

大學有機化學

上册

大學有機化學

上冊

ORGANIC CHEMISTRY

(SECOND ENGLISH EDITION)

BY

PAUL KARRER

TRANSLATED BY

A. J. MEE

何君超譯著

中華書局印行



3 1760 7855 2

本書著者卡勒小傳

保羅·卡勒 (Paul Karrer) 於1889年四月二十一日生於莫斯科。其父母為瑞士籍，於1892年移家返故國。此有為之青年於1908年畢業於亞奧 (Aarau) 高等學校後即入楚立區 (Zurich) 大學。其第一志願為改習化學，其受訓之業師為阿弗烈·韋納 (Alfred Werner)，即在韋氏之指導下完成其博士論文：“亞硝基五氨鉍鹽” (Die Nitrosopentammin-Kobaltsalze)。於1912—13年間渠為韋氏之演講助教，同時為獨立之研究者，而成就斐然之事業亦即開始。因研究有機砷化合物乃與保羅·厄爾力喜 (Paul Ehrlich) 通訊，厄氏為當時德國佛郎府司派耳學院 (Georg Speyer Haus, Frankfurt a. M.) 之主持人。卡勒於1913年即往就此化學治療研究院之聘，為厄氏之同僚，後此，又被任為該院執行部之專任人員。其在此時期之成績為發表無數關於有機砷化合物之文字。其尤著者為梅毒聖藥 Salvarsan 之金屬錯鹽之研究。於是含銀之梅毒聖藥始見引用於治療之實施。

1918年卡勒應召回母校為有機化學副教授。次年(1919年十月十五日)繼韋納為化學教授兼化學研究院主任。

卡勒於此時期之大部分研究包括糖類及多醣 (澱粉、獸臟粉、土木香粉、纖維、苔粉、殼質)。殼質、苔粉及纖維之酵素分解經其發現而徹底研究之。製備糖酐之新法因亦發展，並發現此類化合物中之新增物質。又創特殊方法使纖維氨基化，因而製備氨基絲，對於染色之過程乃得深入之新觀察。其多醣之研究已彙編成單行本“聚合碳水化合物” (Polymere Kohlenhydrate) 於1925年在萊卜集 (Leipzig) 發行。

與前述並行者有配醣物、鞣質及卵磷脂之研究，鞣質之不均勻性乃得透露；乃第一次製備結晶之鞣質，並演示天然卵磷脂為 α - 及 β - 卵磷脂之混合物。此時有衆多論著討論蛋白質氨基酸及其相關化合物之組織，於是乃證明一切蛋白質氨基酸屬於同一立體系統，且簡單之生物鹼

(菸鹼、水蘇鹼等)具相同組態。

1926年卡勒開始對於植物色素作廣泛之探討。花果色素始被認為混合物，而此類化合物之新例隨以發現。某種組織未完全明瞭之花果色素如牡丹素(Paeonidin)、丁香素(Syringidin)、藏報春素(Hirsutidin)等之組織皆經其檢定。此等考察乃直接促成胡蘿蔔素類之研究，此類物質於彼時尚只為人所淺知也。

由分解反應，由高氫衍生物之合成，及由各種胡蘿蔔素類色素自身之部分合成，乃得根據以為檢定 α -及 β -胡蘿蔔素(Carotene)、番茄素(Lycopene)、葉黃素(Xanthophyll)、番紅花素(Crocin)、胭脂樹素(Bixin)、龍蝦殼素(Astacin)、毛茛黃素(Flavoxanthin)、胡蝶梅黃素(Violaxanthin)、檸檬黃素(Citraurin)及角鯨油素(Squalene)等組織之基礎。無數新型之胡蘿蔔素類色素乃經其發現而組織得以判明。此類物質包括玉蜀黍黃(Zeaxanthin)、花粉黃(Antheraxanthin)、菊黃(Chrysanthemaxanthin)、金黃(Auroxanthin)、醱母紅(Torularhodin)，及胡蘿蔔類色素如由紫菌所得之紫菌色素(Rhodoviolasin)及觀音杉紅黃素(Rhodoxanthin)等。史汀泊(Steenbock)及歐婁(Van Euler)演示胡蘿蔔素之維生素A活動性之後，卡勒乃轉而注意維生素A自身。渠乃分離之而闡明其結構，且追溯其與胡蘿蔔素之關係。

其維生素研究推及於維生素C(抗敗血酸, Ascorbic acid)、胞核黃(Riboflavin, 維生素B₂)、維生素E、維生素K、菸鹼胺(Nicotinamide)及維生素A₂。1934年卡勒用降級法及其合成法解釋胞核黃之組織及結構。其試驗室中乃有無數此類化合物合成。其他成就包括 α -、 β -及 γ -生育醇(Tocopherol)，是即維生素E，之第一次合成(1938年)。維生素E之合成範圍亦愈廣。1939年渠又分離維生素K(α -葉苯醌, α -Phylloquinone)而第一次得其純淨物。其1941至1943年間之研究大部分為維生素A組織之闡明。

卡勒另一方面之研究係關於輔去氫酵素(輔酵素及輔去氫酵素)，

並演示此兩種輔醇體之氫原子轉移媒介爲菸醯胺，其吡啶環之氮攜有磷醯化之糖根，即藉此形態接受兩氫原子而成醯胺之鄰位二氫化合物。由是乃洞察輔去氫醇素去氫方法之機構。

卡勒 640 篇論著皆在瑞士化學會刊(*Helvetica Chimica Acta*)上發表。其享有盛名之有機化學於 1927 年出版；此書第九版發行於 1943 年。今已譯成英、意、西班牙及中國文。

卡勒教授事業之成就早已爲人所欽仰，其於化學界之功績至偉。布萊斯勞、巴塞、勞珊、楚立區、里昂、巴黎、索非亞各大學均贈予榮譽學位。其所得獎金有瑞士之馬塞貝諾奕 (Marcel Benoist) 及羅馬之坎力扎諾 (Cannizzaro)。1937 年之諾貝爾獎金由海威爾 (W. N. Haworth) 與卡勒二人平分，以酬海氏對於碳水化合物及維生素 C 之研究，亦以酬卡氏對於胡蘿蔔類色素、黃色素及維生素 A 及 B₂ 之研究也。

Ralph E. Oesper 原著

何君超譯

大 學 有 機 化 學

科學與文學之距離

弁言

F. Wöhler 於 1825 年遷於柏林。先此渠已允 Tübingen 教授 C. G. Gmelin 之請，爲其翻譯 Berzelius 之年鑑。初至柏林，Heinrich Rose 又以 Berzelius 所著之教科書譯事爲請。Wöhler 深知此種文字寫作費時甚多，殊有礙其試驗室工作。然一念及任何誠懇之工作不能無所犧牲，與夫翻譯工作對於科學進步之貢獻固不亞於實驗室之研究，因復毅然擔任譯事，以維持其當世人士工作上之聯繫。

J. Liebig 以其共同對於三聚氰酸 (Cyanuric acid) 探討之因譯事而遷延，乃移書責 Wöhler 曰：『休矣！其棄汝之寫作而入汝身所屬之試驗室 (Wirf die Schreiberei zum Teufel, und gehe in das Laboratorium, wohin Du gehörest!)』

實則 Liebig 自己未嘗不好寫作。其主編之雜誌有『Geigers Magazin für Pharmazie』及其後此之『Annalen』，更莫不費其精力對於稿件親自試驗而加以批評。尤爲動人者爲其通俗之化學書札 (Chemische Briefe)，無論學者與非學者莫不爲之心折。Wöhler 見之而喜欲狂，作書告 Liebig 云：『化學爲何物，其與生動之自然界之生理現象關係如何，及其與醫、農暨工商業之關係又如何，迄未有人較明白公之於世者，而汝獨能暢達爲之，雖三尺之童亦能了然，即此已足垂不朽矣。(Noch nie ist der Welt klarer gesagt worden, was Chemie ist, in welchem Zusammenhang sie mit den physiologischen Vorgängen in der lebenden Natur steht, in welchem Zusammenhang mit Medicin, Landwirtschaft, Industrie und Handel, Diese Beziehungen in so klarer Weise dargestellt zu haben, dass sie ein Kind verstehen kann, ist allein schon hinreichend, dieses Werk zu einem classischen zu

stempeln)。」]

譯此書者非欲借上述兩大化學家對於寫作之旨趣以爲解嘲餘地也。反之，聊以解愁而已。蓋此書之譯事始於秋病初愈賃居於昆明東郊農村司家營，『飢鼠綠床，幽鷗據樹，山樓夜起挑燈』之時，『今夕無眠，愁環剪斷還生』，於是振筆直書。篋中書本無多，卷帙稍巨者既不可得，簡單之文學讀物不但無味，亦且易於根觸愁緒，所謂：

『人間何處桃源路，栖栖暗驚憔悴，客子愁多，田家夢好，閒剔殘缸不睡，幽窗倦倚，愛松午成濤，月明如水，幾度當頭，桂花影裏銅仙淚：』——齊天樂。而隨身之 Karrer 有機化學則紙面甚廣，都九百頁，以爲譯竟或即東歸之時也。頻年遷徙，時作時輟，四分之一成於執教昆明聯大，此時有助教王積濤君相助校對原文。又四分之一成於執教峨眉川大，此時家中人從昆明來，行李所攜僅此書耳，繼續翻譯已爲第二年歲暮。又四分之一成於北溫泉之農蔭別墅，最後之四分之一則成於成都川大之菊園，是爲第三年(三十二年)之歲暮矣。本可早日竣事，而亂中生活不便，瑣屑實多，不但隨時寫作中斷，且須更易原稿，電燈不給處，細字如毛，更不得不愛惜眼力以覘世變，故遲滯亦多草率也。

此三年中間譯者非無工作於試驗室之機會，顧丁此時艱，淺近之實驗有所未能，遑論高深之研究。是則翻譯亦但『崗位』之事，視爲消磨時日可，視爲愛惜光陰亦可。吾知 Liebig 當不以此見責，而 Wöhler 亦必首肯吾言。何則！提倡科學固應使科學通俗化。所謂通俗化非即降低科學標準。揣科學之燈而懸之於高塔之上固須歷級以登也。然則『化學爲何物，其與生動之自然界之生理現象關係如何，及其與醫、農暨工商業之關係又如何，』固亟待研究科學者爲之作較明顯解釋而公之於世也。最能明顯表示『化學爲何物』，及其與其他之關係者莫若有機化學，此 Liebig 與 Wöhler 所以對於有機化學之貢獻獨多，而有機化學之譯事——尤其有機化學教科書之譯事——有不可以已者在也。

屈指所見，吾國有機化學教科書殊屬寥寥，且其中編者多而譯者

少。似乎編書取舍可以任意，較易，而譯書不容有所取舍，故較難。夫有機化學自有其應有之範圍，取舍可，分割則不宜。範圍不具則何足以示人：有機化學為何物，及其與其他科學之關係如何？

於此則翻譯有機化學自有其困難。蓋有機化學與其他科學關係較多，其發展亦較遲，必待各種科學各自完成其系統時有機化學始抬頭，此 Pasteur 所以為化學家兼生物學家，P. Ehrlich 所以為化學家兼生物學家與醫學家，而化學之發展必待 Karlsruhe 會議之時，因 Cannizzaro 之小冊而接受 Avogadro 之假說始告大局底定也。

今若舉有機化學之生物鹼類而言，吾國出產之所謂「國藥」者獨富，則生物鹼一門實吾國從事有機物研究者之最富寶藏。吾國之有機化學教科書固不容如大學教授有時因課程迫促學期終了，而刪去此一章。然此一章所有之生物鹼類譯名殊不易訂，因吾國生物分類之辭書未備，有之亦嫌簡略，同物異名，同名異物，考訂未周，而生物來源之生物鹼類從學名或從俗名均有不可能者也。

上述特譯事困難之一端耳。今日之有機化學系統雖已大體完成，而命名方面亦尚有困難，尤其將來有機化學之發展注重於天然產物之探討，恐科學家對於新事物之命名亦將不免窮於應付，譯名之困難更可知矣。Berzelius 於其致 Wöhler 書關於鈳之命名作如下之敘述：

『關於寄來之小量物體加以問號者，請述如下之故事：北方有女神，名曰 Vanadis，美好而溫柔。有叩其門者，從容而思曰：其人必再叩；俟之而寂然，叩者已他去。驚奇而啓窗，欲覘其為誰。退而私語曰：「噫！是 Wöhler 也，過門而不入，稱之為懶漢，其誰曰不宜！」他日又有人，叩門再且喧，開門延之入，來者 Sefstrom。於是 Vanadium 始吐其幽光。實則寄來之標本加以？號者鈳之氧化物耳。』

此位於週期表中第四列之簡單元素之命名為鈳，已煞費 Berzelius 之苦心。譯名更失其意義矣。故名詞有不可譯者。吾書除專名仍用原文，及按照化學命名原則逐譯者外，其杜撰者亦第為嘗試，自知無當也。實

則，科學之理論或假說應不越兩原則：不但須足以解釋事實，亦須有實驗爲之證明一也。不但須能解釋一連串之事實，亦須能使人預測，而作較悠遠之觀察，而後可以發現新事實及其關係，此其二也。命名亦然，譯名尤不能踰此原則。原子 (Atom) 一名來自希臘文，意謂『不可分割』者也。化學界以此紛擾，甚至不能接受 Avogadro 之理論，命名之不可率爾可知矣。曾經引起化學界之紛擾者尚有『根』之一字，外文爲 Radical，中文爲醜，『醜』讀如稀，酸餘也。此字筆畫甚多，又易與硫相混，爲譯者所不喜。因其沿用已久姑仍之耳。

關於譯名之困難甚多，不勝枚舉，譯者曾爲文論之（見東方雜誌40卷11號），茲不贅述。茲舉所未論及者以爲例。按化學命名原則71條云：『含氮化合物之類名以氮或肉旁(月)之字表之』，而72條則云：『含有其他元素之類名，各以其元素爲偏旁之名表之』，其舉例爲脛，是則其中含有氮與磷矣。『脛』、『脛』等則除氮之外含有以『亏』或『杀』爲名之元素矣。若夫『含氧之化合物以酉旁之字表之』，則『酉』字吾亦病其筆畫太多，何如以水易酉耶？於此非譯者好爲翻案，特形聲與會意是否可盡譯名之能事，實一疑問耳。

次則『命名原則』未具有機化學應有之範圍，似亦有無從遵循之感。例如蛋白質、酵素、激素、維生素、生物鹼類等皆爲近代有機物研究之重要部門，自難以『得用舊有名稱或依原名譯之』（86條）爲了事。例如『蛋白胨』、『蛋白脛』、『蛋白酶』等，自難求其譯名之統一也。

復次則名詞之冠首字固應從原有之希臘或拉丁意義而逐譯也。外國科學家少時皆受希臘或拉丁文之訓練，自對於此等冠詞應用毫無困難，吾國人昔時學英文至少於納氏文法第四集中檢得數十字之希臘及拉丁冠首字，今則此書已成古董，而此等冠首字亦鮮人注意及之矣。

有機化學中之冠首字如『dia』之 diastereoisomerism 應從『橫切』或『對隔』之義，吾書譯爲『對隔立體異構』，恐有未當，又『apo』之意爲『脫離』，apomorphine 譯爲『脫水嗎啡鹼』亦殊勉強，『epi』之 epimeric:

原指組態相歧祇在一破原子上者，吾書譯 epicatechin 爲『表兒茶精』，此種異構爲『表裏異構』，亦係臆造，以俟識者正之也。

總之譯事之困難甚多，茲略舉其一隅耳。至於中國文字是否適用爲科學文字則非此短文所能討論，惟有足言者，則譯者以爲白話文似不適於翻譯科學文字，而文言則似乎簡賅易讀，此譯者所以避重就輕也。

然寫科學文字絕非『作文章』之比。近見有譯 F. J. Moore 之化學史者，其中有 Dalton 致 Berzelius 書之一段譯文云：

『法國之等體積氣體化學說，自數學意識上觀之，實無可採之處，而同時予覺近似值頻數之中却有神祕在焉』。

茲錄其原文如次：

『The French doctrine of equal measures of gases combining, etc, is what I do not admit, understanding it in the mathematical sense. At the same time I acknowledge there is something wonderful in the frequency of the approximation.』

更以 Georg A. W. Kahlbaum 所譯之德文作對照：

『Die franzoesische Lehre, dass sich die Gase nach gleichen Raumteilen verbinden, kann ich, wenn sie mathematisch genau genommen werden soll, nicht gelten lassen. Gleichzeitig aber muss ich zugeben, dass es etwas Wunderschönes um die Haeufigkeit der Annaeherung ist.』

可知譯事之不易，而將外文譯成中文尤難。於此有可注意者，即 frequency = Haeufigkeit = 頻數，爲科學名詞，在英、德文用之可以會意，而在中文用之則殊『神祕』不可通，是知吾國之科學與文學之間距離悠遠，科學文字更非學科學者爲之不可。而科學通俗化之困難亦甚也。

譯者感於吾國科學文字之荒蕪寥落——尤其抗戰與提倡國防與科學之今日——見科學文字輒心好之，尤不敢對於科學文字有所批評，茲所舉之例以略見譯事之困難耳。

吾人讀 Berzelius, Liebig 與 Wöhler 之書札及其關於科學著作之努力與風趣之橫生，知歐洲於十九世紀初年化學發展之奇速有由來矣。

吾書之譯固聊以解愁，不敢自詡為提倡科學文字也。

民國三十三年歲暮序於成都國立四川大學之菊園 譯者識



再版序

本書譯事始於 1939 年十二月，成於 1941 年十二月，歷時兩載。當初所根據者為 1938 年版德文原著，彼時之最新版也。譯本初版於 1942 年八月付印，紙張缺乏，印工疎陋，時作時輟，其上半部於翌年六月始出版。下半部則因經濟及人工關係未能與讀者相見。方譯本付印時自有不少困難，幸承國立四川大學黃校長季陸之鼓勵與出版組繆主任振鵬之籌畫，雖未全部出版，而二公之盛意至可感也。

今茲距上半部譯本問世之日又已四年，下半部譯稿乃東諸高閣不問滄桑。此四年中有機化學之發展實不僅如 Liebig 曩時所云“吾人當躍上有翼之馬以追之”也。願吾人不第未能躍上有翼之馬以追長足進步之科學，乃並此區區下半部之有機化學譯本亦出版無期，不亦可悲耶。

中間自有有心人為譯本下半部關切。四年來以下半部出版之期相詢者已復積牘盈帙，而上半部已罄銷無餘，尚無以應之，歎仄何如！誠以近代有機化學之發展多屬於下半部範圍，原著最新版所增訂之處亦多在下半部內，而譯者所最為費力者亦即譯本之下半部，故譯本下半部之未能早日出版，不但有負關心人士之期待，而譯者亦深自為“枉拋心力”惜也。

邇者承中華書局舒新城先生惠允將譯本全部付印，因復整理舊稿，並按照原著 1946 年版本從新校補，不但修正甚多，而紙張及印刷方面亦且將較初版之上半部大為改觀。是亦略足以慰讀者之期待歟。

譯者猶自引以為歉者，則年來旅食江湖，碌碌寡暇。舊稿之重訂，新版之補譯，以及鈔胥之事又均須自任之，精力不及，誤謬殊多，尚乞讀者諒而教之。

尤有進者，有機化學各部門自有其應有之次序，究不越 Beilstein 之範圍。Karrer 一書為人所爭誦者在此，其將永遠為人所傳誦者亦在此。故雖有機化學日益發展，而新發現之有機化合物亦將如新發現元素

之歸納於週期表中者——於此書中得其位置。是則此書固將與時俱新矣。

推測原著下次再版時，應增之材料將有更詳盡之電子理論解釋、青黴素之組織與合成、組織毒素之新研究、富力酸(Folic acid)等等。凡此請姑俟譯本之第三版增補之。

至於英文譯本之譯者固為知名之學者，觀其所譯亦復不無失檢之處。例如箭毒鹼與毒扁豆鹼兩者似具反作用，而英譯則謂毒扁豆鹼增加箭毒鹼之作用(見英譯譯本第 879 頁)，似將原著之“*entgegen*”(提起，取消)譯為“*increased*”(增加)，茲譯未敢盲從，姑譯為“解除”以俟識者正之。

譯者 民國三十六年十二月序於珞珈山

譯名凡例

I. 總論

1. 本書譯名悉遵教育部公布之「化學命名原則」(民國三十六年七月增訂本)。
2. 譯名以會意為主，諧聲次之，蓋本書與藥典體裁有別也。
3. 藥典譯名多從商標，含廣告意義，其譯音未必正確，茲祇採其最普通者。
4. 譯名以字數及筆畫簡單者為宜。簡名以兩字為限，既為簡名則字數自宜加以限制也。
5. 譯名以能表示各化合物間相互之關係為主。衍生物與母體間之淵源尤不容忽視。
6. 俗名與學名並重，取其簡便，且往往可以表示化合物之來源與性質也。
7. 有機物之從生物而來者，儘量從生物譯名。其由植物而來之名詞，有科以下之類屬譯名不備者，則就植物之特點命名，或竟從其科名。
8. 有機物之以化學家姓氏命名者本屬無多，如 Pelletierine 及 Sobrerol 之類當悉從音譯，不失紀念之意也。
9. 一詞之中諧聲與會意並用或俗名與學名湊合自難求其一致。本書譯名亦不能免此。
10. 名詞由同一來源而來者以另一來源之名稱之，以免混淆，例如 Crotonic acid 及 Tiglic acid 兩名詞俱由巴豆(Croton tiglium)而來，前者譯為巴豆油酸，後者譯為甘菊油酸，因其亦見於羅馬甘菊油中也。
11. 本書譯名避免創造新字。Toluene, Xylene 可以譯為甲苯及二甲苯，而不感有不便之處，似不必更創為“苻”及“蓉”。Chalkone 可以譯為銅色酮，且非教科書中頻見之化合物，亦不必另創為“丐腔”。非母

體或重要圖系多創新字無益也。

12. 新名詞有足取者如配醣物之稱爲甘，爲本書所樂於採用。酵素之譯爲“酶”則本書有所不取，蓋酵素非若醇、酚、酸等之有一定組織類型，不能用“酉”旁字與醇、酚、酸相對。再則從 Buchner 之 Enzyme 字義與“霉”無關也。

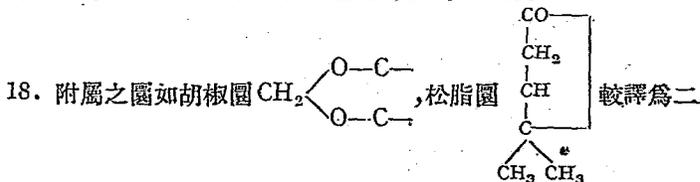
13. 第一、第二、第三、第四等詞沿用已久，一目了然，較“伯”、“仲”、“叔”、“季”爲通俗，本書仍保留之，正如甲乙之不欲以“闕逢”與“旃蒙”代之也。

14. 亞、次等字已用於名基，故於其他名詞中力求避免之。本書除羊脂酸、亞羊脂酸、次羊脂酸，因沿用已久，無甚妨礙，且亦僅見，故仍保留外，其他多不採用。

15. 醇與酚皆含羥基，酮與醜皆含羰基而名有差別，故字尾同爲 -ol 者有時應譯爲醇，有時應譯爲酚，字尾同爲 -one 者或譯爲酮或譯爲醜，區別尙屬不難。然有原文名詞未加區別者，如吡唑酮 (Pyrazolone) 之應譯爲氧化二氫吡唑等，則因拘於原文，未及改正，有待讀者善爲鑑別也。又德文 Oxo = 英文 Oxy-，德文 Oxy- = 英文 Hydroxy-，甚爲混亂。本書名詞中譯 Hydroxy- 爲羥基(大多數)，亦有譯爲氧化者(少數)，亦有未及改正者，讀者辨之可矣。

16. “重氮”一詞之“重”與本書重氫、重氧之“重”字形同而音不同，義亦不同。近代已能分離之同位素漸多， ${}^7\text{N}^{15}$ 亦可稱爲重氮，幸 N 之兩角有 A 與 Z 之數可以示區別也。

17. 本書新創之字爲數極有限：苣、芮、吡隆、咯吡、吡咚、吡酚、吡胺、吡噤而已，均未妥善而有待改正也(另見 II, 12 條)。



氧五環及二甲基丁內酯爲簡便，且足以見其通常存於何種化合物中。

19. 同一化合物中各部分之命名先後次序，從命名原則(增訂本)第 81 至 84 條。

20. Beilstein 分有機物各部分爲 28 官能團與 7 非官能團，分配於鏈烴、環烴、雜環及天然產物四大類，秩序井然。本書命名當儘量注意官能團與非官能之先後次序。

21. 自 Dumas 有取代理論以來，命名以取代部分置於母體之前，久已成爲法則。然溴乙烷不能稱爲溴化乙基。本書除游基及雙聯之鹽基外，避免將“基”字置於字尾。

22. 官能團之重要性不可埋沒。喹啉甲酸不能稱爲羧基喹啉，有如苯甲酸不能稱爲羧基苯也。

23. 同一化合物中含相同之官能團時，若非不等值，即當平等視之。本書除 Tricarballic acid 依命名原則譯爲 3-羧基戊二酸外，其他悉稱爲三羧酸(命名原則增訂本第 83 條)。

24. 譯名自應字首與字尾並重。本書字首未見於命名原則者。略舉如下：

- (1) Aetio-, 原
- (2) Allo-, 別, 指異構體之較穩定者
- (3) Amphi-, 兩側, 廂位
- (4) Ana-, 隅位, 負隅或向隅也
- (5) Anti-, syn-, 逆、反、齊、順
- (6) Apo-, 絀、欠, 似可變通譯之
- (7) des-, 拆
- (8) Epi-, 表
- (9) Endo-, 裏、內
- (10) Exo-, 外
- (11) Gem-, 胞

- (12) Homo-, 同、同系
 (13) Meso-, 中(體)、介(位)
 (14) Mero-, 局部
 (15) Nor-, 缺甲, 或正體如 Norvaline
 (16) Pro-, 代
 (17) Proto-, 原, 同類物名稱有 Aetio- 為字首者則另稱
 (18) Pseudo-, 假
 (19) Ptero-, 展, 蝶翅素化合物
 (20) Spiro-, 共心

25. 字首冠以氧化、分裂、分解等字可能避免之以免紛亂。

26. 字尾可譯音, 例如生物鹼類, 以避免用“乙種”、“丙種”等字, 庶與雞納乙鹼、雞納丙鹼等之含有乙基、丙基者不至混淆。

27. 字尾“素”、“質”等字之應用應加以限制。質字尤宜限於飽和碳氫物及大類代表物, 如蛋白質之類。

28. 名詞字尾儘量用代表官能之字, 如酚、醚、內酯等。

29. 不論何種類型染料名詞字尾用紅、藍、黑等顏色字。

30. 本書名詞之字尾略舉如下:

- (1) -anic, 烷酸
 (2) -ase, 酵素(見 I, 12)
 (3) -dine, 啉、吡啉, 生物鹼類異構體
 (4) -eine, 烯鹼
 (5) -enic, 烯酸
 (6) -gen, 原
 (7) -genin, 無糖鹼, 真素
 (8) -idine, 氮圍-ole 加入四氫原子者
 (9) -in, 甘油酯, 苷
 (10) -ine, 氮圍-ole 加入二氫原子者

- (11) -ite, 酯, 環狀多元醇
 (12) -line, 喹, 喹啉
 (13) -nine, 寧, 異種生物鹼類
 (14) -oid, 類
 (15) -onic, 酮酸, 氧化酸
 (16) -ose, 糖, 碳水化合物、糖
 (17) -pe-, 氮圍-ole 完全氫化者
 (18) -side, 甘(見 I, 12)
 (19) -sine, 心, 異種生物鹼類
 (20) -yrine, 脫氫鹼

II. 各論

1. Caproic, Caprylic, Capric 各酸有稱為羊油、羊脂與羊蠟酸者, 不論各酸是否分存於油、脂及蠟中, 終覺不如竟稱為己酸、辛酸與癸酸, 或次羊脂、亞羊脂與羊脂酸也(參閱 I, 14)。

2. 植物來源之化合物, 於植物名稱之後加“油”、“根”、“皮”、“花”等字, 固屬精細, 但須有確實根據, 否則寧付缺如。

3. 複能物命名之次序, 從醇、醛、酮、酸, 亦已見 I, 19, 20。日內瓦命名法及命名原則皆然。此等化合物當儘量用俗名, 取其簡便也。例如 2,3-羥基代丙酸稱為甘油酸。

4. 酮之命名亦從俗名為佳, 例如三十碳酮-[8]稱為硬脂酮或脂蠟酮。或從芳香酮二苯甲酮命名法, 稱之為二脂蠟基甲酮亦可。

5. 氨基酸亦以利用俗名為便, 如絲氨酸、胱氨酸等。

6. 糖之命名亦然, 惟 Xylose 稱木糖, Lyxose 稱賽戊醛糖, 殊未能表示二者之關係如何, 且異構糖一從音譯, 一從意譯, 殊不一致。分解乳糖譯為半乳糖亦非, 蓋其分子中各原子數非恰等於乳糖原子數之一半也。倍半糖用為類名則可。

7. 菊糖、酏醣字義太狹，不如土木香粉及獸臟粉可與澱粉相對也。

8. 戊二酸不能譯為膠酸，而應譯為膠酒石酸，蓋不能祇譯Glu-而不譯-taric也。

9. 二甲·苯胺與二甲苯胺差別祇在一點，不如 N-二甲基苯胺或二甲氨基苯與二甲苯胺不相混淆也。

10. 苺基二字在舊版命名原則(即二十一年十一月所公佈者)曾有專條規定(第 73 及 102 條)，而新版(即增訂本)則已刪去。本書除 Benzyl-及 Benzenyl-仍譯苺基及次苺基外，Benzal-則用苯亞甲基，氯化苺必不可用，因“苺”字祇用以稱基，為基名也(見 I, 21)。

11. 稠苺之 Perylene 及 Retene 有譯為“苺”與“薰”者，茲改用萘與芮，取其筆畫較簡也。

12. 吡峰、咯吡及吡咚(見 I, 17)有譯為“黃色素母酮”、“色素母酮”及“黃染料母酮”者，不但“色素”與“染料”難作區別，且此等嘔騷衍生物不得稱為酮。茲擬定此三族之主要名稱如下：

(1) Flavone(苺駢-2-苺基- γ -嘔騷)……吡峰

Flavane(苺駢-2-苺基-2:3-二氫化嘔騷)……吡吡，吡峰質

Flavène(苺駢-2-苺基- Δ^2 -氫化嘔騷)……烯吡峰質

Flavanone(苺駢-2-苺基-2:3-二氫化- γ -嘔騷)……氫化吡峰

Flavanol(苺駢-2-苺基-3-羥基- γ -嘔騷)……吡峰醇

(2) Chromone(苺駢- γ -嘔騷)……咯吡

Chromane(苺駢-2:3-二氫化嘔騷)……咯吡，咯吡質

Chromonol(苺駢-2-甲-3-羥基- γ -嘔騷)……咯吡醇

(3) Xanthone(苺駢- γ -嘔騷駢苺)……吡咚

Xanthene(苺駢-嘔騷駢苺)……吡叮

Xanthidrol(苺駢-羥基嘔騷駢苺)……吡叮醇，5-羥基吡叮

13. 雜圈系命名較為困難，尤以生物鹼類為甚。往往組織相近，或

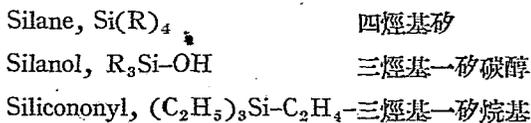
尚未確定，而化學家命名亦不一致。字尾如啞、寧、心等，但取譯音以別種類，啞字有口旁，示與吡啞有關者也（亦見 I, 26, 30）。

14. 吲酚(Indophenol)、吲胺(Indamine)、吲啞(Induline)三名詞(已見 I, 17)之吲字不表示與茛或與吲啞之關係，但譯音耳。實則吲啞譯為吲啞更佳，足以表示其組織與茛之關係也。

15. 有譯字尾-oin 為“噶”者，Furoin 稱為“蘇噶”，Anisoïn 稱為“大茴香噶”，而 Benzoin 則稱為安息香，此等依安息香縮合方式而來之物，是否應創新名，尚待考慮。

16. 二縮三丙酮，2,6-二甲基庚二烯(2,5)-酮-(4)，Phorone，本書譯為對稱四甲二烯戊酮。此物亦由另一縮合方式而來，有譯為“吡呀”者。此等縮合物應創為新名與否，亦尚待考慮。凡此縮合物似應如 E. Fischer 稱 Peptide (縮氨基酸)，Depside (縮酯)之例，另立一總名也。又“吡呀”二字與本書之“吡隆”絕無關係，讀者察之為幸。

17. “有機類”(“Organo-”)化合物日形發達，尤其與碳相近之矽，其名詞亦頗複雜。比照碳化合物命名不無困難。本書所用名詞如 Silane 譯為煙基矽，而 Silanol 譯為煙基矽醇，殊與硫醇之硫代入羥基者相混。尤為不易譯者為 Silicononyl。茲列其式並擬譯名如下：



18. 以上各條拉雜書之，以見有機譯名之困難與本書譯名謬誤之不能免。尚望讀者明察而教正之也。

大學有機化學

上册目錄



卡勒小傳

譯者弁言

譯本再版序

譯名凡例

第一部 脂肪系化合物

第一章 緒論	1
有機化學之範圍	1
有機化合物之組合及分析	4
有機物分子中各元素之定性檢定	4
(a) 碳及氫之檢定	4
(b) 氮之檢定	5
(c) 氧之檢定	6
元素定量分析	6
(a) 碳及氫之定量測定	6
(b) 氮之定量測定	9
1. Dumas 法	9
2. 依照 Kjeldahl 氮之測定	10
(c) 有機物中鹵、磷、砷、硫等之定量測定	11
有機微量元素分析	12
微量氣體容積之氮測定	12

碳及氫之微量分析測定.....	14
化學公式之推求.....	15
(a) 比例式及分子式.....	15
(b) 構造式或組織式.....	18
(c) 有機物化學式發展之略史.....	22
第一篇 碳氫物及具壹價機能化合物	
第二章 脂肪系碳氫物.....	26
飽和碳氫物或烷烴.....	28
日內瓦命名原則.....	31
飽和碳氫物之天然來源.....	33
烷烴之構成及製備方法.....	34
烷烴之物理性質.....	37
烷烴之化學性質.....	40
烷烴之各同系物.....	41
石油.....	46
不飽和脂肪系碳氫物.....	53
烯屬碳氫物或烯烴.....	54
烯烴之結構及立體構造.....	54
烯烴之命名法.....	60
烯烴之來源及製備.....	61
烯烴之物理性質.....	63
烯烴之化學性質.....	64
各種烯烴.....	69
具兩個或多個雙鍵之不飽和碳氫物 C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} 等.....	70
1. 具隔離雙鍵之化合物.....	70
2. 具共軛雙鍵之化合物.....	71

3. 具積疊雙鍵之化合物.....	72
碳結合及碳雙結合之電子理論概說.....	76
炔屬碳氫物.....	80
炔煙之製備法.....	81
炔煙之金屬衍生物.....	82
乙炔.....	83
第三章 壹價鹵機能： 烷基鹵化物 烯基鹵化物.....	88
烷基鹵化物.....	88
構成方式.....	88
鹵煙之性質.....	90
不飽和碳氫物之一鹵衍生物.....	94
第四章 壹價羥基機能： 一元醇.....	98
醇之來源及構成方式.....	100
醇之物理性質.....	103
醇之普通化學性質.....	104
甲醇.....	106
乙醇.....	108
成醇之發酵.....	108
丙醇.....	116
丁醇.....	117
戊醇.....	118
光學偏轉性.....	119
天然分解.....	126
生物化學分解.....	126
化學分解.....	126
高級醇.....	131

不飽和醇.....	132
醇與無機酸所成之酯.....	136
氫鹵酸之酯.....	136
亞硝酸酯.....	136
硝酸酯.....	136
次氯酸酯.....	137
硫酸酯.....	137
亞硫酸酯.....	138
磷酸酯.....	139
硼酸酯.....	139
矽酸酯.....	140
醚.....	140
醚之製備.....	140
醚之性質.....	141
二甲醚.....	144
二乙醚.....	144
第五章 壹價硫機能： 含硫之烴基化合物.....	146
硫醇.....	146
硫醚、烴基硫化物.....	148
亞碲及碲.....	150
烴基磺酸.....	150
第六章 壹價氮機能：.....	153
I. 胺.....	153
缺化合物之電子公式書法.....	154
胺之製備法.....	158
胺之性質.....	160

各種胺	164
II. 胍之烴基衍生物	166
III. 脛之烴基衍生物	168
IV. 脂肪系硝基化合物	168
第七章 其他元素之有機衍生物	174
脂肪系磷化合物	174
脂肪系砷化合物	176
脂肪系銻及鉍化合物	178
脂肪系矽化合物	179
脂肪系鏷化合物	181
有機錫化合物	181
有機鉛化合物	183
有機硼化合物	185
有機鋁化合物	185
有機鎂化合物	186
有機鋅化合物	188
有機鎳化合物	189
有機汞化合物	189
有機銅、銀、金、鉑化合物	190
有機銻化合物	190
有機銻金屬化合物	190
第二篇 具貳價機能之化合物	
第八章 貳價鹵機能： 胞二鹵衍生物	192
第九章 貳價氧機能： 醛及酮	194
醛	194

醛之構成	195
醛之性質	196
甲醛	205
乙醛	208
高級醛	208
不飽和醛	209
酮	212
酮之構成	213
酮之性質	215
丙酮	219
高級酮	221
不飽和酮	221
烯酮	223

第三篇 具有一個叁價機能之化合物

第十章 叁價鹵機能	227
第十一章 叁價氮機能： 氫氰酸及腈	230
氫氰酸	230
腈	233
異腈	236
第十二章 叁價氧機能： 一元羧酸	238
飽和一元羧酸、脂肪酸	238
甲酸	246
乙酸	248
丙酸	250
丁酸	250

戊酸	251
高級脂肪酸	252
具雙鍵之不飽和羧酸、丙烯酸或油酸系 $C_nH_{2n-1}COOH$	254
具兩個及三個雙鍵之不飽和羧酸	260
具叁鍵之不飽和羧酸	261
羧酸酯	262
果精	263
蠟	264
脂及油	265
磷脂	270
卵磷脂	270
原羧酸酯	272
羧酸鹵化物	273
酸酐	275
醯胺	276
亞氨醚、脒	278
脛脲酸	279
脛脒、氨基脒、酸性疊氮物	280

第四篇 具肆價機能之化合物

第十三章 簡單之甲烷四取代物	281
肆價鹵機能	281
碳酸之含有鹵、硫及氮衍生物	282
光氣	282
氯甲酸酯	283
羧硫	284
二硫化碳	284

氨基甲酸及其衍生物	285
脲	286
胍	289
硫脲	290
氰酸	291
雷酸	295
硫氰酸	297

第五篇 分子中具兩個機能之化合物

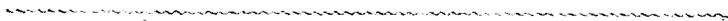
第十四章 具兩個壹價機能之化合物	300
二鹵化合物	300
二醇	302
一硫及二硫二醇	307
氨基醇	308
二胺	311
第十五章 多鹵化合物 醛及羧酸之鹵衍生物	315
I. 多鹵化合物	315
II. 醛及羧酸之鹵衍生物	316
三氯乙醛	316
鹵代脂肪酸	317
第十六章 乙二醇氧化物	319
羥基醛及羥基酮	319
二醛及二酮	321
一羥基羧酸	327
醛羧酸	331
酮羧酸	333

丙酮酸.....	333
丁酮酸.....	334
戊酮酸.....	339
第十七章 羧 二元羧酸.....	341
I. 羧.....	341
II. 游離硫羧.....	342
III. 飽和二羧酸.....	342
乙二酸.....	345
丙二酸.....	347
丁二酸.....	351
戊二酸.....	352
己二酸.....	352
庚二酸.....	353
辛二酸.....	353
壬二酸.....	353
癸二酸.....	353
IV. 不飽和二羧酸.....	354
順及反丁烯二酸.....	354
順及反戊烯二酸、異戊烯二酸.....	357
第十八章 氨基羧酸及蛋白質.....	359
I. 氨基羧酸.....	359
脂肪系重氮化合物.....	370
多縮氨基酸.....	374
α -氨基酸之立體化學.....	378
II. 蛋白質.....	384
蛋白質種類.....	388

第六篇 分子中具叁價或多價機能之化合物

第十九章 多元醇	390
甘油	390
原藻醇	393
戊四醇	395
戊五醇、木質醇	396
己六醇	397
庚七醇	398
第二十章 多元醇之氧化產物 (碳水化合物除外)	399
羥基丙二酸	399
蘋果酸	399
羥基丁烯二酸	400
丙酮二酸	401
酒石酸	402
檸檬酸	404
第二十一章 醣 (碳水化合物)	407
I. 單醣	408
糖之組態及其最密切之衍生物	421
天然糖之合成	431
糖之檢定	433
各個單醣	433
葡萄糖醛酸	438
分解乳糖醛酸	438
甘露蜜糖醛酸	438
氨基醣	439

殼質.....	440
II. 似糖之多醣.....	441
各個似糖之多醣.....	444
A. 貳醣.....	444
B. 叁醣.....	448
C. 肆醣.....	449
III. 不似糖之多醣.....	449
各個不似糖之多醣.....	450
澱粉.....	451
獸臟粉.....	453
土木香粉.....	454
果膠.....	455
纖維素.....	456
木材.....	461
苔粉(後備纖維).....	462
半纖維素.....	463
人工絲.....	463
(a) 硝酸絲.....	464
(b) 閃光絲或銅鍍絲.....	464
(c) 黏液絲.....	464
(d) 醋酸絲.....	464



大學有機化學

第一部 脂肪系化合物

第一章 緒 論

有機化學之範圍

吾人今日視爲有機之各個物質雖甚晚始能純製之，却早已著稱於古代，有史以前之民族及文化幼稚之人類久已嫻習糖汁發酵以製醇類飲料之術。由葡萄釀酒，古埃及及古日耳曼人由麥製成一種麥酒，及由蜜製蜜酒，皆由來已久，至於含醇液體之『燒製』，即蒸餾以使醇濃聚之法，則知之殊晚，爲期在古化學家時代（約當 900 年）。醇之一詞古亞拉伯人用以指易揮發物質 (al-Kohol) 者。Paracelsus 始初次用以稱謂此物，至今猶沿襲之。

當然，酒之變酸，今日吾人知其由醋菌之作用而成者，古人亦未曾忽略之。故醋酸爲一切有機酸之最早知者，而成爲數千年間唯一之酸。於十六世紀間始有安息酸與琥珀酸之發現，於是於 1769 至 1785 年間經 Scheele* 富有成就之研究始有一列其他之有機酸，如酒石酸、草酸、檸檬酸、蘋果酸、黏液酸及乳酸與上述之酸並稱。

關於化學史參考 Hjelt, Edv., Geschichte der organischen Chemie von der ältesten Zeit bis zur Gegenwart. Braunschweig 1916.—E. O. von Lippmann Zeittafeln zur Geschichte der organischen Chemie, 1921.—Graebe, Geschichte der organischen Chemie. Berlin, 1920.—R. Meyer, Vorlesungen über die Geschichte der Chemie. Leipzig, 1922.—H. Kopp, Geschichte der Chemie. Braunschweig, 4 Bde. —Paul Walden, Geschichte der organischen Chemie seit 1830. Berlin, 1911.

(南)

對於少數天然染料之初次認識亦可歸溯於史期以前；彼時人已用紫螺之 Tyrian purple 染料，且用靛藍及茜草根之染料(茜素)，其用途已足為發展階級較高之染色技術之前驅，蓋此等染料之染於織物之上祇在一定之情形下方克奏效也。

關於動物器官勻整成分之淨製，則為期甚為遲緩。1773年 Rouelle 於尿中得尿素。

迄於十八世紀中葉由動植界所發現之新化合物愈多，又彼時人感覺此等物質之性態與當時所已知為『礦物性』者並無多大差別時，而第一次欲將由動物器官所淨製之物與所謂『無機』系統分離之嘗試亦因而見諸事實。此類門戶分立之舉似第一次由 T. Bergmann (1777) 行之，稍後則有 F. A. C. Gren (1796) 踵起為之。於是不久 (1806) Berzelius 始用『有機化學』之名稱，惟據 O. V. Lippman 則浪漫作家 Novalis (1772—1801) 之著作中已有此名稱。

Lavoisier 之卓見以為構成動植物成分之物質係由碳、氫、氧及氮總其成，確與事實相符。更為深刻者則 Berzelius 曾極力作此主張，且對於有機物中元素之限於數種少數種類曾直接見到有機化合物與無機界相反。然渠亦已知有為量甚小之其他元素(鈣、鉀、鐵等)存在於器官中。

直至十九世紀初年流行之觀念以為從動植物所得之化合物係由一種特殊之力，即生命力之作用而來，且為無機物質而設之『尋常粗陋無機力』不預焉。是則依照此種意見有機與無機物之差別乃在乎其構成有賴於生命力，而非能由人工用無機化學方法所可製備者也。

關於此種假設之生命力性質之想像當然甚為空泛。Berzelius 於其教科書中(1827)曾云：『生命力完全處於無機元素之外，而無關於其任何原有之性質，如重量、不透穿、電極性等，惟其果為何物，如何而來，如何而去，不可思議。』

此基於生命力之有機及無機化合物分類原則不得不隨時代而消沉，蓋於試驗室中已能用『無機』之力合成，而構造一種由生活細胞所產

生之物質也。此種事實見於 Wöhler 於 1824 年之由氰氣製備草酸，及於 1828 年之由氰酸銨製備尿素；後一種合成法對於有機化學之繼續發展有特殊意義。

惟生命力說已深入當時之思想界，雖 Wöhler 之發現亦不足以立即轉移其風氣。於 1847 年 Berzelius 猶固執生命力之成見，Gerhardt 於 1842 年尚致疑於器官之生活重要產物如糖及尿酸等之可由合成法製備之。然不久迅即繼以衆多有機化合物之人工製備足以打破此種生命力之觀念，而生命力之假說亦漸趨沉寂。

一短時期——亦已在 Wöhler 之前——有擬根據無機物爲簡單根基化合物，有機物爲複雜根基化合物，而作無機化學與有機化學之分類者【Dumas, Liebig (1837)】。蓋由於當時所已知之無機物較諸有機物分子構造爲簡單也。此種觀察方式不久亦告不能維持，一方面由於根基之概念可以游移，且根基之成分爲可變動者，他方面則已知之無機化合物中，亦有可以證明其爲複雜之根所成者。

漸次所得之認識，知一種存在於一切有機物中而爲其特著之元素者爲碳。1848 年 Gmelin 即曾於其手冊中言及碳爲有機化合物之唯一主要成分。基於此種洞澈之觀察乃有將化學分爲無機與有機之較新分類法。有機化學爲碳化合物之化學，而無機化學則包括一切其他元素之化合物。於此亦當然有某種過渡物使兩區域間之界線不甚明顯呈現；即如一氧化碳 CO ，二氧化碳 CO_2 ，碳酸 H_2CO_3 及碳酸鹽與無機部分關係過多，尋常於無機化學中討論之。碳氫物則不然，而列入有機化合物中，視爲有機化合物系統之基本物。

尙有應加討論之問題爲究竟爲何宜將一種唯一之元素碳之化合物與其他元素之化合物分立。於此並無化學方法上之理由，蓋於無機物及有機物所用之合成及分解之工作方式本屬完全類似，且各皆不相背馳也。又比例公式常因多數成分相同而分子結構及立體構造不同之有機化合物存在，而不足作爲意義單純之碳化合物符號之現象，自從發現衆

多無機物亦具類似之性態後，亦已不復可藉口為有機物質之一種特性矣。唯一之理由為目前所已知之碳化合物為數非常巨大，且遠超過一切無機物之數，於是應有亦且需要一特設之部門以討論此類物質。是則此種分類之好處首在教學之便利。以性質論，則各種碳化合物之間亦自有其物理、化學、生理上之密切關係，非若衆多無機物由各種絕不相同之元素所衍生，其各個中間之關係亦淺也。

碳化學內容之豐富及性質之繁複為其顯著而獨有之現象。後此將於另一章試使讀者對於碳之此種特殊地位得更深切之了解。

有機化合物之組合及分析

有如前述，Lavoisier 及 Berzelius 首先認識參加有機物質之構造者以碳、氫、氧、氮為最重要，故彼時稱此等基本元素為有機生成元素 (Organogenic elements)。惟此外尚有各種其他元素見於天然來源之有機化合物中：衆多蛋白種類中含有硫；細胞核及神經質之成分，即磷脂及卵磷脂中含有磷；紅色血色素中有鐵，葉綠素中有鎂，節肢動物及軟體動物之藍血液中且含有複雜結合之銅。

今日已可用合成法使大多數元素作『有機』之結合，即使其與碳結合。此等物質將於後章敘述之。

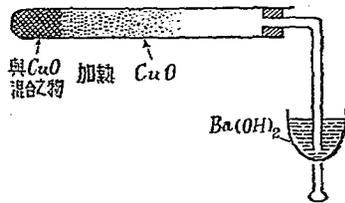
有機分子中元素之定性檢定*

(a) 碳與氫之檢定 有機化合物有燃燒而生濃黑烟之火燄者，例如苯及乙炔即屬於此類。其含碳即可由烟之構成即碳之析出以辨認之。惟此等試驗未必可靠，因甚多有機物燃燒而不生有光或發烟之火燄，其他如三氯甲烷、四氯化碳則又不燃也。

* 參考：M. Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementar-analyse 1899.

(見於『Sammlung chem-u-chem-techn, Vorträge』 von W. Herz, Stuttgart.)

碳與氫之檢定常可將乾燥之物質與粒狀氧化銅或鉻酸鉛混和而灼熱之而見成效。於此其碳成二氧化碳，其氫成水。水之存在可由水滴之構成認識之：二氧化碳可如尋常方法用銲氧水或石灰水證明之（第一圖）。



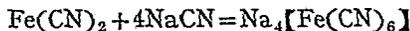
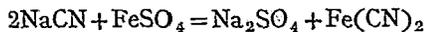
第一圖

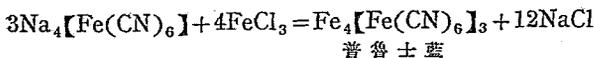
(b) 氮之檢定 衆多——惟非一切——有機含氮物與乾鹼——最有用者為石灰鈉 (Sodalime) ——共熱時其氮分解而成氨，可如普通之法證明之(由其氣味、Nessler 反應劑或硝酸亞汞之作用)。此法之應用範圍頗廣，然不免限於一定種類之氮化合物。只有其反應之正性表現具單純意義，其負性結果未必表示試品中不含有氮。

普通適用者為 Lassaigne 之氮檢定法。於此取約 0.1 g 之有機物與一粒如豆大小之鈉(或鉀)於小玻管中熔化而強熱之。於是有機成分之碳及氮與鈉成氰化鈉：



所成之熔化物溶解於水，加少許亞鐵鹽溶液加熱。氰化鈉與亞鐵鹽成氰化亞鐵；後者再與其他 4 分子氰化鈉成亞鐵氰化鈉。此鹽之溶液於酸性化後加氯化鐵成藍色沉澱——或於非常稀釋時呈藍色——是為普魯士藍。其正性結果證明試品中氮之存在：





Lassaigne 反應亦有時失效，如若有機物之氮結合鬆換，以致於加熱或溶化之前即已散逸，更無由與鈉及碳結合。有此情形時氮之檢定可按 Dumas 法。此法將於鈹及定量法時述之(頁 9)。

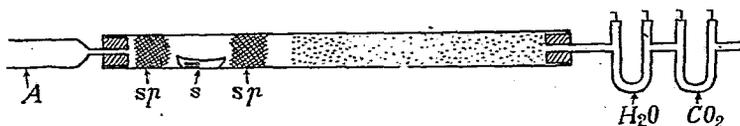
(c) 氧之檢定 化合物中氧之含量多由差數測定而知之，即試品之其他元素經定量檢定後，由 100% 減去其百分之總數，所得差數即為所含氧之百分數。

H. ter Meulen 於近時曾創一種方法，按法則氧亦可直接作定量測定。其法係將含氧有機物於氫氣流中灼熱之，於是將氣體混合物導經一種接觸劑(鎳)之上，氧與氫即於其上化合成水，隨後使水入於吸收器中而稱定之。

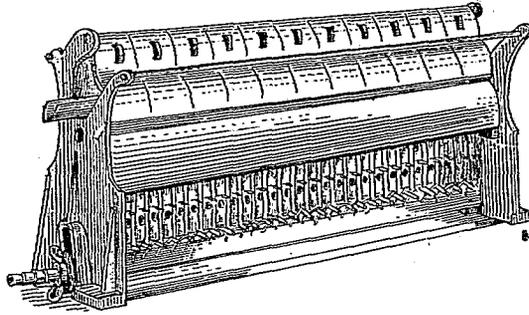
元素定量分析

(a) 碳及氫之定量測定 碳及氫之定量測定常藉此兩元素之各成爲二氧化碳與水而同時行之。今日於分析所用者多爲一種如下圖所示之儀器。其方法之釐訂多半爲 Liebig 及 Glaser 之功績。

於不易熔之玻璃或石英所製之長管前部置一磁製小船(s)，船上置分析之試品。船之前後置已氧化之銅絲網所成之銅絲捲(sp)(氧化銅捲)。於是接以一層粒狀氧化銅。此管置於燃燒爐之鐵槽上，其兩頭突出爐外約數 cm (圖 2 及 3)。



第 二 圖



第 三 圖

管之前端與一淨洗及乾燥器 A 相連，以使氧化所需之空氣或氧於導入燃燒管之前不含二氧化碳與水，此等儀器中所貯者多為石灰鈉(吸收 CO_2)及氯化鈣(吸收潮濕)。

管之他端接吸收器，以吸收試品之燃燒產物，二氧化碳與水。吸收器為一貯有氯化鈣之 U 形玻璃管，水即截留其中；第二管貯石灰鈉以與二氧化碳結合。此管亦可代以任何形式之貯鹼器，中貯強度之鉀鹼液以吸收 CO_2 。——最後尚接有第二個氯化鈣管，以防空氣之潮濕浸入石灰鈉管中。

燃燒管——不置試品——先於乾淨之氧氣氣流中灼熱之以破壞任何存在之有機物微跡，並驅除潮濕。俟其冷後放入小船與已稱定之試品(約 0.2—0.3 g)，立即再將燃燒管封閉，並與已經精確稱定之 H_2O 與 CO_2 之吸收器連接。於是將徐緩之乾淨氧氣流通入器中而開始將燃燒管加熱，先熱其後部之含粒狀氧化銅者。待此層紅熾後，始燃他處使火銜接近被燃燒物質；最後亦使置有磁船之處熱至紅熾。

燃燒氣體(CO_2 、 H_2O)隨氧氣流通入吸收器中而被結合。燃燒需時

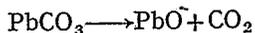
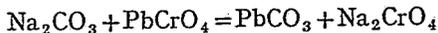
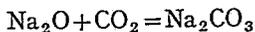
約 2—3 小時。完畢後，移去吸收器，封閉，俟其冷後秤定之。其對於第一次秤定之差數與由最初秤定之物質所成之二氧化碳及水之量相當，故可計算化合物中碳與氫之含量。

不易燃之物宜於小船上與已燒灼之粉狀氧化銅或與鉻酸鉛混和，此等發生氧氣之氧化物大足以輔助燃燒。

若物質中有某種其他應加分析之元素存在，則不免有複雜之情形發生。於此須將管中裝配物略加變更。

如試品含氮，則往往於燃燒時此物分解而氮成較高級之氧化物而截留於氯化鈣及石灰鎊管中，結果使二氧化碳及水之值太高而發生錯誤。欲避免此種情形發生時，可於燃燒管中粒狀氧化銅層之後部置一捲空白（被還原）之銅絲網，於至部分分析時間保持灼熱。此物使高級之氧化氮還原為元素氮及氧化氮，通過吸收器而不生障礙。於此情形下則於管已封閉後開始燃燒以免銅絲捲之氧化。——表面被氧化之銅絲捲不難還原之。以數滴甲醇與灼熱之銅絲捲共置於一厚壁之玻管中。玻管與唧筒唧接以便隨後抽氣，管中之空白銅絲捲經短時間將玻管加熱後即完全脫除其甲醇蒸氣。

又有機物之含有鹼金屬者，例如有機酸之鹼金屬鹽，於元素分析時亦需特殊之處理。鹼金屬於小船中燃燒而成鹼金屬氧化物，此氧化物又與碳被氧化所成之二氧化碳化合成碳酸鹽，後者於高溫亦尚穩定而不解放其二氧化碳。故分析之二氧化碳值必因此失之太低。其避免之法可將分析物與少許曾經灼熱而研成粉狀之鉻酸鉛混和。於是小船中所成之鹼金屬碳酸鹽與鉻酸鉛之間發生複分解而成鉻酸鈉及碳酸鉛。碳酸鉛於灼熱時分解為氧化鉛及 CO_2 ，是則原有此量之二氧化碳被截留而成為鹼金屬碳酸鹽者，於此又解脫而出：



對於物質之含有鹵素者，簡單之氧化銅裝配物亦有所不足。因分析時所成之鹵化銅於灼熱時又復失去其一部分之鹵，且此等鹵化物亦頗有揮發性。此鹵素之轉變部分與鹵化銅亦遁入吸收器中而使分析之結果無用。於此等情形下避免之法可於燃燒管中尋常裝配物之外另置一捲銀絲網，此物可截留揮發之鹵蒸氣成耐熱之鹵化銀。

若不用銀絲捲，則於分析含鹵化合物時亦可於燃燒管中置一層小粒之鉻酸鉛以代替氧化銅之粒層。於是鹵素與之結合而成不揮發之鹵化鉛。

燃燒管之鉻酸鉛裝配物為一種最常用而亦最樂用者；此物亦適用於含砷或含硫有機物之分析。其所成之鉛之硫酸鹽及砷酸鹽於甚高之灼熱溫度亦不完全穩定，惟可設法使燃燒管末段之小部分鉻酸鉛層勿太熱，如是可截留硫化化合物之最後微跡。

鉻酸鉛裝配物之一種缺點為其於燃燒溫度過高時易於成為熔渣而與玻璃管接合。其結果常至於玻璃管炸裂。

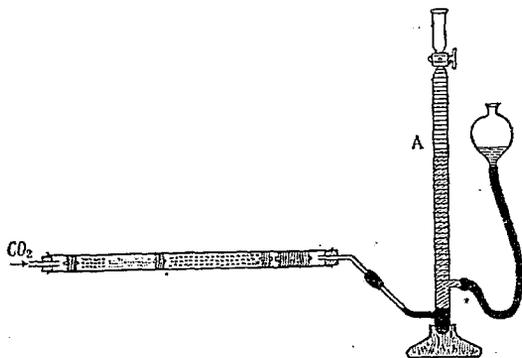
(b) 氮之定量測定 1. Dumas 法 一切氮定量測定方法以根據 Dumas 而來者為科學實驗室中最常用之法。其原則係將物質所結合之氮變為元素之氮而以容積定量法測定之。

此則可於燃燒管中之行，管之裝配物與用於碳氫測定者相同。可省者為處於管中末段之空白還原銅絲捲(圖 4)。

裝有磁製小船之燃燒管前端與一 CO_2 發生器連接；此發生器多為貯有碳酸氫鈉或碳酸鎂之管，加熱時由此驅出碳酸氣。管之後端密閉不透空氣而與一個測氮計 (Azotometer) 或測氣管 (A) 相通，於此貯有 40% 之鉀鹼液之刻度管中可以將燃燒所成之氣體捕集。

於燃燒管加熱之前使其充滿由發生器所生之 CO_2 。待確信離燃燒管而入測氮器之氣體已於鹼液之上完全被吸收且全部儀器中已無空氣之後，方開始燃燒，燃燒之其他手續與前關於碳氫測定所述者相同。

分析物之燃燒產物中由測氮器之鹼液吸收其二氧化碳與水。惟其



第 四 圖

中之氮氣(所有構成之氧化氮,均已為燃燒管中所置之銅絲捲所還原而減氮氣),則在測氮器中上昇,其容積可於分析終了時直接讀得而定量測定之。

Dumas 法可用於一切含氮物之分析,所得之含氮值多太高 0.1—0.2%。

2. Kjeldahl 之氮測定法 有機氮化合物如蛋白物及衆多其他物質多於與烟硫酸加入少許汞或一種氧化劑(二氧化錳、高錳酸鉀、硫酸銅或重鉻酸鉀)加熱時分解,其氮成爲氨而脫離。此種氧化方法於長頸及略爲斜置之燒瓶中行之,將液體加熱幾於達到沸點。欲增高其沸點時,常加入少許硫酸鉀。

有機物加以破壞後,其反應物塊以水稀釋,以鈉鹼液鹼性化之,由此解放之氨蒸餾而入於滴定之酸,如是乃定量測定之。

此甚爲有用之方法,其準確不亞於 Dumas 法,惟不能用於一切有機氮化合物之分析,殊爲可憾,因亦有有機氮化合物經如是處理而其氮不成爲氨脫去者;屬於此類者例如硝基、亞硝基、偶氮化合物及其他。遇有此種情形時,可將此等物質先還原爲胺而後以硫酸處理之,惟對於各

個其他氮化合物則 Kjeldahl 法竟毫無用處。——此法之主要應用範圍爲同類組合之有機物之聯串分析 (Series-analysis); 例如食品實驗室、農業化學站等用以檢定食品及飼料之含氮量。其優於 Dumas 法之處爲可以同時實施衆多之分析。

(c) 有機化合物中鹵素、磷、砷、硫等之定量測定 測定有機物中此等及其他相似元素時，多須先將分子中之有機成分完全破壞。此則依照 Carius 法用強硝酸行之。於一厚壁不易熔化而一端熔閉之玻璃管所謂『爆炸管』(Bomb-tube) 長 35—45 cm 者貯 1.5—2.0 cc 之烟硝酸；作鹵素測定時，尚加入一硝酸銀之小晶粒。於是將含有已秤定之試品之小玻璃管(小灼管)溜入大管中，同時不使硝酸侵入小管以免其與試品接觸。爆炸管熔封後置於爆炸爐 (Bomb-oven) 加熱若干小時至 180—300°。加熱之時間及溫度視化合物分解之難易而定。於爆炸爐冷卻後將爆炸管尖端略從爐中抽出，用本生燈燒之，使其軟化。壓縮於管中之燃燒氣乃沿玻璃軟化之處成一出口而噴出。於是審慎打破尖端而將爆炸管啓封，管中所含之物噴洗於玻璃杯中，再如普通方法作無機定量分析。

有機化合物中之碳與氫經硝酸處理而完全氧化；若其中含有硫、砷、磷，則此等成分於此成爲硫酸、砷酸、磷酸等，即可作爲此等化合物測定之。按 Carius 法測定鹵素時，則如上述於管中舖少許硝酸銀，如是則加熱所解放之鹵素變爲鹵化銀而析出。作定量測定時，祇須於 Gooch 坩堝中吸去水分，乾燥而秤定之。

Carious 之有機化合物破壞法有非常普遍之用途。此外尚有其他於特殊情形下可用之破壞法，均但屬於次要性。鹵素測定亦常用純石灰與有機物於燃燒管中灼熱。冷後將管內物溶解於稀硝酸，再如普通之法測定此溶液中存在之氯游子。

有機微量元素分析*

晚近化學探討之着重於生理化學及天然產物方面之研究亦即於分析方面喚起更精細之工作方法。足供分析之天然物往往為量微小，若按舊有之有機元素分析法，每種測定需量至少為十分之一克者為之，則工作甚感困難或竟不能分析。

F. Pregl 有感於此，首於 1912 年公佈一種微量有機元素分析之工作方法，按法則 7—13 mg 之有機物足供碳、氫或氮測定之用。稍後更將其工作法精緻化，於是縱屬僅有 2—4 mg 之物亦足以供一次分析。於 1916 年 Pregl 之法已即完備，後此更未曾有重要之修改。其法不但於物質及時間方面均經濟，亦且簡單而精確，化學家一經使用此法而滿意，即無復回顧及舊法者。工業方面此法之用途亦日增。

硫與鹵之第一次微量分析歸溯於 F. Emich (1909)；此種分析亦於後來繼續釐訂之。

微量分析法之成就基本條件應計及有一足靈敏之天秤在手。因受 Pregl 之激動，漢堡之 Kuhlmann 工廠始製造特種『微量天秤』(Microchemical balance) 以供微量分析之用。此種天秤於最大載重 20 g 時所示之靈敏性與無擔負時相同。因其秤桁長僅 70 mm，其擺動甚速，其佳處為秤定需時無多。其秤定可不難用微至 ± 0.001 mg 之準確性為之，其游碼標尺可容 100 個凹槽，是以 5 mg 游碼於標尺上之每一位置均佔一定之座次而處於槽之最低點。

天秤於無載重時惟游碼處於左端之第一槽始得平衡；游碼移一齒與 0.1 mg 相當，於天秤擺動之下對於以鏡放大之刻度上示 10 個刻痕之移動差數。1 刻痕之移動差數與 0.01 mg 相當，又天秤之每一移動最少可估計至 1 刻痕之半，由是而天秤之準確性可以達 0.002 mg。

基於相似之原則，漢堡之 Sartorius 及 Bunge 皆製造極精良之微量天秤。

微量氣體容積之氮測定

*參考：Fritz Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse III. Aufl. 1930; Emich, Lehrbuch der Mikrochemie II. Aufl. 1926; München—A. Benedetti-Pichler, Fortschritte der Mikrochemie in den Jahren 1915—1926, Vienna, 1927; A. Friedrich, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Leipzig u. Vienna 1933.

(微量 Dumas 法)

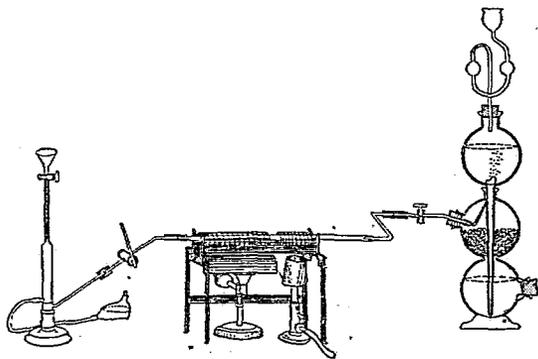
儀器與大量測定法所用者大體相同，惟式樣較小。

發生不含空氣之 CO_2 氣流用精密構造之 Kipp 發生器。最可能之純淨白雲石須特別選擇其無裂痕者。此固態結實之塊使 HCl 與之發生反應而以含有 CO_2 之水洗濯之。稀酸(1成碳酸與1成水)於裝入發生器之前須先以雲石處理以脫除任何空氣。如是準備之發生器於短時間內可發生不含空氣之 CO_2 ，其與燃燒管相通則藉玻璃活栓，栓上有溫度計之毛細管，以橡皮塞固定之。燃燒管約 40 cm 長，10 mm 寬，為“Supremax”玻璃所製，尾端漸削至頸約寬 3—3.5 mm。管中裝一層錐形氧化銅 6 cm 長及一層 2 cm 長之銅絲(新由氧化銅還原而來)，置於火爐之最熱部分，於是再裝一層 5 cm 長之錐形氧化銅，全部於兩端用石棉塞保持其位置。

試驗時將含有被燃物之粗粉狀氧化銅裝入管中。

燃燒管與測氮器之間置有細孔之活栓，以橡皮管聯之。物質燃燒時將燃燒管與發生器之聯絡關斷，惟其與測氮器之聯絡仍不斷。燃燒速度應使測氮器中每兩秒鐘有一細泡上昇。此種速度於 CO_2 通過細孔活栓時可不難維持之。

裝有 50% 鉀鹼液之測氮器大體為一約 10 cm 長之寬徑玻璃管，其上部為厚壁之毛細管，容量約 1.8 cc；其刻度分為 1/10 及 1/100 cc，用估計法可以讀得 1/1000 cc。儀器各部之配置見圖 5。



第 五 圖

分析時秤得 2—4 mg 之試品與粗粉狀之氧化銅混和。液體則置於含有一粒氣酸鉀晶體之毛細管，秤定時封閉之，引入燃燒管時擊破之。微量測定之實施最多祇需一小時。

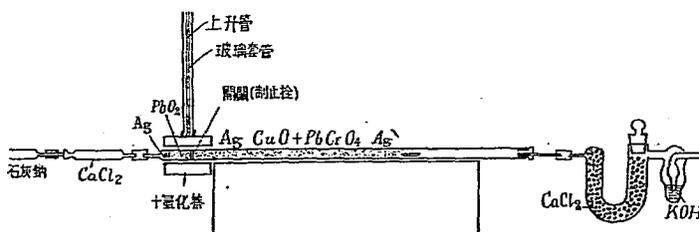
改正鉀鹼液毛細管吸引時，須將由測氣器讀得之容積減去 2%。

所得結果以準確性論，完全與由大量測定法所得者具同等價值。

碳與氫之微量分析測定

燃燒管為“Supermax”玻璃所製，其外徑為 9.5—10.5 mm，長約 50cm。管之一端漸狹成 2 cm 長之頸，外徑 3—3.5 mm，與吸收器之大小相當。管與吸收器之聯絡常使玻璃與玻璃銜接而通過以石蠟浸漬之厚橡皮管。

成分簡單而祇含碳、氫及氧者，其燃燒祇需氧化銅為裝配劑。惟更佳則用所謂『通用裝配劑』(Universal filling)。物質含有任何其他元素，例如氮、鹵、硫及含有硝基者，均可用之而分析不生差誤。此種燃燒管之裝配見圖 6。



第 六 圖

於管之狹端 1 cm 長裝以預經加熱之細銀絲，以少許石棉保持其位置。於是繼以 2—2.5 cm 長之粒狀二氧化鉛以吸收高級之氧化氮。將石棉所製所謂制止栓 (Retarding Plug) 者緊閉之，用 6—8 cm 以壓力調節器維持不變之水壓得每分鐘 3—5 cc 之氣流速度。在此速度下任何物質之碳完全變為 CO₂。繼制止栓之後者為一層銀，約 5 cm 長，其一部分在十氯化萘蒸汽罐 (Decalin boiler) 中(見下)。於是置一薄層石棉，繼以 14 cm 長之氧化劑裝配物。氧化劑為等量之氧化銅與鉻酸鉛之混

合物，將其震動勻整，更推入少許石棉以保持其位置。最後為 1.5—2 cm 長之銀絨裝配物以吸收鹵素及硫，藉此以延長管中其他部分銀及二氧化鉛之壽命。

因二氧化鉛能截留水汽，故燃燒管含此物之部分須加熱至約 170—190° 之恆溫，此則不難以十氫化萘蒸汽罐為之。蒸汽罐為一空管，以貯有十氫化萘之鼓筒圍繞之；其豎管有高度不一之孔者旋入汽罐，管之周圍環以玻璃套筒，以一軟木塞保持其位置 (Verdino's boiler)。十氫化萘之蒸汽可隨時吸收於豎管中。如是可維持二氧化鉛於十氫化萘之沸點溫度下。

水與二氧化碳之吸收用兩個直形管，8—10 cm 長，8 mm 外徑，配以磨玻璃之套蓋及毛細出氣管。第一管為較小者，裝入氯化鈣，第二管為較長者，裝入乾石灰鈉及碳酸鈉石棉。裝後之管以套蓋黏封之，黏固用 Krönig 玻璃黏劑 (1 成白蠟及 4 成松香)。

欲使儀器有恆定重量亦易事。其重量為 6—9 g，可用至其重量增加 125 mg。

其所生之氣流阻力可用 Mariotte 式瓶吮吸氣體以解除之，因此而通過燃燒管之氣流速度可與吸收器未接連之前相同。氧氣及空氣氣流之乾燥及速度之調節用一套小儀器，包括裝有氯化鈣之 U 形管及一裝有 50% 濃度 KOH (無泡沫者) 之起泡塔 (Bubbler) 或洗瓶。每次分析用鉑製小船秤試品 $3\frac{1}{2}$ —5 mg，其手續若不間斷，可於 50—60 分鐘內完成。一管可用至 150 次以上。

化學公式之推求

(a) 比例公式與分子公式

化學公式係根據分析之結果而成立。已知一種化合物中各成分之百分數，各除以原子量，乃得其各原子之比例，是為比例公式。

例 1. 一種物質(苯)之分析得數為 92.25% C 與 7.75% H，各

百分數以各該元素之原子量除之：

$$C = \frac{92.25}{12} = 7.69; \quad H = \frac{7.75}{1.008} = 7.69.$$

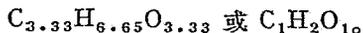
故苯之比例公式爲 $C_{7.69}H_{7.69}$ ，或以整數表之，爲 C_1H_1 。

例 2. 一種物質（醋酸）之分析得數爲 40.0% C, 6.7% H, 及 53.3% O。各百分數各以原子量除之：

$$C = \frac{40.0}{12} = 3.33; \quad H = \frac{6.7}{1.008} = 6.65;$$

$$O = \frac{5.33}{16} = 3.33.$$

故醋酸（即乙酸）之比例公式爲：



在大多數情形之下此種比例公式殊不足以顯示有機物之真象。許多物質之比例公式相同而其分子之大小與構造各異。故欲對其比例作進一步之認識，則第二步應有之步驟爲分子量之測定。有機化學中測定分子量亦用尋常之方法，如蒸汽壓力或滲透壓力之檢定（沸點之增高或熔點之降低）等是也。

檢定蒸汽密度所得之苯之分子量爲 77—80。是則上述之簡單比例公式 C_1H_1 與其分子公式不相符，以 6 乘之則相符，於是苯之分子公式爲 $(C_1H_1)_6$ 或 C_6H_6 。（計算所得之分子量爲 78）。

往往用物理方法所作之分子量測定尙不足以顯示分子大小之真象。例如由此所得之醋酸分子量，價值之高遠超於實際（用其他方法）所得者。此種不規則現象係由於醋酸分子之締合而來，故測定所得爲締合分子而非單獨分子之蒸汽壓力或滲透壓力也。

遇此情形時，其困難常可由測定該物質之不締合之衍生物之分子量以避免之。例如醋酸（ CH_3COOH ）；其氫原子爲一碳氫物之根〔烷基（Alkyl-group）〕所替代而成酯（例如乙酸乙酯， $CH_3COOC_2H_5$ ），此物不

似其母體物而爲不締合者，由其蒸汽壓力之低降可得醋酸之正確分子量。

有時將化合物轉變爲衍生物(其鹽或取代物)而分析之而得以窺察其分子量大小。前已述及醋酸之比例公式爲 $(\text{CH}_2\text{O})_x$ 。其他之酸例如乳酸(2-羥丙酸)，亦具相同之比例公式。惟兩酸之銀鹽成分則差別極著：

醋酸銀：C=14.4%，H=1.8%，O=19.2%，Ag=64.6%；

乳酸銀：C=18.3%，H=2.5%，O=24.4%，Ag=54.8%。

計算其比例公式則：

醋酸銀爲 $\text{C}_{1.2} \text{H}_{1.8} \text{O}_{1.2} \text{Ag}_{0.6}$ 或 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ ；

乳酸銀爲 $\text{C}_{1.53} \text{H}_{2.5} \text{O}_{1.53} \text{Ag}_{0.51}$ 或 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Ag}$ 。

由此所得之結論爲醋酸之分子公式不能小於 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ，而乳酸之分子公式亦不得小於 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ；蓋二者所含之銀固不能少於一個原子。然由此種觀察亦不能決定兩酸分子公式大小之上端界限。例如醋酸銀之分子公式向上推定亦可得 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ag}_2$ ，乳酸銀之分子公式亦可爲 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Ag}_2$ ，而於分析之結果無所變更。是則此種『化學』方法之分子量測定祇能示分子公式之向下界限而不能劃定其向上之界限也。欲解決此問題則又須利用『物理』方法之分子量測定(檢定蒸汽密度及滲透壓力等)；惟其結果又復不一致，雖得分子大小之上端界限，而不能同時屏除較小之分子範圍。若一化合物之分子爲締合之集團，則測定所得爲此集團之大小而非各個分子之大小；即如上述之醋酸(乳酸亦然)，因分子之締合，故由滲透壓力所得之分子量乃大於實際之 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

此兩種物理與化學之測定方法，一示上端之界限，一示下端之界限，可以互爲補充，故有時可憑藉以獲正當之分子公式。物質之構造愈複雜則於此種關係上困難亦愈甚。例如用滲透法所得許多天然產物如蛋白質、澱粉等之分子量，對於判斷其原有之分子大小無甚價值可言，因此種物質之溶解於水中非復原狀而爲膠體，所得者亦但爲許多分子

所成之膠體之大小也。從他方面言之，此種之下端界限亦不易得，因其簡單、低級、作為標準之衍生物難以製備也。吾人迄今對於許多重要天然產物之分子大小尚無所知，即因此種困難作梗之故。

最有希望之方法足以測定複雜分子之大小者，厥為物質之折散為小碎段，再由碎段認識其母體之構造。若分子大小超過某種界限，則分析之結果亦失其意義，因分析之差誤超過其相差祇數個原子者公式之差數也。

用合成方法已有數種高分子量之有機物而構造已確定不移者可以製成，其中一種之成分為 $C_{220}H_{142}O_{58}N_4I_2$ ，其分子量為 4021；其性質與某種鞣質相近。於(衆多)構造已明之有機物中此物所有之分子量似為最高(*E. Fischer*)。

(b) 構造或組織公式*

分子公式為一比例公式或實驗公式 (Empirical formula)，多半對於分子中各個原子相互之位置與結合情形無所宣示也。欲得某種化合物之真相，不得不推求其構造或組織公式，如是則原子相互間之結合真相不難一目了然矣。

推求有機構造或組織公式至今尚無普通適用之方法。於今所用之方法，以原則論，不外乎將所試驗之化合物分解或轉變為其衍生物而檢定其中之某原子團如甲基(CH_3-)或羥基($-OH$)或硝基($-NO_2$)，凡此俱能表示此種原子之各個結合情形者也。若能將全部物質分解為此種部分，或藉其經過之反應以察其與其他構造已明之物質之關係，如是則往往可以獲得其確實之構造。

構造式之測定常為有機化學家最重要問題之一。此種問題自非盡屬易於解決者，其困難亦隨有機物分子大小之增加與結合形式之複雜

*關於組織問題參考：W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der Org. Chemie* (2 Vols.), 2nd ed. Leipzig, 1940.

而愈甚。許多天然產物之構造至今尚未能確知也。

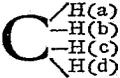
一種物質之分解反應與分析段落既已確知，則於可能範圍內藉合成法以徵實所推測之不謬。若能如所預期，合成所得之物質能符於擬定之組織，則所推測者亦得有價值之左證矣。

關於有機物之組織後此當隨時加以敘述。茲略述推求構造式方法之原則。舉兩種簡單之有機物為例，如醋酸與蟻酸甲酯(甲酸甲酯)，其比例公式與分子公式同為 $C_2H_4O_2$ ，其構造公式之推求有如下述。

測定構造公式時，最先考慮者為元素祇能與一定數目之其他原子結合。於是對於有關元素常以一個或一定之原子價表示之。氫為一價，氧尋常為二價(銻鹽可以有其他之原子價階級)(見銻章)，氮為三或五價(坐標價為四)(見氮章)等是也。有機化學中碳之原子價最為重要，幾乎恆定為四，例如 CH_4 、 CCl_4 、 CO_2 、 CS_2 等皆由碳之四價而來也。祇有少數化合物中碳之原子價有出乎例外者，然皆未飽和且不稳定，後此將討論及之。無機化學中所習知之一氧化碳， CO ，亦一例外也。

其次，測定構造公式所應知為碳原子之四價皆同類而同值者也。故甲烷既成爲一代或二代衍生物，則此一代或二代衍生物祇有一種，無復第二種，否則其結合必由於不同類型之價力。*

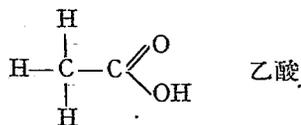
常有各種嘗試以證明碳原子中各原子價之等值。其一法爲由四種方式產生硝基甲烷(Nitromethane) CH_3NO_2 ，於每種方式中預先皆假定甲烷中一不同之氫原子被取代；此四種製備方式皆結果相同(Henry)。惟此法不能作爲碳原子價等值之確實證據，因據吾人今日之所知者，

*於此非謂甲烷之取代衍生物例如一氯甲烷(CH_3Cl)中之三氫原子與一氯原子所仰賴於碳原子之親和力恰相等也。反之，由碳原子出發之親和作用可以有各種不同之分配，故一種取代物可以較他種取代物之結合爲耐久，此則視取代物之性質如何。如甲烷，之abcd四原子H中任何一原子爲氫所取代皆不生差別，是即其中氫與碳結合之能量相同，故生同一產物也。

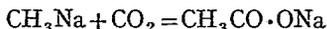
於此甲烷之四氫原子中，一氫原子係由 NaOH 而來，其他三氫原子則出於乙酸之 CH_3 ，由此認識而乙酸之公式乃可如下解決之：



如是可以窺見其分子中各原子互相結合之情形矣。若更欲表示其中之各原子價，則有如下式：

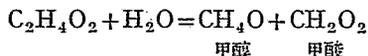


證明乙酸構造之合成方法頗多，茲舉其最簡單者以爲例。乾燥二氧化碳對於甲鈉之作用爲乙酸鈉之構成：

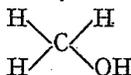


由此反應可知乙酸分子中不屬於羥基之氫原子與一碳原子結合，而全部之氧乃與另一碳原子結合。其分解之結果亦然。

甲酸甲酯， $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ，不含羥基，蓋五氯化磷對之不生作用。惟以水蒸煮，則分裂爲甲醇與甲酸，由於接受 1 分子 H_2O 而成者也：

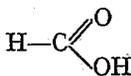


認定碳之原子價爲四，則甲醇之構造公式爲：



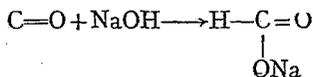
無疑。此則可於甲醇對於五氯化磷之作用見之，蓋其羥基爲氯所取代而成一氯甲烷 CH_3Cl 。

甲酸甲酯之第二部分分裂物爲甲酸，其中有一羥基，不難以 NH_2 （氨基）替代之，故甲酸之構造公式應爲：

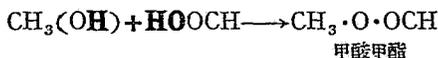


蓋亦認定碳之原子價爲四者。如是則其鈉鹽之公式應爲 $\text{H} \cdot \text{CO}(\text{ONa})$ 。

於此亦可用合成法以證明此分析之結果。蓋甲酸之鈉鹽亦可由一氧化碳與氫氧化鈉於高溫下合成之；此反應爲氫氧化鈉與 $\text{C}=\text{O}$ 之加成，其過程必如下：



甲醇 CH_3OH ，與甲酸 $\text{H} \cdot \text{COOH}$ 之組織既經確知，於是可推想甲酸甲酯之構造公式係由兩分裂物減去 1 分子水而來。甲醇與甲酸中皆有 OH - 基，而甲酸甲酯則無之，故其公式可由甲醇與甲酸中之 OH - 基釋出 1 分子水而推得之：



甲酸甲酯之合成法亦不難，將甲酸與甲醇蒸煮之，則有水與當量之甲酸甲酯構成。

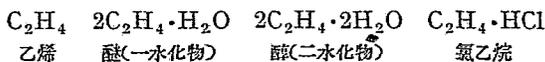
(c) 有機化合物公式發展之略史

十九世紀初年已知之碳化物爲數逐年增多。與無機物比較，爲數既繁，成分亦複雜，且有異構物之發現。於是許多專門家對此新事物之解釋與系統均茫然無所措。彼時之學者如 Berzelius、Dumas、Liebig 諸人對於方屬幼稚之有機化學自不能忽視，乃與彼時之其他學者極力設法爲此新發現之物質立一系統，覓共同之觀察點以排比之。此種運動係由於所謂『根基理論』(Radical-theory) 及先此之『乙烯基理論』(Ethern-theory) 而起(註 1. 見本章末)。

所謂『根基』原係用以指稱由氧化合物脫離之原子或原子團。後來其義漸廣，凡由不含氧化合物而來之原子團，符於某種條件者亦稱爲『根基』。Liebig 云：『根基者爲一系列化合物中不變之部分，其處於化

物中可以爲其他簡單物體所替換；其與一種簡單之物體結合時，此簡單之物體又可退出，而爲其他當量之簡單物體所替代。Berzelius 稱根基爲『元素冒充者』(Element imitator)。

第一有機根基爲 Gay-Lussac(1815)所得之氫，惟此種發現對於理論之發展無甚影響，因彼時人正從事於醇、醚與氯乙烷之研究。Dumas 稱述凡此化合物皆爲乙炔即所謂『成油氣體』(Oil-forming gas 或 Olefiant gas) 者與水或氯化氫之加成化合物：



Berzelius 稱此各衍生物之基 C_2H_4 爲乙炔基 (Etherin) 而將其加成物與氨之加成物 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ 等) 相比擬。

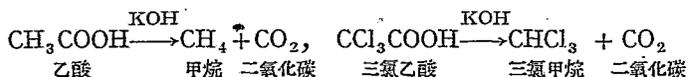
Berzelius 以爲氨與乙炔基之衍生物亦但形式上相似而已，蓋乙炔基水化物(醇、醚等)缺乏氨水化物之鹼性也。

雖 Dumas 力持其乙炔基之說而其理論漸失勢力，原有之『根基理論』又復抬頭，此則由於 Liebig 與 Wöhler 對於苯甲醯基之研究(註 2. 見本章末)。二氏曾證明(1832) 苦杏仁油(苯甲醯)、苯甲酸、苯甲醯氯、苯甲醯氫、苯甲醯胺等皆含有共同含氧之 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ 基，而名之爲苯甲醯 (Benzoyl)，於此似果有『元素冒充者』而具有複雜組成之根基。於是乃有一問題發生，即此種之基能否不與他原子結合而自由存在是也。

不久之後 Dumas 與 Péligot 又得苯丙烯醯(桂皮醯, Cinnamyl) $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ ，乃另一種原子團而與苯甲醯基之性質相似。於十九世紀前三十年之末期 Bunsen 又發表含砷之二甲肺基 (Caodyl) $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{As}_2$ ，於此化合物中之作用有類二價之金屬，且可視爲於游離狀況亦能存在之基，於是根基理論益得強有力之撐持。

然此理論之推翻亦適在 Bunsen 之發現二甲肺基時，雖 Berzelius 極力爲之辯護仍不足以挽救之。於是認識愈深，所研究者亦愈趨於正軌，而知視有機物爲不變之正電或負電性根基之見解殊不足以解釋有

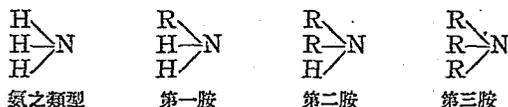
機物之繁複變化。觀察點之改變由於 Dumas 之試驗，證明許多有機物之氫原子可以為氯所『取代』(註 3. 見本章末)。例如乙烯中各氫原子可陸續為氯所取代，萘中之一氫原子或數氫原子亦可為氯所排斥 (Dumas, Laurent)，乙酸 (CCl₃COOH) 中一、二或三氫原子可為氯所取代 (CH₂Cl·COOH, CHCl₂COOH, CCl₃COOH) (Dumas)。最足以打破此時之觀念者為氯所取代之物仍與原物性質無大差異，萘與氯化萘性質極相似，三氯乙酸與乙酸無異，亦有酸性，其分裂反應亦相同：



Berzelius 根據無機觀念對於 Dumas 之『取代理論』(Substitution-theory) (1834—1845) 所起之反響，以為負性元素如氯、溴或氧不能佔取正性元素如氫之地位，此說因從不同之有機物中所察得之取代現象而失其意義。確切認識有機物中之氯與原物中之氫有相似之作用者，Laurent 為第一人。依照 Dumas，化合物經此種取代而不變其『類型』。對於 Berzelius 之意見則 Dumas 於其取代理論中作相反之論調，謂有機分子之氫原子為他元素所取代時，新化合物之特性與元素之電化學性質無關，而視此元素之原子在新物質中如何結合與排列而定。

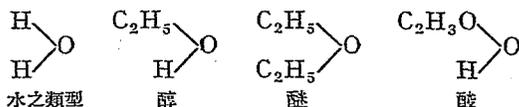
由此觀察，假定有可取代與可改變之化學『類型』存在，化學公式之途徑乃為之一新，而有『類型理論』(Type theory) 之發展。

此種理論之策動由於 Wurtz 對於胺之發現 (1848)，與 A. W. Hofmann 對於胺之繼續研究 (1850)。於此乃知有有機鹼性之氮化合物，而可以視為氨之取代產物，乃由於氨中一氫原子或數氫原子為有機根基所取代而成：

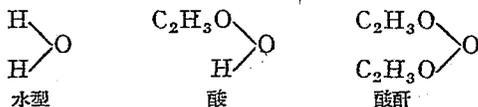


皆以氮為母體者也。

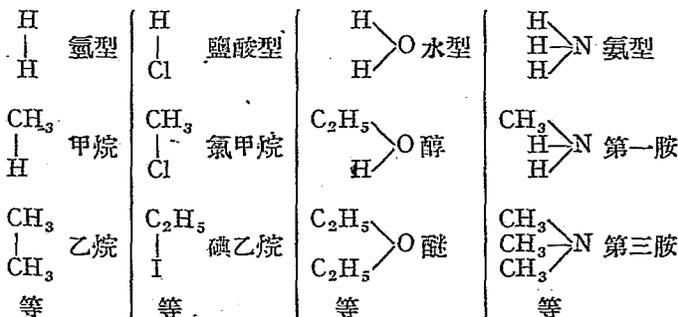
約在同時 (1850) Williamson 又獲醚之新構造式，由於乙醇鉀 C_2H_5OK 與碘乙烷 C_2H_5I 之交相互作用而來。同理，得混醚 $R \cdot O \cdot R'$ (R, R' 為不同有機根基)。此種發現促其另求醚之新公式，以為就醚之構造與性質而論，可以視醚為水之有機衍生物。醇與羧酸亦可導源於此『水之類型』：



此種觀察因 Gerhardt 之發現『無水酸或酸酐』而愈徵實，蓋水型之兩氫原子為酸『醯』所取代而成酸酐也(1852)：



類型理論之發展為最後形式多半歸功於 Gerhardt。渠以氮型及水型與氫型及鹽酸型並列。如是則可以歸納大多數彼時已知之有機物：

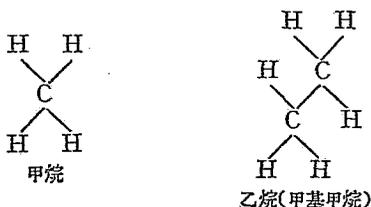


類型理論對於有機物之分類及實驗探討之發展均有重大價值。今人從未放棄之，但補充而修改之以成日益發達之『結構理論』耳。最重要而顯著之進步為 Kekulé 於此方面之努力。渠認識一元素容量祇能與其他一定數量之原子結合，乃成『原子價』之觀念；又由甲烷之成分斷

定碳原子爲四價 (1857)。與之同時而不相爲謀者則有 Couper 亦斷定

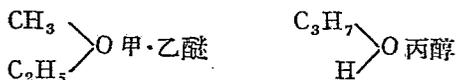
碳原子爲四價。Kekulé 於 Gerhardt 之四型外又增入甲烷型 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$,

且說明碳原子與碳原子之間亦可自相結合，如是則於最簡單之情形下需要兩單位之原子價。此舉實爲近代結構學說之津梁，蓋高級之碳氫化合物若按 Kekulé 所云，可視爲甲烷之衍生物而書爲：



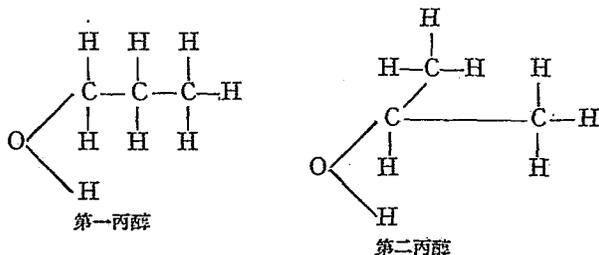
則此公式與今日之所通用者無異。

甲烷型之創議實爲有機化學放一異彩。許多異構物爲類型理論之所不能解釋者於是亦迎刃而解。例如依照類型理論則具有公式 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 之化合物祇能臆料爲兩種：



而實際則具此分子式 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 之化合物有三種存在。

按照結構理論之以碳氫基導源於甲烷型者，則有兩異構之丙醇存在，其區別係由於 C_3H_7 基之結構不同而來：



凡爲此種結構公式所不足以解釋之事實，尤其特殊之異構物，則知之較晚。於是除原子結合之情形外尚須考究分子中如各原子之立體位置方足以了解之。此種立體位置之探討始於 1870 年左右，是爲立體化學 (Stereochemistry) 之問題，其原理將於後章討論之。

註 1. 參考: F. Henrich, *Theorien der organischen Chemie*, Brunswick, 1924—E. Hjelt, Berzelius, Liebig, Dumas; Ihre Stellung zur Radikaltheorie, pub. W. Herz, Stuttgart, 1907.

註 2. 見: Liebig and Wöhler, *Untersuchungen über die Radikale der Benzoesäure*, 1832. Ed. by H. Kopp, Leipzig.—J. Liebig, *Über die Konstitution der organischen Säuren*, 1838. Ed. by H. Kopp, Leipzig.

註 3. 見: Edv. Hjelt, *Der Streit über die Substitutionstheorie*, 1834—1835. (W. Herz, Stuttgart, 1913)。

第一篇 碳氫物及具壹價機能之化合物

第二章 脂肪系碳氫物*

脂肪系碳氫物之數極夥。其複雜性由於碳原子之能自相結合成鏈而來。以自相結合成鏈之性質論，化學中無他元素足與碳相比。週期表中與碳相近之矽、氮、磷、砷雖亦略具此性質而遠弗如之。

究竟碳原子之結合能力至何限度尚未可知。綜合而成之碳氫物有多至 70 個碳原子直接相聯者，且勿謂更長之碳鏈為不可能也。

在此關係上碳與其他元素不同而處於特殊地位，蓋因其為中電性 (Electro-neutral) 者，較諸具一定之負電性或正電性者易於同種原子相連而成鏈也。Lewis-Langmuir 理論足以完全解釋有機【即同極 (Homopolar) 或合價 (Covalent)】。碳鏈之存在，於此當假定其為已知之事實。

碳氫物係按其中碳與氫結合之情形而分類。其中富於氫而達最高之飽和程度者稱之為飽和烴或烷屬烴。其他缺氫者稱之為不飽和烴，又按其含碳與含氫之比例分為烯屬烴與炔屬烴。

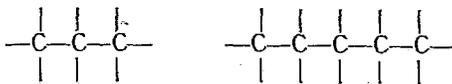
飽和碳氫物或烷烴

碳氫物簡稱曰烴。烷所以示化合價完足之意；其原名 Paraffins (Parum affinis) 亦即少所親合之意。德文為『界限碳氫物』(Grenzkohlenwasserstoffe)，謂其與氫之結合已達到飽和之界限也。

烷烴之公式係由 Kekulé 以碳為四價之論斷而來，除極少特殊之化合物外，碳原子結合總不踰此正常之例。再考慮碳原子與碳原子結

*參考：B. T. Brooks, The Chemistry of the Non-benzenoid Hydrocarbons and their Simple Derivatives, 1922.—D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin, 1933.

合則對方各以一單位之原子價相聯，如是而一種脂肪系化合物之碳鏈 (Carbon-chain) 乃有如下圖所示：



飽和碳氫物中之碳原子所不需用之原子價單位可為其他原子或原子團所飽和，於飽和碳氫物中則飽和之者為氫原子。碳原子與碳原子結合時相互間所需之原子價為 $2n-2$ 固顯而易見者也。若有 n 碳原子則全部有 $4n$ 原子價單位，而飽和碳氫物中之留與氫原子結合者乃祇有 $4n-(2n-2)$ 或 $2n+2$ 之原子價。

是以烷經之普通公式為 C_nH_{2n+2} 。其一系中之居首十種名稱如下：

CH_4	甲烷 (Methane)
$CH_3 \cdot CH_3$	乙烷 (Ethane)
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	丙烷 (Propane)
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	丁烷 (Butane)
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	戊烷 (Pentane)
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	己烷 (Hexane)
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	庚烷 (Heptane)
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	辛烷 (Octane)
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	壬烷 (Nonane)
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	癸烷 (Decane)

西文前四種烷經皆從俗名；戊烷以下之命名皆用希臘數字，字尾皆為 -ane，是為飽和碳氫物所共有之特殊字尾。中名稱烷，前十種冠以十于名目，以下則用數字。

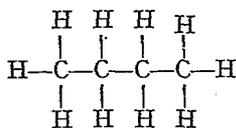
系列每前後相連兩飽和碳氫物相差各為 $-CH_2$ 。此等物理及化學性質各甚相似而組織上相差一個或多個 CH_2 基者稱之為同系物 (Ho-

mologues)。各個烷烴成爲同系 (Homologous Series)。普通而論，同系物之物理及化學性質之相差非突然而爲漸次者，故系中一化合物之性質常可從其上下兩同系物推測而得之。是爲碳氫物之壹價衍生物。

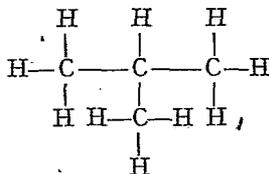
從烷烴中減去一氫原子，則所餘之原子團爲基 (Radical)，是爲不能或祇能於極短之時間內存在者，惟可藉其壹價機能與其他原子或原子團結合而成衆多烴基衍生物。是爲碳氫物之壹價衍生物。

此等原子團或基於後此一切對於有機物之考察甚關重要，故皆有特殊之名稱。此等基以字尾 -yl 表示之，從其母體之名稱之爲某基： CH_3- 爲甲基 (Methyl)， C_2H_5- 爲乙基 (Ethyl)， C_3H_7- 爲丙基 (Propyl)， C_4H_9- 爲丁基 (Butyl)， $\text{C}_5\text{H}_{11}-$ 爲戊基 (Amyl)， $\text{C}_6\text{H}_{13}-$ 爲己基 (Hexyl)， $\text{C}_7\text{H}_{15}-$ 爲庚基 (Heptyl) 等是也。總稱之爲烷烴基或烴基 (Alkyls)，其組織以通用式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 表之。由 "Alkyl" 及烷烴名稱之字尾 -ane 乃得烷烴之總名曰 "烷屬" (Alkanes)。

烷烴之同系物中前三種各祇有一式，例如丙烷除 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 外，更無第二種排列之方式。惟丁烷可以由合成法得兩式：

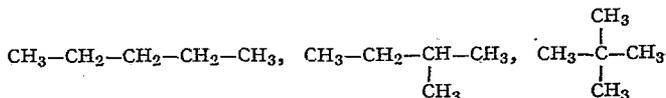


(a) 丁烷 (Butane)



(b) 異丁烷 (Iso-butane)

戊烷則有三種不同之型式：



更高級之碳氫物所有可能形式之數亦迅即增加甚多。

物質成分相同而性質各異者稱爲同分異構物，或簡稱異構物 (Iso-

mers); 其現象稱爲異構現象(Isomerism)。異構現象可以由於分子大小或分子中原子位置之不同而來。前者爲聚合異構(Polymerism)(聚合體, Polymeric substances), 後者爲位置異構(Structural isomerism)。

丁烷、戊烷及高級烷烴之異構爲特種之位置異構, 因其由於碳核之排列不同而來, 故又稱之爲核心異構(Nuclear isomerism)。碳原子不但能成直鏈, 亦且能成支鏈, 故有此核心異構之現象。烷烴之具有直鏈者稱爲正體(Normal), 例如正戊烷, 英文簡寫爲 *n*-Pentane, 其他爲“異體”(Iso-forms), 如兩種之異戊烷是也。

此種公式顯示在分子中各原子之互相連繫情形, 將實驗公式折爲單位之原子集團, 同時說明原子之內部構造, 故名“構造公式”(Structural formula)。即以丁烷與戊烷爲例, 僅知一有機物之實驗公式, 實不足示其性質也。構造公式予人以進一步之觀察, 而窺知該化合物如何組成。因此凡考察一有機化合物, 第一步之工作常爲測定其構造公式, 而有機化學家亦儘其所能以寫成此式。更進一步之發展爲求“立體公式”(Stereoformula), 以表示原子在空間之地位。

烷烴中碳原子所結合之氫原子數不同。一碳原子與其他一碳原子直接結合而另與三氫原子相攏者是爲第一(Primary)碳, 一碳原子與二個其他碳原子相連者稱之爲第二(Secondary)碳, 一碳原子與三個其他碳原子相連者稱之爲第三(Tertiary)碳, 一碳原子之四原子價皆與其他碳原子相連者稱之爲第四(Quaternary)碳。

甲烷處於特殊之地位, 其四原子價皆爲氫原子所飽和也。

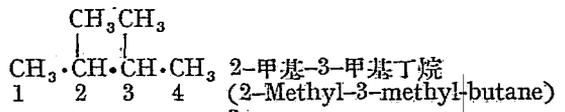
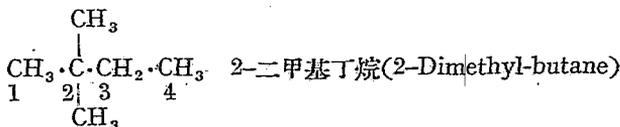
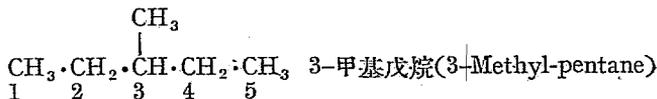
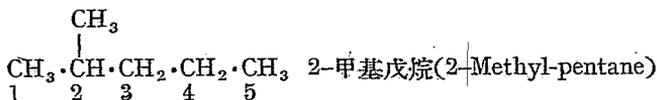
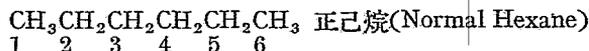
日內瓦命名原則 如上所述, 烷烴之異構物爲數極夥。計算之則七碳烷(庚烷 C_7H_{16})有 9 種; 八碳烷(辛烷 C_8H_{18})有 18 種, 九碳烷(壬烷 C_9H_{20})有 35 種, 十碳烷(癸烷 $C_{10}H_{22}$)有 70 種, 十一碳烷($C_{11}H_{24}$)有 159 種, 十四碳烷($C_{14}H_{30}$)有 1858 種, 其具有二十碳烷($C_{20}H_{42}$)公式之碳氫物有 366, 319 種。其中已用合成法製備者無多, 惟毫無理由謂此種種不能以相當之方法製備之也。

烷烴及其衍生物既如是繁多而複雜，自不可無一致而有系統之命名方法。化學中命名方法有二：(1)俗名，視物質之性質與來源，外貌或顏色命名，如普魯士藍、晶紫、桂皮醛、蟻酸等是也。(2)學名，用以表示其結合之真相與組織者也。俗名亦自有優點，即簡單且與人對於物質之相當印象，惟普通而論殊不足以區分數目巨大而組織相似之有機物也。

對於脂肪系化合物之合理化命名，則有 1892 年在日内瓦 (Geneva) 召集之國際化學家會議所定之命名方法 (由於 A. W. Hofmann 之號召)。烷烴之命名約如下述之原則：

鏈狀碳氫物以最長之正體碳鏈為主鏈 (Main chain)，視為母體；較短者為側鏈 (Side chain)，視為基。母體中碳原子之位次以亞拉伯數字表之，側鏈之位置即以其所由分枝之碳原子數字記之。基上有基時則於數字上加指數以表之。

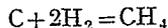
如是則五種可能之六碳烷(己烷)命名有如下述：



最低級之烷烴，甲烷，於自然界中能由纖維之細菌分解而成（甲烷發酵）。於煤礦則封閉於煤層之罅隙中有之；木材、泥煤與煤之乾餾均有甲烷構成。故煤氣中含大量之甲烷。

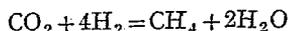
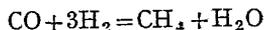
烷烴之構成及製備 烷烴雖廣佈於自然界中，而其純淨之產品皆由製備而來。蓋欲從天然產物中提取之，不但因各個烷烴性質相似而分離不易，損耗亦多。

(1) 甲烷之構成由於碳與氫之直接結合。按照 Bone 及 Jerdan，通電弧於碳極及其周圍之氫氣，約在 1200° 合成之。產量約為 1.25%，此外尚有乙炔與少量乙烷構成。用加壓之氫氣適於甲烷之構成。

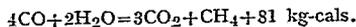


由元素構成化合物謂之總共或全部合成 (Total synthesis)。總共合成於有機化學極關重要，可由其過程確認中間物之變化，故為判斷所合成化合物組織之可貴方法。

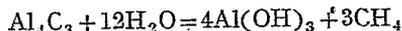
(2) 用煤氣與氫，以細分之鎳催化之。按照 Sabatier 及 Sendrens*，一氧化碳及二氧化碳藉鎳或鈷為催化劑，已能於 250—400° 為氫還原而成甲烷：



將 CO 及水汽於 250—275° 導經 NiCO₃，得理論產量之甲烷：



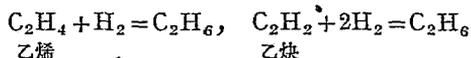
(3) 用金屬碳化物以水或酸分解之。按照 Moissan：



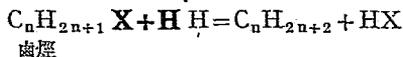
*參考：P. Sabatier, La catalyse en chimie organique, 2. ed. Paris, 1920.—A. Skita, Über Katal. Reduktion org. Verbindungen, Stuttgart, 1912.—R. Bauer, Reduktion u. Hydrierung org. Verbindungen von Wieland 完成之, 1918.—G. G. Henderson, Catalysis in Industrial Chemistry, N. Y. 1918.—S. J. Green, Industrial Catalysis, Benn, 1928.—V. N. Ipatieff, Catalytic reactions at high temperatures and pressures, 1936.—A. Mittasch, Über Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie. 1936.

