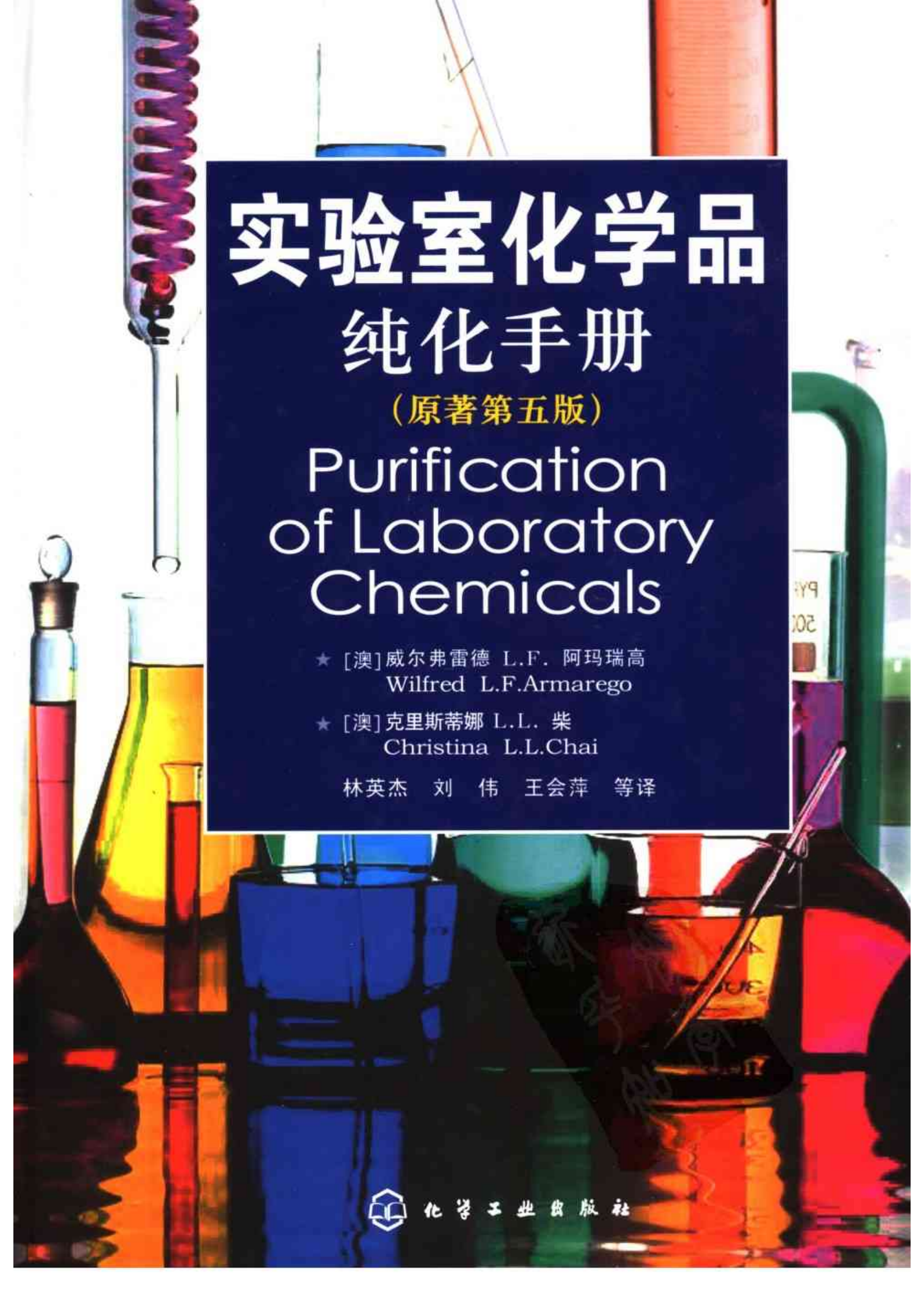


The background of the book cover features a collage of laboratory glassware. On the left, a graduated cylinder with a purple liquid and a volumetric flask with a yellow liquid are visible. In the center, a blue beaker sits on a surface. On the right, a green-handled flask and a beaker with a pink liquid are shown. The overall color palette is vibrant, with strong contrasts between the colors of the liquids and the glassware.

实验室化学品 纯化手册

(原著第五版)

Purification of Laboratory Chemicals

★ [澳] 威尔弗雷德 L.F. 阿玛瑞高
Wilfred L.F. Armarego

★ [澳] 克里斯蒂娜 L.L. 柴
Christina L.L. Chai

林英杰 刘 伟 王会萍 等译



化学工业出版社

本书在介绍提纯相关技术(重结晶、干燥、色谱、蒸馏、萃取、衍生物的制备等)基础上,详细介绍了化学品的纯化方法,例如重结晶的溶剂选择,常压和减压蒸馏的沸点,纯化以前的处理手续等。从粗略纯化到高度纯化都有详细说明,并附参考文献。给出了几乎所有商品化有机化学品、无机化学品以及生化试剂的基本理化性质和纯化过程,包括名称、CAS 登录号、分子量、熔点、沸点、相对密度、溶解性、离子化常数等。

本书是广大实验室工作人员必备的工具书。

图书在版编目(CIP)数据

实验室化学品纯化手册/[澳]阿玛瑞高(Wilfred L. F. Armarego)等著;林英杰等译. —北京:化学工业出版社,2006.10

书名原文:Purification of Laboratory Chemicals

ISBN 978-7-5025-9436-7

I. 实… II. ①阿…②林… III. 实验室-化学品-提纯-技术手册 IV. TQ420-62

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第126777号

Purification of Laboratory Chemicals, 5th Edition/by Wilfred L. F. Armarego, Christina L. L. Chai

ISBN 0-7506-7571-3

Copyright©2003 by Elsevier. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Elsevier.

本书中文简体字版由 Elsevier 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2004-6789

责任编辑:杜进祥 李晓红

文字编辑:刘志茹

责任校对:郑捷

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张42¼ 字数1491千字 2007年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00元

版权所有 违者必究

译 者 的 话

自 1966 年《实验室化学品纯化手册》(第一版)出版以来,读者对该书的需求持续增加。作者多次对该书进行了补充修改,至 2002 年出版了该书的第五版。在现今的第五版中,《实验室化学品纯化手册》继续为实验室科学家提供纯化商品化学试剂和生物化学试剂的方法。在前四版的基础上,作者撰写并修订了描述化学物质的纯化和性质方面的六个章节。除了详细说明如结晶、蒸馏、色谱等物理方法和过程之外,作者也给出了纯化过程中所使用的化学方法和过程,包括以各种纯化方式对特定衍生物或化合物的转化以及原始材料的再生。本书也概述了合成领域的最新发展(例如组合化学、固相合成和氟化学等)和将会在数年中提供大量商品化的化学物质的相关的纯化过程。另外,作者基于他们多年的经验说明了令人感兴趣的纯化的未来远景。

本书的大量内容分别为商品化的有机化合物、无机和金属有机化合物、生物化学试剂及相关的化合物的纯化过程(摘自文献)提供了个别条目。这些条目依字母顺序排列,而且在大部分的同义字及/或缩写与 CAS (Chemical Abstracts Service) 登录号一致。物理性质如分子量、熔点和沸点及光学活性物质的旋光性等也被列入书中。常用溶剂的快速纯化过程也被包括其中。

在这一个新版本中,可电离化合物的离子化常数以 pK 的形式被引入。大量的纯度分析方法也被列于化合物的纯化过程之后。

本书的两位作者为澳大利亚国立大学约翰柯廷学院生物分子科学部的 Wilfred. L. F. Armarego 教授和澳大利亚国立大学化学系的 Christina. L. L. Chai 博士, Armarego 教授自第一版开始一直是本书的主要作者之一,而 Chai 博士则是第五版才加入进来的;两位作者在化学领域均有开拓性的建树。

《实验室化学品纯化手册》为我们提供了对可从市场上购买到的化学试剂和生物化学试剂进行纯化的方法,它填补了化学家们的参考藏书与实验室架子间的空白。对于国内化学和生物化学领域的研究人员及研究生是必需的,翻译成中文也是必要的。由于该书篇幅大、涉及的领域广、难度大,因而由吉林大学化学学院林英杰教授负责,《高等学校化学学报》编辑部刘伟副编审、孙晓波副编审、王会萍编辑、吉林大学生命科学学院李青山教授及吉林大学化学学院曹军刚老师参与共同翻译。林英杰和刘伟共同翻译了序言及第 1、2 章和第 5 章,还对全书进行了校对和统一符号用法。孙晓波翻译了第 3 章,王会萍翻译了第 4 章的前半部分并参与了部分校对,李青山翻译了第 6 章,曹军刚翻译了第 4 章的后半部分。由于我们的水平有限,在翻译过程中难免出现一些不准确、甚至是不正确的地方,敬请各位读者给予批评与指正。

我们感谢在本书的翻译过程中《高等学校化学学报》编辑部的陈忠才编审、段桂花编辑给予的大力支持和帮助。同时感谢吉林大学化学学院的苏清博士、郝宇硕士等在翻译当中给予的大力帮助。在本书的翻译和策划过程中,责任编辑做了很大的努力,花费了大量的时间,我们对他们认真的态度和一丝不苟的工作精神表示感谢。我们也感谢在翻译过程中给予我们

帮助的同事和学生。

林英杰（吉林大学化学学院）

刘 伟（高等学校化学学报）

王会萍（高等学校化学学报）

孙晓波（高等学校化学学报）

李青山（吉林大学生命科学学院）

曹军刚（吉林大学化学学院）

2007 年 4 月

第一版序言

我们相信肯定有些化学家或生物化学家们需要一本书来帮助他们提纯所使用的试剂。由于以前缺乏这种涉及各种物质处理的令人满意的集中的参考来源，这种需要显得尤为迫切。而这方面资料缺乏毫无疑问对于许多繁忙的研究工作者来说已经成为一个很大的障碍，他们需要花时间去想，是否需要纯化，是采取临时的可能的方法，还是去碰碰运气在化学文献的某个地方寻找一种方法或采取一些以前的研究者使用的方法？

虽然从市场上能购买到的化学品对于科学技术研究工作的大多数目的都可以买来即用，并能获得令人满意的结果，但对于许多应用来说，进一步的纯化是很有必要的。

由于这种考虑，目前本书是这样来安排的。首先通过摘录文献中的方法，把数千种不同的市场可购到的试剂的纯化方法制成表。其次，为了更好地使用这些信息，其中两章描述在实验室中目前更普遍使用的纯化过程，并且给出用得越来越多的相应的新方法全面细节。最后，对没有单独列上的物质，有一章将专门列出纯化其特定种类物质的常用方法。

为了让这本书方便携带，以及考虑到大多的使用者都经过了实验室良好训练，我们舍弃了认为应该熟知的操作细节和详细的理论讨论。这些内容在别的书上很容易查到，例如 Vogel 出版的实用书《实用有机化学》(Longmans, London, 3rd ed., 1956)，Fieser 出版的《有机化学实验》(Heath, Boston, 3rd ed., 1957)。

同样，本书只是限于各种可能出现的杂质种类的纯化以及检测方法。在许多情况下，这些信息很容易从目前的专题文章中获得。

实际上，目前的处理方法不是很详尽，我们也不认为摘自文献的各种方法是可用的最好的方法。然而，我们感觉这本书中内容可能有助于广大的实验工作者，包括物理化学家、无机化学家，搞研究的学生，生物化学家和生物学家。我们希望这本书对于有经验的有机化学家也有所帮助，虽然可能程度有限。

我们感谢 A. Albert 教授和 D. J. Brown 博士对本书提供的帮助。

D. D. P., W. L. F. A. & D. R. P.
1966

第二版序言

自从本书第一版出版以后，纯化方法又取得了重大的进展。已经发展了许多敏感的方法来检测并除去含量不断降低的杂质。随着半导体技术、特殊合金制备以及高生物活性物质的分离等几方面的发展，对试剂纯度的要求越来越苛刻。将微克级及纳克级痕量杂质除去的需要使得超提纯技术显得越来越重要。为了满足这些需要，实验室化学品的纯度的范围也相应地有了扩展。因此对两个问题的回答对于各种化学品的提纯越来越关键——即从什么里进行提纯以及允许污染的程度是多少。如果能清楚明确地回答这些问题，则通常可设计出合适的提纯方法。

有几个杂志已经开始致力于超提纯及分离方面的工作。这些杂志包括“Progress in Separation and Purification” (Ed. E. S. Perry, Wiley-Interscience, New York, vols. 1~4, 1968~1971, 以及“Separation and Purification Methods” (Ed. E. S. Perry, and C. J. van Oss, Marcel Dekker, New York, vol. 1-, 1973-)。然而，在很广阔的领域里，不同程度地应用常规方法仍可以使许多化合物的纯度的级别得到普遍的提高。即使本书已经绝版好几年了，然而对于本书的持续需求表明人们仍然需要提纯现有实验室化学品的方法的方便的信息来源。

我们已经设法修改和更新了本书，删除了那些已经比较普通的或较不重要的部分，并加入了时下更受关注的材料。第3章和第4章的化合物的数目有了一些增加。也给出了第一版里列出的许多化合物的纯化和物理常数的更详细的信息。

借此机会，我们感谢第一版的使用者们，他们指出了第一版里的一些错误和疏漏，有的还就改进方法提了一些建议或指出应包含在内的另外一些材料。我们也很感谢 S. Schenk 夫人，她在退休后依然来为这个手稿打字。

D. D. P. , W. L. F. A. & D. R. P.
1980

第三版序言

读者对本书的持续需求以及出版商的要求我们准备本书的新版本这些事实表明《实验室化学产品纯化手册》填补了许多化学家们的参考藏书与实验室架子间的空白。目前的这一本是更新的一版，它包含了比以前版本更详尽的信息，同时也增加了独立条目的数目，并新增了一章。

第1章和第2章增加了一部分内容，主要包括技术的最新进展（如 Schlenk-类型）以及色谱方法及材料。第3章仍是本书的核心部分，按字母顺序列出了大约4000个有机化合物的相关的信息。第4章列出了大约750个无机物及金属有机化合物，在这两章里共增加了约13%的词条。第5章也增加了一些内容。

我们目前见证了用物理方法来提纯大分子和高分子，尤其是那些来源于生物的大分子和高分子方面的重要进展。分子生物学的大幅度发展充分体现在分离和纯化关键生物化学品及高分子量物质的技术的提高上。在许多情况下，某些物质已经接近均一，这已经从电泳、免疫学以及其他的独立的标准得到了证明。因此，我们增加了一个新的部分——第6章，列出了100个以上的生物物质来举例说明它们当前的纯化方法。这一章里的详细内容被控制在最少，但包括了相关的参考文献。

第3章和第4章里列出的各个条目的长度是不等的，有只有一行的，也有约一页的，甚至更多，如溶剂乙腈，苯，乙醇和甲醇。有些条目还包括了如可能的污染物和储存条件等信息。大多数条目里插入了与物理性质有关的更多的信息[如：熔点，沸点，折射率，密度，比旋光度（针对适用的化合物）和紫外吸收数据]。本书也包括了分子量，这对需要在进行相关反应时确定所用试剂的质量或准备分析用的溶液时非常有用。几乎所有的词条里都插有物质的化学文摘登录号，这对物质的确认应该有帮助。

在过去的10年里，实验室工作者们已经提高了实验室环境安全的意识。因此，我们在第1章的三处更加强调实验室安全的重要性。在第3章，第4章适当的地方，我们提请大家注意一些危险物质操作中涉及的危险。

由化学文摘服务（CAS在线）所提供的全世界范围内检索化学信息的便利使得获得物质的CAS（化学文摘服务）登录号变得相对容易一些，而本书的大多数的登录号就是通过CAS在线获得的。需要指出的是另外两种可供使用的文件是 CSCHEM 和 CSCORP，它们分别提供了化学品信息和主要化学品供应商分部的地址和电话号码。

目前的版本是使用具有固定样式表的 Microsoft Word (4.0) 文字处理程序，在一台 IBM PC 机和一台激光打印机上诞生的。这个软件允许使用各种字体及字体尺寸，因而使得该版本比以前的版本更具吸引力。通过改变格式并稍微增加了每页的大小使得本书的页数从568页减少到391页。因此，尽管总内容增加了约15%，然而页码数却减少了。

我们感谢那些给我们建议的读者们，他们的建议有助于我们提高本书的质量，我们也很感谢那些告知我们在使用以前版本所描述的纯化方法的经验尤其是他们所遇到的危险的实验工作者们。我们要深深感谢 M.D. Fenn 博士，他在终端花了好几个小时为我们提供了大量的 CAS 登录号。

没有 David Clarke 先生的特别支持，就不可能有这本书的产生，因为 David 先生花了大量的时间在计算机里安装必要的字体，并且建议我们中的一位作者 W.L.F.A. 怎样一起运用微软的特质来使用它们。

D. D. P. & W. L. F. A.
1988

第四版序言

前三版的目的是利用已出版的文献数据提供对可从市场上购买到的化学品和生物化学品的纯化方法，第四版延续了该目的。自从1988年出版第三版以来，化学品和生物化学品目录中的新的化学品和生物化学品的数目有了巨大的增加。因此需要相应地增加较新的有用的试剂以及化学和生物化学中间体的条目。考虑到这一点，也为了实现重新组织和更新一般的纯化方法的目的，尤其是针对生物大分子领域的需要，以及自前次出版后的时间推移，我们推出了第四版《实验室化学品纯化手册》。第1章里加入了一些更新的内容，采用较小的字体以使页码数比较合理。第2章和第5章比较相似，合为一章。第3章和第4章分别增加800条（增加25%）和350条（增加44%），第5章（第三版中是第6章）增加了400条（增加310%），共增加了5700条，最终使页码从391页增加到529页，增加了约35%。

许多涉及原始文献的参考资料都包含其中，让人们记住最好的参考资料恰恰是较早的文献。我们的每一次努力都是为了提供更好的参考资料，但这并不是在任何情况下都能够实现。在整个这一版本中都运用了列在第一页上的标准的缩写形式以优化版面。除非某些地方缩写也不会节省空间，就不采用缩写而用整词以提高句子的连贯性。

随着信息交流越来越便利，化学品、生物化学品及设备供应商把他们的商品目录发布到互联网上，例如，在互联网上通过网址 <http://www.sigma-sial.com> 就能有效地查到 Aldrich-Fluka-Sigma 的目录信息，通过网址 <http://www.lifetech.com> 也能查到 GIBCO BRL 的目录信息，当然我们也能通过定期更新的光盘资料而获得我们需要的信息。通过互联网可进行有关咨询、订货和付款。在互联网上可以使用化学文摘服务 (CAS) 的在线服务，并且现在也出了 CAS 数据的光盘版。同样，通过发送 SUBSCRIBE SAFETY John Doe 到 listserv@uvmvm.uvm.edu，发送 SUBSCRIBE BIOSAFETYDE 到 lirserv@mitvma.mit.edu 及发送 SUBSCRIBE RADSAF 到 listserv@romulus.ehs.uiuc.edu 就能获得有关生物研究安全性内容的公告板信息；通过访问 <http://www.worksafe.gov.au/~wsal> 就能有效地获取有关职业健康和安全的消息。Sigma-Aldrich 也提供光盘版的原料安全信息一览表。

Douglas D. Perrin 博士因为患病未能参加当前版本的工作，这很令我们难过。他对以前的版本做出了重要的贡献，我们非常怀念他的干劲和坚韧。

因为第三版是在 IBM-PC 机上制作的，我们把以前的 IBM 文档转化成了 Macintosh 文档。现在这些文档在型号为 Macintosh LC575 的计算机上进行了重新排版，在第四版中增加的数据已增入这些文档中。用 Hewlett-Packard 4MV-600dpi 激光打印机打印的内容具有了更高的清晰度。

我感谢我的妻子 Pauline M. Armarego 博士所付出的艰辛的劳动。她也是一位有机化学家，她把新增加的数据输入相应的文档中，并花了大量的时间进行校读及更正文档打印错误。我应该感激我的读者们，感谢他们的任何意见、建议、更正及批评，这些均有可能在本版的再次印刷中体现出来。

W. L. F. Armarego
1996年6月30日

第五版序言

自从第四版出版以来,对《实验室化学品纯化手册》的需求量一直没有减少,这能从印刷和销售的数量上体现出来。编辑要求出版本书的第五版使我们有机会提高本书的实验室用途。我们深感痛惜的是 Dougals D. Perrin 博士在第四版出版后不久就辞世了。他在前三版做了大量的工作,他的风采值得我们深切地怀念。我们需要新奇的、新鲜的,并且年轻的见解来提高本书的实用性,我们很荣幸的是 Christina L. L. Chai 博士——一个化学专业审稿人,同时也是——一个有机和生物有机化学研究组的负责人,已经同意与我们合著第五版。下面将详细地说明第五版的新的特色。

第1章和第2章已经重新组织并进行了更新,以使其与近期的发展相一致。加入了新的一章“纯化的未来”。这一章概括了固相合成、组合化学以及离子液体在化学反应中的用途这三方面的进展。这些技术正变得越来越有用,越来越流行,以致许多将来可从市场上购买到的物质大多数可能通过本书所提供的那些方法制备出来。因此,了解这些方法的基本原则对于以后的许多纯化方法会非常有帮助。

第4章、第5章和第6章(在第四版中分别是第3章、第4章和第5章)是本书的主体部分。为了把许多在有机、无机和生物有机化合物合成中使用越来越多的并可从市场上购买到的试剂的纯化方法包括进来,我们增加了条目的数目。本书非常详尽地给出了常用液体如溶剂的几种纯化方法,但在大多数情况下,实验工作者们只需要一种简单、快捷并且有效的纯化方法,以便可马上使用。在这种情况下,我们在各个词条的最后插入了一种快速纯化方法,该方法应该能够很好地满足大多数使用目的。随着固相合成(甚至用于小分子的合成)用处的增加,以及液体介质中反应所使用的固体负载(如聚苯乙烯)的反应试剂的增加,越来越多的可用固体负载的化合物可从市场上购买到。这些已被插在各个条目的最后,并和上面所提到的快速纯化条目一起列在总索引里。

大多数物质在水溶液里会电离,因而了解它们的电离常数[以 $pK(pK_a)$ 值来表示],不仅对它们的纯化很重要,对它们的反应性也很重要。文献可查到的电离常数值以 pK' 的形式插入到可电离的物质中,不能从文献中查到的则以 pK_{est} (估计的 pK 值)的形式出现。估计值通常跟真实值非常接近,因而不会严重影响纯化过程及反应性。因此本书将会是可电离物质的 pK 值的一个很好的汇编。

几乎第4章、第5章和第6章里的所有的条目对应的化学品都有 CAS 登录号来加以确认,这些号码包含在每一个物质名称后的方括号里。登录号与化学物质的名字不同,物质可以有不止一个同义的名字,而每一个物质的 CAS 登录号却只有一个(只有少量的例外,如物质可能在纯化前或者在绝对构型确定前有另外一个登录号)。为了简化查找某物质纯化的方法,在本书的最后的总索引里包含有具有相应页码的 CAS 登录号索引。这也使得读者能够很快地判断本书是否包含了某特定物质的纯化内容。简洁的总索引里包括方法和仪器的页码索引,化合物缩写的页码索引,如: TRIS, 以及没有找到登录号的物质的名称。

本书也包含了物质和/或设备的经销商的网址索引,然而这些网址以后可能会变更。我们必须依赖经销商来通知使用者们注意网址的变更。

我们要感谢那些为本书提供建议及建设性批评意见,以及为本书内容提供新的信息的读者们。我们将感激那些将来给我们提供更好的评论、建议、修正及批评意见的读者们,这些内容将有可能被写进该版的第二次印刷。我们特别感谢 Ken-chi Sugiura 教授(日本东京都立大学理研究生院),他根据自己的经验给我们提供了几个有机化合物纯化的信息。还要感谢 Joe Papa(理科

学士/理科硕士，EXAXOL in Clearwater，美国佛罗里达）不仅根据他的经验给我们提供了本书里许多无机物的纯化方法，而且给我们提供了几种盐在各个纯化阶段所含的其他金属杂质的含量分析结果。我们对于他们允许本书使用他们的报道致以崇高的敬意。我们向 William B. Cowden 博士表达我们的敬意，感谢多年来他提供的有关计算机硬件和软件方面的建议，以及提供给我们用于制作本书原版拷贝的苹果激光打印机（16/600PS）。我们也向 Bart Eschler 博士表达我们真诚的谢意，他也提供了许多有关计算机硬件和软件的建议并帮助我们配置了用于制作本书的计算机（iMac 和 eMAC）。

我们感谢 Paulin M. Armarego 博士，他在数据输入、校对、更正打印错误以及核对各个条目对应的 CAS 登录号等方面花了大量的时间，付出了艰辛的劳动。

著者之一 W. L. F. A 向澳大利亚国立大学化学研究学院的 Desmond J. Brown 博士表达感谢，感谢他几十年来的坚定支持和诸多建议。他给本书的该版以及对前四版都提供了珍贵的数据。

C. L. L. C 也向她以前和现在的许多研究生致以特别的谢意。因为他们坚定的支持、友谊和忠诚，使得她取得了现在的成就。C. L. L. C 也向她的家人表示感谢，特别以此书献给想成为科学家的哥哥 Andrew。

我们感谢 Joan Smith 夫人，她是一名澳大利亚国立大学化学研究院的一名图书管理员，她为我们解决了核对参考文献这项费力任务的许多问题。

W. L. F. Armarego 和 C. L. L. Chai
2002 年 11 月

目 录

第 1 章 常用的物理纯化技术	1
1.1 绪论	1
1.2 纯度问题	1
1.2.1 杂质的来源	2
1.2.2 避免杂质的方法	2
1.2.2.1 清洗方法	2
1.2.2.2 玻璃器皿和塑料器皿的硅化	3
1.3 实验室化学品纯化时的安全防范	3
1.3.1 纯化及残渣回收时的一些危险	4
1.3.2 安全声明	5
1.4 试剂和溶剂的纯化方法	5
1.4.1 溶剂萃取和分配	5
1.4.1.1 电离常数和 pK 值	5
1.4.1.2 pK 和温度	6
1.4.1.3 pK 和溶剂	6
1.4.2 蒸馏	7
1.4.2.1 技术	7
1.4.2.2 液体混合物的蒸馏	7
1.4.2.3 蒸馏的类型	8
1.4.3 重结晶	11
1.4.4 升华	13
1.4.5 色谱分离法	14
1.4.5.1 气相色谱 (GC 或气液色谱)	14
1.4.5.2 液相色谱	14
1.4.5.3 快速分离色谱	17
1.4.5.4 离子对色谱法 (PIC)	17
1.4.5.5 离子交换色谱法	17
1.4.5.6 凝胶过滤	19
1.4.5.7 高效液相色谱 (HPLC)	20
1.4.5.8 其他类型的液相色谱	20
1.4.6 干燥	21
1.4.6.1 除溶剂	21
1.4.6.2 除水	21
1.4.6.3 常用干燥剂的强度和容量	22
1.4.6.4 各种干燥剂的适用性	22
1.4.6.5 分子筛	23
1.4.7 其他技术	24
1.4.7.1 冷冻-脱气-熔化和清洗	24
1.4.7.2 真空管线、Schlenk 和手套箱技术	24
1.5 缩写	25
1.6 表格	25
表 1 常见的不互溶的或微溶的溶剂对	25

表 2 缓冲水溶液	25
表 3A 预测的压力对沸点的影响 (一)	25
表 3B 预测的压力对沸点的影响 (二)	26
图 1 列线图	27
表 4 热浴	28
表 5 过滤滤纸	28
表 6 微过滤器	28
表 7 重结晶中常用溶剂	29
表 8 可混溶溶剂对	29
表 9 冷却浴用物料	30
表 10 在气相色谱中用于固定相的液体	30
表 11 TLC 斑点的显谱方法	31
表 12 渐次变化的吸附剂和溶剂	31
表 13 代表性的离子交换树脂	31
表 14 用于离子交换的改性纤维素	32
表 15 颗粒状离子交换填料	32
表 16 用于干燥枪的液体	32
表 17 与固态盐平衡的饱和水溶液的蒸气压 (mmHg)	32
表 18 用于不同类化合物的干燥剂	33
表 19 几个被选液体的静态干燥 (25℃)	33
表 20 在 760mmHg 压力下一些常用气体的沸点	34
表 21 在 760mmHg 压力下 HCl 和 NH ₃ 溶解度/(g/100g 溶液)	34
表 22 量的前缀	34
1.7 参考书目	34
第 2 章 化学纯化方法	43
2.1 概述	43
2.2 从试剂中除去痕量金属的方法	43
2.2.1 金属杂质	43
2.2.2 蒸馏	43
2.2.3 使用离子交换树脂	43
2.2.4 沉淀	44
2.2.4.1 铅杂质的去除	44
2.2.4.2 铁杂质的去除	44
2.2.4.3 其他金属杂质的去除	44
2.2.5 萃取	44
2.2.6 络合	44
2.3 金属氢化物的使用	44
2.3.1 氢化铝锂	45
2.3.2 氢化钙	45
2.3.3 硼氢化钠	45
2.3.4 硼氢化钾	45
2.4 用衍生物的方法来提纯	45
2.4.1 醇类	45
2.4.2 醛类	46
2.4.3 胺类	46
2.4.3.1 苦味酸盐	46
2.4.3.2 盐类	46
2.4.3.3 复盐	47

2.4.3.4	N-乙酰基衍生物	47
2.4.3.5	N-甲苯磺酰基衍生物	47
2.4.4	芳香烃类	47
2.4.4.1	加合物	47
2.4.4.2	磺化	47
2.4.5	羧酸类	47
2.4.5.1	4-溴苯甲酰甲基酯	47
2.4.5.2	烷基酯	47
2.4.5.3	盐类	48
2.4.6	氢过氧化物类	48
2.4.7	酮类	48
2.4.7.1	亚硫酸氢盐加合物	48
2.4.7.2	缩氨基脲	48
2.4.8	酚类	48
2.4.8.1	苯甲酸酯	48
2.4.8.2	乙酸酯	48
2.4.9	磷酸盐和磷酸酯	48
2.4.10	其他	48
2.5	各类化合物纯化的一般方法	49
2.5.1	方法	49
2.5.2	纯化的标准	49
2.6	某些类别的有机化合物纯化的一般过程	49
2.6.1	缩醛	50
2.6.2	酸类	50
2.6.2.1	羧酸类	50
2.6.2.2	磺酸类	50
2.6.2.3	亚磺酸类	50
2.6.3	酰基氯类	50
2.6.4	醇类	50
2.6.4.1	一元醇	50
2.6.4.2	多元醇	51
2.6.5	醛类	51
2.6.6	酰胺类	51
2.6.7	胺类	51
2.6.8	氨基酸类	51
2.6.9	酐类	52
2.6.10	类胡萝卜素类	52
2.6.11	酯类	52
2.6.12	醚类	53
2.6.13	卤化物类	53
2.6.14	烃类	53
2.6.15	酰亚胺类	54
2.6.16	亚氨基化合物类	54
2.6.17	酮类	54
2.6.18	大分子类	54
2.6.19	腈类	54
2.6.20	硝基化合物类	55
2.6.21	核酸类	55

2.6.22 酚类	55
2.6.23 多肽和蛋白质类	55
2.6.24 醌类	55
2.6.25 有机盐类	55
2.6.26 硫化合物类	56
2.7 参考书目	56
第3章 纯化的未来	58
3.1 序言	58
3.2 固相合成	58
3.2.1 固相肽的合成 (SPPS)	58
3.2.2 固相脱氧核苷酸的合成	59
3.2.3 固相低聚糖的合成	59
3.2.4 固相有机合成 (SPOS)	59
3.2.5 聚合物负载反应物	59
3.2.6 清除树脂	59
3.2.7 树脂载体	60
3.2.8 固相有机合成的树脂选择	60
3.2.9 组合化学	60
3.2.10 监控固相反应	60
3.2.11 树脂上反应基的检出	61
3.3 离子液体	62
3.4 氟化学	62
3.5 参考书目	62
第4章 有机化学品的纯化	65
第5章 无机化合物与金属有机化学品的纯化	366
第6章 生物化学品及其相关产品的纯化	469
中文名称索引	542
CAS 索引	622

第 1 章 常用的物理纯化技术

1.1 绪论

纯度是一个程度问题。除了偶尔会有污染物像尘埃、纸纤维、蜡、软木塞等可能在制备时进入到样品中，所有商品化的化学物质多少都有一些杂质。所有反应的起始原料、中间体、副产品、异构体和相关的化合物都可能会存在于产品中，其存在量取决于制备产品时所采用的合成或分离方法。无机试剂可能会由于受损的包装（受硫酸作用的胶合内衬、被液氨从白色橡胶塞中萃取出来的铟）、腐蚀或长时间储存而变质。有机分子在储存过程中也会发生改变。在极个别情况下，容器上的标签可能贴错，或者给定的成分的用途会让人误解或不正确。在存在任何疑问的时候，通常用适当的点滴试验或者借助物理性质或光谱性质表例如 Sigma Aldrich 化学试剂公司出版的红外和核磁数据库来检查杂质。

重要的不是某物质是否纯，而是给定的样品的纯度能否满足特定需要。也就是说杂质是否会干扰要进行的工艺过程或测试。通过合适的处理通常可将杂质的含量降至可接受的限度，但绝对纯只是一种理想情况，无论多么接近，永远无法达到。物理或化学测试结果只能说明一种物质中的某种杂质的含量在某种检测灵敏度的水平以下，而不能证明这种杂质完全不存在。

当开始纯化实验室的某个化学品时，起始原料最好是商品化产品中纯度级别最高的。通常的有机溶剂有一个纯度范围：从化学纯、光谱纯到色谱纯。许多化学品可以拿来即用。对于许多更常用的试剂，根据当前的文献我们可以知道可能存在的杂质、杂质的可能浓度以及这些杂质的检测方法。然而，更多时候并没有给出杂质的完全分析，因而可能会有大量未特别指明的杂质存在。

1.2 纯度问题

对于某个特定的用途来说可能很纯的溶剂及物质，事实上对于另一种用途来说它可能就相当不纯。绝对乙醇可能会含有微量的苯和增塑剂，因为痕量苯的存在使得乙醇不适合用来做紫外光谱分析用，而增塑剂的存在使得乙醇不适合用来进行溶剂萃取。

不管要纯化物质到什么级别，判断最终产品纯度的标准是至关重要的。最通常的标准包括如下几种。

① 物理性质的检测。如：

a. 熔点、凝固点、沸点以及凝固曲线（即缓慢持续降温时物质的凝固点随时间的变化曲线）。

b. 密度。

c. 在特定温度和波长时的折射率。在 589.26nm 处钠的 D 线（D₁ 线和 D₂ 线的加权平均数）是波长的常用标准，但从其他波长得到的折射率结果可以通过折射率对 $1/(\text{波长})^2$ 所作的曲线图进行内插法处理。

d. 比电导率（例如，此值可用来检测非电解质中的水、盐、无机酸碱、有机酸碱等）。

e. 旋光性、旋光色散、圆二色性。

② 碳、氢、氮、灰分等的经验式分析。

③ 特定类型杂质的化学检测。例如：检测脂肪醚中的过氧化物（可用酸化的碘化钾）；检测溶剂中的水（用 Karl Fischer 方法可以进行定量检测，可参见 Fieser and Fieser, Reagent for Organic Synthesis J. Wiley & Sons, NY, Vol 1 pp. 353, 528, 1967, Library of Congress Catalog Card No. 66-27894）。

④ 特定类型杂质的物理检测。

a. 发射光谱和原子吸收光谱可用来检测有机杂质和金属离子。

b. 色谱，包括纸色谱、薄层色谱、液相色谱（高压、中压、正常压力）以及气相色谱。

c. 电子自旋共振，可用来检测自由基。

d. X 射线谱。

e. 质谱。

f. 荧光测定法。

⑤ 波谱性质的检测。

a. 核磁共振 (^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{19}F 核磁等)。

b. 红外光谱 (IR)。

c. 紫外光谱 (UV)。

d. 质谱 [电子电离(EI)、化学电离(CI)、电喷雾电离(ESI)、快原子轰击(FAB)、基质辅助的激光解吸电离(MALDI) 等]。

⑥ 电化学方法 (参见第 6 章的大分子部分)。

⑦ 核方法, 包括有机试剂、络合物或盐中所含的各种放射性元素。

当一个物质在进行进一步处理后其测试到的性质保持不变 (尤其与记载值一致) 时, 可认为其纯度是合格的。一般来说, 为了确保得到物质的最高纯度, 至少需要用两种不同的方法来进行处理, 例如重结晶和蒸馏。结晶操作可反复进行 (从同一种溶剂, 或是不同的溶剂, 后者效果更好), 直到其熔点或吸收谱恒定, 并且可在一个窄的、特定的温度范围内反复蒸馏出来。

对于液体来说, 在特定温度及波长下的折射率测定是检测其纯度的灵敏方法。但是要注意该方法对于溶于其中的气体, 比如氧气、氮气、二氧化碳气体也很敏感。在有利条件下, 凝固点曲线对杂质的敏感程度可达到 10^{-5}mol 。类似的熔化曲线或热容测量可比上述凝固点曲线方法敏感 10 倍。除了这几种检测方法以外, 大多数上述方法是非常不灵敏的。尤其是当物质和其中的杂质在化学结构及性质上相似时, 这种情况更为明显。有些时候, 样品中的杂质达到百万分之几也检测不到。

接下来将讨论的常用的纯化方法有蒸馏 (包括分馏、减压蒸馏、升华、水蒸气蒸馏)、结晶、萃取、色谱以及其他方法。有些时候, 易挥发的杂质以及其他杂质可简单地通过加热除去。有时一些杂质也可以通过生成衍生物而除去, 而纯化后的物质可从衍生物中回收 (参见第 2 章)。

1.2.1 杂质的来源

溶剂中一些更常见的污染来源于在金属桶及塑料容器中的储存以及与油脂及螺丝帽的接触。许多溶剂中含有水, 还有的含有痕量的酸性物质, 例如氯仿中含有盐酸。这两种情况都会导致桶的腐蚀, 因而痕量的金属离子尤其是 Fe^{3+} 会污染溶剂。分液漏斗的活塞及其他仪器中用来润滑磨口连接处的润滑油也可能在萃取和化学操作时污染溶剂。

一个更普遍的还没有引起注意的污染源来自用作管材和容器材料的塑料。增塑剂很容易被有机溶剂从聚氯乙烯及其他的塑料中萃取出来, 以致大多数溶剂不管级别如何 (包括光谱纯和超纯), 据报道都含有 $(0.1\sim 5)\times 10^{-6}$ 的增塑剂 [de Zeeuw, Jonkman and van Mansvelt *Anal Biochem* 67 339 1975]。当采用大量的溶剂萃取 (尤其是少量的化合物), 接着进行蒸发时, 就会引入大量的杂质, 甚至会超过真正的提取物的质量, 使得在气相色谱中出现以假乱真的峰 (例如脂肪酸甲酯) [Pascaud, *Anal Biochem* 18 570 1967]。可能含有的杂质有邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯及邻苯二甲酸二丁酯, 但是有超过 20 种不同的邻苯二甲酸酯及己二酸酯、壬二酸酯、磷酸酯、环氧化物、聚酯和各种杂环化合物用作增塑剂。当溶剂通过塑料管时, 这些增塑剂将会进入到溶剂中。它们也会从储存的容器中或从用作瓶塞封口片上的塑料膜中进入到溶剂中。这些污染也会在溶剂制备或分装的任何时候发生。封口片塑料膜造成污染的问题可以通过用铝箔包裹的塞子来避免, 但在这种情况下我们也应注意铝箔也可以溶解于一些液体, 如苯胺和丙酸中。

当溶液和聚氯乙烯接触时会被聚氯乙烯在制备和成型时添加物中的微量的铅、钛、锡、锌、铁、镁或镉所污染。

当溶剂或生物材料与炭黑橡胶或氯丁橡胶接触时就会被里面的抗氧化剂 *N*-苯基-2-萘胺所污染。尽管它只是分离方法中的一个人工因素, 但 *N*-苯基-2-萘胺已经作为维生素 K 制剂的可见成分以及植物脂类、海藻、肝、脂、眼组织和肾组织的萃取物被分离出来 [Brown *Chem Br* 3 524 1967]。

大多数上面提到的杂质可通过溶剂的预蒸馏除去, 但应注意尽可能避免使用塑料或炭黑橡胶。

1.2.2 避免杂质的方法

1.2.2.1 清洗方法

实验室的玻璃器皿和 Teflon 材料制成的设备可通过浸入铬酸洗液 (由重铬酸钠与浓硫酸溶液制成) 中浸泡, 再用大量水冲洗, 最后用大量蒸馏水清洗, 可得到满意的清洗效果, 可满足大多数的使用要求。这是

一个放热反应，操作时要非常谨慎，并在通风橱中进行。[制备铬酸洗液的方法：将 5g 重铬酸钠（注意：疑似致癌物）溶解在 5mL 水中，在冷却及搅拌条件下向此溶液中缓慢加入浓硫酸，制备完后将其储存在玻璃瓶中]。当某些实验要求避免玻璃上吸附微量的铬时，可用 1:1 的浓硫酸和硝酸的混合液来代替铬酸洗液（要在通风橱里进行，面部要有充分的保护）。酸洗也适用于聚乙烯器皿。但长时间（几星期）的接触会导致塑料的严重变质。氢氧化钠的醇溶液（碱性洗液）可用来代替酸液进行洗涤。这种强腐蚀性的溶液（注意：碱会导致严重的烧伤）的制备方法是：将 120g 氢氧化钠溶解在 120mL 水中，然后加入 95% 的乙醇稀释到 1L。这种溶液可以方便地储存于合适的具塞耐碱容器中（例如 Nalgene 重型长方形桶）。玻璃器皿可用碱液浸泡过夜后再彻底清洗。对于多数玻璃器皿只要用热的清洁剂溶液洗涤，采用自来水洗涤，接着用蒸馏水及丙酮洗涤再加热到 200~300℃ 过夜就足够了（容量容器不能加热；洗涤后先用丙酮，再用己烷清洗，然后在空气中干燥。使用前可将容器用丙酮清洗，再用石油醚或己烷洗涤以除去最后剩余的痕量污染物）。Teflon 器皿在使用前需先用丙酮再用石油醚或己烷浸泡 10min。

对于痕量金属分析时所用器皿，可通过将其在 1mol/L 硝酸中的长时间浸泡来除去吸附的金属离子。

索氏抽提器套管和滤纸中可能包含微量的类脂类物质。对于高纯材料的处理如痕量农药的分析，套管及滤纸在使用前需用己烷彻底萃取。

薄层色谱（TLC）中采用的硅胶中的痕量杂质可通过在 300℃ 加热 16h 来除去，也可通过用蒸馏过的氯仿索氏提取 3h，再用蒸馏过的己烷抽提 4h 除去。

1.2.2.2 玻璃器皿和塑料器皿的硅化

器皿的硅化可使它排斥水及亲水物质，这可使因溶质吸附在器壁上造成的损失降到最低。将玻璃器皿置于含二氯甲基硅烷（装在小烧杯里）的干燥器中，抽真空 5min 后，引入空气至干燥器中，以使硅化试剂在玻璃器皿上均匀地成膜。再将干燥器抽空后封闭 2h。在使用前将玻璃器皿从干燥器中取出，在 180℃ 下烘 2h。

塑料器皿的处理方法与玻璃器皿的处理方法类似，只是在使用前用水好好清洗而不能烘烤。注意：二氯甲基硅烷毒性很大且易挥发，整个操作应在通风橱中进行。

对于较大仪器的硅化方法是：先将仪器用含 5% 二氯甲基硅烷的氯仿溶液冲洗，再用水清洗几次，玻璃仪器在 180℃ 下烘 2h，塑料器皿在空气中干燥。

商品 REPEL-SILANE ES [20g/L 二氯甲基硅烷的八甲基环辛硅烷溶液] 可以从 Amersham Biosciences 购买到，它可用来阻止聚丙烯酰胺凝胶、琼脂糖凝胶及核酸粘在玻璃表面上。

1.3 实验室化学品纯化时的安全防范

虽然大多数实验室化学品纯化所涉及的操作本身是安全的，但仍有必要小心谨慎以避免发生危险。而通过皮肤吸入蒸气、吸收液体或低熔点固体，本身是危险的，除了溶剂的毒性，它们的易燃性及对眼睛可能造成的伤害也存在危险。化学品，特别是混合物，有爆炸的可能。某些化合物可能会致癌或对健康有害。目前的化学品分类目录上专门说明了所列的每个化学品的特别的危险性质，当考虑使用这些商业化学品时应先查询一下这些内容。放射性同位素标记化合物会引起特殊的人体照射和实验室废物处理的问题。购买的危险化学品附有详细的材料安全数据单（MSDS），包括毒性、安全操作程序及必要的防范措施等信息。这些信息应仔细阅读，并归档以便将来参考。此外，包含有危险性、操作方法和储存方法的化合物管理系统，譬如 ChemWatch 是可以购买到的。有许多网址提供精选的安全信息：包括 Sigma-Aldrich 网址 www.sigma-aldrich.com，及其他的化学品网址如 www.ilpi.com/msds。

（实验室）最常见的危险有如下几种。

① 由于过氧化物的存在而引起的爆炸。过氧化物是由于醚、四氢呋喃、十氢萘、丙烯腈、苯乙烯及相关化合物的空气氧化而形成的。

② 低闪点的化合物（低于室温）。例如乙醛、丙酮、乙腈、苯、二硫化碳、环己烷、乙醚、乙酸乙酯和正己烷。

③ 有机液体和氧化剂（ KMnO_4 、 HClO_4 、铬酸）的接触。

④ 与组织的中毒反应。

实验室至少应通风良好，应戴防护眼镜，特别是在蒸馏及在减压或高温条件下进行操作时。考虑到可能的危险，我们警示本书的使用者注意无论在什么时候处理化学品时都应比平时更小心。一个通用的原则是：在使用任何自己不熟知的化学品时，假定它们是极其易燃并毒性极大，应极为小心。在一个实验室中其他人

的安全应该放在首位,无论什么时候自己进行有潜在危险的操作时都应给人以警示。废弃的溶液或溶剂千万不要通过实验室的洗涤槽倒掉。操作者应该知道实验室里化学品处理的常用方法,并根据相应的方法来处理废弃的化学品。需处理的有机液体如果可行的话应临时分别储存在单独的容器里。避免将所有的有机液体放在同一个容器里,特别是当它们含有少量的可互相反应的试剂时。废弃的卤化溶剂应与其他有机液体分开放置。

1.3.1 纯化及残渣回收时的一些危险

如果要避免危险,必须知道一些化学操作的基本知识。谨慎操作,可以使危险保持在最小程度上。一个常规方法是认为每个操作都有潜在的危险,在操作进行时须调整自己的态度。下面列出了几个最常见的危险。若想更多地了解以下有关内容及相关文献,可查询本章最后所附的文献及参考书目。

(1) 高氯酸盐和高氯酸 在160℃时高氯酸是一个极强的氧化性酸,也是一个很强的脱水剂。有机高氯酸酯,如高氯酸甲酯和高氯酸乙酯不稳定并能发生剧烈爆炸。许多重金属高氯酸盐极易发生爆炸。用强干燥剂无水高氯酸镁作为有机蒸气的干燥剂是不可取的。装有这类干燥剂的干燥器要始终有足够的隔离防护,并应保存在阴凉处,即一定不要将其放在阳光能照射到的窗台上。

不要企图去纯化高氯酸盐,除非是不怕加热及撞击的高氯酸铵、碱金属的高氯酸盐及碱土金属的高氯酸盐的水溶液或醇及水的混合溶液。注意高氯酸盐在含水的有机溶剂中反应相对较慢,但是当水被除去后爆炸的可能性就会增加。通常在水溶液中使用的高氯酸盐在加热时即使只有少量的有机化合物存在也会发生爆炸。因此在纯化高氯酸盐时要格外小心,避免直火及红外灯。高氯酸四烷基铵应在50℃以下真空干燥,并且需要防护。一次只应制备和储存少量的这种物质。

(2) 过氧化物 过氧化物是通过各种各样有机化合物的空气氧化或自氧化而形成的。这些有机化合物包括乙醚、乙基丙基醚、苯基丙基醚、二苯醚、苯基丁基醚、正丁醚、异丁醚、叔丁醚、二氧杂环己烷、四氢呋喃、烯烃、芳香族及饱和脂肪族碳氢化合物。过氧化物在蒸馏时会聚集,在蒸发或蒸馏时,当它们的浓度很高时就会发生剧烈的爆炸。如果材料中可能会存在过氧化物,在蒸馏前应进行过氧化物检测(参见第2章“醚”条目下的测试方法)。当蒸馏烧瓶中的剩余物至少为原体积的四分之一时应停止蒸馏。

(3) 含重金属的爆炸物 银氨溶液在储存或处理时会沉淀出具有很高爆炸性的亚硝酸银,俗称“雷爆银”。硝酸银和乙醇作用会产生雷爆银(参见第5章),与叠氮化物或肼及酰肼接触时会形成叠氮化银。汞也会形成这样的化合物。类似地,汞或汞离子与金盐作用会生成“雷爆金”。镉、铜、汞和铊的金属雷酸盐会强烈爆炸,其中一些是炸药[Luchs, *Photog Sci Eng* 10 334 1966]。含重金属的溶液特别是有机物存在时在处理时要特别谨慎,应采取针对可能会发生的爆炸的防护措施。

(4) 强酸 除了高氯酸(参见1.3.1.1)外,使用其他的无机酸也应特别小心。虽然浓硫酸的危险已经众所周知了,然而这里再怎么强调也不过分。浓硫酸和组织接触时会产生不可修复的损坏。任何时候在稀释浓硫酸时应小心地将硫酸沿着装有水的烧杯的一侧加入,加入的整个过程应在冷却下进行。直到酸和水完全混合后,溶液才可以进行安全操作,操作时注意脸和身体应该一直给予遮盖性的保护。发烟硫酸和氯磺酸甚至比浓硫酸更危险,应采取足够的防护措施。含硫酸的铬酸洗液应用同样的方法处理,此外该混合物具有潜在的致癌性。

浓硝酸和发烟硝酸也很危险,因为它们对组织会产生有害影响。

(5) 反应性卤化物和酸酐 像酰基氯、低分子量的酸酐及一些无机卤化物,如 PCl_3 等毒性很大,具有催泪作用并会影响黏膜及肺组织。当用这些物质时必须极其小心,应在通风橱里进行操作。

(6) 各种溶剂 再怎么强调低沸点有机液体的易燃性也不过分。这些物质总是具有很低的闪点并且能自燃。对于爆炸性易燃物的回收应采取专门的预防措施。应小心操作小体积(大约250mL)及大体积(大于1L)的溶剂,应确保仪器最近处备有灭火器和灭火毯,并保证灭火器可用。以下是实验室里常见的可引发火灾的易燃液体(按字母顺序排列):乙醛、丙酮、丙烯酸酯、乙腈、苯、二硫化碳、环己烷、乙醚、乙酸乙酯、己烷、低沸点的石油醚、四氢呋喃和甲苯。通常尽可能用甲苯来代替苯的使用,因为苯的液体和蒸气有潜在的致癌性。

易燃溶剂用金属钠或金属钾及金属氢化物干燥会产生严重的潜在火险,应采取足够的预防措施。

(7) 盐 除了高氯酸盐具有危险性外,其他的像硝酸盐、叠氮盐及重氮盐也很危险,当它们变干时要特别小心。所以不要大量制备,也不要长时间储存该类盐。

1.3.2 安全声明

实验化学是一种很危险的职业，要始终很小心并采取足够的安全防护措施。虽然我们已经陈述了在特定条目下应采取的安全措施，但它们绝不是无遗漏的，无意中或偶然因素可能忽略了此内容。没有前期知识或经验的实验者在纯化任何物质前需向此领域的专家咨询试剂的及方法的安全建议。对无论何时采用本书描述的任何方法进行操作时所发生的不幸，我们不承担任何责任。

1.4 试剂和溶剂的纯化方法

试剂和溶剂的纯化有许多方法。其中很多是在有机合成和分析化学及生物化学中常用的方法。这些技术在下面进行了概括，以后会在本章相应部分作更详细的讨论。应注意的是为了得到高纯度的化合物可能需采用不止一种的纯化方法。

常用的纯化方法如下：①溶剂萃取和分配；②蒸馏；③重结晶；④升华；⑤色谱。

对于被水或溶剂污染的物质可能用合适的吸收剂及干燥剂干燥就足够了。

1.4.1 溶剂萃取和分配

有时可用将物质从悬浮液或溶液中萃取到另一种溶剂中作为一种纯化处理方法。因此有机物经常可用将其水溶液或悬浮液与和水不互溶的合适的溶剂，如苯、四氯化碳、氯仿、乙醚、二异丙醚或石油醚，一起振荡后与无机杂质分离。萃取几次以后，合并有机相并干燥，然后蒸发掉溶剂。常用的分液漏斗的玻璃活塞上的润滑油总是易溶于所用的溶剂中。物质被润滑油污染是很棘手的问题，特别是当被萃取的物质质量很少的时候。如果玻璃活塞改用萃取溶剂润滑，或更好的是萃取用的漏斗的塞子是用更昂贵的材料 Teflon 制备的话，这个问题就解决了。表 1 列出了适用于萃取的不互溶溶剂。向水相中加入电解质，如硫酸铵、氯化钙或氯化钠有助于确保有机层分离得更清楚，同时也会减少萃取物在水中的溶解度。采用 Celite（硅藻土）抽滤法可破除乳化现象，也可以向溶液中加入少量的辛醇或一些其他的烷基醇破除乳化现象。选择合适的互不相溶溶剂的关键是找到一种溶剂，使得被萃取物质在其中易溶，而被萃取物的原溶剂不易溶于其中。这个溶剂选择标准适用于通过使被萃取物进入新的相中而进行的操作，不管是物质的纯化和除去污染物（后一种操作称为洗涤）。

用水溶液洗涤的常见例子如下：①用碱溶液、碳酸钠溶液或碳酸氢钠水溶液洗涤，以除去与水不混溶的溶剂里面所含的酸；②用碱溶液洗涤上述溶液，以除去里面所含的酚类；③用稀盐酸或稀硫酸洗涤，可除去有机碱；④用冷的浓硫酸洗涤，可除去饱和烃或烷基卤化物中的不饱和碳氢化合物，如醇和醚。

此种操作过程也适合于纯化酸类、酚类以及碱类物质。纯化时将其转化成盐后萃取于合适的水溶液中，再用纯净的有机溶剂洗涤后，转化为原物质，再进行萃取。石蜡系烃可在分馏前用苯酚萃取纯化（芳香族碳氢化合物极易溶于苯酚中）。

对于固体物质的溶剂萃取通常采用索氏提取器。例如，这种技术常用于用醇提取染料，以使其从不溶的污染物，如氯化钠或硫酸钠中分离出来。

酸、碱和两性化合物可利用它们的电离常数来进行纯化。

1.4.1.1 电离常数和 pK 值

当中性物质离解后就会产生正离子和负离子。电离常数就是物质电离成正负离子，或较大电荷的离子电离成较小电荷离子（如带一个电荷的阳离子与带两个电荷的阳离子之间）达到平衡时的常数，为恒定值。这些离子常数以 pK 值来表示，这里 $pK = -\lg K$ ，K 是粒子间达到平衡时的解离常数 [Albert and Serjeant *The Determination of Ionisation Constants, A Laboratory Manual*, 3rd Edition, Chapman & Hall, New York, London, 1984, ISBN 0412242907]。

采用 pK 值代替 K 值的优势在于理论和实践表明，当离子化的粒子的浓度与中性粒子的浓度相等时，可电离物质的 pK 值与溶液的 pH 值在数值上是相等的。例如乙酸在 25℃ 时在水中的 pK^{25} 值是 4.76，那么在 pH 值为 4.76 的乙酸水溶液中含有等量的乙酸 [HAc] 和乙酸根离子 [Ac⁻]，即 $[HAc]/[Ac^-] = 50/50$ 。在 pH 值为 5.76 ($pK + 1$) 时，溶液中 $[HAc]/[Ac^-] = 10/90$ ，在 pH 值为 6.76 ($pK + 2$) 时，溶液中 $[HAc]/[Ac^-] = 1/99$ 。相反在 pH 值为 3.76 ($pK - 1$) 时，溶液中 $[HAc]/[Ac^-] = 90/10$ ，在 pH 值为 2.76 ($pK - 2$) 时，溶液中 $[HAc]/[Ac^-] = 99/1$ 。

这样我们就可以意识到在纯化方法中 pK 值的用途了。例如当我们纯化乙酸时，如果将乙酸变成水溶液，并把 pH 值调到 7.76 ($[HAc]/[Ac^-]=0.1/99.9$)，再用譬如乙醚来萃取，这样中性的杂质就会被萃取到乙醚中，而乙酸却以阴离子的形式留在水中。接着再把 pH 值调为 1.67，这时乙酸几乎完全以 HAc 的形式被萃取到乙醚中。

再以苯胺为例。其在 $25^\circ C$ 时在水中的 pK^{25} 值为 4.60。当将其变成水溶液后，在 pH 值为 1.60 时几乎全 (99.9%) 以苯胺阳离子的形式存在。将该水溶液用溶剂如乙醚萃取后就可以除去中性杂质。再将溶液的 pH 值调到 7.60，苯胺将以游离碱的形式存在 (99.9%)，再用乙醚将苯胺萃取到乙醚中即可得到纯净的苯胺。

缓冲溶液 pH 值的选择请参见表 2。

对 pK 值的了解可以使我们调节 pH 值时不必用大过量的酸或碱。就无机化合物来说， pK 值的知识对调节离子的种类使金属形成金属络合物，从而被掩蔽或被萃取到有机溶液中来说非常有用 [Perrin and Dempsey *Buffers for pH and Metal ion Control*, Chapman & Hall, New York, London, 1974, ISBN 0412117002]，对于获得溶液中特定的阴离子如 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 或 PO_4^{3-} 等也很有用。

第 4~6 章所列的 pK 值是直接从文献摘录或从文献汇编收集来的。有机碱文献汇编数据来自：Perrin *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1965, Supplement 1972, ISBN 040870408X; Albert and Serjeant *The Determination of Ionisation Constants*, A Laboratory Manual, 3rd Edition, Chapman & Hall, New York, London, 1984, ISBN 0412242907; 有机酸来自：Kortum, Vogel and Andrussov, *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1961; Serjeant and Dempsey, *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1979, ISBN 0080223397; 无机酸碱来自：Perrin *Dissociation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, Second Edition, Pergamon Press, Oxford, New York, 1982, ISBN 0080292143。当无文献值可用时，使用预测值，以 pK_{Est} 表示。就本书的操作目的来说，大多数预测值与真实值之间非常接近。预测的成功与否，即预测值接近真实值的程度依赖于是否可得到与之极其类似的化合物的 pK 值，因为取代基效应或结构的变化一般具有加和性 [Perrin, Dempsey and Serjeant, *pK_a Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman & Hall, London, New York, 1981, ISBN 041222190X]。

本书中所有的 pK 值是以 pK_a 值 (酸式 pK 值) 表示的，即 H^+ 是从酸 (AH) 或共轭碱 (BH^+) 中离解出来的。文献中偶尔也会报道 pK_b 值，然而可以通过等式 $pK_a + pK_b = 14$ 将其转化为 pK_a 值。对于强酸如硫酸及强碱如氢氧化钠，其 pK 值位于 1~11 范围以外，必须在强酸和强碱介质中测量。在这些例子中使用了适当的标度，如 H_0 (酸)， H^- (碱) [参见 Katritzky and Waring *J Chem Soc* 1540 1962]。对于酸来说这些值将会小于 1 并且可能为负值，对于碱来说将会大于 11。这些值是对酸碱强度的一个粗略参考。所述的 pK 值和 pK_{Est} 值中的误差可从给定的数值中判断出来。因此 pK 值为 4.55、4.5 和 4 意味着各自的误差好于 ± 0.05 ， ± 0.3 ， ± 0.5 。从文献中摘录的值写为 pK ，所有由于没有在文献中找到而估计的值表示为 pK_{Est} 。

1.4.1.2 pK 和温度

文献中测量 pK 值时的温度以上标表示，如 pK^{25} 。没有标注温度的，则假定为室温时测量的，如 $15\sim 25^\circ C$ 。估计值上没有标注温度 (pK_{Est})，这些值是从室温的数据中计算得来的。 pK 随温度变化的公式为： $-d(pK)/dT = (pK + 0.052\Delta S^\ominus)/T$ 。这里 T 是开尔文温度， $\Delta S^\ominus$ 的单位为 $J/(K \cdot mol)$ 。 $-d(pK)/dT$ 值在温度范围为 $5\sim 70^\circ C$ 之间一般是很小的 (如约在 0.0024~0.04 之间)，对于化学提纯来说不是一个严重的阻碍因素。然而它较明显随所研究的化合物不同而变化，因为不同化合物的 $\Delta S^\ominus$ 是不同的。以下是温度对 pK 值影响的例子：咪唑在不同温度的 pK 值分别为 7.57($0^\circ C$)、7.33($10^\circ C$)、7.10($20^\circ C$)、6.99($25^\circ C$)、6.89($30^\circ C$)、6.58($40^\circ C$) 和 6.49($50^\circ C$)；3,5-二硝基苯甲酸的在不同温度下 pK 值分别为 2.60($10^\circ C$)、2.73($20^\circ C$)、2.85($30^\circ C$)、2.96($40^\circ C$) 和 3.07($50^\circ C$)； N -乙酰基- β -丙氨酸在不同温度下 pK 值分别为 4.4788($5^\circ C$)、4.4652($10^\circ C$)、4.4564($15^\circ C$)、4.4488($20^\circ C$)、4.4452($25^\circ C$)、4.4444($30^\circ C$)、4.4434($35^\circ C$) 和 4.4412($40^\circ C$)。

1.4.1.3 pK 和溶剂

尽管介电常数、溶液的离子强度以及测量方法如电位法、分光光度法等没有给出，本书所列的所有 pK 值都是稀的水溶液中的数据，除非另外说明。估计值也是稀的水溶液中的值，而不管材料在水中是否能够充分溶解。一般来说，溶液越稀， pK 值与真实的热力学值越接近。混合含水溶剂中的 pK 值相应地随相对

浓度以及溶剂的种类而显著变化。例如 *N*-苄基青霉素的 pK^{25} 值在水中是 2.76, 在水/乙醇 (20:80) 中为 4.84。(—)-麻黄素的 pK^{25} 值在水中是 9.58, 在水/乙醇 (20:80) 中为 8.84。环戊胺的 pK^{25} 值在水中是 10.65, 在水/乙醇 (50:50) 中为 4.05。在乙酸或在乙酸水溶液中的 pK 值一般低于在水中的 pK 值。

介质的介电常数会影响离解产生电荷时的平衡, 如在 $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ 中, 因而会影响 pK 值。然而它对在离解时总电荷没有变化的 pK 值影响是很少的, 如在 $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$ 的情形中, 随着介电常数的降低 pK 值稍有降低。

1.4.2 蒸馏

在对液体或低熔点固体 (尤其是有机化学品) 进行提纯的方法中应用既广又最常用的方法之一, 是常压下或稍低压力下蒸馏。这种方法几乎适用于所有的有机液体及大多数低熔点有机固体。因此, 在第 4 章中的有机化合物只用简单的分馏即可提纯。可从沸点看出此种方法是否可用, 其他许多提纯方法即省略了。

液体的沸点随它所受压力而变化。当液体的蒸气压与其表面的外压相同时就会沸腾, 当其蒸气压与标准大气压 (760mmHg) 相同时的沸点为其标准沸点。降低外压将会降低沸点。对于大多数物质, 沸点与蒸气压以如下等式的形式相互关联:

$$\lg p = A + B/(t + 273)$$

式中, p 是压力; t 是摄氏温度; A 和 B 是常数。因此, 如果已知两个不同压力下的沸点时, 在另一个压力时的沸点可以简单地通过 $\lg p$ 对 $1/(t + 273)$ 作图计算出来。对于相互缔合较弱的有机分子, 上述方程可写为:

$$\lg p = 8.586 - 5.703(T + 273)/(t + 273)$$

式中, T 是在 760mmHg 时的沸点, 单位是摄氏度。表 3A 和表 3B 给出了在一定压力范围内的沸点的计算值。下面用一些例子来说明其应用。乙酰乙酸乙酯在 760mmHg 压力下的沸点是 180°C (分解), 从表中预见的 16mmHg 压力下的沸点为 79°C, 实验值是 78°C。同样地, 2,4-二氨基甲苯在 760mmHg 压力下的沸点是 292°C, 从表中预见的 8mmHg 压力下的沸点为 147°C, 实验值是 148~150°C。对于自身缔合的分子, 预见的沸点值比实验值低。因此, 丙三醇在 760mmHg 压力下的沸点是 290°C, 从表中预见的 8mmHg 压力下的沸点为 146°C, 实验值是 182°C。

同样地, 液体在减压条件下的沸点也可以运用列线图来估计 (参见图 1)。

在 760mmHg 压力附近的沸点变化有一个近似的计算公式:

$$\hat{t} = a(760 - p)(t + 273)$$

在这里对于大多数物质 $a = 0.00012$, 而对于水、醇、羧酸以及其缔合的液体 $a = 0.00010$, 对于沸点非常低的物质如氮气或液氨 $a = 0.00014$ [Crafts Chem Ber 20 709 1887]。当所有的杂质都是不挥发性物质时, 用简单蒸馏方法来纯化就足够了。这时观察到的沸点值几乎保持恒定, 并近似等于纯物质的沸点值。然而通常有些杂质是易挥发的, 在蒸馏过程中沸点会因为蒸馏烧瓶中高沸点物质的逐渐富集而逐渐升高。在这种情况下采用高效分馏柱分馏能有效地进行分离。

1.4.2.1 技术

蒸馏装置主要包括一个蒸馏烧瓶, 其上面经常带有一个垂直放置的分馏柱 (此柱可能是空的, 也可能填充有适当的材料如玻璃螺旋体或不锈钢棉), 分馏柱与连有接收瓶的冷凝管相连。温度计的球部伸到冷凝管与柱子相接处以下的蒸气相处。将蒸馏烧瓶加热以使烧瓶里的组分平稳蒸出。气体刚开始到达分馏柱时会冷凝并流回到烧瓶中。由此引起的热传递会使柱子逐渐变热。随着较易挥发组分的不断富集, 气-液边界逐渐向分馏柱上方移动。由于这种分馏作用, 通常是体系中沸点最低的组分的蒸气会最终到达冷凝管被冷凝并流入到接收液中。条件恒定, 直到所有的低沸点的物质全被蒸馏出来, 这时蒸馏会停止, 直到柱温高到能使另一个组分开始被蒸馏出来, 这通常会导致温度计所显示的温度有一个暂时下降的现象。

1.4.2.2 液体混合物的蒸馏

液体混合物分馏所涉及的原理很复杂, 但其仍可以从近似符合拉乌尔定律 (该定律表明, 溶液在任何给定温度下的蒸气压等于溶液中每个组分的蒸气压乘以各自的摩尔分数的和) 中看出来。如果两个物质 A 和 B 各自的蒸气压分别为 600mmHg 与 360mmHg, 当将它们以 2:1 的摩尔比 (即 0.666:0.333 的摩尔比) 混合时, 混合物理想的蒸气压是 520mmHg [即 $(600 \times 0.666 + 360 \times 0.333)$ mmHg, 或 $(399.6 + 119.88)$ mmHg], 气相

中将含有 77% ($399.6 \times 100/520$) 的 A 及 23% ($119.88 \times 100/520$) 的 B。如果此相现在被冷凝的话,那么新的液相中将含有更多易挥发的成分 A。同样地与此相平衡的气相里 A 也进一步富集。每一个这样的液-气平衡构筑了一个“理论塔板”。分馏柱的分离效率通常用在操作中的理论塔板数来表示。也可以以理论塔板等效高度 (HETP) 的形式来表示分馏柱的分离效率。下面部分所列的获得最大分离效果的分馏技术因素会影响理论塔板数及气液平衡。

在大多数情况下,体系会或多或少地偏离拉乌尔定律,蒸气压可能会比计算值高或低。在极端情况下(如共沸),蒸气压-组分曲线有一个最大值或最小值,如果其中任何一个组分是过量的,分馏会最终导致分离出一个恒定沸点混合物(共沸混合物)及其中一种(而不是两种)纯净物。

溶解固体会使沸点升高。有机物质溶解在有机溶剂中会导致沸点升高,升高值正比于物质的浓度,温度升高的程度是溶剂的特征。下面的等式适用于稀溶液以及不缔合的物质:

$$(MD_b)/c = K$$

式中, M 是溶质的相对分子质量; D_b 是沸点的升高值,单位是 $^{\circ}\text{C}$; c 是溶质在溶剂中的浓度,单位 $\text{g}/1000\text{kg}$ 溶剂; K 是溶剂的沸点升高常数(沸点的摩尔升高值)。对于特定的溶剂, K 是一个定值。这对确定溶液中有机物质的相对分子质量非常有用。

液体纯化所采用的蒸馏装置的效率取决于纯净物质与杂质间的沸点差。例如:如果一个理想混合物中的两个组分的蒸气压的比值是 2:1,那么要想使蒸馏中高沸点组分的浓度减少到少于其起始浓度的 1%,就有必要选择分离效率至少为 7 个塔板的蒸馏器(得到 $2^7=128$ 倍的富集)。对于蒸气压比为 5:1 的混合物,只需 3 个塔板的蒸馏器就能有很好的分离。

在分馏中经常弃掉初始馏分及最终馏分,因为它们可能分别含有较多的低沸点的杂质和高沸点的杂质。中间馏分可通过重复分馏来进一步纯化。

要想通过分馏获得最大分离效果,必须满足以下条件。

① 柱子必须先液泛以浸湿填充物。因此在开始蒸馏前习惯于先将蒸馏器回流一段时间。

② 回流比应该较高(即返回到蒸馏烧瓶中的液滴与馏出的液滴的比值),以使蒸馏缓慢进行,并使柱中的平衡干扰最小。

③ 柱中容量不应超过任何一个被分离组分的体积的十分之一。

④ 应避免柱子的热损失,不过,如果柱子通过加热来补偿热损失,则温度不能超过柱中被蒸馏物质的温度。

⑤ 蒸馏烧瓶的加热应保持恒定。

⑥ 减压蒸馏时必须仔细控制压力,以免溢流液泛或回流停止。

1.4.2.3 蒸馏的类型

(1) 蒸馏烧瓶 为了防止液体加热过热(由于缺少微小气泡或其他形成气泡的合适的核),避免暴沸,需采取一个或多个以下预防措施。

a. 烧瓶表面应加热均匀,可采用电加热套加热,也可将其部分没入沸点高于被蒸馏物质沸点的浴中加热。

b. 在加热前需向烧瓶中加入少量没有上釉的耐火黏土,或者瓷片(素烧瓶、沸石)、浮石、硅藻土及铂丝来作为气泡源。

c. 烧瓶中放入玻璃虹吸管或毛细管。前者是一个反向的 J 形管,其较短的臂的末端恰好在液面以上。后者有一些长的毛细管口在下端上部。

d. 将惰性气体(如 N_2 、 Ar 或 H_2) 平稳缓慢地通入到液体中。

e. 将烧瓶中的液体机械搅拌,这一点对于含有不悬浮物质的蒸馏尤为重要。

简单分馏常常采用 Claisen 蒸馏烧瓶。这种烧瓶实质上是一个圆底烧瓶,瓶颈与另一个带有侧支的瓶颈相连。第二个瓶颈有时会延伸以便形成一个维格娄(Vigreux)分馏柱(一个玻璃管,里面有许多成对的并且几乎相互接触的缺口,稍向下倾斜。缺口成对排列,在管内形成玻璃螺旋体)。

热浴参见表 4。微量或半微量蒸馏装置参见 Aldrich 及其他玻璃器皿目录。另有一些实验室玻璃器皿供应商的网址可供参考: www.wheatonsci.com, www.sigmaldrich.com, www.kimble-kontes.com。

柱子和填充物的类型。要进行缓慢加热以确保在平衡情况下进行操作,同时确保蒸气温度不会过热,以免温度超过沸点。采用绝缘加热柱(真空套式加热或采用绝缘材料)会提高效率,如有必要,加热温度可在大多数挥发性组分的沸点以下。分离效率也会随着所涉及的液体蒸发热的升高而提高,因为分馏取决于多个

液气边界的热平衡。基于此种原因,水和醇更易通过蒸馏而纯化。

蒸馏所采用的柱子有形状上的不同及填充物的差别。填充柱利用具有大的液-气接触面来进行有效的分离。在接近全回流的条件下(即在较高的回馏比条件下)进行操作可使分离效率进一步提高。然而应非常留心在蒸馏过程中避免柱子发生溢流液泛。沸点差为 $\hat{t}_L$ 的两种液体要达到满意分离效果的最小理论塔板数近似为 $(273+t)/3 \hat{t}_L$,式中 t 是平均沸点,单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

一个柱子中的填充物能很大程度上增加液膜表面与气相的接触,因而会提高柱的效率,但是也会降低柱容量(气-液相沿柱的相反方向流动而不造成液泛的量)。用作填充物的材料需尺寸均匀,形状对称,并且每个单元的直径小于柱直径的 $1/8$ (精馏效率随着柱内填充物尺寸的减小而显著提高,但在柱中的滞留量也会相应增加)。填充物应该始终如一并且可再生。

① 填充物。常用的填充物有如下几种。

a. 环。可以是空心玻璃或瓷[拉西(Raschig)环],不锈钢网[狄克松(Dixon)环],或中间有隔离物的瓷、铝、铜或镍等的中空环[莱辛(Lessing)环]。

b. 螺旋物。可以是金属的或玻璃的(Fenske环)。使用玻璃螺旋物对于抵挡化学侵蚀(如蒸馏酸、有机卤化物、一些硫化物及酚类时)是很重要的。金属单螺旋填充物通常采用铝、镍或不锈钢。因玻璃螺旋物填充不能保证均匀,所以会导致其分离效率要低些。

c. 球状或珠状物。通常由玻璃制成。

② 冷凝器。一些常用冷凝器有如下几种。

a. 空气冷凝器。一个玻璃管如李比希(Liebig)冷凝管里面的部分。用来冷凝沸点在 90°C 以上的液体,可以是任意长度。

b. 蛇形冷凝管。是一个敞开的管,里面密封了一个玻璃蛇管或玻璃螺旋管来通冷凝水。有时也会将此管外面用一个冷凝套围起来。双蛇形冷凝管有两个可通水的蛇形管。

c. 双层冷凝管。在这个管里蒸气紧密接触到内水冷凝的套管后,在其内外水冷凝管夹层间进行冷却。此管对于沸点在 40°C 以下的液体的冷凝非常有用。

d. 弗里德里希(Friedrichs)冷凝管。此管是一个指形冷凝管,密封在底部和顶部附近敞开的玻璃套管内。这种指形冷凝管是玻璃螺旋状的。

e. 李比希(Liebig)冷凝管。此管是由一个玻璃内管及包围内管的玻璃套管组成的,冷凝水从玻璃套管中通过。

(2) 真空蒸馏 此种说法是为了表明蒸馏是在低于正常压力即减压条件下进行的。由于物质的沸点取决于压力,因而通常通过充分降低压力以使物质在足够低的温度下蒸出,以免其部分或全部分解。即使此物质在常压下沸腾不稳定,用减压蒸馏也可避免分解。

敏感或沸点高的液体应该在减压条件下进行蒸馏或分馏。所使用的仪器除了应在连接各个部分的接口处涂上润滑油,或最好是用Teflon丝塞上以达到气密性外,其余的与前面所述的蒸馏装置实质上是一样的。对于低温、中等高温及非常高温度的蒸馏,可分别采用Apiezon L、Apiezon M和Apiezon T润滑油即可以得到满意的效果。通常更倾向于在接口处使用薄的聚四氟乙烯(Teflon)套管来代替润滑油。蒸馏烧瓶必须配有一个毛细管泄放孔(以使空气、氮气或氩气流能很好地进入到烧瓶中),接收器可以联多个,这样可以分开收集多个馏分。当减压蒸馏时,放置一些疏松的玻璃纤维填充物于液体上而,这能缓冲液体的暴沸。烧瓶中的液体应不超过瓶体积的 $2/3$ 。在加热前,真空度必须达到恒定,即液体已完全脱气,加热温度必须升高得很慢,直到达到沸腾。

如果采用的是一个由高压水提供的过滤泵,其效率将会受水温控制,因为水在 10°C 、 15°C 、 20°C 、 25°C 时的蒸气压分别为 9.2mmHg 、 12.8mmHg 、 17.5mmHg 、 23.8mmHg 。压力可以用常用的压力计来测量。如果真空范围在 $10^{-2}\sim 10\text{mmHg}$ 之间,常采用旋转机械泵(油泵),压力用Vacustat McLeod型测量仪来测量。如果要求更高的真空度如高真空升华,宜采用汞扩散泵。这种泵可使真空度高达 10^{-6}mmHg 。为了效率更高,此泵可用一个机器泵来支持。总地说来,汞泵是通过几个阱来除去汞蒸气后再与蒸馏装置相连。这些阱可以通过化学反应来起作用,如使用氢氧化钠颗粒可以和酸反应,也可通过凝结来起作用,如使用一个用固体二氧化碳或液氮(储存在广口杜瓦瓶中)来冷却空管。

专门的油阱或汞阱是可以购买到的。液氮阱(沸点 -209.9°C)是在这些阱及装置间最常使用的且能达到满意效果的一种。其优于液态空气及液态氧气的地方是当其被有机溶剂污染时不会发生爆炸。在蒸馏开始前不应将空气经由此仪器(液氮阱)抽出,因为这样会导致空气中的氧气(沸点 -183°C)被冷凝到液氮阱

中,这会带来潜在的爆炸危险,尤其是当与有机材料混合时。由于液氮和有机物质的混合物会造成潜在的致命后果,在处理液氮时要特别小心。因此在将冷阱置于液氮中(储存在杜瓦瓶中)时要对体系进行短暂的脱气处理。

(3) 旋带蒸馏 影响蒸馏柱性能的因素包括溢流液泛倾向(当返回液体被柱中蒸气挡住了路线就会发生溢流液泛)及(理论上应该非常高效的)在柱中滞留量的增加(会降低所能达到的效率)。为了克服这些困难,尤其是在高真空条件下蒸馏对热敏感的高沸点或高黏度的液体时,可采用已商品化的旋带柱。旋带柱含有一个能快速旋转的,电机驱动的螺旋形带,其可以是涂有聚合物的金属、不锈钢或铂。与蒸馏器壁相接触的带的快速旋转可以使下降的液体及上升的蒸气混合均匀,同时带的螺旋状运动使得液体向蒸馏瓶中移动,有助于减少滞留量。在此体系中,压力降低很小,并可以高效率地获得很高的物料处理量。例如,对于一个长为765mm、直径为10mm的旋带柱,据报道,其有28个塔板的效率,可以在具有330mL/h的处理量时压力降低只有0.2mmHg。该柱可以真空套管加热,也可以外部加热。其蒸馏器可以在 10^{-5} mmHg压力以下进行操作。该装置首先应用在商品化的Podbielniak离心超分馏器方面,而在下降膜分子蒸馏仪方面的应用也得到了体现。

(4) 水蒸气蒸馏 当对两个不互溶的液体进行蒸馏时,其各自的分压和等于大气压。因此在水蒸气蒸馏中,被蒸馏物的组分满足如下条件:

$$\frac{\text{物质的摩尔数}}{\text{水的摩尔数}} = \frac{\text{物质的压力}}{\text{水的压力}} = \frac{760 - \text{水的压力}}{\text{水的压力}}$$

式中,物质的压力是沸腾混合物的蒸气压,单位为mmHg。

常用技术包括将烧瓶中的物质和水加热至沸腾,通常使水蒸气通过烧瓶,接着再将馏出液进行冷凝并使水相及非水相进行分离。此法的好处是可以在蒸馏某一高沸点物质时,可以在低于沸点时将其蒸出,同时还具有很好的选择性,因为只有一些不溶于水的物质如萘、硝基苯、苯酚以及苯胺在水蒸气中易挥发。本法也适用于在水蒸气中不易变质的固体在相对低的温度条件下从高沸点的溶剂如硝基苯中分离出来。如果采用过热蒸汽将会提高水蒸气蒸馏的效力,因为有机成分的蒸气压相对于水的蒸气压会有所提高。在这种情况下装有被分离物质的烧瓶(无水)是采用油浴加热,并且水蒸气在通过烧瓶前先经过一个合适的加热源如铜线圈、电加热或油浴加热,以使其变为过热水蒸气。

(5) 共沸蒸馏 在某些情况下,两种或更多的液体会形成具有恒定沸点的混合物,即恒沸物。多半组分间易形成氢键或有其他很强的缔合作用,尤其是当组分不相似(如醇和芳香碳氢化合物)但有相似的沸点时,即可能形成共沸混合物。

下面是一些馏出液的沸点为最小(即低于任何一个组分的沸点)的例子:

- ① 水与乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇、丙酸、丁酸或吡啶;
- ② 甲醇与碘甲烷、乙酸甲酯或氯仿;
- ③ 乙醇与碘乙烷、乙酸乙酯、氯仿、苯、甲苯或甲基乙基酮;
- ④ 苯与环己烷;
- ⑤ 乙酸与甲苯。

具有沸点高于其任何组分的沸点的共沸物虽然很少见,但也有这样的例子。如水与大多数无机酸(氢氟酸、盐酸、氢溴酸、高氯酸、硝酸和硫酸)。其他还有像乙酸-吡啶、丙酮-氯仿、苯胺-苯酚以及氯仿-乙酸甲酯等。

下面的共沸物对于商业上干燥乙醇很重要:

95.5% (质量分数) 的乙醇-4.5% 的水	沸点 78.1°C
32.4% 的乙醇-67.6% 的苯	沸点 68.2°C
18.5% 的乙醇-74.1% 的苯-7.4% 的水	沸点 64.9°C

有时会向需要纯化的物质中加入一些物质来形成共沸混合物。由于共沸物可以在与纯物质不同的温度条件下沸腾,这有利于把纯物质从与其具有相同蒸馏温度范围的其他物质中分离出来(反过来,杂质也可以共沸物的形式除去)。这种方法很方便,尤其是当杂质是异构体或者与想要的物质非常相近时。低沸点共沸物的形成也有利于蒸馏。

一般可用以下的一种或多种方法来分离共沸物中的各个组分:

① 在蒸馏前采用化学方法除去一个组分的绝大部分杂质。如可用合适的干燥剂除去水;通过磺化可以除去芳香烃及不饱和烃。

② 通过加入可形成三元共沸物的物质来进行蒸馏,如上面所提到的乙醇-苯-水的例子。

③ 对组分之一的选择性吸附。如可用硅胶或分子筛来吸附水,用氧化铝来吸附不饱和烃。

④ 将混合物进行分步结晶,或者是通过直接冷冻法,或者是将其溶解到合适的溶剂中。

(6) 库格尔若(Kügelrohr)蒸馏 此装置(Buchi, 参见 www.buchi.com)是由直径大约是4~5cm的小玻璃球形物组成,每个球形物的顶点处用Quickfit接头连接。将需纯化的液体或低熔点的固体放入一系列首尾相连球形物的第一个球形物中,并将体系抽真空。将第一个球形物用炉子高温加热,以使大多数物质蒸馏至第二个球形物(处于炉子的外面)中。再将第二个球形物移到炉子中,炉温降低约5℃,以使第二个球形物中的液体蒸馏至第三个球形物中,在此阶段,第一个球形物在炉后边,而第三个及随后的球形物在炉前边。炉温再进一步降低约5℃,并将第三个球形物移至炉中。低沸点的物质将被蒸馏至第四个球形物中。此操作过程反复进行直到再无物质被蒸到球形物中。排掉真空(如果有真空的话)并移走炉子。将球形物分开,从各个球形物中收集各种馏分。对于易挥发的液体,可能有必要用储存在合适的容器中的固体二氧化碳将收集馏分的球形物进行冷却(Kügelrohr蒸馏装置配有完整的冷却系统)。此方法用做初步纯化,馏出液将进行再蒸馏或重结晶。

(7) 等压或等温蒸馏 此技术对于制备用于痕量金属研究的不含金属的易挥发的酸或碱很有用。该方法是将两个烧杯放在干燥器中,一个用来盛蒸馏水,一个用来盛需纯化物质的溶液。将干燥器密封,并在室温条件下放置几天。易挥发的物质就会在两个烧杯间重新分配,而不易挥发的杂质则仍留在原烧杯中。这种方法可制备不含金属的液氨、盐酸及氢氟酸的纯溶液。

1.4.3 重结晶

重结晶是从溶液中纯化固体物质最常用的方法,其涉及以下步骤。

① 在沸点或接近沸点时,在振摇或强力搅拌条件下,将不纯的物质溶解在合适的溶剂中,形成近似饱和的溶液。

② 将热溶液趁热过滤以除去任何不溶的杂质。为了避免在过滤时物质结晶析出可使用一个热过滤漏斗,或者将溶液用更多的溶剂稀释。

③ 将溶液冷却以使溶解的物质结晶析出。

④ 离心或用一个烧结的玻璃漏斗、Hirsch漏斗或布氏漏斗抽滤的方法将晶体与母液分开。通常优先选择离心,因为此方法更容易且更能有效地将晶体与母液分开,同时也可以节省时间与精力,尤其是当形成的晶体很少或里面夹带有溶剂时。

⑤ 将晶体用新的冷溶剂洗涤除掉母液,接着干燥。

如果溶液中含有可能会污染晶体的有色杂质,可向尚未沸腾的热溶液中加入一些活性炭(脱色炭)(活性炭的大活性表面使得它是一个很好的脱色吸附剂)。快速振摇几分钟,然后过滤。一般来说冷却和结晶步骤应迅速进行,以便获得较小的晶体,从而夹带较少的母液。这对于无机物质的纯化通常可以得到较满意的结果,通常无机材料的滤出液用冰-水浴冷却,同时还伴有剧烈搅拌来结晶。然而在大多数情况下,有机分子的结晶要慢得多,因此滤液必须静置冷却到室温或置于冰箱中冷却结晶。通常被纯化的物质极为不纯时,在重结晶前最好先进行预纯化,如进行水蒸气蒸馏、索氏萃取或升华。多次重复结晶可以提高物质的纯度,尤其是采用不同的溶剂进行结晶操作时。从不同溶剂中进行结晶操作的优势在于目标物质及杂质在温度和溶剂变化时不可能有相似的溶解度。

对于固体物质的最后分离,烧结玻璃片优于滤纸,因为烧结玻璃不受强酸溶液及氧化剂的影响。另外采用滤纸时,滤纸上的纤维素纤维有可能会夹在样品中。烧结玻璃片或漏斗用新制的铬酸洗液可以很容易洗净。铬酸洗液的制法:将5g重铬酸钠(疑似致癌)溶解在5mL水中,搅拌条件下向里缓慢加入100mL浓硫酸(混合物加热到约70℃)。

对于具有很低熔点的物质,有时采用其丙酮、甲醇、戊烷、乙醚或氯仿-四氯化碳的稀溶液来纯化是很方便的。将溶液用干冰-丙酮浴冷却到-78℃,得到浆状液,用预先冷却的布氏漏斗过滤。详细的实验方法参见Parrett和Sun所给的硝基甲烷的纯化方法[J Chem Educ 54 448 1977]。

当物质的溶解度随温度的变化很小时,可采用等温结晶的方法。此方法通常是将饱和溶液在室温及减压条件下置于干燥器中进行部分蒸发。

然而,采用结晶的方法有时不能得到满意的纯化结果,尤其是当杂质所形成的晶体与被纯化物质所形成的晶型相同时。事实上,提纯后的物质中的杂质含量甚至有可能更高。因此,在进行重结晶前,仍然有必要对杂质进行检测并采用合适的化学方法除去杂质或将杂质的浓度降到足够低。

(1) 过滤 过滤可以快速从液体中除去粒状杂质，也可以用来收集从溶液中分离得到的不溶固体，或从溶液中结晶得到的晶状固体。通常是将冷的或热的溶液通过内有凹槽滤纸的锥形玻璃漏斗来进行过滤。

如果溶液需要快速热过滤时，可采用布氏漏斗及过滤瓶，过滤可在稍微减压（水泵）的条件下进行，采用圆形纤维素滤纸作为过滤介质，使用时先用溶剂润湿。如即使在高真空条件下，过滤也很缓慢，可以将一叠约 20 张滤纸放在布氏漏斗里，使用前润湿，随着溶液流速的减慢，逐步将上层滤纸取出。也可以将 Celite、Florisil 或 Hyflo-supercel 助滤剂放在漏斗中的滤纸上面。当溶液在吸滤时液流减慢时，可轻轻刮擦助滤剂的上表面。具有不同孔径的滤纸可用在一定的过滤速度的范围。硬化滤纸会减慢过滤速度，但能够耐酸和碱溶液，而纤维素却不会有明显的水解（参见表 5）。当用强酸时，通常优先使用商品化的玻璃微纤维漏斗（参见表 5 和表 6）。

去除溶液中的极小粒子〔以便进行旋光色散（ORD）及圆二色谱（CD）的测量〕需采用小孔径的漏斗。商品化的过滤器（Millipore、Gelman、Nucleopore）除了纤维素或玻璃材料以外，还有尼龙、聚四氟乙烯及聚氯乙烯作材料，孔径可小至 $0.01\mu\text{m}$ （参见表 6）。过滤器需置于专门的容器之上，这样溶液可以通过此容器加压，如使用注射器。有些漏斗可用来使浓硫酸溶液变澄清。

除了采用布氏漏斗来收集晶体以外，也可以采用含烧结玻璃片的漏斗进行抽滤来收集晶体。具有各种孔隙率的烧结玻璃漏斗可购买到，并且可以很容易用热的铬酸或硝酸洗净（参见上文）。

当固体粒子太小，使得过滤太慢而不能用过滤漏斗收集时，可采用离心法来分离。用台式离心机进行此操作是最方便的。将固体放在离心管中，装有溶液的试管放在相对称转子中，以使转子能很好的平衡（至少在 $0.05\sim 0.1\text{g}$ 以内），将溶液以最大转速旋转直到其开始沉淀出固体（通常约需 $3\sim 5\text{min}$ ）。将固体用冷溶剂离心洗涤，最后再用此不溶于固体的纯净的易挥发溶剂离心洗涤两次。倾出上清液后，剩余物真空干燥，如有必要可用高温干燥。当固体在离心管中进行干燥时，为避免固体喷溅及被尘埃污染，应将离心管口用铝箔封上，边缘用橡皮带缠紧。铝箔的平面处用针打几个孔，然后再将装有此固体的离心管放在内置干燥剂的真空干燥器里干燥。

(2) 溶剂的选择 重结晶所使用的溶剂最好具有以下性质：

- ① 物质在较高温度比在室温或更低温度下更易溶。
- ② 能形成较好（而不大）的晶体。
- ③ 杂质在里面极易溶或很难溶。
- ④ 溶剂必须易从被纯化物质中除去。
- ⑤ 溶剂必须不与被纯化物质反应。
- ⑥ 溶剂必须不易挥发或者不易燃（这就是为什么乙醚和二硫化碳不常用作重结晶溶剂的原因）。

以下概括了选择合适溶剂的指南。

① 通常物质最易溶解在与其物理化学性质密切相关的溶剂中，即相似相溶原理。因此，含羟基化合物可能在水、甲醇、乙醇、乙酸或丙酮中有较好的溶解度。同样地，石油醚可用作不溶于水的物质的溶剂。然而，如果相似性太强，物质的溶解度可能就会太大。

② 同系列化合物越高级，越接近其母体碳氢化合物。

③ 极性物质在极性溶剂中的溶解度比在非极性溶剂中的溶解度更大。

虽然第 4~6 章提供了可用作重结晶的大部分商品化的实验室化学品溶剂的详细情况，但不能指望它们是详尽而无遗漏的，同时也不能认为它们就是最好的选择。另外，如想采用某种纯化方法时，必须首先确定给定溶剂是否适合。通常是将少量物质放在试管里，再向试管里加入足够的试剂将物质没过，如果物质在低温或稍微加热就能很容易溶解，则此溶剂不适合；相反，如果将溶剂加热到沸腾物质也没溶（如有必要可加入更多的溶剂），这种溶剂也不适合。如果物质能够溶解在热溶剂中，但用冰盐浴冷却几分钟后也不易结晶，则应换另一种溶剂。

(3) 石油醚 石油醚是已商品化的精炼石油的馏分，每个馏分一般沸程约 20°C 。这确保了在重结晶物质时，碳氢化合物组分在静置或沸腾时损失较少。石油醚在 760mmHg 压力下的沸程有 $35\sim 60^\circ\text{C}$ 、 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 、 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 、 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 、 $100\sim 120^\circ\text{C}$ ，一般不含不饱和烃及芳香族烃。商品化的最低沸点石油醚的沸点是 $30\sim 40^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$ ，大多数是正戊烷。更纯光谱级的石油醚中几乎不含烯烃及芳香烃。石油精（有时与石油醚或轻石油同义）通常是精炼的稍差的石油，而轻石油是指沸点在 100°C 以上的馏分。较低沸点的馏分是由正戊烷（ $b\ 36^\circ\text{C}$ ）、正己烷（ $b\ 68.5^\circ\text{C}$ ）、正庚烷（ $b\ 98^\circ\text{C}$ ）及以各种比例混合的异构体组成的。对于沸点为 $35\sim 60^\circ\text{C}$ 的石油醚的纯化。

表7给出了常用作重结晶的溶剂以及它们的沸点。

对于毒性的评述及苯的使用,参见第4章,第5章及第6章的第一页。

(4) 混合溶剂 当物质在一种溶剂中极易溶而不利于重结晶,而在另一种溶剂中极难溶也不利于重结晶时,通常可以将它们(如果它们易混溶)用作混合溶剂。当然,如果可行的话,一般倾向于采用单一的溶剂。表8给出了许多常用的混合溶剂。

用混合溶剂重结晶的方法如下:先将物质溶解在其易溶的溶剂中,将另一种不易溶的溶剂加热到接近沸腾,然后小心地加入到该热溶液中,直到溶液稍微变浑浊或开始结晶。再加几滴第一种溶剂使其变澄清后,将溶液按常规方法进行冷却结晶。

由此种方法演变而来的另一种方法是:在室温条件下,向物质的一种溶剂的溶液中加入比第一种稍多的第二种溶剂,使其溶质以微晶的形式沉淀出,过滤出晶体,再向溶液中加入稍多一点的第二种溶剂,重复前面的操作。这保证了至少在第 一次或最后一次沉淀出的晶体含有尽可能少的杂质(其也用同样的方法析出)。对于盐,第一种溶剂经常是水,第二种溶剂是乙醇或丙酮。

(5) 从熔融态重结晶 当将晶体的温度升到足够使晶体中的分子或离子的热搅动克服晶体晶格的束缚时,晶体就会熔化。通常,杂质会使晶体结构被削弱,因而会降低固体的熔点或液体的凝固点。如果将一个不纯的物质熔化并缓慢冷却时(如有必要,可在凝固点附近时向其中加入痕量固体物质,以免过冷),第一次形成的晶体通常含有较少的杂质。因此,可用部分冷却以达到分级固化的方法,作为熔点在适当温度范围内的固体或较易凝固的液体的一种纯化方法。表9总结了一些在重结晶时有用的冷却浴的一些例子。在有些例子中,杂质会与纯化的物质形成具有更高熔点的低共熔混合物,以致第一次固化出来的物质还没有熔融时的物质纯。鉴于此,一般不要第一次的晶体,也不要最后一批熔融的物质。具有相似沸点的物质通常熔点相差较大,因而分级固化的方法较有优势,尤其是当需要超纯品时。关于这种重结晶方法的更详细的信息可查阅本书的以前版本,也可参考 Schwab 和 Wichers 的文章(*J Res Nat Bur Stand* 25 747 1940)。当物质已经相当纯时,此方法最适合于作其最后的纯化步骤。

(6) 区域精制 区域精制(或区域熔化)是分级固化的一个发展,适用于杂质在液体中的浓度与在固化时固体中的浓度有区别的所有能结晶的物质。此方法所用的仪器实质上是由一个垂直的玻璃管与加热线圈组成的。被纯化的晶状固体放在玻璃管里,当其通过固定的加热线圈(一圈或两圈)时,可以缓慢向上移动。当将管靠近加热线圈时,窄的晶体熔化区域就形成了。当将此区域从线圈处移走时,液体就会结晶,在试管中晶体下面的线圈加热处新的熔化区域会出现。此机器可设置成反复循环式的。在其即将进入加热圈一侧,区域与杂质间有一个熔化界面,在区域的上表面则有一个再固化的更高熔点的物质的不断增长的面。这使得液相中的杂质逐渐增加,在操作的最后把在管底的液体倒掉。同时,由于液相中的杂质逐渐增加,再固化时所包含的杂质也会相应增多。因此有必要进行几次区域熔化操作,以使样品能得到令人满意的纯化。这也是为什么当物质较纯时,采用此方法能得到最好效果的原因。在所有的操作中,区域移动速度必须足够慢,以使杂质能扩散或者从晶体再固化的地方对流掉。

采用商品化的仪器,此方法可用于工业上制备极纯的金属(杂质含量低至 10^{-9} mg/kg)、高熔点氧化物及有机化合物的纯化。温度升高,颜色、荧光或气味的消失,以及电导率的降低可作为表明最终纯度的标准。当纯化有机物,尤其是那些熔点低、结晶慢的有机物时,采用该方法可能会出现过冷现象以及熔融带具有渗回重结晶区的趋势(由于表面张力及收缩)。当由于蒸汽压过低或化合物易分解而不能采用分馏操作或想制备超纯物质时,采用此方法将可能得到很好的结果。此方法已被用来纯化像萘、苯甲酸、蒽、吗啡、1,8-二氯杂萘及苝等,得到超纯的物质[参见 E. F. G. Herington, *Zone Melting of Organic Compounds*, Wiley & Sons, NY, 1963; W. Pfann, *Zone Melting*, 2nd edn, Wiley, NY, 1966; H. Schildknecht, *Zonenschmelzen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1964; W. R. Wilcox, R. Friedenberg et al. *Chem Rev* 64 187 1964; M. Zief and W. R. Wilcox (Eds), *Fractional Solidification*, Vol 1, M Dekker Inc. NY, 1967]。

1.4.4 升华

升华与普通的蒸馏不同,因为气体直接冷凝成固体而不是液体。通常用泵将加热体系中的压力降低,蒸气在移动较短距离后在直形冷冻器或其他一些冷却的表面上冷凝。此方法适用于许多有机固体的纯化,也可用来纯化无机固体,如氯化铝、氯化铵、氧化砷及碘。有时会向加热的物质中通入惰性气体流,以使物质得到足够的气化。此方法的另一个优点是能够除去固体重结晶时所含的溶剂。

1.4.5 色谱分离法

色谱分离法对于纯化少量的复杂的有机混合物非常有利。所有的色谱技术都依赖于混合物中的各组分在流动相与固定相间的不同分配。流动相可以是气体或液体，而固定相可以是固体或液体。

主要的色谱技术可以通过所采用的流动相的种类来进行分类。当用气体作为流动相时称为气相色谱；当流动相是液体时，称为液相色谱。

关于色谱产品及与色谱相关的信息（从气相色谱到生物色谱）的一个很有用的资料是 Merck 公司出版的 ChromBook 一书及相应的光盘（ChromCircle）。

1.4.5.1 气相色谱（GC 或气液色谱）

气相色谱的流动相是气体（如氢气、氮气、氦气或氩气），固定相是灌注到孔状材料里的不挥发性液体。将待纯化的混合物注入到加热的入口，在入口处变成蒸气后被载气带入到柱中。待分离物质通过多孔载体中的液体与载气间的分配得到各个分离的组分，因此气相色谱有时又被称为气-液色谱（GLC）。气相色谱对于分离挥发性混合物非常有用。色谱柱类型有填充色谱柱及毛细管色谱柱。填充色谱柱的内径为 3~5mm，长为 2~6m。柱中可填充一系列材料包括耐火砖类材料（chromasorb P，用于分离非极性烃）或硅藻土（chromasorb W，用于分离极性更强的分子如酸、胺）。毛细管柱的固定相固定在一个长的毛细管壁上。毛细管柱的直径小于 0.5mm，柱长能达到 50m！毛细管柱的分离能力比填充柱的强。等量的分离，采用填充柱的洗提时间要短十倍以上。人们相信几乎所有化合物的混合物都可以用以下四种固定相中的一种进行分离，这四种固定相分别是 OV-101、SE-30、OV-17 及 Carbowax-20M。目前分析用的气相色谱常采用毛细管柱。色谱专业生产商 Supelco、Alltech、Hewlett-Packard、Phenomenex 等可提供各种填充柱及毛细管柱。

表 10 展示了气相色谱中用作固定相的一些典型液体。

虽然气相色谱常用作混合物的分析，它本身也可用来分离或提纯物质。此称为制备气相色谱。在制备气相色谱里，采用合适的填充柱，当物质从柱里出来时，用合适的阱将这些分离的物质的蒸气冷凝收集。载气将蒸气吹到这些阱中，因而这些阱必须非常有效。采用强冷凝，将阱用玻璃丝填充以增加阱的表面，施加电压和带电荷的蒸气并使其凝结等方法，有利于制备工作中流出的气相部分的收集。

当将气相色谱与质谱联用时，就得到一个很有力的分析工具（气-质联用，GC-MS）。气相色谱可以对混合物进行分析，但不能用来鉴定未知物质，然而质谱却可以很好地鉴定单一的化合物，但不适宜鉴定混合物。这意味着，采用 GC-MS，既能达到分离混合物的目的，又能鉴定出混合物中的各个组分。由于质谱所需要的物质的量相对较少，因而需在色谱柱及质谱仪之间插入一个分流系统。该分流系统可以使只有少量的流出物进入到质谱仪里，剩余的流出物通常被收集或排放到空气中。

1.4.5.2 液相色谱

与气相色谱相对应，液相色谱的流动相是液体。总地说来有四种主要类型的液相色谱：吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱及凝胶过滤色谱。

（1）吸附色谱 吸附色谱是基于溶液里的物质被吸附在合适表面上的程度差异。主要的吸附色谱技术有薄层色谱（TLC）、纸色谱和柱色谱。

① 薄层色谱（TLC）。在薄层色谱中，流动相即溶剂靠毛细作用，沿着固定相（吸附剂）缓慢升高。吸附剂如二氧化硅、氧化铝、纤维素被铺在一个长方形的玻璃板（或固态惰性塑料片或铝箔）上。一些吸附剂如二氧化硅被供应商直接与一种硬化材料如硫酸钙相混合，使得所铺的膜在干燥时可以变硬。吸附剂可通过在 100~110℃ 加热几小时来活化。其他的吸附剂如纤维素可直接黏附在玻璃板上而不需要硬化剂。有些吸附剂的级别前有前缀，如前缀 G 表明该吸附剂可以黏附在玻璃板上并可以用于薄层色谱（如硅胶 GF₂₅₄ 用于 TLC 色谱板，其中含有一种染料，故在 254nm 的紫外光下有荧光）。那些没有黏结性的在每个识别码的后面有一个字母 H，表明该吸附剂适用于柱色谱，如硅胶 60H。将需纯化或分离的物质用溶剂点在靠近板的下端，并使其变干。所点的点与板端的距离要适当，以便当将板的下端浸在溶剂中时，点在展开剂液面以上几毫米。板应垂直放在盛展开剂的槽中。展开应在密闭槽中进行以确保平衡。采用正方形板时，并且第二次展开时的角度与第一次相垂直，采用第二种溶剂展开时将会得到很好的分离效果。为了提高分离速度，可采用较小的板，这样可以降低展开时间及花费，并达到同样的分离效果。塑料板及铝箔板的优势在于板的大小可以根据需要来定，只要用剪刀或比较锋利的闸刀将塑料片或铝箔片切开就行。如果分离的物质具有紫外吸收或荧光，则可以通过紫外灯来显谱；也可以向硅胶板上喷洒能与分离物质起颜色反应的试剂（如碘溶液或蒸气可与胺作用产生棕色）或将硅胶板浸没在能与物质起颜色反应的试剂中来观察分离的物质；还可以将板与

稀硫酸作用,如果板上的吸附剂是氧化铝或二氧化硅而不是纤维素时,当将板在 100℃ 加热时,有机化合物就会变色或发黑。还有一些显谱方法参见表 11。有些氧化铝或二氧化硅含有荧光物质,整个板在紫外光下会显示荧光。因而没有荧光的点清晰可见,有荧光的点会显示不同颜色的荧光。在紫外光下,点在波长为 254nm 及 365nm 处的颜色可能会不同。另一个使非紫外吸收的物质显谱的方法是向板上喷洒 1%~2% 的罗丹明 6G 的内酯溶液。在紫外光下染料发荧光,可显示没有荧光的点。当用制备化合物时,如果物质或组分能溶于醚或石油醚中,则可以用这些溶剂将其从吸附剂中萃取出来,而水溶性的染色剂则留在吸附剂中。

薄层色谱可以用作分析技术,也可用作柱色谱选择合适条件的指道,还可以因它自身的特点而作为一种制备技术。

薄层板上的吸附剂的厚度可以在 0.2~2mm 之间或者更厚一些。在制备工作中,采用较厚的板可使几百毫克的混合物的纯化变得方便快捷。含有想要成分的点或区域可以很容易地从板上刮下来,再将想要的物质用需要的有机溶剂从吸附剂中萃取出来。对于制备薄层色谱,需采用不会破坏各个点及组分的方法。同样地紫外光也非常有用。如果物质没有紫外活性,则可以在板的一小部分(通常是板的左边缘或右边缘)处喷上显色剂,同时剩余的部分则被盖上。

用离子交换纤维素作为固定相,各种缓冲水溶液作为流动相的薄层色谱应用效果很好。同样也可以将硅胶(如 Sephadex G-50~G-200 超细)吸附在玻璃板上,可以很好地分离分子量较高的物质(1500~250000)。这种技术被称为薄层凝胶过滤(TLG)。采用该技术,用合适的已知分子量的分子作为标记进行跑板,可以确定蛋白质的分子量(参见第 6 章)。

商品化的用各种吸附剂预涂的板对于定量操作很有用,因为它们具有标准质量。由 Merck 公司销售的标准硅胶 60(属于中孔硅胶,平均孔径 6nm)板有 500m²/g 的比表面积及 0.75mL/g 的比孔容。由于它们非常有效,因而被称为高效薄层色谱(HPTLC)板(Ropphahn and Halpap *J Chromatogr* 112 81 1975)。在另一种薄层色谱中,吸附剂表面涂上一层油,用于气相色谱,得到反向薄层色谱。反向薄层色谱板如硅胶 RP-18 可从 Fluka 及 Merck 公司购买到。

一个很有效的色谱形式是使用涂有吸附剂(二氧化硅、氧化铝或纤维素)的圆形玻璃板(转子)。当需要黏结在转片上时,所用的吸附剂应具备特殊性质,或将黏结剂加入到吸附剂混合物中。例如,当需要用硅胶作为吸附剂时,应采用含有硫酸钙(Merck catalog 7749)的硅胶 60PF-254。吸附剂的厚度(1mm, 2mm 或 4mm)取决于待分离物质的量。仪器称为 Chromatotron(可从美国 Harrison Research 公司购买到)。玻璃板用电机带动,将样品及冲洗剂滴入到板的中央位置。随着板的转动,溶剂开始离心洗脱混合物,同时分离的组分从中心带辐射成环形的带。所分离的带可用紫外灯很方便地显谱,当带接近盘的边缘时将洗脱剂收集起来。如果谨慎使用的话,涂有吸附剂的片可以重复使用许多次。因此这种形式的色谱可使用较少的吸附剂及溶剂。

转子涂层的配方与说明可在 Harrison 网址上获得(<http://pwl.netcom.com/~ithres/harrisonresearch.html>)。此外还包括如何再生吸附剂及黏结剂的信息。

② 纸色谱。薄层色谱是从纸色谱发展起来的一门技术。纸色谱采用纤维素纸(滤纸),而不是 TLC 中的吸附剂,同时也不需要像 TLC 中的塑料片那样的背衬。和 TLC 一样采用“上行法”,将滤纸片悬挂在一个广口瓶中,将待分离的物质用合适的溶剂溶解后,点在滤纸的底部附近,晾干后,将点以下的滤纸部分浸没在洗脱剂里。随着溶剂沿着滤纸向上走,点中的组分就会根据各自的吸附性质而被分开。可采用各种溶剂,分离完成后将纸片在通风橱里空气干燥,接着再将其用溶剂在与第一次分离垂直的角度进行分离,可得到二维分离。这些点可以像在 TLC 中一样进行显谱,如果需要的话也可以将其剪下来进行分析。“下行法”也得到了发展。在下行法中,待分离物质被点在滤纸的顶部附近,并将顶端浸没在装有展开剂的浅盘里。将整个滤纸放在一个玻璃广口瓶中,溶剂将沿着纸向下移动,各个点处的物质的分离也取决于各自的吸附性质以及溶剂的洗脱能力。这种技术比 TLC 更便宜,同时也已成功用作蛋白质水解产物的分离(用较厚的纤维素纸),为后续分析或对蛋白质的鉴定做准备。

③ 柱色谱。待分离物质通常被放在柱的上端,溶剂沿着柱子向下移动。组分收集后用 TLC 来检查各组分(采用紫外灯或其他显谱方法)。柱中所装的吸附剂可以是干燥的,用时先用分离用的溶剂将其冲洗几次,直到吸附剂内到达吸附平衡。也可以采用湿法装柱法向柱中装吸附剂(淤浆法),向柱的顶端加压直到柱子填充好为止,即一直到吸附剂沉降固定下来。

(2) 分级吸附剂及溶剂 吸附色谱中所用的材料按效率的近似顺序分组列在表 12 中。有时采用其他吸附剂包括碳酸钡、硫酸钙、磷酸钙、炭(通常与 Kieselguhr 或其他形式的硅藻土混合使用,如助滤剂 Celite)

以及纤维素。氧化铝可被制成几种活性级别（参见下文）。

在大多数情况下，物质最易被非极性溶剂如石油醚吸附，最不易被极性溶剂如醇、醚和乙酸吸附。常用溶剂按洗脱能力渐增的近似顺序排列在表 12 中。溶剂的洗脱能力与其介电常数顺序相类似。此顺序也反映了溶剂黏附于柱中材料的程度以及置换已被吸附的物质的能力。氧化铝及硅胶优先吸附极性物质解释了一些操作，例如，采用溶剂穿流硅胶柱可以达到如下目的：干燥乙基苯、除去 2,4-二甲基戊烷中的芳香物以及除去环己烷中的紫外线吸收物质。

混合溶剂强度适中可提供很好的等级序列。在选择溶剂作为洗脱剂时，必须考虑物质在溶剂里的溶解度以及随后的溶剂的除去是否容易等问题。

(3) 氧化铝的制备和标准化 氧化铝的活性与其水的含量成反比。将活性较低的氧化铝放在一个圆底烧瓶里用油浴或加热套加热到约 200℃ 一段时间，同时向烧瓶里通入干燥的惰性气体，可使其有更高的活性。也可将其置于一个敞开的容器里加热到赤热（380~400℃）约 4~6h，偶尔搅拌一下，接着在真空干燥器里冷却，该物质的活性就会达到一级。相反向氧化铝里加入少量的水并彻底混合几小时后，其活性会降低。向氧化铝中加入约 3%（质量分数）的水就会使一级氧化铝变成二级氧化铝。

通过反复萃取可以使用过的氧化铝再生，先用沸腾的甲醇萃取，再用沸腾的水萃取，最后再加热干燥。氧化铝的活性级别可以很方便地根据 Brockmann 及 Schodder (*Chem Ber B* 74 73 1941) 提供的级别范围来表达。

正常氧化铝稍微有点碱性。将氧化铝用水制成浆状液，向里面加入 2mol/L 的盐酸，直到溶液用刚果红检验显酸性，接着将氧化铝过滤，用蒸馏水洗涤，直到洗涤后的水使刚果红试纸显示很弱的紫色，再干燥，可制得中性氧化铝（吸附能力不是很强）。

TLC 用的氧化铝可用以下的方法再生：先在偶尔搅拌的条件下用乙醇洗涤 48h，以除去黏结材料，接着再依次用乙酸乙酯、丙酮洗涤，最后再用蒸馏水洗涤，碎屑可以通过虹吸法除去。先将氧化铝悬浮在 0.04mol/L 的乙酸中，再用水洗，每洗一次后虹吸 30min，此过程重复 7~8 次后，再 200℃ 干燥活化 [Vogh and Thomson *Anal Chem* 53 1365 1981]。

(4) 其他吸附剂的制备

① 硅胶。可用商品化的水玻璃来制备。将水玻璃用水稀释，使相对密度变为 1.19，同时将其冷却到 5℃，在搅拌条件下向里面加入浓盐酸，直到溶液用百里酚蓝检测显酸性，静置 3h 后，将沉淀用布氏漏斗过滤，滤饼用蒸馏水洗涤后，悬浮于 0.2mol/L 的盐酸中，将所得的悬浮液放置 2~3d，时而搅拌，过滤，用水充分洗涤后在 110℃ 条件下干燥。它可以像氧化铝一节中描述的那样加热到 200℃ 来活化。

商品化的粉状的硅胶的纯化方法：将其悬浮在 6mL/g 的浓盐酸中静置过夜，倾出清液后，再用新的盐酸重复前面的操作，直到盐酸液为无色。用烧结玻璃漏斗将其抽滤后，滤饼再悬浮于水中，用倾析法洗至没有氯离子，再过滤。再将滤饼悬浮于 95% 的乙醇中，再过滤后，用 95% 乙醇洗涤漏斗上的滤饼。再用无水乙醚重复前面的操作，所得的硅胶在 100℃ 条件下加热 24h，再在一个装有五氧化二磷的真空干燥器里储存 24h。

为了制备适合于快速分离色谱（参见下文）的具有缓冲性能的硅胶，可以将 200g 二氧化硅加入到 1L 的 0.2mol/L 磷酸二氢钠的溶液中，并搅拌 30min，所得的浆状液用烧结玻璃漏斗抽滤，硅胶在 110℃ 活化 16h，最终的硅胶的 pH 值约为 4。采用相似的方法用合适的磷酸盐缓冲溶液可以制备各种 pH 值的缓冲硅胶（pH 值超过 8 会导致二氧化硅的降解）。

商品化的硅胶也可以用下法纯化：将 200g 硅胶悬浮在 2L 0.04mol/L 氨水中，静置 5min 后，用虹吸法除去清液，重复该过程 3~4 次后，用蒸馏水清洗硅胶，干燥，再将其放在炉子里于 110℃ 活化 [Vogh and Thomson *Anal Chem* 53 1345 1981]。

虽然常规情况下硅胶在使用后不循环使用（由于怕污染及硅胶的活性降低），但使用新硅胶的费用太高。在这种情况下，循环使用硅胶就有必要了。可将用过的硅胶（1kg）在甲醇和水的混合溶剂（2L 甲醇/4L 水）中搅拌 30~40min，再将硅胶过滤（采用前面所描述的方法），并于 110℃ 重新活化 16h。

② 硅藻土 (Celite535 或 545, Hyflo Super-cel, Dicalit, Kieselguhr)。在使用前须进行纯化。纯化方法是：将硅藻土用 3mol/L 的盐酸洗涤，再用水洗涤；或者将其用热水制成淤浆，用泵过滤后，用 50℃ 的水洗涤，直至滤液用石蕊检测不再显碱性。硅藻土里所含的有机物可在 50℃ 条件下用甲醇或氯仿反复萃取除去，再用甲醇洗涤，过滤，于 90~100℃ 条件下干燥。

③ 炭。一般可以通过将其放在坩埚或石英烧杯里，用马弗炉将其加热到赤热，最后再在干燥箱里在惰

性气氛中冷却来达到令人满意的活化效果。比较好的商品活性炭是用木头做的,如: Norit 牌(由桦木制得)、Darco 牌以及 Nuchar 牌。如果需考虑成本的话,则可选用较便宜的动物炭(骨炭)。但是动物炭中含有磷酸钙及其他的钙盐,不能用于酸性物质中。在这种情况下,可以将动物炭用稀盐酸(体积比 1:1)煮沸 2~3h,再用蒸馏水稀释,布氏烧瓶上采用优级纸将其过滤,滤饼用蒸馏水洗至滤液几乎为中性,再在空气中干燥,接着再真空干燥,再像前面所描述的那样对其进行活化。为了提高孔隙率,常常将炭与硅藻土一起制成加合物来使用。

④ 色谱用的纤维素。可通过依次用氯仿、乙醇、水、乙醇、氯仿及丙酮洗涤的方法来纯化。更广泛应用的纯化方法是分别用氨水、水、盐酸、水、丙酮及乙醚洗涤后,再真空干燥。将滤纸用 0.1mol/L 的草酸或柠檬酸洗涤几小时后再用蒸馏水反复洗涤来除去滤纸中的痕量金属。

1.4.5.3 快速分离色谱

将混合物中的各组分进行分离的一个更快捷的方法就是快速分离色谱(参见 Still et al. *J Org Chem* 43 2923 1978)。在快速分离色谱里,洗脱剂在约 1~4atm[●]下通过柱子。在色谱柱下端有一个相对较长的锥销,用一个活塞将其关闭,在其较上端用活塞连接着一个球形物。也可选用专门设计的带有溶剂槽的色谱柱(实例参见 Aldrich 玻璃仪器的化学目录部分)。使用时锥销处塞上棉花或石英和纤维及约 1cm 洗过的细沙(沙是可有可无的),接着将吸附剂以干粉的形式直接装到柱中,也可将其用溶剂制成浆状再装至柱中,填充高度约为柱高的 1/3。为了在较高压力下减慢移动速度,需采用精细级别的吸附剂如粒径为 0.040~0.063mm 的二氧化硅 60 目、230~400 目(Merck)。吸附剂的顶端铺一层约 1cm 的洗过的细沙。将混合物溶解在最少量的溶剂中,再将该溶液加入到柱的上端,即刻打开柱下面的活塞,使混合物溶液在重力作用下沿着吸附剂流动。柱的顶部装有洗脱剂,上边的活塞用一个管与氮气瓶或压缩空气相连,并借助压力表将其调到想要的压力。将下边的活塞打开,快速收集各组分,直至洗脱剂已经到达柱中吸附剂的顶部(注意不要让柱变干)。如果想要进一步洗脱的话,可将两个活塞都关上,向柱中加入更多的洗脱剂,再重复前面的操作。如想实现梯度洗脱,可将柱的顶部进行改进。也可选择另一种用作梯度洗脱的仪器,用一个长的管将其连在上面的活塞上,同时放在比柱高的位置,以产生想要的液静压。快速分离色谱在常压下比常规色谱更有效,分离能力更高,同时所用时间也相对较短。如果一个混合物在 TCL 上各组分能得到很成功的分离,则意味着采用相同的吸附剂可在快速分离色谱上进行大规模的分离并能得到想要的分离效果。

1.4.5.4 离子对色谱法(PIC)

混合物中如果包含有离子化合物(如酸和/或碱)、不能电离的化合物及两性离子,则可用离子对色谱法(PIC)对其进行分离。离子对色谱法采用“反相”技术(Eksberg and Schill *Anal Chem* 45 2092 1973)。固定相是亲脂性的,如 μ -BONDAPAK C₁₈或其他任何一种能与水互溶的吸附剂。流动相是水或含有酸性或碱性平衡离子的甲醇水溶液。因此流动相包括强酸的稀溶液(如 5mmol/L 的 1-磺酸基庚烷)或强碱的稀溶液(如 5mmol/L 的磷酸四丁基铵),在操作 pH 值(一般在 2~8 之间)条件下它们是完全离子化的。固定相中混合物里的中性粒子与溶解在流动相中各自的平衡离子(阳离子或阴离子)之间会建立一种平衡,平衡的程度取决于混合物中的各组分的电离常数以及未电离的组分在固定相中的溶解度。由于电离常数及各组分在固定相中的溶解度将随流动相中水/甲醇的比值而变化,因而可以通过逐步改变水/甲醇的比例(梯度洗脱)来提高分离效果。如果化合物被洗脱得太快,则应增加流动相中水的含量,如每次增加 10%。相反,如果化合物不动或移动太慢,则应增加流动相中甲醇的含量,每次增加 10%。

在液相色谱中给液相加压一般可提高分离效果(参见 HPLC)。同样,如果在 PIC 色谱法中给流动相一个压力也可以提高柱的效率(Wittmer, Nuessle and Haney *Anal Chem* 47 1422 1975)。

1.4.5.5 离子交换色谱法

离子交换色谱法涉及一种静电作用过程,此静电作用取决于使带相反电荷的离子形成静止组合的各种离子不同的相对吸引力。固定相可以是具有固定 pH 值的缓冲水溶液,也可以是可随着分离的需要, pH 值持续增加或降低的混合缓冲水溶液。这种形式的液相色谱也可以在较高入口液压的条件下完成,同时可以提高柱的效力。

(1) 离子交换树脂 离子交换树脂是由连有许多可离子化的基团、具有弹性并不能溶解的网状结构烃微粒组成的。通常采用的材料有合成的离子交换树脂,如由交联的聚苯乙烯制成,聚苯乙烯上连有不会扩散的

● 1atm=101325Pa。

离子或可离子化的基团。具有相对较高交联度的树脂(8%~12%)适合于小离子的色谱分离,而具有相对较低交联度的树脂(2%~4%)则适合于大分子的色谱分离。带有连在刚性基底上苯基的含水凝胶(Phenyl-Superose/Sephacrose, Pharmacia-Amersham Biosciences)或含有新戊基链的含水凝胶(Alkyl-Superose, Pharmacia-Amersham Biosciences)可用于亲水体系中(Superose 是一种交联琼脂糖介质,为尺寸几乎均匀的小珠)。这些基团可进一步区分为强基团如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NR}_3^+$,及弱基团如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 等。它们的电荷通过扩散的离子来平衡,柱子的运转能力取决于对这些离子的置换能力以及选择性。发生交换主要是靠静电相互作用,但吸附力和氢键也很重要。以下是一些常用阴离子的相对亲和力的典型序列,是采用季铵(强碱)阴离子交换柱测得的,其通过柱的能力与该顺序相反:

氟化物<乙酸盐<碳酸氢盐<氢氧化物<甲酸盐<氯化物<溴酸盐<亚硝酸盐<氰化物<溴化物<铬酸盐<硝酸盐<碘化物<硫氰酸盐<草酸盐<硫酸盐<柠檬酸盐。

当采用一个胺(弱碱)氯化物的阴离子交换柱来测量时,对一些常用阴离子的相对亲和力的顺序如下:

氟化物<氯化物<溴化物<碘化物<乙酸盐<钨酸盐<磷酸盐<砷酸盐<硝酸盐<酒石酸盐<柠檬酸盐<铬酸盐<硫酸盐<氢氧化物。

采用强的阳离子交换柱(如带有一 SO_3H 基)来测量时,则通常情况下多价的离子比一价离子或二价离子亲和力更强,典型的序列如下:

$\text{Th}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} = \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} = \text{Mg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} = \text{Mn}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Tl}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ = \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$ 。

因此如果钠盐被重金属离子污染了,则可以将其水溶液通过这样的一个钠离子交换柱,溶液中的重金属离子将被柱中的钠离子取代而除去。在稀溶液里这种效果最好。将足够强的碱金属盐或无机酸的溶液通过柱子,可以很容易地从离子交换柱上置换走所有其他的阳离子(柱子的再生依赖于该性质)。然而当阳离子位于上面序列的左边时,采用能形成络合物的粒子会更利于除去不要的离子。例如通过加入柠檬酸钠或乙二胺四乙酸钠可使铁从离子交换树脂中置换出来。

表 13 列出了一些较常用的商品化树脂。离子交换树脂的溶胀程度取决于聚合物中的交联键的量,因此制备交换柱应用湿的材料制备,制备时将该湿的材料以水悬浮液的形式加入到已部分装有水的柱中(这样可以避免裹入空气泡)。树脂的交换容量通常表示为交换物质的质量(mg)/湿树脂的体积(mL)。对于弱酸或弱碱类型的树脂,这种交换能力依赖于 pH 值;而对于大多数强酸或强碱类型的树脂,交换能力是常数,大概在 0.6~2 之间。

除了它们在交换无机离子方面的显著应用外,磺酸树脂已经用来纯化氨基酸、氨基糖、有机酸、肽、嘌呤、嘧啶、核苷、核苷酸以及多聚核苷酸。因此,有机碱可用于 H^+ 形式的树脂,该树脂将有机碱从中性的溶液中吸附后,经过水洗涤,可用合适的缓冲溶液或稀酸来顺序洗脱出来;也可以将碱溶液直接通过柱子,碱被置换出来的顺序由其 pK 值来控制。同样,强碱阴离子交换树脂已被用于交换醛和酮(以亚硫酸盐加合物的形式)、碳水化合物(以硼酸盐络合物的形式)、核苷、核苷酸、有机酸、磷酸酯以及糖醛酸。弱酸以及弱碱交换树脂已有广泛的应用,主要用于分解弱碱及弱酸粒子。对于将溶液去矿化,而对 pH 值没有大的改变,可采用混合床树脂。其制备方法是将以 H^+ 形式存在的阳离子交换树脂与以 OH^- 形式存在的阴离子交换树脂进行混合。商品化的混合床树脂有 Amberlite MB-1 (IR-120+IRA-400) 以及 Bio-Deminrolit (Zeo-Karb 225 及 Zerolit FF)。自指示型的后一种树脂也有商品供应。

(2) 离子交换纤维素和葡聚糖凝胶 有一种不同类型的离子交换柱,它是从纤维素制得的,通过向纤维素里引入酸或碱基团得到可控制酸碱强度的离子交换剂,该类型的离子交换柱被广泛用于生物化学中,用来纯化蛋白质、核酸以及酸性多糖。表 14 和表 15 给出了商品化的纤维素类型的树脂。AG501x8(Bio-Rad)是一个混合床树脂,包含有等量的 AG50W-x8 H^+ 型树脂、AG1-x8 OH^- 型树脂以及 Bio-Rex MSZ501 型树脂。当树脂失效时染色标识剂会有显示。将氨基酸的缓冲溶液通过一个 Chelex 20 或 Chelex 100 的柱子,可成功除去里面的阳离子,特别是过渡金属离子。树脂对金属的螯合能力取决于树脂所键连的亚氨基二乙酸盐基团。将 Chelex 分别用相当于两柱床体积的 1mol/L 盐酸、相当于两柱床体积的 1mol/L 氢氧化钠以及五柱床体积的水洗涤可使其再生。

离子交换纤维素有各种不同的粒径。重要的是“碎屑”的量应控制在最小,否则液体通过柱子的速度就会极慢,甚至不流动。具有较大范围粒径的纤维素在使用前应将其碎屑除去。除去方法是将其粉末悬浮在需要的缓冲溶液中,静置 1h 后倾掉碎屑。此种分离显得比较浪费,但对于不在柱顶加高压的柱子想要获得合理的流速是很必要的。如果纤维素柱是通过干法填装的,则碎屑的就会均匀地分布在整个柱子里,也可获

得较好的流速。湿法填充柱子, 碎屑会上升到柱子的上部, 因而会发生堵塞。

几种离子交换纤维素在使用前需要再生以使纤维素复原。再生方法是: 将纤维素与 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液一起搅拌, 然后用水将其洗至中性, 再将其悬浮于 0.1mol/L 的盐酸中, 最后再用水将其洗至中性。当再生一个柱子时, 建议将柱子用含有所需平衡离子的盐溶液洗涤, 直到将离子的强度增加到 2mol/L。接着将纤维素用水洗涤, 如有必要可再重复一次。如果怀疑纤维素的纯度以及以前使用该纤维素进行纯化时所用的方法与此次的方法不同, 则可将纤维素多次再生。由于这些离子交换剂的基底主要是纤维素, 因而应避免将它们用于强酸 ($>1\text{mol/L}$) 或强碱 ($>1\text{mol/L}$) 的溶液中。

当储存离子交换纤维素, 或在长期使用时, 应避免上面生长微生物或发霉, 因为它们会缓慢地破坏纤维素。较好的微生物抑制剂有苯基汞化卤 (0.001%, 在弱的碱溶液里有效)、氯己啶 (双氯苯双胍己烷, 以 0.002% 的浓度用于阴离子交换剂)、0.02% 的叠氮化钠水溶液或 0.005% 的硫代水杨酸乙基汞 (硫柳汞, 在弱酸里用于阳离子交换剂最为有效)。三氯丁醇 (Chloretone, 0.05% 的浓度只有在弱酸溶液里才有效) 既可用于阴离子交换剂又可用于阳离子交换剂。大多数有机溶剂 (如甲醇) 是有效的抗菌剂, 但只有在高浓度时才有效。在使用前必须通过彻底洗涤柱子将这些抑制剂除去, 因为它们可能对待分离的物质有不利的影响 (如使酶或其他活性制剂失活)。

① 塞法戴克斯 (Sephadex)。其他碳水化合物基质如塞法戴克斯 (Sephadex, 基于葡聚糖) 有更均一粒度。它们比纤维素更快, 流速重复性更强, 同时可以直接使用而不用除去碎屑。塞法戴克斯 (Sephadex) 可适用于各种离子交换形式 (参见表 15), 是由交联的葡聚糖凝胶的颗粒组成, 该葡聚糖凝胶在水中及盐的水溶液中会溶胀。颗粒的尺寸越小, 分离的精度就越高, 但同时流速就会越慢。交联葡聚糖凝胶的典型应用是用来分离多肽、蛋白质、核酸及多糖混合物以及用于溶液脱盐。

塞法戴克斯是交联的葡聚糖凝胶的颗粒形式。Sephacrose CL 及 Bio-Gel 是来源于琼脂糖 (参见下文)。塞法戴克斯离子交换剂与纤维素不同, 它可使用的粒径范围很窄。这里有两种中型的 Sephadex G-25 及 G-50, 它们的干颗粒直径约为 50~100 μm 之间。有阳离子和阴离子 Sephadex。使用 Sephadex 离子交换剂的缺点之一是柱床体积随着 pH 值的改变会有很大的变化。Ultragels 也不同程度地有此缺点, 但是颗粒状的离子交换剂已被发展起来了, 如 Fractogels 和 Toyopearl, 它们的床体积就不会随着 pH 值的改变而变化。

② Sepharose (如 Sepharose CL 及 Bio-Gel)。是颗粒状的琼脂糖凝胶, 它对于高分子量物质的分离, 大分子的分子量的测定 (分子量 >5000), 以及酶、抗体、荷尔蒙的固定化等很有用, 经常用于亲和色谱法中。

在制备任何一种用于上述柱子的 Sepharose 时, 先将干粉除去, 在减压的条件下与水或合适的缓冲溶液相混合。也可以将溶液轻轻搅拌, 直到所有的空气泡被除去。由于一些湿粉会随着 pH 值或离子强度的改变而可逆地改变体积 (参见上文), 因此, 填充柱子时, 必须考虑到因 pH 值或盐的浓度改变而引起的体积增加, 以免填充物溢出。

③ 可以通过将 30~40g (干重) 的 Cellex CM 离子交换纤维素用 500mL 1mmol/L 的半胱胺酸盐处理来纯化。处理后用布氏漏斗过滤, 滤饼再悬浮于 500mL 0.05mol/L NaCl-0.5mol/L NaOH 中, 过滤后, 滤饼再悬浮于 500mL 蒸馏水中, 再过滤。一直重复此操作, 直到洗涤液中不含氯离子。再将滤饼悬浮于 500mL 0.01mol/L 的缓冲溶液中 (在色谱需要的 pH 值下), 过滤, 最后一步重复几次。

④ Cellex D 及其他阴离子纤维素用 0.25mol/L NaCl-0.25mol/L NaOH 溶液洗涤, 再用去离子水洗涤两次, 接着再用 0.25mol/L 的 NaCl 洗涤, 再用水洗至无氯离子。接着将 Cellex 像上文所描述的那样用需要的缓冲溶液进行平衡。

⑤ 晶状羟磷灰石是一种有结构组织良好的高极性的材料, 在缓冲水溶液里强烈吸附大分子, 如蛋白质和核酸, 并通过与带电荷的磷酸根基团及钙离子的相互作用以及物理吸附而使它们分离。因此该方法在实质上不完全属于离子交换法。鉴于其可以忽略低分子量粒子的吸附, 因而单螺旋链及双螺旋链的 DNA 很容易通过该方法进行色谱分离。

1.4.5.6 凝胶过滤

颗粒状类似凝胶的湿 Sephadex 能够使小分子如无机盐自由地扩散于其中, 而蛋白质分子不能扩散于里面。因此, 可以通过一个 Sephadex 柱彻底除去蛋白质溶液里所含的盐。也可以用此方法除去多糖里的单糖及其他小分子, 因为它们具有不同的阻滞作用。同样地也可以将氨基酸从蛋白质及大的肽分子里分离出来。

采用 Sephadex G-型 (50~200) 的凝胶过滤法对于分离相对分子质量超过 1000 的大分子最为有用。对于 Superose 来说其分离分子的分子量范围给定为 5000~5000000。低分子量的溶质 (如乙二醇类、苯醇类) 的分离可以采用 Sephadex G-10 (能分离的最高相对分子质量为 700), 及 Sephadex G-25 (能分离的最高相对分

子质量为 1500)。这些葡聚糖只用于水溶液。相反, Sephadex LH-20 和 LH-60 (通过 Sephadex 的羟丙基化制得) 可用来分离小分子 (相对分子质量低于 500), 并可采用大多数有机溶剂和水作为溶剂。

Sephasorb HP (超细, 通过交联葡聚糖的羟丙基化制得) 也可用于有机溶剂及水中小分子的分离, 此外其耐压高达 1400psi (每平方英寸磅数), 因而也可用于高效液相色谱 (HPLC) 中。这些凝胶在 pH 值为 2~12 之间使用效果最好, 因为过高或过低 pH 值的溶液会使它们缓慢分解 (进一步的信息参见第 6 章)。

1.4.5.7 高效液相色谱 (HPLC)

当在液相色谱柱的入口处加压时, 色谱柱的分离效率能提高几个数量级。这一方面是由于增加了液体流过色谱柱的速率, 另一方面是可以填充具有较大表面积细颗粒。由于柱效率的提高, 此方法也通常被称为高效液相色谱、高压液相色谱或高速液相色谱。此方法在化学及生物化学领域非常重要。

高效液相色谱仪器由能提供柱入口压力的液压系统、色谱柱、检测器、数据储存及输出装置 (通常是计算机) 等组成。HPLC 中的压力变化范围从几个 psi 到 4000~5000psi。最常用的压力范围是 500~1800psi。液压系统高压组件采用由不锈钢或抗腐蚀耐高压的金属管材制成的管, 液压系统低压组件 (如压力最大约为 500psi) 采用塑料管和塑料连接管。虽然提高温度对液相色谱柱的分离效力的影响很小, 但温度的微小变化仍会扰乱柱的平衡, 因而建议将色谱柱置于恒温装置里进行操作以提高再现性。柱中的填充物 (固定相) 是专门制备的能耐高压的物质, 它可以是吸附剂 (用于吸附或固液 HPLC), 也可以是用高沸点液体 (如硫酸十八烷基酯, 用于反相 HPLC、液-液 HPLC 或离子对 HPLC 中) 饱和的材料, 还可以是离子交换材料 (用于离子交换 HPLC 中), 或者是一种具有高渗透性的非离子型凝胶 (用于高效凝胶过滤)。流动相可以是水、缓冲溶液、盐溶液、有机溶剂或它们的混合液。较常采用的检测器有用于吸光性物质检测的紫外吸收、可见分光光度、二极管阵列或荧光检测器, 以及用于透明物质检测的示差折光检测器和蒸发光散射检测器。当分子不含有发色团时, 紫外检测是无效的。当采用紫外吸收检测时, 用于洗脱的溶剂要慎重选择, 确保其在检测时不干扰检测结果。示差折光检测的灵敏度通常比吸光检测的灵敏度低十倍甚至更多。同时采用溶剂梯度洗脱时很难采用示差折光检测系统。当物质易于被氧化或还原时如酚类化合物、硝基化合物及杂环化合物等, 采用电化学检测器来进行检测是有效的。这些检测器可通过氧化及还原这些物质, 利用这个过程在记录器上得到相应检测信号。

检测器的样品体积很小 (约 5 μ L), 因而检测效果很好。分析柱的所需体积也很小 (1m 的柱子约 2mL), 因而分析结果能很快获得。对于制备实验, 常采用大的柱子, 并可以用同样的仪器。大多数仪器有溶剂混合室, 用于溶剂梯度洗脱及离子梯度洗脱。溶剂梯度 (两种溶剂), 或 pH 值, 或离子梯度可以通过线性改变或指数改变的方法来进行调节。

有两种不同类型的 HPLC 柱可供选用。预填充柱是具有在两端用螺纹连接毛细管的金属外套包裹的柱子。卡套柱 HPLC 柱比前者便宜, 需用卡套固定器, 当卡套与固定器的凹槽相匹配时则不需螺纹, 同时各连接片可重复使用。从 Alltech、Supelco (参见 www.sigmaaldrich.com)、Waters (www.waters.com)、Agilent Technologies (www.chem.agilent.com)、Phenomenex (www.phenomenex.com)、YMC (www.ymc.co.jp/en/)、Merck (www.merck.de)、SGE (www.sge.com) 及其他的一些主要的公司可以购买到范围广泛的 HPLC 柱 (包括保护柱即小的预填充柱)。这些柱里也包括含有手性键合相 (固定相) 的能分离对映体混合物的柱子, 如 Chiralpak AS 柱和 ChirexTM 柱 (如从 Restek 公司购买参见 www.restekcorp.com, 从 Daicel 公司购买参见 www.daicel.co.jp/indexe.html)。

HPLC 系统与质谱仪联用 (LC-MS) 是极为重要的分离与鉴定物质的一种方法。虽然 LC-MS 测试费用较高, 但相信它必将会被更多的实验室所使用。

1.4.5.8 其他类型的液相色谱

用于特定目的色谱分离的新固定相不断地被研制出来。电荷转移吸附色谱法利用含有芳香化合物的固定相, 依靠物质与固定相形成电荷转移络合物 (有时会有颜色) 的能力来分离芳香化合物。这种分离是通过形成的络合物的稳定性的差异来实现的 (Porath and Dahlgren *Caldwell J Chromatogr* 133 180 1977)。

在金属螯合吸附色谱法中, 金属通过与色谱柱中所含有的双齿或三齿配体的部分螯合而被固定。该方法可用于分离能与柱中固定的金属形成螯合物的物质, 而分离的实现与否依赖于各种配体的稳定常数 (Porath, Carlsson, Olsson and Belfrage *Nature* 258 598 1975; Loennerdal, Carlsson and Porath *FEBS Lett* 75 89 1977)。

亲和色谱法是色谱法的其中一种应用, 已在生物化学中被广泛使用, 并且在酶的纯化方面有了新的突破。该色谱法是将一种特定的酶抑制剂通过共价键连在固定相上 (如 AH-Sepharose 4B 用作酸性抑制剂,

CH-Sepharose 4B 用作碱性抑制剂), 此抑制剂与被抑制的特定的酶有很强的成键作用, 而允许所有其他的蛋白质通过色谱柱。然后将酶用一种具有很高离子强度的溶液 (如 1mol/L 的氯化钠), 或用含有底物的或此特定酶的可逆抑制剂的溶液来洗脱 (采用一个混合床凝胶的凝胶过滤法可将酶中的离子介质除去)。同样, 一个固定了的外源凝集素可以与糖蛋白中的糖部分相互作用。最常采用的基底是交联的 (4%~6%) 琼脂糖和聚丙烯酰胺凝胶。许多用于核苷、辅酶和各种维生素、氨基酸、肽、外源凝集素及相关的大分子和免疫球蛋白的吸附剂已经商品化。通过将物质进行柱色谱分离大多数纯化都可以实现, 分离柱可以重复使用。

亲和色谱法可以是生物特异性的, 例如用于抗体-抗原的相互作用; 或者是化学性的, 例如在硝酸盐与顺式二醇螯合中; 或者是其他未知的类型, 例如某种染色剂连上白蛋白及其他蛋白质时。

疏水吸附色谱利用被分离物质的疏水性质, 在生物化学中也有应用 (Hoitsce *Biochem Biophys Res Commun* 50 751 1973; Jennissen and Heilmayer Jr *Biochemistry* 14 754 1975)。与固定相有特定的共价结合的颜色法称为共价色谱分离, 该方法已被用于分离化合物, 以及将酶固定在一载体上 (此柱可用于进行专门的生物有机反应) (Mosbach *Method Enzymol* 44 1976; A. Rosevear, J. F. Kennedy and J. M. S. Cabral, *Immobilised Enzymes and Cells, A Laboratory Manual*, Adam Hilger, Bristol, 1987, ISBN 085274515X)。

1.4.6 干燥

1.4.6.1 除溶剂

当已重结晶的物质很稳定时, 从中除掉溶剂是很容易的。将用减压过滤 (可能会通过抽吸并空气干燥) 过的晶体放在加热炉里, 加热到所含溶剂的沸点以上 (但应该在此晶体的熔点之下), 再在干燥箱里进行冷却。当该方法不适合时, 通常也可在减压条件下进行加热, 如在 Abderhalden 干燥枪 (Abderhalden pistol) 里进行干燥。该干燥枪里有一个小室, 可以在外面用沸腾的溶剂的蒸气将它加热, 该小室可用水泵或其他真空泵将其抽空, 在小室的里面放置一个装有待干燥样品的小蒸发皿和一个容器, 里面装一种可回收使用的适当的干燥剂。可以在该干燥枪中用作沸腾溶剂的液体及它们的沸腾温度列在表 16 中。晶体也可采用电加热干燥枪来干燥。当加热温度不能超过室温时, 需在一个装有合适干燥剂的真空干燥箱里进行干燥。例如, 各种烃如环己烷和石油醚可用切碎的石蜡除去, 乙酸和其他酸可用颗粒状的氢氧化钠或氢氧化钾吸附除去。总的来说, 溶剂的除去比降低固体及液体中的水的含量到容许的水平更为容易。

1.4.6.2 除水

从固体中除去水分的方法取决于固体的热稳定性和容许的时间。最安全的方法是将固体放在装有浓硫酸、五氧化二磷、硅胶、氯化钙或一些其他干燥剂的真空干燥器里进行干燥。当干燥物质在空气中能稳定存在, 且熔点在 100℃ 以上时, 可直接在烘箱里进行干燥。其他情况下, 使用 Abderhalden 干燥枪 (Abderhalden pistol) 来干燥, 也可得到满意的结果。

干燥无机盐时, 通常最后得到的物质为水合物。在这种情况下, 被纯化的物质放在干燥器里, 使其在具有合适的水蒸气压的水溶液的上方达到平衡。表 17 给出了适合此方法的常用溶液。

干燥液体所用的干燥剂的选择更为有限, 因为需要避免所有可能与液体本身反应的物质。在有些情况下, 有机液体的直接蒸馏是一种干燥液体和固体都比较适合的方法, 尤其是能形成低沸点的共沸物时。这样的例子有丙酮、苯胺、苯、氯仿、四氯化碳、庚烷、己烷、甲醇、硝基苯、石油醚、甲苯和二甲苯。加入苯, 再通过蒸馏可以干燥乙醇。当想通过蒸馏法来获得无水的产品时, 仪器必须配有一个装有氯化钙或硅胶的保护管, 以免空气中的湿气进入到体系中 (许多无水有机液体很易吸湿)。将溶剂如苯、1,2-二甲氧基乙烷、乙醚、戊烷、甲苯和四氢呋喃在氮气条件下用钠线及二甲苯回流, 再分馏, 可除去里面所含的痕量的水。用氯化钙干燥, 再从氯化钙中进行蒸馏的方法来干燥可适用于许多溶剂的干燥, 包括苯胺、苯、叔丁胺、叔丁醇、2,4,6-三甲基吡啶、二异丙胺、二甲基甲酰胺、六甲基磷酰胺、二氯甲烷、乙酸乙酯、吡啶、四甲基乙二胺、甲苯和三乙胺等。从气体里除去水可通过物理方法或化学方法来实现, 通常是将水用低温阱中的干燥剂吸附除去。干燥剂的效力取决于水合后的化合物的蒸气压, 蒸气压越低, 气体中的湿气就越少。

大多数常用的检测确定有机液体中的水含量的特定的方法是 Karl Fischer 提供的 (参见 J. Mitchell and D. M. Smith, *Aquamestry*, 2nd Ed, J Wiley & Sons, New York, 1977~1984, ISBN 0471022640; Fieser and Fieser *Reagents for Organic Synthesis*, J. Wiley & Sons, NY, Vol 1, 528 1967, ISBN 0271616X)。其他的检测方法包括电导率测量及当液体冷却时, 最初出现浑浊时的温度的检测 (此法适用于水在其中微溶的液体)。向醇、酮、酯及一些酯中加入无水碘化钴 (蓝色) 是一种常用的检测这些物质中水的方法, 因碘化钴水合后的颜色变为粉色。利用水在红外谱的 3500cm⁻¹ 处有一个宽带, 有时可采用红外吸收法来检测不含羟基物质中的水。

关于无机吸收剂及干燥剂的进一步有用的信息，可去 SigmaAldrich 网址下的用于技术公告 AL-143 的 Technical Library 条目下查找。

1.4.6.3 常用干燥剂的强度和容量

通常将干燥剂分为三类：是否可与水可逆结合型、是否与水起化学反应（不可逆）型及分子筛型。第一类干燥剂的干燥强度随着所使用时的温度而变化，取决于形成的水合物的蒸气压。这就是为什么像无水硫酸钠、无水硫酸镁或无水氯化钙这样的干燥剂应在将液体加热前过滤出去的原因。属于这一类干燥剂的干燥强度按以下顺序降低：

$P_2O_5 \gg BaO > Mg(ClO_4)_2$, CaO , MgO , KOH (熔融), 浓 H_2SO_4 , $Al_2O_3 > KOH$ (颗粒状), 硅胶, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O > NaOH$ (熔融), 95% H_2SO_4 , $CaBr_2$, $CaCl_2$ (熔融) $> NaOH$ (颗粒状), $Ba(ClO_4)_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2 > CaCl_2$ (工业的) $> CuSO_4 > Na_2SO_4$, K_2CO_3 。

当需除去大量水时，只要干燥剂不与被干燥的物质起反应（如 $CaCl_2$ 会与醇及胺起反应，参见下文），通常将液体用硫酸钠或碳酸钾的浓溶液一起摇晃来进行初步干燥，或向液体里加入氯化钠使有机相盐析析出（如用于低级醇的干燥）。与水结合不可逆的干燥剂有碱金属、金属氢化物（第 2 章会进行讨论）及碳化钙。

1.4.6.4 各种干燥剂的适用性

氧化铝（在 175℃ 预热约 7h）。主要作为干燥器里的干燥剂，或者填充到柱子里，使液体能渗透通过。

铝汞齐。主要用来除去醇中所含的痕量的水，除水方法是将其加入醇中，加热回流，随后再蒸出。

氯化钡。适于干燥有机碱。

高氯酸钡。较贵。用于干燥器里，上面盖上一个金属罩。不适宜干燥需要接触的溶剂或有机材料，因为有爆炸的危险。

硼酸酐。主要用于干燥甲酸。制备方法是：将硼酸置于烘箱中，高温使其熔化，再在干燥器里冷却，并制成粉。

无水氯化钙。很便宜。吸水容量很大，在 30℃ 以下吸水生成六水氯化钙，但其吸水较慢，且效率不高。主要用来预干燥烷基卤化物、芳香卤化物、大多数酯、饱和烃以及芳香烃和醚。不适用于干燥醇和胺（会形成加合物）、脂肪酸、酰胺、氨基酸、酮、酚或一些醛和酯。氯化钙适于干燥以下气体：氢气、氯化氢、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫、氮气、甲烷、氧气、烷烃、醚、烯烃以及烷基氯化物。

氯化钙。参见第 2 章。

氧化钙。（使用前先预热到 700~900℃）。适合于干燥醇和胺，但不能彻底干燥。蒸馏前不必除去，但必须在蒸馏柱头处塞上一些玻璃丝，以免氧化钙粉末被带走。不适合于干燥酸性化合物和酯，适于干燥气态胺和氨。

无水硫酸钙。其制备方法是：将二水硫酸钙或 0.5 水硫酸钙在 235℃ 烘箱里加热 2~3h，用后可再生。商品化的无水硫酸钙有 Drierite。可生成 0.5 水硫酸钙 ($2CaSO_4 \cdot H_2O$)，因此其吸水容量比较低（自重 6.6% 的吸水量），因而最好用来干燥已部分干燥过的物质。与五氧化二磷及浓硫酸相比，无水硫酸钙是很有效的干燥剂。适于干燥大多数有机化合物。沸点在 100℃ 以下的溶剂也可以直接用硫酸钙蒸馏干燥。

无水硫酸铜 (II)。适于干燥酯和醇。当溶剂在水中微溶时（如苯或甲苯），采用无水硫酸铜干燥比用无水硫酸钠干燥要好。

氯化铝锂。参见第 2 章。

镁汞齐。主要用于除去醇中痕量的水，除水方法是将醇在镁汞齐存在的条件下回流并蒸出。

无水高氯酸镁商品化的高氯酸镁有 Dehydrite 牌，较贵。在干燥器里使用。不适宜干燥需要接触的溶剂或任何有机材料，因为有爆炸的危险。

无水硫酸镁。将七水硫酸镁在 300℃ 条件下减压干燥即可制得无水硫酸镁。比硫酸钠干燥更迅速有效，但微显酸性。其吸水容量较大，低于 48℃ 生成七水硫酸镁。适于大多数有机化合物的预干燥。

分子筛。参见后文。

五氧化二磷。用五氧化二磷干燥非常快捷有效，但操作较难，并只应该用于已经部分干燥过的有机材料，如已经用硫酸镁干燥过的有机材料的干燥。五氧化二磷可用于干燥酐、烷基卤化物、芳基卤化物、醚、酯、烃及腈，以及用于干燥器中；不适宜干燥酸、醇、胺或酮，以及可以消去一分子水的有机分子；适用于干燥以下的气体：氢气、氧气、二氧化碳、一氧化碳、二氧化硫、氮气、甲烷、乙烯和烷烃。五氧化二磷也可用于含有可从 Merck 处购得的 Sicapent 指示剂的载体之上。Sicapent 颜色的变化依赖于所含水的质量分

数,如:不含水时,Sicapent是无色的,含20%(质量分数)水时是绿色的,含30%(质量分数)水时是蓝色的。当干燥器里的水的含量较高时,五氧化二磷粉末的表面会覆盖上一层磷酸的硬壳,降低其效率。可用小铲将磷酸硬壳除去,露出干燥的粉末,以恢复其作为干燥剂的性质。

金属钾。其性质及应用与钠相似,但反应性比钠更强,也更危险。操作时要极为小心。

无水碳酸钾。具有中等效率和容量,形成二水合物。通过先振摇再过滤的方法,可用于醇类、碱类、酯类、酮类和腈类的初步干燥。也适用于盐析水溶性的醇类、胺类和酮类。不适用于酸类、酚类、硫醇类和其他酸性物质。

氢氧化钾。固体氢氧化钾是很快速而有效的干燥剂。它的用途几乎完全局限于有机碱的初步干燥。或者是,有时先将有机碱和氢氧化钾浓溶液振摇以除去里面大量的水分。不适用于酸类、醛类、酮类、酚类、硫醇类、酰胺类和酯类。也用于干燥气态的胺和氨气。

硅胶。颗粒状硅胶是商品化干燥剂,常用作干燥气体、置于干燥器内及物理仪器(pH计、分光光度计、天平)内(因为其化学惰性)。它的干燥作用基于物理吸附,所以必须在室温或低于室温下使用。通过在硅胶中加入氯化钴,它可以自指示(干时蓝色,湿时粉红色)。当颜色从蓝色变为粉红色时,必须放进烘箱内110℃进行再干燥。

金属钠。用时切成细丝状或片状,用于已经进行过部分干燥(如用氯化钙或硫酸镁)的醚、饱和烃和芳烃的更彻底的干燥。不适用于酸类、醇类、卤代烃类、醛类、酮类、胺类和酯类。有水时反应非常猛烈,能引起易燃液体失火。

氢氧化钠。性质和用途类似于氢氧化钾。

钠钾合金。块状使用。熔点比钠低,所以可以很容易地通过摇动进行表面更新。性质和用途类似于钠。

无水硫酸钠。吸水容量大,在33℃以下生成十水合物,但干燥缓慢而且效率低,特别对于微溶于水的溶剂更是如此。它适用于对大多数类型的有机化合物的初步干燥。

浓硫酸。广泛用于干燥器内。适于干燥溴、饱和烃、脂肪族和芳香族卤化物。也适用于干燥下列气体:氢气、氮气、二氧化碳、一氧化碳、氯气、甲烷和烷烃。不适用于醇类、碱类、酮类或酚类的干燥。也可用于Sicacide(购于Merck)指示剂载体上的干燥。根据水的百分含量,Sicacide颜色发生变化[例如:干燥的Sicacide为红紫色,含27%(质量分数)的水变为淡紫色,含33%(质量分数)的水颜色为淡黄色至无色。]

为方便起见,在表18中,上述许多干燥剂列于有机化合物分类下,因它们更多地用于有机试剂的干燥。

1.4.6.5 分子筛

分子筛是由结晶硅酸盐(硅铝酸钠和硅铝酸钙)组成的一类吸附剂。通过加热除去结晶水,在晶格内即遗留下分子尺寸大小的孔穴。这些孔穴有均匀的尺寸并容许小分子进入晶体,但大分子不能进入。这种筛分作用解释了它为什么能用作气体和液体的很有效的干燥剂。这类分子筛的孔径随着构成晶格的阳离子的变化可以得到修饰(在一定范围内)。目前分子筛有以下四种类型。

(1) **3A型分子筛** 结晶型硅铝酸钾,孔径大约是0.3nm。这种分子筛适合于干燥液体,如丙酮、乙腈、甲醇、乙醇和2-丙醇,还可以干燥气体,如乙炔、二氧化碳、氨气、丙烯和丁二烯。这种物质供应颗粒状或小片粒状。

(2) **4A型分子筛** 结晶型硅铝酸钠,孔径大约是0.4nm,因而除水外,可以吸附乙烷分子(但不能吸收丁烷)。这种类型的分子筛适合于干燥氯仿、二氯甲烷、乙醚、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、吡啶和二异丙醚。还可用于低压空气的干燥。这种物质的供应方式是颗粒状、片粒状或粉末状。

(3) **5A型分子筛** 结晶型硅铝酸钙,孔径大约是0.5nm,这种分子筛能比4A型分子筛吸附更大的分子。例如,除上面提到的物质,还有丙烷、丁烷、己烷、高级正烯烃、正丁醇和更高级的伯醇,环丙烷能被吸附,但带有支链的C₆的烃类、环烃如苯和环己烷、或仲醇和叔醇、四氯化碳或三氟化硼等不能被吸附。尽管有机液体如四氢呋喃(THF)和二氧杂环己烷也能用这种分子筛干燥,但此类分子筛通常适于干燥气体。

(4) **13X型分子筛** 结晶型硅铝酸钠,孔径大约是1nm,除能吸附上述5A型分子筛能吸附的所有物质,它还能够吸附许多支链和环状化合物。

分子筛不适用于强酸,但在pH值为5~11范围内都是稳定的。

由于其选择性,所以分子筛的优势超过了硅胶、氧化铝或活性炭,特别是它们对水、极性分子和不饱和的有机化合物有很高的亲和力。当被除去的杂质浓度越低,它们的相对效率越高。例如:在25℃和相对湿度

度 2% 时, 5A 型分子筛能吸收 18% (质量分数) 的水, 而硅胶和氧化铝吸收分别为 3.5% 和 2.5% 的水。即使在 100℃, 相对湿度为 1.3% 时, 分子筛也能吸收大约 15% 的水。

分子筛较优先结合水分子说明了这种物质为什么能够用来干燥乙醇, 及分子筛为什么是最普遍使用的有效干燥剂。将最初水含量为 0.5% 的乙醇经一个 144cm 长的装有 4A 型分子筛的柱子渗滤, 水含量可以降到 10^{-5} 。吡啶干燥也能获得类似的结果。

分子筛在纯化方面主要应用于:

① 干燥含有痕量水的气体或液体。

② 高温下干燥气体。

③ 从气流内选择性的除去杂质 (包含水)。例如: 从空气或乙烯中除去二氧化碳; 从氮气中除去氧化氮; 从乙醚中除去甲醇。通常, 二氧化碳、一氧化碳、氨气、硫化氢、硫醇、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷和丙烯都可以在 25℃ 下很容易地除去。混合气体内, 极性较大的优先被吸附。

下面的应用包括从支链或环状分子中除去直链分子。例如, 5A 型分子筛能够吸附正丁醇, 但不能吸收它的支链异构体。类似地, 它能从苯内分离出正十四烷, 或从甲基环己烷内分离出正庚烷。

下面的液体都可以用分子筛干燥: 丙酮、乙腈、丙烯腈、烯丙基氯、乙酸戊酯、苯、丁二烯、正丁烷、丁烯、乙酸丁酯、正丁胺、正丁基氯、四氯化碳、氯乙烷、1-氯-2-乙基己烷、环己烷、二氯甲烷、二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,1-二甲氧基乙烷、二甲醚、2-乙基己醇、2-乙基己胺、正庚烷、正己烷、异戊二烯、异丙醇、二异丙醚、甲醇、甲乙酮、氧气、正戊烷、苯酚、丙烷、正丙醇、丙烯、吡啶、苯乙烯、四氯乙烯、甲苯、三氯乙烯和二甲苯。此外, 也可用于干燥下列气体: 乙炔、空气、氩气、二氧化碳、氯气、乙烯、氟气、氢气、氯化氢、硫化氢、氮气、氧气和六氟化硫。

使用后, 分子筛可以通过在 300~350℃ 下加热几个小时来再生, 在干燥的惰性气流中如氮气下或真空下进行更好, 接着在干燥器内冷却。用于干燥易燃溶剂的分子筛, 在再生之前必须采取特殊的预防措施。

然而, 在用分子筛干燥有机液体时一定要小心地进行操作。当用 4A 型分子筛通过液相中干燥丙酮、1, 1,1-三氯乙烷和甲基叔丁基醚等样品时会形成可观数量的杂质 (Connett *Lab Pract* 21 545 1972)。其他反应性较小类型的分子筛可能更为适用, 但是, 通常应该先做个初步试验来确认没有不想要的反应发生。4A 和 5A 型分子筛的对比数据列于表 19。

1.4.7 其他技术

1.4.7.1 冷冻-脱气-熔化和清洗

挥发性的杂质, 如痕量的低沸点的残余溶剂或氧气, 对液体样品或溶液样品的存储是非常不利的。这些杂质可以通过冷冻-脱气-熔化循环来除去。这包括在一合适的容器中 (这个容器应该足够大, 避免液体凸起时污染真空管线), 将其用有效的液氮阱连接到真空管线, 在高真空中冷冻液体物质。接着将冷冻的样品解冻直到液化, 保持在这种状态一段时间 (大约 10~15min), 再冷冻样品, 这样循环重复几次, 一直保持真空。这个过程同样适用溶液, 像纯化液体一样。例如可以作为从溶液中除去氧气的一种方法, 以使其适用于 NMR 和其他表征。如果溶液中存在氮气、氦气或氩气, 不属于严重污染, 那么这些气体可以用来清除溶液中的气体, 例如氧气、二氧化碳和挥发性杂质可以在室温或稍微高点的温度用 N_2 、He 或 Ar 净化。用于吹洗净化的气体接着用冷冻-脱气-解冻循环的办法除去, 或直接保持在真空状态下几个小时来除去。带螺纹螺帽的特种 NMR 管和 PTFE 真空管 (Wilmad) 对 NMR 样品的冷冻解冻是方便的。或者也可用带 “J Young” 阀门的 NMR 管。

1.4.7.2 真空管线、Schlenk 和手套箱技术

对空气或水蒸气敏感的物质应利用这些技术进行。真空管线的方法利用气体的定量传输和 P (压力)- V (体积)- T (温度) 测量及挥发物质的阱间分离。

在惰性气体下用 Schlenk 型仪器工作时更加便利。Schlenk 方法的原理涉及一烧瓶, 其上接有一个标准的磨口玻璃接口和一个带有旋塞的侧支管。这个体系通过抽空并用惰性气体 (经常是氮气, 有时是氩气) 充满进行清洗, 重复这个过程直到气相中的杂质降低到合格的限度。商品化的 Schlenk 玻璃仪器品种繁多 [例如可参考 Aldrich 化学制品目录及相关技术通报 AL-166 (Chemical Catalog and the associated technical bulletin AL-166)]。有了这些特制的玻璃仪器, 在重结晶、过滤、升华和转移中均可保持惰性气氛。

注射技术已经应用在小剂量操作上, 而当有必要进行大剂量的或更烦琐的操作步骤时, 可以利用干燥箱 (手套箱) 或干燥室进行。

1.5 缩写

期刊采用其在化学文摘服务资料索引 (CASSI) 中规定的名称, 每一个缩写词后面的省略点被省略。在第4~6章中的缩写词是一些常用形式, 例如: distn 代表蒸馏、filted 代表过滤、cone 代表浓缩和 vac 代表真空。

1.6 表格

表1 常见的不互溶的或微溶的溶剂对

四氯化碳与乙醇胺、乙二醇、甲酰胺或水
二甲基甲酰胺与环己烷或石油醚
二甲亚砜与环己烷或石油醚
乙醚与乙醇胺、乙二醇或水
甲醇与二硫化碳、环己烷或石油醚
石油醚与苯胺、苯醇、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、甲酰胺、糠醇、苯酚或水
水与苯胺、苯、苯醇、二硫化碳、四氯化碳、氯仿、环己烷、环己醇、环己酮、乙醚、乙酸乙酯、异戊醇、甲乙酮、硝基甲烷、磷酸三丁酯或甲苯

表2 缓冲水溶液

近似 pH 值	组 成
0	0.5mol/L 硫酸或 1mol/L 盐酸
1	0.1mol/L 盐酸或 0.09mol/L 硫酸
2	0.01mol/L 盐酸或 0.0065mol/L 硫酸 或 50mL 0.1mol/L 甘氨酸(也可以是 0.1mol/L NaCl)+50mL 0.1mol/L 盐酸
3	20mL 0.2mol/L Na_2HPO_4 +80mL 0.1mol/L 柠檬酸 或 50mL 0.1mol/L 甘氨酸+22.8mL 0.1mol/L 盐酸于 100mL 中
4	38.5mL 0.2mol/L Na_2HPO_4 +61.5mL 0.1mol/L 柠檬酸 或 18mL 0.2mol/L NaAc+82mL 0.2mol/L 乙酸 70mL 0.2mol/L NaAc+30mL 0.2mol/L 乙酸
5	或 51.5mL 0.2mol/L Na_2HPO_4 +48.5mL 0.1mol/L 柠檬酸
6	63mL 0.2mol/L Na_2HPO_4 +37mL 0.1mol/L 柠檬酸
7	82mL 0.2mol/L Na_2HPO_4 +18mL 0.1mol/L 柠檬酸
8	50mL 0.1mol/L 三羟甲基氨基甲烷缓冲液+29mL 0.1mol/L 盐酸于 100mL 中 或 30 mL 0.05mol/L 硼砂+70mL 0.2mol/L 硼酸
9	80mL 0.05mol/L 硼砂+20mL 0.2mol/L 硼酸
10	25mL 0.05mol/L 硼砂+43mL 0.1mol/L NaOH 于 100mL 中 或 50mL 0.1mol/L 甘氨酸+32mL 0.1mol/L NaOH 于 100mL 中
11	50mL 0.15mol/L Na_2HPO_4 +15mL 0.1mol/L NaOH
12	50mL 0.15mol/L Na_2HPO_4 +75mL 0.1mol/L NaOH
13	0.1mol/L NaOH 或 KOH
14	1mol/L NaOH 或 KOH

注: 这些缓冲溶液适用于紫外光谱分析。另外, 在 20℃ 下, pH 范围在 2.2~11.6 之间, 具有较低但却较稳定离子强度 ($I=0.01$) 的一系列精确的缓冲溶液参见 Perrin *Aust J Chem* 16 572 1963。“于 100 mL 中”意思是加纯水使溶液达到 100mL。

表3A 预测的压力对沸点的影响 (一)

压力 /760mmHg	温 度/℃									
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
0.1	-111	-99	-87	-75	-63	-51	-39	-27	-15	-4
0.2	-105	-93	-81	-69	-56	-44	-32	-19	-7	5
0.4	-100	-87	-74	-62	-49	-36	-24	-11	2	15

续表

压力 /760mmHg	温 度/℃									
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
0.6	-96	-83	-70	-57	-44	-32	-19	-6	7	20
0.8	-94	-81	-67	-54	-41	-28	-15	-2	11	24
1.0	-92	-78	-65	-52	-39	-25	-12	1	15	28
2.0	-85	-71	-58	-44	-30	-16	-3	11	25	39
4.0	-78	-64	-49	-35	-21	-7	8	22	36	51
6.0	-74	-59	-44	-30	-15	-1	14	29	43	58
8.0	-70	-56	-41	-26	-11	4	19	34	48	63
10.0	-68	-53	-38	-23	-8	7	22	37	53	68
14.0	-64	-48	-33	-23	-2	13	28	44	59	74
16.0	-61	-45	-29	-14	2	17	33	48	64	79
20.0	-59	-44	-28	12	3	19	35	50	66	82
30.0	-54	-38	-22	-6	10	26	42	58	74	90
40.0	-50	-34	-17	1	15	32	48	64	81	97
50.0	-47	-30	-14	3	19	36	52	69	86	102
60.0	-44	-28	-11	6	23	40	56	73	86	107
80.0	-40	-23	-6	11	28	45	62	79	97	114
100.0	-37	-19	2	15	33	50	67	85	102	119
150.0	-30	-12	6	23	41	59	77	95	112	130
200.0	-25	-7	11	29	47	66	84	102	120	138
300.0	-18	1	19	38	57	75	94	113	131	150
400.0	-13	6	25	44	64	83	102	121	140	159
500.0	-8	11	30	50	69	88	108	127	147	166
600.0	-5	15	34	54	74	93	113	133	152	172
700.0	-2	18	38	58	78	98	118	137	157	177
750.0	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
770.0	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
800.0	1	21	41	61	81	101	122	142	162	182

注：如何使用这个表格：以在 760mm Hg 的压力下、沸点为 80℃ 一个液体为例，此表给出了该液体在压力为 0.1~800mm Hg 下的所有沸点，因此，在 50mm Hg 压力下，该液体的沸点为 19℃，而在 2mm Hg 压力下沸点将降到 -30℃。

表 3B 预测的压力对沸点的影响（二）

压 力 /760mmHg	温 度/℃										
	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400
0.1	8	20	32	44	56	68	80	92	104	115	127
0.2	17	30	42	54	67	79	91	103	116	128	140
0.4	27	40	53	65	78	91	103	116	129	141	154
0.6	33	40	59	72	85	98	111	124	137	150	163
0.8	38	51	64	77	90	103	116	130	143	156	169
1.0	41	54	68	81	94	108	121	134	147	161	174
2.0	53	66	80	94	108	121	135	149	163	176	190
4.0	65	79	93	108	122	136	151	156	179	193	208
6.0	72	87	102	116	131	146	160	175	189	204	219
8.0	78	93	108	123	137	152	167	182	197	212	227
10.0	83	98	113	128	143	158	173	188	203	218	233
14.0	90	105	120	136	151	166	182	197	212	228	243
18.0	95	111	126	142	157	173	188	204	219	235	251
20.0	97	113	129	144	160	176	191	207	223	238	254
30.0	106	123	139	155	171	187	203	219	235	251	267
40.0	113	130	146	162	179	195	211	228	244	260	277

续表

压 力 /760mmHg	温 度/℃										
	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400
50.0	119	135	152	168	185	202	218	235	251	268	284
60.0	123	140	157	174	190	207	224	241	257	274	291
80.0	131	148	165	182	199	216	233	250	267	284	301
100.0	137	154	171	189	206	223	241	258	275	293	310
150.0	148	166	184	201	219	237	255	273	290	308	326
200.0	156	174	193	211	229	247	265	283	302	320	338
300.0	169	187	206	225	243	262	281	299	318	337	355
400.0	178	197	216	235	254	273	292	311	330	350	369
500.0	185	205	224	244	263	282	302	321	340	360	379
600.0	192	211	231	251	270	290	310	329	349	368	388
700.0	197	217	237	257	277	296	316	336	356	376	396
750.0	200	220	239	259	279	299	319	339	359	379	399
770.0	200	220	241	261	281	301	321	341	361	381	401
800.0	202	222	242	262	282	302	322	342	362	382	403

注：如何利用这个表格：以在 760mm Hg 的压力下、沸点为 340℃ 的一个液体为例，此表给出了该液体在压力 0.1~800mm Hg 下的所有沸点，因此，在 100mm Hg 压力下，该液体的沸点为 258℃，而在 0.8mm Hg 压力下其沸点是 130℃。

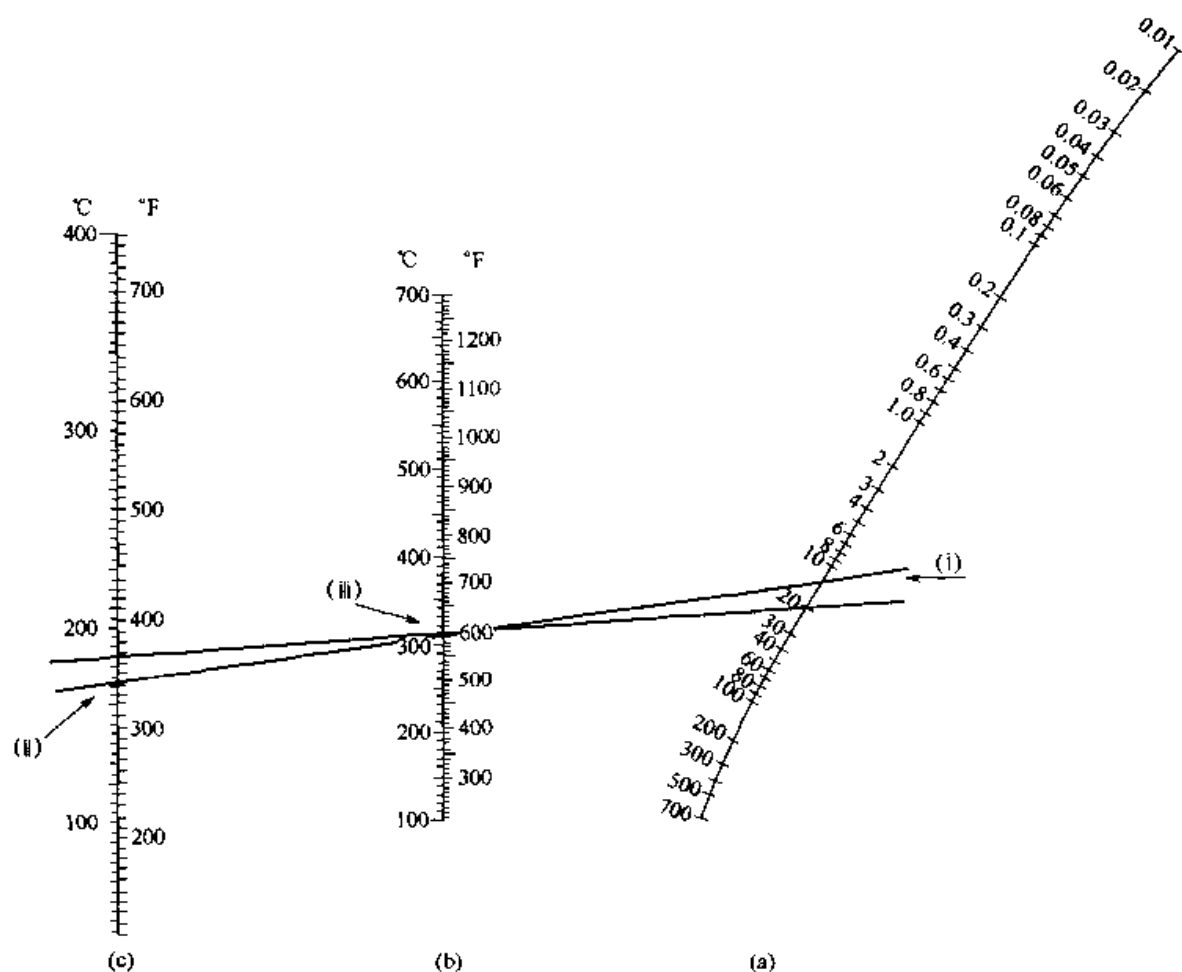


图1 列线图

(a) 压力(P)/mmHg; (b) 760mmHg 下的校正沸点;
(c) 在压力(P)/mmHg 下观测到的沸点

如何使用图 1:

你可以用这个列线图去估计某物质在特定压力下的沸点。例如: 在 14mmHg 下, 4-甲氧基苯磺酰氯的沸点是 173℃。因此, 如果想知道这个化合物在 760mmHg (大气压) 下的沸点是多少, 首先在曲线(a)(压力线) 14mmHg 压力的地方画一个点, 如图中所示点(i); 接着在曲线(c)(观察到的沸点) 找到 173℃ (或在尽可能接近处), 如图中所示点(ii); 用直尺, 在点(i) 和点(ii) 之间画一条线, 与曲线(b) 相交于一点, 此点为点(iii), 也就是 4-甲氧基苯磺酰氯在大气压下的沸点 (也就是大约 310℃)。如果你想在 20mmHg 的压力下蒸馏 4-甲氧基苯磺酰氯, 那么你需要在曲线(a) 压力为 20mmHg 的地方画一个点, 再用直尺, 通过曲线(b) 上的交点[点(iii)], 即 310℃] 画一直线, 在曲线(c) 上找交点, 此点就是 20mmHg 压力下的沸点。在此点可以得到一个值: 185℃, 也就是说, 4-甲氧基苯磺酰氯在 20mmHg 压力下的估计沸点是 185℃。

表 4 热浴

温 度	种 类
100℃以下	水浴
~20~200℃	甘油或邻苯二甲酸二正丁酯
达到约 200℃	药用石蜡
达到约 250℃	硬氢化棉籽油(熔点 40~60℃)或含 1%的对苯二酚的棉籽油与蓖麻油的 1:1 的混合物
-40~250℃(在 N ₂ 气氛下可达到 400℃)	D. C. 550 硅酮油
达到约 260℃	85%正磷酸(4 份)和偏磷酸(1 份)的混合物
达到 340℃	85%正磷酸(2 份)和偏磷酸(1 份)的混合物
60~500℃	Fisher 浴蜡(高度不饱和)
73~350℃	伍德合金 ^①
250~800℃	焊剂 ^①
350~800℃	铅 ^①

① 在用金属浴中, 容器 (一般是金属坩埚) 应该在金属还处于熔化状态时移开。

表 5 过滤滤纸

等 级	WHATMAN 滤纸						
	1	2	3	4	5	6	113
能保留的粒子大小/μm	11	8	5	12	2.4	2.8	28
过滤速度 ^① /(s/100mL)	40	55	155	20	<300	125	9
等 级	常规无灰滤纸						
	40	41	42		43		44
能保留的粒子大小/μm	7.5	12	3		12		4
过滤速度 ^① /(s/100mL)	68	19	200		38		125
等 级	硬 化			硬化无灰			
	50	52	54	540	541	542	
能保留的粒子大小/μm	3	8	20	9	20	3	
过滤速度 ^① /(s/100mL)	250	55	10	55	12	250	
等 级	玻璃微过滤器						
	GF/A	GF/B	GF/C	GF/D	GF/F		
能保留的粒子大小/μm	1.6	1.0	1.1	2.2	0.8		
过滤速度 ^① /(s/100mL)	8.3	20.0	8.7	5.5	17.2		

① 过滤速度是初始流速大致估算值, 应该在相对的基础上使用。

表 6 微过滤器

核孔 (聚碳酸酯) 过滤器	平均孔径/μm	8.0	2.0	1.0	0.1	0.03	0.015
	单位孔数/cm ²	10 ⁶	2×10 ⁶	2×10 ⁷	3×10 ⁸	6×10 ⁸	1~6×10 ⁹
	水的流速/[mL/(min·cm ²)]	2000	2000	300	8	0.03	0.1~0.5
Millipore 过滤器	纤 维 素 酯		聚四氟乙烯		微薄膜		
	型 号						
			MF/SC	MF/VF	LC	LS	WS WH
	平均孔径/μm		8	0.01	10	5	3 0.45
	水的流速/[mL/(min·cm ²)]		850	0.2	170	70	155 55

续表

Gelman 膜	型 号	纤维素酯				共聚物		
		GA-I	TCM-450	VM-I	DM-800	AN-200	Tuffryn-450	
		平均孔径/ μm	5	0.45	5	0.8	0.2	0.45
		水的流速/ $[\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)]$	320	50	700	200	17	50
Sartorius 膜过滤器(SM)	应 用	重量分析	生物净化	杀菌	水中颗粒计数	酸 & 碱		
	型 号	11003	11004	11006	11011	12801		
	平均孔径/ μm	1.2	0.6	0.45	0.01	8		
	水的流速/ $[\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)]$	300	150	65	0.6	1100		

① 增强尼龙。

注：表中列出的只是少数有代表性的过滤器（实际可利用的范围更加广泛）。

表 7 重结晶中常用溶剂

乙酸(118℃)	环己烷 ^① (81℃)	甲醇 ^① (64.5℃)
丙酮(56℃) ^①	二氯甲烷(41℃)	甲乙酮 ^① (80℃)
乙酰丙酮(139℃)	乙醚 ^① (34.5℃)	甲基异丁基酮(116℃)
乙腈(82℃)	二甲基甲酰胺(76℃/39mmHg)	硝基苯(210℃)
苯(80℃) ^①	二氧杂环己烷 ^① (101℃)	硝基甲烷(101℃)
苄醇(93℃/10mmHg)	乙醇 ^① (78℃)	石油醚 ^① (各种温度)
正丁醇(118℃)	2-乙氧基乙醇(纤维素溶剂,135℃)	吡啶(115.5℃)
乙酸丁酯(126.5℃)	乙酸乙酯 ^① (78℃)	吡啶三水化物(93℃)
正丁醚(142℃)	苯甲酸乙酯(98℃/19mmHg)	四氢呋喃 ^① (64~66℃)
γ -丁内酯(206℃)	乙二醇(68℃/4mmHg)	甲苯(110℃)
四氯化碳(77℃)	甲酰胺(110℃/10mmHg)	丙二醇(59℃/11mmHg)
氯苯(132℃)	甘油(126℃/11mmHg)	水(100℃)
氯仿(61℃)	异戊醇(131℃)	二甲苯(o-143~145℃, m-138~139℃, p-138℃)

① 高度易燃溶剂，应该通过蒸气或电加热水浴上加热或蒸发（最好在氮气下进行）。上面溶剂绝对不可以明火下加热。

表 8 可混溶溶剂对

乙酸：与氯仿、乙醇、乙酸乙酯、乙腈、石油醚或水
丙酮：与苯、乙酸丁酯、丁醇、四氯化碳、氯仿、环己烷、乙醇、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙腈、石油醚或水
氯：与乙醇、甲醇、吡啶
苯胺：与丙酮、苯、四氯化碳、乙醚、正庚烷、甲醇、乙腈或硝基苯
苯：与丙酮、丁醇、四氯化碳、氯仿、环己烷、乙醇、乙腈、石油醚或吡啶
丁醇：与丙酮、乙酸乙酯
二硫化碳：与石油醚
四氯化碳：与环己烷
氯仿：与乙酸、丙酮、苯、乙醇、乙酸乙酯、己烷、甲醇或吡啶
环己烷：与丙酮、苯、四氯化碳、乙醇或乙醚
乙醚：与丙酮、环己烷、乙醇、甲醇、甲缩醛(二甲氧基甲烷)、乙腈、戊烷或石油醚
二甲基甲酰胺：与苯、乙醇或醚
二甲亚砜：与丙酮、苯、氯仿、乙醇、乙醚或水
二氧杂环己烷：与苯、四氯化碳、氯仿、乙醇、乙醚、石油醚、吡啶或水
乙醇：与乙酸、丙酮、苯、氯仿、环己烷、二氧六环、乙醚、戊烷、甲苯、水或二甲苯
乙酸乙酯：与乙酸、丙酮、丁醇、氯仿或甲醇
乙二醇：与乙醇、甲醇或水
己烷：与苯、氯仿或乙醇
甲醇：与氯仿、乙醚、甘油或水
甲缩醛：与乙醚
甲乙酮：与乙酸、苯、乙醇或甲醇
硝基苯：与苯胺、甲醇或乙腈
戊烷：与乙醇或乙醚
石油醚：与乙酸、丙酮、苯、二硫化碳或乙醚
苯酚：与四氯化碳、乙醇、乙醚或二甲苯
吡啶：与丙酮、氯水、苯、氯仿、二氧六环、石油醚、甲苯或水
甲苯：与乙醇、乙醚或吡啶
水：与乙酸、丙酮、乙醇、甲醇或吡啶
二甲苯：与乙醇或苯酚

表 9 冷却浴用物料

温 度	组 成	温 度	组 成
0℃	碎冰	-72℃	干冰加乙醇
-5~-20℃	冰盐浴	-77℃	干冰加氯仿或丙酮
达到-20℃	冰-甲醇混合物	-78℃	干冰(粉末;CO ₂ 雪片)
-33℃	液氮	-100℃	干冰加乙醚
-40~-50℃	冰(3.5~4份)+CaCl ₂ ·6H ₂ O(5份)	-196℃	液氮 ^①

或者，部分冷的下列液体也可以用作低温保持器，方法是不时地向杜瓦瓶里的下列物质中加干冰，搅拌至浆状

13℃	对二甲苯	-55℃	乙酰丙酮
12℃	二氧六环	56℃	正辛烷
6℃	环己烷	-60℃	二异丙醚
5℃	苯	-73℃	三氯乙烯或乙酸异丙酯
2℃	甲酰胺	-74℃	邻或对甲基异丙苯
-8.6℃	水杨酸甲酯	-77℃	乙酸丁酯
-9℃	2,5-己二酮	-79℃	乙酸异戊酯
-10.5℃	乙二醇	-83℃	丙胺
-11.9℃	叔戊醇	83.6℃	乙酸乙酯
-12℃	环庚烷或苯甲酸甲酯	-86℃	甲乙酮
-15℃	苄醇	-89℃	正丁醇
-16.3℃	正辛醇	-90℃	硝基乙烷
-18℃	1,2-二氯苯	-91℃	庚烷
-22℃	四氯乙烯	-92℃	乙酸正丙酯
-22.4℃	苯甲酸丁酯	-93℃	2-硝基丙烷或环戊烷
-22.8℃	四氯化碳	-94℃	乙苯或己烷
-24.5℃	硫酸二乙酯	94.6℃	丙酮
-25℃	1,3-二氯苯	95.1℃	甲苯
-29℃	邻二甲苯或五氯乙烷	-97℃	异丙基苯
-30℃	溴苯	-98℃	甲醇或乙酸甲酯
-32℃	间甲苯胺	-99℃	乙酸异丁酯
-32.6℃	二丙基酮	-104℃	环己烯
-38℃	噻吩	-107℃	异辛烷
-41℃	乙腈	-108℃	1-硝基丙烷
-42℃	吡啶或二乙酮	-116℃	乙醇或乙醚
-44℃	氯代环己烷	-117℃	异戊醇
-45℃	氯苯	-126℃	甲基环己烷
-47℃	间二甲苯	131℃	正戊烷
-50℃	丙二酸二乙酯或正丁胺	-160℃	异戊烷
-52℃	乙酸苯酯或二乙基卡必醇		

① 要用高纯氮气，不要用液态空气或已长时间与空气接触的液氮（因为氧气会溶解在其中），因为这些与有机物接触会发生爆炸。

注：在低温下可与液氮作成泥浆浴的其他有机物质请参考 R. E. Rondeau [J Chem Eng Data 11 124 1966]。

表 10 在气相色谱中用于固定相的液体

物 质	温 度	阻 滞
二甲亚砜	0~40℃	烯烃和芳香烃
邻苯二甲酸二正丁酯	0~40℃	通用
角鲨烷	0~150℃	挥发性烃和极性分子
硅油或润滑脂	0~250℃	通用
双甘油	20~120℃	水、醇、胺、酯和芳香烃
邻苯二甲酸二壬酯	20~130℃	通用

续表

物 质	温 度	阻 滞
聚琥珀酸二乙二醇酯	50~200℃	芳香烃、醇、酮、酯
聚乙二醇	50~200℃	水、醇、胺、酯和芳香烃
阿皮松真空润滑油	50~200℃	挥发性烃和极性分子
磷酸三甲苯酯	50~250℃	通用

表 11 TLC 斑点的显谱方法

试 剂	化 合 物	制 备 过 程	观 察 方 法
碘	通用	密封的容器中的碘晶体或喷 1% 的碘的乙醇溶液	褐斑, 其在静置后可能会消失, 有限的敏感度
H ₂ SO ₄	通用	50% 溶液, 接着加热至 150℃	黑斑或色斑
钼酸盐	通用	在 5% 的 H ₂ SO ₄ 中, 5% (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ + 0.2% Ce(SO ₄) ₂ , 接着加热到 150℃	深蓝色斑点
香兰素	通用	0.5g 香兰素, 0.5mL H ₂ SO ₄ , 9mL 乙醇	各种各样的色斑
氨水	酚	密封容器中的氨蒸气	各种各样的色斑
FeCl ₃	酚, 烯醇类化合物	1% FeCl ₃ 水溶液	各种各样的色斑
2,4-DNP	醛, 酮	0.5% 2,4-二硝基苯肼/2mol/L HCl	红斑到黄斑
HCl	芳香酸和胺	密封的容器中 HCl 气体	各种各样的色斑
茚三酮	氨基酸和胺	丁醇中的 0.3% 茚三酮, 加 3% 乙酸, 接着加热到 125℃/10min	蓝斑
PdCl ₂	S 和 Se 化合物	0.5% aq. PdCl ₂ + 几滴浓 HCl	红斑和蓝斑
茴香醛	糖类	0.5 mL 浓 H ₂ SO ₄ 中的 0.5mL 茴香醛 + 95% EtOH + 几滴乙酸, 在 100~110℃ 下加热 20~30min	各种各样的蓝斑

表 12 渐次变化的吸附剂和溶剂

吸附剂 (按递减的效力排序)	溶剂 (按递增的洗提能力排序)	吸附剂 (按递减的效力排序)	溶剂 (按递增的洗提能力排序)
漂白土(水和硅铝酸盐)	石油醚, <i>b</i> 40~60℃	碳酸镁	乙酸乙酯
氧化镁	石油醚, <i>b</i> 60~80℃	磷酸钙	丙酮
活性炭	四氯化碳	碳酸钙	乙醇
氧化铝	环己烷	碳酸钠	甲醇
三硅酸镁	苯	滑石	吡啶
硅胶	乙醚	菊粉	乙酸
氢氧化钙	氯仿	蔗糖-淀粉	

表 13 代表性的离子交换树脂

磺化聚苯乙烯强酸型阳离子交换剂 AG 50W-x8 Amberlite IR-120 Dowex 50W-x8 Duolite 225 Permutit RS Permutite C50D	脂族胺型弱碱阴离子交换剂 Amberlites IR-45 and IRA-67 Dowex 3-x4A Permutit E Permutit A 240A
羧酸型弱酸阳离子交换剂 Amberlite IRC-50 Bio-Rex 70 Chelex 100 Duolite 436 Permutit C Permutits H and H-70	强碱阴离子交换剂 AG 2x8 Amberlite IRA 400 Dowex 2-x8 Duolite 113 Permutit ESB Permutite 330D

表 14 用于离子交换的改性纤维素

阳离子交换	阴离子交换	阳离子交换	阴离子交换
CM 纤维素(羧甲基)	DEAE 纤维素(二乙氨基乙基)	SE 纤维素(磺乙基)	TEAE 纤维素(三乙氨基乙基)
CM 22,23 纤维素	DE 22,23 纤维素	SM 纤维素(磺甲基)	ECTEOLA 纤维素
P 纤维素(磷酸盐)	PAB 纤维素(对氨基苄基)		

注：SE 和 SM 都是比 CM 更强的酸，而 P 有两个可离子化的基团 ($pK=2\sim3$ 或 $6\sim7$)，与 CM ($3.5\sim4.5$) 相比，一个比其强，另一个比其弱。碱的强度顺序是：TEAE $\gg$ DEAE($pK8\sim9.5$) $>$ ECTEOLA($pK5.5\sim7$) $>$ PAB。它们的交换能力在 $0.3\sim1.0\text{mg/g}$ 之间。

表 15 颗粒状离子交换填料^①

阳离子交换	容量 /(meq/g)	阴离子交换	容量 /(meq/g)
CM-Sephadex	4.5 ± 0.5	DEAE-Sephadex	3.5 ± 0.5
C-25, C-50 ^② (弱酸)		A-25, A-50 ^② (弱碱)	
SP-Sephadex	2.3 ± 0.3	QAE-Sephadex	3.0 ± 0.4
C-25, C-50 ^③ (强酸)		A-25, A-50 ^③ (强碱)	
CM Sephadex	0.12 ± 0.02	DEAE Sephadex	0.13 ± 0.02
CL-6B ^④		CL-6B ^④	
		DEAE-Sephacel ^⑤	1.4 ± 0.1
Fractogel EMD, CO ₂ (pK 约 4.5), SO ₃ ⁻ (pK 约 <1) ^⑥		Fractogel EMD, DMAE(pK 约 9)	
CM-32 Cellulose(纤维素)		DEAE(pK 约 10.8), TMAE($pK>13$) ^⑦	
CM-52 Cellulose(纤维素) ^⑧		DE-32 Cellulose(纤维素)	
		DE 52 Cellulose(纤维素)	

- ① 在 pH 7 和 120℃ 以下用高压釜处理可以杀菌。
- ② 羧甲基。
- ③ 磺丙基。
- ④ 交联琼脂糖凝胶，无需预循环处理， $pH=3\sim10$ 。
- ⑤ 亲水的甲基丙烯酸酯聚合物，在 pH 值变化下体积基本上不变（相当于 *Tyosearl*，Sigma），可利用颗粒大小超细 650S 和中等 650M。
- ⑥ 微晶粒状，预溶胀，无需预循环处理。
- ⑦ 二乙氨基乙基。
- ⑧ 二乙基(2-羟丙基)氨基乙基。
- ⑨ 颗粒状纤维素，pH 值范围为 $2\sim12$ ，无需预循环处理。交联葡聚糖凝胶和琼脂糖凝胶来自 Pharmacia Amersham Biosciences，Fractogel 来自 Merck，纤维素来自 Whatman。

表 16 用于干燥枪的液体

液 体	沸点(760mmHg)/℃	液 体	沸点(760mmHg)/℃	液 体	沸点(760mmHg)/℃
氯乙烷	12.2	苯	79.8	间二甲苯	139.3
二氯甲烷	39.8	三氯乙烯	86.0	乙酸异戊酯	142.5
丙酮	56.1	水	100.0	四氯乙烷	146.3
氯仿	62.0	甲苯	110.5	溴苯	155.0
甲醇	64.5	四氯乙烯	121.2	对甲基异丙基苯	176.0
四氯化碳	76.5	氯苯	132.0	四氢化萘	207.0
乙醇	78.3				

表 17 与固态盐平衡的饱和水溶液的蒸气压 (mmHg)

盐	温 度/℃					20℃下的 湿度/%
	10	15	20	25	30	
LiCl · H ₂ O			2.6			15
CaBr ₂ · 6H ₂ O	2.1	2.7	3.3	4.0	4.8	19
KAc			3.5			20
CaCl ₂ · 6H ₂ O	3.5	4.5	5.6	6.9	8.3	20

续表

盐	温 度/℃					20℃下的 湿度/%
	10	15	20	25	30	
CrO ₃			6.1			32
Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O			7.4			42
K ₂ CO ₃ · 2H ₂ O			7.7	10.7		44
KCNS			8.2			47
Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O			9.1			52
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	6.0	7.7	9.6	11.9	14.2	55
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O			9.8			56
NaBr · 2H ₂ O	5.8	7.8	10.3	13.5	17.5	58
NaNO ₂			11.6			66
NaClO ₃			13.1			75
NaCl	6.9	9.6	13.2	17.8	21.4	75
NaAc			13.3			76
NH ₄ Cl			13.8			79
(NH ₄) ₂ SO ₄			14.2			81
KBr			14.7			84
KHSO ₄			15.1			86
KCl			15.1	20.2	27.0	86
K ₂ CrO ₄			15.4			88
ZnSO ₄ · 7H ₂ O			15.8			90
NH ₄ · H ₂ PO ₄			16.3			93
KNO ₃			16.7	22.3	29.8	95
Pb(NO ₃) ₂			17.2			98
H ₂ O	9.21	12.79	17.53	23.76	31.82	100

表 18 用于不同类化合物的干燥剂

类 别	干 燥 剂
缩醛	碳酸钾
酸(有机)	硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠
酰卤	硫酸镁、硫酸钠
醇	氧化钙、硫酸钙、硫酸镁、碳酸钾,接着用镁和碘
醛	硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠
卤代烷	氯化钙、硫酸钙、硫酸镁、五氧化二磷、硫酸钠
胺	氯化钡、氧化钙、氢氧化钾、碳酸钠、氢氧化钠
芳香卤代烃	氯化钙、硫酸钙、硫酸镁、五氧化二磷、硫酸钠
酯	硫酸镁、碳酸钾、硫酸钠
醚	氯化钙、硫酸钙、硫酸镁、钠、氢化铝锂
杂环碱	硫酸镁、碳酸钾、氢氧化钠
烃	氯化钙、硫酸钙、硫酸镁、五氧化二磷、钠(不能用于烯烃)
酮	硫酸钙、硫酸镁、碳酸钾、硫酸钠
硫醇	硫酸镁、硫酸钠
硝基化合物和腈	氯化钙、硫酸镁、硫酸钠
硫化物	氯化钙、硫酸钙

表 19 几个被选液体的静态干燥 (25℃)

液 体	水	4A 型林德 分子筛	5A 型林德 分子筛	活化氧化铝	硅酸凝胶
甲醇	剩余水含量/%	0.54	0.55		0.60
	吸收的水/(%质量分数)	2.50	1.50		—
乙醇	剩余水含量/%	0.25	0.25	0.45	0.68
	吸收的水/(%质量分数)	7.00	6.80	1.50	—

14-00000-NK-01-11

续表

液 体	水	4A 型林德 分子筛	5A 型林德 分子筛	活化氧化铝	硅酸凝胶
1-丁胺	剩余水含量/%	1.65	1.31	1.93	2.07
	吸收的水/(质量分数)	10.40	18.20	3.40	
2-乙基己胺	剩余水含量/%	0.25	0.08	0.43	0.53
	吸收的水/(质量分数)	15.10	21.10	6.10	1.70
乙醚	剩余水含量/%	0.001	0.013	0.16	0.27
	吸收的水/(质量分数)	9.50	9.20	6.20	4.30
乙酸戊酯	剩余水含量/%	0.002	—	0.33	0.38
	吸收的水/(质量分数)	9.30		7.40	1.80

表 20 在 760mmHg 压力下一些常用气体的沸点

气 体	沸 点/℃	气 体	沸 点/℃
氦气	-185.6	甲烷	-164.0
二氧化碳(升华)	78.5	氮气	245.0
一氧化碳	-191.3	氟气	-209.9
乙烷	88.6	氧化二氮(笑气)	-88.5
氖气	-268.6	氧化氮	-195.8
氢气	-252.6	氧气	-182.96
氩气	-152.3		

表 21 在 760mmHg 压力下 HCl 和 NH₃ 溶解度/(g/100g 溶液)

气 体	温度/℃	甲醇	乙醇	乙醚
氯化氢 ^①	-10	54.6	—	37.5(-9.2℃)
	0	51.3	45.4	35.6
	20	47.0(18℃)	41.0	24.9
	30	43.0	38.1	19.47
氨气	15	21.6 (27.6g/100g MeOH)	13.2 (9.2g/100mL 溶液)	
	25	16.5 (19.8g/100g MeOH)	10.0 (6.0g/100mL 溶液)	

① 在 25℃ 下用 HCl 饱和乙醇约为 5.7mol/L，即 21.5g/100mL 溶液。

表 22 量的前缀

分数	分 (deci,d)= 10 ⁻¹	厘 (centi,c)= 10 ⁻²	毫 (milli,m)= 10 ⁻³	微 (micro,μ)= 10 ⁻⁶	纳 (nano,n)= 10 ⁻⁹	皮 (pico,p)= 10 ⁻¹²	飞 (femto,f)= 10 ⁻¹⁵	渺 (atto)= 10 ⁻¹⁸
倍数	十 (deca,d)= 10 ¹	百 (hecto,h)= 10 ²	千 (kilo,k)= 10 ³	兆 (mega,M)= 10 ⁶	千兆 (giga,G)= 10 ⁹	兆兆, 垓 (tera,T)= 10 ¹²	千兆兆 (peta,P)= 10 ¹⁵	艾 (exa,E)= 10 ¹⁸

1.7 参考书目

下面的书和综述提供了本章所含主题的更加充分的细节。用“*”指出著者推荐的针对此章主题极好的介绍性的参考书目 [更早的参考书目请参考第 4 版的《实验室化学物质的提纯》，ISBN 0750628391 (1996，精装本) 和 0750637617 (1997，平装本)]。

(1) 亲和色谱法

P. Bailon, G. K. Ehrlich, W. Fung and W. Berthold (Eds), *Affinity Chromatography: Methods and Protocols*, Humana Press, Totowa, 2000, ISBN 0896036944.

I. A. Chaiken, *Analytical Affinity Chromatography*, CRC Press Inc, Florida, 1987. ISBN 084935658X.

* P. D. G. Dean, W. S. Johnson and F. Middle(Eds), *Affinity Chromatography: A Practical Approach*, IRL Press, Oxford, 1985. ISBN 0896036944.

P. Matejschuk(Ed.), *Affinity Separations: A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, 1997. ISBN 019963551X, 0199635501.

T. M. Phillips and B. F. Dickens, *Affinity and Immunoaffinity Purification Techniques*, Eaton Publishing, Natick MA, 2000. ISBN 1881299228.

(2) 手性色谱法

S. Ahuja (Ed.), *Chiral Separations: Applications and Technology*, ACS, Washington DC, 1997. ISBN 0841234078.

* S. Allenmark, *Chromatographic Enantioseparations (Methods and Applications)*, 2nd Edn, Eliss Horwood Publ, New York, 1991. ISBN 0131329782.

T. E. Beesley and R. P. W. Scott, *Chiral Chromatography*, J. Wiley & Son, Chichester, 1999. ISBN 0471974277.

* WJ. Lough, *Chiral Liquid Chromatography*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1989. ISBN 0412017415.

D. Stevenson and I. D. Wilson(Eds), *Recent Advances in Chiral Separations*(Chromatographic Society Symposium Series), Plenum Pub Corp., New York, 1991. ISBN 0306438364.

D. Stevenson and I.D. Wilson(Eds), *Chiral Separations*, Plenum Press, New York, 1988. ISBN 0306432528.

G. Subramanian(Ed.), *Chiral Separation Techniques: A Practical Approach*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2000. ISBN 3527298754.

M. Zief and L.J. Crane(Eds), *Chromatographic Chiral Separations*, Marcel Dekker, New York, 1988. ISBN 0824777867.

(3) 色谱法

S. Ahuja, *Chromatography and Separation Chemistry: Advances and Developments*, ACS, Washington DC, 1986. ISBN 0841209537.

* K. Blau and J. M. Halket(Eds), *Handbook of Derivatives for Chromatography*, J. Wiley & Sons, New York, 1994. ISBN 047192699X.

P. R. Brown and A. Grushka(Eds), *Advances in Chromatography*, Marcel Dekker, New York, Vol 34, 1994, vol 35, 1995.

* J. Gazes, *Encyclopedia of Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 2001. ISBN 0824705114.

J. C. Giddings, E. Grushka and P. R. Brown(Eds), *Advances in Chromatography*, Marcel Dekker, New York, Vols 1-36, 1955-1995.

E. Heftmann(Ed.), *Chromatography*, 5th Edn, Elsevier Science, Amsterdam, 1992. ISBN 0444882375.

E. Heftmann (Ed.), *Chromatography: Fundamentals and Applications of Chromatographic and Electrophoretic Methods*, 2 volume set, Elsevier Science, New York, 1983. ISBN 0444420452(set).

K. Hostettmann, A. Marston and M. Hostettmann, *Preparative Chromatography Techniques: Applications in Natural Product Isolation*, 2nd Edn, Springer-Verlag, Berlin, 1998. ISBN 3540624597.

P. Miller(Ed.), *High Resolution Chromatography: A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, 1999. ISBN 0199636486.

C. F. Poole and S. A. Schuette, *Contemporary Practice of Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1984. ISBN 0444424105.

C. F. Poole and S. K. Poole, *Chromatography Today*, Elsevier Science, Amsterdam, 4th reprint 1997. ISBN 0444891617.

* G. Zweig and J. Sherma(Eds), *CRC Handbook of Chromatography*, 2 Volumes, CRC Press, Cleveland, 1972. ISBN 0878195602.

(4) 结晶

T. M. Bergfors(Ed.), *Protein Crystallisation*, International University Line, 1999. ISBN 0963681753.

A. Ducruix and R. Giege(Eds), *Crystallisation of Nucleic Acids and Proteins*, IRL Press, Oxford, 1992. ISBN 0199632456. 2nd Edn, Oxford University Press, Oxford, 1999. ISBN 0199636788.

A. Mersmann (Ed.), *Crystallisation Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1994. ISBN 0824792335.

H. Michel(Ed.), *Crystallisation of Membrane Proteins*, CRC Press, Boca Raton, 1991. ISBN 0849348161.

J. M. Mullin, *Crystallisation*, 4th Edn, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001. ISBN 0750648333.

A. S. Myerson and K. Toyokura, *Crystallisation as a Separation Process*, ACS, Washington DC, 1990. ISBN 0841218641.

J. Nyvit and J. Ulrich, *Admixtures in Crystallisation*, Wiley-VCH, New York 1995. ISBN 3527287396.

R. S. Tipson(Chapter 3), in A. Weissberger(Ed.), *Techniques of Organic Chemistry*, Vol III, pt I, 2nd Edn, Interscience, New York, 1956.

(5) 蒸馏

E. S. Perry and A. Weissberger(Eds), *Techniques of Organic Chemistry*, Vol IV, Distillation, Interscience, New York, 1965.

J. Stichlmair and J. R. Fair, *Distillation: Principles and Practices*, J. Wiley and Sons, New York, 1998. ISBN 0471252417.

(6) 干燥

G. Broughton(Chapter VI), in A. Weissberger's(Ed.) *Techniques of Organic Chemistry*, Vol III, pt I, 2nd Edn, Interscience, New York, 1956.

J. A. Riddick and W. B. Bunger, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*,

Techniques of Chemistry, Vol II, Wiley-Interscience, New York, 1970.

J. F. Coetzee, *Recommended Methods for the Purification of Solvents and Tests for Impurities*, Pergamon Press, Oxford, 1982. ISBN 0080223702.

(7) 气相色谱法

* P.J. Baugh(Ed.), *Gas Chromatography: A Practical Approach*, IRL Press, Oxford, 1994. ISBN 0199632715.

R. E. Clement(Ed.), *Gas Chromatography: Biochemical Biomedical and Clinical Applications*, J. Wiley & Sons, New York, 1990. ISBN 0471010480.

* L.A. Fowles, *Gas Chromatography: Analytical Chemistry by Open Learning*, 2nd Edn, J. Wiley & Sons, Chichester, 1995. ISBN 0471954683.

W. Jennings, E. Mittlefehldt and P. Strempel, *Analytical Gas Chromatography*, 2nd Edn, Academic Press, San Diego, 1997. ISBN 012384357X.

G. Guichon and C. L. Guillemin, *Quantitative Gas Chromatography for Laboratory and On-Line Process Control*, Elsevier, Amsterdam, 1988. ISBN 0444428577.

H. H. Hill and D. G. McMinn(Eds), *Detectors for Capillary Chromatography*, L. Wiley & Sons, New York, 1992. ISBN 0471506451.

H. -J. Hubschmann, *Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications*, VCH Verlagsgesellschaft MbH, Weinheim, 2001. ISBN 3527301704.

F. W. Karasek and R. F. Clement, *Basic Gas-Chromatography-mass spectrometry: Principles and Techniques*, Elsevier, Amsterdam, 1988. ISBN 0444427600.

* M. McMaster, C. McMaster, *GC/MS: A Practical User's Guide*, Wiley-VCH, N Y, 1998. ISBN 0471248266.

* H. M. McNair and L.M. Miller, *Basic Gas Chromatography: Techniques in Analytical Chemistry*, L. Wiley & Sons, N Y, 1997. ISBN 047117260X.

* D. Rood, *A Practical Guide to the Care, Maintenance, and Troubleshooting of Capillary Gas Chromatographic Systems*, 3rd Edn, Wiley-VCH, N Y, 1999. ISBN 3527297502.

R. D. Sacks, J-M. D. Dimandja and D.G. Patterson, *High Speed Gas Chromatography*, L. Wiley & Sons, N Y, 2001. ISBN 0471415561.

P. Sandra(Ed.), *Sample Introduction in Capillary Gas Chromatography*, Vol 1, Chromatographic Method Series, Huethig, Basel, 1985.

(8) 凝胶过滤

P. L. Dubin, *Aqueous Size-Exclusion Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1988. ISBN 0444429573.

L. Fischer, *Gel Filtration*, 2nd Edn, Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1980. ISBN 0444802231.

M. Potschka and P. L. Dubin(Eds), *Strategies in Size-exclusion Chromatography*, ACS, Washington DC, 1996. ISBN 0841234140.

W. W. Yau, D. D. By and J. J. Kirkland, *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography; Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*, J. Wiley and Sons, N Y, 1979. ISBN 0471033871.

C-S. Wu(Ed.), *Handbook of Size Exclusion Chromatography*, Marcel Dekker, NY, 1995. ISBN 0824792882.

C-S. Wu(Ed.), *Column Handbook for Size Exclusion Chromatography*, Academic Press, NY, 1998. ISBN 0127655557.

(9) 高效液相色谱法

T. J. Baker, Chemists, *HPLC Solvents Reference Manual*, T. J. Baker Chemical Co., 1985.

* K. D. Bartle and P. Meyers, *Capillary Electrochromatography*, Royal Society of Chemistry Chromatography Monographs, London, 2000. ISBN 0854045309.

A. Berthold(Ed.), *Countercurrent Chromatography(CCC). The Support-Free Liquid Stationary Phase*, Elsevier, Amsterdam, 2002. ISBN 044450737X.

B. A. Bidlingmeyer, *Preparative Liquid Chromatography*, 2nd Reprint, Elsevier, Amsterdam, 1991. ISBN 0444428321.

R. Freitag, *Modern Advances in Chromatography*, Springer-Verlag, NY, 2002. ISBN 3540430423. [Electronic version available at: <http://link.springer.de/series/abe/>].

W. S. Hancock, J. T. Sparrow, *HPLC Analysis of Biological Compounds: A Laboratory Guide*, (Chromatographic Science Series, Vol 26), Marcel Dekker, New York, 1984. ISBN 0824771400.

T. Hanai and R. M. Smith(Eds), *HPLC: A Practical Guide*, Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, U. K, 1999. ISBN 0854045155.

E. D. Katz(Ed.), *High Performance Liquid Chromatography: Principles and Methods in Biotechnology*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1996. ISBN 0471934445.

A. M. Krstulovic and P. R. Brown, *Reversed Phase HPLC. Theory, Practical and Biomedical Applications*, J. Wiley & Sons, New York, 1982. ISBN 0471053694.

C. K. Lim(Ed.), *HPLC of Small Molecules*, IRL Press, Oxford, 1986. ISBN 0947946780, 0947946772.

* W. J. Lough and L.W. Wainer(Eds), *High Performance Liquid Chromatography: Fundamental Principles and Practice*, Blackie Academic and Professional, London, 1996. ISBN 0751400769.

* M. C. McMaster, *HPLC, A Practical User's Guide*, J. Wiley and Sons, N Y, 1994. ISBN 0471185868.

* V. Meyer, *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 2nd Edn., J. Wiley & Sons, N Y, 1994. ISBN 0471941328, 0471941298.

U. D. Neue, *HPLC Columns: Theory, Technology, and Practice*, Wiley-VCH, New York, 1997. ISBN 0471190373.

R. W. A. Oliver(Ed.), *HPLC of Macromolecules*, 2nd Edn, IRL Press, Oxford, 1998. ISBN 0199635714, 0199635706.

D. Parriott, *A Practical Guide to HPLC Detection*, Academic Press, San Diego, 1997. ISBN 0125456808.

* P. C. Sadek, *The HPLC Solvent Guide*, J. Wiley & Sons, New York, 1996. ISBN 0471118559.

* P. C. Sadek, *Troubleshooting HPLC Systems: A Bench Manual*, Wiley-Interscience, New York, 1999. ISBN 0471178349.

* L. R. Snyder, J. Kirkland and J. Glajch, *Practical HPLC Method Development*, 2nd Edn., Wiley-Interscience, New York, 1997. ISBN 047100703X.

J. Swadesh (Ed.), *HPLC: Practical and Industrial Applications*, CRC Press, Boca Raton, 1997. ISBN 0849326826.

G. Szepesi, *How to Use Reverse Phase HPLC*, VCH, New York, 1992. ISBN 0895737663.

(10) 离子平衡

G. Kortüm, W. Vogel and K. Andrussov, *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1961.

D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1965; and Supplement 1972.

D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1969.

D. D. Perrin and B. Dempsey, *Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chapman and Hall, London, 1974.

E. P. Serjeant and B. Dempsey, *Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Pergamon Press, Oxford, 1979.

(11) 离子交换

A. Dyer, M. J. Hudson and P. A. Williams (Eds), *Ion Exchange Processes: Advances and Applications*, Royal Society of Chemistry, London, 1993. ISBN 0851864457.

J. S. Fritz and D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, 3rd Edn, VCH Verlagsgesellschaft MbH, Weinheim, 2000. ISBN 3527299149.

D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *Ion Chromatography*, 2nd Edn, J. Wiley and Sons, New York, 1998. ISBN 3527296964.

P. R. Haddad and P. E. Jackson, *Ion Chromatography: Principles and Applications*, Elsevier, New York, 1990. ISBN 0444882324.

F. G. Helfferich, *Ion Exchange*, Dover Publications, New York, 1989. ISBN 0486687848.

J. Korkisch, *Handbook of Ion Exchange Resins: Their Applications to Inorganic Analytical Chemistry*, 6 Vol. Set, CRC Press, Boca Raton, 1989. ISBN 0849331943.

R. E. Smith (Ed.), *Ion Chromatography Applications*, CRC Press, Boca Raton, 1988. ISBN 0849349672.

E. M. Thurman and M. S. Mills, *Solid-phase Extraction: Principles and Practice*, Chemical Analysis Series Vol. 147, J. Wiley & Sons, New York, 1998. ISBN 047161422X.

J. Weiss, *Ion Chromatography*, 2nd Edn, Wiley-VCH, New York, 1994. ISBN 3527286985.

S. Yamamoto, K. Nakanishi and R. Matsuno, *Ion-exchange Chromatography of Proteins*, Chromatographic Science Series Vol. 43, Marcel Dekker, New York, 1988. ISBN 0824779037.

(12) 实验室技术和理论探讨

M. Casey, *Advanced Practical Organic Chemistry*, Chapman and Hall, N Y, 1990. ISBN 0412024616, 021692796.

G. S. Coyne, *The Laboratory Companion: A Practical Guide to Materials, Equipment and Technique*, Wiley Interscience, N Y, 1997. ISBN 0471184225.

* I. M. Harwood and C. J. Moody, *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989. ISBN 0632020164, 0632020172.

H. J. E. Loewenthal and E. Zass, *A Guide for the Perplexed Organic Experimentalist*, 2nd Edn, J. Wiley & Sons, Chichester, 1992. ISBN 0471935336.

D. W. Mayo, S. S. Butcher, P. K. Trumper, R. M. Pike and S. S. Butcher, *Microscale Techniques for the Organic Laboratory*, J. Wiley & Sons, N Y, 1991. ISBN 0471621927.

C. E. Meloan, *Chemical Separations, Principles, Techniques and Experiments*, J. Wiley & Sons, New York, 2000. ISBN 0471351970.

J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes and M. J. K. Thomas, *Vogel's Quantitative Chemical Analysis*, 6th Edn, Prentice Hall, Harlow, 2000. ISBN 0582226287.

A. M. Schoffstall, B. A. Gaddis, M. L. Druehlinger and M. Druehlinger, *Organic Microscale and Miniscale Laboratory Experiments*, McGraw Hill, Boston, 2000. ISBN 0072375493.

J. T. Sharp, I. Gosney and A. G. Rowley, *Practical Organic Chemistry: A Student Handbook of Techniques*, Chapman and Hall, London, 1989. ISBN 0412282305.

* A. I. Vogel and B. S. Furniss, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Edn, J. Wiley & Sons, N Y, 1989. ISBN 0582462363.

J. W. Zubrick, *The Organic Chemistry Lab Survival Guide*, 5th Edn, J. Wiley & Sons, New York, 2000. ISBN 0471387320.

(13) 分子筛

A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley & Sons, New York, 1988. ISBN 0471919810.

R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, N Y, 1989. ISBN 0442280238.

(14) 试剂和纯度

DJ. Bucknell, *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, 8th Edn, Analar Standards Ltd., Dorset, 1984. ISBN

095004394X.

K. L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura(Eds), *CRC Handbook of Organic Analytical Reagents*, CRC Press, Boca Raton, 1982.

J. A. Dean(Ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1999. ISBN 0070163847.

* L. A. Paquette(Ed.), *The Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, 8 Volume set, J Wiley & Sons, New York, 1995. ISBN 0471936235.

* A.J. Pearson and W. R. Rouse, *Handbook of Reagents for Organic Synthesis*, 4 Vol. Set, J. Wiley & Sons, Chichester, 2001. ISBN 04719878911.

Reagents Chemicals; American Chemical Society Specifications, Official from January 1 2000 (Reagent Chemicals American Chemical Society Specification) 9th Edn, Washington DC, (Sept. 1999). ISBN 0841236712.

* L. E. Smart, *Separation, Purification and Identification*, The Royal Society of Chemistry, London, 2002 (in paperback and CD-ROM). ISBN 0854046852.

United States Pharmacopeia (USP # 24 NF19) 24-19 edition (January 1, 2000).

G. Wypych(Ed.), *Solvents Database on CD Rom*, William Andrew Publishing, LLC 2001. ISBN 0815514638.

(15) 化学实验室中的安全

* L. Bretherick, P. O. Urben and M.J. Pitt, *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards; An Indexed Guide to Published Data*, 6th Edn, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999. ISBN 075063605X.

N. P. Cheremisinoff, *Handbook of Hazardous Chemical Properties*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000. ISBN 0750672099.

P. Patniak, *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, 2nd Edn, J. Wiley & Sons, 1999. ISBN 0471291757.

G. J. Hathaway, *Chemical Hazards of the Workplace*, 4th Edn, J. Wiley & Sons, 1996. ISBN 0471287024.

M. -A. Armour, *Hazardous Laboratory Chemicals; Disposal Guide*, 2nd Edn, CRC Press, Boca Raton, 1996. ISBN 1566701082.

S. G. Luxon(Ed.), *Hazards in the Chemical Laboratory*, 5th Edn, Royal Society of Chemistry, 1992. ISBN 0851862292.

R. E. Lenga(Ed.), *The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data*, 3 Volume set, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1988. ISBN 0941633160.

R. E. Lenga, K. L. Votoupal(Eds), *The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data*, 3 Volume set, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1993. ISBN 0941633357.

R. J. Lewis Sr., *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*, 10th Edn, 3 Vol. Set, J. Wiley & Sons, New York, 1999. ISBN 0471354074.

R. J. Lewis Sr., *Hazardous Chemicals Desk Reference*, 5th Edn, J. Wiley & Sons, 2002, ISBN 0471441651.

(16) 溶剂、溶剂萃取和分配

L. C. Craig, D. Craig and E. G. Scheibel (Chapter 2), in A. Weissberger's (Ed.) *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. III, pt. I, 2nd Edn, Interscience, N Y, 1956.

D. R. Lide, *Handbook of Organic Solvents*, CRC Press, Florida, 1995, ISBN 0849389305.

R. P. Pohanish and S. A. Greene, *Rapid Guide to Chemical Incompatibilities*, J. Wiley & Sons, N Y, 1997, ISBN 0471288020.

(17) 光谱

E. Breitmaier, *Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry: A Practical Guide*, J. Wiley & Sons, N Y, 1993, ISBN 0471937452, 0471933813.

K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2 Vol. Set, 5th Edn, J. Wiley & Sons, N Y, 1997, ISBN 0471194069.

* C. J. Pouchert and J. Behnke, *The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FTNMR Spectra*, 3 Volume set, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1993, ISBN 0941633349.

* C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3rd Edn, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1981.

(18) 薄层色谱法

B. Fried and J. Sherma, *Thin Layer Chromatography*, Marcel Dekker, N Y, 1999, ISBN 0824702220.

B. Fried, J. Sherma (Eds), *Practical Thin-Layer Chromatography: A MultiDisciplinary Approach*, CRC Press, Boca Raton, 1996, ISBN 0849326605.

F. Geiss, *Fundamentals of Thin Layer Chromatography*, Huthig, Heidelberg, 1987, ISBN 3778508547.

E. Hahn-Dienstrop, *Applied Thin Layer Chromatography: Best Practice and Avoidance of Mistakes*, VCH Verlagsgesellschaft MbH, Weinheim, 2000, ISBN 3527298398.

* H. Jork (Ed.), *Thin Layer Chromatography: Reagents and Detection Methods*, Vol. Ia, Ib, J. Wiley & Sons, 1989 (Vol. Ia) and 1994 (Vol. Ib), ISBN 3527278346 (Vol. Ia) and 352728205X (Vol. Ib).

