

大學叢書

有機化學

中 冊

拍琴 啓平 著
許炳熙 孫豫壽 譯

商務印書館發行

大學叢書

有機化學

中冊

著者 平啓 孫壽
譯者 許炳熙 孫壽
校者 拍琴 孫壽

江苏工业学院图书馆
藏书章

商務印書館發行

中華民國二十五年二月初版
中華民國三十七年二月六版

(B4424 A平)

大學叢書
(教本)

有機化學 三册

Perkin and Kipping's Organic Chemistry

裝平 冊上 冊中 冊下
定價國幣貳拾元
印刷地點外另加運費

* 有 所 權 版 *
* 究 必 印 翻 *

原 著 者
譯 述 者
校 訂 者
發 行 所 人
印 刷 所

許 孫 譚 勤 豫 炳 熙 壽 餘
F. Stanley Kipping
F. Barry Kipping
朱 經 農 廠
商 務 印 書 館
印 刷 經 商 務 印 書 館
各 地 印 書 館
上海河南中路

(本書校對者 楊靜齋 王養吾)

中 後

有機化學

第二編

第二十章

苯之生成,提淨及性質

煤之乾餾——當煤隔絕空氣而被強熱時,則起極複雜之變化,生成氣態,液態,及固態之種種揮發性物質,以及不揮發性之餘滓即焦煤 (coke)。此種乾餾之方法,在製造煤氣時,常大規模行之,即置煤於黏土製或鐵製甌中加熱,甌上裝有不漏氣之蓋;煤氣及其他揮發性物質自甌中經導管逸出;當蒸餾告終時,乃取出焦煤,焦煤為不純碳之多孔結塊,含有灰分即煤中之礦物質。

熱煤氣先通過浸於水中或祇露於空氣中以保其低溫之若干導管或冷凝器,及其溫度低降時,即凝出多量焦油及煤氣液,同流入大桶中。於是將煤氣送入洗滌器及除塵器,使通過水中或噴以水霧,更用適當之提淨法,以除去焦油,氨,二氧化碳,及硫化氫後,乃導入貯氣室中,以供燈用及熱用。純粹煤氣之容量百分組成,平均為 $H_2=47$,

$\text{CH}_4=36, \text{CO}=8, \text{CO}_2=2, \text{N}_2=3$ 及甲烷以外之各種烴類(乙炔, 乙炔, 苯等)=4, 但其組成殊不一定。

桶中之焦油及煤氣液析為二層: 上層即富有氨之煤氣液(為碳酸氫銨, 氫硫化銨及其他多種化合物之水溶液, 色黃而具不快之臭)。商品氨及銨鹽之來源, 大半仰給於此。桶中下層為暗黑而稠厚之油狀液體, 比重1.1至1.2, 是即煤焦油 (coal tar), 此為多種有機化合物之混合物, 不多年以前, 雖尚被認為可厭惡之副產物, 然今則已成為工業上多種極重要物質之唯一來源矣。

存在於煤焦油中之化合物, 已證明有200種以上, 但非一切煤焦油皆如是; 而其大部則為芳香族化合物。極大量之煤亦被乾餾成焦煤, 供冶金工廠之用, 其產物亦與煤氣工廠所得者同。造無煙燃料時, 使煤在低溫碳化, 亦得煤焦油, 其所含脂肪族化合物之比例, 則比普通煤焦油甚大。^①

煤焦油之分餾——欲分煤焦油之成分, 可分餾之: 即將煤焦油於大熟鐵甌中加熱, 其所生之蒸氣導入浸於水中之蛇形長鐵管或鉛管中冷卻之, 而分別收集其蒸出液。至更易受器之時期, 可由插入於焦油中之溫度計所指之度數及蒸出液之性質以定之。

依此法, 煤焦油大概析成下列各部、——

- I. 輕油或粗製石腦油(亦稱石油精) (naphtha).....
..... 170°以下集得。
- II. 中油或石炭酸油.....170°及230°之間集得。
- III. 重油或焦油精油 (creosote oil).....230°及270°之間集得。

