

大學叢書

有機化學

下冊

秦道堅著

商務印書館發行

大學叢書
有機化學

下冊

秦道堅著

江苏工业学院图书馆
藏书章

商務印書館發行

中華民國三十八年三月初版
中華民國三十八年八月再版

大學叢書有

命(54427)
機化學二冊

每部基價肆拾伍元

印刷地點外另加運費

版 翻
權 印
所 必
有 究

著 者

秦 道 堅

發 行 人

陳 懋 解
上海河南中路

印 刷 所

商務印書館
印刷書廠

發 行 所

商務印書館
各地

第二十章 芳香族烴類(Aromatic Hydrocarbons)

煤之乾蒸 將煤盛入一鐵甑中乾蒸之，則得出頗多之產品，其中有氣體及半固體油狀混合物存於甑內者，則為焦煤(Coke)，乾蒸產品之成分，大概如下表：

1. 氣體：名曰煤氣(Coal gas)，內含有 H_2 (45—50%) CH_4 (30—40%) CO (6—10%)，及少量之 H_2S , NH_3 , CO_2 , N_2 , C_2H_2 , C_6H_6 等。

2. 煤焦油(Coal tar)：內含苯、酚、甲苯、二甲苯等。

3. 焦煤：用於冶金工業，產量約 30%，而產品之成分與乾蒸溫度之高低有密切關係，通常低溫碳化(Low temp. carbonization)，溫度在 500—800°C. 之間，其全品則含液體油及煤焦油較多，故欲得煤焦油為主者，以低溫乾蒸為宜，高溫碳化(High temp. carbonization)溫度在 1000—1500°C 間，其商品富於煤炭，故製造煤氣之工廠以高溫乾蒸為宜。

煤焦油 分食，煤焦油乃一，黑色油狀物，有臭味，昔之蒸餾廠往往視為廢物而棄之，間或用以除漆電桿末端及鐵路枕木以防腐蝕，或用以鋪路，其後德化學家荷夫門 (Hofmann) 設法將其分餾之，遂得許多貴重藥品，而為人造染料、猛烈炸藥及電木可塑物體等等之主要原料，自是煤焦油蒸餾工業，竟成為國防重要工業之一矣！今將煤焦油分餾之產品列於下表：

分 餾 名	分 餾 溫 度	主 要 成 分
(1)輕油(Light oil)	至 170°C .	苯(C_6H_6)吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)甲苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)
(2)中油(Middle oil)	170° — 230°C .	酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)萘(C_{10}H_8)等
(3)重油(Heavy oil)	230° — 270°C .	酚, 甲酚, 噻啉, 異噻啉, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ 等
(4)綠油	270° — 400°C . 或減壓蒸餾	蒽($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)等
(5)瀝青(Pitch)	蒸餾殘渣	地瀝青及其他同種物質

將每次分餾出之油,再行分餾及精鍊之,即可將其中所含之成分一一分開,計 1,000 磅之煤焦油,約可得 16 磅之苯, 25 磅之甲苯, 20 磅之酚, 40—60 磅之萘(Naphthalene)及 500—600 磅之瀝青(Pitch)。

煤焦油之精製 將前餾出之輕油及中油再行分餾及精製,則可得出許多物質,如合成染料藥物及炸藥之原料,這種物質,統稱為原煤焦油(Coal tar crudes),其主要成分見下表:

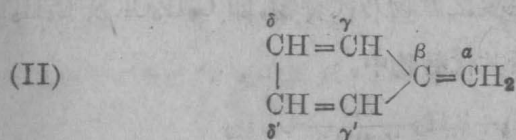
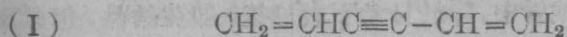
成 分	分 子 式	溶 點	沸 點	產 量	溶 解 度
苯	C_6H_6	$+ 6^{\circ}$	80°	1.5%	均 不 溶 水
甲苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$- 95^{\circ}$	111°		
隣二甲苯(o-xylene)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	-270°	144°		
間二甲苯(m-xylene)		$- 54^{\circ}$	139°		
對二甲苯(p-xylene)		$+ 13^{\circ}$	138°		
酚(Phenol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$+ 42.5^{\circ}$	181°	0.5%	均 不 溶 水
萘(Naphthalene)	C_{10}H_8	$+ 80^{\circ}$	218°	6%	
蒽(Anthracene)	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	$+218^{\circ}$	342°	0.4%	