第2章 化学纯化方法

2.1 概述

利用被纯化的物质与杂质之间化学性质的差异,可以使纯化的选择性更高。不需要的金属粒子可以加入捕集剂使之沉淀而除去。硼氢化钠和其他金属氢化物可以将有机氧化物和含羰基的杂质如醛和酮转化成醇和醚。许多种类的有机化学药品都可以通过转化成其合适的衍生物,然后进行复原来进行纯化。本章描述的就是这方面的内容。

2.2 从试剂中除去痕量金属的方法

2.2.1 金属杂质

试剂中存在的金属杂质有时会影响实验的化学或生化结果。在这种情况下,必须纯化所使用的试剂。

金属杂质可以通过原子吸收光谱法来定性和定量,而其所需要的纯化过程可以据此制定出来。有机化合物中的金属杂质多半以离子盐或有机配合物的形式存在,很少以金属单质的形式存在。如果是以单质的形式存在,那么可以通过对有机化合物结晶的方法来除去(不溶的金属可以用过滤的方法来除去),或者通过蒸馏的方法(金属会留在蒸馏瓶中的残渣中)来除去。如果这些杂质是以离子或配合物的形式存在,那么用一种合适的有机溶剂萃取有机化合物,用稀酸溶液或碱溶液洗涤来降低它们的浓度,使之达到合格的水平。

当金属杂质在无机化合物中以金属或金属盐的形式存在,那么就应该利用它们化学性质的差别来进行纯化。应该考虑到杂质的性质,如溶解性、溶度积(金属离子和抗衡离子浓度的积)、金属与有机络合试剂形成络合物的稳定常数及在有机溶剂中的溶解性。或者可以通过加络合剂来掩蔽杂质,这样将金属离子的浓度降低到非常低的程度,以至于不会再影响主要的化合物(见下面的络合)。下面列举出了具体的方法和实例。

2.2.2 蒸馏

试剂,如水、氨水、盐酸、硝酸、高氯酸及硫酸可以在一个全玻璃的蒸馏器中用蒸馏的方法来纯化(最好进行减压蒸馏,尤其是高氯酸)。对氨水来说等温蒸馏很方便:在一空干燥器内将一盛放浓氨水的烧杯放到一装有蒸馏水的烧杯旁边,几天之后,氨蒸气就跑到水中。二次蒸馏的氨水应保存在聚乙烯瓶或用石蜡密封的瓶中。盐酸也用同样的方法纯化。为了保证产品中无金属杂质的存在,用蒸馏过的组分合成盐比纯化盐本身更加便利(如乙酸铵)。

2.2.3 使用离子交换树脂

离子交换柱的应用非常有助于从众多试剂的水溶液中除去重金属离子,如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 。这样,钠盐和氢氧化钠可以通过钠型阳离子交换树脂来纯化。此型树脂可通过用0.1mol/L的NaOH溶液洗涤,接着用水洗直到流出液的pH值大约为7来制备。同样,酸可以用 H^+ 型树脂[制备方法:用0.1mol/L无机酸(盐酸、硫酸)来洗涤柱子,再用水洗至流出液的pH值大约为7]。在某些情况下,金属形成阴离子络合物,这样它们可以用阴离子交换树脂来除去。盐酸溶液中的铁就可以用此法除去。

离子交换树脂还可以用作生物化学制剂如蛋白质中除盐。除去蛋白质溶液中金属离子用聚苯乙烯型树脂,但是有可能会引起蛋白质变性。用弱酸性阳离子交换剂,如Bio-Rex 70,可以避免出现这种情况。

被重金属污染的pH缓冲液可以让其通过Chelex X-100柱来除去。例如当一个0.02mol/L的HEPES[4-(2-羟乙基)哌嗪-1-乙磺酸]溶液只含有0.2mol/L KCl(II, pH=7.5)或同时还有调钙蛋白时,将其通过 K^+ 型的Chelex X-100(60g)柱,通过原子吸收光谱检测到 Ca^{2+} 的浓度将下降到 2×10^{-7} mol/L以下。这样的溶液应该储存在用煮沸的去离子水中洗涤5min,再用去离子水冲洗几次的聚乙烯容器中。TES[N,

N,N',N'' -四乙基磺酰胺] 和 TRIS [三羟甲基氨基甲烷] 可用同样的方法净化去除金属离子。

含离子浓度非常低（接近传导性标准）的水可以用使其通过阳、阴离子交换树脂柱或通过混合床树脂渗透的方法制得，并且许多商品化的装置都是利用这种方法对水进行纯化的。而对某些应用，这种方法不太令人满意，因为最终制得的去离子水通过柱子以后可能含有痕量的有机物质。但是，有机物质还可以通过串联另一个专门的柱子来除去（见 Milli Q water preparation, Millipore Corpn., www.millipore.com）。

2.2.4 沉淀

用沉淀法除去痕量杂质时，有必要加入一种物质作为沉淀物的捕集剂，以使沉淀易于过滤或倾析除去。下面给出一些实例。

2.2.4.1 铅杂质的去除

氢氟酸水溶液可通过向每 100mL 酸中加入 1mL 10% 氯化铯去除铅，其中所含的铅即成为氟化铅与氟化铯共沉淀，从而使氢氟酸与铅分离。倾析出酸，而且重复进行共沉淀，则酸最终铅含量小于 3×10^{-9} 。同样，在接近饱和的碳酸钠溶液中滴加 10% 的氯化铯（每 100mL 加 1~2mL），可以使其中的铅沉淀，然后滤去（如要得到碳酸钠固体，可将溶液在铂皿内蒸发至干）。除去氯化钾中的铅可通过使 H_2S 以泡状通过此溶液，从而使铅变为硫化铅沉淀，然后过滤，蒸发，重结晶氯化钾。

2.2.4.2 铁杂质的去除

铁杂质可通过在硫氰酸钾溶液内加稍微过量的铝盐，然后加几滴氨水使铝和铁生成其氢氧化物的沉淀来除去。铁还可以用下述方法除去，即在氯化镉或硫酸镉溶液中加入 0.5% 高锰酸钾水溶液（每 100mL 溶液加 0.5mL）及足够的氨水产生微量沉淀，再加 1mL 乙醇形成水合二氧化锰沉淀，铁与之共沉淀而除去。将溶液加热煮沸以使沉淀物凝聚，接着过滤。在含铜溶液内除去亚铁离子的方法是，加少许过氧化氢使亚铁氧化，接着加少量氢氧化钠，使其转化成氢氧化铁沉淀而除去。

2.2.4.3 其他金属杂质的去除

从钠盐的溶液中除去痕量的钙的方法是在 $pH=9.5 \sim 10$ 的溶液中生成 8-羟基喹啉盐沉淀而除去。过量的 8-羟基喹啉起捕集剂的作用。

2.2.5 萃取

在某些情况下，简单的溶剂萃取能够除去某个特定杂质。例如，氯化亚钛盐酸溶液中痕量的镓是通过用异丙醚萃取来除去。类似的还有氯化铝的盐酸溶液用乙醚萃取来除去氯化铁。然而，用有机溶剂萃取要除去的金属时，经常有必要加上一个适合的络合试剂，例如：双硫脲（二苯基硫卡巴脲）或二乙基二硫代氨基甲酸钠。当使用双硫脲纯化时，在含有金属杂质的待纯化物质的弱碱性溶液中加入双硫脲的氯仿溶液（约 25mg/L 的氯仿）或它的四氯化碳溶液萃取，直到再加少许新的双硫脲，振摇后颜色仍然保持不变。双硫脲在弱碱性溶液中络合金属能力更强。溶液中过量的双硫脲用纯溶剂（氯仿或四氯化碳）萃取来除去，而最后痕量的双硫脲用曝气法除去。此方法适用于除去下列溶液中的金属杂质：柠檬酸氢铵、溴化钾、氟化钾、乙酸钠和柠檬酸钠。使用双硫脲的优点在于很多金属在这个条件下能与之结合。8-羟基喹啉也可以用于此法。二乙基二硫代氨基甲酸钠可用来除去盐酸羟胺水溶液中（加氨水调节至用百里酚蓝刚好显示碱性）的铜和其他重金属杂质，然后用氯仿反复萃取至溶液内不再有二乙基二硫代氨基甲酸盐（然后将溶液加盐酸酸化至百里酚蓝显示酸性）。

2.2.6 络合

尽管不能绝对地除去某种杂质，但加上适当的络合剂，如乙二胺四乙酸可使游离的金属离子的浓度降至一个很低的水平，从而来克服金属离子存在而带来的不理想效果，即通过络合来掩蔽金属离子。关于这种掩蔽的讨论细节请参考 *Masking and Demasking of Chemical Reactions*, D. D. Perrin, Wiley-Interscience, New York, 1970。

2.3 金属氢化物的使用

这类试剂在市场上可以大量买到，其中一些，特别是氢化铝锂（ $LiAlH_4$ ）、氢化钙（ CaH_2 ）、硼氢化钠（ $NaBH_4$ ）和硼氢化钾（ KBH_4 ），在化学纯化中已得到广泛应用。

2.3.1 氢化铝锂

固态氢化铝锂在室温下是稳定的,而且溶于醚类溶剂。它与水剧烈反应,释放氢气,是有机化合物的强干燥剂和还原剂。它能把醛、酮、酯、羧酸、过氧化物、酸酐和酰氯还原为相应的醇。同样它可以把酰胺、腈、醛亚胺和脂肪族硝基化合物还原为胺,而使芳香族化合物转化为偶氮化合物。因此,它被广泛应用于纯化有机化合物,除去其中的水和含碳基的杂质及由于自氧化而形成的过氧化物。反应一般在室温下进行,或在常压下乙醚中回流。当用这个试剂干燥有机液体时,液体中水的浓度应低于0.1%,否则会发生猛烈的反应或爆炸。 LiAlH_4 应小心地加到有回流冷凝管的烧瓶中冷却的有机液体里。

2.3.2 氢化钙

这个有效的干燥剂适用于氢气、氩气、氦气、氮气、烃类、氯代烃类、酯类和高级醇类的干燥。

2.3.3 硼氢化钠

硼氢化钠是固体,在干燥的空气中 300°C 以下都是稳定的,是一种弱于氢化铝锂的还原剂,不同于氢化铝锂的是它能溶于羟基溶剂,而在醚类溶剂中溶解度较氢化铝锂小。硼氢化钠二水化物在 $36\sim 37^\circ\text{C}$ 时熔融。除非加碱使pH值达到9以上,否则它的水溶液会慢慢分解(例如,一种有用的硼氢化钠溶液是在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 接近饱和并含0.2%的氢氧化钠的溶液)。它在水中的溶解度在 0°C 、 25°C 和 60°C 时分别是25g、55g和88g(每100mL水)。它的水溶液在煮沸或酸化时都会快速分解。此试剂作为吸湿的固体或含氢氧化钠的水溶液,可用作醛、酮和有机过氧化物的水溶性的还原试剂。这表明,它可以从一元醇、多元醇、酯、聚酯、氨基醇、烯、氯代烃、醚、聚醚、胺(包括苯胺)、胺和脂肪族碳酸盐内除去含碳基的杂质和过氧化物。

用硼氢化钠纯化的过程很方便。可用碱性硼氢化钠水溶液或硼氢化钠的甲醇溶液,并将反应混合物在室温下静置数小时来进行纯化。可与此试剂合用的溶剂有异丙醇、胺类(包括液氨,在 25°C 时液氨中的溶解度为104g/100g液氨,和乙二胺)、二甘醇二甲醚、甲酰胺、二甲基甲酰胺和四氢糠醇。也可将产品用硼氢化物的色谱柱渗滤进行纯化。在无水室温条件下,硼氢化钠在有机溶剂如二氧六环或胺中分解是极其缓慢的。用硼氢化钠处理过的醚类可以抑制过氧化物的生成。

2.3.4 硼氢化钾

硼氢化钾在性质和反应上都类似于硼氢化钠。可以类似的用作还原试剂而除去醛、酮和有机过氧化物。它不吸潮,如加小量的碱从而使分解降到最低,它可以在水、乙醇、甲醇或水和醇的混合物中使用。但它在大多数的溶剂中的溶解度要比硼氢化钠稍微小一点,例如,在 25°C 时,硼氢化钾在水中的溶解度是19g/100mL水,而硼氢化钠是55g/100mL水。

2.4 用衍生物的方法来提纯

只有少数的几种有机物的衍生物适合于借助此法来纯化,这是因为待提纯物难以复原。鉴于此,下面列举了可以用于纯化的常用的衍生物的制备方法。

在一般情况下,某衍生物是否适用于特定化合物的纯化,主要取决于原料、它的衍生物和可能存在的杂质之间性质上的差异,如溶解度、挥发性或熔点,以及用这种方法使物质复原的难易程度。当需要纯化的物质数量不太大时,经过衍生物来纯化可能是最为有效。如果量较大时(例如大于50g),则用直接纯化的方法(如蒸馏和重结晶)多半会更经济。

最常用的通过生成衍生物来进行纯化的方法如下。

2.4.1 醇类

将脂肪醇或芳香醇转化成固体酯。对硝基苯甲酸酯类是很好的例子,它们是便于应用的酯类衍生物,因其熔点分明,容易重结晶,并容易复原为醇。用于酯化的对硝基苯甲酰氯的制备:用无水对硝基苯甲酸加过量3mol的二氯亚砷在蒸汽浴上(通风橱内)回流30min,将溶液略微冷却并在真空下蒸去过量的二氯亚砷,并且保持温度在 40°C 以下。向瓶内剩余物中加入无水甲苯,然后在真空下蒸出。此步骤要重复两次或三次以保证二氯亚砷、氯化氢和二氧化硫完全除去(新制备好的对硝基苯甲酰氯要立即使用,不能储存,因为会

分解)。将装有回流冷凝器的烧瓶内的酰氯(1mol)无水甲苯或无醇氯仿(加 P_2O_5 蒸馏或通过活性 Al_2O_3 柱而得)的溶液在冰浴上进行冷却,同时逐滴加入 1mol 醇(有溶剂或没有溶剂,如有溶剂,此溶剂最好与甲苯或无醇氯仿互溶)。当加完醇等反应平息后,将混合物回流 30min 并在减压下除去溶剂,然后将固体酯用甲苯、丙酮、低沸点的石油醚或这些溶剂的混合溶剂重结晶至具有稳定的熔点,但不能用醇重结晶。

酯的水解是在 1mol/L 或 2mol/L 氢氧化钠水溶液内回流至不溶的酯全部溶解,然后将溶液冷却,并将醇萃取到适当的溶剂内,如乙醚/甲苯或无醇的氯仿内,再将萃取物干燥(用 $CaSO_4$ 或 $MgSO_4$)并蒸馏,然后如果是液体就进行分馏,如是固体则进行重结晶(将水层酸化,可以回收对硝基苯甲酸)。当要纯化的某种醇很易用乙醇萃取时,用 1mol/L 或 2mol/L 氢氧化钠乙醇溶液或 1mol/L 氢氧化钠 85%乙醇水溶液使酯水解,效果会更好。前者是将需要的碱溶解在最少量的水内并用无水乙醇稀释的方法来制备。乙醇溶液要回流 1~2h 并用相当于它 4~5 倍体积的水稀释,待溶液完全澄清后,水解即告结束。蒸去大部分乙醇并将剩余物用上述方法萃取。还可以与苯甲酸、对甲基苯甲酸和 3,5-二硝基苯甲酸生成酯,按上述方法处理。

其他衍生物可以用醇与酸酐反应的方法来制备,例如,邻苯二甲酸酐或 3-硝基邻苯二甲酸酐(1mol)与醇(1mol)在非羟基溶剂如甲苯或无醇氯仿内回流 0.5~1h,然后冷却。邻苯二甲酸酯的结晶可加低沸点的石油醚沉淀析出或将溶剂蒸发离析出来。它可用水、50%乙醇水溶液、甲苯或低沸点石油醚重结晶。这种酯具有自己的特定熔点,而醇可用酸或碱水解此酯再生。

2.4.2 醛类

易于使醛再生的最好的衍生物是其亚硫酸氢盐加成化合物,主要缺点是它没有明确的熔点。将醛(有时在乙醇中)与饱和的亚硫酸氢钠冷溶液振荡至不再有固体加成化合物离析出来。滤出加成化合物,并用少量水洗涤,然后再用醇洗。更好的试剂是新配制的含有 75%乙醇的亚硫酸氢钠饱和水溶液(乙醇需加至接近饱和并滴加水以使溶液澄清)。用此试剂,不需要将醛溶解在醇内,加成化合物最后用醇洗涤。醛用下面的方法复原:将加成化合物溶于最小体积的水内并加等当量的碳酸钠(不是氢氧化钠)溶液或浓盐酸以使其与亚硫酸氢盐反应,随后进行水蒸气蒸馏或溶剂萃取。

其他可以制备的衍生物是席夫碱和缩氨基脲。用醛与等当量的芳族伯胺缩合,例如在 100℃加苯胺缩合 10~30min 而得到席夫碱。缩氨基脲的合成方法是,将氨基脲盐酸盐(约 1g)和乙酸钠(约 1.5g)溶于水内(8~10ml),加入醛或酮(0.5~1g),并加以搅动。待缩氨基脲结晶析出后,可用乙醇或含水乙醇进行重结晶。然后在草酸存在下,用水蒸气蒸馏的方法水解,或者最好与丙酮酸进行交换反应(Hershberg *J Org Chem* 13 542 1948) [见酮条目]。

2.4.3 胺类

2.4.3.1 苦味酸盐

最通用的便于游离胺回收的衍生物是苦味酸盐。这个衍生物对脂肪族或芳香族伯胺和仲胺来说效果十分好,而对杂环碱类更是如此。将溶于水或醇中的胺分别用过量的饱和的苦味酸相应的水或醇溶液进行处理,直至苦味酸盐完全分离。如不发生分离,则将溶液用力搅动并加热几分钟,或用不能溶解苦味酸盐的溶剂加以稀释。这样,溶于乙醇中的胺和苦味酸溶液可以用石油醚处理,以使苦味酸盐沉淀。另一方法是,将胺溶于乙醇并加苦味酸水溶液。滤出苦味酸盐,用水或乙醇洗涤,并用沸水、乙醇、甲醇、含水乙醇、甲醇或氯仿重结晶。苦味酸在水和乙醇中的溶解度在 20℃时分别是 1.4%和 6.23%。

因为存在潜在的爆炸性,大量的苦味酸盐不适于长期储存,特别是干燥的情况下。游离胺应该尽可能快地回收。将苦味酸盐悬浮于过量的 2mol/L 氢氧化钠水溶液内并微微加热。因为苦味酸钠的溶解度有限,必须加过量的热水。另一方法是,因为苦味酸锂的溶解度比较大,可以使用 10%氢氧化锂水溶液。将溶液冷却,用适合的溶剂如乙醚或甲苯萃取胺,用 5mol/L NaOH 洗至碱液无色,然后用水洗涤并将萃取物用无水碳酸钠干燥。蒸去溶剂,将胺分馏(必要时可在减压下分馏)或重结晶。

如所要的是胺的盐酸盐,通常将苦味酸盐悬浮于大量丙酮内并加两个等摩尔的 10mol/L HCl 进行分解。滤出胺的盐酸盐,让苦味酸盐留在丙酮内。氯化物型的 Dowex 1 号阴离子型交换树脂可用于将更易溶解的苦味酸盐(例如,腺苷的苦味酸盐)溶液交换成它的盐酸盐溶液,然后再加氢氧化钠从中沉出游离胺。

2.4.3.2 盐类

胺也可以经过它的盐如盐酸盐来纯化。将胺溶于无水甲苯、乙醚、二氯甲烷或氯仿内,用干燥的氯化氢(在无水氯化钠内加入浓硫酸来生成,或浓盐酸产生的气体通过硫酸干燥,或者来自氯化氢气瓶中)使溶液

饱和，滤出不溶的盐酸盐并使之溶于水内。将溶液调成碱性，按上述方法萃取胺。将胺溶于含有乙醇的盐酸内并加乙醚或石油醚，也可以制得盐酸盐。如盐酸盐太易吸潮或在离析时溶解度太大，则可以采用其他的盐类，如硝酸盐、硫酸盐、硫酸氢盐或草酸盐。

2.4.3.3 复盐

将胺(1mol)加入到无水氯化锌(1mol)的浓盐酸(42mL)乙醇(200mL，或少一点，根据复盐的溶解度)溶液中。搅拌1h，滤出不溶的盐，将其用乙醇重结晶。游离的胺通过加过量的5~10mol/L NaOH(来溶解离析出的氢氧化锌)和水蒸气蒸馏来回收。在热水中的氯化汞中也可以代替氯化锌，其盐用1%的盐酸结晶。也可以使用其他的复盐，如亚铜盐，但不如上面的盐使用方便。

2.4.3.4 N-乙酰基衍生物

伯胺转化成其N-乙酰衍生物来进行纯化，效果良好，但仲胺的效果一般。在胺内加入略微高于一摩尔的乙酸酐回流0.5~1h，冷却，倒入冰水中。滤出不溶衍生物，干燥，用水、乙醇、乙醇水溶液或苯(注意有毒!)重结晶，然后将衍生物加70%硫酸回流0.5~1h进行水解，冷却，倒到冰上面并调成碱性。将胺用水蒸气蒸馏或按上述方法萃取回收。碱的水解是非常缓慢的。

2.4.3.5 N-甲苯磺酰基衍生物

把伯胺和仲胺转化成其N-甲苯磺酰衍生物：将等摩尔的胺和对甲苯磺酰氯在干燥的吡啶(约5~10mol)中加以混合，并在室温下放置过夜，使之生成相应的N-甲苯磺酰衍生物。将溶液倒入冰水内，用盐酸将pH值调至2，滤出固体衍生物，用水洗涤，干燥(在真空干燥器内)并用醇或含水醇溶液重结晶至具有明确的熔点。将衍生物溶于液氨(在通风橱内)，加小块金属钠(搅动)至蓝色，并保持10~15min使之分解，然后在通风橱内蒸去液氨，剩余物用水处理并检测溶液的pH值，应为10以上。如溶液的pH值不到10，则加2mol/L氢氧化钠进行调节。混合物用乙醚或甲苯萃取，将萃取物干燥(用 K_2CO_3)，蒸发溶剂，剩余物如是固体则进行重结晶，如是液体则进行蒸馏。

2.4.4 芳香烃类

2.4.4.1 加合物

芳香烃可以用胺一节所述的方法作为其苦味酸盐进行纯化。也可以用1,3,5-三硝基苯或2,4,7-三硝基萘酮代替苦味酸。在所有这些情况下，于重结晶后，都可将烃或按胺中所说的方法，或使加合物的溶液通过活性氧化铝柱渗滤并用甲苯或石油醚洗脱来分离。苦味酸和硝基化合物在柱上具有更强的吸附力。

2.4.4.2 磺化

苯、二甲苯和烷基苯都可以用浓硫酸磺化并使其磺酸钠盐结晶的方法来纯化。烃可用过热蒸气从混合物中蒸出。

2.4.5 羧酸类

2.4.5.1 4-溴苯甲酰甲基酯

制备酸的钠盐溶液。如果钠盐得不到，将酸溶解到等摩尔的氢氧化钠水溶液内并调pH值至8~9，配成酸的钠盐溶液，然后加等摩尔的4-溴代苯甲酰甲基溴(对一元酸而言，如是二元酸则加2mol，依次类推)溶于10倍于其体积乙醇内的溶液。将混合物加热至沸，而且，如果必要，加入足够的乙醇以使溶液澄清，然后视其酯化的羧基数而将此溶液回流0.5~3h(对一元羧酸来说，1h就足够了)。在冷却时，酯即析出结晶，如不析出结晶，则将溶液加热至沸并加足够的水使其产生微微浑浊，将溶液再次冷却。收集酯，将其重结晶或分馏。

将此酯与碳酸钠水溶液或1%~5%悬浮于水的碳酸钡回流1~2h使之水解。将溶液冷却，用乙醚、甲苯或氯仿萃取，然后酸化并将所提纯的酸用过滤或萃取的方法收集，再进行重结晶或分馏。

对硝基苯酯可以按类似的方法用酸的钠盐及对硝基苯基溴来制备。它们都易水解。

2.4.5.2 烷基酯

在烷基酯中，最有用的是甲酯，因为它们能较快水解。在过量的含有大约0.1g对甲苯磺酸(作催化剂)的无醇氯仿(或二氯甲烷)中，将酸与1mol或2mol的甲醇用Dean-Stark水分离器进行回流(酯化时生成的水进入水分离器的阱中)。当收集的水达到理论量时，酯化即告完全。瓶内的氯仿溶液用5%碳酸钠水溶液洗涤，然后用水洗涤并用硫酸钠或硫酸镁干燥。蒸出氯仿，将酯用一高效的柱子分馏。酯通过加入5%~

10%氢氧化钠水溶液回流至酯完全溶解而水解。水解后的溶液用蒸馏法略微浓缩，以除去全部甲醇，然后冷却并加以酸化。将酸用乙醚、甲苯或氯仿萃取，或过滤并按上述方法离析。制备酯还有其他的方法。

2.4.5.3 盐类

羧酸的最有用的盐类衍生物是异硫脲盐。制备方法是，将接近饱和的含有羧酸的溶液加以混合（小心的用 1mol/L NaOH 中和，以酚酞作指示剂），然后加两滴 1mol/L HCl 和等摩尔的 S-苄基异硫脲氯化物的乙醇溶液，滤出析出的结晶。用水、醇或醇水溶液重结晶后，将盐悬浮或溶于 2mol/L HCl 中进行分解并将羧酸用乙醚、氯仿或甲苯萃取。

2.4.6 氢过氧化物类

在 30℃ 下加 25% NaOH 水溶液以使其转化成钠盐而沉淀，然后用固态（粉末状）二氧化碳进行分解并用低沸点石油醚萃取。溶剂应在 20℃ 以下减压除去。为了操作者的安全起见，操作应总是进行充分的隔离防护，防止爆炸。

2.4.7 酮类

2.4.7.1 亚硫酸氢盐加合物

加合物可按醛一节中所述的方法制备和分解。因为不能进行康尼扎罗（Cannizzaro）反应，其可以用 0.5mol/L NaOH 来分解。

2.4.7.2 缩氨基脲

将氨基脲盐酸盐（1mol）和无水乙酸钠（1.3mol）的粉末混合物在缓和升温下溶于水，然后加入溶于最小体积乙醇中的酮溶液（1mol），在水浴上加热至缩氨基脲完全离析。将溶液冷却，滤出固体，用少量乙醇洗涤，水洗，用乙醇或稀的乙醇水溶液重结晶。此衍生物应具有特定熔点。加过量草酸或碳酸钠水溶液回流使缩氨基脲分解。将酮（可用水蒸气蒸馏）蒸馏出。再将它从馏分（用 NaCl 饱和后）萃取或分离，用 CaSO_4 或 MgSO_4 干燥，并用一高效的分馏柱（如果必要可在真空中进行）分馏〔见醛条目〕。

2.4.8 酚类

对低分子量的酚或单羟基的酚来说，最好的衍生物是苯甲酸酯（其乙酸酯一般都是液体或低熔点固体），而对高分子量或多羟基的酚来说，乙酸酯更好。

2.4.8.1 苯甲酸酯

将酚（1mol）溶于 5% NaOH 水溶液中，（在冷却状态下）用苯甲酰氯（1mol）处理，混合物在冰浴里搅动至固体苯甲酰衍生物完全离析出来。将其过滤，碱洗，水洗，干燥（在装有 NaOH 的真空干燥器中），再用乙醇或稀的乙醇水溶液重结晶。苯甲酰化也可以在水吡啶于低温下（约 0℃）进行，以代替氢氧化钠溶液，最后将混合物倾入水内并按上述方法收集固体。酯的水解可用含有相当于醇 2~3mol 的相应醇盐（例如乙醇钠或丁醇钠）和几毫升（约 5~10mL）水的醇内（如乙醇，正丁醇）回流 0.5~5h。当水解完全后，用比其体积多 4~5 倍的水稀释，部分溶液应保持澄清。蒸去绝大部分溶剂，剩余物用冷水稀释，酸化并将酚进行水蒸气蒸馏，由馏分中收集酚，干燥，或分馏或重结晶。

2.4.8.2 乙酸酯

这类酯都可以像苯甲酸酯那样或用乙酸酐加 3mol/L 氢氧化钠或用乙酰氯在吡啶中来制备。它们可以按苯甲酸酯内所述的方法水解，也可以用 10% 的氢氧化钠水溶液水解。乙酸酯完全溶解于碱性水溶液中说明水解完全。在水蒸气蒸馏时乙酸也被蒸出，而酚（参考上文）却总是固体，可以将其滤出并重结晶。

2.4.9 磷酸盐和磷酸酯

这类酯都可以转化为其硝酸双氧铀加合物。将粗品或部分纯化的酯用硝酸双氧铀溶液饱和，滤出加合物，用正己烷、甲苯或乙醇重结晶。溶解度较大的那些加合物，可以在低温（-40℃）下在己烷内结晶。加合物与碳酸钠溶液和水摇动则分解，将溶剂（如使用的是己烷或甲苯）水蒸气蒸馏，把酯进行过滤收集。另一方法是，在分解后，将有机层分离出来，用 CaCl_2 或 BaO 干燥，过滤，在高真空中分馏。

2.4.10 其他

往往也可以在主要组分不发生反应或反应非常慢的条件下使杂质转化成衍生物来除去。例如，利用不饱

和烃及支链烃组分与氯磺酸或溴有较高反应活性，可以使其与正（直链）烷烃分离。同样，芳香烃优先硝化可以用作从环己烷内除去苯或甲苯，具体操作是加浓硝酸（25%）、硫酸（58%）和水（17%）的混合液并振摇几小时。

2.5 各类化合物纯化的一般方法

在第4~6章中列出了很多化合物，简短地陈述了每一个化合物是如何纯化的。对于这几章中没有提到的化合物的纯化，下面内容或许会有所帮助。

2.5.1 方法

如果一个实验室工作人员不知道某商品化合物的文献制备方法，他或许可以从已经出版的实验室合成方法中推出一合理的合成方法。而这些信息能够使我们了解可能存在的杂质，从而简化纯化步骤。但是，除了高分子化合物，至少物质的¹H NMR谱和质谱是必须测量的。这种测量至多需要2~3mg的物质，但是却提供了该化合物的大量信息。在本章最后的参考书目中，在Aldrich目录里，有大量化合物的NMR、IR和质谱的数据可供利用，对确认化合物和杂质也是非常有用的。如果这个物质显示出若干杂质，那么应该检验它们的色谱性能并进行点滴试验。然后据此设计纯化方法可以除去这些杂质，一个检测方法得以建立。

纯化中的物理方法主要依靠物质的熔点和沸点。对气体和低沸点的液体常用冷冻-脱气-融化（freeze-pump-thaw）过程（参见第1章）。气相色谱也非常有用，特别是对低沸点液体。液体经常用干燥剂、酸或碱、还原试剂、活性炭等回流，然后在减压下分馏。对于固体，一般方法包括将这个物质分级冻结（fractional freezing），取中间部分。另一个方法是在减压下升华该固体。其他常用的方法是用合适的溶剂通过冷却重结晶，可预先加入对晶体不太易溶的溶剂，也可以不加。

纯化方法也取决于需纯化物质的量。例如，对微量（50~250mg）的纯粹挥发液体的纯化，气相色谱可能是最好的方法。从一合适的柱子过两遍可能就足够了。同样，对于小量（100~500mg）的有机固体，柱色谱可以非常令人满意，收集的独立组分的洗脱物（大约5~10mL）可以用FTIR、NMR或UV谱，TLC或其他合适的分析技术检测。（有关合适的吸附剂和洗脱液可以参考第1章和第2章末尾的文献目录）。制备薄层色谱法或HPLC也可以成功地用于多到500mg固体的纯化。HPLC是越来越多地应用于小分子及大分子如多肽和DNA的纯化过程。

当需要进行大剂量（1g以上）纯化的时候，大部分杂质应通过初步处理来除去，如溶剂萃取、液液分配或转化成衍生物（参见上文），衍生物可通过重结晶或分馏进行纯化，然后再复原成起始化合物。接着再对该起始化合物进行重结晶或蒸馏。如果最后的量肯定大于25g，由于成本的原因往往不采取衍生物的方法。总之，如果杂质是异构体或其衍生物的物理性质与之接近，纯化是比较麻烦的。

2.5.2 纯化的标准

只有用适当的测试手段进行检验后，纯化才变得有意义。想要得到的纯化程度越高，测试越应该严格。如果物质是有机固体，应首先测它的熔点，并与记录值作对比。注意：大多数有机的或无机的盐的熔点一般是其分解温度，故不能作为纯度标准的依据。作为初步检定的一部分，可在几种不同的溶剂中对样品进行薄层色谱检测，浓度应足够高，以便次要组分可以被检出。

另一方面，如果物质是液体，应该测量它的沸点。如果其是一高沸点液体，应该检测色谱性能。液体，特别是挥发性液体，用气相色谱检测效果比较令人满意，最好是用至少两种不同的固定相和/或流动相。对检测金属杂质、金属和金属盐或络合物的浓度，原子吸收光谱是实用而灵敏的方法。

这些检测方法的连续使用，能够明确地显示出化合物是否达到满意的纯度及纯化过程是否适合。最后，元素分析，如碳、氢、氮、硫、金属的分析等，对杂质是非常敏感的（除了对于异构体之外），是非常好的纯度的标准。

2.6 某些类别的有机化合物纯化的一般过程

在下面所描述的纯化的一般方法中，假定杂质是与被纯化物质不同的另外一类化合物。这些方法可以用于那些在第4、5章中没有列出的物质和第6章中的小分子量的化合物。在这些情况下，建议实验者结合在

这些章节中给出的合适的相似物的纯化知识来使用本节所要讨论的方法。还有，大范围内使用的干燥试剂、用于萃取的溶剂和用于重结晶的溶剂，读者可以查阅第1章的内容。大分子的常规纯化过程请参考第6章。

2.6.1 缩醛

这些缩醛通常是醛的二乙基或二甲基缩醛衍生物。它们在碱中比在酸中稳定。它们共同的杂质是相应的醇、醛和水。用钠线干燥除去醇和水并使醛缩合。因此，倾析后，缩醛可以分馏出来。在用钠反应太剧烈的情况下，醛可以用碱性过氧化氢溶液振摇来除去。然后，缩醛可以用碳酸钠或碳酸钾干燥。残留的水和醇（正丙醇以下）可以用4A型林德分子筛来除去。接着过滤并分馏缩醛。缩醛固体（也就是高分子量醛的缩醛）通常是低熔点的，可以用低沸点的石油醚、甲苯或两者的混合物重结晶。

2.6.2 酸类

2.6.2.1 羧酸类

液体羧酸可首先通过溶解在碱性溶液中，然后用乙醚萃除掉其中的中性或碱性杂质。（其溶液的pH值达到至少在酸的 pK_a 值三个单位以上，见第1章的 pK ）。接着水相用酸酸化，pH值至少到该酸 pK_a 值三个单位以下，再用乙醚萃取。萃取物用硫酸镁或硫酸钠干燥，蒸去乙醚。用一有效的分馏柱进行分馏。可以转化成其甲酯或乙酯（见上），再分馏来更进一步的纯化。水解至原来的酸，再用上面的方法纯化。

固体酸可以用这种方法进行纯化，只是用重复结晶（最好至少用两种不同的溶剂，如水、醇、醇的水溶液、甲苯、甲苯/石油醚或乙酸）代替了蒸馏。不溶于水的酸通过溶解到1mol/L氢氧化钠溶液，用稀的无机酸沉淀来部分纯化。如果要求从酸中除去钠离子，最好将其溶解到热的1mol/L氨水中，加热至大约80℃，加稍微多于1mol的1mol/L甲酸，慢慢冷却结晶。任何附于酸上的氨、甲酸或甲酸铵会在酸在真空中干燥时被除去，因为它们是挥发性的。利用蒸馏、盐溶性和低温结晶的天然脂肪酸的分离与纯化都在这以下文献中进行了详细的描述：K. S. Markley (Ed.), *Fatty Acids*, 2nd Edn, part 3, Chap. 20, Interscience, New York, 1964。

芳香酸通过转化成其钠盐，热水重结晶，再转回游离酸来纯化。

2.6.2.2 磺酸类

在有机溶剂中溶解性较差的磺酸，在水中有好的溶解性，使其处理方法有别于羧酸的处理方法。磺酸是强酸，倾向于水合，大部分含结晶水。低熔点和液体酸通常通过分馏（稍微有分解）的方法，在减压下分馏效果更好。常见杂质是硫酸，但它可以通过将浓溶液重结晶的方式来除去。含水的酸可通过与甲苯共沸然后蒸馏的方法进行除水干燥。高熔点的酸或熔化分解的酸，可以用水重结晶，偶尔也可以用乙醇。芳香族磺酸典型的纯化方法是使用它们的钡盐（参考第4章的苯磺酸）。

2.6.2.3 亚磺酸类

与相应的磺酸相比，亚磺酸稳定性差，溶解性不好，酸性较弱。常见杂质是相应的磺酰氯（亚磺酸从酰氯制备而来），及它们分解生成的磺酸硫酸酯（中性）和磺酸类。这前两种杂质可以通过溶剂萃取该酸的碱性溶液来除去。酸化其碱性溶液，亚磺酸结晶出来，把磺酸留下来。低分子量的可以制成其金属盐（如三价铁离子）来分离，但高分子量的用水（要稍微酸化）或醇结晶。

2.6.3 酰基氯类

相应的酸和氯化氢是最可能的杂质。通常这些杂质通过有效的分馏来除去。如果某酰基氯不易水解（如芳基磺酰氯），这个化合物可以通过溶入到一合适的溶剂例如无醇氯仿、无水甲苯或石油醚中，然后和稀碳酸氢钠溶液振摇来除去杂质。然后有机相用水洗，用无水硫酸钠或硫酸镁干燥，蒸馏或重结晶。这个过程如用于容易水解酰基氯如乙酰氯和苯甲酰氯是危险的。固体酰基氯应该在真空中用强干燥剂彻底干燥，然后可用甲苯、甲苯-石油醚、石油醚、无醇氯仿/甲苯很好地进行重结晶，有时也用无水乙醚重结晶。应该严格避免使用含羟基的或碱性溶剂。所有的操作应该在通风橱里进行，因为这些化合物具有刺激性并侵蚀皮肤。

2.6.4 醇类

2.6.4.1 一元醇

醇中常见的杂质是醛或酮和水 [第4章中的乙醇是典型的例子]。醛和酮通过加少量的金属钠回流2h，

然后蒸馏而除去。水可以用类似的方法除去,但是最好用金属镁代替金属钠,因为其可以形成更难溶的氢氧化物,使得平衡从金属醇盐到金属氢氧化物移动更完全。镁要用碘(或少量的碘甲烷)来活化,水的含量要非常低,否则镁将失去活性。如果水的量比较大,那么应该通过共沸蒸馏(见下面)来除去,或者用无水 MgSO_4 (而不是 CaCl_2 , 因为其与醇结合)干燥。酸性物质用无水 Na_2CO_3 处理来除去,接着用合适的干燥剂,如氢化钙,分馏,用气相色谱确定产品的纯度 [Ballinger and Long, *J Am Chem Soc* **82** 795 1960]。或者,醇用新制的 CaO 回流4小时,接着分馏 [McCurdy and Laidler, *Can J Chem* **41** 1867 1963]。

高沸点的醇,可通过加入新制的乙醇镁溶液(稍微多于需要除水的量),接着分馏很便利地除水。或者,水可以通过与甲苯共沸的方式来除去。高熔点的醇可以用甲醇或乙醇、甲苯/石油醚或石油醚结晶来纯化。真空下升华、高真空蒸馏和色谱法也是常用的纯化方法。用衍生物纯化法见上文。

2.6.4.2 多元醇

这些醇与一元醇相比,更易溶解在水中。液体醇用与4A型林德分子筛一起振摇,然后只有在高真空中才能安全地进行蒸馏除去水。糖类醇可用浓的水溶液结晶,或最好使用混合溶剂如乙醇/石油醚或二甲基甲酰胺/甲苯结晶。结晶通常需要加晶种,而且结晶非常慢。进一步的纯化是将其转化成乙酰化物或苯甲酰化物来实现,因这些衍生物在水中的溶解度要小得多,可以很容易地用溶剂如乙醇进行重结晶。乙酰化物水解,接着除去乙酸盐和苯甲酸盐及通过离子交换色谱除去金属离子,得到纯化了的原物质。糖溶液绝不能在40℃以上浓缩,因为会变黑并形成焦糖。离子交换、活性炭、纤维素吸附柱色谱经常用于糖类的纯化和分离。

2.6.5 醛类

在醛中发现的常见杂质是相应的醇、自身缩合后的羟醛和水以及自氧化生成的相应的酸。酸可以通过用10%的碳酸氢钠水溶液振摇来除去。接着用水洗涤有机液体。用无水硫酸钠或硫酸镁干燥,接着分馏。水溶性的醛在用此方法洗涤之前必须溶解到合适的溶剂如乙醚中。进一步的纯化可与亚硫酸氢盐衍生物的方式或与苯胺或联苯胺形成席夫碱来进行。固体醛可以溶解到乙醚中,再按上述方法纯化。另一方法是进行水蒸气蒸馏,然后升华并从甲苯或石油醚中结晶。

2.6.6 酰胺类

酰胺是一类稳定的化合物。低熔点的酰胺(例如乙酰胺)可以通过分馏很容易地进行纯化。大多数酰胺为固体,且在水中的溶解度很低。他们可以用大量的水、乙醇、乙醇/乙醚、乙醇水溶液、氯仿/甲苯、氯仿或乙酸重结晶。可能的杂质是其合成原料母酸或烷基酯。前者可通过用氨水彻底洗涤,再重结晶除去;而后者是通过研碎或用有机溶剂重结晶来除去。酰胺在熔点温度以下通过干燥除去溶剂和水分。这些纯化方法也可以用于磺酰胺类和酰基肼。

2.6.7 胺类

胺中常见杂质是硝基化合物(如果是通过还原制备来的)、相应的卤化物(如果从卤化物制备而来)和相应的氨基甲酸盐。将胺溶解到酸的水溶液中,溶液的pH值至少低于胺的pK_a值三个单位,以保证完全形成阳离子的形式。用乙醚萃取除去中性杂质,分解掉氨基甲酸盐。接着把溶液调成强碱性,将离析出来的胺通过用合适的溶剂(乙醚或甲苯)萃取或水蒸气蒸馏分离出来。后一过程可除去有色杂质。应注意的是氯仿不能用作伯胺纯化的溶剂,因为,在碱存在下,可以生成有毒的异腈化物。但是,氯仿可以用作萃取杂环胺的溶剂。这种情况下其有更多的优点:氯仿萃取可以随溶剂除去大部分的水分。

另一方法是,可将胺溶解到一合适的溶剂(如甲苯)中,通入干燥的HCl,沉淀出胺的盐酸盐。再用合适的混合溶剂(如乙醇和乙醚)重结晶纯化此盐。再加氢氧化钠使游离胺再生,按上述方法分离。

通过生成相应的乙酰基和苯酰基衍生物可将液态胺进一步提纯(参阅上文)。可以从水、醇、甲苯或甲苯-石油醚等溶剂中将固态胺重结晶。由于胺的挥发物对人体有害(可能致癌)并且很容易通过皮肤被人体吸收,因此在操作大量胺的过程中要特别小心!

2.6.8 氨基酸类

由于氨基酸的两性离子性质,氨基酸通常可溶于水。当氨基酸分子中脂溶性部分增加时,氨基酸在有机溶剂中的溶解性也随之增加。氨基酸最可能含有的杂质是痕量的盐、重金属离子、蛋白质和其他氨基酸。这

些杂质通常很容易，通过从水或乙醇/水的混合物中重结晶而除去。可把氨基酸溶于沸水，如果需要脱色，可在每 100g 氨基酸中加 1g 经酸洗的活性炭，加热至沸腾，然后进行趁热过滤、冷却，将溶液放置几小时，使氨基酸结晶。将晶体滤出，先用乙醇冲洗，再用乙醚冲洗，最后将晶体干燥。

氨基酸的熔点和分解温度都很高。检验氨基酸的纯度最好的方法是通过纸色谱或薄层色谱。色点用水和茚三酮展开。对于提取的天然小剂量（如 1~5g）氨基酸的提纯，通常采用离子交换色谱法（见第 1 章）。氨基酸的一般处理方法参阅 Greenstein and Winitz [*The Amino Acids*, Vols 1-3, J. Wiley & Sons, New York 1961]，个别的氨基酸处理见第 4 章和第 6 章。

关于氨基酸的详细资料，如可能含有的杂质、稳定性和同质性检验检测，可以参阅 *Specifications and Criteria for Biochemical Compound*, 3rd Edn, National Academy of Sciences, USA, 1972.

2.6.9 酞类

由水解产生的相应的酸是酞中最可能含有的杂质。加入五氧化二磷蒸馏，然后分馏，通常可以很好地提纯酞。在处理高沸点或固体酞时可以使用另一种方法，即加入乙酸酐加热至沸腾，回流 0.5~1h，然后进行分馏。乙酸先馏出，然后是乙酐，最后是我们想要得到的酸酐。如果是固态酞，先在常压下，然后在真空条件下加热除去乙酸和乙酸酐。固态酞可以结晶或（在某些情况下）在真空条件下升华。在固态酞（例如邻苯二甲酸酐）中有大量酸杂质存在的情况下，可以使用对这种（通常）溶解性更好的酸酐从酸中进行溶剂萃取来纯化。（如用 CHCl_3 处理邻苯二甲酸酐）。在进行液体酞的操作时，由于其催泪的特性，所有操作均应在通风橱中进行。几乎全部的酞都腐蚀皮肤。

2.6.10 类胡萝卜素类

类胡萝卜素通常可以被光、空气、溶剂所分解，因此其降解产物就是可能的杂质。色谱和吸附谱可以很容易发现有色杂质。用溶剂分配、色谱或结晶等方法可以将杂质分离。因此，在两种不相溶溶剂的分配中，叶黄素留在 90% 的甲醇中，而胡萝卜素则进入石油醚相。对于物质的量很少的情况，可以使用薄层色谱或纸色谱分离杂质，而柱色谱适用于物质质量较大的情况。可以通过 IR、NMR 或质谱检测到无色的杂质。在《Carotenoids》（《类胡萝卜素》，E. A. Braude 翻译，Elsevier, NY, 1950）中，P. Karrer 和 E. Jucker 对较常见的分离步骤进行了描述。

可以通过色谱法 [包括薄层色谱、Kieselguhr（硅藻土）色谱、纸色谱或柱色谱]、UV 或 NMR 等手段检测类胡萝卜素的纯度。

2.6.11 酯类

酯中最常见的杂质是其对应的酸和羟基化合物（即醇或苯酚）及水。由羧酸制成的液态酯可以用 2mol/L 碳酸钠或氢氧化钠洗去酯中的酸性物质；然后加入氯化钙并振摇以除去乙醇或甲醇（如果是乙醇酯或甲醇酯的话）；加入碳酸钾或硫酸镁对酯进行干燥，并对酯进行蒸馏；然后使用分馏除去残留的痕量氢氧化物。当中和过量酸产生热量时，由于无机酸酯在水溶液中比较容易水解，所以这种方法不能用于无机酸酯（例如硫酸二甲酯）的处理。在这种情况下，最好在真空条件下的几次分馏可以很有效地除去杂质。

固体酯是很容易结晶的物质。由醇生成的酯必须从非羟基溶剂（例如甲苯）中或者从生成此酯所用的醇中将其重结晶，这一点非常重要。为避免醇的交换和第二种酯的混入所产生的杂质，因此甲酯应该在甲醇或甲醇/甲苯的溶剂中结晶，而不应该使用乙醇、正丁醇或其他醇作为溶剂。对于酯的结晶可用的溶剂有：酯对应的醇或对应的含水的醇、甲苯、甲苯/石油醚和氯仿（不含乙醇）/甲苯。由苯酚制成的羧酸酯水解和交换比较困难，因此对于这类酯选用任何醇作为溶剂均可。苯酚的磷酸酯甚至更能抗水解；不仅能从以上的溶剂中将这种酯很好地结晶出来，还可以从乙酸、乙酸水溶液或沸腾的正丁醇中将其结晶出来。

完全酯化的磷酸和膦酸与上面提及的酯只在细节上有不同之处。这种酯的主要杂质是醇或苯酚、磷酸或膦酸（由水解产生的）和（偶尔）在准备过程中使用的碱性物质（例如吡啶）。相继用稀释的酸（例如 0.1mol/L 硫酸）、水、0.2mol/L 氢氧化钠水溶液和水对不溶于水的酯依次进行彻底的冲洗。在用氯化钙对酯进行干燥后，对其进行分馏。对于可溶于水的酯，应先将其溶于适当的有机溶剂中。在水洗过程中，应该用饱和的氯化钠溶液代替水。有些酯（例如磷酸酯和膦酸酯）能通过其钼酰加合物得到进一步的提纯（参阅上文）。对于痕量的水或氢氧化物的消除方法如下：使用活化的氧化铝对酯进行渗滤，或酯中加入活化的氧化铝一起振摇（氧化铝的用量：大约每 1L 溶液需要 100g 氧化铝）；然后采用过滤及真空分馏。高分子量的

酯如果蒸馏就会发生某种程度的分解,因此对于高分子量的酯建议采用尽可能低压的蒸馏。固体酯的结晶可以在甲苯或石油醚中进行。醇可以用于苯酚的膦酸或苯酚的磷酸酯的重结晶。

2.6.12 醚类

乙醚的提纯对于液态醚的提纯有一定的代表性(见第4章)。醚中最常见的杂质有原料醇或氢氧化物、醚的氧化物(例如醛)、过氧化物和水。可以通过加入碱性高锰酸钾溶液振摇几个小时,然后依次用水、浓硫酸[小心!],水洗把过氧化物、醛和醇除去。用氯化钙将其干燥后,对醚进行蒸馏。然后再将醚进行如下处理:用钠或氢化铝锂对其进行干燥;对其再蒸馏;最后进行分馏。如果在需要的情况下,可以重复此干燥过程。

还有以下另外几种除去过氧化物的方法:将醚中放入铁屑或铜粉;与用1mol/L硫酸酸化的硫酸亚铁溶液一起振摇;与一定量的锌铜齐一起振摇;让其流经活化的三氧化二铝柱;与吩噻嗪一起回流。除去过氧化物也经常使用氢氧化钾(III)。

使用简单的方法可测试醚中的过氧化物:将试管中加入1mL刚准备的碘化钾溶液,其中含有一滴淀粉指示剂,再加入10mL醚并塞上塞子。如果不存在过氧化物,在1min之内将无颜色变化。也可以用另一种方法检测过氧化物的存在,1%硫酸亚铁铵、0.1mol/L硫酸和0.01mol/L硫氰酸钾的混合溶液,加入两个体积的醚振摇,如果没有明显变红,则说明没有过氧化物存在。

因为过氧化物通常沸点较高,为防止爆炸(万一提纯操作不够彻底),所以当蒸馏结束时,在蒸馏瓶中至少要保留醚的总体积的1/4。为把过氧化物的生成概率降至最低,应注意以下几点:醚应存放在深色瓶中保存;如果是液态醚,应将其与4A型林德分子筛一起放在容器中置于钠汞齐之上,并放在阴凉的地方。存储条件决定了过氧化物的生成速度。加热、光照、空气和潮湿可以加速过氧化物的生成。如果有二苯胺、二叔丁基苯酚或其他抗氧化剂起稳定作用,也可以阻止过氧化物的生成。

固态醚(例如芳香醚)可以从碱性溶液中水蒸气蒸馏,从而除去所有酚类杂质。用碳酸钠将蒸出物调至碱性,不可溶的醚可以通过萃取(例如用氯仿、乙醚或甲苯),也可以通过过滤来收集。然后将其结晶(结晶的溶剂可以使用醇、醇/石油醚、石油醚、甲苯或这些溶剂的混合物),真空升华;如果需要进一步纯化可再重结晶。

2.6.13 卤化物类

脂肪族卤化物可能被其合成原料氢卤酸和醇污染。而芳香族卤化物的杂质通常是芳香烃、胺或苯酚。与氢卤酸中的卤素相比,芳香卤化物和脂肪族卤化物中的卤素反应性较差。提纯卤化物时,可以通过加入浓盐酸和卤化物一起振摇,然后相继用水、5%碳酸钠(或碳酸氢钠)、水进行洗涤;用氯化钙干燥后,对卤化物进行蒸馏;然后用一个高效分馏柱对其进行分馏。如果卤化物是固态的,可以通过将其溶于一种适当的溶剂中(例如甲苯),从而进行上述提纯。使用装填氧化铝的色谱柱并使用甲苯或石油醚洗提也可以将固体卤化物提纯。卤化物可在甲苯、石油醚、甲苯/石油醚或甲苯/氯仿/石油醚中进行结晶。操作有机卤化物是要小心,因其有毒性。应该注意:碘甲烷为疑似致癌物。

加入五氧化二磷蒸馏,可以得到无醇的液态脂肪族卤化物。卤化物应该储存在暗色瓶子中以防止氧化,及防止在某种情况下光气的生成。

通常纯化“含氯烃”的方法是用浓硫酸(小心!)反复振荡洗涤,直到酸中不再出现颜色,然后用水洗,再用碳酸氢钠溶液洗,再水洗,用氯化钙干燥后,分馏重蒸至恒沸。

2.6.14 烃类

使其通过合适的吸附剂及氧化剂(如果要除去烯烃类),如碱性高锰酸钾溶液,然后分级冷却(参看第1章,冷却浴)和低温分馏,气态烃中的水及气态杂质可以极好地除去。为实现这些纯化方法,并储存气体样品,使用真空管线很有必要。

烃中的杂质可以通过气相色谱和质谱表征及估测,杂质的总量可以通过凝固曲线来估计。

液体脂肪烃中的芳香族的杂质,可通过用与浓硫酸一起摇振(小心!),使芳香族化合物磺化而去除,振摇应一直进行到硫酸层保持几小时无色,然后烃类即从硫酸及所生成的磺酸中游离出来,分成两相。用水、氢氧化钠、水连续洗涤有机层,用氯化钙或硫酸钠干燥,然后蒸馏,馏出液用钠丝、五氧化二磷或金属氢化物或通过干硅胶柱或分子筛(参看第1章)来进行干燥,最后用高效分馏柱分馏。如果烃类被烯烃物质污

染,在进行上述纯化前应先使用碱性高锰酸钾溶液振荡洗涤。

脂环族和链烷烃在最后分馏重蒸操作前可通过硅胶柱来除去水、非烃和芳香族杂质。这种处理有可能除去同分异构体(用色谱法分离芳香族、石蜡系烃参看第1章中的色谱法,气相色谱和高效液相色谱条目)。由于不饱和烃和支链烃与氯磺酸反应速度比直链烃快得多,可利用此法从直链烃中除去不饱和烃和支链烃。

具有非常相似物理性质的同分异构体是烃的严重的污染物,对于芳香烃,如(二甲苯,烷基苯)可利用其磺化难易程度不同。如果被提纯的化合物磺化得更快,其磺酸可被分离结晶出来(如,从水中),并使过热蒸汽通过装有此磺酸的烧瓶使之分解。此磺酸发生水解释放出烃,然后烃随蒸汽蒸馏出来。把它从馏分中分离,干燥,然后再蒸馏,最后分馏。对于小剂量(10~100mg)气相色谱是最佳的获得纯品的方法(关于填入色谱柱中的材料参看第1章)。

用甲醇或2-乙氧基乙醇(溶剂)的恒沸蒸馏可用来获得高纯度饱和烃和芳香烃如二甲苯和异丙苯。含碳基杂质(与其他无氧溶剂如三氯甲烷和四氯化碳)可以用通过与浓硫酸(60mL)混合的 Celite 盐(C盐)545(100g)的柱子除去。首先加入一些溶剂和10g粒状硫酸钠,然后向柱内装入该混合物,最后加7~8cm的硫酸钠在最上面[Hornstein and Crowe, *Anal chem* 34 1037 1962]。另一种方法是用2,4-二硝基苯肼饱和的 Celite 盐。

对于固态烃如萘和多环烃,先用真空升华使之初步纯化(或在物质具有高沸点的情况下,进行高真空升华),接着进行区域精炼,最后,采用低沸点液态烃作洗脱液进行色谱(如在氧化铝柱上)分离。这些固体可以从乙醇、乙醇/石油醚、或液态烃(如甲苯)中重结晶出来。然后在它们的熔点以下干燥。

可通过区域熔化提纯芳香族烃,其中包括蒽、联苯、荧蒽、萘、二萘嵌苯、菲、芘和三联苯,其中一些多环烃例如苯并芘是致癌物质。

烯烃非常容易聚合,商品化的材料多半是经过稳定处理的,例如加入对苯二酚来稳定。当蒸馏化合物如乙烯基吡啶或苯乙烯时,稳定剂会留在母液中,而被纯化烯烃更倾向于聚合,最常见的杂质是高沸点的二聚物或多聚物。在氮气保护下减压蒸馏不仅可以从聚合物中分离出单体,而且可以使杂质解聚合。蒸馏烧瓶里应该加入阻聚剂,而且被纯化的物质应马上使用或储存于阴暗处并掺入少量的稳定剂(如0.1%的对苯二酚、2-叔丁基邻苯二酚)。同时最好加入少量的碾碎的硅藻土(Kieselguhr)和氯化钠的混合物,它将提供沸腾汽化中心,并有助于最后清洗烧瓶中的不溶聚合残余(因为水溶性氯化钠的存在)。

2.6.15 酰亚胺类

酰亚胺(如邻苯二甲酰亚胺)可以通过在乙醇中与氢氧化钾乙醇溶液反应,转化成它们的钾盐来纯化。酰亚胺可通过在稀酸中水解它的钾盐再生。类似于酰胺,酰亚胺也很容易从酒精中结晶出来。有时(如喹啉酰亚胺)可从冰醋酸中结晶出来。

2.6.16 亚氨基化合物类

这类物质具有 $-C=NH$ 基团。因为它是强的、不稳定的碱,通常以更稳定的它们盐的形式保存,如盐酸化合物。游离的亚胺通常水解成相应的含氧化合物和氨。类似于盐酸胺盐,亚胺的盐溶液可用含有几滴盐酸的乙醇溶液纯化处理。用活性炭处理,然后过滤,加入干燥的乙醚(如果用的是乙醇,加入石油醚)析出晶体,析出的晶体放入干燥器中干燥保存。

2.6.17 酮类

酮不像醛那样容易氧化,所以可以通过如下方法来除去氧化性杂质:与高锰酸钾回流直至颜色不再改变,然后与碳酸钠一起振荡来除去酸性杂质,最后进行蒸馏。痕量的水可以通过4A型林德(Linde)分子筛除去;固态酮可以用酒精、甲苯或石油醚重结晶,并且其挥发性可以允许用真空升华进行纯化。酮可以通过它的亚硫酸氢盐、缩氨基脲或肟衍生物(参看上文)进一步纯化。只有醛和甲基酮才能生成亚硫酸氢盐加成物,但此加成物在稀酸或稀碱中迅速水解。

2.6.18 大分子类

参见第6章。

2.6.19 腈类

因为腈类物质有毒性,所有的纯化过程必须在工作正常的通风橱中进行。

腈通常由相应的卤化物或重氮盐与氰化物盐反应或氨基化合物脱水制得。因此, 通常的污染物为其相应的卤代物、羟基化合物(来自水解)、酚类化合物、胺或酰胺。少量的苯酚可以通过氧化铝色谱法除去。更普遍的提纯方法是把液态腈或固态腈乙醚溶液与稀氢氧化钠溶液一起振摇, 然后相继用水、稀酸、水洗涤。用硫酸钠干燥后, 蒸去溶剂。与少量的五氧化二磷蒸馏除去液态腈中少量水的方法最佳, 因五氧化二磷不仅可以除去水, 还可以使胺和酰胺脱水。在蒸馏结束时, 大约 1/5 的腈应该留在蒸馏瓶中(这些剩余物可能包含一些无机氰化物)。这种纯化方法同时可除去醇和酚。固态腈可以用乙醇、甲苯或石油醚或这些溶剂的混合物进行重结晶。也可用真空升华的方法。初步提纯通常可以用水蒸气蒸馏法进行。

强碱或稀酸存在下加热, 可能导致腈水解, 应尽量避免。

2.6.20 硝基化合物类

脂肪族硝基化合物通常显酸性, 在浓硫酸中静置一天, 然后水洗, 用硫酸镁干燥, 然后用硫酸钙干燥, 最后蒸馏, 可除去乙醇或烷基卤代物杂质。硝基化合物中的主要杂质是其同分异构体和其同系物。如果硝基化合物最初是通过脂肪烃的气相硝化制取的, 则用分馏法可使硝基化合物从相应的烃中分离出来的。如果化合物的熔点不太低, 分步结晶比分馏效果好。

芳香族硝基化合物中存在的杂质取决于它的芳基部分。因此, 苯、苯酚和苯胺可能分别是硝基苯、硝基苯酚和硝基苯胺中的杂质, 纯化过程要针对性地进行。在去除碱性和酸性污染物的初步纯化过程后, 同分异构体杂质可能会遗留下来, 如对硝基苯中可能混有邻硝基苯。通常情况下, 邻硝基化合物比对硝基化合物在水蒸气中更具挥发性, 可利用这一特点来分离。单硝基化合物中的多硝基杂质可以很容易地除去, 因为后者在溶剂中的溶解性较差。不能用上述方法分离的酸性或碱性的硝基化合物, 可以利用它们的 pK 值上的差异进行分离(参看第1章)。因而可以把此类化合物溶于合适的溶剂(如二乙基醚), 然后通过用几个系列的已知 pH 值的水性缓冲溶液对其进行初步萃取(参看第1章表 19 的例子)。欲分离化合物的 pK 与杂质的 pK 值差距越大, 分离效果越好, 且越省力。杂环硝基化合物处理方法类似于硝基苯胺类。中性硝基化合物可用水蒸气蒸馏。

2.6.21 核酸类

详见第6章。

2.6.22 酚类

因为酚是弱酸, 可以用溶解于 1mol/L 氢氧化钠水溶液并用溶剂(如乙醚)萃取的方法从中性杂质中分离出来, 或者用水蒸气蒸馏的方法除去非酸性物质。用 2mol/L 的硫酸酸化水相来回收酚, 然后用醚萃取或蒸馏。在第二种情况下, 用氯化钠溶液饱和(盐析)水蒸气蒸馏的馏分, 然后把酚萃取出来。提纯较大量的液态酚时, 有必要使用某种溶剂。可在减压的条件下用蒸馏的方法来分馏酚, 最好在氮气保护下进行, 以便将氧化作用降到最低。固态酚可以从甲苯、石油醚或这些溶剂的混合物中来结晶, 并可减压升华。用分步结晶或区域精制可以达到提纯的目的。通过它的乙酰基或苯酰基的衍生物进一步纯化酚可以参见上文。

2.6.23 多肽和蛋白质类

参见第6章。

2.6.24 醌类

醌类多为有颜色的中性化合物。分别用碱性或酸性溶液对溶于有机溶剂的醌溶液进行萃取可除去相应的酸性或碱性的杂质。它们有颜色的特性对于用通过氧化铝柱的色谱法(如用甲苯作洗脱剂)来纯化这些化合物非常有用。醌可以通过真空升华进行纯化, 尽管难熔的醌需要很高的真空度才行。对醌类较稳定, 可以从水、乙醇、乙醇水溶液、甲苯、石油醚或冰醋酸中重结晶。而邻醌很容易氧化, 必须在惰性气氛下操作, 最好是在无光条件下进行。

2.6.25 有机盐类

(1) 含有金属离子 可溶于水的盐最好把它制成浓的水溶液, 先用活性炭使其脱色, 过滤, 再加入乙醇或丙酮, 盐就会结晶。晶体收集后用含水乙醇或含水丙酮洗涤, 之后干燥。有时可溶于水的盐可以在醇中很

好地结晶。不溶于水的盐用索氏萃取法纯化，先用有机溶剂再用水除去可溶性的杂质。净化后的盐从套管中回收。

(2) 含有有机阳离子 有机盐（例如安息香酸三甲铵盐）通常在极性溶剂（例如水、乙醇或二甲基甲酰胺）中重结晶的方法来纯化。如果是极易溶解在极性溶剂中的盐，可在它的浓溶液中逐滴加入可混溶的非极性或极性相对小的溶剂进行处理（见第1章表8），直到有结晶出现。

(3) 含有烷基磺酸钠 可通过与 HBr 水溶液共煮沸来除去亚硫酸盐；用加入 BaBr₂ 溶液来除去硫酸盐。加入 MeOH、烷基二磺酸钠盐可被最后提纯 [Pethybridge and Taba *J Chem Soc Faraday Trans 1* **78** 1331 1982]。

2.6.26 硫化化合物类

(1) 二硫化物 这类物质可以分别用碱的水溶液和酸的水溶液萃取除去酸性和碱性的杂质来纯化，然而，它们对强碱有些敏感，因强碱可以缓慢解离二硫键。低熔点的二硫化物可以在真空条件下分馏。高熔点二硫化物可以用乙醇、甲苯或冰醋酸重结晶。

(2) 砷类 砷是中性的非常稳定的化合物，可以进行蒸馏而不会分解。它们可以用纯化二硫化物同样的方法来分离酸性和碱性杂质。分子质量低的可以溶解于水，而分子质量高的可以用水、乙醇、含水乙醇或冰醋酸重结晶。

(3) 亚砷 这类化合物是无气味并非常不稳定的化合物，应该在真空条件下惰性气氛中蒸馏。它们溶解于水，但可以用乙醚作溶剂从水相溶液中萃取出来。

(4) 硫醚 硫醚是稳定的中性化合物，除去酸性及碱性杂质的方法同二硫化物。硫醚可以从有机溶剂中重结晶，蒸馏而不会分解。此类化合物有硫黄气味。

(5) 硫醇 硫醇比相应的脂肪族烷基化合物和酚类化合物酸性强，但其仍可以用同样的方式进行纯化。然而应小心操作以防其被氧化成二硫化物。因此，纯化要在没有氧化剂的惰性气氛中进行。同样，保存硫醇时要隔绝空气。它们可以进行蒸馏而不发生改变，高熔点硫醇（通常更稳定）可以（如从水或稀乙醇中）进行结晶。硫醇在碱性溶液中容易氧化，但可以利用使其溶于碱来分离出不溶解的二硫化物。硫醇应该在低于 0°C 黑暗中保存。因为硫醇有难闻的气味和毒性，所以对它们的操作要在通风良好的通风橱中进行。

(6) 硫醇磺酸酯（二亚砷） 硫醇磺酸酯是中性的并有些对光敏感的化合物。它们中最常见的杂质是它们通常的制备原料磺酰氯（中性）、亚磺酸或二硫化物。第一种杂质可以通过部分冷冻法或结晶除去；第二种杂质可通过与稀碱溶液共同振荡除去；第三种可通过重结晶除去，因为二硫化物在溶剂中有非常好的溶解性。二亚砷在稀碱中分解慢，在浓碱中分解快，分解产物为二硫化物和磺酸。二亚砷在蒸馏时分解，但它可进行水蒸气蒸馏。固态的硫醇磺酸酯可以用水、醇或者是冰醋酸进行重结晶。

2.7 参考书目

更早的参考书目参见《*Purification of Laboratory Chemicals*》，第四版，ISBN 0750628391（1996，精装本）和 0750637617（1997，平装本）。

(1) 有机和无机化合物的表征

M. Fieser and L. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, J. Wiley & Sons, Inc., New York, Vol 1 1967 to Vol 15, 1990. ISSN 0271 616X.

F. Fiegl, *Spot Tests in Organic Analysis*, 7th Edn, Elsevier Science, New York, 1989, ISBN 0444402098.

A. J. Gordon and R. A. Ford, *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, J. Wiley & Sons, New York, 1973, ISBN 0471315907.

W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterisation of Inorganic Compounds*, Waveland Press, 1991, ISBN 0881335789.

R. B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, (8 volumes), J. Wiley & Sons, New York, 1994, ISBN

0471936200.

D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edn, CRC Press, Boca Raton, 2001. ISBN 0849304822.

D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics on CD-ROM 2002 Version*, CRC Press, Boca Raton, 2002. ISBN 0849308798, CD-ROM(Windows PCs only)edition.

* J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes and M. J. K. Thomas, *Vogel's Quantitative Chemical Analysis*, 6th Edn, Prentice Hall, Harlow, 2000. ISBN 0582226287.

* L. A. Paquette(Ed.), *The Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, 8 Volume set, J. Wiley & Sons, New York, 1995. ISBN 0471936235.

R. M. Silverstein, F. X. Webster, and R. M. Silverstein, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th Edn, J. Wiley & Sons, New York, 1998. ISBN 0471134570.

R. L. Shriner, C. K. F. Hermann, T. C. Morrill, D. Y. Curtin, and R. C. Fuson, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 7th Edn, J. Wiley & Sons, New York, 1997. ISBN 047159748.

(2) 金属氢化物

A. Dedieu, (Ed.), *Transition Metal Hydrides*, J. Wiley & Sons, New York, 1992. ISBN 0471187682

M. V. C. Sastri, B. Viswanathan, and S. S. Murthy, *Metal Hydrides*, Narosa Publishing House, New Delhi, 1998. ISBN 8173192294.

J. Seyden-Penne, *Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis*, 2nd Edn, J. Wiley & Sons, New York, 1997. ISBN 1560819391.

(3) 光谱

F. W. McLafferty and D. B. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, (7 volumes), J. Wiley & Sons, New York, 1989. ISBN 0471628867.

* C.J. Pouchert and J. Behnke, *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra*, 3 Volume Set, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1993. ISBN 0941633349.

* C.J. Pouchert, *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 3 Volume set, 2nd Edn, 1997. ISBN 0941633349X.

H. Gunzler and M. H. Heise, *IR Spectroscopy* Wiley-VCH, New York, 2000. ISBN 3527288961.

(4) 痕量金属分析

L.S. Krull(Ed.), *Trace Metal Analysis and Speciation*, Elsevier Science, New York, 1991. ISBN 044488209X.

A. Varma, *Handbook of Atomic Absorption Analysis*, (2 volumes), CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984. ISBN 084932985X, 0849329868.

B. Welz(translated by C. Skegg), *Atomic Absorption Spectrometry*, VCH, Weinheim, 1985. ISBN 0895734184.

第3章 纯化的未来

3.1 序言

科研的本质是解决在任何地方存在的问题。不管结果怎么样，我们都要极度慎重地完成要做的实验。因此，我们必须保证使用的反应物和所得产物具有所能达到的最高纯度。大体上，人们把实验化学和生物化学分为以下领域：

物质的分离和鉴定（来自自然的天然产物，蛋白质提纯和表征等）；

物质的合成（有机的或无机的，可以是已知的物质或新的化合物）；

物质的分析（这是鉴定新的或已知的化合物和生物物质的关键过程。其中分析的方法包括光谱法、衍生法和测序法）；

化合物和物质特定性质的测定方法〔酶动力学、反应动力学、FACS（荧光活化细胞分选）分析法〕。

以往的分子合成方案很复杂，主要是不断寻求新的试剂、新的催化剂和新的化学转化形式。近几年人们明显偏向改进已有的反应方法，而不是进行新合成路线和新反应的探索。特别是一些传统的反应可用新的方法进行，能够极大地提高反应效率。反应的效率可根据目标产物的产率或者反应需要的时间来测定。某些意欲提高反应效率的新的边缘方法认识到了产品提纯在合成的次序设计方面的重要性。所以像固相合成、氟化学和离子性液体的应用这些方法使提纯程序更为简化，因而提高了迅速提纯化合物的能力。同时，这些技术对提高反应效率有很大的帮助。为了展望21世纪的合成，这里先简略地概述了这些主要技术。当需要制备各种商品化的化学物质时，会用到本章所描述的许多方法，故目前这些知识对实验者很实用。通过这些方法，某些化合物（例如肽）已经被合成出来（例如 SPPS，参见下文）。

3.2 固相合成

固相合成作为既快捷又高效的分子合成的重要方法学已经发展起来了。与液相化学相比，固相化学的容易操作和提纯及可进行组合化学研究，为未来该领域的发展提供了推动力。最早有关固相化学的研究集中在固相肽的合成（SPPS）上。R. B. Merrifield（基于他的开拓性的工作，在1984年他被授予诺贝尔化学奖）设想出了在聚合物载体上进行反应，这有别于在溶液中进行的反应。但是自20世纪90年代中叶以来，固相化学的发展已经超越了常规的（多半为自动的）小到中等肽和寡核苷酸的合成。由于固相有机合成（SPOS）方法能够迅速合成许多化合物（组合库），所以它的地位显得日益突出。特别是对于制药公司筛选某些具有特定生物学属性的化合物或者对于化学公司筛选新的催化剂或试剂显得尤为重要。在SPOS领域，人们设想通过加入大过量的试剂来促使难以进行的反应的实现，并且这些试剂能够通过过滤被轻松除去。此外，如果用聚合物来负载昂贵的催化剂或手性助剂，可以很容易地回收这些试剂，因而从费用和人力角度考虑，固相反应是经济实惠的。固相合成（SPS）的另一个优势是它使提纯程序简单化，因为这个方法只涉及从可溶的反应成分（液态）中过滤出聚合物载体上的产品（固态），此过程是一个高效的固-液提取操作。在合成顺序的最后一步是把目标产物从聚合物载体上解离下来。固相反应虽是刚刚起步，但是大量的功能型化树脂已经商品化。这些功能化树脂的主要用途大致可以分类如下。

3.2.1 固相肽的合成（SPPS）

关于肽在固相合成方面的研究已经开展得非常广泛，以至于这个领域的新手都能够容易地应用SPPS技术进行短链肽的合成。为了这个目的，特别开发了大量的树脂和试剂，而人们对于外消旋化、难以偶合及相容性方面的问题及其避免方法了解颇多。人们已经知道如何检测偶合反应是否成功进行。自动化合成仪已经商品化（例如：Protein Technologies, Rainin Inst Inc提供的仪器，Tuscon AZ；protan@dakotacom.net）。这种合成仪能够同时进行多到12个肽的合成。目前最令人满意的是Fmoc（9-芴基甲氧羰基）化学。该方法

是用 Fmoc 保护单个氨基酸残基上的氨基。许多 Fmoc 保护的氨基酸和连有特定的 Fmoc 保护的氨基酸（最终将成为肽的羧基末端残基）的聚合物树脂都已经商品化。自动化合成仪所使用的溶剂是 *N*-甲基吡咯烷酮，洗脱剂是二甲基甲酰胺。用无水三氟乙酸（TFA）实现多肽的脱保护。一个残基循环周期随着残基的不同而不同，但至少需要 1h 或更长。也就是说制备 70~80mer 的多肽需要超过一周的时间。因为几个不同的多肽能同时被合成，所以这个问题并不严重。由于有大约 20 多种氨基酸，而且合成一个肽键的容易程度还随所含残基对而变化，所以合成成功与否主要取决于氨基酸序列。尽管如此，一般的 70~80mer 的多肽能通过常规手段来制备。如果其序列有利于合成，那么多达 120mer 的多肽也能常规合成出来。用三氟乙酸脱保护的多肽通常通过反相 C_{18} HPLC 色谱柱进行提纯。在许多商贸公司可以定制多肽，价格根据所需纯度而定。

3.2.2 固相脱氧核苷酸的合成

低聚脱氧核糖核苷酸主要用于脱氧核糖核酸（DNA）的合成和 DNA 测序，这种需求导致其合成的极大进展。固相合成是此类合成的常用方法。虽然自动合成仪已经商品化，但是随着可以定制低聚脱氧核糖核苷酸的公司数量的增加，购买合成仪自己制备低聚脱氧核糖核苷酸就变得不那么经济了。在多肽合成时，需要将近 20 个不同的残基“串”在一起，而在 DNA 合成时，只有 4 个脱氧核糖核苷酸。所以合成 10 μ g~10mg 的材料并不难。从固体载体上分解下来的脱保护的脱氧核糖核酸可用阴离子交换柱提纯，随后通过使用 C_8 ~ C_{18} 柱的反相 HPLC 来脱盐。就多肽而言，DNA 的成本将取决于所要求的纯度。

3.2.3 固相低聚糖的合成

尽管自动化固相肽和低聚核苷酸合成的方法已经建立起来，但是自动化固相低聚糖合成要困难得多。目前研究者已经意识到多糖作为表面识别分子以及在糖蛋白和糖脂类方面的重要性，这引起了对于低聚糖合成的浓厚兴趣，而且已经取得了一些进展（参见 Kochetkov *Russ Chem Rev* **69** 795 2000；Ito and Manabe *Curr Opin Chem Biol* **2** 701 1998；Seeberger and Danishefsky *Acc Chem Res* **31** 685 1998）。目前还没有自动合成低聚糖的通用方法。Seeberger 报道了一个自动合成特定糖苷的例子 [*Science* **291** 1523 2001；另外参见 Houlton *Chem Br* **38** (4) 46 2002]。

3.2.4 固相有机合成（SPOS）

在写作此书的这个时候，SPOS 仍处在初期阶段，但是有相当大的发展潜力。在固相有机合成领域主要问题之一在于缺乏监控聚合物载体上发生的反应的技术。与在液相发生的反应不同，在固体载体上的反应不是很容易监测，而这一点阻碍了其发展进程，并降低了小的非肽分子的固体负载合成的功效。尽管如此，已经有了大量有关 SPOS 的研究成果。最近综述综合了可用固相反应来进行的反应类型，概述了存在的困难及它们与液相反应对比所体现出的难度和差异（参见文献目录）。比较有趣的一个应用的是聚酯的合成（例如聚己酸内酯、多羟基丁酸酯、聚乳酸酯等）及利用增塑的淀粉载体进行类淀粉的和类纤维素的聚合物合成。这些技术已经被用来制造生物可降解的盛装食品的盘子和容器 [BenBrahim *Chem Br* **38** (4) 40 2002]。

3.2.5 聚合物负载反应物

聚合物负载反应物在合成上的重要性已经日益凸现，可以把它们大致分类如下：聚合物结合碱（例如：二甲氨基吡啶、吗啉、哌啶）；聚合物负载催化剂（例如：用于复分解反应的 Grubbs 催化剂，用于氢化反应的钌，用于相转移反应的氯化三丁基甲基铵）；聚合物载体缩合剂（例如：用于 Mitsunobu 反应的 DEAD（偶氮二甲酸二乙酯），用于肽合成的 DEC [1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺氢氟酸盐]（或 EDCI [1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳化二亚胺氢氟酸盐]），用于肽合成的 HOBt（1-羟基苯并三唑）；聚合物负载氧化剂（例如：四氧化锇、过钌酸盐、吡啶氯铬酸盐）；聚合物负载还原剂（例如：氢硼化物、三丁基氟化锡）；聚合物负载腈类化合物（各种应用基于其结构）等。在本书的第 4 章和第 5 章指出了商品化的聚合物负载反应物。

3.2.6 清除树脂

尽管清除树脂不像聚合物负载的反应物那样得到广泛利用，但是应用树脂清理反应得到了研究者的青睐。商品化的清除树脂分为亲电清除树脂（例如：用来清除胺的苯甲醛衍生树脂；用来清除胺、苯胺和胍的异氰酸酯树脂；用来清除亲核试剂的甲苯磺酰氯树脂）和亲核清除树脂（例如：用来清除酸、酰氯、酸酐的

二亚乙基三胺树脂；清除酸、酰氯、醛、异氰酸盐和氯甲酸酯的磺酰胺树脂）。

3.2.7 树脂载体

普通的树脂基体包括与二乙烯基苯交联的聚苯乙烯、聚苯乙烯-聚乙二醇（PS-PEG）的接枝聚合物和聚乙二醇丙烯酸酯（PEGA）复合树脂。对于每一种类型的树脂基体，都有一系列功能型的聚合物载体。另外，其中一些树脂具有不同的交联百分率和反应性官能团的负载量范围。聚苯乙烯基树脂的应用最为广泛。遗憾的是这些树脂不能溶胀，即在极性溶剂（比如水和甲醇）中不吸水，所以不能用于采用这些溶剂的反应。相反，PS-PEG 接枝树脂在从甲苯到水的一系列溶剂中都能够溶胀。PS-PEG 接枝树脂有 NovaSyn® TG 树脂和 NovaGel® 树脂。由于要实现在 SPOS 中的成功转化部分依赖于树脂的溶胀性和强度，所以必须谨慎选择树脂基体。在各种溶剂中多种类型树脂的溶胀性已经载入文献（参见 NovaBiochem 目录，还有 Santini, Griffith and Qi *Tetrahedron Lett* 39 8951 1998）。例如聚苯乙烯树脂在 DMF 中的溶胀是 3mL/g 树脂，而在二氯甲烷中的溶胀是 7mL/g 树脂。对于固相反应来说，当树脂的溶胀多于 4mL/g 树脂，可供选择的溶剂很多；在 2~4mL/g 树脂之间可供选择的溶剂适中；而少于 2mL/g 树脂，则很难选择溶剂。轻度交联的树脂的强度较弱，但是在适当的溶剂中有很好的溶胀能力。一个典型的例子是在有机合成中应用 1%~2% 交联的聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂。

从 Sigma-Aldrich (www.sigmaaldrich.com)、Novabiochem (www.novabiochem.com)、Fluka 和其他化学品公司，我们能够得到大量的商品化树脂的目录。其中 Sigma-Aldrich 和 Novabiochem 的目录非常好。此外，Novabiochem 目录和网址有大量实用的技术信息。

3.2.8 固相有机合成的树脂选择

研究者们已经开发了大量的适合固相有机合成的树脂。这些树脂是衍生的连有一系列链接剂的聚合物载体。其中链接剂有以下作用：①为束缚的分子提供附着点，类似固体载体的保护基团。②提供了聚合物骨架之间的距离，从而使聚合物骨架之间的相互作用最小化。③在与分子稳定性匹配的及为进行化学转化而采用的条件下，使反应产物分子解离。所以为了选择一个合适的树脂应用于固相有机合成，应该考虑到连接到固体载体上的反应分子所连基团的种类（例如为了将反应剂中羧基以酯键的形式与固体载体相连，那么就要选择使用羟基功能化的链接剂）；在化学转化过程中所采用条件下树脂的稳定性（问题如：所利用的条件是不是会引起链接剂的过早解离或者引起产物的过早解离？）；在转化过程中所需的溶剂和反应物（例如：溶剂能否溶胀树脂？）；产物裂解的条件（例如：是否会引起产物的外消旋或者重排？）；解离之后最终产品的功能性（例如产品的解离是否将导致分子中留有残基？）等。在离去后解离产品中无残余基团的链接剂称为无痕链接剂，而那些激活后才能裂解的链接剂称为保险型链接剂。人们已经开发出一系列链接剂，在本章末尾的参考书目中列举了一些极好的这方面的综述文章。

3.2.9 组合化学

固相合成发展的主要动力来自于其在组合化学上的应用。人们认为新药开发居于主导地位，并有可能找到高通量催化剂，已经涌现的相应出版物的数量足以表明这个理念。现在有许多进行组合化学的途径。包括均分-混合方法、连续技术和平行方法来形成化合物库。随着组合化学的进展，复杂的对库中化合物进行去卷积和鉴定的方法也得到了发展。针对一些情形，开发了新的硬件和软件以达到数据处理的目的。

依据要生成的组合库的大小及要进行的反应规模，具有许多专门的商品化的特殊的玻璃器皿和设备。例如，为了实现平行组合合成，装备有温度和搅拌调节装置的反应站可以从许多地方得到（例如 www.fisher.co.uk；www.radleys.com；www.sigmaaldrich.com）。通过使用合适的模块，可以使这些反应站很容易地适合回流或惰性气氛的条件。为了进行大化合物库的自动化合成，可在微孔板的反应区上进行反应。

可以采用 Aldrich 化学公司的 CombiKits™，它含有许多事先称好重的标准部件。

3.2.10 监控固相反应

固相反应的监控是此项技术的致命弱点。在液相反应中，反应进程可以通过 TLC、GC 或者 HPLC 方法进行迅速监测，而在固相反应中，快速监测方法非常有限。虽然已经开发了许多光谱学方法，用来直接监测固体载体上进行的反应。但是这些方法通常需要特殊设备，常规实验室一般不配备这些设施。这些方法包括

珠上 (on-bead) 红外分析 (例如 Huber et al. *Anal Chim Acta* **393** 213 1999; Yan and Gremlich *J Chromatogr. B* **725** 91 1999; Yan et al. *J Org Chem* **60** 5736 1995) 和固态魔角旋转核磁共振技术 (例如 Warrass and Lippens *J Org Chem* **65** 2946 2000; Rousselot-Pailley, Ede and Lippens *J. Comb. Chem.* **3** 559 2001)。

在正规的实验室里所能利用的最常用的监控固相反应的方法如下。

(1) 树脂的红外分析 该方法具有破坏性。它是将树脂碾碎并压成 KBr 片, 然后进行 FT-IR 分析测试。这个方法最适于有明显官能团转化的体系。无需特殊的仪器设备。

(2) 定性和定量分析 某种官能团的存在与否可通过许多颜色或紫外试验方法来进行监测。尽管其中的一些试验方法用于液相中官能团的常规定量分析, 但是, 这些方法用于固相定量分析时, 结果并不可靠。Fmoc 试验是一个例外, 这种方法用于使用 Fmoc 保护的氨基酸进行 SPPS (固相肽合成) 中偶合的定量。更应该引起注意的是还不清楚某些颜色试验方法是否在各种固相树脂上有普遍应用性, 所以有些测试只能作为官能团鉴定的指南。某些已报道的分析方法 (不完全目录) 概述如下。

3.2.11 树脂上反应基的检出

(1) 树脂上羟基的检出 据报道 (Attardi and Taddei *Tetrahedron Lett* **42** 2927 2001; Attardi, Falchi and Taddei *Tetrahedron Lett* **41** 7395 2001) 一种检出羟基的方法是将树脂用溶于 DMF 的氰尿酸氯 (三氯三嗪, TCT) 处理, 随后添加一种亲核染料 (如 ALiR 或酶染料橙 1 号, 羟基存在时小球显示红色, 用品红处理时小球显示紫红色, 用荧光素进行处理时显示荧光性)。聚合物负载叔醇的检出的比色试验是利用醇到聚合物负载二苯基氯硅醚的转化, 随后再用甲基红处理。小球显示出一种容易分辨的橙红色。这个方法同样对羟基 Wang 树脂和氨基甲基聚苯乙烯树脂 [Burkett, Brown and Meloni *Tetrahedron Lett* **42** 5773 2001] 呈阳性。也可选择将聚合物负载醇转化成甲苯磺酸酯, 再用对硝基苄基吡啶 (PNBP) 对其进行取代, 然后用碱如哌啶处理, 随后微微加热, 得到一个色彩鲜明的盐 [Kuisle et al. *Tetrahedron* **55** 14807 1999]。

(2) 树脂上醛基的检出 据报道聚苯乙烯聚合物负载的醛官能团可以用对甲氧基苯甲醛的乙醇酸性溶液检出 [将小球用新制的对甲氧基苯甲醛 (2.55 mL)、乙醇 (88 mL)、硫酸 (9 mL) 和乙酸 (1 mL) 的混合溶液处理, 并在 110°C 时加热 4 分钟]。小球颜色取决于所含醛基的百分含量。如 0% 时小球无色, 50% 时小球显红色, 98% 时小球显酒红色 [Vázquez and Albericio *Tetrahedron Lett* **42** 6691 2001]。另一种不同的方法是利用 4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑 (Purpald) 作为醛基显色试剂。反应 5 min, 再空气氧化 10 min 后, 含有醛基的树脂会由深棕色变成紫色 [Cournoyer et al. *J Comb Chem* **4** 120 2002]。

(3) 树脂上羧基的检出 通过使用含有几滴三乙胺的 0.25% 的孔雀绿-草酸的乙醇溶液能够检出聚苯乙烯树脂上的 COOH 基团。带有 COOH 基团的小球会显现为深绿色或者显现为清澈的凝胶小球 [Attardi, Porcu and Taddei *Tetrahedron Lett* **41** 7391 2000]。

(4) 树脂上氨基的检出 对于氨基官能团的检出方法已经成熟。例如 Kaiser 试验能够用来检出树脂上所存在的氨基 (可以观察到蓝色)。在 Kaiser 试验中需要制备两种试剂。试剂 1 是由两种溶液 A 和 B 混合而成。溶液 A 为苯酚的无水乙醇溶液 (向 10 mL 无水乙醇中加入 40 g 苯酚, 然后用 4 g Amberlite 混合床树脂 MB-3 处理该澄清溶液 45 min, 最后将溶液过滤)。溶液 B: 将 65 mg KCN 溶于 100 mL 水中, 然后将 2 mL 该溶液用 100 mL 新蒸的吡啶稀释; 再将溶液与 4 g Amberlite 混合床树脂 MB-3 进行搅拌, 最后过滤。然后将 A 溶液和 B 溶液混合成为试剂 1。试剂 2 是溶于无水乙醇 (50 mL) 的茚三酮 (2.5 g) 溶液。进行 Kaiser 的定性试验时, 将 6 滴试剂 1 和 2 滴试剂 2 添加到已充分洗过并干燥的树脂 (2~5 mg) 中, 并混合, 随后加热到 100°C 时, 持续 4~6 min。用此法定量鉴定氨基也已有报道 [Sarin et al. *Anal Biochem* **117** 147 1981]。但是对于二级氨基酸 (如脯氨酸或一些非天然的氨基酸) Kaiser 试验不能给出阳性的结果。另外, 还有一些脱保护的氨基酸 (Ser, Asn, Asp) 不能显示出所期望的游离一级氨基典型的很强烈的蓝色。二级胺 (如脯氨酸) 的检测可利用 Chloranil 试验 (加 1 滴 2% 的乙醛 DMF 溶液, 再加入 1 滴 2% 的对四氯苯醌 DMF 溶液, 静置 5 分钟)。出现阳性结果时, 小球会染上蓝色。其他固体载体上氨基检出试验包括 TNBS (2,4,6-三硝基苯磺酸, 间硝基苯磺酸) [Hancock and Battersby *Anal Biochem* **71** 260 1976] 试验、DABITC [Shah et al. *Commun* **34** 325 1997] 和 NF31 [Madder et al. *Eur J Org Chem* 2787 1999] 试验。

(5) 树脂上硫醇基团的检出 在游离的大孔或 PEG 接枝物上的固体负载硫醇残留物的定量分析可使用 Ellman's 试剂 [5,5'-二硫代二 (2-硝基) 苯甲酸]。但是使用轻度交联的聚苯乙烯树脂只能得到定性信息 [Badyal et al. *Tetrahedron Lett* **42** 8531 2001]。

(6) Fmoc 的检定 Fmoc 的检定是十分重要的。Fmoc 保护的化合物, 尤其是 Fmoc 保护的固体负载氨

基酸中的 Fmoc 含量的定量测定已经相当成熟。Fmoc 基团在碱存在的条件下很容易脱保护。一般来说,在脱保护和定量过程中,可用 20% 哌啶 DMF 溶液室温下处理已知量的树脂 30 分钟。用更多的 DMF 洗涤并将合并的滤出液移入容量瓶中,然后加入 DMF 到一个精确体积(如 10mL)。所形成的哌啶-二苯并富烯加合物在 301nm 的紫外吸收率可与空白的哌啶参比溶液的相应值进行比较 [Meienhofer et al. *Int J Pept Protein Res* 13 35 1979]。负载量 L 由下式可以确定:

$$L = \frac{\text{吸收值} \times \text{溶液体积(L)}}{7.8 \times \text{树脂质量(mg)}}$$

3.3 离子液体

离子液体是在室温或反应温度时为液体的有机或无机盐。虽然离子液体本身并不是新发现的物质(如在 1914 年已对 $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ 离子液体有过描述),但只是最近才把它用于合成,尤其它在合成中作为溶剂及催化方面的应用潜力是最近才认识到的。离子液体的物理性质使其成为合成领域的独特溶剂。例如,离子液体对有机物和无机物都有很好的溶解性,所以离子液体能把反应试剂带到同一相中发生反应。它也与某些有机溶剂不相溶,从而提供了非水相的极性的双相萃取的替代体系。由于离子液体无挥发性,所以它们可以在高真空体系中使用而不用考虑体系的损失及产生污染。此外,离子液体的不挥发性也方便产品分离。产品可从离子液体中蒸馏出去或者通过使用与离子液体不互溶的有机溶剂萃取出产品。尽管离子液体经常是由不稳定的络合离子组成的,但是它们的高度极性对于活化催化剂非常重要。

常用的离子液体有: N -烷基吡啶盐、 N,N' -二烷基咪唑盐、烷基铵盐和烷基磷盐。

现有大量反应在离子液体中得以实现[如,见 Dell'Anna et al. *J Chem Soc, Chem Commun* 434 2002; Nara, Harjani and Salunkhe *Tetrahedron Lett* 43 1127 2002; Semeril et al. *J Chem Soc Chem Commun* 146 2002; Buijsman, van Vuuren and Sterrenburg *Org Lett* 3 3785 2001]。这些反应包括 Diels-Alder 反应和过渡金属中介催化,例如 Heck 和 Suzuki 偶合反应和烯烃复分解反应。Revell 和 Ganesan 提出了离子液体在固相中加快反应进程的实例 [*Org Lett* 4 3071 2002]。

3.4 氟化学

这种新的合成方法是 1997 年由 Curran 提出来的。该方法是将氟相标记连接到底物上,这样随后的氟化物产品能被提取到氟相。例如在液-液萃取(典型的操作过程)中,可以实现三相(有机相、氟相和水相)萃取。因为有机物和无机物都很难或不能溶于高度氟化的溶剂和化合物,所以以氟标记的化合物能够成功地被提取到氟相。但是为了实现反应物中有这些氟化物时的均相反应,可以使用能够很好溶解含氟化合物的有机溶剂或氟溶剂。也可以采用含有几个氟原子的有机溶剂,如三氟乙醇及三氟甲苯(杂化溶剂),它们既能溶解有机化合物和又能溶解氟化物。许多利用氟化学进行的合成已经在相关文献上有所报道[例如,参见 Schneider and Bannwarth *Helv Chim Acta* 84 735 2001; Galante, Ihoste and Sinou *Tetrahedron Lett* 42 5452 2001; Studer and Curran *Tetrahedron* 53 6681 1997; Studer et al. *J Org Chem* 62 2917 1997; Crich and Neelamkavil *Tetrahedron* 58 3865 2002]。

3.5 参考书目

(1) 固相合成的综述实例

概述

C. Blackburn, Polymer supports for solid-phase organic synthesis, *Biopolymers* 47 311-351 1998.

RJ. Booth and J. C. Hodges, Solid-supported reagent strategies for rapid purification of combinatorial synthesis products, *Acc Chem Res* 32 18-26 1999.

J. A. Ellman, Design, Synthesis, and Evaluation of Small Molecule Libraries, *Acc Chem. Res* 29 132-143 1996.

- J. S. Fruchtel and G. Jung, Organic Chemistry On Solid Supports, *Angew Chem, Int Ed Engl* **35** 17-42 1996.
- K. Gordon and S. Balasubramanian, Solid phase synthesis - designer linkers for combinatorial chemistry: A review *J Chem Technol Biotechnol* **74** 835-851 1999.
- F. Guillier, D. Orain and M. Bradley, Linkers and Cleavage Strategies in Solid-phase Organic Synthesis and Combinatorial Chemistry, *Chem Rev* **100** 2091 2157 2000.
- P. Hodge, Polymer-supported Organic Reactions: What Takes Place In The Beads? *Chem Soc Rev* **26** 417-424 1997.
- L.W. James, Linkers for solid phase organic synthesis, *Tetrahedron* **55** 4855-4946 1999.
- J. W. Labadie, Polymeric Supports for Solid Phase Synthesis, *Curr Opin Chem Biol* **2** 346-352 1995.
- S. V. Ley, L.R. Baxendale, G. Brusotti, M. Caldarelli, A. Massi and M. Nesi, Solid-supported Reagents for Multi-step Organic Synthesis; Preparation and Application, *Il Farmaco* **57** 321-330 2002.
- P. Sencei, *Solid Phase and Combinatorial Technologies*, J. Wiley & Sons, New York, 2000, ISBN 0471331953.
- A. R. Vaino and K. D. Janda, Solid-Phase Organic Synthesis: A Critical Understanding of the Resin, *J Comb Chem* **2** 579-596 2000.
- (2) 应用: 固相有机合成, 固相肽合成
- P. Blaney, R. Grigg and V. Sridharan, Traceless Solid Phase Organic Synthesis, *Chem Rev* **102** 2607-2624 2002.
- B. Clapham, T. S. Reger and K. D. Janda, Polymer-supported Catalysis in Synthetic Organic Chemistry, *Tetrahedron* **57** 4637-4662 2001.
- D. H. Drewry, D. M. Coe and S. Poon, Solid Supported Reagents in Organic Synthesis, *Med Res Rev* **19** 97-148 1999.
- SJ. Shuttleworth, S. M. Allin and P. K. Sharma, Functionalised Polymers - Recent Developments and New Applications in Synthetic Organic Chemistry, *Synthesis* 1217-1239 1997.
- SJ. Shuttleworth, S. M. Allin, R. D. Wilson and D. Nasturica, Functionalised polymers in organic chemistry; Part 2, *Synthesis* **8** 1035-1074 2000.
- 固相反应的监测
- Y. Bing, Monitoring the Progress and the Yield of Solid Phase Organic Reactions Directly On Resin Supports, *Acc Chem Res* **31** 621-630 1998.
- M. Dal Cin, S. Davalli, C. Marchioro, M. Passarini, O. Perini, S. Provera and A. Zaramella, Analytical Methods for Monitoring of Solid Phase Organic Synthesis, *Il Farmaco* **57** 497-510 2002.
- S. W. Gerritz, Quantitative Techniques for the Comparison of Solid Supports, *Curr Opin Chem Biol*, **5** 264-268 2001.
- M. Irving, J. Cournoyer, R. S. Li, C. Santos and B. Yan, Qualitative and quantitative analyses of resin bound organic compounds, *Comb Chem High Throughput Screening* **4** 353-362 2001.

组合化学

F. Balkenhohl, C. Vondembusschehunnfeld, A. Lansky and C. Zechel, Combinatorial Synthesis of Small Organic Molecules, *Angew Chem, Int Ed Engl* **35** 2289-2337 1996.

S. Bhattacharyya, Polymer-supported reagents and catalysts: Recent advances in synthetic applications, *Comb Chem High Throughput Screening* **3** 65-92 2000.

A. Ganesan, Recent developments in combinatorial organic synthesis, *Drug Discovery Today* **7** 47-55 2002.

G. Lowe, Combinatorial Chemistry, *Chem Soc Rev* **24** 309-317 1995.

H. Wennemers, Combinatorial chemistry: A tool for the discovery of new catalysts, *Comb Chem High Throughput Screening* **4** 273-285 2001.

离子液体

T. Welton, Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem Rev* **99** 2071-2083 1999.

C. M. Gordon, New developments in catalysis using ionic liquids, *Appl Catal A: General* **222** 101-117 2001.

R. Sheldon, Catalytic reactions in ionic liquids, *J Chem Soc, Chem Commun* 2399-2407 2001.

氟化学

D. P. Curran, Strategy-level separations in organic synthesis: from planning to practice, *Angew Chem, Int Ed Engl* **37** 1174-1196 1998.

D. P. Curran, Combinatorial Organic Synthesis and Phase Separation: Back to the Future, *Chemtracts, Org Chem* **9** 75-87 1996.

D. L. Flynn, Phase-trafficking reagents and phase-switching strategies for parallel synthesis, *Med Res Rev* **19** 408-431 1999.

A. Studer, S. Hadida, R. Ferritto, S. Y. Kim, P. Jeyer, P. Wipf, D. P. Curran, Fluorous synthesis — A fluorous-phase strategy for improving separation efficiency in organic synthesis, *Science* **275** 823-826 1997.

Tetrahedron Symposium **58** Issue 20, pp 3823-4131 2002.

第4章 有机化学品的纯化

第1章和第2章的纯化原则、技术和方法普遍都适用于本章。大多数有机液体和许多固体通常在常压下即可被分馏纯化。有时，特别是高沸或敏感的液体，或者有不稳定因素存在时可用减压蒸馏或分馏法。为节省篇幅，本章省略了一些已发表纯化方法（包括简单的蒸馏法）的物质。对于已给出沸点的，蒸馏纯化则作为去除杂质的手段。本章忽略了简单重结晶（溶剂为众所周知）方法的参考文献和未给出更多信息（如光谱）的参考文献。物质按字母排序，通常给出一些纯度标准及如何纯化的简单说明，同时给出分子量（精确到十分位）、熔点和/或沸点以及密度，液体给出折射率，手性化合物给出旋光度。当后三个指定性质未给出温度和/或波长时，分别缺省为20℃和各自的钠D线平均波长；密度是相对于水在4℃时的密度。

本章所列为商用有机试剂。大多数无机、金属有机、有机金属铋、硼、磷、硒、硅、碱金属化合物和有机酸的金属离子盐列于第5章。用于生物化学、分子生物学和生物学的商用天然有机化合物列于第6章。商用的聚合物载体用§标明并列于相应试剂之下。

提供常用溶剂与试剂的快速纯化方法，以便其普遍应用于合成化学中。

按化学文摘信息源索引（Chemical Abstracts Service Source Index, CASSI）给出期刊名称的缩写，其他缩写自明（见第1章）。

可电离化合物的电离常数以pK值（见文献）形式给出，指室温（约15~25℃）时的pK_a值。其他温度的pK值以上角标出，如pK²⁵表示25℃时的pK值，估计值表示为pK_{Est}（更多信息参见第1章）。

作为一个很好的普遍规则，所有低沸点（<100℃）的有机液体都应视作易燃、有毒（因其可被大量吸入），应施以必要的防护措施。

苯，已成功被用作溶剂，过去广泛应用于许多反应与色谱、结晶纯化过程，现在被认为是非常危险的物质，因此应用时应极其谨慎。我们强调应首先考虑可用作替换苯的溶剂体系（如甲苯、甲苯-石油醚或石油醚等）。但如果未找到其他溶剂体系，则所有涉及苯的操作一定要在通风橱中进行，并施以防护措施以避免苯的吸入及与皮肤和眼睛的接触。文中无论何时提到苯都加以星号，如* C₆H₆ 或* 苯，以提醒使用者采取特别防护措施。

吡丁啉（氮杂环丁烷） [503-29-7] *M* 57.1, *b* 61~62℃, *d* 0.846, *n* 1.432, pK²⁵ 11.29。产品为易燃、吸湿、氨味液体，在空气中吸附CO₂，应于Ar气氛下保存。用固体KOH干燥，短的维氏柱常压蒸馏纯化（Ar气氛），保持罐温低于210℃ [Scarles et al. *J Am Chem Soc* 78 4917 1956]。

吡啶（2,3-苯并噻啉） [260-94-6] *M* 179.2, *m* 111℃（升华），*b* 346℃, pK 5.58（激发态 pK²⁵ 10.65）。用* 苯/环己烷结晶2次，或用EtOH溶液结晶后升华，舍弃最初的25%升华物，将剩余物结晶并升华，舍弃最初的10%~15% [Wolf and Anderson *J Am Chem Soc* 77 1608 1955]。

吡啶也可由以下方法纯化：经活性炭预处理后先用正庚烷，再用乙醇/水结晶，或者在暗室中用色谱分离法（氧化铝柱，石油醚为洗脱剂）纯化。此外，在吡啶* 苯溶液中加入HCl可沉淀为其盐酸盐，然后使碱再生，于110℃/50mmHg干燥，用石油醚结晶至熔点恒定 [Cumper, Girman and Vogel *J Chem Soc* 4518 1962]。再生的游离碱也可重结晶，柱色谱（碱性氧化铝）纯化，再于真空升华，区域提纯 [Williams and Clarke *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 73 514 1977; Albert *The Acridines* Arnold Press 1966]。产品有5种晶形，易挥发。对皮肤和黏膜有强刺激性，可转为慢性刺激，应谨慎操作。

吡啶橙 [494-38-2] *M* 349.94, *m* 181~182℃（游离碱）。将与ZnCl₂（6g）形成的二盐溶于水中（200mL），连续与4份（每份12g）的Dowex-50离子交换树脂（K⁺型）搅拌除去Zn，将溶液真空浓缩至20mL，加入100mL乙醇，除去沉淀出的KCl，将160mL乙醚加入到溶液中，急剧冷却后结晶出染料氯化物，离心分离，用急冷乙醇和乙醚洗，真空干燥，再用100mL乙醇（边加入50mL乙醚）重结晶，急冷，产量1g [Pal and Schubert *J Am Chem Soc* 84 4384 1962]。

游离碱用乙醇或甲醇/水（一边将 $<0.1\text{mol/L}$ 的NaOH滴加入溶液中）重结晶2次，沉淀用水洗后真空干燥。将产品溶于氯仿中，柱色谱（氧化铝）分离，收集主要的尖带，浓缩后冷却至 -20°C ，将沉淀过滤，空气中干燥，再于 70°C 真空干燥2h [Stone and Bradley *J Am Chem Soc* **83** 3627 1961; Blauer and Linschitz *J Phys Chem* **66** 453 1962]。

吡啶黄 [8048-52-0] *M* 196.2, $\text{pK} > 12$ 。用新鲜沉淀的AgOH处理2次以除去普罗黄素（即硫酸原黄素），再用绝对甲醇重结晶 [Wen and Hsu *J Phys Chem* **66** 1353 1962]。

吡啶黄G [135-49-9] *M* 273.8, *m* 325°C , CI 46025。用1:1的*苯/甲醇结晶。

吡啶黄混合物（优黄素；3,6-二氨基-10-甲基吡啶离子氯化物）[8063-24-9] *M* 289.7, *m* $179\sim 181^{\circ}\text{C}$ 。纯化：溶于50倍量的水中，加入稍过量新沉淀的、洗过的 Ag_2O 振荡，将混合物于 0°C 放置过夜，过滤，滤饼未经清洗，用HCl调整滤液pH值至7.0，蒸除溶剂至干燥，余物用MeOH结晶2次，用水结晶2次，于 120°C 干燥。 λ_{max} 452nm的lg ϵ 值为4.67。产品为红色粉末，易吸水。有普罗黄素存在时其溶解性增强。其二盐酸盐为深红色粉状晶体。可形成3,6-二氨基吡啶离子氯化物（35%）和其10-甲基吡啶氯化物（65%）的混合物 [Albert *The Acridines* Arnold Press 346 1966; *Chem Ber* **45** 1787 1912]。

N-(9-吡啶基)马来酰亚胺(NAM) [49759-20-8] *M* 274.3, *m* 248°C , $255\sim 258^{\circ}\text{C}$ 。用柱色谱法（硅胶柱， CH_2Cl_2 洗脱）纯化。馏分蒸除溶剂所得固体的NMR谱正确。用丙酮重结晶得浅黄色棱柱晶体。IR, ν （液体石蜡）：1710（酰亚胺）；UV(MeOH)； $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [ϵ , L/(mol·cm)]: 251(159500), 343肩峰(7700), 360(12400), 382肩峰(47000) [Chem Pharm Bull Jpn **26** 596 1978; *Eur J Biochem* **25** 64 1972]。

吡啶酮 [578-95-0] *M* 195.2, *m* $>300^{\circ}\text{C}$, $\text{pK}_1 -0.32$ （碱性）， $\text{pK}_2 14$ （酸性）。将约1g产品溶于约1%的NaOH（100mL）中，加入3mol/L HCl调pH至4，此时分离出浅黄色吡啶酮固体，其*m*稍高于 350°C （窄）。可用大量水重结晶，得到几毫克产品。在沸腾乙醇中的溶解度为160份（ 20°C 为540份）[*J Chem Soc* 1294 1956]。几毫克产品最好用400倍量的10mol/L HCl（回收率90%）结晶得盐酸盐，用水洗可得游离碱。少量产品可用沸腾HAc重结晶（得中性物种）。大量产品最好用新蒸苯胺/冰醋酸（5:12.5）重结晶。吡啶酮常压下蒸馏无变化，但无确切沸点，低于 350°C 还有升华现象。其UV； λ_{max} 399nm [Albert *The Acridines* Arnold Press pp. 201, 372 1966]。

阿克他利（对乙酰氨基苯乙酸）[18699-02-0] *M* 193.2, *m* $174\sim 175^{\circ}\text{C}$ 。用MeOH+丙酮或EtOH溶液结晶。

D-阿拉伯糖 [10323-20-3, 28697-53-2（吡喃糖苷）] *M* 150.1, *m* 164°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -123^{\circ}$ (*c* 10, H_2O , 24h后), $\text{pK}^{25} 12.54$ 。用EtOH结晶3次，于 60°C 真空干燥24h，干燥器中保存。

DL-阿拉伯糖醇 [2152-56-9] *M* 152.2, *m* $105\sim 106^{\circ}\text{C}$ 。用90%EtOH结晶。

L-阿拉伯糖醇 [7643-75-6] *M* 152.2, *m* 102°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -16^{\circ}$ (*c* 5, 8%硼砂溶液)。用90%EtOH结晶。

阿吗碱 [483-04-5] *M* 352.4, *m* $250\sim 252^{\circ}\text{C}$ （分解）， $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -76^{\circ}$ (*c* 0.5, CHCl_3)， pK_{Ext} 约7.4。用甲醇结晶。

阿吗灵（ γ -青亭宾）[4360-12-7] *M* 326.4, *m* 160°C （MeOH）， $205\sim 206^{\circ}\text{C}$ （无水）， $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +144^{\circ}$ (*c* 0.8, CHCl_3)， pK_{Ext} 约7.5。用甲醇结晶。

阿莫待奎 [氢酚喹啉; 4-(3-二甲氨基甲基-4-羟苯氨基)-7-氟喹啉] [86-42-0] *M* 287.5, *m* 208°C 。用2-乙氧基乙醇结晶。

阿脲 (四氧嘧啶; 2,4,5,6(1*H*,3*H*)-嘧啶四酮) [50-71-5] *M* 142.0, *m* -170℃ (分解), *pK*²⁵ 6.64。用水结晶得四水合物, 用丙酮、冰醋酸结晶或真空升华得无水产品。

阿托品 [51-55-8] *M* 289.4, *m* 114~116℃, *pK*¹⁸ 9.85。用丙酮或热水结晶。

阿卓乳酸·0.5H₂O (2-羟基-2-苯基丙酸·0.5H₂O) [515-30-0] *M* 166.2, *m* 94.5℃ (无水), 88~91℃ (0.5H₂O), *pK*¹⁸ 3.53。用水结晶, 于 55℃/0.5mmHg 干燥。

阿卓糖 [1990-29-0] *M* 180.2, *m* 103~105℃, [α]₅₄₆ +35° (*c* 7.6 H₂O)。用 EtOH 溶液结晶。

安伯来特 IRA-904 阴离子交换树脂 (罗门哈斯公司) [9050-98-0] 用 1mol/L HCl, CH₃OH (1:10) 洗后再用蒸馏水漂洗, 直至洗出液对石蕊试纸呈中性, 最后用甲醇、* 苯和环己烷在索式提取器中连续抽提 24h [Shue and Yan *Anal Chem* 53 2081 1981]。强碱性树脂也可用作碱催化剂 [Fieser & Fieser *Reagents for Org Synth* 1 511, Wiley 1967]。

安宁 (眠尔通; 氮甲丙二酯; 2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇二氨基甲酸酯) [57-53-4] *M* 218.3, *m* 104~106℃。本品用热水结晶。为容易上瘾的一种药。

安替比林 (2,3-二氢-1,5-二甲基-2-苯基吡唑-3-酮) [60-80-0] *M* 188.2, *m* 114℃, *b* 319℃, *pK*²⁵ 1.45。用 EtOH/水、* 苯、* 苯/石油醚或热水 (活性炭) 结晶, 真空干燥。

(±)-安息香 (2-羟基-2-苯基苯乙酮) [119-53-9] *M* 212.3, *m* 137℃。用 CCl₄、热 EtOH (8mL/g) 或 50% 乙酸结晶。用高纯 * 苯结晶, 再用高纯 MeOH 结晶 2 次, 以除去荧光杂质 [Elliott and Radley *Anal Chem* 33 1623 1961]。升华。

1,8-桉叶油素 (1,8-环氧对薄荷烷) [470-82-6] *M* 154.2, *f* 1.3℃, *b* 176.0℃, *d* 0.9251。欧卡那卜托; 桉叶油素。

桉油精 (1,8-桉油醇; 1,8-环氧对薄荷烷; 1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2.2.2]辛烷) [470-82-6] *M* 154.2, *m* 1.3℃, 1.5℃, *b* 39~39.3℃/4mmHg, 176~176.4℃/760mmHg, *d*₄²⁰ 0.9232, *n*_D²⁰ 1.4575。纯化: 用等体积的石油醚稀释, 然后用干燥 HBr 饱和, 滤出沉淀, 用少量石油醚洗, 将晶体与水搅拌使产品再生。亦可通过其邻甲酚或间苯二酚加成化合物纯化。与 Na 保存直至达到要求, 分馏纯化。产品不溶于水, 但溶于有机溶剂 [IR: Kome et al. *Nippon Kagaku Zasshi J Chem Soc Japan (Pure Chem Sect)* 80 66 1959; *Chem Abstr* 603 1961]。

4-(2-氯丙基)苯酚 [103-86-6] *M* 151.2, *m* 125~126℃, *pK*_{Est(1)} 约 9.4 (OH), *pK*_{Est(2)} 约 9.7 (NH₂)。用 * 苯结晶。

9-氨基吡啶 (9-吡啶胺) [90-45-9] *M* 194.2, *m* 241℃, *pK*²⁰ 9.95。用 EtOH 或丙酮结晶, 于 170~180℃/0.04mmHg 升华 [Albert and Ritchie *Org Synth Coll Vol III* 53 1955] 其盐酸盐见第 6 章。

4-氨基安替比林 [83-07-8] *M* 203.2, *m* 109℃。用 EtOH 或 EtOH/乙醚结晶。

2-氨基-4-苯氨基均三嗪 [537-17-7] *M* 168.2, *m* 235~236℃, *pK*_{Est} 约 5.5。用 二氧杂环己烷或 50% EtOH 溶液结晶。

4-氨基苯丙酮 [70-69-9] *M* 163.1, *m* 140℃, *pK*_{Est} 约 2.2。用水或 EtOH 结晶。

2-氨基苯并噻唑 [136-95-8] M 150.2, m 132°C, pK^{20} 4.48。用 EtOH 溶液结晶。

6-氨基苯并噻唑 [533-30-2] M 150.2, m 87°C, pK_{Est} 约 3。用 EtOH 溶液结晶。

2-氨基苯酚 [95-55-6] M 109.1, m 175~176°C, pK_1^{25} 4.65, pK_2^{25} 9.75。纯化：溶于热水，用活性炭脱色，过滤、冷却结晶。热的酚溶液体系保持 N_2 气氛避免氧化 [Charles and Freiser *J Am Chem Soc* 74 1385 1952]。也可用 EtOH 结晶。

3-氨基苯酚 [591-27-5] M 109.1, m 122~123°C, pK_1^{25} 4.25, pK_2^{25} 9.90。用热水或甲苯结晶。

4-氨基苯酚 [123-30-8] M 109.1, m 190°C (N_2 气氛), pK_1^{25} 5.38, pK_2^{25} 10.4。用 EtOH、再用水（无氧）结晶。可于 110°C/0.3mmHg 升华。也可用柱色谱法（氧化铝柱，1:4 的无水乙醇/* 苯为洗脱剂）纯化。

4-氨基苯酚盐酸盐 [51-78-5] M 145.6, m 306°C (分解)。纯化：溶液用饱和 $Na_2S_2O_3$ 处理，惰性气体保护下过滤，再用 50% EtOH 重结晶 2 次，无水 EtOH 重结晶 1 次 [Livingston and Ke *J Am Chem Soc* 72 909 1950]。

S-(+)-2-氨基-3-苯基-1-丙醇 (L-苯丙氨酸) [3182-95-4] M 151.1, m 95°C。见苯丙氨酸。

2-氨基-1-苯基-1-丁醇 [α -(α -氨基丙基)苯基甲醇] [(+)-苏式; 5897-76-7] M 165.1, m 79~80°C (分解), pK_{Est} 约 9.7。用 * 苯/石油醚结晶。

2-氨基苯甲醛 [529-23-7] M 121.1, m 39~40°C, pK^{20} 1.36。蒸汽法蒸馏，用水或 EtOH/乙醚结晶。

3-氨基苯甲醛 [29159-23-7] M 121.3, m 28~30°C, pK_{Est} 约 2.0。用乙酸乙酯结晶。

2-氨基苯甲醛苯腙 (亚硝酸试剂) [63363-93-9] M 211.3, m 227~229°C。用丙酮结晶 [Knöpfer *Momatsch Chem* 31 97 1910]。

4-氨基苯甲酰胺盐酸盐 [59855-11-7] M 199.6, m 284~285°C, pK_{Est} 约 1.7。用 EtOH 重结晶。

氨基苯甲酰正辛胺 [88020-99-9] M 351.5, m 134~135°C, pK^{25} 10.65 (辛胺)。本品用乙酸乙酯结晶数次。

4-氨基苯乙酸 [1197-55-3] M 151.2, m 199~200°C (分解), pK_1^{20} 3.60, pK_2^{20} 5.26。用热水 (60~70mL/g) 结晶。

2-氨基苯乙酮盐酸盐 [5468-37-1] M 171.6, m 188°C (分解), pK^{25} 5.34。用丙酮/EtOH 或 2-丙醇结晶 [Castro *J Am Chem Soc* 108 4179 1986]。

2-氨基吡啶 [504-29-0] M 94.1, m 58°C, b 204~210°C, pK_1^{25} 7.6, pK_2^{25} 6.71。用 * 苯/石油醚 (b 60~70°C) 或 $CHCl_3$ /石油醚结晶。

3-氨基吡啶 [462-08-8] M 94.1, m 64°C, b 248°C, pK_1^{25} 1.5, pK_2^{25} 6.03。用 * 苯、 $CHCl_3$ /石油醚 (b 60~70°C) 或 * 苯/石油醚 (4:1) 结晶。

4-氨基吡啶 [504-24-5] M 94.1, m 160°C, b 180°C/12~13mmHg, pK_1^{25} 6.55, pK_2^{25} 9.11 (9.18)。用 * 苯/EtOH 结晶，再用水重结晶 2 次，碾碎后于 105°C 干燥 4h [Bates and Hetzer *J Res Nat Bur Stand* 64A 427 1960]。也可用 EtOH, * 苯, * 苯/石油醚, 甲苯结晶，真空升华。

氨基吡啶 (4-二甲氨基安替吡啶) [58-15-1] M 231.3, m 107~109°C, pK_1^{25} -2.22, pK_2^{25} 4.94。用石油醚结晶。

3-氨基吡啶-2-羧酸甲酯 [16298-03-06] M 153.1, m 169~172°C, 172°C。本品用水 (活性炭脱色) 结晶成黄色针状晶体。如果其中含有游离酸, 那么用二氯甲烷溶解, 再用饱和碳酸钠、盐水洗涤, 之后用硫酸镁干燥, 蒸发最后将残留物重结晶。游离酸的熔点是 203~204°C (dec) [紫外: Brown 和 Mason *J Chem Soc* 3443 1956], 其 $pK_1 < 1$, pK_2 3.70。铵盐熔点 232°C (dec) (用丙酮溶液重结晶), 氨基化合物的熔点 239.2°C (用水重结晶) [Ellingson et al. *J Am Chem Soc* 67 1711 1945]。

4-氨基-1-苄基嘧啶 [50541-93-0] M 190.3, b 约 180°C/20mmHg, d 0.933, n 1.543, $pK_{Est(1)}$ 约 8.3, $pK_{Est(2)}$ 约 10.4。纯化: 真空蒸馏, N_2 气氛下贮存, 因其吸收 CO_2 。其二盐酸盐 [1205-72-7] 用 MeOH + EtOAc 或 EtOH 重结晶后, m 270~273°C (255°C) [*J Chem Soc* 3165, 3172 1957]。4-甲氨基-1-苄基嘧啶衍生物 b 168~172°C/17mmHg, n 1.5367 [*J Am Chem Soc* 70 4009 1948]。1-(1-苄基-4-嘧啶基)-3-氨基-2-甲基异硫脲衍生物用 $CHCl_3/Et_2O$ 结晶, m 160°C [Prepn, IR, NMR; Ried et al. *Chem Ber* 116 1547 1983]。

S-氨基丙醇 (S-2-氨基-1-丙醇) [2749-11-3] M 75.1, b 167~169°C/760mmHg, d_4^{20} 0.961, n_D^{20} 1.456, $[\alpha]_{346} + 26.0^\circ$ (c 2, EtOH), pK^{25} 9.43。纯化方法同 S-2-氨基-3-甲基-1-丁醇。

氨基丙二腈对甲苯磺酸盐 [5098-14-6] M 253.4, m 168~170°C, 172°C (分解), pK_{Est} 约 1.3。用 MeCN (1.8g/100mL, 活性炭脱色) 重结晶得无色晶体, 用干燥乙醚洗晶体, 于 25°C/1mmHg 条件下干燥, 回收率约 80% [Ferris et al. *Org Synth Coll Vol V* 32 1973]。

2-氨基-5-碘甲苯 [13194 68 8] M 233.0, m 87°C, pK_{Est} 约 3.6。用 50% EtOH 结晶。

DL-2-氨基丁酸 [2835-81-6] M 103.1, m 303°C (分解), pK_1^{25} 2.29, pK_2^{25} 9.83。用水结晶。

S-2-氨基丁酸 [1492-24-6] M 103.1, m 292°C (分解), $[\alpha]_D + 20.4^\circ$ (c 2, 2.5mol/L HCl)。用 EtOH 溶液结晶。

3-氨基丁酸 [2835-82-7] M 103.1, m 193~194°C, $pK_{Est(1)}$ 约 3.5, $pK_{Est(2)}$ 约 10.3。用 EtOH 溶液或 MeOH + Et_2O 结晶。

4-氨基丁酸 [56-12-2] M 103.1, m 202°C (分解), pK_1^{25} 4.14, pK_2^{25} 10.55。用 EtOH 溶液或 MeOH + Et_2O 结晶。

1-氨基萘-2-羧酸 [82-24-6] M 276.2, m 295~296°C。用硝基苯结晶。

2-氨基二苯胺 [534-85 0] M 184.2, m 79~80°C, $pK_{Est(1)}$ 约 3.8 (NH_2), $pK_{Est(2)} < 0$ 。用水结晶。

4-氨基二苯胺 [101-54-2] M 184.2, b 155°C/0.026mmHg, pK^{25} 5.20。用 EtOH 结晶 m 66°C, 用石油醚结晶 m 75°C。

2-氨基-1,2-二苯基乙醇 [530-36-9] M 213.3, m 165°C, $pK_{Est(1)}$ 约 7.5。用 EtOH 结晶。

4-氨基二苯甲酮 [1137-41-3] M 197.2, m 123~124°C, pK^{25} 2.17。溶于乙酸溶液, 过滤, 用氨水沉淀, 重复此过程数次, 然后用 EtOH 溶液重结晶。

2-氨基二苯甲烷 [28059-64-5] M 183.3, m 52°C, b 172°C/12mmHg, 199°C/22mmHg, $pK_{Est(1)}$ 约 4.2。用乙

醚结晶。

4-氨基-3,5-二碘苯甲酸 [2122-61-4] M 388.9, $m > 350^{\circ}\text{C}$, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 0.4, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 1.6。纯化：溶于稀 NaOH，用稀 HCl 沉淀，空气中干燥。

4-氨基-4,6-二甲基吡啶 [5407-87-4] M 122.2, m 69~70.5 $^{\circ}\text{C}$, pK 7.84。用己烷、乙醚/石油醚或 * 苯结晶。产品加固体石蜡碎片在真空干燥器中干燥以除去残余 * 苯。

4-氨基-4,6-二甲基嘧啶 [767-15-7] M 123.2, m 152~153 $^{\circ}\text{C}$, pK^{25} 4.95。用水结晶, m 197 $^{\circ}\text{C}$ 。用丙酮结晶, m 153 $^{\circ}\text{C}$ 。

2-氨基-4,6-二氯苯酚 [527-62-8] M 175.0, m 95~96 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 3.1, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 6.8。用 CS_2 或 * 苯结晶。

3-氨基-2,6-二氯吡啶 [62476-56-6] M 164.0, m 119 $^{\circ}\text{C}$, b 110 $^{\circ}\text{C}/0.3\text{mmHg}$, pK_{Est} 约 2.0。用水结晶。

2-氨基-3,4-二溴吡啶 [35486-42-1] M 251.9, m 103~104 $^{\circ}\text{C}$, pK_{Est} 约 2.4。蒸气法蒸馏，用 EtOH 溶液或石油醚结晶。

4-氨基-N,N-二乙苯胺盐酸盐 [16713-15-8] M 200.7, m 233.5 $^{\circ}\text{C}$, pK^{22} 6.61。用 EtOH 结晶。

1-氨基环戊烷-1-羧酸 (环亮氨酸) [52-52-8] M 129.2, m 330 $^{\circ}\text{C}$ (分解), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 2.5, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 10.3。用 EtOH 溶液结晶。

2-氨基-5-磺氨基噻唑 [473-30-3] M 238.3, m 219~221 $^{\circ}\text{C}$ (分解), pK_{Est} 约 4.5 (OH)。用 EtOH 结晶。

4-氨基-2-磺基苯甲酸 [527 76 4] M 217.1。用水结晶。

DL- α -氨基己二酸水合物 [542-32 5] M 161.2, m 196~198 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 2.0, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 4.5, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 9.8。用水结晶。

1-氨基-4-甲氨基蒽醌 [1220-94-6] M 252.3, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 1, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ < 约 4。用 TLC (硅胶板) 纯化，甲苯/丙酮 (3:1) 洗提，刮下硅胶碎屑，用 MeOH 萃取，蒸除溶剂，残渣用干燥枪干燥 [Land, McAlpine, Sinclair and Turcott *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 72 2091 1976]。

2-氨基-3-甲基吡啶 [1603-40-3] M 108.1, m 33.2 $^{\circ}\text{C}$, b 221~222 $^{\circ}\text{C}$, pK^{25} 7.24。用 * 苯结晶 3 次，晶体与固体石蜡片放置于干燥器中抽真空除去大部分残余 * 苯， N_2 气氛下将上述晶体转移至分液漏斗，加入 NaOH 粒放置 3h (不时振摇几次)，然后置于蒸馏瓶中，分馏前在干燥 N_2 气氛下温和回流 [Mod, Magne and Skau *J Phys Chem* 60 1651 1956]。

2-氨基-4-甲基吡啶 [695-34-1] M 108.1, m 99.2 $^{\circ}\text{C}$, b 230 $^{\circ}\text{C}$, pK^{25} 7.48。用 EtOH 或 * 苯/丙酮 (2:1) 结晶，真空干燥。

2-氨基-5-甲基吡啶 [1603 41-4] M 108.1, m 76.5 $^{\circ}\text{C}$, b 227 $^{\circ}\text{C}$, pK^{25} 7.22。用丙酮结晶。

2-氨基-6-甲基吡啶 [1824-81-3] M 108.1, m 44.2 $^{\circ}\text{C}$, b 208~209 $^{\circ}\text{C}$, pK^{25} 7.41。用丙酮结晶 3 次，于约 45 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥，加入 NaOH 粒放置 3h (不时振摇几次) 后，倾析出液体分馏 [Mod, Magne and Skau *J Phys Chem* 60 1651 1956]，也可用 CH_2Cl_2 中加入石油醚来重结晶 [Marzilli et al. *J Am Chem Soc* 108 4830

1986]。

2-氨基-2-甲基丙醇 (β -氨基异丁醇) [124-68-5] M 89.4, m 24℃, 31℃, b 67℃/10mmHg, 164~166℃/760mmHg, d 0.935, n 1.45, pK^{25} 9.71。蒸馏、分冷纯化。其盐酸盐 m 204~206℃。

2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇 [115-69-5] M 105.1, m 111℃, b 151~152℃/10mmHg, pK^{25} 8.80。用 MeOH 结晶 3 次, 室温下干燥 N_2 气吹扫干燥, 再于 55℃ 真空炉中干燥, 加 $CaCl_2$ 保存 [Hetzer and Bates *J Phys Chem* 66 308 1962]。

S-2-氨基-3-甲基-1-丁醇 (L-缬氨酸) [2026-48-4] M 103.2, m 31~32℃, b 88℃/11mmHg, d 0.92, $[\alpha]_{D^{25}}$ +16.5° (c 6.32, $l=2H_2O$), $[\alpha]_D$ +15.6° (EtOH), pK_{Est} 约 10.4。纯化: 用短的维氏分馏柱真空蒸馏或蒸气法蒸馏。蒸气法蒸馏物用 HCl 酸化, 取水溶液层, 蒸除溶剂, 将残余物溶于正丁醇中, 过滤、加入干燥乙醚结晶出盐酸盐 (吸湿), m 113℃。游离碱的分离: 将盐酸盐悬浮在乙醚中, 加入少量饱和 K_2CO_3 溶液至不再起泡 (此时混合物呈明显碱性), 此时水溶液层呈白色泥浆状, 将混合物加热至沸腾回流 30min (如需要可再加入乙醚), 由白色泥浆中倾析出乙醚, 泥浆用乙醚煮沸数分钟萃取 2 次, 合并有机层, 用 KOH 粒干燥, 蒸除溶剂, 将残余物真空蒸馏。

4-氨基-2-甲基喹啉 [6628-04-2] M 158.2, m 168℃, b 333℃/760mmHg, pK^{20} 9.42。用 * 苯/石油醚结晶。

2-氨基-5-甲基嘧啶 [50840-23-8] M 109.1, m 193.5℃, pK_{Est} 约 4.0。用水和 * 苯结晶。于 50℃/0.5mmHg 真空升华。

4-氨基-2-甲基-1-萘酚盐酸盐 [130-24-5] M 209.6, m 283℃ (分解), $pK_{Est(1)}$ 约 5.6 (NH_2), $pK_{Est(2)}$ 约 10.4 (OH)。用稀 HCl 结晶。

7-氨基-4-甲基香豆素 [26093-31-2] M 175.2, m 221~442℃ (分解), pK_{Est} 约 3.2。溶于 5% HCl 中, 过滤、用 2mol/L 氨水碱化, 将沉淀于真空条件下干燥, 用稀 EtOH 结晶, 得到蓝色光敏溶液。

氨基甲酸苄酯 [621-84-1] M 151.2, m 86℃, 86~88℃, 90~91℃。若有 NH_3 味则于真空干燥器干燥, 用 2 倍体积量的甲苯重结晶后再于真空干燥器中干燥。用甲苯结晶得反光的片状晶体, 可用水重结晶 [*J Org Chem* 6 878 1941; *Org Synth Coll Vol III* 168 1955]。

氨基甲酸甲酯 [598-55-0] M 75.1, m 54.4~54.8℃。本品用 * 苯结晶。

氨基甲酸乙酯 (尿烷) [51-79-6] M 88.1, m 48.0~48.6℃。用 * 苯结晶。

2-氨基-4-甲氧基-6-甲基嘧啶 [7749-47-5] M 139.2, m 157~159℃, 158~158.5℃, 158~160℃, pK_{Est} 约 6.0。用水重结晶。其苦味酸盐 m 220~221℃ (分解) [Baker et al. *J Am Chem Soc* 69 3072, 3075 1947; Sirakawa et al. *Yakugaku Zasshi* 73 598 1953; Backer and Grevenstuck *Recl Trav Chim, Pays-Bas* 61 291 1942]。

8-氨基-6-甲氧基喹啉 [90-52-8] M 174.2, m 41~42℃, 51℃, b 137~138℃/1mmHg, $pK^{70.1}$ 3.38。 N_2 气氛下于高真空蒸馏, 然后用 MeOH (0.4mL/g) 重结晶数次。用此法纯化的晶体可数月内保持无色 [Elderfield and Rubin *J Am Chem Soc* 75 2963 1953]。

4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑 (Purpald 试剂) [1750-12-5] M 146.2, m 228~230℃ (分解), 234~235℃ (分解), $pK_{Est(1)}$ 约 2, $pK_{Est(2)}$ 约 3 (NH_2), $pK_{Est(3)}$ 约 8 (SH)。用水结晶 (0.6g/300~400mL)。其苯亚甲基衍生物用异丙醇结晶, m 245~246℃ (分解) [Hoggarth *J Chem Soc* 4817 1952]。

3-氨基噻啉 [580-17-6] M 144.2, m 93.5°C, pK_1^{20} 4.94。用 * 苯结晶。

4-氨基噻啉 [578-68-7] M 144.2, m 158°C, pK_1^{20} 7.11, pK_2^{20} 9.13。用区域提纯法纯化。

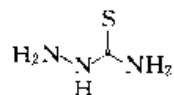
5-氨基噻啉 [611-34-7] M 144.2, m 110°C, b 184°C/10mmHg, 310°C/760mmHg, pK_1^{20} 0.97, pK_2^{20} 5.42。用戊烷结晶, 再用 * 苯或 EtOH 结晶。

6-氨基噻啉 [580-15-4] M 144.2, m 117~119°C, pK_1^{20} 1.63, pK_2^{20} 5.59。用柱色谱法纯化 (硅胶柱, 4:1 的 $CHCl_3/MeOH$ 为洗脱剂)。刺激物。

8-氨基噻啉 [578-66-5] M 144.2, m 70°C, pK^{20} 3.95。用 EtOH 或石油醚结晶。

N-氨基邻苯二甲酰亚胺 [1875-48-5] M 162.2, m 200~202°C, pK_{Est} 约 0。可用 96% EtOH 重结晶 (在沸点温度溶解约 2%), 得黄色溶液, 于约 150°C 真空升华。熔融后重凝固, 再于 338~341°C 熔融。

氨基硫脲 (结核安; 灭鼠特; 杀鼠剂)



[79-19-6] M 91.1, m 181~183°C, pK_1^{25} 1.88, pK_2^{25} 12.81。本品用水结晶。

2-氨基-5-氟苯甲酸 [635-21-1] M 171.6, m 100°C, pK_1^{25} 1.69, pK_2^{25} 4.35。用水、EtOH 或氯仿结晶。

3-氨基-4-氟苯甲酸 [2840-28-0] M 171.6, m 216~217°C, $pK_{Est(1)}$ 约 2.75, $pK_{Est(2)}$ 约 2.9。用水结晶。

2-氨基-5-氯吡啶 [1072-98-6] M 128.6, m 135~136°C, pK 4.38。用石油醚结晶, 于 50°C/0.5mmHg 升华。

2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶 [5600-21-5] M 143.6, m 184~186°C, pK_{Est} 约 1.0。用 EtOH 结晶。

4-氨基-4'-氟联苯 [135-68-2] M 203.5, m 134°C, pK_{Est} 约 4.0。用石油醚结晶。

4-氨基-5-咪唑甲酰胺盐酸盐 (阿卡盐酸盐) [72 40 2] M 162.6, m 255~256°C (分解), $pK_{Est(1)}$ 约 3.5, $pK_{Est(2)}$ 约 9.4。用 EtOH 重结晶。

2-氨基嘧啶 [109-12-6] M 95.1, m 126~127.5°C, pK^{20} 3.45。用 * 苯、EtOH 或水结晶。

4-氨基嘧啶 [591-54-8] M 95.1, m 149~151°C, 154~156°C, pK^{25} 5.69。用热 EtOAc (10.6g/200mL) 重结晶, 得 7.4g 无色针状晶体 (首批), 蒸除溶剂至剩余 25mL 又得 1.7g 产品。其碘化氢盐 m 225°C。苦味酸盐 m 180°C [Brown *J Soc Chem Ind* (London) 69 353 1950]。

5-氨基嘧啶 [591-55-9] M 95.1, m 171~172°C (伴有升华), pK^{25} 2.52。纯化: 在少量水中将其转化为 $MgCl_2$ 复合物, 取此复合物约 5g 溶于最小量的热水中, 通过活性氧化铝柱 (200g), EtOH 洗脱。蒸除 EtOH 得无色残余物氨基嘧啶, 用 * 苯 (甲苯亦可) 重结晶, 最初得针状, 然后为棱柱状晶体。熔融升华, 乙酰化反应得 5-乙酰氨基嘧啶, 用 * 苯结晶, m 148~149°C [Whittaker *J Chem Soc* 1565 1951]。

2-氨基萘 (β -萘胺) [91-59-8] M 143.2, m 111~113°C, pK^{25} 4.20。

1-氨基-2-萘酚盐酸盐 [1198-27-2] M 195.7, m 250°C (分解), $pK_{Est(1)}$ 约 3.7 (NH_2), $pK_{Est(2)}$ 约 9.9 (OH)。

用含几滴氯化亚锡和等量盐酸（以减少空气氧化）的热水的最小量结晶。

3-氨基-2-萘甲酸 [5959-52-4] M 187.2, m 214℃（分解）， $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 1.5, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 4.0。用 EtOH 溶液结晶。

2-氨基萘嵌间二氮杂苯氢溴酸盐 [40835-96-9] M 264.1, m 299℃, pK_{ax} 约 7.9（游离碱）。纯化：饱和溶液加活性炭煮沸，过滤、使盐结晶。于冷暗处保存。

氨基脲盐酸盐 [563-41-7] $\text{CH}_6\text{N}_3\text{OCl}$, M 111.5, m 173℃（分解），175℃（分解）， pK_{a}^{24} 3.66。本品用 75% 乙醇水溶液结晶，用硫酸钙真空干燥。也可以用 3.6%（摩尔）的甲醇与 6.4%（摩尔）的水的混合物结晶 [Kovach et al. *J Am Chem Soc* 107 7360 1985.]. IR: ν 700, 3500 cm^{-1} [Org Synth Coll Vol I 485 1941; Davison and Christie *J Chem Soc* 3389 1955; Thiele and Stange *Chem Ber* 27 33 1894; Bartlett *J Am Chem Soc* 54 2853 1923]. 其自由碱用绝对乙醇结晶得到棱柱状晶体， m 为 96℃。[Curtius and Heidenreich *Chem Ber* 27 55 1894]。本品有毒，可能致癌及致畸。

1-氨基苄 [1606-67-3] M 217.3, m 117~118℃, pK_{a}^{25} 2.91（50% EtOH 溶液）， pK_{a}^{25} 2.77（50% EtOH 溶液）。用正己烷结晶。

D-氨基葡萄糖 [3416-24-8] M 179.2, m 110℃（dec）， $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 28^\circ \rightarrow +48^\circ$ （ c 5, H_2O ）， pK_{a}^{24} 7.71。本品用甲醇结晶。N-乙酰基衍生物 m 205℃，用甲醇/乙醚结晶， $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 64^\circ \rightarrow +41^\circ$ （ c 5, H_2O ）。

D-氨基葡萄糖盐酸盐 [66-84-2] M 215.6, $m > 300^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 71.8^\circ$ （20h 后， c 4, H_2O ）。本品用 3mol/L HCl、水结晶，最后用水/乙醇/丙酮得到半乳糖胺的盐酸盐。

DL-4-氨基-3-羟基丁酸 [924-49-2] M 119.1, m 225℃（分解）， pK_{a}^{25} 约 3.80（COOH）， $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.3。用水或 EtOH 溶液结晶。

1-氨基-4-羟基萘酚 [116-85-8] M 293.2, m 207~208℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2.6（ NH_2 ）， $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.0（OH）。用 TLC（硅胶板）纯化，甲苯/丙酮（9:1）洗提，刮下主带硅胶，用 MeOH 萃取，蒸除溶剂，染料用干燥枪干燥 [Land, McAlpine, Sinclair and Turcott *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 72 2091 1976]。用 EtOH 溶液结晶。

3-氨基-4-羟基甲苯 [95-84-1] M 123.2, m 137~138℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 4.7（ NH_2 ）， $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.6（OH）。用水或甲苯结晶。

4-氨基-5-羟基甲苯 [2838-98-5] M 123.2, m 159℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 5.4（ NH_2 ）， $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 10.2（OH）。用水、50% EtOH 或甲苯结晶。

6-氨基-3-羟基甲苯 [2835-99-6] M 123.2, m 162℃（分解）， $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 5.4（ NH_2 ）， $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 10.4（OH）。用 50% EtOH 结晶。

5-氨基-8-羟基喹啉盐酸盐 [3881-33-2] M 196.7, pK_{a}^{20} 5.67, pK_{a}^{20} 11.24。溶于最小量 MeOH 中，加入乙醚开始沉淀。过滤、干燥 [Lovell et al. *J Phys Chem* 88 1885 1984]。

4-氨基-5-羟基-2,7-萘二磺酸 [90-20-0] M 320.3, pK_{a}^{25} 3.63, pK_{a}^{25} 8.83。将足量 Na_2CO_3 （约 22g，使溶液对石蕊呈微碱性）加入到含 100g 干燥酸的 750mL 热蒸馏水溶液中，再加入 5g 活性炭和 5g 硅藻土，将此悬浮液搅拌 10min 后抽滤，加入约 40mL 浓 HCl 将酸沉淀出来（溶液对刚果红呈蓝色），再用瓷鱼皮圆片（或硬化滤纸）抽滤，然后用 100mL 蒸馏水洗，重复此纯化过程，酸于 60℃ 烘箱中干燥过夜，保存于深色瓶中。

[Post and Moore *Anal Chem* 31 1872 1959]。

1-氨基-2-羟基-4-萘磺酸 [116-63-2] *M* 239.3, *m* 295°C (分解), $\text{pK}_{\text{Est}(1)} < 0$, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 2.8 (NH_2), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 8.8。纯化: 将 15g 酸、150g NaHSO_3 、5g 无水 Na_2SO_3 和 1L 水温热至约 90°C, 振摇, 直至大部分固体溶解, 趁热过滤, 在冷却的滤液中加入 10mL 浓 HCl , 收集沉淀的晶体, 用 95% EtOH 洗, 直至洗出液无色, 用 CaCl_2 真空干燥, 存于深色瓶中, 冷藏 [Chanley, Gindler and Sobotka *J Am Chem Soc* 74 4347 1952]。

6-氨基青霉烷酸 [551-16-6] *M* 216.2, *m* 208~209°C, $[\alpha]_{\text{D}^{25}} + 327^\circ$ (0.1mol/L HCl), pK_1^{25} 2.30, pK_2^{25} 4.90。用水结晶。

3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑 [16691-43-3] *M* 116.1, *m* 298°C, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 3.0, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 9。用水重结晶后于真空干燥。其乙酰衍生物用水重结晶后 *m* 325°C (分解) [Beilstein 26, 3rd/4th Suppl p1351], 也可用 $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1, 1g/50mL, 回收率 50%) 重结晶, *m* 300~302°C (分解受控于加热速率) (λ_{max} 263nm, $\lg \epsilon$ 412), 其 *S*-苄基衍生物用 * 苯/ EtOH (20:1) 或 $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ 结晶, *m* 109~111°C [Godfrey and Kruzer *J Chem Soc* 3437 1960]。

2-氨基噻唑 [96-50-4] *M* 108.1, *m* 93°C, *b* 140°C/11mmHg, pK^{20} 5.36。用石油醚 (*b* 100~120°C) 或 EtOH 结晶。

9-氨基三蝶烯 [793-41-9] *M* 269.3, *m* 223.5~224.5°C。用石油醚重结晶 [Imashiro et al. *J Am Chem Soc* 109 729 1987]。

7-氨基-4-(三氟甲基)香豆素 [53518-15-3] *M* 229.1, *m* 222°C, pK_{Est} 约 3.1。用柱色谱法纯化: C_{18} 柱, 乙腈 0.01mol/L HCl (1:1) 洗脱, 异丙醇结晶。或者, 用硅胶柱色谱法分离, CH_2Cl_2 洗脱, 或用 CH_2Cl_2 溶液 (4g/L) 萃取 1mol/L NaOH 溶液 (0.1L $\times$ 3), 再用 MgSO_4 干燥, 过滤、蒸除溶剂 [Bissell *J Org Chem* 45 2283 1980]。

1-氨基-1,2,4-三唑 [24994-60-3] *M* 84.1, *m* 91~93°C, pK_{Est} 约 2。用水结晶 [Barszez et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 2025 1986]。

3-氨基-1,2,4-三唑 [61-82-5] *M* 84.1, *m* 159°C, pK_1^{20} 4.04, pK_2^{20} 11.08。用 EtOH (活性炭) 结晶, 再用二氧杂环己烷结晶 3 次 [Williams, McEwan and Henry *J Phys Chem* 61 261 1957]。

4-氨基-1,2,4-三唑 [584-13-4] *M* 84.1, *m* 80~81°C, pK 3.23。用水结晶 [Barszez et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 2025 1986]。

5-氨基水杨酸 (5-氨基-2-羟基苯甲酸) [89-57-6] *M* 153.1, *m* 276~280°C, 283°C (分解), pK_1^{25} 2.74 (COOH), pK_2^{25} 5.84 (NH_2)。用水 (含少量 NaHSO_3 , 避免空气氧化为苯醌·亚胺) 结晶得针状晶体。其甲酯用 * 苯结晶得针状晶体 *m* 96°C, 其酰肼 *m* 180~182°C (水结晶) [Fallab et al. *Helv Chim Acta* 34 26 1951; Shavel *J Amer Pharm Assoc* 42 402 1953]。

4-氨基水杨酸苯酯 [133-11-9] $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, *M* 229.2, *m* 153°C, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 2.0 (NH_2), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 9.7 (OH)。本品用异丙醇结晶纯化。

α -氨基酸 见第 6 章。

2-氨基苄 [153-78-6] *M* 181.2, *m* 127.8~128.8°C, 132~133°C, pK^{25} 4.64。用水充分洗涤, 乙醚或 50% EtOH 溶液重结晶 (25g/400mL), 真空干燥, 存于暗处 [Org Synth Coll Vol II 447 1943; Coll Vol V 30

1973]。

2-氨基-4-硝基苯酚 [99-57-0] M 154.1, m 80~90℃ (水合物), 142~143℃ (无水), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 3.9 (NH_2), $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.2。用水结晶。

2-氨基-5-硝基苯酚 [121-88-0] M 154.1, m 207~208℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 3.8, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.3。用水结晶。

2-氨基-4-硝基苯甲酸 [619-17-0] M 182.1, m 269℃ (分解), pK_1^{25} 0.65, pK_2^{25} 3.70。用水或 EtOH 溶液结晶。

5-氨基-2-硝基苯甲酸 [13280-60-9] M 182.1, m 235℃ (分解), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 1.1, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 1.2。用水结晶。

1-氨基-2-硝基苯 [776-34-1] M 188.2, m 195℃, pK^{20} 0.54。用 EtOH 或乙酸乙酯结晶。

2-氨基-5-溴甲苯 [583 75-5] M 186.1, m 59℃, pK^{25} 3.58。蒸气法蒸馏, 用 EtOH 结晶。

6-氨基烟酸 [3167-49-5] M 138.1, m 312℃ (分解), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2.2 (COOH), $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 6.5。用乙酸溶液结晶。

2-氨基乙醇 (乙醇胺) [141-43-5] M 61.1, f 10.5℃, b 72~73℃/12mmHg, 171.1℃/760mmHg, d 1.012, n 1.4539, pK^{25} 9.51。常压蒸馏时轻微分解, 生成导电杂质。适合于约 12mmHg 压力下分馏。2-氨基乙醇蒸馏后再用乙醚反复洗涤, 用 EtOH (低温下) 结晶。无 CO_2 条件下分馏后冷却结晶 2 次, 再蒸馏。产品吸湿 [Reitmeier, Silvertz and Tartar *J Am Chem Soc* 62 1943 1940]。可通过与 * 苯共沸蒸馏法干燥。

2-氨基乙醇盐酸盐 [2002-24-6] M 97.6, m 75~77℃。用 EtOH 结晶。易潮解。

氨基乙醇二硫酸盐 [151-63-3] M 154.1, m 188℃ (分解)。用 EtOH 溶液结晶。

氨基乙醇盐酸盐 [6011-14-9] M 92.5, m 166~167℃, 172~174℃, pK^{25} 5.34。用稀 EtOH 重结晶得吸湿性叶片状晶体。最好用无水 EtOH-Et₂O(1:1) 结晶, 再用无水 EtOH 重结晶。熔点范围为 144~147℃。其游离碱 b 58℃/15mmHg (部分分解) [*J Prakt Chem*[2] 65 189 1902; *J Am Chem Soc* 56 2197 1934; *J Chem Soc* 1371 1947]。

2-氨基乙醇 见第 6 章半胱胺。

氨基乙醛缩二甲醇 (2,2-二甲氧基乙胺) [22483-09-6] M 105.1, m < -78℃, b 139.5℃/768mmHg, 137~139℃/atm, d_4^{20} 0.9676, n_D^{20} 1.4144。用 KOH 颗粒干燥后用带真空套的 30cm 维氏分馏柱蒸馏 [*J Am Chem Soc* 75 3398 1953, 77 6640 1955]。

氨基乙酸 (甘氨酸) [56 40 6] M 75.1, m 262℃ (分解, 226℃变为棕色, 于 200℃/0.1mmHg 升华), pK_1^{25} 2.35, pK_2^{25} 9.78。溶于 90~95℃蒸馏水中, 过滤、冷却至约 5℃, 离心得晶体。或者如下法结晶: 溶于蒸馏水中, 加入 MeOH 或 EtOH (如 50g 产品溶于 100mL 温水中, 加入 400mL MeOH)。晶体可用 MeOH 或 EtOH 洗, 再用乙醚洗, 杂质多为甘氨酸铵盐、亚氨基二乙酸、次氨基三乙酸和氯化铵。

5-氨基乙酰丙酸盐盐酸盐 [5451-09-2] M 167.6, m 156~158℃ (分解), pK_1^{22} 4.05, pK_2^{22} 8.90。于 P_2O_5 真空干燥器中过夜干燥后, 通过溶于冷 EtOH, 加入干燥的 Et₂O 来结晶。

RS-β-氨基异丁酸 (α-甲基-β-丙氨酸) [10569-72-9] M 103.1, m 176~178℃, 178~180℃, 181~182℃, R-

(-)-异构体 [144-90-1] M 183.1, m 183°C, $[\alpha]_D^{25} -21^\circ$ (c 0.43, H_2O), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 3.7, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 10.2。用热水结晶得无色棱柱晶体, 粉化后于真空干燥。用纸色谱法 (Whatman 1 号滤纸) 检验其纯度, 茚三酮使氨基酸显色; R_f 分别为 0.36 (95% MeOH 中) 和 0.50 (8:2 的正丙醇/5mol·L⁻¹ HCOOH 中) [Kupiecki and Coon *Biochem Prep* 7 20 1960; Pollack *J Am Chem Soc* 65 1335 1943]。从鸢尾球茎或人的尿液中可分离得其 *R*-对映体, 用水结晶, 于真空升华 [Asen et al. *J Biol Chem* 234 343 1959]。其 *RS*-盐酸盐用 EtOH/Et₂O 重结晶, m 128~129°C, 130°C [Böhme et al. *Chem Ber* 92 1258, 1260, 1261 1959]。

α -氨基异丁酸 [62-57-7] M 103.1, m 280°C (升华), pK_1^{25} 2.36, pK_2^{25} 10.21。用 EtOH 溶液结晶, 于 110°C 干燥。

6-氨基吡嗪 [6967-12-0] M 133.2, m 210°C, pK^{25} 3.99。用水或 EtOH 结晶, 真空升华。

5-氨基茚满 [24425-40-9] M 133.2, m 37~38°C, b 131°C/15mmHg, 146~147°C/25mmHg, 247~249°C/745mmHg, pK^{16} 5.31。蒸馏后用石油醚结晶。

氨基荧光素 (5-和 6-氨基荧光素混合物) [27599-63-9] M 347.3, m 314~316°C (分解, 5-氨基), $m > 200^\circ\text{C}$ (分解)。溶于 EtOH 溶液中, 用活性炭处理, 过滤, 蒸除溶剂, 余物于 100°C 真空干燥过夜。亦可用 6% HCl 重结晶, 然后溶于 0.5% NaOH 溶液中, 用乙酸酸化沉淀, 分离的胺由相应的硝基化合物 (最好由其乙酸盐分离得到) 制得。它们具有相似的 R_f 值 (0.26), 硅胶 Merck F₂₅₄, 水饱和的 5ml MeOH + 150ml Et₂O。IR (Me₂SO) 光谱于 1690cm⁻¹ (CO₂) 有吸收带, 有时于 1750cm⁻¹ 有弱吸收, 归属为内酯。UV (EtOH), 6-异构体: λ_{max} 222nm (ϵ 60000), 5-异构体: λ_{max} 222nm (ϵ 60000) 和 λ_{max} 285nm (ϵ 20600) [IR; McKinney and Churchill *J Chem Soc (C)* 654 1970; McKinney et al. *J Org Chem* 27 3986 1962; UV; Verbiscar *J Org Chem* 29 490 1964]。

5-氨基正戊酸 [660-88-8] M 117.2, m 157~158°C, pK_1^{25} 4.25, pK_2^{25} 10.66。用水溶解后加入 EtOH 来结晶。

5-氨基正戊酸盐盐酸盐 [627-95-2] M 153.6, m 103~104°C。用 CHCl₃ 结晶。

4-氮甲基苯磺酰胺盐酸盐 [138-37-4] M 222.3, m 265~267°C, pK_1^{20} 8.18 (NH₂), pK_2^{20} 10.23 (SONH₂)。用稀 HCl 结晶, 于 100°C 真空干燥。

氮甲酸叔己酯 [78 28 4] M 145.2, m 56~58.5°C。本品用 30% 乙醇结晶。

3-氮甲基-1-甲基吡啶离子氯化物 (1-甲基烟酰胺氯化物; 葫芦巴酰胺) [1005-24-9] M 172.6, m 240°C (分解)。用 MeOH 结晶。

4-(氮甲酰甲氧基)乙酰苯胺 [14260-41-4] M 208.2, m 208°C。用水结晶。

氮三乙酸 (三羧甲基胺; NTA; 氮羧配位剂 1) [139-13-9] M 191.1, m 247°C (dec), pK_1 0.8, pK_2 1.71, pK_3 2.47, pK_4 9.71。本品用水结晶。在 110°C 下干燥。

(2-氮乙基)三甲基氯化铵盐酸盐 (氮胺盐酸盐) [3399-67-5] M 175.1, m 260°C (分解)。用 EtOH 结晶 (产品极易溶于水)。

S-(2-氮乙基)异硫脲离子溴化物氢溴酸盐 [56-10-0] M 281.0, m 194~195°C。用无水 EtOH/乙酸乙酯结晶。吸湿。

螯合树脂(弱酸性螯合交换剂) [11139-85-8] 依次用 2mol/L 氨水、水、2mol/L 硝酸和水洗。产品长期放置可能会产生臭味。可通过在 3mol/L 氨水中加热至 80℃ 保持 2h, 再水洗除去 [Ashbrook *J Chromatogr* 105 151 1975]。

八氟丙烷 [76-19-7] M 188.0, m -183℃, b -38℃。根据热解学将八氟丙烷在大约 270℃ 下通过含有三氟化钴的铜管来提纯, 然后分馏 [Steunenberg and Cady *J Am Chem Soc* 74 4165 1952]。还可以通过低温下数次的逐阱蒸馏来提纯 [Simons and Block *J Am Chem Soc* 59 1407 1937]。

八甲基环四硅氧烷 [556-67-2] M 296.6, m 17.3℃, b 175~176℃, d_4^{20} 0.957, n 1.396。本品通过区域熔化提纯。

1,2,3,4,6,7,8,9-八羟基蒽 [1079-71-6] M 186.3, m 78℃。本品用乙醇结晶之后通过区域熔化提纯。

八氢番茄红素 [540-04-5] $C_{40}H_{56}$, M 544.9, $A_{1m}^{1\%}$ (λ_{max}) 850 (287nm), 在己烷中测试的, λ_{max} 275nm, 287nm, 297nm。本品可用含硅藻土助滤剂的氧化镁柱或氧化铝柱进行色谱分离纯化 [Rabournet al. *Arch Biochem Biophys* 48 267 1954]。本品以石油醚溶液的形式在 -20℃ 氮气气氛中储存。

2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩 [2683-82-1] M 534.8, m 322℃, 326℃。将该物质在二氧化硅上以三氯甲烷为洗提液进行色谱分离。从三氯甲烷(暗红色)、甲醇(绿紫色)、吡啶(熔点 318℃)和 * 苯(深红色)结晶 [Fischer and Bämle *Justus Liebigs Ann Chem* 468 58,85 1929]。

巴比妥酸(6-羟基嘧啶-2,4-二酮) [67-52-7] M 128.1, m 250℃ (分解), pK_1^{25} 3.99, pK_2^{25} 12.5。用水结晶 2 次, 再于 100℃ 干燥 2d。

巴豆基溴 [29576-14-5] M 135.0, b 103~105℃/740mmHg, n_D^{25} 1.4792。用 $MgSO_4$ 、 $CaCO_3$ 混合物干燥。用全玻璃 Todd 柱分馏 [Todd 柱(可能为 Dufton 型, 填充 Monel 合金棒或螺线; 或 Hempel 型, 玻璃螺线), 外包开放式加热套, 以便调节温度接近蒸馏温度 (Todd *Ind Eng Chem (Anal Ed)* 17 175 1945)]。

E-,*Z*-巴豆腈混合物 [4786-20-3] M 67.1, b 120~121℃, d 1.091, n 1.4595。用制备气相色谱法(5% FFAP, Chromosorb G 载体柱)分离 [Lewis et al. *J Am Chem Soc* 108 2818 1986]。

巴豆醛(2-丁烯醛) [123-73-9] M 70.1, b 104~105℃, d 0.851, n 1.437。 N_2 气氛下用 Vigreux 柱分馏。在密封安瓿中保存。加入 0.01% 2,6-二叔丁基-对甲酚作为稳定剂。

γ -巴豆酸内酯 [2(5H)-呋喃酮] [497-23-4] M 84.1, m 3~4℃, b 76~77℃/3.5mmHg, 90.5~91℃/11.5mmHg, 92~93℃/14mmHg, 107~109℃/24mmHg, 212~214℃/760mmHg, d_4^{20} 1.197, n_D^{20} 1.470。减压分馏。IR(CCl_4): 1784 cm^{-1} , 1742 cm^{-1} , UV: 205nm 以上无最大吸收 (ϵ 1160L $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$), ^1H NMR ($CHCl_3$): τ 2.15 (一对三重峰, 1H), 3.85 (一对三重峰, 1H), 5.03 (tr, 2H) [Org Synth Coll Vol V 255 1973; Smith and Jones *Can J Chem* 37 2007, 2092 1959]。

巴尔(二巯基丙醇; 路易氏毒气抗毒剂) 见 1,2-二巯基-3-丙醇。

巴西木素 [474-07-7] M 269.3, m 130℃ (分解), $pK_{Est(1)}$ 约 9.3, $pK_{Est(2)}$ 约 10.0, $pK_{Est(3)}$ 约 12.5 (全酚)。用 EtOH 结晶。

(+)-白蒿油萜 [(+)- β -古芸香胶; 1,3,3,11-四甲基三环 [5.4.0.0 ^{1,4}]-7-十一烷; (1aR)-1,3,7c,7ac-四甲基-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-8H-1H 环丙烷并[α]萜; 1(10)-马兜铃烯] [17334-55-3] M 204.35, b 45~47℃/0.008~0.01mmHg, 255~258℃/760mmHg, d_4^{20} 0.9340, n_D^{20} 1.55051, $[\alpha]_D^{20}$ +58° (EtOH), +51.8° (纯)。用气相色谱

谱纯化 (7%己二酸丙二醇酯于 0.2~0.3mm 未上釉的瓷粒上, 柱长 400cm, 直径 0.6cm, 184℃, N₂ 为载气, 流速 0.54mL/s, 热检测器)。亦可用氧化铝 (白莖油粘质量的 200 倍) 柱色谱法纯化, 石油醚洗提。UV: EtOH 中 $\lambda_{\max}$ 200 和 210nm (ϵ 9560, 5480) [IR: *Sorm Collect Czech Chem Commun* **18** 512 1953, **29** 795 1964; *Tetrahedron Lett* 827 1962, 225 1963]。

白屈菜红碱 [34316-15-9] *M* 389.4, *m* 207℃。用 CHCl₃ (加入 MeOH) 结晶。

白屈菜酸 (4-氧代吡喃-2,6-二羧酸) [99-32-1] *M* 184.1, *m* 262℃, pK_2^{25} 2.36。用 EtOH 水溶液结晶。

百里酞酐羧络合剂 (麝香草酞酐羧络合剂) [1913-93-5] *M* 720.8, *m* 190℃ (分解), $\text{pK}_1^{18.2}$ 7.35, $\text{pK}_2^{18.2}$ 12.25。纯化方法类似于酞酐羧络合剂类。

α -D-半乳糖 [59-23-4] *M* 180.2, *m* 167~168℃, $[\alpha]_D^{20} + 80.4^\circ$ (24h 后, *c* 4 水中), pK_2^{25} 12.48。本品在 -10℃ 用 80% 的乙醇溶液结晶两次, 然后在真空下 P₂O₅ 干燥。

D-(+)-半乳糖胺盐酸盐 [1772-03-8] *M* 215.6, *m* 181~185℃, $[\alpha]_D^{25} + 96.4^\circ$ (24h 后, *c* 3.2 水中), pK_{Est} 约 7.7 (游离胺)。溶解到少量的水中, 然后加三倍体积的乙醇, 接着加丙酮, 直至稍微变浑浊, 然后在冰箱中静置过夜 [Roseman and Ludoweig *J Am Chem Soc* **76** 301 1954]。

半乳糖二酸 (黏酸) [526-99-6] *M* 210.1, *m* 212~213℃, pK_1^{25} 3.09 (3.29), pK_2^{25} 3.63 (4.41)。本品通过先将其溶解到最少量的稀 NaOH 溶液中, 再滴加稀 HCl 得到沉淀, 温度一定要保持在 25℃ 以下。

半乳糖苷果糖 (乳果糖) [4618-18-2] *M* 342.2, *m* 167~169℃ (dec), $[\alpha]_{546}^{20} - 57^\circ$ (*c* 1, H₂O)。本品用甲醇结晶。

D-(-)-半乳糖-1,4-内酯 [2782-07-2] *M* 178.1, *m* 134~137℃, $[\alpha]_D^{20} - 78^\circ$ (水中)。本品用乙醇结晶。

D-半乳糖酸 [576-36-3] *M* 196.2, *m* 148℃, pK_{Est} 约 3.5。本品用乙醇结晶, 环化成 D-乳糖-1,4-内酯, *m* 134~136℃, $[\alpha]_{546}^{20}$ 在 1h 内变旋到 -92° (*c* 5, H₂O)。

胞壁酸 (水) [3-O-(α -羧乙基)-D-葡糖胺] [1114-41-6] *M* 251.2, *m* 152~154℃ (dec)。见胞壁酸。

胞嘧啶 见第 6 章条目。

倍他米松 (9 α -氟代-11 β ,17 α ,21-三羟基-16 β -甲基孕烷-1,4-二烯-3,20-二酮) [378-44-9] *M* 392.5, *m* 231~236℃ (分解), 235~237℃ (分解), $[\alpha]_D^{20} + 108^\circ$ (*c* 1, Me₂CO)。用乙酸乙酯结晶, MeOH 中 $\lambda_{\max}$ 238nm ($\lg \epsilon$ 4.18)。

本胆烷 (5 β -雄酮) [438-23-3] *M* 260.5, *m* 78~80℃。用丙酮结晶。

* 苯 [71-43-2] *M* 78.1, *f* 5.5℃, *b* 80.1℃, *d* 0.874, *n* 1.50110, n_D^{25} 1.49790。大多数情况下, 将苯与浓硫酸振摇至无噻吩, 再依次与水、稀 NaOH 和水振摇, 然后干燥 (用 P₂O₅, Na, LiAlH₄, CaH₂, 4X Linde 分子筛或 CaSO₄, 或通过硅胶柱, 可用 CaCl₂ 预干燥)、蒸馏, 即可充分纯化 * 苯。采用部分冷冻法结晶进一步纯化以除去噻吩、乙酸和丙酸。通常不含噻吩的干燥 * 苯的污染物为非苯型碳氢化合物如环己烷、甲基环己烷和庚烷, 还有环烷烃和痕量的甲苯。含碳基杂质可通过用 2,4-二硝基苯肼、磷酸和水浸渍的硅藻土柱渗滤除去 (制备: 将 0.5g DNPH 研磨溶于 6mL 85% 磷酸, 再混合入 4mL 蒸馏水和 10g 硅藻土) [Schwartz and Parker *Anal Chem* **33** 1396 1961]。与 100g/L Raney 镍回流 15min 可除去噻吩, 再过滤或离心

除去镍。

干燥的*苯可通过将高纯*苯与含蓝碳游基的溶液(Na-K合金与少量苯甲酮反应生成)蒸馏2次得到。

*苯中噻吩的去除(当3mL*苯与含10mg靛红的10mL浓硫酸振摇,溶液不显蓝绿色):将40g新沉淀的HgO溶于40mL冰醋酸和300mL水中,与*苯(1kg)回流数小时,滤除沉淀,除去水层,*苯用水洗2次,干燥、蒸馏。或者,用CaCl₂干燥的*苯于25~35℃与无水AlCl₃(12g/L)剧烈振摇0.5h,倾析出溶液,用10%NaOH和水洗,干燥、蒸馏,重复此过程,可得到无噻吩的*苯[Holmes and Beeman *Ind Eng Chem* 26 172 1934]。

将*苯依次与浓硫酸、蒸馏水(2次)、6mol/L NaOH和蒸馏水(2次)振摇0.5h后,用3ft玻璃柱蒸馏除去大部分水,加入绝对EtOH进行共沸蒸馏(此低沸点蒸馏不会残留任何共沸杂质),将中馏分与蒸馏水振摇以除去EtOH,再重蒸,最后于N₂气氛下用Na,再用LiAlH₄缓慢、小心分馏,以除去痕量的水和过氧化物[Peebles, Clarke and Stockmayer *J Am Chem Soc* 82 2786 1960]。*苯液体和蒸气十分有毒和非常易燃,所有操作均应于通风橱中、附近无明火的条件下进行。

快速纯化方法:可用氧化铝、CaH₂或4A分子筛(30g/L)干燥*苯6h,然后蒸馏(丢弃前5%馏分),用3A或4A分子筛或Na线干燥保存。

***苯-d₆** [1076-43-3] *M* 84.2, *b* 80℃/773.6mmHg, 70℃/562mmHg, 60℃/399mmHg, 40℃/186.3mmHg, 20℃/77.1mmHg, 10℃/49.9mmHg, 0℃/27.5mmHg, *d* 0.9488, *d*₄₀ 0.9257, *n* 1.4991, *n*_D²⁰ 1.4865。将纯度为99.5%的六氘代苯回流,在N₂气氛下与CaH₂蒸馏,馏出物中加Linde 5A分子筛干燥保存。

N-苯氨基萘酸(邻苯氨基苯甲酸) [91-40-7] C₁₃H₁₁NO₂, *M* 213.2, *m* 182~183℃, *pK*_a²⁵ -1.28(硫酸溶液中), *pK*_a²⁵ 3.86(羧基)。本品可用乙醇结晶(每1g邻苯氨基苯甲酸需5mL乙醇),也可向其乙酸液(每1g邻苯氨基苯甲酸中加入2mL乙酸)中加入热水(每1g邻苯氨基苯甲酸中加入1mL水)来结晶。

苯胺 [62-53-3] *M* 63.1, *f* -6.0℃, *b* 68.3℃/10mmHg, 184.4℃/760mmHg, *d* 1.0220, *n* 1.585, *n*_D²⁵ 1.5832, *pK*_a²⁵ 4.60, 苯胺吸湿。可用KOH或CaH₂干燥,减压蒸馏。用氯化亚锡处理以除去含硫杂质,减少空气氧化变色。可在低温下用乙醚结晶。其广泛纯化包括衍生物的制备,如盐酸苯胺和氯化亚砷或氯化锌的二盐,或N-乙酰苯胺(*m* 114℃,可用水重结晶)。

将重结晶的苯胺缓慢滴入重结晶的草酸水溶液中,滤出所得苯胺草酸盐,用水洗数次后用95%EtOH重结晶3次,用饱和Na₂CO₃溶液处理后将再生的苯胺蒸馏、干燥,再减压蒸馏[Knowles *Ind Eng Chem* 12 881 1920]。

苯胺与10%丙酮回流10h后用HCl酸化(以刚果红为指示剂),用乙醚萃取直至无色,反复结晶纯化此盐酸盐后加入碱释放苯胺,用固体KOH干燥、蒸馏。产品不含硫,在空气中保持无色[Hantzsch and Freese *Chem Ber* 27 2529, 2966 1894]。

在苯胺的40%H₂SO₄溶液中通水蒸气1h,以除去包括硝基化合物的非碱性物质,加入KOH粒释放苯胺,蒸气蒸馏,KOH干燥,加锌粉于20mmHg蒸馏2次后,用新制BaO干燥,最后在全玻璃装置中与BaO蒸馏[Few and Smith *J Chem Soc* 753 1949],皮肤吸附苯胺,有毒。

苯胺氢碘酸盐 [45497-73-2] *M* 220.0, *m* 加热分解。纯化方法同苯胺氢溴酸盐,于暗处保存。

苯胺氢溴酸盐 [542-11-0] *M* 174.0, *m* 286℃。用水或EtOH结晶,用P₂O₅于5mmHg干燥。用含数滴浓HCl的MeOH(边加入石油醚*b* 60~70℃)结晶4次,然后用石蜡片于真空干燥至恒重[Gutbezahl and Grunwald *J Am Chem Soc* 75 559 1953]。在EtOH溶液中加入乙醚使之沉淀,滤出固体用EtOH重结晶,真空干燥[Buchanan et al. *J Am Chem Soc* 108 1537 1986]。

苯胺盐酸盐 [142-04-1] *M* 129.6, *m* 200.5~201℃。同上。

dL-苯丙氨酸 [150-30-1] C₉H₁₁NO₂, *M* 165.2, *m* 162℃, *pK*_a²⁵ 2.58, *pK*_b²⁵ 9.24。本品用水结晶并在真空条件下用五氧化二磷干燥纯化。

L-苯丙氨酸 [63-91-2] $C_9H_9NO_2$, M 165.2, m 280°C (分解温度), $[\alpha]_D^{25} -34.0^\circ$ (c 2 水中)。本品可能含的杂质有亮氨酸, 缬氨酸, 蛋氨酸及酪氨酸。本品用 1/4 (体积比) 的水/乙醇结晶。在五氧化二磷存在条件下真空干燥。也可在回流条件下从中性 pH 值的饱和溶液中结晶, 或用 1/1 (体积比) 的水/乙醇溶液或浓盐酸结晶。

苯丙胺醇 (2-氨基-3-苯基-1-丙醇) [*R*-(+)-5267-64-1; *S*-(−)-3182-95-4] $C_9H_{13}NO$, M 151.2, m 91~92°C, 91.5°C, 92~94°C, b 80°C/11mmHg (Kugelrohr), $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (−) 28°, $[\alpha]_D^{20-25}$ (+) 和 (−) 23~28.7° (c 1-5, 乙醇中), pK_{ext} 约 9.3。本品可用乙醚, *苯/石油醚 (b 40~60°C) 或甲苯重结晶, 并可真空蒸馏。其纯化方法是將苯丙胺醇溶解在乙醚中, 用碳酸钾干燥, 过滤, 蒸发至体积较小时, 用冰冷却, 收集片状晶体。在氢氧化钾存在条件下储存 (即空气中不能含有二氧化碳) [Karrer and Ehrhardt *Helv Chim Acta* 34 3203 1951; Oeda *Bull Chem Soc Jpn* 13 465 1938]。其苦味酸酯的 m 为 141~141.5°C, 由乙醇-石油醚结晶获得。其一草酸酯的 m 为 177°C, 161~162°C [Hunt and Mchale *J Chem Soc* 2073 1957]。其从 *苯-石油醚中获得的外消旋体的 m 为 87~88°C, 从乙醚中获得的外消旋体的 m 为 75~77°C。其盐酸盐的 m 为 139~141°C [Fodor et al. *J Chem Soc* 1858 1951]。

苯丙炔酸 [637-44-5] $C_9H_6O_2$, M 146.2, m 137.8~138.4°C, pK^{25} 2.23。本品可用 *苯, 四氯化碳或乙醇水溶液结晶。

苯丙酮酸 [156-06-9] $C_9H_8O_3$, M 164.2, m 150~154°C, 158~159°C, pK_{ext} 约 2.1。本品用 *苯重结晶。其苯腈化物的 m 为 173°C [Zeller *Helv Chim Acta* 26 1614 1943; Hopkins and Chisholm *Can J Research [B]* 24 89 1946]。其 2,4-二硝基苯腈化物的 m 为 162~164°C (189°C, 192~194°C) [Fones *J Org Chem* 17 1952]。

苯并[α]苌 (3,4-苯并苌) [50-32-8] M 252.3, m 177.5~178°C, 179.0~179.5°C。将 250mg 溶于 100mL *苯, 用等体积的己烷稀释, 再柱色谱纯化 (氧化铝: $Ca(OH)_2$: 硅藻土 = 3:1:1)。以 *苯/己烷 (2:3) 为展开剂 (出现强荧光带)。主带用丙酮/EtOH (3:1) 洗脱, 通过加入水将其转移至 *苯/己烷 (1:1) 中。洗后用 Na_2SO_4 干燥, 蒸除溶剂后用 *苯 (边加入 MeOH) 结晶 [Lijinsky and Zechmeiser *J Am Chem Soc* 75 5495 1953]。或者可用活性氧化铝柱色谱纯化, 环己烷/*苯洗脱 (*苯含量最高 8%), 然后减压蒸除溶剂 [Cahnmann *Anal Chem* 27 1235 1955], 用 EtOH 重结晶 [Nithipatikom and McGown *Anal Chem* 58 3145 1986], 致癌。

苯并[e]苌 (1,2-苯并苌) [192-97-2] M 252.3, m 178~179°C, 178~180°C。纯化: Al_2O_3 (Woelm, 碱性, 活度 I) 柱色谱, *苯洗脱, 用二倍体积量的 EtOH/*苯 (4:1) 重结晶, 得无色或浅黄色棱柱或针状晶体 [*J Chem Soc* 3659 1954; Justus Liebig's *Ann Chem* 705 90 1967]。1,3,5-三硝基苯复合物 m 253~254°C (EtOH 结晶得橙色针状晶体); 将 20mg 产品的 1mL *苯溶液与 20mg 苦味酸的 1mL *苯溶液混合, 制得苦味酸盐。收集深红色晶体, 用 *苯重结晶 m 228~229°C [Synth *J Chem Soc* 398 1967; NMR: *J Chem Phys* 47 2020 1967], 致癌。

苯并[ghi]苌 (1,12-苯并苌) [191-24-2] M 276.3, m 273°C, 277~278.5°C, 278~280°C。用 *苯或二甲苯重结晶, 于 320~340°C/0.05mmHg 升华纯化得浅绿色晶体 [UV *Helv Chim Acta* 42 2315 1959; *Chem Ber* 65 846 1932; Fluoresc. Spectrum; *J Chem Soc* 3875 1954]。其 1,3,5-三硝基苯复合物 m 310~313°C (*苯结晶得深红色晶体); 苦味酸盐 m 267~270°C (*苯结晶得暗红色晶体); 收敛酸盐 (2,4,6-三硝基间苯二酚复合物) m 234°C (*苯结晶得酒红色晶体)。用 1-丙醇重结晶 [*J Chem Soc* 466 1959]。

2,1-苯并噁嗪-3-酮-1,1-二氧化物 (邻硝基苯甲酸酐) [81-08-3] M 184.2, m 116~124°C, 126~127°C, 128°C, b 184~186°C/18mmHg。纯化: 真空蒸馏, 冷却后易于固化为晶块 [*J Am Chem Soc* 34 1594 1912]。或者通过如下方法纯化: 将其溶于最小量的甲苯, 用 Dean-Stark 阱回流 2h, 减压蒸除溶剂后将酐于 18mmHg 压力下蒸馏。可用与产品等重的干燥 *苯结晶 3 次。产品对湿气敏感, 应于暗处和干燥环境下保存。其 *O*-甲基酯 m 110~112°C [Tetrahedron Lett 3289 1972] [Org Synth Coll Vol 1 495 1941] (也可见第

6章)。

苯并噻唑啉酮 [59-49-4] *M* 135.1, *m* 137~139℃, 142~143℃ (校正), *b* 121~213℃/17mmHg, 335~337℃/760mmHg。可用 Me₂CO 溶液重结晶后于常压再于真空蒸馏纯化。其甲基汞盐用 EtOH 溶液重结晶, *m* 156~158℃ [*J Am Chem Soc* 67 905 1945]。

苯并[a]蒽 [56-55-3] *M* 228.3, *m* 159~160℃。用 MeOH, EtOH 或 * 苯 (活性炭) 结晶, 再用柱色谱纯化; 氧化铝柱, Na 干燥的 * 苯 (2次)。真空蒸馏除去 * 苯。最后真空升华纯化。

苯并[a]蒽-7,12-二酮 [2498-66-0] *M* 258.3, *m* 169.5~170.5℃。用 MeOH (活性炭) 结晶。

苯并蒽酮 [82-05-3] *M* 230.3, *m* 170℃, *pK* -3.2 (11.25% 溶液)。用 EtOH 或二甲苯结晶。

苯并二氢吡喃-4-酮 [491-37-2] *M* 148.2, *m* 35~37℃, 39℃, 41℃, *b* 92~93℃/3mmHg, 130~132℃/15mmHg, 160℃/50mmHg。可用石油醚重结晶, 或通过如下方法纯化: 将其溶于 * 苯中, 水洗, MgSO₄ 干燥, 蒸除溶剂, 真空蒸馏, 再将残余物重结晶。液体具有令人愉快的柠檬味。其缩氨基脲 *m* 227℃ [Loudon and Razdan *J Chem Soc* 4299 1954]。其肟的制备: 将 3g 酮、3g NH₂OH·HCl 的 50mL EtOH 溶液和 6g K₂CO₃ 水浴回流 6h, 将溶液倒入水中, 滤出的固体干燥, 溶于热 * 苯中 (边加入石油醚) 得反光的针状晶体肟, *m* 140℃。分解得纯的酮。其苯亚甲基衍生物的制备: 将 3g 酮和 4g PhCHO 的 50mL EtOH 溶液加热至沸, 滴加入 10mL 浓 HCl, 放置数天, 衍生物分离出来, 用 EtOH 重结晶得黄色针状晶体, *m* 112℃ [*J Am Chem Soc* 45 2711 1923]。与 Pb(OAc)₄ 反应得 3-乙酰氧基衍生物 *m* 74℃ (石油醚+痕量 EtOAc 结晶) [Cavill et al. *J Chem Soc* 4573 1954]。

苯并菲 [217-59-4] *M* 228.3, *m* 198℃, *b* 425℃。本品通过逐区精炼或区域精炼纯化, 或者用乙醇、氯仿结晶, 再升华。

3,4-苯并菲 [195-19-7] *M* 228.3, *m* 68℃。用 EtOH、石油醚或 EtOH/Me₂CO 结晶。

苯并呋喃 (香豆酮) [271-89-6] *M* 118.1, *b* 62~63℃/15mmHg, 97.5~99.0℃/80mmHg, 170~173℃/760mmHg, 173~175℃ (169℃)/760mmHg, *d*₄²⁰ 1.0945, *n*_D²⁰ 1.565。蒸气蒸馏, 溶于乙醚后用 5% NaOH 溶液和饱和 NaCl 洗, Na₂SO₄ 干燥, 蒸除溶剂后蒸馏。UV: λ_{max} 245nm, 275nm, 282nm (lgε 4.08, 3.45, 3.48)。其苦味酸盐 *m* 102~103℃ [*Org Synth Coll Vol V* 251 1973; NMR: Black and Heffernan *Aust J Chem* 18 353 1965]。

苯并呋喃-2-羧酸 [496-41-3] *M* 162.1, *m* 192~193℃, *pK_{as}* 3.2。用水结晶。

2-苯并呋喃酮 [87-41-2] C₈H₆O₂, *M* 134.1, *m* 72~73℃, *pK* -7.98 (硫酸水溶液中)。本品可用水结晶, 每 1g 产品需 75mL 水, 所得晶体置于滤纸上在空气中干燥。

苯并呋喃 [273-06-9] *M* 120.1, *m* 55℃。用 EtOH 结晶, 升华纯化。

苯并 15-冠-5 [14098 44 3] *M* 268.3, *m* 78~80℃。用正庚烷重结晶。刺激物。

苯并 18-冠-6 [14098-24-9] *M* 312.2, *m* 42~45℃, 43~43.5℃。通过 DEAE 纤维素柱 (环己烷) 纯化。用正己烷重结晶。其硫脲复合物 *m* 127℃ [5~6mol 倍量尿素, *J Org Chem* 36 1690 1971]。其对 Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Tl⁺ 和 Ba²⁺ 的稳定常数见 [*Inorg Chim Acta* 28 73 1978] [NMR: *J Am Chem Soc* 98 3769 1976]。刺激物。

苯并[3,4]环丁烷并[1,2-*b*]唑啉 [259-57-4] *M* 204.2, *m* 分解>250℃。减压升华纯化。

1-苯并环庚酮 (6,7,8,9-四氢苯并5-环庚酮) [826-73-3] *M* 160.2, *b* 80~85℃/0.5mmHg, 90~93℃/1mmHg, 38~139℃/12mmHg, 154℃/15mmHg, 175~175℃/40mmHg, d_4^{20} 1.086, n_D^{20} 1.5638。纯化: 溶于甲苯, 用5%NaOH和盐水洗后用MgSO₄干燥, 蒸馏。其2,4-二硝基苯腙 *m* 210.5℃, 207~208℃ (用CHCl₃+MeOH结晶)。Z-O-苦基肼 *m* 156~157℃ (用丙酮+MeOH结晶); E-O-苦基肼 *m* 107℃。肼 *m* 106.5~107.5℃ [UV *J Am Chem Soc* 73 1411 1951, 75 3744 1953; *Chem Ber* 90 1844 1957]。

3,4-苯并唑啉 (菲啉) [229-87-8] *M* 179.2, *m* 108~109℃, *b* 350℃, pK_a^{20} 4.61。* 苯溶液活性氧化铝柱色谱, 乙醚为洗脱剂。蒸除溶剂得晶体, 真空下处理则不含残余溶剂, N₂气氛下由熔融分离结晶进一步纯化, 真空升华。

5,6-苯并唑啉 [85-02-9] *M* 179.2, *m* 93℃, *b* 350℃, pK_a^{20} 5.11。同3,4-苯并唑啉。

7,8-苯并唑啉 [230-27-3] *M* 179.2, *m* 52.0~52.5℃, pK_a^{20} 4.21。同3,4-苯并唑啉。

苯并咪唑 [51-17-2] *M* 118.1, *m* 172~173℃, pK_a^{25} 5.53, pK_b^{25} 11.70。用水或EtOH溶液 (活性炭) 结晶, 于100℃干燥12h。

2-苯并咪唑基乙腈 [4414-88-4] *M* 157.2, *m* 200~205℃ (分解), 209.7~210.7℃ (校正), 210℃。用EtOH溶液重结晶, 也可用热水 (活性炭) 重结晶, 最后再用EtOH溶液重结晶 [*J Am Chem Soc* 65 1072 1943]。

1,2,3-苯并噻二唑 [273-77-8] *M* 136.2, *m* 35℃, pK_{Ext} 约<0。用石油醚结晶。

2,1,3-苯并噻二唑 [272-13-2] *M* 136.2, *m* 44℃, *b* 206℃/760mmHg, pK_{Ext} <0。用石油醚结晶。

1-苯并噻吩 (苯并[*b*]噻吩; 硫茚) [95-15-8] *M* 134.2, *m* 29~32℃, 30℃, 31~32℃, 32℃, *b* 100℃/16mmHg, 103~105℃/20mmHg, 221~222℃/760mmHg, $d_4^{22.2}$ 1.1484, n_D^{30} 1.6306。有苯的臭味。若其IR光谱不是很好, 则将其悬浮于弱碱性水溶液中, 然后蒸气蒸馏, 用乙醚萃取蒸馏物, CaCl₂干燥, 过滤, 蒸除溶剂后将残余物分馏, 馏出物固化。其亚砷 *m* 142℃, 苦味酸盐 *m* 148~149℃ (EtOH结晶得黄色晶体), 收敛酸盐 *m* 136~137℃ [*J Org Chem* 10 381 1945; *Chem Ber* 52B 1249 1919, 53 1551 1920; *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* Hartough and Weisel eds, Interscience Publ, NY, p23, 28 1954]。

1,2,3-苯并三唑 [95-14-7] *M* 119.1, *m* 96~97℃, 98.5℃, 100℃, *b* 159℃/0.2mmHg, 204℃/15mmHg, pK_a^{20} 1.6, pK_b^{20} 8.64。用甲苯, CHCl₃, Me₂NCHO或饱和溶液结晶, 室温或于65℃真空炉中干燥。若真空蒸馏产品损失会更小。警告: 真空蒸馏可能爆炸, 必须采取必要的防范措施 [*Org Synth Coll Vol III* 106 1955]。

O-苯并三唑-1-基-*N,N,N',N'*-四甲基脲六氟磷酸盐 (多肽缩合试剂 HBTU) [94790 37-1] *M* 379.2, *m* 200℃ (分解), 250℃, 254℃ (分解)。用水和CH₂Cl₂各洗3次, 干燥, 用MeCN重结晶。真空干燥, 于暗处冷藏 [Dourtoglou et al. *Tetrahedron Lett* 1269 1978; *NMR; Synthesis* 572 1984]。

苯并[*b*]亚联苯 [259-56-3] *M* 202.2, *m* 分解>250℃。减压升华纯化。

(±)-苯代乙二醇 [(±)-1-苯基-1,2-乙二醇] [93-56-1] C₈H₁₀O₂, *M* 138.2, *m* 67~68℃。本品用石油醚结晶。

苯二醛 (通常指邻苯二醛) [643-79-8] $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, M 134.1, m 54~56°C, 55.5~56°C, 58°C, b 83~84°C/0.8mmHg。本品用水蒸气蒸馏和有效冷却纯化。如果用过热蒸气 (175~180°C) 进水蒸气蒸馏效果更好。馏出液用硫酸钠饱和后用乙酸乙酯完全萃取, 萃取液用硫酸钠干燥, 过滤, 蒸发, 剩余物用石油醚 (b 90~100°C) 重结晶 [Beil and Tarbell *Org Synth Coll Vol IV* 808 1963]。本品可以减压蒸馏。其双 2,4-二硝基苯腙衍生物的 m 为 278~280°C [Hattand Strphenson *J Chem Soc* 199 1952]。

1,4-苯二异硫氰酸酯 [4044-65-9] $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$, M 192.3, m 129~131°C, 130~131°C, 132°C。本品可用乙酸、石油醚 (b 40~60°C)、丙酮或丙酮水溶液来重结晶 [Van Der Kerk et al. *Recl Trav Chim Pays-Bas* 74 1262 1955; Leiber and Slutkin *J Org Chem* 27 2214 1962]。

苯酚 [108-95-2] $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, M 94.1, m 40.9°C, b 180.8°C/760mmHg, d 1.06, n 1.54178 (n_D^{25}), 1.53957 (n_D^{40}), pK^{25} 9.86 (10.02)。本品的纯化是将水蒸气通过含有 1mol 苯酚及 1.5~2.0mol 氢氧化钠的 5L 沸腾的水溶液中, 直至所有的非酸物质都被蒸出。将剩余物冷却后, 用 20% (体积分数) 硫酸将其酸化, 所分得的苯酚用硫酸钙干燥后再减压分馏。接着再在其 m 温度处分步结晶几次 [Andon et al. *J Chem Soc* 5246 1960]。Berliner 及 Nelidow 等则是将其转化为苯甲酸苯酚酯后进行纯化的 [J Am Chem Soc 76 507 1954]。

将苯甲酸苯酚酯在 95% 乙醇中结晶后, 在含有两倍量的氢氧化钾的乙醇水溶液中回流至均相使其完全水解释放出苯酚。将其用盐酸酸化, 乙醚萃取。再用碳酸氢钠水溶液萃取除掉苯甲酸, 乙醚层干燥后将乙醚除去, 所得的苯酚再进行蒸馏纯化。苯酚也可通过将其 75% (质量分数) 的水溶液冷却到 11°C 并用其一水合物的一粒晶体作为晶种来结晶。所得的晶体离心后用 0~2°C 的冷水清洗, 再用苯酚饱和, 干燥。苯酚也可用石油醚来结晶 [Berasconi and Paschalis *J Am Chem Soc* 108 2969 1986]。

Draper 及 Pollard [Science 109 448 1949] 等向苯酚中分别加入 12% 水, 0.1% 铅 (也可以是锌), 0.05% 碳酸氢钠后在常压蒸馏直到所有的共沸混合物被除去, 再在 25mmHg 柱压力条件下将苯酚蒸出。也可以通过向苯酚中加苯后蒸馏除去 * 苯-水共沸混合物及过量的 * 苯, 再在氮气条件下减压蒸馏得到干燥的苯酚。这种处理过程对于主要含水的分析纯的苯酚的纯化是足够了。苯酚也可以用石油醚/* 苯的混合溶剂或石油醚 (b 40~60°C) 来结晶。纯化后的苯酚储存在内置五氧化二磷或硫酸钙的真空干燥器中。

2,4-苯酚二磺酸 [96 77 5] $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{S}_2$, M 254.2, $pK_1 < 1$, $pK_2 < 1$, pK_3 约 8.3。本品用乙醇/乙醚的混合溶剂结晶。

苯磺酸 [98 11 3] M 158.2, m 43~44°C, 50~55°C (无水), 65~66°C, $pK^{25} - 2.7$, 0.70 (2.537)。纯化: 溶于少量蒸馏水, 加入微少于计算量的 BaCO_3 搅拌, 至发泡结束后溶液仍为酸性, 过滤出不溶的苯磺酸钡盐, 将其真空干燥至恒重, 然后悬浮于水中, 加入微少于当量 (1/2mol) 的磺酸搅拌, 滤除不溶的 BaSO_4 (含少量苯磺酸钡盐), 含游离酸的滤液于高真空蒸除溶剂。油状残余物在完全无水条件下会结晶。商用的 32% 酸在 P_2O_5 真空干燥器中于室温下分离结晶得无色可溶片状晶体, m 52.5°C。无水的晶体酸可溶, 应在暗处用无水 Na_2SO_4 保存, 在柔和日光下应用 (阳光下变黑)。杂质主要为 Fe^{3+} , 在早期易于以 Fe 盐形式分离 [Taylor and Vincent *J Chem Soc* 3218 1952]。产品对皮肤和眼睛有刺激 [Org Synth Coll Vol I 84 1948; Michael and Adair *Chem Ber* 10 585 1877]。

苯磺酸苯硫酯 [1212-08-4] $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$, M 250.3, m 36~37°C, 45~46°C, 45~47°C。本品用乙醇或甲醇重结晶纯化。若本品含有苯硫醚, 可将其溶于氯仿中, 用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤, 硫酸钠干燥, 蒸干溶剂, 所得的油状剩余物过硅胶 (600g) 柱子, 以 4L 体积比为 4:1 的己烷-* 苯作洗脱剂得到苯硫醚, 再用 1L 苯作洗脱剂得到苯磺酸苯硫酯 [Trost and Massiot *J Am Chem Soc* 99 4405 1977; Knoevenagel and Romer *Chem Ber* 56 215 1923]。

苯磺酸酐 [512-35-6] M 298.3, m 88~91°C。用乙醚结晶。

苯磺酰氯 [98-09-9] M 176.6, m 14.5°C, b 120°C/10mmHg, 251.2°C/760mmHg (分解), d 1.384。蒸馏, 然后分别用 3% (摩尔分数) 的甲苯和 AlCl_3 处理, 静置过夜, 于 1mmHg 压力下蒸馏出游离的苯磺酰氯,

再于 10mmHg 压力下用全玻璃柱小心分馏 [Jensen and Brown *J Am Chem Soc* 80 4042 1958]。

1-苯基-5-氨基苯磺酰基吡唑 [526-08-9] $C_{15}H_{14}N_4O_2S$, M 314.3, m 179~183°C。本品从乙醇中结晶。

1-苯基氨基脲 [103-03-7] $C_7H_9N_3O$, M 151.2, m 172°C。本品用水结晶,再用氢氧化钾真空干燥。

4-苯基氨基脲 [537-47-3] $C_7H_9N_3O$, M 151.2, m 122°C。本品用水结晶再用氢氧化钾真空干燥。

苯基保泰松 [药] (4-丁基-1,2-二苯基吡唑烷-3,5-二酮) [50-33-9] $C_{19}H_{20}N_2O_2$, M 308.4, m 105°C, 106~108°C。本品用乙醇结晶纯化。

4-苯基苯甲醚 (4-甲氧基联苯) [361-37-6] $C_{13}H_{12}O$, M 184.2, m 89.9~90.1°C。本品可用 * 苯-石油醚结晶,在阿布德哈登干燥器中真空干燥纯化。

苯基-1,4-苯醌 [363 03 1] $C_{12}H_8O_2$, M 184.2, m 114~115°C。本品用庚烷或石油醚 (b 60~70°C) 结晶,再真空升华纯化 [Carlson and Miller *J Am Chem Soc* 107 479 1985]。

4-苯基苯乙酰溴 [135 73-9] $C_{14}H_{11}OBr$, M 275.2, m 126°C。本品可用乙醇 (每 1g 需 15mL 乙醇) 或乙酸乙酯/石油醚 (b 90~100°C) 结晶,并用活性炭脱色。

苯基-2-吡啶酮肟 [1826-28-4] $C_{12}H_{10}N_2O$, M 198.2, m 151~152°C。本品用乙醇结晶,并经活性炭脱色。

2-苯基丙醛 [93-53-8] $C_9H_{10}O$, M 134.2, b 206°C/760mmHg, d 1.001, n 1.5183。本品可能含有 15% 的苯乙酮,通过二亚硫酸加合物来纯化 [Lodge and Heathcock *J Am Chem Soc* 109 3353 1987],具体参见第 2 章二亚硫酸加合物的制备与分解。

RS-2-苯基丙酸 [492-37-5] $C_9H_{10}O_2$, M 150.2, m 16~16.5°C, b 153~155°C/20mmHg, 189°C/48mmHg, 260~262°C/760mmHg, d 1.10, n 1.522, pK^{25} 4.3。本品可采用分馏或在强冷却的石油醚 (b 40~60°C) 中重结晶 (参见下面的参考文献)。

2-苯基丙酸 [$R(-)$ -7782-26-5; $S(+)$ -7782-24-3] $C_9H_{10}O_2$, M 150.2, m 30.3~31°C, 30~32°C, b 115°C/1~2mmHg, 142°C/12mmHg, 旋光度 ($[\alpha]_D^{20}$) (-) 及 (+) 99.7° ($l=1cm$, 纯净), (-) 及 (+) 89.1° (c 1.7, 乙醇中), (-) 及 (+) 75° (c 1.6, 氯仿)。本品通过真空蒸馏再在石油醚中重结晶。其 N -酰苯胺化物的 m 为 103~104°C, 从水或氯仿/* 苯结晶获得, 旋光度 ($[\alpha]_D^{25}$) +47° (c 9, 丙酮) [Argus and Kenyon *J Chem Soc* 916 1939; Campbell and Kenyon *J Chem Soc* 25 1946; Levene et al. *J Biol Chem* 88 27,34 1930; Beilstein 9 3rd Suppl p2417]。

3-苯基丙酸 (氢化肉桂酸) [501-52-0] $C_9H_{10}O_2$, M 48~48.5, pK^{25} 4.56。本品可用 * 苯、氯仿或石油醚 (b 40~60°C) 结晶,真空干燥。

苯基丙酮 (1-苯基-2-丙酮) [103-79-9] $C_9H_{10}O$, M 134.2, b 69~71°C/3mmHg, d 1.00, n 1.516。将本品转化为半缩二氨基脲后用乙醇结晶三次,得到 m 为 186~187°C 的晶体。将其用 10% 磷酸水解后,进行蒸馏得到苯基丙酮 [Kumler, Strait and Alpen *J Am Chem Soc* 72 1463 1950]。

8-苯基薄荷醇 [1R,2S,5R(-)-65253-04-5; 1S,2R,5S(+)-57707-91-2] $C_{16}H_{24}O$, M 232.4, 旋光度 ($[\alpha]_D^{20}$) (-) 及 (+) 26° (c 2, 乙醇中)。将本品溶解于甲苯中,用硫酸钠干燥,蒸发溶剂,用硅胶柱,以含 5% 乙醚的石油醚为洗脱剂进行柱色谱分离,得到具有想要旋光度的油状物。红外光谱中在 $3420cm^{-1}$ 处有羟基吸收峰,与 ^1H NMR 相一致 [Corey and Ensley *J Org Chem* 43 1610 1978; Whitesell et al. *Tetrahedron*

42 2993 1986; Bednarski and Danishefsky *J Am Chem Soc* 108 7060 1986]。

2-苯基-1-氮杂中氮茛 [56983 95 0] $C_{13}H_{11}N$, M 194.2, m 140℃, pK_{ES} 约 1.9。本品用乙醇或 * 苯-石油醚结晶纯化。

S(-)-1-苯基丁醇 [22135-49-5] $C_{10}H_{12}O$, M 150.2, m 46~47℃, 46~48℃, 49℃, b 90~92℃/2mmHg, $[\alpha]_D^{20} - 51.4^\circ$ (c 5, 氯仿), -44.7° (c 5.13, * 苯)。本品用蒸馏及冷却结晶纯化。其盐酸盐的旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 45.1^\circ$ (c 4.8, 苯)。其 (-)-过氧化物的 b 为 58℃/0.005mmHg, $n(n_D^{20})$ 1.5123, $[\alpha]_D^{18} - 2.14^\circ$, ($l = 0.5$ cm, 洁净) [Holding and Ros *J Chem Soc* 145 1954; Davies and Feld *J Chem Soc* 4637 1958]。其 (±)-外消旋体的 b 为 73℃/0.05mmHg, 其 4-硝基脲化物的 m 为 58℃。

2-苯基丁酸 [R(-)-938-79-4; S(+)-4286-15-1] $C_{10}H_{12}O_2$, M 164.2, b 102~104℃/760mmHg, d (d_4^{20}) 1.056, n (n_D^{20}) 1.521, $[\alpha]_D^{20}$ (-) 和 (+) 96° (c 2.5, * 苯), $[\alpha]_D^{25}$ (-) 和 (+) 5.8° (洁净), pK_{ES} 约 4.3。本品用有效的柱子在大气压下蒸馏纯化。其盐酸盐的 b 为 106~107℃/20mmHg, $[\alpha]_D^{18} 108^\circ$ (c 2, * 苯) [Levene et al. *J Biol Chem* 100 589 1933; Gold and Aubert *Helv Chim Acta* 41 1512 1958; 庚烷中的 ORD; Rothen and Levene *J Chem Phys* 7 975 1939]。

3-苯基丁酸 [R(-)-772-14-5; S(+)-772-15-6] $C_{10}H_{12}O_2$, M 164.2, b 94~95℃/3mmHg, 134℃/4mmHg, d (d_4^{20}) 1.066, n (n_D^{25}) 1.5167, $[\alpha]_D^{20}$ (-) 和 (+) 57° (c 1 * 苯), pK^{25} 4.40。其纯化方法与 2-苯基丁酸类似, 即蒸馏, 不过需在较好的真空度下进行 [Prelog and Scherrer *Helv Chim Acta* 42 2227 1959; Levene and Marker *J Biol Chem* 93 761 1932, 100 685 1933; Cram *J Am Chem Soc* 74 2137 1952]。其 R-酰胺是从水中结晶获得, m 为 101.5~102℃, $[\alpha]_D^{20} - 16.5^\circ$ (c 1.2, 乙醇中)。其外消旋体酸的 m 为 39~40℃, b 为 134~136℃/6mmHg [Marvel et al. *J Am Chem Soc* 62 3499 1940]。

4-苯基丁酸 [1821-12-1] $C_{10}H_{12}O_2$, M 164.2, m 50℃, pK^{25} 4.76。本品从石油醚 (b 40~60℃) 中结晶纯化。

2-苯基丁酰胺 [90-26-6] $C_{10}H_{13}NO$, M 为 163.2, m 86℃。本品用水结晶纯化。

9-苯基蒽 [602-55-1] $C_{20}H_{14}$, M 254.3, m 153~154℃, b 417℃。本品用 * 苯作洗脱剂在氧化铝上进行色谱分离, 并用乙酸结晶纯化。

1-苯基- N,N' -二(苯基亚甲基)甲烷二胺 (三苯甲醛缩二胺) [92 29 5] M 298.4, m 101~102℃, 107~108℃。本品用无水乙醇或环己烷/* 苯结晶, 真空下 P_2O_5 干燥 [Pirrone *Gazz Chim Ital* 67 534 1937]。

2-苯基-1,3-二氮六氢萘 [2161-31-1] $C_{14}H_{16}N_2$, M 212.3。本品用已除空气的环己烷在暗处重结晶三次来纯化。

L- α -苯基甘氨酸 [2935-35-5] $C_8H_9NO_2$, M 151.2, m 305~310℃, $[\alpha]_{546} + 185^\circ$ (c 1, 1mol/L 盐酸), pK_1^{25} 1.83, pK_2^{25} 4.39 (dH)。本品用乙醇结晶纯化。

N-苯基甘氨酸 [555-48-6] M 151.2, m 62℃, pK_{ES} 约 8.0。本品用水、乙醚溶胶结晶。

苯基琥珀酸 [R(-)-46292-93-7; S(-)-4036-30-1] $C_{10}H_{10}O_4$, M 194.2, m 173~176℃, 178.5~179℃, 179~180℃, 旋光度 ($[\alpha]_D^{25}$) (-) 及 (+) 171° (c 2, 丙酮), 旋光度 ($[\alpha]_D^{26} - 30^\circ$) (-) 及 (+) 148° (c 0.27~5, 乙醇中), pK_1^{25} 3.78, pK_2^{25} 2.55。本品通过用碱再沉淀, 再用水重结晶纯化 [Naps and Johns *J Am Chem Soc* 62 2450 1940; Fredga and Matell *Bull Soc Chim Belg* 62 47 1953; Wren and Williams *J Am*

[*Chem Soc* 109 572 1916.], 其外消旋体 [635-51-8] 的 m 为 $166\sim 168^{\circ}\text{C}$, 168°C , 从水或乙腈中结晶获得; 其苯基硫脲盐的 m 为 $164\sim 165^{\circ}\text{C}$, 从乙醇中结晶获得 [Griediger and Pedersen *Acta Chem Scand* 9 1425 1955].

苯基环氧乙烷 [96-09-3] $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, M 120.2, b $84\sim 86^{\circ}\text{C}/16.5\text{mmHg}$, d 1.053, n 1.535。减压分馏不能除掉苯乙醛。若本品中含有该杂质, 可在氧化铂存在条件下, 在 3atm 条件下将苯乙醛加氢还原。苯乙醛将被还原为 β -苯乙醇, 再通过分馏很容易将二者分开 [Schenck and Kaizermen *J Am Chem Soc* 75 1636 1953].