① 此書中所印小號字部分, 除詳述代表化合物之製法而外, 可俟研究更重要問題時討論之。

IV. 綠油即蔥油 (anthracene oil).....270° 以上集得。

V. 瀝青 (pitch) 留於甌中之餘滓。

I. 第一種粗製部分分析為二層：——即煤氣液（其中常機械的混有少量焦油）及一種較水為輕比重約0.975之油，故此油稱為輕油。此油先在小鐵甌中重行蒸餾，其蒸出液分三大部集取：即82-110°，110-140°，140-170°。此等蒸出液皆主由煙類所成，惟含有如吡啶 (pyridine) 之鹽基性物質及如酚 (phenol) 或石炭酸 (carbolic acid) 之酸性物質等種種雜質。故各先與濃硫酸相攪拌，以溶去鹽基性物質，更與苛性鈉共搖，以除去酚類 (phenols) (第454頁)，每次處理之後，用水洗滌；然後再行蒸餾。如此自82°至110°間之蒸出液所得之油，以苯及**甲苯** (toluene) 之煙類為主，即市售之(90%安息油 benzol)。自110-140°間之蒸出液取得者，亦以此二煙類為主(惟比例不同)，並含有**二甲苯** (xylene)，即市售之[50%安息油]。此二生成物，在焦油蒸餾業者每不再加工，惟依後述之方法處理之。自140°至170°間之蒸出液所得之油，由**二甲苯****三甲苯** (mesitylene 及 pseudocumene) 等而成，專用作**溶劑石腦油** (solvent naphtha) 又作**燃料石腦油** (burning naphtha)。

商業上「90%安息油」約含70%之純苯，「50%安息油」約含46%之純苯。其名稱基因於蒸餾各該油時在100°以下之蒸出量各為原量之90%及50%，故云。苯 (benzene) 俗稱安息油 (benzol)，**甲苯** (toluene) 英名俗稱為 toluol，**二甲苯** (xylene) 英名俗稱為 xylol。

II. 於170°至230° 間集取之第二種粗製部分即中油，其比重約

爲1.02,主由焦油腦即萘 (naphthalene) 及石炭酸而成。中油被冷卻時,焦油腦即成結晶析出。可濾去母液而壓榨之,以擠去附存之石炭酸及其他物質。此粗製之結晶形物,更依次用苛性鈉及硫酸處理,以提淨之,最後使之昇華或蒸餾。結晶析出後之油,與溫熱之苛性鈉共搖盪,以溶去石炭酸,次將此鹼性溶液與不溶之油分相分離,以硫酸處理之,此時粗製石炭酸即成油狀析出。用水洗滌而再蒸餾之。如是可得結晶石炭酸及液狀酚類之混合物。

III. 於 230° 至 270° 間集取之第三種粗製部分,爲黃綠色有螢光性之油,比重大於水,含石炭酸,木醋油 (cresol), 萘萸等物質,專供木材防腐之用,稱曰焦油精油 (creosote oil) 俗亦混稱柏油或黑油。

IV. 於 270° 以上集取之第四種粗製部分即由蒽 (anthracene) 菲 (phenanthrene) 及在常溫時爲固體而該部分冷卻時成結晶析出之他種烴類而成。由壓榨以除去油分後,再浸於溶劑石腦油(此物溶解他種烴類較溶綠油腦爲易)中以提淨之,其成品即市售之50%綠油腦,用於製造茜素染料 (alizarin dyes)。自綠油腦滴出之油,重行蒸餾,以再取其結晶性生成物。其不可結晶之部分,是爲綠油即蒽油。