如用鉍、鈦、鈾、錳等碳化物則其產量除甲烷外，尚含乙烷與乙炔。碳化鋁與水反應順利，產物頗純淨，碳化鋁成爲商品後此法更爲利便。

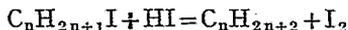
(4) 不飽和烴之氫化。若無催化劑需用高溫。按照 V. Wilde, Sabatier 及 Senderens, 將不飽和烴與氫之混合物通過細分之鉑或由氧化鎳還原而成之鎳粉，於高溫下發生作用甚速。因乙烯及乙炔皆爲今日易得之物，故此法爲重要製乙烷之法：



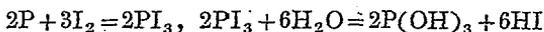
(5) 使相當之一鹵取代物還原。此法產量甚佳：



X = Cl, Br 或 I。還原劑爲鈉汞齊、鈉與乙醇、鋅與鹽酸，及 Berthelot 最初所用之氫碘酸：



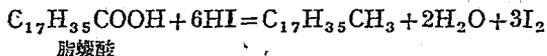
以紅磷加入可以增高氫碘酸之作用，因反應中生出之碘與紅磷發生作用而再生氫碘酸也：



氫碘酸與紅磷之混合物爲有機化學中強有力之還原劑。又銅化之鋅、鋁汞劑或鋅鈉劑皆善能將鹵烴還原，醇懸液中之鋅粉亦優良之還原劑。

(6) 上述方法之修改，以醇代鹵烴，如是則氫碘酸使醇先成鹵烴而後還原爲烷烴。

(7) 脂肪酸(卽烷烴之氫爲 COOH (羧基)所取代之衍生物)之還原，以紅磷與氫碘酸爲還原劑。此法於製備高級烷烴甚爲有用：

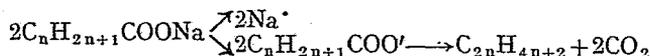


(8) 羧酸 (Carboxylic acid) 脫去羧基 (COOH) 而成少一碳原

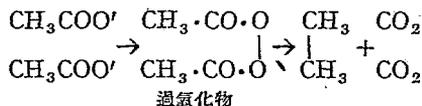
子之烷烴。按照 Dumas, 羧酸之鹼金屬或鹼土金屬鹽以氫氧化鈉或石灰鈉或氫氧化鋇蒸餾之, 羧基分裂而成爲碳酸鹽:



(9) 甚佳之法爲脂肪酸鹽之電解。按照 Kolbe, 以稍濃之脂肪酸鹽溶液電解, 金屬游子趨於陰極, 酸游子 $C_nH_{2n+1}COO'$ 趨於陽極。後者分解爲二氧化碳與烷烴。所得之烷烴中碳原子數較酸烴基之碳原子數多二倍:



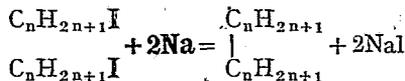
據 Fichter, 陽極之酸游子經酸酐(Anhydride)而氧化爲二羧基過氧化物(Diacylperoxide), 而後分解爲烷烴與二氧化碳:



以己酸鉀(Potassium Capronate)電解時, 可於陽極將二己羧基過氧化物(Dicapronylperoxide)及己酸(Caproic acid)分離。由此可見 Kolbe 合成法之有過氧化物產生。

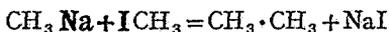
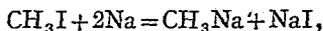
產物中尚含不飽和烴(C_nH_{2n})及少量之酯(Ester)。

(10) Wurtz 法。用鈉以分裂鹵烴中之鹵, 使兩烴基聯合而成一烷烴:



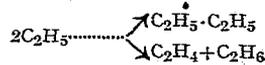
其副產物爲不飽和之烯烴。

多數學者之研究(F. Krafft, J. Ü. Nef, F. S. Acree, P. Schorigin, H. H. Schlubach), 知 Wurtz 反應中有烴基鈉成爲中間物出現, 而與鹵烴化合, 乃生烷烴:



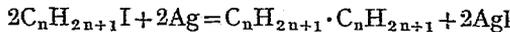
反應之過程可以利用鋰對於鹵烴之作用而證明之，蓋所成之烴基鋰 (Lithium alkyls) 對於鹵烴之反應頗為遲緩，不難分離之也 (K. Ziegler)。

儘許其間亦有游離而不穩定之烴基縮合而成烷烴，或失其比例而成飽和及不飽和之烴：

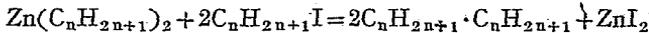
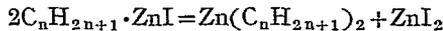
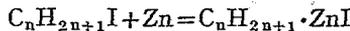


Wurtz 反應用碘烴最易進行，用溴化物或氯化物亦可。此法曾用以合成六十二碳烷 $C_{62}H_{126}$ (Dohexacontane) 及七十碳烷 $C_{70}H_{142}$ (Heptacontane)，可謂為最長之正體碳鏈之一。

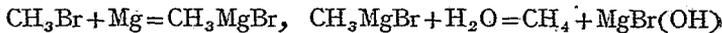
此種烷烴製法亦可用細分之銀所謂『分子銀』 (Molecular Silver) 或細分之銅 (甚罕) 以代鈉：



又據 Frankland，鋅對於鹵烴之作用亦可得相同之產物。於此亦有金屬有機化合物作為中間物：



用鹵烴及鎂先成烴基鎂鹽 (Grignard 化合物)，經水而分解為烷烴與鹼性鎂鹽：



此反應常於醚溶液中行之。

烷烴之物理性質 烷烴系之前四種於尋常溫度下為氣體。其他上至十六碳烷於室溫下為液體，更高者為固體。

其沸點與熔點倚賴於分子之大小。將正體烷烴之沸點與熔點互相比較，則得如下之規則性(見下表)：

(1) 沸點隨分子量而增高。上下兩同系物沸點之差數愈高愈小，是即碳氫物於系中所處之地位愈高，新引進之 CH_2 -基之勢力亦愈小

烷	煙	公 式	沸 點	沸 點 差 數	熔 點	熔 點 差 數 第一列, 第二列
甲	烷(Methane)	CH ₄	-164°	71°	-184°	
乙	烷(Ethane)	C ₂ H ₆	-93.0°	48°	-171.4°	
丙	烷(Propane)	C ₃ H ₈	-45.0°	45.6°	-190°	
丁	烷(Butane)	C ₄ H ₁₀	+0.6°	35.4°	-135°	
戊	烷(Pentane)	C ₅ H ₁₂	+36°	32.7°	-129.7°	
己	烷(Hexane)	C ₆ H ₁₄	+68.7°	29.7°	-95.5°	
庚	烷(Heptane)	C ₇ H ₁₆	+98.4°	27.4°	-90.8°	
辛	烷(Octane)	C ₈ H ₁₈	+125.8°	24.9°	-56.8°	
壬	烷(Nonane)	C ₉ H ₂₀	+150.7°	22.3°	-53.8°	21.8°
癸	烷(Decane)	C ₁₀ H ₂₂	+173°	22°	-32°	5.5°
十一	碳烷(Undecane)	C ₁₁ H ₂₄	+195°	20°	-26.5°	14.5°
十二	碳烷(Dodecane)	C ₁₂ H ₂₆	+215°	19°	-12°	5.8°
十三	碳烷(Tridecane)	C ₁₃ H ₂₈	+234°	18°	-6.2°	11.2°
十四	碳烷(Tetradecane)	C ₁₄ H ₃₀	+252°	18°	+5.0°	5.0°
十五	碳烷(Pentadecane)	C ₁₅ H ₃₂	+270°	17°	+10°	8.0°
十六	碳烷(Hexadecane)	C ₁₆ H ₃₄	+287°	16°	+18°	4.5°
十七	碳烷(Heptadecane)	C ₁₇ H ₃₆	+303°	14°	+22.5°	5.5°
十八	碳烷(Octadecane)	C ₁₈ H ₃₈	+317°	13°	+28°	4.0°
十九	碳烷(Nonadecane)	C ₁₉ H ₄₀	+330°		+32°	5.0°
二十	碳烷(Eicosane)	C ₂₀ H ₄₂	+208°		+37°	3.4°
二十一	碳烷(Heneicosane)	C ₂₁ H ₄₄	+219°		+40.4°	4.0°
二十二	碳烷(Docosane)	C ₂₂ H ₄₆	+230°		+44.4°	3.3°
二十三	碳烷(Tricosane)	C ₂₃ H ₄₈	+240°		+47.7°	3.4°
二十四	碳烷(Tetracosane)	C ₂₄ H ₅₀	+250°	15 mm	+51.1°	2.9°
二十五	碳烷(Pentacosane)	C ₂₅ H ₅₂	+259°	氣 壓	+54°	
三十一	碳烷(Hentriacontane)	C ₃₁ H ₆₄	+312°		+68°	
三十二	碳烷(Dotriacontane)	C ₃₂ H ₆₆	+320°		+70°	
三十五	碳烷(Pentatriacontane)	C ₃₅ H ₇₂	+344°		+75°	
五十	碳烷(Pentacontane)	C ₅₀ H ₁₀₂			91.9-92.3°	
六十	碳烷(Hexacontane)	C ₆₀ H ₁₂₂			98.5-99.3°	
七十	碳烷(Heptacontane)	C ₇₀ H ₁₄₂			105-105.5°	

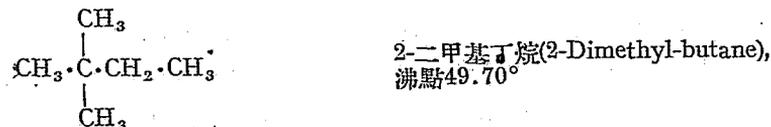
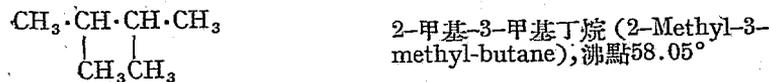
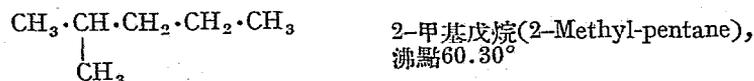
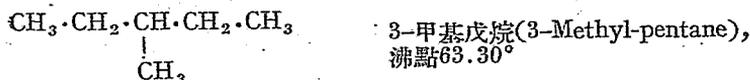
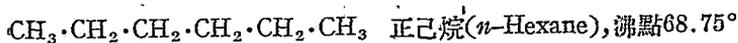
也。

(2) 熔點亦隨分子量而增高。上下兩同系物熔點之差數亦愈高愈小。直至二十四碳烷止，其間差數一大一小相隔，因而可以將烷烴分為兩列：單數與偶數碳原子之烷烴。兩列中前後兩熔點之差數亦隨烷烴在系中之地位而愈高愈小，惟兩列所有之值不同。偶數者之熔點常高於單數者。

此種情形亦見於其他同系物如羧酸之類。其他性質例如生理作用及電離常數等，亦有因碳原子數之單與偶而發生此種情形者，可知其由於分子特殊構造而然也。

同系內性質之變動原因須於奇與偶同系物之特殊構造上求之。

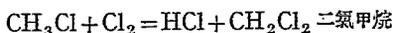
正體與異體比較，則正體之沸點常為最高，各異構物之沸點低，其側鏈愈多則沸點亦愈低，例如己烷：



氣態烷烴無臭味，易揮發之低級烷烴略帶煤油臭味。最高而不揮發者無臭味。比重亦隨分子量而增加。惟據 F. Krafft, 較高級之正體烷烴幾乎皆有恆值，約為 0.776—0.780。一切烷烴皆極不易溶解於水。

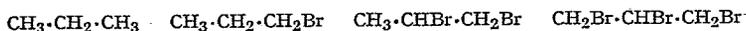
烷烴之化學性質 昔時人皆視烷烴為不易發生化學變化之物。今則有許多方法使其易於變化，惟反應產物不甚一致耳。

鹵素中如氯及溴於尋常溫度下已能取代烷烴中之氫原子。甲烷中四個氫原子可以陸續為氯所取代：

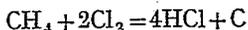


此種化合物之取代(Substitution)。甲烷之氯化不易隨心所欲使其反應止於某一階段，故結果同時生出各種氯化程度不同之產物。

據 Victor Meyer，於高級正體飽和碳氫物中氯或溴原子常依次與相鄰之碳原子結合：



鹵化作用常可以催化劑增強之，例如用小量之碘或強光。於日光中甲烷與氯反應之猛可以使甲烷變化為碳且生爆炸：

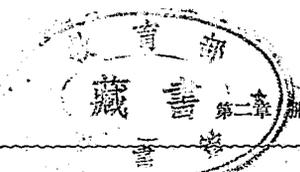


碘對於飽和碳氫物不能直接取代。

中級及高級之烷烴可以被烟硫酸磺酸化。所謂磺酸化(Sulfonation)者即其中之一氫原子為磺酸基(—SO₃H)所取代也。低級氣態烷烴較為穩定，惟可漸溶於硫酸。

烷烴對於硝酸之態度則不一。若含有第三(Tertiary)碳原子(最易被侵)，則可為濃硝酸所氧化而成二氧化碳與低級脂肪酸(Markownikow, Poni)。正體烷烴較為穩定而成硝基物(Nitro-derivatives)；按照 Konowalow, Worstall 及其他，許多烷烴亦可於高溫度下用稀硝酸處理而得硝基物，或據 Urbanski 及 Slon，硝基物可由氣態 N₂O₄ 對於加熱之碳氫物蒸氣作用而成。

特別有意義者為烷烴氧化而成脂肪酸之試驗，因其與人工由石油

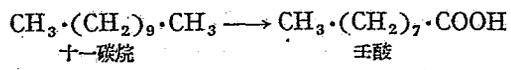


製取脂肪之方法有關也。從前所用之氧化方法頗有困難，蓋用鉻酸(Gill 及 Meusel) 或硝酸 (Willstätter, Fillipuzzi 及 Meusel, Pouchet) 則大體成爲低級液態脂肪酸。近來則以商品石蠟或各個之高級烷烴於 100—160° 之溫度下用氧氣、空氣或竟含氧無多之廢氣氧化之而製得高級脂肪酸 (R. V. Stepsky, Gray, Bergmann, Kelber, A. Grün); 應否用催化劑(金屬, 金屬氧化物, 金屬鹽, 脂肪酸)則各家之意見不一。近來此法於工業方面已見諸實施。

於不甚深入之氧氣作用之下，則用此法可以從商品石蠟油得中級及高級脂肪酸，其中所成之產物有羊蠟酸(Capric acid) $C_{10}H_{20}O_2$ 、月桂酸(Lauric acid) $C_{12}H_{24}O_2$ 、肉荳蔻脂酸(Myristic acid) $C_{14}H_{28}O_2$ 、棕櫚酸(Palmitic acid) $C_{16}H_{32}O_2$ 、脂蠟酸(Stearic acid) $C_{18}H_{36}O_2$ 、箭樹酸(Behenic acid) $C_{22}H_{44}O_2$ ，及木脂酸(Lignoceric acid) $C_{24}H_{48}O_2$ 等，是爲亦見於天然油脂中之酸。此外於烷烴氧化時所生者亦有罕見於天然油脂中之奇數碳原子之一羧基酸。

除簡單之酸外，更深進之氧化產物則有羥基酸(Hydroxylic acids) 及不飽和酸(Unsaturated acids); 此外則 A. Grün 尙發現有性質未明之高級醇及羰基(Carbonyl) 化合物。

其他之石蠟油氧化法，用二氧化氮爲氧化劑 (Ch. Gränacher)。此處之分解產物亦有羥基酸及高級脂肪酸，其中已離立之一種酸公式爲 $C_{21}H_{43}COOH$ 。以十一碳烷爲例可以略見其反應之進行；十一碳烷經二氧化氮之分解成爲壬酸(或風呂草酸)(Nonylic 或 Pelargonic acid), $C_9H_{17}COOH$ ，是則烷烴因氧化劑之作用而失去兩碳原子：



各種烷屬

甲烷 甲烷爲許多地氣即天然氣之主要成分。鑽求石油井時常有

甲烷從地中遁出，經時不竭。例如 Baku 聖火至今不滅，即由此外流不竭之氣體所成者也。氣體之封閉於石炭層空隙中者含約80—90%甲烷，是由石炭中有機物之乾餾而來。此種來源之氣體名曰礦氣。煤礦中空氣常有甲烷混和(3.5—7.5%)，是為爆發之氣體混合物，為火所燃則生爆炸(爆炸氣『Schlagendes Wetter』『Fire-damp』)。

纖維經細菌分解而生甲烷，是為纖維甲烷發酵。沼底纖維發酵而甲烷上升，故又稱之為沼氣(Marsh gas)。據Omelianski之纖維發酵研究，甲烷發酵之產物尚有脂肪酸與二氧化碳。反芻動物第一胃(Paunches)之纖維分解亦為甲烷發酵，故喫食纖維之動物呼出氣體亦含甲烷。人或獸之腸中或血中排出之氣體亦然。

木材乾餾而成之『木氣』，煤或泥煤加熱而成之煤氣，皆含大量甲烷。

甲烷之製備可按普通之烷烴製法為之，例如碘化甲鎂之水解，乙鈉與石灰鈉之蒸餾，碘甲烷之以鋅銅劑還原，或碳化鋁之水解。

具有歷史意義之合成法，係將二硫化碳蒸汽與硫化氫之混合物導經灼熱之銅，是為碳氫物之第一次合成(Berthelot, 1856)：



近來以甲烷製備法專利者，係以含碳較富之碳氫物與氫導經催化劑(例如鎳)而製成甲烷。

甲烷為無色無臭之氣體，其燄無光。不甚溶解於水，惟似與6分子水成水化物(按熱化學數據計算)。

甲烷及氧或空氣之混合物燃燒時爆炸甚烈⁽¹⁾，惟其燃點甚高，較諸氫與其他碳氫物殊不易燃。此種性質於元素分析時燃燒而解放甲烷者，尤其Dumas之氮檢定法，甚有妨礙，蓋若加熱稍差則甲烷未氧化而遁出。其雖有加熱之鉑存在而不易燃之性質，則可以利用於氣體分析，

註1. 甲烷燃燒： $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

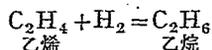
臭氣與甲烷則生甲醛： $\text{CH}_4 + 2\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$

以檢定有其他碳氫物存在時之甲烷。

乙烷 乙烷溶解於石油，故有石油處成爲氣體遁出，亦無色無臭之氣體，燃時有微光，不易溶於水，與水成水化物 $C_2H_6 \cdot 7H_2O$ 。較易溶於酒精。

製法如上述，例如乙酸鉀之電解，碘乙烷以氫碘酸或鋅銅劑還原等，均可得之。

工業製法用 Sabatier 及 Senderens 法：由乙烯與氫以細分之鎳作催化劑化合而成。乙烯不難由乙醇去水而得：

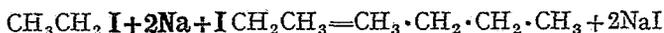


於其由地心豐富遁出之處作燃燒氣用。此外亦用於發冷機，但用途有限。

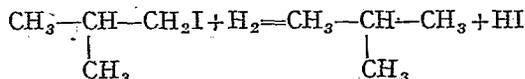
丙烷 從碘丙烷或異碘丙烷製備之，用鋅銅劑還原。是爲氣體，燃燒時較乙烷有更強之光。近時由天然氣及石油氣獲得大量丙烷及丁烷，壓縮於鋼筒中作商品。

丁烷 有兩體：丁烷與異丁烷或 2-甲基丙烷，皆存於石油中。其構造可由合成法證明之。

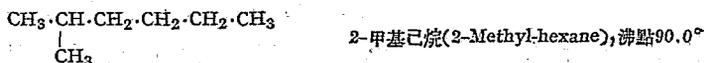
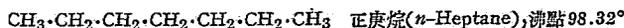
按 Wurtz 法，從碘乙烷與鈉製備之：

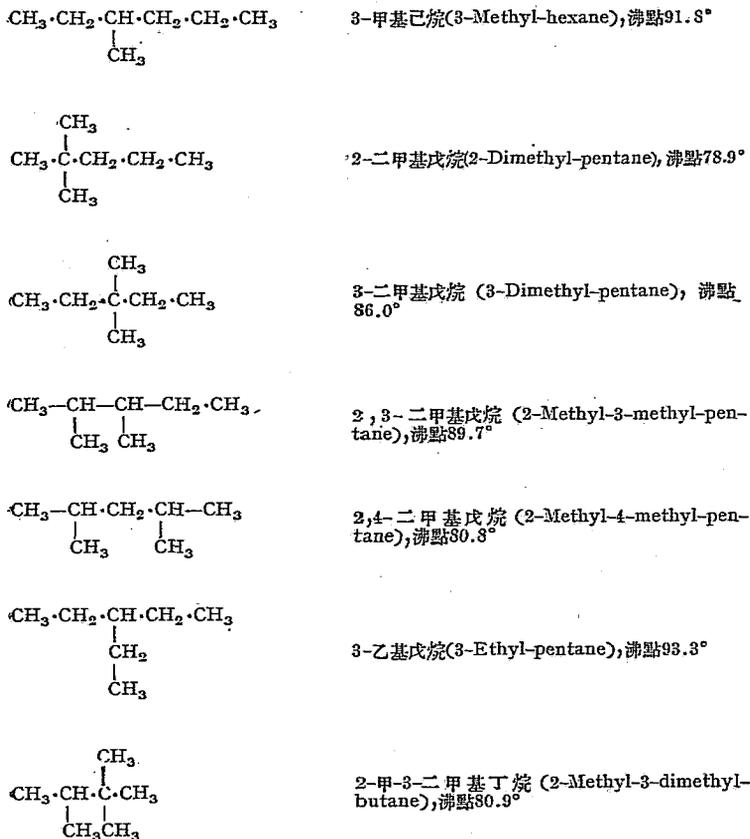


由異碘丁烷之還原得異丁烷：



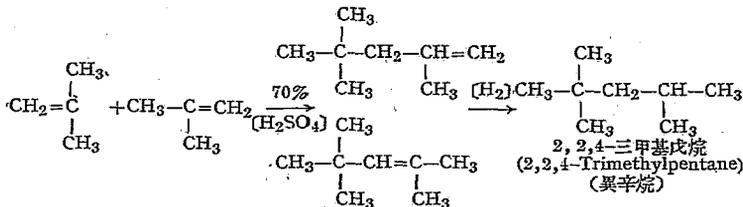
戊烷、己烷、庚烷 戊烷之異構體有三，己烷之異構體有五，庚烷之異構體有九。庚烷之異構體如下：



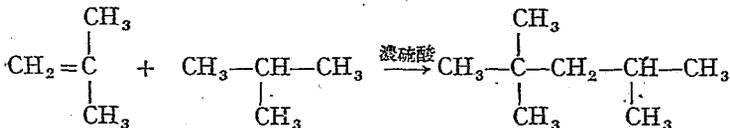


工業方面最重要之辛烷爲 2,2,4-三甲基戊烷,常謬稱爲異辛烷 (Iso-octane)者也。此物用爲表示發動機燃料油對於爆震(Knocking)抵抗性之標準【辛烷值 (Octane number)】,且因其具抗爆震之性質,故近時石油工業大量生產之,以供高辛烷值汽油,尤其航空汽油之用。其製備原料用分裂法所得氣體中之異丁烯 (Isobutylene)。異丁烯先經中等濃度之濃硫酸變成二聚合物 (Dimer); 如是乃得兩種雙鍵位置不同

之異辛烷(Iso-octylenes), 兩者再皆經氫化乃成所求之異辛烷:



較晚近曾引用其他製備法【烷基化法(Alkylation)】。於某種情形下, 例如濃硫酸之存在, 使異丁烯直接與異丁烷加合而生異辛烷:

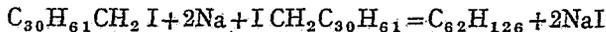


因石油工業亦產巨量異丁烷而從前作為發熱用途, 則後法之優於前法固甚顯見。

高級烷烴 存於石油中難揮發部分。從尋常石蠟油中離立者有 $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ 、 $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{70}$ 、 $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$ 。F. Krafft 由褐煤之石蠟中得 18 種正體之飽和烴, 由 $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ 以迄於 $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ 。彼以醇、酮、酸等還原所得之烷烴印證之, 此等碳氫物之正常結構由其出發物(醇、酮、酸)之正常結構推斷之。

自然界中亦常有高級烷烴, 如二十七碳烴 $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$ 及三十一碳烴 $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ 見於蜂蠟, 又小量見於美洲烟草中, 後者亦見於綠葉中, 二十七碳烴亦見於煤炭中。

有理論意義者為六十二碳烴 $\text{C}_{62}\text{H}_{126}$ 。Hell 及 Hägele 以碘三十一碳烴 (Myrcyl iodide) 與鈉熔化而得(據 Gascard 此碘化物應有 31 碳原子, 從前皆作為 30 碳原子者也):



六十二碳烴為穩定之結晶體。熔點為 102° 。如是之長碳鏈無分解

之趨向，故可預言製備含有更長碳鏈之化合物殊屬可能也。

近來亦有利用 Wurtz 反應使十次甲溴化物(Decamethylene bromide) $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{Br}$ 與鈉熔化而得各種高級烷烴，如 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ 等，均為無側鏈之正體，其中且有含 70 碳原子者。此七十碳烷之熔點為 105° ，善結晶，且於有機溶劑中不甚溶解。

石 油*

地球上產石油之處頗多，其儲量則多寡不同。最著之石油產地為北美 Alleghany 及 Cordilleras 山橫亙之各洲。此外為委內瑞拉、高加索、荷屬及英屬東印度、加利西亞、墨西哥、阿根廷、羅馬尼亞及美索不達尼等地。德國亦有極小之油源。

產油地帶常與山脈平行。兩者之構成似有原始之關係，山之起伏與油之起伏有為同一原因所成之可能。山之褶曲含成油層者多祇在山之邊緣，他方面則平原之油泉及鹽層亦蘊藏地質上較古之石油，似與褶曲之山無關也。

石油產生地未必即為其今日所發現之處。因其為輕而易流動之液體，到處經氣壓或水壓自下向上行動，而至其所得達之最高地層。據逆斜層理論(Anticlinal theory)，石油乃在最高聳之地層中發現。

石油之發現年代已遠，其實際價值則於前世紀中葉始為人所重視，而大量用於燐照及燃料工業。

油之構成 關於油之構成則有各種不同之觀察及理論。視為無機來源者有 Mendelejeff，謂為地心中水與金屬碳化物化合而成。Moissan 曾將各種不同之碳化物以水分解而得碳氫物——例如由碳化鈉得類似

*見 R. Kissling, Das Erdöl, Stuttgart, 1923; J. Berlinerblau, Das Erdwachs, Ozokerit und Ceresin, Brunswick, 1897; Hofer, Das Erdöl, Brunswick 1922; K. Krejci-Graf Geochemie der Erdollagerstätten, Abt, prakt, Geol, 20, Halle, 1930; K. Krejci-Gral, Erdöl, Berlin, 1936. 較新參考書未詳列。

石油之碳氫物混合物。Sabatier 及 Senderens 以及 Mailhe 均曾將乙炔及氫以錄催化而得類似石油之液體，此似足以支持 Mendelejeff 之理論。雖然如此，今已完全拋棄其說。蓋事實所示有與之相反者，多數石油具光學偏轉性 (Optical activity) 而含有氮化合物【例如喹啉 (Quinoline) 之甲基衍生物】以及葉綠素、血色素、激素 (Hormones) 等之衍生物，是則不得不假定石油之來源為有機物也。再則由地心流出之溫泉從未能證其含有天然氣或石油。

據近代之觀察，石油之構成一部分由於動物，一部分由於植物，而後者似大佔優勢。海水之浮游物質 (Plankton) 可視為其起點。此等物質下沉後與氧隔絕而逐漸分解。依照 Potonié 之理論，靜水水底之污泥常含有動植物殘餘，尤其浮游物質者，為石油所由產生之最重要來源。

石油之構成循此等物質逐漸分解之過程，有無數有機成分參加其變化，尤以蛋白質、碳水化合物及脂肪為主體。若以原蛋白質 (Albumin) 為起點，則油中所含有之氮及硫化合物乃由此而生。至於石油所以具有光學偏轉性者，或由於其中物質曾由膽脂醇 (Cholesterol) 及植物固醇 (Phytosterol) 或亦由於樹脂及蛋白質所成之故。

C. Engler 於較早之時期曾宣示由動物脂肪於高壓力下加熱可得類似石油之物。渠以為同樣情形亦可見於自然界，而脂肪及蠟可因長時期之高溫及高壓之影響而變為石油。此說於今日已難得擁護者，蓋吾人已知蛋白質及碳水化合物較諸脂肪之參加石油之構成其程度尤遠過之，而脂肪之見於污泥 (Sapropel) 者但祇少量也。

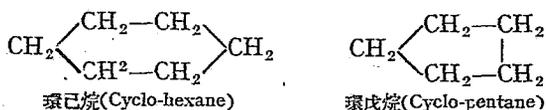
石油之動植物來源並存之說有近時 A. Treibs 之研究為之後盾。渠於二十九種石油中檢得葉綠素之衍生物 (例如 Desoxyphyloerythro-ætioporphyrin)* 及血色素之衍生物 (例如 Mesoætioporphyrin)*。由此可知植物 (含葉綠素) 及動物 (含血球素) 俱於石油之構成與有力焉。更因葉綠素與血色素共同分解產物卽斑質 (Porphyrin) 之存在，更可作進一步之推論，謂石油之產生必隨同有溫度之增高，約計為 100—250°。

*譯名見葉綠素章。

一切理論之假定石油產生時經由蒸餾過程者，必須予以廢除，因斑質一物為不揮發者也。可能之過程，於石油之構成居於最重要之地位者，為擴散 (Diffusion)、毛細管作用 (Capillary action) 及吸附 (Adsorption)。

石油中有卵巢激素 (Oestrogenic hormone) 存在為耐人尋味之事。

石油之成分 各處所產之石油成分絕不相同。石油成分不同之故由於構成之年代、溫度及方式之各不相同。一切石油之主要成分皆為碳氫物。各個油類如 Pennsylvania 油幾乎皆由烷烴所成；蘇俄之油則含有 80% 環烷烴 [Naphthene, 即多次甲基團 (Polymethylene)]，是為環狀之碳氫物；其公式為 C_nH_{2n} ，例如環己烷及環戊烷：



羅馬尼亞及加利亞西亞石油以成分論，則處於美洲及蘇俄石油之間。

石油之主要成分為烷烴者稱之為烷烴基 (Paraffin base) 石油，其主要成分為環烷烴者稱之為地瀝青基 (Asphaltic base) 石油，其蒸餾後除得石蠟外亦得地瀝青者是為混合基 (Mixed base) 石油。

此外，石油尚含有多寡之未飽和烴：烯烴 C_nH_{2n} ，可以用熱裂法 (Cracking) 增其成分，又含有萜烯類 (Terpenes) 及芳香系烴 (苯屬烴)。東印度之石油含芳香系烴獨多，其他油類亦含之，惟為量較小。

石油中亦有含氧之成分，例如環烷烴之羧酸 (Naphthenic acids) 及其他有機酸 [石油酸 (Petrolic acid)]、酚類、醛類及地瀝青質。硫化化合物雖不多，然常有之。石油中亦有含氮物，California 油所含者超過 2%；此種含氮物多數為有機鹼類。

石油之處理 原油 (Crude oil) 之處理從部分蒸餾 (Fractional distillation) 開始。此種蒸餾於今日之石油工業已發展為強效率之連續法 (Continuous process)。沸點較高之部分且採用真空及過熱蒸汽。原

油分離所得之主要部分爲：

汽油 (Benzine 或 Gasoline), 沸點至約 200°C,

燈油 (Kerosene), 沸點 150—250°C,

氣油 (Gas oil), 沸點 250—350°C,

輕及重潤滑油部分 (Light and Heavy Lubricating Oil Fractions), 殘渣 (Residues)。

汽油之用爲發動機燃料爲量極巨, 其主要用途見於汽車與飛機。爲量遠遜於此之汽油作爲特別用途者(溶劑、溶提劑、化學精煉劑等)乃用較狹窄之溫度範圍作部分蒸餾以分離之。汽油之需求既繁, 原油直接蒸餾之產物遂不復敷應。二十年來從石油高沸部分熱解而來之汽油數量日見增加。此種熱裂法 (Cracking process), 係通常於中等壓力及約 470—500° 之溫度下連續爲之, 目前其產額已佔全世界汽油產額之半以上。熱裂法所用之原料爲蒸餾殘餘物, 或竟用僅已提去其最輕部分之原油。

熱裂法之迅速發展尙有其他形勢促成之。發動機燃料之一種最重要性質爲其防止爆震之性能。此種“爆震抵抗性 (Resistance to knocking)”, 是爲發動機中汽油與空氣混合物於着火之前, 可以壓縮而不至於燃燒過程中發生不規則以致爆震之程度也。以抵抗性論, 正庚烷煙最弱, 烯烴及氫化芳香烴較強, 而芳香烴及多枝鏈之烷烴則最強。各類中抵抗性普通隨分子量之增加而減少。實際之燃料爆震抵抗性測定利用“辛烷值”爲之。辛烷值爲與所考察之燃料具同等爆震傾向之異辛烷與正庚烷混合物中異辛烷之百分數。故此種堪以抵抗爆震之異辛烷所具辛烷值爲 100, 而易生爆震之正庚烷所具辛烷值爲 0。因由熱裂法所產之汽油含有不飽和碳氫物而以較高之辛烷值著稱, 故其商業價值亦較諸由原油直接蒸餾所得者爲高。有此原因, 由原油直接蒸餾所得之汽油常須經過一特殊熱裂法以改良其爆震抵抗性【改進法 (Reforming process)】。

由石油區所得之天然氣體中亦可得爲量甚豐之低沸汽油部分。

原油中追隨汽油之部分，其沸點約爲 150—250° 者，經提製後作爲燈油 (Kerosine) 供諸市場，是爲石油工業原有之主要產物。其重要性今已大減。次一部分爲氣油 (Gas oil)，沸點爲 250—350°，其重要性則迅速增加。其名稱由其曩時用以發生油氣 (Oil gas) 之主要用途而來，蓋曾用爲鐵路列車之輝照也。近時則氣油用爲中樞熱力設備及 Diesel 內燃機之燃料。

石油之高沸部分，若非化學成分不適合者，則由之製成潤滑油。此等礦物性潤滑油較諸從前唯一由動植物脂肪而來之潤滑油具較佳之化學及熱力抵抗性。石油所含之大部分石蠟 (Paraffin wax) 見於潤滑油部分，潤滑油部分中有時含半固態石蠟。生產潤滑油時必須將石蠟除去，因其增高潤滑油之凝固溫度也。提煉時用溶劑於低溫下過濾之。所得之石蠟餅再經純製即成商品，惟其需求不足爲全部生產量之出路。

蒸餾所餘之殘渣爲石油工業最重要產物之一，蓋稀釋之後可以作輪船之燃料。熱裂法之殘渣尤爲適用。石油直接蒸餾之殘渣用途亦繁，作爲石油瀝青，或柏油用於築路及油漆業。

各種石油產物用不同之方法提淨之。由直接蒸餾所得之汽油不常須提煉，必須時則用小量濃硫酸。提煉由熱裂法所產之汽油則用濃度較差之濃硫酸，俾得保全所欲得之芳香及烯烴成分。近時於此方面已引用特殊之提煉劑，將氣相之汽油用連續法提煉之。屬於此類之兩種重要提煉劑爲濃磷酸，普通加於傳遞體 (Carrier) 上用之，及氯化鋅，形成濃水溶液而用之。

燈油提煉應包括之問題爲如何屏除其所含之芳香系碳氫物 (Aromatic hydrocarbons)，使其燃時火燄至不復發烟之程度。此種將芳香系碳氫物作選擇性排斥之問題，已用液態二氧化硫溶提法 (Extraction) 圓滿解決之 (Edeleanu)，此法已行之有年。相似之物理提煉法用選擇之溶劑者；近來亦採用於潤滑油之提煉。

處理及部分蒸餾方法視石油之成分而定。北美石油產10—20%汽油，高加索石油所產汽油低至5%，後者所產潤滑油多至60—65%，蘇俄之潤滑油曾久享專利者也。

美洲石油至300°而不揮發之殘餘部分可以製成礦脂 (Vaseline)，以供製造化妝品、藥膏及潤滑劑之用。

石蠟 石油工業副產物之最重要者為石蠟 (Paraffin-wax)，係由石蠟油及潤滑油部分結晶而出，以壓榨或發汗法 (Sweating) 提取之。褐煤之煤膏蒸餾亦產石蠟。石蠟為各種固態碳氫物之混合物，視其成分之差異而有不同之熔點 (多半在51°與55°之間)。商業上亦有熔點較高 (60°，硬石蠟) 與較低者 (45°—50°，軟石蠟)。石蠟之主要用途為製造蠟燭，次則為火柴之浸劑，織物之防水，及作絕緣物等等。用途既多，其來源亦不獨依賴石油工業，他種天然物如褐煤、瀝青質頁岩及泥煤之蒸餾，皆產甚豐之石蠟。褐煤之乾餾於紅熾時產多量之石蠟，此外尚產『日光油』 (Solar oil)，可為發動機燃料。

昔時之石蠟係由地蠟之蒸餾而來。地蠟 (Ozokerite) 亦飽和固態碳氫物之混合物，近代則將地蠟以硫酸洗煉，以去色劑處理，是為封蠟 (Ceresine)，用以製造有光紙、油布及蠟燭、刷皮油等，並作為棕櫚蠟 (Carnauba) 及蜂蠟 (Bee-wax) 之代用品。

石油精鍊之最後產物尚有足述者，即所謂石油瀝青 (Petroleum-pitch)，是為石油蒸餾之最後殘餘物。此物在美洲係由富於瀝青質之石油中得之，而成為築路之重要材料。與石油瀝青或柏油密切相關者為天然地瀝青 (Natural asphalt)，產於美國 Trinidad 之瀝青湖，惟其他地點 (委內瑞拉、墨西哥、加利福利亞、死海、Neuchâtel Canton 郡 之 Val de Travers、法國 之 Rhône 谷) 皆產之，且產量甚豐。又褐煤蒸餾所得之瀝青性質與上述者相似，其用途亦相同。煤膏蒸餾殘餘之瀝青亦然。惟後者以化學成分論，與天然地瀝青相差頗遠，因其主要含有苯之衍生物也。

近代人造汽油之試驗 因汽車飛機之發達及船舶之改用液態燃料，汽油需要亦激增。世界上石油之需求於 1900 年約為 20 兆噸，於 1913 年為 50 兆噸，於 1931 年為 190 兆噸，1938 年約增為 272 兆噸，1941 年約為 380 兆噸。較諸石炭則世界之石油儲量自屬有限，故將來石油之竭缺為期當不甚遠。人造汽油之研究，尤其如何轉變石炭為各種碳氫混合物，乃為工業界所注意而求實現之方法。

需求如是太為增加，乃刺激產生汽油新方法之發展。其最重要之法用熱裂法副產之烯烴為原料。此等方法之重要不僅因其產生多量之汽油，亦且因其產品之優越性質，蓋對於爆震具高強之抵抗性也。其重要性之表現於事實者為美國每年所產之此等熱裂氣體有 14 兆噸之多，其中之主要烯烴為乙烯、丙烯及丁烯。

由熱裂氣體產生汽油之最重要方法為其所含烯烴之聚合(Polymerization)，用高壓及高溫，或兼用催化劑。傳遞體例如矽酸上之磷酸為最普通之催化劑。此等聚合汽油有極佳之抗震性質。

由熱裂氣體之異丁烯或異丁烷獲取異辛烷之方法已於辛烷節敘之。

與世界之巨大供煤量相對照，則石油之貯量頗有限，是則因銷耗之大為增加，油之缺乏為期當不甚遠。於是種種嘗試，設法將煤轉變為類似汽油之碳氫物混合物，俾得代替天然產物焉。

目前有三種製造人造石油之方法為人所注意。第一為 Bergius¹法，以細碎之石炭或褐煤懸解於重油中，通入 150—200 氣壓之氫氣，不斷鼓動，加熱約至 450°，於此石炭與氫化合或氫化而成碳氫物。

第二種為石炭液化法，由石炭與水所成之水煤氣出發。此一氧化碳與氫之混合物於 200°—300° 間用高壓通經催化劑(金屬氧化物之混合物)，視所選之催化劑及氣體成分之比例如何，乃得各種之醇、酮及酸之混合物。此種物質於壓力下加熱，則脫水而成類似汽油之碳氫物混合物 (Franz Fischer², Badische Anilin und Sodafabrik 與 I. G. Farben-

industrie)。

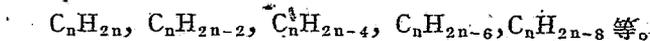
第三種爲 Franz Fischer³ 始創之合成法。亦由水煤氣着手，不用壓力，惟於增高之溫度(例如 180°—190°) 下導之經一種含鈷之催化劑上(銅及鈦亦有效)，乃轉變爲低沸之碳氫物混合物。

雖現時石油及汽油價格低廉，而此等由人工製造碳氫物混合物之方法，尤其修改之 Bergius 法，眼前所產祇有較小量之油，却已盛行於各國矣。

烷烴雖爲量不多，亦爲石炭蒸餾之低溫煤膏【原煤膏(Urteer)】或真空煤膏(Vacuum-tar)之成分。此種煤膏係將石炭於低溫下(450°—600°)蒸餾而得*(Glund)。芳香系碳氫物在尋常之煤膏中佔較大之分量者，於低溫煤膏中則又回復爲氫化芳香系碳氫物。此種事實早已昭著(Williams, 1757, Schorlemmer, 1863—66)。惟其實施於工業上則始於近代(A. Pictet, Fr. Fischer 及其他)。於是低溫蒸餾之產物可以再分餾爲汽油、潤滑油及小部分之石蠟，此外尚有較大量含有酚類之油。

不飽和之碳氫物

烷烴爲飽和碳氫物，因其中之碳原子已儘量與氫化合也。碳氫物中碳原子未儘量與氫化合者是爲未飽和碳氫物。此等未飽和碳氫物另有同系物(Homologues)，其中碳與氫之比例與烷烴不同。其成分可由下列之普通公式代表之：



碳氫物之含奇數氫原子者不見於脂肪系化合物；芳香系(苯屬)化

* 參考：Franz Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Vols. 1—11, Berlin, 1917—1934. Fritz Hofmann, Mitteilungen aus dem schlesischen Kohlengorschungsinstitut der Kaiser-Wilhelm Gesellschaft in Bresslau, Vol. 1 (1922), Vol. 2 (1925), Berlin.

合物中雖有之，亦具特別不穩定之性質。以後將討論之。

烯屬碳氫物或烯烴

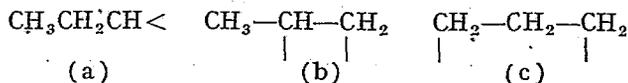
烯烴(Olefines, 此字由 Olefiant『油之造成者』而來)之普通公式爲 C_nH_{2n} 。具此公式者尙有一族碳氫物，即多次甲基團或環烷烴(Poly-methylenes or Naphthenes)是也。二者之差別爲烯烴之不飽和性較強，傾向於加成反應(Addition)，環烷烴具環狀碳(Carbocyclic)化合物之性質，而烯烴之結構則爲開鏈(Open chain)者也。

有如公式所示，烯烴成分之百分數皆爲85.7%碳與14.3%氫，故純恃化學分析不足以判別兩種或數種之烯。判別烯烴屬時尙須作分子量之檢定【蒸汽密度之檢定，冰點及沸點法(Cryoscopic or Ebullioscopic)之分子量檢定】。此外尙可利用其加成產物以判別之，例如乙烯與溴之加成產物 $C_2H_4Br_2$ 中含12.76%碳，2.14%氫，85.10%溴；而其次之同系物即丙烯(C_3H_6)之加成產物 $C_3H_6Br_2$ 中則含17.82%碳，2.99%氫與79.20%溴。

烯烴之結構及立體構造式 不飽和之烯烴因缺二原子氫，故易於氫化而成飽和之烷烴。問題爲：烯烴之碳原子孰爲缺氫者，又其二個未爲氫原子所飽和之碳原子價如何？

此碳原子價之地位有三種可能性：

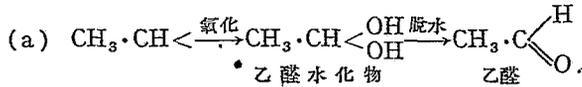
- (a) 在同一之碳原子上；
- (b) 在兩個相鄰之碳原子上；
- (c) 分開在兩個隔離之碳原子上：



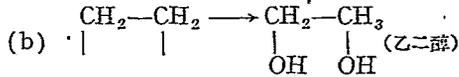
經如下之考察可知祇有 b 式爲可能。

(1) 以全系中之第一種碳氫物即乙烯(C_2H_4)言之。據 G. Wagner,

以高錳酸鉀處理之，可以有兩 OH 基同為碳原子所接受；此兩 OH 基當然可以飽和氫原子所未飽和之碳原子價。若其皆在一碳原子上，而乙烯之式為 a，則其氧化產物必為乙醛水化物，此甚不穩定之水化物必脫水而成乙醛：

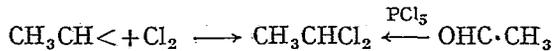


惟試驗所得則為二醛 (Di-aldehyde) 及二羧酸 (Dicarboxylic acid)，蓋二元醇【乙二醇(Ethylene glycol)】之氧化產物也：

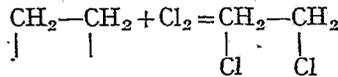


故乙烯中每一碳原子必缺少一氫原子而與 b 式相符。

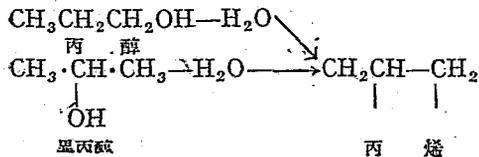
考察乙烯之鹵素加成產物亦得同樣結果。若 a 式為正確，則乙烯化合物之具兩個氯原子或溴原子者定必與五氯化磷或五溴化磷對於乙醛作用所得之物各自同為一物：



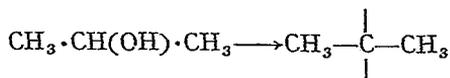
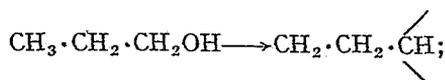
惟試驗所示之情形却不然。氯與乙烯之加成產物與五氯化磷對於乙醛之作用所成者為不同之物。蓋乙烯作如下之反應：



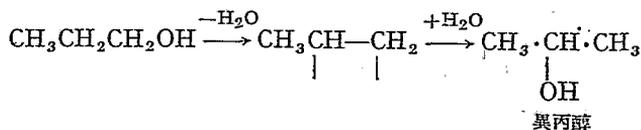
(2) 以同系之第二種烯即丙烯(C₃H₆)言之。此物可由丙烷之兩種氫基衍生物即丙醇及異丙醇脫水而得：



由兩種異體丙醇得同一之丙烯，可知未飽和之兩碳原子價在相鄰之兩碳原子上；若在同碳原子上，則由兩醇脫水所得者應有兩種不飽和產物也：

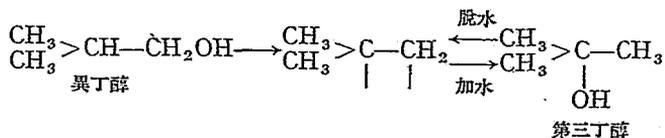


同理，未飽和之兩碳原子價無在隔離碳原子上之可能性，否則異丙醇脫水不能得丙烯也。進一步之證明則為由丙醇脫水可得丙烯，丙烯加水可得異丙醇：



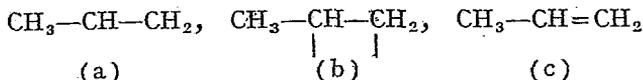
於此可見 a 及 c 兩式對於丙烯之不適用。

(3) 再舉較高級之烯烴，異丁烯(C₄H₈)以為例。此物可由異丁醇及第三丁醇(其公式皆已用分析及合成方法證明者)脫水而成(Butlerow)；由異丁醇所得之異丁烯不難用稀硫酸處理，加水而得第三丁醇：



於此，水之脫去與加成皆在相鄰之兩碳原子上，是則兩個未為氫原子所飽和之碳原子價必在相鄰之兩碳原子上。由此觀之，烯烴異於烷烴者，因其相鄰之兩碳原子上缺少兩氫原子，固無疑矣。關於未為氫原子所飽和之碳原子價之問題當可解決。茲所考慮者有兩種情形：此兩相鄰之碳原子將保留其不飽和狀況如下 a 及 b 所示者，抑或其碳原子價互

相飽和如下 c 所示者？

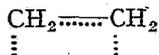


最後之式含所謂『雙價標』(Double bond), 亦稱雙鍵結合。此式代表烯烴及其衍生物較其他兩式為優。今人已普遍用之, 本書亦然。惟雙鍵固不足以表現烯烴之一切性質, 其故將不難知之。

烯烴採用雙鍵書法之最重要理由如下: 若謂不飽和(叁價)碳原子有存在之可能而無須雙鍵, 則脂肪系中儘許有單獨不偶之碳原子存在, 而不飽和碳氫物之公式為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ 者亦為穩定之化合物矣。惟實際上無此不偶之『不飽和』碳原子。且假定叁價碳原子有存在之可能, 究亦無法解釋何以此不飽和之二碳原子必相鄰而不在碳鏈上相隔較遠之處。

雙鍵所短處為不足以表烯烴之一種主要性質。蓋烯烴特別傾向於加成反應, 且所結合之原子或原子團皆加入雙鍵之兩碳原子, 是即代表全部分子所以不飽和之點。雙鍵公式對於此節未能加以肯定, 遠不如彼任碳原子不飽和者為妙也。

折衷方法, 足以使人更了解烯烴之性質者為 Thiele 法。乙烯如下表示之:



用點以表示部分價力(Partial valence power)。據此則乙烯中兩碳原子互相飽和之所需者有逾於簡單之親和力數量(Affinity amount), 雖雙倍結合而未完全利用其親和力。在某種意義上所謂『雙』結合者, 同時尚具有未飽和之剩餘親和力向外展其作用, 而加成反應中之新原子乃藉以引進。

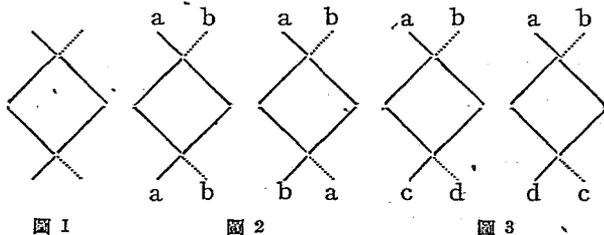
此種原子價分配不但足以說明試驗所得碳原子之不飽和狀態, 亦足以了解為何烯烴中不能有一不飽和之叁價碳原子單獨存在, 或兩個

此等碳原子在碳鏈上何以不在相隔離之處。相鄰而不飽和之二碳原子之能存在，由於各碳原子全部原子價未盡利用，除一部分用於相鄰碳原子之『雙』結合外，尚有剩餘向外發展時始用之。Thiele 公式頗能表現烯煙之許多性質，雖未能完全解決乙炔結合之問題，仍不乏附和之人。今日雖普通應用者為雙鍵公式，實並未拋棄 Thiele 公式，但沿用簡單書法耳。老練之化學家對於雙鍵化合物，雖其公式未嘗有不飽和之表示，而心目中固無時不具碳原子有不飽和特性之觀念也。關於雙鍵之電子解釋見本章篇末(頁 76)。

有雙鍵之假說乃有許多試驗以測定之。凡此試驗之結果，均足以判斷此假說之價值。

根據當前之試驗，假定簡單碳化物中兩個碳原子價發生作用之方向為一直線，且在此直線上兩個碳原子有以此為軸心而自由旋轉之可能。於此非謂其旋轉繼續不已；反之，兩碳原子且在某一種相對之立體地位上互相固定，而與此兩碳原子結合之其他原子團乃成為導力，使全部體系趨於穩定之地位。

惟據『雙』結合之假說以推測之則不然，如兩碳原子藉兩價鍵以自相結合，則彼此無礙之自由旋轉性必因此而消除；蓋旋轉則雙鍵破裂而兩碳原子亦因之分離。是則碳原子雙鍵之存在不得不假定其分子有一定而且固定之立體結構以解釋之。此種結構可如下圖想像之【碳原子之四原子價趨向於四面體 (Tetrahedron) 之四角】：



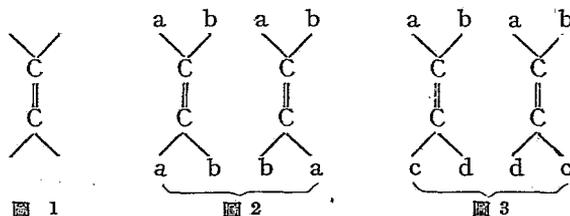
按此則乙炔衍生物如下所列之普通公式而構成者必有兩種之立體

異構形式(如圖 2, 3):



而乙烯衍生物之類型如 $aaC:Caa$ 及 $abC:Caa$ 者,則不具此等異構現象。實則此種由 J. Wislicenus (1887) 縝密考察之結論可由試驗徵實之,觀察所得無不與之契合者。異構乙烯化合物之存在亦因而成爲烯烴中碳原子『雙』結合理論之主要後盾矣。

試設想圖 1—3 之立體形投影於紙上,則得如下之形式,本書以後所用者即此投影式:



由上公式可見乙炔異構,亦稱爲乙炔體之幾何異構者,有順反異構之意義(Cis-Trans Isomerism),其一之相同取代物 a, a 皆在乙炔鍵之一邊(如圖 2),而其他之相同取代物則在雙鍵之兩邊,兩異構體不能因分子之轉動而互相重疊,亦非具鏡像(Mirror image, 見頁 122)者也。此種化合物稱之爲對隔立體異構物(Dia-stereoisomers),此現象稱爲對隔立體異構(Diastereo-isomerism)。一切對隔立體異構物,例如立體異構之烯烴及其衍生物,均具不同之物理及化學性質。其內部原因爲兩異構物中相當原子(例如 a, a, 圖 2)之距離不同,於是兩種形式之親和力及穩定性亦異,不同之點遂形諸物理與化學之性質。

晚近已能用物理方法以測定順反異構烯烴屬化合物中相當原子之大小不同之距離。例如 Debye 卽用干涉儀(Interferometer, 利用各個分子之 X-光散射)測定二氯乙炔(Dichloro-ethylene)中兩氯原子之距離,其在順體中者爲 3.6 Å, 在反體中者爲 3.1 Å。

此種異構體因其他原子或原子團之加入，亦即消滅其異構性。由此亦可證明雙鍵及由雙鍵而來之分子特別組態 (Configuration) 是為異構現象之原因。一經加成反應則雙鍵立即解除，而所成簡單碳化合物乃回復其自由之旋轉性，此種由兩種對隔立體異構之乙烯化合物得來之加成產物亦趨於最穩定之立體組態。

烯烴之命名法 西文最初所採擇之命名法係用『ylene』字尾加於相關之烷烴基之後以表示其亞於某烴之意，現時仍通用，故乙炔系之西文普通名稱爲 Alkylene，其居首之各個同系物名稱如下：

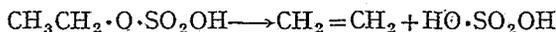
烯烴 (Alkylene)	C_nH_{2n}
乙炔 (Ethylene)	C_2H_4
丙炔 (Propylene)	C_3H_6
丁炔 (Butylene)	C_4H_8
戊炔 (Amylene)	C_5H_{10}
己炔 (Hexylene)	C_6H_{12}

甲炔基即次甲基 (Methylene) CH_2 ，極不穩定，不能獨立，其半壽命期僅數千分之一秒耳。

按照日內瓦命名法，則以 -ene 字尾作為烯烴之特稱，故又稱之為 Ethene, Pentene, Octene 等 總稱之為 Alkenes。雙鍵之位置以數字表之，加括弧於名稱之後，以記從某碳原子起始計算至雙鍵之位次也。其他之命名原則有如烷烴。命名之法最好能將雙鍵包括於最長之碳鏈中，而從最近於雙鍵之一端計算其位次。或則其藉雙鍵以與主鏈相連之側鏈以字尾 -ene 稱之，側鏈之其他地位含有雙鍵者則以字尾 -enyl 區別之：



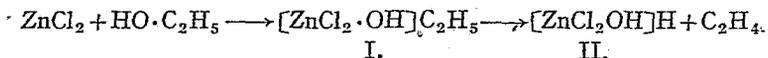
酸：



如用較高級之醇，常有各種副反應而得異構烯烴之混合物，此由於碳鏈各方面之脫水，亦由於硫酸之作用使雙鍵推移，故此反應為製備前列烯烴之重要方法。

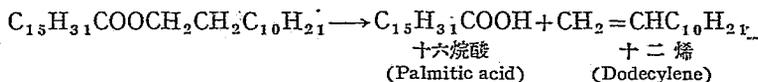
相宜之脫水劑亦因醇之不同而異，常用者有五氧化磷、硫酸氫鉀、乙二酸、甲酸、苯二甲酸酐，及氯化鋅。

氯化鋅之作用，係先與醇化合成氫氧酸酯 (Hydroxo-acid ester) (I)，而後分解為氯化鋅之氫氧酸 (Hydroxo-acid) (II) 及烯烴：



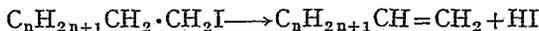
醇類中之第三醇，即醇中羥基連接之碳原子上無單獨氫原子連接者， $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{C}-\text{OH}$ ，尤易脫水，略受作用即成烯烴，故可用乙酸或鹵化氫或醯氯以分解之。

較高級之烯烴可用相當之醇酯蒸餾而得。按照 Krafft，十二烷醇之十六烷酸酯經蒸餾即分解為十六烷酸與十二烯：

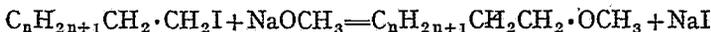


Tschugaeff 由硫羥碳酸甲酯 (Methyl xanthate ester) $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SCH}_3$ 加熱分解得製備烯烴之法。

(2) 製備烯烴之第二法為使鹵化氫從鹵烴中分解而出：

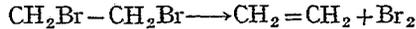


鹵化氫之除去，以氫氧化鉀之乙醇溶液，最好用甲醇溶液為之，副產物中常有醚：



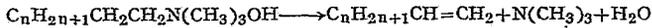
又導鹵烴於加熱之氧化鋁、熱熾之石炭或氧化鋇上，亦可得烯烴而驅出鹵化氫。第三 (tertiary) 鹵烴尤易分解而放出鹵化氫。

(3) 烷烴之二鹵化合物中鹵之脫離。相鄰之碳原子上有鹵結合者亦易成烯烴：

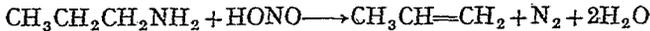


使鹵脫離之物以金屬例如鋅或鋅銅劑最爲適宜。

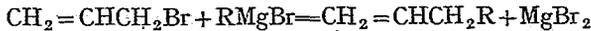
(4) 最有意義而足以解釋烯烴結構問題之製備法爲第四 銨鹽之乾餾。此種以『胺之消耗甲基化』(Exhaustive Methylation of Amine) 著稱之方法將於以後述及脂肪系胺時詳敘之。其反應約如下列：



亞硝酸對於第一胺之作用除第一醇爲主要產物外，尚有副產之烯烴，其量亦復不小：



(5) 由烯烴溴化物其雙鍵處於鹵素之 α , β -位置者，藉烴基鎂鹽之作用：



(*Tiffeneau, Barbier, Grignard, Kirmann*)。

物理性質 烯烴系居首之三種同系物爲氣體。於是繼之以液體，皆不與水混和，最高級者爲固體。

烯烴、			沸點
乙烯，	Ethylene,	C_2H_4	-103°
丙烯-(1)，	Propylene-(1),	C_3H_6	-48°
正丁烯-(1)，	<i>n</i> -Butylene-(1),	C_4H_8	-6.7°
正戊烯-(1)，	<i>n</i> -Amylene-(1),	C_5H_{10}	+30.2°
己烯-(1)，	Hexylene-(1),	C_6H_{12}	+63.9°
庚烯-(1)，	Heptylene-(1),	C_7H_{14}	94.5°

辛烯-(1),	Octylene-(1),	C_8H_{16}	102.5°	
壬烯-(1),	Nonylene-(1),	C_9H_{18}	150°	
十六烯-(1),	Hexadecylene-(1),	$C_{16}H_{32}$	155°	} 15mm 壓力
十八烯-(1),	Octadecylene-(1),	$C_{18}H_{36}$	179°	

烯烴燃燒呈發烟之火燄。其重要性質為分子折射 (Molecular Refraction)。飽和化合物之分子折射常為原子折射之總數，可以準確測定之*，而烯烴及其取代產物之原子折射總和則較試驗所得之分子折射之值為小。此種差數為碳原子雙結合之結果，稱之為雙鍵之餘差 (Increment) 而以 F 之符號表示之。此種差數與其平均數相離不遠，於一個乙烯結合約為 1.73—1.9，於兩個乙烯空隙則倍之 (Brühl, Awwers, Eisenlohr)。

烯烴之分子折射	公 式	由原子折射計算之	試 驗 所 得	F
戊烯 (Amylene)	C_5H_{10}	23.09	24.83	1.74
己烯 (Hexylene)	C_6H_{12}	27.70	29.65	1.95
辛烯 (Octylene)	C_8H_{16}	36.94	38.75	1.81

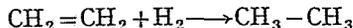
可知碳之原子折射無常，而有賴於其飽和與否；於雙結合之碳原子較高於具簡單碳鏈者。——如 Eykmann 所示，分子中間雙結合之位置對於 F 之大小亦有影響，故折射之測定對於結構公式之解釋頗有意義 (參考頁 150 所述之『Parachor』)。

烯烴之化學性質 烯烴之未飽和狀況為其反應能力強大之原因，於其趨向於加成及聚合之反應可以見之。加入之原子及分子常連於兩個未飽和而構成乙烯空隙之碳原子。以下反應可以為例。

1. 有催化劑如鉛黑 (Fokin, Willstätter) 或鎳粉 (Sabatier) 存在，烯烴極易接取氫原子而成烷烴:**

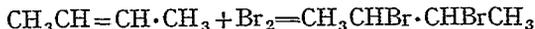
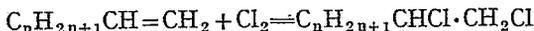
*見 F. Eisenlohr, Spektrochemie org. Verbindungen, etc. Stuttgart, 1913.

**C. Ellis, Hydrogenation of org. Substances. N. Y. 1930.



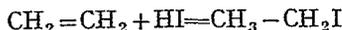
反應多於約 100° 溫度下爲之。

2. 溴及氯加入烯烴甚爲直捷：

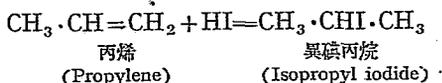


此等反應進行甚易而且圓滿，故一方面利用之以使烯烴從碳氫物混合物中分離；一方面（尤其溴之加成）利用之以爲烯烴碳原子結合之滴定（Titration），至溴溶液褪色爲止。適用之溶劑爲三氯甲烷、四氯化碳、二氯化碳、乙酸及醚。

3. 鹵化氫多半可以順利加入；反應最易者爲碘化氫，次則溴化氫，氯化氫最疲緩而常需較高之溫度。



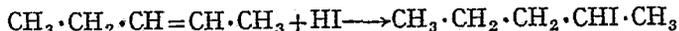
據 Markownikow 定例，若構成雙鍵之兩碳原子所攜之氫不均，則鹵化氫之鹵原子傾向於攜氫較少者；所成之異構化合物祇有極少之量：



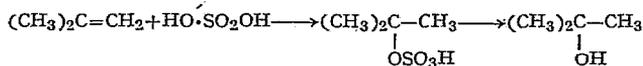
有時因反應所用溶劑之不同而兩異構產物之數量比例略有推移。例如戊烯-1 及庚烯-1 與溴化氫氣體之加成，若所用溶劑爲無水之己烷、四氯化碳，或乙酸，則所成者祇有 1- 溴衍生物。用 48% 之氫溴酸水溶液，則所構成者爲 2- 溴化合物。

又過氧化物對於 HBr 與雙鍵之加成方式亦有影響。如溴乙烯（Vinyl bromide） $\text{CH}_2 = \text{CHBr}$ 之加成於過氧化物不存在時祇成 1,1-二溴乙烷（1,1-Dibromoethane），而於過氧化物存在時則宜於構成 1,2-二溴乙烷（Kharasch）。

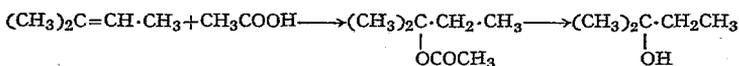
據 Saytzev-Wagner，若烯烴之兩個未飽和碳原子攜等數之氫原子，惟其中之一碳原子與一甲基結合，則鹵之加入亦即趨附於此碳原子：



4. 其他酸類亦然,亦可加入雙鍵;上述之規則亦適用於此,負性酸游子趨附於攜氫較少之碳原子。異丁烯與硫酸先成烴基硫酸,後者經水又復分解為異丁醇與硫酸:

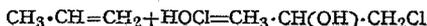


有機酸例如乙酸或乙二酸 (Oxalic acid) 作相似之反應:

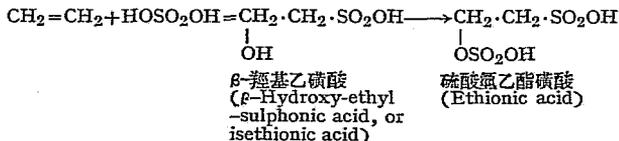


如是可以使水加入烯烴而轉變之為醇。祇有乙烯如是轉變為第一醇,其他烯烴則變為第二或第三醇。

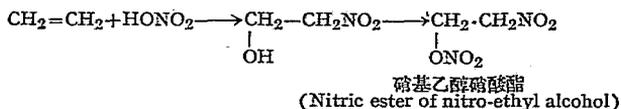
次氯、次溴及次碘酸亦宜於加入不飽和烴,烴基與一碳原子結合而鹵素則與其他之碳原子結合,其間烴基較易加入缺氫之碳原子:



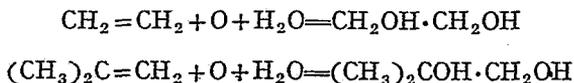
烴硫酸與烯烴,例如與乙烯之反應,先成 β -烴基乙磺酸,後者又經硫酸酯化為硫酸氘乙酯磺酸:



H. Wieland 曾證明強硝酸有相當之反應:

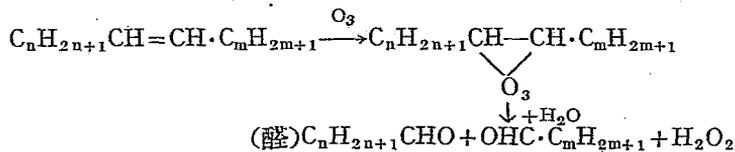


5. 氧化劑侵及烯烴甚易;小心氧化,例如用高錳酸鉀,則其反應可以導成二元醇 (Glycols):

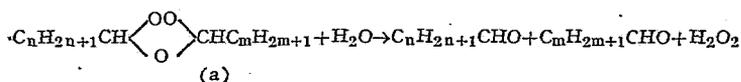


烯烴對於高錳酸鉀之銳覺即其特異於烷烴之點，蓋烷烴及其衍生物對於此物殊為穩定也。因是 A. v. Baeyer 用高錳酸鉀冷溶液作碳原子雙鍵之定性檢定；高錳酸鉀之立時褪色即證明不飽和碳化合物之存在。試驗於碳酸鈉或重碳酸鈉之鹼性溶液中，鹼性物(胺類)則試驗於硫酸溶液中。

尤為重要者為烯烴被臭氧之氧化。臭氧甚易加入烯烴之雙鍵而且儘量加入。若於無水之溶液中為之，則所成者為爆炸性之臭氧化物(Ozonide)，此物經水則又分解為二分子之醛或酮：

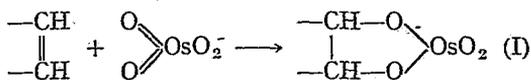


據晚近之觀察，兩碳原子於臭氧發生作用時即已分離，是則臭氧化物之公式可如 a 而水解如下：



Harries 曾利用此法檢定不飽和化合物之複雜結構而卓著成效；由崩解所得部分(醛或酮)之性質，常可測定烯烴中雙鍵之位置¹ (參閱不飽和酸，頁 257)。

6. 四氧化鐵與烯烴作加成反應而生鐵酸酯(Osmic acid ester) (I):

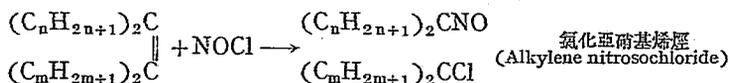
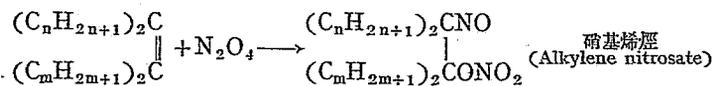
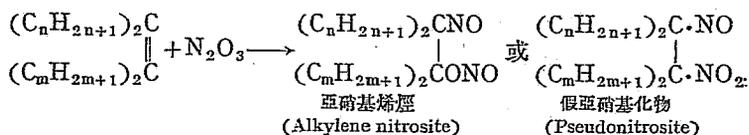


此產物可還原(例如用亞硫酸鈉)而成二元醇，並可為過氧化氫所

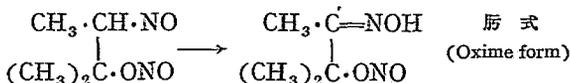
註1. 參閱: C. D. Harries: Untersuchungen über Oxon u. seine Einwirkung auf organische Verbindungen(1916).—M. Moeller: Das Ozon, Braunschweig 1921.—E. Fonrobert: Das Ozon, Stuttgart 1916.—Alfred Rieche: Alkylperoxyde u. Ozonides. Dresden u. Leipzig 1931.

分解而成醛與酮。故此二作用可與高錳酸鉀之使烯烴氧化及臭氧之分解作比較 (Criegee)。尙有其他觀察知 H_2O_2 及 OsO_4 對於烯烴之作用亦可生二元醇。

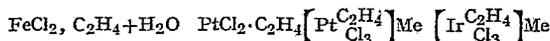
7. 許多烯烴, 尤其高級者, 能與三氧化氮、四氧化氮, 及亞硝酰氯化物 (Nitrosyl chloride) 加成。加成物具藍色或青綠色, 常適用於不飽和碳化合物之檢定, 稱之爲亞硝基、硝基及氯化亞硝基化合物:



此等化合物易於聚合而成二聚體 (Dimeric forms), 爲無色之物質。二聚體溶解或烔化則成單分子之藍或青綠色產物。若搆有亞硝基 (NO) 之碳原子尙與氫結合, 則轉變爲異構之肟 (Oxime):



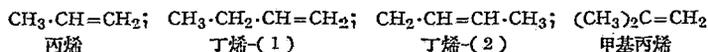
8. 尙未深加研究而於原子價化學富有意義者爲金屬鹽之加入烯烴。例如氯化亞鐵、溴化亞鐵、氯化亞鉑、氯化銻皆能加入烯烴:



9. 高級烯烴可藉硫酸或氯化鋅之作用以成聚合體, 如異丁烯可成爲二聚異丁烯。此作用當爲硫酸先加入異丁烯成一種烴基硫酸氫酯, 此酯再與第二分子異丁烯縮合而脫去硫酸:

乙烯為工業上頗易得之物，故其用途正在推廣之列。小量乙烯用以製造氯化乙烯及溴化乙烯，用作麻醉劑，作乙二醇之合成【乙烯→溴化乙烯→乙烯二乙酸酯(Ethylene diacetate)】及乙烷之製備。乙烯被氧氣之氧化為甲醛亦屬重要。昔時稱乙烯為『成油氣』或『Elayl』。

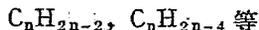
較高級烯烴 乙烯之較高級同系物由綜合或高溫分解而成者為數不少。丙烯之後有三種丁烯及五種戊烯：



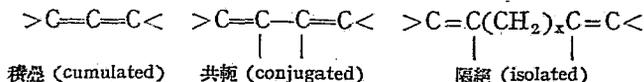
由石油工業分裂氣體而來之丙烯(Propylene)為量無窮，用以製造異丙醇(Isopropyl alcohol)，而同一來源之兩種正丁烯則用為製造第二丁醇之原料，甲基丙烯(異丁烯)用為製造第三丁醇之原料。

迄今已知之最高級烯，其組織尚未確知者，係於自然產物中得之。中國蠟燭蒸餾可得一種二十六烯(Cerotene) $\text{C}_{26}\text{H}_{52}$ ；蜂蠟經高溫分解可得一種三十烯(Metene) $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$ ，於褐煤之真空蒸餾，Montrambert 煤及加利西亞石油中皆有之。此二種烯烴皆固態結晶。其熔點，前者為 $57-58^\circ$ ，後者為 62° 。

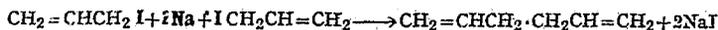
含有兩個或兩個以上雙鍵之不飽和烴



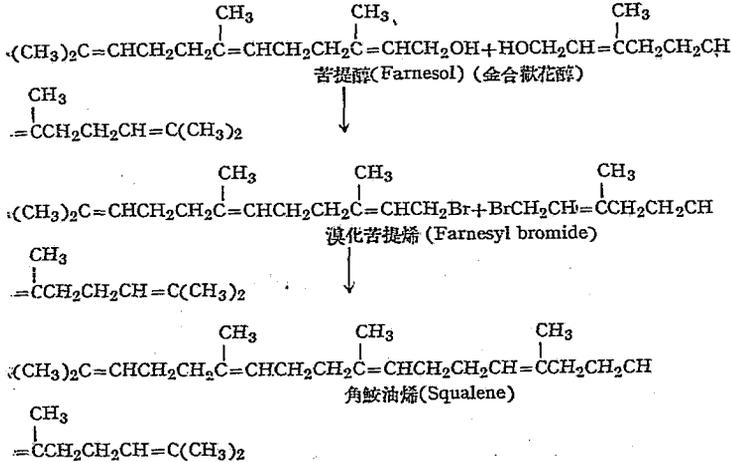
不飽和碳氫物含有兩個雙鍵者有三種：『積疊』，『共軛』及『隔絕』是也。



1. 碳氫物之具隔絕雙鍵者性態與簡單之烯相同，但祇兩個間隙結合於加成反應有活動之可能耳。此族之簡單代表物易於製取者為聯丙烯(Diallyl)，由鈉對於碘丙烯作用而成：



近時頗引人興趣之不飽和碳氫物為角鯨油烯(Squalene, $C_{30}H_{50}$)，是為某種魚【角鯨支族 (Elasmobranchii)】肝油之主要成分，酵母中亦有之。此物為 6 個甲基丁二烯基所成而含有 6 個隔絕之雙鍵，其組織經合成法而確定(P. Karrer⁴)：

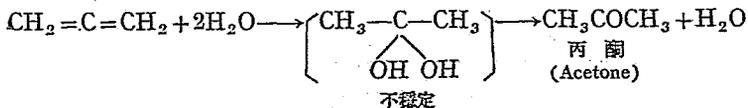


角鯨油烯為脂肪系三烯萜(Triterpene, 參閱烯萜章)，其組織與胡蘿蔔類色素(Carotenoides)相近。

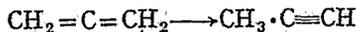
2. 含有積疊雙鍵之最簡單碳氫物為丙二烯 (Allene)，由二溴丙烯 (Dibromopropylene) 以鋅屑脫溴而成：



丙二烯為氣體；熔點為 -146° ，沸點為 -32° 。溶解於濃硫酸中以水蒸餾之，則加水而成丙酮：



於醚溶液中以鈉加熱，則轉變為甲基乙炔 (Methyl-acetylene)：

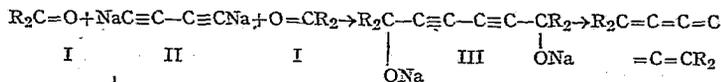


其同系物之較易得者有不對稱之二甲基丙二烯(Dimethyl-allene) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 。此物氧化成丙酮；加水如丙二烯，成甲基異丙基酮(Methyl-isopropyl-ketone)：



就立體化學觀察之，則丙二烯化合物頗有意義，因於某種取代反應可以預料其所成之鏡像異構體(即具光偏轉性者，見第四章)。丙二烯之複雜系屬【例如甲基環亞己基乙酸(Methyl-cyclohexylidene-acetic acid) $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \right\rangle \text{C}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ 】之兩種異構體俱已製備成功。

晚近已能合成含多個積疊雙鍵之化合物(*R. Kuhn*)。此等化合物之相當公式為： $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ 而稱之為疊烯(Cumulenes)。其特點為係甚為穩定之物。其製備係將二乙炔鈉(Sodium diacetylene)(II)與酮(I)縮合成二乙炔乙二醇(Diacetylene-glycols)(III)，後者再以二氯化鈉或二氯化鉍還原之：



3. 碳氫物之具有共軛雙鍵者於各方面均有意義。其中有特別易於反應者，對於各種反應劑均有加成作用，且趨向於聚合(Polymerisation)。其不飽和特性亦可於其分子折射見之，折射率較兩個雙鍵所應有者尤強：

2-甲基丁二烯(1,3)(Isoprene) C_5H_8 之折射

不用係差計算之	用兩個雙鍵之係差計算之	試驗所得
20.89	24.35	25.22

此種差數稱之為共軛雙鍵之超值(Exaltation)。

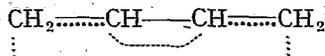
共軛雙鍵之親和力狀況於理論上亦頗有意義。兩個壹價基之加入不在雙鍵上而在其尾端。例如丁二烯接受二原子溴而成1,4-二溴丁

烯-(2)，其熔點為 53°：



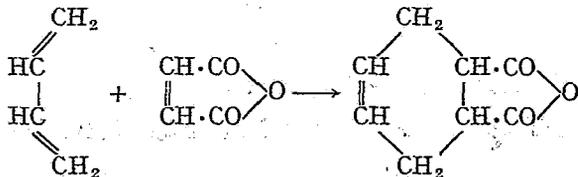
雖反應未必盡如 Thiele 最初理想之常經此過程【已知者有無數反應其中之加成係在共軛系統之一個雙鍵上，即在上述情形下除 1,4-二溴丁烯-(2)外，尚產生 3,4-二溴丁烯-(1)（沸點₁₄ 58—66°）】，而其變化却成爲富有精彩之假定出發點，於解釋苯原子價之關係上尤有價值。

由 1,4 地位之加成反應，可見祇有兩端之部分原子價有自由之作用，是以 Thiele 之理論假定兩相鄰之雙鍵間內向之兩碳原子藉其剩餘之親和力以互相飽和：

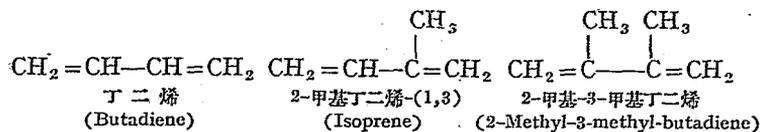


如是而加成常在共軛系尾端之現象乃得其簡單之解釋。惟 Hinrichsen 謂反應產物視親和力狀況最易抵償者而構成，此則藉相等之原子之加入以爲之，因相等之原子具相等之偏極性 (Polarity)，故所加入之處相去愈遠愈佳。事實上則所構成之產物有加成作用不在尾端，而在兩雙鍵中之任一雙鍵者。

製備化學上之極有成就之發現爲 Diels 及 Alder 所示之事實，凡化合物之具有共軛雙鍵者均甚易與醌 (Quinone)、順丁烯二酸酐 (Maleic anhydride)、順丁烯二酸 (Maleic acid) (另見) 及其相似物質加成，其尋常產物爲顯明之單環或多環物 (二烯合成法⁵)。此作用普遍見於含有雙鍵之化合物，故即用以測定該系物質之存在。例如順丁烯二酸酐與丁二烯之反應：



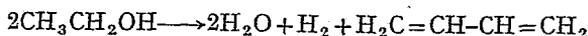
共軛雙鍵碳氫之簡單者有三種：



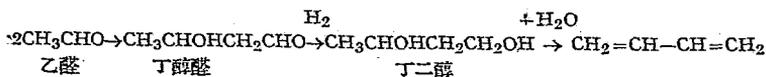
此等化合物聚合而成類似橡膠之物質，故近來甚為人所重視，其製法亦愈完善。

丁二烯 亦稱赤絲藻烯(Erythrene)，小量見於煤氣中。

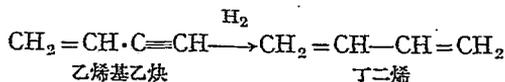
一種丁二烯製備法出於 Perkin，將正氯丁烷(*n*-Butyl chloride)氯化，再將所成之 $\alpha\beta$ -， $\alpha\gamma$ -及 $\alpha\delta$ -二氯丁烷(Dichlorobutane)之混合物以催化法脫去其HCl。按 Lebedew 法，將乙醇之蒸汽於高溫度下通過脫水劑【如矽酸膠凝體(Silica gel)，氧化鋁等】，則其中有30%變成丁二烯：



近時之丁二烯合成法具有工業意義者係由乙炔(見下)着手，先成乙醛，丁醇醛(Aldol)及丁二醇(Butylene glycol)，最後脫水而成丁二烯：



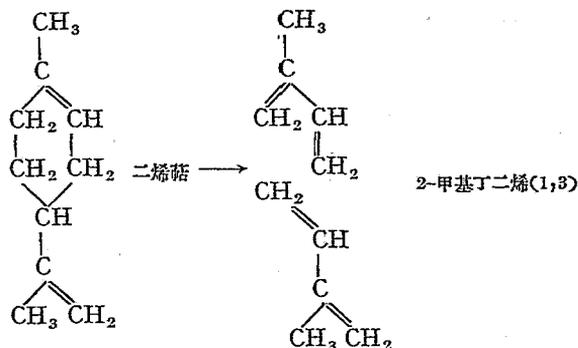
最後亦可從乙炔之聚合物乙炔基乙炔(Vinyl-acetylene)(見頁84)以催化劑使之與氫加成：



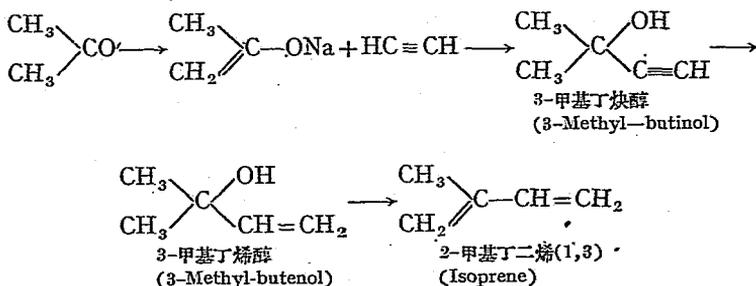
此法亦適於工業之用。丁二烯之沸點為+1°。

2-甲基丁二烯-(1,3) 可由天然橡膠之乾餾得之(沸點34°)。將二烯萜(Limonene)即二聚戊烯(Dipentene)或松節油(Turpentine)

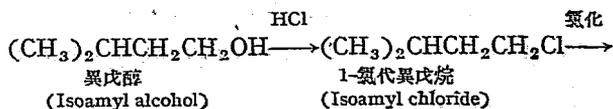
oil) 之蒸汽導經熱熾鉑絲, 亦有生成。如將二烯萘蒸汽先以氮氣或真空設備稀釋之, 則生產尤豐 (Staudinger):

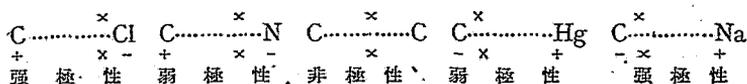


工業上製備法頗多。有由丙酮製之者, 丙酮之鈉化合物以乙炔縮合成3-甲基丁炔醇, 還原之成3-甲基丁烯醇, 由後者脱水得2-甲基丁二烯(1,3):



由雜醇油(Fusel oil)所得之異戊醇亦可作製備2-甲基丁二烯(1,3)之用, 先以 HCl 使其成1-氯代異戊烷, 復氯化成1,3-二氯代異戊烷, 再於470° 導經石灰鈉, 即成:

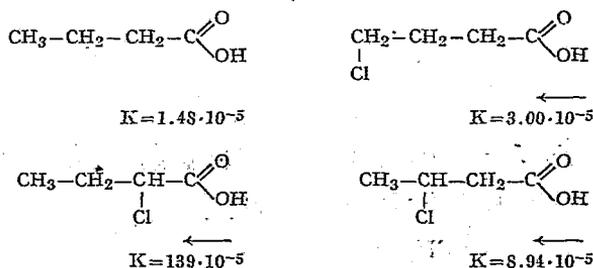




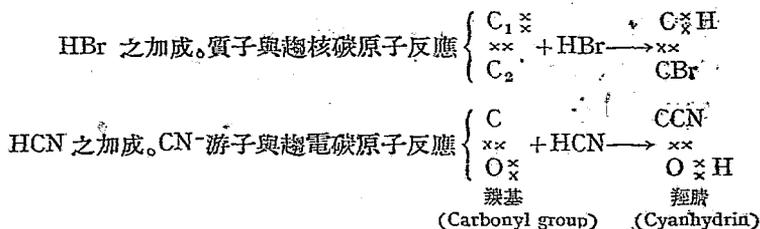
是則一分子中各不同原子之極性互異，此即反應能性所以不同之故。完全極化之結合為游子結合。

關於分子中不同原子之電反對性之概念尤當歸溯於 Vorländer, Flürscheim, Noyes, Lapworth, Sidgwick, Robinson, Ingold 諸家。

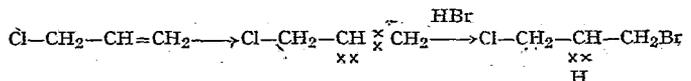
欲使情形簡單化，多數人乃對於一個取代部分(即代入之原子或原子團)將對於分子中某一原子團之反應能性，例如一種有機酸中對於一羧基(Carboxyl group)之酸性，生何影響加以追究。今日深信取代部分之影響為靜電性者頗為普遍。正性端與反應原子團之距離與負性端與反應團之距離之不同，常為結合偶極之特性。是則反應團處於電場影響之下，此電場使電子及原子核在其場內推移，而變更其反應能性，例如在三種氯代丁酸(Chlorobutyric acid)中其C—Cl…偶極之正性部分較負性部分與羧基為接近。故此羧基處於一種電場影響之下，電場使電子推移之方向如下箭頭所示，其結果使原子核(例如質子者)向相反之方向推移。因此而質子之由化合物中離去較諸未有電場存在時為易；於是氯代丁酸之酸性乃較丁酸為強，此則可於其電離常數見之：



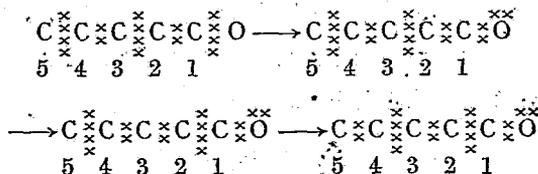
因Cl離羧基愈近，電場強度亦愈大，故酸性增加之次序為：γ-，β-，α-氯丁酸自可想見。取代部分之靜電效應(Electrostatic Effect)常用英文之“普通”(General)，“感應”(Induced)或“直接”(Direct)效



是則雙結合 I 之分裂為 II 抑或為 III 甚為重要，蓋依其如何分裂乃能決定溴化氫加成中之溴與 C₁ 抑或與 C₂ 相連也。此等分裂可以受取代部分之影響。如上所述，取代部分於雙鍵之上造成電場。電子受電場之影響而雙鍵之分裂乃傾向於一定之方向。因是故氯丙烯 (Chloropropylene) 於溴化氫加成，乃生 1,3-溴氯丙烷 (1,3-Bromochloropropane)，因雙鍵所作之分裂係受吸引電子之取代部分之影響而傾向於其尤為相宜者也：

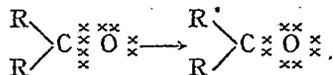


若有共軛系統於此，則又有特殊之情形。一個雙鍵由任何原因而尚一種一定方向分裂，則此種失衡 (Disproportionating) 經碳鏈而傳播於共軛雙結合。於下述之例中羰基如是分裂，使氧原子含有電子，因其於結合中為較弱之金屬對手也。因羰基處於一個具有共軛雙鍵之鏈上，故不能謂趨電者必為第一個碳原子。由於所述之變化，則此趨電者為原子 3 或為原子 5：



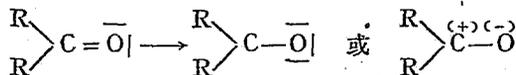
乙烯族在取代部分之影響下，可以向一碳原子或其他一碳原子而

被極性化，而雙結合之有不同之原子參加其間者多於兩方向中擇其一而極性化。其結果例如羰基之極性化常為電子向氧原子移動而碳原子成為趨電者：

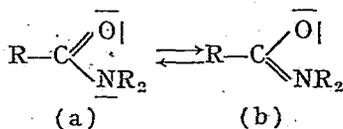


近時習尚於有機化合物之電子公式書法用一畫以代表一對電子偶。此外於區別電子偶之屬於兩原子核及所謂孤立電子偶之依傍於一單獨原子核者，亦使之見於公式中，則後者於符號周圍用一畫表示之。

按此簡單書法則上述之式可書如下：



若分子中有一原子圍具一對可供調動之孤立電子偶者接近一原子圍之樂於接受之者，則此電子偶將處於兩極端狀況所界限之中間地位。如是例如於一種酸性醯胺 (Acid amide) 中 (參閱頁276)，此實際狀況即處於兩個電子之界限公式 (a) 與 (b) 之間：

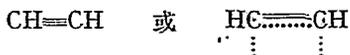


此兩種公式代表之物，稱為中變體 (Mesomer)，處於兩電變 (Electromeric) 公式中間之中間狀況稱為中變狀況 (Mesomerism) (參考 Berndt Eistert: Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart, 1938)。中變與幻變 (Tautomerism) (見本書頁 133, 及丁酮酸節) 應嚴加區別，後者為原子之轉移，而前者則為電子之轉移也。

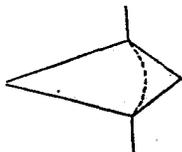
炔 烴

炔系之最簡單化合物為乙炔 (Acetylene) C_2H_2 。若將對於乙炔結

合之觀察轉移於乙炔，則既有碳原子之雙鍵亦可有碳原子之『叁鍵』(Triple bond)。C₂H₂ 祇得以下列之公式表示之：



此種公式頗能與事實相符。從立體化學之觀察點言之，則兩碳原子其價力趨向於兩四面體之頂角者，藉四面體之兩面相疊而互相結合：

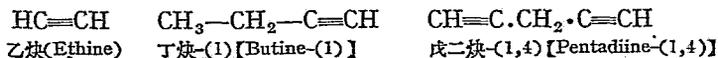


因此而碳原子之旋轉性亦隨之取消。此種穩定之原子排列恰與乙炔之雙鍵不同，不生異構之現象。蓋乙炔衍生物祇有兩種類型為可能，按其立體結構言之，不出以下兩型之一：



有如雙鍵，叁鍵亦有增高之分子折射。乙炔結合之餘差以F表示之，為2.325—2.573。略高於雙鍵之餘差(F 1.73)。

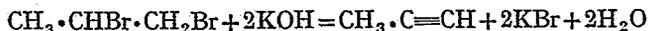
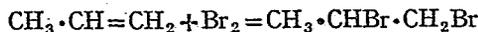
依照日內瓦命名法，乙炔系碳氫物均用 -ine 為字尾以稱之。故其西文總名亦稱為 Alkynes。其他則仍以烷烴及烯烴之命名法為原則：



惟亦可溯源於乙炔而命名，例如丁炔-(1)亦可稱為乙基乙炔。

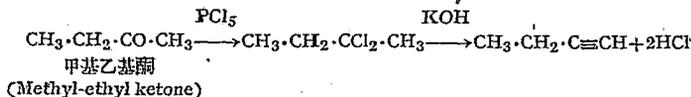
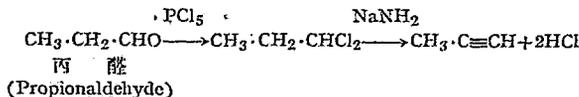
炔烴之製備法

(1) 鹵素(氯, 溴)加入烯烴, 以醇溶解或乾燥之氫氧化鉀使其脫去鹵化氫：

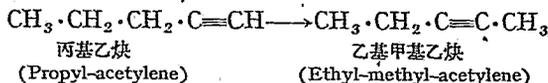


(2) 從醛及酮以鹵化磷轉變之為含有二鹵原子之飽和碳氫物，再以

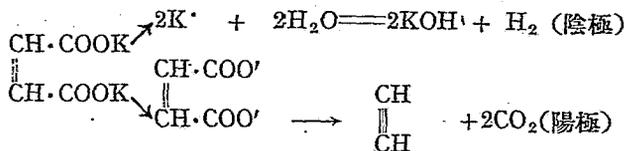
氫氧化鉀之醇溶液或更佳以氨基鈉(Sodamide)處理之,則脫去 2 分子鹵化氫而成乙炔或其同系物:



用氫氧化鉀或氫氧化鈉時須儘可能於較低之溫度下爲之,否則有其他之轉變。例如單氫基乙炔於較高之溫度下經氫氧化物之作用,間隙結合游移而遷入碳鏈之內,成爲二氫基化之異構體(*Faworski*):



(3)不飽和二羧酸(Dicarboxylic acid)鹽之電解。此爲按照 Kolbe 碳氫物合成法之一特殊情形。例如反丁烯二酸(Fumaric acid)或順丁烯二酸(Maleic acid)之鉀鹽電解,陰極生氫,陽極生乙炔及二氧化碳:



炔氫之金屬衍生物 乙炔及其一氫基衍生物,公式爲 $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ 者,均易成爲金屬化合物,氫之與叁鍵碳結合者爲金屬所代:



此等化合物稱之爲乙炔鏷(Acetylide)或碳化物(Carbide)。

金屬之取代氫原子不限於不飽和碳氫物。Schorigin, Schlenk 及其他作者曾有氫基鈉,例如甲基鈉(Sodium methyl) $\text{Na} \cdot \text{CH}_3$ 之發現。

曾經深切試驗者爲二烴基鋅(Zinc dialkyl) $Zn(C_nH_{2n+1})_2$ 、二烴基汞 $Hg(C_nH_{2n+1})_2$ 、烴基鎂鹽 $Mg(C_nH_{2n+1})X$ 及其他類似物，後此再討論及之。其與乙炔鏽之區別則在乎乙炔鏽之構成尤易耳。於是引起之問題爲：乙炔是否爲酸而可以電離者。惟此種情形若有可能，但甚輕微耳。

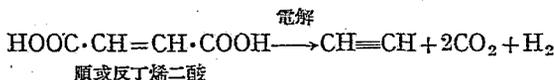
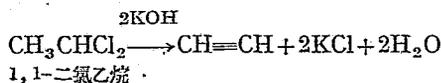
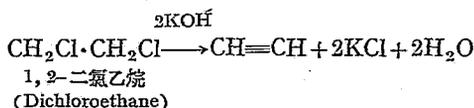
各種乙炔鏽如鹼金屬及鹼土金屬之乙炔鏽經水即分解，除生成金屬氫氧化物外，重複構成碳氫物。乙炔鏽對於熱甚爲穩定。其他碳化物，例如重金屬及貴金屬之碳化物，經無機酸之作用始分解。其中有數種乾燥時對於熱及打擊之感覺極敏，爆炸極烈，其含亞銅者即如此，更烈者爲銀之此種化合物。

乙炔(Acetylene) $CH\equiv CH$ 炔煙中首要之物爲乙炔。許多有機物受熱分解皆有乙炔發生。故煤氣中亦含少量乙炔。其他碳氫物之不完全燃燒，例如甲烷之燃燒，亦生乙炔：



本生燈之回縮火燄能生出豐富之乙炔，即由於此。

乙炔之製備可用上述任何方法爲之：

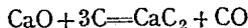


Berthelot 之以碳與氫於高溫度下之合成甚有意義。於氫氣之氛圍中置兩碳極使發生電弧即成，產量可以增至所有氫氣之 8%。

惟今日製備乙炔之唯一實用方法爲碳化鈣之水分解。

工業上之碳化鈣係將未消解之石灰與炭共同熔化合製之；因所需之

溫度在 2000° 以上(尋常為 $2500-3000^{\circ}$)，故此法祇能於電爐中之。其反應如下列公式：



所得碳化鈣為灰至褐色之物塊而有晶狀之裂痕，且含各種混雜物。經水則劇烈分解而暢生乙炔：

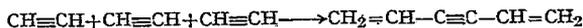


其他鹼土金屬、鹼金屬及爛之碳化物對於水之性態與碳化鈣相似，皆生乙炔。

乙炔為無色氣體，其臨界溫度為 37° ，臨界壓力為 68 Atm。液態乙炔沸點為 -83.8° ，熔點為 -81.5° 。固態乙炔於尋常溫度下氣化而無須熔化，蓋沸點與熔點相近也。純淨氣體幾乎無臭，惟工業產物常有硫化氫及磷化氫等混雜，故有惡臭。

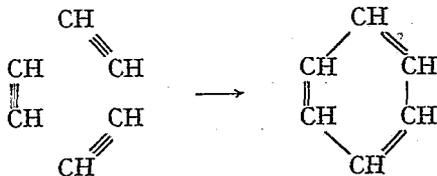
乙炔燃時有明亮及發烟之火燄，乙炔與空氣混合非常易於爆炸，且爆炸混合物之成分範圍甚廣。祇有混合物含有少於 5% 或多於 80% 乙炔者始不爆炸。乙炔與氧之混合物尤為危險。

因乙炔不飽和性之強故發生無數化學變化；非常傾向於聚合。Nieuwland 發現乙炔於氯化亞銅及氯化胺之酸溶液存在時能縮合成乙烯乙炔 (Vinyl-acetylene) 及二乙烯乙炔 (Divinyl-acetylene)：



乙烯乙炔具工業重要性，因其為製備人造橡膠之原料。

先此 Berthelot 曾導乙炔經熱熾之管而生苯：



若用催化劑，例如熾鐵或鎳粉，則聚合溫度可以大為低減；更有意義者為受銅絨 (Spongy copper) 促進之聚合，構成軟木相似之物質稱火乙炔或銅烯 (Cuprene) (Sabatier 及 Senderens) 及其焦油 (Cuprenetar)。火乙炔為環狀碳氫物所構合，惟其結構則尚未深知之。氧化則成苯之多元羧酸。其焦油中含有芳香系碳氫物、烯烴及少量烷烴 (己烷)。

火乙炔於近時成為工業產物，作轟炸物之調合劑。

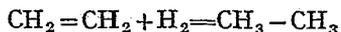
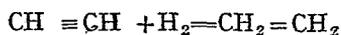
其他聚合方法係由無聲放電通過此氣體而成，維持低溫則成極不穩定之油狀物，不久即聚合而凝固。氧化則又成芳香系物【苯甲酸及苯二甲酸 (Benzoic and phthalic acids)】。

因乙炔為不飽和化合物，故其加成反應甚強。叁鍵之飽和需要 4 個壹價原子或原子團。加成有兩步，先成烯烴衍生物，次成烷烴衍生物：

即如氯與乙炔加成先生二氯乙烯，二氯乙烯迅即與更多之氯化合成四氯乙烯：

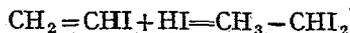
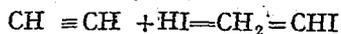


經催化劑 (鉑、鎳等) 而活化之氫可以逐步為乙炔所接收，其反應可以使乙炔先成乙烯而後成乙烷：

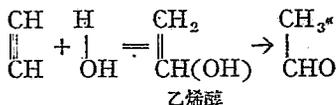


副產物有小量其他脂肪系碳氫物及芳香系碳氫物。

氫鹵酸之加成亦然：



早為人知而近年始有工業意義者為水之加入乙炔。氣態乙炔以新加熱之木炭吸收之，再與水於封閉之器內加熱，則先成乙烯醇 (Vinyl alcohol) 而後成乙醛：



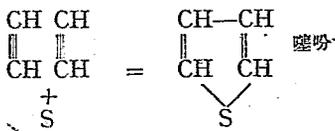
惟此作用需汞鹽作催化劑，始有豐富之產量。依照 N. Grünstein，於 50° 以下將乙炔導入溶解於濃硫酸之氧化汞液，而電化工業聯合公司 (Konsortium für elektrochemische Industrie) 則用氧化汞溶解於加熱而勿濃於 6% 之硫酸中，以吸收乙炔氣體。汞鹽之催化作用先成乙炔之汞衍生物，汞衍生物藉酸之作用又復分解為乙醛與汞鹽。此法於近時利用於工業上，以製造乙醛及其轉變產物(乙酸、丙酮、乙醇)。

其他方法亦可獲充足產量之乙醛者，係將乙炔與水蒸汽之混合物於高溫度下導經預先特製之催化劑(尤其如氧化鐵)。

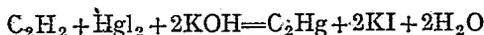
通電花於氮與乙炔之混合物，得氫氰酸 (Hydrocyanic acid)：



於 280—310° 導乙炔於黃鐵礦，則成豐富之噻吩 (Thiophene) 及其他物質 (Steinkopff)：



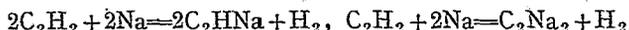
乙炔之金屬衍生物首數銅鹽及銀鹽，是為乙炔導入亞銅鹽或銀鹽之氨液中所成之不溶解沉澱。乙炔亞銅 (Cuprous acetylide) C_2Cu_2 為褐色；乙炔銀 (Silver acetylide) C_2Ag_2 為白色，易感光。兩者於乾燥之狀況下均易爆炸，銀化合物尤甚，一觸即發。因其完全不溶解，故兩者均用以檢定其他氣體 (例如煤氣) 中之微量乙炔。碳化汞 (Mercury carbide) 之爆炸性亦不稍差，此物由導乙炔於汞碘化鉀之鹼溶液中而成：



工業上用氧化鈣及炭共熱所製之碳化鈣不純，純淨之碳化鈣係用金屬鈣或氫化鈣 (Calci-

um hydride) 與炭共熱而製之。純淨碳化鈣為無色透明之結晶體。

鹼金屬碳化物係由乾燥乙炔導入加熱之金屬而成，先有一氫原子被代而後其第二氫原子亦受代：



鹼金屬碳化物於近時常應用於引進乙炔基於其他化合物。

乙炔為工業上重要產物之一。其輝照用途因其爆炸性故祇限於車燈等小型之照明。惟於五金工作則乙炔與氧之火燄用途甚廣。其商品係將乙炔溶於丙酮，再以多孔物質吸收而貯於鋼筒以减小危險性(Dissolved acetylene)。乙炔加水可製成乙醛已見上述，由乙醛可製乙酸、乙酐、乙醇及丙酮。

乙炔之各種氫衍生物可作溶劑，且有用為樟腦代用品者【六氯乙烷(Hexachloroethane)】。由乙炔與酸、醇及胺之加成產物可聚合而得人造樹脂及其他合成產物。近年以來乙炔已用於製造丁二烯(已見)，再由丁二烯得人造橡膠(另見後)。因乙炔具麻醉性，故亦用於醫藥作麻醉劑，而稱之為『麻醉炔』(Narcylene)。作此用途時須純製之，尤須不含硫化氫及磷化氫，蓋由碳化鈣而來之粗製商品乙炔常含此等混雜物也。此外則乙炔尚用於煤炔(Lamp-black)之製造，但此用途有限耳。

第三章 壹價鹵機能

鹵烷 (Alkyl halides) 及鹵烯 (Alkylene halides)

『碳氫物機能』(Functions of the Hydrocarbons) 一詞，係指化合物之由碳氫物之氫為其他原子或原子團所取代而衍生者也。碳氫物中之一氫原子被取代者稱之為壹價機能；兩取代部分同繫於一碳原子者稱之為貳價機能，叁價及肆價機能由此類推。

鹵 烷

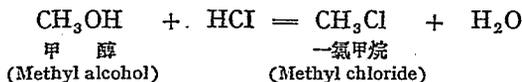
鹵烷即一次取代或壹價機能之烷烴與鹵素化合物，於脂肪系中具有特別重要性，因其易得，且反應甚易，故為許多合成中可貴之出發物。

構成方式 直接之氯化或溴化，除甲烷與戊烷外，無實際之意義，因其反應不直接而生鹵化程度不同之各種產物，且按照此法亦不能將碘引進也。

重要之製備法為鹵化氫與烯烴之加成反應，鹵原子之加入趨向於含氫最少之碳原子：



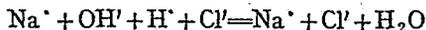
最有用者為鹵原子之取代醇中 OH 基，用濃氫鹵酸為之：



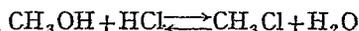
此種反應表面上有如酸與鹼之成鹽：



惟後者為游子反應，氫游子與羥游子相遇立即化合成甚不電離之水，而變化迅即完成：

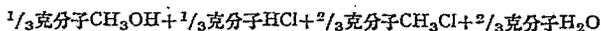


氫鹵酸與醇反應時，醇極少電離，需相當時間以解除其羥基。此種酸與醇脫水之時間反應名之為酯化(Esterification)。酯化無圓滿之時，蓋同時所成之鹵煙又為水所分解，是為可逆反應：



四種物質有趨於動力平衡之勢，兩對方之反應速度相等。在尋常溫度下此平衡狀況須數日始達，惟加熱則於短時間內例如數小時後即成。其倚賴於醇與酸之性質甚少而倚賴於反應物之數量比例者殊多。

若所用者均為當量，例如 1 克分子醇及 1 克分子酸，或 1 克分子酯及 1 克分子水，則經充分之長時間常達一平衡狀況，其均勻之混合物成分為：



變更反應物之數量比例，則其平衡濃度又自不同。其情況循質量作用之定律(Law of Mass Action)，故酯化之進行有如下之關係：

$$k' [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{CH}_3\text{COOH}] = k'' [\text{CH}_3\text{COOCH}_3] [\text{H}_2\text{O}]$$

其間 k' 表示醇與酸反應之速度常數， k'' 表示酯與水反應之速度常數，括弧中之符號表示分子濃度。

若 1 克分子酸與 m 克分子醇及 n 克分子水(或酯)混和，則其平衡如下較普通之方程式所示：

$$k'(1-x)(m-x) = k''(n+x)x$$

其中 x 為發生反應後之醇(亦即乙酸)之克分子數。於上述之例中 $m=1$, $n=0$, $x=2/3$ 。

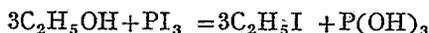
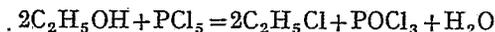
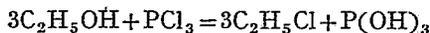
準此則醇與酸之分子濃度愈強，同時酯與水之分離愈圓滿，則鹵煙之產量亦愈豐。是即變更參加平衡狀況之任一物質之濃度，均可解除其平衡狀況。於是新產物構成，而反應之進行亦趨向於消除其平衡之擾亂。

可知欲使鹵煙之產量豐富與醇及酸之儘量利用，應設法使水儘量

從反應物中排去。此則應用無水醇及無水酸爲之，且往往用除水劑，如硫酸或氯化鋅，以與反應中所成之水結合。如是則酯化法始爲一完善之鹵烴製備法。

由醇與酸脫水而成之化合物通稱爲酯(Ester)，烴基鹵是爲鹵化氫之酯。

其他常用於鹵素與烴基交換之方法，係用三氯或五氯化磷以引進氯原子，五溴化磷或三碘化磷以製溴烴或碘烴：



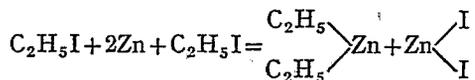
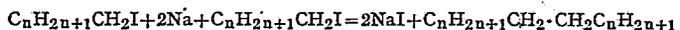
反應速而順利。但有時有副產物——磷酸酯，然此並無大礙。此法亦可用紅磷與溴或碘之混合物以代五溴化磷及三碘化磷。

鹵烴之性質 低級者爲無色氣體，其次繼之以液體，最高級者於室溫下爲固體。純淨時皆無色。感光分解則碘化物瞬成紅至褐色。低級者氣味愉快。燃時有綠色外緣之火燄。幾乎不溶解於水中，惟液態者與許多有機液體溶和，與醇或醚於任何比例下溶和。各種鹵烴之物理性質見下頁附表。

鹵烴之鹵原子易爲其他根基所替代。與硝酸銀於室溫下所生之反應甚緩，可知鹵烴不電離或至多電離程度極微。惟加熱則迅即有鹵化銀沉澱。據普通之觀察，碘較溴爲活動而溴又較氯爲活動。碘化物之反應能性較強，故尤宜於合成之用。又碳鏈之長短與鹵原子之活動性亦有關係；鹵烴之分子愈大，活動性亦愈差。

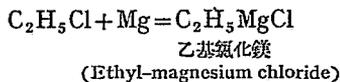
鹵烴之化學性質變化多端，舉其與合成法有關者如下：

(1) 與鈉、銀、鋅或鎂以合成烷烴或能產生烷烴之物質之法：

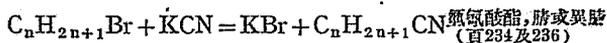
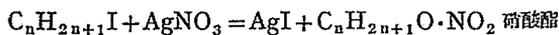


鹵 烷 之 物 理 性 質

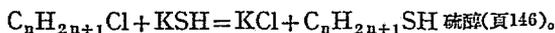
鹵 基	氯 化 物			溴 化 物			碘 化 物		
	沸 點	熔 點	比 重	沸 點	熔 點	比 重	沸 點	熔 點	比 重
甲基	-23.7°	-103.6°	0.952(0°)	+4.5°	-96.8°	1.732(0°)	+45°	-66.1°	2.293(18°)
乙基	+12.2°	-140.8°	0.916(8°)	+33.4°	-119.0°	1.468(13°)	+72.8°	-110.9°	1.944(14°)
n-丙基	+46.5°	-122.5°	0.912(0°)	71°	-109.8°	1.383(0°)	+102.5°	-101.4°	1.786(0°)
n-丁基(第一)	78°		0.907(0°)	101°		1.305(0°)	180°		1.643(0°)
n-戊基(第一)	107°		0.901(0°)	129°		1.240(0°)	156°		1.543(0°)
n-己基(第一)	134°		0.892(16°)	156°		1.193(0°)	182°		1.461(0°)
⋮			⋮				⋮		⋮
十六碳基 C ₁₆ H ₃₃	<289°		0.8412(12°)		15°		211° (15mm)	+22°	1.1347(18°)
卅一碳基 C ₃₂ H ₆₃		+64.6°			67°			+70°	



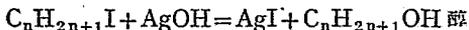
(2) 各種酯之合成法:



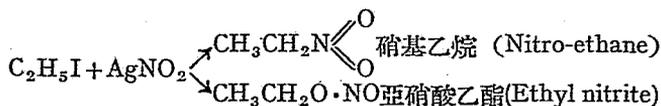
(3) 硫醇之合成法:



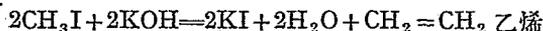
(4) 水及金屬氧化物 (KOH, Ag_2O , PbO, K_2CO_3 等之反應):



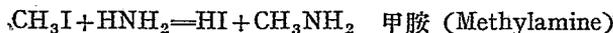
(5) 亞硝酸酯與硝基烷之合成:



(6) 對於氫氧化鉀醇液之作用:



(7) 對於氨醇液之作用:



此少數之例略示鹵烴於有機合成之重要性耳。

因碘烴中之碘活動性較強, 故有時須將氫烴或溴烴轉變為相當之碘烴。如此轉變較諸直接將脂肪系化合物碘化為易。

氯及溴對於碘之交換可將化合物與碘化鉀(或鈉、或鈣)加熱而成, 或不用溶劑, 或溶解於水、醇或醚。

相反之反應, 即碘對於氯或溴之交換, 則將碘烴與銅、銀、汞、錫、鉛、砷及銻之氯化物或溴化物加熱。然其中往往得各種鹵素衍生物之混合物。

Cl 可以為 Br 所替代, 用溴化鋁或溴及鐵。

Cl 可以為 I 所替代 } 用鈉、鉀或鈣之碘化物。
Br 可以為 I 所替代 }

Br 可以為 Cl 所替代,用五氯化銻。

I 可以為 Br 所替代,用溴化銅。

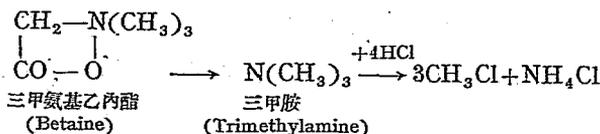
I 可以為 Cl 所替代,用氯化汞。

I 可以為 F 所替代,用氟化銀,氟化汞。

值得注意者為第一(Primary)之鹵烴可以轉變為第二及第三(Sec-ondary and tertiary)之鹵烴。此種轉變,例如用碘丙烷,加熱即能完成。

此種轉變如有氯化鋁或溴化鋁存在,更足以促進之。是以鹵烴參加反應時,若有氯化鋁存在,則所成之產物非所用鹵烴之衍生物,而為其衍生物之異構體(具有第二或第三之烴基者)。參閱 Friedel-Crafts 反應之過程(苯烴之合成)。

一氯甲烷(Methyl chloride) CH_3Cl 工業上係由甲醇用鹽酸酯化而得。又甜菜糖蜜之殘液,富於三甲氨基乙內酯者,於約 300° 乾餾,所成之三甲胺以鹽酸加熱分解,即成一氯甲烷及氯化銨:



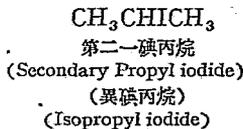
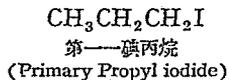
一氯甲烷用於染色工業,作為甲基化劑(Methylating agent);亦用以發生低溫及醫藥之局部麻醉,因其揮發力甚強,施於皮膚上可使之麻木也。

一碘甲烷(Methyl iodide) CH_3I 為流動而具芳香甜氣之液體。於有機合成極有用。因其碘原子反應力強,且於液態下之工作較易也(一氯及一溴甲烷於室溫下為氣體)。

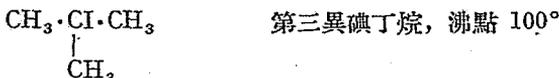
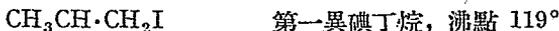
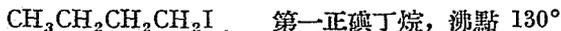
一氯乙烷(Ethyl Chloride) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, 及**一溴乙烷**(Ethyl bromide) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 兩者皆作為乙基化劑(Ethylating agent),此外尚作為麻醉劑。

高級鹵烴 丙烷及其他高級烷烴之一鹵衍生物有異構體,其中鹵原子之地位亦各不同。視其所代者為第一、第二或第三碳原子之鹵而稱

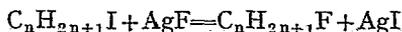
之爲第一、第二或第三鹵烴：



此種異構稱之爲取代異構 (Substitution-isomerism) 或位置異構 (Position-isomerism)。



氟烴 因氟之製備不易, 又反應太烈, 往往爆炸或發火, 故不能由有機物之直接氟化而成。其製備係將碘烴以氟化銀轉變之。有時用氟化汞或氟化銻:



又 HF 亦可與烯烴加成。

—氟甲烷爲無色氣體, 沸點爲 -78° (742mm)。

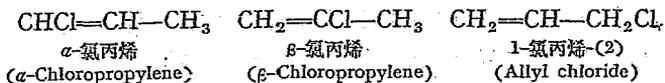
—氟乙烷於大氣壓力下之沸點爲 -32° 頗能溶解於水, 燃燒時有藍色火燄。具毒性, 無實際用途。

較晚近曾於催化劑 (SbCl₅, PCl₅ 等) 存在時並通常於壓力下由氯化物以氟化氫處理而得衆多脂肪系之氟化合物。卽如四氯化碳以氟化氫及五氯化銻處理而得 CCl₃F 及 CCl₂F₂。脂肪系多氯衍生物經三氯化銻及氯化汞之作用時其各個氯原子可與氟交換, 例如由 CHCl₂CCl₃ 得 CHCl₂·CCl₂F 及 CHCl₂·CClF₂ 之混合取代物。

不飽和烴之一鹵衍生物

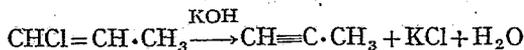
不飽和烴之鹵衍生物中鹵原子可以聯繫在雙鍵、叁鍵或簡單結合。

之碳原子上。是以由丙烯可以得如下之鹵化合物：



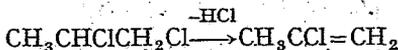
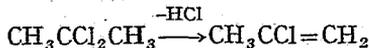
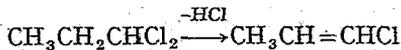
其反應能性各甚迥殊。1-氯丙烯-(2)之氯與鹵煙之氯同樣靈動，可以為其他原子團(OH, NH₂, CN等)所替代，是以為合成CH₂=CH—C H₂X型化合物之適宜原料。此等化合物均稱為丙烯基(Allyl-, CH₂=CH—CH₂—)衍生物。

其他與雙鍵或乙炔鍵相連之鹵又自動態不同，不能由正常方法替代之。若有變化則成為鹵化氫脫去而遺留炔羰。例如α-及β-氯丙烯經氫氧化鉀或第三胺之作用，即成甲基乙炔[丙炔(Allylene)]：

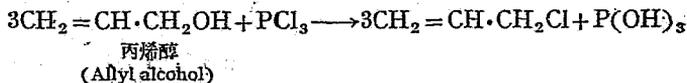


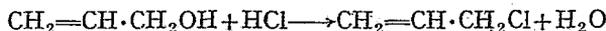
間隙結合中鹵原子活動性之微弱為有機化學之普通現象，將於討論苯衍生物時及之。

烯煙之一鹵衍生物之製法係藉氫氧化鉀之醇液或第三胺之緩和作用，使二鹵衍生物其鹵在相同或相隣之碳原子上者脫去鹵化氫而成：



鹵烯之鹵不與雙鍵之碳聯繫者，可如鹵烷製備之，例如1-氯丙烯-(2)可由丙烯醇與氯化磷作用，或用氯化氫酯化而成：



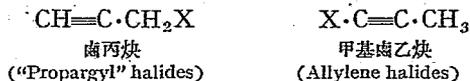


炔屬一鹵取代產物，類型為 $\text{X}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ 者，不穩定，自然且能爆炸；
溴化合物可由二溴乙炔及稀釋氫氧化鈉醇液製備之：

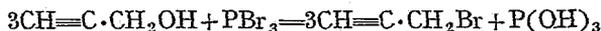


二氯乙炔(Dichloro-acetylene) $\text{CCl}\equiv\text{CCl}$ ，例如由氣態三氯乙烯於 130° 經固態氫氧化鉀而成者，遇空氣即爆炸而分解。此無色流動之液體沸點為 29° 。

較著而曾經多次研究之炔屬鹵衍生物為：



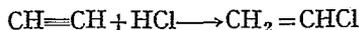
前者係由鹵化磷對於丙炔醇作用而成：



溴丙炔中之溴靈動而易受取代。

氯乙炔 (Vinyl chloride) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 為無色氣體。溴乙炔 (Vinyl bromide) 為芬芳之液體。二者於日光中及於過氧化物存在時聚合為不溶解而脆弱之物塊。

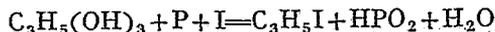
氯乙炔係由乙炔與鹽酸於汞鹽存在時合成之：



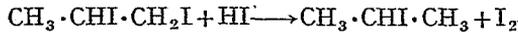
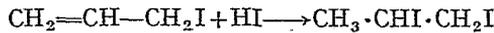
此法於近時用於工業以製備受韌性物品塑膠之原料。氯乙炔之聚合產物，例如 Igelite, Vinylite 可用作海底電線絕緣物，X-射線軟片及箔層等等¹，

$\text{CH}_2=\text{CH}$ —根基稱為“乙烯基”(Vinyl)。

氯，溴及碘丙炔 (Allyl chloride, Allyl bromide, Allyl iodide) 於近時頗為重要。因其易製，且反應力強，故為引進丙炔基於其他物質之適宜反應劑。按照 A. Claus 諸家之方法，碘丙炔可直接由甘油，磷及碘製備之：



惟此處須維持一定之反應條件，否則所成者可為異碘丙烷，因碘丙烯易於加上一分子 HI，於是還原所成之碘化丙烯，又復轉變為異碘丙烷(Isopropyl iodide)：

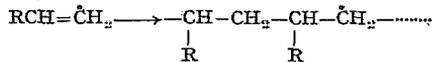


氣丙烯沸點為 46°，溴丙烯沸點為 71°，碘丙烯沸點為 103°。

數種由丙烯基鹵化物製得之丙烯基衍生物用於醫藥者為二丙烯基丙二醯脲 (Diallyl-barbituric acid or Dial)，水楊酸丙烯酯 (Allyl salicylate)，桂皮酸丙烯酯 (Allyl cinnamate)。

一切含乙烯基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 化合物皆有強大聚合能性。工業上除氯乙烯外，亦用乙烯基酯 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ ，異丁烯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ，苯乙烯 (Styrene) $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ 及丙烯酸酯 (Acrylic acid ester) $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ 為人造樹脂之原料。作為聚合催化劑者為光，過氧化物 (於乙烯基酯及丙烯酸化合物之聚合用之)，或硫酸、氟化硼、四氯化錫 [於乙烯基醚 (Vinyl ether)，異丁烯等用之]。

聚合現象可以假定其分子接受能量，例如受催化劑之作用或接受光子而處於激動狀況。於是於活化之原子上有一第二個之分子與之相加，同理第二分子亦得活化而繼續與另一分子相加，如是不斷為之：



於此連串反應中可以最後因分子兩端之封鎖成環或因兩鏈之併合或因外物之加入而促成鏈之破壞。

此解釋有兩種事實支持之。其一為孤立之較低級聚合物不復活化者不能繼續聚合。其二為反應中若用較多之過氧化物催化劑則聚合分子中單聚合單位 (Monomeric units) 之平均數較小。

註 1. W. Hüntenburg, Chemie der organischen Kunststoffe. Leipzig 1939.

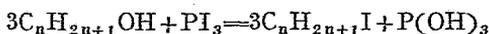
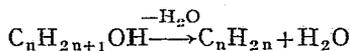
第四章 壹價羥基機能

一 元 醇

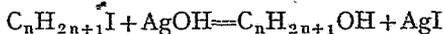
碳氫物之氫原子爲羥基 $-OH$ 所替代而成醇。視取代羥基之多寡而有一元或多元醇。本章所論之一羥基醇之普通公式爲 $C_nH_{2n+1}OH$ 。

醇中之有羥基存在可用各種方法證明之：

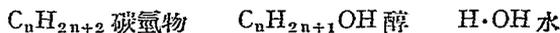
(1) 醇中羥基之氫原子與其中之其他氫原子不同，可以對金屬例如鈉交換。與氧直接結合之氫原子乃然。反應中如挾其氧原子而去，則此靈動之氫原子亦同時消滅：



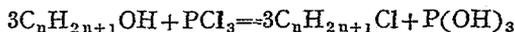
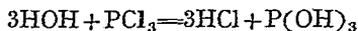
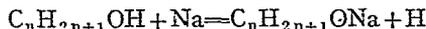
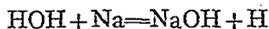
(2) 以鹵羥與氫氧化銀(濕氧化銀)合成醇，亦可證明醇之組織，蓋鹵羥之鹵原子爲氫氧化銀之羥基所替代也：



由此觀察，則醇爲碳氫物之羥基衍生物。就他方面言之，即醇爲水之羥基衍生物：



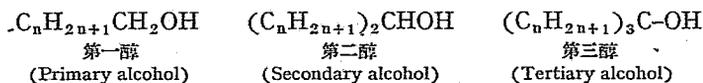
實際上醇除具有水所特有之性質外，亦具有其他由碳氫物而來之性質。對於鈉及鹵化磷之反應，醇與水同：



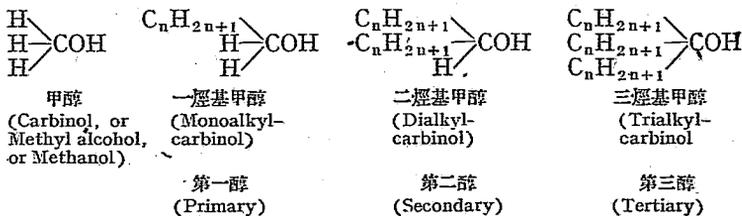
又其他水之特性，例如締合 (Association) 之傾向，亦見於醇，但程度差減耳。普通而論，醇中羥基部分能削弱羥基之反應能性，使其在醇分子中之反應不及在水分子中之烈。低級醇(甲醇、乙醇)雖不若水之強烈，

而與鈉反應甚易。高級同系物則對鈉反應逐漸微弱。醇分子中烴基愈大，其影響於化合物之物理及化學性質者亦愈甚，碳氫物之物理及化學特性見於此化合物者亦愈強，故低級醇（甲醇、乙醇）與水尚能於任何比例下溶和，高級者溶解性較小，而最高級者竟不溶解於水。

視羥基在分子中之位置如何乃有第一、第二及第三醇之區別。第一醇之羥基所依附之碳原子尚與二氫原子結合（即含有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ），第二醇中此碳原子尚與一氫原子結合（即含有 $>\text{CHOH}$ ），第三醇中此碳原子無氫原子與之結合（即含有 $>\text{COH}$ ）。



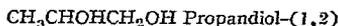
較高級醇可視為此全系中第一種醇即甲醇（Methanol）亦稱原醇（Carbinol）之取代產物。是則第一醇可稱為一烴基甲醇，第二醇可稱為二烴基甲醇。第三醇可稱為三烴基甲醇。



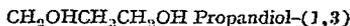
日內瓦命名法係用字尾『-ol』以表示化合物之具有醇性者。多元醇按其所有烴基之數而以『二醇』（di-ol），『三醇』（tri-ol）等表示之。

例如：

CH_3OH Methanol, Methyl-alcohol	甲醇
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Ethanol, Ethyl alcohol	乙醇
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Propanol-(1), Primary Propyl alcohol	丙醇-(1), 第一丙醇
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ Propanol-(2), Secondary Propyl alcohol	丙醇-(2), 第二丙醇
$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$ Methyl-propanol-(2), Tertiary Butyl alcohol	甲基丙醇-(2), 第三丁醇
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	



丙二醇-(1,2)



丙二醇-(1,3)

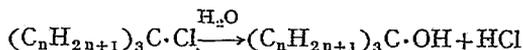
醇之來源及構成方式* 見於植物界者為一元醇與酸結合而成之酯。此等酯分佈甚廣，衆多香精油中含之。高級醇酯為蠟之主要成分。又植物中亦可見游離之甲醇及乙醇。

最重要者為碳水化合物及蛋白質發酵而成之低級醇。木材乾餾得豐富之甲醇。木材之木質(Lignin)即甲醇所由來者也。

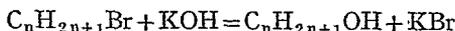
醇之製備法甚多，略舉如下：

(1) 酯與水、鹼或酸加熱，普通分解為醇與酸。易得之天然酯如果精及蠟，常可利用以製備某種之醇。

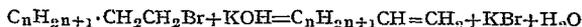
鹵酸之酯，如前章所述之鹵煙，亦為製醇之出發物，其用途甚廣。鹵煙單獨用水之水解不常有，惟於某種第三鹵化合物可以見到：



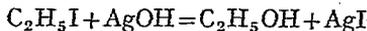
用稀釋之鹼或鹼金屬碳酸鹽、氧化鉛、氫氧化鈣或氫氧化鋇，則水解甚順利：



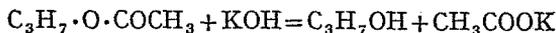
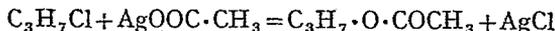
惟同時尚有由失去鹵化氫而來之烯屬碳氫物發生：



欲避免此種副反應，用濕氧化銀，冷或微熱，即有順利之反應：

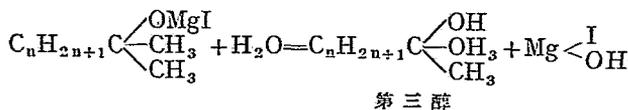
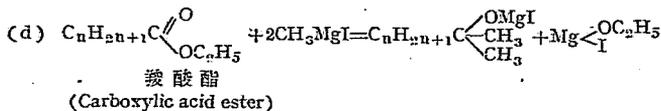
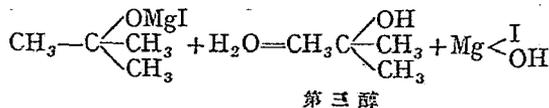
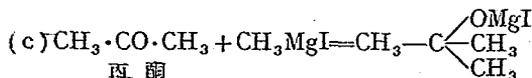
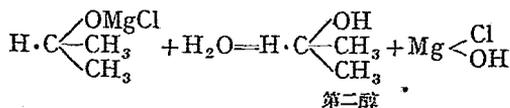
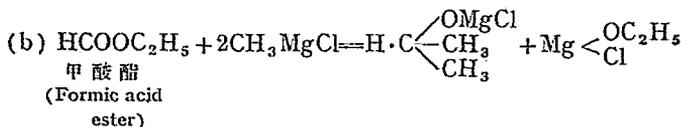
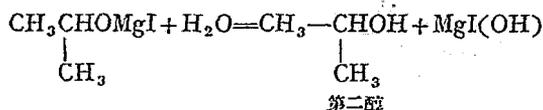


常用之方法係用乙酸銀或乙酸鈉使鹵煙先成乙酸酯而後水解之：



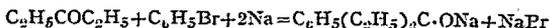
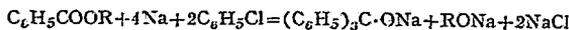
其他常用之酯為硫酸酯，易由烯煙及硫酸構成者，以水蒸煮即成醇與硫酸：

*關於醇之工業合成單行本：A. Richard, La synthese industrielle des alcohols. Paris, 1931.