9-苯基咪唑 [1150-62-5] $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}$, M 243.3, m $94\sim 95^{\circ}\text{C}$ 。本品用乙醇或异丙醇结晶后再真空升华纯化。

6-苯基咪唑 [612-93-3] $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}$, M 205.3, m $110.5\sim 111.5^{\circ}\text{C}$, pK_{Est} 约 5.2。本品用乙醇结晶, 并经活性炭脱色。

2-苯基咪唑-4-羧酸 (辛可芬; 阿托方) [132-60-5] $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, M 249.3, m 215°C , $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 0.5 (羧基), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 5.1 (氮)。本品用乙醇结晶, 每 1g 本品需大约 20mL 乙醇。

1-苯基硫氨基脲 [645-48-7] $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$, M 167.2, m $200\sim 201^{\circ}\text{C}$ (分解温度)。本品从乙醇中结晶。

4-苯基硫氨基脲 [5351-69-9] $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$, M 167.2, m 140°C 。本品从乙醇中结晶。

1-苯基-2-硫脲 [103-85-5] $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$, M 152.1, m 154°C 。本品用水结晶, 在 100°C 空气中干燥。

2-苯基萘 [612-94-2] $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$, M 204.3, m $103\sim 104^{\circ}\text{C}$ 。本品用氧化铝进行色谱分离, 以 * 苯为洗脱液, 再用乙醇水溶液结晶。

N-苯基-1-萘胺 [90-30-2] $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$, M 219.3, m $63.7\sim 64.0^{\circ}\text{C}$, pK_{Est} 约 0.1。本品可用乙醇、石油醚或 * 苯/乙醇结晶, 用阿布德哈登干燥器真空干燥。

N-苯基-2-萘胺 [135-88-6] $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$, M 219.3, m $107.5\sim 108.5^{\circ}\text{C}$, 110°C , pK_{Est} 约 0.5。本品可用乙醇、甲醇、冰醋酸或 * 苯/己烷结晶。

苯基脲 [64-10-8] $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, M 136.2, m 148°C , $\text{pK}^{25} -1.45$ (硫酸溶液中)。本品用沸水结晶, 每 1g 苯基脲需 10mL 水。所得晶体在 100°C 蒸汽炉中干燥。

4-苯基偶氮苯酚 (4-羟基偶氮苯) [1689-82-3] $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, M 198.2, m 155°C , $\text{pK}_1^{25} -0.93$, $\text{pK}_2^{25} 8.2$ 。本品用 * 苯或 95% 乙醇结晶。

4-苯基偶氮苯甲酰甲基溴 [62625-24-5] $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OBr}$, M 303.15, m $103\sim 104^{\circ}\text{C}$ 。本品用硅胶柱纯化, 以体积比为 9:1 的石油醚/乙醚混合溶剂作洗脱剂。

1-苯基偶氮-2-萘胺 [85-84-7] $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3$, M 247.3, m $102\sim 104^{\circ}\text{C}$ 。参见 1-苯偶氮-2-萘胺的纯化方法。

4-苯基偶氮-1-萘胺 [131-22-6] $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3$, M 247.3, m $125\sim 125.5^{\circ}\text{C}$ 。本品用环己烷或乙醇水溶液结晶纯化 [Brode et al. *J Am Chem Soc* 74 4641 1952]。

1-苯基-5-噻基四唑 [86-93-1] $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{S}$, M 178.2, m 150°C (分解温度), 155°C (分解温度), $157\sim 158^{\circ}\text{C}$, $\text{pK}^{25} 3.65$ (5% 乙醇水溶液中)。本品用乙醇或氯仿重结晶得到 m 为 152°C 的产品 [互变异构体; Kauer and

Sheppard *J Org Chem* 32 3580 1967; UV: Leiber et al. *Can J chem* 37 563 1959]。其铵盐用乙醇结晶,且在176℃会分解。其钠盐用乙醇-苯结晶, m 为96℃,在145℃会分解 [Stolle *J Prakt Chem* [2]133 60 1932]。

α -苯基肉桂酸 [91-48-5] $C_{15}H_{12}O_2$, M 224.3, m 174℃ (顺式), 138~139℃ (反式), pK 4.8 (60%乙醇水溶液中)。本品用乙醚/石油醚结晶纯化。

1-苯基-2,2,2-三氟乙醇 [*R*-(+)-10531-50-7; *S*-(+)-340-06-7] $C_8H_7F_3O$, M 176.1, b 74~76℃/10mmHg, 125~127℃/760mmHg, d (d_4^{20}) 1.301, n (n_D^{20}) 1.4632, $[\alpha]_D^{20}$ (-) 及 (+) 31° (纯净)。本品采用分馏法,最好是真空分馏法纯化 [Morrison and Ridgeway *Tetrahedron Lett* 573 1969; NMR: Pirkle and Beare *J Am Chem Soc* 90 6250 1968]。其外消旋体 [340 05 6] 的 b 为52~54℃/2mmHg, 57~59℃/2mmHg, 64~65℃/5mmHg, d (d_4^{20}) 1.293, n (n_D^{20}) 1.457, 其2-羧基苯甲酰酯衍生物的 m 为137~138℃ [Mosher et al. *J Am Chem Soc* 78 4374 1956]。

苯基三甲基苯磺酸铵 [16093-66-6] M 293.3。本品用甲醇(活性炭脱色)重复结晶。

4-苯基-1,2,4-三唑-3,5-二醇 (4-苯基脲唑) [15988-11-1] $C_8H_7N_3O_2$, M 177.16, m 207~209℃。本品用水结晶纯化。

4-苯基-1,2,4-三唑-3,5-二酮 [4233-33-4] $C_8H_7N_3O_2$, M 177.16, m 165~170℃ (分解温度), 170~177℃ (分解温度)。本品可以在100℃/0.1mmHg条件下,升华纯化,得到深红色针状晶体,也可以用乙醇重结晶。红外: ν 1760 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} [Cookson et al. *Org Synth* 51 121 1971; Moore et al. *J Org Chem* 39 3700 1974]。

3-苯基水杨酸 [304-06-3] $C_{13}H_{10}O_3$, M 214.3, m 186~187.5℃, $pK_{a(1)}$ 约2.8 (羧基), $pK_{a(2)}$ 约11.0 (羟基)。将本品溶解在大约等当量的饱和碳酸钠溶液中,过滤后,加入0.8倍量的1mol/L盐酸使沉出沉淀,该沉淀用二氯乙烷结晶,并经活性炭脱色,最后在0.1mmHg条件下升华 [Brooks, Eglington and Norman *J Chem Soc* 661 1961]。

1-苯基缩二脲 [102-02-3] $C_8H_{11}N_3$, M 177.2, m 144~146℃, pK_1^{32} 2.16, pK_2^{32} 10.74。本品用水或甲苯结晶纯化。

3-苯基烯丙基氯 (肉桂基氯) [*E*: 18685-01-3; *Z*: 39199-93-4] C_9H_7Cl , M 152.6, b 92~93℃/3mmHg。将本品在碳酸钾存在条件下减压蒸馏三次纯化。

3-苯基溴丙烷 [637-59-2] $C_9H_{11}Br$, M 199.1, b 110℃/12mmHg, 128~129℃/29mmHg, d 1.31。将本品依次用浓硫酸、水、10%碳酸钠水溶液洗涤,再用水洗涤后,氯化钙干燥,在使用前进行分馏。

1-苯基-1,2-乙二醇 [*R*-(+)-16355-00-3; *S*-(+)-25779-13-9] $C_8H_{10}O_2$, M 138.2, m 64~67℃, 65~66℃, $[\alpha]_D^{20}$ (-) 和 (+) 40.5° (c 2.8, 水中), $[\alpha]_D^{20}$ (-) 和 (+) 39° (c 3, 乙醇中)。本品可用苯-石油醚重结晶后再在1~2mmHg压力下升华纯化 [Arpesella et al. *Gazetta* 85 1354 1955; Prelog et al. *Helv Chim Acta* 37 221 1954]。

2-苯基-1,3-茛二酮 [83-12-5] $C_{15}H_{10}O_2$, M 222.2, m 149~151℃, pK^{20} 4.12 (1%甲醇水溶液中)。本品用乙醇结晶。

9-苯基-3-荧光酮 (3-异咕吨酮) [975-17-7] M 320.3, m >300℃ (分解温度), 最大吸收波长 (λ_{max}) 462nm (吸收强度 (ϵ) 为 4.06×10^4 , 在1mol/L的盐酸乙醇溶液中测试的)。本品的纯化是向其温热并酸化的乙醇中加入氨来进行重结晶。粗产品 (1g) 用50mL乙醇在索氏提取器中提取10h除去杂质。杂质用纸电泳检测

[Petrova et al. *Anal Lett* 5 695 1972]。

9-苯基-9-咕吨酚 [596-38-3] $C_{19}H_{14}O_2$, M 274.3, m 158~161°C, 158.5~159°C, 159°C。将本品溶解在乙酸中, 向其中加入水, 分离得无色棱柱形结晶。本品微溶于氯仿, 溶于*苯, 但不溶于石油醚。本品可以加热升华。在硫酸中的紫外最大吸收波长分别为 450nm(ϵ 5620), 370nm(ϵ 24900), 其高氯酸盐在氯仿中的最大吸收波长为 450nm(ϵ 404), 375nm(ϵ 2420)[Sharp *J Chem Soc* 2558 1958; Bunzly and Decker *Chem Ber* 37 2983 1904; Chattopadhyaya and Reece *J Chem Soc, Chem Commun* 639 1978; Gomberg and Cone *Justus Liebigs Ann Chem* 370 142 1909]。

2-苯基中氮茛 [25379-20-8] $C_{14}H_{11}N$, M 193.2, m 214°C (分解温度), pK_{Ext} 约 4.4。本品用乙醇结晶。

苯甲醇 [100-51-6] M 107.2, f -15.3°C, b 205.5°C, 93°C/10mmHg, d 0.981, n 1.54033, pK^{25} 15.4。通常于无空气的条件下小心减压分馏纯化。若存在苯甲醛, 可通过 UV 吸收 (283nm) 检测到。也可通过如下方法纯化: 与 KOH 溶液振摇, 用无过氧化物的乙醚萃取, 萃取液经水洗后用饱和 NaHS 溶液处理, 过滤、洗涤, CaO 干燥后减压蒸馏 [Mathews *J Am Chem Soc* 48 562 1926]。过氧复合物可通过与 Fe(II) 溶液振摇, 然后用蒸馏水洗醇层, 分馏除去。

苯甲醛 [100-52-7] M 106.1, f -26°C, b 62°C (58°C)/10mmHg, 179.0°C/760mmHg, d 1.044, n 1.5455, pK^{25} -7.1 (H_2SO_4 溶液)。欲降低其氧化速率, 苯甲醛中常包含一些添加剂如 对苯二酚或邻苯二酚, 可通过转化为其亚硫酸氢盐加成化合物纯化, 但常需蒸馏 (减压、 N_2 气氛下), 蒸馏前用 NaOH 或 10% Na_2CO_3 洗 (直至无 CO_2 放出) 洗, 再用饱和 Na_2SO_3 和水洗, 然后用 $CaSO_4$, $MgSO_4$ 或 $CaCl_2$ 干燥。

苯甲酸 (安息香酸) [65-85-0] M 122.1, m 122.6~123.1°C, pK^{25} 4.12。作为标准体积溶液的分析纯苯甲酸在铂坩埚中于约 130°C 小心熔化 (使之干燥), 再于玛瑙研钵中粉化。苯甲酸也可用沸水 (活性炭)、乙酸溶液、冰醋酸、*苯、EtOH 溶液、石油醚 (b 60~80°C) 和 EtOH (边加入水) 结晶。易于熔融下分离结晶和 80°C 真空升华纯化。

苯甲酸苯酯 [93-99-2] $C_{13}H_{10}O_2$, M 198.2, m 69.5°C, b 198~199°C。本品用乙醇结晶, 在 69°C 条件下大概需要二倍体积的乙醇才能使其完全溶解。

苯甲酸酐 [93-97-0] M 226.2, m 42°C。用 $NaHCO_3$ 和水洗以除去苯甲酸, 干燥。用*苯 (0.5mL/g) 结晶 (边加入仅够量的石油醚 b 40~60°C, 使溶液变暗), 再冰浴冷却。可于 210~220°C/20mm 蒸馏。

苯甲酸甲酯 [93-58-3] M 136.2, b 104~105°C/39mmHg, 199.5°C/760mmHg, d 1.087, n^{15} 1.52049, n 1.51701, pK^{20} -8.11, -6.51 (H_0 scale, 硫酸溶液)。本品用稀的碳酸氢钠溶液洗涤, 然后水洗, 再用硫酸钠干燥最后减压分馏。

苯甲酸乙酯 [93-89-0] M 150.2, b 98°C/19mmHg, 212.4°C/760mmHg, d 1.046, n^{15} 1.5074, n^{25} 1.5043, pK -7.37 (H_2SO_4 溶液)。依次用 5% Na_2CO_3 溶液和饱和 $CaCl_2$ 洗, $CaSO_4$ 干燥, 减压蒸馏。

苯甲酰胺 [55-21-0] M 121.1, m 129.5°C, pK^{25} -2.16 (H_2SO_4 溶液)。用热水 (约 5mL/g)、EtOH 或 1,2-二氯乙烷结晶, 风干。用稀氨水、水、丙酮结晶, 再用*苯 (用索氏提取器) 结晶, 于 110°C 烘箱中干燥 8h, 保存于 99% H_2SO_4 干燥器中 [Bates and Hobbs *J Am Chem Soc* 73 2151 1951]。

N-苯甲酰苯胺 [93-98-1] M 197.2, m 164°C, pK^{55} 1.26。用石油醚 (b 70~90°C) 结晶 (索氏提取器), 于 120°C 干燥过夜。也可用 EtOH 结晶。

N-苯甲酰-N-苯基羟胺 [304-88-1] M 213.2, m 121~122°C。用热水、*苯或乙酸重结晶。

2-苯甲酰苯甲酸 [85-52-9] M 226.2, m 126~129°C, 129.2°C, 130°C, pK^{25} 3.54。用*苯或环己烷重结晶, 但最好溶于少量热甲苯, 再加入足量石油醚以使其沉淀和冷却重结晶。于80°C低真空度下干燥。可于230~240°C/0.3mmHg升华 [J Chem Soc 265 1957]。其*S*-苯硫脲盐 m 177~178°C (EtOH 结晶) [J Am Chem Soc 75 4087 1953; Chem Ber 90 1208 1957]。

3-苯甲酰苯甲酸 [579-18-0] M 226.2, m 164~166°C, pK_{Ext} 约 3.5。用 EtOH 结晶; 真空升华。

4-苯甲酰苯甲酸 [611-95-0] M 226.2, m 196.5~198°C, 197~200°C, pK_{Ext} 约 3.7。溶于热水 (边加入足量 KOH 溶液直至溶液呈明显碱性), 过滤、滴加浓 HCl 酸化, 过滤, 用冷水洗固体, 于100°C干燥, EtOH 重结晶 [J Am Chem Soc 55 2540 1933]。

2-苯甲酰吡啶 [91-02-1] M 183.2, m 41~43°C, 48~50°C, 72°C/0.02mmHg, 104~105°C/0.01mmHg, n_D^{24} 1.6032, pK_{Ext} 约 2.4。溶于乙醚, 与 NaHCO_3 溶液和水振摇, MgSO_4 干燥, 冷却后凝固。固体可用石油醚重结晶。其盐酸盐用丙酮结晶, m 126~127°C, 2,4-二硝基苯胺 m 193~195°C [J Organomet Chem 24 623 1970]。

苯甲酰丙酮 (1-苯基-1,3-丁二酮) [93-91-4] M 162.2, m 58.5~59.0°C。用乙醚或 MeOH 结晶, 于40°C真空干燥。

苯甲酰甘氨酸 (马尿酸) [495-69-2] M 179.2, m 188°C, pK^{40} 3.59。用沸水结晶。 P_2O_5 干燥。

***S*-(+), *R*-(+)-1-苯甲酰基-2-叔丁基-3-甲基-4-咪唑啉酮** [*R*-101055-57-6] [*S* 101055-56-5] M 260.3, m 142~143°C, 145.6~146.6°C, 145~147°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ (+) 和 (-) 155°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (-) 133° (c 1, CHCl_3)。用沸 EtOH 重结晶 (溶解 1.43g/mL) 或更好是溶于 CH_2Cl_2 (边加入戊烷), 过滤、于60°C/0.1mmHg干燥至少12h, 再于135°C/0.01mmHg升华。也可于0.04~0.063mmHg用快速柱色谱法纯化, Merck 硅胶, Et_2O /石油醚/MeOH (60:35:5) 为洗脱剂。然后用 EtOH/石油醚重结晶 [IR, NMR; Helv Chim Acta 70 237 1987; Angew Chem, Int Ed Engl 25 345 1986]。其外消旋物用类似方法纯化, m 104~105°C [NMR; Helv Chim Acta 68 949 1985]。

***N*-苯甲酰基邻甲苯基羟胺** [1143-74-4] M 227.3, m 104°C。用 EtOH 溶液重结晶。

苯甲酰甲基胺盐酸盐 [5468-37-1] $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NOCl}$, M 171.6, m 194°C (分解温度)。本品的纯化参见2-氨基苯乙酮盐酸盐的纯化方法。

苯甲酰甲酸 [611-73-4] M 150.14, m 62~65°C, 64.5~65.5°C, 67°C, b 84°C/0.1mmHg, 163~167°C/15mmHg, pK^{25} 1.39 (1.79)。若样品为油状可能含水, 则于 P_2O_5 或 KOH 真空干燥器干燥直至变脆。进一步纯化: 将5.5g产品溶于热 CCl_4 (750mL), 加入活性炭 (2g, 必要的, 否则酸会分离为油), 过滤、冰水浴冷却直至结晶完成。滤出酸, 晶体 (4.5g) 在真空干燥器中放置两天除去附着的溶剂, 得浅黄色晶体。也可用*苯/石油醚重结晶, 真空蒸馏。用标准 NaOH 滴定来评估酸。其苯胺用 EtOH 重结晶, m 163~164°C; 半卡巴胺酸 m 259°C (分解, EtOH 结晶)。甲酯蒸馏: 137°C/14mmHg, 110~111°C/2mmHg, n_D^{20} 1.5850 [J Am Chem Soc 67 1482 1945; J Org Chem 24 1825 1959]。

苯甲酰甲酸甲酯 [15206-55-0] M 164.2, m 246~248°C。通过径向色谱法将本品提纯 (乙醚/己烷, 1:1), 并在110~112°C时6mmHg压力下干燥 [Meyers and Oppenlaender J Am Chem Soc 108 1989 1986]。

苯甲酰氯 [98-88-4] M 140.6, b 56°C/4mmHg, 196.8°C/745mmHg, d 1.2120, n_D^{20} 1.5537。将300mL苯甲酰氯和200mL*苯的溶液用2份100mL冷5% NaHCO_3 溶液洗, 分离, 用 CaCl_2 干燥后蒸馏 [Oakwood and Weisgerber Org Synth III 113 1955]。于4mmHg压力下用玻璃螺旋柱 (避免用多孔瓷或硅-碳化物沸石片,

磨口接头处避免碳氢化合物或硅脂)反复分馏得苯甲酰氯,加入 AlCl_3 不变暗。进一步纯化可通过加入 3% 摩尔数 AlCl_3 和甲苯放置过夜,于 1~2mmHg 过滤出苯甲酰氯 [Brown and Jenzen *J Am Chem Soc* 80 2291 1958]。也可于蒸馏前与等重的二氯亚砷回流 2h。强刺激物。通风橱中操作。

苯甲酰异硫氰酸酯 [532-55-8] M 163.2, m 25.5~26°C, b 72.5~73°C/6mmHg, 88~91°C/20mmHg, 94~96°C/21mmHg, 202.5~204°C/724mmHg, 250~255°C/760mmHg, d_4^{20} 1.213, n_D^{20} 1.637。加少量 P_2O_5 蒸馏,蒸馏物结晶得棱柱状晶体。遇水易水解得苯甲酰胺和苯甲酰脲,但遇 NH_3 生成苯甲酰脲 m 210°C,可用 EtOH 重结晶 [*J Am Chem Soc* 62 1595 1940, 76 580 1954; *Org Synth Coll Vol III* 735 1955]。

苯胍 [100-63-0] $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$, M 108.1, m 23°C, b 137~138°C/18mmHg, 241~242°C/760mmHg, d 1.10, n 1.607, pK_1^{20} -5.2 (硫酸水溶液中), pK_2^{25} 5.27。本品用色谱法纯化,再用石油醚 (60~80°C)/* 苯结晶纯化 [Shaw and Stratton *J Chem Soc* 5004 1962]。

苯胍盐酸盐 [59-88-1] $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$, M 144.5, m 244°C。将 100g 苯胍盐酸盐在 1~3h 内溶解在 200mL 温水 (60~70°C) 中,不用加热,并向该溶液中加入 1L 沸腾的乙醇。趁热将溶液用 Whatman 2 号滤纸过滤,滤液置于冰箱中冷却。析出的固体收集在中号烧结玻璃漏斗中,再用该方法重结晶两次,接着用冷乙醇洗涤,完全干燥后用塞好的棕色瓶子储存 [Peterson, Karrer and Guerra *Anal Chem* 29 144 1957]。Hough, Powell and Woods [*J Chem Soc* 4799 1956] 将苯胍盐酸盐用三倍质量的水加热至沸腾,活性炭脱色,热过滤,向滤液中加入 1/3 体积的浓盐酸并冷却到 0°C。所得的晶体用丙酮洗涤,在真空中用五氧化二磷干燥。苯胍盐酸盐也可用 95% 乙醇结晶。

苯硫酚 (硫代苯酚) [108-98-5] M 110.2, f -14.9°C, b 46.4°C/10mmHg, 168.0°C/760mmHg, d 1.073, n 1.5897, pK^{25} 6.62。本品用 CaCl_2 或 CaSO_4 干燥,在 10mmHg 压力或 100mmHg (b 103.5°C) 氮气中蒸馏。

苯硫醚 [139-66-2] M 186.3, b 145°C/8mmHg, d 1.114, n 1.633。用 5% NaOH 溶液和水洗。 CaCl_2 干燥后再用 Na 干燥,滤出 Na,将苯硫醚减压蒸馏。

苯偶氨基二苯胺 (4-苯偶氨基二苯胺) [28110-26-1] M 273.3, m 82°C, pK^{22} 1.52。中性氧化铝柱色谱法纯化 (含 1% MeOH 的无水 * 苯)。其主要成分为固定带,取其用 EtOH 或 MeOH 萃取 [Högfelt and Bigeleisen *J Am Chem Soc* 82 15 1960]。用石油醚或 EtOH 结晶。见 Sudan 1 条目。

1-苯偶氨基-2-萘胺 (溶剂黄 5) [85-84-7] M 247.3, m 102~104°C, pK_{Ext} 约 4.1 (OH)。用冰醋酸、乙酸/水或乙醇结晶。

1-苯偶氨基-2-萘酚 [842-07-9] M 248.3, m 134°C, pK_{Ext} 约 9.5 (OH)。用 EtOH 结晶。

苯偶酰 (二苯基乙二酮) [134-81-6] M 210.2, m 96~96.5°C。碱洗后用 * 苯结晶 (用 EtOH 无法使苯偶酰从与碱反应的物质中结晶) [Hine and Howarth *J Am Chem Soc* 80 2274 1958]。也可用 CCl_4 、乙醚或 EtOH 结晶 [Inoue et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 82 523 1986]。

苯偶酰单脲 [5433 88 7] M 224.3, m 151°C。用 EtOH 结晶。

α -苯偶酰一脲 [14090-77-8], [E, 574-15-2], [Z, 574-16-3] M 105.1, m 140°C。用 * 苯 (不可用活性炭) 结晶。

(±)- α -苯偶酰脲 (安息香脲) [441-38-3] M 227.3, m 151°C。用乙醚结晶。

苯频哪醇 (四苯基乙二醇) [464-72-2] M 366.5, m 170~180°C (取决于加热速度), 用 EtOH 结晶。

苯羟胺 (*N*-羟基苯胺) [100-65-2] $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$, M 109.1, m 82℃, pK 3.2。不纯的苯羟胺碱会迅速变质。苯羟胺可用水、*苯或*苯/石油醚 (b 40~60℃) 结晶。其苦味酸衍生物的 m 为 186℃。

1,2,4-苯三酚 [533-73-3] M 126.1, m 141℃, pK_1^{20} 9.08, pK_2^{20} 11.82。用乙醚结晶。

1,2,3-苯三甲酸 (H_2O) (连苯三甲酸) [36362-97-7] M 210.1, m 190℃ (分解), pK_1^{25} 2.62, pK_2^{25} 3.82, pK_3^{25} 5.51。用水结晶。

1,2,4-苯三甲酸 [528-44-9] M 210.1, m 218~220℃, pK_1^{25} 2.42, pK_2^{25} 3.71, pK_3^{25} 5.01。本品用乙酸或乙醇水溶液结晶。

1,3,5-苯三甲酸 (均苯三甲酸) [554-95-0] M 210.1, m 360℃ (分解), pK_1^{25} 2.64, pK_2^{25} 3.71, pK_3^{25} 5.01。用水结晶。

1,2,4,5-苯四甲酸 (均苯四甲酸) [89-05-4] $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$, M 254.2, m 276℃, 281~284℃, pK_1^{25} 1.87, pK_2^{25} 2.72, pK_3^{25} 4.30, pK_4^{25} 5.52。将本品溶于 5.7 份热的二甲基甲酰胺中, 脱色后过滤。冷却后得到的沉淀分离出来后在空气中干燥, 在 150~170℃ 加热几小时除去溶剂。用水结晶。

苯亚磺酸 [618-41-7] M 142.2, m 84℃, pK^{25} 2.16 (2.74)。纯化: 将其钠盐溶于水, 用 HCl 酸化 (用刚果红试纸指示), 加入 FeCl_3 的浓溶液, 其 Fe 磺酸盐沉淀出来, 用少量水洗此盐, 排干水, 再悬浮于水中, 加入微过量的 1.5mol/L NaOH 溶液, 过滤掉 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 溶液中的亚磺酸用乙醚萃取, 干燥 (Na_2SO_4), 蒸除溶剂得苯亚磺酸无色晶体, m 84℃, 于 N_2 气氛下保存于暗处 (在空气中缓慢氧化为磺酸) [Org Synth 42 62 1966]。

苯氧苄胺 [*N*-(2-氯乙基)-*N*-(1-甲基-2-苯氧乙基)苄胺] [59-96-1] $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NOCl}$, M 303.5, m 38~40℃。其盐酸盐名为 β -优卡因盐酸盐 [63-92-3] $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NOCl}$, M 340.0, m 137.5~140℃, pK_{a} 约 4.2。苯氧苄胺用石油醚结晶, 其盐酸盐用乙醇/乙醚结晶。

4-苯氧基苄胺 [139-59-3] $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$, M 185.2, m 95℃, pK^{20} 4.44 (50%乙醇水溶液中)。本品用水结晶。

2-苯氧基苯甲酸 [2243-42-7] $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$, M 214.2, m 113℃, b 355℃/760mmHg, pK^{15} 3.53。本品用乙醇水溶液结晶。

3-苯氧基苯甲酸 [3739-38-6] $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$, M 214.2, m 145℃, pK 3.59。本品用乙醇水溶液结晶。

2-苯氧基丙酸 (乳酸邻苯基醚) [940-31-8] $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, M 166.2, m 115~116℃, b 105~106℃/5mmHg, 265~266℃/758mmHg, pK 3.11。本品用水结晶。

苯氧基丁酸 [6303-58-8] $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, M 180.2, m 64℃, 65~66℃, 82~83℃, 99℃, b 180~185℃/12mmHg, pK 3.17。本品可用石油醚、*苯、乙醚/石油醚、乙醇及水重结晶来纯化。也可用水蒸气蒸馏法或在较好真空度下蒸馏纯化 [UV; Ramart-Lucas and Hoch Bull Soc Chim Fr [4] 51 824 1932; Dann and Arndt Justus Ann Chem 587 38 1954]。其盐酸盐的 b 为 154~156℃/20mmHg [Hamford and Adams J Am Chem Soc 57 921 1935]; 其酰胺化物从*苯中结晶得到 m 为 113℃的针状晶体。

苯氧基硫代甲酰氯 [1005-56-7] $\text{C}_7\text{H}_5\text{OClS}$, M 172.6, b 81~83℃/6mmHg, 91℃/10mmHg, d (d_4^{20}) 1.276, n (n_D^{20}) 1.585。本品的纯化方法是将其溶解在氯仿中, 用水洗后, 氯化钙干燥, 过滤, 蒸发溶剂, 再真空蒸馏两次得到澄清的黄色液体。本品具有反应性, 且有毒, 需在通风橱中进行。将其储存在含氯气氛

的安瓿中。其所含的可能杂质是 *O,O'*-二苯基硫羰基, 该杂质的 *m* 为 106℃, 在蒸馏时仍留在蒸馏烧瓶中 [Bogemann et al. in *Methoden Der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4th edn (E. Muller Ed.) Vol 9 *Schwefel-Selen-Tellur Verbindungen* pp. 807 1955; Rivier and Schalch *Helv Chim Acta* 6 612 1932; Kalson *Chem Ber* 20 2384 1987; Rivier and Richard *Helv Chim Acta* 8 490 1925; Schonberg and Varga *Justus Liebigs Ann Chem* 483 176 1930; *Chem Ber* 64 1390 1931]。

苯氧基乙酸 [122-59-8] $C_8H_8O_3$, *M* 152.2, *m* 98~99℃, pK^{25} 3.18。本品用水或乙醇水溶液结晶。

2,4-二氯苯氧基乙酸甲酯 [1928-38-7] *M* 235.1, *m* 43℃, *b* 119℃/11mmHg。本品用乙醇结晶。

苯氧基乙酰氯 [701-99-5] $C_8H_7O_2Cl$, *M* 170.6, *b* 112℃/10mmHg, 102℃/16mmHg, 225~226℃/760mmHg, d_4^{20} 1.235, n_D^{20} 1.534。如果本品在红外谱中没有羟基信号, 则可以进行真空蒸馏, 注意本品对湿气极为敏感。如果本品中含有酸 (由于酰氯的水解产生的酸, 在红外谱中有羟基信号), 可向其中加入新蒸的二氯亚砷, 回流 2~3h 后, 蒸发, 所得剩余物像上述操作样减压蒸馏。其胺化物的 *m* 为 101℃ [McElvain and Carney *J Am Chem Soc* 68 2592 1946]。

苯乙胺 [64-04-0] C_8H_9N , *M* 121.2, *b* 87℃/13mmHg, *d* 0.962, *n* 1.535, pK^{25} 9.88。本品在使用前需在氯化钙存在的条件下减压蒸馏。

***dl*-1-苯乙醇** [13323-81-4] $C_8H_{10}O$, *M* 122.2, *b* 60.5~61.0℃/3mmHg, 106~107℃/22~23mmHg, *d* 1.01, *n* (n^{25}) 1.5254。本品的纯化是通过纯化其邻苯二甲酸氢酯进行的 [参见 Houssa and Kenyon *J Chem Soc* 2260 1930]。将本品加入到硫酸亚铁溶液中摇晃, 醇层用蒸馏水洗涤, 硫酸镁干燥, 分馏。

2-苯乙醇 [60-12-8] $C_8H_{10}O$, *M* 122.2, *b* 215~217℃, *d* 1.020。将本品加入到硫酸亚铁溶液中摇晃, 醇层用蒸馏水洗或经过微蒸馏。

5-(α -苯乙基)半氨基草酸肼 [93-95-8] $C_{10}H_{13}N_3O_2$, *M* 207.1, *m* 167~168℃ (*l*-), 157℃ (*dl*-)。本品用乙醇结晶。

***N*-(2-苯乙基)脲** [2158-04-5] $C_9H_{12}N_2O$, *M* 164.2, *m* 173~174℃。本品用水结晶。

苯乙基溴 [103-63-9] C_8H_7Br , *M* 185.1, *b* 92℃/11mmHg, *d* 1.368, *n* 1.557。本品在使用前需分别用浓硫酸, 水及 10% 碳酸钠洗涤后再用水洗涤, 氯化钙干燥, 分馏。

苯乙腈 [140-29-4] *M* 117.1, *b* 100℃/8mmHg, 233.5℃/760mmHg, *d* 1.015, *n* 1.523。苯基异氰的去除可通过如下方法: 于 60℃ 与等体积的 50% H_2SO_4 剧烈振摇, 依次用饱和 $NaHCO_3$ 溶液和半饱和 $NaCl$ 溶液洗, 干燥、减压分馏。用 CaH_2 蒸馏会导致此化合物的分解: 用 P_2O_5 更好。其他的纯化方法包括高活性氧化铝柱色谱分离, 用 Raney 镍蒸馏。因可能形成游离的有毒氰化物, 应采取防范措施; 在通风橱中进行操作。

苯乙醚 [103-73-1] $C_8H_{10}O$, *M* 122.2, *b* 60℃/9mmHg, 77.5℃/31mmHg, 170.0℃/760mmHg, *d* 0.967, *n* 1.50735, 1.50485 (25)。若本品中含有少量的苯酚可加入氢氧化钠摇晃后除去, 但一般商品中不含苯酚污染物。本品在钠存在条件下低压分馏可能得到足够纯化。也可将其溶解在乙醚中, 用 10% 氢氧化钠水溶液洗涤除去苯酚, 再用水洗涤后, 将乙醚蒸干, 所得的苯乙醚真空分馏。

苯乙炔 [536-74-3] C_8H_6 , *M* 102.1, *b* 75℃/80mmHg, *d* 0.930, *n* (n^{25}) 1.5463, pK 约 19。本品用旋带精馏塔蒸馏纯化, 使用前需经短的氧化铝柱子过滤 [Collman et al. *J Am Chem Soc* 108 2988 1986; 对于 pK 值参见 Brandsma *Preparative Acetylenic Chemistry*, 1st Edn Elsevier 1971, p. 15, ISBN 0444409475]。

苯乙酸 [103-82-2] $C_8H_8O_2$, M 136.2, m 76~77°C, b 140~150°C/20mmHg, pK_1 -7.59 (硫酸水溶液中), pK_2 4.31。本品可用石油醚 (b 40~60°C)、异丙醇、50%乙醇水溶液或热水结晶。真空干燥。本品可进行减压蒸馏。

苯乙酸乙酯 [101-97-3] M 164.2, b 99~99.3°C/14mmHg, d 1.030, n 1.499。与饱和 Na_2CO_3 溶液振摇 3 次, 50% $CaCl_2$ 溶液振摇 2 次, 饱和 $NaCl$ 溶液振摇 2 次, 用 $CaCl_2$ 干燥, 减压蒸馏。

苯乙烯 [100-42-5] C_8H_8 , M 104.2, b 41~42°C/18mmHg, 145.2°C/760mmHg, d 0.907, n 1.5469, n (n_D^{25}) 1.5441。苯乙烯很难纯化及保持其纯度。通常苯乙烯含有添加的阻聚剂 (例如微量的氢醌)。用氢氧化钠水溶液洗涤除去阻聚剂 (例如叔丁醇), 再用水洗。用硫酸镁干燥几小时后, 在 25°C, 在阻聚剂 (例如 0.005% 对叔丁基儿茶酚) 存在的条件下减压蒸馏。本品可在 -78°C 储存。也可用 Linde 5A 分子筛、氯化钙、硫酸钙、氧化钡或钠干燥保存, 分馏, 使用前用真空线蒸馏。也可以在使用前将苯乙烯 (及其衍生物) 过中性氧化铝柱子 [Woon et al. *J Am Chem Soc* 108 7990 1986; Collman *J Am Chem Soc* 108 2588 1986]。

苯乙酰胺 [103-81-1] C_8H_9NO , M 135.2, m 158.5°C。本品通过在绝对乙醇中反复重结晶再在真空条件下用五氧化二磷干燥纯化。

吡啶 [110-86-1] C_5H_5N , M 79.1, 闪点 -41.8°C, b 115.6°C, d 0.9831, n 1.51021, pK^{25} 5.23。本品可能含的主要杂质有水、胺如甲基吡啶、二甲基吡啶等。吡啶具有吸湿性, 与水及有机溶剂, 能混溶。可用固体氢氧化钾、氢氧化钠、氧化钙、氧化钡或钠干燥, 再分馏。也可将其用 Linde 4A 分子筛、氯化钙或氯化铝锂干燥后, 再用甲苯或苯与水共沸蒸馏或直接加入苯基溴化镁的乙醚液处理后, 蒸发掉乙醚再蒸出吡啶。一个可推荐 [Lindauer and Mukherjee *Pure Appl Chem* 27 267 1971] 的方法是其用固体氢氧化钾 (1kg 吡啶需 20g 氢氧化钾) 干燥两周后在 Linde 5A 分子筛及氢氧化钾中分馏上层清液, 产品在不含二氧化碳的氮气气氛中储存。吡啶也可以在氧化钡、氯化钙或 4A 分子筛中储存。非碱杂质可通过水蒸气蒸馏 (包含 1.2 倍量的 20% 硫酸或盐酸), 直至杂质蒸出物中含有 10% 的碱。剩余物碱化后, 分离出吡啶, 用氢氧化钠干燥后分馏。

也可将吡啶用氧化剂处理。将 800mL 吡啶与 20g 硫酸铈及 15g 无水碳酸钾的混合物一起搅拌 24h 后, 过滤分馏。Hurd and Simon [*J Am Chem Soc* 84 4519 1962] 将 135mL 吡啶、2.5L 水和 90g 高锰酸钾一起在 100°C 下搅拌 2h, 冷却静止 15h 后过滤, 除去氧化锰沉淀。向滤液中加入约 500g 固体氢氧化钾使吡啶游离出来, 倾出后与氧化钙一起回流 3h 后蒸馏。

将吡啶从其同系物中分离的方法是通过其草酸盐结晶的方法实现的。在搅拌条件下将吡啶加入到草酸的内酮溶液中得到草酸吡啶的沉淀, 将沉淀过滤, 用冷的丙酮洗涤, 吡啶可再生, 分离。其他的分离方法是基于与氯化锌或氯化汞形成络合物。Heap, Jones and Speakman [*J Am Chem Soc* 43 1936 1921] 将 1L 粗吡啶加入到氯化锌的水溶液 (848g 氯化锌/730mL 水) 与 346mL 浓盐酸及 690mL 95% 乙醇的混合溶液中。得到 $ZnCl_2$ (吡啶)₂ 的晶体沉淀, 过滤, 用绝对乙醇重结晶两次后, 用浓的氢氧化钠溶液处理 (26.7g 固体氢氧化钠加入到 100g 络合物中)。将沉淀过滤, 吡啶用粒状氢氧化钠干燥, 蒸馏。Kyte, Jeffery and Vogel [*J Chem Soc* 4454 1960] 采用相似的方法, 将吡啶的盐酸溶液 [60mL 吡啶/300mL 10% 盐酸 (体积比)] 加入到氯化汞的热水溶液 (405g/2.3L 热水) 中。冷却后吡啶-氯化汞 (1:1) 络合物沉出来, 过滤, 用 1% 盐酸结晶, 得到 m 为 178.5~179°C 的晶体络合物, 用少量乙醇洗涤后于 110°C 干燥。向其中加入过量的氢氧化钠水溶液释放出吡啶碱, 用水蒸气蒸馏法将其分离。馏出液用固体氢氧化钾将其饱和, 上层移去后进一步用氢氧化钾干燥, 再用氧化钡干燥后蒸馏。另一种可能的纯化方法是将其部分冷却, 分步结晶纯化。

少量吡啶采用气相色谱纯化, 采用 180cm 长的柱子, 内填充有聚乙烯醇 400 (占壳的 5%) 的 Embacel 型材料 (May and Baker), 柱温 100°C, 载气为氩气。可用 Karl Fisher 滴定来检测含水量。Biddiscombe et al. [*J Chem Soc* 1957 1954] 描述了检测吡啶杂质的颜色实验。

聚苯乙烯负载的吡啶可商业化。

吡啶二苯基三嗪 [1046-56-6] $C_{20}H_{14}N_4$, M 310.4, m 191~192°C。本品通过反复用乙醇/二甲基甲酰胺重结晶纯化。

2,6-吡啶二甲肟 [2851-68-5] $C_7H_7N_3O_2$, M 165.1, m 212°C, $pK_{\text{Ext}(1)}$ 约 3.0, $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 10。本品用水结晶。

2,5-吡啶二羧酸 [100-26-5] $C_7H_5NO_4$, M 167.1, m 254°C, pK_1^{25} 2.49, pK_2^{25} 5.12。本品用稀盐酸结晶。

3,4-吡啶二羧酸 [490-11-9] $C_7H_5NO_4$, M 167.1, m 256°C, pK_1^{25} 2.43, pK_2^{25} 4.78。本品用稀盐酸结晶。

3-吡啶磺酸 [636-73-7] $C_5H_5NO_3S$, M 159.2, m 365~366°C (分解), 357°C, pK^{25} 2.89 (12%的乙醇溶液中), 3.22 (水中, 氮上质子化后的氢)。本品用水或乙醇溶液重结晶纯化, 得到针状或片状晶体 [pK_a : Evans and Brown *J Org Chem* 27 3127 1962; IR: Arnett and Chawla *J Am Chem Soc* 100 214 1978]。在50%乙醇水溶液中的紫外最大吸收波长 (λ_{max}) 分别在208nm及262nm处。其铵盐的 m 为243°C (从水中结晶得到), 其磺酰氯的 m 为133~134°C (从石油醚中结晶得到), 磺酰胺的 m 为110~111°C (从水中结晶得到), 其盐酸盐的 m > 300°C (分解), 其 *N*-甲基甜菜碱的 m 为130°C (从水中结晶得到) [Gastel and Wibaut *Recl Trav Chim Pays Bas* 53 1031 1934; McIlvain and Goese *J Am Chem Soc* 65 2233 1943; Machek *Monatsh Chem* 72 77 1938]。

4-(2-吡啶基偶氮)间苯二酚 [1141-59-9] $C_{11}H_9N_3O_2$, M 215.2, m > 195°C (分解), λ_{max} 415nm, ϵ 2.59 $\times 10^4$ (pH 6~12), pK_1^{25} 2.69, pK_2^{25} 5.50。本品以钠盐的形式用1:1的乙醇/水重结晶纯化。可通过硅胶板薄层色谱以正丁醇-乙醇-2mol/L氨(6:2:2)混合溶剂作展开剂来检测其纯度。

1-(2-吡啶基偶氮)-2-萘酚 (PAN) [85-85-8] $C_{15}H_{11}N_3O$, M 249.3, m 140~142°C, $pK_1^{30\sim36}$ 2.9, $pK_2^{30\sim36}$ 11.2。本品经反复用甲醇结晶纯化。也可通过真空升华纯化。可通过硅胶板薄层色谱以石油醚-乙醚-乙醇(10:10:1)混合溶剂作展开剂来检测其纯度。

1-(4-吡啶基)乙醇 [R-(+)-27854-88-2; S-(-)-54656-96-1] C_7H_9NO , M 123.2, m 63~65°C, 67~69°C, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 及 (-) 49.8° (c 0.5, 乙醇中), pK_{Ext} 约 5.4。本品用石油醚重结晶纯化。其(-)-二-O-苯酰基酒石酸盐 m 为146~148°C (从乙醇中结晶得到) [UV, ORD; Harelli and Samori *J Chem Soc Perkin Trans 2* 1462 1974.]。其外消旋体从乙醚中结晶得到, m 为74~76°C, b 90~94°C/1mmHg [Ferles and Attia *Collect Czech Chem Commun* 38 611 1973; UV, NMR; Nielson et al. *J Org Chem* 29 2829 1964]。

2-吡啶甲醛 [1121-60-4] C_6H_5NO , M 107.1, b 81.5°C/25mmHg, d 1.121, n 1.535, pK_1^{25} 3.84, pK_2^{25} 12.68。在0°C氮气气氛中, 将二氧化硫鼓入到50g 2-醛基吡啶溶解于250mL沸水的溶液中, 直到沉淀完全。加成化合物迅速过滤, 用少量水洗后, 在氮气气氛中于200mL 17%盐酸中回流直至溶液澄清。用碳酸氢钠中和, 乙醚萃取, 干燥萃取液, 加合物又恢复为醛, 再在氮气气氛中蒸馏两次 [Kyte, Jeffery and Vogel *J Chem Soc* 4454 1960]。

3-吡啶甲醛 [500-22-1] C_6H_5NO , M 107.1, b 89.5°C/14mmHg, d 1.141, n 1.549, pK_1^{20} 3.80, pK_2^{20} 13.10。纯化方法与2-醛基吡啶相同。

4-吡啶甲醛 [872-85-5] C_6H_5NO , M 107.1, b 79.5°C/12mmHg, d 1.137, n 1.544, pK_1^{20} 4.77, pK_2^{20} 12.20。纯化方法与2-醛基吡啶相同。

吡啶甲酸 (2-羧基吡啶) [98-98-6] $C_6H_5NO_2$, M 123.1, m 138°C, pK_1^{25} 1.03 (1.36), pK_2^{25} 5.30 (5.80)。本品用水或*苯结晶纯化。

2-吡啶甲脒 [873-69-8] $C_6H_6N_2O$, M 122.1, m 111~113°C, 114°C, pK_1^{25} 3.56, pK_2^{25} 10.17。本品用乙醚-石油醚或水重结晶。其苦味酸盐的 m 为 169~171°C (从乙醇水溶液中结晶获得)。本品可用于肽的合成 [UV; Grammaticakis *Bull Chem Soc Fr* 109, 116 1956; Ginsberg and Wilson *J Am Chem Soc* 79 481 1957; Harnania and Irvine *Nature* 183 40 1959; Green and Saville *J Chem Soc* 3887 1956]。

3-吡啶甲脒 [1193-92-6] $C_6H_6N_2O$, M 122.1, m 150°C, pK_1^{20} 4.07, pK_2^{20} 10.39。本品用水结晶。

4-吡啶甲脒 [696-54-8] $C_6H_6N_2O$, M 122.1, m 129°C, pK_1^{20} 4.73, pK_2^{20} 10.03。本品用水结晶。

N-(2-吡啶甲酰基)苯并咪唑 [100312-29-6] $C_{13}H_9N_3O$, M 223.23, m 105~107°C。本品用己烷重结晶三次 [Fife and Przysistas *J Am Chem Soc* 108 4631 1986]。

2-吡啶硫醇 [2637-34-5] C_5H_5NS , M 111.2, m 127.4°C, 127~130°C, 130~132°C, pK_1^{20} -1.07, pK_2^{20} 9.97。如果本品不纯, 可将其溶解于氯仿中, 分别用稀乙酸及水洗涤后, 硫酸镁干燥, 减压蒸发溶剂, 剩余物用 * 苯或水重结晶。将本品用碘甲烷/氢氧化钠处理后可得到 2-硫甲基吡啶 (b 100~104°C/33mmHg) [Albert and Barlin *J Chem Soc* 2394 1959; Phillips and Shapiro *J Chem Soc* 584 1942]。

吡啶盐酸盐 [628-13-7] C_5H_6NCl , M 115.6, m 144°C, b 218°C。本品用氯仿/乙酸乙酯结晶, 并用乙醚洗涤。

吡哆醛盐酸盐 (吡哆胺盐酸盐; 吡哆醇; 维生素 B_6) 参见第 6 章的条目。

吡咯 [109-97-7] C_4H_5N , M 67.1, m 23.4°C, b 66°C/80mmHg, 129~130°C/760mmHg, d 0.966, n 1.5097, pK_1^{25} -4.4 (碳上的氢), pK_2^{25} 17.51 (氢氧化钾水溶液中, H Scale)。本品用氢氧化钠、氯化钙或硫酸钙干燥。从氯化钙中减压分馏。储存在氮气气氛中, 若露置于空气中会变为棕色, 使用前需再蒸一遍。

吡咯烷 (四氢化吡咯) [123-75-1] C_4H_9N , M 71.1, b 87.5~88.5°C, d 0.860, n 1.443, pK^{25} 11.31。本品用氧化钡或钠干燥, 在氮气气氛中分馏, 并通过填有玻璃螺旋物的 Todd 柱纯化, 参见第 224 页。

1-吡咯烷二硫代羧酸铵 [5108-96-3] $C_5H_{12}N_2S_2$, M 164.3, m 128~130°C, pK^{25} 3.25 (自由的酸)。将本品溶于甲醇后, 向其中加入乙醚, 重结晶两次纯化。也可以用乙醇重结晶纯化 [Synth and Polarography; Kitagawa and Taku *Bull Chem Soc Jpn* 64 2151 1973; Malissa and Schoffmann *Mikrochim Acta* 187 1955]。

α -D-吡喃木糖 [58-86-6] M 150.1, m 146~147°C, $[\alpha]_D^{20}$ -18.8° (c 4, H_2O)。本品通过用 80% EtOH 溶液或乙醇慢慢结晶来纯化, 接着在 60°C P_2O_5 存在下真空干燥。在装有 $CaSO_4$ 的真空器中储存。

α -吡喃酮 (2H-吡喃-2-酮) [504-31-4] $C_5H_4O_2$, M 96.1, m 5°C, 8~9°C, b 103~111°C/19~22mmHg, 110°C/26mmHg, 104°C/30mmHg, 115~118°C/37mmHg, 206~207°C/760mmHg, d (d_4^{20}) 1.1972, n (n_D^{20}) 1.5298, pK -1.14 (硫酸水溶液中)。将本品溶解于乙醚中, 用食盐水洗后, 硫酸钠干燥, 过滤, 蒸发溶剂, 剩余物减压蒸馏后再重蒸一遍。本品为无色液体 [Zimmermann et al. *Org Synth Coll Vol V* 982 1973; Nakagawa and Saegusa *Org Synth* 56 49 1977; Elderfield *J Org Chem* 6 566 1941]。其苦味酸盐的 m 为 106~107 (用乙醇结晶获得)。

γ -吡喃酮 (4H-吡喃-4-酮) [108-97-4] $C_5H_4O_2$, M 96.1, m 32.5~32.6°C, 33°C, 32~34°C, b 88.5°C/7mmHg, 91~91.5°C/9mmHg, 95~97°C/13mmHg, 105°C/23mmHg, 215°C/760mmHg, pK^{25} 0.10。本品通过真空蒸馏, 馏出液结晶纯化。本品具有吸湿性, 是非挥发性物质。其盐酸盐的 m 为 139°C (从乙醇中结晶得到), 其苦味酸盐的 m 为 130.2~130.3°C (从乙醇或水中结晶得到) [Mayer *Chem Ber* 90 2362 1957; IR: Jones et al. *Can J Chem* 37 2007 1959; Neelakantan *J Org Chem* 22 1584 1957]。

吡嗪 [290-37-9] $C_4H_4N_2$, M 80.1, m 47°C, b 115.5~115.8°C, $pK_1^{20} = 6.25$ (硫酸水溶液中), pK_2^{25} 1.1 (20°时为 0.51)。本品用水蒸气蒸馏再用水结晶, 通过区域熔融纯化。

2,3-吡嗪二羧酸 [89-01-0] $C_6H_4N_2O_4$, M 168.1, m 183~185°C (分解), $pK_1 < -2.0$, pK_2 0.9, pK_3 2.77 (2.20)。本品用水结晶, 100°C 干燥。

吡嗪羧酸 [98-97-5] $C_5H_4N_3O_2$, M 124.1, m 225~229°C (分解), pK^{25} 2.92。本品用水结晶纯化。

吡嗪酰胺 [98-96-4] $C_5H_5N_3O$, M 123.1, m 189~191°C (在 159°C 会缓慢升华), $pK = 0.5$ 。本品用水或乙醇结晶纯化。

吡唑 [288-13-1] $C_3H_4N_2$, M 68.1, m 70°C, pK^{25} 2.48。本品用石油醚、环己烷或水结晶纯化 [Barszcz et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 2025 1986]。

3,5-吡唑二羧酸 [3112-31-0] $C_5H_4N_2O_4$, M 174.1, m 287~289°C (分解), $pK_{Est(1)}$ 约 1.2 (羧基), $pK_{Est(2)}$ 约 3.7 (羧基), $pK_{Est(3)}$ 约 12 (氨基)。本品用水或乙醇结晶纯化。

蓖麻油酸 (dL-12-羟基油酸) [141-22-0] $C_{18}H_{34}O_3$, M 298.5, m 7~89°C (α 型), 5.0°C (γ 型), n 1.4717, pK_{Est} 约 4.5。本品以乙酰蓖麻醇酸甲酯的形式纯化 [Rider *J Am Chem Soc* 53 4130 1931], 在 180~185°C/0.3mmHg 条件下分馏, 接着将 87g 酯与 56g 氢氧化钾、25mL 水及 250mL 甲醇一起回流 10min。分出游离酸, 用丙酮于 -50°C 结晶, 小批产品用蒸馏提纯 b 180°C/0.005mmHg [Bailey et al. *J Chem Soc* 3027 1957]。

D-扁桃苷 (D-苦杏仁苷) [29883-15-6] M 457.4, m 214~216°C, $[\alpha]_D^{25} = -38^\circ$ (c 1.2, H_2O)。用水结晶。

扁桃酸 (苦杏仁酸; 苯乙醇酸; α -羟基苯乙酸) [S-(+)-17199-29-0; R-(-)-611-71-2] M 152.2, m 130~133°C, 133°C, 133.1°C (抽空的毛细管法), 133~133.5°C, $[\alpha]_{D_{40}}^{20}$ (+) 与 (-) 188° (c 5, H_2O), $[\alpha]_D^{20}$ (+) 与 (-) 155° (c 5, H_2O) 和 (+) 与 (-) 158° (c 5, Me_2CO), pK^{25} 3.41。本品用水、*苯或氯仿重结晶来纯化 [Roger *J Chem Soc* 2168 1932; Jamison and Turner *J Chem Soc* 611 1942]。其在 25°C 下水中的溶解度大约是 11% [Banks and Davies *J Chem Soc* 73 1938]。其 S-苄基异硫脲鎓盐 m 180°C (H_2O 结晶) 和 $[\alpha]_D^{25}$ (+) 与 (-) 57° (c 20, EtOH) [El Masri et al. *Biochem J* 68 199 1958]。

RS-扁桃酸 (RS-苦杏仁酸) [61-72-3] M 152.2, m 118°C, 120~121°C。通过索氏抽提器用 *苯 (约 6mL/g) 萃取来纯化, 然后将提取物结晶。也可以用氯仿结晶。其 S-苄基异硫脲鎓盐 m 169°C (166°C) (H_2O 结晶)。在室温下真空中干燥。

苄胺 [100-46-9] M 107.2, b 178°C/742mmHg, 185°C/768mmHg, d 0.981, n 1.5392, pK^{25} 9.33。用 NaOH 或 KOH 干燥, 然后于 N_2 气氛下蒸馏 (玻璃螺旋柱), 取中馏分。也可用 Zn 粉减压蒸馏。

苄胺盐酸盐 [3287-99-8] M 143.6, m 248°C (快速加热)。用水结晶。

N-苄基苯胺 (N-苄基苄胺) [103-32-2] M 183.4, m 36°C, b 306~307°C, d 1.061, pK^{25} 4.04。用石油醚 (b 60~80°C) 结晶 (约 0.5mL/g)。

2-苄基苯酚 [28994-41-4] M 184.2, m 54.5°C, b 312°C/760mmHg, 175°C/18mmHg, pK_{Est} 约 10.0。用 EtOH 结晶, 稳定构型 m 52°C, 不稳定构型 m 21°C。

4-苄基苯酚 (α -苄基对甲酚) [101-53-1] M 184.2, m 84°C, pK_{Est} 约 10.2。用水结晶。

4'-苄基苯乙酮 [782-92-3] M 210.3, m 73℃。用 EtOH (约 1mL/g) 结晶。

2-苄基吡啶 [101-82-6] M 169.2, b 98.5℃/4mmHg, d 1.054, n_D^{20} 1.5771, pK^{25} 5.13。用 NaOH 干燥数天后用 CaO 减压蒸馏, 再重蒸中馏分。

4-苄基吡啶 [2116-65-6] M 169.2, b 110.0℃/6mmHg, d 1.065, n_D^{20} 1.5814, pK^{25} 5.59。用 NaOH 干燥数天后用 CaO 减压蒸馏, 再重蒸中馏分。

苄基丙二酸 [616-75-1] M 194.2, m 121℃, pK_1^{25} 2.91, pK_2^{25} 5.87。用 * 苯结晶。

1-苄基-1-氮杂-12-冠醚-4 (10-苄基-1,4,7-三氮杂-10-氮杂环十二烷) [84227-47-4] M 265.4, b 122~125℃/0.03mmHg, 140~143℃/0.05mmHg, d_4^{20} 1.09, n_D^{20} 1.52, pK_{ex} 约 7.7。溶于 CH_2Cl_2 或 CCl_4 (1g/30mL), 用水 (30mL)、盐水 (30mL) 和水 (30mL) 洗后, MgSO_4 或 Na_2SO_4 干燥, 蒸除溶剂。 CH_2Cl_2 中的残余物用柱色谱分离纯化 (Al_2O_3 , 10% EtOAc 的己烷溶液洗脱), 蒸除溶剂, 收集正确的馏分, 蒸馏 (Kügelrohr)。25℃下钠盐复合物在干燥 MeOH 中的 $\lg K_{\text{Na}}$ 值为 2.08 [Tetrahedron Lett 26 151 1985; J Org Chem 53 5652 1988]。

N-苄基二甲胺 (*N,N*-二甲基苄胺) [103-83-3] M 135.2, b 66~67℃/15mmHg, 83~84℃/30mmHg, 98~99℃/24mmHg, d_4^{20} 0.898, n_D^{20} 1.516, pK^{25} 8.91。用 KOH 粒干燥, 在无 CO_2 的气氛下加 Zn 粉分馏。在 45% EtOH 溶液中的 pK^{25} 值为 8.25。于 N_2 气氛下真空保存。其苦味酸盐 m 94~95℃, 苦酮酸盐 m 151℃ (EtOH 结晶) [Chem Ber 63 34 1930; J Am Chem Soc 55 3001 1933; J Chem Soc 2845 1957]。四苯基硼酸盐 m 182~185℃ [Anal Chem 28 1794 1956]。

苄基二甲基十八烷基氯化铵 [122-19-0] M 442.2, m 63℃。用丙酮结晶。

2-苄基-1,3-二氧戊环 [101-49-5] M 164.2, b 98~99℃/1mmHg, 110℃/5mmHg, 137~138℃/34mmHg, 240~242℃/760mmHg, d_4^{20} 1.087, n_D^{20} 1.532。溶于 CH_2Cl_2 , 用 1mol/L NaOH 充分洗后 K_2CO_3 干燥, 过滤、蒸除溶剂, 短程蒸馏 (Kügelrohr)。也可用制备气相色谱法纯化 [Synthesis 808 1974; J Org Chem 34 3949 1969]。

4-(*N*-苄基)磺胺 [1709-54-2] M 262.3, m 175℃。用二氧杂环己烷/水结晶。

(-)-*N*-苄基-*N*-甲基麻黄碱离子溴化物 [苄基(2-羟基-1-甲基-2-苯乙基)二甲基溴化铵] [58648-09-2] M 350.3, m 209~211℃, 212~214℃, $[\alpha]_D^{20}$ -3.8° (c 1.45, MeOH), $[\alpha]_D^{20}$ -5.3° (c 1.45, MeOH)。用 MeOH/Et₂O 重结晶 [Justus Liebigs Ann Chem 710 1978]。其氯化物用 EtOAc/正己烷结晶, m 198~199℃, $[\alpha]_D^{25}$ -8.67° (c 1.45, MeOH) [J Chem Soc, Perkin Trans 1 574 1981]。

苄基氯 [100-44-7] M 126.6, m 139℃, b 63℃/8mmHg, d 1.100, n 1.538。用 MgSO_4 或 CaSO_4 干燥, 或与新制 Ca 屑回流, 再减压分馏, 收集中馏分, 用 CaH_2 或 P_2O_5 保存。也可用氧化铝柱色谱纯化。或者, MgSO_4 干燥后真空蒸馏。中馏分通过几次冷冻-解冻过程除气后用“独立分馏柱”(抽真空, 于 10^{-6} mmHg 密封)于蒸汽浴中分馏, 保留中馏分, 最后的样品再真空蒸馏, 保留中馏分。纯度 >99.9% (在 GLC 中无其他杂峰出现, 且此结构的 NMR 谱恒定) [Mohammed and Kosower J Am Chem Soc 93 1709 1971]。为刺激物, 具有强催泪作用。

N-苄基- β -氯代丙酰胺 [24752-66-7] M 197.7, m 94℃。用 MeOH 结晶。

1-苄基-4-嘧啶酮 [3612-20-2] M 189.3, b 107~108℃/0.2mmHg, 114~116℃/0.3mmHg, 143~146℃/5mmHg, 157~158℃/11mmHg, d 1.059, n 1.538。若物理性质显示有污染物存在, 则将其溶于最小体积量

的水中,用KOH溶液将其强碱化,甲苯提取数次, K_2CO_3 干燥、过滤、蒸除溶剂后残余物于高真空蒸馏(浴温 $160\sim 190^\circ\text{C}$),重蒸[J Chem Soc 3173 1957; J Am Chem Soc 53 1030 1930]。其盐酸盐 m $159\sim 161^\circ\text{C}$ (Me_2CO+Et_2O 结晶),其苦味酸盐 m $174\sim 182^\circ\text{C}$ (Me_2CO+Et_2O 结晶) [Helv Chim Acta 41 1184 1958]。

O-苄基羟胺盐酸盐 [2687-43-6] M 159.6, m $234\sim 238^\circ\text{C}$ (升华), pK_{a} 约 5.9。用水或 EtOH 重结晶。

3-苄基-5-(2-羟乙基)-4-甲基噻唑啉离子氯化物 [4568-71-2] M 269.8, m $142\sim 144^\circ\text{C}$, $145\sim 147^\circ\text{C}$ 。用 EtOH 或水重结晶纯化。若置于 125°C 浴中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热, m $140.5\sim 141.4^\circ\text{C}$ [J Biol Chem 167 699 1947; J Am Chem Soc 79 4386 1957]。

苄基三丁基溴化铵 [25316-59-0] M 356.4, m $169\sim 171^\circ\text{C}$, $174\sim 175^\circ\text{C}$ 。用 EtOAc/EtOH 和 EtOH/ Et_2O 重结晶 [J Am Chem Soc 73 4122 1951, 81 3264 1959]。

苄基三甲基氯化铵 [56-93-9] M 185.7, m $238\sim 239^\circ\text{C}$ (分解)。60%水溶液于真空蒸汽浴蒸除溶剂至干燥,然后放置于有适合脱水剂的真空干燥器中。将固体残余物溶于少量沸腾的绝对乙醇,加入等体积乙醚沉淀、冷却。洗涤后沉淀于真空干燥 [Karusch J Am Chem Soc 73 1246 1951]。

苄基三甲基羟胺 [100-85-6] M 167.3, d 0.91。所给 38% 的溶液经脱色(活性炭)后,减压蒸除溶剂得糊状物,最后于 $75^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$ 干燥。用 P_2O_5 于真空干燥器中持续干燥得无水产物。

N-苄基叔丁胺 (N-叔丁基苄胺) [3378-72-1] M 163.3, b $91^\circ\text{C}/12\text{mmHg}$, $109\sim 110^\circ\text{C}/25\text{mmHg}$, $218\sim 220^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{20} 0.899, n_D^{25} 1.4942, pK_{a}^{25} 10.19。溶于乙醚, KOH 粒干燥,过滤、于 N_2 气氛下(以避免与空气中的 CO_2 反应)分馏。其盐酸盐 m $245\sim 246^\circ\text{C}$ (分解) ($MeOH+Me_2CO$ 结晶),高氯酸盐 m $200\sim 201^\circ\text{C}$ [J Am Chem Soc 80 4320 1958]。

S-(+), R-(-)苄基缩水甘油醚 (1-苄氧基环氧乙烷) [S:14618-80-5] [R:16495-13-9] M 164.2, b $68^\circ\text{C}/10^{-4}\text{mmHg}$, $105^\circ\text{C}/0.4\text{mmHg}$, d_4^{20} 1.072, n_D^{20} 1.517, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ {+} 和 {−} 5.5° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ {+} 和 {−} 5.1° (c 5, 甲苯), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ {+} 和 {−} 1.79° (c 5.02, $CHCl_3$), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ {+} 和 {−} 15.3° (纯)。醚的乙酸乙酯溶液用 Na_2SO_4 干燥,再用快速色谱法纯化,石油醚/乙酸乙酯 (5:1) 洗脱。然后用短程蒸馏器(Kügelrohr)蒸馏,得无色液体。或者,溶于 $CHCl_3$,水洗后 Na_2SO_4 干燥,蒸除溶剂后用硅胶柱色谱法纯化 [J Chem Soc 1021 1967; Heterocycles 16 381 1981; Org Synth 69 82 1990; Synthesis 539 1989; Chem Pharm Bull Jpn 39 1385 1991]。

苄基溴 [100-39-0] M 171.0, m -4°C , b $85^\circ\text{C}/12\text{mmHg}$, $192^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d 1.438, n 1.575。依次用浓硫酸(小心)、水、10% Na_2CO_3 或 $NaHCO_3$ 溶液洗,再用水洗。用 $CaCl_2$ 、 Na_2CO_3 或 $MgSO_4$ 干燥,于暗处减压分馏。也可于 10^{-6}mmHg 充分除气,再于暗处精馏。所得物质 λ_{max} ($MeCN$): 226nm (ϵ 8200) [Mohammed and Kosower J Am Chem Soc 93 2709 1971]。有极强的催泪作用,于通风橱中操作。

N-苄基-N-乙基苯胺 [92-59-1] M 221.3, b $212\sim 222^\circ\text{C}/54\text{mmHg}$, $285\sim 286^\circ\text{C}/710\text{mmHg}$, $312\sim 313^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$ (分解), d_4^{20} 1.029, n_D^{20} 1.595, pK_{a} 约 4.6。用 KOH 粒干燥,分馏。其苦味酸盐用 * 苯结晶得黄色柠檬晶体, m $126\sim 128^\circ\text{C}$ (于 120°C 软化) [J Chem Soc 303 1951; IR; J Chem Soc 760 1958]。

苄基乙基酮 (1-苄基-2-丁酮) [1007-32-5] M 148.2, b $49\sim 49.5^\circ\text{C}/0.01\text{mmHg}$, $66\sim 69^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$, $83\sim 85^\circ\text{C}/5\text{mmHg}$, $101\sim 102^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$, $229\sim 233^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{20} 0.989, n_D^{20} 1.5015。用高效柱分馏纯化。可转化为肟,蒸馏, b $117\sim 118^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$, $145\sim 146^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$, d_4^{25} 1.036, n_D^{25} 1.5363, 分解肟,再将酮重蒸。也可通过半卡巴腓纯化, m $154\sim 155^\circ\text{C}$ [J Am Chem Soc 77 5655 1955; J Org Chem 15 8 1950]。

苄基-2-乙酰氨基-4,6-O-亚苄基-2-脱氧- α -D-吡喃葡萄糖苷 [13343-63-0] M 399.4, m $256\sim 261^\circ\text{C}$, $263\sim$

264℃, $[\alpha]_D^{26} + 120^\circ$ (c 1, 吡啶)。用冷异丙醇洗, 用二氧六环/异丙醇结晶 [J Org Chem 32 2759 1967]。

S-苄基异硫脲离子氯化物 [538-28-3] *M* 202.7, 两种型, *m* 150 和 175℃, pK_{ext} 约 9.8 (游离碱)。用 0.2mol/L HCl (2mL/g) 或 EtOH 结晶, 空气中干燥。

苄腈 [100-47-0] *M* 103.1, *f* -12.9℃, *b* 191.1℃, *d* 1.010, *n* 1.528。用 CaSO_4 、 CaCl_2 、 MgSO_4 或 K_2CO_3 干燥, 再与 P_2O_5 于全玻璃仪器中减压蒸馏 (*b* 69℃/10mmHg), 收集中馏分。用 CaH_2 蒸馏会导致溶剂部分分解。异腈的去除: 用浓 HCl 预处理直至无异腈味, 然后再用 K_2CO_3 预干燥 (此过程也可除去胺)。

蒸气蒸馏 (以除去少量腈)。此蒸馏物用乙醚提取, 用稀 Na_2CO_3 洗, CaCl_2 干燥过夜, 蒸除溶剂。残余物于 40mmHg 压力下蒸馏 (*b* 96℃) [Kice, Perham and Simons J Am Chem Soc 82 834 1960]。

经无水 AlCl_3 处理, 然后于 40~50℃ 真空快速蒸馏可得导电级苄腈 (比电导率 $2 \times 10^{-8} \text{ m}\Omega$)。经碱洗和 CaCl_2 干燥后于 35℃ 真空蒸馏数次, 再用部分冷冻法分离重结晶数次。用良好分散的活性氧化铝干燥, 随需取用 [Van Dyke and Harrison J Am Chem Soc 73 402 1951]。

苄硫醇 [100-53-8] *M* 154.2, *b* 70.5~70.7℃/9.5mmHg, *d* 1.058, *n* 1.5761, pK_{a}^{25} 9.43。通过汞盐纯化 [Kern J Am Chem Soc 75 1865 1953], 用 * 苯结晶得针状晶体 (*m* 121℃), 溶于 CHCl_3 。通 H_2S 气使硫醇再生。过滤掉 HgS 沉淀, 用 CHCl_3 充分洗涤。将滤液与洗涤液合并, 蒸除溶剂除去 CHCl_3 , 残余物减压蒸馏 [Mackle and McClean Trans Faraday Soc 58 895 1962]。

苄硫醚 [538-74-9] *M* 214.3, *m* 50℃。见二苄硫醚。

苄醚 [103-50-4] *M* 198.3, *b* 298℃, 158~160℃/0.1mmHg, *d* 1.043, *n* 1.54057。与 Na 回流, 再减压蒸馏。也可用部分冷冻法纯化。

苄脒 [618-39-3] *M* 120.2, *m* 64~66℃, pK_{a}^{20} 11.6。用 5mol/L NaOH 处理, 再从氯化物中释放出来。用乙醚提取。真空升华。

苄氯铵 [121 54 0] *M* 448.1, *m* 164~166℃。用 MeOH/ Et_2O (1:9) 结晶。

S-(一)-3-苄氧基-1,2-丙二醇 [17325-85-8] *M* 182.2, *m* 24~26℃, *b* 117~118℃/10⁻⁴mmHg, 115~116℃/0.02mmHg, 121~123℃/0.2mmHg, d_4^{20} 1.1437, n_D^{20} 1.5295, $[\alpha]_D^{25} - 5.9^\circ$ (纯)。反复分馏纯化 [J Biol Chem 193 835 1951, 230 447 1958]。

苄氧基-2-丁酮 [6278-91-7] *M* 178.2, *b* 90~92℃/0.1mmHg, 88~91℃/0.5mmHg, 121~126℃/5mmHg, d_4^{20} 1.0275, n_D^{20} 1.5040。溶于 CHCl_3 , 依次用水、饱和 NaHCO_3 溶液和水洗, MgSO_4 干燥, 蒸除溶剂 CHCl_3 , 分馏 [J Am Chem Soc 79 2316 1957]。

苄氧基甲酰氯 (氯甲酸苄酯) [501-53-1] *M* 170.6, *b* 103℃/20mmHg, *d* 1.195, *n* 1.5190。商品纯度高于 95%, 可能含有一些甲苯、苄醇、苄基氯和 HCl。长期存放 (如 4℃ 下 2 年) Greenstein 和 Winitz [The Chemistry of the Amino Acids Vol 2 p890, J Wiley and Sons NY, 1961] 推荐用干燥空气流吹扫, 过滤、用硫酸钠保存以除去分解产生的 CO_2 和 HCl。用低于 85℃ 的油浴进一步蒸馏, 因 Thiel 和 Dent [Annalen 301 257 1898] 指出, 氯甲酸苄酯于 100℃ 缓慢脱羧, 于 155℃ 剧烈脱羧生成苄基氯。在温度低于 85℃ 的条件下于高真空重蒸所得产品的 NMR 谱峰与 (标准) 氯甲酸苄酯的相比无其他杂峰出现。产品催泪、有毒。

苄氧基乙酰氯 [19810-31-2] *M* 184.6, *b* 81℃/0.2mmHg, 84~97℃/0.4mmHg, 105~107℃/5mmHg, d_4^{20} 1.19, n_D^{20} 1.523。检查 IR 光谱是否有 OH 吸收带, 若有, (说明) 产品有可能被水解产物游离酸污染。加入草酰氯 (加入量取决于被污染程度, 需鉴定, 约 3mol) 在无水条件下于 50℃ 加热 1h, 分馏 2 次, *b* 81℃/0.2mmHg (浴温 81℃), 过度加热会导致分解, 得苄基氯。在 CHCl_3 溶液中加入苯胺得酰苯胺 *m* 49℃

[*Helv Chim Acta* 16 1130 1933]。

5-苄氧基吡啶 [1215-59-4] *M* 223.3, *m* 96~97°C, 100~103°C, 104~106°C, *pK* < 0。用 * 苯-石油醚或石油醚重结晶。其苦味酸盐用 * 苯结晶得红色晶体, *m* 142~143°C [*Chem Ind (London)* 1035 1953; *J Am Chem Soc* 76 5579 1954; 荧光谱: *Biochem J* 107 225 1968]。

N-苄氧羰基甘氨酸基-L-丙胺酰胺 [17331-79-2] *M* 279.3, *m* > 200°C 分解。用 EtOH/Et₂O 重结晶。

N-苄氧羰基-N'-甲基-L-丙胺酰胺 [33628-84-1] *M* 236.3, *m* > 200°C 分解。用 EtOAc 重结晶。

苄乙醚 [539-30-0] *M* 136.2, *b* 186°C, 65°C/10mmHg, *d* 0.949, *n* 1.4955。用 CaCl₂ 或 NaOH 干燥, 然后分馏 [*J Am Chem Soc* 78 6079 1956]。

变胺蓝 RT [4477-28-5] *M* 293.3, CI 37240, $\lambda_{\max}$ 377nm。将 10g 该物质溶解在 100mL 热水中, 加入亚硫酸氢钠 0.4g, 然后加 1.5g 活性炭, 热过滤。最后向这个无色或微黄色滤液中加入饱和 NaCl 溶液, 混合后冷却, 针状晶体析出, 用冷水洗涤。在室温下干燥, 在黑色的瓶中保存 (有光敏性) [*Erdey Chem Analyst* 48 106 1959]。

表雄(甾)酮 [481-29-8] *M* 290.4, *m* 172~173°C, $[\alpha]_{546}^{25} + 115^{\circ}$ (*c* 1, MeOH)。用 EtOH 溶液结晶。

D-别苏氨酸 (2R,3R-(-)-异构体) [24830-94-2] *M* 119.1, *m* 272~273°C (分解), 276°C (分解), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 9.1^{\circ}$ (*c* 3.9, H₂O), *pK*₁²⁵ 2.11, *pK*₂²⁵ 9.10。用乙醇溶液或 50% 乙醇溶液重结晶 [*J Chem Soc* 62 1950; *J Am Chem Soc* 194 455 1952; IR; Greenstein & Winitz *The Chemistry of the Amino Acids* J. Wiley, Vol 3 1961]。

(-)-别香橙烯 [25246-27-9] *M* 204.4, *b* 96°C/2mmHg, 265~267°C/760mmHg, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 22^{\circ}$ (纯), *d*₄²⁰ 0.923, *n*_D²⁰ 1.501。与 Na 分馏。IR 谱峰 6.06 和 11.27 μ 归属为 C—CH₂ 振动吸收 [*J Chem Soc* 715 1953; cf *J Am Chem Soc* 91 6473 1969]。

5 α -别孕烷-3 α ,20 α -二醇 [566-58-5] *M* 320.5, *m* 248~248.5°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 17^{\circ}$ (*c* 0.15, EtOH)。用乙醇结晶。

冰醋酸 (乙酸) [64-19-7] *M* 60.1, *m* 16.6°C, *b* 118°C, *d* 1.049, *n* 1.37171, *n*_D²⁵ 1.36995, *pK*₁²⁵ 4.76。通常杂质为痕量的乙醛和其他可氧化的物质和水 (冰醋酸极易吸湿。含 0.1% 的水即可使其熔点降低 0.2°C)。纯化: 加入乙酸酐使之与水反应, 在 CrO₃ 的存在下 (2g/100mL) 在刚刚低于其沸点的温度加热 1h, 然后分馏 [Orten and Bradfield *J Chem Soc* 960 1924, 983 1927], 亦可用 2%~5% (质量分数) KMnO₄ 代替 CrO₃, 加热回流 2~6h。痕量水的去除: 加入四乙酰硼砂 (将质量比为 1:5 的硼酸与乙酸酐加热至 60°C, 冷却, 过滤制得) 回流, 然后蒸馏 [Eichelberger and La Mer *J Am Chem Soc* 55 3633 1933]。亦可用 0.2g% 的 2-萘磺酸为催化剂, 与乙酸酐回流 [Orten and Bradfield *J Chem Soc* 983 1927], 其他合适的干燥剂还包括 CuSO₄ 和三乙酸铬, P₂O₅ 将一些乙酸转变为酐, 与不含噻吩的 * 苯或乙酸丁酯共沸蒸馏除去水 [Bird-whistell and Griswold *J Am Chem Soc* 77 873 1955], 或用部分冷冻法纯化。

快速纯化方法: 加入 5% 乙酸酐和 2% CrO₃, 回流, 分馏。

(±)-冰片 [6627 72-1] *M* 154.3, *m* 130°C (分解)。用石油醚 (*b* 60~80°C) 结晶。

丙氨酸 (RS) [302-72-7] *M* 89.1, *m* 295~296°C, (S) [56-41-7] *m* 297°C (分解), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 14.7^{\circ}$ (1mol/L HCl), *pK*₁²⁵ 2.34, *pK*₂²⁵ 9.87。用水或乙醇溶液结晶, 如: 用 25% 的乙醇水溶液结晶, 再用 62.5% 的乙醇重结晶, 晶体用乙醇洗后于 P₂O₅ 真空干燥器中干燥至恒重 [Gutter and Kegeles *J Am Chem Soc* 75 3893 1953]。杂质多为 2,2'-亚氨基二丙酸。

β -丙氨酸 [107-95-9] M 89.1, m 205°C (分解), pK_1^{25} 3.55, pK_2^{25} 10.24。在热的饱和溶液中加入4倍体积分量的绝对乙醇后过滤、冰浴冷却结晶。同法重结晶,最后在其温热的50%乙醇饱和溶液中加入4倍体积分量的绝对乙醇,冰浴冷却结晶。晶体于 P_2O_5 真空干燥器中干燥 [Donovan and Kegeles *J Am Chem Soc* 83 255 1961]。

β -丙醇酸内酯 [57-57-8] $C_3H_4O_2$, M 72.1, b 83°C/45mmHg, d 1.150, n_D^{25} 1.4117。本品在钠存在条件下减压分馏纯化。本品致癌。

1,2-丙二胺 [78-90-0] $C_3H_{10}N_2$, M 74.1, b 120.5°C, d 0.868, n 1.446, pK_1^{25} 6.61, pK_2^{25} 9.82。本品用甲苯共沸物蒸馏纯化 [Horton, Thomason and Kelly *Anal Chem* 27 269 1955]。

1,2-丙二醇 [57-55-6] $C_3H_8O_2$, M 76.1, b 104°C/32mmHg, d 1.040, n 1.433。本品先用硫酸钠干燥,倾出后减压蒸馏纯化。

1,3-丙二醇 [504-63-2] $C_3H_8O_2$, M 76.1, b 110~122°C/12mmHg, d 1.053, n ($n_D^{18.5}$) 1.4398。本品可用碳酸钾干燥后,减压蒸馏纯化。更通用的纯化方法是:用苯甲醛将其转化为2-苯基-1,3-二噁烷(m 47~48°C),接着用0.5mol/L的盐酸(3mL/g)摇晃15min,室温静置过夜,使2-苯基-1,3-二噁烷分解。用碳酸钾中和后,苯甲醛通过蒸馏除去,二醇仍留在水溶液中,持续用氯仿萃取一天。萃取液用碳酸钾干燥后,氯仿蒸发,再蒸馏得到二醇 [Foster, Haines and Stacey *Tetrahedron* 6 177 1961]。

丙二腈 [109-77-3] M 66.1, m 32~34°C, b 109°C/20mmHg, 113~118°C/25mmHg, 220°C/760mmHg。本品用水、乙醇、*苯或氯仿结晶。在 P_2O_5 真空下蒸馏,储存 [Bernasconi et al. *J Am Chem Soc* 107 7692 1985; Gratenhuis *J Am Chem Soc* 109 8044 1987]。

丙二酸 [141-82-2] M 104.1, m 136°C, pK_1^{25} 2.58, pK_2^{25} 5.69。本品用*苯/乙醚(1:1)加5%石油醚(b 60~80°C)进行结晶,用乙醚洗涤,然后用水或丙酮重结晶。用浓硫酸于真空下干燥。

丙二酸二甲酯 [15014-25-2] M 284.3, b 188~190°C/0.2mmHg, 193~196°C/1mmHg, d_4^{20} 1.158, n_D^{20} 1.5452。溶于甲苯中,用 $NaHCO_3$ 溶液洗,再用水洗, $MgSO_4$ 干燥,过滤,蒸除溶剂后蒸馏 [Ginsburg and Pappo *J Am Chem Soc* 75 1094 1953; Baker et al. *J Org Chem* 17 77 1952]。

丙二酸二乙酯 [105-53-3] M 160.2, b 92°C/22mmHg, 198~199°C/760mmHg, d 1.056, d^{25} 1.0507, n 1.413。如果产品十分不纯(IR和NMR检测),将酯(250g)与绝对EtOH(125mL)和浓硫酸(75mL)用气浴加热36h,然后减压分馏。此外减压分馏并收集沸点稳定的中间馏分。

丙二酸叔丁乙酯 [32864-38-3] M 188.2, b 83~85°C/8mmHg, 93~95°C/17mmHg, 107~109°C/24mmHg, d_4^{25} 0.994, n_D^{24} 1.4150。杂质多为丙二酸单乙酯,检查其IR光谱于 $3330cm^{-1}$ 是否有OH吸收宽峰。在约50g产品中加入冰冷的NaOH溶液(50g/200mL水+200g冰),旋动溶液几次(若需要可滤除冰),置于分液漏斗中,用75mL×2乙醚萃取,萃取液用 $MgSO_4$ 干燥(鉴于痕量酸的存在即可分解酯的叔丁基团,因此蒸馏瓶必须用NaOH溶液洗过,再用水冲洗,干燥),蒸馏前加入一些 K_2CO_3 或 MgO 以抑制分解,用10cm维氏柱减压蒸馏。剧烈发泡的分解过程很明显,因其是自催化的分解反应,加速过程中不可避免出现分解,除非停止蒸馏,用碱再次洗蒸馏瓶 [*J Am Chem Soc* 66 1287 1944, 64 2714 1942; *Org Synth Coll Vol IV* 417 1963; *Org Synth* 37 35 1957]。

丙二酸乙酯单酰胺 [7597-56-0] M 131.1, m 47~50°C, 49.5~50°C, 50°C, b 130~135°C/2mmHg。用乙醚结晶,或使其水溶液缓慢蒸发得无色晶体 [Snyder and Elston *J Am Chem Soc* 76 3039 1954; McAlvain and Schroeder *J Am Chem Soc* 71 45 1949; Rising et al. *J Biol Chem* 89 20 1930]。

丙二烯 [463-49-0] M 40.1, m -146°C , b -32°C 。在液氮中冷冻, 抽气后解冻, 此过程重复数次, 然后将丙二烯于甲基环己烷-液氮浴中冷冻, 抽气一段时间, 液用 HPLC 纯化 [Cripps and Kiefer *Org Synth* 42 12 1962]。

丙二酰胺 [108-13-4] M 102.1, m 170°C 。本品用水结晶。

1-丙基-3-(对氯苯磺酰基)脲 [94-20-2] $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, M 260.7, m $127\sim 129^{\circ}\text{C}$ 。本品用乙醇水溶液结晶。

6-丙基-2-硫尿嘧啶 (丙硫尿嘧啶) [51-52-5] $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$, M 170.2, m $218\sim 220^{\circ}\text{C}$, pK_1^{21} -6.54 (硫酸水溶液中), pK_2^{21} -4.22 (硫酸水溶液中), pK_3^{21} 8.25 (4%乙醇水溶液中)。本品用水重结晶纯化 (20°C 时为 1/900, 100°C 时为 1/100)。在甲醇中的最大紫外吸收波长 (λ_{max}) 为 277nm [Anderson et al. *J Am Chem Soc* 67 2197 1945; Vanderhaegue *Bull Soc Chim Belg* 59 689 1950]。

丙腈 [107-12-0] $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$, M 55.1, b 97.2°C , d 1.407, n^{15} 1.36812, n^{20} 1.36132。本品用 20% 稀盐酸或浓盐酸摇晃直至没有异腈化物的味道, 再用水及碳酸钾水溶液洗涤。先用硅胶或 linde 4A 分子筛预干燥后, 再用氯化钙搅拌干燥, 直至无氢气产生, 接着将其倾出后, 从五氧化二磷中蒸出 (每升不超过 5g 五氧化二磷, 减少凝胶的生成)。最后用氯化钙 (每升 5g 氯化钙) 回流后, 缓慢从中蒸出, 注意避免湿气。

1-丙硫醇 [107-03-9] $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$, M 76.1, b $65.3^{\circ}\text{C}/702\text{mmHg}$, d (d^{25}) 0.83598, n (n^{25}) 1.43511, pK^{20} 10.82。将本品的 20% 氢氧化钠水溶液用少量苯萃取后, 用水蒸气蒸馏直至澄清。冷却, 溶液稍微用 15% 硫酸酸化, 硫醇被蒸出后, 用无水硫酸钙或氯化钙干燥, 再在氮气气氛中分馏纯化 [Mathias and Filho *J Phys Chem* 62 1427 1958]。也可以在水蒸气蒸馏完后直接向剩余物中加入稀盐酸, 释放出硫醇。直接从烧瓶中蒸出后, 将水分走, 硫醇用硫酸钠干燥, 再在氮气气氛下蒸馏纯化。

2-丙硫醇 (异丙硫醇) [75-33-2] $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$, M 76.1, b $49.8^{\circ}\text{C}/696\text{mmHg}$, d (d^{25}) 0.80895, n (n^{25}) 1.42154, pK^{25} 10.86。本品的纯化方法参见 1-丙硫醇的纯化方法。

丙炔 [74-99-7] C_3H_4 , M 40.1, m -101.5°C , b $-23.2^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d (d^{-50}) 0.7062, n (n^{-40}) 1.3863。本品用气相制备色谱纯化。

丙炔醛 [123-38-6] $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$, M 58.1, b $48.5\sim 48.7^{\circ}\text{C}$, d 0.804, n 1.3733, n^{25} 1.37115。本品用硫酸钙或氯化钙干燥, 在氮气条件下或微量对苯二酚存在条件下分馏, 以免被氧化。Blacet and Pitts [*J Am Chem Soc* 74 3382 1952] 反复真空蒸馏中间馏分直至冷却到 -80°C 时没有固体聚合物存在。储存在含硫酸钙的干燥器中。

丙炔酸甲酯 [922-67-8] M 84.1, b $100^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, $102^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, $103\sim 105^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d 0.945, n 1.4080。本品通过分馏并收集中间馏分来提纯。注意丙炔酸有一个高沸点 [$144^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$]。具催泪作用。

1,2,3-丙三胺盐酸盐 [游离碱 21291-99-6] M 198.7, m 250°C , pK_1^{20} 3.72, pK_2^{20} 7.95, pK_3^{20} 9.59。本品用乙醇结晶。

丙三羧酸 (1,2,3-三羧基丙烷) [99-14-9] M 176.1, m 166°C , pK_1^{25} 3.47, pK_2^{25} 4.54, pK_3^{25} 5.89。本品用乙醇结晶。

丙酸 [79-09-4] $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, M 74.1, b 141°C , d 0.992, n 1.3865, n^{25} 1.3843, pK_1^{25} -6.8 (H_0 Scale, 硫酸水溶液中), pK_2^{25} 4.88。本品用硫酸钠干燥或分馏, 再用少量高锰酸钾晶体回流后, 再蒸一遍纯化。也可将其转化为乙基酯后, 分馏再水解纯化 [Bradbury *J Am Chem Soc* 74 2709 1952]。丙酸可在三氧化铬存在条件

下(作催化剂),用一定量的苯甲酸酐(等于所含水量)加热0.5h再分馏纯化 [Cham and Israel *J Chem Soc* 196 1960]。

丙酸酐 [123-62-6] $C_6H_{10}O_5$, M 130.2, b 67°C/18mmHg, 168°C/780mmHg, d 1.407, n 1.012。本品先用五氧化二磷摇晃几分钟后蒸馏纯化。

丙酸羧九甾酮 [57-85-2] $C_{22}H_{32}O_3$, M 344.5, m 118~122°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 100^\circ$ (c 1,1,4-二氯杂环己烷中)。本品用乙醇水溶液结晶。

丙酸甲酯 [554-12-1] M 88.1, b 79.7°C。用饱和的氯化钠溶液洗涤,然后用碳酸钠干燥并由五氧化二磷蒸馏(这样可以除去游离酸和醇)。丙酸甲酯还可用无水硫酸铜干燥。

丙酸乙酯 [105-37-3] M 102.1, b 99.1°C, d 0.891, n_D^{15} 1.38643, n 1.38394。用无水 $CuSO_4$ 处理, N_2 气氛下蒸馏。

丙酸正丙酯 [106-36-5] $C_6H_{12}O_2$, M 120.2, b 122°C, d 0.881, n 1.393。本品用无水硫酸铜处理后,再在氮气气氛中蒸馏纯化。

丙酮 [67-64-1] M 58.1, b 56.2°C, d 0.791, n 1.35880, $pK_a^{25} - 6.1$ (碱性,单质子化), pK_a^{25} 20.0 (酸性)。工业上制备丙酮为异丙醇催化脱氢法,可获得较纯产品。分析纯试剂的有机杂质一般少于1%,但含水量可到1%。干燥的丙酮略吸湿。主要的有机杂质为由醛缩合产生的异亚丙基丙酮,可用无水 $CaSO_4$ 、 K_2CO_3 或 4A Linde 分子筛干燥,然后蒸馏。硅胶和氧化铝,或弱酸性、碱性干燥剂会使丙酮发生醛缩合反应,因此用这些试剂会使其水含量增加。若用 P_2O_5 或钠汞齐时也会有同样效果。无水 $MgSO_4$ 对其干燥无效, $CaCl_2$ 会与其生成加成化合物。燥石膏(无水硫酸钙)仅为醛醇反应提供最小量的酸和碱性催化,建议作为此试剂的干燥剂 [Coetzee and Siao *Inorg Chem* 14v 2 1987; Riddick and Bunger *Organic Solvents* Wiley-Interscience, N. Y., 3rd ed. 1970]。将无水硫酸钙与丙酮(25g/L)振荡数小时后,倾析出液体加入装有新的无水硫酸钙(10g/L)用高效柱蒸馏(通无水硫酸钙干燥管)。平衡水含量约0.01mol/L。无水 $Mg(ClO_4)_2$ 遇丙酮蒸气会爆炸,不可用于干燥丙酮。

丙酮中有机杂质的去除:将4g $AgNO_3$ 的30mL水溶液加入到1L丙酮中,再加入10mL 1mol/L $NaOH$,振荡10min,过滤、无水硫酸钙干燥,蒸馏 [Werner *Analyst (London)* 58 335 1933];或者,在丙酮回流过程中逐批加入少量 $KMnO_4$,直到溶液持续呈紫色,然后干燥,蒸馏;亦可与 CrO_3 回流,与溴甲烷于35°C共沸蒸馏,再用乙酰氯处理以除去丙酮中的甲醇。

少量丙酮可通过(转化为)NaI加成化合物纯化:将100g NaI细粉溶于400g沸腾的丙酮中,再用冰盐浴冷却至-8°C,滤出 $NaI \cdot 3Me_2CO$ 晶体,于烧瓶中温热,即可蒸馏出丙酮(此法比用亚硫酸氢盐加成化合物法更方便)。也可用气相色谱法(20%游离脂肪酸的酞酸酯, Chromosorb P)于100°C纯化。

用于干燥丙酮的干燥剂功效参见文献 [Burfield and Smithers *J Org Chem* 43 3966 1978]。丙酮中的水含量可由修正的 Karl Fischer 滴定法测定 [Koupparis and Malmstadt *Anal Chem* 54 1914 1982]。

快速纯化方法:无水硫酸钙干燥,蒸馏。

1,3-丙酮二羧酸(β 酮戊二酸) [542-05-2] M 146.1, m 138°C (分解), pK_a^{25} 3.10。用乙酸乙酯结晶, P_2O_5 干燥下储存。在热水中会脱羧。

丙酮基丙酮(2,5-己二酮) [110 13 4] M 114.2, m -9°C, b 76~78°C/13mmHg, 88°C/25mmHg, 137°C/150mmHg, 188°C/760mmHg, d_4^{20} 0.9440, n_D^{20} 1.423, pK 18.7。纯化:溶于乙醚中,加入 K_2CO_3 [二酮的25% (质量分数)] 搅拌,过滤,用无水 Na_2SO_4 (不可用 $CaCl_2$) 干燥,过滤,蒸除溶剂,真空蒸馏,然后用30cm的 Vigreux 柱重蒸(油浴温度150°C)。与水 and 乙醇皆互溶。其二酮 m 137°C (用*苯结晶得片状晶体),单酮 b 130°C/11mmHg, 2,4-二硝基苯腈(用 EtOH 结晶得红色针状晶体) m 210~212°C [Chem Ber 22 2100 1989; 烯醇含量见 *J Org Chem* 19 1960 1954]。

丙酮氰醇 (2-甲基-2-羟基丙腈) [75-86-5] M 85.1, b 48°C/2.5mmHg, 68~70°C/11mmHg, 78~82°C/15mmHg, d_4^{20} 0.93。用无水 Na_2SO_4 干燥, 以尽可能快的速度进行真空蒸馏以避免分解。舍弃 78~82°C/15mmHg 以下的馏分, 存于暗处。因过程伴有 HCN (有毒), 故应于通风橱中进行操作 [Org Synth Col. Vol. II 7 1940]。

丙酮酸 [127-17-3] $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, M 88.1, m 13°C, b 65°C/10mmHg, pK^{25} 2.39 (2.60)。将本品蒸馏两次后, 再通过部分冷冻分步结晶纯化。

丙酮酸乙酯 [617-35-6] M 116.1, m -50°C, b 44~45°C/10mmHg, 56°C/20mmHg, 63°C/23mmHg, 69~71°C/42mmHg, 155.5°C/760mmHg, d_4^{20} 1.047, n_D^{20} 1.4052。将酯与 10mL 饱和 CaCl_2 溶液振荡数次以除去乙酸乙酯, 离心分离有机层, 倾析, 过滤, 减压蒸馏。少量产品通过亚硫酸氢盐加合物纯化: 将酯 (2.2mL) 与饱和 NaHSO_3 溶液 (3.6mL) 振荡, 当晶体快速分离 (若加入品种更显著) 时于制冷剂中激冷, 5min 后加入 EtOH (10mL), 滤出晶体, 用 EtOH 和乙醚洗, 干燥, 亚硫酸氢盐产量约 3g, 然后用饱和 MgSO_4 溶液 (32mL) 和 40% 甲醛 (5mL) 处理加合物 (16g), 振荡, 酯即分离为油状物, 用乙醚萃取, MgSO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂后将余物蒸馏 (b 56°C/20mmHg), 再重蒸 (b 147.5°C/750mmHg) 得 5.5g 纯品酯 [Cornforth Org Synth Coll Vol IV 467 1963]。

丙酮缩氨基脲 [110-20-3] M 115.1, m 187°C, pK^{25} 1.33。用水或 EtOH 溶液结晶。

丙酮肟 [127-06-0] M 73.1, m 63°C, b 135°C/760mmHg, pK^{40} 0.99。用石油醚 (b 40~60°C) 结晶, 可升华。

丙烷 [74-98-6] C_3H_8 , M 44.1, m -189.7°C, b -42.1°C/760mmHg, d 0.5005, n 1.2898。本品是通过将含有的烯烃污染物溴化来纯化。将丙烷用溴在 0°C 处理 30min, 未反应的溴淬灭后, 丙烷用两个 -78°C 的冷阱蒸馏, 收集 -196°C 馏分 [Skell et al. J Am Chem Soc 108 6300 1986]。

丙烯 [115-07-1] C_3H_6 , M 42.1, m -185.2°C, b -47.8°C/750mmHg, d 0.519, n_D^{20} 1.357。本品用冷冻-溶化循环泵及并联阱蒸馏纯化。

丙烯腈 [107-13-1] M 53.1, b 78°C, d 0.806, n_D^{25} 1.3886。用稀硫酸或稀磷酸洗, 再用稀 Na_2CO_3 和水洗。用无水硫酸钠、氯化钙干燥或 (更好) 加分子筛振荡干燥。在 N_2 气氛下分馏。可加入 1.0×10^{-5} 的叔丁基邻苯二酚为稳定剂, 用前即刻通过活性氧化铝柱以除去稳定剂 (若最终产物允许含有痕量水, 可用 1% 的 NaOH 溶液洗), 然后蒸馏, 或者加入 100g/L NaOH 振荡萃取抑制剂, 再依次用 10% H_2SO_4 , 20% Na_2CO_3 和蒸馏水洗涤, 用 CaCl_2 干燥 24h 后, 于 N_2 气氛下分馏, 收集 75.0~75.5°C (734mmHg) 馏分, 加 1.0×10^{-5} 叔丁基邻苯二酚保存。丙烯腈按照规定蒸馏 [Burton et al. J Chem Soc, Faraday Trans 1 75 1050 1979]。

丙烯醛 [107-02-8] M 56.1, b 52.1°C, n 1.3992, d 0.839。在 N_2 气氛下分馏纯化, 用无水 CaSO_4 干燥, 再真空蒸馏。Blacet, Young and Roof [J Am Chem Soc 59 608 1937] 用 90cm 的玻璃环柱于 N_2 气氛下蒸馏, 为避免形成二丙烯醛, 将蒸气通过一个用冰冷却的冷凝器, 流入用冰-盐浴冷却的含 0.5g 邻苯二酚的接收器中, 丙烯醛再用无水 CuSO_4 低压蒸馏 2 次。在反应瓶和接收器中加入邻苯二酚以避免聚合 (或者用对苯二酚, 加入量为最终溶液量的 1%)。

丙烯醛半卡巴腓 [6055-71-6] M 113.1, m 171°C。用水结晶。

丙烯醛缩二甲醇 (1,1-二甲氧基-2-丙烯) [6044-68-4] M 102.1, b 87.5~88°C/750mmHg, 89~90°C/760mmHg, d_4^{20} 0.86, n_D^{20} 1.3962。加入 0.5g 对苯二酚后, 用 40cm×2.5cm 全玻璃螺旋柱减压分馏 (用加热套和全程回流可调节头), 不锈钢 Lessing 环 (1/8×1/8in) 或丝网作为填充物。此品为极易燃和有毒液

体, 请远离皮肤 [J Chem Soc 2657 1955]。

丙烯醛缩二乙醇 [3054-95-3] M 130.2, b 120~125°C/760mmHg, n_D^{20} 1.398~1.407。加入 Na_2CO_3 (约3.5%), 用高效柱, 或最好用旋绳柱蒸馏 [Org Synth 25 1 1945]。

丙烯醛缩二乙酸 (1,1-二乙酰氧基-2-丙烯) [869-29-4] M 158.2, b 75°C/10mmHg, 184°C/760mmHg, d_4^{20} 1.08, n_D^{20} 1.4203。NMR谱若不令人满意则加入 Ac_2O 和一滴浓硫酸, 于50°C加热10min。再加入无水 $NaAc$ (约3g/100g液体), 分馏。需注意: 产品与水会形成共沸物, 因此无论何时都不要引入水。产品为极易燃和有毒液体, 请远离皮肤 [J Am Chem Soc 73 5282 1951]。

丙烯酸 [79-10-7] M 72.1, m 13°C, b 30°C/3mmHg, d 1.051, pK^{25} 4.25。可用蒸气蒸馏纯化, 或用铜丝网填充柱真空蒸馏以避免聚合 (此法也可除去可能存在的抑制剂, 如亚甲基蓝)。和水与*苯的共沸蒸馏使丙烯酸水溶液转化为无水物质。

丙烯酸丁酯 [141-32-2] M 128.2, b 59°C/25mmHg, d 0.894, n_D^{15} 1.4254。用 $NaOH$ 溶液反复洗以除去抑制剂如对苯二酚, 再用蒸馏水洗。 $CaCl_2$ 干燥。在全玻璃装置中减压分馏, 将中馏分在 N_2 气氛下密封, 用前在暗处于0°C保存 [Mallik and Das J Am Chem Soc 82 4269 1960]。

丙烯酸甲酯 [96-33-3] M 86.1, b 80°C, d 0.9535, n 1.4040。本品用氢氧化钠溶液重复洗涤, 直到除去如对苯二酚那样的抑制剂, 然后用蒸馏水洗, 氯化钙干燥, 最后用玻璃仪器减压分馏。用氮气密封并在0°C以下暗处保存 [Bamford and Han J Chem Soc, Faraday Trans 1 78 855 1982]。

丙烯酸乙酯 [140-88-5] M 100.1, b 20°C/40mmHg, 99.5°C/760mmHg, d 0.922, n 1.406。用 $NaOH$ 溶液反复洗, 直至不含抑制剂如氢醌, 然后用饱和 $CaCl_2$ 溶液洗, 减压蒸馏。若长期保存丙烯酸乙酯需加入氢醌。催泪。

丙烯酰胺 [79-06-1] M 71.1, m 84°C, b 125°C/25mmHg。用丙酮、氯仿、乙酸乙酯、甲醇或*苯/氯仿混合物结晶, 再真空干燥, 避光、真空贮藏。用氯仿重结晶: 将200g产品溶于1L溶剂加热至沸腾, 用温热的漏斗和 Wharman 541 滤纸过滤 (非抽滤), 冷却至室温, 于-15°C放置过夜, 收集晶体用凉的漏斗抽滤, 用300mL冷甲醇洗, 晶体置于温热的烘箱中风干 [Dawson et al. Data for Biochemical Research, Oxford Press 1986 p. 449]。

警告: 丙烯酰胺极具毒性, 必须采取防护措施以避免接触皮肤或吸入。用手套及于通风橱内进行操作。

丙烯酰氯 [814-68-6] M 90.5, b 72~74°C/740mmHg, 74°C/760mmHg, d_4^{20} 1.1127, n_D^{20} 1.4337。加入对苯二酚 (0.5g/200g 丙烯酰氯) 后用25cm的高效柱快速蒸馏, 再于常压下, 最好于干燥 N_2 气流下小心重蒸 [J Am Chem Soc 72 72, 2299 1950]。此液体为刺激物, 有毒。

丙酰胺 [79-05-0] C_3H_7NO , M 73.1, m 79.8~80.8°C, pK^{24} -0.9 (H_0 Scale, 硫酸水溶液中)。本品可用丙酮、*苯、氯仿、水或丙酮/水结晶后, 用五氧化二磷或浓硫酸在真空干燥箱中干燥纯化。

并五苯 [135-48-8] $C_{22}H_{14}$, M 278.4, m 300°C。本品用*苯结晶纯化。

接契配基 (Smilagenin) [126 18 1] M 416.6, m 185°C, $[\alpha]_D^{25}$ -69° (c 0.5, 氯仿中)。本品用丙酮结晶。

(-)-薄荷醇 [2216-51-5] M 156.3, m 44~46.5°C, $[\alpha]_D^{20}$ 50° (c 10, EtOH)。本品用三氯甲烷、石油醚或乙醇/水结晶。

1R-(+)-薄荷氯 (1S, 2R, 4R-2-氯-1-异丙基-1-甲基环己烷) [16052-42-9] M 174.7, m -20.1~-16.5°C,

b 88.5°C/12.5mmHg, 101~105°C/21mmHg, d_4^{20} 0.936, n_D^{20} 1.463 (neat)。将本品溶于石油醚 (**b** 40~60°C), 用水洗涤, 浓硫酸洗涤至有机层不再有褪色发生 (在分液漏斗中用浓硫酸振荡时要格外小心), 再用水洗, $MgSO_4$ 干燥。蒸干石油醚, 用带有大约 40cm 长的 Vigreux 颈的 Claisen 蒸馏头的装置蒸馏剩余物 [Smith and Wright *J Org Chem* 17 1116 1952; Barton et al. *J Chem Soc* 453 1952]。

菜油甾醇 (菜油固醇; 24R-24-甲基胆甾-5-烯-3 β -醇) [474-62-4] *M* 400.7, *m* 156~159°C, 157~158°C, $[\alpha]_D^{24}$ -35.1° (*c* 1.2, $CHCl_3$)。用己烷重结晶 2 次, 丙酮重结晶 1 次。其苯甲酰衍生物 *m* 158~160°C, $[\alpha]_D^{23}$ -8.6° ($CHCl_3$), 乙酰衍生物 *m* 137~138°C (EtOH 结晶), $[\alpha]_D^{23}$ -35.1° (*c* 2.9, $CHCl_3$) [*J Am Chem Soc* 63 1155 1941]。

草酸二甲酯 [553-90-2] *M* 118.1, *m* 54°C, *b* 163~165°C, *d* 1.148。用 EtOH 反复结晶。在 N_2 气氛下高真空脱气, 蒸馏。

草酰胺 (乙二酰二胺) [497-25-6] $C_2H_4O_2N_2$, *M* 88.1, *m* 高于 320°C, 且会发生分解。对本品用水作溶剂进行结晶操作后, 研磨并置于干燥炉中于 150°C 干燥可得到纯品。

草酰胺蓝 [2533-00-8] $C_{18}H_8N_2O_4$, *M* 316.3。用硝基苯对本品进行重结晶两次, 再在真空加热条件下干燥几小时可得到干燥的纯品。[Sehanze et al. *J Am Chem Soc* 108 2646 1986]。

草酰乙酸 (丁酮二酸) [328-42-7] $C_4H_4O_5$, *M* 132.1, *m* 160°C, 超过该温度会发生脱羧反应, pK_1^{25} 2.22, pK_2^{25} 3.89, pK_3^{25} 13.0。本品可以用沸腾的乙酸乙酯做溶剂或向热的丙酮里加入热 * 苯的方法进行结晶操作。

噻啉 (邻二氮杂蒽) [253 66-7] *M* 130.2, *m* 38°C, pK^{20} 2.37。用石油醚结晶。在密封管中于 0°C, N_2 气氛下在暗处保存。

蟾毒色胺草酸氢盐 [2963-79-3] *M* 294.3, *m* 96.5°C。用乙醚结晶。

R-(+)-长叶薄荷酮 [89 82-7] *M* 152.2, *b* 69.5°C/5mmHg, *n* 1.4849, *d* 0.935, $[\alpha]_{546}^{20}$ +23.5° (洁净)。本品通过缩氨基脲来纯化 [Erskine and Waight *J Chem Soc* 3425 1960]。

巢菜碱 (巢菜核苷; 蚕豆嘧啶葡萄糖苷) [152-93-2] *M* 304.3, *m* 243~244°C, $[\alpha]_D^{20}$ -12° (*c* 4, 0.2mol/L NaOH)。本品用水或 85% 的乙醇水溶液结晶, 在 135°C 下干燥。

橙花椒醇 (3,7,11-三甲基-1,6,10-三亚乙基-3-十二醇) *M* 222.4 [*cis/trans* 7212 44 4] *b* 122°C/3mmHg, *n* 1.477, *d* 0.73, [*cis* 3790-78-1] *b* 70°C/0.1mmHg [反 40716-66-3] *b* 78°C/0.2mmHg, 145~146°C/2mmHg。以 1,2-二氯甲烷/三氯甲烷/乙酸乙酯/氢氧化锆 (10:10:1:1) 作为溶剂体系, 通过在 Kieselguhr G 板的 TLC [McSweeney *J Chromatogr* 17 183 1965], 或者用硝酸银充满的硅胶来提纯。还可以在丁二酸丁二酯中以红色硅藻土为色谱载体经 GLC 提纯。该物质在氮气保护下, 5°C, 暗处保存。

橙皮苷 (陈皮苷; 橙皮素-7-鼠李糖苷) [520-26-3] *M* 610.6, *m* 258~262°C, $[\alpha]_{546}^{20}$ -82° (*c* 2, 吡啶)。本品在稀碱性溶液中溶解, 调节 pH 为 6~7 来得到沉淀。

橙皮素 (陈皮素; 3',5,7-三羟基-4'-甲氧基黄烷酮) [520-33-2] *M* 302.3, *m* 227~228°C, pK_{ind} 约 8.5~10.5 (酚的)。本品用乙酸乙酯或乙醇结晶, 其自然界态 (-) 型有 $[\alpha]_D^{20}$ -38° (*c* 2, EtOH)。表明 C2 是手性的。

赤霉酸 (GA₃) [77-06-5] *M* 346.4, *m* 233~235°C (dec), $[\alpha]_{546}^{20}$ +92° (*c* 1, MeOH), pK 4.0。本品用乙酸乙酯结晶。

赤式-*RS*-3-羟基天冬氨酸 [6532-76-9] *M* 149.1, pK_1^{25} 1.91, pK_2^{25} 3.51, pK_3^{25} 9.11。可能的杂质是 3-氯代苹果酸、氯化铵、苏式-3-羟基天冬氨酸, 用水结晶。

DL-赤式-3-羟基正缬氨酸 (2-氨基-3-羟基戊酸) [34042-00-7] *M* 133.2, *m* 257~259°C (dec), 263°C (dec), pK_1^{20} 2.32, pK_2^{20} 9.12。本品用乙醇水溶液重结晶来纯化。其 Cu 盐 *m* 255~256°C (dec), 其苯甲酰衍生物 *m* 181°C, 和其 *N*-苯基氨基甲酸酯衍生物 *m* 164°C [Buston et al. *J Biol Chem* 204 665 1953]。

赤糖酸 (3*R*-3,4-二羟基呋喃-2-酮) [15667-21-7] *M* 118.1, *m* 98~100°C, 103~104°C, 104~105°C, 105°C, $[\alpha]_D^{20} -73.2^\circ$ (*c* 0.5, H₂O), $[\alpha]_{546}^{20} -87.6^\circ$ (*c* 4, H₂O)。用 EtOAc (20 份) 或异丙醇 (3 份) 重结晶 [Baker and MacDonald *J Am Chem Soc* 82 230 1960; Glattfeld and Forbrich *J Am Chem Soc* 56 1209 1934; Weidenhagen and Wegner *Chem Ber* 72 2010 1939; Musich and Rapoport *J Am Chem Soc* 100 4865 1978]。

重氮氨基苯 (1,3-二苯基三氮烯) [136-36-6] *M* 197.2, *m* 99°C。用石油醚 (*b* 60~80°C)、60% MeOH/水或含少量 KOH 的 50% EtOH 溶液 (活性炭) 结晶。亦可用色谱法纯化 (氧化铝/甲苯或甲苯-石油醚)。于暗处保存。

6-重氮基-5-氧络-L-正亮氨酸 [157-03-9] *M* 171.2, *m* 145~155°C (分解), $[\alpha]_D^{20} +21^\circ$ (*c* 5, EtOH), pK_1 2.1, pK_2 8.95。用 EtOH, EtOH 溶液或 MeOH 结晶。

1,1'-重氮双(环己腈) [2094-98-6] *M* 244.3, *m* 114~114.5°C, $\varepsilon_{350\text{nm}}$ 16.0。用 EtOH 结晶。

重氮乙酸乙酯 [623-73-4] *M* 114.1, *m* -22°C, *b* 42°C/5mmHg, 45°C/12mmHg, 85~86°C/88mmHg, 140~141°C/720mmHg, 140~143°C/760mmHg, $d_4^{17.6}$ 1.0852, $n_D^{17.6}$ 1.4588。为非常易挥发的具有强烈刺激气味的黄色油状物, 易爆炸 (蒸馏, 甚至减压蒸馏都十分危险, 可能导致爆炸——若进行蒸馏需采取一切必需的防范措施), 遇浓硫酸爆炸, 痕量的酸即可引起迅速分解。微溶于水, 但与 EtOH、* 苯、石油醚和乙醚可互溶。纯化: 溶于乙醚中 (用 CH₂Cl₂ 代替乙醚可保护酸对酯的破坏), 用 10% Na₂CO₃ 溶液洗, 干燥 (MgSO₄), 过滤, 尽可能反复多次直至醚层失去黄色, 低于 20°C (真空) 除溶剂。注意长时间加热可能导致迅速分解和低收率。亦可减压蒸气蒸馏纯化, 但产品损失相当多。将余油置于棕色瓶中低于 10°C 保存, 不用蒸馏尽快使用 [Womack and Nelson *Org Synth Coll Vol III* 392 1955; UV: Miller and White *J Am Chem Soc* 79 5974 1957; Fieser 1 367 1967]。

初卟啉 I [448-71-5] *M* 478.7, *m* 360~363°C。用吡啶或 CHCl₃-石油醚结晶。

1,3,5-雌三烯-3-醇-17-酮 (雌酮; 卵巢滤胞激素) [53-16-7] *M* 270.4, *m* 260~261°C, 多晶型, 亦有 254°C 和 256°C, $[\alpha]_{546}^{20} +198^\circ$ (*c* 1, 二氧杂环己烷), pK_1^{25} 10.91。用 EtOH 结晶。

1,3,5-雌三烯-3 β ,16 α ,17 β -三醇 (雌三醇) [50-27-1] *M* 288.4, *m* 283°C, $[\alpha]_{546}^{20} +66^\circ$ (*c* 1, 二氧杂环己烷)。用 EtOH/乙酸乙酯结晶。

(-)-次黄嘌呤核苷 (肌苷) [58-63-9] *M* 268.2, *m* 215°C, $[\alpha]_{546}^{20} -76^\circ$ (*c* 1, 0.1mol/L NaOH), pK_1^{25} 1.06, pK_2^{25} 8.96, pK_3^{25} 11.36。本品用 80% 乙醇水溶液结晶。

β -刺桐定 [466-81-9] *M* 273.3, $[\alpha]_D^{20} +89^\circ$ (H₂O)。用 EtOH 结晶。

翠雀碱 [561-07-9] *M* 559.7, *m* 197~199°C, $[\alpha]_D^{20} +26^\circ$ (EtOH)。用 EtOH 结晶。

大风子油酸 [臭模酸; 13-(2-环戊烯基)十三烷酸] [29106-32-9] *M* 280.4, *m* 68.5°C, *b* 247~248°C/

20mmHg, $[\alpha]_D^{20} + 60^\circ$ (c 4, CHCl_3), pK_{Ext} 约 5.0。用石油醚或 EtOH 结晶。其甲酯 [24828-59-9] m 22°C, b 227°C/20mmHg, $[\alpha]_D^{25} + 50^\circ$ (c 5, CHCl_3)。

大黄素 (1,3,8-三羟基-6-甲基蒽醌; 朱砂莲甲素) [518-82-1] M 270.2, m 253~257°C, 255~256°C, 256~257°C, 262°C, 264°C (酚的 pK_a 7~10)。用 EtOH、 Et_2O 、* 苯、甲苯或吡啶得橘色晶体。于 200°C 以上, 12mmHg 升华 [Tutin and Clewer *J Chem Soc* 99 946 1911; IR; Bloom et al. *J Chem Soc* 178 1959; UV; Brikinshaw *Biochem J* 59 495 1955; Raistrick *Biochem J* 34 159 1940]。

大麻酚 [521-35-7] M 301.4, m 76~77°C, b 185°C/0.05mmHg。用石油醚结晶。升华。

大麦芽碱 [对羟基苯代乙替二甲胺; 对二甲氮乙基苯酚; 4-(2-二甲氨基)乙基苯酚] [539-15-1] M 165.2, m 117~118°C, pK^{25} 9.46 (OH)。本品用乙醇或水结晶。

N-单丙基脲 [627-06-5] M 102.1, m 110°C。本品用乙醇结晶。

N-单丁基脲 [592-31-4] M 116.2, m 96~98°C。本品用乙醇/水结晶, 然后室温下真空干燥。

N-单甲基脲 [598-50-5] M 74.1, m 93~95°C。本品用乙醇/水结晶, 然后室温真空干燥。

N-单乙基脲 [625-52-5] M 88.1, m 92~95°C。本品用水/乙醇结晶, 然后室温真空干燥。

胆蒽 (1,2-二氢苯并[j]蒽嵌戊烷) [479-23-2] M 254.3, m 173°C。用 * 苯/乙醚结晶。

胆固醇 [57-88-5] M 386.7, m 148.9~149.4°C, $[\alpha]_D^{25} - 35^\circ$ (己烷)。用乙酸乙酯、EtOH 或异丙醚/MeOH 结晶 [Hiromitsu and Kevan *J Am Chem Soc* 109 4501 1987]。通过二溴化物纯化的其他细节见 [Fieser *J Am Chem Soc* 75 5421 1953; Schwend, Werthessen *Arch Biochem Biophys* 40 334 1952], 用乙酸反复结晶 (纯化) [Fieser *J Am Chem Soc* 75 4395 1953]。

胆固醇肉豆蔻酸酯 [1989-52-2] M 597.0。用正戊醇结晶。用 MeOH 柱色谱纯化, 蒸除溶剂至干燥。重结晶, 最后用 P_2O_5 于真空干燥 [Malanik and Malat *Anal Chim Acta* 76 464 1975]。

胆固醇乙酸酯 [604-35-3] M 428.7, m 112~115°C, $[\alpha]_{546}^{20} - 51^\circ$ (c 5, CHCl_3)。用正戊醇结晶。

胆固醇油酸酯 [303-43-5] M 651.1, m 48.8~49.4°C。硅胶柱色谱纯化。

胆红素 [635-65-4] M 584.7, CHCl_3 中 $\epsilon_{450\text{nm}}$ 55660, pK_{Ext} 约 3.0。为含杂质的脂肪族四吡咯胆色素, 杂质可用乙醚和 MeOH 通过索氏提取器连续提取除去。用 CHCl_3 结晶得红棕色菱形、片状或棱柱状晶体, 于 80°C 真空干燥至恒重 [Gray et al. *J Chem Soc* 2264, 2276 1961]。

胆绿素 [114-25-0] M 582.6, $m > 300^\circ\text{C}$, pK 3.0。为胆红素 (上条目) 的前体, 用 MeOH 结晶得反射蓝紫色光的暗绿色片状或棱柱状晶体 [Gray et al. *J Chem Soc* 2264 1961; Sheldrick *J Chem Soc, Perkin Trans 2* 1457 1976]。

胆酸 [81-25-4] M 408.6, m 198~200°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 41^\circ$ (c 0.6, EtOH), pK^{20} 4.98。用 EtOH 结晶。于 94°C 真空干燥。

胆烷酸 [128-13-2] M 392.5, m 203°C, $[\alpha]_D^{20} + 60^\circ$ (c 0.2, EtOH), pK_{Ext} 约 4.8。本品用乙醇结晶。

5 β -胆烷酸 [25312-65-6] *M* 360.6, *m* 164~165°C, $[\alpha]_D^{25} + 21.7^\circ$ (CHCl₃), *pK*_{ES} 约 4.9。用 EtOH 结晶。其乙酯 *m* 93~94°C (80% EtOH 结晶), *b* 273°C/12mmHg, $[\alpha]_D^{20} + 21^\circ$ (CHCl₃)。

5 α -胆甾-3 β -醇 [80-97-7] *M* 388.7, *m* 142~143°C (一水合物), $[\alpha]_{546}^{20} + 28^\circ$ (*c* 1, CHCl₃), $[\alpha]_D + 27.4^\circ$ (CHCl₃)。用 EtOH, 微含水 EtOH 或 MeOH 结晶 [Mizutani and Whitten *J Am Chem Soc* 107 3621 1985]。

5 α -胆甾烷 [481-21-0] *M* 372.7, *m* 80°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 29.5^\circ$ (*c* 2, CHCl₃)。用乙醚/EtOH 结晶。

2-胆甾烯 [15910-23-3] *M* 370.6, *m* 75~76°C, $[\alpha]_D^{25} + 64^\circ$ 。用 MeOH 或乙醚/丙酮重结晶 [Herzbrester and Chandran *J Am Chem Soc* 109 174 1987]。

***dl*-蛋氨酸 (RS- α -己氨酸)** [59-51-8] *M* 149.2, *m* 281°C (dec)。本品用热水结晶。

L-蛋氨酸 [63-68-3] *M* 149.2, *m* 283°C (dec), $[\alpha]_D^{25} + 21.2^\circ$ (0.2mol/L HCl), *pK*₁²⁵ 2.13, *pK*₂²⁵ 9.73。本品用乙醇溶液结晶。

***dl*-蛋氨酸亚砷** [454-41-1, 62697 73-8] *M* 165.2, *m* >240°C (dec)。本品中的杂质很可能是 *dl*-蛋氨酸砷和 *dl*-蛋氨酸。该物质通过加入过量的乙醇从水中结晶析出。

氮丙啶 (氮杂环丙烷) [151-56-4] *M* 43.1, *b* 55~56°C/756mmHg, 56°C/760mmHg, *d*₄²⁴ 0.8321, *pK*²⁵ 8.00。通风橱中于 Ar 或 N₂ 气氛下重蒸, 加 KOH 密封瓶中保存于冰箱中。商用氮杂环丙烷用 Na 干燥, 用前与 Na 用高效柱蒸馏 [Jackson and Edwards *J Am Chem Soc* 83 355 1961; Wenker *J Am Chem Soc* 57 2328 1935]。产品碱性比 Me₂NH (*pK* 10.87) 弱, 但腐蚀皮肤。应避免吸入, 因其导致眼、鼻和咽喉发炎, 可能使人过敏。在水中可溶, 有氨水味并与 CO₂ 反应。纯氮杂环丙烷相对稳定, 但有痕量水存在时会发生聚合, 有时在酸存在下会爆炸。CO₂ 的酸性足以使之聚合 (形成线形聚合物), 不需自由基引发。碱性条件下稳定。与铜形成的蓝紫色 2:1 铜复合物用含数滴氮杂环丙烷的 EtOH (边加入乙醚) 结晶, *m* 142°C (分解)。其苦味酸盐 *m* 142°C [O'Rourke et al. *J Am Chem Soc* 78 2159 1956]。也可用 BaO 干燥, 再于 N₂ 气氛下与 Na 蒸馏。有毒。

1,4-氮杂环庚烷 [505-66-8] *M* 100.2, *m* 38~40°C, 43°C, *b* 60°C/10mmHg, 92°C/50mmHg, 169°C/atm, *pK*₁²⁰ 6.70, *pK*₂²⁰ 10.41。本品通过其在一个 10 个理论塔板的回流比为 3:1 的柱子分馏来纯化。其在 169°C 下沸腾, 冷却的馏分在塔板上结晶 *m* 43°C [Poppelsdorf and Myerly *J Org Chem* 26 131 1961]。其 *pK*₁ 值分别是 6.89 和 6.28, 在 40°C 下分别是 10.65 和 9.86 [Pagano et al. *J Phys Chem* 65 1062 1961]。其 1,4-二(4-溴苯甲酰基)衍生物 *m* 194~198°C (乙醇结晶); 其盐酸盐 *m* 270~290°C (乙醇结晶) 和其苦味酸盐 *m* 265°C (dec) [Lloyd et al. *J Chem Soc(C)* 780 1966]。

2-氮杂环十三酮 (十二烷内酰胺) [947-04-6] *M* 197.3, *m* 152°C。用 CHCl₃ 结晶, 于 P₂O₅ 真空干燥器中保存。

8-氮杂鸟嘌呤 [134-58-7] *M* 152.1, *m* >300°C, *pK*₁²⁰ 1.04, *pK*₂²⁰ 6.29。溶于热的 1mol/L NH₄OH 中, 过滤、冷却; 重结晶、水洗。

8-氮杂嘌呤 [1*H*-1,2,3-三唑并[4,5-*d*]嘧啶; 1,2,3,4,6 (3*H*)-五氮杂茚] [273-40-5] *M* 121.1, *m* 174~175°C (发泡, 熔点取决于加热速率), *pK*₁²⁰ 2.05 (与共价水合物平衡), *pK*₂²⁰ 4.84。于 120~130°C/0.01mmHg 条件下升华, 用 3 倍量的 EtOH 重结晶 [Albert *J Chem Soc(B)* 427 1966]。

8-氮杂腺嘌呤 [1123-54-2] *M* 136.1, *m* 345°C (分解), *pK*₁²⁰ 2.65, *pK*₂²⁰ 6.29。用水结晶。

7-氮杂吡啶 [271-63-6] M 118.1, m 105~106℃, pK^{20} 4.57。用 EtOH 反复重结晶,再真空升华 [Tokumura et al. *J Am Chem Soc* 109 1346 1987]。

1-氮杂吡啶 [274-76-0] M 118.1, b 72~73℃/1mmHg, pK^{20} 1.43。蒸馏或气相色谱法纯化。

当归酸 [565-63-9] M 100.1, m 45℃, pK^{18} 4.29。蒸气蒸馏,然后用水结晶。

S-刀豆氨酸 [543-38-4] M 176.2, m 184℃, $[\alpha]_D^{25} +19.4^\circ$ (c 2, H_2O), pK_1^{25} 2.43, pK_2^{25} 9.41。用 EtOH 溶液结晶。

S-(L)-刀豆氨酸硫酸盐 [2219-31-0] M 274.3, m 172℃ (分解)。见第 6 章的 L-硫酸刀豆氨酸。

地高辛 [20830-75-5] M 781.0, m 265℃ (分解), $[\alpha]_{536}^{20} +14.0^\circ$ (c 10, 吡啶)。用 EtOH 溶液或吡啶溶液结晶。

地塞米松 (9- α -氟-16- α -甲基泼尼龙) [50-02-2] M 392.5, m 262~264℃, 268~271℃, $[\alpha]_D^{25} +77.5^\circ$ (c 1, 二氧杂环己烷)。用乙醚或少量乙酸乙酯重结晶。25℃在水中的溶解度为 10mg/100mL; 易溶于丙酮、EtOH 和 $CHCl_3$ [Arth et al. *J Am Chem Soc* 80 3161 1958; 其 β -甲基异构体见 Taub et al. *J Am Chem Soc* 82 4025 1960]。

地衣酚 (5-甲基间苯二酚) [504-15-4] $C_7H_8O_2$, M 124.2, m 107.5℃, 水合物的 m 59~61℃, pK_1^{20} 9.36 (9.48), pK_2^{20} 11.6 (11.20)。本品用三氯甲烷: * 苯=2:3 (体积比)的混合溶剂结晶。

碘苯 [591-50-4] M 204.0, b 63~65℃/10mmHg, 188℃/1atm, d 1.829, n_D^{25} 1.6169。本品先用 $Na_2S_2O_3$ 稀溶液洗涤,水洗,接着用 $CaCl_2$ 或 $CaSO_4$ 干燥。活性炭脱色,减压蒸馏,加少量水银或银粉保存。

2-碘苯胺 [615-43-0] M 219.0, m 60~61℃, pK^{25} 2.54。本品用水蒸气蒸馏,再用 * 苯/石油醚结晶。

4-碘苯胺 [540-37-4] M 219.0, m 62~63℃, pK^{25} 3.81。本品用石油醚 (b 60~80℃) 结晶,先回流,接着在冰盐浴下冷却,空气中干燥。也可以用乙醇结晶,真空 40℃下干燥 6h [Edidin et al. *J Am Chem Soc* 109 3945 1987]。

N-碘代琥珀酰亚胺 [516-12-1] M 225.0, m 200~201℃。本品用二氧杂环乙烷/ CCl_4 结晶。

1-碘代金刚烷 [768-93-4] M 262.1, m 75.3~76.4℃。溶于乙醚中,依次与 $NaHSO_3$ 溶液、 K_2CO_3 溶液和水振摇, Na_2SO_4 干燥后蒸除溶剂,用 MeOH 于 70℃ (避免醇解) 重结晶,得白色晶体 [*J Am Chem Soc* 83 2700 1961; 文献中的 m 151~152.5℃有误]。也可用石油醚 (b 40~60℃) 重结晶纯化,然后严格干燥,反复升华。

2-碘丁烷 [513-48-4] M 184.0, b 120.0℃, d 1.50, n_D^{25} 1.4973。本品用浓硫酸振荡,接着水洗, Na_2SO_3 溶液洗涤,再水洗, $MgSO_4$ 干燥,蒸馏。或者,蒸馏之前通过一装活性氧化铝,或用单质溴处理,接着用 $Na_2S_2O_3$ 溶液萃取单质卤素,水洗,干燥,蒸馏,其在银粉下保存,使用之前蒸馏。

1-碘-2,4-二硝基苯 [709-49-9] M 294.0, m 88℃。本品用乙酸乙酯结晶。

碘仿 [75-47-8] M 393.7, m 119℃。本品用甲醇、乙醇、或乙醇/乙酸乙酯结晶,具有蒸汽挥发。

碘化 N-乙基喹啉 [634-35-5] $C_{11}H_{12}NI$, M 285.1, m 158~159℃。本品用乙醇水溶液结晶。

4-碘茴香醚 (4-碘苯甲醚) [696-62-8] M 234.0, m 51~52°C, b 139°C/35mmHg, 237°C/726mmHg。本品用乙醇水溶液结晶。

碘甲烷 [74-88-4] M 141.9, b 42.8°C, d 2.281, n 1.5315。如果见光分解,那么碘甲烷就很快失去效用。通常的提纯方法是与稀硫酸钠溶液或者硫酸氢钠溶液搅拌,然后分别用水、稀碳酸钠溶液和更多的水洗涤,最后用氯化钙干燥并蒸馏。将碘甲烷保存在棕色瓶中避免阳光直射,并且放入少量水银、银粉或者铜,使其与碘甲烷接触。(水银与碘甲烷形成碘化甲基水银)。用硫酸钙或者五氧化二磷能够进一步干燥碘甲烷。另一种提纯方法是用硅胶柱或者活化氧化铝过滤然后蒸馏。用重复冰冻-泵-熔化循环将溶液脱气。

碘菌素 [1,6-吩噻(二氮蒽)-5,10-二氧化物] [68-81-5] M 244.1, m 236°C (dec), pK 12.5。本品用氯仿结晶。

3-碘-L-酪氨酸 [70-78-0] M 307.1, m 205~208°C (dec), $[\alpha]_D^{25} -4.4^\circ$ (c 5, 1mol/L HCl), $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 2.1, $pK_{\text{Ext}(3)}$ 约 6.4, pK_a^{25} 8.7。杂质可能是酪氨酸、二碘酪氨酸和碘化物。用稀氨溶液室温结晶之后用稀酸将 pH 值调节到 6, 0°C 下储存。

4-碘联苯 [1591-31-7] M 280.1, m 113.7~114.3°C。本品用乙醇/苯结晶,真空下 P_2O_5 干燥。

2-碘七氟丙烷 [677-69-0] M 295.9, b 41°C。本品通过三乙酸甘油酯柱的气相色谱柱来纯化,接着在低温下通过 bulb-to-bulb 蒸馏。该品通过在铜粉末下稳定来存储。

5-碘水杨酸 (2-羟基-5-碘代苯甲酸) [119 30-2] M 264.0, m 197°C, pK_a^{25} 2.65, pK_s^{25} 13.05。本品用水结晶。

1-碘-4-硝基苯 [636-98-6] M 249.0, m 171~172°C。本品用丙酮加水来沉淀,再用乙醇重结晶。

碘乙酸 [64-69-7] M 160.6, m 78°C, pK_a^{25} 3.19。本品用石油醚 (b 60~80°C) 或氯仿结晶。

碘乙酰胺 [144-48-9] M 185.0, m 约 143°C (dec)。本品用水或 CCl_4 结晶。

淀粉 [9005-84-9] M (162.1) $_n$ 。参见相关条目。

靛红 (吡啶满二酮; 2,3-吡啶二酮) [91-56-5] M 147.1, m 201~203°C, 205°C, $pK > 12$ (酸式 NH)。本品用戊醇结晶或在 180°C/1mmHg 下升华。在氢氧化钠溶液中开环得到邻氨基苯甲酰甲酸钠。

靛红酸酐 [3,1-苯并吡啶-2,4(1H)-二酮] [118-48-9] M 163.1, m 235~240°C, 240~243°C, 243°C, 243~245°C。本品用乙醇或 95%乙醇 (30mL/g) 或二氧杂环己烷 (10mL/g) 重结晶,在真空中干燥 [Wagner and Fegley *Org Synth Coll Vol III* 488 1955; Ben-Ishai and Katchalski *J Am Chem Soc* 74 3688 1952; UV; Zentmyer and Wagner *J Org Chem* 14 967 1949]。

靛蓝 (靛青) [482-89-3] M 262.3, 在 -300°C 升华, m 390°C (dec), 为卤素取代的靛蓝染料。本品在碱性溶液中,用亚硫酸氢钠处理,过滤,滤液用空气氧化,所得沉淀过滤,在 65~70°C 下干燥,转化成细粉,在索氏抽提器中用 $CHCl_3$ 萃取,蒸去氯仿,得纯染料 [Brode, Pearson and Wyman *J Am Chem Soc* 76 1034 7954;同时也列出了光谱特性]。

喋啶 [91-18-9] $C_6H_4N_4$, M 132.2, m 139.5~140°C, pK_1^{20} 4.05 (平衡,水合物), pK_2^{20} 11.90 (水中羟基)。本品可用乙醇、苯、正己烷、正庚烷或石油醚结晶。在 120~130°C/20mmHg 条件下会升华。于 0°C

避光保存。有光或长时间在暗处储存会变绿。

2,4(1H,3H)-嘧啶二酮一水合物 (2,4-二氧四氢嘧啶) [487-21-8] $C_4H_4N_4O_2$, M 182.1, $m > 350^\circ\text{C}$, $pK_1^{20} < 1.0$, pK_2^{20} 7.94。本品用水结晶纯化。

蝶呤 [2-氨基嘧啶-4(3H)-酮] [2236-60-4] $C_4H_5N_5O$, M 163.1, $m > 300^\circ\text{C}$, pK_1^{20} 2.27 (碱), pK_2^{20} 7.96 (酸)。将本品溶于热的 1% 氨水溶液中, 过滤, 加入等体积的热的 1mol/L 的甲酸水溶液。冷却至 $0\sim 2^\circ\text{C}$ 过夜。收集固体, 用蒸馏水离心洗涤几次, 用五氧化二磷真空干燥过夜, 再在 100°C 干燥过夜。

蝶酸 [2-氨基-6-对羧基苯基氨基嘧啶-4(3H)-酮] [119-24-4] M 312.3, $m > 300^\circ\text{C}$ (分解), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2.3 (碱, N1), $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 2.6 (碱, CH_2NH), $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 4.5 (羧基), $pK_{\text{Est}(4)}$ 约 7.9 (酸中 4-羟基)。本品用稀盐酸结晶。吸湿后有刺激性。

1,4-丁二醇 (四亚甲基二醇) [110-63-4] M 90.1, f 20.4°C , b $107\sim 108^\circ\text{C}/4\text{mmHg}$, $127^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$, d 1.02, n 1.4467。蒸馏, 用 Linde 4A 分子筛保存, 或用无水乙醚/丙酮结晶 2 次, 重蒸。亦可由熔融重结晶纯化, 在 Na_2SO_4 存在下真空蒸馏 2 次纯化。

丁二酸二乙酯 [123-25-1] M 174.2, b $105^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$, d 1.047, n 1.4199。用 MgSO_4 干燥, 于 15mmHg 压力下蒸馏。

1,3-丁二烯 [106-99-0] M 54.1, b -2.6°C 。与三乙基铝的十氢化萘溶液浓缩进行干燥, 然后闪蒸。亦可通过无水 CaCl_2 干燥或与 NaBH_4 蒸馏干燥。也可通过如下方法纯化: 通过 4A 分子筛柱, 然后用干冰/MeOH 浴冷却过夜, 滤掉冰, 用 CaH_2 于 -78°C 干燥, 真空蒸馏。

丁基氧杂环丙烷 (1,2-环氧己烷) [1436-34-6] M 100.2, b $116\sim 117^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, $116\sim 119^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{20} 0.833, n_D^{20} 1.44051。用 2ft 螺旋柱在 N_2 气氛下于常压分馏纯化 [J Org Chem 30 1271 1965; J Chem Soc 2433 1927; ^{13}C NMR; J Chem Soc Perkin Trans 2 861 1975]。

丁间醇醛 (3-羟基丁醛) [107-89-1] M 88.1, b $80\sim 81^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$ 。其醛溶液依次用饱和 NaHCO_3 溶液和水洗, 非水层用无水 CaCl_2 干燥, 蒸馏后马上使用。收集 b $80\sim 81^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$ 馏分 [Mason, Wade and Pouncy J Am Chem Soc 76 2255 1954]。

丁腈 [109-74-0] M 69.1, b 117.9°C , d 0.793, n 1.3846, n_D^{20} 1.37954。用浓 HCl 处理, 直至不再有异味, 然后用 K_2CO_3 干燥, 分馏 [Turner J Chem Soc 1681 1956]。或者, 于 75°C 加热 2 次, 与 Na_2CO_3 和 KMnO_4 混合物搅拌数小时 (每升丁腈含 Na_2CO_3 7.7g, KMnO_4 11.5g), 冷却混合物, 蒸馏, 取中馏分, 用活性氧化铝干燥 [Schoeller and Wiemann J Am Chem Soc 108 22 1986]。

丁硫醇 [109-79-5] M 90.2, b 98.4°C , d_4^{25} 0.837, n 1.443, n_D^{25} 1.440, pK_{Est} 约 11.3。用 CaSO_4 或 Na_2SO_4 干燥, 然后与 Mg 回流; 或于 N_2 气氛下用 CaO 干燥并蒸馏 [Roberts and Friend J Am Chem Soc 108 7204 1986]。用苯胺抽提蒸馏与碳氢化合物分离。溶于 20% NaOH 中, 用少量 * 苯萃取, 蒸气蒸馏直至清澈, 将溶液冷却, 用 15% H_2SO_4 轻微酸化, 蒸出硫醇, 用 CaSO_4 或 CaCl_2 干燥, N_2 气氛下分馏 [Mathias and Filho J Phys Chem 62 1427 1958]。亦可通过如下方法纯化: 从其醇溶液中沉淀为铅的硫醇盐, 蒸气蒸馏后残余物加入稀 HCl 使之再生。因产品有毒, 且硫醇具有令人厌恶的味道, 所有操作应于通风橱中进行。

2-丁硫醇 [513-53-1] M 90.2, b $37.4^\circ\text{C}/134\text{mmHg}$, d_4^{25} 0.846, n_D^{25} 1.4338, pK_{Est} 约 11.4。纯化方法同 1-丁硫醇。

γ -丁内酯 [96-48-0] M 86.1, b $83.8^\circ\text{C}/12\text{mmHg}$, d 1.124。用无水 CaSO_4 干燥, 再分馏。有毒, 应于通风橱中操作。

2-丁炔 [503-17-3] M 54.1, b 0°C/253mmHg, d 0.693。与 Na 放置 24h, 再减压分馏。

丁炔二酸二乙酯 [762-21-0] M 170.2, b 60~62°C/0.3mmHg, 107~110°C/11mmHg, 118~120°C/20mmHg, d_4^{20} 1.0735, n_D^{20} 1.4428。溶于 * 苯中, 用 NaHCO_3 和水洗, Na_2SO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂后真空蒸馏 [IR: Walton and Hughes *J Am Chem Soc* 79 3985 1957; Truce and Kruse *J Am Chem Soc* 81 5372 1959]。

丁四硝酯 (赤藓醇四硝酸酯) [7297-25-8] M 302.1, m 61°C。用 EtOH 结晶。

2-丁酮 (甲基乙基酮, MEK) [78-93-0] M 72.1, b 79.6°C, d 0.583, n 1.37850, n_D^{25} 1.37612, $pK^{25} - 7.2$ (H_2SO_4 溶液)。纯化方法通常同丙酮。蒸馏前与 $\text{KMnO}_4 + \text{CaO}$ 回流直至 Schiff 醛试验为阴性, 可除去醛。与饱和 K_2CO_3 振摇, 或通过一个小的活性氧化铝柱以除去环状杂质。酮可通过小心蒸馏干燥 (共沸物含 11% 的水, 于 73.4°C 沸腾), 或者用 CaSO_4 、 P_2O_5 、 Na_2SO_4 或 K_2CO_3 干燥, 再分馏。与过量饱和 Na_2SO_3 振摇, 可纯化为二硫化加合物, 冷却至 0°C, 滤出沉淀, 用少量乙醚洗, 空气中干燥; 然后加微过量的 Na_2CO_3 溶液进行分解, 蒸气蒸馏, 馏出物用 K_2CO_3 饱和, 以使酮分离, 用 K_2CO_3 干燥, 过滤, 蒸馏。更便于纯化为 NaI 加合物 (m 73~74°C) (细节见 *Acetone* 条目)。少量 2-丁酮可通过转化为半卡巴腓纯化, 重结晶至熔点恒定, 用 CaCl_2 和石蜡真空干燥, 与过量草酸回流 30min 然后蒸气蒸馏, 盐析、干燥、蒸馏 [Cow-an, Jeffery and Vogel *J Chem Soc* 171 1940]。

3-丁烯-2-酮 (甲基乙烯基酮) [78-94-4] M 70.1, b 79~80°C/760mmHg, d 0.842。

丁酰胺 [514-35-5] M 87.1, m 115°C, b 230°C。用丙酮、* 苯、 CCl_4 -石油醚、20% EtOH 或水结晶。用 P_2O_5 、 CaCl_2 或 99% H_2SO_4 真空干燥。

丁酰氯 [141-75-3] M 106.6, f -89°C, b 101~102°C/760mmHg, d_4^{20} 1.026, n_D^{20} 1.412。检查其 IR 光谱于 3000~3500 cm^{-1} 是否有显著的峰 (br, OH)。若存在 OH, 则与少于 1 摩尔比的 SOCl_2 回流 1h, 直接蒸馏。若馏分于 85~100°C 沸腾, 常压分馏。保持整个系统无水, 产品在 N_2 气氛下保存于密封玻璃安瓿中。催泪。通风橱中操作 [Org Synth Coll Vol I 147 1941]。

丁香酚 (4-烯丙基-2-甲氧基苯酚) [97-53-0] M 164.2, b 253°C/760mmHg, 255°C/760mmHg, d_4^{20} 1.066, n_D^{20} 1.540, pK^{25} 10.19。分馏得淡黄色液体, 在空气中变暗并变浊。应在 N_2 气氛下于 -20°C 保存 [Waterman and Priedster *Recl Trav Chim Pays-Bas* 48 1272 1929]。

丁香酚甲醚 (4-烯丙基-1,2-二甲氧基苯) [93-15-2] M 178.2, m -4°C, b 127~129°C/11mmHg, 146°C/30mmHg, 154.7°C/760mmHg, d_4^{20} 1.0354, n_D^{20} 1.53411。用己烷在低温下重结晶, 重蒸 (最好于真空重蒸) [Hillner and Schorning *Z Phys Chem(A)* 167 407 1934; Briner and Fliszár *Helv Chim Acta* 42 2063 1959]。

丁香醛 (3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛) [134-96-3] $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, M 182.2, m 113°C, pK_{Ex} 约 8。本品用石油醚结晶纯化。

丁香酸 (3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸) [530-57-4] $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$, M 198.2, m 204~205°C, 206.5°C, 206~209°C, 209~210°C, pK_1^{25} 4.34, pK_2^{25} 9.49。本品用水并采用活性炭脱色来重结晶纯化 [Bogert and Coyne *J Am Chem Soc* 51 571 1929; Anderson and Nabenhauer *J Am Chem Soc* 48 3001 1926]。其甲酯的 m 为 107°C, 由甲醇中结晶得到。其 4-乙酰基衍生物的 m 为 190°C, 4-苯酰基衍生物的 m 为 229~232°C [Hahn and Wassmuth *Chem Ber* 67 2050 1934; UV: Lemon *J Am Chem Soc* 69 2998 1947 and Pearl and Beyer *J Am Chem Soc* 72 1743 1950]。

4-丁氧基苯乙酸 [4547-57-3] M 208.3, m 86~87°C, 88.5°C, pK_{Ex} 约 4.4。用石油醚 (b 40~60°C) 重结晶

纯化 [J Am Chem Soc 68 2592 1946]。

2-丁氧基乙醇 (丁基溶纤剂) [111 76 2] M 118.2, b 171°C/745mmHg, d 0.903, n 1.4191。与无水 SnCl_2 回流或在低压下通过活性氧化铝柱可除去过氧化物。用无水 K_2CO_3 和 $(\text{CaSO}_4)_2$ 干燥, 过滤, 蒸馏, 或与 NaOH 回流并蒸馏。

(-)-丁子香烯氧化物 (1-*S*-5*c*-6*t*-环氧-6*c*,10,10-三甲基-2-亚甲基-1 α ,9 α -双环 [7.2.0] 十一烷) [1139-30-6] M 220.4, m 62~63°C, 63.5~64°C, 64°C, b 114~117°C/1.8mmHg, 141~142°C/11mmHg, d_4^{20} 0.9666, n_D^{20} 1.49564, $[\alpha]_D^{20}$ -79° (c 2, CHCl_3), $[\alpha]_D^{20}$ -68° (过冷熔融)。TLC 纯化: 硅胶, EtOAc -石油醚 (b 60~80°C) (15:85), 用 MeOH 或 * 苯重结晶 [NMR: Warnhoff Can J Chem 42 1664 1964, Ramage and Whitehead J Chem Soc 4336 1954]。

豆甾醇 [83-48-7] $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$, M 412.7, m 170°C, $[\alpha]_D^{22}$ -51° (氯仿中测得), $[\alpha]_{546}^{20}$ -59° (c 2, 氯仿中)。本品用热的乙醇结晶, 用五氧化二磷在 90°C 真空干燥 3h。用核磁检验其纯度。

毒尿酸 [105-61-3] M 158.1, m 167~168°C (dec)。本品用热水结晶。

杜醌 (四甲基苯醌) [527-17-3] M 164.2, m 110~111°C。用 95% EtOH 结晶。真空干燥。

短杆菌酯肽 A [1481-70-5] M 1268.8, m 240°C (dec), $[\alpha]_D^{20}$ -115° (c 0.91, MeOH)。本品类似于盐酸盐, 用甲醇或乙醇和盐酸结晶 [Paladin and Craig J Am Chem Soc 76 688 1954; King and Craig J Am Chem Soc 77 6624 1955; Okamoto et al. Bull Chem Soc Jpn 50 231 1977]。

对氨基苯甲醚 (4-甲氧基苯胺) [104-94-9] M 123.2, m 57°C, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 5.31。用水或 EtOH 溶液结晶。于 35°C 真空炉中干燥 6h, 存于干燥盒中 [More et al. J Am Chem Soc 108 2257 1985]。真空升华纯化 [Guarr et al. J Am Chem Soc 107 5104 1985]。

对氨基苯甲酸 [150-13-0] M 137.1, m 187~188°C, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 2.45, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 4.85。纯化: 溶于 4%~5% HCl 溶液 (50~60°C), 活性炭脱色处理, 在抗坏血酸存在下用 30% Na_2CO_3 小心沉淀 (pH 3.5~4)。可用水, EtOH 或 EtOH /水溶液结晶。

对氨基苯甲酸正丁酯 [94-25-7] M 193.2, m 57~59°C, $\text{pK}_{\text{a}}^{\text{est}}$ 约 2.5。用 EtOH 结晶。

N-对氨基苯甲酰-L-谷氨酸 [4271-30-1] M 266.3, m 173°C (L 型), $[\alpha]_{546}$ -17.5° (c 2, 0.1mol/L HCl); 197° (DL), $\text{pK}_{\text{a}}^{\text{est}(1)}$ 约 1.7, $\text{pK}_{\text{a}}^{\text{est}(2)}$ 约 3.4, $\text{pK}_{\text{a}}^{\text{est}(3)}$ 约 4.3。用水结晶。

对氨基苯偶氮二甲苯胺 [539-17-3] M 240.3, m 182~183°C。用 EtOH 溶液重结晶。

对氨基苯乙酮 [99-92-3] M 135.2, m 104~106°C, 105~107°C, b 293°C/760mmHg, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 2.19。用 CHCl_3 、* 苯或水重结晶。溶于热水。UV(EtOH): λ_{max} 403nm ($\lg \epsilon$ 4.42) [J Am Chem Soc 75 2720 1953; Anal Chem 26 726 1954]。其 2,4-二硝基苯胺 m 266~267°C (CHCl_3 或 EtOH 结晶), 半卡巴胺 m 193~194°C (分解, MeOH 结晶), 盐酸盐 m 98°C (分解, 用水结晶)。

对氨基苄腈 (对氨基苯胺) [873-74-5] M 118.1, m 86~86.5°C, 85~87°C, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 1.74。用水、5% 乙醇溶液或乙醇结晶, 用 P_2O_5 干燥或于 40°C 真空干燥 6h [Moore et al. J Am Chem Soc 108 2257 1986; Edidin et al. J Am Chem Soc 109 3945 1987]。

对氨基联苯 [92 67 1] M 169.2, m 53°C, b 191°C/16mmHg, $\text{pK}_{\text{a}}^{18}$ 4.38。用水或 EtOH 结晶。致癌。

对氨基马尿酸 [61-78-9] M 194.2, m 198~199℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 1.7 (NH_2), $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 3.4 (COOH)。用水结晶。

对氨基萘磺酸 (4-氨基-1-萘磺酸) [84-86-6] M 223.3, $m > 300^\circ\text{C}$ [dec], pK^{25} 2.68。本品从水中结晶出 0.5 水合物针状晶体。其盐溶液发出绿色强荧光。

对氨基偶氮苯 (对苯偶氮基苯胺) [60-09-3] M 197.2, m 126℃, pK^{25} 约 2.82。用 EtOH、 CCl_4 、石油醚/ * 苯或 MeOH/水结晶。

对氨基水杨酸 [65-49-6] M 153.1, m 150~151℃ (分解), pK_1^{25} 1.78 (COOH), pK_2^{25} 3.63 (NH_2), pK^{20} 13.74 (OH)。用 EtOH 结晶。

对氨基乙酰苯胺 [122-80-5] M 150.2, m 162~163℃。用水结晶。

对苯二胺 [106-50-3] $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$, M 108.1, m 140℃, pK_1^{25} 2.89, pK_2^{25} 6.16。本品可用乙醇或 * 苯结晶, 真空升华纯化, 需避光保存。

对苯二酚 [123-31-9] M 110.1, m 175.4, 176.6℃, pK_1^{20} 9.91, pK_2^{20} 11.56。本品用丙酮、* 苯、乙醇、乙醇/ * 苯、水或乙腈 (25g 在 30mL 中) 结晶, 最好在氮气下进行。真空干燥 [Wollenden et al. *J Am Chem Soc* 109 463 1987]。

对苯二甲醛 [623-27-8] $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$, M 134.1, m 116℃, b 245~248℃/771mmHg。本品用水结晶纯化。

对苯二甲酸 (1,4-二羧基苯) [100-21-0] $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, M 166.1, m (升华) $> 300^\circ\text{C}$ 而没有熔化, pK_1^{20} 3.4, pK_2^{20} 4.34。本品通过转化为其钠盐来纯化。先将其钠盐用水结晶后, 再用矿物酸将其酸化, 使钠盐再转为酸。

对苯二甲酸二甲酯 [120-61-6] M 194.2, m 150℃。用区域熔融法纯化。

对苯二甲酸二乙酯 [636-09-0] M 222.2, m 44℃, 142℃/2mmHg, 302℃/760mmHg。用甲苯结晶, 减压蒸馏。

对苯二甲酰氯 [100-20-9] $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, M 203.0, m 80~82℃。本品用干燥的己烷结晶纯化。

对苯基苯乙酮 [92-91-1] $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$, M 196.3, m 120.3~121.2℃, b 196~210℃/18mmHg, 325~327℃/760mmHg。本品可用乙醇或丙酮结晶纯化。也可用减压或常压蒸馏的方法纯化。

对苯基偶氮苯甲酰氯 [104-24-5] $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$, M 244.7, m 93℃。本品用石油醚 (b 60~80℃) 结晶纯化。

对(α -苯基乙基)苯酚 [1988 89-2] $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$, M 198.3, m 56.0~56.3℃, pK_{Est} 约 10.3。本品用石油醚结晶纯化。

对苯甲酰基苯酚 (4-羟基二苯酮) [1137-42-4] M 198.2, m 133.4~134.8℃, pK^{25} 7.95。溶于热 EtOH (活性炭), 用 EtOH/水结晶 1 次, 用 * 苯结晶 2 次 [Grunwald *J Am Chem Soc* 73 4934 1951; Dryland and Shepard *J Chem Soc Perkin Trans 1* 125 1986]。

对苯醌 [106-51-4] M 108.1, m 115.7℃。通常通过以下一种或几种方法纯化: 蒸气蒸馏, 再过滤、干燥 (如 CaCl_2 干燥器); 用石油醚 (b 80~100℃)、* 苯 (先加, 然后再加活性炭脱除 * 苯)、水或 95% EtOH 结晶; 真空升华 (如从室温到液 N_2 温度)。产品缓慢分解, 应在暗处于真空或密封玻璃容器中冷藏。用前应重

升华 [Wolfenden et al. *J Am Chem Soc* 109 463 1987]。

对苄氧基苯酚 [103-16-2] *M* 200.2, *m* 122.5℃, pK_{Est} 约 10.1。用 EtOH 或水结晶, P_2O_5 真空干燥 [Walter et al. *J Am Chem Soc* 108 5210 1986]。

对(1-丙烯基)苯酚 [顺/反 6380-21-8; 539-12-8] $C_9H_{10}O$, *M* 134.2, *m* 93~94℃, pK_{Est} 约 10.2。本品用水结晶纯化。

对称二苯基硫脲 [102-08-9] *M* 228.3, *m* 154℃。用沸腾 EtOH (边加入热水), 冷却结晶。

对称二苯卡巴肼 [140-22-7] *M* 242.3, *m* 172℃。通常杂质为苯基氨基脲, 可通过柱色谱法除去 [Willems et al. *Anal Chim Acta* 51 544 1970]。用 EtOH 或冰醋酸结晶。

对称二甲基脲 [96-31-1] *M* 88.1, *m* 106℃。用丙酮/乙醚 (冰浴冷却) 结晶。亦可用 EtOH 结晶, 于 50℃/5mmHg 干燥 24h [Bloemendahl and Somsen *J Am Chem Soc* 107 3426 1985]。

对称二氯丙酮 (1,3-二氯-2-丙酮) [534-07-6] *M* 127.0, *m* 41~43, 45℃, *b* 86~88℃/12mmHg, 75~77℃/22mmHg, 172~172.5℃/760mmHg, 170~175℃/760mmHg, *d* 1.383。用 CCl_4 、 $CHCl_3$ 和 * 苯结晶。真空蒸馏 [Conant and Quayle *Org Synth Coll Vol* 211 1941; Hall and Sirel *J Am Chem Soc* 74 836 1952]。二种晶型 [Daasch and Kagarise *J Am Chem Soc* 77 6156 1955]。其 *m* 130~131℃, *b* 106℃/25mmHg [Arzneimittel-Forsch 8 638 1958]。

对称二乙基硫脲 [105-55-5] *M* 132.2, *m* 76~77℃。用 * 苯结晶。

对碘苯酚 [540-38-5] *M* 280.1, *m* 94℃, 138~140℃/5mmHg, pK_{25}^H 9.30。本品用石油醚 (680~100℃) 结晶或真空蒸馏。如果该物质为褐色或紫色, 则溶解到氯仿中, 用 5% 的硫代硫酸钠溶液洗涤振荡直到氯仿层变为无色。 Na_2SO_4 干燥, 萃取, 旋干, 真空蒸馏 [Dains and Eberly *Org Synth Coll Vol II*, 355 1948]。

对碘苯甲酸 [619-58-9] *M* 248.4, *m* 271~272℃, pK_{25}^H 4.00。本品用水或乙醇重复结晶, 真空 100℃ 下升华。

对碘甲苯 [624-31-7] *M* 218.0, *m* 35℃, *b* 211~212℃。本品用乙醇结晶。

对二甲氨基苯甲醛 (Ehrlich 试剂) [100-10-7] *M* 149.2, *m* 74~75℃, pK_{Est} 约 2.6。加入过量水用活性炭处理后, 用水, 己烷或 EtOH (2mL/g) 结晶。亦可溶于乙酸溶液, 过滤, 用氨水沉淀。最后用 EtOH 重结晶。

对二甲氨基苯甲酸 [619-84-1] *M* 165.2, *m* 242.5~243.5℃ (分解), pK_1 2.51, pK_2 6.03。用 EtOH/水结晶。

对二甲氨基二苯甲酮 [530-44-9] *M* 225.3, *m* 92~93℃, pK_{Est} 约 2.7。用 EtOH 结晶。

对二甲氨基偶氮苯 (甲基黄) [60-11-7] *M* 225.3, *m* 118~119℃ (分解), pK_1^{25} -5.34 (H_2SO_4 溶液), pK_2^{25} 2.96。用乙酸或异辛烷结晶, 或用 95% EtOH 溶解, 再加入热水, 冷却结晶。用 KOH 于 50℃ 真空干燥。致癌物。

对二甲苯 [106-42-3] *M* 106.2, *f* 13.3, *b* 138.3℃, *d* 0.86105, d_{25}^{25} 0.85669, *n* 1.49581, n_D^{25} 1.49325。可以用二甲苯里面提到的常用纯化方法。对二甲苯通过用这些溶剂如甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、甲

苯、戊烷或戊烯结晶，可以很容易地从其异构体中分离出来。其进一步纯化，需部分冷却而分步结晶来完成，并将该物质在钠丝或 Linde 型 4A 分子筛下储存 [Stokes and French *J Chem Soc, Faraday Trans 1* **76** 537 1980]。

对二氯苯 [106-46-7] *M* 147.0, *m* 53.0℃, *b* 174.1℃, *d* 1.241, *n*_D²⁰ 1.52849。通常杂质为邻二氯苯。纯化：蒸气蒸馏，EtOH 或沸 MeOH 结晶，风干，在暗处真空干燥。亦可用区域提纯法纯化。

对二氯苯 [623-25-6] *M* 175.1, *m* 100℃。用 * 苯结晶，真空干燥。

对叔丁基苯 [1012-72-2] *M* 190.3, *m* 80℃。用乙醚、EtOH 结晶，于 55℃ 用 P₂O₅ 真空干燥 [Tanner et al. *J Org Chem* **52** 2142 1987]。

对二溴苯 [106 37 6] *M* 235.9, *m* 87.8℃。蒸气蒸馏，用 EtOH 或 MeOH 结晶，于暗处真空干燥。区域熔融法纯化。

对氯苯甲酸 [456-22-4] *M* 140.1, *m* 182℃, *pK*_a²⁵ 4.15。用 50% EtOH 溶液结晶，然后区域熔融或于 130~140℃ 真空升华。

对氯苯邻硝基苯基醚 [448-37-3] *M* 247.2, *m* 62℃。用 EtOH 结晶。

对氯苯氧乙酸 [405-79-8] *M* 170.1, *m* 106℃, *pK*_a²⁵ 3.13。用 EtOH 结晶。

对氯苯乙酸 [405-50-5] *M* 154.1, *m* 86℃, *pK*_a²⁵ 4.22。用庚烷结晶。

对氟甲苯 [352-32-9] *M* 110.1, *b* 116.0℃, *d* 1.00, *n* 1.46884。纯化方法同邻氟甲苯。

对环芳烷 (三环[8.2.2.2^{4,7}]十六碳-4,6,10,12,13,15-六烯) [1633-22-3] *M* 208.3, *m* 284℃, 285~287℃, 286~288℃, 288~290℃。本品用乙酸重结晶纯化。¹H NMR δ: 1.62 (Ar-H), -1.71 (CH₂) [Vaugh and Fessenden *J Am Chem Soc* **79** 845 1957; IR and UV; Cram et al. *J Am Chem Soc* **76** 6132 1954, Cram and Steinberg *J Am Chem Soc* **73** 5691 1951; complex with unsaturated compounds; Cram and Bauer *J Am Chem Soc* **81** 5971 1959; syntheses; Brink *Syntheses* 807 1975, Givens et al. *J Org Chem* **44** 16087 1979, Kaplan et al. *Tetrahedron Lett* 3665 1976]。

对茴香酸甲酯 [121-98-2] *M* 166.2, *m* 48℃。本品用乙醇结晶。

对甲氨基苯酚硫酸盐 [55-55-0] *M* 344.4, *m* 260℃ (dec), *pK*_a²⁵ 5.9。本品用甲醇结晶。

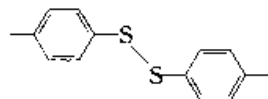
6-对甲苯氨基萘-2-磺酸 [7724-15-4] *M* 313.9, *pK*_a 约 0。本品用 2% KOH 溶液结晶两次，室温下高真空干燥 4h。水结晶，用 TLC 检测纯度，异丙醇作展开剂，酸化饱和的溶液得游离酸。

对甲苯胺 (4-甲基苯胺) [106-49-0] *M* 107.2, *m* 44.8℃, *b* 79.6℃/10mmHg, 200.5℃/760mmHg, *d* 0.962, *n* 1.5636, *n*_D²⁰ 1.5534, *pK*_a²⁵ 5.08。一般来说，纯化方法类似于常用胺的纯化。其可以利用逐步结晶的方法同邻位、间位的异构体来分开。对甲基苯胺用热水（活性炭脱色）、乙醇、* 苯、石油醚或乙醇/水 (1:4) 结晶，在真空干燥器中干燥。也可以在 30℃ 真空下升华。更进一步的纯化，用新制的草酸、硫酸盐和草酸酸化，过滤，洗涤，用热的蒸馏水重结晶一次，用 Na₂CO₃ 溶液处理游离出该碱，蒸馏水重结晶三次 [Berliner and May *J Am Chem Soc* **49** 1007 1927]。一种方法是：对甲基苯胺可以转换成其乙酰化衍生物，然后用乙醇重结晶，用 500mL 的水与 115mL 的浓硫酸的混合物回流 50g 来水解，直到得到清澈的溶液。该胺的硫酸盐分离出来，悬浮在水中，加入 NaOH。该游离碱在锌粉存在下减压下蒸馏两次，然后用石油醚重结

晶，在真空干燥器中干燥或在真空 40℃ 下干燥 6h [Berliner and Berliner *J Am Chem Soc* **76** 6179 1954; Moore et al. *J Am Chem Soc* **108** 2257 1986]。

对甲苯胺盐酸盐 [540-23-8] *M* 143.6, *m* 245.9~246.1℃。本品在甲醇中滴加几滴浓盐酸来结晶。在石蜡密封的真空下干燥。

对甲苯二硫化物



[103-19-5] *M* 246.4, *m* 45~46℃。本品用柱色谱法纯化，填充氧化铝，正己烷作洗脱液，然后甲醇结晶 [Kice and Bowers *J Am Chem Soc* **84** 2384 1962]。

对甲苯磺酸 [6192-52-5] *M* 190.2, *m* 38℃ (无水), *m* 105~107℃ (一水化物), *pK* 1.55。本品在其饱和溶液中通入 HCl 气体析出沉淀来纯化。也可以用浓盐酸结晶，然后用稀盐酸结晶（活性炭脱色）除去苯磺酸。其也可用乙醇/水结晶。在加入固体 KOH 和 CaCl₂ 的真空干燥器中干燥。水泵减压下，对甲苯磺酸在 100℃ 下通过和 * 苯加热共沸 4h 来脱水。其无水酸可用 * 苯、CHCl₃、乙酸乙酯、无水甲醇结晶，或在丙酮中加大量的 * 苯来结晶，在真空 50℃ 下干燥。

对甲苯磺酸苄酯 [1024-41-5] *M* 162.3, *m* 58℃。用石油醚 (*b* 40~60℃) 结晶。

对甲苯磺酰胺 [70-55-3] *M* 171.2, *m* 137~137.5℃, 138℃。本品用热水结晶，然后用乙醇或乙醚-石油醚结晶。

对甲苯磺酰甲基异脲 (甲苯磺酰基甲基异脲, TOSMIC) [36635-61-7] *M* 195.2, *m* 114~115℃ (分解), 116~117℃ (分解)。本品纯化要在有效的通风橱内进行，方法如下：溶解 50g TOSMIC 到二氯甲烷 (150mL) 中，通过一填充中性氧化铝 (100g 溶到二氯甲烷中) 的色谱柱 (40cm×3cm)，用二氯甲烷作洗脱液，收集几乎无色的溶液 (700mL)，蒸发除去溶剂，剩余物 (42~47g) 为 TOSMIC (*m* 113~114℃ 分解)，用甲醇重结晶一次 (*m* 116~117℃ 分解) [Hoogenboom et al. *Org Synth* **57** 102 1977; Lensen *Tetrahedron Lett* 2367 1972]。也可以用乙醇（活性炭脱色）重结晶 [Saito and Itano, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* **1** 1986]。

对甲苯磺酰氯 [98-59-9] *M* 190.7, *m* 66~69℃, 67.5~68.5℃, 69℃, *b* 138~139℃/9mmHg, 146℃/15mmHg, 167℃/36mmHg。本物质长时间暴露，则含甲苯磺酸和 HCl，其熔点约 65~68℃。其纯化过程如下：在少量的 CHCl₃ (大约 25mL) 溶解 10g，然后用五倍量 (体积) (125mL) 的石油醚 (*b* 30~60℃) 来沉淀杂质，将溶液过滤，活性炭净化，通过蒸发浓缩到 40mL，进一步蒸发得到 7g 白色晶体 (分析纯, *m* 67.5~68.5℃)。(其不溶解的物质大部分是甲苯磺酸, *m* 101~104℃) [Pelletier *Chem Ind (London)* 1034 1953.]。其也可以在低温下用甲苯/石油醚结晶，或石油醚 (*b* 40~60℃) 或 * 苯结晶。其乙醚溶液用 10% 的 NaOH 溶液洗涤，直到无色，然后 Na₂SO₄ 干燥，在干冰粉末中冷却结晶。其还可以在 * 苯中溶解，5% NaOH 溶液洗涤，然后用 K₂CO₃ 或 MgSO₄ 干燥，然后减压下蒸馏得到，可以在高真空下升华 [Ebel *Chem Ber* **60** 2086 1927]。

对甲苯脲 [104-85-8] *M* 117.2, *m* 29.5℃, *b* 104~106℃/20mmHg。本品先熔化，MgSO₄ 干燥，用其盐逐步结晶，接着在减压下，在 6in 旋转精馏柱中精馏 [Brown *J Am Chem Soc* **81** 3232 1959]。本品还可以用 * 苯/石油醚 (*b* 40~60℃) 结晶。

对甲苯磺酚 [106-45-6] *M* 124.2, *m* 43.5~44℃, *pK*²⁵ 6.82。本品用石油醚 (*b* 40~70℃) 结晶。

对甲苯脲 [622-51-5] M 150.2, m 181°C。本品用乙醇/水 (1:1) 结晶。

对甲苯基氯 [104-82-5] M 140.6, b 80°C/2mmHg, d 1.085, n 1.543。本品用硫酸钙干燥并真空分馏。

对甲苯基溴 [104-81-4] 参考 α -溴对二甲苯。

对甲酚 [106-44-5] M 108.1, m 34.8°C, b 201.9°C, n_D^{25} 1.531, n_D^{46} 1.529, pK_a^{25} 10.27。熔融下分离结晶可与间甲酚分离。蒸馏纯化, 用 * 苯-石油醚溶液沉淀, 通过其苯甲酸酯 (纯化), 如苯酚。P₂O₅ 真空干燥。可用石油醚 (b 40~60°C) 结晶, 转化为对甲苯氧基乙酸钠盐, 用水结晶后与 HCl 在高压釜中加热分解 [Savard *Ann Chim (Paris)* 11 287 1929]。

对甲酚酸 [89-56-5] M 152.2, m 151°C, pK_a^{25} 3.40, pK_b^{25} 13.45。用水结晶。

对甲基苯磺酸苯酯 [640-60-8] C₁₃H₁₂O₃S, M 248.2, m 94.5~95.5°C。本品用甲醇或冰醋酸结晶纯化。

对甲基苯甲醇 (4-甲基苯甲醇) [589-18-4] M 122.2, m 61°C, b 116~118°C/20mmHg, 217°C/760mmHg。本品用石油醚 (b 80~100°C, 1g/mL) 结晶。也可以在减压下蒸馏。

对甲基苯甲酸 [99-94-5] M 136.2, m 178.5~179.5°C, pK_a^{25} 4.37。本品用水、水/乙醇 (1:1)、甲醇/水、* 苯结晶。

对甲基苯甲酸苯酯 [13183-20-5] C₁₄H₁₂O₂, M 228.2, m 67°C。本品用 Embacel 上有 20% 阿匹松的气相制备色谱分离, 再真空升华纯化。

对甲基苯乙酸 [622-47-9] M 150.2, m 94°C。参看 4-甲基苯乙酸。

对甲基苯乙酮 [122-00-9] M 134.2, m 22~24°C, b 93.5°C/7mmHg, 110°C/14mmHg, d 1.000, n 1.5335。本品的杂质包括间位和邻位的同分异构体。它们都可以通过形成缩氨基脲除去。缩氨基脲重结晶之后能够水解成酮 [Brown 和 Marino *J Am Chem Soc* 84 1236 1962]。也可减压蒸馏提纯之后, 从异戊烷中低温结晶。

对甲基二苯酮 [134-84-9] M 196.3, m 57°C。本品用甲醇和石油醚结晶。

对甲基乙酰苯胺 [103-89-9] M 149.2, m 146°C, b 307°C/760mmHg。用乙醇溶液结晶。

2-对甲氧苯基-1,3-茚满二酮 [117-37-3] M 252.3, m 156~157°C, pK_a^{20} 4.09。用乙酸或 EtOH 结晶。

对甲氧基苯酚 [150-76-5] M 124.1, m 54~55°C, b 243°C, pK_a^{25} 10.21。本品用苯、石油醚或水结晶, 并在室温下在五氧化二磷上真空干燥, 再真空升华 [Wolgender et al. *J Am Chem Soc* 109 463 1987]。

N-(对甲氧基苯基)对苯二胺 [101-64-4] M 214.3, m 102°C, b 238°C/12mmHg, pK_b 6.6 (5.9)。本品用石油醚结晶。

5-对甲氧基苯基-1,2-二硫羟基-3-硫酮 [42766-10-9] M 240.2, m 111°C。本品用乙酸丁酯结晶。

对甲氧基苯甲酸 [100-09-4] M 152.2, m 184.0~184.5°C, pK_a^{25} 4.51。本品用乙醇、水、乙醇水溶液或者甲苯结晶。

对甲氧基苯乙酸 [104-01-8] M 166.2, m 85~87°C, pK_a^{25} 4.36。本品用乙醇/水结晶。

对甲氧基苯乙酮 [100-06-1] M 150.2, m 39°C, b 139°C/15mmHg, 264°C/736mmHg。本品用乙醚/石油醚溶液结晶。

对甲氧基偶氮苯 [2396-60-3] M 212.3, m 54~56°C。本品用乙醇结晶。

对氯苯胺 [106-47-8] M 127.6, m 70~71°C, pK_{25}^a 3.98。用 MeOH, 石油醚 (b 30~60°C) 或 50% EtOH 溶液结晶, 再用 * 苯/石油醚 (b 60~70°C) 结晶, 真空干燥器中干燥。可真空蒸馏 (b 75~77°C/33mmHg)。

对氯苯基对硝基苯基醚 [5442-44-4] M 263.7, m 102°C。用 EtOH 结晶。

对氯苯基邻硝基苯基醚 [109669-56-9] M 263.7, m 69°C。用 EtOH 结晶。

对氯苯甲醛 [623 12 1] M 142.6, b 79°C/11.5mmHg, 196.6°C/760mmHg, d 1.164, n_{25}^{25} 1.5326。用 10% (体积分数) H_2SO_4 水溶液洗 3 次, 10% KOH 溶液洗 3 次, 再用水洗至中性, $MgSO_4$ 干燥, 用玻璃螺旋柱与 CaH_2 减压分馏。

对氯苄基氯 [104-83-6] M 161.0, m 28~29°C, b 96°C/15mmHg。用 $CaSO_4$ 干燥, 再减压分馏。用庚烷或干燥乙醚结晶。催泪。

对氯苄基异硫脲 [544-47-8] M 237.1, m 197°C, pK_{Est} 约 9.6 (游离碱)。用浓 HCl (通过加入水) 结晶。

对氯碘苯 [637-87-6] M 238.5, m 53~54°C。用 EtOH 结晶。

对氯醌 (2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌) [118 75-2] M 245.9, m 290°C, 294.2~294.6°C (密封管)。用乙酸、丙酮、* 苯、EtOH 或甲苯结晶, P_2O_5 真空干燥。或用乙酸结晶, NaOH 真空干燥器中干燥。可于 290°C 真空升华。样品可能含有相当大量的邻位异构体杂质。可真空升华 3 次纯化。用前重结晶。刺激皮肤和黏膜 [UV; *Rec Trav Chim Pays Bas* 276 684 1924; *Brook J Chem Soc* 5040 1952]。

对氯三氟甲苯 [98-56-6] M 180.6, b 138.6°C。同上邻氯三氟甲苯。

对氯乙酰苯胺 [539-03-7] M 169.6, m 179°C。用 EtOH 或 EtOH 溶液结晶。

对玫红酸 [4-双(4-羟基苯基)亚甲基-2,5-环己二烯酮; 4,4-二羟基金精; 金精; 珊瑚精] [603-45-2] M 290.3, m 292°C, 295~300°C (分解释放出苯酚), 308~310°C (分解), pK_1 3.11, pK_2 8.62。本品可形成具有金属光泽的绿色晶体, 其颜色与重结晶所用的溶剂有关。当用盐酸酸化过的饱和食盐水重结晶时将得到红色针状晶体, 当用乙醇-乙酸重结晶时会得到具有闪亮绿色的晶体。也可以用丙酮 (尽管溶解得很慢)、甲基乙基酮、80%~95% 的乙酸及乙酸-* 苯重结晶。其氢氧化钾水溶液是金黄色的, 而其 70% 硫酸溶液是深红色的。另一种纯化方法是将三苯基甲烷染色剂溶于 1.5% 的氨水溶液中, 过滤, 滤液加热到 70~80°C 后在强烈搅拌条件下缓慢向其中加入稀乙酸, 然后分出砖红色的玫红酸粉末或紫色的玫红酸晶体, 具体形式依赖于温度及加热时间。过滤出的固体用水及少量稀乙酸洗涤后再用水洗。将洗后的固体在乙醚中搅拌以除去所有的酮, 并在乙醚中静置过夜, 过滤, 在空气中干燥后再真空干燥 [Gomberg and Snow *J Am Chem Soc* 47 202 1925; Baines and Driver *J Am Chem Soc* 123 1216 1923; UV; Burawoy *Chem Ber* 64 462 1941; Neuk and Schmid *J Prakt Chem* [2] 23 549 1881]。

3-对羟基苯基丙酸 (根皮酸) [501 97 3] M 166.2, m 129~130°C, 131~133°C, $pK_{Est(1)}$ 约 4.7, $pK_{Est(2)}$ 约 10.1。本品用乙醚或水结晶。

对羟基苯丙酮酸 [156-39-8] M 180.2, m 220°C (dec), pK_{Est} 约 2.3。本品在使用之前用 0.1mol/L HCl/乙醇 (4:1, 体积比) 迅速结晶三次 [Rose and Powell *Biochem J* 87 541 1963], 或用乙醚结晶。其 3,4-二硝基苯胺 m 178°C。

N-(对羟基)甘氨酸 [22818-40-2] M 167.2, m >240°C (dec), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 4.5, $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 10.3。本品用水结晶。

对羟基苯甲醛 [123-08-0] M 122.1, m 115~116°C, pK_{a}^{25} 7.61。本品用水 (含少许硫酸) 结晶, 真空下 P_2O_5 干燥。

对羟基苯甲酸 [99-96-7] M 138.1, m 213~214°C, pK_{a}^{25} 4.50, pK_{a}^{25} 9.11。本品用水结晶。

对羟基苯乙腈 [767-00-0] M 119.1, m 113~114°C。见对氨基苯酚。

对羟基苯乙醇 [99-93-4] M 136.2, m 109°C, pK_{a}^{25} 8.01。本品用乙醚、乙醇水溶液或 * 苯/石油醚结晶。

对氨基苯胺 [873-74-5] M 118.1, m 85~87°C。见对氨基苯胺。

对氨基苯酚 [767-00-0] M 119.1, m 113°C, pK_{a}^{25} 7.97。用石油醚、* 苯或水结晶, 用 P_2O_5 真空保存 [Bernasconi and Paschelis *J Am Chem Soc* 108 2969 1986]。

对氨基苯甲酸 [619-65-8] M 147.1, m 219°C, pK_{a}^{25} 3.55。用水结晶, Sicapent 真空干燥器中干燥。

对氨基苯甲酰氯 [6068-72-0] M 165.6, m 68~70°C, 69~70°C, 73~74°C, b 132°C/8mmHg, 150~151°C/25mmHg。若 IR 光谱显示有 OH 吸收, 则用 $SOCl_2$ 处理煮沸 1h, 蒸除溶剂, 真空蒸馏。馏出物凝固, 可用石油醚重结晶。产物对湿气敏感, 为刺激物 [Ashley et al. *J Chem Soc* 103 1942; Fison et al. *J Org Chem* 16 648 1951]。

对三联苯 [92-94-4] $C_{18}H_{14}$, M 230.3, m 212.7°C。本品用硝基苯或三氯苯结晶。将其在暗室中用氧化铝柱分离, 以石油醚作为淋洗剂, 产品再用石油醚 (b 40~60°C) 或石油醚/* 苯结晶纯化。

对叔丁基苯酚 [98-54-4] M 150.2, m 99°C, pK_{a}^{25} 10.39。用石油醚 (b 60~80°C) 结晶至熔点恒定。本品升华。亦可如苯酚一样通过其苯甲酸酯纯化。

对叔丁基苯氧基乙酸 [1798-04-5] M 208.3, m 88~89°C, pK_{a}^{25} 约 2.9。用石油醚/* 苯结晶。

对叔丁基甲苯 [98-51-1] M 148.3, f -53.2°C, b 91°C/28mmHg, d 0.854, n 1.4920。含 5% 间位异构体的样品通过选择汞化方法纯化。将固体乙酸芳基汞盐分馏, 从碳氢化合物残余物移出后得纯的对叔丁基甲苯 [Stock and Brown *J Am Chem Soc* 81 5615 1959]。

对叔丁基硝基苯 [3282-56-2] M 179.2, m 28.4°C。将单硝基异构体混合物用部分冷冻法分离结晶 3 次, 再用 MeOH 重结晶 2 次, 真空干燥 [Brown *J Am Chem Soc* 81 3232 1959]。

对叔戊基苯酚 [80-46-6] M 146.3, m 93.5~94.2°C, pK_{a}^{25} 约 10.2。通过 (转化为) 苯甲酸酯纯化 (如苯酚)。将其醚溶液蒸除溶剂后熔融结晶, 结晶至熔点恒定 [Berliner, Berliner and Nelidow *J Am Chem Soc* 76 507 1954]。

对四联苯 [135-70-6] $C_{24}H_{18}$, M 306.4, m 312~314°C。本品用二甲亚砜在大约 50°C 重结晶纯化。

对五联苯 [61537-20-0] $C_{30}H_{22}$, M 382.5, m 388.5℃。本品用沸腾的二甲基亚砜 (b 189℃, 降至 110℃) 重结晶。将冷却得到的固体过滤, 反复用甲苯洗涤, 再用浓盐酸洗, 最后再反复用热的乙醇洗涤。也可以用吡啶重结晶后再真空升华纯化。

对硝基苯胺 [100-01-6] M 138.1, m 148~148.5℃, pK^{25} 1.02。本品可参考邻硝基苯胺提纯方法。还可以用丙酮结晶。通过区域熔化和升华除去邻位和间位的异构体。

对硝基苯甲醚 (4-甲氧基硝基苯) [100-17-4] M 153.1, m 54℃。将本品从石油醚或己烷中结晶并真空干燥。

对硝基苯甲醛 [555-16-8] M 151.1, m 106℃。本品可参考间硝基苯甲醛提纯方法。

对硝基苯甲酸乙酯 [99-77-4] M 195.2, m 56℃。溶于乙醚中, 用碱液洗, 然后蒸除溶剂, 剩余固体用 EtOH 结晶。

对硝基苯甲酸异丙酯 [13756-40-6] M 209.2, m 105~106℃。将其溶于乙醚, 用碱性溶液洗涤, 接着水洗, 干燥。蒸去乙醚, 用乙醇重结晶得到纯物质。

对硝基苄腈 [555-21-5] M 162.2, m 117℃。将该物质从乙醇中结晶。有毒。

对硝基苄基氯 [100-14-1] M 171.6, m 72.5~73℃。将本品从四氯化碳、干燥的乙醚、95%乙醇或正庚烷中结晶, 并在真空条件下干燥。有刺激性。

对硝基氟苯 [350-46-9] M 141.1, m 27℃ (稳定构型), 21.5℃ (不稳定构型), b 205.3℃/735mmHg, 95~97.5℃/22mmHg, 86.6℃/14mmHg。用 EtOH 结晶。

对溴苯酚 [106-41-2] M 173.0, m 64℃, pK^{25} 9.36。用 $CHCl_3$, CCl_4 , 石油醚 (b 40~60℃) 或水结晶, 于 70℃ 真空干燥 2h。

对溴苯甲酸 [586-76-5] M 201.0, m 251~252℃, 254~256℃, 257~258℃, pK^{25} 3.96。用 MeOH 或 MeOH/水混合物、90%EtOH 和乙醚结晶。其甲酯用乙醚或稀 MeOH 结晶, m 81℃ [Male and Thorp *J Am Chem Soc* 35 269 1913; Lamneck *J Am Chem Soc* 76 406 1954; Vandenbelt et al. *Anal Chem* 26 926 1954]。

对溴苯甲酸甲酯 [619-42-1] M 215.1, m 79.5~80.5℃。本品用甲醇结晶。

对溴苯甲酸甲基溴 [99-73-0] M 277.9, m 110~111℃。用 EtOH 结晶 (约 8mL/g)。

对溴苯甲酰氯 [586-75-4] M 219.5, m 36~39℃, 39.8℃, 41℃, b 62℃/0.1mmHg, 104.5℃/6mmHg, 126.4~127.2℃/14mmHg。检查其 IR 光谱是否存在 OH 振动吸收带, 若没有, 则用石油醚重结晶, 真空干燥, 若 OH 吸收带弱, 于真空蒸馏, 若需要可重结晶, 若 OH 吸收带很强, 则与等体积精馏 $SOCl_2$ 回流 2h, 再蒸除过量 $SOCl_2$, 将残余油 (或低熔点固体) 蒸馏, 于干燥环境中保存于暗处。催泪 [Martin and Partington *J Chem Soc* 1175 1936]。

对溴苄基氯 [589-17-3] M 205.5, m 40~41℃, b 105~115℃/12mmHg。用 EtOH 结晶。催泪。

对溴苄基溴 [589-15-1] M 249.9, m 60~61℃, 用 EtOH 结晶。催泪。

对溴甲苯 [106-38-7] M 171.0, m 28℃, b 184℃, d 1.390。用 EtOH 结晶 [Taylor and Stewart *J Am Chem Soc* 108 6977 1986]。

对溴联苯 [92-66-0] M 233.1, m 88.8~89.2℃。用无水 EtOH 结晶, 真空干燥。

对溴硝基苯 [586-78-7] M 202.1, m 127℃。用石油醚结晶 2 次, 首次结晶前用活性炭 (处理)。

对溴乙酰苯胺 [103-88-8] M 214.1, m 167℃。用 MeOH 溶液或 EtOH 结晶。区域提纯法纯化。

对乙基苯胺 [589-16-2] M 121.2, b 88℃/8mmHg, d 0.975, n 1.554, pK^{25} 5.00。溶于 * 苯中, 然后乙酰化, 其乙酰衍生物用 * 苯/石油醚重结晶, 将 50g 与 500mL 水和 115mL 浓硫酸回流使其水解, 直至溶液变清澈。分离出硫酸胺, 悬浮于水中, 加入固体 KOH 使游离碱再生, 分离, 干燥, 与 Zn 粉真空蒸馏 [Berliner and Berliner *J Am Chem Soc* 76 6179 1954]。

对乙基苯酚 [123-07-9] M 122.2, m 47~48℃, b 218.0℃/762mmHg, n^{25} 1.5239, pK^{25} 10.21。将蒸气通入沸腾的含 1mol 苯酚和 1.75mol NaOH (相当于 10% 水溶液) 的溶液可除去非酸杂质, 将余物冷却, 用 30% (体积分数) 硫酸酸化, 用乙醚萃取出游离酚, 萃取液用水洗, $CaSO_4$ 干燥, 蒸除乙醚, 将酚于 100mmHg 压力下用 Stedman 纱网填充柱蒸馏, 用部分冷冻法分离结晶, 于 N_2 气氛下区域提纯法进一步纯化 [Biddiscombe et al. *J Chem Soc* 5764 1963]。或者, 通过 (转化为) 苯甲酸酯纯化 (同苯酚)。

对乙酰氨基苯酚 (扑热息痛) [103-90-2] M 151.2, m 169~170.5℃, pK_{a1} 约 10.0。用水或 EtOH 重结晶。

对乙酰氨基苯磺酰氯 (N-乙酰基对氨基苯磺酰氯) [121-60-8] M 233.7, m 149℃ (分解)。用甲苯, 氯仿或二氯乙烷结晶。

对乙酰氨基苯甲醛 [122-85-0] M 163.2, m 156℃。用水重结晶。

对乙酰氨基苯乙醚 (非那西汀) [62-44-2] M 179.2, m 136℃。用水结晶, 或溶于冷的稀碱液, 再加酸中和沉淀纯化, 风干。

对乙酰苯甲酸 [586-89-0] M 164.2, m 207.5~209.5℃, 208.6~209.4℃, pK^{25} 3.70, 5.10 (EtOH)。溶于 5% NaOH 溶液, 用 Et_2O 萃取, 酸化, 收集沉淀, 用沸水 (100 倍量) 重结晶 (活性炭脱色) [J *Org Chem* 24 504 1959; *J Chem Soc* 265 1957; *J Am Chem Soc* 72 2882 1050, 74 1058 1952]。

对异丙基甲苯 (对甲基异丙基苯) [99-87-6] M 134.2, b 176.9℃/744mmHg, d 0.8569, n 1.4902。

鹅肌肽 (N, β -丙氨酰基-L-甲基组氨酸) [584-85-0] M 240.3, m 238~239℃, $[\alpha]_D^{25} + 11.3^\circ$ (H_2O), pK_1^{25} 2.64, pK_2^{25} 7.04, pK_3^{25} 9.49。用 EtOH 溶液结晶。吸湿。

S-鹅肌肽硝酸盐 [5937-77-9] M 303.3, m 225℃ (分解), $[\alpha]_D^{20} + 12.2^\circ$ 。可能杂质: 1-甲基咪唑-5-丙氨酸、组氨酸。用 MeOH 溶液结晶。

鹅去氧胆酸 [474-25-9] M 392.6, m 143℃。见 3 α ,7 α -二羟基胆烷酸。

RS-范醇 (RS-萘嵌戊醇) [6306-07-6] M 170.2, m 144.5~145.5℃, 146℃, 148℃。如果颜色重 (黄色), 溶于沸 * 苯中 (14g/200mL), 加入活性炭 (0.5g), 热过滤, 浓缩至 100mL, 冷却, 得几乎无色的针状晶体。* 苯蒸气有毒, 请于通风橱中操作。其乙酸酯 b 166~168℃/5mm (浴温 180~185℃) [Org *Synth Col. Vol III* 3 1955]。也可用 * 苯或 EtOH 重结晶 [Fieser and Cason *J Am Chem Soc* 62 432 1940]。与 2,4,5,7-四硝基-9-芴酮形成砖红色晶体复合物, 用 HAc 重结晶, 用 KOH 和 P_2O_5 于室温下真空干燥, m 170~172℃ [Newman and Lutz *J Am Chem Soc* 78 2469 1956]。

范醒 [82-86-0] M 182.2, m 260~261°C。用 * 苯萃取, 并用 * 苯重结晶 2 次。[LeFevre, Sundaram and Sundaram *J Chem Soc* 974 1963]。

范烯 (萘嵌戊烯) [208-96-8] M 152.2, m 92~93°C。溶解于温热的精馏甲醇中, 用烧结玻璃漏斗过滤, 冷却至 -78°C, 使产品沉淀成为黄色片状晶体 [Dainton, Ivin and Walmsley *Trans Faraday Soc* 56 1784 1960], 或于真空中升华。

2-噁唑烷酮 [497-25-6] $C_3H_5NO_2$, M 87.1, m 89~90°C, 91°C。 b 152°C/0.4mmHg。本品可用 * 苯或二氯乙烷作溶剂进行结晶纯化。

蒽 [120-12-7] M 178.2, m 218°C, pK -7.4 (H_2SO_4 溶液)。可能杂质为蒽醌、蒽酮、咔唑、芴、9,10-二氯化蒽、丁省 (并四苯) 和联蒽。通过连续吸附色谱法除去咔唑 [Sangster and Irvine *J Phys Chem* 24 670 1956], 使用加正己烷的中性氧化铝柱除去咔唑 [Sherwood in *Purification of Inorganic and Organic Materials*, Zief(ed), Marcel Dekker, New York 1969]。蒸除溶剂后, 蒽真空升华, 再于 N_2 气氛下于暗处或非光化性光下区域提纯。

与乙二醇共馏法 (197.5°C 沸腾) 纯化, 加水回收蒽, 再用 95% EtOH、* 苯、甲苯、* 苯/二甲苯 (4:1) 或乙醚结晶, 也可于暗室 (避免蒽光氧化为蒽醌) 用柱色谱法纯化 (氧化铝柱, 石油醚洗脱)。其他纯化方法还有: N_2 气氛下升华 (有时与 Na 回流后), 甲苯重结晶 [Gorman et al. *J Am Chem Soc* 107 4404 1985]。

蒽也可用 EtOH 结晶, 再通过热 * 苯中的氧化铝柱色谱 (热 * 苯) (通风橱中操作), 然后在干净的经 100°C 热处理的耐热玻璃管中真空升华, 详细方法参见 [Craig and Pajikan *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 74 292 1978; Williams and Zboinski *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 74 611 1978]。柱色谱法 (氧化铝柱) 纯化, 用正己烷重结晶, 减压升华 [Saltiel *J Am Chem Soc* 108 2674 1986; Masnori et al. *J Am Chem Soc* 108 1126 1986]。或者, 用环己烷重结晶, 氧化铝柱色谱法纯化 (正己烷为洗脱剂), 再重结晶 2 次 [Saltiel et al. *J Am Chem Soc* 109 1209 1987]。

蒽酚 [529-86-2] M 196.2, m 160~170°C (分解)。用冰醋酸或 EtOH 溶液结晶。

9-蒽甲醛 [642-31-9] M 206.2, m 104~105°C。用乙酸或 EtOH 结晶 [Masnori et al. *J Am Chem Soc* 108 1126 1986]。

9-蒽甲酸 [723-62-6] M 222.2, m 214°C (分解), pK^{20} 3.65。用 EtOH 结晶。

蒽醌 (1,5-二羟基蒽醌) [117-12-4] M 240.1, m 280°C (分解), pK_1^{25} 9.90, pK_2^{25} 11.05。柱色谱纯化: 硅胶柱, $CHCl_3/Et_2O$ 为洗脱剂, 然后用丙酮重结晶, 或者用冰醋酸重结晶 [Florn and Barbara *J Phys Chem* 89 4489 1985]。

蒽醌 [84-65-1] M 208.2, m 286°C, pK^{25} -8.27 (H_2SO_4 溶液)。用氯仿 (38mL/g)、* 苯或乙酸结晶, 用少量 EtOH 洗, P_2O_5 真空干燥。

蒽醌亚胺 (1,1'-二蒽醌亚胺) [82-22-4] M 429.4, m >250°C (分解)。用氯苯结晶 (红色针状) 或硝基苯结晶 (红色菱形)。

蒽嵌蒽醌 [641-13-4] M 306.3, m 300°C, pK -7.9 (H_2SO_4 溶液)。用氯苯或硝基苯结晶。

1,8,9-蒽三酚 [480-22-8] M 226.2, m 176~181°C, pK_{tot} 约 9.5。用石油醚结晶。

蒽酮 [90-44-8] M 194.2, m 155°C, pK -5.5 (H_2SO_4 溶液)。用 * 苯/石油醚 (b 60~80°C) (3:1, 10~12mL/g) 结晶, 或用 * 苯, 再用 EtOH 连续结晶, 真空干燥。

(±)-儿茶素 [7295-85-4] M 272.3, m 177°C (无水)。用热水结晶, 于 100°C 干燥。

3,6-二氨基吡啶 [92-62-6] $C_{13}H_{11}N_3$, M 209.2, m 284~286°C, pK^{25} 9.60。本品用甲醇水溶液结晶纯化。对于硫酸原黄素 (proflavine, $C_{13}H_{11}N_3H_2SO_4$) 的纯化参见 3,6-二氨基吡啶盐酸盐的纯化方法。

3,6-二氨基吡啶硫酸盐 (原黄素硫酸盐) [1811-28-5] M 516.6, $m > 300^\circ\text{C}$ (分解), λ_{max} 456nm。其水溶液用活性炭处理后浓缩, 冷藏过夜, 过滤, 沉淀用少量乙醚漂洗。风干, 再于 70°C 真空炉中干燥过夜。

3,6-二氨基吡啶盐酸盐 [952-23-8] M 245.7, m 270°C (分解), ϵ_{456} 4.3×10^4 , pK_1^{20} 1.5, pK_2^{20} 9.60 (游离碱 9.65)。最初的纯化: 将氨水溶液加入到盐酸盐或硫酸氢盐水溶液中沉淀游离碱, 干燥, 于 0.01mmHg 压力下升华 [Müller and Crothers *Eur J Biochem* 54 267 1975]。

2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑 [2425-95-8] M 252.3, m 252~255°C, 254~255°C。在 N_2 气氛下 (避免氧化) 用 EtOH (活性炭) 重结晶。

4,4'-二氨基苯基甲烷 [101-77-9] M 198.3, m 92~93°C, b 232°C, /9mmHg, pK_{Est} 约 4.9。见二氨基二苯甲烷。

2,4-二氨基-5-苯基噻唑 (阿米苯唑) [490-55-1] M 191.3, m 163~164°C (分解)。用 EtOH 溶液或水结晶。于 N_2 气氛下存于暗处。

3,4-二氨基苯甲酸 [619-05-6] M 152.2, m 213°C (分解), 228~229°C, pK_1^{25} 2.57 (4-NH₂), pK_2^{25} 3.39 (3-NH₂), $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 5.1 (COOH)。用水或甲苯结晶。

3,5-二氨基苯甲酸 [535-87-5] M 152.2, m 235~240°C (分解), pK^{25} 5.13 (COOH)。用水结晶。其二盐酸盐 m 226~228°C (分解)。

2,3-二氨基吡啶 [452-58-4] M 109.1, m 116°C, pK_1^{25} -0.50, pK_2^{25} 6.92。用 * 苯结晶, 真空升华。

2,6-二氨基吡啶 [141-86-6] M 109.1, m 121.5°C, $pK_{\text{Est}(1)} < -0.60$, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 7.3。用 * 苯结晶, 真空升华。

3,4-二氨基吡啶 [54-96-6] M 109.1, m 218~219°C, pK_1^{20} 0.49, pK_2^{20} 9.14。用 * 苯结晶, 在 H_2 气氛下保存因其潮解且吸收 CO_2 。

1,3-二氨基-2-丙醇 [616-29-5] M 90.1, m 38~40°C, pK_1^{25} 7.94, pK_2^{25} 9.57。溶于等量水中, 加入活性炭振摇, 于 68°C/0.1mmHg 真空蒸馏。产品太黏不可用填充柱蒸馏。

L-(S)-2,3-二氨基丙酸一盐酸盐 (3-氨基-L-丙氨酸盐酸盐) [1482-97-9] M 140.6, m 132~133°C (分解), 237°C (分解), $[\alpha]_D^{25} +26.1^\circ$ (c 5.8, 1mol/L HCl), pK_1^{25} 1.30, pK_2^{25} 6.79, pK_3^{25} 9.51。用水结晶得针状晶体, 可用 EtOH 溶液重结晶 [Gmelin et al. *Z Physiol Chem* 314 28 1959; IR: Koegel et al. *J Am Chem Soc* 77 5708 1977]。

1,3-二氨基丙烷二盐酸盐 [10517-44-9] M 147.1, m 243°C, pK_1^{25} 8.29, pK_2^{25} 10.30。用 EtOH/水结晶。

1,4-二氨基丁烷二盐酸盐 (丁二胺二盐酸盐) [333-93-7] M 161.1, $m > 290^\circ\text{C}$, pK_1^{25} 9.63, pK_2^{25} 10.80。用 EtOH/水结晶。

1,5-二氨基萘 [2243-62-1] *M* 158.2, *m* 190°C, pK^{25} 4.12。用沸水重结晶, 但不经济因其溶解度小。在氯苯(活性炭)中煮沸, 热过滤, 冷却, 得无色晶体, 真空干燥至不含氯苯(气味), 避光保存。

1,8-二氨基萘 [479-27-6] *M* 158.2, *m* 66.5°C, *b* 205°C/12mmHg, *pK* 4.44。用水或 EtOH 溶液结晶, 真空升华。其 *N,N'*-二甲基衍生物 [20734-56-9] *m* 103~104°C, *pK* 5.61; *N,N,N'*-三甲基衍生物 [20734-57-0] *m* 29~30°C, *pK* 6.43 [Hodgson et al. *J Chem Soc* 202 1945]。

2,3-二氨基萘 [771-97-1] *M* 158.2, *m* 199°C, pK^{21} 3.54 (50% EtOH 溶液中)。用水结晶, 或溶于 0.1mol/L HCl 中, 加热至 50°C, 冷却后溶液用苯萃取以除去荧光杂质, 离心分离。

4,4'-二氨基二苯胺 [537 65 5] *M* 199.3, *m* 158°C, pK_{Est} 约 5.0。用水结晶。

4,4'-二氨基二苯基甲烷 [101-77-9] *M* 198.3, *m* 91.6~92°C, pK_{Est} 约 4.9。用水、95% EtOH 或 * 苯结晶。

4,4'-二氨基二苯甲酮 [611-98-3] *M* 212.3, *m* 242~244°C, 243~245°C, 246.5~247.5°C (于 0.0006mmHg 升华后), pK_1^{25} 1.37, pK_2^{25} 2.92。用 EtOH 重结晶, 于高真空升华纯化。其二盐酸盐 *m* 260°C (分解)(EtOH 结晶), 缩氨基硫脲 *m* 207~207.5°C (分解)(EtOH 溶液结晶) [Kuhn et al. *Chem Ber* 75 711 1942]。

3,3'-二氨基二丙胺 [56-18-8] *M* 131.2, *b* 152°C/50mmHg, *d* 0.938, *n* 1.481, pK_1^{25} 9.57, pK_2^{25} 10.65。用 Na 干燥, 真空蒸馏。

5,6-二氨基-1,3-二甲基尿嘧啶水合物 (5,6-二氨基-1,3-二甲基-2-嘧啶-2,4-二酮水合物) [5440-00-6] *M* 188.2, *m* 205~208°C (分解), 209°C (分解), 210°C (分解), pK_1 1.7, pK_2 4.6。用 EtOH 重结晶。其盐酸盐 *m* 310°C (MeOH 结晶), 高氯酸盐 *m* 246~248°C [UV; Bredereck et al. *Chem Ber* 92 583 1959; Taylor et al. *J Am Chem Soc* 77 2243 1955]。

1,2-二氨基-4,5-二氯苯 [5348-42-5] *M* 177.0, *m* 163°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 0, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 2.9。与活性炭在 CH_2Cl_2 中回流, 再用乙醚/石油醚或石油醚重结晶 [Koolar and Kochi *J Org Chem* 52 4545 1987]。

4,5-二氨基-2,6-二羟基嘧啶硫酸盐 (二氨基尿嘧啶硫酸盐) [32014-70-3] *M* 382.3, *m* >300°C, pK_1^{20} 1.7, pK_2^{20} 3.20, pK_3^{20} 4.56。完全不溶于水, 但可转化为游离碱, 用水重结晶后再加入所需量的硫酸又转化为硫酸盐。其盐酸盐 *m* 300~305°C (分解) 可用于加入硫酸以制备硫酸盐; 比硫酸盐溶解性好。其高氯酸盐 *m* 252~254°C。0.1mol/L HCl 中游离碱的 λ_{max} 260nm(lge 4.24) [Bogert and Davidson *J Am Chem Soc* 86 1668 1933; Bredereck et al. *Chem Ber* 86 850 1953; *Org Synth Coll Vol IV* 247 1963; Barlin and Pfeleiderer *J Chem Soc (B)* 1425 1971]。

4,4'-二氨基-3,3'-二硝基联苯 [6271-79-0] *M* 274.2, *m* 275°C, pK_{Est} 约 -0.2。用 EtOH 溶液结晶。

2,2'-二氨基二乙胺 (二亚乙基三胺) [111 40 0] *M* 103.2, *b* 208°C, *d* 0.95, *n* 1.483, pK_1^{25} 4.34, pK_2^{25} 9.13, pK_3^{25} 9.94。用 Na 干燥, 蒸馏, 最好减压在 N_2 气流条件下蒸馏。§ 聚合物键联二亚乙基三胺可为商用。

dl-2,6-二氨基庚二酸 [583-93-7] *M* 190.2, *m* 313~315°C (分解), pK_1 约 2.2, pK_2 约 9.7。用水结晶。

二氨基甲苯 见甲苯二胺。

1,2-二氨基-2-甲基丙烷 [811-93-8] *M* 88.2, *b* 47~48°C/17mmHg, pK_1^{25} 6.25 (6.18), pK_2^{25} 9.82 (9.42)。本品用钠干燥两天之后再与钠减压蒸馏。

1,3-二氨基金刚烷 [10303-95-4] M 164.3, m 52°C, $pK_{\text{Ed}(1)}$ 约 8.6, $pK_{\text{Ed}(2)}$ 约 10.6。用区域提纯法纯化。

2,4'-二氨基联苯 [492-17-1] M 184.2, m 45°C, b 363°C/760mmHg, $pK_{\text{Ed}(1)}$ 约 4.8, $pK_{\text{Ed}(2)}$ 约 3.9。用 EtOH 溶液结晶。

3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐二水合物 [7411-49-6] M 396.1, $m > 300^\circ\text{C}$ (分解), $pK_{\text{Ed}(1)}$ 约 3.3, $pK_{\text{Ed}(2)}$ 约 4.7 (游离碱)。溶于水中, 加入浓 HCl 使之沉淀, 用固体 NaOH 干燥。

1,4-二氨基萘醌 [128-95-0] M 238.3, m 268°C。用薄层色谱法 (硅胶) 纯化, 甲苯/丙酮 (9:1) 洗提。刮下主带用 MeOH 萃取, 蒸除溶剂, 用干燥枪干燥 [Land, McAlpine, Sinclair and Truscott *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 72 2091 1976]。用 EtOH 结晶得暗紫色晶体。

1,5-二氨基萘醌 [129-44-2] M 238.3, m 319°C。用 EtOH 或乙酸重结晶 [Flom and Barbara *J Phys Chem* 89 4481 1985]。

2,6-二氨基萘醌 [131-14-6] M 238.3, m 310~320°C。用吡啶结晶。柱色谱 (Al_2O_3 /甲苯) 除去荧光杂质, 再用 EtOH 重结晶。

2,4-二氨基-6-羟基嘧啶 [56 06 4] M 126.1, m 260~270°C (分解), pK_1^{25} 1.34, pK_2^{25} 3.27, pK_3^{25} 10.83。用水重结晶。

4,5-二氨基-6-羟基嘧啶半硫酸盐 [102783-18-6] M 350.3, m 268°C, 270°C, pK_1^{25} 1.34, pK_2^{25} 3.57, pK_3^{25} 9.86。用水重结晶。游离碱亦可用水重结晶 (m 239°C) [UV; Mason *J Chem Soc* 2071 1954; Elion et al. *J Am Chem Soc* 74 411 1952]。

3,5-二氨基-1,2,4-三唑 (胍唑) [1455-77-2] M 99.1, m 206°C, pK_1^{20} 4.43, pK_2^{20} 12.12。用水或 EtOH 结晶。

1,5-二氨基戊烷 [462-94-2] M 102.2, m 14~16°C, b 78~80°C/12mmHg, 101~103°C/35mmHg, 178~180°C/750mmHg, d_4^{20} 0.869, n_D^{20} 1.458, pK_1^{20} 10.02, pK_2^{20} 10.96。与 KOH 粒放置 (室温, 即液相) 后蒸馏。 pK_1^{20} 10.02, 在水中 10.96。其二盐酸盐 m 275°C (真空升华), 四苯硼盐 m 164°C [Schwarzenbach et al. *Helv Chim Acta* 35 2333 1952]。

2,7-二氨基芴 [524-64-4] M 196.3, m 165°C, pK_{Ed} 约 4.6。用水重结晶。

1,8-二氨基辛烷 [373-44-4] M 144.3, m 50~52°C, 51~52°C, 52~53°C, b 121°C/18mmHg, 120°C/24mmHg, pK_1^{20} 10.1, pK_2^{20} 11.0。惰性气氛 (N_2 , Ar) 下真空蒸馏, 冷却, 馏出物于惰性气氛下在暗处保存。其二盐酸盐 m 273~274°C [Nae and Le *Helv Chim Acta* 15 55 1955]。

6,9-二氨基-2-乙氧基吡啶 (利凡诺; 依沙吡啶) [442-16 0] M 257.3, m 226°C, pK_{Ed} 约 11.5。用 50% EtOH 结晶。

二苯胺 [122-39-4] M 169.2, m 62.0~62.5°C, pK^{25} 0.77 (H_2SO_4 溶液)。用石油醚, MeOH 或 EtOH/水结晶。真空干燥。

二苯胺-2-羧酸 [91-40-7] M 213.2, m 184°C, pK_1^{25} 1.28 (H_2SO_4 溶液), pK_2^{25} 3.86。见 *N*-苯基邻氨基苯甲酸。

二苯胺-2,2'-二羧酸 (2,2'-亚氨基二苯甲酸) [579-92-0] M 257.2, m 298°C (分解), pK_{Ed} 约 3.7。用 EtOH

结晶。

二苯吡喃醇 (黄染料母醇; 咕吨氢醇) [90-46-0] M 198.2, m 123~124℃。本品用乙醇结晶, 在 40~50℃ 下干燥。

二苯并吡喃 (氧杂蒽; 咕吨) [92-83-1] M 182.2, m 100.5℃, b 310~312℃。

二苯并[*a,h*]蒽 [53-70-3] M 278.4, m 266~267℃。用 * 苯结晶或在乙酸中与四乙酸铅选择氧化反应可除去黄绿色 (其他五环杂质所致) [Moriconi et al. *J Am Chem Soc* 82 3441 1960]。

2,3,6,7-二苯并菲 [222 93 5] M 276.3, m 257℃。用二甲苯结晶。

二苯并呋喃 [132-64-9] M 168.2, m 82.4℃。溶于乙醚中, 与两份 2mol/L NaOH 溶液振摇, 水洗后分离, $MgSO_4$ 干燥。蒸除溶剂后用 80% EtOH 结晶, 真空干燥 [Cass et al. *J Chem Soc* 1406 1958]。用区域提纯法获得高纯度物质。

二苯并 18-冠-6 [14187-32-7] M 360.4, m 163~164℃。用 * 苯、正己烷或甲苯结晶, 室温下真空干燥数天 [Szczygiel *J Phys Chem* 91 1252 1987]。

二苯并 18-冠-8 [14174-09-5] M 118.5, m 103~106℃。用 EtOH 重结晶, 于 60℃ 用 P_2O_5 真空干燥 16h [Delville et al. *J Am Chem Soc* 109 7293 1987]。

二苯并噻吩 [132-65-0] M 184.3, m 99℃。于暗室中用柱色谱法纯化 (氧化铝, 石油醚)。水或 EtOH 结晶。

2,2'-二苯并噻唑二硫 [120-78-8] M 332.2, m 180℃。用 * 苯结晶。

2,5-二(2-苯并噻唑基)对苯二酚 [33450-09-8] M 440.3, m 分解 > 200℃。用二甲基甲酰胺反复结晶, 再于真空升华纯化 [Erusting et al. *J Phys Chem* 91 1404 1987]。

二苯二硫醚 (二苯二硫) [882-33-7] M 218.3, m 60.5℃。用 MeOH 结晶 [Alberti et al. *J Am Chem Soc* 108 3024 1986]。用热乙醚反复结晶, 然后于 30℃ 用 P_2O_5 真空干燥, 于 N_2 气氛下熔化后重新干燥, 重复整个过程, 最后真空干燥 24h。亦可用己烷/EtOH 溶液重结晶 [Burkey and Griller *J Am Chem Soc* 107 246 1985]。

二苯砜 [127-63-9] M 218.3, m 125℃, b 378℃ (分解)。用乙醚结晶。区域熔融法纯化。

1,3-二苯脒 [102-06-7] M 211.3, m 148℃, pK_{25} 10.12。用甲苯、丙酮溶液或 EtOH 结晶, 真空干燥。

二苯环丙烯酮 [886-38-4] M 206.2, m 87~90℃ (水合物), 119~121℃ (无水)。用环己烷结晶。UV(MeCN): λ_{max} 226nm、282nm、297nm。

2,2-二苯基丙酸 [5558-66-7] M 226.3, m 173~174℃, pK_{Est} 约 3.8。用 EtOH 结晶。

3,3-二苯基丙酸 [606-83-7] M 226.3, m 155℃, pK_{Est} 约 4.5。用 EtOH 结晶。

N,N'-二苯基对苯二胺 [74-31-7] M 260.3, m 148~149℃, b 219~224℃/0.7mmHg, pK_{Est} < 0。用 EtOH、氯苯/石油醚或 * 苯结晶。亦可用苯胺结晶, 然后用绝对 EtOH 萃取 3 次。

2,5-二苯基噁二唑 (PPO) [92-71-7] M 221.3, m 74℃, b 360℃/760mmHg。蒸汽蒸馏, 用石油醚结晶。

2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑 (PPD) [725-12-2] M 222.3, m 70℃(水合物), 139~140℃(无水), b 231℃/13mmHg, 248℃/16mmHg。用 EtOH 结晶, 真空升华。

9,10-二苯基蒽 [1499-10-1] M 330.4, m 248~249℃。用乙酸或二甲苯结晶 [Baumstark et al. *J Org Chem* 52 3308 1987]。

5,5-二苯基海因 [57-41-0] M 252.3, m 293~295℃。用 EtOH 结晶。

1,6-二苯基-1,3,5-己三烯 [1720-32-7] M 232.3, m 200~203℃。用 CHCl₃ 或 EtOH/CHCl₃ (1:1) 结晶。

1,1-二苯基甲胺 [91-00-9] M 183.2, m 34℃, pK_{Ext} 约 9.1。用水结晶。

N,N' -二苯基甲脒 [622-15-1] M 196.2, m 142℃, 137℃, 136~139℃。用绝对乙醇结晶, 用 EtOH 水溶液结晶得水合物。

1,1-二苯基-2-苦基脒 [1707-75-1] M 395.3, m 174℃(分解), 178~179.5℃(分解)。用 CHCl₃ 或 * 苯/石油醚 (1:1) 结晶, 然后于 100℃ 和 <10⁻⁵ mmHg 下脱气约 50h (将产物与 * 苯形成的 1:1 复合物分解)。

二苯基壬四烯酮 (1,9-二苯基-1,3,6,8-壬四烯-5-酮) [622-21-9] M 314.4, m 146℃。用 * 苯/异辛烷 (1:1) 结晶。

1,1-二苯基乙醇 [599-67-7] M 198.3, m 80~81℃。用正庚烷结晶 [Bromberg et al. *J Am Chem Soc* 107 83 1985]。

N,N' -二苯基乙二胺 (Wanzlick 试剂) [150-61-8] M 212.3, m 67.5℃, b 178~182℃/2mmHg, $pK_{\text{Ext}(1)}$ 约 0.5, $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 3.8。用 EtOH 溶液或 MeOH 结晶。

N,N -二苯基乙脒 [621-09-0] M 210.3, m 131℃。用 EtOH 结晶, 然后于约 96℃ 真空升华至“冷凝指”上, 用固体 CO₂/MeOH 冷却, 持续鼓气使其不吸留溶剂。

1,1-二苯基乙烯 [530-48-3] M 180.3, b 268~270℃, d 1.024, n_D^{20} 1.6088。与 KOH 减压蒸馏。用 CaH₂ 干燥, 重蒸。

1,3-二苯基异苯并呋喃 [5471-63-6] M 270.3, m 129~130℃。用 EtOH 或 EtOH/CHCl₃ (1:1) 在红灯下 (如同在照相暗室中), 或在暗处用 * 苯重结晶。

二苯甲醇 [91-01-0] M 184.2, m 69℃, b 297℃/748mmHg, 180℃/20mmHg。用热水、石油醚 (b 60~70℃)、含少量 * 苯的石油醚、CCl₄ 或 EtOH (1mL/g) 结晶。将其 * 苯溶液通过活性氧化铝柱进一步纯化。真空升华。也可用 MeOH/H₂O 结晶 3 次 [Naguib *J Am Chem Soc* 108 128 1986]。

§ 聚苯乙烯载体可为商用。

二苯甲酮 [119-61-9] M 182.2, m 48.5~49℃, pK -6.0 (H₂SO₄ 溶液)。用 MeOH、EtOH、环己烷、* 苯或石油醚结晶, 然后于热空气流中干燥, 用 BaO 或 P₂O₅ 保存。也可用区域熔融和升华纯化 [Itoh *J Phys Chem* 89 3949 1985; Naguib et al. *J Am Chem Soc* 108 128 1986; Gorman and Rodgers *J Am Chem Soc* 108 5074 1986; Ohamoto and Teranishi *J Am Chem Soc* 108 6378 1986; Naguib et al. *J Phys Chem* 91 3033 1987]。

二苯甲酮肟 [574-66-3] *M* 197.2, *m* 142°C, *pK* 11.18。用 MeOH 结晶 (4mL/g)。

二苯甲烷 [101-81-5] *M* 168.2, *m* 25.4°C。真空升华, 或于 72~75°C/4mmHg 蒸馏。用 EtOH 结晶。熔融分离结晶纯化。

二苯甲酰二硫 [644 32 6] *M* 274.4, *m* 131.2~132.3°C。将约 300mL 二苯甲酰二硫 (25g) 的丙酮 (350mL) 溶液滤过液吹走。从固体中倾析出剩余的丙酮, 首先用 300mL EtOH/乙酸乙酯 (体积比 1:1), 再用 300mL EtOH, 最后用 240mL EtOH/乙酸乙酯 (体积比 1:1) 重结晶。产率约 40% [Pryor and Pickering *J Am Chem Soc* 84 2705 1962]。因其有毒并具有难闻的味道, 应于通风橱中进行操作。

二苯甲酰甲烷 (1,3-二苯基-1,3-丙二酮) [120-46-7] *M* 224.3, *m* 80°C。用石油醚或 MeOH 结晶。

O-二苯甲酰-(R,S)-酒石酸一水合物 [R-(+)-17026-42-5; S-(-)-2743-38-6] *M* 376.3, *m* 88~89°C (水合物), 173°C (无水), $[\alpha]_{D}^{20}$ (+) 和 (-) 136° (c 2, EtOH), $[\alpha]_{D}^{20}$ (+) 和 (-) 117° (c 5, EtOH), *pK_{Est}(1)* 约 2.9, *pK_{Est}(2)* 约 4.2。用水结晶 (18g/400mL 沸水), 冷却时剧烈搅拌以获得晶体; 否则会分离得油状产物 (冷却后凝固)。于 KOH-H₂SO₄ 真空干燥器中干燥, 得 16.4g 一水合物, *m* 88~89°C。用二甲苯结晶得无水的酸 *m* 173°C (150~153°C)。不可用 * 苯、甲苯、* 苯-石油醚 (油) 或 CHCl₃-石油醚结晶 [Butler and Cretcher *J Am Chem Soc* 55 2605 1933; *Tetrahedron* 41 2465 1985]。

二苯胂 [122-66-7] *M* 184.2。见 1,1-二苯胂。

1,1-二苯胂 (氢化偶氮苯) [122-66-7] *M* 184.2, *m* 34°C, 44°C, 175°C/10mmHg, 222°C/40mmHg, *pK_{Est}* 约 1.7。用含少量硫化铵或 H₂SO₃ (以防空气氧化) 的热 EtOH 结晶, 最好于 N₂ 气氛下进行。真空干燥器中干燥。亦可用石油醚 (b 60~100°C) 结晶至吸收光谱有恒定吸收。盐酸盐用 EtOH 结晶, *m* 163~164°C (分解)。苦味酸盐用 * 苯结晶, *m* 123°C (分解)。

1,5-二苯卡巴腴 [538-62-5] *M* 240.3, *m* 124~127°C。用 EtOH 结晶 (约 5mL/g), 于 50°C 干燥。商用品名义上为对称二苯基卡巴腴, 但 *m* 154~156°C, 为二苯卡巴胂和二苯卡巴腴的混合物。前者的去除: 将 5g 粗品溶于 75mL 温热 EtOH 中, 加入 25g Na₂CO₃ 的 400mL 蒸馏水溶液。将此碱溶液冷却, 用 50mL 乙醚萃取 6 次 (弃去)。碱溶液用 3mol/L HNO₃ 或冰醋酸酸化, 使二苯卡巴腴沉淀出来。用布氏漏斗过滤后风干, 存于暗处 [Gerlach and Frazier *Anal Chem* 30 1142 1958]。其他杂质为苯基氨基脲和二苯双偶氮酮。用色谱检测杂质 [Willems et al. *Anal Chim Acta* 51 544 1970]。

二苯氯甲烷 (二苯甲基氯) [90-99-3] *M* 202.7, *m* 17.0°C, *b* 167°C/17mmHg, *n* 1.5960。用 Na₂SO₄ 干燥, 减压分馏。

二苯醚 [101-84-8] C₁₂H₁₀O, *M* 170.2, *m* 27.0°C, *d* 1.074, *n* (*n*_D²⁰) 1.57596。将本品用 90% 乙醇结晶后, 熔融, 分别用 3mol/L 的氢氧化钠水溶液及水洗涤, 氯化钙干燥, 减压分馏。从其熔融态分步结晶纯化, 并储存在内含五氧化二磷的容器中。

N,N'-二苯胈 [531-91-9] *M* 336.4, *m* 245~247°C, 251~252°C, *pK₂₅* 0.30。用甲苯或乙酸乙酯结晶。在暗处保存。

二苯脲 (对称二苯基脲) [102-07-8] *M* 212.3, *m* 242°C。用 EtOH 或大量热水结晶 (40mL/g)。

1,1-二苯脲 [603-54-3] *M* 212.3, *m* 238~239°C。用 MeOH 结晶。

3,3'-二苯氯甲基氧杂环丁烷 [1224-69-7] *M* 270.3, *m* 67.5~68°C。用 MeOH 结晶。

二苯氧苄胺 (派若宁) [2412-14-8] M 318.9, λ_{max} 564nm (ϵ 78500) H_2O , pK_{ES} 约 7。类似其盐酸盐, 用盐酸重结晶来纯化 [Fanghanel et al. *J Phys Chem* 91 3700 1987]。

二苯乙醇酸 (二苯基羟乙酸) [76-93-7] M 228.3, m 150°C, pK^{H} 3.06。用 * 苯 (约 6mL/g) 或热水结晶。

二苯乙腈 [86-29-3] M 193.3, m 73~75°C。用 EtOH 或石油醚 (b 90~100°C) 结晶。

二苯乙炔 [501-65-5] M 178.2, m 62.5°C, b 90~97°C/0.3mmHg。用 EtOH 结晶。

二苯乙酸 [117-34-0] M 212.3, m 147.4~148.4°C, pK^{H} 3.94。用 * 苯, 水或 50% EtOH 溶液结晶。

2,5-二苯乙烯基吡嗪 [14990-02-4] M 284.3, m 219°C。用二甲苯重结晶; 碱性硅胶 (60~80 目) 柱色谱纯化, 用 CH_2Cl_2 洗提, 然后于 10^{-3} Torr 真空升华至冷表面 [Ebied *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 78 3213 1982]。所有操作均应于暗处进行。

2,2'-二吡啶基胺 [1202-34-2] M 171.2, m 84°C, 固化后于 95°C 重熔, b 176~178°C/13mmHg, 307~308°C/760mmHg, pK 6.69 (20% EtOH)。用 * 苯或甲苯结晶 [Blakley and De Armond *J Am Chem Soc* 109 4895 1987]。

1,3-二(4-吡啶基)丙烷 [17252-51-6] M 198.3, m 60.5~61.5°C, $\text{pK}_{\text{ES}(1)}$ 约 4.5, $\text{pK}_{\text{ES}(2)}$ 约 5.5。用己烷/* 苯 (5:1) 结晶。

2,2'-二吡啶基二硫 (2,2'-二硫代二吡啶) [2127-03-9] M 220.3, m 53°C, 56~58°C, 57~58°C, pK_1^{H} 0.35, pK_2^{H} 2.45。用 * 苯/石油醚 (6:7), 石油醚或 * 苯结晶。其苦味酸盐 m 119°C (EtOH 结晶) [Walter et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 695 7785 1966; Marckwald et al. *Chem Ber* 33 1556 1900; Brocklehurst and Light *Biochem J* 133 67,78 1973]。

1,2-二(4-吡啶基)乙烷 [4916-57-8] M 184.2, $\text{pK}_{\text{ES}(1)}$ 约 3.8, $\text{pK}_{\text{ES}(2)}$ 约 5.4。用环己烷/* 苯 (5:1) 结晶。

1,4-二(2-吡啶基-2-乙烯基)苯 [20218-87-5] M 284.3, pK_{ES} 约 5.4。用二甲苯重结晶后于暗处柱色谱纯化, 碱性硅胶 (60~80 目), CH_2Cl_2 洗脱。在暗处于 10^{-3} Torr 下真空升华于冷表面。

二苯胺 [103-49-1] M 197.3, m -26°C, b 113~114°C/0.1mmHg, 174~175°C/6mmHg, 270°C/250mmHg, 300°C (部分分解), d_4^{20} 1.027, n_D^{20} 1.576, pK^{H} 8.52。真空蒸馏纯化。会烧伤皮肤。其二盐酸盐用 MeOH-HCl 重结晶 m 265~266°C, 四苯硼盐 m 129~133°C [Bradley and Maisey *J Chem Soc* 247 1954; Hall *J Phys Chem* 60 63 1956; Donetti and Bellora *J Org Chem* 37 3352 1972]。

二苯基二硫 [150-60-7] M 264.4, m 71~72°C。用 EtOH 结晶。

二苯基酮 (1,3-二苯基-2-丙酮) [102-04-5] M 210.3, m 34.0°C。熔融下分离结晶, 再用石油醚结晶。存于暗处。

N,N' -二苄基乙二胺 (苄星; DBED) [140-28-3] M 240.4, m 26°C, b 195°C/4mmHg, d 1.02, n 1.563, $\text{pK}_{\text{ES}(1)}$ 约 5.9, $\text{pK}_{\text{ES}(2)}$ 约 8.9。溶于酸中, 用甲苯萃取, 碱化, 乙醚萃取, 固体 KOH 干燥, 蒸除溶剂后真空分馏。其二乙酸盐用水 (边加入 EtOH) 结晶 m 111°C (水中溶解度约 25%) [Frost et al. *J Am Chem Soc* 71 3842 1949]。

二苯硫醚 [538-74-9] M 214.3, m 48.5°C, 50°C。用 EtOH/水 (10:1) 结晶, 或用乙醚反复结晶。亦可色谱法纯化 (Al_2O_3 , 戊烷洗脱), 再用 EtOH 重结晶 [Kice and Bowers *J Am Chem Soc* 84 2390 1962]。用

P_2O_5 于 30°C 真空干燥, N_2 气氛下熔融, 重新干燥。

二丙二醇 [110-98-5] M 134.2, b $109\sim 110^\circ\text{C}/8\text{mmHg}$, d 1.022, n 1.441。低于 15mmHg 压力下用填充柱分馏, 采取防范措施以避免吸附水。

4,13-二氮代-18-冠-6 (1,7,10,16-四氧代-4,13-二氮代环十八烷) [23978-55-4] M 262.3, m $118\sim 116^\circ\text{C}$, pK_{ES} 约 8.8。本品用 * 苯/正己烷重结晶两次, 高真空下干燥 24h [E. Weber and F. Vögtle *Top Curr Chem* (Springer Verlag, Berlin) 98 1 1981; D'Aprano and Sesta *J Phys Chem* 91 2415 1987]。

1,3-二氮杂甘菊环 (环庚咪唑) [275-94-5] M 130.1, m 120°C 。在暗处用脱气环己烷反复重结晶。

1,8-二氮杂联亚苯基 [259-84-7] M 154.2, pK_{ES} 约 4.4。用环己烷重结晶, 再于真空升华。

2,7-二氮杂联亚苯基 [31857-42-8] M 154.2, pK_{ES} 约 4.5。用环己烷重结晶, 再于真空升华。

1,5-二氮杂萘 [254-79-5] M 130.1, m 75°C , b $112^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$, pK^{20} 2.84。将本品通过重复升华来提纯。

2,3-二氮杂萘 [253-52-1] $C_8H_6N_2$, M 130.2, m $90\sim 91^\circ\text{C}$, pK^{20} 3.47。本品用乙醚或 * 苯结晶后, 真空升华纯化。

2,3-二氮杂萘-1,4-二酮 (邻苯二甲酰肼) [1445-69-8] $C_6H_4N_2O_2$, M 162.2, m $330\sim 333^\circ\text{C}$, 336°C , 346°C , $pK_1^{20}-3.29$, $pK_2^{20}-0.99$, $pK_3^{20} 5.67$, $pK_4^{20} 13.0$ 。本品用 0.1mol/L 的氢氧化钾 [Merényi et al. *J Am Chem Soc* 108 7716 1986]、乙醇或二甲基甲酰胺重结晶两次。在 300°C 以上真空升华纯化。

2,3-二氮杂萘酮 (1-羟基-2,3-二氮杂萘) [119-39-1] $C_6H_6N_2O$, M 146.2, m $183\sim 184^\circ\text{C}$, $186\sim 188^\circ\text{C}$, b $337^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, $pK_1^{20}-2.2$, $pK_2^{20}-1.4$, $pK_3^{20} 11.99$ 。本品用水或乙醇结晶。真空升华纯化。

1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯 (DBN; 2,3,4,6,7,8-六氢吡咯并[1,2- α]嘧啶) [3001-72-7] M 124.4, b $96\sim 98^\circ\text{C}/11\text{mmHg}$, $100\sim 102^\circ\text{C}/12\text{mmHg}$, $118\sim 121^\circ\text{C}/32\text{mmHg}$, $d_4^{20} 1.040$, $n_D^{20} 1.520$, $pK > 13.0$ 。用 BaO 蒸馏。加入 47% HI 得氢碘酸盐, 干燥, 溶于 MeCN 中, 蒸除溶剂后用 EtOH 反复重结晶, 再于 $25^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$ 干燥 5h, $80^\circ\text{C}/0.03\text{mmHg}$ 干燥 12h, 保存于干燥箱中, m $154\sim 156^\circ\text{C}$ [Jaeger et al. *J Am Chem Soc* 101 717 1979]。其甲碘化物用 $\text{CHCl}_3 + \text{Et}_2\text{O}$ 重结晶, m $248\sim 250^\circ\text{C}$, 富马酸氢盐用异丙醇结晶 m $159\sim 160^\circ\text{C}$ [Rokach et al. *J Med Chem* 22 237 1979; Oediger et al. *Chem Ber* 99 2012 1966; Reppe et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 596 210 1955]。

1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU; 2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并[1,2- α]氮杂萘) [6674 22-2] M 152.2, b $115^\circ\text{C}/11\text{mmHg}$, d 1.023, n 1.522, pK_{ES} 约 > 13 。真空分馏。亦可用色谱法 (Kieselgel, 15 : 5 : 2 的 $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}/25\%\text{NH}_3$ 溶液) 纯化, 用 IR 和 MS 检测 [Oediger et al. *Chem Ber* 99 2012 1962; *Angew Chem, Int Ed Engl* 6 76 1967; Guggisberg et al. *Helv Chim Acta* 61 1057 1978]。

1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷 [DABCO; 三亚乙基二胺 (TED)] [280-57-9] M 112.2, m $156\sim 157^\circ\text{C}$ (密封管), $pK_1^{25} 2.97$, $pK_2^{25} 8.82$ 。用 95% EtOH, 石油醚或 MeOH/乙醚 (1 : 1) 结晶。用 CaCl_2 和 BaO 真空干燥。真空中室温即可升华。与 * 苯溶液共沸蒸馏除水纯化。然后用无水乙醚于氩气气氛下重结晶 2 次, 氩气气氛下保存 [Blackstock et al. *J Org Chem* 52 1451 1987]。

1,4-二碘苯 [624 38-4] M 329.9, m $132\sim 133^\circ\text{C}$ 。用 EtOH 或 MeOH 结晶, 然后于空气中干燥。

二碘甲烷 (亚甲基二碘) [75-11-6] M 267.8, m 6.1°C , b $66\sim 70^\circ\text{C}/11\sim 12\text{mmHg}$, d 3.325。减压分馏,

用部分冷冻法分离结晶，必要时用银纤维使之稳定。也可用 CaCl_2 干燥，与 Cu 粉分馏纯化。

S-2,5-二碘酪氨酸 (碘代酪氨酸) [300-39-0] M 469.0, m 204℃ (分解), $[\alpha]_D^{+1.5^\circ}$ (1mol/L HCl), pK_1 2.12, pK_2 6.48, pK_3 7.82。见第6章: 3,5-二碘 L-酪氨酸二水合物。

5,7-二碘-8-羟基喹啉 [83-73-8] M 397.0, m 214~215℃ (分解), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 3.2, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 8.2。用二甲苯结晶，于 70℃ 真空干燥。

1,2-二碘乙烷 [624-73-7] M 281.9, m 81~84℃, d 2.134。溶于乙醚中，用饱和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液洗， MgSO_4 干燥，真空蒸除醚 [Molander et al. *J Am Chem Soc* 109 453 1987]。

α -二丁氨基- α -(对甲氧苯基)乙酰胺 (氯布酰胺) [519-88-0] M 292.4, m 134℃。用含 10% 乙醚的 EtOH 结晶。

二丁基砜 [598-04-9] M 162.3, m 43.5℃。用区域提纯法纯化。

***N,N*-二丁基甲酰胺** [761-65-9] M 157.3, b 63℃/0.1mmHg, 118~120℃/15mmHg, 244~246℃/760mmHg, d_4^{20} 0.878, n_D^{20} 1.445。分馏纯化 [Mandel and Hill *J Am Chem Soc* 76 3981 1954]。

二丁基硫醚 [544-40-1] M 146.3, α -型 b 182℃, β -型 b 190~230℃ (分解)。用 5% NaOH 溶液和水洗。 CaCl_2 干燥，用 Na 蒸馏。

二对甲苯砜 [599-66-6] M 278.3, m 158~159℃, b 405℃。用乙醚反复结晶。区域熔融法纯化。

二对甲苯基苯基胺 [20440-95-3] M 273.4, m 108.5℃, pK_{Est} 约 -5.0。用 EtOH 结晶。

2,2-二对氯苯基-1,1-二氯乙烷 [72-54-8] M 320.1, m 109~111℃, 111~112℃。用 EtOH 结晶，真空干燥。用 TLC 检测其纯度。有毒杀虫剂。

2,2-二对氯苯基-1,1-二氯乙烯 [72-55-9] M 318.0, m 89~91℃。用 EtOH 结晶，真空干燥。用 TLC 检测其纯度。可能致癌。

2,2-二对氯苯基-1,1,1-三氯乙烷 (*p,p'*-DDT; 1,1,1-三氯代-2,2-二对氯苯基乙烷) [50-29-3] M 354.5, m 108.5~109℃, 108℃。用正丙醇结晶 (5ml/g)，空气中或于 50~60℃ 烘箱中干燥。或者用 95% EtOH 结晶，TLC 检测。

二对溴苯醚 [53563-56-7] M 328.0, m 60.1~61.7℃。用 EtOH 结晶 2 次，* 苯结晶 1 次，真空干燥 [Purcell and Smith *J Am Chem Soc* 83 1063 1961]。

二(4-二甲氨基苯亚甲基)联苯胺 [6001-51-0] M 454.5, m 318℃, pK_{Est} 约 0。用硝基苯结晶。

二(二甲氨基硫代甲酰)二硫化物 (二硫化四甲基秋兰姆; 福美双) [137-26-8] M 240.4, m 155~156℃。见四甲基秋兰姆二硫化物。

1,8-二(二甲氨基)萘 (质子海绵) [20734-58-1] M 214.3, m 47~48℃, pK 12.34 (86% H_2SO_4 中半质子化 pK_2 值为 -10.5)。用 EtOH 结晶，真空炉中干燥。于暗处保存。亦可见 *N,N,N',N'*-四甲基 1,8-萘二胺。

2,2'-二(二羧甲基氨基)二乙醚 [923-73-9] M 336.3, pK_1^{20} 1.8, pK_2^{20} 2.76, pK_3^{20} 8.84, pK_4^{20} 9.47。用

EtOH 结晶。

4,4'-二(二乙氨基)二苯甲酮 [90-93-7] M 324.5, m 95~96°C, $pK_{\text{Es}(1)}$ 约 1.8, $pK_{\text{Es}(2)}$ 约 3.3。用 EtOH 结晶 (25mL/g), 真空干燥。

二(4-氟代-3-硝基苯基)醚 [312-30-1] M 344.3, m 193~194°C。用丙酮和水 (5:1) 重结晶。水溶液中应显黄色 [Chem Ber 86 172 1953]。

二氟乙酸 [381-73-7] M 96.0, m -0.35°C, b 67~70°C/20mmHg, 134°C/760mmHg, d_4^{20} 1.530, n_D^{20} 1.3428, pK^{25} 1.28。用 P_2O_5 蒸馏纯化。其酞氟是一种发烟液体, b 25°C/760mmHg, 酞胺 b 108.6°C/35mmHg, m 52°C (* 苯结晶), 苯胺化物 b 90°C/1mmHg, 114°C/5mmHg, m 58°C [Henne and Pelley J Am Chem Soc 74 1426 1952; Coffman et al. J Org Chem 14 749 1949; NMR: Meyer et al. J Am Chem Soc 75 4567 1953; pK : Wegscheider Z Phys Chem 69 614 1909]。

二甘氨酸甘氨酸 [556 33 2] M 189.2, m 246°C (分解), pK_1^{25} 3.30, pK_2^{25} 7.96。用水或水/EtOH 结晶, 于 110°C 干燥。

二甘醇 (二乙二醇) [111-46-6] M 106.1, f -10.5°C, b 244.3°C, d 1.118, n^{15} 1.4490, n 1.4475。减压分馏 (b 133°C/14mmHg), 用部分冷冻法分离结晶。

二甘醇单丁醚 (丁基卡必醇) [112-34-5] M 162.2, b 69~70°C/0.3mmHg, 230.5°C/760mmHg, d 0.967, n 1.4286。用无水 K_2CO_3 或 $CaSO_4$ 干燥, 过滤, 分馏。与二氯化锡或 $FeSO_4$ 和 $KHSO_4$ 的混合物 (或者在轻压下用活性氧化铝柱渗滤, 但不够彻底) 回流去除过氧化物。

二甘醇单甲醚 [111-77-3] M 120.2, b 194°C, d 1.010, n 1.423。纯化方法同二甘醇单丁醚。

二甘醇单乙醚 [111-90-0] M 134.2, b 201.9°C, d 0.999, n 1.4273, n^{25} 1.4254。乙二醇的去除: 250g 产品的 750mL * 苯溶液用 5mL 水多次萃取, 待溶液分层, 萃取至每次加入的水萃取后体积增加量相同。干燥, 去除过氧化物的方法参见上条二甘醇单丁醚。

二甘醇二甲苯磺酸酯 [7460-82-4] M 414.5, m 86~87°C, 87~88°C, 88~89°C。用 Me_2CO 重结晶, 真空干燥纯化。

二甘醇二甲醚 [双(2-甲氧基乙基)醚; 二乙二醇二甲醚] [111-96-6] M 134.2, b 62°C/17mmHg, 75°C/35mmHg, 160°C/760mmHg, d 0.917, n 1.4087。用 NaOH 粒或 CaH_2 干燥, 再与 Na、 CaH_2 、 $LiAlH_4$ 、 $NaBH_4$ 或 NaI 回流, 并 (减压) 蒸馏。所有这些操作都在 N_2 气氛下进行。干燥和蒸馏前, 与弱酸性离子交换树脂 (Amberlite IR-120) 振摇, 以除去二甘醇二甲醚的类似胺的味道。在蒸馏物中加入 0.01% $NaBH_4$ 可抑制过氧化反应。纯化方法同二氧杂环己烷。亦可通过 12in 分子筛柱以去除水和过氧化物。

二甘醇二乙醚 [112-36-7] M 162.2, b 85~86°C/10mmHg, 188.2~188.3°C/751mmHg, d 0.909, n 1.412。在 N_2 气氛下用 $MgSO_4$, 再用 CaH_2 或 $LiAlH_4$ 干燥。若使用钠, 应单独重蒸醚以除去钠与醚反应可能生成的物质。预步纯化: 粗品醚 (2L) 可与 25mL 浓 HCl 在 200mL 水中减压回流 12h, 缓缓通入 N_2 气流以除去醛和其他挥发性物质。冷却后加入足量的固体 KOH 粒 (缓慢摇动加入, 直至不再溶解) 得两液相。倾析出上层, 用 KOH 颗粒干燥, 倾析出液体, 再与 Na 回流并蒸馏。纯化前可通过 (碱性) 氧化铝。

二甘醇酸 (3-氧杂-1,5-戊二酸) [110-99-6] M 134.1, m 148°C (一水合物), pK_1^{25} 2.97, pK_2^{25} 4.37。用水结晶。

1,3-二环己基二亚胺 (DCC) [538-75-0] *M* 206.3, *m* 34~35°C, *b* 95~97°C/0.2mmHg, 120~121°C/0.6mmHg, 155°C/11mmHg。温水中熔融后取样为液体。对空气敏感, 且强烈刺激皮肤。可真空蒸馏, 在密封瓶中保存于冰箱中。产品十分易溶于 CH_2Cl_2 和吡啶, 反应产物与水缩合生成二环己基脲(不溶), 可过滤除去。或者, 溶于 CH_2Cl_2 中, 加入无水 MgSO_4 粉末振摇 4h, 过滤, 蒸除溶剂后于 0.6mmHg 压力下 145°C 油浴蒸馏 [Biochem Prep 10 122 1963; Justus Liebigs Ann Chem 571 83 1951; Justus Liebigs Ann Chem 612 11 1958]。

4-二甲氨基吡啶 (DMAP) [1122-58-3] *M* 122.2, *m* 108~109°C, *b* 191°C, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 9.61。用甲苯重结晶 [Sadownik et al. J Am Chem Soc 108 7789 1986]。

§ 聚苯乙烯载体 (PS-DMAP) 可为商用。

1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐 [EDCI; DEC; 1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳化二亚胺盐酸盐] [25952-53-8] *M* 191.7, *m* 113.5~114.5°C, 114~116°C, pK_{a} 约 10.3。一种优质的水溶性肽接合试剂。纯化方法如下: 在室温下将约 1g 产品溶解于 10mL CH_2Cl_2 中, 然后加入干燥 Et_2O (约 110mL), 收集分离出的晶体, 用干燥 Et_2O 洗, CH_2Cl_2 - Et_2O 重结晶, 用 P_2O_5 真空干燥。在干燥环境中操作, 或者快速操作并将固体尽快干燥非常重要。产品缓慢吸湿, 但一旦与水缓慢发生反应会变湿。远离潮湿环境保存, -20°C 下可减慢水解的进程。游离碱 *b* 47~48°C/0.27mmHg, 53~54°C/0.6mmHg, n_{D}^{25} 1.4582。其甲碘化物用 CHCl_3 - EtOAc 重结晶, 滤出晶体, 用干燥 Et_2O 洗, 再用 CHCl_3 - Et_2O 重结晶, 用 P_2O_5 真空干燥, *m* 93~95°C, 94~95°C [Sheehan et al. J Am Chem Soc 87 2492 1965; Sheehann and Cruickshank Org Synth Coll Vol V 555 1973]。

§ 键联型聚合物可为商用。

***N,N*-二甲氨基对氯苯 (对氯-*N,N*-二甲基苯胺)** [698-69-1] *M* 155.6, *m* 32~33.5°C, 35.5°C, *b* 231°C/760mmHg。真空升华纯化 [Guarr et al. J Am Chem Soc 107 5104 1985]。其苦味酸盐 *m* 126~128°C (MeOH 结晶)。

1,4-二甲氨基蒽醌 (分散蓝 14) [2475-44-7] *M* 266.3, λ_{max} 640 (594nm)。用 TLC 纯化, 硅胶板, 甲苯/丙酮 (3:1) 洗提, 刮掉主带, 用 MeOH 提取, 蒸除溶剂, 染料于干燥枪中干燥 [Land, McAlpine, Sinclair and Truscott J Chem Soc, Faraday Trans 1 72 2091 1976]。

2*S*,3*R*-(+)-4-二甲氨基-1,2-二苯基-3-甲基-2-丁醇 [38345-66-3] *M* 283.4, *m* 55~57°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +9.3^\circ$ (*c* 9.6, EtOH), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +7.7^\circ$ (*c* 9.6, EtOH), pK_{a} 约 10.0。其盐酸盐的纯化: 将 1.5g 盐酸盐溶于 13.5mL 5mol/L HCl 中, 加热至沸腾, 真空蒸除溶剂。用 MeOH-EtOAc 将盐酸盐重结晶 3 次, *m* 189~190°C, $[\alpha]_{\text{D}} -33.7^\circ$ (*c* 1, H_2O) (其对映异构体: +34.2°)。将盐酸盐溶于最小量的水中, 用 5mol/L NaOH 溶液碱化, 然后用 Et_2O 萃取。萃取液用 K_2CO_3 干燥, 蒸除溶剂, 残余物用固体 KOH 于真空干燥器中干燥, 得低沸点固体。可与 LAH 发生不对称还原反应使之再生 [J Am Chem Soc 77 3400 1955; J Org Chem 28 2381, 2483 1963]。

***dl*-4-二甲氨基-2,2-二苯基戊酰胺** [60-46-8] *M* 296.4, *m* 183~184°C, pK_{a} 约 9.8。用 EtOH 溶液结晶。

(-)-*L*-4-二甲氨基-2,2-二苯基戊酰胺 [6078-64-4] *M* 296.4, *m* 136.5~137.5°C。用石油醚或 EtOH 结晶。

二甲氨基甲酰氯 [79-44-7] *M* 107.5, *m* -33°C, *b* 34°C/0.1mmHg, *d* 1.172。必须于高真空蒸馏以防分解。

***N,N*-二甲氨基硫代甲酰氯** [16420 13 6] *M* 123.6, *m* 42~43°C, *b* 64~65°C/0.1mmHg。用戊烷结晶 2 次。

4-(*N,N*-二甲氨基)偶氮苯-4'-异硫氰酸酯 (4-[(4-异氰酸基苯基)偶氮]-*N,N*-二甲基苯胺) [7612-98-8] *M* 282.4, *m* 170~171°C, pK_{a} 约 2.5。将 1g 产品溶于 150mL 沸腾 Me_2CO 中结晶, 热过滤, 冷却至 -20°C

过夜, 收集固体并真空干燥。其吡啶溶液应立刻使用否则会分解。对湿气敏感 [Chang *Methods Enzymol* 91 79, 455 1983]。

6-二甲氨基嘌呤 [938-55-6] M 163.1, m 257.5~258.5°C, 259~262°C, 263~264°C, pK_1^{25} 3.87, pK_2^{25} 10.5。用 H_2O 、 $EtOH$ (0.32g/10mL) 或 $CHCl_3$ 重结晶纯化 [Albert and Brown *J Chem Soc* 2060 1954; UV: Mason *J Chem Soc* 2071 1954]。其一盐酸盐用 $EtOH-Et_2O$ 结晶, m 253°C (分解) [Elion et al. *J Am Chem Soc* 74 411 1952], 二盐酸盐 m 225°C (分解), 苦味酸盐 m 245°C (235~236.5°C) [Fryth et al. *J Am Chem Soc* 80 2736 1958]。

2-二甲氨基乙醇 [108-01-0] M 89.1, b 134.5~135.5°C, d 1.430, n 1.4362, pK^{25} 9.23。用无水 K_2CO_3 或 KOH 干燥, 然后分馏。

二甲胺 [124-40-3] M 45.1, f -92.2°C, b 0°C/563mmHg, 6.9°C/760mmHg, pK^{25} 10.73。通过 KOH 填充塔干燥, 或于 0°C 与 Na 粒放置 18h 干燥。

§ 二甲氨基甲基聚苯乙烯载体可为商用。

二甲胺盐酸盐 [506 59 2] M 81.6, m 171°C。用热 $CHCl_3$ 或绝对 $EtOH$ 结晶。亦可用 $MeOH$ /乙醚溶液重结晶。先用 H_2SO_4 , 再用 P_2O_5 在真空干燥器中干燥。吸湿。

二甲苯 [1330-20-7] M 106.1 (混合异构体)。常见的杂质是乙苯、石蜡、痕量的含硫化合物以及水。无论使用多么有效的蒸馏器, 其通过分馏不可以分离出间位和对位的异构体, 而邻位的可以从其异构体的混合物中分馏出来。加入 $LiAlH_4$ 、 P_2O_5 、 CaH_2 或钠后进行分馏而得到纯化 (干燥)。处理过程: 依次用浓硫酸、水、10% 的 $NaOH$ 水溶液、水、汞进行振荡, 用 $CaCl_2$ 干燥几天。二甲苯还可以通过与 2-乙氧基乙醇或 2-甲氧基乙醇共沸蒸馏, 馏分通过水洗来除去醇, 然后干燥, 分馏来纯化。

二甲酚橙 (3*H*-2,1-苯并硫代噁嗪-3-亚基二[(6-羟基-5-甲基间亚苯基)甲基次氨基]四乙酸-*S,S*-二氧化物) [1611-35-4] M 672.6, m 210°C (dec), ϵ_{578} 6.09×10^4 (pH 14), ϵ_{435} 2.62×10^4 (pH 3.1), pK_1 -1.74, pK_2 -1.09 (H_2SO_4 - HNO_3 混酸), pK_3 2.58, pK_4 3.23, pK_5 6.46, pK_6 10.46, pK_7 12.28。通常杂质是原料甲酚红以及半二甲酚橙。通过离子交换二乙氨基乙基纤维素色谱法, 用 0.1mol/L $NaCl$ 溶液洗脱, 可以得到钠盐, 甲酚红、半二甲酚橙和亚氨基二乙酸带首先被洗出, 这个过程得到染料的钠盐。为了获得游离酸, 溶解其盐到水中, 用乙酸酸化, 过滤, 用水洗, 然后在空气中干燥, 再避光装有 P_2O_5 的真空器中干燥 [Sato, Yokoyama and Momoki *Anal Chim Acta* 94 317 1977]。

2-(2-二甲氨基乙氧基)二苯基甲烷盐酸盐 [6152-43-8] $C_{17}H_{22}NOCl$, M 291.8, m 119~120°C, pK^{25} 9.3 (碱)。本品用异丁基甲基酮结晶。

1,3-二甲基巴比妥酸 [769-42-6] M 156.1, m 123°C, pK^{25} 4.56。用水结晶, 然后真空升华。亦可通过如下方法纯化: 将 10g 产品溶于 100g 沸腾 $CCl_4/CHCl_3$ (8:2) (1g 活性炭) 中, 过滤, 冷却至 25°C。真空干燥 [Kohn et al. *Anal Chem* 58 3184 1986]。

***N,N*-二甲基苯胺** [121-69-7] M 121.2, f 2°C, b 84°C/15mmHg, 193°C/760mmHg, d 0.956, n^{25} 1.5556, pK^{25} 5.07。伯胺和仲胺 (包括苯胺和一甲基苯胺) 可通过与过量乙酸酐回流数小时, 然后分馏的方法除去。[Crocker and Jones *J Chem Soc* 1808 1959] 用 4 倍体积量的乙酸酐, 然后蒸出大部分, 将余物溶解于冰冷的稀 HCl 中。用乙醚萃取除去非碱性物质, 然后用氨水释放出二甲基苯胺, 用乙醚萃取, 干燥, 减压蒸馏。[Metaler and Tobolsky *J Am Chem Soc* 76 5178 1954] 与仅 10% (质量分数) 的乙酸酐回流, 然后冷却, 注入过量的 20% HCl , 冷却后用乙醚萃取 (胺的盐酸盐留在水相中)。将 HCl 溶液小心碱化至酚酞变色, 胺层除水, 用 KOH 干燥, 在 N_2 气氛下减压分馏。适用于二甲基苯胺的干燥剂包括 $NaOH$ 、 BaO 、 $CaSO_4$ 和 CaH_2 。

其他纯化方法包括：形成苦味酸盐。在 * 苯溶液中制备，结晶至恒熔点，然后用温热的 10% NaOH 分解，乙醚萃取，萃取液用水洗，减压蒸馏。亦可用（转化为）草酸盐的方法。碱用部分冷冻法分离结晶，或先用 80% EtOH，再用绝对 EtOH 结晶。可在 N_2 气氛下用锌粉蒸馏。

2,6-二甲基苯胺 [87-62-7] M 121.2, m 11°C, b 210~211°C/736mmHg, d 0.974, n 1.5604, pK^{25} 3.95。转化为盐酸盐，重结晶后用碱分解得游离碱。用 KOH 干燥，然后分馏。

3,4-二甲基苯胺 [95-64-7] M 121.2, m 51°C, b 116~118°C/25mmHg, b 226°C/760mmHg, pK^{25} 5.17。用石油醚结晶，然后真空蒸馏。

7,12-二甲基苯并[a]蒽 [57-97-6] M 256.4, m 122~123°C。色谱法纯化（氧化铝/甲苯或 * 苯）。用丙酮/EtOH 结晶。

5,6-二甲基苯并咪唑 [582-60-5] M 146.2, m 205~206°C, pK_1^{25} 5.96, pK_2^{25} 12.52。用乙醚结晶。于 140°C/3mmHg 下升华。

2,3-二甲基苯并噻吩 [31317-17-6] M 212.3, b 123~124°C/10mmHg, n_D^{19} 1.6171。用 90cm Monel 螺旋柱，或其他高效分馏柱或旋绳柱分馏，取中馏分。

2,3-二甲基苯酚 [526-75-0] M 122.2, m 75°C, b 120°C/20mmHg, 218°C/760mmHg, pK^{25} 10.54。用 EtOH 溶液结晶。

2,5-二甲基苯酚 [95-87-1] M 122.2, m 73°C, b 211.5°C/762mmHg, pK^{25} 10.41。用 EtOH/乙醚结晶。

2,6-二甲基苯酚 [576-26-1] M 122.2, m 49°C, b 203°C/760mmHg, pK^{25} 10.61。 N_2 气氛下分馏，用 * 苯或己烷结晶，于 38°C/10mmHg 下升华。

3,4-二甲基苯酚 [95-65-8] M 122.2, m 65°C, b 225°C/757mmHg, pK^{25} 10.36。与等质量的浓硫酸在 103~105°C 加热 2~3h，然后用 4 倍体积量的水稀释，回流 1h，冷却至室温后用乙醚蒸气蒸馏或用乙醚反复萃取。萃取蒸气馏得物，蒸除溶剂至干燥（纯化进程依赖于 3,5-二甲基苯酚比其他与其类似的致污物慢得多的磺化速率）。亦可用水、己烷或石油醚结晶，真空升华 [Kester *Ind Eng Chem (Anal Ed)* 24 770 1932; Bernasconi and Paschalis *J Am Chem Soc* 108 2969 1986]。

3,5-二甲基苯酚 [108-68-9] M 122.2, m 68°C, b 219°C, pK^{25} 10.19。纯化方法同 3,4-二甲基苯酚。

2,3-二甲基苯甲酸 [603-79-2] M 150.2, m 146°C, pK^{25} 3.72。用 EtOH 结晶，蒸气易挥发。

2,4-二甲基苯甲酸 [611-01-8] M 150.2, m 126~127°C, b 267°C/727mmHg, pK^{25} 4.22。用 EtOH 结晶，真空升华。

2,5-二甲基苯甲酸 [610-72-0] M 150.2, m 134°C, b 268°C/760mmHg, pK^{25} 4.00。蒸汽蒸馏，用 EtOH 结晶。

2,6-二甲基苯甲酸 [632-46-2] M 150.2, m 117°C, pK^{25} 3.35。蒸汽蒸馏，用 EtOH 结晶。

3,4-二甲基苯甲酸 [619-04-5] M 150.2, m 166°C, pK^{25} 4.50。用 EtOH 结晶，真空升华。

3,5-二甲基苯甲酸 [499-06-9] M 150.2, m 170°C, pK^{25} 4.30。蒸汽蒸馏，用水或 EtOH 结晶，真空升华。

2,5-二甲基-1,4-苯醌 [137-18-8] *M* 136.1, *m* 124~125°C。用 EtOH 结晶。

2,6-二甲基-1,4-苯醌 [527-61-7] *M* 136.1, *m* 72°C (密封管)。用水/EtOH 结晶 (8:1) 结晶。

***R*-(+)-*N,N'*-二甲基-1-苯乙胺** [19342-01-9] 及 ***S*-(+)-*N,N'*-二甲基-1-苯乙胺** [17279-31-1] *M* 149.2, *b* 81°C/16mmHg, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 50.2° (*c* 1, MeOH), $[\alpha]_D^{25}$ +61.8° 和 -64.4° (纯 *I* 型, 1), *d* 0.908, *pK_a* 约 9.0 (RS)。将胺与 10mol/L NaOH 溶液混合, 用甲苯萃取。萃取液用饱和 NaCl 溶液洗, K₂CO₃ 干燥, 转用新鲜 K₂CO₃ 直至溶液澄清, 过滤。将滤液蒸馏。若使用短玻璃螺旋柱蒸馏, 产率降低但可获得更纯的产品 [Org Synth 25 89 1945; J Am Chem Soc 71 291, 3929, 3931, 4165 1949]。其 (-)-苦味酸盐 *m* 140~141°C (EtOH 结晶)。外消旋体 [1126-71-2] *b* 88~89°C/16mmHg, 92~94°C/30mmHg, 194~195°C/760mmHg, d_4^{20} 0.908。

二甲基吡啶 [卢剔啶(混合物)] 用商用“2,4-卢剔啶和 2,5-卢剔啶”制备 2,3-卢剔啶, 2,4-卢剔啶和 2,5-卢剔啶, 参见 Coulson et al. J Chem Soc 1934 1959 和 Kyte, Jeffery and Vogel J Chem Soc 4454 1960。

2,3-二甲基吡啶 (2,3-卢剔啶) [583-61-9] *M* 107.2, *f* -14.8°C, *b* 160.6°C, *d* 0.9464, *n* 1.50857, *pK_a*²⁵ 6.57。在 2,3-二甲基吡啶溶液内加 1.2mol 的 20% 硫酸并进行水蒸气蒸馏, 直到有 10% 的胺连同非胺杂质一起蒸出为止。然后将酸性溶液调成碱性。分离出 2,3-卢剔啶后, 用氢氧化钠或氧化钡干燥并进行分馏。在搅动下, 按每 100g 卢剔啶加溶于 75mL 水的 40g 尿素使其转化为其尿素络合物, 冷却到 5°C, 水泵抽滤, 用 75mL 水洗涤。该络合物溶于 300mL 水, 进行水蒸气蒸馏, 直到蒸馏物加少量 NaOH 固体看不到浑浊。蒸馏物用过量的 NaOH 固体处理, 分出上层物质, 水层用乙醚萃取。合并上层物质和乙醚层, K₂CO₃ 干燥, 通过一短柱蒸馏。以部分冷却法结晶作最后纯化 [Kyte, Jeffery and Vogel J Chem Soc 4454 1960]。

2,4-二甲基吡啶 (2,4-卢剔啶) [108-47-4] *M* 107.2, *b* 157.8°C, *d* 0.9305, *n* 1.50087, *n_D²⁵* 1.4985, *pK_a*²⁵ 6.77。本品用 5A 分子筛、氧化钡或钠干燥, 分馏。在馏出液 (200g) 内加 * 苯 (500mL) 和浓盐酸 (150mL), 在丁 (Dean) 和斯托克 (Stark) 装置中于水浴上加热不再离析, 而使液面上的温度刚刚达到 80°C 为止。冷却后, 倾去上层的 * 苯。用少量 * 苯洗涤后, 将 2,4-卢剔啶盐酸盐溶于水 (350mL)。用水蒸气蒸馏法将 * 苯除尽后, 加 80g 氢氧化钠水溶液, 用水蒸气蒸馏出游离的 2,4-卢剔啶。加固体氢氧化钠使馏出液饱和以离析 2,4-卢剔啶, 并用一短蒸馏柱蒸馏。在反复循环沉淀后, 将最后的馏出液置于 -67.8~-68.5°C (用丙酮/二氧化碳冷却) 装置中部分冷冻。然后将结晶熔化并蒸馏 [Kyte, Jeffery and Vogel J Chem Soc 4454 1960]。另一方法是, 经过其苦味酸盐 [Clarke and Rothwell J Chem Soc 1885 1960], 或氢溴酸盐 [Warnhoff J Org Chem 27 4587 1962] 提纯。后者是, 通溴化氢气体使溶于 * 苯的卢剔啶沉淀, 所得的盐用三氯甲烷/甲基乙基酮 (丁酮) 重结晶, 然后加氢氧化钠分解并将游离胺用乙醚萃取, 干燥蒸干溶剂, 蒸馏。

2,5-二甲基吡啶 (2,5-卢剔啶) [589 93 5] *M* 107.2, *m* -15.3°C, *b* 156.7°C/759mmHg, *d* 0.927, *n_D²⁵* 1.4982, *pK_a*²⁵ 6.40。将含有 1~2mol 20% 硫酸的溶液水蒸气蒸馏出约 10% 的碱并带出非碱性杂质, 然后将留下的酸性溶液调成碱性, 并将 2,5-卢剔啶分离。用氢氧化钠干燥, 分馏两次。用钠干燥后, 经一玻璃螺旋填充的托德 (Todd) 柱分馏。

2,6-二甲基吡啶 (2,6-卢剔啶) [108-48-5] *M* 107.2, *m* -59°C, *b* 144.0°C, *d* 0.92257, *n* 1.49779, *pK_a*²⁵ 6.72。可能含有的杂质为 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶 (沸点近似)。可用三氯化硼将其除去, 这些杂质优先与三氯化硼发生反应。方法是, 在 100mL 干燥的经过分馏的 2,6-卢剔啶内加 4mL 三氯化硼并进行重新蒸馏。也可以在商品 2,6-卢剔啶内加三氯化铝 (每 100mL 加 14g) 进行蒸馏除去甲基吡啶和水。另一方法是, 取 100mL 卢剔啶, 加 20g 苯磺酸乙酯或 20g 对甲基苯磺酸乙酯, 回流 1h 后, 将上层溶液冷却、分离和蒸馏。在馏出液内加氧化钡或氯化钙回流, 然后用玻璃螺旋填充柱进行分馏。

2,6-卢剔啶可以用氢氧化钾或金属钠干燥。也可在蒸馏前先加氧化钡回流。用其苦味酸盐进行纯化, 将 2,6-卢剔啶溶于无水乙醇后, 用温热的过量苦味酸乙醇溶液处理。滤出沉淀, 用丙酮重结晶 (得到 *m* 163~164.5°C), 并将其在氨水和三氯甲烷/乙醚中分配。有机溶液用稀氢氧化钾溶液洗涤后, 用硫酸钠干燥, 分

馏 [Warnhoff] *Org Chem* 27 4587 1962]。另一方法是, 2,6-卢剔啶可经其尿素络合物进行提纯, 方法与 2,3-卢剔啶里面描述的相同。其他提纯方法有: 加苯酚共沸蒸馏 [Coulson et al. *J Appl Chem (London)* 2 71 1952], 用部分冷冻法分步结晶或用一长 180cm 的涂于硅藻土型保温砖 (May and Baker) 上的聚乙二醇-400 (壳容积 5%) 的柱子, 用氩气作载气在 100℃ 进行气相色谱分离 [Barnford and Block *J Chem Soc* 4989 1961]。