V. 甌中之瀝青於熱時流出之,用以製假漆,防護木材及金屬器具,并以製土瀝青 (asphalt)。

僅除去揮發性成分之煤焦油,其大多量用於建築道路。

下頁之表總述焦油蒸餾之工程并示所取得較重要之商品以及數種用途;然焦油之大多數成分則主用於染料之製造。

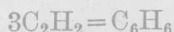
苯之分離——自焦油蒸餾者所得之粗製90%安息油，主由苯與甲苯之混合物而成惟含有少量之二甲苯及其他物質，再經分餾，得更分出其各成分。如此製得之苯，猶含有少量甲苯，烷屬烴，二硫化碳，及其他雜質，可再以下法處理之：——先以寒劑冷卻之，乃將苯之結晶急行濾過以除去含有不純物之大部分母液，此法反覆行之後，將苯小心蒸餾，而集取於80—81°時沸騰之部分。

在供尋常使用者，此種提淨法已足，惟此時所得之苯仍未十分純粹，如與冷濃硫酸共搖盪時，則因其中雜質被硫酸焦化而溶解，硫酸之色變暗。如係純苯，則不被硫酸所焦化，故若將不純液體反覆與少量之硫酸搖盪至酸不再變色，則不純物質之大部分被除盡矣。

凡自煤焦油取得之苯，未經依此法提淨者，皆含有一種有興味之硫化化合物 C_4H_4S ，名曰一硫二烯伍圓 (thiophene)，為邁爾(V Meyer)氏所發見(第561頁)。此物之存在，甚易察得之，即將試料與少許濃硫酸，及微量氧化靛(isatin 係藍精之一種氧化生成物)相振盪，此時酸液即呈美麗之藍色(靛硫反應 indophenin reaction)。一硫二烯伍圓之化學性物理性均酷似苯，故除非反覆以硫酸處理之，即不易與苯相分離。此因硫酸之磺酸化及溶解一硫二烯伍圓較他種烴為易也。

商品苯(安息油)雖全部由煤焦油製取，然木焦油^①及其他多種物質如褐煤及泥煤等之焦油狀蒸餾物中，亦存有少量之苯。實際上將酒精，醚，石油，或其他多種有機物之蒸氣通過紅熱管亦可製得之，蓋此時此等化合物均失去氫(及氧)而變成苯及其衍生物也(比較第388頁)。

苯 C_6H_6 ，為1825年法拉第 (Faraday) 所發見，彼由蒸餾植物油時所生氣體中得之。又可加熱乙炔至暗紅熱而合成之，

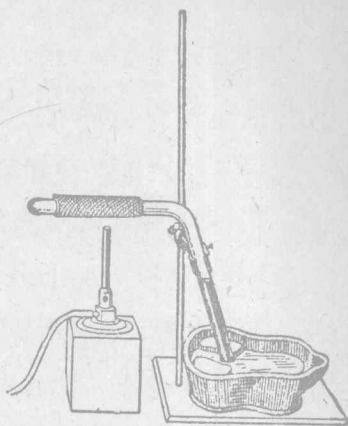


同時生成其他多種烴，如甲苯，聯苯(diphenyl)，茚(indene)，萘，蒽

① 有時用重油如焦油精油洗煤氣，可由其中提取苯及其他揮發性烴類。

等,容後再述。

集不含空氣之乙炔於一端封閉,彎成約120°角之硬玻璃管中水銀面上,當管中盛氣體約及半時,即以銅網包裹水平部如第24圖所示。乃用本生燈將此部小心加熱,少時即生煙,而有微小之液滴凝於管之較冷部。約熱十五分鐘後,令管冷卻。水銀即上升於原來之位置之上。

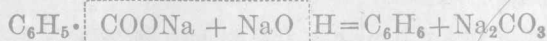


第 24 圖

此種自乙炔變成苯,為一種重合作用, (polymerisation), 首由柏德樓 (Berthelot) 氏成就之。同時亦為自元素合

成苯之極重要方法,蓋乙炔可由碳及氫直接化合而成也。

苯又可由共熱純安息酸或安息酸鈉與碱石灰 (或稱蘇打石灰) (soda-lime) 而得,此反應與自醋酸鈉生成甲烷相彷彿。

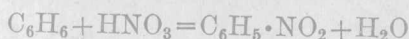


分析苯而知其係由92.3%之碳及7.7%之氫而成,由此結果得實驗式CH,然苯之蒸氣密度為39,故其分子量為78,即其分子式與 C₆H₆ 相當。

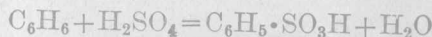
在常溫時苯為無色而屈折力極強之流動性液體,在20°時比重為0.8799,在80.5°沸騰;但於寒劑中冷卻之,即固結成結晶體,熔點5.5°,有燒焦味及一種特異而不惡之臭,極易着火,燃時發有光而多煙之焰,是即富有碳分之證;尋常煤氣焰之發光,實主由於其中有苯