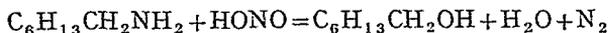
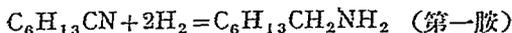
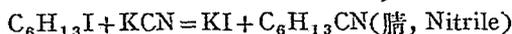
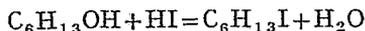


此處所述之羰基化合物(酯等)與烴基鎂鹽之反應常先有可分離之分子化合物 $\text{R}_2\text{C}=\text{O}\cdots\cdots\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Br}$ 之構成。此物視羰基化合物之性質，而自行或於加入過量之烴基鎂鹽後成穩定之加成產物 $\text{R}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OMgBr}$ 。

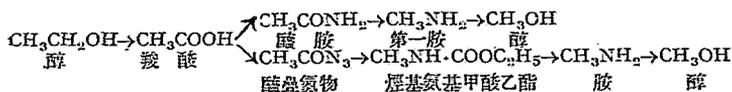
(5)近時有 P. Schoringin 及 A. Morton 與 I. R. Stevens 倡用鈉與烴以代上述 Grignard 之鎂化合物者；其反應如下：



由上述方法幾乎可以簡單製備任何醇類。此外尚可將第一醇之碳鏈延長或縮短，亦即可以將某醇轉變為其較高或較低之同系物也。其由低級醇合成高級者之步驟將於他章詳述之。茲略舉例如下：



轉變高級醇為低級者則採用羧酸法。第一醇先氧化為羧酸，羧酸變為醯胺或酸性疊氮物 (Azide) (另詳)。醯胺及疊氮之分解方法皆已知，將於敘及胺時作較詳細之討論。兩者均涉及一串較複雜之反應，所得之最後產物皆為醇：



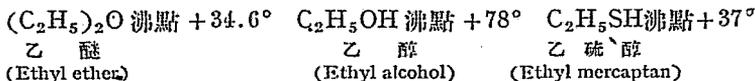
醇之物理性質 薄層之醇為無色，中性化合物。低級者有烈味。水溶解性隨分子量之增高而低減；甲醇與乙醇可於任何比例下與水溶和，其次者溶解性乃有限，高級醇則幾毫不溶解。

醇之沸點隨分子量而增加。每兩級沸點之差，由乙醇至癸醇約為 18—20°；高級之間差數漸小。

熔點普通隨分子量而增加，惟甲醇及乙醇為例外，其熔點乃高於丙醇。同一不規則者為甲醇之比重略高於乙醇之比重，丙醇以上則比重之增高又復有恆。正常第一醇之分子容積乃逐級增加而具常值*

由其略高於沸點之蒸氣密度之測定，知醇有締合性。此種性質醇與水共之，故醇可視為水之氫基衍生物。締合性是為醇之沸點高於醚及硫醇沸點之原因，蓋醚及硫醇分子量均較高，似應有較高之沸點也：

*表見附錄，其常數 Δ 約為 15.6。

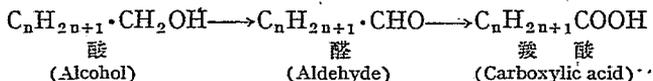


異構體中，正第一醇沸點最高，第二及第三醇沸點較低。碳鏈分枝之影響於沸點者亦然，與之相反者則第三醇常具最高之熔點。

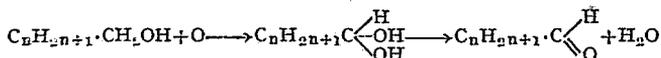
醇	沸 點	熔 點	比 重
甲醇 CH_3OH	64.7°	-97°	0.814
乙醇 C_2H_5OH	78°	-112°	0.806
正第一丙醇 C_3H_7OH	97°	-127°	0.817
正第一丁醇 C_4H_9OH	117°	-79°	0.823
正第一戊醇 $C_5H_{11}OH$	137°	—	0.829
正第一己醇 $C_6H_{13}OH$	157°	-90°	0.833
正第一庚醇 $C_7H_{15}OH$	176°	-35.5°	0.836
正第一辛醇 $C_8H_{17}OH$	194.5°	-18°	0.839
正第一壬醇 $C_9H_{19}OH$	213°	-5°	0.842
正第一癸醇 $C_{10}H_{21}OH$	231°	+7°	0.839
正第一十一烷醇 $C_{11}H_{23}OH$	131°(15mm)	+19°	0.833(23°)
正第一十二烷醇 $C_{12}H_{25}OH$	143°(15mm)	+24°	0.831(24°)

按0°水計算之
按4°水計算之

醇之普通化學性質 1. 特著而足資區別第一、第二與第三醇者為醇對於氧化及去氫劑之性態。於是第一醇氧化為醛而後為羧酸：



氧化劑所觸犯者常為攜有羥基之碳原子。曩時對此反應之機構以為最初醇之一氫原子為一羥基所取代，於是處於同一碳原子上之兩羥基退出而成水：

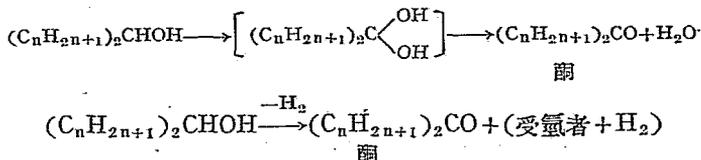


惟根據 H. Wieland, 則醛之由醇構成亦可無須有氧參加其間, 而祇須有與氫化合之物質, 例如鈀或次甲藍 (Methylene blue) 挾醇之二原子氫而去便足以成醛。故於此祇能稱為『去氫』, 不能稱為氧化, 去氫物稱為受氫者 (Acceptor):



儘許醇之轉變為醛視試驗情形及氧化劑之選擇而有不同, 非如舊說之氧化本意〔羟基化 (Hydroxylation)〕, 即如新說去氫之意義也。

第二醇氧化或去氫, 則成碳原子數相同之酮:

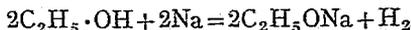


第三醇對於氧化劑常具較大之抵抗性。惟一經被製, 則碳鏈崩解而成較原有被氧化之醇含碳更少之羧酸(或酮)。

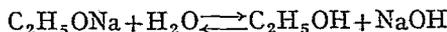
如是可以由醇之氧化產物判斷其為第一, 第二或第三。

2. 醇之羥基氫原子可為金屬所取代, 有如章首所述。取代所成是為醇錫 (Alcoholates): $C_nH_{2n+1}OMe^1$ 。

其餘金屬之醇錫尤為重要, 低級醇之醇錫構成甚易 (同時有氫發生); 高級醇反應甚弱:

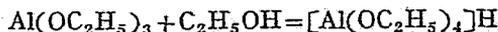


剩餘之醇揮發而留粉狀之醇鈉, 至約 200° 始失其所結合之最後分子之醇。醇錫須閉絕潮濕方能穩定。經水即分解成醇及金屬氫氧化物:



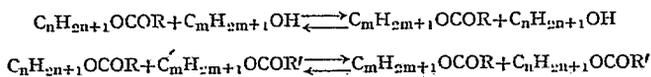
醇錫中之醇鋁可以於真空中蒸餾而不分解。

醇鋁尚有與醇加成而生複酸所謂羥氧酸 (Alkoxy-acid) 之特性, 羥氧酸為壹價酸而可以用鹼作準確之滴定 (Meerwein):

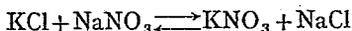


有機化學中醇錫之用途甚廣(尤其鹼金屬之醇錫), 作為縮合及煙基化之媒介物, 以引進 $C_nH_{2n+1}O$ -基於其他分子中。

3. 醇之酯化機構已見前述, 其酯化可以用一切無機及有機酸或其衍生物[鹵鹵(Acid halide)、酐(Anhydride)等]為之。所成之重要產物即酯, 除鹵煙已見前章外, 其他將於他章詳述之。此處舉酯之普通性質言之, 依照 L. Claisen, Purdie; Bertoni, Haller, Henry 及其他作者, 酯與其他之醇或其他之酯加熱則生複分解, 其煙基多寡完全被排斥, 是為『醇解』(Alcoholysis) [或反酯化(Umesterung)], 用小量酸或鹼催化之:



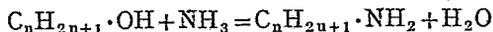
各酯中煙基及酸根之交換, 有如鹽中游子之交換:



是又酯與鹽類似之點, 故酯之命名亦如鹽, 乙酸甲酯 (Acetic methyl ester) 亦稱甲基乙酸鹽 (Methyl acetate), 硝酸乙酯稱為乙基硝酸鹽 (Ethyl nitrate) 等。

動植物機構中儘許常有此醇解之現象發生。

4. 醇中之羥基祇能直接為由氮衍生之根基 ($-NH_2$, $=NH$, 或 $>N$) 所替代, 但頗困難而產量少。Merz 曾於 250° 以氯化鋅氨液 (Zinc chlorammines) 為之:



除第一胺外, 亦有第二胺 $(C_nH_{2n+1})_2NH$ 及第三胺 $(C_nH_{2n+1})_3N$ 各自同時構成。

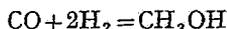
各 種 醇 屬

甲醇 (Methyl alcohol) CH_3OH 自然界中游離甲醇但祇零星散見 [例如香精油 (Ethereal oils) 中], 惟其衍生物則廣佈。許多植物油含

甲醇之酯，冬青油〔白珠樹油(Gaultheria oil)]中含水楊酸甲酯(Methyl salicylate) $C_6H_4(OH) \cdot COOCH_3$ ，素馨油(Oil of jasmine)中含氨基苯甲酸甲酯(Methyl anthranilate) $C_6H_4(NH_2) \cdot COOCH_3$ 。甲酯常見於天然產物中，天然色料、生物鹼類等，含有甲酯者甚多也。

迄於近代工業上製備甲醇之唯一方法為木材乾餾。其蒸餾液『木醋』(Pyroligneous acid)中除醋酸(10%)外，含酮(至0.5%)、乙醚、丙烯醇、乙酸甲酯、氨及胺，亦含1.5—3% 甲醇。醋酸之分離係將蒸餾液導入熱石灰乳中，於是醋酸成為不揮發之乙酸鈣。丙酮與甲醇之分離較難，因其沸點相近之故(丙酮沸點為56.5°，甲醇沸點為64.8°)。然在分餾塔(Fractionating column)中經精細提煉，可以將其混雜物完全分離而得甲醇。不純之甲醇亦稱『木精』(Wood spirit)。

較晚近之製法係將一氧化碳以氫還原，用金屬氧化物如氧化鋅及氧化鉻之混合物作催化劑(*Bad. Anilin- u. Soda-fabrik; Patart*⁶):

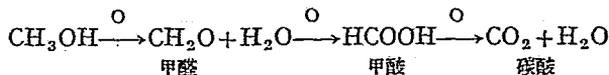


此法需高溫(約450°)及高壓(例如200 Atm)。今日之大部分甲醇需要仰給於此，為舊法所不逮。其副產物有異丁醇及其他物質(例如液態碳氫物)，凡此可用他種催化劑(鈷鹽)使成為反應之主要產物。

化學純粹之甲醇最好由酯水解而得，例如用良好結晶之乙二酸二甲酯(Dimethyl oxalate) $CH_3OOC \cdot COOCH_3$ 。

☞ 純淨甲醇為清澈流動而無色之液體，氣味與乙醇相同，燃時有無光之淡藍色火燄。甲醇有麻醉之作用，為劇烈毒物，飲之傷目使盲，最後能致人死命，故應嚴禁其作為飲料之用。

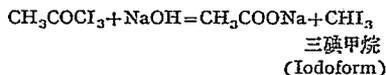
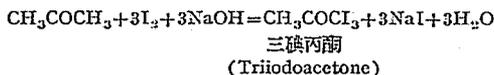
甲醇之氧化逐步經甲醚，甲酸以至二氧化碳：



甲醇於工業上用途繁多。普通用於甲基化者，例如製備一甲及二甲氨基苯(Mono and di-methylaniline)、一氯甲烷、硫酸二甲酯、甲苯磺酸甲酯(Methyl ester of toluene-sulfonic

acid)及甲醛等。此外作為酒精禁飲劑、油漆及香料之溶劑等。

甲醇中易有丙酮混雜，可以作『三碘甲烷試驗』以檢定之，蓋丙酮與碘及氫氧化鈉液易成黃色之三碘甲烷也：

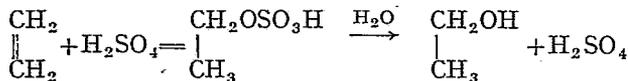


三碘甲烷之臭易辨，其量可由重量分析檢定之。

乙醇 (Ethyl alcohol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 天然乙醇常由碳水化合物發酵而成。惟在地面、海洋及大氣中所可獲之量極微。動植物中及動物血液亦含有乙醇，其為量則微之又微。

乙醇之製備可按普通之任何第一醇製法為之。惟適於此重要產物之工業製備，則可用者殊不多觀。

由乙烯經硫酸氫乙酯之製法：

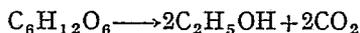


則縱使乙烯來源(例如天然氣或乙炔還原產物)可以從廉，而所需之硫酸量多而價昂。

由乙炔着手之合成法結果較佳。如『乙炔』章所述，先使乙炔與水加成，以汞鹽為催化劑，所成之乙醛以鎳為催化劑而氫化之為乙醇。第一次歐戰曾用此法製多量乙醇，今後此法將益發達，然以便利及成本論終不如發酵法為用之廣也。

發酵為民族經濟中一種最重要之化學方法。雖其法沿用已千年，數十年來屢經研究，而迄今各種變化尚有未能解釋者也。

天然產之糖如葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)及果糖之稀液中若有釀母(Yeast)滋長，則分解而成乙醇與碳酸，反應之成就可以達 94—95% 如下式：



此種事實於十八世紀末年即已著稱。嗣後 Pasteur 證明誘導發酵

之釀母係由空氣而來，而消毒無芽胞之糖液則不發酵。於是以為發酵屬於釀母生活程序之一現象，而稱釀母為有組織或有機構之酵母 (Organised ferment)。此種見解持之甚久。Liebig 以為糖之分解係釀母生長之附帶現象而不能視為微生物自身生活程序之產物，其意見則不為人所承認。直至 1897 年 Ed. Buchner 之試驗始解決此問題。渠將釀母細胞與細砂相和而研磨之，以使其胞膜完全毀壞。於是從如是所製之釀母用大壓力以取其汁。此無細胞之汁，雖經消毒以毀滅釀母菌，尚能不失其發酵能力。由此證明誘導發酵之物乃在釀母細胞之內，雖與細胞分離而仍能在細胞之外發展其機能。

『無細胞發酵』之發現乃成為發酵理論之基礎而打破『有組織』酵母之假說，試驗所示知無生命之培養基亦能促進糖之催化分解。此種酵母及其相似之物質迄今組織尚未盡知，且祇一部分得其解釋，最好從其效用稱之為『無組織酵母』(Unorganized Ferment)或『酵素』(Enzymes)*，Buchner 稱發生醇發酵之酵素為酒化酵素或醇酵素(Zymase)。

酒化酵素不受防腐劑如水楊酸及甲苯等之影響，且可乾燥而不失其功效。晚近研討所得知發酵系統之具醇發酵作用者非單獨一種酵素，而為一整批之酵素所組成，其中之脫羧酵素 (Carboxylase) 及輔酵素 (Cozymase) 應特加考慮。

如是繁複之變化如葡萄糖之分解為二分子乙醇及二分子二氧化碳自必經過若干中間步驟。於特殊試驗情形下曾經設法使反應停止於各

* 關於酵素參閱：H. v. Euler, *Chemie der Enzyme*. München, 1922/28.—C. Oppenheimer, *Die Fermente u. ihre Wirkungen*, Leipzig, 1924/29.—Fodor, *Das Fermentproblem*, Dresden-Leipzig—K. G. Falk, *The Chemistry of Enzyme reactions*, New York, 1930.—H. v. Euler, *Biokatalysatoren*, Stuttgart, 1930.—J. B. S. Haldane, *Enzymes*, New York, 1930.—R. Willstätter, *Untersuchungen über Enzyme*. Berlin, 1928.—E. Waldschmidt-Leitz and R. P. Walton, *Enzyme actions and properties*, New York, 1929.—Henry Täuber, *Enzyme Chemistry*. London, 1937.—*Ergebnisse der Enzymforschung*, Vol. 1—6(1932—1936), ed. by F. F. Nord and R. Weidenhagen. Leipzig.

個不同之階段，俾得明瞭醇發酵之機能。

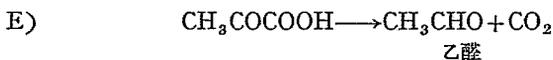
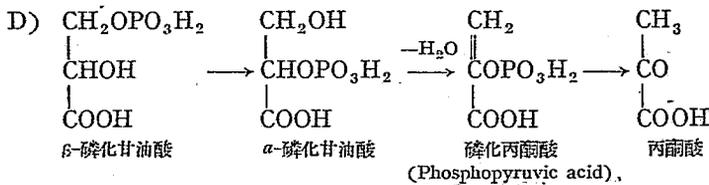
據最近之觀察(*Grüss*, 尤其 *Willstätter*^{6a})，葡萄糖不直接發酵，惟為特種酵母轉變為獸臟粉(Glycogen) (另見)，由此而來之糖之形式乃能誘起發酵，是則其第一階段為獸臟粉之合成，而第二階段乃為一種性質未知之活性而可發酵形式之糖之構成。其他研究者則以為葡萄糖不必變為獸臟粉，而先構成葡萄糖-1-磷酸酯 (Glucose-1-phosphoric acid ester)，此酯又轉變為葡萄糖-6-磷酸酯 (Glucose-6-phosphoric acid ester)。

在發酵進行之次一階段所謂『預發酵』(Pre-fermentation)，乃 *Harden* 與 *Young* 所發現之『酒化磷酸酯』(Zymophosphate) 處於主要地位，此最近始經普遍承認。此 *Harden* 與 *Young* 之酯組織為呋喃式果糖-1:6-二磷酸酯(Fructofuranose-1:6-diphosphoric acid ester) (命名法見碳水化合物章)。此外尚有兩種少量之磷酸酯存在，是為 *Robinson* 酯 [呋喃式葡萄糖-6-磷酸酯 (Glucopyranose-6-phosphoric acid ester)] 及甘露蜜糖-6-磷酸酯 (Mannose-6-phosphoric acid ester)。部分水解時則 *Harden-Young* 酯可以生 *Neuberg* 酯 [呋喃式果糖-6-磷酸酯 (Fructofuranose-6-phosphoric acid ester)]。

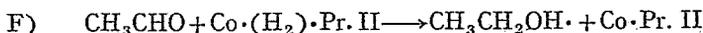
雖以前之觀點認為葡萄糖分子或其磷酸化合物於發酵時先行分解為二分子乙二醛(Glyoxal)，而 *Embden*⁷ 於 1933 年之重要考察，以及 *Meyerhof*⁸，*Nilsson*⁹ 及其他之研究，乃對於反應之機能予人以新觀念。近時 *G. Warburg* 及其門人根據其新試驗之結果以解釋發酵之機構，其說與 *Meyerhof* 所主張者不同。兩說孰為可傳今尙未能逆料。茲姑將最為實驗所徵實之反應步驟作簡單之敘述。

發酵之第一步為己醣二磷酸(Hexose-diphosphoric acid) 經一種酵素“己醣分解酵素”(Hexokinase)之作用成二分子丙醣磷酸(Triose-phosphoric acid)，即二羥基丙醣磷酸(Dihydroxy-acetone phosphoric acid)及甘油醛磷酸(Glycerol-aldehyde-phosphoric acid)：

二氧化碳及乙醛(方程式 E):



方程式 E 中所成之乙醛最後經還原而成乙醇(方程式 F)。其還原所需之二 H-原子則由方程式 C 中所成之二氫輔酵素供應之，此物於轉讓二氫原子後又自轉變為輔酵素而再起始如方程式 C 所示擔負去氫之任務。



據 Negelein 及 Warburg 之試驗，蛋白質 Pr. II 之與氫化輔酵素結合者若按方程式 F 反應，則與按方程式 C 參加氧化反應之蛋白質 Pr. I 不同。是則輔酵素及其還原形式交互與蛋白質 I (成氧化或去氫作用之酵素) 及蛋白質 II (成還原作用之酵素) 結合也。

輔酵素中之生效族今已知之，故上列方程式可以書成構造式。此則將於維生素章述之。此處但示發酵之反應過程如何為各種酵素所支配耳。

輔脫羧酵素(Co-carboxylase)為發酵所必需之脫羧酵素之生效族(方程式 E)，近時已經解釋。是為維生素 B₁ 之神經炎抗素焦磷酸酯(Aneurine pyrophosphate) (見維生素章)。

上述方案對於各種事實，如在發酵之正常情形下乙醇與二氧化碳之生成約當等分子之比例(每兩分子由一分子葡萄糖)，均能作圓滿之解釋。又發酵之常有少許(約 3%) 甘油作為副產物亦能計及而不遺。此則可以由甘油磷酸酯脫去磷酸酯基而成。甘油之量如最初經 Neuberg, Connstein, 及 Lüdecke 諸家所示者，可以因加入酸性亞硫酸鹽(或亞硫酸鈉，經二氧化碳轉變為酸性亞硫酸鹽)而增加，蓋加於發酵液中之酸性亞硫酸鹽與乙醛化合而妨阻其受繼續之作用。其於恰將達到最後

階段之前從發酵之周圍中移出，即是使活性氫正常用以還原之者轉移於糖之『半分子』（即丙醯磷酸酯或脫去磷酸根之丙醯，二羥基丙酮，或甘油醛）而使之還原為甘油：



曾經深切研究者尚有糖之分解時所有之磷酸化反應。Parnas 之意見以為對於葡萄糖或由獸脂肪及游離磷酸所成之己醯一磷酸(Hexose monophosphoric acid)磷酸化之第一磷酸酯贈予者(Phosphate donator)當為腺素甘三磷酸酯(Adenosine triphosphate)(見胞核酸章)，於是此物自身乃轉變為含磷較少之腺哈酸(Adenylic acid)。由腺素甘三磷酸酯脫去磷酸而成之腺哈酸於發酵之第一階段乃由肌肉素磷酸酯(Creatine phosphate)(見氨基酸章)，後來又由糖之磷酸化分解產物，尤其磷化丙酮酸，再度磷酸化又復轉變為腺素甘三磷酸酯。於發酵之經常狀況中腺素甘三磷酸酯之磷酸酯基直接轉移於葡萄糖，而無須先使磷酸分裂(醇解，見醇之酯化)。凡此醇解均假定其於特殊酵素之影響下進行。

譯者按：——某某磷酸，如 Hexose diphosphoric acid 等之 -phosphoric acid 等，及磷酸酯(Phosphoric acid ester) 英文本皆譯為“Phosphate”。茲從德文原書各譯為磷酸或磷酸酯，以存本來面目。

欲使糖之發酵順利進行，須選擇相宜條件以使釀母菌—Saccharomyces—蕃殖。最適之溫度在 30° 與 37° 之間。5° 以下及 50° 以上則釀母菌之發酵功效完全終止。糖之溶液濃度太高亦於釀母菌有害；其糖之含量超過 12—15% 時則罕能耐受之者。又發酵所得之醇亦足以遏抑釀母菌之生長，且其濃度增加太高時竟至廢止全部釀母菌之作用。各種類型之釀母菌於此方面之感覺性亦各自不同。酒釀母有能產生高至 20% 之醇者，惟在大多數情形下醇之濃度低於此時發酵作用即已完全停輟。最後為釀母之營養計，必須加入鹽類，尤其鉀鹽、鎂鹽及磷酸鹽，且尤要者為氮化合物，是為構成釀母菌自身特殊蛋白質之所必需。醯胺(Amides)及氨基酸(Amino-acids)尤適於作為氮之來源，無機銨鹽亦足以應用。

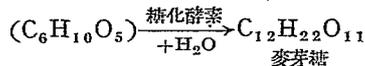
已知之釀母種類甚多。其中有生存於醇液之表面者，是為頂釀母。有聚殖於器具底部者，為底釀母。

醇發酵之重要副產物為乙醛、二乙醇縮乙醛(Acetal)、甘油、丁二

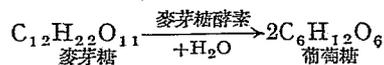
酸 (Succinic acid) 及雜醇油 (Fusel oil), 是為丁醇、戊醇及其較高同系物之混合物。丁二酸及雜醇油非由糖而來, 乃由釀母培養基蛋白質及釀母細胞之蛋白質所生之氨基酸經特種酵化而成。氨基酸可以因釀母菌蛋白質之新陳代謝而常經不斷之再造。

自然界之簡單糖類價昂而量少, 不足為工業上製備乙醇之用。故工業上製備乙醇用較廉之多醣, 尤其澱粉, 亦偶用已水解之纖維素以為原料, 經酵化方法轉變之為較簡單而可發酵之碳水化合物。

最重要之含有澱粉之原料為馬鈴薯及各種穀類, 包括玉蜀黍及米。馬鈴薯先於封閉之蒸鍋中用壓力加熱, 使其胞壁破壞而漿核破裂。於是將細碎之物地置桶 (Mash-tun) 中加小量之麥芽。麥芽為發芽之大麥, 含大量分解澱粉之水解酵素即糖化酵素 (Diastase)。澱粉因糖化酵素之作用而分解為貳糖, 麥芽糖 (Maltose):



糖化成熟時, 加培養之純釀母 (釀業酵母), 使其在糖汁中迅速繁殖。此釀母中含有麥芽糖酵素 (Maltase), 使麥芽糖分解為葡萄糖:



於是在此期之變化中前述之酒化酵素 (Zymase) 發揮其作用, 使葡萄糖發酵而成乙醇與碳酸。

糖汁發酵後乃繼之以部分蒸餾, 以使乙醇與其他發酵產物分離, 尤其須儘可能範圍除去其所含之水。因乙醇與水之沸點相差甚遠, 故欲得高價值之乙醇部分須有特製之器具, 使蒸餾物之汽化及凝縮多次循環。用蒸餾塔及泡罩 (Dephlegmator) 可得百分數頗高之粗酒精 (至 90% 以上)。所謂泡罩為裝於塔中各層泡管上之蓮蓬頭, 一部分蒸汽在其冷凝之壁上從新凝縮。其遺留於蒸餾塔層之殘餘物除水外, 尚含有不

揮發之物質(礦物鹽、蛋白質、脂肪、甘油、丁二酸)，爲可貴之獸畜飼料，是爲酒糟(Wash)。

繼續精製，則仍將粗酒精作部分蒸餾。頭甌之蒸餾物中含易揮發之乙醛及二乙醇縮乙醛。其主要部分之蒸餾物爲90—95%乙醇。末甌之蒸餾物爲『雜醇油』，中含兩種戊醇，又含異丁醇及正丙醇，皆由氨基酸(Amino-acids)發酵而成者也。此外雜醇油尚含有小量高級醇及脂肪酸及其酯，及呋喃醛即糠醛(Furfural)。

純淨之無水或『絕對』(Absolute)酒精沸點爲 78.3° ，其製備不能專賴簡單蒸餾，蓋95.5%酒精與4.5%水混合而成沸點恆定之液體。欲除去此最後之4.5%水，則將此混合物加生石灰蒸餾，於是水與石灰結合，純酒精乃蒸餾而出。

Young之酒精去水新法，係加苯於95%酒精而蒸餾之。最先爲三元混合物(醇+苯+水)於 64.85° 餾出，於是有二元混合物含苯及醇者於 68.25° 餾出，最後於 78.3° 蒸出者爲純酒精。

酒精中若含有小量之水，可用甲酸乙酯與無水乙醇鈉之純酒精溶液檢定之。小量之水能使甲酸乙酯水解，而甚難溶解於醇之甲酸鈉乃沉澱而出。

純乙醇爲清澈而燃時具藍色火燄之液體。有特殊氣味。其沸點爲 78° ，比重 $0.793(15^{\circ})$ 。與水作任何比例之溶和。混和時容積收縮(52體積醇及48體積水成96.3體積稀醇)。檢定稀醇之百分數含量最簡單方法爲比重之測定。由比重計『醇浮計』(Alcoholometer)之刻度，可以直接讀得乙醇重量或容積之百分數。

檢定乙醇之最可靠方法爲其苯甲酸酯(Benzoic ester)， $C_6H_5COOC_2H_5$ 或硝基苯甲酸酯(Nitro-benzoic ester)， $NO_2 \cdot C_6H_4COOC_2H_5$ 之製備，將醇液及氫氧化鈉液與苯甲酰氯(Benzoyl chloride)或硝基苯甲酰氯(Nitro-benzoyl chloride)震盪即得。所成之酯可以從此鹼液中用醚提取之。苯甲酸酯有特殊氣味，硝基苯甲酸酯之熔點爲 57° 。兩種反應均甚靈敏。

乙醇於試驗室及工業界皆有甚廣之用途，作爲溶劑及溶提介體，作爲燃料及藥品與化妝品製備之原料，用以製備醋酸、油漆、染料及某種

人造絲等等。惟最多量之乙醇則為人類所消耗，非作為醇、水、糖、果精合成之果酒，即作為含糖或澱粉原料經各種發酵方法發酵而成之飲料酒。經隨後之蒸餾，則後者轉變為更強烈之燒酒。

下表表示各種著名含醇飲料之來源及製法

原 料	合 醇 飲 料	
	不 蒸 餾	蒸 餾 後
a) 含糖物質:		
1. 葡萄	葡萄酒	白蘭地(Cognac)
2. 果子	果子酒、蘋果酒、梨酒	
3. 紅醋栗(Currants)	紅醋栗酒	
4. 蔗糖精蜜		蜜酒(Rum)、亞拉(Arrack)
5. 櫻桃		櫻桃白蘭地
6. 梅子	青梅酒(我國產)	斯拉夫酒(Sliowitz)
7. 杜松子(Juniper)		杜松子酒(Genever)
8. 酒及果酒之殘渣		低等燒酒
b) 含有澱粉之產物:		
1. 大麥	啤酒	穀類燒酒
2. 小麥	啤酒、黍酒(Kvass)	穀類燒酒
3. 黑麥、裸麥(Rye)	黍酒	穀類燒酒、威士忌
4. 馬鈴薯		馬鈴薯燒酒(白蘭地)
5. 玉蜀黍		威士忌
6. 米、糯米	紹興酒、日本酒 Saki	紹興燒酒、亞拉
7. 高粱(稷)		高粱酒、汾酒

以酒精為飲料自古已然。世界民族，不論其文化程度之高低，莫不由含糖或含澱粉之自然產物製造飲料，亦更莫不用之為嗜好品者。少量之酒精可以刺激人類之官能，使漸麻醉而趨於睡眠。大量飲用則酒精為毒物。器官吸收而利用之，同時亦即受其禍患。緩性之酒害可以使各種器官生墮落與衰敗之現象。

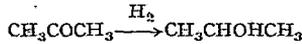
丙醇(Propyl alcohol) C_3H_7OH 丙醇有兩種異構體，第一及第二醇：

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 丙醇-1(Propanol-1), 第一丙醇

$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ 異丙醇(Isopropyl alcohol),

丙醇-2(Propanol-2), 第二丙醇

第一丙醇見於發酵蒸餾之最後蒸餾物中, 異丙醇不難由丙酮還原而成:



美國由石油精煉之分裂氣體副產物, 丙烯, 大規模製造之。以硫酸吸收丙烯, 再將所成之酯水解。常用於代替乙醇, 大量用於製造丙酮。

兩種丙醇之毒性及麻醉作用均較諸乙醇之所有者為烈, 故不能用為飲料, 惟可代乙醇作溶劑及消毒劑。

丁醇 (Butyl alcohol) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 四種可能之異構丁醇皆已知, 舉之如下:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 丁醇-1, 第一正丁醇, 沸點 117°

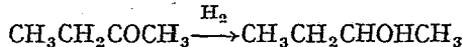
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ 丁醇-2, 第二正丁醇 沸點 100°

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 甲基丙醇-1, 第一異丁醇, 沸點 108°

$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ 甲基丙醇-2, 第三異丁醇, 沸點 83°

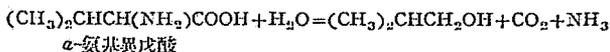
第一正丁醇由甘油或甘露蜜醇 (Mannitol) 經丁基菌 (Bac. Butylicus) 之發酵而來, 為量達 6—8%。近時之大量製備則由澱粉或含澱粉之物用乙醯丁基菌 (Bac. Aceto-butylicus) 發酵而成, 除 30% 丙酮及 10% 乙醇外, 約得 60% 丁醇。丁醇為硝酸纖維漆之優良溶劑, 故為銷路甚佳之商品。

第二正丁醇由甲基乙基酮之還原而製備之:



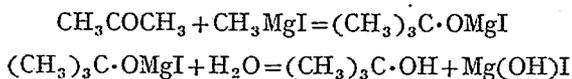
或由石油工業所得之正丁烯經由酸性硫酸酯而製之。

第一異丁醇為雜醇油中固有之成分, 可以由雜醇油部分蒸餾而得。其構成由於蛋白質氨基酸即氨基異戊酸 (Valine) 之發酵:



此醇與異丁酸及白芷酸 (Angelic acid) 所成之酯見於羅馬甘菊油 (Roman-camomile oil) 中。游離之醇則見於木材乾餾之木油中。工業方面由水煤氣 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 用鉛鹽為催化劑製備之。香料工業上用以製備果精(乙酸丁酯)及人造麝香,油漆工業上用為溶劑,藥物工業上用以合成可貴之藥品。

第三異丁醇為各種丁醇中在尋常溫度下唯一之固體,熔點 25.4° 。最好由丙酮及甲基鎂鹽製備之 (Grignard):

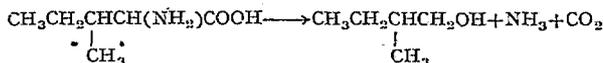
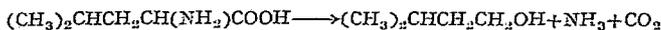


戊醇 (Amyl alcohol) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 按照理論應有 8 種可能之戊醇, 俱已知之:

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 戊醇-1 | 沸點 138° |
| 2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ 戊醇-2 | 沸點 119° |
| 3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ 戊醇-3 | 沸點 117° |
| 4. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OHCHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-甲基丁醇-1(光極偏轉發酵戊醇) | 沸點 128° |
| 5. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-甲基丁醇-2(戊烯水化物) | 沸點 102° |
| 6. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCHOHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-甲基丁醇-3 | 沸點 112.5° |
| 7. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-甲基丁醇-4(光極不偏轉發酵戊醇) | 沸點 130° |
| 8. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 二甲基丙醇 | 沸點 113° |

其中 4 與 7 兩種光極偏轉與不偏轉戊醇皆見於酒精發酵所常有之雜醇油中,且為其主要成分。以量論則不偏轉者超於偏轉者。其母體非

糖，而為蛋白質氨基酸經特殊之發酵而成 (*Felix Ehrlich*)。不偏轉之發酵戊醇由 α -氨基異己酸 (*Leucine*)，偏轉之發酵戊醇則由 α -氨基- β -甲基戊酸 (*Isoleucine*) 而來：

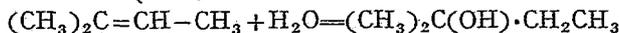


第一正戊醇之少量亦於近時證明其存在於雜醇油中，或為第三種氨基酸即 α -氨基正己酸 (*Nor-leucine*) 經同樣變化而來。

粗發酵戊醇 (即 2-甲基丁醇-4 與少量 2-甲基丁醇-1 之混合物) 於工業上用途甚廣，如香料之配和及果精之合成。果精即香味類似果類之酯 (乙酸戊酯、丁酸戊酯、戊酸戊酯)；乙酸戊酯可以製造醇酸纖維漆 (*Zapon-lacquer*)，又用於醫藥者因其有擴張血管之作用，可以治氣喘 (*Asthma*)。戊醇與鈉為常用之還原劑，因其具高沸點，故優於乙醇與鈉。

以麻醉作用及毒性論戊醇強於乙醇。

第三戊醇，戊烯水化物 (2-甲基丁醇-2，熔點 -12°) 為醫藥上之催眠劑。係由戊烯製成，即利用硫酸使水與戊烯加成：



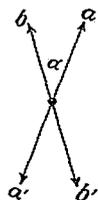
戊烯及其異構體由雜醇油脫水而成。

光 學 偏 轉 性*

於醇化戊醇中始涉及光學偏轉性物質，茲略討論之，因其於有機化學具基本之重要性也。

*參閱：L. Pasteur, *Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels*; publ. in *Leçons de chimie professées en 1860 par MM. Pasteur, Cahours, Wurtz, Berthelot, Sainte-Claire, Deville, Barral et Dumas*. Paris 1861. —A. Werner, *Lehrbuch der Stereo-chemie*, Jena, 1904. —A. W. Stewart, *Stereochemistry*. Longmans, Green & Co., 1919. —A. Ladenburg, *Ueber Racemie*, 1903. —A. v. Weinberg, *Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*. Brunswick, 1914. —Landolt, *Das optische Drehungsvermögen org. Substanzen*, 2nd ed. 1898—Georg Wjittig, *Stereochemie*. Leipzig, 1930.—Freundenberg, *Stereochemie*. Wien, 1933.

物質之能將光之極面(即光中之振動祇在一平面中者)作一定角度之轉動者,是謂具有光學偏轉性。例如偏極光未入偏轉性物質時,其振動面之方向為 aa' , 既從該物質出來時其振動面為 bb' 而作 α 角之轉動。此種偏轉度之大小有賴於偏轉性物質及溶劑之性質及所用光之波長,且隨極光所穿過之物質厚薄及溶液之濃度而增加(物質有不循此例者乃有不正常之旋轉)。此外尚與溫度亦略有關係。



設 α 為偏轉角, p 為若干克物質溶解於 100 克溶液中, d 為溶液之比重, l 為若干 dm 穿射之光層。如是則 1 克偏轉性物質於 1cc 溶液中, 光層為 1dm 時所有之偏轉角, 所謂『光偏轉極係數』(Specific rotation) $[\alpha]$, 可用下列之方程式以求之:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$$

光偏轉極係數多用鈉光(D-線), 於某溫度下(例如 20°) 測定之, 其記法為 $[\alpha]_D^{20}$ 。

光偏轉性之物質可分為二類。其一類包括少數無機物, 如石英、氫酸鉀、溴酸鉀、過碘酸鉀等等。其共同性質為偏轉性皆與晶體結構密切相關, 如溶解於液體即分子分散時, 偏轉性即因而消滅。是則其偏轉性由晶體而來, 與分子之特殊結構無關。有機物如二苯乙二酮(Benzil)亦祇有結晶時始具有此性質。

第二類為較大, 包括有機及無機物, 其動態絕不相同者, 即使實際溶解, 即分解為分子時, 或於氣態測驗之, 尚能不失其偏轉性。是則其偏轉性係由分子之特殊構造而來, 其研討屬於化學範圍, 須知以下所述皆指此類而言。

化合物中有物理及化學性質皆同, 光偏轉數亦同, 惟偏轉之方向相反者。此種異構體之例, 如苦杏仁酸(Mandelic acid)之偏轉極係數為 -157° , 其他一種異構物之係數為 $+157^\circ$; 又左旋戊醇

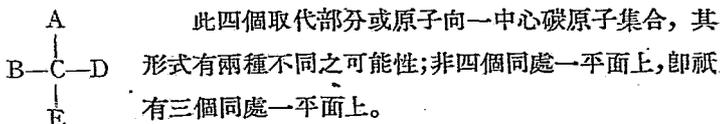
$$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$$

之偏轉極係數為 -5.9° 者，亦有一右旋之異構體。

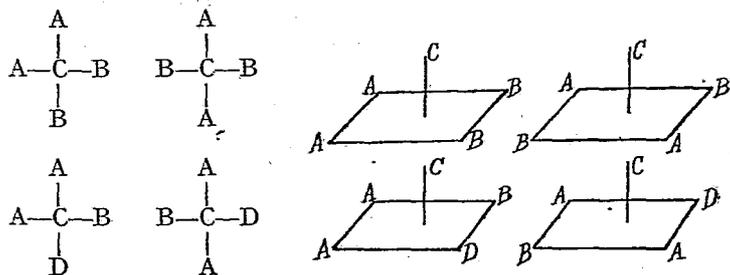
此兩個異構體之化學及普通物理性質相同，而將極光用完全相等之角度一向左而一向右偏轉者稱之為敵對體或對蹠體 (Antipodes or Enantiomorphic forms); 左旋者稱為 *l*-形 (laevo), 右旋者稱為 *d*-形 (dextro)。

Le Bel 及 van't Hoff 於 1874 年各自發表其意見，以為此種光學異構係由分子立體構造之不同而來，乃於有機化學中引用碳原子四面體對稱 (Tetrahedral symmetry) 之基本觀念。據此，假定與碳原子結合之取代部分或原子作四面體之湊集，於是光學偏轉性化合物之有兩異構式存在不難於其分子構造上求其解釋而預斷之。

經驗所得，知碳化合物之具有光學偏轉性者必其中至少含有一個肆價為四個不同之根基或原子所飽和之碳原子。此種碳原子稱之為『非對稱』(Asymmetric) 者。



迄今從未見化合物之公式為 CA_4 , CA_3B , CA_2B_2 , CA_2BD 者有對蹠體存在。由是 van't Hoff 及 Le Bel 乃得一結論，即四個與 C 原子聯系之取代部分不能同處一平面上，否則無論碳原子處於此平面上與否，其結果如 CA_2B_2 或 CA_2BD 類型之物質應有二種立體異構體存在：

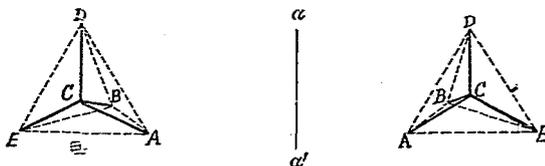


由是 Le Bel, 尤其 van't Hoff, 以爲此種類型之異構體既不可得, 則對於四個聯系於一碳原子之根基不得不假定其立體位置爲非處於一平面上者。若其立體位置對於C原子爲對稱者, 則成一正四面體, 碳原子處於正四面體之中央, 而四取代部分處於正四面體之四角。若其位置爲不對稱者, 則此取代部分處於不規則四面體之四角*。

由四面體之模型不難見到: 如上述類型 CA_2B_2 及 CA_2BD 之物質

$$\begin{array}{c} B \\ \vdots \\ A \cdot C \cdot D \\ \vdots \\ E \end{array}$$
 祇能有一種形體存在。惟化合物之有一非對稱碳原子者

$$\begin{array}{c} B \\ \vdots \\ A \cdot C \cdot D \\ \vdots \\ E \end{array}$$
 其四面體之結構可以預斷其有兩個異構體, 且具對蹠體之形式。



此 Le Bel 與 van't Hoff 之理論爲化學探討上最有收穫之概念。一切屬於光學偏轉性範圍之現象, 均可以此假定解釋之而無礙。

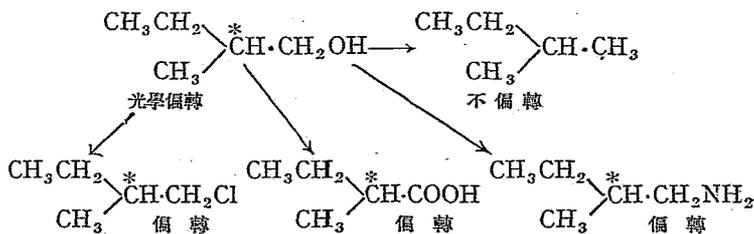
簡單碳化合物之四面體構造於近時亦經X-射線之測定而徵實。例如經 Debye¹⁰ 之測定, 四氯化碳 CCl_4 卽具此結構, 其中兩氯原子之距離爲 2.86Å。由 CCl_4 轉變爲 $CHCl_3$ 及 CH_2Cl_2 時, 兩氯原子之距離變爲較大 (三氯甲烷中之距離約大於四氯化碳中之距離 3.5%)。正四面體於是成爲不規則四面體, 而四面體模型具 112° 原子價角 ($\pm 2^\circ$)。

分子之含有非對稱之碳原子者有完全不對稱之結構, 其中亦未具對稱之條件。兩種對蹠體對於平面 $\alpha\alpha'$ 之態度有如鏡與鏡像, 惟不能使之互相掩蓋。一個非對稱碳原子之出現, 於化合物分子中常生一種不對稱之結構。

*見 van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raum, 3rd ed. Baunswick, 1908.

經驗所得知光學偏轉性祇見於分子結構之完全不對稱者；一切化學變化如取消分子之不對稱結構者，亦即取消其光學偏轉性。是則可以公然假定許多物質之所以能對極光平面偏轉者，即因其具不對稱之分子結構也。

例如具光學偏轉性之發酵戊醇中之 OH 基為 H 所取代，因而碳原子及整個分子之不對稱性不復存在，則成爲一種光學不偏轉之碳氫物。惟其他變化如能保持碳原子之非對稱而進行者，則可不影響其光學偏轉性 而使其不至消失：



衆多相似之試驗皆得同樣之結果。如是故可以假定光學偏轉性與不對稱之分子構造爲兩種不可分離之性質。普通之有機不對稱結構皆由非對稱 C 原子(後此皆以 C* 表之)而來，故由此種物質之構造式即可辨其具有光學偏轉性與否。然亦有分子構造不必具有非對稱碳原子而亦缺乏對稱之因素者 [例如丙二烯(Allenie)型化合物、甲基環亞己基乙酸(Methyl-cyclohexylidene-acetic acid)、六羥環己烷(Inositol)及某種聯苯(Diphenyl)衍生物]。此類化合物亦具光學偏轉性。由此可知偏轉極光之作用非必由非對稱碳原子而來，而任何特殊立體佈置足以促成不對稱之分子結構者乃爲其所由來之原因。

Pasteur 爲對於有機偏轉性作基本觀察之第一人(1859)，關於此種物質之製備方法及其與晶體結構之關係，皆爲其所發現。渠且發表其所推測之事實，謂對蹠體之互異處由於兩種異構體不相同之立體結構而來。上述 Le Bel 及 van't Hoff 之觀察俱足以徵實其說之不差。

具對蹠形式之兩異構體中相當之原子團各有相互而相等之距離。故兩對蹠體中此等原子團之親和力關係亦復相同。由分子中親和力狀況所形成之物理及化學性質亦由此而斷其相同。許多 *d*- 及 *l*- 形之物理及化學性質均能相符，祇有對蹠體與其他光學偏轉之系統發生交互作用時始見其差異(見下不對稱之合成)。

光學異構體之差別除光學動態外，尚有結晶學與生理學上性質之不同。

試驗所得左旋及右旋之結晶體概為半四面體(Hemihedral)，其一具左半四面體之一面，其他則具右半四面體之另一面。

對蹠體之兩異構體生理性質可以懸殊。例如天冬素即氨基丁二酸一醯胺(Asparagin)右旋者味甜，左旋者味澀(*Piutti*)；左旋菸鹼(Nicotin)較右旋者毒性高 2-3 倍；左旋副腎素(Adrenalin)之藥理作用較右旋者強甚多。其原因為器官中許多細胞成分與此類物質發生作用者本具有不對稱結構。故例如 *l*-菸鹼及 *d*-菸鹼與一光學偏轉性之細胞成分(*d*-B)化合，則成兩系之物：*l*-菸鹼-*d*-B 及 *d*-菸鹼-*d*-B。此兩系之物非對蹠體(*l*-菸鹼-*d*-B 之對蹠體應為 *d*-菸鹼-*l*-B)而為對隔立體化合物(Diastereomeric compounds)，故必呈現不同之生理化學性質。於是其一異構體有較其他毒性更強之可能。低級有機體(菌、細菌等)對於某一種組態(Configuration)更有特殊之專嗜，故於多數情形下但祇侵蝕兩對蹠體中之一個，而棄置其他一個於不顧。

若由合成法所得之物質含有非對稱碳原子，則常見其無偏轉光極面之能性。蓋合成產物所含之左旋與右旋分子為數相等，而兩異構體之旋轉性亦因之互相抵消也。其構成 *d*- 及 *l*- 形等量分子混合物之原因由於對蹠體具相等之物理及化學性格。於是合成條件對於左旋及右旋分子之構成同一適宜，故所成者兩形參半。

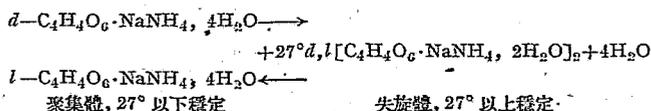
不旋之系統有三：1. 聚集體(Conglomerate)，是為 *d*- 及 *l*- 形結晶之機械混合物(無化學結合)。2. 失旋體(Racemates)，為兩對蹠體之

分子化合物。3. 假失旋混合晶體 (Pseudoracemic Mixed Crystals), 即對蹠體之固態溶液, 無化學結合者。

失旋體為最常見之由 *d*- 及 *l*- 形所組成之不旋系統, 其名創自 Pasteur, 因渠第一次從葡萄糖[失旋酒石酸(acide racémique)]察得此種現象也。失旋之分子結合物迄今所知, 祇有在固態狀況下為穩定者。於溶解及汽化時即拆散為各個成分, 因其凝固常數、傳導性、比重及反應性能無不與光學偏轉物質之所有者相符也。是則失旋體與光學偏轉性物質之差別, 除對於極光及其他不對稱系統之性態外, 祇限於固相下所能觀察之性質, 即如其熔點、密度、溶解性可有所不同; 又其結晶形態亦有差別, 失旋體常為整個四面體(Holohedral), 偏轉性者則為半四面體(Hemihedral)。結晶水含量亦有歧異, 失旋酒石酸含 1 分子水而左右旋者則無之。失旋甘露蜜糖酸 (Mannonic acid) 之鈣鹽無水, 而具光學偏轉性者則含 2 分子水。

由左旋及右旋分子所組成之失旋化合物稱為 *d, l*- 式[或偶稱 *i*- 式 (inactive form)]。

三種不旋系統, 即失旋、聚集及混合晶體(固態溶液)均各在其成為固態之溫度範圍以內或在某種溫度範圍以內為穩定物質, 如在此溫度範圍之上層或下層界限以外則轉渡為其他不旋系統。例如 van't Hoff 曾示酒石酸之鉍鈉鹽於 $+27^\circ$ 以上為失旋體, 為與飽和溶液接觸之穩定物質, 於 $+27^\circ$ 以下則為聚集體:



失旋體與固態溶液間之轉渡亦類此。兩系統處於平衡狀況之溫度是為轉變溫度 (Transition temperature)。

不旋形式分解為偏轉性形式 尋常合成所得者為不旋產物, 故如何將其分解為光學偏轉性形式乃常有之問題。

於是三種原則不同之分解方法：

1. 自然分解——若有聚集體於此，是為 *d*-與 *l*-形之混合物而未有作化學結合者，常可用結晶法使其對蹠體分離。蓋如前述，此種對蹠體結為右半四面體與左半四面體之兩種晶形。如晶體大而結構良好，自可藉手術分離之。Pasteur 即第一次用此方法以分離酒石酸之銨鈉鹽者。惟此法用途較小，因其需要良好之晶體構造，且聚集體究不如失旋體之常見。失旋體不能如是分離，因分子結合物之晶體祇有一種形態也。物質之作爲失旋體及聚集體呈現者，祇能於聚集體穩定之溫度範圍以內用結晶法分離之，如酒石酸銨鈉之分離即在 27° 以下。

2. 生物化學分解——根據 Pasteur 之觀察，菌或細菌滋長於失旋化合物之溶液中者，常祇侵蝕其中一對蹠體以爲滋養料，而棄其他於不顧。於是乃有將未侵蝕之光學偏轉性物質作純粹分離之可能。例如藍青黴 (*Penicilium glaucum*) 於 *d*, *l*-酒石酸之銨鹽溶液中祇將其 *d*-形同化而遺 *l*-形；同一真菌毀壞 *l*-乳酸、*l*-苦杏仁酸、*l*-氨基丁二酸、*l*- α -氨基異己酸。似乎必須符於某種組態而後微生物方能將化合物同化，而光學偏轉性形體之爲同一菌類於同一之外部情況下侵蝕者必具有同一之組態，然亦可使菌類積漸習慣於對蹠物質。

雖生物化學分解祇能獲取兩光學偏轉性形式中之一種，然其於製備上之用途仍復甚廣。

3. 化學分解——最常用以分解失旋體之方法厥爲化學分解，其原則如下：若將失旋化合物與一種具有光學偏轉性之物質以任何方法，例如構成鹽類以組合之，則成兩個非對蹠體。設如將失旋酒石酸分解，則將其與一光學偏轉性之鹼例如右旋生物鹼辛可寧 (*Cinchonine*) 製成一鹽類混合物，此物爲兩成分所組成，即 [*d*-酒石酸-*d*-辛可寧] 及 [*l*-酒石酸-*d*-辛可寧]。兩者非對蹠體，蓋 [*d*-酒石酸-*d*-辛可寧] 之對蹠體爲 [*l*-酒石酸-*l*-辛可寧] 也。於此所成之鹽必具不同之性質及溶解性而可用部分結晶法分離之。*l*-酒石酸-*d*-辛可寧較 *d*-酒石酸-*d*-

辛可寧爲不易溶解。若兩種鹽已經多次重結晶而完全分離，則加氫氧化鈉液或無機酸將辛可寧鹼脫去而分解之爲各個個體，於是由其一種鹽得純粹 *d*-酒石酸，由其他一種鹽得純粹 *l*-酒石酸。此法亦 Pasteur 所創。

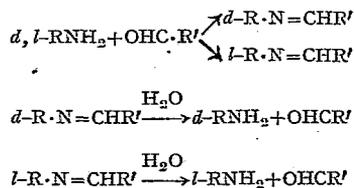
用相似之方法亦可將失旋之鹼以偏轉性之酸分離之。

常用之偏轉性物質如下：

鹼：辛可寧(Cinchonine)、辛可啉鹼(Cinchonidine)、雞納鹼(Quinine)、雞納啉鹼(Quindine)、番木鱉鹼(Strychnine)、馬錢子鹼(Brucine)、嗎啡鹼(Morphine)、偏轉性鈷鹼。

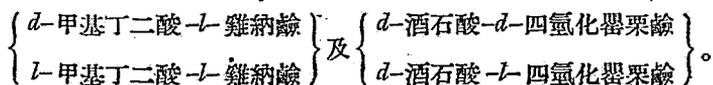
酸：酒石酸、溴化樟腦磺酸(Bromocamphor-sulfonic acid)、樟腦磺酸(Camphor-sulfonic acid)。

除構成鹽類外，尚有其他次要之分解法，如 Erlenmeyer 之由胺用光學偏轉性之醛[例如水楊醛昔(Helicin), $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ C_6H_{11}O_5 \end{smallmatrix} \right\rangle$]轉變爲醛亞胺(Aldimines)，再經部分結晶分離，而後分解爲偏轉之胺：



某種失旋醇[*d, l*-萜萜醇(Terpineol)、*d, l*-四氫化萘酚(Tetrahydronaphthol)]能與光學偏轉性之毛地黃鹼(Digitonin)成分子化合物，而後可以部分結晶法分離，再分解之爲偏轉性醇(Windaus)。

化學分解法有時亦有例外。由 *d, l*-酸及一偏轉性鹼或 *d, l*-鹼及一偏轉性酸所成之二種鹽可以組成分子化合物，而作整個之結晶，以致於其存在之界限以內不能用部分結晶法分離之。是爲部分失旋體(Partial racemate)。例如：



部分失旋體當然仍具光學偏轉性。

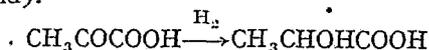
不對稱之合成 如前所述，一切合成所得應為光學偏轉性之化合物者，竟為不旋系統，中含 50% *l*- 形及 50% *d*- 形。於是祇有利用光學偏轉性物質以分解之。關於自然界中第一個光學偏轉性物質如何構成，為久經討論之問題，而迄今未有圓滿之答案。Pasteur 曾推測，謂自然界之圓圍極光 (Circularly polarised light) 自能召致自然之偏轉性物質。為之後盾者有近時 Werner Kuhn¹¹ 之試驗，使 α - 溴丙酸酯及 α - 三氮丙醯二甲胺 (α - Azido-propionic dimethylamide) $\text{CH}_3\text{CHN}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 經右及左圓圍極光放射而成偏轉性物質。此種效果由於右圓圍極光與左圓圍極光各毀失旋體中之一成分，其一較諸其他毀壞其相當之對蹠體為速，如是則少受侵犯者剩存而使化合物之未經變化部分具光學偏轉性，然其效果自屬不大。用圓圍極光波長為 3000Å 者照射 α - 三氮丙醯二甲胺，則所得製備物之偏轉係數為 $+0.78^\circ$ 及 -1.04° 。

圓圍極光之不相等吸收，亦可用於光學偏轉性化合物之合成。據 Karagunis 及 Drikos¹² 之觀察，在圓圍極光之影響下，使鹵素與三芳烴基甲基 (Tri-aryl-methyls), $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{C}-$ ，加成，生光學偏轉性物質。顯然在此等情形下所成兩對蹠式 $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{C}-$ 鹵之一乃為過量者。M. Betti 使氯於圓圍極光中與丙烯加成而得一光學偏轉產物。

不對稱性曾經初次偶然由聚集體溶液中使一對蹠體結晶而得之，如是所遺留之溶液乃呈光學偏轉性。惟迄今對於此種及其他相似之可能性之間，尙未能加以判定何種結晶為可能。

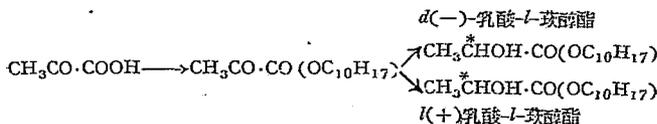
遠較絕對之不對稱合成易於實行者為『相對』(relative) 之不對稱合成，不難憑藉偏轉性物質以為之。原則如下：

若將丙酮酸 (Pyruvic acid) 還原，則得失旋 2- 羥丙酸(乳酸) (*d*, *l*-Lactic acid):



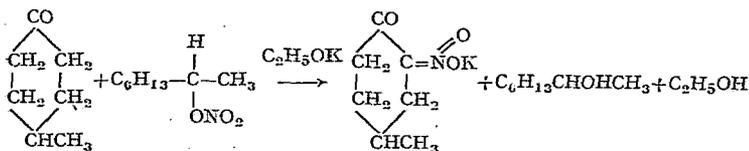
惟若由丙酮酸及一偏轉醇[例如 *l*- 莖醇 (Borneol)] 製成一偏轉酯

而還原之，則兩種可能異構體即 $d(-)$ -乳酸- l -苳醇酯*及 $l(+)$ 乳酸- l -苳醇酯所成之數量不同，前者較多 (McKenzie)。兩酯非對蹠體，故具不同之物理及化學性質，而構成條件亦有於其一較於其他為適宜者。



若於還原後苳醇經水解而分離，則所得乳酸以 $d(-)$ -形佔優量。是即『不對稱』之合成也。

另一種有意義之不對稱合成曾經 Shriver 及 Parker 為之敘述，若 d -辛基-(2)-硝酸酯(d -Octyl-(2)-nitrate) 於乙醇鉀 (Potassium ethylate) 存在時與 1-甲基環己酮(1-Methyl-cyclo-hexanone-(4)) 發生反應，則有 2-硝基-4-甲基環己酮(2-Nitro-4-methyl-cyclo-hexanone)之光學偏轉性鉀化合物產生：



一切不對稱合成之特點為藉此可以將一光學偏轉物質引入一反應系統中，與合成所得之產物為非對蹠體，合成產物且具不同之性質。

Schwab 及 Rudolph 之試驗顯示不對稱合成有另由其他方法實行之可能。失旋第二丁醇對於銅之沉積於光學偏轉之石英上者作選擇性之分解，即在此情形下其一對蹠體較其他對蹠體崩解為速也。於此引入系統中之光學偏轉物質未曾有不對稱之分子結構，而晶體格子[晶柵(Crystal Lattice)]則具有不對稱結構。晶柵之有選擇性作用前此已見於較早之 Ostrom-isslensky 著作，渠曾證明氨基乙酸(Glycocoll) [作半面(Hemihedral facets)之結晶者]可

*近時對於各組光學偏轉物質之具同類結構及已知之立體組織者(例如 α -氨基酸及 α -羧基酸)之稱謂，不計其實際之偏轉方向，為 l 或 d -化合物，而祇按其所屬於某一立體體系而稱之。在此情形下，其實際之光學偏轉用符號(+)或(-)置於 l -及 d -之後表示之。即如一切 α -羧基酸之-OH基具相同之立體位置者統稱為 l -酸，其對蹠體為 d -酸。惟 l -乳酸， $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ，於實際上係使極光平面向右偏轉者，乃稱為 $l(+)$ -乳酸，同時其對蹠體應稱為 $d(-)$ -乳酸。

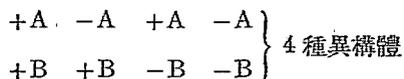
以於過飽和之天冬素(Asparagin)溶液中誘致光學純粹之 *d*- 及 *l*-天冬素結晶。

據 W. Langenbeck, 若兩種光學不純(Optically impure)物質 A 與 B 由一種二分子(Bimolecular)而不完全之反應化合而成一種新化合物 AB, 則有光學純粹性(Optical purity)之增加; 是以於反應未成熟而停止之後所成之化合物 AB 較諸 A 及 B 具更多之光學純粹性。似此, 利用此原則有實行相對不對稱合成之可能。

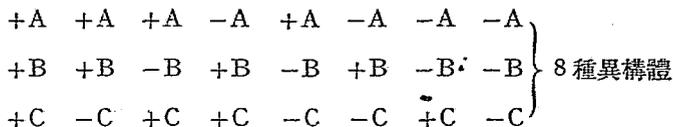
具多個非對稱碳原子之化合物 上述物質皆分子中祇具有一個非對稱之碳原子者。若分子中含有多個非對稱碳原子, 則其異構可能性自必更大而情形亦更複雜。

今以 A, B, C 等代表各個構造不同之非對稱碳原子, 以 + 及 - 示其右旋或左旋之組態, 則得如下可能之異構體:

具兩個非對稱 C 原子者:

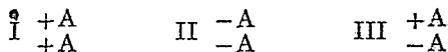


具三個非對稱 C 原子者:



若具四個非對稱 C 原子, 則異構之數增至 16, 有 *n* 非對稱碳原子則異構數至 2^n 。 2^n 立體異構體有 2^{n-1} 對之對蹠體。不同族對蹠體之各個呈完全不同之物理及化學性質, 蓋兩異構體分子中相當之原子間距離既不相同, 親和力關係亦因之而異也。

若化合物各個非對稱碳原子組織相同, 則可能之立體異構體為數小於 2^n (n = 非對稱 C 原子數)。例如兩個組織相同之非對稱碳原子則有三種可能之組合:



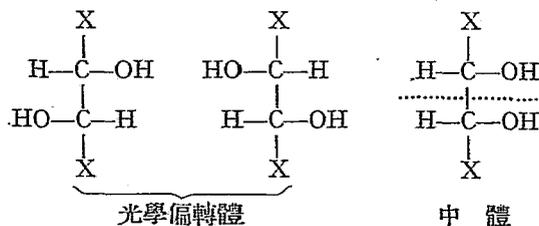
I 與 II 為對蹠之立體異構體, 且具光學偏轉性。III 則 +A 右旋,

—A 左旋，且旋轉數相等，因二者組織相同也。故其對於極光之作用亦因而抵消，而 III 乃祇得為不旋之化合物。此不旋之化合物不能分解為光學偏轉性物質，蓋其不旋性非若失旋體之由兩分子抵消之結果，而由於分子兩半作用相反之影響而來。此種形式是為分子內部之抵消，稱之為『中體』(Mesoform)。

一個分子之一半為正組態，其他一半組織相同而為負組態者必成對稱之狀況。兩半相互之態度有如不相重疊之鏡像。失旋體由兩個不對稱分子作對稱之結合，於此則兩個不對稱之半分子結成一個對稱分子。內分子抵消之現象後此將常見之，當與其他立體化學問題一併討論。

欲於紙上得此種分子組態之圖像，則按 E. Fischer 之倡議，用投影公式(Projection-formula)。設想一鏈相連之各碳原子四面體展開於一線上，使一切原子團佈置於紙平面上，其與碳原子結合之原子團以碳原子所處之線為中心而處於線之左右，如是投影於紙上而得其相互之立體位置圖像。

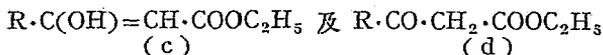
由投影公式亦可一覽而知分子之結構是否對稱。對稱之中體可以由一對稱平面分開為兩相等之部分，其相互關係有如物體之與鏡像：



高級醇 高級飽和醇見於自然產物者成為酯狀；中級之醇見於精油，最高級者見於蠟中。

第一正己醇之酯見於花土當歸 (*Heracleum giganteum*) 種子之精油中，其異構體 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 見於羅馬甘菊油中。正辛醇之酯見於花土當歸類之精油，第一正壬醇之酯見於未熟之橙

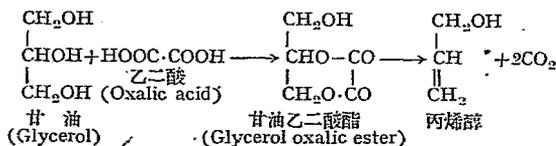
定之不飽和醇[烯醇式(Enol-form)](c)而存在,例如:



至於簡單壹元不飽和醇之存在條件則尙未知之。

羰基化合物及由其一氫原子遷移而成之不飽和醇(烯醇式)之間所有之異構現象謂之幻變或鞣變現象(Tautomerism or Desmotropism)。其因各個原子變更其結合而易於互相轉變之形式謂之幻變式。例如理想之乙烯醇爲烯醇式而乙醛爲羰基式,二者爲幻變(Desmotropic)物質。幻變式之液態混合物,其中兩異構體互相平衡者,Knorr 稱之爲對等混合物(Allelotropic Mixture)。

簡單不飽和醇之易得而亦屢經研討者爲丙烯醇(Allyl alcohol)。由甘油與乙二酸(或甲酸)加熱而成,產量頗豐;其中間產物有中性之甘油乙二酸酯(Chattaway):



丙烯醇之不飽和性質,例如與二氫原子或二鹵原子之加成,及其氧化爲不飽和醛[丙烯醛(Acrolein)]及不飽和酸[丙烯酸(Acrylic acid)]而知其中含第一醇基 CH_2OH , 俱可證明其組織。丙烯醇與氫經鉑(或鎳)之催化還原乃成爲正丙醇。丙烯醇之沸點爲 96° 。

具 $C_nH_{2n+1}CHOH \cdot CH=CH_2$ 公式之醇較易轉變爲 $C_nH_{2n+1}CH=CHCH_2OH$ 之組織,兩者俱與 HBr 成第一溴化物 $C_nH_{2n+1}CH=CHCH_2Br$; 此溴化物又可回復爲兩種異構醇(*Ch. Prévost*),及其他丙烯基衍生物同此變化,下式 X 爲可動之取代部分如 Cl, CN 等:

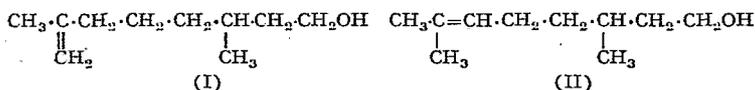


幾種高級之簡單及二元不飽和醇見於植物之香精油中。此等醇俱有強烈之香味而爲香精油中之主要香料。其組織俱與烯萜屬(Terpenes)及樟腦屬(Camphors)有關,而易於轉變爲此項物質,惟所不同者爲其

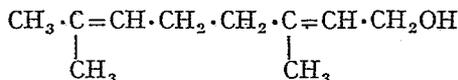
具非環狀之結構耳。

雄刈萱醇 (Citronellol) 幾常與牻牛兒醇 (Geraniol) 並存於衆多植物中。在玫瑰油中爲左旋，在檸檬油中爲右旋形式，而在牻牛兒油 (Geranium oil) 中則兩對蹠式並存。*d*-雄刈萱醇之人造者係用雄刈萱醛 (Citronellal) 以鈉汞齊或鋁汞齊還原而得 (Dodge, Tiemann, 與 Schmidt)，具玫瑰香味，沸點(17mm) 爲 117—118°。

雄刈萱醇公式如下 I，是爲 2,6-二甲基辛烯-(1)-醇-(8) [2,6-Dimethyl-octene-(1)-ol-(8)]；臭氧分解常生少許丙酮，由此可知於臭氧化時非其雙鍵部分移動即其天然產物中含一定數量之異構體薔薇醇 (Rhodinol)*，即 2,6-二甲基辛烯-(2)-醇-(8)-，如下式 II：



順反異構之牻牛兒醇及橙花醇 (Nerol) 之公式爲：



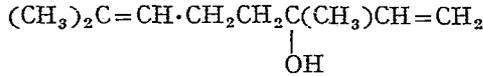
牻牛兒醇爲玫瑰油、牻牛兒油、棕櫚玫瑰油、雄刈萱油及檸檬草油 (Oil of Lemon grass) 等之主要成分；橙花醇見於橙花 (Neroli) 油及佛手柑 (Bergamot) 油中。兩醇皆由伽羅木醇 (Linalool) 而來；由於伽羅木醇以乙酸酐加熱後其醇基及雙鍵推移而成 (Barbier, Bertram, Gildemeister)。牻牛兒醇亦可不難由天然之檸檬醛 (Citral), $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CHO}$ 還原而得 (Tiemann)。

橙花醇可以由牻牛兒醇以醇鎊加熱經異構化而成。

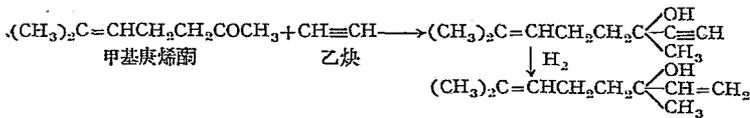
兩醇均有玫瑰類之香味，惟其味可辨別。伽羅木醇與牻牛兒醇及橙

*薔薇醇 (Rhodinol) 一詞，從前亦用以稱左旋雄刈萱醇。

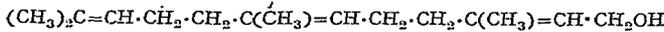
花萼爲異構體，具君影草(Lily of the valley)之香味，其公式爲：



伽羅木醇見於伽羅木(Linalo)及胡荽(Coriander)油、佛手柑及薰衣草(Lavender)油中。爲光學偏轉物質，可以由牻牛兒醇轉變而得其不旋體(Schimmel)，亦可由甲基庚烯酮(Methyl-heptenone)製成之(Ruzicka)：

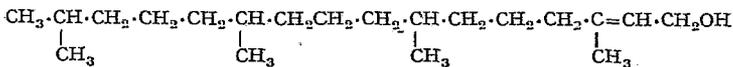


因耐久且近似君影草之香味而用於香料工業之重要原料者尙有苦提醇(Farnesol)，見於麝香油(Oil of Musk)及苦提子(Lime flowers)中，含三個雙鍵，其組織如下：

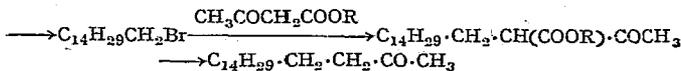
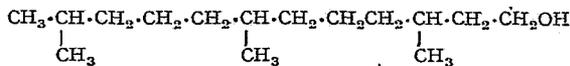


此醇亦可由合成法得之。

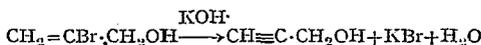
其他不飽和脂肪系醇具一個雙鍵者尙有植物醇(Phytol)， $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ ，此醇經Willstätter證明爲葉綠素(Chlorophyll)之成分。是爲濃厚之油狀物，沸點(0.93mm)145°。其公式爲：



蓋臭氧化後繼以水解，生羥基乙醛(Glycollic aldehyde)及一酮(Ketone) $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ ，此酮經證明與由六氫苦提醇(Hexahydro-farnesol)所成之酮相等也(F. Gottwalk, Fischer)：



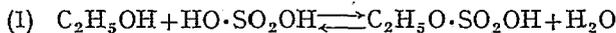
叁鍵醇祇有少數代表物。其最簡單者爲丙炔醇(Propargyl alcohol)， $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ，由溴丙炔醇與苛性鉀或苛性鈉加熱而成，惟反應較不順利耳(Henry)：



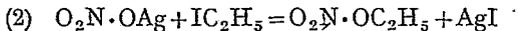
丙炔醇之沸點為 114—115°。因其為乙炔衍生物，故亦構成不甚溶解之重金屬鹽，其特著者為有爆炸性且易感光之白色銀鹽及黃色亞銅鹽。

醇與無機酸之酯

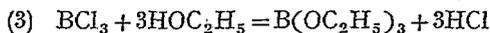
無機酸之烴基酯可用各種方法製備之，其由醇與酸之交互作用(即酯化，其機構已見前章)之製法最為適宜。例如：



由無機酸鹽與鹵烴或硫酸二烴基酯之合成亦甚便利：

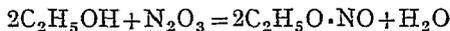


無機酸之氯化物與醇之製酯方法亦常用：



氫鹵酸酯 見鹵烴章(頁 88 以下)。

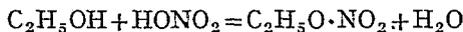
亞硝酸酯 由三氧化二氮(亞硝酸酐)與醇製之：



改良方法用亞硝酸醯氯(Nitrosyl chloride) NOCl 與醇，而以吡啶(Pyridine)與反應中之鹽酸結合(*Bouveault*)。如用烴基鹵與亞硝酸銀，除亞硝酸酯外，尚得異構之硝基化合物(Nitro-compounds)。

較重要者為亞硝酸乙酯及亞硝酸戊酯；為易揮發而氣味令人昏迷之物質。能促脈搏與減血壓，故以處理氣喘及狹心症(Angina pectoris)等。亞硝酸烴基酯易分解為亞硝酸及烴基衍生物，故用以引入亞硝基於他物[製備亞硝基化合物與重氮鹽(Nitroso-compounds and Diazonium salts)]。

硝酸酯 多由濃硝酸或烟硝酸與醇得之：



氧化反應中常有少量亞硝酸構成，因而生出亞硝酸酯，宜加少許尿素以分解之：



硝酸酯爲流動而氣味宜人之液體，加熱則強烈爆炸（蒸餾時須小心）。實用上重要者爲多元醇之硝酸酯（硝酸甘油）及硝酸纖維（纖維硝酸酯），皆主要之爆炸物也。將另詳之。

次氯酸酯 由氯對於氫氧化鈉醇液之作用而生成次氯酸酯，爲 Sandmeyer 所發現。因其易受光之影響，故須於暗中製備之。其甲酯於尋常溫度下爲氣體（沸點 $+12^\circ$ ），乙酯爲黃色油（沸點 36° ），兩酯突然加熱則爆炸。

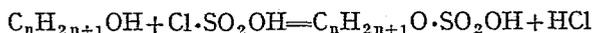
硫酸酯 硫酸爲貳價酸，故成兩列酯：酸性酯亦稱羥基硫酸或硫酸羧酯（Alkyl-sulphuric acid or alkyl hydrogen sulphate）， $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{OH}$ ，及中性酯亦稱硫酸二羥基酯（Dialkyl sulphate）， $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{SO}_4$ 。

前者爲濃硫酸與醇所成，爲可逆反應，故酯化不圓滿：



可作爲鋇鹽或鈣鹽（與硫酸鋇及硫酸鈣相反，爲易溶於水者）將此酸性酯與剩餘之硫酸分離。

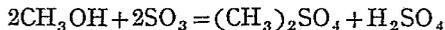
其他製法可用氯磺酸（Chlorosulphonic acid）與醇得之，或由烯羥與硫酸加成：



由鋇鹽加計算量硫酸所得之酸性酯爲類似糖漿，吸濕而易溶於水，且呈強酸性之液體。其鹽結晶良好。其鉀鹽多用爲羥基化劑，因其羥基易於讓渡也。惟晚近則多用硫酸二羥基酯，鹵羥，及甲苯磺酸酯（Toluene-sulphonic acid ester）以代之。

由合成高級脂肪醇之酯化或由硫酸與高級烯羥加成所得之高級醇之酸性硫酸酯之鹼金屬鹽爲形似肥皂之物質。因其鈣鹽及鎂鹽溶解於水，故性質與肥皂不同，於硬水中不生沉澱。此等鹽類於紡織工業上有許多用途。

中性硫酸酯如甲酯及乙酯於近代工業上為重要之烴基化劑，係將計算量之硫酸酐餾入冷凝之甲醇或乙醇而得：



或將硫酸氫甲酯作真空蒸餾而分解為硫酸二甲酯與硫酸：



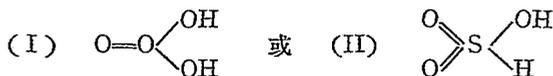
硫酸二甲酯為無色之油，與水不溶和，沸點為 187° ，具強毒性，能使皮膚發炎，刺激呼吸器官，致人麻痺，中毒可致命。

硫酸二乙酯亦具毒性，沸點(15mm)為 96° 。

較高級之硫酸二烴基酯最好由氯磺酸酯及亞硫酸二烴基酯製備之：

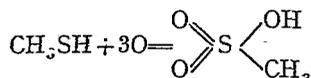


亞硫酸酯 亞硫酸為無機酸之能作幻變反應者：

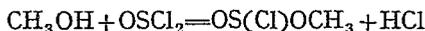


其有機衍生物乃半從對稱式 I，半從不對稱式 II。烴基磺酸(Alkyl sulphonic acid)屬式 II，其鹽或酯係由鹵烴對於亞硫酸鹽之作用而得。

因其亦可由硫醇(Mercaptans)以硝酸氧化而得，故其組織有如上述：



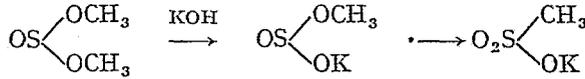
對稱亞硫酸型之中性酯即亞硫酸烴基酯(Alkyl sulphite)可由亞硫酸氯(Thionyl chloride)與醇之作用而成：



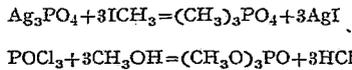
若於第二反應用其他之醇，則得不對稱之二酯(Di-esters)(W. Voss)。

亞硫酸烴基酯為芬芳液體(甲酯沸點為 121° ，乙酯沸點為 161°)。

於非鹼性介體中可為酚 (Phenol)、醇與酸之烴基化劑。其鹼性水解則成爲烴基磺酸之鹽：



磷酸酯 第三磷酸酯可以由磷酸銀及鹵烴或由氧氯化磷及醇製備之；後者之反應如用較小量之醇，可得第一及第二磷酸酯：

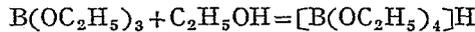


磷酸三烴基酯爲中性且蒸餾時不分解之液體(其甲酯之沸點爲 193°，乙酯沸點爲 216°)。酸性酯爲吸水而能溶解於水之物質，能成結晶之鹽。

磷酸烴基酯及芳烴基酯可以作爲樟腦替代物以製纖維酯物品。磷酸甘油酯於醫藥上應用頗廣。

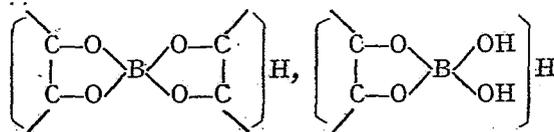
硼酸酯, $\text{B}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3$ 醇與硼酸酐或三氯化硼加熱，即成硼酸酯。低級硼酸三烴基酯爲易揮發之液體，燃時有綠邊之火燄(硼酸之定性檢定)，易受水解。

與醇化合成複合之烴氧酸 (Alkoxy-acids)，此酸強度與其他有機酸同，能成穩定之鹽 (*H. Meerwein*):



於此反應中硼酸烴基酯有酸酐之作用，與溶劑(醇)之陽向游子化合而增高氫游子之濃度。

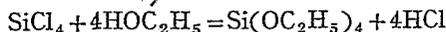
多元醇[甘油、原藻醇(Erythritol)、甘露蜜醇(Mannitol)、清涼茶醇(Sorbitol)、甜味醇(Dulcitol)等] 易與硼酸成複合物，其中硼酸似與醇化合成負性之複游子。Boeseken 提出之複根公式如下：



陽向游子成四面體而硼處於中心點。

分析化學利用此等化合物。因其酸性高於硼酸，故硼酸於加入多元醇後可作為壹價酸而滴定之。

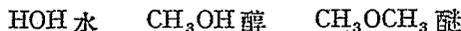
矽酸酯 正矽酸之中性酯可由四氯化矽與醇製成：



此等酯氣味不惡，不易溶於水，與水加熱則分解為矽酸與醇。矽酸不揮發而其酯則沸點甚低（其四甲基酯沸點為 122° ，乙酯 165° ）。偏矽酸之乙酯揮發較難（沸點 360° ），蓋有如矽酸自身，此物或為聚合體，其式或為 $[(C_2H_5O)_2SiO]_x$ 也。至於正矽酸四氫基酯之中無復有 $\text{Si}=\text{O}$ -基存在，則具單分子之性格。

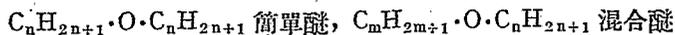
醚 (Ethers)

若視醇為水之一氫基衍生物，則醚可以視為水之二氫基衍生物：

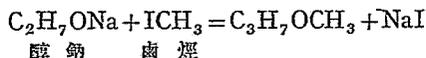


惟若以有機根基作為分子之基礎，則醚亦可視為氫基氧化物，以與金屬氧化物相比擬。

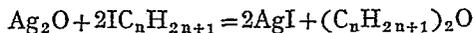
視其分子中所含者為二相同抑或不同之氫基，乃有簡單醚與混合醚之別：



製備法 Williamson 之合成法足以證明醚之組織：

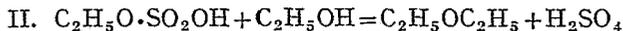
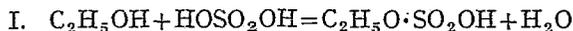


用此法可得簡單或混合之醚。用鹵烴及氧化銀亦易得醚：



工業方法，尤其二乙醚，係用醇與硫酸製備之。衆多試驗，尤其 Williamson 試驗之結果，足以解釋此反應過程之要點。其第一步為醇

與硫酸反應而成硫酸氫烷基酯 (alkyl hydrogen sulphate) 與水。加熱時則硫酸氫烷基酯與第二分子之醇反應，醚即由此構成而硫酸復產出：



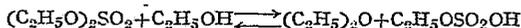
若於反應 II 用他醇則得混合醚，可知反應之有兩步驟。又由反應方程式可見反應中間硫酸用去而又再生。惟不能用小量硫酸生無限之醚，因與主反應並行之副反應足使主反應消沒也。至於反應中所成之水則祇有小部分隨醚蒸餾，其餘則留在蒸餾器中；其量愈多，愈足以分解硫酸氫烷基酯，而妨礙其構成，以迄於反應完全靜止。一部分硫酸則因還原為亞硫酸而遭損失。又往往尚有乙烷磺酸 (Ethane-sulphonic acid) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$ 為另一副反應之產物。

此種方法祇用以製備居首三種之低級醚。蓋高級醇與硫酸一同加熱，則有分子分裂，使水脫出，除醚之外尚生不飽和碳氫物。但異構之戊醚可由此法製備，惟產量僅有 12—13%。

據 J. van Alphen 意見，醚之構成並不經過氫基硫酸之一步，蓋其他強酸例如鹽酸及酸性鹽亦可有此反應。故醚之構成乃以一種可逆反應觀之：



於此有 H-游子為之催化，而屬於縮醛 (Acetal) 及酯之構成與水解之反應類型。Maximow 則以為醚之構成其主要部分並非因硫酸氫烷基酯而因所生之硫酸二乙酯與醇之反應：



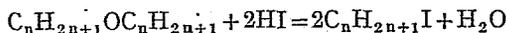
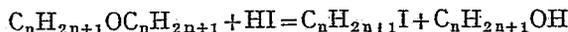
製備尋常二乙醚 (亦稱硫酸醚)，於蒸餾器中用 5 份醇與 9 份硫酸，加熱至 130—140°。醚與少許水一同餾出。蒸餾時按醚之蒸餾速度隨時使醇注入，至硫酸失效為止。Senderens 之新法則將醇之蒸汽導經加熱至 240—260° 之礬土上而得醚。

性質 醚有適宜之氣味，不甚溶解於水而易溶解於有機溶劑中。低級醚甚易揮發，其沸點較含同碳原子數之醇所有者為低。蓋醇與水同，含有氫基而締合性強也。

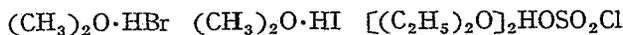
醚	沸 點	正·第 一 醇	沸 點
二甲醚 C_2H_6O (Dimethyl ether)	-23.6°	乙 醇	78°
二乙醚 $C_4H_{10}O$ (Diethyl ether)	+34.6°	丁 醇	117°
二丙醚 $C_6H_{14}O$ (Dipropyl ether)	+90.7°	己 醇	157°
二正丁醚 $C_8H_{18}O$ (Di-n-butyl ether)	+141°	辛 醇	195°

醚中氧原子之折射為1.643(D-線),較諸羥基氧原子之折射(1.525)為高。

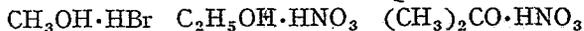
醚為甚穩定之化合物,其穩定性大於醇。與鹼金屬不生反應,竟可以鈉為醚之去濕劑。對於鹼能完全不受其作用。惟易為酸所分解;氫鹵酸尤其氫碘酸最易起作用,冷時生成碘煙與醇,加熱時獨成碘煙。



醚與氫鹵酸、他種酸及金屬鹵化物所成之加成產物於理論上甚有意義。Friedel 發現此類之第一種簡單物,即二甲醚與鹽酸之加成產物, $(CH_3)_2O \cdot HCl$ 。後此又有衆多相似物製成,其中之最簡單而經 D. McIntosh 製得者如下:

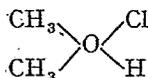


含氧有機物能成為此種分子化合物者不僅有醚, Baeyer 及 Villiger 發現醇、醛、酮及酸亦可與金屬鹽及酸成加成產物*。極簡單氧化物即有此現象,舉例如下:

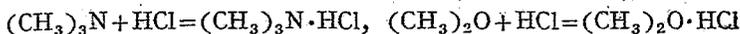


關於此種加成產物之組織,則有 Friedel, 尤其 Collie 及 Tickle 之建議,以為此等物質應視作含有肆價氧之化合物,如下式:

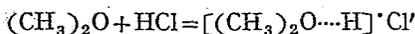
*見 P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1927.



因其有鹽類性質，且鹽類構成於氧原子之上，故稱之為『銻鹽』(Oxonium salt)，以示其與銻鹽於構成方法及性質上均類似：



惟各種現象有不能用肆價氧之公式以資解釋者，尤其所謂『不正常』銻鹽，其醚與酸之化合比例非為 1:1 而有其他比例；且醚與金屬鹽之加成產物亦難假定氧為肆價以解釋之。於是 A. Werner 以為不如視作坐標(Co-ordination)化合物。按此則醚、醇、醛、酮等具不飽和特性而可與酸及金屬鹽作加成反應；有如銻鹽，銻鹽乃由複根銻游子與負性之酸游子組合而成：

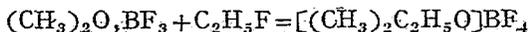


對於『不正常』銻鹽乃作如下之公式：

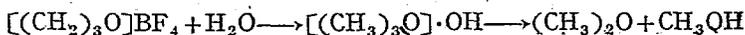


如是可將無數類型不同之水化物歸納於銻鹽。銻鹽之電子式見下章。

迄今所已知之銻鹽祇是由醚與酸之加成所產生者。最近 H. Meerwein^{12a} 始完成第三銻鹽之製備，此鹽中有三個煙基與氧結合，例如用三氟化硼與醚之加成物及煙基氟化物可製成一種三煙基銻鹽：



此類三煙基銻硼氟化物(Trialkyl-oxonium-boron fluorides)為固態、鹽狀、異常活潑之化合物，且為強有力之煙基化劑，遇水分解，經由不穩定之銻基而分解為醇與醚：

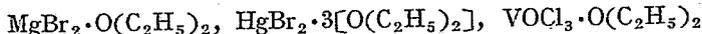


二甲醚 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 由甲醇與硫酸或磷酸製成，為無色氣體。

二乙醚(C_2H_5)₂O 亦稱硫酸醚或乙醚。為流動、易燃、易揮發之液體(沸點+34.6°)。其由硫酸與醇之製備已見上述。其蒸汽與空氣混合易爆炸。乙醚略溶於水, 100 份水於 16° 溶解 7.5 份重量之醚。乙醚亦能溶解少量之水(室溫下 1—1.5%)。

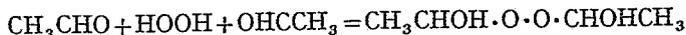
乙醚為脂肪、樹脂及衆多其他有機物之絕好溶劑。因其不甚與水溶和, 故用以提取溶解於水之物, 是謂『溶提或萃取』(Extraction)。此外尚用以製造無烟火藥(使硝酸纖維膠化)及 Chardonnet 人造絲與珂羅琺(Collodion)等。又因其蒸發時吸熱力甚強, 故用以產生低溫。碳酸雪花(固態二氧化碳)與乙醚混和, 可以冷至 -80°。醫藥中用乙醚為麻醉劑, 惟須特別精純。

乙醚頗易與酸及金屬鹽等成為銕化合物。故氯化氫極易溶解於醚, 而醚亦極易溶解於濃鹽酸及濃硫酸。與溴能成加成產物(C_2H_5)₂O·Br₂ 及 (C_2H_5)₂O·Br₃。與金屬鹽之加成產物甚多, 例如:



靜置空氣中稍久醚即氧化而成過氧化物。若於純亞鐵鹽及硫氰酸鉀溶液內加少許久置於空氣中之醚, 則其所含過氧化物能將貳價之亞鐵鹽氧化為鐵鹽(Ferric salt), 鐵鹽使硫氰酸鉀(KSCN)變為紅色之 Fe(SCN)₃; 但加入新蒸餾或以鈉浸入之醚, 則無此反應。

似乎有各種過氧化物同時存在之可能*。H. Wieland 證明其中有過氧化二羥二乙烷(Dihydroxy-ethyl peroxide), 此物亦可由乙醛及過氧化氫製備之:



據 H. King, 過氧化氫羥乙烷(Hydroxy-ethyl hydrogen peroxide) $CH_3CHOH \cdot O \cdot OH$ 為醚之自氧化產物(Autoxidation product)。據

* A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide. Studien über peroxydischen Sauerstoff: Dresden-Leipzig, 1931. —A. Rieche, Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik. Stuttgart, 1936.

Rieche, 則醚中過氧化物之爆炸性部分為一種亞乙基過氧化物 (Ethylidene peroxide), $(\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array})_x$; 此亞乙基過氧化物亦可由過氧化二乙烷 (Diethyl peroxide) 及過氧化氫經乙烷構成之。

二異戊醚 (Di-isoamyl ether) (沸點 $60-61^\circ$) 可以作為溶劑, 於按照 Zerewitinoff 法作活性 H 原子之測定時用之。純者氣味如梨。

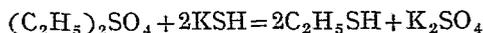
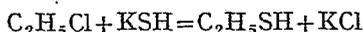
第五章 壹價硫機能

經基硫化合物

硫化合物與醇及醚類似者有硫醇 $C_nH_{2n+1}SH$ 及硫醚 $C_nH_{2n+1}\cdot S \cdot C_nH_{2n+1}$ 。此等硫化合物可以視作硫化氫之一經基及二經基衍生物，故其性質亦可追溯於硫化氫。至其化學性態則類似含氧之醇與醚，惟所呈之反應，尤其對於氧化劑，更為活潑。

硫醇(Thioalcohols, Mercaptans) 西文 Mercaptan 之名稱，係從 Corpus mercurio aptum 而來，意謂『能成汞鹽之物質』，因其構成特殊不溶解之汞鹽也。

硫醇之製備，可由硫化氫之半經基化而成。即用硫氫化鉀與任何經基化劑加熱而蒸餾之：



用醇可藉 P_2S_5 轉變為硫醇，惟產量不多 (Kekulé)。較佳之法為以硫化氫及醇蒸汽於 $300-350^\circ$ 導於氧化鈦上而成。

性質 硫醇為易揮發物質。以沸點論，前列之六種低於相當之醇甚多。蓋硫化氫締合性較醇為差，故其沸點較水之沸點為尤低，惟硫醇之分子量則與水相較為高。

	沸點		沸點
H_2S	-61.8°	H_2O	$+100^\circ$
CH_3SH	$+5.8^\circ$	CH_3OH	$+64.5^\circ$
C_2H_5SH	$+37^\circ$	C_2H_5OH	$+78^\circ$
第一 C_3H_7SH	$+67^\circ$	第一 C_3H_7OH	$+97^\circ$
第一, 正 C_4H_9SH	$+97^\circ$	第一, 正 C_4H_9OH	$+117^\circ$

第一,正 $C_5H_{11}SH + 126^\circ$ 第一,正 $C_5H_{11}OH + 138^\circ$

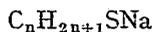
第二,正 $C_6H_{13}SH + 150^\circ$ 第一,正 $C_6H_{13}OH + 157^\circ$

第一,正 $C_7H_{15}SH + 174^\circ$ 第一,正 $C_7H_{15}OH + 176^\circ$

前五種硫醇中每前後兩種之沸點差數各為 30° 。

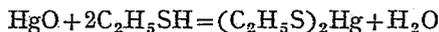
與醇及醚較,則硫醇之氣味殊惡, $1/460,000,000$ mg 之微量乙硫醇氣味猶能觸鼻。純硫醇氣味較遜。

硫醇似硫化氫,有弱酸性,其 $-SH$ 基中之 H 易為金屬所取代,而成硫醇錕 (Mercaptides), $C_nH_{2n+1}SMe^1$, 其組織類似醇錕,惟較為穩定,冷時不甚受水之分解。硫醇不溶於水——與醇相反——而能迅速溶解於稀鹼溶液;此種溶液內含鹼金屬鹽,例如:

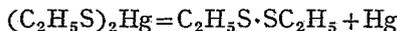


硫化氫較水之氫游子濃度為高,故硫醇較醇酸性亦強。

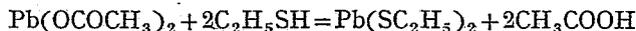
硫醇錕之以特殊之色與不溶解之性質著稱者,有重金屬所成之數種。其不溶解於水之無色汞鹽係由 HgO 或乙酸汞 $Hg(OCOCH_3)_2$ 與硫醇所成:



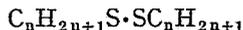
加熱則硫醇汞分解為汞及二烷基二硫化物 (Dialkyl disulphide):



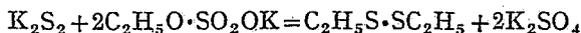
硫醇鉛為黃色物質:



經緩和氧化劑或徐緩之空氣作用則硫醇被氧化為二烷基二硫化物 (Dialkyl disulphide):

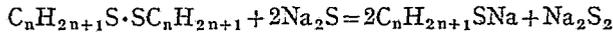


此物可視為二硫化二氫 H_2S_2 之二烷基衍生物,可由二硫化鉀經烷基化而成:



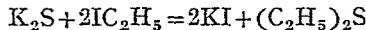
是為不甚溶解於水之液體,其氣味甚惡。易為還原劑,例如 Na_2S , 所還

原，此種反應應用於工業上屬於二硫化物之『硫化染料』之漂染(Finish dyeing)(見硫化染料章)：

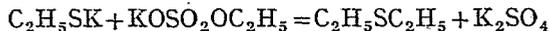


自然界中亦有烴基二硫化物。大蒜油(Oil of Garlic)——隨水蒸汽揮發之青葱屬 *Allium sativum* 油——中含二硫二丙烯(Diallyl disulphide), $CH_2=CHCH_2SSCH_2CH=CH_2$ (Semmler)。

硫醚, 烴基硫化物(Thioethers, Alkyl sulphides)(C_nH_{2n+1})₂S
 硫醚為硫化氫之二烴基衍生物。由鹼金屬硫化物與鹵烴或烴基硫酸鹽加熱而成：



當然亦可用硫醇經烴基化以製備之：

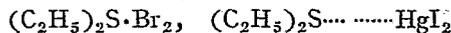


後述之反應可用於烴基不同之兩反應物質以製取不對稱硫醚 $C_nH_{2n+1}SC_mH_{2m+1}$ 。

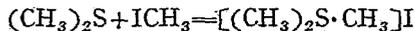
性質 烴基硫化物為不溶於水之液體，純淨者氣味尚不惡。較相當之硫醇沸點為高。硫醇及硫醚分子皆無締合性，故沸點正常。高分子硫醚不若氧醚之易揮發。

$(CH_3)_2S$ 沸點 + 38°, $(C_2H_5)_2S$ 沸點 + 92°, $(C_3H_7)_2S$ 沸點 + 142°
 $(CH_3)_2O$ 沸點 - 23.6°, $(C_2H_5)_2O$ 沸點 + 34.6°, $(C_3H_7)_2O$ 沸點 + 90.7°

氧醚中之氧有不飽和之性質可以與酸及金屬鹽作加成反應。硫醚之硫亦具剩餘親和力以與鹵、鹵烴、金屬鹽等結合。此等加成物因類似銨及銨鹽，故以銨鹽(Sulfonium salts)稱之。其化合價亦應與彼銨鹽及銨鹽之化合價類似：



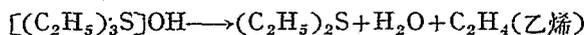
尤其穩定而結晶良好者為鹵烴與硫醚所成之銨鹽：



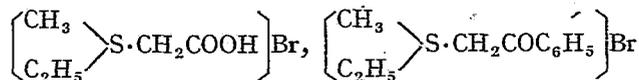
銨鹽可以用坐標叁價硫公式表示之。於水中電離為正性三烴基銨

游子 $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]$ 及負性鹵游子。與濕氧化銀成『鏽鹼』 $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{S}]\text{OH}$ ，其鹼性近似鹼金屬鹼。以酸中和成鏽鹽，例如經硫化氫之作用成硫化物 $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{S}]_2\text{S}$ ，此物含兩種結合之硫：外殼硫能成爲游子，內殼硫作錯雜之結合而非經破壞其全部分子無從用尋常方法檢定其爲硫化物。

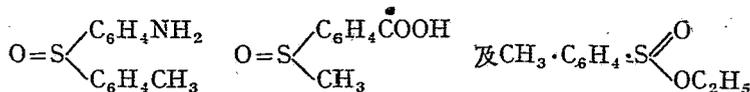
三烷基鏽之氫氧化物祇在溶液中穩定，溶液蒸發即分解：



鏽化合物中與硫結合之四原子團不同者可以分解爲光學偏轉異構體 (*Pope* 與 *Peachey* 及 *Smiles*)*；其分子與鏡像不相掩合。於此不得不假定三不同之煙基與硫原子可共相結合成一穩定之不對稱排列（三邊稜錐體）其中央硫原子上之游離正電荷乃作爲第四結合價以使其系統穩定。鏽化合物分解之例如下：



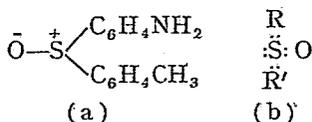
從立體化學觀點所作更有意義之觀察，例如對於亞磺(Sulfine oxides) (見下)及亞磺酸(Sulfinic acids)之酯：



之能分解爲光學偏轉異構體，於是知三結合價與一中心原子排列可爲不對稱者 (*J. Kenyon* 及 *H. Phillips*¹³)。鏽鹽 $[\text{R}_3\text{S}]\text{X}$ 中硫之第四原子價用以與負游子結合者於上述兩化合物中曾與氧原子聯繫，而具特殊性質。其與氧作雙結合之兩原子價爲不等值（一爲極性，其他爲非極性）。在此情形下亦稱之爲半極性雙結合 (Semipolar double bond)，

*見 M. Scholz, Die optisch activen Verbindungen des Schwefels, Selen, Zinns, Siliciums und Stickstoffs, Stuttgart, 1906. 亦見立體化學之教科書。

而書其式如(a):



亞磺及亞磺酸酯之硫原子乃聯繫於三個不同之基及一電子偶(b)。其於立體關係上與一非對稱碳原子相同。

對於半極性雙結合之存在，則所謂『伸常數』(Parachor)之測定為一良好之檢查方法。伸常數為 Sugden 所引用之分子常數，以下列之式表之：

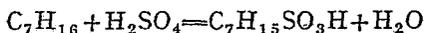
$$P = \frac{M}{D} \gamma^{1/4}$$

此數幾乎不倚賴於溫度(M/D=分子容積， γ =表面張力)。

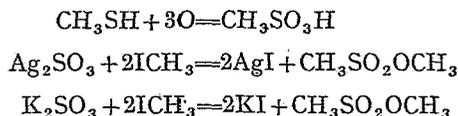
分子之伸常數可以由各原子之伸常數及各結合之伸常數相加而得。多鍵結合能增高其伸常數之值。其值與雙結合中之原子種類不相關(例如 C=C, C=O, N=N, N=C 等)，於雙鍵為 23.2，於叁鍵為 46.6，惟半極性雙結合則無如上雙鍵之超值，而可由此檢定之。試驗所示知亞磺酸及亞磺中有半極性雙結合存在。

亞磺(Sulfoxides)及磺(Sulfones)二烴基亞磺 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{SO}$ 係由苯甲醯代過氧化氫(Benzoyl hydroperoxide) 對於硫醚作用而成，或由硫醚經硝酸之氧化而得亞磺之磺酸鹽 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$ 。亞磺為不穩定而具弱鹼性之物質，易為還原劑還原而成二烴基硫化物。較穩定而曾經較深切之研究者為磺： $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}$ ，係由硫醚或亞磺經高錳酸鉀或硝酸之強氧化而成。為中性無氣味易結晶之物質，對於還原劑非常穩定。屬於二磺(Disulfones)者有治療應用之副縮磺(Sulfonals)，詳於『副』之一章(頁 220)。

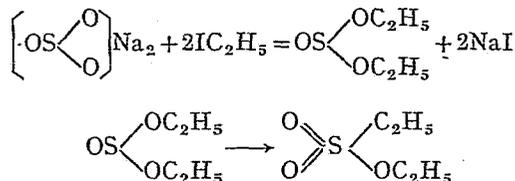
烴基磺酸(Alkyl sulfonic acid) 烴基磺酸較諸苯屬所衍生之磺酸為不易製取，故其重要性亦遜。數種烴烴可以用硫酸直接變為烴基磺酸，惟反應不順利，且祇限於少數烴烴：



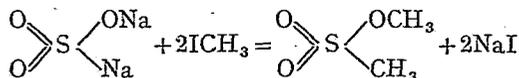
較易之方法係由硫醇經氧化(用硝酸)或亞硫酸鹽經烷基化而得，後者若烷基化劑用至過量則成酯：



亞硫酸鹽經烷基化不成亞硫酸酯而成烷基磺酸酯，可知亞硫酸二烷基酯及烷基亞硫酸之易於轉變為烷基磺酸，碘化鉀為此種變化之良好異構化劑：

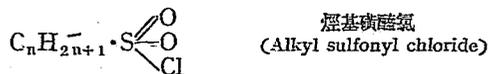


吾人亦可假定亞硫酸鹽趨向於亞硫酸之不對稱式反應：



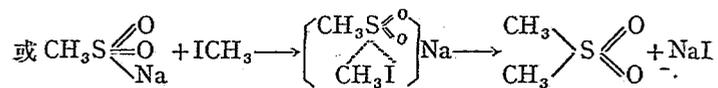
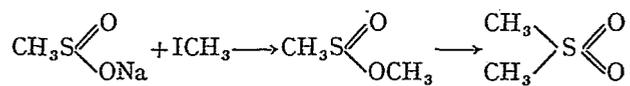
由此對於類似情形可以得一結論，即由酸之金屬鹽經由烷基化所成之有機物不必與金屬鹽同其組織也。

烷基磺酸為強酸性，易溶於水而收濕之物質。其鹽結晶良好。對於酸與鹼均甚穩定。與五氯化磷成氯化物：



此物還原成亞磺酸(Sulfinic acid), $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_2\text{H}$ 及硫醇，其烷基及羥基皆與硫結合，此亦足證明磺酸之組織。

亞磺酸鹽經烷基化則成磺，此種現象未能證明亞磺酸鹽之結構，蓋其經過可以有不同之途徑：

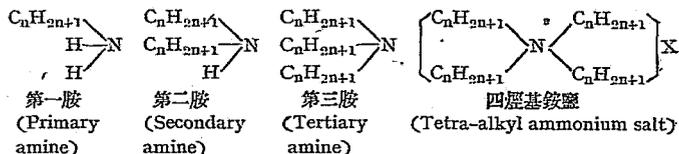


第六章 壹價氮機能

1. 胺(Amines)

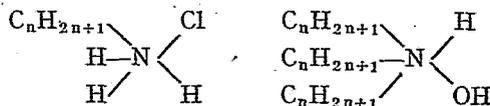
Wurtz 所發現之脂肪系胺為氮之氫基衍生物。由氮之氫基化而成胺及胺之種種變化，俱足以證明其公式。

視氮之氫原子被氫基取代之數而有第一胺、第二胺及第三胺之別。第四胺為完全氫基化之銨鹽：

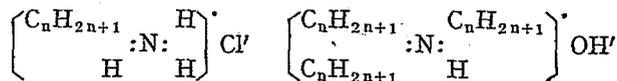


脂肪系胺有如銨鹼，其於水溶液之電離更甚，故其鹼性尤強。

有機胺之鹽及水化物可以伍價氮化合物視之：



據 A. Werner,* 有機胺之氫氧化物及鹽可以如無機銨鹽書為坐標化合物，而以銨游子(具有坐標肆價氮)與酸根或 OH 之負游子相對：

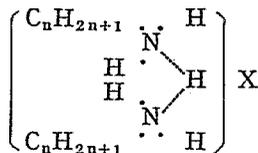


按此則氫基及 H 原子與氫基銨鹽之氮原子直接結合於內圍，其酸根或 OH 根則在其外圍，故氫基銨鹽於水溶液中分解為取代之銨游子及酸根游子。

氫基銨鹽之坐標公式優於伍價氮之公式，因其可以解釋由氫基胺

*見 A. Werner, Neure Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. IV. 1920. Braunschweig, 及由 P. Pfeiffer 修改之新版。

及金屬鹽所成之加成產物及所謂「非正常」(Abnormal)銨鹽之產生，其間胺與酸之比例非為 1:1，例如：



此外則此種公式為獨一與近代化學原子價之電子性質觀點相符者（參閱下述之“銨化合物”）。

因有各種異構，故胺屬化合物甚為複雜。除因碳鏈分枝而成異構體外，尚有因 NH₂ 基在經基中位置不同而來之異構體，復有第三種異構形式即具同一之實驗公式而有第一，第二及第三胺之區別者〔仲異性 (Metamerism)〕。

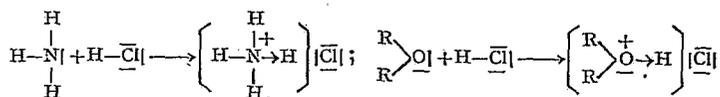
“銨化合物” (Onium compounds) 及其有關物質之電子式書法如前述（見烯煙章），於書寫有機化合物之電子式時為方便之故可將一畫代表一對電子偶，其依附於單獨原子核之孤立電子偶以旁畫加於原子符號外以表示之。於下列公式中醚之氧原子及氨之氮原子均有此種孤立電子偶。

	結構式	電子式	圖解電子式
醚	R—O—R	R:Ö:R	R— $\bar{\text{O}}$ —R
氨	H—N—H H	H:Ñ:H H	H— $\bar{\text{N}}$ —H H
甲烷	H H—C—H H	H H:Ċ:H H	H H—C—H H

具孤立電子偶之化合物有構成高級化合物之能性。A. Werner 稱此等化合物為坐標化合物 (Coordination compounds)，例如一切所謂銨

化合物(銨鹽、銻鹽、銻鹽及其類似物)是也。在此等化合物中其中心原子之結合超出其相當之正常原子價所容許者;其坐標價 (Coordinative Valency) [近時按上述之意義亦稱“爲結合力”(Binding power)]則較正常原子價所超出之數爲 1。

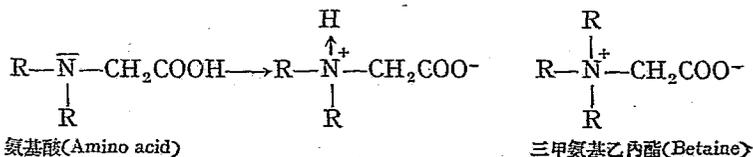
此等銨化合物之構成,可按電子化學如下表示之:



於構成此等銨(銨-,銻-化合物)時,氮或氧之電化學原子價不受變動;而其電子偶則有機能之變更。氯化氫之質子解除其與氯游子之結合而進於氮或氧之電子系統。於是新成之錯合體(銨或銻)乃成爲正性壹價者。

於錯合之銨、銻,及銻游子中其與中心原子結合之坐標基(Coordinative group)皆同樣(經一電子偶)與之相結合。惟在氨及醯分子中其將中心原子與附着物聯繫之電子偶中,兩個電子之一個由於中心原子,其他一個係由附着物而來;而銨或銻錯合體之構成則由中心原子供應所需之兩電子以與新來之質子結合。是則此處之坐標中心爲電子贈予者(Electron donor),此亦表示於公式中,此新結合以箭矢爲符號,箭頭所指爲贈予之方向。

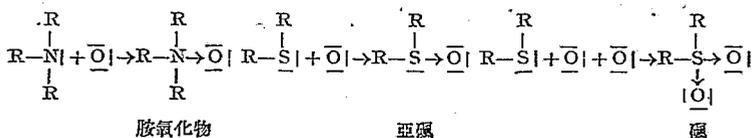
銨鹽之構成亦可由於內分子 (Intramolecular) 變化(參閱氨基酸,第十八章)。此種變化亦可以電子式表示之,如簡單銨鹽之所示者:



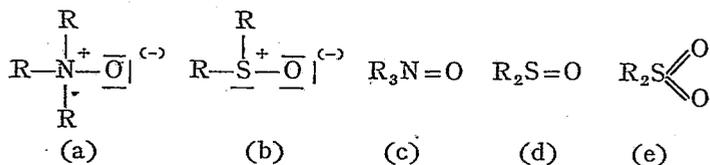
坐標化合物公式亦可應用於三甲氨基乙內酯(甜菜鹼,第十八章)。

又如胺之氧化物(Amine oxides)、硫氧化物[亞磺(Sulfoxides)]、

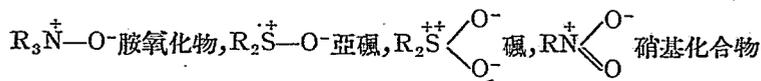
磺(Sulfones)及類似物質亦有相似生成方法而可與銨鹽構成作比較者也。如是則胺氧化物於構成時，氮之孤立電子偶聯於氧之電子六合(Electron sextet)；亞磺及磺之構成，則由硫之孤立電子偶完成此任務。



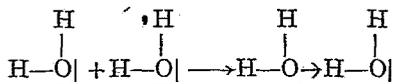
胺氧化物中氮與氧之結合以及亞磺與磺中硫與氧之結合常由一單獨之電子偶為之作合，此電子偶在古典式之原子價學說中與一單鍵之結合相當。惟胺氧化物中之氮及亞磺中之硫同時為攜有一個正電荷者，而氧則為負荷之附着物(a及b)：



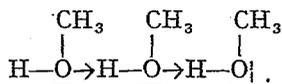
若按古典式原子價學說於胺氧化物，亞磺及磺中之N或S與O之間插入雙鍵(式c, d, 及e)，則此雙鍵之解釋應作為祇有一個原子價畫表示尋常由兩電子居間之結合，而第二個原子價畫則表示游子性吸引。此種結合稱之為半極性(Semipolar)之結合。半極性結合亦見於硝基(Nitro group)等：



最後則與銨鹽構成類似者尚有締合及聚合現象，多數見於羥基(Hydroxyl)化合物者也。如是可追溯水之締合性，—H₂O分子之一氫原子接近於其他分子中氧原子之一對電子偶而發生締合：



是以締合之醇亦可如是以符號正當表示之如下：



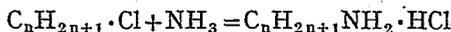
而二分子羧酸之公式亦可書成如下之二式，以與中變狀況 (Mesomeric state) 相符：



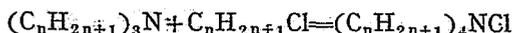
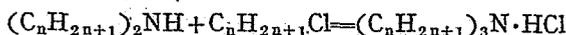
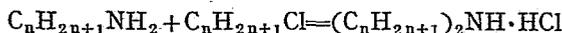
在此等含有羥基之化合物中，均有氫原子結合作為橋梁。此處氫之坐標價為二。

因 OH—基中之氫有入於含一孤立電子偶之原子中電子系統之傾向，故常有一氫原子橋梁構成，此氫原子橋梁對於相關化合物之物理及化學性質均具重大意義者也 [例如本書芳香羥基兩章之螯圈 (Chelate ring) 之構成等]。

製備方法 (1) A. W. Hofmann 氮之烴基化為理論上之最簡單製法，惟實際上則因低級之烴基化階段不易保持，且各種反應產物 (各種胺均能生成) 分離甚難，故用途有限。烴基化劑為鹵烴，硝酸烴基酯或硫酸二烴基酯；氮用水或醇溶液。第一步為一烴基胺鹽之生成：

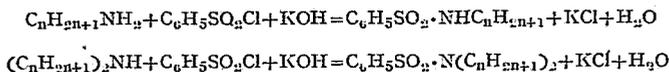


惟剩餘之氮存在則將其分解，而所成之游離第一胺又復繼續烴基化：



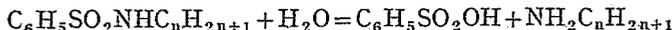
第四級鹽不受苛性鹼之作用，故可從其他之胺如量分離之。即於其

混合物中加苛性鹼，以水蒸汽蒸餾，則第一、第二及第三胺可一同蒸出，惟不能將此三者分離。最好用苯磺酰氯 (Benzene-sulfonyl chloride) 或甲苯磺酰氯 (Toluene-sulfonyl chloride) 以分離之。因第三胺在水鹼液中與此等物質無變化，而第一及第二胺則成苯磺酰胺 (Benzene-sulfonamides):



苯磺酰一烴基胺成溶解於水之鹼金屬鹽 $C_6H_5SO_2N \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ Na \end{matrix}$

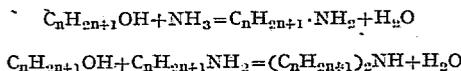
苯磺酰二烴基胺則否，因此可以分離之。再以強鹽酸或強硫酸與之加熱，則苯磺酰基又可脫離：



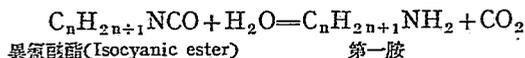
惟此種分離法於各個情形下亦生副反應，須加以改進。

便利之烴基化劑為硫酸二烴基酯 (*J. Dumas, Peligot*)。

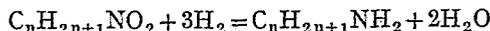
(2) V. Merz 曾以醇與氯化鋅氨液加熱得胺，用氧化鎢催化，溫度 360° ，惟產量不豐，且第一、二、三胺俱存：



(3) Wurtz 用異氰酸酯經鹼性水解製造第一胺之法具歷史意義。即由此製法發現胺與氨有不同之處，即胺可燃也：



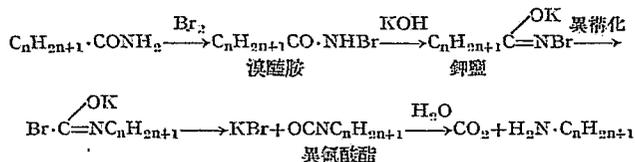
(4) Zinin 之脂肪系硝基化合物還原法。可用各種還原劑如硫化銻、鋅及鹽酸、氫及鉑等：



惟此法在芳香系中較為重要，因脂肪系硝基化合物究不如芳香系硝基化合物之易製，其由鹵烴與亞硝酸鹽所製者常有亞硝酸烴基酯為

(8) 製備方法之重要者為由羧酸(Carboxylic acid)製胺。

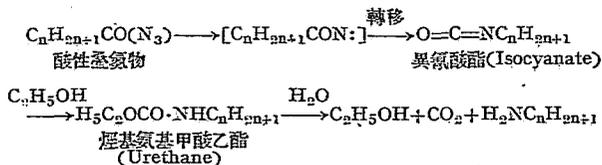
(a) Hofmann 醯胺 (Amide) 減削法。醯胺以溴(或氯)及鹼(次溴酸鹽)氧化之。反應之各階段如次:



若用 α -三取代酸之醯胺, 例如 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CONH}_2$ (Dimethyl-propyl-acetamide, 二甲基丙基乙醯胺), 則在此情形下所生異氰酸酯(Isocyanate) R_3CNCNCO 對於鹼殊為穩定而不難離立之(M. Montagen 及 B. Casteran)。

實施時以 1 克分子醯胺與 1 克分子溴混合, 至少加 4 克分子鹼而加熱。於短時間內胺之生成反應即已完成。關於此種反應之機構涉及 α -羥基羧酸者見後羥基羧酸章(第十六章)。

(b) Curtius 酸性疊氮物(Acid azide) $\cdot\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}(\text{N}_3)$ 減削法。亦為內分子之轉移。將疊氮物於醇中加熱, 則先失去 1 分子氮, 所成之不穩定基乃轉移為異氰酸酯而立即與醇成一種氨基甲酸酯(Urethane, Alkyl-carbamic ester)。以酸或鹼加熱, 則氨基甲酸酯水解成胺:



若有光學偏轉之羧酸, 其羧基與非對稱碳原子聯繫者(例如 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]\text{CH}_3\text{CHCOOH}$), 則上述兩反應(Hofmann 及 Curtius 反應)皆生光學偏轉之胺(Jones 及 Wallis)。何以 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]\text{CH}_3\text{CH}$ - 基於中間產物 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]\text{CH}_3\text{CHCON} <$ 中由 C 遷於 N 而保持其組態迄今尚無解釋。

性質 有機物之最足以反映其母體之性質者厥為胺。尤其低級之

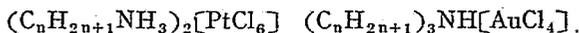
甲胺與乙胺與氨最肖。不特氣味，即成鹽及鹽之狀態等亦復與氨相似。所不同而引致其發現者爲其不燃燒之性質。又胺鹽與銨鹽不同者爲溶解於醇，此種性質常資利用以使胺與其他分離。

甲胺及乙胺爲氣態，中級者爲液態，高級者固態。水溶解程度隨分子量之增高而漸減。低級者尤易溶解於水，其氣味如氨但不若氨之有刺激性。固態者幾乎或完全無味。

$C_nH_{2n+1}NH_2$	沸點	熔點
CH_3NH_2	-6.7°	
$C_2H_5NH_2$	+ 19°	
正, 第一 $C_3H_7NH_2$	+ 49°	
正, 第一 $C_4H_9NH_2$	+ 77.8°	
正, 第一 $C_5H_{11}NH_2$	+ 104°	
正, 第一 $C_6H_{13}NH_2$	+ 129°	
正, 第一 $C_7H_{15}NH_2$	+ 153°	
正, 第一 $C_8H_{17}NH_2$	+ 179°	
正, 第一 $C_9H_{19}NH_2$	+ 195°	
正, 第一 $C_{10}H_{21}NH_2$	217°	+ 17°
正, 第一 $C_{11}H_{23}NH_2$	233°	+ 16.5°
正, 第一 $C_{12}H_{25}NH_2$	248°	+ 27°
正, 第一 $C_{13}H_{27}NH_2$	265°	+ 27°

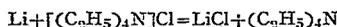
胺與酸化合而成良好結晶且水溶解之鹽；胺之檢定常製之爲苦味酸鹽(Picrate)，亦製爲硝苯基硝基甲基吡啶酮鹽(Picrolinate)，或三硝基苯二酚鹽(Styphnate)，皆結晶良好而熔點分明者也。第一、二、三胺之鹽爲鹼及碳酸鹼金屬鹽所分解，加過量之鹼加熱，則胺揮發有如銨鹽，至反應完成而後已。

鹽酸乙胺， $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ ，及硫酸乙胺， $2C_2H_5NH_2 \cdot H_2SO_4$ ，皆爲無色而水溶解之結晶體。胺與金屬鹽成複鹽：