3,5-二甲基吡啶 (3,5-卢剔啶) [591-22-0] *M* 107.2, *f* -6.3℃, *b* 172.0℃/767mmHg, *d* 0.9419, *n* 1.50613, *n*_D²⁵ 1.5035, *pK*_a²⁵ 6.15。用钠干燥并经玻璃螺环填充的托德 (Todd) 柱进行分馏。溶于 (100mL) 与稀盐酸 (1:4) 中, 水蒸气蒸馏至收集到 1L 馏出液, 在残液中加过量浓氢氧化钠后, 再一次水蒸气蒸馏。将 3,5-卢剔啶用乙醚从馏出液中萃取出来。提出物用碳酸钾干燥, 蒸馏。然后用部分冷冻法分步结晶。

2,5-二甲基吡啶 [123-32-0] *M* 108.1, *b* 156℃, *d* 0.990, *n* 1.502, *pK*_a²⁵ -4.6 (H₂SO₄ 溶液), *pK*_a²⁵ 1.85。通过其苦味酸盐 (*m* 150℃) 纯化 [Wiggins and Wise *J Chem Soc* 4780 1956]。

3,5-二甲基吡唑 [67-51-6] *M* 96.1, *m* 107~108℃, *pK*_a²⁰ 4.16。用环己烷或水结晶 [Barszez et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 2025 1986]。

***N,N*-二甲基苄胺** [103-83-3] *M* 135.2, *b* 66~67℃/15mmHg, 181℃/760mmHg, *d*₄²⁰ 0.898, *n*_D²⁰ 1.516, *pK*_a²⁵ 8.91。见 *N*-苄基二甲胺。

2,2-二甲基丙醇 (新戊醇) [75-84-3] *M* 88.2, *m* 52℃, *b* 113.1℃/760mmHg。难于蒸馏, 因其室温下为固体。分离结晶和升华纯化。

2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (新戊二醇) [126-30-7] *M* 104.2, *m* 128.4~129.4℃, *b* 208℃/760mmHg。用 * 苯或丙酮/水 (1:1) 结晶。

二甲基丙二酸 [595-46-0] *M* 132.1, *m* 192~193℃, *pK*_a²⁵ 3.03, *pK*_a²⁵ 5.73。用 * 苯/石油醚结晶, 真空升华 (轻微分解)。

***β,β*-二甲基丙烯酸 (千里光酸)** [541-47-9] *M* 100.1, *m* 68℃, *pK*_a²⁵ -5.4 (H₂SO₄ 溶液)。用热水或石油醚 (*b* 60~80℃) 结晶。

***N,N*-二甲基丙酰胺** [758-96-3] *M* 101.2, *b* 175~178℃, *d* 0.920, *n* 1.440。与 BaO 振摇 1~2d, 然后减压蒸馏。

2,2-二甲基丁二酸 [597-43-3] *M* 146.1, *m* 141℃, *pK*_a²⁰ 4.15, *pK*_a²⁰ 6.40。用 EtOH/乙醚或 EtOH/氯仿结晶。

(±)-2,3-二甲基丁二酸 [13545-04-5] *M* 146.1, *m* 129℃, *pK*_a²⁵ 3.82, *pK*_a²⁵ 5.98。用水结晶。

2,3-二甲基-1,3-丁二烯 [513-81-5] *M* 82.2, *m* -69~-70℃, *b* 68~69℃/760mmHg, *d* 0.727, *n* 1.4385。用 NaBH₄ 蒸馏, 区域熔融法纯化。

1,3-二甲基丁二烯砜 (1,3-二甲基环丁烯砜) [10033-92-8] *M* 145.2, *m* 40.4~41.0℃。用乙醚结晶。

2,2-二甲基丁烷 [75-83-2] *M* 86.2, *b* 49.7℃, *d* 0.649, *n*_D²⁵ 1.36595。与 MeOH 共沸蒸馏, 再用水洗, 干燥, 蒸馏。

2,3-二甲基丁烷 [79-29-8] *M* 86.2, *b* 58.0℃, *d* 1.375, *n*_D²⁵ 1.37231。与 Na 蒸馏, 通过硅胶柱 (硅胶用前于 N₂ 气氛下加热至 350℃ 活化) 以除去不饱和和杂质, 再次与 Na 蒸馏。亦可与 MeOH 共沸蒸馏, 然后水洗, 干燥, 重蒸。

2,3-二甲基-2-丁烯 [563-79-1] *M* 84. 2, *b* 72~73°C/760mmHg, *d* 0. 708, *n* 1. 41153。GLC 纯化 (20%角鲨烯, Chromosorb P, 50°C) [Flowers and Rabinovitch *J Phys Chem* 89 563 1985]。亦可用 1mol/L NaOH 洗, 然后水洗。Na₂SO₄ 干燥, 于 N₂ 气氛下与粉末 KOH 蒸馏, 用前通过活性氧化铝柱 [Woon et al. *J Am Chem Soc* 108 7990 1986; Wong et al. *J Am Chem Soc* 109 3428 1987]。

4,4'-[2,3-二甲基-1-丁烯-1,4-二基双(2-甲氧基)]苯酚 [500-40-3] *M* 328. 4, *m* 99~100. 5°C, *pK_{ES}* 约 10. 0。本品用乙醇结晶。

***N,N*-二甲基对甲苯胺** [99-97-8] *M* 135. 2, *b* 76. 5~77. 5°C/4mmHg, 211°C/760mmHg, *pK₂₅* 4. 76。用 2mol 等量的乙酸酐回流 3h 之后减压分馏。也可以通过氧化钡干燥, 蒸馏并用氢氧化钾保存。可以参考 *N,N*-二甲基苯胺的提纯方法。

***N,N*-二甲基对硝基苯胺** [100-23-2] *M* 166. 1, *m* 164. 5~165. 2°C, *pK₂₅* 0. 61(0. 92)。用 EtOH 或 EtOH 溶液结晶。真空干燥。

***N,N*-二甲基对溴苯胺** [586-77-6] *M* 200. 1, *m* 55°C, *b* 264°C, *pK₂₅* 4. 23。与 2mol 的乙酸酐回流 3h, 然后减压分馏。

***N,N*-二甲基对亚硝基苯胺** [138-89-6] *M* 150. 2, *m* 86~87°C。见 4-亚硝基 *N,N*-二甲基苯胺。

***N,N*-二甲基对亚硝基苯胺盐酸盐** [42344-05-8] *M* 186. 7, *m* 177°C。在少量 HCl 存在下用热水结晶。

9,10-二甲基蒽 [781-43-1] *M* 206. 3, *m* 180~181°C。用 EtOH 结晶, 然后由熔融重结晶。

2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (浴铜灵) [4733-39-5] *M* 360. 5, *m* >280°C, *pK_{ES}* 约 5. 6。用 * 苯重结晶纯化。

4,4'-二甲基二苯甲酮 [611-97-2] *M* 210. 3, *m* 95°C, *b* 333~334°C/725mmHg。用区域提纯法纯化。

1,5-二甲基-1,5-二氮杂十一亚甲基聚甲溴化物 (聚凝胺) [28728-55-4] *M* 5000~10000 聚合物。色谱法 (Dowex 50) 和/或用前用氧化铝过滤纯化 [Frank Hoppe-Seyler's *Z Physiol Chemie* 360 997 1979]。吸湿, 水中的溶解度为 10%。

二甲基二硫 [624-92-0] *M* 94. 2, *f* 98°C, *b* 40°C/12mmHg, 110°C/760mmHg, *d* 1. 0605, *n* 1. 5260。用前通过中性氧化铝柱。

1,9-二甲基-1,10-菲咯啉 [484-11-7] *M* 208. 3, *m* 162~164°C, *pK₂₅* 5. 85。用水纯化为半水合物, 用 * 苯纯化为无水物。

二甲基砷 [67-71-0] *M* 94. 1, *m* 109°C。用水结晶。P₂O₅ 干燥。

***N,N*-二甲基甘氨酸胍盐酸盐** [539-64-0] *M* 153. 6, *m* 181°C。将 EtOH 加入到其浓的水溶液中结晶。

二甲基过氧化物 [690-02-8] *M* 62. 1, *b* 13. 5°C/760mmHg, *d* 0. 8677, *n* 1. 3503。反复分馏纯化, 直至 IR 光谱检测显示无杂质 [Haas and Oberhammer *J Am Chem Soc* 106 6146 1984]。应采取一切防范措施谨防爆炸。

2,4-二甲基环丁砜 [1003-78-7] *M* 148. 2, *b* 128°C/77mmHg, *d₂₅* 1. 1314。真空蒸馏。

1,2-二甲基环己烯 [1674-10-8] *M* 110. 2, *b* 135~136°C, *d* 0. 826, *n* 1. 4591。通过碱性氧化铝柱, 蒸馏。

1,3-二甲基黄嘌呤 (茶碱) [58-55-9] M 180.2, m 270~274℃, $pK_1^{40} -0.24$, pK^2 2.5, pK_3^{40} 8.79。本品用水结晶。

2,5-二甲基-2,5-己二醇 [110-03-2] M 146.2, m 88~90℃。分离结晶纯化。然后将二醇溶于热的丙酮中,用活性炭处理,热过滤。将溶液冷却,滤出二醇,用冷丙酮充分洗。结晶过程重复数次,晶体在冷冻干燥仪器中真空干燥 [Goates et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 78 3045 1982]。

2,5-二甲基-2,4-己二烯 [764-13-6] M 110.2, f 14.5℃, b 132~134℃, d 0.773, n 1.4796。蒸馏,然后用部分冷冻法反复分离结晶。用前即刻将产品通过 Woelm 硅胶 (活度I) 和 Woelm 氧化铝 (中性) 分层的柱。

二甲基己二酰亚胺二盐酸盐 [14620-72-5] M 245.1, m 218~220℃, 222~224℃。如果盐有 HCl 味,则用 MeOH 和干燥 Et₂O (1:3) 在 N₂ 气氛下洗,直至 HCl 被完全去除。用 MeOH-Et₂O 重结晶 (溶剂保持过干燥十分重要) [Hartman and Wold *Biochemistry* 6 2439 1967; McElvain and Shroeder *J Am Chem Soc* 71 40 1949]。

2,2-二甲基己烷 [590-73-8] M 114.2, m -121.2℃, b 107℃, d 0.695。用 4A 型分子筛干燥,蒸馏。

2,5-二甲基己烷 [592-13-2] M 114.2, m -91.2℃, b 109℃, d 0.694。用 4A 型分子筛干燥,蒸馏。

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) [68-12-2] M 73.1, b 40℃/10mmHg, 61℃/30mmHg, 88℃/100mmHg, 153℃/760mmHg, d 0.948, n_D^{25} 1.4269, pK -0.3。在其标准沸点会有轻微分解,放出少量二甲胺和 CO。酸性或碱性物质都可催化分解反应,甚至在室温下,DMF 若与固体 KOH、NaOH 或 CaH₂ 放置数小时都会略有分解。因此若将这些试剂用作脱水剂,就不应与 DMF 一起回流。用 CaSO₄、MgSO₄、硅胶或 Linde 4A 型分子筛更好,然后减压蒸馏。此措施就可满足大多数实验目的。大量水的去除可通过与 * 苯 (10% 体积分数,用 CaH₂ 预干燥) 在常压下共沸蒸馏:水和 * 苯在低于 80℃ 蒸馏。保留在蒸馏瓶中的液体加入 MgSO₄ (于 300~400℃ 预烧整夜) 进一步干燥 (25g/L)。振摇 1d 后再加入一定量 MgSO₄,将 DMF 用带有真空套的 3ft 不锈钢螺旋柱于 15~20mmHg 压力下蒸馏。但 MgSO₄ 并不是很有效的干燥剂,最后 DMF 中仍会残留 0.01mol/L 水。更有效的干燥 (约 0.001~0.007mol/L 水) 通过如下方法完成:与 BaO 粉末放置,倾析出液体后与氧化铝粉末 (50g/L,最好于 500~600℃ 预烧整夜) 蒸馏,再次与更多的氧化铝蒸馏;或与三苯基氯硅烷 (5~10g/L) 于 120~140℃ 回流 24h,再于约 5mm 压力下蒸馏 [Thomas and Rochow *J Am Chem Soc* 79 1843 1957]。DMF 中的游离胺可通过与 1-氟-2,4-二硝基苯的显色反应检测。可通过与 KOH 粒干燥过夜,然后与 BaO 用 10cm Vigreux 柱蒸馏纯化 [*Exp Cell Res* 100 213 1976]。用于干燥 DMF 的干燥剂的功效见 [Burfield and Smithers *J Org Chem* 43 3966 1978],纯化、纯度检测和物理性质的综述见 [Juillard *Pure Appl Chem* 49 885 1977]。

可通过在高真空中与 K₂CO₃ 蒸馏和在全玻璃装置中分馏纯化。收集馏分,脱气 (7 或 8 次冷冻-解冻循环),于尽可能高的真空度重蒸 [Mohammad and Kosower *J Am Chem Soc* 93 2713 1971]。

快速纯化方法:与 CaH₂ (50g/L) 搅拌过夜,过滤,然后于 20mmHg 下减压蒸馏。将馏得的 DMF 用 3A 型或 4A 型分子筛保存。用于固相合成的 DMF 必须优质,且不含胺。

2,4-二甲基间苯二酚 [634-65-1] M 138.1, m 149~150℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 9.8, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 11.7。用石油醚 (b 60~80℃) 结晶。

N,N-二甲基间甲苯胺 [121-72-2] M 135.2, b 72~74℃/5mmHg, 215℃/760mmHg, pK^{25} 5.22。与 2mol 的乙酸酐回流 3h,然后减压分馏。也可以在氧化铝上干燥,蒸馏并用氢氧化钾保存。也可以根据 *N,N*-二甲基苯胺的方法提纯。

N,N-二甲基间硝基苯胺 [619-31-8] M 166.1, m 60℃, pK^{25} 2.63。用 EtOH 结晶。

3,3'-二甲基均二苯脲 [620-50-8] M 240.3, m 225℃。用乙酸乙酯结晶。

2,3-二甲基喹啉 [2379-55-7] M 158.2, m 106°C, $pK^{25} - 3.84$ (H_2SO_4 溶液)。用蒸馏水结晶。

4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶 [1134-35-6] M 184.2, m 175~176°C, $pK_{\text{Ext}(1)}$ 约 0.2, $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 4.9。用乙酸乙酯结晶 [Elliott et al. *J Am Chem Soc* 107 4647 1985]。

1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶阳离子二氯化物·3H₂O (二氯甲基紫精; 二氯百草枯) [1910-42-5] M 311.2, $m > 300^\circ\text{C}$ (分解)。用 MeOH/丙酮重结晶。亦可用绝对 EtOH 结晶 3 次 [Bancroft et al. *Anal Chem* 53 1390 1981]。于 80°C 真空干燥。

3,3'-二甲基联苯胺 (4,4'-二氨基-3,3'-二甲基-1,1'-联苯) [13138-48-2] M 312.4, m 213°C。用 EtOH 或石油醚 (b 60~80°C) 重结晶。

N,N -二甲基邻甲苯胺 [609-72-3] M 135.2, b 68°C/10mmHg, 211~211.5°C/760mmHg, d 0.937, n 1.53664, pK^{25} 5.85。异构体与其他碱的去除: 与 2mol 20% HCl 和 2.5 倍体积量的 40% 甲醛溶液水浴加热 100h, 然后将溶液碱化, 分离游离碱。用水充分洗后于 10mmHg 压力下蒸馏, 常压下重蒸 [von Braun and Aust *Chem Ber* 47 260 1914]。其他程序包括用 NaOH 干燥, 与 Zn 在 N₂ 气氛下减压蒸馏, 在浓硫酸催化下与过量乙酸酐回流, 然后真空分馏。

二甲基吗啡 [115-37-7] M 311.4, m 193°C, $[\alpha]_D^{25} - 219^\circ$ (EtOH), pK^{15} 8.15。本品在 170~180°C 下升华得到纯化。

1,1-二甲基咪唑 [1739-84-0] M 96.1, m 38~40°C, b 206°C/760mmHg, d 1.084, pK_{Ext} 约 8.1。用 * 苯结晶, 于 0~4°C 保存 [Gorun et al. *J Am Chem Soc* 109 4244 1987]。

1,5-二甲基苯 [571-61-9] M 156.2, m 81~82°C, b 265~266°C。用 85% EtOH 溶液结晶。

2,3-二甲基苯 [581-40-8] M 156.2, m 104~104.5°C。蒸汽蒸馏。用 EtOH 结晶。

2,6-二甲基苯 [581-42-0] M 156.2, m 110~111°C, b 122.5~123.5°C/10mmHg, 261~262°C/760mmHg。蒸汽蒸馏, 用 EtOH 结晶。

1,3-二甲基嘧啶 [874-14-6] M 140.1, m 121~122°C, $pK - 3.25$ (H_2SO_4 溶液)。用 EtOH/乙醚结晶。

4,6-二甲基-2-羟基嘧啶 [108-79-2] M 124.1, m 198~199°C, pK_1^{20} 3.77, pK_2^{20} 10.50。用绝对 EtOH (活性炭) 结晶。

二甲基顺丁烯二酸酐 [766-39-2] M 126.1, m 96°C, b 225°C/760mmHg。与 * 苯/石油醚蒸馏, 真空升华。

N,N -二甲基缩二脲 [7710-35-2] M 131.1, m 178°C。由熔融下, 或用水反复结晶纯化 [Bredereck and Richter *Chem Ber* 99 2461 1968; Dunning and Close *J Am Chem Soc* 75 3615 1953]。

d -2,4-二甲基戊二酸 [2121-67-7] M 160.2, m 144~145°C, $pK_{\text{Ext}(1)}$ 约 4.4, $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 5.4。蒸汽蒸馏, 用乙醚/石油醚结晶。

3,3-二甲基戊二酸 [4839-46-7] M 160.2, m 103~104°C, b 89~90°C/2mmHg, 126~127°C/4.5mmHg, pK_1^{25} 3.85, pK_2^{25} 6.45。用水、* 苯或乙醚/石油醚结晶。真空干燥。

3,3-二甲基戊二酰亚胺 [1123-40-6] M 141.2, m 144~146°C。用 EtOH 重结晶 [Arnett and Herrelson *J*

Am Chem Soc 109 809 1987]。

2,3-二甲基戊烷 [565-59-3] *M* 100.2, *b* 89.8°C, *d* 0.695, *n* 1.39197, *n*²⁵ 1.38946。纯化：与 EtOH 共沸蒸馏，然后用水洗出 EtOH，干燥，蒸馏 [Streiff et al. *J Res Nat Bur Stand* 37 331 1946]。

2,4-二甲基戊烷 [108-08-7] *M* 100.2, *b* 80.5°C, *d* 0.763, *n* 1.3814, *n*²⁵ 1.37882。用浓硫酸反复萃取，水洗，干燥，蒸馏。用硅胶 (N₂ 气氛下预加热至 350°C) 渗滤。与 EtOH 共沸蒸馏，然后用水洗出 EtOH，干燥，蒸馏。

4,4-二甲基戊烯 [762-62-9] *M* 98.2, *b* 72.5°C/760mmHg, *d* 0.6827, *n* 1.3918。用前通过氧化铝柱纯化 [Traylor et al. *J Am Chem Soc* 109 3625 1987]。

2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 [7216-56-0; 顺, 反混合物 673-84-7; 反, 反 3016-19-1] *M* 136.2, *b* 80~82°C/15mmHg, *s*_{178mm} 42, 870。用长玻璃螺旋柱于 15mmHg 压力下反复蒸馏，最后于 N₂ 气氛下与 Na 蒸馏。见新别罗勒烯。

二甲基亚硝胺 (N-亚硝基二甲胺) [62-75-9] *M* 74.0, *m* -28°C, *b* 149~150°C/760mmHg, 153°C/774mmHg, *d* 1.006, *n* 1.4370。用无水 K₂CO₃ 干燥，或溶于乙醚中，用固体 KOH 干燥，过滤，蒸除乙醚后将黄色油状余物用 30cm 分馏柱蒸馏，弃去可能含 Me₂N 的初馏分。亦可用 CaCl₂ 干燥，常压蒸馏。所有操作均应于通风橱中进行，因其蒸气有毒，致癌 [Fischer *Chem Ber* 8 1588 1875; Romberg *Recl Trav Chim, Pays-Bas* 5 248 1886; Hatt *Org Synthe Coll Vol II* 211 1961; Krebs and Mandt *Chem Ber* 108 1130 1975]。

2,2-二甲基亚乙基亚胺 [2658-24-4] *M* 71.1, *b* 70.5~71.0°C, *pK*²⁵ 8.64。用前与 Na 重蒸。

3,3-二甲基氧杂环丁烷 [6921 35-3] *M* 86.1, *b* 79.2~80.3°C/760mmHg。气相色谱 (2m 硅油柱) 纯化。

二甲基乙二脞 (丁二脞脞) [95-45-4] *M* 116.1, *m* 240°C, *pK*₁²⁵ 10.60, *pK*₂²⁵ 11.85。用 EtOH (10mL/g) 或 EtOH 溶液结晶。有毒。

5,5-二甲基乙内酰脲 [77-71-4] *M* 128.1, *m* 177~178°C, *pK*²⁴ 9.19。用 EtOH 结晶，真空升华。

N,N-二甲基乙酰胺 [127-19-5] *M* 87.1, *b* 58.0~58.5°C/11.4mmHg, *d* 0.940, *n* 1.437。与 BaO 振摇数天，用 BaO 回流 1h，然后减压分馏，用分子筛保存。

1,1-二甲基-1H-茛 [18636-55-0] *M* 144.2, *b* 57°C/4.8mmHg, 115°C/20mmHg。用气相色谱法或分馏纯化。

1,1-二甲肼 [57-14-7] *M* 60.1, *b* 60.1°C/702mmHg, *d* 0.790, *n* 1.408, *pK*³⁰ 7.21。用 4ft 玻璃螺旋柱分馏。用乙醚溶液沉淀其草酸盐。用 95% EtOH 结晶后，用饱和 NaOH 溶液分解盐，将 (所得) 游离碱蒸馏，BaO 干燥，并重蒸 [McBride and Kruse *J Am Chem Soc* 79 572 1957]。应于 N₂ 气氛下蒸馏和保存。

二甲亚砜 (DMSO) [67-68-5] *M* 78.1, *m* 18.0~18.5°C, *b* 75.6~75.8°C/12mmHg, 190°C/760mmHg, *d* 1.100, *n* 1.479。(产品为) 无色、无味、十分吸湿的液体，由甲硫醚合成。主要杂质为水与痕量的二甲亚砰。可用 Karl-Fischer 法测试。用 Linde 4A 或 13X 分子筛干燥：持续用其干燥并通过此物质柱，然后减压蒸馏。其他干燥剂包括 CaH₂、CaO、BaO 和 CaSO₄。亦可通过部分冷冻法分离结晶。更广泛的纯化方法为：与新鲜加热并冷却的色谱级氧化铝放置过夜。然后与 CaO 回流 4h，CaH₂ 干燥，低压分馏。更好的干燥二甲亚砰的干燥剂参见 Burfield and Smithers [*J Org Chem* 43 3966 1978; Sato et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 1949 1986]。

快速纯化方法：与新活化的氧化铝、BaO 或 CaSO₄ 放置过夜。过滤，与 CaH₂ 减压 (约 12mmHg) 蒸

馏。用 4A 型分子筛保存。

2,6-二甲氧基苯酚 [91-10-1] M 154.2, m 54~56°C, pK_{Et} 约 9.6。用区域熔融法或真空升华纯化。

3,5-二甲氧基苯酚 (间苯三酚二甲醚) [500-99-2] M 154.2, m 42~43°C, b 115°C/0.04mmHg, pK^{25} 9.35。蒸馏, 然后真空升华纯化。

2,4-二甲氧基苯甲酸 [91-52-1] M 182.2, m 109°C, pK^{25} 4.36。用水结晶, 于 H_2SO_4 真空干燥器中干燥。

2,6-二甲氧基苯甲酸 [1466-76-8] M 182.2, m 186~187°C, pK^{25} 3.44。用水结晶。

3,4-二甲氧基苯甲酸 (藜芦酸) [93-07-2] M 182.2, m 181~182°C, pK^{25} 4.43。用水或乙酸溶液结晶。

3,5-二甲氧基苯甲酸 [1132-21-4] M 182.2, m 185~186°C, pK^{25} 3.97。用水, EtOH 或乙酸溶液结晶。

1,2-二甲氧基苯 (藜芦醚) [91-16-7] M 137.2, m 23°C, b 208.5~208.7°C, d 1.085, n^{25} 1.53232。蒸汽蒸馏。与 BaO、 CaH_2 或 Na 分馏。用 * 苯或低沸点石油醚于 0°C 结晶。由熔融下分离结晶。用无水 Na_2SO_4 保存。

2,6-二甲氧基-1,4-苯醌 [530-55-2] M 168.1, m 256°C。用乙酸结晶。真空升华。

3,4-二甲氧基苯乙腈 [93-17-4] M 177.2, m 62~64°C, 68°C, b 184°C/20mmHg, 195~196°C/2mmHg, 208°C/atm。本品在甲醇中的溶解度是 10%, 用乙醇或甲醇重结晶。通过蒸馏再重结晶的方法来纯化 [Niedert and Ziering *J Am Chem Soc* 64 885 1952; Julian and Sturgis *J Am Chem Soc* 57 1126 1935]。

3,5-二甲氧基苯乙腈 [13388-75-5] M 177.1, m 53°C。用 MeOH 或石油醚 (60~110°C) 结晶 [Adams et al. *J Am Chem Soc* 70 664 1948; Sankaraman et al. *J Am Chem Soc* 109 5235 1987]。

3,4-二甲氧基苯乙酸 (高藜芦酸) [93-40-3] M 196.2, m 97~99°C, pK^{25} 4.33。用水或 * 苯/石油醚结晶。

1,3-二甲氧基苯 [151-10-0] M 137.2, b 212~213°C, d 1.056, n 1.5215。用 NaOH 溶液萃取, 再用水萃取, 干燥。与 BaO 或 Na 分馏。

1,4-二甲氧基苯 [150-78-7] M 137.2, m 57.2~57.8°C。蒸汽蒸馏。用己烷或 * 苯结晶, 也可用 MeOH 或 EtOH (结晶), 但因溶解度大而造成浪费。真空干燥, 亦可真空升华。

4,4'-二甲氧基二苯甲硫酮 [958-80-5] M 258.3, m 120°C。用环己烷/二氯甲烷 (4:1) 重结晶。

p,p' -二甲氧基二苯甲酮 [90-96-0] M 242.3, m 144.5°C。用绝对 EtOH 结晶。

2,6-二甲氧基甲苯 [5673-07-4] M 152.2, m 39~41°C。真空升华 [Sankaraman et al. *J Am Chem Soc* 109 5235 1987]。

二甲氧基甲烷 (甲醛缩二甲醇) [109-87-5] M 76.1, b 42~46°C/760mmHg, d_4^{20} 0.8608, n_D^{20} 1.35335。参见甲醛缩二甲醇。

4,4'-二甲氧基偶氮苯 [501-58-6] M 242.3, m 162.7~164.7°C, pK_{Et} 约 0。用碱性氧化铝柱色谱纯化, * 苯洗提。用 2:2:1 (体积比) 的甲醇/乙醇/* 苯结晶。

4,4'-二甲氧基三苯基氯甲烷 (DMT) [40615-36-9] *M* 338.8, *m* 114℃。用环己烷-乙酰氯结晶得盐酸盐, 用 KOH 粒于干燥器中干燥。当溶解于 * 苯时, 吹入空气可除去 HCl。用 Et₂O 结晶 [Justus Liebigs Ann Chem 370 142 1909; Chem Ber 36 2774 1903; Smith et al. J Am Chem Soc 84 430 1962; Smith et al. J Am Chem Soc 85 3821 1963]。如果产品大量水解 (见 IR 光谱中 OH 吸收), 重复环己烷-乙酰氯结晶过程, 通过用 KOH 真空干燥除去过量乙酰氯。

4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯 [1562-94-3] *M* 258.3, 转变温度 118~121℃。见 *p,p'*-氧化偶氮苯甲醚。

1,1-二甲氧基乙烷 (乙醛缩二甲醇) [534-15-6] *M* 90.1, *b* 212℃/760mmHg, *d* 0.828, *n* 1.4140。纯化方法参见乙醛缩二乙醇。也可用 GLC 纯化。

1,2-二甲氧基乙烷 (乙二醇二甲醚; 甘醇二甲醚) [110-71-4] *M* 90.1, *b* 84℃, *d* 0.867, *n* 1.380。与 Na、K 或 CaH₂ 回流, 倾析出的液体与 Na、K、CaH₂ 或 LiAlH₄ 蒸馏, 可除去痕量的水和酸性物质。高速剧烈搅拌和加入熔融的钾可使反应加速。为了完全除去水, 用 Na-K 合金来干燥 1,2-二甲氧基乙烷, 直至于干冰/溶剂剂温度下溶剂显现特有的蓝色; 溶剂一直用合金保存, 直到用前再重蒸 [Ward J Am Chem Soc 83 1296 1961]。或将甘醇二甲醚与苯甲酮和 Na-K 回流, 若蒸馏可使其充分干燥, 则当 (将其) 加入到二苯甲酮和钠中时马上显现羰基的蓝色 [Ayscough and Wilson J Chem Soc 5412 1963]。亦可在 N₂ 气氛下用二苯甲酮羰基钠蒸馏纯化 (如前所述)。

5,6-二甲氧基-1-茛满酮 [2107-69-9] *M* 192.2, *m* 118~120℃。用 MeOH 结晶, 然后真空升华。

N,N'-二邻甲苯胍 [97-39-2] *M* 239.3, *m* 179℃ (175~176℃), *pK_{FS}* 约 10.3。用 EtOH 溶液结晶。

1,4-二硫赤藓糖醇 (赤式-2,3-二羟基-1,4-丁二硫醇) [6892-68-8] *M* 154.3, *m* 82~84℃, *pK₁* 9.0, *pK₂* 9.9。用乙醚/己烷结晶, 在暗处于 0℃ 保存。

二硫代草酰胺 (红氨酸) [79-40-3] *M* 120.2, *m* >300℃、用 EtOH 结晶。真空升华。

4,4'-二硫代二吗啉 [103-34-4] *M* 236.2, *m* 124~125℃。用热二甲基甲酰胺结晶。

二硫化碳 [75-15-0] *M* 76.1, *b* 46.3℃, *d* 1.264, *n* 1.627。与三分 KMnO₄ 溶液 (5g/L) 振摇 3h, 再与水银 2 次振摇 6h (以除去硫化物杂质), 直至界面不再变黑, 最后与 HgSO₄ 溶液 (2.5g/L) 或冷的饱和 HgCl₂ 振摇。CaCl₂, MgSO₄ 或 CaH₂ 干燥 (与 P₂O₅ 回流进一步干燥), 然后于漫射光下分馏。**碱金属不可用作其干燥剂。**亦可通过如下方法纯化: 与溴 (0.5mL/L) 放置 3~4h, 再与 KOH 溶液振摇, 与铜屑振摇 (以除去未反应的 Br), CaCl₂ 干燥。CS₂ 毒性很强, 极易燃。于通风橱中进行操作。

少量 CS₂ 的纯化 (包括碳氢化合物的去除): 可将 45~50g 产品与 130g 硫化钠的 150mL 水溶液于 35~40℃ 机械搅拌 24h, 水层硫代碳酸钠盐溶液与未反应的 CS₂ 分离开, 再加入 140g 硫化铜的 350g 水溶液使之沉淀, 冷却, 滤出硫代碳酸铜盐后, 通入蒸气使之分解, 蒸馏物与水分离, 加入 P₂O₅ 蒸馏 [Ruff and Golla Z Anorg Chem 138 17 1924]。

RS-1,4-二硫苏糖醇 (Cleland 试剂) [27565-41-9] *M* 154.3, *m* 42~43℃, *pK₁* 8.3, *pK₂* 9.5。用乙醚结晶, 于 37℃/0.005mmHg 升华。应于 0℃ 保存。

二硫脲 (双硫脲; 二苯基硫卡巴脲) [60-10-6] *M* 256.3, $\epsilon_{620\text{nm}}/\epsilon_{450\text{nm}}$ 比值应 ≥ 1.65 , ϵ_{620} 3.4×10^4 (CHCl₃), *pK₂* 4.6。粗品溶于 CCl₄ 中得浓溶液。将其用烧结玻璃漏斗过滤, 与 0.8mol/L 氨水溶液振摇萃取二硫脲盐离子。水层用 CCl₄ 洗数次以除去杂质, 然后用稀硫酸酸化, 沉淀出纯二硫脲。真空干燥。若只需要少量二硫脲, 适宜用纸色谱法纯化 [Cooper and Hibbits J Am Chem Soc 75 5084 1953]。可用 CHCl₃ 代替 CCl₄, 水洗后的最终萃取液可于 40~50℃ 常压蒸除溶剂, 干燥器中干燥。可与 Cd、Hg、Ni 和 Zn 形成复

合物。

二氯胺 T (*N,N*-二氯对甲苯磺酰胺) [473-34-7] *M* 240.1, *m* 83℃。用石油醚 (*b* 60~80℃) 或 CHCl₃/石油醚结晶。风干 (见第 5 章氯胺-T)。

2,4-二氯苯胺 [554-00-7] *M* 162.0, *m* 63℃, *pK*²⁵ 2.02。用 EtOH/水结晶。亦可用 EtOH 结晶后于 40℃ 真空干燥 6h [Moore et al. *J Am Chem Soc* 108 2257 1986; Edidin et al. *J Am Chem Soc* 109 3945 1987]。

3,4-二氯苯胺 [95-76-1] *M* 162.0, *m* 71.5℃, *pK*²⁵ 2.97。用 MeOH 结晶。

2,3-二氯苯酚 [576-24-9] *M* 163.0, *m* 57℃, *pK*²⁵ 7.70。用乙醚结晶。

2,4-二氯苯酚 [120-83-2] *M* 163.0, *m* 42~43℃, *pK*²⁵ 7.89。用石油醚 (*b* 30~40℃) 结晶。纯化: 反复区域熔融, 用 P₂O₅ 防护管隔绝水分。干燥产品非常容易吸湿。

2,5-二氯苯酚 [583-78-8] *M* 163.0, *m* 58℃, *b* 211℃/744mmHg, *pK*²⁵ 7.51。用石油醚结晶, 升华。

3,4-二氯苯酚 [95-77-2] *M* 163.0, *m* 68℃, *b* 253.5℃/767mmHg, *pK*²⁵ 8.58。用石油醚/*苯结晶。

3,5-二氯苯酚 [591 35 5] *M* 163.0, *m* 68℃, *b* 122~124℃/8mmHg, 233~234℃/760mmHg, *pK*²⁵ 8.81。用石油醚/*苯结晶。

3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 (敌草隆) [330-54-1] *M* 233.1。用 95% EtOH 结晶 4 次 [Beck et al. *J Am Chem Soc* 108 4018 1986]。

3,4-二氯苯甲醇 [1805-32-9] *M* 177.0, *m* 38~39℃。用水结晶。

2,4-二氯苯甲醛 [874-42-0] *M* 175.0, *m* 72℃。用 EtOH 或石油醚结晶。

2,6-二氯苯甲醛 [83-38-5] *M* 175.0, *m* 70.5~71.5℃。用 EtOH/水或石油醚 (*b* 30~60℃) 结晶。

2,4-二氯苯甲酸 [50-84-0] *M* 190.1, *m* 163~164℃, *pK*²⁵ 2.68。用 EtOH 溶液 (活性炭), 再用 *苯 (活性炭) 结晶。亦可用水重结晶。

2,5-二氯苯甲酸 [50-79 3] *M* 190.1, *m* 154℃, *b* 301℃/760mmHg, *pK*²⁵ 2.47。用水结晶。

2,6-二氯苯甲酸 [50-30 6] *M* 191.0, *m* 141~142℃, *pK*²⁵ 1.59。用 EtOH 结晶, 真空升华。

3,4-二氯苯甲酸 [51-44-5] *M* 191.0, *m* 206~207℃, *pK*²⁵ 3.64。用 EtOH 溶液 (活性炭) 或乙酸结晶。

3,5-二氯苯甲酸 [51-36-5] *M* 191.0, *m* 188℃, *pK*²⁵ 3.54。用 EtOH 结晶, 真空升华。

2*R*,3*R*-(+)-1,4-二(4-氯苯甲酰基)-2,3-丁二醇 [85362-86-3] 和 2*S*,3*S*-(−)-1,4-二(4-氯苯甲酰基)-2,3-丁二醇 [85362-85-2] *M* 371.3, *m* 76~77℃, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (−) 6.4° (*c* 3.11, CHCl₃)。用甲苯-己烷重结晶 [Tetrahedron 40 4617 1984]。

2,6-二氯苯甲酰氯 [4659-45-4] *M* 209.5, *m* 15~17℃, *b* 122~124℃/15mmHg, *d* 1.464。与过量乙酰氯 (3 倍体积量) 回流 2h, 先馏出 AcCl 后再馏出苯甲酰氯。远离湿气保存。刺激物。

- 2,5-二氯-1,4-苯醌** [615-93-0] M 177.0, m 161~162°C。用 95% EtOH 重结晶 2 次得黄色针状晶体 [Beck et al. *J Am Chem Soc* 108 4018 1986]。
- 2,6-二氯-1,4-苯醌** [697-91-6] M 177.0, m 122~124°C。用石油醚 (b 60~70°C) 重结晶 [Carlson and Miller *J Am Chem Soc* 107 479 1985]。
- α -(2,4-二氯苯氧基)丙酸** (2,4-DP; 2,4-滴丙酸) [120-36-5] M 235.1, m 117°C, pK^{20} 2.86。用 MeOH 结晶。有毒。
- 2,4-D** (二氯苯氧乙酸) [94-75-7] M 221.0, m 146°C, pK^{25} 2.90。用 MeOH 结晶。有毒。
- 2,4-二氯苯乙酸** [19719-28-9] M 205.0, m 131°C, 132~133°C, pK_{a} 约 4.0。用 EtOH 溶液结晶。
- 2,6-二氯苯乙酸** [6575-24-2] M 205.0, m 157~158°C, pK_{a} 约 3.8。用 EtOH 溶液结晶。
- 2,6-二氯苯乙烯** [28469-92-3] M 173.0, b 72~73°C/2mmHg, d 1.4045, n 1.5798。由熔融分离结晶, 蒸馏纯化。
- 2,6-二氯吡啶** [2402-78-0] M 148.0, m 87~88°C, pK -2.86 (H_2SO_4 溶液)。用 EtOH 结晶。
- 3,5-二氯吡啶** [2457-47-8] M 148.0, m 64~65°C, pK^{25} 0.67。用 EtOH 结晶。
- 2,6-二氯苄腈** [1194-65-6] M 172.0, m 145°C。用丙酮结晶。
- 1,2-二氯丙烷** [78-87-5] M 113.0, b 95.9~96.2°C, d 1.158, n 1.439。用 CaH_2 蒸馏。
- 2,2-二氯丙烷** [594-20-7] M 113.0, b 69.3°C, d 1.090, n 1.415。用 Na_2CO_3 溶液和蒸馏水洗, $CaCl_2$ 干燥, 分馏。
- 2,3-二氯-1,3-丁二烯** [1653-19-6] M 123.0, b 41~43°C/85mmHg, 98°C/760mmHg。用戊烷结晶至熔点恒定 (-40°C)。用气相色谱分离内消旋体和 d , l 型混合物。色谱条件: 8m 不锈钢柱 (8mm i.d.), 20% DEGS (二甘醇氯甲硅烷), Chromosorb W (60~80 目), 60°C, He 流速 80mL/min [Su and Ache *J Phys Chem* 80 659 1976]。
- 9,10-二氯蒽** [605-49-1] M 247.1, m 214~215°C。用 MeOH 或 EtOH 结晶, 再减压升华纯化 [Masnori and Kochi *J Am Chem Soc* 107 7880 1985]。
- 4,4'-二氯二苯甲酮** [90-98-2] M 251.1, m 145~146°C。用 EtOH 重结晶 [Wagner et al. *J Am Chem Soc* 108 7727 1986]。
- 二氯二氟甲烷** (氟里昂 12) [75-71-8] M 120.9, m -158°C, b -29.8°C/760mmHg, 42.5°C/760mmHg。依次通过饱和 KOH 溶液和浓硫酸, 再于 200°C 通过 Kielselguhr 负载的活化铜填充塔以除去 CO_2 和 O_2 。收集阱冷却至 -29°C 以除去痕量的高沸点物质, 产品为不燃的推进剂。
- 1,2-二氯-1,2-二氟乙烷** [431-06-1] M 134.9, b 59°C, n 1.376。分馏纯化 [Hazeldine *J Chem Soc* 4258 1952]。非对映异构体混合物的纯化: 拆分为内消旋体和 rac 构型, 见 [Machulla and Stockin *J Phys Chem* 78 658 1974]。

1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲 [118-52-5] M 197.0, m 132~134°C, 136°C。纯化: 溶于浓硫酸中, 用冰水稀释, 干燥, 用 CHCl_3 重结晶。在真空中于 100°C 升华。pH 9 的放置时间依赖于水解 [Petterson and Grzeskowiak *J Org Chem* 24 1414 1959]。

4,5-二氯-3H-1,2-二硫杂茂-3-酮 [1192-52-5] M 187.1, m 52~56, 61°C, b 87°C/0.5mmHg, 125°C/11mmHg。真空蒸馏, 再用石油醚重结晶。IR: ν 1650 cm^{-1} [Boberg *Justus Liebigs Ann Chem* 693 212 1966]。

2,3-二氯-5,6-二氨基对苯醌 (DDQ) [84-58-2] M 227.0, m 203°C (分解)。用 CHCl_3 、 CHCl_3 /*苯 (4:1) 或*苯结晶, 0°C 保存 [Pataki and Harvey *J Org Chem* 52 2226 1987]。

2,4-二氯甲苯 [95-73-8] M 161.1, m -13.5°C, b 61~62°C/3mmHg, d 1.250, n 1.5513。低温下用 EtOH 结晶或分馏。

2,6-二氯甲苯 [118-69-4] M 161.1, b 199~200°C/760mmHg, d 1.254, n 1.548。分馏, 收集中馏分。

3,4-二氯甲苯 [95-75-0] M 161.1, m -16°C, b 205°C/760mmHg, d 1.2541, n 1.549。在恰当温度下用 EtOH 重结晶或分馏。

2,4-二氯-6-甲基苯酚 [1570-65-6] M 177.0, m 55°C, b 129~132°C/40mmHg, $\text{pK}^{20}_{\text{a}}$ 8.14。用水结晶。

5,7-二氯-6-甲基-8-羟基喹啉 (5,7-二氯-8-羟基喹啉) [72-80-0] M 228.1, m 114~115°C, $\text{pK}_{\text{a}(1)}$ 约 2.0, $\text{pK}_{\text{a}(2)}$ 约 8.4。用 EtOH 结晶。

3,3'-二氯甲基氧杂环丁烷 [78-71-7] M 155.0, m 18.9°C。与 NaHCO_3 溶液或 FeSO_4 振摇以除去过氧化物, 分离, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 再与少量 CaH_2 减压蒸馏 [Dainton, Ivin and Walmsley *Trans Faraday Soc* 65 17884 1960]。

二氯甲烷 (α -亚甲基二氯) [75-09-2] M 84.9, b 40.0°C, d 1.325, n 1.42456, n^{25}_{D} 1.4201。与几份浓硫酸振摇, 至酸层保持无色, 再依次用水、5% Na_2CO_3 溶液、 NaHCO_3 溶液或 NaOH 溶液和水洗。用 CaCl_2 预干燥, 与 CaSO_4 、 CaH_2 或 P_2O_5 蒸馏。远离亮光, 用 Linde 4A 分子筛在干燥氮气气氛下保存于棕色瓶中。其他纯化方法包括: 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液洗, 通过硅胶柱, 含羰基杂质的去除可参照氯仿条目。亦可通过如下方法纯化: 用碱性氧化铝处理, 蒸馏, 用分子筛于 N_2 气氛下保存 [Puchot et al. *J Am Chem Soc* 108 2353 1986]。

来源于日本的二氯乙烯含有 MeOH 为稳定剂, 蒸馏无法除去。但可通过与活性 3A 分子筛保存 (注意 4A 分子筛会使瓶中压力增加), 通过活性氧化铝柱, 蒸馏除去 [Gao et al. *J Am Chem Soc* 109 5771 1987]。可用白金锭绳柱分馏, 脱气, 馏出物中加脱气分子筛 (Linde 4A), 于 450°C 以上高真空加热, 直至压力读数达最低值 10^{-6} mmHg, 约 1~2h [Mohammad and Kosower *J Am Chem Soc* 93 2713 1971]。

快速纯化方法: 与 CaH_2 (50g/L) 回流, 蒸馏, 用 4A 分子筛保存。

3,9-二氯-7-甲氧基吡啶 [86-38-4] M 278.1, m 160~161°C。用*苯结晶。

4,7-二氯喹啉 [86-98-6] M 198.1, m 86.4~87.4°C, b 148°C/10mmHg, $\text{pK}^{25}_{\text{a}}$ 2.80。用 MeOH 或 95% EtOH 结晶。

2,3-二氯喹啉 [2213-63-0] M 199.0, m 152~153°C, 152~154°C, $\text{pK}_{\text{a}} < 0$ 。用*苯重结晶, 真空干燥 [Cheeseman *J Chem Soc* 1804 1955]。

2,2'-二氯联苯胺 [84-68-4] M 253.1, m 165°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 3.0, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 4.0。用 EtOH 结晶。

3,3'-二氯联苯胺 [91-94-1] M 253.1, m 132~133°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 4.8, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 5.7。用 EtOH 或 * 苯结晶。致癌。

4,5-二氯邻苯二胺 [5348-42-5] M 177.1, m 162°C, 162~163°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 -1.0, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 2.9。用己烷、* 苯、石油醚或水 (Na_2SO_4) 重结晶, 于 150°C/15mmHg 升华。

4,5-二氯邻苯二甲酸 [56962-08-4] M 235.0, m 200°C (分解为酐), $pK_{\text{Est}(1)}$ 2.2, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 4.7。用水结晶。可通过转化为酐纯化, 与沸腾 EtOH 反应生成单乙酯 (m 133~134°C), 再水解为二酸。

3,6-二氯邻苯二甲酸酐 [4466-59-5] m 189~191°C, 191~191.5°C, b 339°C。在二甲苯中煮沸 (除去任何含水的蒸汽, 如 Dean 和 Stark 阱), 可使酸脱水成酐, 冷却。用二甲苯重结晶 [Villiger *Chem Ber* 42 3539 1909; Fedorow *Izv Akad Nauk SSSR Otd Khim Nauk* 397 1948; *Chem Abstr* 1585 1948]。

2,3-二氯马来酸酐 [1122-17-4] M 167.0, m 105~115°C, 120°C, 121~121.5°C。真空升华纯化 [Katakis et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 1491 1986]。亦可用己烷以索氏提取法纯化, CHCl_3 重结晶, 升华 [MS, Relles *J Org Chem* 37 3630 1972]。

2,4-二氯-1-萘酚 [2050-76-2] M 213.1, m 106~107°C, pK_{Est} 约 7.7。用 MeOH 结晶。

2,3-二氯-1,4-萘醌 [117-80-6] M 227.1, m 193°C。用 EtOH 结晶。

2,6-二氯嘌呤 [5451-40-1] M 189.0, m 180~181.5°C, 181°C, 185~195°C (分解), 188~189°C, pK_1^{20} 1.16 (H_2SO_4 溶液), pK_2^{20} 7.06。可用 150 倍量的沸水重结晶, 于 100°C 干燥至恒重。溶于 EtOAc。由 EtOH 溶液中分离出其 HgCl_2 盐。UV: pH 1 时 λ_{max} 275nm (ϵ 8900); pH 11 时 λ_{max} 280nm (ϵ 8500) [Elion and Hitchings *J Am Chem Soc* 78 3508 1956; Schaeffer and Thoms *J Am Chem Soc* 80 3738 1958; Beaman and Robins *J Appl Chem (London)* 12 432 1962; Montgomery *J Am Chem Soc* 78 1928 1956]。

5,7-二氯-8-羟基喹啉 [773-76-2] M 214.1, m 180~181°C, pK_1 1.89, pK_2 7.62。用丙酮/EtOH 结晶。

2,5-二氯-4-硝基苯胺 [6627-34-5] M 207.0, m 157~158°C, pK^{25} -1.74 (H_2SO_4 溶液)。用 EtOH 结晶, 然后升华。

2,6-二氯-4-硝基苯胺 [99-30-9] M 207.0, m 193°C。用 EtOH 溶液或 * 苯/EtOH 结晶。

2,4-二氯-6-硝基苯酚 [609-89-2] M 208.0, m 122~123°C, pK_{Est} 约 5.0。用 HAc 结晶。

2,6-二氯-4-硝基苯酚 [618-00-4] M 208.0, m 125°C, pK^{25} 3.55。用 EtOH 结晶, 无水 MgSO_4 真空干燥。

2,5-二氯硝基苯 [89-61-2] M 192.0, m 56°C。用绝对 EtOH 结晶。

3,4-二氯硝基苯 [99-54-7] M 192.0, m 43°C。用绝对 EtOH 结晶。

4,6-二氯-5-硝基嘧啶 [4316-93-2] M 194.0, m 100~103°C, 101~102°C, $pK_{\text{Est}} < 0$ 。若十分不纯, 将其溶于乙醚, 用水洗, MgSO_4 干燥, 蒸除溶剂至干燥, 用石油醚 (b 85~105°C) 重结晶得淡褐色固体。可溶于约 8 倍量的 MeOH 中 [Boon et al. *J Chem Soc* 96 1951; Montgomery et al. in *Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry* (Zorbach and Tipson Eds) Wiley & Sons, NY, p76 1968]。

二(β -氯乙基)胺盐酸盐 [821-48-7] M 178.5, m 214~215°C, pK_{Ext} 约 5.8 (游离碱)。用丙酮结晶。

二氯乙基均四甲苯 [3022-16-0] M 231.2, m 197~198°C。用 * 苯结晶 3 次, 再用 Abderhalden 枪真空干燥。

N,N -二(2-氯乙基)-2-萘胺 (萘氮芥) [494-03-1] M 268.3, m 54~56°C, b 210°C/5mmHg, pK_{Ext} 约 5.3。用石油醚结晶。致癌。

二氯乙醇 [3018-12-0] M 110.0, b 110~112°C, d 1.369, n 1.440。蒸馏和气相色谱法纯化。易燃。

β,β -二氯乙醚 [111-44-4] M 143.0, b 79~80°C/20mmHg, 176~177.0°C/743mmHg, n 1.457, d 1.219。见二(β -氯乙基)醚。

2,2'-二氯乙醚 [111-44-4] M 143.0, b 94°C/33mmHg, 178.8°C, d 1.220, n 1.45750。用浓硫酸和 Na_2CO_3 溶液洗, 无水 Na_2CO_3 干燥, 最后通过 50cm 活性氧化铝柱, 蒸馏。或者, 用 10% FeSO_4 溶液洗以除去过氧化物, 再用水洗, CaSO_4 干燥, 真空蒸馏。加入 0.2% 邻苯二酚使其稳定。毒性非常强。

二氯乙酸 [79-43-6] M 128.9, m 13.5°C, b 95.0~95.5°C/17~18mmHg, d 1.563, n 1.466, pK^{25} 1.35。用 * 苯或石油醚结晶。 MgSO_4 干燥, 分馏 [Bernasconi et al. *J Am Chem Soc* 107 3612 1985]。

二氯乙酸乙酯 [535-15-9] M 157.0, b 131.0~131.5°C/401mmHg, d 1.28, n 1.438。与 3% NaHCO_3 溶液振摇以除去游离酸, 水洗, 用 CaSO_4 干燥 3d, 减压蒸馏。

1,1-二氯乙烷 [75-34-3] M 99.0, b 57.3°C, d^{15} 1.18350, d 1.177, n^{15} 1.41975。与浓硫酸或 KMnO_4 溶液振摇, 然后依次用水、饱和 NaHCO_3 溶液和水洗, K_2CO_3 干燥, 与 CaH_2 或 CaSO_4 蒸馏。用硅胶保存。

1,2-二氯乙烷 [107-06-2] M 99.0, b 83.4°C, d 1.256, n^{15} 1.44759。通常用乙烯氯化法制备, 因此可能杂质包括更高的氯化衍生物及其他氯化物, 取决于最初存在于乙烯中的杂质。与水、 MeOH 、 EtOH 、三氯乙烯、 CCl_4 和异丙醇形成共沸物。与水共沸蒸馏 (含 8.9% 水, b 77°C), 可在最后干燥前粗除水。作为预纯化步骤, 可蒸气蒸馏, 如上所述方法处理下层溶液。

与浓硫酸振摇 (以除去作为氧化抑制剂而加入的醇), 依次用水、稀 KOH 或 Na_2CO_3 溶液和水洗。用 CaCl_2 、 MgSO_4 或蒸馏初干燥后, 与 P_2O_5 、 CaSO_4 或 CaH_2 回流, 分馏。含羰基杂质的去除可参照氯仿条目。

1,2-二氯乙烯 [*cis+trans* 540-59-0] M 96.9, b 60°C (顺式), d 1.284, b 48°C (反式), d 1.257。依次与浓硫酸、水、 NaHCO_3 溶液和水振摇。 MgSO_4 干燥, 蒸馏分离顺式和反式异构体。

(+), (-)-8,8-二氯樟脑磺酰胺 [127184-05-8] M 298.2, m 178~180°C, 183~186°C, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 88.3° (c 1.3, CHCl_3), (+) 和 (-) 91° (c 5, CHCl_3)。用 EtOH 重结晶 [Davis and Weismüller *J Org Chem* 55 3715 1990]。

2,2'-二萘胺 [532-18-3] M 269.3, m 170.5°C, $pK_{\text{Ext}} < 0$ 。用 * 苯结晶。

二(1-萘甲基)胺 [5798-49-2] M 329.4, m 62°C, pK_{Ext} 约 8.4。用石油醚结晶。

二萘嵌苯 (花) [198-55-0] $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, M 252.3, m 273~274°C。本品的纯化是采用将其重结晶后的苦味酸盐用硅胶色谱纯化 [Ware *J Am Chem Soc* 83 4374 1961.]。也可用在 * 苯, 甲苯或乙醇中结晶, 再在不含氧的氮气气氛中升华的方法纯化 [Gorman et al. *J Am Chem Soc* 107 4404 1985; Johansson et al. *J Am Chem Soc* 109 7374 1987]。

- 二皮考啉酸 (2,6-吡啶二甲酸) [499-83-2] M 167.1, m 255°C (分解), $\lambda_{\max}$ 270nm, pK_1^{20} 2.10, pK_2^{20} 4.68。用水结晶, 真空升华。
- 3,4-二(4-羟苯基)己烷 [5635-50-7] M 270.4, m 187°C。用区域提纯法除去己烯雌酚。
- 2,5-二羟基苯甲醇 (龙胆醇) [495-08-9] M 140.1, m 100°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 9.3, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 11.3。用 CHCl_3 结晶。高真空中于约 70°C 升华。
- 2,3-二羟基苯甲醛 [24677-78-9] M 138.1, m 135~136°C, pK_1^{20} 7.73, pK_2^{20} 10.91。用水结晶。
- 2,4-二羟基苯甲酸 [89-86-1] M 154.1, m 226~227°C (分解), pK_1^{25} 3.30, pK_2^{25} 9.12, pK_3^{25} 15.6。用水结晶。
- 2,5-二羟基苯甲酸 [490-79-9] M 154.1, m 204.5~205°C, pK^{25} 2.95。用热水或 * 苯/丙酮结晶。用硅胶在真空干燥器中干燥。
- 2,6-二羟基苯甲酸 [303-07-1] M 154.1, m 167°C (分解), pK^{25} 1.05。溶于 NaHCO_3 溶液中, 用乙醚洗以除去非酸性物质。加入 H_2SO_4 使酸沉淀, 用水重结晶。真空干燥, 存于暗处 [Lowe and Smith *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 69 1934 1973]。
- 2,5-二羟基苯乙酸 (尿黑酸) (Homogentisic acid) [451-13-8] M 168.2, m 152°C, 152~154°C, pK^{20} 4.14 (COOH)。用 $\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$ 或水 (25°C 时溶解度为 85%) 结晶。
- 3 α ,7 α -二羟基胆烷酸 (鹅去氧胆酸) [474-25-9] M 239.6, m 143°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 14^\circ$ (c 2, EtOH), pK_{Est} 约 4.9。用乙酸乙酯结晶。
- 1,4-二羟基-2-丁炔 [110-65-6] M 86.1, m 54~57°C, 56~58°C, b 238°C。用 EtOAc 结晶。
- 1,8-二羟基蒽醌 [117-10-2] M 240.1, m 193~197°C, pK_1^{25} 8.30, pK_2^{25} 12.46。用 EtOH 结晶, 真空升华。
- 2,4-二羟基二苯甲酮 [131-56-6] M 214.2, m 145.5~147°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 7.0, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 12.0。用 MeOH 重结晶。
- 2,2'-二羟基-6,6'-二萘基二硫 [6088-51-3] M 350.5, m 220~223°C。见 6-Hydroxy-2-naphthyl disulfide (6-羟基-2-萘基二硫)。
- 2,5-二羟基-1,4-二噻烷 [40018-26-6] M 152.2, m (142~147°C), 150~152°C, 151°C。用 EtOH 重结晶。
- 二羟基富马酸二水合物 (2,3-二羟基丁烯二酸二水合物) [133-38-0] M 184.1, m 155°C (分解), pK_1^{25} 1.57, pK_2^{25} 3.36。用水结晶。
- 3,4-二羟基甲苯 [452-86-8] M 124.1, m 65~66°C, 68°C, b 112°C/3mmHg, 241°C/760mmHg, pK_1^{25} 9.44 (9.7), pK_2^{25} 10.90(11.9)。用 * 苯结晶。用 TLC 检验纯度。用高沸点石油醚结晶, 真空蒸馏。
- 1,8-二羟基-3-甲基蒽醌 (大黄酸) [481-74-3] M 245.3, m 196°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 8.2, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 12.4。用 EtOH 或 * 苯结晶, 真空升华。

5,7-二羟基-4'-甲氧基黄酮 [480-44-4] M 284.3, m 261℃。用 95% EtOH 结晶。

2,2'-二羟基联苯 [1806-29-7] M 186.2, m 108.5~109.5℃, pK_1^{25} 7.56, pK_2^{25} 11.80。用甲苯反复结晶, 再于 60℃/10⁻⁴ mmHg 升华。

1,5-二羟基萘 [83-56-7] M 160.2, m 260℃, 250~261℃, pK_{Est} 约 9.6。用硝基甲烷结晶。

1,6-二羟基萘 [575-44-0] M 160.2, m 138~139℃ (先软化), pK_{Est} 约 9.4。活性炭处理后用苯*或*苯/EtOH 结晶。

2,4-二羟基偶氮苯 (苏丹橙 G) [2051-85-6] M 214.2, m 228℃, $pK_{Est(1)} < 0$, $pK_{Est(2)}$ 约 7.3, $pK_{Est(3)}$ 约 9.3。用热 EtOH (活性炭) 结晶。

7,8-二羟基香豆素 (瑞香素) [486-35-1] M 178.2, m 256℃ (分解), $pK_{Est(1)}$ 约 8.5, $pK_{Est(2)}$ 约 12.3。用 EtOH 溶液结晶。升华。

3,4'-二羟基异黄酮 [578-86-9] M 256.3, m 234~236℃。用 50% EtOH 溶液结晶。

二羟甲基脲 [140-95-4] M 120.1, m 137~139℃。用 75% EtOH 溶液结晶。

[二(2-羟乙基)]氨基三(羟甲基)甲烷 [6976-37-0] M 209.2, m 89℃, pK^{20} 6.46。用热 1-丁醇结晶。于 25℃ 真空干燥。

N,N -二(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸 [10191-18-1] M 213.3, m 150~155℃, pK^{20} 7.17。用 EtOH 溶液结晶。

N,N -二(羟乙基)甘氨酸 [N,N -双(2-羟乙基)甘氨酸] [150-25-4] M 163.2, m 193℃ (分解), pK_1^{25} 1.81, pK_2^{25} 8.27。溶于少量热水中, 用 EtOH 沉淀。再重复一次, 但在加入 EtOH 前用活性炭处理水溶液, 并过滤。

N,N -二(2-羟乙基)甘氨酸 [150-25-4] M 163.2, m 191~194℃ (分解)。见 N,N -二(羟乙基)甘氨酸 (BICINE)。

3,4-二氢-2H-吡啶并[1,2a]嘧啶-2-酮 [5439-14-5] M 148.2, m 185~187℃, 187~188℃, 191~191.5℃。溶于 $CHCl_3$ 中, 过滤, 蒸除溶剂, 余物用 EtOH Me_2CO 结晶得针状晶体, 用 Et_2O 洗, 干燥。也可用 $CHCl_3$ -石油醚或 $CHCl_3$ -己烷重结晶。其盐酸盐 m 295~296℃ (分解, EtOH 或 MeOH Et_2O 结晶), 氢溴酸盐 m 299~300℃ (分解, MeOH- Et_2O 结晶), 苦味酸盐 m 224~226℃ (校正), m 219~220℃ (EtOH 结晶) [Adams and Pachter *J Am Chem Soc* 74 4906 1952; Lappin *J Org Chem* 23 1358 1958; Hurd and Hayao *J Am Chem Soc* 77 115 1955]。

二氢吡喃 (3,4-二氢-2H-吡喃) [110-87-2] M 84.1, b 84.4℃/742 mmHg, 85.4~85.6℃/760 mmHg, d_4^{20} 0.9261, n_D^{20} 1.4423, pK_{Est} 约 4.2。用 Na_2CO_3 部分干燥, 然后分馏。 b 84~85℃ 的分馏与 Na 回流, 直至加入 Na 不再放出氢。然后干燥, 用 60cm×12cm 玻璃环柱再次蒸馏 [Brandon et al. *J Am Chem Soc* 72 2120 1950; UV; Elington et al. *J Chem Soc* 2873 1952; NMR; Bushweller and O'Neil *Tetrahedron Lett* 4713 1969]。表征为 2,3,5-二硝基苯酰氧基四氢呋喃衍生物, m 103℃, 用二氢吡喃- Et_2O 结晶得淡黄色晶体 [Woods and Kramer *J Am Chem Soc* 69 2246 1947]。

二氢茚 (茛菪戊烷) [83-32-9] M 154.2, m 94.0℃。用乙醇结晶。柱色谱 (氧化铝柱) 纯化, CCl_4 为溶剂, *苯为洗脱剂 [McLaughlin and Zainal *J Chem Soc* 2485 1960]。

2,3-二氢化苯并呋喃 (香豆满) [496-16-2] M 120.2, m -21.5°C , $72\sim 73^{\circ}\text{C}/12\text{mmHg}$, $84^{\circ}\text{C}/17\text{mmHg}$, $188^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{20} 1.065, n_D^{20} 1.5524。悬浮于 NaOH 溶液中, 蒸汽蒸馏。用 NaCl 饱和蒸馏物, Et_2O 萃取, MgSO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 余物蒸馏。遇 $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 呈浓紫色, 并形成黄色的苦味酸盐 m 76°C (EtOH 或 * 苯结晶), 在真空干燥器中会失去香豆满 [Bennett and Hafez *J Chem Soc* 287 1941; Baddeley et al. *J Chem Soc* 2455 1956]。

9,10-二氢化蒽 [613-31-0] M 180.3, m $110\sim 110.5^{\circ}\text{C}$ 。用 EtOH 结晶 [Rabideau et al. *J Am Chem Soc* 108 8130 1986]。

1,4-二氢-1,4-环氧萘 [573-57-9] M 144.2, m $53\sim 54.5^{\circ}\text{C}$, $53\sim 56^{\circ}\text{C}$, $55\sim 56^{\circ}\text{C}$ 。溶于 Et_2O 中, 水洗, 用 K_2CO_3 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 余物于 15mmHg 压力下干燥, 然后用石油醚 (b $40\sim 60^{\circ}\text{C}$) 重结晶, 于 $25^{\circ}\text{C}/0.005\text{mmHg}$ 干燥, 升华 (在室温下缓慢升华) [Witting and Pohmer *Chem Ber* 89 1334 1956; Gilman and Gorsich *J Am Chem Soc* 79 2625 1957]。

二氢可待因 [125-28-0] M 301.4, m $112\sim 113^{\circ}\text{C}$, b $248^{\circ}\text{C}/14\text{mmHg}$ 。用甲醇溶液结晶。

二氢黄酮 (四氢-1,4-氢醌) [87-87-6] M 247.9, m 240.5°C 。用 EtOH 或 $\text{HAc} + \text{EtOH}$ 结晶。于 $77^{\circ}\text{C}/0.6\times 10^{-3}\text{mmHg}$ 升华。其联苯醚衍生物 m 233°C [Conant and Fieser *J Am Chem Soc* 45 2207 1923; Rabideau et al. *J Am Chem Soc* 108 8130 1986]。

1,2-二氟基苯 [91-15-6] M 128.1, m 141°C 。见邻苯二甲腈。

1,4-二氟基苯 [623-26-7] M 128.1, m 222°C 。用 EtOH 结晶。

9,10-二氟基蒽 [1217-45-4] M 228.3, m 340°C 。用吡啶重结晶 2 次 [Mattes and Farid *J Am Chem Soc* 108 7356 1986]。

1,4-二氟基萘 [3029-30-9] M 178.2, m 206°C 。结晶, 真空升华纯化。

1,3-二巯基-2-丙醇 [584-04-3] M 124.2, b $82^{\circ}\text{C}/1.5\text{mmHg}$ 。纯化方法同 2,3-二巯基丙醇。

2,3-二巯基丙醇 (英国抗路易斯试剂) [59-52-9] M 124.2, b $82\sim 84^{\circ}\text{C}/0.8\text{mmHg}$, d 1.239, n 1.5732, pK_a^{H} 8.62, pK_a^{S} 10.75。沉淀为 Hg 硫醇盐 [Björberg *Chem Ber* 75 13 1942], 用 H_2S 使之再生, 于 2.7mm 蒸馏 [Rosenblatt and Jean *Anal Chem* 951 1955]。

1,3-二噻茂烷-2-甲酸乙酯 [20461-99-8] M 178.3, b $85^{\circ}\text{C}/0.1\text{mmHg}$, d_4^{20} 1.250, n_D^{20} 1.538。溶于 CHCl_3 中, 用 K_2CO_3 溶液洗, 再水洗 2 次, MgSO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 蒸馏 [Hermann et al. *Tetrahedron Lett* 2599 1973; Corey and Erickson *J Org Chem* 36 3553 1971]。

1,3-二噻烷 [505-23-7] M 120.2, m 54°C 。用产品质量 1.5 倍的 MeOH 于 0°C 结晶, 于 $40\sim 50^{\circ}\text{C}/0.1\text{mmHg}$ 升华。

1,3-二噻烷-2-甲酸乙酯 [20462-00-4] M 192.3, b $75\sim 77^{\circ}\text{C}/1.5\text{mmHg}$, $96^{\circ}\text{C}/0.4\text{mmHg}$, d_4^{20} 1.220, n_D^{25} 1.5379。溶于 CHCl_3 中, 用 K_2CO_3 溶液洗, 再水洗 2 次, MgSO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 蒸馏 [Eliel and Hartman *J Org Chem* 37 505 1972; Seebach *Synthesis* 1 17 1969]。

二十二烷 [629-97-0] M 310.6, m 47°C , b $224^{\circ}\text{C}/15\text{mmHg}$ 。用 EtOH 和乙醚结晶。

1-二十二烷醇 (山嵛醇) [661-19-8] M 182.3, m 70.8°C。用乙醚或氯仿/乙醚结晶。

二十二(烷)酸 (山嵛酸) [112-85-6] M 340.6, m 81~82°C, pK_{Est} 约 4.9。用石油醚结晶 [Francis and Piper *J Am Chem Soc* 61 577 1939]。

二十六(烷)酸 [506-46-7] M 396.7, m 86~87°C, 88~89°C, pK_{Est} 约 4.9。本品用乙醇、乙醇水溶液和石油醚+丙酮结晶。

二十四(烷)酸 [557-69-5] $C_{24}H_{48}O_4$, M 368.7, m 84°C, 87.5~88°C, pK_{Est} 约 5.0。本品可用乙酸、丙酮、甲苯、石油醚/丙酮、*苯/丙酮结晶。

二十四烷 [646-31-1] $C_{24}H_{50}$, M 338.7, m 54°C, b 243~244°C/15mmHg。本品用乙醚结晶。

二十烷 [112-95-8] M 282.6, m 36~37°C, b 205°C/15mmHg, d^{20}_4 0.7779, n^{20}_D 1.43453。用 EtOH 结晶。

2,5-二叔丁基苯胺 [21860-03-7] M 205.4, m 103~104°C, 103~106°C, pK^{25} 3.34 (50% MeOH 溶液), 3.58 (90% MeOH 溶液)。蒸气蒸馏后用 EtOH 重结晶得细针状晶体。其 pK^{25}_a 值为 3.58 (50% EtOH 溶液) 和 3.34 (90% EtOH 溶液)。其甲苯磺酸盐 m 164°C (HAc 结晶) [Bell and Wilson *J Chem Soc* 2340 1956; Carpenter et al. *J Org Chem* 16 586 1951; Bartlett et al. *J Am Chem Soc* 76 2349 1954]。

2,6-二叔丁基苯酚 [128 39 2] M 206.3, m 37~38°C, pK^{25} 11.70。用 EtOH 溶液或己烷结晶。

2,6-二叔丁基-1,4-苯醌 [719 22 2] M 220.3, m 66~67°C。可用 MeOH 重结晶, 真空升华。

2,6-二叔丁基吡啶 [585-48-8] M 191.3, b 100~101°C/23mmHg, d 0.852, n 1.474, pK^{25} 5.02。用 KOH 粒重蒸。

2,5-二叔丁基对苯二酚 [88-58-4] M 222.3, m 222~223°C。用 *苯或 HAc 结晶。

2,6-二叔丁基对甲酚 (2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚; 丁基羟基甲苯; BHT) [128-37-0] M 230.4, m 71.5°C, pK^{25} 12.23。室温下溶于正己烷中, 快速搅拌并冷却至 -60°C。分离沉淀, 溶于己烷中, 重复前过程直至母液不再显色。最后的产品于 0°C 在 N_2 气氛下保存 [Blanchard *J Am Chem Soc* 82 2014 1960]。亦可用 EtOH, MeOH, *苯, 正己烷, 甲基环己烷或石油醚 (b 60~80°C) 结晶, 真空干燥。

2,6-二叔丁基-4-二甲氨基苯酚 [88-27-7] M 263.4, m 93~94°C, b 172°C/30mmHg, pK_{Est} 约 12.0。用正己烷结晶。

2,6-二叔丁基-4-(3,5-二叔丁基-4-氧代-2,5-环己二烯-1-甲基)苯酚 [2370-18-5] M 421.65, m 153.2~153.6°C, 158~159°C。一个稳定的自由基捕捉剂, 对 C 或 O 上的奇电子的短暂的自由基而言。最好最新的制备是通过氧化 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苯基甲烷 [m 154°C, 157.1~157.6°C], 通过在乙醇中常规加热 2,6-二叔丁基苯酚, 甲醛和 NaOH 10~15min, 用乙醇 (20g/100mL) 重结晶, 作为无色板, [Karasch and Joshi *J Org Chem* 22 1435 1957; Bartlett et al. *J Am Chem Soc* 82 1756 1960 and 84 2596 1962]。氧化是在氮气下乙醚或异辛烷中用 PbO_2 进行的 [Galvin A. Coppinger *J Am Chem Soc* 79 501 1957; Bartlett et al. 见上], 或者用碱性的铁氰化钾 (赤血盐) [Karasch and Joshi, 见上], 在此本品分离出深蓝色晶体, 在氮气下用 *苯重结晶两次, 在 30°C 抽取蒸发。其 VIS 谱 λ_{max} 407nm (ϵ 30000), 431nm (ϵ 154000) 和在 772.5nm 下有弱的吸收, 其 IR: ν 1577 cm^{-1} and 2967 cm^{-1} , 用碘量滴定法估计判断。其在 OH $^-$ 存在下对氧气敏感, 和在羟基或烃溶剂中对痕迹量的强酸敏感。在 62.5°C 下 62mmHg 的苯溶液中, 自由基衰变, 其一级速率 $k=4\times 10^{-8} s^{-1}$ (半衰期 $1.7\times 10^{17} s$, 约 200d), 是在 550nm 下 OD 中的变化观察到的 [see also Green and Adam *J Org Chem* 28

3550 1963]。

二叔丁基过氧化物 (叔丁基过氧化物) [110-05-4] M 146.2, d 0.794, n 1.389。用 $AgNO_3$ 溶液洗除烯烃杂质, 水洗, $MgSO_4$ 干燥。通过氧化铝柱除去过氧化叔丁醇 [Jackson et al. *J Am Chem Soc* 107 208 1985], 若需可从室温至液态空气阱高真空蒸馏2次 [Offenbach and Tobolsky *J Am Chem Soc* 79 278 1957]。采取适当保护措施以防爆炸。

2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶 [38222-83-2] M 248.4, m 31~32°C, 33~36°C, b 148~153°C/95mmHg, 223°C/760mmHg, n_D^{20} 1.476, pK_{Est} 约 5.7。可能杂质为 2,6-二叔丁基-4-新戊基吡啶。直接蒸馏、酸碱萃取或活性炭处理不可除去有色杂质。纯物质的获得: 将 0.3mol 烷基吡啶溶于 150mL 戊烷中, 输入到带有水套 (冷却很有必要, 因戊烷中的碱与氧化铝反应放热) 的色谱柱 (40cm×4.5cm, 300g 活性和酸性氧化铝) 顶部。用戊烷洗脱, 1L 常压漏斗安装于柱顶部提供轻压。所有吡啶都被洗脱于最初的 2L 洗出液 (用荧光 TLC 监控洗脱过程, 在短波 UV 灯下观察, 烷基吡啶样品点显暗蓝色)。洗提在 1h 内完成。用 Rotovap 除去戊烷 (回收率 90%~93%), 所得液体冷却后凝固, m 31~32°C, 将碱蒸馏。其 $HPICl_6$ 盐 m 213~314°C (分解), CF_3SO_3H 盐 m 202.5~203.5°C (CH_2Cl_2 结晶) [Org Synth 60 34 1981]。

3,5-二叔丁基邻苯二酚 [1020-31-1] M 222.3, m 99°C, 99~100°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 11.0, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 13.1。用石油醚重结晶 [Ley and Müller *Chem Ber* 89 1402 1956; UV Flaig et al. *Z Naturforschung* 10b 668 1955]。亦可用戊烷结晶 3 次 [Funabiki et al. *J Am Chem Soc* 108 2921 1986]。

3,5-二叔丁基邻苯醌 [3383-21-9] M 220.3, m 112~114°C, 113~114°C。可用 MeOH 或石油醚重结晶, 得红色细片或细菱形晶体 [Flaig et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 597 196 1955; IR: Ley and Müller *Chem Ber* 89 1402 1956]。

N,N' -二叔丁基硫脲 [4041-95-6] M 188.3, m 174~175°C (真空毛细管)。用水重结晶 [Bortnick et al. *J Am Chem Soc* 78 4358 1956]。

2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚 [4130-42-1] M 234.4, m 42~44°C, pK_{Est} 约 12.3。用 EtOH 溶液或己烷结晶。

2,4-二叔丁基-4-异丙基苯酚 [5427-03-2] M 248.4, m 39~41°C, pK_{Est} 约 12.3。用己烷或 EtOH 溶液结晶。

二(N -叔丁氧酰基)-L-胱氨酸 [10389-65-8] M 440.5, m 144.5~145°C, $[\alpha]_D^{20}$ -133.2° (c 1, MeOH), pK_{Est} 约 2.9。用 EtOAc (边加入己烷) 结晶 [Ferraro *Biochem Prep* 13 39 1971]。

2,5-二叔戊基氢醌 [79-74-3] M 250.4, m 185.8~186.5°C。于 N_2 气氛下用沸腾冰醋酸 (7mL/g) + 沸水 (2.5mL/g) 结晶 [Stolow and Bonaventura *J Am Chem Soc* 85 3636 1963]。

二水合草酸 [6153-56-6] $C_2H_2O_6$, M 126, m 101.5°C; 无水草酸 [144-62-7] 的 m 为 189.5°C, pK_1^{25} 1.08 (1.37), pK_2^{25} 3.55 (3.80)。本品用蒸馏水结晶后, 用 H_2SO_4 真空干燥。在 100°C 条件下干燥过夜可得到无水草酸。

二水合奎宁硫酸盐 [6119-70-6(-水); 804-63-7(无水)] M 783.0, m 205°C。本品用水结晶, 110°C 干燥。

二水合四羟基对苯醌 [5676-48-2] M 208.1, pK_1^{30} 4, 80, pK_2^{30} 6.8。本品用水结晶。

5,5'-二水杨酸亚甲酯 [122-25-8] M 372.3, m 238°C (dec)。本品用丙酮和苯结晶。

1,4-二羧基-2-丁烯 (反式-3-己烯二酸; 反式- β -氢化黏康酸) [4436-74-2] M 144.1, m 194~197°C, 195~

196℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 4.2, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 5.00。用沸水结晶, 然后于 50~60℃ 真空炉中干燥。

1,1-二羧基环丙烷 [598-10-7] M 130.1, m 140℃, pK_1^{25} 1.8, pK_2^{25} 5.42。用 CHCl_3 重结晶。

1,1-二羧基环戊烷 [5802-65-3] M 158.1, m 184℃, pK_1 3.23, pK_2 4.08。用水重结晶。

1,10-二羧基十二烷 (1,10-十二碳二羧酸) [693-23-2] M 230.3, m 129℃, b 245℃/10mmHg, pK_{Est} 约 4.8。用水、75% 或 95% EtOH (溶解度 10%), 或冰醋酸结晶。

二缩三脲 (1,3-二氨基甲酰脲) [556-99-0] M 146.1, m 233℃ (dec)。本品用氨溶液结晶, 得一钾盐或二钾盐。

二碳酸二叔丁酯 (焦碳酸二叔丁酯) [24424-99-5] M 218.3, m 23℃ (21~22℃), b 55~56℃/0.15mmHg, 62~65℃/0.4mmHg, d 0.950, n 1.409。加热至约 35℃ 熔融, 真空蒸馏。若 IR 和 NMR [ν 1870 cm^{-1} , 1765 cm^{-1} , $\delta(\text{CCl}_4)$ 1.50s] 显示产物十分不纯, 则用等体积含柠檬酸的水洗, 使水相呈弱酸性, 取有机层用无水 MgSO_4 干燥, 真空蒸馏 [Pope et al. *Org Synth* 57 45 1977]。易燃。

2,2'-二酮螺菌黄质 [24009-17-4] M 624.9, m 225~227℃, 己烷中 $\epsilon_{\text{cm}}^{1\%}(\lambda_{\text{max}})$ 550(349nm)、820(422nm)、2125(488nm)、2725(516nm)、2130(551nm)。用部分活化的氧化铝柱色谱法纯化。用丙酮/石油醚结晶。于 0℃ 在惰性气氛下保存于暗处。

二烯丙基胺 [*N*-(2-丙烯基)-2-丙烯-1-胺] [124-02-7] M 97.2, b 107~111℃/760mmHg, 112℃/760mmHg, d_4^{20} 0.789, n_D^{20} 1.440, pK^{20} 9.42。用 KOH 粒保存过夜, 倾析出液体, 与少量 KOH 粒于常压蒸馏 (b 108~111℃), 再用 Vigreux 柱分馏 [Vliet *J Am Chem Soc* 46 1307 1924; *Org Synth Coll Vol I* 201 1941]。其盐酸盐 m 164~165℃ (丙酮+EtOH 结晶) [Butler and Angels *J Am Chem Soc* 79 3128 1957]。

(+)-*N,N'*-二烯丙基酒石二酰胺 (DATD) [58477-85-3] M 228.3, m 184℃, $[\alpha]_{546} +141^\circ$ (c 3, MeOH)。用含 15% EtOH 的乙醚洗, 至洗出液清澈无色, 真空干燥 [FEBS Lett 7 293 1970]。

N,N'-二酰胺胍 (联氨) [110-21-4] M 116.1, m 248℃。本品用水结晶, 真空下 P_2O_5 干燥。

2,6-二硝基百里酚 [303-21-9] M 240.2, m 53~54℃。用 EtOH 溶液结晶。

1,2-二硝基苯 [528-29-0] M 168.1, m 116.5℃。用 EtOH 结晶。

1,3-二硝基苯 [99-65-0] M 168.1, m 90.5~91℃。用碱性 EtOH 溶液 (20g 产品于 40℃ 溶于 750mL 75% EtOH 中, 加入 100mL 2mol/L NaOH, 冷却, 加入 2.5L 水) 结晶。滤出沉淀用水洗, 抽干, 先用 120mL, 再用 80mL 绝对 EtOH 结晶 [Callow, Callow and Emmens *Biochem J* 32 1312 1938]。亦可用 MeOH, CCl_4 和乙酸乙酯结晶。可真空升华 [Tanner *J Org Chem* 52 2142 1987]。

1,4-二硝基苯 [100-25-4] M 168.1, m 173℃。用 EtOH 或乙酸乙酯结晶。用 P_2O_5 真空干燥。可于真空升华。

2,4-二硝基苯胺 [97-02-9] M 183.1, m 180℃, ϵ_{348} 12300 (稀 HClO_4 溶液), $pK^{25} -4.27$ (H_2SO_4 溶液)。用沸腾 EtOH (加入 1/3 体积量的水, 缓慢冷却) 结晶。蒸汽烘炉干燥。

2,6-二硝基苯胺 [606-22-4] M 183.1, m 139~140℃, $pK^{25} -5.37$ (H_2SO_4 溶液)。氧化铝柱色谱法纯化, 然后用 * 苯或 EtOH 结晶。

- 2,4-二硝基苯酚 [51-28-5] M 184.1, m 114℃, pK^{25} 4.12。用 * 苯、EtOH、EtOH/水或稀盐酸酸化的水结晶, 然后用 CCl_4 重结晶。烘箱中干燥, 于 $CaSO_4$ 真空干燥器中保存。
- 2,5-二硝基苯酚 [329-71-5] M 184.1, m 108℃, pK^{25} 5.20。用含少量 EtOH 的水结晶。
- 2,6-二硝基苯酚 [573-56-8] M 184.1, m 63.0~63.7℃, pK^{25} 3.73。用 * 苯/环己烷、EtOH 溶液、水或 * 苯/石油醚 (b 60~80℃, 1:1) 结晶。
- 3,4-二硝基苯酚 [577-71-9] M 184.1, m 138℃, pK^{25} 5.42。蒸汽蒸馏, 用水结晶, 风干。警告: 干燥时易爆炸, 用 10% 的水保存。
- 3,5-二硝基苯酚 [586-11-8] M 184.1, m 126℃, pK^{25} 6.68。用 * 苯或 $CHCl_3$ /石油醚结晶。应与 10% 的水一起保存, 因其干燥时易爆炸。
- 2,4-二硝基苯磺酰氯 [1656-44-6] M 266.6, m 102℃。用 * 苯或 * 苯/石油醚结晶。
- 二(2-硝基苯基)二硫 [1155-00-6] M 308.3, m 192~195℃, 195℃, 194~197℃, 198~199℃。纯化: 用冰醋酸或 * 苯重结晶, 得黄色针状晶体, 于 100℃ 烘箱中干燥至溶剂味消失。产品在 EtOH 和丙酮中少量溶解 [Bogert and Stull *Org Synth Coll Vol I* 220 1941; Bauer and Cymerman *J Chem Soc* 3434 1949]。
- 二(4-硝基苯基)甲烷 [1817-74-9] M 258.2, m 183℃。用 * 苯结晶 2 次, 真空干燥。
- 二(4-硝基苯基)醚 [101-63-3] M 260.2, m 142~143℃。用 * 苯结晶 2 次, 真空干燥。
- 2,4-二硝基苯甲醛 [5327-44-6] M 198.1, m 94~95℃。用 EtOH 溶液结晶。
- 3,5-二硝基苯甲醛 [119-27-7] M 198.1, m 105~106℃。纯化: 用水反复结晶, 在真空干燥器中用 P_2O_5 干燥。
- 2,4-二硝基苯甲酸 [610-30-3] M 212.1, m 183℃, pK^{25} 1.42。用 20% EtOH 溶液 (10mL/g) 结晶, 于 100℃ 干燥。
- 2,5-二硝基苯甲酸 [610-28-6] M 212.1, m 179.5~180℃, pK^{25} 1.62。用蒸馏水结晶, 真空干燥器中干燥。
- 2,6-二硝基苯甲酸 [603-12-3] M 212.1, m 202~203℃, pK^{25} 1.14。用水结晶。
- 3,4-二硝基苯甲酸 [528-45-0] M 212.1, m 166℃, pK^{25} 2.81。用 EtOH (边加入水) 结晶。
- 3,5-二硝基苯甲酸 [99-34-3] M 212.1, m 205℃, pK^{25} 2.73 (2.79)。用蒸馏水或 50% EtOH (4mL/g) 结晶。真空干燥器中干燥或用 BaO 于 70℃ 真空干燥 6h。
- 4,4'-二硝基苯甲酸酐 [902-47-6] M 406.2, m 189~190℃。用丙酮结晶。
- 3,5-二硝基苯甲酰氯 [99-33-2] M 230.6, m 69.5℃。用 CCl_4 或石油醚 (b 40~60℃) 结晶。易与水反应, 应于密封管中或用干燥石油醚保存。
- 2,4-二硝基苯肼 [119-26-6] M 198.1, m 200℃ (分解), pK_{Ext} 约 2.0。用 1-丁醇、二氧杂环己烷、EtOH、* 苯或乙酸乙酯结晶。其盐酸盐 m 186℃ (分解)。

2,4-二硝基苯硫氯 [528-76-7] M 234.6, m 96℃。用 CCl_4 结晶。

2,4-二硝基苯乙醚 [610-54-8] M 240.2, m 85~86℃。用 EtOH 溶液结晶。

2,4-二硝基苯乙酸 [643-43-6] M 226.2, m 179℃ (分解), $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 3.50。用水结晶。

2,2-二硝基丙烷 [595-49-3] M 162.1, m 53.5℃。用 EtOH 或 MeOH 结晶。用 CaCl_2 干燥或于仅高于其熔点的温度真空干燥 1h。

2,6-二硝基对甲酚 (2,6-二硝基-4-甲基苯酚) [609-93-3] M 198.1, m 78~79℃, $\text{p}K_{\text{a}}$ 约 3.7。用 EtOH 重结晶, 蒸气易挥发。有毒刺激物。

2,4-二硝基二苯胺 [961-68-2] M 259.2, m 157℃, $\text{p}K_{\text{a}} < 0$ 。用 EtOH 溶液结晶。

4,4'-二硝基二苯脲 [587-90-6] M 302.2, m 312℃ (分解)。用 EtOH 结晶。真空升华。

2,4-二硝基氟苯 (桑格试剂) [70-34-8] M 186.1, m 25~27℃, b 133℃/2mmHg, 140~141℃/5mmHg, d 1.483。用乙醚或 EtOH 结晶。用 Todd 柱真空蒸馏。若用真空蒸馏纯化法, 一定要在空气进入反应器中前冷却, 否则残留物会自发炭化, 并可能爆炸。产品刺激皮肤, 并可能导致严重的皮肤炎。

2,3-二硝基甲苯 [602-01-7] M 182.1, m 63℃。蒸汽蒸馏, 用水或 * 苯/石油醚结晶。与 10% 的水一起保存。干燥时易爆炸。

2,4-二硝基甲苯 [121-14-2] M 182.1, m 70.5~71.0℃。用丙酮、异丙醇或 MeOH 结晶。用 H_2SO_4 真空干燥。区域熔融法纯化。干燥时易爆炸。

2,5-二硝基甲苯 [619-15-8] M 182.1, m 51.2℃。用 * 苯结晶。

2,6-二硝基甲苯 [606-20-2] M 182.1, m 64.3℃。用丙酮结晶。

3,4-二硝基甲苯 [610-39-9] M 182.1, m 61℃。蒸汽蒸馏, 用 * 苯/石油醚结晶。与 10% 的水一起保存以防爆炸。

2,4-二硝基间苯二酚 [519-44-8] M 200.1, m 149℃, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 3.05。用 EtOH 溶液结晶。易爆炸。

2,4-二硝基间二甲苯 [603-02-1] M 196.2, m 83~84℃。用 EtOH 结晶。

2,2'-二硝基联苯 [2436-96-6] M 244.2, m 123~124℃。用 EtOH 结晶。

2,4'-二硝基联苯 [606-81-5] M 244.2, m 92.7~93.7℃。用 EtOH 结晶。

4,4'-二硝基联苯 [1528-74-1] M 244.2, m 240.9~241.8℃。用 * 苯、EtOH (活性炭) 或丙酮结晶。用 P_2O_5 真空干燥。

4,6-二硝基邻甲酚 [534-52-1] M 198.1, m 85~86℃, 87℃, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 4.70。用 EtOH 溶液结晶。

3,5-二硝基邻甲基苯甲酸 [28169-46-2] M 226.2, m 206℃, $\text{p}K_{\text{a}}$ 约 3.0。用水或 EtOH 溶液结晶。

1,8-二硝基萘 [602-38-0] M 218.2, m 170~171℃。用*苯结晶。

2,4-二硝基萘酚(马休黄) [605-69-6] M 234.2, m 81~82℃, pK_{Ed} 约 3.7。用*苯或 EtOH 溶液结晶。

3,5-二硝基水杨酸 [609-99-4] M 228.1, m 173~174℃, pK_1^{25} 0.70, pK_2^{25} 7.40。用水结晶。

2,4-二溴苯胺 [615-57-6] M 250.9, m 79~80℃, pK^{25} 1.87。用 EtOH 溶液结晶。

α,β -二溴- β -苯丙酸乙酯 [5464-70-0, 赤式 30983-70-1] M 336.0, m 75℃。用石油醚(b 60~80℃)结晶。

2,4-二溴苯酚 [615-58-7] M 251.9, m 37, 41~42℃, b 154℃/10mmHg, 239℃/760mmHg, pK^{25} 7.79。于 -40℃用 CHCl_3 结晶。

2,6-二溴苯酚 [608-33-3] M 251.9, m 56~57℃, b 138℃/10mmHg, 255~256℃/740mmHg, pK^{25} 6.67。于 18mmHg 真空蒸馏,再用冷 CHCl_3 或 EtOH/水结晶。

2,5-二溴苯甲酸 [610 71 9] M 279.9, m 157℃, pK_{Ed} 约 1.5。用水或 EtOH 结晶。

2,6-二溴吡啶 [626-05-1] M 236.9, m 117~119℃, 118.5~119℃, b 249℃/757.5mmHg, $pK_{\text{Ed}} < 0$ 。蒸气蒸馏,再用 EtOH 重结晶 2 次纯化。不形成 HgCl_2 盐 [den Hertog and Wibaut *Rec Trav Chim Pays Bas* 51 381 1932]。

1,3-二溴丙烷 [109-64-8] M 201.9, f -34.4℃, b 63~63.5℃/26mmHg, 76~77℃/40mmHg, 90℃/80mmHg, 165℃/760mmHg, d 1.977, n 1.522。用稀 Na_2CO_3 溶液和水洗。干燥,减压分馏。

α,α' -二溴对二甲苯 [623-24 5] M 264.0, m 145~147℃, b 155~158℃/12~15mmHg, 245℃/760mmHg。用*苯或氯仿结晶。

9,10-二溴蒽 [523-27-3] M 336.0, m 226℃。用二甲苯重结晶,真空升华 [Johnston et al. *J Am Chem Soc* 109 1291 1987]。

1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲 [77-48-5] M 285.9, m 190~192℃ (分解), 190~193℃ (分解)。用水重结晶。25℃在 CCl_4 中的溶解度为 0.003mol/L, 76.5℃时为 0.024mol/L。

二溴二氯甲烷 [594-18-3] M 242.7, m 22℃。熔融下反复结晶, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液洗后用 BaO 干燥。

α,α' -二溴间二甲苯 [626-15-3] M 264.0, m 77℃, b 156~160℃/12mmHg。用丙酮结晶。

4,4'-二溴联苯 [92-86-4] M 312.0, m 164℃, b 355~360℃/760mmHg。用 MeOH 结晶。

α,α' -二溴邻二甲苯 [91-13-4] M 264.0, m 95℃, b 129~130℃/4.5mmHg。用 CHCl_3 结晶。

二溴马来酸 [608-37-7] M 273.9, m 123.5℃, 125℃ (分解), pK_1^{25} 1.45, pK_2^{25} 4.62。用乙醚或乙醚- CHCl_3 重结晶。微溶于水,溶于 HAc,但不溶于*苯和 CHCl_3 [Salmony and Simonis *Chem Ber* 38 2583 1905; Ruggli *Helv Chim Acta* 3 566 1929]。

5,7-二溴-8-羟基喹啉 [521-74-4] M 303.0, m 196℃, pK_1^{25} 5.84, pK_2^{25} 9.56。用丙酮/EtOH 结晶。可升华。

1,2-二溴四氟乙烷 [124-73-2] *M* 259.8, *b* 47.3°C/760mmHg。用水和弱碱洗。CaCl₂ 或 H₂SO₄ 干燥, 蒸馏 [Locke et al. *J Am Chem Soc* 56 1726 1934]。亦可用气相色谱 (Silicone DC-200 柱) 纯化。

α,α -二溴脱氧安息香 [15023-99-1] *M* 354.0, *m* 111.8~112.7°C。用乙酸结晶。

2,5-二溴硝基苯 [3460-18-2] *M* 280.9, *m* 84°C。用丙酮结晶。

2,6-二溴-4-硝基苯酚 [99-28-5] *M* 296.9, *m* 143~144°C, *pK*²⁵ 3.39。用 EtOH 溶液结晶。

二溴乙酸乙酯 [617-33-4] *M* 245.9, *b* 81~82°C/14.5mmHg, *n*²² 1.4973。用浓 NaHCO₃ 溶液, 再用 CaCl₂ 溶液简单洗涤。CaSO₄ 干燥, 减压蒸馏。

1,2-二溴乙烷 [106-93-4] *M* 187.9, *f* 10.0°C, *b* 29.1°C/10mmHg, 131.7°C/760mmHg, *d* 2.179, *n*¹⁵ 1.54160。用浓 HCl 或 H₂SO₄ 洗, 再用水、NaHCO₃ 或 Na₂CO₃ 溶液洗, 再用水洗, CaCl₂ 干燥。分馏。或者, 与过量溴在日光下放置 2h, 再用 Na₂SO₃ 溶液萃取, 水洗, CaCl₂ 干燥, 过滤, 蒸馏。亦可用分步冷冻法分离结晶。于暗处保存。

4',5'-二溴荧光素 [596-03-2] *M* 490.1, *m* 285°C。用 30%EtOH 溶液结晶。

1,3-二亚氨基异二氢吡啶 [3468-11-9] *M* 145.2, *m* 193~194°C (分解), 196°C (分解), *pK* 8.27。用水、MeOH 或 MeOH-Et₂O (活性炭) 结晶得无色棱柱晶体, 加热变为绿色 [Elvidge and Linstead *J Chem Soc* 5000 1952]。IR(液体石蜡): 3150cm⁻¹, 690cm⁻¹, UV: $\lambda_{\max}$ 251nm (ϵ 12.5k), 256nm (ϵ 12.5k), 303nm (ϵ 4.6k) [Elvidge and Golden *J Chem Soc* 700 1957; Clark et al. *J Chem Soc* 3593 1953]。硫氰酸盐 *m* 250~255°C (分解), 一盐酸盐 *m* 300~301°C (变绿色), 二盐酸盐 *m* 326~328°C (变绿色), 苦味酸盐 用 EtOH 结晶, *m* 299°C (分解)。

二亚苄基丙酮 [538-58-9] *M* 234.3, *m* 112°C。用热乙酸乙酯 (2.5mL/g) 或 EtOH 结晶。

1,3,4,6-(二-O-亚苄基)-D-甘露醇 [28224-73-9] *M* 358.4, *m* 192~195°C, 193°C, [α]_D²⁰ -11.9° (*c* 0.7, Me₂CO)。用乙醚结晶得细长针状晶体。95%EtOH 中 $\lambda_{\max}$ 256nm (ϵ 435), TLC (硅胶 G) 检测, 其 *R*_f 0.21 (1:1 CCl₄-EtOAc) [Sinclair *Carbohydr Res* 12 150 1970; ORD, CD, NMR, IR, MS; Brecknell et al. *Aust J Chem* 29 1749 1976]。

二亚乙基三胺五乙酸 [67-43-6] *M* 393.4, *m* 219~220°C, *pK*₁²⁵ 1.79, *pK*₂²⁵ 2.56, *pK*₃²⁵ 4.42, *pK*₄²⁵ 8.76, *pK*₅²⁵ 10.42。用水结晶。真空或于 110°C 干燥 [Bielski and Thomas *J Am Chem Soc* 109 7761 1987]。

***N,N*-二烟酰胺** [840 78 8] *M* 227~228°C, *m* 200°C (分解), *pK*_{Est} 约 3.3。用水结晶。

二(4-烟酰胺)肼 [4329-75-3] *M* 246.2, *m* 254~255°C。用水结晶。

1,3-二氧杂环己烷 [505-22-6] *M* 88.1, *b* 104.5°C/751mmHg, *d* 1.040, *n* 1.417。用 Na 干燥, 然后分馏。

1,4-二氧杂环己烷 [123-91-1] *M* 88.1, *f* 11.8°C, *b* 101.3°C, *d*²⁵ 1.0292, *n*¹⁵ 1.4236, *n*²⁵ 1.42025。商业品的制备: 乙二醇用 H₂SO₄ 脱水, 环氧乙烷或二(β-氯乙基)醚与 NaOH 加热。通常杂质为乙醛、缩醛、乙酸、水和过氧化物。过氧化物的去除 (醛的含量下降): 活性氧化铝柱渗滤 (80g/100~200mL 溶剂), 或与 NaBH₄ 或无水氯化亚锡回流, 蒸馏, 或者用浓 HCl 酸化, 与硫酸亚铁振摇, 放置 24h 后过滤、进一步纯化。

Hess and Frahm [*Chem Ber* 71 2627 1938] 将 2L 二氧杂环己烷与 27mL 浓 HCl 和 200mL 水在缓慢通

入氮气下回流 12h 去除乙醛。溶液冷却后缓慢加入 KOH 粒, 振摇至不再溶解, 溶液分层。倾析出二氧杂环己烷, 用新鲜 KOH 颗粒处理以除去水相, 转入干燥烧瓶中, 与 Na 回流 6~12h, 再与 Na 蒸馏。或 Kraus and Vingee [*J Am Chem Soc* 56 511 1934] 将其与 KOH 固体用蒸汽浴加热, 直至新加入的 KOH 不再脂化 (因有乙醛存在)。纸过滤后将二氧杂环己烷与 Na 回流, 直至数小时内金属表面不再变色, 然后再与 Na 蒸馏。

缩醛 (*b* 82.5°C) 可通过分馏除去。若存在痕量的 * 苯, 可与 MeOH 共沸蒸馏, 使之形成 * 苯/MeOH 共沸物除去。与 LiAlH_4 蒸馏可除去醛、过氧化物和水。二氧杂环己烷可用 Linde 4X 分子筛干燥。其他纯化方法包括: 与过量 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 蒸馏, 与 PbO_2 回流除去过氧化物, 部分冷冻法分离结晶, 及加入 KI 到二氧杂环己烷中, 用 HCl 溶液酸化。产物避免接触空气保存, 最好于 N_2 气氛下保存。

纯化方法的细节如下: 二氧杂环己烷于 N_2 气氛下与硫酸亚铁放置至少 2d。然后加入水和浓 HCl (每升二氧杂环己烷加 100mL 水和 14mL 浓 HCl), 得淡黄色溶液。 N_2 剧烈鼓泡下回流 8~12h 后, 将 KOH 粒加入到温热溶液中, 溶液分层、脱色。快速冷却溶液, 并加入更多 KOH 颗粒 (磁力搅拌) 至不再溶于冷却的溶液。4~12h 后, 若下层不是黑色, 将上层快速倾析入放有 Na 的干燥烧瓶中, 与 Na 回流 1h (直至新加入的 Na 颜色保持明亮)。收集中馏分 (在低于 250nm 波长检测最小吸光度)。将馏出物分冷冻 3 次 (在冰箱中冷却), 不时进行振摇或搅拌。产物在冰箱中保存。用前解冻, 与 Na 回流 48h, 蒸馏入容器中待用。所有接口均用聚四氟乙烯带包裹。

Coetzee and Chang [*Pure Appl Chem* 57 633 1985] 用缓慢通过 3A 分子筛 (经 250°C 加热 24h 活化) 柱的方法干燥溶剂 (20g/L)。杂质 (包括过氧化物) 的去除: 将流出物缓慢通过经 400°C 加热 24h 活化的 NaX 沸石 (磨为 0.1mm 的颗粒) 柱或经 250°C 加热 24h 活化的色谱纯级碱性氧化铝柱。除去过氧化物后, 将流出物与钠丝回流数小时, 避免湿气, 在 N_2 或 Ar 气氛下蒸馏, 暗处保存。

检测二氧杂环己烷纯度的最好方法之一: 回流过程中形成紫色的二苯甲酮二钠盐复合物, 冷却后仍存留 (对于此点和溶剂的保存, 二苯甲酮要优于茚酮) [Carter, McClelland and Warhurst *Trans Faraday Soc* 56 343 1960]。有毒。

快速纯化方法: 检测过氧化物 (见第 1 章和第 2 章关于醚的试验)。用 CaCl_2 预干燥, 或用钠丝更好。然后将预干燥的溶剂与 Na (10g/L) 和二苯甲酮 (2g/L) 于惰性气氛下回流, 直至保持二苯甲酮羰基自由基阴离子的蓝色。蒸馏, 用 4A 型分子筛于暗处保存。

1,3-二氧杂环戊烷 [646-06-0] *M* 74.1, *b* 75.0~75.2°C, *d* 1.0600, n_D^{20} 1.3997。用固体 NaOH、KOH 或 CaSO_4 干燥, 然后与 Na 或钠汞齐蒸馏。Barker et al [*J Chem Soc* 802 1959] 将 34mL 二氧戊环与 3g PbO_2 加热回流 2h, 冷却, 过滤。将 40mL 二甲苯和 2g PbO_2 加入到滤液中, 分馏。取主馏分 (*b* 70~71°C), 加入 20mL 二甲苯和钠丝发生剧烈反应, 然后将混合物分馏。主馏分 (*b* 73~74°C) 再加入二甲苯和钠, 最后蒸馏。

2-二乙氨基氯乙烷盐酸盐 [869-24-9] *M* 172.1, *m* 208~210°C, pK_{a} 约 8.6 (游离碱)。用绝对 MeOH 结晶 (以除去颜色鲜艳的杂质)。

§ 二乙氨基-聚苯乙烯载体可为商用。

二乙胺 [109-89-7] *M* 73.1, *b* 55.5°C, *d* 0.707, *n* 1.38637, pK^{15} 11.38。用 LiAlH_4 或 KOH 颗粒干燥。与 BaO 或 KOH 回流和蒸馏。转化为对甲苯磺酰胺, 用干燥石油醚 (*b* 90~120°C) 结晶至恒定熔点, 然后用 HCl 水解, 加入过量 NaOH, 将胺通过活性氧化铝塔, 用前重蒸并用活性氧化铝干燥 [Swift *J Am Chem Soc* 64 115 1942]。

二乙胺盐酸盐 [660-68-4] *M* 109.6, *m* 223.5°C。用绝对 EtOH 结晶, 也可用二氯乙烷/MeOH 结晶。吸湿。

二乙醇胺 (2,2'-亚氨基二乙醇) [111-42-2] *M* 105.1, *m* 28°C, *b* 154~155°C/10mmHg, 270°C/760mmHg, pK^{25} 8.88。分馏 2 次, 再熔融下分离结晶。

5,5-二乙基巴比妥酸 (巴比妥) [57-44-3] *M* 184.2, *m* 188~192°C, pK_1^{25} 8.02, pK_2^{25} 12.7。用水或 EtOH

结晶。用 P_2O_5 真空干燥。

N,N-二乙基苯胺 [91-66-7] *M* 149.2, *b* 216.5°C, *d* 0.938, *n* 1.5409, pK^{25} 6.57。与产品质量一半的乙酸酐回流 4h, 再减压分馏 (*b* 92°C/10mmHg)。

2,2-二乙基-1,3-丙二醇 [115-76-4] *M* 132.2, *m* 61.4~61.8°C。用石油醚 (*b* 65~70°C) 结晶。

N,N'-二乙基二苯胺 (对称二乙基二苯胺) [85-98-3] *M* 268.4, *m* 79°C。用 EtOH 结晶。

二乙基二硫化物 [110-81-6] *M* 122.3, *b* 154~155°C, *d* 0.993, *n* 1.506。用硅胶或 $MgSO_4$ 干燥, 减压蒸馏 (可选择用 $CaCl_2$)。

N,N'-二乙基环己胺 [91-65-6] *M* 155.3, *b* 193°C/760mmHg, *d* 0.850, *n* 1.4562, pK^{25} 10.72。用 BaO 干燥, 然后分馏。

二乙基己烯雌酚 [56-23-1] *M* 268.4, *m* 169~172°C。用 * 苯结晶。

N,N-二乙基甲酰胺 [617-84-5] *M* 101.2, *b* 29°C/0.5mmHg, 61~63°C/10mmHg, 178.3~178.5°C/760mmHg, d_4^{20} 0.906, n_D^{25} 1.4313。先减压蒸馏, 再常压蒸馏 [Winteler et al. *Helv Chim Acta* 37 2370 1954; NMR; Hoffmann *Z Anal Chem* 170 177 1959]。

1,1'-二乙基-2,2'-萘碘化物 [977-96-8] *M* 454.4, *m* 274°C (分解)。用 EtOH 结晶, 然后于 80°C 真空炉中干燥 4h。

二乙基酮 (3-戊酮) [96-22-0] *M* 86.1, *b* 102.1°C, *d* 0.8099, *n* 1.392。用无水 $CaSO_4$ 或 $CuSO_4$ 干燥, 然后用 P_2O_5 在 N_2 气氛下或减压蒸馏。通过转化为半卡巴腓进行进一步纯化 (用 EtOH 重结晶至恒熔点 *m* 139°C), 用 $CaCl_2$ 和石蜡真空干燥后, 与过量草酸回流 30min, 然后蒸气蒸馏, 用 K_2CO_3 盐析。 Na_2SO_4 干燥, 蒸馏 [Cowan, Jeffrey and Vogel *J Chem Soc* 171 1940]。

N,N-二乙基乙酰胺 [685-91-6] *M* 157.2, *b* 86~88°C, *n* 1.474, *d* 0.994。溶于环己烷中, 与无水 BaO 振摇, 然后过滤。重复此过程 3 次, 于 1760mmHg 压力下蒸除环己烷。粗品酰胺亦可与无水 BaO 分馏 3 次。

二乙酸 4-溴苯亚甲酯 [55605-27-1] *M* 287.1, *m* 95°C。用热 EtOH 结晶 (3mL/g)。

二乙酰胺 [625-77-4] *M* 101.1, *m* 75.5~76.5°C, *b* 222~223°C。用 MeOH 结晶纯化 [Arnett and Harrelson *J Am Chem Soc* 109 809 1987]。

1,2-二乙酰苯 [704-00-7] *M* 162.2, *m* 39~41°C, 41~42°C, *b* 110°C/0.1mmHg, 148°C/20mmHg。蒸馏, 用石油醚重结晶纯化。其双-2,4-二硝基苯胺 *m* 221°C (分解) [Halford and Weissmann *J Org Chem* 17 1646 1952; Riemschneider and Kassahn *Chem Ber* 92 1705 1959]。

1,4-二乙酰苯 [1009-61-6] *M* 162.2, *m* 113.5~114.2°C。用 * 苯结晶, $CaCl_2$ 真空干燥。亦可溶于丙酮中, 用 Norit (活性炭) 处理, 蒸除溶剂, 用 MeOH 重结晶 [Wagner et al. *J Am Chem Soc* 108 7727 1986]。

(+)-二(O-乙酰)-L-酒石酸酐 [(*R,R*)-2,3-二乙酰氧基琥珀酸酐] [6283 74-5] *M* 216.2, *m* 129~132°C, 133~134°C, 135°C, 137.5°C, $[\alpha]_D^{25} +97.2^\circ$ (*c* 0.5, 干燥 $CHCl_3$)。若 IR 光谱良好 (即无 OH 吸收), 将产品用前于 P_2O_5 /石蜡真空干燥器中干燥过夜。若有 OH 吸收, 则将 4g 产品与含数滴浓硫酸的 12.6mL Ac_2O 回流 10min (用相对大一些的烧瓶), 放到冰上, 收集晶体用干燥 * 苯洗 (2mL×2), 与 17mL 冷乙醚搅拌, 过

滤、用上述真空干燥器干燥，分成小份于 N_2 气氛下保存于抽空的深色小安瓿中。在空气中不很稳定；晶体的熔点在开始的4天会下降 $1^\circ C$ ，然后即保持恒定 ($132\sim 134^\circ C$)。若存放于闭塞瓶子中会变黏，熔点在3天内下降 $100^\circ C$ 。重结晶会导致分解。若需要高品质的酐应用酒石酸新鲜制备。在 CO_2 气氛下升华 [Org Synth Coll Vol IV 242 1963]。

3,3-二乙氧基丙酸乙酯 [10601-80-6] M 190.2, b $58.5^\circ C/1.5mmHg$, $65^\circ C/2mmHg$, $95\sim 96^\circ C/12mmHg$, d_4^{20} 0.78, n_D^{25} 1.4101。溶于干燥乙醚中，用固体 $NaHCO_3$ 干燥，过滤，蒸馏，小心分馏 [Dyer and Johnson J Am Chem Soc 56 223 1934]。

2,5-二乙氧基二噻烷 m $91^\circ C$ ($92\sim 93^\circ C$)，用石油醚结晶，可于 $60^\circ C/0.001mmHg$ 下升华 [Hormatka and Haber Monatsh Chem 85 1088 1954; Thiel et al. Justus Liebigs Ann Chem 611 121 1958; Hesse and Jøpder Chem Ber 85 924 1952]。

3,4-二乙氧基-3-环丁烯-1,2-二酮 (方酸二乙酯) [5321-87-8] M 170.2, b $89\sim 91^\circ C/0.4mmHg$, $88\sim 92^\circ C/0.4mmHg$, d_4^{20} 1.162, n_D^{25} 1.5000。溶于 Et_2O 中，用 Na_2CO_3 和水洗， Na_2SO_4 干燥，过滤，蒸除溶剂，Kugelrohr 蒸馏或柱色谱法纯化。用 Kieselgel 柱，20%乙醚-石油醚 (b $40\sim 60^\circ C$) 洗提，再用乙醚-石油醚 (1:1) 洗提，蒸除溶剂，真空蒸馏 [Dehmlow and Schell Chem Ber 113 1 1980; Perri and Moore J Am Chem Soc 112 1897 1990; IR: Cohen and Cohen J Am Chem Soc 88 1533 1966]。可能引起严重的皮肤炎 [Foland et al. J Am Chem Soc 111 975 1989]。

3,5-二乙氧基-1,4-二氢可力丁 [632-93-9] M 267.3, m $131\sim 132^\circ C$ 。用热 $EtOH$ /水结晶。

二异丙胺 [108-18-9] M 101.2, b $83.5^\circ C/760mmHg$, n 1.39236, d 0.720, pK_a^{25} 11.20。用 $NaOH$ 蒸馏，或者与钠丝或 NaH 回流 3min，然后蒸馏入 N_2 气氛干燥接收器中。

§ 聚苯乙烯负载型二异丙胺可为商用。

二异丙醇胺 [110-97-4] M 133.2, m $41\sim 44^\circ C$, d 1.004, pK_{aH} 约 10.7。用干燥乙醚反复结晶。

二异丙基酮 (2,4-二甲基-3-戊酮) [565-80-0] M 114.2, b $124^\circ C$, d 0.801, n 1.400。用 $CaSO_4$ 干燥，与色谱纯氧化铝振摇，在 N_2 气氛下用 P_2O_5 分馏。

二异丙基乙胺 [7087-68-5] M 129.3, b $127^\circ C$, pK_{aH} 约 10.9。用茚三酮蒸馏，再用 KOH 蒸馏 [Dryland and Sheppard J Chem Soc, Faraday Trans 1 125 1986]。为强碱，应于无二氧化碳处保存。

1,2:5,6-二(O-异亚丙基)-D-甘露醇 [1707-77-3] M 262.3, m $121\sim 125^\circ C$, $122^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} +1.2^\circ$ (c 3, H_2O)。由于极易溶于水，因此用此溶剂重结晶得到更纯物质，为针状晶体 [Baer J Am Chem Soc 67 338 1945; NMR: Curtis et al. J Chem Soc, Perkin Trans 1 1756 1977]。

(-)-2,3:4,6-二(O-异亚丙基)-2-酮-L-古洛糖酸一水合物 [18467-77-1] M 292.3, m $100\sim 101^\circ C$, $103^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} -21.6^\circ$ (c 2.3, $MeOH$)。溶于 Et_2O 中，过滤，干燥 ($MgSO_4$)，过滤，蒸除溶剂得黄色油。加入 1 滴水诱发结晶得一水合物，室温下用 95% $EtOH$ 水重结晶亦可形成菱形晶体 [Flatt et al. Synthesis 815 1979; Reichstein and Grussner Helv Chim Acta 17 311 1934; Takagi and Jeffrey Acta Crystallogr Sect B 34 2932 1978; cf Org Synth 55 80 1976]。

S-1,2-二硬脂酸甘油酯 [1188-58-5] M 625.0, m $76\sim 77^\circ C$, $[\alpha]_D^{20} -2.8^\circ$ (c 6.3, $CHCl_3$)， $[\alpha]_{589}^{20} +1.4^\circ$ (c 10, $CHCl_3/MeOH$, 9:1)。用氯仿/石油醚结晶。

N,N-二正丙基苯胺 [2217-07-4] M 177.3, b $127^\circ C/10mmHg$, $238\sim 241^\circ C/760mmHg$, pK_a^{23} 5.68。与乙酸

酏回流 3h, 然后减压分馏。

二正丙基硫醚 [111-47-7] M 118.2, b 141~142°C, d 0.870, n 1.449。用 5% NaOH 和水洗。CaCl₂ 干燥, 与 Na 蒸馏 [Dunstan and Griffiths *J Chem Soc* 1344 1962]。

二正丙基酮 (4-庚酮) [123-19-3] M 114.2, b 143.5°C, d 0.8143, n 1.40732。用 CaSO₄ 干燥, 然后用 P₂O₅ 于 N₂ 气氛下蒸馏。

二正丁胺 [111-92-2] M 129.3, b 159°C, n 1.41766, d 0.761, pK^25 11.25。用 LiAlH₄, CaH₂ 或 KOH 粒干燥, 过滤, 用 BaO 或 CaH₂ 蒸馏。

4,4'-二正庚氧基氧化偶氮苯 [2635-26-9] M 426.6, m 75°C, 95°C (近晶型→向列型) 和 127°C (向列型→液体), pK_{Ext} 约 -5。用 Al₂O₃ 柱色谱法 (* 苯) 纯化, 用己烷或 95% EtOH 重结晶, 真空加热干燥。液晶可于真空升华 [Mellifiori et al. *Spectrochim Acta Part A* 37(A) 605 1981; Dewar and Schroeder *J Am Chem Soc* 86 5235 1964; Weygand and Glaber *J Prakt Chem* 155 332 1940]。

4,4'-二正戊氧基氧化偶氮苯 [64242-26-8] M 370.5。用丙酮结晶, 然后真空加热干燥。

二棕榈酸玉米黄质 (所有的均为反式 β -胡萝卜素-3,3'-二醇二棕榈酸酯) [144-67-2] C₇₂H₁₁₆O₄, M 1044, m 98.5~99.5°C, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (449nm), 1255 (478nm), 在己烷中测试的。本品用水失活的氧化铝柱色谱法分离, 以己烷/石油醚 (19:1) 洗脱。本品用 * 苯/乙醇结晶, 于 0°C 惰性气氛中暗处储存。

番麻皂素 (海可皂苷元乙酸盐) [915-35-5] M 472.7, m 265~268°C, $[\alpha]_D^{25} -4.5^\circ$ (c 1, CHCl₃)。本品用甲醇结晶。

番茄红素 [502-65-8] M 536.9, m 172~173°C, 石油醚中 $\epsilon_{\text{cm}}^{\text{EtOH}}$ 2250 (446nm), 3450 (472nm), 3150 (505nm) 用二硫化碳/甲醇, 乙醚/石油醚或丙酮/石油醚结晶, 并在失活性氧化铝、碳酸钙、氢氧化钙或氧化镁上进行柱色谱分离纯化。在惰性气氛下暗处存储。

番茄黄素 [19891-74-8] M 268.3, m 173~174°C, 石油醚中 $\epsilon_{\text{cm}}^{\text{EtOH}}$ 3360 (472.5nm), λ_{max} 444nm 和 503nm。本品用乙醚/石油醚、* 苯/石油醚或二硫化碳结晶。在碳酸钙、氢氧化钙或失活性氧化铝的柱上以 * 苯洗涤和用 3:1 * 苯/甲醇洗脱并进行色谱纯化。在惰性气氛下于 -20°C 储于暗处。

番泻叶糖苷 A [81-27-6] M 862.7, m 220~240°C (分解), $[\alpha]_D^{20} -147^\circ$ [c 5, 丙酮/水中 (7:1)]。本品用丙酮水溶液或大量的水结晶。

番泻叶糖苷 B [128 57-4] M 962.7, m 182~190°C (分解), $[\alpha]_D^{20} -100^\circ$ [c 2, 丙酮/水中 (7:3)]。本品用丙酮水溶液或大量的水结晶。

反-1,2-二苯甲酰基乙烯 [959-28-4] M 236.3, m 109~112°C, 111°C。用 MeOH 或 EtOH 重结晶得黄色针状晶体 [Koller et al. *Helv Chim Acta* 29 512 1946]。其二脒用 HAc 结晶 m 210~211°C (分解) [IR: Kuhn et al. *J Am Chem Soc* 72 5058 1950; Yates *J Am Chem Soc* 74 5375 1952; Erickson et al. *J Am Chem Soc* 73 5301 1951]。

反-1,2-二(4-吡啶基)乙烯 [13362-78-2] M 182.2, m 153~154°C, 155.5~156.5°C, pK_1^{25} 3.65, pK_2^{25} 5.6。用水结晶 (1.6g/100mL, 100°C)。其二盐酸盐 m 347°C (EtOH 结晶)。

反-1,2-二氯乙烯 [156-60-5] M 96.9, b 47.7°C, n_D^{15} 1.45189, n 1.4462, d 1.2551。用 CaSO₄ 干燥, CO₂

气氛下分馏。可于低温下分离结晶。

反-2,3-二羟基-1,4-二氧杂环己烷 [4845-50-5] M 120.1, m 91~95℃, 100℃。用 Me_2CO 重结晶。与苯肼形成乙二醛苯腙 m 175℃ (Me_2CO -石油醚结晶)。二乙酰衍生物 m 105~106℃ [Head *J Chem Soc* 1036 1955; Raudnitz *Chem Ind (London)* 166 1956]。

反-1,2-二羧基环丁烷 [1124-13-6] M 144.1, m 131℃, pK_1^{25} 4.11, pK_2^{25} 5.15。用 * 苯结晶。

反-1,4-二溴-2-丁烯 [821-06-7] M 213.9, m 54℃, b 85℃/10mmHg。用石油醚结晶。

反-4-二乙氨基偶氮苯 [3588-91-8] M 320.5, m 171℃, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 -5.4, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 3.0。用柱色谱纯化 [Flamigni and Monti *J Phys Chem* 89 3702 1985]。

反,反-1,4-二苯基-1,3-丁二烯 [538-81-8] M 206.3, m 153~153.5℃。其石油醚 (b 60~70℃) 溶液用氧化铝-硅藻土 (4:1) 柱色谱法纯化, 用相同溶剂洗脱。取主带, 用乙醇洗提, 转移至石油醚中, 然后干燥, 蒸除溶剂 [Pinckard, Wille and Zechmesiter *J Am Chem Soc* 70 1938 1948]。用己烷重结晶。

反,反-己二烯二酸 (2,4-己二烯二酸) [3588-17-8] M 142.1, m 300℃, pK_1^{25} 4.51, 对顺,顺-己二烯二酸 pK_2^{25} 4.49。本品用水结晶。

反-1,2-环己二醇 [1R, 2R-(-)-1072-86-2; 1S, 2S-(+)-57794-08-8] M 116.2, m 107~109℃, 109~110.5℃, 109~111℃, 111~112℃, 113~114℃, $[\alpha]_D^{25}$ (-) 和 (+) 46.5° (c 1, H_2O)。对映体可用 * 苯或 EtOAc 重结晶。(±)-二醇可通过转化为半硫酸盐的二马钱子碱盐纯化 [Hayward, Overton and Whitham *J Chem Soc Perkin Trans 1* 2413 1976]; 或 1-薄荷氧基乙酸酯。(1-反-非对映异构体用石油醚或 EtOH 溶液结晶得 (-)-反-二醇, m 64℃, $[\alpha]_D -91.7^\circ$ (c 1.4, EtOH); d -反-非对映异构体用石油醚或 EtOH 溶液结晶得 (+)-反-二醇, m 126~127℃, $[\alpha]_D -32.7^\circ$ (c 0.8, EtOH)。其双-4-硝基苯甲酸酯 m 126.5℃, $[\alpha]_D$ (-) 和 (+) 25.5° (c 1.1, CHCl_3)。双-3,5-二硝基苯甲酸酯 m 160℃, $[\alpha]_D \pm -83.0^\circ$ (c 1.8, CHCl_3) [Wilson and Read *J Chem Soc* 1269 1935]。

(±)-反-1,2-环己二醇 [1460 57 7] M 116.2, m 104℃, 105℃, 120℃/14mmHg。用丙酮结晶, 于 50℃ 干燥数天。亦可用 CCl_4 或 EtOAc 重结晶, 蒸馏。其 2,4-二硝基苯甲酰衍生物 m 179℃ [Winstein and Buckles *J Am Chem Soc* 64 2780 1942]。

反-1,3-环己二醇 [5515-64-0] M 116.2, m 117℃。用乙酸乙酯结晶。

反-1,2-环己二酸 [2305-32-0] M 172.2, m 227.5~228.5℃, 228~230.5℃, pK_1^{25} 4.30, pK_2^{25} 6.06 (顺式, pK_1^{25} 4.25, pK_2^{25} 6.74)。用 EtOH 或水重结晶纯化。其二甲酯 m 95~96℃ (* 苯-石油醚结晶) [Abell *J Org Chem* 22 769 1957; Smith and Byrne *J Am Chem Soc* 72 4406 1950; Linstead et al. *J Am Chem Soc* 64 2093 1942]。

反-2-己烯 [4050-45-7] M 84.2, b 65~67℃, n 1.390。纯化方法类似于上面的 1-己烯。

反-3-己烯 [13269 52-8] M 84.2, b 67~69℃, d 0.678, n 1.393。纯化方法类似于上面的 1-己烯。

反- β -甲基苯乙烯 [873-66-5] M 118.2, b 176℃/760mmHg, d 0.910, n 1.5496。通过 Vigreux 柱在氮气保护下与氢氧化钠粉末蒸馏, 然后在使用前通过活化中性氧化铝柱 [Wong et al. *J Am Chem Soc* 109 3482 1987]。

反-4-甲基-2-戊烯 [674-76-0] M 84.2, m -140.8°C, b 58.5°C, d 0.669, n 1.389。用氢化钙干燥并蒸馏。

反式巴豆酸 [107-93-7] M 86.1, m 72~72.5°C, pK_1^{25} -6.17 (H_2SO_4 溶液), pK_2^{18} 4.71。减压蒸馏。用石油醚 (b 60~80°C) 或水结晶, 或熔融下部分冷冻法结晶。

反式巴豆酸乙酯 [623-70-1] M 114.2, b 137°C, d 0.917, n 1.425。用 5% Na_2CO_3 溶液和饱和 $CaCl_2$ 溶液洗, $CaCl_2$ 干燥, 蒸馏。

反式苯甲醛肟 [932 90 1] M 121.1, m 33~34°C。用乙醚 (边加入石油醚 b 60~80°C) 结晶。其顺式异构体 [622-32-2] b 121~124°C/12mmHg, m 34~36°C。

反式芪 (反-1,2-二苯乙烯) [103-30-0] $C_{14}H_{12}$, M 180.3, m 125.9°C, b 305~307°C/744mmHg, d 0.970。本品用真空蒸馏纯化。最后的产品大概包含 0.1% 的顺式异构体。用乙醇结晶再区域熔融纯化 [Lewis et al. *J Am Chem Soc* 107 203 1985; Bullucci et al. *J Am Chem Soc* 109 515 1987; Saltiel *J Phys Chem* 91 2755 1987]。

反式-2-丁烯 [624-64-6] M 56.1, b 0.3~0.4°C/744mmHg。气体用 CaH_2 干燥。气相色谱纯化。极易燃。

反式对甲氧基肉桂酸 [830-09-1, 943-89-5 (反式)] M 178.2, m 173.4~174.8°C, pK_2^{25} 4.54。本品从甲醇中结晶成稳定熔点并能用紫外检测到的晶体。

反式花生油酸 (11-十八烯酸) [693-72-1] M 282.5, m 43~44°C, pK_{Est} 约 4.9。本品用丙酮结晶。其甲酯 b 174~175°C/5mmHg。

反式-4-氯肉桂酸 [1615-02-7] M 182.6, m 243°C, 248~250°C, 249~251°C, pK_2^{25} 4.41。用 EtOH 或 EtOH 水溶液重结晶 (活性炭) [Org Synth Coll Vol IV 731 1963; Walling and Wolfstun *J Am Chem Soc* 69 852 1947]。

反式-4-羟基芪 (1,2-二苯乙烯) [6554-98-9] M 196.3, m 189°C。本品用 α -苯或乙酸结晶。

反式-L-4-羟基脯氨酸 [51-35-4] M 131.1, m 274°C, $[\alpha]_D^{20}$ -76.0° (c 5, H_2O), pK_1^{25} 1.86, pK_2^{25} 9.79。本品用甲醇/乙醇 (1:1) 结晶。可以通过其铜盐结晶, 从其异构体分离出来获得 [see *Biochem Prep* 8 114 1961]。

反式肉桂醛 [14271-10-9] M 132.2, m -4°C, -7.5°C, -9°C, b 80°C/0.4mmHg, 85.8°C/1.1mmHg, 125~128°C/11mmHg, 152.2°C/40mmHg, 163.7°C/60mmHg, 199.3°C/200mmHg, 246°C/760mmHg (分解), d_4^{20} 1.0510, n_D^{20} 1.623。蒸气蒸馏 (1 份溶于 700 份水), 然后真空蒸馏纯化。其顺式异构体 b 67~69°C/40mmHg, d_4^{20} 1.0436, n_D^{20} 1.5937。其反式缩氨基脲用 $CHCl_3$ -MeOH 结晶 m 210°C (分解) (顺式缩氨基脲 m 196°C); 反式缩苯氨基脲用 $CHCl_3$ -MeOH 结晶 m 177°C (顺式缩苯氨基脲 m 146°C); 反式 2,4-二硝基苯脲用 MeOH 结晶得反式异构体, m 250°C (分解) [Gamboni et al. *Helv Chim Acta* 38 255 1955; Peine *Chem Ber* 17 2117 1884; *J Org Chem* 26 4814 1961; *J Am Chem Soc* 86 198 1964]。

反式肉桂酸 (E-3-苯基-2-丙烯酸) [140-10-3; 621-82-9 (E-Z 混合物)] M 148.2, m 134.5~135°C, pK_2^{25} 4.42 (4.50)。用 α -苯, CCl_4 , 热水, 水/EtOH (3:1) 或 20% EtOH 溶液结晶。于 60°C 真空干燥。易挥发。

反式十氢化萘 [493-02-7] M 138.2, f -30.6°C, b 187.3°C, d 0.870, n 1.46968。纯化方法见上顺式异构体。

反式十氢喹啉 [767-92-0] M 139.2, m 48°C, b 205~206°C/708mmHg, pK^{20} 11.29。商用顺反混合物用上述旋绳柱分馏(约20:60;见上顺式异构体),沸点低的馏分易于凝固(m 48°C),接收器必须用温水保持温热。将其转化为盐酸盐进一步纯化,用 EtOH/EtOAc 重结晶, m 285~286°C。其 IR (KBr) $\nu_{\max}$ 2920cm⁻¹, 2760cm⁻¹, 2578cm⁻¹, 2520cm⁻¹, 1580cm⁻¹, 1445cm⁻¹, 1070cm⁻¹, 1050cm⁻¹, 975cm⁻¹, 950cm⁻¹, 833cm⁻¹。游离碱的制备如上顺式异构体所述,蒸馏;其 IR (涂膜, 干约 50°C) $\nu_{\max}$ 2905cm⁻¹, 2840cm⁻¹, 2780cm⁻¹, 1447cm⁻¹, 1335cm⁻¹, 1305cm⁻¹, 1240cm⁻¹, 1177cm⁻¹, 1125cm⁻¹, 987cm⁻¹, 900cm⁻¹, 835cm⁻¹。¹H NMR(CDCl₃) 与顺式异构体特征不同 [Armarego *J Chem Soc (C)* 377 1967; Hückel and Stepf *Justus Liebigs Ann Chem* 453 163 1927; Bailey and McElvain *J Am Chem Soc* 52 4013 1930; Prelog and Szpilfogel *Helv Chim Acta* 28 1684 1945]。

反式十氢异喹啉 [2744-09-4] M 139.2, b 106°C/15mmHg, pK^{20} 11.32。纯化方法同上顺式异构体。其反-苦味酸盐 m 175~176°C, 反-盐酸盐 m 221~222°C, IR (KBr) $\nu_{\max}$ 2930cm⁻¹, 3800cm⁻¹, 1589cm⁻¹, 1450cm⁻¹, 1400cm⁻¹, 1070cm⁻¹, 952cm⁻¹, 837cm⁻¹。纯游离碱的制备方法同上,其 IR (涂膜) $\nu_{\max}$ 2920cm⁻¹, 2820cm⁻¹, 2720cm⁻¹, 2560cm⁻¹, 1584cm⁻¹, 1470cm⁻¹, 1445cm⁻¹, 1415cm⁻¹, 1395cm⁻¹, 1315cm⁻¹, 1300cm⁻¹, 1135cm⁻¹, 1080cm⁻¹, 1020cm⁻¹, 990cm⁻¹, 873cm⁻¹。¹H NMR(CDCl₃) 与顺式异构体特征不同 [参考文献同上, Helfer *Helv Chim Acta* 9 818 1926]。

反式-1,1,4,4-四苯基-2-甲基丁二烯 [20411-57-8] M 372.5。本品用乙醇结晶。

反式乌头酸 (1,2,3-丙烯三羧酸) [4023-65-8] M 174.1, m 195°C (分解), m 198~199°C (分解), 204~205°C (分解), pK_1^{25} 2.81, pK_2^{25} 4.46。纯化:将产品溶于 HAc(77g/150mL) 中,过滤、冷却。酸(55g)分离为无色针状晶体。浓缩滤液还可获得一定量酸(10g)。空气中干燥后再于 NaOH 真空干燥器中干燥。可用丙酮-氯仿重结晶。非常干燥的酸具有最高熔点,用 Dannis bar 测得 m 209°C [*J Am Chem Soc* 52 3128 1930; *Org Synth Coll Vol II* 12 1943]。

反式愈伤酸 (2-十二碳烯-1,12-二酸) [6402-36-4] M 228.3, m 165~166°C, 150~160°C/0.001mmHg, $pK_{\text{Ext}(1)}$ 约 4.2, $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 4.6。本品用乙醇、丙酮或甘醇二甲醚结晶。

反,顺,顺-环十二烷-1,5,9-三烯 (环十二烷-1c,5c,9c-三烯) [2765-29-9] M 162.3, m -9°C, -8°C, b 117.5°C/2mmHg, 237~239°C/760mmHg, 244°C/760mmHg, d_4^{20} 0.907, n_D^{20} 1.5129。分馏纯化,最好于 N₂ 气氛和真空条件下,形成不溶的 AgNO₃ 复合物 [Breil et al. *Makromol Chemie* 69 28 1963]。

反-2-戊烯 [646-04-8] C₅H₁₀, M 70.1, b 36.5°C, d 0.6482, n 1.3793。用与顺-2-戊烯相同的纯化方法处理后用水洗涤,无水碳酸钠干燥,分馏纯化。中间馏分用分步融化法纯化。

反-β硝基苯乙烯 [5153-67-3] M 149.2, m 60°C。本品用无水乙醇结晶或者用苯/石油醚(沸点 60~80°C)(1:1)结晶三次。

反-2-辛烯 [13389-42-9] M 112.2, b 124~124.5°C/760mmHg, d_4^{20} 0.722, n 1.4132。参见 1-辛烯的提纯方法。

方形酸 (3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮) [2892-51-5] C₄H₂O₄, M 114.1, m 293°C (分解), 294°C (分解), >300°C, pK_1^{20} 1.50, pK_2^{20} 2.93。本品用水重结晶纯化。此方法非常简单,因为方形酸在沸水中的溶解度是 7%,而在室温时的溶解度是 2%。本品不溶于丙酮或乙醚,因而可用这些溶剂来清洗,在空气或真空中干燥。本品不具有吸湿性,与三氯化铁反应能产生很强的紫外吸收。IR ν 1820cm⁻¹ (碳氧双键), 16409cm⁻¹ (碳碳双键); UV $\lambda_{\max}$ 269.5nm [ϵ 37K · L/(mol · cm)], [Cohn et al. *J Am Chem Soc* 81 3480 1959; Park et al. *J Am Chem Soc* 84 2919 1962] 参见 0.59±0.09 及 3.48±0.023 范围内的 pK_a 值 [Schwartz and Howard *J Phys Chem* 74 4374 1970]。

放线菌酮 [68-81-9] M 281.4, m 119.5~121°C, $[\alpha]_{D}^{20} +9.5^\circ$ (c 2, H_2O)。用水/MeOH (4:1)、乙酸戊酯、乙酸异丙酯/异丙醚或水结晶。

菲 [85-01-8] $C_{14}H_{10}$, M 178.2, m 98°C。本品可能包含蒽、咔唑、芴及其他多环碳氢化物。其纯化是先在钠存在的条件下将其蒸馏出来, 再在二甲苯中用马来酸酐回流, 用乙酸结晶, 升华, 分步熔融得纯品。也可在乙醇、*苯或石油醚 (b 60~70°C) 中反复重结晶后再在含五氧化二磷的干燥枪中真空干燥纯化。Feldman, Pantages and Orchin [*J Am Chem Soc* 73 4341 1951] 将主要含杂质蒽的菲 (671g) 用马来酸酐 (194g) 在氮气氛下在二甲苯 (1.25L) 中回流 22h 后过滤, 滤液用 10% 氢氧化钠水溶液萃取, 分得的有机相蒸干溶剂, 剩余物在 7g 钠中搅拌 2h 后真空蒸馏, 再在 *苯/乙醇 (3:7) 溶剂中重结晶两次, 所得的晶体溶解于热的冰醋酸中 (每 g 加 2.2mL 冰醋酸), 并向其中缓慢加入三氧化铬水溶液 (将 60g 三氧化铬溶解在水中后加入到 2.2mL 乙酸中配制而成), 随后再缓慢加入 30mL 浓硫酸。将该混合物回流 15min 后用等体积的水稀释并冷却, 所得的沉淀过滤后用水洗涤, 干燥, 蒸馏, 最后用水重结晶两次。若想进一步纯化, 可将其氯仿溶液在活性氧化铝上进行柱色谱纯化, 以 *苯作为洗脱剂, 再利用熔融结晶法精制。

菲啉 [229 87-8] $C_{13}H_9N$, M 179.2, m 106.5°C, 108~109°C, b 350°C, pK^{20} 4.61 (4.48)。本品的纯化方法是先将 20g 菲啉溶于 100mL 1:1 的盐酸中, 再将该溶液加入到氯化汞的水溶液 (60g 氯化汞溶于 3L 水中制得) 中并加热至沸腾, 得到氯化汞的加合物。再向该体系中加入浓盐酸直至所有的固体都溶解。将化合物用冷却的方法分离出来并用氢氧化钠水溶液分解 (大约 5mol/L)。菲啉用乙醚萃取, 再用石油醚 (b 80~100°C) 或乙酸乙酯结晶。[Cumper et al. *J Chem Soc* 45 218 1962.]。也可用区域熔化法及真空升华法纯化 [Slough and Ubbelohde *J Chem Soc* 911 1957]。

9,10-菲醌 [84-11-7] $C_{14}H_8O_2$, M 208.2, m 208°C, pK -7.1 (硫酸水溶液中)。本品的纯化是先在 1,4-二氧杂环己烷或 95% 乙醇中结晶再真空干燥。

1,10-菲咯啉 (邻菲咯啉) [66-71-7 (无水); 5144-89-8 (含结晶水)] $C_{12}H_8N_2$, M 180.2, m 98~101°C, 108~110°C (有水), 118°C (无水), $b > 300^\circ C$, $pK_1^{25} -0.7$ (高氯酸溶液中), $pK_2^{25} 4.86$ (4.96)。本品的纯化是将其苦味酸盐 (m 191°C) 从乙醇中结晶后, 自由碱被释放出来, 在 78°C/8mmHg 真空条件下用五氧化二磷干燥, 用石油醚 (b 80~100°C) 结晶 [Cumper, Ginman and Vogel *J Chem Soc* 1188 1962.]。也可先用己烷, *苯/石油醚 (b 40~60°C) 或钠干燥过的 *苯结晶, 再干燥并储存在硫酸中。用乙醇水溶液或乙酸乙酯结晶可得到一水合物。用水 (300parts) 结晶也可得到一水合物, m 102~103°C, 在 10^{-3} mmHg 压力条件下会升华。[Fielding and LeFevre *J Chem Soc* 1811 1951.] 无水化物的 m 是 118°C, 是通过在 80°C 高真空条件下获得的, 也可用石油醚或 *苯 (70parts) 重结晶后在 78°C/8mmHg 条件下干燥获得 [UV; Badger et al. *J Chem Soc* 3199 1951.]。其在水中的 pK_a 分别为 4.857 (25), 5.02 (20)。在 50% 乙醇中的 pK_a 为 4.27 (20) [Albert et al. *J Chem Soc* 2240 1948]。

4,7-菲咯啉-5,6-二酮 [84-12-8] $C_{12}H_6N_2O_2$, M 210.2, m 295°C (分解温度)。本品用甲醇结晶纯化。

1,10-菲咯啉盐酸盐 (邻菲咯啉盐酸盐) [3829-86-5] $C_{12}H_9N_2Cl$, M 216.67, m 212~219°C。本品在 95% 乙醇中结晶可得到 m 为 212~219°C 的一水合物及 m 为 217°C 的零点五水合物。其三盐酸盐的 m 为 143~145°C, 在 128°C 会发生烧结 [Thevenet et al. *Acta Cryst Sect B* 33 2526 1977]。

菲诺可盐酸盐 (对氨基苯乙醚盐酸盐; 4-乙氧基苯胺盐酸盐) [536-10-6] $C_8H_{12}NClO$, M 173.64, m 234°C, pK^{20} 5.20。本品用水结晶, 真空升华纯化。

鲜精胺硫酸盐 [2482-00-0] M 228.3, m 231°C, $pK_{Ext(1)}$ 约 9.1, $pK_{Ext(2)}$ 约 13.0。用甲醇溶液结晶。

吩噻嗪 [135-67-1] $C_{12}H_9NO$, M 199.2, m 156°C, 156~158°C, 158~159°C, b 215°C/4mmHg。本品可用乙醇结晶后, 真空升华纯化。若非常不纯, 可用索氏提取器以甲苯作为抽提剂提取。提取完后, 将所得的甲

苯提取液中的甲苯蒸干。将剩余物(大约100g)溶解在1L*苯中(注意,*苯是致癌物,本操作一定要在好的通风橱中进行)并用三氧化二铝柱(50mm×450mm)进行柱色谱分离。大约得到3L洗脱液,将其浓缩至约150mL后冷却,得到约103g熔点为149~153℃的吩噻嗪。升华后得到 m 为158~159℃的片状吩噻嗪晶体。吩噻嗪与苦味酸可以形成绿色的苦味酸吩噻嗪盐,其 m 为141.5~142℃ [Gilman and Moore *J Am Chem Soc* 79 3485 1957; Muller et al. *J Org Chem* 24 37 1959]。

吩噻 [92-82-0] $C_{12}H_8N_2$, M 180.2, m 171℃, pK_{a1}^{20} -4.9 (硫酸水溶液中), pK_{a2}^{20} 1.21。其纯化是在用活性炭处理后用乙醇,氯仿或乙酸乙酯结晶。本品可以真空升华,分步熔融结晶精制。

吩噻甲硫酸盐 [299-11-6] $C_{13}H_{12}N_2O_4S$, M 292.31。本品的纯化参见5-甲基吩噻磺硫酸二甲酯的纯化方法。

吩噻嗪 [92-84-2] $C_{12}H_9NS$, M 199.3, m 184~185℃。本品用*苯或甲苯进行结晶操作,具体做法是:将本品加入*苯或甲苯中,加入活性炭回流至沸腾10min后,进行结晶操作,晶体抽滤,所得的滤饼先在100℃的炉子中干燥,再在内有石蜡片的真空干燥器中干燥。也可用水重结晶两次后在100℃的炉子里干燥8~10h。

酞酐 [77-09-8] $C_{20}H_{14}O_4$, M 319.2, m 263℃, $pK_{a(1)}$ 约4.2, $pK_{a(2)}$ 约9.8。将本品溶解在乙醇中(每1g酞酐需7mL乙醇),用8倍体积的冷水稀释后,过滤。滤液在水浴中加热除去大部分乙醇,所得的酞酐沉淀过滤并真空干燥。

酞酐醇 [81-92-5] $C_{20}H_{14}O_4$, M 306.3, m 201~202℃, pK_{a} 约9.8。本品用乙醇水溶液结晶。

酞酐花红(3,7-二氨基-5-苯基吩噻嗪锡氯化物) [81-93-6] M 322.8, $m > 300℃$, 在水中的最大吸收波长为530nm。本品用稀盐酸结晶。

粪甾醇(5 α -胆甾烷-3 β -醇;二氢胆甾醇) [80-97-7] M 388.7, m 101℃, 139~140℃, $[\alpha]_D^{20} + 24^\circ$ (c 1, $CHCl_3$)。

4,5-粪甾烯-3-醇(4-胆甾烯-3 β -醇) [517-10-2] M 386.7, m 132℃。用MeOH/乙醚结晶。

(+)- α -葑醇(小茴香醇;1R-1,3,3-三甲基-2-降冰片醇) [1632-73-1] M 154.3, m 40~43℃, 47~47.5℃, b 201~202℃, $[\alpha]_D^{20} + 12.5^\circ$ (c 10, EtOH)。通过还原(-)-葑酮制备,用*苯-石油醚重结晶或蒸馏纯化,或二者都进行纯化。其2-羧基苯甲酰化(单邻苯二甲酸酯)衍生物 m 146.5~147.5℃, $[\alpha]_D^{20} - 20.4^\circ$ (EtOH), 2-苯尿烷 m 81℃ [Beckmann and Metzger *Chem Ber* 89 2738 1956]。

(-)-葑酮(小茴香酮;1R-1,3,3-三甲基-2-降冰片酮) [7787-20-4] M 152.2, m 5.2℃, b 67.2℃/10mmHg, 191~195℃/760mmHg, d_4^{20} 0.9484, n_D^{20} 1.4630, $[\alpha]_D^{20} - 66.8^\circ$ (纯)。纯化方法同上(+)-对映体,除了旋光度外其他物理性质应都相同。UV: λ_{max} 285nm(ϵ 12.29) [Braun and Jacob *Chem Ber* 66 1461 1933; UV; Ohloff et al. *Chem Ber* 90 106 1957]。

(+)-葑酮(小茴香酮;1S-1,3,3-三甲基-2-降冰片酮) [4965-62-9] M 152.2, m 5~7℃, 6.1℃, b 63~65℃/13mmHg, 66℃/15mmHg, 122℃/10mmHg, d_4^{20} 0.9434, n_D^{20} 1.4636, $[\alpha]_D^{20} + 66.9^\circ$ (纯,或 c 1.5, EtOH), $[\alpha]_D^{20} + 60.4^\circ$ (纯)。纯化:将油状液体真空蒸馏,产品易溶于EtOH和乙醚 [Boyle et al. *J Chem Soc, Chem Commun* 395 1971; Hückel *Justus Liebigs Ann Chem* 549 186 1941; (±)-异构体: Braun and Jacob *Chem Ber* 66 1461 1933]。形成二种脞;顺式脞 m 167℃(用石油醚结晶), $[\alpha]_D^{20} + 46.5^\circ$ (c 2, EtOH), O-苯甲酰脞 m 81℃, $[\alpha]_D^{20} + 49^\circ$ (EtOH), 脞盐酸盐, m 136℃(分解)。反式脞 m 123℃(用石油醚结晶), $[\alpha]_D^{20} + 148^\circ$ (c 2, EtOH), O-苯甲酰脞 m 125℃, $[\alpha]_D^{20} + 128.5^\circ$ (c 2, EtOH) [Hückel *Justus Liebigs Ann Chem* 549 186 1941; Hückel and Sachs *Justus Liebigs Ann Chem* 498 166 1932]。

(土)-蜂蜜曲菌素 [1200-93-7] M 178.2, m 37~39°C, 39°C, pK_{Est} 约 9.5。本品用乙醇溶液重结晶来纯化。它的 UV 最大吸收在 247nm 和 314nm [Arakawa et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 728 152 1969; Blair and Newbold *Chem Ind (London)* 93 1955, *J Chem Soc* 2871 1955]。其甲醚 m 66~67°C 和 UV: λ_{max} 242nm (ϵ 7400) 和 305nm (ϵ 4600)。

佛尔酮 (2,6-二甲基-4-氧代-2,5-庚二烯) [504-20-1] $C_9H_{14}O$, M 138.2, m 28°C, b 197°C/743mmHg。本品用乙醇反复重结晶。

佛司可林 (满萆喃酮; 5-乙酰氧基-3-乙烯基十二氢-6,10,10b-三羟基-3,4a,7,7,10a-五甲基[3R-(3 α ,4 $\alpha\beta$,5 β ,6 β ,6 $\alpha\alpha$,10 α ,10 $\alpha\beta$,10 $\beta\alpha$)-1H-萆并[2,1-b]吡喃-1-酮]) [66575-29-9] M 410.5, m 229~232°C, 228~233°C。用*苯-石油醚重结晶。具有抗高血压、阳离子移变、抑制血小板聚集和激活腺苷酸环化酶性质 [Chem Abstr 89 244150 1978, de Souza et al. *Med Res Rev* 3 201 1983]。

呋喃 [110-00-9] M 68.1, b 31.3°C, d 1.42, n 1.4214。与 5% KOH 溶液振摇, 用 $CaSO_4$ 或 Na_2SO_4 干燥, 用前于 N_2 气氛下与 KOH 或 Na 蒸馏。可加入痕量氢醌作为氧化抑制剂。

呋喃并色酮 (4,9-二甲氧基-7-甲基-5-氧代呋喃[3,2- g]1,2-色烯) [82-02-0] M 260.3, m 154~155°C, b 180~200°C/0.05mmHg。本品用甲醇或乙醚结晶。

3,4-呋喃二甲酸 [3387-26-6] M 156.1, m 217~218°C, pK_1^{25} 1.44, pK_2^{25} 7.84。用水结晶。

3-(2-呋喃基)丙烯酸 [539-47-9] M 138.1, m 141°C, pK_{Est} 约 3.8。用水或石油醚 (b 80~100°C) (活性炭) 结晶。

2-呋喃甲酸 (糠酸) [88-14-2] M 112.1, m 133~134°C, b 141~144°C/20mmHg, 230~232°C/760mmHg, pK_1^{25} 7.3(O-质子化), pK_2^{25} 3.32。用热水 (活性炭) 结晶, 于 120°C 干燥 2h, 然后用 $CHCl_3$ 重结晶, 再于 120°C 干燥 2h。在容量分析中作为标准, 商用的优质酸应用 $CHCl_3$ 结晶, 如前述方法干燥或于 130~140°C/ ≤ 50 ~60mmHg 升华。

3-呋喃甲酸 [488-93-7] M 112.1, m 122~123°C, pK^{25} 4.03。用水结晶。

氟苯 [462-06-6] M 96.1, b 84.8°C, d 1.025, n 1.46573, n_D^{20} 1.4610。用 P_2O_5 干燥数天, 然后分馏。

1-氟代金刚烷 [768-92-3] M 154.2, m 210~212°C (分解), 259~260°C (分解)。溶于乙醚中, Na_2SO_4 干燥, 蒸除溶剂至干燥, 余物于 90~100°C/12mmHg 升华, 升华物用 MeOH 结晶, m 259~260°C [Zh Org Khim 30 1609 1965]。欲除去杂质 1-羟基金刚烷, 将产品溶于环己烷, 冷却数小时后过滤掉羟基金刚烷, 蒸除溶剂至干燥, 余物用石油醚于 -77°C 重结晶, 真空升华, m 210~212°C (分解, 密封管) [J Org Chem 30 789 1965]。

氟甲酸 1-金刚烷醇 [62087-82-5] M 198.2, m 31~32°C。溶于正己烷 (约 10g/150mL) 中, 于 0°C 保持 24h, 任何存在的 1-金刚烷醇都可分离。过滤、蒸除溶剂至干燥。结晶余物, m 31~32°C ν 1242 cm^{-1} , 1824 cm^{-1} 和 2340 cm^{-1} 。2500 cm^{-1} 以上应没有 OH 伸缩振动带 [Z Phys Chem 357 1647 1976; Haas et al. *J Am Chem Soc* 88 1988 1966]。

3-氟-4-羟基苯乙酸 [458-09-3] M 170.1, m 33°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 4.4, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.4。用水结晶。

1-氟-4-硝基萆 [341-92-4] M 191.2, m 80°C。用 EtOH 重结晶得黄色针状晶体 [Bunce et al. *J Org Chem* 52 4214 1987]。

氟乙酰胺 [640-19-7] M 77.1, m 108℃。用氯仿结晶。

辅酶 Q₁₀ (2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌, 3,4-二甲氧基-2,5-甲苯醌, 烟曲霉醌甲醚, 秋水仙碱, 秋水仙碱苷) 见第6章条目。

L-脯氨酸 [147-85-3] $C_5H_9NO_2$, M 115.1, m 215~220℃ (分解) (D-异构体), 220~222℃ (分解) (L-异构体), 205℃ (分解) (DL-异构体), pK_a^{25} 1.95, pK_b^{25} 10.64。本品可能含的杂质是羟基脯氨酸。本品先形成苦味酸酯后, 用水结晶两次, 再用40%硫酸将其分解, 苦味酸用乙醚萃取, 硫酸用氢氧化钡来沉淀。所得的滤液蒸发, 剩余物用热的绝对乙醇结晶 [Mellan and Hoover *J Am Chem Soc* 73 3879 1951], 或用乙醇/乙醚结晶。本品易吸湿, 置于干燥器中储存。

L-脯氨酸甘氨酸 [2578-57-6] $C_7H_{12}N_2O_5$, M 172.2, m 236℃, $[\alpha]_D^{20} + 21.1^\circ$ (c 4, 水中), pK_a^{25} 3.19, pK_b^{25} 8.97。本品通过在50~60℃条件下向其水溶液中加入乙醇来结晶纯化。

副品红 (4,4',4''-三氨基三苯甲基碳正离子; 三苯基甲烷碳正离子) [467-62-9] M 305.4, pK 7.57, 自由碱的 $pK > 13$ 。将本品1.16g溶解在30mL乙醇中, 过滤, 再加入氨的水溶液中和至中性。加水后沉出0.8g产品。 m 247℃ (分解), 230℃会烧结。将本品溶解在乙醇中, 用氨中和后加入0.1g活性炭过滤, 再重复上述操作一次后, 加入100mL水沉出无色原醇 (甲醇), 干燥, m 257℃ (分解), 232℃会烧结 [Weissberger and Theile *J Chem Soc* 148 1934]。据说原醇 (假碱) 的 m 是 232℃, 186℃时开始分解, 微溶于水, 溶于酸和乙醇 [pK ; Goldacre and Phillipis *J Chem Soc* 172 1949]。其高氯酸盐 (深红色并有绿色光泽) 的 m 是 300℃, 在 317℃会爆炸 [Dilthey and Diaklage *J Prakt Chem* [2] 129 1931]。

富勒烯 C₆₀ (巴克明斯特富勒烯 C₆₀; 足球烯; 巴克球 60) [99685 96-8] M 720.66, Fullerene C₇₀ (富勒烯 C₇₀)。[115383-22-7] M 840.77 由可溶的煤烟 [碳簇, 将石墨吸附在中性氧化铝 (100g; Brockmann I; 60cm×8cm) 上用电阻加热形成] 的甲苯提取物 (400mg) 纯化。用甲苯-己烷 (5:95, 体积分数) 洗提, 得约250mg 相当纯的 C₆₀。产物的光谱特性见下文。再次用甲苯-己烷 (20:80, 体积分数, 即提高溶剂的极性) 洗提又得50mg 纯 C₇₀ [*J Am Chem Soc* 113 1050 1991]。

采用一定条件 (使吸附优于结晶) 可改进氧化铝柱色谱法。将甲苯萃取液的残余物 (1g) 溶于约300mL CS₂ 中, 吸附于氧化铝 (375g, 标准级, 中性约150目, Brockmann I) 上, 用甲苯-己烷 (5:95, 体积分数) 调成浆状负载于相同溶剂的50cm×8cm 氧化铝 (1.5kg) 柱。为避免富勒烯结晶, 2~3h后快速加入10%甲苯的己烷溶液, 然后加入5%甲苯的己烷溶液, 以15mL/min的流速, 在3~4h内洗提出紫色的 C₆₀ 馏分, 将洗出液蒸除溶剂得550~630mg 产品, 用 CS₂-环己烷重结晶得520~600mg 含吸附溶剂的 C₆₀, 于275℃/10⁻³mmHg 干燥48h, 测得失重量为2%, 但 C₆₀ 仍含有痕量的溶剂, 用20%甲苯的己烷溶液进一步洗提又得到130mg 含10%~14% C₆₀ 的 C₇₀ (由¹³C NMR测得)。将其用一半量的柱如上再次进行柱色谱, 将130mg 馏分的 CS₂ (20mL) 溶液吸附于氧化铝 (24g), 得105mg 重结晶的 C₇₀ (含2%的 C₆₀)。用乙醚和丙酮洗晶体, 然后用*苯重结晶, 高温真空干燥, 可提高 C₆₀ 的纯度 [*J Chem Soc, Chem Commun* 956 1992]。

用沸腾*苯或甲苯萃取炭黑 [在指定条件下将碳棒在部分氨气氛下 (0.3bar) 电阻加热得到] 过滤, 将红棕色溶液蒸除溶剂得晶化物质, 产率14%, 主要为 C₆₀ 和 C₇₀ 的混合物。将“粗品”混合物用*苯柱色谱过滤 (各成分可分离), 但用 TLC (正己烷或正戊烷, 但不可用环己烷) 可观测到一些分离。用己烷进行 HPLC 分析 (5μm Econosphere 硅胶) 可良好分离 C₆₀ 和 C₇₀ (保留时间分别为6.64min 和 6.93min), 流速0.5mL/min, 256nm 检测器。HPLC 结果表明含有少量 (少于总质量的1.5%) 未识别的 C_n, 保留时间分别为5.86min 和 8.31min。用己烷进行快速硅胶柱色谱可得少量纯度≥95%的 C₆₀ 馏分, 但其后的馏分含 C₆₀ 和 C₇₀ 混合物。可通过中性氧化铝柱色谱得到分别为99.85%和>99%的纯度 [*J Phys Chem* 94 8630 1990]。

C₆₀ 和 C₇₀ 可通过 HPLC 进行分离: 二硝基苯氨基丙基 (DNAP) 硅胶柱 (5μm 孔径, 30nm 孔直径), 由正己烷到50% CH₂Cl₂ 梯度溶剂, 二极管阵列检测器 (330nm; C₆₀, 384nm; C₇₀) [*J Am Chem Soc* 113 2940 1991]。

对“煤烟”进行索氏提取是很好的预处理方法, 可达到约98%的纯度要求。用甲苯进行索氏提取

(20min/循环)直至索氏提取器上部充满无色溶剂(10h), 1/3 的甲苯留在容器中, 冷却后用玻璃粉过滤溶液, 此固体(甲苯中的紫色物)为纯度约 98% 的 C_{60} , 将此粉末以前述条件再次进行索氏提取, 用甲苯重结晶得纯度 99.5% 的 C_{60} 。 C_{70} 在甲苯中的亲和性比 C_{60} 强 [J Chem Soc, Chem Commun 1402 1992]。

C_{60}/C_{70} 混合物中 C_{60} 的纯化可通过如下方法进行: 回流下溶于 0.02mol/L 的 γ (非 β) 环糊精水溶液中, 溶解速度很慢(由 UV 光谱测定), 直至 C_{60} 的浓度恒定为 10^{-5} mol/L。 C_{60} 在水中的最高浓度为 8×10^{-3} mol/L, 可获得 γ -环糊精- C_{60} (2:1) 笼形物, 用甲苯萃取此水溶液中的 C_{60} , 蒸除溶剂后得纯度 >99% 的 C_{60} 。用过量的 γ -环糊精可溶解更多的 C_{60} , 化合物沉淀出来, 不溶于冷水, 但溶于沸水得黄色溶液 [J Chem Soc, Chem Commun 604 1992]。

通过与对叔丁基杯[6]芳烃和叔丁基杯[8]形成包含配合物可实现 C_{60} 和 C_{70} 的纯化。将新鲜碳弧煤烟(7.5g)与甲苯(250mL)搅拌 1h 后过滤, 在滤液中加入对叔丁基杯[8]芳烃, 回流 10min 后过滤, 加入晶种于 20℃ 放置过夜, C_{60} 配合物分离为黄棕色片状晶体, 用甲苯重结晶 2 次 (1g/80mL), 产率 90%, 将 $CHCl_3$ (5mL) 加入到配合物 (0.85g) 得 C_{60} (0.28g, 重结晶配合物得 92%)。

对叔丁基杯[6]芳烃- $(C_{60})_2$ 配合物的制备: 将对叔丁基杯[6]芳烃 (4.4mg) 加入到 C_{60} (5mg) 的沸腾甲苯 (5mL) 溶液中, 快速热过滤, 冷却过夜得棱柱状晶体 (5.5mg, 产率 77%), 将配合物用 $CHCl_3$ 以如上方法分解得到纯 C_{60} 。

对叔丁基杯[6]芳烃- $(C_{70})_2$ 配合物的制备: 将对叔丁基杯[6]芳烃 (5.8mg) 加入到 C_{70} (5mg) 的沸腾甲苯 (2mL) 溶液中, 热过滤后缓慢冷却, 得红棕色针状配合物晶体 (2.5mg, 产率 31%), 再将配合物用 $CHCl_3$ 分解得到纯 C_{70} 。

也可通过将其甲苯溶液与 KOH 粒煮沸约 10min 实现配合物的分解, 杯芳烃形成的钠盐不会与富勒烯形成配合物。这些看起来是目前最令人满意的制备大量相对纯的富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 的方法, 且成本比以前的方法要低得多 [Nature 368 229 1994]。

反复用中性氧化铝柱色谱可得到少量被认为是高富勒烯的固体样品 C_{76} , C_{84} , C_{90} 和 C_{94} 。已识别出稳定的氧化物 $C_{70}O$ 。已有文献报道了分离这些化合物的柱色谱方法 [Science 252 548 1991]。

富勒烯 C_{60} 的物理性质: 产品低于 360℃ 不熔, 在真空中于 300℃ 开始升华。为芥子色固体, 随膜厚增加显褐色或黑色。溶于普通的有机溶剂, 特别是芳烃, 会显现漂亮的绛红色。甲苯溶液为紫色。溶于 * 苯 (5mg/mL), 但溶解缓慢。 C_{60} 的晶体为针状和片状。UV-Vis (己烷): $\lambda_{max}/nm(lge)$: 211(5.17), 227sh(4.91), 256(5.24), 328(4.71), 357sh(4.08), 368sh(3.91), 376sh(3.75), 390(3.52), 395sh(3.30), 403(3.48), 407(3.78), 492sh(2.72), 540(2.85), 568(2.78), 590(2.86), 598(2.87), 620(2.60)。IR (KBr): ν 1429 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} , 724 cm^{-1} , 576 cm^{-1} , 527 cm^{-1} 。 ^{13}C NMR: 于 142.68ppm 有单峰。

富勒烯 C_{70} 的物理性质: 产品低于 360℃ 不熔, 在真空中于 350℃ 开始升华。为红棕色固体, 膜厚时为墨绿色。溶液为葡萄酒红色。 C_{60} 和 C_{70} 的混合物为红色, 因 C_{70} 显色力更强。在 * 苯中的溶解度低于 C_{60} , 但同样溶解缓慢。其甲苯溶液为橙色。于 200~250℃ 干燥不足以除去全部溶剂, 必须将样品升华使其不含溶剂。

UV-Vis(己烷): $\lambda_{max}/nm(lge)$: 214(5.05), 235(5.06), 249sh(4.95), 268(4.78), 313(4.23), 330(4.38), 359(4.29), 377(4.45), 468(4.16), 542(3.78), 590sh(3.47), 599sh(3.38), 609(3.32), 623sh(3.09), 635sh(3.13), 646sh(2.80)。IR (KBr): ν 1430 cm^{-1} , 1428 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1413 cm^{-1} , 1133 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 674 cm^{-1} , 642 cm^{-1} , 577 cm^{-1} , 566 cm^{-1} , 535 cm^{-1} , 458 cm^{-1} 。 ^{13}C NMR [在 $Cr(2, 4\text{-戊二酮})_3$ 存在下进行, 在光谱中的响应为约 0.12]: 在 150.07, 147.52, 146.82, 144.77 和 130.28ppm 有 5 个信号, 未受质子去耦影响。

另外可见文献 [Kroto, Fischer and Cox Fullerenes Pergamon Press, Oxford 1993 ISBN 0080421520; Kadish and Ruoff(Eds) Fullerenes; Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials The Electrochemical Soc. Inc, Pennington, NJ, 1994 ISBN 1566770823]。

富马醛缩二甲醇 [反-1,1,4,4-四甲氧基-2-丁烯] [6068-62-8] M 176.2, b 100~103℃/15mmHg, 101~103℃/25mmHg, d_4^{20} 1.011, n_D^{20} 1.425。用熔融 $CaCl_2$ 干燥, 真空蒸馏。其马来(顺式)异构体 b 112℃/11mmHg, d_4^{23} 0.932, n_D^{25} 1.4243 [Zeik and Heusner Chem Ber 90 1869 1957; Clauson-Kaas et al. Acta Chem Scand 9 111 1955; Clauson-Kaas Acta Chem Scand 6 569 1952]。

高马酸 (反丁烯二酸; 反-2-丁烯二酸) [110-17-8] M 116.1, m 289.5~291.5℃ (密封管), pK_1^{25} 3.10, pK_2^{25} 4.60(4.38)。用热的 1mol/L HCl 或水结晶。于 100℃ 干燥。

富马酸二乙酯 [623-91-6] M 172.2, b 218℃, d 1.052, n 1.441。依次用 5% Na_2CO_3 溶液和饱和 $CaCl_2$ 溶液洗, $CaCl_2$ 干燥, 然后蒸馏。

钙镁试剂 [3147-14-6] M 358.4, m 300℃, pK_1 8.1, pK_2 12.4。粗品用无水乙醚提取 [Lindstrom and Diehl *Anal Chem* 32 1123 1960]。与 Ca, Mg 和 Th 形成复合物。

钙指示剂 [3-羟基-4-(2-羟基-4-磺基-1-萘基偶氮)-2-萘甲酸] [3737-95-9] M 428.4, m 300℃, λ_{max} 560nm, pK_1 1.2, pK_2 3.8, pK_3 9.26, pK_4 13.14。通过其对甲苯胺盐纯化。将染料溶于温热的 20% MeOH 溶液中, 用对甲苯胺处理, 冷却后盐沉淀, 最后用热水重结晶 [Itoh and Ueno *Analyst (London)* 95 583 1970]。[Patton and Reeder *Anal Chem* 28 1026 1956] 指示剂在 Mg 和其他金属离子存在下与 Ca 形成复合物。

甘氨酸 [475-31-0] M 465.6, m 154~155℃, 165~168℃, $[\alpha]_{546}^{20} + 37^\circ$ (c 1, EtOH), pK 4.4。本品用热水结晶, 得一个含水结晶化合物, 在 100℃ 下干燥。

甘氨酸 见氨基乙酸。

甘氨酸对硝基苯酯氢溴酸盐 [7413-60-7] M 277.1, m 214℃ (dec)。本品用甲醇溶解, 通过滴加乙醚来重结晶 [Almers et al. *Biochem Preps* 13 22 1971]。

甘氨酸甲酯盐酸盐 [5680-79-5] M 125.6, m 174℃ (dec), pK_2^{25} 7.66。本品用甲醇结晶。

甘氨酸盐酸盐 [6000-43-7] M 111.5, m 176~178℃。本品用无水乙醇结晶。

甘氨酸乙酯盐酸盐 [623-33-6] M 136.9, m 145~146℃, pK_2^{25} 7.69。本品用无水乙醇结晶。

甘氨酸胍盐酸盐 [1668-10-6] M 110.5, m 186~189℃ (207~208℃), $pK_1^{25} - 6.10$, $pK_2^{25} - 1.78$, pK_3^{25} 7.95。本品用乙醇结晶。

甘氨酸-L-脯氨酸 [704-15-4] M 172.2, m 185℃, pK_1^{25} 2.81, pK_2^{25} 8.65。本品通过用水在 50~60℃ 下加乙醇结晶。

dl-甘氨酸丝氨酸 [687-38-7] M 162.2, m 207℃ (dec), pK_1^{25} 2.92, pK_2^{25} 8.10。本品通过用水加乙醇结晶 (活性炭脱色)。

甘草酸铵 ($3H_2O$) [53956-04-0] M 823.0, m 210℃ (dec), $[\alpha]_{546}^{20} + 60^\circ$ (c 1, 50% EtOH 水溶液), pK_{Est} 约 4.0。本品用冰醋酸结晶, 接着在乙醇氨中重结晶。

甘菊环 (茂并芳庚) [275-51-4] M 128.2, m 98.5~99℃, $pK_2^{25} - 1.65$ (H_2SO_4 溶液)。用 EtOH 结晶。

甘菊环并[1,2-*b*]噻吩 [25043-00-9] M 184.2。用环己烷结晶后于真空升华。

甘菊环并[2,1-*b*]噻吩 [248-13-5] M 184.2。用环己烷结晶后于真空升华。

D-甘露醇 [69-65-8] M 182.2, m 166.1℃, $[\alpha]_{546}^{20} + 29^\circ$ (c 10, 8% 硼砂溶液中 1h 之后)。本品用乙醇或蒸馏水结晶, 在 100℃ 下干燥。

α -D-甘露糖 [3458-28-4] M 180.2, m 132°C, $[\alpha]_D^{20} + 14.1^\circ$ (c 4, H_2O)。用乙醇或 80% 乙醇溶液反复结晶, 然后在 60°C 下用五氧化二磷于真空下干燥。

甘露糖醇六硝酸酯 (六硝基甘露醇) [15826-70-4] M 452.2, m 112~113°C。本品用乙醇结晶。具有爆炸性 (炸药)。

甘油 [56-81-5] M 92.1, m 18.2°C, b 182°C/20mmHg, 290°C/760mmHg, d 1.261, n_D^{25} 1.47352, pK 14.4。甘油在水密容器中溶解到等量体积的正丁醇 (或丙醇、戊醇或液氨), 冷却, 然后在冰水混合物中慢慢旋转而结晶, 通过离心分离收集到晶体, 接着用冷的丙酮或异丙醚洗涤 [Hass and Patterson *Ind Eng Chem (Anal Ed)* 33 615 1941.]。有色杂质通过用 2,2,4-三甲基戊烷萃取干燥的甘油来除去, 或者甘油可以用活性炭和矾土处理脱色, 干燥, 接着过滤。接着在 15mmHg 压力下蒸馏, 在干燥器内加有 P_2O_5 。原甘油用浓硫酸蒸煮, 用石灰膏皂化, 接着用硫酸酸化, 过滤, 用阴离子交换树脂处理, 真空下精馏。

dl-甘油醛 [56-82-6] M 90.1, m 145°C。本品用乙醇/乙醚结晶。

甘油三(十四酸)酯 (三肉豆蔻精) [555-45-3] M 723.2, m 56.5°C。本品用乙醚结晶。

刚果红 [573-58-0] M 696.7, λ_{max} 497nm, pK_2^{28} 4.19。用 EtOH 溶液 (1:3) 结晶。空气中干燥。

dl-高半胱氨酸 (巯基丁氨酸) [6027-13-0] M 135.2, pK_2^{25} 8.70, pK_3^{30} 10.46。本品用乙醇水溶液结晶。

高胱氨酸 [462-10-2] M 268.4, m 260~265°C (dec), pK_1^{25} 1.59, pK_2^{25} 2.54, pK_3^{25} 8.52, pK_4^{25} 9.44。本品用水结晶。

高藜芦胺 [2-(3,4-二甲氧基苯基)乙胺] [120-20-7] M 181.2, b 99.3~101.3°C/0.5mmHg, 168~170°C/15mmHg, d_4^{20} 1.091, n_D^{20} 1.5460, pK_{Est} 约 9.8。本品因为是一个相对较强的碱, 在惰性气体下用一有效的柱进行分馏来纯化 [Homer and Sturm *Justus Liebigs Ann Chem* 608 12819 1957; Jung et al. *J Am Chem Soc* 75 4664 1953.]。其盐酸盐 m 152°C, 154°C, 156°C (用乙醇、丙酮或乙醇/乙醚结晶) 和其苦味酸盐 m 165~167°C 分解, 和其 4-硝基苯甲酰的衍生物 m 147°C [Buck *J Am Chem Soc* 55 2593 1933]。

高邻苯二酸 (邻羧甲基苯甲酸; 邻羧苯基乙酸) [89-51-0] M 180.2, m 182~183°C, 189~190°C (依靠加热速率) $pK_{Est(1)}$ 约 3.5, $pK_{Est(2)}$ 约 4.3。本品用沸水 (25mL/g) 结晶, 在 100°C 下干燥。

L-高丝氨酸 (2-氨基-4-羟基丁酸) [672-15-1] M 119.1, m 203°C, $[\alpha]_D^{25} + 18.3^\circ$ (2mol/L HCl 中), $pK_{Est(1)}$ 约 2.1, $pK_{Est(2)}$ 约 9.3。本品中可能的杂质是 *N*-氯乙酰基-L-高丝氨酸、*N*-氯乙酰基-D-高丝氨酸、D-高丝氨酸、高丝氨酸内酯、高丝氨酸酐 (在浓的高丝氨酸溶液中如果稍微酸化则形成)。在强酸性的溶液中成环而形成内酯。本品在水中加 9 倍量的乙醇结晶。

羰(甾)酮 [58-22-0] $C_{19}H_{28}O_2$, M 288.4, m 155°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 130^\circ$ (c 1, 1,4-二氧杂环己烷中)。本品用丙酮水溶液结晶。

根皮苷 (根皮素-2'-O- β -D-葡萄糖苷) [60-81-1] $C_{21}H_{28}O_{12}$, M 472.5, m 110°C, $[\alpha]_{546}^{20} - 62^\circ$ (c 3.2, 乙醇中)。本品从水中结晶得到二水合根皮苷。

根皮素 [2',4',6'-三羟基-3-(对羟基苯基)苯基乙基酮] [60-82-2] $C_{15}H_{14}O_5$, M 274.3, m 264~271°C (分解温度), $pK_{Est(1)}$ 约 7.5, $pK_{Est(2)}$ 约 8.0, $pK_{Est(3)}$ 约 10, $pK_{Est(4)}$ 约 12 (酚羟基)。本品用乙醇水溶液结晶。

根皮乙酰苯(二水) (乙酰间苯三酚; 2,4,6-三羟基乙酰苯) [480-66-0] $C_8H_8O_4$, M 168.15, m 218~219°C,

$pK_{\text{Est}(1)}$ 约 7.9, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 12.0。本品用热水结晶, 每 1g 需 35mL 水。

庚二酸 (1,7-庚二酸) [111-16-0] $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, M 160.2, m 105~106°C, pK_1^{25} 4.46, pK_2^{25} 5.58。本品用水或含 5% 乙醚的 * 苯结晶纯化。

β -庚基-D-吡喃葡萄糖苷 [78617-12-6] M 278.4, m 74~77°C, 76~77°C, $[\alpha]_D^{20} - 34.2^\circ$ (c 5, H_2O)。本品用 M_2CO 重结晶几次来纯化, 其是比乙酸乙酯更好的溶剂。其乙酸酯 m 66~68.5°C, $[\alpha]_D^{20} - 20.5^\circ$ (c 4, CHCl_3) [Pigman and Richtmyer *J Am Chem Soc* 64 369 1942]。

β -庚基-1-硫代-D-吡喃葡萄糖苷 [85618-20-8] M 294.4, m 98~99°C。其四乙酸酯衍生物通过硅胶柱色谱法来纯化, 用 * $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Me}_2\text{CO}$ (5% 的 Me_2CO) 做洗脱剂, 再用正己烷重结晶, 得无色针状晶体 m 72~74°C (Erbing and Lindberg *Acta Chem Scand* B30 611 1976 给出 m 69~70°C)。用等量的碱在甲醇中水解得到预料的葡萄糖苷。这是一个对重新组成的膜蛋白的非离子洗涤剂, 有一临界的胶束浓度 30mmol/L。 [Shimamoto et al. *J Biochem(Tokyo)* 97 1807 1985; Saito and Tsuchiya *Chem Pharm Bull Jpn* 33 503 1985]。

庚脞 (庚脞脞) [629-31-2] M 129.2, m 53~55°C。本品用 60% 的乙醇溶液结晶。

1-庚烯 [592-76-7] M 98.2, b 93°C/771mmHg, d 0.698, n 1.400。本品先在 Na 下蒸馏, 接着用 18in 纱布填充的柱子小心精馏。还可以用乙醇共沸蒸馏来纯化。其含有的杂质是 2-或 3-异构体。这些可以通过在 70°C 下用 Carbowax 柱气相色谱法来除去。

(-)- α -古巴烯 (1R,2S,6S,7S,8S-8-异丙基-1,3-二甲基三环[4.4.0.0^{1,7}]-3-癸烯) [3856-25-5] M 204.4, b 119~120°C/10mmHg, 246~251°C, d 0.908, n 1.489, $[\alpha]_D^{20} - 6.3^\circ$ (c 1.2, CHCl_3)。蒸馏纯化, 最好真空蒸馏。

L-古洛糖-2-酮酸 [526-98-7] M 194.1, m 171°C。本品用水结晶并用丙酮洗涤。

L-谷氨酸 [56-86-0] M 147.1, m 224~225°C (dec), $[\alpha]_D^{25} + 31.4^\circ$ (c 5, 5mol/L HCl), pK_1^{20} 2.06, pK_2^{20} 4.35, pK_3^{20} 9.85。本品用酸化至 pH=3.2 水, 加 4 倍体积量的乙醇结晶, 在下干燥。可能的杂质是天门冬氨酸和半胱氨酸 (巯基丙氨酸)。

L-谷氨酸 γ -苯酯 [1676-73-9] M 237.3, m 179~181°C, $[\alpha]_{589}^{20}$ 19.3° (c 1, HAc), pK_1^{25} 2.17, pK_2^{25} 9.00。本品用水重结晶, 在 0°C 下保存 [Estrin *Biochem Prep* 13 25 1971]。

L-谷氨酰胺 [56-85-9] M 146.2, m 184~185°C, $[\alpha]_D^{25} + 31.8^\circ$ (1mol/L HCl), pK_1^{25} 2.17, pK_2^{25} 9.13。可能的杂质是谷氨酸、焦谷氨酸铵盐、酪氨酸、天冬氨酸、异谷氨酸、精氨酸。本品用水结晶。

β -谷甾醇 [83-46-5] M 414.7, m 136~137°C, $[\alpha]_{346}^{20} - 42^\circ$ (c 2, 氯仿中)。本品用甲醇结晶。也可通过区域熔化来纯化。

S-瓜氨酸 (2-氨基-5-脲基戊酸) [372-75-8] M 175.2, m 222°C, $[\alpha]_D^{20} + 24.2^\circ$ (5mol/L HCl), pK^{25} 9.71。可能杂质为精氨酸和鸟氨酸。用水 (边加入 5 倍体积量的 EtOH) 结晶。亦可用水 (边加入 MeOH) 结晶。

胍 (氨基甲脒) [113-00-8] M 59.1, m -50°C, pK^{25} 13.6。本品在氮气下用水/乙醇结晶。本品非常容易潮解, 在空气中也非常容易吸收 CO_2 。

胍碳酸盐 [593 85 1] M 180.2, m 197°C。本品用甲醇结晶。

胍盐酸盐 [50-01-1] M 95.5, m 181~183℃。本品用热甲醇结晶, 然后冷却到-10℃, 强烈搅拌。晶体过滤, 用冷(-10℃)的甲醇洗涤, 真空 50℃下干燥 5h (本品在室温下用甲醇, 加大量的乙醚结晶获得更纯的产品)[Kolthoff et al. *J Am Chem Soc* 79 5102 1957]。

15-冠-5 [33100-27-5] M 220.3, b 93~96℃/0.1mmHg, d 1.113, n 1.465。用 3A 分子筛干燥。

18-冠-6 [17455-13-9] M 264.3, m 37~39℃。用乙腈重结晶, 真空干燥。纯化: 用乙醚/硝基甲烷 (10:1 混合物) 将 18-冠-6/硝基甲烷 (1:2 复合物) 沉淀。络合物于真空分解, 再减压蒸馏。亦可用乙腈重结晶, 真空干燥。

光色素 (二甲基异咯嗪) [1086-80-2] M 242.2, $m > 290^\circ\text{C}$, $\text{pK}_{\text{Ea}(1)}$ 约-0.1 (碱性), $\text{pK}_{\text{Ea}(2)}$ 约 9.9 (酸性)。本品用冰醋酸中重结晶两次, 在 100℃下真空干燥。

胱胺二盐酸盐 [*S,S*-(*L,L*)-胱硫醚; 半胱胺; 半胱胺盐酸盐; (±)-半胱氨酸; *S*-半胱氨酸水合物; *L*-半胱氨酸盐酸盐水合物; (±)-半胱氨酸盐酸盐和 *L*-胱氨酸; 胞苷] 见第 6 章条目。

1,10-癸二醇 [112-47-0] M 174.3, m 72.5~74℃。用干燥二氯乙烷结晶。

癸二腈 [1871-96-1] $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$, M 164.3, m 8℃, b 199~200℃。将本品与五氧化二磷 (10% 质量分数) 混合后, 将其从五氧化二磷中蒸馏出来, 再重蒸一遍纯化。

癸二酸 [111-20-6] $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, M 202.3, m 134.5℃, pK_1^{25} 4.58, pK_2^{25} 5.54。本品通过其双钠盐来纯化, 先将其双钠盐用沸水结晶, 活性炭脱色后, 再将其转化为酸。该酸反复用热的蒸馏水或丙酮/石油醚结晶, 再真空干燥。

癸二酸单甲酯 [818-88-2] $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$, M 216.3, m 42~43℃, b 169~171℃/4mmHg。本品用丙酮/石油醚或石油醚在低温重结晶后再真空蒸馏纯化。

癸基三甲基溴化铵 [2082-84-0] M 280.3, m 239~242℃。用 50% (体积分数) EtOH/乙醚结晶, 或用丙酮结晶, 再用乙醚洗。于 60℃真空干燥。亦可用 EtOH 重结晶, 硅胶干燥 [McDonnell and Kraus *J Am Chem Soc* 73 2170 1952; Dearden and Wooley *J Phys Chem* 91 2404 1987]。

癸酸 [334-48-5] M 172.3, m 31.5℃, b 148℃/11mmHg, d 0.886, n_D^{25} 1.424, pK_{Ea} 约 4.9。通过转化为其甲酯纯化, b 114.0℃/15mmHg (H_2SO_4 存在下用过量的 MeOH)。除去 H_2SO_4 和过量的 MeOH 后, 甲酯用 3ft 玻璃螺旋柱真空蒸馏。通过酯的皂化反应再得到酸 [Trachtman and Miller *J Am Chem Soc* 84 4828 1962]。

D-(+)-果糖 [57-48-7] M 180.2, m 103~106℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -190^\circ$ (1h 后, c 10, H_2O), pK_a^{25} 12.03。溶于等重的水中 (活性炭, 预先经水洗以除去任何可溶于水的物质), 过滤, 于 45~50℃减压蒸除溶剂得纯度 90% 的糖浆。冷却至 40℃后将糖浆放入品种, 不时搅拌下在此温度保持 20~30h。离心分离出晶体, 用少量水洗, 浓硫酸真空干燥至恒重。用 50% EtOH 溶液重结晶可获得更高纯度物质 [Tsuzuki, Yamazaki and Kagami *J Am Chem Soc* 72 1071 1950]。

过苯甲酸 [93-59-4] $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, M 138.1, m 41~43℃, b 97~110℃/13~15mmHg, pK_{Ea} 约 7.7。本品用 * 苯或石油醚结晶纯化。本品易升华, 其蒸气是紫色的, 具有爆炸性, 溶于氯仿, 四氯化碳和乙醚 [Org. Synth Coll Vol I (2nd Edn) 431 1948]。

过溴化吡啶氢溴酸盐 [39416-48-3] $\text{C}_5\text{H}_6\text{NBr}_3$, M 319.9, m 130℃ (分解), 132~134℃ (分解)。本品是一个很好的溴化试剂, 反应时释放 1mol 的溴。本品用冰醋酸 (33g/100mL 冰醋酸) 重结晶 [Fieser and Fieser *Reagents for Organic Chemistry* Vol 1 967 1967]。

过氧化二苯甲酰 [94-36-0] M 242.2, m 95°C (分解)。室温下溶于 CHCl_3 , 加入等体积量的 MeOH 或石油醚使之沉淀。类似地, 于丙酮中加 2 倍体积量蒸馏水沉淀。也可用 50% MeOH 和乙醚结晶。于室温下真空干燥 24h。于 0°C 干燥器中保存于暗处。纯化过程中若无水操作会爆炸, 应在适当保护下非常小规模操作。大规模操作应在潮湿环境中进行, 并于冰箱中保存 [Kim et al. *J Org Chem* 52 3691 1987]。

过氧化二异丙苯 [80-43-3] M 270.4, m 39~40°C。用 95% EtOH (活性炭) 结晶。0°C 保存。可能爆炸。

过氧化二月桂酰 [105-74-8] M 398.6, m 53~54°C。见月桂基过氧化物 (十二烷基过氧化物)。

过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯 [2155-71-7] M 310.3, m 易爆炸分解, 小心操作。用乙醚结晶。 H_2SO_4 干燥。

过氧化叔丁醇 [75-91-2] M 90.1, f 5.4°C, m 0.5~2.0°C, b 38°C/18mmHg, d 0.900, n 1.4013, pK^{20} 12.8。操作此过氧化物应十分小心, 因其可能爆炸。明火加热时即爆炸。醇及易挥发杂质可通过于 40°C 持续减压回流或蒸气蒸馏法除去。例如, Bartlett, Benzing 和 Pincock [*J Am Chem Soc* 82 1762 1960] 于 30mmHg 压力下在共沸分离装置中回流, 直至两相不再分开, 再于 41°C/23mmHg 蒸馏。纯物质在暗处于 0°C、 N_2 气氛下保存。工业用粗品的纯化: 低于 30°C 下加入到 25% NaOH 中, 收集生成的钠盐晶体, 用 * 苯洗 2 次, 溶于蒸馏水中, 加入干冰调溶液 pH 值至 7.5 后, 用石油醚萃取过氧化物, 萃取液用 K_2CO_3 干燥后室温下减压蒸馏溶剂, 回收过氧化物 [O'Brien, Beringer and Mesrobian *J Am Chem Soc* 79 6238 1957]。温度应保持低于 75°C。亦可用螺旋柱 (约 15 片) 蒸馏, 收集 b 34~35°C/20mmHg 的物质。类似地, 其石油醚溶液用冷的 NaOH 溶液萃取, 在 pH 不高于 4.5 的条件下于 0°C 加入 KHSO_4 可使过氧化醇再生, 再用乙醚萃取, MgSO_4 干燥, 过滤、用旋转蒸发器减压除溶剂醚 [Milac and Djokic *J Am Chem Soc* 84 3098 1962]。3mol/L TBHP 的 CH_2Cl_2 溶液的制备: 将 85mL (0.61mol) 工业用 TBHP (70% TBHP-30% H_2O , d 0.935, 约 7.2mmol/mL) 与 140mL CH_2Cl_2 在分液漏斗中摇动, 将奶状混合物静置, 至两相分离 (约 30min), 含 0.60mol TBHP 的下层有机层 (约 200mL) 与水层 (约 21mL) 分离, 不用进一步干燥, 用碘量滴定法检测 TBHP。纯度 90% (质量分数) 的 TBHP (d 0.90, 约 9.0mmol/mL) 不会分层; 即, 若将 TBHP (66.67mL, 0.60mol) 加入到 140mL CH_2Cl_2 中时所得溶液 (约 200mL) 为清液。[*J Am Chem Soc* 77 60032 1955, 74 4742 1952; Akashi, Palermo and Sharpless *J Org Chem* 43 2063 1978 规定了产品质量的可用级别、操作及反应的相容性。]

过氧化异丁酸叔丁酯 [109-13-7] M 160.2, f -45.6°C。用 120mL 石油醚将 90mL 产品稀释后冷却至 5°C, 与 90mL 5% NaOH 溶液分 2 次振摇 (亦于 5°C)。非水层用冷水洗 1 次, 用无水 MgSO_4 和含约 40% MgO 的 MgCO_3 混合物于 0°C 干燥, 过滤后, 于 0°C 通过 2 次硅胶柱 (以除去过氧化叔丁醇), 于 0°C/0.5~1mmHg 蒸除溶剂, 残余物用石油醚于 -60°C 重结晶数次, 再高真空除去痕量溶剂 [Milos and Golubovic *J Am Chem Soc* 80 5994 1958]。因其可能爆炸, 应采取足够的防护措施。

过乙酸叔丁酯 [107-71-1] M 133.2, b 23~24°C/0.5mmHg, n^{25} 1.4030。其 * 苯溶液用 NaHCO_3 洗, 再重蒸除去 * 苯 [Kochi *J Am Chem Soc* 84 774 1962]。因其可能爆炸, 应采取一定防护措施。

哈尔碱 (肉叶芸香碱; 骆驼蓬碱) [442-51-3] M 212.3, m 261°C (dec), pK^{20} 7.61。本品用甲醇结晶。

哈尔碱盐酸盐 (水合物) [343-27-1] M 248.7, m 280°C (dec)。本品用水结晶。

海胆酮 [432-68-8] M 550.8, m 178~179°C, $A_{\text{cm}}^{1\%}(\lambda_{\text{max}})$ 2160 (458nm) (石油醚)。色谱纯化 (部分减活化氧化铝或氧化镁, 或用薄层硅胶 G, 4:1 环己烷/乙醚为展开剂)。于 -20°C 暗处保存。

海因 (乙内酰脲; 脲基乙酸内酰胺; 2,4-二羟基咪唑) [461-72-3] M 100.1, m 216°C, 220°C, pK^{25} 9.15。本品用甲醇结晶。其二乙酸盐 m 104~105°C。

海藻酸 [9005-32-7] M 48000~186000。将 5g 产品加入到含 2.8g KHCO_3 的 550mL 水中, 再加入 0.3mL 乙酸和 5g 乙酸钾, 加入 EtOH 使溶液含 EtOH 体积分数为 25%, 弃去不溶物, 再加入 EtOH 使溶液含 EtOH 体积分数为 37%, 沉淀海藻酸 [Pal and Schubert *J Am Chem Soc* **84** 4384 1962]。

α, α' -海藻糖(含 $2\text{H}_2\text{O}$) [6138-23-4] M 378.3, m 96.5~97.5°C, 203°C (无水)。该二水合物用乙醇水溶液结晶, 在 13°C 干燥。

汉防己碱盐酸盐 (7,8-二脱氢-4-羟基-3,7-二甲氧基-17-甲基-9 α ,13 α ,14 α -吗啡烷-6-酮盐酸盐) [6080-33-7] M 365.9, m 231°C, $[\alpha]_D^{17} -83^\circ$ (c 4, 水中), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 10.0 (氮上氢), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 10.4 (羟基上氢)。本品用水结晶。

荷包牡丹碱 [485 49 4] M 367.4, m 215°C (196°C, 177°C), $[\alpha]_{546}^{20} +159^\circ$ (c 1, CHCl_3), pK 4.84。见荷包牡丹碱 Bicuculline。

核黄素 [核黄素-5'-磷酸盐(钠盐,二水)及核糖核酸] 参见第 6 章的条目。

α -D-核糖 [50-69-1] $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, M 150.1, m 90°C, $[\alpha]_{546}^{20} -24^\circ$ (24h 后, c 10, 水中), pK^{25} 12.22。本品用 80% 乙醇水溶液结晶, 在 60°C 用五氧化二磷真空干燥, 储存于真空干燥器中。

红赭酚 (2,3,4,6-四羟基-5H-苯并环庚-5-酮) [569-77-7] $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5$, M 220.2, m 274°C (快速加热) ($\text{pK}^7 \sim 10$ 酚羟基)。本品用乙酸结晶。

红菲咯啉 (4,7-二苯基-1,10-菲咯啉) [1662-01-7] M 332.4, m 215~216°C, 218~220°C, pK^{25} 4.67。最好的纯化方法为用 * 苯或甲苯结晶。其溶解度: H_2O (1mg/L), 1mol/L HCl (20mg/L), 庚烷 (110mg/L), 乙醚 (530mg/L), 丙酮 (2.3g/L), 二氧杂环己烷 (3.4g/L), MeOH (6.0g/L), EtOH (10.5g/L), 异丙醇 (10.0g/L), 正戊醇 (18.7g/L), * 苯 (12.2g/L), 吡啶 (33g/L), 硝基苯 (44.7g/L), CHCl_3 (78g/L), HAc (450.4g/L) [UV; *Bull Soc Chim Fr* 371 1972]。其二钠盐 ($3\text{H}_2\text{O}$) 见第 5 章条目。

红荧烯 [517-51-1] $\text{C}_{42}\text{H}_{28}$, M 532.7, $m > 315^\circ\text{C}$ 。参见 5,6,11,12-四苯基并四苯。

红藻氨酸一水化物 [2S,3S,4S-2-羧基-4-异戊(间)二烯基-3-吡咯烷乙酸] [487-79-6] M 231.4, m 235~245°C (dec), 251°C (dec), $[\alpha]_D^{20} -14.6^\circ$ (c 1.46, H_2O), pK_1 2.09, pK_2 4.58, pK_3 10.21。本品通过吸附在强酸性离子交换树脂 (Merck), 用 1mol/L NaOH 水溶液洗脱该二酸, 洗出液浓缩, 加水, 过一弱酸性离子交换树脂 (Merck)。滤液蒸干, 用乙醇重结晶。其溶解度是 0.1g/1mL 0.5mol/L HCl。(±)- α -红藻氨酸用水重结晶, m 230~260°C。UV(MeOH): λ_{max} 219 (lg ϵ 3.9); $^1\text{H NMR}(\text{CCl}_4, 100\text{MHz}, \text{Me}_4\text{Si 标准}) \delta$: 1.64 (s 1H), 1.70 (s 3H), 3.24 (d J 7.5, 2H), 3.3~4.2 (1H), 3.70 (s 3H), 3.83 (s 3H), 4.35 (dd J 7.5, J 14.5, 1H), 5.21 (t J 7.5, 1H), 7.26 (t J 7.5, 1H) [Oppolzer and Andres *Helv Chim Acta* **62** 2282 1979]。

红紫素 (1,2,4-三羟基蒽醌) [81 54-9] $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$, M 256.2, m 253~256°C, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 7.0 (2-羟基), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 9.0 (4-羟基), $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 11.1 (1-羟基)。本品用乙醇水溶液结晶, 100°C 干燥纯化。

胡椒基酸 (3,4-亚甲二氧基苯甲酸) [94-53-1] $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, M 166.1, m 229°C, pK^{25} 4.50。本品用乙醇或水结晶纯化。

胡椒碱 [94-62-2] $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_3$, M 285.4, m 129~129.5°C, pK^{15} 1.98。本品可用乙醇或 * 苯/轻石油醚结晶纯化。

胡椒醛 (3,4-亚甲二氧基苯甲醛) [120-57 0] $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$, M 150.1, m 37°C, b 140°C/15mmHg, 263°C/

760mmHg。本品用70%乙醇水溶液或乙醇/水结晶纯化。

胡椒酸 [反,反-5-(3,4-亚甲基二氨基苯基)-2,4-戊二烯酸] [136-72-1] $C_{12}H_{10}O_4$, M 218.2, m 217°C, pK_{a} 约 4.7。本品用乙醇结晶。本品见光会变成黄色, 升华时会有部分分解。

葫芦巴碱 (N-甲基烟酸内酯) [535-83-1] M 137.1, m 218°C (dec)。本品用乙醇水溶液结晶 (如一水化物), 然后在 100°C 下干燥。

琥珀酐 (丁二酸酐) [108-30-5] $C_4H_4O_3$, M 100.1, m 119~120°C。本品用重蒸过的乙酸酐或氯仿结晶后, 过滤, 用乙醚洗涤, 真空干燥。

琥珀腈 (丁二腈) [110-61-2] $C_4H_4N_2$, M 80.1, m 57.9°C, b 108°C/1mmHg, 267°C/760mmHg。本品可真空升华纯化, 也可用丙酮结晶纯化。

琥珀酸 (丁二酸) [110-15-6] $C_4H_6O_4$, M 118.1, m 185~185.5°C, pK_1^{25} 4.21, pK_2^{25} 5.72。本品用乙醚洗涤, 用丙酮、蒸馏水或叔丁醇结晶, 用五氧化二磷或浓硫酸真空干燥。也可通过将其转化为二盐后, 用沸水结晶, 且经活性炭脱色, 再用矿物酸将钠盐再生为琥珀酸来纯化。再生的酸再重结晶一次后真空干燥。

琥珀酰胺 (丁二酰胺) [110-14-5] $C_4H_8N_2O_2$, M 116.1, m 262~265°C (分解)。本品用热水结晶。

琥珀酰胺酸 (丁二酸一酰胺) [638-32-4] $C_4H_7NO_3$, M 117.1, m 155°C, 156~157°C, pK^{25} 4.54。本品用丙酮或水结晶, 真空干燥。在甲醇中不溶。温度在 200°C 以上时会转化为琥珀酰亚胺。

琥珀酰亚胺 [123-56-8] $C_4H_5NO_2$, M 99.1, m 124~125°C, pK^{25} 9.62。本品用乙醇 (1mL 乙醇/g 琥珀酰亚胺) 或水结晶纯化。

花生醇 (1-二十烷醇) [629-96-9] M 298.6, m 65.5°C (71)°C, b 200°C/3mmHg。用 * 苯或 * 苯/石油醚结晶。

花生酸 (二十烷酸) [506-30-9] M 312.5, m 77°C, pK_{a} 约 5.0。用无水 EtOH 结晶。

花药黄质 (百合黄素) [68831-78-7] M 584.8, m 205°C, λ_{max} 460.5, 490.5nm (CHCl₃ 中)。可能杂质: 薑菜黄素和玉米黄质。Ca(OH)₂ 柱和 ZnCO₃ 柱色谱纯化。用 * 苯/MeOH 结晶得针状或薄片状晶体。在惰性气氛下于 -20°C 保存于暗处。

还原尿囊酸 [438-08-4] M 304.5, m 228~229°C, pK_{a} 约 4.7。用冰醋酸结晶, 160°C/0.002mmHg 升华。其甲酯 m 99~101°C [Weiland et al. *Z Physiol Chem* 161 80 1926]。

还原酸 (1,2-二羟基环戊烷-3-酮) [80-72-8] $C_5H_6O_3$, M 114.1, m 213°C, pK^{20} 4.72。本品用乙酸乙酯结晶。

环丙胺 [765-30-0] M 57.1, b 49~49.5°C/760mmHg, 48~50°C/760mmHg, 49~50°C/750mmHg, d_4^{20} 0.816, n_D^{20} 1.421, pK^{25} 9.10 (40%EtOH 中 pK^{25} 5.33)。可分离为苯甲酰胺 m 100.6~101.0°C (EtOH 溶液结晶)。形成的苦味酸盐 m 149°C (EtOH-石油醚结晶), 通过碱性阳离子交换树脂可使游离碱再生, 再用 Todd 柱 (见第 224 页) 蒸馏 (用自动分馏头, 仅收集沸点低于 51°C/760mmHg 的馏分, 若存在聚合物物质, 将高于此温度沸腾)。其盐酸盐 m 85~86°C [Roberts and Chambers *J Am Chem Soc* 73 5030 1951; Jones *J Org Chem* 9 484 1944; Emmons *J Am Chem Soc* 79 6522 1957]。

环丙基二苯基甲醇 [5785-66-0] M 224.3, m 86~87°C。用正己烷结晶。

环丙基甲基酮 [765-43-5] M 84.1, b 111.6~111.8°C/752mmHg, d 0.850, n 1.4242。用无水 CaSO_4 于 N_2 气氛下保存。真空重蒸。

环丙基甲酰氯 [4023-34-1] M 104.5, b 117.9~118.0°C/723mmHg, 119.5~119.6°C/760mmHg, d_4^{20} 1.142, n_D^{20} 1.453。若 IR 光谱显示有 OH 吸收峰, 证明一定是发生了水解反应, 生成酸。此情况下于 50°C 与草酰氯加热 2h, 或与 SOCl_2 加热 30min, 蒸除溶剂, 用 Dufton 柱蒸馏 3 次。于惰性气氛下保存, 最好于密封管中保存。强烈刺激物。若 (IR 显示) 无 OH 吸收峰则仅真空蒸馏即可, 如前法保存 [Jeffrey and Vogel *J Chem Soc* 1804 1948]。

环丙烷 [75-19-4] M 42.1, b -34°C。先用 HgSO_4 溶液洗, 再用 CaCl_2 干燥, 最后再用 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 干燥。

环丁胺 [2516-34-9] M 71.1, b 82~83°C/760mmHg, 83.2~84.2°C/760mmHg, d_4^{20} 0.839, n_D^{20} 1.437, pK^{25} 10.04 (50%EtOH 中 9.34)。用蒸气蒸馏法纯化。馏出物 (如 2L) 用 3mol/L HCl (90mL) 酸化, 真空蒸除溶剂至干燥。此盐酸盐用几毫升水处理, 用冰冷却, 缓慢分批加入 KOH 粒溶于少量水的糊状, 保持溶液冷却。油状胺从强碱性溶液中分离出来, 收集油, 用固体 KOH 干燥, 用带有真空套的 Vigreux 柱蒸馏, 接碱石灰管避免接触 CO_2 , 收集 79~83°C 的馏分, 用固体 KOH 干燥 2 天, 再与少量 KOH 粒重蒸 (b 80.5~81.5°C), 最好于干燥 N_2 气氛下蒸馏。可用 GLC (聚乙二醇, Teflon 柱, 72°C, 15psi, He 流速 102mL/min) 检测纯度。样品可均一显现, 但由于脱尾因此即使有水存在也无法判定。NMR (CCl_4 , TMS) 谱在低于 δ 1 无信号。其盐酸盐于约 δ 1.5~2.6 处有一个多重峰 (H 2,2,4,3,3,4,4), δ 3.8 有一个五重峰 (H 1), δ 4.75 处一个单峰 (NH_2) [Roberts and Chambers *J Am Chem Soc* 73 2509 1951]。其苯磺酰胺 m 85~86°C (MeOH 溶液结晶), 其苯甲酸衍生物 m 120.6~121.6°C [Roberts and Mazur *J Am Chem Soc* 73 2509 1951; Iffland et al. *J Am Chem Soc* 75 4044 1953; *Org Synth Coll Vol V* 273 1973]。

环丁砜 (四亚甲基砜) [126-33-0] $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$, M 120.2, m 28.5°C, b 153~154°C/18mmHg, 285°C/760mmHg, d 1.263, n 1.4820。商业产品是通过 1,3-丁二烯与二氧化硫的 DA 反应, 再用兰尼镍氢化得到。原则上其所含的杂质有水、3-砜、2-砜及 2-异丙基硫醚。本品用分子筛柱干燥, 用不锈钢螺旋填充柱减压蒸馏, 再用分子筛干燥, 蒸馏 [Crame et al. *J Am Chem Soc* 83 3678 1961; Coetzee *Pure Appl Chem* 49 211 1977]。

另一方法是, 在 50°C 搅拌条件下向其中加入少量的固体高锰酸钾直至 1h 内颜色仍保持不变。再逐滴加入甲醇除掉过量的高锰酸钾, 溶液过滤后通过离子交换柱除去钾离子, 再真空干燥。也可以用粒状氢氧化钾在真空中蒸馏。本品具有吸湿性 [参见 Sacco et al. *J Phys Chem* 80 749 1976; *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 73 1936 1977; 74 2070 1978; *Trans Faraday Soc* 62 2738 1966.]。Coetzee 已经综述了砜的纯化方法及杂质的除去 [Coetzee in *Recommended Methods of Purification of Solvents and Tests for Impurities*, Coetzee Ed. Pergamon Press, 1982]。

环丁酮 [1191-95-3] M 70.1, b 96~97°C, d 0.931, n_D^{25} 1.4189。用稀 KMnO_4 溶液处理, 分子筛干燥, 分馏。通过缩氨基脲来纯化, 然后使之再生, CaSO_4 干燥, 用锭绳柱蒸馏。或者, 用制备气相色谱法纯化 (聚乙二醇 20-M 柱, 80°C) (此步可除去丙酮)。

环丁烷羧酸 [3721-95-7] M 100.1, m 3~4°C, -5.4°C, b 84~84.5°C/10mmHg, 110°C/25mmHg, 135~138°C/110mmHg, 194°C/760mmHg, d_4^{20} 1.061, n_D^{20} 1.453, pK^{25} 4.79。溶于 HCO_3^- 溶液中, 用 HCl 酸化, 乙醚萃取后用水洗, Na_2SO_4 干燥, 浓缩溶液至很小体积, 再用玻璃螺旋柱蒸馏。其 *S*-苯磺酰胺 m 176°C (EtOH 结晶), 苯胺化物 m 112.5~113°C, 对甲苯胺化物 m 123°C [Payne and Smith *J Org Chem* 22 1680 1957; Kantaro and Gunning *J Am Chem Soc* 73 480 1951]。

环庚胺 [5452-35-7] M 113.2, b 50~52°C/11mmHg, 60°C/18mmHg, d_4^{20} 0.887, n_D^{20} 1.472, pK_{EtOH} 约 10.5 (H_2O), pK^{24} 9.99 (50%甲基溶纤剂溶液)。可通过转化为盐酸盐 m 242~246°C 纯化, 游离碱于 N_2 气氛下真空蒸馏 [Cope et al. *J Am Chem Soc* 75 3212 1953; Prelog et al. *Helv Chim Acta* 33 365 1950]。

环庚醇 [502-41-0] M 114.2, b 77~81°C/11mmHg, 185°C/760mmHg, d 0.951, n 1.477。纯化方法同环己醇。

1,3-环庚二烯 [4054-38-0] M 94.2, b 55°C/75mmHg, 72.5°C/150mmHg, 120~121°C/760mmHg, d_4^{20} 0.868, n_D^{20} 1.4972。纯化: 溶于乙醚, 用5% HCl 和水洗, $MgSO_4$ 干燥, 蒸除溶剂后残余物于干燥 N_2 气氛下用半微量柱蒸馏 (有起泡现象) [Cope et al. *J Am Chem Soc* 79 6287 1957; UV: Pesch and Friess *J Am Chem Soc* 72 5756 1950]。

环庚三烯 [544-25-2] M 92.1, b 114~115°C, d 0.895, n 1.522。碱洗后分馏。

环庚三烯酚酮 (托酚酮) [533-75-5] M 122.1, m 49~50°C, b 81~84°C/0.1mmHg, pK_1 -0.53 (质子化的羰基 CO, H_2SO_4 溶液), pK_2 6.67 (羟基 OH 为酸性)。本品用正己烷或石油醚结晶, 在 40°C/4mmHg 下升华。

环庚酮 [502-42-1] M 112.2, b 105°C/80mmHg, 172.5°C/760mmHg, d 0.952, n^{24} 1.4607。与 $KMnO_4$ 溶液振摇以除去在 230~240nm 有吸收的物质, 再用 Linde 13X 分子筛干燥, 分馏。

环庚烷 [291-64-5] M 98.2, b 114.4°C, d 0.812, n 1.4588。 N_2 气氛下与 Na 蒸馏。

环癸酮 [1502-06-3] M 154.2, m 21~24°C, 100~102°C/12mmHg。真空升华法纯化。

α -环糊精水合物 [10016-20-3] M 972.9, $m > 280^\circ C$ (分解), $[\alpha]_{D}^{20} + 175^\circ$ (c 10, H_2O)。见第6章条目。

β -环糊精水合物 [7585-39-9; 68168-23-0] M 1135.0, $m > 300^\circ C$ (分解), $[\alpha]_{D}^{20} + 170^\circ$ (c 10, H_2O)。见第6章条目。

环己胺 [108-91-8] M 99.2, b 134.5°C, d 0.866, d^{25} 0.863, n 1.456, pK^{25} 10.63。用 $CaCl_2$ 或 $LiAlH_4$ 干燥, 再与 BaO, KOH 或 Na 于 N_2 气氛下蒸馏。亦可通过转化为盐酸盐纯化, 用水结晶数次, 再加碱释放胺, 于 N_2 气氛下分馏。

环己醇 [108-93-0] M 100.2, m 25.2°C, b 161.1°C, d 0.946, n 1.466, n^{25} 1.437, n^{30} 1.462。与新烧的 CaO 回流, 或用 Na_2CO_3 干燥, 再分馏。加 Na 重蒸。在干燥气氛下由熔融态分离结晶以进一步纯化。过氧化物和醛杂质的去除: 用硫酸亚铁和水预洗, 再于 N_2 气氛下用短分馏柱与 2,4-二硝基苯肼蒸馏 (与水形成共沸混合物)。干燥的环己醇非常易吸湿。

1,2-环己二胺四乙酸 (H_2O ; CDTA) [13291-61-7] M 364.4, pK_1 1.34, pK_2 3.20, pK_3 5.75 (6.12), pK_4 9.26 (12.35)。溶于 NaOH 溶液中得二钠盐, 再加入 HCl 使之沉淀。滤出游离酸, 加入蒸馏水煮沸以除去痕量 HCl [Bond and Jones *Trans Faraday Soc* 55 1310 1959]。用水重结晶, 真空干燥。

1,3-环己二酮 [504-02-9] M 112.1, m 107~108°C。用 * 苯结晶。

1,4-环己二酮 [637-88-7] M 112.1, m 76~77°C, 78°C, 79.5°C, 79~80°C, b 130~133°C/20mmHg, d_4^{21} 1.0861, n_D^{101} 1.4576。先用水, 再用 * 苯结晶, 亦可用 $CHCl_3$ /石油醚或乙醚重结晶。可减压蒸馏纯化, 所得的淡黄色馏出物再用 CCl_4 重结晶 (14.3g/100mL), m 77~79°C。其二缩氨基脲 m 231°C, 二脞盐酸盐 m 150°C (MeOH-* 苯结晶), 双-2,4-二硝基苯脞 m 240°C (硝基苯结晶) [Org. Syn. Coll. Vol. V 288 1973; IR: LeFevre and LeFevre *J Chem Soc* 3549 1956]。

1,4-环己二酮单缩乙二醇 (1,4-二氧杂螺[4.5]癸-8-酮) [4746-97-8] M 156.2, m 70~73°C, 73.5~74.5°C。

用石油醚重结晶，若蒸馏会缓慢升华。亦可通过如下方法纯化：先溶于乙醚，再加入石油醚（ b 60~80℃）直至溶液浑浊，冷却 [Gardner et al. *J Am Chem Soc* 22 1206 1957; Britten and Lockwood *J Chem Soc Perkin Trans 1* 1824 1974]。

1,2-环己二酮二肟 [492-99-9] M 142.2, m 189~190℃, pK_a^{25} 10.68, pK_a^{25} 11.92。用乙醇/水结晶，于 40℃ 真空干燥。

1,3-环己二烯 [592-57-4] M 80.1, b 83~84℃/760mmHg, d_4^{20} 0.840, n_D^{20} 1.471。用 $NaBH_4$ 蒸馏。

1,4-环己二烯 [628-41-1] M 80.1, b 83~86℃/714mmHg, 88.3℃/741mmHg, 86~88℃/760mmHg, 88.7~89℃/760mmHg, d_4^{20} 0.8573, n_D^{20} 1.4725。用 $CaCl_2$ 干燥， N_2 气氛下真空蒸馏 [Hückel and Wörfel *Chem Ber* 88 338 1955; Giovannini and Wegmüller *Helv Chim Acta* 42 1142 1959]。

环己基苯 [827 52 1] M 160.3, f 6.8℃, b 237~239℃, d 0.950, n 1.5238。分馏纯化，分步冷冻。

1-环己基-5-甲基四唑 [7707-57-5] M 162.2, m 124~124.5℃。用绝对 EtOH 结晶，再于 115℃ Hg/3mmHg 升华。

环己基硫醇 [1569-69-3] M 116.2, b 38~39℃/12mmHg, 57℃/23mmHg, 90℃/100mmHg, 157℃/763mmHg, d_4^{20} 0.949, n_D^{20} 1.493, pK_{ES} 约 10.8。可能杂质为硫化物和二硫化物。可通过转化为 Na 盐纯化：溶于 10% NaOH 溶液中，用乙醚萃取硫化物和二硫化物，再于冷却和 N_2 气氛下用 HCl 酸化溶液，乙醚萃取， $MgSO_4$ 干燥，蒸除溶剂后真空蒸馏（ b 41℃/12mmHg）。硫化物 b 41℃/12mmHg, $n_D^{18.5}$ 1.5162，二硫化物 b 110~112℃/0.2mmHg, $n_D^{18.5}$ 1.5557。Hg-硫醇盐 m 77~78℃（EtOH 结晶得针状晶体）[Naylor *J Chem Soc* 1532 1947]。

1-环己基乙胺 [S(+): 17430 98 7; R(-): 5913 13 3] M 127.2, b 177~178℃/760mmHg, d_4^{20} 0.866, n_D^{20} 1.446, $[\alpha]_D^{15}$ (—) 和 (+) 3.2° (纯), pK_{ES} 约 10.6。转化为酒石酸氢盐（ m 172℃）纯化，再用强碱分解，用乙醚萃取，KOH 干燥，过滤，蒸除溶剂、蒸馏。其盐酸盐 m 242℃（EtOH-Et₂O 结晶）， $[\alpha]_D^{15}$ -5.0°（ c 10, H₂O; (+)-胺）。草酸盐 m 132℃（水结晶）。(±)-碱 b 176~178℃/760mmHg, 盐酸盐 m 237~238℃ [Reihlen, Knöpfle and Sapper *Justus Liebigs Ann Chem* 532 247 1938; *Chem Ber* 65 660 1932]。

环己酮 [108-94-1] M 98.2, f -16.4℃, b 155.7℃, d 0.947, n^{15} 1.452, n 1.451, pK_a^{25} -6.8 (H₂SO₄ 溶液), pK_a^{25} 11.3 (烯醇), 16.6 (酮)。用 $MgSO_4$ 、 $CaSO_4$ 、 Na_2SO_4 或 Linde 13X 分子筛干燥，再蒸馏。环己醇及其他可氧化的杂质可用铬酸或稀 $KMnO_4$ 处理除去。更彻底的纯化方法可能为：将其转化为硫酸氢盐加成化合物或缩氨基脲，再用 Na_2CO_3 分解，蒸气蒸馏 [例如：将等重的硫酸氢盐加成物（用水结晶）和 Na_2CO_3 溶于热水，蒸气蒸馏后，馏出物用 NaCl 饱和，用 * 苯萃取，干燥，蒸除溶剂，再蒸馏]。

环己酮苯脲 [946-82-7] M 173.3, m 77℃。用 EtOH 结晶。

环己酮肟 [100-64-1] M 113.2, m 90℃。用水或石油醚（ b 60~80℃）结晶。

环己烷 [110-82-7] M 84.2, f 6.6℃, b 80.7℃, d_4^{20} 0.77410, n 1.42623, n^{25} 1.42354。通常用浓硫酸洗至洗出液无色，再用水、 Na_2CO_3 溶液或 5% NaOH 洗，最后用水洗至中性，然后用 P_2O_5 、Linde 4A 分子筛， $CaCl_2$ 或 $MgSO_4$ 干燥，再用 Na 干燥，蒸馏。环己烷用 Na、 CaH_2 、 $LiAlH_4$ （亦可除去过氧化物），Na/K 合金或 P_2O_5 回流并蒸馏。痕量 * 苯可通过新鲜加热的硅胶柱除去，此步可使材料适用于紫外和红外光谱（测定）。若环己烷中含有大量 * 苯，其中大部分可通过用硝酸（30mL 浓硝酸和 70mL 浓硫酸的冷混合物）预处理除去（可将 * 苯转化为硝基苯）。将不纯的环己烷和硝化的酸置于冰浴中剧烈搅拌 15min，1h 内温热至 25℃，倾析出环己烷，用 25% NaOH 洗数次，再用水洗， $CaCl_2$ 干燥，与 Na 蒸馏。含羰基杂质的去除参见

氯仿条目。其他纯化方法包括通过活性氧化铝柱和用部分冷冻法反复结晶。小量产品可通过色谱法纯化：Dowex 710-Chromosorb W 气液色谱柱。

快速纯化方法：蒸馏，舍弃初馏物，馏出物用1级氧化铝（50g/L）或4A分子筛保存。

4-环己烷丁酸 [4441-63-8] M 170.3, m 31°C, 26.5~28.5°C, b 136~139°C/4mmHg, 169°C/20mmHg, 188.8°C/46mmHg, pK^{25} 4.95。用 Vigreux 柱蒸馏，晶状馏出物用石油醚重结晶。其 *S*-苄硫脲盐 m 154~155°C（EtOH 结晶）[*Acta Chem Scand* 9 1425 1955; English and Dayan *J Am Chem Soc* 72 4187 1950]。

环己烷羧酸乙酯 [3289-28-9] M 156.2, b 76~77°C/10mmHg, 92~93°C/34mmHg, d 0.960, n 1.420。用 1mol/L NaOH 溶液和水洗， Na_2SO_4 干燥，蒸馏。

环己烯 [110-83-8] M 82.2, b 83°C, d 0.810, n 1.4464, n_D^{25} 1.4437。过氧化物的去除：用稀的酸化硫酸亚铁或 $NaHSO_3$ 溶液洗，再用蒸馏水洗， $CaCl_2$ 或 $CaSO_4$ 干燥，于 N_2 气氛下蒸馏；或者，通过氧化铝柱，与 Na 丝或硬脂酸铜回流（再与 Na 蒸馏）。二烯的去除：与马来酸酐回流后减压蒸馏。用 0.1mol MeMgI 的 40mL 乙醚溶液处理，以除去痕量的氧化杂质。其他纯化方法包括：用 NaOH 溶液洗，干燥，用铈绳柱于 N_2 气氛下蒸馏；与 CaH_2 重蒸；用 Na 丝保存；于 N_2 气氛下通过氧化铝柱后立即使用。氩气氛下于冰箱中保存 [Woon et al. *J Am Chem Soc* 108 7990 1986; Wong et al. *J Am Chem Soc* 109 3428 1987]。

(±)-2-环己烯-1-醇（3-羟基环己烯）[822-67-3] M 242.2, b 63~65°C/12mmHg, 65~66°C/13mmHg, 67°C/15mmHg, 74°C/25mmHg, 85°C/35mmHg, 166°C/760mmHg, d_4^{20} 0.9865, n_D^{20} 1.4720。用短 Vigreux 柱蒸馏纯化。其 2,4-二硝基苯甲酰衍生物 m 120.5°C，苯脲酯 m 107°C [Org Synth 48 18 1968; Cook *J Chem Soc* 1774 1938; Deiding and Hartman *J Am Chem Soc* 75 3725 1953]。

环壬酮 [3350-30-9] M 140.2, m 142.0~142.8°C, b 220~222°C。于 0.05~0.1mmHg 压力下多次升华。

环三亚甲基三硝胺（RDX; 1,3,5-三硝基六氢-1,3,5-三嗪）[121-82-4] M 222.2, m 203.8°C（分解）。用丙酮结晶。爆炸物。

环十二烷基胺 [1502-03-0] M 183.3, m 27~29°C, b 140~150°C/约 18mmHg, 280°C/760mmHg, pK 9.62（80%甲基溶剂）。可通过（转化为）盐酸盐 m 274~275°C（EtOH 结晶）或苦味酸盐 m 232~234°C 纯化，游离碱用水泵真空蒸馏 [Prelog et al. *Helv Chim Acta* 33 365 1950]。

环十四烷 [295-17-0] M 192.3, m 56°C。用 EtOH 溶液重结晶 2 次，再于真空升华 [Dretloff et al. *J Am Chem Soc* 109 7797 1987]。

环十四烷酮 [3603-99-4] M 206.3, m 25°C, b 145°C/10mmHg, d 0.926, n 1.480。转化为缩氨基脲，用 EtOH 重结晶，再水解释放出环十四烷酮 [Dretloff et al. *J Am Chem Soc* 109 7797 1987]。

环十五烷内酯（1-氧杂环十六烷-2-酮；十五酸- ω -内酯；15-羟基十五酸内酯）[106-02-5] $C_{15}H_{28}O_2$, M 240.4, m 34~36°C, 37~37.5°C, 37~38°C, b 102~103°C/0.03mmHg, 112~114°C/0.2mmHg, 137°C/2mmHg, 169°C/10~11mmHg, d (d_4^{20}) 0.9401。本品在 -15°C 条件下用四份的甲醇重结晶 [Hundiereker and Erlbach *Chem Ber* 80 135 1947; Galli and Mandolini *Org Synth* 58 100 1978; Demole and Enggist *Helv Chim Acta* 11 2318 1978]。

环十五烷酮 [502-72-7] M 224.4, m 63°C。升华比用 EtOH 溶液结晶更好。

环戊胺 [1003-03-8] M 85.2, m -85.7°C, b 106~108°C/760mmHg, 108.5°C/760mmHg, d_4^{20} 0.869, n_D^{20} 1.452, pK^{25} 10.65（50%EtOH 中 pK^{25} 4.05）。产物可能含水或 CO_2 （氨基甲酸盐形式）。用 KOH 颗粒干

燥,再用少量 KOH 颗粒蒸馏。在干燥、无 CO_2 的气氛下保存于暗处。通过其硫氰酸盐 (m 94.5°C) 表征。其苯磺酰衍生物 m 68.5~69.5°C [Roberts and Chambers *J Am Chem Soc* 73 5030 1951; Bollinger et al. *J Am Chem Soc* 75 1729 1953]。

1,3-环戊二酮 [3859-41-4] M 98.1, m 149~150°C, 151~152.5°C, 151~154°C, 151~153°C。用索氏提取器纯化 (CHCl_3 提取)。蒸除 CHCl_3 后残余物用 EtOAc 重结晶和/或于 120°C/4mmHg 下升华。在水中显酸性, $\text{p}K_a$ 值为 4.5 [IR; Boothe et al. *J Am Chem Soc* 75 1732 1953; DePuy and Zaweski *J Am Chem Soc* 81 4920 1959]。

环戊二烯 [542-92-7] M 66.1, b 41~42°C。用 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 干燥,蒸馏。

环戊基腈 [4254-02-8] M 95.2, m -75.2°C, -76°C, b 43~44°C/7mmHg, 50~62°C/10mmHg, 67~68°C/14mmHg, 74.5~75°C/30mmHg, d_4^{20} 0.912, n_D^{20} 1.441。溶于乙醚中,用饱和 K_2CO_3 溶液充分洗, MgSO_4 干燥,用 10cm Vigreux 柱蒸馏 [McElvain and Stern *J Am Chem Soc* 77 457 1955; Bailey and Daly *J Am Chem Soc* 81 5397 1959]。

环戊酮 [120-92-3] M 84.1, b 130~130.5°C, d 0.947, n 1.4370, n_D^{25} 1.4340。与 KMnO_4 溶液振摇以除去于 230~240nm 有吸收的物质。用 Linde 13X 分子筛干燥,分馏。亦可通过转化为 NaHSO_3 加合物纯化,用 EtOH/水 (4:1) 结晶 4 次后,加入到等重的 Na_2CO_3 热的水溶液使其分解。游离环戊酮通过蒸气蒸馏从溶液中蒸出,馏出物用 NaCl 饱和,用 * 苯萃取,干燥、蒸除溶剂;余物蒸馏 [Allen, Ellington and Meakins *J Chem Soc* 1909 1960]。

环戊烷 [287-92-3] M 70.1, b 49.3°C, d 0.745, n 1.40645, n_D^{25} 1.4340。通过 2 次活性硅胶 (小心干燥和脱气) 柱以除去环戊烯。

环戊烯 [142-29-0] M 68.1, b 45~46°C, d 0.772, n 1.4428。与硬脂酸铜回流以除去过氧化物。再加 Na 分馏。色谱法纯化 (Dowex 710-Chromosorb W GLC 柱)。可用纯化环己烯的方法。亦可用 1mol/L NaOH 溶液和水洗。用无水 Na_2SO_4 干燥,于 N_2 气氛下与 NaOH 粉末蒸馏,用前通过中性氧化铝柱 [Woon et al. *J Am Chem Soc* 108 7990 1986]。于干燥 N_2 气氛下用 Vigreux 柱与熔融的 NaOH 蒸馏,用前再通过活性中性氧化铝柱 [Wong et al. *J Am Chem Soc* 109 3428 1987]。

1-环戊烯-1,2-二酸酐 [3205-94-5] M 138.1, m 42~54°C, 46~47°C, b 130°C/5mmHg, 133~135°C/5mmHg, n_D^{20} 1.497。若 IR 光谱显示有 OH 吸收峰,证明产物发生了水解反应,生成二酸 (m 178°C)。此情况下可与适量 Ac_2O 回流 30min,蒸除 Ac_2O ,再真空蒸馏,馏出物冷却后凝固,可用 EtOAc-己烷 (1:1) 重结晶。由于生成了酸酐使二酸蒸馏时不分解。其二甲酯 m 120~125°C/11mmHg [Askain *Chem Ber* 98 2322 1965]。

1,3,5,7-环辛四烯 [629-20-9] M 104.2, b 141~141.5°C, d 1.537, n_D^{25} 1.5350。纯化:将 3mL 产品与 20mL 10% AgNO_3 溶液振摇 15min,滤出 AgNO_3 沉淀,将之溶于水中,加入到冷的浓氨水中使环辛四烯再生,然后真空分馏,馏出物中加分子筛于 0°C 保存。用前通过干燥氧化铝柱 [Broadley et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 373 1986]。

环辛酮 [502-49-8] M 126.2, m 42°C。用 Linde 13X 分子筛干燥后升华纯化。

环氧丙醇 (2-环氧乙烷甲醇) [*RS*-(±)-556-52-5; *R*-(+)-57044-25-4; *S*-(−)-60456-23-7] M 74.1, b 61~62°C/15mmHg, d 1.117, n 1.433 (±), b 49~50°C/7mmHg, 66~67°C/19mmHg, $[\alpha]_D^{20}$ -15° (纯的) (*S*-异构体,也可在聚合物方面利用), b 56~56.5°C/11mmHg, d 1.117, n 1.429, $[\alpha]_D^{20}$ +15° (纯的)。本品通过精馏来纯化,其 4-硝基苯甲酸盐 m 56°C (±); m 60~62°C, $[\alpha]_D^{20}$ -37.9° (c 3.38 CHCl_3) 对 *R*-(−)-异

构体, [106268-95-5]; m 60~62°C, $[\alpha]_D^{20} +38^\circ$ (c 1, CHCl_3); 对 S-(+) 异构体, m 60~62°C, $[\alpha]_D^{20} +38^\circ$ (c 1, CHCl_3) [115459-65-9], 用乙醚或乙醚/石油醚 (b 40~60°C) 重结晶 [S-异构体; Burgos et al. *J Org Chem* **52** 4973 1987; Sowden and Fischer *J Am Chem Soc* **64** 1291 1942]。

1,2-环氧丁烷 [106-88-7] M 72.1, b 66.4~66.6°C, d 0.837, n 1.3841。用 CaSO_4 干燥, 用 126cm 长玻璃螺旋柱分馏。初馏分含有水共沸物。

环氧环己烷 [286-20-4] M 98.2, b 131~133°C/760mmHg, d_4^{20} 0.971, n_D^{20} 1.452。用高效柱分馏。主要杂质可能为水。用 MgSO_4 干燥, 过滤, 蒸馏数次 (b 129~134°C/760mmHg)。残余物有时会难以从蒸馏瓶除去。为避免此难点, 可加入少量 NaCl 和硅藻土研磨混合物 (1:1) 使残渣粉碎, 若加入水效果更好 [Org Synth Coll Vol I 185 1948]。

环氧环辛烷 [(1*r*,8*c*)-9-氧杂双环[6.1.0]壬烷] [286-62-4] M 126.7, m 56~57°C, 57.5~57.8°C, 50~60°C, b 85~88°C/17mmHg, 82.5°C/22mmHg, 90~93°C/37mmHg, 189~190°C/760mmHg。可于真空蒸馏, 凝固的馏出物可在低于 50°C 真空升华。有特殊气味 [IR; Cope et al. *J Am Chem Soc* **74** 5884 1952, **79** 3905 1957; Reppe et al. *Justus Liebigs Ann Chem* **560** 1 1948]。

环氧氯丙烷 [106-89-8] M 92.5, b 115.5°C, n 1.438, d 1.180。与其质量 1/4 的 CaO 常压蒸馏, 气浴加热, 然后倾析出液体, 分馏。

环氧乙烷 [75-21-8] M 44.0, b 13.5°C/746mmHg, d^{10} 0.882, n_D^{20} 1.3597。用 CaSO_4 干燥, 再与碎 NaOH 蒸馏, 亦可将环氧乙烷气体通过含 NaOH 固体的塔来纯化。

黄蝶呤 (2-氨基-4,6-二羟基蝶呤)。

黄夹竹桃苷 [11018-93-2] M 858.9, m 变软在 194°C, m 210°C。本品用异丙醇结晶得三水化合物, 在 100°C/10mmHg 下干燥得半水化合物 (吸水性非常强)。