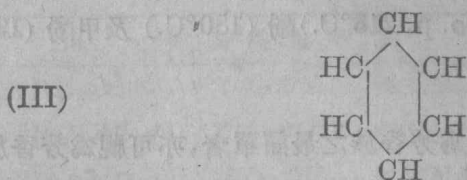
精鍊法, 先將輕油加濃 H_2SO_4 以除去吡啶(Pyridine) 及噻吩(Thiophene), 次加 NaOH , 以除去酚(或為酚鈉 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 溶於水), 再蒸餾之, 則苯及甲苯即蒸出, 可再分餾之。

中油中之主要成分爲萘(b. p. 218°C.)酚(180°C.)及甲酚(190—203°C.)。

84. 苯(Benzene) C_6H_6 苯爲芳香族之最簡單者，亦可視爲芳香族之母體，爲無色液體 b. p. 80°C., 1825 年英人法拉第(Faraday)第一次由蒸餾鯨魚油而得，分子式爲 (C_6H_6) ，1833 年德化學家米氏(Mitscherlich)由蒸餾安息香膠[(Styrax benzoin)或稱龍血(Dragon's blood)]，亦可得此物，遂命名爲“Benzin”(但此字現指由石油蒸出之一種輕油)，其反應式爲， $C_6H_5COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + Na_2CO_3$ 。次年李畢(Liebig)命名爲 Benzol，意謂安息油也。由拉丁字“ol”乃代表油(Oleum)。於是寂然無聞者十年，直至 1845 年德化學家荷夫門(Hofmann)遂由其煤焦油蒸餾而得之，定名爲苯(Benzene)。至今工業上大批製造法仍由煤焦油蒸餾得之。但由煤焦油提得之苯，常含有少許噻吩(C_4H_4S b. p. 84°)。荷氏並傾力研究此物及其同族之共同性質，並示其應用，近世合成染料，藥品綜合與炸藥之製造之所以能飛騰猛進者，荷氏之功頗大也。

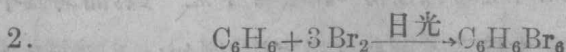
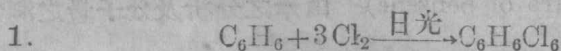
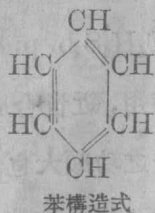
苯之構造(Structure of benzene) 由苯之分析及分子量之測定，知其分子式爲 C_6H_6 ，此可視爲化合物 C_nH_{2n-6} 中之一員，而爲極不飽和之碳氫化合物，於是苯之構造式可有種種寫法，例如：



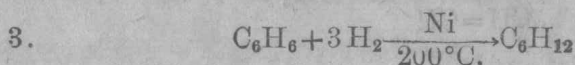


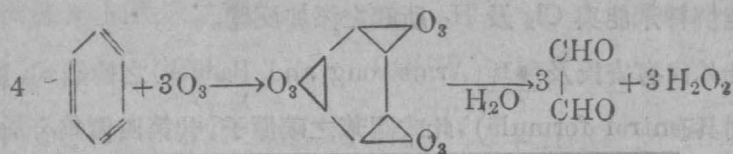
但(I)及(II)式皆不能代表苯之構造式，因其第一不與溴 Br_2 或 KMnO_4 等起反應，不如一般開鏈不飽和碳氫化物然。第二苯僅能產生一種取代物 (Mono-substituent)，如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ，而無異構體存在；若依(I)式，則可取代 α 及 β 而成二種異構物，依(II)式，則可取代 α, γ, δ 而成三種異構物。

故(I)及(II)式皆不能代表苯之構造，此問題之解決，直至 1866 年德化學家客古來 (Kekulé) 始以決定。傳說客氏正圍爐思索苯之構造式，久不得要領，昏昏入眠，忽見地板上有小鬼一羣，圍繞而舞，互相牽連，形成一六角環，客氏醒後，遂繪六角環以表苯之構造，如上(III)式，然 C 之原子價應為四，氏乃於環內雙鍵相間示之，如右圖。因苯之構造式中既有三雙鍵，則苯亦應有不飽和物之性質，實際上，苯亦可有下列之反應：



試以苯及溴同盛於一試管中，曝於日光下數日後，即生結晶，但此反應所得之添加物極少，而其主要之產物乃代替物，即 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ，且其產生之添加物，常溶於其代替物中。