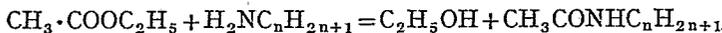
爲黃、橙或紅色而不易溶解於水者，故用於胺之檢定。

脛基鉍鹽中鉍游子有如食鹽中之鈉游子，可知游離之鉍及其脛基衍生物對於鹼金屬具相似之性質，故早年即有將游離鉍離立之試驗(Moissan)。近時有 Schlubach 證明可以得溶解於液態氮中之四乙鉍 $(C_2H_5)_4N$ ，即將溶解於液態氮之碘化四乙鉍濃液冷凝而電解之或使氯化四乙鉍與溶解於液態氮之鋰反應而得：

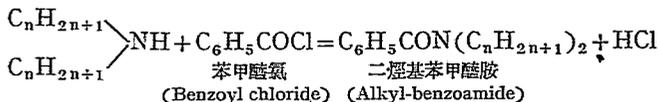
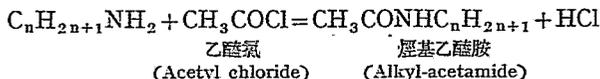


純粹四乙鉍不可得，因其於液態氮之沸點即已分解。惟其存在於溶液中可以由其變化認識之：加碘成碘化四乙鉍，加硫成相當之硫化物。與鉀同，四乙鉍與二甲脛吡(Dimethyl-pyrone)(另見)及三苯甲游基(Triphenyl-methyl)(另見)成紅色化合物。四乙鉍似有藍色及無色之兩形。

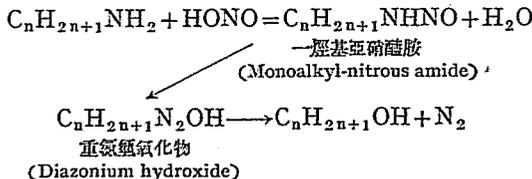
第一，二胺有如氨，與酸酐反應而成脛胺：



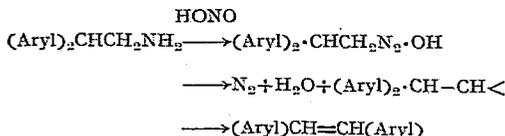
其脛基化(acylating)亦可用乙脛氯或苯甲脛氯：



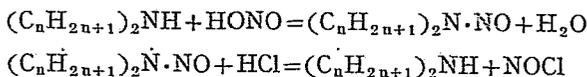
第一，第二及第三胺對於亞硝酸所具之不同態度足以鑑別各種胺之特性。第一胺與亞硝酸成第一醇；反應之中間物爲脂肪系中不穩定之一脛基亞硝酸脛及由其內分子轉變之不穩定之重氮氫氧化物：



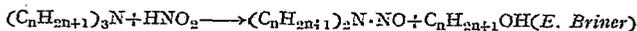
某族第一胺對於亞硝酸之態度有不成醇而成不飽和之碳氮物者。例如若干脂芳(Aliphatic-aromatic)系物,其類型為 $(\text{Aryl})_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ 者有下列之反應(Aryl = 芳烴基):



第二胺與亞硝酸成黃色不易溶於水而有芳香氣味之亞硝酸胺(Nitrosoamine),此物與強酸加熱再生第二胺:

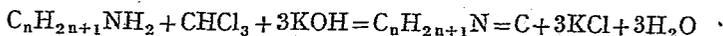


第三胺冷時與亞硝酸甚緩或竟不反應。加熱則往往變化如下:

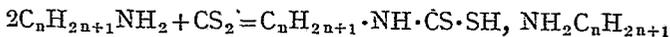


第二胺與第三胺之分離,即利用其對於 HONO 之異態。

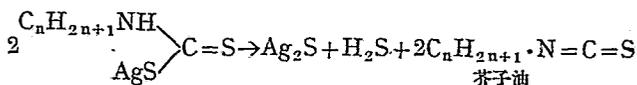
第一胺之氨基有數種靈銳之反應,足資檢證第一胺之用。其一為異脲或脲之反應(Isonitrile or Carbylamine reaction),即第一胺與少許三氯甲烷及鹼加熱而成異脲,其特殊之惡氣味雖微量亦可辨之:



同一靈銳者尚有芥子油(Mustard oil)試驗。即使第一胺與二硫化碳先化合成烴基二硫氨基甲酸鹽(Salt of Alkyl-dithiocarbamic acid):



再於其溶液中加重金屬鹽(HgCl_2 , AgNO_3 等),則成相當之烴基二硫氨基甲酸金屬鹽,蒸餾則此鹽又分解為金屬硫化物及芥子油[即異硫氰酸酯(Isothiocyanate)]:



芥子油之辛辣氣味甚為易辨。

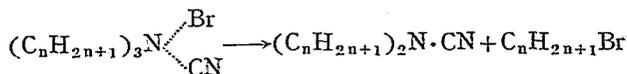
由高級烴基胺除去烴基,殊不若引進烴基之易。於 200—300° 濃氫

鹵酸對於胺始有如此之作用：



此法用於與 N 相連之低煙基定量檢定，惟不皆可靠。

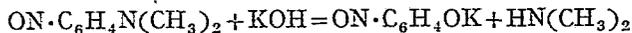
其他除去第三胺煙基之方法 係將溴化氰與胺之加成物加熱分解為二煙基氰胺 (Dialkylcyanamide) 及鹵煙(v. Braun)。照例裂成鹵煙者為最小之煙基：



各 種 胺

甲胺 (Methyl-amine) CH_3NH_2 見於山靛屬 *Mercurialis annua* 及 *Perennis* 中。生物鹼及蛋白質之分解常有甲胺構成。木之蒸餾亦有之。

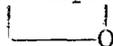
二甲及三甲胺 (Di- and trimethyl-amine) 見於鱈魚 (Herring) 滴中。純粹二甲胺可由亞硝基二甲氨基苯 (Nitroso-dimethyl-aniline) (另見) 與強鹼液蒸餾而製之：



三甲胺可由銨鹽與甲醛於增壓器中蒸餾，使銨鹽經甲基化而得之：

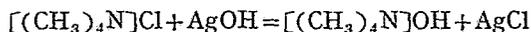


又由甜菜 (Beet) 糖蜜之蒸餾，使其中所含之甜菜鹼 (Betaine)，即三甲氨基乙內酯 $[CH_3]_3N \cdot CH_2CO$ 分解而成。植物中亦有含三甲

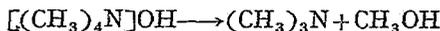


胺稀釋時其似魚之腥羶氣味染衣不易除。濃聚之三甲胺氣味如氨。

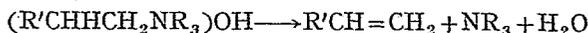
氫氧化四甲銨 (Tetramethyl-ammonium hydroxides), $(CH_3)_4N \cdot OH$ 四甲銨鹽不難由氨之消耗甲基化 (Exhausting methylation) 或一鹵甲烷加入三甲胺而成。用濕氧化銀可以由其鹵鹽得氫氧化四甲銨之溶液：



將水審慎蒸發之後，可得結晶剩餘物，即氫氧化四甲銨之各種水化物。是為一種甚強之鹼，足與鹼金屬之鹼相伯仲；與酸反應則脫水而成四甲銨鹽。一切四烴基銨鹼遇熱不穩定而分解為第三胺與醇：



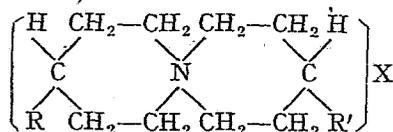
其他第四銨鹼於氮之 β -位置含一氫原子者尋常作其他方式之分解，即成為第三胺，烯烴及水：



由 A. W. Hofmann 所創之重要方法，第四銨化合物之崩解於生物鹼類及其他氮化合物之探討甚為有用。

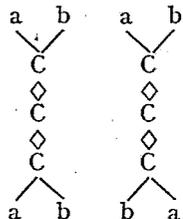
第四銨鹽中之四個烴基不同者，可以分解為光學偏轉性形體。Le Bel 首先舉出氯化甲·乙·丙·異丁基銨以為例。此物有 α -及 β -二形；前者藍青微毀其右旋，後者則毀其左旋對蹠體。嗣後其他學者又得多種光學偏轉性之銨鹽，例如苧·苧·丙烯·甲基銨化合物 (Benzyl-phenyl-allyl-methyl-ammonium compound)。對於此種氮化合物之立體位置可假定四個不同之烴基環聚於氮原子，有如碳化合物之四面體*。

Mills 及 Warren 舉環狀銨鹽之公式如：



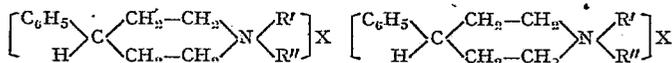
者可得兩對蹠體，亦足以支持此種意見。此種分子祇有於兩環作四面體之佈置繞於氮原子時始有不對稱之結構。此種情形與丙烯衍生物之具 a, b. $\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}=\overset{3}{\text{C}}$. a, b 類型者相似：

*見 E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, Berlin, 1907.
-E. Wedekind, Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs in letzten Jahrzehnt, Stuttgart, 1909. 及立體化學教科書*



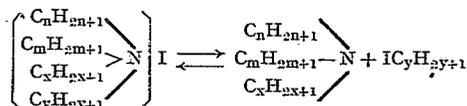
平面或稜錐形之分子結構則與其光學偏轉性不相容。

4-苯基及 4-羥苯基胡椒啉 (Piperidine) 之第四銻鹽具不同 R' 及 R'' 者有立體異構，其 R' 與 R'' 相同者則祇有一種形式：



此種異構亦但於圍繞於氮之取代部分作四面體之佈置時有之；若其佈置為稜錐體，則於 4—位置被取代之第四胡椒啉鹽 (Piperidinium salt) $\text{RCH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{NR}'\text{R}''\text{X}$ 呈兩立體異構形式，即與 N 結合之根 R' 及 R'' 相同時亦然。

光學偏轉之銻鹽於溶液中失旋甚速，碘化物最速而鹽氧化物最遲，其遲速次序為：I, Br, Cl, F, NO_3 , OH。其故殆由於光學偏轉性之第四銻鹽於溶液中與其離解產物即第三胺及鹵堿成動力之平衡 (Dynamic equilibrium)：



鹵堿若重行加入第三胺，則所成者必為不旋產物，因兩對映體之構成條件同一相宜也 (E. Wedekind)。

有如碳水化合物，光學偏轉性之銻鹽亦有自失旋 (Autoracemized) 者存在 [例如 N-甲·丙烯·四氫陸喹啉鹽 (N-Methyl-allyl-tetrahydro-quinolinium-salt)]。

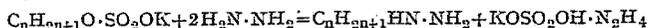
II. 胛之堿基衍生物

由胛 (Hydrazine), $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ 可以得如下之堿基衍生物：

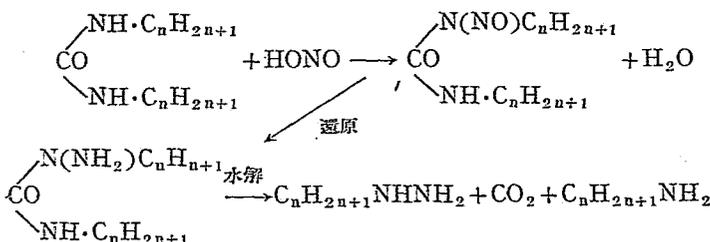


$$C_nH_{2n+1}HN \cdot NHC_nH_{2n+1} \quad \text{對稱第二烴基胼}$$

第一烴基胼由胼以烴基硫酸鹽使之烴基化而成：

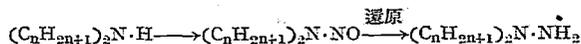


或由對稱之二烴基脲 (Dialkyl-urea) 先經亞硝基化, 再還原為胼衍生物, 而後以無機酸使之水解, 亦可得之:



一烴基胼為於空氣中成霧之強鹼, 生良好結晶之鹽。與胼同, 其還原性甚強。

不對稱二烴基胼之製法, 由第二胺經亞硝基化再還原即成:



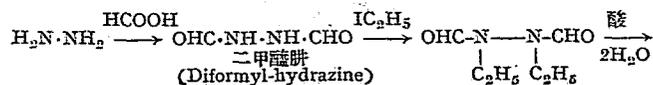
此物亦為強鹼, 易於加入 1 分子鹵烴而成三烴基胼鹽 (Trialkyl-hydrazone salt): $[H_2N \cdot N(C_nH_{2n+1})_3]X$ 。

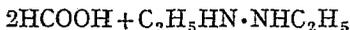
氧化劑如氧化汞能氧化之為四氮胼 (Tetrazone), 含有四氮原子直接相連之物也:



苯屬之第一及不對稱第二胼較諸脂肪系之胼用途甚廣, 常作為醯與酮之試劑。

芳香系對稱第二胼衍生物即芳香系氫化偶氮物 (Hydrazo-compound) 亦較諸脂肪系所有者為重要。後者之製法如下:

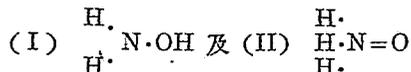




三煙基肼及四煙基肼可用煙基氯化物(不能用溴或碘化物)作用於肼或二煙基肼得之。其低級者為無色液體,有弱鹼性。

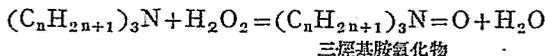
III. 脒(羥脒)之煙基衍生物

脒(Hydroxylamine)之性質使其作下述兩幻變式之反應:



有機物由兩式衍生者皆有之。

依式 II 之三煙基衍生物, 普通由第三胺與過氧化氫之作用而成:



多半結晶良好, 易溶於水, 能使銀鹽還原, 此乃過氧化物之特性, 故亦能將酸性碘化鉀液氧化而使碘析出。

三煙基胺氧化物(Trialkyl-amine oxides)與酸化合成結晶良好能溶解於水並分離為游子之鹽 $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{NOH}]\text{X}$ 。其類型為 $[\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{N} \cdot \text{OH}]\text{X}$ 者可以分解為光學偏轉性形式。

依 I 式而成者有 N-煙基及 O-煙基化合物。已知者有 O-甲脒胺 [α -甲脒胺 (α -Methyl-hydroxylamine)], 為強鹼性液體, 其沸點為 68° , 其鹽酸鹽之熔點為 128° :

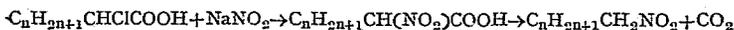


N-(β)-甲脒胺(N-(β)-Methyl-hydroxylamine)為結晶體(熔點 42°)。與酸加熱時其煙基之脫離遠較其異構體為難。

IV. 脂肪系硝基化合物

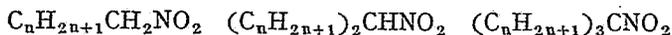
脂肪系硝基化合物(Aliphatic nitro-compounds)較諸芳香系硝基

惟加熱則崩解為煙基硝基化合物與二氧化碳：



此種變化例有副反應隨之。

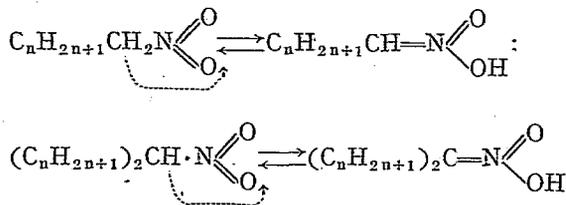
視硝基之與第一，第二或第三碳原子結合，乃有第一，第二及第三硝基化合物：



第 一 第 二 第 三

硝基化合物還原即得第一胺，足知 NO_2 -基為直接與碳原子結合。亞硝酸酯還原則失其氮而成醇，且亦為酸及鹼所水解。硝基化合物則不能水解。

然亦祇第三硝基化合物對於強鹼液無作用。第一及第二硝基化合物則溶解而成鹽。若用氫氧化鈉之醇液，則有固態鈉鹽沉澱。經 Michael Nef, Holleman 諸家，尤著者為 Hantzsch 之研究，證明硝基化合物之成鹽實有內分子變化隨之。第一及第二硝基化合物作兩種變態 (Desmotropic) 反應，其一由其他與碳聯繫之氮原子遷於硝基而與氧聯繫而成：



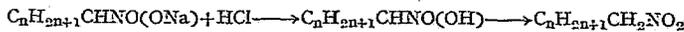
第三硝基化合物之不能有此異構現象，亦至易見。

純脂肪系之硝基衍生物之兩幻變形式，迄今尚未能純製之；惟混合之芳香脂肪系硝基化合物，例如苯基硝基甲烷，則可純製。兩形各具完全不同之性質。其一為穩定式，中性，於氫氧化鈉溶解甚緩而非傳導體；第二為游動式，酸性，有導電性且易溶解於氫氧化鈉。

此酸性硝基化合物稱之為酸式(Aci-form),其公式為 $C_nH_{2n+1}CH$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ =N \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ 無疑,蓋其與氧結合之氫可為金屬所取代,亦即該化合物酸性所由來也。酸性硝基化合物亦稱『硝酸』(Nitroxylic acid),蓋其
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ =N \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ 基與羧酸之 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ 基類似。

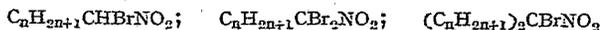
此物變為中性及酸性之脂肪系硝基化合物或名之為『假酸』(Pseudo-acid)。假酸之特性為自身雖為中性非導體而生中性或近於中性之鹼金屬鹽。此種現象祇有於假酸與其鹽之組織上具不同之分子式時始可得其解釋;蓋弱酸與強鹼所生之鹽因水解之故常作強鹼性之反應也。

假酸之其他特性為其『中和作用』之非頃刻而為時間性反應。真酸則為鹼液於頃刻間中和,蓋其變化為游子與游子間之作用也。反之,硝基化合物之溶解於鹼甚緩;於構成鹼金屬鹽之前,其分子須先自轉變為硝酸也。祇有假以時間始有中和之可能。由假酸仍成尋常硝基化合物之逆反應亦需時:



加計算量之無機酸於其鹽以解放硝酸,則於溶液中經長時間尚能證明硝酸之存在,積漸始成異構之穩定硝基體。

上述現象證明硝基對於結合於同一碳原子上之氫原子之特性及反應能力所生之影響,即使 H 原子能游動是也。硝基化合物對於鹵素亦然。第一及第二硝基化合物之游動氫易為溴所代而成:



其第一種尚能溶解於鹼液。在同一反應條件下第三硝基化合物不能與溴化合,由此可見硝基之影響祇限於同一碳原子上之氫原子。

此種情形不限於硝基,原子團對於相鄰原子生鬆動之反應影響者,尚有羧基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$, 羰基 CO, 氰基 $-C \equiv N$, 亞硝基 $-N=O$ 等,皆為酸性根基而成間隙結合者也。習慣上稱之為『負性取代物』。原子團為兩

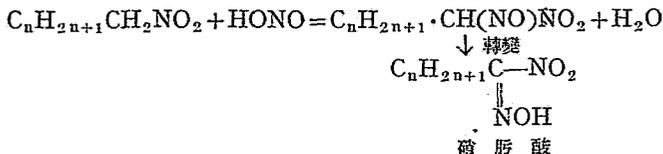
個負性根基所左右者，如化合物：



中之次甲基 CH_2 ，自有特殊之反應能性。類此情形將常見之。

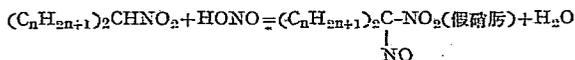
第一及第二硝基化合物對於亞硝酸之變化，亦由硝基之活化作用而來，故亞硝酸之反應可以作辨認此種硝基化合物性質之用。

將亞硝酸鹽加入第一鹵基硝基化合物，所成混懸液加硫酸使呈酸性，則由亞硝酸之作用而產生硝脲酸(Nitrolic acid)：



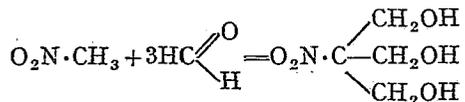
以醚震盪，得紅色之硝脲酸鹼金屬鹽。此反應甚靈敏，有微量之第一硝基化合物存在亦可證明之。

於同一反應條件之下第二硝基化合物變為假硝脲(Pseudo-nitrol)，其溶液或液體呈青至青綠色，固態聚合體則無色：



第三硝基化合物對於亞硝酸不生反應。

第一及第二硝基化合物亦能藉與硝基相鄰之氫原子與醛作加成反應。例如硝基甲烷能與三分子甲醛發生縮合反應如下式：



脂肪系硝基化合物為可蒸餾之液體，其氣味不惡，不甚溶解於水，溶液為中性。

脂肪系硝基化合物亦有不祇一個硝基與碳原子結合者，例如 CH_2

$(\text{NO}_2)_2$ (二硝基甲烷)、 $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ (三硝基甲烷) 及 $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (四硝基甲烷)。

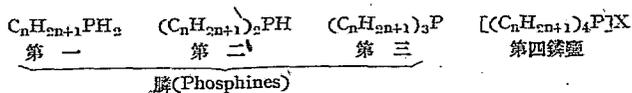
四硝基甲烷 (Tetranitro-methane) 可由乙酸酐及五氧化氮或高濃度硝酸製成，此外製法甚多，為液態 (熔點 $+13^\circ$ ，沸點 126°)，甚為穩定。惟與含碳豐富之物混合則成爆炸品而燃燒。與不飽和物生有色之加成產物，故用以檢定此種物質。

最簡單之不飽和硝基化合物為硝基乙烯 (Nitro-ethylene) $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$ ，由 β -硝基乙醇以五氧化磷或硫酸氫鈉脫水而成 (*H. Wieland*)。此物對於黏膜有刺激作用，非常易成聚合體 (Polymers)。此等性質似丙烯醛 (Acrolein)， $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ 。沸點為 98.5° 。

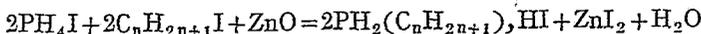
第七章 其他元素之有機衍生物*

1. 脂肪系磷化合物

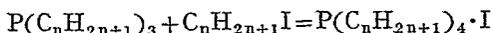
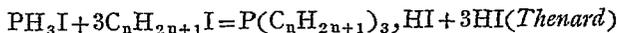
對於磷之烴基化合物作深切之研究者，有 A. W. Hofmann, Cahours 及 A. Michaelis 諸家。此等化合物皆從氣態磷化氫 PH_3 導來，其公式可與胺之公式相比擬：



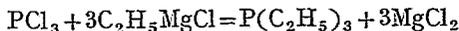
第一及第二磷由鹵烴與磷化氫(或 PH_4I 與醇之混合物： $\text{PH}_4\text{I} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} = \text{PH}_3 + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I} + \text{H}_2\text{O}$)加熱，並有金屬氧化物例如氧化鋅存在時而成。其烴基化不越二烴基磷之階段：



第三磷及第四鎂鹽同時由磷化氫單獨以鹵烴使其烴基化而成：



由三氯化磷及烴基鎂鹽〔或二烴基鋅， $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{Zn}$ 〕製第三磷尤為順利：



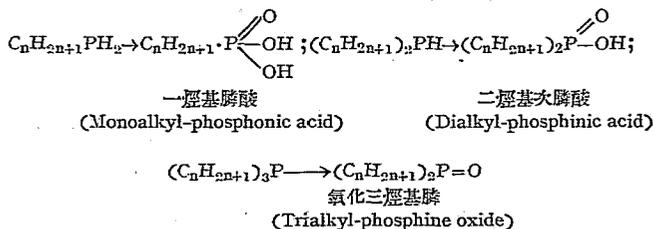
磷為不溶解於水之液體，有折射性，及強烈之惡臭。甲磷於尋常溫度下為氣體，沸點 -14° 。磷易揮發而有毒性。雖與胺不同，對於石蕊不生鹼性作用，而與酸能成結晶良好之鎂鹽。此鹽之組織同鎂鹽，可書為 $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{PH}_3]\text{X}$ 等。

磷化氫與氨相較，鹼性自不足比擬，故鎂鹽為水所分解，第一磷之

參考：Krause, von Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Berlin 1937.

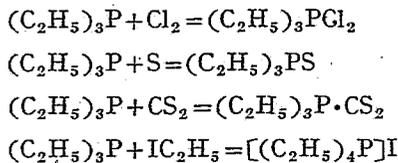
鹽尤然。較強烴基化之第二及第三磷始生穩定之磷鹽。第四磷鹼 $[(C_nH_{2n+1})_4P]OH$ 之鹼性不遜於四烴基銨鹼。普通而論，烴基化複游子之氫氧化物皆居於強鹼之列。例如鎊、四烴基鎂、四烴基鉀、四烴基銻等之氫氧化物。

一切磷皆甚不飽和而易被氧化，此由磷化氫而來之性質也。於空氣中亟與氧化合，甚速者至於燃燒。經硝酸之作用，第一及第二磷成相當之磷酸或次磷酸(Phosphonic or phosphinic acid)；第三磷成氧化磷：

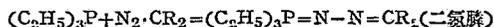


烴基磷酸 為穩定之結晶體，有強酸性，易溶於水。一烴基磷酸為貳價酸，二烴基次磷酸屬於壹價酸之類。

氧化三烴基磷為無色結晶體，可與氧化胺(Amine oxides) $(C_nH_{2n+1})_3N=O$ 相比擬，不同者為其氧結合堅固，不為尋常還原劑所侵。此種性態與氧與磷之親和力及磷之保持伍價之趨向有關，因此第三磷乃易生成各種加成物：

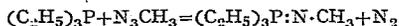
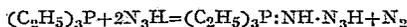


據 H. Staudinger，第三磷亦能與氮化合物作加成反應，例如脂肪系重氮化合物(Diazo-compound)與第三磷成二氮磷(Phosphazine)：



氫氮酸(Hydrazic acid)及其有機衍生物，疊氮化合物(Azides)，亦能與第三磷成氫氮

酸鹽及磷亞胺 (Phosphinimines):

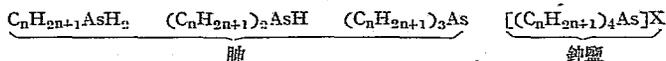


三乙腈甲基亞胺

(Triethyl-phosphine-methyl-imine)

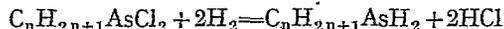
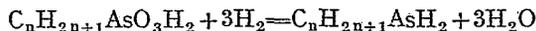
2. 脂肪系砷化合物*

由氫化砷中氫原子之逐級被烴基所取代，得第一、第二、第三肺 (Arsines) 及鈾鹽 (Arsonium salts):

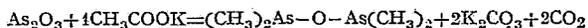


肺較腓性質去胺更遠；第一、二、三肺完全無鹼性，不能成鹽；獨有第四氫氧化鈾為強鹼。

第一肺由一烴基肺酸 (Monalkyl-arsonic acid), $C_nH_{2n+1}AsO_3H_2$ ，或二氯化一烴基肺還原 (用鋅及稀酸) 而成：



以乙酸鈾與三氧化二砷加熱，得一種第二肺之氧化物：

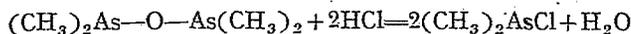


此二甲肺衍生物為 Cadet (1760) 於蒸餾乙酸鈾及三氧化二砷時所發現，直至 Bunsen 始作深切之探討。因其氣味極劣，Bunsen 稱之為『劣味基』(Cacodyl) 化合物。渠又指明此劣味基即氧化二甲肺 (Cacodyl oxide) 中之複基 $(CH_3)_2As-$ ，可以引入其他衍生物中而不變。此種見解

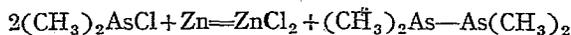
* 關於脂肪系及芳香系砷化合物：G. W. Raiziss, J. L. Gavron, *Org. Arsenical Compds.* N. Y. 1923.—A. Bertheim, *Hdbh. d. org. As-vbdgen*; Stuttgart, 1913.—H. Schmidt, *Die arom. As-vbdgen*, Berlin, 1912.—M. Nierenstein, *Org. As-vbdgen u. ihre Chemotherap. Bedeutung*; Stuttgart, 1913.—E. Fourneau, *Compt. Rendus de la 6. conference intern. de la chim.*, Paris, 1926.—J. Newton Friend, *Derivatives of Arsenic Vol. 11 part II, Text-book of Inorg. Chem.*, London, 1930.

於當時根基理論之發展甚有影響。

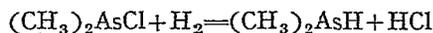
由氧化二甲胂及鹽酸不難構成氯化二甲胂 (Dimethyl-arsine chloride):



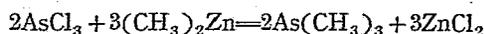
以金屬例如鋅或汞處理之,則此氯化物之氯與金屬結合而生出『游離』之四甲二胂(Cacodyl, Tetramethyl-diarsine):



氯化二甲胂以鉑鋅齊及鹽酸還原,得二甲胂,亦稱氫化二甲胂(Cacodyl hydride):



較易製備者為第三胂及其所成之第四鉍鹽:

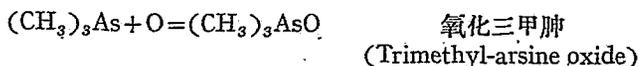
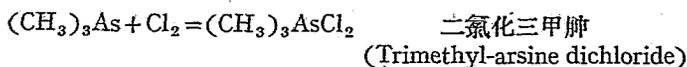


以砷化鈉與甲碘加熱,得大量碘化四甲鉍(Quaternary methyl-arsonium iodide)與小量三甲胂:



一切胂之毒性甚強,易揮發者尤甚。工作時須防護,以免吸入其蒸汽。砷之性質近於金屬,故其氫化物無鹼性,胂亦然,此其與胺及膦所以不同也。相同者為加成物之產生:

一甲胂 (Monomethyl-arsine) CH_3AsH_2 (沸點 2°) 及二甲胂 (Dimethyl-arsine) $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ (沸點 35°) 皆易受氧化,於空氣中急於與氧化合。與酸不成鹽;第三胂亦無鹼性,惟接受鹵素、氧及硫,則易轉變為五價砷之衍生物,與鹽例如氯化汞能生加成反應:

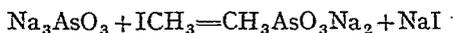




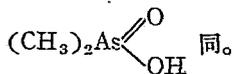
第三砷與鹵烴化合成第四砷化合物，是為固態之良好結晶體，甚為穩定。潮濕氧化銀能從其鹵化物中使氫氧化鉀脫離，其電離度 (Degree of Dissociation) 與四烴基銻鹼相近。

砷之氧化產物有一烴基及二烴基砷酸，其醫療之用途較遜於芳香系之同類物。

甲砷酸 (Methyl-arsonic acid), $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ 由亞砷酸鈉經甲基化而成：



此酸為固態結晶良好之二鹽基酸。市上之砷製劑即其鈉鹽。有機砷衍生物毒性較輕，且易為人體所吸收，蓋五價砷毒性遠較叁價者為弱，常用以治療貧血、痿黃、肺勞諸症及皮膚病。其對於指示劑之範圍，與二甲次砷酸 (Dimethyl-arsinic acid) 或劣味基酸 (Cacodylic acid)



二甲次砷酸 (Cacodylic acid) 由各種劣味基衍生物例如氧化二甲砷經氧化而成。為固態無氣味之物，具弱酸性，同時亦具鹼性，與強酸成鹽類，例如 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$, HCl 治療用其鈉鹽。

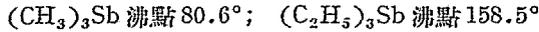
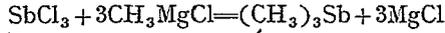
3. 脂肪系銻與鉍化合物

元素性質愈近於金屬，其烴基衍生物愈不穩定。此種性質於比較氮族元素之有機衍生物時益為顯然。

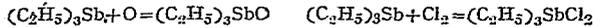
銻之烴基化合物*以第三銻 (Stibine) 及第四銻 (Stibonium) 鹽為易於製備。低級三烴基銻 (Trialkyl-stibines) 為惡氣味之液體，於空氣

* 參考: W. G. Christiansen, Organic Derivatives of Antimony. New York, 1925.—F. G. Morgan, Organic Compounds of Arsenic and Antimony. London, 1918。

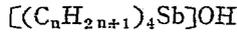
中燃燒而不溶解於水。可由三氯化銻及煙基鎂鹽製成：



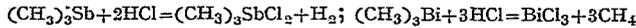
其強不飽和性質可於其易與氧、硫及鹵素化合成五價銻之衍生物時見之；此種反應甚為猛烈：



三煙基銻亦易與鹵煙作加成反應，所成之四煙基銻鹽性質與磷鹽及鉍鹽類似。以氧化銀可轉變之為穩定之強鹼：



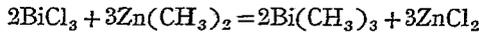
三煙基銻不與無機酸化合成鹽，而與酸之負游子結合轉變為較穩定之伍價銻衍生物。三煙基銻 (Trialkyl-bismuthine) 則使酸分解而有碳氫物構成：



是則三煙基銻之性態與真正之金屬有機物如煙基鎂鹽及二煙基鋅 (Zinc dialkyls) 相似。

五價銻之有機衍生物尚在未知之列。三煙基銻無與鹵煙化合之趨向。

三煙基銻係由三氯化銻與二煙基鋅製成：

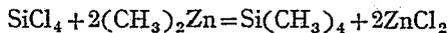


$(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$ 沸點為 110° ，於空氣中加熱能爆炸，為惡氣味之液體。

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$ 沸點 (79 mm.) 為 107° ，於空氣中發烟而燃燒。

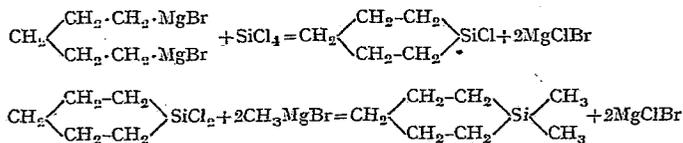
4. 有機矽化合物

有機矽化合物之製法甚多，最適用者係由四氯化矽及二煙基鋅以製四煙基矽 (Tetra-alkyl-silanes) (Friedel, Crafts, Ladenburg):

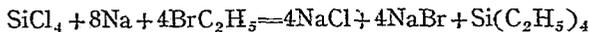


煙基鎂鹽與四氯化矽之作用尚成環狀矽化合物 (Kipping, Byg-

den):



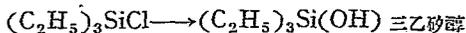
Würtz-Fittig 之鈉與鹵烴及四氯化矽混合物之反應亦甚有用：



四烴基矽化合物甚為穩定。其性態類似碳氫物，許多簡單之烴基矽衍生物皆然。近代關於矽化合物之研究多歸功於 A. Stock。

由四乙矽(Tetraethyl-silane 或 Silicononane)之氯化，Friedel 及 Crafts 得一氯四乙矽(Silicononyl chloride) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ 及其異構體之混合物；有如鹵烴，其氯與碳原子結合。此氯原子經乙酸鉀之作用能為乙醯基所替代，所成之乙酸酯經水解則成含矽之醇，烴基四乙矽(Silicononyl alcohol), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 。

烴基矽(Alkyl silane)之烴基衍生物已知其 OH 基可以與矽結合。由氯化三乙矽所得之三乙矽醇(Triethyl-monosilanol)即屬此類。此物為氣味如樟腦之液體，與鈉生氫，有如普通醇類：



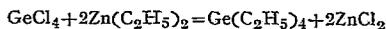
揮發而不分解之四烴基矽沸點略高於相當之碳氫物，其比較如下：

	沸點		沸點
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	26.5°	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	9.0°
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)$	63.0°	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)$	49.6°
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(n-\text{C}_3\text{H}_7)$	89.5°		
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	95.8°	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	86.5°
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(n-\text{C}_4\text{H}_9)$	115.1°		
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(n-\text{C}_3\text{H}_7)$	121.0°		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(i-\text{C}_5\text{H}_{11})$	131.5°		

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(i\text{-C}_4\text{H}_9)$	133.0°		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$	153.0°		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$	113.0°	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$	106.0°
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$	171.6°	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$	168.2°
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$	198.0°	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$	189.0°
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$	238.3°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$	221.0°

5. 脂肪系鍺衍生物

迄今所已知者祇有 C. Winkler 所製之四乙鍺(Germanium tetraethyl)為獨一之有機鍺衍生物,此乃由四氯化鍺及二乙鋅製成:

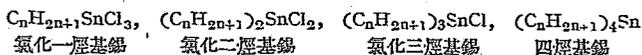


是為液態有蒜味之物質,沸點為 160°。在空氣中穩定。

最近有由氯化鍺及烴基鎂鹽製烴基鍺者,例如四丙鍺(Germanium tetrapropyl)(沸點 $74_6, 225^\circ$)及四異戊鍺(Germanium tetra-isoamyl)(沸點 $19, 163-164^\circ$)。

6. 有機錫化合物

由四價錫得一、二、三及四烴基化合物:



四烴基錫(Tin tetra-alkyls)最易製,因二烴基鋅及烴基鎂鹽對於四氯化錫之主要作用係將其完全烴基化也:

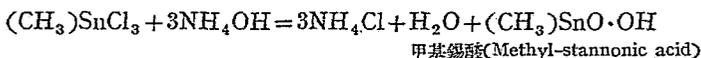
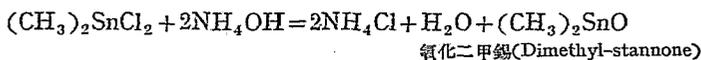
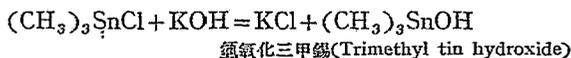


如有剩餘之四氯化錫存在,則產物之一部分為三烴基錫鹽(Trialkyl tin salts)(P. Pfeiffer)。

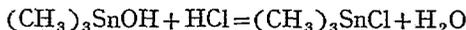
碘烴對於細分之錫或錫鈉齊所生之產物為碘化二烴基錫、碘化三烴基錫及碘化四烴基錫之混合物,視試驗之情形如何而其中乃有某種之產量超過其他。

居於首列之 $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ 爲無色且有醚氣味之液體，不溶解於水，在空氣中穩定，沸點爲 78° 。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ 性質相同，沸點爲 181° 。

鹵基錫鹽之鹵結合鬆換，易受替代如氯化錫然。與鹼(苛性鉀、氫)成氫氧化物：

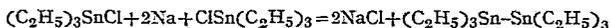


氫氧化三鹵基錫爲結晶且可蒸餾之物，溶解於水而具鹼性反應，與酸中和則成三鹵基錫鹽：



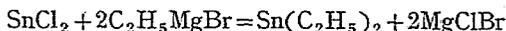
氧化二鹵基錫與酸成二鹵基錫鹽，是爲非晶狀之固體。一鹵基錫酸亦非晶狀之固體，不熔化而溶解於鹼。

若三鹵基錫鹽之鹵素原子爲金屬所排去，則得六鹵基二錫(Hexa-alkyl-distannane)而具有兩個相結合之錫原子(Ladenburg, Grüttner)：



此物可與六甲基乙矽烷(Hexamethyl-silico-ethane) $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$ 及四甲二胛 $(\text{CH}_3)_2\text{As-As}(\text{CH}_3)_2$ 相比擬，其易與鹵素或氫鹵酸相作用之性質相同，結果再成鹵化三鹵基錫(Trialkyl tin halide)。

貳價錫之有機化合物最著者爲二乙錫(Tin diethyl)，例如由氯化亞錫及溴化乙鎂所成：



是爲黃色油。此外性質特著者爲有芳香基之錫化合物，如二苯錫(Tin diphenyl) $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 及二甲苯基錫(Tin-di-*p*-tolyl) $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2$ ，均爲鮮亮之黃色非結晶粉，爲單分子而對於氧化劑及空氣有銳感之物。

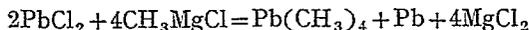
據 Pope 及 Peachey, 三氫基錫鹽之具有三個不同之氫基者可以分解為光學偏轉形式。由碘化甲·乙·丙錫 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnI}$ 分解可用 *d*-樟腦磺酸(*d*-Camphor-sulfonic acid); 此酸之銀鹽將其轉變為三氫基錫鹼之 *d*-樟腦磺酸鹽, 而不難結晶析出。此鹽再以碘化鉀分解得光偏轉性之碘化甲·乙·丙錫。其最高之光學偏轉係數為 $[\alpha]_{\text{D}} = +23^\circ$ 。

此光學偏轉分子之立體結構可設想如下: 甲·乙·丙錫鹽之錫原子處於四面體之中心, 而四取代部分各據四面體之一角, 其關係有如見於碳化合物中者。惟若三氫基及錫原子處於不規則四面體之頂點, 而碘處於其外之第二『層』(Zone), 則亦可能。如是佈置亦生對蹠體。

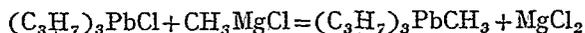
7. 有機鉛化合物

鉛之氫基衍生物性質及構造多與錫之氫基化合物類似。最穩定者為肆價鉛之有機衍生物。近時始製得叁價及貳價鉛之有機衍生物。

低級四氫基鉛 (Lead tetra-alkyl) 係由二氯化鉛及二氫基鎂或氫基鎂鹽製成:



惟所用氫基鎂鹽若其氫基內含多於三碳原子時, 此法即不行, 因在此情形下尤宜於不飽和氫基鉛(三氫基鉛等)之構成。但此不飽和氫基鉛易與鹵素加成, 所得鹵化三氫基鉛能與 Grignard 化合物成對稱或混合四氫基鉛:

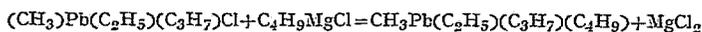
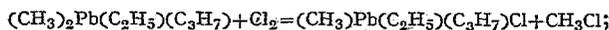
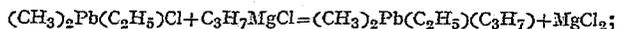
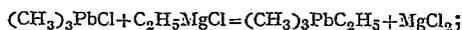


四氫基鉛為穩定而有強烈氣味之無色液體, 不為水所分解, 毒性甚劇。四乙鉛美國用之為發動機燃料之減震(Anti-knock)物, 多用鉛汞齊及氯乙烷製之。沸點為 $198-202^\circ$ 。

氮素之作用能排去其中之一烴基而取代之。從混合四烴基鉛中常排斥其最小之烴基。再如上述，三烴基鉛鹽可用烴基鎂鹽轉變之為四烴基鉛，故此兩種反應可合併利用於製取四個烴基不同之四烴基鉛(Grüttner)：

四個烴基不同之四烴基鉛

構成之程序

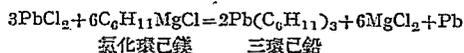


氫氧化三烴基鉛 (Tri-alkyl lead hydroxide) $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{PbOH}$ 溶解於水，具強鹼性反應。

由四甲鉛(及三甲鉛)之熱分解，Paneth 乃得甲游基 (Fee methyl)，惟其壽命極短，僅 8.4×10^{-3} 秒鐘。此氣態物能侵蝕金屬 (Zn, Pb) 及類金屬 (Sb) 而變之為烴基衍生物，如二甲鉛，三甲鉛等。

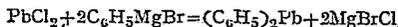
由四乙鉛以同法可得乙游基，其性質與甲游基相似。

迄今所知之叁價鉛有機物甚少，且含複雜有機根基。由氯化鉛及氯化環己鎂 (Cyclo-hexyl magnesium chloride) 可得三環己鉛 (Tricyclo-hexyl lead)：



三環己鉛為淺黃色良好結晶體，其色由其不飽和性而來 (Krause)。

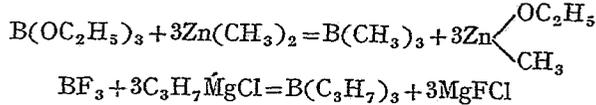
少數貳價鉛之有機物由二氯化鉛及苯基或甲苯基鎂鹽杜絕空氣而製成：



二苯 (Diphenyl-) 及二甲苯鉛 (Ditolyl lead) 為紅色非晶狀之單分子物質，於空氣中氧化瞬間脫色，能將硝酸銀溶液還原，此等反應皆由其不飽和性質而來也。

8. 有機硼化合物

三烴基硼(Boron trialkyls)(C_nH_{2n+1})₃B可由硼酸酯或三氯化硼以二烴基鋅轉變而成。最佳製法係用三氯化硼與烴基鎂鹽得之(Krause):



是為無色液體，其特殊氣味似紅蘿蔔及蕪菁。於空氣中爆炸，故須於氮氣氛圍中製備之。氧化較速則自燃而生綠色火燄。

水對於三烴基硼生徐緩作用。於空氣中徐徐氧化為氧化烴基硼(Alkyl boroxide)C_nH_{2n+1}BO，此氧化物經沸煮於水中則成美麗結晶之烴基硼酸(Alkyl-boric acid)C_nH_{2n+1}B(OH)₂。烴基鎂鹽與硼酸三烴基酯作用亦生烴基硼酸。濃鹽酸分解三烴基硼而成碳氫物。

有機硼化合物之沸點及熔點

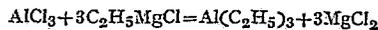
(CH ₃) ₃ B	氣態		
(C ₂ H ₅) ₃ B	沸點	95°	C ₂ H ₅ B(OH) ₂ 於40°昇華
(n-C ₃ H ₇) ₃ B	沸點 ₇₆₀	156°	n-C ₃ H ₇ B(OH) ₂ 熔點 107°
(i-C ₄ H ₉) ₃ B	沸點 ₇₆₀	188°	i-C ₄ H ₉ B(OH) ₂ 熔點 112°

芳香系之同類化合物三苯基硼與鹼金屬作加成反應而成黃色結晶物，其組織為(C₆H₅)₃B·Me^I(Me=Li, Na, K, Rb, Cs)。

關於硼化合物之光學偏轉性見水楊酸章。

9. 有機鋁化合物

三烴基鋁之最便利製法係由烴對於鋁鎂齊(硬鋁)之作用。又烴基鎂鹽於醚液中能轉變無水氯化鋁為三烴基鋁：



三甲鋁及三乙鋁為液體，於空氣中自燃，使水作爆炸性之分解。



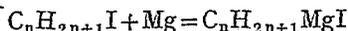
10. 有機鎂化合物*

二烴基鎂 (Magnesium dialkyls) $Mg(C_nH_{2n+1})_2$ 於實際上究少用途。二烴基鎂多半於真空中昇華而與醚蒸氣同遁。其製備係由鎂對於二烴基汞 HgR_2 之作用 (Gilman) 或由烴基鎂鹽溶液以乙二醇二醚 (Dioxan) 沉澱之 (Schlenk)。因後一方法乃分裂鎂鹽使其部分失却平衡之故：



乙二醇二醚亦能沉澱鹵化鎂而使二烴基鎂遺留於溶液中。

Grignard 所發現之烴基鎂鹽 $C_nH_{2n+1}MgCl$ 於有機化學之製備上極為重要。其合成甚易，係將細分之鎂 (鎂絲、屑或粉) 與鹵烴之混合物加少許醚。醚量適宜則溶液中瞬即有烴基鎂鹽構成：

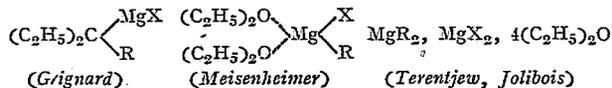


一切鹵烴未必皆適用，有反應甚烈須加冷凝者，亦有不與鎂結合者。反應遲鈍者可加微粒之碘，或加少許碘化甲鎂 (Methyl magnesium iodide) 之醚溶液，使鎂受其作用而活化之。溴化或碘化之烴較相當之氯化物反應為易。

乙醚適於此類鎂鹽之構成，與之化合成可分離之加成產物：



關於此類醚化合物之公式有如下之擬議：



*見 J. Schmidt, Die org. Mg-vbdgen. u. ihre Anwendg. zu Synthesen. Vol. 1. (1904) Vol. 2(1908).—C. Courtot, Le magnésium en chim.org. Paris, 1937.—R. Garzuly, Organometalle, Stuttgart, 1927.—F. Runge, Organometall-vbdgen, Part I. Wissenschaftl. Verlagsges., 1932.—J. Schmidt, Organometallvbdgen, Part II. Wissenschaftl. Verlagsges. 1934.

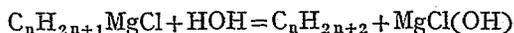
當然亦可製備不含醚之烴基鎂鹽。即以鹵烴及細分之鎂置不生反應之溶劑中，如二甲苯或石油醚，或竟不用溶劑而加熱；惟常須加少許醚或第三胺例如二甲氨基苯以催化之。

有時亦用沸點較醚為高之液體，如戊醚，甲·苯醚，或二甲苯，以維持較高之溫度，而利反應之進行。

於 Grignard 試劑溶液中烴基鎂鹽及二烴基鎂之間成平衡：



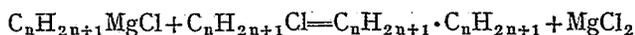
烴基鎂鹽對於潮濕感覺甚敏，與水成鹼性鹽及碳氫物：



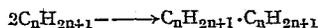
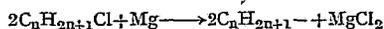
或分解為鎂鹽、氫氧化鎂及碳氫物：



故於製備時極須避免潮濕，鎂及鹵烴與醚均須極端乾燥，且微跡之水能促成副反應而構成高分子碳氫物：

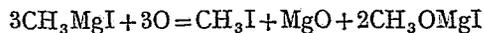


此種反應之進行亦可如下解釋之：

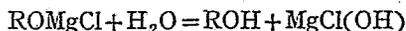


烴基鎂鹽對於空氣感覺較差，故可於空氣中製備並用以製備其他化合物。此種性質使其用途遠勝於其他烴基金屬，因此昔時常用之二烴基鋅因在空氣中自燃，故已被其排斥。

然烴基鎂鹽亦非對於氧氣完全穩定者。經相當時間亦被其氧化而同時分解為鹵烴，若無醚之保護層又無冰降低其溫度，則尤易氧化。例如碘化烴基鎂之氧化如下：



經水則此氧化產物分解為醇及鹼性鎂鹽：

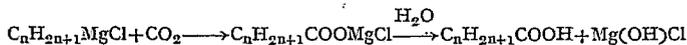


將烴基鎂鹽杜絕空氣而封存之，可以經年不變。

Grignard 化合物確為極有價值之反應劑，於一切有機合成應用之

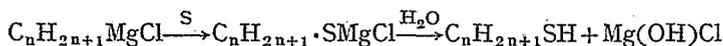
範圍甚廣，前已屢述及之。後此且將數見不鮮，其反應之繁由此可知，茲略舉其著者：

烴基鎂鹽易與二氧化碳結合；其產物與水生多量羧酸：

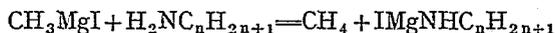
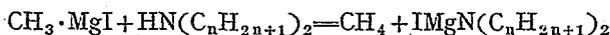
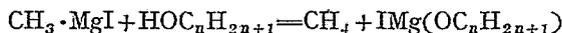


烴基鎂鹽與二氧化硫之反應亦然，生亞磺酸(Rosenheim及Singer)。

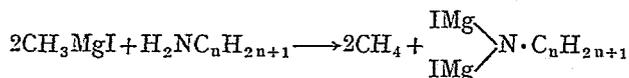
與硫(杜絕空氣)生硫醇：



除水之外其他烴基化合物(醇、烯醇)及第一、第二胺亦與之反應：

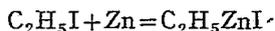


於上述反應中可知 1 克分子醇或胺生 1 克分子甲烷，因甲烷不難作容積測定，故此反應可用諸活性氫原子(OH- 或 NH-基中之氫)之定量分析。此法為 Zerewitinoff 及 Tschugaeff 所創。應注意者為第一胺祇於凝冷時生 1 克分子甲烷，於加熱時則生 2 克分子：

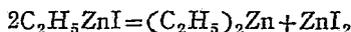


11. 有機鋅化合物

鹵烴與新製之鋅屑大體反應頗易，加少許銅粉尤佳，小量乙酸乙酯對此反應亦有催化作用。最初產物為烴基鋅鹽(Alkyl zinc salts)：



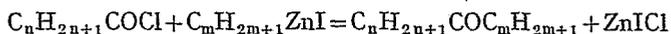
蒸餾則此物分解為二烴基鋅(Zinc di-alkyl)及碘化鋅：



此二烴基鋅或烴鋅(Zinc alkyls)為清澈之液體，於空氣中自燃，且為水所劇烈分解。有如烴基鎂鹽，可用以轉介烴基於其他化合物中，特

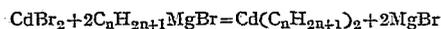
不易處理，視烴基鎂鹽有遜色耳。

烴基鋅鹽 $C_nH_{2n+1}ZnX$ 於有機製備較為適用，其反應不若 Grignard 化合物之猛烈，故於化學變化之應保持其中間階段者正可應用。從酸鹼氯化物以製酮用之尤宜，蓋用烴基鎂鹽時其反應超越酮之階段而成第三醇也：



12. 有機鎘化合物

二烴基鎘 (Cadmium di-alkyls) 係由溴化烴基鎂與無水溴化鎘所成：



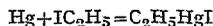
是為易揮發而氣味陳腐之液體，遇空氣及潮濕有沉澱物分出，於空氣中傾出時發煙且有時自燃。

烴基鋅及烴基鎘之沸點

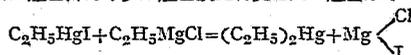
$(CH_3)_2Zn$	沸點 46°	$(CH_3)_2Cd$	沸點 758 105.5°
$(C_2H_5)_2Zn$	沸點 118°	$(C_2H_5)_2Cd$	沸點 19.5 64°
$(n-C_3H_7)_2Zn$	沸點約 148—150°	$(n-C_3H_7)_2Cd$	沸點 21.5 84°
$(i-C_4H_9)_2Zn$	沸點 165—167°		
$(i-C_5H_{11})_2Zn$	沸點 220°		

13. 有機汞化合物*

汞與碘烴成碘化烴基汞 (Alkyl mercury iodide):

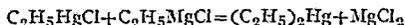
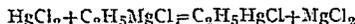


碘化烴基汞從前用烴基鋅而今多用烴基鎂鹽轉變之為二烴基汞 (Mercury dialkyls):



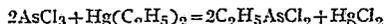
因鹵化汞亦與烴基鎂鹽生反應，故合成二烴基汞時可用鹵化汞，操作手續一次即可，其反應二步如下：

*見 F. C. Whitmore, Organic Compounds of Mercury, New York, 1921.



若第一反應與第二反應所用者為烴基不相同之烴基鎂鹽，則於適宜情況下可得混合二烴基汞(Mixed mercury di-alkyls)。

此等化合物對於空氣及水為穩定之液體，易揮發，且具非常之毒性。從前應用於許多合成，惟其作用不若鎂及鋅烴基化合物之速：



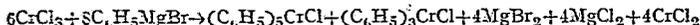
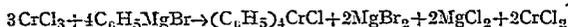
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 沸點 93° ， $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ 沸點 159° ， $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Hg}$ 沸點 $179\text{--}182^\circ$

14. 銅、銀、金、鉑之有機化合物

銅之有機衍生物已知者甚少。苯基銅 (Phenyl copper) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ 可由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$ 與 Cu_2I_2 製得，與水生聯苯，與噻氣生苯乙酮，與溴化丙烯生丙烯基苯。其反應與烴基鎂鹽類似。由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 與 AgBr 所生之苯基銀 (Phenyl silver) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$ 亦然。氯化金與烴基鎂鹽之部分反應構成氯化二烴基金 (Dialkyl aurichloride) $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{AuCl}$ 。有機金化合物之化學近時有 Ch. S. Gibson 為之發展。鉑之有機化合物則有碘化三烴基鉑 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{PtI}$ 。

15. 有機鉻化合物

按 Fr. Hein, CrCl_3 及 CrCl_2 易與 Grignard 反應劑生反應。例如溴化苯基鎂對於 CrCl_3 能構成各種結晶良好之鹵化多苯基鉻 (Poly-phenyl chromium halide)，而鉻乃還原為三鉻，其反應過程如下：



經氧化多苯基鉻為強鹼。經氧化五苯基鉻 (Penta-phenyl chromium hydroxide) 與 4 分子 H_2O 成良好結晶水化物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。由五、四及三苯基鉻皆生良好結晶之鹽。

16. 有機鹼金屬化合物

烴基鹼金屬 (Alkali-alkyls) 特經 Schlenk 之工作，始為人所確切

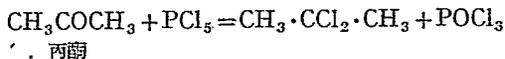
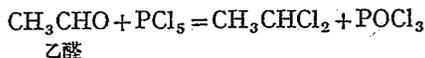
第二篇 具有貳價機能之化合物

第八章 貳價鹵機能：胞二鹵衍生物

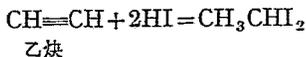
化合物之取代部分繫於同一之碳原子上者，稱之為胞衍生物 (『gem.』 Derivatives, 來自 Geminus=胞或孿生)。

普通而論，胞二鹵衍生物 $(C_nH_{2n+1})_2CCl_2$ 不及鹵烴之易得。因其反應不若一鹵烴之順利，故重要性亦遠遜之。

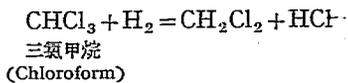
胞二鹵衍生物之普通製法，係將醛及酮以鹵磷化合物(五氯化磷或三氯二溴化磷 PCl_3Br_2) 或羰基二氯 $(COCl_2)$ 轉變得之：



鹵化氫與炔烴之加成，亦得相同之產物：

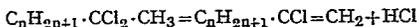


甲烷之二鹵衍生物常由三鹵化合物之部分還原而得：



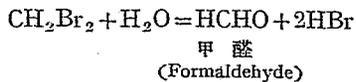
二氯甲烷為一近代之溶劑及溶提劑，工業上由甲烷之氯化而得。

二鹵與非鏈端之一碳原子結合者，易分解而成不飽和鹵化合物：



最常製者為甲烷之二鹵衍生物，從其分子所含之次甲基 (Methylene)，故稱之為次甲氯 CH_2Cl_2 、次甲溴 CH_2Br_2 、次甲碘 CH_2I_2 。用之於引導次甲基於其他化合物中。次甲碘之比重高(3.33)，用以分析重礦石〔浮選法(Flotation)〕。

與水或弱鹼液(例如氫氧化鉛)加熱，則次甲基鹵化物水解而成甲
 醛：



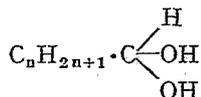
胞二鹵衍生物之沸點

CH_2Cl_2	二氯甲烷, 次甲氯	沸點 + 41°
CH_2Br_2	二溴甲烷, 次甲溴	沸點 + 98.5°
CH_2I_2	二碘甲烷, 次甲碘	沸點 + 180°
CH_3CHCl_2	1,1-二氯乙烷或亞乙氯	沸點 + 58°
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$	2,2-二氯丙烷	沸點 + 69.7°

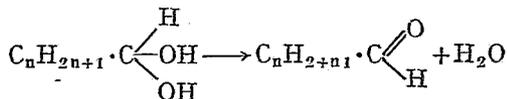
第九章 貳價氧機能：醛及酮

醛

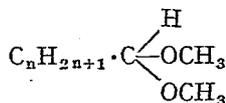
設碳氫物中與尾端碳原子結合之二氫原子爲二個羥基所取代，則其結果爲：



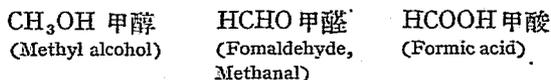
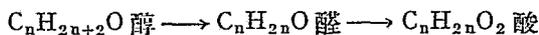
此爲胞二醇(gem.-Glycols 或 gem.-Diols)，以化學性質論，此物爲醛 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ 之水化物。此水化物普通於游離狀況下不穩定。欲分離之則所得者常爲其缺水之醛：

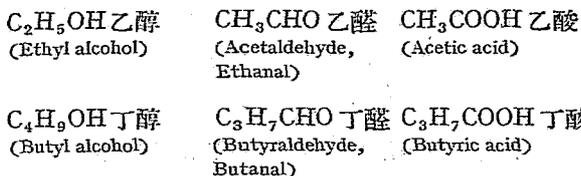


然此水化物之衍生物縮醛即二醇縮一醛(Acetal)則頗著稱，是爲水化物中兩羥基之氫原子爲甲基所代而成者：

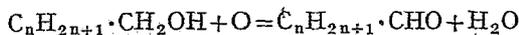


據此則醛爲碳氫物之衍生物，其鏈端挾有 $-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ 基者，西名 Aldehyde 乃由『Alcohol dehydrogenetus』而來，謂『去氫醇』，蓋醇去氫而成醛也。又因醛爲醇氧化爲羧酸之中間物，故各個之醛亦按碳原子數相同之酸命名。日內瓦命名法則以字尾 al 區別之。

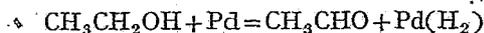




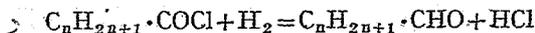
構成方法 (1)最重要而最有用之方法為第一醇之緩和氧化。作為氧化劑者為空氣中之氧，加催化劑(鉑、銅)。試驗室中多用鉻酸或二氧化錳及硫酸作氧化劑：



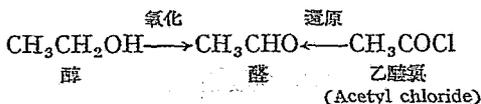
惟所成之醛須從速由反應物中取去，以防其繼續氧化。理論上饒有意義者為醇之氧化亦可不用氧氣，而用一能與氫結合之物質例如鈀以處理之(Wieland)。此變化實為『去氫作用』(Dehydrogenation)：



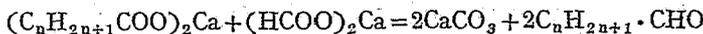
(2)羧酸酰氯以氫及鈀處理，使其還原 (Rosenmund)，亦易得醛：



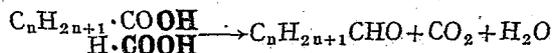
上述兩種構成方式俱足證明醛之公式，蓋以氧化情形言之，醛處於醇與羧酸之間也：



(3)羧酸可用其鈣鹽與甲酸鈣蒸餾而還原為醛：

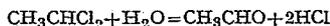
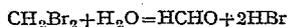


據 Sabatier，若將羧酸及甲酸之蒸汽混合物於 300 至 330° 導經催化劑例如氧化鈦之上，亦可使之還原為醛：

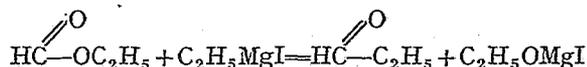


又導羧酸蒸汽於鋅末之上(300°)，亦可還原為醛(Mailhe)。

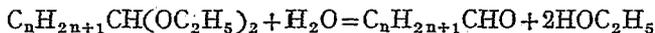
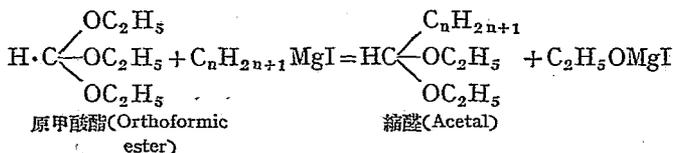
(4) 由胞二鹵化合物裂醛,方法不無困難,故不關重要:



(5) 1 克分子烴基鎂鹽對於甲酸酯之作用亦可得醛:



其對於原甲酸酯則先成縮醛,縮醛又為稀酸所水解而成醛:



物理性質 甲醛於室溫下為氣態,氣味刺鼻不佳。高級醛為液態;其氣味因碳鏈愈長而與花果之氣味愈近似。故醛之分子具 9 及 10 碳原子者可用為香料,蓋醛基為生香基(Osmophoric group)也。

因其反應範圍甚廣,故其穩定性亦差,多數醛皆易變而不能作無限制之保存。

醛之熔點及沸點

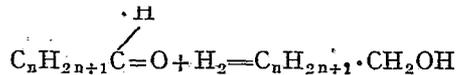
		熔點	沸點
HCHO	甲醛(Formaldehyde)	- 92°	- 21°
CH ₃ CHO	乙醛(Acetaldehyde)	- 120°	+ 20.8°
C ₂ H ₅ CHO	丙醛(Propionaldehyde)		49°
C ₃ H ₇ CHO	丁醛(<i>n</i> -Butyraldehyde)		73°
C ₄ H ₉ CHO	戊醛(<i>n</i> -Valeraldehyde)		102°
C ₅ H ₁₁ CHO	己醛(<i>n</i> -Caproic aldehyde)		128°

$C_6H_{13}CHO$	庚醛(<i>n</i> -Heptic aldehyde)		155°
$C_7H_{15}CHO$	辛醛(<i>n</i> -Caprylic aldehyde)	臨界 ₉	60—61°
$C_8H_{17}CHO$	壬醛(<i>n</i> -Pelargonic aldehyde)	,, 13	80—82°
$C_9H_{19}CHO$	癸醛(<i>n</i> -Capric aldehyde)		207—209°
$C_{15}H_{31}CHO$	十六烷醛(Palmitic aldehyde)	34° ,, 29	200—201°
$C_{17}H_{35}CHO$	十八烷醛(Stearic aldehyde)	63.5 ,, 22	212—213°

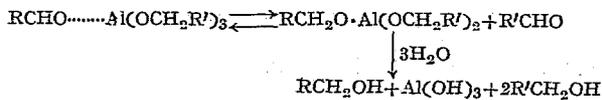
化學反應 許多脂肪系及芳香系之飽和醛，例如正十二烷醛及苯甲醛，經紫外線照射即脫去其 CO 而成碳氫物。

醛分子中具有反應能性之處為羰基 $>C=O$ 之間隙結合。有如其雙鍵系之趨向於加成反應：

(a) 與氫之加成：與初發或經催化劑 (Pt, Ni) 活化之氫合成第一醇：

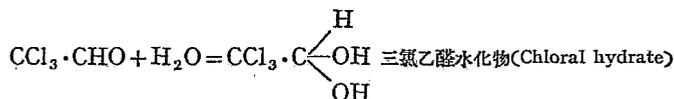


晚近曾用 Meerwein-Ponndorf 之法以使醛(及酮)還原，其法應用醇錫對於羰基化合物之作用。先為加成產物之構成，繼以此加成產物之崩解，其步驟如下：

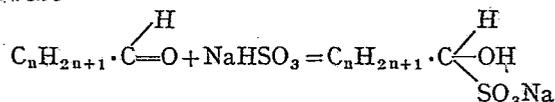


此反應為可逆者，即若有大過量之醛或酮存在時則醇錫中與鋁化合之醇可氧化而成羰基化合物是也。其趨向平衡之速率，視公式兩方各物質之還原氧化電位如何而定。此還原法之優點為其他可還原部分(雙鍵等)不被侵及。

(b) 醛在水溶液中能儘量與水生加成反應，此則可由醛之水溶液於紫外線中不呈或呈極微之吸收性而推知，蓋若有一羰基在則呈相當之吸收性也。醛之水化物多不穩定，不能分離之。祇有於特別情形下，如三氯乙醛(Chloral)者，其水化物可成固體而分離之：

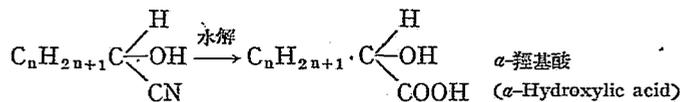
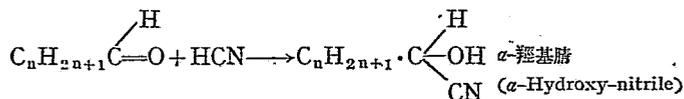


(c) 重要者為亞硫酸氫鈉與醛之加成產物。是為結晶良好不易溶解之沉澱物，可以經稀酸及鹼再行分解為醛，故可用於混合物中醛之分離及醛之純製：

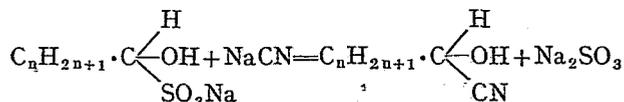


以組織論，此亞硫酸氫鈉之加成產物今日多視作 α -氫基磺酸。

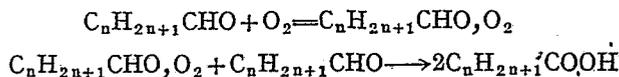
(d) 氫氰酸亦易與醛成加成產物，若加少許氨或有機鹼[氫基胺，喹啉(Quinoline)，六氫吡啶(Piperidine)]於其中可使反應加速。如是所成之氫基腈(Cyanhydrins)或羧酸之腈為各種合成法之出發物：



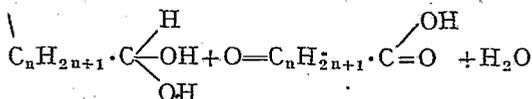
由醛與亞硫酸氫鈉之產物及氰化鈉亦可得此等化合物：



醛對於氧化劑之感覺甚強，多數於空氣中自氧化。於是先收取分子形式之氧，因此所成之分子氧化物(Moloxide)或許為高氧酸(Per-acids)易將其一半之氧轉授與他分子醛而自成簡單之羧酸：

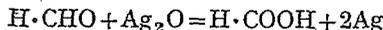


於水溶液中氧化之進行又復不同，毋寧謂為去氫作用。受氫物，例如氧，可以與醛水化物之兩活性氫原子直接結合；氧化時氧之引入醛分子中於此非必要：



故醛可不需氧而藉其他受氫物，例如醌(Quinone)，轉變為酸。

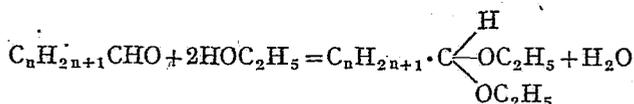
重金屬如銀與金之鹽類對於脂肪系醛有氧化作用，故銀鹽之氨溶液及金鹽與醛加熱可還原為金屬：



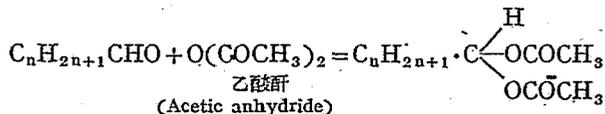
由 Fehling 溶液則得 Cu_2O 沉澱，此等反應用於醛之檢定。

另一類醛之反應為其羰基之氧為其他原子或原子團所取代：

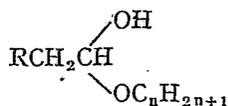
(a) 醛與醇於少量無水無機酸或甲苯磺酸存在時，即化合成縮醛 (Acetals)：



是為醛水化物之烴基醚，對於鹼液完全穩定，易為無機酸水溶液所水解而成醛。其氣味似花香。常為醇之氧化副產物。陳酒中亦有之。縮醛於製備化學上處於重要地位，因其含有『被保護』(Protected) 之醛基，可以為鹵素所取代，以便繼續製備其他醛衍生物。類此者有醛與酸酐 (Acid anhydride) 之反應：



衆多無水醛直接與醇反應而成放熱之加成化合物，其結構應書成半縮醛式 (Semi-acetals)：

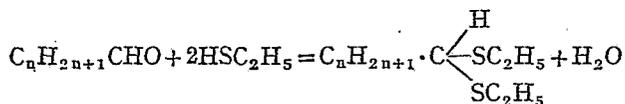


此等化合物頗不穩定，加熱即分解。從醛之於醇溶液中所呈之吸收光譜可知醇已與醛結合，其中之 C=O 基消除而成半縮醛。

即因此等半縮醛之構成，故醇之氧化(例如用重鉻酸鹽)除得醛外，尚有若干之酯產生。後者則由第一次所成之半縮醛氧化而來：



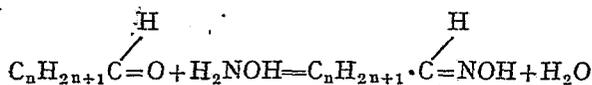
(b) 醛與硫醇化合亦與醇同，成為縮硫醛(Mercaptals)：



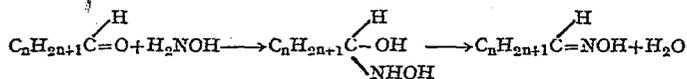
是為惡氣味而對於酸及鹼均甚穩定之化合物。

(c) 甚為重要者為醛對於數種含氮化合物如脒、肼、苯肼、氨基脒(Semicarbazide)之反應。所成者常為不溶解之結晶物，可藉以檢驗醛及使醛從混合物中分離，並用於醛之純製。

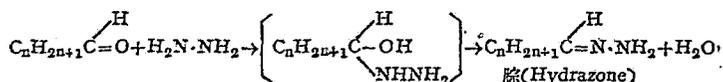
醛與脒反應成醛脒(Aldoxime)：

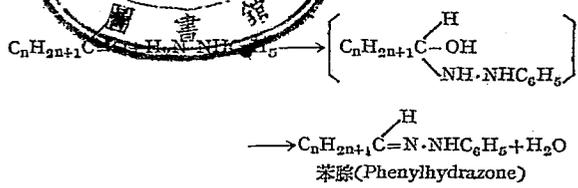
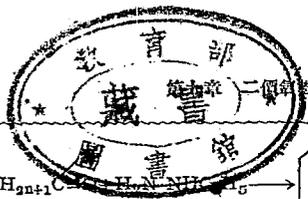


此變化或許有兩步，先為脒與羰基加成，後為脫水：

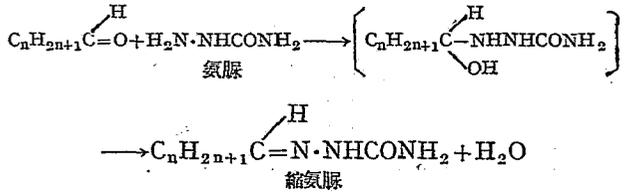


類此，醛與肼成脒，與苯肼成苯脒：

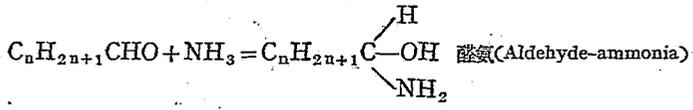




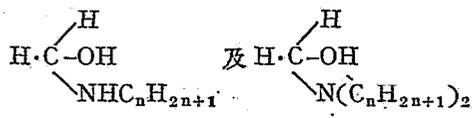
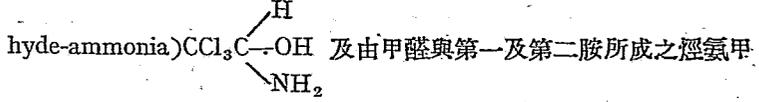
晚近則易於發生反應之氨脲及氨硫脲 (Thiosemicarbazide) $H_2N-NH \cdot CSNH_2$ ，於製備不易溶解之醛衍生物即縮氨脲 (Semicarbazone) 極有用：



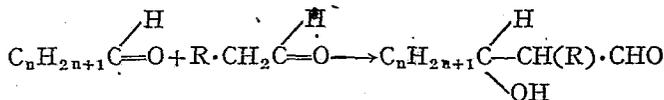
原則上相似者為醛與氨及脂肪系胺之反應，先為氨與醛基之加成：



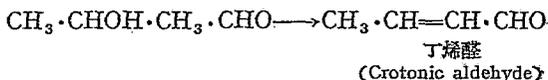
此種醛氨祇有少數為穩定者；所知者有三氯乙醛氨 (Trichlor-acetaldehyde-ammonia) $CCl_3C \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 及由甲醛與第一及第二胺所成之經氨甲



較簡單之醛氨，例如由乙醛及 NH_3 所成者迅即聚合為三分子產物 (I)，於乾燥器之硫酸上能失去其水。此不含氧之化合物以環狀結構如公式 (II) 所示者，為最可能：

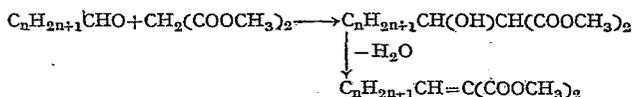


所成之羥基醛往往於其構成之反應間即已繼續變化，分解為水及不飽和醛，是為製備不飽和醛之一適當方法：



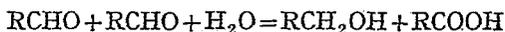
醛對於含有次甲基(Methylene)化合物之作用，與醯醇縮合之變化根本相似。此種次甲基(或稱『酸性』次甲基)之氫因與『活化』根基相鄰，故易於活動，所謂活化根基例如 $C=O$ ， $C=N$ 之類是也。

醛與此種次甲基化合物之縮合方式如下：



作為縮合劑者為摻水之物例如氯化氫，或亦用鹼(胺)。此反應於合成不飽和化合物甚有成效。

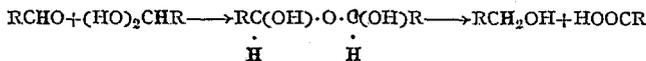
許多醛受鹼之影響而生特種變化。於此有分子內之氧原子推移，醛分子之一被其他一分子還原，而其他一分子則被氧化為酸：



此反應於芳香醛尤著，且進行順利，足供製備芳香醇及酸之用。脂肪系之醛如甲醛及乙醛亦具此反應。許多生物變化例如醇發酵亦有之，且甚重要。

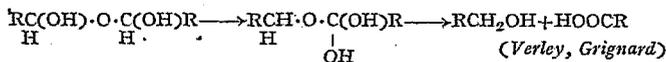
由醛同時產生醇與羧酸之反應為 Cannizzaro 所發現，而以其名稱之為 Cannizzaro 反應。

此反應之機構，據 Meerwein 及 Schmidt 謂係 1 分子醛與 1 分子醛之水化物(Aldehyde hydrate)成一半縮醛型之化合物，而再分解如下之步驟：



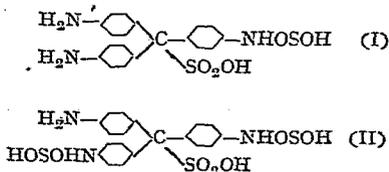
據 Bonhoeffer, Cannizzaro 反應在重水中(見末章)之過程宜於此種機構。

其中間產物為半縮醛型,而於分裂前從新排列:

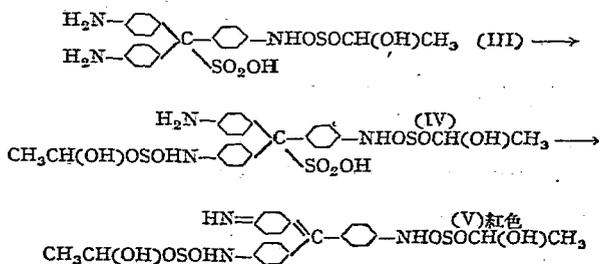


脂肪醛之檢證,多用其酸性亞硫酸鹽化合物、脞、縮氨基脲及苯蔞等之生成。此外尚利用其使銀鹽還原及品紅亞硫酸 (Schiff 氏反應劑)變為紅色之性質 (Caro)。

紅色染料品紅 (Fuchsin) 經亞硫酸之作用而成無色化合物。據 H. Wieland, 是為品紅無色磺酸之 N-亞磺酸 (N-Sulfinic acid of Fuchsin-leuco-sulfonic acid), 如下 I 或 II:



加醛亦成無色物 III 及 IV, 惟失去與 C 結合之磺酸基而成紅色醌式 (Quinonoid) 結構之染料 V:

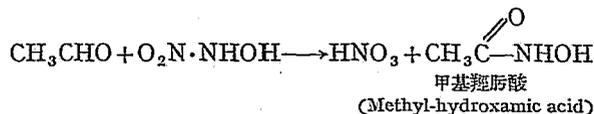


少頃之後 V 又成酸性亞磺酸醛及品紅亞磺酸;於是又成無色溶液。

此種反應甚靈,惟於醛非絕對獨專,若干種酮亦能有此正性反應,

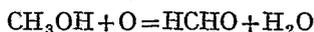
此外則氧化劑(例如銅鹽)亦能使品紅亞硫酸呈紅色。

其他檢證醛類適用者為 Angeli-Rimini 所創之反應，即醛與硝基脛胺 $O_2N \cdot NHOH$ ($C_6H_5SO_2NHOH$ 亦同) 化合成煙基脛肪酸 (Alkyl-hydroxamic acid)，此酸與鐵鹽能生深紅色，甚易辨認其存在：

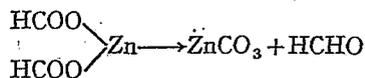


甲醛, HCHO 微跡甲醛發生於許多有機物例如炭、木、糖等等之不完全燃燒，故烟與烟食中常含有甲醛，其小量乃散入大氣中。魚肉之以烟薰得防腐者未始非藉甲醛之消毒作用。有理論之意義者為甲烷之不完全燃燒亦生甲醛。

工業上之甲醛製備法專持甲醇之氧化。氧化劑為空氣中之氧。以甲醇蒸汽與空氣之混合物導經加熱之接觸物質如加熱之銅，熾熱之氧化鋁或焦炭，即得：



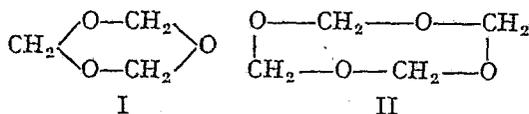
又由一氧化碳之以氫還原或由水煤氣 ($CO + H_2$) 亦可製甲醛，惟工業上罕用此法。由甲酸鋅乾餾產量甚佳，亦鮮應用：



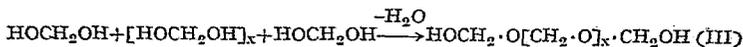
甲醛於室溫下為氣體 (沸點 -21°)，有刺激之氣味。市上所售為 40% 之水溶液 (Formalin)，又應用上有各種固態之聚合體。

甲醛極易聚合。其最穩定而曾經深切之研討者為 α -三氧陸圓 (α -Trioxymethylene) 亦稱三聚甲醛，此物結晶，揮發而不分解，無還原能性。其分子式為 $(CH_2O)_3$ 。其環狀之結構式 (I) 最足表其性質。

另一性質相同結晶之四聚甲醛 (Tetraoxymethylene) 亦見知於世，其公式似為 II：

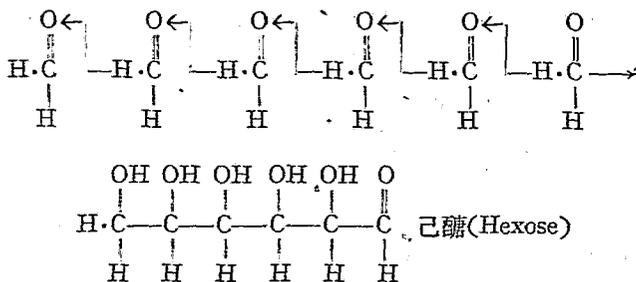


將甲醛水溶液濃聚，則有其他聚合體形式所謂多聚甲醛 (Polyoxymethylene 或 Paraformaldehyde) 構成。據 H. Staudinger 是為各種聚合程度之物質之混合物，其中有若干種可以分離者。於此等多聚合之同系化合物中，各個甲醛根基之連鎖由氧原子任之，而鏈之尾端則受取水分子而藉以飽和，故此等物質可稱為多聚甲醛二水化物 (Polyoxymethylene dihydrates)，其結構與下式 III 相當，其構成可假定為由於水化甲醛分子之脫水作用 (Anhydridisation)：



多聚甲醛能使 Fehling 溶液還原，且頗易崩解(例如加熱)而成單分子之甲醛。視其聚合程度而或為可溶或為不溶於水之物質，又或為揮發或為不揮發者。其不溶產物似含有 100 或更多之 CH_2O 分子。

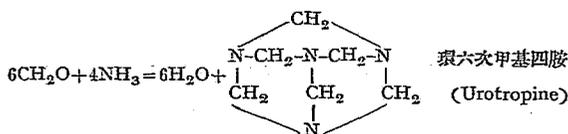
最有意義者為弱鹼(例如石灰乳)作用所成之聚合，據 O. Loew 謂此時所成為各種醣類混合物，由醣醇縮合而聯繫：



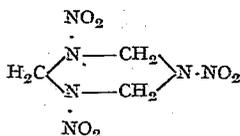
E. Fischer 曾由糖漿得一種化合物 [α -丙烯醣或吡醣 (α -Acrose)], 純製而分離之，並轉變之為與天然糖相同之物，於是天然碳水化合物之全部合成始告成功(參閱碳水化合物章)。

甲醛聚合為糖之方法於生理上亦有重大意義，蓋植物中碳水化合物儘許係由此類似之方法所構成也。據 A. v. Baeyer, R. Willstätter 及 A. Stoll, O. Warburg 諸家證明綠葉植物吸收二氧化碳後之最初同化產物，而由其葉綠素參加其合成者厥為甲醛。其反應為強收熱者，熱力由太陽而來。甲醛構成後，植物中立即又有其繼續之縮合；由此乃成簡單及複雜構造之碳水化合物、脂肪，及由氮助成之蛋白質。

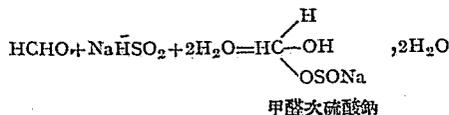
甲醛之強消毒性及其與蛋白質或其他許多物質化合而成複雜構造之不溶解產物之能性使其於工業上有甚廣之用途。醫藥上用之為防腐劑及住屋消毒。甲醛與氨基化合物、蛋白質或酚等之縮合產物能分解為甲醛者，多作為內部消毒之用。其中以由氮與甲醛所成之環六次甲基四胺為最要：



是為無色晶體，易溶於水，有甜味。用於尿道消毒、痛風、及傳染病等。近時曾由環六次甲基四胺之硝基化得環三次甲基三硝胺 (Cyclo-Trimethylene-trinitramine)，稱之為“Hexogen”，用作爆炸物：



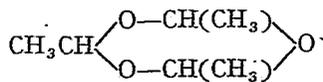
甲醛與酚之縮合物為人造樹脂 (Bakelite, 電木)，其與酚磺酸或萘磺酸所成者為人造皮革 (Neradol)；其與乾酪素 (Casein) 所成者為人造象牙 (Galaith)，並可製為牛角或戒指形。皮革鞣製之前亦常以甲醛處理之。無數染料之合成 [品紅、吡啶 (Acridine) 染料、嘧啶 (Pyrimidine) 染料等] 皆利用甲醛為之。又於堯染之顯色，甲醛與低亞硫酸鈉縮合所成甲醛次硫酸鈉 (Formaldehyde-sodium-sulfoxylate, Rongalite C, Hydraldite) 亦處於重要之還原劑地位。其由甲醛及低亞硫酸鈉於鹼性溶液中製備時，從低亞硫酸鈉所生之次硫酸鈉 (Sodium Sulfoxylate) 與甲醛作加成反應：



乙醛, CH₃CHO 乙醛之小量見於醇發酵蒸餾物之前部者多成爲縮醛,是由醇之氧化而來。於生物上乙醛亦具重大意義,蓋爲糖類醇發酵之中間產物;又於動物細胞中碳水化合物之新陳代謝乙醛亦參與其間,尿中亦往往見之。

工業上製備乙醛不外兩法,其一由乙醇以重鉻酸鹽及硫酸氧化之,較佳則用空氣及加熱之金屬接觸劑。近代則由乙炔與水藉汞鹽之存在相加合而成。

乙醛爲易流動而具暈迷氣味之液體。易溶於水。善於聚合。一滴濃硫酸加於無水乙醛,可轉變之爲三聚乙醛(Paraldehyde)(CH₃CHO)₃;其反應之烈繼以液體沸騰。其在低溫硫酸用量較少所成者爲另一聚合形式名複聚乙醛(Metaldehyde)。前者液態(沸點 124°),後者固態。二者均不將銀鹽氨液還原,且不受鹼之影響而樹脂化,可知其不復含游離之醛基,惟以稀硫酸蒸餾或以水加熱則頗易漸變爲單分子乙醛。由此種性質及其凝點之分子量測定令人益信其有環狀公式,例如三聚乙醛之環狀公式爲:

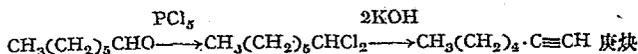


三聚乙醛用於醫藥爲催眠劑,複聚乙醛用爲固態燃料,稱之爲“Meta”。乙醛自身用於製鏡,且爲製造乙酸時之中間物。

高級醛 庚醛(Oenanthal), CH₃(CH₂)₅CHO, 可以由蓖麻子油之減壓蒸餾而成,於此羥基油酸(Hydroxy-oleic acid)分解爲庚醛。

庚醛爲強氣味之液體。工業上一方面製之爲庚醇(Heptyl alcohol) CH₃(CH₂)₅CH₂OH,他方面製之爲庚酸(Oenanthic acid)CH₃(CH₂)₅.

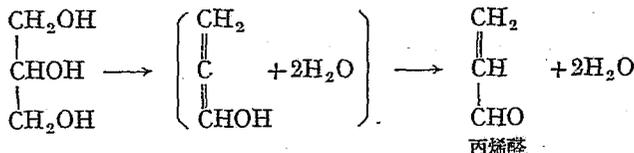
COOH, 兩者均用以製造香料。庚醛又可製庚炔(Heptine):



庚炔鈉與二氧化碳能合成庚炔羧酸, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$, 此酸之甲酯有紫羅蘭氣味, 為重要之香料(人造紫羅蘭, *Moureu*)。

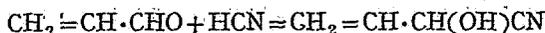
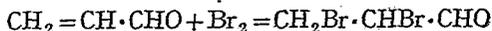
辛醛(Caprylic aldehyde) $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CHO}$ 及壬醛(Pelargonic aldehyde) $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CHO}$ 見於香精油中(雄刈萱油, 及玫瑰油等), 因氣味佳亦用為香料。同一用途尚有人造之 7-甲基壬醛 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ 、10-甲基十二烷醛 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ 、十一烷醛 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CHO}$ 及十二烷醛 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CHO}$ 。

不飽和醛, 丙烯醛(Acrolein) 最簡單之不飽和醛為丙烯醛, 其小量見於脂肪之蒸餾, 最佳由甘油與脫水物(例如硫酸氫鉀)加熱得之:

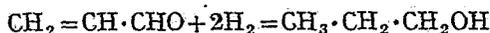


是為清澈而氣味不可耐久如敗脂之液體(沸點 52°)。其不飽和性質見於不穩定及聚合之趨向; 據 *Moureu*, 加少量自身可氧化之物(例如酚, 對苯二酚)大可增加其穩定性。

因其碳之雙鍵與碳氧之雙鍵俱可作加成反應, 故丙烯醛應用於各種合成:

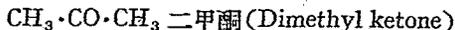


此兩種雙鍵結合俱能為氫所還原:



此還原之進行亦可使其生中間物丙烯醇 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 。

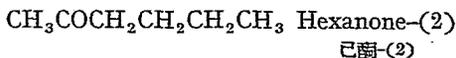
則於其所含烴基字尾加“酮”(Ketone)字：



酸與接觸劑加熱則成酮、水及二氧化碳，故西文簡單酮亦從所自來之酸以命名：

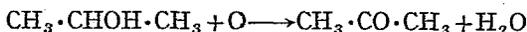


日內瓦命名法以字尾 -one 表酮性化合物：



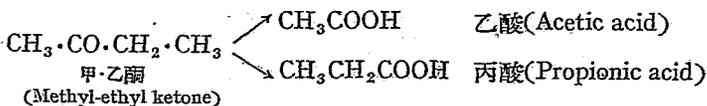
構成方法 (1)酮與醛皆含羰基，故其反應有相似者，惟酮之羰基與兩個烴基結合，則其動態自又有不同。

醛由第一醇氧化而成，而酮則由第二醇氧化而成：



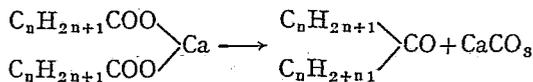
此種構成足為其組織之一證明。

醛對於氧化劑之繼續氧化感覺甚銳，可以轉變為碳原子數相同之羧酸，而酮則對之有較強之抵抗性。惟遇較強之氧化劑(例如鉻酸混合物、高錳酸鉀)則酮之羰基與其鄰近之烴基中間終至發生破裂，而成碳原子數較酮為少之酸：

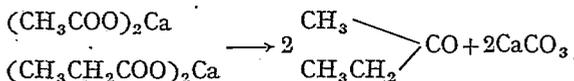


酮之不能將銀鹽氨液、金鹽或 Fehling 溶液還原，足見其對於氧化劑之穩定性，亦即其與醛不同之處也。

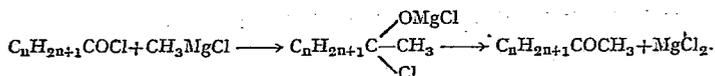
(2)羧酸鈣鹽或銀鹽乾餾，或導羧酸蒸汽於加熱氧化鋅或氧化鈦上，均可得酮，此法與醛之可由游離羧酸及游離甲酸或由羧酸鈣鹽及甲酸鈣鹽製成相似：



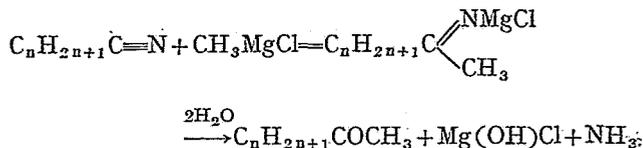
若用兩種不同羧酸鈣則除對稱之簡單酮外得不對稱酮：



(3) 羧酸之轉變為酮，亦可經酰氯或腈與烴基鎂鹽作用得之：

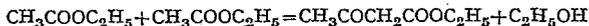


又烴基鎂鹽亦與腈先加成如上述；所成酮亞胺 (Ketone imide) 加水則分解：



此種反應僅於腈含 $-\text{CH}_2\text{CN}$ 時為可行，否則 CN 脫去而烴基代入。

(4) 甚著成效之酮合成法為羧酸酐與次甲基及甲基之縮合。簡單之例為 2 分子乙酸酐藉乙醇鈉之作用縮合為 β -丁酮酸酐：

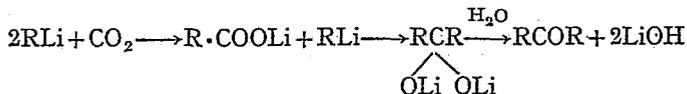


以稀鹼液使水解，則 β -丁酮酸酐甚易成為二氧化碳及酮：



選擇相當原料可以如法製任何之酮。

(5) 近時發現之烴基鋰可用於酮之合成。烴基鋰與乾燥之二氧化碳反應如下：



即先生酮水化物之二銹鹽，加水則銹鹽分解為酮及氫氧化銹 (*H. Gilman*)。

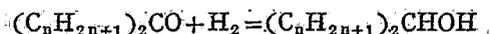
物理性質 低級酮為流動能溶解於水而氣味清爽之液體。中級酮不復與水溶和，氣味多如花，惟亦有腐惡者。高級酮為固體。

酮之沸點及熔點

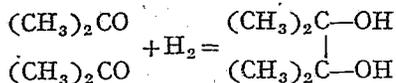
	公式	沸點	熔點
丙酮或二甲酮(Acetone)	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	57°	-93°
戊酮或二乙酮 [Diethyl ketone(Propione)]	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	101°	-41.5°
庚酮或二丙酮 [<i>n</i> -Dipropyl ketone(Butyrone)]	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$	144°	-34°
壬酮或二丁酮 [<i>n</i> -Dibutyl ketone(Valerone)]	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CO}$	187°	-5.9°
十一碳酮或二戊酮 [<i>n</i> -Diamyl ketone(Capronone)]	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CO}$	227°	+15°
十三碳酮或二己酮 [<i>n</i> -Dihexyl ketone(Oenanthonone)]	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{CO}$	264°	+30°
十七碳酮或二辛酮 [<i>n</i> -Dioctyl ketone(Pelargone)]	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{CO}$		50°
廿七碳酮或肉荳蔻酮(Myristone)	$(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{CO}$		76°
卅一碳酮或棕櫚酮(Palmitone)	$(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2\text{CO}$		83°
卅五碳酮或脂蠟酮(Stearone)	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{CO}$		88°

化學動態 酮之化學反應多與醛完全類似，惟酮之羰基不及醛羰基之活躍，而有定量之差別。

(a) 經強還原劑之作用酮即成第二醇：

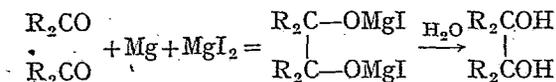


於此亦可使每 1 分子酮祇接受 1 原子氫。如於強鹼液中以鈉、鈉汞齊或鎂汞齊密慎還原之，則成具相鄰二羥基之雙第三醇，即四羥基乙二醇(Pinacone)：

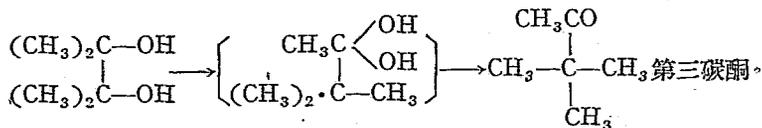


此種變化是為四羥基乙二醇還原(Pinacone reduction)。

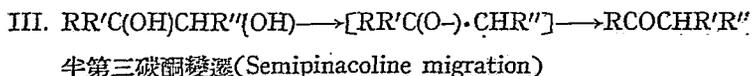
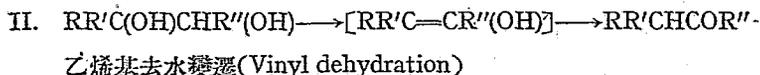
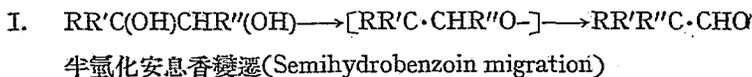
鎂鹽(例如 $\text{Mg} + \text{MgI}_2$ 或溴化三苯甲鎂)對於酮之作用亦然，儘許其反應機構如下：



經強硫酸之作用，則四羥基乙二醇又脫水而成新酮，是為第三碳酮(Pinacolone)，其酮基與第三碳原子結合，此種變化稱之為第三碳酮變遷(Pinacolone migration)：

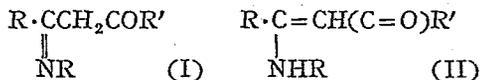


又第三第二貳價醇其類型為 $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CHR}''(\text{OH})$ 者，亦可以受除水劑之影響而發生變遷。此種變遷視取代部分之性質而有不同：



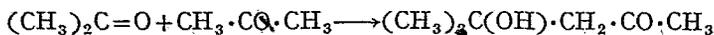
(b) 無空氣時鈉與酮反應生有色溶液。據 Schlenk，此液中含金屬

(K. v. Auwers):

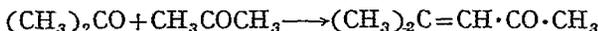


(h) 醛有特別聚合能以成高分子化合物，而酮之單分子形式則較穩定。惟其中亦多趨向於縮合者，脫水之後其兩分子或多分子乃縮合為新化合物，所成者多半為不飽和物。

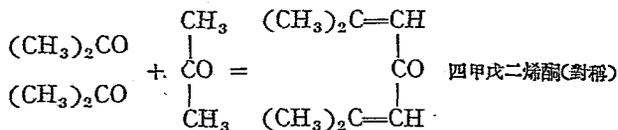
丙酮即有各種之縮合。經強鹼液之作用其兩分子加成為二丙酮醇(Diacetonyl alcohol)(2-甲-2-羥-戊酮-4)。其現象似醛醇縮合(Aldol condensation):



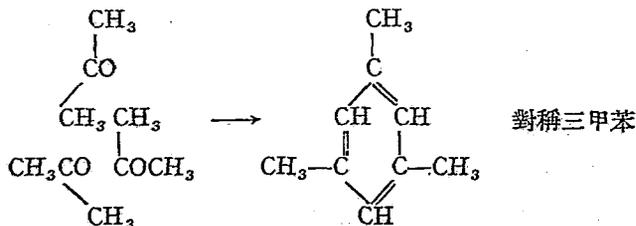
丙酮以鹽酸氣飽和之後，經長時間靜置，乃成兩種不飽和酮，即 4-甲基戊烯-3-酮-2(Mesityl oxide)及四甲戊二烯酮(Phorone)。前者為丙酮之二分子縮合物，後者為丙酮之三分子縮合物:



4-甲基戊烯-3-酮(2)



尚有由三分子丙酮經濃硫酸之作用脫去三分子水而成苯系之對稱三甲苯(Mesitylene):



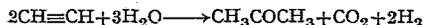
丙酮, CH_3COCH_3 。最簡單且最重要之酮為丙酮。木材乾餾所產之丙酮為量頗可觀, 惟分離而純製之殊難, 故此法於工業上無重要性。導乙酸蒸汽於加熱之碳酸鋇或浮石上, 亦可得多量丙酮, 而工業上則獨由乙酸鈣〔“灰色石灰”(Gray-lime)] 之乾餾製備之。乙酸鈣係由合成之乙酸〔碳化醋(Carbide vinegar)] 或由木材乾餾時產量頗多之蒸餾物〔木醋(Pyroligneous acid)] 而來:



以黃銅為催化劑, 可由異丙醇之脫氫作用而得丙酮。

亦有利用碳水化合物(澱粉、糊精、麥芽糖)為細菌分解以製丙酮者。一種醃醇化細菌(Bact. acetoethylicum)能由澱粉產生10—30% 醇及6—10% 丙酮, 又某種桿菌 Bacil. macerans 於分解澱粉時亦生多量丙酮。

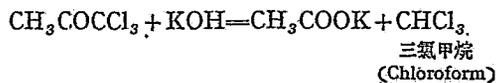
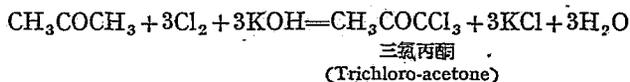
據 I. G. 染料工業專利新法, 導乙炔與水蒸汽於加熱 400° 之 ZnO , 所得丙酮產量亦佳:

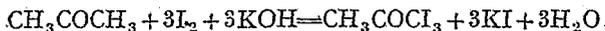


患糖尿病 (Diabetes mellitus) 者尿中亦含有酮, 是為丙酮基脲 (Acetonyl-urea) $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, 由於正常新陳代謝產物丁酮酸 (Acetoacetic acid) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ 脫去二氧化碳而成。

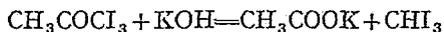
丙酮為清澈而具芬香氣味之液體, 與水於任何比例下互相溶解, 且可燃燒。為製造許多重要產物之原料。

三氯甲烷及三碘甲烷即由氯或碘及鹼對於丙酮之作用而製成。首先所成者為三氯或三碘丙酮, 此等物質易受鹼之水解而成三氯甲烷或三碘甲烷與乙酸:



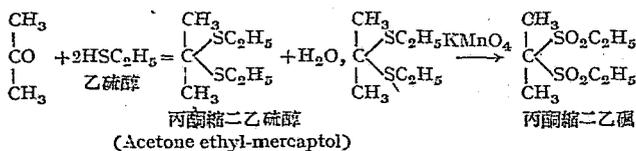


三碘丙酮
(Triiodo-acetone)

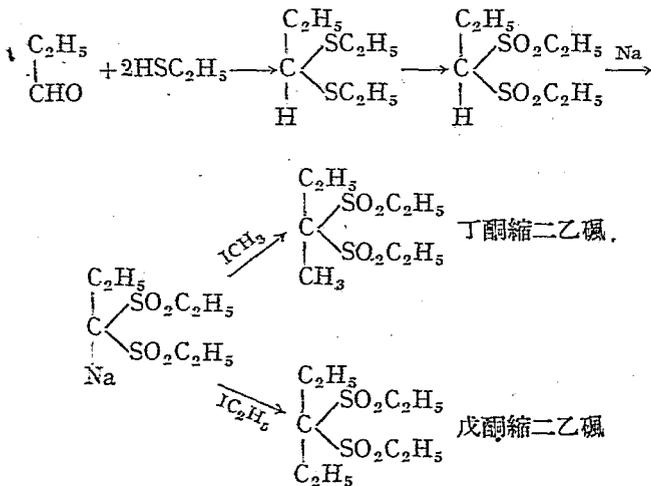


三碘甲烷
(Iodoform)

丙酮亦為合成催眠劑丙酮縮二乙磺(磺onal)之原料。以丙酮與乙硫醇縮合,所成之縮硫酮以高錳酸鉀氧化之,即成丙酮縮二乙磺:

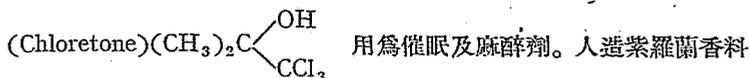


丙酮縮二乙磺為催眠劑,經深切研究知其麻醉作用由乙基而來。故又製為丁酮縮二乙磺(Triional)及戊酮縮二乙磺(Tetronal),其麻醉作用更為加強:



丙酮用以製造無烟火藥,作硝酸纖維素之膠化劑者為量甚多,又

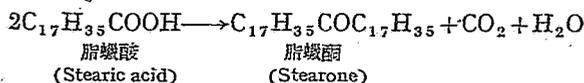
作為製造人造絲之溶劑及塑膠(賽璐珞)之膨脹劑,並用以溶解乙炔。丙酮亦用以製造人造橡皮,丙酮膠皮(Acetone caoutchouc)即二甲基丁二烯為其中間產物(見前)。丙酮合三氯甲烷(Acetone-chloroform)



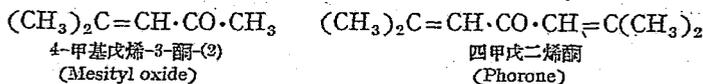
Ionones 亦由丙酮合成之。

高級酮 其最著者有甲·庚酮(Methyl-heptyl ketone) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$, 甲·辛酮(Methyl-octyl ketone) $\text{CH}_3\text{COC}_8\text{H}_{17}$, 及甲·壬酮(Methyl-nonyl ketone) $\text{CH}_3\text{COC}_9\text{H}_{19}$, 芸香油(Oil of rue)中含之。甲·戊酮(Methyl-amyl ketone) $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_{11}$ 及甲·庚酮並見於 Roquefort 乾酪中,由於脂肪酸(己酸、辛酸)之細菌分解而來,脂肪之臭敗即由於此。由臭敗之椰子油(Coconut oil)除甲·壬酮外曾將甲·十一碳酮(Methyl-undecyl ketone) $\text{CH}_3\text{COC}_{11}\text{H}_{23}$ 分離。

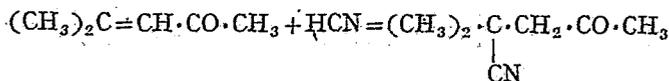
高級酮之製備,多用高級脂肪酸與五氧化磷加熱(200° 左右)得之:

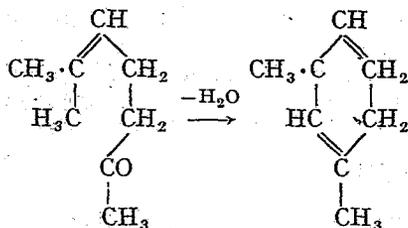


不飽和酮 兩種代表物,4-甲基戊烯-3-酮-(2)及四甲戊二烯酮已見前。此種不飽和酮可由丙酮製之,其雙鍵均在 CO 基之 α, β 地位:



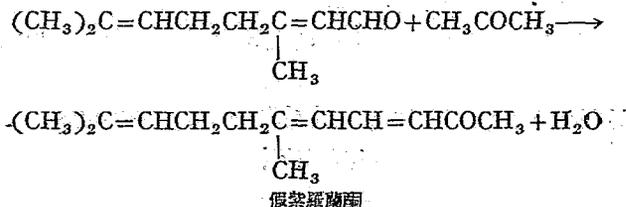
因與 CO 基相鄰,故此雙鍵極活躍。衆多反應劑如氨、氫氰酸、酸性亞硫酸鈉等素來對於乙烯化合物不生影響者,却與酮之 $\Delta\alpha, \beta$ 加成(Δ 表示不飽和物之雙鍵):





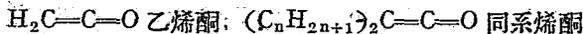
製造牻牛兒酸(Geranic acid)即以此甲基庚烯酮為原料,衆多脂肪系烯萜及樟腦類[例如牻牛兒醇、橙花醇、檸檬醛、伽羅木醇(Linalool)等]皆由牻牛兒酸製備之。

不飽和酮之具三個間隙結合者有假紫羅蘭酮(Pseudo-ionone),由檸檬醛與丙酮在鹼中縮合而成;用以製備紫羅蘭酮及具紫羅蘭香味之物:



烯 酮*

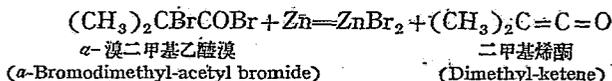
此類由 H. Staudinger 所發現之烯酮(Ketene)與酮同,含有一個 CO-基,此一個 CO 與一他碳原子為雙結合者。是則最簡單之烯酮為乙烯酮(Carbonyl-methylene),其同系物即此乙烯酮之烷基或芳烴基取代產物:



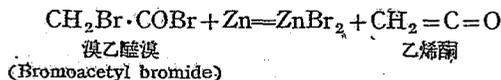
大多數烯酮可由醯鹵之 α - 鹵代物以鋅驅鹵而得。因烯酮對於氧氣感覺極銳,故製備時須杜絕空氣。如是由 α - 溴二甲基乙醯溴可成二甲

* 見 H. Staudinger, Die Ketene, Stuttgart, 1912.

基烯酮：



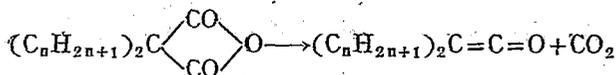
由 α -溴乙醯溴得最簡單之烯酮：



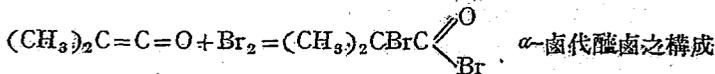
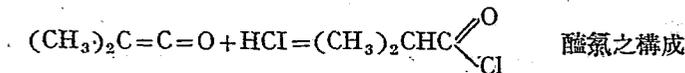
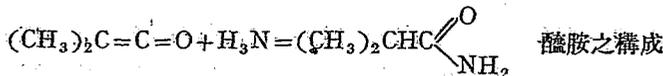
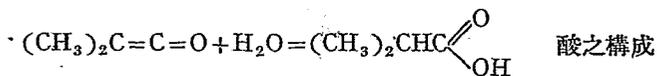
Schmidlin 導丙酮於紅熾內裝陶土片之管，可使之分解而成爲乙烯酮與甲烷：



又將丙二酸酐(Malonic anhydride)之取代物加熱亦可得烯酮：

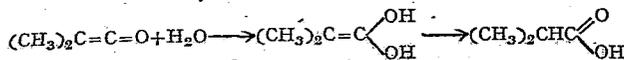


烯酮爲最能生反應之物質。其不飽和性由於含有積疊之雙鍵結構($>\text{C}=\text{C}=\text{O}$)而來。其加成在何處間隙結合上，須視相與反應化合物之性質如何而定。其與水、氨、氯化氫及鹵之反應如下：

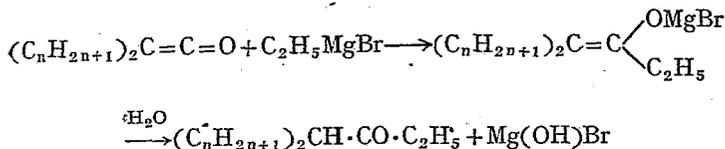


H_2O , NH_3 等之加成或非直接加入碳鍵而先加於 $\text{C}=\text{O}$ 間隙，其

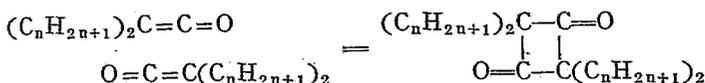
不穩定之中間產物異構化如下：



烴基鎂鹽亦在 CO 間隙上作加成反應：

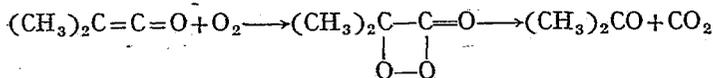


烯酮基特性善於聚合，成二聚合之環丁烷衍生物：



加熱則此聚合物又拆散為簡單烯酮。

烯酮易於與氧反應，已見上述。烯酮能自氧化，於低溫與氧成極不穩定而易爆炸之過氧化物(Peroxide)。審慎加熱則此氧化物分解為酮與二氧化碳，其反應如下(Staudinger)：

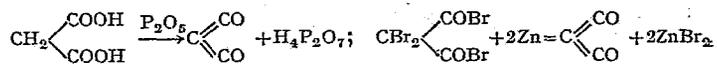


此外尚有更不穩定之氧化烯酮 $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{C}-\text{CO}]_x$ ，於尋常溫度由

氧氣侵入烯酮之醚溶液而成。

可以歸入烯酮類者尚有由 Diels 所發現之低級氧化碳，即二氧化三碳(Carbon Suboxide)* $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ，乃由丙二酸(Malonic acid)與五氧化磷於真空中加熱至 $140-150^\circ$ ，或由二溴丙二酸二溴(Dibromomalonyl dibromide)與鋅作用所成：

*註見 E. Donath 及 O. Burian, Kohlensuboxyde (1924).