存在之故。苯雖確不溶於水，然與醚及石油等液體則可任意混和；且亦如此等液體對於脂肪，樹脂，碘，及其他不溶於水之物質皆可得而溶解之。故苯廣用作溶劑及清淨劑；然其主要之用途，則為製造硝基苯 (nitro-benzene) 及其他染料，醫藥之中間物。

苯為極穩定之化合物，極難分解為較簡單之物質。例如與濃鹼液共煮沸，並不起何變化，縱令與鉻酸或高錳酸鉀等之強氧化劑之溶液共熱，亦僅極徐緩的被作用而分解，生成二氧化碳，水，及微量之他種物質。然在某種狀況下，苯易生成取代物，濃硝酸即在常溫時，亦能使苯變成硝基苯，即以一價之硝基 $-NO_2$ 取代其一個氫原子。



又濃硫酸能使苯變為苯磺酸 (benzenesulphonic acid)，此反應在常溫時較慢，溫度較高則進行較速，



氯及溴如避去直射日光且在常溫時，則與苯反應極慢，生各種取代物，如氯苯 (chlorobenzene) C_6H_5Cl ，溴苯 (Bromobenzene) C_6H_5Br ，二氯苯 (dichlorobenzene) $C_6H_4Cl_2$ 等。然如有鐵或碘等之鹵素遞傳體存在，則在常溫時，雖在暗處亦易起作用，而生成取代物。

在直接日光之下，苯易變成加成物 (addition products) 如與六原子之鹵素（但從未超過六原子）化合，則成六氯化苯 (benzene hexachloride) $C_6H_6Cl_6$ ，及六溴化苯 (benzene hexabromide) $C_6H_6Br_6$ 等。

第二十一章

苯之構造及其衍生物之異性

從上文所述各節，可知苯雖與烷相似，同為極穩定之物質，然其化學性狀則與烷屬烴大異，尤以苯較易受硝酸及硫酸之作用為著。更將其性質與烯屬或炔屬之不飽和烴相比較，其差異之點尤堪注目。蓋苯分子 C_6H_6 中碳與氫之比例似表示應與此等不飽和烴有類似性質也。

故欲對於苯之構造得若干線索，應細察他種構造已知之不飽和烴之性質，而先確定其何點與苯相異，實為當務之急。此處可用己二炔[1,5](dipropargyl) $CH : C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CH$ 一物為例，蓋與苯具相同之分子式也。

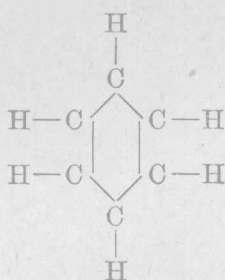
己二炔[1,5]與苯雖互為異性體，然其化學性狀則絕不相同。前者極不穩定，易起聚合作用 (polymerisation)，與溴劇烈化合，生成物，雖弱氧化劑亦立可使之氧化；此物實具有炔屬不飽和烴之一切性質。至於苯則極穩定，受溴作用較緩，且生(一般)取代物，即最強之氧化劑亦難氧化之。然己二炔[1,5]既須以上式表之庶可說明其生成之方法及化學性質，因此苯之構造式決不能由如下列之任何同類式表之。



蓋構造相類之化合物，其性質常多少相似。而此等式皆毫不能表示苯與烯屬或炔屬等尋常不飽和烴間之重大異點故也。

由研究苯及其衍生物時所確定之上述及其他之事實1865年刻庫勒 (Kekulé) 氏乃推斷苯中六個碳原子形成一個閉鏈或核，苯之分子為對稱的及每個碳原子與一個(祇一個)氫原子直接結合。