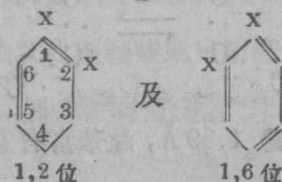


但客氏之構造式當有諸多缺點，例如：

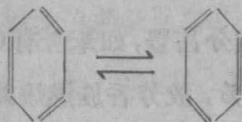
(a) 苯與 HX 及強酸並無添加反應。

(b) 苯與 KMnO_4 亦不起氧化作用。

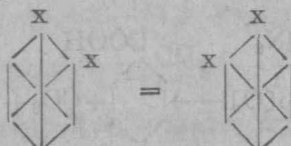
(c) 苯之隣位取代物 (Ortho-compounds) 似應有二種異構物，即如下圖：



對於第三點，客氏遂假定此六角形的雙鍵，不停的在擺動而成平衡，故 1, 2 與 1, 6 之位置乃相等，故事實上僅為一物耳。



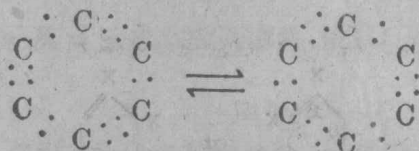
其他關於苯之構造，除上客氏之式外，尚有考氏之構造式 (Claus formula)，亦稱為對角線式 (Diagonal formula)，此式之碳原子價成對角線，而結果於是成為一飽和之環狀碳氫化物，此式可以完滿的解釋苯之隣位取代物僅為一個，即



但不能解釋苯能與 Cl_2 及 H_2 所起之添加反應。

此外尚有安氏及拜耳(Armstrong and Baeyer)之構造式,或稱為中心式(Central formula),此式謂苯之碳原子,其第四價集合於中心,如圖,而成飽和狀態。此式之缺點與對角線式相同,雖解釋苯對氧化作用具有強烈之抵抗性,但仍不能解釋苯之添加反應。

以上各種學說,均各有其是,但最近波林(Pauling)以量子力學測定苯之構造,乃為共鳴式,即

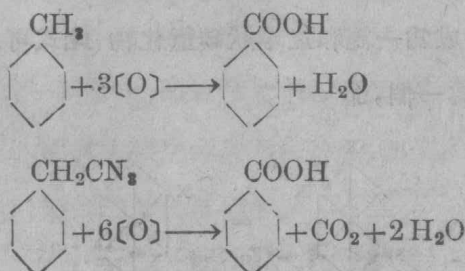


碳與碳原子間之距離皆為 $1.39 \text{ \AA}$, 故苯富有安穩性,而客氏之構造式最為適宜。

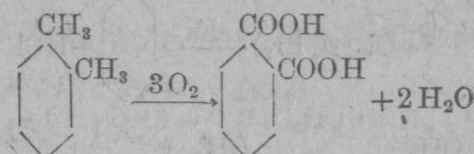
85 芳香族之通性(Aromatic properties) 苯與其一般衍生物的化學性,常稱為芳香族之通性,今分述如下:

1. 芳香族化合物含碳分甚豐,如苯含有C為98%,但脂肪族之碳烴 C_6H_{14} , 則含有碳僅83%,故芳香族燃燒時,往往發生濃厚之黑烟。

2. 苯環對氧化有抵抗性,即不易直接氧化,但附着於苯核之側基(Side chain 如R基),則較易氧化,例如具一側鏈者,則氧化成一元酸



具二側鏈者，則生成二元酸

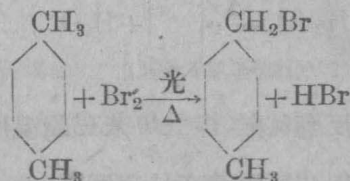
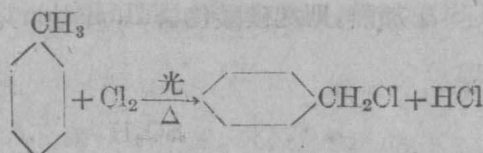


3. 羥苯 (Hydroxy-benzene)，皆具酸性，例如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 名酚，又名石炭酸 (Carbolic acid) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ，又名甲酚 (Cresol)，皆具弱酸性，且能與 FeCl_3 水溶液起顏色反應，或紫，或藍，或紅。