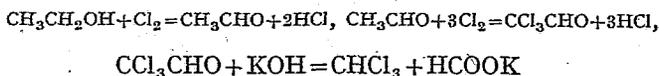
此低氧化物具極難堪而類似丙烯醛之氣味，刺激眼睛及呼吸器官甚烈，有毒性，燃時發烟，呈藍色燄。沸點 7° 。

第三篇 具有一個叁價機能之化合物

第十章 叁價鹵機能：三鹵化合物

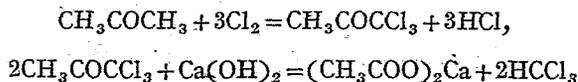
鹵化合物之有三個鹵原子與同一碳原子結合者以甲烷之三鹵衍生物為最簡單而最重要，醫學上稱之為氯仿（Chloroform）即三氯甲烷 CHCl_3 ，溴仿（Bromoform）即三溴甲烷 CHBr_3 及碘仿（Iodoform）即三碘甲烷 CHI_3 。

三氯甲烷 即氯仿，製備用醇或丙酮，近時亦用四氯化碳。乙醇以氯及鹼或漂白粉處理之，則醇先氧化為醛，醛又與氯成三氯乙醛（Chloral） $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ 。三氯乙醛於鹼液中不穩定，旋即分解為甲酸鹽及氯仿：



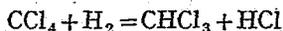
Liebig 及 Soubeiran 於 1831 年發現氯仿即由此法。

丙酮與漂白粉之反應亦類此：

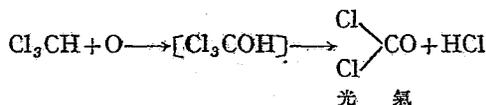


化合物之含有 $\text{CH}_3\text{COC}-$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ 者，以氯及鹼處理之，則得氯仿。

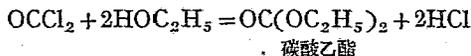
自四氯化碳成為易得之產物後，乃有利用之以製氯仿者，即以鋅及硫酸使其作部分還原而成，惟此法迄今尚未有工業意義：



氯仿為高比重清澈無色有甜味之液體，沸點為 61° ，不能燃。不甚溶解於水而易溶解於醇及醚。於濕空氣中漸行氧化而成刺激呼吸器官之毒物即光氣（羰基二氯）（Phosgene）：

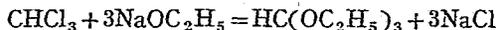


氯仿用為麻醉品時之副作用及弊端，皆由光氣及類似之分解產物而來，故醫藥用之氯仿常加 1% 乙醇以消滅之，使成為中性之碳酸乙酯：

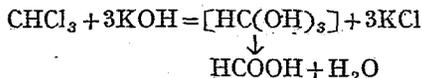


極純之氯仿可使不純者凝結而得之(熔點 -63°)。或用一種水楊酸酐 [四水楊酸酐 (Tetrasalicylide)] 使成為結晶良好之複合物， $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ | \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array} \right]_4 \cdot 2\text{CHCl}_3$ ，再加熱則純氯仿可以蒸餾而出。

氯仿之氣易為鹼所排斥。與乙醇鈉成原甲酸乙酯：



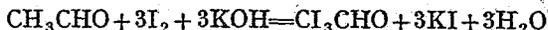
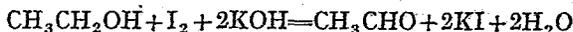
用水溶解之鹼液，則所得者非不穩定之原甲酸，而得其尋常之偏式 (meta-)體：



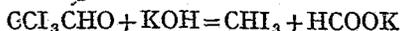
氯仿於醫藥上用作麻醉劑，於工業上用作樹脂及油類之溶劑及溶提劑。

三溴甲烷 CHBr_3 即溴仿，仿製法如氯仿，由次溴酸鈣或溴及鹼對於乙醇或丙酮之作用而成。溴仿為無色之液體，臭味如氯仿，沸點為 148° 。治療上用以處理百日咳。以 4% 乙醇混和作穩定劑。因其比重高，故亦用之於礦物分析之浮選法 (Flotation method)。

三碘甲烷 CHI_3 即碘仿，由碘及鹼對於乙醇或丙酮之作用而成：



三碘乙醛 (Iodal)



工業上之碘仿製備用電解法。以碘化鉀之乙醇或丙酮稀溶液加少許氫氧化鈉電解之，於陰極由分解之鉀與水成氫氧化鉀，於陽極生碘。二者與液中所含之乙醇或丙酮之作用如上列方程式所示，碘仿乃分離而出。

碘仿為黃色固體，具強烈之特殊臭味，熔點為 120° 。感光及受空氣則漸變化。其化學反應有如氯仿。

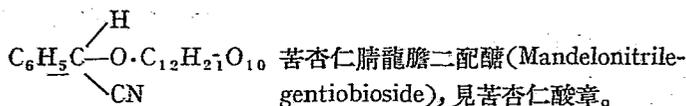
碘仿於治療之用途上作為防腐劑，以防止創口之化膿，其殺菌作用不盡由於碘仿自身。碘仿與有機物接觸時，其碘漸行游離而生防腐作用。人類對於碘仿有感覺過敏者，碘仿被吸收入血而現斑癩及生其他障礙。欲免除其臭味，可加入他種物質（蛋白質化合物，環六次甲基四胺）或其他碘化合物〔四碘吡咯（Iodol），碘化麝香草酚（Aristol）等〕而不失其作用。

三氟甲烷 CHF_3 。沸點 -82° 。可由溴仿與氟化銻加熱而成。此物於化學及生理上均不甚活潑。

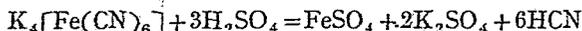
第十一章 叁價氮機能：氫氰酸及腈

氫氰酸 HCN

氫氰酸及其化合物常見於植物界中，為正常之新陳代謝產物。游離氫氰酸存於爪哇樹 *Pangium edule* 之種子中，又參茨 *Manihot utilissima* 及 *aipi*，及二形胞芽之 *Dimorphotheca spectabilis* 中亦有之。廣佈者為果中含氰之配醣物，例如桃、杏、櫻、蘋果等仁中均含之。櫻露、菓子燒酒及仰光菜豆 (*Phaseolus lunatus*) 中亦有氰化合物。最著之配醣物為苦杏仁中之苦杏仁甙 (*Amygdalin*)，經酸及苦杏仁酵素 (*Emulsin*) 之作用則分解為 1 分子苯甲醛 (*Benzaldehyde*)，1 分子氫氰酸及 2 分子葡萄糖。其組織為：

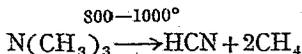


試驗室中之氫氰酸製備係由亞鐵氰化鉀(黃血鹽)與硫酸得之：



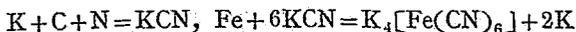
因氫氰酸易揮發，故須用強冷之受器以凝縮之。

工業上之製法則導三甲胺於熱熾之火泥蒸餾甌：

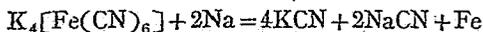


其開始原料為甜菜糖 (*Beet-sugar*) 之糖蜜，其中含約 4% 氮而成為三甲氨基乙內酯 (*Betaine*)，加熱則此內酯分解為三甲胺，送其蒸氣於蒸餾甌，所得者為氣體混合物，中含 7% 氫氰酸。

昔時製備氫氰酸鹽之法，係將含氮有機物例如血與一鹼金屬或鹼灰及鐵屑燒之，先成鹼金屬之氰化物，再與鐵化合乃成亞鐵氰化物，故名黃血鹽：

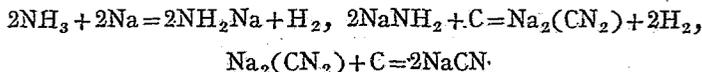


以碳酸鉀(鹼灰)或鈉與亞鐵氰化鉀同熔化,可取得簡單之氰化鹼金屬:



氰化物亦為煤蒸餾時之副產物,未淨化之煤氣中含氰頗多,乾燥之氧化鐵能將氰吸收而轉變之為 $Fe(CN)_2$,可再轉變之為亞鐵氰化鈉。

除由甜菜糖蜜製取氫氰酸外,晚近工業亦由氮與鈉及炭作氰化鈉之合成(德國金銀提煉局)。氮與鈉約於 600° 成氨基鈉,而後再與炭成氫氨基化鈉(Sodium cyanamide),經強熱(800°)乃再與炭化合為氰化鈉:



今日即按上述兩法製大量氰化鹼金屬,以為從砂石中淘鍊金或銀之用。

具理論之意義者,為元素之直接綜合而成氫氰酸,即導氮與氮經兩炭極所生之電弧間而得之,惟反應溫度須高至 1800° 以上。

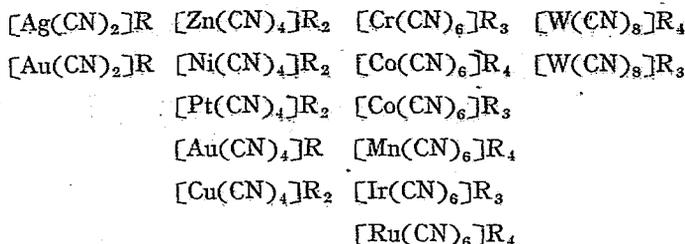
無水氫氰酸為無色液體。沸點為 $+26^\circ$, 冷凝成絲狀結晶(熔點為 -15°), 可燃, 與水及醇作任何比例之溶和, 有甚高之介質常數(約 95)。為極毒之物, 小量即可致命, 蓋於細胞中阻遏氧化之進行。其氣味特殊似苦杏仁。

純氫氰酸頗耐久, 惟水溶液分解甚速而成褐色沉澱, 其中含高百分數之氮。

於合成化學上氫氰酸用途頗多。房屋消毒及果樹除害亦用之, 惟同時因毒性而有相當危險, 須慎用之。

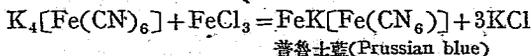
迄今所用之氫氰酸公式為 $H-C\equiv N$; 另有一幻體為 $H-N\equiv C$ 。實際上氫氰酸衍生物非由前式即由後式而來, 是為腈(Cyanides or Nitriles)與異腈(Isocyanides, or Isonitriles)。氫氰酸自身則所知者祇有一種, 儘許其為兩幻變式(I)與(II)之同質異形混合物:





錯鹽之錯雜性尚有足述者，即其各個氰根亦可為其他根基 (H_2O , NH_3 , NO 等) 所取代。此類化合物為數衆多，其一種為亞硝基鐵氰化鈉 (Sodium nitroprusside), $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，為紅色晶體，於分析化學上用以檢驗硫化氫及其鹽之硫游子而呈深紫色。

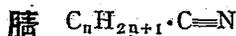
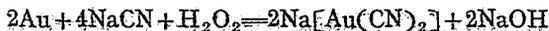
用於分析者尚有亞鐵氰化鐵或普魯士藍，由亞鐵氰化鉀與鐵鹽所成，為深藍色沉澱，用於檢驗鐵游子及其色度定量：



據 Reihlen，亞鐵氰酸及同類之複價酸與重金屬之化合物非為此等酸之鹽而為錯雜之多核(Multinuclear)化合物，例如普魯士藍應作 $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Fe}]\text{K}$ 。

以亞鉑氰化鉀 (Barium platinumocyanide) $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 塗佈之紙可用作 X 光檢驗之屏，因此物能吸收 X 光射線或其他短波變為長波射線，俾目力可以視察。

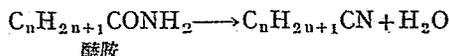
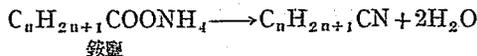
氫氰酸鹽之最切於實用者為氰化鈉，其溶液可用以提取砂石中之金(氰化鈉法)，因其於空氣中易於將金溶解：



腈或煙基氰化物(Nitrile or Alkyl cyanide)為氫氰酸之酯。其合成難易不一。通常稱之為『甲基氰化物』、『乙基氰化物』等。若從碳原子數

相同之酸命名應稱為乙腈、丙腈等 (Acetonitrile, Propionitrile, etc.)。

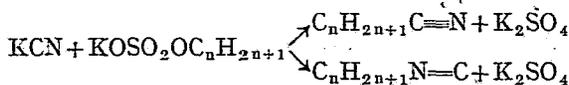
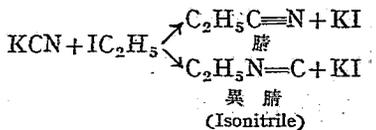
腈之製備 (1)製自羧酸。即以其銨鹽或更佳以其醯胺與一去水劑，五氧化磷，蒸餾之。醯胺之去水亦用五氯化磷或亞硫酰氯 (Thionyl chloride) (*Dumas*):



此種構成方式可以證明腈之烴基係與碳而非與氮結合，蓋羧酸與醯胺皆然。

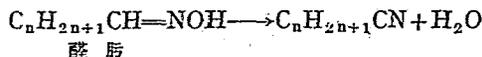
新法係以羧酸或其酯之蒸汽與氨混和於 500° 導於氧化鋁上得之。

(2)製自氫氰酸鹽之烴基化 (*Williamson, Pelouze*)。即用氫化鉀與鹵烴於稀醇中加熱，或與烴基硫酸蒸餾，惟同時產生劣氣味之異構之腈。由幻變酸所得之鹽經烴基化而生烴基化合物之混合物之現象已見於硝基化合物者，於此又見於腈之製備：



以鹽酸震盪，則異腈水解為胺及甲酸而與腈分離。

(3)醛腈以乙酸酐或亞硫酰氯處理，則減去一分子水而成腈

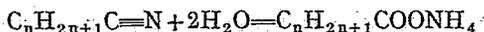


物理性質 低級腈為液體，臭味尚不惡，高級者為固態結晶。有溶解許多鹽類之能力。其毒性遠遜於氫氰酸。

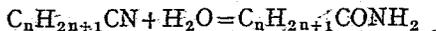
腈之沸點及熔點

	沸 點	熔 點
CH ₃ CN	81.5°	- 44°
C ₂ H ₅ CN	98°	-103°
n-C ₃ H ₇ CN	116°	
n-C ₄ H ₉ CN	141°	
n-C ₅ H ₁₁ CN	162°	
n-C ₆ H ₁₃ CN	183°	
n-C ₇ H ₁₅ CN	199°	
n-C ₈ H ₁₇ CN	215°	
C ₁₅ H ₃₁ CN	壓力 ₁₃ 193°	31°
C ₁₇ H ₃₅ CN	壓力 ₁₃ 214°	41°

化學動態 1. 經酸或鹼之水解，則腈易成爲羧酸：

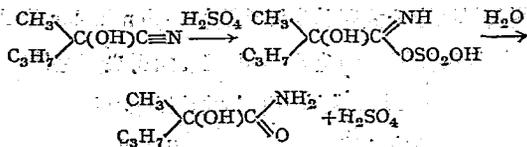


選擇適當條件可以使反應祇需 1 分子水而得醯胺，此可用 96% 硫酸或用過氧化氫爲之：

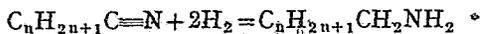


此等反應適與腈之合成時由羧酸之醯胺或銨鹽脫水而成之情形相反(見上)。

腈爲硫酸所水解，似先成加成物之具有『醯亞胺硫酸』(Imide-sulphuric acid)型者，*c-c* 型腈水解時可以將此中間物分離：

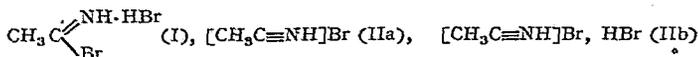


2. 以鈉及醇還原，則腈成第一胺 (Mendius)：

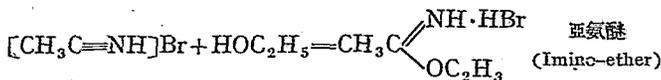


催化之活化氫使腈變為第二胺，已詳於胺之製備章。

3. 乾燥鹵化氫與腈作加成反應，成「鹵化醯亞胺」(Imido-halides)。昔時以下列公式 I 表之，今則視為鹵化鏽 (Nitrilium halide) 如 IIa 與 IIb:



此等鹵化物用於許多合成。與醇成亞氨基:



4. 關於炔基鎂鹽對於腈之作用見前章(頁 214)。

5. 以鈉或乙醇鈉處理之，則腈聚合而成二或三分子產物所謂氰炔 (Cyanalkine)，為雜環系物[見咪啉(Pyrimidines)]。某種腈其公式為 RCH_2CN 者，例如苯乙腈 (Phenyl-acetonitrile)，與鈉於惰性氣體中成晶狀鈉鹽，例如 $[C_6H_5CHCN]Na$ (亦見第 58 章)。

異腈 $C_nH_{2n+1}N=C$ 異腈為腈之異構物，導源於氫氰酸之第二公式 HNC 。其組織可從其由第一胺，三氯甲烷與鹼之構成而徵實之 (A. W. Hofmann)。其構成已詳於胺章:



既知胺中之氫基直接與氮結合，則異腈中勢亦必然。

異腈亦可從鹵炔以氧化銀轉變而成，產量亦豐 (Gautier):



又由氧化鉀之炔基化，有少量之異腈與腈同時生成，已如前述。

近時對於異腈之公式視為半極性雙結合 (Semipolar double bond): $C\equiv N^{\oplus}R$ 。如是與八合 (Octet) 之理論相一致，所得異腈之伸常數亦相符。

異腈或肼 (Carbamine) 與腈不同之處為氣味惡劣，毒性強，沸點低:

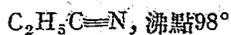
甲基氰化物或乙腈

$CH_3C\equiv N$, 沸點 81.5°

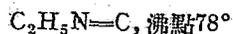
甲基異氰化物或甲肼

$CH_3N=C$, 沸點 60°

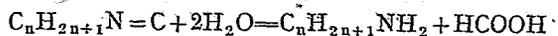
乙基氰化物或丙腈



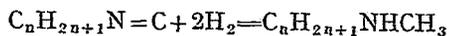
乙基異氰化物或乙腈



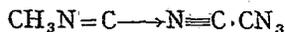
異腈與腈之化學動態亦各懸殊，異腈經酸水解成胺及甲酸：



對於鹼則穩定。與氫加成為第二胺：



加熱則分子改組為腈：



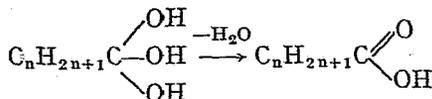
第十二章 叁價氧機能：一元羧酸

飽和一元羧酸：脂肪酸

若碳鏈尾端碳原子所結合之三個氫原子以三羥基代之，則所得之

化合物公式爲： $C_nH_{2n+1}C \begin{matrix} \diagup OH \\ | OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ ，是爲原羧酸或正羧酸(Orthocarbo-

xylic acid)，代表叁價之羥基機能者也。此種化合物用各種試驗以製備之而不可得，蓋常脫去 1 分子水而無存在之可能，所得者常爲縮水之偏體(Meta-form)。惟正羧酸之衍生物，尤著者其酯類，則確有之，無甚重要性，將於後章略述之。故羧酸之組織應爲：



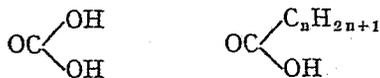
此 $\begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown OH \end{matrix}$ 原子團稱爲羧基(Carboxyl)，從 Baeyer 之創議也。如

是則羧酸可以視作碳氫物之羧基衍生物。然亦可視之爲水所衍生，即水之一氫原子爲 $C_nH_{2n+1}CO$ 所代：

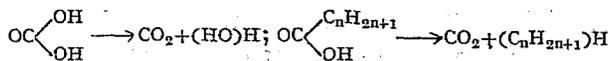


此種推論可由事實證其不誣，蓋羧酸可以轉變爲衆多之化合物而保留其中之 $C_nH_{2n+1}CO$ 不變也。此不變之根基名爲醯基(Acid or Acyl radical)。

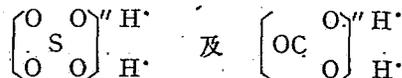
再羧酸亦可視作碳酸之衍生物，即碳酸之一羥基爲一羥基所代：



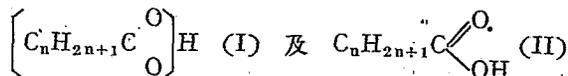
又不僅形式爲然，蓋由碳酸及羧酸排去 CO_2 皆甚易也：



酸於水溶液中多少必離解為氫游子及負性酸根游子。是則氫原子，例如於硫酸或碳酸中，不復固繫於氧原子而游動自由。若按 Werner 之坐標理論，則此二酸之公式應為：



Hantzsch 謂水溶液中之羧酸亦然，且謂溶液中之離解形式 I，是為真實溶解於水之鹽所由來者，及不離解之形式 II，是為酯及假鹽所由衍生者，兩者之間成平衡：



以下雖沿用式 II，惟關於水溶液及中和反應應從式 I。

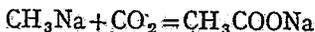
命名法 脂肪系之羧酸亦稱脂肪酸，因其中級及高級者可由脂肪取得也。多數羧酸有俗名，即蟻酸、醋酸、酪酸、硬脂酸或脂蠟酸等等。視為碳氫物之衍生物時，當然亦可名之為甲烷羧酸 CH_3COOH ，乙烷羧酸 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 等。

依日內瓦命名法則 HCOOH 為甲酸， CH_3COOH 為乙酸，…… $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 為 2-甲基丁酸-(4) 等。

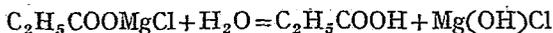
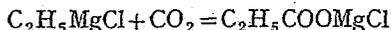


醯基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}-$ 從酸命名，西名字尾為 -yl: $\text{HCO}-$ 為甲醯 (Formyl), $\text{CH}_3\text{CO}-$ 為乙醯 (Acetyl), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-$ 為丙醯 (Propionyl), $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-$ 為丁醯 (Butyryl), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-$ 為十八烷醯 (Stearyl) 等。

構成方法 (1) 簡單且足以證明酸之組織者為氫基鈉與二氧化碳之加成，惟此法祇限於乙酸鈉與丙酸鈉之構成耳：

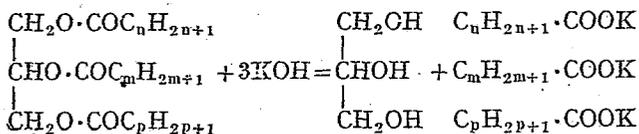


相似方法為導乾燥二氧化碳於羥基鎂鹽之醚溶液：



(2) 碳氫物之氧化為酸已見烷烴章，惟尙罕用之以製單純之酸。此法可否用於工業上以製高級酸亦成問題，蓋從油脂水解而得者價廉而法簡也。

(3) 油脂水解，為許多脂肪酸最豐富之來源。油脂為中級及高級酸與三元醇即甘油所成之酯。經過熱蒸汽或與鹼作用則分解為甘油及混合酸，可用繁簡不同各方法分離之：



脂肪為中級及高級脂肪酸之來源，而植物之『香精油』及果酯則往往為低級酸所仰給。果酯為簡單脂肪酸與醇所成之酯，水解則產脂肪酸。棘、松針及果中有游離之蠟酸，纈草根中有異戊酸，稻子豆 (Carob bean) 中有異丁酸。

(4) 許多脂肪酸之方便製法為第一醇及醛之氧化。甲、乙及丙酸之工業生產皆利用此法。氧化可藉接觸法用空氣之氧，或用鉻酸，較罕用者為二氧化錳及硝酸。尤便者為藉微生物之氧化，如醋菌使乙醇變為乙酸是也。

(5) 由鹵烴經腈而成羧酸，亦是一法(見前)：



由三鹵化合物 $C_nH_{2n+1}CCl_3$ 水解而成脂肪酸之法不關重要，因此類祇有其居首之一種(三氯甲烷等)足供利用也：

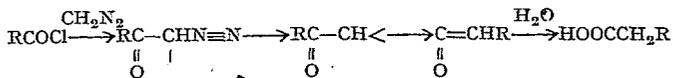


(6) 由一低級同系物製備一較高級之羧酸則有 Arndt 及 Eisert 所

創之法。此法利用醯氯(Acid chloride)以重氮甲烷(Diazomethane)轉變之爲重氮酮(Diazoketone)，此物又去氮受水而成較高級之羧酸：



後之反應有賴於內分子之重排：



物理性質 低級脂肪酸爲易流動之液，中級者爲油，高級者爲固態結晶。前列者氣味刺鼻，中列者氣味陳腐，最後者不揮發而無臭。甲、乙、丙酸與水作任何比例之溶和，漸高級則溶解性銳減，終至於零。

同系中熔點遞高，惟不規則，含偶數碳原子者較其次含奇數碳原子者熔點爲高，因而按熔點可分爲奇偶兩列(A. v. Baeyer)，兩列中之熔點差數皆漸減。

脂肪酸之沸點及熔點差數

脂 肪 酸	分子式	沸 點	熔 點 Δ	熔 點 Δ
己酸(Caproic acid)	C ₆ H ₁₂ O ₂	205°		- 1.5°
庚酸(Heptic acid)	C ₇ H ₁₄ O ₂	223°	-10.5°	18.0°
辛酸(Caprylic acid)	C ₈ H ₁₆ O ₂	237°	23.0°	+16.3°
壬酸, 鳳呂草酸(Pelargonic acid)	C ₉ H ₁₈ O ₂	254°	+12.5°	14.9°
癸酸, 羊脂酸(Capric acid)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	269°	15.5°	+31.4°
十一烷酸(Undecylic acid)	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	212°	+28.0°	12.2°
十二烷酸, 桂樹脂酸(Lauric acid)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	225°	12.5°	43.6°
十三烷酸(Tridecylic acid)	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	236°	40.5°	10.4°
十四烷酸, 豆蔻脂酸(Myristic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	248°	11.6°	54.0°
十五烷酸(Pentadecylic acid)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	257°	52.1°	9.1°
十六烷酸, 棕櫚酸(Palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	268°	100 mm.	9.9°
十七烷酸, 珠光脂酸(Margaric acid)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	277°	62.0°	7.0°
十八烷酸, 脂蠟酸(Stearic acid)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	287°	7.4°	70.1°
十九烷酸(Nondecylic acid)	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298°	69.4°	5.1°
二十烷酸, 花生脂酸(Arachidic acid)	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	—		75.2°

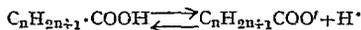
此種奇偶之差別亦見於化學及生物性態，例如偶碳之酸經過肝臟成丙酮(Emden)，奇碳者則否。此種『振蕩』(Oscillation)亦見於同系羧酸之電離常數，不飽和酸尤著(Fr. Fichter)。

脂肪酸具酸性；其羧基所結合之氫原子可為金屬所取代。於水溶液中電離，惟其電離程度遠遜於無機酸。

脂肪酸之電離常數

酸之強度以電離常數 k 表之，其 100 倍為 K 。按“稀釋律”弱酸電離有賴於稀釋度。

酸 1 克分子溶解於 v 升，其中有 α 克分子電離：



於是游子濃度為 $\frac{\alpha}{v}$ ，未電離酸濃度為 $\frac{1-\alpha}{v}$ ，按質量作用定律乃得：

$$\frac{[H^+][C_nH_{2n+1}COO']}{[C_nH_{2n+1}COOH]} = \frac{\frac{\alpha^2}{v^2}}{\frac{1-\alpha}{v}} = k; \quad k = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}$$

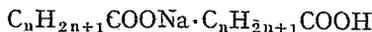
前列幾種脂肪酸之 K 值(25°)如下：

	K
甲酸.....	0.0214
乙酸.....	0.0018
丙酸.....	0.0014
丁酸.....	0.0015
戊酸.....	0.0016
己酸.....	0.00146
庚酸.....	0.00146

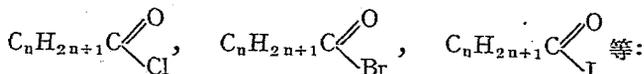
乙酸稀釋之 $N/10$ 溶液與鹽酸比較，其電離度約小 100 倍，故較鹽酸強度亦相當微弱。

弱酸之鹼金屬鹽於水中作水解，甚弱之高級脂肪酸鹽亦然，故其溶液呈鹼性： $C_nH_{2n+1}COONa + HOH \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}COOH + NaOH$

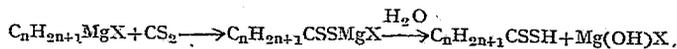
羧酸之締合甚強，於沸點以上尚呈高於分子式所示兩倍之分子量。是則水之締合性不但見於一煙基衍生物(醇)，亦且見於醯基衍生物如羧酸者。與此締合性有關者為脂肪酸之成為酸性鹽：



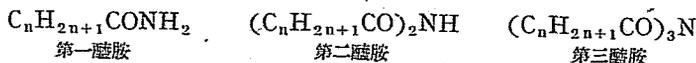
化學動態 脂肪酸之 OH 基善於反應而易為衆多根基例如 Cl, SH, NH₂, -NHNH₂, N₃, -NHOH 等所取代。故脂肪酸與鹵化磷成醯鹵(或酸性鹵化物)



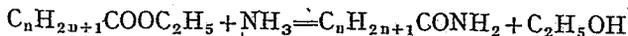
與硫化磷生硫羧酸 (Thio-acids) C_nH_{2n+1}COSH, 為無色低熔點惡氣味之物質,其鹼金屬鹽溶於水,重金屬鹽則否。硫羧酸 (Dithio-acids)C_nH_{2n+1}CSSH 亦著稱,惟不從羧酸而從煙基鎂鹽與二硫化碳之作用而成:



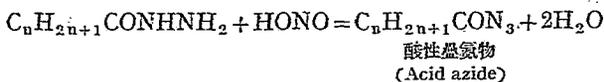
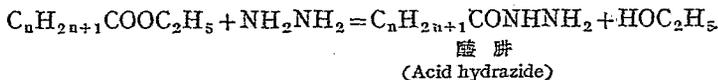
羧酸之羥基為氨基所取代則成醯胺。其最著而最常用者為第一醯胺,尚有第二及第三醯胺,為二、三醯基化之氨:



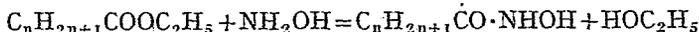
第一醯胺可由氨對於醯鹵或酯之作用製備之:



胍與醯鹵或酯之作用生類似化合物。是為醯胍(Acid hydrazides, C_nH_{2n+1}CONHNH₂, 亞硝酸轉變此等化合物為酸性疊氮物 (Acid azides), C_nH_{2n+1}CON₃:



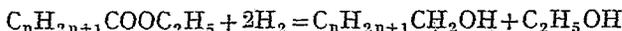
脛胺(Hydroxylamine), 與羧酸酯成脛基脛酸(Alkyl-hydroxamic acid), $C_nH_{2n+1}CO \cdot NHOH$:



關於 Kolbe 電解脂肪酸鹽以製碳氫物之合成法已見碳氫物章。脛基鎂鹽與酯成第三醇及由羧酸成醛與酮均見前。

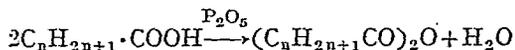
羧基對於還原反抗甚強。欲長久以濃氫碘酸與磷加熱而還原之為甲基亦屬不易，祇有少數高級酸為可能。用高壓氫氣，高溫及催化劑(Cu, Ni, CO)可以將脂肪酸直接還原(Schruth, Norman)。今日工業乃按此法由高級脂肪酸製高級第一醇以為洗濯劑之原料〔脂肪醇磺酸酯(Fatty alcohol sulphonates)〕。

羧酸酯較易還原，以鈉及醇處理之得 70—80% 第一醇(Bouveault 及 Blanc):



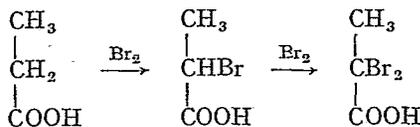
氫氣之用催化氫還原為醛及第一醇法亦佳(Rosenmund)。

羧酸脫水(例如用五氧化磷)成酸酐，重要醃基化劑也:

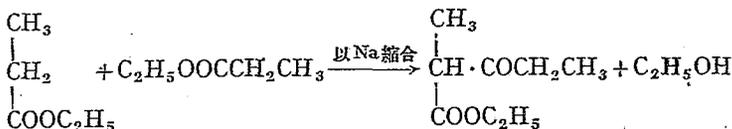


羧酸酯多為天然產物，將於後章述之。

羧基對於脛基之影響亦有足述者。與其接近之 α - 碳原子所聯接之氫原子最活躍，而較其他氫原子及其在碳氫物時易於反應，例如易為鹵所代:



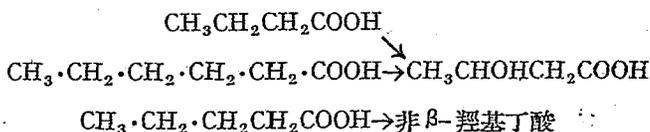
又此 α -位置之 CH_2 -基可由鈉之作用與羧酸酯縮合：



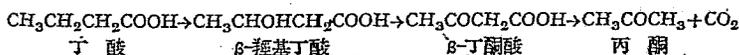
(關於此種縮合機構見於後述丁酮酸章)。

經生物試驗知動物機構中之脂肪酸最先氧化之處為其 β -地位。若其 β -地位有特殊構造，則竟不受氧化作用* (F. Knoop, Friedmann, Embden, Baer, Blum)，故苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 及苯乙酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ 不受破壞，而苯丙酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 可成苯甲酸，苯丁酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 可成苯乙酸。苯戊酸 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 可成苯丙酸。

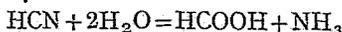
又患糖尿病者之器官中丁酸及己酸可轉變為 β -羥基丁酸，而戊酸則否：



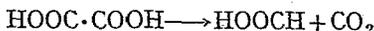
此等試驗所示 β -氧化之生物重要性已無疑義。因此 H. D. Dakin 曾用 3% 過氧化氫將脂肪酸作器官以外之 β -氧化，即使丁酸先成 β -羥基丁酸，而繼續氧化之為 β -丁酮酸：



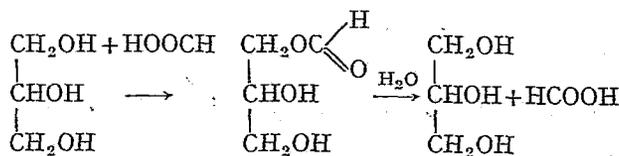
*註見 Franz Knoop, Oxidationen im Tierkörper. Ein Bild von den Hauptwegen physiol. Verbrennung, Stuttgart, 1931.



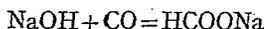
草酸加熱亦成甲酸，惟產量不佳：



然此種分解可藉甘油於 100°C 順利行之。游離之甲酸為甘油所酯化，而所成之甲酸甘油酯又為初加入草酸之結晶水所分解而成甘油與甲酸 (Berthelot)：



今日之工業上製造甲酸鈉法，獨用氫氧化鈉與一氧化碳(或用發生爐煤氣，其中為 30%CO 與 70%N₂ 之混合物)，即於 6—8 氣壓下將研碎之氫氧化鈉於增壓鍋中與一氧化碳加熱至 120—150°，可產生如量之甲酸鈉：

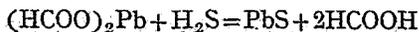


此法產量甚豐，創始於 Berthelot 及 V. Merz，而近代由 M. Goldschmidt 等加以改進，工業上能得廉價之甲酸產物並供衆多之工業用途者，實利賴之。

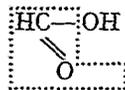
一氧化碳氧化而成甲酸之重要性復可於同一氣體之易於還原而成甲醇知之。

性質 無水甲酸為清澈易流動而刺鼻之液體，侵及皮膚使之發泡。是為最強之脂肪酸(參閱其電離常數)。其沸點為 100.6°(760mm)，故不易用部分蒸餾法以使其脫水。工業上製備無水甲酸法，係用乾燥甲酸鈉以濃硫酸分解之，同時以無水甲酸稀釋硫酸，以減少硫酸使甲酸分解而成 CO 之作用至於最低限度。

又用乾燥硫化氫以分解甲酸鉛，亦可得小量無水甲酸：

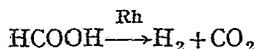


甲酸之化學反應有非其高級同系物所可及者，蓋因其含有醛基

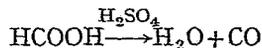


而在各種變化中醛之性質乃特著。例如甲酸之消毒作用與醛同，又其還原作用亦強，亦可由硝酸銀氨液中於加熱時將銀析出。

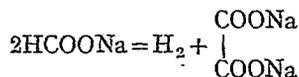
因催化劑 (Rh, Ru, Ir) 之影響，甲酸於尋常溫度下能分解為氫與二氧化碳：



與濃硫酸加熱，則甲酸分解為一氧化碳與水：



甲酸鹽乾燥時加熱則分解，例如鋅鹽成碳酸鋅與甲醛，而鹼金屬鹽迅速加熱至 400° 以上則主要產物為草酸，是為工業上之草酸製備法：



自從甲酸可以廉價製造後，紡織業乃大量利用之以製備媒染劑及羊毛與木棉之酸性染劑。此外用以替代昔時所用之乙酸與硫酸，蓋食其不損纖維質也。製革方面則用於脫灰工作 (Deliming)，因其有消毒效能，又用以保存果汁及洗濯罐頭等。

乙酸 (Acetic acid) 乙酸之為酒醋已著於古代。Pliny 曾述及埃及女王 Cleopatra 所享用之飲料係用珍珠浸解於酒醋而成。惟濃乙酸之製備僅二百年前事。

此酸非常廣佈於植物界中。植物所含有游離之乙酸，惟多數係與醇結合而成酯者。動物分泌物中亦常有之。

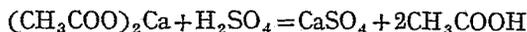
多數微生物，菌類及霉菌具有能將有機物分解為乙酸之性能，故乙酸存於酸乳，乳酪，尤其酸化之醇液中。古時即由此製多量之酒醋，於酒中加入醋菌（“醋母”）而使其久置於溫暖之處，任醇自行氧化而成乙酸 (Orleans 法)。其氧化劑為空氣中之氧，醋菌所含之酵素為“醇氧化酵

素”(Alcoholoxidase), 即氧化之催化劑(Buchner)。

Wieland 對於此種反應之機構曾加以解釋。醋菌使醇氧化為乙醛；乙醛之水化物又經酵素之去氫而直接成酸。據 Neuberger, 則於此種變化中醛轉變酵素(Aldehyde mutase)亦與有力, 因其將乙醛平分為乙酸與醇也。

較速而工作同此原理者有 Schützenbach 之“速醋法”(Quick vinegar process), 以 5—10% 之醇液氧化於醋桶中之行。注醇於木鉋片之上, 從下壓入空氣與之相遇, 於是空氣與醇密切接觸, 經醋菌之作用而氧化。反覆兩三次醇之氧化即完成。

惟今日則大量之醋酸係由他法製備。木蒸餾得木醋(Pyroligneous acid), 以石灰中和之, 粗製之醋酸鈣(Grey calcium acetate)分離後, 以硫酸分解為醋酸及硫酸鈣:



此外亦由乙炔經乙醛而製醋酸。此“碳化物醋酸”(Carbide acetic acid)之銷路僅亞於木醋酸。乙醛氧化用空氣之氧, 醋酸自身或各種金屬氧化物(鐵、錳、鈾、鈉等之氧化物)均可作催化劑。

純醋酸為清澈而具刺激氣味之液, 有侵蝕作用。無水者可於 +16° 即能結為冰, 是為冰醋酸(Glacial acetic acid)。沸點 118°。在沸點以上其蒸汽密度較諸單分子狀況下之相當密度為高, 可見於此溫度尚能締合, 溫度高超甚多時始完全渙解為簡單分子。

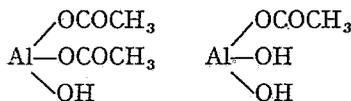
醋酸之水溶液(77%)具最大密度(20°時密度=1.07), 此種成分與一水化物相當, 是則醋酸之正位(Ortho-form), $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_3$, 在最大密度下產生。無水醋酸之密度為 1.05(20°C)。

除作調味品外, 可用以合成香料、染料及丙酮, 製造醋酸纖維素及醋酸鹽, 又用於染色及印刷, 其工業上之用途甚廣。

鹼金屬醋酸鹽易溶於水而有強電離性。無水醋酸鈉甚易潮解, 常於有機合成上用作驅水劑。

叁價金屬, 鐵、鋁及鉻之醋酸鹽普通分子式為 $\text{Me}^{\text{III}}(\text{OOCCH}_3)_3$, 能

溶解於水，加熱則水解成不溶之鹼性鹽，例如：



此等鹽於織物之媒染甚為重要。將欲加以媒染劑之物浸於醋酸鋁或醋酸鉻之溶液，乾後懸之於熱蒸汽中，於是醋酸鹽成為不溶解之鹼性鹽及金屬氫氧化物，遺留於纖維中，與之作機械之結合，染色時即與某種染料合成不溶解之沈澱色質(Lake)。此種媒染之色甚堅牢不褪。

化學分析中即利用鐵、鋁、鉻三種參價元素之醋酸鹽加熱水解為不溶之鹼性鹽之性質，以使此種金屬與貳價金屬分離，因貳價金屬之醋酸鹽於熱水中不生變化也。

醋酸鋁液 (Liquor aluminii acetici) 為可貴之消毒及收斂劑。

鉛糖(Sugar of lead)為有甜味之中性醋酸鉛， $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，用以製備顏料，例如鉛白及鉛黃。供同一用途者尚有鉛醋，為鹼性醋酸鉛， $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ 及 $[\text{Pb}(\text{OH})_2]_2 \cdot [\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2]$ 之溶液，亦用以包裹創傷及灼傷。綠色醋酸銅 $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ 昔時用以製備繪畫彩色料 Schweinfurter Green。

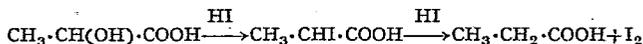
丙酸(Propionic acid) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 最好用鉻酸使丙醇氧化以製之，其小量見於各種發酵產物中，又粗製木醋中亦含之。

丙酸有刺激氣味，易溶於水，其與醋酸不同之處為可用易溶之鹽例如氯化鈣使其從液中析出。沸點 $140^\circ(760\text{mm})$ ，熔點 -21.5° 。

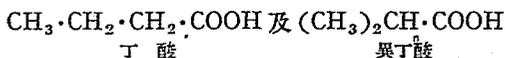
丙烯酸以鈉汞齊及水還原時，亦生丙酸：



乳酸與氫碘酸共熱亦然：



丁酸(Butyric acid) 含四碳原子之丁酸有兩異構體：



丁酸成甘油酯存於牛奶油中 (Chevreul)，或成己酯及辛酯見於植

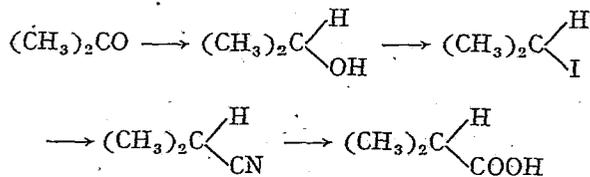
物及動物油脂中。游離丁酸存於動物之肌肉汁、糞及汗中。

經各種發酵作用可由澱粉、糖、甘油及乳酸鹽生丁酸。此法可應用於工業之丁酸製造。所用須為純粹之丁酸菌培養物 [酪酵母 (*Bac. butylicus*), 粒菌 (*Granulobacter*)] 以免有附帶之發酵作用而成其他產物。同時加碳酸鈣以使所成之丁酸中性化。用相似之方法可製各種食品 (Limburg 乳酪, 及酸菜 *Sauerkraut* 等)。

丁酸為無色液, 濃者有刺激臭, 稀者具不快之汗臭。沸點 162° , 熔點 -5.5° 。可與水溶和, 惟加鹽則析出。遇水蒸汽則一同揮發。其鈣鹽 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$, H_2O 在熱水中不若在冷水中之易溶; 利用此性質可以精製之, 且可與異構之鈣鹽分離, 因異構者加熱則易溶也。

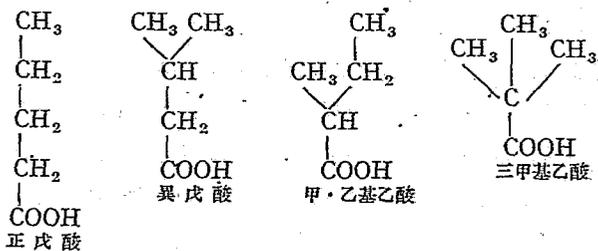
丁酸用於製造丁酸酯, 此酯有果香, 可為香料。又製革用丁酸於皮革之脫灰。

游離異丁酸存於稻子豆 (*St. John's bread*) 及精油之金車菊 (*Arnica montana*) 油中; 異丁酸乙酯見於甘菊 (*Roman camomile*) 油及巴豆油 (*Croton oil*) 中。最便之製法係由丙酮經異丙醇及 2-丙丙烷而成:



異丁酸沸點 154° , 熔點 -79° , 不與水溶和。

戊酸 (Valeric acid) 理論上之四種戊酸均為已知之物質:



高級脂肪酸

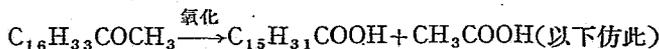
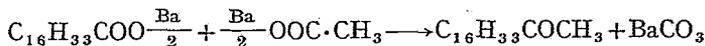
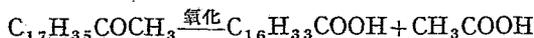
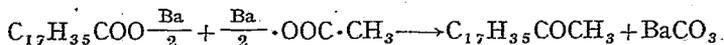
名 稱	分子式	來 源 (不 全)
次亞羊脂酸(Caproic acid)	$C_6 H_{11} COOH$	糖之“丁酸發酵”。豨草油 (Palmarosa oil)中成酯。
水芹酸(Heptioic acid)	$C_7 H_{13} COOH$	白蒿(Calamus)油中成酯。
亞羊脂酸(Caprylic acid)	$C_7 H_{13} COOH$	牛奶油、椰子油中之甘油酯。酒中成酯。
鳳呂草酸或洋繡球酸(Pelargonic acid)	$C_9 H_{17} COOH$	鳳呂草(Pelargonium roseum)油之揮發物。甜菜及馬鈴薯之雜醇油中。
羊脂酸(Capric acid)	$C_9 H_{19} COOH$	牛奶油、椰子油、Limburg 乾酪中成甘油酯，酒中成酯。
桂樹脂酸或月桂酸(Lauric acid)	$C_{11} H_{23} COOH$	桂油、椰子油、樟豆(Pichurim bean)油及鯨蠟中成甘油酯。
豆蔻脂酸(Myristic acid)	$C_{13} H_{27} COOH$	肉豆蔻油、椰子油及蠟樹(Virola venezuelensis)之子中成甘油酯。
棕櫚酸或軟脂酸(Palmitic acid)	$C_{15} H_{31} COOH$	衆多動物及植物脂之甘油酯。蠟中成酯。
脂蠟酸或硬脂酸(Stearic acid)	$C_{17} H_{35} COOH$	衆多動物及植物脂之甘油酯。
花生脂酸(Arachidic acid)	$C_{19} H_{39} COOH$	花生油、菜子油、可可脂及 Macassar 油中成甘油酯。
廿一烷酸(Eicosane-carboxylic acid)	$C_{20} H_{41} COOH$	檀蠟、花生油中。
馬蘿蔔脂酸或薔樹酸(Behenic acid)	$C_{21} H_{43} COOH$	菜子油及花生油之甘油酯。
木脂酸或木焦油酸(Lignoceric acid)	$C_{23} H_{47} COOH$	花生油(?)及木芥中。
蠟酸(Cerotic acid)	$C_{25} H_{51} COOH$	蜂蠟及蠟類羊毛脂中之酯。
蜜蠟酸(Melissic acid)	$C_{29} H_{59} COOH$	棕櫚蠟及蜂蠟中。
葉蚤蠟酸(Psyllastearic acid)	$C_{32} H_{65} COOH$	葉蚤(Psylla alni)蠟中。

最廣佈者爲棕櫚酸及脂蠟酸，其甘油酯及油酸甘油酯構成脂與油之主要部份。與其他高級脂肪酸皆善於結晶，成光亮之蠟狀葉片。幾不溶解於水，惟溶解於多數有機溶劑中。

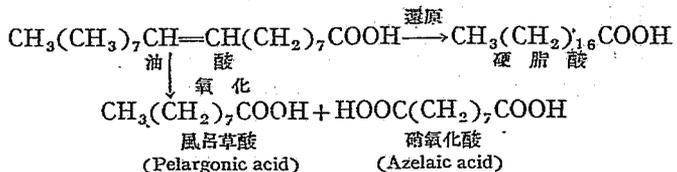
其鈉鹽及鉀鹽最有意義，是為肥皂，另詳脂肪章。

高級脂肪酸混合物之分離甚為困難，故有創為種種方法者，惟祇在某種情形下方著成效。如於脂肪酸之濃醇液加入醋酸鎂，則不易溶於醇之高級脂肪酸鎂鹽可以沉澱。其他方法為利用脂肪酸酯之分餾。又其他方法係以鹼作部分中性化，低級酸較高級酸先行中和。

脂蠟酸(硬脂酸)之正常構造，可由各種方法證明之。Krafft 曾將硬脂酸依次分解至羊脂酸；羊脂酸之正常碳鏈已由合成法知之：



此逐層分解之經過祇與硬脂酸之正常結構相符。如下考慮得同一結果：油酸 $C_{17}H_{33}COOH$ 經還原而變為硬脂酸，經氧化則分解為風呂草酸與硝氧化酸。此兩酸之正常結構由合成法證明之。故油酸與硬脂酸必含不分枝之直鏈：



不飽和一元酸具烯族結構者

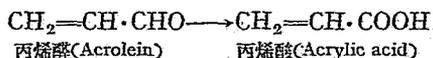
丙烯酸或油酸系 $C_nH_{2n-1}COOH$

此種酸常見於自然界中，如油脂中之油酸 (Oleic acid), $C_{17}H_{33}$

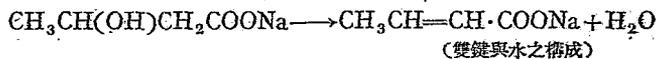
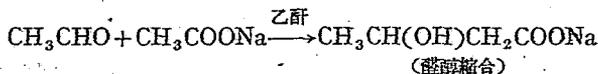
COOH, 巴豆油中之丁烯酸(Crotonic acid), C_3H_5COOH , 白芷根(Angelica root)與羅馬甘菊油(Roman camomile oil)中之白芷酸(Angelic acid)及其異構體甘菊酸(Tiglic acid), C_4H_7COOH , 芥子油(Oil of Mustard seed)中之水芥油酸(Erucic acid), $C_{21}H_{41}COOH$ 等。

此種化合物之合成可用下列方法：

(1)用不飽和醛以不侵犯雙鍵之氧化劑(氧化銀等)氧化之：

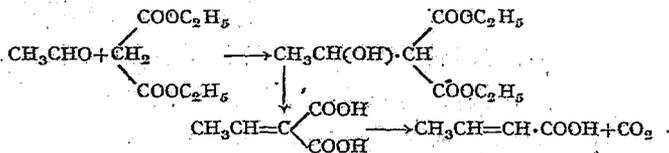


(2)醛與羧酸鈉鹽因酸酐(Acid anhydride)之作用而縮合。此所謂Perkin反應，為合成不飽和酸時最有用之方法：

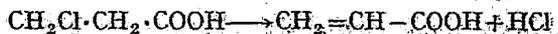
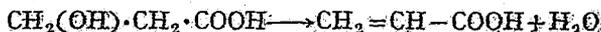


較高級酸之鈉鹽亦可如是與醛結合，且反應常在其 α -位置，即與羧基相鄰之 CH_2 -所在處。

(3)丙二酸二乙酯合成法(Malonic ester synthesis)。醛與丙二酸二乙酯於冰醋酸中縮合，再由生成之物經水解及加熱，脫去一羧基而成不飽和酸：



(4)羧基羧酸及鹵羧酸，尤其具 β -位置之羧基及鹵原子者，分解為水或鹵化氫及丙烯酸系化合物：

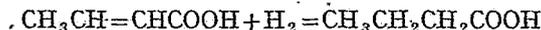


驅水方法用蒸餾或用硫酸，排除鹵化氫則用鹼。

性質 低級者易溶於水，較高之同系物水溶性銳減。飽和與不飽和之顯明差別為熔點。10 碳原子以上之飽和酸於室溫下為固體，而不飽和酸例如油酸 $C_{18}H_{34}O_2$ 則於冷時始凝，於 14° 又復熔化。

雙鍵之位置對於酸之強度大有影響(*Fr. Fichter*)。普通而論，丙烯酸系各酸之電離度較飽和酸為強。雙鍵在 β - 與 γ - 碳原子之間者尤強，而 $\Delta\alpha, \beta$ - 酸及 $\Delta\gamma, \delta$ - 酸之電離常數則略小 (是為性質振變之又一例)。

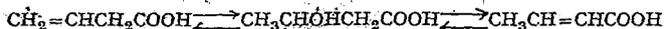
因具乙烯間隙，故不飽和酸易生加成反應，例如丙烯酸系各酸易於收留鹵，鹵化氫及氫。 $\Delta\alpha, \beta$ - 酸尤易於還原，因其有雙鍵之共軛系統存在：



鹵原子之加入於 $\Delta\alpha, \beta$ - 酸在 β 處，於 $\Delta\beta, \gamma$ - 酸在 γ 處，惟後者常受外來影響(例如溶劑之加入等)，並受雙鍵上已有鹼基之影響而變更其過程：

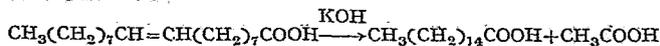


鏡有意義者為 *Fittig* 所考察之現象，是為不飽和羧酸之雙鍵在碳氫根基中之易於遷移。例如 $\Delta\beta, \gamma$ - 酸以鹼蒸餾時一部分成為 $\Delta\alpha, \beta$ - 酸，後者再經鹼之處理又回至平衡狀態，而轉變為 $\Delta\beta, \gamma$ - 酸。確切試驗知 $\Delta\beta, \gamma$ - 酸及 $\Delta\alpha, \beta$ - 酸在此情形下均收取水分而成 β - 羥基酸。後者又復失水而分解為 $\Delta\beta, \gamma$ - 酸及 $\Delta\alpha, \beta$ - 酸，其中之 $\Delta\alpha, \beta$ - 酸佔優量：

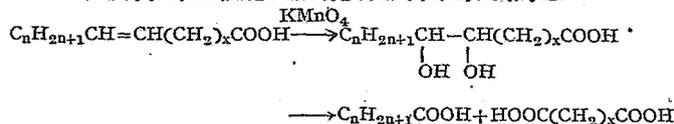


由此可知測定不飽和酸中雙鍵之位置時，所用之反應須不連帶間隙結合之遷移者。故如曩時之以熔鹼分解丙烯酸系物為小段者殊不可用，因其不計間隙之位置如何，而分裂之處常在 α 與 β 中間之位置也。例如油酸受熔鹼之作用時，分解為棕櫚酸與醋酸，而其雙鍵之地位則在第

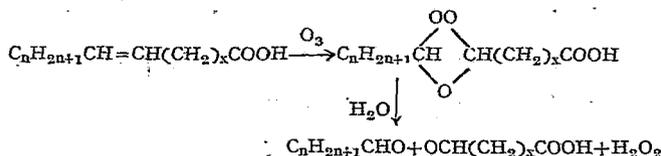
九及第十碳原子間：



測定不飽和羧酸之結構，以高錳酸鉀或臭氧之氧化法* 為最有價值。前者橫越雙鍵所在處先加入兩羥基，所成之二羥基酸乃於攜有羥基之碳原子間繼續氧化，至碳鏈於原有雙鍵所在處分裂為止：



丙烯酸系以臭氧分解亦然，於測定酸之結構及雙鍵所在甚有價值：

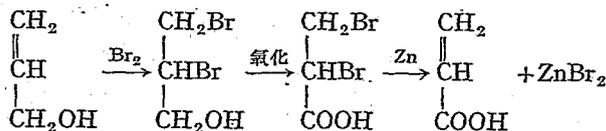


惟此法有時亦生迷離之結果。例如油酸之臭氧化，除硝氧化酸外，不但得風呂草酸，且得少量之低級及高級同系物，蓋由於臭氧化分子中臭氧基之推移也：



於其他臭氧化情形下，雙鍵之外亦略有碳鏈分裂。

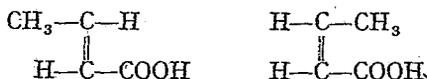
丙烯酸 (Acrylic acid) $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ 除由丙烯醛之氧化外，可由丙烯醇製備之如下：



*C. D. Harris, Untersuchungen über Ozon und seine Einwirkung auf org. Verbindungen (1916)—M. Moeller, Das Ozon. Brunswick. 1921.—E. Fonrobert. Das Ozon, Stuttgart, 1916.—Alfred Reiche, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden und Leipzig. 1931.

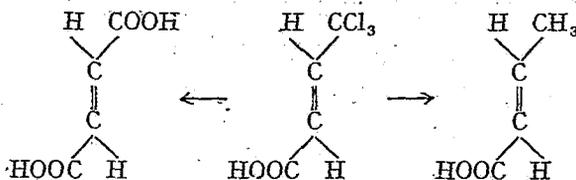
爲具刺激氣味之液體，沸點爲 140° ，熔點 13° ，易於聚合。

丁烯酸及異丁烯酸(Crotonic and Isocrotonic Acids) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 衆多丙烯酸同系物具立體異構形式，由於與雙鍵結合之取代部分位置不同而來，是爲乙烯化合物立體異構之特殊情形，即所謂順反之異構(Cis-Trans-Isomerism)。丁烯酸及異丁烯酸之結構有如下式：



其結構之相似，可由兩者之還原均得正丁酸及氧化均得草酸而知之。

丁烯酸之爲反與異丁烯酸之爲順皆極有可能。據 v. Auwers 試驗，丁烯酸之組態中心(Configuration center)若能避免化學傳導，可以與反丁烯二酸(Fumaric acid)發生如次之關係：



兩異構體之物理性亦因此而異。立體異構式之較穩定者熔點較高，燃燒熱較小，溶解性亦較弱，此等性質皆與其對稱情況有關者也。對稱之順體且有成爲不對稱之反體之趨向，是即能量較豐而亦較爲不穩定(參閱順及反丁烯二酸等)。

丁烯酸存於巴豆油中，爲晶狀，熔點爲 72° ，沸點 180° 。異丁烯酸之熔點爲 15.5° ，沸點 169° 。後者較不穩定，因其加熱至 100° 以上即有一部分變爲丁烯酸也。

白芷酸及甘菊酸(Angelic acid and Tiglic acid) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ 此兩異構體之異構式如下：



白芷醜具不穩定而甘菊醜具穩定之形式，因前者加熱或以硫酸處理，則轉變為後者也。

白芷酸之存於白芷根 (*Angelica archangelica*) 者為其醜類，又羅馬甘菊油中亦含之。熔點為 45°，沸點 185°。甘菊酸曾由巴豆油及羅馬甘菊油中提得，又許多種天然產物 [皂素 (Saponine), 藜蘆鹼 (Veratrine) 等] 之分解物內亦含之。熔點為 64.5°，沸點 198°。

雄刈萘酸 (Citronellic acid) $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOH}$ 為雄刈萘醛之氧化產物，由 *d*-雄刈萘醛所成者為右旋體，沸點 119.152°。

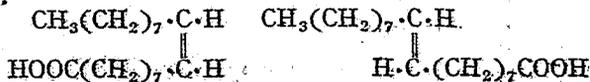
十一烯酸 (Undecylenic acid) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 由蓖麻子油真空蒸餾而來。還原成十一烷酸 (Undecylic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ ，氧化成皮脂酸癸二酸 (Sebacic acid) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 。熔點為 24°，沸點 100.213°。

油酸及異油酸 (Oleic and Elaidic acids) $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 油酸之甘油酯見於多數之植物及動物油脂中。油脂之凝固點低者所含油酸酯愈豐，例如橄欖油、杏仁油、胡麻油、椰子油及亞麻仁油 [尤富於亞麻仁油酸 (Linoleic acid) 及次亞麻仁油酸 (Linolenic acid)] 與豚脂皆含之。由上述之油脂中可以用鹼皂化而使油酸分離，而後轉變之為鉛鹽而淨煉之，因油酸之鉛鹽與飽和脂肪酸之鉛鹽不同，可以醚溶解之。

油酸之結構可由其一方面還原為硬脂酸，他方面氧化分解為風呂草酸及硝氧化酸而證實之 (見上，頁 254)。

純油酸為無色之油狀液體，於空氣中漸呈褐色且生陳腐氣味。沸點於 10mm 為 223°，熔點 14°。

加少量亞硝酸、四氧化氮或硝酸於油酸，或與亞硫酸氫鈉共熱，可以轉變之為熔點較高結晶之異構體即異油酸。異油酸與油酸結構相同，但為幾何異構體，其公式如下：



異油酸之熔點為 44.2°，於 10mm 壓力下之沸點為 225°。

加水於油酸及異油酸，成相同之羥基硬脂酸。油酸之實際用途係作為洗濯劑。

油酸之羥基衍生物為蓖麻油酸 (Ricinoleic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ，其甘油酯為蓖麻子油之主要成分。

水芥油酸及芸薹油酸 (Erucic and Brassidic acids) $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ 水芥油酸 (即菜油酸) 成甘油酯存於芥子油、菜子油、鱈肝油 (Haddock liver oil) 及其他油脂中，其性態與油酸甚為類似，亦可用亞硝酸轉變之為異構之芸薹油酸。因其經硝酸氧化而分解為風呂草酸及芸薹酸 (Brassylic acid) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ ，故定其公式為 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ 。水芥油酸與芸薹油酸為幾何異構體。前者熔點為 34° ，沸點(10mm) 255° 。後者熔點為 65° ，沸點(10mm) 256° 。

腦神經酸 (Nervonic acid) 存於人腦之脊髓中，其式為 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$ 。其順式熔點為 39° ，反式熔點 61° 。

不飽和羧酸之具兩個或三個雙鍵而有足跡者如下：

牻牛兒酸 (Geranic acid) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$ ，可以由檸檬醛氧化或由2-甲-庚烯-(2)-酮-(6)合成而來(參閱檸檬醛合成)。

乾性油酸或亞麻仁油酸 (Linoleic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 為兩倍不飽和之硬脂酸，可以經碘化氫及磷還原為硬脂酸。其由氧化結果而定之結構公式與上列者相當。乾性油酸成爲甘油酯存於亞麻仁油、大麻油、罌粟子油中，亦見於蛋黃之卵磷脂 (Lecithine) 及鯨與鱈 (Sturgeon) 之脂中。此酸爲鮮黃油狀，沸點(16mm) 229° ，冷時不凝固，惟於空氣中迅即氧化，而成樹脂狀之物質。類似化合物之具此性態者乃稱爲『乾性酸』。

『乾性』最強之酸具三個雙鍵，如中國桐油中之 α -及 β -油脂蠟酸 (Elaostearic acid) 是也。 α -油脂蠟酸甘油酯爲桐油之主要成分。兩酸

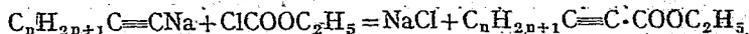
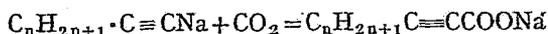
之結構爲 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。氫化成脂蠟酸，臭氧分解成纈草酸及硝氧化酸，紫外光照射則低熔之 α -酸(凝點 47°)成高熔之 β -型(凝點 67°)，故 α -型爲順式之異構體。其他之立體異構形式可以由人工製備，亦可由植物油提取之。

次亞麻仁油酸(Linolenic acid)與亞麻仁油酸同存於亞麻仁油中，其公式爲 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。

脫氫牻牛兒酸(Dehydrogeranic acid) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ 存於硬杉(Callitropsis araucarioides)之木油中，爲 Cahn, Penfold 及 Simonsen 所發現，亦可由人工製備之。凝點爲 $185-186^\circ$ 。

不飽和羧酸之具叁鍵結合者

此種炔羧酸(Acetylenic Carboxylic Acids)其叁鍵結合與羧基相鄰者，可由炔煙之鈉鹽與二氧化碳或氯代羧酸酯之作用而合成之，後者所得爲相當之炔羧酸酯(Lagermark, Moureu):



此類酸之最簡單者爲丙炔酸(Propiolic Acid) $\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$ ，其同系物亦即稱爲丙炔酸系或亞油酸系。丙炔酸爲具刺激臭之液體，沸點(50mm)爲 83° ，熔點 9° 。其羧基與乙炔基之氫均可爲金屬所取代。

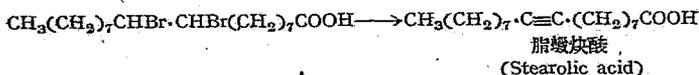
丙炔酸較高之同系物已知者爲數甚多。丁炔酸(Tetrolic Acid) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$ (沸點 203°) 及辛炔酸(Heptine Carboxylic Acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$ 之甲酯具紫羅蘭香味，可供利用爲香料。

羧酸之叁鍵結合與羧基隔離較遠者，可由脂肪酸之某種溴衍生物以鹼脫去溴化氫而成：



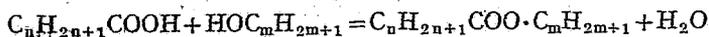


故由油酸加溴成二溴硬脂酸，再以鉀鹼醇液蒸煮可得脂蠟炔酸，其結構可由氧化分解而徵實之：



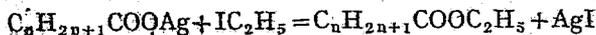
羧酸酯

構成方式 羧酸酯可如其他酯類，用相同方法製備之。最常用之法係使濃醇與濃酸發生反應。兩者之混合物於加入少許濃硫酸或以氯化氫飽和後蒸煮若干時，因酯之平衡於冷時到達甚緩，少量氯化氫(3—5%)常足以促成酯化：

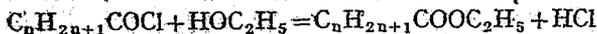


次則酯之構成速度甚有賴於酸與醇之化學性質，第一醇較第二醇變化為速，第二醇之變化又較第三醇為速。酸之反應速度亦視羧基所結合者為第一，第二或第三碳原子而遞減 (*Menschutkin*)。反應最易者為甲醇與甲酸。

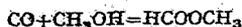
其他常用之方法係由脂肪酸鹽與烷基化劑(鹵烴，硫酸二烷基酯)之交互作用，產量多甚佳：



又鹵氣與醇之互相反應進行順利，亦製備羧酸酯之適宜方法：



於特種情形下亦可用特殊方法以製羧酸酯。例如由一氧化碳及液態醇於高壓下及催化劑(例如鈷)存在時可以製成甲酸酯：

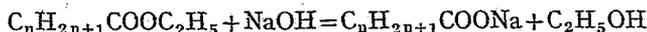


若乙醇通過特種催化劑(例如鎳與鈷之混合物)，則得乙酸乙酯。其進行可以下列方程式表之：



性質 羧酸酯為中性化合物，能徐徐為水分解，而迅速受酸及鹼之水解或『皂化』，而分解為各成分。鹼之羥游子及酸之氫游子對於水解有催化之影響，且羥游子之影響更強。工業上酯之皂化常用苛性鈉液，惟有時感覺銳敏而易受鹼之他種作用者則用酸水解。

水及無機酸之作用，為酯之分解成醇及游離酸，而鹼之作用則於反應時趨向於其鹽類之構成：



用充足之鹼量以中和所得之全部羧酸，可以使酯完全皂化。

關於酯中烴基與其他烴基之交換〔醇解(Alcoholysis)]見醇之酯化章內(106頁)。

羧酸酯之較簡單者為液態，常具愉快之氣味，高級者為油狀，或具脂態或蠟形之凝性。

羧酸酯可分為三大類，其中有為天然產物，且於工業方面具重要性者：

- (a) 果精，為低級及中級脂肪酸與低級及中級醇所成之酯。
- (b) 脂肪，為甘油與較高級及中級脂肪酸所成之酯。
- (c) 蠟，為高級一元醇與高級脂肪酸所成之酯。

果精 均有特別芳香氣味，多數為香精油之主要成分，又多數可由合成方法而得，用為果汁、飲料等之香料。乙酸乙酯或『醋酸酯』 $CH_3COOC_2H_5$ 於醫藥方面亦用作興奮劑。

各種果精之酯

	天然來源	人造之成分	沸點
$HCOOC_2H_5$ 甲酸乙酯		糖酒、覆盆子、紅醋栗、紫茉莉、桃等香精	55°
$CH_3COOC_2H_5$ 乙酸乙酯		蘋果、梨、草莓、覆盆子、紫茉莉、紅醋栗、桃等香精	77°

$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	乙酸異戊酯	花土當歸油 (Heracleum Oil)	波羅蜜、梨、覆盆子香精	142°
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	乙酸辛酯			210°
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	丁酸乙酯		波羅蜜、香蕉、覆盆子、草莓、紅醋栗、茉莉等香精	120°
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	丁酸異戊酯		波羅蜜、香蕉、草莓、覆盆子、桃香精	178°
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	丁酸己酯	花土當歸油 (Pastinaca Sativa)果油		205°
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	丁酸辛酯			244°
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_2\text{H}_5$	異戊酸乙酯		覆盆子、桃等果精	134°
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	異戊酸異戊酯	香 蕉	蘋果、波羅蜜、桃香精	194°
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	己酸辛酯	花土當歸油		275°
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOC}_2\text{H}_5$	庚酸乙酯		紅醋栗、覆盆子香精	187°
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOC}_2\text{H}_5$	壬酸乙酯		楓蓀(Quince)香精	227°

蠟 各種蠟類多由高級一羧酸與高級一元醇(罕有二元醇)所成之酯所組織；此外尚含有游離酸及游離醇，且常含碳氫物。

即如蜜蠟醇(Myricyl alcohol)之棕櫚酸酯 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_{31}\text{H}_{63}$ 為蜂蠟主要成分，此外則其中尚含有蟲蠟酸(10—14%)及碳氫物(12—17%)。由鯨(Cachalot or Sperm whale)腦取得之鯨蠟油(Sperm-oil)之固態成分鯨蠟中所含者大半為棕櫚酸之十六醇酯(Cetyl ester) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$ 。中國蟲蠟為一種胭脂蟲(Cochineal)之分泌產物；其主要成分為蟲蠟酸之二十六醇酯(Ceryl ester) $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOC}_{26}\text{H}_{53}$ 。棕櫚蠟(Carnauba wax)為扇棕櫚(巴西)之蠟，由蟲蠟酸之蜜蠟醇酯(Myricyl ester) $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOC}_{31}\text{H}_{63}$ 所成，其中且含有游離酸[棕櫚酸(Carnauba acid)，蟲蠟酸]及高級醇與一碳氫物。植物蠟亦甚廣佈，惟尚少研究之者。商品有 Candelilla 蠟，係由一種大戟科植物(Euphorbiaceae)而來。

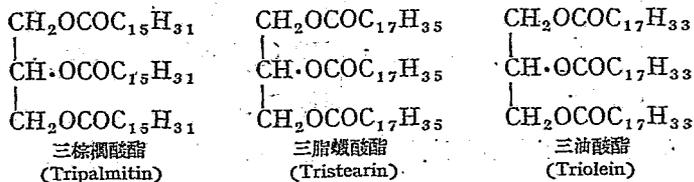
組織略有不同者為羊毛蠟即羊毛脂之中性部分，除含高級脂肪酸及環烴外，尚含複雜構造之動物醇即膽固醇(Cholesterol)。

蠟之多方面用途爲製造蠟燭、蠟模、留音片，又用於石印及電模，又作爲肥皂、香脂、硬膏之附加物。

脂與油* 脂及油皆甘油酯類，是卽三元醇甘油與高級及中級脂肪酸所成之酯也。其於動物及植物界中分佈甚廣；於工業界則祇少數獸畜之脂及少數植物之油足供製造。其爲動物來源者有乳油，牛、羊及豬脂；其爲植物來源者則有橄欖油、菜子油、杏仁油、花生油、棕櫚油以及凝固性更強之可可脂、非洲棕櫚脂 (Shea butter)、月桂脂及豆蔻脂等。

除此等在空氣中不甚改變其凝固性之油脂外，尙有所謂“乾性油”，卽受空氣氧氣之影響而漸行樹脂化成固體者也。亞麻仁油、大麻油、罌粟子油、桐油皆屬之，於製備油漆或假漆甚爲有用。

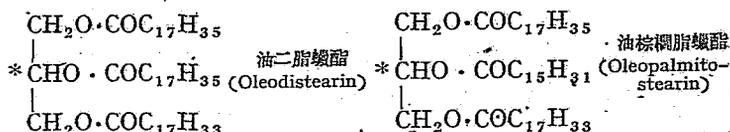
脂之熔點及凝固性視所由構成之酸之性質而異。高熔點之硬脂多半爲棕櫚酸及脂蠟酸之甘油酯所組成，低熔點者則含豐富之油酸甘油酯。多數甘油酯之特殊現象爲具兩重之熔點，卽於某溫度熔化，再加熱時又固結，於較高之溫度則又第二次熔化。例如三棕櫚酸酯先於 43° 熔化，又於 65° 第二次熔化；三脂蠟酸酯於 55° 及 72° 熔化，惟三油酸酯則熔點甚低，爲 -6°。關於此種性態之解釋尙無定論。



一切天然脂皆爲各種甘油酯之混合物，所含甘油酯中之三酸根不

*比較 D. Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette, 七版, Berlin, 1933.—W. Fahrion, Härtung der Fette, Brunswick, 1921.—Ad. Grün 及 W. Halden, Analyse der Fette u. Wachse, Vol. I. 及 II. Berlin, 1925 及 1929.—G. Hefter, Technologie der Fette u. Öle, Vol. I 至 II. Berlin, 1906 至 1910.—H. Heller, Ubbelohdes Handb. d. Chemie u. Technologie der Öle u. Fette, Leipzig, 1929.—Karl Hugo Bauer, Chemische Technologie der Fette u. Öle, Berlin, 1928.—H. Schönfeld, Chemie u. Technologie der Fette u. Öle (五册) Vol. I (由 Arentz 編), Wien, 1936.

但可以相同，即對稱者，且分子中可以含二或三個不同之鹼基。其一例為油二脂蠟酯，他例為油棕櫚脂蠟酯：

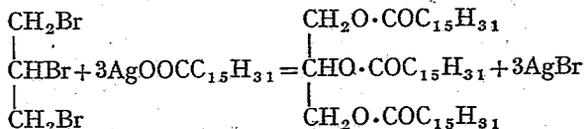


如是不對稱結構之形式按非對稱結構之理論言之，應具光學偏轉性。惟一切天然脂肪迄今尚未有光學偏轉性之證明，即如大風子油 (Chaulmoogra oils) 中固含有非對稱之碳原子，但亦無光學偏轉性。儘許其有如尋常意義之失旋或因鹼基之遷移而失去光學活動性，甘油酯中鹼基之易於遷移固屢見之事實也。

然用合成方法可製得偏轉極光之脂 (*Abderhalden, M. Bergmann*)。

最近據 B. Suzuki 之觀察，新製之天然油脂亦有具極光偏轉性者，惟此種事實尚須待進一步之確證。

對稱甘油酯之合成較易，可用 1,2,3-三溴丙烷以脂肪酸銀鹽轉變之：



惟欲製一定之混合甘油酯 (即甘油酯具不同之酸根者) 頗屬困難，蓋其鹼基可以在某種情況下從甘油中之某一羥基遷移至其他羥基。然選用適當之方法亦能解除此等困難，故今日已知有若干某種結構之混合甘油酯 (*A. Grün, Bergmann*)。

雖棕櫚、脂蠟及油酸為天然油脂中最廣佈之酸，尚有其他天然之羧酸甘油酯亦應述及之。乳油含三丁酸酯 (Tributyryl)，是為丁酸甘油酯；此外尚含有己、辛、癸酸之甘油酯。月桂油 (Bay oil) 中含十二烷酸之甘油酯，豆蔻及可可脂中含十四烷酸之甘油酯，二十烷酸 (Arachidic acid)

之甘油酯見於花生油中，菜子油中含二十二烷酸(Behenic acid)之甘油酯等。又不飽和之水芥油酸為若干種脂之成分，已見前述。亞麻仁油及其他乾性油中之亞麻仁油酸(Linoleic acid)及蓖麻油中之蓖麻油酸(Ricinoleic acid)皆成為甘油酯而存在者也。魚肝油中所含為甘油與不飽和性更強之酸如鱈肝油酸(Therapinic acid) $C_{16}H_{25}COOH$ 所結合之酯及一種五個雙鏈二十二碳原子之酸即鱈油酸(Clupanodonic acid) $C_{21}H_{33}COOH$ 所結合之酯。

不飽和脂經氫化可以成更強或完全飽和者。此種“脂肪硬化”(Hardening of fats)之法於工業上非常重要，因於肥皂、硬脂酸及假乳油之製造皆需要熔點較高之脂，而此種脂類——多半為獸脂——較諸許多植物油價值殊高也。故近時將低價值之植物油及魚油經氫之加成轉變為凝固性更佳之脂肪已成為一種大工業。氫化時用壓力稍大之氫氣，以鐵細微分佈於油中以為催化劑，用適當之攪拌及噴射設計以保持油與氫之良好接觸。

脂之皂化(或水解)為一種工業上大規模實施之方法，可以獨用水，用酸或鹼行之。用水則於增壓器中於約 170° (6—8 大氣壓力) 將脂分解；以氧化鋅或石灰作為催化劑。於低溫 (40° 以下) 水解可用乳化於水之脂，並加入脂分解酵素(Lipase)。脂分解酵素為使脂水解之發酵物，見於多數獸畜及人類之消化器孔道中，為腺臟所分泌以分解由營養料而來之脂油者也。惟植物中亦含有脂分解酵素；蓖麻子中所含者甚富，可按 Connstein 所釐訂之方法用於工業上使脂分解為甘油與脂肪酸。工作時用極弱之酸性溶液，因可使蓖麻之脂分解酵素作用最強也。

近時工業上用磷酸混合物使脂水解，此種混合物係由油酸(或蓖麻油)與苯(或萘)之混合物經磺酸化而成。如加少許水於其中，即於 100° 即能使脂迅速水解(Twitchell 法)。

昔時令脂肪皂化，亦常用濃硫酸，於 $100-120^{\circ}$ 下行之，惟此種方法頗有缺點。所成之脂肪酸呈棕色，而甘油亦作部分分解。然亦有其利點，即油酸因硫酸之加入及酯之隨後被水解，乃轉變為羧基脂肪酸，再經蒸餾遂成固態異構油酸；於是固態酸產量亦因而增加。今日則多將脂肪

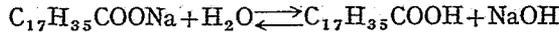
於增壓器中或用 Twitchell 法儘量分解，除去含有甘油之水，其遺留於分出之脂肪酸中之剩餘脂肪再以少許濃硫酸徹底皂化之。

用鈉鹼液或鉀鹼液使脂肪鹼化，祇限於製造肥皂時行之。肥皂為高級脂肪酸之鹼金屬鹽。工業上製皂之原料為獸脂(牛、羊、豬脂)，又棕櫚油、椰子油及棉子油等。此等油類與鈉鹼液共同加熱，則成含有甘油及脂肪酸鹽之“皂漿”。再於皂漿尚未冷卻之時將食鹽灑入以析出鈉皂。

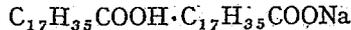
鈉皂於凝結後具硬塊之結構，稱之為硬皂(Hard soap)。軟皂(Soft soap)多為鉀皂，係由低值油(亞麻仁油、魚油、大麻油)以鉀鹼液皂化而成，惟免除鹽析手續——工業上太費——不將脂肪酸之鉀鹽分出，故其中尚含大量水及甘油。製造鈉皂亦有省去將脂肪酸鹽與甘油及水分離之手續者，於是全部皂化物冷時乃成半硬性共相結合之“填皂”(Filled soap)或膠皂。

近時製皂趨勢漸不復將脂用鹼分解，而用增壓器或 Twitchell 法製為游離脂肪酸，然後用鈉或鉀之碳酸鹽液中和而轉變之為肥皂。

一切肥皂皆為甚弱酸之鹼金屬鹽，故於水中起部分水解成游離脂肪酸及鹼金屬氫氧化物，而溶液呈鹼性反應：



游離之脂肪酸於溫熱時在水中大部乳化，於冷凝時則與未分離之肥皂分子結合成酸性鹽，此為分子化合物，甚難溶解於水，故沉澱：



肥皂溶液於空氣中震盪之則生泡沫，蓋空氣泡閉存於液層中間也。惟若以所謂硬性即含鈣及鎂鹽之水製為皂液，則與空氣震盪時不生泡沫，蓋在此情形下脂肪酸成為不溶解之鈣鹽及鎂鹽而沉澱也。硬水不適於洗濯之用，即因其吸引肥皂以成不易溶解之鹽而沉澱。硬水檢定即本此理。

肥皂之清潔作用，與其鹼性之關係不大，膠體化學之現象實為其主要因素。皮膚上之垢及微細脂質為細析之膠態脂肪酸及肥皂所乳化而

吸收，因而脫落；又泡沫層之沖洗作用，似亦有相當關係。

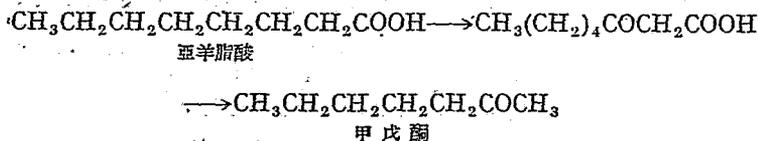
蠟燭製造用固態脂肪酸，大抵為棕桐酸及脂蠟酸之混合物，俗稱“硬脂酸”(Stearine)。將脂肪皂化所得之脂肪酸混合物於較低之溫度下壓榨之，使油酸流去，以與脂肪酸分離。自工業上實施脂肪硬化法後，亦可將高度不飽和之油製成固態脂肪酸，以供製造蠟燭。製造白蠟燭，則尚須將粗製硬脂酸用水蒸汽蒸餾而精製之；最後乃傾入模以成燭，有時尚加石蠟。

除鹼金屬鹽外，脂肪酸之鉛鹽亦有實際用途；可以直接用氧化鉛調成水懸液使脂皂化而製備之，於醫藥上用為硬膏(鉛硬膏)。是為非晶狀可以揉捏之物質。

脂肪與蛋白質及碳水化合物同為人類及眾多獸畜營養料之主要成分。脂肪在腸中為脂分解酵素(Lipase)，分解為甘油與脂肪酸，兩者於腸壁之內外面又復化合而成脂肪。此外動物器官亦有將碳水化合物轉變為脂肪之能力，此種反應亦即植物中脂肪構成之最重要來源。——動物體中及植物(尤其種子中)皆有脂肪蓄藏為後備物。

多數脂肪於儲藏時，尤其有光及空氣侵及時，則酸敗(Rancid)，此固久已為人所共知之事實。昔人以為此酸敗之臭味係由微跡分解之脂肪酸而來，近時則有 Fierz 及 Stärkle 與 Haller 及 Tschirch 諸家之新解釋，謂其間有各種不同之分解發生。酸敗性於不飽和脂肪可不必由細菌或菌類之共同作用，而可單獨由光與水之影響而來。於是不飽和脂肪酸(或亦蓖麻油酸)分解為醛與酸。飽和脂肪酸在此情形下則不變。

脂肪亦可受細菌或黴之影響而酸敗。含有飽和脂肪酸之脂肪亦遭其分解。黴侵及飽和羧酸而依照 β -氧化(β -oxidation)之原則破壞之，但其間並無 β -羧基酸如正常 β -氧化所應有者作為中間物，因黴不能變之為酮，其實際產物如下：



此過程可由純脂肪酸之鹽確實履行之。此種鹽經藍青黴(Peni-

cillium glaucum) 分解為酮, 羊脂酸成甲庚酮, 桂樹脂酸成甲壬酮, 豆蔻脂酸成甲十一碳酮等。羧酸具奇數碳原子者亦然, 庚酸成甲丁酮, 壬酸成甲己酮。

脂肪本身則為微生物例如藍青黴或黑黴菌 (*Aspergillus niger*) 先行水解, 再依同樣情形分解為酮。由可可脂之酸敗可獲甲戊酮、甲庚酮、甲壬酮及甲十一碳酮, 蓋由亞羊脂酸、羊脂酸、桂樹脂酸及豆蔻脂酸轉變而成, 此等酸之甘油酯皆可脂之主要成分也。酮之氣味不佳, 是為酸敗之味所由來。是則脂之微分解為生物學中 β -氧化最佳之例。

磷脂 (Phosphatide)* 磷脂為類似脂肪之物, 其中含磷及一鹼性成分[氨基乙醇 (Colamine)、膽汁鹼 (Choline)]。其分佈於動植物兩界者頗廣; 因其為生理上非常重要之化合物, 故生物機構中不能完全缺少之。尤富於磷脂者為蛋黃及腦髓, 惟亦不難從衆多植物種子中提取之。

按近代對於此類物質之知識, 磷脂應分為酯磷脂 (Ester phosphatide); 包括古典生理化學之磷脂, 及由 Feulgen 所發現之縮醛磷脂 (Acetal phosphatide)。參加第一類之構造者為高級脂肪酸, 而組成第二類者則為高級醛。

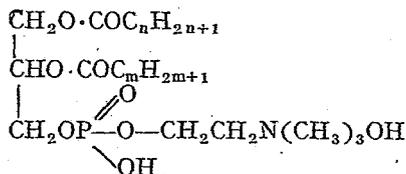
A. 酯磷脂

最著者為卵磷脂, 尋常由蛋黃而較罕由腦髓中提取之。卵磷脂不但易溶於醚, 亦且易溶於醇, 此點與腦磷脂 (Kephalin) 有別, 腦磷脂為構造相似之磷脂; 常與卵磷脂共存而不易為醇所溶解者也。

卵磷脂稱為 Lecithines, 宜用名詞之多數者, 蓋與之相關者有一大族之物質也。此類物質於水解時成二分子脂肪酸 (棕櫚酸、脂蠟酸, 或油酸, 或亦有亞麻仁油酸及其他), 一分子甘油, 一分子磷酸及一分子膽汁

*參閱 Hugh 及 Ida S. Maclean, *Lecithin and Allied Substances. The Lipids*, London, 1927.—Hans Thierfelder & E. Klenk, *Die Chemie der Cerebroside u. Phosphatide*, Berlin, 1930.—Henry B. Bull, *The Biochemistry of the Lipids*, New York, 1937。

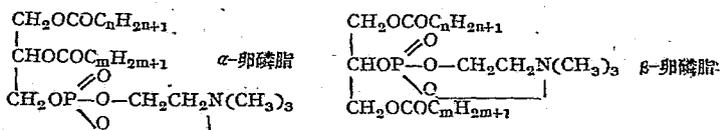
鹼(Choline), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 。由此等分解產物之徵實及卵磷脂部分水解之結果, Strecker 乃對於卵磷脂倡用下列之公式:



於此兩酸根可以更換, 因而有產生更多異構, 同系及類似之卵磷脂之可能。後來尚經證明卵磷脂之粗製成品殊不劃一, 蓋一部分係由甘油- α -磷酸而另一部分則由甘油- β -磷酸所衍生:



其中第一種可由卵磷脂獲得其光極偏轉形式(左旋, l -組態), 第二種為對稱結構, 祇有不旋體。是以卵磷脂為 α -型與 β -之混合物, 其中後者以量論甚佔優勢:



[如是書法乃設想磷酸與膽汁鹼根基之間有甜菜鹼(Betaine)內鹽結構之情形。]

多種卵磷脂曾經 A. Grün 以人工製備之。

卵磷脂為甚易潮解, 在空氣中迅速變化之化合物, 大半非晶狀, 惟可於低溫由醚結晶而出。治療上用為補益劑。

腦磷脂與卵磷脂屬於同一族類, 惟於甘油磷酸根上不含膽汁鹼而含氨基乙醇(Colamine)。因其不易溶於醇, 故可藉此與卵磷脂分離。

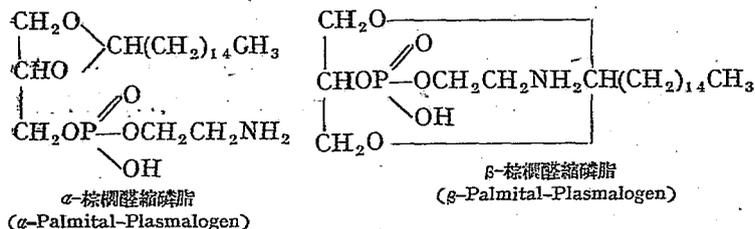
除上述外尚有衆多其他磷脂見於文獻, 其中許多含氮及磷之比例

不為 1:1, 而為 1:2 或 2:1 等等者, 惟其勻整性尚不如卵磷脂或腦磷脂製品。類似物如 Sphingomyelin, Protagon, Cerebron 等由腦所得者, 皆與磷脂有密切關係。

B. 縮醛磷脂

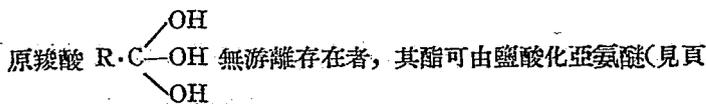
縮磷脂常與新由 Feulgen 所發現之縮醛磷脂混和(其量達 12%)。由筋肉組織及腦而來之磷脂部分所含者尤豐。其與酯磷脂之分離殊不易, 最好於混和之酯磷脂鹼水解後為之。此等化合物亦稱為“胞漿磷脂”(Plasmalogens)。

其與酯磷脂不同之處為不含脂肪酸酯而含高級醛(棕櫚醛、脂蠟醛), 與甘油磷酸膽汁鹼酯(Glycerol phosphoric acid choline ester)之兩羥基作縮醛式之結合。是以兩異構棕櫚縮磷脂有如下式所示之結構:

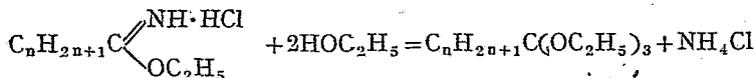


審慎之酸水解, 例如用 HgCl_2 , 則此化合物分解為 α -及 β -甘油磷酸氨基乙醇酯(Glycerol phosphoric acid colamine ester)及醛。於此所成之高級醛混合物稱為“胞漿醛”(Plasmal)。其中含棕櫚醛, 脂蠟醛及其他尚未深切研究之醛。此縮醛磷脂與縮醛同, 即對於鹼遠較對於酸為安定。

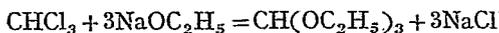
原(或正)羧酸酯(Orthocarboxylic Acid Ester)



278) 以醇轉變而製備之：



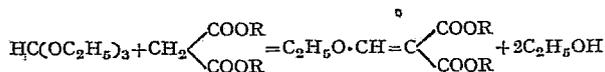
又由三氯甲烷及其他三鹵化合物與乙醇鈉亦可得之：



於化學製備上甲酸之原酯可利用以製備醛之縮醛，尤其酮之縮酮更易藉此構成 (*L. Claisen*)：



又原羧酸酯易與化合物之含有善於反應之次甲基者縮合，而成烴氧次甲基衍生物 (Alkoxy-methylene derivatives)：

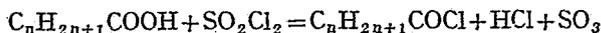
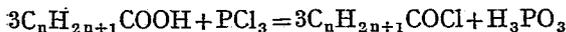


原羧酸酯為可蒸餾之液體，具酯類之氣味。對於鹼基為穩定，惟甚易為酸所水解，視情況而分解為尋常之酯或游離之羧酸。



羧酸鹵化物 醃鹵 (Acid Halides)

羧酸鹵化物或酸性鹵化物中以氯化物為最有用。由游離羧酸與五氯化磷，三氯化磷或亞硫酰氯 (Thionyl chloride) 製之；工業上則亦用硫酰氯 (Sulfuryl chloride) SO_2Cl_2 ：

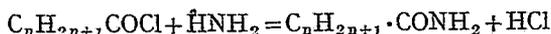
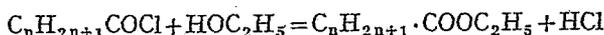
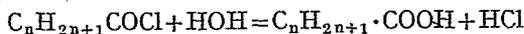


酸性溴化物之製法與此相似，多用溴化磷。酸性碘化物之製備則由羧酸之酸酐或鹽以碘化磷或由酸性氯化物以碘化鈣處理之。酸性氟化物由酸性氯化物及氟化鉀製備之。

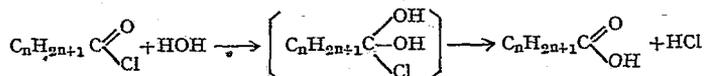
鹵煙在 700—900° 間於一種不受影響之金屬(例如銅)存在時能與 CO 加合,惟金屬與氣體接觸之時間須不逾 0.3 秒鐘。

低級酸性氯化物為流動具刺激臭之液體,可蒸餾且於空氣中生霧。其霧之構成由於遇濕易水解而生氯化氫。高級酸性氯化物為固態晶體。

酸性鹵化物之鹵極為活動,易為多種原子團(OH, OC₂H₅, NH₂, NHOH, NHNH₂, N₃ 等)所取代。鹵鹵之重要性亦即在此。其用途為引進酸鹵基於其他化合物中。與水成羧酸,與醇成酯,與胺成醞胺,與脛胺(Hydroxylamine)成脛脛酸(Hydroxamic acid)等:



惟此類變化或許分為兩步,其第一步不在鹵之被取代,而在乎醇、水及其相當物之加入於羰基之間隙,因羰基受其鄰近鹵之影響而特別活動也(A. Werner)。其第二步乃繼之以鹵化氫之出脫:



此種見解有各種觀察證實之。如酸性氯化物與 Grignard 反應劑反應較氯化物及溴化物為速;普通而論氯與碳聯繫較氮及溴為強固,而觀察所得知其反應非屬複分解,而始於RMgX之與CO雙鍵加合。

於解釋有機化合物之組織時,酸性氯化物常用以確定羰基及第一或第二氨基之數,因每一此種根基能接受一鹵基也。

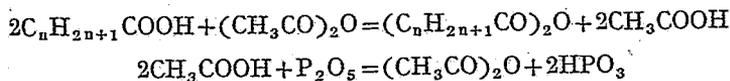
CH ₃ COCl	乙醞氣	沸點 51°
C ₂ H ₅ COCl	丙醞氣	沸點 78°
C ₃ H ₇ COCl	正丁醞氣	沸點 101°
C ₄ H ₉ COCl	正戊醞氣	沸點 128°
C ₅ H ₁₁ COCl	正己醞氣	沸點 152°

$C_6H_{13}COCl$	庚酰氯	沸點	175°
$C_7H_{15}COCl$	辛酰氯	沸點	195°
$C_8H_{17}COCl$	壬酰氯	沸點	220°
$C_9H_{19}COCl$	癸酰氯	沸點 ₁₅	114°
$C_{11}H_{23}COCl$	桂樹酰氯	沸點 ₁₅	142° 熔點 -17°
$C_{13}H_{27}COCl$	豆蔻酰氯	沸點 ₁₅	168° 熔點 -1°
$C_{15}H_{31}COCl$	棕櫚酰氯	沸點 ₁₅	192° 熔點 $+12^\circ$
$C_{17}H_{35}COCl$	脂蠟酰氯	沸點 ₁₅	215° 熔點 $+23^\circ$

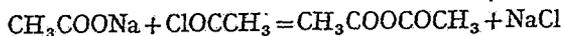
酸酐 (Acid Anhydride) ($C_nH_{2n+1}CO$)₂O

$(CH_3CO)_2O$	乙酐	沸點	136°
$(C_2H_5CO)_2O$	丙酐	沸點	168°
$(C_3H_7CO)_2O$	丁酐	沸點	192°
$(C_4H_9CO)_2O$	異戊酐	沸點	215°
$(C_5H_{11}CO)_2O$	己酐	沸點	241°
$(C_6H_{13}CO)_2O$	庚酐	沸點	258°
$(C_{15}H_{31}CO)_2O$	棕櫚酐	熔點	64°
$(C_{17}H_{35}CO)_2O$	脂蠟酐	熔點	72°

羧酸酐，尤其高級者之便利製法，係由不含水之酸以一去水物排除其水分。於許多情形下以乙酐或乙酰氯為適宜，其他則以五氧化磷與酸共同蒸餾：



普通可用之酸酐合成法係藉酰氯與羧酸鹽之交互作用：



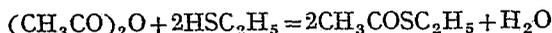
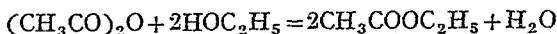
若所用之鹽與氯化物非同出於一酸，則此法亦適用於製備混合酸酐。其工作往往無須用純粹之酸性氯化物；但用相當數量之氧氯化磷，

碳酰氯或硫酰氯，足以轉變脂肪酸鹽使其一半變成酸性氯化物即可；其他一半之鹽則與此氯化物成酸酐：



除甲酸酐似無存在可能外，一切酸酐皆易製取。低級酐為流動具刺激性氣味之液體；高級者為無臭之固體。

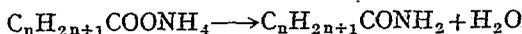
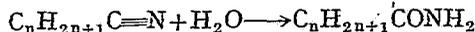
於合成化學中較簡單之酸酐常用於『酰基化』，蓋酸酐亦如酰氯之為珍品，用以引進酰基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}$ 於其他化合物者也。與醇反應而成酯，與胺成酰胺，與硫醇成酰化硫醇。



酸酐之反應性能與其分子量有關。低級較高級者變化更為強烈；乙酐幾立即受溫水作用而成乙酸，惟高級脂肪酸酐之水懸液須經長時間之蒸餾始化合，其變化速度之遲緩似因酸酐及其所成之酸不溶於水之故。

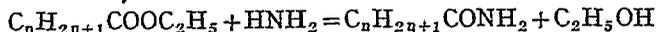
酰胺 (Acid amides) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONH}_2$

酰胺之重要構成方法已為吾人所知，如脲之部分水解(用過氧化氫或無機酸)及脂肪酸銨鹽加熱而部分脫水是也：



如前述，酰氯及酸酐均可與氨及氨之衍生物成酰胺。

又由羧酸酯製備之亦甚便利。即於室溫下使酯與氨或胺溶液長時間靜置，常可達到順利之變化：



羧酸與酐所成之酯尤易與氨轉變為酰胺。

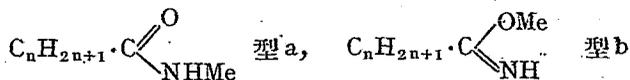
酰胺中 $-\text{NH}_2$ 基之鹼性為與其結合之酸基所深切中和，惟酰胺

尚可與無機酸結合而生加成化合物，例如 $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ ；然此物不穩定，甚易為水所分解。醯胺對於石蕊呈中性，而他方面又有構成金屬鹽之能性。醯胺與氨基鈉於醚中能生成鈉鹽，經水則鈉鹽又分解；同此性態者有某種之銀、鎂及鋅衍生物。汞鹽則較為穩定。

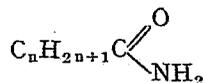
因醯胺之組織可以用兩種互變之分子式表之：



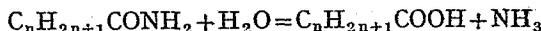
故其鹽之構造一種有如型 a，他種有如型 b 之可能：



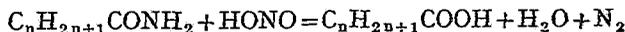
至於汞鹽，例如 $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$ ，大抵為第一型。又游離醯胺由折射性，冰點及傳導性等測定，均符於下列之組織：



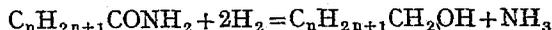
以無機酸蒸煮，則醯胺水解為羧酸；鹼之作用亦然，惟較緩：



羧酸之再生亦可由亞硝酸為之，其變化與由胺構成第一醇類似：



以鈉醇液使醯胺還原，則反應雖不甚順利，却生第一醇：

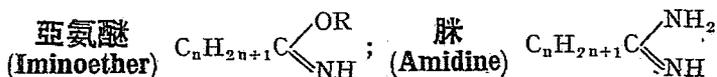
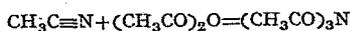
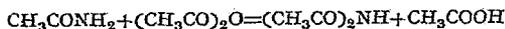


於製備工作上大有價值者，為 Hofmann 之醯胺剝削為胺，其方法已詳於胺之製備 8。

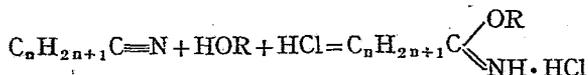
醯胺，除其第一種外，於室溫為固體。低級者易溶於水，高級者幾完全不溶於水。其臭味不佳，惟純度高者臭味亦減；甲醯胺 HCONH_2 熔點為 18° ；乙醯胺 CH_3CONH_2 熔點為 82° ，沸點 222° ；丙醯胺 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$ 熔點為 79° ，沸點 213° ；棕櫚醯胺 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}_2$ 熔點為

104°; 脂蠟酰胺 $C_{17}H_{35}CONH_2$ 熔點為 109°。

第二 $(C_nH_{2n+1}CO)_2NH$ 及第三 $(C_nH_{2n+1}CO)_3N$ 酰胺皆已知, 惟少有重要性。前者由乙酐與第一酰胺加熱而成, 後者由乙酐與脂而成:

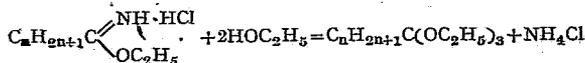
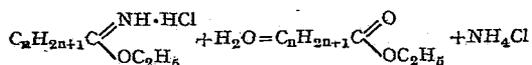


亞氨基醚由脒之幻變式 $C_nH_{2n+1}C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NH \end{matrix}$ 而來, 於氯化氫對於脒及醇之乾燥混合物發生作用時有其鹽酸鹽之構成:

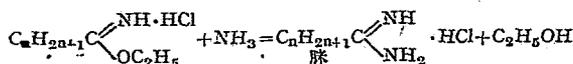


其反應是為醇之加入氨基。

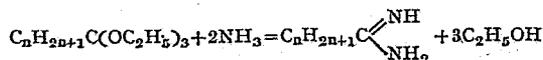
亞氨基醚之鹽酸化物為良好結晶體, 易溶於水。游離亞氨基醚可由其中分離而成為有鹼性反應之不穩定油狀體。鹽酸化物能發生多種變化。經水分解成酯。醇轉變之為原羧酸酯:



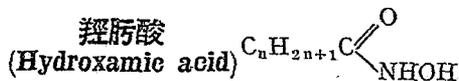
氨醇液取代其羥氧基, 所成者為脒:



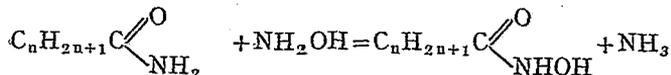
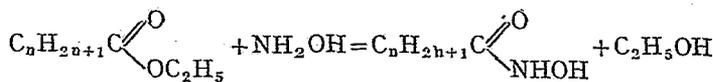
此物亦可由原羧酸酯與氨之作用而成:



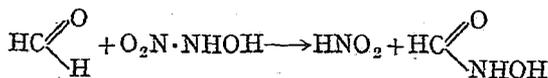
咪爲強一酸鹽基，能成良好結晶鹽(鹽酸化物，硝酸化物)；其亞硝酸鹽亦屬穩定者，是以咪之氮基特殊，不與亞硝酸反應。咪之用途見於雜園化合物之合成，關於此點將於他章重述之。



羥肟酸尋常由羧酸酯與羥胺製備之。醯胺、酸酐及醯氯亦可經羥胺轉變爲同一化合物：

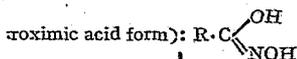


饒有意義者尙有醛與硝基羥胺之構成羥肟酸：



此反應可利用以檢證少量之醛。羥肟酸於水中加氯化鐵，呈深紅色(內錯鹽之構成)，其量縱甚小，其色仍可辨。又其綠色不易溶解之銅鹽亦甚特殊。

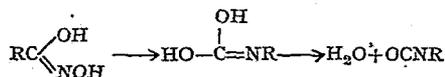
尙有足述者，羥肟酸亦屬於具有二種幻變式之化合物，其他幻變式是異羥肟酸式(Hydroxamic acid form)：



由此幻變式乃有羥基衍生物，羥基異羥肟酸 $R \cdot C \begin{matrix} \diagup OC_nH_{2n+1} \\ \diagdown NOH \end{matrix}$

甲羥肟酸爲葉狀晶體，熔點 81—82°。乙羥肟酸熔點爲 88°。

由亞硫酸氫之作用，羥肟酸經重行排列(Lossen's rearrangement)後而進於 Curtius 及 Hofmann 之醯胺分解：

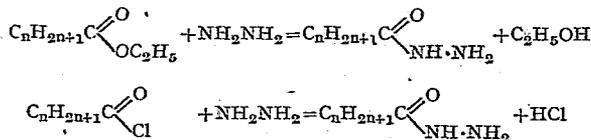


醯肼、氨基脲、酸性疊氮物

(Acid Hydrazide; Hydrazidine; Acid azide)

醯肼之分子式為 $C_nH_{2n+1}C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$; 可以用羧酸酯、醯氯或

酸酐由肼之作用而成(Curtius):



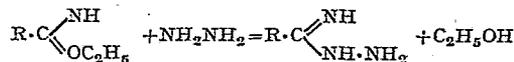
醯肼為鹼性能溶解於水之晶體，能使 Fehling 溶液及硝酸銀氨液還原。

其重要變化為經亞硝酸之作用而成疊氮物 $C_nH_{2n+1}CON_3$ (Curtius):



酸性疊氮物為結晶性(偶有液態者)之化合物，頗易分解，多於火燄中爆炸。Curtius 所創方法由羧酸剝削為胺，中間須經疊氮物之階段(見胺之製備)。

與脲之結構相當者有氨基脲(或亞氨基脲) (Hydrazidine), $R \cdot C \begin{matrix} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{NHNH}_2 \end{matrix}$, 為亞氨基與肼所成, 其芳香系化合物曾經主要之探討。對於雜環系化合物之合成, 氨基脲常著成效。



第四篇 化合物之具肆價機能者

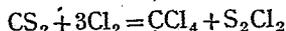
第十三章 簡單之甲烷四取代物

肆價鹵機能

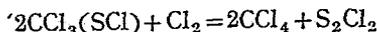
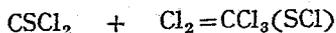
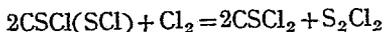
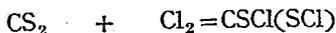
有機化合物中有四個與氫不同之取代部分結合於同一碳原子上者，祇能從甲烷衍生，故此類物質為數有限。

四氯化碳 (Carbon Tetrachloride) CCl_4 不能由碳與氯直接化合，惟可由三氯甲烷繼續氯化而成。其由甲烷與氯之製法，多取得專利權；其間以光、金屬、鐵及銅鹽作催化劑。

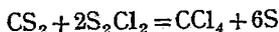
舊法製備四氯化碳係由二硫化碳 (*Kolbe and A. W. Hofmann*) 於鹵素媒介物例如五氯化銻、氯化鋁、碘等存在時與氯作用成四氯化碳及二氯化二硫；兩者可用部分蒸餾法分離之：



此變化大抵經過幾個不同階段，據 P. Klason 約如下：



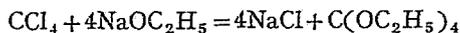
其他實用之重要方法係由二硫化碳以二氯化二硫氯化之，用鐵、氯化鐵或其他金屬 (*Müller 及 Dubois, Urbain*) 作催化劑。其反應之完成有硫分出：



四氯化碳為無色液體，其甜臭略似氯仿。沸點為 77° ，熔點為 -24° 。其蒸汽不燃且不爆炸。此種性質使四氯化碳較優於其他可燃之溶劑如醚、苯等，且為樹脂、脂肪、蠟及漆等之極佳溶劑，因此頗具工業之重要

性。又於多數化學反應中作為稀釋劑，例如氯化時用之。此外亦用作滅火物。

四氯化碳可視為原碳酸 $C(OH)_4$ 之四氯化物，故事實上可以醇鈉處理之而得原碳酸酯：



值得注意者為 Birkenbach 與 Goubeau 之觀察：發現四氯化碳及過氯酸銀於微跡氯化氫存在時成三氯過氯酸甲烷 (Methane trichlorperchlorate), $CCl_3 \cdot ClO_4$ ，為一種無色液體，熔點約為 -55° ，與水立即成過氯酸，且與有機物生強烈反應。

四溴化碳 (Carbon Tetrabromide) CBr_4 此物之構成與前者相似，係由二硫化碳對於溴，或過量次溴酸鈉對於丙酮之作用而成。熔點為 94° ，沸點為 189° 。此物迄今尙未有實際用途。

四碘化碳 (Carbon Tetraiodide) CI_4 此物之構成雖不甚順利，可由鋁、鈣或硼之碘化物與四氯化碳之作用而成，為暗紅色不穩定晶體。

四氟化碳 (Carbon Tetrafluoride) CF_4 此物易由碳與氟直接化合而成，同時生 C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{12} 等。其他製備四氟化碳方法係由氯化鋇對於四氯化碳之作用。是為無色無臭氣體，與水不生作用，且不為氫氧化鉀水溶液所侵，沸點為 -126° ，熔點為 -191° 。

碳酸之含鹵、硫及氮衍生物

從二氧化碳 CO_2 ，碳酸 $OC(OH)_2$ 及原碳酸 $C(OH)_4$ 可得甚多重要化合物，其中碳酸之氧全部或一部為含鹵、硫或氮之根基所取代。此種化合物當然亦可視為甲烷之衍生物，於此加以討論甚為恰當。

光氣(羰氯) $COCl_2$ 為碳酸之氯化物，據 Davy 之觀察，由一氧化碳與氯之混合物曝露於光中而成： $CO + Cl_2 = COCl_2$ 。此反應為可逆者，於較高之溫度下一方面 CO 及 Cl_2 與其他一方面 $COCl_2$ 之間成立平衡，於 800° 則光氣完全崩解為 CO 及 Cl_2 。

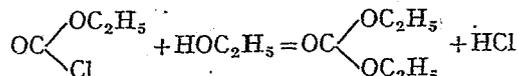
其工業製造法，用細分之木或骨炭以促成一氧化碳與氯之化合

(Paterno)。使等分子數量之 CO 與 Cl₂ 於 200° 起反應。

光氣為窒息而甚毒之氣（注意其由氯仿氧化而成及用此種氯仿為麻醉劑之危險後果）。沸點為 8°。易溶於苯及甲苯，惟被水分解而成二氧化碳及氯化氫。與醇先成氯甲酸酯：

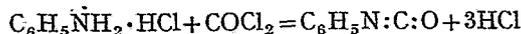


氯甲酸酯之氯原子再徐緩為乙氧基所取代：



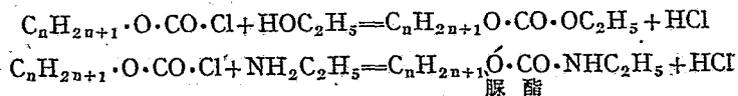
光氣用於引進碳酸根於其他物質。於染料工業上有其特殊重要性，用以合成 Michler 酮，是為二甲氨基苯(Dimethyl-aniline)與光氣所成者也。光氣又為製備衆多鹼性三苯甲烷染料(Triphenylmethane dyes)之原料。

光氣與溶化之苯胺鹽酸化物(Aniline hydrochloride)能成重要反應劑異氰酸苯酯(Phenyl isocyanate)：



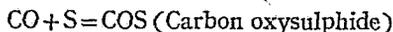
氯甲酸酯(Chloro-carbonic esters) $\text{ClCOOC}_n\text{H}_{2n+1}$ 此乃碳酸半氯化物之酯，如上述可由光氣與醇而成。此反應於冷時行之，以免第二個氯原子再被取代。

氯甲酸酯為具窒息臭之揮發性液體。與其他酸性氯化物同，其氯原子甚為活動，是以此種化合物適於引進酯化羧基—COOC_nH_{2n+1}於醇、酚、胺及善於反應之次甲基化合物等。與醇成碳酸之中性酯，與胺成氨基甲酸酯，即所謂脲酯類(Urethanes)：

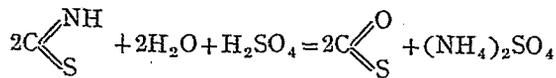


CH_3OCOCl 沸點 71.4° , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCl}$ 沸點 95° , $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCOCl}$ 沸點 115° 。

羰硫 COS 羰硫係由一氧化碳與硫於暗紅熱時所成：



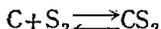
此物亦可由二硫化碳用各種部分水解方法得之，例如於增壓器中以水蒸煮之即得。使硫氰酸以硫酸水解為一適用之法：



芥子油 (Mustard oil) (異硫氰酸酯) 以濃硫酸水解生羰硫及第二胺。

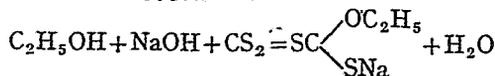
羰硫為無色氣體，燃時有藍燄，沸點為 -47.5° ，水解成二氧化碳及硫化氫。

二硫化碳 (Carbon disulphide) CS_2 * 二硫化碳係與二氧化碳相當之硫化物，由通過硫蒸汽於熾熱焦炭上 ($800-900^\circ$) 製成之。是為可逆反應，溫度甚高時二硫化碳分解為碳與硫：



此物為折射性甚強之液體。其氣味不惡，惟常因含有混雜物而具不快氣味。沸點為 46° ，熔點為 -112.8 。二硫化碳之蒸汽有毒性，甚易燃 (工作時須謹慎!)，其燄呈藍色。

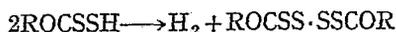
因其易於溶解脂、油及樹脂，故二硫化碳為工業上之重要溶提劑。二硫化碳亦用以製備四氯化碳 (見前)、硫氰酸鹽及硫脲，並用以硬化橡膠；又因其有毒性，用以撲滅植物之病害。其主要用途為黏液法 (Viscose process) 中製造人造絲之原料。黏液絲之從纖維素構成，係由於一種二硫化碳與醇之普通反應。於鹼存在時二硫化碳與醇成『硫羰羰碳酸酯鹽』 (Xanthates)，亦稱『黃酸鹽』，是為二硫羰碳酸之酯鹽 (Ester salts of Dithiocarbonic acids)，易溶於水：



註* Oskar Kausch, Der Schwefelkohlenstoff. Berlin, 1929.