黄尿酸 (5,8-二羟基喹啉-2-羧酸) [59-00-7] M 205.2, m 286°C, 290~295°C (dec), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 1.5, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 4.9, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 9.8。向该产品的 2mol/L 的热氨溶液中 (活性炭脱色) 加入两倍量的甲酸, 得到沉淀, 过滤, 在真空约 80°C 下黑暗中干燥。UV(H_2O) λ_{max} nm($\epsilon \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 243 (30000) 和 342 (6500)。其甲酯 m 262°C (甲醇结晶)。

黄嘌呤核苷 [9-(β -D-核糖基)嘌呤-2,6(1*H*,3*H*)-二酮] [5968-90-1] M 320.3, $[\alpha]_D^{20} -53^\circ$ (c 8, 0.3mol/L NaOH), $\text{pK}_1^{25} < 2.5$, pK_2^{25} 5.67, pK_3^{25} 12.85。本品用乙醇或水 (二水合物) 结晶。

黄色腺苷 [1324-63-6] M 770.7, m 195°C, $[\alpha]_D^{20} +3.75^\circ$ (EtOH)。本品用乙醇和异丙醇的混合物进行结晶, 空气下干燥, 再在 110°C 下干燥几个小时。

黄体酮 [孕(甾)酮] [57-83-0] $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$, M 314.5, m 128.5°C, $[\alpha]_D^{20} +220^\circ$ (c 2, 1,4-二氧杂环己烷)。本品用乙醇结晶纯化, 当用石油醚结晶时, 其 m 为 121°C, λ_{max} 为 240nm, $\lg \epsilon$ 4.25 (乙醇中)。

黄酮 (2-苯基-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮) [525-82-6] M 222.3, m 100°C。用石油醚结晶。

黄樟脑 (4-丙烯基-1,2-亚甲基二氧代苯) [94-59-7] $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, M 162.1, m 约 11°C, b 69~70°C/1.5mmHg, 104~105°C/6mmHg, 231.5~232°C/760mmHg, 235~237°C/760mmHg, d (d_4^{20}) 1.0993, n (n_D^{20}) 1.53738。本品先用低沸点的石油醚在低温下重结晶一遍后再分馏纯化 [IR; Briggs et al. *Anal Chem* **29** 904 1957; UV; Patterson and Hibbert *J Am Chem Soc* **65** 1962 1943.]。其从甲苯中获得的马来酸酐加合物黄

色晶体的 m 为 257°C [Hickey *J Org Chem* **13** 443 1948], 从氯仿中可得到其苦味酸盐的橙红色晶体 [Bairland Magrath *J Am Chem Soc* **58** 1451 1936]。

磺胺 (对氨基苯磺酰胺) [63-74-1] $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, M 172.2, m 166°C , pK_1 2.30, pK_2 10.26。本品用水或乙醇结晶。

磺胺吡啶 [144-83-2] M 349.2, m 193°C , pK^{20} 8.64。本品用 96% 丙酮结晶, 在 90°C 条件下干燥。

磺胺二甲嘧啶 [57-68-1] $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$, M 278.3, m $198\sim 200^{\circ}\text{C}$, pK_1 2.65, pK_2 7.4。本品用 1,4-二氧杂环己烷结晶。

磺胺胍 (磺胺脒) [57-67-0] $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_5\text{OS}$, M 214.2, m $189\sim 190^{\circ}\text{C}$, pK_1 0.48, pK_2 2.75。本品用热水结晶纯化, 每克需 7mL 水。

磺胺酸 (对氨基苯磺酸) [121-57-3] $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$, M 173.2, $\text{pK}_1^{25} < 1$, pK_2^{25} 3.23。本品用沸水结晶, 得到其二水合物。在 105°C 干燥 2~3h, 再用 90% 硫酸于真空干燥器中干燥。

5-磺基水杨酸 [5965-83-3] $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$, M 254.2, m $108\sim 110^{\circ}\text{C}$, $\text{pK}_1^{25} < 0$, pK_2^{25} 2.67, K_3^{25} 11.67。本品用水结晶。也可将其转化为单钠盐后再用水结晶, 晶体用少量水洗净, 再用乙醇及乙醚洗涤, 酸化得到游离酸。

灰黄霉素 [126-07-8] M 352.8, m 220°C , $[\alpha]_D^{25} + 365^{\circ}$ (c 1, 丙酮)。本品用 * 苯结晶。

茴香醚 (苯甲醚) [100-66-3] M 108.1, f -37.5°C , b $43^{\circ}\text{C}/11\text{mmHg}$, $153.8^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d^{15} 0.9988, n^{25} 1.5143, $\text{pK}^0 - 6.61$ (H_2SO_4 溶液)。与 1/2 体积量的 2mol/L NaOH 振摇, 得乳状液, 待分层; 重复此过程 3 次, 然后用水洗 2 次, CaCl_2 干燥, 过滤, Na 丝干燥, 最后加入新鲜 Na 在 N_2 气氛下蒸馏, Dean-Stark 阱, 取不浑浊样品 [Caldin, Parbov, Walker and Wilson *J Chem Soc, Faraday Trans 1* **72** 1856 1976]。

用 CaSO_4 或 CaCl_2 干燥, 或者加 Na 或 BaO 与 FeSO_4 晶体回流, 或通过氧化铝柱。痕量苯酚可通过预先与 2mol/L NaOH 振摇, 再用水洗除去, 也可用区域提纯法纯化。

茴香醛 (对甲氧基苯甲醛) [123-11-5] M 136.2, m -1°C , b $249^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, $89\sim 90^{\circ}\text{C}/2\text{mmHg}$, d 1.119, n 1.576。依次用饱和 NaHCO_3 溶液和水洗, 蒸气蒸馏, 馏出物用乙醚提取, MgSO_4 干燥, N_2 气氛下真空蒸馏。在暗处于 N_2 气氛下存于玻璃安瓿中。

混合庚烷 (Skellysolve D), b 为 $75\sim 115^{\circ}\text{C}$ 。

混合辛烷 (Skellysolve E), b 为 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。

肌氨酸 (*N*-甲基甘氨酸) [107-97-1] $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, M 89.1, m $212\sim 213^{\circ}\text{C}$ (分解), pK_1^{20} 2.12, pK_2^{20} 10.19。本品用绝对乙醇结晶。

t-肌醇 (环己六醇) [87-89-8] M 180.2, m 228°C 。见第 6 章。

肌醇一磷酸盐 [15421-51-9] M 260.1, m $195\sim 197^{\circ}\text{C}$ (dec)。本品用水和乙醇结晶。

肌酸水合物和肌酸 见第 6 章条目。

吉拉德氏试剂 T (2-胍基-*N,N,N*-三甲基-2-氧代乙基氯化铵) [123-46-6] M 167.6, m 192°C 。本品用无水乙醇结晶 (稍微分解), 有轻微的气味。在塞紧的容器中保存, 因为其是吸水性强。

己二胺 [124-09-4] M 116.2, m 42℃, b 46~47℃/1mmHg, 84.9℃/9mmHg, 100℃/20mmHg, 204~205℃/760mmHg, pK_1^{25} 10.24, pK_2^{25} 11.02。本品在氮气下结晶, 真空升华。

己二胺二盐酸盐 [6055-52-3] M 189.2, m 248℃。本品用水或乙醇结晶。

己二醇 [629-11-8] M 118.2, m 41.6℃, 43~45℃, b 134℃/10mmHg, 250℃, n 1.458。本品通过熔化或用水逐步结晶, 真空蒸馏。

1,2-己二醇 [6920-22-5] M 118.2, b 214~215, d 0.951, n 1.442。本品进行精馏。

己二腈 (1,4-二氰基丁烷) [111-69-3] M 108.14, m 2.4℃, b 123℃/0.5mmHg, 153℃/6mmHg, 175℃/26mmHg, 184℃/30mmHg, 295℃/760mmHg, d_4^{20} 0.9396, n_D^{20} 1.4371。加 P_2O_5 和 $POCl_3$ 回流, 分馏, 再用高效柱分馏。此液体有毒, 为刺激物 [Chem Ber 67 1770 1934; Justus Liebigs Ann Chem 596 127 1955; Can J Chem 34 1662 1956; J Am Chem Soc 62 228 1940]。

己二酸 [124-04-9] M 146.1, m 154℃, pK_1^{25} 4.44, pK_2^{25} 5.45。用作容积标准溶液, 产品用热水 (加入少量骨炭) 结晶 1 次, 于 120℃ 干燥 2h, 再用丙酮重结晶, 于 120℃ 干燥 2h。其他纯化方法包括: 用乙酸乙酯和丙酮/石油醚结晶后, 熔化后过滤, 由熔融结晶, 再于真空中初蒸馏。

己二酸二甲酯 [627-93-0] M 174.2, m 9~11℃, b 109℃/10mmHg, 121~123℃/20mmHg, 235℃/760mmHg, d_4^{20} 1.0642, n_D^{20} 1.4292。溶于 Et_2O , 用 $NaHCO_3$ 和水洗, $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 蒸馏数次直至 IR 和 NMR 谱图与结构一致 [Lorette and Brown J Org Chem 24 261 1959; Hoffmann and Weiss J Am Chem Soc 79 4759 1957]。

1,5-己二烯 [592-42-7] M 82.2, b 59.6℃, d 0.694, n 1.4039。本品用 $NaBH_4$ 蒸馏。

己基三甲基溴化铵 [2650-53-5] M 224.3, m 186℃。本品用丙酮重结晶, 该盐非常易潮解 [McDowell and Kraus J Am Chem Soc 73 2170 1951]。

ϵ -己内酰胺 (氮杂环庚烷-2-酮; 2-氮杂环庚酮; 2-氧代六亚甲基亚胺) [105-60-2] M 113.2, m 70℃, 70.5~71.5℃, 70~71℃, 262.5℃/760mmHg。减压蒸馏, 用丙酮或石油醚结晶, 蒸馏。用区域熔融法纯化。非常吸湿。可加少量 $NaOH$ (0.2g/L)、 Na_2CO_3 或 $NaBO_2$, 以避免直接与空气接触变色。用 185mL 石油醚 (b 70℃) 和 30mL 2-甲基-2-丙醇混合物、丙酮或石油醚结晶。减压蒸馏, N_2 气氛下保存 [Synthesis 614 1978]。

1-己炔 [693-02-7] M 82.2, b 12.5℃/75mmHg, 71℃/760mmHg, d 0.7156, n 1.3989。本品在 $NaBH_4$ 下蒸馏来除去过氧化物。加入钠存放 24h, 接着减压精馏。其也可真空下多次用新活化的 4A 分子筛干燥, 接着真空下加入 Na/K 合金, 精馏前搅拌 1h。

2-己炔 [764-35-2] M 82.2, b 83.8℃/760mmHg, d 0.73146, n 1.41382。纯化方法类似于上面的 1-己炔。

3-己炔 [928-49-4] M 82.2, b 81℃/760mmHg, d 0.7231, n 1.4115。纯化方法类似于上面的 1-己炔。

己酸 [142-62-1] M 116.2, b 205.4℃, d 0.925, n 1.417, pK^{25} 4.85。用 $MgSO_4$ 干燥, 与 $CaSO_4$ 分馏。

己酸甲酯 [106-70-7] M 130.2, b 52℃/15mmHg, 150℃/760mmHg, d 0.885, n 1.410。本品使用之前通过氧化铝提纯。

己烷和庚烷 (Skellysolve H), b 为 69~96℃。

1-己烯 [592-41-6] M 84.2, b 63°C, d 0.674, n 1.388。本品先在 Na/K 合金下搅拌至少 6h, 接着在氮气下加钠进行精馏。

季铵氯化物 336 (甲基三辛基氯化铵) [5137-55-3] M 404.2, d 0.884。将产品的 30% (体积分数) * 苯溶液用等体积的 1.5mol/L HBr 洗 2 次 [Petrov and Allen *Anal Chem* 33 1303 1961]。纯化: 将 50g 产品溶于 100mL $CHCl_3$, 与 200mL 20% 的 NaOH 溶液振摇 10min, 再与 200mL 20% 的 NaCl 溶液振摇 10min, 用少量水洗, 用干燥滤纸过滤 [Adam and Pribil *Talanta* 18 733 1971]。

季戊四醇 [115-77-5] $C_5H_{12}O_4$, M 136.2, m 260.5°C。将本品在等体积的甲醇中回流一段时间后冷却, 所得的沉淀在 90°C 条件下干燥, 再在稀盐酸中结晶, 200°C 真空升华纯化。

季戊四醇四硝酸酯 [78-11-5] $C_5H_8N_4O_{12}$, M 316.2, m 140.1°C。本品可用丙酮或丙酮/乙醇混合溶剂进行结晶纯化。本品具有爆炸性。

季戊四醇四乙酸酯 [597-71-7] $C_{13}H_{20}O_8$, M 304.3, m 78~79°C。本品用热水结晶, 过滤后, 用冷水洗至无乙酸的味道。

季戊四醇月桂酸酯 [13057-50-6] $C_{43}H_{100}O_8$, M 864.6, m 50°C。本品用石油醚结晶。

6-甲氨基嘌呤 [443-72-1] M 149.2, $m > 300^\circ C$, 312~314°C (dec), $pK_1^{20} < 1$, pK_2^{20} 4.15, pK_3^{20} 10.02。本品最好的提纯方法是用 500mL 水和 1.2g 活性炭脱色重结晶出 2g 该物质 [紫外: Albert 和 Brown *J Chem Soc* 2060 1954; 紫外: Mason *J Chem Soc* 2071 1954]; 也可参考 [Elion et al. *J Am Chem Soc* 74 411 1952]。苦味酸盐熔点 265°C (257°C) [Bredereck et al. *Chem Ber* 81 307 1948]。

甲胺 (气体) [74-89-5] M 31.1, b -7.55°C/719mmHg, pK^{25} 10.62。本品用钠或氧化钡干燥。

甲胺盐酸盐 [593-51-1] M 67.5, m 231.8~233.4°C, b 225~230°C/15mmHg, pK^{25} 10.62。本品用正丁醇、无水乙醇或者三氯甲烷的乙醇溶液结晶。用三氯甲烷洗涤以除去痕量的盐酸二甲胺。先用硫酸在真空下干燥, 再用五氧化二磷干燥。因为其易潮解所以保存在有五氧化二磷的干燥器内。

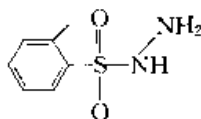
甲苯 [108-88-3] M 92.1, b 110.6°C, d^{10} 0.87615, d^{25} 0.86231, n 1.49693, n^{25} 1.49413。用 $CaCl_2$ 、 CaH_2 或 $CaSO_4$ 干燥, 更进一步的干燥是加钠、 P_2O_5 或 CaH_2 。其可以在钠或 P_2O_5 中精馏。如果不需要特别纯化, 甲苯中可能含有甲基噻吩和其他含硫的杂质。这些可以通过加入浓硫酸振荡来除掉, 但是温度必须保持在 30°C 以下, 避免甲苯的磺化。典型的处理过程: 向甲苯中加入浓硫酸 (100mL/L) 振荡两次, 水洗一次, 5% $NaHCO_3$ 溶液或 NaOH 溶液洗一次, 再用水洗一次, 接着用 $CaSO_4$ 或 P_2O_5 干燥, 最后在 P_2O_5 或过量 $LiAlH_4$ 中回流 30min 后蒸馏。另一种方法是用 $NaHCO_3$ 代替来处理, 在 1% 钠汞齐下回流, 硫化物通过在甲苯中加汞长时间的振荡来除去, 或在 $AlCl_3$ 中蒸馏两次, 蒸馏物用水洗, K_2CO_3 干燥, 加入钠丝来保存。另一纯化过程是在二苯基苦基偕肼 (diphenylpicryl hydrazyl) 存在的条件下将甲苯用钠回流干燥, 蒸出后, 再在 $SnCl_2$ 存在条件下蒸馏一次, 以除去过氧化物。其在加 10% (体积分数) 的甲乙酮重复蒸馏, 再精馏 [Brown and Pearsall *J Am Chem Soc* 74 191 1952]。除去含碳基的杂质, 见 * 苯的纯化方法。甲苯在钠的存在下, 加入二苯甲酮后蒸馏来得到纯化。其还可用 $MgSO_4$ 干燥, 含硫的杂质被除去以后, 在 P_2O_5 存在下精馏, 避光条件下储存 [Tabushi et al. *J Am Chem Soc* 107 4465 1985]。甲苯还可以通过一填充漂白土的色谱柱来纯化。

快速纯化: 用氧化铝、 CaH_2 和 4A 型分子筛 (30g/L) 来干燥甲苯 (6h 搅拌和静置), 然后蒸馏, 除去 5% 的前馏分, 加入过量的分子筛 (3A, 4A) 或钠丝来保存。

甲苯胺蓝 O [93-31-9] M 305.8, Cl 52040, λ_{max} 626nm, pK^{25} 7.5。本品在热水 (18mL/g) 中加 1.5 倍体积量的乙醇结晶, 在冰中冷却。在 100°C 下干燥大于 8~10h。

4-甲苯磺酸甲酯 [80-48-8] *M* 186.2, *m* 25 ~ 28°C, 28°C, *b* 144.6 ~ 145.2°C/5mmHg, 168 ~ 170°C/13mmHg, d_4^{20} 1.23。真空蒸馏提纯 4-甲苯磺酸甲酯, 并用石油醚或乙醚-石油醚低温结晶。4-甲苯磺酸甲酯是很强的甲基化试剂, 有毒而且刺激皮肤, 所以最好采用重复蒸馏的方法来提纯 [IR: Schreiber *Anal Chem* 21 1168 1949; Buehler et al. *J Chem* 2 167 1937; Roos et al. *Org Synth Coll Vol* 1 145 1948]。

甲苯磺酰肼



[1576-35-8] *M* 186.2, *m* 108 ~ 110°C, 109 ~ 110°C。本品在热甲醇 (约 1g/4mL) 中溶解, 通过硅藻土过滤, 加 2 ~ 2.5 倍体积量的蒸馏水沉淀出来, 空气或真空下干燥 [Fiedman et al. *Org Synth Coll Vol* V 1055 1973]。

4-甲基-2-苯甲酸 (4'-甲基联苯-2-酸) [7148-03-0] *M* 196.2, 212.2, *m* 138 ~ 139°C, pK^{25} 3.64。本品用甲苯结晶。

R-(+)- α -甲苄胺 [*R* (+) 3886-69-9, RS 618-36-0] *M* 121.2, *b* 187 ~ 188°C/760mmHg, $[\alpha]_{25}^{20} + 35^\circ$ (*c* 10, 乙醇), $[\alpha]_D^{25} + 39.7^\circ$ (纯的), pK 9.08 (对 RS)。将本品用甲苯溶解, 再用氢氧化钠干燥并蒸馏, 收集沸点在 187 ~ 188°C/760mmHg 的馏分。在氮气气氛下保护被提纯物, 以免形成氨基甲酸酯和尿素。S 型左旋光的异构体的提纯与此类似 [2627-86 3] [*Org Synth Coll Vol* II 503 1943]。

dl- α -甲苄乙醇 [13323 81-4] *M* 122.2, *b* 60.5 ~ 61.0°C/3mmHg。参考 dl-1-甲基乙醇。

甲醇 [67-56-1] *M* 32.0, *b* 64.5°C, d^{15}_4 0.79609, d^{25}_4 1.32663, n^{15}_D 1.33057, n^{25}_D 1.32663, pK^{25} 15.5。目前几乎所有的甲醇都是通过合成得到的。杂质可能是水、丙酮、甲醛、乙醇、甲酸甲酯和痕量的二甲醚、甲缩醛、乙酸甲酯、乙醛、二氧化碳、氨水。大部分的水可以分馏除去 (可以除至约 0.01%), 没有必要用氧化钙干燥, 以免浪费。无水甲醇可以从无水原料中获得, 通过分子筛或用氢化钙、硫酸钙来干燥或者就用比要求的量多一点点的钠和水起反应来干燥, 在用上述各种方法干燥后, 都需进行蒸馏。用钠处理的两种方法减少水的含量使其大约达到 $5 \times 10^{-5} \%$ [Friedman, Gilliland & Droy *J Am Chem Soc* 83 4050 1961]。Lund 和 Bjerrum [*Chem Ber* 64 210 1931]。将洁净干燥的镁屑 (5g) 和碘 (0.5g) 与 50 ~ 75mL 无水甲醇溶解于烧瓶中加热, 直到碘消失, 这时所有的镁屑转变为甲醇盐。加入 1L 的甲醇回流 2 ~ 3h, 甲醇被蒸出, 防止体系中进入湿气。用三溴基苯甲酸重复蒸馏除去碱性杂质和痕量的氧化镁, 剩下的就是高电导级的物质。Hartle 和 Raikes 所采用的方法 [*J Am Chem Soc* 127 524 1925] 得到了更好的产品。该方法的过程是: 初步分馏, 用甲醇铝蒸馏, 随后在通入干燥空气的条件下, 馏分与现制的无水硫酸铜 (2g/L) 回流 6h, 以便除去氨水和其他挥发性杂质, 最后将甲醇蒸馏。[甲醇铝是通过与铝汞齐 (3g/L) 加热直到所有的铝都反应完而制得的。将数条铝片和氯化汞的无水甲醇溶液中温和加热就可以得到铝汞齐]。这种方法也可以除去醛。

如果在甲醇中含有丙酮, 经常在干燥前除去。Bates、Mullaly 和 Hartley [*J Am Chem Soc* 401 1923] 是通过下面方法提纯的。他们把 25g 的碘溶于 1L 甲醇中, 之后在不断搅拌下将溶液倾倒入 500mL 1mol/L 氢氧化钠溶液中。再加入 150mL 水使碘仿沉淀。将此溶液过夜, 过滤, 之后煮沸回流直到碘仿的气味消失, 最后分馏 (这种方法也能除去甲醇中的甲醛)。Morton 和 Mark [*Ind Eng Chem (Anal Edn)* 6 151 1934] 向 1L 甲醇中加入 50mL 糠醛和 120mL 10% 的氢氧化钠溶液回流 6 ~ 12h, 回流的树脂带出丙酮和其他含有羰基的杂质。然后醇进行分馏。Evers 和 Knox [*J Am Chem Soc* 73 1739 1951] 用 50g 镁和 4.5L 的甲醇回流 24h 之后, 从原料中蒸出 4L 产品, 然后将这些产品与硝酸银溶液在无水无二氧化碳的条件下回流 24h。把甲醇再蒸馏, 再用玻璃多孔状瓷土过滤之前使其与活化的氧化铝搅拌 24h, 最后在氮气保护下用全玻璃蒸馏釜蒸馏。这样就可以得到有传导效用的材料。

人们对以上这些方法进行了一定的修改。比如, 向甲醇中加入含碘的氢氧化钠溶液, 静置 1 天之后, 将该溶液慢慢倾入相当于四分之一体积的 10% 硝酸银溶液中, 搅拌数小时之后蒸馏。在 Lund 和 Bjerrum 的方法中已经用对氨基苯磺酸取代三溴基苯甲酸。在抽气和蒸馏甲醇之前, 将含有 15g 镁的 500mL 甲醇溶液与

30g 对苯二酚在氮气保护下加热回流，随后将甲醇用 2g 镁和 4g/100mL 的对苯二酚保存。大约回流 12h 之后甲醇中的大量甲醛被除去。进一步提纯是通过蒸馏，与 5g 二硝基苯胍和 2g/L 的硫酸溶液回流 12h，再分馏而实现的。

快速提纯：甲醇的提纯方法与乙醇提纯是相同的。

另一种简单的提纯过程是：将 2g 的硼氢化钠加入 1.5L 甲醇中；缓慢连续地通入氯气；在 30℃ 时将溶液回流 1 天之后，向反应中加入 2g 新制的钠片（钠片要用甲醇洗），最后在蒸馏前要回流 1 天。这样可以得到中间馏分 [Jou and Freeman] *Phs Chem* 81 909 1977。

甲磺酸 [76-75-2] *M* 96.1, *m* 20℃, *b* 134.5~135℃/3mmHg, *d* 1.483, *n* 1.432, $pK^{25} = -1.86$ (-1.2)。干燥，或者用与 * 苯或甲苯共沸的方法除去水，或者在 100℃ 下 500mL 酸加 20g 五氧化二磷搅拌 0.5h 来除水。接着真空下蒸馏，通过部分冷却的方法分步结晶。目前，硫酸可以通过将预先准备好的氢氧化钡加入稀溶液中，滤出硫酸钡并减压浓缩来除去，那么是足够纯净以应用到更多的方面。

甲磺酸苯酯 [16156-59-5] $C_7H_8O_3S$, *M* 172.1, *m* 61~62℃。本品用甲醇结晶。

甲磺酸甲酯 [66-27-3] *M* 110.3, *b* 59℃/0.6mmHg, 96~98℃/19mmHg, *d* 1.300, *n* 1.4140。本品通过小心分馏收集中间馏分提纯。甲基磺酸甲酯被怀疑是致癌物质。注意甲磺酸的沸点是 134.5~135℃, 167~167.5℃/10mmHg, 甲磺酸酐的沸点是 138℃/10mmHg。二者都可能是杂质。

甲磺酰氯 [124-63-0] *M* 114.5, *b* 55℃/11mmHg, *d* 1.474, *n* 1.452。本品用五氧化二磷真空蒸馏。

1-甲基氨基萘 [82-38-2] *M* 237.3, *m* 166.5℃, pK_{Est} 约 2。本品在 1-丁醇中结晶成有稳定熔点的晶体，然后在乙醇中结晶。该物质能在真空下升华。

α -甲基巴豆酸（顺芷酸；惕各酸）[80-59-1] *M* 100.1, *m* 63.5~64℃, *b* 198.5℃, $pK^{18} = 4.96$ 。本品用水来结晶。

S-甲基-L-半胱氨酸 [1187-84-4] *M* 135.2, *m* 207~211℃, $[\alpha]_D^{25} = -32.0^\circ$ (*c* 5, H_2O), $pK_1^{25} = 1.94$ (COOH), $pK_2^{25} = 8.73$ (NH_2 8.97)。杂质很可能是半胱氨酸和 S 甲基-dl-半胱氨酸。从体积比为 1:4 的水和乙醇的溶液中结晶。

5-甲基胞嘧啶 [4-氨基-5-甲基嘧啶-2(1H)-酮] [554-01-8] *M* 125.1, *m* 270℃ (dec), $pK_1 = 4.6$, $pK_2 = 12.4$ 。本品用水结晶 (3.4% 的溶胶中)。

N-甲基苯胺 [100-61-8] *M* 107.2, *b* 57℃/4mmHg, 81~82℃/14mmHg, *d* 0.985, *n* 1.570, $pK^{25} = 4.56$ 。本品用固体氢氧化钾干燥并真空分馏。将本品乙酰化成衍生物，重结晶至熔点恒定 101~102℃，然后用盐酸溶液水解，最后减压下加锌粉蒸馏 [Hammond and Parks] *J Am Chem Soc* 77 340 1955。

N-甲基苯胺盐酸盐 [2739-12-0] *M* 143.7, *m* 123.0~123.1℃。本品用无水苯和三氯甲烷混合溶液结晶，然后真空干燥。

4-甲基-1,3-苯二胺 [95-80-7] *M* 122.2, *m* 99℃, *b* 148~150℃/8mmHg, 292℃/760mmHg, $pK_{\text{Est}(1)} \approx 2.5$, $pK_{\text{Est}(2)} \approx 4.4$ 。本品在加入少量的亚硫酸氢钠（防止空气氧化）的条件下用水结晶，真空下干燥。也可参考 * 苯的结晶方法。

2-甲基-1,4-苯二酚 [95-71-6] *M* 124.1, *m* 128~129℃, $pK_1^{20} = 10.15$, $pK_2^{20} = 11.75$ 。本品用乙醇结晶。

3-甲基-1-苯基-5-吡唑 [89-25-8] *M* 174.2, *m* 127℃。本品用热水或乙醇/水 (1:1) 溶液结晶。

2-甲基-3,4-苯基菲 [652-04-0] M 242.3, m 70℃。本品用乙醇结晶。

N-甲基- α -苯基琥珀酰亚胺 [86-34-0] $C_{11}H_{11}NO_2$, M 189.2, m 71~73℃。本品用热的 95%乙醇结晶。

4-甲基苯甲醚 [104-93-8] M 122.2, b 175~176℃, d_{4}^{25} 0.9757, n 1.512。在甲醚中溶解, 用 1mol/L 氢氧化钠洗涤、水洗, 用碳酸钠干燥, 旋干溶剂, 残留物减压蒸馏。

1-甲基-1-苯胍硫酸盐 [33008-18-3] M 218.2, pK^{25} 4.98 (游离碱)。本品通过加入热乙醇从热水中结晶。

甲基-1,4-苯醌 [553-97-9] M 122.1, m 68~69℃。本品用庚烷或乙醇结晶, 在真空条件下用五氧化二磷快速干燥并真空保存。

4-甲基苯乙酸 [622-47-9] M 150.2, m 94℃, pK^{25} 4.37。本品用庚烷或水结晶。

α -甲基苯乙烯 (单体) [98-83-9] M 118.2, b 57℃/15mmHg, d 0.910, n 1.5368。用 10% 氢氧化钠溶液 (除去像对苯二酚的抑制剂) 洗三次, 然后用蒸馏水洗六次, 用氯化钙干燥并真空蒸馏。将馏分保持在低温、氮气条件下, 如果馏分使用前保持时间超过了 48h, 则要蒸馏。该物质还可以用氯化钙干燥。

4-甲基苯乙烯 [622-97-9] M 118.2, b 60℃/12mmHg, 106℃/10mmHg, d_4^{20} 0.9173, n_D^{20} 1.542。像以上所描述的提纯苯乙烯的方法操作一样, 如果要保存 4-甲基苯乙烯, 那么需加入少量的抗氧化剂。紫外光谱: 在乙醇中最大波长 285nm ($\lg \epsilon$ 3.07), 在乙醇+盐酸中 295nm ($\lg \epsilon$ 2.84) 和 252nm ($\lg \epsilon$ 4.23) [Schwartzman and Carson *J Am Chem Soc* 78 322 1956; Joy and Orchin *J Am Chem Soc* 81 305 1959; Buck et al. *J Chem Soc* 2377 1949]。

2-甲基吡啶 [109-06-8] M 93.1, b 129.4℃, d 0.9444, n 1.50102, pK^{25} 5.96。Biddiscombe 和 Handley [*J Chem Soc* 1957 1954] 在 1.2mol 的 20% 硫酸溶液中蒸汽蒸馏沸腾的碱液, 直到将 10% 的碱液连同非碱性杂质携带除去。将过量的氢氧化钠溶液加入残渣中, 分离游离碱, 用固体氢氧化钠干燥最后分馏。还可以用氯化钡、氧化钙、氢化钙、四氢铝锂、钠或 Linde 型 5A 分子筛来干燥 2-甲基吡啶。另一种方法是通过氯化锌加合物来提纯, 该加合物是通过在 200mL 无水乙醇中将 90mL 2-甲基吡啶加到 168g 无水氯化锌液体和 42mL 浓盐酸的混合液中而形成的。过滤出络合物的晶体, 用无水乙醇重结晶两次 (得到物质熔点为 118.5~119.5℃), 然后通过加入过量的氢氧化钠溶液释放游离碱。将络合物蒸汽蒸馏, 并将固体氢氧化钠加到馏分中形成了两层, 其中的上层用固体氢氧化钾干燥, 再用氧化钡保存数日, 最后分馏。可以用氯化汞 (2.4L 热水中加入 430g) 来代替氯化锌。冷却后分出的络合物在 110℃ 下干燥, 并用 1% 的盐酸溶液重结晶 (晶体熔点 156~157℃)。

3-甲基吡啶 [108-99-6] M 93.1, m -18.5℃, b 144℃/767mmHg, d 0.957, n 1.5069, pK^{25} 5.70。本品的提纯方法大体上与 2-甲基吡啶的提纯方法相同。但是 3-甲基吡啶中经常含有 4-甲基吡啶和 2,6-二甲基吡啶, 通过干燥和分馏或者形成氯化锌络合物都不能很好地除去。Biddiscombe 和 Handley [*J Chem Soc* 1957 1954] 将 3-甲基吡啶中 2-甲基吡啶蒸汽蒸馏之后, 用尿素处理馏分以除去 2,6-二甲基吡啶, 然后与乙酸共沸蒸馏 (共沸点 114.5℃/72mmHg), 并且通过加入过量的 30% 氢氧化钠溶液恢复碱, 用固体氢氧化钠干燥最后小心分馏。这时将馏分通过缓慢的部分冷冻分级结晶。另一种处理方法 [Reithof et al. *Ind Eng Chem (Anal Edn)* 18 458 1946] 是将粗胺 (500mL) 与乙酸酐 (125g) 和邻苯二甲酸酐 (125g) 的混合物回流 20~24h, 随后蒸馏直到邻苯二甲酸酐开始流出。馏分用氢氧化钠 (250g 溶于 1.5L 水中) 处理, 然后蒸汽蒸馏。将固体氢氧化钠 250g 加到约 2L 的馏分中导致 3-甲基吡啶的分离, 依次用碳酸钾、氧化钡干燥, 最后分馏 (随后的分级冷冻对提纯可能更有利)。

4-甲基吡啶 (4-皮考啉) [108-89-4] M 93.1, m 4.25℃, b 145.0℃/765mmHg, d 0.955, n 1.5058, pK^{25} 4.99。可以参考 2-甲基吡啶的提纯。Biddiscombe 和 Handley 对 3-甲基吡啶的提纯方法也可以被应用。Lid-

stone [J Chem Soc 242 1940] 通过草酸盐来提纯。将 100mL 的 4-甲基吡啶加热到 80℃, 慢慢加入 110g 的草酸酐, 随后再加入 150mL 沸腾的乙醇。冷却过滤后用少量乙醇洗涤沉淀, 然后用乙醇重结晶, 用微量水溶解并用过量的 50% 氢氧化钾溶液蒸馏。馏分用固体氢氧化钾干燥并再蒸馏。将碳氢化合物从 4-甲基吡啶中除去是通过将后者转化成它的氢氯化物来实现的, 用乙醇/乙醚结晶, 通过加碱再产生游离碱, 之后蒸馏。提纯的最后步骤是: 通过部分冷冻, 4-甲基吡啶能够分级结晶, 借以除去 3-甲基吡啶。

甲基吡啶镉氯化物 [14401-91-3] C_6H_7NCl , M 129.6, m 200℃。将 α -甲基吡啶与盐酸 1:1 的混合物在 275℃ 条件下蒸馏, 再在 91~91.5℃ 真空升华纯化。

2-甲基吡啶- N -氧化物 (N -氧化-2-甲基吡啶) [931-19-1] C_6H_7NO , M 109.1, m 41~45℃, b 89~90℃/0.8~0.9mmHg, 90~100℃/1mmHg, 110℃/4mmHg, 135℃/5mmHg, 123℃/9mmHg, 123~124℃/15mmHg, 259~261℃/760mmHg, n_D^{25} 1.5854 (过冷), pK_a^{25} 1.10。本品通过分馏纯化, 也能从 * 苯-己烷中重结晶, 且易潮解 [Bullitt and Maynard J Am Chem Soc 76 1370 1954; Ross et al. J Am Chem Soc 78 3625 1956; IR; Wiley and Slaymaker J Am Chem Soc 79 2233 1957.]。苦味酸盐的 m 是 125~126.5℃ (在乙醇中结晶) [Boekelheide and Linn J Am Chem Soc 76 1286 1954]。其邻苯二甲酸盐的 m 是 115~116℃ (在乙醇中结晶) [den Hertog et al. Recl Trav Chim Pays-Bas 70 591 1951]。

N -甲基吡咯 [96-54-8] M 81.1, b 115~116℃/756mmHg, d 0.908, n 1.487, pK_a -3.4 (-2.90)。本品用硫酸钙干燥, 然后在使用前用氢氧化钾分馏。

1-甲基-2-吡咯烷酮 [872-50-4] M 99.1, f -24.4, b 65~76℃/1mmHg, 78~79℃/12mmHg, 94~96℃/20mmHg, 202℃/760mmHg, d_4^{20} 1.0328, n_D^{20} 1.4678, pK_a -0.17 (也是 -0.92 和 0.2)。通过形成苯的共沸混合物除去水来干燥。在 10Torr 下通过 100cm 长的填充玻璃单环物质的柱子分馏 [Adelman J Org Chem 29 1837 1964; McElvain and Vozza J Am Chem Soc 71 896 1949]。氯化物的熔点是 86~88℃ (从乙醇或者丙酮-乙醇中) [Reppe et al. Justus Liebigs Ann Chem 596 1955]。

2-甲基吡嗪 [109-08-0] M 94.1, b 136~137℃, d 1.025, n 1.505, pK_a^{25} -5.25 (硫酸溶液), pK_a^{25} 1.47。通过苦味酸酯提纯 [Wiggins and Wise J Chem Soc 4780 1956]。

4-甲基苄基氯 (茴香酰氯) [824-94-2] M 156.6, m -1℃, b 76℃/0.1mmHg, 95℃/5mmHg, 110℃/10mmHg, 117~117.5℃/14mmHg, 117℃/18mmHg, d_4^{20} 1.15491, n_D^{20} 1.55478。本品通过真空分馏提纯, 并在室温, 10⁻⁶ mmHg 下将中间馏分蒸出, 而且收集馏分时所用接收器要在液氮中间歇冷却 [Mohammed and Kosower J Am Chem Soc 93 2709 1971]。

2-甲基-1-丙醇 (异丁醇) [78-83-1] M 74.1, b 107.9℃, d 0.804, n^{15} 1.39768, n^{25} 1.3939。用氧化钙和氧化钡回流数小时干燥, 随后用钙或者铝汞齐处理, 最后用对氨基苯磺酸或酒石酸分馏。更彻底的提纯包括邻苯二甲酸乙酯或硼酸乙酯的形成。用邻苯二甲酸酐加热得到酸式邻苯二甲酸盐。在用石油醚结晶成固定熔点 65℃ 之后, 酸式邻苯二甲酸盐用 15% 的氢氧化钾溶液水解。乙醇与水形成共沸混合物蒸馏除去, 之后分别依次用碳酸钾、无水硫酸铜、镁屑干燥, 最后分馏 [Hückel and Ackermann J Prakt Chem 136 15 1933.]。在 160~175℃ 时用高压锅将干燥过的乙醇和其四分之一质量的硼酸加热 6h, 由此形成硼酸乙酯。真空分馏之后用碱加热一会该酯就会水解, 其中的乙醇用氧化钙干燥并蒸馏 [Michael, Scharf and Voigt J Am Chem Soc 38 653 1916]。

甲基丙二酸 [516-05-2] M 118.1, m 135℃ (dec), pK_a^{25} 3.05, pK_a^{25} 5.76。将本品像氢氧化物一样用水结晶。

甲基丙基酮 [107-87-9] M 86.1, b 102.4℃, d 0.807, n 1.3903。用少量高锰酸钾回流, 然后用硫酸钙干燥并蒸馏。通过室温下与过量的饱和亚硫酸氢钠搅拌, 降温至 0℃, 过滤, 用乙醚洗涤, 再干燥, 甲基丙基酮

转化成它的酸性亚硫酸盐加合物。水蒸气蒸馏得到馏分，从馏分中能够重新获得酮，将馏分用碳酸氢钠溶液洗涤，之后蒸馏除去水，再用碳酸钾干燥，最后分馏 [Waring and Garik *J Am Chem Soc* 78 5198 1956]。

3-甲基-1-丙炔-3-醇氨基甲酸酯 [302-66-9] *M* 141.2, *m* 55.8~57℃。本品用乙醚/石油醚或环己烷结晶。

2-甲基丙烷-1-硫醇 [513-44-0] *M* 90.2, *b* 41.2℃/142mmHg, n_D^{25} 1.43582, pK_{ES} 约 10.8。将该物质用乙醇溶解并加入 0.25mol/L 乙酸铅的 50% 乙醇溶液。将沉淀了的硫醇铅过滤出去，用少量乙醇洗涤，再通过水蒸气蒸馏从熔盐中除去杂质。冷却以后，将稀盐酸逐滴滴到残留物上，然后用碳酸钠干燥硫醇并在氮气保护下蒸馏 [Mathias *J Am Chem Soc* 72 1897 1950]。

甲基丙烯腈 [126-98-7] *M* 67.1, *b* 90.3℃, *d* 0.800, *n* 1.4007, n_D^{30} 1.3954。分别用亚硫酸氢钠饱和水溶液、溶于氯化钠饱和溶液的 1% 氢氧化钠溶液和氯化钠饱和水溶液洗涤（以除去诸如对叔丁基邻苯二酚等抑制剂）。用氯化钙干燥并在氮气气氛下分馏，以使杂质如甲基内烯醛和内酮除去。

α -甲基丙烯醛 [78-85-3] *M* 68.1, *b* 68.4℃, *d* 0.849, *n* 1.416。在氮气气氛下用一短的 Vigreux 柱分馏。贮于密封安瓿中（会发生轻微聚合）。

甲基丙烯酸 [79-41-4] *M* 86.1, *b* 72℃/14mmHg, 160℃/760mmHg, *d* 1.015, *n* 1.431, pK 4.65。将含水甲基丙烯酸（90%）用氯化钠饱和（除去大部分水），然后将有机相用氯化钙干燥，真空蒸馏。可加 0.25% 的对甲氧基苯酚、0.1% 对苯二酚或 0.05% 的 *N,N'* 二苯基对苯二胺来作聚合的抑制剂。

甲基丙烯酸酐 [760-93-0] *M* 154.2, *b* 65℃/2mmHg, *d* 1.040, *n* 1.454。在使用前，对苯二酚的存在下于 2mmHg 压力下蒸馏。

甲基丙烯酸环己酯 [101-43-9] *M* 168.2, *b* 81~86℃/0.1mmHg, *d* 0.964, *n* 1.458。纯化方法同甲基丙烯酸甲酯。

甲基丙烯酸 2-羟基乙酯（甲基丙烯酸乙二醇单酯） [868-77-9] *M* 130.1, *b* 67℃/3.5mmHg, *d* 1.071, *n* 1.452。将其溶解到水中，用正己烷萃取来除去甲基丙烯酸乙二醇双酯（用气-液联用色谱和核磁检测），减压下蒸馏两次 [Strop, Mikes and Kalal *J Phys Chem* 80 694 1976]。

甲基丙烯酸叔丁酯 [585-07-9] *M* 142.2, *f* -48℃, *b* 135~136℃/760mmHg, *d* 0.878, *n* 1.415。纯化方法同丙烯酸丁酯。

甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯 [2370-63-0] *M* 158.2, *b* 91~93℃/35mmHg, *d* 0.965, *n* 1.429。纯化方法同甲基丙烯酸甲酯。

甲基丙烯酸乙酯 [97-63-2] *M* 114.2, *b* 59℃/100mmHg, *d* 0.915, *n* 1.515。依次用 5% NaNO_2 溶液，5% NaHSO_3 ，5% NaOH 和水洗， MgSO_4 干燥，加入 0.2%（质量分数）苯基- β -萘胺，用短 Vigreux 柱蒸馏 [Schultz *J Am Chem Soc* 80 1854 1958]。

甲基丙烯酸正丁酯 [97-88-1] *M* 142.2, *b* 49~52℃/0.1mmHg, *d* 0.896, *n* 1.424。纯化方法同丙烯酸丁酯。

甲基丙烯酸正己酯 [142-09-6] *M* 154.2, *b* 65~66℃/4mmHg, 88~88.5℃/14mmHg, *d* 0.8849, *n* 1.4320。纯化方法类似于甲基丙烯酸甲酯 [IR: Hughes and Walton *J Am Chem Soc* 79 3985 1957]。

甲基丙烯酰胺 [79-39-0] *M* 85.1, *m* 111~112℃。本品用 * 苯或乙酸乙酯结晶，在室温下真空干燥。

N-甲基丙酰胺 [1187-58-2] M 87.1, f -30.9°C, b 103°C/12~13mmHg, d 0.934, n_D^{25} 1.4356。本品为无色、无味、中性液体,室温下具有高的介电常数。通过 Karl Fisher 滴定能够直接确定其中有大量的水存在。很可能通过用 50% 过量丙酸与浓缩的无水甲胺得到大量生产的高质量原料。不断搅拌下将反应快速升温到 120~140°C,通过直接或形成三重的二甲苯共沸混合物除去水,来促成反应的进行。在蒸馏过程中改进馏分的质量。用氧化钙干燥丙酰胺。水、未反应的丙酸通过与二甲苯形成共沸混合物而除去。将 N-甲基丙酰胺真空干燥。通过减压分馏得到被用来作为电解液的原料。因为该原料长期保存时易从空气中吸收湿气,所以将其用氧化钡或者分子筛保存 [Hoover Pure Appl Chem 37 581 1974; Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities, Coetzee Ed., Pergamon Press, 1982]。

3-甲基胆蒽 [56-49-5] M 268.4, m 179~180°C。本品用苯和乙醚结晶。致癌物质。

S-甲基-L-蛋氨酸氯化物 (维生素 U) [1115-84-0] M 199.5, $[\alpha]_D^{25} + 33^\circ$ (0.2mol/L HCl), pK_1 1.9, pK_2 7.9。杂质很可能是蛋氨酸、蛋氨酸亚砷和蛋氨酸砷。通过加入过量乙醇从水中结晶。放在冷的、干燥的、避光的地方保存。

2-甲基-1-丁醇 [137 32 6; RS-34713-94-5; S(-)-1565-80-6] M 88.2, b 130°C (RS), 128.6°C (S), $[\alpha]_D^{25} - 5.8^\circ$ (neat), d 0.809, n_D^{25} 1.4082。将该物质用氧化钙回流,蒸馏,用镁回流然后再分馏。高纯度的少量样品用下面方法得到。首先将该物质转化成合适的酯之后分级结晶。酯可以是 3-硝基邻苯二甲酸酯或 3-硝基邻苯二甲酸酯。后者在丙酮中转化成酯之后用加戊烷的三氯甲烷重结晶。该盐再皂化反应后,用乙醚萃取,再精馏 [Terry et al. J Chem Eng Data 5403 1960]。

3-甲基-1-丁醇 [123-51-3] M 88.2, b 128°C/750mmHg, 132°C/760mmHg, d^{15} 0.8129, n_D^{15} 1.4085, n 1.4075。将本品与氧化钙加热干燥并分馏,然后与氧化钡加热并再蒸馏。另一种可以选择的方法是将该物质与浓氢氧化钾溶液混合煮沸,用稀的磷酸溶液洗涤,用碳酸钾干燥,然后用硫酸铜洗涤最后分馏。如果要得到干燥的该醇,将蒸馏物用合适的烃基相当于醇的邻苯二甲酸酯或用琥珀酸酯进行回流。通过分馏将 2-甲基-1-丁醇与 3-甲基-1-丁醇分离,分级结晶然后做气相色谱。

3-甲基-2-丁醇 [598-75-4] M 88.2, b 111.5°C, d 0.807, n 1.4095, n_D^{25} 1.4076。将本品与镁回流,然后分馏。

甲基丁二酸 [498-21-5] M 132.1, m 115.0°C, pK_1^{25} 3.88, pK_2^{25} 5.35。本品用水结晶。

S-(+)-2-甲基丁酸 [1730-91-2] M 102.1, b 64°C/2mmHg, 78°C/15mmHg, 90~94°C/23mmHg, 174~175°C/760mmHg, d_4^{20} 0.938, n_D^{20} 1.406, $[\alpha]_D^{20} + 23^\circ$, $[\alpha]_D^{20} + 19.8^\circ$ (neat), $[\alpha]_D^{15}$ (c 6, EtOH), pK_2^{25} 4.76 (对于 RS)。真空下蒸馏提纯 [Sax 和 Bergmann J Am Chem Soc 77 1913 1955; Doering 和 Aschner J Am Chem Soc 75 393 1953]。加入重氮甲烷形成甲酯,其沸点是 112~115°C/760mmHg, $[\alpha]_D^{25} + 21.1^\circ$ (c 1.7, 乙醇)。

3-甲基-2-丁酮 (甲基异丙基甲酮) [563-80-4] M 86.1, b 93~94°C/752mmHg, d 0.818, n 1.410, $pK_2^{25} - 7.1$ (硫酸溶液)。将本品与微量高锰酸钾回流。用旋带精馏塔分馏,再用硫酸钙干燥后蒸馏。

2-甲基丁烷 (异戊烷) [78-78-4] M 72.2, b 27.9°C, d 0.621, n 1.35373, n_D^{25} 1.35088。在低温条件下将本品与浓硫酸(除去烯烃杂质)搅拌数小时,然后水洗,碳酸钠溶液洗涤,最后再水洗一次。用硫酸镁干燥并用塞满玻璃丝的 Todd 柱子分馏,通过与金属钠蒸馏和用硅胶柱过滤,可以得到 180 nm 的透明材料。其中硅胶柱在使用之前要预先在 350°C 下干燥 12h [Pott J Phys Chem 20 809 1952]。

2-甲基-2-丁烯 [513-35-9] M 70.1, f -133.8°C, b 38.4°C/760mmHg, d^{15} 0.66708, d 0.6783, d^{25} 0.65694, n_D^{15} 1.3908。将本品与钠蒸馏。

3-甲基-2-噁唑烷酮 [19836-78-3] *M* 101.1, *m* 15℃, *b* 88~91℃/1mmHg, *d* 1.172, *n* 1.455。将该物质通过连续分级冷冻提纯,然后在干燥箱内用4A分子筛干燥2天。

2-甲基蒽 [613-12-7] *M* 192.3, *m* 204~206℃。将本品用环己烷作为洗提液用硅胶色谱分离,再从乙醇中重结晶 [Werst *J Am Chem Soc* 109 32 1987]。

4-甲基蒽 [779-02-2] *M* 192.3, *m* 77~79℃, *b* 196~197℃/12mmHg, *d* 1.066。用环己烷作为洗提液用硅胶柱色谱法分离,然后从乙醇中结晶 [Werst *J Am Chem Soc* 109 32 1987]。

2-甲基蒽醌 [84-54-8] *M* 222.3, *m* 176℃。本品用乙醇结晶然后升华。

N-甲基二甲基苯基吡唑酮鎓 参考甲基硫酸-5-甲基吩噻。

2-甲基-3,4-二噻烷 [6007-26-7] *M* 134.3, *b* 53~54℃/1.1mmHg, 66℃/5mmHg, 79~80℃/8~10mmHg, 85℃/12mmHg, d_4^{20} 1.121, n_D^{20} 1.560。分别用水洗、2.5mol/L 氢氧化钠溶液,再水洗,盐水洗,然后用碳酸钾干燥(如果试剂体积很小就用甲苯溶剂),过滤,蒸发最后蒸馏无色残留物。红外光谱软片: 1455cm⁻¹, 1371cm⁻¹ 和 1060cm⁻¹ (所有中间体和甲基), 1451cm⁻¹, 1422cm⁻¹, 1412cm⁻¹, 1275cm⁻¹, 1236cm⁻¹, 1190cm⁻¹, 1171cm⁻¹, 918cm⁻¹ 和 866cm⁻¹ (二噻烷) [Corey 和 Erickson *J Org Chem* 36 3553 1971; Seebach 和 Corey *J Org Chem* 40 231 1975]。

甲基芳烃 (也可见五甲基苯和六甲基苯) 本品用乙醇重结晶并真空升华 [Schlesener et al. *J Am Chem Soc* 106 7472 1984]。

N-甲基吩噻 [1207-72-3] *M* 213.2, α 构型 *m* 99.3℃ 和 *b* 360~365℃, β 构型 *m* 78~79℃。本品用乙醇重结晶三次得到 α 构型产物(棱柱状)。用乙醇/苯溶液重结晶得到 β 构型产物(磁针状)。也可以通过真空升华并在真空管中干燥来提纯。还可以用甲苯结晶,并且将产物保存在暗处 [Guarr et al. *J Am Chem Soc* 107 5104 1985; Olmsted et al. *J Am Chem Soc* 109 3297 1987]。

2-甲基咪喃 [534-22-5] *M* 82.1, *b* 62.7~62.8℃/731mmHg, *d* 0.917, *n* 1.436。用酸性饱和的硫酸亚铁溶液(除去过氧化物)洗涤,分离,用硫酸钙或氯化钙干燥,然后在使用之前用氢氧化钠分馏。为了减少自聚合作用,要向2-甲基咪喃溶液中加入其体积三分之一的重矿物油,其中2-甲基咪喃最好预先蒸馏。

17 α -甲基睾丸甾酮 [58-18-4] *M* 302.5, *m* 164~165℃, [α]_D²⁰ +87° (c 1, 二氧杂环己烷)。本品用己烷/苯结晶。

甲基癸酸 [110-42-9] *M* 186.3, *b* 114℃/15mmHg, 224℃/760mmHg, *d* 0.874, *n* 1.426。使用前通过氧化铝提纯。

甲基红 (4-二甲氨基偶氮苯-2'-乙酸) [493-52-7] *M* 269.3, *m* 181~182℃, Cl 13020, pK_1^{25} 2.30, pK_2^{25} 4.82。第一种方法是通过 Soxhlet 仪器将甲苯煮沸,用沸腾的甲苯来提取酸。把通过缓慢冷却至室温而分离出来的晶体滤出,用少量的甲苯洗涤,然后用冰醋酸、苯或者甲苯重结晶,随后再用吡啶/水重结晶。另一种是将该物质溶于5%碳酸氢钠溶液中,并通过滴加盐酸溶液物质从热溶液中沉淀出来。重复操作直到吸光系数不再上升。

(±)-3-甲基环丁酮 (3-甲基四氢噻吩-1,1-二氧化物) [872-93-5] *M* 134.2, *m* 0.5℃, *b* 101℃/2mmHg, 125~130℃/12mmHg, 278~282℃/763.5mmHg, d_4^{20} 1.1885, n_D^{20} 1.4770。真空蒸馏然后在-60~-70℃温度下用乙醚重结晶。红外软片在 570cm⁻¹ 和 500cm⁻¹ 处有强吸收带。[Eigenberger *J Prakt Chem* [2] 131 289 1931; Freaheller and Katon *Spectrochim Acta* 20 1099 1964]。

2-甲基环己醇 [583-59-5] *M* 114.2, *b* 65°C/20mmHg, 167.6°C/760mmHg, *d* 0.922, *n* 1.46085。用硫酸钠干燥并真空蒸馏。

4-甲基环己酮 [589-92-4] *M* 112.2, *b* 165.5°C/743mmHg, *d* 0.914, *n* 1.44506。用硫酸钙干燥然后分馏。

甲基环己烷 [108-87-2] *M* 98.2, *b* 100.9°C, *d*²⁵ 0.7650, *n* 1.4231, *n*²⁵ 1.42058。通过活化硅胶柱得到透明材料下至 220nm。也可以用活化的碱性氧化铝填充柱过滤或者用乙醇共沸蒸馏来提纯,之后用水洗去乙醇,干燥并蒸馏。甲基环己烷可以用硫酸钙、氢化钙或钠干燥。在低温下用硫酸和硝酸的混合浓溶液与甲基环己烷搅拌也可以提纯,之后用水洗,硫酸钙干燥,最后用钾分馏。通过填充 2,4-二硝基苯肼 (DNPH)、磷酸和水的 Celite 的柱子过滤,能够除去羰基杂质。填柱用的溶液是这样制备的:将 0.5g 的 DNPH 与 6mL 85% 磷酸放在一起研磨,之后与 4mL 蒸馏水和 10g 的硅藻土混合。

1-甲基环己烯 [591-49-1] *M* 96.2, *b* 107.4~108°C/760mmHg, 110~111°C/760mmHg, *d* 0.813, *n* 1.451。用填充碱性氧化铝的柱子过滤或者用硬脂酸铜回流除去过氧化物,过滤,最后用钠分馏提纯。

甲基环戊烷 [96-37-7] *M* 84.2, *b* 71.8°C, *d* 0.749, *n* 1.40970, *n*²⁵ 1.40700。提纯过程是用填充硅胶(使用前在氮气下加热到 350°C 来制备)和活化碱性氧化铝的柱子过滤,用钠-钾合金蒸馏,然后用甲醇共沸蒸馏,随后用水洗去甲醇,干燥并蒸馏。提纯后物质可以用氢化钙或钠保存。

3'-甲基-1,2-环戊烯基菲 [549-38-2] *M* 232.3, *m* 126~127°C。本品用过氧乙酸结晶。

1-甲基黄嘌呤 [6136-37-4] *M* 166.1, *m* >360°C, *pK*₁²⁰ 7.90, *pK*₂²⁰ 12.23。本品用水结晶。

3-甲基黄嘌呤 [1076-22-8] *M* 166.1, *m* >360°C, *pK*₁²⁰ 8.45, *pK*₂²⁰ 11.92。本品用水结晶。

7-甲基黄嘌呤 [552-62-5] *M* 166.1, *m* >380°C (dec), *pK*₁²⁰ 8.42, *pK*₂²⁰ >13。本品用水结晶。

8-甲基黄嘌呤 [17338-96-4] *M* 166.1, *m* 292~293°C (dec)。本品用水结晶。

9-甲基黄嘌呤 [1198-33-0] *M* 166.1, *m* 384°C (dec), *pK*₁²⁰ 2.0, *pK*₂²⁰ 6.12, *pK*₃²⁰ 10.5 (>13)。本品用水结晶。

2-甲基己烷 [591-76-4] *M* 100.2, *b* 90.1°C, *d* 0.678, *n* 1.38485, *n*²⁵ 1.38227。本品与甲醇共沸蒸馏,然后水洗以除去甲醇,用 4A 分子筛干燥,最后蒸馏。

3-甲基己烷 [589-34-4] *M* 100.2, *b* 91.9°C, *d* 0.687, *n* 1.38864, *n*²⁵ 1.38609。本品提纯与 2-甲基己烯的提纯方法一样。

α-甲基甲硫氨酸 [562-48-1] *M* 163.0, *m* 283~284°C, *pK*²⁰ 9.45。本品用乙醇溶液结晶。

N-甲基甲酰胺 [123-39-7] *M* 59.1, *m* -3.5°C, *b* 100.5°C/25mmHg, *d* 1.005, *n*⁵² 1.4306。将本品用分子筛干燥 2 天,然后减压下通过玻璃单环填充物的柱子进行蒸馏。通过分级冻结分馏并将固体部分真空蒸馏。

1-甲基金刚烷 [768-91-2] *M* 150.2, *m* 103°C。本品通过区域熔化并在 90~95°C/12mmHg 时升华提纯。

2-甲基金刚烷 [700-56-1] *M* 150.2。本品通过区域熔化提纯。

9-甲基咪唑 [1484-12-4] *M* 181.2, *m* 89°C。本品用区域熔化方法提纯。

2-甲基咪啉 (哇哪啉) [91-63-4] M 143.2, b 86~87°C/1mmHg, 155°C/14mmHg, 246~247°C/760mmHg, d 1.058, n 1.6126, pK^{25} 5.65。本品用硫酸钠干燥或者用氧化钡回流, 然后减压分馏。用锌粉再蒸馏。通过转化成它的磷酸盐 (熔点为 220°C) 或者苦味酸盐 (经过重结晶, 熔点 192°C) 来提纯, 游离碱会再生 [Packer, Vaughan and Wong *J Am Chem Soc* 80 905 1958]。用它的氯化锌络合物也能达到同样的效果。

4-甲基咪啉 (勒皮啉) [491-35-0] M 143.2, b 265.5°C, d 1.084, n 1.61995, pK^{25} 5.59。本品用氧化钡回流然后分馏, 经过它的重结晶的重铬酸盐 (熔点 138°C) 提纯 [Cumper, Redford and Vogel *J Chem Soc* 1176 1962]。

6-甲基咪啉 [91-62-3] M 143.2, b 258.6°C, d 1.067, n 1.61606, pK^{25} 4.92。本品用氧化钙回流, 然后分馏。通过重结晶的氯化锌络合物 (熔点 190°C) 提纯 [Cumper, Redford and Vogel *J Chem Soc* 1176 1962]。

7-甲基咪啉 [612-60-2] M 143.2, m 38°C, b 255~260°C, d 1.052, n 1.61481, pK^{25} 5.29。通过它的重铬酸盐络合物提纯 (熔点 149°C, 从水中结晶出五种晶体之后) [Cumper, Redford and Vogel *J Chem Soc* 1176 1962]。

8-甲基咪啉 [611-32-5] M 143.2, b 122.5°C/16mmHg, 247.8°C/760mmHg, d 1.703, n 1.61631, pK^{25} 4.60。参见 2-甲基咪啉的提纯方法。磷酸盐和苦味酸盐的熔点分别是 158°C 和 201°C。

N-甲基邻氨基苯甲酸 [119-68-6] M 151.2, m 178.5°C, pK_1^{25} 1.97, pK_2^{25} 5.34。本品用水或者乙醇结晶。

4-甲基邻苯二酚 [452-86-8] M 124.1。参考 3,4-二羟基甲苯的提纯。

N-甲基邻苯二甲酰亚胺 [550-44-7] M 161.1, m 133.8°C。本品用无水乙醇结晶。

5-甲基-1,10-邻二氮杂菲 [3002-78-6] M 194.2, m 113°C (无水), pK^{25} 5.28。本品用 * 苯/石油醚结晶。

N-甲基硫代乙酰胺 [5310-10-1] M 89.1, m 59°C。本品用 * 苯结晶。

6(4)-甲基-2-硫脲嘧啶 [56-04-2] M 142.2, m 330°C (dec), 299~303°C (dec), 323~324°C (dec), pK 8.1。本品用大量水结晶。分别通过溶于含活性炭的碱中, 过滤和用乙酸酸化来提纯。使潮湿固体约 100g 悬浮在 1L 沸水中, 搅拌下加入 20mL 盐酸, 搅拌并冷藏。收集产品, 用冷水 (4×200mL) 洗涤, 排干数小时后为了恒重将产品放在 70°C 烘箱中 [IR; Short and Thompson *J Chem Soc* 168 1952; Foster and Snyder *Org Synth Coll Vol IV* 638 1936]。

甲基绿 [82-94-0, 7114-03-6 (ZnCl₂)] M 458.5, m >200°C (dec)。本品用热水结晶。

N-甲基麻黄碱 (2-二甲氨基-1-苯基乙醇) [1S-(+)-42151-56-4; 1R,2S-(-)-552-79-4] M 179.3, m 85~86°C, 87~87.5°C, 90°C, b 115°C/2mmHg, $[\alpha]_{D}^{20}$ (+) 和 (-) 35°, $[\alpha]_{D}^{20}$ (+) 和 (-) 30° (c 4.5, 乙醇), pK^{25} 9.22。该化合物提纯通过乙醇的乙醚、石油醚溶液或者甲醇溶液重结晶而后减压蒸馏 [Smith *J Chem Soc* 2056 1927; Tanaka and Sugawa *Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Japan)* 72 1548 1952 (*Chem Abstr* 47 8682 1953); Takamatsu *Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Japan)* 76 1227 1956 (*Chem Abstr* 51 4304 1957)。氢氧化物熔点 192~193°C 和 $[\alpha]_{D}^{20}$ + 30° (c 5, 水) [Prelog and Hüfliger *Helv Chim Acta* 33 2021 1950]。

N-甲基马来酰亚胺 [930-88-1] M 111.1, m 94~96°C。本品可用乙醚结晶三次。

N-甲基吗啉 [109-02-4] M 101.2, b 116~117°C/764mmHg, d 0.919, n 1.436, pK^{25} 7.38。用钠或者氧化钡回流干燥, 然后通过单环填充柱分馏。

4-甲基吗啉-4-氧化物一水合物 [7529-22-8] M 135.2, m 71~73°C。在高真空度下干燥 2~3h 后该物质会脱水。向氧化物中加入甲醇并在真空下蒸出溶剂直到温度达到约 95°C。这时在回流下加入丙酮, 然后冷却至 20°C。将晶体滤出用丙酮洗涤并干燥。水合程度可能改变, 而且水合度对理想的反应是很重要的 [van Rheenan et al. *Tetrahedron Lett* 1973 1076; Schneider and hanzc *US Pat* 2 769 823; see also Sharpless et al. *Tetrahedron Lett* 2503 1976]。

N-甲基咪唑 [616-47-7] M 82.1, b 81~84°C/27mmHg, 197~198°C/760mmHg, d 1.032, n_D 1.496, pK^{25} 7.25。本品用金属钠干燥然后蒸馏。0°C 下在干燥的氩气中保存。

2-甲基咪唑 [693-98-1] M 82.1, m 140~141°C, b 267°C/760mmHg, pK^{25} 7.86。本品用甲苯或者石油醚重结晶。

4-甲基咪唑 [822-36-6] M 82.1, m 47~48°C, b 263°C/760mmHg, pK^{25} 7.61。本品用甲苯或者石油醚重结晶。

6-甲基-2-萘酚 [17579-79-2] M 158.2, m 128~129°C, pK_{Est} 约 9.8。本品用乙醇或轻石油结晶, 然后真空升华。

7-甲基-2-萘酚 [26593-50-0] M 158.2, m 118°C, pK_{Est} 约 9.7。本品用乙醇或轻石油结晶, 然后真空升华。

1-甲基萘 [90-12-0] M 142.2, f -30°C, b 244.6°C, d 1.021, n_D 1.6108。用氯化钙干燥数天或者用氧化钡长时间回流干燥。通过玻璃单环填充的柱子从钠中分馏。在甲醇中通过溶解进一步提纯并且在甲醇中通过加入饱和的苦味酸溶剂使苦味酸盐络合物沉淀。用甲醇把苦味酸盐结晶之后, 再将其溶解在苯中, 并用 10% 的氢氧化钾溶液萃取直到无色。真空下苯蒸发就得到 1-甲基萘 [Kloetzel and Herzog *J Am Chem Soc* 72 1991 1950]。尽管如此, 苦味酸盐和收敛酸盐络合物都不能很好地分离 1-甲基萘和 2-甲基萘。为了达到这个目的, 将 2-甲基萘 (10.7g) 溶于 95% 乙醇 (50mL) 中, 再用 1,3,5-三硝基苯 (7.8g) 使其沉淀, 并且络合物用甲醇结晶 (熔点 153~153.5°C, 2-甲基的异构体熔点是 124°C)。[另一种方法是在热的冰醋酸中用 2,4,7-三硝基芴酮来沉淀, 其衍生物 (163~164°C) 从冰醋酸中重结晶]。1-甲基萘能够再生: 将无水苯中的络合物溶液经过一个 15in 的活化氧化铝柱子, 并用苯-石油醚溶液洗涤, 直到硝基化合物的色带转移到接近柱的末端。该络合物用锡和乙酸-盐酸还能分解, 随后用乙醚和苯萃取; 将提取物分别用稀盐酸、强碱性的次磷酸钠、水、稀盐酸和水连续洗涤 [Soffer and Stewart *J Am Chem Soc* 74 567 1952]。用通过区域熔化能够提纯该络合物。

2-甲基萘 [91-57-6] M 142.2, m 34.7~34.9°C, b 129~130°C/25mmHg。由本品的熔点进行重复的分级结晶, 然后减压分馏。从苯中结晶并用干燥枪在真空条件下干燥。通过它的苦味酸盐 (熔点 114~115°C) 来提纯 (像 1-甲基萘提纯中描述的)。

甲基萘基醚 [2216-69-5] M 158.2, b 90~91°C/2mmHg, d 1.095, n_D^{26} 1.6210。本品用碱蒸汽蒸馏。蒸馏物用乙醚萃取。用硫酸镁干燥蒸馏物并蒸出乙醚之后, 甲基萘基醚用氯化钙减压分馏。

1-甲基鸟嘌呤 [938-85-2] M 165.2, m >300°C (dec), pK_1^{20} 3.13, pK_2^{20} 10.54。本品用 50% 乙酸溶液结晶。

7-甲基鸟嘌呤 [578-76-7] M 165.2, pK_1^{20} 3.50, pK_2^{20} 9.95。本品用水结晶。

6-甲基尿嘧啶 [626-48-2] M 126.1, m 270~280°C (dec), λ_{max} 260nm $\lg \epsilon$ 3.97, pK_1 约 1.1, pK_2 9.8。本品用乙醇或乙酸结晶。

3-甲基尿酸 [39717-48-1] M 182.1, m >350°C, pK_1 5.75 (6.2), pK_2 >12。本品用水结晶。

7-甲基尿酸 [30409-21-3] M 182.1, $m > 380^\circ\text{C}$, $\text{p}K_1$ 5.6, $\text{p}K_2$ 10.3。本品用水结晶。

9-甲基尿酸 [30345-24-5] M 182.1, $m > 400^\circ\text{C}$ 。本品用水结晶。

3-甲基嘧啶 [626-56-2] M 99.2, b $125^\circ\text{C}/763\text{mmHg}$, d 0.846, n_D^{25} 1.4448, $\text{p}K^{25}$ 11.07。将该物质通过氢氯化物（熔点 172°C ）提纯 [Chapman, Isaacs and Parker *J Chem Soc* 1925 1959]。

4-甲基嘧啶 [626 58 4] M 99.2, b $124.4^\circ\text{C}/755\text{mmHg}$, d 0.839, n_D^{25} 1.4430, $\text{p}K^{25}$ 10.78。将该物质通过氢氯化物（熔点 189°C ）提纯。通过区域熔化除去 3-甲基嘧啶。

1-甲基-4-嘧啶酮 [1445-73-4] M 113.2, b $53 \sim 56^\circ\text{C}/0.5\text{mmHg}$, $54 \sim 56^\circ\text{C}/9\text{mmHg}$, $68 \sim 71^\circ\text{C}/17\text{mmHg}$, $85 \sim 87^\circ\text{C}/45\text{mmHg}$, d_4^{20} 0.972, n_D^{25} 1.4588, $\text{p}K^{25}$ 7.9。该物质最好通过分馏来提纯。水合（4-二醇）的氢氯化物熔点是 $94.7 \sim 95.5^\circ\text{C}$ ，但是用三氯甲烷/乙醚溶液结晶的无水氢氯化物的熔点是 $165 \sim 168^\circ\text{C}$ （ $164 \sim 167^\circ\text{C}$ ）。无水氢氯化物还可以在 $120^\circ\text{C}/2\text{mm}$ 时升华得到。肟的熔点是 $130 \sim 132^\circ\text{C}$ （从丙酮中）。用甲醇将碘甲烷结晶，晶体熔点 $189 \sim 190^\circ\text{C}$ ，无溶剂碘的熔点是 $202 \sim 204^\circ\text{C}$ dec [Lyle et al. *J Org Chem* 24 342 1959; Bowden and Green *J Chem Soc* 1164 1952; Tomita *Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Japan)* 71 1053 1951]。

2-甲基嘧啶 [109-07-9] M 100.2, m $61 \sim 62^\circ\text{C}$, 66°C , b $147 \sim 150^\circ\text{C}/739\text{mmHg}$, $\text{p}K^{25}$ 5.46, $\text{p}K_2^{25}$ 9.90。将该物质通过区域熔化和蒸馏提纯。

甲基- α -D-葡萄糖胺 [97-30-3] M 194.2, m 165°C , $[\alpha]_D^{25} + 157.8^\circ$ (c 3, 水), $\text{p}K^{30}$ 7.1。本品用甲醇结晶。

N-甲基葡萄糖胺 [6284-40-8] M 195.2, m $128 \sim 129^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{546}^{20} - 19.5^\circ$ (c 2, 水), $\text{p}K^{20}$ 9.62。本品用甲醇结晶。

3-甲基嘧啶 [616-44-4] M 98.2, b $111 \sim 113^\circ\text{C}$, d 1.024, n 1.531。本品用硫酸钠干燥，然后与钠蒸馏。

2-甲基三环唑啉 [2642-52-6] M 334.4, $m > 300^\circ\text{C}$ 。将本品真空升华提纯。致癌物质。

4-甲基-1,2,4-三唑啉-3,5-二酮 (MTAD) [13274 43 6] M 113.1, m $103 \sim 104^\circ\text{C}$, m $107 \sim 109^\circ\text{C}$ 。本品通过在 $40 \sim 50^\circ\text{C}/0.1\text{mmHg}$ 升华提纯得到粉红色针状物质（参见 4-苯基-1,2,4-三唑啉-3,5-二酮, PTAD 项下）[Cookson et al. *Org Synth* 51 121 1971; *J Org Chem* 2 167 1937; Roos et al. *Org Synth Coll Vol I* 145 1948]。

dl-5-甲基色氨酸 [951-55-3] M 218.3, m 275°C (dec) [$\text{p}K$ 见色氨酸]。本品用乙醇溶液结晶。苦味酸酯熔点 202°C (dec)。

N-甲基色氨酸 (L-N-甲基色氨酸) [526-31-8] M 218.3, m 295°C (dec), $[\alpha]_D^{21} + 44.4^\circ$ (c 2.8, 0.5mol/L HCl), $\text{p}K_{\text{Ext}(1)}$ 约 2.3, $\text{p}K_{\text{Ext}(2)}$ 约 9.7。本品用水结晶。

甲基叔丁基醚 [1634-04-4] M 88.2, b 56°C , n 1.369。同甲基正丁基醚。

甲基叔丁基酮 [75 97 8] M 100.2, b $105^\circ\text{C}/746\text{mmHg}$, $106^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d 0.814, n 1.401。与少量 KMnO_4 回流。 CaSO_4 干燥，蒸馏。

2-甲基四氢呋喃 [96-47-9] M 86.1, b 80.0°C , d_4^{20} 0.856, n_D^{20} 1.4053。很可能的杂质是 2-甲基呋喃、甲基二氢呋喃和对苯二酚（很稳定，减压蒸馏除去）。该物质通过 10% 氢氧化钠溶液洗涤，干燥，用氯化钙真空蒸馏，氮气存在下通过新制的活化的氧化铝，并在真空下与金属钠回流来提纯。用钠保存 [Ling and Kevan *J Phys Chem* 80 592 1976]。用钠真空蒸馏，并用钠-钾合金保存（除去水并防止过氧化物的形成）。另一种

方法是通过用硫酸亚铁和硫酸氢钠的处理除去过氧化物,然后用氢氧化钾干燥并用钠或氩气存在下用4A分子筛蒸馏。如果苯作为杂质(在制备前能够通过苯在紫外249~268nm处的吸收峰来探测是否存在)出现,那么很难将其除去 [Ichikawa and Yoshida *J Phys Chem* 88 3199 1984]。还可以通过渗透氧化铝柱来提纯并分馏收集馏分(沸点为79.5~80°C)。排气之后将原料在脱气的分子筛上蒸馏,然后在蒽和钠镜上蒸馏。从绿色溶剂中在钾镜或钠钾合金上将溶液蒸馏,之后要再蒸馏 [Mohammad and Kosower *J Am Chem Soc* 93 2713 1971]。将产物保存在0.1%对苯二酚溶液中是最稳定的。蒸气有害。

甲基脱硫氢对甲苯胺磺酸 T [2390-54-7] *M* 318.9, pK^{25} 2.7。本品用*苯/乙醇(1:1)结晶。

2-甲基-1-戊醇 [105-36-6] *M* 102.2, *b* 65~66°C/60mmHg, 146~147°C/760mmHg, *d* 0.827, *n* 1.420。本品用硫酸钠干燥并蒸馏。

4-甲基-2-戊醇 [108-11-2] *M* 102.2, *b* 131~132°C, *d* 0.810, *n* 1.413。用碳酸氢钠溶液洗涤,干燥之后蒸馏。进一步提纯是通过将该物质转化为酞酸酯来实现的。向该物质中加入120mL无水噻啉和67g酞酸酐/1mol乙醇,然后提纯酞并用氢氧化钠水蒸气蒸馏。将蒸馏物用乙醚萃取并将提取物干燥、分馏 [Levine and Walti *J Biol Chem* 94 367 1931]。

2-甲基-2,4-戊二醇 [107-41-5] *M* 118.2, *b* 107.5~108.5°C/25mmHg, *d* 0.922, n^{25} 1.4265。将本品依次用硫酸钠、氯化钙干燥并经过填充物柱子减压蒸馏,注意避免吸水。

α -甲基戊二酸 [18069-17-5] *m* 79°C, pK_1^{25} 4.36, pK_2^{25} 5.37。将该物质从蒸馏水中结晶,然后在真空下用浓硫酸干燥。

β -甲基戊二酸 [626-51-7] *M* 146.1, *m* 87°C, pK_1^{25} 4.35, pK_2^{25} 5.44。将该物质从蒸馏水中结晶,然后在真空下用浓硫酸干燥。

4-甲基-2-戊酮 (甲基异丁基甲酮) [108-10-1] *M* 100.2, *b* 115.7°C, *d* 0.801, *n* 1.3958, n^{25} 1.3938。用少量高锰酸钾回流,用碳酸氢钠溶液洗涤,用硫酸钙干燥然后蒸馏。通过一个小的活化氧化铝柱子除去酸性杂质。

2-甲基戊烷 [107-83-5] *M* 86.2, *b* 60.3°C, *d* 0.655, *n* 1.37145, n^{25} 1.36873。本品用甲醇共沸蒸馏提纯,随后用水洗去甲醇,干燥(先用氯化钙然后用钠洗),最后蒸馏 [Forziati et al. *J Res Bur Stand* 36 129 1946]。

3-甲基戊烷 [96-14-0] *M* 86.2, *b* 63.3°C, *d* 0.664, *n* 1.37652, n^{25} 1.37384。为了除去2-甲基戊烷,将该物质与甲醇共沸蒸馏提纯。将该物质经过硅胶柱或者活化氧化铝柱,在210°C氩气流下通过加热8h提纯后可测紫外光谱。用浓硫酸处理之后分别水洗、5%氢氧化钠溶液洗涤,再水洗,然后干燥(氯化钙,之后钠)最后经过长的玻璃单环填充物柱子蒸馏。

甲基戊烷(异构体混合物)用活化硅胶(或氧化铝)柱纯化,紫外检测。

2-甲基-1-戊烯 [763-29-1] *M* 84.2, *b* 61.5~62°C, *d* 0.680, *n* 1.395。将该物质除去水,并用钠进行数次真空蒸馏,以防止过氧化物的形成,随后用钠-钾合金保存。

N-甲基-4-硝基苯胺 [100-15-2] *M* 152.2, *m* 152.2°C, pK^{25} 0.55。本品用乙醇溶液结晶。

2-甲基-5-硝基苯胺 [99-55-8] *M* 152.2, *m* 109°C, pK^{25} 2.35。将本品的乙酰基和乙酰基衍生物结晶成固定熔点的物质,然后用70%硫酸水解并且通过用氨水处理游离碱再生 [Bevan, Fayiga and Hirst *J Chem Soc* 4284 1956]。

4-甲基-3-硝基苯胺 [119-32-4] *M* 152.2, *m* 81.5°C, *pK*²⁵ 3.02。将本品用热水(活性炭脱色)结晶,然后从乙醇中结晶最后在真空干燥器中干燥。

2-甲基-2-硝基-1-丙醇 [76-39-1] *M* 119.1, *m* 87~88°C。本品用石油醚结晶。

2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇 [77-49-6] *M* 135.1, *m* 145°C。本品用正丁醇结晶。

3-甲基辛烷 [2216-33-3] *M* 128.3, *b* 142~144°C/760mmHg, *d* 0.719, *n* 1.407。将该物质通过硅胶柱提纯 [Klassen and Ross *J Phys Chem* 91 3668 1987]。

N-甲基-N-亚硝基对甲苯磺酰胺(二甲基亚硝基苯磺酰胺) [80-11-5] *M* 214.2, *m* 62°C。本品通过加入石油醚从苯中结晶,在冰箱中保存。

甲基胭脂树精 [26585-94-4] *M* 408.5, *m* 163°C。本品用乙醇和三氯甲烷的混合溶液结晶。

3-甲基-N-氧化吡啶(3-甲基吡啶-1-氧化物) [1003-73-2] C_6H_7NO , *M* 109.1, *m* 37~39°C, 37~38°C(真空毛细管法), *b* 84~85°C/0.3mmHg, 101~103°C/0.7~0.8mmHg, 118°C/2mmHg, *pK*²⁵ 1.08。本品通过真空仔细分馏纯化。馏出液需在过冷条件下放置几天后才能固化。本品微有吸湿性,在手中能融化。其苦味酸盐的*m*为149~151°C,从乙醇中结晶获得 [Taylor and Corvetti *Org Synth Coll Vol IV* 654 1963; IR: Katritzky et al. *J Chem Soc* 3680 1959; Jaffe and Doak *J Am Chem Soc* 77 4441, 4481 1955; Boekelheide and Linn *J Am Chem Soc* 76 1286 1954]。

4-甲基-N-氧化吡啶(4-甲基吡啶-1-氧化物) [1003-67-4] C_6H_7NO , *M* 109.1, *m* 182~184°C, 185~186°C, 186~188°C, *pK*²⁵ 1.29。本品用乙醇-乙酸乙酯、丙酮-乙醚,或*苯重结晶纯化 [Bullitt and Maynard *J Am Chem Soc* 76 1370 1954; Boekelheide and Linn *J Am Chem Soc* 76 1286 1954]。

甲基乙胺盐酸盐 [624-60-2] *M* 95.6, *m* 126~130°C, *pK* 10.9(游离碱中)。本品用无水乙醇或乙醚结晶。

甲基乙二醛 [78-98-8] *M* 72.1, *b* 约72°C/760mmHg。将市售300g/L该溶液稀释到10%,两次蒸馏,得到50°C/20mmHg的分馏沸点(这种方法不能除去乳酸)。

甲基乙基醚 [540-67-0] *M* 60.1, *b* 10.8°C, *d*⁰ 0.725。用MgSO₄干燥,通过氧化铝柱(去除过氧化物),然后分馏。

甲基乙烯基酮 [3680-02-2] *M* 106.1, *b* 116~118°C/20mmHg, *d* 1.215, *n* 1.461。本品通过氧化铝之后真空管线上脱气和蒸馏,并始终保存在-190°C下,直到需要时再取出。

甲基乙烯基酮 [78-94-4] *M* 70.1, *b* 62~68°C/400mmHg, 79~80°C/760mmHg, *d* 0.845, *n* 1.413。本品与水形成85%的恒沸物。用碳酸钾和氯化钙(冷却)干燥后,低压蒸馏。

N-甲基乙酰胺 [79-16-3] *M* 73.1, *m* 30°C, *b* 70~71°C/2.5~3mmHg, *pK*₁²⁵ -3.70, *pK*₂²⁵ -0.42。将本品真空分馏之后根据熔点分级结晶两次。杂质包括乙酸、甲胺和水。详细的提纯过程见 [Knecht and Kolthoff, *Inorg Chem* 1 195 1962]。虽然N-甲基乙酰胺经常用到,但是经常被乙酸、甲胺、水和未知杂质所污染。建议在实验室通过直接反应来合成N-甲基乙酰胺。将气态胺通入热的冰醋酸中,得到部分甲基乙酸铵的溶液。将该溶液加热到大约130°C除去水。化学方法提纯如用石油醚萃取,用硫酸、碳酸钾或氧化钙处理都可行但很费力。

纯度检测包括Karl Fisher滴定水,这个能被直接应用。探测乙酸和甲基胺可以通过极谱法。

除了上述方法,N-甲基乙酰胺能通过分级冻结制得,其中包括反复多次的区域熔化或者采用减压真空

蒸馏的化学方法提纯。区域熔化技术细节见 [Knecht in *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities*. Coetzee Ed. Pergamon Press 1982]。

N-甲基乙酰苯胺 [579-10-2] *M* 149.2, *m* 102~104℃。本品用水、乙醚或者石油醚（沸点 80~100℃）结晶。

甲基乙酰亚胺盐酸盐 [14777-27-6] *M* 109.6, *m* 93~95℃, 105℃ (dec), pK_{Ext} 约 5.5。本品用甲醇与干燥乙醚比是 1:1 的溶液结晶并在 0℃ 冷却。在冷却条件下过滤出晶体，再用甲醇和乙醚比例为 1:2 的溶液洗涤之后真空干燥 [Hunter and Ludwig *J Am Chem Soc* 84 3491 1962]。游离碱沸点是 90~91℃/765mmHg，相对密度是 0.867，折射率 1.403 [Hunter and Ludwig *Methods Enzymol* 25 585 1973]。

2-甲基咪唑 [83-34-1] *M* 131.2, *m* 61℃, $pK^{25} = 0.28$ (C-3 质子化，硫酸溶液)。本品用苯结晶并用区域熔化提纯。

3-甲基咪唑（粪臭素） [83-34-1] *M* 131.2, *m* 95℃, $pK^{25} = 4.55$ (C-3 质子化，硫酸溶液)。本品用苯结晶并用区域熔化提纯。

甲基正丙基醚 [557-17-5] *M* 74.1, *b* 39℃, *d* 0.736, n^{14} 1.3602, $pK^{25} = 3.79$ (硫酸溶液)。本品用硫酸钙干燥，然后通过填充氧化铝的柱子以除去过氧化物，最后分馏。

甲基正丁基醚 [628-28-4] *M* 88.2, *b* 70℃, *d* 0.744, $pK = 3.50$ (H₂SO₄ 溶液)。CaSO₄ 干燥，通过氧化铝柱以除去过氧化物，再分馏。

甲基紫 2B [8004-87-3] *M* 394.0, *m* 137℃ (dec), CI 42535, λ_{max} 约 580nm。本品通过用乙醚冰浴冷却沉淀从无水乙醇中结晶。过滤出来并在 105℃ 时干燥。

甲胍 [60-34-4] *M* 46.1, *b* 87℃/745mmHg, *d* 0.876, n 1.436, pK^{30} 7.87。本品用氧化钙干燥，然后真空蒸馏。在氮气保护下保存。

甲硫醇基磷酸甲酯 [2949-92-0] *M* 126.2, *b* 69~71℃/0.4mmHg, 96~97℃/4.5mmHg, 104~105℃/10mmHg, 119℃/16mmHg, *d* 1.226, n 1.515。将该物质减压分馏提纯，红外光谱： ν 1350cm⁻¹, 750cm⁻¹ [Applegate et al. *J Org Chem* 38 943 1973]。

3-甲硫基苯胺 [1783-81-9] *M* 139.2, *b* 101.5~102.5℃/0.3mmHg, 163~165℃/16mmHg, d_4^{20} 1.147, n_D^{20} 1.641, pK^{25} 4.05。将该物质在惰性气体条件下分馏提纯。紫外光谱最高峰在 226nm 和 300nm [Bordwell and Cooper *J Am Chem Soc* 74 1058 1952]。N-乙酰基衍生物用乙醇结晶后的熔点是 78~78.5℃。

4-甲硫基苯胺 [104-96-1] *M* 139.2, *b* 140℃/15mmHg, 151℃/25mmHg, 155℃/23mmHg, d_4^{20} 1.137, n_D^{20} 1.639, pK^{25} 4.40。将该物质在惰性气体条件下分馏提纯 [Lumbroso and Passerini *Bull Soc Chim Fr* 311 1957; Mangini and Passerini *J Chem Soc* 4954 1956]。

甲硫醚 [75-18-3] *M* 62.1, *f* -98.27℃, *b* 0℃/172mmHg, 37.5~38℃/760mmHg, d_4^{21} 0.8458, n_D^{25} 1.4319。通过其 Hg(II) 氯化物复合物纯化：将 1mol Hg(II)Cl₂ 溶于 1250mL EtOH 中，缓慢加入沸腾的甲硫醚的醇溶液，得到正确比例的 2(CH₃)₂S · 3HgCl₂。将复合物重结晶至恒定熔点后，将 500g 复合物与 250mL 浓 HCl 在 750mL 水中加热。分离出硫醚，水洗，CaCl₂ 和 CaSO₄ 干燥。最后与 Na 减压蒸馏。应采取防范措施（通风橱），因其具有十分难闻的味道。

甲醚（二甲醚） [115-10-6] *M* 46.1, *b* -63.5℃/96.5mmHg。将本品通过氧化铝干燥，然后再用氧化钡或氢

化钙干燥，随后低温蒸馏。

甲脒亚磺酸 (*S*-二二氧化硫脒) [1758-73-2] *M* 108.1, *m* 124~126°C (分解)。于 60~63°C 溶于 5 倍量的 1:1% NaHSO₃ 溶液中 (活性炭)，于 10°C 搅拌下缓慢结晶，过滤，马上于 60°C 干燥 [Koniecki and Linch *Anal Chem* 30 1134 1958]。

甲脒乙酸盐 [3473-63-0] *M* 104.1, *m* 159~161°C (分解), 164°C (分解), *pK_{as}* 约 12。与盐酸盐不同，乙酸盐不吸湿。用少量乙酸 (边加入 EtOH) 重结晶，晶体先用 EtOH 再用乙醚洗，真空干燥 [Taylor, Ehrhart and Karanisi *Org Syn* 46 39 1966]。

甲醛 (福尔马林) [50-00-0] *M* 30.0, *m* 92°C, *b* -79.6°C/20mmHg, *d*₂₀ 0.815, *pK_{as}* 13.27 (水合物)。通常含 MeOH。将 KOH 溶液加入到 40% 甲醛溶液中 (1mol KOH: 100mol HCHO)，或蒸除溶剂至干燥，得多聚甲醛，水洗后于 P₂O₅ 或 H₂SO₄ 真空干燥器中干燥。将多聚甲醛真空加热至 120°C 使甲醛再生，或用过氧化钡使之分解。将单体气体通过用 CaCl₂/冰混合物冷却至 -48°C 的玻璃棉过滤器，以除去聚合物颗粒，再将气体通过 P₂O₅ 干燥，冷凝入浸于液氮或冰冷导电水中的球泡。

甲醛缩二甲醇 (二甲氧基甲烷; 缩甲醛) [109 87 5] *M* 76.1, *m* -108°C, *b* 41~42°C/736mmHg, 41~43°C/760mmHg, 42~46°C/760mmHg, *d*₄²⁰ 0.8608, *n*_D²⁰ 1.35335。产品为挥发易燃液体，可溶于 3 倍量的水，遇酸易水解。纯化：与等体积的 20% NaOH 溶液振摇，放置 20min 后用熔融 CaCl₂ 干燥，过滤，用高效柱分馏，用分子筛保存 [Buchler et al. *Org Synth Coll Vol* III 469 1955; *Ind Eng Chem* 18 1092 1926; Ramhaud and Besserre *Bull Soc Chim Fr* 45 1955; IR; *Can J Chem* 36 285 1958]。

甲醛缩二甲硫醇 (二甲硫基甲烷) [1618-26-4] *M* 108.2, *b* 44~47°C/13mmHg, 45.5°C/18mmHg, 148~149°C/760mmHg, *d*₄²⁰ 1.0594, *n*_D²⁰ 1.5322。应于通风橱中进行操作，因可能含有痕量 (或更多量) 的具有难闻气味的甲硫醇。溶于乙醚中，与碱溶液振摇，然后无水 K₂CO₃ 干燥，过滤，与 K₂CO₃ 在 N₂ 气流下蒸馏。若气味强烈，将所有流出气体鼓泡通入 5% NaOH 溶液中，然后用稀 KMnO₄ 处理使 MeSH 氧化为无味产物。UV: λ_{max} 238nm (lgε 2.73) [Fehnel and Carmack *J Am Chem Soc* 71 90 1949; Fehér and Vogelbruch *Chem Ber* 91 996 1958; Bphmc and Marz *Chem Ber* 74 1672 1941]。用 KMnO₄ 溶液氧化得双 (甲磺酰) 甲烷 *m* 142~143°C [Fieccchi et al. *Tetrahedron Lett* 1681 1967]。

甲酸 (蚁酸) [64-18-6] *M* 46.0 (无水), *f* 8.3°C, *b* 25°C/40mmHg, 100.7°C/760mmHg, *d* 1.22, *n* 1.37140, *n*_D²⁵ 1.36938, *pK_{as}* 3.74。直接减压分馏 (用冰水浴冷却接收器) 可获得无水甲酸。用 P₂O₅ 或 CaCl₂ 干燥的效果不理想。纯度 88% 的甲酸与酞酐回流 6h，再蒸馏即可使其充分干燥。或者，若将其与新制无水硫酸铜放置数天可将纯度 88% 的甲酸去除约一半量的水；再蒸馏除去剩余的水。硼酸酐 (在高真空下在烘箱中将硼酸熔化，在干燥器中冷却，粉化) 是干燥 98% 甲酸的合适干燥剂；与其持续搅拌后将甲酸真空蒸馏，用部分冷冻法分离结晶进行进一步干燥。

甲酸丙酯 [110-74-7] *C₄H₈O₂*, *M* 88.1, *b* 81.3°C, *d* 0.9058, *n* 1.3779。本品蒸馏后用饱和氯化钠水溶液洗涤，再用含固体氯化钠的饱和碳酸氢钠水溶液洗涤，硫酸镁干燥，分馏纯化。

甲酸甲酯 [107-31-3] *M* 60.1, *b* 31.5°C, *d* 0.971, *n*_D¹⁵ 1.34648, *n* 1.34332。将本品用浓的碳酸钠溶液洗涤，用固体碳酸钠干燥并加五氧化二磷蒸馏 (这个过程除去游离醇和酸)。

甲酸乙酯 [109-94-4] *M* 74.1, *b* 54.2°C, *d* 0.921, *d*₃₀ 0.909, *n* 1.35994, *n*_D²⁵ 1.3565。与无水 K₂CO₃ 放置，不时振摇，以除去游离酸或醇，然后倾析出液体，与 P₂O₅ 蒸馏。或者，将酯与 CaH₂ 放置数天，然后用新鲜 CaH₂ 蒸馏。不可用 CaCl₂ 干燥，因其与酯迅速反应生成晶体化合物。

甲酸异丁酯 [542-55-2] *M* 102.1, *b* 98.4°C, *d* 0.885, *n* 1.38546。本品用饱和碳酸氢钠水溶液 (在饱和氯

化钠溶液存在下)洗涤,至不再发生反应为止,然后再用饱和氯化钠水溶液洗涤,硫酸镁干燥并分馏。

甲酸异戊酯 [110-45-2] M 116.2, b 121 ~ 123°C/760mmHg, 123 ~ 123.6°C/760mmHg, 123 ~ 124°C/760mmHg, d_4^{20} 0.8713, n_D^{20} 1.391。溶解于 300 倍体积的水时为无色液体,并且溶于一般的有机溶剂。可以在空气下用柱色谱法反复蒸馏纯化。

甲酸正丁酯 [592-84-7] M 102.1, b 106.6°C, d 0.891, n 1.3890。饱和 NaCl 溶液存在下用饱和 NaHCO₃ 溶液洗,直至无反应发生,再用饱和 NaCl 洗, MgSO₄ 干燥,分馏。

甲烷 [74-82-8] M 16.0, m -184°C, b -164°C/760mmHg, -130°C/6.7760mmHg, d^{-164} 0.466 (空气设为 1)。经氯化钙和五氧化二磷干燥,然后通过干冰冷阱,用液氮冷阱进行分馏。氧气可通过预先在 500°C 下在氢气流还原的氧化铜来除去。将大约 10% 的样品的氯化来除去高级烃。烃类、氯化物和 HCl 用液氮冷阱冷凝和分馏的方法很容易从甲烷中分离。甲烷还可以用浓硫酸洗涤,接着通过固体 NaOH、30% NaOH 溶液。用氯化钙、五氧化二磷干燥,在液体空气的冷阱下冷凝,接着转移到液氮的冷阱中。CO₂、O₂、N₂ 和高级烃通过活性炭吸收而从甲烷中除去 [Eiseman and Potter] *Res Nat Bur Stand* 58 213 1957]。极易燃。

甲酰胺 [75-12-7] M 45.0, f 2.6°C, b 103°C/9mmHg, 210.5°C/760mmHg (分解), d 1.13, n 1.44754, n_D^{25} 1.44682。甲酰胺遇酸和碱易水解。可与过氧化物、酸性卤化物、酸酐、酯和醇(需加热)反应;强水解试剂可将其转化为脒。非常吸湿。商用产品通常含酸和甲酸铵。Vorhoek [*J Am Chem Soc* 58 2577 1956] 将一些溴百里酚蓝加入到甲酰胺中,然后用 NaOH 中和,加热至 80~90°C 蒸馏出氨和水,再将酰胺中和,重复此过程直至加热液体仍保持中性,加入甲酸钠,减压加热至 80~90°C 使甲酰胺还原,再中和馏出物,重蒸,然后在 CO₂ 和水存在下用部分冷冻法分离结晶。

低含水量的甲酰胺(电导率 $2 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)可通过 3A 分子筛柱干燥,然后用 H⁺ 和 HCONH⁻ (用甲酰胺中的甲酰胺钠)负载的混合床离子交换树脂处理去离子 [Notley and Spiro *J Chem Soc (B)* 362 1966]。

N-甲酰苯胺 [103-70-8] M 121.1, m 50°C, b 166°C/14mmHg, 216°C/120mmHg, d 1.14。用石油醚/二甲苯结晶。

甲氧滴滴涕 [1,1-双(对甲氧苯基)-2,2,2-三氯乙烷(双晶的)] [72-43-5] M 345.7, m 78~78.2°C, 或 86~88°C。本品通过用乙醇结晶的方法除去 1,1-双(对氯苯基)-2,2,2-三氯乙烷。

甲氧基胺盐酸盐 [593-56-6] M 83.5, m 151~152°C, pK^{25} 4.60。本品用绝对乙醇或含乙醚的乙醇溶液结晶 [Kovach et al. *J Am Chem Soc* 107 7360 1985]。

3-甲氧基苯并蒽酮 [3688-79-7] M 274.3, m 173°C。本品从苯、乙醇或者丙酮中结晶成黄色针状晶体。

α -甲氧基苯乙酸(氧代甲基苯乙醇酸) [*R*-(+)-3966-32-3; *S*-(-)-26164-26-1] M 166.2, m 62.9°C, 62~65°C, 65~66°C, $[\alpha]_D^{25}$ (-) 和 (+) 179° (169.8°), $[\alpha]_D^{20}$ (-) 和 (+) 150.7° (148°) (c 0.5, 乙醇), pK_{a} 约 3.1。本品用苯-石油醚(沸点 80~100°C)重结晶提纯 [Neilson and Peter *J Am Chem Soc* 1519 1962; Weizmann et al. *J Am Chem Soc* 70 1153 1984; Pirie and Smith *J Chem Soc* 338 1932; NMR; Dale and Mosher *J Am Chem Soc* 95 512 1973; 分离; Roy and Deslongchamps *Can J Chem* 63 651 1985; Trost et al. *J Am Chem Soc* 108 4974 1986]。外消旋混合物 m 72°C, b 121~122°C/0.4mmHg, 165°C/18mmHg (用石油醚结晶) [Braun et al. *Chem Ber* 63 2847 1930]。

8-甲氧基补骨脂素 参考花椒毒素的提纯。

6-甲氧基-2,3-二氢-1-茛酮 [13623-25-1] M 162.2, m 151~153°C。本品用乙醇结晶后高真空升华。

1-甲氧基萘 [93-04-9] M 158.2, b 268.4~268.5°C。本品可参考甲基萘醚的提纯。

1,4-甲氧基萘 [10075-62-4] M 188.2, m 87~88°C。用 EtOH 结晶。

1,5-甲氧基萘 [10075-63-5] M 188.2, m 183~184°C。用 EtOH 结晶。

2-甲氧基萘 [93-04-9] M 158.2, m 73.0~73.6°C, b 273°C/760mmHg。本品在真空条件下分馏。从无水乙醇、乙醇水溶液、苯或正己烷中结晶,并且在 Abderhalden 干燥枪中真空干燥或者真空蒸馏 [Kikuchi et al. *J Phys Chem* 91 574 1987]。

α -甲氧基- α -三氟甲基苯乙酸 [R-(+)-20445-31-2; S-(-)-17257-71-5] M 234.2, m 43~45°C, b 90°C/0.1mmHg, 105~107°C/1mmHg, $[\alpha]_{D}^{20}$ (+) 和 (-) 87°, $[\alpha]_{D}^{20}$ (+) 和 (-) 73° (c 2, 甲醇), pK_{Est} 约 2.5。从本品中得到的可能杂质是苯乙胺。在乙醚:苯为 3:1 的溶液中将该物质溶入酸中,用 1mol/L 的硫酸洗涤,然后水洗。在硫酸镁上干燥,过滤,蒸发最后蒸馏 [Dale et al. *J Org Chem* 34 2543 1969, *J Am Chem Soc* 75 512 1973]。

α -甲氧基- α -三氟甲基苯乙酰氧 [R-(-)-39637-99-5; S-(+)-20445-33-4] M 252.6, b 54~56°C/1mmHg, 213~214/760mmHg, $[\alpha]_{D}^{20}$ (-) 和 (+) 167°, $[\alpha]_{D}^{20}$ (-) 和 (+) 137° (c 4, CCL₄), $[\alpha]_{D}^{20}$ (-) 和 (+) 10.0° (洁净)。本品中最有可能的杂质是由于水解产生的游离酸,用红外光谱可以检测出来。如果除去酸之后再蒸馏,注意要保持仪器干燥。另外加入二氯亚砷之后回流 50h 再蒸馏。注意回流时间越短会导致沸程越高 (b130~155°C/1mmHg),这与酸酐是一致的 [Dale et al. *J Org Chem* 34 2543 1969; 光学纯度见 *J Am Chem Soc* 97 512 1973]。

1-甲氧基-4-硝基萘 [4900-63-4] M 203.2, m 85°C。将本品用硅胶柱色谱法提纯并从乙醇中重结晶 [Bunce et al. *J Org Chem* 52 4214 1987]。

β -甲氧基乙胺 [109-85-3] M 75.1, b 94°C, d 0.874, n 1.407, pK_{a}^{25} 9.04。70%该溶液中的水通过与苯和二氯甲烷蒸馏共沸而脱去,胺由锌粉蒸馏两次而除去。因为它吸收空气中的二氧化碳,所以将产物放在密闭容器中储存。

2-甲氧基乙醇 (甲氧基乙醇) [109-86-4] M 76.1, b 124.4°C, d 0.964, n 1.4017, pK_{a}^{25} 14.8。本品通过与二氯化锡回流或者在轻微压力下,经过活化氧化铝柱过滤而除去过氧化物。2-甲氧基乙醇能够用碳酸钾、硫酸钙、硫酸镁或者硅胶干燥,最后由钠蒸馏。本品在分馏之前用 2,4-二硝基苯胍配制 0.1% 溶液并将该溶液用硅胶过夜就可以除去脂肪族酮 (和水)。

甲氧基乙酸 [625-45-6] M 90.1, b 97°C/13~14mmHg, d 1.175, n 1.417, pK_{a}^{25} 3.57。通过部分冻结分级结晶之后,在真空条件下通过 20cm 长的 Vigreux 真空套塔分馏即可提纯。

2-甲氧基乙氧基甲基氯 (MEMCl) [3970-21-6] M 124.6, b 50~52°C/13mmHg, 140~145°C (dec)/760mmHg, d 1.092, n 1.427。本品可能含有的杂质是甲氧基乙醇 (沸点 124°C/760mmHg)、甲醛和盐酸。在 MEMCl 的沸点下能够除去这些杂质。通过真空分馏提纯该物质。如果杂质过多,由 152g 的甲氧基乙醇和 S-三氧杂环己烷 66g 在不断搅拌下缓缓通入干燥的氯化氢气体来制备,直到得到清澈混合物为止。将该混合物用 900mL 戊烷稀释,干燥 (在 5°C 下在 100g 硫酸镁上干燥 3h),蒸发并将残留物真空蒸馏。MEMCl 易吸湿而且有毒。MEMCl 与等量的三乙胺反应制备 MEM₃NEt₃⁺Cl⁻ (熔点 58~61°C)。因易吸湿所以将该物质在真空下干燥 [Corey et al. *Tetrahedron Lett* 809 1976]。

5-甲氧基吡啶 [1006-94-6] M 147.2, m 55~57°C, b 176~178°C/17mmHg, pK_{Est} 约为 0。本品用环己烷的石油醚溶液或者石油醚/乙醚溶液结晶。

3-甲氧羰基-2,5-二氢噻吩-1,1-二氧化物 [67488-50-0] M 176.1, m 57~58℃, 60~62℃。如果红外光谱显示有羰基的谱带,用二卤甲烷将 3-甲氧羰基-2,5-二氢噻吩-1,1-二氧化物溶解,用碳酸钠溶液和水洗涤,在硫酸镁上干燥,过滤,蒸发,并且残留物用冷的乙醚洗涤最后真空干燥。NMR ($CDCl_3$): δ 7.00 (m 1H) 3.98 (bs 4H) and 3.80 (s Me) [McIntoch and Sieber *J Org Chem* 43 4431 1978]。

1*S*,2*S*-假麻黄碱 (1-苯基-1-羟基-2-甲氨基丙烷) [90-82-4] $C_{10}H_{15}NO$, M 165.2, m 118~119℃, 旋光度 ($[\alpha]_D^{20}$) +53.0° (乙醇中), +40.0° (水中), pK_a^{25} 9.71。本品用干燥乙醚结晶或用水结晶,再在真空干燥器中干燥纯化。

1*S*,2*S*-假麻黄碱盐酸盐 [345-78-8] $C_{10}H_{16}NOCl$, M 210.7, m 181~182℃, 185~188℃, 旋光度 ($[\alpha]_D^{20}$) +61° (c 1, 水中)。本品用乙醇结晶纯化。

碱性染革黄棕 [染色 CI 793; 柯苯胺单硝酸盐; 3-氨基-9-(4-氨基苯基)吡啶单硝酸盐] [10181-37-0] M 348.4, $m > 250^\circ C$ (分解温度), pK_{Fa} 约 8.0。本品用 * 苯/乙醇结晶。

间氨基苯磺酸 [121-47-1] M 173.2, $m < 300^\circ C$ (dec), $pK_1^{25} < 1$, pK_2^{25} 3.74。本品在半遮光的工作室内 (溶液是光敏性), 于二氧化碳气氛下用水结晶 (得水合物)。用 90% 硫酸于真空干燥器内干燥。

间氨基苯甲醛 (3-甲氧基苯胺) [536-90-3] M 123.2, m 约 5℃, b 79℃/1mmHg, 128℃/17mmHg, 251℃/760mmHg, d 1.101, n 1.583, pK_a^{25} 4.20。用蒸气蒸馏法与其邻位异构体杂质分离。可能杂质为前体 3-硝基茴香醚, 与其分离的方法同邻位异构体, 高效柱分馏。黄色液体 [Gilman and Kyle *J Am Chem Soc* 74 3027 1952; Bryson *J Am Chem Soc* 82 4858 1960; Kadaba and Massie *J Org Chem* 22 333 1957]。

间氨基苯甲酸 [99-05-8] M 137.1, m 174℃, pK_1^{25} 3.29, pK_2^{25} 5.10。用水结晶。

间氨基苯乙酮 [99-03-6] M 135.2, m 98~99℃, pK_a^{25} 3.56。用 EtOH 重结晶。

间苯二胺 [108-45-2] $C_6H_8N_2$, M 108.1, m 61~63℃, 62~63℃, 62.5℃, 63~64℃, b 146℃/22mmHg, 282~284℃/760mmHg, 284~287℃/760mmHg, d (d_{10}^{10}) 1.1422, n (n_D^{20}) 1.6340, pK_1^{25} 2.41, pK_2^{25} 4.98。本品采用真空蒸馏再在乙醇中重结晶的方法进行纯化, 得到菱形晶体, 若有必要可再重结晶一次。本品需避光保存, 否则会迅速变黑 [Nilson et al. *J Chem Soc* 371 1962; 红外: Katritzky and Jones *J Chem Soc* 3674, 2058 1959; 紫外: Fobes and Leckie *Can J Chem* 36 1371 1958]。其盐酸盐的 m 为 277~273℃, 其双 (4-氯苯磺酸) 衍生物的 m 为 220~221℃, 从水中结晶获得, 从甲醇-水中结晶获得的产品 m 为 214~215℃ [Runge and Pfeiffer *Chem Ber* 90 1737 1957]。

间苯二酚 (雷琐酚; 雷琐辛) [108-46-3] $C_6H_6O_2$, M 110.1, m 111.2~111.6℃, pK_1^{25} 9.23, pK_2^{25} 13.05。本品用 * 苯、甲苯或 * 苯/乙醚结晶。

间苯二磺酸 [98-48-6] M 238.2, $pK_{Fa} < 0$ 。将产品转化为钙盐或钡盐 (用 $Ca(OH)_2$ 或 $Ba(OH)_2$, 过滤), 使之不含硫酸, 其钙盐再用 K_2CO_3 转化为钾盐, 钾盐和钡盐都用水结晶, 将其通过 H^+ 型强阳离子交换树脂使酸再生, 酸用导电水重结晶 2 次, 再用 $CaCl_2$ 于 25℃ 干燥 [Atkinson, Yokoi and Hallada *J Am Chem Soc* 83 1570 1961], 也可用乙醚结晶, 再于真空炉中干燥。

间苯二磺酰氯 [585-47-7] M 275.1, m 63℃。用 $CHCl_3$ (通过氧化铝柱使之不含 EtOH) 结晶, 于 20mmHg 压力下干燥。

间苯二甲酸 [121-91-5] M 166.1, m 345~348℃, pK_1^{25} 3.70, pK_2^{25} 4.60。本品用乙醇水溶液结晶。

间苯三酚(二水) [6099-90-7 (二水); 108-73-6 (无水)] $C_6H_6O_3$, M 126.1, m 217~219°C, 117°C (无水), pK_1^{25} -7.74 (高氯酸), pK_2^{25} 7.97, pK_3^{25} 9.23。本品用水结晶纯化, 在氮气氛中储存于暗处。

间碘苯甲酸 [618-51-9] M 248.4, m 186.6~186.8°C, pK^{25} 3.85。本品用水或乙醇重复结晶, 真空 100°C 下升华。

间二甲苯 [108-38-3] M 106, f -47.9°C, b 139.1°C, d 0.86417, d_4^{25} 0.85990, n 1.49721, n_D^{25} 1.49464。可以用二甲苯里面提到的常用方法纯化。其邻位和对位异构体可以通过选择性氧化而除去, 间二甲苯(和其异构体)和稀硝酸(一份酸和三份水)加热煮沸, 然后水洗, 碱洗, 产物水蒸气蒸馏, 再蒸馏, 通过磺化来纯化 [Clarke and Taylor *J Am Chem Soc* 45 831 1923]。当间二甲苯和理论量的 50%~70% H_2SO_4 在 85~95°C 下减压回流, 会选择性地进行磺化, 通过用一类似迪安和斯塔克(水分测定)的装置, 水会逐渐被提取, 而二甲苯返回到反应容器中, 然后冷却, 加水, 未反应的二甲苯被减压蒸馏出来, 而间二甲苯磺酸可以被水蒸气蒸到 140°C 而水解, 间二甲苯再洗涤, 用硅胶干燥, 再蒸馏。在 Linde 型 4A 分子筛下储存。

间二甲苯二异氰酸酯 [3634-83-1] M 188.2, b 88~89°C/0.02mmHg, 130°C/2mmHg, d_4^{20} 1.204, n_D^{20} 1.4531。本品通过二层蒸馏塔进行重复蒸馏来纯化 [Ferstundig and Scherrer *J Am Chem Soc* 81 4838 1959]。

间二氯苯 [541-73-1] M 147.0, b 173.0°C, d 1.289, n 1.54586, n_D^{25} 1.54337。用 10% NaOH 溶液洗, 再用水洗至中性, 干燥, 蒸馏。导电物质(约 10^{-10} mhos)的制备: 与 P_2O_5 回流 8h, 分馏, 与活性氧化铝保存。间二氯苯溶解橡皮塞。

间氟苯甲酸 [445-38-9] M 140.1, m 124°C, pK^{25} 3.86。用 50% EtOH 溶液结晶, 然后于 130~140°C 真空升华。

间氟甲苯 [352-70-5] M 110.1, b 116.5°C, d 1.00, n_D^{27} 1.46524。纯化方法同邻氟甲苯。

间甲苯胺 [108-44-1] M 107.2, f -30.4°C, b 82.3°C/10mmHg, 203.4°C/760mmHg, d 0.989, n 1.56811, n_D^{25} 1.56570, pK^{25} 4.71。其纯化类似于苯胺的纯化。两次蒸馏后, 加入稍微过量的 HCl 将间甲苯胺转换成其盐酸盐, 其盐用 25% 的乙醇(五次)逐步结晶, 蒸馏水结晶(两次), 丢弃每次结晶的第一次物质。该胺可以再生, 像邻甲基苯胺一样蒸馏 [Berliner and May *J Am Chem Soc* 49 1007 1927]。

间甲苯腈 [620-22-4] M 117.2, b 209.5~210°C/773mmHg, d 0.986, n 1.5250。本品用 $MgSO_4$ 干燥, 精馏, 然后酸洗除去痕量的胺, 干燥, 重新蒸馏。

间甲酚 [108-39-4] M 108.1, f 12.0°C, b 202.7°C, d 1.034, n 1.544, pK^{25} 10.09。用化学方法分离间位和对位甲酚, 例如转化为磺酸酯 [Brüchner *Anal Chem* 75 289 1928]。在间甲酚中加入等体积的 H_2SO_4 , 用玻璃棒搅拌直至溶解完全, 于 103~105°C 加热 3h, 用 1~1.5 倍体积的水小心稀释, 加热至沸点, 蒸气蒸馏直至除去所有未磺化的甲酚, 冷却, 残余物用乙醚萃取, 蒸除溶剂直至沸点到 134°C, 蒸气蒸馏出间甲酚。其他纯化方法包括蒸馏, 熔融分离结晶, 再重蒸。对甲酚的去除: 将产物溶于冰醋酸中, 用约半当量的溴在冰醋酸中溴化, 蒸除乙酸, 残余物真空分馏, 得溴甲酚, 用己烷结晶得 4-溴-间甲酚, 将溴甲酚的冰醋酸溶液缓慢加入到 HI 和红磷或 HI 和次磷酸(更平稳)的反应混合物的冰醋酸溶液中, 回流, 除去溴, 1h 后溶液于常压蒸馏直至分层, 冷却, 用水稀释, 用乙醚萃取甲酚, 依次用水、 $NaHCO_3$ 溶液和水洗, 用少量 $CaCl_2$ 干燥, 蒸馏 [Baltzly, Ide and Phillips *J Am Chem Soc* 77 2522 1955]。

间甲酚酸 [50-85-1] M 152.2, m 177°C, pK_1^{25} 3.15, pK_2^{25} 13.35。用水结晶。

间甲基苯甲酸 [99-04-7] M 136.2, m 111~113°C, pK^{25} 4.27。本品用水结晶。

间甲基乙酰苯胺 [537-92-8] M 149.2, m 65.5°C, b 182~183°C/14mmHg, 303°C/760mmHg。用水、乙醇或乙醇溶液结晶。

间甲氧基苯甲醛 [591-31-1] M 136.2, b 143°C/50mmHg, d 1.119。依次用饱和 NaHCO_3 溶液和水洗, 无水 MgSO_4 干燥, N_2 气氛下减压蒸馏。 N_2 气氛下存于密封玻璃安瓿中。

间甲氧基苯甲酸 [586-38-9] M 152.2, m 110°C, pK^{25} 4.09。本品用乙醇水溶液结晶。

间甲氧基苯乙酸 [1798-09-0] M 166.2, m 71.0~71.2°C, pK_{a} 约 4.3。本品用水或乙醇溶液结晶。

间氯三氟甲苯 [98-15-7] M 180.6, b 137.6°C。同上邻氯三氟甲苯。

间羟基苯甲醛 [100-83-4] M 122.1, m 108°C pK_1^{25} 8.98, pK_2^{25} 15.81。本品用水结晶。

间羟基苯甲酸 [99-06-9] M 138.1, m 200.8°C, pK_1^{25} 4.08, pK_2^{25} 9.98。本品用无水乙醇结晶。

间三联苯 [92-06-8] $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$, M 230.3, m 88~89°C。其纯化方法与邻-三联苯相同。

间硝基苯胺 [99-09-2] M 138.1, m 114°C, pK^{25} 2.46。本品可参考邻硝基苯胺提纯方法。警告: 间硝基苯胺能够被皮肤吸收。

间硝基苯甲醛 [99-61-6] M 151.1, m 58°C。将本品从水或乙醇/水中结晶, 然后在稍高于其熔点的温度, 2mmHg 压力下升华两次。

间硝基苯基氟 [619-23-8] M 171.6, m 45°C。将本品从石油醚 (沸点 90~120°C) 中结晶。有刺激性。

间溴苯甲酸 [585-76-2] M 201.0, m 155°C, pK^{25} 3.81。用丙酮/水, MeOH 或乙酸结晶。

间溴硝基苯 [585-79-5] M 202.1, m 55~56°C。用石油醚结晶 2 次, 首次结晶前用活性炭 (处理)。

间乙酰氨基苯酚 [621-42-1] M 151.2, m 148~149°C, pK^{25} 约 9.59。用水重结晶。

碱性橙 G (4-苯偶氨基-1,3-苯二胺一盐酸盐) [532-82-1] M 248.7, m 118~118.5°C, pK_1 3.32, pK_2 5.21。用水重结晶得红棕色粉末。溶于浓硫酸得黄色溶液, 稀释后变为橙色。15°C 的溶解度为 5.5% (H_2O), 4.75% (EtOH), 6.0% (溶纤剂), 9.5% (乙二醇), 0.005% (二甲苯), 不溶于 * 苯。其氢碘酸盐 m 184°C (EtOH 结晶), 苦味酸盐为红色针状晶体, m 196°C [*Bull Chem Soc Jpn* 31 864 1958; *Chem Ber* 10 213 1877]。

姜黄素 [双(4-羟基-3-甲氧基肉桂酰)甲烷] [458-37-7] M 368.4, m 183°C。用 EtOH 或乙酸结晶。

2,5-降冰片二烯 [121-46-0] M 92.1, b 89°C, d 0.854, n 1.4707。本品通过用活化氧化铝蒸馏提纯 [Landis and Halpern *J Am Chem Soc* 109 1746 1987]。

降冰片烯 [498-66-8] M 94.2, m 44~46°C, b 96°C。本品用钠回流并且蒸馏 [Gillion and Grubbs *J Am Chem Soc* 108 733 1986]。还可以通过真空升华到指形容器中来纯化 [Woon et al. *J Am Chem Soc* 108 7990 1986]。

降冰片烯基-2,3-二羧酸酐 (5-降冰片-5-烯-2-内-3-内二羧酸酐) [25134-21-8] M 178.2, m 88.5~89°C。将

本品在三氧化二铝(预先在乙酸乙酯中煮沸)上通过薄层色谱来提纯,并且用己烷/苯(1:2)溶液洗提,然后用苯-己烷溶液重结晶。游离酸的熔点是118.5~119.5℃ [Miranov et al. *Tetrahedron* **19** 1939 1963]。

降胆酸 [511-18-2] *M* 346.5, *m* 177℃, 186℃, $[\alpha]_D^{20} + 32^\circ$ (乙醇), pK_{Est} 约 4.8。本品用乙酸结晶。

降可待因 [467-15-2] *M* 285.3, *m* 185℃, 186℃, pK 9.10。本品用丙酮或乙酸乙酯结晶。

降樟脑 (二环[2.2.1]庚-2-酮) [497-38-1] *M* 110.2, *m* 94~95℃。本品用水结晶。

R-焦谷氨酸 (5-氧代-D-脯氨酸; R-2-吡唑酮-5-羧酸) [4042-36-8] $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_3$, *M* 129.1, *m* 156~158℃, $[\alpha]_{546}^{20} + 11^\circ$ (c 5, 水中)。本品用乙醇/石油醚结晶纯化。

S-焦谷氨酸 (5-氧代-L-脯氨酸) [98-79-3] $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_3$, *M* 129.1, *m* 156~158℃, 162~164℃, $[\alpha]_{546}^{20} - 11^\circ$ (c 5, 水中), $pK_{12.7}$ (通过电子自旋共振测出)。本品通过向其乙醇液中加入石油醚来结晶纯化。其铵盐的*m*为184~186℃(从乙醇中结晶得到)。

焦宁 Y [3,6-双(二甲基氨基)咕吨镆氯化物] [92-32-0] *M* 302.8, *m* 250~260℃, Cl 45005, λ_{max} 522nm, pK_{Est} 约 7.6。商品焦宁 Y 中含有大量的锌。纯化方法是将 1g 焦宁 Y 溶于 50mL 含有 5g EDTA 钠盐的热水中,冷却到 0℃,过滤,把水蒸干,剩余物用乙醇萃取。溶液蒸发至 5~10mL 后,过滤,加入过量干燥乙醚使染色物质沉淀,离心后,晶体用干燥的醚洗涤。重复上述操作,接着将产品溶于氯仿中,过滤,蒸发。产品真空储存。

焦碳酸二乙酯 [1609-47-8] *M* 162.1, *b* 38~40℃/12mmHg, 160~163℃/760mmHg, d_4^{20} 1.119, n_D^{20} 1.398。溶于 Et_2O 中,用稀 HCl 和水洗, Na_2SO_4 干燥,过滤,蒸除溶剂,余物先真空蒸馏,再常压蒸馏。产品溶于醇、酯、酮和烃类溶剂。通常使用 50% (质量分数) 的溶液。操作应十分小心,因 DEP 刺激眼睛黏膜和皮肤 [Boehm and Mehta *Chem Ber* **71** 1797 1938; Thoma and Rinke *Justus Liebigs Ann Chem* **624** 30 1959]。

鲛肝醇 (O-1-正十六烷基丙三醇) [(±) 506-03-6; 10550-58-0 (鲛肝醇)] *M* 316.5, *m* 64℃。用己烷结晶。

角黄素(反式) (裸藻酮) [514-78-3] *M* 564.9, *m* 211~212℃, $A_{\text{cm}}^{1\%}$ 2200 (470nm) (环己烷中)。柱色谱(失活氧化铝或氧化镁柱)或薄层色谱[硅胶 G (Merck), 二氯甲烷/乙醚(9:1)为展开剂]纯化。惰性气氛下于-20℃保存于暗处。

角鲨烷 (异三十烷; 全反-2,6,10,15,19,23-六甲基二十四碳-2,6,10,14,18,22-六烯) [111-02-4] $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$, *M* 410.7, *m* 约 75℃, *b* 203℃/0.15mmHg。本品的纯化参见第 722 页的角鲨烷的纯化方法。

结核菌萘醌 (2-羟基-3-甲基萘醌) [483-55-6] $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$, *M* 188.1, *m* 173~174℃, pK_{Est} 约 4.2。本品用乙醚/石油醚结晶纯化。

芥酸 (顺-13-二十二碳烯酸) [112-86-7] *M* 338.6, *m* 33.8℃, *b* 358℃/400mmHg, pK_{Est} 约 4.9。用 MeOH 结晶。

今可豆氨酸 [S,S'-亚甲基-双(L-半胱氨酸)] [498-59-9] *M* 254.3, *m* 300~350℃(分解), $[\alpha]_D^{20} - 65^\circ$ (c 2, HCl) (见 S-甲基-L-半胱氨酸的 pK)。用大量水结晶(溶解度 0.5g%)。

金胺 O [4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮亚胺盐酸盐] [2465-27-2] *M* 321.9, pK^{25} 10.71 (游离碱), 9.78 (甲醇氨)。用 EtOH 结晶得盐酸盐,微溶于氯仿,UV: λ_{max} 434 (370)nm。游离碱用*苯结晶, *m* 136℃ [J Chem Soc 1724 1949; Biochemistry **9** 1540 1970]。

金刚烷 [281-23-2] *M* 136.2, *m* 269.6~270.8°C (升华)。用丙酮或环己烷结晶, 在低于其熔点的温度真空升华 [Butler et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 82 535 1986]。金刚烷也可由以下方法纯化: 在热盘中将产品溶于正庚烷 (约 10mL/g 金刚烷) 中, 加入活性炭 (2g/100g 金刚烷) 煮沸 30min, 将溶液用滤纸热过滤, 浓缩滤液至开始结晶, 再加入最初正庚烷量的 1/4, 使溶液在几小时内缓慢冷却, 弃去上清液, 晶体于室温下在真空管中干燥 [Walter et al. *J Am Chem Soc* 107 793 1985]。

金刚烷胺 [768-94-5] *M* 151.2, *m* 160~190°C, 208~210°C, pK_{a}^{25} 10.58。溶于乙醚中, 用 KOH 干燥, 蒸除溶剂后真空升华 [Chem Ber 93 226 1960]。

1-金刚烷胺盐酸盐 [665-66-7] *M* 187.7, *m* 360°C (分解)。溶于干燥乙醇中, 加入几滴 HCl 蒸气饱和的干燥 EtOH, 然后用干燥乙醚结晶出盐酸盐, 真空干燥 [Chem Ber 93 226 1960]。

2-金刚烷胺盐酸盐 [10523-68-9] *M* 187.7, *m* >300°C, pK_{a} 约 10.4。在水中碱化后释放出游离胺, 用乙醚萃取, KOH 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 于 100°C/12Torr 升华, *m* 230~236°C。碱溶于乙醇, 加入乙醚结晶, 真空干燥 [Justus Liebigs Ann Chem 658 151 1962]。

1-金刚烷醇 (1-羟基金刚烷) [768-95-6] *M* 152.4, *m* 288.5~290°C。若认为杂质为 2-金刚烷醇, 将 10g 产品溶于 100mL 丙酮和 Jones 试剂 (10.3g CrO_3 的 30mL 水溶液) 中, 滴加浓硫酸 (8.7mL) (溶液变为绿色) 直至试剂过量 (溶液变微红色)。可搅拌过夜, 从 Cr 盐和金刚烷-2-酮倾析出丙酮溶液, 用无水硫酸钠干燥, 蒸除溶剂至干燥, 余物 (约 7g) 经柱色谱 (氧化铝柱, 250g) 纯化后用 50% 苯/石油醚 (*b* 40~60°C) 洗, 再用 100% 乙醚 (以除去任何可能存在的金刚烷-2-酮) 洗, 产品 1-金刚烷醇用 5% 甲醇的乙醚溶液洗提, 蒸除溶剂, 余物用石油醚 (*b* 30~60°C) 于 -70°C 重结晶, *m* 287.2~288.5°C。其 IR 特征峰为 ν_{max} 3640 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} , 1086 cm^{-1} , 982 cm^{-1} 和 930 cm^{-1} [J Am Chem Soc 83 182 1961]。或者, 若产品不含 2-异构体, 则将其溶于四氢呋喃, 用水稀释以沉淀醇。收集、干燥, 于 130°C 真空升华 [Chem Ber 92 1629 1959]。

2-金刚烷醇 (2-羟基金刚烷) [700-57-2] *M* 152.4, *m* 296.2~297.7°C。可用色谱法纯化 (如 1-异构体), 用环己烷结晶, 其 IR 特征峰为 ν_{max} 3600 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} , 1029 cm^{-1} 和 992 cm^{-1} [J Am Chem Soc 83 182 1961]。

1,3-金刚烷二胺二盐酸盐 [26562-81-2] *M* 239.2, *m* >310°C, $pK_{\text{a}(1)}$ 约 8.1, $pK_{\text{a}(2)}$ 约 10.1。将产品溶于沸腾的浓 HCl 中 (400mg/15mL), 蒸除溶剂至干燥。溶于绝对乙醇中, 加入干燥乙醚, 结晶出二盐酸盐 [Chem Ber 93 1366 1960]。

1,3-金刚烷二羧酸 [39269-10-8] *M* 224.3, *m* 276°C, 276~278°C, 279°C, $pK_{\text{a}(1)}$ 约 4.9, $pK_{\text{a}(2)}$ 5.9。将产品溶于 NaOH 溶液中, 用活性炭处理, 过滤, 用稀 HCl 酸化。用甲醇重结晶 [Chem Ber 93 1366 1960]。

N-(1-金刚烷基)脲 [13072-69-0] *M* 194.2, *m* >250°C (分解), 268~272°C (分解)。用水和二氧杂环己烷洗后用乙醇重结晶 [Chem Ber 95 2302 1962]。

1-金刚烷基溴甲基酮 [5122-82-7] *M* 257.2, *m* 76~79°C, 78~79°C。溶于乙醚中, 水洗, 用硫酸镁干燥, 蒸除溶剂, 余物用少量 MeOH 结晶。催泪 [Chem Ber 93 2054 1960]。

1-金刚烷甲胺 [17768-41-1] *M* 165.3, *b* 83~85°C/0.3mmHg, d_4^{20} 0.93, pK_{a} 约 10.2。将产品溶于乙醚, 用 KOH 干燥后蒸馏。其 *N*-甲苯磺酰衍生物 *m* 134~135°C (用乙醇结晶) [Chem Ber 96 550 1963]。

1-金刚烷羧酸 [828-51-3] *M* 180.3, *m* 175~176.5°C, 177°C, pK_{a} 约 4.9。杂质多为三甲基乙酸和 C_9 、 C_{13} 酸。将 15g 产品溶于 300mL CCl_4 中, 加入 110mL 15mol/L 的氨水振摇, 收集分离出来的铵盐 (酸性杂质形成的铵盐可溶), 用 20mL 冷丙酮洗后悬浮于 250mL 水中, 再用 12mol/L HCl 处理, 100mL CHCl_3 萃取。无水硫酸钠干燥后蒸除溶剂, 余物用 30mL 甲醇和约 10mL 水的混合物重结晶, 得到纯酸 (10~11g)

[*Org Synth Coll Vol V* 20 1973], 也可用绝对乙醇重结晶, 于 100℃ 真空干燥。或者, 将 5g 酸与 15mL 甲醇和 2mL 98% 硫酸回流 2h (溶液混合后冷却), 倒入 10 倍体积量的水中, 用能使相分离明显的最小量氯仿萃取, 萃取液用水洗, 无水 CaCl_2 干燥后蒸馏, 收集 77~79℃/1mmHg 的馏分, 其 m 38~39℃。酯用 1mol/L KOH 水解, 回流至溶液清澈, 再用 HCl 酸化得产品纯酸 (回收率 90%) [*Org Synth* 4 1 1964]。其酰胺用环己烷结晶, m 189℃ [*Chem Ber* 62 1629 1959]。

2-金刚烷酮 [700-58-3] M 150.2, m 256~258℃ (升华)。可反复真空升华纯化 [*Butler et al. J Chem Soc, Faraday Trans 1* 82 535 1986]。

1-金刚烷乙酸 [4942-47-6] M 194.3, m 136℃, pK_{Est} 约 4.8。将产品溶于热的 1mol/L NaOH 溶液, 用活性炭处理, 过滤、酸化, 收集固体用水洗, 干燥, 用甲醇重结晶 [*Chem Ber* 92 1629 1959]。

1-金刚烷异硫氰酸酯 [4411-26-1] M 193.3, m 168~169℃。将产品溶于乙醚, 水洗后无水硫酸钠干燥, 蒸除溶剂后将残余物于 140℃ 真空升华, 用甲醇重结晶。本品为刺激物 [*Chem Ber* 95 2302 1962]。

1-金刚烷异氰酸酯 [4411-25-0] M 177.3, m 144~145℃。用正己烷结晶, 升华。本品为刺激物 [*Chem Ber* 95 2302 1962]。

金精三羧酸 [4431-00-9] M 422.4, m 300℃。将酸溶于 NaOH 溶液, 加入 NaHCO_3 溶液, 直至颜色消失, 然后用 HCl 沉淀三羧酸 [*Org Synth Coll Vol I* 54 1947]。不可用热水萃取, 因其会起软化作用生成黏性物质。制备其氨水溶液。其铵盐见铝试剂。

金莲橙 00 [554-73-4] M 316.3, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 5.8, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 10.3。本品用水重结晶两次 [*Kolthoff and Gus J Am Chem Soc* 60 2516 1938]。

金莲橙 000 (酸性二号橙) 利用盐析法纯化, 即从热蒸馏水中用乙酸钠析出, 然后用蒸馏水结晶三次, 再用乙醇结晶两次。

金雀花碱 (野靛碱; 7R,9S-7,9,10,11,12,13-六氢-7,9-亚甲基-12H-吡啶并 [1,2-a][1,5] 二氮芳辛-8-酮; 毒豆碱; 乌乐碱) [485 35 8] M 190.3, m 152~153℃, 155℃, b 218℃/2mmHg, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} - 120^\circ$ (H_2O), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 115^\circ$ (c 1, H_2O), pK_1^{15} 1.20, pK_2^{25} 8.12 (亦表述为 pK_1 6.11, pK_2 13.08)。用丙酮结晶, 真空升华。其溶解度: 77% (水)、7.7% (丙酮)、28.6% (EtOH)、3.3% (* 苯)、50% (CHCl_3)、但不溶于石油醚。其酒石酸盐 m 206~207℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 45.9^\circ$, N -甲苯磺酸盐 m 206~207℃, N -乙酸盐 m 208℃ [*Bohlmann et al. Angew Chem* 67 708 1955; *van Tamelen and Baran J Am Chem Soc* 77 4944 1955; 分离: *Ing J Chem Soc* 2200 1931; *Govindachari et al. J Chem Soc* 3839 1957; 结构索引: *Okuda et al. Chem Ind (London)* 1751 1961]。有毒。

金雀异黄苷 (染料木苷; 染料木碱-7-D-糖苷) [529-59-9] M 432.4, m 256℃。本品用 80% 的乙醇/水结晶。

金丝桃萜酮 (金丝桃素) [548-04-9] M 504.4, m 320℃ (dec)。本品用吡啶加 HCl 甲醇溶液结晶。

金叶树苷 [17090-79-8] M 670.9, m 103~105℃ (1 H_2O), $[\alpha]_{\text{D}} + 47.7^\circ$, pK_{Est} 约 4.6, pK 6.6 (66% 二甲胺甲醛)。将本品色谱法提纯, 在碱液中稳定。微溶于水但是溶于乙醇、乙酸乙酯和乙醚中。

金属酞 [2411-89-4] M 636.6, m 186℃ (dec)。见第 223 页的邻甲酚酞络合剂。

S-精氨基琥珀酸 [2387-71-5] M 290.3, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 16.4^\circ$ (H_2O)。杂质多为富马酸。在中性或碱性溶液中易环化为“酸酐”。用水 (边加入 1.5 倍体积量的 EtOH) 结晶。其干燥钡盐于 0~5℃ 稳定 [*Westfall Biochem J*

77 135 1960]。

S-精氨酸琥珀酸酐 [28643-94-9] M 272.3, $[\alpha]_D^{25} -10^\circ$ (H_2O , 因中性条件下形成酐)。用水 (边加入 2 倍体积量的 EtOH) 结晶。若游离酸可在酸性条件下存在则形成其异构体酐。溶液中形成异构体酐和游离酸的混合物 (见上条)。

S-精氨酸 [74-79-3] M 174.2, m 207°C (分解), $[\alpha]_D +26.5^\circ$ (c 5, 5mol/L HCl), $[\alpha]_{546} +32^\circ$ (c 5, 5mol/L HCl), pK_1^{25} 2.18, pK_2^{25} 9.36, pK_3^{25} 11.3。用 66%EtOH 结晶。

S-精氨酸盐酸盐 [1119-34-2] M 210.7, m 217°C (分解), $[\alpha]_D^{20} +26.9^\circ$ (c 6, 1mol/L HCl)。杂质多为鸟氨酸。用水 (pH 5~7, 边加入 EtOH 至 80%, 体积分数) 结晶。

精胺四盐酸盐 [*N,N*-双(3-氨基丙基)-1,4-丁二胺四盐酸盐] [306-67-2] $C_{16}H_{30}N_4Cl_4$, M 348.2, m 313~315°C。其 pK_a 值与上面的亚精胺相似。纯化方法与亚精胺三盐酸盐的相同。

鲸蜡胺 (1-十六烷基胺) [143-27-1] M 241.5, m 48°C, b 162~165°C/5.2mmHg, pK^{25} 10.60。用不含噻吩的 * 苯结晶, P_2O_5 真空干燥。

鲸蜡醇 (1-十六醇) [36653-82-4] M 242.5, m 49.3°C。用 EtOH 溶液或环己烷结晶。区域提纯法纯化。气相色谱法检测其纯度。

鲸蜡基溴 (1-溴代十六烷) [112-82-3] M 305.4, m 15°C, b 193~196°C/14mmHg。与 H_2SO_4 振摇, 用水洗, K_2CO_3 干燥, 再分馏。

4-胍基苯甲酸 [619-67-0] M 152.2, m 217°C (dec), pK^{25} 4.13。本品用水结晶。

2-胍基吡啶 [4930-98-7] M 109.1, m 41~44°C, 46~47°C, 49~50°C, b 105°C/0.5mmHg, 128~135°C/13°C。本品先蒸馏, 再用乙醚-正己烷重结晶来纯化 [Kauffmann et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 656 103 1962, Potts and Burton *J Org Chem* 31 251 1966], 其单盐酸盐 m 183°C (dec), HCl 溶液结晶, 其二盐酸盐 m 214~215°C。

1-胍基-2,3-二氮杂萘盐酸盐 [304-20-1] M 196.6, m 172~173°C, pK^{20} 6.57。本品用甲醇结晶。

胍基甲酸叔丁酯 [870 46 2] M 132.2, m 41~42°C, b 64°C/0.01mmHg, 55~57°C/0.4mmHg。用 Claisen 烧瓶于约 80°C 水浴或油浴蒸馏, 蒸馏出几滴后, 收集油状产品 (凝固为雪白固体), 用 1:1 石油醚 (b 30~60°C) 和石油醚 (b 60~70°C) 结晶可回收 90% [Org Synth 44 20 1964]。

胍基甲酸乙酯 (*N*-乙氧甲酰基胍) [4114-31-2] M 104.1, m 44~48°C, 51~52°C, b 95.5°C/10mmHg, 92~95°C/12mmHg, 100~102°C/11mmHg。用 Vigreux 柱分馏至蒸馏物固化 [Allen and Bell *Org Synth Coll Vol* III 404 1955]。

胍基羧酸甲酯 [6294-89-9] M 90.1, m 70~73°C。为了除去该物质中的杂质, 要将原料熔化并真空下用泵抽直到蒸汽达到光谱纯 [Caminati et al. *J Am Chem Soc* 108 4346 1986]。

久洛尼定 (2,3,6,7-四氢-1*H*,5*H*-苯并[*i,j*]喹诺里西啶) [479-59-4] M 173.3, m 34~36°C, 40°C, b 105~110°C/1mmHg, 155~156°C/17mmHg, 280°C (dec), pK_{Ext} 约 7.0。本品通过溶解到稀盐酸中, 向溶液中鼓水蒸气, 剩余的酸性溶液用 10mol/L NaOH 碱化, 用乙醚萃取, 水洗, NaOH 干燥, 过滤, 旋干, 真空蒸馏。蒸馏物放置结晶 (m 39~40°C)。其和空气接触几天, 则变成红色。通过蒸馏或溶于 2~3 份的己烷

中,加活性炭,过滤在丙酮-干冰中冷却,久洛尼定结晶(收率85%~90%)。其盐酸盐[83646-41-7] m 218℃ (239~242℃),苦味酸盐 m 165℃和甲碘化物用甲醇结晶, m 186℃ [Glass and Weisberger *Org Synth Coll Vol III* 304 1955]。毒性非常高!

酒花酮 [26472-41-3] M 362.5, m 65~66.5℃, $[\alpha]_D^{20} -212^\circ$ (95% EtOH)。本品用乙醚结晶。

d-酒石酸 (*d*-2,3-二羟基丁二酸) [147-731-7] $C_4H_6O_6$, M 150.1, m 169.5~170℃ (2*S*, 3*S*-构型,天然), $[\alpha]_D^{20} -15^\circ$ (c 10,水中), m 208℃ (2*R*, 3*R*-构型), pK_1^{25} 3.30, pK_2^{25} 4.46, pK_3^{25} 14.4。本品用蒸馏水或含有5%石油醚(b 60~80℃)的*苯/乙醚(1:1)结晶。用乙醚索氏萃取除去吸收波长为265nm的杂质。本品也可以用绝对乙醇/己烷结晶后真空干燥18h纯化 [Kornblum and Wade *J Org Chem* 52 5301 1987]。

(-)-*D*-酒石酸二乙酯(非天然) [13811-71-7] 及 (+)-*L*-酒石酸二乙酯(天然) [89-91-2] M 206.2, m 17℃, b 80℃/0.5mmHg, 162℃/19mmHg, 278~282℃/760mmHg, d_4^{20} 1.204, n_D^{20} 1.4476, $[\alpha]_D^{20}$ (-) 和 (+) 26.5° (c 1, H₂O), (-) 和 (+) 8.5° (纯), $[\alpha]_D^{20}$ (-) 和 (+) 30° (c 1, H₂O)。高真空蒸馏,真空保存或在惰性气氛下保存于圆底烧瓶中置于带有真空阀的干燥器中。也可用Kügelrohr蒸馏法和/或刮膜式分子蒸馏法蒸馏。微溶于水,但与EtOH和乙醚易混溶[Gao et al. *J Am Chem Soc* 109 5770(5771)1987; IR; Pristera *Anal Chem* 25 844 1953]。

菊粉(菊糖) [9005-80-5] M (162.14)_n。本品用水结晶。

菊酸乙酯 [(±)-2,2-二甲基-3-(顺,反)-(2-甲基丙烯基)环丙烷羧酸乙酯] [97-41-6] M 196.3, b 98~102℃/11mmHg, 117~121℃/20mmHg。真空蒸馏纯化。游离反-酸 m 54℃ (EtOAc 结晶), 游离顺-酸 m 113~116℃ (EtOAc 结晶)。其4-硝基苯酯 m 44~45℃ (石油醚结晶) [Campbell and Harper *J Chem Soc* 283 1945; IR; Allen et al. *J Org Chem* 22 1291 1957]。

聚苯乙烯 [9003-53-6] 反复向本品的氯仿或甲苯液中加入甲醇使其沉淀出来,真空干燥 [Miyasaka et al. *J Phys Chem* 92 249 1988]。

聚丙烯腈 [25014-41-9] 向本品的二甲基甲酰胺溶液中加入甲醇可将其沉淀出来。

聚丙烯酸甲酯 [9003-21-8] 向本品2%的丙酮溶液中加入水可将其沉淀出来。

聚氯乙炔 [9002-81-2] 向其环己酮溶液中加入甲醇使其沉淀出来。

聚乙酸乙烯酯 [9003-20-7] 向本品的丙酮液中加入正己烷使其沉淀出来。

聚乙烯 [9002-88-4] 本品用不含噻吩的*苯结晶,用五氧化二磷真空干燥纯化。

聚*N*-乙烯吡咯烷酮 [9003-39-8] M (111.1)_n, 交联 [25249-54-1] $m > 300^\circ$ 。本品用渗析及冷冻干燥纯化。也可以向其氯仿溶液中加入醚使其沉淀出来,再用五氧化二磷真空干燥。对于交联聚合物的纯化可采用在10%盐酸中沸腾10min后,用玻璃蒸馏水洗涤直至没有氯离子的方法来纯化。最后的氯离子很容易用氢氧化钾中和然后持续用水洗来除去。

聚4-乙烯基吡啶 [25232 41 1] M (105.1)_n, 将本品反复用向乙醇溶液中加入1,4-二氧杂环己烷法使其沉淀,接着再用乙醇-乙酸乙酯使其沉淀,最后用叔丁醇使其冷冻干燥。

聚*N*-乙烯基咪唑 [25067 59-8] 7次向其四氢呋喃溶液中加入甲醇使其沉淀出来,最后从*苯中冷冻干燥,再真空干燥。

均苯四酸二酐 [89-32-7] $C_{10}H_2O_6$, M 218.1, m 286°C。本品用甲基乙基酮或二氧杂环己烷结晶, 干燥后真空升华纯化。

均三甲苯 [108-67-8] M 120.2, m -44.7°C, b 99.0~99.8°C/100mmHg, 166.5~167°C/760mmHg, n_D^{25} 1.4967, d 0.865。本品用氯化钙干燥, 用一玻璃螺旋填充柱加钠蒸馏。用硅胶处理, 重新蒸馏。另一纯化方法是, 进行气相色谱纯化, 或者加 2-甲氧基乙醇共沸蒸馏 (随后用水彻底洗去醇), 干燥分馏。更彻底的纯化方法是溶于 2 体积的浓硫酸进行磺化, 在 0°C 加 4 体积浓盐酸沉淀, 用浓盐酸洗涤并用三氯甲烷重结晶。均三甲苯磺酸用 20% 沸热的盐酸水解并进行水蒸气蒸馏。将分离出的均三甲苯干燥 (硫酸镁或硫酸钙) 和蒸馏。其也可以在低温下熔融分步结晶。

均三叔丁基苯 [1460-02-2] M 246.4, m 73.4~73.9°C。本品用乙醇结晶。

均三溴苯 [626-39-1] M 314.8, m 122°C。本品用冰醋酸/水 (4:1) 结晶, 然后用冷的乙醇洗涤, 在空气中干燥。

卡可西灵 (硝基马钱子碱; 2,3-2H-4-硝基-2,3-二氧化-9,10-闭环马钱子碱-10-酸) [561-20-6] M 508.4, $pK_{a(1)}$ 约 4.4 (CO_2H), $pK_{a(2)}$ 约 10.2 (N)。用水结晶得黄色晶体。用 H_2SO_4 干燥得二水合物, 再于 105°C 用 H_2SO_4 真空干燥得无水化合物。其盐酸盐分离为水合物 (于 80°C 真空中加热), 橙黄色棱柱或片状晶体, m 250°C (分解), 形成的间苯二酚复合物用 EtOH 结晶得棕色晶体, m 325°C, 对苯二酚复合物用 EtOH 结晶得暗红色晶体, m 319°C [Chem Ber 43 1942 1910, 86 232; UV: 242 1953; 复合物: Gatto Gazz Chim Ital 85 1441 1955]。用于 Sn^{2+} 离子滴定测定 [Srzvas and Lantos Talanta 10 477 1963]。

卡托普利 [巯甲丙脯氨酸; S-1-(3-巯基-2-甲基-1-氧代丙基)-L-脯氨酸] [62571-86-2] M 217.3, m 103~104°C (多晶型不稳定构型 m 86°C, 于 87~88°C 熔融凝固, 再于 104~105°C 熔融), $[\alpha]_D^{25}$ -131° (c 1.7, EtOH), pK_1 3.7, pK_2 9.8。用 EtOAc-己烷重结晶纯化。亦可通过如下方法: 溶于 EtOAc 中, Wakogel C200 柱色谱法纯化, 用具有线性梯度的 MeOH-EtOAc (0~100°C), 合并对硝普盐测试为阳性 (SH) 的馏分, 蒸除溶剂, 用 EtOAc-己烷 (1:1) 重结晶得白色晶体, $[\alpha]_D^{25}$ -128.2° (c 2.0, EtOH) [Nam J Pharm Sci 73 1843 1984]。或者, 溶于水, AG-50Wx2 (BioRad) 柱色谱法, 用水洗脱。游离酸加入到 MeCN 中转化为二环己基胺盐, 直至 pH 为 8~9 (润湿滤纸)。将生成的盐与 EtOAc 和 10% $KHSO_4$ 溶液振摇或通过 AG-50Wx2 柱, 盐又转化为酸。其 EtOAc 溶液用 $MgSO_4$ 干燥, 如上用 EtOAc-己烷重结晶 [Biochem J 16 5484 1977; NMR and IR: Horii and Watanabe Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Japan) 81 1786 1961]。

γ -咪唑 (9H-吡啶并[3,4-b]咪唑) [244-69-9] M 168.2, m 225°C, pK 约 0。用水结晶。

咪唑 [86-74-8] M 167.2, m 240~243°C, $pK < 0$ 。将 60g 产品溶于 300mL 浓硫酸中, 用 * 苯提取 (200mL $\times$ 3), 再在 1600mL 冰水中搅拌, 滤出沉淀用少量水洗, 干燥, 先用 * 苯, 再用吡啶/* 苯结晶 [Feldman, Pantages and Orchin J Am Chem Soc 73 4341 1951]。亦可用 EtOH 或甲苯结晶, 真空升华, 区域提纯, TLC 纯化。

咪唑-9-碳酸酐 [73500-82-0] M 300.0, m 100~103°C, 103.5~104.5°C。用 * 苯重结晶。若产物不纯 (IR 光谱显示有 OH 或 NH 吸收), 则溶于吡啶中, 与光气的甲苯溶液振摇, 蒸除溶剂后残余物重结晶。实验应于通风橱中操作, 因 $COCl_2$ 毒性很强, 产品存于暗处。对湿气敏感。其酰胺 m 246.5~247°C, 二甲氨基乙酰胺盐酸盐 m 197~198°C [Weston et al. J Am Chem Soc 75 4006 1953]。

9-咪唑乙酸 [524-80-1] M 225.2, m 215°C, $pK_{a(1)}$ 约 3.5。用乙酸乙酯结晶。

咖啡酸 (3,4-二羟基肉桂酸) [331-39-5] M 180.2, m 195°C, 223~225°C, pK_1^{25} 4.62, pK_2^{25} 9.07。用水结晶。

咖啡因 [58-08-2] M 194.2, m 237°C, $pK_1^{40} - 0.10$, $pK_2^{55} 1.22$ 。用水或绝对 EtOH 结晶。

开环巴比妥 [5-烯丙基-5-(1'-甲基丁基)巴比妥酸] [76-73-3] $C_{12}H_{18}N_2O_3$, M 260.3, m 100°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 3.5, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 12.0。将其盐加入到 10% 的盐酸中, 得到沉淀, 加入乙醚萃取酸。所得的酸反复用氯仿重结晶纯化 [Buchet and Sandorfy *J Phys Chem* 88 3274 1984]。

凯耳纳 [2,4-噻唑啉二酮] [74050-98-9] M 395.4, m 227~235°C, pK 7.5。水中的溶解度为 0.001%, 乙醇中为 0.038%, Me_2NCHO 中为 2.34。其用 4-甲基-3-戊酮重结晶来纯化 [Peeters et al. *Cryst Structure Commun* 11 375 1982; Kacprowicz et al. *J Chromatogr* 272 417 1983; Davies et al. *J Chromatogr* 275 232 1983]。

(-)-莜烯 (1S-2,2-二甲基-3-亚甲基降莜烷) [5794-04-7] M 136.2, m 49.2~49.6°C, 49~50°C, b 79~80°C/58mmHg, 91.5°C/100mmHg, $d_4^{54} 0.8412$, $n_D^{54} 1.4564$, $[\alpha]_D^{25} -106.2^\circ$ (c 40, * 苯), -117.5° (c 19, 甲苯), -113.5° (c 9.7, 乙醚)。纯化: 用 Stedman 柱于 100mmHg, N_2 气氛下分馏, EtOH 结晶, 低于熔点的温度下真空升华。通过其莜尼酮缩氨基脲表征, m 217~218.5°C, 或樟脑缩氨基脲 m 236~238°C [NMR: *Chem Ber* 111 2527 1978; Justus Liebigs *Ann Chem* 623 217 1959; Rein et al. *J Am Chem Soc* 72 3124 1950]。

RS-莜烯 [565-00-4] M 136.2, m 51~52°C, b 40~70°C/10mmHg。用 EtOH 结晶 2 次, 再反复熔融, 于 30mmHg 压力下冷冻 [Williams and Smyth *J Am Chem Soc* 84 1808 1962]。或者, 溶于乙醚中, CaCl_2 和 Na 干燥, 蒸除溶剂, 残余物于真空升华 [NMR: *Chem Ber* 111 2527 1978]。

康丝碱 (止泻木碱) [546-06-5] M 356.6, m 125°C, 127~128.5°C, $[\alpha]_D^{20} -1.9^\circ$ (CHCl_3), $+25.3^\circ$ (EtOH), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 10.4, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 10.7。用丙酮结晶。其二盐酸盐 $m > 340^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} +9.3^\circ$ (c 0.9, H_2O)。

糠胺 (2-氨基呋喃) [617-89-0] M 97.1, b 142.5~143°C/735mmHg, d 1.059, n 1.489, $pK^{30} 8.89$ 。 N_2 气氛下用玻璃螺旋柱与 KOH 蒸馏。

糠醇 (2-呋喃甲醇) [98-00-0] M 98.1, b 68~69°C/20mmHg, 170.0°C/750mmHg, d 1.132, n 1.4873, $n^D 1.4801$, $pK^{25} 2.61$ 。减压蒸馏除去焦油状物质, 与 NaHCO_3 溶液振摇, 用 Na_2SO_4 干燥, 与 Na_2CO_3 减压分馏。与 Linde 5A 分子筛振摇进一步干燥。

糠偶酰 (联呋喃甲酰) [492-94-4] M 190.2, m 165~166°C。用 MeOH 或 * 苯 (活性炭) 结晶。

糠偶姻 (联糠醛) [552-86-3] M 192.2, m 135~136°C。用 MeOH (活性炭) 结晶。

糠醛 (2-呋喃甲醛) [98-01-1] M 96.1, b 54~56°C/11mmHg, 59~60°C/15mmHg, 67.8°C/20mmHg, 90°C/65mmHg, 161°C/760mmHg, $d_4^{20} 1.159$, $n_D^{20} 1.52608$, $pK -6.5$ (O^- 质子化)。对空气、光和酸不稳定。杂质包括甲酸、 β -甲酰丙烯酸和 2-呋喃甲酸。与 7% (质量分数) Na_2CO_3 油浴蒸馏 (加入中和酸, 尤其是焦黏酸), 与 2% (质量分数) Na_2CO_3 重蒸, 最后真空分离, 于暗处保存 [Evans and Aylesworth *Ind Eng Chem (Anal ed)* 18 24 1926]。

由贮藏产生的杂质可通过色谱级氧化铝柱色谱除去, 糠醛可通过形成亚硫酸氢盐加成化合物与其他 (除羰基化合物以外) 杂质分离。醛易挥发。

可减压蒸馏纯化 (用 Claisen 减压蒸馏头)。强烈推荐油浴温度不得高于 130°C。常压 (N_2 气流) 蒸馏, 或明火减压蒸馏 (小心因醛易燃) 糠醛可得到几乎无色的油。数天后, 有时数小时后油即逐渐变暗, 最后变黑, 这种变化是光促进的结果, 但保存于棕色瓶中时发生得缓慢些, 然而, 若将醛真空蒸馏时浴温保持低于 130°C, 将油直接暴露于日光下数天仅发生轻微变色。当蒸馏非常不纯的产品时不应采用常压蒸馏方法, 否则产品会迅速变黑。真空蒸馏一次后可常压蒸馏, 不会有太多分解和变暗。液体刺激黏膜。 N_2 气氛下保存于深色容器中 [Adams and Voorhees *Org Synth Coll Vol* 1 280 1941]。

L-(+)-抗坏血酸 [50-81-7] M 176.1, m 193°C (分解), $[\alpha]_{546}^{25} + 23^\circ$ (c 10, H_2O), pK_1^{25} 4.04, pK_2^{25} 11.34。用 MeOH/Et₂O/石油醚结晶 [Herbert et al. *J Chem Soc* 1270 1933]。

可可碱 (3,7-二甲基黄嘌呤) [83-67-0] M 180.2, m 337°C, $pK_1^{40} - 0.16$, pK_2^{25} 9.96。本品用水结晶。

克菌丹 (*N*-三氯甲基硫基-4-环己烯-1,2-二甲酰亚胺) [133-06-2] M 300.5, m 172~173°C。用 CCl₄ 结晶。大量吸入会导致腹泻和呕吐。

孔雀绿 (甲醇) [510-13-4] M 346.4, m 112~114°C, Cl 42000, pK^{24} 6.84。将草酸盐用热水重结晶并在空气中干燥。往草酸盐 (1g) 水溶液 (100mL 蒸馏水) 中加 1mol/L 氢氧化钠 (10mL) 使孔雀绿原醇碱沉淀, 过滤。用含有少量氢氧化钾的 95% 乙醇重结晶, 然后用乙醚洗涤, 用石油醚结晶。在真空 40°C 下干燥。酸性溶液 (2×10^{-5} mol/L 溶于 6×10^{-5} mol/L 硫酸中) 可迅速恢复为染料 [Swain and Hedberg *J Am Chem Soc* 72 3373 1950]。

桔萜醛 (对异丙基苯甲醛) [122-03-2] M 148.2, b 82~84°C/3.5mmHg, 120°C/23mmHg, 131~135°C/35mmHg, 235~236°C/760mmHg, d_4^{20} 0.978, n_D^{20} 1.5301。可能杂质为苯甲酸。检查其 IR 光谱是否存在 COOH 的 OH 和 CO 吸收。若有酸存在, 则将产物溶于乙醚, 用 10% NaHCO₃ 洗至不再起泡, 再用盐水洗, CaCl₂ 干燥, 蒸除溶剂后残油蒸馏, 最好于真空蒸馏。产物几乎不溶于水, 但溶于 EtOH 和乙醚。其缩氨基硫脲用 EtOH 溶液、MeOH 或 * 苯重结晶, m 147°C [Crounse *J Am Chem Soc* 71 1263 1949; Bernstein et al. *J Am Chem Soc* 73 906 1951; Gensler and Berman *J Am Chem Soc* 80 4949 1958]。

桔烯 (异丙基苯) [98-82-8] M 120.2, b 69~70°C/41mmHg, 152.4°C/760mmHg, d 0.864, n 1.49146, n_D^{25} 1.48892。通常纯化方法: 用少量浓硫酸洗数次 (直至酸层不再显色), 再用水、10% Na₂CO₃ 溶液和水洗, MgSO₄, MgCO₃ 或 Na₂SO₄ 干燥, 然后分馏。可用 Na, NaH 或 CaH₂ 干燥、并蒸馏。通过氧化铝或硅胶柱以除去氧化产物。亦可用 3% NaOH 蒸气蒸馏, 与 2-乙氧基乙醇共沸蒸馏 (随即用水洗出)。

苦基碘 (2,4,6-三硝基碘苯) [4436-27-5] C₆H₂N₃O₆I, M 340.0, m 164~165°C。本品用 * 苯结晶纯化。

苦基氯 (2,4,6-三硝基氯苯) [88-88-0] C₆H₂N₃O₆Cl, M 226.3, m 83°C。本品用乙醇或氯仿结晶纯化。

苦酮酸 [3-甲基-4-硝基-1-(4-硝基苯基)-2-吡唑啉-5-酮] [550-74-3] C₉H₆N₄O₅, M 264.2, m 120°C (分解温度), 116.5°C (在 125°C 分解), 125°C。本品用水或乙醇结晶纯化。其在水中的溶解度为: 15°C 时 0.123%, 100°C 时 1.203%; 在乙醇中的溶解度为: 0°C 时 1.107%, 81°C 时 11.68%。本品可形成钙、铜、汞、镁、钠、镉及铅络合物 [Maquestian et al. *Bull Soc Chim Belg* 82 233 1973; Isaki et al. *Chem Ber* 74 1420 1941]。

苦味酸 (2,4,6-三硝基苯酚) [88-89-1] C₆H₃N₃O₇, M 229.1, m 122~123°C, pK^{25} 0.33 (0.37)。本品先用乙酸结晶, 再用丙酮, 甲苯, 氯仿, 30% 乙醇溶液, 95% 乙醇, 甲醇或水结晶。在 80°C 真空干燥炉中干燥 2h。也可用高氯酸镁干燥或熔融后真空冷却三次。由于本品具有爆炸性, 需用水润湿保存, 每次只可干燥一小部分。干燥后的苦味酸不能加热。

奎尼丁 [56-54-2] C₂₀H₂₄N₂O₂, M 324.4, m 171°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 301.1^\circ$ [包含 2.5% 乙醇的氯仿 (体积比)], pK_1^{15} 4.13, pK_2^{15} 8.77。本品用 * 苯或干燥氯仿/石油醚 (40~60°C) 结晶, 从以前的晶形转变为油状晶体, 于 100°C 下用五氧化二磷真空干燥。

1R,3R,4R,5R-奎尼酸 (金鸡纳酸; 1,3,4,5-四羟基环己烷-1-羧酸) [77-95-2] C₇H₁₂O₆, M 192.3, m 172°C (分解), $[\alpha]_{546}^{20} - 51^\circ$ (c 20, 水中), pK^{25} 3.58。本品用水结晶。

奎宁 (金鸡纳碱) [130-95-0] $C_{20}H_{24}N_2O_2$, M 324.4, m 177°C (分解), $[\alpha]_{D}^{20} -160^\circ$ (c 1, 氯仿中), pK_1^{20} 4.13 (喹啉中氮), pK_2^{20} 8.52 (吡啶中氮)。本品用绝对乙醇结晶。

奎宁环 (1-氮双环 [2.2.2] 辛烷) [100-76-5] $C_7H_{13}N$, M 111.2, m 158°C (升华), pK^{25} 10.95。本品用乙醚结晶。

奎宁硫酸氢盐 [6183-68-2(七水); 549-56-4(无水)] $C_{20}H_{26}N_2O_6S$, M 422.4, m 160°C (无水)。本品用 0.1mol/L 的硫酸结晶, 若用水结晶将得到七水合物。

喹啉 [91-22-5] C_9H_7N , M 129.2, m -16°C, b 236°C/758mmHg, d 1.0937, n 1.625, pK^{25} 4.80 (4.93)。本品用硫酸钠干燥后, 加入锌粉真空蒸馏。也可以用乙酸酐沸腾干燥后再分馏。Calvin and Wilmarth [*J Am Chem Soc* 78 1301 1956] 将重蒸过的喹啉用冰冷却后, 加入足量的盐酸以形成其盐酸盐。重氮化除去苯胺, 再将溶液加热到 60°C 使二氮化物分解。非碱不纯物通过乙醚萃取除去, 用氢氧化钠中和盐酸后得到喹啉, 再用氢氧化钾干燥, 低压分馏。加入乙酸亚铜 (7g 乙酸亚铜/L 喹啉) 在氢气气氛中振荡 12h, 除掉亚硝酸不纯物 (由于使用亚硝酸处理而引入的杂质), 最后用泵抽走氢气, 喹啉蒸馏。另一种纯化方法是就将喹啉转化为磷酸盐 (m 159°C, 从甲醇溶液中沉淀出, 过滤, 用甲醇洗涤, 55°C 干燥), 或苦味酸盐 (m 201°C), 结晶后又转化为胺。采用苦味酸盐纯化 [Packer, Vaughan and Wong *J Am Chem Soc* 80 905 1958] 的方法如下: 将喹啉加入溶于少量 95% 乙醇的苦味酸中, 得到黄色晶体, 用乙醇洗后, 空气干燥, 再用乙腈结晶。所得的晶体再溶于曾用 4A 分子筛干燥过的二甲基亚砜中, 再通过碱性氧化铝柱子, 吸附走苦味酸。在洗脱剂中的喹啉用正戊烷萃取后, 真空蒸馏。微量溶剂通过气相色谱除去 [Moonaw and Anton *J Phys Chem* 80 2234 1976]。也可采用将其转化为氯化锌及重铬酸盐络合物的方法来纯化 [Cumper, Redford and Vogel *J Chem Soc* 1176 1962]。

2-喹啉甲醛 [5470-96-2] $C_{10}H_7NO$, M 157.2, m 71°C, pK_{Est} 约 3.3。本品用水蒸气蒸馏法蒸馏, 用水结晶, 避光。

8-喹啉羧酸 [86-59-9] $C_{10}H_7NO_2$, M 173.2, m 186~187.5°C, pK_1^{25} 1.82, pK_2^{25} 6.87。本品用水结晶。

喹哪啶酸 (2-喹啉羧酸) [93-10-7] $C_{10}H_7NO_2$, M 173.2, m 156~157°C, pK_1^{25} 1.45, pK_2^{25} 2.49 (2.97)。本品用 * 苯结晶纯化。

喹喔啉 [91-19-0] $C_8H_6N_2$, M 130.2, m 28°C (无水), 37°C (水), b 108~110°C/0.1mmHg, 140°C/40mmHg, $pK_1^{20} -5.52$ (-5.8, 双阳离子), pK_2^{25} 2.08 (单阳离子)。本品用石油醚结晶, 若向石油醚液中加入水后将得到一水合物的晶体。

2,3-喹喔啉二硫醇 [1199-03-7] $C_8H_7N_2S_2$, M 194.1, m 345°C (分解), pK_1 6.9, pK_2 9.9。本品通过反复将其溶于碱金属后再加酸使其沉淀的方法来纯化。

喹唑啉 (间二氮杂蒽) [253-82-7] $C_8H_6N_2$, M 130.2, m 48.0~48.5°C, b 120~121°C/17~18mmHg, $pK_1^{20} -4.51$ (硫酸水溶液中, 无水双阳离子), pK_2^{20} 2.01 (无水单阳离子), pK_3^{20} 4.3 (与 3,4-二水合物平衡), pK_4^{20} 12.1 (水合阴离子)。将本品通过用 * 苯或石油醚 (40~60°C) 作淋洗剂的活性氧化铝柱子后, 减压蒸馏, 真空升华, 再用石油醚重结晶纯化 [Armarego *J Appl Chem* 11 70 1961]。

醌茜 (奎扎因; 1,4-二羟基-9,10-蒽醌) [81-64-1] $C_{14}H_8O_4$, M 240.2, m 200~202°C, pK_1^{25} 9.90 (9.5), pK_2^{25} 11.18。本品用冰醋酸结晶。

醌茜素 (1,2,5,8-四羟基-9,10-蒽醌) [81-61-8] $C_{14}H_8O_6$, M 272.2, m 275°C, $pK_{Est(1)}$ 约 7.1 (1-羟基),

$pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.9 (8-羟基), $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 11.1 (5-羟基), $pK_{\text{Est}(4)}$ 约 11.8 (2-羟基)。本品用乙酸或硝基苯结晶。可以用真空升华。

醌氢醌 (对苯醌合对苯二酚) [106-34-3] $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, M 218.2, m 168°C。本品用水在 65°C 条件下结晶, 于真空干燥器中干燥。

阔马酸 (2-吡喃酮-5-羧酸) [500-05-0] M 140.1, m 205~210°C (分解), pK_{Est} 约 0。用 MeOH 结晶。其甲酯用石油醚结晶, m 约 74°C, b 178~180°C/60mmHg。

拉帕醇 [84-79-7] M 226.3, m 140°C。本品用乙醇或乙醚结晶。

辣椒红素 (3,3'-二羟基- κ , κ -胡萝卜素-6,6'-二酮) [470-38-2] M 604.9, m 218°C, λ_{max} 443nm, 468nm, 503nm (己烷中)。可能杂质为 zeaxanthin (玉米黄质) 和 capsanthin (辣椒质)。CaCO₃ 或 MgO 柱色谱法纯化。用 * 苯/石油醚或 CS₂ 结晶。

辣椒素 (*E-N*-(4-羟基-3-甲氧苯基)甲基)-8-甲基-6-壬酰胺) [404-86-4] M 305.4, m 64~66°C, 65°C, 66.1°C, b 210~220°C/0.01mmHg。用石油醚 (b 40~60°C) 或石油醚-乙醚 (9:1) 重结晶。亦可通过柱色谱纯化: V 级中性氧化铝, * 苯、* 苯-EtOAc (17:3) 和 * 苯-EtOAc (7:3) 连续洗脱, 于 120°C/10⁻⁵ mmHg 蒸馏, 用异丙醇 (活性炭) 反复重结晶, 得针状晶体 [J Chem Soc 11025 1955; J Chem Soc(C) 442 1968]。

β -D-来苏糖 (异木糖) [1114-34-7] M 150.1, m 118~119°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -14^\circ$ (c 4, H₂O)。本品用乙醇或 80% 乙醇水溶液结晶。在 60°C 真空干燥。储于装有五氧化二磷或硫酸钙的真空干燥器内。

莱基化氧 (异亚丙基丙酮) [141-79-7] M 98.2, b 112°C/760mmHg, n_{D}^{24} 1.4412, d 0.854, $pK^{20} -5.36$ (H₀ scale, aq H₂SO₄)。本品经其缩氨基脲 (m 165°C) 来纯化 [Erskine and Waight J Chem Soc 3425 1960]。

L-赖氨酸 [56-87-1] M 146.2, $m >210^\circ\text{C}$ (dec), pK_1 2.18, pK_2 8.95, pK_3 10.53。本品用稀乙醇结晶。

L-赖氨酸单盐酸盐 [657-27-2] M 182.7, $[\alpha]$ 参见上条。可能存在的杂质是精氨酸、*R*-赖氨酸、2,6-二氨基庚二酸、谷氨酸。在 pH=4~6 的水溶液内加 4 体积乙醇结晶。在相对湿度 60% 以上时, 形成二水合物。

L-赖氨酸二盐酸盐 [657-26-1] M 219.1, m 193°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +25.9^\circ$ (5mol/L HCl)。在过量盐酸存在下, 往甲醇溶液内加乙醚结晶。

d,l,*l*-芳丹素 (*N*-甲基四氢化罂粟碱) [(±)1699-51-0; (-)2688-77-9] M 357.4, m 114~115°C。本品用乙醇结晶。其(-)-异构体 m 83~85°C 和 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -85^\circ$ (c 0.5, EtOH)。

黄荬亭 (7-羟基-6-甲氧基香豆素) [92-61-5] $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, M 192.2, m 206°C, 208~209°C, pK 8.96 (70%乙醇水溶液中测得)。本品用水、乙酸或 * 苯/甲醇结晶。

L-酪氨酸 [60-18-4] M 181.2, m 290~295°C (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -10.0^\circ$ (5mol/L HCl), pK_1^{25} 2.18 (CO₂H), pK_2^{25} 9.21 (OH), pK_3^{25} 10.47 (NH₂)。可能的杂质是 L-半胱氨酸和铵盐。将其溶在稀氨水中, 然后加稀乙酸到 pH=5 时析出晶体。该物质还可用水或乙醇/水结晶, 在室温真空下 P₂O₅ 干燥。

酪胺 (β -氨基乙基苯酚) [51-67-2] M 137.2, m 164~165°C, pK_1^{25} 9.74 (OH), pK_2^{25} 10.52 (NH₂)。本品用 * 苯或乙醇结晶。

酞胺盐酸盐 [60-19-5] M 173.6, m 274~276℃。本品在乙醇中加乙醚来结晶或用浓盐酸结晶。

藜芦醛 [120-14-9] M 166.2, m 42~43℃。本品用乙醚、石油醚、 CCl_4 和甲苯结晶。

利血平宁 [50-55-5] $C_{33}H_{40}N_2O_9$, M 608.7, m 262~263℃, $[\alpha]_{546}^{20} -148^\circ$ (c 1, 氯仿中), $pK_{\text{Est}(1)} < 0$ (咪唑氮上的氢), $pK_{\text{Est}(2)} 6.6$ (7.4) (咪唑上的氮)。本品用丙酮水溶液结晶。

利血平酸 [83-60-3] $C_{22}H_{28}N_2O_5$, M 400.5, m 241~243℃, $pK_{\text{Est}(1)} < 0$ (咪唑氮上的氢), $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 4.0 (羧基上的氢), $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 7.4 (咪唑氮上的氢)。本品用甲醇结晶。其 0.5 水盐酸盐的 m 为 257~259℃, $[\alpha]_D^{23} -81^\circ$ (水中)。

栝蒌 (栝皮苷) [522-12-3] $C_{15}H_{16}O_5$, M 302.2, m 168℃, 176~178℃。本品用乙醇水溶液结晶后于 135℃ 干燥以得到更高熔点的形式。

联苯 [92-52-4] M 154.2, m 70~71℃, b 255℃, d 0.992。用 EtOH、MeOH、MeOH 溶液、石油醚 (b 40~60℃) 或冰醋酸结晶。* 苯溶液通过氧化铝柱, 然后蒸除溶剂以除去极性杂质。其 CCl_4 溶液通过真空蒸馏和区域提纯法纯化。用马来酸酐处理以除去类萜杂质。EtOH 重结晶后反复真空升华, 再通过区域提纯器纯化 [Talini and Bree *J Phys Chem* 88 2351 1984]。

联苯胺 (4,4'-二氨基联苯) [92-87-5] M 184.2, m 128~129℃, $pK_1^{20} 3.85$, $pK_2^{20} 4.95$ 。经活性氧化铝柱渗滤可将其 * 苯溶液脱色, 然后浓缩溶液直至冷却后联苯胺结晶, 或者用 EtOH 和 * 苯重结晶至吸收光谱恒定 [Carlin, Nelb and Odioso *J Am Chem Soc* 73 1002 1951], 也可用热水 (活性炭) 和乙醚结晶, 于 Abderhalden 枪中真空干燥, 在暗处保存于带塞子的容器中, 致癌。

联苯胺二盐酸盐 [531-85-1] M 257.2, $m > 250^\circ\text{C}$ (分解)。溶于热水, 微冷却后加入浓 HCl 结晶, 致癌。

联苯二甲酸 [482-05-3] M 242.2, m 228~229℃, $pK_1^{25} 3.46$ 。用水结晶。

联苯二甲酸酐 [6050-13-1] M 466.3, m 217℃。用冷 Na_2CO_3 溶液萃取除去游离酸后, 残留物用乙酸酐结晶, 于 100℃ 冷却。乙酸酐亦可将酸转化为酐。

α -(4-联苯基)丁酸 [959-10-4] M 240.3, m 175~177℃, pK_{Est} 约 4.5。用 MeOH 结晶。

γ -(4-联苯基)丁酸 [6057-60-9] M 240.3, m 118℃, pK_{Est} 约 4.8。用 MeOH 结晶。

联苯三酚 [87-66-1] $C_6H_6O_3$, M 126.1, m 136℃, $pK_1^{20} 9.05$, $pK_2^{20} 11.19$, $pK_3^{20} 14$ 。本品用乙醇/* 苯结晶纯化。

2,2'-联吡啶 [366-18-7] M 156.2, m 70.5℃, b 273℃, $pK_1^{25} -0.52$, $pK_2^{25} 4.44$ 。用己烷或 EtOH, 或石油醚 (对其 $CHCl_3$ 溶液用活性炭处理后) 结晶。也可对其 EtOH 的浓溶液加入水沉淀。 P_2O_5 真空干燥。 Al_2O_3 柱色谱法或真空升华进一步纯化 [Airoldi et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 1913 1986]。

4,4'-联吡啶 [553-26-4] M 156.2, m 73℃ (水合物), 114℃ (171~171℃) (无水), b 305℃/760mmHg, 293℃/743mmHg, $pK_1^{20} 3.17$, $pK_2^{20} 4.82$ 。用水、* 苯/石油醚、乙酸乙酯结晶, 于 70℃ 真空升华。也可通过如下过程纯化: 溶于 0.1mol/L H_2SO_4 中, 加入 1mol/L NaOH 调 pH 至 8 沉淀 2 次, EtOH 重结晶 [Man et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 82 869 1986; Collman et al. *J Am Chem Soc* 109 4606 1987]。

2,2'-联吡啶胺 [1202-34-2] M 171.2, m 95.1℃, pK_{Est} 约 5.0。用丙酮结晶。

联苯 [103-29-7] M 182.3, m 52.5~53.5℃。用正己烷、MeOH 或 95% EtOH 结晶。亦可于真空升华, 用硅胶和活性氧化铝柱渗滤进一步纯化。

2,2'-联咪唑 (α,α' -联咪唑) [119-91-5] M 256.3, m 196℃, pK_{ES} 约 4.2。其 CHCl_3 溶液用活性炭脱色, 再用 EtOH 或石油醚结晶至熔点恒定 [Cumper, Ginman and Vogel *J Chem Soc* 1188 1962]。

2,2'-联咪唑-4,4'-二羧酸 (2,2'-双金鸡钠酸) [1245-13-2] M 344.3, m 367℃, $pK_{\text{ES}(1)}$ 约 1.5, $pK_{\text{ES}(2)}$ 约 4.0。溶于稀 NaOH, 乙酸沉淀, 用水充分洗后于 100℃ 真空炉中干燥。不能形成苦味酸盐。其甲酯用 SOCl_2 -MeOH 结晶, m 165.6~166℃ [*J Am Chem Soc* 64 1897 1942, 68 2705 1946]。其二钾盐见第 5 章条目。

1,1'-联萘 [± 32507-32-7 和 604-53-5; $R(-)$ - 24161-30-6; $S(+)$ - 734-77-0] M 254.3, m 145℃, 159℃ (±, 2 构型), 153~154℃ (+和-), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (-) 和 (+) 约 220° (* 苯)。硅胶柱色谱法纯化, Me_2CO -* 苯洗脱 (或氧化铝柱, 10% * 苯/石油醚, b 30~60℃), 用 EtOH, 戊烷重结晶, 或用 * 苯、丙酮或乙醚溶液缓慢蒸除溶剂重结晶。不同溶剂 25℃ 的半衰期约 10h [Wilson and Pincock *J Am Chem Soc* 97 1474 1975; Akimoto and Yamada *Tetrahedron* 27 5999 1971]。

2,2'-联萘 (β,β' -联萘) [61-78-2] M 254.3, m 188℃。用 * 苯结晶。

1,1'-联(2-萘酚) [$R(+)$ - 18531-94-7, $S(-)$ - 18531-99-2] M 286.3, m 207.5~208.5℃, 209~211℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (-) +37.4.0° (c 0.5, THF), $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ (+) 和 (-) 51° (c 0.1, THF), pK 值同上条。溶于冷的 2.5mol/L NaOH 中, CH_2Cl_2 萃取, 用 5% HCl 酸化, 收集白色沉淀用 EtOH 溶液重结晶, 真空干燥 [Tetrahedron 27 5999 1971]。在二氧六环/水 (100℃/24h) 中光学稳定。消旋化: 72% (1.2mol/L HCl, 100℃/24h); 68% (0.67mol/L KOH 的 BuOH 溶液, 118℃/23h) [*J Am Chem Soc* 95 2693 1973]。柱色谱法 (硅胶柱, 丙酮-* 苯洗脱) 纯化后, 与 EtOH 溶液用 * 苯结晶 (溶解 1%) [Kyba et al. *J Org Chem* 42 4173 1977; 亦见 Brussee and Jansen *Tetrahedron Lett* 24 3261 1983; Akimoto and Yamada *Tetrahedron* 27 5999 1971]。

(±)-1,1'-联(2-萘酚) [602-09-5; 41024-90-2] M 286.3, m 215~217℃, 218℃, $pK_{\text{ES}(1)}$ 约 7.1, $pK_{\text{ES}(2)}$ 约 11.2。用甲苯或 * 苯 (10mL/g) 结晶。用氯苯重结晶得 m 238℃。二氧六环中的溶解度为 5%。

联亚苯 [259-79-0] M 152.2, m 152℃。用环己烷重结晶, 再于真空升华。

L-亮氨酸 [61-90-5] M 131.2, m 293~295℃ (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ +15.6° (5mol/L HCl), pK_1^{25} 2.33, pK_2^{25} 9.74。可能存在的杂质是异亮氨酸、缬氨酸、蛋氨酸。往水溶液内加 4 倍体积的乙醇结晶。

亮甲酚蓝 [4712 70-3] M 332.8, pK^{25} 3.2。用石油醚结晶。

亮绿 (煌绿; 4-二甲氨基三苯基甲醇) [633-03-4] M 482.7, m 209~211℃ (分解), pK^{25} 4.75。纯化: 将其 0.3% 溶液过滤、加热至 75℃ 后调整 pH 值至 1~2, 沉淀得高氯酸盐。用 EtOH/水 (1:4) 重结晶 [Kerr and Gregory *Analyst(London)* 94 1036 1969]。

邻氨基苯磺酸 (2-氨基苯磺酸) [88-21-1] $\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_3$, M 173.2, m 高于 300℃, 且会分解, pK^{25} 2.49。本品先用每 1L 水含 25mL 浓盐酸的水溶液进行结晶, 然后再用蒸馏水进行结晶, 再在真空干燥器里用干燥剂干燥。

邻氨基苯甲醚 (2-甲氧基苯胺) [90-04-0] M 123.2, m 约 5℃, b 109℃/17mmHg, 119℃/21mmHg, 225℃/760mmHg, d 1.096, n 1.575, pK^{25} 4.52。用蒸气蒸馏法与其间位和对位异构体分离。与通常的合成前体邻硝基茴香醚分离: 溶于稀 HCl ($\text{pH} < 2.0$), 用乙醚萃取含硝基杂质, 用 NaOH 调溶液 pH 值至约 8.0, 再用

乙醚萃取胺(或蒸气蒸馏)。馏出物用乙醚提取, Na_2SO_4 干燥, 蒸除溶剂后将残液分馏。将几乎无色的油避光保存(遇光变黄) [Biggs and Robinson *J Chem Soc* 388 1961; Nodzu et al. *Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Japan)* 71 713, 715 1951]。

邻氨基苯甲酸(氨基酸) [118-92-3] M 137.1, m 145℃, pK_1^{25} 2.94, pK_2^{25} 4.72。用水(活性炭)结晶, 也可用 50% 乙酸溶液结晶。亦可真空升华。

邻氨基苯甲酸乙酯 [94-09-7] M 165.2, m 92℃, pK^{25} 2.39。用 EtOH/水结晶, 风干。

3-邻氨基苄基-4-甲基噻唑离子氯化物盐酸盐 [534-94-1] M 277.4, m 213℃ (分解)。用乙醇溶液结晶。

邻氨基联苯 [90 41 5] M 169.2, m 49.0℃, pK^{18} 3.83。用 EtOH (活性炭) 结晶。

邻氨基偶氮甲苯(固脲紫 GBC 色基; 4'-氨基-2,3'-二甲基偶氮苯) [97-56-3] M 225.3, m 101.4~102.6℃, CI 11160, pK_{EtOH} 约 2.8。用 EtOH 结晶 2 次, * 苯结晶 1 次, 于 Abderhalden 干燥器中干燥 [Cilento *J Am Chem Soc* 74 968 1952]。致癌。

邻苯氨基甲酸-1-萘胺甲溴化物 [138-10-3] M 518.4, m 200.5~201.5℃ (分解温度)。本品用 95% 乙醇结晶纯化。

邻苯二胺 [95-54-5] $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$, M 108.1, m 100~101℃, pK_1^{25} 0.67 (硫酸溶液中), pK_2^{25} 4.47 (4.85)。本品从 1% 亚硫酸氢钠的水溶液中结晶, 并经活性炭脱色。所得的晶体用冰水洗涤, 置于真空干燥箱中干燥或真空升华。本品可在甲苯中重结晶后再区域熔融精制 [Anson et al. *J Am Chem Soc* 108 6593 1986]。也可将其在包含活性炭的二氯甲烷中回流, 过滤, 蒸发溶剂再重结晶的方法来纯化 [Koola and Kochi *J Org Chem* 52 4545 1987], 需避光操作。

邻苯二胺双盐酸盐 [615-28-1] $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$, M 181.1, m 180℃。本品的纯化方法是先向邻苯二胺双盐酸盐热的并含有活性炭的溶液中加入等体积的浓盐酸, 用冰盐混合物冷却后再用稀盐酸结晶纯化, 该稀盐酸是由 60mL 浓盐酸, 40mL 水, 2g 氯化锡配制而成。所得的晶体用少量浓盐酸洗涤后, 于真空干燥器中用氢氧化钠干燥。

邻苯二酚(1,2-二羟基苯; 焦儿茶酚) [120-80-9] M 110.1, m 105℃, pK_1^{25} 9.45, pK_2^{25} 12.8。用 * 苯或甲苯结晶, 真空升华 [Rozo et al. *Anal Chem* 58 2988 1986]。

邻苯二甲醇(1,2-二羟甲基苯) [612-14-6] M 138.2, m 61~64℃, 63~64℃, 64~65℃, 65~66.5℃, b 145℃/3mmHg。用 * 苯、水、石油醚或戊烷重结晶。用索氏提取器以乙醚提取, 蒸除溶剂后用热石油醚结晶。也可溶于乙醚, 溶剂蒸发直至晶体析出, 过滤、用温热石油醚或戊烷洗此无色晶体。其二乙酸盐 m 35℃, 35~36℃ [*J Am Chem Soc* 69 1197 1947; IR and UV; *J Am Chem Soc* 74 441 1952]。

邻苯二甲腈 [91 15 6] $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$, M 128.1, m 141℃。本品可用乙醇, 甲苯或 * 苯结晶纯化, 也可在高真空条件下蒸馏纯化。

邻苯二甲酸 [88-99-3] $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, M 166.1, m 211~211.5℃, pK 2.76 (3.05), pK 4.92 (4.73)。本品用水结晶纯化。

邻苯二甲酸丁酯 [84-74-2] M 278.4, f -35℃, b 340℃/760mmHg, d 1.043。用水洗除去醇, 或用稀 NaOH 洗除酸和酸式酞酸丁酯。于 10torr 或更低压力下蒸馏。

邻苯二甲酸二丁酯 [84-74-2] M 278.4, b 206°C/20mmHg, 340°C/760mmHg, d 1.4929, d^{25} 1.0426, n^{25} 1.490。用稀 NaOH 溶液洗除邻苯二甲酸--丁酯, NaHCO₃ 溶液 (活性炭) 洗, 再用蒸馏水洗。CaCl₂ 干燥, 真空蒸馏, P₂O₅ 真空干燥器中保存。

邻苯二甲酸二甲酯 [131-11-3] M 194.2, b 282°C, n 1.5149, d 1.190, d^{25} 1.1865。用 Na₂CO₃ 溶液和蒸馏水洗, CaCl₂ 干燥, 减压蒸馏 (b 151~152°C/0.1mmHg)。

邻苯二甲酸二壬酯 (主要为邻苯二甲酸 3,5,5-三甲基己酯异构体) [28553-12-0; 14103-61-8] M 418.6, m 26~29°C, b 170°C/2mmHg, d 0.9640, n 1.4825。用 Na₂CO₃ 溶液洗, 然后与水振摇。加入乙醚以破乳, 溶液用水洗 2 次, 然后用 CaCl₂ 干燥。蒸除乙醚后残余液体减压蒸馏 3 次。保存于 P₂O₅ 真空干燥器中。

邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (邻苯二甲酸二异辛酯) [117-81-7] M 390.6, b 384°C, 256~257°C/1mmHg, d 0.9803, n 1.4863。用 Na₂CO₃ 溶液洗, 再与水振摇。乳浊液中加入醚后 (分层), 醚层溶液用水洗 2 次, 干燥 (CaCl₂), 蒸除溶剂。残余液体减压蒸馏数次后保存于 P₂O₅ 真空干燥器中 [French and Singer *J Chem Soc* 1424 1956]。

邻苯二甲酸二乙酯 [84-66-2] M 222.2, b 172°C/12mmHg, 295°C/760mmHg, d^{25} 1.1160, n 1.5022。用 Na₂CO₃ 溶液和蒸馏水洗, 干燥 (CaCl₂), 减压蒸馏。保存于 P₂O₅ 真空干燥器中。

邻苯二甲酸二正戊酯 [131-18-0] M 306.4, b 204~206°C/11mmHg, d^{25} 1.023, n 1.489。用 Na₂CO₃ 溶液洗, 再用水洗。CaCl₂ 干燥, 减压蒸馏。在 P₂O₅ 真空干燥器中保存。

邻苯二甲酸酐 [85-44-9] C₈H₄O₃, M 148.1, m 132°C, b 295°C。本品可减压蒸馏。将本品用热的氯仿萃取后, 过滤, 蒸发除去酸, 剩余物用氯仿, 四氯化碳或 * 苯结晶, 或升华。从熔融态分步结晶, 再在 100°C 真空干燥纯化 [Saltiel *J Am Chem Soc* 108 2674 1986]。

邻苯二甲酰磺胺噻唑 [131-69-1] M 362.3, m 196°C。本品用水结晶纯化。

邻苯二甲酰亚氨基丙二酸二乙酯 [56680-61-5] M 305.3, m 72~74°C, 73~74°C, pK 9.17。溶于二甲苯中, 于 30°C 时加入石油醚 (b 40~60°C), 冷却至 20°C, 此时, 丙二酸酯分离为淡褐色粉末 [Booth et al. *J Chem Soc* 666 1944]。或溶于 * 苯中, 用 CaCl₂ 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 残余油状物凝固。用 EtOH 磨碎, 过滤, 用 Et₂O 洗至颜色变白, 然后真空干燥。阴离子的 λ_{max} 254nm (ϵ 18.5 K) [Clark and Murray *Org Synth Coll Vol I* 271 1941; Na 盐的 UV; Nnadi and Wang *J Am Chem Soc* 92 4421 1970]。

邻苯二甲酰亚氨基甘氨酸 [4702-13-0] C₁₀H₇O₄, M 205.2, m 192~193°C, pK_{Est} 约 3。本品用水或乙醇结晶纯化。

邻苯二甲酰亚胺 [85-41-6] C₈H₅NO₂, M 147.1, m 235°C, 238°C, pK 8.30。本品用乙醇结晶, 并经活性炭脱色纯化, 每 1g 邻苯二甲酰亚胺需 20mL 乙醇, 也可升华纯化。对于邻苯二甲酰亚胺钾的纯化参见第五章的条目。

邻苯二硫醇 [17534 15 5] M 142.2, m 24~25°C, 27~28°C, b 110~112°C, $pK_{Est(1)}$ 约 6.0, $pK_{Est(2)}$ 约 9.4。杂质多为氧化产物, 此二硫化物可聚合。溶于 NaOH 溶液直至溶液呈碱性, 用乙醚提取, 弃去提取液, 用冷 HCl (用同体积量的水稀释) 在 N₂ 气氛下酸化 (用刚果红试纸指示), 再用乙醚萃取 3 次, 萃取液用 Na₂SO₄ 干燥, 过滤, 蒸除溶剂后将残渣于 N₂ 气氛下减压蒸馏, 蒸馏物冷却凝固 [UV; *J Chem Soc* 3076 1958; *J Am Chem Soc* 81 4939 1951; *Org Synth Coll Vol V* 419 1973]。

邻碘苯酚 [533-58-4] M 280.1, m 42°C, pK^{25} 8.51。本品用三氯甲烷或乙醚结晶。

邻碘苯甲酸 [88-67-5] M 248.4, m 162°C, pK^{20} 2.93。本品用水或乙醇重复结晶, 真空 100°C 下升华。

邻二甲苯 [95-47-6] M 106.2, f -25.2°C, b 84°C/14mmHg, 144.4°C/760mmHg, d 0.88020, d^{25} 0.87596, n 1.50543, n^{25} 1.50292。二甲苯里面提到的常用纯化方法是可用于该物质上的 [Clarke and Taylor *J Am Chem Soc* 45 831 1923]。邻二甲苯 (4.4kg) 通过与 2.5L 浓硫酸在 95°C 下搅拌 4h 而磺化, 然后冷却, 分离出未磺化的原料, 产物用 3L 水稀释, 用 40% NaOH 溶液中和, 冷却, 邻二甲苯磺酸钠被分离出来, 用其质量一半的水重结晶 (将其母液浓缩到其体积的三分之一, 可以得到更多的晶体)。再将晶体溶解到极少量的冷水中, 和等量的冷水混合, 再和等体积的浓硫酸混合, 加热到 110°C, 邻二甲苯重新获得, 再水蒸气蒸馏, 再干燥和重新蒸馏。

邻二氯苯 [95-50-1] M 147.0, b 81~82°C/31~32mmHg, 180.5°C/760mmHg, d 1.306, n 1.551, n^{25} 1.549。致污物可能包括其对位异构体和三氯苯 [Suslick et al. *J Am Chem Soc* 106 4522 1984]。与浓硫酸或发烟硫酸振摇, 水洗, $CaCl_2$ 干燥, 用玻璃填充柱与 CaH_2 或 Na 蒸馏。低电导物质 (约 10^{-10} mhos) 的获得; 与 P_2O_5 回流, 分馏, 通过硅胶或活性氧化铝柱, 在 N_2 气氛下或与活性氧化铝保存于干燥箱中。

邻氟苯酚 [367-12-4] M 112.1, m 16°C, b 53°C/14mmHg, d 1.257, n 1.514, pK^{25} 8.70, 少量产品至少通过 2 次气相色谱柱, 或减压分馏纯化。

邻氟苯甲酸 [445-29-4] M 140.1, m 127°C, pK^{25} 3.27。用 50% EtOH 溶液结晶, 然后区域熔融或于 130~140°C 真空升华。

邻氟甲苯 [95-52-3] M 110.1, b 114.4°C, d 1.005, n 1.475。用 P_2O_5 或 $CaSO_4$ 干燥, 用带有镀银真空套的 1/8in 玻璃螺旋柱分馏。采用高回流比分馏, 因为邻位、间位和对位异构体的沸点接近 [Potter and Saylor *J Am Chem Soc* 37 90 1951]。

邻磺基苯甲酸单铵 [6939-89-5] $C_7H_9NO_5S$, M 219.5。本品用水结晶纯化。

邻磺基苯甲酰肼 [81-08-3] $C_7H_4O_4S$, M 184.2, m 128°C, b 184~186°C/18mmHg。参见 2,1-苯酰肼-3-酮-1,1-二氧化物的纯化。

邻磺基苯甲酸 (一水) [123333-68-6 (一水); 632-25-7] $C_7H_6O_5S$, M 202.2, m 68~69°C, $pK_{\text{Ext}(1)} < 1$, $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 3.1 (羧基)。本品用水结晶。

邻磺酰苯酰亚胺 [糖精; 1,2-苯并异噻唑-3(2H)-酮-1,1-二氧化物] [81-07-2] M 183.2, m 227~229°C, 229°C, 228.8~229.7°C, pK^{25} 1.31, pK^{25} 12.8。用丙酮重结晶纯化 (溶解度 0°C 7.14%, 50°C 14.4%), 或异丙醇溶液重结晶纯化 (溶液有荧光) [*Am J Pharm* 41 17 1952]。

邻甲苯胺 [95-53-4] M 107.2, f -16.3°C, b 80.1°C/10mmHg, 200.3°C/760mmHg, d 0.999, n 1.57246, n^{25} 1.56987, pK^{25} 4.45。一般来说, 纯化方法类似于常用胺的纯化, 例如锌粉存在下, 氮气气氛下, 减压蒸馏。Berliner and May [*J Am Chem Soc* 49 1007 1927] 用草酸纯化。两次蒸馏后, 将其溶解到四倍量的乙醚中, 加入等量的草酸来形成草酸氢盐, (如果对甲基苯胺存在, 其草酸盐是沉淀物, 通过过滤来除去)。蒸发除去乙醚得到其草酸盐的晶体。过滤, 用水 (加少量的草酸防止其水解) 重结晶五次, 然后用稀 Na_2CO_3 溶液处理, 释放出游离胺, 干燥 ($CaCl_2$) 和减压蒸馏。

邻甲苯磺酰胺 [88-19-7] M 171.2, m 155.5°C。本品用热水结晶, 然后用乙醇或乙醚-石油醚结晶。

邻甲苯腈 [529-19-1] M 117.2, b 205.2°C, d 0.992, n 1.5279。本品精馏, 用浓盐酸或 50% H_2SO_4 60°C 下洗涤, 直到异腈的气味被除去 (这时其他胺类也被同时除去), 然后用饱和的 $NaHCO_3$ 洗涤, 稀 $NaCl$ 溶液

洗涤, K_2CO_3 干燥, 重新蒸馏。

邻甲酚 [95-48-7] M 108.1, m 30.9°C, b 191°C, n_D^{41} 1.536, n_D^{46} 1.534, pK^{25} 10.22。可通过反复分馏除去间位和对位异构体。用 * 苯 (边加入石油醚) 结晶。熔融下用区域冷冻法分离结晶。

邻甲酚红 [1733-12-6] M 382.4, m 290°C (分解), pK^{25} 1.26。用冰醋酸结晶。风干。溶于 5% $NaHCO_3$ 溶液中, 向其热溶液中滴加 HCl 溶液使之沉淀, 重复操作直至消光系数不再增加。

邻甲酚酸 (甲基水杨酸) [83-40-9] M 152.2, m 163~164°C, pK_1^{25} 3.32。用水结晶。

邻甲酚酞络合剂 [2411-89-4] M 636.6, m 186°C (分解), λ_{max} 575nm, pK_1 2.2, pK_2 2.9, pK_3 7.0, pK_4 7.8, pK_5 11.4, pK_6 12.0。邻甲酚酞 (不含 2 个双-羧甲氨基基团的配位酮前体) 为污染物, 是起始原料之一。其去除方法: 将试剂溶于水, 加入 1/3 过量的乙酸钠, 向澄清滤液中滴加 HCl 使之沉淀, 用冷水洗沉淀, 将一水合物于 30°C 真空干燥。纯品用纸色谱法 (洗脱剂为 6:3:1 的 EtOH/水/苯酚, NaOH 展开) 只显示一个样品点 [Anderegg et al. *Helv Chim Acta* 37 113 1954]。与 Ba, Ca, Cd, Mg 和 Sr 络合。

邻甲基苯甲醛 [104-87-0] M 120.2, b 83~85°C/0.1mmHg, 199~200°C/760mmHg, d 1.018, n 1.548。本品用水蒸气蒸馏, $CaSO_4$ 干燥, 精馏。

邻甲基苯甲酸 [118-90-1] M 136.2, m 102~103°C, pK^{25} 3.91。本品用 * 苯 (2.5mL/g) 结晶, 空气中干燥。

邻甲基苯甲酰胺 [527-85-5] M 135.2, m 141°C。本品用热水 (10mL/g) 结晶, 在空气中干燥。

邻甲基乙醚苯胺 [120-66-1] M 149.2, m 110°C, b 296°C/760mmHg。用水、乙醇或乙醇溶液结晶。

邻甲基异脲硫酸氢盐 [29427-58-5] M 172.2, m 114~118°C, 119°C。从甲醇-乙醚中重结晶 (327g 该物质溶于 1L 甲醇中再加入 2.5L 乙醚) [Fearing and Fox *J Am Chem Soc* 76 4382 1954]。苦味酸酯熔点是 192°C [Odo et al. *J Org Chem* 23 1319 1958]。

邻甲氧基苯乙酸 [93-25-4] M 166.2, m 71.0~71.2°C, pK_{Est} 约 4.4。本品用水、乙醇或乙醇溶液结晶并在真空干燥器内在 Sicapent 上干燥。

邻联甲苯胺 (二甲基二氨基联苯; 3,3'-二甲基联苯胺) [119-93-7] M 212.3, m 131~132°C, pK^{25} 4.45。本品用 * 苯溶解, 通过一个活性氧化铝的柱色谱纯化, 然后用 * 苯/石油醚结晶。

邻氯苯胺 [95-51-2] M 127.6, m -1.9°C, b 208.8°C, d 1.213, pK^{25} 2.66。少量对位异构体的去除: 溶于等摩尔的 H_2SO_4 中, 蒸气蒸馏。对位异构体作为硫酸盐余留下 [Sidgwick and Rubie *J Chem Soc* 1013 1921]。或者通过如下方法: 溶于温热的 10% HCl 中 (11mL/g 胺), 冷却, 邻氯苯胺盐酸盐分离出来, 后者可重结晶直至乙酰衍生物熔点恒定 (用此法可获得比用 EtOH 重结晶苦味酸盐或者用石油醚重结晶乙酰衍生物更高的收率) [King and Orton *J Chem Soc* 1377 1911]。

邻氯苯甲醛 [89-98-5] M 140.6, m 11°C, b 213~214°C, d 1.248, n 1.566。用 10% Na_2CO_3 溶液洗, 再于少量儿茶酚存在下分馏。

邻氯三氟甲苯 [88-16-4] M 180.6, b 152.3°C。用 $CaSO_4$ 干燥, 用带有镀银真空套的 1/8in 玻璃螺旋柱于高回流比蒸馏 [Potter and Saylor *J Am Chem Soc* 73 90 1951]。

邻三联苯 [84-15-1] $C_{18}H_{14}$, M 230.3, m 57~58°C。本品用乙醇结晶。将其四氯化碳溶液过氧化铝柱纯化,

以石油醚作淋洗剂来进行色谱分离纯化, 产品再用石油醚 (b 40~60℃) 或石油醚/*苯结晶, 也可真空蒸馏。

邻羧基苯甘氨酸 [612-42-0] $C_9H_9NO_4$, M 195.2, m 208℃。本品用热水结晶, 并需活性炭脱色纯化。

邻羧基苯乙腈 [6627-91-4] M 161.2, m 114~115℃。用*苯或冰醋酸结晶 (损失相当多)。

邻硝基苯胺 [88-74-4] M 138.1, m 72.5~73.0℃, $pK^{25} -0.25$ (-0.31)。将本品用热水 (活性炭脱色) 结晶, 然后用水、50%乙醇水溶液或乙醇结晶, 最后在真空干燥器中干燥。还可以用氧化铝色谱柱分离然后从苯中重结晶。

邻硝基苯甲醛 (2-甲氧基硝基苯) [91-23-6] M 153.1, f 9.4℃, b 265℃/737mmHg, d 1.251, n 1.563。无氧条件下将本品重复真空蒸馏提纯。

邻硝基苯甲醛 [552-89-6] M 151.1, m 44~45℃, b 120~144℃/3~6mmHg。通过加入 7mL 石油醚中提纯 (b 40~60℃) 到 1mL 其甲苯溶液 (2~2.5mL/g) 中结晶, 还可以减压蒸馏提纯。

邻溴苯酚 [95-56-7] M 173.0, b 194℃, d 1.490, pK^{25} 8.45。通过至少 2 次柱色谱法纯化。

邻溴苯甲酸 [88-65-3] M 201.0, m 148.9℃, pK^{20} 2.88。用*苯或 MeOH 结晶。

邻溴苯甲酸甲酯 [610-94-6] M 215.1, b 122℃/17mmHg, 234~244℃/760mmHg。溶于乙醚中的溶液用 10% 碳酸钠溶液洗涤, 水洗, 然后干燥和蒸馏。

邻溴硝基苯 [577-19-5] M 202.1, m 43℃。用石油醚结晶 2 次, 首次结晶前用活性炭 (处理)。

邻亚磺酰基苯甲酸 [304-91-6] M 264.0, $m > 200$ ℃, pK_{Est} 约 2.6。本品用乙醇结晶。

邻乙基苯酚 [90-00-6] M 122.2, f 45.1℃, b 210~212℃, d 1.020, n 1.537, pK^{25} 10.20。纯化方法同下条对乙基苯酚。

邻乙酰氨基苯酚 [614-80-2] M 151.2, m 209℃, pK_{Est} 约 9.4。用水或 EtOH 溶液重结晶。

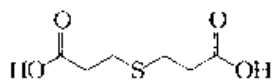
邻乙酰氨基苯甲酸 [89-52-1] M 179.1, m 182~184℃, 185~186℃, 190℃ (分解), pK^{20} 3.61。用蒸馏水洗, HAc 溶液重结晶, 干燥, 再用 EtOAc 重结晶, 也可用水或 EtOH 重结晶 [J Chem Soc 2495 1931; J Am Chem Soc 77 6698 1955]。

邻乙酰苯甲酸 [577-56-0] M 164.2, m 115~116℃, 116~118℃, pK^{25} 4.10。用*苯和水 (15g/100mL) 重结晶。其肟 m 156~157℃, 2,4-二硝基苯胺 m 185~186℃ (乙醇结晶得针状晶体) [J Am Chem Soc 69 1547 1947]。

硫代巴比土酸 (丙二酰硫脲) [504-17-6] M 144.2, m 235℃ (分解), pK_1^{25} 2.25, pK_2^{25} 10.72 (2% aq EtOH)。本品用水结晶。

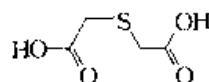
N-硫代苯酰苯胺 [636-04-4] M 213.2, m 101.5~102℃, pK_{Est} 约 12.6。本品在干冰温度下用甲醇结晶。

3,3'-硫代二丙酸



[111-17-1] M 178.2, pK_1^{25} 3.84, pK_2^{25} 4.66。本品用水结晶。

硫代二甘酸



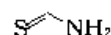
[123-93-3] M 150.2, m 129°C, pK_1^{25} 3.15 (3.24), pK_2^{25} 4.13 (4.56)。本品用水结晶。

硫代环丁烷



[287-27-4] M 74.1, m -64°C, -73.2°C, b 93.8~94.2°C/752mmHg, 95°C/atm, d_4^{20} 1.0200, n_D^{20} 1.5020。本品用装邻苯二甲酸二壬酯柱的制备气相色谱法来纯化。也可以通过无水 K_2CO_3 干燥, 然后通过--25cm的玻璃螺旋环填充柱(14g的硫代环丁烷)蒸馏, 接着用 $CaSO_4$ 干燥, 真空密封 [Raines et al. *J Phys Chem* 58 270 1954]。它通过二甲硫醚的碘化氢盐被表征 m 97~98°C [Bennett and Hock *J Chem Soc* 2496 1927]。其硫氧化物的沸点 102°C/25mmHg, n_D^{21} 1.5075 [Tamres and Scarles *J Am Chem Soc* 81 2100 1959]。

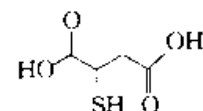
硫代甲酰胺



[115 08 2] M 61.0, m 29°C, pK_{ES} 约 12.4。本品用乙酸乙酯或乙醚/石油醚结晶。

硫代米蚩酮 [1226-46-6] M 284.6, λ_{max} 457nm (ϵ 2.92×10^4 在 30% 正丙醇溶液中)。通过在热乙醇中重结晶或将样品磨碎后加入氯仿, 接着过滤, 热乙醇洗涤 [Terbell and Wystrade *J Phys Chem* 68 2110 1964]。

硫代苹果酸 (硫羟基丁二酸)

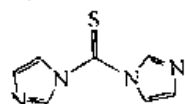


[70-49-5] M 150.2, m 153~154°C, pK_1^{25} 3.64 (3.17), pK_2^{25} 4.64 (4.67), pK_3^{25} 10.37 (10.52)。其水溶液用乙醚萃取几次后, 再将水溶液冻干。

硫代噻吩并三氟丙酮 [4552-64-1] M 228.2, m 61~62°C。本品很容易被氧化, 在使用之前一定要纯化。该品可以用 α -苯重结晶, 或用石油醚溶解, 加入到 1mol/L NaOH 溶液中, 然后用 1~6mol/L HCl 溶液酸化水相, 用石油醚反萃取, 除去溶剂。结果可以用 TLC 板来检测, 在氮气 0°C 下, 避光安瓿中保存 [Muller and Rother *Anal Chim Acta* 66 49 1973]。

硫代水杨酸 (邻巯基苯甲酸) [147-93-3] M 154.2, m 164~165°C, pK_1^{25} 3.54, pK_2^{25} 8.80。本品用热乙醇 (4mL/g) 结晶, 然后加热蒸馏水 (8mL/g), 升温至沸腾, 活性炭脱色, 热过滤, 冷却, 收集固体, 在真空中 (P_2O_5) 干燥。或用乙酸结晶, 真空升华。

1,1'-硫代羰基双咪唑



[6160-65-2] M 178.1, m 100~102°C, 105~106°C。本品用四氢呋喃重结晶或在 10^{-3} Torr (浴温 70~

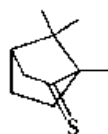
80℃) 下升华得黄色晶体。可以被水水解, 要干燥保存 [Staab and Walther *Justus Liebigs Ann Chem* **657** 98 1962; Pullukat et al. *Tetrahedron Lett* 1953 1967]。

S-硫代乙酸叔丁酯 [999-90-6] *M* 132.2, *b* 31~32℃/11mmHg, 38℃/14mmHg, 44~45℃/28mmHg, 67℃/54mmHg, 135.6~135.9℃/773mmHg, d_4^{25} 0.9207, n_D^{20} 1.4532。溶于不含乙醇的氯仿中, 依次用水、10%硫酸、饱和 NaHCO₃ 溶液 (注意会释放 CO₂) 和水洗, 干燥剂和无水碳酸钾干燥, 减压分馏 [*J Am Chem Soc* **72** 3021 1950]。

硫代乙酰胺 [62-55-5] *M* 75.1, *m* 112~113℃, pK^{25} 13.4。本品用无水乙醚或 * 苯结晶, 在真空 70℃ 下干燥, 在氮气 0℃ 下加入 P₂O₅ 中储存, 有刺激性气味。

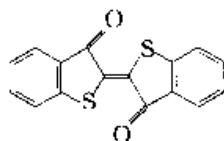
N-硫代乙酰苯胺 [677-53-6] *M* 151.2, *m* 75~76℃, pK_{a} 约 13.1。本品用水结晶, 真空下干燥。

1R-(+)-硫代樟脑 [1R-莰烷-2-硫酮; 1R-(+)-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-硫酮]



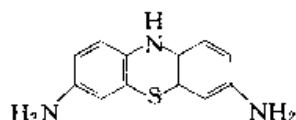
[53402-10-1] *M* 168.3, *m* 136~138℃, 146℃, $[\alpha]_D^{22} -22^\circ$ (*c* 3, EtOAc)。用乙醇结晶, 真空升华得红色棱状晶体。有刺激性气味和挥发性 [Sen *J Indian Chem Soc* **12** 647 1935; **18** 76 1941。]。用 * 苯结晶得到消旋化合物, 其 *m* 145℃ [138.6~139℃, White and Bishop *J Am Chem Soc* **62** 10 1940]。

硫靛蓝



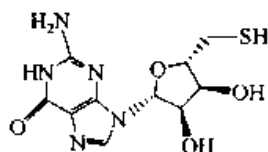
[522-75-8] *M* 296.2, *m* >280℃。用四氯化碳/* 苯 (3:1) 吸附到硅胶上, 用 * 苯洗提取, 用氯仿结晶, 在 60~65℃ 下干燥 [Wyman and Erode *J Am Chem Soc* **73** 1487 1951。]。该文献还给出了其他硫靛蓝染料的纯化方法。

硫蓝 (亚氨基; 3,7-二胺吩噻嗪)



[135-59-1; 581-64-6(HCl)] *M* 263.7, ϵ_{590} $6.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, pK^{15} 6.9。生物学上标准的着色剂纯度非常高。其可以用水或 50% 乙醇结晶, 然后过氧化铝填充的色谱柱, 用氯仿作洗脱液 [Shepp, Chaberek and McNeil *J Phys Chem* **66** 2563 1962]。在 100℃ 下干燥过夜, 在真空中储存。其盐酸盐可以用 50% 的乙醇或稀盐酸和正丁醇溶液结晶。也可以用柱色谱来纯化, 氯仿和丙酮作洗脱液, 室温下真空干燥。

硫鸟苷



[85-31-4] *M* 299.3, *m* 230~231℃ (分解), $[\alpha]_D^{20} -64^\circ$ (*c* 1.3, 0.1mol/L NaOH), pK 8.33。本品用水结晶 (得半水化合物)。

硫脲 [62-56-6] *M* 76.1, *m* 179℃, $pK^{20} -1.19$ (aq)。本品用绝对乙醇、甲醇、乙腈或水结晶。在室温真

空下干燥 (加入 H_2SO_4)。

硫尿嘧啶 [141-90-2] M 128.2, m 240°C (分解), pK^{25} 7.52。本品用水或乙醇结晶。

硫氰酸苄酯 [3012-37-1] M 149.2, m 43°C, b 256°C (分解)。用 EtOH 或 EtOH 溶液结晶。

硫氰酸乙酯 [542-90-5] M 87.1, b 144~145°C, d 1.011, n 1.462。常压分馏 (小心催泪)。

硫色素 (硫胺苄; 脱氢硫胺素; 2,7-二甲基-5H-硫代色菌素-8-乙醇; 3,8-二甲基-2-羟乙基-5H-硫[2,3:1',2']噻唑酮[4',5'-d]噻啉) [92-35-3] M 262.3, m 227~228°C, pK_{Pa} 约 5.8 (噻啉-N 质子化)。本品用氯仿结晶。

硫酸二乙酯 [64-67-5] M 154.2, b 96°C/15mmHg, 118°C/40mmHg, d 1.177, n 1.399。用 3% Na_2CO_3 溶液洗 (以去除酸性物质), 再用蒸馏水洗, 干燥 (CaCl_2), 过滤, 蒸馏。可能会导致皮肤起水泡。

硫酸氢 2-氨基乙酯 (硫酸单 2-氨基乙酯) [926-39-6] M 141.1, m 285~287°C (275°C 焦化)。用水结晶, 或溶于水, 加入 EtOH 结晶。

六苯并苯 [191-07-1] M 300.4, m 438~440°C, λ_{max} 345nm ($\lg \epsilon$ 4.07)。用 * 苯或甲苯结晶, 再真空升华。

六氟苯 [392 56 3] M 186.1, m 5.1°C, b 79~80°C, d 1.61, n 1.378。其主要杂质是不完全的氟化苯。通过在室温下与发烟硫酸接触 4h, 直到发烟硫酸不再变色。用水洗涤几次, P_2O_5 干燥, 最后通过逐步结晶来纯化。

1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇 [920-66-1] M 168.1, b 57~58°C/760mmHg, d 1.4563, n^{22} 1.2750。本品在 3Å 分子筛下蒸馏, 保留中间馏分。

六氟代丙酮 [684-16-2, 34202-69-2 ($3\text{H}_2\text{O}$)] M 166.1, m -129°C (三水化物 m 18~21°C), b -28°C。本品通过 P_2O_5 蒸气来脱水。蒸气通过浓硫酸润湿的填充派热克斯玻璃羊毛的管子来除去杂质乙烯, 进一步的纯化是通过在低温下用 Warde-Le Roy 蒸馏器来进行蒸馏, 本品避光, -78°C 下存储 [Holmes and Kutsche *Trans Faraday Soc* 58 333 1962]。

六氟代乙酰丙酮 (1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮) [1522-22-1] M 208.1, b 68°C/736mmHg, 70~70.2°C/760mmHg, 68~71°C/atm, d_4^{20} 1.490, n_D^{20} 1.333。其可以形成二水化物, 没有紫外吸收, 而无水酮的吸收 λ_{max} (CHCl_3) 273nm (ϵ 7800)。其二水化物在约 90°C 下分解。水合物 (10g) 加上无水 CaSO_4 (30g) 加热, 蒸馏; 其蒸馏物用更多的 CaSO_4 处理, 重新蒸馏。当蒸馏物用 NaOH 水溶液处理, 加热, 冷却结晶得二水化物。其 Cu 络合物 m 135°C (升华以后) [Oilman et al. *J Am Chem Soc* 78 2790 1956; Belford et al. *J Inorg Nucl Chem* 2 11 1956]。

六氟乙烷 [76-16-4] M 138.0, b -79°C。本品经过高温分解研究, 大约在 270°C 下通过含 CoF_3 的铜容器, 适合在 -Pt 加热 (1300°C) 线下的瓶中 3h 来纯化。然后进行精馏 [Steunenbergh and Cady *J Am Chem Soc* 74 4165 1962]。

六甲基苯 [87-85-4] M 162.3, m 165~165.5°C。本品升华, 接着用无水乙醇、* 苯、乙醇/* 苯或乙醇/环己烷结晶。也可以通过区域熔融来纯化。真空下 P_2O_5 干燥。

六甲基 (Dewar) 苯 [7641-77-2] M 162.3, m 7°C, b 60°C/20mmHg, d 0.803, n 1.4480。本品通过过氧化铝

柱来纯化 [Traylor and Miksztal *J Am Chem Soc* 109 2770 1987]。

六氟代苯 [118-74-1] *M* 284.8, *m* 230.2~231.0℃。本品用*苯重复结晶,在真空下 P_2O_5 干燥。

1,3-六氟丁二烯 [87-68-3] *M* 260.8。见全氟丁二烯。

1,2,3,4,5,6-六氟环己烷 [α 319 84-6; γ 58-89-9] *M* 290.8, *m* 158℃ (α -), 312℃ (β -), 112.5℃ (γ -异构体)。本品用乙醇结晶,通过区域熔融来纯化。可能致癌,有毒。

六氟环戊二烯 [77-47-4] *M* 272.8, *b* 80℃/1mmHg, *d* 1.702, n_D^{25} 1.5628。本品用 $MgSO_4$ 干燥,在氮气中减压蒸馏。

六氟乙烷 [67-72-1] *M* 236.7, *m* 187℃。本品先用水蒸气蒸馏,再用95%的乙醇结晶,在黑暗中真空下干燥。

1H-六氢杂环庚烷(环己胺) [111-49-9] *M* 99.2, *b* 70~72℃/30mmHg, 135~138℃/atm, *d* 0.879, n_D^{20} 1.466, pK^{25} 11.10 (pK^0 9.71, pK^{75} 9.71)。本品通过在乙醚中溶解,加含HCl的乙醇,直到所有的碱作为白色盐酸盐分离,过滤,乙醚洗涤,干燥(*m* 236℃)。这个盐在最少量的水中溶解,用10mol/L KOH碱化至 $pH \approx 14$,该溶液用乙醚萃取,萃取物用KOH干燥,蒸发溶剂,蒸馏。这个胺是易燃和有毒的液体,最好以其盐的形式保存。其硝酸盐 *m* 120~123℃,苦味酸盐 *m* 145~147℃,甲苯磺酸盐 *m* 76.5℃(石油醚) [Muller and Sauerwald *Monatsh Chem* 48 727 1927; Hjelt and Agback *Acta Chem Scand* 18 194 1964]。

六氢番茄红素 [540-05-6] $C_{40}H_{60}$, *M* 549.0, *b* 140~185℃(浴温)/0.0001mmHg, $A_{1\%}^{1cm}$ (λ_{max}) 1350 (348nm),在石油醚中测试, λ_{max} 331nm, 348nm, 267nm。本品用部分失活的氧化铝柱层析分离提纯 [Kushwaha et al. *J Biol Chem* 245 4708 1970]。本品以石油醚溶液的形式在-20℃氮气气氛中储存。

六氢化扁桃酸(苯基乙醇酸;苦杏仁酸) [R(-) 53585-93-6; S(+) 61475-31-8] *M* 158.2, *m* 127~129℃, 128~129℃, 129.7℃, $[\alpha]_D^{20}$ (-) 和 (+) 25.5° (c 1, HAc) and $[\alpha]_D^{20}$ (-) 和 (+) 13.6° (c 7.6, EtOH)。本品用四氯化碳或乙醚重结晶得六方形的簇 [Wood and Comley *J Chem Soc* 2638 1924; Lettre et al. *Chem Ber* 69 1594 1936]。其外消旋化物 *m* 137.2~137.6℃ (134~135℃) [Smith et al. *J Am Chem Soc* 71 3112 1949]。

六水频哪醇 [6091-58-3(六水); 76-09-5(无水)] $C_6H_{12}O_8$, *M* 226.37, *m* 46.5, *b* 59℃/4mmHg。将本品蒸馏,然后用水反复结晶纯化。

六亚甲基四胺(六胺; HMTA; 乌洛托品) [100-97-0] *M* 140.1, *m* 280℃(升华), 290~292℃(密封管,小心), *d* 1.331, pK^{25} 4.85 (6.30)。本品在 H_2O (67%)、 $CHCl_3$ (10%)、EtOH (8%) 和 Et_2O (0.3%) 中溶解。0.2mol/L的溶液的 pH 为 8.4,溶解在热的无水乙醇中(回流, Norite),用加热漏斗过滤,然后先室温下冷却再在冰浴下冷却。用冷乙醚洗涤,空气中或真空下干燥。进一步的产品纯化可以通过向滤液中加入乙醚来获得,其在没有熔化下 260℃以上进行升华,其苦味酸盐 *m* 179℃ (dec) [pK 4.85; Reilley and Schmid *Anal Chem* 30 947 1958; pK 6.30; PummHgerer and Hofmann *Chem Ber* 56 1255 1923]。

六乙基苯 [604-88-6] *M* 246.3, *m* 128.7~129.5℃。本品用*苯或*苯/乙醇结晶。

α -龙胆二糖[苦杏仁糖; 6-O- α -D-吡喃(型)葡萄糖基-D-吡喃型葡萄糖] [5995-99-5(联吡喃糖)] *M* 342.3, *m* 86℃, $[\alpha]_D^{20} +11^\circ$ (24h后, c 4, H_2O)。本品用甲醇结晶(保留晶体上的溶剂)。

β -龙胆二糖 [5996-00-9(联吡喃糖);554-91-6(打开一个环)] M 342.3, m 190~195℃, $[\alpha]_{D}^{20} +8^{\circ}$ (6h后, c 3, H_2O)。本品用甲醇或乙醇结晶。

芦荟素 (10-吡喃葡萄糖基-1,8-二羟基-3-羟甲基-9(10*H*)-蒽酮;芦荟苷) [8015-61-0] M 418.4, m 148~148.5℃, 148~150℃。用水 (450g/1.5L) 结晶得单水合物, 为柠檬黄色晶体, 其熔点更低 m 70~80℃ [*J Chem Soc* 2573 1932,3141 1956]。

芦竹碱 (3-二甲基氨基乙基吡啶) [87-52-5] M 174.3, m 134℃, pK_{25}^{25} 16.00 (NH 酸性)。本品用乙醚、乙醇或丙酮结晶。

鲁米诺 (氨基邻苯二甲酰一胂) [521-31-3] M 177.2, m 329~332℃, pK_1 3.37, pK_2 6.35。溶于氢氧化钾溶液, 用诺颀特 (Norit) 牌植物活性炭处理, 过滤并用浓盐酸沉淀 [Hardy, Sietz and Hercules *Talanta* 24 297 1977]。本品在黑暗中惰性气体中存储, 因为在它的荧光下结构会发生变化。用 0.1mol/L KOH 重结晶 [Merenyi et al. *J Am Chem Soc* 108 77716 1986]。

绿原酸 [3-(3,4-二羟基肉桂酰)奎宁酸] [327-97-9] M 354.3, m 208℃, $[\alpha]_D^{25} -36^{\circ}$ (c 1, H_2O), pK_1^{25} 3.59, pK_2^{25} 8.59。用水结晶。于 110℃ 干燥。

氯苯 [108-90-7] M 112.6, b 131.7℃, d 1.107, n 1.52480。主要杂质可能为最初 * 苯中存在的用于合成氯苯的氯化杂质, 也可能为未氯化的碳氢化合物。通常的纯化方法为: 用浓硫酸洗数次, 再用 $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 水溶液和水洗, 然后用 $CaCl_2$ 、 K_2CO_3 或 $CaSO_4$ 干燥, 再加 P_2O_5 蒸馏。亦可用 Linde 4A 分子筛干燥。通过活性氧化铝柱, 再与活性氧化铝保存可获得低电导物质 [Flaherty and Stern *J Am Chem Soc* 80 1034 1958]。

2-氯苯并噻唑 [615-20-3] M 169.6, m 21℃, 90~91.4℃/4mmHg, 135~136℃/28mmHg, d_4^{20} 1.303, n_D^{20} 1.6398。真空分馏纯化。其 2-氯-3-甲基苯并噻唑啉基 2,4-二硝基苯磺酸盐用 Ac_2O 结晶, m 162~163℃ (分解) [*J Am Chem Soc* 73 4773 1951; *J Org Chem* 19 1830 1954; *J Chem Soc* 2190 1930]。

2-氯苯并噁唑 [615 18-9] M 153.6, b 95~96℃/20mmHg, 198~202℃/760mmHg, d_4^{20} 1.331, n_D^{20} 1.570。分馏纯化, 最好真空分馏 [Siedel *J Prakt Chem* (2) 42 456 1890; *J Am Chem Soc* 75 712 1953]。

4-氯-1,2-苯二胺 [95-83-0] M 142.6, m 69~70℃, $pK_1^{25} -0.27$ (H_2SO_4 溶液), pK_2^{25} 3.35 (3.67)。用石油醚结晶。

氯苯吩嗪 [2-(4-氯苯氨基)-3-异丙亚氨基-5-(4-氯苯基)-3,4-二氢吩嗪] [2030-63-9] M 473.5, m 210~212℃。用丙酮重结晶。

2-氯苯酚 [95-57-8] M 128.6, m 8.8℃, b 61~62℃/10mmHg, 176℃/760mmHg, pK_{25}^{25} 8.34。至少通过 2 次气相色谱纯化。也可分馏纯化。

3-氯苯酚 [108-43-0] M 128.6, m 33℃, b 44.2℃/1mmHg, 214℃/760mmHg, pK_{25}^{25} 9.13。用石油醚结晶无法得到固体。减压蒸馏纯化。

4-氯苯酚 [106-48-9] M 128.6, m 43℃, 100~101℃/10mmHg, pK_{25}^{25} 9.38。蒸馏, 用石油醚 (b 40~60℃) 或己烷结晶, 室温下 P_2O_5 真空干燥。 pK_a 9.38 (20℃, H_2O) [Bernasconi and Paschalis *J Am Chem Soc* 108 2969 1986]。

4-氯苯磺酰氯 [98 60 2] M 211.1, m 53℃, b 141℃/15mmHg。溶液用 10% NaOH 洗至无色后用 Na_2SO_4 干

燥,再于干冰粉中用乙醚结晶。

2-氯-2-苯基苯乙酮 (α -氯代脱氧安息香; ω -氯- ω -苯基苯乙酮) [447-31-4] M 230.7, m 62~64℃, 66~67℃, 67.5℃, 68℃。少量产品可用石油醚 (b 40~60℃) 重结晶纯化,但大量产品纯化用 MeOH 或 EtOH。对于后者溶剂,将 12.5g 产品溶于 45mL 沸腾 95%EtOH 中,过滤,滤液冷却得无色晶体 7.5g。用冰盐浴冷却可再得 0.9g。暴露于阳光下变棕色,但在密封深色容器中稳定 [Henley and Turner *J Chem Soc* 1182 1931; *Org Synth Coll Vol II* 159 1943]。

4-氯-1-苯基丁酮 [939-52-6] M 182.7, m 19~20℃, b 134~137℃/5mmHg, d_4^{20} 1.149, n_D^{20} 1.55413。用短柱分馏数次。可于-20℃用无水乙醚重结晶得闪光的白色玫瑰形晶体,于 0℃过滤, H_2SO_4 真空干燥器中干燥。其缩氨基脲 m 136~137℃ [*J Am Chem Soc* 46 1882 1924, 51 1174 1929; Hart and Curtis *J Am Chem Soc* 79 931 1957]。

3-(4-氯苯基)-1,1-二氯甲基脲 (灭草隆) [150-68-5] M 198.7, m 171℃。用 MeOH 结晶。

1-(2-氯苯基)-1-(4-氯苯基)-2,2-二氯乙烷 (米托坦; o,p' -DDD) [53-19-0] M 320.1, m 75.8~76.8℃, 76~78℃。用戊烷、MeOH 或 EtOH 重结晶纯化。溶于异辛烷和 CCl_4 [Haller et al. *J Am Chem Soc* 67 1600 1945]。

9-氯-9-苯基氧杂蒽 [42506-03-6] M 292.8, m 105~106℃。可能杂质为 9-羟基-9-苯基氧杂蒽。若产品含大量羟基产物,则将 10g 产品溶于加有 1mL 精馏乙酰氯的 50mL $CHCl_3$ 中煮沸,直至不再放出 HCl,蒸除溶剂得氯苯基氧杂蒽的盐酸盐,与 * 苯加热放出 HCl;再加入石油醚分离出氯苯基氧杂蒽的棱柱状晶体(含 0.5mol * 苯)。不含 * 苯产物的获得:干燥、熔融,得无色液体 [Justus Liebigs *Ann Chem* 370 142 1909]。此 9-苯基氧杂蒽基称为 pixyl [*J Chem Soc, Chem Commun* 639 1978]。

2-氯苯甲腈 [873-32-5] M 137.6, m 45~46℃。用 * 苯/石油醚 (b 40~60℃) 结晶至熔点恒定。

3-氯苯甲醛 [587-04-2] M 140.6, m 18℃, b 213~214℃, d 1.241, n 1.564。用石油醚 (b 40~60℃) 低温结晶纯化。

4-氯苯甲醛 [104-88-1] M 140.6, m 47℃。用 EtOH/水 (3:1) 结晶,再于 2mmHg 压力下,微高于熔点温度升华 2 次。

2-氯苯甲酸 [118-91-2] M 156.6, m 139~140℃, pK^{25} 2.91。依次用冰醋酸、EtOH 溶液和石油醚 (b 60~80℃) 结晶。其他溶剂包括热水或甲苯 (约 4mL/g)。粗品可初纯化:将 30g 产品溶于含 10g Na_2CO_3 的 100mL 热水中,与 5g 活性炭煮沸 15min,过滤,加入 31mL 1:1 HCl 水溶液,沉淀用少量水洗,于 100℃ 干燥。