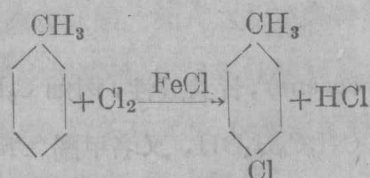
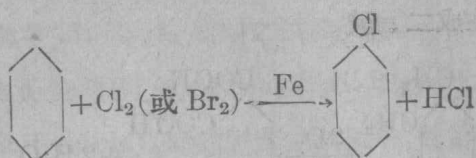
4. 芳香族之化學性，皆不甚活潑，不易與 HX ， H_2SO_4 ， Cl_2 等起添加反應（但有日光或其他接觸劑則可反應）。

5. 易起取代反應，通常含有旁鏈者（如烷基結於苯核上），則取代作用更易進行：

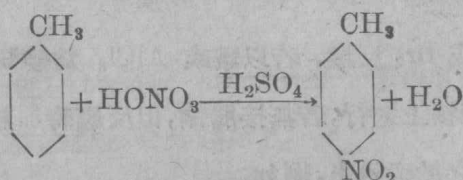
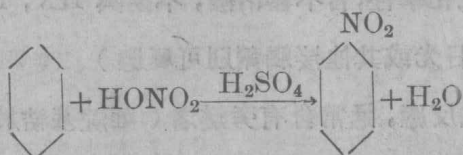
(a) 與 Cl_2 或 Br_2 反應，若以鐵或 AlCl_3 為接觸劑，則生成氯化苯，即取代作用在核上進行，若無接觸劑，但反應時加熱並曝於強光下，則取代作用僅行之於旁鏈上，例如：



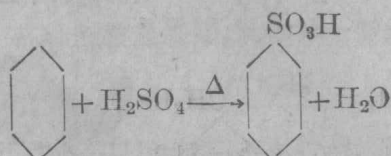
又在旁鏈上之取代作用，往往為隣近於苯核上之 H 為之代替。



(b) 與濃 HNO_3 及濃 H_2SO_4 ，則生硝基苯(Nitro-benzene)：



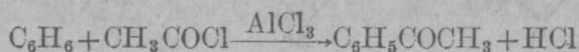
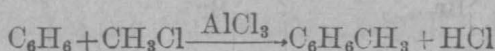
(c) 與濃 H_2SO_4 加熱，則起磺酸化(Sulfonation)。若用發烟硫酸，則作用很快完成。



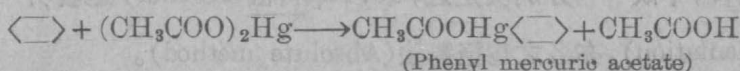
苯與濃硫酸在 100°C . 時，反應甚難，但二甲苯在此溫度時，則反應略易，而 1, 3, 5 三甲基苯，即在室溫時亦易起反應。

(d) 與 RCl 或 RCOCl 作用，以 AlCl_3 為接觸劑，則生成烷基苯

或醴基苯，此反應名爲斐加二氏反應 (Friedel and Craft reaction)。



5 當苯與醋酸汞及醋酸共熱時，即產生苯汞衍生物 (Phenyl mercuric acetate)，此反應名爲汞化 (Mercuration)：

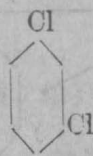
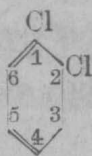


6. 苯烴類之生理效應，能麻痺運動神經，多聞之則頭痛目眩，例如久聞苯汽，即感耳鳴、頭暈，甚至痙攣而殞命。若長期吸入少量，能致貧血及內臟脂肪變性等症。又甲苯、乙苯及二甲苯之毒性，較之苯爲強。

86 苯取代物之異構體 苯之一元取代物僅有一個，例如：



苯之二元取代物 $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ ，則有三個異構體，即



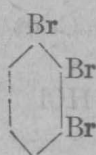
1, 2 二氯苯(隣位)

1, 3 二氯苯(間位)

1, 4 二氯苯(對位)

在 1, 2 相隣之位置，名爲隣位物 (Ortho-compound)，1, 3 位名爲間位 (Meta-compound)，1, 4 位名爲對位 (Para)。

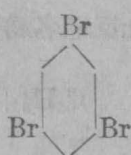
苯之三元取代物 $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$ ，亦有三異構物，即