如下式所示：

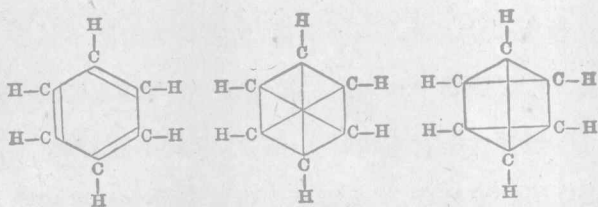


此項觀念今已為一般所公認，其所依據之證據則述之於後，然至少尚有一要點須待解決——即碳原子之結合狀態究以如何表之為最佳？

有機化合物之構造之全部理論皆根據於碳常為四價^①之假定，此項假定前已述及(第43頁)，由每個碳原子之符號繪四線之圖式表之。而此四線乃表明該碳原子與任何其他原子或基直接結合者也。今就苯而言，則表示各碳原子之原子價之四線，或四價標中之二個自必與其他二碳原子相接，蓋苟非每個碳原子與他二個碳原子直接結合，則六個碳原子即不能合成一個閉鏈。其第三線或第三價標亦易

① 在極少數化合物中，碳亦作用如二價或三價，但此種物質既非飽和，又常不穩定。

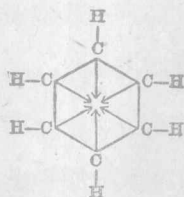
於說明，因每個碳原子皆與氫直接結合也。然如此每個碳原子之四個原子價單位僅用去其三，而其第四個究應若何表之，庶可於苯之性狀得最明晰之指示，仍屬疑問。許多化學家均設法欲解決此問題，因而提出數種苯之構造式，下列1865年刻庫勒氏所提出之式為曾經長時間之考慮而被認為最滿足者，但其他如克羅茲 (Claus) 氏及拉登堡 (Ladenburg) 氏之式，亦皆保存之，



刻庫勒式 克勞斯式(對角線式) 拉登堡式(棱柱式)

於此可見此三式皆以六個碳原子之對稱閉鏈表示苯之分子，實際上僅碳原子彼此結合之表示法相異耳，且此項異點亦僅涉於每個碳原子之第四原子價單位之狀態或狀況。例如刻氏式中，在間隔之二碳原子間引二線(或二重價標)，此種表示法與乙烯等烯屬中所用者相同。至克氏及拉氏式則以每一碳原子與其他三個碳原子直接結合(惟二式中所結之三個碳原子各不同)表之。

上述三式之優劣比較，此處尚不能有所討論。同時並可謂三式皆有多少缺點，蓋其後貝葉氏 (Baeyer) 等研究種種



阿姆斯特朗-貝葉式
(中心式)

苯衍生物時所發見之數種事實，此三式皆不能充分說明之也。爲欲補救此等缺點，阿姆斯特朗 (Armstrong) 氏曾提出苯之構造應以上式表之，其後不久貝葉氏亦有同樣之提案。

此式之主要點雖與上列各式尤以克氏式相類，然有數點則與前異：六個碳原子之第四原子價單位皆各直向中心(如短線所示)，以表示六個碳原子由此特殊原子價單位彼此互相吸引，但並不如尋常之相直接結合，此式貝氏名之曰中心式 (centric formula)，其所包括之各種關於苯及其衍生物之種種事實，與實驗之證據不相悖。此式並未指示苯含有與烯屬中相類之二重價標，故與刻庫勒式不同，因此苯與烯屬間化學性狀遂大不相同。加之，此式不能表示任何碳原子與其他三碳原子直接結合，是與貝葉氏自身所得之結果相悖。換言之，中心式不能視爲此特殊問題之解決，須視爲一種便利之符號，而非構造式。