製造黏液絲之出發物是為硫羥巯碳酸纖維(Cellulose xanthate)。

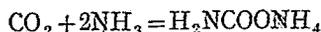
硫羥巯碳酸酯之鹼金屬鹽成良好結晶，且易溶於水。重金屬鹽例如亞銅鹽呈黃色(故有黃酸鹽之名)，皆不溶於水。游離硫羥巯碳酸酯(Xanthic acids) $C_nH_{2n+1}OCSSH$ 以油狀著稱，皆甚不穩定而自分解，尤其遇水時，成醇及二硫化碳。硫羥巯碳酸酯為強還原劑，能脫氫而變為“雙硫羥巯碳酸酯”(Dixanthogen)：



氨基甲酸及其衍生物

游離氨基甲酸(Carbamic acid) H_2NCOOH 尚屬未知之物，惟其鹽、酯及醯胺則有之。

鹽中以氨基甲酸銨為最易得，由二氧化碳與乾燥氨之作用即得其結晶體：



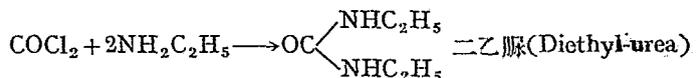
碳酸銨之水溶液含少許氨基甲酸銨。氨基甲酸之鈣及鋇鹽皆易溶解，可藉以分出碳酸鹽。

氨基甲酰氯(Carbamyl chloride) $H_2N \cdot COCl$ ，亦稱氯化脲(Urea chloride)，係由光氣與氯化銨共同加熱至 200—300° 而成。

氨基甲酸之重要衍生物為其酯類，即氨基甲酸酯(Urethanes)， $NH_2 \cdot COOC_nH_{2n+1}$ ，是為良好結晶之穩定化合物。其中許多曾用為安神及催眠劑，例如氨基甲酸乙酯，尋常稱為 Urethane (熔點 48.5°；沸點 184°)，其第三戊醇之酯 APONAL， $H_2NCOOC(CH_3)_2C_2H_5$ ，其甲丙基甲醇之酯 HEDONAL， $H_2NCOOCH(CH_3)(C_3H_7)$ 等；苯基氨基甲酸乙酯， $C_6H_5NHCOOC_2H_5$ ，為解熱劑(EUPHORIN)，其芳香系之同類氨基甲酸乙酯亦然。

氨基甲酸之酯可用各種方法製備之，由氯代羧酸酯與氨，由氨基甲酸銨與醇，尤其由脲與醇之加熱：

光氣與氨及其衍生物之反應進行固甚順利，而用於工業上之製脲則太不經濟，然常用於脲衍生物之製備：

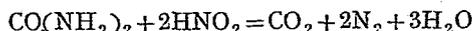


脲結晶為稜柱體，可於真空中昇華，易溶於水及醇，成中性溶液。其熔點為 133° 。

脲與酸或鹼加熱，分解為二氧化碳及氨。脲分解酵素(Urease)(存於微生物、大豆等中)於常溫即能使其發生此變化：

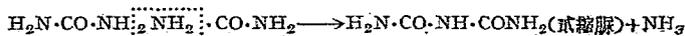


亞硝酸與脲反應生二氧化碳、水，及氮(破壞亞硝酸法)：



因脲為醯胺，故一方面可與無機酸另一方面與金屬鹽成鹽類。硝酸鹽 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ 及草酸鹽 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2$ 皆難溶而結晶良好。其公式可書為鈉鹽，亦可書為銻鹽(Oxonium salts), $\text{O}_3\text{NH} \cdots \cdots \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ 。一種脲之汞化合物可由硝酸汞對於脲之作用沉澱而得，其低溶解性甚著。其公式為 $\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{HgOH} \\ \text{NH} \cdot \text{HgNO}_3 \end{array}$

脲加熱時所經之反應頗有意義。徐緩加熱至 $150-160^\circ$ 則脫氨而成貳縮脲(Biuret)(熔點 193°)：

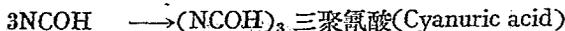


貳縮脲可以視為脲基甲酸(Allophanic acid) $\text{H}_2\text{NCONHCOOH}$ 之醯胺，此酸之自身則為碳酸之醯脲(Ureide, 脲衍生物)。

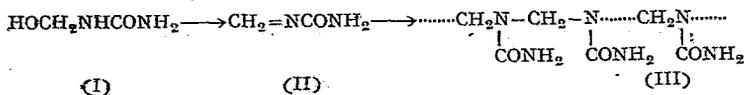
貳縮脲特點為與銅鹽於鹼性溶液中呈深紫色，由於一種錯銅鹽之構成。此種反應稱為貳縮脲反應(Biuret reaction)，凡物質分子中不止含有一個醯胺基 $-\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ 或其相似之基者，均具此特點(氨基醇之具有中間或首尾氨基-經乙炔基 $-\text{CHNH}_2\text{CHOH}-$ 一者亦呈此反應)。蛋白質亦呈此反應，故用以檢定之。

加熱較速，溫度較高，則主要產物為氰酸，於此溫度下氰酸又即聚

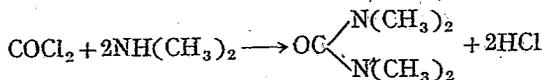
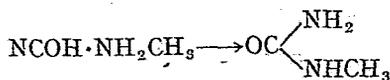
合為三聚氰酸[或氰脲酸(Cyanuric acid); 另見]:



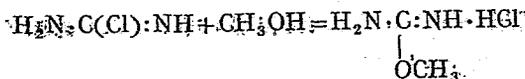
脲於近時普通用作肥料,又用作硝酸纖維素之穩定劑,於醫藥用為利尿劑。有一類催眠劑(Veronal, Proponal, Dial, Luminal),及安神之 Adalin (溴-二乙基乙醯脲)與 Bromurat (α -溴異戊醯脲),及鎮製劑 Iodival (α -碘異戊醯脲)皆借助於脲而製備之。工業產品脲甲醛樹脂(Urea-Formaldehyde-Resin)係直接由原料,無須催化劑,加鹼(NH_3)或酸而成。其第一反應產物為脲甲脲(Methylourea)(I),此物脫水成甲烯脲(Methylene-urea)(II),由此乃成聚合物(III):



煙基脲係由類似之製脲之方法而成。將氰酸銨之煙基取代物加熱,或由光氣與煙胺,均能得之:



更有意義而較諸脲化合物且略具不同之特點者為脲之幻變形式 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NH}$ 稱為異脲(Iso-urea)之煙基衍生物。脲之自身祇有一種形式, $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$, 而由氰胺鹽酸化物與醇則可得異脲之煙氧基醚(Stiegilitz):



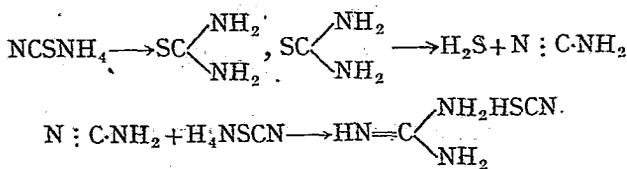
此種化合物與亞氨基醚同具有一 $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ 基,均為強鹼。

脲之酸性衍生物 $C_nH_{2n+1}CO \cdot NHCONH_2$, 脲脛 (Ureides), 爲脲中氮原子爲脛基所取代之化合物。簡單之脂肪脲脛脛不甚重要。數種脲脛脛合漢及漢者, 已如上述作爲醫藥 (Adalin, Bromural, Iodival), 某種二元酸之脲脛脛將見後述, 甚爲重要。

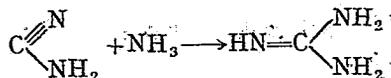
胍 (Guanidine), $HN=C \cdot (NH_2)_2$ (Imido-urea, 亞氨基脲) 此物因見於海鳥糞 (Guano) 之鳥糞素 (Guanine), 一種嘌呤類物質 (Purine body), 而得名。Stecker 因分解鳥糞素而發現胍。一種胍衍生物 [氨基胍基戊酸 (Argenine)] 見於蛋白質中, 其他衍生物 [肌肉素 (Creatine), 縮水肌肉素 (Creatinine)] 見於肌肉汁等, 尙有一種鯡魚子毒胺 (Agmatine) 見於裸麥角 (Secale cornutum) 及鯡魚卵中。

其他見於自然界之胍衍生物尙有 Galegine [即異戊烯基胍 (Isoamylene-guanidine)], $HN=C \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot CH_2CH=C(CH_3)_2 \end{matrix}$ 存於羊芸香 (Galega officinalis) 之子及葉中。十次甲基胍 (Synthaline) $H_2N \cdot C \cdot (NH) \cdot NH \cdot (CH_2)_{10} \cdot NH \cdot (HN) \cdot C \cdot NH_2$ 作治療用 (糖尿病)。

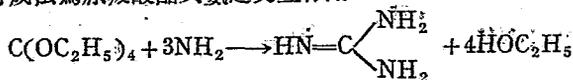
胍之製備可由硫氰酸銨加熱至 185° 而成。硫氰酸銨先轉變爲硫脲, 而後分解爲硫化氫及氰胺, 氰胺構成時即與未變之硫氰酸銨結合而成硫氰酸胍 (Guanidine thiocyanate):



胍之其他方便之合成法爲氨與氰胺之加成:

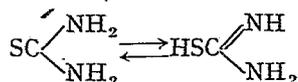


又一合成法爲原羧酸酯與氨之交互作用:

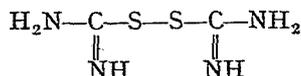


其他有用之硫脲製法，為硫化氫(或硫化銨)與氰胺之加成。

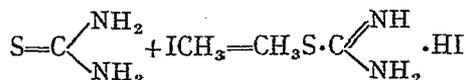
硫脲為穩定而結晶良好之物質，頗易溶於水。熔點為 180° 。與脲同，能與無機酸成易分離之加成產物，與衆多金屬鹽成坐標系化合物。雖其自身祇有一式而能以兩幻變式反應：



此可於用高錳酸鉀氧化時見之，其所成之二硫化物形式為：



其烴基化合物亦由『異(Iso)』或『假(Pseudo)』硫脲衍生。可由鹵烴與硫脲加成，稱為S-烴基假硫脲(S-alkyl-pseudo-thiourea)：



氰酸 (Cyanic Acid)

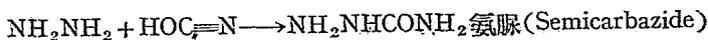
氰酸屬於簡單酸類之為幻變形式而反應者。兩公式： $\text{HO} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ (I) 氰酸，及 $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ (II) 異氰酸，須加以考慮，因其各能解釋氰酸之各種反應也。液態氰酸顯然含有此兩異構體對等(Allelotropic)之混合物。Raman 光譜與異構式 $\text{O}:\text{C}:\text{NH}$ 相符。

脲加熱時成氰酸之三聚衍生物，三聚氰酸(見下)。三聚氰酸於二氧化碳氣流中加熱時崩解為氰酸。氰酸為一極易揮發而具腐蝕性且極不穩定之液體，祇能於短時間內冷藏之。即在 0° 已有新聚合發生，其一小部又生三聚氰酸，而主要變化則為另一三聚體即異量氰酸(Cyammelide)之構成。

氰酸鹽則較易製備。鉀鹽 KOCN 之工業上製法，係用氰化鉀以重鉻酸鉀氧化而成。其他氰酸鹽則皆由氰酸鉀製備之。氰酸銨，如前述，於

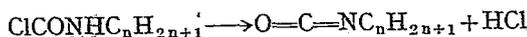
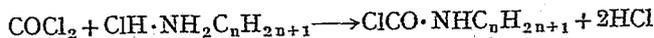
脲之合成爲重要原料。

氰酸甚易反應。與醇成氨基甲酸酯，與胺成脲衍生物，與胍成氨基脲，是爲製備此化合物之最佳方法：

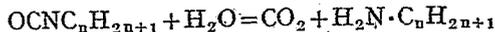


其他製備氨基脲之法，爲硝基脲之電解還原。

異氰酸煙基酯 (Alkyl isocyanate), $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}=\text{CO}$ 係由氰酸之異構式而來。是爲 Hofmann 脲胺分解及 Curtius 疊氮物分解之中間產物。可由氰酸鉀及硫酸二煙基酯，或由第一胺之鹽酸化物及光氣製備之。後者反應先成氨基甲酸之酰氯，此氯化物又經鹼之作用而分解爲氯化氫及異氰酸酯：

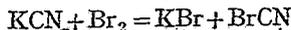


異氰酸酯之組織於其鹼性水解之性態見之。於此分解爲第一胺及二氧化碳，此種反應，如前述，即 Wurtz 所藉以發現胺類者也：

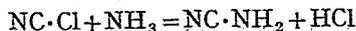


異氰酸煙基酯爲揮發性液體，具惡臭，易聚合而成異聚氰酸酯。

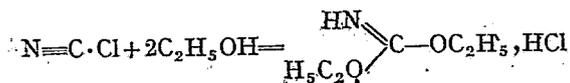
氯化氰 (Cyanogen chloride), $\text{Cl}\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ ，及溴化氰 (Cyanogen bromide), $\text{Br}\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ 可以視爲氰酸之氯化物及溴化物，皆能結晶，惟易揮發。此等化合物皆極毒，可由氯或溴對於氰化鉀或氫氰酸之作用而成：



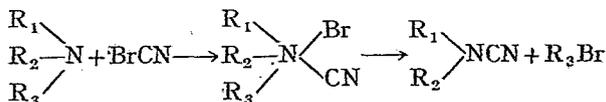
兩可能之幻變式： $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{N}$ 及 $\text{Br}-\text{N}=\text{C}$ 中，前者較能表現鹵化氫之衆多反應。例如鹵化氰與氨及胺成脲胺：



與醇成亞氨基碳酸酯 (Ester of imino-carbonic acids)：



溴化氰對於第三胺之分解頗具重要性 (*v. Braun*)。此物與第三胺化合
成初步之加成產物，加熱則此加成物崩解而成二鹵基氰胺及鹵基溴化
物：



因二鹵基氰胺易於水解成第二胺，故此列反應可將第三胺遞減為
第二胺。其特殊而重要之情形為環胺之崩解。

氰化氰沸點為 15° ，熔點為 -6° ，溴化氰沸點為 61° ，熔點為 52° ；碘
化氰， ICN ，亦已知，熔點為 146° （於封閉之毛細管中）。

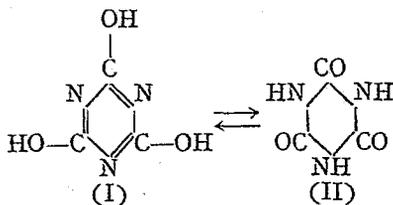
氰胺 (Cyanamide)， $N=C \cdot NH_2$ ，及 $HN=C=NH$ 氰胺於前此所
述已屢見之。此物可作為氰酸之醯胺，而以上列分子式之一代表之。其
鈉鹽與鈣鹽已成爲工業產品。氰氨基化鈣，或『氮石灰』(Nitrolim)，係
由商品碳化鈣於氮氣流中加熱至約 1000° 而成 (*Frank* 與 *Caro*)： CaC_2
+ $N_2 = CaN_2C$ (氮石灰) + C ；爲重要之人造肥料。經水作用繼續於土壤
中成脛及碳酸鈣以爲植物之滋養料。

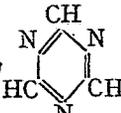
氰氨基化鈉， Na_2N_2C ，係由氨基鈉與焦炭加熱至約 400° 而成：
 $2NaNH_2 + C = Na_2N_2C + 2H_2$ ，是爲工業上氰化鈉合成之中間產物，如
此製造氰化鈉乃 *Frankfurt* 金銀提鍊局所用之法。

氰胺可由商品氰氨基化鈉經硫酸之作用而得，硫酸濃度宜恰好使
所成之硫酸鈉保留其水爲結晶水。所生之氰胺可以醚或醇從反應物塊
中提取之。氰胺易溶於水，熔點為 40° 。加熱則熔化而聚合爲二聚氰胺
(Dicyandiamide)， $\begin{array}{c} NH \cdot CN \\ | \\ C = NH \\ | \\ NH_2 \end{array}$ 。氰胺經酸或鹼之水解而生脛，已見前
述。

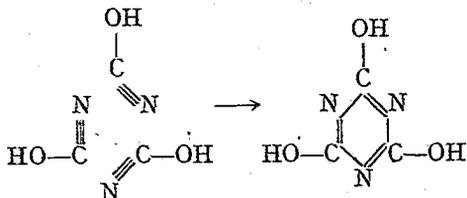
聚氰酸，異聚氰酸 (Cyanuric and Isocyanuric acids)。氰酸及其衍生
物 (異氰酸酯，氯化氰等) 之能聚合及易變爲三分子化合物前已屢述及

之。關於聚氰酸，由氰酸而來，有二分子式足供考慮(I及II)，前者表示正體，後者表示異聚氰酸：



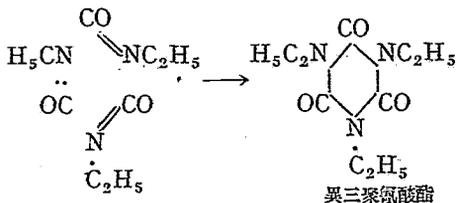
是則三聚氰酸為雜環化合物  即對稱三氮陸圈(Triazine)之

衍生物。氰酸變為三聚氰酸之聚合，有如下列方程式所示：



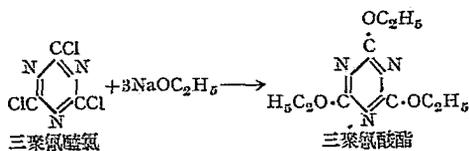
三聚氰酸結晶良好，難溶於水，呈強酸性反應。

異三聚氰酸酯由異氰酸酯(見前)聚合而得：

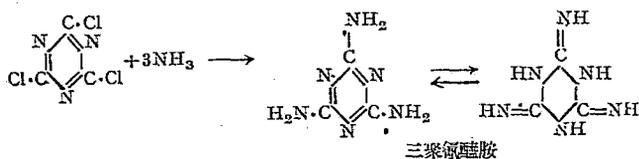


與鹼共熱則水解為二氧化碳及第一胺。此反應可用以演示異三聚氰酸酯中氫基之位置。

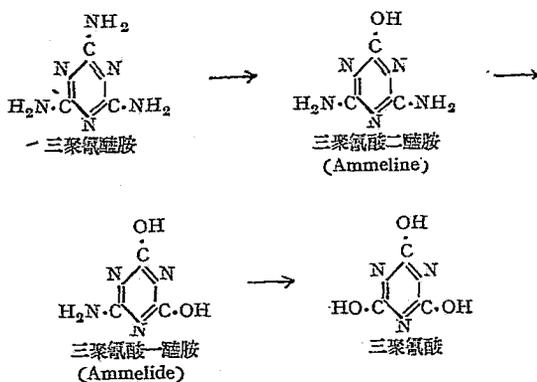
正三聚氰酸之酯係由氯化氮之聚合產物即三聚氰酸之陸氮及醇類所成。其與酸或鹼之水解則生三聚氰酸及醇：



三聚氰酸之醯胺，三聚氰醯胺(Melamine)，由氨對於三聚氰嗪氯或三聚氰酸酯之作用，或由脲胺之聚合(二聚脲胺之中間產物，見前)而成。其幻變式可如下表示之：



三聚脲醯胺為中等強度之一酸鹽基，能結晶，水解則成三聚氰酸：



雷 酸 (Fulminic Acid) $\text{C}=\text{N}-\text{OH}^*$

雷酸汞 (Mercury fulminate) 此物之構成依照其發明人 Howard 之方法，係由過量之醇與汞溶解於硝酸之溶液之作用。其反應甚為劇烈，且有氮之氧化物發生。雷酸汞成爲不溶解之白粉而沉澱。雷酸銀亦

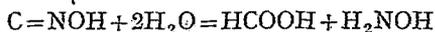
*見 H. Wieland, Die Knallsäure (1909)。

可由相似之方法得之。

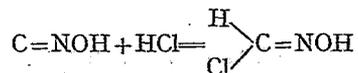
雷酸汞於打擊或着火時猛烈爆炸，故用為炸彈、彈筒及手榴彈之起爆劑(Detonator)。裝於銅帽中，尋常與氯酸鉀、硫化銻或三硝基甲苯混合。雷酸銀且為更有力之爆炸物。

雷酸之組織如其分子式所示，為氰酸之異構體，基於下述反應：

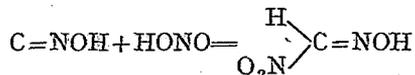
(a) 由鹽酸之水解即生甲酸及脛胺(Carstanjen, Ehrenberg)：



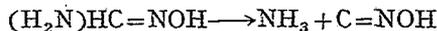
(b) 冷濃鹽酸與雷酸加合，生甲醯氯之脛(Oxime of formyl chloride) (Nef, Scholl)，是亦依照反應(a)中雷酸水解之中間產物：



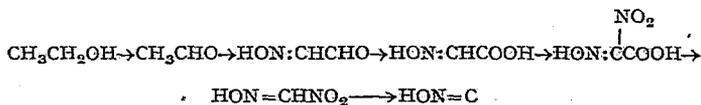
(c) 與亞硝酸亦能加合而生甲硝脛酸(Methyl-nitrolic acid)：



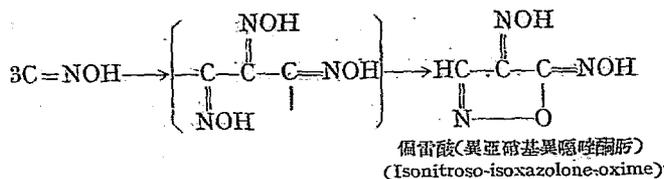
此類反應顯示雷酸為一氧化碳之脛，與尋常所承認 Nef 所創之分子式相符。又由甲醯胺之脛經硝酸銀之脫氨而順利構成雷酸，亦足以徵實之：



其他證明方法惟稍欠明瞭者，為由醇構成雷酸之反應，如古典式之雷酸汞製法內所有。據 Wieland，其反應過程有如下述：

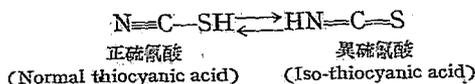


游離雷酸祇能於低溫下得之於溶液中。具刺激臭，甚不穩定，聚合迅速成『偏雷酸』(Metafulminic acid)，是為一種雜環化合物：



硫 氰 酸 (Thiocyanic Acid)

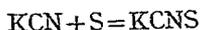
硫氰酸與氰酸不同之點為含硫而不含氧。其幻變式為：



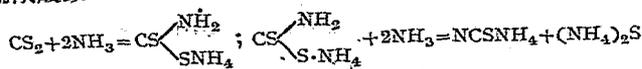
前式為尋常所認為游離硫氰酸之分子式。由兩式所生之烴基化合物均有已知者。

鹼金屬之硫氰酸鹽小量存於口涎中，且可於動物各器官中檢得。植物界中則異硫氰酸酯尤為廣佈——芥子油。其游離酸可於洋蔥中得之。

硫氰酸鹽不難由加硫於氰化物之熱溶液而成。煤氣精製之接觸劑中硫氰酸鹽之構成方法即與此相似：



硫氰酸鹽中以叁價鐵之硫氰酸鹽 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 呈深紅色為特殊。一種甚為靈銳之分析，一方面檢定叁價鐵游子，他方面檢定硫氰游子者，即基於此鹽之構成。以醚震盪，則硫氰酸鐵溶於其中，而反應之銳性亦因而增加。硫氰酸銀 AgSCN 不溶於酸。Volhard 之銀滴定法(銀鹽溶液對於硫氰酸鉀之滴定)即利用此鹽之構成。用鐵鹽作指示劑，硫氰酸銀完全沉澱之後鐵鹽與過剩硫氰酸鉀乃成紅色硫氰酸鐵。硫氰酸汞燃燒時脹大，蜿蜒如蛇狀 (Pharaoh's serpent)。二硫化碳與氨醇液反應，易成硫氰酸銨：

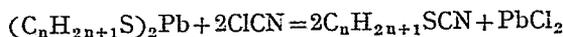


游離硫氰酸於濃聚狀況祇有在低溫下方為穩定。由強冷之硫氰酸

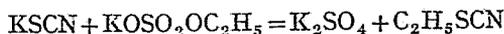
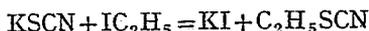
鉀與硫酸或硫酸氫鉀可以得之，於冷受器中可使其凝結為晶狀之白色物塊。熔點為 5° ，於 0° 以上聚合甚速，成固態之黃色物質。

硫氰酸稀釋之水溶液則殊為穩定。酸之電離性甚強，故為強酸，幾與無機酸相似。

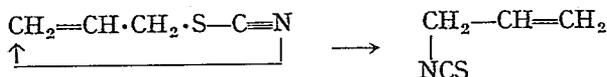
正硫氰酸酯， $C_nH_{2n+1}SCN$ 此種化合物可由硫醇錫 (Mercaptides) 與氯化氰構成，是為其組織之一證據：



尋常製法係由硫氰酸鉀以鹵烴或硫酸烴基酯使之烴基化而得：



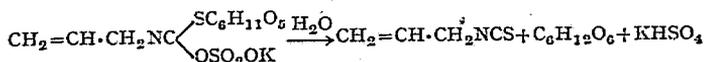
硫氰酸酯為可蒸餾而具大蒜臭味之液體。其最著之性質為在高溫發生異構化成芥子油： $C_2H_5SCN \rightarrow SCNC_2H_5$ 。此種轉變於其丙烯酯尤易，硫氰酸根乃遷移如下 (Billetter)：



異硫氰酸酯，芥子油， $C_nH_{2n+1}N=C=S$ 芥子油之由第一胺、二硫化碳及金屬鹽產生已見前述 (頁163)。其由正硫氰酸酯之構成亦如上述。異腓與硫之加成亦得異硫氰酸酯：



芥子油 (Mustard oil) 有辛辣臭味，故名。衆多芥子油非游離即於植物中成配醣物，與糖及其他物質化合。芥子油配醣物經植物所生之酵素而水解，所解放之芥子油可用水蒸汽驅出。含硫之黑芥子 (Sinapis nigra L) 配醣物，是為『芥子酸鉀』，經酸或芥子酵素 (Myrosin，由芥子而來) 水解則成為葡萄糖、硫酸氫鉀及異硫氰酸丙烯酯：

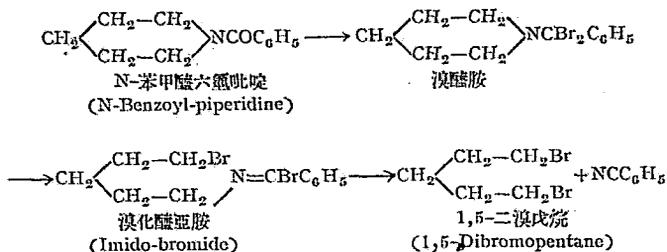


異硫氰酸丙烯酯亦存於苦蘿蔔(Horse radish)及其他植物中。

具光學偏轉性之異硫氰酸第二丁酯(C_2H_5)(CH_3)CHNCS 存於山蕎麥(Cochlearia)及碎米薺(Cardamine amara)之油中。異硫氰酸丁烯酯 C_4H_7NCS 存於油菜子中, 金盞素(Cheiroline) $CH_3SO_2(CH_3)_3NCS$ 存於金盞花(Cheiranthus)中, 野芥素(Erysoline) $CH_3SO_2(CH_2)_4NCS$ 存於野芥(Erysimum Perowskianum)子中。異硫氰酸對羥苄酯(*p*-Hydroxy-benzyl iso-thiocyanate) $HOC_6H_4 \cdot CH_2NCS$ 爲芳香系異硫氰酸酯, 由白芥子中之配糖物白芥子苷(Sinabin)水解而成。異硫氰酸苯乙酯 $C_6H_5CH_2CH_2NCS$ 亦芳香系物, 見於水田芥(Nasturtium officinale), 金蓮花(Tropaeolum majus)及蕪菁(Turnip)中。

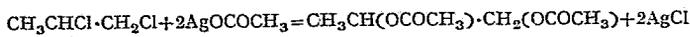
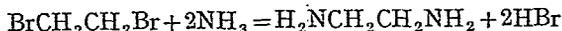
異硫氰酸丙烯酯用於醫藥以代芥子硬膏。

CH_3NCS 沸點 119° ; C_2H_5NCS 沸點 133° ; C_3H_7NCS 沸點 153° ; *n*- C_4H_9NCS 沸點 167° ; $CH_2=CHCH_2NCS$ 沸點 150° ; $(CH_3)(C_2H_5)CHNCS$ 沸點 159° 。

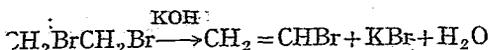


用氯化磷生 1,5-二氯戊烷，又由 N-苯甲醯四氫吡咯 (N-Benzoyl-pyrrolidine) 即 N-苯甲醯一氮伍圈 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NCOC}_6\text{H}_5$ 經相似反應得 1,4-二溴及 1,4-二氯丁烷。

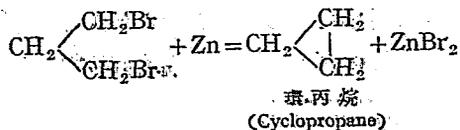
關於反應性，則飽和之二鹵化合物處處與堿基鹵類似。兩鹵原子可為衆多其他根基 (OH, NH₂, SH, CN 等) 所取代，因此各種碳氫物之二個取代部分者均可合成之：

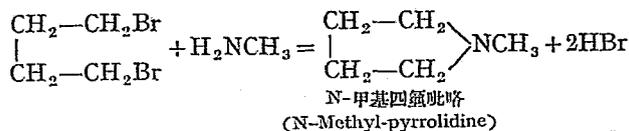


鹵能由其中解除鹵化氫，所解除者為一分子抑二分子視鹵之溫度及強度而定。鄰近二鹵化合物於此非生不飽和鹵衍生物，即生炔煙：



衍生物之二鹵原子處於 1,3, 尤其 1,4 或 1,5 之位置者，有趨於轉變為環狀化合物之明顯傾向。此種環鏈封鎖之合成為常見者。其方法可以下列之公式示例：

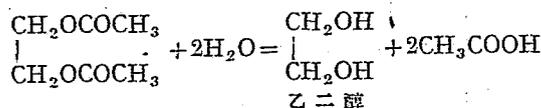
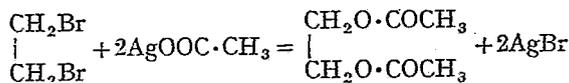




		沸點
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	1,2-二氯乙烷 (Ethylene dichloride)	84°
$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	1,2-二溴乙烷 (Ethylene dibromide)	132°
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	1,2-二氯丙烷 (Propylene chloride)	97°
$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$	1,2-二溴丙烷 (Propylene bromide)	142°
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,3-二氯丙烷 (Trimethylene chloride)	120°
$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1,3-二溴丙烷 (Trimethylene bromide)	167°
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,4-二氯丁烷 (Tetramethylene chloride)	162°
$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1,4-二溴丁烷 (Tetramethylene bromide)	197°
$\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Cl}$	1,5-二氯戊烷 (Pentamethylene chloride)	178°
$\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Br}$	1,5-二溴戊烷 (Pentamethylene bromide)	223°

二 醇*

二元醇,或二醇 (Glycols) 製備二醇為二鹵化合物用於合成之一佳例; 二醇為 Wurtz 所發現, 由於乙酸銀對於鄰近二鹵化合物之反應, 所生之二醇二乙酸酯 (Glycol acetate) 經水解即成二醇:

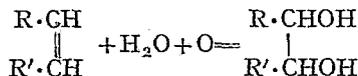


雖今日常用較廉而較適宜之乙酸鈣以代乙酸銀, 而此法仍不廢。用弱鹼, 例如用碳酸鈣熱溶液, 則鹵原子與羥基有直接交換之可能, 惟產

*見 J. W. Lawrie, Glycerol and the Glycols.

量常不多，蓋因有副反應之故。

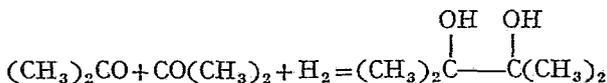
烯屬(見前)之以高錳酸鈉審慎氧化而得鄰近二醇，已見前述：



此反應不常順利，故祇於其他方法失敗時用之。如以二酮還原則生第二二醇：



雙第三醇已於四甲基乙二醇(Pinacone)類見之，係由酮以鈉及水作有限制之還原而成：

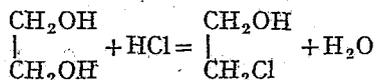


低級二醇為黏性清液，高級者為晶體。衆多二醇有如乙二醇， $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ，皆具甜味(甘醇)。此種化合物對於動物僅稍有毒性，且無麻醉作用，惟人類如服其大量可生嚴重之病患。二醇易溶於水，此為其與高級一元醇不同之處，蓋羥基之數增加使有關之化合物更易溶於水，是為一種普通之現象。

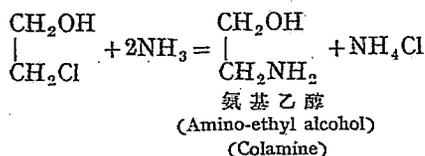
至於化學動態，則二元醇自與一元醇多相似之處，如構成醇錳、酯，及醚等是也。五氯化磷之氯取代乙二醇之兩羥基：



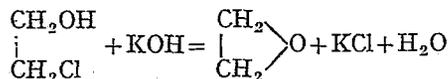
而氯化氫則與兩羥基之一反應較速，氯醇(Chloro-hydrins)即可由此製備之：



氯乙醇(Ethylene Chlorohydrin) 為一重要物質，適用於各種合成，如用於產生“奴佛卡因”(Novocaine)、靛藍及芥子氣 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ 。氯醇與氨及胺則成氨基醇(Amino-alcohols)：



強鹼轉變之為環氧烷(Alkylene oxides)*:

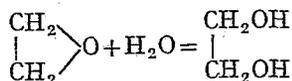


環氧烷甚易揮發(環氧乙烷沸點 12.5°), 可視為二醇之內酐。惟尋常不能由二醇之直接去水而製備之, 因二醇若以脫水劑(氯化鋅, 酸)處理, 則另有其脫水方式, 成醛或酮如下:

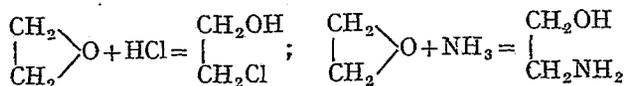


由上觀之, 其成為環氧烷之一途當有阻力, 故反應趨於阻力最少之途徑。所欲製備之化合物如甚不穩定或能量豐富時, 亦常有此類似之現象也。

環氧烷之有此現象可由種種其所易成之反應證明之。縱用頗稀之硫酸亦足於冷時破壞其環而再生二醇:



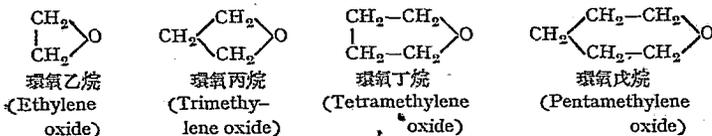
氯化氫與之加合而生氯醇, 氨與之成氨基醇:



其對於氯化氫加合力之大, 可以由氯化物(MgCl_2 , FeCl_3)溶液中使金屬氫氧化物沉澱, 蓋與此等氯化物水解時所生之氯化氫結合, 而擾亂氯化物與氫氧化物之平衡, 使其傾向於後者。

*S. Bodforss, Die Aethylenoxide.

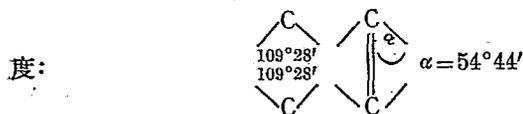
若以環氧乙烷之反應性與其環狀同系物，環氧丙烷、環氧丁烷、環氧戊烷：



之性質相較，則不但其同系物之構成殊為較易(由1,3-,1,4-或1,5-二醇脫水而成)，而環之重開亦殊較難，此於伍及陸之雜環尤然。此等事實為一普通現象之特殊情形，可以一語述之，即於結構相似之環系中穩定性常由叁圓增至伍圓是也。與此相聯繫者為環之構成亦隨之漸易。雜陸圓亦具甚大之穩定性而不亞於伍圓。

有機物分子中之親和力關係必顯然傾向於伍及陸圓之構成，而不利于肆圓，尤其叁圓之鎖合。A. v. Baeyer 於此加以說明，是所謂『Baeyer 應變理論』(Baeyer's Strain Theory)。雖吾人對於原子價力之概念盡有深造之方案，而此理論固已對於此範圍內之試驗題材作大部分之圓滿解釋也。

據 Le Bel 及 van't Hoff, 假定碳原子處於正四面體之中心，其四個碳原子價則指向其四角，如是則兩原子價方向中間之角度為 $109^{\circ}28'$ 。今若二碳原子藉其二原子價力互相結合成乙烯體 (Ethylenic compounds)，則每原子價必須從其正常之地位轉折 $\frac{109^{\circ}28'}{2} = 54^{\circ}44'$ 之角



構成叁圓則此原子價鍵之偏向角度為 $\frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$ ，肆圓為 $\frac{109^{\circ}28' - 90^{\circ}}{2} = 9^{\circ}44'$ ，伍圓為 $0^{\circ}44'$ ，陸圓為 $-5^{\circ}16'$ 。



乙二醇(Ethylene glycol) $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 沸點為 197° ，熔點為 -11.5° ，有甜味，與水於任何比例下溶和。可作為甘油之代用品。其氧化產物(乙醯醛、乙醯酸、乙醯酸、乙二酸)見下章。乙二醇二硝酸酯為爆炸物。乙二醇之二醚，雙乙醚(Dioxan) $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{matrix}$ ，於近年來頗具重要性而用為溶劑。可由濃硫酸與乙二醇加熱而成，是為油狀液(沸點 102° ，熔點 9°)，與水於任何比例下溶和，與無水酸及鹵化合成加成之鏝型(Oxonium type)化合物。

丙二醇(Propylene glycol) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ 沸點為 139° ，由菌分解、由 $1-\beta$ -羟基丁酸之分解，及合成可得其光學偏轉形式。

三次甲二醇(Trimethylene glycol) $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 沸點 210° ，見於甘油之菌發酵產物中。

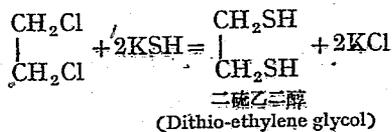
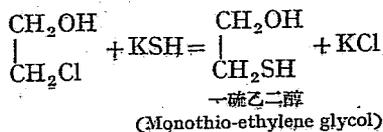
對稱二甲基乙二醇(Symmetrical dimethyl-ethylene glycol) $\text{CH}_3\text{CHOHC HOHCH}_3$ ，見於葡萄糖因產氣乳桿菌(Bac. lactis aerogenes)發酵而生之產物中。

四次甲二醇(Tetramethylene glycol) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 沸點 230° 。

五次甲二醇(Pentamethylene glycol) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 沸點 239° 。

六次甲二醇(Hexamethylene glycol) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 沸點 250° 。

一及二硫二醇(Mono- and dithioglycols) 一硫二醇， $\text{HSCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ，係由鹵醇與硫氫化鉀所成。二硫二醇係由二鹵化合物用相似方法而成：



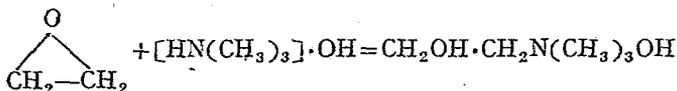
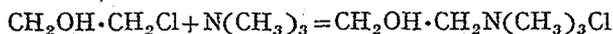
兩物皆具硫醇之特性。低級者為可蒸餾之無色油。

一硫乙二醇之氧化產物，羧乙磺酸，可由幾種方法得之，頗有意義：

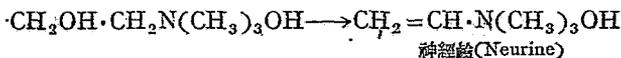
膽汁鹼 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 有特殊之生物意義。是爲氨基乙醇，而其氮原子完全甲基化者。又爲卵磷脂之最要鹼性成分(見前)，且於人及動物之器官以及植物中見之。

游離膽汁鹼吸濕性強，可以結晶，爲強鹼。其多數鹽類，例如氯化物 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 及苦味酸鹽(Picrate)，皆結晶良好。

膽汁鹼可由卵磷脂分出，惟尋常由合成法得之，例如由氯乙醇及三甲胺得其氯化物，或由三甲胺與環氧乙烷加成而得其游離鹼：



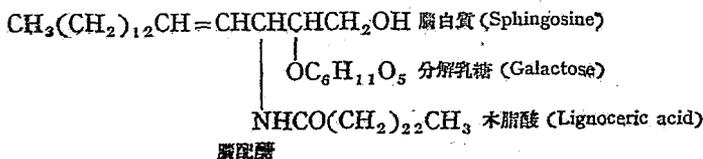
於其腐敗進行或與銀氧水共煮，則脫水而生甚毒之神經鹼：



膽汁鹼對於血壓生影響，使其略增。又對於子宮有使其稍爲收縮之效力。

比較殊爲活潑者爲其乙醚衍生物，乙醚膽汁鹼(Acetyl-choline)，含於麥角(Ergot)及蒼朮(*Capsella bursa pastoris*)，與活動之肌肉及馬牛羊之脾臟中。具強有力之肌肉收縮效力，且能使血壓大爲低降。其1:1000兆稀釋液已足恢復衰老天竺鼠腸內之收縮。此化合物將於篇末絛及蠕腸(Peristaltic intestine)之激素(Hormone)時述之。

高級氨基醇常見於動物器官中，例如一種膽汁鹼， $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_2$ ，存於肌肉及蟹浸出汁中。惟尤爲重要者爲腦白質，(Sphingosine)， $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{12}\cdot\text{CH}=\text{CHCH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ，與木脂酸及分解乳糖化合而成爲腦配糖(Kerasine)而見於腦脊髓中：

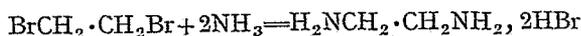


腦及含有豐富磷脂之器官中有腦白磷脂(Sphingomyelins), 其中亦含腦白質, 與脂肪酸, 膽汁鹼及磷酸各一分子結合者也。

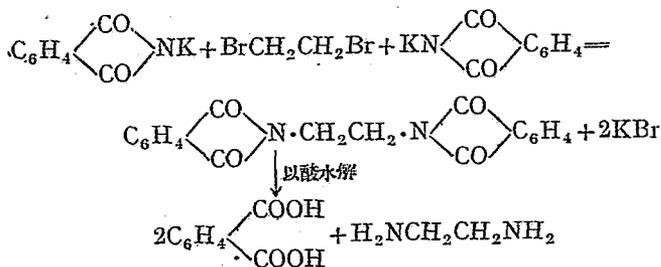
二 胺

與製備一元胺相似之方法可用以製備二元胺:

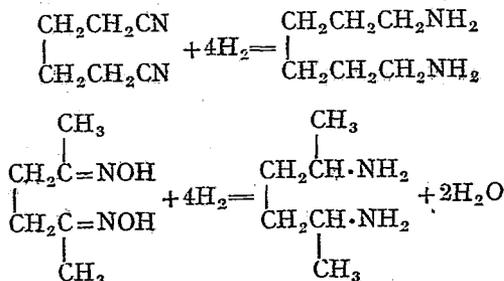
(a) 由二鹵衍生物與氨或胺:



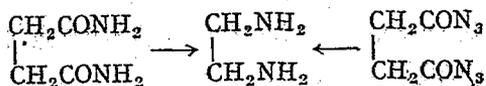
除第一胺外, 亦得第二及第三胺。欲防反應中副產物之構成, 則可用 Gabriel 之鄰苯二甲酰亞胺(Phthalimide)法合成之:



(b) 由二腈、二肟及二脲之還原:

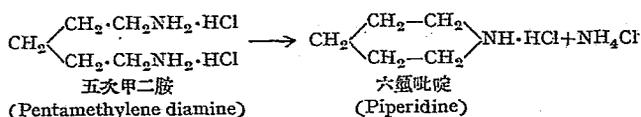
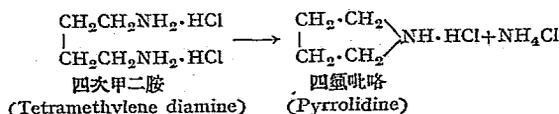


(c) 二羧酸之酰胺或疊氮物之分解(見胺章頁, 160):



脂肪系二胺皆易溶於水，有特殊足以反映高級一胺之臭味。於空氣中發烟，為強鹼。其分子中兩氨基相隔愈遠者鹼性愈強。能成穩定之一酸鹽及二酸鹽。

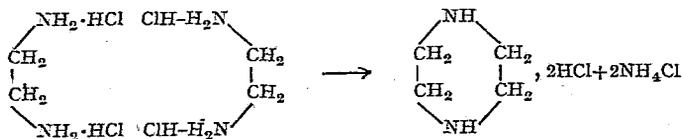
其與環狀鹼之關係甚為有趣。若四次甲或五次甲二胺之鹽酸化物於乾燥時加熱，則分別成具雜伍圓之四氫吡咯或具雜陸圓之六氫吡啶，後者之構成尤為順利：



伍圓與陸圓之易於構成，又見於此反應中。

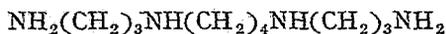
三次甲二胺 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 於此情形下祇能生極小量之環三次甲亞胺 (*cyclo*-Trimethylene imine) $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ ，而二次甲二胺 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 則不能作環狀封鎖以生具叁圓之二次甲亞胺

$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ 惟所成者非不穩定之環系，而為二氮陸圓(Piperazine)：



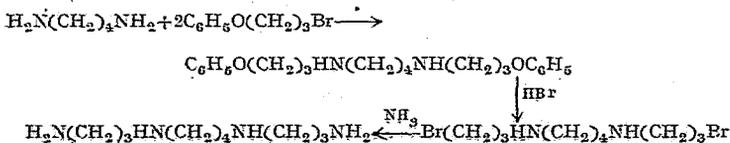
兩氨基為五個以上之 CH_2 所間隔者與低級二胺比較，則伍圓與陸圓構成之易益覺顯明，蓋其鹽酸化物加熱不生柒或捌之環胺，而成伍圓或陸圓也。例如八次甲二胺，雖其反應之機構不甚明瞭，而所成者則為 α -正丁基四氫吡咯：

精鹼 (Spermine) Schreiner 由新鮮人類精液中所提取之精鹼，近由Dudley 合成之，其組織亦經闡明為脂肪系之四胺：



呈強鹼反應，為晶體，能成良好結晶鹽類，其中有不易溶解者。

其合成法如下：



除精鹼外，精液中尚有第二種之多元胺，亞精鹼 (Spermidine)，其組織亦經分解反應及合成而確知之，是為三胺：

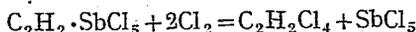


第十五章 多鹵化合物：醛及羧酸之鹵衍生物

I. 多鹵衍生物

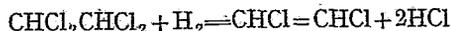
乙炔為製備各種較高級氯化乙烷之出發點，此等氯化物用為溶劑及用為溶提劑者也。

四氯乙烷(Acetylene tetrachloride)(乙炔四氯化物) $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ 由乙炔與氯化汞而成。因此法有爆炸危險，故須另用特殊方法，例如使乙炔與氯導入五氯化銻中，後者與乙炔成複合物 $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{SbCl}_5$ ，而後又為氯所分解而生四氯乙烷及五氯化銻(Berthelot 及 Jungfleisch):



尚有其他方法，即以二氯化硫代五氯化銻，且加 1% 鐵粉以為催化劑，或氯化直接於裝有以砂石作固態稀釋物之器中之。

以石灰處理四氯乙烷得三氯乙烯(Trichlor-ethylene) $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ 。於此再以氯加入乃得五氯乙烷(Pentachloro-ethane) $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ 。再可以石灰從後者抽出氯化氫而得過氯乙烷(Perchlor-ethylene) $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ 。最後。再加氯於過氯乙烷則得六氯乙烷或過氯乙烷(Hexachloro-ethane or Perchlor-ethane) $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$ 。二氯乙烯(Dichlor-ethylene) $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ 應包括於此族之乙烷鹵衍生物內，其工業上製法係用四氯乙烷以鋅末及水還原而得：



上述鹵化合物，除六氯乙烷外，用為溶劑及脂、油、樹脂、漆、橡膠等之溶提劑。其優於揮發油(Benzine)之點為具恆定沸點且不可燃。三氯乙烯及二氯乙烯尤為重要，因其沸點低，且加熱或加水時不侵金屬也。

六氯乙烷臭味如樟腦，故為樟腦之代用品，且用於製造爆炸物。四氯乙烷為醋酸纖維之溶劑。三氯乙烯用於合成，例如，與鹵共熱生成乙醇酸。

		沸點
二氯乙烯	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	55°
三氯乙烯	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	87°
四氯乙烯	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	121°
四氯乙烷	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	145°
五氯乙烷	$\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$	161°
六氯乙烷	CCl_3CCl_3	185° (昇華)

II. 醛及羧酸之鹵衍生物

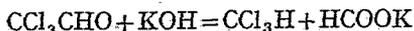
三氯乙醛(Chloral) 從實際言之,最有意義而最重要之氯化醛當為三氯乙醛 CCl_3CHO 。製備時使氯與醇反應(Liebig),先成者為乙醛,乙醛再漸被氯化至成三氯乙醛而後已。所得者為與一分子醇結合之三氯

乙醛醇化物(Chloral alcoholate) $\text{CCl}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—OH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ 。可用濃硫酸處理之,

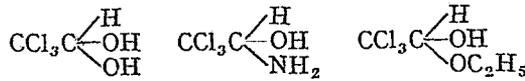
以除去其醇。

三氯乙醛為黏液,氣味強烈。沸點為 $97-98^\circ$,受強冷則凝固。熔點為 -5.75° 。

與醛同,三氯乙醛能將硝酸銀氨液還原,並使褪色之品紅(Schiff反應劑)轉成紅色。極易為鹼所侵而成三氯甲烷與甲酸:



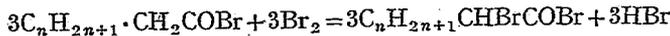
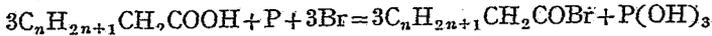
經小量濃硫酸,三甲胺,或氯化鋁作用時,三氯乙醛變為各種聚合體[三聚三氯乙醛(Metachloral)等]。其對於水、氨及醇之性態至堪注意,蓋與此種物質幾立即化合而生良好結晶物質,是即水合三氯乙醛(Chloral hydrate)(熔點 57°),氨合三氯乙醛(Chloral ammonia)及三氯乙醛醇化物(熔點 46°):



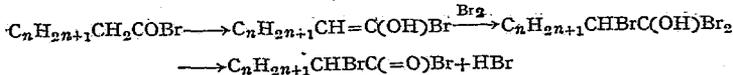
與簡單醛類之水化物及氮化物對照，則此等化合物殊屬穩定。可見兩羥基(及一羥基與一氨基)附於同一碳原子上之存在，顯然因有負性取代物(氯)濃聚於鄰近碳原子上之故。

Liebreich 首將三氯乙醛用於醫藥，此物不久即頗盛行為催眠劑。雖有某種胎後作用而尚未盡為近代催眠劑例如 Veronal 及 Sulphonal 等所排斥，因其於興奮情形下亦有效力也。三氯乙醛於器官中還原為三氯乙醇(Trichlorethyl alcohol)，三氯乙醇再與葡萄糖醛酸(Glucuronic acid) CHO (CHOH)₄ COOH 化合成脲三氯醛酸(Urochloral acid) CCl₃·CH₂OH, CH(CHOH)₄COOH, 而排洩之。

鹵代脂肪酸(Halogen-substituted fatty acids) 氯及溴之引入脂肪酸中不甚容易，惟可用光線或鹵之媒介物(磷、硫等)及增加溫度以促進之。酸酐及鹵之氯化或溴化則略為較速。由Hell, Volhard 及 Zelinsky 諸家之工作，此法乃成為鹵代酸之一極重要製備法。尋常以鹵溴之合成與鹵素之引入核心相併而為之，即使溴及磷同時與羧酸致生反應。其進行如下：



羧酸(酮同)之鹵化中間有烯醇式之構成，亦屬可能：



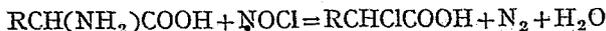
以水處理時 α-溴代脂肪酸鹵溴(α-Bromofatty acid bromide) 分解生 α-溴脂肪酸(α-Bromofatty acid)。試驗所示則鹵常進於羧基之 α-位置，且 α-位置諸氫原子可陸續為氯或溴所取代。碘脂肪酸可由碘化鉀對於氯或溴化合物之作用而製備之。

鹵代酸亦可由氫鹵酸對於羥基羧酸之作用或羥基羧酸與鹵化磷之

加成而得之：



將氨基脂肪酸變為鹵代酸亦常有之事。亞硝酸氯化物及溴化物於此甚為適用，尤其在初發時，即用氧化氮與氯或溴之混合物以代之：



鹵代酸於合成上用途之大，基於其鹵素之靈活。有如鹵煙之為製備衆多其他衍生物之原料，鹵代酸亦可以種種方式利用之以生產羧酸之衍生物。

關於光學偏轉之 α -氯羧酸之組態，則吾人所知者為左旋之 α -氯丙酸、一氯琥珀酸及二氯琥珀酸與天然之 *l*-蘋果酸及天然之蛋白質氨

基酸相似，皆含有 $\text{Cl}-\overset{\text{COOH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$ 部分者也。

一氯乙酸 (Monochloroacetic acid) ClCH_2COOH 由冰醋酸於磷或砷存在時氯化而成。應用於工業界，尤多用於殺菌之合成。熔點為 61° ，沸點為 189° 。易溶於水。溶液呈強酸性反應，較乙酸酸性為強。鹵之介入足以增加羧酸之電離，且鹵原子愈多愈甚。

二氯乙酸 (Dichloroacetic acid) CHCl_2COOH 為液體，沸點為 194° 。

三氯乙酸 (Trichloroacetic acid) CCl_3COOH 由三氯乙醛(見上)氧化而成，酸性甚強。鹵能分解之，因貼近羧基之碳原子滿載有氯也(見上)：



三氯乙酸因有毒性作用，故用於醫藥。

高級羧酸之鹵衍生物 此類物質多曾經製備。雖自有其製備上之用途，而其主要之製備目的則在乎解釋立體化學問題(參閱 Walden 轉化)。多半所製備者為 α -鹵代羧酸，以性質論則普通與氯代乙酸相似。

二溴馬羅菴脂酸 (Dibromo-behenic acid) 及 **一碘馬羅菴脂酸** (Mono-iodo-behenic acid) 之鈣鹽 $(\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Ca}$ 及 $(\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{IO}_2)_2\text{Ca}$ 為商業上之溴及碘成品，稱之為 Sabromine 及 Saiodine。二碘十八-6-烯酸 (Di-iodo-tariric acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Cl}=\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 是為 Iodostarin。

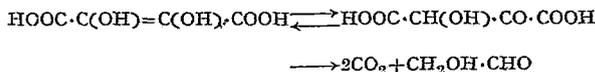
第十六章 乙二醇之氧化物

羧基醛及羧基酮

羧乙醛 (Glycollic aldehyde) $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$ 為最簡單之一羧醛 (或醇醛), 由乙二醇於亞鐵化合物存在時以過氧化氫氧化而成 (Fenton):



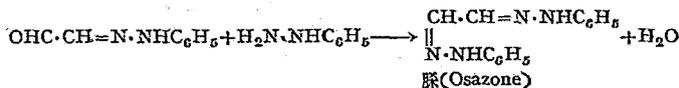
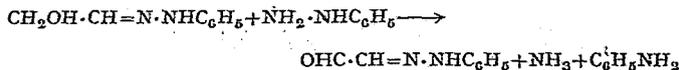
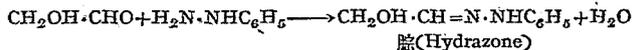
用於製備之適當反應為二羧順丁烯二酸 (Dihydroxymaleic acid) (由酒石酸氧化而成) 之脫去二氧化碳 (Fenton):



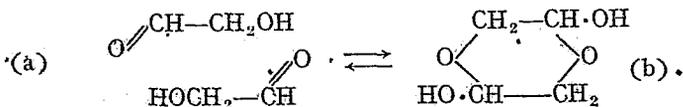
其他方法為丙烯醇或苯丙醇 (Cinnamyl alcohol) 之臭氧化。羧乙醛可視為最簡單之醛糖 (Aldose), 植物中碳水化合物之構成顯然經此中間物。於此關係上引人感覺興趣者為羧乙醛可以於甲醛縮合為糖時察出其為中間物, 且在玻璃器中可於碳酸鈣存在時得之 (H. 及 A. Euler):



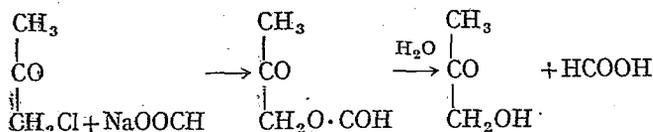
化合物之含 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ 基者, 例如羧乙醛與其同系物及醛糖等, 皆為還原劑, 能從 Fehling 溶液中使氧化亞銅沉澱。其他特殊反應為與苯肼共熱而生苯脒 (Phenylosazones)。此等化合物具黃色, 皆常不易溶而結晶良好, 故於分離及判別羧醛時甚為重要。此種反應所經過之中間階段如下:



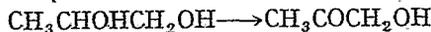
經乙醛有甜味，為晶體，易溶於水。溶解不久之後於液中成為二聚之環縮醛(Cyclo-acetal)(下式 b)。環縮醛漸又回復為簡單化合物(a)，可由其分子量之冰點測定而知之：



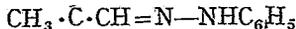
經丙酮(Acetol) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ 經丙酮(丙酮醇)為最簡單之經基酮(Hydroxy-ketone)或酮醇(Ketol)。可由氯丙酮製備之，氯丙酮先經甲酸鈉轉變為甲酸丙酮酯，後者水解而成經丙酮：



其由丙二醇經清涼茶醱菌(Sorbose bacterium)之作用而構成亦有意義，此種菌類普通具氧化第二醇(第一醇則否)之能力：



α -經基酮與 α -經基醛同，能使 Fehling 溶液還原甚速，且與苯肼成脎。

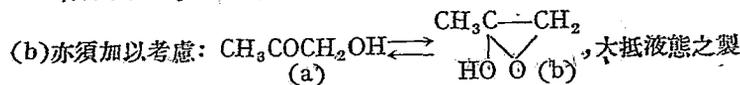


經丙酮之苯脎分子式為：

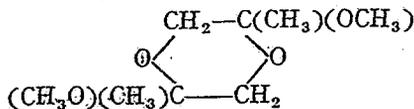


經丙酮具甜而烈之味。為液體，於 18mm 壓力下沸點為 54°，與水能溶和。

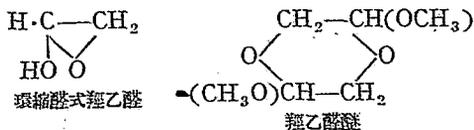
分子式 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ 不足以完全代表經丙酮之組織。其幻變式



備物中大多數分子屬於後型，稱之為環縮醛式(Cyclo-acetal form)。同理，二聚經丙酮醚(Acetol ether)之分子式似應如下：

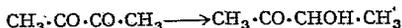


相當之羥乙醛可以作環縮醛式之反應，其羥基醛亦同樣由此試而來：



成爲環狀半縮醛(cyclic semi-acetal)之異構趨向，爲一切羥基醛及羥基酮(其羥基與羰基相離不遠者)共有之特點。此種性質與真糖(另見)爲環狀半縮醛而存在者尤爲顯著。

二甲羥乙酮 (Acetoin), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ 由雙乙醯(Diacetyl)還原：



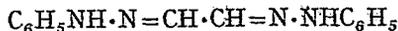
及糖之菌發酵[例如酒石菌(B. tartricus)]而成。葡萄酒中亦有之。沸點爲 144° 。

二甲羥乙酮有兩種良好結晶之二聚形式，如經蒸餾、溶化，或甚至溶解時，即變爲單分子化合物。Dirschel 曾用分光鏡測驗，知其二聚分子中兩二甲羥乙酮族之結合必由於副原子價而來，蓋二聚式仍具 $\text{C}=\text{O}$ 基之吸收光譜，不因聚合而飽和也。

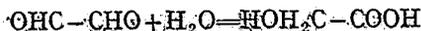
二 醛 及 二 酮

乙二醛(Glyoxal) $\text{CHO} \cdot \text{CHO}$ 此最簡單之二醛係由乙二醇、乙醇、或乙醛以硝酸氧化，或由乙炔氧化而成(Wohl)。乙二醛由此等方法所得者爲聚合體[聚乙二醛(Polyglyoxal)]，蒸餾時即分裂爲單分子之綠色刺鼻氣體。冷凝之得黃色晶體，惟不久即又聚合爲分子量未知之形式。聚合爲一切脂肪系二醛之特點。

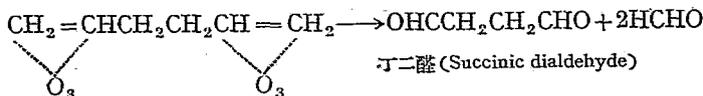
乙二醛因爲二醛，故與苯肼生二腭：



於鹼性溶液中乙二醛經 Cannizzaro 反應而變爲乙醇酸(Glycollic acid)：



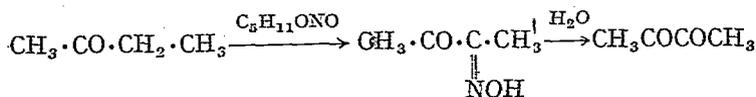
CH₂CHO 係由二丙炔臭氧化物以水分解而成：



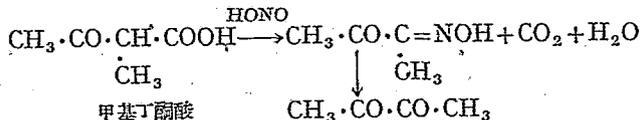
丁二醛及高級同系物有如乙二醛，有非常之聚合傾向，且甚難得其單分子狀態者。丁二醛曾有其重要性，蓋 Robinson 曾用為生物鹼合成之出發點〔古柯鹼 (Cocaine)，顛茄鹼 (Tropine)]。

二酮 (Diketones) 二酮按其二羰基之處於 1, 2-, 1, 3-, 或 1, 4-位而稱之為 α-, β-, 或 γ-二酮。此各類二酮於化學性態上均有差別與特點。

雙乙醯 (Diacetyl) CH₃COCOCH₃ 為最簡單之二酮，可由甲乙酮或甲基丁酮醯酯 (Methyl-aceto-acetic ester) 製之。甲乙酮先以亞硝酸戊醯轉變為亞硝基化合物，再使所生之異亞硝基酮 (Isonitroso-ketone) 為酸 (硫酸或硝酸) 水解 (Claisen)：



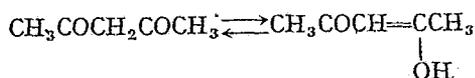
若從甲基丁酮醯酯着手，則先將其審慎水解，所生之酸再以亞硝酸處理之。如是則有二氧化碳被解除而硝醯被接受，於是異亞硝基酮遂以構成，此與由甲乙酮所得者為同一化合物：



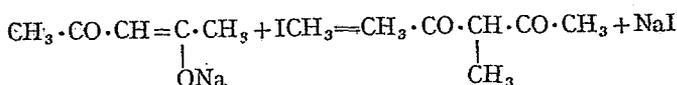
各種精油中含少量雙乙醯 (例如石竹及葛縷子等)。牛酪中亦有之，為其香味所由來。呈黃色，如一切 α-二酮然，有色物質已於含有兩個相鄰 CO-基之乙二醛 (綠色) 見之。有色者即是選擇性之光之吸收，為不飽和物之通性。物質吸收往往祇在紫外光中，則呈於吾人眼中者即

β -二酮為無色液，氣味尚不惡。乙醯丙酮沸點為 139° 。

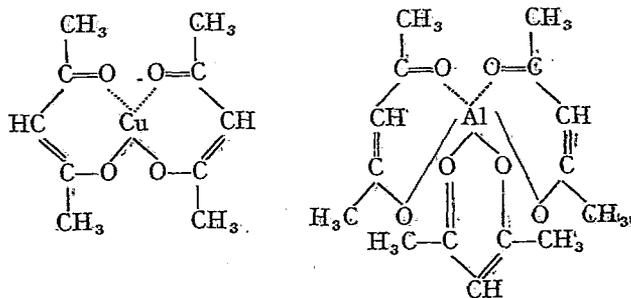
次甲基之兩面為羰基所包圍者其氫原子具活動性，所謂『酸性次甲基』(Acid methylene group)，此氫原子易遷移於貼近之氧原子上。如是乃成酸性烯醇式，與羰基式(酮式)平衡，而有構成鹽類之可能：



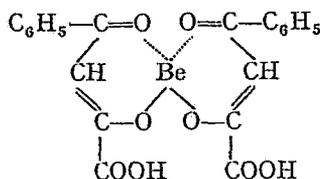
乙醯丙酮含 76.4% 烯醇式。其鈉鹽及鉀鹽常用於合成，與鹵煙反應而成 C-煙基衍生物。反應產物為同系之 β -二酮：



由乙醯丙酮衍生之重金屬錯鹽有特異者，如能溶解於三氯甲烷之藍色銅鹽，具深紅色之鐵鹽，可以蒸餾而不分解之鋁鹽(沸點 314°)及鉍鹽(沸點 270°)等。後二種之組織可以按 Werner 之坐標理論以下式代表之：

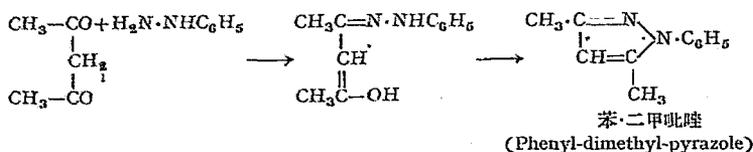


此種分子式之正確經 Mills 及 Gotts. 證明之，二氏曾分解此型之鉍錯鹽 [苯甲醯丙酮酸之鉍鹽 (Beryllium salt of benzoyl-pyruvic acid)]：

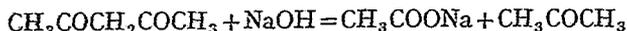


爲兩光學異構體。其鏡像異構祇有於兩二酮根基如上列公式佔據鉍之 4 個坐標位置及其包圍中心原子之佈置爲四面體時方有可能。

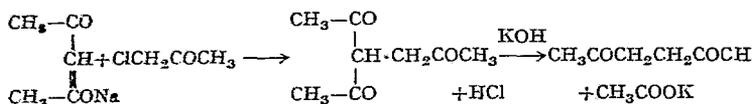
β -二酮中兩羰基之位置，於各種反應劑如苯肼、脛胺等與羰基反應時，能使雜環化合物產生：



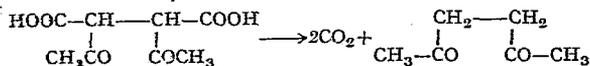
再 β -二酮與鹼共熱則普通分解爲酸及酮：



丙酮基丙酮 (Acetyl-acetone) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 普通製取 γ -二酮法，係令乙醯丙酮鈉 (Sodium acetyl-acetone) 與 α -氯酮縮合，再使其反應產物三酮爲鹼分解而得：

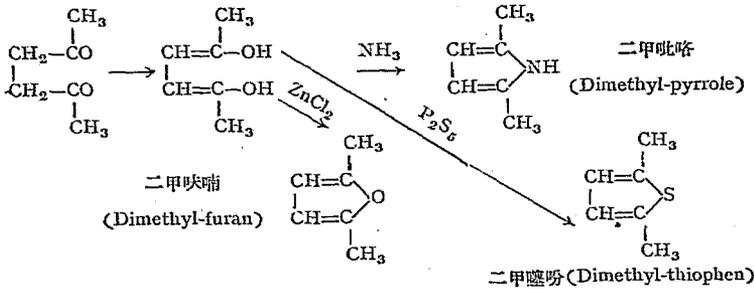


丙酮基丙酮尋常由二乙醯丁二酸 (Diacetyl-succinic acid) 加熱而成：



最簡單之 γ -二酮無色，有芳香氣味，沸點 191° ，熔點 -9° 。其與類似物之特性爲易於構成雜伍環，是由於能以二烯醇式 (Di-enol form) 反應之故，例如與氮成二甲吡咯，與硫化磷成二甲噁吩，與脫水劑 (P_2O_5 ，

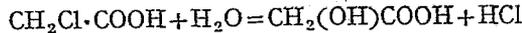
ZnCl₂)成二甲呋喃:



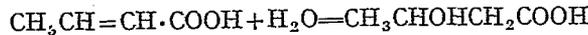
一 羧基酸

有兩主要方法用於一羧基酸 (Monohydroxy-carboxylic acid) 之普通合成:

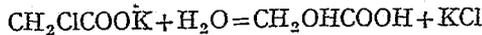
(a) 鹵代脂肪酸中鹵之替換, 可以水或鹼共熱以促成之:



(b) 不飽和羧酸(見前)與水之加成, 可與鹼或硫酸共熱以促成之:

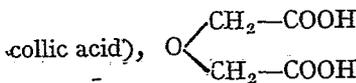


乙醇酸 (Glycollic acid) CH₂OHCOOH 此物偶存於植物(甜菜、葡萄)中。可由氯乙酸鉀水溶液經長時間加熱而成:



工業上或用鉛為電極, 使草酸經電還原而得。

乙醇酸為無色晶體, 易溶於水。有各種不同酸酐, 例如: 乙交酯



乙醇酸於近時曾用布帛印染。

乳酸 (Lactic acid) α-羥基丙酸(α-Hydroxy-propionic acid)CH₃

CHOHCOOH, 或稱亞乙基乳酸(Ethylidene lactic acid), 存於自然界中。 β -羥基丙酸(β -Hydroxy-propionic acid or Ethylene lactic acid), 可由合成法得之。

尋常乳酸(α -羥基丙酸)具一個非對稱碳原子, 故其失旋式與光極偏轉式並存。Scheele 首發現其為酸乳之成分。

菌類之能將糖轉變為乳酸者為數甚多。據 Buchner, 此種菌類含有酵素, 即乳分解酵素(Lactacidase), 能促成碳水化合物之分解。依桿菌與糖之性質而產生失旋或兩偏轉式中之一種。

*d*l-乳酸及 *l*-乳酸 係由葡萄糖、蔗糖及麥芽糖(乳糖則否)經桿菌 *Delbrücki* 之作用而成。此種方法近時用於商品乳酸之生產, 所用之溫度為 50°。少許白堊粉加入發酵液中以中和所成之酸, 否則菌之生長將為酸所遏抑而終止其作用。甜乳漿之糖即乳糖則由他種桿菌例如乳酸菌(*B. Lactis acidii*) 轉變為乳酸。

肉乳酸(Sarco-lactic acid) 此物存於肌肉中甚為重要, 蓋由獸臟粉(另見)經下列之反應而成: 獸臟粉 \rightarrow 己糖二磷酸酯 \rightarrow 丙糖磷酸酯 \rightarrow 甘油磷酸酯 \rightarrow 丙酮酸, 最後還原而成乳酸(*Emlden*)。肌肉中乳酸含量隨肌肉之活動而增加。所成乳酸祇有一部份分出, 其他部份於肌肉收縮時又復轉變為獸臟粉(*Meyerhof*)*。

乳酸存於無數食品及飲料中, 蓋由於碳水化合物之菌分解而來, 故如酸乳、葡萄酒、酸菜、酸蘿蔔、黃瓜、乾酪中皆有之。

純粹的化學製備法可供實用者為 α -氯丙酸之氯經水或氧化銀之作用而為羥基所替換, 尤著者為糖(葡萄糖、果糖等)以鹼之分解。如是所產生之液體中可含達 60% 之乳酸。

純 *d*l-乳酸為清澈黏液, 易溶於水。沸點(14mm)為 122°。完全純淨者為結晶體, 熔點 18°。

光極偏轉者熔點為 26°。其偏轉之程度與濃度有關。於 10% 溶液 $[\alpha]_D = 3.8^\circ$ 。 *l*(+)-乳

*見 Otto Meyerhof, Die chemischen Vorgänge im Muskel und ihr Zusammenhang mit Arbeitsleistung und Wärmebildung. Berlin, 1930.

酸轉個極面至右，*d*(-)-乳酸轉之至左。反之，*l*(+)-乳酸之一切酯及鹽均為左旋者。其組態見氨基酸章。*l*(+)-乳酸(肉乳酸)與右旋甘油酸(另見)及存於蛋白質中之天然氨基酸具同一之組態。

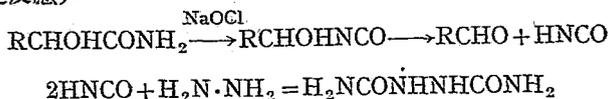
因乳酸易由發酵方法得之，且成廉價物品，故於工業上頗有用途。製革工業用以脫除皮革之灰質；染色之鉻鹽媒染法中用作鉻酸鹽之還原劑。檸檬水及香精等亦加入乳酸。醫藥上用為腐蝕劑。

乳酸鎂為印刷及染色之媒染劑。乳酸鉍用於鞣皮。乳酸鈣用於醫藥為不刺激之鈣劑(乳酸鎂為利尿劑)。糖漿狀之乳酸鉀及乳酸鈉作為甘油之代用品等。

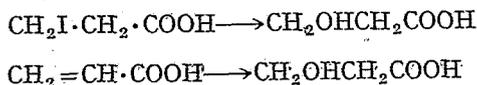
乳酸似乙醇酸，有構成酸酐之傾向，其中數種為已知者，例如乳酸酐(Lactic anhydride)， $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ，及環丙交酯(Cyclic lactide)(由乳酸之長時間加熱而成)，

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{O}-\text{CO} \\ | \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CHCH}_3 \end{array}$$

α -羥基羧酸之酯胺有如其他酯胺，以鹵及鹼處理之則分解。惟中間生成之異氰酸鹽崩裂為醛及異氰酸。後者可用聯氨(肼)檢定之，成聯氨二酸之酯胺(Hydrazodicarboxylic acid amide)(Weerman 檢定 α -羥基酸之反應)：



β -羥基丙酸 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{COOH}$ 由 β -碘丙酸與水共熱或由丙烯酸以氫氧化鈉加水而成：



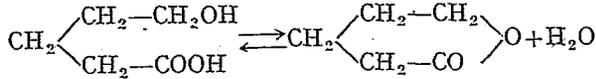
是為糖漿狀液。除水劑轉變之為丙烯酸而不為酸酐。

β -羥基丁酸 (β -Hydroxy-butyrlic acid) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$

其左旋體常含於尿中，尤其患重態糖尿病者，常與丙酮及丁酮酸 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ 並存， β -羥基丁酸顯然由後者還原而成。且亦可於

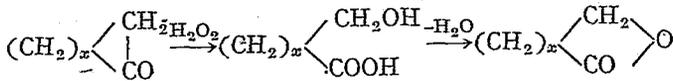
酸之內酯)可還原而直接生羥基醛[醛糖(Aldoses)]。

δ -羥基羧酸(δ -Hydroxy-carboxylic acids) δ -內酯係由 δ -酮羧酸還原而成。如上述,此種內酯不如 γ -內酯之穩定,且其環較易破裂:

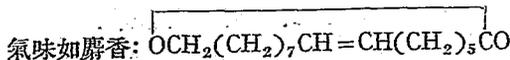


就他方面言之,據 Kerschbaum¹⁵ 之探討,內酯環項數衆多者穩定性較大。此等富有意義之物質且為植物香精油之成分。白芷根(Angelica root)油中有麝香氣味之要素曾經印證為十五醇-(15)-酸-(1)之內酯[Lactone of pentadecanol-(15)-acid-(1)]: $(\text{CH}_2)_{13}$ $\begin{cases} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{cases} \text{O}$ 。其人工製備法係由溴-(15)-十五酸[Bromo-(15)-Pentadecylic acid]及氧化銀而成,惟更佳則由環十五酮(Cyclo-pentadecanone)以Caro's酸之氧化(Ruzicka¹⁶),或由十五醇-(15)-酸-(1)[Pentadecanol-(15)-acid-(1)]之直鏈多元酯之解聚(Depolymerization)(Carothers¹⁷)。其熔點為31—32°,沸點(15mm氣壓)176°。

其他高級環酮與環十五酮同,可由同一方法氧化為14至18項之內酯。於此儘許有 ω -羥基酸為中間物:



組織相似之十六烯-(7)-醇-(16)-酸-(1)[Hexadecen-(7)-ol-(16)-acid-(1)]之內酯見於麝子油(Musk-seed oil)中,稱之為Ambrettolide,

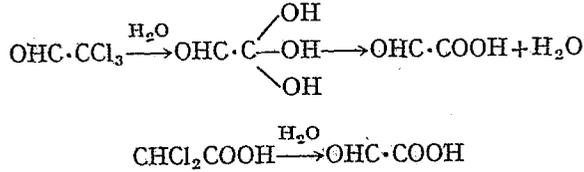


關於高級環系之存在可能性見於環己烷之衍生物章。

醛 羧 酸(Aldehylic carboxylic acids)

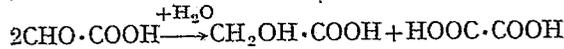
乙醛酸(Glyoxalic acid 或 Glyoxylic acid) $\text{OCH}\cdot\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ 或

$(\text{HO})_2\text{CH}\cdot\text{COOH}$ 此酸存於未熟之果實中，果實成熟時則漸消失。其製備由乙二醇，乙醇酸或醇以硝酸氧化，或由三氯乙醛或二氯乙酸與水共煮。由此等合成即可知其組織：



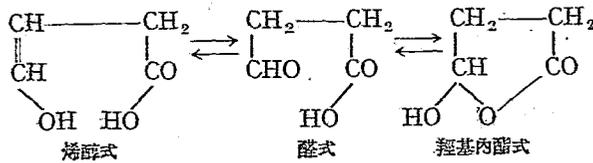
近時工業上製造乙醛酸係用草酸電解還原，以汞或鉛為電極。

此化合物呈羧酸及醛之反應。其硝酸銀氨液之還原及脬之構成皆為其醛基之作用。與苛性鈉共熱，則乙醛酸轉變為乙醇酸及草酸：

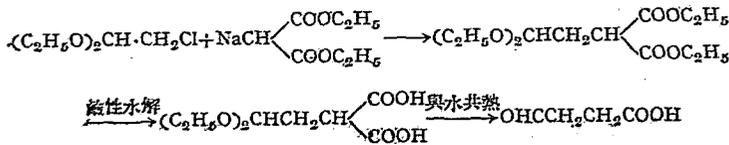


因其堅固保留一分子水，故亦可視之為一種醛之水化物 $(\text{HO})_2\text{CH}\cdot\text{COOH}$ 。無水乙醛酸可由其水溶液以硫酸或五氧化磷於真空中蒸發而得。乙醛酸為無色有吸濕性之漿液。

同系醛尚有已知之代表物，其中除有真正之醛式外，尚存有幻變式[羥基內酯 (Hydroxy-lactone)]者，且在某種情況下亦作烯醇式反應：



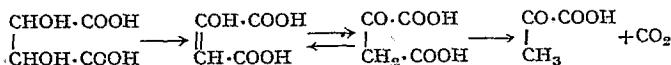
一種方法可用以製備此族大多數之化合物者，為氯縮醛 (Chloro-acetal) 與丙二酸酯 (Malonic ester) 之縮合，繼以反應產物之水解：



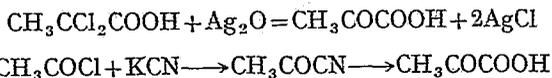
酮羧酸 (Ketonic carboxylic acids)

依照羰基與羧基相對之位置，乃有 α -、 β -、及 γ - 酮酸 (Ketonic acids) 等類。每類各有其特性。

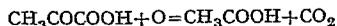
丙酮酸, 焦性失旋酒石酸 (Pyruvic acid or Pyroracemic acid) CH_3COCOOH 此化合物不但為最簡單亦為最重要之 α - 酮酸。其名稱由酒石酸而來，蓋由酒石酸與硫酸氫鉀蒸餾所得者產量甚佳。其作用步驟如下：



此酸為 Berzelius 由上述方法所發現，迄今尚未得更佳於此之製法。當然其他方法尚多，例如由 $\alpha\alpha$ - 二氯丙酸 ($\alpha\alpha$ -Dichloro-propionic acid) 之以水或氧化銀水解，或乙醯氰化物 (丙酮酸之腈，易由乙醯氯得來) 之水解：



丙酮酸為液體，沸點為 165° ，熔點為 13.6° 。具刺激臭，與水能溶和，其電離常數為 5.6×10^{-3} ，於羧酸中為高值。其酮基易與羧酸反應成酐，與苯脲反應成苯脲。使硝酸銀氨液還原，且易加氫 (由鈉汞齊) 而成乳酸。氧化則成乙酸及二氧化碳：



丙酮酸對於濃硫酸性態甚為特殊，緩和加熱即生一氧化碳而分解。一切已知之 α - 酮酸均呈此反應，故可以資檢定之用。 α - 羧基羧酸 (即如酒石酸) 亦有此種反應，以硫酸處理生一氧化碳。

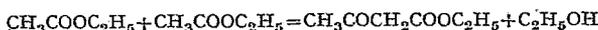
丙酮酸為酒精發酵中糖分解之中間產物，繼續變化則脫去二氧化碳成乙醛 (見前)。於器官 (肝臟) 中可變成相當之氨基酸，即氨基丙酸 (Alanine), $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。其他 α - 酮酸性態亦然。

丙酮酸於工業上曾用以製造 2-苯基噁唑-4-羧酸 (Atophan) (另詳) 及其衍生物青年，

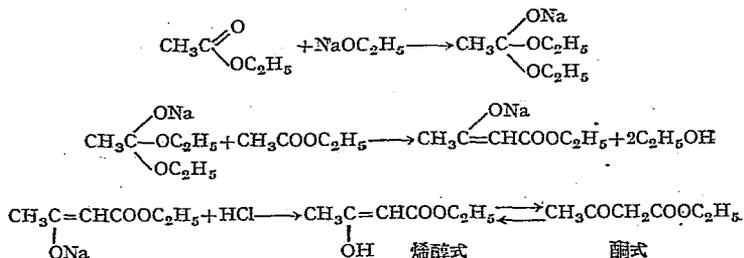
此類藥物用爲茄風劑。

丁酮酸(Acetoacetic acid) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ 游離之 β -酮酸甚不穩定,極易分解爲二氧化碳及酮,故罕有用之者。惟其鹽類,尤其酯類,較爲穩定,且酯類因善於反應,故爲化學製備上最重要物質之一。其最簡單而亦最有意義者爲丁酮酸乙酯 (Acetoacetic ester), $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。

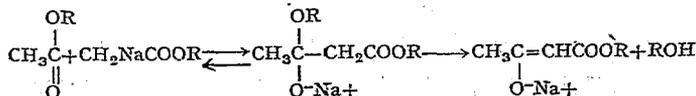
其製備係由二分子乙酸乙酯,以鈉,乙醇鈉或氨基鈉使之縮合而成 (Geuther, W. Wislicenus, Claisen):



關於此種重要反應之機構頗多試驗及意見。Claisen以爲乙醇鈉(亦可單獨用鈉以與反應中所生之醇化合而成乙醇鈉)先與一分子乙酸乙酯加合,此加合產物又與第二分子乙酸乙酯結合而成丁酮酸乙酯鈉 (Sodium acetoacetic ester):



惟近時之意見,據 Arndt 則反應之第一相爲可逆者,包含 1 分子乙酸乙酯之一鈉衍生物(『甲烯成分』)與第二分子乙酸乙酯(『酯成分』)之羰基之加合。第二相爲不可逆者,一質子及一陽向 OR- 游子因更多鹼量之作用乃被解放而生一醇鹽, RONa :



若獨用鈉以代醇鹽,則主要副產物爲二酮及羧醇(Acyloin, $\text{R}, \text{CHOHCO} \cdot \text{R}$),如依下方程式所成:

其他關於製備物中此兩異構體存在之左證，為 Knorr 之將此兩軀變異構體 (Desmotropic forms) 分離。

將尋常丁酮酸酯冷凝至 -78° ，有良好之結晶體分出，雖於低溫下紅色氯化鐵反應經時較久始行呈現，而其性質與『平衡』之丁酮酸酯所差甚微。顯然此為酮式。他方面則 Knorr 於 -78° 將酯從其鈉鹽分出時發現其折射率高超甚巨，且加入氯化鐵時立即呈現紅色，足知其含有高百分率之烯醇式。此液體於 -78° 尚不凝固。

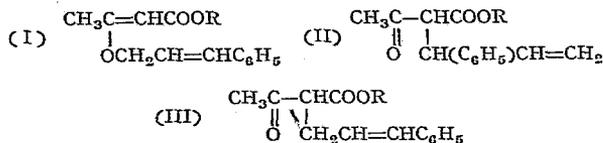
由此軀變異構體之分離，丁酮酸酯之幻變問題乃大致解決。嗣後 K. H. Meyer 得更簡單之兩異構體分離方法。若屏除一切足以使酯烯醇化之影響，尤其玻璃之鹼，則丁酮酸酯可於石英器中分餾。大多量烯醇式集於蒸餾物之第一部分，其剩餘物為純粹之酮式。分為等容積之四部分所含烯醇式數量如下：

第一部分	含	22.0% 烯醇式
第二部分	含	11.0% 烯醇式
第三部分	含	2.5% 烯醇式
第四部分	含	0.0% 烯醇式

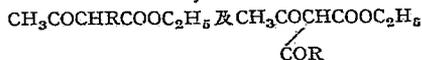
又丁酮酸酯之烯醇式乙酸鹽用 1% 草酸水解，亦可得純粹之烯醇體。

於製備之用途上丁酮酸酯與醯氯及鹵煙之反應尤為重要。游離酯罕用為出發物(雖然酯與溶解於吡啶中之醯氯反應)，而最常用者為其鹽，尤其丁酮酸酯鈉。如上述，此鈉鹽由烯醇式而來，故其與鹵煙常生 C-煙基衍生物頗堪注意。與醯氯則其轉變趨兩方向：除 C-醯基化合物外，尚有醯基與氧原子相聯之化合物構成。O-衍生物之由酯之烯醇鈉及有機鹵成分之由複分解而來固不難了解，而 C-煙基及醯基衍生物之構成則頗不易解釋。Claisen 較舊之見解，以為 O-衍生物先成而後轉變為 C-衍生物，其說不復受人擁護。由各種觀察所得之結論為：丁酮酸酯之煙基化及醯基化間以 C-原子上之直接取代為最可能。

即如下列化合物 I 異構為 II，而苯丙烯溴 $C_6H_5CH=CHCH_2Br$ 對於丁酮酸酯之直接作用則生 III。是則 I 於後來反應中不能為中間產物(W. M. Lauer, E. I. Kilburn):

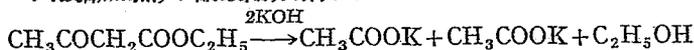


如是之合成可得丁酮酸酯其類型為:

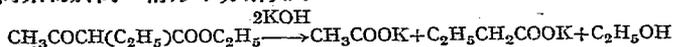


者之任何同系物。視試驗之情況如何可以將丁酮酸酯與其同系物及衍生物分解為羧酸及簡單酮，此節尤為重要。

與濃鹼加熱，丁酮酸酯分解如下:



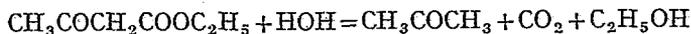
其同系物於同一情形下分解如下:



是為丁酮酸酯之酸水解。所生為脂肪酸，故為製備脂肪酸之重要方法。

稀鹼則將丁酮酸酯及其同系物主要分解為酮。

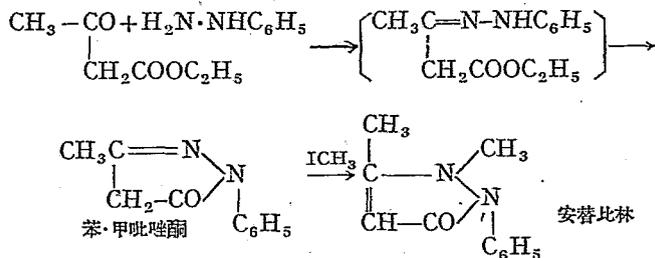
酮水解 因此反應進行頗順利，而丁酮酸酯亦易於合成，故於酮之製備甚為有用:



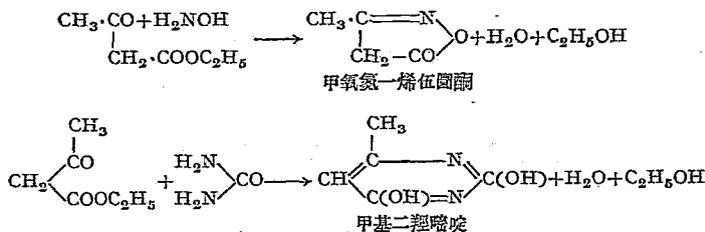
酮水解從生物方面言之亦一重要反應。本書中他處曾述及脂肪酸於器官中氧化，經 β -羥基及 β -酮基羧酸而成酮；又述及脂肪之酸敗可追溯於酮之由於 β -酮基羧酸之構成，而 β -酮基羧酸則由脂肪酸經徵之作用而成。

丁酮酸酯之酮基易與羰基反應劑發生反應。此種反應，有如 β -二酮之情形，常趨於環狀化合物之構成。例如與苯肼成苯·甲二氮一烯伍

圖酮即苯·甲吡唑酮(Phenyl-methyl-pyrazolone), 由此甲基化乃得解熱劑,「安替比林」(Antipyrine):



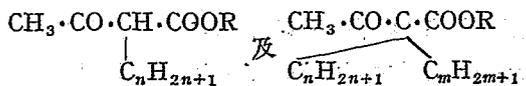
丁酮酸酯與脛胺成甲氧氮一烯伍圖酮即甲異噁唑酮(Methyl-isoxazolone), 與脛生雜陸圖, 即二氮三烯陸圖即嘧啶(Pyrimidine)之衍生物:



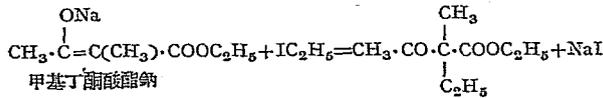
丁酮酸酯為無色氣味甚佳之液體, 沸點為 181°。其游離之酸可由其鈉鹽審慎酸性化及以醚提取而得, 成晶塊, 甚不穩定, 易脫去二氧化碳而分解為酮。其為「丙酮體」而存於糖尿病者之尿中已屢涉及。於器官中能還原為 β- 羥基丁酸(見前), 而後者復經可逆之反應仍氧化為酯。

丁酮酸酯及其他於工業上用以製備無數之吡唑酮染料及藥物如 Antipyrine, Pyrimidone 等, 又用以合成理論上重要之物質。

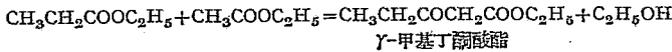
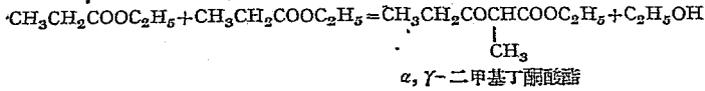
同系之酮基羧酸及丁酮酸酯之同系物已知者為數甚多。其類型:



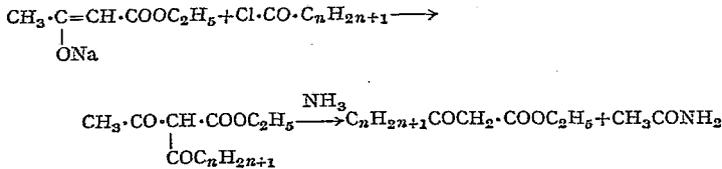
爲一次及二次烴基化之丁酮酸酯，製法最便。引進之第二烴基可與第一烴基不相同：



其他同系物可由高級脂肪酸酯縮合而成：

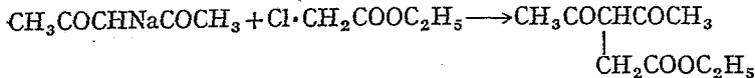
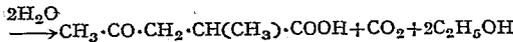
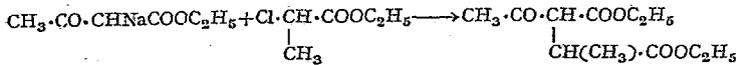


從丁酮酸酯之C-醯基衍生物可以用氨及乙醇鈉脫去其CH₃CO-基而得丁酮酸酯之同系物：



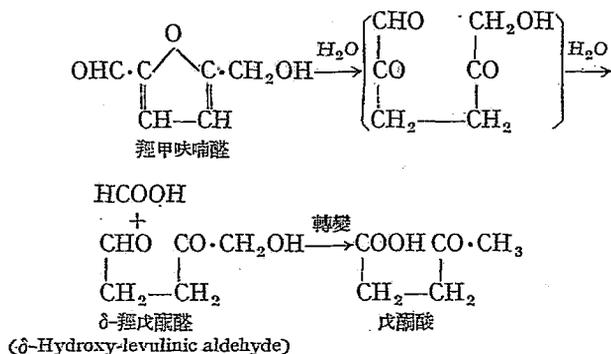
丁酮酸酯同系物之化學性質與其母體之化學性質完全相似。其中衆多存於天然變化(例如脂肪之酸敗)之中間產物中。

戊酮酸，左旋糖酸(Lævulinic acid) $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ γ -酮酸可由丁酮酸酯或乙醯丙酮對於 α -鹵代脂肪酸之作用，再使其產物經鹼水解而成：

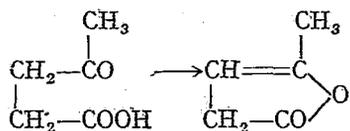




惟最簡單之 γ -酮基羧酸即戊酮酸常由其他方法製備。以糖加熱產量甚佳(Tollens), 尤其用己醣, 如果糖, 葡萄糖, 分解乳糖與濃鹽酸加熱最好。此反應於糖每分子之具六碳原子者尤為特殊, 故可用於此類糖之檢定。由碳水化合物轉變為戊酮酸之反應甚複雜。第一反應產物為羥甲呋喃醛(Hydroxy-methyl-furfural)(另見), 此物如 Kiermayer 所示, 可以儘量轉變為戊酮酸及甲酸, 或許有 δ -羥戊酮醛構成為其中間產物(Pummerer):



戊酮酸為晶體, 熔點為 37° , 可以蒸餾而不分解(沸點約 250°), 且不崩解為 CO_2 如 β -酮酸然。如繼續加熱, 則內部失水而成內酐:

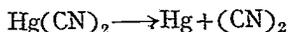


第十七章 氰 二元羧酸

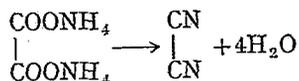
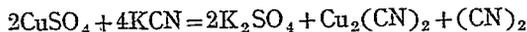
I. 氰 NC-CN

游離氰或『雙氰』(Dicyanogen)曾由攝譜儀於彗星中發見之；且於鎔鐵爐爐氣中獲得其小量。

其製備用同一之反應如 Gay-Lussac 所發現者，即氰化汞受熱之作用：



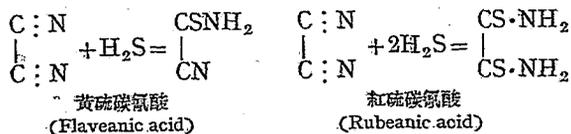
由氰化鉀溶液對於硫酸銅之作用，或由草酸銨以五氧化磷去水，亦可得之：



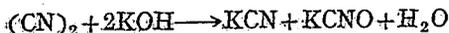
後者足以表明氰之組織，是為草酸之腓，故水解則成草酸。

氰有刺鼻臭味。沸點為 -20.7° ，熔點為 -34.4° 。為有毒強吸熱之化合物，燃燒時生甚熱之紫焰，再轉變為橙色。頗溶於水，惟溶液迅即分解而成褐絮狀物質〔水解氰酸(Azulmic acid)〕。久熱於 400° ，則變成聚合體，即聚氰(Paracyanogen)，是為褐色之粉。於製氰時聚氰亦為副產物。

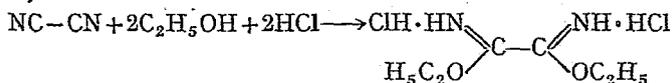
硫化氫與氰加合與水同，所成者為黃色與紅色硫碳氰酸：



氰對於鹼之反應與鹵素相似，成氰化物及氰酸鹽：

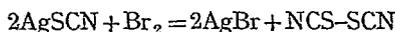


腈族之其他加成反應可述者為與醇及氯化氫成亞氨基醚：



II. 游離硫氰 NCS-SCN

硫氰(Thiocyanogen)近由 Söderbäck 以銀、鉛或汞之硫氰酸鹽與溶於無化學作用之溶劑(例如二硫化碳)中之溴或碘反應而成：



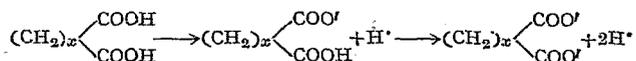
後來知鹼金屬硫氰酸鹽之電解亦生硫氰。是為甚不穩定之物，可由二硫化碳中結晶而出，熔點為 -3° 。其與鹵相似處較氫所呈現者尤甚。金屬，如金，能為硫氰溶液轉變為硫氰酸鹽；硫氰可取代有機物中之其他原子或原子團，而替換一氫原子。硫氰之水解產物除硫氰酸外，生次硫氰酸(Hypothiocyanic acid) $\text{HO} \cdot \text{SCN}$ ；次硫氰酸又分解，而分解產物中有氫氰酸及硫酸。

III. 飽和二羧酸

前九種正二元羧酸可以俗名稱之：

$\text{HOOC} \cdot \text{COOH}$	乙二酸, 草酸 (Oxalic acid)
$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	丙二酸, 縮蘋果酸 (Malonic acid)
$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	丁二酸, 琥珀酸 (Succinic acid)
$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$	戊二酸, 膠酒石酸或膠酸 (Glutaric acid)
$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$	己二酸, 凝脂酸 (Adipic acid)
$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$	庚二酸, 蒲桃酸 (Pimelic acid)
$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$	辛二酸, 軟木酸 (Suberic acid)
$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$	壬二酸, 硝氧化油酸 (Azelaic acid)
$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$	癸二酸, 皮脂酸 (Sebacic acid)
$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$	十一二酸 (Nonane-dicarboxylic acid)

是皆良好結晶之固體。前列者易溶於水，高級者溶解性稍差，又酸之具奇數碳原子者常較含偶數者更易溶解。其電離有兩步，先成壹價，次成貳價之負游子：



與脂肪酸比較，則二元羧酸具較高電離常數，故為較強之酸，尤其草酸為然（見下表）。

不但其溶解性於同系之間有變更，即其熔點亦然。酸之含偶數碳原子者較含奇數碳原子者熔點為高。於相當關係上與脂肪酸對照，則二元羧酸之熔點隨分子量之增加而低降，至少於交互成對之系列中為然。

二元羧酸物理性質

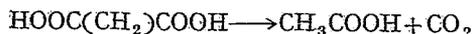
	熔 點	於 20° 溶 於水(%)	電 離 常 數	
			k_1	k_2
乙二酸 HOOC-COOH	189.5	8.6	$3.8 \cdot 10^{-2}$	
丙二酸 HOOC(CH ₂)COOH	133	73.5	$177.0 \cdot 10^{-5}$	$4.37 \cdot 10^{-6}$
丁二酸 HOOC(CH ₂) ₂ COOH	183	5.8	$7.36 \cdot 10^{-5}$	$4.50 \cdot 10^{-6}$
戊二酸 HOOC(CH ₂) ₃ COOH	97.5	63.9	$4.60 \cdot 10^{-5}$	$5.34 \cdot 10^{-6}$
己二酸 HOOC(CH ₂) ₄ COOH	153	1.5	$3.90 \cdot 10^{-5}$	$5.29 \cdot 10^{-6}$
庚二酸 HOOC(CH ₂) ₅ COOH	105.5	5.0	$3.33 \cdot 10^{-5}$	$4.37 \cdot 10^{-6}$
辛二酸 HOOC(CH ₂) ₆ COOH	140	0.16	$3.07 \cdot 10^{-5}$	$4.71 \cdot 10^{-6}$
壬二酸 HOOC(CH ₂) ₇ COOH	108	0.24	$2.82 \cdot 10^{-5}$	$4.64 \cdot 10^{-6}$
癸二酸 HOOC(CH ₂) ₈ COOH	134	0.10	$2.8 \cdot 10^{-5}$	
十一二酸 HOOC(CH ₂) ₉ COOH	110			
十二二酸 HOOC(CH ₂) ₁₀ COOH	126			
十三二酸 HOOC(CH ₂) ₁₁ COOH	112			

二元羧酸之化學性質自必首先為其羧基所控制。一切脂肪酸之反應，其中有羧基參加者，亦再見於二元羧酸，其效果亦照例加倍。惟亦有

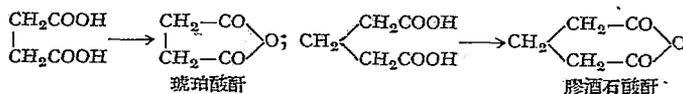
新反應由於兩羧基之相互作用或由於其特別位置所促成者。尤堪注意者為二元羧酸於加熱時之性態。草酸於加熱時甚易分解為甲酸與二氧化碳：



縮蘋果酸對於熱亦不穩定。若兩羧基同附於一碳原子上，則其中之一常易因加熱而解除。縮蘋果酸及其衍生物即如是分解為二氧化碳及脂肪酸：

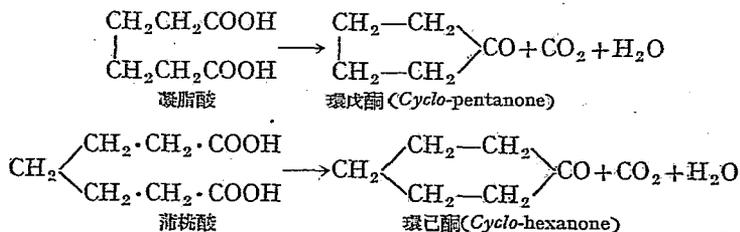


其次之琥珀酸及膠酒石酸之性態則不然。於加熱，或以乙酐或乙酐處理之，則失水而分別成五項或六項之環酐：



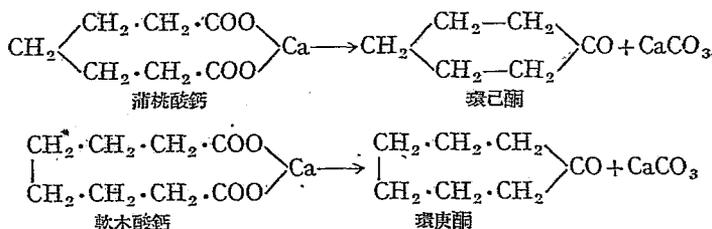
凝脂酸於加熱時成一聚合之酐，於真空蒸餾則此聚合物成單分子之酐。

由較高級之二羧酸不能再得此種內酐；於此又獲證明伍圓及陸圓穩定性及優越位置之新例。此種事實經 Blanc 之檢定而益足重視，蓋凝脂酸及蒲桃酸以乙酐蒸餾，亦封閉為環狀衍生物，惟不成環酐而成環酮，亦為伍圓及陸圓也：



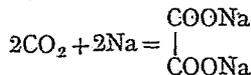
二羧酸此類互異之性態可資實用，以檢定二羧酸未知之組織，及其二羧基相互之地位 (Blanc, Windaus)。

癡脂酸及蒲桃酸亦可於其鈣鹽蒸餾時轉變為環戊酮及環己酮。相似之環鏈封鎖則可由軟木酸及硝氧化油酸之鈣鹽而得環庚酮及環辛酮，惟產量較差。然九項之環酮終難構成，即或有之，亦但微跡而已（參閱環烷衍生物章）。



草酸 即乙二酸，成爲鹽而廣佈於植物界中。其不溶解之鈣鹽存於細胞壁及細胞之內部。藻類、微菌、地衣及蕨類所含尤富，惟亦見於高等植物中。其酸性鉀鹽[酢漿鹽 (Salts of sorrel)] 見於酢漿草及羊蹄草類植物 (Oxalis & Rumex) 中；其鈉鹽見於鹽角及石蒜 (Salicornia & Salsola) 中；其鎂鹽見於禾本科 (Gramineae) 之葉中。人畜尿中常含少量草酸鈣 (病態者尤多——草酸尿)。多數動物器官中亦有之。其亞鐵及鈣鹽偶見於礦物。

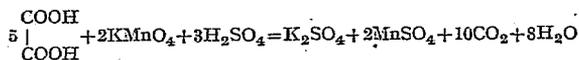
衆多製備草酸之法有已述及者，如乙二醇之氧化，氫之水解，甲酸鈉之迅速蒸餾，均可生草酸。又乾燥二氧化碳對於鹼金屬之作用 (360°) 堪加注意：



工業上製備草酸方法，則用衆多有機物，尤其碳水化物，與鹼共熔。鋁屑與苛性鈉加熱至 200°，其熔化物冷凝後以水提出草酸 (Dale, 1856)，其淨製藉不溶之鈣鹽。

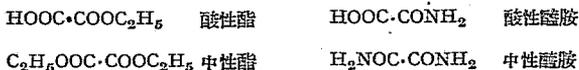
草酸與二分子水成晶體，熱至 100° 則失水。以硫酸處理生二氧化碳、一氧化碳及水： $\text{HOOC} \cdot \text{COOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 。於高錳酸鉀

之酸性溶液中草酸易於氧化為二氧化碳及水。此種反應用於容積分析以使高錳酸鉀溶液標準化：



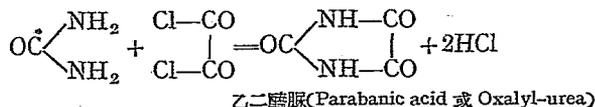
草酸之氯化物，乙二酰氯， $\text{ClOC}\cdot\text{COCl}$ ，係由五氯化磷對於無水草酸之作用而成。為無色液，沸點為 64° 。用於合成。

乙二酰衍尚屬未知，惟其中性及酸性酯，及醯胺皆已知：

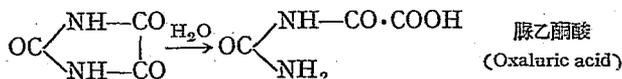


此種化合物之製備與脂肪酸之相當化合物製法相似。

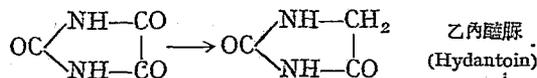
草酸衍生物之重要者有醯脲(Ureide)，乙二醯脲，由乙二酰氯與脲綜合而成：



其由脲酸之以硝酸氧化而成於斷定脲酸之組織有關。其晶體熔點為 $242-244^\circ$ 。以鹼處理時分解為脲乙酮酸：

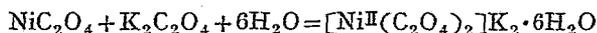
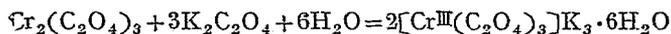
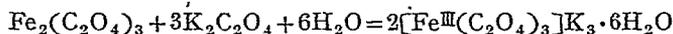


電解還原可以使乙二醯脲生乙內醯脲(另詳)：

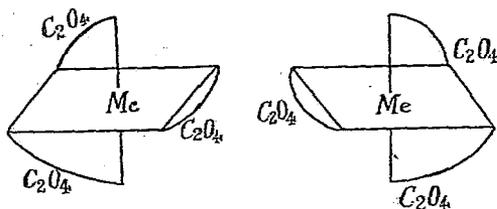


草酸之各種金屬鹽性質特殊。因草酸為二鹽基酸，故有酸性及中性鹽。中性鹼金屬鹽頗易溶於水，而酸性鹽則較難溶解。鹼土金屬之草酸鹽幾不溶解。賴此性質草酸鈣乃用於分析化學以作鈣與草酸之定量測定。重金屬之草酸鹽亦不溶解於水，惟其中多有溶解於鹼金屬草酸鹽之

溶液者。其原因爲鹼金屬與重金屬草酸鹽結合而成草酸錯鹽 (Oxalosalts), 例如:



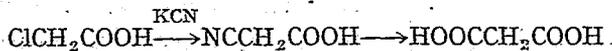
此等錯鹽之組織與其他坐標化合物相同。每個草酸根取得兩坐標位置, 其圍繞於中心之空間佈置爲八面體形。由此種構造式可預測三草酸金屬鹽之鏡像異構爲可能, 此曾經 A. Werner 將三草酸鉻、三草酸鈷及三草酸鎳分解爲光學偏轉式而加以證實者也:



酢漿鹽溶解鐵銹之作用, 卽由於重金屬草酸鹽之能溶解於鹼金屬草酸鹽之溶液中也。

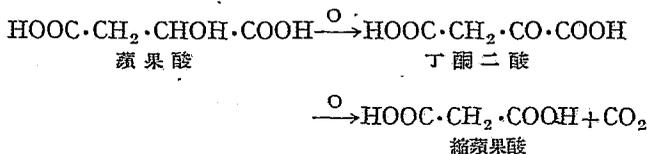
草酸於工業上用爲印花布之媒染劑, 並用於製造染料、糊精、墨水及作爲漂白劑(稻草等)、稀土金屬之沉澱劑等等。由其電解還原可製得乙醇酸及乙醛酸。其鋁鹽及鎳鹽亦用於染色。

縮蘋果酸, $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ 卽丙二酸, 曾於甜菜汁中獲得, 其製備係由氯乙酸及氰化鉀之作用, 先成氰乙酸, 而後水解:



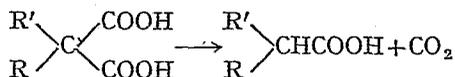
此化合物係於蘋果酸之氧化工作中所發現 (Dessaigues), 其間有

丁酮二酸 (Oxalacetic acid) 成爲不穩定之中間產物:

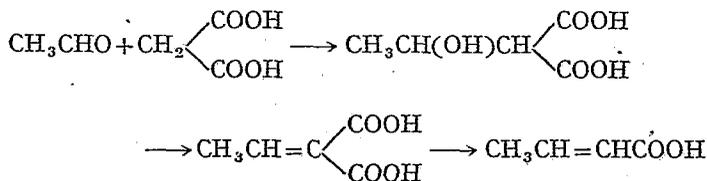


此酸之晶體熔點爲 134° 。其鹽惟鹼金屬者溶於水。

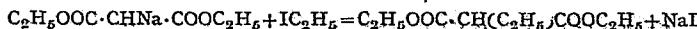
丙二酸及其 C-烷基衍生物加熱時之性態甚爲特殊，失去二氧化碳而生脂肪酸。化合物含二(或更多)羧基聯繫於一碳原子上者，普通不能耐高溫：

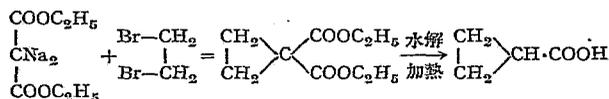


兩負性取代部分對於其所包圍之次甲基之活性化影響，已於各種其他情形中述及。此種影響見於丙二酸及其酯。蓋此化合物甚易與醛及酮縮合，且於適當之試驗情形下，其醛醇式之中間物(羥基二羧酸)可以分離。惟此分離物又易失水而成不飽和之二羧酸，加熱則此二羧酸又變爲相當之不飽和脂肪酸：

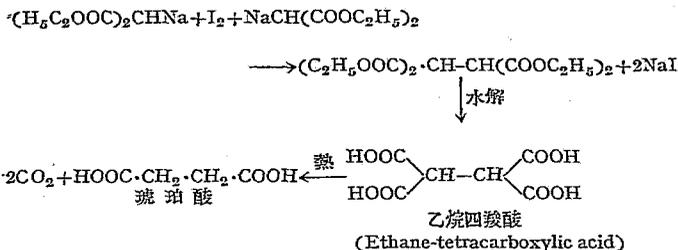


丙二酸中次甲基二氫原子之活動性於其酯中之易爲鈉、鉀及鎂所替換尤爲顯著。其一鈉及二鈉之酯爲合成法上極有用之出發物，其機構及重要性與丁酮酸酯之反應相當。一鈉丙二酸酯與鹵烴及甲苯磺酸反應而生一烴基及二烴基丙二酸酯。與羧酸之氯化物生酮基二羧酸：





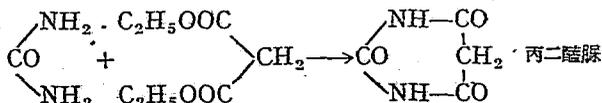
其較高一級之同系物，琥珀酸，可由丙二酸一鈉酯合成之如下：



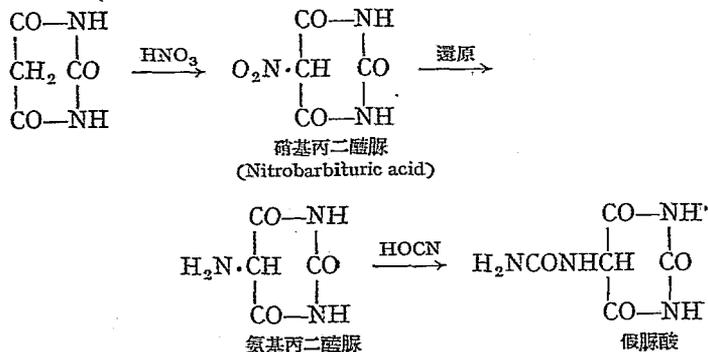
關於銹金屬原子之與氧(如丁二酸酯)抑或與碳聯繫之問題，曾獲詳盡之討論，似乎與碳聯繫之假定為正確。若丙二酸二乙酯之鈉鹽以甲碘處理，丙二酸二甲酯之鈉鹽以乙碘處理，如果反應經過O-羰基之中間階段，則在兩種情形下均應生烯酮縮醛(Ketene-acetal)ROOCCH=C(OCH₃)OC₂H₅。若反應產物水解，蒸去其醇，則用甲碘羰基化所得者應為甲醇，用乙碘羰基化所得者應為乙醇。但在兩種情形下未有引進之羰基可以察出。由此可知反應之進行不經O-羰基階段。

丙二酸之簡單一分子酸衍向屬未知。若酸之自身或其酯與五氧化磷共熱，則生二氧化碳三碳(Carbon suboxide)(見前)。丙二酰氯 ClOCCH₂COCl 易由亞硫酰氯(Thionyl chloride)對於酸之作用而成。氯乙酰酯(Cyanacetic ester)CNCH₂COOR[丙二酸之半腈(Semi-nitrile)]中之CH₂-基與丙二酸自身中之CH₂-基具相同之活動性，故亦常用於製備工作。

丙二酸之醯脲，丙二醯脲(Barbituric acid)，最有意義。衆多合成法可用以製備此物及其C-羰基衍生物。常由丙二酰氯或丙二酸酯與脲縮合而成：



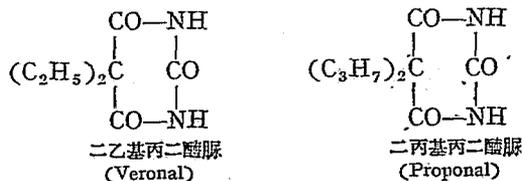
丙二醯脲為美麗晶體，不甚溶於水，具強酸性反應。丙二酸之 CH_2 -基於此仍保持其活動性。經硝酸之作用可以一硝基替換其一氫原子，所得之硝基丙二醯脲可還原為氨基丙二醯脲(Uramil)，經氰酸鉀之作用氨基丙二醯脲又變為假脲酸(Pseudouric acid)：

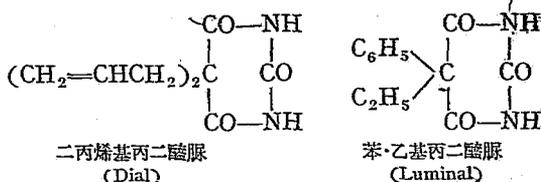


此一切化合物皆脲酸合成之中間階段(見脲酸)。

異亞硝基丙二醯脲 (Isonitroso-barbituric acid) 或脛脲丙二醯脲 (Viouric acid) $\text{HON}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CO-NH} \\ \text{CO-NH} \end{array} \text{CO}$ ，亦饒興趣，係由丙二醯脲或丙酮二醯脲(Alloxan)及脛胺(另見)之亞硝基化而成，且以其鹽之美麗顏色特著。已知者有一藍色及一紅色之鉀鹽，與一紅色及一深黃色之銨鹽。

C-二烷基丙二醯脲於實用上頗重要，因其成一系甚有用之催眠劑(Veronal 族)，尤其 Veronal (*E. Fischer, v. Mering*)，Propional, Dial, Luminal 等，皆為近時最有效而最常用之催眠劑也：

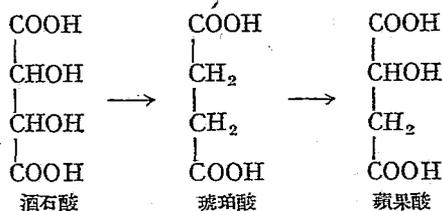




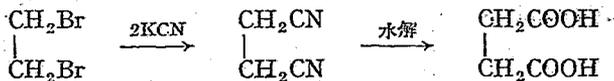
Evipan 爲 N-甲基-C-甲基-C-環己基丙二醯脲 (N-Methyl-C-methyl-C-Cyclo-hexyl-barbituric acid) 之鈉鹽, 廣用作麻醉劑。

琥珀酸, HOOCCH₂CH₂COOH 其名稱因其存於琥珀(Succinum—琥珀)中而來。衆多植物中亦含之(例如未熟之醋栗、葡萄、甜菜汁及大黃); 褐煤、木化石中亦有琥珀酸。蘋果酸及酒石酸之菌分解及蛋白質之發酵(例如乾酪素)均有大量琥珀酸構成。其生於醇發酵中亦重要; 似由於穀酸(Glutamic acid)(蛋白質氨基酸)而來。少數動物之胸腺(Thymus)及甲狀腺(Thyroid)中亦含之。

酒石酸鈹或蘋果酸鈣之菌發酵, 即主要用於該酸之製備。此法能產高純度之琥珀酸:

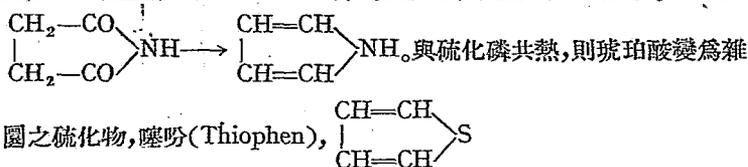


琥珀酸亦爲製備透明松脂(Colophony)時蒸餾琥珀殘屑所得之副產物。最便之合成法係用二溴乙烷經相當之二氰化物(Dicyanide)而成:

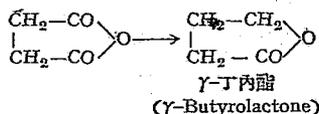


琥珀酸結晶良好, 熔點爲-183°。有構成環狀衍生物之強趨向, 如蒸餾時變爲環狀琥珀酐即丁二酸酐(Succinic anhydride), 其鈹鹽加

熱成丁二醯亞胺 (Succinimide), 後者與鋅末蒸餾得吡咯 (Pyrrole):

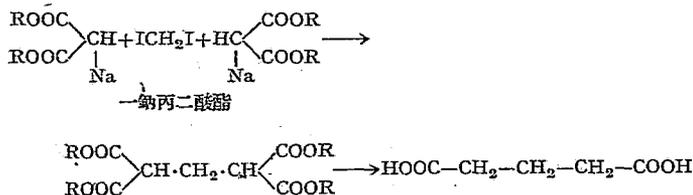


丁二醯氯 (Succinyl chloride), $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$ 此物及丁二醯酐用於衆多合成。例如後者還原而生丁內酯:

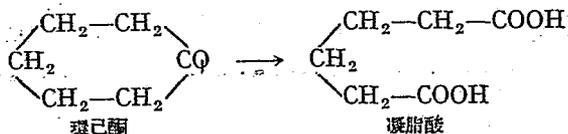


衆多染料例如 Rhodamine S (另見), 即利用丁二醯酐所成。丁二醯亞胺之派化合物爲醫藥中之承配製品。粗製琥珀酸(由琥珀蒸餾而來者)於醫藥上亦有小用途。

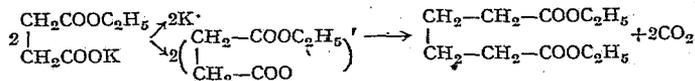
膠酒石酸, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 此物存於甜菜汁及粗綿羊毛洗濯之水中。製備方法甚多, 舉一如下:



凝脂酸, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 此酸亦見於甜菜汁中。脂肪及蓖麻子油氧化能構成凝脂酸, 尤其蘇聯礦油含豐富之環己烷(Cyclo-hexane)者, 可以生成凝脂酸。環己醇(Cyclo-hexanol)及環己酮(Cyclo-hexanone)之氧化爲凝脂酸更易:



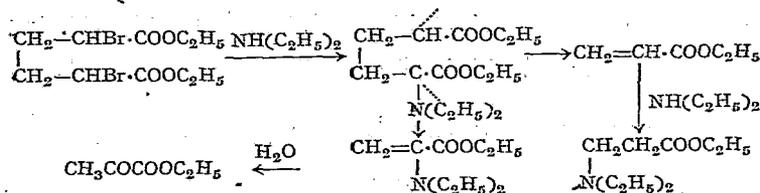
此氧化可用 65% 硝酸於 20—30° 時行之。其他構成方法爲丁二酸乙酯鉀之電解，其反應與 Kolbe 由脂肪酸鹽合成碳氫物相似：



凝脂酸於近時頗有工業上之用途，例如於焙用粉中替代酒石酸及製造礦水，其酯用爲膠化劑等。

其更重要用途爲製備一種新人造絲，所謂“尼龍”絲（“Nylon” silk）是也。此非常強固，堅韌而具彈性之絲由美國 I. E. du Pont de Nemours 出產，是爲一種聚醯胺（Polyamide），由六次甲二胺（Hexamethylene diamine）與凝脂酸共熔而合成者也。

一種有趣之分解，尤其與己醣之醇發酵反應有關者，爲二乙胺對於 $\alpha\alpha'$ -二溴凝脂酸二乙酯之作用。分解所成者爲丙酮酸酯及 β -二乙氨基丙酸乙酯（ β -Diethylamino-propionic ethyl ester）：



(v. Braun, Reynold, C. Fuson)

蒲桃酸, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 此物係由蓖麻子油，或由 1,5-二氯戊烷（Pentamethylene chloride）經脲而來。反芻動物之尿中亦含之。關於水楊酸之還原爲蒲桃酸見水楊酸章。

軟木酸, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ 係由硝酸作用於軟木或蓖麻子油而來。由戊二酸鉀鹽之電解亦可合成之。

硝氧化油酸, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 亦由蓖麻子油之氧化而來，最好用高錳酸鉀爲氧化劑。由油酸之臭氧化，亦易產生之。

皮脂酸, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 此酸常由蓖麻子油鹼性水解所得

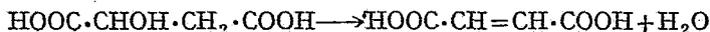
之鈉皂乾餾而成。

高級二羧酸及其羧基衍生物 亦見於軟木中，例如二十二-二酸 (Eicosane-dicarboxylic acid), $\text{HOOC}\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{40}\cdot\text{COOH}$, 及樹皮酸 (Phloionic acid), $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{CHOHCHOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。

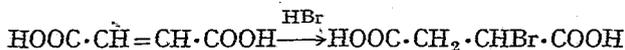
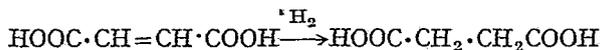
IV. 不飽和二羧酸

最重要之不飽和二羧酸為β-二羧酸，其居首者為蒸餾蘋果酸 (Maleic acid) 及延胡索酸 (Fumaric acid)，因立體異構關係曾經特殊之研討者也。此二酸以下稱為順反丁烯二酸。

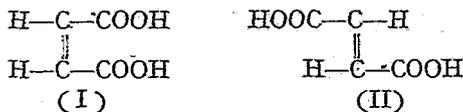
順-與反-丁烯二酸， $\text{HOOC}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ 二者皆由蘋果酸加熱而得，低溫得較多之延胡索酸，高溫則得較多之蒸餾蘋果酸，其反應乃是蘋果酸之脫水：



反之此二酸可於管中與水加熱而水化成 *d*, *l*-蘋果酸。還原則兩酸均成琥珀酸，與溴加合又俱成同樣之溴代琥珀酸：

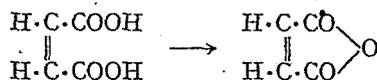


此等反應顯示兩酸具相同之基本構造，故其差異應在乎分子空間佈置之不同。理論預測因其為乙烯式化合物而具 $\text{XHC}=\text{CHX}$ 之類型，其可能之立體異構式有二：

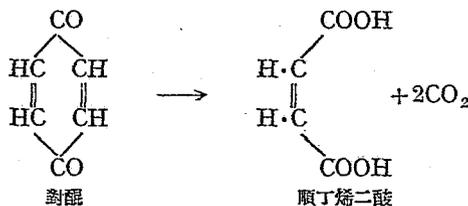


其一必為蒸餾蘋果酸，其他必為延胡索酸。為兩酸指定此兩分子式自屬不難。蒸餾蘋果酸成酐甚易，而延胡索酸則否。後者蒸餾則又變為前者

之酞。酞之構成自以二羧基作順(cis-)之排列者為易，故以順之組態(I)屬諸蒸餾蘋果酸，稱之為順丁烯二酸，而以反(trans-)之組態(II)屬諸延胡索酸，稱之為反丁烯二酸(*van't Hoff, Le Bel, J. Wislicenus*):



順丁烯二酸之組態可由其特殊而簡單之構成方法徵實之。若對醌(Quinone)以硫酸銀及鹼金屬高硫酸鹽之硫酸溶液氧化之，則所得之順丁烯二酸產量甚佳。因醌之兩羧基對於雙鍵處於順之位置，故其氧化產物即順丁烯二酸之兩羧基亦大有『順』之可能：



同時亦當然有少許反丁烯二酸構成，蓋不穩之順丁烯二酸經異構化而成較穩定之反丁烯二酸也。

烯屬化合物立體異構研究之深切無有逾此兩酸者，又從前關於異構體立體分子式之指定可以確實無疑如此兩酸者，亦不多觀，故普通稱順體烯化合物為『蒸餾蘋果酸式』(Malenoid)，反體烯化合物為『延胡索酸式』(Fumaroid)。

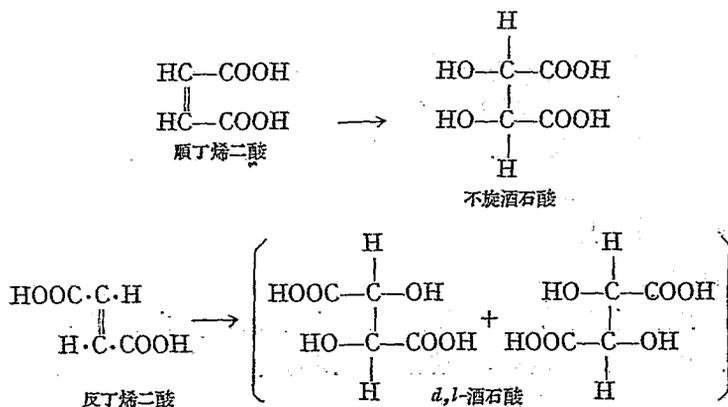
此兩異構酸之物理及化學性差別頗大。順丁烯二酸之熔點為130°，反丁烯二酸之熔點為287°。前者易溶於水，加氧化鋇溶液則沉澱。後者不易溶於水，且加氧化鋇溶液不沉澱。

順丁烯二酸之酸性較強。其初步之電離常數為1.170，反丁烯二酸為0.093。但反丁烯二酸較諸順丁烯二酸第二個羧基之氫原子易於電離(Ostwald)。

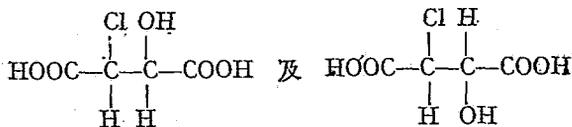
兩異構體中以反丁烯二酸較為穩定。此則不難由其組態知之，蓋根基有相同之電荷者互相排斥，兩負性羧基相距愈遠，則其化合物亦愈穩定，故反丁烯二酸具較穩定之形式。

許多物理及化學影響足以使順丁烯二酸轉變為反丁烯二酸，如暴露於光，熱至熔點，亞硝酸及濃氫鹵酸等作用。碘、氯化汞及微量高硫酸鉀，又第一與第二胺，皆有特效。反之，例如將反丁烯二酸露晒於紫外光以增能量，則至少有一部分能轉變為能量豐富之順丁烯二酸 (Stoermer)。

關於原子團如何與順反異構體如此兩酸類型者相加合之問題亦曾經考慮。其加合見於順或反之位置均有可能。順丁烯二酸經高錳酸鉀氧化，成中體或不旋酒石酸(另見)，而反丁烯二酸則成失旋酒石酸(另見)。因不旋酒石酸於順之位置含兩羥基，故其與順丁烯二酸之加合必在順之位置，而失旋酒石酸之兩羥基係處於反之位置，故反丁烯二酸之加合則在反之位置 (Kekulé, McKenzie):



惟順反丁烯二酸之加合反應不盡如此。次氯酸與順丁烯二酸加合生一種氯代蘋果酸 (Chloromalic acid)，而在同一狀況下反丁烯二酸則成兩種可能之異構氯代蘋果酸之混合物 (Lossen, R. Kuhn):



此兩種氯代蘋果酸曾經人工分解為其光學偏轉形式。

順式烯屬化合物較諸反式異構體催化還原更速 (C. Paal):

異丁烯酸 (Isocrotonic acid) 較丁烯酸 (Crotonic acid) 易於還原,

水芥油酸 (Erucic acid) 較芸薹油酸 (Brassicidic acid) 易於還原,

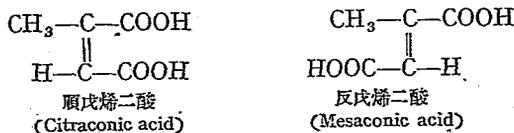
零陵香酸 (Coumarinic acid) 較隣香豆酸 (o-Coumaric acid) 易於還原,

異二苯乙烯 (Isostilbene) 較二苯乙烯 (Stilbene) 易於還原。

天然來源 反丁烯二酸常見於黴 (Boletus 及 Agaricus 屬) 及苔類 (Cetraria islandica) 及延胡索 (Fumaria officinalis) 與其他植物中。其名稱由延胡索而來。此物亦可由糖經菌之作用而成 (F. Ehrlich), 又為動物代謝作用之正常產物。

順丁烯二酸則無天然產出者。

順戊烯二酸、反戊烯二酸、異戊烯二酸 前二種之異構關係與蒸餾蘋果酸及延胡索酸同, 順者成酐, 反者則否:

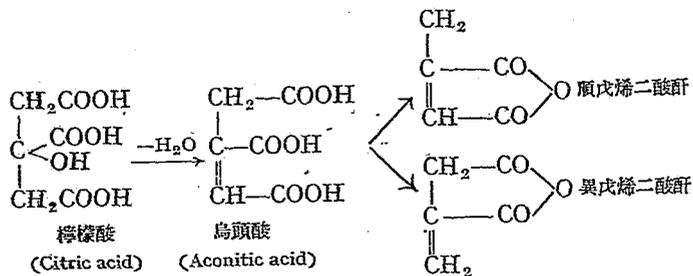


前者為甲基蒸餾蘋果酸, 後者為甲基延胡索酸。

第三種異構之不饱和二羧酸為異戊烯二酸, 或次甲基琥珀酸 (Methylene-succinic acid), 亦屬於此系:



上述三酸俱可從檸檬酸製備之。迅速蒸餾則檸檬酸視二氧化碳解除之位置而成異戊烯二酸及順戊烯二酸之酸酐。前者經反覆蒸餾，大部分成順戊烯二酸酐，由此與水加熱至 150°，即得異戊烯二酸，或與鹼共煮則得反戊烯二酸。檸檬酸分解之中間物為烏頭酸：



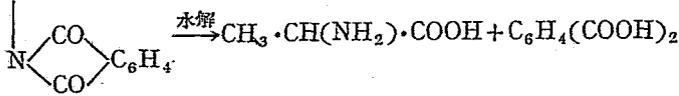
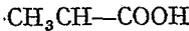
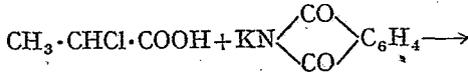
順戊烯二酸熔點為 91°，反戊烯二酸熔點為 202°，異戊烯二酸熔點為 161°。

第十八章 氨基酸及蛋白質

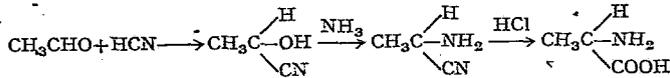
I. 氨基酸*

從純粹化學及生理學觀點言之，氨基酸(Amino-carboxylic acid) 俗稱氨基酸，為饒有意義之物質。氨基酸，或更確切稱之為 α -氨基酸 (α -Amino-acids)，為蛋白質之基本物，由蛋白質水解而成者也。

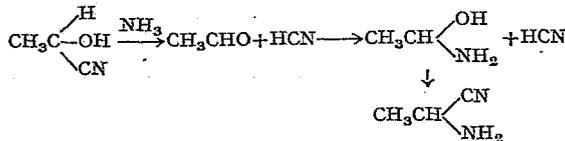
來源及製備方法 1. 常用之氨基酸合成方法係由氨對於鹵代脂肪酸或鄰苯二甲酰亞胺鉀 (Potassium phthalimide) 對於鹵代脂肪酸之作用而製備之。後者之作用尚須以酸水解完成之，以除去苯二甲醯：



2. Strecker 所創之法亦常用者。其出發物為氰醇，由此以氨轉變為氨基腈，於是水解之而得氨基酸：



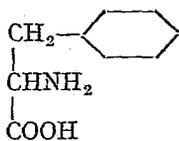
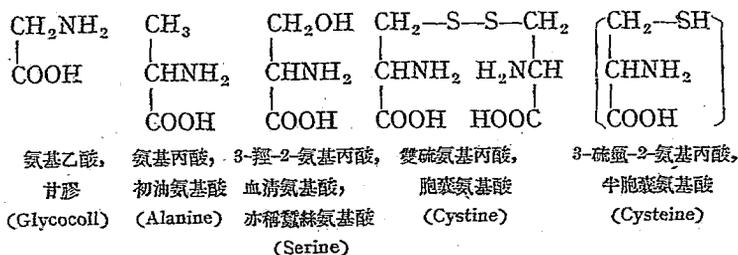
Cocker, Lapworth 及 Peters 對於 Strecker 合成之過程解釋如下：



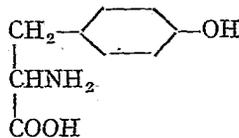
*參考 Emil Fischer, Untersuchungen über Amino-säuren, Polypeptide und Proteine. Vol. I. Berlin, 1906. Vol. II. Berlin, 1923. —H. H. Mitchell and T. S. Hamilton, The Biochemistry of the Amino-acids, New York, 1929. —S. Edbacher, Die Strukturchemie der Aminosäuren und Eiweisskörper, Wien, 1927. —C. L. A. Schmidt, The Chemistry of the Amino-acids and Proteins. London, 1939.