1, 2, 3 三溴苯



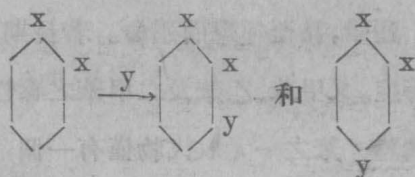
1, 2, 4 三溴苯



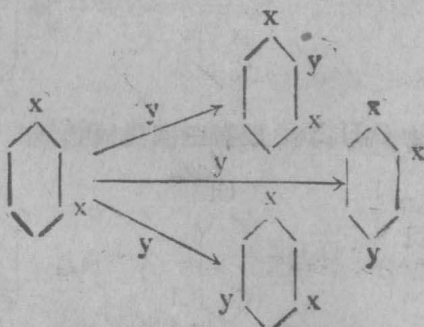
1, 3, 5 三溴苯

取代物之定位 前述苯之二元取代物，共有三異構體，即隣位、間位及對位，今欲一一分別決定之，1874 年科格 (Körner) 遂發明一定位法 (Orientation)，亦名之爲絕對法 (Absolute method)。

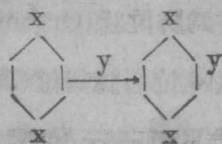
若爲隣位物，則加入第三元素時，則應有二種三元取代物，即



若爲間位物，則可得三種三元取代物，即



若爲對位物，則得一種三元取代物，即

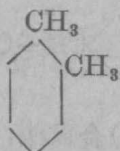


87. 苯的烷基衍生物

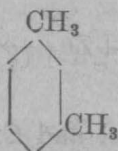
苯之烷基衍生物或苯之同系物，其通式爲 C_nH_{2n-6} ，在此化學反應上，均與其母體一苯相類似。甲苯 (Toluene) $C_6H_5CH_3$ 和二甲苯 (Xylene) $C_6H_4(CH_3)_2$ 等，均與苯同存在於煤焦油中：



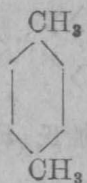
甲苯



(o-)二甲苯



(m-)二甲苯



(p-)二甲苯

二甲苯之三異構物，其沸點皆相近，極難分開，市售商品皆爲其混合物。甲苯及二甲苯均用爲溶劑及工業原料。

此類環烴之命名，英文以 -ene 爲語尾，德文以 -ol 爲語尾（又商名亦多以 ol 爲尾者），中文則依據其取代基名爲某苯，如：

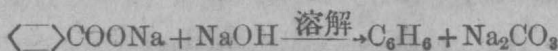
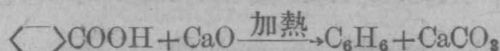
C_6H_6
 英名 Benzene
 德名 Benzol
 中名 苯

$C_6H_5CH_3$
 Toluene
 Toluol
 甲苯

$C_6H_4(CH_3)_2$
 Xylene
 Xylol
 二甲苯

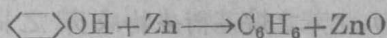
芳香族烴之製備法

1. 由芳香族羧酸（或鹽類）和石灰（或鹼石灰）共熱時生成如：

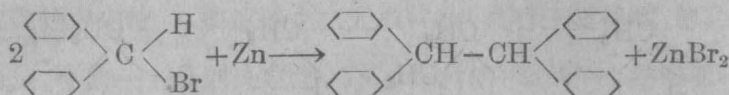
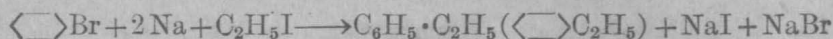


此法與製造脂肪族烴類相似。

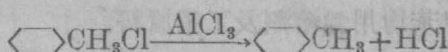
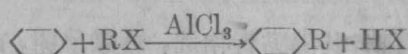
2. 由芳香族氫氧化物與鋅粉共同蒸餾之，使其還原而成。



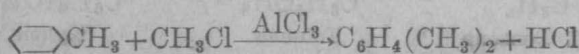
3. 烏次費替 (Wurtz-Fitting) 合成法：由鹵化烷基及鹵化苯基 (Aryl) 之醚溶液，用鈉或鋅使生作用而製成：



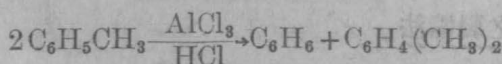
4. 費加氏 (Friedel and Crafts) 合成法：此為製備一般高級芳香烴之普遍法。