3-氯苯甲酸 [535-80-8] M 156.6, m 154~156℃, 158℃, d_4^{25} 1.496, pK^{25} 3.82 (在 50%二甲基乙酰胺中为 5.25)。依次用冰醋酸、EtOH 溶液和石油醚 (b 60~80℃) 结晶。亦可用 * 苯或乙醚-己烷重结晶,于 55℃ 真空升华 [*Anal Chem* 26 726 1954]。其甲酯 m 21℃, b 231℃/760mmHg, S-苄硫脲盐 m 164~165℃ (EtOH 结晶) [*Acta Chem Scand* 9 1425 1955; *J Chem Soc* 1318 1960]。

4-氯苯甲酸 [74-11-3] M 156.6, m 238~239℃, pK^{25} 3.99。同间氯苯甲酸。也可用热水和 EtOH 结晶。

4-氯苯硫酚 [106-54-7] M 144.6, m 51~52℃, pK^{25} 6.14。用 EtOH 溶液重结晶 [D'Sousa et al. *J Org Chem* 52 1720 1987]。

4-氯苯酰胺 [536-40-3] M 170.6, m 164°C。用水结晶。

α -4-氯苯氧基丙酸 [3307-39-9] M 200.6, m 116°C, pK_{Est} 约 3.2。用 EtOH 结晶。

β -4-氯苯氧基丙酸 [3284-79-5] M 200.6, m 138°C, pK_{Est} 约 4.2。用 EtOH 结晶。

4-氯苯氧乙酸 [122-88-3] M 186.6, m 157°C, pK^{20} 3.00。用 EtOH 结晶。

3-氯苯乙酸 [1878-65-5] M 170.6, m 74°C, pK^{25} 4.11。用 EtOH/水结晶, 或用 * 苯或水 (活性炭) 结晶得针状晶体。其酰氯 (通过与 SOCl_2 煮沸制备), b 127~129°C/15mmHg [Dippy and Williams *J Chem Soc* 161 1934; Misra and Shukla *J Indian Chem Soc* 28 480 1951]。

4-氯苯乙酸 [1878-66-6] M 170.6, m 105°C, 106°C, pK^{25} 4.12。纯代步骤同 3-氯苯乙酸。

2-氯吡啶 [109-09-1] M 113.6, b 49.0°C/7mmHg, d 1.20, n 1.532, pK^{20} 0.49 (0.72)。用 NaOH 干燥数天, 与 CaO 减压蒸馏。

3-氯吡啶 [626-60-8] M 113.6, b 148°C, d 1.194, n 1.5304, pK^{25} 2.84。加 KOH 颗粒蒸馏。

4-氯吡啶 [626-61-9] M 113.6, b 85~86°C/100mmHg, 147~148°C/760mmHg, pK^{20} 3.84。溶于蒸馏水中, 加入过量 6mol/L NaOH 使溶液 pH 为 12。有机相分离, 用四倍体积量的乙醚萃取, 合并萃取液, 滤纸过滤以除去水, 蒸除溶剂, 暗棕色剩余液体于高真空保存 [Vaidya and Mathias *J Am Chem Soc* 108 5514 1986]。可蒸馏, 但易变暗, 最好以盐酸盐形式保存 [7379-35-3], M 150.1, m 163~165°C (分解)。

2-氯吡嗪 [14508-49-7] M 114.5, b 62~63°C/31mmHg, 153~154°C/760mmHg, d_4^{20} 1.302, n_D^{26} 1.535, $pK_{\text{Est}} < 0$ 。用玻璃螺旋短柱分馏。具有穿透性微辣味, 室温下具有高蒸气压 [Erickson and Spoerri *J Am Chem Soc* 68 400 1946; *J Org Chem* 28 1682 1963]。

3-氯丙基溴 (1-溴-3-氯丙烷) [109-70-6] M 157.5, b 142~145°C, n^{25} 1.4732。用浓硫酸、水、10% Na_2CO_3 溶液和水洗, 再用 CaCl_2 干燥, 在使用前分馏 [Akagi, Oae and Murakami *J Am Chem Soc* 78 4034 1956]。

RS-2-氯丙酸 [598-78-7] M 108.5, b 98°C/3mmHg, d 1.182, n 1.453, pK^{25} 2.89。用 P_2O_5 干燥, 真空分馏。

S-(+)-2-氯丙酸 [29617 66 1] M 108.5, b 77°C/10mmHg, 80.7°C/10mmHg, 185~188°C/760mmHg, d_4^{25} 1.2485, n_D^{25} 1.436, $[\alpha]_D^{25} - 14.6^\circ$ (纯)。用 115cm Podbielniak 柱 (常压下理论板数 50, 见第 187 页) 分馏 2 次纯化, 分出率 1:5。其酰氯的制备: 将酸溶于 SOCl_2 中, 加入几滴 PCl_3 , 回流, 再用 30cm 柱蒸馏, b 53°C/100mmHg, $[\alpha]_D^{25} - 4.6^\circ$ (纯), d_4^{25} 1.2689, n_D^{25} 1.4368 [Fu et al. *J Am Chem Soc* 76 6954 1954]。

3-氯丙酸 [107-94-8] M 108.5, m 41°C, pK^{25} 4.08。用石油醚或 * 苯结晶。

R-(+)-2-氯丙酸甲酯 [77287-29-7] M 122.6, b 49~50°C/35mmHg, 78~80°C/120mmHg, 132~134°C/760mmHg, d_4^{20} 1.152, n_D^{20} 1.417, $[\alpha]_D^{20} + 26^\circ$ (19.0°) (neat)。将本品重复蒸馏提纯 [Walker *J Chem Soc* 67 916 1895; Walden *Chem Ber* 28 1293 1985; 也见 Gless *Synth Commun* 16 633 1986]。

氯丙酮 [78-95-5] M 92.5, b 119°C/763mmHg, d 1.15。溶于水中, 与少量乙醚反复振摇萃取, 1,1-二氯丙酮作为杂质优先被萃取, 水相中的氯丙酮再用大量乙醚萃取, 微减压蒸馏, CaCl_2 干燥, 于干冰温度下保存。或者, 与 CaSO_4 放置, 蒸馏, 与 CaSO_4 保存。催泪。

8-氯茶碱 [85-18-7] M 214.6, m 311°C (分解), $\text{p}K_{\text{a}1}$ 约 5.4, $\text{p}K_{\text{a}2}$ 约 9.1。用水结晶。

氯代环己烷 [542-18-7] M 118.6, b 142.5°C, d 1.00, n_D^{25} 1.46265。用稀 NaHCO_3 洗数次, 再用蒸馏水反复洗。 CaCl_2 干燥, 分馏。

1-氯代金刚烷 [935-56-8] M 170.7, m 164.3~165.6°C。用 MeOH 溶液结晶, 于 100°C/12Torr 升华。也可用 MeOH 于 -70°C 结晶 [Chem Ber 92 1629 1959; J Am Chem Soc 83 2700 1961]。

氯代氢醌 (2-氯-1,4-二羟基苯) [615-67-8] M 144.6, m 106°C, b 263°C, $\text{p}K_1^{25}$ 8.81, $\text{p}K_2^{25}$ 10.78。用 CHCl_3 或甲苯结晶。

1R,4S-(-)-氯代樟脑酸 [39637-74-6] M 216.7, m 65~66.5°C, 70.5~71°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -23^\circ$ (c 2, CCl_4), -7.5° (c 0.67, * 苯)。溶于甲苯 (50g/100mL, 0°C), 用石油醚 (b 40~60°C) 结晶。产品于 70°C/0.5mmHg 升华, 于 0°C 保存于干燥处, $\nu(\text{CCl}_4)$ 1805 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} [J Chem Soc, Dalton Trans 2229 1976]。

N-氯丁二酰亚胺 [128-09-6] M 133.5, m 149~150°C。用 * 苯或冰醋酸快速结晶, 用水充分洗, 真空干燥 [Phillips and Cohen J Am Chem Soc 108 2023 1986]。

2-(4-氯丁基)-1,3-二氧戊环 [118336-86-0] M 164.6, b 56~58°C/0.1mmHg, d_4^{20} 1.106, n_D^{20} 1.457。若 IR 光谱显示无 CHO 吸收则仅真空蒸馏, 反之则将其溶于乙醚中, 用水和饱和 NaHCO_3 洗, MgSO_4 干燥, 蒸除溶剂, 蒸馏 [J Am Chem Soc 73 1365 1951]。

1-氯丁烷 [109-69-3] M 92.6, b 78°C, d 0.886, n 1.4021。与浓硫酸反复振摇 (直至加入的酸振摇后不再变色), 然后依次用水、 NaHCO_3 溶液或 Na_2CO_3 和水洗。 CaCl_2 或 MgSO_4 干燥 (若需要再用 P_2O_5 干燥), 倾析出液体并分馏。或者, 连续通入氧气流约 3 次 (视需要) 直至出气使淀粉碘试纸变色。用 NaHCO_3 溶液洗以使臭氧化物水解和除去生成的有机酸, 将液体干燥、蒸馏 [Chien and Willard J Am Chem Soc 75 6160 1953]。

2-氯丁烷 [78-86-4] M 92.6, b 68.5°C, d 0.873, n_D^{25} 1.3945。纯化方法同 1-氯丁烷。

9-氯蒽 [716-53-0] M 212.9, m 105~107°C。用 EtOH 结晶 [Masnori J Am Chem Soc 108 1126 1986]。

10-氯-9-蒽醛 [10527-16-9] M 240.7, m 217~219°C。用 EtOH 结晶。

4-氯-2,6-二氨基嘧啶 (2,4-二氨基-6-氯嘧啶) [156-83-2] M 144.6, m 198, 199~202°C, $\text{p}K^{25}$ 3.57。用沸水 (活性炭) 重结晶纯化得针状晶体; 亦可用丙酮结晶 [Büttner Chem Ber 36 2232 1903; Roth J Am Chem Soc 72 1914 1950; UV: J Chem Soc 3172 1962]。

4-氯二苯甲酮 [134-85-0] M 216.7, m 75~76°C。用 EtOH 重结晶 [Wagner et al. J Am Chem Soc 108 7727 1986]。

4-氯-3,5-二甲基苯酚 [88-04-0] M 156.6, m 115.5°C, $\text{p}K^{25}$ 9.70。用 * 苯或甲苯结晶。

1-氯-2,4-二硝基苯 [97-00-7] M 202.6, m 48~50°C, 51°C, 52~54°C, 54°C, b 315°C/760mmHg, d_4^{22} 1.697。通常用 EtOH 或 MeOH 结晶,也可用乙醚、*苯、*苯-石油醚或异丙醇结晶。将其*苯溶液通过氧化铝柱预纯化,亦可用区域提纯法纯化。产品以三种形式存在:一个稳定,两个不稳定。稳定晶型用乙醚结晶得黄色针状晶体, m 51°C, b 315°C/760mmHg (部分分解),溶于乙醇。不稳定晶型也用乙醚结晶, m 43°C,在有机溶剂中的溶解性更好;第二个不稳晶型 m 27°C [Hoffman and Dame *J Am Chem Soc* 41 1015 1919; Welsh *J Am Chem Soc* 63 3276 1941; *J Chem Soc* 2476 1957]。

4-氯-3,5-二硝基苯甲酸 [118-97-8] M 246.6, m 159~161°C, pK_{Est} 约 2.5。用 EtOH/水、EtOH 或*苯结晶。

2-氯-3,5-二硝基吡啶 [2578-45-2] M 203.5, m 62~65°C, 63~65°C, 64°C, $pK_{\text{Est}} < -5$ 。溶于 CHCl_3 中,与饱和 NaHCO_3 振摇, MgSO_4 干燥,蒸除溶剂,通过氧化铝柱,乙醚 (b 60~80°C) 洗提,蒸除溶剂,用*苯或石油醚重结晶 [Chem Pharm Bull Jpn 8 28 1960; Recl Trav Chim Pays-Bas 72 573 1953]。

氯仿 (三氯甲烷) [67-66-3] M 119.4, b 61.2°C, d^{15} 1.49845, d^{19} 1.47060, n^{15} 1.44858。暴露于空气和光下与氧气或氧化试剂缓慢反应,主要放出光气、 Cl_2 和 HCl 。工业氯仿通常加入达 1% 的 EtOH 或二甲氨基偶氮苯使之稳定。最简单的纯化方法包括用水洗以除去 EtOH, K_2CO_3 或 CaCl_2 干燥,与 P_2O_5 、 CaCl_2 、 CaSO_4 或 Na_2SO_4 回流,蒸馏。绝不可用 Na 干燥。馏出的氯仿应于暗处保存,以避免发生光化学反应生成光气。其他可用的纯化方法:与少量浓硫酸振摇数次,用水充分洗涤, CaCl_2 或 K_2CO_3 干燥,过滤,蒸馏。将氯仿通过活化的氧化铝柱,或硅胶柱 (长 4ft, 直径 1.75in, 流速 3mL/min) 可除去 EtOH (柱可保留其质量 8% 的 EtOH, 可通过如下方法使之再生:风干后加热至 600°C 保持 6h。柱的预纯化:用氯仿、EtOH 洗,再于浓硫酸中放置约 8h,水洗,直至洗出液呈中性,然后风干,于 600°C 活化 6h,用前再加热至 154°C 保持 2h) [McLaughlin, Kaniecki and Gray *Anal Chem* 30 1517 1958]。

氯仿中含羰基杂质的去除:硅藻土柱渗滤 (2,4-二硝基苯肼、磷酸和水浸渍。其制备方法:将 0.5g DNPH 磨碎溶于 6mL 85% 的磷酸中,再混入 4mL 蒸馏水和 10g 硅藻土) [Schwartz and Parks *Anal Chem* 33 1396 1961]。氯仿可通过与 4A Linde 分子筛粉末蒸馏来干燥。氯仿在 IR 光谱中作为溶剂,用水洗 (除去 EtOH),再用无水 CaCl_2 干燥数小时,然后分馏,此处理可使物质于接近 1600cm^{-1} 无吸收 (活性氧化铝柱渗滤会增强此杂质吸收) [Goodspeed and Millson *Chem Ind (London)* 1594 1967]。

快速纯化方法:通过碱性氧化铝柱 (1 级, 10g/mL CHCl_3), 或用 4A 分子筛干燥,或者,与 P_2O_5 (30g/L) 蒸馏, (纯化后) 即用。

酚酞 (二氯酚磺酞) [4430-20-0] M 423.3, m 加热分解, λ_{max} 573nm, pK^{25} 5.96。用冰醋酸结晶。pH 4.8 时为黄色, pH 6.7 时为紫罗兰色。

3-氯过苯甲酸 [937-14-4] M 172.6, m 92~94°C (分解), pK^{25} 7.57。用 CH_2Cl_2 重结晶 [Traylor and Mikztal *J Am Chem Soc* 109 2770 1987]。纯度大于 99% 过酸的获得:将 (纯度) 85% 的工业品用 pH 7.5 的磷酸缓冲液洗,剩余物减压干燥。或者,过酸中间氯苯甲酸的去除:溶解 50g/L *苯,用 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ 缓冲溶液洗 (pH 7.4, 100mL $\times$ 5),有机层用 MgSO_4 干燥,于真空小心蒸除溶剂。必须小心操作以免爆炸,固体用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 重结晶 2 次,于 0°C 保存于塑料容器中 (玻璃会催化过酸的分解),用碘滴定法鉴定 [J Org Chem 29 1976 1964; Bortolini et al. *J Org Chem* 52 5093 1987]。

氯化胆碱 [67-48-1] M 139.6, m 302~305°C (分解)。极强的潮解性。用 AgNO_3 滴定法,或通过阴离子交换柱后用游离碱滴定法检测纯度。用绝对 EtOH 或 EtOH-乙醚结晶,真空干燥,保存于 P_2O_5 或 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 真空干燥器中。

(+)-氯化箭毒碱 (5H₂O) [57-94-3] M 771.7, m 274~275°C (dec) (无水), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +235^\circ$ (c 0.5, H₂O), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 8.5, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 8.8。本品用水结晶,形成不同的水合物。

氯化结晶紫 (龙胆紫; *N*-4-双[4-(二甲氨基苯基)亚甲基]-2,5-环己二烯-1-亚基)-*N*-甲基甲烷化离子氯化物 [548-62-9] *M* 408.0, *pK* 9.36。用水结晶 (20mL/g), 晶体由骤冷的溶液中离心分离, 再用骤冷的 EtOH (1g 溶于 10mL 热 EtOH) 和乙醚洗, 真空干燥。产品溶于 CHCl₃, 但不溶于乙醚。本品由 HCl 染料水溶液用过量 NaOH 沉淀得到, 再溶于 HCl, 用水重结晶得氯化物 [UV 和动力学: Turgeon and La Mer *J Am Chem Soc* 74 5988 1952]。其原醇碱 *m* 195°C (EtOH 结晶得针状晶体)。其二邻苯二甲酸盐 (在水中由蓝色变为红色) 用水结晶 *m* 153~154°C (185~187°C 分解) [Chamberlain and Dull *J Am Chem Soc* 50 3089 1928]。

氯化聚(二烯丙基二甲基铵) [26062-79-3] 本品可从水-丙酮中沉出, 真空干燥 24h 纯化。[Hardy and Shriner *J Am Chem Soc* 107 3822 1985]。

氯化苦 (三氯硝基甲烷) [76-06-2] *M* 164.5, *b* 112°C。用 MgSO₄ 干燥, 分馏。对神经有极强毒性, 采取适当防护措施。

氯化吡啶鎓盐 [6091-44-7] C₅H₁₂NCl, *M* 121.6, *m* 244~245°C。本品在少量盐酸存在条件下用乙醇/乙醚结晶纯化。

氯化频哪醇 [2768-90-3] *M* 388.9, *m* 270°C (分解温度)。本品用乙醇/乙醚结晶纯化。

氯化十六烷基吡啶 (H₂O) [6004-24-6] *M* 358.0, *m* 80~83°C。用 MeOH 或 EtOH/乙醚结晶, 真空干燥 [Moss et al. *J Am Chem Soc* 108 788 1986; Lennox and McClelland *J Am Chem Soc* 108 3771 1986]。

2-氯甲苯 [95-49-8] *M* 126.6, *b* 159°C, *d* 1.083, *n* 1.5255。用 CaCl₂ 干燥数天, 用玻璃螺旋柱与 Na 蒸馏。

3-氯甲苯 [108-41-8] *M* 126.6, *m* -48°C, *b* 161~163°C, *d* 1.072, *n* 1.522。纯化同上 2-氯甲苯。

4-氯甲苯 [106-43-4] *M* 126.6, *f* 7.2°C, *b* 162.4°C, *d* 1.07, *n* 1.521。用 BaO 干燥, 分馏, 用部分冷冻法分离结晶。

4-氯-2-甲基苯酚 [1570-64-5] *M* 142.6, *m* 49°C, *pK*²⁵ 9.71。用区域熔融法纯化。

4-氯-3-甲基苯酚 [59-50-7] *M* 142.6, *m* 66°C, *pK*²⁵ 9.55。用石油醚结晶。

氯甲基苯基硫醚 [7205-91-6] *M* 158.7, *b* 63°C/0.1mmHg, 98°C/12mmHg, 113~115°C/20mmHg。溶于 CH₂Cl₂ 或 CCl₄ 中, 用 CaCl₂ 干燥, 或通过 CaCl₂ (干燥) 管干燥, 精馏柱分馏。蒸气有害。与过一酞酸发生氧化反应得砜 (EtOH 结晶 *b* 130°C/1mmHg, *m* 53°C) [Justus Liebigs Ann Chem 563 54 64 1949]。

4-氯-2-甲基苯氧基乙酸 (MCPA) [94 74 6] *M* 200.6, *m* 113~117°C, 120°C, 122~123°C, *pK*²⁰ 3.62 (3.05)。不溶于水 (20°C 时溶解 0.55g/L), 用 * 苯或氯苯重结晶得片状晶体 [Acta Chem Scand 6 993 1952]。其 *S*-苄硫脒盐 *m* 164~168°C, Cu²⁺ 盐 *m* 247~249°C (分解) [Armarego et al. *Nature* 183 1176 1959; UV; Duvaux and Grabe *Acta Chem Scand* 4 806 1950; IR; Jöberg *Acta Chem Scand* 4 798 1950]。

2-氯-1-甲基吡啶碘化物 [14338-32-0] *M* 255.5, *m* 203~205°C, 205~206°C (分解), 207°C。溶于 EtOH 中, 加入干燥乙醚纯化。固体用丙酮洗, 于 20°C/0.35mmHg 干燥, 暗处保存。若用丙酮-EtOH-石油醚 (*b* 40~60°C) 重结晶会使部分 Cl 被 I 取代。其苦味酸盐 *m* 106~107°C, 高氯酸盐 *m* 212~213°C [UV 及溶剂解; Barlin and Benbow *J Chem Soc, Perkin Trans* 2 790 1974]。

4-氯甲基吡啶盐酸盐 [1822-51-1] M 164.0, m 170~175°C, 172~173°C, pK_{ES} 约 5.6。用 EtOH 或 EtOH-干燥乙醚重结晶纯化。于 171~175°C 之间熔融, 进一步加热至 190°C, 清澈熔融物重新凝固, 至 280°C 由红变黑, 但不再熔融。其苦味酸-盐酸盐 (在 EtOH 中制备), m 146~147°C。游离碱为油状物 [Mosher and Tessieri *J Am Chem Soc* 73 4925 1951]。

9-氯甲基萘 [24463-19-2] M 226.7, m 141~142°C (分解), 141~142.5°C。若其 IR 光谱显示无 OH 吸收, 用己烷-苯或苯结晶, 得针状晶体。若有 OH 吸收, (证明) 有溶剂解反应发生, 此时将 8.5g 产品用含 4.8g SOCl_2 的 60mL 二氧杂环己烷处理, 回流 5h, 蒸除溶剂至干燥, 残余物用冷苯洗, 重结晶。与 $\text{KI}/\text{Me}_2\text{CO}$ 形成碘甲基衍生物 [Martin et al. *Helv Chim Acta* 38 2009 1955; *J Org Chem* 21 1512 1956]。

氯甲基甲基醚 [107-30-2] M 80.5, b 55~57°C, d 1.060, n 1.396。可用 IR 检定。与饱和 CaCl_2 溶液振摇, CaCl_2 干燥, 分馏, 取中馏分 [Marvel and Porter *Org Synth Coll Vol* 1 377 1941]。毒性很强, 致癌。

N-氯甲基邻苯二甲酰亚胺 [17564-64-6] M 195.6, m 131~135°C, 134~135°C, 136.5°C。用 EtOAc 或 CCl_4 重结晶纯化 [*J Am Chem Soc* 70 2822 1948; Böhm et al. *Chem Ber* 92 1258 1959]。

2-氯-3-甲基吡啶 (2-氯美奥素) [51206-73-6] M 165.6, m 114.5~115.5°C, $pK_{\text{ES}} < 0$ 。硅胶柱色谱法纯化, 1:2 的 CH_2Cl_2 /石油醚, 然后用 EtOH 水溶液或乙酸水溶液重结晶 [Phillips and Cohen *J Am Chem Soc* 108 2023 1986]。

氯甲桥苯 (艾氏剂, 杀虫剂) [309-00-2] M 354.9, m 103~104.5°C。用甲醇结晶。有毒。

氯甲酸 2-氯乙酯 [627-11-2] M 143.0, b 52~54°C/12mmHg, 153°C/760mmHg, d_4^{18} 1.3760, n_D^{20} 1.446。分馏纯化, 最好真空分馏, 存于干燥环境 [*J Chem Soc* 2735 1957]。

氯甲酸烯丙酯 [2937-50-0] M 120.5, b 56°C/97mmHg, 119~110°C/760mmHg, d_4^{20} 1.14, n_D^{20} 1.4223。用冷水洗数次以除去醇和 HCl , CaCl_2 干燥。真空蒸馏之前的充分干燥非常重要。注意接收器应用冰冷却, 以避免馏出物损失于阱和真空泵。液体毒性强、易燃 [*J Am Chem Soc* 72 1254 1950]。

氯甲酸乙烯酯 [5130-24-5] M 106.5, b 46.5°C/80mmHg, 67~69°C/atm, 109~110°C/760mmHg, d_4^{20} 1.136, n_D^{23} 1.420。常压下将其通过 Todd 柱 (用大约 60 个板状物作模型) 来分馏, 用气相色谱来检验其纯度, 其 IR: ν 3100+2870 (CH_2) cm^{-1} , 1780 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} , 1640 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} 和 940 cm^{-1} (CH_2 out-of-plane) 和 910 cm^{-1} (CH_2 wagging) [IR: Lee *J Org Chem* 30 3943 1965; Levailant *Ann Chim (Paris)* 6 504 1936]。在肽的合成中用来保护 NH_2 [Olofson et al. *Tetrahedron Lett* 1563 1977]。

氯甲酸乙酯 [541-41-3] M 108.5, m -81°C, b 94~95°C, d 1.135, n 1.3974。水洗数次, 用高效分馏柱于常压重蒸 (装 CaCl_2 干燥管避免湿气) [Hamilton and Sly *J Am Chem Soc* 47 435 1925; Saunders, Slocumbe and Hardy *J Am Chem Soc* 73 3796 1951]。催泪, 有毒。

氯甲酸异丁酯 [543-27-1] M 136.6, b 123~127°C/760mmHg, 128.8°C/760mmHg, d 1.053, n 1.4070。本品用氯化钙干燥, 在没有潮气的大气压下分馏。其纯度可以通过与 PhNCO 反应转化成苯基氨基甲酸乙酯的衍生物来检测 [Saunders et al. *J Am Chem Soc* 73 3796 1957]。IR: ν 1780 cm^{-1} [Thompson and Jameson *Spectrochim Acta* 13 236 1959; Rose *Justus Liebigs Ann Chem* 205 227 1880]。

氯甲酸 9-苄基甲酯 [28920-43-6] M 258.7, m 61~63°C, 61.4~63°C。IR 光谱中应无 OH 吸收 (约 3000 cm^{-1}), 因若水解会产生 9-苄基醇。用干燥乙醚重结晶纯化。IR (CHCl_3) 在 1770 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 有吸收, NMR (CDCl_3) δ 4~4.6 (m, 2H, CHCH_2), 7.1~7.8 (m, 8 芳 H)。其叠氮盐 (FMOC-N_3) m 89~90°C

(己烷结晶), IR(CHCl₃) 在 2135cm⁻¹(N₃) 和 1730cm⁻¹(C=O) 有吸收; 其肼基甲酸酯 (FMOC-NHNH₂) *m* 171°C (分解, 硝基甲烷结晶), IR(KBr) 在 3310cm⁻¹, 3202cm⁻¹(NH) 和 1686cm⁻¹(CONH) 有吸收 [Caprino and Han *J Org Chem* 37 3404 1972; *J Am Chem Soc* 92 5748 1970; Koole et al. *J Org Chem* 59 1657 1989; Fürst et al. *J Chromatogr* 499 537 1990]。

氯甲烷 [74-87-3] *M* 50.5, *b* -24.1°C。让氯甲烷溶液缓慢持续的流入浸浓硫酸的熔结玻璃瓶中, 水洗, 低温浓缩, 然后分馏。该物质在 -80°C 时与三氯化铝蒸馏。另一种方法是将氯甲烷通入含有三氯化铝、碳酸钠石灰混合物和五氧化二磷的塔中, 然后浓缩最后分馏。以气体形式保存。

4-氯甲酰基联苯 [14002-51-8] *M* 216.7, *m* 114~115°C。溶于大量乙醚中 (10 倍量, *b* 50~70°C), 用一个短的中性氧化铝柱过滤, 真空蒸除溶剂至干燥, 用石油醚 (*b* 60~80°C) 重结晶。催泪。

5-氯-2-甲氧基苯胺 (2-氨基-4-氯苯甲醚) [95-03-4] *M* 157.6, *m* 81~83°C, 82~84°C, 84°C, *pK*_a²⁵ 3.56。蒸气蒸馏, 用水或 40% EtOH 水溶液重结晶纯化。其 *N*-乙酸盐用热水结晶得针状晶体, *m* 104°C; *N*-苯甲醚衍生物用 EtOH 溶液结晶得针状晶体, *m* 77~78°C; 苦味酸盐 *m* 194°C (分解) [*J Am Chem Soc* 48 2657 1926]。

4-氯间苯二酚 [95-88-5] *M* 144.6, *m* 105°C, *pK*_{Est(1)} 约 9.2, *pK*_{Est(2)} 约 10.1。用沸腾 CCl₄ 结晶 (10g/L, 活性炭), 风干。

氯菌酸酐 (1,4,5,6,7,7-六氯-5-降冰片烯-2,3-二酸酐) [115-27-5] *M* 370.9, *m* 234~236°C, 235~237°C, 238°C。蒸气蒸馏或用水重结晶得二酸。纯化的二酸和 Ac₂O 得酸酐 [Prill *J Am Chem Soc* 69 62 1947]。

2-氯喹啉 [612-62-4] *M* 163.6, *m* 34°C, *b* 147~148°C/15mmHg, *d*₂₅ 1.235, *n*_D²⁵ 1.629, *pK*_{Est} 约 0.3。用 * 苯结晶其苦味酸盐至恒定熔点 (123~124°C), 使碱再生, 真空蒸馏 [Cumper, Redford and Vogel *J Chem Soc* 1183 1962]。2-氯喹啉可用 EtOH 结晶。其苦味酸盐 *m* 122°C (EtOH 结晶)。

4-氯喹啉 [611-35-8] *M* 163.6, *m* 29~32°C, 31°C, *b* 130°C/15mmHg, 261°C/744mmHg, *pK* 3.72。可能杂质包括其 2-异构体。最好在 EtOH 中将其转化为苦味酸盐 (*m* 123~124°C 分解), 再用 EtOH 或 EtOAc 重结晶纯化 (其 2-异构体的苦味酸盐留在溶液中)。苦味酸盐加 5% NaOH 溶液分解, 用 CHCl₃ 萃取, 水洗, MgSO₄ 干燥, 蒸除溶剂后真空蒸馏。可用弱碱性溶液蒸气蒸馏, 水相蒸馏物用乙醚萃取, 蒸除溶剂, 蒸馏。馏出物冷却后凝固 [Bobrński *Chem Ber* 71 578 1938]。

8-氯喹啉 [611-33-6] *M* 163.6, *b* 171~171.5°C/24mmHg, *d* 1.278, *n* 1.644, *pK*_a²⁵ 3.12。用 EtOH 溶液结晶其 ZnCl₂ 络合物 (*m* 228°C) 纯化。

2-氯嘧啶 [1722-12-9] *M* 114.5, *m* 63~65°C, 66°C, *b* 91°C/26mmHg, *pK*_a²⁰ -1.90。用 * 苯、石油醚或二者混合物重结晶。于 50°C/18mmHg 升华, 可真空蒸馏 [IR: Short and Thompson *J Chem Soc* 168 1952; Boarland and McOmie *J Chem Soc* 1218 1951]。

1-氯萘 [90-13-1] *M* 162.6, *f* -2.3°C, *b* 136~136.5°C/20mmHg, 259.3°C/760mmHg, *d* 1.194, *n* 1.6326。用稀 NaHCO₃ 洗, 再用 Na₂SO₄ 干燥, 减压分馏。或者, 蒸馏前通过活化氧化铝柱, 或 CaCl₂ 干燥, 再与 Na 蒸馏。可用部分冷冻法分离结晶进一步纯化, 或用 EtOH 结晶其苦味酸盐至熔点恒定 (132~133°C), 再出其苦味酸盐再生。

2-氯萘 [91-58-7] *M* 162.6, *m* 61°C, *b* 264~366°C。用 25% EtOH/水结晶, 真空干燥。

1-氯-2-萘酚 [633-99-8] *M* 178.6, *m* 70°C, *pK*_a 约 8.3。用石油醚结晶。其乙酸盐 *m* 42~43°C。

2-氯-1-萘酚 [606-40-6] M 178.6, m 64~65°C, pK_{Est} 约 7.9。用石油醚结晶。

4-氯-1-萘酚 [604-44-4] M 178.6, m 116~117°C, 120~121°C, pK_{a}^{25} 8.86。用 EtOH 或氯仿结晶。

5-氯尿嘧啶 [5-氯-2,4(6)-二羟基嘧啶] [1820-81-1] M 146.5, m 314~418°C (分解), 324~325°C (分解), pK_1^{25} 7.95, $pK_2^{25} > 13$ 。用热水重结晶 (4g/500mL, 活性炭) [McOmie et al. *J Chem Soc* 3478 1955; West and Barrett *J Am Chem Soc* 76 3146 1954]。

6-氯嘌呤 [87-42-3] M 154.6, m 179°C (分解), pK_1^{20} 0.45, pK_2^{20} 7.88。用水结晶。

5-氯-8-羟基-7-碘代喹啉 (氯碘羟喹) [130-26-7] M 305.5, m 178~179°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2.6, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 7.0。用绝对 EtOH 结晶。

氯醛丙酮氯仿 [512-47-0] M 324.9, m 65°C。用 * 苯结晶。

α -氯醛糖 (R-1,2-O-[2,2,2-三氯亚乙基]- α -D-呋喃葡萄糖) [15879-93-3] M 309.5, m 180~182°C, 187°C, 186~188°C, $[\alpha]_D^{25} + 19.5^\circ$ (c 11, 吡啶)。用 EtOH, 38% EtOH 水溶液, 乙醚, 水或氯仿重结晶。在水中的溶解度为 15°C 时 0.44%, 37°C 时 0.83%, EtOH 中为 25°C 时 6.7% [Whiton and Hixon *J Am Chem Soc* 55 2438 1933; *Helv Chim Acta* 6 621 1923]。其 β -异构体在水、EtOH 或乙醚中溶解较少, m 237.5~238°C [J Am Chem Soc 59 1955 1937; *Acta Chem Scand* 19 359 1965]。

氯冉酸 (2,5-二氯-3,6-二羟基-1,4-苯醌) [87-88-7] M 209.0, m 283~284°C, pK_1^{25} 1.22, pK_2^{25} 3.01。将 8g 产品的 1L 沸水溶液热过滤, 于 50°C 用 200mL * 苯萃取 2 次, 水相用冰水冷却, 滤出的晶体用 10mL $\times$ 3 水洗; 于 115°C 干燥, 亦可真空升华 [J Phys Chem 61 765 1957]。其二乙酸盐 m 182~185°C [J Am Chem Soc 46 1866 1924; Thamer and Voight *J Phys Chem* 56 225 1952]。

2-氯嘧啶 (2-嘧啶基氯) [96-43-5] M 118.6, b 126~128°C, d 1.285, n 1.551。常压分馏或气相色谱纯化。

5-氯水杨醛 [635-93-8] M 156.6, m 98.5~99°C。蒸气蒸馏, 用 EtOH 溶液结晶。

N -氯酰基异氰酸酯 [27738-96-1] M 105.5, m -68°C, b 63.6°C/760mmHg, d_4^{20} 1.310。用 40cm 柱于常压分馏。有毒蒸气, 于通风橱中操作。干燥处保存。 ν 2260cm⁻¹ (NCO), 1818cm⁻¹ (CO) 和 1420cm⁻¹ (NCO sym) [Chem Ber 106 1752 1975]。

2-氯硝基苯 [88-73-3] M 157.6, m 32.8~33.2°C。用 EtOH, MeOH 或戊烷 (活性炭) 结晶。

3-氯硝基苯 [121-73-3] M 157.6, m 45.3~45.8°C。用 MeOH 或 95% EtOH (活性炭), 再用戊烷结晶。

4-氯硝基苯 [100-00-5] M 157.6, m 80~83°C, 83.5~84°C, b 113°C/8mmHg, 242°C/760mmHg, $d_4^{100.5}$ 1.2914。用 95% EtOH (活性炭) 结晶, 真空升华 [Ernmans *J Am Chem Soc* 76 3470 1954; Newman and Forres *J Am Chem Soc* 69 1221 1947]。

4-氯-2-硝基苯胺 [89-63-4] M 172.6, m 116~116.5°C, pK_{a}^{25} -0.99。用热水或 EtOH/水结晶, 于 60°C 真空干燥 10h。

4-氯-7-硝基苯并呋喃 (7-氯-4-硝基苯并呋喃二唑) [10199-89-0] M 199.6, m 96.5~97°C, 97°C, 99~100°C。固体用水洗, EtOH 水溶液 (1:1) 重结晶得淡黄色针状晶体。真空升华 [UV, NMR; Bolton, Gosh and Kartzky *J Chem Soc* 1004 1966]。

2-氯-4-硝基苯甲酰胺 [3011-89-0] M 200.6, m 172℃。用 EtOH 结晶。

2-氯-4-硝基吡啶 [5470-18-8] M 158.5, m 100~103℃, 101~102℃, 103~104℃ (升华), $pK^{20} - 2.6$ 。用水 (结晶) 得针状晶体。在 2 星期中于 50~60℃/0.1mmHg 持续升华纯化 [Barlin *J Chem Soc* 2150 1964]。其 N -氧化物 m 99~100℃ (CH₂Cl₂-Et₂O 结晶) [Taylor and Driscoll *J Org Chem* 25 1716 1960; Ochiai and Kaneko *Chem Pharm Bull Jpn* 8 28 1960]。

2-氯-5-硝基吡啶 [4548-45-2] M 158.5, m 108℃, pK_{ext} 约 -2.6。用 * 苯或 * 苯/石油醚结晶。

1-氯-2-硝基乙烷 [625-47-8] M 109.5, b 37~38℃/20mmHg, n 1.4224, n_D^{25} 1.4235。溶于碱, 用乙醚提取 (弃去), 水相用盐酸羟胺酸化, 硝基化合物于减压分馏 [Pearson and Dillon *J Am Chem Soc* 75 2439 1953]。

6-氯烟酸 [5326-23-8] M 157.6, m 190~193℃, 198~199℃ (分解), pK^{25} 4.22 (50%EtOH 溶液)。用热水重结晶纯化, 真空升华 [Pechmann and Welsch *Chem Ber* 17 2384 1884; Herz and Murty *J Org Chem* 26 122 1961]。

2-氯乙醇 (亚乙基氯醇) [107-07-3] M 80.5, b 51.0℃/31mmHg, 128.6℃/760mmHg, d 1.201, n_D^{15} 1.444。用 CaSO₄ 干燥, 在少量 Na₂CO₃ 存在下 (以除去痕量的酸) 与 CaSO₄ 蒸馏。

1-(2-氯乙基)吡咯烷盐酸盐 [7250-67-1] M 170.1, m 167~170℃, 173.5~174℃, pK_{ext} 约 8.5 (游离碱)。用异丙醇-异丙醚 (活性炭) 重结晶, 重结晶 2 次以上纯化。其游离碱 b 55~56℃/11mmHg, 60~63℃/23mmHg 和 90℃/56mmHg, 相对不稳定, 于 0℃溶于异丙醇中, 向溶液鼓入干燥 HCl, 则迅速转化为盐酸盐, 滤出盐酸盐, 重结晶。其苦味酸盐 m 107.3~107.8℃ (EtOH 结晶) [Cason *J Org Chem* 24 247 1959; *J Am Chem Soc* 70 3098 1948]。

2-氯乙基溴 (1-溴-2-氯乙烷) [107-04-0] M 143.4, b 106~108℃。依次用浓硫酸、水、10%Na₂CO₃ 溶液和水洗, CaCl₂ 干燥, 在使用前分馏。

2-氯乙基乙烯基醚 [110-75-8] M 106.6, b 109℃/760mmHg, d 1.048, n 1.437。用等体积的水反复洗, 用 KOH 将之弱碱化, Na 干燥, 真空蒸馏。有毒。

氯乙醇 [107-14-2] M 75.5, b 125℃。与 P₂O₅ 回流 1 天, 再用螺旋柱蒸馏。亦可用气相色谱纯化。催泪, 毒性很强。

氯乙醛二甲缩醛 [97-97-2] M 124.6, m -34.4℃, b 64℃/23mmHg, 71~72℃/35mmHg, d_4^{20} 1.0172, n_D^{20} 1.4175。分馏纯化 [Melhotra *J Indian Chem Soc* 36 4405 1959; *Bull Soc Chim Belg* 61 393 1952]。

氯乙酸 [79-11-8] M 94.5, m 62.8℃, b 189℃, pK^{25} 2.87。用 CHCl₃, CCl₄, * 苯或水结晶。P₂O₅ 或浓硫酸真空干燥器中干燥。通过与 MgSO₄ 蒸馏, 熔融下部分结晶进一步纯化。于真空或 N₂ 气氛下保存 [Bernasconi et al. *J Am Chem Soc* 107 3621 1985]。

氯乙酸酐 [541-88-8] M 171.0, m 46℃, d 1.5494。用 * 苯结晶。

氯乙酸甲酯 [96-34-4] M 108.5, b 129~130℃, d 1.230, n 1.423。分别用饱和的碳酸钠溶液 (三次)、50%氯化钙溶液 (三次)、饱和氯化钠溶液 (两次) 振荡搅拌, 用硫酸钠干燥并分馏。

氯乙酸叔丁酯 [107-59-5] M 150.6, b 48~49℃/11mmHg, 60.2℃/15mmHg, 155℃/760mmHg (分解),

d_4^{25} 1.4204, n_D^{20} 1.4259。检查其 NMR 谱, 若令人满意则进行真空蒸馏, 否则将其溶于乙醚, 用水, 再用 10% 硫酸洗, 直至酸洗液用 NaOH 碱化时不再浑浊, 有机层再依次用水和饱和 NaHCO_3 溶液洗, Na_2SO_4 干燥, 蒸除溶剂后用金刚砂柱或 6in Widmer 柱分馏 (以避免蒸馏过程中分解的防范措施见丙二酸叔丁乙酯) [J Chem Soc 940 1940; J Am Chem Soc 75 4995 1953; Org Synth Coll Vol 144 1944]。

氯乙酸乙酯 [105-39-5] M 122.6, b 143~143.2°C, d 1.150, n_D^{25} 1.4192。与饱和 Na_2CO_3 溶液振摇 3 次, 与 50% CaCl_2 溶液振摇 3 次, 与饱和 NaCl 溶液振摇 2 次, Na_2SO_4 或 MgSO_4 干燥, 蒸馏。催泪。

氯乙烷 [75-00-3] M 64.5, b 12.4°C, d 0.8978, n 1.3676。依次通过含浓硫酸、NaOH 粒、附于玻璃棉的 P_2O_5 , 或碱石灰, CaCl_2 , P_2O_5 的吸收塔, 冷凝入含 CaH_2 的烧瓶中, 分馏, 可用 1000W 灯在 Br 存在下于 0°C 照射, 然后洗涤, 干燥, 蒸馏纯化。

α -氯乙酰胺 [79-07-2] M 93.5, m 121°C, b 224~225°C/743mmHg。用丙酮结晶, P_2O_5 真空干燥。

2-氯乙酰苯 [532-27-4] M 154.6, m 54~56°C。用 MeOH 结晶 [Tanner J Org Chem 52 2142 1987]。

5-氯吡啶 [17422-32-1] M 151.6, m 69~71°C, 72~73°C, b 120~130°C/0.4mmHg, $\text{pK}_{\text{Est}} < 0$ 。于高真空中蒸馏, 用石油醚 (b 40~60°C 或 80~100°C) 重结晶得闪光片状晶体, 其苦味酸盐 m 147°C (146.5~147.5°C) (* 苯结晶) [J Chem Soc 3493 1955; J Org Chem 44 578 1979]。

罗丹明 6G [基本红 1; 3,5-双(乙基氨基)-9-(2-乙氧基羰基苯基)-2,7-二甲基吡啶鎓氯化物] [989-38-8] M 479.3, CI 45160, λ_{max} 524nm, pK 5.58。本品用甲醇或乙醇结晶, 于真空炉中干燥。

罗美木碱 [24815-24-5] M 634.7, m 238~239°C (真空), $[\alpha]_D^{20} - 97^\circ$ (c 1, 氯仿中), $\text{pK}_{\text{Est}(1)} < 0$ (咪唑上的氮), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 7.0 (噻嗪上的氮)。本品用 * 苯或甲醇结晶。

罗美素盐酸盐 [6211-32-1] M 390.0, m 278~280°C。本品用水结晶。

落叶松萆酸 (1-正十六烷基柠檬酸) [666-99-9] M 416.6, m 142°C (分解), $[\alpha]_D - 9.8^\circ$ (NaOH), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 2.7, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 4.2, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 5.5。用乙醇结晶。

1R,2S-(+)-麻黄碱 (麻黄素) [299-42-3] M 165.2, m 40°C, b 225°C, $[\alpha]_{46}^{20} - 47^\circ$ 和 $[\alpha]_D^{20} - 40^\circ$ (c 5, 2.2mol/L HCl), pK^{25} 9.57。见第 6 章 (+)-麻黄素 (1R, 2S-2-甲氨基-1-苯基丙醇)。

马来酸 [110-16-7] M 116.1, m 143.5°C, pK_1^{25} 1.91, pK_2^{25} 6.33。本品用丙酮/石油醚 (b 60~80°C) 或热水结晶。在 100°C 下干燥。

马来酸酐 [108-31-6] M 98.1, m 54°C, b 94~96°C/20mmHg, 199°C/760mmHg。本品用 * 苯、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 或 CCl_4 结晶。减压条件下升华 [Skell et al. J Am Chem Soc 108 6300 1986]。

Z-马来酰胺酸 (顺丁烯酰胺酸) [557-24-4] M 115.1, m 158~161°C, 172~173°C (dec), $\text{pK}_{\text{Est}} - 2.65$ 。本品用乙醇结晶。具有刺激性!

马来酰肼 [123-33-1] M 112.1, m 144°C (dec), pK_1^{25} 5.67, pK_2^{25} 13.3。本品用水结晶。

马来酰亚胺 (顺丁烯二酰亚胺) [541-59-3] M 97.1, m 91~93°C, 92.6~93°C, $d_4^{25.5}$ 1.2493, $n_D^{10.7}$ 1.49256。真空条件下升华并进行纯化。其 UV 在乙醇中在 216nm 及 280nm 有 λ_{max} [de Wolf and van de Straete Bull Soc Chim Belg 44 288 1935; UV, Rondestvedt et al. J Am Chem Soc 78 6115 1956; IR, Chiorboli

and Mirone *Ann Chim(Rome)* **42** 681 1952]。

(一)-马钱子碱 [57-24-9] $C_{21}H_{22}N_2O_2$, M 334.4, m 268℃, $[\alpha]_{546}^{20} -139^\circ$ (c 1, 氯仿中), pK_1^{20} 2.50, pK_2^{20} 8.2。本品以盐酸盐的形式从水中结晶再用氨中和纯化。

吗啡(含水) [57-27-2] M 302.2, m 230℃ (dec), $[\alpha]_D^{25} -130.9^\circ$ (MeOH), pK_1 8.31, pK_2 9.51。本品用甲醇结晶。

吗啡 [110-91-8] M 87.1, f -4.9℃, b 128.9℃, d 1.0007, n 1.4540, n_D^{25} 1.4533, pK^{25} 8.33。将本品用氢氧化钾干燥, 分馏, 然后用钠回流, 最后再分馏。Dermer and Dermer [*J Am Chem Soc* **59** 1148 1937] 通过向乙醇中缓慢加入多于 1mol 的等量的草酸使其以草酸盐沉淀析出。将沉淀过滤并用 60% 乙醇溶液重结晶两次。通过将草酸盐加到浓氢氧化钠溶液中重新产生了碱, 分离并用固体氢氧化钾干燥, 然后用钠干燥。使用前分馏, 能够得到商业化的聚苯乙烯固载的吗啡。

2-(*N*-吗啡代)乙磺酸 [4432-31-9] M 213.3, $m >300^\circ\text{C}$ (dec), pK^{20} 6.15。本品用含有少量水的热乙醇结晶。

麦角胺 [113-15-5] M 581.6, m 212~214℃ (分解), $[\alpha]_D^{20} -160^\circ$ (c 0.5, CHCl_3), pK^{25} 6.40。用 * 苯结晶, 然后于高真空度持续加热干燥。非常吸湿。

麦角胺酒石酸盐 [379-79-3] M 657.1, m 203℃ (分解)。用 MeOH 结晶。

麦角卡里碱(麦角环肽) [511-09-1] M 575.7, m 212~214℃, $[\alpha]_D^{20} -180^\circ$ (c 0.5, CHCl_3)。用丙酮、* 苯或甲醇, 与晶体溶液结晶。

麦角柯宁碱 [564-36-3] M 561.7, m 182~184℃, $[\alpha]_D^{20} -176^\circ$ (c 0.5, CHCl_3)。用 MeOH 与晶体溶液结晶。

麦角克碱 [511-08-0] M 573.7, m 165~170℃, $[\alpha]_D^{20} -183^\circ$ (c 0.5, CHCl_3)。用 * 苯与 2mol 晶体溶液结晶。

麦角酸 [82-58-6] M 268.3, m 240℃ (dec), $[\alpha]_D^{20} +40^\circ$ (吡啶), pK_1^{25} 3.32, pK_2^{25} 7.82。本品用水结晶。

麦角甾醇 [57-87-4] M 396.7, m 165~166℃, $[\alpha]_{546}^{20} -171^\circ$ (CHCl_3)。用乙酸乙酯结晶, 再用二氯乙烷结晶。

麦芽醇 [118-71-8] M 126.1, m 161~162℃。本品用三氯甲烷或 50% 乙醇水溶液结晶。可随水蒸气挥发。真空下易于升华。

麦芽糖 [6363-53-7] M 360.3, m 118℃。使其水溶液流经活性炭/硅藻土(1:1)柱色谱进行纯化。用水洗涤除去葡萄糖和其他单糖, 然后用 75% 乙醇洗涤。用水、稀乙醇或含有 1% 硝酸的乙醇进行结晶。一水合物在室温下用硫酸或五氧化二磷于真空下干燥。

莽草酸 [138-59-0] $C_7H_{10}O_5$, M 174.2, m 183~184.5℃, 190℃, $[\alpha]_{546}^{20} -210^\circ$ (c 2, 水中), pK^{14} 4.15。本品用水或甲醇/乙酸乙酯结晶后再真空升华纯化。

毛花(洋地黄)苷 A [17575-20-1] M 969.1, m 245~248℃, $[\alpha]_D^{20} +32^\circ$ (EtOH)。本品用甲醇结晶。

毛花(洋地黄)苷 B [17575-21-2] M 985.1, m 233℃ (dec), $[\alpha]_D^{20} +35^\circ$ (MeOH)。本品用甲醇结晶。

毛花(洋地黄)苷 C [17575-22-3] M 297.1, m 246~248℃, $[\alpha]_D^{20} + 34^\circ$ (EtOH)。本品用甲醇结晶。

没食子酸丙酯 [121-79-9] $C_{10}H_{12}O_5$, M 212.2, m 150℃。本品用乙醇水溶液结晶纯化。

没食子酸甲酯 [99-24-1] M 184.2, m 202℃。本品用甲醇结晶。

没食子酸乙酯 (鞣酸乙酯) [831 61 8] M 198.2, b 150~151℃, 163~165℃。用 2,2-二氯乙烷重结晶, UV: λ_{max} (中性物种) 275nm(ϵ 10000); (阴离子) 235nm(ϵ 10300), 279nm(ϵ 11400); 324nm(ϵ 8500) [Campbell and Coppinger *J Am Chem Soc* 73 2708 1951]。

煤油 (烃的混合物) [8008-20-6] b 约 175~325℃, d 0.75~0.82, n 1.443。用浓硫酸搅拌直到新加的酸仍然为无色, 接着用水洗, 用固体 KOH 干燥, 在 Claisen 烧瓶中蒸馏。为了更完全的干燥, 煤油可以用钠回流并蒸馏。

快康酸 [497 59 6] M 200.1, m 100℃ (失 H_2O), pK_1^{25} 1.83, pK_2^{25} 2.3, pK_3^{25} 10.10。本品用蒸馏水结晶, 100℃下干燥 20min。

咪唑 (异吡唑; 亚胺唑) [288-32-4] M 68.1, m 89.5~91℃, b 256℃, pK_1^{25} 6.99, pK_2^{25} 14.44。本品用 * 苯、四氯化碳、二氯甲烷、乙醇、石油醚、丙酮/石油醚和去离子蒸馏水结晶。真空 40℃ 下 P_2O_5 干燥。减压蒸馏。也可以通过升华或者区域熔融法来纯化 [Caswell and Spiro *J Am Chem Soc* 108 6470 1986]。 ^{15}N -咪唑用 * 苯结晶 [Scholes et al. *J Am Chem Soc* 108 1660 1986]。

4'-咪唑基苯乙酮 [10041-06-2] M 186.2, m 104~107℃, pK 4.54。本品用二氯甲烷/己烷重结晶两次 [Collman et al. *J Am Chem Soc* 108 2588 1986]。

米蚩酮 [4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮; 四甲基米氏酮] [90-94-8] M 268.4, m 179℃, pK^{25} 9.84。将本品溶于稀盐酸中, 过滤并通过加入氨水沉淀, 除去像苯甲酮不溶于水的杂质。然后从乙醇或石油醚中结晶 [Suppan *J Chem Soc, Faraday Transl* 71 539 1975]。还可以通过将酮溶解在苯中, 然后水洗直到水层无色来提纯。将苯蒸出去, 残渣用苯和乙醇重结晶三次 [Hoshino and Kogue *J Phys Chem* 72 417 1988]。

蜜胺 (三聚氰胺) [108-78-1] M 126.1, m 353℃, pK^{25} 5.00。用水或稀氢氧化钠水溶液结晶。

D-(+)-蜜二糖 [585-99-9, 66009-10-7] M 360.3, m 84~85℃, $[\alpha]_D^{20} + 135^\circ$ (c 5, H_2O 中 10h 后)。从水或稀乙醇溶液结晶为水合物。

D-棉籽糖 (五水) (蜜三糖) [17629-30-0(五水); 512-69-6(无水)] $C_{18}H_{42}O_{21}$, M 594.5, m 80℃, $[\alpha]_{546}^{20} + 124^\circ$ (c 10, 水中)。本品用乙醇水溶液结晶。

墨斯卡灵硫酸盐 [2-(3,4,5-三甲氧基苯基)乙胺硫酸盐] [5967-42-0] M 309.3, m 183~184℃, pK_{Est} 约 9.7。本品用水结晶。

木防己苦毒素 [124-87-8] M 602.6, m 203℃, $[\alpha]_{546}^{20} - 40^\circ$ (c 1, 乙醇)。本品用水结晶纯化。

那碎因 {6-[6-(2-二甲氨基乙基)-2-甲氧基-3,4-(亚甲二氧基)苯乙酰基]-2,3-二甲氧基安息香酸} [131-28-2] M 445.4, m 176~177℃ (145℃ 无水), pK_1^{15} 3.5, pK_2^{15} 9.3。本品用水结晶 (以三水合物析出)。

萘 [91-20-3] M 128.2, m 80.3℃, b 87.5℃/10mmHg, 218.0℃/760mmHg, d 1.0253, d^{100} 0.9625, n_D^{25} 1.5590。本品用以下溶剂结晶一或两次: 乙醇、甲醇、四氯化碳、苯、冰醋酸、丙酮或者乙醚。随后在 60℃ 下

用 Abderhalden 干燥器干燥。还可以通过真空升华和根据它的熔点分馏的方法提纯。其他提纯过程包括：在乙醇溶液中 Raney 镍上回流，以苯作为洗提液在氧化铝柱上采取四氯化碳溶剂色谱法分离。Baly 和 Tuck [J Chem Soc 1902 1908] 分别通过与浓硫酸和二氧化锰加热随后蒸汽蒸馏（重复该过程）；形成苦味酸盐（重结晶之后，将晶体分解）；水蒸气蒸馏来提纯萘。然后萘从稀乙醇中结晶。萘能在五氧化二磷上真空干燥。还可以通过升华，之后用环己烷结晶来提纯萘。另一种可以选择的方式是在 85℃ 时用 10% 的氢氧化钠洗涤以除去苯酚，用 50% 的氢氧化钠除去蒽，用 10% 的硫酸溶液除去有机碱，用 0.8g 的氯化铝除去硫茚和各种不同的烷烃衍生物。然后将萘用 20% 硫酸、15% 碳酸钠溶液处理最后蒸馏 [Gorman et al. J Am Chem Soc 107 4404 1985]。从蒽、2,4-二硝基苯胂、龙胆紫、苯甲酸、甲基红、柯啉、并五苯和二氢吲哚中采取区域精炼提纯萘。

1-萘胺 [134-32-7] M 143.2, m 50.8~51.2℃, b 160℃, pK_{25}^{25} 3.94。将本品在氮气保护下 120℃ 时升华，然后分别从石油醚（沸点 60~80℃）或乙醇、乙醚中结晶。在 Abderhalden 干燥器中真空干燥。还可以通过将其氢氧化物从水中结晶，随后释放游离碱并蒸馏来提纯。最后通过区域熔化提纯。致癌物质。

2-萘胺 [91-59-8] M 143.2, m 113℃, pK_{25}^{25} 4.20。通入氮气的条件下 180℃ 时升华。将本品从热水（活性炭脱色）或苯中结晶。在 Abderhalden 干燥器中真空干燥。

1-萘胺-5-磺酸 [84-89-9] M 223.3, $m > 200^\circ\text{C}$ (dec), $pK_{\text{Est}(1)} < 1$, pK_{25}^{25} 3.69 (氮)。将本品在氮气下从沸水中结晶并在烘箱中干燥 [Bryson Trans Faraday Soc 47 522, 527 1951]。

2-萘胺-1-磺酸 [81-16-3] M 223.3, $m > 200^\circ\text{C}$ (dec), $pK_1^{25} < 1$, pK_2^{25} 2.35 (氮)。在氮气下从沸水中结晶并在蒸汽烤箱中干燥 [Bryson Trans Faraday Soc 47 522, 527 1951]。

2-萘胺-6-磺酸 [93-00-5] M 223.3, $m > 200^\circ\text{C}$ (dec)。本品用大量的热水结晶。

1-萘胺盐酸盐 [552-46-5] M 179.7, m 加热升华。本品用水（木炭）结晶。

萘并萘（丁省；2,3-苯并蒽；红烯） [92-24-0] M 228.3, $m > 300^\circ\text{C}$, 341℃（开口平细管测），349℃, 357℃。本品用乙醇或苯结晶。将晶体溶在钠-无水苯中并通过氧化铝柱提纯。真空条件下蒸发苯，用新制的苯重复用色谱法分离。最后将丁省真空升华 [Martin and Ubbelohde J Chem Soc 4948 1961]。还可以用二甲苯重结晶成黄色针状晶体，并在 186℃ 下真空升华来提纯 [UV: Chem Ber 65 517 1932, 69 607 1963; IR: Spectrochim Acta 4 373 1951]。

2,5-萘二磺酸 [92-41-1] M 288.2, $pK_{\text{Est}} < 0$ 。本品用浓盐酸结晶。

1,8-萘二酸（萘基-1,8-二羧酸） [518 05 8] M 216.9, m 270℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2.1, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 4.5。本品用乙醇或无水乙醇结晶。

1,8-萘二酸酐 [81-84-5] M 198.2, m 274℃。本品用冷的碳酸钠溶液萃取以除去游离酸，然后用乙酸酐结晶。

1-萘酚 [90-15-3] M 144.2, m 95.5~96℃, pK_{25}^{25} 9.34。将本品先升华然后从甲醇（木炭）水溶液、25% 或 50% 乙醇、苯、环己烷、庚烷、四氯甲烷或沸水中结晶。用五氧化二磷真空干燥 [Shizuka et al. J Am Chem Soc 107 7816 1985]。

2-萘酚 [135-19-3] M 144.2, m 122.5~123.5℃, pK_{25}^{25} 9.57。将本品从 25% 乙醇水溶液（木炭）、水、苯、甲苯或四氯化碳中结晶。例如，用少量乙醇重复萃取，随后用极少量的乙醇分解并用蒸馏水析出沉淀，然后通过加庚烷从苯中得到沉淀。最后提纯可以通过区域熔化或真空升华而实现 [Bardez et al. J Phys Chem 89 5031 1985; Kikuchi et al. J Phys Chem 91 574 1987]。

萘酚 AS-D [135-61-5] *M* 277.3, *m* 196~198°C。将本品从二甲苯中重结晶提纯。pH 8.2~9.5 时得到能发出黄绿色荧光的液体 [IR; Schnopper et al. *Anal Chem* 31 1542 1959]。用乙酰氯得到萘酚 AS-D 乙酸酯的熔点是 168~169°C, 并且用氯乙酰氯得萘酚 AS-D 氯乙酸 [Moloney et al. *J Histochem Cytochem* 8 200 1960; Burstone *Arch Pathology* 63 164 1957]。

α -萘酚苯 (双[α -(4-羟基-1-萘基)]苄醇) [6948-88-5] *M* 392.5, *m* 122~125°C, pK_{Est} 约 9.3。本品用乙醇、乙醇水溶液或冰醋酸结晶。

1-萘酚-2-羧酸 (1-羟基-2-萘甲酸) [86-48-6] *M* 188.2, *m* 203~204°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2.5, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 12。顺次用醇/水、二乙醚和乙腈结晶, 通过以木炭和 Celite 为填充物的柱子过滤 [Tong and Glesmann *J Am Chem Soc* 79 583 1957]。

2-萘酚-3-羧酸 (2-羟基-3-萘甲酸) [92-70-6] *M* 188.2, *m* 222~223°C, pK_1^{25} 2.79, pK_2^{25} 12.84。本品用水或者乙酸结晶。

1-萘磺酸 [85-47-2] *M* 208.2, *m* (2H₂O) 90°C, (无水) 139~140°C, pK^{20} -0.17。本品用浓盐酸结晶再用水结晶两次。

2-萘磺酸 [120-18-3] *M* 208.2, *m* 91°C, $pK_{\text{Est}} < 1$ 。本品用浓盐酸结晶。

1-萘磺酰氯 [85-46-1] *M* 226.7, *m* 64~67°C, 68°C, *b* 147.5°C/0.9mmHg, 147.5°C/13mmHg。如果红外光谱显示有羟基存在, 那么要用等质量的五氯化磷处理并在约 100°C 下加热 3h, 冷却之后倾入冰水中, 搅拌并过滤出固体。用石油醚 (沸点 40~60°C) 萃取固体过滤出所有不溶固体并冷却。收集磺酰氯晶体并用石油醚或苯的石油醚溶液重结晶。如果得到大量晶体, 那么将其高真空蒸馏 [Fierz-David and Weissenbach *Helv Chim Acta* 3 2312 1920]。磺酰胺的熔点是 150°C (通过乙醇或水)。

2-萘磺酰氯 [93-11-8] *M* 226.7, *m* 74~76°C, 78°C, 79°C, *b* 148°C/0.6mmHg, 201°C/13mmHg。用苯/石油醚 (体积比 1:1) 结晶两次。以 2-磺酰氯提纯 [Fierz-David and Weissenbach *Helv Chim Acta* 3 2312 1920]。磺酰胺熔点 217°C (通过乙醇)。

***N*-(α -萘基)二乙胺盐酸盐** [1465-25-4] *M* 291.2, *m* 188~190°C $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 3.8, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.4。本品从水中结晶。

***N*-(1-萘基)邻氨基苯甲酸** [132-66-1] *M* 291.3, *m* 203°C。本品用乙醇结晶。

1-萘基硫脲 (安妥) [86-88-4] *M* 202.2, *m* 198°C。本品用乙醇结晶。

1-萘基脲 [6950-84-1] *M* 186.2, *m* 215~220°C。本品用乙醇结晶。

2-萘基脲 [13114-62-0] *M* 186.2, *m* 219~220°C。本品用乙醇结晶。

1-(1-萘基)乙醇 [*R*-(+)-42177-25-3, *S*-(−)-15914-84-8] *M* 172.2, *m* 46°C, 45~47.5°C, 48°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (−) 94°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (−) 78° (*c* 1, 甲醇)。通过从丙酮-石油醚、乙醚、己烷中重结晶提纯 [Balfe et al. *J Chem Soc* 797 1946; IR, NMR; Theisen and Heathcock *J Org Chem* 53 2374 1988; also see Fredal et al. *Acta Chem Scand* 11 1609 1957] *RS*-乙醇 [57605-95-5]。有熔点 63~65°C, 65~66°C (用己烷结晶)。

1-(1-萘基)乙基胺 [*R*-(+)-3886-70-2; *S*-(−)-10420-89-0] *M* 171.2, *b* 153°C/11mmHg, 178~181°C/20mmHg, d_4^{20} 1.067, n_{D}^{20} 1.624, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (−) 65°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (−) 55° (*c* 2, 甲醇); $[\alpha]_{\text{D}}^{17}$ (+) 和 (−) 82.8° (纯的), pK_{Est} 约 9.3。将本品在真空条件下蒸馏提纯 [Mori et al. *Tetrahedron* 37 1343

1981; cf Wilson in *Top Stereochem* (Allinger and Eliel eds) vol 6 135 1971; Fredga et al. *Acta Chem Scand* 11 1609 1957]. 氢氯化物从水中结晶 [$\alpha_D^{25} \pm 3.9^\circ$ (c_3 , 水), 并且硫酸盐以四水合物 (熔点 $230 \sim 232^\circ\text{C}$) 从水中结晶。RS-胺的沸点是 $153^\circ\text{C}/11\text{mmHg}$, $156^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$, $183.5^\circ\text{C}/41\text{mmHg}$ [Blicke and Maxwell *J Am Chem Soc* 61 1780 1939]。

2-萘甲醛 [66-99-9] *M* 156.2, *m* 59°C , *b* $260^\circ\text{C}/19\text{mmHg}$, $\text{p}K^{\text{20}} - 0.4$ (硫酸溶液)。本品用蒸汽蒸馏并用水或乙醇结晶。

1-萘甲酸 [86-55-5] *M* 172.2, *m* $162.5 \sim 163.0^\circ\text{C}$, $\text{p}K^{\text{25}} 3.60$ 。本品通过甲苯 (3ml/g) (木炭)、石油醚 (沸点 $80 \sim 100^\circ\text{C}$) 或者 50% 乙醇水溶液。

2-萘甲酸 [93-09-4] *M* 172.2, *m* $184 \sim 185^\circ\text{C}$, $\text{p}K^{\text{25}} 4.14$ 。本品用乙醇 (4ml/g) 或者 50% 乙醇水溶液结晶。在 100°C 下干燥。

萘甲酰胺 [2243-82-5] *M* 171.2, *m* 195°C , $\text{p}K^{\text{20}} - 2.3$ (H_0 标准, 硫酸溶液)。本品用乙醇结晶。

β -萘甲酰三氟丙酮 (4,4,4-三氟-2-萘甲醛-1,3-二酮) [893-33-4] *M* 266.2, *m* $70 \sim 71^\circ\text{C}$, $74 \sim 76^\circ\text{C}$, $\text{p}K^{\text{20}} 6.35$ 。将本品从乙醇中结晶。单脞从水或熔点为 $137 \sim 138^\circ\text{C}$ 的乙醇溶液中结晶 [Reid and Calvin *J Am Chem Soc* 72 2948 1950]。

1,2-萘醌 [524-42-5] *M* 158.2, *m* $140 \sim 142^\circ\text{C}$ (dec)。本品用醚 (红色针状) 或苯 (橙色叶状) 结晶。

1,4-萘醌 [130-15-4] *M* 158.2, *m* $125 \sim 125.5^\circ\text{C}$ 。本品用乙醚 (活性炭脱色) 结晶。水蒸气蒸馏。从苯或乙醇水溶液中结晶。真空升华。

2-萘硫酚 [91-60-1] *M* 160.2, *m* 81°C , 82°C , *b* $153.5^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$, $286^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, $\text{p}K_{\text{Est}} \text{ 约 } 6.1$ 。本品用乙醇结晶。

萘茜 (5,8-二羟基-1,4-萘醌) [475-38-7] *M* 190.2, *m* $220 \sim 230^\circ\text{C}$ (dec), *m* $225 \sim 230^\circ\text{C}$, $\text{p}K_{\text{Est}(1)} \text{ 约 } 9.5$, $\text{p}K_{\text{Est}(2)} \text{ 约 } 11.1$ 。本品从乙醇中得到带有绿色光的红棕色针状晶体。还可以通过己烷重结晶并通过真空升华提纯 [Huppert et al. *J Phys Chem* 89 5811 1985]。快速溶于水, 不溶于碱金属。在 $2 \sim 10\text{mmHg}$ 时会升华。双乙酸盐用三氯甲烷结晶形成金黄色斜方晶体, 熔点是 $192 \sim 193^\circ\text{C}$, 并且 5,8-二甲氧基衍生物的熔点是 157°C (155°C) (用石油醚) [Bruce and Thompson *J Chem Soc* 1089 1955; IR; Schmand and Boldt *J Am Chem Soc* 97 447 1975; NMR; Brockmann and Zeeck *Chem Ber* 101 4221 1968]。单缩氨基硫脲通过乙醇得到的熔点是 168°C (dec) [Gardner et al. *J Am Chem Soc* 74 2106 1952]。

萘缬草烯 [34305-47-0] *M* 104.1, *m* 在 175°C 分解为盆苯。本品用氧化铝通过色谱法分离提纯并用戊烷洗提。萘缬草烯在室温稳定存在 [Abelt et al. *J Am Chem Soc* 107 4148 1985]。NMR: 在四氯化碳中有 $\tau 3.18$ (4H), 6.17 (t J 1.5Hz, 2H), 7.60 (t J 1.5Hz 2H)。

2-(2-萘氧基)乙醇 [93-20-9] *M* 188.2, *m* 76.7°C 。本品用苯/石油醚结晶。

β -萘氧基乙酸 [120-23-0] *M* 202.2, *m* 156°C , $\text{p}K_{\text{Est}} \text{ 约 } 3.0$ 。本品用热水或苯结晶。

1-萘乙酸 [86-87-3] *M* 186.2, *m* 132°C , $\text{p}K^{\text{25}} 4.23$ 。本品用乙醇或水结晶。

2-萘乙酸 [581-96-4] *M* 186.2, *m* $143.1 \sim 143.4^\circ\text{C}$, $\text{p}K^{\text{25}} 4.30$ 。本品用水或苯结晶。

2-萘乙烯 [827-54-3] M 154.2, m 66°C, b 95~96°C/2.1mmHg, 135~137°C/18mmHg。本品用乙醇水溶液结晶。

囊状地衣酸 [4,4',6'-三羟基-6-(2-氯代庚基)-2'-戊基-2,3'-氧连二苯甲酸-1,5-内酯] [84-24-2] $C_{26}H_{30}O_8$, M 470.5, m 205°C, $pK_{Est(1)}$ 约 3.0, $pK_{Est(2)}$ 约 10, $pK_{Est(3)}$ 约 13。本品用甲醇结晶。其二乙酸酯的 m 为 155~156°C, 在丙酮/二硫化碳中结晶。

内赤藓醇 [149-32-6] M 122.1, m 122°C。用蒸馏水结晶, 于 60°C 真空炉中干燥。

1R(内,反)-3-溴樟脑-8-磺酸铵 见第 5 章条目。

R-2-内式冰片 [464-43-7] M 154.3, m 208°C, $[\alpha]_D^{20} +15.8^\circ$ (EtOH)。用沸腾 EtOH 结晶 (活性炭)。

内消旋-2,3-丁二醇 [513-85-9] M 90.1, m 25°C。用异丙醚结晶。

内消旋-2,3-二氨基琥珀酸 [23220-52-2] M 148.1, m 305~306°C (分解, 且升华), $pK_{Est(1)}$ 约 3.6, $pK_{Est(2)}$ 约 9.8。用水结晶。

内消旋- α,β -二甲基丁二酸 [608-40-2] M 146.1, m 211°C, pK_1^{25} 3.77, pK_2^{25} 5.36。用 EtOH/乙醚或 EtOH/氯仿结晶。

内消旋-2,3-二巯基丁二酸 [304-55-2] M 182.2, m 191~192°C (分解), 210°C (分解), 210~211°C (分解), pK_1^{25} 2.71, pK_2^{25} 3.48, pK_3^{25} 8.89, pK_4^{25} 10.75。通过如下方法纯化: 溶于 NaOH, 用稀 HCl 沉淀, 干燥, 用 MeOH 重结晶。IR: ν 2544(SH) cm^{-1} , 1689(CO₂H) cm^{-1} 。其双 *S*-乙酰基衍生物 m 183~185°C (EtOAc 或 Me₂CO 结晶), 其甲酯 m 119~120°C (石油醚结晶) [Gerecke et al. *Helv Chim Acta* 44 957 1961; Owen and Sultanbawa *J Chem Soc* 3112 1949]。

内消旋-2,3-二溴琥珀酸 [526-78-3] M 275.9, m 288~290°C (密封管, 分解), pK_1^{20} 1.56, pK_2^{20} 2.71。用蒸馏水结晶, 保持温度低于 70°C。

内消旋己烷雌酚 [84-16-2] M 270.4, m 185~188°C。本品用 * 苯或乙醇水溶液结晶。

内消旋酒石酸 [147-73-9] $C_4H_6O_6$, M 150.1, m 139~141°C, pK_1^{25} 3.17, pK_2^{25} 4.91。本品用水结晶后, 晶体用冷的甲醇洗涤, 在 60°C 真空干燥。

尼克酰胺 [553-53-7] M 137.1, m 158~159°C, pK_1^{20} 3.3, pK_2^{20} 11.49 (NH)。本品用乙醇水溶液或苯结晶。

尼龙散剂 在回流的条件下将球状药品溶在乙烯基乙二醇中。室温下随着乙醇的加入沉淀以白色粉末形式析出。将沉淀用乙醇洗涤并在 100°C 时真空干燥。

尼罗蓝 A [3625-57-8] M 415.5, m >300°C (dec), CI 51180, pK^{25} 2.4。本品用石油醚结晶。

念氨酸 (2,3-二氯代-4-氯代-2-丁烯酸) [87-56-9] M 169.0, m 124~126°C, pK^{25} 4.20。本品用水 (活性炭脱色) 结晶两次。

L-鸟氨酸 (2,5-二氨基戊酸) [70-26-8] $C_5H_{12}N_2O_2$, M 132.2, m 140°C, $[\alpha]_D^{25} +16^\circ$ (c 0.5, H₂O), pK_1^{25} 8.75, pK_2^{25} 10.73。本品可用含 1mmol/L EDTA 的水进行结晶。加 EDTA 的目的是为了除去金属离子。

L-鸟氨酸单盐酸盐 [3184-13-2] $C_5H_{13}N_2O_2Cl$, M 168.6, m 233°C (分解), $[\alpha]_D^{25} +28.3^\circ$ (5mol/L HCl)。所含的不纯物可能包括瓜氨酸, 精氨酸和 D-鸟氨酸。用水并加入 4 倍体积的乙醇对其进行结晶。所得晶体在真空干燥器里用熔融无水氯化钙干燥。

鸟苷 (鸟嘌呤核苷) [118-00-3] M 283.2, m 240~250°C (dec), $[\alpha]_{546}^{20} -86^\circ$ (c 1, 0.1mol/L NaOH), pK_1^{25} 1.9, pK_2^{25} 9.24, pK_3^{25} 12.33。本品用水结晶, 在 110°C 下干燥。

鸟嘌呤核苷酸 (鸟苷酸) [85-32-5] M 363.2, m 208°C (dec), pK_1^{25} 2.4, pK_2^{25} 6.66 (6.1), pK_3^{25} 9.4。本品用水结晶, 在 110°C 下干燥。

尿刊酸 (4-咪唑丙烯酸) [104-98-3] M 138.1, m 225°C, 226~228°C, $pK_{ES(1)}$ 约 2.5, $pK_{ES(2)}$ 约 6, $pK_{ES(3)}$ 约 11。本品用水结晶, 在 100°C 下干燥。

尿嘧啶 [66-22-8] M 122.1, m 335°C (dec), pK_1^{25} 9.43, pK_2^{25} 13.3~14.2。本品用水结晶。

尿 (嘧啶核) 苷 [尿啶] [58-96-8] M 244.2, m 165°C, $[\alpha]_D^{20} +4.0^\circ$ (H_2O), pK^{25} 9.51 (9.25)。本品用 75% 的甲醇水溶液结晶。

尿囊素 [97-59-6] M 158.1, m 238°C (分解)。用水或乙醇结晶。

尿素 [57-13-6] M 60.1, m 132.7~132.9°C, pK^{25} 0.12。本品用电导水结晶两次, 离心除水, 保持在 60°C 以下, 晶体在真空 55°C 下干燥 6h。Levy and Margouls [J Am Chem Soc 84 1345 1962] 制备了 9mol/L 的水溶液 (保持在 25°C 以下), 过滤, 加等体积的绝对乙醇, 该混合物在 -27°C 放置 2~3 天, 过滤。沉淀用少量的乙醇洗涤, 空气中干燥。也可用 70% 的乙醇在 40~-9°C 之间结晶。离子性杂质例如异氰酸氨盐通过将其浓的水溶液在 50°C 下用安珀莱特 MB-1 型阳离子和阴离子交换树脂处理来除去, 可以结晶 [Benesch, Lardy and Benesch J Biol Chem 216 663 1955]。其还可以用甲醇或乙醇结晶, 室温下真空干燥。

尿酸 [69-93-2] M 168.1, $m >300^\circ C$, pK_1 5.75, pK_2 10.3。本品用热蒸馏水结晶。

柠檬酸 [498-23-7] M 130.1, m 91°C, pK_1^{25} 2.2, pK_2^{25} 5.60 (顺式)。蒸气蒸馏, 用 EtOH/轻石油结晶。

柠檬酸酐 [616-02-4] M 112.1, m 8~9°C, b 47°C/0.03mmHg, 213°C/760mmHg, d_4^{20} 1.245, n_D^{20} 1.472。可能污染物由酸水解产生。若 IR 光谱有 OH 吸收, 则将产品与 Ac_2O 回流 30min, 蒸除溶剂后残余物真空蒸馏; 否则直接真空蒸馏。在干燥环境中保存 [Biochem J 191 269 1980]。

柠檬酸水合物 [5949-29-1; 77-92-9 (无水)] M 210.1, m 156~157°C, 153°C (无水), pK_1^{25} 2.96, pK_2^{25} 4.38, pK_3^{25} 5.68。用水结晶。

柠檬酸 (2,6-二羟基异烟酸) [99-11-6] M 155.1, $m >300^\circ C$, pK_1 3.0, pK_2 4.76。产品为黄色带有淡绿色的粉末, 但超高纯品为白色, 长时间放置变蓝。不溶于水, 但微溶于热 HCl, 溶于碱或碳酸盐溶液。纯化: 其碱溶液用稀 HCl 沉淀, P_2O_5 真空干燥。其乙酯 m 232°C (真空管), $MeOCH_2CH_2OH$ 中的 pK_a 值为 4.81 [IR; Pitha Coll Czech Chem Comm 28 1408 1963]。

牛磺胆酸 [81-24-3] $C_{26}H_{45}O_7NS$, M 515.6, m 125°C (分解), $[\alpha]_D +38.8^\circ$ (c 2, 乙醇中测得), pK 1.4。本品用乙醇/乙醚结晶纯化。

胍胍素 (1-羟基-5-甲基吩嗪盐两性离子) [85-66-5] $C_{13}H_{11}N_2O$, M 210.2, m 133°C (进一步加热会升华及

分解)。本品用水结晶得到蓝黑色针状晶体。其苦味酸酯的 m 为 190°C (分解)。

偶氮苯 [103-33-3] M 182.2, m 68°C , $\text{p}K^{\text{a}}$ 2.48。通常偶氮苯都为反式。暴露于光下可使部分转化为顺式, 其分离见 [Hartley *J Chem Soc* 633 1938], 顺反偶氮苯的光谱见 [Winkel and Siebert *Chem Ber* 74B 670 1941]。反式偶氮苯通过氧化铝柱色谱法得到, $1:4 \times$ 苯/庚烷或石油醚, 用 EtOH (回流几小时后) 或正己烷结晶。所有操作应于红散射光下或暗处进行。

偶氮二甲酸二叔丁酯 [870-50-8] M 230.3, m $90 \sim 92^{\circ}\text{C}$ 。用石油醚结晶。最好通过如下方法纯化: 将 22g 干燥固体产品用 35~40mL 石油醚 (b $30 \sim 60^{\circ}\text{C}$) 加热煮沸, 再将石油醚 (b $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$) 加入到上述沸腾溶液中直至固体溶解。冷却, 分离得柠檬黄色大晶体酯 (约 20g), m $90.7 \sim 92^{\circ}\text{C}$ 。将滤液蒸除溶剂再次收获晶体 [Carpino and Crowley *Org Synth* 44 18 1964]。

偶氮二甲酸二乙酯 [1972-28-7] M 174.2, b $104.5^{\circ}\text{C}/12\text{mmHg}$, $211 \sim 213^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{20} 1.110, n_D^{20} 1.420。溶于甲苯中, 用 10% NaHCO_3 洗至中性 [若水解量大可能需要多洗涤几次 (检查 IR 光谱是否有 OH 吸收)], 再用水洗 2 次, Na_2SO_4 干燥, 过滤, 蒸除甲苯, 用短 Vigreux 柱蒸馏。主馏分于 $107 \sim 111^{\circ}\text{C}/15\text{mmHg}$ 沸腾 [Org Synth Coll Vol III 376 1955]。

§ 聚苯乙烯负载型 DEAD 可为商用。

α, α' -偶氮二异丁腈 [78-61-1] M 164.2, m 103°C (分解)。用丙酮、乙醚、氯仿、EtOH 溶液或 MeOH 结晶。也可在 $<40^{\circ}\text{C}$ 下用无水 EtOH 在柔光下结晶。室温下用 P_2O_5 真空干燥, 用前于 $<10^{\circ}\text{C}$ 下真空保存于暗处。也可用 CHCl_3 溶液 (边加入石油醚, $b < 40^{\circ}\text{C}$) 结晶 [Askham et al. *J Am Chem Soc* 107 7423 1985; Ennis et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 2485 1986; Inoue and Anson *J Phys Chem* 91 1519 1987; Tanner *J Org Chem* 52 2142 1987]。

偶氮甲烷 [503-28-6] M 58.1, m -78°C , b 1.5。真空蒸馏纯化, 于 -80°C 下存于暗处。可爆炸。

偶氮丝氨酸 [115-02-6] M 173.1, m $146 \sim 162^{\circ}\text{C}$ (分解), $[\alpha]_D^{25} -0.5^{\circ}$ (c 8.5, H_2O , pH 5.2), $\text{p}K_{\text{Ext}(1)}$ 约 4.53, $\text{p}K_{\text{Ext}(2)}$ 约 5.40。用 90% EtOH 结晶。

哌啶 [110-89-4] $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, M 85.2, 闪点 -9°C , b $35.4^{\circ}\text{C}/40\text{mmHg}$, $106^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d 0.862, n 1.4535, n (n_D^{25}) 1.4500, $\text{p}K^{\text{a}}$ 11.20。本品可用氧化钡、氢氧化钾、氯化钙或钠干燥, 可以分馏 (可在钠, 氯化钙或五氧化二磷存在条件下进行)。可采用区域熔融法从其吡啶杂质中分离纯化。用聚苯乙烯负载的哌啶可以商业化。

dl -2-哌啶酸 (2-羧基哌啶) [4043-87-2] $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$, M 129.1, m 264°C , $\text{p}K_1^{\text{a}}$ 2.29, $\text{p}K_2^{\text{a}}$ 10.77。本品用水结晶纯化。

哌啶鎓硝酸盐 [6091-45-8] $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, M 148.16, m 110°C 。本品用丙酮/乙酸乙酯结晶纯化。

哌嗪 [110-85-0] $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$, M 86.1, m $110 \sim 112^{\circ}\text{C}$, 44°C [142-63-2 (六水)], b $125 \sim 130^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, $\text{p}K_1^{\text{a}}$ 5.33, $\text{p}K_2^{\text{a}}$ 9.73。本品用乙醇或无水 $\times$ 苯结晶, 在 0.01mmHg 压力条件下干燥。本品可进行真空升华操作, 并用区域熔融法纯化。用聚苯乙烯负载的哌嗪可以商业化。

哌嗪嗪 {10-[3-(4-羟基-1-哌啶)丙基]-10*H*-吩嗪-2-酮} [2622-26-6] $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$, M 365.4, m $116 \sim 117^{\circ}\text{C}$ 。本品用从饱和环己烷溶液中重结晶的方法纯化。本品是一种安定药, 并且是钨和铈的反应试剂。

R - α -蒎烯 [7785-70-8] $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, M 136.2, b $61^{\circ}\text{C}/30\text{mmHg}$, $156.2^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d 0.858, n (n_D^{15}) 1.4634, n 1.4658, $[\alpha]_D^{25} +47.3^{\circ}$ 。本品在加热、有酸存在及某些特定溶剂存在条件下会发生异构化。应在

氮气存在条件下减压蒸馏，并于暗处保存。可通过其亚硝基氯化物来纯化 [Waterman et al. *Recl Trav Chim Pays-Bas* 48 1191 1929]。对于光学活性物质的纯化，参见 Lynn 的纯化方法 [J Am Chem Soc 91 361 1919]。少量 *R*- α -蒎烯的纯化 (0.5 mL) 可采用气相色谱法进行，以氮作载气，柱温 90℃，柱中填充载有 20% (质量百分含量) 聚丙烯癸二酸酯的红色硅藻土。大量 *R*- α -蒎烯的纯化需用内填不锈钢网状螺圈的柱子进行减压分馏。所得目标馏分用氯化钙或钠干燥后储存于冰箱里。本品不能用硫酸钙或硅胶来干燥，因为他们会诱导发生自异构化 [Bates, Best and Williams *J Chem Soc* 1521 1962]。

S- α -蒎烯 [7785-26-4] $C_{10}H_{16}$, *M* 136.2, *b* 155~156℃/760 mmHg, *d* 0.858, *n* 1.4634, $[\alpha]_D^{20}$ -47.2°。本品的纯化方法见上面的 *R*- α -蒎烯的纯化。

皮质醇 (皮质酮; 可的松; 乙酸可的松) 见第 6 章条目。

苾 [129-00-0] $C_{16}H_{10}$, *M* 202.3, *m* 149~150℃。本品用乙醇、冰醋酸、* 苯或甲苯结晶。将其四氯化碳溶液用氧化铝进行色谱分离，以 * 苯或正己烷作为洗提液 [Backer and Whitten *J Phys Chem* 91 865 1987]。也可区域精制再升华纯化。Marvel and Anderson [J Am Chem Soc 76 5434 1954] 用马来酸酐将苾 (35 g) 在甲苯 (400 mL) 中回流四天，再向其中加入 150 mL 5% 氢氧化钾水溶液并回流 5 h，不时摇晃。甲苯层分出后，用水彻底清洗，浓缩至大约剩 100 mL，冷却。结晶苾过滤，再用乙醇或乙腈重结晶三次 [Chu and Thomas *J Am Chem Soc* 108 6270 1986; Russell et al. *Anal Chem* 50 2961 1986]。此物质大量来自萜衍生物。另一种纯化方法涉及将其环己烷溶液过硅胶柱。本品可以通过真空升华和区域精制来纯化 [Knao et al. *J Phys Chem* 89 3748 1985]。

1-苾丁酸 [3443-45-6] $C_{20}H_{16}O_2$, *M* 288.4, *m* 184~186℃, pK_{Est} 约 4.1。本品用 * 苯、乙醇、乙醇/水 (体积比 7:3) 或 * 苯/乙酸结晶，用五氧化二磷干燥 [Chu and Thomas *J Am Chem Soc* 108 6270 1986]。

1-苾磺酸 [26651-23-0] $C_{16}H_{10}O_3S$, *M* 202.2, *m* >350℃, pK_{Est} <0。本品用乙醇/水结晶。其四钠盐用水结晶。其磺酰氟衍生物的 *m* 为 120℃ (分解) [Vollmann et al. *Justus Leibigs Ann Chem* 531 32 1937 及 *Justus Leibigs Ann Chem* 540 189 1939]。

1-苾甲醛 [3029-19-4] $C_{17}H_{10}O$, *M* 230.3, *m* 125~126℃。本品用乙醇水溶液结晶三次纯化。

1-苾甲酸 [19694-02-1] $C_{17}H_{10}O_2$, *M* 230.3, *m* 126~127℃, pK_{Est} 约 3.2。本品用 * 苯或 95% 乙醇结晶纯化。

1,3,6,8-苾四磺酸 [6528-53-6] $C_{16}H_{10}O_{12}S_4$, *M* 522.2, *m* >400℃, pK_{Est} <0。本品用水结晶 [Tietz and Bayer *Justus Leibigs Ann Chem* 540 189 1939]。

苾 [213-14-3] $C_{22}H_{14}$, *M* 278.3, *m* 364℃。本品用异丙基苯或二甲苯结晶。也可升华提纯。

嘌呤 [120-73-0] $C_5H_4N_4$, *M* 120.1, *m* 216~217℃, pK_1^{20} 2.30, pK_2^{20} 9.86。本品用甲苯或乙醇结晶。

频哪醇 (2,3-二甲基-2,3-丁二醇; 四甲基乙二醇) [76-09-5] $C_6H_{14}O_2$, *M* 118.1, *m* 41.1℃, *b* 172℃。将其水合物用 * 苯-水共沸混合物蒸馏法蒸馏，可得到无水化物。再将该无水物用 * 苯/石油醚，甲苯/石油醚，绝对乙醇或干燥乙醚重结晶纯化。若用水重结晶将得到六水合物。

频哪醇酮肟 [2475-93-6] $C_6H_{13}NO$, *M* 115.2, *m* 78℃。本品用乙醇水溶液结晶纯化。

dl-苹果酸 [617-48-1 和 6915-15-7] *M* 134.1, *m* 128~129℃。先用丙酮结晶，然后再用丙酮/四氯化碳，或往乙酸乙酯溶液中加入石油醚 (*b* 60~70℃) 结晶。在 1 mmHg 压力下于 35℃ 进行干燥以免生成酸酐。

L-苹果酸 [97-67-6] M 134.1, m 104.5~106°C, $[\alpha]_D^{20} -2.3^\circ$ (c 8.5, H_2O), pK_1^{25} 3.46, pK_2^{25} 5.10。本品用乙酸乙酯/石油醚 (b 55~65°C) 保持在 65°C 以下结晶 (加活性炭)。或者将原料溶于 15 份无水乙醚回流, 倾出清液浓缩至 1/3 体积, 在 0°C 反复结晶至恒定熔点。

葡萄糖胺 [488-43-7] M 181.2, m 127°C, $[\alpha]_D^{20} -8^\circ$ (c 10, H_2O), pK_{Est} 约 9.0。本品用甲醇结晶。

D-葡萄糖- δ -内酯 [90-80-2] M 178.1, m 152~153°C, $[\alpha]_{446}^{20} +76^\circ$ (c 4, H_2O)。本品用乙二醇单蓖麻醇酸酯结晶, 在 110°C 下干燥 1h。

D-葡萄糖醛酸内酯 [32449-92-6] M 176.1, m 175~177°C, $[\alpha]_{446}^{20} +22^\circ$ (24h 后, c 10, H_2O)。本品用水结晶。

D-葡萄糖酰胺 [3118-85-2] M 197.2, m 144°C, $[\alpha]_D^{23} +31^\circ$ (c 2, H_2O)。本品用乙醇结晶。

α -D-葡萄糖 [492-62-6] M 180.2, m 146°C, $[\alpha]_D^{20} +52.5^\circ$ (24h 后, c 4, H_2O), pK_1^{25} 12.46。本品用 80% 的乙醇慢慢重结晶, 然后真空 P_2O_5 干燥; 或者, 在 55°C 下用水结晶, 然后在 2mmHg 真空中 60~70°C 之间干燥 6h。

β -D-葡萄糖 [50-99-7] M 180.2, m 148~150°C。本品用热的冰醋酸结晶。

D-葡萄糖苯腙 [534-97-4] M 358.4, m 208°C。本品用乙醇水溶液结晶。

葡萄糖二酸 (糖酸) [87-73-0] $C_6H_{10}O_8$, M 210.1, m 125~126°C, $[\alpha]_D^{20} +6.9^\circ \rightarrow +20.6^\circ$ (水中), pK_1 3.01, pK_2 3.94 (D-异构体)。本品用 95% 乙醇结晶。

D-葡萄糖醛酸 [6556-12-3] M 194.1, m 165°C, $[\alpha]_D^{20} +36^\circ$ (c 3, H_2O), pK_1^{20} 3.18。本品用乙醇或乙酸乙酯结晶。

α -D-葡萄糖五乙酸酯 [604-68-2] M 390.4, m 110~111°C, 112°C, $[\alpha]_{446}^{20} +119^\circ$ (c 5, $CHCl_3$)。本品用甲醇或乙醇结晶。

β -D-葡萄糖五乙酸酯 [604-69-3] M 390.4, m 131~132°C, $[\alpha]_{446}^{20} +5^\circ$ (c 5, $CHCl_3$)。本品用甲醇或乙醇结晶。

普鲁卡因 [4-(2-二乙氨基甲氧羰基)苯胺] [59-46-1] $C_{12}H_{18}O_2N_2$, M 236.3, m 51°C (二水), 61°C (无水), pK_1^{25} 2.45, pK_2^{25} 8.91。本品用乙醇水溶液结晶可得到二水化物, 用石油醚或乙醚结晶可得到无水化物。无水化物易吸湿。

七叶亭 (七叶苷元; 6,7-二羟基香豆素) [305-01-1] M 178.2, m 272~275°C (分解), 274°C (分解), $pK_{Est(1)}$ 约 8.7, $pK_{Est(2)}$ 约 12.4。用 HAc 或 EtOH 溶液结晶得棱柱状晶体, 真空升华得叶状晶体 [Sethna and Shah Chem Rev; Merz Arch Pharm (Weinheim Ger) 270 486 1932]。七叶灵 (6-葡萄糖苷) m 215°C (分解), $[\alpha]_D^{20} -41^\circ$ (c 5, 吡啶)。

前鸦片碱 (金英花碱; 蓝堇碱; 4,6,7,14-四氢-5-甲基双[1,3]苯二氧[4,5- c :5',6'- g]azecine-13(5H)-酮) [130-86-9] $C_{20}H_{20}NO_5$, M 353.4, m 208°C, pK 5.99。本品用乙醇/氯仿结晶纯化。

浅蓝菌素 (卷角孢菌素; 2R,3S-2,3-环氧-4-氧代十二烷-7E,10E-二烯酰胺) [17397-89-6] M 223.3, m 93~94°C, 93~95°C, b 120°C/10⁻³ mmHg, $[\alpha]_D^{16} +63^\circ$ (c 2, MeOH)。用 * 苯结晶得白色针状晶体。或反复柱层析 (硅酸镁载体或硅胶) 纯化。产品溶于 EtOH, MeOH 和 * 苯, 微溶于水和石油醚。外消旋体 m 40~42°C

(* 苯-己烷结晶), 2*R*,3*S*-四氢浅蓝菌素 *m* 86~87°C, $[\alpha]_D^{20} -44.4^\circ$ (*c* 0.25, MeOH, 24h 后) [*Tetrahedron Lett* 2095 1978, 2039 1979; *J Am Chem Soc* 99 2805 1977; *J Org Chem* 47 1221 1982]。

茜素(1,2-二羟基萘) [72-48-0] *M* 240.2, *m* 290°C, *d* 0.884, pK_1^{25} 7.45, pK_2^{25} 11.80。用冰醋酸或 95% 乙醇结晶, 也可于 100°C/2mmHg 升华。

茜素黄 R (5-对硝基苯基偶氮水杨酸; 媒染橙 I) [2243-76-7] *M* 287.2, *m* 253~254°C (分解), >300°C, pK^{25} 11.17。在其钠盐的水溶液中加入 HCl 沉淀出游离酸。用 HAc 溶液重结晶 2 次后其 *m* 255°C (分解) [*m* 253~254°C (分解), 见 *J Chem Soc* 79 49 1901]。游离酸可用稀 HAc 重结晶得橙棕色针状晶体。当 pH 值由 10.2 升至 12.0 时其钠盐由黄色变为红色 [*J Am Chem Soc* 75 5838 1953]。

3-茜素甲氨基-*N,N*-二乙酸 (茜素络合指示剂二水合物) [3952 78 1] *M* 421.4, *m* 189°C (分解), $pK_{Est(1)}$ 约 4.9, $pK_{Est(2)}$ 约 7.5。纯化: 将产品悬浮于 0.1mol/L NaOH 溶液中 (1g/50mL), 过滤, 用多于 5 倍量的 CH₂Cl₂ 萃取, 然后滴加 HCl 使试剂沉淀, (水) 溶搅拌溶液, 用玻璃过滤器过滤沉淀, 冷水洗后于 KOH 真空干燥器中干燥 [*Ingman Talanta* 20 135 1973]。

强的松 (泼尼松; 脱氢可的松) [53-03-2] C₂₁H₂₆O₅, *M* 358.5, *m* 238°C (分解), $[\alpha]_D^{20} +168^\circ$ (*c* 1, 二氯杂环己烷), 甲醇中的最大吸收波长 (λ_{max}) 为 238nm ($\lg \epsilon$ 4.18)。本品用丙酮/己烷结晶纯化。

蔷薇苯胺盐酸盐 (品红; 玫苯胺) [632-99-5] C₂₀H₂₀N₃Cl, *M* 337.9, *m* >200°C (分解)。本品的纯化是将其溶于乙醇后过滤加水, 所得沉淀过滤或离心后用乙醚洗涤, 在空气中干燥, 可用水结晶。也可以用水重结晶后于 40°C 真空干燥, 所得的晶体有金属绿色光泽。在乙醇中的紫外最大吸收波长 (λ_{max}) 为 543nm (ϵ 93000)。本品在水中的溶解度为 0.26%。其乙醇溶液为深红色 [*Scalan J Am Chem Soc* 57 887 1937]。

2-(2-羟苯基)苯并噻唑 [间氮杂硫茛; 1,3-硫氮杂茛] [3411-95-8] *M* 227.2, *m* 132~133°C, *b* 173~179°C/3mmHg。本品用乙醇水溶液重结晶几次, 再升华 [*Itoh and Fujiwara J Am Chem Soc* 107 1561 1985]。

2-(2-羟苯基)苯并噻唑 [835-64-3] *M* 211.2, *m* 127°C, *b* 338°C/760°C。本品用乙醇水溶液重结晶几次, 再升华 [*Itoh and Fujiwara J Am Chem Soc* 107 1561 1985]。

N-(4-羟苯基)-3-苯基水杨酰胺 [550-57-2] *M* 305.3, *m* 183~184°C, pK_{Est} 约 9.5。本品用甲醇水溶液结晶。

2-羟苯基乙酸 [614-75-5] *M* 152.2, *m* 148~149°C, *b* 240~243°C/760mmHg, $pK_{Est(1)}$ 约 4.3, $pK_{Est(2)}$ 约 10.1。本品用乙醚或氯仿结晶 (后者的 *m* 经常有所降低)。

3-羟苯基乙酸 [621-37-4] *M* 152.2, *m* 137°C, $pK_{Est(1)}$ 约 4.3, $pK_{Est(2)}$ 约 10。本品用 * 苯/石油醚结晶。

4-羟苯基乙酸 [156-38 7] *M* 152.2, *m* 150~151°C, 152°C, pK_1 4.28, pK_2 10.1。本品用水或乙醚/石油醚结晶。

7-(2-羟丙基)茶碱 (1,3-二甲基黄嘌呤; 羟丙茶碱) [603-00-9] *M* 238.2, *m* 135~136°C。本品用乙醇结晶。

2-(α -羟丙基)哌啶 (氮杂环己烷; 2-哌啶丙醇) [24448-89-3] *M* 143.2, *m* 121°C, *b* 226°C, pK_{Est} 约 10.2。本品用乙醚结晶。

4-羟基吡啶 (氮蒽) [18123-20-1] *M* 195.2, *m* 116.5°C pK_1^{15} 5.28, pK_2^{15} 9.75。本品用乙醇结晶。

4'-羟基苯丙酮 [70-70-2] *M* 150.2, *m* 149°C, pK_{Est} 约 10。本品用水结晶。

2-羟基苯并噻唑 (3-硫氮杂茛; 间氮杂硫茛) [934-34-9] M 183.1, 151.2, m 117~118°C。本品用乙醇水溶液或水结晶 [Dryland and Sheppard *J Chem Soc Perkin Trans I* 125 1986]。

1-羟基苯并三唑 (连三氮茛水合物) [2592-95-2] M 135.1, m 159~160°C。本品用乙醇水溶液或水结晶 [Dryland and Sheppard *J Chem Soc Perkin Trans I* 125 1986]。聚苯乙烯载体是可用的。

dl-2-羟基-3-苯基丙酸 [828-01-3] M 166.2, m 97~98°C, b 148~150°C/15mmHg, pK_{Est} 约 3.7。本品用 * 苯或氯仿结晶。

L-2-羟基-3-苯基丙酸 (3-苯基乳酸) [20312-36-1] M 166.2, m 125~126°C, $[\alpha]_D^{25} -18.7^\circ$ (EtOH), pK 见下条 *dl* 2-羟基 3 苯基丙酸。本品用水、甲醇、乙醇或 * 苯结晶。

3-羟基-2-苯基辛可宁酸 (金鸡宁酸; 金纳酸) [485-89-2] M 265.3, m 206~207°C (dec)。本品用乙醇结晶。

4-羟基苯甲酸甲酯 [99-76-3] M 152.2, m 127.5°C, pK_{Est} 约 9.3。将该物质从熔化物中分馏, 从苯中重结晶, 然后从苯和甲醇的混合溶液中重结晶, 最后在氯化钙的真空干燥器中干燥。

2-羟基吡啶 (2-吡啶酮) [142-08-5] M 95.1, m 105~107°C, b 181~185°C/24mmHg, $\varepsilon_{293\text{nm}}$ 5900 (H_2O), pK_1^{25} 1.25, pK_2^{25} 11.99。本品在真空下蒸馏来除去无色杂质, 接着用 * 苯, 四氯化碳, 乙醇或氯仿/乙醚结晶。其在高真空下升华 [DePue et al. *J Am Chem Soc* 107 2131 1985]。

3-羟基吡啶 [109-00-2] M 95.1, m 129°C pK_1^{25} 5.10, pK_2^{25} 8.6。本品用水或乙醇结晶。

4-羟基吡啶 (4-吡啶酮) [626-64-2] M 95.1, m 65°C (水合物), 148.5°C (无水化物), $b > 350^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, pK_1^{20} 3.20, pK_2^{20} 11.12。本品用水结晶。真空下硫酸干燥失水, 因为其吸湿性在 KOH 下存储。

4-羟基吡啶-2,6-二羧酸 (白屈氨酸) [138-60-3] M 183.1, m 254°C (dec), pK_1^{22} 1.9, pK_2^{22} 3.18, pK_3^{22} 10.85。本品用水结晶。

2(6)-羟基吡啶-5(3)-羧酸 (6-羟基烟酸; 尼克酸) [5006-66-6] M 139.1, m 304°C (dec), pK^{20} 3.82。本品用水结晶。

R-(+)-3-羟基吡咯烷 [2799-21-5] M 87.1, b 215~216°C, d_4^{20} 1.078, n_D^{20} 1.490, $[\alpha]_D^{20} +6.5^\circ$ (c 1.5, MeOH), pK_{Est} 约 10.1。本品重复蒸馏来纯化。其盐酸盐有负的旋光, 其二甲碘化物 m 230°C 和 $[\alpha]_D^{25} -8.02^\circ$ [Suyama and Kanno *Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Japan)* 85 531 1965; Uno et al. *J Heterocycl Chem* 24 1025 1987; Flanagan and Joullie *Heterocycles* 26 2247 1987]。

2-羟基苄醇 [90-01-7] M 124.1, m 87°C, pK^{25} 9.84。本品用水或 * 苯结晶。

3-羟基苄醇 [620-24-6] M 124.1, m 71°C, pK_{Est} 约 9.8。本品用 * 苯结晶。

4-羟基苄醇 [623-05-2] M 124.1, m 114~115°C, pK^{25} 9.73。本品用水结晶。

N-羟基丁二酰亚胺 (琥珀酰亚胺) [6066-82-6] M 115.1, m 96~98°C, pK 6.0。本品用乙醇/乙酸乙酯重结晶 [Manesis and Goodman *J Org Chem* 52 5331 1987]。

(±)- α -羟基- γ -丁内酯 [19444-84-9] M 102.1, b 84°C/0.2mmHg, 133°C/10mmHg, d_4^{20} 1.310, n_D^{20} 1.4656。本品采用重复分馏来纯化, 得无色液体。本品必须在高真空下蒸馏, 否则其将脱水。其乙酸衍生物 b 94°C/

0.2mmHg [NMR; Daremon and Rambaud *Bull Soc Chim Fr* 294 1971; Schmitz et al. *Chem Ber* **108** 1010 1975]。

3-羟基-2-丁酮 [乙偶姻; 醋偶姻; 乙酰甲基原醇 (增香剂)] [513-86-0] *M* 88.1, *b* 144~145°C [*m* 100~105°C 二聚物]。本品用乙醇洗涤直到无色, 接着用乙醚或丙酮洗涤来除去丁二酮, 空气中吸滤干燥, 进一步在真空干燥器中干燥。

4-羟基二苯胺 [122-37-2] *M* 185.2, *m* 72~73°C, pK_{Est} 约 10.0。本品用氯苯/石油醚结晶。

4-羟基二苯甲酮 [1137-42-4] *M* 198.2, *m* 133.4~133.8°C, pK_{Est} 7.95。见对苯甲酰基苯酚。

3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)丙烯酸 [530-59-6] *M* 234.1, *m* 204~205°C (dec), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 4.6, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.3。本品用水结晶。

1-羟基吩嗪 (夹二氮蒽; 半绿脓菌素) [528-71-2] *M* 196.2, *m* 157~158°C, pK_{I}^{25} 1.61, pK_{I}^{15} 8.33。本品用酸性氧化铝的柱子纯化, 用 * 苯/乙醚作流动相。再用 * 苯/庚烷结晶, 升华。

β -羟基谷氨酸 [533-62-0] *M* 163.1, *m* 100°C (dec), pK_{I}^{25} 2.27, pK_{I}^{25} 4.29, pK_{I}^{25} 9.66。本品用水结晶。

3-羟基黄酮 [577-85-5] *M* 238.2, *m* 169~170°C, 171~172°C。本品用甲醇、乙醇或己烷重结晶。也可以通过高真空下多次升华来纯化, 高真空下干燥至少 1h [Bruker and Kelly *J Phys Chem* **91** 2856 1987]。

羟基(甲苯磺酰氧基)碘苯 [苯基(羟基)甲苯磺酰氧基碘; 羟基(4-甲基苯磺酰氧基)苯基碘; Koser's 试剂] [27126-76-7] *M* 392.2, *m* 134~136°C, 135~138°C, 134~136°C, 136~138.5°C。可能的杂质是对甲苯磺酸 (通过用丙酮洗涤来除去) 和乙酸 (用乙醚洗涤来除去)。其通过溶解在最小量的甲醇中, 加乙醚到浊点, 放弃用棱镜来分离 [Koser and Wettach *J Org Chem* **42** 1476 1977; NMR; Koser et al. *J Org Chem* **41** 3609 1976]。其还可以用二氯甲烷结晶, 得针状晶体 *m* 140~142°C [Neiland and Karele *J Org Chem, USSR (Engl Transl)* **6** 889 1970]。

3-羟基-4-甲基苯甲醛 [57295-30-4] *M* 136.1, *m* 116~117°C, *b* 179°C/15mmHg, pK_{Est} 约 10.2。本品用水结晶。

2-羟基-2-甲基丙酸 (α -羟基异丁酸; 2-甲基乳酸) [594-61-6] *M* 104.1, *m* 79°C, *b* 114°C/12mmHg, 212°C/760mmHg, pK_{I}^{25} 3.78。本品用水蒸气蒸馏, 再用乙醚或 * 苯结晶, 在 50°C 下升华, 真空下干燥。

dl-2-羟基-2-甲基丁酸 [3739-30-8] *M* 118.1, *m* 72~73°C, pK_{I}^{25} 3.73。本品用 * 苯结晶, 在 90°C 下升华。

dl-2-羟基-3-甲基丁酸 (α -羟基异戊酸) [600-37-3] *M* 118.1, *m* 86°C, pK_{Est} 约 3.9。本品用乙醚/戊烷结晶。

8-羟基-2-甲基嘧啶 [826 81 3] *M* 159.2, *m* 74~75°C, *b* 266~267°C, pK_{I}^{25} 5.61, pK_{I}^{25} 10.16。本品用乙醇或乙醇水溶液结晶。

dl-3-羟基-*N*-甲基吗啡 [297-90-5] *M* 257.4, *m* 251~253°C。本品用苯甲醚和乙醇水溶液结晶。

6-羟基-2-甲基-1,4-萘醌 [633-71-6] *M* 188.2, pK_{Est} 约 10.0。本品用乙醇水溶液结晶, 加热下升华。

4-羟基-2-甲基偶氮苯 [1435-88-7] *M* 212.2, *m* 100~101°C, pK_{Est} 约 9.5。本品用己烷结晶。

4-羟基-3-甲基偶氮苯 [621-66-9] M 212.2, m 125~126℃。本品用己烷结晶。

3-羟基-3-甲基戊二酸 [503-49-1] M 162.1, m 99~102℃, 108~109℃, 100℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 4.0, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 5.0。本品用乙醚/己烷重结晶, 真空 60℃下干燥 1h。

4-羟基-4-甲基-2-戊酮 [123-42-2] M 116.2, b 166℃, d 0.932, n 1.4235, n_D^{25} 1.4213。其加热会失水, 可以用 CaSO_4 干燥, 接着减压下精馏。

7-羟基-4-甲基香豆素 (4-甲基伞形酮) [90-33-5] M 176.2, m 185~186℃, pK_{Est} 约 10.0。本品用无水乙醇结晶。

17 β -羟基-17 α -甲基-3-雄甾酮 (17-甲氢睾酮; 17 α -甲基-5 α -双氢睾酮; 美他诺龙) [521-11-9] M 304.5, m 192~193℃。本品用乙酸乙酯结晶。

17 α -羟基-6 α -甲基孕酮 (黄体酮; 甲孕酮; 乙酸甲羟孕酮; 安宫黄体酮) [520-85-4] M 344.5, m 220℃, $[\alpha]_D^{25} +75^\circ$ 。本品用氯仿结晶。

4-羟基-3-甲氧基苯乙酮 [498-02-2] M 166.2, m 115℃, pK_{Est} 约 7.9。本品用水或乙醇/石油醚结晶。

4-羟基-3-甲氧基肉桂酸 (阿魏酸) [1135-24-6] M 194.2, m 174℃, pK_1^{25} 4.58, pK_2^{25} 9.39。本品用水结晶。

N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二酰亚胺 [21715-90-2] M 179.2, m 165~166℃, 166~169℃, pK_{Est} 约 6。本品在氯仿中溶解, 过滤, 蒸发, 再用乙酸乙酯重结晶。IR (液体石蜡): 1695 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} 和 1770($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} 和 3100(OH) cm^{-1} 。其邻乙酰基衍生物 m 113~114℃ (乙醇结晶), 其 IR 谱只有: 1730 cm^{-1} , 1770 cm^{-1} 和 1815 cm^{-1} , 其邻苯甲酰基衍生物 m 143~144℃ (用 2-丙醇或 * 苯结晶) [Bauer and Miarka *J Org Chem* 24 1293 1959; Fujino et al. *Chem Pharm Bull Jpn* 22 1857 1974]。

2-羟基喹啉 (喹诺酮) [59-31-4] M 145.2, m 199~200℃, $pK_1^{20} -0.31$, pK_2^{20} 11.76。本品用甲醇结晶。

8-羟基喹啉 (喹星) [148-24-3] M 145.2, m 71~73℃, 75~76℃, 76℃, b 约 267℃ pK_1^{25} 4.91, pK_2^{25} 9.81。本品用热乙醇、丙酮、石油醚 (b 60~80℃) 或水结晶。喹星粗产物通过喹啉铜沉淀纯化, 接着用 H_2S 处理游离出喹星, 或用硫酸酸化后水蒸气蒸馏。以金属络合物形式在黑暗中储存。[Manske et al. *Can J Research* 27F 359 1949; Phillips *Chem Rev* 56 271 1956]。

8-羟基喹啉-5-磺酸 [84-88-8] M 243.3, $m >310^\circ$ pK_1^{25} 4.09, pK_2^{25} 8.66。本品用水或稀盐酸结晶 (质量分数大约 2%)。

5-羟基-L-赖氨酸一盐酸盐 [32685 69-1] M 198.7, $[\alpha]_D^{25} +17.8^\circ$ (6mol/L HCl), pK_1^{25} 8.85, pK_2^{25} 9.83。本品中可能的杂质是 5-异羟基-(D 和 L)-赖氨酸、组氨酸、赖氨酸、鸟氨酸。本品通过向水中逐步加 2~9 倍量的乙醇结晶。

2-羟基联苯 [90-43-7] M 170.2, m 56℃, b 145℃/14mmHg, 275℃/760mmHg, pK^{20} 10.01。本品用石油醚结晶。

4-羟基联苯 (4-苯基苯酚) [92-69-3] M 170.2, m 164~165℃, b 305~308℃/760mmHg, pK^{23} 9.55。本品用乙醇水溶液, * 苯结晶, 真空下 CaCl_2 干燥 [Buchanan et al. *J Am Chem Soc* 108 7703 1986]。

5-羟基邻氨基苯甲酸 (氨基酸) [548-93-6] M 153.1, $m >240^\circ$ (dec), λ_{max} 298nm, $\lg \epsilon$ 3000 (0.1mol/L

HCl), pK_1^{20} 2.7, pK_2^{20} 5.37, pK_3^{20} 10.12。本品用水结晶, 在真空中低于其熔点的温度下升华。

N-羟基邻苯二甲酰亚胺 [524-38-9] M 163.1, m 230℃, -235℃ (dec), 237~240℃, pK^{30} 7.0。本品溶于水, 加三乙胺形成盐, 进行热酸化, 冷却, 倒入大量的水中。过滤, 水洗, 真空下 P_2O_5 干燥 [Nefken And Teser *J Am Chem Soc* 83 1263 1961; Fieser 1 485 1976; Nefkens et al. *Reel Trav Chim Pays-Bas* 81 683 1962]。其邻乙酰基衍生物 m 178~180℃ (乙醇结晶)。

2-羟基嘧啶 (间二氮苯) [557-01-7] M 96.1, m 179~180℃, pK_1^{20} 2.15, pK_2^{20} 9.2。本品用乙醇或乙酸乙酯结晶。

4-羟基嘧啶 (间二氮苯) [4562-27-0] M 96.1, m 164~165℃, pK_1^{20} 1.66, pK_2^{20} 8.63。本品用 * 苯或乙酸乙酯结晶。

2-羟基嘧啶盐酸盐 [38353-09-2] M 132.5, m 205℃ (dec)。本品用乙醇结晶。

6-羟基-2-萘丙酸 [553-39-9] M 216.2, m 180~181℃, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 4.6, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.0。本品用乙醇水溶液或甲醇水溶液结晶。

3-羟基-2-萘并-4'-氯-邻酰基甲苯胺 [92-76-2] M 311.8, m 243.5~244.5℃。本品用二甲苯结晶 [Schnopper, Broussard and La Forgia *Anal Chem* 31 1542 1959]。

3-羟基-2-萘并-1'-萘酰胺 [123-68-3] M 314.3, m 217.5~218.00。本品用二甲苯结晶 [Schnopper, Broussard and La Forgia *Anal Chem* 31 1542 1959]。

3-羟基-2-萘并-2'-萘酰胺 [136 64 8] M 305.3, m 243.5~244.5℃。本品用二甲苯结晶 [Schnopper, Broussard and La Forgia *Anal Chem* 31 1542 1959]。

6-羟基-2-萘基联硫化物 [6088-51-3] M 350.5, m 221~222℃, 226~227℃, pK_{Est} 约 9.0。本品用乙酸结晶得叶状晶体, 在乙醇和乙酸中微溶, 但是可溶在 * 苯中, 在碱性中得黄色溶液 [Zincke and Dereser *Chem Ber* 51 352 1918]。其乙酸衍生物 m 198~200℃ (用乙酸或二氧杂环己烷-甲醇结晶) 和二乙酸衍生物 m 167~168℃ (乙酸结晶)。少量杂质二硫化物可以通过溶在少量的丙酮中加大量的甲苯溶解, 快速过滤, 浓缩到其体积的 1/3。热甲苯溶液快速过滤, 除去焦油状残渣, 冷却, 分离得晶体, 用热乙酸重结晶得晶体 m 220~223℃ [Barrett and Seligman *Science* 116 323 1952]。

2-羟基-1-萘甲醛 [708-06-5] M 172.2, m 82℃, b 192℃/27mmHg, pK_{Est} 约 7.8。本品用乙醇 (1.5mL/g)、乙酸乙酯或水结晶。

3-羟基-2-萘甲酸甲酯 [883-99-8] M 202.2, m 73~74℃, pK_{Est} 约 9.0。本品用含有少量水的甲醇 (活性炭脱色) 结晶。

2-羟基-1,4-萘醌 [83-72-7] M 174.2, m 192℃ (dec), pK_1^{25} -5.6 (C=O 质子化), pK_2^{25} 4.00 (酚的 OH)。本品用 * 苯结晶。

5-羟基-1,4-萘醌 (胡桃醌) [481-39-0] M 174.2, m 155℃, 164~165℃, pK 8.7。本品用石油醚或 * 苯/石油醚结晶。

3-羟基萘-2-羧酸十六烷酯 [531-84-0] M 412.6, m 73~74℃。本品用热乙醇重结晶, 真空下升华 [Oshima and Hayashi *J Soc Chem Ind Jpn* 44 821 1941]。

2-羟基-1-萘乙酸 [10441-45-9] *M* 202.2, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 4.2, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 8.3。本品用活性炭处理, 用乙醇/水 (1:9, 体积比) 结晶, 真空下黑暗中硅胶干燥, 在 -20°C 下避光存储 [Gafni, Modlin and Brand *J Phys Chem* 80 898 1976]。容易形成内酯 (m 107°C)。

羟基脲 [127-07-1] *M* 76.1, m $70\sim 72^{\circ}\text{C}$ (不稳定形式), m $135\sim 140^{\circ}\text{C}$, 141°C (稳定形式)。见第 422 页羟基脲。

6-羟基嘌呤 (尿环; 次黄嘌呤) [68-94-0] *M* 136.1, m 150°C (dec), pK_1^{20} 8.96, pK_2^{20} 12.18。本品用热水结晶, 在 105°C 下干燥。

4-羟基肉桂酸 [501 98 4] *M* 164.2, m $210\sim 213^{\circ}\text{C}$, $214\sim 215^{\circ}\text{C}$, 215°C pK_1^{25} 4.64, pK_2^{25} 9.45。本品用水结晶 (活性炭脱色)。在浓水溶液中结晶得针状晶体无水酸, 但热稀溶液冷却结晶分离出酸的一水合物。该酸 (33g) 用 2.5L 水 (1.5g 活性炭) 重结晶, 收率得 28.4g 的酸 m 207°C , 该酸在 * 苯或石油醚中不溶解。95% 的乙醇溶液紫外吸收 λ_{max} 223nm 和 286nm (ϵ 为 14450 和 19000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [UV Wheeler and Covarrubias; *J Org Chem* 28 2015 1963; Corti *Helv Chim Acta* 32 681 1949]。

4(6)-羟基-2,5,6(2,4,5)-三氨基嘧啶硫酸盐 [35011-47-3] *M* 257.22, $m > 340^{\circ}\text{C}$, pK_1 2.0, pK_2 5.1, pK_3 10.1。该盐在水中的溶解度非常低。最好将其转化成可溶性的二盐酸盐。将硫酸盐 (2.57g, 10mmol) 悬浮在含 BaCl_2 (10mmol) 的水中 (20mL), 在沸水浴中搅拌 15min, 冷却, 将不溶物 BaSO_4 过滤, 用沸水 (10mL) 洗涤, 滤液用 HCl 酸化, 蒸干, 残余物盐酸盐用水加浓盐酸重结晶, 在此, 二盐酸盐成簇在 260°C 变黑, $> 300^{\circ}\text{C}$ 时分解 [Baugh and Shaw *J Org Chem* 29 3610 1964; King and Spengley *J Chem Soc* 2144 1952]。接着该盐酸盐用水溶解, 加等量的硫酸, 分离出硫酸盐, 得白色晶体, 过滤, 用水洗涤, 真空下 P_2O_5 干燥 [Albert and Wood *J Appl Chem London* 3 521 1953; UV; Cavalieri et al. *J Am Chem Soc* 70 3875 1948; see also Pfeleiderer *Chem Ber* 90 2272 1957; Traube *Chem Ber* 33 1371 1900]。

9-羟基三蝶烯 [73597-16-7] *M* 270.3, m $245\sim 246.5^{\circ}\text{C}$ 。本品用 * 苯/石油醚结晶, 真空 100°C 下干燥 [Imashiro et al. *J Am Chem Soc* 109 729 1987]。

5-羟基-L-色氨酸 [4350-09-8] *M* 220.2, m 273°C (dec), $[\alpha]_D^{22} - 32.5^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}_6}^{20} - 73.5^{\circ}$ (c 1, H_2O), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 2.4, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 9.0, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 9.4, $\text{pK}_{\text{Est}(4)}$ 约 16 (NH)。可能的杂质是 5-羟基-D-色氨酸和 5-甲氧基色氨酸。氮气下向水中加乙醇结晶。氮气下存储。

dl-2-羟基十四酸 [2507-55-3] *M* 244.4, m $81\sim 82^{\circ}\text{C}$, pK_{Est} 约 3.7。本品用氯仿结晶。

R-2-羟基十四酸 [26632-17-7] *M* 244.4, m $88.2\sim 88.5^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} - 31^{\circ}$ (CHCl_3)。本品用氯仿结晶。

5-羟基水杨酸 [490-79-9] *M* 154.1。见 2,5-二羟基苯甲酸。

4-羟基-2,2,6,6-四甲基嘧啶 (哌可琳) [2403-88-5] *M* 157.3, m $130\sim 131^{\circ}\text{C}$, pK 10.05。本品用水结晶得水合物, 用乙醚结晶得无水胺。

4-羟基香豆素 [1076-38-6] *M* 162.1, m 206°C , pK_{Est} 约 9.0。本品用水结晶, 在真空干燥器中干燥。

2-羟基-5-硝基苄基溴 [772 33-8] *M* 232.0, m 147°C , pK_{Est} 约 8.0。本品用 * 苯或 * 苯/石油醚结晶。

2-羟基辛酸 (2-羟基羊脂酸) [617-73-2] *M* 160.2, m 69.5°C , b $160\sim 165^{\circ}\text{C}/10\text{mmHg}$, pK_{Est} 约 3.7。本品用乙醇/石油醚或乙醚/石油醚结晶。

3-羟基氧杂蒽酮 [3722-51-8] M 212.2, m 246°C。本品用 SiO_2 胶柱色谱纯化, 用石油醚/苯作流动相。再用苯或乙醇重结晶 [Itoh et al. *J Am Chem Soc* 107 4819 1985]。

N-羟基乙基亚氨基二乙酸 [93-62-9] M 177.2, m 181°C (dec), $\text{p}K_1^{25}$ 2.16, $\text{p}K_2^{25}$ 8.72, $\text{p}K_3^{25}$ 13.7 (OH)。本品用水结晶。

2-羟基乙基亚氨基三羟甲基甲烷 [7343-51-3] M 165.2, m 91°C, $\text{p}K_{\text{Est}}$ 约 9.8。本品用乙醇结晶两次, 真空 25°C 下干燥。

N-(2-羟基乙基)乙二胺 [111-41-1] M 104.1, b 91.2°C/5mmHg, 238~240°C/752mmHg, n 1.485, d 1.030, $\text{p}K_1^{20}$ 3.75, $\text{p}K_2^{20}$ 9.15。本品通过 Vigreux 柱蒸馏两次, 再加固体 NaOH 蒸馏, 接着再加 CaH_2 蒸馏。或者说, 先将其转化成二盐酸盐, 用水重结晶, 接着干燥, 与过量的固体 NaOH 混合, 从混合物中蒸馏游离胺, 最后加 CaH_2 重新蒸馏 [Drinkard, Bauer and Bailar *J Am Chem Soc* 82 2992 1960]。

N-(2-羟基乙基)乙二胺三乙酸 [150-39-0] M 278.3, m 212~214°C (dec), $\text{p}K_1^{20}$ 2.51, $\text{p}K_2^{20}$ 5.31, $\text{p}K_3^{20}$ 9.86。本品用温水结晶, 过滤, 加 95% 乙醇, 冷却, 得晶体, 通过过滤收集晶体, 用冷的无水乙醇洗涤三次, 接着再用水结晶, 冷水浸析, 晶体真空 100°C 下干燥 [Spedding, Powell and Wheelwright *J Am Chem Soc* 78 34 1956]。

α -羟基乙酸 [79-14-1] M 76.1, m 81°C, $\text{p}K^{25}$ 3.62。本品用乙醚结晶。

4'-羟基乙酰苯胺 [103-90-2] 见 4-乙酰氨基苯酚。

4-羟基茛菪满 [1641-41-1] M 134.2, m 49~50°C, b 120°C/12mmHg, $\text{p}K^{25}$ 10.32。本品用石油醚结晶。其乙酸酯 m 30~32°C (乙醇结晶), b 127°C/14°C [Dallacker et al. *Chem Ber* 105 2568 1972]。

5-羟基茛菪满 [1470-94-6] M 134.2, m 55°C, b 255°C/760mmHg, $\text{p}K_{\text{Est}}$ 约 10.4。本品用石油醚结晶。

3-(β -羟基)-5-孕烯-20-酮 (孕烯醇酮) [145-13-1] M 316.5, m 189~190°C, $[\alpha]_D^{20} + 30^\circ$ (EtOH), $[\alpha]_{546} + 34^\circ$ (c 1, EtOH)。本品用甲醇结晶。

4-羟基-2-正壬基喹啉 *N*-氧化物 [316-66-5] M 287.4, m 148~149°C, $\text{p}K_{\text{Est}}$ 约 6.0。本品用乙醇结晶。

12-羟基正十二烷酸 [505-95-3] M 216.3, m 86~88°C, $\text{p}K_{\text{Est}}$ 约 4.8。本品用甲苯结晶 [Sadowik et al. *J Am Chem Soc* 108 7789 1986]。

2-羟基-4-正十二烷氧基二苯甲酮 [2985-59-3] M 382.5, m 50~52°C, $\text{p}K_{\text{Est}}$ 约 7.1。本品用正己烷重结晶, 接着用含 10% (体积分数) 乙醇的乙腈溶液重结晶 [Valenty et al. *J Am Chem Soc* 106 6155 1984]。

R- γ -羟甲基- γ -丁内酯 [52813-63-5] M 116.1, b 101~102°C/0.048mmHg, d_4^{20} 1.2238, n_D^{20} 1.471, $[\alpha]_{546}^{20} - 38^\circ$, $[\alpha]_D^{20} - 33^\circ$ (c 3, EtOH), $[\alpha]_D^{30} - 53.5^\circ$ (c 3, EtOH)。本品用硅胶 (70~230 目) 柱色谱提纯, 用 7% 的乙醇-73% 的 CHCl_3 作洗脱液。IR (膜): 3400 cm^{-1} (OH), 1765 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} 和 1180 (COC) cm^{-1} [Eguchi and Kakuta *Bull Chem Soc Jpn* 47 1704 1974; IR and NMR; Ravid et al. *Tetrahedron* 34 1449 1978]。

S-(−)-5-羟甲基-2(5*H*)-呋喃酮 [78508-96-0] M 114.1, 39~42°C, 40~44°C, b 130°C/0.3mmHg, $[\alpha]_{546}^{20} - 180^\circ$, $[\alpha]_D^{20} - 148^\circ$ (c 1.4, H_2O)。其通过硅胶的色谱柱来纯化, 己烷-乙酸乙酯 (1:1) 作洗脱剂, 得无色油状物, 用 Kugelrohr 装置蒸馏, 馏分冷却结晶, 其 R_f 为 0.51 在 Whatman 1 号纸上, 用 1-戊醇和 85% 的甲酸 (1:1) 作流动相, AgNO_3 的氨溶液作显影剂 [Boll *Acta Chem Scand* 22 3245 1968; NMR; Oppolzer et

al. *Helv Chim Acta* 68 2100 1985]。

2-羟甲基-12-冠-4 [75507-26-5] M 206.2, d_4^{20} 1.186, n_D^{20} 1.480。本品用 Al_2O_3 的柱子提纯, 用乙酸乙酯作洗脱剂, 得到吸湿性的无色的油状物, 其 IR 3418(OH) cm^{-1} 和 1103(COC) cm^{-1} , NMR δ 3.70(s) [Pugia et al. *J Org Chem* 52 2617 1987]。

3-羟甲基-3-甲基环氧丁烷 [3143-02-0] M 102.1, b 80°C/4mmHg, 92~93°C/12mmHg, d_4^{20} 1.033, n_D^{25} 1.4449。通过玻璃柱子分馏提纯 [Pattison *J Am Chem Soc* 79 3455 1957]。

1-羟甲基金刚烷 [770-71-8] M 166.3, m 115°C。本品在乙醚中溶解, 然后用 0.1mol/L NaOH 溶液洗和水洗, $CaCl_2$ 干燥, 蒸发溶剂, 剩余物用甲醇水溶液重结晶 [Chem Ber 92 1629 1959]。

5-羟甲基糠醛 [67-47-0] M 126.1, m 33.5°C, b 114~116°C/1mmHg。本品用乙醚/石油醚结晶。

5-羟色胺肌氨酸酐硫酸酯 (一水) [971-74-4] $C_{14}H_{23}N_5O_7S$, M 405.4, m 220°C (分解), pK_1 10.1, pK_2 11.1, pK_3 18.25 (NH) (5-羟色胺), pK 4.9 (肌氨酸酐)。本品用水结晶得到一水合物的晶体。

N-2-羟乙基噻嗪对二氢己环-*N'*-乙磺酸 [7365-45-9] M 238.3, pK^{20} 7.55。本品用热乙醇和水结晶。

羟乙酸丁酯 [7397-62-8] M 132.2, b 191~192°C/755mmHg, 187~190°C/760mmHg, d_4^{20} 1.019, n_D^{20} 1.4263。溶于不含乙醇的 $CHCl_3$ 中, 用 5% $KHCO_3$ 洗, 直至不再起泡 (若存在游离酸出现起泡现象), $CaCl_2$ 干燥、过滤、蒸除溶剂后用短柱蒸馏 [Bohrne and Opfer *Z Anal Chem* 139 255 1953; cf *J Am Chem Soc* 73 5265 1951]。

17 α -羟孕酮 [604-09-1] M 330.5, m 222~223°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 141^\circ$ (*c* 2, 二氧杂环己烷), λ_{max} 240nm。本品用丙酮或乙醇结晶。其乙酸酯: m 239~240°C 和己酸酯: m 119~121°C, 用氯仿/甲醇结晶。

茄啶 [80-78-4] $C_{27}H_{43}NO$, M 397.6, m 218~219°C, $[\alpha]_D^{20} - 29^\circ$ (*c* 0.5, 氯仿中), pK^{15} 6.66。本品用氯仿/甲醇结晶。

α -茄碱 [20562-02-1] M 868.1, m 286°C (分解), $[\alpha]_D^{20} - 58^\circ$ (*c* 0.8, 吡啶中), pK^{15} 6.66。纯化方法参见第 721 页的 α -茄碱的纯化方法。

茄解啶 (水解羟基茄碱) [126 17 0] M 413.6, m 202°C, $[\alpha]_D^{25} - 75^\circ$ (*c* 2, 甲醇中), pK 7.7。本品用甲醇或 80% 乙醇水溶液结晶, 得到一水合物, 再真空升华纯化。

茄解碱 (茄解啶-3-氧代甘露葡萄糖苷) [19121-58-5] M 884.0, m 279°C, $[\alpha]_{546}^{20} - 42^\circ$ (*c* 2, 氯仿中), -75° (*c* 0.5, 甲醇中), pK_{Est} 约 7.7。本品用 80% 1,4-二氧杂环己烷或甲醇结晶。

茄酮 [*S*-(+)-反-2-甲基-5-异丙基-1,3-壬二烯-8-酮] [1937-54-8] $C_{13}H_{22}O$, M 194.3, b 60°C/1mmHg, $[\alpha]_D^{20} + 14^\circ$ (洁净)。本品通过高真空蒸馏纯化, 储存于密闭安瓿中 [Kohda and Sato *J Chem Soc, Chem Commun* 951 1981]。其在己烷中的紫外最大吸收波长 (λ_{max}) 为 230nm (ϵ 11800)。

青霉素 [90-65-3] M 158.2, 一水合物的 m 为 58~64°C, 无水物的 m 为 83~84°C。将青霉素用水结晶得到一水合青霉素, 或用石油醚结晶。本品的自由酸和内酯处于平衡态。

dl-氯化苯偶姻 (二苯基乙二醇) [492-70-6] M 214.3, m 120°C。本品用乙醚/石油醚结晶。

meso-氢化苯偶姻 (二苯基乙二醇) [579-43-1] *M* 214.3, *m* 139℃。本品用乙醇或水结晶。

胈胺 [420-04-2] *M* 42.0, *m* 41℃, $pK_a^{25} = 0.36$, pK_b^{25} 10.27。见第5章胈胺。

3-胈基吡啶 [100-54-9] *M* 104.1, *m* 50℃, pK_a^{25} 1.38。用邻二甲苯/己烷结晶至恒熔点。

4-胈基吡啶 [100-48-1] *M* 104.1, *m* 76~79℃, pK_a^{25} 1.86。用二氯甲烷/乙醚结晶。

9-胈基蒽 (9-蒽腈) [1210-12-4] *M* 203.2, *m* 134~137℃。用 EtOH 或甲苯结晶纯化, 于暗处和惰性气氛下真空升华 [Ebied et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 76 2170 1980; Kikuchi et al. *J Phys Chem* 91 574 1987]。

9-胈基蒽光二聚物 [33998-38-8] *M* 406.4, 约 147℃分解为单体。纯化: 溶于最小量的 $CHCl_3$, 再于 5℃加入 EtOH [Ebied et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 75 1111 1979, 76 2170 1980]。

胈基胈 (双胈胺) [461-58-5] *M* 84.1, *m* 209.5℃, $pK_a = 0.4$ 。用水或 EtOH 结晶。

胈基甲酸甲酯 [17640-15-2] *M* 85.1, *b* 81℃/47mmHg, 97℃/751mmHg, 100~101℃/760mmHg, d_4^{20} 1.072, n_D^{20} 1.37378。通过 45cm 长的玻璃单环填充的柱子并用 30cm 的旋带精馏塔分馏提纯。

胈基甲酸乙酯 [623-49-4] *M* 99.1, *b* 113~114℃/740mmHg, 116.5~116.8℃/765.5mmHg, d_4^{20} 1.0112, n_D^{20} 1.3818。溶于乙醚中, 用 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 蒸馏 [Malachowsky et al. *Chem Ber* 70 1016 1937; Adickers et al. *J Prakt Chem* [2] 133 13 1932; Grundmann et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 577 77 1952]。

胈基乙酸甲酯 [105-34-0] *M* 99.1, *f* -13℃, *b* 205℃, *d* 1.128, *n* 1.420。将本品分别通过与 10% 碳酸钠溶液搅拌, 适当水洗, 用无水硫酸钠干燥, 然后蒸馏来提纯。

胈基乙酸叔丁酯 [1116-98-9] *M* 141.2, *b* 40~42℃/0.1mmHg, 54~56℃/0.3mmHg, 90℃/10mmHg, 107~108℃/23mmHg, d_4^{25} 0.989, n_D^{20} 1.4198。其 IR 光谱应于 $1742cm^{-1}$ (酯 CO) 和 $2273cm^{-1}$ ($C\equiv N$) 有吸收带, 但无 OH 吸收带 (约 $3500cm^{-1}$ 宽峰)。若无后者峰则分馏, 否则将其溶于乙醚中, 用饱和 $NaHCO_3$ 洗, K_2CO_3 干燥, 蒸除乙醚, 残余物于真空蒸馏 (以避免蒸馏过程中分解的防范措施见丙二酸叔丁乙酯) [J Chem Soc 423 1955; *Helv Chim* 42 1214 1959]。

胈基乙酸乙酯 [105-56-6] *M* 113.1, *b* 206.0℃, *d* 1.061, *n* 1.41751。与 10% Na_2CO_3 溶液振摇数次, 用水充分洗, Na_2SO_4 干燥, 分馏。

5-胈基吡啶 [15861-24-2] *M* 142.2, *m* 106~108℃, 107~108℃, $pK_a < 0$ 。溶于 95% EtOH, 加入活性炭煮沸, 过滤, 蒸溶剂至很小体积, 加入足量水结晶, 冷却。直接用 EtOH 水溶液重结晶, 真空干燥。UV: MeOH 中 λ_{max} 276nm ($\lg \epsilon$ 3.6) [Lindwall and Mantell *J Org Chem* 18 345 1953, 20 1458 1955; Thesing et al. *Chem Ber* 95 2205 1962; NMR: Lallemand Bernath *Bull Soc Chem Fr* 4091 1970]。

胈酸 4-硝基苯酯 [100-28-7] *M* 164.1, *m* 53℃。本品用石油醚 (沸点 28~38℃) 结晶。

胈乙酸 [372-09-8] *M* 85.1, *m* 70.9~71.1℃, pK_a^{25} 2.47。用 * 苯/丙酮 (2:3) 结晶至恒定熔点, 硅胶干燥。

胈乙酰胺 [107-91-5] *M* 84.1, *m* 119.4℃。用 MeOH/二氧六环 (6:4) 结晶, 再用水结晶。 P_2O_5 真空干燥。

氰乙酰胺 [140-87-4] M 99.1, m 114.5~115°C。用 EtOH 结晶。

2-巯基苯并咪唑 [583-39-1] M 150.2, m 302~304°C, 312°C, pK_1^{20} 10.24。本品用乙醇溶液、乙酸或氨水溶液结晶。

2-巯基苯并噻唑 [149-30-4] M 167.2, m 182°C, pK_1^{25} 7.5 (50% aq HAc)。本品用 95% 乙醇反复结晶, 或加稀硫酸从碱性溶液中部分沉淀来纯化, 随后用丙酮/水或 * 苯结晶几次。可以与 Ag、Au、Bi、Cd、Hg、Ir、Pt 和 Tl 络合。

2-巯基-2-甲基丙烷 [75-66-1] M 90.2, b 61.6°C/701mmHg, d_4^{25} 0.79426, n_D^{25} 1.41984, pK_1^{25} 11.22。本品用氧化钙干燥数日, 然后从氧化钙中蒸馏。或类似 2-甲基丙烷-1-硫醇那样提纯。

2-巯基-1-甲基咪唑 [60-56-0] M 114.2, m 145~147°C, pK_1^{20} -2.0, pK_2^{20} 11.9。本品用乙醇结晶。

8-巯基喹啉 [491-33-8] M 197.3, m 58~59°C, pK_1^{25} 2.0, pK_2^{25} 8.40。在空气中很容易氧化成联喹啉 8,8'-二硫化物 (其是稳定的)。其通过还原更容易制成 8-巯基喹啉 [Nakamura and Sekido *Talanta* 17 515 1970]。

8-巯基喹啉盐酸盐 [34006-16-1] M 197.7, m 170~175°C (分解), pK_1^{25} 2.16, pK_2^{25} 8.38。本品用乙醇结晶, 得黄色晶体。其有 pK_a^{20} 值为 2.05, 在水中为 8.29 [UV; Albert and Barlin *J Chem Soc* 2384 1959]。

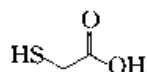
2-巯基咪唑 [872-35-5] M 100.1, m 221~222°C, pK_1^{20} -1.6, pK_2^{20} 11.6。本品用水结晶。

6-巯基嘌呤 [6112-76-1] M 170.2, m >315°C (dec), pK_1^{20} 0.5, pK_2^{20} 7.77, pK_3^{20} 10.8。本品用吡啶 (30mL/g) 结晶, 用吡啶洗涤, 然后加水 (25mL/g) 溶解, 加 1mol/L 盐酸调至 pH=5。将溶液加热、冷却重结晶, 过滤, 用水洗涤并在 110°C 干燥。也可以用水 (加活性炭) 结晶。

2-巯基乙醇 [60-23-1] M 77.2。参见 662 页的半胱胺。

2-巯基乙醇 [60-24-2] M 78.1, b 44°C/4mmHg, 53.5°C/10mmHg, 58°C/12mmHg, 68°C/20mmHg, 78.5°C/40mmHg, 96~97°C (92°C)/100mmHg, 157°C/748mmHg, d_4^{20} 1.114, n_D^{20} 1.500, pK_1^{25} 9.72 (9.43)。本品通过真空蒸馏来纯化。在大气压下蒸馏会引起部分氧化。应在惰性气氛中进行 [Woodward *J Chem Soc* 1892 1948]。本品具有恶臭气味, 对眼睛、鼻子和皮肤有刺激性, 应该在有效的通风橱内处理。本品可以与水、乙醇、乙醚和 * 苯混溶, UV 最大吸收在 235nm。其 2,4-二硝基苯基硫醚 m 101~102°C (用 EtOH 或 MeOH 溶液结晶) [Grogen et al. *J Org Chem* 20 50 1955]。

巯基乙酸



[68-11-1] M 92.1, b 95~96°C/8mmHg, d 1.326, n 1.505, pK_1^{25} 3.42, pK_2^{25} 10.20。首先和等量的 * 苯混合, * 苯蒸馏使酸失去水, 然后加热到移走大部分的 * 苯, 剩余物减压蒸馏, 在 3°C 下密封的安瓿中保存 [Eshelman et al. *Anal Chem* 22 844 1960]。

巯基乙酸乙酯 [623-51-8] M 120.2, b 50~51°C/10mmHg, 55°C/17mmHg, 62.5~64°C/22mmHg, 67~68°C/24mmHg, 155~158°C/760mmHg, d_4^{20} 1.096, n_D^{20} 1.457。溶于乙醚中, 用水洗, Na_2SO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂后将余物减压蒸馏 [Bredereck et al. *Chem Ber* 90 1837 1957]。其 Ni 配合物 $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2]$ 用 EtOH 结晶 2 次所得晶体用 H_2SO_4 真空干燥变黑, m 104~105°C [Dragnet and Cefola *J Am Chem Soc* 76 1975 1954]。

曲霉酸 [490-02-8] M 224.3, m 97~99℃, pK 5.5。于 80℃/0.001mmHg 升华。MeOH 结晶。

曲酸 [曲霉酸; (2-羟基-5-羟甲基)-4H-吡喃-4-酮] [501-30-4] M 142.1, m 154~155℃, pK_1^{25} -1.38, pK_2^{25} 7.66。本品用甲醇 (活性炭) 内加乙醚结晶。在 0.1torr (约 13.3Pa) 下升华。

蒽 [218-01-9] M 228.3, m 255~256℃。在暗室中用氧化铝色谱 (石油醚) 法纯化。其 * 苯溶液通过脱色活性炭柱, 再浓缩洗出液结晶。亦可用 * 苯或 * 苯-石油醚结晶, 或区域提纯法纯化 [Gorman et al. *J Am Chem Soc* 107 4404 1985]。产品中 5H-苯并 [b] 咪唑的去除: 将其溶于 N,N -二甲基甲酰胺中, 依次加入少量碱和碘代甲烷, 直至加入碱后不再有咪唑阴离子的荧光色, 加入水使蒽 (和烷基化 5H-苯并 [b] 咪唑) 分离出来, 最后用乙基环己烷和 2-甲氧基乙醇结晶纯化 [Bonder, Sawicki and Wilson *Anal Chem* 36 1011 1964]。可于真空升华。

去甲二氢愈创木酸 [1,4-双(3,4-二羟基苯基)-2,3-二甲苯基] [500-38-9] M 302.4, m 184~185℃, $pK_{\text{Ext}(1)}$ 约 9.7, $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 12。本品用稀乙酸结晶。

(+)-去氢马烯雌酮 [517-09-9] M 266.3, m 258~259℃, $[\alpha]_D^{16} + 87^\circ$ (c 7.1, H_2O)。用 EtOH 结晶, 真空干燥。

11-去氧皮质酮 (21-羟孕酮) [64-85-7] M 330.5, m 141~142℃, $[\alpha]_{436}^{20} + 178^\circ$, $[\alpha]_{546} + 223^\circ$ (c 1, EtOH)。用乙醚结晶。

全反-1,8-二苯基-1,3,5,8-辛四烯 [3029-40-1] M 258.4, m 235~237℃。用 EtOH 结晶。

全氟代碘丙烷 [754-34-7] C_3F_7I , M 295.9, b 41℃, d 2.13, n 1.339。本品用分馏的方法纯化。

全氟代三丙胺 (二十一氟三丙胺) [338-83-0] $C_9F_{21}N$, M 521.1, b 130℃/760mmHg, 129.5~130.5℃/760mmHg, d 1.822, n 1.279, pK_{Ext} 约 5.6。纯化方法与全氟代二甲基环丙烷的相同 [Hazeldine *J Chem Soc* 102 1951, 对于共沸物参见 Simons and Linevsky *J Am Chem Soc* 74 4750 1972]。

全氟丁酸 [375-22-4] $C_4F_7O_2$, M 214.0, m -17.5℃, b 120℃/735mmHg, d 1.651, n (n^{16}) 1.295, pK^{25} -0.17。本品用带自动蒸汽分离头的 Oldershaw 柱分馏两次纯化, 第一次分馏是在浓硫酸作干燥剂的条件下进行的。

全氟-1,3-二甲基环己烷 [335-27-3] C_8F_{16} , M 400.1, b 101℃, d 1.829, n 1.300。本品的纯化是先分馏, 接着将 35mL 分馏得产品密封在内有 7g 粒状氢氧化钾的硼硅玻璃安瓿中于 135℃加热 48h, 安瓿冷却后开口, 液体转移至另一含有粒状氢氧化钾的硼硅玻璃安瓿中再于 135℃加热 48h, 反复重复该操作, 直到没有进一步的分解出现, 接着用蒸馏水洗涤, 硫酸钙干燥, 蒸馏。[Grafstein *Anal Chem* 26 523 1954]。

全氟庚烷 [355-57-9] C_7F_{16} , M 388.1, b 99~101℃, d (d^{25}) 1.7200。纯化方法与全氟代二甲基己烷相同。其他的纯化方法有: 加入硫酸后摇晃, 水洗, 五氧化磷干燥 48h 后分馏; 在饱和酸性高锰酸钾 (氧化除去碳氢化物) 中回流 24h 后, 中和, 水蒸气蒸馏, 五氧化二磷干燥, 再缓慢通过干燥硅胶柱。还可以用分馏及部分凝固法纯化。

全氟环丁烷 [115-25-3] C_4F_8 , M 200.0, m -40℃, b -5℃, d (d^{20}) 1.654, d^{20} 1.72。本品用逐阱蒸馏法纯化, 保留中间馏分。

全氟环己烷 [355-68-0] C_6F_{12} , M 300.1, m 51℃, 具有升华性, b 52℃。本品反复用甲醇萃取后, 过事先在 250℃加热活化的硅胶柱纯化。

全氟甲基环己烷 [355-02-2] C_7F_{14} , M 350.1, b 76.3℃, d (d^{25}) 1.7878。本品在饱和酸性高锰酸钾 (氧

化除去碳氢化物) 中回流 24h 后, 中和, 水蒸气蒸馏, 五氧化二磷干燥, 再缓慢通过干燥硅胶柱纯化 [Glew and Reeves *J Phys Chem* 60 615 1956.]。也可用超过 1m 的中性活性三氧化二铝柱子纯化, 杂质用 ^1H NMR 监测。

全氟壬烷 [375-96-2] C_9F_{20} , M 488.1, b 126~127°C, d 1.80, n 1.275。本品的纯化方法与全氟代二甲基环己烷的相同。

全氟三丁胺 (二十七氟三丁胺) [311-89-7] $\text{C}_{12}\text{F}_{17}\text{N}$, M 671.1, b 177.6°C/760mmHg, d 1.881, n 1.291, pK_{Est} 约 5.0。本品的纯化方法与全氟代二甲基环丙烷的相同, 也可参见全氟代三丙基胺的纯化方法。

全氟正己烷 [355-42-0] C_6F_{14} , M 338.1, m -4°C, b 58~60°C, d 1.684。本品可用分步凝固法纯化, 也可参见全氟庚烷的纯化方法。

全氯丁二烯 [87-68-3] C_4Cl_6 , M 260.8, b 210~212°C/760mmHg, d 1.683, n 1.5556。本品用 4/10 或 5/10 体积的甲醇洗涤直到没有黄色, 再在硫酸中搅拌 2h, 用蒸馏水洗至中性, 再用五氧化二磷柱过滤后, 用含有填充物的柱子减压蒸馏纯化 [Rytner and Bauer *J Am Chem Soc* 82 298 1960]。

醛固酮 [52-39-1] M 360.5, m 108~112°C (水合物), 164°C (无水), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 161^\circ$ (c 1, CHCl_3)。用丙酮溶液结晶。其乙酸盐用丙酮+乙醚结晶, m 198~199°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 121.7^\circ$ (c 0.7, CHCl_3)。

9-醛基菲 [4707-71-5] $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}$, M 206.3, m 102~103°C, $\text{pK} -6.39$ (硫酸水溶液中)。本品的纯化是先在乙醇中结晶后再在 95~98°C/0.07mmHg 条件下升华。

L-犬尿氨酸 [343-65-7] M 208.2, m 190°C (dec), 210°C (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 30^\circ$ (c 0.4, H_2O), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 2.3, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 3.5, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 9.2。本品用水或乙酸溶液结晶。其苦味酸盐用水结晶后 m 188.5~189°C (dec)。

L-犬尿氨酸硫酸盐 [16055-80-4] M 306.3, m 194°C, 一水合物 m 178°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 9.6^\circ$ (H_2O)。本品用水加乙醇结晶。

犬尿酸 (犬尿嘧啶酸; 4-羟基嘧啶-2-羧酸) [492-27-3] M 189.1, m 282~283°C, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 2, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 10。本品用无水乙醇结晶。

炔丙醇 (2-丙炔-1-醇) [107-19-7] $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, M 56.1, b 54°C/57mmHg, 113.6°C/760mmHg, d 0.947, n 1.432。商业炔丙醇含有稳定剂。炔丙醇水溶液可用丁醇或乙酸丁酯进行共沸蒸馏浓缩, 用碳酸钾干燥, 再在大约 1%琥珀酸存在条件下, 用玻璃螺旋物填充柱进行减压蒸馏纯化。

炔丙氯 (3-氯丙炔) [624-65-7] $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$, M 74.5, b 58°C/760mmHg, 65°C/760mmHg, d 1.03, n 1.435。本品常压分馏纯化。注意其可能不纯物 (炔丙醇) 的 b 为 114~115°C/760mmHg [Henry *Chem Ber* 8 398 1875.]。本品极为有毒, 易燃。

染料木黄酮 (染料木碱; 高金雀花碱; 4',5,7-三羟基黄酮) [446-72-0] M 270.2, m 297~298°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 28^\circ$ (c 0.6, 20mmHg NaOH) (苯酚的 pKs 8~10)。本品用 60%乙醇溶液或水结晶。

绕丹宁 (2-硫代噻唑-4-酮) [141-84-4] $\text{C}_3\text{H}_2\text{OS}_2$, M 133.2, m 168.5°C (毛细管法测得), pK^{20} 5.18。本品用冰醋酸或水结晶。

蒽烯 (1-甲基-7-异丙基菲) [483-65-8] $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$, M 234.3, m 99°C。本品用乙醇结晶。

壬二酸 (杜鹃花酸) [123-99-9] M 188.2, m 105~106℃。用水 (活性炭) 或不含噻吩的 * 苯结晶。若用水结晶, 用甲苯共沸蒸馏法干燥, 冷却甲苯残液, 过滤, 沉淀于真空炉中干燥。也可用区域提纯法纯化, 或于 0.001 Torr 升华于指形冷冻器上。

壬腈 [2243-27-8] $C_9H_{17}N$, M 139.2, m -34℃, b 92℃/10mmHg, 224℃, d 0.818, n 1.4255。将本品用 5% 五氧化二磷搅拌一段时间后, 从中蒸出, 再真空蒸馏一次。IR 显示有氰基而无羰基信号即为纯品。

壬酸 [112-05-0] $C_9H_{18}O_2$, M 158, m 15℃, b 98.9℃/1mmHg, 225℃/760mmHg, pK^{25}_{a} 4.96。将本品用乙二醇酯化后, 蒸馏除去不被蒸去的二元酸, 所得的酯水解即可得到纯品。

壬酰氯 [764-85-2] $C_9H_{17}OCl$, M 176.7, b 88℃/12mmHg, d 0.941, n 1.436。将本品用三倍体积的乙酰氯回流 1h 后, 先常压蒸馏除去乙酰氯, 再减压蒸馏得到壬酰氯。壬酰氯对潮气很敏感, 需在密闭的安瓿中储存。

鞣花酸二水化物 [476-66-4] M 338.2, $m > 360^\circ\text{C}$, $pK_{\text{a}1}$ 约 8, $pK_{\text{a}2}$ 约 11。用吡啶结晶。

肉豆蔻酸 (十四酸) [544-63-8] M 228.4, m 58℃, pK^{20}_{a} 6.3 (50% 乙醇), pK_{a} 约 4.9 (水中)。本品通过甲酯提纯 (沸点 153~154℃/10mmHg, 25℃ 时折射率为 1.4350), 类似癸酸 [Trachtman and Miller *J Am Chem Soc* 84 4828 1962.]。还可以通过区域熔化来提纯。用石油醚结晶并在含有 shredded wax 的真空干燥器中干燥。

肉桂醇 [104-54-1] M 134.2, m 33℃, b 143.5℃/14mmHg, λ_{max} 251nm (ϵ 18180M⁻¹cm⁻¹)。用乙醚/戊烷结晶。

肉桂酸苯酯 [2757-04-2] $C_{15}H_{12}O_2$, M 224.3, m 75~76℃, b 205~207℃/15mmHg。本品可用乙醇结晶纯化, 每 1g 肉桂酸苯酯需 2mL 乙醇。也可减压蒸馏纯化。

肉桂酸苄酯 [103-41-3] M 238.3, m 34~35℃, 39℃, b 154~157℃/0.5mmHg, 228~230℃/22mmHg。用 95% EtOH 重结晶至熔点恒定, 具有香脂气味。或者, 溶于乙醚, 用 10% Na₂CO₃ 溶液和水洗后 Na₂SO₄ 干燥, 蒸除溶剂, 用短的 Vigreux 柱减压分馏。常压于沸腾时分解 [*J Am Chem Soc* 74 547 1952, 84 2550 1962]。

肉桂酸酐 [538 56-7] M 278.4, m 136℃。用 * 苯或甲苯/石油醚 (b 60~80℃) 结晶。

肉桂酸乙酯 [103-36-6] M 176.2, f 6.7℃, b 127℃/6mmHg, 272.7℃/768mmHg, d 1.040, n 1.55983。用 10% Na₂CO₃ 溶液和水洗, MgSO₄ 干燥, 蒸馏。纯的酯用 KOH 溶液皂化, 将溶液酸化后分离出肉桂酸, 洗涤, 干燥。将肉桂酸 (25g) 与绝对 EtOH (23g), 浓硫酸 (4g) 和干燥 * 苯 (100mL) 回流 15h 再形成酯, 分离后洗涤, 干燥, 减压蒸馏 [Jeffery and Vogel *J Chem Soc* 658 1958]。

N-肉桂酰基-N-苯基羟胺 [7369-44-0] M 239.3, m 158~163℃。用 EtOH 重结晶。

L-(+)-乳酸 [79-33-4] M 90.1, m 52.8℃, b 105℃/0.1mmHg, $[\alpha]^{20}_D + 3.82^\circ$ (H₂O), pK^{21}_{a} 3.83。本品在 0.1mmHg 压力下分馏, 随后用乙醚/异丙醚 (1:1, 加钠干燥) 分步结晶 [Borsook, Huffman and Liu *J Biol Chem* 102 449 1933]。也可以用含有 5% 石油醚 (b 60~80℃) 的 * 苯/乙醚 (1:1) 混合溶剂分步结晶。

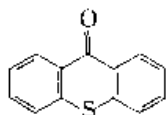
乳酸 2-萘酯 [93-43-6] M 216.2。本品用乙醇结晶。

α -乳糖 (H₂O) [63-42-3] M 360.3, m 220℃ (dec), $[\alpha]^{20}_D + 52.3^\circ$ (c 4.2, H₂O), pK 12.2 (OH)。本品在 93.5℃ 以下用水结晶。

乳糖酸 [96-82-2] M 358.3, m 128~130℃, $[\alpha]^{20}_{546} + 28^\circ$ (c 3, H₂O 中 24h 后), pK_{a} 约 3.6。本品用水加乙醇结晶。

著丹明 B 氯化物 [3,5-双(二乙基氨基)-9-(2-羧基苯基)咕吨鎓氯化物] [81-88-9] M 479.0, m 210~211°C (分解), Cl 45170, λ_{max} 543nm, {自由碱 [509-34-2] Cl 749}, pK 5.53。本品所含的主要杂质有一部分是在重结晶时没有被除去的多烷基化物。用色谱分离法纯化,以乙酸乙酯/异丙醇/氨(浓)(9:7:4, Kieselgel G 上的 R_f 为 0.75) 作淋洗剂。也可以向其浓甲醇液中缓慢滴加干燥乙醚结晶,或向其含有一滴浓盐酸的乙醇液中缓慢滴加十倍量的干燥乙醚来结晶。固体用醚洗后,空气干燥。在重结晶前先将干燥的产品用 * 苯萃取以除去油溶性的物质。本品需避光保存。

噻吨酮



[492-22-8] M 212.3, m 212~213°C, b 371~373°C/712mmHg。9H-噻吨 9-酮纯化方法。

9H-噻吨-9-酮 (噻吨酮) [492-22-8] M 212.3, m 200~202°C, 209°C, 212~214°C, b 371~373°C/712mmHg。本品用氯仿或乙醇结晶,真空下升华得黄色针状晶体。用 CS_2 溶解,加入热的乙酸和浓硫酸的溶液得到黄色,在可见光下有绿色荧光的溶液。该砜化合物熔点 187°C (乙醇中结晶),脘化合物熔点 115°C (黄色叶状物,用乙醇/*苯结晶) [Szmant et al. *J Org Chem* 18 745 1953; Ullmann et al. *Chem Ber* 49 2509 1916; NMR; Sharpless et al. *Org Magn Res* 6 115 1974]。

噻蒽 [92-85-3] M 216.3, m 158°C。本品用丙酮、乙酸或乙醇结晶(活性炭脱色),再升华。

噻吩 [110-02-1] M 84.1, f -38.5°C, b 84.2°C, d 1.525, n 1.52890, n_D^{20} 1.5223。最简单的纯化过程是用固体氢氧化钾来干燥,或者用 Na 回流,通过一填充玻璃螺旋环的柱来逐步蒸馏。更广泛的处理方法是先用盐酸溶液洗涤,接着用水洗,用 $CaSO_4$ 或 KOH 干燥,然后通过硅胶或氧化铝的柱色谱分离纯化。Fawcett and Rasmussen [*J Am Chem Soc* 67 1705 1945] 用 7mol/L HCl、4mol/L NaOH 和水分别洗噻吩,用 $CaCl_2$ 干燥,分馏。* 苯通过冷却逐步结晶而除去,噻吩被除氧,然后在安瓿中密封保存。

2-噻吩甲胺

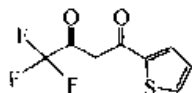


[27757-85-3] M 113.1, b 78.5°C/15mmHg, pK^{30} 8.92。本品加入 BaO, 氮气下减压蒸馏,玻璃螺旋环填充柱纯化。

2-噻吩甲酸 [527-72-0] M 128.2, m 129~130°C, pK^{25} 3.89。本品用水结晶。

3-噻吩甲酸 [88-31-1] M 128.1, m 137~138°C, pK^{25} 6.23。本品用水结晶。

2-噻吩甲酰基三氟丙酮



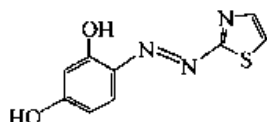
[326-91-0] M 222.2, m 42~44°C, b 96~98°C/9mmHg。本品用正己烷或 * 苯结晶(水溶液会慢慢分解)。

2-噻吩醛 [98-03-3] M 112.2, b 106°C/30mmHg, d 1.593, n 1.222。在用之前用 50% 的盐酸洗涤,然后减压蒸馏。

2-噻吩乙酸 [1918-77-0] M 142.2, m 76°C, pK^{25} 3.89。本品用石油醚结晶。

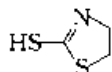
3-噻吩乙酸 [6964-21-2] M 142.2, m 79~80°C, pK_{Est} 约 3.1。本品用石油醚结晶。

4-(2-噻唑基偶氮)间苯二酚



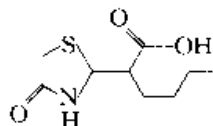
[2246-46-0] M 221.2, m 200~202°C (分解), λ_{max} 500nm, pK_1^{25} 1.25, pK_2^{25} 6.53, pK_3^{25} 10.76。在碱中溶解, 用乙醚萃取, 用稀盐酸酸化后重新析出。纯物用 TLC 硅胶板检测, 用石油醚/乙醚/乙醇 (10:10:1) 作展开剂。

2-噻唑啉硫醇



[96-53-7] M 119.2, m 106~107°C, 106~108°C, pK_{Est} 约 13.0。本品通过加碱来溶解, 加盐酸酸化, 然后用水重结晶得针状晶体 [IR: Flett *J Chem Soc* 347 1953 and Mecke et al. *Chem Ber* 90 1975; Gabriel and Stelzner *Chem Ber* 28 2931 1895]。

ϵ -[2-(4-噻唑烷酮)]己酸



[539-35-5] M 215.3, m 140°C, pK_{Est} 约 4.7。本品用水、丙酮或甲醇结晶。

三(2-氯乙基)胺 (TREN) [4097-89-6] M 146.2, b 114°C/15mmHg, 263°C/744mmHg, d 0.977, n 1.498, pK_1^{25} 8.42, pK_2^{25} 9.44, pK_3^{25} 10.13。因从含 62% 的 TRIEN 中分离出来, 见三亚乙基四胺的纯化, 也可以转化成其盐酸盐纯化 (见下), 重结晶, 碱中和再生游离碱 [Xie and Hendrickson *J Am Chem Soc* 109 6981 1987]。

三(2-氯乙基)胺盐酸盐 [14350-52-8] M 255.7, m 300°C (dec)。先用少量热水溶解, 然后加冷乙醇析出, 这样结晶几次, 沉淀用丙酮洗涤, 然后用乙醚洗涤, 在真空干燥器中干燥。

三苯胺 [603-34-9] M 245.3, m 127.3~127.9°C, pK -5.0 (在氟磺酸中)。本品用乙醇或 * 苯/绝对乙醇、乙醚和石油醚结晶, 在真空下升华, 在真空管中小心干燥, 蔽光氮气下保存。

1,2,3-三苯胍 [101-01-9] M 287.3, m 144°C, pK 9.10。本品用乙醇或乙醇/水结晶, 真空下干燥。

1,3,5-三苯基苯 [612-71-5] M 306.4, m 173~175°C。本品用填充氧化铝的柱色谱纯化, 用 * 苯或石油醚作洗脱液。

三苯基氯甲烷 见氯代三苯基甲烷 (三苯甲基氯)。

2,3,5-三苯基四唑氯化物 [298-96-4] M 334.8, m 243°C (dec)。本品用乙醇或氯仿结晶, 在 105°C 下干燥。

三苯甲醇 [76-84-6] M 260.3, m 164°C, b 360~380°C (无 dec), pK^{25} -6.63 (H_2SO_4 溶液中)。本品用乙醇、甲醇、四氯化碳 (4mL/g)、* 苯、正己烷或石油醚 (b 60~70°C) 结晶, 在 90°C 干燥。[Ohwada et al. *J Am Chem Soc* 108 3029 1986]。

三苯甲基氯 [76 83 5] M 278.9, m 111~112°C。本品用异辛烷结晶, 也可以用 5 份的石油醚 (b 90~

100℃) 和 1 份的乙酰氯结晶, 每克氯化物用 1.8g 的溶剂, 在存有碱石灰的干燥器中石蜡密封干燥 [Org Synth Coll Vol III 841 1955; Thomas and Rochow *J Am Chem Soc* 79 1843 1957; Moisel et al. *J Am Chem Soc* 108 4706 1986]。

三苯甲烷 [519-73-3] *M* 244.3, *m* 92~93℃。本品用乙醇或 * 苯结晶。其还可在真空下升华。甚至还可以用锡和冰醋酸回流初步纯化, 然后加冷水沉淀, 过滤。

三吡啶三嗪 [3682-35-7] *M* 316.3, *m* 245~248℃。本品用乙醇溶液重复结晶。

三苄基胺 [620-40-6] *M* 287.4, *m* 93~94℃, 230℃/13mmHg, $pK_{\text{Ext}} < 0$ 。本品用绝对乙醇或石油醚结晶, 真空 P_2O_5 存在室温下干燥。其盐酸盐 *m* 226~228℃ (乙醇结晶), 其苦味酸盐 *m* 191℃ (用水或乙醇溶液结晶)。

3,4,5-三碘苯甲酸 [2338-20-7] *M* 499.8, *m* 289~290℃, 293℃, pK_{a}^{25} 0.65。本品用乙醇溶液或水结晶。

3,4,5-三碘苄基氯 [52273-54-8] *M* 504.3, *m* 138℃。本品用 CCl_4 /石油醚 (活性炭脱色) 结晶。

3,3',5-三碘-S-甲状腺原氨酸 [6893-02-3] *M* 651.0, *m* 236~237℃ (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 21.5^\circ$ (EtOH-1mol/L 盐酸, 2:1), pK_{a}^{25} 6.48, pK_{a}^{25} 7.62, pK_{a}^{25} 7.82。本品中极可能的杂质跟在甲状腺素中的类似, 在室温下溶解到稀氨水中, 然后加稀乙酸将 pH 值调到 6 后结晶。

三(二甲氨基)甲烷 (*N,N,N',N',N'',N''*-六甲基甲烷三胺) [5762-56-1] *M* 145.3, *b* 42~43℃/12mmHg, *n* 1.4349, pK_{Ext} 约 10。先用 KOH 干燥, 再在水泵减压下, 用 Vigreux 柱蒸馏, 在无 CO_2 存在下储存 [Bredereck et al. *Chem Ber* 101 1885 1968 and *Angew Chem, Int Ed Engl* 5 132 1966]。

α,α,α -三氟甲苯 [98-08-8] *M* 146.1, *b* 102.5℃, *d* 1.190, n^{20} 1.4100。本品通过用沸腾的 Na_2CO_3 溶液重复处理, 直到检测不出氯离子, 用 K_2CO_3 干燥, 然后用 P_2O_5 干燥, 精馏。

三氟甲磺酸乙酯 [425-75-2] *M* 178.1, *b* 115℃/760mmHg, 118~120℃/760mmHg, d_4^{20} 1.378, n_D^{20} 1.336。酯与水和碱溶液缓慢反应。若 IR 光谱显示无 OH 吸收带 (约 3000cm^{-1}), 可重蒸纯化。若存在 OH 吸收带, 用干燥乙醚稀释, 与 $NaHCO_3$ 溶液小心振摇直至不再起泡, 然后用水洗, $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 蒸除溶剂后将余物在 N_2 气氛下先于低真空, 再于常压蒸馏。产品为强烷基化剂, 烟气毒性很强, 所有操作于通风橱中小心进行 [Gramstad and Hazeldine *J Chem Soc* 173 1956; Howells and McCown *Chem Rev* 77 69 1977]。

4-(三氟甲基)苯乙酮 [709-63-7] *M* 188.2, *m* 31~33℃, *b* 79~81℃/9mmHg。本品通过蒸馏或在真空下升华来纯化。

三氟甲基磺酸 [1493-13-6] *M* 151.1, 沸点升高 (*b* 162℃/760mmHg) 时, 有 pK_{a} 3.10。本品有毒并吸湿 [Hansen *J Org Chem* 30 4322 1965; Kurz and EL-Nasr *J Am Chem Soc* 104 5823 1982]。

三氟甲基磺酸酐 [358-23-6] *M* 282.1, *b* 82~85℃, 84℃, *d* 1.71, *n* 1.322。通过一短 Vigreux 柱蒸馏。新制备的可以用无水酸 (11.5g) 和 P_2O_5 (11.5g 或一半) 在室温下放置 1h, 蒸馏出不稳定的产品, 然后通过一短 Vigreux 柱纯化。本品加水容易水解, 几天后部分分解, 释放出 SO_2 , 产品变为黏稠液体, 纯化后产物应干燥低温保存 [Burdon et al. *J Chem Soc* 2574 1957; Beard et al. *J Org Chem* 38 373 1973]。注意其蒸气毒性大。

三氟甲基磺酸甲酯 [333-27-7] *M* 164.1, *b* 97~97.5℃/736mmHg, 99℃/760mmHg, 100~102℃/760mmHg, d_4^{20} 1.496, n_D^{20} 1.3238。本品是很强的甲基化试剂, 但是有腐蚀性而且有毒。小心分馏并收集中间馏分 (用高效的通风橱) 并保持干燥。三氟甲基磺酸甲酯是很强的烷化试剂而且有强烈的刺激性 [IR; Gramstad and Haszeldine *J Chem Soc* 173 1956, 4069 1957]。

3-三氟甲基-4-硝基苯酚 [88-30-2] M 162.1, m 81℃, pK_{a} 约 6.1。本品用 * 苯或石油醚/ * 苯混合物结晶。

三氟氯甲烷 [75-72-9] M 104.5, m -180℃, b -81.5℃。主要杂质为 CO_2 , O_2 和 N_2 。依次通入饱和 KOH 水溶液和浓硫酸以除去 CO_2 。 O_2 的去除: 于 200℃ 通过填充活化铜的硅藻土塔, 气体用 P_2O_5 干燥。

三氟氯乙烯 [79-38-9] M 116.5, b -26 ~ -24℃。用 10% KOH 溶液, 再用 10% H_2SO_4 溶液洗, 以除去抑制剂, 干燥。通过硅胶柱。

三氟溴甲烷 (氟里昂 13B1) [75-63-8] M 148.9, b -59℃, d 1.590。通过玻璃棉上附有 P_2O_5 的干燥管至真空系统, 在石英样品管中冻干, 用冷冻-抽吸-解冻的循环过程除气。

1,1,1-三氟-2-溴乙烷 [421-06-7] M 163.0。见 1-溴-2,2,2-三氟乙烷。

2,2,2-三氟乙醇 [75-89-8] M 100.0, b 72.4℃/738mmHg, d 1.400, pK^{25} 12.8。本品用 CaSO_4 和少量的 NaHCO_3 (除去痕量的酸) 干燥, 注意其蒸气毒性高。

三氟乙酸 [76-05-1] M 114.0, f -15.5℃, b 72.4℃, d 1.494, n 1.2850, pK^{25} 0.52。三氟乙酸的纯化在本书编辑之前已有报道, KMnO_4 下回流 24h, 慢慢蒸馏, 像这一方法, 在提纯过程中易发生爆炸, 这与酸的来源或酸的存放时间有关。相对安全的方法是通过加三氟乙酸酐 (0.05%, 来减少含水量) 来除水, 然后蒸馏 [Conway and Novak *J Phys Chem* 81 1459 1977]。其也可以在 P_2O_5 下回流和蒸馏, 其更深的纯化通过冷冻法部分结晶, 再蒸馏。注意其蒸气毒性高。

三氟乙酸酐 [407-25-0] M 210.0, b 38 ~ 40℃/760mmHg, d 1.508。本品通过加 KMnO_4 蒸馏来纯化, 像上面提到的由于极可能的爆炸而非常危险, 最好的纯化是在 P_2O_5 下慢慢蒸馏, 在 39.5℃ 下收集馏分。在干燥的空气中保存。注意其蒸气毒性高。

三氟乙酸 4-硝基苯酯 [658-78-6] M 235.1, m 37 ~ 39℃, b 120℃/12mmHg。本品用三氟甲烷/己烷重结晶 [Margolis et al. *J Biol Chem* 253 7891 1978]。

三氟乙酸乙硫醇酯 [383-64-2] M 158.1, b 88 ~ 90℃/760mmHg, 90.5℃/760mmHg, d_4^{20} 1.255, n_D^{20} 1.372。若 IR 光谱显示无 OH 吸收带可分馏。若存在 OH 吸收带, 用干燥乙醚稀释, 用 5% KOH 和水洗, MgSO_4 干燥, 用高效柱分馏 [Hauptschein et al. *J Am Chem Soc* 74 4005 1952]。具有强烈的令人厌恶的气味。

三氟乙酸乙酯 [383-63-1] M 142.1, b 61.3℃/750mm, 60 ~ 62℃/760mmHg, 64 ~ 64℃/755mmHg, d_4^{20} 1.191, n_D^{20} 1.30738。用长 Vigreux 柱分馏。IR: ν 1800(CO_2) cm^{-1} , 1000(OCO) cm^{-1} [Fuson et al. *J Chem Phys* 20 1627 1952; Bergman *J Org Chem* 23 476 1958]。

三甘氨酸甘氨酸 (四甘氨酸) [637-84-3] M 246.2, m 270 ~ 275℃ (dec)。本品用蒸馏水 (随意添加乙醇) 结晶。

三甘醇 (二缩三乙二醇; 三乙二醇醚) [112-27-6] M 150.2, b 115 ~ 117℃/0.1mmHg, 278℃/760mmHg, n_D^{15} 1.4578, d_4^{15} 1.1274。先用 CaSO_4 干燥一周, 然后重复在真空下精馏, 在存有 P_2O_5 的真空干燥器中保存, 本品非常容易吸水。

三甘醇二甲醚 [112-49-2] M 178.2, b 225℃, d 0.987, n 1.425。本品在氢化钠或 LiAlH_4 下回流和蒸馏。

三环唑啉 [195-84-6] M 230.3, m 322 ~ 323℃。本品用甲苯重复结晶, 然后在 210℃、0.15 ~ 0.3 Torr 压力下, 弱光存在下升华。

三甲胺 [75-50-3] M 59.1, b 3.5°C, pK^{25} 9.80。将其气体通过一装固体 KOH 的干燥塔来干燥, 还可利用乙酸酐回流, 用一装 HgO 和 BaO 的干燥器来蒸馏 [Comyns *J Chem Soc* 1557 1955]。更深一步的纯化, 三甲胺转化成盐酸盐, 结晶 (见下面), 通过过量的 50% KOH 的溶液处理来再生, 该气体通过一 $CaSO_4$ 的干燥塔, 通到一含钠带的圆钢筒中, 1~2 天后, 圆筒冷却到 -78°C, 将氨及空气用泵抽走 [Day and Felsing *J Am Chem Soc* 72 1698 1950]。三甲胺还可以 trap-to-trap 蒸馏, 然后冷冻溶化除气 [Halpern et al. *J Am Chem Soc* 108 3907 1986]。

三甲胺氢碘酸盐 [20230-89-1] M 186.0, m 263°C。本品用甲醇结晶。

三甲胺盐酸盐 [593-81-7] M 95.7, $m > 280^\circ C$ (dec)。本品用氯仿、乙醇或正丙醇结晶, 真空下干燥, 其还可以用 * 苯/甲醇、甲醇/乙醚结晶, 在石蜡密封的真空下硫酸干燥, P_2O_5 下存放。其吸水性强。

三甲呋豆素 (2,5,9-三甲基-7H-[3,2-g]苯并呋喃-7-酮) [3902-71-4] M 228.3, m 233~235°C, 234.5~235°C。本品用氯仿重结晶来纯化。如果非常不纯, 则用氯仿-石油醚 (b 30~60°C) 结晶, 最后再单用氯仿结晶, 得到无色棱状晶体, m 234.5~235°C, 其是光敏性物质, 所以需蔽光保存 [UV; Kaufmann *J Org Chem* 26 117 1961; Baeme et al. *J Chem Soc* 2976 1949]。

1,2,4-三甲基苯 [95-63-6] M 120.2, m -43.8°C, b 51.6°C/10mmHg, 167~168°C/760mmHg, d 0.889, n 1.5048。本品加入 Na 回流, 然后减压蒸馏。

2,3,5-三甲基-1,4-苯二酚 [700-13-0] M 152.2, m 173~174°C, $pK_{Est(1)}$ 约 11.1, $pK_{Est(2)}$ 约 12.7。本品在无氧条件下用水重结晶。

2,3,5-三甲基苯酚 [697-82-5] M 136.2, m 95~96°C, b 233°C/760mmHg, pK^{25} 10.67。本品用水或石油醚结晶。

2,4,5-三甲基苯酚 [496 78 6] M 136.2, m 70.5~71.5°C, pK^{25} 10.57。本品用水结晶。

2,4,6-三甲基苯酚 [527-60 6] M 136.2, m 69°C, b 220°C/760mmHg, pK^{25} 10.86。本品用水结晶, 在真空下升华。

3,4,5-三甲基苯酚 [527-54-8] M 136.2, m 107°C, b 248~249°C/760mmHg, pK^{25} 10.25。本品用石油醚结晶。

2,2,4-三甲基-6-苯基-1,2-二氢化喹啉 [3562-69-4] M 249.3, m 102°C。本品真空下蒸馏, 用绝对乙醇结晶。

2,4,6-三甲基苯甲酸 [480-63-7] M 164.2, m 155°C, pK^{25} 3.45。本品用水、石油醚或四氯化碳结晶 [Ohwada et al. *J Am Chem Soc* 108 3029 1986]。

三甲基-1,4-苯醌 [935-92-2] M 150.1, m 29~30°C, 36°C, b 98°C/10mmHg, 108°C/18mmHg。本品在使用之前蒸馏或在真空下升华 [Smith et al. *J Am Chem Soc* 60 318 1939]。

2,4,6-三甲基吡啶 [108-75-8] M 121.2, m -46°C, b 10°C/2.7mmHg, 36~37°C/2mmHg, 60.7°C/13mmHg, 65°C/31mmHg, 170.4°C/760mmHg, 175~178°C/atm, d^{25} 0.9100, n_D^{25} 1.4939, 1.4981, n^{25} 1.4959, pK^{25} 6.69。商品试样可能的杂质包括 3,5-二甲基吡啶、2,3,6-三甲基吡啶和水。Brown, Johnson and Podall [*J Am Chem Soc* 76 5556 1954] 用 40cm Vigreux 柱减压蒸馏, 然后将 430mL 溜出液冷却到 0°C, 加到 45g 的 BF_3 -乙醚络合物中, 将混合物再蒸馏一次, 等量的干燥的 * 苯加到馏分中, 在保持冰浴的温度下, 将无水 HCl 通入此溶液, 过滤盐酸盐, 用绝对乙醇 (1.5mL/g) 重结晶, 得到 m 286~287°C (密封管), 用 NaOH 溶液处理得游离碱, 用 * 苯萃取, $MgSO_4$ 干燥, 减压蒸馏。Sisler et al. [*J Am Chem Soc*

75 446 1953] 在甲醇中加 85% H_3PO_4 , 振荡, 冷却, 得其磷酸盐, 游离碱通过上面方法而得到。Garrett and Smythe [*J Chem Soc* 763 1903]。用 HgCl_2 复合物纯化三甲基吡啶。其在冷水比在热水中溶解得多 [6℃ 时浓度为 20.8%, 在 20℃ 时为 3.5%, 在 100℃ 时为 1.8%]。也可以在 CHCl_3 溶解, 加固体 K_2CO_3 和无水硫酸钙, 过滤, 通过 8in 螺旋柱填充的色谱柱来精馏。其硫酸盐 m 205℃, 苦味酸盐 (用热水结晶) m 155~156℃ [Frank and Meikle *J Am Chem Soc* 72 4184 1950]。

三甲基碘化铊 [2181-42-2] M 204.1, m 215~220℃ (dec)。本品用乙醇结晶。

R-(+)-2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮 [60046 49 3] M 154.2, m 88~90℃, 91~92℃, $[\alpha]_D^{20} -270^\circ$ (c 0.4%, MeOH), $[\alpha]_D^{20} -275^\circ$ (c 1, CHCl_3)。本品用发酵法得到, 用异丙醚重结晶来纯化 [ORD; Leuenberger et al. *Helv Chim Acta* 59 1832 1976。]。其外消旋物 m 65~67℃, 4-(4-苯基) 缩氨基脲 m 218~220℃ (用 CH_2Cl_2 - MeOH 结晶) [Isler et al. *Helv Chim Acta* 39 2041 1956]。

2,2,5-三甲基己烷 [3522-94-9] M 128.3, m -105.8℃, b 124.1℃, d 0.716, n 1.39971, n_D^{25} 1.39727。本品用浓硫酸萃取, 水洗, 4A 分子筛干燥, 精馏。

1,3,7-三甲基尿酸 [5415-44-1] M 210.2, m 345℃ (dec), pK 6.0。本品用水结晶。

1,3,9-三甲基尿酸 [7464-93-9] M 210.2, m 340℃, 347℃, pK^{20} 9.39。本品用水结晶。

1,7,9-三甲基尿酸 [55441-82-2] M 210.2, m 316~318℃ (dec), 345℃, pK_{cat} 约 9.0。本品用水或乙醇结晶, 真空升华。

2,2,3-三甲基戊烷 [564-02-3] M 114.2, b 109.8℃, d 0.7161, n 1.40295, n_D^{25} 1.40064。本品通过和 2-甲氧基乙醇共沸蒸馏, 然后用水洗除去 2-甲氧基乙醇, 干燥, 精馏 [Forziati et al. *J Res Nat Bur Stand* 36 129 1946]。

2,2,4-三甲基戊烷 [540-84-1] M 114.2, b 99.2℃, d 0.693, n 1.39145, n_D^{25} 1.38898。本品加入钠蒸馏, 硅胶或氧化铝色谱柱纯化 (为了除去痕量的石蜡), 再加入 Na 蒸馏。然后用浓硫酸重复萃取, KMnO_4 溶液振荡, 水洗, CaSO_4 干燥, 蒸馏。或者通过和乙醇共沸蒸馏, 然后用水洗去乙醇, 干燥, 精馏来纯化 [Forziati et al. *J Res Nat Bur Stand* 36 126 1946]。也可以分馏来纯化。

1',3',3'-三甲基-6-硝基螺环烃 (2H-苯并吡喃-2,2'-呋喃) [1498-88-0] M 322.4, m 180℃。本品用绝对乙醇重结晶 [Hinnen et al. *Bull Soc Chim Fr* 2066 1968; Ramesh and Labes *J Am Chem Soc* 109 3228 1987]。

1,2,3-三甲氧基苯 [634-36-6] M 168.2, m 45~46℃。本品在真空下升华。

1,3,5-三甲氧基苯 [621-23-8] M 168.2, m 53℃。本品在真空下升华。

三聚氰氧 (氰尿酸氧; TCT; 2,4,6-三氧-1,3,5-三嗪) [108-77-0] M 184.4, m 146~149℃, 154℃, b 190℃。用 CCl_4 或石油醚 (b 90~100℃) 结晶, 真空干燥。用前立即用无水 * 苯重结晶 2 次 [Abuchowski et al. *J Biol Chem* 252 3582 1977]。

三聚氰酸 (氰尿酸; 2,4,6-三羟基-1,3,5-三嗪) [108-80-5] M 120.1, 应为 129.1, m >300℃, pK 6.78。用水结晶。室温下真空干燥器中干燥。

2,2',6',2''-三联吡啶 [1148-79-4] $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$, M 233.3, m 91~92℃, pK_1^{23} 2.64, pK_2^{23} 4.33。本品用乙醚、甲苯或石油醚结晶, 接着再用甲醇水溶液结晶, 90℃ 真空升华纯化。

三联噻吩 (2,5-二噻吩基噻吩; α -三噻吩) [1081-34-1] $C_{12}H_8S_3$, M 248.4, m 94~95.5°C, 94~96°C。本品可能含的杂质有二噻吩及多聚噻吩。将本品悬浮于水中, 用水蒸气蒸馏法除去二噻吩。剩余物冷却后用氯仿萃取, 硫酸镁干燥, 过滤, 蒸发, 剩余物以石油醚/3%丙酮作淋洗剂用氧化铝进行色谱分离, 三联噻吩在氧化铝上用乙醚作淋洗剂洗脱下来, 溶剂蒸发, 剩余物用甲醇重结晶 (每克需 40mL 甲醇)。所得的片状晶体用冷的甲醇洗涤, 在空气中干燥 [UV: Sease and Zechmeister *J Am Chem Soc* 69 270 1947; Uhlenbroek and Bijloo *Recl Trav Chim Pays-Bas* 79 1181 1960]。也可参见第 725 页的条目。

1,2,3-三氯苯 [87-61-6] M 181.5, m 52.6°C。本品用乙醇结晶。

1,2,4-三氯苯 [120-82-1] M 181.5, m 17°C, b 210°C。从异构体分离出来然后用发烟硫酸洗涤, 水洗, $CaSO_4$ 干燥, 精馏 [Jensen, Marino and Brown *J Am Chem Soc* 81 3303 1959]。

1,3,5-三氯苯 [108-70-3] M 181.5, m 64~65°C。本品用 * 苯或甲苯重结晶。

2,3,4-三氯苯胺 [634-67-3] M 196.5, m 67.5°C, b 292°C/774mmHg, pK_{Est} 约 1.3。本品用石油醚结晶。

2,4,5-三氯苯胺 [636-30-6] M 196.5, m 96.5°C, b 270°C/760mmHg, pK 1.09。本品用石油醚结晶。

2,4,6-三氯苯胺 [634-93-5] M 196.5, m 78.5°C, b 127°C/14mmHg, 262°C/746mmHg, pK 0.03。本品用石油醚结晶。

2,4,5-三氯苯酚 [95-95-4] M 197.5, m 67°C, b 72°C/1mmHg, pK^{25} 7.0。本品用石油醚或乙醇结晶。

2,4,6-三氯苯酚 [88-06-2] M 197.5, m 67~68°C, pK^{25} 6.23。本品用 * 苯、乙醇或乙醇/水结晶。

3,4,5-三氯苯酚 [609-19-8] M 197.5, m 100°C, pK^{25} 7.84。本品用石油醚/ * 苯结晶。

2,4,5-三氯苯氧乙酸 [93-76-5] M 255.5, m 153°C, 155~158°C, pK^{25} 2.83。本品用 * 苯结晶 (注意容易致癌)。

2,2,2-三氯代亚氨基乙酸苄酯 [81927-55-1] M 252.5, b 106°C/0.5mmHg, m 3°C, d 1.349, n 1.545。蒸馏纯化以除去苯甲醇 (使其含量 1% 作为稳定剂)。其己烷溶液可保存 2 个月不分解。产品吸湿, 必须干燥保存 [Wessel et al. *J Chem Soc, Perkin Trans 1* 2247 1985]。

2,3,5-三氯对甲苯酚 [608-91-3] M 211.5, m 66~67°C, pK_{Est} 约 6.9。本品用石油醚结晶。

3,4,5-三氯邻甲苯酚 [608-92-4] M 211.5, m 77°C, pK_{Est} 约 7.6。本品用石油醚结晶。

1,1,2-三氯三氟乙烷 [76-13-1] M 187.4, b 47.6°C/760mmHg, d 1.576, n 1.360。先用水洗, 然后用弱碱洗涤, 用 $CaCl_2$ 或 H_2SO_4 干燥, 蒸馏 [Locke et al. *J Am Chem Soc* 56 1726 1934]。

2,4,5-三氯-1-硝基苯 [89-69-0] M 226.5, m 57°C。本品用乙醇结晶。

3,4,6-三氯-2-硝基苯酚 [82-62-2] M 242.4, m 92~93°C, pK_{Est} 约 4.1。本品用石油醚或乙醇结晶。

三氯溴甲烷 [75-62-7] M 198.5, f -5.6°C, m 21°C, b 104.1°C, d 2.01, n 1.5061。用 $NaOH$ 溶液或稀 Na_2CO_3 洗, 再用水洗, $CaCl_2$, BaO , $MgSO_4$ 或 P_2O_5 干燥后于漫射光下蒸馏, 保存于暗处。也可用活性炭处理后用部分冷冻法分离结晶纯化。或者: 与几份浓硫酸剧烈搅拌, 直至几小时的搅拌下酸不再变色, 用

Na_2CO_3 和水洗洗涤, CaCl_2 干燥, 然后用 1000W 的聚光灯在距离 15cm 处照射 10h, 使溴浓度至 0.01mol/L, 通过 30cm $\times$ 1.5cm 的活性氧化铝柱, 然后用 12in 的维氏柱重分馏 [Firestone and Willard *J Am Chem Soc* 83 3511 1961; 亦见 Cadogan and Duell *J Chem Soc* 4151 1962]。

三氯乙醛 [75-87-6; 302-17-0 (水合物)] *M* 147.4, *b* 98 $^\circ\text{C}$, pK^{25} 10.04。蒸馏, 用加热的 CaSO_4 柱蒸馏干燥。

三氯乙酸 [76-03-9] *M* 163.4, *m* 59.4~59.8 $^\circ\text{C}$, pK^{25} 0.51。本品熔化后逐步结晶, 然后重复用干燥过的 * 苯结晶, 在一浓硫酸作为干燥剂的真空箱干燥。其也可以用氯仿或环己烷结晶, 在一 P_2O_5 或 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 存在干燥器中干燥。三氯乙酸也可在 MgSO_4 下减压精馏。Layne, Jaffe and Zimmer [*J Am Chem Soc* 85 435 1963] 通过 * 苯与水形成共沸来除水达到干燥的目的, 然后用 * 苯进行结晶, 所有操作在氮气气氛中进行, 在一通风良好的通风橱里进行。

三氯乙酸乙酯 [515-84-4] *M* 191.4, *b* 100~100.5 $^\circ\text{C}$ /30mmHg, *d* 1.383。与 Na_2CO_3 饱和溶液振摇 3 次, 50% CaCl_2 溶液振摇 3 次, 饱和 NaCl 溶液振摇 2 次, 然后与 CaCl_2 蒸馏, 减压蒸馏。

1,1,1-三氯乙烷 [71-55-6] *M* 133.4, *f* -32.7 $^\circ\text{C}$, *b* 74.0 $^\circ\text{C}$, *d* 1.337, *n* 1.4385。分别用浓盐酸 (浓硫酸)、10% K_2CO_3 (Na_2CO_3) 溶液洗、10% NaCl 溶液洗, 然后用 CaCl_2 或 Na_2SO_4 干燥, 精馏。其含有 3% 二氧杂环己烷作防腐剂。通过 10% 的 HCl 溶液洗涤, 10% NaHCO_3 洗涤和 10% NaCl 溶液洗涤来除去, CaCl_2 干燥蒸馏。

1,1,2-三氯乙烷 [79-00-5] *M* 133.4, *f* -36.3 $^\circ\text{C}$, *b* 113.6 $^\circ\text{C}$, *d* 1.435, *n* 1.472。纯化类似于上面的 1,1,1-三氯乙烷。

三氯乙烯 [79-01-6] *M* 131.4, *f* -88 $^\circ\text{C}$, *b* 87.2 $^\circ\text{C}$, *d* 1.463, n_D^{21} 1.4767。与氯仿类似, 经历一相似的分解过程, 放出 HCl 、 CO 、 COCl_2 和有机物。其可以与 KOH 、 NaOH 和 90% H_2SO_4 反应, 与水、 MeOH 、 EtOH 、醋酸形成共沸物。其纯化用 2mol/L HCl 洗涤, 水洗, 2mol/L K_2CO_3 洗涤, 然后用 K_2CO_3 和 CaCl_2 干燥, 立即精馏。其还可以在加入 10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中水蒸气蒸馏, 冷却到 -30~-50 $^\circ\text{C}$ 之间, 在 250mmHg 压力下蒸馏, 蔽光保存 [Carlisle and Levine *Ind Eng Chem (Anal Ed)* 24 1164 1932]。

三氯乙酰胺 [594-65-0] *M* 162.4, *m* 139~141 $^\circ\text{C}$, *b* 238~240 $^\circ\text{C}$ 。将其二甲苯溶液用 P_2O_5 干燥, 然后精馏。

三氯乙酰苯胺 [2563-97-5] *M* 238.5, *m* 95 $^\circ\text{C}$ 。本品用 * 苯结晶。

2,3,4-三羟基苯甲酸 [610-02-6] *M* 170.1, *m* 207~208 $^\circ\text{C}$, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 3.4, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 7.8, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ >12。本品用水结晶。

2,4,6-三羟基苯甲酸 [83-30-7] *M* 170.1, *m* 205~212 $^\circ\text{C}$ (dec), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 1.5, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 8.0, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ >12。本品用水结晶。

4',5,7-三羟基黄酮 [520-36-5] *M* 270.2, *m* 296~298 $^\circ\text{C}$, 300~305 $^\circ\text{C}$, 345~350 $^\circ\text{C}$ ($\text{pK}'\text{s}$ 7~10, 对于酚 OH)。本品用吡啶溶液或乙醇溶液结晶。

三(羟甲基)丙烷 [77-99-6] *M* 134.2, *m* 57~59 $^\circ\text{C}$ 。本品用丙酮和醚结晶。

三(羟甲基)甲胺 (TRIS) [77-86-1] *M* 121.1, *m* 172 $^\circ\text{C}$, pK^{25} 8.07。其很容易获得高纯度, 适合用作基准物。如果含有杂质, 应该用 20% 乙醇结晶, 在存有 P_2O_5 或 CaCl_2 的干燥器中干燥。在 55~60 $^\circ\text{C}$ 下将其溶解到两倍量的水中, 过滤, 浓缩到其体积的一半, 在搅拌的条件下慢慢倒入两倍体积量的乙醇中, 冷却到 3~

4℃, 晶体析出, 过滤, 得到分离。用少量甲醇洗涤, 空气中抽干, 最后在有 P_2O_5 的真空干燥器中干燥。其还可以用水、甲醇或甲醇水溶液结晶, 在 80℃ 真空下干燥两天。

三(羟甲基)甲胺盐酸盐 (TRIS · HCl) [1185-53-1] M 157.6, m 149~150℃ (dec)。本品先用 50% 的乙醇结晶, 再用 70% 的乙醇结晶, 其盐酸盐高纯下也可用在商业上。在 40℃ 以下干燥, 避免分解。

N-三(羟甲基)甲基-2-氨基甲基磺酸 (THS) [7365-44-8] M 229.3, m 224~226℃ (dec), pK_{a1}^{20} 7.50。本品用热乙醇(含少量水)结晶。

N-三(羟甲基)甲基甘氨酸 (TRICINE) [5704-04-1] M 179.2, m 186~188℃ (dec), pK_{a1}^{20} 约 2.3, pK_{a2}^{20} 8.15。本品用乙醇和水结晶。

三(羟甲基)硝基甲烷 (2-羟甲基-2-硝基-1,3-丙二醇) [126-11-4] M 151.1, m 174~175℃ (dec, 工业用), 214℃ (纯品)。本品用氯仿/乙酸乙酯或乙酸乙酯/苯结晶, 其是一个酸, 0.1mol/L 的水溶液 pH 值为 4.5, 有刺激性。

1,1,1-三(羟甲基)乙烷 (2-羟甲基-2-甲基-1,3-丙二醇) [77-85-0] M 120.2, m 200℃。在四氢呋喃中溶解, 过滤, 用正己烷沉淀。其还可以用丙酮/水 (1:1) 结晶, 真空下干燥。

1,3,5-三噻烷 (三硫杂环己烷) [291-21-4] M 138.3, m 220℃ (dec)。本品用乙酸结晶。

三[(3-三氟甲基羟甲基醚)-*d*-樟脑]铕 [Eu(tfc)₃] [34830-11-0] M 893.6, m 195~299℃ (dec), -220℃, $[\alpha]_D^{25} +152^\circ$ (*c* 2, CCl₄; 其随浓度变化明显)。通过用戊烷萃取, 过滤, 滤出液蒸发, 剩余物为黄亮色无晶形粉末, 在 100℃/0.1mmHg 下干燥 36h, 然后在 180~200℃/0.004mmHg 下蒸馏, 得液体, 其在约 130℃ 下固化和软化, 在约 180℃ 下熔化, 得分析纯。IR(CCl₄) ν : 1630~1680cm⁻¹ 和 NMR(CCl₄) δ : -1.3~0.5(s), -0.08(s), 0.41(s), 1.6~2.3(s) 和 3.39(s) [McCreary et al. *J Am Chem Soc* 96 1038 1974; Goering et al. *J Am Chem Soc* 93 5913 1971]。

2,4,6-三叔丁基苯酚 [732-26-3] M 262.4, m 129~132℃, 131℃/1mmHg, 147℃/10mmHg, 278℃/760mmHg, pK_{a1}^{25} 12.19。本品用正己烷结晶或用 95% 的乙醇多结晶几次, 直到乙醇溶液变成无色 [Balasubramanian and Bruice *J Am Chem Soc* 108 5495 1986]。其也可以通过升华来纯化 [Yuan and Bruice *J Am Chem Soc* 108 1643 1986; Wong et al. *J Am Chem Soc* 109 3428 1987]。其还可以先过硅胶的色谱柱, 然后用正己烷重结晶来纯化 [Kajii et al. *J Phys Chem* 91 2791 1987]。

1,3,6-三硝基苯 [99-35-4] M 213.1, m 122~123℃。本品和稀硝酸加热后, 用冰醋酸、氯仿、四氯化碳、乙醇或乙醇/苯结晶, 空气干燥。熔融, 真空结晶。

2,4,6-三硝基苯磺酸 (TNBS; 苦基磺酸) [2508-19-2] M 293.2, m 180℃, λ_{max} 240nm (ϵ 650L · mol⁻¹ · cm⁻¹), $pK_{a1}^{25} < 0$ 。其 0.1mol/L 和 50g/L 水溶液经常被使用。本品用 1mol/L HCl 重结晶, 在 100℃ 下干燥, 或用 EtOH (50mL)、H₂O (30mL) 和浓 HCl (70mL) 的混合物来重结晶 65g 的酸。其二乙醇胺盐 m 182~183℃ [Golumbic *J Org Chem* 11 518 1946]。

2,4,6-三硝基苯甲酸 [129-66-8] M 225.1, m 227~228℃, pK_{a1}^{25} 0.65。本品用蒸馏水结晶, 在真空干燥器中干燥。

2,4,6-三硝基二甲苯 [632-92-8] M 241.2, m 182.2℃。本品用甲乙酮结晶。

2,4,6-三硝基茴香醚 [606-35-9] M 243.1, m 68℃。本品用乙醇或甲醇结晶, 真空干燥。

2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) [118-96-7] *M* 227.1, *m* 81.0~81.5℃。本品用 * 苯和乙醇结晶,接着熔化,在真空中结晶。Gey, Dalbey and Van Dolah [*J Am Chem Soc* 78 1803 1956] 将 TNT 溶解到丙酮中,加冷水(1:2:15),过滤沉淀,用溶剂洗涤,然后在五倍量的 8% Na_2SO_3 溶液,50~60℃下搅拌 10min,过滤,冷水洗涤直到洗出物为无色,空气干燥,将产物溶解到五倍量的热 CCl_4 中,用热水洗涤直到洗液变成无色,然后冷却过滤回收产品,用 95% 的乙醇重结晶,小心用 H_2SO_4 干燥。产品变干以后,一定不要在没有任何预防措施的情况下加热,因为极有可能发生爆炸。

2,4,6-三硝基间甲苯酚 [602-99-3] *M* 243.1, *m* 107.0~107.5℃, pK_a 2.8。本品用水、乙醇溶液和 * 苯/环己烷连续结晶,在 80℃ 下干燥 2h [Davis and Paabo/*Res Nat Bur Stand* 64A 533 1960]。

2,4,7-三硝基-9-芴酮 [129-79-3] *M* 315.2, *m* 176℃。本品用硝酸/水(3:1)结晶,水洗,真空 P_2O_5 下干燥或用干燥的 * 苯重结晶。

2,4,6-三溴苯胺 [147-82-0] *M* 329.8, *m* 120℃, pK_{BS} 约 -0.5 (H_2SO_4)。本品用甲醇结晶。

2,4,6-三溴苯酚 [118-79-6] *M* 330.8, *m* 94℃, pK_a 6.00。本品用乙醇或石油醚结晶,真空中 P_2O_5 存在下室温干燥。

三溴甲烷 (溴仿) [75-25-2] *M* 252.8, *f* 8.1℃, 55~56℃/35mmHg, 149.6℃/760mmHg, d^{15} 2.9038, d^{20} 2.86460, n^{15} 1.60053, n 1.5988。三溴甲烷与三氯甲烷的存放与稳定性相似。加入乙醇为稳定剂,用水或饱和 CaCl_2 溶液洗可将其除去,然后将三溴甲烷用 CaCl_2 或 K_2CO_3 干燥,分馏。蒸馏前用浓硫酸洗,直至酸层无色,再用稀 NaOH 或 NaHCO_3 和水洗。用部分冷冻法分离结晶进行进一步纯化。

三溴氯甲烷 [594-15-0] *M* 287.2, *m* 55℃。熔化后,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液洗涤, BaO 干燥,逐步结晶。

2,4,6-三溴乙酰苯胺 [607-93-2] *M* 371.8, *m* 232℃。本品用乙醇结晶。

三亚乙基四胺 (TRIEH; TETA; 曲恩汀) [112-24-3] *M* 146.2, *m* 12℃, *b* 157℃/20mmHg, *d* 0.971, *n* 1.497, pK_1^{25} 3.32, pK_2^{25} 6.67, pK_3^{25} 9.20, pK_4^{25} 9.92。本品用 Na 干燥,真空中蒸馏。更深一步的纯化用硝酸盐或氯化物。例如:Jonassen and Strickland [*J Am Chem Soc* 80 312 1958] 从 TREN (38%) 的乙醇溶液中分离 TRIEN,冰浴中冷却到大约 5℃,滴加浓盐酸,保持温度在 10℃ 以下,直到所有的白色晶体沉淀 $\text{TREN} \cdot \text{HCl}$ 形成,被除去。继续滴加盐酸,析出稠乳白色 $\text{TRIEH} \cdot \text{HCl}$,其在热水中结晶几次,滴加过量的冷乙醇析出。该晶体最后用丙酮洗涤,然后乙醚洗涤,真空干燥器中干燥。

三亚乙基四胺盐酸盐 ($\text{TRIEH} \cdot \text{HCl}$) [4961-10-4] *M* 292.1, *m* 266~270℃。本品用热水重复结晶,通过加冷乙醇或乙醇/盐酸来析出,用丙酮或绝对无水乙醇洗涤,在 80℃ 下真空中干燥(见上面的 TRIEN)。

1,3,5-三氧杂环己烷 (三噁烷) [110-88-3] *M* 90.1, *m* 64℃, *b* 114.5℃/759mmHg。本品用钠干燥的乙醚结晶或用水结晶, CaCl_2 干燥,再区域精馏。

三乙胺 [121-44-8] *M* 101.2, *b* 89.4℃, *d* 0.7280, *n* 1.4005, pK_a^{25} 10.82。本品可用 CaSO_4 、 LiAlH_4 、林德 4A 型分子筛、 CaH_2 、 KOH 、 K_2CO_3 干燥,然后单独蒸馏或加入 BaO 、钠、 P_2O_5 、 CaH_2 蒸馏。其还可以在锌粉,氮气下蒸馏。为了除去痕量的一级胺和二级胺,三乙胺要用乙酸酐、苯甲酸酐、邻苯二甲酸酐回流,然后用 CaH_2 (氨)或 KOH (或用活性氧化铝干燥)回流,再蒸馏。另一种纯化用对甲苯磺酰氯回流 2h,然后蒸馏。Grovenstein and Williams [*J Am Chem Soc* 83 412 1961] 处理三乙胺 (500mL),先用苯酰氯 (30mL) 处理,过滤沉淀,再用多余 30mL 的苯酰氯回流液体 1h,冷却之后,过滤液体,蒸馏,然后加入 KOH 颗粒静置几个小时,在钾中回流,蒸馏。三乙胺还可以转换成其盐酸盐,用乙醇结晶 (*m* 254℃),用 NaOH 溶液中和,得到游离胺,用 KOH 固体干燥,加入 Na ,氮气下蒸馏。

三乙胺氢碘酸盐 [4636-73-1] *M* 229.1, *m* 181℃。纯化方法类似于上面的氢溴酸盐, 用预先在-10℃下冷冻的丙酮洗涤, 沉淀在-10℃下用丙酮/己烷重结晶两次。

三乙胺氢溴酸盐 [636 70 4] *M* 229.1, *m* 248℃。等量的三乙胺和 HBr 溶液在丙酮中混合, 沉淀用无水丙酮洗涤, 真空下干燥 1~2h [Odinekov et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 2* 80 899 1984], 用氯仿或乙醇重结晶。

三乙胺三氟乙酸盐 [454-49-9] *M* 196.2。纯化类似于相应的三氯乙酸盐, 其盐在室温下是无色液体。

三乙胺三氯乙酸盐 [4113-06-8] *M* 263.6。等量的三乙胺和三氯乙酸在 10℃下正己烷中混合, 获得固体, 用氯仿/*苯重结晶。

三乙胺盐酸盐 [554-68-7] *M* 137.7, *m* 257~260℃ (分解)。纯化方法类似于上面的氢溴酸盐。

1,2,4-三乙苯 [877-44-1] *M* 162.3, *b* 96.8~97.1℃/12.8mmHg, *d* 0.8738, *n* 1.5015。见 Dillingham and Reid [*J Am Chem Soc* 60 2606 1938]。

1,3,5-三乙苯 [102-25-0] *M* 162.3, *b* 102~102.5℃, *d* 0.8631, *n* 1.4951。见 Dillingham and Reid [*J Am Chem Soc* 60 2606 1938]。

三乙醇胺盐酸盐 [637-39-8] *M* 185.7, *m* 177℃, *pK*²⁵ 7.92 (游离碱)。本品用乙醇结晶, 在 80℃下干燥。

三乙酸纤维素 [9012-09-3] *M* 72000~74000。用冷 EtOH 萃取, 空气中干燥, 热蒸馏水洗, 再于空气中干燥, 然后于 50℃干燥 30min [Madorsky, Hart and Straus *J Res Nat Bur Stand* 60 343 1958]。

1,1,2-三乙氧基乙烷 [4819-77-6] *M* 162.2, *b* 164℃, *d* 0.897, *n* 1.401。本品用 Na₂SO₄ 干燥, 蒸馏。

三乙氧锡四氟硼酸盐 [368-39-8] *M* 190.0, *m* 92~93℃ (分解)。本品用乙醚结晶, 吸水性强, 应在一干燥箱中, 0℃下保存 [*Org Synth* 46 113 1966.]。纯物质在二氯甲烷中为一清澈透明的溶液 (0.2g/L)。

1,5,7-三杂氮双环[4.4.0]癸-5-烯 (TBD) [5807-14-7] *M* 139.2, *m* 125~130℃, *pK* 约 16。本品用乙醚结晶, 但是容易形成白色碳酸盐晶体。该化合物是一个强碱 (见 *pK*, 例如碱性是四甲基胍的 100 多倍), 其苦味酸盐 *m* 220.5~222℃ (乙醇结晶)。形成 5-硝基化合物 *m* 14.5~160℃, 得到 5-硝基硝酸盐 *m* 100~101℃ (用乙醇-水结晶), 5-硝基苦味酸盐 *m* 144~145℃ (水结晶) [McKay and Kreling *Can J Chem* 35 1438 1957; Schwesinger *Chimia* 39 369 1985; Hilpert et al. *J Chem Soc Chem Commun* 1401 1983; Kamien and Eschenmoser *Helv Chim Acta* 72 185 1989]。

三正丙胺 [102-69-2] *M* 143.3, *b* 156.5℃, *d* 0.757, *n* 1.419, *pK*²⁵ 10.66。本品用 KOH 干燥, 精馏。也可以用对甲苯磺酰氯回流, 再 KOH 回流, 接着精馏, 馏出液加 2% 的异氰酸苯酯, 再蒸馏, 残液加钠精馏 [Takahashi et al. *J Org Chem* 52 2666 1987]。

三正丁胺 [102-82-9] *M* 185.4, *b* 68℃/3mmHg, 120℃/44mmHg, *d* 0.7788, *n* 1.4294, *pK*²⁵ 9.93。本品在减压下, 加入钠进行精馏来纯化。Pegolotti and Young [*J Am Chem Soc* 83 3251 1961] 在蒸汽浴下, 与等量的乙酸酐加热过夜, 胺分层, 然后蒸汽浴上与水加热 2h (水解残留的酸酐), 将溶液冷却, 加入固体 K₂CO₃ 来中和酸至中性, 分离胺层, K₂CO₃ 干燥, 在 44mmHg 压力下蒸馏得到。Davis and Nakshbendi [*J Am Chem Soc* 84 2085 1926] 在 0~5℃, 15% NaOH 溶液中, 用它八分之一质量的苯磺酰氯处理, 该混合物间断性的振荡, 允许到室温。一天之后, 胺层用 NaOH 溶液洗涤, 水洗, KOH 干燥 (该方法处理除掉一级胺和二级胺), 更深一步用 CaH₂ 干燥, 真空下蒸馏而得到。

三正丁胺高氯酸盐 [14999-66-7] *M* 285.5。本品用正己烷重结晶。

三正丁胺硝酸盐 [33850-87-2] *M* 304.5。本品用正己烷和丙酮的混合物 (95:5) 结晶, 用 P_2O_5 干燥。

三正丁胺盐酸盐 [37026-85-0] *M* 308.3, *m* 75.2~75.9℃。本品用乙酸乙酯结晶。

三正十二胺高氯酸盐 [5838-82-4] *M* 622.4。本品用正己烷或丙酮重结晶, 在一放 P_2O_5 的容器中保存。

三正十二胺硝酸盐 [2305-34-2] *M* 585.0。本品用正己烷/丙酮 (95:5) 结晶, 在一放 P_2O_5 的容器中保存。

三正辛胺 [1116-76-3] *M* 353.7, *b* 164~168℃/0.7mmHg, 365~367℃/760mmHg, *d* 0.813, *n* 1.450, pK_{25}^{25} 10.65。将其转化成盐酸盐, 在-30℃下用乙醚重结晶四次 (见下面), 再用碱中和使胺再生得游离胺 [Wilson and Wogman *J Phys Chem* 66 1552 1962]。在1~2mmHg的压力下蒸馏。

三正辛胺高氯酸盐 [2861-99-6] *M* 454.2, *m* >300℃ (dec)。本品用正己烷结晶。

三正辛胺盐酸盐 [1188-95-0] *M* 384.2, *m* 78~79℃, pK 8.35 (在70% EtOH溶液中)。本品用乙醚结晶, 接着正己烷结晶 (见上面) [Burrows et al. *J Chem Soc* 200 1947]。

三棕榈精 (甘油三棕榈酸酯; 甘油三软脂酸酯; 棕榈精) [355-44-2] *M* 807.4, *m* 66.4℃。本品用丙酮、乙醚或乙醇结晶。

1,2,4-三唑 [288-88-0] *M* 69.1, *m* 121℃, 260℃, pK_1^{25} 2.27 (碱), pK_2^{25} 10.26 (酸)。本品用乙醇或水结晶 [Barszcz et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 2025 1986]。

伞花烃 (对异丙基甲苯) [99-87-6] *M* 134.2, *b* 177.1℃, *d* 0.8569, *n* 1.4909, n_D^{25} 1.4885。用冷的浓硫酸洗至不再变色, 再反复用水、10% Na_2CO_3 溶液和水洗, 用 Na_2SO_4 , $CaCl_2$ 或 $MgSO_4$ 干燥, 蒸馏。进一步纯化步骤包括加3% NaOH 蒸馏, 硅胶或活性氧化铝柱渗滤和与硫黄粉预回流数天。用 CaH_2 保存。

伞形酮 (7-羟基香豆素) [93-35-6] *M* 162.2, *m* 225~228℃, pK_{Est} 约 8.0。本品用水结晶。

桑色素 (水合物) (2',3',4',5,7-五羟基黄酮) [480-16-0] *M* 302.2, *m* 289~292℃, pK_1 5.3, pK_2 8.74。将桑色素与十倍于其质量的无水乙醇室温搅拌, 然后过夜使其沉积。过滤, 在加热灯下蒸发到其原体积的十分之一。加入等体积的水, 并过滤沉淀了的桑色素, 用少量的乙醇溶解, 最后用等量的水再次沉淀。过滤沉淀, 用水洗涤并在110℃下干燥1h (产率约2.5%) [Perkins and Kalkwarf *Anal Chem* 28 1989 1956]。用铈和铈络合。

暹罗铬紫 R [4-羟基-3-(2-羟基苯-1-炔基偶氮)苯磺酸] [2092-55-9] $C_{18}H_{12}N_2O_5S$, *M* 367.3, *CI* 15670, λ_{max} 501nm, pK_1^{25} 7.22 (羟基), pK_2^{25} 13.39 (羟基)。将本品用 pH 值为 4 的乙酸钠/乙酸缓冲溶液转化为单钠盐沉淀, 接着用浓盐酸将自由酸从溶液中沉出, 洗涤后, 用乙醇在索氏提取器中提取。蒸发掉乙醇得到酸的沉淀, 再像氯唑青 FF 所描述的那样再将其转为钠盐的形式, 于110℃干燥。本品具有吸湿性 [Coates and Rigg *Trans Faraday Soc* 57 1088 1961]。

L-色氨酸 [73-22-3] *M* 204.3, *m* 278℃, $[\alpha]_D^{20}$ -33.4° (EtOH), $[\alpha]_{546}^{20}$ -36° (*c* 1, H_2O), pK_1^{25} -6.23 (aq H_2SO_4), pK_2^{25} 2.46, pK_3^{25} 9.41, pK_4^{25} 14.82 (NH 酸性, 在 aq NaOH 中)。本品用水/乙醇结晶, 然后用无水乙醚洗涤, 在室温下真空中 P_2O_5 干燥。

色胺 [3-(2-氨基乙基)吲哚] [61-54-1] *M* 160.1, *m* 116℃, pK_1^{25} -6.31 (aq H_2SO_4 , 双质子化), $pK_{Est(2)}$ 约

4.9, pK_3^{25} 16.60 (吡啶的 NH 为酸性)。本品用 * 苯结晶。

色胺盐酸盐 [343-94-2] M 196.7, m 252~253°C。本品用乙醇/水结晶。

色醇 [3-(2-羟乙基)吡啶] [526-55-6] M 161.2, m 59°C, b 174°C/2mmHg。本品用乙醚/石油醚、* 苯、* 苯/石油醚结晶, 其苦味酸盐 m 98~100°C (用 * 苯结晶)。

dl-杀鼠灵 [丙酮苄羟香豆素; 华法林; 4-羟基-3-(3-羧基-1-苯基丁基)-2*H*-1-苯并呋喃-2-酮] [81-81-2] M 308.3, m 161°C。本品用甲醇结晶, 其乙酸盐 m 182~183°C 和 2,4-硝基苯胺 m 215~216°C, 本品是非常有效的抗血凝性杀鼠剂。

鲨肝醇 (1-十八烷基甘油醚) [544-62-7] M 344.6, m 70.5~71°C。用丙酮溶液、EtOH 或石油醚 (b 40~60°C) 结晶。

山梨醇 [50-70-4] $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, M 182.2, m 89~93°C (0.5 水), 110~111°C (无水), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -1.8^\circ$ (c 10, 水中), pK^{60} 13.00。本品用乙醇/水 (1:1) 结晶几次得到 0.5 水合山梨醇晶体, 再通过熔融干燥, 储存在内含硫酸镁的干燥器中。

山梨酸 (2,4-己二烯酸) [110-44-1] $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, M 112.1, m 134°C, pK^{25} 4.76。本品用水结晶纯化。

山萘酰肼 (二十二碳酰肼) [21132-76-3] M 359.0, m 40°C。若 IR 光谱显示有 OH 吸收带, 应将其溶于草酰肼的 * 苯溶液中, 于 35°C 温热 24h (避湿), 蒸除溶剂后于 10^{-5} mmHg 真空蒸馏。产品溶于 * 苯和乙醚, 对湿气敏感, 催泪 [J Chem Soc 1001 1937; J Biol Chem 59 905 1924]。

蛇麻酮 [468-28-0] M 414.6, m 92~94°C。本品用 90% 甲醇结晶。

麝香酮 (4-叔丁基-2,6-二甲基-3,5-二硝基苯乙酮) [81-14-1] M 234.1, m 134~137°C, 137~138°C。本品用甲醇重结晶来纯化 [Fuson et al. J Org Chem 12 587 1947]。

R-(+)-肾上腺素 [51-43-4] M 183.2, m 215°C (分解), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -61^\circ$ (c 5, 0.5mol/L HCl), pK_1^{25} 8.75, pK_2^{25} 9.89, pK_3^{25} 约 13。溶于稀酸水溶液中, 加入稀氨水溶液或碱金属碳酸盐使之沉淀 (肾上腺素在中性碱溶液中易形成氧化物, 若加入少量亚硫酸盐可减弱反应)。

肾上腺素红 (肾上腺色素) [54-06-8] M 179.2, m 125~130°C。用甲醇/甲酸结晶得半水合物, 真空干燥器中保存。

肾上腺(雄)甾酮 (赖希施坦因 G) [382-45-6] M 300.4, m 220~224°C。用乙醇结晶。可于高真空升华。

十八烷基醚 [6297-03-6] M 523.0, m 59.4°C。将该物质真空蒸馏之后用甲醇/苯结晶。

十八烷基三甲基溴化铵 [1120-02-1] M 392.5, m 250°C (dec)。见第 569 页。

十八酰正辛胺 [32580-92-0] M 413.7, m 56~57°C。与十六酰正辛胺的提纯方法一样。

1-十二醇 (月桂醇) [112-53-8] M 186.3, m 24°C, b 91°C/1mmHg, 135°C/10mmHg, 167°C/40mmHg, 213°C/200mmHg, 259°C/760mmHg, d_4^{24} 0.8309 (液体)。用 EtOH 溶液结晶, 用旋绳柱真空蒸馏 [Ford and Marvel Org Synth 10 62 1930]。

1-十二硫醇 [112-55-0] *M* 202.4, *b* 111~112°C/3mmHg, 153~155°C/24mmHg, *d* 0.844, *n* 1.458, pK_{Est} 约 10.8。用 CaO 干燥数天后与 CaO 蒸馏。

十二醚 [4542-57-8] *M* 354.6, *m* 33°C。真空蒸馏, 然后用 MeOH/* 苯结晶。

十二酸甲酯 [111-82-0] *M* 214.4, *m* 5°C, *b* 141°C/15mmHg, *d* 0.870, n^{20} 1.4199。本品使用前通过氧化铝提纯。

十二烷基丙酸铵 [17448-65-6] *M* 259.4, *m* 55~56°C。用己醇/石油醚 (*b* 60~80°C) 重结晶。

十二烷基丁酸铵 [17615-97-3] *M* 273.4, *m* 39~40°C, pK^{25} 10.63 (游离碱)。用正己烷重结晶。

十二烷基二甲基氧化胺 [1643-20-5] *M* 229.4, *m* 102°C。用丙酮或乙酸乙酯结晶 [Bunton et al. *J Org Chem* 52 3832 1987]。

1-十二烷基氯化吡啶 [104-74-5] *M* 301.9, *m* 68~70°C。用丙酮(活性炭)反复结晶纯化; 用 EtOH 重结晶 2 次 [Chu and Thomas *J Am Chem Soc* 108 6270 1986]。

十二烷基三甲基氯化铵 [112-00-5] *M* 263.9, *m* 246°C (分解)。溶于 MeOH 中, 用活性炭处理, 过滤, 真空干燥 [Waldenburg *J Phys Chem* 88 1655 1984], 或用 10% EtOH 的丙酮溶液重结晶数次。亦可用 EtOH/乙醚或 MeOH 反复结晶 [Cella et al. *J Am Chem Soc* 74 2062 1952]。

十二烷基三甲基溴化铵 [1119 94 4] *M* 308.4, *m* 246°C (分解)。用丙酮反复结晶纯化。用乙醚洗, 于 60°C 真空炉中干燥 [Dearden and Wooley *J Phys Chem* 91 2404 1987]。

十六碳酰胺 [629-54-9] *M* 255.4, *m* 106~107°C, *b* 235~236°C/12mmHg。用不含噻吩的*苯结晶, P_2O_5 真空干燥。

十六烷(鲸蜡烷) [544-76-3] *M* 226.5, *m* 18.2°C, *b* 105°C/0.1mmHg, *d* 0.773, *n* 1.4345, n^{25} 1.4325。本品先过硅胶柱, 再在 Pyrex 螺环境充柱中真空蒸馏。用硅胶贮存, 用丙酮结晶, 用部分冷却的方法逐步结晶。

十六烷-1,14-二酸 [505-54-4] *M* 286.4, *m* 126°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 4.5, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 5.5。本品用乙醇、乙酸乙酯或*苯结晶。

十六烷基氯化铵 [1602-97-7] *M* 278.0, *m* 178°C。用 MeOH 结晶。

十六烷基醚 [4113-12-6] *M* 466.9, *m* 54°C。真空蒸馏, 再用 MeOH/* 苯结晶数次。

十六烷基三甲基氯化铵 [112-02-7] *M* 320.0。用丙酮/乙醚混合溶剂、EtOH/乙醚或 MeOH 结晶 [Moss et al. *J Am Chem Soc* 109 4363 1987]。

十六烷基三甲基溴化铵(西曲溴铵; CTAB) [57-09-0] *M* 364.5, *m* 227~235°C (分解)。用石油醚提取 2 次后用 EtOH, EtOH/* 苯或丙酮结晶, 与无水乙醚振摇, 过滤, 溶于少量热 MeOH 中, 冰箱中冷却后, 室温下滤出沉淀, 再溶于 MeOH 中, 加入无水乙醚, 温热后得清澈溶液, 冷却、滤出晶体物质 [Dearden and Wooley *J Phys Chem* 91 2404 1987; Hakemi et al. *J Am Chem Soc* 91 120 1987]。

十六(烷)酸(棕榈酸) [57-10-3] *M* 256.4, *m* 62~63°C, *b* 215°C/15mmHg, pK^{25} 6.46 (50% aq EtOH),

5.0 (H₂O)。本品用己烷慢慢(过夜)重结晶。少许样品也可以用丙酮、乙醇或乙酸乙酯结晶。晶体在空气中挥发掉溶剂,或者在一真空管线中干燥 [Iwahashi et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* **81** 973 1985; pK_s; White *J Am Chem Soc* **72** 1858 1950]。

十六酰正辛胺 [88020-97-7] *M* 385.7, *m* 52~53℃。将该物质从正己烷或乙酸乙酯中多次重结晶提纯。得到的固体用冷的无水乙醚洗涤,然后用五氧化二磷真空干燥。

十七酸(珍珠酸) [506-12-7] *M* 270.5, *m* 60~61℃, *b* 227℃/100mmHg, p*K_{Ext}* 约 4.9。本品用甲醇或石油醚结晶。

1-十七烷醇 [1454 85 9] *M* 256.5, *m* 54℃。本品用丙酮结晶。

十氢化萘(萘烷,同分异构混合物) [91-17-8] *M* 138.2, *b* 191.7℃, *d* 0.886, *n* 1.476。与浓硫酸搅拌数小时,分离出有机层,依次用水、饱和 Na₂CO₃ 溶液和水洗, CaSO₄ 或 CaH₂ 干燥(或用 Na 进一步干燥),过滤,减压蒸馏(*b* 63~70℃/10mmHg)。亦可反复通过于 200~250℃预活化的长硅胶柱纯化,再与 LiAlH₄ 蒸馏,于 N₂ 气氛下保存。可用 4A 分子筛为干燥剂。用硅胶干燥可除去水和其他极性物质。

十三酸 [638-53-9] *M* 214.4, *m* 41.8℃, 44.5~45.5℃(几种构型), *b* 199~200℃/24mmHg, p*K_{Ext}* 约 5.0。本品用丙酮结晶。

7-十三烷酮 [462-18-0] *M* 198.4, *m* 33℃, *b* 255℃/766mmHg。本品用乙醇结晶。

1-十四醇 [112-72-1] C₁₄H₃₀O, *M* 214.4, *m* 39~39.5℃, *b* 160℃/10mmHg, 170~173/20mmHg。本品用乙醇水溶液结晶,通过分步熔融纯化。

十四醚(双十四醚) [5412-98-6] C₂₈H₆₀O, *M* 410.7。本品通过真空蒸馏,再反复用甲醇/*苯结晶纯化。

十四酸甲酯(豆蔻酸甲酯) [124-10-7] *M* 382.7, *m* 18.5℃, *b* 155~157℃/7mmHg。使用前通过氧化铝柱。

十四烷 [629-59-4] C₁₄H₃₀, *M* 198.4, *m* 6℃, *b* 122℃/10mmHg, 252~254℃, *d* 0.763, *n* 1.429。将本品依次用 4mol/L 的硫酸及水洗涤后,用硫酸镁干燥,然后多次减压蒸馏纯化 [Poe et al. *J Am Chem Soc* **108** 5459 1986]。

十四烷基三甲基溴化铵 [1119-97-7] C₁₇H₃₅NBr, *M* 336.4, *m* 244~249℃。本品用丙酮或丙酮/甲醇(>5%)的混合溶剂结晶。所得的晶体用乙醚洗涤,于 60℃真空炉里干燥 [Dearden and Wooley *J Phys Chem* **91** 2404 1987]。

十四酰正辛胺 [17463-35-3] *M* 358.6, *m* 46~48℃。与十六酰正辛胺的提纯方法一样。

十五氟代辛酸 [335-67-1] C₈HO₂F₁₅, *M* 414.1, *m* 54.9~55.6℃, *b* 189℃/736mmHg, p*K_{Ext}*<0。本品在四氯化碳和甲苯中重结晶纯化,可以被蒸馏。在水中形成胶束,在水中的溶解度是 1% [Bennett and Zisman *J Phys Chem* **63** 1911 1959; IR; Bro and Sperati *J Polym Sci* **38** 289 1959]。

十五酸 [1002-84-2] C₁₅H₃₀O₂, *M* 242.4, *m* 51~53℃, 80℃, *b* 158℃/1mmHg, 257℃/760mmHg, *d* (*d*₄₀) 0.8424, p*K_{Ext}* 约 5.0。本品用乙醚结晶后蒸馏纯化。本品极易吸湿。参见棕榈酸的纯化。

1-十一醇 [112-42-5] *M* 172.3, *m* 16.5℃。本品通过其熔融盐重复结晶或在真空下蒸馏来纯化。

10-十一烯酸 [112-38-9] M 184.3, m 25~25.5°C, b 131°C/1mmHg, 168°C/15mmHg, pK_{Est} 约 5.0。本品通过其熔融盐重复结晶或在真空中蒸馏来纯化。

石苋萆萆醌 (2-甲基-5-羟基-1,4-萆萆醌) [481-42-5] $C_{11}H_8O_3$, M 188.1, m 78~79°C, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 9.5, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 11.0。本品用乙醇水溶液结晶, 真空升华纯化。可水蒸气蒸馏。

石胆酸 [434-13-9] M 376.6, m 184~186°C, $[\alpha]_D^{25} + 35^\circ$ (c 1, EtOH), pK_{Est} 约 4.8。本品用乙醇或乙酸结晶。

石蜡 (固体) 在氢氧化钠存在的条件下将其熔化, 用水洗至不含碱为止。每洗一次将其固化一次。最后将 5g 石蜡水浴加热融化后, 加入 100mL 沸水并摇晃 20~30min, 分步结晶即可得到纯品。

石蜡 (油状) [8012-95-1] d 0.800, n 1.482。将本品用发烟硫酸处理, 用水洗后再用稀的氢氧化钠洗一遍, 然后再用活化分子筛过滤得到纯品。

石蕊素 B [1395-18-2] M 约 3300, $m > 250^\circ\text{C}$ (分解)。用水结晶得暗蓝紫色鳞片状晶体, 或用水沉淀 (边加入 EtOH) 得红色粉末。作为指示剂: pH 4.5 时红色, 8.3 时蓝色。

石蒜碱 [476-28-8] M 552.9, m 275~280°C (dec), $[\alpha]_D^{20} - 130^\circ$ (c 0.16, EtOH)。本品用乙醇结晶。

石油醚 [8032-32-4] b 35~60°C, d 0.640, n 1.363。本品的纯化是先用浓硫酸摇晃几次后, 再用 10% 硫酸及浓高锰酸钾溶液洗涤除去不饱和烃及芳香族杂质至高锰酸钾的颜色不变, 接着用水, 碳酸钠水溶液洗涤, 再用水洗一次, 用氯化钙或硫酸钠干燥蒸馏。若想进一步干燥, 可用氯化钙或钠丝干燥。将其通过活性氧化铝柱子或用氯化钙或钠处理以除去过氧化物。不能用高锰酸钾除去的含羰基杂质的除去参见正庚烷的纯化方法。这些方法适用于各种馏分石油醚的纯化。快速纯化法: 将石油醚通过氧化铝柱子, 再分馏, 收集想要的馏分。

石油醚 (Skellysolve F) b 30~60°C。

石油醚 (Skellysolve G) b 40~75°C。

视黄醛 (维生素 A 醛, $C_{20}H_{28}O$), **视黄酸 (维生素 A 酸, $C_{20}H_{28}O_2$)**, **视黄醇 (维生素 A 醇, $C_{20}H_{30}O$)** 参见第 6 章的条目。

收斂酸 (2,4,6-三硝基间苯二酚) [82-71-3] $C_6H_3N_3O_8$, M 245.1, m 177~178°C, 179~180°C, pK_1^{25} 0.06 (1.74), pK_2^{25} 4.23 (4.86)。本品用乙酸乙酯或含有盐酸的水结晶。本品迅速加热会强烈爆炸。

叔丁胺 [75-64-9] M 73.1, b 42°C, d 0.696, pK 10.68。用 KOH 或 $LiAlH_4$ 干燥。与 CaH_2 或 BaO 蒸馏。

叔丁醇 [75-65-0] M 74.1, m 23~25°C, 25.7°C, b 28.3°C/60mmHg, 43.3°C/123.8mmHg, 61.8°C/315mmHg, 72.5°C/507mmHg, 82.45°C/760mmHg, d_4^{20} 0.7858, n_D^{20} 1.3878。工业上通过 2-甲基丙烯在稀硫酸中进行水合反应合成。用 CaO 、 K_2CO_3 、 $CaSO_4$ 或 $MgSO_4$ 干燥, 过滤、分馏。通过与碘活化的镁或少许 Ca 、 Na 或 K 于 N_2 气氛下回流并蒸馏进一步干燥。通过 4A 分子筛柱也是一种有效的干燥方法。因此, 也可与邻苯二甲酸叔丁酯或琥珀酸叔丁酯回流 (方法见乙醇条目)。其他方法包括与过量叔丁醇铝回流, 或与 CaH_2 放置, 按需蒸馏。进一步纯化通过部分冷冻法分离结晶实现, 小心注意避免湿气。含有大量水的叔丁醇样品可加入 * 苯来干燥, 以使水作为共沸混合物的第三组分被蒸出, b 67.3°C。用前将干燥的预纯化 N_2 于 40~50°C 鼓泡数小时, 可除去干燥叔丁醇中痕量的异丁烯。产品可与许多化合物形成共沸混合物。还可用于与 CaH_2 蒸馏, 馏出物进入 Linde 4A 分子筛 (用前于 350°C 活化 24h) 的方法进行纯化 [Jaeger et al.]