如上述，蛋白質之水解成約二十五種不同之 α -氨基酸。其存於蛋白質中為量各不相同。其分解之實施常用鹽酸或硫酸蒸煮。鹼亦有效，惟水解進行較不順利，且常有氨基酸隨之而失旋者。多數蛋白質可為酵素〔胰酵素(Trypsin)、胃液酵素(Pepsin)〕所分解；胃液酵素於弱酸性溶液(pH 約 3—3.5)中，胰酵素於弱鹼性溶液(pH 約 8)中，最為活躍。迄今已由蛋白質中分離之氨基酸見下表。

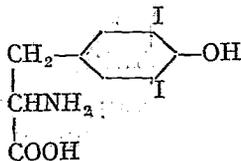
表 1. 已由蛋白質中分離之氨基酸



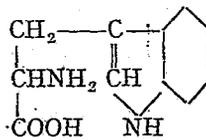
3-苯-2-氨基丙酸
(Phenylalanine)



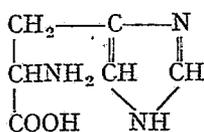
3-對羥苯-2-氨基丙酸，陳乾酪素
(*p*-Hydroxyphenylalanine, Tyrosine)



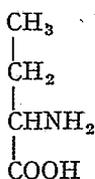
二碘陳乾酪素
(Di-iodo-tyrosine)



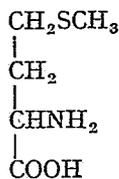
3-吲哚基-2-氨基丙酸，
胰氨基酸
(ϵ -Indolylalanine Tryptophane)*



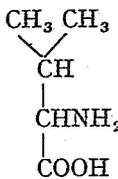
3-亞氨基咪唑基丙酸，
組織氨基酸
(β -Iminazolyl-
-alanine)
(Histidine)



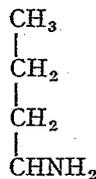
2-氨基丁酸
(α -Amino-
butyric acid)
(但甚罕見)



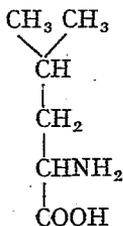
4-甲硫-2-氨基丁酸
(Methionine)
極小量見於乾酪素



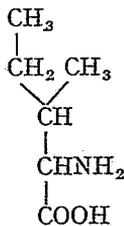
2-氨基異戊酸，
穿心排草氨基酸
(α -Amino-iso-
valeric acid)
(Valine)



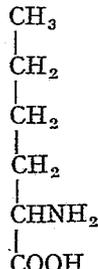
2-氨基戊酸，
原穿心排草
氨基酸
(Norvaline)



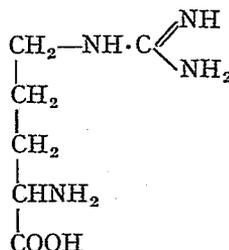
2-氨基異己酸，
閃白素
(α -Amino-iso-
caproic acid)
(Leucine)



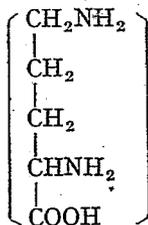
3-甲-2-氨基戊酸，
異閃白素
(α -Amino- β -me-
thyl-valeric acid)
(Isoleucine)



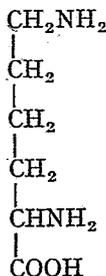
2-氨基己酸，
原閃白素*
(α -Amino-*n*-
caproic acid)
(Norleucine)



5-胍-2-氨基戊酸，
蛋白氨基酸
(Arginine)

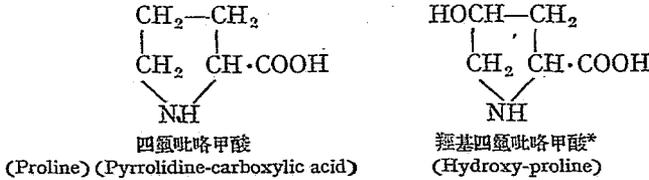
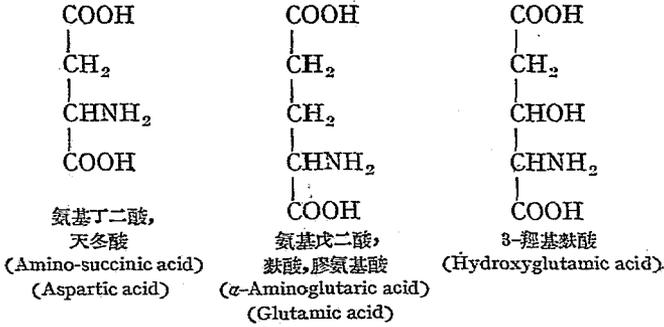


2,5-二氨基戊酸，
鳥氨酸
(α, δ -Diamino-valeric acid)
(Ornithine)



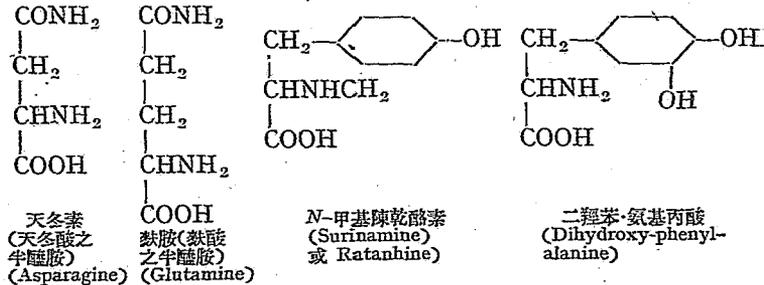
2,6-二氨基己酸，
溶氨酸
(α, ϵ -Diamino-caproic acid)
(Lysine)

* 不常見於蛋白質中 (Abderhalden)。



3-硫氫 2-氨基丙酸存於蛋白質中, 分離之後經空氣氧化為雙硫氨基丙酸。2,5-二氨基戊酸水解成為 5-胍-2-氨基戊酸。一種 3-羥-2-氨基丙酸之磷酸鹽存於含磷蛋白質[乾酪素 (Casein), 卵黃素 (Vitellin) 等]中。

植物中則有下列物質與蛋白質氨基酸有密切關係, 且為常見者。其中之天冬素與羧胺亦可由蛋白質之酵素水解而得:



* 據晚近著作尚有: Hydroxy-leucine, Hydroxyvaline 及 Hydroxy-aminobutyric acid, 亦見於蛋白質中。

兩種不同方法可用於氨基酸之分離，惟其手續皆不簡單。E. Fischer 法以氨基酸混合物先用醇及鹽酸酯化，於是自酯之鹽酸化物經驗之作用而得游離氨基酸，再用部分蒸餾分離之。Dakin 以丁醇提取水解蛋白質，其所提者主要為一氨基酸。二氨基酸及二羧基酸不溶解於丁醇，分離甚便。各個氨基酸，或各族氨基酸之分離須用特殊方法，例如鹼性氨基酸(Arginine, Lysine, Histidine)可以磷鎢酸沉澱之；陳乾酪素(Tyrosine)及胱氨酸(Cystine)不易溶於水者常用部分結晶法分離之。各種蛋白質中所含各種氨基酸數量亦各不同。三種不同之蛋白質分離成分見下表2。

表2. 由三種蛋白質所得之成分

	黍膠質(Zein) (Dakin)	牛乳乾酪素 (Osborne)	馬血球素 (Abderhalden)
氨基乙酸	—%	0.0%	—%
氨基丙酸	3.8	1.5	4.19
2-氨基異戊酸	0.0	7.2	—
2-氨基異己酸	25.0	7.92	29.04
3-甲-2-氨基戊酸	—	1.43	—
四氫吡咯甲酸	3.9	6.70	2.34
3-苯-2-氨基丙酸	7.6	3.20	4.24
氨基丁二酸	1.8	1.39	4.43
氨基戊二酸	31.3	15.55	1.73
3-羧-2-氨基丙酸	—	0.50	0.56
3-對羧苯-2-氨基丙酸	5.2	4.50	1.33
雙硫氨基丙酸	—	0.23	0.31
3-羥基羧酸	2.5	3.81	1.04
5-胍-2-氨基戊酸	1.5	2.50	5.42
3-亞氨基噁氨基丙酸	0.8	5.9	10.96
2,6-二氨基己酸	0.0	1.5	4.28
3-吡啶基-2-氨基丙酸	0.0	0.7	3.6
氨	3.64	1.61	—
共 計	92.04	66.14	73.47

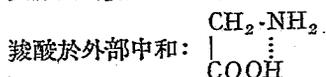
表 3. 各種氨基酸之物理性

天然來源之氨基酸	熔點或分解溫度	$[\alpha]_D$	水中溶解性
氨基乙酸	289—292°	不偏轉	易溶
<i>l</i> (+)-氨基丙酸	297°	+2.7°	易溶
<i>l</i> (-)-3-羥-2-氨基丙酸	228°(分解)	-6.8°	易溶
<i>l</i> (+)-2-氨基丁酸	302°	+5.1°	易溶
<i>l</i> (-)-雙硫氨基丙酸	258—261°(分解)	-222.4°(HCl 溶液)	幾不溶
<i>l</i> (+)-2-氨基異戊酸	315°	+6.42	頗易溶
<i>l</i> (+)-2-氨基己酸	285°	-23.1°(20% HCl 溶液)	1.7:100(23°)
<i>l</i> (-)-2-氨基異己酸	337°	-10.4°	1:45(20°)
<i>l</i> (+)-3-甲-2-氨基戊酸	280°	+9.7°	1:25.8(15.5°)
<i>l</i> (-)-3-苯-2-氨基丙酸	約278°	-35.3°	1:32.4(25°)
<i>l</i> (-)-3-對羥苯-2-氨基丙酸	342—344°	-8.6°(21% HCl 溶液)	1:2491(17°)
<i>l</i> (-)-二羥苯氨基丙酸	280°(分解)	-14.28°(N-HCl 溶液)	1:200(冷水)
<i>l</i> (-)-3-咪噁基-2-氨基丙酸	約289°	-30至-34°	難溶於冷水, 易溶於熱水
<i>l</i> (-)-3-亞氣唑氨基丙酸	約277°	-39.7°	易溶
<i>l</i> (+)-5-胍-2-氨基戊酸	238°(分解)	+26.5°	易溶
<i>l</i> (+)-2,5-二氨基戊酸	漿狀	+16.8°(鹽酸化物)	易溶
<i>l</i> (+)-2,6-二氨基己酸	224°	+15.3°(鹽酸化物)	易溶
(-)-天冬酸	251°	+6°(21.5°)高溫時左旋	1:222(20°)
<i>l</i> (-)-天冬素	226—227°	-5.4°	3.1:100(28°)
<i>l</i> (+)-穀酸	248°	+12.0°	1:100(16°)
(+)-穀胺	?	+6.45°	1:27.7(18°)
3-羥基穀酸	130—135°	微右旋,或不偏轉	易溶
<i>l</i> (-)-四氫吡咯甲酸	215—220°	-81.9°	易溶
<i>l</i> (-)-羥基四氫吡咯甲酸	約270°	-80.0°	易溶

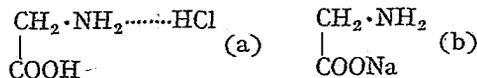
物理性 α -氨基酸皆晶形固體。其溶解於水之性質各自懸殊，光偏轉係數亦然(見上表)。 α -氨基酸皆不溶解於醇，然亦有例外(四氫吡咯甲酸)。其中亦有具甜味者(氨基乙酸，*d*-氨基丙酸，3-羥-2-氨基丙酸，

d-天冬素及3-苯-2-氨基丙酸等)。

化學性 氨基酸含一鹼性(NH₂)基及一羧基者,其溶液幾呈中性,其原因為氨基酸成內鹽。其氨基及羧基自行作內分子之飽和,有如胺為

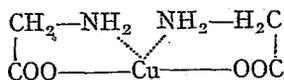


氨基酸與無機酸及強鹼成鹽。與無機酸所成鹽之類型如下(a),呈酸性;與強鹼所成之鹽如類型(b),呈鹽基性:



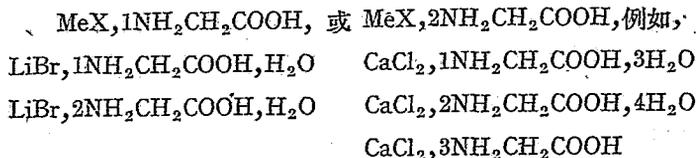
是則氨基酸為忒性(amphoteric)之物而具緩衝劑(Buffer)之性質者,故用以製備已知氫游子濃度之溶液。

氨基酸之銅鹽以其美麗之藍色著。檢討結果知其為內複鹽,其類型為:



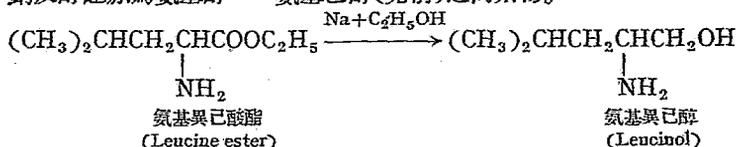
此鹽雖經硫化氫作用生硫化銅沉澱,而不為鹼所分解。因其結晶常良好,且常不易溶解,故於氨基酸之分離及淨製甚為有用。

衆多氨基酸能與金屬鹽成良好結晶之分子化合物。此種複鹽曾經 P. Pfeiffer 製得者為數衆多,其多數之類型為:

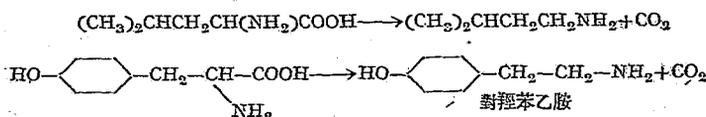


其溶解性不同,足利用以分離氨基酸。尤有意義者為藉此可以了解蛋白質對於中性鹽類所具之性態,各種蛋白質有為此等金屬鹽溶液所沉澱,亦有為其所溶解者。

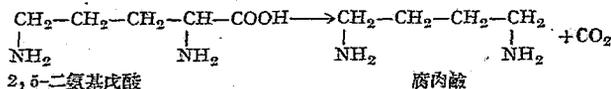
氨基酸之化學反應一方面為其氨基所制定，他方面又受其羧基之影響。例如此等化合物可以成 N- 鹽基衍生物，又可成氨基酸酯，後者與鈉及醇還原為氨基醇——氨基乙醇(見前)之同系物。



各種氨基酸於小心加熱，尤其細微分佈於無作用之高沸溶劑中時，失去二氧化碳而生胺。例如 2-氨基異己酸生異戊胺，3-對羥苯-2-氨基丙酸(Tyrosine)生對羥苯乙胺(Tyramine)(B. H. Waser, Zemplén):



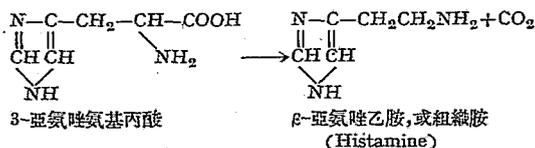
細菌作用亦可生同一現象。許多細菌[例如大腸菌(Bac. coli)、普通變形桿菌(Bac. proteus)、枯草桿菌(Bac. subtilis)]能使氨基酸失去羧基而成胺。蛋白質腐敗時常有此現象，亦即腐肉鹼(Putrescine)、屍鹼(Cadaverine)等所由成也。腐肉鹼之母體為 2,5-二氨基戊酸(Ornithine)，而屍鹼之母體則為 2,6-二氨基己酸(Lysine):



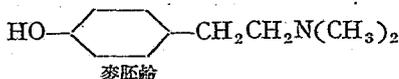
少數『蛋白原胺』(Proteinogenous amines)* 具增減血壓及收縮子宮之效能而用為醫藥者，如 β-亞氨基乙胺(ε-Iminazoyl-ethylamine)(工業上由 3-亞氨基噁嗪基丙酸經細菌腐

*見: G. Barger, The Simpler Natural Bases. London, 1914.—M. Guggenheim, Die biogenen Amine, II. Ed. Berlin, 1924.—P. Hirsch, Einwirkung von Mikroorganismen auf die Eiweisskörper, 1918.—G. Trier, Über einfachere Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweisstoffe und Lecithine, Berlin, 1912.—H. H. Mitchell and T. S. Hamilton, Biochemistry of the Amino-acids. New York, 1929.

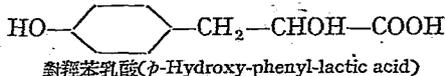
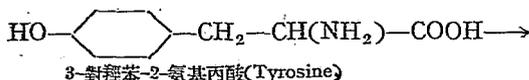
化而成)及β-羥苯乙胺(β-Hydroxyphenyl-ethylamine) (Tyramine, Uteramine) 皆同此用途:



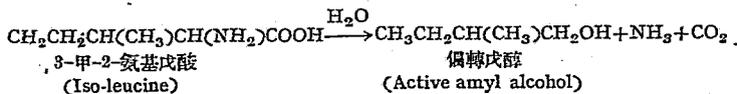
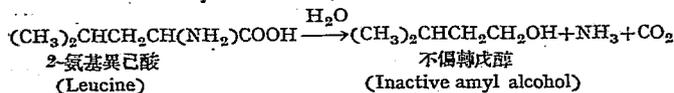
對羥苯乙胺之N-二甲衍生物, 稱為麥胚鹼(Hordenine)者, 見於大麥隱芽及一種仙人掌類(Anhalonium)植物中:

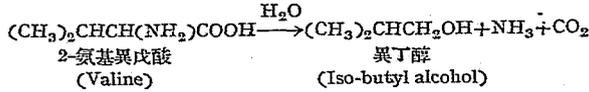


關於蛋白質之經菌分解而成胺, 以弱酸性之培養料為宜。若用鹼性培養料(pH=7.7), 則由同一細菌而成羥基酸。例如由3-對羥苯-2-氨基丙酸成對羥苯乳酸, 由3-吲哚基-2-氨基丙酸(Tryptophane)成吲哚乳酸(Indole-lactic acid):



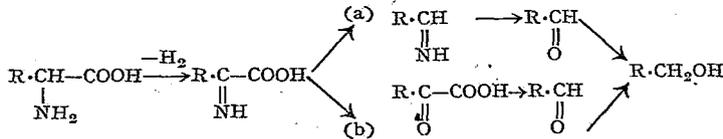
是為第二種之天然氨基酸崩解。第三種之氨基酸崩解為某種細菌例如釀母菌之作用(Felix Ehrlich)。如前述, 醇發酵生各種高級醇(戊醇及丁醇), 其構成亦由於氨基酸之發酵。不偏轉之戊醇由2-氨基異己酸, 偏轉性戊醇由3-甲-2-氨基戊酸, 異丁醇則由2-氨基異戊酸而來:



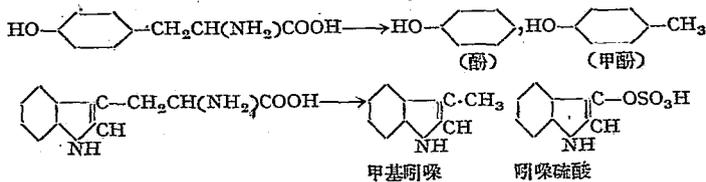


醇發酵產物中常有琥珀酸，其構成儘許由穀酸(Glutamic acid)而來，蓋於發酵之前加少許穀酸於糖，則琥珀酸產量亦增也。

關於氨基酸崩解為醇之機構，可假定其反應之始有氨基酸脫氫而成亞氨基酸(Imino-acids)；後者之分解有兩途，非按(a)成為醛亞胺(Aldimine)而後成醛，即按(b)成酮酸及醛。最後醛乃還原為醇：



動物器官中之氨基酸可有各種崩解反應，酪氨酸(Tyrosine)生酚(Phenol)及甲酚(Cresol)，吲哚基氨基丙酸(Tryptophane)生甲基吲哚(Skatol)(糞臭素，為糞之臭味所由來)或羥基吲哚(Indoxyl)，後者成為吲哚硫酸(Indoxyl-sulphuric acid)，存於食草獸畜之尿中：



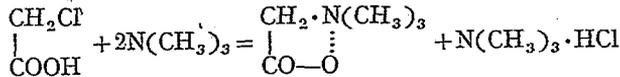
器官於正常或特殊情況下利用各種氨基酸與其他物質『配合』(pair)，如馬尿中常含多量之馬脲酸(Hippuric acid)，即苯甲酰氨基乙酸(Benzoyl-glycocoll)， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{COOH}$ ，此物質亦於喫食苯甲酸(Benzoic acid)或可以轉變為苯甲酸之物質後見於人尿中。鳥之器官需2,5-二氨基戊酸(Ornithine)以與所食之苯甲酸配合，因其排泄物中含二苯甲酰二氨基戊酸(Dibenzoyl-ornithine)，即鳥脲酸(Ornithuric acid)：

失水肌肉素 由人類及哺乳動物於尿中排泄之，惟此物亦見於植物中。其水溶解性較肌肉素為強。

甜菜鹼 甜菜鹼(Betaine)甚為廣佈，是為完全甲基化之氨基乙酸，

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{CO} \cdot \bar{\text{O}} \end{array}$$
 常見於植物中，多與膽汁鹼 (Choline) 即其相當之醇，
 $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$ ，並存。因其存於甜菜糖蜜中者甚豐，故用以製備三甲胺(見前)。動物質(例如穀菜類、有刺鯊魚之肉、蟹精汁)亦含之。

甜菜鹼之人工製備法，係由氨基乙酸之甲基化或由氯乙酸與三甲胺之作用而成：

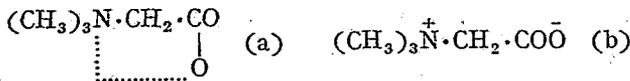


此物極易溶於水，呈中性，約在 293° 熔化而脫水。

甜菜鹼之鹽基， $\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CONH} \cdot \text{NH}_2$ ，曾經 A. Girard 倡用為耐之反應劑，反應產物為膠，溶解於水，可與不溶之雜質分離(Girard 反應劑)。

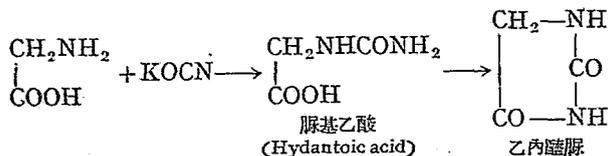
近時人泛用『甜菜鹼』一詞以指氨基酸之 N-三烷基衍生物。同此類型之物質頗廣佈於生物界中，且其組織俱可歸溯於天然之氨基酸，故可假定氨基酸與甜菜鹼為具有誕生關係者。

『甜菜鹼』近尚有一普遍之意義，即用以泛指內(內分子)鹽如第四銻-，銻-，銻等鹼之鹽；故甜菜鹼類物質後此尚須述及，如某種之有機染料是也。每種甜菜鹼為一混成游子(Zwitter-ion)，具兩極(Dipolar)特性。其分子中有一正與一負游子合併。除下(a)式外，甜菜鹼之結構亦可以(b)式表之，以示其原子團之游子性：



視為氨基乙酸之衍生物者尚有乙內醯脲 (Hydantoin)。其最佳之

製法係先將氨基乙酸以氰酸鉀縮合為脲基乙酸，再以鹽酸煮之使其脫水而成：



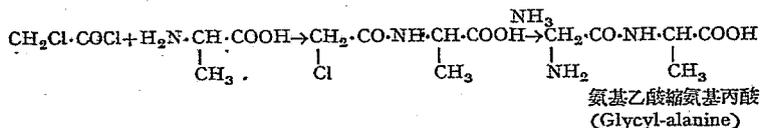
乙內醯脲見於糖蜜中。其C-同系物[苯基·乙基乙內醯脲(Nirvanol)]近時曾用為催眠劑。

多縮氨基酸(Polypeptides) 此類物質包括具醯胺組織之氨基酸衍生物。其構成由於氨基酸分子之氨基與其他分子之羧基作脫水之結合。醯胺式之結合不限於兩分子氨基酸，而可按前述原則作任意衆多之結合：

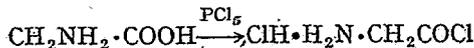


又其各個組成單位(構成分子)可無須同一種類。一切氨基酸均可成為鏈中之一節，且可依不同之順序而結合。其可能之組合數不難由所有氨基酸之數順列推算而得；計算所得，知由 10 種不同之氨基酸可成 750,000 種以上之縮合物，其變化無窮之情形可想而知。

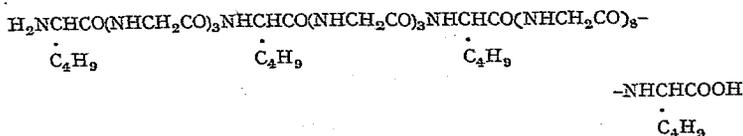
關於此種化合物之合成及探討應歸功於 E. Fischer。其最有用之製備法係將 α -鹵羧酸之醯氯與氨基酸結合，然後以氨處理，使氨基與鹵交換：



他方面亦可先將氨基酸變為氨基醯氯之鹽酸化物，而後使其與氨基酸酯配合：



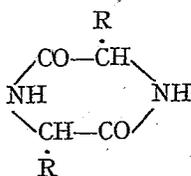
物。於是渠乃極力用合成法以製備此高分子部分，結果得到一種多縮氨基酸，中含 18 個氨基酸組成單位：



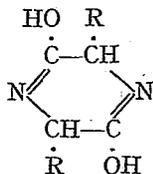
l-氨基異己醯三氨基乙醯-*l*-氨基異己醯三氨基乙醯-*l*-氨基異己醯八氨基乙醯氨基異己醯
(*l*-Leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-octaglycyl-leucine)

後來 E. Abderhalden 亦得由 19 個氨基酸所成之類似化合物。

同時蛋白質所呈之性質有為多縮氨基酸所缺少者。如衆多蛋白質類為胃液酵素 (Pepsin) 所分解而成較簡之各部分，惟未有縮氨基酸為胃液酵素所分解者。對於化學反應劑則多縮氨基酸常較天然蛋白質為穩定。是以晚近研討之結果認為蛋白質中除多縮氨基酸之結合外，似尚有他種結合部分存在。於此可以設想其有酯類原子團 (Kossel)，例如蠶絲氨基酸 (Serine) 之以其羥基參加於其間；又可設想其有二氮陸圓二酮衍生物具烯醇之形式存於其間 (Abderhalden)：

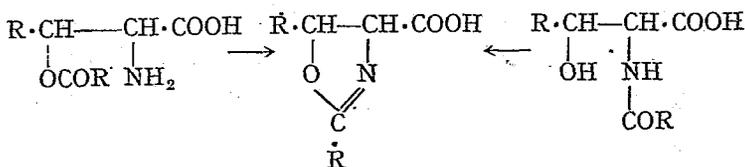


二氮陸圓二酮衍生物



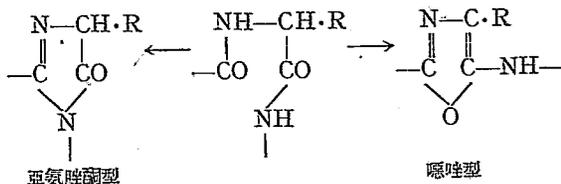
烯醇式二氮陸圓二酮衍生物

尚有噁唑啉族團 (Oxazoline grouping) 或許存於蛋白質中，乃由蛋白質中氨基酸脫水而成 (M. Bergmann)：



噁唑啉多縮氨基酸

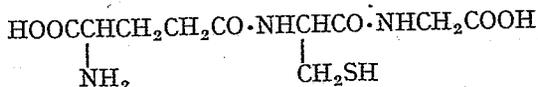
亦許有亞氨基脲(Iminazolone)及噁唑(Oxazole)之結構:



惟此一切假定於實驗上俱未得充分證明，因蛋白質分解時迄今除多縮氨基酸外，祇能獲得二氮陸圓二酮，且後者之構成爲由於蛋白質之簡單分解抑由於附帶之作用，意見亦紛歧。

惟今日所可用之試驗材料對於蛋白質之爲多縮氨基酸連鎖所構成，以及各個氨基酸之聯繫係由於羧基及居於 α -位之氨基及亞氨基(四氫吡咯甲酸，羥基四氫吡咯甲酸)等主要論點均能符合。其未被代之氨基酸基，或其爲鹼性或酸性族團所取代之基，則由多縮氨基酸鏈中拋出，且可自相或與溶劑發生副反應，其間亦可有內分子縮合或由輔原子價而來之反應。關於蛋白質分子中以活動性或反應性特著之原子團，則迄今尙無定論。

叁縮氨基酸有特加敘述之價值者爲硫狀質(Glutathione)，是爲狀酸，3-硫氫-2-氨基丙酸及氨基乙酸所構成，具 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{SO}_6$ 之分子式，由上述三種氨基酸各一分子連合而成，其中之順序亦已知，爲狀醯-硫氫氨基丙醯-氨基乙酸(Glutamyl-cysteinyl-glycine):

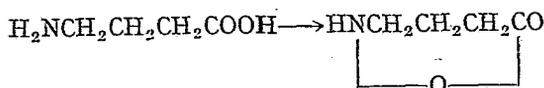


硫狀質見於多數細胞中(Hopkins)，任傳遞氧氣者也。有如硫醇，易於氧化爲相當之二硫化物，而後者又復易於還原而成硫狀質。硫狀質爲胃酸酵素(Catheptic enzymes)即於弱酸性反應中活動之胃黏膜蛋白酵素(Proteases)之鼓動者。硫狀質爲左旋者， $[\alpha]_D$ 大有賴於溫度。

兩種貳縮氨基酸肉精素(Carnosine)及鵝肉素(Anserine)曾於肉

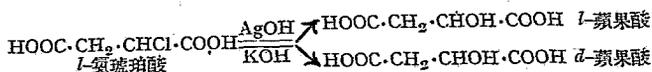
汗及肌肉中提得。此兩物因含一β-氨基酸，β-氨基丙酸，故促人注意。肉精素為N-β-氨基丙醯亞氨基丙酸(N-β-amino-propionyl-histidine)，而鵝肉素則為其N-甲基衍生物(N-β-氨基丙醯-L-甲基亞氨基丙酸)。

γ-及δ-氨基酸等曾經合成法製備之。此種氨基酸迄今尚未見其天然產出者。有如γ-羧基酸(見前)之趨向於構成內酯，γ-及δ-氨基酸易於內分子脱水而成內醯胺(Lactams)：

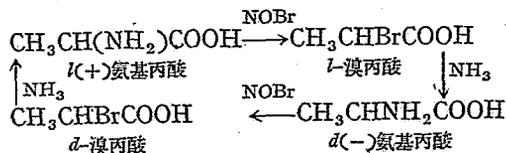


α-氨基酸之立體化學 除氨基乙酸外，α-氨基酸皆含非對稱碳原子；其光學偏轉性涉及各種有趣之問題。

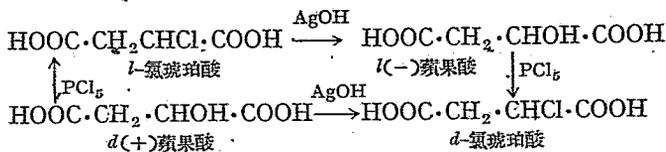
P. Walden 對於L-氯琥珀酸首先察得其氯原子與羥基交換時，視所擇之脫氯劑為何，而成左旋或右旋之蘋果酸：氧化銀得L(-)蘋果酸，氫氧化鉀得D(+)蘋果酸，可知其中必有因取代而生組態之轉變者。此種現象稱為Walden轉換(或轉化)：



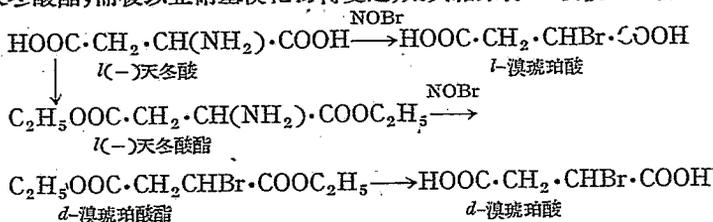
於氨基酸變化中常見衆多組態轉換。例如L(+)-氨基丙酸經亞硝基溴化物之作用變為L-溴丙酸，L-溴丙酸經氨之作用變為D(-)-氨基丙酸；後者又可用亞硝基溴化物變為D-溴丙酸，再用氨回復為L(+)-氨基丙酸：



偏轉性氯琥珀酸與蘋果酸之間亦可有此循環變化：

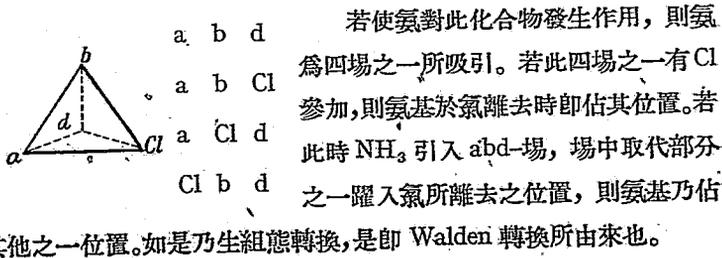


關於 Walden 轉換之複雜情形可於下述見之：*l*(-)-天冬酸 [*l*(-)-Aspartic acid] 經亞硝基溴化物轉變為 *l*-溴琥珀酸；惟若先製為 *l*(-)-天冬酸酯，而後以亞硝基溴化物轉變之，則其結果得 *d*-溴琥珀酸酯：



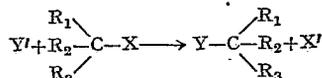
是則非對稱碳原子上有取代時，常有組態之變化發生，亦即加入之取代部分不居排脫者之空缺地位，而取其他之地位也。何時有此情形則不可預測；其他取代部分之性質，反應劑種類，以及完成變化之反應速度均與反應之過程有關。較可確實期待者則此種組態轉換可不限於非對稱碳原子上之取代反應，其反應亦可見於對稱構造之分子上，但祇缺乏證明其所在之方法。

依照 A. Werner 及 P. Pfeiffer 之意見，Walden 轉換現象可作如下之解說：若設想取代部分 a, b, d, Cl 各據四面體之一角，則非對稱碳原子上有 4 個親和場 (Affinity field)，為以下各部分所界成：

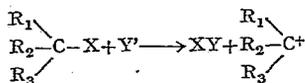


顯然在此情形下取代部分之性質對於取代進行之過程必有相當影響，因親和場之形勢有賴於此也。

晚近對於此種觀察有作更精確之解說者。據 E. Bergmann, 一負性游子 Y' 趨於一極性分子 $R_1R_2R_3C-X$ 之正性尾端而向於碳原子，與之反應而排去負性游子 X:

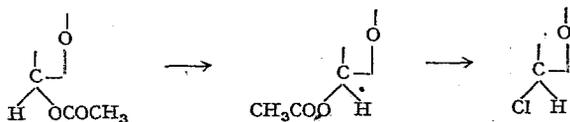


如是而新取代部分 Y 不入於四面體中 X 所空出之位置，於是 Walden 轉換乃因之形成。同理若反應者為一正性游子，則此游子趨於極分子之負端，即 X 端，與之結合而成中性分子，而分子之其餘部分乃成為正性碳根 (Carbonium radical):



後者可進入副反應而成穩定物，於是生部分或全體之消旋作用，惟不作 Walden 轉換。據此則有極性非對稱有機分子之負游子為其他負游子取代時，當可預期其有 Walden 轉換發生。

在某種連帶 Walden 轉換之取代過程中，似乎所用之反應劑先引起轉換而繼以正常之取代。如 E. Pascu 所觀察，氯化錫對於三氯甲烷中 β -乙酰葡萄糖 (β -Acetyl-glucose) 之作用先成 α -乙酰葡萄糖，於是經長時間加熱而 CH_3CO -為氯所取代，乃有乙酰氯葡萄糖 (Aceto-chloro-glucose) 構成 (見單醣章):



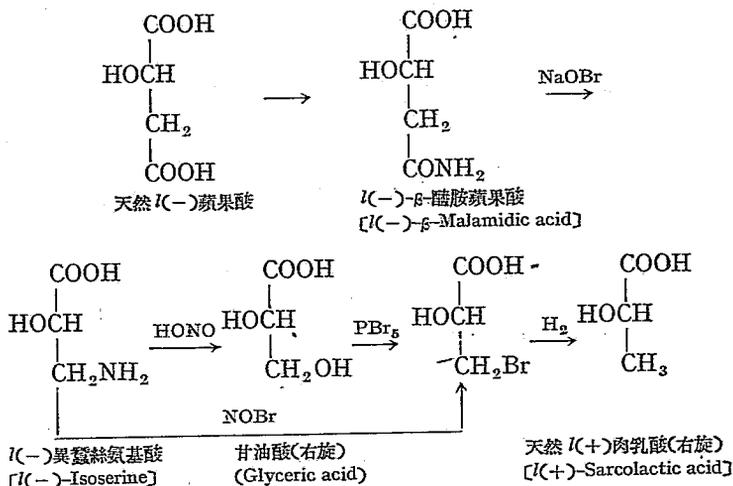
β -配醣物 (Glucoside) 亦由同一方式變為 α -配醣物。

由如是對於 Walden 轉換所得之經驗，知欲證明兩種化合物之相同或不同之組態而將其互相轉變時，不得使其非對稱碳原子上有任何取代變化。祇有如是方能確信對於兩物之組態關係已得不二致之形像。此則於 α -氨基酸尤為常見者也。

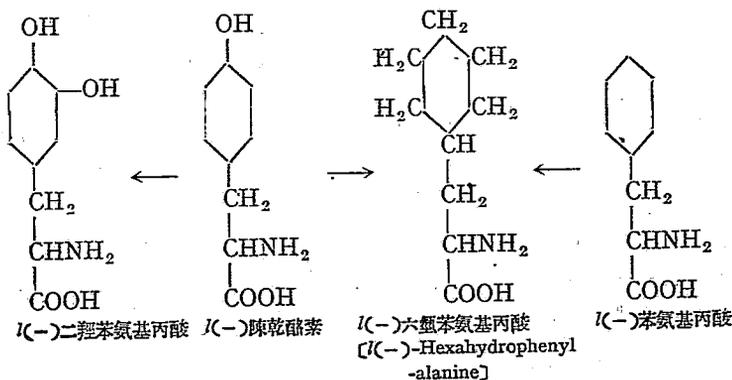
由天然 L(-) 蠶絲氨基酸用五氯化磷可得 α -氨基- γ -氯丙酸；再用

皆按相同之『L』組態而構成者也。

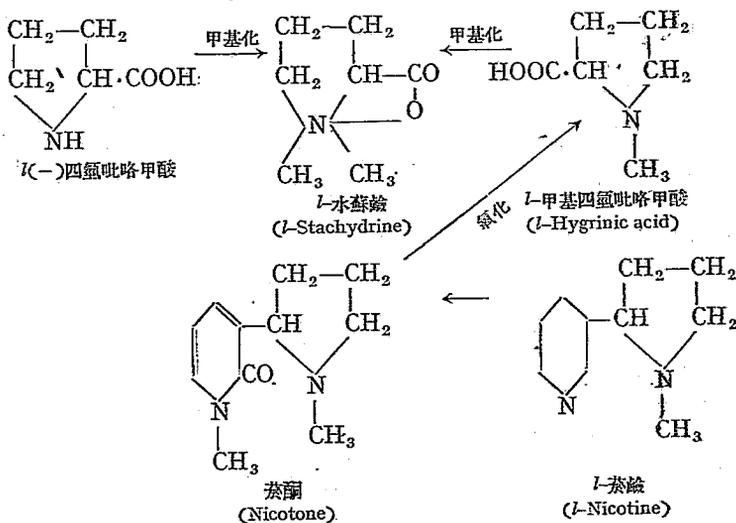
具同一之立體化學結構者尙有一組天然 α -羥基羧酸，如天然 *l*(-)-蘋果酸，右旋甘油酸及右旋肉乳酸，其關係如下列反應所示：



又由天然陳乾酪素一方面可變成 *l*(-)-二羥苯氨基丙酸；他方面還原為 *l*(-)-六氫苯氨基丙酸，後者亦可由苯氨基丙酸製得。於是亦可證明此三種氨基酸亦具相同之 *l*-組態：



總之，各種迥不相同之天然物質具一個非對稱碳原子者皆由類似之立體結構而結合；例如蛋白質氨基酸、四氫吡咯甲酸，及生物鹼類之 *l*-水蘇鹼(另見)與 *l*-菸鹼(另見)皆具同類組態，蓋此一切化合物均可變為 *l*-水蘇鹼而不侵犯非對稱碳原子也：



據 F. Kögl, 瘤之組織中含 *d*-氨基酸(尤其 *d*-羧酸), 此種意見尙多爭議。*d*-羧酸見於脾脫疽(Anthrax)桿菌之免疫反應(immune-specific)之種囊物體(Capsule-substance)中(V. Brückner); *d*(+) 四氫吡咯甲酸經 Jacobs 於水解麥角鹼(Ergotinine)時得之。

最重要之 α -羥基酸、 α -氨基酸及 α -鹵代酸(見前鹵羧酸)之組態既已了然，於是對於其他取代反應指出某種反應劑於彼有轉換作用。下附表示其大概情形，直矢示不生 Walden 轉換之取代，矢上有圈者示有轉換之取代。

於此乳酸蘋果酸族中有某種反應劑常生同一情形之作用，轉換或不轉換均可。其他各族則與此所示之概要有所偏差(K. Freudenberg^{1a}):

取代反應劑概要

	乳 酸 蘋 果 酸	氯, 溴 丙 酸 氯, 溴 琥 珀 酸	氨 基 丙 酸 天 冬 酸	氨 基 丙 酸 酯 天 冬 酸 酯
Ag ₂ O	←	←		
NOOH	←	←	←	
NOCl		←	←	○
NOBr		←		←
PCl ₅ , SOCl ₂	←	○	←	
PBr ₅		←	○	
NH ₃		←	←	
KOH	←	←		

II. 蛋白質*

天然蛋白質(Proteins)可分為兩類:

1. 簡單蛋白質 其水解祇成氨基酸者。屬於此類者有原蛋白質(Albumins)、血球質(Globulins)、麩蛋白質(Gliadins)、組織素(Histones)、魚精鹼(Protamines)、穀蛋白質(Glutelins)及骨架蛋白質(Sclero-proteins) [角質(Keratin)、彈力質(Elastin)、明膠蛋白質(Glutin)、生膠質(Collagen)等]。

2. 複雜蛋白質(Proteids) 除原有之蛋白質複合體外, 此種化合

*見 Wolfgang Pauli, Colloid Chemistry of Proteins. Philadelphia, 1922.—Jacques Loeb, Proteins and Theory of Colloidal Behavior, 2nd ed. London.—S. P. L. Sorensen, Proteins, New York, 1925.—A. Plimmer, The Constitution of Proteins, London, 1914.—M. Siegfried, Über partielle Eiweißhydrolyse, Berlin, 1916.—Fr. N. Schulz, Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe, Stuttgart, 1906 (Sammlung W. Herz).—Albrecht Kossel, Protamine und Histone. Herausgeg. von Siegf. Edlbacher, Wien 1929.—The Svedberg, Les molécules protéiques. Actualités scientifiques et industrielles Nr. 783 Paris.—Dorothy Lloyd, Agnes Shore, Chemistry of the Proteins. 2nd ed. London 1939.

物尚含有一種性質絕不相同之成分，磷蛋白質 (Phosphoproteids) (乾酪素) 為含磷者，配醣蛋白質 (Gluco-proteids) [卵蛋白質 (Ovalbumin)、黏液質 (Mucin)] 含有碳水化合物，胞核蛋白質 (Nucleo-proteids) 含有胞核酸 (Nucleic acids)。

組成及結構 多數蛋白質之成分分析相差祇在狹小之範圍以內。其中約含 50—55% 碳，6.5—7.3% 氫，15—18% 氮，21—24% 氧，0—2.4% 硫，此外尚含灰分。惟其間各組成分之種類及數量用以構成蛋白質者則甚懸殊。迄今由蛋白質水解之產物中所認識者有 20—25 種氨基酸，或許尚有某種氨基酸存於生成之蛋白質中為人所未知，因其分離甚困難也。因水解時常有氨脫出，可知蛋白質中亦含酪胺 (天冬素、麩胺) 及脲氨基酸 (Uramino-acids)。

蛋白質類為非常複雜之物質。各種蛋白質不但因所含氨基酸之性質及數量之不同而互異，其自身之物理性亦呈極大差別。許多蛋白質如原蛋白質類溶於水而成膠體，其他如血球質則不與水成溶液，惟為中性鹽溶液 (食鹽等) 所溶解；角質、彈力質、生絲質 (Fibroin) 等則呈完全不溶解性。可溶解而成膠體者之中於鹽析及沉澱之難易又有差別。此溶解性之差別可利用之以分離各蛋白質。惟就所根據之方法言之，此種分離殊未能達到完全程度。所已經離析之蛋白質尚未有能確實斷定其為精純者也。可靠之方法足以檢查其精純性者尚不可得。有某種蛋白質固可得其結晶體，例如血清與卵之蛋白質，惟今日對於此等蛋白晶體為何物迄無解釋；關於此種晶體之滋長須有一定之無機鹽存在，如硫酸銨是也 (Sorensen)。

蛋白質分子量大小之不可確知亦顯著之事實。由牛類血球素之含鐵量計算其血球素之分子量約為 16000 至 17000。由鬆結合之含硫量計算乾酪素之分子量約為 16000。惟此等數字祇有於此蛋白質之精純性已證為確實時始有價值。利用冰點之分子量測定法難以實施，因溶解之蛋白質於溶液中僅作膠態之分佈；所觀察之熔點降低皆微小不足道，而

所測定之膠微粒比重(Micellar weight) (Micelle 爲有方位排列之分子團，姑譯爲膠微粒)數值則相當高大，例如卵蛋白質之值爲 34000。於是 Svedberg¹⁹法切於實用，根據沉積速度，用所謂超離心器(Ultracentrifuge) 以測定微粒之大小，各種蛋白質依此法所得之值亦約 34000。其他蛋白質用超離心器有得較高之分子量者，卽如血清蛋白質之值爲 103,800，豆酪素(Legumin) 之值約爲 208,000，乾酪素之值爲 75,000—375,000，血青素(Hæmōcyanin) [由章魚屬(Octopus vulgaris)] 之值爲 2,000,000。至於此等數字在若干以內爲實際分子量，又若干爲膠微粒之比重則殊難言。就他方面言之，則超離心器法可用各種沉積速度，根據其質點大小以檢驗蛋白質成品之純度。

膠態溶解之蛋白質可以爲一批反應劑所沉澱或凝聚。其沉澱作用爲可逆或不可逆者，卽其沉澱物可使其再溶解或不能再溶解。不可逆之凝聚可由蛋白質溶液之蒸煮並加入少許醋酸及食鹽或其他電解質以促成之。此種反應爲辨識溶解蛋白質之最有用者(尿中之檢驗)。又無機酸(硝酸、氫氣鉍酸、磷鎢酸、磷鉍酸、偏磷酸、氫亞鐵氰酸)、苦味酸、鞣酸及重金屬鹽，皆有促成不可逆沉澱之作用。用醇及丙酮可使蛋白質從水溶液中分出，但仍保留其溶解性。又蛋白質亦可經各種中性鹽如鎂、鈉及鎂之硫酸鹽作可逆之沉澱。惟於此須有一定之鹽濃度，其較低限度於各種蛋白質高下不同(見原蛋白質、血球質)。

尙有相反者，則食鹽能將某種蛋白質例如血球質溶解。

檢證小量蛋白質有各種顏色反應足資利用，惟其反應之生成常繫於蛋白質中之確有某種氨基酸存在：

(a) 貳縮脲反應(Biuret-reaction) 一切蛋白質對此均作正性表示，此乃由於蛋白質中多縮氨基酸之結合。實施：加多量鹼液及小量硫酸銅，呈紫色。

(b) 黃蛋白反應(Xanthoprotein-reaction) 以強硝酸處理，呈黃色(硝基化)，再以氨加入則成橙色。苯氨基丙酸、陳乾酪素及吡啶基氨

基丙酸皆呈此反應。

(c) Millon 反應 以汞溶解於含有亞硝酸之硝酸中，以此溶液與蛋白質溶液共煮，成紅褐色沉澱（檢定陳乾酪素）。

(d) Pauly 反應 加氫氧化鈉於蛋白質溶液，再加重氮苯磺酸（另見），得紅色。再酸化，成橙紅色（檢定陳乾酪素及亞氨基氨基丙酸）。

(e) Adamkiewicz, Hopkins 與 Cole 反應 於加入乙醯酸及濃硫酸後，蛋白質溶液呈青紫色（檢定吡啶基氨基丙酸）。

(f) 苯駢三酮環丙烷(Ninhydrin)反應 氨基酸、多縮氨基酸及消化蛋白質(Peptide)於加入苯駢三酮環丙烷水溶液加熱後，呈藍色（見芳香酮章）。

關於蛋白質水解前已述及；多數為酸性水解，用鹽酸或硫酸，少數用鹼性水解，兩種水解俱成氨基酸。甚為有效者為發酵性之蛋白質消化。動物器官中對於蛋白質有作用之酵素可分三類：

(a) 胃液酵素(Pepsin)(存於胃中) 於弱酸性溶液($1/10N-HCl$)中作用最佳，其分解天然蛋白質不能越過多縮氨基酸階段。對於多縮氨基酸則無作用。

(b) 胰酵素(Trypsin)(存於胰臟中) 於弱鹼性介體中發展其最大效力，能水解天然蛋白質及胃液酵素水解之產物與高級多縮氨基酸。胰臟中含數種參加蛋白質分解而於弱鹼性至中性介體中發生作用之酵素，如胰液酵素(Pancreas-pepsin)、羧基多縮氨基酸酵素(Carboxy-polypeptidase)、氨基多縮氨基酸酵素(Amino-polypeptidase)及貳縮氨基酸酵素(Di-peptidase)。後二者祇有於基底物中含游離氨基時始有作用，其與氨基之結合似藉醛或酮基而成(Schiff 鹼之產生)。羧基多縮氨基酸酵素祇與多縮氨基酸之含有游離羧基者反應；惟亦祇有含此游離羧基者為某種之氨基酸時始然，例如陳乾酪素及吡啶基氨基丙酸，或於多縮氨基酸之游離氨基已醯基化時(例如苯甲醯化)亦然。對於貳縮氨基酸酵素之結合，NH 族亦參加其間。

(c) 腸酵素 (Ereptic enzymes) (由小腸黏膜而來) 此種酵素使多縮氨基酸發酵, 而對於天然之蛋白質無作用。腸酵素中有一氨基多縮氨基酸酵素與一種式縮氨基酸酵素。前者祇分解多縮氨基酸之具游離氨基者, 例如四氨基乙醯胺 (Tetraglycinamide), 似此其自身亦與游離氨基相結合 (*H. v. Euler* 及 *K. Josephson, Waldschmidt-Leitz*)。

植物中當然亦含有水解蛋白質之酵素 [例如番瓜酵素 (Papain) 等]。

蛋白質水解之最初產物稱為初解蛋白質 (Albumoses)。此物不復凝聚而仍可鹽析如蛋白質。次一分解階段生出不再凝聚亦不可鹽析之物質, 稱之為消化蛋白質 (Peptones)。初解蛋白質及消化蛋白質所含之主要化合物似皆具多縮氨基酸之特性者也。吾人對此蛋白質水解之重要階段認識仍不能完全。

蛋白質種類 1. 原蛋白質 (Albumins) 呈中性, 溶解於水, 為中性鹽所沉澱, 惟須鹽之飽和度為 70—100% 者始然。多半含硫豐富而不含氨基乙醯。屬於此類者有血清蛋白質 (Serum albumin), 乳蛋白質 (Lactalbumin), 蓖麻素 (Ricin) (由蓖麻子而來), 麥白蛋白質 (Leucosin) (由麥類而來), 豆蛋白質 (Legumelin) (由豌豆、大巢菜等而來) 等。

2. 血球質 (Globulins) 具弱酸性, 不溶於水, 惟可與稀中性鹽液、稀酸及鹼成溶液。於此等溶液內半飽和硫酸銨液使其重行析出。屬於此類者有卵、血清、乳之球質及血之絲絡質 (Fibrinogen), 筋肉之筋漿質 (Myosin) 及肌肉質 (Myogen), 芋蕪之芋質 (Edestin), 豆腐之豆球質 (Phaseolin) 及小麥之球質等等。

3. 麩蛋白質 (Gliadins 或 Prolamines) 與其他蛋白質不同者為其於 70—80% 酒精中之溶解性, 含四氫吡咯甲醯及麩酸甚富。屬於此類者有小麥之麩蛋白質、玉蜀黍之黍膠質 (Zein), 大麥蛋白質 (Hordein)。

4. 黏蛋白質 (Glutelins) 與血球質近似, 惟祇溶於稀鹼及酸而不溶於中性鹽液。小麥及玉蜀黍之黏蛋白質及米中之稻膠 (Oryzenin) 皆屬之。

5. 組織素 (Histones) 易溶於水而呈強鹼性反應, 小量鹽或氨可重行沉澱之。其鹼性由於含大量 (至 30%) 之氨基乙醯而來。能為一切蛋白酶所消化。來源: 血球、白血球及魚精子。

6. 魚精鹼(Protamines) 幾全由二氨基酸尤其胍·氨基戊酸(達87%)所成,具相當之強鹼性反應而與酸成鹽。其分子量比較甚小(Kossel)。易溶於水;其溶液於煮沸時不凝聚。來源為魚類:鮭魚之鮭鹼(Salmin)、鯡魚之鱗鹼(Clupein)。

Waldschmidt-Leitz 認為鱗鹼中所含成分比例為 10 分子胍·氨基戊酸: 1 分子四氫吡咯甲酸: 1 分子氨基丙酸: 2 分子蠶絲氨基酸: 1 分子氨基異戊酸(分子量 2021), 即其中含有 15 氨基酸根基。惟其他研究者所得分子量約兩倍於此。鮭鹼似含 14 分子胍·氨基戊酸、3 分子四氫吡咯甲酸、3 分子蠶絲氨基酸、1 分子氨基異戊酸(21 氨基酸根基,分子量 2855)。

7. 硬蛋白質(Sclero-proteins) 或稱骨架蛋白質,多半見於動物界中,而擔任其骨架物質,有如纖維素之於植物。不溶於水及鹽溶液中。為胃液酵素及胰酵素所消化。屬於此類者有角質(Keratin)(存於髮、羽及指甲等之物質)、骨、軟骨及結締組織之生膠質(Collagen),以水蒸煮則生膠質成膠及明膠,筋腱及其他彈性組織之蛋白質即彈力質(Elastin),絲之蛋白質即生絲質(Fibroin)等。

8. 磷蛋白類(Phosphoproteids) 為真蛋白質而含磷酸者,不溶於水而溶於鹼液,加酸則再沉澱。屬於此類者有乳之乾酪素及蛋黃之卵黃素(Vitelline)。

由乾酪素可得結晶之貳縮氨基酸磷酸鹽,中含蠶絲氨基酸及羧酸。

9. 醣蛋白類(Gluco-proteids) 含醣類之成分,即甲殼糖胺(Glucosamine)及其異構體軟骨糖胺(Chondrosamine)。具酸性,溶於鹼液。代表者:口涎之黏液質(Mucin)、軟骨之黏膜質(Mucoid)、卵蛋白質(Ovalbumin)(為卵白中之主要成分)。

10. 胞核蛋白類(Nucleo-proteids) 其補缺族為胞核酸(Nucleic acids)(另見),溶於水、鹽溶液及鹼液中,具弱酸性,存於細胞核及各種毒素(Virus)中。

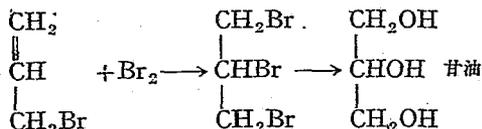
第六篇 分子中具叁價或多價機能之化合物

第十九章 多元醇

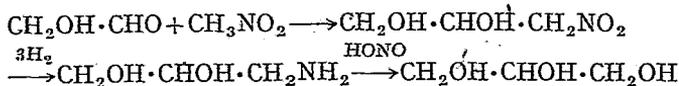
甘油 (Glycerol) $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 三元醇甘油為油脂及磷脂, 尤其卵磷脂之基本物質, 又為醇發酵中必有之產物, 已見前述。其於醇發酵中之產量, 如前述, 可因亞硫酸鹽之加入而增加。血中亦有少量甘油。

甘油之工業製備唯有由脂肪分解, 而以骨炭或蒸餾使其脫色。第一次歐戰時各國亦由糖發酵大量製造之; 於尋常時代則此法殊難與脂肪分解法競爭。

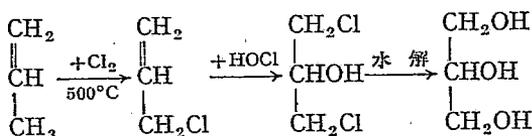
綜合法足以合成甘油並證明其組織者甚多。可用 1, 2, 3-三溴丙烷為原料, 此物不難由溴丙烯及溴或其他方法製成。其溴原子可由與水蒸煮或用乙酸鉀而代以羥基 (Friedel, Silva):



其他合成法由乙醇醛着手 (A. Pictet), 以硝基甲烷縮合, 再以羥基與其硝基交換:

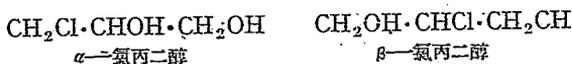


近時石油工業方面曾有有意義之方法發展。若由石油分裂法所得之丙烯以氯處理, 則氯可如意料與雙鍵加合。惟若以高溫處理之, 則氯不與雙鍵加合而代入單結合之碳原子上。如是乃得丙烯基氯化物 (Allyl chloride); 此物可如尋常方法經由氯醇 (Chlorohydrin) 而變為甘油:

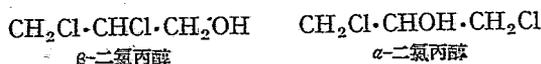


甘油之發現及研究歸溯於Scheele, Chevreul, Pelouze, Berthelot 及 Wurtz 諸家,是為清澈油狀而具甜味之液。與水作任何比例之溶和,且吸濕性甚強。沸點為 290°。完全純淨之甘油冷時結晶而溶化於 17°。

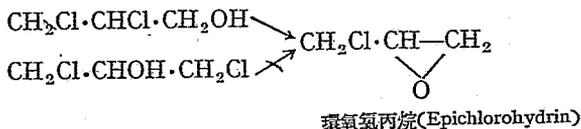
甘油為三價醇,故能構成一、二、三酯及醚。其中之一及二醚基衍生物以及相當之醚可以有異構形式出現。於合成用途上有各種氫鹵酸甘油酯具有意義;此種化合物尋常稱為氯醇、溴醇等(Chlorohydrin, Bromohydrin, etc.)。兩種可能之一氯丙二醇於甘油以氯化氫飽和而隨將其混合物加熱時相並而生;α-形較多,而β-形較少:



二氯醇中之1,2-二氯化物易由氯與丙烯醇加合而得,稱為β-二氯丙醇。異構之1,3-二氯-或α-二氯丙醇於甘油及冰醋酸之混合物以氯化氫飽和而蒸餾時與其他產物同時產生:



兩種二氯丙醇受鹼之作用轉變為環氧氯丙烷,是為α-一氯丙二醇之環酐:



環氧氯丙烷中之環氧乙烷團(Ethylene oxide ring)有如環氧乙烷自身(另見)之易於為迥不相同之反應劑所開放,是以此物為製備甘油之一種可貴產物。

五種可能之甘油一、二、三硝酸酯均屬已知之物。其中之三硝酸酯，尋常簡稱為硝酸甘油(Nitroglycerin)* 者，為製備爆炸物之重要原料。此物係由甘油加入濃硫酸與烟硝酸混合物於 10° 下所成，將反應物傾入水中時成爲油狀物分出。純者無臭亦無色。其蒸汽有毒，發生頭痛疾。硝酸甘油可燃燒而不生爆炸，惟經衝觸或打擊則生可怖之轟炸，於是分解爲氮、二氧化碳、氧及水汽：

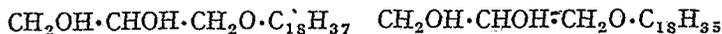


因爲液態而不能直接用爲爆炸物，故 Nobel 以矽藻土 (Kieselguhr) 吸收之以成固體，而稱之爲爆藥 (Dynamite)，是爲重要爆炸物。爆藥自身之危險性較小，可作無危險之燃燒，或打擊亦不易轟炸，惟若有起爆劑 (Detonators) 如雷汞或氮化鉛轟發於其中，則全體轟炸。後來則用 7% 硝酸纖維素 (Nitro-cellulose) 溶解於硝酸甘油所得之炸膠 (Blasting gelatine) 以代爆藥之一部分，炸膠爲黏凍物質，故可不需或祇需極小量矽藻土而得固態爆炸物。此膠爆藥 (Gelatine dynamite) 中硝酸甘油結合更固。爆藥中之硝酸甘油易於外吐 (例如在水中)，而炸膠中之硝酸甘油則否。硝酸甘油之其他重要用途是爲火棉之膠化 (Gelatinisation of gun-cotton)。

α -及 β -甘油磷酸酯 (Glycero-phosphates) 見於卵磷脂中 (見前)，其他磷脂中亦含之，且亦可合成之。其 α -形具光學偏轉性。

高級脂肪酸之甘油酯已於脂肪章述及。

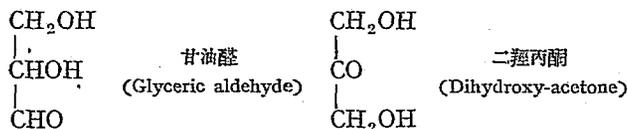
甘油醚 (Glyceryl ether) 見於板鰐類 (Elasmobranchii) 魚油之不可皂化部分。據 Heilbron，鱈魚醇 (Batyl alcohol) 爲 α -十八碳基甘油醚，板鰐醇 (Selachyl alcohol) 爲 α -十八烯基甘油醚 (α -Oleyl-glyceryl ether)：



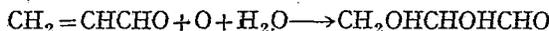
甘油之初步氧化產物頗爲重要。用和緩之氧化劑可以使其反應祇

* R. Escales, Nitroglycerin und Dynamit, Berlin.

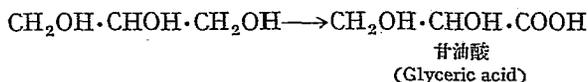
有一個醇基，第一或第二醇基，被氧化。由是可得甘油醛及二羥丙酮，是為最簡單之醛醣與酮醣，亦即碳水化合物之基本物：



此兩物之混合物，由利用過氧化氫及亞鐵鹽、鉍黑粉及空氣氧、硝酸、溴及碳酸鈉等氧化劑所成者稱為甘油糖 (Glycerose)。其中所含醛較酮為多。甘油為清涼茶糖菌 (Sorbose bacterium) 所氧化時祇生後者，蓋祇甘油之第二醇基有被侵之可能。甘油醛之適宜製備法有丙烯醛之氧化，氧化劑用以 OsO_4 活性化之氯酸鹽或過氧化二苯甲醣 (Benzoyl peroxide)：



較強之硝酸轉變甘油為甘油酸：



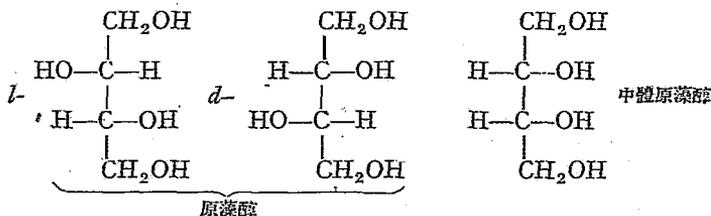
甘油酸為油狀能溶於水及醇而不溶於醚之液體。合成製品無光極偏轉性，惟可分解為光極偏轉形式。於水中右旋之甘油酸所成之鹽能旋極光向左。以組態論此甘油酸與 $l(+)$ 乳酸 (肉乳酸) 及 $l(-)$ 蘋果酸 (見前) 相當。

甘油於器官中能全被吸收而加以利用。因其甜味及保護性，故常用以加入食品及飲料中。其最大之工業上用途為製造硝酸甘油。於藥物及化粧品中作為藥膏及軟膏之調合劑以處理皮膚之創傷等。於反衝砲管及水壓機中作為彈性之制動液體；煤氣表中常貯之。因其不乾之性質，常利用於塑膠、複寫墨水、印色及印刷墨等。紡織整理亦用之。

原藻醇或赤絲藻醇，即丁四醇 (Erythritol) $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ 此四元醇含二個同組織之非對稱碳原子。此種化合物，如光學偏轉性章所述者，有三個立體異構式，二個光學偏轉之立體對蹠形。

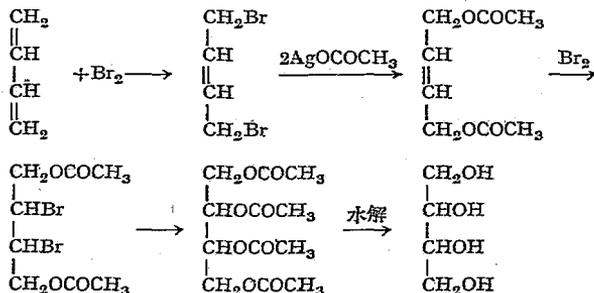
式及一個內分子抵消不偏轉亦不分裂之形式。此三種異構體皆已知者，稱之為 *d*-及 *l*-原藻醇及中體原藻醇 (Meso-erythritol)。

中體之組態自無可疑，其兩偏轉形式之分子式則可依據其與酒石酸之關係而選擇之 (見下)。*d*-原藻醇可以氧化為 *d*-酒石酸，*l*-原藻醇可以氧化為 *l*-酒石酸。其投影式如下：

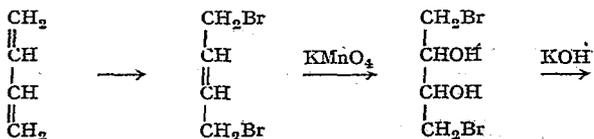


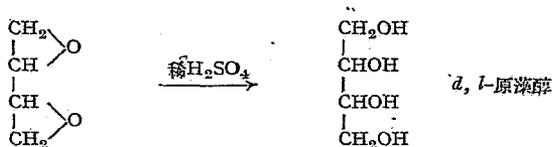
僅有游離之中體原藻醇存於自然界之藻類中，但較者者成為雙石蕊酸(或雙色葉地衣酸) (Diorsellinic acid) 或茶漬苔酸(Lecanoric acid) (另見)之酯存於地衣[海石蕊 (Roccella) 族]中，而稱為原藻質(Erythrin)。

Griner 合成中體原藻醇如下：

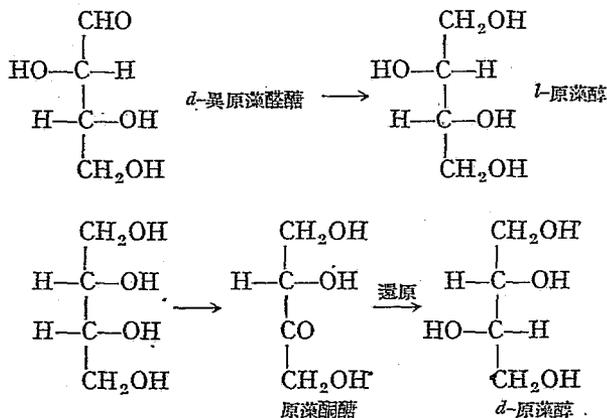


又丁二烯亦可用以製取失旋 *d*, *l*-原藻醇，經 1,4-二溴丁烯-2, 二溴原藻二醇(Erythritol-dibromhydrin)及二環氧原藻醇(Erythritol dioxide)：





其光學偏轉形式亦曾經 Maquenne 及 Ruff 由 *d*-異原藻醛糖 (Threose) 還原而得；其對蹠體則由中體原藻醇經清涼茶糖菌氧化而成原藻酮糖 (Erythrulose)。原藻酮糖再經鈉汞齊還原，除中體原藻醇外，得 *d*-原藻醇 (原藻酮糖之組態分子式係任意選定者)：



中體原藻醇有甜味，易溶於水，不易溶於醇。沸點為 329°。熔點 120°。

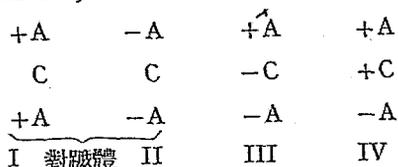
具光極偏轉性之原藻醇熔點為 89°，*d, l*-原藻醇熔點為 72°。*d*-原藻醇於水中為左旋者 ($[\alpha]_D = -4.4^\circ$)，惟於醇中為右旋者 ($[\alpha]_D = +11.1^\circ$)。〔較晚近有建議稱 *l*-原藻醇為 *d*-異原藻醇 (*d*-Threitol) 者〕。

多元醇西名以字尾-tol 表之。原藻醇為丁四醇 (Tetritol)。

戊四醇 (Pentaerythritol) $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ 此具枝鏈之四元醇係由石灰水對於甲醛與乙醛混合物之長時間作用而成。其反應機構尙屬未知。晚近此化合物頗具工業重要性，因其四硝酸酯為甚有用之爆炸物。

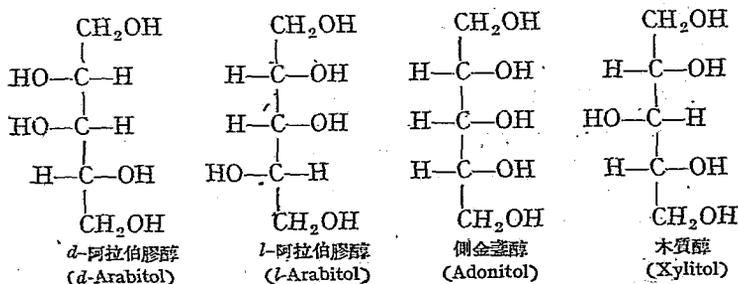
(『Nitropenta』, 『Pentrite』, 『Pentaryt』, 『Penty』等)。

戊五醇 (Pentitols) $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH} \cdot \overset{2*}{\text{C}}\text{HOH} \cdot \overset{3(\text{C}^*)}{\text{C}}\text{HOH} \cdot \overset{4*}{\text{C}}\text{HOH} \cdot \overset{5}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 此型化合物具兩個組織相同之非對稱碳原子(2及4), 其中又有一第三攜有兩個不同之原子團之碳原子間隔之。其異構可能性可以預測如下(A 爲 $\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{OHCHOH-}$):



I, II 爲尋常對蹠體, 其分子爲兩個不相掩蔽之鏡像, 故必具光極偏轉性。其中間碳原子於結構及立體化學之意義上均無所謂非對稱。III 與 IV 之情形則不同。其中之中間碳原子亦攜兩個同結構之根基 A, 惟從立體化學觀點言之, 其一具正組態, 其他具負組態, 由此有兩異構式存在之可能。此兩式之中間碳原子組態互異。兩者皆不具光極偏轉性, 因其分子有對稱結構也。——碳原子之結構相同, 惟攜有立體化學構造不同之根基者, 是爲假非對稱(Pseudo-asymmetric)。

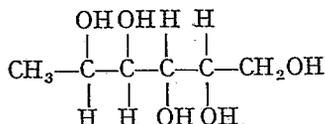
此種按理論推測之兩偏轉性及兩不可分解而不偏轉之戊五醇及前二種之失旋體皆已知:



天然側金盞醇見於側金盞花(*Adonis vernalis*)中, 熔點爲 102° , 不偏轉(*E. Fischer*)。

木質醇(Xylitol) 由木質糖(Xylose) 還原而得。*d*-及*l*-阿拉伯膠醇由 *d*-及 *l*-阿拉伯膠糖(Arabinose)用相當方法製成,其熔點為 103°, 偏轉性甚弱,須加入硼砂後方可覺察。

由甲基戊糖(Methyl-pentoses) 還原而得甲基五戊醇(Methyl-penitols)。由鼠李糖(Rhamnose)得偏轉之鼠李醇(Rhamnitol):



己六醇(Hexitols) $\overset{1}{\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \overset{2*}{\text{CHOH}} \cdot \overset{3*}{\text{CHOH}} \cdot \overset{4*}{\text{CHOH}} \cdot \overset{5*}{\text{CHOH}} \cdot \overset{6}{\text{CH}_2}$
OH 己六醇中有兩對同組織之非對稱碳原子(2與5及3與4),因而有 10 立體異構式之可能。其多數為已知者,且可由相當之醛糖或酮糖還原而成。其組態式將於述及其相關之己糖組態時認識之。此處祇述於天然狀態下存在之己六醇。

d-甘露蜜醇(Mannitol) 為自然界中甚為廣佈之物,所謂甘露蜜(Manna)(*Proust*)之主要成分即為此物。甘露蜜為甘露蜜樹或類似植物於斫入樹皮時流出而凝固之樹汁。甘露蜜醇亦見於蕈類、芹菜、洋橄欖、茉莉及其他植物中。尿中亦常有之,蓋由糖類發酵而來。熔點為 165—166°, 沸點(1mm) 為 276—280°。在水中之偏轉數甚小, $[\alpha]_D = -0.25$ 。甘露蜜醇亦可用人工方法由甘露蜜糖或果糖(俱見下)還原而得,和緩氧化則又回復為原糖。其由甘露蜜醇衍生之各種內酐此處不再詳敘。

d-清涼茶醇(Sorbitol) 衆多果類含之,花楸果(Mountain ash)中所含尤富(*Boussingault*),可用以製取此醇。*d*-清涼茶醇失水而烱化於 110—111°, 於水中左旋, $[\alpha]_D = -1.73$ 。清涼茶糖菌氧化之為酮糖,清涼茶糖(另見)(*Bertrand*)。

d-花楸果醇(Iditol) 與清涼茶醇並存於花楸果中。因不為清涼茶

糖菌所侵蝕，故可與清涼茶醇分離；其合成則由清涼茶糖及花椒果糖 (Idose) 還原而得 (*E. Fischer*)。熔點為 73° 。在水中左旋， $[\alpha]_D = -3.50^{\circ}$ 。

甜味醇 (Dulcitol) 由 Madagascar 之甘露蜜中取得，此種甘露蜜幾全部為此醇所組成。其他植物中亦含之。人工製備由分解乳糖還原而成。熔點為 188° 。不偏轉，不可分解 (中體)。

庚七醇 (Heptitols):



鰐梨醇 (Persitol) 此七醇見於鰐梨 (*Laurus persea*) 之果及葉中 (*Muntz, Maquenne*)，可由甘露蜜糖經甘露蜜糖氰醇 (Mannose-cyanhydrin) 及甘露蜜庚糖 (Mannoheptose) 合成之 (見糖之升級)。熔點為 188° 。其水溶液無偏轉可辨，惟加硼砂則右旋。

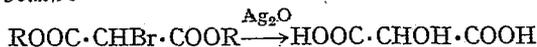
帽蕈醇 (或青頭蕈醇) (Volemitol) [與 α -景天醇 (Sedoheptitol) 同] 見於帽蕈 (Mushroom) 及櫻草 (Primulaceae) 根中 (*Bourquelot*)。熔點為 155° 。在水中右旋， $[\alpha]_D = +2.65^{\circ}$ 。

栗屬 (Chestnut) 中有一多元醇 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ 栗醇 (Castinitol)，似為甲基庚七醇 (Methyl-heptitol)。熔點為 164° 。

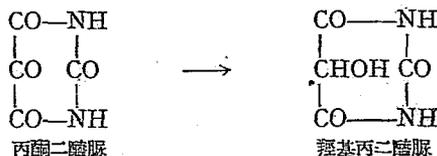
第二十章 多元醇之氧化產物(碳水化物除外)

本章所述為若干種與碳水化物及其衍生物相近似但同時與最簡單而見於自然界之多鹽基羧酸尤具密切關係之化合物。

羥基丙二酸(Tartronic acid)HOOC·CHOH·COOH 此羥基縮蘋果酸不易得。其小量可由甘油以 KMnO_4 氧化，又由溴丙二酸酯以 Ag_2O 去溴而成：



熔點為 $156-158^\circ$ 。其醯脲(Ureide)為羥基丙二醯脲(Dialuric acid)，此種醯脲最好由丙酮二醯脲(Alloxan)(見下)還原而成：



蘋果酸(Malic acid)HOOC·CHOH·CH₂·COOH 此酸含一個非對稱碳原子，故有相當之兩偏轉及一失旋形式，皆已知之。廣佈於自然界者為 *l*(-)蘋果酸，見於棗多果中，花楸果及伏牛花(*Berberis vulgaris*)果中尤多。大黃梗(*Rhubarb*)與鼠李類(*Hippophae rhamnoides*)果中及酒中亦有。花楸果及伏牛花果皆為製備蘋果酸之原料。

d-酒石酸以碘化氫還原得 *d*(+)蘋果酸。*d*(+)蘋果酸亦由 *l*(-)蘋果酸利用 Walden 轉換而製備之：

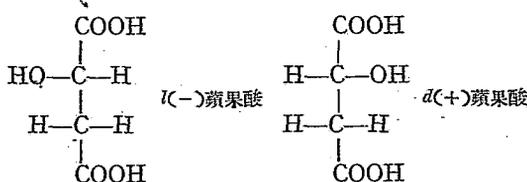


其失旋式之構成，可由水與蒸餾蘋果酸及延胡索酸之加成，由 *d, l*-酒石酸(失旋酒石酸)之還原，及由 *d, l*-溴琥珀酸之溴原子與羥基之交

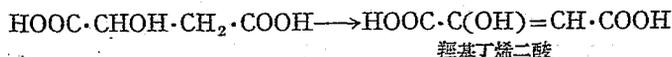
換。此種種合成法，再加以蘋果酸之可還原為琥珀酸，俱足以證明此化合物之組織。

失旋蘋果酸之熔點為 130—131°，偏轉式之熔點為 100°。偏轉性能繫於濃度：*l*-蘋果酸之稀液使極光向左偏轉；惟其左旋隨濃度之增加而低減，至 34% 為 0，再濃於是右旋。

經任意選擇其組態分子式，兩種偏轉性蘋果酸乃有如下之組態(另詳糖之組態章)：



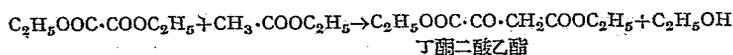
關於蘋果酸之化學性態應勿忘其加熱而成蒸餾蘋果酸酐，還原而成琥珀酸。審慎氧化成羥基丁烯二酸(*Fenton*)：



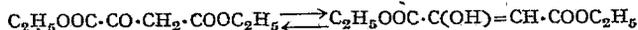
蘋果酸用於醫藥為瀉劑及治療啞類製成品之成分。

羥基丁烯二酸(*Oxalacetic acid*) $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ 如

上述此酸為蘋果酸之氧化產物。其酯甚易由乙二酸乙酯及乙酸乙酯之『酯縮合』而成，縮合劑為乙醇鈉：



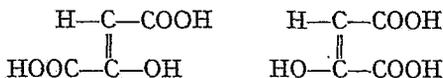
此化合物有酮式及烯醇式兩分子式足供考慮：



由溴滴定及折光計測定之結果，知液態羥基丁烯二酸酯[濃厚無色之油，沸點(24mm)為 131—132°]為此兩鞣變式之混合物，其中以烯醇式佔優勢(約 80%)。

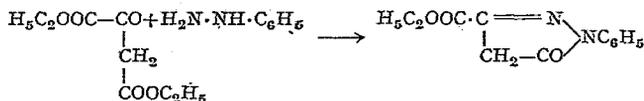
完全烯醇化者有兩種已知之羥基丁烯二酸，由羥基順丁烯二酸酐

於一定情況下水解而得(Wohl)。是為晶體(熔點 152° 及 184°);其異構為立體順-反式:

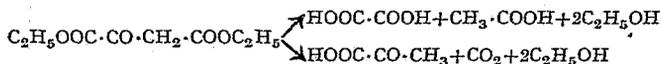


是則可以視為羥基延胡索酸及羥基蒸餾蘋果酸。

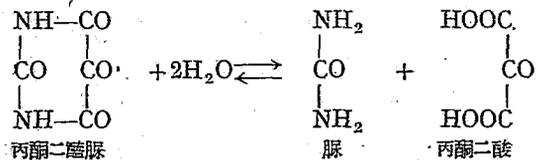
羥基丁烯二酸酯為許多合成法上有價值之產物;因其又為 β-酮羧酸,故有與丁酮酸酯相似之反應性能,例如與苯肼成吡唑酮(Pyrazol-one)衍生物:



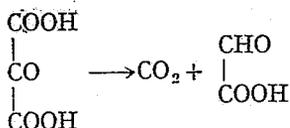
鹼之作用非使其發生『成酸水解』為乙二酸與乙酸,即使其發生『成酮水解』為丙酮酸與二氧化碳:



丙酮二酸 (Mesoxalic acid) HOOC·CO·COOH 此酸及其水化物丙二醇二酸HOOC·C(OH)₂·COOH因其與尿酸(Uric acid)有關係,故甚重要。丙酮二酸之醯脲,即丙酮二醯脲(Alloxan),為尿酸之一重要崩解產物,可水解而成丙酮二酸,反之丙酮二酸與脲可以構成丙酮二醯脲:

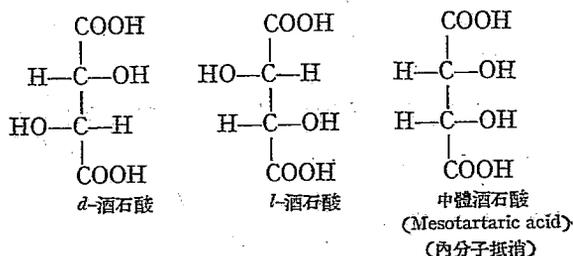


丙酮二酸之熔點為 121°,為 α-酮酸,故能使銀鹽氨液還原,以水煮沸則分解為二氧化碳與乙醛酸:



值得注意者爲其水化物式之存在，其穩定性顯然由於與羰基相鄰之負性羧基之影響(參閱三氯乙醛、乙醛酸)。

酒石酸(Tartaric acid) $\text{HOOC} \cdot \overset{*}{\text{CHOH}} \cdot \overset{*}{\text{CHOH}} \cdot \text{COOH}$ 其構造與原藻醇同一立體化學之類型，而含兩組織相同之非對稱系。有如原藻醇，此酸應有4異構式：一左旋，一右旋，一失旋及一中體。其偏轉體組態式之選擇係根據其與糖(另見)及蘋果酸之可能關係：



d, l -酒石酸稱爲失旋酒石酸(Racemic acid)。

Pasteur 曾利用酒石酸實行其關於失旋化合物分解之基本研究。由渠察得失旋酒石酸之鈉鹽之天然分解，於 27° 以下之溫度範圍內其聚集體爲穩定者，於 27° 以上則有失旋體之一致結晶呈現。渠又發現生物分離法，使失旋酒石酸之 d -成分爲黴菌[藍青黴、黑黴(Penicillium glaucum, Aspergillus niger)]所毀壞而遺留 l -酒石酸。最後，Pasteur 尚對於失旋酒石酸得化學分解法，即以辛可寧鹼(Cinchonine)及其他生物鹼將失旋酒石酸分解爲兩對蹠體。

於天然情況下有 d -酒石酸存在。衆多果類皆含之，或爲游離者，或爲其鹽類。其名稱即由其存在於葡萄及葡萄酒中而來。葡萄汁發酵時因酒精之量增加乃有酸性酒石酸鉀，即酒石[粗產物稱爲 Argol，精製者

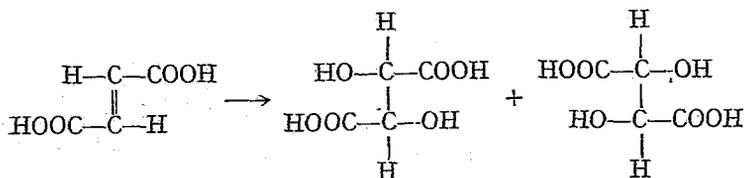
稱為 Cream of tartar (酒石乳)] 結晶而出，成爲硬殼而黏結於酒器之壁上，是爲工業上製備 *d*-酒石酸之主要原料。

d-酒石酸爲透明大晶體，易溶於水及醇，熔點爲 170°。其水溶液偏轉極光向右，惟其偏轉隨升高之濃度及低降之溫度而減小，而最後其過飽和冷溶液乃作左旋。*d*-酒石酸之鹽即酒石酸鹽 (Tartrates) 及其酯亦爲右旋。

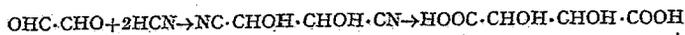
d-酒石酸可以經部分還原而成爲 *d*-蘋果酸，用碘化氫作強烈還原則轉變爲琥珀酸。對於氧化劑則酒石酸具有銳感，能由銀鹽氨溶液中析出銀鏡。較強之氧化劑則使其變成乙二酸。在光中於鈾鹽存在時氧化成乙二醛。過氧化氫及亞鐵鹽使其氧化成二羥基蒸餾蘋果酸 (Dihydroxy-maleic acid)。

重要之變化爲其以鹼、水；或稀酸蒸煮時之所生者。於此成爲不旋且不可分解之中體酒石酸 [反酒石酸 (Antitartaric acid)]。其熔點爲 140°。其與偏轉及失旋酒石酸之分離可利用其酸性鉀鹽，此鹽——與酒石相反——易溶於冷水。

l-酒石酸之化學及物理性質自與 *d*-式無異。其製備可由失旋酒石酸之分解。後者之合成法甚多，例如由延胡索酸之氧化 (蒸餾蘋果酸於同一情形下成中體酒石酸)：



又由乙二醛經氫醇合成如下：

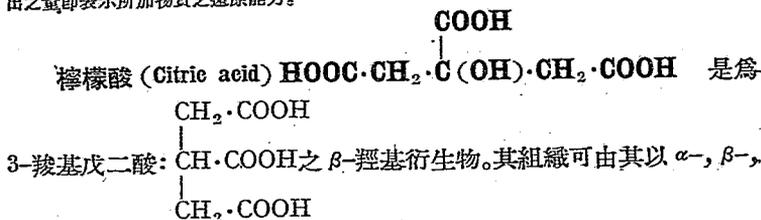


最切於實用之製備法爲 *d*-酒石酸之人工消旋，即以鹼蒸煮而成，惟同時亦有大量中體酒石酸構成。

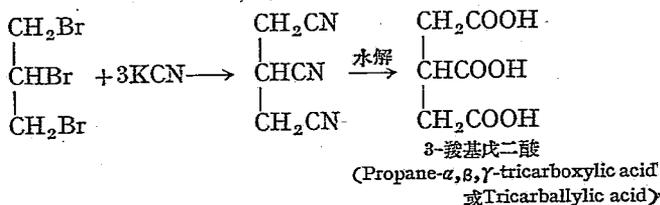
無水失旋酒石酸之熔點爲 204°。由水結晶者含 2 分子 H₂O。

d-酒石酸之工業用途為作印染之加入物及媒染劑。又常加入檸檬水中。酒石酸鹽之用途頗重要，酒石即酸性酒石酸鉀，作為溶用粉，又於染業作為染液之摻和物；吐酒石 (Tartar emetic) 為銻氧基酒石酸鉀 (Antimonyl potassium tartrate), $(\text{SbO}) \text{OOC} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOK}$, $1/2 \text{H}_2\text{O}$ ，於染業作為媒染劑，醫藥上作嘔吐劑，並用以抵抗傳染病。

重金屬鹽與酒石酸之銻金屬鹽成錯鹽；實用上重要者為銅之錯鹽，由於銅鹽加於鹼性酒石酸鹽溶液而成；於此無氫氧化銅沉澱，而得清澄之深藍色溶液。常用以證明還原性物質（尤其糖）之 Fehling 溶液即如是製成，一方面用 34.6 g 硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶於 500 cc 之水中，他方面用 173 g 結晶之酒石酸鉀鈉 (Rochelle salt) 及 60 g 氫氧化鈉亦溶解於 500 cc 之水中，於應用之前，即將同容積之兩溶液併合。還原性物質於此溶液中能使紅色氧化亞銅分出，其分出之量即表示所加物質之還原能力。



γ -三溴丙烷為原料之合成徵實之：



檸檬酸與 3-羧基戊二酸之關係由烏頭酸 (Aconitic acid) 而來，蓋檸檬酸脫水而成烏頭酸；烏頭酸易於還原為 3-羧基戊二酸：

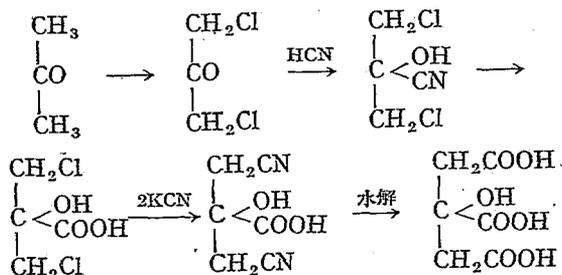


3-羧基戊二酸之熔點為165°。其鈣鹽於冷水中較於熱水中為易溶，見於蒸煮之甜菜汁中。

檸檬酸為最廣佈之植物酸之一。見於檸檬汁中，所含甚富。工業製法即由檸檬汁經不易溶於水之鈣鹽而成。許多其他果類[紅醋栗、山蔓越桔(Mountain cranberry)、山楸果]、甜菜汁及葡萄酒等均含之。

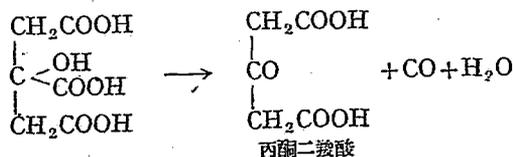
除由未熟之檸檬汁分出外，尙有其他第二流之工業方法，由碳水化合物(葡萄糖、麥芽糖、糊精)以製取檸檬酸。此等碳水化合物經某種黴菌[檸檬絲菌(Citromycetes)]以特種而反應機構尙未能完全解釋之方式轉變為達50%之檸檬酸。

檸檬酸之組織係由其與3-羧基戊二酸之關係及其由丙酮之合成證明之。



檸檬酸有一水化物形式(含1分子H₂O)及一無水者。無水檸檬酸之熔點為153°，其水化物約於100°即已熔化。皆易溶於水。

檸檬酸之加熱而分解為順戊烯二酸及異戊烯二酸已見前不飽和二酸章。一種甚為重要之崩解是為檸檬酸之以濃硫酸處理之結果，有如其他α-羥基羧酸及α-酮酸，於此失却一氧化碳及水(或甲酸)而成丙酮二羧酸(Acetone-dicarboxylic acid)：



丙酮二羧酸爲許多合成法中之有用物質〔參閱莽子鹼 (Ecgonine) 之合成〕；因其兩個在羰基間之次甲基與丁酮酸及丙二酸酯中之次甲基具相同之活躍而繁複之反應性，故適於縮合之反應。

檸檬酸在動物器官中之分解過程經順烏頭酸 (*Cis*-Aconitic acid)、異檸檬酸 (Isocitric acid) (α -羥基- β -羧基戊二酸) 及 α -酮戊二酸 (α -Ketoglutaric acid) 而成琥珀酸。

檸檬酸於工業上用以製造檸檬粉、甜食及藥品，又爲食醋之代用品，尤其於彩印作爲染料溶液之加入物及作爲排色劑 (Reservage)。

第二十一章 醣(碳水化合物)*

碳水化合物名稱之由來因曩時人以為此類之一切化合物所含碳、氫及氧三元素皆成爲 $C_n(H_2O)_m$ 之比例，而爲碳之各種水化物也。此種見解不但於今日視爲過於形式化，即後來研究所得已知許多物質應屬於碳水化合物之類，而其成分之比例不必盡如上述之類型（例如甲基戊醣、甲基己醣、脫羥醣）。近時探討乃將一切具糖之特性或組織及化學性態與糖相近者均歸納於碳水化合物類。

許多碳水化合物之外表性質常自互異，由易溶於水而具甜味之葡萄糖，膠狀成漿而溶解之澱粉，以至於完全不溶解之纖維素，其間差別甚大。惟化學分析所示，知其皆有一共同之基礎，蓋澱粉及纖維素可由各種方法分解爲葡萄糖也。

爲方便起見，碳水化合物乃分爲以下各族：

1. 單醣或簡單糖(例如葡萄糖、果糖)
2. 似糖之多醣爲單醣所組成，其溶解性、甜味及化學性態與單醣甚相近。屬於此族者有蔗糖、麥芽糖及乳糖等。

*文獻：B. Tollens and Horst Elsner, Kurzes Handbuch d. Kohlenhydrate. 4. ed. Leipzig, 1935.—Edm. O. von Lippmann, Chemie d. Zuckerarten. Brunswick, 1904.—E. Frankland Armstrong, The Simple Carbohydrates and the Glucosides. London & New York, 1919.—H. Pringsheim, Zuckerchemie. Leipzig, 1925.—J. Böeseken, Configuration of the Saccharides. Leyden, 1925.—A. W. van der Haar, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung u. Bestimmung der reinen u. aus Glycosiden usw. erhaltenen Monosaccharide u. Aldehydsäuren. Berlin, 1920.—W. N. Haworth, Constitution of carbohydrates, London 1932.—Hans Vogel u. Alfred Georg, Tabellen der Zucker u. ihrer Derivate. Berlin, 1931.—I. I. L. van Rijn, Die Glycoside, Chemische Monographie der Pflanzenglycoside. 2. ed. by Hugo Dieterle. Berlin, 1931.—Heinz Ohle, Die Chemie d. Monosaccharide u. der Glycoside. Munich, 1931.—Konrad Bernhauer, Grundzüge der Chemie u. Biochemie der Zuckerarten, 1933.—E. Frankland Armstrong and K. F. Armstrong, The Glycosides. New York, 1931.—Fritz Micheel, Chemie der Zucker und Polysaccharide. Leipzig 1939.

3. 不似糖之多醣亦為單醣之縮合產物，惟於水中較堅定，至多作膠態之溶解。其他性態亦與簡單之糖相差甚遠。例如澱粉、獸臟粉、纖維素等。

I. 單 醣

單醣(Monosaccharides)按化學性質言之為羧醛或羧酮，於其羰基之鄰位攜有羥基者也。前者為醛醣，後者為酮醣。又按其分子中所含之氧原子數，而分別稱為乙醣、丙醣、丁醣、戊醣等。

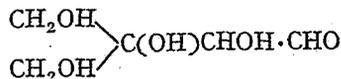
單 醣	乙 醣	丙 醣	丁 醣	戊 醣	己 醣	酮 醣
$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2=(\text{CH}_2\text{O})_2$	—				
$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3=(\text{CH}_2\text{O})_3$	$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$				
$\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CHOH})_2\cdot\text{CHO}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4=(\text{CH}_2\text{O})_4$	$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$				
$\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CHOH})_3\cdot\text{CHO}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5=(\text{CH}_2\text{O})_5$	$\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CHOH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$				
$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\cdot\text{CHO}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6=(\text{CH}_2\text{O})_6$	$\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CHOH})_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$				

化合物 $\text{CH}_3\cdot(\text{CHOH})_4\cdot\text{CHO}$ 雖含六個碳原子，不稱為己醣而稱之為甲基戊醣，蓋含五個氧原子也。

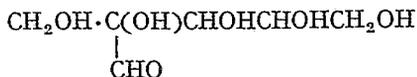
上述醛醣及酮醣皆可視作甲醛之聚合體 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ，不但形式上如此，且單醣確有由甲醛聚合而製成之可能。

除最簡單之醛醣即乙醇醛及最簡單之酮醣即二羥丙酮外，一切單醣皆含一個或多個非對稱碳原子，故必有立體異構。醛己醣 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CHOH})_4\cdot\text{CHO}$ 之具四個非對稱碳原子者，應有 $2^4=16$ 不同之形式。實則其複雜性尚不止此，蓋糖族中尚有特著之幻變現象，其意義於近時始為人所重視。

一切天然單醣皆具正常之碳鏈，迄今已知之例外有二：洋芹葉糖 (Apiose)



及由金縷梅鞣質 (Hamamelis tannin) 而來之糖



單醣來源 單醣廣佈於自然界，甜果中含葡萄糖及果糖特多。其成爲多醣如蔗糖、乳糖、澱粉及纖維素之成分者爲量尤巨。自然界中最廣佈之有機物即爲纖維素。

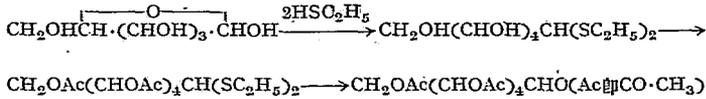
單醣之其他來源爲配醣物 (Glucosides) (另見)，爲糖與各種其他物質例如醇或酚類之配合產物。此等配醣物非常廣佈於植物界中；苦杏仁苷 (Amygdalin)，花與果之青紅色素，苯基苯駢呋喃 (Flavone) 系之黃色素，洋毛地黃 (Digitalis) 配醣物，及衆多其他皆屬之。有幾種生產豐富而可爲製取罕見糖類之原料。

此外另有一種類型之單醣衍生物見於鞣質類，其中葡萄糖之醇羥基爲芳香羥基羧酸 [沒食子酸 (Gallic acid) 及雙沒食子酸 (Digallic acid)] 所酯化。

物理性 單醣爲中性物，易溶於水而不易溶於醇；完全不溶於醚。多具甜味，惟亦有減至無味或具苦味者。加熱則焦褐化。

一切天然單醣皆具光學活動性。其偏轉值不但爲其檢定之重要常數，亦且常用以測定性質已知之糖溶液中糖之含量。

惟單醣於水中之偏轉性不同。於糖初溶時觀察之，其偏轉性有增減，最後至一定之偏轉角上始恆定。即如尋常葡萄糖溶解於水不久時其偏轉極係數 $[\alpha]_D = +109.6^\circ$ ，數小時後其終值爲 $[\alpha]_D = +52.3^\circ$ 。此由 Dubrunfaut 所發現之特殊現象經深切之探討後，知每一單醣可以有兩式(稱爲 α -及 β -式)存在 (Tanret, Armstrong)。其構造之可能性爲醛醣及酮醣之全部或大部不成爲開鏈之醛式或酮式，而成環狀之半縮醣式 (Semi-acetal form)。羥基式與環半縮醣式之間乃成羧環鞣變 (Carbonyl-cyclo-desmotropism) 之平衡：

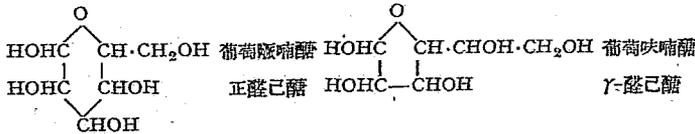


於上列環半縮醣式中其『氧樑』由第一跨至第五(即 δ -位) 碳原子。Tollens 原意以為 γ -氧化物圖之書法較任何其他圖系為適宜而無須相當之證明, 蓋 γ -氧化物(伍圈)尤易構成且甚穩定也。惟據較新之著述(Helferich), 則環半縮醣式亦可以陸圈及柒圈存在。故於可能之範圍內各種糖中之氧樑可以有不同之位置, 例如跨於 1 與 4 或 1 與 5 之碳原子間, 且同一之糖可以有時為 β - , 又有時為 γ - , 而亦有時為 δ -氧化物圖。於葡萄糖及果糖衍生物中曾得異構體符於此種說法者。

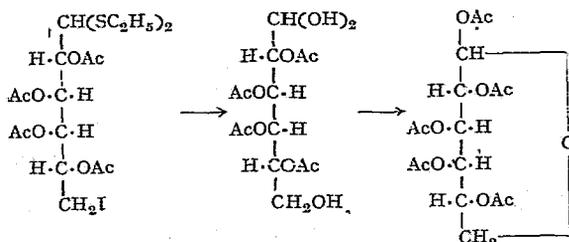
尋常葡萄糖似為 δ -氧化物。無論如何其多數衍生物確是如此, 如其乙醯化合物、甲基醚等是也(Haworth²⁰)。

可知同一糖分子所能存在之狀態形式為數甚多。迄今尚難了解之衆多屬於器官中之正常及病理碳水化合物崩解現象, 或即與此等變化有關, 亦未可知。

W. N. Haworth²¹ 倡議將單醣之環狀異構式與雜環基本物噁喃(Pyran)及呋喃(Furane) 聯繫。依此則正常糖可以視為噁喃之衍生物者稱作噁喃醣, 而 γ -糖由呋喃衍生物者稱為呋喃醣。是則兩種環形異構之葡萄糖有葡萄糖噁喃(Glucopyranose)與葡萄糖呋喃(Glucofuranose) 之別:

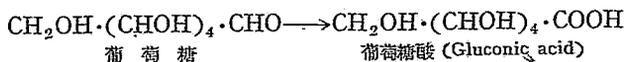


Michael²² 曾製成糖衍生物, 其環狀半縮醣式之 O-樑跨於碳原子 1 與 6 之間, 稱此七項圖為『柒圈醣』(Septanose)。由 6-碘分解乳糖二乙縮硫醣(6-iodo-galactose-diethyl-mercaptal)(見頁 200)用氯化汞及碳酸錳以除去其含碘與含硫之根基, 可得五乙醯分解乳柒圈醣(Pentacetyl-galacto-septanose):

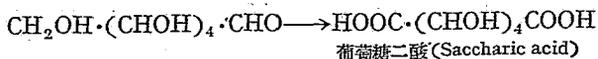


化學性態 單醯具強還原作用：由硝酸銀氨液分出金屬銀，由 Fe-hling 溶液分出氧化亞銅。後者利用於糖之定量檢定。

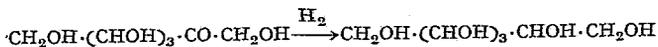
經緩和氧化(用銀鹽或溴水)則醯醣生同數碳原子之羧酸[所謂糖酸(-onic acids)]：



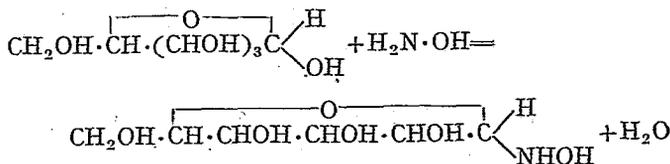
強硝酸則將糖分子兩端氧化而生二羧酸：



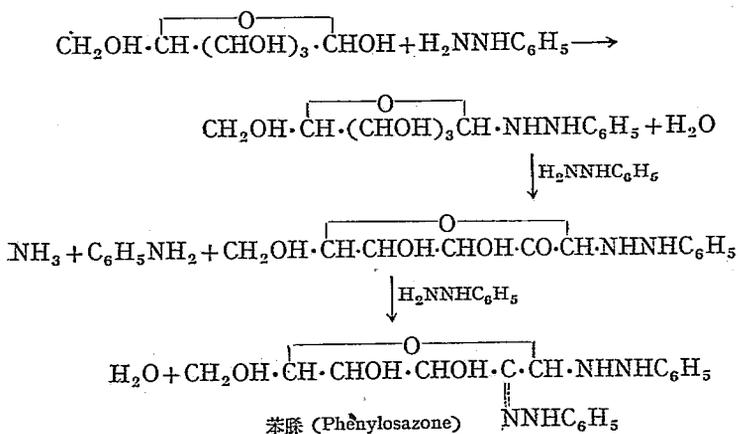
醯醣及酮醣之還原多用鈉汞齊，接受二原子氫而成多元醇：



重要者為其對於脛胺與胼衍生物之態度。前者與醯醣成脛：

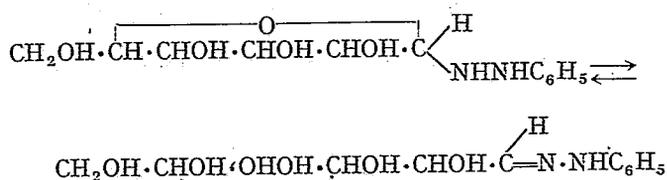


苯胼及類似之芳香胼取代物(*p*-溴苯胼, *p*-硝基苯胼, 苯基苯胼)與醯醣及酮醣先成脛, 又即為第二分子胼取代物將其原有與羰基鄰近之含羥根基氧化而成 CO, 新成之羰基化合物又與第三分子苯胼成脛 (Osazone):



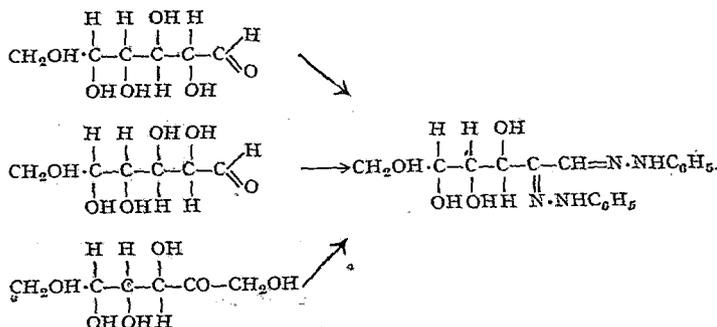
脒為黃色不易溶於水之良好結晶體，此優良之性質使其於糖之分離及檢定上極關重要。

多數苯脒具異構式，且呈變旋現象，可知其結構非全部即部分為環縮醛式：



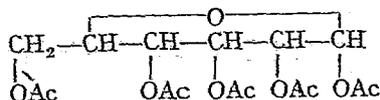
反之，據 Wolfrom 及 Christman 之意見，亦有不然者，例如分解乳糖 (Galactose) 之脒為真正脒形，而非環狀之分解乳糖衍生物，因其乙醯脒與由 2, 3, 4, 5, 6-五乙酰- α -D-分解乳糖及苯脒所得之化合物相同也。又 Engel 由光譜數據所得之結論，以為脒不具環半縮醛式之結構，而歸溯其變旋現象於脒及其水解產物之間之平衡狀況。

脒之構成與 α -位置碳原子非對稱性之消滅有關，故兩醯醣若其相差祇在此碳原子上之組態不同者，則生同一之脒，且由醯醣之與兩醯醣組織相當者所生之脒亦同：

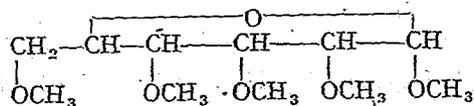


此現象可利用以探討糖族之組態關係。若知兩醛糖生同一之脛，即可證明其 α -位置碳原子以外之組態皆相同也。

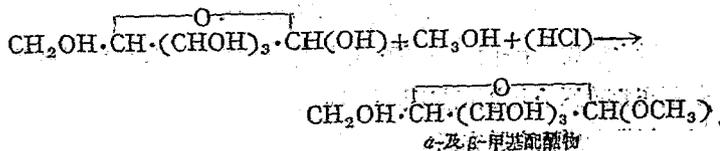
糖之羥基可酯化或甲基化。葡萄糖與乙酰及少許氯化鋅共熱，即得五乙醯葡萄糖 (Pentacetyl-glucose)：



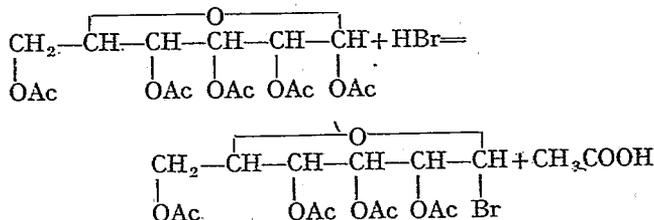
甲基化(用碘及氧化銀，或硫酸二甲酯及鹼)即得四甲·甲基配糖物(Tetramethyl-methyl-glucoside)(β -氧化物結構)(Irvine, Haworth)：



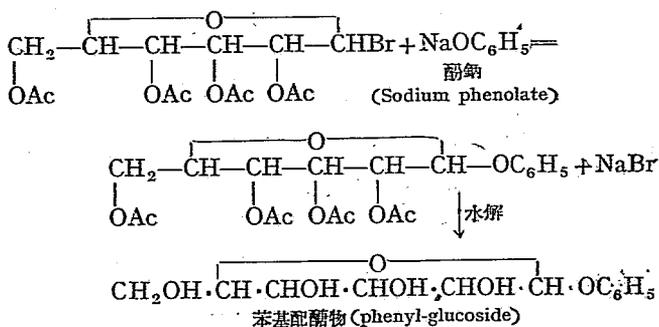
尤善於反應者為葡萄糖第一碳原子之縮醛羥基。若糖與甲醇及少許鹽酸共熱，則此縮醛羥基即為甲氧基所替代。如是所成之兩種甲基配糖物，一種由 α -葡萄糖，其他一種由 β -葡萄糖所衍生：



E. Fischer 曾由此作配醣物之合成，顯係仿照由簡單醣製備縮醣之法。更普通適用之配醣物製法，則由四乙醴-1-氯或-1-溴葡萄糖着手。此兩種葡萄糖衍生物乃由乙醴氯或乙醴溴對於葡萄糖之作用或由HBr作用於溶於冰醋酸之五乙醴葡萄糖而成：

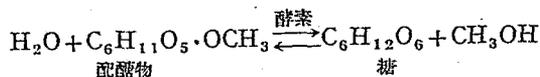


此『乙醴溴葡萄糖(Acetyl-glucosidyl bromide)』與醇於碳酸銀存在時易成乙醴化之烴基配醣物，與酚鈉成苯基配醣物。乙醴可隨後再由鹼性水解解除之。如是可合成許多種配醣物，其中有甚多與天然物相同者：



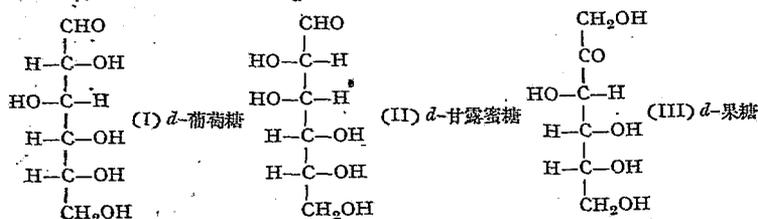
配醣物對於酵素之性態亦有足述者。大多酵素祇能分解由天然糖衍生之配醣物，惟其作用亦不普遍。其對於配醣物組態之適合性甚尖刻；有祇水解 α -配醣物者，稱為 α -配醣酵素(α -Glucosidases)，分佈頗廣；其曾經深切研究者為釀母。此外亦有水解 β -配醣物之 β -配醣酵素，其最著者見於苦杏仁，為苦杏仁酵素(Emulsin)。配醣物之酵素水解為

可逆反應。有用水解配醣物之同一酵素以作合成者，Bourquelot²³ 即
用此等方法製成無數配醣物。其可逆現象與酯化者完全類似：



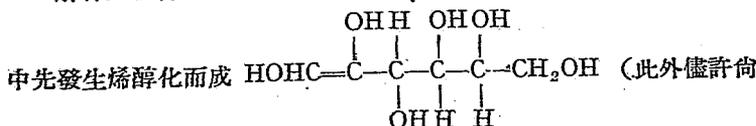
貳醣、叁醣等均可視為配醣物，將於討論多醣時再行詳述。

糖對於鹼與酸之性能及醣醣之互變 強鹼使糖呈褐色而分解之，
而鹼金屬及鹼土金屬氫氧化物之稀液及吡啶與喹啉則於加熱時使糖發
生異構化。例如由葡萄糖 (I) 着手，則達於甘露蜜糖 (II) 與果糖 (III) 之
平衡狀況〔此外應尚有三種醣：*d*-假果糖 (Pseudofructose)，*d*- α -及
d- β -膠糖 (Glucose)] (Lobry de Bruyn 及 van Eckenstein)：



上述後二者之一如以鹼處理，均可達同一平衡。葡萄糖與甘露蜜
糖之差別祇在乎第二個即 α -位置碳原子組態之不同，是為表裏異構
(epimeric)*。兩者相互由 α -轉化 (α -Inversion) 而成。是以鹼對於醣醣
發生 α -轉化作用，而同時尚構成酮醣。酮醣亦如表裏異構之醣醣生同
一之脛。

解釋此種特殊而亦用於新糖合成之轉變，可假定此碳水化合物於鹼

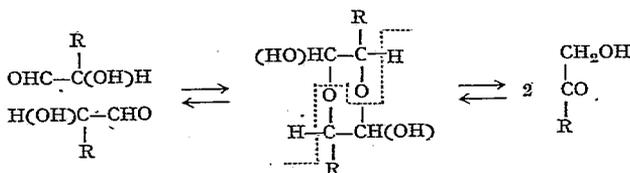


*按 Georg Wiltig 之界說，對隔立體異構化合物，例如葡萄糖與甘露蜜糖，差別祇在於一
個非對稱碳原子上之組態者，稱之為表裏異構體 (Epimers)，本書譯「epi」為「表」。

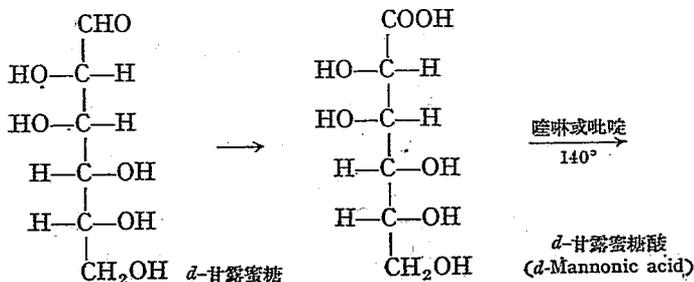
有其他烯醇式構成，如 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 及 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ 。此烯二醇隨即回復羰基式，故能有兩表裏異構醛醣及其相當之酮醣構成。

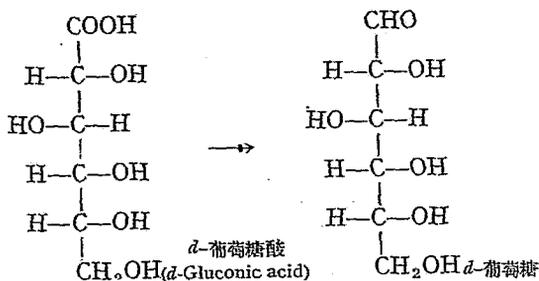
異構化之經過某型烯醇，在甲基化之糖轉變時甚為可能，例如 2,3,4-三甲木質糖氫氧化鈣處理，則一部分成 2,3,4-三甲異木質糖 (Lyxose)；於此無縮醣構成，因 2-位置已被甲基化，使烯醇式不能轉成縮醣。