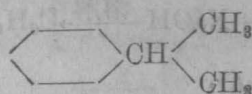
但此反應之產品，往往為一混合物，因第一次之產品可能再與多餘之 RX 反應，而生二烷基苯，例如：



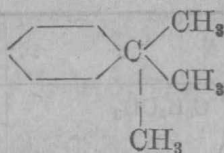
同時因有 HCl 產生，則第一次之產品可再起反應如下：



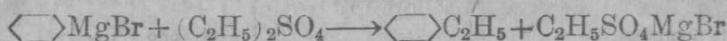
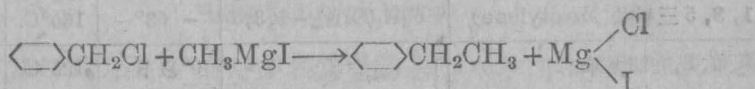
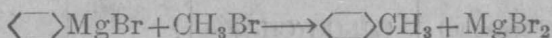
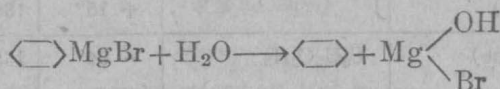
又，通常由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 與苯反應，其產品多為次丙基苯 (Sec. propyl benzene)，即



而 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{X}$ 所產生者為第三基苯，即

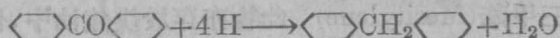


5. 格林(Grignard)合成法(與鏈烴相似):

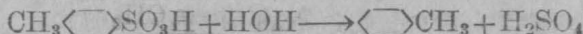


6. 其他之合成法:

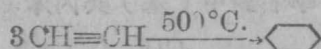
(a) 芳香酮類之還原,



(b) 磺酸類水解而得,



(c) C_2H_2 在高溫時,可重合生成苯,又正八碳烷,在高溫高壓及接觸劑之作用可變成二甲苯。

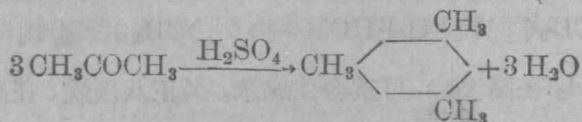


近年實驗成功甲苯,可由 C_6H_6 與 CO 反應,應用特種接觸劑,可生成苯醛 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$,再還原之,即成甲苯(Synthetic toluene)。

甲苯之高級同系物(Higher Homologues of Toluene) 較簡單的苯的烷基衍生物的物理性質歸納之於下表:

名	稱	分 子 式	熔 點	沸 點	密 度 (20°C.)
甲苯(Toluene)		$C_6H_5CH_3$	- 92.4°	111°C.	0.835
隣二甲苯(o-xylene)	}	$C_6H_4(CH_3)_2$	- 28°	142°C.	0.863
間二甲苯(m-xylene)			- 54°	140°C.	0.865
對二甲苯(p-xylene)			+ 15°	138°C.	0.863
乙苯(Ethyl benzene)		$C_6H_5C_2H_5$	- 94°	135°C.	0.876
丙苯(Propyl benzene)		$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	- 99°	159°C.	0.858
異丙苯(Isopropyl benzene)		$C_6H_5CH(CH_3)_2$			
1, 3, 5 三甲苯(Mesitylene)		$C_6H_3(CH_3)_3-1,3,5$	- 53°	165°C.	0.863
1, 2, 3, 5 四甲苯	}	$C_6H_2(CH_3)_4$	0°以下	195°C.	
1, 2, 3, 4 四甲苯			- 4°	204°C.	
1, 2, 4, 5 四甲苯			+79—80°	194°C.	
1, 2, 3, 4, 5 五甲苯		$C_6H(CH_3)_5$	+ 53°	231°C.	
六甲苯(Hexamethyl benzene)		$C_6(CH_3)_6$	+169°	264°C.	

1, 3, 5 三甲苯(Mesitylene)，此物亦存於煤焦油中，但為量甚少，為油狀液體，可由濃硫酸作用於丙酮生成，其反應即



百里香 (Cymene) 學名對甲 (基) 異丙苯 (Methyl, 4 isopropyl benzene) 百里香 $CH_3 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ 為無色液體，存於各種植物芳香油中，加檸檬油、百里香油 (Thyme) 及桉樹油 (Zucalyptus) 等中，略具快味，沸於 175°，其構造式與樟腦有密切關係。