Am Chem Soc 101 717 1979]。

快速纯化方法：用 CaH_2 干燥 (50g/L)，蒸馏，用 3A 分子筛干燥。

4-叔丁基杯[4]芳烃 [60705-62-6] *M* 648.9, *m* >300°C (分解), 380°C (分解), 344~346°C。用 CHCl_3 结晶得大的溶剂化棱柱晶体 (*m* 380°C 分解)，风干粉化；四乙酸盐用 Ac_2O 结晶得无色棱柱晶体，*m* 332~333°C 分解。用 CCl_4 或氯苯+EtOH 结晶 (*m* >300°C)，四乙酸盐用 CHCl_3 +EtOH 结晶，*m* >290°C 分解。用甲苯结晶得白色片状晶体，*m* 344~346°C (330~332°C)；其四乙酸盐用 HAc 结晶，*m* 383~386°C (于 330~340°C 软化，亦有 *m* 283~286°C)，但与 Ac_2O -NaAc 乙酰化反应得三乙酸盐，用 HAc 重结晶，得含 1 分子 HAc 的晶体 *m* 278~281°C。将 100mg 4-叔丁基杯[4]芳烃产品与 10mol/L KOH (0.4mL) 在 4mL 二甲苯中煮沸 4h，产品无变化 [*Br J Pharmacol* 10 73 1955; *Monatsh Chem* 109 767 1978; *J Am Chem Soc* 103 3782 1981; 亦可见 J Vicens and V Böhner Eds, *Calixarenes*, Kluwer Academic Publ., Boston, 1991]。

4-叔丁基杯[6]芳烃 [78092-53-2] *M* 972.3, *m* >300°C, 380~381°C。由制备杯[8]芳烃的母液用 CHCl_3 或 CHCl_3 -MeOH 重结晶得白色固体。其六乙酸盐 (Ac_2O - H_2SO_4) 用 CHCl_3 -MeOH 结晶，*m* 360~362°C (分解)， $(\text{SiMe}_3)_6$ 衍生物用 CHCl_3 -MeOH 结晶，*m* 410~412°C。在 KOH-二甲苯中的稳定性与 4-叔丁基杯[4]芳烃相同 [*J Am Chem Soc* 103 3782 1981; 亦可见 J Vicens and V Böhner Eds, *Calixarenes*, Kluwer Academic Publ., Boston, 1991]。

4-叔丁基杯[8]芳烃 [68971-82-4] *M* 1297.8, *m* 411~412°C。用 CHCl_3 重结晶得针状纤细无色闪光晶体。于 400~401°C 和 411~412°C 温度区间急剧熔融，这主要取决于样品。其对痕量金属离子敏感。TLC 纯化 (硅胶厚度 250μm)，用 CHCl_3 -己烷 (3:4) 洗提，*R_f* 0.75。其八乙酸盐的制备：8g 产品于 Ac_2O (50mL) 中与 2 滴浓硫酸回流 2h，冷却，分离无色沉淀，用 Ac_2O (1.2g 48%) 重结晶，*m* 353~354°C。 $(\text{SiMe}_3)_8$ 的制备：0.65g 4-叔丁基杯[8]芳烃与过量六甲基二硅氮烷 (1mL) 和三甲基氯硅烷 (0.5mL)，在 4mL 吡啶中于 N_2 气氛下回流 2h，冷却，蒸除吡啶，用 MeOH 磨碎胶状残余物，硅胶柱色谱法纯化，己烷- CHCl_3 洗提，得 0.5g (61%) (TLC 检测为一个样品斑点)。用己烷- Me_2CO 结晶得无色针状晶体，*m* 358~360°C [*J Am Chem Soc* 103 3782 1981; *J Org Chem* 43 4905 1978, 44 3962 1979; *J Chem Soc, Chem Commun* 533 1981; 亦可见 J Vicens and V Böhner Eds, *Calixarenes*, Kluwer Academic Publ., Boston, 1991]。

叔丁基苯 [98-06-6] *M* 134.2, *b* 169.1°C, *d* 0.867, *n* 1.493, *n_D²⁵* 1.490。用冷的浓硫酸洗，直至加入的酸洗后不再变色，再用 10% NaOH 溶液洗，然后用蒸馏水洗至中性， CaSO_4 干燥，用玻璃螺旋柱蒸馏，取中馏分。

4-叔丁基苯胺 [769-92-6] *M* 149.2, *m* 14.5~15°C, 15~16°C, *b* 98.5~99°C/3mmHg, 122°C/20mmHg, *d₄²⁰* 0.945, *n_D²⁰* 1.538, *pK₂₅* 4.95。分离出硫酸盐，然后用 10% NaOH 溶液释放游离碱，溶液分层，用固体 KOH 干燥，与 Zn 粉真空蒸馏 2 次，保存于棕色容器中。其 *pK₂₅* 值为 4.95 (H_2O)，4.62 (50% EtOH 溶液) [*J Am Chem Soc* 76 2349 1954]。其酰胺 *m* 171.5~172.3°C，盐酸盐 *m* 270~274°C [*J Chem Soc* 680 1952; *J Am Chem Soc* 76 6179 1954]。

N-叔丁基- α -苯基硝酮 [3376-24-7] *M* 177.2, *m* 73~74°C。用己烷结晶。

4-叔丁基苯甲酰氯 [1710-98-1] *M* 196.7, *b* 135°C/10mmHg, 149.9~150.5°C/14mmHg, 266~268°C (分解), *d₄²⁰* 1.082, *n_D²⁰* 1.536。真空蒸馏。若 IR 光谱显示有 OH 吸收，则用二氯亚砷或草酰氯在约 50°C 处理 30min，蒸除溶剂后用短柱真空分馏。强烈催泪，于通风效果好的通风橱中操作 [*Bull Chem Soc Jpn* 32 960 1959; *J Am Chem Soc* 72 5433 1950]。

4-叔丁基吡啶 [3078-81-2] *M* 135.2, *f* -44.4°C, *b* 194~197°C/760mmHg, 197°C/765mmHg, *d₄²⁰* 0.923, *n_D²⁰* 1.495, *pK₂₅* 5.82。用固体 KOH 干燥，于干燥 N_2 气氛下用高效柱分馏纯化。其苦味酸盐 *m* 153.9~154°C，盐酸盐 *m* 151.7~154.8°C (丙酮结晶) [*J Am Chem Soc* 73 3308, 3310 1951; IR; *J Am Chem Soc* 100 214 1978; *J Chem Soc* 4454 1960]。

叔丁基丙二酸二乙酯 [759-24-0] M 216.3, b 40~42°C/0.03mmHg, 102~104°C/11mmHg, 109.5~110.5°C/17mmHg, 205~210°C/760mmHg, d_4^{20} 0.980, n_D^{20} 1.425。溶于 Et_2O 中, 用 NaHCO_3 溶液和水洗, MgSO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂后残余物蒸馏。通过水解成酸来识别 (产物), 并决定中和当量 (理论值 80.0)。酸的 m 155~157°C (起泡) [Hauser, Abramovitch and Adams *J Am Chem Soc* 64 2715 1942; Bush and Beauchamp *J Am Chem Soc* 75 2949 1953]。

叔丁基碘 [558-17-8] M 184.0, b 100°C (分解), d 1.544。真空蒸馏所得物在 -5°C 保存可几星期保持无色。更普遍的处理见 [Boggs, Thompson and Crain *J Phys Chem* 61 625 1957]。用 NaHCO_3 溶液洗以除去游离碘, 用 Na_2SO_3 于 0°C 干燥 1h, 将液体 4 或 5 次连续部分冷冻纯化, 得无色物质, -78°C 保存。

2-叔丁基对苯二酚 [1948-33-0] M 166.2, m 125~127°C, 127~128°C, 129°C, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 10.5, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 11.6。用水或 MeOH 重结晶, 于 70°C 真空干燥。存于深色容器中 [Angew Chem 69 699 1957]。

2-叔丁基蒽 [13719-97-6] M 234.3, m 148~149°C。用 EtOH 重结晶, 最后用 TLC 纯化。

4-叔丁基环己酮 [98-53-3] M 154.3, m 49~50°C。用戊烷结晶。

2-叔丁基-4-甲氧基苯酚 (3-叔丁基-4-羟基苯甲醚) [121 00 6] M 180.3, m 64.1°C, pK_{Est} 约 10.8。真空分馏, 其 CHCl_3 溶液通过氧化铝, 洗出液蒸除溶剂, 用石油醚重结晶。

4-叔丁基邻苯二酚 [98-29-3] M 166.22, m 47~48°C, 55~56°C, 75°C, b 265°C/760mmHg, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 9.5, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 13.0。真空蒸馏, 用戊烷或石油醚 (或 * 苯) 重结晶。

叔丁基氯 [507-20-0] M 92.6, f -24.6°C, b 50.4°C, d 0.851, n 1.38564。用其他卤代烷的一般纯化方法纯化会导致分解。用前与少量氯气进行感光氯化反应可除去部分杂质。液体可用冰水洗, CaCl_2 或 $\text{CaCl}_2 + \text{CaO}$ 干燥, 分馏。可用部分冷冻法反复分离结晶进一步纯化。

6-叔丁基-1-氯-2-萘酚 [525-27-9] M 232.7, m 76°C, b 185°C/15mmHg, pK_{Est} 约 8.0。用石油醚结晶。

N -叔丁基脲 [1118-12-3] M 116.2, m 182°C, 185°C (分解)。可能杂质为 N,N' -二叔丁基脲, 其在水中极难溶。用热水重结晶, 滤除不溶物质后搅拌冷却至 0~-5°C。室温下用 KOH 或 H_2SO_4 真空干燥。若干燥温度过高会缓慢升华。用 EtOH 重结晶得白色针状晶体, 用 95% EtOH 溶液则结晶得片状。接近熔点范围时浴温应快速升高, 因 760mmHg 时高于 100°C 脲会缓慢升华 [Org Synth Coll Vol III 151 1955]。

叔丁基氰 (三甲基乙腈) [630-18-2] M 83.1, m 16~18°C, d 0.765, b 104~106°C。用 2 步真空蒸馏纯化, 冷冻-抽吸-解冻法除气。于 0°C 真空保存。有毒, 通风橱中操作。

叔丁基溴化铵 [60469-70-7] M 154.1, m >250°C (分解)。用绝对 EtOH 重结晶数次, 于 105°C 彻底干燥。

叔丁基乙酰氯 (3,3-二甲基丁酰氯) [7065-46-5] M 134.6, b 68~71°C/100mmHg, 81°C/180mmHg, 128~132°C/760mmHg, d_4^{20} 0.964, n_D^{20} 1.423。真空蒸馏。若 IR 光谱显示有 OH 吸收, 则用二氯亚砷或草酰氯于约 50°C 处理 30min, 蒸除溶剂, 用短柱分馏。强烈催泪, 于通风良好的通风橱中操作 [J Am Chem Soc 72 222 1950; J Org Chem 22 1551 1957]。

叔丁基异氰 [7188-38-7] M 83.1, b 91~92°C/730mmHg, 90°C/758mmHg, d^{20} 0.735。溶于石油醚 (b 40~60°C) 中, 用水洗, Na_2SO_4 干燥, 低真空除乙醚, 常压下用带有真空套的维氏柱蒸馏, IR: ν 2134 cm^{-1} [Chem Ber 93 239 1960]。

2-叔丁氧羰氧亚氨基苯乙腈 (叔丁基苯乙腈脒碳酸酯) [58632-95-4] M 246.3, m 87~89℃。用 90% MeOH 溶液将 (产品) 固体粉碎, 过滤, 用 90% MeOH 溶液洗, 真空干燥。用 MeOH 重结晶得针状或片状晶体, 但应用温热 MeOH, 冷却结晶, 不可煮沸因其缓慢分解。IR: ν 1785 (C=O) cm^{-1} , NMR (CDCl_3) 通常出现 2 个叔丁基单峰 (顺、反异构体)。用棕色瓶保存于冰箱中。室温下放出 CO_2 (塞好的瓶子可能会爆炸!), 但可用硅胶保存, 可延长其有效期至一年以上 [Itoh et al. *Org Synth* 59 95 1980]。

叔戊醇 [75-85-4] M 88.2, b 102.3℃, d^{15} 0.8135, n 1.4058。与无水 K_2CO_3 、 CaH_2 、 CaO 或 Na 回流反应, 分馏。近乎干燥的醇可通过与碘活化的 Mg 回流进一步干燥, 如乙醇条目所述。可用分离结晶、区域提纯或制备气相色谱法进一步纯化。

叔戊基氯 [594-36-5] M 106.6, b 86℃, d 0.866。采用纯化其他烷基氯的常用方法会导致分解。在亮光下与少量氯气进行氯化反应可除去不饱和物质, 然后蒸馏 [Chien and Willard *J Am Chem Soc* 75 6160 1953]。

4-叔辛基苯酚 [140-66-9] M 206.3, m 85~86℃, b 166℃/20mmHg, pK_{a} 约 10.4。本品用正己烷结晶。

L- α -鼠李糖 (一水) [10030-85-0 (H_2O); 3615-41-6 (无水)] $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, M 182.2, m 105℃, 旋光度 ($[\alpha]_{\text{D}}^{25}$) +9.1° (c 5, 水中)。本品用水或乙醇结晶纯化。

鼠李亭 (鼠李糖; 栎精-7-甲基醚; 3,3',4',5-四羟基-7-甲氧基黄酮) [90-19-7] $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$, M 316.3, m > 300℃ (分解), 几个酚的 pK_{a} 在 7~10.5 之间。本品用乙醇结晶。

薯蓣皂素 (薯蓣皂苷元) [512-04-9] M 294.5, m 204~207℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -129° (Me_2CO)。用丙酮结晶。

双阿脲 (双四氧嘧啶) [76-24-4] M 286.2, m 253~255℃ (分解) (225℃ 时为黄色)。用水或乙醇结晶, 氮气气氛下保存。在空气中变为红色。

双丙烯酰胺 (N,N' -亚甲基双丙烯酰胺) [110-26-9] M 154.2, m > 300℃。用 MeOH 重结晶 (100g 溶于 500mL 沸腾 MeOH 中), 用温热漏斗过滤 (非抽滤), 可在室温下保持 (一段时间), 再于 -15℃ 放置过夜, 用冷漏斗抽滤, 收集晶体用冷 MeOH 洗, 晶体于温热的烘箱中烘干。有毒。

双(2-丁氧基乙基)醚 (二乙二醇二丁醚) [112-73-2] M 218.3, b 215~130℃/0.1mmHg, d 0.883, n 1.424。缓慢通过活性氧化铝柱以除去过氧化物。洗出物与 Na_2CO_3 溶液振摇以除去残留的酸性杂质, 水洗, 与 CaCl_2 保存于深色瓶中 [Tuck *J Chem Soc* 3202 1957]。

双(2,4-二硝基苯基)乙酸乙酯 [5833-18-1] M 358.3, m 150~153℃。用甲苯结晶得浅黄色晶体。

双甘氨酸 [556-50-3] M 132.1, m 260~262℃ (dec), $\text{pK}_{\text{a}}^{20}$ 8.40, $\text{pK}_{\text{a}}^{30}$ 8.04。本品用 50% 乙醇水溶液或用水在 50~60℃ 下加乙醇结晶, 在 110° 下干燥。

双甘氨酸盐酸盐 [13059-60-4] M 168.6, m 215~220℃, 235~236℃, 260~262℃, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 3.12, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 8.17。本品用 95% 乙醇结晶。

双胍 [56-03-1] M 101.1, m 130℃, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 3.1, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 12.8。用 EtOH 结晶。

双环己烷 (环己基环己烷) [92-51-3] M 166.3, m 238℃ (顺-顺), 217~219℃ (反-反)。依次与 KMnO_4 溶液和浓硫酸反复振摇, 水洗, 先用 CaCl_2 再用 Na 干燥后蒸馏 [Mackenzie *J Am Chem Soc* 77 2214 1955]。

双环 [3.2.1] 辛烷 [6221-55-2] M 110.2, m 141℃。用区域熔融法纯化。

双甲酮 (5,5-二甲基-1,3-环己二酮) [126-81-8] M 140.2, m 148~149°C, pK^{25} 5.27。用丙酮 (约 8mL/g), 水或 EtOH 溶液结晶。空气中干燥。

双降胆烷酸 (20-孕烷羧酸) [28393-20-6] M 332.5, m 214°C (α 型), 242°C (β 型), 210~211°C (γ 型), 184°C (δ 型), 181°C (ϵ 型), pK_{Est} 约 5.0。用 EtOH 结晶 (α 型), 或用冰醋酸结晶 (所有型)。

双金刚烷 [2292-79-7] M 188.3, m 234~235°C。用 MeOH 或戊烷反复结晶纯化。亦可将之溶于 CH_2Cl_2 中, 用 5%NaOH 溶液和水洗, $MgSO_4$ 干燥。浓缩溶液至很小体积, 加入等重的氧化铝, 蒸除溶剂。余物通过活性氧化铝柱 (约产品重量的 4 倍), 石油醚 (b 40~60°C) 洗提。8 次升华和 20 次区域提纯所得物质 m 251°C (示差分析其纯度为 99.99%) [Tetrahedron Lett 3877 1970; J Chem Soc (C) 2691 1972]。

双氯酚 [2,2'-亚甲基双(4-氯苯酚)] [97-23-4] M 269.1, b 177~178°C, pK_{Est} 约 9.7。用甲苯结晶。

双羟萘酸 [萘酸; 4,4'-亚甲基双(3-羟基-2-萘甲酸)] [130-85-8] M 388.4, m 295°C, >300°C, $pK_{Est(1)}$ 约 2.2, $pK_{Est(2)}$ 约 13.2。用稀吡啶结晶所得晶体于 280°C 分解 (不熔融)。在水、EtOH、 Et_2O 、* 苯、 CH_3CO_2H 中几乎不溶, 微溶于 $CHCl_3$, 但溶于硝基苯, 吡啶和碱 [Barber and Gaimster J Appl Chem (London) 2 565 1952]。用于制备有机碱的盐。

双氢速甾醇 [67-96-9] M 398.7, m 125~127°C, $[\alpha]_D^{20} + 97^\circ$ ($CHCl_3$)。用 90% MeOH 结晶。

双(三氟乙酰)胺 [407-24-9] M 209.1, m 85°C, b 135~136°C/744mmHg, 141°C/760mmHg。主要杂质为三氟乙酸。加入三氟乙酸酐回流 2h, 用 Vigreux 柱于常压分馏 [J Chromatogr 78 273 1973]。

双(三氟乙酰氧基)碘代苯 [2712-78-9] M 430.0, m 112~114°C (分解), 120~121°C, 124~126°C。用温热三氟乙酸结晶, NaOH 粒干燥。丙酮/石油醚重结晶。其熔点取决于加热速率 [Synthesis 415 1975]。

双十八烷基二甲基氯化铵 [3700 67 2] M 630.9, m 161~163°C。先用丙酮, 再用 MeOH 结晶 [Lukac J Am Chem Soc 106 4387 1984]。亦可通过氧化铝柱色谱纯化: 用 * 苯洗, 丙酮洗脱, 蒸除溶剂后用 MeCN 结晶 [Swain and Kreevoy J Am Chem Soc 77 1126 1955]。

双十二烷胺 [3007-31-6] M 353.7, m 51.8°C, pK^{25} 11.00。在 N_2 气氛下用 EtOH/* 苯结晶。

双十二烷基二甲基氯化铵 [3282-73-3] M 463.6, m 157~162°C。用丙酮、丙酮/乙醚重结晶, 再用乙酸乙酯重结晶, 用乙醚洗后于 60°C 真空炉中干燥 [Chen et al. J Phys Chem 88 1631 1984; Rupert et al. J Am Chem Soc 107 2628 1985; Halpern et al. J Am Chem Soc 108 3920 1986; Allen et al. J Phys Chem 91 2320 1987]。

双烯雌酚 [4,4'-(二亚乙基亚乙基)二苯酚; 己二烯雌酚] [84-17-3] M 266.3, m 227~228°C, 231~233°C, pK_{Est} 约 9.8。用 EtOH 或稀 EtOH 结晶, 于 130°C/1mmHg 升华。其二乙酯 m 119~120°C (EtOH 结晶) [Hobday and Short J Chem Soc 609 1943]。

双烯酮 [674 82 8] M 84.1, m -7°C, b 66~68°C/90mmHg, d 1.440, n 1.4376, n^{25} 1.4348。碱存在下双烯酮会猛烈聚合。减压蒸馏, 然后用部分冷冻法 (以 1:1 的 $Na_2S_2O_3$ 水溶液为凉浴, 用干冰冷却直至变得湿软, 然后保存于 Dewar 瓶中) 分离结晶。冷冻过程进行缓慢, 完成一半需要约一天。分离出的晶体在 N_2 气氛下保存于冰箱中。见 Ketene (乙烯酮)。

N,N' -双(2-乙基磺酸基)哌嗪 (PIPES) [5625-37-6] $C_8H_{18}N_2O_6S_2$, M 302.4, $pK_1^{25} < 3$, pK_2^{25} 6.82 (7.82)。本品可用沸水 (最大溶解度是 1g/L) 结晶纯化, 也可参见 ADA [N -(2-乙酰胺)亚胺二乙酸] 的纯化方法。

双乙酰 (丁二酮) [431-03-8] M 86.1, b 88°C, d 0.981, $n_D^{18.5}$ 1.3933。用无水 CaSO_4 、 CaCl_2 或 MgSO_4 干燥, N_2 气氛下真空蒸馏, 取中馏分, 在暗处于干冰温度保存 (以避免聚合)。

双乙酰氧基碘苯 (碘苯二乙酸酯) [3240-34-4] M 322.1, m 163~165°C。纯度检测: 用硫酸, 再用 KI 处理, 释放出的 I_2 用标准硫代硫酸盐测定。可用 5mol/L 乙酸重结晶, 于 CaCl_2 真空干燥器中干燥过夜。晶体表面也许会变淡黄色, 但不影响使用 [Sharefkin and Saltzman *Org Synth Coll Vol V* 600 1973]。

水合萜品 (水合 1,6-萜二醇) [2451-01-6] $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$, M 190.3, m 105.5°C (顺), 156~158°C (反)。本品用水或乙醇结晶纯化。

R -(一)- α -水芹烯 [4221-98-1] M 136.2, b 61°C/11mmHg, 175~176°C/760mmHg, d 0.838, n 1.471。本品采用气相阿匹松柱色谱纯化。

D -(一)-水杨苷 [138-52-3] $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$, M 286.3, m 204~208°C, $[\alpha]_D^{25} -63.5^\circ$ (c 约 3, 水中)。本品用乙醇结晶。

水杨基羟肟酸 [89-73-6] $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$, M 153.1, m 179~180°C (分解), pK_1^{30} 2.15, pK_2^{30} 7.46, pK_3^{30} 9.72。本品用乙酸结晶。

水杨醛 (邻羟基苯甲醛) [90-02-8] $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, M 122.1, b 93°C/25mmHg, 195~197°C/760mmHg, d 1.167, n 1.574, pK^{25} 8.37。在搅拌条件下将水杨醛缓慢倒入 25% 亚硫酸氢钠的 30% 乙醇的溶液中, 得到双亚硫酸盐加合物沉淀, 静置 30min 后, 抽滤, 滤饼用乙醇洗后, 加入 10% 碳酸氢钠水溶液将其分解, 所得的醛用乙醚萃取, 硫酸钠或硫酸镁干燥, 再减压蒸馏纯化。也可以将水杨醛加到热的饱和乙酸铜溶液中, 摇晃后, 置于冰浴中, 得到水杨醛的铜络合物沉淀。过滤, 用乙醇彻底洗涤后再用乙醚洗, 接着用 10% 硫酸将固体分解, 醛萃取至乙醚中, 干燥, 蒸馏纯化。还可以将其反复真空蒸馏, 再通过干燥的 Kieselgel G 柱色谱分离纯化 [Nishiya et al. *J Am Chem Soc* 108 3880 1986]。其乙酰基衍生物的 m 为 38~39°C (从石油醚或乙醇中结晶得到), b 为 142°C/18mmHg, 253°C/atm。

水杨醛肟 [94-67-7] $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, M 137.1, m 57°C, pK_{ES} 约 8.3。本品用氯仿或石油醚 (b 40~60°C) 重结晶。

水杨酸 (邻羟基苯甲酸) [69-72-7] $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, M 138.1, m 157~159°C, 158~160°C, 159.5°C, 159~160°C, 162°C, b 211°C/20mmHg, pK_1^{25} 3.01, pK_2^{25} 13.43 (13.01)。本品可通过水蒸气蒸馏纯化, 也可以用水 (室温时在水中的溶解度为 0.22%, 100°C 时的溶解度为 6.7%), 绝对甲醇或环己烷重结晶纯化, 还可以在 76°C 真空升华纯化。其盐酸盐为针状晶体, m 为 19~19.5°C, b 为 92°C/15mmHg。其酰胺的 m 为 133°C (从水中得到黄色晶体)。其苯胺衍生物的 m 为 135°C (从水中得到棱柱状晶体)。其氯乙酰基衍生物的 m 为 135°C (快速加热再在 118°C 使液体重新固化)。其邻苯酰基衍生物的 m 为 132°C (从乙醇水溶液中得到晶体) [IR; Hales et al. *J Chem Soc* 3145 1954; UV; Bergmann et al. *J Chem Soc* 2351 1950]。

水杨酸苯酯 (萨罗) [118-55-8] $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$, M 214.2, m 41.8~42.6°C, pK_{ES} 约 9.9。本品先熔融部分地结晶, 再用 * 苯结晶。

水杨酸甲酯 (2-羟基安息香酸甲酯) [119-36-8] M 152.2, m -8.6°C, b 79°C/6mmHg, 104~105°C/14mmHg, 223.3°C/760mmHg, d_4^{20} 1.1149, n_D^{20} 1.5380, pK^{25} 10.19。用乙醇稀释, 用饱和的碳酸氢钠溶液 (因为游离酸的存在可能冒泡)、盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 蒸发并蒸馏。它的溶解度是每 1.5L 水中有 1g 水杨酸甲酯。苯甲酰基衍生物的熔点是 92°C (沸点 270~280°C/120mmHg), 3,5-二硝基安息香酸盐的熔点 107.5°C, 3,5-二甲氨基苯甲酰衍生物熔点是 180~181°C [Hallas *J Chem Soc* 5770 1965]。

水杨酸 2-萘酯 [613-78-5] M 264.3, m 95℃, pK_{Est} 约 10.0。本品用乙醇结晶。

水杨酰胺 [65-45-2] $C_7H_7NO_2$, M 137.1, m 142~144℃, pK^{20} 8.37。本品用水或用氯仿多次结晶 [Nishiyama et al. *J Am Chem Soc* 108 3880 1986]。

N-水杨酰苯胺 [87-17-2] $C_{13}H_{11}NO_2$, M 213.2, m 135℃, pK_{Est} 约 8.3。本品用水结晶。

顺萘 {顺-1,2-二苯乙烯} [645-49-8] $C_{14}H_{12}$, M 180.3, b 145℃/12mmHg。本品以己烷作淋洗剂过氧化铝柱子,再减压蒸馏纯化。最后的产品大概包含 0.1% 的反式异构体 [Lewis et al. *J Am Chem Soc* 107 203 1985; Saltiel *J Phys Chem* 91 2755 1987]。

顺-3,4-二氯环丁烯 [2957-95-1] M 123.0, b 70~71℃/55mmHg, 74~76℃/55mmHg, d_4^{20} 1.297, n_D^{20} 1.499。用 36in 白金锭绳柱于 55mmHg 蒸馏,初馏物 b 58~62℃/55mmHg 主要为 1,4-二氯丁二烯。当温度升至 70℃,回流比减至 10:1 时迅速收集产物。应频繁使用日光灯以避免初馏物二氯丁二烯堵塞出口 [Pet-tit and Henery *Org Synth* 50 36 1970]。

顺-1,2-二氯乙烯 [156-59-2] M 96.9, b 60.4℃, d 1.2830, n^{15} 1.44903, n 1.4495。小心蒸馏,然后通过中性活化氧化铝柱纯化。亦可与汞振摇, K_2CO_3 干燥,与 $CaSO_4$ 蒸馏。

顺-4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸 [6217-54-5] M 328.5, m -44.1℃, n_D^{20} 1.5017, pK_{Est} 约 4.6。 $CHCl_3$ 中的溶解度为 5%。由鱼油中用 GLC 纯化 (Ar 为流动相, EGA 为固定相, 电离监测器) [UV; Stoffel and Ahrens *J Lipid Res* 1 139 1959], 通过 (转化为) 酯纯化: 用“连续分子蒸馏器”于 10^{-4} mmHg 和最高温度 110℃ 下将其蒸发“分子”蒸馏,与热表面总接触时间 60s [Farmer and van den Heuvel *J Chem Soc* 427 1938]。其甲酯 b 208~211℃/2mmHg, d_4^{20} 0.9398, n_D^{20} 1.5035。与 Br_2 形成十二溴化物, m 约 240℃ (分解)。酸亦可转化为甲酯,于 96℃ 用三步分子蒸馏法纯化 [Sutton *Chem Ind (London)* 11383 1953], 调整速度使二次蒸馏每次可去除 1/3 的物质。将馏出物 (编号 4) (13g) 于 -70℃ 溶于含 8g KOH 的 100mL EtOH 中,于 30℃ 放置 4h (真空下不时振摇)。加入 100mL 水,用戊烷萃取溶液, HCl 洗, $MgSO_4$ 干燥,过滤,蒸除溶剂后得透明油 (11.5g), m 44.5~44.1℃。在催化加氢反应中吸收 6mol H_2 , 得二十二烷酸 (山嵛酸), m 79.0~79.3℃ (不低于基准试样,见二十二烷酸条目) [Whitcutt *Biochem J* 67 60 1957]。

顺,反-1,4-二甲基环己烷 [589-90-2] M 112.2, b 120℃, d 0.788, n 1.427。与浓硫酸振摇以除去烯烃,然后水洗,干燥,分馏。

顺,反-3-甲基环己醇 [591-23-1] M 114.2, b 69℃/16mmHg, 172℃/760mmHg, d 0.930, n 1.45757, n^{25} 1.45444。用硫酸钠干燥并真空蒸馏。

顺-1,3-环己二醇 [823-18-7] M 116.2, m 86℃。用乙酸乙酯和丙酮结晶。

顺-1,4-环己二醇 [556-58-9] M 116.2, m 102.5℃。用丙酮 (活性炭脱色) 结晶,然后干燥,真空升华。

顺-2-己烯 [7688-21-3] M 84.2, b 68~70℃, d 0.699, n 1.399。纯化方法类似于上面的 1-己烯。

顺-4-甲基-2-戊烯 [691-38-3] M 84.2, m -134.4℃, b 57.7~58.5℃, d 0.672, n 1.388。本品用氢化钙干燥并蒸馏。

顺,内-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐 (羧酸酐, 3 $\alpha\alpha$, 4, 7, 7 $\alpha\alpha$ -四羟基-4 α , 7 α -亚甲基苯并呋喃-1,3-二酮) [129 64-6] M 164.2, m 164.1℃, 164~165℃, 164~167℃, d 1.417。本品用石油醚、己烷或环己烷结晶形成晶体。加水水解形成酸 [Diels and Alder *Justus Liebigs Ann Chem* 460 98 1928; Maitte *Bull Soc Chim Fr* 499

1959]。外式-外式-异构体的熔点是 142~143°C (用 * 苯-石油醚结晶) [Alder and Stein *Justus Liebigs Ann Chem* 504 216 1933]。

顺式-2-丁烯 [590-18-1] *M* 56.1, *b* 2.95~3.05°C/746mmHg。气体用 CaH₂ 干燥。气相色谱纯化。极易燃。

顺式二环己基-18-冠-6 [16069-36-6] *M* 372.5, *m* 47~50°C。通过中性氧化铝色谱柱纯化, 乙醚/己烷洗提 [Inorg Chem 14 3132 1975]。于约 40°C 溶于乙醚, 加入色谱纯 MeCN, 激冷。沉淀出冠醚, 过滤。室温下真空干燥 [Wallace *J Phys Chem* 89 1357 1985]。刺激皮肤。

顺式环癸烯 [935-31-9] *M* 138.3, *m* -3°C, -1°C, *b* 73°C/15mmHg, 90.3°C/33mmHg, 194~195°C/740mmHg, 197~199°C/760mmHg, *d*₄²⁰ 0.8770, *n*_D²⁰ 1.4854。分馏纯化。与 AgNO₃ 形成的复合物用 MeOH 结晶, *m* 167~187°C [Cope et al. *J Am Chem Soc* 77 1628 1955; IR: Blomqvist et al. *J Am Chem Soc* 74 3636 1952; Prelog et al. *Helv Chim Acta* 35 1598 1952]。

顺式环辛烯 [931-88-4] *M* 110.2, *b* 32~34°C/12mmHg, 66.5~67°C/60mmHg, 88°C/141mmHg, 140°C/170mmHg, 143°C/760mmHg, *d*₄²⁰ 0.84843, *n*_D²⁰ 1.4702。用铈绳柱分馏将顺式从反式异构体中分离, 然后用制备气相色谱法 (Dowex 710-Chromosorb W (GLC 柱) 纯化。用前通过一个短氧化铝柱 [Collman et al. *J Am Chem Soc* 108 2588 1986]。亦可通过如下方法纯化: 于干燥氮气保护下的手套箱中与熔融的 NaOH 用 Vigreux 柱蒸馏, 用前通过中性活化氧化铝柱 [Wong et al. *J Am Chem Soc* 109 4328 1987]。或者, 通过(转化为)其 AgNO₃ 盐纯化: 将 40mL 粗品环辛烯与 50% (质量分数) AgNO₃ 溶液 (15mL×2) 于 70~80°C 振摇以除去环辛二烯 (水层)。用 50% AgNO₃ 于 40°C (40mL×2) 反复萃取。每次均分三层, 其中中层含有环辛烯的 AgNO₃ 复合物, 此层冷却至室温结晶。复合物 (2:1) 在 MeOH 中极易溶 (至少 1g/mL), 用 MeOH 冷却至 0°C 时结晶得大的扁平针状晶体。在 CaCl₂ 存在下, 石蜡浸泡, 于低真空中干燥 1 周。*m* 51°C, 暴露于空气中则失去碳氢部分。将其盐蒸馏使顺-环辛烯再生, 收集, 用 CaCl₂ 干燥, 真空蒸馏 [Braude et al. *J Chem Soc* 4711 1957; AgNO₃; Jones *J Chem Soc* 1808 1954; Cope and Estes *J Am Chem Soc* 72 1128 1950]。

顺式肉桂酸 (Z-3-苯基-2-丙烯酸) [102-94-3] *M* 148.2, *m* 68°C (异构体), *pK*²⁵ 3.93。此顺式酸的制备: 催化还原苯丙炔酸, 于约 95°C 高真空蒸馏后得最稳定的异构体 *m* 68°C。用石油醚重结晶得 Liebermann 异肉桂酸, *m* 58°C。将此同分异构酸 (*m* 68°C) 在密封的毛细管中于高于其熔点 20°C 的温度加热 0.5h, 缓慢冷却, 得 Erlenmyer 异肉桂酸, *m* 42°C。更大量此型产品的获得可通过将同分异构酸于 80°C 加热 3h, 冷却后在几周内仍为液体, 但在毛细管中与晶体培植可获得 (熔点) 42°C 的酸。此型产品保存于暗箱内可保持 6 周不变。三种构型具有相同的 *pK* 值和溴化率。亦有不稳定构型 *m* 32°C [Liebermann *Chem Ber* 26 1572 1893; Claisen and Crismer *Justus Liebigs Ann Chem* 218 135 1883; Robinson and James *J Chem Soc* 1453 1933; Berthoud and Urech *Helv Chim Acta* 13 437 1930; McCoy and McCoy *J Org Chem* 33 2354 1968]。

顺式十氢化萘 [493-01-6] *M* 138.2, *f* -43.2°C, *b* 195.7°C, *d* 0.897, *n* 1.48113。可用同分异构混合物的纯化方法纯化。单独的异构体可通过高效分馏分离, 再用部分冷冻法分离结晶。顺式异构体优先与 AlCl₃ 反应, 可将混合物于室温下与限量的 AlCl₃ 搅拌 48h, 过滤、蒸馏, 以使顺式与反式异构体分离。

顺式十氢喹啉 [10343-99-4] *M* 139.2, *b* 207~208°C/708mmHg, *pK*²⁰ 11.29。以顺反混合物形式存在 (*b* 70~73°C/10mmHg, Aldrich, 约 18% 顺式异构体 [2051-28-7]), 但异构体可用铈绳柱 (1~1.5m, E 型) 于常压下分馏, 以每 8~10s 一滴的馏速收集 2mL 馏分。沸点低的馏分凝固, 含有反式异构体 (见下文, *m* 48°C)。高沸点馏分 *b* 207~208°C/708mmHg, 仍为液体, 其中大部分为顺式异构体。将其与 PhCOCl 和 1mol/L NaOH 溶液反应, 得 *N*-苯甲酰衍生物, 用石油醚 (*b* 80~100°C) 重结晶, *m* 96°C。与 20% HCl 溶液回流过夜使其水解, 滤出 PhCO₂H, 滤液用 5mol/L NaOH 溶液碱化, 乙醚萃取, 萃取液用 Na₂SO₄ 干燥, 用干燥 HCl 气饱和, 分离出顺式十氢喹啉盐酸盐 *m* 222~224°C, 用乙醚洗, 于 100°C 干燥; 其 IR (KBr) *ν*_{max} 2900cm⁻¹, 2780cm⁻¹, 2560cm⁻¹, 1580cm⁻¹, 1445cm⁻¹, 1432cm⁻¹, 1403cm⁻¹, 1165cm⁻¹, 1080cm⁻¹, 1036cm⁻¹, 990cm⁻¹, 867cm⁻¹。将盐酸盐溶于 5mol/L NaOH 溶液中, 用乙醚萃取, Na₂SO₄ 干燥, 蒸除

溶剂后余物蒸馏得游离碱；IR（涂膜） $\nu_{\max}$ 2900 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} , 2770 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} , 884 cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3)与反式异构体特征不同 [Armarego *J Chem Soc (C)* 377 1967; Hückel and Stepf *Justus Liebigs Ann Chem* 453 163 1927; Bailey and McElvain *J Am Chem Soc* 52 4013 1930]。

顺式十氢异喹啉 [2744-08-3] *M* 139.2, *b* 97~98 $^{\circ}\text{C}$ /15mmHg, 208~209 $^{\circ}\text{C}$ /730mmHg, pK^{20} 11.32。用饱和苦味酸溶液处理，放置 12h，过滤，用 MeOH 洗以除去更易溶的反式异构体，用 MeOH 重结晶得纯品顺式苦味酸盐 *m* 149~150 $^{\circ}\text{C}$ 。将约 5g 苦味酸盐与 50mL 5mol/L NaOH 溶液和 150mL 乙醚振摇，水层中加入水以溶解不溶的苦味酸钠盐。乙醚萃取液用固体 NaOH 干燥，再与 Al_2O_3 (Merck, 色谱用) 振摇，直至痕量苦味酸的黄色消失（与 5~10mol/L NaOH 溶液反复振摇也无法除去此颜色）。将萃取物浓缩至 50mL，向溶液中通入干燥 HCl，直至白色的顺式盐酸盐晶体分离完毕。用乙醚洗晶体，于 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥，EtOH+EtOAc 重结晶得纯品顺式盐酸盐 *m* 182~183 $^{\circ}\text{C}$ 。(KOH 真空干燥器中干燥)，IR(KBr) $\nu_{\max}$ 2920 cm^{-1} , 2820 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} , 1135 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 870 cm^{-1} 。纯游离碱的制备：将盐酸盐溶于 10mol/L NaOH 溶液中，乙醚萃取，固体 KOH 干燥，过滤，真空蒸馏。其 IR（涂膜） $\nu_{\max}$ 2920 cm^{-1} , 2820 cm^{-1} , 2720 cm^{-1} , 2560 cm^{-1} , 1584 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1135 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 873 cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3)与反式异构体特征不同 [Armarego *J Chem Soc (C)* 377 1967; Gray and Heitmeier *J Am Chem Soc* 80 6274 1958; Witkop *J Am Chem Soc* 70 2617 1948; Skita *Chem Ber* 57 1982 1924; Helfer *Helv Chim Acta* 6 799 1923]。

顺式乌头酸 [585 84 2] *M* 174.1, *m* 126~129 $^{\circ}\text{C}$ （分解）。用水通过冷却结晶（1g 溶质/2mL 水，25 $^{\circ}\text{C}$ ）。于真空干燥器中干燥。

顺式乌头酸酐 [6318-55-4] *M* 156.1, *m* 75 $^{\circ}\text{C}$, 76~78 $^{\circ}\text{C}$, 78~78.5 $^{\circ}\text{C}$ 。于二甲苯中（7.5 倍量）回流 1h，蒸除溶剂，将残余物用 * 苯重结晶，或者于乙酸酐中回流，再蒸除溶剂，用 * 苯重结晶。产品对湿气敏感 [IR; *Acta Chem Scand* 21 291 1967; *Chem Ber* 61 2523 1928; NMR; *Biochemistry* 5 2335 1966]。

顺式雄酮 [53-41-8] *M* 290.4, *m* 185~185.5 $^{\circ}\text{C}$ 。用丙酮/乙醚结晶。

顺,顺-1,3,5-环己烷三羧酸 [16526-68-4] *M* 216.2, *m* 216~218 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pK}_{\text{a}(1)}$ 约 4.1, $\text{pK}_{\text{a}(2)}$ 约 5.4, $\text{pK}_{\text{a}(3)}$ 约 6.8。用甲苯+EtOH 或水重结晶纯化。形成的 1.5 水合物 *m* 216~218 $^{\circ}\text{C}$ ，于 110 $^{\circ}\text{C}$ 形成二水合物。亦可通过转化为三乙酯（*b* 217~218 $^{\circ}\text{C}$ /10mmHg, 151 $^{\circ}\text{C}$ /1mmHg）纯化，馏出物冷却后凝固，*m* 36~37 $^{\circ}\text{C}$ ，在 HCl 溶液中煮沸可水解。其三甲酯可蒸馏，用乙醚重结晶，*m* 48~49 $^{\circ}\text{C}$ [Newman and Lawrie *J Am Chem Soc* 76 4598 1954; Lukes and Galik *Coll Czech Chem Comm* 19 712 1954]。

顺,顺-1,3-环辛二烯 [29965-97-7] *M* 108.2, *m* -5 $^{\circ}\text{C}$, -49 $^{\circ}\text{C}$, *b* 55 $^{\circ}\text{C}$ /34mmHg, 142~144 $^{\circ}\text{C}$ /760mmHg, d_4^{20} 0.8690, n_D^{20} 1.48921。用 GLC 法纯化。用 Widmer 柱分馏，所得液体再用 Claisen 烧瓶或半微量柱重蒸 [Gould, Holzman and Neiman *Anal Chem* 20 361 1948]。NB：产品有强烈的令人厌恶的特殊气味，低浓度下即可被检测，长时间暴露于其中会导致头痛 [IR: Cope and Estes *J Am Chem Soc* 72 1128 1950; UV: Cope and Baumgardner *J Am Chem Soc* 78 2812 1956]。Widmer 柱：即 Dufton 柱装入两个玻璃螺旋同心管。气体向上通过外管，向下进入内管后进入中心部分。用此法（尤其是高温下）可大大减小溢流现象 [Widmer *Helv Chim Acta* 7 59 1924]。

顺,顺-1,5-环辛二烯 [1552-12-1] *M* 108.2, *m* -69.5 $^{\circ}\text{C}$, -70 $^{\circ}\text{C}$, *b* 51~52 $^{\circ}\text{C}$ /25mmHg, 97 $^{\circ}\text{C}$ /144mmHg, 150.8 $^{\circ}\text{C}$ /757mmHg, d_4^{20} 0.880, n_D^{20} 1.4935。用 GLC 法纯化。亦可通过（转化为） AgNO_3 盐纯化：于 70 $^{\circ}\text{C}$ 用 50%（质量分数） AgNO_3 溶液振摇数次（如 50mL $\times$ 3, 50mL $\times$ 4）约 20min，溶液分层，合并上层溶液，于 40 $^{\circ}\text{C}$ 用 AgNO_3 进一步振摇（20mL $\times$ 2），冷却上层的混合物（19mL）得无色针状 AgNO_3 复合物。复合物用 MeOH 重结晶（冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$ ），将该物蒸馏使烃再生，馏出物用乙醚萃取， MgSO_4 干燥，蒸除溶剂后蒸

馏后得纯品 [Jones *J Chem Soc* 312 1954]。

顺-2-戊烯 [627-20-3] C_5H_{10} , M 70.1, b 37.1℃, d 0.657, n (n_D^{25}) 1.3798。本品可用钠干燥后,分馏纯化,也可用与甲醇混合后共沸蒸馏,所得的共沸混合物用水洗涤以除去甲醇,干燥,蒸馏的方法对其进行纯化。还可以用过硅胶柱或氧化铝柱的方法纯化本品 [Klassen and Ross *J Phys Chem* 91 3668 1987]。

L-丝氨酸 [56-45-1] $C_3H_7NO_3$, M 105.1, m 228℃ (分解), $[\alpha]_D^{25} +14.5^\circ$ (1mol/L 盐酸中测得), $[\alpha]_{546}^{20} +16^\circ$ [c 5, 5mol/L 盐酸中测得], pK_a^{25} 2.15, pK_b^{25} 9.21。本品可能含有的杂质是甘氨酸。本品是通过向其水溶液中加入 4 倍体积的乙醇来结晶的,干燥并储存于干燥器中。

2,4,5,6-四氨基嘧啶硫酸盐 [5392-28-9] $C_4H_8N_6O_4S$, M 238.2, m 255℃ (分解), $>300^\circ C$, $>350^\circ C$ (分解), pK_a^{20} 6.82。本品用水、4mol/L 硫酸 (20 份, 67% 恢复) 或 0.2mol/L 硫酸 (40 份, 62% 恢复) 重结晶,空气中干燥 [UV; Konrad and Fleiderer *Chem Ber* 103 722 1970; Malletta et al. *J Am Chem Soc* 69 1814 1947; Cavalieri et al. *J Am Chem Soc* 70 3875 1948]。

5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP) [917-23-7] M 614.7, λ_{max} 482nm。本品用中性一级氯化铝色谱柱来纯化,然后用二氯甲烷/甲醇重结晶 [Yamashita et al. *J Phys Chem* 91 3055 1987]。

四苯基胼 [632-52-0] M 336.4, m 147℃, pK_{Est} 约 0。本品用 1:1 的氯仿/丙酮或氯仿/乙醇结晶。避光低温储存。

1,2,3,4-四苯基萘 [751-38-2] M 432.6, m 199~201℃, 204~204.5℃。本品用甲醇或乙醇结晶 [Fieser and Haddadin *Org Synth* 46 107 1966]。

5,6,11,12-四苯基并四苯(红荧烯) [517-51-1] M 532.7, m $>315^\circ C$, 322℃, d 1.255。本品在 250~260℃/3~4mmHg 下升华得橙色晶体 [UV Badger and Pearce *Spectrochim Acta* 4 280 1950]。也可以在红外灯下用 * 苯重结晶,因为它是光敏性物质。

四苯基乙烯 [632-51-9] M 332.4, m 223~224℃, b 415~425℃/760mmHg。本品用二氧杂环己烷或乙醇/* 苯结晶,在高真空下升华。

四苯唑啉(2-氧代-3-异丁基-9,10-二甲氧基-1,2,3,4,6,7-六氢-11b(H)-苯并[a]唑啉) [58-46-8] $C_{19}H_{27}NO_3$, M 317.4, m 127~128℃, pK_{Est} 约 8。本品用甲醇结晶。其盐酸盐的 m 为 208~210℃,其胍衍生物的 m 为 158℃,从乙醇中结晶得到。

5,10,15,20-四(4'-吡啶基)卟啉 [16834-13-2] M 618.7, m $>300^\circ C$ (分解)。本品用中性一级氯化铝色谱柱来纯化,用二氯甲烷/甲醇重结晶 [Yamashita et al. *J Phys Chem* 91 3055 1987]。

1,4,8,11-四氮杂环十四烷 [295-37-4] $C_{10}H_{24}N_4$, M 200.33, m 173℃ (封闭的毛细管, 125℃ 升华), 183~185℃, 185℃, $pK_{Est(1)}$ 约 3.8, $pK_{Est(2)}$ 约 6.0, $pK_{Est(3)}$ 约 9.0, $pK_{Est(4)}$ 约 9.6。本品用 1,4-二氧杂环己烷重结晶得到白色针状晶体,在 120℃ 以上升华纯化。也可以蒸馏, b 132~140℃/4~8mmHg。可与金属形成络合物,得到微溶的硝酸盐, m 205℃ (分解),用水结晶,150℃ 条件下干燥 [UV; Bosnich et al. *Inorg Chem* 4 1102 1963; Van Alphen *Recl Trav Chim Pays-Bas* 56 343 1937]。

四碘化碳 [507-25-5] M 519.6, m 168℃ (分解)。真空升华。

四对硝基苯乙烯 [47797-98-8] M 512.4, m 306~307℃。本品用二氧杂环己烷或乙酸结晶,在 150℃/0.1mmHg,干燥 [Gorvin *J Chem Soc* 678 1959]。

四(二甲氨基)乙烯 [996-70-3] M 300.2, b 60℃/1mmHg, d 0.861, n 1.4817, $pK_{\text{ES}(1)} < 0$, $pK_{\text{ES}(2)} < 0$, $pK_{\text{ES}(3)}$ 约 1.5, $pK_{\text{ES}(4)}$ 5.1。本品杂质包括四甲基脲、二甲胺、四甲基乙烷二胺 (3,3-二甲基-2,2-二氮基丁烷) 和四甲基草酰胺。纯化: 水洗, 用分子筛干燥, 接着在氮气保护下, 通过硅胶柱 (硅胶在 400℃ 下先活化)。然后减压蒸馏, 最后用 Na-K 合金搅拌回流几天 [Holroyd et al. *J Phys Chem* 89 1244 1985; Wiberg *Angew Chem Int Ed Engl* 7 766 1968]。

2,2,3,3-四氟丙醇 [76-37-9] $C_3H_4OF_4$, M 132.1, b 106~106.5℃, pK^{25} 12.74。将 450mL 四氟丙醇加入到亚硫酸氢钠水溶液中 (2.25g 亚硫酸氢钠/90mL 水), 剧烈振荡后, 静置 24h。再与 5~6g 氢氧化钾在 99℃ 或 99℃ 以上温度一起回流 4h 后, 迅速蒸馏, 再分馏一遍 [Kosower and Wu *J Am Chem Soc* 83 3142 1961]。也可将其与氧化铝搅拌 24h 后, 用无水碳酸钾干燥过夜, 蒸馏, 收集中间馏分 (b 107~108℃)。

四氟-1,3-二硫代环丁烷 [1717-50-6] $C_2F_4S_2$, M 164.1, m -6℃, b 47~48℃/760mmHg, d (d^{25}) 1.6036, n (n^{25}) 1.3908。本品通过气相制备色谱分离纯化或用 18in 的旋带蒸馏塔蒸馏纯化。也可以将约 40mL 本品与 25mL 10% 氢氧化钠及 5mL 30% 双氧水一起剧烈振荡直至黄色消失。分离有机相, 用硅胶干燥得到沸点为 48℃ 的无色液体。本品在核磁谱的 δ -1.77 处有一个信号 [Middleton, Howard and Sharkey *J Org Chem* 30 1375 1965]。

四氯化碳 [75-73-0] M 88.0, b -15℃。于干冰温度下反复通入活性炭中干燥。通过交替冷冻-熔融的过程抽吸除去痕量的空气。或者, 在液态空气中冷却使之液化, 再于真空分馏 (最初存在的主要杂质可能为 CF_3Cl)。

1,1,2,2-四氟环丁烷 [374-12-9] $C_4H_4F_4$, M 128.1, b 50~50.7℃, d 1.275, n 1.3046。本品通过分馏纯化, 也可用制备气相色谱来纯化, 所用的是 2m×6mm (i.d.) 内填载有 β,β -氧化二内腈的红色硅藻土的色谱柱, 柱温 33℃ [Conlin and Fey *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 76 322 1980; Coffmann et al. *J Am Chem Soc* 71 490 1949]。

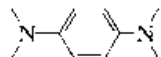
四己基高氯酸铵 [4656-81-9] $C_{24}H_{52}NO_4Cl$, M 454.1, m 104~106℃。本品用丙酮结晶, 于 80℃ 真空干燥 24h。

1,2,3,4-四甲基苯 [488-23-3] M 134.2, m -6.3℃, b 79.4℃/10mmHg, 204~205℃/760mmHg, d 0.905, n 1.5203。本品用 Na 干燥后减压蒸馏。

1,2,3,5-四甲基苯 [527-53-7] M 134.2, m -23.7℃, b 74.4℃/10mmHg, 198℃/760mmHg, d 0.890, n 1.5130。本品用 Na 回流后减压蒸馏。

1,2,4,5-四甲基苯 [95-93-2] M 134.2, m 79.5~80.5℃。氧化铝的色谱柱提纯, 用乙醇溶液或 * 苯重结晶。多次抽提移走醛。在真空下干燥 [Yamauchi et al. *J Phys Chem* 89 4804 1955]。也可以在真空下升华 [Johnston et al. *J Am Chem Soc* 109 1291 1987]。

N,N,N',N' -四甲基-1,4-苯二胺

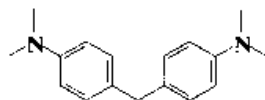


[100-22-1] M 164.3, m 51℃, b 260℃/760mmHg, pK^{20} 2.29, pK^{20} 6.35。本品用石油醚或水结晶。也可以在真空下升华或干燥, 应在氮气条件下避光保存。也可用其盐进行重结晶。

N,N,N',N' -四甲基-1,4-苯二胺二盐酸盐 [637 01 4] M 237.2, m 222~224℃。本品用异丙醇或正丁醇结晶, 盐酸析出。NaOH 溶液处理得到游离的碱, 过滤, 干燥, 真空下升华 [Guarr et al. *J Am Chem Soc* 107 5104 1985]。

四甲基碘化铵 [75-58-1] M 201.1, $m > 230^\circ\text{C}$ (dec)。本品用水或者 50% 乙醇、乙醇/乙醚、乙酸乙酯或者丙酮/甲醇 (4:1) 加等量的丙酮结晶。在真空干燥器中干燥。

p,p' -四甲基二氨基二苯甲烷 [二(对二甲氨基苯基)甲烷; Michler's 碱]



[101-61-1] M 254.4, m 89~90 $^\circ\text{C}$, b 155~157 $^\circ\text{C}/0.1\text{mmHg}$, $\text{pK}_{\text{ES}(1)}$ 约 5.8, $\text{pK}_{\text{ES}(2)}$ 约 5.1。本品用乙醇 (2mL/g) 或 95% 乙醇 (12mL/g) 重结晶, 可以加热升华。

四甲基高氯酸铵 [2537-36-2] M 173.6, $m > 300^\circ\text{C}$ (dec)。本品用丙酮结晶, 60 $^\circ\text{C}$ 下真空中干燥数天。

1,1,3,3-四甲基胍 [80-70-6] M 115.2, b 159~160 $^\circ\text{C}$, d 0.917, n 1.470, pK^{25} 13.6。本品在过量的颗粒状 BaO 存在下回流, 然后精馏。

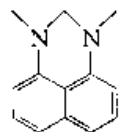
2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二酮 [933-52-8] M 140.2, m 114.5~114.9 $^\circ\text{C}$ 。本品用 * 苯结晶, 在真空下 Abderhalden 干燥枪中过量的 P_2O_5 干燥。

3,3,5,5-四甲基环己酮 [14376-79-5] M 154.3, m 11~12 $^\circ\text{C}$, 13.2 $^\circ\text{C}$, b 59~61 $^\circ\text{C}$, 80~82 $^\circ\text{C}/13\text{mmHg}$, 196 $^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, 203.8~204.8 $^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{20} 0.8954, n_D^{20} 1.4515。首先通过 Raschig 环填充的 24in 柱纯化, 然后在减压 (b 69~69.3 $^\circ\text{C}/7\text{mmHg}$, 见上) 条件下通过一 40cm 的 Vigreux 柱层析纯化。其胍衍生物的熔点为 144~145 $^\circ\text{C}$ (60% 乙醇结晶), 其缩氨基脲衍生物的熔点 196~197 $^\circ\text{C}$, 197~198 $^\circ\text{C}$ (214.5 $^\circ\text{C}$, 217~218 $^\circ\text{C}$) [Karasch and Tawney/*Am Chem Soc* 63 2308 1941; UV; Sandris and Ourisson *Bull Soc Chim Fr* 958 1956]。

N,N,N',N' -四甲基联苯胺 [366-29-0] M 240.4, m 195.4~195.6 $^\circ\text{C}$, $\text{pK}_{\text{ES}(1)}$ 约 3.4, $\text{pK}_{\text{ES}(2)}$ 约 4.5。本品用乙醇或石油醚结晶, 接着石油醚/* 苯重结晶, 真空下升华 [Guarr et al. *J Am Chem Soc* 107 5104 1985]。在真空下 Abderhalden pistol 中或者一真空线下干燥 (小心)。

四甲基氯化铵 [75-57-0] M 109.6, $m > 230^\circ\text{C}$ (dec)。本品可用乙醇、乙醇/氯仿、乙醇/乙醚、丙酮/乙醇 (1:1)、异丙醇或水结晶。痕量的游离胺可以通过氯仿洗涤而除掉。

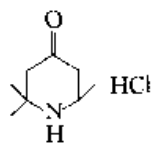
N,N,N',N' -四甲基-1,8-萘二胺



[20734-58-1] M 214.3, m 45~48 $^\circ\text{C}$, 47~48 $^\circ\text{C}$, b 144~145 $^\circ\text{C}/4\text{mmHg}$, pK_1 10.5 (aq H_2SO_4 , 双质子), pK_2 12.34 (单质子)。它是通过 1,8-萘二胺的甲基化得到的, 因此含少量的甲基化产物。四甲基产物与未甲基化的、二甲基化的、三甲基化的衍生物相比, 是一个更强的碱。 pK_a 值如下: 1,8-(NH_2) $_2$ = 4.61, 1,8-(NHMe) $_2$ = 5.61, 1-NHMe-S-NHMe $_2$ = 6.43 和 1,8-(NMe_2) $_2$ = 12.34。这个混合物用 pH 值为 8 的水溶液处理 (除了需要的强碱都是质子化了), 用乙醚或氯仿萃取, K_2CO_3 干燥, 蒸馏。它是一强碱, 亲核性弱, 例如在乙腈和碘乙烷中回流四天也不能进行烷基化。用氟代磷酸甲酯处理, 只有碱中的氟代磷酸盐被获得 [NMR; Adler et al. *J Chem Soc, Chem Commun* 723 1968; *J Am Chem Soc* 63 358 1941]。见质子海绵。

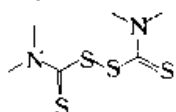
四甲基尿酸 [2309-49-1] M 224.2, m 225 $^\circ\text{C}$, 228 $^\circ\text{C}$, $\text{pK}_{\text{ES}} < 0$ 。本品用水或甲醇结晶。

1,1,3,3-四甲基胍 [632-22-4] M 116.2, f -1.2 $^\circ\text{C}$, b 175.2 $^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d 0.969, n 1.453。本品用 BaO 干燥, 氮气下蒸馏。

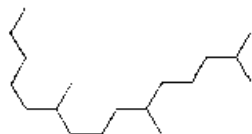
2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮盐酸盐 (三丙酮胺)

[33973-59-0] M 191.7, m 190℃ (分解), 198~199℃ (分解), pK^{25} 7.90。本品在乙醇/乙醚、乙腈或丙酮/甲醇中结晶纯化。游离的碱熔点 37~39℃ (升华之后), 沸点 102~105℃/18mmHg, 水合物熔点 56~58℃ (含乙醚), 氢溴酸盐熔点 203℃ (乙醇-乙醚中结晶), 苦味酸盐熔点 196℃ (乙醇中结晶) [Sandris and Ourisson *Bull Soc Chim Fr* 345 1958]。

四甲基氢氧化铵(5H₂O) [10424-65-4 (5H₂O); 75-59-2(溶液)] M 181.2, m 63℃, 65~68℃。本品通过离子交换柱 (Amberlite IRA-400, 通过加 2mol/L NaOH 直到流出物无氯离子, 然后用水洗至中性来制备)。将氯离子转化成氢氧根离子。一个改良的方法, 用 Davies and Nancollas 法来得到 [Nature 165 237 1950]。

四甲基秋兰姆二硫化物 [二(二甲基硫代氨基甲酰)硫化物]

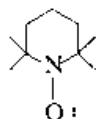
[137-26-8] M 240.4, m 146~148℃, 155~156℃。本品用沸腾的氯仿结晶三次, 然后用沸腾的氯仿重结晶, 逐滴加乙醇使其析出, 冷却。最后从氯仿中完全沉淀出来 (-硫化物还在溶液中) [Ferington and Tobolsky *J Am Chem Soc* 77 4510 1955]。

2,6,10,14-四甲基十五烷 (姥鲛烷; 朴日斯烷)

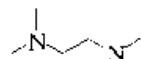
[1921-70-6] M 268.5, b 68℃ (浴温)/0.004mmHg, 158℃/10mmHg, 296℃/atm, d_4^{20} 0.7827, n_D^{20} 1.4385。本品用浓硫酸 (用硫酸要注意, 如果姥鲛烷量小的话, 那么用石油醚而不是乙醚来稀释, 其在酸中是溶胶)、水 (注意水和硫酸接触要放热) 振荡, MgSO₄ 干燥, 除溶剂, 在金属 Na 的条件下蒸馏 [Sørensen and Sørensen *Acta Chem Scand* 3 939 1949]。

四甲基四苯硼酸铵 [15525-13-0] M 393.3。本品用丙酮、丙酮/四氯化碳或丙酮/1,2-二氯乙烷重结晶, 在真空下用过量的 P₂O₅ 干燥, 或者在真空中 60℃ 下干燥数天。

四甲基溴化铵 [64-20-0] M 154.1, 升华在分解温度 >230℃。本品用乙醇、乙醇/乙醚、甲醇/丙酮、水或者丙酮/甲醇 (4:1) 加同量的丙酮结晶。在减压下 110℃ 干燥或 140℃ 下干燥 24h。

2,2,6,6-四甲基-N-氧化哌啶 (TEMPO)

[2564-83-2] M 156.3, m 36~38℃。本品通过升华 (33℃, 吸水器中) 来纯化 [Hay and Fincke *J Am Chem Soc* 109 8012 1987]。

N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TMEDA; TEMED)

[110-18-9] M 116.2, b 122℃, d 1.175, n_D^{25} 1.4153, pK_1^{25} 5.90, pK_2^{25} 9.14。本品用 Linde 4A 型分子筛干燥, 加入

丁基锂真空蒸馏。这种处理方法除掉了少量的一级胺、二级胺和水 [Hay, McCabe and Robb *J Chem Soc, Faraday Trans 1* **68** 1 1972.]. 或者用 KOH 干燥后, 用 1/6 量的正丁酸酐回流 2h (除掉一级胺和二级胺), 然后精馏。要用新 KOH 回流, N_2 下蒸馏 [Gram and Wilson *J Am Chem Soc* **85** 1245 1963]。也可以加入 Na 蒸馏。

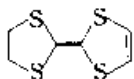
四甲基乙二胺盐酸盐 [7677-21-8] M 198.2, m -300°C 。本品用 98% 的乙醇/浓盐酸结晶。有吸湿性 [Knorr *Chem Ber* **37** 3510 1904]。

1,2,4,5-四氟基苯 [712-74-3] $C_{10}H_2N_4$, M 178.1, m $270\sim 272^\circ\text{C}$ (280°C)。本品用乙醇结晶并真空升华纯化 [Lawton and McRitchie *J Org Chem* **24** 26 1959; Bailey et al. *Tetrahedron* **19** 161 1963]。

7,7,8,8-四氟基苯醌二甲烷 [1518-16-7] $C_{12}H_4N_4$, M 204.2, m $287\sim 290^\circ\text{C}$ (分解)。本品用蒸馏过且干燥的乙腈重结晶。

四氟基乙烯 [670-54-2] C_6N_4 , M 128.1, m $199\sim 200^\circ\text{C}$ (密封管中)。本品可用氯苯、二氯乙烷或二氯甲烷结晶纯化 [Hall et al. *J Org Chem* **52** 5528 1987]。在 0°C 储存在有粒状氢氧化钠的干燥器中, 暴露于湿气中会释放出氢氟酸。本品在 120°C 会真空升华。也可将其在 $120\sim 130^\circ\text{C}/0.5\text{mmHg}$ 条件下反复升华纯化 [Frey et al. *J Am Chem Soc* **107** 748 1985; Traylor and Mikszal *J Am Chem Soc* **109** 2778 1987]。

四硫富瓦烯



[31366-25-3] M 204.4, m $122\sim 124^\circ\text{C}$ 。本品在氩气下用环己烷/正己烷重结晶 [Kauzlarich et al. *J Am Chem Soc* **109** 4561 1987]。

1,2,3,4-四氯苯 [634-66-2] $C_6H_2Cl_4$, M 215.9, m $45\sim 46^\circ\text{C}$, b $254^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$ 。本品用乙醇结晶纯化。

1,2,3,5-四氯苯 [634-90-2] $C_6H_2Cl_4$, M 215.9, m 51°C , b $246^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$ 。本品用乙醇结晶纯化。

1,2,4,5-四氯苯 [95-94-3] $C_6H_2Cl_4$, M 215.9, m $139.5\sim 140.5^\circ\text{C}$, b $240^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$ 。本品用乙醇、醚、* 苯、* 苯/乙醇或二硫化碳结晶纯化。

2,3,4,5-四氯苯胺 [634-83-3] $C_6H_3NCl_4$, M 230.9, m $119\sim 120^\circ\text{C}$, pK_{Ext} 约 -0.26 。本品用乙醇结晶纯化。

2,3,5,6-四氯苯胺 [3481-20-7] $C_6H_3NCl_4$, M 230.9, m $107\sim 108^\circ\text{C}$, pK_{Ext} 约 -1.8 。本品用乙醇结晶纯化。

2,3,4,5-四氯苯酚 [4901-51-3] $C_6H_2OCl_4$, M 231.9, m $116\sim 117^\circ\text{C}$, pK_{Ext} 约 6.2。本品用石油醚结晶。

2,3,4,6-四氯苯酚 [58-90-2] $C_6H_2OCl_4$, M 231.9, m 70°C , b $150^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$, pK_{Ext} 约 5.4。本品用石油醚结晶。

2,3,5,6-四氯苯酚 [935-95-5] $C_6H_2OCl_4$, M 231.9, m 115°C , pK_{Ext} 约 5.0。本品用石油醚结晶。

3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌 [2435-53-2] $C_6O_2Cl_4$, $C_6H_3NCl_4$, M 245.9, m 130°C 。本品用乙酸结晶, 在真空干燥器中用氢氧化钾干燥。

2,3,4,6-四氯吡啶 [14121-36-9] C_5HNCl_4 , M 216.9, m $74\sim 75^\circ\text{C}$, b $130\sim 135^\circ\text{C}/16\sim 20\text{mmHg}$, pK_{Ext} 约 -5.7 。本品用 50% 乙醇结晶。

1,1,2,2-四氯-1,2-二氟乙烷 [72-12-0] $C_2F_2Cl_4$, M 203.8, 闪点 26.0°C , b $92.8^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$ 。本品的纯化方法与三氯三氟乙烷相同。

四氯化碳 [56-23-5] M 153.8, b 76.8°C, d^{25} 1.5842。小心蒸馏可充分纯化产品。二硫化碳的去除可通过如下过程：与饱和 KOH 剧烈振摇数小时，分离，水洗，重复此处理过程，将 CCl_4 与浓硫酸振摇，直至不再变色，用水洗， $CaCl_2$ 或 $MgSO_4$ 干燥，蒸馏（视需要而定可用 P_2O_5 ）。绝不可用 Na 干燥。与汞回流 2h 以除去硫化物。其他纯化方法还包括将干燥的 CCl_4 通过活性氧化铝，再与 $KMnO_4$ 蒸馏。含羰基杂质的去除：硅藻土柱渗滤 [灌注 2,4-二硝基苯肼 (DNPH), H_3PO_4 和水] (制备：将 0.5g DNPH 研磨溶于 6mL 85% H_3PO_4 中，再混入 4mL 蒸馏水和 10g 硅藻土) [Schwartz and Parks *Anal Chem* 33 1396 1961]。亦可用 CCl_4 感光氯化法：在 CCl_4 中加入少量氯气，在玻璃瓶中接受照射（如用 200W 钨丝灯在近旁照射 24h），然后用 0.02mol/L Na_2SO_3 洗去过量氯气后，再用蒸馏水洗，与 P_2O_5 蒸馏。可将产品通入 4A 分子筛来干燥，蒸馏。另外的纯化方法为：用 NaOH 溶液洗 CCl_4 ，再用水反复洗， N_2 鼓泡数小时， $CaCl_2$ 干燥后用硅胶柱渗滤，用前于干燥 N_2 气氛下蒸馏 [Klassen and Ross *J Phys Chem* 91 3664 1987]。

快速纯化方法：蒸馏，弃去前 10% 馏分，或取直至清澈的馏出物，馏出的 CCl_4 用 5A 分子筛保存。

四氯-N-甲基邻苯二甲酰亚胺 [14737-80-5] $C_8H_5NO_2Cl_4$, M 298.9, m 209.7°C。本品用绝对乙醇结晶。

四氯邻苯二甲酸酐 [117-08-8] $C_8O_5Cl_4$, M 285.9, m 255~257°C。本品用氯仿或 * 苯结晶，蒸后升华纯化。

2,3,4,6-四氯硝基苯 [879-39-0] $C_6HNO_2Cl_4$, M 260.9, m 42°C。本品用乙醇水溶液结晶。

2,3,5,6-四氯硝基苯 [117-18-0] $C_6HNO_2Cl_4$, M 260.9, m 99~100°C。本品用乙醇水溶液结晶。

四氯乙烷 (1,1,2,2-四氯乙烷) [79-34-5] $C_2H_2Cl_4$, M 167.9, b 62°C/100mmHg, 146.2°C/760mmHg, d 1.588, n (n_D^{15}) 1.49678。将本品与浓硫酸在蒸气浴上搅拌直至新加的酸保持无色。分离有机相水蒸气蒸馏，用氯化钙或碳酸钾干燥，真空分馏。

四氯乙烯 [127-18-4] C_2Cl_4 , M 165.8, b 62°C/80mmHg, 121.2°C, d (d_4^{15}) 1.63109, d 1.623, n (n_D^{15}) 1.50759, n 1.50566。本品在与氯仿相似的条件会分解产生光气及三氯乙酸。此反应的抑制剂有乙醇、乙醚、百里酚（在 2~5 μ g/mL 内有效）。四氯乙烯应真空蒸馏，以免产生光气，在暗处储存，且避免与空气接触。本品可以 2mol/L 盐酸洗涤直至水层没有颜色，接着用水洗，用碳酸钠、硫酸钠、氯化钙或五氧化二磷干燥纯化。使用前再分馏。1,1,2-三氯乙烷和 1,1,1,2-四氯乙烷杂质可通过乙醇/水逆流萃取来除去。

1-四氢巴马亭 (2,3,9,10-四甲氧基-6H-二苯并[a,g]喹诺里西啶) [10097-84-4] M 355.4, m 148~149°C, $[\alpha]_D^{20} -291^\circ$ (乙醇中测得)。本品通过向其甲醇液中加水结晶纯化 [参见 *J Chem Soc (C)* 530 1967]。

四氢吡喃 [142-68-7] $C_5H_{10}O$, M 86.1, b 88.0°C, n 1.4202, d 0.885, $pK -2.79$ (硫酸水溶液中)。本品用氯化钙干燥后通过硅胶柱除去烯烃杂质，再分馏。将其用钠回流除去水及过氧化物，氢化铝锂存在下蒸馏，也可将其用硫酸亚铁及硫酸氢钠处理后再用固体氢氧化钾处理，在钠存在下分馏除去过氧化物。

四氢呋喃 [109-99-9] C_4H_8O , M 72.1, b 25°C/176mmHg, 66°C/760mmHg, d (d_4^{25}) 0.889, n (n_D^{20}) 1.4070, $pK -2.48$ (硫酸水溶液中)。本品用氢化铝锂回流和蒸馏以除去水、过氧化物、抑制剂和其他杂质 [Jaeger et al. *J Am Chem Soc* 101 717 1979]。过氧化物也可以通过活性氧化铝柱色谱除去或用硫酸亚铁及硫酸氢钠处理后，再用固体氢氧化钾处理除去。上述两种情况，四氢呋喃都需加钠或锰丝干燥和分馏、或强力搅拌下加入熔融的钾及用氯化钙作干燥剂。

下列方法可获得几乎无水的四氢呋喃。Ware [*J Am Chem Soc* 83 1296 1961] 将四氢呋喃用钠-钾合金干燥，直至干冰/纤维素溶剂温度下，显示明显的蓝色。四氢呋喃一直与钠-钾合金接触存放，直至使用前蒸馏。Worsfold and Bywater [*J Chem Soc* 5234 1960] 将四氢呋喃用五氧化二磷及氢氧化钾回流后，蒸出，再用钠-钾合金及茚酮回流干燥，直至茚酮双钠盐的绿色能稳定存在 [也可用二苯甲酮代替茚酮，产生蓝色]，分馏、脱气，储存在含氯化钙的容器中。对甲酚或氢醌可阻止过氧化物的生成。Coetzee and Chang [*Pure Appl Chem* 57 633 1985] 所描述的关于 1,4-二氧杂环己烷的纯化方法也可用于四氢呋喃的纯化。蒸馏也应在还原剂如硫酸亚铁存在条件下进行。本品刺激皮肤，眼睛，黏膜，不要将蒸气吸入。本品极易燃，需采取

必要的预防措施。

快速纯化法参见乙醚的纯化方法。

四甘醇二甲醚 [143-24-8] $C_{10}H_{22}O_5$, M 222.3, b 105°C/1mmHg, d 1.010, n 1.435。将本品置于氢化钙、氢化铝锂或钠中静置,使用前蒸馏。

四氢化-4H-吡喃-4-酮 [29943-42-8] $C_5H_8O_2$, M 100.1, b 57~59°C/11mmHg, 65~66°C/15mmHg, 67~68°C/17mmHg, 73°C/20mmHg, 164.7°C/760mmHg, d_4^{25} 1.0844, n_D^{20} 1.4551。本品(最好在真空下)反复蒸馏纯化[Baker *J Chem Soc* 296 1944; IR; Olsen and Bredoch *Chem Ber* 91 1589 1958]。其肟衍生物的 m 为 87~88°C, b 为 110~111°C/13mmHg [Cornubert et al. *Bull Soc Chim Fr* 36 1950]。其 4-硝基苯肟衍生物的 m 为 186°C, 从乙醇中结晶得到橙棕色针状晶体 [Cawley and Plant *J Chem Soc* 1214 1938]。

1,2,3,4-四氢化萘 [119-64-2] M 132.2, b 65~66°C/5mmHg, 207.6°C/760mmHg, d 0.968, n 1.5413。首先用浓硫酸连续洗涤直到酸层不再有颜色,接着用 10% 的 Na_2CO_3 洗涤,水洗, $CaSO_4$ 或者 Na_2SO_4 干燥,过滤,在 Na 或 BaO 下回流和减压蒸馏。也可以通过多次冷却分馏而得到纯化。Bass [*J Chem Soc* 3498 1964] 通过上述方法得到游离的四氢化萘,而萘和其他杂质转化成四氢化萘的 6-磺酸铵盐。在水浴加热的条件下,将浓硫酸(150mL)慢慢加到搅拌的四氢化萘(272mL)中,大约 2h 完成,变成溶液,然后将这个热的混合物倒入到 NH_4Cl 溶液(120g 溶到 400mL 水中)中,过滤,得到一白色固体,用沸水重结晶,50% 的乙醇洗涤,100°C 下干燥。蒸汽浴下蒸馏它的水溶液,除掉痕迹量的萘。纯物(229g)和 266mL 浓硫酸混合,用 165~170°C 的油浴蒸馏。蒸馏物用 Na_2SO_4 溶液洗涤,乙醚萃取,再蒸去乙醚。四氢化萘还可以用四氢化萘的 6-磺酸钡盐纯化,转化成其钠盐,使其转化为钠盐并加 60% 硫酸通入过热水蒸气分解。

四氢化萘过氧化氢 [771-29-9] M 164.2, m 56°C。本品用正己烷结晶。

四氢化-4H-噻喃-4-酮 [1072 72 6] M 116.2, m 60~62°C, 61~62°C, 64~65°C, 65~67°C。本品用二异丙基醚或石油醚重结晶,在空气中干燥得到纯化。如果样品纯度不高可用乙醚溶解, $NaHCO_3$ 溶液洗涤,水洗, $MgSO_4$ 干燥,除去溶剂,然后用上面的方法重结晶 [Cardwell *J Chem Soc* 715 1949]。肟可以通过 $CHCl_3$ -石油醚,在 -20°C 下重结晶, m 84~85°C [Barkenbus et al. *J Org Chem* 20 871 1955]。2,4-二硝基苯肟 m 186°C (乙酸乙酯结晶) [Barkenbus et al. *J Org Chem* 16 232 1951]。S 二氧化物在乙酸中重结晶 m 173~174°C [Fehnel and Carmack *J Am Chem Soc* 70 1813 1948]。

α -四氢萘酮 (1,2,3,4-四氢萘-1-酮) [529-34-0] M 146.2, m 2~7°C, 7.8~8.0°C, b 75~85°C/0.3mmHg, 89°C/0.5mmHg, 94~95°C/2mmHg, 132~134°C/15mmHg, 143~145°C/20mmHg, d_4^{20} 1.0695, n_D^{20} 1.5665。首先用 IR 检测。溶解其 20mL 于 200mL 乙醚中,依次用 100mL 水、100mL 5% 的 $NaOH$ 溶液、100mL 水、100mL 3% 的乙酸溶液、100mL 5% 的 $NaHCO_3$ 、100mL 水洗涤,用 $MgSO_4$ 干燥乙醚层,过滤,除去溶剂,通过一 Vigreux 柱在 b 90~91°C/0.5~0.7mmHg 下减压分馏,得到无色液体(约 17g) [Snyder and Werber *Org Synth Coll Vol III* 798 1955]。热回流后通过 0.5m 的柱子分馏 [Olson and Bader *Org Synth Coll Vol IV* 898 1963]。

β -四氢萘酮 (1,2,3,4-四氢萘-2-酮) [530-93-8] M 146.2, m 17~18°C, 约 18°C, b 93~95°C/2mmHg, 104~105°C/4mmHg, 114~115°C/4~5mmHg, 140°C/18mmHg, d_4^{20} 1.1000, n_D^{20} 1.5598。少量纯化可通过柱层析。其他纯化方法可用亚硫酸氢钠盐加合来纯化。向 $NaHSO_3$ (32.5g, 0.31mol) 的水(57mL)溶液中加入 18mL 的 95% 乙醇,放置过夜。亚硫酸氢钠盐-硫酸盐通过过滤分离而除去。滤液加四氢萘酮(14.6g, 0.1mol),用力振荡。几分钟后,加合物通过白色沉淀分离出来,保持冰浴约 3.5h,其间振荡几次。收集沉淀,用 95% EtOH (13mL) 洗涤,再用乙醚(4×15mL,搅拌这个在溶剂中的悬浮液,过滤,重复这个过程)洗涤。无色产品在空气中干燥,在安瓿中保存,(收率约 17g)。其亚硫酸氢盐(5g)悬浮在 25mL 水中,加入 $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (7.5g) (溶液 pH 值约为 10),这个混合物用乙醚萃取(5×10mL,直到水相中不再存在四氢萘酮,见下),合并,再用 10% HCl 溶液(10mL)洗涤萃取液,水洗(10mL,直到洗至中性), $MgSO_4$ 干燥,过滤,蒸发溶剂和在 Claisen 瓶中减压下蒸馏残留液。纯的四氢萘酮是一无色油状物

b 70~71°C/0.25mmHg (参考上面) 收率约 2g。四氢萘酮测试：在一试管中溶解几滴四氢萘酮溶液（醚溶液或水溶液）到 95% 乙醇里，顺着试管壁流下 10 滴 25% NaOH，在与空气接触面上形成深蓝色带 [Soffer *Org Synth Coll Vol IV* 903 1963; Cornforth et al. *J Chem Soc* 689 1942; UV; Soffer et al. *J Am Chem Soc* 1556 1952]。其苯腈衍生物 m 108°C [Crawley and Robinson *J Chem Soc* 2001 1938]。

四氢噻吩 [110-01-0] C_4H_8S , M 88.2, m -96°C, b 14.5°C/10mmHg, d 0.997, n 1.5289。其粗产品的纯化是将其转化为氯化汞络合物至恒定熔点，结晶，再生为四氢噻吩，洗涤，干燥，分馏 [Whitehead et al. *J Am Chem Soc* 73 3632 1951]。也可将其用硫酸钠干燥再真空蒸馏 [Roberts and Friend *J Am Chem Soc* 108 7204 1986]。

四硝基甲烷 [509-14-8] M 196.0, m 14.2°C, b 21~23°C/23mmHg, 126°C/760mmHg, d 1.640, n 1.438。本品用稀 NaOH 振荡，洗涤，水蒸气蒸馏， Na_2SO_4 干燥，冷却逐步结晶。晶体熔化以后用 $MgSO_4$ 干燥，减压蒸馏。用大量的稀 NaOH 溶液振荡洗涤，直到没有吸收硝基离子（一硝基甲烷、二硝基甲烷、三硝基甲烷）接着用蒸馏水洗涤，在室温下通空气或氮气条件下蒸馏，在 -80°C 冷凝收集，可以用 $MgSO_4$ 或 Na_2SO_4 干燥，逐步冷却得到晶体，再减压下蒸馏。

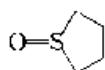
1,3,5,5-四硝基六氢噻吨 [81360-42-1] M 270.1, m 153~154°C。本品用乙醇 (5×) 结晶，升华（约 65°C/0.05mmHg）[*J Org Chem* 47 2474 1982; *J Labelled Comp Radiopharm* 29 1197 1991]。

3',3'',5',5''-四溴苯酚酞乙酯 [1176-74-5] $C_{20}H_{10}O_4Br_4$, M 662.0, m 212~214°C。本品用 * 苯结晶，120°C 条件下干燥，真空储存。

四溴化碳 [558-13-4] M 331.7, m 92.5°C。与稀 Na_2CO_3 溶液回流以除去反应的溴化物，再蒸气蒸馏，用 EtOH 结晶，在暗处真空干燥 [Sharpe and Walker *J Chem Soc* 157 1962]。可于 70°C 低压升华。

1,1,2,2-四溴乙烷 [79-27-6] $C_2H_2Br_4$, M 345.7, 闪点 0.0°C, b 243.5°C, d 2.965, n 1.63533。本品依次用浓硫酸洗三次，再用水洗三次后，用碳酸钾及硫酸钙干燥，再蒸馏纯化。

四亚甲基亚砷 (S-氧化四氢噻吩)



[1600-44-8] M 104.2, b 235~237°C, d 1.175, n 1.525。加 BaO 后振荡几次，四天后 CaH_2 回流后减压蒸馏。

四亚乙基五胺（三缩四乙二胺）[112-57-2] $C_6H_{23}N_5$, M 189.3, b 169~171°C/0.05mmHg, d 0.999, n 1.506, pK_1^{25} 2.98, pK_2^{25} 4.72, pK_3^{25} 8.08, pK_4^{25} 9.10, pK_5^{25} 9.68。本品需真空蒸馏。其纯化是通过其五氯化物、硫酸盐或硝酸盐进行的。Jonassen, Frey and Schaafsma [*J Phys Chem* 61 504 1957] 向该碱的 95% 乙醇溶液 (150g 碱/300mL 95% 乙醇) 中，逐滴加入 180mL 浓盐酸，保持温度在 20°C 以下。所得白色沉淀过滤，用乙醇/水结晶三次，用乙醚洗后，用水泵将其抽干。Reilley and Holloway [*J Am Chem Soc* 80 2917 1958] 将与上述相似的溶液冷却到 0°C，缓慢加入硝酸的乙醇溶液 (4.5g 摩尔硝酸/600mL 50% 乙醇溶液，也冷却到 0°C)，保持温度在 10°C 以下。沉淀用水泵抽滤，用 5% 硝酸水溶液重结晶五次，接着用丙酮及绝对乙醇洗涤，在 50°C 环境下干燥 [对于通过硫酸盐的纯化方法参见 Reilley and Vavoulis (*Anal Chem* 31 243 1959)，对于采用与苯甲醛形成西佛碱再纯化的方法参见 Jonassen et al. *J Am Chem Soc* 79 4279 1957]。

4,7,13,18-四氧代-1,10-氮杂二环[8.5.5]二十烷 (Cryptand 211) [31250-06-3] M 288.1, pK_{a2} 约 7.9。重复蒸馏，在高真空中干燥多于 24h，在氮气下保存。

四乙基碘化铵 [68-05-3] $C_8H_{20}NI$, M 257.2, m 302°C, >300°C (分解)。本品用丙酮/甲醇、乙醇/水、二

甲基乙酰胺或乙酸乙酯/乙醇 (19 : 1) 结晶, 在 50℃ 真空干燥, 储存于含五氧化二磷的干燥器中。

四乙基苦味酸铵 [741-03-7] $C_{14}H_{22}N_4O_7$, M 342.1, $m > 300^\circ\text{C}$ (分解)。本品连续用水或 95% 乙醇结晶后再在 70℃ 真空干燥纯化。

四乙基氯化铵水化物 [56-34-8] $C_8H_{22}NOCl$, M 165.7, $m > 200^\circ\text{C}$ (分解)。本品通过向其乙醇液中加入乙醚, 向其热水液中加入乙醇及乙醚、二甲基甲酰胺或向其二氯甲烷液中加入乙醚来结晶纯化。用五氧化二磷真空干燥几天。也可用丙酮/二氯甲烷/己烷 (2 : 2 : 1) 结晶纯化 [Blau and Espenson *J Am Chem Soc* 108 1962 1986; White and Murray *J Am Chem Soc* 109 2576 1987]。

四乙基氯酸铵 [2567-83-1] $C_8H_{20}NO_4Cl$, M 229.7, m 345℃ (分解)。本品反复用水、甲醇水溶液、乙腈或丙酮结晶, 在 70℃ 真空干燥 24h [Cox et al. *J Am Chem Soc* 106 5965 1984; Liu et al. *J Am Chem Soc* 108 1740 1986; White and Murray *J Am Chem Soc* 109 2576 1987.]. 也可用乙酸乙酯/95% 乙醇 (2 : 1) 结晶两次纯化 [Lexa et al. *J Am Chem Soc* 109 6464 1987]。

四乙基四苯硼酸铵 [12099-10-4] $C_{32}H_{40}NB$, M 449.4。本品用丙酮水溶液重结晶, 于 60℃ 在真空炉里干燥几天。纯化方法与丙基、丁基同系物类似。

四乙基四氟硼酸铵 [429-06-1] $C_8H_{20}NBF_4$, M 217.1, m 235℃, 275~277℃, 289~291℃。本品用乙酸乙酯/己烷 (5 : 1) 或甲醇/石油醚混合溶剂重结晶三次后, 于 95℃ 真空储存 48h [Henry and Faulkner *J Am Chem Soc* 107 3436 1985; Huang et al. *Anal Chem* 58 2889 1986]。参见相关条目。

四乙基溴化铵 [71-91-0] $C_8H_{20}NBr$, M 210.2, m 269℃ (分解), 284℃ (分解)。本品可用乙醇、氯仿、乙醚或乙腈重结晶, 所得的晶体用五氧化二磷在减压条件下干燥几天。也可用乙醇/乙醚 (1 : 2)、乙酸乙酯、水或沸腾的甲醇/丙酮 (1 : 3) 或向其中加入等体积的丙酮并冷却来重结晶。于 100℃ 真空干燥 12 天后, 储存于含五氧化二磷的干燥器中。

四乙氧基甲烷 [78-09-1] $C_9H_{20}O_4$, M 192.3, b 159℃。原碳酸四乙酯。

四正丙基碘化铵 [631-40-3] M 313.3, $m > 280^\circ\text{C}$ (分解)。本品用乙醇、乙醇/乙醚 (1 : 1)、乙醇/水或丙酮水溶液结晶来纯化, 在真空 50℃ 下干燥, 真空干燥器中有 P_2O_5 下存储。

四正丙基高氯酸铵 [15780-02-6] M 285.8, m 239~241℃。四丙基高氯酸铵。

四正丙基溴化铵 [1941-30-6] M 266.3, $m > 280^\circ\text{C}$ (分解)。本品用乙酸乙酯/乙醇 (9 : 1)、丙酮或甲醇结晶, 在减压 110℃ 下干燥。

四正丁基碘化铵 [311-28-4] $C_{16}H_{36}NI$, M 369.4, m 146℃。本品可用甲苯/石油醚 (参见相应溴化物条目)、丙酮、乙酸乙酯、乙醇/乙醚、硝基甲烷、乙醇水溶液或水结晶。真空室温干燥。也可将其溶于甲醇/丙酮中 (1 : 3, 10ml./g), 过滤, 室温静置使其挥发至体积剩一半时, 加入蒸馏水 (1ml./g), 沉淀过滤, 干燥。也可将其溶于丙酮, 然后加入乙醚, 得到的沉淀在 90℃ 真空干燥两天。还可以用二氯甲烷/石油醚或己烷, 或无水甲醇重结晶后储存于内置浓硫酸的真空干燥器中 [Blau and Espenson *J Am Chem Soc* 108 1962 1986]。

四正丁基氟硼酸铵 [429-42-5] $C_{16}H_{36}NBF_4$, M 329.3, m 161~163℃。纯化方法参见氟硼酸叔丁胺的纯化方法。

四正丁基高氯酸铵 [1923-70-2] $C_{16}H_{36}NO_4Cl$, M 341.9, m 210℃ (分解)。本品可用乙醇、乙酸乙酯、正

己烷或乙醚/丙酮混合溶剂，或热的二氯甲烷结晶。晶体在室温下用五氧化二磷真空干燥 24h [Anson et al. *J Am Chem Soc* **106** 4460 1984; Ohst and Kochi *J Am Chem Soc* **108** 2877 1986; Collman et al. *J Am Chem Soc* **108** 2916 1986; Blau and Espenson *J Am Chem Soc* **108** 1962 1986; Gustowski et al. *J Am Chem Soc* **108** 1986; Ikezawa and Kutal *J Org Chem* **52** 3299 1987]。

四正丁基苦味酸铵 [914-45-4] $C_{22}H_{38}N_4O_7$, M 490.6, m 89℃。本品用乙醇结晶纯化，在真空干燥箱中用五氧化二磷干燥。

四正丁基硫酸氢铵 [32503-27-8] $C_{16}H_{37}NO_4S$, M 339.5, m 171~172℃。本品用丙酮结晶纯化。

四正丁基六氟磷酸铵 [3109-63-5] $C_{16}H_{36}NPF_6$, M 387.5, m 239~241℃。本品用饱和的乙醇/水溶液重结晶，在 70℃ 真空干燥 10h。也可用绝对乙醇重结晶三次后在甲苯沸点温度条件下于干燥枪里真空干燥两天纯化 [Bedard and Daha *J Am Chem Soc* **108** 5933 1986]。

四正丁基氯化铵 [1112-67-0] $C_{16}H_{36}NCl$, M 277.9, m 15.7℃。本品通过向其丙酮液中加入乙醚的方法结晶。本品极易吸湿。

四正丁基四叔丁基硼酸铵 [23231-91-6] $C_{32}H_{72}NB$, M 481.7, m 109.5℃。将本品溶于甲醇或丙酮中，向其加入水使其结晶析出。在 70℃ 真空干燥。也可以依次将其用异丙醚、异丙醚/丙酮 (50:1) 及异丙醚/乙醇 (50:1) 重结晶 10h，再用异丙醚/丙酮结晶 1h，所得晶体在 65℃ 减压干燥一周 [Kondo et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* **76** 812 1980]。

四正丁基硝酸铵 [1941-27-1] $C_{16}H_{36}N_2O_3$, M 304.5, m 119℃。本品用 * 苯 (7mL/g) 或乙醇结晶，在 60℃ 条件下用五氧化二磷真空干燥两天。

四正丁基溴化铵 [1643-19-2] $C_{16}H_{36}NBr$, M 322.4, m 119.6℃。在 80℃ 向其 * 苯溶液 (5mL/g) 中加入三倍体积的热的正己烷，冷却。真空下用五氧化二磷或高氯酸镁干燥。本品极易吸湿。也可以用乙酸乙酯或干燥丙酮结晶并向其中加入乙醚，在 60℃ 真空干燥两天。由于本品极易吸湿，故所有的操作须在干燥箱内进行。本品通过向其饱和干燥的四氯化碳溶液中加入环己烷使其沉淀或用乙酸乙酯重结晶，然后在五氧化二磷存在条件下真空加热到 75℃ 来纯化 [Blau and Espenson *J Am Chem Soc* **108** 1962 1986]。

四正庚基碘化铵 [3535-83-9] $C_{28}H_{60}NI$, M 537.7。本品用乙醇结晶。

四正庚基溴化铵 [4368-51-8] $C_{28}H_{60}NBr$, M 490.7, m 89~91℃。本品用正己烷结晶，在 70℃ 真空炉里干燥。

四正己基碘化铵 [2138-24-1] $C_{24}H_{52}NI$, M 481.6, m 99~100℃。本品用乙醚洗后，于室温真空干燥三天。

四正己基氯化铵 [5922-92-9] $C_{24}H_{52}NCl$, M 390.1。本品用乙醇结晶。

四正己基溴化铵 [4328-13-6] $C_{24}H_{52}NBr$, M 434.6, m 99~100℃。本品用乙醚洗后，于室温真空干燥三天。

四正戊基碘化铵 [2498-20-6] $C_{20}H_{44}NI$, M 425.5, m 135~137℃。本品用乙醇结晶，于 35℃ 真空干燥纯化。也可将其溶于丙酮后向其中加入乙醚使其沉淀，50℃ 干燥两天。

四正戊基溴化铵 [866-97-7] $C_{20}H_{44}NBr$, M 378.5, m 100~101℃。本品用石油醚、* 苯或丙酮/乙醚混合溶剂结晶后，在 40~50℃ 真空干燥两天纯化。

1,2,3,4-四唑 [288-94-8] M 70.1, m 156℃, pK 4.89 (酸式)。本品用乙醇结晶, 高真空下大约 120℃ 升华 (注意: 容易爆炸)。

四唑蓝 [1871-22-3] M 727.7, m 254~255℃ (分解)。用 95% EtOH/无水乙醚结晶, 于 254nm 有恒定吸收。

松柏醇 [4-羟基-3-甲氧基肉桂醇; 3-(4-羟基-3-甲氧苯基)-2-丙烯-1-醇] [458-35-5] M 180.2, m 73~75℃, b 163~165℃/3mmHg, pK^{25} 9.54。产品溶于 EtOH, 不溶于水。可用 EtOH 重结晶, 真空蒸馏。在稀酸中发生聚合。其苯甲醚衍生物 m 95~96℃ (石油醚结晶), 甲苯磺酸酯 m 66℃ [衍生物: Freudenberg and Achtzehn *Chem Ber* 88 10 1955; UV: Herzog and Hillmer *Chem Ber* 64 1288 1931]。

D-(+)-松二糖 (土冉糖; 吡喃葡萄糖基果糖) [547-25-1] M 342.3, m 168~170℃, $[\alpha]_D^{20} + 88^\circ$ (c 4, H₂O)。本品用水, 加乙醇来结晶。

(+)-松萝酸 [地衣酸; 2,6-二乙酰基-3,7,9-三羟基-8,9b-二甲基二苯呋喃-1(2H)-酮] [7562-61-0] M 344.3, m 204℃。见 (+)-地衣酸。

D-(+)-松三糖(水) [597-12-6] M 540.5, m 153~154℃ (dec), 其二水合物 m 160℃ (dec), $[\alpha]_D^{20} + 88^\circ$ (c 4, H₂O)。本品用水结晶得二水化物, 接着在 110℃ 下干燥 (无水)。

松香酸 [514-10-3] M 302.5, m 172~175℃, $[\alpha]_D^{25} - 116^\circ$ (-106°) (c 1, EtOH), pK 5.27。结晶: 将 100g 酸溶于 700mL 95% 乙醇中, 再加入 600mL 水中, 冷却, 过滤, 用 KOH 或 CaSO₄ 真空干燥, 于无氧气氛下保存。EtOH 中 λ (lgε): 2343nm(4.3), 241nm(4.4), 2505nm(4.2), 235nm(4.34), 240nm(4.36) [Org Synth 23 1 1952; J Am Chem Soc 35 3736 1949; Monatsh Chem 116 1345 1985]。

L-苏氨酸 [72-19-5] M 119.1, m 251~253℃, $[\alpha]_D^{20} - 28.4^\circ$ (H₂O), pK_1^{25} 2.17, pK_2^{25} 9.00。有可能的杂质是苏氨酸的异构体和甘氨酸, 用水/乙醇=1:4 (体积比) 的混合溶剂结晶, 在干燥器中干燥和储存。

苏丹 I (溶剂黄 14; 1-苯基偶氮-2-萘酚) [824-07-9] C₁₆H₁₂N₂O, M 248.3, m 135℃, CI 12055, λ_{max} 476nm, pK_{Ext} 约 9.0。本品用乙醇结晶。

苏丹 III [溶剂红 23; 1-(对苯基偶氮)苯基偶氮-2-萘酚] [85-86-9] C₂₂H₁₆N₄O, M 352.4, m 199℃ (分解), CI 26100, λ_{max} 354nm, 508nm, pK_{Ext} 约 9.0。本品用乙醇、乙醇/水或 * 苯/绝对乙醇 (1:1) 结晶。

苏丹 IV [溶剂红 24; 1-(4-邻甲苯基偶氮)邻甲苯基偶氮-2-萘酚] [85-83-6] C₂₄H₂₀N₄O, M 380.5, m 约 184℃ (分解), CI 26105, λ_{max} 520nm, pK_{Ext} 约 9.0。本品用乙醇/水或丙酮/水结晶。

苏式-2,3-丁二醇 [R,R-() 24347-58-8, S,S-(+) 19132-06-0] M 90.1, m 16~19℃, 19.7℃, b 77.5~78℃/10mmHg, 179~180℃/760mmHg, $[\alpha]_D^{20}$ (-) 或 (+) 13.1° (纯)。分馏纯化。其二 (4-硝基苯甲酸酯) m 141~142℃, $[\alpha]_D^{25} \pm 52^\circ$ (c 4, CHCl₃) [J Am Chem Soc 79 734 1957, 74 425 1952; Can J Res 27 457 1949]。

酸式过邻苯二甲酸叔丁酯 [15042-77-0] M 238.2, pK_{Ext} 约 6.2。用乙醚结晶, H₂SO₄ 干燥。可能爆炸。

蒜蓼芦碱(一种茜族的生物碱) [469-59-0] M 425.6, m 243~245℃, $[\alpha]_D^{20} - 150^\circ$ (EtOH 中), pK_{Ext} 约 9.4。本品用甲醇/水结晶。其盐酸盐 m 300~302℃ [Kutney et al. *Can J Chem* 53 1796 1975]。

2-羧基联苯 (2-苯基苯甲酸) [947-84-2] M 198.2, m 114℃, b 343~344℃, pK 3.46。用 * 苯-石油醚或

EtOH 溶液结晶。

4-羧基联苯 (4-苯基苯甲酸) [92-92-2] *M* 198.2, *m* 228℃, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 5.66 (50% 2-丁氧基乙醇)。用 * 苯石油醚或 EtOH 溶液结晶。

缩二脲 (脲基甲酰胺; 氨基甲酰脲) [108-19-0] *M* 103.1, 于 218℃ 烧结, 于 270℃ 炭化, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 0.88, $\text{pK}_{\text{a}}^{25} > 4$ 。用 EtOH 结晶。

D-(-)-塔格糖 [87-81-0] $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, *M* 180.2, *m* 134~135℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -6.5^\circ$ (*c* 1, 水中)。本品用绝对乙醇结晶纯化。

炭 (活性炭) 将 50g 炭加入到 1L 6mol/L HCl 中煮沸 45min, 弃去上清液, 炭再与多于 2 倍量的 HCl 煮沸, 然后与蒸馏水 (煮沸) 直至上清液对氯离子试验无反应, 将炭 (此时已不含磷酸盐) 过滤至烧结玻璃漏斗上, 于 120℃ 风干 24h [Lippin, Talbert and Cohn *J Am Chem Soc* 76 2871 1954]。可用索氏提取器 (无滤筒) 纯化, 可长时间提取。用浓硫酸取代 HCl 处理也可除去还原物质。

炭黑 用 1:1 HCl 浸析 24h, 以除去油污, 再用蒸馏水反复洗涤。空气中干燥, 用 * 苯和丙酮各洗提 1 天, 再于室温风干后于 600℃ 真空加热 24h 除去吸附气 [Tamamushi and Tamaki *Trans Faraday Soc* 55 1007 1959]。

碳基硫 (氧硫化碳) [463-58-1] *M* 60.1。见第 5 章, 碳基硫代物条目。

碳酸苯叔丁酯 [6627-89-0] *M* 194.0, *b* 74~78℃/0.5mmHg, 83℃/0.6mmHg, d_4^{20} 1.05, n_{D}^{20} 1.480。若 IR 光谱显示无 OH 吸收, 则精馏纯化, 否则, 将产品溶于乙醚中, 用 5% HCl 和水洗, MgSO_4 干燥, 蒸除溶剂后用减压头真空蒸馏。应小心蒸馏, 因大量产品蒸馏会导致分解, 释放 CO_2 和异丁烯, 采取必要的防护措施 [J Am Chem Soc 79 98 1957]。

碳酸苄-4-硝基苯酯 [13795-24-9] *M* 273.2, *m* 78~80℃。溶于乙醚, 用水 (3 次) 和饱和 NaCl 溶液洗, MgSO_4 干燥, 真空除溶剂, 残余物用少量 MeOH 重结晶, *m* 78~79℃。或者, 溶于乙醚, 依次用 1mol/L HCl (2 次)、0.5mol/L NaHCO_3 (4 次) 和水洗, Na_2SO_4 干燥, 蒸除乙醚, 残余物用 * 苯-石油醚重结晶, *m* 79~80℃ [Khosla et al. *Indian J Chem* 5 279 1967; Wolman et al. *J Chem Soc(C)* 596 1976]。

碳酸丙烯酯 (3-甲基-2,5-二氧杂环-1-戊酮) [108-32-7] $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, *M* 102.1, *b* 110℃/0.5~1mmHg, 238~239℃/760mmHg, *d* 1.204, *n* 1.423。本品是通过环氧丙烷与二氧化碳在催化剂 (卤化季铵盐) 存在条件下反应制备的。污染物包括丙烯氧化物, 二氧化碳, 1,2-及 1,3-丙二醇, 丙烯醇及碳酸乙烯酯。本品可用分子筛 (Linde 5A, 在氩气流中 350℃ 条件下干燥 14h 活化) 渗滤后, 再真空蒸馏纯化 [Jasinski and Kirkland *Anal Chem* 39 163 1967]。本品可在惰气氛中储存在分子筛中。用这种方法纯化所得的产品含水量少于 2ppm。在减压分馏前也经常用活性氧化铝及干燥氧化钙作为干燥剂。本品也可用 3A 分子筛干燥后, 再在对甲苯磺酸存在条件下于氮气气氛中蒸馏, 再次蒸馏, 收集中间馏分。

碳酸二苯酯 [102-09-0] *M* 214.2, *m* 80℃。升华, 然后用预备气相色谱 (20% 阿匹松油, Embacel) 纯化, EtOH 结晶。

碳酸二对甲苯酯 [621-02-3] *M* 242.3, *m* 115℃。GLC (20% 阿匹松油, Embacel) 纯化, 然后真空升华。

碳酸二甲酯 [616-38-5] *M* 90.1, *m* 4.65℃, *b* 90~91℃, *d* 1.070, *n* 1.369。含少量水和醇, 可形成共沸物。用 Linde 4A 分子筛保存数日, 再分馏。中馏分于 2℃ 缓慢凝固, 重复数次, 每个循环保留溶剂的 80%。

碳酸二(4-硝基苯)酯 [5070-13-3] M 304.3, m 142~143°C。溶于 CHCl_3 中, 用 2mol/L NaOH 洗 3 次, 浓 HCl 洗 1 次, Na_2SO_4 干燥, 蒸除溶剂后用甲苯结晶 (作者指出用 15 倍体积的 * 苯结晶得棱柱状晶体) [Helv Chim Acta 46 795 1963]。

碳酸二乙酯 [105-58-8] M 118.1, b 126.8°C, d 0.975, n_D^{25} 1.38287。100mL 产品依次用 10% Na_2CO_3 溶液 (20mL)、饱和 CaCl_2 (20mL) 和水 (30mL) 洗。用固体 CaCl_2 干燥 1h 后 (注意要避免长时间接触, 因为会与 CaCl_2 缓慢化合) 分馏。也可用 MgSO_4 干燥, 然后分馏。

碳酸叔丁 2,4,6-三氯苯酯 [16965-08-5] M 297.6, m 64~66°C。用 MeOH (90mL) 和水 (6mL) 混合物结晶 (活性炭) [Broadbent et al. J Chem Soc (C) 2632 1967]。

碳酸双(三氯甲)酯 (三光气) [32315-10-9] M 296.8, m 79~83°C, 81~83°C, b 203~206°C (轻微分解)。为光气的很好的固体代用品 (用量为其摩尔量的 1/3)。用石油醚结晶, 无水的冷乙醚洗, 于 200mmHg 除气处理后用 H_2SO_4 于 0.1mmHg 干燥。本品为催泪物质, 有毒, 应带上手套于通风橱中进行操作 [Eckert and Forster Angew Chem, Int Ed Engl 26 894 1987; Aldrichimica Acta 21 47 1988]。

碳酸亚乙烯酯 [872-36-6] M 86.1, m 22°C。本品通过区域熔化来提纯。

N,N' -羰基二咪唑 [530-62-1] M 162.2, m 115.5~116°C。在干燥箱中用 * 苯或四氢呋喃结晶。

1,1'-羰基二(1,2,4-三唑) [41864-22-6] M 164.1, m 134~136°C, 145~150°C。溶于四氢呋喃中, 于 10mmHg 蒸除溶剂至结晶, 用冷的四氢呋喃洗晶体, P_2O_5 真空干燥器中干燥, 可在其中保存数月 [Recl Trav Chim Pays-Bas 80 1372 1961; Potts J Org Chem 27 2631 1962; Staab Justus Liebigs Ann Chem 106 75 1957]。

天冬氨酸 M 133.1, m 338~339°C (RS, [617-45-8]) m 271°C (S, 需在密封管中加热 [56-84-8]), $[\alpha]_D^{25} + 25.4^\circ$ (3mol/L HCl), pK_1^{25} 1.99, pK_2^{25} 3.90。杂质多为谷氨酸、胱氨酸和天冬酰胺。用水 (边加入 4 倍体积量的 EtOH) 结晶, 于 110°C 干燥。

DL-天冬氨酸二甲酯盐酸盐 [14358-33-9] M 197.7, m 116~117°C。用无水 MeOH 结晶 [Kovach et al. J Am Chem Soc 107 7360 1985]。其二乙酯 pK_2^{25} 6.4。

L-天冬氨酸 β -甲酯盐酸盐 [16856-13-6] M 183.6, m 194°C, pK_2^{25} 8.62。用 MeOH (用无水乙醚) 重结晶 [Bach et al. Biochem Prep 13 20 1971]。

S-天冬酰胺 [70-47-3] M 150.1, m 234~235°C (一水合物) [5794-13-8] $[\alpha]_D + 32.6^\circ$ (0.1mol/L HCl), pK_1^{25} 1.98, pK_2^{25} 8.84。杂质多为天冬氨酸和酪氨酸。用水或 EtOH 溶液结晶。在干燥空气中缓慢风干。

天青 A (3-氨基-7-二甲氨基吩噻-5-离子氯化物) [531-53-3] M 291.8, CI 52005, $m > 290^\circ\text{C}$ (分解), λ_{max} 633nm, pK 7.2。用水重结晶 2 次, 于 100°C 烘箱中干燥 1h。

天青 B (3-二甲氨基-7-甲氨基吩噻-5-离子氯化物) [531-55-5] M 305.8, CI 52010, $m > 201^\circ\text{C}$ (分解), λ_{max} 648nm, pK 7.4。用水重结晶 2 次, 于 100°C 烘箱中干燥 1h。

天青 C (3-氨基-7-甲氨基吩噻-5-离子氯化物) [531-57-7] M 277.8, λ_{max} 616nm, pK 7.0。用水重结晶 2 次, 于 100°C 烘箱中干燥 1h。

天然 β -L-阿拉伯糖 [87-72-9] M 150.1, m 158°C, $[\alpha]_D + 104^\circ$ (c 4, H_2O , 24h 后)。用 80% EtOH 溶液缓

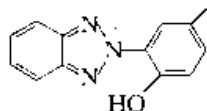
慢结晶2次,再用 P_2O_5 真空干燥。

天仙子碱(东莨菪碱) [51-34-3] M 321.4, m 59℃, $[\alpha]_D^{20} -18^\circ$ (c 5, EtOH), -28° (c 2, H_2O), $[\alpha]_{546}^{20} -30^\circ$ (c 5, $CHCl_3$), pK_{25}^{25} 7.55。本品用*苯/石油醚结晶。外消旋体 m 56~57℃ (H_2O), 37~38℃ ($2H_2O$)。

田麦角碱(麦角素) [548-42-5] M 238.3, m 198~203℃ (分解), 205~206℃, $[\alpha]_D^{20} -155^\circ$ (c 1, $CHCl_3$), pK_{Est} 约 8.0。用乙醚结晶。

甜菜碱 [107-43-7] M 117.1, m 301~305℃ (分解) (无水), pK_{25}^{25} 1.83。用 EtOH 溶液结晶。

廷纳芬 P (2-[2H-苯并叠氮-2-基]对甲酚)



[50936-05-5] M 225.3, m 131~133℃, $pK_{Est(1)}$ 约 1.6 (N 质子化), $pK_{Est(2)}$ 约 8 (酚 OH)。本品用正庚烷或丙酮/正戊烷来重结晶 [Woessner et al. *J Phys Chem* 81 3629 1985]。

铜蛋白(6'-羟基金鸡纳碱) [524 63-0] M 310.4, m 202℃, $[\alpha]_D^{20} -176^\circ$ (MeOH), pK_{15}^{15} 7.63。用 EtOH 结晶。

土曲霉酸(3-甲基-2-羟基-1,4-苯醌-5,6-环氧化物) [121-40-4] $C_7H_6O_4$, M 154.1, m 127~127.5℃, $[\alpha]_D^{20} +74^\circ$ (pH 4, 磷酸盐缓冲溶液), -17° (氯仿中), pK 4.5。本品用*苯或己烷结晶,真空升华。

α -蜕皮素 [3604-87-3] M 464.7, m 239~242℃, 242℃, $[\alpha]_D^{20} +72^\circ$ (c 1, EtOH)。用四氢呋喃-石油醚重结晶,用水结晶得水合物。可用色谱法纯化 (Al_2O_3 , EtOAc/MeOH 洗提), λ_{max} 242nm (ϵ 12.400)。其乙酸盐用 EtOAc-石油醚结晶, m 214~216℃, 2,4-二硝基苯胺用 EtOAc 结晶, m 170~175℃ (分解) [Karlson and Hoffmeister *Justus Liebigs Ann Chem* 662 1 1963; Karlson *Pure Appl Chem* 14 75 1967]。

β -蜕皮素(β -蜕皮甾酮) [5289 74 7] M 480.7, m 245~247℃, $[\alpha]_D^{20} +66^\circ$ (c 1, MeOH)。用水或四氢呋喃/石油醚结晶。

托品碱(莨菪碱) [120-29-6] M 141.2, m 63℃, b 229℃/760mmHg, pK_{15}^{15} 3.80。本品用水蒸气蒸馏,再用乙醚结晶,具有吸水性。

dl-托品酸 (3-羟基-2-苯基丙酸) [529-64-6] M 166.2, m 118℃, pK_{25}^{25} 4.12。本品用水或*苯结晶。

β -脱辅基-4'-胡萝卜素醛(β -脱辅基-8'-胡萝卜素醛; β -脱辅基-8'-胡萝卜素酸乙酯; β -脱辅基-8'-胡萝卜素酸甲酯; 阿朴可待因; 阿朴吗啡) 见第6章条目。

S-脱落酸 [21293-29-8] M 264.3, m 160~161℃, 161~163℃ (升华), $[\alpha]_{257}^{25} +24000^\circ$, $[\alpha]_{245}^{25} -69000^\circ$ (c 1~50 μ g/mL, 酸化甲醇或乙醇), pK_{Est} 约 3.9。用 CCl_4 -石油醚、EtOH-己烷结晶,于 120℃ 升华。

脱氢表雄甾酮 [54-43-0] M 288.4, m 140~141℃, 152~153℃ (双晶), $[\alpha]_D^{20} +13^\circ$ (c 3, EtOH)。用 MeOH 结晶,真空升华。

7-脱氢胆固醇 [434-16-2] M 384.7, m 142~143℃, $[\alpha]_D^{20} -122^\circ$ (c 1, $CHCl_3$)。用 MeOH 结晶。

脱氢胆酸 [81-23-2] M 402.5, m 237°C, $[\alpha]_{546}^{20} -159^\circ$ (c 1, CHCl_3), pK_{Ext} 约 4.9。用丙酮结晶。

脱氢-L-(+)-抗坏血酸 [490-83-5] M 174.1, m 196°C (分解), $[\alpha]_{546}^{20} +42.5^\circ$ (c 1, EtOH), pK 3.90。用 MeOH 结晶。

(+)-脱氢松香胺 (8,11,13-松香三烯-18-胺) [1446-61-3] M 285.5, m 41°C, 42.5~45°C, b 192~193°C/1mmHg, 250°C/12mmHg, n_D^{40} 1.546, $[\alpha]_{546}^{20} +51^\circ$ (c 1, EtOH), pK_{Ext} 约 10.3。粗品碱通过转化为乙酸盐纯化: 将 2g 碱的 3.3mL 甲苯溶液与 0.46g HAc 于 65~70°C 加热, 收集晶体, 干燥 (2 批共得 0.96g, m 141~143°C)。将此乙酸盐溶于温水中, 用 NaOH 溶液碱化, * 苯萃取。 MgSO_4 干燥萃取液, 真空蒸除溶剂得黏性油, 结晶, 可蒸馏 [Gottstein and Cheney *J Org Chem* 30 2072 1965]。其苦味酸盐 m 234~236°C (MeOH 溶液结晶), 甲酸盐 m 147~148°C (庚烷结晶)。

3-脱氧-D-阿洛糖 [6605-21-6] M 164.2, $[\alpha]_D^{20} +8^\circ$ (c 0.25, H_2O)。用乙醚得无色糖浆。

脱氧安息香 [451-40-1] M 196.3, m 60°C, b 177°C/12mmHg, 320°C/760mmHg。用 EtOH 结晶。

2-脱氧- β -D-半乳糖 [1949-89-9] M 164.2, m 126~128°C, $[\alpha]_D^{20} +60^\circ$ (c 4, H_2O)。用乙醚结晶。

脱氧胆酸 [83-44-3] M 392.6, m 171~174°C, 176°C, 176~178°C, $[\alpha]_{546}^{20} +64^\circ$ (c 1, EtOH), $[\alpha]_D^{20} +55^\circ$ (c 2.5, EtOH), pK 6.58。与 CCl_4 回流 (50g/mL), 过滤, 于 25°C 真空蒸除溶剂, 用丙酮重结晶, 于 155°C 真空干燥 [Trenner et al. *J Am Chem Soc* 76 1196 1954]。将不含胆酸产品 (100mL) 的 500mL 热 EtOH 溶液过滤, 用电热板蒸除溶剂至少于 500mL, 倒入 1500mL 冷乙醚。抽滤出沉淀, 用 1~2 份绝对 EtOH 结晶 2 次, 得醇化物 m 118~120°C。将之溶于 EtOH 中 (60g/100mL), 倒入沸水, 沸腾数小时后滤出沉淀, 干燥, 磨碎, 干燥至恒重 [Sobotka and Goldberg *Biochem J* 26 555 1932]。脱氧胆酸用硅胶色谱法 (0.5% 乙酸的乙酸乙酯溶液洗提) 可除去脂肪酸和胆酸 [Tang et al. *J Am Chem Soc* 107 4058 1985]。亦可用丁酮重结晶。15°C 时在水中的溶解度为 0.24g/L, 但在 EtOH 中为 22.07g/L。

2-脱氧- β -D-核糖 [533-67-5] M 134.1, m 86~87°C, 87~90°C, $[\alpha]_D^{20} -56^\circ$ (c 1, H_2O , 24h 后)。用乙醚结晶。

2-脱氧- β -L-核糖 [18546-37-7] M 134.1, m 77°C, 80°C, $[\alpha]_D^{25} +91.7^\circ$ (c 7, 吡啶, 40°C, 最后)。用乙醚结晶。

2-脱氧- α -D-葡萄糖 [154-17-6] M 164.2, m 146°C, $[\alpha]_D^{20} +46^\circ$ (c 0.5, H_2O , 45h 后)。用 MeOH /丙酮结晶。

6-脱氧-D-葡萄糖 (D-奎诺糖) [7658-08-4] M 164.2, m 146°C, $[\alpha]_D^{20} +73^\circ$ (5min 后), $+30^\circ$ (最后, 3h 后) (c 8.3, H_2O)。用乙酸乙酯重结晶纯化, 产物溶于水、 EtOH , 但几乎不溶于乙醚和丙酮 [Srivastava and Lerner *Carbohydr Res* 64 263 1978; NMR: Angyal and Pickles *Aust J Chem* 25 1711 1972]。

威士拿精 (齿阿米素; 维斯纳金; 4-甲氧基-7-甲基-5H-咪喃[3,2-g][1]苯并咪喃-5-酮) [82-57-5] M 230.2, m 142~145°C。本品用水结晶。

卫矛醇 (己六醇) [608-66-2] M 182.2, m 188~189°C, b 276~280°C/1.1mmHg。用水 (边加入 EtOH) 结晶。

嘧星蓝 [3-(4-羟基苯基)-3-(8-羟基-6-奎宁基)-1(3H)-异苯并咪喃酮] [3733-85-5] M 369.4, m 134~135°C。本品用乙醇重结晶, 再用硫酸进行干燥来纯化。

乌本苷(哇巴因) [630-60-4] $C_{29}H_{44}O_{12} \cdot 8H_2O$, M 728.8, m 180℃ (分解), $[\alpha]_{546}^{20} -30^\circ$ (c 1, H_2O)。本品用水结晶, 得到含 8 个结晶水的晶体。在 130℃ 干燥后, 于暗处储存。

乌拉米尔(5-氨基巴比妥酸) [118-78-5] M 143.1, m 310~312℃, 320℃, >400℃ (dec), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 3.9, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 8.0, $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 12.5。本品用水结晶。

乌头碱 [302-27-2] M 645.8, m 204℃, $[\alpha]_{546}^{20} +20^\circ$ (c 1, $CHCl_3$), pK^{15} 8.35。用 EtOH, $CHCl_3$ 或甲苯结晶。

乌头碱氢溴酸盐 [6034-57-7] M 726.7, m 207℃。用水或 EtOH/乙醚结晶。

五倍子酸[鞣酸; 没食子酸; 倍酸; 3,4,5-三羟基苯甲酸(H_2O)] [5995 86-8 (H_2O), 149-91-7 (无水)] M 188.1, m 253℃ (dec), pK_1^{25} 4.27, pK_2^{25} 8.68。本品用水结晶。

五氟代苯 [363-72-4] C_6HF_5 , M 168.1, b 85℃/760mmHg, 85~86℃/760mmHg, 88~89℃/760mmHg, d (d_4^{20}) 1.524, n (n_D^{20}) 1.3951。本品用蒸馏及气相色谱法纯化。红外谱中: 1535 cm^{-1} 和 1512 cm^{-1} 为苯环的信号峰 [UV; Stephen and Tatlow *Chem Ind (London)* 821 1957; Nield et al. *J Chem Soc* 166 1959]。参见三乙烯戊胺。

2,3,4,5,6-五氟代苯酚 [771-61-9] C_6HF_5O , M 184.1, m 33~35℃, 38.5~39.5℃, b 72~74℃/48mmHg, 142~422℃/760mmHg, 143℃/760mmHg, n (n_D^{20}) 1.4270 (液相制备), pK^{25} 5.53。本品为低熔点固体, 具有吸湿性, 但在水中的溶解度不是很好。用蒸馏法(最好是真空)进行纯化 [Forbes et al. *J Chem Soc* 2019 1959; IR and pK_a ; Birchall and Haszeldine *J Chem Soc* 13 1959]。IR 谱: 3600 cm^{-1} (OH) 和 1575 cm^{-1} (氟代芳香环的伸缩振动峰)。其苯甲酰基衍生物的 m 为 74~75℃, 3,4-二硝基苯甲酰基衍生物的 m 为 107℃, 从乙醇中得到的甲苯磺酰基衍生物的 m 为 64~65℃, 从丙酮中结晶得到的钾盐 m 为 242℃ (分解), 含一个结晶水的盐的 m 为 248℃ (分解), 含两个结晶水的盐的 m 为 245℃ (分解)。

O-(2,3,4,5,6-五氟代苯基)羟胺盐酸盐 [57981-02-9] $C_6H_5NF_5ClO$, M 249.6, m 215℃, 215~216℃, pK_{Est} 约 1.1。本品在乙醇中重结晶得到无色叶状晶体。本品采用高真空干燥, 升高温度会因升华而造成产品损失 [Youngdale *J Pharm Sci* 65 626 1976; Wehner and Handke *J Chromatog* 177 237 1979; Nambara et al. in *J Chromatogr* 114 81 1975 中给出的 m 115~116℃是不正确的]。

1-五氟代苯基乙醇 [R -(+)-104371-21-3, S -(−)-104371-20-2] $C_6H_5F_5O$, M 212.1, m 41~42℃, 42℃, 42.5~43℃, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (−) 7.5° (c 1 正戊烷)。本品可用正戊烷在−40℃重结晶, 并在用冰冷却的指形冷冻器中于室温、0.3mmHg 条件下进行真空升华纯化。也可用硅胶 (Kieselgel 60, 0.063~0.2mm 目, Merk) 柱色谱, 以 1:5 的乙酸乙酯-正己烷作淋洗剂分离, 再用正戊烷重结晶, 再真空升华来纯化。以 1:5 的乙酸乙酯-正己烷作展开剂, 在 Kieselgel 60F₂₅₄ 薄层色谱板上其具有 R_f [Meese *Justus Ann Chem* 2004 1986]。其外消旋体 [75853-08-6] 的 m 为 32~34℃, b 为 77~79℃/8mmHg, 80~82℃/37mmHg, n_D^{20} 1.4426, 其 3,4-二硝基苯甲酸酯的 m 为 83℃ [Nield et al. *J Chem Soc* 166 1959]。

2,3,4,5,6-五氟代苯甲酸 [602-94-8] $C_6HF_5O_2$, M 212.1, m 101~103℃, 103~104℃, 104~105℃, 106~107℃, pK^{25} 1.75。将本品溶解在乙醚中, 用活性炭处理后, 过滤, 并用硫酸钙干燥, 再过滤, 蒸掉溶剂后, 剩余物用石油醚 (90~100℃) 重结晶, 加入少量甲苯后得到大量无色片状晶体。水溶液中 UV 光谱的最大吸收波长 (λ_{max}) 为 265nm, 吸收强度 ϵ 为 761。从水中重结晶所得到的 S -苯基异硫脲盐的 m 为 187℃ [McBee and Rapkin *J Am Chem Soc* 73 1366 1951; Nield et al. *J Chem Soc* 166 170 1959]。

五氟代吡啶 [700-16-3] C_5NF_5 , M 169.1, m −41.5℃, b 83.5℃, 84℃, 83~85℃, d (d_4^{20}) 1.609, n_D^{20}

1.3818, $\text{p}K_{\text{a}}$ 约 <0 。本品可用一个同心管柱进行蒸馏纯化, 其在环己烷中的最大吸收波长为 256.8nm [Chamber et al. *J Chem Soc* 3573 1964; ^{19}F NMR: Bell et al. *J Fluorine Chem* 1 51 1971]。其六氟代铋酸盐的 m 为 98~102°C (分解)。

2,2,3,3,3-五氟代-1-丙醇 [422-05-9] $\text{C}_3\text{HF}_5\text{O}$, M 150.1, b 80°C, d 1.507, n 1.288, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 12.74。将本品加入氧化铝摇晃 24h, 用无水碳酸钾干燥, 蒸馏, 收集中间馏分 (b 80~81°C), 并再蒸馏一次来纯化。

五甲基苯 [700-12-9] $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$, M 148.3, m 53.5~55.1°C。将本品依次用绝对乙醇、甲苯、甲醇进行结晶, 再真空干燥纯化 [Rader and Smith *J Am Chem Soc* 84 1443 1962]。也可用 * 苯或无水乙醇结晶后再升华的方法纯化本品。

五甲烯四氮唑 [54-95-05] M 138.2, m 61°C, b 194°C/12mmHg, $\text{p}K_{\text{a}}$ >0 。本品用乙醚结晶。用五氧化二磷真空干燥。

五唑啉磷酸盐 [5428-64-8] M 395.6, m 189~190°C, $\text{p}K_{\text{a}}^{70}$ 8.22。本品可在 95% 乙醇中结晶纯化。

五氯苯酚 [87-86-5] C_6HOCl_5 , M 266.3, m 190~191°C, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 4.8。可对本品用甲苯/乙醇结晶两次, 再真空升华纯化。

五氯吡啶 [2176-62-7] C_5NCl_5 , M 251.3, m 122~124°C, 123°C, 124°C, 124~125°C, 125~126°C, b 279~280°C/760mmHg, $\text{p}K_{\text{a}}$ -6.02 (硫酸溶液)。本品在乙醇或乙醇水溶液中结晶纯化。本品在 150°C/3mmHg 会升华 [den Hertog et al. *Recl Trav Chim Pays-Bas* 69 673 1950; Schikh et al. *Chem Ber* 69 2604 1936]。

五氯硫酚 [133-49-3] C_6HSCl_5 , M 282.4, m 228~235°C, $\text{p}K_{\text{a}}$ 约 1.1。本品在 * 苯中重结晶。

五氯硝基苯 [82-68-8] $\text{C}_6\text{NO}_2\text{Cl}_5$, M 295.3, m 146°C。本品用乙醇结晶纯化。

五氯乙烷 [76-01-7] C_2HCl_5 , M 202.3, b 69°C/37mmHg, 152.2°C/64mmHg, 162.0°C, d 1.678, n (n_D^{15}) 1.50542。本品通常含有三氯乙烯杂质, 常压蒸馏时会部分分解, 不能用氧化钙、氢氧化钾或钠进行干燥, 因为易消去氯化氢。本品可用水蒸气蒸馏法纯化, 也可用浓硫酸洗涤, 再水洗, 再用碳酸钾水溶液洗涤, 用固体碳酸钾或硫酸钙干燥, 最后减压分馏得到纯品。

五羟黄酮(二水) (栝精; 3,3',4',5,6-五羟基黄酮) [6151-25-3(二水); 117-39-3(无水)] $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, M 338.3, m 约 315°C (分解), (苯酚的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 7~10)。本品用乙醇水溶液结晶后于 100°C 干燥纯化。

五水合(-)-鹰爪豆碱硫酸盐 [6160-12-9] M 422.5, 在 100°C 失水, 136°C 转化为棕色 (分解), $[\alpha]_D^{20}$ -22° (c 5, 水中), $[\alpha]_D^{15}$ -16° (c 10, 乙醇中, 游离碱), $\text{p}K_1^{20}$ 2.24, $\text{p}K_2^{20}$ 9.46。本品用乙醇水溶液或水结晶, 尽管其在水中的溶解度很大。游离碱 (-) 的 b 为 173°C/8mmHg, 易挥发, 在空气中易脂化。其双苦味酸盐从乙醇/丙酮中结晶得到 m 为 205~206°C 的黄色针状晶体 [Clemo et al. *J Chem Soc* 429 1931; 也可参见 Holmman and Schuman *The Alkaloids* (Ed Manske) Vol 9 175 1967]。游离碱 (±) 的 m 为 71~72.5°C [Van Tamelen and Foltz *J Am Chem Soc* 82 2400 1960]。

五溴苯酚 [608-71-9] C_6HOBr_5 , M 488.7, m 229°C, $\text{p}K_{\text{a}}$ 约 4.5。本品用甲苯结晶并用活性炭脱色, 再用四氯化碳重结晶, 最后在约 75°C 条件下干燥两周纯化。

五溴丙酮 [79-49-2] C_3HOBBr_5 , M 452.6, m 76°C, 甲醇中的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 8.0, 水中的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 约为 4.6。五溴丙酮用乙醚或乙醇结晶, 然后升华纯化。

五亚乙基六胺 [4067-16-7] $C_{10}H_{28}N_6$, M 232.4, d 0.950, n_D^{20} 1.510, pK_1 1.2, pK_2 2.7, pK_3 4.3, pK_4 7.8, pK_5 9.1, pK_6 9.9, 所有的 pK 值均为估测的。将本品在 10~20mmHg 条件下分馏两次, 收集 220~250℃ 馏分。将 40mL 五亚乙基六胺溶于 250mL 甲醇中, 用冰水浴冷却, 在搅拌条件下逐滴加入约 50mL 浓盐酸, 所得的盐酸盐沉淀过滤, 分别用丙酮和乙醚洗涤后, 置于真空干燥器中干燥 [Jonassen et al. *J Am Chem Soc* 79 4279 1957]。

戊巴比妥 [5-乙基-5-(1'-甲基丁基)巴比妥酸] [76-74-4] M 226.4, m 约 127℃ (分解温度), $pK_{Est(1)}$ 约 8.0, $pK_{Est(2)}$ 约 12.7。将本品制成含 10% 盐酸的钠盐溶液, 加入乙醚萃取酸, 接着反复用氯仿结晶纯化 [Bruck et al. *J Phys Chem* 88 3274 1984]。

2-戊醇 [6032-29-7] $C_5H_{12}O$, M 88.2, b 116.2℃, d 0.810, n 1.41787, $n(n^{25})$ 1.4052。将本品在氧化钙中回流后, 蒸馏, 再在镁中回流, 再分馏纯化。

3-戊醇 [584-02-1] $C_5H_{12}O$, M 88.2, b 116.2℃, d 0.819, $n(n^{25})$ 1.4072。将本品在氧化钙中回流后, 蒸馏, 再在镁中回流, 再分馏纯化。

戊二醛 [111-30-8] M 100.1, b 71℃/10mmHg, 50% 的水溶液。可能的杂质是氧化产物——酸、半醛和聚合物。可通过活性炭重复洗涤来纯化, 然后真空过滤, 每 100mL 对戊二醛溶液用 15~20g 活性炭。在 60~65℃/15mmHg 下真空蒸馏, 前 5%~10% 丢弃, 接着用等量的新蒸馏水在 70~75℃ 下稀释, 氮气下磁力搅拌。此溶液在低温 (3~4℃) 下, 密封好的容器中, 避光保存。用羟胺滴定法标定 [Anderson *J Histochem Cytochem* 15 652 1967]。

戊二酸 [110-94-1] M 132.1, m 97.5~98℃, pK_1^{25} 4.35, pK_2^{25} 5.40。本品用 * 苯、氯仿、蒸馏水或 * 苯中含 10% (质量分数) 的乙醚结晶, 真空干燥。

1,3-戊二烯 [顺:1574-41-0; 反:2004-70-8] C_5H_8 , M 68.1, b 42℃, d 0.680, n 1.4316。在硼氢化钠存在条件下蒸馏。用制备气相色谱进行纯化 [Reimann et al. *J Am Chem Soc* 108 5527 1986]。

1,4-戊二烯 [591-93-5] C_5H_8 , M 68.1, b 25.8~26.2℃/756mmHg, d 0.645, n 1.3890。在硼氢化钠存在条件下蒸馏。用制备气相色谱进行纯化 [Reimann et al. *J Am Chem Soc* 108 5527 1986]。

戊基氰 (己腈) [124-12-9 (原文) 应为 628-73-9 (译者注)] M 125.2 应为 97.2, b 163.7℃, n 1.4069, n^{25} 1.4048。用一半体积量的浓 HCl 洗 2 次, 再用饱和 $NaHCO_3$ 溶液洗, $MgSO_4$ 干燥, 蒸馏。

戊腈 [110-59-8] M 83.1, b 142.3℃, d 0.799, n^{15} 1.39913, n^{20} 1.39037。本品用其体积一半的浓盐酸洗涤两次, 接着用饱和 $NaHCO_3$ 溶液洗涤, 再用 $MgSO_4$ 干燥, 再加 P_2O_5 进行精馏。

1-戊硫醇 [110 66 7] $C_5H_{12}S$, M 104.2, m -76℃, b 122.9℃/697.5mmHg, $d(d^{25})$ 0.8375, pK_{Est} 约 10.1。将本品溶解在 20% 的氢氧化钠水溶液中, 用少量乙醚萃取, 溶液稍微用 15% 硫酸酸化, 硫醇蒸出后用硫酸钙或氯化钙干燥, 再在氮气条件下分馏纯化 [Ellis and Reid *J Am Chem Soc* 54 1674 1932]。

戊醚 [693-65-2] M 158.3, b 186.8℃, d 0.785, n 1.41195。与 Na 反复回流, 蒸馏。

δ -戊内酰胺 (2-哌啶酮) [675-20-7] M 99.1, m 38.5~39.5℃, 39~40℃, 40℃, b 81~82℃/0.1mmHg, 136~137℃/15mmHg, pK 0.75 (乙酸中)。本品通过重复精馏来纯化 [Cowley *J Org Chem* 23 1330 1958; Reppe et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 596 198 1955; IR: Huisgen et al. *Chem Ber* 90 1437 1957]。其盐酸盐 m 183~184℃ (用异丙醇或乙醇-乙醚结晶) [Kurd et al. *J Org Chem* 17 865 1952], 其

脞 m 122.5℃ (用石油醚结晶) [Behringer and Meier *Justus Liebigs Ann Chem* 607 67 1957]。其苦味酸盐 m 92~93℃。

γ -戊内酯 [108-29-2] M 100.1, m -37℃, 36℃, b 82~85℃/10mmHg, 102~103℃/28mmHg, 125.3℃/68mmHg, 136℃/100mmHg, 205.75~206.25℃/754mmHg, d_4^{20} 1.072, n_D^{20} 1.4322。本品通过重复精馏来纯化 [Boorman and Linstead *J Chem Soc* 577 580 1933]。IR ν : 1790cm⁻¹ (CS₂), 1775cm⁻¹ (CHCl₃) [Jones et al. *Can J Chem* 37 2007 1959]。其 BF₃ 盐复合物在 110~111℃/20mmHg 下蒸馏 [Reppe et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 596 179 1955]。该物质通过 NH₃ 处理转化成 γ -羟基正戊酰胺, m 51.5~52℃ (通过慢慢蒸发氟仿溶液来得到)。

δ -戊内酯 (四氢-2H-吡喃-2-酮) [542-28-9] M 100.1, m -13℃, -12℃, b 88℃/4mmHg, 97℃/10mmHg, 124℃/24mmHg, 145~146℃/40mmHg, 229~229.5℃/atm, d_4^{20} 1.1081, n_D^{20} 1.4568。本品通过重复精馏来纯化, IR ν : 1750cm⁻¹ (CS₂ 中), 1732cm⁻¹ (CHCl₃ 中), 1748cm⁻¹ (CCl₄ 中) 和 1733cm⁻¹ (MeOH 中) [Huisgen and Ott *Tetrahedron* 6 253 1959; Linstead and Rydon *J Chem Soc* 580 1933; Jones et al. *Can J Chem* 37 2007 1959]。

2-戊炔 [627-21-4] C₅H₈, M 68.1, b 26℃/2.4mmHg, d 0.710, n (n_D^{25}) 1.4005。将本品静置后, 在钠或硼氢化钠存在条件下低压蒸馏。

3-戊酮 (二乙基酮) [96-22-0] C₅H₁₀O, M 86.1, b 102.1℃, d 0.8099, n 1.392。其纯化参见二乙基酮的纯化方法。

戊五醇 (侧金盏花醇; 阿东醇; 核糖醇) [488-81-3] M 152.2, m 102℃。用乙醇 (加入二乙醚) 结晶。

2-戊烯 (异构体混合物) [109-68-2] C₅H₁₀, M 70.1, b 36.4℃, d 0.650, n 1.38003, n (n_D^{25}) 1.3839。本品可在钠丝中回流后, 用 Fenske (玻璃单环填充物) 柱子分馏两次纯化。

莠 [86-73-7] M 166.2, m 114.7~115.1℃, b 160℃/15mmHg。用柱色谱法纯化 (CCl₄ 或石油醚 b 40~60℃ 溶液, 氧化铝柱, 苯洗提)。用 95% EtOH, 90% 醋酸结晶, 再用 EtOH 结晶。用冰醋酸结晶仍留有杂质, 可通过部分汞化和用 LiBr 沉淀除去 [Brown, Dubeck and Goldinan *J Am Chem Soc* 84 1229 1962]。亦可通过用己烷或 * 苯/EtOH 结晶, 真空蒸馏和区域提纯法纯化 [Gorman et al. *J Am Chem Soc* 107 4404 1985]。

2-苄胺 [153-78-6] M 181.2。见 2-氨基苄。

9-苄胺 [525-03-1] M 181.2, m 64~65℃, pK_{Est} 约 3.5。用己烷结晶。

2,7-苄二胺 [525-64-4] M 196.3, m 165~166℃。用热水或 EtOH 溶液结晶, 真空干燥, 于暗处保存。

9-苄甲基-N-琥珀酰亚氨基碳酸酯 [82911-69 1] M 337.3, m 147~151℃ (分解), 151℃ (分解)。用 CHCl₃-Et₂O 或石油醚 (b 40~60℃) 重结晶 [Pauet *Can J Chem* 60 976 1982; Lapatsaris et al. *Synthesis* 671 1983]。

9-苄羧酸 2-二乙氨基乙酯盐酸盐 [548-65-2] M 333.7, m 143~144℃。本品用异丙醇重结晶, 五氧化二磷真空干燥纯化。

9-苄酮 [486-25-9] M 180.2, m 82.5~83.0℃, 85~86℃, b 341℃/760mmHg。用绝对 EtOH、MeOH 或 * 苯/戊烷结晶 [Ikezawa *J Am Chem Soc* 108 1589 1986]。亦用甲苯重结晶 2 次, 真空升华 [Saltiel *J Am*

Chem Soc 108 2674 1986]。可于高真空蒸馏。

烯丙胺 [107-11-9] *M* 57.1, *b* 52.9°C, *d* 0.761, *n* 1.42051, *pK*²⁵ 9.49。加入氯化钙用分馏法纯化。容易引发打喷嚏和流眼泪。

烯丙醇 [107-18-6] *M* 58.1, *b* 98°C, *d*₄ 0.857, *n*_D 1.4134。可用 K₂CO₃ 或 CaSO₄ 干燥, 或与 * 苯共沸蒸馏后于氮气气氛下蒸馏。难于获得不含过氧化物的物质。也可加 Mg 回流并分馏 [Hands and Norman *Ind Chem* 21 307 1945]。

1-烯丙基-6-氨基-3-乙基尿嘧啶 [642-44-4] *M* 195.2, *m* 143~144°C (无水)。用水结晶得一水合物。

烯丙基苯基硫 [5296-64-0] *M* 150.2, *b* 59~60°C/1.5mmHg, 79~80°C/3mmHg, 114~114.3°C/23.5mmHg, 225~226°C/740mmHg, 215~218°C/750mmHg, *d*₄²⁰ 1.0275, *n*_D²⁰ 1.5760。溶于乙醚后用碱和水洗, CaCl₂ 干燥, 蒸除溶剂, 分馏 (最好真空分馏)。若用 Pb(OAc)₂ 的醇溶液将不产生沉淀 [*J Am Chem Soc* 52 3356 1930, 74 48 1952]。

烯丙基碘 (3-碘代丙烯) [556-56-9] *M* 167.7, *b* 103°C, *d*¹² 1.848。纯化: 于暗室中操作, 用 Na₂SO₃ 溶液洗除游离碘, 再用 MgSO₄ 干燥, 于 21mmHg 压力下蒸馏, 得到颜色很浅的淡黄色液体 (将其溶于己烷, 在 5°C 下保存于不透光的容器中可达 3 个月, 通过溶液颜色可检测出是否有游离碘) [Sibbett and Noyes *J Am Chem Soc* 75 761 1953]。

烯丙基丁基醚 [3739-64-8] *M* 114.2, *b* 64~65°C/120mmHg, 117.8~118°C/763mmHg, *d*₄²⁰ 1.4057, *n*_D²⁰ 0.7829。检查 IR 谱, 若有 OH 的伸缩振动峰, 则用水充分洗, CaCl₂ 干燥, 用高效分馏柱蒸馏。液体为刺激物 [*J Org Chem* 23 1666 1958; *J Am Chem Soc* 73 3528 1951]。

烯丙基二硫 (二烯丙基二硫) [2179 57-9] *M* 146.3, *b* 58~59°C/5mmHg, 79~81°C/20mmHg, 138~139°C/760mmHg, *d*₄²⁰ 1.01, *n*_D²⁰ 1.541。分馏纯化, 直至其摩尔折射率与计算值很好吻合 [*J Am Chem Soc* 69 1710 1947]。也可通过气相色谱纯化 [保留时间: *J Org Chem* 24 175 1959; UV: *J Chem Soc* 395 1949]。

RS-α-烯丙基甘氨酸 (2-氨基-4-戊烯酸) [7685-44-1] *M* 115.1, *m* 250~255°C (分解), *pK*_{ES(1)} 约 2.3, *pK*_{ES(2)} 约 9.6。溶于无水 EtOH 后用吡啶沉淀, 再用 EtOH 溶液重结晶 (4:4:1:1 的 BuOH:EtOH:NH₃:H₂O 中 *R*_f 0.37)。其氢溴酸盐 *m* 136~140°C (EtOAc 结晶), 其苯胺衍生物 *m* 159~161°C [Mamatsh *Chem* 89 377 1958]。

N-烯丙基硫脲 (烯丙基硫脲) [109-57-9] *M* 116.2, *m* 70~73°C, 78°C。用水重结晶。溶于 30 倍量的冷水, 溶于乙醇, 但不溶于 * 苯。活性炭脱色处理后也可用丙酮、乙醇或乙酸乙酯重结晶。白色晶体有苦味并伴有轻微的蒜味, 有毒 [*Anal Chem* 21 421 1949]。

烯丙基氯 [107-05-1] *M* 76.5, *b* 45.1°C, *d* 0.939, *n* 1.4130。可能杂质包括 2-氯丙烯、丙基氯、异丙基氯、3,3-二氯丙烷、1,2-二氯丙烷和 1,3-二氯丙烷。纯化: 用浓 HCl 洗, 再用 Na₂CO₃ 溶液洗, CaCl₂ 干燥, 用高效柱蒸馏 [Oae and Vanderwerf *J Am Chem Soc* 75 2724 1953]。催泪, 有毒。

N-烯丙基脲 [557-11-9] *M* 100.1, *m* 85°C。用 EtOH, EtOH/乙醚, EtOH/氯仿或 EtOH/甲苯结晶。

1-(N-烯丙基)-3-羟基吗啡烷 [152-02-3] *M* 283.4, *m* 180~182°C。用 EtOH 溶液结晶。

烯丙基氟 (3-丁烯腈) [109 75 1] *M* 67.1, *b* -19.6°C/1.0mmHg, 2.9°C/5mmHg, 14.1°C/5mmHg, 26.6°C/20mmHg, 48.8°C/60mmHg, 60.2°C/100mmHg, 98°C/400mmHg, 119°C/760mmHg, *d*₄²⁰ 0.8341,

n_D^{20} 1.406。常压下重蒸后再真空蒸馏以除去最后剩余的痕量 HCN。注意：第一次蒸馏物的残渣也许难于从蒸馏瓶中洗掉，可用浓 HNO_3 、水，最后用热的乙醇（小心操作）处理。烯丙基氰有类似洋葱的味道，热稳定。与 AlCl_3 形成的络合物 (2:2) m 41°C, (3:2) m 120°C。所有操作均应于通风橱中进行，因液体易燃、毒性强 [Org Synth Coll Vol I 46 1941]。

烯丙基溴 [106-95-6] M 121, b 70°C, d 1.398, n 1.46924。用 NaHCO_3 溶液和蒸馏水洗， CaCl_2 或 MgSO_4 干燥，分馏。避免强光。本品有催泪作用，强毒性，易燃。

烯丙基乙酸 (4-戊烯酸) [591-80-0] M 100.1, m -22.5°C, b 83~84°C/12mmHg, 90°C/15mmHg, d_4^{20} 0.9877, n_D^{20} 1.4280, pK^{25} 4.68。用高效柱蒸馏（烯丙醇的 b 95~97°C）。表征为 *S*-苯基异硫脲盐, m 155~158°C (96% EtOH, EtOH 溶液结晶) [Acta Chem Scand 9 1425 1955], 其 4-溴代苯乙酮酯 m 59.5~60.5°C (90% EtOH 结晶)。18°C 时的溶解度为：吡啶中 57%, HAc 中 7.3%, MeOH 中 5.4%, Me_2CO 中 3.2%, MeOAc 中 2.8%, EtOH 中 5.4%, 水中 1.8%, PrOH 中 1.6%, 异丙醇中 0.27% [J Am Chem Soc 74 1894 1952]。

5-烯丙基-5-异丁基巴比妥酸 [77-26-9] M 224.3, m 139°C, 139~140°C, 140~142°C, pK^{38} 12.36。可用水或稀 EtOH 溶液结晶，于 100~120°C/8~12mmHg 升华。20°C 下产品溶于 * 苯、环己烷、四氢化萘和石油醚 [J Am Chem Soc 77 1486 1955]。

虾红素 (β,β -胡萝卜素-3,3',4,4'-四酮) [514 76-1] M 592.8, m 228°C, 240~243°C (真空管), $\epsilon_{\text{cm}}^{1\%}$ 550000 (498nm, 吡啶)。可能杂质为虾青素。柱色谱法纯化，氧化铝/纤维黏土 (1:4) 或蔗糖，或通过石油醚和碱性 MeOH 配分纯化。用吡啶/水结晶。于 -20 和 N_2 气氛下保存于暗处 [Davis and Weedon J Chem Soc 182 1960]。

β -纤维二糖 [528-50-7] M 342.3, m 228~229°C (分解), $[\alpha]_D^{25} +33.3^\circ$ (c 2, H_2O)。用 75% EtOH 水溶液结晶。

N-酰基-3-羟基-2-萘胺 [92-77-3] M 263.3, m 248.0~248.5°C, Cl 37505。本品用二甲苯结晶 [Schnopper, Broussard and La Forgia Anal Chem 31 1542 1959]。

腺苷 [58-61-7] M 267.3, m 234~236°C, $[\alpha]_{546} -85^\circ$ (c 2, 5% NaOH), pK_1^{25} 3.48, pK_2^{25} 12.5。用蒸馏水结晶。

腺嘌呤 [73-24-5] M 135.1, m 360~365°C (迅速加热分解), pK_1^{25} 4.12, pK_2^{25} 9.83。用蒸馏水结晶。

香草醛 (香兰素; 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛) [121-33-5] M 152.2, m 83°C, b 170°C/15mmHg, pK^{25} 7.40。本品用水或乙醇水溶液结晶，或通过真空蒸馏来纯化。

香豆素 [91-64-5] M 146.2, m 68~69°C, b 298°C, pK -4.97 (H_2SO_4 溶液)。用乙醇或水结晶，再于 43°C 真空升华 [Srinivasan and deLévie J Phys Chem 91 2904 1987]。

香豆素-3-羧酸 [531-81-7] M 190.2, m 188°C (分解), pK_{a} 约 1.5。用水结晶。

β -香茅醇 (3,7-二甲基-6-辛醇) [*R*-(+); 11171-61-9; *S*-(-); 106-22-9] M 156.3, b 47°C/1mmHg, 102~104°C (110°C)/10mmHg, 112~113°C/12mmHg, 221~224°C/760mmHg, 225~226°C/760mmHg, d_4^{24} 0.8551, n_D^{24} 1.4562, $[\alpha]_{346}^{20}$ (+) 和 (-) 6.3°, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 5.4° (纯)。纯化：用装填 Ni 的短粗柱蒸馏，收集 84°C/14mmHg 的主馏分并重蒸。亦可通过其苯甲酸酯纯化 [IR: Eschenazi J Org Chem 26

3072 1961; *Bull Soc Chim Fr* 505 1951]。

香茅醛 (3,7-二甲基 6-辛醛) [*R*-(+): 2385-77-5; *S*-(-): 5949-05-3] *M* 154.3, *b* 67°C/4mmHg, 89°C/14mmHg, 104~105°C/21mmHg, 207°C/760mmHg, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (-) 20°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (-) 16.5° (纯)。分馏。或者用 NaHSO_3 溶液萃取, 乙醚洗后酸化 (使亚硫酸氢盐加合物分解), 用乙醚萃取, Na_2SO_4 干燥, 蒸除溶剂, 蒸馏。用羟胺滴定法检测其纯度。在 MeOH (*c* 0.167) 中的 ORD 为: $[\alpha]_{700} + 9^\circ$, $[\alpha]_{589} + 11^\circ$, $[\alpha]_{275} + 12^\circ$, $[\alpha]_{260} 12^\circ$ 。其缩氨基脲 *m* 85°C, 2,4-二硝基苯脲 *m* 79~80°C [IR; *J Chem Soc* 3457 1950; ORD: Djerassi and Krakower *J Am Chem Soc* 81 237 1959]。

β -香茅烯 (2,6-二甲基-2,7-辛二烯) [*S*-(+): 2436-90-0; *R*-(-): 10281-56-8] *M* 138.3, *b* 153~154°C/730mmHg, 155°C/760mmHg, d_4^{22} 0.757, n_{D}^{20} 1.431, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (-) 13°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (+) 和 (-) 10° (纯)。纯化: 与 Na 蒸馏 3 次, 分馏 [(-) Arigoni and Jeager *Helv Chim Acta* 37 881 1954; (+) Eschenmoser and Schinz *Helv Chim Acta* 33 171 1950]。

α -香树脂醇 (α -香树精) [638-95-9] *M* 426.7, *m* 186°C。用 EtOH 结晶。

β -香树脂醇 (β -香树精) [508-04-3] *M* 426.7, *m* 197~197.5°C。用石油醚或 EtOH 结晶。

香叶醇 [106-24-1] *M* 154.3, *b* 230°C, *d* 0.879, *n* 1.4766。本品通过上行色谱法或薄层色谱法纯化, 填充硅藻土 G, 用丙酮/水/液体石蜡 (130:70:1) 作溶剂体系, 也可以用正己烷/乙酸乙酯 (1:4)。本品还可以在用聚硅氧烷处理的在硅藻土 W (60~80 目) 上填充聚乙二醇 20mol/L (10%) 的柱子, 通过 GLC 来纯化 [Porter *Pure Appl Chem* 20 499 1969]。本品在非常密封的容器中, 低温下, 避光保存。

3-硝基安息香酸甲酯 [618-95-1] *M* 181.2, *m* 78°C。本品用甲醇 (1g/mL) 结晶。

4-硝基安息香酸甲酯 [619-50-1] *M* 181.2, *m* 95~95.5°C。将该物质溶于乙醚中, 然后用碱液洗涤, 蒸出乙醚并将酯用乙醇重结晶。

5-硝基巴比妥酸 [480-68-2] *M* 173.1, *m* 176°C, 176~183°C, pK^{20} 10.25。本品用水结晶。

硝基苯 [98-95-3] *M* 123.1, *f* 5.8°C, *b* 84~86.5°C/6.5~8mmHg, 210.8°C/760mmHg, *d* 1.206, n^{15} 1.55457, n 1.55257, pK^{18} -11.26 (硫酸溶液)。本品中普通的杂质包括硝基甲苯、二硝基噻吩、二硝基苯和苯胺。大部分杂质在稀硫酸中通过水蒸气蒸馏能够被除去, 随后将该物质用氯化钙干燥, 搅拌, 再用氧化钡、五氧化二磷、氯化铝或活化氧化铝低压蒸馏提纯。还可以用无水乙醇 (通过冷藏) 分馏提纯。另一种提纯过程包括: 分别用 2mol/L 氢氧化钠溶液、水、稀盐酸和水萃取, 随后干燥 (氯化钙、硫酸镁或硫酸钙) 并要减压分馏。将纯的原料保存在棕色瓶中并使其与硅胶或氯化钙接触。硝基苯有吸湿性。

2-硝基苯丙炔酸 [530 85 8] *M* 191.1, *m* 157°C (dec), pK^{25} 2.83。本品用水结晶。

4'-硝基苯并 15-冠-5 [60835-69-0] *M* 313.3, *m* 84~85°C, 93~95°C。用乙醇、甲醇或苯-己烷重结晶, 并参考以下介绍的 18-冠-6 的方法结晶。4'-硝基苯基-15-冠-5 与 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cd^{2+} 络合。NMR (三氯重氢甲烷) 有化学位移: 3.6~4.4 (*m* 16CH₂)、6.8 (*d* 1H arom)、7.65 (*d* 1H arom)、7.80 (*dd* 1H arom *J*_{ab} 9Hz and *J*_c 3Hz) [Shmid et al. *J Am Chem Soc* 98 5198 1976; Kikukawa et al. *Bull Chem Soc Jpn* 50 2207 1977; Toke et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 349 349,761 1988; Lindner et al. *Z Anal Chem* 322 157 1985]。

4'-硝基苯并 18-冠-6 [53408-96-1] *M* 357.4, *m* 83~84°C。如果 4'-硝基苯-18-冠-6 不纯和变色, 那么用氧化铝色谱柱分离并用苯 (1:1) 再加入 1% 甲醇洗脱。随后将馏分通过用氧化铝进行 TLC 分离 (在以上的溶

剂系统中用 Dragendorffs 溶剂 R_f 0.6 来探测)。从含有产品的分馏物中用苯-己烷将残留物重结晶成微黄色叶状晶体。用钠离子或钾离子络合, ($\lg K_{Na}$ 3.95 和 $\lg K_K$ 4.71) [Petranek and Ryba *Collect Chem Czech Commun* **39** 2033 1974]。

4-硝基-1,2-苯二胺 [99-56-9] M 153.1, m 201°C, pK_1^{25} 1.39 (1-NH₂), pK_2^{25} 2.61 (2-NH₂)。本品用水结晶。

2-硝基苯酚 [88-75-5] M 139.1, m 44.5~45.5°C, pK^{25} 7.23。从乙醇/水、水、乙醇、苯或甲醇/石油醚(沸点 70~90°C)中结晶。水蒸气蒸馏 2-硝基苯酚。Petrucchi 和 Weygandt [Anal Chem **33** 275 1961] 用热水结晶两次,再用乙醇结晶两次,随后根据熔点分级结晶两次,在真空干燥器中用氯化钙干燥最后放在 Abderhalden 干燥枪中干燥。

3-硝基苯酚 [554-84-7] M 139.1, m 96°C, b 160~165°C/12mmHg, pK^{25} 8.36。本品用水、三氯甲烷、二硫化碳、乙醇或石油醚(沸点 80~100°C)结晶,然后在室温下用五氧化二磷真空干燥。还可以低压蒸馏。

4-硝基苯酚 [100-02-7] M 139.1, m 113~114°C, M 139.1, m 96°C, b 160~165°C/12mmHg, pK^{25} 7.16。将该物质从水(可能被 1mol/L 硫酸或 0.5mol/L 盐酸酸化)、乙醇、甲醇水溶液中结晶。然后在室温下用五氧化二磷真空干燥。4-硝基苯酚能够在 60°C/10⁻⁴mmHg 条件下升华。

2-硝基苯磺酰氯 (NPS-Cl) [7669-54-7] M 189.6, m 73~74.5°C, 74.5~75°C, 74~76°C。从四氯化碳(2mL/g)中重结晶,5°C 时过滤出溶液(回收率为 75%)。也可以从石油醚(沸点 40~60°C)中重结晶,50°C 时快速干燥并保存在棕色瓶中,密封而且要避免受潮 [Hrbacher *Org Synth Coll Vol II* 455 1943; Iro et al. *Chem Pharm Bull (Jpn)* **26** 296 1978]。

1-(4-硝基苯基)乙胺盐酸盐 [R-(+)-57233-86-0, S-(-)-132873-57-5] M 202.6, m 225°C, 240~242°C (dec), 243~245°C (dec), 248~250°C, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 72° (c 1, 0.05mol/L 氢氧化钠), (+) 和 (-) 0.3° (水), pK_{ES} 约 8.6。为了保证干燥,将盐酸(约 175g)用乙醇(3×100mL)萃取并蒸干(含水的残留物增加了在乙醇中的溶解性并且降低产率)。残留的氢氯化物用无水乙醇处理并在真空条件下干燥。通过与无水乙醇(83g 产品溶于 200mL 溶液中)回流 1h,能进一步提纯产物,然后冷却至 10°C 得到 76.6g 氢氯化物(熔点 243~245°C) (dec)。溶于氢氧化钠中能够制备游离碱,用二氯甲烷(3×500mL)萃取,用碳酸钠干燥,过滤,蒸发最后蒸馏。熔点 27°C,沸点 119~120°C/0.5mmHg (105~107°C/0.5mmHg, 157~159°C/9mmHg, 20°C 时密度 1.1764, 20°C 时折射率 1.5688, $[\alpha]_D^{25} \pm 17.7^\circ$ 纯的) [Perry et al. *Synthesis* 492 1977; ORD: Nerdel and Liebig *Iustus Liebigs Ann Chem* **621** 142 1959]。

2-硝基苯甲酸 [552-16-9] M 167.1, m 146~148°C, pK^{25} 2.21。将该物质分别用苯(两次)、正丁醚(两次),然后水(两次)结晶。在真空干燥箱中干燥和保存 [Le Noble and Wheland *J Am Chem Soc* **80** 5397 1958]。还可以从乙醇/水中结晶。

3-硝基苯甲酸 [121-92-6] M 167.1, m 143~143.5°C, pK^{25} 3.46。将本品从苯、水、乙醇(木炭)、冰醋酸或乙醇/水中结晶。在真空干燥器中干燥并保存。

4-硝基苯甲酸 [62-23-7] M 167.1, m 241~242°C, pK^{25} 3.43。参见 3-硝基苯甲酸的提纯方法。

4-硝基苯甲酰氯 [122-04-3] M 185.6, m 75°C, b 155°C/20mmHg。本品用于石油醚(沸点 60~80°C)或四氯化碳结晶。真空蒸馏。有刺激性。

4-硝基苯腈 [100-16-3] M 153.1, m 158°C (dec), pK_1^{25} -9.2 (硫酸溶液), pK_2^{25} 3.70。本品用水结晶。

4-硝基苯脒 [556-10-5] M 181.2, m 238℃。本品用乙醇和热水结晶。

4-硝基苯偶氮间二苯酚 (试镁灵 II) [74-39-5] M 259.2, m 199~200℃。本品用乙醇结晶。

4-硝基苯肼 [606-26-8] M 181.1, m 213~214℃。本品用乙醇结晶。

2-硝基苯氧基乙酸 [1878-87-1] M 197.2, m 150~159℃, pK^{25} 2.90。本品用水结晶并用五氧化二磷真空干燥。

2-硝基苯乙酸 [3740-52-1] M 181.2, m 120℃, pK^{25} 3.95。本品用乙醇/水结晶并且用五氧化二磷真空干燥。

4-硝基苯乙酸 [104-03-0] M 181.2, m 80.5℃, pK^{25} 3.92。本品用乙醇/水 (1:1) 结晶再从用钠干燥的乙醚中结晶, 最后用五氧化二磷真空干燥。

3-硝基苯乙酮 [121 89 1] M 165.2, m 81℃, b 167℃/18mmHg, 202℃/760mmHg。将本品在蒸汽中蒸馏并用乙醇结晶。

4-硝基苯乙酮 [100-19-6] M 165.2, m 80~81℃, b 145~152℃/760mmHg。将本品从乙醇或乙醇水溶液中结晶。

4-硝基苯乙烯 [100-13-0] M 149.2, m 20.5~21℃。本品用三氯甲烷/己烷结晶。通过加入甲醇使聚合物沉淀提纯, 然后在-40℃下用甲醇结晶。还可以用乙醇结晶 [Bernasconi et al. *J Am Chem Soc* 108 4541 1986]。

3-硝基吡啶-2-亚磺酰氯 [68206-45-1] M 190.2, m 217~222℃ (dec)。用二氯甲烷结晶成黄色针状晶体。纯的 3-硝基-2-吡啶亚磺酰氯在室温下能够稳定存在数周, 在小于 0℃ 条件下六个月后没有发现分解。紫外光谱 (乙腈) 有最大波长在 231nm (ϵ 12988), 264nm (ϵ 5784) 和 372nm (ϵ 3117) 处 [NMR and UV; Matsuda and Aiba *Chem Lett* 951 1978; Wagner et al. *Chem Ber* 75 935 1942]。

4-(4-硝基)吡啶(PNBP) [1083-48-3] M 214.2, m 70~71℃, pK_{rel} 约 5.0。将该物质从环己烷中结晶。

4-硝基苯醇 [619-73-8] M 153.1, m 93℃。用乙醇结晶并真空升华。纯度至少是 99.5%。升华了的样品应该用硫酸钙 (燥石膏) 保存在暗处。如果红外光谱上含有羟基的谱带, 那么样品在使用前要再升华 [Mohammed and Kosower *J Am Chem Soc* 93 2709 1979]。

4-硝基苄基溴 [100-11-8] M 216.0, m 98.5~99.0℃。本品用乙醇水溶液重结晶四次, 然后用环己烷/己烷/*苯 (1:1:1) 重结晶两次, 随后在 0.1mmHg 下真空升华并将最终的物质用相同的混合溶剂再重结晶 [Lichtin and Rao *J Am Chem Soc* 83 2417 1961.]。还可以用石油醚 (沸点 80~100℃, 10mL, 活性炭脱色) 结晶。4-硝基苄基溴即使是保存在暗处、干燥器中也会慢慢分解。有刺激性。

1-硝基丙烷 [108-03-2] M 89.1, b 131.4℃, d 1.004, n 1.40161, n^{25} 1.39936, pK^{25} 8.98。参见硝基甲烷的提纯方法。

2-硝基丙烷 [79-46-9] M 89.1, b 120.3℃, d 0.989, n 1.3949, n^{25} 1.39206, pK^{25} 7.68。参见硝基甲烷的提纯方法。

9-硝基蒽 [602-60-8] M 223.2, m 142~143℃。将本品通过乙醇或甲醇重结晶提纯。通过升华或 TLC 进一

步提纯。

4-硝基二苯胺 [836-30-6] *M* 214.2, *m* 133~134°C, pK_a^{25} 约 2.5。本品用乙醇结晶。

2-硝基二苯基乙醚 [2216-12-8] *M* 215.2, *b* 106~108°C/0.01mmHg, 137~138°C/0.5mmHg, 161~162°C/4mmHg, 188~189°C/12mmHg, 195~200°C/25mmHg, d_4^{20} 1.241, n_D^{25} 1.600。分馏提纯。紫外光谱(乙醇): 255nm, 315nm (ϵ 6200 和 2800); 红外光谱(二硫化碳): 1350cm⁻¹ (硝基) 和 1245cm⁻¹, 1265cm⁻¹ (羰基) [UV, IR; Dahlgard and Brewster *J Am Chem Soc* **80** 5861 1958; Tomita and Takase *Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Japan)* **75** 1077 1955; Fox and Turner *J Chem Soc* 1115 1930, Henley *J Chem Soc* 1222 1930]。

硝基胍 [556-88-7] *M* 104.1, *m* 246~246.5°C (dec), 257°C, pK_1^{25} -0.55, pK_2^{25} 12.20。本品用水结晶(20mL/g)。

2-硝基-4-磺基苯甲酸 [552 23 8] *M* 247.1, *m* 111°C, pK_{ext} 约 1.65。从稀盐酸中结晶。有吸湿性。

2-硝基甲苯 [88-72-2] *M* 137.1, *m* -9.55°C (α 型), -3.85°C (β 型), *b* 118°C/16mmHg, *d* 1.163, 222.3°C/760mmHg, *n* 1.545。本品通过在干冰/乙醇混合物中冷却, 用无水乙醇重复结晶。将其乙醇溶液过氧化铝的柱子来进一步纯化。

3-硝基甲苯 [99-08-1] *M* 137.1, *m* 16°C, *b* 113~114°C/15mmHg, 232.6°C, *d* 1.156, *n* 1.544。本品用五氧化二磷干燥 24h, 然后减压分馏 [Org. Synth Coll Vol I 416 1948]。

4-硝基甲苯 [99-99-0] *M* 137.1, *m* 52°C。本品用乙醇、甲醇/水、乙醇/水(1:1)或甲醇结晶。空气中干燥然后在真空干燥箱中用硫酸干燥 [Wright and Grilloim *J Am Chem Soc* **108** 2340 1986]。

硝基甲烷 [75-52-5] *M* 61.0, *f* -28.5°C, *b* 101.3°C, *d* 1.13749, d^{30} 1.12398, *n* 1.3819, n^{30} 1.37730, pK_a^{25} 10.21。硝基甲烷通常都是用气态的硝酸处理的甲烷。其中的杂质通常包括乙醛、硝基乙烷、水和少量乙醇。大多数的杂质通过用氯化钙干燥除去或者通过蒸馏除去水/硝基甲烷共沸物, 然后再用硫酸钙干燥。不适宜用五氯化磷作为干燥剂 [Wright et al. *J Chem Soc* 199 1936]。提纯过的原料应放在低温的地方并保存在暗色瓶中, 远离强光。通常使用萃取的提纯方法。比如: Van Looy 和 Hammett [*J Am Chem Soc* **81** 3872 1959] 将大约 150mL 的浓硫酸与 1L 的硝基甲烷混合并让其静置 1~2 天。将溶液分别依次用水、碳酸钠水溶液、水洗涤, 然后用硫酸镁干燥数日, 再用硫酸钙过滤。使用前分馏该物质。Smith, Fainberg 和 Winstein [*J Am Chem Soc* **83** 618 1961] 连续用碳酸氢钠水溶液、亚硫酸氢钠水溶液、水、5% 硫酸、水和稀碳酸氢钠溶液洗涤被提纯物。将溶液用硫酸钙干燥, 然后通过 Linde 4A 型的分子筛柱子过滤, 随后用一些粉末形式的分子筛蒸馏。Buffagni 和 Dunn [*J Am Chem Soc* 5105 1961] 将硝基甲烷在氮气连续通过溶液的情况下用活化的氧化铝回流 24h。把溶液中的悬浮液过滤出去, 用硫酸钠干燥和蒸馏, 然后通过氧化铝柱子过滤最后重蒸馏。还可以用氯化钙回流, 蒸馏并且在氮气保护下将物质放在 4A 的分子筛上保存。

通过区域熔化或 0°C 时真空蒸馏, 再使中间馏分通过数个冰冻-泵-熔化循环, 这样能够提纯硝基甲烷。将含有较多硝基烷烃和痕量氰烷烃的杂质(以样品的 NMR 检测为基础)用乙醚在 -60°C 下(在干冰中冷却)结晶提纯 [Parrett and Sun *J Chem Educ* **54** 448 1977]。

如果为了测量热导率而提纯硝基甲烷, 那么分级结晶要好于分馏的效果 [Coetzee and Cunningham *J Am Chem Soc* **87** 2529 1965]。通过分级结晶能够得到准确的热导率值, 约 $5 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2-硝基间苯二酚 [601-89-8] *M* 155.1, *m* 81~81°C, pK_1^{20} 6.37, pK_2^{20} 9.46。本品用乙醇水溶液结晶。

硝基均四甲苯 (1-硝基-2,3,5,6-四甲基苯) [3436-36 3] *M* 179.2, *m* 53~55°C, *b* 143~144°C/10mmHg。本品用乙醇、甲醇、乙酸、石油醚或氟仿结晶。

5-硝基喹啉 [607-34-1] M 174.2, m 70℃, pK^{20} 2.69。本品用戊烷结晶然后用苯结晶。

8-硝基喹啉 [706-35-2] M 174.2, m 88~89℃, pK^{20} 2.55。本品用热水、甲醇、乙醇或乙醇/乙醚 (3:1) 结晶。

4-硝基喹啉氧化物 [56-57-5] M 190.2, m 157℃。从丙酮水溶液中重结晶 [Seki et al. *J Phys Chem* 91 126 1987]。

2-硝基联苯 [86-00-0] M 199.2, m 36.7℃。将本品从乙醇中结晶 (需要晶种)。真空升华。

3-硝基邻苯二甲酸 [603-11-2] M 211.1, m 216~218℃, pK^{25} 3.93。本品用热水 (1.5mL/g) 结晶。空气干燥。

4-硝基邻苯二甲酸 [610-27-5] M 211.1, m 165℃, pK^{25} 4.12。本品用乙醚或乙酸乙酯结晶。

3-硝基邻苯二甲酸酐 [641-70-3] M 193.1, m 164℃。本品用 * 苯、* 苯/石油醚、乙酸或丙酮结晶。在 100℃ 时干燥。

5-硝基-1,10-邻二氮杂菲 [4199-88-6] M 225.2, m 197~198℃, pK^{25} 3.33。本品用苯/石油醚结晶直到成为无水化合物。

硝基萘 [86-57-7] M 173.2, m 57.3~58.3℃, b 30~40℃/0.01mmHg。将本品减压分馏, 然后用乙醇、乙醇水溶液或己烷结晶。用苯/石油醚在氧化铝柱上色谱分离。真空升华。

2-硝基萘 [581-89-5] M 173.2, m 79℃, b 165℃/15mmHg。本品用乙醇结晶并真空升华。

1-硝基-2-萘酚 [550-60-7] M 189.2, m 103℃, pK^{25} 5.93。本品用苯-石油醚 (沸点 60~80℃) (1:1) 重复结晶。

2-硝基-1-萘酚 [607-24-9] M 189.2, m 127~128℃, pK^{25} 5.89。本品用乙醇重复结晶。

5-硝基尿嘧啶 (2,4-二羟基-5-硝基嘧啶) [611-08-5] M 157.1, m 280~285℃, $>300^\circ\text{C}$, pK_1^{20} 0.03, pK_2^{20} 5.55, pK_3^{20} 11.3。本品用沸水重结晶成棱状一水化合物, 再将晶体真空干燥失水 [UV; Brown *J Chem Soc* 3647 1959; Brown *J Appl Chem* 2 239 1952; Johnson *J Am Chem Soc* 63 263 1941]。

硝基脲 [556-89-8] M 105.1, m 158.4~158.8℃ (dec)。本品用乙醇/石油醚结晶。

3-硝基茜素 (1,2-二羟基-3-硝基-9,10-蒽醌; 茜素橙) [568-93-4] M 285.2, m 244℃ (dec), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 4.6, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.6。将本品从乙酸中结晶。

3-硝基肉桂酸 [555-68-0] M 193.2, m 200~201℃, pK^{25} 2.58 (反式)。本品用苯或乙醇结晶。

4-硝基肉桂酸 [882-06-4] M 193.2, m 143℃ (顺), 286℃ (反式), pK_{Est} 约 2.6 (反式)。本品用水结晶。

硝基-1,3,5-三甲苯 (2-硝基-1,3,5-三甲苯) [603-71-4] M 165.2, m 44℃, b 255℃。本品用乙醇结晶。

4-硝基水杨酸 [619-19-1] M 183.1, m 277~288℃, pK^{25} 2.23。本品用水结晶。

5-硝基水杨酸 [96-97-9] M 183.1, m 233℃, pK_1^{25} 2.32, pK_2^{25} 10.34。将该物质从丙酮 (活性炭脱色) 中结

品,然后用内酮结晶两次以上。

2-硝基苄 [607-57-8] M 211.2, m 156°C。本品用乙酸水溶液结晶。

5-硝基香草醛 (硝基-3,4-二甲氧基苯甲醛) [6635-20-7] M 197.2, m 172~175°C, 176°C, 178°C。本品用乙酸结晶形成黄色盘状晶体,用乙醇结晶形成针状晶体 [Slotta and Szyske *Chem Ber* 68 184 1935]。用重氮甲烷形成 5-硝基-3,4-二甲氧基苯乙酮 [Brady and Manjunath *J Chem Soc* 125 1067 1924]。用乙酸乙酯或乙酸使其甲醚形成晶体,熔点 88°C, 90~91°C, 苯胺有熔点 108~110°C (从乙醇水溶液中) [Finger and Schott *J Prakt Chem* [2] 115 288 1927]。肟的熔点是 216°C (从乙醇或乙酸中), 乙酸肟的熔点是 147°C (从乙醇溶液中) [Vogel *Monatsh Chem* 20 384 1899; Brady and Dunn *J Chem Soc* 107 1861 1915]。

N-硝基-4-亚硝基苯胺 [10595-51-4] M 136.2, m 118°C。本品用苯结晶。

硝基乙酸乙酯 [626-35-7] M 133.1, b 42~43°C/0.2mmHg, 71~72°C/3mmHg, 93~96°C/9mmHg, 194~195°C/760mmHg, d_4^{20} 1.1953, n_D^{20} 1.4260, pK^{25} 5.82。反复蒸馏纯化。IR: 1748cm⁻¹ (CO₂), 1570cm⁻¹ 和 1337cm⁻¹ (NO₂), 800cm⁻¹ [Hazeldine *J Chem Soc* 2525 1953]。其胂盐用 95% EtOH 或 MeOH 结晶得黄色晶体 m 104~105°C [Ungnade and Kissinger *J Org Chem* 22 1661 1957; Emmons and Freeman *J Am Chem Soc* 77 4391 1955]。

硝基乙烷 [79-24-3] M 75.1, b 115°C, d 1.049, n 1.3920, n_D^{25} 1.39015, pK^{25} 8.60 (8.46, pH 值平衡需要约 5min)。参见硝基甲烷的提纯方法。通过与活化的氧化铝振荡搅拌、倾析和快速蒸馏除去分光杂质。

2-硝基乙酰苯胺 [552-32-9] M 180.2, m 93~94°C, $pK_{Est} < 0$ 。本品用水结晶。

4-硝基乙酰苯胺 [104-04-1] M 180.2, m 217°C, $pK_{Est} < 0$ 。将本品通过加冰沉淀从 80% 硫酸中析出,然后水洗并从乙醇中结晶。在空气中干燥。

5-硝基吡啶 [6146-52-7] M 162.1, m 141~142°C, $pK^{25} - 7.4$ (硫酸溶液)。本品用活性炭脱色并用乙醇水溶液重结晶两次。

5-硝基-2-正丙氧基苯胺 [553-79-7] M 196.2, m 47.5~48.5°C, pK_{Est} 约 2.32。本品用正丙醇/石油醚结晶。

硝酸甲酯 [598-58-3] M 77.0, b 65°C/760mmHg, d^{25} 1.2322, d^{15} 1.2167, d^{25} 1.2032。将该物质在 80°C 蒸馏。使中间馏分纳入数个冰冻-泵-熔化循环中。蒸汽加热会爆炸。

硝酸脲 [124-47-0] M 123.1, m 152°C (dec)。本品用稀硝酸结晶。

硝酸试剂 [硝酸灵; 1,4-二苯基-3-苯基氨基-(1H)-1,2,4-三唑(羟基)内盐] [2218 94 2] M 312.4, m 189°C (dec)。本品用乙醇、氯仿或乙醇/*苯结晶。

小檗胺 [478 61 5] M 608.7, m 197~210°C, $[\alpha]_D^{20} + 115^\circ$ (CHCl₃), pK^{20} 7.33。用石油醚结晶。

小檗碱 [2086-83-1] M 336.4, m 145°C, pK_1^{20} 2.47, pK_2^{20} 11.73 (假碱)。用石油醚或乙醚结晶得黄色针状晶体。

L-缬氨酸 [72-18-4] M 117.2, m 315°C, $[\alpha]_D^{20} + 266.7^\circ$ (6mol/L HCl), pK_1 2.26, pK_2 9.68。本品用水,加些乙醇结晶。

1,8-辛二醇 [629-41-4] M 146.2, m 59~61℃, b 172℃/20mmHg。本品用乙醇重结晶最后真空蒸馏。

辛二酸 (1,6-己烷二羧酸) [505-48-6] $C_8H_{14}O_4$, M 174.2, m 141~142℃, pK_1^{25} 4.12, pK_2^{25} 5.40。本品用丙酮结晶, 于 300℃ 升华, 不会分解。

4-辛基苯甲酸 [3575-31-3] M 234.3, m 99~100℃, pK^{25} 6.5 (80%乙醇溶液), pK_{ex} 约 4.5 (水)。将该物质从乙醇中结晶, 晶体熔点是 139℃; 从乙醇溶液中结晶, 熔点为 99~100℃。形成液体晶体。

1-辛硫醇 [111-88-6] M 146.3, b 86℃/15mmHg, 197~200℃/760mmHg, d_4^{20} 0.8433, n 1.4540, pK^{25} 10.72 (蒸馏叔丁醇)。将该物质通过氧化铝柱子分离提纯 [Battacharyya et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 82 135 1986; Fletcher *J Am Chem Soc* 68 2727 1946]。

辛内酰胺 (氮杂环壬烷-2-酮; 2-氮杂环壬酮; 8-氨基辛酸内酰胺) [935-30-8] M 141.2, m 72℃, 73℃, 74~76℃, 75℃, 76~77℃, b 119~122℃/0.7mmHg, 150~151℃/7~8mmHg, 164℃/14mmHg, d_4^{23} 1.009, n_D^{23} 1.489, pK^{25} 0.55 (HAc)。溶于 $CHCl_3$, 活性炭脱色, 蒸干溶剂, 用 $CHCl_3$ -己烷重结晶。于高真空升华。其熔 m 117℃ (* 苯或石油醚结晶) [*J Med Chem* 14 501 1971; *Justus Liebigs Ann Chem* 607 67 1957]。

1-辛炔 [629-05-0] M 110.2, b 126.2℃/760mmHg, d_4^{20} 0.717, n^{25} 1.4159。本品用硼氢化钠蒸馏以除去过氧化物。

辛酸甲酯 [111-11-5] M 158.2, b 83℃/15mmHg, 193~194℃/760mmHg, d 0.877, n 1.419。本品使用前通过氧化铝提纯。

辛烷 (Skellysolve L), b 为 95~127℃。纯化方法参见石油醚的纯化方法。

1-辛烯 [111-66-0] M 112.2, b 121℃/742mmHg, d_4^{20} 0.716, n 1.4087。在氮气保护下用钠蒸馏, 钠会除去水和过氧化物杂质。过氧化物还可以通过干燥过滤, 酸洗氧化铝而除去。在暗处, 氮气保护下保存 [Strukul and Michelin *J Am Chem Soc* 107 7563 1985]。

新别罗勒烯 (*tc*-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯) [7216-56-0] M 136.2, b 80℃/13mmHg, 196~198℃/760mmHg, d_4^{20} 0.8161, n_D^{20} 1.5437。用高效柱分馏, 用约 0.1% 的对苯二酚稳定。UV: λ_{max} /nm [ϵ L/(mol·cm)], 290(32500), 279(41900) 和 270(32600) [*Justus Liebigs Ann Chem* 609 1 1957; *Anal Chem* 26 1726 1954]。

新斯的明甲磺酸盐 [51-60-5] M 334.4, m 142~145℃。本品用乙醇结晶。剧毒。

新戊酸 (三甲基乙酸) [75-98-9] $C_5H_{10}O_2$, M 102.1, m 35.4℃, b 71~73℃/0.1mmHg, pK^{25} 5.03。本品可减压分馏后, 从其熔融态分步结晶纯化, 可用 * 苯重结晶。

新戊烷 (2,2-二甲基丙烷) [463-82-1] M 72.2, b 79.3℃, d 0.6737, n 1.38273。本品通过浓硫酸或五氧化二磷和硅胶除去异丁烯而纯化。

新戊酰氯 (三甲基乙酰氯) [3282-30-2] C_5H_9OCl , M 120.6, b 57.6℃/150mmHg, 70.5~71℃/250mmHg, 104℃/754mmHg, 104~105℃/760mmHg, d (d_4^{20}) 1.003, n (n_D^{20}) 1.4142。先检查其红外光谱, 看是否有羟基的信号, 若没有或只有少量存在, 可在中等真空条件下重蒸一遍。若大量存在羟基信号则用草酰氯或亚硫酸酰氯处理, 回流 2~3h, 蒸馏剩余物。注意: 本品强烈催泪, 应在通风橱里进行。储存在氮气气氛的安瓿中。[Traynham and Battiste *J Org Chem* 22 1551 1957; 格氏反应; Whitmore et al. *J Am Chem Soc* 63 647 1941]。

胸腺嘧啶 [65-71-4] M 126.1, m 326°C, pK^{25} 9.82。本品用乙酸乙酯或水结晶。通过 2mm 厚的制备硅胶板来纯化, 洗脱液为乙酸乙酯/异丙醇/水 (75:16:9, 体积比; R_f 0.75), 紫外检测, 将该点切下来, 置于甲醇中, 通过一微孔漏斗过滤, 接着旋转除去溶剂 [Infante et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 68 1586 1973]。

胸腺嘧啶脱氧核苷 [50-89-5] M 242.2, m 185°C, pK^{25} 9.65。本品用乙酸乙酯结晶。

雄(甾)烷 [24887-75-0] M 260.5, m 50~50.5°C。用丙酮/MeOH 结晶。

熊果苷(对苯二酚葡萄糖苷) [497-76-7] M 272.3, m 163~164°C。用水结晶。

5-溴胞嘧啶 [2240-25-7] M 190.0, m 244~245°C (分解), 250°C (分解), pK_1^{25} 3.04, pK_2^{25} 10.33。用水或 50% EtOH 溶液重结晶。或者, 将约 3g 产品溶于 10mL 浓 HCl 中, 蒸除溶剂至干燥, 将残余物盐酸盐溶于最小量的温水中, 用氨水将其弱碱化。收集晶体于 100°C 真空干燥 [*J Am Chem Soc* 56 134 1934]。

溴苯 [108-86-1] M 157.0, b 155.9°C, d 1.495, n 1.5588, n_D^{15} 1.56252。用浓硫酸充分洗涤, 再用 10% NaOH 或 NaHCO₃ 溶液和水洗, CaCl₂ 或 Na₂SO₄ 干燥, 或者通过活性氧化铝柱, 再与 CaH₂ 回流并用玻璃螺旋柱蒸馏。

4-溴苯胺 [106-40-1] M 172.0, m 66°C, pK^{25} 3.86。用 EtOH 溶液结晶 (产品损失可观)。

4-溴苯重氮四氟硼酸盐 [673-40-5] M 270.8, m 133°C (分解), 135~140°C (分解), 135°C (分解)。用乙醚洗, 直至洗出液无色, 可用 N₂ 气吹扫干燥, 0~4°C 存于暗处 [*Chem Ber* 64 1340 1931]。

4-溴苯磺酰氯 [98-58-8] M 255.5, m 73~75°C, 74.3~75.1°C, 75~76°C, 77°C, b 153°C/15mmHg, 150.6°C/13mmHg。用冷水洗, 干燥, 石油醚重结晶, 或将醚溶液用 10% NaOH 洗至无色后, 用乙醚 (粉状干冰冷却) 重结晶, 再用无水 Na₂SO₄ 干燥。或者, 溶于 CHCl₃, 水洗、干燥 (Na₂SO₄)、蒸除溶剂、结晶 [*J Am Chem Soc* 62 511 1940]。检测 SO₂Cl 集团的存在: 将其溶于 EtOH, 加 NH₄CNS 煮沸, 冷却得黄色非晶质沉淀 [*J Am Chem Soc* 25 198 1901]。

2-溴-2-苯基苯乙酮 (α -溴代脱氧安息香; ω -溴- ω -苯基苯乙酮) [484-50-0] M 275.5, m 57.1~57.5°C。用 95% EtOH 结晶。

2-溴苯甲醚 [578-57-4] M 187.0, f 2.5°C, b 124°C/40mmHg, d 1.513, n_D^{25} 1.5717。用部分冷冻法反复结晶, 再减压蒸馏。

4-溴苯甲醚 [104-92-7] M 187.0, f 13.4°C, b 124°C/40mmHg, d 1.495, n_D^{25} 1.5617。用部分冷冻法反复结晶, 再减压蒸馏。

4-溴苯肼 [589-21-9] M 187.1, m 108~109°C, pK^{20} -5.6 (H₂SO₄ 溶液), pK^{25} 5.05。用水结晶。

3-(4-溴苯氧基)丙酸 [93670-18-9] M 247.1, m 146°C, pK_{Est} 约 4.2。用 EtOH 结晶。

4-溴苯氧基乙酸 [1878-91-7] M 231.1, m 158°C, pK^{25} 3.13。用 EtOH 结晶。

4-溴苯乙酸 [1878-68-8] M 215.1, m 112~113°C, 113~115°C, 114°C, pK 4.19。用水重结晶得针状晶体。其酰氯 b 238°C/760mmHg, m 50°C, 其酰苯胺 m 174~175°C [*J Chem Soc* 161 1934, 1251 1948; *J Org Chem* 11 798 1946]。

α -溴苯乙酮 (苯甲酰甲基溴) [70-11-1] *M* 199.1, *m* 57~58℃。用 EtOH、MeOH 或石油醚 (*b* 80~100℃) 结晶 [Tanner *J Org Chem* 52 2142 1987]。

4-溴苯乙酮 [99-90-1] *M* 199.1, *m* 54℃。用 EtOH、MeOH 或石油醚 (*b* 80~100℃) 结晶 [Tanner *J Org Chem* 52 2142 1987]。

4-溴苯乙烯 [2039-82-9] *M* 183.1, *b* 49.5~50℃/2.5mmHg, 87~88℃/12mmHg, 102~104℃/20mmHg, *d* 1.3984, *n* 1.5925。在过氧化苯甲酰存在下高于 75℃ 发生聚合。纯化: 若未成为固体树脂, 则溶于乙醚中, 用 MgSO_4 干燥, 每 100g 加入约 0.1g 4-叔丁基邻苯二酚 (聚合抑制剂), 过滤、减压 (用尽可能高的真空度) 蒸除溶剂, 蒸馏, 在抑制剂存在的条件下 (抑制剂浓度如上) 于暗处保存于瓶中 [Org Synth Coll Vol III 204 1955]。

2-溴吡啶 [109-04-6] *M* 158.0, *b* 49.0℃/2.7mmHg, *d* 1.660, *n* 1.5713, $\text{pK}^{25}_{\text{a}}$ 0.90。用 KOH 干燥数日, 然后与 CaO 减压蒸馏, 取中馏分。

***N*-(3-溴丙基)邻苯二甲酰亚胺** [5460-29-7] *M* 268.1, *m* 72~74℃, 74℃。置于索氏提取器中用乙醚提取, 杂质二酞酰亚胺未被萃取。蒸除乙醚, 用 EtOH、EtOH 溶液或石油醚重结晶 [Chem Ber 21 2669 1888; Justus Liebigs Ann Chem 614 83 1958; Can J Chem 31 1060 1953]。

***R*-(+)-2-溴丙酸** [10009-70-8] *M* 153.0, *b* 78℃/4mmHg, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 27.2^\circ$ (纯), $\text{pK}^{25}_{\text{a}}$ 4.07。溶于乙醚后用 CaCl_2 干燥, 蒸除溶剂后用短柱蒸馏 (用 Podbielniak 柱蒸馏会导致分解) [Podbielniak 柱: 内装填镍“Helin网栅”或铬镍铁合金丝的平管, 此种装填可为回流的液体提供许多通道, 这些毛细空间可确保液体的分散, 因此具有很大的气液接触面积, 同时, 沟流和溢流也被最小化, 规定 1m 高的柱其有效理论板数为 200~400。] 进一步详见 [Podbielniak *Ind Eng Chem (Anal Ed)* 13 639 1941; Mitchell and O’Gorman *Anal Chem* 20 315 1948]。在 N_2 气氛下真空保存于暗处, 最好保存于密封安瓿中, 甚至于 -10℃ 也缓慢分解 [J Am Chem Soc 76 6054 1954]。

3-溴丙酸 [590-92-1] *M* 153.0, *m* 62.5℃, 62.5~63.5℃, 63~64℃。用 CCl_4 结晶得片状晶体。溶于有机溶剂和水。水中的 $\text{pK}^{25}_{\text{a}}$ 值为 4.01, 其甲酯 *b* 65℃/18mmHg, 80℃/27mmHg。其 *S*-苄基异硫脲盐 *m* 136℃ [Org Synth Coll Vol I 134 1948; Justus Liebigs Ann Chem 599 140 1956]。

α -溴丙酸乙酯 [535-11-5] *M* 181.0, *b* 69~70℃/25mmHg, *d* 1.39, *n* 1.447。用饱和 Na_2CO_3 溶液洗 3 次, 50% CaCl_2 溶液洗 3 次, 饱和 NaCl 溶液洗 2 次, MgSO_4 , CaCl_2 或 CaCO_3 干燥, 蒸馏。催泪。

溴丙酮 [598-31-2] *M* 137.0, *b* 31.5℃/8mmHg。与无水 CaCO_3 保存, 低压蒸馏, 再于 0℃ 在暗处用 CaCO_3 保存。催泪。

溴丙酮酸 [1113-59-3] *M* 167.0, *m* 79~82℃, pK_{a} 约 1.6。用共沸 (甲苯) 蒸馏法干燥, 再用干燥 CHCl_3 重结晶。用 P_2O_5 于 20℃/0.5Torr 干燥 48h。于 0℃ 保存 [Labandiniere et al. *J Org Chem* 52 157 1987]。

溴茶碱 [10381-75-6] *M* 259.1, *m* 309℃, 315~320℃ (变褐色并分解), $\text{pK}_{\text{a}(1)}$ 约 5.5, $\text{pK}_{\text{a}(2)}$ 约 9.2。纯化: 溶于最小量的稀 NaOH (活性炭) 中, 过滤、酸化至 pH 约 3.5~4, 收集分离出的固体, 于 100℃ 真空干燥, 存于深色容器中 [J Prakt Chem [2] 118 158 1928; Chem Ber 28 3142 1895]。

溴代丙二酸二乙酯 [685-87-0] *M* 239.1, *b* 116~118℃/10mmHg, 122~123℃/20mmHg, d_4^{20} 1.420, n_{D}^{20} 1.4507。真空分馏纯化。IR: 1800cm^{-1} 和 1700cm^{-1} [Abramovitch *Can J Chem* 37 1146 1959; Bretschneider and Karpitschka *Monatsh Chem* 84 1091 1953]。

溴代丙酮酸乙酯 [70-23-5] M 195.0, b 47°C/0.5mmHg, 71~73°C/5mmHg, 87°C/9mmHg, 89~104°C/14mmHg, d_4^{20} 1.561, n_D^{20} 1.464。最可能杂质为游离羧酸(溴代丙酮酸或溴乙酸)。溶于干燥乙醚或 CHCl_3 中, 与 CaCO_3 搅拌反应直至不再起泡, 过滤(可用少量水迅速洗), 干燥(MgSO_4), 至少蒸馏2次。其2,4-二硝基苯胺 m 144~145°C [Burros and Holland *J Chem Soc* 672 1947; Letsinger and Laco *J Org Chem* 21 764 1956; Kruse et al. *J Am Chem Soc* 76 5796 1954]。催泪。

N-溴代丁二酰亚胺 [128-08-5] M 178.0, m 183~184°C (分解)。将30g *N*-溴丁二酰亚胺快速溶于300mL沸水中, 用有凹槽的滤纸过滤到烧瓶中, 浸入冰浴中放置2h, 滤出晶体, 用约100mL冰冷的水充分洗涤, 布氏漏斗抽滤后用 P_2O_5 或 CaCl_2 真空干燥 [Dauben and McCoy *J Am Chem Soc* 81 4863 1959]。也可用乙酸或水结晶(10倍量, 用水洗, 真空干燥) [Wilcox et al. *J Am Chem Soc* 108 7693 1986; Shell et al. *J Am Chem Soc* 108 121 1986; Phillips and Cohen *J Am Chem Soc* 108 2013 1986]。

溴代环己烷 [108-85-0] M 156.3, b 72°C/29mmHg, d 0.902, n 1.4593, n_D^{25} 1.4935。与60% HBr 溶液振摇除去游离的醇。样品与过量 HBr 分离后干燥、分馏。

1-溴代金刚烷 [768-90-1] M 215.1, m 117~119°C, 118°C, 119.5~120°C。若产品有色, 溶于 CCl_4 , 水洗后用活性炭处理, 无水 CaCl_2 干燥、过滤、蒸除溶剂至干燥, 将余物溶于少量甲醇, 于 CO_2 /三氯乙烯浴中冷却, 收集晶体, 于90~100°C用水泵抽真空升华 [Chem Ber 92 1629 1959; *J Am Chem Soc* 83 2700 1961]。

溴代正癸烷 [112-29-8] M 221.2, b 117~118°C/15.5mmHg, d 1.066。与硫酸振摇, 用水洗, K_2CO_3 干燥, 分馏。

5-溴脲红 [87-48-9] M 226.0, m 245°C (分解), 251~253°C, 255~256°C。用 EtOH 结晶得红色棱柱状或针状晶体。其 *N*-乙酸酯用*苯结晶得黄色棱柱状晶体, m 170~172°C, *N*-甲基衍生物用 MeOH 结晶得橘红色针状晶体, m 172~173°C [Chem Ber 47 360 1914, 53 1545 1920; Recl Trav Chim Pays Bas 73 197 1954; Tetrahedron Lett 215 1978]。

6-溴脲红 [6326-79-0] M 226.0, m 270°C, pK 10.35。用 HAc 重结晶得黄色针状晶体。本产品为植物助长剂 [Sadler *J Org Chem* 21 169 1956]。

2-溴丁烷 [78-76-2] M 137.0, b 91.2°C, d 1.255, n 1.4367, n_D^{25} 1.4341。依次用浓 HCl 、水、10% NaHSO_3 溶液和水洗。 CaCl_2 , Na_2SO_4 或无水 K_2CO_3 干燥, 然后用1m玻璃螺旋柱分馏。

α -溴对二甲苯 [104-81-4] M 185.1, m 35°C, b 218~220°C/740mmHg。用 EtOH 或戊烷结晶。

9-溴蒽 [1564-64-3] M 257.1, m 98~100°C。用 MeOH 或 EtOH 结晶后真空升华 [Masnori et al. *J Am Chem Soc* 108 126 1986]。

4-溴二苯甲酮 [90-90-4] M 261.1, m 81°C。用 EtOH 结晶。

1-溴-2,4-二硝基苯 [584-48-5] M 247.0, m 75°C。用乙醚、异丙醚、80% EtOH 或无水 EtOH 结晶。

溴酚蓝 (3,3',5,5'-四溴苯酚磺酞) [115-39-9] M 670.0, m 270~271°C (分解), 273°C (分解), λ_{max} 422nm, pK 3.62。用*苯或丙酮/冰醋酸结晶, 空气干燥。指示剂于 pH 3.0时为黄色, pH 4.6时为紫色。

3-溴吡喃 [22037-28-1] M 147.0, b 38.5°C/40mmHg, 50°C/110mmHg, 102.5~103°C/760mmHg, d 1.661, n 1.4970。纯化: 蒸气蒸馏2次后用新鲜 CaO 干燥。可用 Na 金属干燥(无明显反应), 分馏。在水中不易溶, 但溶于有机溶剂。新蒸馏的产品为透明油状, 放置后变暗, 最终树脂化。用对苯二酚碱溶液覆盖产品可

长期保存,用前可重蒸。可形成特征马来酸酐加合物 m 131.5~132°C [*J Am Chem Soc* **52** 2083 1930, **53** 737 1931,加合物: **55** 430 1933]。

溴化苦(硝基溴仿;三溴硝基甲烷) [464-10-8] M 297.8, m 10.2~10.3°C, b 85~87°C/16mmHg, d 2.788, n 1.579。蒸气蒸馏,无水 Na_2SO_4 干燥,真空蒸馏。有毒。

溴化新斯的明 [(3-二甲氨基甲酰苯基)三甲基溴化铵] [114-80-7] M 303.2, m 176°C (dec)。本品用乙醇/乙醚结晶。剧毒。

溴季酮酸 [21151-51-9] M 179.0, m 183°C (分解), pK^{25} 2.23。脱色,其乙酸乙酯溶液用活性炭处理以除去游离的溴,然后用乙酸乙酯重结晶 [Schuler, Bhatia and Schuler *J Phys Chem* **78** 1063 1974]。

溴甲酚绿 (3',3'',5',5''-四溴间甲酚磺酞) [76-60-8] M 698.0, m 218~219°C (分解), 225°C (分解), pK 4.51。用冰醋酸结晶,或溶于 5% NaHCO_3 溶液中,滴加 HCl 溶液使热溶液沉淀。重复此过程直至 λ_{max} 432nm 处的吸收不再减弱。指示剂于 pH 3.81 时为黄色,5.4 时为青绿色。

溴甲酚紫 (5',5''-二溴邻甲酚磺酞) [115-40-2] M 540.2, m 241~242°C (分解), pK_1 2.15, pK_2 6.3。溶于 5% NaHCO_3 溶液中,滴加 HCl 溶液使热溶液沉淀,重复此过程直至 λ_{max} 419nm 处的吸收不再减弱。也可用 * 苯结晶。指示剂于 pH 5.2 为黄色, pH 6.8 时为紫色。

α -溴-4-甲基苯甲酸 [6232-88-8] M 215.1, m 229~230°C, pK_{a} 约 3.2。用丙酮结晶。

2-溴甲基苄腈 [22115-41-9] M 195.1, m 72~73°C, 79°C, b 152~155°C/15mmHg。蒸气蒸馏法纯化。用乙醚提取蒸馏物, Na_2SO_4 干燥,蒸除溶剂后将残余物蒸馏。凝固的蒸馏物可用石油醚或环己烷重结晶。NMR (CDCl_3), δ : 7.8~7.2 (m, 4H), 4.62 (s, 2H); IR, ν : 2238 cm^{-1} 。催泪 [*Chem Ber* **24** 2570 1891, **74** 675 1934; *Aust J Chem* **22** 577 1969]。

2-溴-2-甲基丙烷 [507-19-7] M 137.0, b 71~73°C, d 1.218, n 1.429。用 K_2CO_3 中和,蒸馏,用 5A 分子筛脱水,然后真空蒸馏,用冷冻-抽吸-解冻法脱气。真空密闭保存。

2-(溴甲基)丙烯酸乙酯 [17435-72-2] M 193.1, b 38°C/0.8mmHg, d 1.398, n 1.479。若含有一些游离酸,加入水,冷却,用 NaHCO_3 中和至无 CO_2 放出,用乙醚萃取混合物 3 次,合并萃取液,干燥 (Na_2SO_4 , 3h),蒸除乙醚,蒸馏酯,收集 b 39~40°C/0.9mmHg 的馏分,检查其光谱 [Prep and NMR; Ramarajan et al. *Org Synth Coll Vol VII* 211 1990]。

S-(+)-1-溴-2-甲基丁烷 [534-00-9] M 151.1, b 38.2°C/39mmHg, 49°C/62mmHg, 60.8°C (57~58°C)/100mmHg, 65~65.6°C/140mmHg, 116~122°C/760mmHg, d_4^{20} 1.2232, n_D^{20} 1.4453, $[\alpha]_D^{20} +5.1^\circ$ [纯, +5.8° (c 5, CHCl_3)]。用冰冷的水洗,冷冻干燥,依次与等体积的 H_2SO_4 和等体积的水于 0°C 各振荡 2 次,冷冻干燥,与新鲜加热后又冷却的 K_2CO_3 一起保存,用带真空套的碎玻璃柱蒸馏。或者,溶于石油醚 (b 40~60°C) 中,依次用 5% NaOH 、浓硫酸 (于 0°C) 和水洗涤, CaCl_2 干燥,蒸除溶剂,蒸馏 [*J Am Chem Soc* **74** 4858 1952, **81** 2779 1959; *J Chem Soc* 1413 1959, 2685 1950]。

2-溴甲基蒽醌 [7598-10-9] M 301.1, m 200~202°C。用 HAc 重结晶,晶体用少量乙醚洗,空气中干燥后再于 100°C 真空干燥。其制备是通过 2-甲基蒽醌与 $\text{Br}_2/\text{PhNO}_2$ 于 145~150°C 溴化,或者 N -溴丁二酰亚胺在含痕量 $(\text{PhCOO})_2$ 的 CCl_4 中溴化反应完成的。

4-溴甲基-7-甲氧基香豆素 [35231-44-8] M 269.1, m 208~209°C, 213~215°C, 216~218°C。用沸腾 HAc 结晶,晶体用 HAc 和 EtOH 洗后真空干燥, NMR (TFA), δ 3.97s, 4.57s, 6.62s, 6.92~7.19m, 7.80d

[*Biochem Biophys Res Commun* **45** 1262 1971]。

2-溴甲基萘 [939-26-4] *M* 221.1, *m* 52 ~ 54℃, 56℃, 56 ~ 57℃, *b* 133 ~ 136℃/0.8mmHg, 214℃/100mmHg。溶于甲苯后用饱和 NaHCO₃ 溶液洗, MgSO₄ 干燥, 蒸除溶剂, 残余物分馏后, 用 EtOH 重结晶馏出物 [*J Chem Soc* 5044 1952; *Bull Soc Chim Fr* 566 1953]。

2-溴-3-甲基吲哚 (2-溴美奥素) [1484-28-2] *M* 210.1, *m* 102 ~ 104℃, $pK_{\text{Est}} < 0$ 。硅胶柱色谱法纯化, CHCl₃/石油醚 (1:2), 再用 EtOH 溶液结晶 [Philips and Cohen *J Am Chem Soc* **108** 2023 1986]。

溴甲烷 [74-83-9] *M* 94.9, *b* 3.6℃。将本品先通过浓硫酸, 然后再通过装有五氧化二磷的玻璃管来纯化。也可以用三溴化铝在 -80℃ 蒸馏, 通过装有固体氢氧化钾的干燥塔, 最后分步浓缩来提纯。

溴邻苯三酚红 (5,5'-二溴邻苯三酚磺酞) [16574-43-9] *M* 576.2, *m* 300℃, λ_{max} 538nm (ϵ 54500, 水, pH 5.6 ~ 7.5), pK_1 2.9, pK_2 4.39, pK_3 9.15, pK_4 11.72。用 50% EtOH 或碱性溶液酸化结晶 [Suk *Collect Czech Chem Commun* **31** 3127 1966]。

4-溴-4'-氯二苯甲酮 [27428-57-5] *M* 295.6, *m* 150℃。用 EtOH 或 * 苯结晶, 用区域提纯法进一步纯化 (100 次) [Grove and Turner *J Chem Soc* 509 1929; Lin and Hanson *J Phys Chem* **91** 2279 1987]。

1-溴萘 [90 11-9] *M* 207.1, *b* 118℃/6mmHg, *d* 1.489。通过活性氧化铝柱纯化, 真空蒸馏 3 次。

2-溴萘 [580-13-2] *M* 207.1, *m* 59℃。用柱色谱洗提分离纯化。用 EtOH 结晶。

1-溴-2-萘酚 [573 97 7] *M* 223.1, *m* 76 ~ 78℃, pK_{Est} 约 8.0。用 EtOH 结晶。

6-溴-2-萘酚 [15231-91-1] *M* 223.1, *m* 122 ~ 126℃, pK_{Est} 约 9.1。用 EtOH 结晶。

5-溴尿嘧啶 [51-20-7] *M* 191.0, *m* 293℃, 303 ~ 305℃, 312℃ (分解), $pK_1^{25} = 7.25$, $pK_2^{25} 7.83$ 。纯化: 溶于 2mol/L NaOH 中 (含有活性炭), 过滤, 用 HCl 酸化。沉淀于 100℃ 真空干燥, 再用水重结晶 2 次得棱柱状晶体 [*J Am Chem Soc* **56** 134 1934; UV; *J Am Chem Soc* **81** 3786 1959; *J Org Chem* **23** 1377 1958]。

1-溴-3,3,3-三氟乙烷 [421-06-7] *M* 163.0, *m* -94℃, *b* 26 ~ 27℃, *d* 1.788, *n* 1.332。用水洗, CaCl₂ 干燥, 蒸馏。

溴麝香草酚蓝 (溴百里酚蓝; 3,3'-二溴百里酚磺酞) [76-59-5] *M* 624.4, *m* 201 ~ 203℃, $pK_1 = 0.66$, $pK_2 6.99$ 。溶于 5% NaHCO₃ 溶液中, 向其热溶液中滴加 HCl 溶液使其沉淀。重复过程直至 λ_{max} 420nm 处的吸收峰不再减弱。指示剂于 pH 6.0 时为黄色, 7.6 时为蓝色。

1-溴十八烷 [112-89-0] *M* 333.4, *m* 26℃, 27.3℃, 28 ~ 30℃, *b* 178 ~ 179℃/2mmHg, 214 ~ 218℃/15mmHg, $d_{20}^{20} 0.976$, $n_D^{20} 1.461$ 。在熔融状态下重结晶 2 次, 真空蒸馏 3 次, 取中间馏分。或者, 产品油依次用 Na₂SO₄ 水溶液、冷浓硫酸和 Na₂SO₄ 水溶液洗, 分馏 [*J Am Chem Soc* **55** 1574 1933, 72 171 1950; IR; *Aust J Chem* **12** 743 1959; IR; *Bull Soc Chem Fr* 516 1957]。

(土)-2-溴十六烷酸 (2-溴棕榈酸) [18263 25-7] *M* 335.3, *m* 51 ~ 53℃, 52.3 ~ 52.5℃, 53℃, pK_{Est} 约 3.2。用石油醚 (*b* 60 ~ 80℃, 活性炭), 最后用 EtOH 重结晶。其乙酯 *b* 177 ~ 178℃/2mmHg, $d_{28}^{28} 1.0484$, $n_D^{20} 1.4560$ [IR; *J Org Chem* **21** 1426 1956]。

5-溴水杨基氰尿酸 [5798-94-7] *M* 210.1, *m* 232℃ (分解), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 1.5, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 7.0, $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 8.7。用 EtOH 结晶。

5-溴戊酸 (γ -溴戊酸) [2067-33-6] M 181.0, m 40°C, pK_{Ex} 约 4.6。用石油醚结晶。

(士)-2-溴戊烷 [107-81-3] M 151.1, b 117.2°C/753mmHg, 116~117°C/760mmHg, 117.5°C/740mmHg, d_4^{20} 1.2190, n_D^{20} 1.4401。K₂CO₃ 干燥, 用短维氏柱蒸馏 [IR: *J Am Chem Soc* 74 4063 1952, 78 2199 1956]。

ω -溴-4-硝基苯乙酮 [99-81-0] M 244.1, m 98°C。用 * 苯-石油醚结晶。

5-溴烟酸 [20826-04-4] M 202.0, m 178~182°C, 189~190°C, pK_{Ex} 约 4.4, pK^{25} 4.02 (50% EtOH 溶液)。用水重结晶, 再用 EtOH 重结晶 (活性炭)。其酰胺 m 219~219.5°C (EtOH 溶液结晶), 加入重氮甲烷醚制备其甲酯, 可用真空升华法纯化, m 98~99°C, 其酰氟也可用真空升华法纯化, m 74~75°C, 加入到甲醇中得甲酯 [*J Prakt Chem* 138 244 1933; *J Am Chem Soc* 70 2381 1948, 82 4430 1960; *J Chem Soc* 35 1978]。

2-(2-溴乙基)-1,3-二氧戊环 [18742-02-4] M 181.1, b 68~80°C/8mmHg, 68~73°C/10mmHg, 78~80°C/20mmHg, d_4^{20} 1.510, n_D^{20} 1.479。溶于戊烷中, 用 5% NaHCO₃ 溶液洗, Na₂SO₄ 干燥, 蒸除溶剂, 残余物蒸馏 [NMR: *J Org Chem* 34 1122 1969; *J Pharm Sci* 60 1250 1971]。

2-(2-溴乙基)-1,3-二氧杂环己烷 [33884-43-4] M 195.1, b 67~70°C/2.8mmHg, 71~72°C/4mmHg, 95°C/15mmHg, d_4^{20} 1.44, n_D^{20} 1.4219。真空分馏纯化。亦可通过如下方法纯化: 溶于乙醚中用 NaHCO₃ 溶液洗, Na₂SO₄ 干燥, 过滤、分馏。NMR 光谱 (CCl₄), δ 1.3 (m, 1H), 2.1 (m, 3H), 3.36 (t, 2H), 3.90 (m, 4H), 4.57 (t, 1H) [*J Org Chem* 41 560 1976; NMR, MS: *Tetrahedron* 35 1969 1979; *J Pharm Sci* 60 1250 1971]。

N-(2-溴乙基)邻苯二甲酰亚胺 [574-98-1] M 254.1, m 81~83°C, 82.5~83.5°C。以下操作必须于通风橱中进行。将 180g 化合物溶于 500mL CS₂ 中, 回流 15min (分离最可能杂质 1,2-二酰酰亚氨基乙烷), 过滤、减压蒸除溶剂, 产物为浅褐色晶体 (m 78~80°C), 用 EtOH (活性炭) 重结晶 (50g 化合物溶于 200mL 热 75% EtOH 中, 煮沸约 10min, 加入 5g Norite 活性炭, 过滤, 冷却至 0°C), 得 40g 白色晶体, 可重结晶 (m 80~81°C), 再重结晶, m 82~83°C [*Org Synth Coll Vol I* 119 1932; *Synthesis* 389 1976; NMR: *Bull Soc Chim Fr* II-165 1979]。

溴乙酸 [79-08-3] M 138.9, m 50°C, b 118°C/15mmHg, 208°C/760mmHg, pK^{25} 2.92。用石油醚 (b 40~60°C) 结晶。将其乙醚溶液用氧化铝柱色谱法纯化, 室温下真空蒸除乙醚。催泪。

溴乙酸苄酯 [5437-45-6] M 229.1, b 96~98°C/0.1mmHg, 146°C/12mmHg, 166~170°C/22mmHg, d_4^{20} 1.444, n_D^{25} 1.5412。用乙醚稀释, 10% NaHCO₃ 和水洗, MgSO₄ 干燥, Fenske (玻璃螺旋) 柱分馏 [*J Chem Soc* 1521 1956]。催泪。

溴乙酸叔丁酯 [5292-43-3] M 195.1, b 52°C/10mmHg, 74~76°C/25mmHg, d_4^{20} 1.324, n_D^{25} 1.4162。溶于乙醚中, 用冰冷的 10% K₂CO₃ 溶液充分洗涤, CaCl₂ 干燥, 过滤、蒸除乙醚后用维氏柱真空分馏。催泪 [*Org Synth* 34 28 1954, *Coll Vol III* 144 1955; *J Am Chem Soc* 64 2274 1942, 65 986 1943]。

溴乙酸乙酯 [105-36-2] M 167.0, b 158~158.5°C/758mmHg, d 1.50, n 1.450。用饱和 Na₂CO₃ 溶液洗 3 次, 50% CaCl₂ 溶液洗 3 次, 饱和 NaCl 溶液洗 2 次, MgSO₄, CaCl₂ 或 CaCO₃ 干燥, 蒸馏。催泪。

溴乙烷 [74-96-4] M 109.0, b 0°C/165mmHg, 38°C/745mmHg, d 1.460, n 1.4241。主要杂质通常为 EtOH 和水, 二者都可形成共沸物。乙醇和不饱和化合物可通过用浓硫酸洗至不再变色除去, 然后依次用水, Na₂CO₃ 溶液和水洗溴乙烷, CaCl₂, MgSO₄ 或 CaH₂ 干燥, 用 P₂O₅ 蒸馏。烯烃杂质的去除: 可将溴乙烷与溴元素在日光下保存, 然后用稀 Na₂SO₃ 溶液萃取出游离的溴, 溴乙烷用 CaCl₂ 干燥, 分馏。或者, 不饱和化合物可通过将含 5% 臭氧的氧气鼓泡入液体 1h, 然后用 Na₂SO₃ 溶液洗 (水解臭氧氧化物和除去水解产物), 干燥, 蒸馏。

N-溴乙酰胺 [79-15-2] *M* 138.0, *m* 102~105°C, 107~109°C, 108°C (无水)。可能致污物为 $\text{CH}_3\text{CONBr}_2$ 。用 CHCl_3 /己烷 (1:1, 若需要, 加入晶种) 或水重结晶, CaCl_2 干燥 [Oliveto and Gerold *Org Synth Coll Vol IV* 104 1963]。

α -溴异戊酰胺 (N-乙酰基-2-溴-3-甲基丁酰胺; 溴米那) [496-67-3] *M* 223.1, *m* 154~155°C。用甲苯结晶, 空气中干燥。

5-溴吲哚 [10075-50-0] *M* 196.1, *m* 90.5~91°C, 90~92°C, *pK* 16.13 (NH)。在弱碱性溶液中用蒸气蒸馏法纯化, 冷却蒸馏液体, 收集固体用 P_2O_5 在真空干燥器干燥, 用 35% EtOH 溶液或石油醚-乙醚重结晶。MeOH 中 λ_{max} : 279nm, 287nm 和 296nm ($\lg \epsilon$ 3.70, 3.69 和 3.53), 其苦味酸盐 *m* 137~138°C (分解) (乙醚-石油醚结晶) [UV; *Chem Ber* 95 2205 1962; UV 和 NMR; *Bull Soc Chim Fr* 4091 1970]。

(+)-3-溴樟脑-8-磺酸 [5344-58-1] *M* 311.2, *m* 195~196°C (无水), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 88.3^\circ$ (H_2O), *pK* 约 0。用水结晶。

(+)-3-溴樟脑-10-磺酸水合物 [67999-30-8] *M* 329.2, *m* 119~121°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 98.3^\circ$ (H_2O), *pK* 约 0。用水结晶。

(+)-雷松醇 (八氢-3,6,8,8-四甲基-1-3a,7-亚甲基甘菊环-6-醇; 8a*S*-6*c*-羟基-3*c*,6*t*,8,8-四甲基 [8a*r*-H]-8*H*-3*H*,3a*t*,7*t*-亚甲基甘菊环) [77-53-2] *m* 82~86°C, 86~87°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 10.5^\circ$ (*c* 5, CHCl_3), $[\alpha]_{\text{D}}^{18} + 13.1^\circ$ (*c* 5.5, EtOH), $[\alpha]_{\text{D}}^{18} + 14.3^\circ$ (*c* 10, 二氧六环)。用 MeOH 水溶液重结晶纯化。其 EtOH 溶液与 H_3PO_4 用比色法测定, 然后用香草醛和 HCl [Hayward and Seymour *Anal Chem* 20 572 1948]。其 3,5-二硝基苯甲酰衍生物 *m* 92~93°C [J Am Chem Soc 83 3114 1961]。

鸦片酸 (2-乙酰基-4,5-二甲基苯甲酸) [519-05-1] $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, *M* 178.18, *m* 150°C, *pK*²⁵ 3.07。本品用水结晶。

亚氨基二乙酸 [142-73-4] *M* 133.1, *m* 225°C (dec), *pK*₁²⁵ 2.50, *pK*₂²⁵ 9.40。本品用水结晶。

亚氨基乙酸乙酯 [1000-84-6] *M* 87.1, *b* 92~95°C/760mmHg, 89.7~90°C/765mmHg, *d* 0.8671, *n* 1.4025, *pK*_{Est} 约 5.5。最好用盐酸盐 (见下条) 新鲜制备, 将 123.5g 盐酸盐缓慢加入到水 (500mL), K_2CO_3 (276g) 和乙醚 (200mL) 的冰冷混合物中, 迅速搅拌, 分离出乙醚层, 水层用乙醚 (100mL) 萃取, 合并入乙醚层, 用 MgSO_4 干燥, 蒸除溶剂, 余油用玻璃螺旋柱 (70cm×1.2cm) 蒸馏, 产量 19g (22%) [Glickman and Cope *J Am Chem Soc* 67 1020 1945; Chaplin and Hunter *J Chem Soc* 1118 1937; *Methods Enzymol* 25 585 1972]。

亚氨基乙酸乙酯盐酸盐 [2208-07-3] *M* 123.6, *m* 98~100°C (分解), 110~115°C (分解), 112~113°C (分解), *m* 112~114°C (分解), *pK*_{Est} 约 5.5。溶于最少量的过干燥 EtOH 中, 加入干燥乙醚重结晶, 或用干燥乙醚重结晶。真空干燥, 保存于 P_2O_5 真空干燥器中。或者, 可用 EtOH (含几滴 EtOH·HCl) 结晶 (加入干燥乙醚), 过滤, H_2SO_4 和 NaOH 真空干燥器中干燥 [Pinner *Chem Ber* 16 1654 1883] [Glickman and Cope *J Am Chem Soc* 67 1020 1945; Chaplin and Hunter *J Chem Soc* 1118 1937; McElvain and Schroeder *J Am Chem Soc* 71 40 1949; McElvain and Tate *J Am Chem Soc* 73 2233 1951; *Methods Enzymol* 25 585 1972]。

N-亚苄基苯胺 [538-51-2] *M* 181.2, *m* 48 (54)°C, *b* 300°C/760mmHg。易挥发, 用 * 苯或 85% EtOH 结晶。

亚苄基苯乙酮 (查耳酮) [94-41-7] *M* 208.3, *m* 56~58°C, *b* 208°C/25mmHg, *pK*²⁵ -5.73 (H_2SO_4 溶液)。用温热至 50°C 的 EtOH (约 5mL/g)、异辛烷或甲苯/石油醚结晶, 或用 MeOH 重结晶, 再用正己烷重结晶 2 次。刺激皮肤。

亚苄基丙二腈 [2700-22-3] M 154.2, m 83~84℃。用 EtOH 重结晶 [Bernasconi et al. *J Am Chem Soc* 107 3612 1985]。

亚苄基丙酮 (反式 4-基基-3-丁烯-2-酮) [122-57-6] M 146.2, m 42℃。用石油醚 (b 40~60℃) 结晶, 或蒸馏 (b 137~142℃/16mmHg)。

亚环己基富烯 [3141-04-6] M 134.2。柱色谱纯化, 用正己烷洗脱 [Abboud et al. *J Am Chem Soc* 109 1334 1987]。

3,4-亚甲二氧基苯胺 [14268-66-7] M 137.1, m 45~46℃, b 144℃/14mmHg, pK_{a} 约 3.8。本品用石油醚结晶。

3,4-亚甲二氧基肉桂酸 [2373-80-0] M 192.2, m 243~244℃ (dec), pK_{a} 约 4.6。本品用冰醋酸结晶。

亚甲基氨基乙醇 [109-82-0] M 68.1, m 129℃。本品用乙醇或丙酮结晶。

亚甲基蓝 [3,7-双(二甲氨基)吩噻嗪-5-鎓氯化物] [61-73-4] M 319.9, Cl52015, ϵ_{654} 94000 (乙醇), ϵ_{664} 81000 (水), pK_{a}^{25} 3.8。本品用 0.1mol/L 的盐酸 (16mL/g) 结晶。将结晶物质离心分离, 用冷的乙醇和乙醚洗然后真空干燥。从 50% 乙醇溶液中结晶, 然后用无水乙醇洗涤并在 50~55℃ 下干燥 24h。也可以从苯和甲醇配比是 3:1 的混合溶液中结晶, 用氯化钠 (市售的浓溶液) 盐析然后从水中结晶, 最后在烘箱中 100℃ 下干燥 8~10h。

亚甲基绿 [3,7-双(二甲氨基)-4-硝基吩噻嗪-5-鎓氯化物] [2679-01-8] M 364.9, $m > 200^\circ\text{C}$ (dec), Cl52020, pK_{a}^{25} 3.2。本品用水 (18mL/g) 结晶三次。

p, p' -亚甲基双(N, N -二甲基苯胺) [101-61-1] M 254.4, m 89.5℃。参考 p, p' -四甲基二氨基二苯基甲烷。

亚精胺 [N -(3-氨基丙基)-1,4-丁二胺] [124-20-9] $C_7H_{19}N_3$, M 145.3, m 23~25℃, b 128~131℃/15mmHg, d 0.918, n 1.482, pK_{a}^{25} 8.25, pK_{a}^{25} 9.64, pK_{a}^{25} 10.43。本品是一种强碱, 具有烷基胺的气味, 会吸收空气中的二氧化碳。本品通过将其与固体碳酸钾或氢氧化钠一起振荡后, 倾出, 再在碳酸钾中真空蒸馏纯化。本品应避免光储存于氮气气氛中。

亚精胺三盐酸盐 [334-50-9] $C_7H_{22}N_3Cl_3$, M 245.3, m 约 250℃ (分解), 256~258℃, pK_{a} 值参见上面的游离碱。本品用含干燥的 3% 盐酸的乙醇重结晶, 若有必要加入干燥乙醚。迅速过滤, 用真空干燥器干燥。也可将晶体离心后用干燥乙醚洗涤, 再真空干燥。

亚硝基苯 [586-96-9] M 107.1, m 67.5~68℃, b 57~59℃/18mmHg。将本品进行水蒸气蒸馏, 然后用少量体积的冷却至 0℃ 以下的乙醇结晶, 常压下用氯化钙干燥, 并在 0℃ 氮气下保存。另一种方法是将亚硝基苯在水浴加热到 65~70℃, 真空度为 17mmHg (水泵减压) 蒸馏到用盐水冷却到约 -10℃ 的指形容器中 [Robertson and Vaughan *J Chem Educ* 27 605 1950]。

4-亚硝基苯酚 [104-91-6] M 123.1, $m > 124^\circ\text{C}$ (dec), pK_{a}^{25} 6.36。本品用二甲苯结晶。

N -亚硝基- N -苯基苯胺 [612-98-6] M 212.2, m 58℃。本品用无水乙醇结晶并在空气中干燥。

亚硝基二苯胺 [156-10-5] M 198.2, m 144~145℃ (dec)。本品用苯结晶。

4-亚硝基- N, N' -二甲基苯胺 [138-89-6] M 150.2, m 86~87℃, 92.5~93.5℃, b 191~192℃/100mmHg,

pK²⁵ 4.54。本品用石油醚或三氯甲烷-四氯化碳重结晶，并在空气中干燥。另一种选择是将在水中的悬浮液加热煮沸，加入盐酸直到悬浮物溶解。从包含少量盐酸的水中重结晶之后过滤，冷却并收集氢氯化物 [42344-05-8]，熔点 177℃。在分液漏斗中将氢氯化物与水（100mL）制成糊状物质。加入冷的 2.5mol/L 氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液，使 pH 值达到 8.0（由于有游离碱呈现绿色），用甲苯、三氯甲烷或乙醚萃取。用碳酸钾萃取干燥，过滤，蒸出溶剂，冷却蒸馏物并收集晶体的游离碱。像上述那样重结晶并在空气中干燥。