Bonhoeffer 及 Fredenhagen^{23a} 觀察於重水中可轉變葡萄糖為果糖而毋須引重氫入果糖分子中，惟溫度及鹼性須低。由此乃又假定此種在特殊情形下之變化必另有其他與上述不同之機轉。渠等以為此變化有如 Cannizzaro 反應之於乙二醛，乃二分子葡萄糖先結合合成二氧環 (Dioxan ring)，此環再破裂而成果糖：

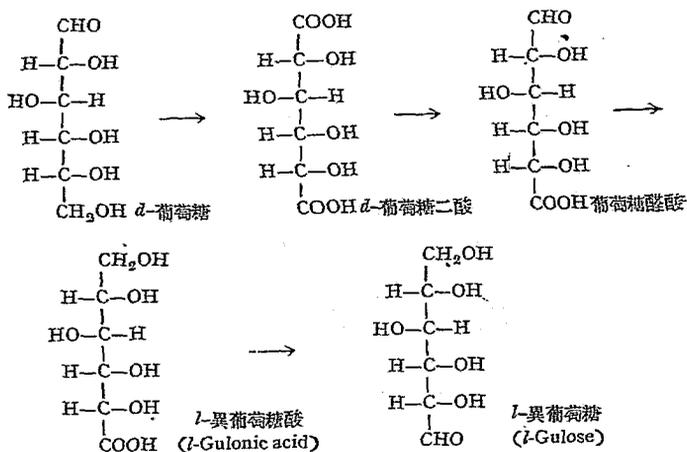


糖之轉變為表裏式尚有一其他方法。醛醣氧化為一元羧酸，而後與喹啉或吡啶共熱至 140° ，或與氨於增壓器內共熱；於是其一部分發生 α -轉化。再將新成之醛醣酸 (Aldonic acid) 內酯還原，即得表裏異構式：





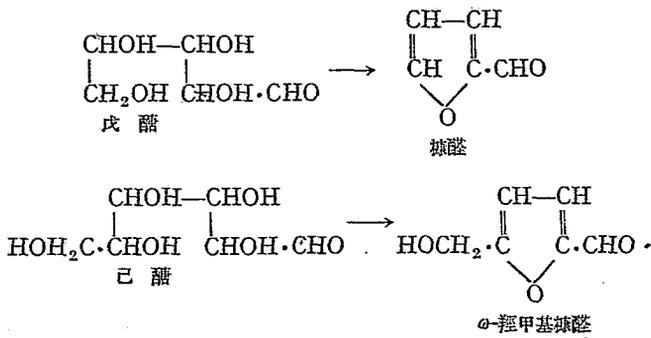
檢定醛醣間之相應關係，偶亦選用一種方法使醛醣之醛基與第一醇基交換。將 *d*-葡萄糖氧化為二羧酸 [*d*-葡萄糖二酸 (*d*-Saccharic acid)]，再使其內酯還原，於是得一醛酸即葡萄糖醛酸 (Glucuronic acid)；繼續還原則成異葡萄糖酸 (Gulonic acid)，最後乃成 *l*-異葡萄糖 (Gulose)，是亦為一種醛己醣：



氫氧化鋅氨液使己醣分解更烈。Windaus 曾由此溶液中分出甲基亞氨基二烯伍圈 (Methyl-iminazole) (見後)，其構成疑係由甲基乙二醛與甲醛而來，此二者均由葡萄糖分解而成。

無機酸於加熱時對於碳水化合物有吸水作用。由戊醣 (Pentoses) 成糠醛 (Furfural)，由己醣 (Hexoses) 成 ω -羥甲基糠醛 (ω -Hydroxy-

methyl-furfural):



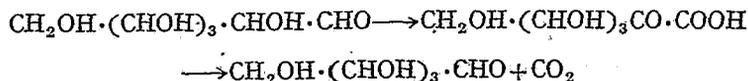
(依照 Baeyer, 末尾碳原子以 ω 表之, 例如 $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 爲 ω -羟基己酸。)

糠醛對於酸甚穩定, 隨水蒸汽揮發, 故可分出。是爲多種顏色反應所由來, 故可藉以證明戊醣。若將戊醣與少許對稱苯三酚 (Phloroglucinol) 及鹽酸加熱, 則呈深紫紅色; 與對稱甲苯二酚 (Orcinol) 及少許氯化鐵與鹽酸加熱, 則呈綠色。一種定量之戊醣檢定, 係用由加酸所得而經蒸餾之糠醛與對稱苯三酚製成不溶之縮合物而稱定之。

ω -羟基甲基糠醛因熱酸影響易於變爲戊醣酸(見前), 是爲無機酸對於己醣作用之一種重要產物。

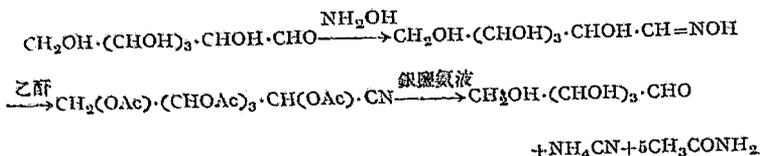
單醣之降級 若將一種醣變爲次一級之醣, 例如變己醣爲戊醣, 有兩法可供應用:

(a) Ruff 降級法 醣醣用過氧化氫於鹼性乙酸鐵或氧化汞存在時氧化之; 其間儘許有中間產物 α -酮酸之構成。當然亦可用醣己醣酸, 最好作爲鈣鹽, 氧化之:



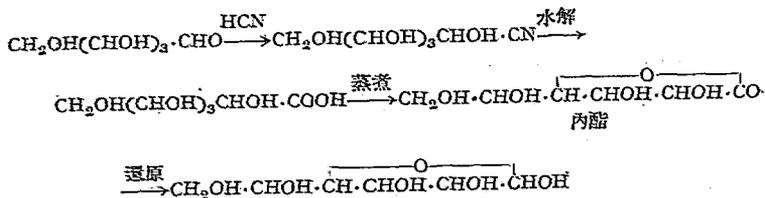
(b) Wohl 降級法 醣醣肟 (Aldose oxime) 與乙醇加熱, 先成相當

之醛醣酸腈(Aldonic acid nitrile)之乙醣衍生物,由此以硝酸銀氨液解除其乙醣基與氫氰酸,則所得之醛醣較原醛醣時少含一碳原子:



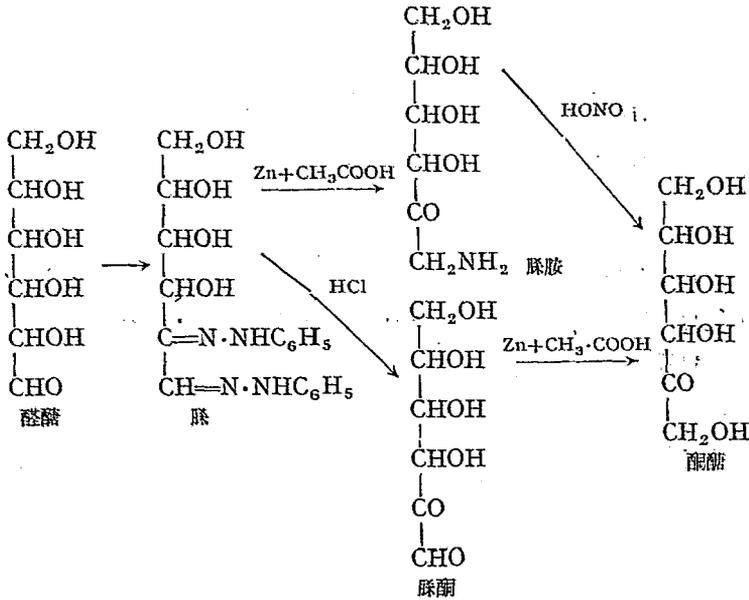
· 黴菌及細菌作用,尋常稱為發酵者,亦屬於單醣降級反應,且常達於較低之級次。其中最重要而已述及者為醇發酵、乳酸發酵、檸檬酸發酵及酪酸發酵。一種黏液性發酵,有時見於酒及麥酒者,亦由於細菌之作用,能變葡萄糖為黏塊,且生少許甘露蜜糖。

單醣之升級 由丁醣製戊醣,由戊醣製己醣等,可用 Kiliani 及 E. Fischer 所設計之方法。即先使醛醣與氫氰酸加合,將所成之氰醇(Cyanhydrin)水解為醛醣酸,而後將此酸之內酯還原。雖醛醣酸自身難以還原為醛,而其內酯則甚易以鈉汞齊與水使其與氫加合:

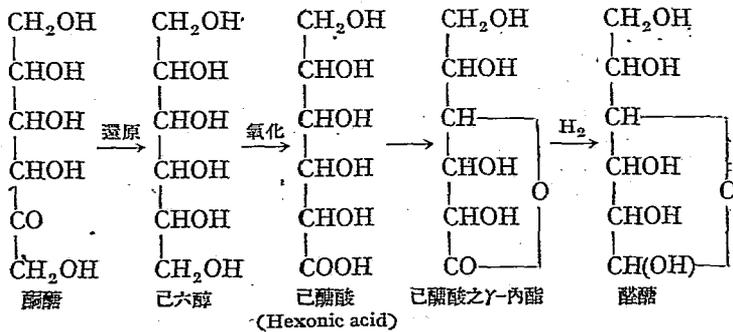


戊醣變為己醣時,有一新成之非對稱碳原子,故有兩表裏異構糖產生之可能。實際上於升級時常有兩異構體相並生成。反之,兩表裏異構之單醣降級時則生同一低級醣,因一非對稱之碳原子消滅也。

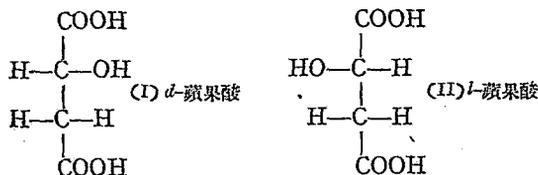
醛醣與酮醣之互變 醛醣變為酮醣可經由脛而成。脛為銻末與乙醣還原或酮醣胺,或稱脛胺(Osamine),是為酮醣之氨基衍生物,酮醣胺再與亞硝酸生酮醣。或將脛以烟鹽酸分解為醣醛酮或稱脛酮(Osone),再以銻末與乙酸還原之為酮醣:



相反之變化即變酮糖為醛糖時，先使酮糖還原為相當之多元醇，而後氧化為醛糖酸，再以其內酯與氫加成：



糖之組態及其最切近之衍生物 關於酌定糖之組織式，吾人選擇蘋果酸為出發點，命下式(I)為*d*-蘋果酸，式(II)為*l*-蘋果酸：

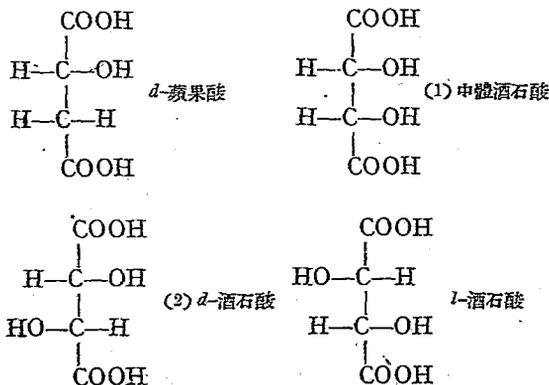


此種選擇係任意爲之；因目前尙乏測定對蹠體絕對組態之可能，故必須以一任意之對蹠立體異構對偶當其選。是爲一切其他推衍之基礎，藉此以嚴格之邏輯方法將其他化合物之立體公式與基本物之公式聯成系屬。

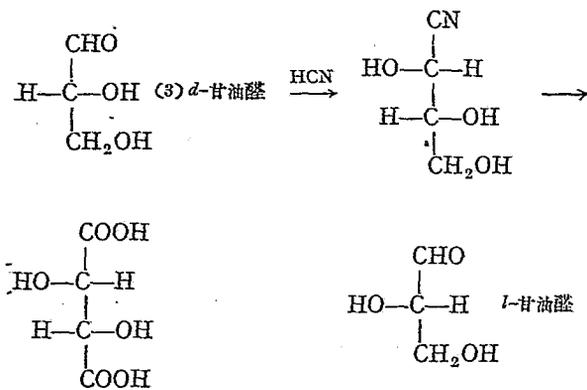
晚近 Werner Kuhn²⁴ 嘗致力於測定數種簡單光極偏轉性化合物如 $l(+)$ 乳酸等之絕對組態，係藉理論之據點爲之。其所得之立體化學公式與由任意選擇之基礎所得者相同。〔 $l(+)$ 乳酸立體公式見氨基酸之立體化學， d -蘋果酸亦見前。〕

一切糖，凡涉及組態之處，如由 d -蘋果酸或 d -甘油醛 (d -Glyceraldehyde) 演繹而來，則稱之爲 d -糖，其對蹠體卽爲 l -糖。

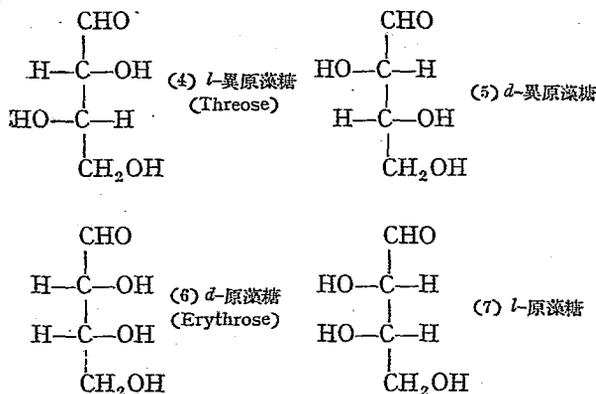
酒石酸之立體結構可歸溯於蘋果酸之立體結構，因 d -酒石酸可還原爲 d -蘋果酸。如是則 d -酒石酸所能有之組態爲下(1)與(2)，惟(1)爲對稱結構，應除外。故 d -酒石酸爲(2)，(1)爲中體 (Meso) 酒石酸：



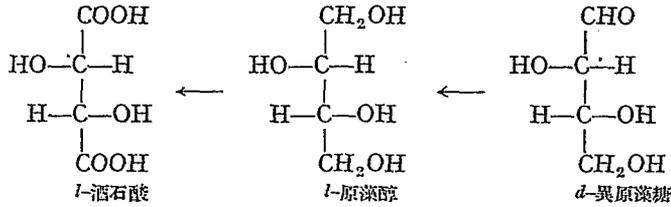
最簡單之光極偏轉醣為甘油醛；由此其*d*-形可經氫醇合成而疊合為*l*-酒石酸；故*d*-甘油醛之組態為下(3)：



按理論醛丁醣應有 4 立體異構式：



此四種糖皆已知者。*d*-異原藻糖還原時生*l*-原藻醇（於水溶液中右旋），其公式由於其氧化為*l*-酒石酸而來；如是則*d*-異原藻糖之組態必為(5)所示無疑：



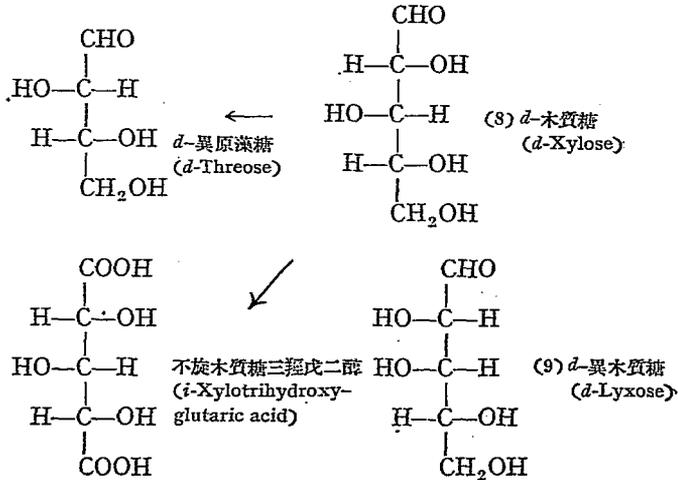
兩原藻糖之組態最好由戊糖之組態推衍之。後此將述及 *l*-樹膠糖之崩解為 *l*-原藻糖，此可證明後者之公式為 (7)，*d*-原藻糖為 (6)。

戊糖 戊糖有 3 個非對稱碳原子，故應有 4 對對蹠體存在：



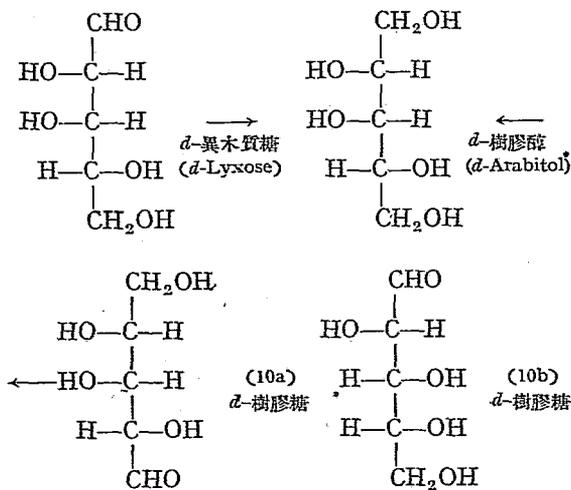
皆為已知者。

d-木質糖由崩解而生 *d*-異原藻糖，於氧化時由內分子補償而生不旋之木質糖三羧戊二酸。故 *d*-木質糖之公式必為 (8)。其表裏組態 (9) 似與 *d*-木質糖之變為 *d*-異原藻糖尚能契合，惟不可用，因如是構成之化合物可轉變為光極偏轉三羧戊二酸 (Trihydroxy-glutaric acid) 也：



d-異木質糖公式之爲(9),因其與*d*-木質糖生同一之脛而爲其表裏異構體也。

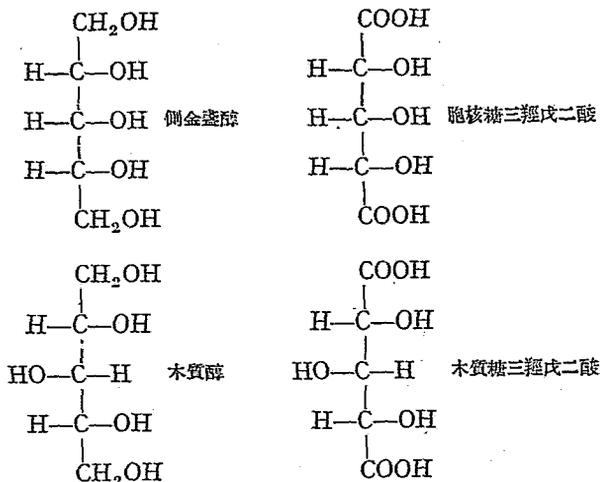
關於*d*-樹膠糖公式之選擇則考慮如下:此糖還原時如*d*-異木質糖,生同一之醇,即*d*-樹膠醇。其組態由*d*-異木質糖之組態推衍而得。若兩醛糖於還原時生同一之醇,或於氧化時成同一之二元酸,則其差別祇在其第一醇基及醛基位置之互相變換,因此兩原子團於還原及氧化過程中爲相同者也。故可命*d*-樹膠糖爲式(10a),其旋轉 180° 之式爲(10b):



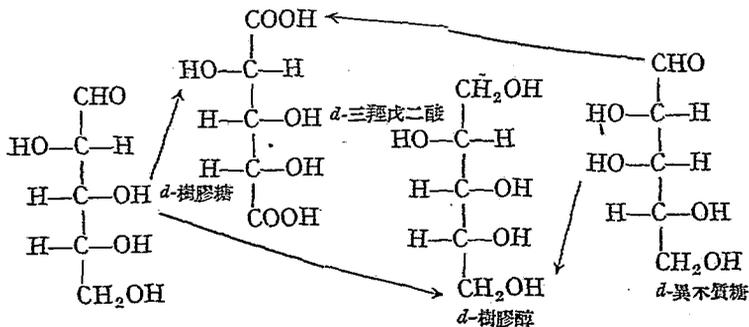
l-胞核糖及*l*-樹膠糖生同一之脛,故其公式如下:



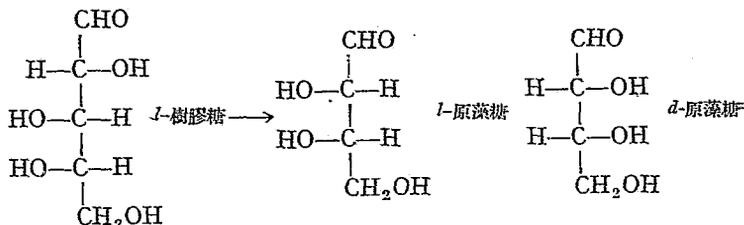
兩偏轉性胞核糖還原則生不偏轉且不可分之醇，側金盞醇(Adon-
iol)，氧化則生內分子補償之胞核糖三羥戊二酸 (Ribo-trihydroxy-
glutaric acid)。木質醇(Xylitol)及木質糖三羥戊二酸(Xylo-trihydroxy-
glutaric acid)與兩偏轉性木質糖之關係亦然，此二物質因對稱結構而
不可分解：



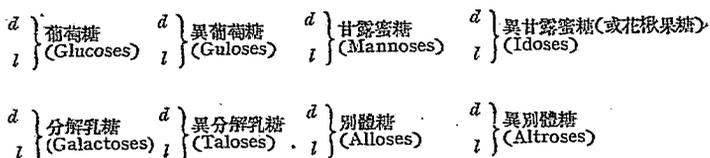
d-樹膠糖及 *d*-異木質糖可一方面氧化為同一 *d*-三羥戊二酸，他方面還
原為 *d*-樹膠醇：



由 *l*-樹膠糖之立體結構得原藻糖之立體結構，因 *l*-原藻糖由 *l*-樹膠糖崩解而成，故具下列之組態：



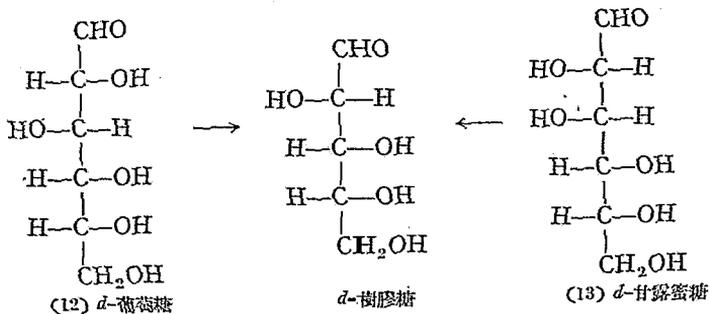
己糖 己醣有四個非對稱碳原子，應有 16 個立體異構物存在，皆已由合成方法得之；其名稱如下：



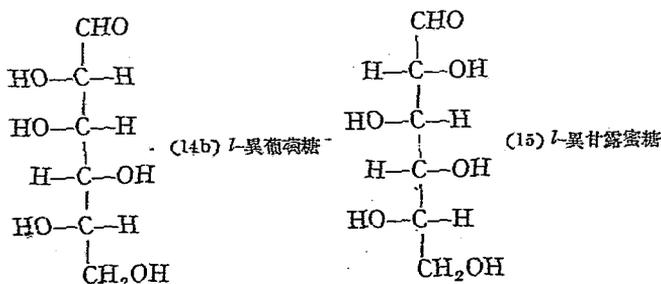
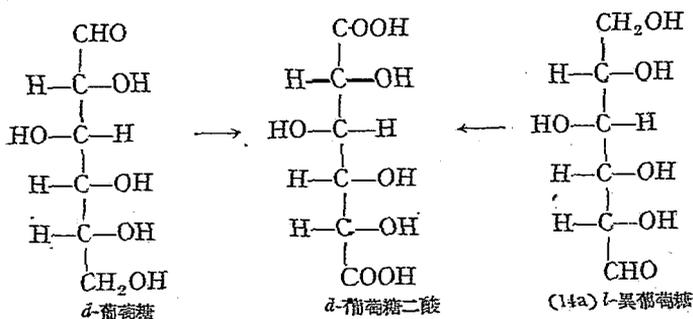
(上述名稱原文有為字母倒置而成者，如 *Glu-* 及 *Gul-*，又有意義為『相同』或『別體』者，如 *Id = Idem*，相同；*Allo* 有他、別等之義。如是命名者皆為合成糖，漢譯頗難，姑如上命名。以『異』稱之亦有不妥，略見產生關係而已。)

關於醣己糖族組態式之推衍，有下述觀察點為根據：

由 *d*-葡萄糖之崩解得 *d*-樹膠糖。因此 *d*-葡萄糖有兩可能之式，即下列 (12) 及 (13)，後者則由下述原因被屏除：*d*-葡萄糖及一第二種糖，即 *l*-異葡萄糖，於氧化生同樣之二羧酸即 *d*-葡萄糖二酸 (*d*-Saccharic acid)。若 *d*-葡萄糖之式為 (13)，則由醣基與第一醇基之交換而成 *l*-異葡萄糖之式，應與之相符，蓋經 180° 旋轉應能與之相掩蓋也。*d*-葡萄糖與 *l*-異葡萄糖既不能有同一之式，則 *d*-葡萄糖之式自不為 (13) 而為 (12)：

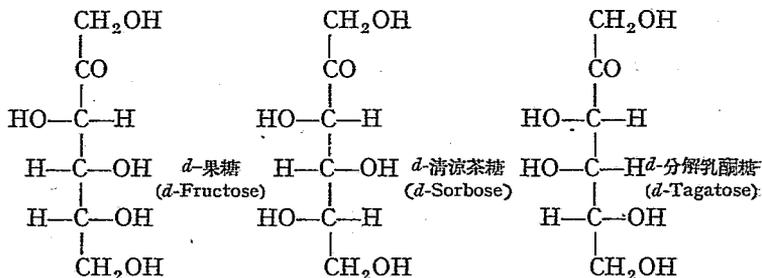


與 *d*-葡萄糖表裏異構之糖 (13) 為 *d*-甘露蜜糖，有如其脛相同之所
示者。其與 *d*-葡萄糖經氧化而生同一之二羧酸者為 *l*-異葡萄糖，應以
式 (14a) 歸之，其旋轉 180° 之同一公式為 (14b)：



l-異葡萄糖及 *l*-異甘露蜜糖為表裏異構物(生同一之脛)；故 *l*-異
甘露蜜糖為式 (15)。

酮醣 *d*-果糖、*l*-清涼茶糖及 *d*-分解乳酮糖之構造式可由其與醛己醣之關係而得之；*d*-果糖如 *d*-葡萄糖及 *d*-甘露蜜糖生同一之脛，*l*-清涼茶糖如 *l*-異葡萄糖及 *l*-異甘露蜜糖生同一之脛，而 *d*-分解乳酮糖之脛與 *d*-分解乳糖及 *d*-異分解乳糖之脛亦相同。故此等酮醣之式如下：

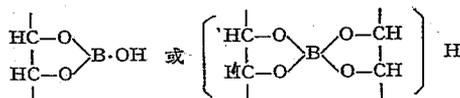


與醣醣相屬之各種多元醇及二元酸

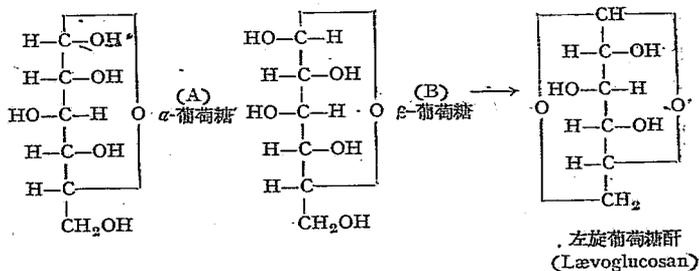
己 醣	熔 點	多 元 醇	熔 點	二 元 酸	熔 點
<i>d</i> -葡萄糖	205°	清涼茶醇	110-111°	葡萄糖二酸	125-126°; 內酯熔點130-132°
<i>l</i> -異葡萄糖	156°	清涼茶醇		葡萄糖二酸	
<i>d</i> -甘露蜜糖	205°	甘露蜜醇	165°	甘露蜜糖二酸	內酯熔點180-190°
<i>l</i> -異甘露蜜糖	156°	花椒果醇	73.5°	異甘露蜜糖二酸	糖漿狀
<i>d</i> -分解乳糖	188°	甜味醇	188.5°	黏液酸	約213°(或作255°)
<i>d</i> -異分解乳糖	188°	異分解乳醣 (Talitol)	86°	異分解乳糖黏液酸	158°左右
<i>d</i> -異別體糖	183-185°	異分解乳醇		異分解乳糖黏液酸	
<i>d</i> -別體糖	183-185°	—		別體糖黏液酸	187.5°

關於單醣組態式之推衍，尙有未加以注意者，爲糖類不作開鏈式而作環狀半縮醛式所可能引起之立體異構複雜情形。如前述，已知之單醣有具 α -及 β -形者，兩形之區別在乎其第一個碳原子上取代部分位置之不同。兩種葡萄糖之式有如下列，Boeseken 之著作尤主張此式。據其所示，照例祇有某種多元醇於 *cis*-位置具兩相鄰之羥基時(即在通過兩碳原子之平面之同一邊

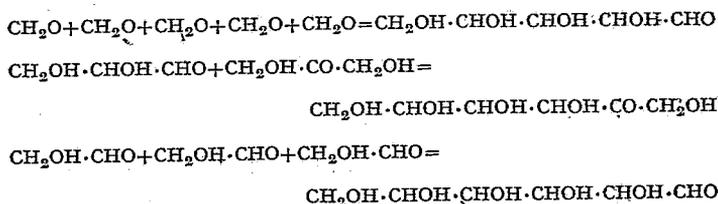
者)可與硼酸成



型之硼酸酯，而增高硼酸溶液之導電性(見無機酸酯)。因此可由多元醇對於硼酸溶液導電性所生之影響而推斷糖之組態。用 α -及 β -葡萄糖試驗，知硼酸與 α -葡萄糖參合為溶液時，其導電性立即下降，而硼酸 β -葡萄糖溶液之導電性則於參合時上升，故 α -葡萄糖必含兩cis 羥基(式A)， β -葡萄糖則否(式B)。兩者互變時其導電性亦逐漸相近。 β -葡萄糖於蒸餾時一部分成左旋葡萄糖酐：

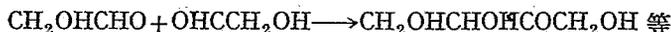


天然糖之合成 鹼對於甲醛(Loew)，對於甘油氧化所得之甘油醛與二羥基丙酮混合物，所謂甘油糖(Glycerose)者(E. Fischer)，及對於乙醇醛之作用(Fenton)，所成者皆為各種糖之混合物，稱為蟻糖(Formose)。此物可由上述各種醛之簡單或複雜之醛醇縮合(Aldol condensation)而成：

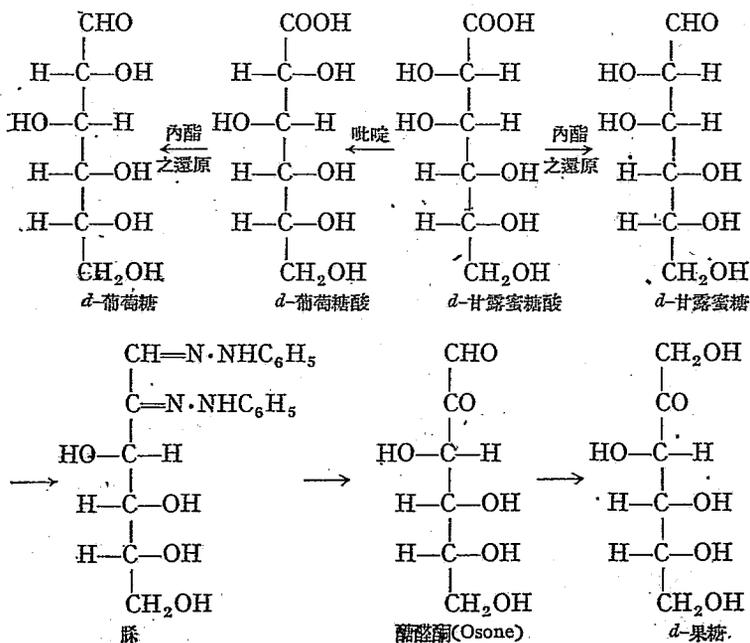


除醛醣外，蟻糖中尚含大量酮醣。顯然此酮醣係由醛醣轉變而成，如前於糖對於酸鹼之作用所述者(頁 416)，鹼土金屬之氫氧化物可使

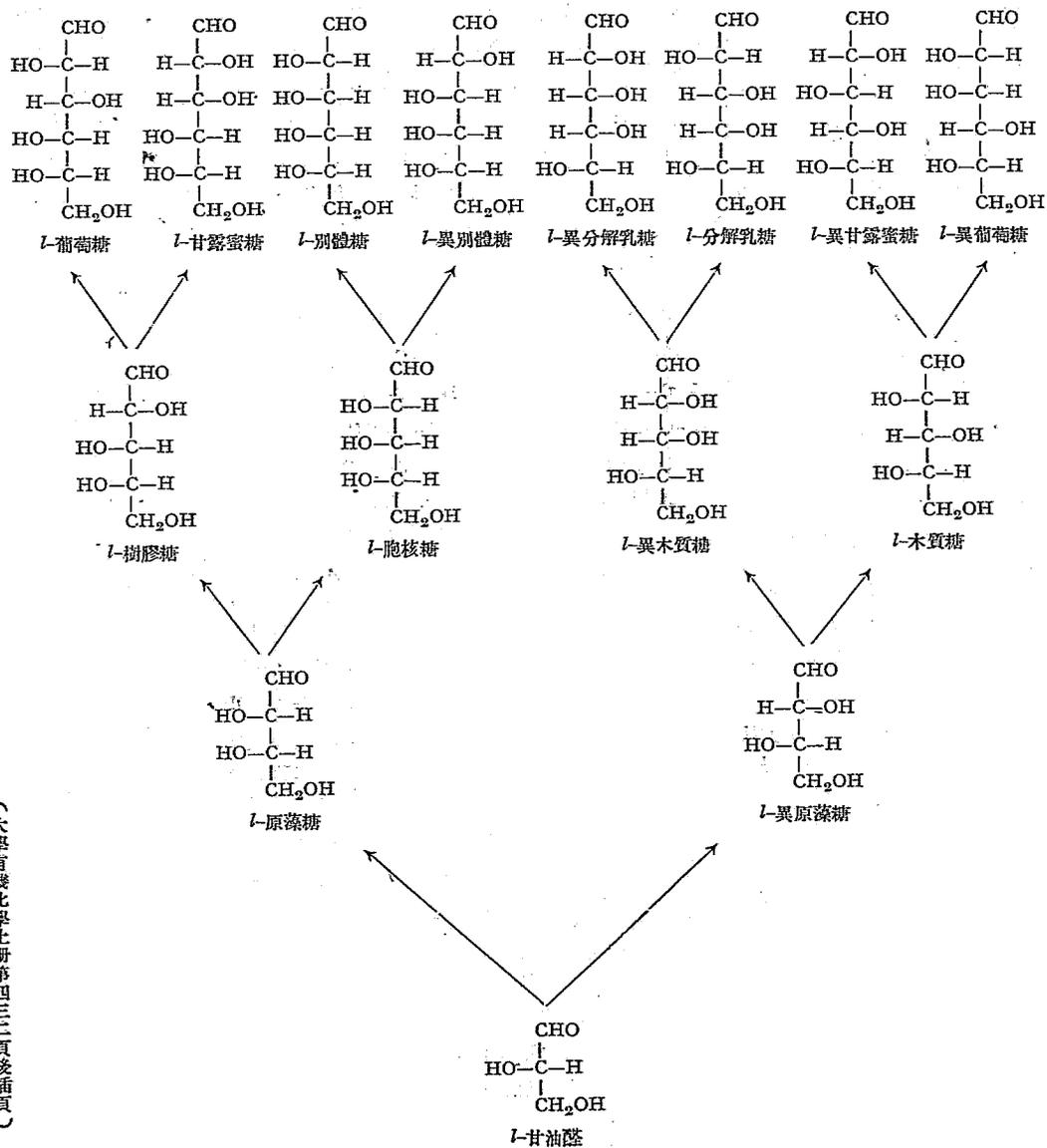
醛醣轉變為酮醣。'甲醛尚有由其他方法聚合之可能,例如依照二聚苯甲醣聚合(Benzoin condensation)之方式(見後苯甲醛),亦有促成酮醣之可能:

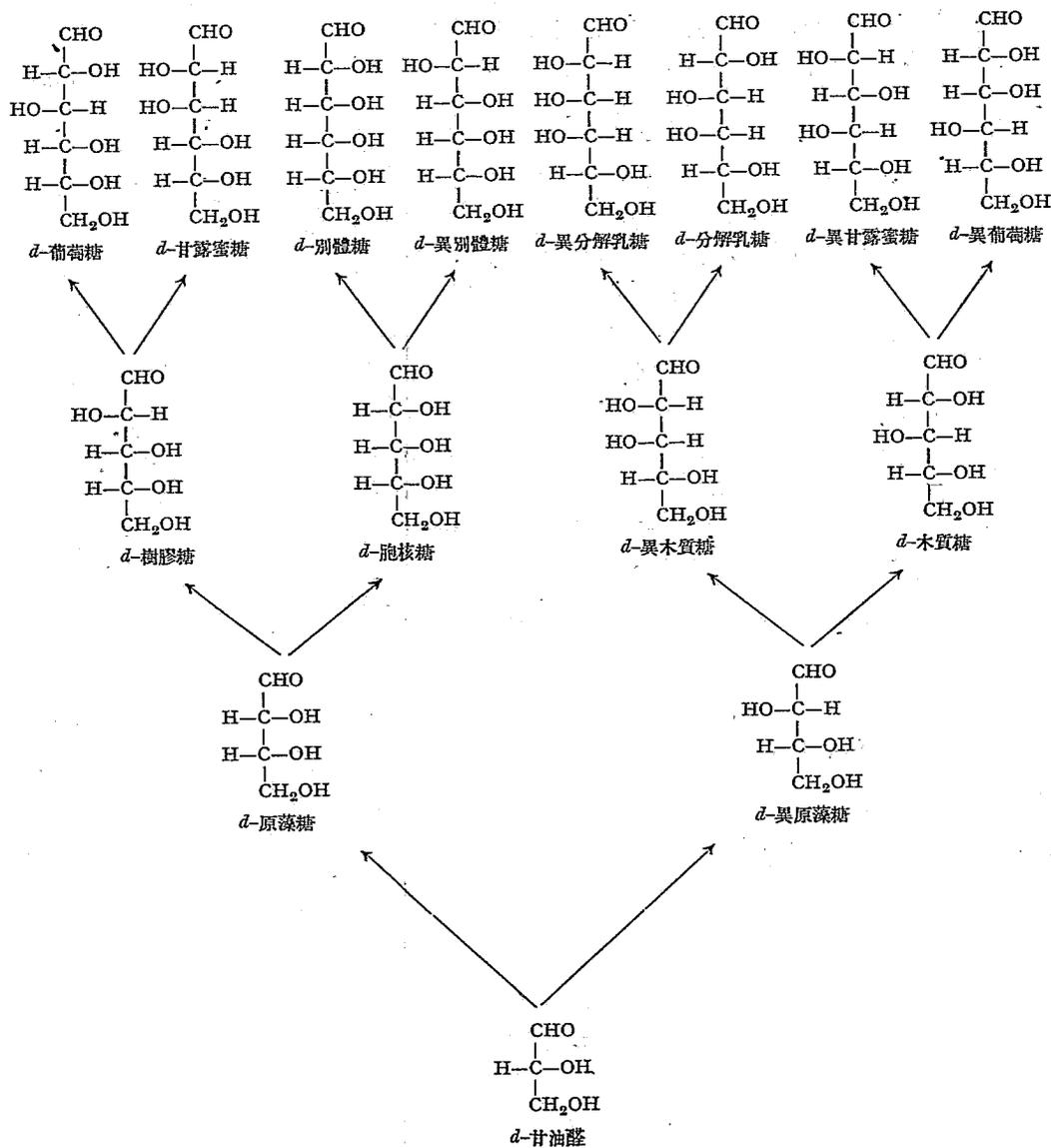


由此糖漿可以得良好結晶之脛,所謂 α -苯吡脛(α -Phenyl-acrosazone)。曾知此苯脛為不偏轉果糖之脛,因經鹽酸作用生醣醯醯,再還原即成不偏轉果糖也。E. Fischer 又將此 d, l -果糖繼續還原為 d, l -甘露蜜醇,此甘露蜜醇再經氧化而成 d, l -甘露蜜糖酸,此糖酸可分解為光極偏轉之形式。現時由 d -甘露蜜糖酸經吾人所已知之各反應可成為天然糖:其內酯還原生 d -甘露蜜糖; d -甘露蜜糖酸與吡啶共熱而作 α -轉化,乃成 d -葡萄糖酸,其內酯接受氫原子而成 d -葡萄糖;如是所成之 d -葡萄糖及 d -甘露蜜糖可經脛及醣醯醯而變為 d -果糖:

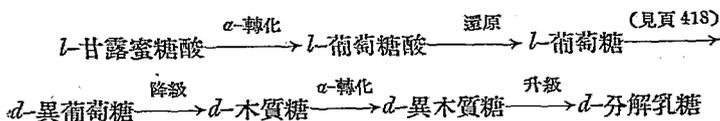


關於糖族組態關係之闡明應首先歸功於 E. Fischer 之基本工作。如上述，理論所推求與試驗所證明各點無不吻合。為便於明瞭醛糖之天然系統起見，列表如下以見其大概：

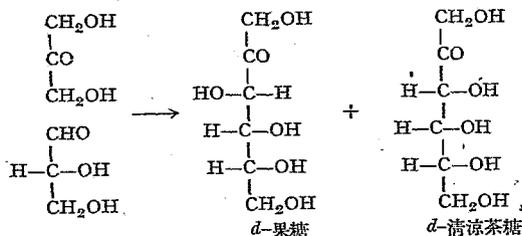




由 *l*-甘露蜜糖酸可成 *d*-木質糖及 *d*-分解乳糖如下：



果糖及清涼茶糖亦可簡單由甘油醛合成之。E. Schmitz 由 *d, l*-甘油醛經極稀鹼之作用得此兩糖之 *d, l*-式；又 H. O. Fischer 曾用 *d*-甘油醛如法行之得 *d*-清涼茶糖及 *d*-果糖。一部分甘油醛顯然先變為二羥基丙酮，於是再經醱醱縮合如下列：



糖之檢定 適用於糖之檢定者為其成為苯脲或苯脛而分離。有數種苯脲，例如甘露蜜糖之苯脲，甚難溶於水，故甘露蜜糖苯脲可藉此性質與易溶之葡萄糖及其他糖脲分離。

糖之定量測定，非用偏極計，即用釀母發酵（所成二氧化碳之容積測定），或用 Fehling 溶液還原之。由後者還原之糖（惟蔗糖則否！）能分出一定數量之 Cu_2O ，再作重量測定，或更簡單按 Bertrand 法將 Cu_2O 溶於硫酸鐵溶液，所成之硫酸亞鐵以高錳酸鉀滴定之。或將藍色 Fehling 溶液加熱，以含糖液滴定至褪色亦可。糖量與分出之 Cu_2O 並不恰相平行，其定量關係曾經製成表解以表示之。

醱醱為碘之鹼性溶液（次碘酸鹽）所氧化，惟酮己醱則否（酮戊醱於一定情形下被氧化），故醱醱與酮醱並存時可用此種碘素滴定法（Willstätter-Schudel）。

各個單醱（參閱乙醇醱、甘油醱及二羥基丙酮，及上頁表解）。

1. 丁醱 (Tetroses) *d*-及 *l*-原藻糖由 *d*-及 *l*-樹膠糖酸 (Arabonic

acid)之崩解而成;呈變旋現象。*d*-異原藻糖同樣由*d*-木質糖酸(Xyloonic acid)崩解而成,*l*-異原藻糖由*l*-木質糖之崩解按 Wohl 法經脗與脗而成。此系之酮醣爲原藻酮醣(Erythrulose), $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, 其 *d*-式由 *d*-原藻醇經清涼茶糖菌之作用而成。

2. 戊醣(Pentoses) 此種碳水化合物廣佈於自然界者成似糖之多醣類,所謂戊醣酐(Pentosan)是也。於植物界中見於木材及植物之木質部分(生錫),又見於衆多之樹脂、子囊、地衣、微菌及海草中。由此經水解而得戊醣。又有衆多配醣物,其糖之成分全部或一部爲戊醣所成者。於動物界中則此醣偶見於尿中;人體有時洩出 *d*,*l*-樹膠糖[戊醣尿(Pentosuria)],於其他情形下有 *l*-木甯醣。*d*-木質糖可由脾(胰)及肝經水解後提得。重要者爲 *d*-胞核糖之見於胞核酸(Nucleic acid)中。

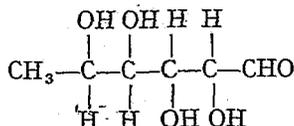
l-樹膠糖 見於櫻樹膠及亞拉伯樹膠者甚豐,可由樹膠水解而得(Kiliani),熔點爲 160° 。其新製之水溶液呈變旋現象,旋轉數於 $[\alpha]_D = +105^\circ$ 時恆定。其檢定用對溴苯脒及二苯脒(Diphenyl-hydrazone)。

d-樹膠糖 爲蘆薈配醣物(Aloe-glucoside)苦芒素(Barbaloin)及異苦芒素(Isobarbaloin)之分解產物。

d-木質糖 由木糖酐(Xylan)水解而成,木材及生錫含木糖酐甚豐。熔點爲 154° 。有甜味。作反向變旋,終值 $[\alpha]_D = +19^\circ$ 。

d-胞核糖 見於胞核酸(另詳),例如磷肌酸(Inosinic acid)、鳥糞核酸(Guanylic acid)、酵母胞核酸(Yeast nucleic acid)及其他。又見於巴豆配醣物(Crotonoside)。*l*-胞核糖可由 *l*-樹膠糖合成之。熔點 95° , $[\alpha]_D = 21.5^\circ$ 。

l-鼠李糖(Rhamnóse) 此甲基戊醣之組態爲:

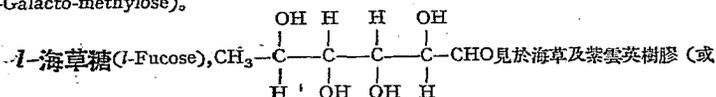


見於許多天然配醣物[例如黃鼠李素(Xanthorhamnin)、檣櫟素(櫟皮

鼠李配醣物)(Quercitin)、紐花素(毒毛旋花素配醣物)(Strophanthin)、茄鹼(白英素、龍葵配醣物)(Solanin)、柑橘黃配醣物(Hesperidin)、朱欒配醣物(柚花配醣物)(Naringin)及各種青色素(Anthocyanins)中。

其水化物 $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ 熔點為 93° ，無水鼠李糖熔點為 $122-124^\circ$ ， $[\alpha]_D = +8.4^\circ$ (終值)。此糖於醇中左旋。多由黃鼠李素與檉欒素水解而成。

Votoček 倡議將甲基戊醣按己醣系統之具共同組態者(即其 H 及 OH 基對於非對稱之碳原子處相同之立體位置者)命名，而於己醣名稱後加「甲基醣」(Methylose) 字樣，如是則 *l*-鼠李糖可稱為 *l*-甘露蜜甲基醣(*l*-Manno-methylose)，*d*-海草糖可稱為 *d*-分解乳糖甲基醣(*d*-Galacto-methylose)。



見於海草及紫雲英樹膠(或黃耆樹膠)(Gum-tragacanth)之甲基戊醣衍，其酸水解所得除海草糖外尚有樹膠糖及分解乳糖， $[\alpha]_D = -76^\circ$ (終值)。

d-海草糖或玫瑰糖(Rhóseose) 經 Votoček 於旋花科(Convolvulaceae)之配醣物中發現。熔點為 144° 。其結晶者為 α -式。 $[\alpha]_D = +137.0^\circ \longrightarrow 76.3^\circ$ 。

雞納糖(Quinovose) 或 *d*-葡萄糖甲基醣(*d*-Gluco-methylose) 為一種甲基醣，見於雞納樹皮(Peruvian bark)之雞納配醣物(Quinovin)中。

芹葉糖(Apiose)， $\begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO} \\ | \\ \text{HOCH}_2 \end{array}$ 為具兩分枝碳鏈之糖，由旱芹(Parsley)之配醣物旱芹素(Apiin)水解而成，同時得 *d*-葡萄糖。其組織由其一元羧酸芹糖酸(Apionic acid)經氫磷酸還原為異甘松酸(Isovaleric acid)(異戊酸)而知之。與鹽酸蒸餾時不生糠醛。

3. 己醣 游離己醣甚為廣佈，惟見於天然產物者其量較少。反之，其存於似糖及不似糖之多醣及無數之配醣物中者則為量極巨。

d-葡萄糖，右旋糖(Dextrose) 於游離狀況下此糖於植物中常伴隨蔗糖而產生；含此尤富者為甜果品。動物及人類器官之血、腦脊髓及淋巴中均含少量葡萄糖，於病理狀態下[糖尿病(Diabetes mellitus)]見

於尿中亦多。參加貳醣及多醣構造之 *d*-葡萄糖甚多；麥芽糖 (Maltose)、纖維貳醣 (Cellobiose)、澱粉、纖維素皆全部為其所構成，於蔗糖及乳糖中皆與其他單醣並存；又由無數配醣物之水解亦有葡萄糖分解而出。

d-葡萄糖為最普通且經過最深切研討之單醣。所知者有 α -及 β -式。通常葡萄糖所含者主要為 α -式。此 α -葡萄糖之熔點為 146.5° 。 $[\alpha]_D = +109.6^\circ$ (始點)。 β -葡萄糖最易由 α -式於吡啶中加熱而成。其光學偶轉極係數為 $+20.5^\circ$ ，熔點為 $148-150^\circ$ 。於水溶液中經變旋後之旋轉終值為 $+52.3^\circ$ 。可以酵母使其發酵。與他糖並存時之檢定，多由其氧化為葡萄糖二酸，再令此酸成難溶之酸性鉀鹽以區別之。

d-甘露蜜糖 游離者偶見於植物中〔天南星科之蒟蒻芋 (Amorphophallus Konjak) 及橙皮〕，常見者為其配醣物〔Mannosides〕，即與普通配醣物結構相似之物質。甚為廣佈之多醣，甘露蜜糖酐 (Mannans)，經水解即為甘露蜜糖；含之甚豐者為牙棕櫚果 (Phytelephas macrocarpa) 之種子皮、稻子豆 (Carob bean)、釀母膠 (Yeast-gum) 及海藻。

甘露蜜糖之得以由溶液中分出者，因其苯醇之不溶性及良好結晶性。此糖熔點為 132° ，有甜味，可用酵母發酵。其 α -式 (光偶轉極係數於水中為 $+30^\circ$) 及 β -式 (光偶轉極係數 -17°)。兩變體於水中平衡之 $[\alpha]_D$ 為 $+14.5^\circ$ 。通常甘露蜜糖為 δ -氧化物，其 γ -衍生物亦已知。

d-分解乳糖 具複雜性含有分解乳糖之多醣為分解乳糖酐 (Galactans)，與後備碳水化合物同存於種子營養組織及樹膠中者為量頗豐。又乳糖、叁醣之棉質糖 (Raffinose)、肆醣之草石蠶糖 (或水蘇糖) (Stachyose) 及衆多配醣物〔例如黃鼠李素、洋毛地黃鹼 (Digitonin)〕之構造成分內均有分解乳糖參加其間。有意義者為其衍生物亦見於腦脊髓之腦配醣〔例如角質 (Kerasin)〕。

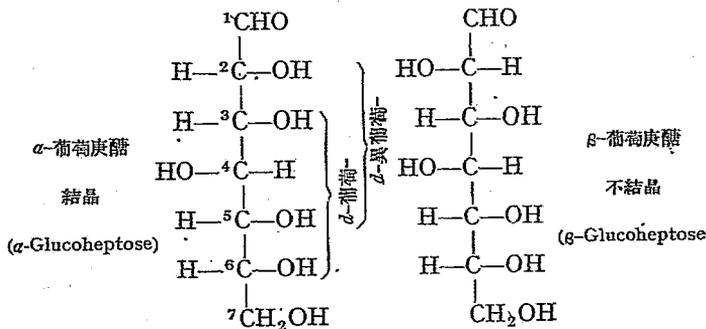
此糖結晶體含 1 分子 H_2O ，無水者熔點為 164° 。 $[\alpha]_D = +81^\circ$ (終旋)。可發酵。其於單醣中之檢定，多由其氧化為黏液酸。分解乳糖之甲基苯醇難溶於水。

d-果糖 游離者見於植物，尤其甜味果中，又蜂蜜中亦含之。為蔗糖之成分，亦為多醣土木香粉 (Inulin) 之基本物，土木香粉經水解則全部分解為 *d*-果糖。

此糖有甜味，可用酵母發酵。熔點約 100° 。其水溶液左旋， $[\alpha]_D = -93^{\circ}$ ，故此糖亦稱為左旋糖(Lævulose)。d-果糖與他糖並存時之檢定，可利用其與氫氧化鈣成不溶之複合物($C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$)而分出。於一種醛醣及一種酮醣(例如葡萄糖及果糖)之混合物中兩成分之檢定，可將其一部分用 Fehling 溶液，其他部分用次磷酸鈉氧化之，Fehling 溶液將醛醣及酮醣氧化，而次磷酸鈉則祇將醛醣氧化。兩種滴定之差即可表示所有酮醣之數量。

l-清涼茶糖 由山楸果(Berries of mountain ash)之汁經清涼茶糖菌之作用而成。有甜味，熔點為 165° 。 $[\alpha]_D = -42.9^{\circ}$ 。清涼茶糖不為酵母所酵化。

4. 庚糖 由人工從己醣之升級反應而成。如是由 d-葡萄糖得兩表裏異構之葡萄糖庚糖， α 及 β ，其中經氧化則 α 成不偏轉而 β 成偏轉之五羧基蒲桃酸(Penta-hydroxy-pimelic acid)。由是其組態為：



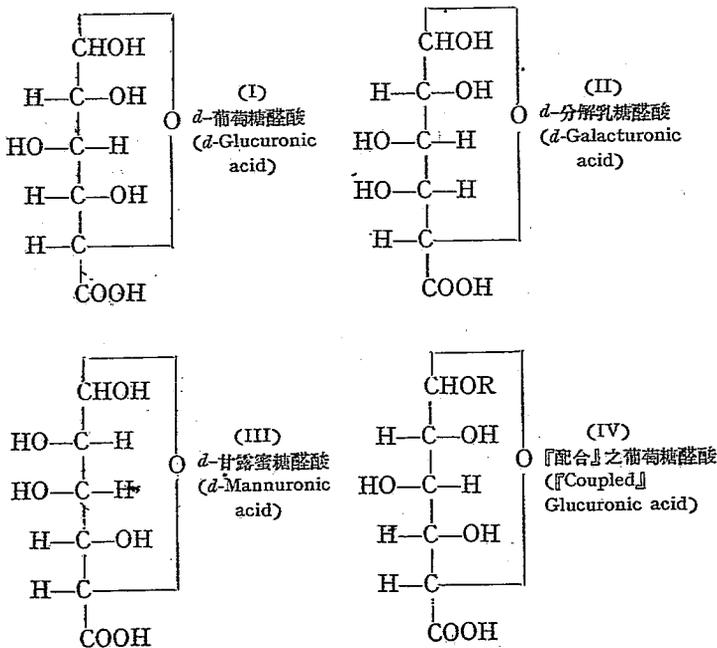
據 C. S. Hudson，此種庚糖之命名從兩種己醣，其一之非對稱碳原子組態與庚糖之非對稱碳原子 6 至 3 相同，其他之非對稱碳原子組態與庚糖之非對稱碳原子 5 至 2 相同者。是則 α -葡萄糖應稱為 d-葡萄糖-d-異葡萄糖(d-Gluco-d-guloheptose)。

一種甘露蜜酮庚糖由鰐梨(Avocádo pear) (Persea gratissima 之果)中與鰐梨醇(Perseitol)並同取得。熔點為 182° ， $[\alpha]_D = +29.3^{\circ}$ 。不與酵母發酵。——另一種酮庚糖，景天庚糖(Sedoheptose)，見於景天科植物 Crassulacea (Sedum spectabile) 中，為糖漿狀，不酵化，其苯脲熔點為 197° 。

5. 辛醣、壬醣及癸醣 可由己醣(葡萄糖及甘露糖)繼續升級而成。堪以注意者為

甘露蜜糖可醇化，而葡萄糖則否。

6. 葡萄糖醛酸、分解乳糖醛酸、甘露蜜糖醛酸 醛羧酸見於自然界者頗多。其久已著稱者為 *d*-葡萄糖醛酸 (I)，與酚及醇結合而存於動物器官中 (IV)。人尿正常含苯酚葡萄糖醛酸 (Phenol-glucuronic acid) 及羟基吲哚葡萄糖醛酸 (Indoxyl-glucuronic acid)，而喫食芒果葉 (Mango leaves) 之牛所排洩之尿則含有葡萄糖醛酸與二羥二苯吡啶 (印度黃酮) (Euxanthone) 之縮合物，即印度黃酸 (Euxanthic acid) (另詳)。動物器官利用葡萄糖醛酸使無毒而有害之物與之化合而排除於器官之外，如三氯乙醇之成為脲三氯醛酸 (Urochloral acid) (見前)，即與葡萄糖醛酸之縮合物，而除去。薄荷醇 (Menthöl) 之由體中除去，亦成類似之配合物。

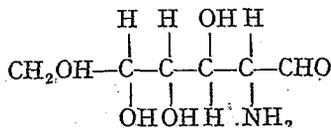


葡萄糖醛酸可由葡萄糖二酸之二內酯 (Dilactone) 還原而得，惟通常多用此酸之衍生物而見於尿中者〔印度黃酸、薄荷醇葡萄糖醛內酯 (Menthol-glucurone) 等〕。游離葡萄糖醛酸為糖漿狀，能成晶狀內酯。與 HCl 共熱分解為糠醛， CO_2 及 H_2O ，故呈戊醣之反應，

d-分解乳糖醛酸(II)為果膠(Pectin)之成分(*F. Ehrlich*)，其 α -式 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 為白色針晶，熔點為 $156-159^\circ$ ， $[\alpha]_D = +98^\circ$ (水中)，其 β -式異構體亦成針狀，熔點為 160° ， $[\alpha]_D = +27^\circ$ ，其水溶液於變旋後之旋轉終值為 $+50.8^\circ$ 。

d-甘露蜜糖醛酸(III)可由 *d*-甘露蜜糖二酸 (Mannosaccharic acid) 之內酯以鈉汞齊還原而得 (*K. P. Link*)。其 β -式熔點為 $165-167^\circ$ ， $[\alpha]_D^{25} = -47.9 \rightarrow -23.9^\circ$ 。其 α -式於 110° 灰化，於 120° 色轉暗。 $[\alpha]_D^{25} = +16.0 \rightarrow -6.05^\circ$ 。其內酯之熔點為 142° 。

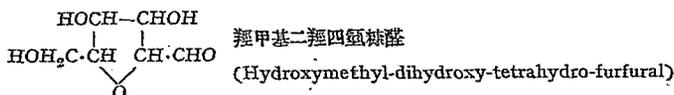
7. 氨基醣 Ledderhose 久已由殼質(Chitin)之水解得含氮物，其性態與碳水化合物之性態相近，稱之為葡萄糖胺或甲殼糖胺 (Glucosamine or Chitosamine)。其結構式之證明，除由分析結果知其為 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ 外，且知其能與乙酸化苯肼化合而成與葡萄糖及甘露蜜糖所生相同之脎，故可視為一種 α -氨基己醣 (α -Amino-hexose)，惟其 α -碳原子之組態尚不能確定。此問題曾經各種間接方法處理之〔以含有葡萄糖氨基醣 (Glucosaminic acid) 之縮氨基酸與由 *d*-及 *l*-氨基醣所得者比較發酵之難易，並比較葡萄糖氨基醣與 *d*-及 *l*-氨基醣各銅鹽之旋轉分散曲線〕。考察之結果乃以 *d*-葡萄糖之組織加諸葡萄糖胺(氨基之位置如 *d*-氨基醣中所有者)。下列之式示其立體結構：



此式由葡萄糖氨基醣之合成證實之，是為葡萄糖胺之氧化產物，乃

由 E. Fischer 及 Leuchs 加氨及氫氰酸於 *d*-樹膠糖,再使所生之氨基腈 (Amino-nitrile) 水解而得者也。

由適當之反應可將葡萄糖胺變為葡萄糖或甘露糖。惟由亞硝酸之作用則生不結晶之糖漿,名為殼質糖(Chitose),大概由下列組織之無水糖(Anhydro-sugar)所成者:



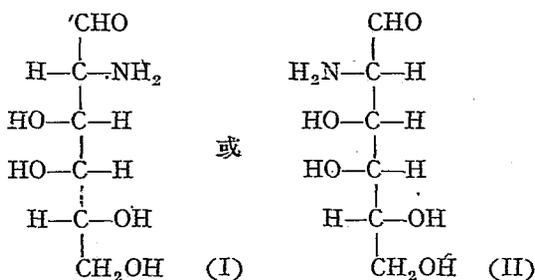
鹽酸化葡萄糖胺為美觀而易溶於水之晶體,呈變旋現象, $[\alpha]_D^{20} = +72.5^\circ$ (終值)。其將 Fehling 溶液還原與糖同。游離葡萄糖胺可由其鹽酸化物以二乙胺於醇液中變化而成。溶於水而呈強鹼性反應,不易保存。

殼質 (Chitin) 為葡萄糖胺之母體,具複雜多醣之特性。於自然界中為節肢(Arthropods)、軟體(Molluscs)、短尾(Brachyopods)等動物及苔蟲(Bryozoa)之甲殼物質,分佈頗廣,且見於蠕蟲及細菌中;植物之黴菌及地衣中亦有之。比較純粹者見於龍蝦殼及小金蟲翅中。

強烈之酸性水解,分解殼質完全成為葡萄糖胺及乙酸;部分崩解則視為中間物者有殼質貳糖(Chitobiose)[作為八乙酸酯(Octacetate)]及 *N*-乙醯葡萄糖胺(*N*-Acetyl-glucosamine),由此可知乙醯基至少與 *N* 作部分之結合。完全不同者為其受強鹼之分解而生乙酸及殼質糖酐(Chitosan),後者為與殼質近似之物質,惟具弱鹼性,因其可成結晶之鹽也。亞硝酸完全分解之為殼質糖(見上)。

於蝸牛腸胃孔道中有酵素,殼質分解酵素(Chitinase),對於殼質及殼質糖酐俱能發生分解作用,於是可由殼質生 80% *N*-乙醯葡萄糖胺;葡萄糖酐則分解為低分子之多葡萄糖胺(Polyglucosamines)。

一種與葡萄糖胺異構之氨基己醯為軟骨糖胺(Chondrosamine),為軟骨質硫酸(Chondroitin sulphuric acid)(見下)之分解產物。此化合物可由異木質糖合成之(Levene)。有如葡萄糖胺所示,基於合成則式(I)及(II)皆屬可能,而(I)代表軟骨糖胺。

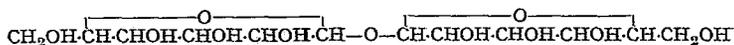


軟骨糖胺以溴水處理，則成軟骨糖氨基酸 (Chondrosaminic acid) (一元羧酸)。

軟骨質硫酸見於軟骨 (Cartilage) 中，水解則成軟骨糖胺，葡萄糖醛酸及硫酸。與其有關係之物質可於小腸及卵巢囊之黏液中檢得。

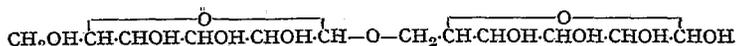
II. 似糖之多醣

單醣之自相結合為貳醣及似糖之多醣係按照配醣物構成之原則，其中一糖分子之縮醛羥基與其他單醣分子之羥基相聯而脫水。若後者亦以其縮醛羥基參加貳醣之構成，則有如下類型之新糖產生：



所成之糖不具游離之醛基，故對於 Fehling 溶液無還原作用。屬於此類貳醣者有繭蜜糖 (Trehalose)、異繭蜜糖 (Isotrehalose) 及蔗糖 (Saccharose)，有時亦統稱為繭蜜糖類 (Trehalose sugars)。

惟若第二單醣分子以其任一醇羥基參加脫水變化，則所成之多醣尚保留一未結合之醛或酮基，故能如簡單之糖由 Fehling 溶液沉澱氧化亞銅。此類貳醣乃為具有龍膽貳醣 (Gentiobiose) 型者，例如：

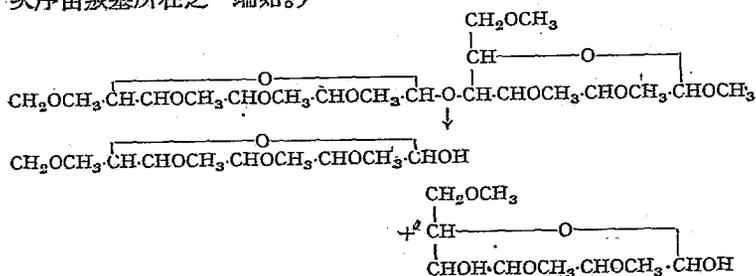


即使貳醣之單醣成分相同，而其異構可能性則甚多，蓋其第一分子可以與第二分子之各個羥基相聯，且此外尚可按理論推知每一種貳

醣均具 α -與 β -兩式，而與 α -及 β -葡萄糖及配醣物相當，其存在由於第一及第二糖成分均有形成 α -或 β -組態之性能。再常有不同之二種單醣(戊醣或己醣)相合而成高級糖，是以貳醣之異構物為數極多。

多醣組織之探討常從其水解之分裂着手。水解可用酸或常用酵素為之，如是可認識較高級糖所由構成之成分。多醣之見於自然界者常有酵素使其分解，此種酵素多特殊適應於相關之基底物者；其名稱按其所水解之糖而命之〔如蔗糖分解酵素 (Saccharase) 水解蔗糖，乳糖分解酵素 (Lactase) 水解乳糖等〕。

多醣中各個成分之聯繫方法，當然不能藉簡單之水解以窺測之。於此有一法足以達到目的，即先將多醣之羥基甲基化，而後再將甲基化之化合物細心水解。因此乃得甲基化之單醣，其組織可得而測定之 (Haworth²⁵, Irvine²⁶)。其中未經甲基化之羥基於多醣中即用以聯繫各個糖分子者。如是則一甲基化之 4-葡萄糖配葡萄糖 (Methylated 4-glucosido-glucose) 水解為四甲基葡萄糖及 2,3,6-三甲基葡萄糖。(糖之碳原子以數字表其次序，醛醣之次序從醛基碳原子始，酮醣之碳原子次序由羰基所在之一端始。)

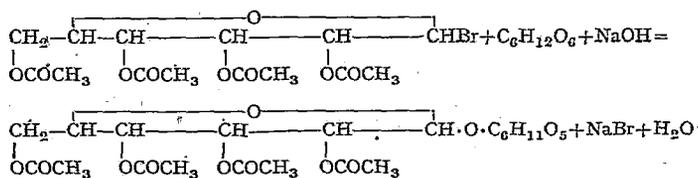


來源及合成 較多數之游離貳、叁及肆醣見於植物中。其最廣佈者為蔗糖；又有龍膽根 (Gentian root) 中之龍膽糖，某種甘露蜜樹 (Manna) 之松芽糖 (或落葉松蜜糖) (Melecitose)，甜菜 (Sugar-beet) 中之棉實糖 (Raffinose) 及草石蠶 (Stachys tuberosa) 中之草石蠶糖 (Stachyose)。由貳醣所成之配醣物有苦杏仁素 (Amygdalin) 及鬱金素 (或番紅素)

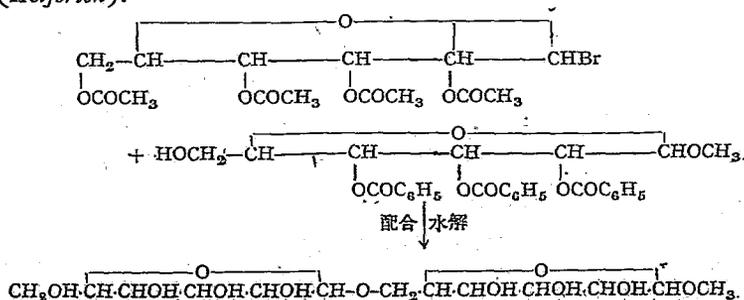
(Crocin)(兩者之糖根皆為龍膽貳糖),黃鼠李素(Xanthorhamnin)[鼠李叁糖(Rhamnose)所成],及多數花卉色素,紐花素(Strophanthin)等。此外則貳糖為衆多不似糖之多醣之基本物;麥芽糖之由於澱粉,纖維貳糖之由於纖維素崩解而來皆是。

貳糖之合成亦已多半告成,於此方面有特殊成就者為 Bourquelot、Hérissey、Bridel 及 Aubry²⁷ 利用酵素之法。酵素可於適當情形下將其所水解之同一貳糖又復由其成分再行構合之。如是,苦杏仁酵素於濃聚之葡萄糖溶液中可構成龍膽貳糖及少量纖維貳糖;又乳貳糖亦由相似之方法合成之。

一種純粹化學之貳糖合成法為 E. Fischer 之創作,即於鹼性溶液中將乙醴溴葡萄糖(見前)與單醣參合,於是有貳糖之乙醴衍生物構成,再經水解即為游離之糖:



惟此法之價值不免有所限制,因其間常有多種多醣之混合物構成也。若將乙醴溴葡萄糖與具有一自由羥基之醣衍生物配合,例如與三苯甲醴甲基配醣物(Tribenzoyl-methyl-glucoside)配合,則可免此弊(Helferich):



而果糖左旋較強，故兩糖混合物將極光向左偏轉。因是於蔗糖水解時其旋轉由右向左轉變，故稱此現象為轉化，發生轉化作用之酵素為轉化酵素，而此種葡萄糖與果糖所成之混合物為轉化糖 (Invert-sugar) (Wilhelmy, 1850)。

蔗糖酸水解為古典式單分子反應之一例。此反應遠溯於 1850 年 Wilhelmy 之研究。存在於開始時之未變化蔗糖之相同部分於相等之時間內水解。

蔗糖不使 Fehling 溶液還原，且不與苯肼反應。其結晶良好(單斜晶)，熔點為 160° ，易溶於水而不甚溶於醇。其定量檢定幾乎常用偏極計為之。

分解松芽糖(或土耳其甘露糖)(Turanose) 如蔗糖，此糖亦由一分子葡萄糖與一分子果糖所成，惟具還原性，故有一游離羰基。熔點為 157° 。 $[\alpha]_D^{20} = +22.0^{\circ}$ (始值) $\rightarrow +75.6^{\circ}$ (終值)。其結構儘許為葡萄糖配-3-果糖(Glucosido-3-fructose)(3- α -Glucosido- β -fructopyranose)，其母體為一種叁醣，即松芽糖(另見)，由此部分水解而成。

麥芽糖(Maltose) 由澱粉經糖化酵素(Diastatic ferment)之作用而成。此種酵素存於發芽之大麥即麥芽中甚豐，澱粉水解多用麥芽為之，故由此所得之糖稱為麥芽糖。如是所成之糖曾經 Saussure、Payen 與 Persoz 及 Dubrunfaut 諸家發現而確切研究之。

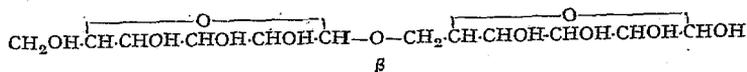
麥芽糖為 2 分子葡萄糖所成，其中一分子與第二分子於 4-位置銜接；兩葡萄糖分子之結合為 α -配醣性質，故麥芽糖為 α -4-葡萄糖配葡萄糖(α -4-Glucosido-glucose) (Haworth, Irvine)。其異構為纖維貳醣(Cellobiose)，是為具 β -配醣性質，而其他則結構相同者也。

麥芽糖使 Fehling 溶液還原，能成脛及脛，可以釀母發酵，於水甚易溶解，於醇甚難溶解。 $[\alpha]_D^{10} = +118^{\circ}$ (始值) $\rightarrow +137^{\circ}$ (終值)。

分解麥芽糖成葡萄糖之酵素為麥芽糖分解酵素(Maltase)。此種酵素存於釀母、霉菌，小量存於麥芽中，又口涎、胰液及腸中皆含之。

屬於難溶之特殊麥芽糖衍生物者有其七及八乙酸酯(Hepta- and Octa-acetates)。

龍膽貳糖(Gentiobiose) 此貳糖為 6-葡萄糖配葡萄糖，其中之二葡萄糖分子作 β -配糖之結合(Haworth, Kuhn, Zemplén, Hudson):

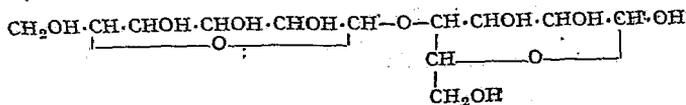


按此則作用於 β -配糖物之酵素均能使其分解，例如苦杏仁酵素(Emulsin)，是為黑黴(*Aspergillus niger*)、麥芽、發芽菠菜子及燕麥所含之酵素，又蝸牛之肝胰液(Hepatopancrea juice)亦具此作用。

龍膽貳糖可由一種叁糖即龍膽根糖(Gentianose)以稀硫酸部分水解而成，較易之合成法為苦杏仁酵素對於葡萄糖濃液之作用(Bourquelot, Zemplén)。是為配糖物苦杏仁素(Amygdalin)及番紅色素(α -Crocine)之糖。強鹽酸對於葡萄糖之作用亦能生小量龍膽貳糖，又澱粉水解時亦有。熔點為 190—195°。[α]_D²⁰ = +9.8°。合成見上(來源及合成)。

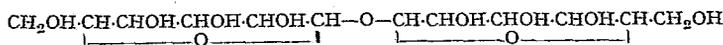
異麥芽糖(Isomaltose) 以異麥芽糖稱者有多種製備物，有為澱粉之分解產物，有為濃鹽酸對於 α -葡萄糖之作用而成者，為含有多種成分之混合物。各種異麥芽糖製備物之物理及化學性質亦大有差別。由此等混合物中有時可分出小量龍膽貳糖(H. Berlin, A. Pictet)，亦有僅為不純之麥芽糖製品。

纖維貳糖(Cellobiose) 此貳糖可由纖維素以乙醇及濃硫酸水解[乙醇解(Acetolysis)]而得其八乙酸酯(Skraup 及 König, Franchimont)。其游離結晶良好之糖易溶於水，不甚溶於醇。[α]_D = +34.6°；有還原作用，能生成脎，與酸共熱或經酵素作用[纖維貳糖分解酵素(Cellobiase)]則分解為葡萄糖。其組織為 β -4-葡萄糖配葡萄糖(Haworth, Zemplén):



釀母不分解纖維貳醣，惟纖維貳醣分解酵素則甚廣佈於動植物界，見於麥芽、發芽之菠菜子、燕麥、大麥、杏仁、黑黴、蝸牛腸液等處。

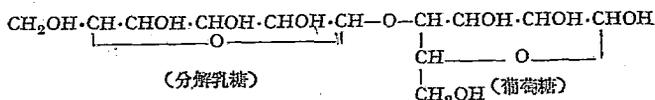
繭蜜糖(Trehalose) 繭蜜糖亦稱蕈糖(Mycose)或漏蘆糖。此貳醣有如蔗糖，不還原 Fehling 溶液，亦不受鹼之作用，故其中兩己醣根基(均為葡萄糖根基，因繭蜜糖水解完全成葡萄糖)為縮醛基所聯繫：



以理論推測之，此種含有兩葡萄糖分子類型之化合物應有 3 立體異構物；兩葡萄糖根基可以作 $\alpha\alpha$ -，或 $\beta\beta$ -，或 $\alpha\beta$ -配醣之聯繫。其一即繭蜜糖，其二為合成之異繭蜜糖(Isotrehalose)，其三為新繭蜜糖(Neotrehalose)，亦由人工合成之。

繭蜜糖於自然界中見於黴菌類、乾釀母、麥角，亦存於薊類(Echinops)之一種甘液 Trehalamanna 中，具甜味且呈高偏轉係數 +197°；能為衆多黴菌類之酵素所水解，及為少數釀母種類所醇化。

乳糖(Lactose) 哺乳動物及人類乳液中之獨一糖為乳糖，能由乳漿(Whey)中結晶而出。乳糖經酸及酵素之作用，即分解為葡萄糖及分解乳糖。其組織已深切了解：其分解乳糖根基聯繫於葡萄糖分子之 4-位置，故此貳醣為 4-分解乳糖配葡萄糖：



乳糖具 α -及 β -兩式，其變旋則前者低降而後者增高，其偏轉係數之終值為 +55.3°。若乳糖於尋常溫度結晶，則分出者為 α -式，93° 以上分出者為 β -異構體。乳糖能成脛，還原 Fehling 溶液，其味甜。

水解乳糖之酵素，即乳糖分解酵素(Lactase)，甚為廣佈，見於幼年哺乳動物及低級動物之胃液，又見於一定之酵母種類[乳糖酵母，高加索酸乳(Kefir)菌]，亦見於苦杏仁酵素。於製造布加利酸乳(Yoghurt)

水解則由每一棉實糖分子生分解乳糖、葡萄糖及果糖各一分子。

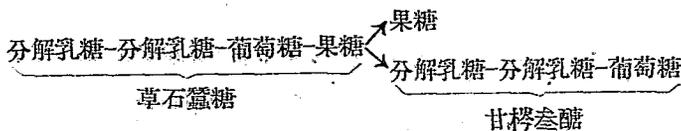
棉實糖不還原 Fehling 溶液，對於鹼為穩定者。 $[\alpha]_D = +104^\circ$ 。

龍膽根糖(Gentianose), $C_{18}H_{32}O_{16}$ 為叁醣，見於龍膽屬 *Gentiana lutea* 之根，由 *d*-果糖及葡萄糖構成；稀酸或轉化酵素 (Invertin) 使其部分水解成果糖及龍膽貳醣。對於 Fehling 溶液無作用。

松芽糖(Melecitose), $C_{18}H_{32}O_{16}$ 由數種甘露蜜而來，密根分解生葡萄糖及分解松芽糖(見上)(*Taurei, R. Kuhn*)。對於 Fehling 溶液無作用。其果糖根基位於中間：葡萄糖-果糖-葡萄糖。

甘稗叁醣(Manninotriose) 由麥皮甘露蜜(Ash-manna)而來之還原性叁醣，全部水解為 2 分子 *d*-分解乳糖及 1 分子葡萄糖；葡萄糖根基處於尾端，故具有醴之性質。

C. 昇醣 草石蠶糖，水蘇糖 (Stachyose) 迄今確知之獨一結晶肆醣為草石蠶糖 $C_{24}H_{42}O_{21}$ ，多量存於草石蠶 (*Stachys tubrifera*) 根節中，其小量見於秦皮甘露蜜及唇形科 (*Labiatae*) 植物中。此糖不還原 Fehling 溶液，經無機酸分解成 2 分子 *d*-分解乳糖，1 分子 *d*-葡萄糖及 1 分子 *d*-果糖。若經酵素或乙酸水解，則所成者為 *d*-果糖及甘稗叁醣：



草石蠶糖具弱甜味。 $[\alpha]_D = +149^\circ$ 。

III. 不似糖之多醣*

此種於動物尤其於植物界中極為廣佈而有大量來源之化合物，非

*見 P. Karrer, *Polymere Kohlenhydrate*. Leipzig, 1925.—Hans Pringsheim, *Die Polysaccharide*, 3. ed. Berlin, 1931.—Kurt H. Meyer & Hermann Mark, *Der Aufbau der hochmolekularen organischen Naturstoffe auf Grund molekular-morphologischer Betrachtungen*. Leipzig, 1930.—H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose*. Berlin, 1932.

作為後備營養物即作為骨骼物。屬於前者有澱粉、獸臟粉、土木香粉、後備纖維素[苔粉(Lichenin)],最重要之骨骼物為尋常纖維素(骨骼纖維素);兩者之間又有兼具此兩種用途者,如某種之甘露蜜糖酐(Mannans)及分解乳糖酐(Galactans)是也。

不似糖之多醣之間物理性與化學性有相差頗大者。以溶解性論,由易溶於溫水之土木香粉及獸臟粉至於完全不溶之纖維素中間有種種遞變階段。此族之多數多醣,如澱粉或土木香粉,於適當情形下能成為球形晶體(Sphero-crystalline form)分出。曾久經討論之問題,即此類碳水化合物之結構為晶體抑非晶體,幸賴近代X-射線光譜之考察為之解決,今已知其大多數(獸臟粉除外)確具晶體結構。

經無機酸之作用則此類多醣分解為單醣;此分解產物於檢討多醣之性質極為重要。*d*-葡萄糖為其完全水解所常見之終產物。澱粉、獸臟粉、骨骼及後備纖維素經完全酸水解時祇生葡萄糖。其他複雜碳水化合物於相似之情形下則生甘露蜜糖、分解乳糖、果糖,或戊醣如樹膠糖、木質糖及海草糖。此類不似糖之多醣有時按其完全水解之終產物而命名,例如甘露蜜糖酐、分解乳糖酐等。

於少數情形下可擇和緩之崩解方法使多醣分解物停止於中間階段,例如於澱粉水解時可得麥芽糖,於纖維素水解時可得纖維貳醣等。如是乃得窺察多醣分子中各個葡萄糖根基如何結合。

多數研究者認為此類複雜多醣均有甚高分子量而由甚多之已醣分子相結合成為長鏈狀結構。其水中低溶性,其膠態,及其水解初產物之為糊精(Dextrin)而仍具膠態之性質,似皆與上述之推測相符。

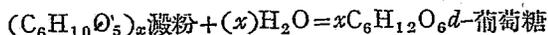
迄今所知者為各個單醣於多醣分子中互相聯結與配醣物相同,成為長短不同之鏈(比較澱粉、纖維素、土木香粉之構造式)。雖此種觀念於大體上對於高分子量物質之構造予人以正確之印象,惟各糖根基於配醣物中是否作同一類型之聯繫,分子長短如何,終端排列如何,則仍未確知。

此類多醣皆不溶於尋常溶劑中或則成爲膠態溶液。成爲膠態溶液者，例如澱粉或硝酸纖維素之膠態溶液，儘許其膠態粒點爲簡單分子或分子集團。此已經種種方法研討之問題，迄今仍未解決。

澱粉(Starch) 爲最重要之植物碳水化合物後備物；由蔕葉綠素吸入之碳酸氣而成，用爲植物本身之構造物，或於強盛之同化期間積蓄於根、塊莖及種子中(含量特多者爲薯及穀類)。澱粉幾不溶於冷水，惟爲熱水所豐富吸收，於是成黏性而不還原 Fehling 液之液體，冷時膠結(粉漿)。粉漿性能由於各種天然澱粉中均存有爲量各不相同之含磷成分而來。由馬鈴薯澱粉水解之產物中曾取得葡萄糖-6-磷酸酯(Glucose-6-phosphate)。據 Marquenne 之研究，澱粉含兩種多醣，即澱粉團(Amylose)與澱粉膠(Amylo-pectin)。前者溶於水而不糊化，且加碘呈純藍色，澱粉膠則爲熱水所糊化，且受碘之影響而呈紫色。

上述之澱粉於加入溶於碘化鉀之碘溶液時所呈之藍色〔碘化澱粉(Starch iodide)〕有認爲由化學之結合而來，亦有認爲吸附現象者，以後者之說較爲正確。碘澱粉反應甚靈，故一方面用於微跡碘之檢定，他方面用於澱粉之檢定〔碘分析(Iodometry)〕。溶液加熱時色消滅，冷時則色重現。

即稀酸亦能水解澱粉爲葡萄糖，於正當情形下所產如定量，可知澱粉完全由 α -葡萄糖根基所成，其水解爲葡萄糖大略如下：



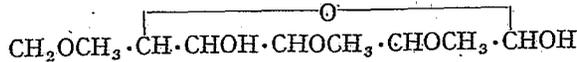
若其酸水解於完成之前中斷，則得所謂「澱粉糊精(Starch-dextrin)」，是爲非晶形膠體，對於 Fehling 溶液有強還原性，其中爲澱粉各種崩解階段之混合物。除含未變之澱粉外，所含多醣之崩解產物中有含游離之醛基者，故有還原性。

經某種酵素「糖化酵素(Diastase)」或「澱粉分解酵素(Amylase)」之作用，則澱粉亦糖化，此等酵素廣佈於動植物界，例如發芽種子，尤其豐富者爲麥芽(發芽之大麥)中，又動物之口涎及胰液中亦含之。惟其水

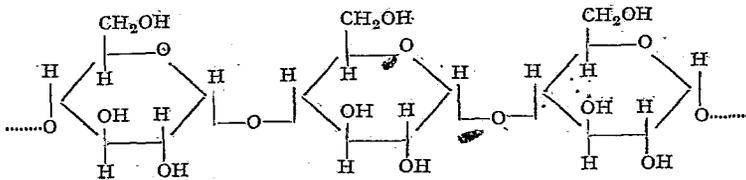
解不達於葡萄糖，而中止於武糖即麥芽糖之構成（見前）。Dubrunfaut 曾首先淨製之（1847），而證明其與葡萄糖之異點。於適宜情形下可由澱粉產生理論上 80% 之麥芽糖。由此可以推斷澱粉之大部分或全部為麥芽糖根基所構造，足為此推斷之後盾者，尚有由純粹化學方法進而轉變澱粉為麥芽糖衍生物之事實。乙醯溴分解多醣為乙醯溴麥芽糖；此種麥芽糖衍生物在相同之試驗情形下亦可由麥芽糖取得，產量亦略同。

澱粉之崩解為麥芽糖衍生物，亦可用氧化方法而以次溴酸銨為之，所成者為麥芽糖酸（Maltobionic acid）（屬於麥芽糖之一羧酸）。

澱粉之直接甲基化用硫酸二甲酯之鹼液或其他甲基化劑，能漸將一切羟基變為醚基，成完全甲基化之澱粉，所謂三甲基澱粉（Trimethylstarch）， $[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n$ 。其分解產物除約 5% 之 2,3,4,6-四甲基葡萄糖外，有 2,3,6-三甲基葡萄糖：



由甲基化麥芽糖水解，亦生此物（此外亦有 2,3,4,6-四甲基葡萄糖）。W. N. Haworth 乃根據此事實提出澱粉之分子式，其中衆多（約 20 個）葡萄糖根基按麥芽糖結構原則作配醣結合：



由部分酸水解所得較簡單之多醣『簡醣（Oligosaccharide）』（即單醣脫水而成之多醣： n 分子單醣減 $(n-1)$ 分子水 = 簡醣， $n=2$ 至 6）之混合物按 K. Freudenberg 可成甲基化產物，由此經蒸餾而得叁醣及肆醣之不結晶甲醚。此種觀察亦足以說明澱粉中之無數葡萄糖根基作配醣之聯繫。

較晚近之研究 (Freudenberg, K. H. Meyer, H. Stautinger) 曾推斷澱粉之兩成分, 澱粉團與澱粉膠, 於結構上有顯著之差別。依照此種解釋則澱粉團為各種聚合程度不同之同系物混合物(分子量 10,000—60,000), 其糖根基聯繫成鏈, 甚少或無枝鏈者。澱粉膠則有較高之分子量(50,000—100,000), 假定為具有枝鏈者; 其枝鏈連於主鏈葡萄糖根基位置 6 之羥基。為此種假定作後盾之事實為澱粉團可完全發酵而成麥芽糖, 而澱粉膠則祇產生三分之二可能數量之麥芽糖。

據 Schardinger, 『結晶澱粉團』可由桿菌 *Bac. macerans* 於澱粉溶液上生長而構成。屬於此族之三種良好結晶化合物, 即 α -四澱粉糖 (α -Tetramylose) (α -糊精), $(C_6H_{10}O_5)_4$ 或 $(C_6H_{10}O_5)_5$, β -六澱粉糖 $(C_6H_{10}O_5)_6$, 及一種稱為『 α -八澱粉糖』之物質尚未知分子量者或為前兩種之分子化合物, 亦同時生成。以其實驗式及其皆可經乙醱溴而分解為麥芽糖(及乙醱溴麥芽糖)之情形言之, 似乎均可視為聚合之麥芽糖酐。

α -四澱粉糖及 α -六澱粉糖與碘呈藍色, β -六澱粉糖則與碘呈褐色。

澱粉之工業製備多用馬鈴薯為原料, 亦有用各種穀類如麥、玉蜀黍、米等者。以機械方法淘洗之, 將較重之澱粉粒與其他細胞質分離。熱帶中以葛根 (Arrow-root) 及珍粉根 (Tapioca) (Manioc root) 等為主要原料。澱粉之主要用途為作食品, 粉漿為黏劑, 米澱粉為化粧品。

獸臟粉 (Glycogen) 此碳水化合物由 Claude Bernard (1857) 發現其存於肝中, 蓋獸體器官中之碳水化合物後備物也。高級或低級動物之肝中所含者尤富 (肝澱粉), 惟亦分佈於筋肉組織及其他細胞中。筋肉工作時其獸臟粉含量減少, 此時此碳水化合物經由含磷糖而分解為乳酸 (見前, 頁 328)。

據 Embden, 及 Meyerhof 與 Lohmann, 獸臟粉於筋肉中或許經過一活性化之磷酸糖階段先成二羥丙磷酸酯, $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OPO_3H_2$, 而後變成磷化甘油酸, $HOOC \cdot CHOH \cdot CH_2OPO_3H_2$, 及甘油磷酸酯, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OPO_3H_2$ 。前者變為磷化丙酮酸及丙酮酸, $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ 。故此第一步糖之分解與醇發酵開始之反應相似 (見醇發酵)。最終筋肉中所成之丙酮酸乃還原為乳酸, $CH_3CHOHCOOH$ 。其所需之氫係由甘油磷酸酯或丙酮磷酸酯之自身而來, 甘油磷酸酯自身氧化為丙酮磷酸酯, 丙酮磷酸酯去氫則成磷化甘油酸。

低級植物, 尤其霉菌, 含植物獸臟粉, 其物若非與獸臟粉相同, 亦必

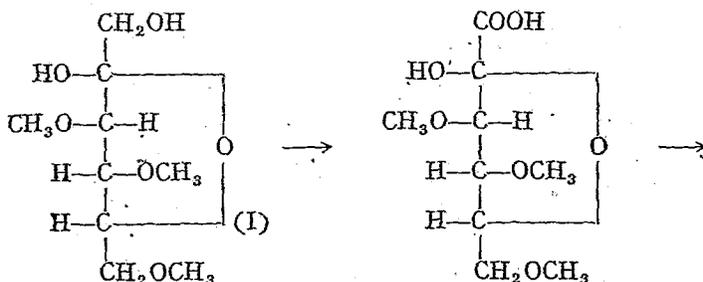
與之密切相關。

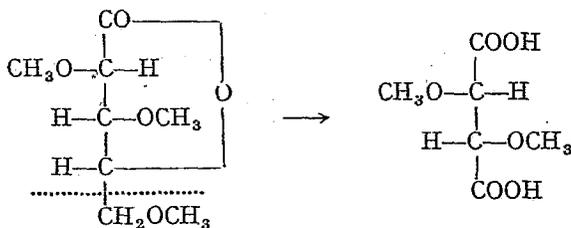
獸臟粉頗易溶於熱水而不成漿。其膠態溶液不還原 Fehling 溶液，加少量碘則呈褐紫或紫紅色。其偏轉極光向右之強度幾恰與相當之澱粉溶液之偏轉強度相等 $([\alpha]_D = +198^\circ)$ 。

以其他化學性態論，獸臟粉亦與澱粉深切相似；有如澱粉，經酸水解如量成葡萄糖，經糖化酵素之作用獸臟粉亦分解為麥芽糖。桿菌 *macercans* 亦由獸臟粉生結晶之澱粉團。是則此種碳水化合物必與澱粉具相似之化學組織，且儘許此兩醣差異之處（碘反應之色，糊化性質）有關於化學組織者反不及其有關於物理結構及混雜物者為多也。

土木香粉或菊糖 (Inulin) $(C_6H_{10}O_5)_x$ 土木香粉為衆多植物，尤其菊科植物 (Compositae) 之後備物。此種植物之埋於土中部分所含者甚豐。天竺牡丹 (*Dahlia*) 之塊莖、結節之向日葵 [*Helianthus tuberosus* (Topinambur)] 及菊芋 (*Artichokes*) 皆所含豐富而用以製備此碳水化合物者也。

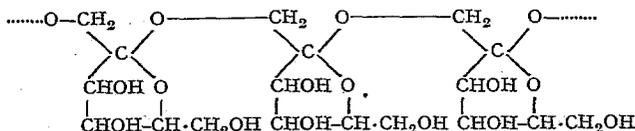
土木香粉頗易溶於水而成膠態，不還原 Fehling 溶液，左旋 $([\alpha]_D = -40^\circ)$ 。對於鹼，有如澱粉及獸臟粉，甚為穩定。用酸或酵素 [土木香粉分解酵素 (Inulase)] 能使其水解完全成果糖；是則完全為 *d*-果糖所構成，惟土木香粉中之果糖非尋常屬於嘖喃 (Pyranose) 式之類型者。蓋若將由習用方法所製之三甲基土木香粉水解，則得三甲基果糖 (I)，此物之崩解反應如下：





是以知其為 3,4,6-三甲基 γ -果糖。故土木香粉非由 δ -果糖而由 γ -果糖所衍生；於此多醣之酸性水解時此 γ -形經環鏈推移乃成較穩定之 δ -形。

Haworth 根據三甲基土木香粉崩解之結果，乃認土木香粉之構造為：



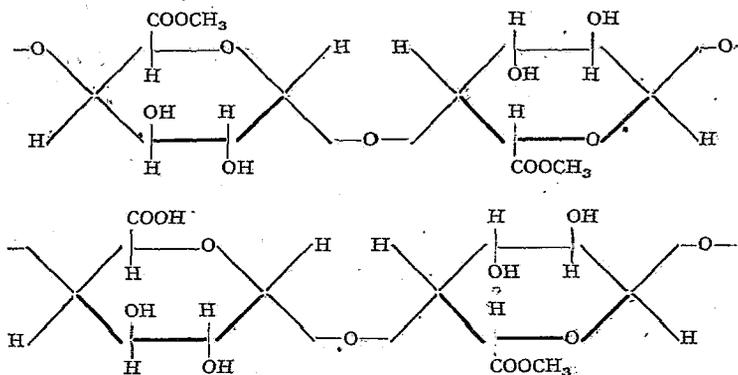
其他植物多醣之由果糖構成者有石菖蒲粉(Irisin)、糖草粉(Grammin)及小麥精粉(Triticin)，於晚近特經 Schlubach 研究者。

蝸乳素(Galactogen) 為見於蝸牛及蝸牛中之碳水化合物，完全含分解乳糖者也。為非晶狀無味能吸水而與碘不生色之物，不為口涎酵素所侵蝕。

酵母葡萄糖酐(Yeast-glucan)及昆布糖(Laminarin) 酵母葡萄糖酐係由酵母菌提取之多醣，而昆布糖則由昆布(Laminaria)之芽得之，皆於甲基化及分裂後產生 2,4,6-三甲基葡萄糖者也。是則此兩碳水化合物中葡萄糖根基之銜合乃由 1 及 3 兩位置為之。

果膠(Pectins) 此類物質包括植物界中廣佈之膠凝質，亦見於果汁中[果膠(Fruit jelly)]。其發現歸溯於 Braconnot(1825)。一切果膠皆為繁複構成之高分子物；其構造於近時始由 Felix Ehrlich, K. Link, Henglein 及 G. G. Schneider 諸家之探討而得其大概。原膠質即未精製

之果膠，含戊糖酐、分解乳糖酐及類似之混合物，惟此混合物可再三沉澱而去其一部分。如是淨製之果膠於水解時生分解乳糖醛酸 (Galacturonic acid) 及 11.5% 甲醇。由果膠衍生物之分子量測定，知其分子量甚高。今日視果膠為多聚之分解乳糖醛酸，其羧基有一部分為甲醇所酯化者。其組態為鏈形，有如纖維素：



纖維素(Cellulose)* 真纖維素或骨骼纖維素，從化學意義言之，係專指一種完全於植物中作骨骼物而非常廣佈之碳水化合物，其全部水解則完全成為葡萄糖。植物學者對於「纖維素」之概念，則常含略廣之意義，並包括其他參加細胞壁構造之多醣，如甘露糖酐、分解乳糖酐及

* Carl Schwalbe, Die Chemie der Cellulose unter besonderer Berücksichtigung der Textil- und Zellstoffindustrie. Berlin, 1911.—E. Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie. 3rd. ed. Berlin, 1927.—L. Håwley and Louis E. Wise, Chemistry of wood. New York, 1926.—K. Hess, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter. Leipzig, 1928.—G. Champetier, La structure de la cellulose dans ses rapports avec la constitution des sucres. Paris, 1933.—H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose. Berlin, 1932.—O. Faust, Celluloseverbindungen und ihre besonders wichtigen Verwendungsgebiete, dargestellt an Hand der Patent-weltliteratur. 2 Vols. Berlin, 1935.—M. Battegay and L. Denivelle, La cellulose. Part I and II. Paris, 1934/35.—J. T. March, F. C. Wood, An introduction to the Chemistry of Cellulose. London, 1938.

戊醣酐，即除葡萄糖外尚含甘露蜜糖、分解乳糖及戊醣者也。惟後述之複雜碳水化合物非處於純粹骨骼物之地位，特可於植物生長之一定期間被同化而作為後備物之用耳。

自然界中所有一切有機物以量論當首推真纖維素。估計不斷被植物纖維素所固定之二氧化碳量約有 1100 兆兆 kg，是即大氣所含 CO_2 重量之一半。由此可知纖維素經天然分解程序而迅即又變為原有成分碳酸氣與水之如何重要，蓋必如是而大氣乃無漸感碳酸氣缺乏之虞也。此種天然分解方法首推微生物、細菌、霉黴之作用；祇有較小之纖維素部分由其他方法(無脊椎動物之消化及燃燒等)而分解。

甚純之植物纖維素見於棉花。

於動物界中則純纖維素見於構成動物被囊(Tunicata)之外皮。

纖維素具膠微粒(Micelle)之結構。如硝酸纖維素之複折射及 X-射線圖案(Ambrohn, Scherrer)所示，知纖維素係由衆多弱小之條狀微晶子(Crystallites)所成，其長軸皆與纖維軸作平行之位置。此種構造亦見於衆多其他天然物，是所謂纖維結構(Thread structure)。

纖維素為白色不溶解於多數液中之物質。對於 Fehling 溶液僅作微跡之還原，與碘及氯化鋅之水溶液呈藍色。其最佳之溶劑為氫氧化銅銨(Cuprammonium hydroxide)液而為其所儘量吸收，加酸則再析出。某種金屬鹽例如硫氰酸鈣 $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 之熱濃溶液對此碳水化合物亦具頗強之溶解性能。於氫氧化鈉之冷液內(-10°)亦能溶解少許。

無機酸於蒸餾時使纖維素糖化，於是成近於定量產額之 *D*-葡萄糖，故葡萄糖為纖維素之基本組成物。經乙醯解(Acetylolysis)，即經乙醯與硫酸混合物之作用，可以得纖維素崩解之中間產物即纖維貳醣(見前)，於此成為其八乙酸酯之形式，惟其產量遠在理論產量之下而不能達約 40% 以上。因此乃追求纖維素水解之副產物。

R. Willstätter 及 L. Zechmeister 曾用高濃度鹽酸使纖維素分解成爲結晶之纖維叁醣、纖維肆醣及纖維陸醣。此等多醣皆具甜味及明銳之

熔點,且旋轉光之極面向右:

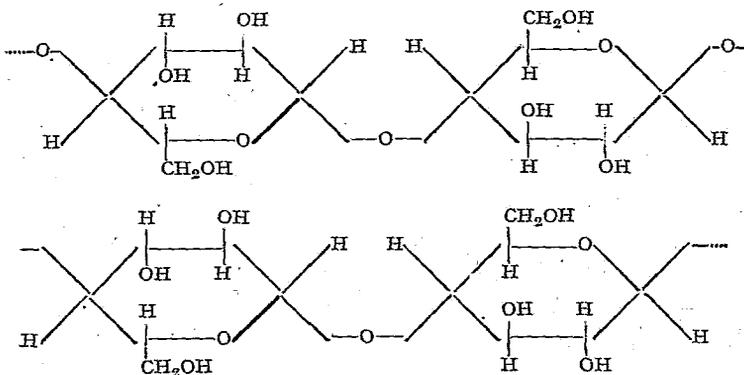
纖維叁糖 (Cellotriose) $C_{18}H_{32}O_{16}$ 熔點 238° $[\alpha]_D = +31.8^{\circ} \rightarrow +23.2^{\circ}$ (終值)

纖維肆糖 (Cellotetrose) $C_{24}H_{42}O_{21}$ 熔點 251° $[\alpha]_D = +11.3^{\circ} \rightarrow +17.0^{\circ}$ (終值)

纖維陸糖 (Cellohexose) $C_{36}H_{62}O_{31}$ 熔點 266° $[\alpha]_D = +12.3^{\circ} \rightarrow +13.1^{\circ}$ (終值)

又由纖維素部分水解所得之多糖混合物可於甲基化後有一種甲基纖維叁糖[十甲基- β -甲基纖維三配糖 (Decamethyl- β -methyl-cello-trioside)]及一種甲基纖維肆糖[十三甲基- β -甲基纖維四配糖 (Tridecamethyl- β -methyl-cellotetroside)] 分出,其中之前一種亦可由合成而得(K. Freudenberg)。

W. N. Haworth 及 K. Freudenberg 等以為纖維素不妨視作延長之纖維貳糖分子,即此多糖中有無數葡萄糖根基同樣作配糖式之連鎖,且係按纖維貳糖結合之原則(β -配糖式經氧原子 4 之聯繫)為之。如是則有如下之圖式:



纖維素分子之長度未能確知,惟無論如何必甚大。且一切纖維素分子未必皆具相同之鏈長度,而天然纖維素可以為各種“聚合同系物”(Polymer-homologues)之纖維素分子所成。

纖維素 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 於每 6 個碳原子含 3 個自由而可甲基化或酯

化之羥基。甲基化纖維素於晚近用於製造模塑性物品(塑膠)及軟片而漸臻於重要地位。久已著稱而於工業上非常重要者為纖維素之硝酸及乙酸酯與硫羥羧碳酸酯(黃酸酯)(Xanthates)(見頁285)。

硝酸纖維素(Nitrocellulose)* 稱為纖維素硝酸酯(Cellulose nitrate)較正確——由硝酸與硫酸之混合物對於棉花、棉絨(Linter)或木纖維之作用而成。視硝化情形得高級或低級硝化程度之物,含氮最富之纖維素硝酸酯約與公式 $[C_6H_7O_5(NO_2)_3]_n$ 相當,是則每6碳原子約含3硝基,不溶於醇與醚,惟為丙酮、乙酸乙酯及乙酸戊酯所溶解,此物於爆炸物工業甚為重要,稱為火棉(Gun-cotton)。能為丙酮膠化,即使其膨脹,於此狀況下成為製備無烟火藥(Smokeless powder)之基本物。

硝酸纖維素之具中等含氮量者,則與高硝化及低硝化者不同,能溶於醇與醚之混合物中。此珂羅棉(Collodion)溶液用於密封及敷設小繡帶等之有限用途。有較大之實用者為硝酸纖維素與加入樟腦所成之模塑性物質,於賽璐珞(Celluloid)之名稱下,用以製造無數日用品,如梳、刷、玩具,尤多用以作軟片。其用於人造絲詳後。

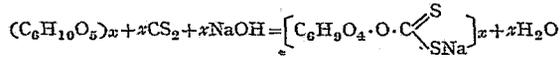
乙酸纖維素(Cellulose acetate)** 由乙酸酐及少許硫酸對於纖維素或部分水解之纖維素所謂水解纖維素(Hydro-cellulose)者作用而成,其硫酸可全部或一部以酸性鹽或氯化鋅替代之。乙酸纖維素視其製造方法及酯化程度而具不同之溶解性;其最高酯化物,所謂三乙酸酯,

* C. Haessermann, Die Nitrocellulosen, Brunswick. 1914.—André Dubosc, les Éthers Cellulosiques. Paris.—R. Escales, Die Schiessbaumwolle. Berlin.—Calisto Bianchi, Vernici cellulose. Milano. 1929.—Chr. Stark, Die Kollodiumwolle. Ihre Herstellung zur Verwendung für Celluloid, Kunstleder, Nitrolacke, Filme und plastische Massen. Berlin, 1931.—Oskar Kausch, Handbuch der künstlichen plastischen Massen. System. Patentübersicht. 2nd ed. Munich, 1933.

** D. Krüger, Celluloseacetate und die anderen organischen Ester der Cellulose. Dresden and Leipzig, 1933.—Oskar Kausch, Handbuch der Acetylcellulosen. Munich, 1933.

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{COCH}_3)_3]_n$ ，溶於三氯甲烷而不溶於丙酮，而低級及中級之乙酸酯則又以丙酮為溶劑。此種溶於丙酮之纖維素乙酸酯於今日主要之用途為製備模塑性而類似賽璐珞之物品(Cellit, Cellon)及製造軟片及人造絲(醋酸絲)。乙酸纖維素優於賽璐珞之點為有較低之燃燒性(不易焚之軟片)。

第三種纖維素酯足述者為硫羰羧酸酯(下稱黃酸酯)，乃由二硫化碳及鹼對於纖維素之作用而成：



纖維素黃酸酯之新製者於水中作膠態溶解；惟此化合物於溶液中不久即有一部分黃酸根基崩解及纖維素之再度構成，是謂『陳化』，於是液體之黏性亦隨之增高；達到黏性之產物因而稱為『黏液(Viscose)』。於此狀況下用以製造人工絲[黏液絲(Viscose silk)，見下]。

無機酸對於纖維素之作用最終為糖化而分解為葡萄糖，已如上述。反之，若強硫酸或濃鹽酸祇於尋常溫度與纖維素作短時間之接觸，則發生其他之效果，即『羊皮化(Parchmenting)』。紙、棉及類似物如是處理即表面浮漲，而此部分被侵蝕並水解之纖維素膜層結果可使紙或棉於乾燥後修整而具增強之韌性。

經酸之作用而減弱及部分崩解之纖維素稱為『水解纖維素(Hydro-cellulose)』，其為氧化劑所侵犯者稱為『氧化纖維素(Oxycellulose)』。兩者均非純粹之物而為未變化之纖維素與崩解產物之混合物，且為棉織物損壞之因素。

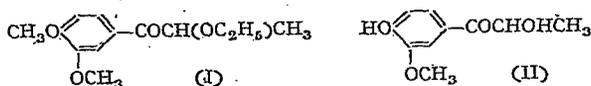
又冷濃鹼之作用亦使纖維素生變化。纖維素吸收鹼液，於是收縮；以水洗濯則又將其結合之鹼液拋出，惟保留相當之光彩及增高之受色及受濕性能。此由 Mercer 所發現，此作用以其名稱之為 Mercerization 『絲光化』，此於棉織物染色之前極有實用之價值，而作為預處理者也。關於絲光化效果之原因尙未明瞭；天然與絲光化纖維素之差別似乎在

兩種產物之物理及晶態結構之不同;其 X 射線圖案亦各異。

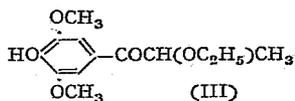
木材 (Wood)* 木材之大部分為纖維素所成,乾木材重量之 $\frac{2}{3}$ 為纖維素。此外含 1—2% 木糖酐(Xylan)[木膠(Wood gum)]及達 30% 之木質(Lignin)。被子植物(Angiosperms)之木材所含者為木糖酐而裸子植物(Gymnosperms)之木材所含者主要為甘露蜜糖酐(Mannan)(Bertrand)。木糖酐具不似糖之複雜多醣之正常類型,為酸所分解成木質糖及約 6% 樹膠糖,而木質是否簡單物質及性質如何則尚未明瞭。木質不溶於多數習用之溶劑中,非晶態,含不少甲氧基,呈各種顏色反應;與鹽酸及對稱苯三醣(Phloroglucinol)之混合物呈深櫻紅色,與硫酸苯胺(Aniline sulphate)呈黃色。杉木木質與鉀鹼同熔生原兒茶酸(Protocatechuic acid),與錫末蒸餾生小量愈瘡木醣(Guaiacol)及*n*-丙基愈瘡木醣(*n*-Propyl-guaiacol)(1-丙基-3-甲氧基-4-羥基苯),此外尚有一中性產物,為高錳酸鹽氧化生少許大茴香酸(Anisic acid)者也。

原兒茶酸、沒食子酸(Gallic acid)、香草精(Vanillin)、紫丁香醛(Syringic aldehyde)、兒茶醣及沒食子醣之衍生物,曾由櫟木(Beechwood)木質與苛性鉀之熔化物內提得之。

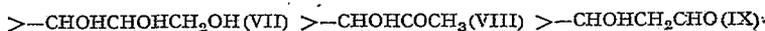
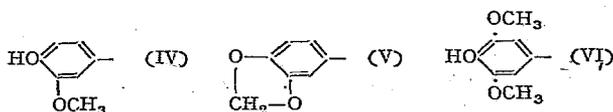
其他木質分解產物由木材以醇及鹽酸溶提之而成(Hibbert)。從杉木着手,則於醣之溶提物甲基化後得 α -乙氧丙基藜蘆醣(α -Ethoxypropioveratrone)(I),此物儘許由(II)所成;由楓木於同一情形下得 α -乙氧丙基紫丁香醣(α -Ethoxyl-propiosyringone)(III):



*註: P. Klason, Beiträge zur Kenntnis der chem. Zusammensetzung des Fichtenholzes. — L. F. Hawley and Louis E. Wise, Chemistry of Wood, New York, 1926. — W. Fuchs, Die Chemie des Lignins. (1926.) — Charles F. Cross and Charles Doree, Researches on Cellulose, London 1921. — Carl Gustav Schwalbe, Die Chemie der Cellulose. II. Aufl. 1. Die Chemie der Hölzer. 1938.



據 Freudenberg 及 Hibbert, 木質係由愈蒚木酚基(Guaiacyl-)型(IV), 氧化胡椒基(Piperonyl-)型(V) 或紫丁香基(Syringyl-)型(VI) 之苯丙烷衍生物所構成, 其與苯核相連之側鏈有如 VII, VIII 及 IX:



由木材製取纖維素, 如造紙及人造絲之工業作大規模生產者, 須將木質由纖維分開。其法即將切碎之木材與鹼液加壓而蒸煮之, 使木質溶解, 而戊糖酐(木糖酐)毀壞, 纖維素[鈉纖維(Soda pulp)]則存留不變。他種之木材消化為『亞硫酸鹽蒸煮(Sulfite-boiling)』, 將細碎木材與酸性亞硫酸鈣經較長時間之蒸煮, 於是木質及木材之其他非纖維素部分溶解, 而纖維素則不受侵犯, 是為『亞硫酸鹽纖維(Sulfite pulp)』而大半用於造紙。其殘渣內含有糖, 可用以製酒精, 亦可使其濃聚而作為瀝青、炭膏及樹脂而利用之。*

苔粉(Lichenin)[後備纖維素(Reserve Cellulose)] 衆多地衣類, 例如冰島石花(Iceland moss)(*Cetraria islandica*)、鬚苔[倒鈎松蘿(*Usnea barbata*)]、橡蘚(*Evernia vulpina*) 中皆含有碳水化合物作為細胞壁或作為後備物, 而較高等植物亦含其小量者, 稱之為『苔粉』或後備纖維素, 此與真正骨骼纖維素尤其水解纖維素有密切之關係。苔粉經全部水解而成葡萄糖; 經乙酸酐及硫酸之部分水解[乙醯解(Acetolysis)], 有如纖維素而成纖維貳醇。骨骼纖維素與後備纖維素之最顯著差別為

*見 E. Hägglund, Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol. 2nd. ed. Brunswick, 1922.

後者極易爲廣佈於植物及無脊椎動物之『苔粉分解酵素(Lichenases)』所分解而糖化。其崩解由於天然酵素混合物者可達於葡萄糖，而由部分酵素者則可得其一種叁糖。

苔粉於熱水中作膠態溶解，於冷水中則溶解性甚弱。乙醯化、甲基化等之作用與真纖維素相似。

半纖維素(Hemicellulose) 列入此族者爲一組與苔粉相似之複雜多醣，作爲細胞壁存在而又作爲後備物之用，而有時爲植物所再行糖化者。其中有多種於水解時除葡萄糖外，崩解爲甘露糖及分解乳糖；故稱之爲甘露糖酐、分解乳糖酐等。此等化合物之單純性尚屬疑問。皆不易溶或竟不溶於水；不具還原性。存於植物及存於無脊椎動物腸胃孔道中之酵素對於此等化合物之作用可使其糖化。甘露糖酐尤常見於種子殼中，例如棕櫚植物(Phytelephas)所謂象牙果(Ivory nut)之種子殼。又稻子豆粒(Carob bean)含甘露糖酐亦富。

G. Bertrand 曾由象牙果之甘露糖酐分出四甘露糖酐物 $C_{24}H_{42}O_{21}$ 及五甘露糖酐物 $C_{30}H_{52}O_{26}$ 。甲基化之象牙果甘露糖酐經水解則成 2,3,6-三甲基甘露糖。

人工絲(Artificial silk)* 人工絲於晚近日形重要，宜於此處加以簡短之敘述。

一切人工絲皆爲天然纖維素所變成之產物。製造人工絲之原則係

* V. Hottenroth, Die Kunstseide. 2nd ed. Leipzig, 1930.—O. Faust, Kunstseide. 4th and 5th ed. Dresden and Leipzig, 1931.—K. Süvern, Die kunstliche Seide, ihre Herstellung und Verwendung, Berlin, 1926.—J. Eggert, Die Herstellung und Verarbeitung der Viscose. Berlin, 1926.—A. Chaplet, Les Soies Artificielles. Paris, 1926.—R. Mortgat, La fabrication de la soie artificielle par le procédé viscose. Paris, (L'édition. textile).—Fritz Ohl, Die Kunstseiden. Nitrat-, Acetat-, Aether-, Viscose- und Kupfer-kunstseide. Leipzig, 1931.—M. H. Avram, The rayon industry, 2nd ed. London, 1930.—A. Linder, Kunstseide. 2nd ed. Basel, 1930.—Thomas Woodhouse, Artificial silk or rayon, its manufacture and uses. 2nd ed. London, 1929.—Kunstseide, ed. by E. Albrecht Anke. Berlin, 1933.—Paul August Koch, Kunstseiden und Zellwollen, ihre Herstellung, Eigenschaften und Prüfung. 2nd ed. Munich, 1938.—Hellmut Gustav Bodenbender, Zellwolle, Kunstspinnfasern: Vistra, Flox, Cuprama—3. Aufl. Berlin, 1930.—Willi Siegle, Die Kunst faser. Wie werden Kunstseide und Zellwolle hergestellt und verarbeitet. Stuttgart. 1938.

將纖維素或其衍生物製為溶液，再將溶液從細孔即所謂抽紡管嘴(Spin-nozzle)者壓出，其流出之液絲收集於適當之凝固劑中，使纖維素或其衍生物迅速膠凝，迅速沉聚而成細絲，而後整理之。其商品有四：

(a) 硝酸絲(Chardonnet silk) 由硝酸纖維素之具中等含氮量，即溶於醇與醚之成品(珂羅棉，見上)製成。將硝酸纖維素之醇醚溶液經抽紡管嘴壓入空氣(乾紡法)或壓入水中(濕紡法)。前法之溶劑迅即揮發，後法則溶劑為水所吸收。於此所成者為硝酸纖維素絲；因其易着火，故尚不適用於製造人工絲，須先去硝而後可。去硝係用硫氫化鈉 NaSH 或硫氫化銨 NH_4SH 。此等還原劑能將硝基還原而分解之。是則硝酸絲為再生而變形之纖維素。

(b) 閃光絲或銅銨絲(Glanzstoff or Cupriammonium silk) 此法係將纖維素溶解於氫氧化銅氨液 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (Schweizer 溶液)，再將溶液壓入硫酸或酸性鹽等之酸浴中。因氫氧化銅銨被中和之結果，纖維素乃沉聚，經適當之處理而後成絲。

(c) 黏液絲(Viscose silk) 由前述之纖維素黃酸酯製成。將其陳化之高黏性溶液壓經抽紡管嘴而入於定絲浴(Precipitating bath)，浴中含酸或鹽類(硫酸鹽、酸性硫酸鹽或其類似物)。如是所沉集之絲多仍為纖維素黃酸酯，須經繼續工作方分解為纖維素，例如捲上捲筒於硫酸化之浴中之行。

(d) 醋酸絲(Acetate silk) 此最新之人造絲係由乙酸纖維素製成。將其溶於有機溶劑(三氯甲烷、丙酮)之溶液壓經抽紡管嘴入定絲浴中。醋酸絲保有其乙酯基，非若前述三種絲為再生纖維，此乃為纖維素之酯所成。

人工絲具高閃光及柔軟性，此乃與天然絲相似之點，故亦以絲稱之。從化學方面言之，則人工絲與由蛋白質所成之天然絲為絕不相同之物。其與天然絲之差別而亦其劣點所在為其較差之堅韌性及耐久性，且對於濕空氣及水之感覺性較強；惟其價格較諸天然絲殊廉耳。人工絲中

以醋酸絲之抵抗力為最強。

硝酸絲、閃光絲及黏液絲於化學關係上均可視為再生而變形之纖維素，但因所經歷之各種化學方法其變化形跡仍未完全消除，皆具較易分解之性、略高之還原性、較大之吸濕性及對於染料之加強接受性能。此數點性質多半因人工絲之物理結構與天然纖維相比已經改變矣。其最小之纖維微點，膠微粒或微晶子在天然纖維中皆與絲軸平行者，不復於人工絲中作同等位置而多寡錯亂。隨之發生者為膠微粒構造之鬆換及其活動面積之增加，此皆與人工絲對於水及染料有增高之吸收性能，以及其有較弱之機械與化學穩性相關者也。尤堪注意者為人工絲與天然纖維對於酵素抵抗力之不同。人工絲易為見於蝸牛及其他無脊椎動物之『纖維分解酵素 (Cellulases)』所完全糖化，而天然骨骼纖維素(木棉)之分解則殊緩慢。

纖維毛、人工羊毛 (Zellwolle) 近時之人工纖維中尚有所謂纖維毛者，亦甚重要。其製備有如人工絲。用相同之纖維素溶液，由黏液絲，纖維素之氮氧化銅氨液及乙醯纖維素等製備之。惟於上述之人工絲製備，所得之絲可以直接用於編織，而製備纖維毛則先切之為短段。此等短段預經淨洗及漂白後如紡織業之方式紡之為線。此等人工纖維常須經過一曲折之手續。其由切短之人工纖維紡而為線，與由天然纖維紡成毛線或棉線相同。

(上冊完)

民國三十七年十月發行
民國三十七年十月初版

大學
費
大學有機化學 (全二冊)
(Organic Chemistry)

◎ 上冊定價國幣十八元

(郵運匯費另加)

原著者

Paul Karrer

編譯者

何君超

發行人

中華書局股份有限公司代表
李虞杰

印刷者

上海澳門路八九號
中華書局永寧印刷廠

發行處

各埠中華書局



〈四二二六〉海



(14126)