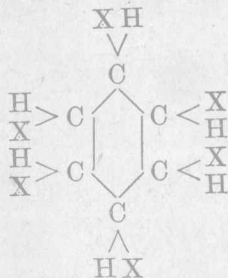
吾人於此宜注意之主要點如次：(a) 苯之分子由六個碳原子之閉鏈所組成；(b) 每碳原子各與一氫原子結合；(c) 分子均勻對稱。此種見解與其全部化學性相一致之點如下所述。

第一應重述苯爲極穩定之物質，蓋苯雖能爲硝酸，硫酸，氯，溴等強有力試劑所作用，而變成新物質，但此等生成物即苯之衍生物，皆含六個碳原子；其氫原子得爲某種原子或基所取代，且此等原子或基又順次得爲其他原子或基所取代；然六個碳原子則與此等一切變化無關，依然形成穩定且永久之核而殘存。此事實得以六個碳原子之閉鏈式表出之，蓋此式表示各碳原子皆在同一結合狀態，亦即暗示其

中任一碳原子決無較他碳原子易被作用而取去之理由。

又苯之衍生物中有許多化合物含有六個以上之碳原子，然此種化合物如用適當方法處理之，即易變成含有六個，但不少於六個之碳原子之物質。由此可知此等苯衍生物中有六個碳原子，其結合狀態與其他碳原子不同，此點亦確證有穩定核心之存在。其餘之碳原子既非此核心之部分而僅與之簡單結合，自易被作用而除去也。

次更須注意苯雖常生取代物，但在某定狀況下亦能生加成物 (additive products)；此性狀亦可說明之如次：式中每一碳原子之四原子價僅三價實際結合，故各碳原子能與一個一價原子或基直接結合而最後生成如下式之完全飽和之化合物。



苯衍生物之同分異性

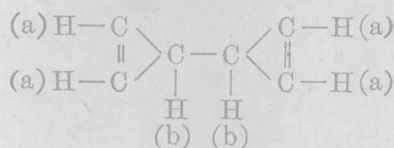
苯之分子為對稱的，其最可靠之證據由研究苯衍生物之同分異性而得。第一，前此已證明，可用1, 2, 3, 4, 5, 或6個一價原子或基取代苯中相當數之氫原子，生成如一溴苯 (bromobenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ，二硝基苯 (dinitrobenzene) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ ，三甲苯 (trimethyl benzene) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ，四氯苯 (tetrachlorobenzene) $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ ，五甲苯 (pentamethylbenzene) $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$ ，苯六甲酸 (hexacarboxybenzene) $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ 等化合物。且取代之原子或基無論同與不同均可。

考察此種苯之取代物，知僅一個氫原子被任何指定之原子或基

所取代時，常生同一之化合物，——即謂苯之一取代物僅有一種形式，例如製硝基苯 $C_6H_5NO_2$ 時，不論其變化由何方法而起，其所生成之物質常同。

此固可由假定某一特殊氫原子常被硝基所取代以解釋之。例如，以氫氧化鈉處理醋酸時，因其四個氫原子中祇有一個可被取代，故恆生成同一種鹽。然於苯前已說明其六個氫原子之任一個雖均得被取代，但所生成之物質常同。

由此事實所能演出之唯一結論，即各氫原子對於分子之餘部皆佔完全相似之位置。否則苯之構造如以下式表之，



則當可得二種異性之一取代物因有數個氫原子 (a) 與其他數個 (b) 位置不同故也。

以二個一價原子或基取代苯中之二個氫原子，即得三種（但不過三種）之異性體 (isomerides)。例如，有三種之二硝基苯 (dinitrobenzene) $C_6H_4(NO_2)_2$ ，三種二溴苯 $C_6H_4Br_2$ 三種苯二酚 $C_6H_4(OH)_2$ ，三種硝基酚 $C_6H_4(NO_2) \cdot OH$ 等等。

此三種異性體之存在，由上列之式極易說明之，在此處為便利起見，可用一六角形表之，記入數字，而略去 C, H 等符號，以期簡單，如右所示：



前已述及任何種一取代物 C_6H_5X ，僅有一種形式存在，今假定