N-亚硝基二乙醇胺 [1116-54-7] *M* 134.4, *b* 125℃/0.01mmHg, *n* 1.485。将该物质通过在 1-丙醇溶液（10mL）中溶解胺（0.5g）提纯，并且边搅拌边加入 5g 无水硫酸钠。静置 1~2h 之后，将 N-亚硝基二乙醇胺过滤并通过填充 AG50W×8（H⁺ 形式，强质子酸转换器）的柱子色谱分离。合并洗提液和洗液并在 35℃ 下蒸干 [Fukuda et al. *Anal Chem* 53 2000 1981]。可能是致癌物质。

1-亚硝基-2-萘酚 [131-91-9] *M* 173.2, *m* 110.4~110.8℃, **pK²⁵ 7.63**。本品用石油醚（沸点 60~80℃, 7.5mL/g）结晶。

2-亚硝基-1-萘酚 [132-53-6] *M* 173.2, *m* 158℃ (dec), **pK²⁵ 7.24**。本品用石油醚（沸点 60~80℃）重结晶或者溶在热乙醇中连续加入少量体积的水来提纯。

4-亚硝基-1-萘酚 [605-60-7] *M* 173.2, *m* 198℃, **pK²⁵ 8.18**。本品用 * 苯结晶。

2-亚硝基-1-萘酚-4-磺酸(3H₂O) [3682-32-4] *M* 316.3, *m* 142~146℃ (dec), **pK_{Est} 约 6.3 (OH)**。本品用稀盐酸溶液结晶。在真空干燥箱中用氯化钙干燥晶体。还可以将 2-亚硝基-1-萘酚-4-磺酸（三水合）在碱溶液中分解并加水沉淀析出。用于钴类颜料的试剂。

亚硝酸甲酯 [624-91-9] *M* 61.0, *b* -12℃, *d*¹⁵ (液态) 0.991。将该物质在液氮阱中浓缩。真空蒸馏，第一个阱含有干燥的碳酸钠以除去酸性杂质然后在收集前放入深阱中。

亚硝酸叔丁酯 [540-80-7] *M* 103.1, *b* 34℃/250mmHg, 61~63℃/760mmHg, *d*₄²⁰ 0.8671, *n*_D²⁵ 1.3660。若其 IR 光谱显示无 OH 吸收，则用 12in 螺旋柱减压蒸馏，若有 OH 吸收，则用 5%NaHCO₃ 溶液洗（起泡），再用水洗，Na₂SO₄ 干燥，用理论板数为 10 的柱子约 10mmHg 压力下分馏 [J Chem Soc 1968 1954; J Am Chem Soc 70 1516 1948; UV; J Org Chem 21 993 1956; IR; Bull Soc Chim Belg 60 240 1951]。

亚乙基-N,N'-二(邻羟苯基)甘氨酸 [1170-02-1] *M* 360.4, *m* 249℃ (分解), **pK_{Est(1)} 约 1.8, pK_{Est(2)} 约 4.8, pK_{Est(3)} 约 9.0**。用索氏提取器以丙酮大量提取 [Bonadies and Carrano J Am Chem Soc 108 4088 1986]。

亚乙基硫脲(2-咪唑烷硫酮) [96-45-7] *M* 102.2, *m* 202~204℃。用 EtOH 或戊醇结晶。

亚乙基脲(2-咪唑烷酮) [120-93-4] *M* 86.1, *m* 131℃。用 MeOH（活性炭）结晶。

亚乙基亚胺(氮杂环丙烷) [151-56-4] *M* 43.1, *b* 55.5℃/760mmHg, *d* 0.8321, **pK²⁵ 8.00**。见氮杂环丙烷。

胭脂树橙(6,6'-二脱辅基-ψ,ψ'-胡萝卜素二酸一甲酯) [6983-79-5] *M* 394.5, *m* 98℃, 217℃ (分解), *λ*_{max} (CHCl₃) 209nm, 475nm 和 443nm, **pK_{Est} 约 4.3**。用丙酮结晶（紫色棱柱状晶体）[Pattenden et al. J Chem Soc(C)235 1970]。

烟碱 [98-92-0] *M* 122.1, *m* 128~131℃, **pK₁²⁰ 0.5, pK₂²⁰ 3.33**。本品用苯结晶。

烟碱醛缩氨基硫脲 [3608-75-1] *M* 180.2, *m* 222~223℃。本品用水结晶。

烟鲁红 B {3-[(2-羟基-1-萘酚)偶氮-2-甲基苯基偶氮]-*N,N,N*-三甲基苯红氮} [2636-31-9] *M* 460.0。本品用乙醇/水 (1:1) 结晶, 真空下干燥。存储于黑色瓶子中。

烟鲁绿 B [3-二甲氨基-7-(4-二甲氨基偶氮)-5-苯基吡唑酮鎓氮] [2869-83-2] *M* 511.1, *m* >200℃。将其溶于水, 得到蓝紫色溶液, 加入 10mol/L NaOH 变为无色。溶于乙醇得蓝紫色, 过滤除去不溶物质, 接着加无水乙醚, 染料分离出来, 溶液中留下少量蓝色。过滤固体, 真空干燥。存储于黑色瓶子中。

烟曲霉素 {2,4,6,8-癸四烯二酸-单 [4-(1,2-环氧-1,5-二甲基-4-己烯基)-5-甲氧基-1-氧杂螺[2.5]辛-6-基]酯} [23110-15-8] *M* 458.5, *m* 194~195℃, $[\alpha]_D^{20} -26.2^\circ$ (95%EtOH), pK_{ES} 约 4.5。将含 42% 烟曲霉素, 45% 蔗糖, 10% 消泡剂和 3% 其他杂质的 40g 商用样品溶于 150mL CHCl₃ 中, 滤出不溶的蔗糖后用 CHCl₃ 洗, 合并 CHCl₃ 萃取液后室温减压蒸除溶剂至近干燥。残余物用 20mL MeOH 磨碎, 抽滤出烟曲霉素。用 500mL 热 MeOH 重结晶 (在冰箱中放置过夜) 2 次, 得黄色针状晶体 (消泡剂长链脂肪族醚仍然存在, 但可通过用 100mL 乙醚于蒸汽浴中反复浸提除去), 进一步纯化: 将烟曲霉素 (10g) 溶于 150mL 0.2mol/L 氨水中, 滤出不溶物, 在 150mL CHCl₃ 存在下, 在氨水溶液 (用冷流水冷却) 中小心加入 1mol/L HCl 调 pH 至 4, 持续振摇 (烟曲霉素遇酸不稳定, 必须从酸性水溶液中迅速去除), 将 CHCl₃ 萃取液用蒸馏水洗数次, Na₂SO₄ 干燥, 减压蒸除溶剂, 残余固体用 20mL MeOH 洗, 抽滤出烟曲霉素, 然后用 200mL 热 MeOH 结晶 [Tarbell et al. *J Am Chem Soc* 77 5610 1955]。或者, 将 10g 烟曲霉素的 100mL CHCl₃ 溶液通过硅胶 (5g) 柱以除去焦油状物质, 蒸除 CHCl₃ 溶剂得油状物, 用乙酸戊酯结晶得烟曲霉素, 再用 MeOH (活性炭) 重结晶, 将烟曲霉素在低温无氧气氛下保存于棕色瓶中 [Schenk, Hargie and Isarasena *J Am Chem Soc* 77 5606 1955]。

烟酸 (尼克酸) [59-67-6] *M* 123.1, *m* 232~234℃, pK_1^{25} 2.00, pK_2^{25} 4.82。本品用苯结晶。

D-(+)-岩藻糖 [3615-37-0] *M* 164.2, *m* 144℃, $[\alpha]_{546}^{20} +89^\circ$ (24h 后, *c* 10, H₂O)。用 EtOH 结晶。

盐酸阿吗碱 [4373-34-6] *M* 388.9, *m* 290℃ (分解), $[\alpha]_D -17^\circ$ (*c* 0.5, MeOH)。用乙醇结晶。

盐酸阿吗灵 [4410-48-4] *M* 388.9, *m* 140℃。用水结晶。

(-)-盐酸麻黄碱 [50-98-6] *M* 201.7, *m* 218℃, $[\alpha]_{546}^{20} -48^\circ$ (*c* 5, 2mol/L HCl)。用水结晶。

盐酸小檗碱·2H₂O (黄连素) [633-65-8] *M* 407.9, *m* 204~206℃ (分解), pK 2.47。用水结晶得二水合物。用 EtOH/Et₂O 重结晶可能获得无水的盐, 用 Et₂O 洗后真空干燥。其碘化物 *m* 250℃ (分解) (EtOH 结晶) [*J Chem Soc* 113 503 1918; *J Chem Soc* 2036 1969]。

盐酸依米丁水合物 (吐根碱盐酸盐水合物) [316-42-7] *M* 553.6+溶液, *m* 235~240℃, 235~250℃, 240~250℃, 248~250℃ (取决于水含量), $[\alpha]_D^{20} -49.2^\circ$ (游离碱, *c* 4, CHCl₃), +18° (*c* 6, H₂O, 干燥盐), pK_1 5.77, pK_2 6.64。用 MeOH-Et₂O、MeOH 或 Et₂O-EtOAc 结晶。游离碱 *m* 104~105℃, 其 (-)-苯磺胺衍生物 *m* 220~221℃ [EtOAc-石油醚结晶, $[\alpha]_D^{20} -29.3^\circ$ (CHCl₃)]。IR: 3413cm⁻¹ (OH), 2611cm⁻¹ (NH⁺); UV λ_{max} 230nm (ϵ 16 200), 282nm (ϵ 6 890) [Brossi et al. *Helv Chim Acta* 42 1515 1959; Barash et al. *J Chem Soc* 3530 1959]。

盐酸乙脒 [124-42-5] *M* 94.5, *m* 164~166℃, 165~170℃ (分解), 174℃, pK^{25} 12.40。可用少量 EtOH 重结晶。或者, 溶于乙醇中, 过滤, 加入乙醚, N₂ 气氛下过滤出晶盐, 于 H₂SO₄ 干燥器中干燥。此盐易潮解, 应于密闭容器中保存。室温下在水中的溶解度为 10%, 可溶于丙酮。游离碱在水中呈强碱性。水中: λ_{max} 224nm (ϵ 4000)。其苦味酸盐 *m* 252℃ (于约 245℃ 烧结) [Dox *Org Synth Coll Vol I* 5 1941; Davies and Parsons *Chem Ind (London)* 628 1958; Barnes et al. *J Am Chem Soc* 62 1286 1940; *m* 177~178℃]。

羊毛甾醇 [79-63-0] M 426.7, m 138~140°C, $[\alpha]_D^{20} +62.0^\circ$ (c 1, CHCl_3)。本品用无水甲醇重结晶。在真空 90°C 下用五氧化二磷干燥 3h。用质谱仪检验纯度。

镧系位移试剂各种各样的试剂在商业上已流通, 它们一般都是相当稳定, 长时间存储在干燥条件下和没有光照的条件下不会变坏 [参见 G. R. Sullivan in *Top Stereochem* (Eliel and Allinger Eds) J Wiley & Sons Vol 10 287 1978; T. C. Morrill Ed. *Lanthanide Shift Reagents* Deerfield Beach Florida 1986, ISBN 0895731193]。

阳离子交换树脂 用前依次用水、EtOH 和水洗, 再通过 2 个 $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{H}^+$ 循环 (依次用 1mol/L NaOH, 水和 1mol/L HCl 处理), 然后用水洗至中性。

阳离子型表面活性剂 1622 [(二异丁基苯氧基乙氧基乙基)二甲苄基氯化铵] [121-54-0] M 448.1, m 164~166°C (在 120°C 下结块, 一水化物)。本品用煮沸的丙酮结晶, 然后过滤, 或用 CHCl_3 -石油醚结晶, 过滤, 乙醚洗涤, 在真空干燥器中干燥 24h。

2-氧代戊二酸 [328-50-7] $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$, M 146.1, m 114°C, 115~117°C, (pK_{ES} 参见上面的丁酮二酸)。反复用丙酮/*苯, 乙酸乙酯或丙酸乙酯作溶剂对本品进行结晶操作, 可得到纯品。

N-氧化吡啶 [694-59-7] $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$, M 95.1, m 67°C, pK^{24} 0.79。本品真空升华纯化。

d,l-氧化丙烯 (1,2-环氧丙烷) [75-56-9] $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, M 58.1, b 34.5°C, d 0.829, n 1.3664。本品用钠、氯化钙或氢氧化钾回流后, 再用硫酸钠或氯化钙干燥, 用玻璃螺旋物的填充柱分馏纯化。

1-氧化-4-甲基吡啶 [1003-67-4] M 109.1, m 182~184°C。见 *N*-氧化-4-甲基吡啶。

氧化偶氮苯 [495-48-7] M 198.2, m 36°C, $\text{pK}^{25} -6.16$ (20% EtOH 溶液 + 80% H_2SO_4 溶液)。用 EtOH 或 MeOH 结晶, 于 25°C/0.001mmHg 下干燥 4h。用前升华。

p,p'-氧化偶氮苯甲醛 (4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯) [1562-94-3] M 258.3, 转变温度: 118.1~118.8°C, 135.6~136.0°C, $\text{pK}^{25} -5.23$ (20% EtOH 溶液 + 80% H_2SO_4 溶液)。用无水或 95% EtOH, 或丙酮结晶, 真空加热干燥或真空升华于指形冷冻器上。

p,p'-氧化偶氮苯乙醚 [4792-83-0] M 286.3, m 137~138°C, 浑浊液体于 167°C 澄清。用甲苯或 EtOH 结晶。

氧杂蒽 (口山烃) [92-83-1] M 182.2, m 100.5°C, b 310~312°C/760mmHg。本品用*苯或乙醇结晶。

9-氧杂蒽酮 (咕吨酮) [90-47-1] M 196.2, m 175.6~175.4°C。本品用乙醇 (25mL/g) 结晶, 在 100°C 下干燥。其还可以用正己烷重结晶三次, 在真空下升华 [Saltiel *J Am Chem Soc* 108 2674 1986]。

氧杂环丁烷 (1,3-三亚甲基氧化物) [503-30-0] $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, M 58.1, b 45~46°C/736mmHg, 47~49°C/760mmHg, 48°C/760mmHg。 d (d_4^{20}) 0.892, n (n_D^{20}) 1.395。本品的纯化可以先用金属钠干燥两次, 蒸出后再在常压下用小的分馏柱进行分馏, 收集 47.0~47.2°C 间的馏分。也可以直接用一个两米长的硅胶柱制备气相色谱进行纯化。还可以用向其中加入粒状氢氧化钾 (每 100g 氧杂环丁烷加入 50g 氢氧化钾), 再通过一个有效的或里面填有 1/4 高度弧鞍形填料的柱子进行蒸馏, 收集 45~50°C 的主馏分, 再在熔融的氢氧化钾中蒸馏一遍的方法得到纯品。[Noller *Org Synth Coll Vol III* 835 1955; Dittmer et al. *J Am Chem Soc* 79 4431 1957]。

野麦碱 (8,9-二脱氢-6-甲基麦角灵-8-甲醇) [548-43-6] M 254.3, m 249~253°C (分解), $[\alpha]_D^{20} -59^\circ$ (c 1, EtOH)。用 MeOH 结晶。

叶黄素 [127-40-2] M 568.9, m 196°C, EtOH 中 $\epsilon_{\text{cm}}^{1\%}$ 1750 (423nm), 2560 (446nm), 2340 (477.5nm); CS_2 中 λ_{max} 446479 和 511nm。本品用甲醇(得铜色棱柱晶体)或用乙醚加甲醇结晶。也可以在氧化镁或氢氧化钙的柱子上进行色谱分离,并用二硫化碳/乙醇结晶。还可以经其二棕榈酸酯来纯化。在惰性气氛下暗处保存。

叶黄制菌素(苍耳素) [26791-73-1] M 246.3, m 114.5~115°C, $[\alpha]_D^{20} -20^\circ$ (EtOH)。本品用甲醇或乙醇结晶。UV: λ_{max} 213nm 和 275nm (ϵ 22800 和 7300)。

叶绿素 a [479-61-8] M 983.5, m 117~120°C, 150~153°C, 178~180°C (约 150°C 烧结), $[\alpha]_D^{20} -262^\circ$ (Me_2CO)。用丙酮、乙醚+水、乙醚+己烷+水或乙醚+戊烷+水结晶得绿色晶体。微溶于 MeOH, 不溶于石油醚。在碱性溶液中显蓝绿色,伴有深红色荧光。粗品叶绿素混合物可用低熔点聚乙烯 (MI 0.044, 'Dow' 熔点索引 $MI < 2$) 色谱法纯化,展开剂为 70% 丙酮溶液。流出物顺序由柱底开始为: 叶黄素、叶绿素 b、叶绿素 a、脱镁叶绿素和胡萝卜素。叶绿素 a 和 b 的混合物最好通过蔗糖色谱法纯化,洗出顺序为叶绿素 b, a。向叶绿素的丙酮-水溶液中加入 200mL 异辛烷,于分液漏斗中振摇,小心移除水层,异辛烷层用 Na_2SO_4 干燥后柱色谱(直径 5cm 的玻璃柱用 250mL 异辛烷洗后用 1000mL 干燥蔗糖末填充),用 0.5% 异丙醇的异辛烷溶液洗提得叶绿素 a。洗出液于 0°C 放置过夜得微晶,过滤或离心收集晶体(产量 40mg)。UV: EtOH 中 λ_{max} 660nm, 613nm, 577nm, 531nm, 498nm, 429nm 和 420nm [Anderson and Calvin *Nature* **194** 285 1962; Stoll and Weidemann *Helv Chim Acta* **16** 739, 757 1933; NMR: Katz et al. *J Am Chem Soc* **90** 6841 1968, **85** 3809 1963 (叶绿素 a 和 b); ORD: Inhoffen et al. *Justus Liebigs Ann Chem* **704** 208 1967; Willstätter and Isler *Justus Liebigs Ann Chem* **390** 269, 233 1912]。

叶绿素 b [519-62-0] M 907.52, 于 86~92°C 烧结, 170°C 烧结, 160~170°C 分解, m 183~185°C, 190~195°C, $[\alpha]_D^{20} -267^\circ$ ($\text{Me}_2\text{CO} + \text{MeOH}$), $[\alpha]_{720}^{25} -133^\circ$ ($\text{Me}_2\text{CO} + \text{吡啶}$, 95:5)。见叶绿素 a 纯化方法。用蔗糖柱色谱法与叶绿素 a 分离 [UV, IR: Stoll and Weidemann *Helv Chim Acta* **42** 679, 681 1959]。用稀 EtOH 结晶得黑红色六角形双锥或四边形片状晶体,用 CHCl_3 -MeOH 重结晶。溶于 MeOH, EtOH, EtOAc, 不溶于石油醚 [*J Am Chem Soc* **88** 5037 1966]。

一水合嘧啶二盐酸盐 [142-64-3 (含两分子的盐酸); 6094-40-2 (含 x 分子的盐酸)] $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OCH}_2$, M 177.1, m 82.5~83.5°C。本品用乙醇水溶液结晶,在 110°C 干燥。

一水合嘧啶磷酸盐 [18534-18-4] $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$, M 184.13。本品用水结晶两次后,空气干燥并在干燥剂存在条件下储存几天。如果加热到 70°C,本品会缓慢失水。

一水合乳清酸 [50887-69-9] $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$, M 174.1, m 235~346°C (分解), pK_1^{25} 1.8, pK_2^{25} 9.55。本品可用结晶。

一水合四氧嘧啶(水合阿脲) [2244-11-3] M 160.1, m 255°C (分解), pK 6.64。用水重结晶得大的棱柱形或菱形四水合物。加热至 100°C 或暴露于空气中则转变为一水合物。溶于与其质量相等的沸水中, 0°C 以下冷却数天(若不含 HNO_3 , 四水合物从溶液中结晶更慢,在 HCO_3^- 溶液中的溶解性不及 H_2O)。固体用 H_2SO_4 干燥得一水合物。用干燥的 Me_2CO 或 HAc 重结晶,干燥乙醚洗,或真空升华得无水晶体。加热至 230°C 变为粉红色,约 256°C 时分解。可使石蕊呈酸性(红色) [*Org Synth Coll Vol III* 37 1955]。与尿素形成的复合物用水结晶得黄色针状晶体,至 170°C 变为红色,于 185~186°C 分解。

伊藤因 [83-74-9] M 300.3, m 152~153°C, $[\alpha]_D^{20} -54^\circ$ (EtOH), pK 8.1 (80% aq $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)。本品用乙醇水溶液结晶,在 150°C/0.01mmHg 下升华。

衣康酸(亚甲基丁二酸) [97-65-4] M 130.1, m 165~166°C, pK_1^{25} 3.63, pK_2^{25} 5.00。本品用乙醇、乙醇/乙醚或乙醚/*苯结晶。

衣康酸二甲酯 [617-52-7] M 158.2, m 38°C, b 208°C, d 1.124。用 MeOH 冷却至 -78°C 结晶。

衣康酸酐 [2170-03-8] M 112.1, m 66~68°C, 67~68°C, 68°C, b 139~140°C/30mmHg。本品用三氯甲烷/石油醚结晶。可以在减压下蒸馏。常压蒸馏或延长蒸馏能引起衣康酸酐的重排(2-甲基马来酸酐)。如果该物质(在 IR 谱中看到)含较多的游离酸,那么与乙酰氯或 SOCl_2 加热,蒸发,在尽可能高的真空下蒸馏。天然的酸酐存放为衣康酸的晶体,可能由于水解的缘故。在氮气气氛中密封的安瓿中存放 [Org Synth Coll Vol I 369 1943; IR: Nagai *Bull Chem Soc Jpn* 37 369 1964; Kelly and Segura *J Am Chem Soc* 56 2497 1934]。

依色林(毒扁豆碱; (3aS, cis)-1,2,3,3a,8,8a-六氢-1,3a,8-三甲基吡咯并[2,3-b]吡啶-5-醇甲基氨基甲酸酯) [57-47-6] M 275.4, m 102~104°C, 105~106°C, $[\alpha]_D^{25} -67^\circ$ (c 1.3, CHCl_3), $[\alpha]_D^{25} -120^\circ$ (* 苯), pK_a^{15} 1.96, pK_a^{15} 8.08。用乙醚或*苯重结晶得不稳定低熔点物质, m 86~87°C [Harley-Mason and Jackson *J Chem Soc* 3651 1954; Wijnberg and Specamp *Tetrahedron* 34 2399 1978]。

乙胺 [75-04-7] M 45.1, b 16.6°C/760mmHg, d 1.3663, pK_a^{20} 10.79。在全玻璃装置中冷凝(用循环冰水冷却),用 KOH 粒低于 0°C 保存。

乙胺盐酸盐 [557-66-4] M 81.5, m 109~110°C。用绝对 EtOH 或 MeOH/ CHCl_3 结晶。

乙苯 [100-41-6] M 106.2, b 136.2°C, d 0.867, n 1.49594, n_D^{25} 1.49330。与冷的浓硫酸振摇直至新加入的酸保持无色,然后用 10% NaOH 或 NaHCO_3 溶液洗,再用蒸馏水洗至中性, MgSO_4 或 CaSO_4 干燥,用 Na, NaH 或 CaH_2 进一步干燥,并随之蒸馏,亦可通过硅胶(柱)干燥。含硫杂质可通过与汞持续振摇除去,亦可用部分冷冻法纯化。

乙醇 [64-17-5] M 46.1, b 78.3°C, d^{15} 0.79360, d^{25} 0.78506, n 1.36139, pK_a^{25} 15.93。发酵醇的杂质通常为杂醇油(主要为高碳醇,特别是戊醇)、醛、酯、酮和水。合成醇的杂质多为水、醛、脂肪族酯、丙酮和乙醚。乙醇中存在痕量的*苯,来源于与*苯共沸蒸馏脱水的*苯。无水乙醇非常吸湿。水(下至 0.05%)的检测:当将乙醇铝的*苯溶液加入到试验溶液中时会产生大量沉淀。精馏酒精(95%乙醇)转化为绝对乙醇(95%);与新烧 CaO (250g/L) 回流 6h,放置过夜,蒸馏(小心避免湿气)。

许多方法可用于将绝对乙醇进一步干燥为“超干燥乙醇”。Lund and Bjerrum [Chem Ber 64 210 1931] 用乙醇镁反应法:将 5g 干净干燥的镁屑和 0.5g 碘(或几滴 CCl_4) 置于 2L 烧瓶中活化 Mg, 然后加入 50~75mL 绝对乙醇,将混合物温热至发生剧烈反应。反应平息后继续加热直至所有镁转化为乙醇镁,再次加入乙醇至 1L,回流 1h 后过滤,(此时)含水量应低于 0.05%。Walden, Ulich and Laun [Z Phys Chem 114 275 1925] 用铝汞齐屑法:将铝屑脱脂(用乙醚洗,真空干燥除去加工 Al 时混入的油脂),用碱处理直至剧烈放出氢气,再水洗至洗出液呈弱碱性,然后与 1% HgCl_2 溶液搅拌反应,2min 后碎屑快速用水、乙醇和乙醚洗,然后滤纸干燥(汞齐变热),将此碎屑加入到醇中,将溶液温和加热数小时,直至不再放出氢气,将醇蒸馏,将纯的干燥空气吸入一段时间。Smith [J Chem Soc 1288 1927] 将 1L 绝对乙醇与 7g 干净干燥的 Na 置于 2L 烧瓶中,再加入 25g 纯丁二酸乙酯(或 27g 纯酞酸乙酯),回流 2h(保护系统避免湿气),然后蒸馏,用 40g 甲酸乙酯进行修饰,以便分离出甲酸钠,回流过程中过量的甲酸乙酯分解为 CO 和乙醇。

适用于乙醇的干燥剂包括 Linde 4A 分子筛,金属 Ca 和 CaH_2 。将氯化钙(2g)粉碎为粉末,溶于 100mL 绝对乙醇中(微加热至沸),蒸出约 70mL 乙醇以除去任何不溶气体,然后将余物倾倒入蒸馏器中约 99.9% 的 1L 乙醇中,回流煮沸 20h,此过程中缓慢通入纯的干燥氢气流(用氮气或 Ar 更好),然后蒸馏 [Rüber *Z Electrochem* 29 334 1923]。若用 Ca 干燥,应用理论量的 10 倍,在回流过程中将干燥空气通入蒸气中可除去痕量氢(来源于金属 Ca 中的一些氯化钙)。

乙醇中痕量碱性物质可通过与少量 2,4,6-三硝基苯甲酸或磺氨酸蒸馏除去。*苯的去除:加入少量水后分馏(*苯/水/乙醇共沸物于 64.9°C 蒸馏);然后将醇用上述方法之一再干燥。或者小心分馏,可将*苯分离为*苯/乙醇共沸物(b 68.2°C)。醇中醛的去除:每升醇用 8~10g 溶化的 KOH 和 5~10g 铝或锌浸渍,然后蒸馏。另外的方法为:与 KOH(20g/L) 和 AgNO_3 (10g/L) 加热回流,或将 2.5~3g 乙酸铅的 5mL 水

溶液加入到 1L 乙醇中, 然后再缓慢 (不搅拌) 加入 5g KOH 的 25mL EtOH 溶液, 1h 后充分振摇烧瓶, 放置过夜, 过滤, 蒸馏。

残留的水可通过将馏出物与活性铝汞齐放置 1 星期, 然后过滤, 蒸馏除去。用 Raney 镍蒸馏乙醇去除催化剂的毒性。

其他纯化方法包括: 用浓硫酸 (3mL/L) 预处理以除去胺, 用 KMnO_4 预处理使醛氧化, 然后与 KOH 回流使醛树脂化, 通过硅胶 (柱) 后蒸馏除去痕量 H_3PO_4 和其他酸性杂质, CaSO_4 干燥。水可通过与二氯甲烷 (共沸物于 38.1°C 沸腾, 含 1.8% 水) 或 2,2,4-三甲基戊烷共沸蒸馏除去。

快速纯化方法: 将脱脂的 5g Mg 屑 (加工 Mg 屑的过程中混入的油脂用干燥 EtOH 和乙醚洗, 然后真空干燥除去) 置于干燥的配有回流冷凝器 (通 CaCl_2 或 KOH 粒干燥管避免接触空气) 的 2L 圆底烧瓶中, 通入干燥 N_2 , 然后加入 0.5g 碘晶体, 小心温热烧瓶直至形成碘蒸气, 并包覆碎屑, 冷却, 再加入 50mL EtOH, 小心加热回流至碘消失, 再次冷却, 然后加入更多 EtOH (至 1L), 于 N_2 气氛下回流数小时, 蒸馏, 用 3A 分子筛保存 (分子筛经 300~350°C 预热数小时, N_2 或 Ar 气氛下冷却)。

乙二醇 (1,2-二羟基乙烷) [107-15-3] M 60.1, f 11.0°C, b 117.0°C, d 0.897, n 1.45677, n^{20} 1.4513, pK_1^{25} 6.86, pK_2^{25} 9.92。与水 (15%) 形成恒沸混合物 (b 118.5°C) (吸湿, 可与水混溶)。建议用文献 [Asihana and Mukherjee in J. F. Coetzee (ed.), *Purification of Solvent*, Pergamon Press, Oxford, 1982 cf p53] 方法纯化: 将 70g Linde 5A 分子筛加入到 1L 乙二醇中振摇 12h, 倾析出的液体与 CaO (50g) 和 KOH (15g) 的混合物再振摇 12h, 将上清液加新鲜活化的分子筛分馏 (回流比 20:1), 收集 117.2°C/760mmHg 的馏分, 最后与金属 Na 分馏, 所有乙二醇的蒸馏操作和保存都应于 N_2 气氛下进行以避免其与 CO_2 和水反应。含 30% 水的物质用固体 NaOH (600g/L) 干燥, 水浴加热 10h, 高于 60°C 会分层, 倾析出热的乙二醇层, 与 40g Na 回流 2h, 蒸馏 [Putnam and Kobe *Trans Electrochem Soc* 74 609 1938]。乙二醇通常于 N_2 气氛下进行蒸馏。亦用如下方法进行干燥: 先用 5A Linde 分子筛 (70g/L), 再用 50g CaO 和 KOH (15g/L) 混合物干燥, 然后再用分子筛将上清液进一步脱水, 用分子筛蒸馏, 最后用金属 Na 蒸馏, 与新焙氧化铝 (10g/L) 振摇后蒸馏, 可得纯品。

乙二醇二盐酸盐 [333-18-6] M 133.0, pK_1^{25} 6.86, pK_2^{25} 9.92。用水结晶。

N,N' -乙二醇二乙酸 [5657-17-0] M 176.2, m 222~224°C (分解), pK_1^{25} 6.48, pK_2^{25} 9.57 (NH 基团)。用水结晶。

乙二醇四乙酸 [60-00-4] M 292.3, m 253°C (分解), pK_1^{25} 0.26, pK_2^{25} 0.96, pK_3^{25} 2.60, pK_4^{25} 2.67, pK_5^{25} 6.16, pK_6^{25} 10.26。溶于 KOH 溶液或氢氧化铵中, 用稀 HCl 或 HNO_3 沉淀 2 次。与蒸馏水煮沸 2 次以除去无机酸, 再用水或二甲基甲酰胺重结晶, 于 110°C 干燥。亦可用沸腾 1mol/L HCl 重结晶, 蒸馏水洗晶体, 真空干燥 [Ma and Ray *Biochemistry* 19 751 1980]。

乙二醇 [107-21-1] M 62.1, b 68°C/4mmHg, 197.9°C/760mmHg, d 1.0986, n^{15} 1.43312, n^{25} 1.43056, pK^{25} 10.6。非常吸湿, 也可能含有高级二醇。用 CaO 、 CaSO_4 、 MgSO_4 或 NaOH 干燥, 真空蒸馏。进一步干燥: 与 Na 在 N_2 气氛下反应, 回流数小时, 蒸馏, 然后将馏出物通过 Linde 4A 分子筛柱, 最后用更多分子筛于 N_2 气氛下蒸馏, 分馏。

乙二醇二(β-氨基乙基)醚- N,N' -四乙酸 [67 42-5] M 380.4, m >245°C (分解), pK_1^{20} 1.15 (2.40), pK_2^{20} 2.40 (2.50), pK_3^{20} 8.40 (8.67), pK_4^{20} 8.94 (9.22)。溶于 NaOH 溶液中, 加入 HCl 溶液使之沉淀, 水洗, 于 100°C 真空干燥。

乙二醇二丁醚 [112-48-1] M 174.3, b 78~80°C/0.2mmHg, d 1.105, n 1.42。与 5% Na_2CO_3 溶液振摇, MgSO_4 干燥, 用色谱纯级氧化铝保存以避免生成过氧化物。

乙二醇二(甲基丙烯酸)醚 [97-90-5] M 198.2, b 98~100°C/5mmHg, d 1.053, n 1.456。在 3% (质量分

数) 苯基- β -萘胺存在下用短 Vigreux 柱于约 1mmHg 压力下蒸馏。

乙二醇二甲醚 (单甘醇二甲醚) [110-71-4] *M* 90.1。见 1,2-二甲氧基乙烷。

乙二醇二肉豆蔻酸酯 [627-84-9] *M* 482.8, *m* 61.7°C。用 * 苯-MeOH 或乙醚-MeOH 结晶, 真空干燥器中干燥。

乙二醇二乙醚 (1,2-二乙氧基乙烷) [629-14-1] *M* 118.2, *b* 121.5°C, *d* 0.842, *n* 1.392。将醚 (2L), 浓 HCl (27mL) 和水 (200mL) 的混合物在缓慢通入 N_2 气流的条件下回流 12h, 冷却, 缓慢加入 KOH 粒, 振摇至不再溶解, 倾析出有机层, 用一些 KOH 粒处理, 再倾析出液体, 与 Na 回流, 用前再即刻与 Na 蒸馏。或者, 用活性氧化铝处理除去过氧化物后, 将醚在蓝色溶液 (由钠-钾合金与二苯甲酮生成) 存在下回流, 然后蒸馏。

乙二醇二乙酸酯 [111-55-7] *M* 146.2, *b* 190.1°C, 79~81°C/11mmHg, *d*²⁵ 1.4188, *n* 1.4150。用 $CaCl_2$ 干燥, 过滤 (避免湿气), 减压分馏。

乙二醇二硬脂酸酯 [627-83-8] *M* 595.0, *m* 75.3°C。用 * 苯-MeOH 或乙醚-MeOH 结晶, 真空干燥器中干燥。

乙二醇二棕榈酸酯 [624-03-3] *M* 538.9, *m* 69.1°C。用 * 苯-MeOH 或乙醚-MeOH 结晶, 真空干燥器中干燥。

乙二醇碳酸酯 (1,3-二氧杂环戊烷-2-酮) [96-49-1] *M* 88.1, *m* 37°C, *d* 1.32, *n*⁴⁰ 1.4199。用 P_2O_5 干燥, 然后于 10mmHg 压力下分馏, 用干燥乙醚结晶。

乙二醛 [1149-16-2] *M* 240.3, *m* 210~213°C, ϵ_{294nm} 9880。本品用甲醇或乙醇结晶。

3-乙基-3-苯基-2,6-嘧啶二酮 (苯乙嘧啶酮; 导眠能) [77-21-4] *M* 217.3, *m* 84°C (分解)。用乙醚或乙酸乙酯/石油醚结晶。

3-乙基-5-苯基乙内酰脲 (乙苯妥英) [86-35-1] *M* 204.2, *m* 94°C。用水结晶。

N-乙基-5-苯基异噁唑啉离子-3'-磺酸盐 [4156-16-5] *M* 253.3, *m* 220°C (分解)。用乙醚或乙酸乙酯/石油醚结晶 [Lamas et al, *J Am Chem Soc* 108 5543 1986]。

2-乙基吡啶 [100-71-0] *M* 107.2, *b* 148.6°C, *d* 0.942, *pK*²⁵ 5.89。用 BaO 干燥, 分馏, 转化为苦味酸盐纯化, 重结晶, 使碱再生后蒸馏。

4-乙基吡啶 [536-75-4] *M* 107.2, *b* 168.2~168.3°C, *d* 0.942, *pK*²⁵ 6.02。用 BaO 干燥, 分馏, 亦转化为苦味酸盐纯化, 重结晶, 使碱再生后蒸馏。

4-乙基吡啶-1-氧化物 [14906-55-9] *M* 123.1, *m* 109~110°C, *pK*_{Et} 约 1.1。用丙酮/乙醚结晶。

乙基碘 (碘乙烷) [75-03-6] *M* 156.0, *b* 72.4°C, *d* 1.933, *n*¹⁵ 1.5682, *n*²⁵ 1.5104。用 P_2O_5 干燥不充分, 用 $CaCl_2$ 干燥不完全, 最好用钠丝干燥和蒸馏 [Hammond et al, *J Am Chem Soc* 82 704 1960]。将碘乙烷暴露于光下会导致迅速分解 (放出碘)。游离碘的去除: 与几份稀 $Na_2S_2O_3$ 溶液振摇, 直至颜色消失, 然后水洗, 干燥 (先用 $CaCl_2$, 再用 Na), 蒸馏, 蒸馏后的碘乙烷加汞保存于深色瓶中 (远离日光直射)。其他纯化方法包括: 通过 60cm 硅胶柱, 然后蒸馏; 用溴元素处理, 用 $Na_2S_2O_3$ 溶液萃取游离的卤素, 再用水洗, 干

燥，蒸馏。用含铜屑的 LeBel-Henninger 柱直接蒸馏以除去游离的碘和 HI。已报道的与碱溶液振摇，用银保存的纯化方法是不充分的。

2-乙基丁醇 [97-95-0] M 102.2, b 146.3°C, n_D^{15} 1.4243, n_D^{25} 1.4205。用 CaSO_4 干燥数星期，过滤，分馏。

2-乙基丁烯 [760-21-4] M 84.1, b 66.6°C, d 0.833, n 1.423。用饱和 NaOH 溶液和水洗， CaCl_2 干燥，过滤，分馏。

乙基红 [2-(4-二乙氨基苯偶氮基)苯甲酸] [76058-33-8] M 197.4, m 150~152°C, pK_1 2.5, pK_2 9.5。用 EtOH/乙醚或甲苯结晶。指示剂：pH 4.4 (红色)，6.2 (黄色)。

乙基环己烷 [1678-91-7] M 112.2, b 131.8°C, d 0.789, n 1.43304, n_D^{25} 1.43073。纯化：与 2-乙氧基乙醇共沸蒸馏，然后用水洗出醇，干燥后重蒸乙基环己烷。

乙基磺酰氯 [594-44-5] M 128.6, b 55°C/9mmHg, 62°C/12mmHg, 74°C/19mmHg, 76~79°C/22mmHg, 95~98°C/50mmHg, 177°C/760mmHg, d_4^{20} 1.357, n_D^{20} 1.4539。纯化：反复蒸馏以除去水解产生的 HCl。发烟，腐蚀性液体，在通风橱中操作。室温下用 1mol/L NaOH 溶液可使其水解，最好将试样量在 N_2 气氛下于密封安瓿中保存 [Davies and Dick *J Chem Soc* 484 1932; Klamann and Drabowzal *Monatsh Chem* 83 463 1952; Saunders et al. *Biochem J* 36 372 1942]。

2-乙基己醇 [104-76-7] M 130.2, b 184.3°C, d 0.833, n 1.431。用 Na 干燥，然后分馏。

2-乙基己乙烯基醚 [37769-62-3, 103-44-6] M 156.3, b 177~178°C/760mmHg。通常含胺作为聚合抑制剂，可分馏除去。

3-乙基-4-甲基吡啶 [529-21-5] M 121.2, b 76°C/12mmHg, 194.5°C/750mmHg, d 0.947, n 1.510, pK_{Ext} 约 6.3。用 NaOH 固体干燥，分馏。

5-乙基-2-甲基吡啶 [104-90-5] M 121.2, b 178.5°C/765mmHg, d 0.919, n 1.497, pK^{20} 6.51。纯化：转化为苦味酸盐，结晶，还原游离碱，然后蒸馏。

3-乙基-2-甲基-2-戊烯 [19780-67-7] M 112.2, b 114.5°C/760mmHg。用预备气-液色谱法纯化：20%角鲨烯柱，Chromosorb P, 70°C。

N-乙基咪唑 [86-28-2] M 195.3, m 69~70°C。用 EtOH、EtOH/水或异丙醇结晶，低于 55°C 干燥。

N-乙基硫脲 [625-53-6] M 104.2, m 100°C。用 EtOH、MeOH 或乙醚结晶。

N-乙基吗啉 [100-74-3] M 115.2, b 138~139°C/763mmHg, d 0.912, n 1.445, pK^{25} 7.67。蒸馏 2 次，然后通入 HCl 气使其转化为盐酸盐 (极易潮解)，用无水 EtOH-丙酮 (1:2) 结晶 [Herries, Mathias and Rabin *Biochem J* 85 127 1962]。

乙基氢化卟啉盐酸盐 (奥普托欣) [3413-58-9] M 376.9, m 249~251°C, pK_1^{25} 5.50, pK_2^{25} 9.95。用水重结晶 [UV: Heidt and Forbes *J Am Chem Soc* 55 2701 1933]。

乙基叔丁基醚 [637-92-3] M 102.2, b 71~72°C, d 0.741。用 CaSO_4 干燥，通过活性氧化铝柱，再分馏。

2-乙基亚乙基亚胺 [2549-67-9] M 71.1, b 88.5~89°C, pK^{25} 8.31。用前与 Na 新蒸。有毒。

乙基胭脂树橙 [6895-43-8] M 436.6, m 138°C。用 EtOH 结晶。

乙基乙烯基醚 [109-92-2] M 72.1, b 35.5°C, d 0.755。含聚合抑制剂（通常为胺，如三乙醇胺），可通过分馏除去。与 Na 重蒸。催泪。

3-乙基异硫烟酰胺 [10605-12-6] M 166.2, m 164~166°C (分解)。用 EtOH 结晶。

乙基正丁基醚 [628-81-9] M 102.2, b 92.7°C, d 0.751, n 1.38175, n_D^{25} 1.3800。纯化：用 CaSO_4 干燥，通过活性氧化铝柱（以除去过氧化物），然后与 Na 持续回流，再分馏。

乙腈（甲基腈）[75-05-8] M 41.1, b 81.6°C, d_4^{25} 0.77683, n 1.3441, n_D^{25} 1.34163。工业乙腈为丙烯与氨反应生成丙烯腈的副产物。以下方法显著减少丙烯腈、烯丙醇、丙酮和 * 苯的含量，参见文献 [Kiesel *Anal Chem* 52 2260 1988]。将 300mL 甲醇加入到 3L 乙腈中以高回流比蒸馏直至沸点温度由 64°C 升至 80°C，馏出物变得透明， λ 降至 240nm，将 1g 不含石蜡的氯化钠加入到液体中，回流 10min，然后快速蒸馏直至剩余液体约 100mL，馏出液马上通过酸性氧化铝柱，舍弃最初流出的 150mL 液体，加入 5g CaH_2 ，最初的 50mL 以高回流比蒸馏，舍弃此馏分，收集接下来的主馏分。检测纯度的最好方法为气相色谱法。

工业乙腈的通常污染物包括水、乙酰胺、 NH_3OAc 和 NH_3 。无水硫酸钙和氯化钙干燥无效。不可用冷的饱和 KOH 溶液对乙腈进行初步处理，因为碱催化水解，产生水。加入硅胶或 Linde 4A 分子筛振摇可除去乙腈中的大部分水，随后加入 CaH_2 搅拌，直至不再有氢气放出，可除去乙酸，仅残留痕量的水，再将乙腈以高回流比分馏，在与 CaH_2 加热回流时要注意避免湿气 [Coetzee *Pure Appl Chem* 13 429 1966]，或者，加入 P_2O_5 (5~10g/L) 蒸馏，以除去大部分水也是常用的方法，应避免 P_2O_5 过量，因其可导致橘色聚合物生成，痕量的 P_2O_5 可通过与无水 K_2CO_3 蒸馏除去。

Kolthoff, Bruckenstein 和 Chantooni [J Am Chem Soc 83 3297 1961] 将 200g 新制的活性氧化铝（于 250°C 加热重新活化 4h）加入到 3L 乙腈中振摇 24h 以除去乙酸，倾析出溶剂再与活性氧化铝振摇，之后分批加入 100~150g 无水 CaCl_2 （溶剂含水量可降低至少至 0.2%），加入 10g P_2O_5 振摇 1h，2 次，用 1m×2cm 的不锈钢纤维柱蒸馏，通无水 CaCl_2 干燥管，中馏分含水量为 0.7~2mmol/L。

痕量的不饱和腈可通过与少量 1% KOH 溶液（1mL 1% 溶液/L）初回流除去。可与二氯甲烷、* 苯或三氯乙烯共沸蒸馏来干燥乙腈。异氰化物杂质的去除：用浓 HCl 处理，直至异氰化物的臭味消失，然后用无水 K_2CO_3 干燥，蒸馏。

乙腈与碱性 KMnO_4 和 KHSO_4 回流，并蒸馏，然后与 CaH_2 分馏（此法优于用分子筛分馏，或通过 H 型活性氧化铝柱，或与 KBH_4 回流 24h 再分馏）[Bell, Rodgers and Burrows *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 73 315 1977; Moore et al. *J Am Chem Soc* 108 2257 1986]。

适用于极谱分析原料的获得：与无水 AlCl_3 (15g/L) 回流 1h，蒸馏，与 Li_2CO_3 (10g/L) 回流 1h，重蒸，然后与 CaH_2 (2g/L) 回流 1h，分馏，取中馏分。此产物不适于 UV 光谱测定。更好的纯化方法为：与无水 AlCl_3 (15g/L) 回流 1h，蒸馏，与碱性 KMnO_4 (10g KMnO_4 , 10g Li_2CO_3 /L) 回流 15min，再重蒸，然后再与 KHSO_4 (15g/L) 回流 1h，蒸馏，与 CaH_2 (2g/L) 回流 1h，分馏，产物要避免湿气，于氮气氛下保存 [Water and Ramalay *Anal Chem* 45 165 1973]。为达此标准的“普通纯试剂”的纯化通常无法令人满意，因为在使用 KMnO_4 、 Li_2CO_3 的步骤会有大量损失。因电化学操作涉及高度氧化的氟化物，再与 P_2O_5 (1g/mL) 蒸馏 0.5h，蒸馏（舍弃 3% 最初和最后的馏分），重复此步骤很有必要。馏出物脱气 24h 后用分子筛真空保存，再用新鲜活化的 3A 分子筛真空蒸馏。MeCN 在 200nm 处有吸收 (<0.05 ，以水为参比)，其 UV 截点位于约 175nm 处。纯化的 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ (0.1mol/L, MeCN) 工作电压范围为 +3.0~−2.7V (vs. Ag^+/Ag^0)。如果仍未达到这些标准，再用活化的中性氧化铝 (60 目) 于真空中处理，最后用分子筛处理，可除去更多杂质 [Winfield *J Fluorine Chem* 25 91 1984]。

将乙腈与 AgNO_3 蒸馏，收集中馏分，用新鲜的活性氧化铝保存，放置 2 天后，用活性氧化铝蒸馏，电导率 $0.8\sim 1.0\times 10^{-8}\text{m}\Omega$ [Harkness and Daggett *Can J Chem* 43 1215 1965]。乙腈 ^{14}C 用气相色谱纯化，所得产品不含水，于 81°C 蒸馏 [J Mol Biol 87 541 1974]。

快速纯化方法：用无水 K_2CO_3 干燥 24h，再用 3A 分子筛或磷酸酐干燥 24h，然后蒸馏，或者，可加入 P_2O_5 (50g/L) 搅拌 24h 后蒸馏，但后面的方法不适用于与对酸非常敏感的化合物的反应。

S-乙硫氨酸 [13073 35 3] M 163.2, m 282℃ (分解), $[\alpha]_D^{25} + 23.7^\circ$ (5mol/L HCl), pK^{25} 9.02 (RS 构型)。可能杂质为 N-乙酰-(RS)-乙硫氨酸, S 甲硫氨酸和 R 乙硫氨酸。用水 (加入 4 倍体积量的 EtOH) 结晶。

乙硫醇 (巯基乙烷) [75-08-1] M 62.1, b 32.9℃/704mmHg, d_4^{25} 0.83147, pK^{25} 10.61。溶于 20% NaOH 溶液中, 用少量 * 苯萃取, 然后蒸气蒸馏至清澈。冷却后的碱溶液用 15% 硫酸微酸化, 滤出硫醇, 用 $CaSO_4$ 、 $CaCl_2$ 或 4A 分子筛干燥, N_2 气氛下分馏 [Ellis and Reid *J Am Chem Soc* 54 1674 1932]。

乙硫醚 [352-93-2] M 90.2, m 0℃/15mmHg, 90.1℃/760mmHg, d 0.837, n 1.443。用 5% NaOH 溶液和水洗, $CaCl_2$ 干燥, 与钠蒸馏。亦可用 $MgSO_4$ 或硅胶干燥。或通过 (转化为) $Hg(II)$ 氯化物复合物 $[(Et)_2S \cdot 2HgCl_2]$ 来纯化 [见 Dimethyl sulfide (甲硫醚)]。

乙醚 [60-29-7] M 74.1, b 34.6℃/760mmHg, d 0.714, n^{15} 1.3555, n 1.35272。通常杂质包括水、EtOH、二乙基过氧化物 (浓缩会爆炸) 和醛。可以用几种不同的方法来去除过氧化物 [过氧化物的检测: KI 的弱酸 (HCl) 淀粉溶液变色或者将 10mL 醚与 1mg $Na_2Cr_2O_7$ 和 1 滴稀硫酸的 1mL 水溶液振摇后醚层显蓝色]。最简单的方法为将干燥的醚通过活性氧化铝柱 (80g Al_2O_3 /700mL 醚)。更平常的方法为: 将 1L 醚与含 6g 硫酸亚铁的 5~10mL 溶液和 6mL 浓硫酸的 110mL 水溶液反复振摇。也可使用 10% Na_2SO_3 或二氯化锡溶液, 然后醚用水洗, $CaCl_2$ 干燥 24h, 过滤, 加入钠丝干燥直至溶液透明。产品保存于阴凉处, 用前加钠蒸馏。亦可通过如下方法除去过氧化物: 将醚用少量水润湿, 然后加入过量 $LiAlH_4$ 或 CaH_2 放置数小时 (此方法也可用于干燥醚)。

Werner [*Analyst* 58 335 1933] 去除过氧化物和醛的方法为: 将 8g $AgNO_3$ 的 60mL 水溶液加入到 1L 醚中, 再加入 100mL 4% NaOH, 振摇 6min。Fierz-David [*Chimia* 1 246 1947] 的方法为: 将 1L 醚与 10g 锌铜偶振摇 (锌铜偶的制备: 将锌粉悬浮于 50mL 热水中, 加入 5mL 2mol/L HCl, 20s 后倾析出液体, 用水洗 2 次, 搅动下加入 50mL 水和 5mL 5% 硫酸亚铜。弃去液体, 余物用 20mL 乙醇洗 3 次, 用 20mL 乙醚洗 2 次)。

乙醚中的醛可通过与硫酸氢肼、苯肼或氨基硫脲蒸馏除去。去除过氧化物和氧化杂质的方法还有: 与强碱饱和的 $KMnO_4$ 振摇, 然后与醚放置 24h, 再依次用水、浓硫酸和水洗, $CaCl_2$ 干燥, 与钠或含苯甲酮的钠 (以形成羰游基) 蒸馏。其他纯化方法还包括与三苯基甲基钠或溴化丁基镁蒸馏, 用固体 NaOH 或 P_2O_5 干燥。

快速纯化方法: 同 1,4-二氧杂环己烷。

乙醚 [75-07-0] M 44.1, b 20.2℃, d 0.788, n 1.33113, pK^{25} 13.57 (水合物)。通常在干燥 N_2 气氛下用玻璃螺旋柱分馏纯化, 舍弃首馏分, 或者加入 $NaHCO_3$ 振摇 30min, $CaSO_4$ 干燥, 然后用 70cm 的 Vigreux 柱于 760mm 分馏, 取中馏分进一步纯化, 加入微量对苯二酚于 0℃放置 2h, 蒸馏 [Longfield and Walters *J Am Chem Soc* 77 810 1955]。

乙醚合氨三聚体 (六氢-2,4,6-三甲基-1,3,5-三嗪三水合物) [76231 37-3] M 183.3, m 94~96℃, 95~97℃, 97℃, b 110℃ (部分分解)。用 EtOH-Et₂O 结晶, 制备分离为三水合物, 可用 $CaCl_2$ 于室温下真空干燥, 得熔点相同的无水化合物。二水合物于 25~28℃熔化, 之后重新凝固, 于 94~95℃再次熔化。对眼睛及黏膜有刺激 [*J Org Chem* 38 3288 1973]。

乙醚酸 [298-12-4] M 74.0, m 98℃ (无水), 50~52℃ (一水合物), pK^{25} 2.98。本品用水结晶, 得一水合物。

乙醚缩二甲醇 [534-15-6] M 90.1, b 63~65℃, d_4^{20} 0.852, n_D^{25} 1.36678。用分馏柱蒸馏, 收集 63.8℃/751mmHg 的馏分, 与 MeOH 形成共沸物, 用气-液色谱法纯化。

乙炔 [74-86 2] M 26.0, m -80.8℃, b -84℃, pK 约 25。若产品纯度很低, 应将其依次通过如下顺序的螺旋清洗瓶: 饱和 $NaHSO_4$ 溶液, H_2O , 含碘 0.2mol/L 的 KI 溶液 (2 瓶), 硫代硫酸钠溶液 (2 瓶), 碱性

连二亚硫酸钠 (2 瓶, 葱醌-2-磺酸钠为指示剂), 10% KOH 溶液 (2 瓶), 再将气体依次通过干冰阱、 CaCl_2 干燥管和无水 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 干燥管 [Conn, Kistiakowsky and Smith *J Am Chem Soc* **61** 1868 1939]。若欲除去乙炔中的丙酮蒸气, 可使气体通过水、浓硫酸, 或于 -65°C 和 -80°C 通过 2 个气阱、浓硫酸和碱石灰塔、1 目 Al_2O_3 塔和浓硫酸 [Org Synth Coll Vol **1** 229 1941, **3** 853 1955, **4** 793 1963]。有时产品中含有丙酮和空气, 可用球形分馏柱进行一连串分馏, 例如, 包含浓硫酸阱和冷 EtOH (-73°C) 阱的一系列或依次通过水、硫酸、KOH 和 CaCl_2 [Brandsma *Preparative Acetylenic Chemistry*, 1st Edn Elsevier 1971, pK, p15, ISBN 0444409475; 2nd Edn Elsevier 1988, ISBN 0444429603, 以及第 5 章的乙炔钠]。用于仪表校正 (定标) 的商用乙炔可含 10×10^{-6} 的 He 及一定浓度的 N_2 。

乙炔二甲酰胺 [543-21-5] *M* 112.1, *m* 294°C (分解)。用甲醇结晶。

乙炔二羧酸 (丁炔二酸) [142-45-0] *M* 114.1, *m* 179°C (无水), pK_1^{19} 1.04, pK_2^{19} 2.50。用乙醚水溶液结晶得二苦味酸盐。其一钾盐见第 5 章。

乙炔基对甲苯酚 [13894-21-8] *M* 180.2, *m* $73 \sim 74^\circ\text{C}$ 。用石油醚重结晶, 真空干燥。

1-乙炔基-1-环己醇 [78-27-3] *M* 124.2, *m* $30 \sim 33^\circ\text{C}$, $32 \sim 33^\circ\text{C}$, *b* $74^\circ\text{C}/12\text{mmHg}$, $76 \sim 78^\circ\text{C}/17\text{mmHg}$, $171 \sim 172^\circ\text{C}/694\text{mmHg}$, $180^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{25} 0.9734, n_D^{25} 1.4801。溶于乙醚中, 依次用水、稀 NaHCO_3 和水洗, Na_2SO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 余物蒸馏。IR (CCl_4): 3448cm^{-1} (OH), 2941cm^{-1} (CH), $1449 \sim 1123\text{cm}^{-1}$ 和 956cm^{-1} ; NMR (CCl_4) δ : 3.2 (OH), 2.5 ($\equiv\text{CH}$), 1.70 (m 10H, CH_2) [Hasbrouck and Kiessling *J Org Chem* **38** 2103 1972]。

乙炔钠 [1066-26-8] *M* 48.0。制备方法: 将 23g Na 溶于 1L NH_3 液体中, 鼓泡通入乙炔, 直至蓝色消失 (约 30min), 蒸除溶剂至干燥 [Saunders *Org Synth Coll Vol III* 416 1955]; 可作为商用二甲苯/轻矿物油的悬浮液 (见第 5 章条目)。

乙酸苯酯 [122-79-2] $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, *M* 136.2, *b* $78^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$, n (n_D^{22}) 1.5039。本品可通过直接 (或配成戊烷溶液) 用 5% 碳酸钠水溶液洗涤除去苯酚及乙酸, 接着用饱和氯化钙水溶液洗涤, 用硫酸钙或硫酸钠干燥, 再减压分馏来纯化。

乙酸苄酯 [140-11-4] *M* 150.2, *m* -51°C , *b* $92 \sim 93^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$, $134^\circ\text{C}/102\text{mmHg}$, $214.9^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{20} 1.0562, n_D^{25} 1.4994。分馏 (最好在适合的真空度下) 纯化。其 n_D^{25} 值 1.5232~1.5242 似乎太高, 应为 1.4994 [J Org Chem **26** 5180 1961]。

乙酸地塞米松 (9- α -氟-16- α -甲基-21-乙酸钠酯) [1177-87-3] *M* 434.5, *m* $215 \sim 225^\circ\text{C}$, $229 \sim 231^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} +77.6^\circ$ (c 1, 二氧杂环己烷), $+73^\circ$ (c 1, CHCl_3)。用中性氧化铝 (柱) 纯化, CHCl_3 洗脱, 分馏蒸除溶剂, 用 CHCl_3 重结晶。UV: λ_{max} 239nm [Oliveto et al. *J Am Chem Soc* **80** 4431 1958]。

乙酸对硝基苯酯 [830-03-5] *M* 181.2, *m* $78 \sim 79^\circ\text{C}$ 。本品用无水乙醇重结晶 [Moss et al. *J Am Chem Soc* **108** 5520 1968]。

乙酸酐 (醋酸酐) [108-24-7] *M* 102.1, *b* 138°C , *d* 1.082, *n* 1.3904。通常用高效柱分馏即可充分纯化。加入 CaC_2 或粗 Mg 粉末, 于 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 预回流 5 天, 或在大过量的喹啉存在下 (1% HAc 的喹啉溶液) 于 75mmHg 压力下蒸馏可除去冰醋酸, 亦可与钠丝一起放置约一星期来干燥乙酸酐, 除去 Na 并真空蒸馏 (Na 与乙酸酐于 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 剧烈反应)。Dippy 与 Evans [J Org Chem **15** 451 1950]。将酸酐 (500g) 与 P_2O_5 (50g) 放置 3h, 倾析出液体与灼热 K_2CO_3 再放置 3h, 将上清液蒸馏, 取 *b* $136 \sim 138^\circ\text{C}$ 的馏分用 P_2O_5 干燥 12h, 然后加入灼热 K_2CO_3 振摇, 再用 5 节杨-托马斯分馏柱蒸馏 2 次, 将最终获得物质于 $137.8 \sim 138.0^\circ\text{C}$ 蒸馏。也可用甲苯共沸蒸馏法进行纯化: 共沸物于 100.6°C 沸腾, 除去残留的甲苯后再蒸馏 [样品的电导率

为 $5 \times 10^{-8} / (\Omega \cdot \text{cm})$ 。

快速纯化方法：加入 P_2O_5 振摇，分离，再加入干燥 K_2CO_3 振摇，分馏。

乙酸基丙酮（乙酰氧基丙酮）[592-20-1] M 116.1, b $65^\circ\text{C}/11\text{mmHg}$, $73 \sim 75^\circ\text{C}/17\text{mmHg}$, $174 \sim 176^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{20} 1.0757, n_D^{20} 1.4141。减压蒸馏后再常压蒸馏。与水互溶但缓慢分解。于干燥气氛下保存。其 2,4-二硝基苯腙 m $115 \sim 115.5^\circ\text{C}$ (CHCl_3 /己烷结晶) [*J Chem Soc* 59 789 1891; *J Org Chem* 21 68 1956; *Justus Liebigs Ann Chem* 335 260 1904]。

乙酸甲酯 [79-20-9] M 74.1, b $56.7 \sim 57.2^\circ\text{C}$, d 0.934, n 1.36193, $pK^{20} - 7.28$ (H_0 标度, H_2SO_4 溶液)。乙酸甲酯中的甲醇通过测量其在水中的溶解度而被检测。 20°C 时乙酸甲酯在水中的溶解度大约是 35g/100mL, 但是 1% 甲醇溶液具有可混合性。甲醇通过与乙酸酐回流 6h 转化为乙酸甲酯而除去, 随后再分馏。将该物质与无水碳酸钾搅拌并蒸馏可以除去酸性杂质。另一种可以选择的方法是用乙酰氯处理, 随后用浓氯化钠溶液洗涤并用氧化钙或者硫酸镁干燥 (因为会形成晶状的加成化合物, 所以不能用固体氯化钙)。用硬脂酸铜与之蒸馏破坏过氧化物。用浓碳酸钠溶液或碳酸钾溶液搅拌, 再分别用 50% 氯化钙溶液 (三次)、饱和氯化钠溶液 (两次) 搅拌, 之后用碳酸钾干燥, 最后加五氧化二磷蒸馏, 这样就除去乙酸甲酯中的游离乙醇和酸。

乙酸-1-萘酯 [830-81-9] M 186.2, m $45 \sim 46^\circ\text{C}$ 。将本品用硅胶柱色谱法分离提纯, 并采用下面介绍的其异构体的结晶方法结晶。

乙酸-2-萘酯 [1523-11-1] M 186.2, m 71°C 。本品用石油醚 (沸点 $60 \sim 80^\circ\text{C}$) 或者稀乙醇溶液结晶。

乙酸十八酯 [822-23-1] M 312.5, m 32.6°C 。将该物质真空蒸馏之后用乙醚/甲醇结晶。

乙酸十六酯 (鲸蜡醇乙酸酯) [629-70-9] M 284.5, m 18.3°C 。真空蒸馏 2 次, 再用乙醚/ MeOH 结晶数次。

乙酸视黄酯 [127-47-9] $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$, M 328.5, m 57°C 。用柱色谱将本品与视黄醇分开, 接着用甲醇结晶。参见 Kofler and Rubin [*Vitamins and Hormones* (NY) 18 315 1960] 的纯化方法综述。本品于 0°C , 氮气气氛或氩气气氛中于暗处保存。参见第 6 章维生素 A 乙酸酯。

乙酸叔丁酯 [540 88 5] M 116.2, b $97 \sim 98^\circ\text{C}$, d 0.72。用 5% Na_2CO_3 溶液和饱和 CaCl_2 溶液洗, CaSO_4 干燥, 蒸馏。

乙酸戊酯 [628-63-7] $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, M 130.2, b $147 \sim 149^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d (d_4^{20}) 0.8753, n (n_D^{20}) 1.4028。本品用有效的柱子或旋转精馏塔反复分馏纯化。[Timmermann and Hennant-Roland *J Chim Phys* 52 223 1955; Mumford and Phillips *J Chem Soc* 75 1950; $^1\text{HNMR}$; Crawford and Forster *Can J Phys* 34 653 1956]。

乙酸烯丙酯 [591-87-7] M 100.1, b 103°C , d 0.928, n_4 1.40488, n_D^{27} 1.4004。与硫酸亚铁铵晶体静置以与过氧化物分离, 再依次用 5% NaHCO_3 和饱和 CaCl_2 溶液洗, 无水硫酸钠干燥, 在全玻璃装置中分馏。

乙酸乙烯酯 [108-05-4] M 86.1, b 72.3°C , d 0.938, n 1.396。除去抑制剂如对苯二酚和其他杂质, 通过用 CaCl_2 干燥, 在氮气下精馏, 接着加入少量的过氧化苯甲酰短暂回流, 最后氮气保护下重新蒸馏, 并在 0°C 下避光保存。

乙酸乙酯 [141 78 6] M 88.1, b 77.1°C , d 0.9003, n 1.37239, n_D^{25} 1.36979, $pK^{25} - 6.93$ (H_2SO_4 溶液)。最常见的杂质为水、 EtOH 和乙酸。可依次用 5% Na_2SO_3 溶液和饱和 CaCl_2 或 NaCl 溶液洗, K_2CO_3 、 CaSO_4 或 MgSO_4 干燥除去, 溶剂蒸馏前若用 P_2O_5 , CaH_2 或分子筛进一步干燥会更获得更好效果, 也可用 CaO 。或者, 可通过与乙酸酐回流 (约 1mL/10mL 酯) 将乙醇转化为乙酸乙酯; 然后将液体分馏, K_2CO_3 干燥, 重蒸。

快速纯化方法：蒸馏， K_2CO_3 干燥，重蒸，用 4A 分子筛保存。

乙酸异丙酯 [108-22-5] M 102.1, b 88.4°C, d 0.873, n 1.3773。先用 50% 碳酸钾水溶液洗涤（除去酸），然后用饱和氯化钙溶液洗涤（除去醇），氯化钙干燥，分馏。

乙酸异戊酯 [123-92-2] M 130.2, b 142.0°C, d 0.871, n 1.40535。本品用研细的碳酸钾干燥，分馏。

乙酸正丙酯 [109-60-4] $C_5H_{10}O_2$, M 102.1, b 101.5°C, d 0.887, n 1.38442, $pK^{25} - 7.18$ (H_0 Scale, 硫酸水溶液中)。本品用饱和碳酸氢钠水溶液洗至中性后，再用饱和氯化钠水溶液洗涤，硫酸镁干燥，分馏纯化。

乙酸正丁酯 [123-86-4] M 116.2, b 126.1°C, d 0.882, n 1.394。蒸馏，持续加入少量 $KMnO_4$ 回流，直至颜色可存留，无水 $CaSO_4$ 干燥，过滤、再蒸馏。

乙酸(正)戊酯 [628-63-7] M 130.2, b 149.2°C, d 0.876, n 1.40228。与饱和 $NaHCO_3$ 溶液振摇，至中性，用水洗后 $MgSO_4$ 干燥，蒸馏。

乙缩醛(乙醛缩二乙醇) [105-57-7] M 118.2, b 103.7~104°C, d 0.831, n 1.38054, n^{25} 1.3682。用 Na 干燥以除去醇和水，并使醛聚合，然后分馏。或者用碱性 H_2O_2 溶液于 40~45°C 处理以除去醛，然后将溶液用 NaCl 饱和，分离， K_2CO_3 干燥，与 Na 蒸馏 [Vogel *J Chem Soc* 616 1948]。

乙烷 [74-84-0] M 30.1, f -172°C, b -88°C, d_4^{20} 1.0493 (设空气值为 1)。乙烯的去除：将气体通过烧结玻璃圈通入发烟硫酸中，然后缓慢通过溴饱和的活性炭柱。通过用 N,N -二甲基对甲苯胺涂覆的耐火砖可去除溴和 HBr。亦将乙烷通过 KOH 粒（以除去 CO_2 ）、 $Mg(ClO_4)_2$ 干燥。将液化乙烷蒸馏数次来进一步纯化（冷凝温度 -195°C）。Yang and Gant [*J Phys Chem* 65 1861 1961] 将乙烷置于含有经溴处理过的活性炭的不锈钢反应釜中于室温下放置 24h，然后将反应釜浸入干冰/丙酮浴中，将乙烷移至液氮冷却的活性炭阱中（活性炭预先经 450°C 抽吸脱气 24h），缓慢温热阱，蒸馏乙烷，仅保留 1/3 馏分。甲烷的去除：用 Linde 13X 分子筛（预先经 450°C 抽吸脱气 24h）阱，干冰/丙酮浴中冷却后，用乙烷饱和。抽气 10min 后，将阱温热至室温使乙烷再生（最后的气体中含有 $<10^{-4}\%$ （摩尔分数）的乙烯或甲烷）。

1,1,2,2-乙烷四羧酸四乙酯 [632-56-4] $C_{14}H_{22}O_8$, M 318.3, m 73~74°C。本品在冷却到 0°C 后用乙醇重结晶两次。

乙烯(亚乙基) [74-85-1] M 28.0, m -169.4°C, b -102°C/700mmHg。纯化：通过一系列含分子筛或无水 $CaSO_4$ 或亚铜氨水溶液，然后浓硫酸，KOH 粒的塔，或者，乙烯可在液氮中冷凝，通过活性炭阱前用熔融-冷冻-抽气法除气，然后再于液态空气中再冷凝，采用喷镀钠阱除去氧气。

2-乙烯基吡啶(单体) [100-69-6] M 105.1, b 79~82°C/29mmHg, d 0.974, n 1.550, pK^{25} 4.92。本品先水蒸气蒸馏，然后用加 $MgSO_4$ 干燥后真空蒸馏。

4-乙烯基吡啶(单体) [100-43-6] M 105.1, b 40~41°C/1.4mmHg, 54°C/5mmHg, 58~61°C/12mmHg, 68°C/18mmHg, 79°C/33mmHg, d_4^{20} 0.9836, n_D^{20} 1.5486, pK^{25} 5.62。本品在真空性好的条件下分馏来纯化，在黑暗、-20°C 下密封的安瓿中充氮气保存。其苦味酸盐 m 175~176°C [UV: Coleman and Fuoss *J Am Chem Soc* 77 5472 1955; Overberger et al. *J Polymer Sci* 27 381 1958; Petro and Smyth *J Am Chem Soc* 79 6142 1957.]。在肽学中用作 SH 的保护 [Anderson and Friedman *Can J Biochem* 49 1042 1971; Cawins and Friedman *Anal Biochem* 35 489 1970]。

乙烯基丁氧乙基醚 [4223-11-4] M 144.2。本品用 1% NaOH 溶液洗涤，用 CaH_2 干燥。然后加钠回流和

蒸馏。

9-乙烯基蒽 [2444-68-0] *M* 204.3, *m* 65~67℃, *b* 61~66℃/10mmHg。可真空升华来纯化,也可以用硅胶填充的色谱柱纯化,用环己烷作洗脱剂,再用乙醇重结晶 [Werst et al. *J Am Chem Soc* 109 32 1987]。

N-乙烯基咪唑 [1484-13-5] *M* 193.3, *m* 66℃。本品用甲醇在琥珀色的玻璃器皿中重复结晶,真空升华。

1-乙烯基萘 [826-74-4] *M* 154.2, *b* 124~125℃/15mmHg。本品在旋带精馏塔中减压精馏,然后用 CaH_2 干燥,再真空下蒸馏,产品在冰箱里密封安瓿中保存。

乙烯酮 [463-51-4] *M* 42.0, *b* 127~130℃, *d* 1.093, *n* 1.441。其通过乙酸酐高温分解制得。在-75℃通过冷阱,在液氮冷却阱中收集来纯化。乙烯酮通过在-160℃异戊烷-液氮冷却温度下排掉乙烯气体。在室温下合适的容器中黑暗下存储。参考双烯酮。

N-(2-乙酰氨基)-2-氨基乙磺酸 [7365-82-4] *M* 182.2, *m* >220℃ (分解), $\text{pK}_{\text{ES}} \approx 1.5$, $\text{pK}_2 \approx 6.9$ 。用热 EtOH 溶液重结晶。

乙酰氨基丙二酸二乙酯 [1068-90-2] *M* 217.2, *m* 96℃。用*苯/石油醚结晶。

乙酰氨基甲醇 [625-51-4] *M* 89.1, *m* 47~50℃, 54~56℃, 55℃。用新蒸丙酮重结晶,用干燥乙醚洗晶体,于 P_2O_5 真空干燥器中干燥。其纸色谱 $R_f = 0.4$ (2:8 的 $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 为溶剂,硝酸银氨溶液为展开剂)。也可用含数滴丙酮的 EtOAc 结晶,得针状晶体。易吸湿,应于干燥条件下保存 [*J Am Chem Soc* 73 2775 1951; *Chem Ber* 99 3204 1966; *Justus Liebigs Ann Chem* 343 265 1905]。

1-乙酰氨基金刚烷 [N-(1-金刚烷基) 乙酰胺] [880-52-4] *M* 193.3, *m* 149℃。用水充分洗涤,干燥,用环己烷重结晶。此品为刺激物 [*Chem Ber* 92 1629 1959]。

N-乙酰-D-氨基葡萄糖 [7512-17-6] *M* 221.2, *m* 约 215℃, $[\alpha]_{546}^{20} + 49^\circ$ (*c* 2, H_2O , 2h 后)。用甲醇/乙醚结晶。

α -乙酰氨基肉桂酸 [5469-45-4] *M* 205.2, *m* 185~186℃ ($2\text{H}_2\text{O}$), 190~191℃ (无水), 193~195℃, $\text{pK}_{\text{ES}} \approx 3.2$ 。用水重结晶得二水合物,于 100℃干燥得易吸湿的无水化合物。碱性水解得 NH_3 和苯丙酮酸 [Erlenmeyer and Früstück *Justus Liebigs Ann Chem* 284 47 1895]。

5-乙酰氨基-1,3,4-噻二唑-2-磺酰胺 [59-66-5] *M* 222.3, *m* 256-259℃ (分解)。用水重结晶。

4-乙酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 (乙酰氨基中间体) [14691-89-5] *M* 213.3, *m* 144~146℃, 146~147℃。溶于 CH_2Cl_2 中,依次用饱和 K_2CO_3 和饱和 NaCl 溶液洗, Na_2SO_4 干燥,过滤,蒸除溶剂,所得红色固体用 MeOH 溶液重结晶, *m* 147.5℃ [*J Org Chem* 56 6110 1991; *Bull Acad Sci USSR, Div Chem Sci* 15 1442 1966]。

Z-O-(2-乙酰氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖亚氨基)N-苯基氨基甲酸酯 [132063-05-9] *M* 335.3, *m* 171~174℃ (分解), 174~180℃ (分解), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 67.5^\circ$ (*c* 0.2, MeOH)。用快速色谱 [硅胶柱,洗脱剂为乙酸乙酯-己烷 (3:2)] 蒸发纯化,泡沫用乙酸乙酯-甲醇重结晶,再用薄层色谱法 (TLC) (Merck 硅胶 60 F₂₅₄) 纯化,喷含 0.025mol/L I_2 的 10% H_2SO_4 溶液检测,加热至 200℃,其 $R_f = 0.21$ 。其乙酸酯用 $\text{NH}_3\text{-MeOH}$ 水解 [*Helv Chim Acta* 68 2254 1985, 73 1918 1990]。

2-乙酰氨基苄 [53-96-3] *M* 233.3, *m* 194℃, 196~198℃。用甲苯重结晶 (1.3mg/100mL)。在水中的溶解度为 1.3mg/L; UV, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\lg \epsilon)$: 288(4.43), 313(4.13) [*J Org Chem* 21 271 1956],亦可用 50% HAc

溶液重结晶, 25℃时在水中的溶解度为 1.3mg/100mL [Chem Ber 35 3285 1902]。9-¹⁴C 和 ω-¹⁴C 的 2-乙酰氨基茚用 EtOH 溶液重结晶, 其 *m* 分别为 194~195℃ 和 194℃。致癌物质 [Cancer Res 10 616 1950; Sadin et al. J Am Chem Soc 74 5073 1952]。

2-乙酰氨基-5-硝基噻唑 [140-40-9] *M* 187.2, *m* 264~265℃。用 EtOH 或冰醋酸重结晶。

N-(2-乙酰氨基)亚氨基二乙酸 [26239-55-4] *M* 190.2, *m* 219℃ (分解), *pK*₁ 约 2.3, *pK*₂ 6.6。溶于水 (加入 1mol/L 的 NaOH 溶液使溶液 pH 值为 8~9), 再用 HCl 酸化沉淀出游离酸, 过滤, 水洗。

α-乙酰氨基正丁酸 [34271-24-4] *M* 145.2, *pK*₂₅ 3.72。用水 (活性炭) 结晶 2 次, 风干 [King and King J Am Chem Soc 78 1089 1956]。

乙酰胺 [60-35-5] *M* 59.1, *m* 81℃, *pK*₂₅ -1.4, *pK*₂₅ +0.37。结晶: 溶于热 MeOH (0.8mL/g) 中, 用乙醚稀释, 静置 [Wagner J Chem Educ 7 1135 1930], 或者用丙酮、* 苯、氯仿、二氧六环、乙酸甲酯或 * 苯-乙酸乙酯混合物 (3:1 和 1:1) 结晶。产品用 HCl 洗过的活性炭 (用水反复冲洗直至不含氯离子) 处理后用热水重结晶, 再用热的 50% EtOH 溶液重结晶, 最后再用热的 95% EtOH 重结晶 2 次 [Christoffers and Kegeles J Am Chem Soc 85 2562 1963], 最后, 加 P₂O₅ 的真空干燥器中干燥。乙酰胺也可用蒸馏法 (b 221~223℃) 或真空升华法纯化, 亦可用含 5% (体积分数) * 苯的环己烷重结晶 2 次纯化, 过滤得针状晶体, 用少量蒸馏水洗, N₂ 气吹干 [Slebocka-Tilk et al. J Am Chem Soc 109 4620 1987]。

N-乙酰-D-半乳糖胺 [14215-68-0] *M* 221.2, *m* 160~161℃, [*α*]₅₄₆ +102° (c 1, H₂O)。用甲醇/乙醚结晶。

乙酰苯 (苯乙酮) [98-86-2] *M* 120.2, *m* 19.6℃, *b* 54℃/2.5mmHg, 202℃/760mmHg, *d*₂₅ 1.0238, *n*_D²⁵ 1.5322, *pK* 19.2。分馏, 或者与无水 CaSO₄ 或 CaCl₂ 放置数天干燥, 然后减压分馏 (可选择加入 P₂O₅), 谨慎地、缓慢地于 0℃ 由液体反复局部结晶 (避免光照与湿气), 也可在低温下用异戊烷结晶, 蒸馏后可用气-液色谱法纯化 [Earls and Jones J Chem Soc, Faraday Trans 1 71 2186 1975]。

§ 聚苯乙烯负载试剂型——净化树脂 (用作二醇底物) 可为商用。

乙酰苯胺 [103-84-4] *M* 135.2, *m* 114℃, *pK*₂₅ 0.5。用水、EtOH 溶液、* 苯或甲苯重结晶。

N-乙酰-L-苯丙氨酸 [2018-61-3] *M* 207.2, *m* 170~171℃, [*α*]_D +41° (c 1, EtOH), (DL) *m* 152.5~153℃, *pK*_{ext} 3.5。用 CHCl₃ 结晶, 于 4℃ 保存。(DL)-异构体用水或丙酮结晶。

N-乙酰-L-苯丙氨酸乙酯 [2361-96-8] *M* 235.3, *m* 93~94℃。用乙醇溶液或水结晶 [Izumiya and Fruton J Biol Chem 218 59 1956]。

1-乙酰-2-苯胍 [114-83-0] *M* 150.2, *m* 128.5℃, *pK*₂₅ 1.3。用乙醇溶液结晶。

3-乙酰吡啶 [350-03-8] *M* 121.1, *m* 13~14℃, *b* 65~66℃/1mmHg, 92~95℃/8~9mmHg, 105℃ (113℃)/16mmHg, 219~221℃/760mmHg, *d*₄²⁰ 1.1065, *n*_D²⁰ 1.1065, *pK*₂₅ 3.18。纯化: 溶于 HCl 中, 用乙醚萃取, 以除去可能存在的杂质烟酸, 用 NaOH 碱化, 再用乙醚萃取。将干燥后的萃取物过滤, 蒸除溶剂, 将残余蒸馏。若 NMR 谱显示还有杂质, 将其转化为苯胺 (*m* 137℃, 乙醇结晶得黄色针状晶体)。用 HCl 水解 [Chem Ber 22 597 1889], 过滤除去苯胍盐酸盐, 加入 NaNO₂, 溶液用 NaOH 溶液碱化, 同前用乙醚萃取, 常压蒸馏得无色油状的 3-乙酰吡啶。也可采用如下方法纯化: 加入 50% 的 KOH 溶液振摇, 用乙醚萃取, 干燥萃取物, 常压或真空蒸馏 [J Am Chem Soc 79 4226 1957]。其盐酸盐 *m* 180~181℃ (甲醇/乙醇结晶), 苦味酸盐 *m* 133.8~134.8℃ (水结晶), 苯胺 *m* 137℃ (129~130℃) (乙醇结晶) [J Am Chem Soc 71 2285 1949]。其酮肟 *m* 112℃ (乙醇或 * 苯结晶) [J Am Chem Soc 55 816 1933, 63 490 1941, 67 1468 1945, 79 4226 1957]。

N-乙酰-L-丙胺酰胺 [15962-47-7] *M* 130.2, *m* 162℃。用 EtOH-乙醚反复结晶。

N-乙酰-L-丙胺酰-L-丙胺酰胺 [30802-37-0] *M* 201.2, *m* 250~251℃。用 EtOH-乙醚反复结晶。

N-乙酰-L-丙胺酰-L-丙胺酰-L-丙胺酰胺 [29428-34-0] *M* 272.3, *m* 295~300℃。用 MeOH-乙醚反复结晶。

N-乙酰-L-丙胺酰甘氨酸胺 [76571-64-7] *M* 187.2, *m* 148~149℃。用 EtOH-乙醚反复结晶。

乙酰丙酸乙酯 (4-戊酮酸乙酯) [539-88-8] *M* 144.2, *m* 37.2℃, *b* 106~108℃/2mmHg, 138.8℃/8mmHg, 203~205℃/760mmHg, d_4^{20} 1.012, n_D^{20} 1.423。将酯与 Na₂CO₃ 和活性炭搅拌, 过滤, 蒸馏。与水和 EtOH 可任意溶解 [IR, NMR; Sterk *Monatsh Chem* 99 1770 1968; Thomas and Schuette *J Am Chem Soc* 53 2328 1931; Cox and Dodds *J Am Chem Soc* 55 3392 1933]。

乙酰丙酮 (2,4-戊二酮) [123-54-6] *M* 100.1, *b* 45℃/30mmHg, $d_4^{30.2}$ 0.9630, $n_D^{18.5}$ 1.45178, pK_1^{25} -5.0 (烯醇), -6.6 (酮), pK_2^{25} 8.95。分批加入少量 2mol/L NaOH 振荡, 至水相呈弱碱性, 可除去少量乙酸。样品用水洗后, 用无水硫酸钠干燥, 再用改进的 Vigreux 柱蒸馏 [Cartledge *J Am Chem Soc* 73 4416 1951]。附加的纯化步骤为: 由液体分离结晶, 或者, 将乙酰丙酮溶于 4 倍体积量的 * 苯中, 加入等体积的蒸馏水振荡 3 次 (以除去乙酸), 再用螺旋柱于 43~53℃/20~30mmHg 蒸馏除去 * 苯, 然后加入 P₂O₅ (10g/L) 回流, 减压蒸馏, 此法产品损失小, 馏出物 [电导率 4×10^{-8} /(ohm·cm)] 可用于极谱分析 [Fujinaga and Lee *Talanta* 24 395 1977]。回收乙酰丙酮: 于 pH=1 条件下从溶液中除去金属离子 (用 100mL 0.1mol/L H₂SO₄ 的乙酰丙酮溶液), 将乙酰丙酮用氨水 (1:10) 洗 (100mL/L), 蒸馏水洗 2 次 (100mL/L), 再同上处理。其与 Al, Be, Ca, Cd, Ce, Cu, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn, Mg, Ni, Pb 和 Zn 可形成复合物。

乙酰蛋氨酸腈 [538-14-7] *M* 172.3, *m* 44~46℃。用乙醚结晶。

乙酰碘 [507-02-8] *M* 170.0, *b* 108℃/760mmHg。分馏纯化。

2-乙酰丁内酯 [517-23-7] *M* 128.1, *b* 105℃/5mmHg, 120~123℃/11mmHg, 142~143℃/30mmHg, d_4^{20} 1.1846, n_D^{20} 1.459。蒸馏纯化, 可将任何游离酸转化为内酯; 或者溶于乙醚中, 用 0.5mol/L HCl 充分洗涤, 干燥有机层, 蒸馏。在水中的溶解度为 20% (体积分数)。其 2,4-二硝基苯腈用 MeOH 结晶得橘色针状晶体, *m* 146℃。此内酯在无机酸中水解为 2-乙酰基-4-羟基丁酸, 酸可再转化为二正丙胺盐, *m* 68~70℃。产物内酯刺激皮肤 [Yakugaku Zasshi (*J Pharm Soc Japan*) 62 417(439) 1942; *Helv Chim Acta* 35 2401 1952]。

乙酰对甲苯磺酸酐 [26908-82-7] *M* 214.2, *m* 54~56℃。杂质多为对甲苯磺酸 (可达 10%)。欲除去此杂质可将产品溶于干燥乙醚, 冷却, 直至酐结晶出来。产品加热即分解; 低于约 130℃ 形成二磺酸酐, 高于约 130℃ 则形成聚合物。用于醚的裂解 [Prep, IR, NMR; Karger and Mazur *J Org Chem* 36 528, 532 1971]。

乙酰氟 [557-99-3] *M* 62.0, *b* 20.5℃/760mmHg, *d* 1.032。分馏纯化。

N-乙酰甘氨酸 [543-24-8] *M* 117.1, *m* 206~208℃, pK_1^{25} -1.92, pK_2^{25} 3.69。用酸洗活性炭处理, 水或乙醇/乙醚重结晶 3 次, KOH 真空干燥 [King and King *J Am Chem Soc* 78 1089 1956]。

N-乙酰甘氨酸胺 [2620-63-5] *M* 116.1, *m* 139~139.5℃。用乙醇/乙醚反复结晶。KOH 真空干燥器中干燥。

N-乙酰甘氨酸-L-丙氨酸胺 [34017-20-4] *M* 175.2。用乙醇/乙醚反复结晶。KOH 真空干燥器中干燥。

N-乙酰甘氨酸甘氨酸酰胺 [27440-00-2] *M* 173.2, *m* 207~208℃。用乙醇/乙醚反复结晶。KOH 真空干燥器中干燥。

N-乙酰甘氨酸甘氨酸甘氨酸酰胺 [35455-24-4] *M* 230.2, *m* 253~255℃。用乙醇/乙醚反复结晶。KOH 真空干燥器中干燥。

N-乙酰-RS-高半胱氨酸硫内酯 (西替沃酮) [1195-16-0] [$\pm$; 17896-21-8] *M* 159.2, *m* 110℃, 109~111℃, 111.5~112.5℃。于真空干燥器中干燥, 用甲苯结晶得针状晶体。产品为茚三酮-阴性物质, 硝普盐试验呈钝性。 $\lambda_{\max}$ 238nm (ϵ 4400L·mol⁻¹·cm⁻¹); ν (液体石蜡)/cm⁻¹: 1789s, 851ms [J Am Chem Soc 78 1597 1956; J Chem Soc 2758 1963]。

N-乙酰谷氨酸 [1188-37-0] *M* 189.2, *m* 185℃ (RS); 201℃ (S) [α]_D²⁵ -16.6° (H₂O), *pK*_{Est(1)} 约 3.4, *pK*_{Est(2)} 约 4.3。杂质多为谷氨酸。用沸水结晶。

N-(4)-乙酰磺胺 (N-乙酰基对氨基苯磺酰胺) [144-80-9] *M* 214.2, *m* 216℃。用乙醇溶液结晶。

乙酰基苄腈 [1443-80-7] *M* 145.2, *m* 57~58℃。用乙醇重结晶 [Wagner et al. J Am Chem Soc 108 7727 1986]。

N-乙酰基-β-丙氨酸 [3025-95-4] *M* 127.2, *m* 78.3~80.3℃, *pK*_D²⁵ 4.45。用丙酮结晶。

N-乙酰基-L-蛋氨酸 [65-82-7] *M* 191.3, *m* 104℃, [α]_D²⁵ -24.5° (c 1, H₂O), *pK*_{Est} 约 3.4。用水或乙酸乙酯结晶。P₂O₅ 真空干燥。

9-乙酰基蒽 [784-04-3] *M* 220.3, *m* 75~76℃。用乙醇结晶 [Masnori et al. J Am Chem Soc 108 1126 1986]。

2-乙酰基环己酮 [874 23 7] *M* 140.2, *m* -11℃, *b* 62~64℃/2.5mmHg, 95~98℃/10mmHg, 111~112℃/18mmHg, *d*₄²⁰ 1.08, *n*_D²⁰ 1.51。溶于石油醚 (*b* 30~60℃) 中, 用饱和 NaHCO₃ 溶液洗, 无水硫酸钙干燥, 真空蒸馏 [J Am Chem Soc 75 626, 5030 1952; Chem Ber 87 108 1954]。其 Cu 盐用乙醇结晶得绿色叶片状晶体, *m* 162~163℃ [UV; J Chem Soc 4419 1957]。

乙酰基环己烷 (环己基甲基酮) [823-76-7] *M* 126.2, *b* 64℃/11mmHg, 76.2~77℃/25mmHg, *d*₄²⁰ 0.9178, *n*_D²⁰ 1.4519。溶于乙醚中, 加水振摇, 干燥, 蒸除溶剂, 减压分馏 [UV; J Am Chem Soc 74 518 1952; 烯醇含量; J Org Chem 19 1960 1954]。其半卡巴腓 *m* 174℃; 2,4-二硝基苯腓 *m* 139~140℃ [Helv Chim Acta 39 1290 1956]。

2-乙酰基环戊酮 [1670-46-8] *M* 126.2, *b* 72~75℃/8mmHg, 82~86℃/12mmHg, 88℃/18mmHg, *d*₄²⁰ 1.043, *n*_D²⁰ 1.490。溶于石油醚 (*b* 30~60℃) 中, 用饱和 NaHCO₃ 溶液洗, 无水硫酸钙干燥, 真空蒸馏。在 FeCl₃ 的乙醇溶液中呈紫罗兰色, 在 10% KOH 溶液中仅缓慢水解, 但煮沸可迅速生成 6-氧代庚酸 [J Am Chem Soc 75 5030 1953; J Chem Soc 4232 1956; UV; J Am Chem Soc 81 2342 1959]。其 Cu 盐用乙醚-戊烷结晶得灰绿色晶体, *m* 237~238℃ [J Am Chem Soc 79 1488 1957]。

乙酰基甲磺酸酯 [5539-53-7] *M* 170.2, *b* <120℃/<0.01mmHg。主要杂质为甲磺酸。与精馏乙酰氯回流 6~10h (即直至吸收阱中不再吸附 HCl), 除湿。蒸馏除去过量的 AcCl, 于 <0.001mmHg 和 120℃ 热浴条件下小心蒸馏, 得淡黄色油酞, 0℃ 以下凝固。低于约 130℃ 分解为二磺酸酐, 高于约 130℃ 形成聚合物。用于醚的裂解 [Prep, IR, NMR; Karger and Mazur J Org Chem 36 528, 532 1971]。

4-乙酰基联苯 [92-91-1] M 196.3, m 120~121°C, b 325~327°C/760mmHg。见 4-苯基苯乙酮。

乙酰基-5-溴水杨酸 [1503-53-31] M 259.1, m 168~169°C, pK_{a} 约 3.0。用 EtOH 结晶。

α -乙酰基洋地黄毒苷 (α -醋洋地黄毒苷) [25395-32-8] M 807.0, m 217~221°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +5.0^\circ$ (c 0.7, 吡啶)。用甲醇结晶得片状晶体。

N -乙酰基乙二胺 [1001-53-2] M 102.1, m 50~51°C, 51°C, b 128°C/3mmHg, 125~130°C/5mmHg, 133~139°C/27mmHg, pK^{25} 9.28。减压分馏, 取 b 125~130°C/5mmHg 的馏分重分馏, 收集 b 132~135°C/4mmHg 的馏分, 固化。产品为低熔点的吸湿性固体, 可用二氧六环-乙醚重结晶。溶于水、乙醚和 * 苯。其对甲苯磺酸盐可用乙醇-乙酸乙酯 (1:8) 重结晶, m 125~126°C, 碱化、并用 CH_2Cl_2 萃取并不能使游离碱再生。其苦味酸盐 m 175°C (EtOH 结晶) [*J Am Chem Soc* 63 853 1941; 78 2570 1956]。

N -乙酰- N' -甲基-L-丙氨酸 [19701-83-8] M 144.2。用乙酸乙酯/乙醚, 再用乙醇和乙醚结晶。

N -乙酰-6 N' -甲基甘氨酸 [7606-79-3] M 130.2。用乙醇/乙醚混合物重结晶。

4-乙酰-1-甲基-1-环己烯 [6090 09 1] M 138.2, b 73~75°C/7.5mmHg, 85~86°C/13mmHg, 94~94.7°C/20mmHg, 204.5~206°C/747mmHg, d_4^{20} 1.0238, n_{D}^{20} 1.469。纯化: 真空减压分馏, 当接近纯净后可常压分馏 (最好于惰性气氛中)。形成 2 种半卡巴胺, 其中之一在 * 苯中更易溶, 都可用乙醇重结晶, 溶解度大的 (半卡巴胺) m 149°C (151°C), 另一个 m 172~175°C (191°C), 其 4-硝基苯胺 m 166~167°C, 2,4-二硝基苯胺 m 114~115°C [*Helv Chim Acta* 17 129, 140 1934; *Justus Liebigs Ann Chem* 564 109 1949]。

N -乙酰-6 N' -甲基-L-亮氨酸 [32483-15-1] M 186.3。用乙醇/己烷混合物重结晶。

5-乙酰-2-甲氧基苯甲醛 [531-99-7] M 166.2, m 144°C。用乙醇或乙醚结晶。

乙酰肼 [1068-57-1] M 74.1, m 67°C, b 127°C/18mmHg。用 EtOH 结晶得针状晶体, 还原 $\text{NH}_3/\text{AgNO}_3$ 。

N -乙酰-L-亮氨酸 [28529-34-2] M 172.2, m 133~134°C。用 CHCl_3 和石油醚 (b 40~60°C) 重结晶。

N -乙酰硫脲 [591-08-2] M 118.2, m 164~165°C, 165~168°C。用 HAc 重结晶, 固体用乙醚洗, 空气中干燥于 100°C 干燥 [*Collect Czech Chem Commun* 24 3678 1959]。

乙酰氯 [75-36-5] M 78.5, b 52°C, d 1.1051, n 1.38976。加 PCl_5 回流数小时以除去痕量的乙酸, 然后蒸馏。加 1/10 体积量的二甲基苯胺或喹啉重蒸以除去游离的 HCl 。A. R. 级试剂不含 HCl (于 -78°C 抽吸 1h, 于 -196°C 蒸馏收集入阱中)。

4-乙酰吗啉 [1696-20-4] M 129.2, m 13.8~14°C, 14°C, 14.5°C, b 96~97°C/6mmHg, 113~128°C/22mmHg, 242~247°C/760mmHg, d_4^{20} 1.0963, n_{D}^{20} 1.4830。用带有手动调节头的 8 英寸 Fenske 玻璃螺旋柱蒸馏, 分馏纯化。其氢溴酸盐 m 172~175°C [*J Am Chem Soc* 75 357 1953; *J Org Chem* 21 1072 1956]。

N -乙酰咪唑 [2466-76-4] M 110.1, m 101.5~102.5°C, pK^{25} 3.6。用乙酸异丙酯结晶。 P_2O_5 真空干燥。

1-乙酰萘 [941-98-0] M 170.1, m 10.5°C, b 93~95°C/0.1mmHg, 167°C/12mmHg, 302°C/760mmHg, d_4^{20} 1.12, pK -6.22 (H_0 标度, H_2SO_4 溶液)。若 NMR 谱显示有杂质存在, 有可能为 2-乙酰萘。将产物转化为苦味酸盐: 溶于 * 苯或乙醇中, 加入过量饱和苦味酸, 直至苦味酸盐分离完毕。重结晶此苦味酸盐至 m 118°C, 用稀 NaOH 分解此盐, 并用乙醚萃取。无水硫酸钠干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 蒸馏。其 2,4-二硝基苯

腺用乙醇结晶, m 259°C [Justus Liebigs Ann Chem 380 95 1911; J Am Chem Soc 61 3438 1939]。

2-乙酰萘 (2-萘乙酮; β -萘乙酮; 甲基 2-萘基酮) [93 08-3] M 170.2, m 52~53°C, 55°C, 55.8°C, b 164~166°C/8mmHg, 171~173°C/17mmHg, 301~303°C/760mmHg, pK -6.16 (H_0 标度, H_2SO_4 溶液)。在乙醇中将其苦味酸盐分离结晶从而与其 1-异构体分离 (参见上条 1-异构体), m 82°C。用稀 NaOH 分解其苦味酸盐, 乙醚萃取, 然后蒸除溶剂得到更纯的 2-乙酰萘。若残渣凝固, 可用石油醚、乙醇或乙酸重结晶; 此外, 产品应于真空蒸馏, 并将固体馏出物重结晶 [Gorman and Rodgers J Am Chem Soc 108 5074 1986; Levanon et al. J Phys Chem 91 14 1987]。用高场 NMR 谱检测纯度。其脞 m 145°C (分解), 半卡巴脞 m 235°C [Justus Liebigs Ann Chem 380 95 1911; J Am Chem Soc 72 753, 5626 1950; J Org Chem 5 512 1940]。

1-乙酰-4-嘧啶酮 [32161-06-1] M 141.2, b 124~128°C/0.2mmHg, 218°C/760mmHg, d_4^{25} 1.1444, n_D^{25} 1.5023。用短的 Vigreux 柱 (15cm) 分馏纯化。其 2,4-二硝基苯脞 m 212~213° (乙醇结晶)。可与水混溶, 但不溶于乙醚 [J Am Chem Soc 71 901 1949]。

1-乙酰噻嗪 [13889-98-0] M 128.2, m 32~34°C, 52°C, pK^{25} 7.94。用 40% EtOH 溶液或 EtOH-Et₂O 重结晶纯化。产品有刺激性, 且吸湿。其盐酸盐 m 191°C (乙醇结晶), 甲苯磺酸盐 m 148~149°C (1:16 乙醇-乙酸乙酯结晶), 但碱化其甲苯磺酸盐并用 CH_2Cl_2 萃取不能分离出游离碱 [Chem Ber 66 113 1933; J Am Chem Soc 75 4949 1953, 78 2570 1956]。

N-乙酰-D-青霉胺 [15537-71-0] M 191.3, m 189~190°C (分解), $[\alpha]_D +18^\circ$ (c 1, 50% EtOH)。见第 6 章 N-乙酰青霉胺。

3-(S-乙酰巯基)异丁酸 [RS 33325-40-5] M 162.2, m 40~40.5°C, b 约 120°C/1.25mmHg, pK_{ES} 约 4.0。真空蒸馏, 用 * 苯重结晶 [Chem Abstr 38 3616 1944]。

2-乙酰噻吩 (甲基 2-噻吩基酮) [88-15-3] M 126.2, m 9.2~10.5°C, 10.45°C, 10~11°C, b 77°C/4mmHg, 89~91°C/9mmHg, 94.5~96.5°C/13mmHg, 213~214°C/760mmHg, d_4^{20} 1.17, n_D^{20} 1.5666。用 12 塔板柱分馏, 收集 b 77°C/4mmHg 的馏分。润湿乙酰噻吩以除去并释放噻吩 (噻吩与水形成共沸物, b 68°C)。贮存于棕色瓶中, 可长期保持为无色清澈液体 [Org Synth 28 1 1948; J Am Chem Soc 69 3093 1947]。其 4-硝基苯脞用乙醇结晶得红色晶体, m 181~182°C。

3-乙酰噻吩 (甲基 3-噻吩基酮) [1468-83-3] M 126.2, m 57°C, 60~63°C, b 106~107°C/25mmHg, 208~210°C/748mmHg。用石油醚 (b 30~60°C) 或乙醇重结晶。其 2,4-二硝基苯脞用 $CHCl_3$ 结晶, m 265°C, 其半卡巴脞用乙醇结晶, m 174~175°C [J Am Chem Soc 70 1555 1948]。

2-乙酰噻唑 [24295-03-2] M 127.2, b 89~91°C (90~95)°C/12mmHg, 95~105°C/15mmHg, d_4^{20} 1.23, n_D^{20} 1.55。其 NMR 谱若不是很差的话, 用高效柱真空蒸馏。其脞于 140~145°C 升华, m 159°C (用水结晶), m 163~165.5°C [Helv Chim Acta 31 1142 1948; J Am Chem Soc 79 4524 1957; Helv Chim Acta 40 554 1957]。

1-(O-乙酰)-2,3,5-三(O-苯甲酰)- β -D-呋喃核糖 [6974-32-9] M 504.5, m 128~130°C, 130~131°C, 131~132°C, $[\alpha]_D^{20} +44.2^\circ$ (c 1, $CHCl_3$)。用乙醇或异丙醇重结晶 [Helv Chim Acta 42 1171 1959; NMR: J Org Chem 33 1799 1968; IR: Chem Pharm Bull Jpn 11 188 1963]。

N-乙酰色氨酸 [87-32-1] M 246.3, m 206°C (RS), pK_{ES} 约 3.8; [1218-34-4] m 188°C (S)。 $[\alpha]^{25} +30.1^\circ$ (NaOH 溶液)。杂质多为色氨酸。用乙醇 (边加入水) 结晶。

O-乙酰水杨基水杨酸 [530-75-6] M 300.3, m 159°C。用稀乙酸结晶。

乙酰水杨酸 (阿司匹林) [50-78-2] M 180.2, m 133.5~135°C, pK^{25} 3.38 (pK^{17} 4.56)。用甲苯结晶2次, 用环己烷洗, 于60°C真空干燥数小时 [Davis and Hetzer *J Res Nat Bur Stand* 60 569 1958]。也可用异丙醇、乙醚/石油醚 (b 40~60°C) 重结晶。

O-乙酰水杨酰氯 [5538-51-2] M 198.6, m 45°C, 46~49°C, 48~52°C, b 107~110°C/0.1mmHg, 135°C/12mmHg, n_D^{25} 1.536。首先用IR检测是否存在OH振动峰, 若有则证明存在游离酸。加乙酰氯回流2~3h, 于高真空分馏, 馏出物结晶, 可用己烷重结晶 [J Chem Soc 89 1318 1906]。

2-乙酰苄 [781-73-7] M 208.3, m 132°C。用EtOH结晶。

N-乙酰-L-缬氨酸 [37933 88 3] M 158.2, m 275°C。用甲醇/乙醚重结晶。

乙酰溴 [506-96-7] M 123.0, b 76~77°C, d 1.65。加PBr₃/Ac₂O煮沸1h, 然后蒸馏、重蒸。干燥储存 [Burton and Degering *J Am Chem Soc* 62 227 1940] 催泪。

α -乙酰溴葡萄糖 (2,3,4,6-四乙酰基- α -D-吡喃葡萄糖溴) [572-09-8] M 411.2, m 88~89°C, $[\alpha]_D^{25} +199.3^\circ$ (c 3, CHCl₃)。用异丙基醚或石油醚 (b 40~60°C) 结晶 [Org Synth 65 236 1897]。

R-(+)- α -乙酰氧基苯乙酸 (乙酰扁桃酸) [51019-43-3] M 194.2, m 96~98°C, $[\alpha]_D^{20} -153.7^\circ$ (c 2.06, Me₂CO), $[\alpha]_{546}^{20} -194^\circ$ (c 2.4, Me₂CO), pK_{Ext} 约2.9。与1mol溶剂用水重结晶 (溶剂通过干燥除去), 或用溶剂重结晶 (同S-异构体) [J Chem Soc 227 1943]。

S-(+)- α -乙酰氧基苯乙酸 (乙酰扁桃酸) [7322-88-5] M 194.2, m 80~81°C, 95~97.5°C, $[\alpha]_D^{20} +158^\circ$ (c 1.78, Me₂CO), $[\alpha]_{546}^{20} +186^\circ$ (c 2, Me₂CO)。用*苯-己烷或甲苯重结晶, 具特征NMR和IR光谱 [Justus Liebigs Ann Chem 622 10 1950; J Org Chem 39 1311 1974]。

S-(+)-2-乙酰氧基丙酰氯 [36394-75-9] M 150.6, b 51~53°C/11mmHg, d_4^{20} 1.19, n_D^{20} 1.423, $[\alpha]_D^{20} -33^\circ$ (c 4, CHCl₃), $[\alpha]_{546}^{20} -38^\circ$ (c 4, CHCl₃)。对湿气敏感, 可水解为相应的酸。检查IR光谱, 若3000cm⁻¹以上的OH吸收带过于宽小时, 应将混合物与纯乙酰氯蒸馏1h, 蒸除溶剂, 减压蒸馏。

4-乙酰氧基-2-氮杂环丁酮 [28562-53-0] M 129.1, m 38~41°C。溶于CHCl₃中, MgSO₄干燥, 于40°C/70mmHg浓缩, 或更好在室温下进行, 以避免分解。将残油用正己烷搅拌洗涤, 倾析弃去洗液。油于高真空中干燥, 凝固, m 34°C。可于80~82°C/10⁻³mmHg高真空蒸馏, 但产品损失大。纯度由TLC检测 (Merck硅胶 F₂₅₄, EtOAc洗提)。氮杂环丁酮的 $R_f=0.38$ (其典型杂质的 $R_f=0.67$)。喷洒TDM检测样品斑。TDM制备: (A) 将2.5g 4,4'-双(二甲氨基)二苯甲烷 (TDM) 溶于10mL HAc, 加入50mL水稀释; (B) 将5g KI溶于100mL水中; (C) 将0.3g 茚三酮溶于10mL HAc和90mL水中。将(A)、(B)和1.5mL(C)混合作为喷洒液, 存于棕色瓶中 [Justus Liebigs Ann Chem 539 1974; Org Synth 65 135 1987]。

S-乙酰氧基丁二酸酐 [59025-03-5] M 158.1, m 58°C (RS 81.5~82.5°C, 86~87°C), $[\alpha]_D^{20} -26.0^\circ$ (c 19, Me₂CO), $[\alpha]_D^{20} -28.4^\circ$ (c 13, Ac₂O)。用Ac₂O重结晶, KOH真空干燥, 或用干燥Et₂O洗 (因其易潮解) [J Chem Soc 788 1933; Synth Commun 16 183 1986; J Org Chem 52 1040 1988; RS; J Am Chem Soc 88 5306 1966]。

1-乙酰氧基-1,3-丁二烯 (丁二烯乙酸酯) 顺反混合物 [1515 76-0] M 112.1, b 42~43°C/16mmHg, 51~52°C/20mmHg, 60~61°C/40mmHg, d_4^{20} 0.9466, n_D^{20} 1.4622。商用品用0.1%对叔丁基邻苯二酚稳定。若产品中含有巴豆醛 (IR, 用于其合成), 将其溶于Et₂O, 依次与40% NaHSO₄溶液、5% Na₂CO₃溶液

和水振摇,干燥(Na_2SO_4),用Widmer柱[*Helv Chim Acta* 7 59 1924]或Vigreux柱[Wietlerle and Hudlicky *Collect Czech Chem Commun* 12 564 1947; Hagemeyer and Hull *Ind Eng Chem* 41 2920 1949]真空蒸馏数次。

1-乙酰氧基-2-丁氧基乙烷 [112-07-2] M 160.2, b 61~62°C/0.2mmHg, 75~76°C/12mmHg, 185.5°C/740mmHg, 188~192°C/760mmHg, d_4^{20} 0.9425, n_D^{20} 1.4121。与无水 Na_2CO_3 振摇,过滤,真空蒸馏,然后常压重蒸即可[J *Org Chem* 21 1041 1956]。

1-乙酰氧基-2-甲氧基乙烷 [110-49-6] M 118.1, b 141°C/732mmHg, 140~144°C/760mmHg, d_4^{20} 1.009, n_D^{20} 1.4011。加入无水 Na_2CO_3 振摇,过滤、真空蒸馏,然后常压重蒸即可[J *Org Chem* 21 1041 1956]。

3R,4R,1'R-4-乙酰氧基-3-[1-(叔丁基甲基硅氧基)乙基]-2-环丙酰胺 见第5章。

2-乙酰氧基乙醇 [542-59-6] M 104.1, b 187°C/761mmHg, 187~189°C/760mmHg, d_4^{20} 1.108, n_D^{20} 1.42。无水 K_2CO_3 (非 CaCl_2)干燥,蒸馏[J *Chem Soc* 3061 1950;水解速度:*J Chem Soc* 2706 1951]。

1-乙酰氧基-2-乙氧基乙烷 [111 15 9] M 132.2, b 156~159°C, d_4^{20} 0.97, n_D^{20} 1.406。加入无水 Na_2CO_3 振摇,过滤、真空蒸馏,然后常压重蒸即可[J *Org Chem* 21 1041 1956]。

21-乙酰氧基孕烯醇酮 [566 78-9] M 374.5, m 184~185°C。用丙酮结晶。

乙酰乙酸苄酯 [5396-89-4] M 192.2, b 130°C/2mmHg, 156~157°C/10mmHg, 162~167°C/15mmHg, 275~277°C/760mmHg, d_4^{20} 1.114, n_D^{25} 1.514。分馏,收集(符合)预期物理性质的馏分。另外加入约10%重量的苯甲醇,油浴加热(160~170°C,开放容器)30min,在此过程中过滤掉过量的苯甲醇,再分馏[J *Org Chem* 17 77 1952]。

乙酰乙酸叔丁酯 [1694-31-1] M 158.2, b 71°C/10mmHg, 85°C/20mmHg, d_4^{20} 0.954, n_D^{20} 1.42。用短柱减压蒸馏[*Org Synth* 42 28 1962]。蒸气有害。

乙酰乙酸乙酯 [141-97-9] M 130.1, b 71°C/12mmHg, 100°C/80mmHg, d 1.026, n 1.419, pK^{25} 10.68。与少量饱和 NaHCO_3 溶液振摇(至不再起泡),再与水振摇。 MgSO_4 或 CaCl_2 干燥。减压蒸馏。

乙酰乙酰胺 [5977-14-0] M 101.1, m 54~55°C, 54~56°C。用 CHCl_3 或丙酮/石油醚重结晶。用4mol溶剂在吡啶中结晶。微溶于水、乙醇和冰醋酸,但不溶于乙醚。其苯胺 m 128°C [Beilstein 3,4th Suppl, p 1545; Kato *Chem Pharm Bull Jpn* 15 921,923 1967; *Chem Ber* 35 583 1902]。

乙酰乙酰胺 [102-01-2] M 177.2, m 86°C, pK 10.68。用水、EtOH溶液或石油醚(b 60~80°C)结晶。

乙酰乙酰胺 [1128-87-6] M 169.2, b 88.9°C/0.1mmHg, n_D^{25} 1.4983。溶于*苯中,用0.5mol/L HCl萃取除去碱性杂质,水洗,干燥,于0.1mmHg蒸馏[Wilson *J Org Chem* 28 314 1963]。

3-乙酰吡啶 [703-80-0] M 159.2, m 188~190°C, 191~193°C, 194°C, pK^{25} 12.99(酸性)。用甲醇或含少量乙醇的*苯重结晶。其苯胺衍生物 m 154°C [J *Chem Soc* 461 1946]。

N-乙酰组胺酸水合物 [39145-52-3] M 171.2, m 148°C (RS); 169°C (S), $[\alpha]^{25} +46.2^\circ$ (H_2O)。杂质多为组氨酸。先用水,再用丙酮-水(4:1)结晶。

3-乙氧基-N,N-二乙基苯胺 [1846-92-2] M 193.3, b 141~142°C/15mmHg, pK_{ex} 约 6.1。与乙酸酐回流3h,

然后减压分馏。

1-乙氧基萘 [5328-01-8] M 172.2, b 136~138°C/14mmHg, 282°C/760mmHg, d 1.061, n 1.604。真空分馏2次, 用Na干燥, 再用Na真空蒸馏。

2-乙氧基萘 [93-18-5] M 172.2, m 35.6~36.0°C, b 142~143°C/12mmHg。用石油醚结晶。真空干燥或真空蒸馏。

乙氧基亚甲基丙二酸二乙酯 [87-13-8] M 216.2, b 104°C/0.2mmHg, 109°C/0.5mmHg, 279~283°C/760mmHg, d_4^{20} 1.079, n_D^{20} 1.4623。可能杂质为二乙氧基亚甲基丙二酸二乙酯, 很难通过蒸馏与产品分离, 有必要继续蒸馏(折射率变化而非沸点)。收集低沸点馏分后可获得中馏分(n_D^{20} 1.414~1.458), 其量多少取决于二乙氧基亚甲基化合物的量。此馏分用5-inch Vigreux柱于低压分馏, 以防加热断裂。馏分的 b 108~110°C/0.25mmHg, 比升华所得物(b 97.2°C/0.25mmHg, n_D^{20} 1.4612~1.4623)低约10°C [Org Synth Coll Vol III 395 1955; Fuson et al. *J Org Chem* 11 197 1946; Duff and Kendal *J Chem Soc* 893 1948]。

2-乙氧基乙醇 [110-80-5] M 90.1, b 134.8°C, d 0.931, n 1.40751。用CaSO₄或K₂CO₃干燥, 过滤, 分馏。与无水SnCl₂回流或轻压下用活性氧化铝柱过滤以除去过氧化物。

2-乙氧基乙基醚 [双(2-乙氧基乙基)醚] [112-36-7] M 162.2, b 76°C/32mmHg, d 0.910, n 1.412。见二甘醇二乙醚。

2-乙氧基-1-乙氧羰基-1,2-二氢化喹啉 [16357-59-8] M 247.3, m 63.5~65°C, 66~67°C。将约180g产品溶于CHCl₃中, 真空蒸除溶剂至干燥, 放置析出白色固体时加入干燥乙醚(20mL), 放置数小时, 收集固体用冷乙醚充分洗, 真空干燥(约140g, m 63.5~65°C), 滤液放置过夜可再收获一批固体(约25g) [Fieser and Fieser *Reagents for Organic Synthesis* 2 191 1969; Belleau et al. *J Am Chem Soc* 90 823 1968, 90 1651 1968]。

乙氧甲酰异硫氰酸酯 [16182-04-0] M 131.5, b 43°C/14mmHg, 51~55°C/13mmHg, 56°C/18mmHg, d_4^{20} 1.12。用短柱蒸馏。亦可于83°C/30mmHg蒸馏, 伴有部分分解, 释放出CO₂和含硫气体, 最好低于20mmHg真空蒸馏 [*J Chem Soc* 93 697 1908, 1340 1948; *J Heterocycl Chem* 5 837 1968]。

乙氧甲酰异氰酸酯 [19617-43-7] M 115.1, b 51~55°C, 56°C/18mmHg, d_4^{20} 1.15, 分馏 [*J Heterocycl Chem* 5 837 1968]。

4-乙氧羰基-3-甲基-2-环己烯-1-酮 (Hagemann酯) [487-51-4] M 182, b 79~80°C/0.2mmHg, 121~123°C/4mmHg, 142~144°C/15mmHg, d_4^{20} 1.308。溶于乙醚中, 与固体K₂CO₃和饱和NaHCO₃水溶液振摇, MgSO₄干燥, 蒸馏。其缩氨基脲 m 165~167°C(169°C) [*J Am Chem Soc* 65 631 1943]。

1-乙氧羰基-4-甲基哌嗪盐酸盐 [532-78-5] M 204.7, m 168.5~169°C, pK 7.31。用绝对EtOH结晶。

N-乙氧羰基邻苯二甲酰亚胺 [22509-74-6] M 219.2, m 87~89°C, 90~92°C。用甲苯-石油醚(或*苯-石油醚)结晶。部分溶于乙醚、*苯和CHCl₃ [*Chem Ber* 54 1112 1921]。

dl-异冰片 [124-76-5] M 154.3, m 212°C(封闭管)。本品用乙醇或石油醚(b 60~80°C)结晶。真空下升华。

异丙苯过氧化氢 [80-15-9] M 152.2, b 60°C/0.2mmHg, d 1.028, n_D^{24} 1.5232。将100mL 70%产品缓慢搅拌加入到300mL 25%NaOH水溶液中, 保持温度低于30°C, 滤出所得Na盐晶体, 用25mL *苯洗2次, 再与100mL *苯搅拌20min, 滤出晶体后反复洗涤, 晶体悬浮于100mL蒸馏水中, 用4mol/L HCl调溶液pH

为 7.5, 游离氢过氧化物用 20mL×2 正己烷萃取, 室温下真空蒸除溶剂, 于 40~50℃/1mmHg 蒸除最后的痕量(溶剂) [Fordham and Williams *Canad J Res* 27B 943 1949]。石油醚(乙醚)可替代*苯, 亦可用干冰粉末代替 4mol/L HCl。产物可能爆炸。

异丙醇 [67-63-0] *M* 60.1, *b* 82.5℃, *d* 0.783, n_D^{25} 1.3739, pK_a^{25} 17.1。商业上的异丙醇是用丙烯溶于硫酸, 然后水解硫酸酯来制备。主要杂质是水、低级醇和氧化产物如醛和酮。异丙醇的纯化可采取正丙醇的纯化过程。异丙醇与水形成共沸混合物, *b* 80.3℃。大部分水可用氧化钙(200g/L)回流数小时的方法从 91% 的异丙醇中除去, 然后进行蒸馏。馏出液可以用氯化钙、镁条、氧化钡、硫酸钙、钙、无水硫酸铜或 5A 分子筛进一步干燥。加氨基苯磺酸蒸馏除去氨和其他碱性杂质。过氧化物(由 2%KI 的弱酸性溶液 HCl 释出碘来指示)可加固体氯化亚锡或 NaBH₄ 回流除去, 然后分馏。为了获得只含有 0.002mol/L 水分的异丙醇, 可将钠(8g/L)溶于加硫酸钙蒸馏以脱去水分的产品内, 加 35mL 苯甲酸异丙酯, 回流 3h 后, 通过一支 50cm 的维格罗(Vigreux)柱蒸馏 [Hine and Tanabe *J Am Chem Soc* 80 3002 1958]。其他异丙醇纯化步骤包括: 加固体异丙醇铝回流, 加 NaBH₄ 回流 24h, 用 2,4-二硝基苯肼处理并蒸馏除去丙酮。放置几天后, 异丙醇中又会出现过氧化物。

异丙基碘(2-碘丙烷) [75-30-9] *M* 170.0, *b* 88.9℃, *d* 1.70, *n* 1.4987。用溴处理, 之后用硫代硫酸钠或者亚硫酸氢钠水溶液萃取游离的卤素, 水洗, 用硫酸镁或氯化钙干燥, 蒸馏(这个处理方法中, 溴是随意的)。其他的纯化方法包括通过活性氧化铝, 或者用铜粉、汞等振荡除去碘, 用五氧化二磷干燥, 蒸馏。依次用浓硫酸或浓盐酸(目的是除醇)、水、亚硫酸钠溶液洗, 水和碳酸钠溶液也常用到。硅胶法处理会导致碘的释放。蒸馏应该在减压条件下进行。纯化的异丙基碘应该加入少量汞保存在黑暗的地方。

异丙基甲基醚 [598-53-8] *M* 74.1, *b* 32.5℃/777mmHg, d_4^{15} 0.724, *n* 1.3576。本品用 CaSO₄ 干燥, 通过氧化铝柱(除去过氧化物), 分馏来纯化。

N-异丙基吡啶 [1484-09-9] *M* 209.3, *m* 120℃。本品用异丙醇结晶。真空升华。区域精制。其苦味酸盐用乙醇重结晶后 *m* 143℃。

异丙基氯 [75-29-6] *M* 78.5, *b* 34.8℃, *d* 0.864, *n* 1.3779, n_D^{25} 1.3754。按异丙基溴所述方法, 先用 95% 硫酸处理, 接着用硫酸镁、五氧化二磷或氯化钙干燥, 加碳酸钠或氯化钙分馏。也可通入含有大约 5% 臭氧的氧气流, 通气时间比用淀粉碘化钾试纸尾气初次显色的时间约长 3 倍。用碳酸氢钠溶液洗涤, 使臭氧化物水解, 除去有机酸再干燥和蒸馏。

异丙基醚(二异丙基醚) [108-20-3] *M* 102.2, *b* 68.3℃, *d* 0.719, *n* 1.3688, n_D^{25} 1.36618。常见杂质是水和过氧化物[由 2%KI 的弱酸性溶液 HCl 释出碘来指示]。通过与 Na₂SO₃ 溶液或酸化的硫酸亚铁(0.6g FeSO₄ 和 6mL 浓 H₂SO₄ 溶于 110mL 水, 每升醚用 5~10g 溶液)或用 NaBH₄ 溶液振荡可以除去过氧化物, 接着用水可以洗涤醚, 用 CaCl₂ 干燥, 蒸馏。或者也可以与 LiAlH₄ 或 CaH₂ 回流, 或用 CaSO₄ 干燥, 然后通过经由一个被活化的氧化铝柱, 可以除去水和过氧化物。其他用于异丙基醚脱水的试剂包括 P₂O₅、钠汞齐和钠丝(醚经常加入钠丝存放在棕色瓶里或黑暗中)。Bonner 和 Goishi (*J Am Chem Soc* 83 85 1961) 用稀释的重铬酸钠/硫酸溶液处理异丙醚, 接着用 6mol/L NaOH 和饱和 KMnO₄ 溶液(体积比为 1:1)重复振荡, 醚用水洗几次, 稀 HCl 和水洗涤, 最后用 H₂SO₄ 酸化的硫酸亚铁铵洗涤和加入其存储。Blaustein 和 Gryder (*J Am Chem Soc* 79 540 1957), 在用碱性 KMnO₄ 洗后再用水洗, 用溶于硝酸的硝酸铈处理醚, 再用水洗。在用 CaCl₂ 和 MgSO₄ 干燥前加入对苯二酚、氮气下用钠汞齐(108gHg/100g Na)回流 2h。馏分加入 2×10⁻⁵ mol/L 的对苯二酚抑制过氧化物(如果醚存在黑暗中其可忽略)。儿茶酚(邻苯二酚)和间苯二酚也可选作抑制剂。

异丙基溴 [75-26-3] *M* 123.0, *b* 0℃/69.2mmHg, 59.4℃/760mmHg, *d* 1.31, n_D^{15} 1.42847, *n* 1.4251。用 95% 硫酸(浓硫酸会使其部分氧化)洗至新加酸几小时后不出现颜色为止。然后用水、亚硫酸氢钠溶液和 10% 碳酸钠溶液洗涤, 再用水洗(可用浓盐酸代替硫酸)。这样处理前, 将含有 5% 臭氧的氧气通入异丙基

溴鼓泡 1h, 随后加 3% 过氧化氢溶液振摇, 用碳酸钠溶液中和, 用蒸馏水洗涤, 干燥。也可用单质溴处理, 静置 4 周后以亚硫酸氢钠溶液萃取, 硫酸镁干燥。在酸处理后, 异丙基溴可以用硫酸钠、硫酸镁或氯化钙干燥, 分馏。

异丙烯基环丁烷 [3019 22 5] M 98.1, b 98.7°C, d 0.7743, n 1.438。由预备色谱法 (硅油柱) 纯化或分馏。用分子筛干燥。

(-)- β -异长叶烯 (1-*R*-(+)-2,2,7,7-四甲基三环丙基[6.2.1.0^{1,6}]十一碳-5-烯) [1135-66-6] M 204.4, b 82~83°C/0.4mmHg, 144~146°C/30mmHg, 255~256°C/760mmHg, d_4^{20} 0.930, n_D^{20} 1.4992, $[\alpha]_D^{25}$ -166°, $[\alpha]_D^{20}$ -138° (c 1, EtOH)。本品用钠回流和蒸馏 [Zeiss and Arakawa *J Am Chem Soc* 76 1653 1954; IR: Reinaecker and Graafe *Angew Chem, Int Ed Engl* 97 348 1985; UV and NMR: Ranganathan et al. *Tetrahedron* 26 621 1970]。

异丁醇 [78-83-1] M 74.1, b 108°C/760mmHg, d 0.801, n 1.396。本品用碳酸钾、硫酸钙或氯化钙干燥, 过滤。分馏。进一步干燥, 可按乙醇项下所述 (见第 380 页), 加邻苯二甲酸烷基酯或琥珀酸烷基酯回流二次蒸馏的醇。

异丁基碘 [513 38 2] M 184.0, b 83°C/250mmHg, 120°C/760mmHg, d 1.60, n 1.495。本品加浓硫酸振摇, 分别用水、亚硫酸钠溶液和水洗涤, 用硫酸镁干燥, 蒸馏。另一方法是, 在蒸馏前, 先流经活性氧化铝柱。在氮气气氛下加汞储存于棕色瓶中或放于暗处。

异丁基氯 [513-36-0] M 92.3, b 68.8°C/760mmHg, d 0.877, n 1.398。方法同异戊基氯所述。

异丁基溴 [78-77-3] M 137.0, b 91.2°C, d 1.260, n 1.437。部分水解以除去叔丁基卤化物, 然后分馏。用浓硫酸、水和碳酸钠水溶液洗涤, 接着加无水碳酸钠蒸馏 [Dunbar and Hammett *J Am Chem Soc* 72 109 1950]。

异丁基乙烯基醚 [109-53-5] M 100.2, b 108~110°C, d 0.768, n 1.398。本品用等体积的 1% 氢氧化钠水溶液洗 3 次, 用氧化钙干燥, 加钠回流几小时, 然后加钠分馏。

异丁腈 [78-82-0] M 69.1, b 103.6°C, d_4^{25} 0.7650, n 1.378。加浓盐酸振荡 (除去异腈), 然后加水和碳酸氢钠溶液洗涤。用硅胶或 4A 型分子筛初步干燥后, 加氢化钙振荡, 搅拌至不再放出氢气, 然后倾出清液。加五氧化二磷蒸馏 (不多于 5g/L, 以减少形成凝胶体)。最后加氢化钙 (5g/L) 回流并缓慢蒸馏。预防吸潮!

异丁醛 [78-84-2] M 72.1, b 62.0°C, d 0.789, n 1.377。用硫酸钙干燥。由于很难阻止其氧化, 因而要在氮气气氛下蒸馏后立即使用。可以用其亚硫酸氢盐衍生物来纯化。

异丁酸 [79-31-2] M 88.1, b 154~154.5°C, d 0.949, n 1.393, pK_a^{25} 4.60。本品加高锰酸钾蒸馏, 然后加五氧化二磷再蒸馏。

异丁酸乙酯 [97-62-1] M 116.2, b 110°C, d 0.867, n 1.388。用 5% Na_2CO_3 溶液洗, 再用饱和 $CaCl_2$ 溶液洗, $CaSO_4$ 干燥, 蒸馏。

异丁烷 [75-28-5] M 58.1, b -10.2°C, d 0.557。在 65°C 通过硅胶-氧化铝催化剂床可除去链烯烃和水气。催化剂预先在大约 400°C 抽气处理。另一方法是, 先通过五氧化二磷, 然后用浸 NaOH 的石棉可以除去水和二氧化碳。在 0°C 下用无水氯化铝处理, 然后除去痕量链烯烃。将异丁烷在 -195°C 冷冻, 抽气以分离惰性气体。

异丁烯 [115-11-7] M 56.1, b -6.6°C/760mmHg。在 0°C 通过无水硫酸钙干燥。用冷凝-抽气-熔化循环和逐个阱蒸馏法纯化。

异丁烯酸甲酯 [80-62-6] M 100.1, f -50°C, b 46°C/100mmHg, d 0.937, n 1.4144。本品用 5% 的氢氧化钠溶液 (已除去像对苯二酚这样的抑制剂) 洗两次, 再水洗两次。用氯化钙、碳酸钠、硫酸钠、或者硫酸镁干燥, 然后氮气气氛下用氯化钙减压干燥。低温保存蒸馏物并且使用前再蒸馏。在蒸馏之前加入像 β -萘酚 (0.2%) 或者双 β -萘酚的抑制剂。也可以在沸腾的磷酸溶液中提纯, 最后用饱和的氯化钠溶液提纯。用无水氯化钙干燥 24h 之后在室温 0.1mmHg 下干燥, 并在 -30°C 下保存 [Albeck et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 11488 1978]。

异丁酰胺 [563-83-7] M 87.1, m 128~129°C, b 217~221°C。本品用丙酮、* 苯、三氯甲烷或水结晶, 然后用五氧化二磷或 99% 硫酸于真空下干燥。真空升华。

(-)- γ -异丁香烯 (三甲基亚甲基双环十一碳烯) [118-65-0] M 204.4, b 122~124°C/12mmHg, 131~133°C/16mmHg, 130~131°C/24mmHg, 271~273°C/760mmHg, d_4^{20} 0.8959, n_D^{20} 1.496, $[\alpha]_{546}^{20}$ -31°, $[\alpha]_D^{20}$ -27° (neat)。本品通过真空蒸馏或用脂基硅油柱 GLC 纯化 [Corey et al. *J Am Chem Soc* 86 485 1964; Ramage and Simonsen *J Chem Soc* 741 1936; Kumar et al. *Synthesis* 461 1976]。

异萘酮紫 (异宜; 蓝酮) [128-64-3] M 456.5, m 510~511°C (未修正)。溶于 98% 硫酸, 加水使酸的浓度降低到 90% 左右, 进行沉淀。真空下升华 [Parkyns and Uhlethode *J Chem Soc* 4188 1960]。

异佛尔酮 (异二缩三丙酮) [78-59-1] M 138.2, b 94°C/16mmHg, d 0.921, n_D^{18} 1.4778。在使用前用 5% 碳酸钠水溶液洗涤, 减压蒸馏。也可通过其缩氨基脲来纯化 [Erskine and Waight *J Chem Soc* 3425 1960]。

D-(-)-异抗坏血酸 [89-65-6] M 176.1, m 174°C (dec), $[\alpha]_D^{25}$ -16.8° (c 2, H₂O), pK_1^{25} 3.99。本品用水或二氧杂环乙烷结晶。

异噻啉 [119-65-3] M 129.2, m 24°C, b 120°C/18mmHg, d 1.0986, n 1.6148, pK_1^{25} 5.40。本品用 5A 分子筛或硫酸钠干燥, 减压分馏。另一方法是, 加氧化钡回流并蒸馏。也可以由其熔化物分步结晶和加锌粉蒸馏纯化。转化为其磷酸盐 (m 135°C) 或苦味酸盐 (m 223°C), 其可以结晶纯化, 回收游离胺, 蒸馏 [Packer, Vaughn and Wong *J Am Chem Soc* 80 905 1958]。将苦味酸盐提纯的方法是将异噻啉加入苦味酸内 (其溶到最小体积 95% 乙醇中), 得黄色结晶, 用乙醇洗涤, 空气干燥, 用乙醇重结晶。将结晶溶于二甲基亚砜内 (预先用 4A 分子筛干燥), 流经碱性氧化铝柱, 苦味酸即被吸附, 流出液内的游离胺用正戊烷萃取并进行真空蒸馏。痕量的溶剂用气相色谱法除去 [Mooman and Anton *J Phys Chem* 80 2243 1976]。

L-异亮氨酸 [73-32-5] M 131.2, m 285~286°C (dec), $[\alpha]_D^{20}$ +40.6° (6mol/L HCl) pK_1^{25} 2.66, pK_2^{25} 9.69。本品用水溶液内加 4 体积乙醇结晶。

异硫氰基苯 [103-72-0] C_7H_5NS , M 135.2, m -21°C, b 95°C/12mmHg, 117.1°C/33mmHg, 221°C/760mmHg, d (d_4^{25}) 1.1288, n ($n_D^{23.4}$) 1.64918。本品不溶于水, 但溶于乙醚及乙醇中。若含有杂质 (主要是由于硫脲的形成), 可用水蒸气蒸馏将其蒸至内含 5~10mL 1mol/L 硫酸的接收器中, 分出油层用氯化钙干燥, 减压蒸馏 [Dains et al. *Org Synth Coll Vol* 1 447 1941]。

异硫氰酸苄酯 [622-78-6] M 149.2, b 123~124°C/1mmHg, 138~140°C/20mmHg, 255~260°C/760mmHg, d_4^{20} 1.1234, n_D^{20} 1.6039。溶于乙醚, 过滤, 若含有固体则于 11mmHg 用高效柱蒸馏 (浴温约 150°C)。用含 0.5mL 产品的 1mL EtOH 与 50% NH₂NH₂ · H₂O (2mL) 反应进行表征, 得 4-苄氨基硫脲无色针状晶体, 用 EtOH 重结晶, m 130°C [*J Chem Soc* 1582 1950; *Justus Liebigs Ann Chem* 612 11 1958; IR and UV: *Acta Chem Scand* 13 442 1959]。

异硫氰酸对氯苯酯 [1544-68-9] M 153.2, m 24~26℃, 26~27℃, b 66℃/2mmHg, 215℃/760mmHg, 228℃/760mmHg, n_D^{20} 1.6116。可能杂质为对称硫脲。将异硫氰酸酯溶于干燥 $CHCl_3$ 中, 过滤, 残余物真空蒸馏, 亦可蒸汽蒸馏, 分离出油层用 $CaCl_2$ 干燥, 真空蒸馏。双(4-氯苯基)硫脲 m 145℃(EtOH 溶液结晶) [Browne and Dyson *J Chem Soc* 3285 1931; Bau Hoi et al. *J Chem Soc* 1573 1955; Olander *Org Synth Coll Vol* I 448 1941]。

异硫氰酸对氯苯酯 [2131-55-7] M 169.6, m 44℃, 43~45℃, 45℃, 46℃, 47℃, b 110~115℃/4mmHg, 135~136℃/24mmHg。先检查其 IR 谱。用石油醚 (b 30~60℃) 研磨溶解, 倾析出溶剂, 重复 5 次, 合并提取液, 减压蒸除溶剂, 得几乎纯净的易于结晶的油状产物, 有令人愉快的茴香味。可于 50℃ 用最少量的 EtOH 重结晶 (不要煮沸太长时间以防发生反应)。可真空蒸馏纯化。刺激物 [Org Synth Coll Vol V 223 1973]。

异硫氰酸 1-萘酯 [551 06 4] M 185.3, m 58~59℃。从己烷 (9mL 中有 1g) 中结晶。该白色晶体溶于大多数有机溶剂中不溶于水。它能够通过皮肤被吸收并且可能引发皮炎 [Org Synth Coll Vol IV 700 1963]。

异硫氰酸烯丙酯 [57-06-7] M 99.2, m -80℃, b 84~85℃/80mmHg, 150℃/760mmHg, 151℃/760mmHg, d_4^{20} 1.017, n_D^{20} 1.5268。用高效柱分馏, 最好真空蒸馏。产品为黄色有辛辣味的刺激性有毒 (怀疑致癌) 液体。于 N_2 气氛下保存于密封管中。其 N' -苄硫脲衍生物 m 194.5℃ (EtOH 溶液结晶) [J Am Chem Soc 74 1104 1952]。

异硫氰酸 4-溴苯酯 [1985-12-2] M 214.1, m 56~58℃。用沸腾正己烷重结晶。不溶物最可能为相应的脲。可用蒸气蒸馏法, 冷却接收器, 加入 NaCl, 用乙醚萃取, 萃取液用 0.5mol/L H_2SO_4 洗, $MgSO_4$ 干燥, 蒸除溶剂后将残余固体重结晶 [Org Synth Coll Vol IV 700 1963; Coll Vol I 447 1941]。

异硫氰酸荧光素异构体 I (5-异氰酸异构体) [3326-32-7; 27072-45-3 5-和 6-异构体混合物] M 389.4, m > 160℃ (缓慢分解)。由纯 5-氨基异构体制得。纯化: 溶于沸腾丙酮中, 过滤, 加入石油醚 (b 60~70℃) 直至溶液变浑浊, 分层后倾析出油层, 在上清液中再加入石油醚, 冷却, 收集分离出的橙黄色晶体, 真空干燥。TLC [硅胶, EtOAc-吡啶-HAc(50:1:1) 和 $Me_2NCHO/CHCl_3$ 28% NH_4OH (10:5:4)] 检测应只有一个样品点。IR(Me_2SO): 2110 cm^{-1} (NCS), 1760 cm^{-1} (C=O)。5-和 6-异构体因 * 苯环质子而使其 NMR(Me_2CO-d_6) 光谱明显不同; UV (磷酸盐缓冲液, pH 8.0): λ_{max} 约 490nm [Sinsheimer et al. *Anal Biochem* 57 227 1974; McKinney et al. *Anal Biochem* 7 74 1964]。

异麦角酸 [478-95-5] M 268.3, m 218℃ (dec), $[\alpha]_D^{20} + 281^\circ$ (c 1, 吡啶), pK_1^{24} 3.33, pK_2^{24} 8.46。本品用水结晶。

异氰基苯 [103-71-9] C_7H_5N , M 119.1, b 45~47℃/10mmHg, d 1.093, n 1.536。本品通过在五氧化二磷存在条件下减压蒸馏纯化。

异氰酸 1-苯基乙酯 (异氰酸 α -甲基苄酯) [R-(+)-33375-06-3; S-(-)-146499-03-7] C_9H_9N , M 147.2, b 82~83℃/12~14mmHg, d (d_4^{20}) 1.045, n (n_D^{20}) 1.513, $[\alpha]_D^{24}$ (+) 和 (-) 2° (c 3.5, * 苯中), (+) 和 (-) 10.5° (洁净)。本品用减压分馏纯化。向本品中加入氨后会得到脲基衍生物, 该脲基衍生物从水中结晶得到 m 为 121~122℃, 旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ (+) 和 (-) 为 48.8° 的晶体 [Cairns *J Am Chem Soc* 63 870 1941]。其外消旋体的 b 90~94℃/3mmHg, 96℃/18mmHg [Steifan *Justus Leibigs Ann Chem* 562 75 1949]。

异氰酸苄酯 [3173-56-6] M 133.2, b 82~84℃/10mmHg, 87℃/14mmHg, 95℃/17mmHg, 101~104℃/33mmHg, d_4^{20} 1.08, n_D^{20} 1.524。用双板柱分馏纯化。产品为黏性液体, 有毒 [J Chem Soc 182 1947; J Am Chem Soc 81 4838 1959; IR; *Monatsh Chem* 88 35 1957]。

异氰酸对氯苯酯 [1195-45-5] M 137.1, b 55°C/8mmHg, n_D^{20} 1.514。用高效柱分馏纯化。若 IR 光谱显示有过多的脬吸收(有湿气存在下形成对称脬), 溶于不含 EtOH 的干燥 $CHCl_3$ 中, 过滤, 蒸除溶剂后蒸馏。为刺激性催泪液体 [Hardy *J Chem Soc* 2011 1934; *Hickinbottom Reactions of Organic Compounds* Longmans p. 493 1957]。

异氰酸对氯苯酯 [104-12-1] M 153.6, m 28~31°C, 31~32°C, 32°C, 32.5°C, b 80.6~80.9°C/9.5mmHg, 115~117°C/45mmHg。用石油醚 (b 30~40°C) 重结晶纯化, 或分馏纯化更好。有毒, 刺激物。

异氰酸萘酯 [86-84-0] M 169.2, m 3~5°C, b 269~270°C/760mmHg, d_4^{20} 1.18。将本品常压或真空蒸馏。异氰酸萘酯能在低温下从石油醚(沸点 60~70°C)中结晶。有刺激性气味, 有毒并且能通过皮肤被吸收。

异氰酸叔丁酯 [1609-86-5] M 99.1, m 10.5~11.5°C, b 30.5~32°C/10mmHg, 64°C/52mmHg, d_{25}^{25} 0.9079, n_D^{25} 1.470。本品催泪, 有毒, 其 IR 光谱应于 2251cm^{-1} 有 $C\equiv N$ 吸收, 无 OH 吸收带。NMR 光谱应于 δ 1.37 有 TMS 谱峰。减压分馏纯化 [J *Org Chem* 36 3056 1971; J *Prakt Chem* 125 152 1930]。

异氰酸烯丙酯 [1476-23-9] M 83.1, b 84°C/760mmHg, 87~89°C/760mmHg, d_4^{20} 0.94, n_D^{20} 1.417。纯化方法同下条异硫氰酸烯丙酯。

异氰酸 3-硝基苯酯 [3320-87-4] M 164.1, m 52~54°C。本品用石油醚(沸点 28~38°C)结晶。

异氰酸 4-溴苯酯 [2492-02-9] M 189.0, m 41~42°C。用石油醚 (b 30~40°C) 结晶。

异氰酸乙酯 [109-90-0] M 71.1, b 559.8°C/759mmHg, 59~61°C/760mmHg, 60~63°C/760mmHg, d_4^{20} 0.9031, n_D^{20} 1.3808。用高效柱(最好于惰性气氛下)分馏, 将试样量保存于密封管中 [Bieber *J Am Chem Soc* 74 4700 1952; Slovombe et al. *J Am Chem Soc* 72 1888 1950]。

异氰乙酸叔丁酯 [2769-72-4] M 141.2, b 50°C/0.1mmHg, 49~50°C/10mmHg, 63~65°C/15mmHg, d_4^{20} 0.970, n_D^{20} 1.420。若含有游离酸 (IR 光谱中有 OH 吸收), 则溶于乙醚中, 与 20% Na_2CO_3 振摇, 无水 K_2CO_3 干燥, 蒸除溶剂, 蒸馏 [Chem Ber 94 2814 1961]。

异壬烷 [34464-40-9] M 128.3, b 142°C/760mm。先通过活化硅胶和碱性氧化铝(活度 1)柱。加钠 钾合金高真空蒸馏。

异松蒎醇 [1S,2S,3S,5R-(+)-27779-29-9; 1R,2R,3R,5S-(-)-25465-65-0] M 154.25, m 52~55°C, 55~56°C, 55~57°C, b 103°C/11mmHg, n_D^{20} 1.4832, $[\alpha]_{D}^{20}$ (+) 及 (-) 43°, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 及 (-) 36° (c 20, EtOH)。将本品溶于乙醚, 用 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 蒸发溶剂, 用石油醚重结晶。也可以用乙醇溶液重结晶, 在真空下蒸馏 [Kergomard and Geneix *Bull Soc Chim Fr* 394 1958; Zweifel and Brown *J Am Chem Soc* 86 393 1964]。其 3,4-二硝基苯甲酰衍生物 m 100~101°C, 其苯氨基羰基衍生物 m 137~138°C 和其邻苯二甲酸酯 m 125~126°C。

异戊醇 (3-甲基-1-丁醇) [123-51-3] M 88.2, b 132°C/760mmHg, d_{15}^{15} 0.8129, n_D^{15} 1.4085。见 3-甲基-1-丁醇。

异戊二烯 (2-甲基-1,3-丁二烯) [78-79-5] M 68.1, b 34.5~35°C/762mmHg, d 0.681, n_D^{25} 1.4225。本品加钠回流。在干燥的氮气气氛下加钠或硼氢化钠蒸馏, 然后通过装有氢氧化钾、硫酸钙和硅胶的柱子。向异戊二烯中加入叔丁基邻苯二酚 (0.02%) 储存, 使用前需再蒸馏。

异戊二烯内所加的抑制剂(叔丁基邻苯二酚)可以用稀氢氧化钠溶液和水洗几次的方法除去, 洗后将异戊二烯用氯化钙干燥, 在氮气气氛下常压蒸馏, 收集 32°C 的馏出液。在氮气气氛下 -15°C 储存。

异戊基氯 (1-丁基-3-甲基氯) [513-36-0] M 106.6, b 99℃/734mmHg, d 0.8704。和 95% 的硫酸充分振荡, 直到酸层 12h 没有颜色变化, 之后水洗, 饱和碳酸钠溶液洗涤, 之后是用更多的水洗。用硫酸镁干燥, 过滤, 分馏。另外, 用含有 5% 臭氧的氧气流通过该氯化物一次, 必要时可通 3 次, 出来的气体使淀粉碘化钾试纸变色。随后用碳酸氢钠洗涤, 水解臭氧氧化物并且能除去有机酸。在干燥和过滤之后蒸出异戊基氯 [Chien and Willard *J Am Chem Soc* 75 6160 1953]。

异戊基溴 [107-82-4] M 151.1, f -112℃, b 119.2℃/737mmHg, d 1.208, n 1.444。本品加浓硫酸振荡, 用水洗涤, 用碳酸钾干燥并分馏。

异戊醚 (二异丙醚) [544-01-4] M 158.3, b 173.4℃, d 0.778, n 1.40850。该品为 2-和 3-甲基丁基醚的混合物。纯化为加钠回流 5h, 然后减压蒸馏, 除去醇。异戊醚也可以用氯化钙干燥并加五氧化二磷分馏。

异戊酸 [502-74-2] M 102.1, b 176.5℃/762mmHg, d 0.927, n^{15} 1.4064, n 1.40331, pK^{25} 4.77。本品用硫酸钠干燥, 然后分馏。

异戊酸乙酯 [108-64-5] M 130.2, b 134.7℃, d 0.8664, n 1.39621, n^{25} 1.3975。用 5% Na_2CO_3 溶液洗, 再用饱和 $CaCl_2$ 溶液洗。 $CaSO_4$ 干燥, 蒸馏。

异香兰素 (3-羟基-4-甲氧基苯甲醛) [621-59-0] M 152.2, m 117℃, b 175℃/14mmHg, pK^{25} 8.89。本品用水或 * 苯结晶。其熔点 m 147℃。

L-异缬氨酸 [595-40-4] M 117.2, m 约 300℃ (真空下升华), $[\alpha]_D^{25} + 10^\circ$ (5mol/L HCl), $pK_{Est(1)}$ 约 2.4, $pK_{Est(2)}$ 约 9.7。本品用丙酮水溶液结晶。

4,4'-异亚丙基二苯酚 [2,2-二(4-羟基苯基)丙烷] [80-05-7] M 228.3, m 158℃, pK_{Est} 约 10.3。本品用乙酸/水 (1:1) 结晶。

5-异亚硝基巴比妥酸 (紫尿酸) [26851-19-9] M 175.1, m 221~223℃, 245~250℃, pK_1 4.41, pK_2 9.66 (10.1)。本品用水或乙醇结晶。1,1-二甲基紫尿酸, m 144~147℃, pK 4.72 [Taylor and Robinson *Talanta* 8 518 1961]。

异亚硝基丙酮 [31915-82-9] M 87.1, m 69℃。本品用醚/石油醚, 或四氯化碳结晶。

异亚硝基乙酰苯 [532-54-7] M 149.2, m 126~128℃。本品用水结晶。

1-异烟碱基-2-亚水杨基胍 [495-84-1] M 241.2, m 232~233℃。本品用乙醇结晶。

1-异烟碱基-2-异丙基胍 [54-92-2] M 179.2, m 112.5~113.5℃。本品用 * 苯/石油醚结晶。

异烟酸 (4-吡啶羧酸) [55-22-1] M 123.1, m 320℃, pK^{25} 4.90。本品用水反复结晶。在 110℃ 真空下干燥。

异烟酰胺 [1453-82-3] M 122.1, m 155.5~156℃, $pK_1^{20} - 1.0$ ($CONH_2$ 质子化), pK_2^{20} 3.61, pK_3^{25} 11.47 (酸式 $CONH_2$)。本品用热水重结晶。

异烟酰胺 [54-85-3] M 137.1, m 172℃, pK_1 1.75 ($NHNH_2$), pK_2 3.57 ($=N-$), pK_3 10.75 ($-NH$)。本品用 95% 乙醇结晶。

异烟酰胺异丙基胍磷酸盐 (异烟酸 2-异丙基胍磷酸盐) [305-33-9] M 277.2, m 178~179℃, 180~182℃, pK_{Est}

约 3.5 (游离碱)。本品用水和丙酮结晶。游离碱 m 113~114°C, 用 * C₆H₆/石油醚结晶。

异吲哚 [274-40-8] M 117, m 73~74°C, 75°C, pK_{25}^{20} 3.94 (C-protonation)。本品用氧化铝色谱柱提纯, 苯作为洗脱剂 (可用甲苯替代)。收集洗脱剂中出现荧光带的产品 (波长为 365nm 紫外灯照射), 蒸发并将晶体残余物在 40~50°C/0.2~0.5mmHg 下升华两次。静置的无色晶体会逐渐变黑, 所以应避光密封保存。如果初样品是黑色的, 那么经过水蒸气蒸馏之后过滤出馏出液中的晶体, 干燥, 升华提纯。在酸溶液中该物质分子在 C3 处易发生质子化。若以 3% 的氨水或正丁醇、醋酸、水 (4:1:1) 的溶液为展开剂该物质会在层析纸上出现一个荧光点。用乙醇结晶的该物质的苦味酸盐的熔点为 101°C。[Armarego *J Chem Soc* 226 7944; Armarego *J Chem Soc (B)* 191 1966; Scholtz *Chem Ber* 45 734 1912]。

异油酸 (反油酸) [112-79-8] M 282.5, m 44.5°C, pK_{25}^{25} 4.9。用醋酸, 再用 EtOH 结晶。

阴丹士林 (靛蓝酮; 标准还原蓝) [81-77-6] M 442.4, m 470~500°C。本品用 1,2,4-三氯苯重复结晶。

吲哚 [120-72-9] M 117.2, m 52°C, b 124°C/5mmHg, 253~254°C/760mmHg, $pK_1^{25} = 2.47$ (H₀ scale), pK_2^{25} 16.97 (酸性的 NH)。本品用苯、己烷、水或乙醇/水 (1:10) 结晶, 进一步纯化通过真空升华或区域熔融法实现。

3-吲哚丙酸 [830-96-6] M 189.2, m 134~135°C, pK_{Ext} 约 4.7。本品用乙醇/水重结晶 [James and Ware *J Phys Chem* 89 5450 1985]。

3-吲哚丁酸 [133-32-4] M 203.2, m 124~125°C。见 3-吲哚丁酸。

3-吲哚乙腈 [771-51-7] M 156.2, m 33~36°C, 36~38°C, b 157°C/0.2mmHg, 158~160°C/0.1mmHg, n_D^{20} 1.6097 (在黏性油中)。本品在高真空下蒸馏, 存放几天后黏性馏出液结晶。其苦味酸盐 m 127~128°C (乙醇结晶) [Coker et al. *J Org Chem* 27 850 1962; Thesing and Schulde *Chem Ber* 85 324 1952]。N-乙酸盐 m 118°C (甲醇结晶)。在硅胶 F₂₅₄ 中, 展开剂 CH₂Cl₂-MeOH 19:1, $R_F = 0.8$ [Buzas et al. *Synthesis* 129 1977]。

3-吲哚乙酸 [87-51-4] M 175.2, m 167~169°C, $pK_1^{25} = 6.13$ (aq H₂SO₄), pK_2^{25} 4.54 (CO₂H)。本品用乙醇/水重结晶 [James and Ware *J Phys Chem* 89 5450 1985]。

吲唑 [271-44-3] M 118.1, m 147°C, pK_1^{20} 1.32, pK_2^{25} 13.80 (酸性 NH)。本品用水结晶, 再在真空下升华, 接着用石油醚 (b 60~80°C) 结晶。

隐黄素 (玉米黄质) [472-70-8] M 552.9, 石油醚中 $A_{1\%}^{1\text{cm}}$ 2370 (452nm), 2080 (480nm)。用 MgO, CaCO₃ 或去活化氧化铝柱色谱法纯化, 用 EtOH 或乙醚展开。用 CHCl₃/EtOH 结晶。于 -20°C 惰性气氛下在暗处保存。

隐品碱 (克利多平) [482-74-6] M 369.4, m 220~221°C。用 * 苯结晶。

隐色孔雀绿 [129-73-7] M 330.5, m 92~93°C, pK_{25}^{25} 6.90 (几个 pK 's)。本品先用 95% 乙醇 (10mL/g), 然后用 * 苯/乙醇, 最后用石油醚结晶。

茛 [95-13-6] M 116.2, $f = 1.5^\circ\text{C}$, b 114.5°C/100mmHg, d 0.994, n 1.5763。本品用 6mol/L HCl 振荡 24h (除去碱性含氮物), 接着在 40% NaOH 溶液中回流 2h (除去苯腈)。精馏, 接着用逐步冷却的方法结晶, 其高熔点部分在氮气保护下加入其重量四分之一的氨基钠转化或其钠盐, 在 120°C 下搅拌 3h。未反应的原料在 120°C/1mmHg 下蒸馏除去, 其钠盐用水水解, 其有机层通过水蒸气蒸馏分离, 然后分馏。在使用之

前,在氮气保护下,通过活性硅胶柱纯化 [Russell *J Am Chem Soc* 78 1041 1956]。

茛满 [496-11-7] M 118.1, b 177°C, d 0.960, n 1.538。本品用浓硫酸振荡,接着水洗,干燥,精馏。

1,3-茛满二酮 [606-23-5] M 146.2, m 129~132°C, pK^{18} 7.2 (1% aq EtOH)。本品用乙醇重结晶 [Bernasconi and Paschalis *J Am Chem Soc* 108 2969 1986]。

茛三酮 (1,2,3-水合三酮茛满) [485-47-2] M 178.1, m 241~243°C (dec), pK^{30} 8.82。本品用热水 (活性炭脱色) 结晶。真空干燥并放在密封棕色容器内保存。

茛菪 (苯并[j,k]茛) [206-44-0] M 202.3, m 110~111°C。用柱色谱法纯化 (CCl₄ 溶液,氧化铝柱,苯洗提)。用 EtOH, MeOH 或 * 苯结晶。用区域熔融法纯化 [Gorman et al. *J Am Chem Soc* 107 4404 1985]。

荧光素 (9-邻羧基苯基-6-羟基-3H-氧杂蒽-3-酮) [2321-07-5] M 320.0, ϵ_{495nm} 7.84×10^4 (10^{-3} mol/L NaOH), pK_1 2.2, pK_2 4.4, pK_3 6.7。溶于稀 NaOH 溶液中,过滤,加入稀 HCl (1:1) 沉淀,再重复此过程 2 次,于 100°C 干燥,或者,用丙酮结晶,于 37°C 用开口烧杯蒸除溶剂,亦可用 EtOH 重结晶,真空炉中干燥。

硬脂酸 (十八酸) [57-11-4] $C_{18}H_{36}O_2$, M 284.5, m 71.4°C, 72°C, b 144~145°C/27mmHg, 383°C/760mmHg, d 1.428, pK_{est} 约 5.0。本品可用丙酮、乙腈、乙醇 (5mol/L)、甲醇水溶液、甲基乙基酮或石油醚 (b 60~90°C) 结晶。或将其溶于 95% 的热乙醇中,再在搅拌条件下向其中倒入蒸馏水使其分步沉淀,所得的沉淀用蒸馏水洗后,用五氧化二磷真空干燥。也可以通过区域熔融,再分步凝结的方法来纯化 [Tamai et al. *J Phys Chem* 91 541 1987]。

硬脂酸丁酯 [123-95-5] M 340.6, m 26.3°C, d 0.861。酸性杂质的去除:与 0.05mol/L NaOH 或 2% NaHCO₃ 溶液振摇,用水洗几次,再由熔融下用部分冷冻法在沸点低于 100°C 的溶剂中分离结晶纯化。

硬脂酸甲酯 [122-61-8] M 298.5, m 41~43°C, b 181~182°C/4mmHg。本品用石油醚结晶或者蒸馏。

硬脂酸乙烯酯 [111-63-7] M 310.5, m 35°C, b 166°C/1.5mmHg。氮气下真空蒸馏,然后用丙酮 (3mL/g) 或乙酸乙酯在 0°C 下结晶。

硬脂酸乙酯 [111-61-5] M 312.5, m 33°C, b 213~215°C/15mmHg。将固体部分与部分固态的起始原料分离,然后用 EtOH 结晶 2 次,与 * 苯共沸蒸馏干燥,用铈绳柱于低压分馏 [Welsh *Trans Faraday Soc* 55 52 1959]。

油醇 [143-28-2] $C_{18}H_{36}O$, M 268.5, b 182~184°C/1.5mmHg, d 0.847g/mL, n 1.4582。本品通过在 -40°C 从丙酮中分步结晶进行纯化,然后再真空蒸馏。

油酸 [112-80-1] M 282.5, m 16°C, b 360°C (dec), d^{20} 0.891, n^{30} 1.4571, pK^{25} 6.42 (50%乙醇溶液), pK_{est} 约 4.8 (水)。从该物质的熔化物中分馏提纯,随后在 10^{-3} mmHg 下分子蒸馏或通过转化成甲酯提纯。在 -40~-50°C (12mL/g) 从丙酮中结晶除去游离酸。为了提纯通过使用铅和锂的盐,见 Keffler 和 McLean [*J Soc Chem Ind (London)* 54 176T 1935]。Brown 和 Shinowara 描述以从丙酮中直接结晶为提纯基础 [*J Am Chem Soc* 59 6 1937; pK White *J Am Chem Soc* 72 1857 1950]。

油酸甲酯 [112-62-9] M 296.5, f -19.9°C, b 217°C/16mmHg, d 0.874, n 1.4522。将该物质减压分馏提纯并且在低温下用丙酮结晶。

柚(昔)配基 (4',5,7-三羟黄酮) [480-41-1] M 272.3, m 251°C (苯酚的 pK_s 约 8~11)。本品用乙醇水溶液结晶。

柚(皮)昔 (柚配基 7-鼠李葡萄糖苷) [10236-47-2] M 580.5, m 171°C ($2H_2O$), $[\alpha]_D^{20} -90^\circ$ (c 1, 乙醇), $[\alpha]_D^{20} -107^\circ$ (c 1, 乙醇)。本品用水结晶。在 110°C 时干燥 (得二水化物)。

锗(Ⅲ) [52351-64-1] M 108.5, m 220~227.5°C, 229~232°C, $[\alpha]_D^{25} +28.6^\circ$ (c 5.4, CCl_4 ; 其随浓度变化明显)。将其在戊烷中溶解, 过滤不溶的物质, 蒸发溶剂干燥得白色粉末, 在 100°C/0.1mmHg 下干燥 36h, 其 IR 谱有 ν 1540 cm^{-1} 吸收 [McCreary et al. *J Am Chem Soc* 96 1038 1974]。

dl-羽扇豆烷 [10248-30-3] M 169.3, m 98~99°C。本品用丙酮结晶。

五红杰尔碱 (红藜芦碱-5-烯-3 β ,12 α -二酮) [79-58-3] $C_{27}H_{43}NO_2$, M 413.6, m 240~246°C, $[\alpha]_D^{20} +19^\circ$ (乙醇中), pK_{a1} 约 7.0。本品用乙醇结晶, 其晶体中含有溶剂。

玉米黄素 [所有都是反式的 β -胡萝卜素-3,3'-(R,R')-二醇] [144-68-3] M 568.9, m 207°C, 215.5°C, λ_{max} 275 (lg ϵ 4.34), 453 (lg ϵ 5.12), 480 (lg ϵ 5.07) 乙醇中。本品用甲醇或乙醇结晶得黄色盘状物 (有蓝色光泽)。

α -育亨烯 (育亨宾; 杜阳碱; 盐酸育亨宾) [146-48-5] M 354.5, m 2780 (dec), $[\alpha]_D^{20} +55.6^\circ$ (c 2, EtOH), pK_1^{22} 3.0, pK_2^{22} 7.45。本品用乙醇结晶, 干燥除去晶体上的乙醇, 而 γ -育亨宾见阿吗碱。

愈疮木酚 (愈创木酚; 甲基儿茶酚; 邻甲氧基苯酚) [90-05-1] M 124.1, m 32°C, b 106°C/24mmHg, 205°C/746mmHg, pK_s^{25} 9.90。本品用 * 苯/石油醚结晶, 或蒸馏。

愈创木酚碳酸酯 [553-17-3] M 274.3, m 88.1°C。本品用乙醇结晶。

(土)-萹尾酮 (6-甲基紫罗兰酮; 土-反式-(α)-4 t -[2,5,6,6-四甲基环己-2-基]并-3 t -烯-2-酮) [79-69-6] M 206.3, b 85~86°C/0.05mmHg, 109°C/0.7mmHg, d_4^{20} 0.9340, n_D^{20} 1.4998。当用大量的时候通过 Podbielniak 柱 (见第 187 页) 或一有效的转带柱分馏, 但是需小量的时候则用 Kugelrohr 仪器蒸馏。4-苯基-缩氨基脲 m 174~175°C (165~165.5°C) [IR; Seidel and Ruzicka *Helv Chim Acta* 35 1826 1952; Naves *Helv Chim Acta* 31 1280 1948; Lecomte and Naves *J Chim Phys* 53 462 1956]。

原儿茶醛 (3,4-二羟基苯甲醛) [139-85-5] $C_7H_6O_3$, M 138.1, m 153°C。本品用水或甲苯结晶, 用粒状氢氧化钾或切细的石蜡于真空干燥器中干燥纯化。

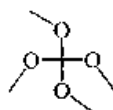
原胡萝卜素 (均为 Z - ψ , ψ -胡萝卜素) [2361-24-2] $C_{40}H_{56}$, M 536.5, m 111°C, 在石油醚中的最大吸收波长 (λ_{max}) 为 443.5nm, 470nm。本品用失活氧化铝来进行色谱分离 [Kushwaha et al. *J Biol Chem* 245 4708 1970]。本品用石油醚结晶, 在 -20°C 惰气中储存于暗处。

原甲酸苯二乙酯 (二乙氧基苯氧基甲烷) [14444-77-0] M 196.3, b 111°C/11mmHg, 122°C/13mmHg, d_4^{20} 1.0099, n_D^{20} 1.4799。用高效蒸馏柱真空分馏 [Smith *Acta Chem Scand* 10 1006 1956]。

原甲酸乙酯 (三乙氧基甲烷) [122-51-0] M 148.2, m 30°C, b 60°C/30mmHg, 144~146°C, d 0.891, n 1.392。第一次在常压下定馏, 然后在真空下定馏。如仍然不纯用水洗, 无水 K_2CO_3 干燥, 过滤, 用一 Widmer 分馏柱分馏 [Sah and Ma *J Am Chem Soc* 54 2964 1932; Ohme and Schmitz *Justus Liebigs Ann Chem* 716 207 1968]。有刺激性和易燃性。

原链孢类胡萝卜素 (3,4,7',8'-四氢胡萝卜素) [10467-46-6] M 538.9, 在己烷中的最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$) 为 408nm, 432nm, 461nm, $\epsilon_{\text{cm}}^{1\%}$ 2040 (432nm)。本品用失活氧化铝来进行色谱分离 [Kushwaha et al. *J Biol Chem* 245 4708 1970]。于暗处, 储于 0℃ 惰气氛中。

原碳酸四甲酯 (四甲氧基甲烷)



[1850-14-2] M 136.2, m -5.6℃, -5℃, -2℃, b 113.5℃/760mmHg, 113.5~114℃/755mmHg, 112~114℃/atm, d_4^{20} 1.0202, n_D^{20} 1.3860。本品处理方法同原碳酸四乙酯 [Smith *Acta Chem Scand* 10 1006 1956; Tieckelmann and Post *J Org Chem* 13 266 1948]。

原碳酸四乙酯 (四乙氧基甲烷) [78-09-1] $C_9H_{20}O_4$, M 192.3, b 59.6~60℃/14mmHg, 158℃/760mmHg, 160~161℃/760mmHg, d_4^{20} 0.9186, n_D^{20} 1.3932。本品可能含的杂质是其水解产品。将本品加入食盐水 (饱和氯化钠, 若原碳酸四乙酯量较少, 可用乙醚将食盐水稀释一下) 后振荡, 再用硫酸镁干燥。有机层过滤蒸发, 剩余物用填有螺旋物的且带有全回流分馏头的分馏柱蒸馏。所有的蒸馏操作在大气压惰性气氛中进行 [Roberts and McMahon *Org Synth Coll Vol IV* 457 1963; Connolly and Dyson *J Chem Soc* 828 1937; Tieckelmann and Post *J Org Chem* 13 266 1948]。

月桂基过氧化物 [105-74-8] M 398.6, m 53~54℃。本品用正己烷或 * 苯结晶并且在 0℃ 以下保存。有潜伏爆炸性。

月桂醛 [112-54-9] M 184.3, b 99.5~100℃/3.5mmHg, $n_D^{24.7}$ 1.4328。加亚硫酸氢钠饱和溶液摇动 1h, 使其转化为加合物, 滤出沉淀, 用冷水、乙醇和乙醚洗涤, 然后用碳酸钠溶液分解, 用乙醚萃取, 在干燥和蒸发后, 将所得油状物真空分馏。

月桂酸 [143-07-7] M 200.3, m 44.1℃, b 141~142℃/0.6~0.7mmHg, 225℃/100mmHg, pK^{20} 5.3。真空蒸馏。用无水乙醇或在 -25℃ 用丙酮结晶。另一方法是, 经其甲酯 (b 140.0℃/15mmHg) 纯化, 方法与癸酸描述相同。也可用区域熔融法纯化。

云杉苷 (对乙酰基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷) [530-14-3] $C_{14}H_{18}O_7$, M 298.3, m 195~196℃, $[\alpha]_D^{20}$ -88° (c 1, H_2O)。本品用甲醇结晶或用水结晶 (得到一水合物)。

(+)-芸香苷 [槲皮苷 (槲皮黄酮-3)] [153-18-4] M 610.5, m 188~189℃, $[\alpha]_{546}^{20}$ +13° (c 5, 乙醇中) (聚苯酚黄酮 pK_a 7~10)。本品用甲醇或水/乙醇结晶, 空气中干燥, 再在 110℃ 干燥几小时。

孕 (甾) 烷 [481-26-5] $C_{21}H_{36}$, M 288.5, m 83.5℃, $[\alpha]_D^{20}$ +21° (氯仿中)。本品用甲醇结晶纯化。

5 β -孕 (甾) 烷-3 α ,20 α -二醇 [80-92-2] $C_{21}H_{36}O_2$, M 320.5, m 243~244℃, $[\alpha]_{546}^{20}$ +31° (c 1, 乙醇中)。本品用丙酮结晶纯化。

5 β -孕 (甾) 烷-3 α ,20 β -二醇 [80-91-1] $C_{21}H_{36}O_2$, M 320.5, m 244~246℃, $[\alpha]_{546}^{20}$ +22° (c 1, 乙醇中)。本品用乙醇结晶纯化。

α -甾二醇 [57-91-0] M 272.4, m 220~230℃, $[\alpha]_D^{20}$ +55° (c 1, 二氧杂环己烷)。本品用乙醇结晶。

β -甾二醇-3-苯甲酸酯 [50-50-0] M 376.5, m 194~195°C, $[\alpha]_D^{20} + 70^\circ$ (c 2, 二氧杂环己烷)。本品用乙醇结晶。

展开青霉素 {4-羟基-4*H*-咪唑并[3,2-*c*]吡啶-2(6*H*)-酮} [149-29-1] $C_7H_6O_4$, M 154.1, m 110°C。本品可用乙醚或氯仿结晶纯化。本品极为有毒。

樟脑 (1*R*-2-萘酮) [*R*-(+)-464-49-3; *S*-(-)-464-48-2] M 136.2, m 178.8°C, 179.97°C (开放的毛细管), b 204°C/760mmHg, $[\alpha]_D^{25}$ (+) 和 (-) 59.6° (EtOH), $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 44.3° (c 10, EtOH), $[\alpha]_D^{179}$ (+) 和 (-) 70.85° (熔融)。用 EtOH, 50% EtOH/水, MeOH 或石油醚, 或加水的冰醋酸结晶。可于 50°C/14mmHg 升华, 也可由其熔融态分离结晶。蒸气易挥发。应于密闭容器中保存, 因其室温下会挥发。溶解度: 0.1% (H_2O), 100% (EtOH), 173% (乙醚), 300 (CHCl₃)。其 *R* 形 (乙醚、CHCl₃ 或稀 EtOH 结晶), m 119°C, $[\alpha]_D^{20} - 42.4^\circ$ (c 3, EtOH); (±) 形 m 118~119°C [Chem Ber 67 1432 1934; Allan and Rodgers J Chem Soc(B) 632 1971; UV, NMR: Fairley et al. J Chem Soc, Perkin Trans 1 2109 1973; J Am Chem Soc 62 8 1940]。

2,10-樟脑磺内酰胺 [1*R*-(+)-108448-77-7; 1*S*-(-)-94594-90-8] M 215.3, m 181~183°C, 185~187°C, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 32° (c 5, CHCl₃)。(-)-对映体用 95% EtOH 重结晶。溶于稀 NaOH 溶液, 不用酸催化水解即可沉淀。在 EtOH 中加入 Na 可形成 *N*-Na 盐, 用 MeI 使之甲基化, 得 (-)-*N*-甲基内酰胺 m 80°C (热水结晶), $[\alpha]_D^{25} - 59.6^\circ$ (c 5, CHCl₃) [Shriner et al. J Am Chem Soc 60 2794 1938]。

1*R*-(+)-樟脑-10-磺酸 [35963-20-3] M 232.3, m 197.4~198°C (分解), 197~198°C, $[\alpha]_D^{20} - 20.7^\circ$ (c 5.4, H_2O), pK_{ES} 约 -1。用 HAc 或 EtOAc 结晶得棱柱状晶体, 于潮湿空气中潮解。存于密闭瓶中。其铵盐用水结晶得针状晶体, $[\alpha]_D^{16} \pm 20.5^\circ$ (c 5, H_2O) [J Chem Soc 127 279 1925; J Am Chem Soc 78 3063 1956]。

1*S*-(+)-樟脑-10-磺酸 [3144-16-9] M 232.3, m 193°C (分解), 197~198°C, $[\alpha]_D^{20} + 27.5^\circ$ (c 10, H_2O), $[\alpha]_D^{25} + 43.5^\circ$ (c 4.3, EtOH), pK_{ES} 约 -1。用乙酸乙酯结晶, 真空干燥。

10-樟脑-磺酰胺 [1*S*-(+)-21286-54-4; 1*R*-(-)-39262-22-1] M 250.7, m 67~68°C, 70°C, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 32.2° (c 3, CHCl₃)。IR 光谱中若无 OH 吸收, 则用乙醚或石油醚重结晶, 否则, 用 SOCl₂ 于 50°C 处理 30min, 蒸除溶剂, 残余物用 KOH 真空干燥, 重结晶。其 (±)-酰胺 m 85°C。通过其酰胺来表征 (EtOH 结晶得棱柱状晶体), m 132°C, $[\alpha]_D^{17}$ (+) 和 (-) 1.5° (EtOH) [Read and Storey J Chem Soc 2761 1930; J Am Chem Soc 58 62 1936]。

樟脑醌 (2,3-萘二酮) [1*R*-(-)-10334-26-6; 1*S*-(+)-2767-84-2] M 166.2, m 198.7°C, 198~199°C, 197~201°C, $[\alpha]_D^{25}$ (-) 和 (+) 101.1° (c 2, EtOH)。蒸气蒸馏法纯化, 用 EtOH (黄色棱柱状晶体)、* 苯或乙醚-石油醚重结晶, 可于真空升华。其 (+)-醌用 EtOH 结晶得针状晶体, m 197~198°C, 203°C [Helv Chim Acta 13 1026; Chem Ber 67 1432 1934]。

RS-樟脑醌 [10373-78-1] M 166.2, m 199~202°C。纯化如上异构体。

樟脑酸 (1,2,2-三甲基环戊烷-1*r*,3*c*-二羧酸) [1*R*, 2*S*-(+)-124-83-4; 1*S*, 2*R*-(+)-560-09-8] M 200.2, m 186~188°C, 187°C, 186.5~189°C, $[\alpha]_D^{25}$ (+) 和 (-) 57° (c 1, EtOH), $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 47.7° (c 4, EtOH), pK_1^{25} 4.71, pK_2^{25} 5.83 (+异构体)。纯化: 其碱性溶液用 HCl 重复沉淀, 过滤、用水重结晶数次, 不取首批晶体。用 EtOH 和丙酮和水结晶得叶状晶体, 不溶于 CHCl₃。溶解度在水中为 0.8% (25°C), 10% (100°C); EtOH 中 50%, 乙二醇中 5%。其 (±)-酸 m 200~203°C。(+)-1-甲酯 m 86°C (石油

醚结晶), $[\alpha]_D^{20} + 45^\circ$ (c 4, EtOH), (+)-3-甲酯 m 77°C (石油醚结晶), $[\alpha]_D^{17.5} + 53.9^\circ$ (c 3, EtOH) [J Am Chem Soc 53 1661 1931; Helv Chim Acta 30 933 1947; Acta Chem Scand 2 597 1948; J Am Chem Soc 80 6316 1958]。

1R,4S-(-)-樟脑酸 [13429-83-9] M 198.2, m 190~192°C, 198~200°C, $[\alpha]_{546}^{20} - 22.5^\circ$ (c 1, 二氧杂环己烷), -4.4° (c 8, EtOH), pK_{Ext} 约 3.8。溶于 CH_2Cl_2 中, MgSO_4 干燥, 过滤、蒸除溶剂后残余物于 120°C/0.5mmHg 或 140°C/1mmHg 升华 [Helv Chim Acta 61 2773 1978]。

樟脑酸酐 [595-30-2] M 182.2, 转变温度 135°C, m 223.5°C。用 EtOH 结晶。

D-(+)-蔗糖 (β -D-呋喃果糖- α -D-吡喃葡萄糖苷) [57-50-1] $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, M 342.3, m 160~186°C, 186~188°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 78^\circ$ (c 10, 水中), $[\alpha]_D^{20} + 66^\circ$ (c 26, 水中), pK 12.62。本品用水结晶, 在水中的溶解度为: 20°C 时 1g 需 0.5mL 的水, 在沸水中 1g 需 0.2mL 水。在乙醇中的溶解度为 0.6%, 在甲醇中的溶解度为 1%。二乙酸六异丁酸蔗糖酯通过熔融法纯化, 当熔化时用碳酸氢钠及活性炭处理, 再过滤。

蔗糖八乙酸酯 [126-14-7] $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{19}$, M 678.6, m 83~85°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 70^\circ$ (c 1, 氯仿中)。本品用乙醇结晶纯化。

正丙胺 [107-10-8] $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, M 59.1, b 48.5°C, d 0.716, n 1.38815, pK^{25} 10.69。本品在氮气气氛中减压从锌粉中蒸出。

正丙醇 (1-丙醇) [71-23-8] $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, M 60.1, b 97.2°C, d (d^{25}) 0.79995, n 1.385, pK^{25} 16.1。正丙醇中所含的主要杂质通常是水和 2-丙醇, 由丙烯水解的商业化生产而产生的。水可以通过与丙醇形成共沸混合物 (共沸混合物中包含 28% 的水) 直接蒸馏除去或采用三元共沸物体系, 如加入 * 苯, 再蒸馏除去。对于全部水的除去, 也可在氧化钙中回流几小时后, 蒸馏, 再进一步干燥。为了进一步获得干燥的醇, 合适的干燥方法是先用氢氧化钠, 硫酸钙或碳酸钾干燥, 再用氯化钙, 铝汞齐, 用碘活化的镁, 或少量钠干燥。也可以将其用琥珀酸正丙酯邻苯二甲酸酯回流纯化, 方法类似于乙醇纯化所描述的方法。丙烯醇通过加入溴 (15mL/g) 后再加入少量碳酸钾分馏除去, 溴化时形成的丙醛以 2,4-二硝基苯肼的形式除去。将正丙醇在氮气流中通过预先活化的分子筛 (3A 或 4A, 300°C 加热 3h 活化) 可得到只含 20 μ g/g 水的正丙醇。将其从对氨基苯磺酸或酒石酸中蒸出除去杂质。Albrecht [J Am Chem Soc 82 3813 1960] 将其加入活性炭加热至 50~60°C, 过滤, 加入 2,4-二硝基苯肼及几滴浓硫酸, 混合物静置几小时后, 冷却至 0°C, 过滤, 真空蒸馏, 得到光学纯的正丙醇。Gold and Satchell [J Chem Soc 1938 1963] 将正丙醇与 3-硝基邻苯二甲酸在 76~110°C 加热 15h 后, 将生成的酯分别用水, * 苯/石油醚 (b 100~120°C, 体积比 3:1), 及 * 苯重结晶。再将酯在氮气气氛下用 7.5mol/L 的氢氧化钠水溶液加热回流 45min, 使其水解, 再在氮气气氛中蒸馏。收集 87~92°C 馏分, 用碳酸钾干燥, 接着在暗处与 2,4-二硝基苯肼, 减压条件下搅拌, 再新蒸一遍纯化。也可以向 1.5L 醇中加入 2g 硼氢化钠, 轻轻鼓入氮气并在 50°C 回流一天。接着加入 2g 新切的钠 (用丙醇洗过) 再回流一天。蒸馏, 收集中间馏分 [Jouand Freeman J Phys Chem 81 909 1977]。

正丙醚 (二丙基醚) [111-43-3] $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, M 102.2, b 90.1°C, d 0.740, n (n^{15}) 1.38296, n 1.3803, pK -4.40 (硫酸溶液中)。本品用硫酸钙干燥, 经氧化铝柱子除去过氧化物, 再分馏纯化。

正碘丙烷 (1-碘丙烷) [107-08-4] $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, M 170.0, b 102.5°C, d 1.745, n 1.5041。本品需减压分馏, 以免分解。用硫酸镁或硅胶干燥后再分馏。在氮气气氛中储存于含汞的棕色瓶中。蒸馏前先加铜粉摇晃或用硫代硫酸钠水溶液洗涤以除去游离的碘, 再干燥。也可用溴处理正碘丙烷后, 再用硫代硫酸钠水溶液洗涤, 干燥纯化。参见碘代正丁烷的纯化。

正丁胺 [109-73-9] M 73.1, b 77.8°C, d 0.740, n 1.4009, n_D^{25} 1.399, pK_a^{25} 10.66。用固体 KOH、 K_2CO_3 、 $LiAlH_4$ 、 CaH_2 或 $MgSO_4$ 干燥, 再与 P_2O_5 、 CaH_2 、 CaO 或 BaO 回流并分馏。在乙醚溶液中 HCl 蒸气鼓泡使其沉淀为盐酸盐进行进一步纯化, m 213~213.5°C。用 EtOH (加入乙醚) 再沉淀 3 次, 用过量的强碱释放游离胺, 用乙醚萃取, 分离, 用固体 KOH 干燥, 蒸除溶剂再将胺蒸馏。于固体 NaOH 干燥器中保存 [Bunnett and Davis *J Am Chem Soc* 82 665 1960; Lycan et al. *Org Synth Coll Vol II* 319 1943]。刺激皮肤。

正丁醇 [71-36-3] M 74.1, b 117.7°C, d^{25} 0.80572, n 1.39922, n_D^{15} 1.40118。用 $MgSO_4$ 、 CaO 、 K_2CO_3 、 Ca 或 NaOH 固体干燥, 再与 Ca 、碘活化的 Mg 、铝汞齐或 Na 回流并蒸馏。也可用分子筛干燥或者与酞酸正丁酯或琥珀酸正丁酯回流干燥 (方法见乙醇条目)。正丁醇也可用高效分馏干燥, 首次分馏通入水组成二元共沸混合物 (含约 37% 的水)。用 Mg 干燥后与磺胺酸蒸馏可得紫外线可穿透的蒸馏物。为除去碱、乙醚与丙酮, 用稀硫酸和 $NaHSO_4$ 溶液洗该醇; 通过与 10% NaOH 煮沸 1.5h 除去酯。

亦可通过如下方法纯化: 在 1.5L 正丁醇中加入 2g $NaBH_4$, 通入 Ar 温和鼓泡, 于 50°C 回流 1 天, 再加入 2g 新切割的 Na (丁醇洗过) 回流 1 天, 蒸馏, 收集中馏分 [Jou and Freeman *J Phys Chem* 81 909 1977]。

正丁基苯 [104-51-8] M 134.2, b 183.3°C, d 0.860, n 1.4897, n_D^{25} 1.487。与 Na 蒸馏。用少部分浓硫酸洗, 直至加入的酸洗后不再变色, 再用水和 Na_2CO_3 溶液洗, 无水 $MgSO_4$ 干燥, 与 Na 蒸馏 2 次, 收集中馏分 [Vogel *J Chem Soc* 607 1948]。

正丁基苯基醚 [1126-79-0] M 150.2, b 210.5°C, d 0.935。溶于乙醚中, 先用 10% NaOH 溶液洗除痕量苯酚, 再用蒸馏水反复洗, 然后蒸除溶剂, 减压蒸馏 [Arnett and Wu *J Am Chem Soc* 82 5660 1960]。

正丁基碘 (1-碘丁烷) [542-69-8] M 184.0, b 130.4°C, d 1.616, n_D^{25} 1.44967。 $MgSO_4$ 或 P_2O_5 干燥, 用玻璃螺旋柱分馏, 取中馏分, 与 Ca 或汞保存于暗处。也可通过如下方法纯化: 先通过活性氧化铝柱或与浓硫酸振摇, 再用 Na_2SO_3 溶液洗。用 Na 小心处理以除去游离的 HI 和水, 然后用顶部含铜屑的柱蒸馏。其他纯化方法还包括: 用 Br 处理, 再用 $Na_2S_2O_3$ 萃取卤素, 水洗、干燥、分馏。

正丁基二硫醚 [629-45-8] M 178.4, b 110~113°C/15mmHg, d 0.938, n_D^{22} 1.494。与过氧化铅振摇, 过滤, N_2 气氛下真空蒸馏。

正丁基磺酰氯 [2386-60-9] M 156.6, b 75~76°C/7mmHg, 78°C/13mmHg, d_4^{20} 1.2078, n_D^{20} 1.4559。有刺激性气味, 催泪。若 IR 光谱显示有 OH 吸收带, 则溶于乙醚中, 用冷的饱和 $NaHCO_3$ 溶液洗 (小心操作, 因会产生 CO_2), 再用水洗, 固体 Na_2SO_4 干燥, 滤液蒸除溶剂后将残余物蒸馏 2 次。表征: 将其乙醚或 * 苯与氨水溶液振摇, 收集固体用 $CHCl_3$ 、 CCl_4 或乙醚-石油醚重结晶, m 48°C [*J Am Chem Soc* 60 1488 1938; *J Org Chem* 5 83 1940]。

N-正丁基-5-硝基-2-糠酰胺 [14121-89-2] M 212.2, m 89~90°C。用 EtOH/水重结晶 2 次。

正丁基溴 (1-溴丁烷) [109-65-9] M 137.0, b 101~102°C, d^{25} 1.2678, n 1.4399, n_D^{25} 1.4374。依次用冷的浓硫酸、水、10% Na_2CO_3 和水洗。用 $CaCl_2$ 、 $CaSO_4$ 或 K_2CO_3 干燥, 蒸馏。用 P_2O_5 干燥后再蒸馏, 或通过 2 个硅胶/硅藻土 (5:1) 柱, 用新鲜活化的氧化铝保存。

正丁基乙烯基醚 [111-34-2] M 100.2, b 93.3°C, d 0.75。用等体积的水洗 5 次以除去醇 (用 KOH 将溶液弱碱化), 再用 Na 干燥, 真空蒸馏, 取中馏分 [Coombes and Eley *J Chem Soc* 3700 1957]。用 KOH 保存。

正丁醚 (二正丁醚) [142-96-1] M 130.2, b 52~53°C/26mmHg, 142.0°C/760mmHg, d 0.764, n 1.39925, n_D^{25} 1.39685, pK^{25} -5.40 (H_2SO_4 溶液)。过氧化物 [通过在弱酸 (HCl) 的 2% KI 溶液中碘的释放来检测] 的去除可用如下方法: 将 1L 醚与 5~10mL 包含 6.0g 硫酸亚铁和 6mL 浓硫酸的溶液及 110mL 水振摇, 再依次与 Na_2SO_3 或酸化 NaI, 水和 $Na_2S_2O_3$ 振摇。用稀 NaOH、KOH 或 Na_2CO_3 洗, 再用水洗, $CaCl_2$ 干燥, 蒸馏。可与 CaH_2 或 Na (用 P_2O_5 干燥后) 蒸馏以进一步干燥, 与 Na 或 NaH 存于暗处。正丁醚也可通过用 CS_2 和 NaOH 处理, 加热排出过量硫化物来纯化, 然后用水洗, NaOH 干燥, 蒸馏 [Kusama and Koike *J Chem Soc Japan, Pure Chem Sect* 72 229 1951]。其他纯化方法包括通过活性氧化铝柱 (以除去过氧化物) 或通过硅胶柱, 然后加入约 3% (体积分数) 1mol/L MeMgI 的正丁醚溶液后蒸馏。

正丁醚 [123-72-8] M 72.1, b 74.8°C, d 0.810, n 1.37911, n_D^{15} 1.38164。用 $CaCl_2$ 或 $CaSO_4$ 干燥, 再于 N_2 气氛下分馏。Lin and Day [*J Am Chem Soc* 74 5133 1952] 将产品每隔 10min 与一批 $CaSO_4$ 振摇, 直至 5mL 样品与 2.5mL 含 0.5g 异丙醇铝的 CCl_4 混合后不产生沉淀, 且使溶液在 2min 内沸腾。产品中的水分可通过于 68°C 小心共沸蒸馏除去。亦可通过形成亚硫酸氢盐化合物纯化, 用过量 $NaHCO_3$ 溶液使之分解后再蒸气蒸馏, N_2 气氛下用乙醚萃取, 将萃取液干燥、分馏 [Kyte, Jeffery and Vogel *J Chem Soc* 4454 1960]。

正丁酸 [107-92-6] M 88.1, f -5.3°C, b 163.3°C, d 0.961, n_D^{25} 1.396, pK^{25} 2.82。蒸馏, 与 $KMnO_4$ 混合 (20g/L), 重分馏, 弃去前 1/3 [Vogel *J Chem Soc* 1814 1948]。

正丁酸酐 [106-31-0] M 158.2, b 198°C, d 0.968。与 P_2O_5 振摇干燥, 然后蒸馏。

正丁酸甲酯 [623-42-7] M 102.1, b 102.3°C/760mmHg, d 0.898, n 1.389。用无水硫酸铜处理然后在干燥的氮气下蒸馏。

正丁酸乙酯 [105-54-4] M 116.2, b 49°C/50mmHg, 119~120°C/760mmHg, d 0.880, n 1.393。用无水 $CaSO_4$ 干燥, 干燥 N_2 气氛下蒸馏。

正丁烷 [106-97-8] M 58.1, m -135°C, b -0.5°C。用无水 $Mg(ClO_4)_2$ 和 4A 分子筛干燥。于 -107°C 持续、频繁除气。

正二癸胺 [1120 49-6] M 297.6, m 34°C, b 153°C/1mmHg, 359°C/760mmHg, pK_{Est} 约 11.0。溶于 * 苯中, 与 4mol/L H_2SO_4 振摇后沉淀为硫酸氢盐。过滤, 用 * 苯洗, 离心分离, 再用 NaOH 溶液处理释放出游离碱 [McDowell and Allen *J Phys Chem* 65 1358 1961]。

正二十八醇 [557-61-9] M 410.8, m 83.4°C, 84°C。本品用大量的丙酮重结晶。产物采用通过在 200~250°C/mmHg 下升华以取代蒸馏。

正二十八烷 [630-02-4] M 394.8, m 62.5°C。本品通过与脲形成加合物来提纯, 洗涤产物并用丙酮/水结晶 [McCubbin *Trans Faraday Soc* 58 2307 1962]。从热的、过滤过的异丙基醚溶液 (10mL/g) 中结晶。

正二十六烷 [630-01-3] M 366.7, m 56.4°C, b 169°C/0.05mmHg, 205°C/1mmHg, 262°C/15°C。本品真空蒸馏, 用乙醚结晶。

正庚胺 [111-68-2] M 115.2, b 155°C, d 0.775, n 1.434, pK^{25} 10.66。本品用 KOH 干燥 24h, 接着倾滤、精馏。

正庚醇 [111-70-6] *M* 116.2, *b* 175.6°C, *d* 0.825, *n* 1.425。本品用碱性 KMnO_4 连续多次振荡, 直到颜色持续 15min, 接着 K_2CO_3 或 CaO 干燥, 精馏。

正庚醛 [111-71-7] *M* 114.2, *b* 40.5°C/12mmHg, 152.8°C/760mmHg, *d* 0.819, n_D^{25} 1.4130。本品用 CaSO_4 或 Na_2SO_4 干燥, 减压精馏。进一步的纯化是通过与亚硫酸氢盐化合物反应形成沉淀(醛与饱和 NaHSO_3 溶液加成形成), 过滤, 热水重结晶。晶体过滤, 水洗, 接着每 100g 醛加 700mL Na_2CO_3 溶液 [12.5% (质量分数) 的无水 Na_2CO_3] 水解, 醛进行水蒸气蒸馏, 分离, CuSO_4 干燥, 接着氮气下减压蒸馏 [McNesby and Davis, *J Am Chem Soc* 76 2148 1954]。

正庚烷 [142-18-5] *M* 100.2, *b* 98.4°C, *d* 0.684, *n* 1.38765, n_D^{25} 1.38512。本品通过硅胶柱大大的减少正庚烷中的杂质(硅胶在使用之前预加热到 350°C)。进一步的纯化: 正庚烷连续用少量的浓硫酸振荡, 直到下(酸)层保持无色, 接着正庚烷连续用水洗, 10% Na_2CO_3 溶液洗涤, 水洗两次, CaSO_4 、 MgSO_4 或 CaCl_2 干燥, 加入钠蒸馏。正庚烷可以与甲醇共沸蒸馏, 接着用水洗出甲醇, 干燥之后, 正庚烷重新蒸馏。另一个纯化过程是使其通过活化的碱性氧化铝, CaH_2 干燥, 加入钠保存。用浓硫酸处理后, 在 3mol/L H_2SO_4 中加入 0.5mol/L KMnO_4 搅拌 12h。除去含有羰基的杂质的方法是让其渗透过一浸渍硅藻土(制法: 在 6mL 的 85% H_3PO_4 中溶解 0.5g 的 2,4-二硝基苯肼(研磨), 然后加 4mL 蒸馏水和 10g 硅藻土)的柱子 [Schwartz and Parks *Anal Chem* 33 1396 1961]。

正癸醇 [112-30-1] *M* 158.3, *f* 6.0°C, *b* 110~119°C/0.1mmHg, *d* 0.823, *n* 1.434。在全玻璃设备中于 10mmHg 压力分馏 (*b* 110°C), 再用部分冷冻法分离结晶。亦可通过制备气液色谱法纯化, 用前通过氧化铝柱。

正癸烷 [124-18-5] *M* 142.3, *b* 174.1°C, *d* 0.770, *n* 1.41189, n_D^{25} 1.40967。纯化: 与浓硫酸振荡, 依次用水、 NaHCO_3 溶液和水洗, MgSO_4 干燥, 与 Na 回流并蒸馏。通过硅胶或氧化铝柱。亦可与 2-丁氧基乙醇共沸蒸馏纯化, 用水将醇从馏出物中洗出; 再将癸烷干燥、重蒸。可用 NaH 保存。可用制备气相色谱法进一步纯化: 30%SE-30 (通用电气公司甲基硅橡胶) 填充柱, 42/60 Chromosorb P, 150°C, 40psig, He [Chu *J Chem Phys* 41 226 1964]。亦可用区域提纯法纯化。

正己胺 [111-26-2] *M* 101.2, *b* 131°C, *d* 0.765, *n* 1.419, pK_a^{25} 10.64。本品用 KOH 或 CaH_2 干燥, 再在 KOH 或 CaH_2 下精馏。

正己醇 [111-27-3] *M* 102.2, *b* 157.5°C, *d* 0.818, n_D^{15} 1.4198, n_D^{25} 1.4158。商用材料经常含有其他醇, 而且非常难除去。合适的方法是通过与邻羟基苯甲酸酯化, 重结晶酯和再皂化 [Olivier *Reel Trav Chim, Pays-Bas* 55 1027 1936]。干燥试剂用 K_2CO_3 和 CaSO_4 , 接着过滤, 蒸馏(在室温下用铝汞齐作干燥剂, 对烯来说有些发生分解, 在蒸馏之前要除去铝汞齐)。如果醇需要无水, 则类似于在乙醇里面描述的那样, 蒸馏出的物质用适当的碱性邻苯二甲酸酯或丁二酸酯回流。

正己烷 [110-54-3] *M* 86.2, *b* 68.7°C, *d* 0.660, *n* 1.37486, n_D^{25} 1.37226。纯化方法类似于正庚烷。不同的是用氯磺酸或 35% 的发烟硫酸代替浓硫酸洗涤这个烷烃, 最后用氢化钠干燥, 蒸馏。不饱和化合物可以通过用硝酸(58% H_2SO_4 、25% 浓 HNO_3 、17% 水, 或 50% HNO_3 、50% H_2SO_4) 振荡正己烷来除去, 接着用浓硫酸洗涤, 水洗, 干燥, 在钠或丁基锂下蒸馏。其也可以在氮气中钠存在下加四甘醇二甲醚溶解的二苯甲酮进行蒸馏来纯化。其还可以过硅胶柱, 再蒸馏来纯化 [Kajii et al. *J Phys Chem* 91 2791 1987]。其是易燃的液体, 可能麻醉神经。快速纯化: 蒸馏, 除去前馏分, 在 4A 分子筛下保存。

正己烷 (Skellysolve B), *b* 为 60~68°C。

正己酰胺 [628-02-4] *M* 115.2, *m* 100°C。用热水结晶。

正亮氨酸 (α -氨基正己酸) [$R(+)$ -327-56-0; $S(-)$ -327-57-1] M 117.2, m 301°C [α]_D²⁰ (+) 和 (-) 28° (c 5, 5mol/L 盐酸); [RS:616-06-8] m 297~300°C (-280°C 部分升华), pK_1 2.39, pK_2 9.76 (对于 RS)。本品用水结晶。

正氯丙烷 [540-54-5] C_3H_7Cl , M 78.5, b 46.6°C, d 0.890, n 1.3880。本品用硫酸镁干燥后分馏纯化。更普遍的纯化方法是用硫酸萃取, 方法同正溴丙烷的相同。Chien and Willard [*J Am Chem Soc* 75 6160 1953] 三次将含有 5% 臭氧的氧气流通过正氯丁烷至出口气使碘化淀粉变色。用碳酸氢钠水溶液洗涤以水解掉臭氧氧化物及洗掉有机酸, 氯化物用硫酸镁干燥后再分馏。

(正)氯戊烷 [543-59-9] M 106.6, b 107.8°C, d 0.882, n 1.41177。同仲戊基氯。

正壬烷 [111-84-2] M 126.3, b 150.8°C, d 0.719, n 1.40542, n_D^{25} 1.40311。将该物质分馏之后用浓硫酸连续搅拌 12h, 直到在酸层面内观察不到进一步的显色。然后水洗, 用硫酸镁干燥并分馏。另一种可以选择的方法是通过与 2-乙氧基乙醇共沸蒸馏提纯, 随后用水洗去乙醇, 干燥并蒸馏 [Forziati et al. *J Res Nat Bur Stand* 36 129 1946]。

正十八醇 [112-92-5] M 270.5, m 61°C, b 153~154°C/0.3mmHg。从甲醇或干乙醚和苯中结晶之后减压分馏。产物通过柱色谱法提纯。用区域熔化的方法除去十六烷基醇。

正十八烷 [593-45-3] M 254.5, m 28.1°C, b 173.5°C/10mmHg, 316.1°C/760mmHg, d_4^{20} 0.7768, n 1.4390。本品用丙酮结晶并在减压下用钠蒸馏。

正十二烷 [112-40-3] M 170.3, b 97.5~99.5°C/5mmHg, 216°C/760mmHg, d 0.748, n 1.42156。通过 Linde 13X 分子筛柱。用钠保存, 并与钠蒸馏。通过活性硅胶柱, 可用乙醚于 -60°C 结晶。通过硅胶柱仍未被除去的不饱和干燥物质可于 45lb/in² (3.06760mmHg) 催化加氢 (Pt₂O) 除去, 然后减压分馏 [Zook and Goldey *J Am Chem Soc* 75 3975 1953]。亦可由熔融分离结晶纯化。

正烷基氯化铵 ($n=2,4,6$) 用乙醇或 EtOH/Et₂O 混合溶液重结晶 [Hashimoto and Thomas *J Am Chem Soc* 107 4655 1985; Chu and Thomas *J Am Chem Soc* 108 6270 1986]。

正烷基三甲基溴化铵 ($n=10,12,16$) 用 EtOH/Et₂O 混合溶液重结晶 [Hashimoto and Thomas *J Am Chem Soc* 107 4655 1985]。

(正)戊胺 (1-氨基戊烷) [110-58-7] M 87.2, b 105°C, d 0.752, pK^{25} 10.63。加入 NaOH 粒持续振摇干燥, 蒸馏。

正戊醇 (1-戊醇) [71-41-0] M 88.2, b 138.1°C, d_4^{15} 0.818, n 1.4100。用无水 K₂CO₃ 或 CaSO₄ 干燥, 过滤、分馏。也可加入 1%~2% 的 Na 加热回流 15h 以除去水和氯化物。近乎干燥的醇中痕量水的去除: 在 2%~3% 酞酸戊酯或琥珀酸戊酯存在下与少量 Na 回流, 再蒸馏 (见 *Ethanol* 条目)。

少量戊醇可通过与对羟基苯甲酸酯化法纯化, 所得酯用 CS₂ 重结晶, 用 KOH 的乙醇溶液皂化, CaSO₄ 干燥, 分馏 [Oliver *Recl Trav Chim Pays-Bas* 55 1027 1936]。

2-(正)戊基吡啶 [2294-76-0] M 149.2, b 63.0°C/2mmHg, n_D^{26} 1.4681, pK^{25} 6.00。用 NaOH 干燥数天, 然后加 CaO 减压蒸馏, 取中馏分重蒸。

4-(正)戊基吡啶 [2961 50 4] M 149.2, b 78.0°C/2.5mmHg, n 1.4908, pK_{ex} 约 6.1。用 NaOH 干燥数天, 然后加 CaO 减压蒸馏, 取中馏分重蒸。

正戊醛 [110-62-3] M 86.1, b 103°C, d 0.811, n_D^{25} 1.40233。本品用亚硫酸氢盐的衍生物来纯化 [Birrell and Trotman Dickinson *J Chem Soc* 2059 1960]。

正戊酸 [109-52-4] M 102.1, b 95°C/22mmHg, 186.4°C/atm, d 0.938, n 1.4080, pK_a^{25} 4.81。本品用 Vigreux 柱蒸馏来除水,直到沸点达到 183°C,加入一些 $KMnO_4$ 回流,然后继续蒸馏 [Andrews and Keefer *J Am Chem Soc* 83 3708 1961]。

正戊烷 [109-66-0] C_5H_{12} , M 72.2, b 36.1°C, d 0.626, n (n_D^{25}) 1.35472。将本品在浓硫酸里连续搅拌 12h,直至没有颜色,再在含 0.5mol/L 高锰酸钾的 3mol/L 硫酸中搅拌 12h,接着用水及碳酸氢钠水溶液洗涤,用无水硫酸镁或硫酸钠干燥,再用五氧化二磷干燥后用填有玻璃单环填充物的柱子进行分馏纯化。也可通过硅胶柱子,再蒸馏后储存在氢化钠中的方法来纯化。还可将与其与甲醇混合后蒸馏,所得的共混物用水洗涤以除去甲醇,干燥,蒸馏的方法对其进行纯化。对于所含的羰基不纯物的除去参见正庚烷的纯化方法。还可以在铜盘上用冷空气将其部分凝固 (40%),再用浓硫酸洗涤分馏纯化本品。

正戊烷 (Skellysolve A), b 为 28~30°C。

正戊酰胺 [626-97-1] M 101.1, m 115~116°C。本品用乙醇结晶。

正缬氨酸 (R - α -氨基正戊酸) [R (+)-2031-12-9; S (-)-6600-40-4] M 117.2, m 305°C (dec), $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 25° (c 10, 5mol/L 盐酸), pK_1^{25} 2.36, pK_2^{25} 9.87 (9.72)。本品用乙醇水溶液或水结晶。

正辛基醇 [111-87-5] M 130.2, b 98°C/19mmHg, 195.3°C/760mmHg, d 0.828, n 1.43018。将该物质减压分馏。用钠干燥,再分馏或用硼酸酐回流,然后蒸馏 (沸点 195~205°C/5mmHg)。蒸馏物用氢氧化钠中和并再分馏。还可以通过用 Raney 镍蒸馏并通过 GLC 来提纯。

正辛烷 [111-65-9] M 114.2, b 126.5°C, d_4^{20} 0.704, n 1.39743, n_D^{25} 1.39505。本品用浓硫酸或氯磺酸重复萃取之后水洗、干燥最后蒸馏。还可以分别通过与乙醇共沸蒸馏,水洗除去乙醇,干燥和蒸馏来提纯。更详细的内容见正庚烷的提纯。还可以用区域熔化来提纯。

正辛溴 [111-83-1] M 193.1, b 201.5°C, d_4^{20} 1.118, n_D^{25} 1.4503。本品用硫酸振荡搅拌,水洗,用碳酸钾干燥最后分馏。

正溴丙烷 [106-94-5] C_3H_7Br , M 123.0, b 71.0°C, d 1.354, n_D^{15} 1.43695, n_D^{20} 1.43123。本品可能含的杂质有正丙醇及异溴丙烷。其最简单的纯化方法是用硫酸镁或氯化钙干燥 (先用碳酸氢钠水溶液洗掉溴化物,后用水洗),接着在避光条件下分馏。Chien and Willard [*J Am Chem Soc* 79 4872 1957] 用含有 5% 臭氧的氧气流通过正溴丙烷鼓泡,大约 1h。接着用 3% 的过氧化氢溶液摇动,用碳酸钠溶液中和,用蒸馏水洗后干燥。然后在 95% 的硫酸中剧烈地搅拌,直到在 12h 内酸不再出现颜色。溴丙烷分离,中和,水洗,用硫酸镁干燥,分馏。主馏分避光保存。Schuler and McCauley [*J Am Chem Soc* 79 821 1957] 用溴代替臭氧加入其中,并储存四周,然后用亚硫酸氢钠水溶液萃取,再用硫酸处理。蒸馏。进一步纯化用气相制备色谱来进行,柱中填充物为载有 30% SE-30 (普通导电乙基硅橡胶) 的 42/60 红色硅藻土磷,柱温 150°C,压力 40psi,载气氮 [Chu *J Phys Chem* 41 226 1964]。

正溴庚烷 [629-04-9] M 179.1, b 70.6°C/19mmHg, 180°C/760mmHg, d 1.140, n 1.45。本品用浓硫酸振荡,水洗, K_2CO_3 干燥,精馏。

正溴己烷 [111-25-1] M 165.1, b 87~88°C/90mmHg, 155°C/743mmHg, d 1.176, n 1.448。本品用硫酸振荡,水洗, K_2CO_3 干燥,精馏。

(正)溴戊烷 (正戊基溴) [110-53-2] M 151.1, b 129.7°C, d 1.218, n 1.445。依次用浓硫酸、水、10% Na_2CO_3 溶液和水洗, CaCl_2 或 K_2CO_3 干燥, 用前分馏。

中康酸 (甲基富马酸; 反式甲基丁烯二酸; 甲基延胡索酸) [498-24-8] M 130.1, m 204~205°C, pK^{18} 4.82。本品用水或乙醇结晶 [Katakis et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 1491 1986]。

中性红 (2-氨基-8-甲氨基-3-夹二氮蒽盐酸; 基本红 5, C150040) [553-24-2] M 288.8, m 290°C (dec), pK^{25} 6.5。本品用苯/甲醇 (1:1) 结晶。中性红在 pH 值为 6.8 的溶液中呈红色, 在 pH=8.0 的溶液中呈黄色。

R -(一)-仲丁胺 [13250-12-9] M 73.1, b 61~63°C/760mmHg, 62.5°C/760mmHg, d_4^{20} 0.731, n_D^{20} 1.393, $[\alpha]_D^{20} +7.5^\circ$ (纯), pK 10.56。用固体 NaOH 干燥过夜, 用短的螺旋柱分馏。其 L -酒石酸氢盐 m 139~140°C (用水结晶), 一水合物 m 96°C, $[\alpha]_D^{25} +18.1^\circ$ (c 11, H_2O); 盐酸盐 m 152°C, $[\alpha]_D^{25} -1.1^\circ$ (c 13, H_2O)。苯甲酰衍生物用 EtOH 结晶得针状晶体, m 97°C, $[\alpha]_D^{25} -34.9^\circ$ (c 11, H_2O) [*J Chem Soc* 921 1956; *Acta Chem Scand* 11 898 1957]。

(士)-仲丁醇 [15892-23-6] M 74.1, b 99.4°C, d 0.808。纯化方法同正丁醇。包括用 K_2CO_3 或 CaSO_4 干燥, 然后过滤、分馏、与 CaO 回流, 蒸馏, 再与 Mg 回流, 重蒸; 与 CaH_2 回流、再与 CaH_2 蒸馏。碳化钙也可作为干燥剂。与邻苯二甲酸仲丁酯或琥珀酸仲丁酯回流可获得无水的醇 (方法见 *Ethanol* 条目)。少量醇可通过转化为邻苯二甲酸酯, 再重结晶纯化 [Hargreaves *J Chem Soc* 3679 1956]。其旋光异构体的纯化见 Timmermans and Martin [*J Chem Phys* 25 411 1928]。

8-仲丁基环戊并四唑 [25717-83-3] M 194.3, m 70°C。用石油醚结晶, P_2O_5 真空干燥 2 天。

仲戊基氯 (1-氯-2-甲基丁烷) [616-13-7] M 106.6, b 96~97°C。纯化: 与 95% 硫酸剧烈搅拌洗涤, 酸层变得有色后换新 H_2SO_4 , 继续洗涤, 直至搅拌 12h 后酸层仍保持无色, 然后依次用饱和 Na_2CO_3 溶液、蒸馏水洗, 无水 MgSO_4 干燥, 过滤、用 10in 维氏柱蒸馏, 或者将含 5% 臭氧的氧气通入戊基氯中 3 次, 直至出气使碘淀粉试纸变色, 将液体用 NaHCO_3 溶液洗以水解臭氧化物和除去有机酸, 然后干燥和分馏 [Chien and Willard *J Am Chem Soc* 75 6160 1953]。

仲乙醛 (三聚乙醛; 2,4,6-三甲基-1,3,5-三噁烷) [123-63-7] $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, M 132.2, m 12.5°C, 124°C, d 0.995, n 1.407。本品用水洗后分馏纯化。

α -猪脱氧胆酸 (3,6-二羟基胆烷酸) [83-49-8] M 392.6, m 196~197°C, $[\alpha]_{546}^{20} +8^\circ$ (c 2, EtOH), pK_{Est} 约 4.9。本品用乙酸乙酯结晶。

紫萘 A 萘酮 ([9,1,2-cde] 苯并[rsf] 五苯) [188-87-4] M 426.5, m 506°C [Clar *Chem Ber* 76 458 1943]。

紫萘 (萘烯紫; 二苯并萘; 5,10-二氢紫萘 A) [81-31-2] M 428.5。本品在 450°C/25mmHg、 CO_2 气氛下的马弗炉里面的 Cu 上进行升华而纯化 [Scholl and Meyer *Chem Ber* 67 1229 1934]。

紫胶桐酸 (油桐酸; RS-赤式-9,10,16-三羟基棕榈酸) [533-87-9] M 304.4, m 100~101°C。用乙醇溶液结晶。其酞肼用乙醇结晶, m 139~140°C。

紫精 (4,4'-联吡啶二盐酸盐) [27926-72-3] M 229.1, $m >300^\circ\text{C}$ 。本品通过向其甲醇浓溶液里加过量丙酮沉淀出来而得到纯化, 再用甲醇重结晶几次, 在 70°C 真空下干燥 24h [Prasad et al. *J Am Chem Soc* 108 5135 1986], 或者用甲醇/异丙醇重结晶三次 [Stramel and Thomas *J Chem Soc, Faraday Trans* 82 799 1986]。

α -紫罗兰酮 [127-41-3] M 192.3, b 131°C/13mmHg, d 0.931, n 1.520, $[\alpha]_D^{25} +347^\circ$ (纯的)。本品在旋转的分馏柱上纯化。

β -紫罗兰酮 [79-77-6] M 192.3, b 150~151°C/24mmHg, d 0.945, n 1.5211, ϵ_{296nm} 10700。在 85g β -紫罗兰酮乙醇溶液 (如有 β -紫罗兰酮沉淀出来, 要多加乙醇使其溶解) 中, 加 50g 氨基脲盐酸盐和 44g 溶于 150mL 水的乙酸钾溶液, 使其转化为缩氨基脲 (m 149°C)。把溶液在冰浴中冷却, 使缩氨基脲结晶, 用乙醇或 75% 甲醇重结晶至恒定熔点 (148~149°C)。取 5g 缩氨基脲, 在室温下加 20mL 石油醚和 48mL 1mol/L 硫酸, 搅动几天, 然后用水和稀碳酸氢钠溶液洗涤醚层, 干燥。将溶剂蒸发后, β -紫罗兰酮在真空条件下蒸馏 (常用的水蒸气蒸馏法不能提高 β -紫罗兰酮缩氨基脲的纯度) [Young et al. *J Am Chem Soc* 66 855 1944]。

紫脲酸铵 [3051-09-0] M 284.2, $m >300^\circ\text{C}$, λ_{max} 520nm (ϵ 12000), pK_2 9.2, pK_3 10.9。本品可能被大量的 2-氨基巴比土酸、双四氧嘧啶等物质而污染。这样就很难提纯。最好是通过纯的双四氧嘧啶来合成该物质 [Davidson *J Am Chem Soc* 58 1821 1936]。从水中结晶。

紫檀素 (6aR-顺-6a,12a-二氢-3-甲氧基-6H-[1,3]二氧连[5,6]苯并呋喃[3,2c][1]-苯并吡喃) [524-97-0] M 298.3, m 165°C, $[\alpha]_D^{20} -215^\circ$ (c 0.5, 氯仿)。本品用乙醇或石油醚结晶。

棕榈酸酐 (十六酸酐) [623-65-4] $C_{32}H_{62}O_5$, M 494.9, m 63~64°C, 64°C, d (d^{68}) 0.838, n (n^{68}) 1.436。本品对潮气很敏感, 在水中会发生水解反应。将本品在乙酸酐里回流 1h 后, 蒸走乙酸酐及乙酸残留物, 剩余物在高真空进行干燥后再用石油醚低温下进行结晶操作可得到纯品酐。

棕榈酸视黄酯 [79-81-2] $C_{36}H_{60}O_2$, M 524.9, m 28~29°C, $\epsilon_{325nm}^{1\%}$ (均为反式) 1000 (325nm, 醇中)。通过用水失活过的氧化铝柱色谱以含有很少量丙酮的己烷作淋洗剂将本品与视黄醇分开。也可用硅胶板薄层色谱以石油醚-异丙醚-乙酸-水 (180:20:2:5) 或石油醚-乙腈-乙酸-水 (190:10:1:15) 作淋洗剂将本品与视黄醇分开。再在低温条件下从丙烷中重结晶。

S-组氨酸 [71-00-1] M 155.2, m 287°C (dec), $[\alpha]_D^{25} -39.7^\circ$ (c 1, H_2O), $+13.0^\circ$ (6M HCl), pK_1^{25} 1.96, pK_2^{25} 6.12, pK_3^{25} 9.17。本品中可能的杂质是精氨酸。用 Dowex 50-H⁺ 离子交换树脂吸附, 用 1.5mol/L HCl 洗涤 (除去其他的氨基酸), 接着用 4mol/L HCl 洗脱, 得其二盐酸盐。组氨酸还可以通过其二盐酸盐来纯化, 将其溶解到水中, 调节 pH 值到 7.0, 通过加乙醇, 其游离的两性的碱结晶出来。25°C 下水中溶解度是 4.2%。

S-组氨酸二盐酸盐 [1007-42-7] M 242.1, m 245°C, $[\alpha]_D^{20} +47.5^\circ$ (c 2, H_2O)。本品用水或乙醇水溶液结晶, 用丙酮洗涤, 再乙醚洗。加温下将 3,4-二氯苯磺酸 (1.5g/10mL) 溶解在组氨酸的水溶液中, 将其转化成 3-(3,4-二氯苯磺酸) 组氨酸盐, 之后冰浴下冷却, 所得晶体 (m 280°C 分解) 用 5% 的 3,4-二氯苯磺酸的水溶液重结晶, 接着真空中 $CaCl_2$ 干燥, 用乙醚洗涤除去多余的反应物, 组氨酸二盐酸盐可以通过 Dowex-1 (Cl⁻ 形态) 离子交换柱来重新获得。固体通过蒸汽浴或更好在真空中蒸发除去溶液中的溶剂来获得 [Greenstein and Winitz, *The Amino Acids Vol 3p*, 1976 1961]。

S-组氨酸一盐酸盐 [5934-29-2(H_2O); 7048-02-4] M 209.6, m 80°C (一水化物), 254°C (dec, 无水化物), $[\alpha]_D^{25} +13.0^\circ$ (6mol/L HCl)。本品用乙醇水溶液结晶。

组胺 [51-45-6] M 111.2, m 86°C (密封管), b 167°C/0.8mmHg, 209°C/18mmHg, pK_1^{25} 6.02, pK_2^{25} 9.70。本品用 * 苯或氯仿结晶。

组胺二盐酸盐 [56-92-8] M 184.1, m 249~252°C (244~245°C)。本品用乙醇溶液结晶。

(左旋)苯丙氨酸氮芥(美法仑) [148-82-3] M 305.2, m 182~183°C (dec), 183~185°C, $[\alpha]_D^{25} +7.5^\circ$ (c 1.33, 1.0mol/L HCl), $[\alpha]_D^{20} -28^\circ$ (c 0.8, MeOH), pK_{Ext} 约 6.4。本品用甲醇重结晶来纯化, 其在含一滴 6mol/L 盐酸的 95% 的乙醇中的溶解度是 5%。其可以溶于乙醇和丙二醇, 但在水中几乎不溶解。其外消旋体 m 180~181°C 和 R 异构体用甲醇结晶, m 181.5~182°C 和 $[\alpha]_D^{25} -7.5^\circ$ (c 1.26, 1.0mol/L HCl) [Bergel and Stock *J Chem Soc* 2409 1954]。

第5章 无机化合物与金属有机化学品的纯化

(包括 B、Bi、P、Se、Si 和 氧(基) 的有机化合物及有机酸的金属盐类)

无机物最普通的提纯方法就是重结晶，通常用水重结晶。但是要小心，特别是除碱金属和碱土金属以外的阳离子盐或弱酸盐的水解，应使其降低到最小。例如，在稀乙酸存在下进行重结晶可以达到上述目的。尽管如此，但仍然有很多无机化合物由于在水中溶解度过大或水解而无普遍的提纯方法。而许多无机物在水中的溶解度与温度有很大的关系，这为提纯提供了方便之门，但在其他情况下，通过蒸发部分溶剂而使其重结晶成为可能。

另一方面，有机金属化合物的行为与有机化合物极为相似，例如，可进行再蒸馏及溶解在有机溶剂中。但处理有机金属化合物如胂类，由于潜在的毒性，特别是在挥发时要谨慎小心。为此，一些化合物的厂商应提供安全操作的详细说明。这些说明应精心阅读并严格地加以遵守。每当出现任何疑义应谨记这些物质是致命的，处理时应极度小心。在第4章所述的有关物质处理的注意事项应同样加以遵守(见第1章)。

关于电离作用的信息(pK)见第1章及第4章。为了避免重复，阴离子和/或阳离子物种的文献或预测的pK值通常只报道一次，在多种情况下，会载入游离酸或游离碱的条目，如 Na_2SO_4 在NaOH的条目中将有 Na^+ 的pK值和 H_2SO_4 的条目中将有 SO_4^{2-} 的pK值。而与有机离子配对离子的pK值在本章中没有给出，如苯甲酸钠的情况，读者请参见第4章的数值，例如苯甲酸的数值。

期刊名称缩写规则在化学文摘辅助源索引中已有说明。其他一些缩写的注释见第1章。

4-氨基苯基乙酸汞 [6283-24-5] *M* 371.8, *m* 168°C, 175°C (分解), 180°C (分解)。从热的稀乙酸中重结晶并在空气中干燥 [J Indian Chem Soc 32 613 1955; Justus Liebigs Ann Chem 465 269 1928]。

4-氨基苯甲酸钾 [138-84-1] *M* 175.2。从乙醇中结晶。

4-氨基苯甲酸钠 [555-06-6] *M* 159.1。用水结晶。

氨基磺酸 [5329-14-6] *M* 97.1, *m* 205°C (分解), pK^{25} 0.99 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)。用水在70°C结晶(300mL/25g)，过滤后，稍冷却一些，在冰盐混合物中放置，20min之前丢弃第一次的晶体(约25g)，抽滤晶体，用少量的冰水洗涤，然后用冷乙醇中洗涤两次，最后用乙醚洗涤。空气下干燥1h，然后储存在盛有高氯酸镁的干燥器中。Butler, Smith and Auerieth *Ind Eng Chem (Anal Ed)* 10 690 1938] 对于初级标准的产品的制备见 *Pure Appl Chem* 25 459 1969。

氨基磺酸铵 [7773-06-0] *M* 114.1, *m* 132~135°C, 160°C 分解。在室温下加入 EtOH 并冷却从水中(1mL/g)结晶。

氨基甲酸钙 [543-88-4] *M* 160.1。从乙醇水溶液中结晶。

(4-氨基甲酰苯基亚胂基二硫代)二乙酸 [531-72-6] *M* 345.1, pK_{Est} 约 3.5。从甲醇或者乙醇中结晶。

氨基锂 [7782-89-0] *M* 23.0, *m* 380~400°C, $d^{17.5}$ 1.178。在400°C下加热并使 NH_3 通过两个上下相对坩埚中上边的坩埚(上边的坩埚已钻孔)，使其净化。 LiNH_2 通过上方的坩埚的小孔而滴入下方的坩埚中，所

得的产品在 NH_3 气流中冷却。避免与空气和湿气接触，储存在氮气保护的清洁的玻璃瓶内，并用石蜡密封。少量储存以便一次开瓶全部用尽。如果氨基化锂的颜色变成黄色就毁掉，因为它氧化会爆炸。当加热高于 450°C 时氨基化锂将分解成 Li_2NH ，该化合物在 $750\sim 800^\circ\text{C}$ 下是稳定的 [*Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol. I 463 1963; *Inorg. Synth* 2 135 1953]。

氨基磷酸钠 [3076-34-4] M 119.0。在 10°C 以下溶于水，滴加乙酸至 $\text{pH}=4$ ，以致单钠盐沉淀。沉淀用水和乙醚洗涤，然后空气中烘干。加入 1mol 的 NaOH 至其溶液中得到钠盐，用前将溶液的 pH 值调至 6。

氨基钠 [7782-92-5] M 39.0, m 210°C 。与水反应猛烈，溶于液氨 (20°C 1%)。应该小批量储存在蜡封容器中。该品吸水性很强，也吸收二氧化碳。如果固体褪色成黄色或褐色，则说明已变质。因为其具有爆炸性，如果褪色应该更换。最好销毁的方法就是表面上覆盖一层甲苯，慢慢滴加稀的乙醇搅拌，直到所有的氨气放出（应在通风橱中进行） [*Inorg. Synth* 1 74 1939; *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol. I 465 1963; *Org. Synth. Coll. Vol.* III 778 1955]。

4-氨基水杨酸钠 ($2\text{H}_2\text{O}$) [6018-19-5] M 175.1。加入丙酮，冷却，在水中于室温下结晶 (2mL/g)。

氨脒 [420-04-2] M 42.0, m 43°C , 45°C , 46°C , b $85\sim 87^\circ\text{C}/0.5\text{mmHg}$, $\text{pK}_1^{20} -0.36$ (1.1, 29°C), $\text{pK}_2^{20} 10.27$ 。将约 15g 的该化合物放入索格利特管中，用两份含有 2 滴 1mol/L 乙酸的乙醚 (400mL，用水饱和，用前振荡) 萃取干净 (2~3h)。之所以用两份乙醚是防止氨脒受热时间过长，每一份萃取液于 Na_2SO_4 (30g) 上方干燥，并合并减压蒸发，氨脒可在乙醚的溶液中和痕量的乙酸存在下 0°C 下保存。几次的萃取液可合并一起共同蒸馏。从其乙醚的溶液中蒸发的残留物是一种无色的黏稠状的油状物，它可凝固并且可以从 2 份苯和 1 份乙醚的混合物结晶。在高温下浓缩氨脒的水溶液可引起爆炸性的聚合反应 [*Org. Synth. Coll. Vol.* IV 645 1963; *Inorg. Synth* 3 39 1950; *J. Org. Chem.* 23 613 1958]。吸湿。

氨离子载体 I (无活菌素) [6833-86-7] M 736.9, m $147\sim 148^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$ (c 1.2, CHCl_3)。以无色的针状晶体从 MeOH 中结晶，在高真空、 20°C 条件下干燥，是一种对 NH_4^+ 具有高度选择性的选择载体 [*Helv. Chim. Acta* 38 1445 1955, 45 129 1962, 55 1371 1972, *Acta Cryst.* 27B 1680 1971]。

氨(气) [7664-41-7] M 17.0, $\text{pK}^{25} 9.25$ 。氨中主要杂质是水、油和非冷凝气体。上述绝大多数杂质可以通过将氨流经 -22°C 的冷阱或在 -176°C 下进行真空冷凝而除掉。氨中的水可通过将氨蒸馏进入含有一小块儿钠的管道而除去。也可以将氨通入孔状 BaO 使其干燥或使氨通过用钠浸渍的玻璃纤维（将玻璃纤维浸渍在钠的液氨溶液中，然后蒸馏氨）。将氨通过钾的液氨溶液而除掉氧。

氨水(水溶液) [7664-41-7] M $17.0 + \text{H}_2\text{O}$, d 0.90 (饱和, 270g/L , 14.3mol/L), $\text{pK}^{25} 9.25$ 。在一冷水浴中将从氨瓶中放出的氨气用蒸馏水吸至饱和，则制得不含金属杂质的氨水。另外可在保干器中放一盘浓氨水和一盘纯水，使其等温蒸馏，几天之后得到纯氨水。氨(气态、液态或水溶液)等是刺激性气味，不能大量吸入，这样会导致嗅觉麻醉（暂时和部分永久性麻醉）。

氨(液) [7664-41-7] M 17.0, m -77.0°C , b -33.4°C , n_D 1.325, d 0.597, $d^{-79} 0.817\text{g/mL}$ 。干燥后与钠储存在钢筒中，然后借助液态空气进行蒸馏和冷凝，将非冷凝的气体泵出。为了从筒中得到液氨，将筒倒置（筒底部有阀门，用一金属架固定阀的位置），并将一塑料管从螺塞中引出并通到开启的通风橱的量筒中，打开螺塞使氨溢出。首先，气体和其液体飞溅（但确保塑料管牢固安全）哗哗作响，但很快液体氨就滴进量筒中。由于蒸发的高潜热必将冷却氨，因此液氨一直处于冷却状态而不能激烈沸腾。如果液体氨不含水，应采取必要的措施，即将气态氨通过装有粗粒的 CaO 片的管道加以净化。

八苯基环四硅氨烷 [546-56-5] M 793.2, m $201\sim 202^\circ\text{C}$, $203\sim 204^\circ\text{C}$, b $330\sim 340^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$ 。自 HAc 、 EtOAc 、 C_6H_6 /EtOH 中结晶。该化合物具有两种稳定的多晶型体，这两种多晶型体或二者的混

合物皆在 200~201℃ 下熔融。该化合物的亚稳态多晶体在 187~189℃ 熔融 [J Am Chem Soc 67 2173 1945, 69 488 1947]。

八甲基环四硅氧烷 [556-67-2] *M* 296.6, *m* 17~19℃, 17.58℃, *b* 74℃/20mmHg, 176.4℃/760mmHg, $d_4^{20.3}$ 0.9451, n_D^{30} 1.3968。该化合物固态有两种形式, *m* 16.3℃ 和 17.65℃。在 CaH₂ 上方进行干燥和蒸馏。通过反复的部分冻结和弃掉液相, 使之进一步的分馏更加有效进行。

八甲基三硅氧烷 [107-51-7] *M* 236.5, *m* -80℃, *b* 151.7℃/747mmHg, 153℃/760mmHg。蒸馏 2 次, 取第一次蒸馏的中间馏分再进行蒸馏, 第二次蒸馏的中间馏分备用 [J Am Chem Soc 68 358, 691 1946, J Chem Soc 1908 1953]。

八羰基二钴 [10210-68-1] *M* 341.9, *m* 51℃。在一氧化碳气氛下从正己烷中重结晶出橙色的晶体 [Ojima et al. J Am Chem 109 7714 1987; 还可以参阅 Hileman in Preparative Inorganic Reactions Jolly Ed. Vol 1 101 1987]。

巴比妥酸钠 (5,5-二乙基巴比土酸钠) [144-02-5] *M* 150.1, pK_1^{25} 3.99, pK_2^{25} 12.5 (巴比土酸)。通过加入相同体积的乙醇并冷却到 5℃, 从水中结晶 (3mL/g), 在 P₂O₅ 真空条件下干燥。

白磷 [7723-14-0] *M* 31.0, *m* 590℃, *d* 1.82。在稀硫酸-重铬酸盐 (可能致癌物) 混合物存在下, 熔融并在室温下于暗处放置几天。仍然是液体, 由于不溶起始时出现乳白色, 可氧化性物质逐渐消失。此时的白磷可在暗处进行真空蒸馏 [Holmes Trans Faraday Soc 58 1916 1962]。其他提纯法如用 CS₂ 萃取, 蒸出溶剂或用 6mol/L 硝酸洗涤, 再用水洗涤, 真空下干燥。有毒。

钡 (金属) [7440-39-3] *M* 137.3, *m* 727℃。用二乙醚清洗以除去黏附的石蜡, 然后将其放入充有氩气的手套箱内, 用含有 2% 浓 HCl 的乙醇洗涤, 再用无水乙醇洗涤。在真空中干燥并在氩气下储存 [Addison Coldrey and Halstead J Chem Soc 3868 1962]。在 10mmHg 氩气压下进行二次蒸馏, 使之纯化。

钡离子载体 I [N,N,N',N'-四环己基氧代双(O-苯代乙氧)二乙酰胺] [96476-01-6] *M* 644.9, *m* 156~158℃, 在 Kieselgel 柱上用 CH₂Cl₂-EtOAc (5:1) 洗脱并从 EtOH-Me₂CO 中以无色晶体重结晶加以提纯。该化合物是对 Ba²⁺ 具有高选择性的中性载体并具有较高的亲脂性 [Chem Ber 118 1071 1985]。

* 苯 作为溶剂在过去虽然已广泛和成功地用于某些反应及色谱和物质结晶提纯中, 但现在被认为是最危险的物质, 因此在使用时应极度小心。我们强调的是苯的替代溶剂 (如甲苯、甲苯-石油醚, 或石油醚及其他少数几种溶剂) 应首先加以运用。然而不得不使用苯时, 所有的操作必须在通风良好的通风橱内进行, 并且要小心以防吸入体内或弄到皮肤和眼睛里。在教科书中每当提及苯时要用星号如 * 苯或 * 苯标注以提醒使用者采取特殊的注意。有机燃料并不复杂, 它们或许是金属的盐类, 在第 4 章中已有论述 (用 CAS 登录号查找)。市场上可买到的高分子负载的试剂用在相应试剂项下的 § 加以指出。

2-苯胺-5,7-二磺酸钠 [79004-97-0] *M* 235.4。用水结晶 (碳) 蒸气炉烘干。

苯并红紫 4B {3,3'-[(3,3'-二甲基[1,1'-二苯基]-4,4'-二基)双(偶氮)]双[4-氨基-1-萘磺酸]二钠盐; 正红 2} [992-59-6] *M* 724.7, λ_{max} 500nm, Cl 23500, $pK < 0$, 从水中结晶。它是生物印染剂, pH=1.2 时呈紫色, pH 4.0 时呈红色, 并用来探测 Al、Mg、Hg、Au、U。

苯并三唑-1-三(二甲基氨基)磷鎓六氟磷酸盐 (BOP 试剂) [56602-33-6] *M* 442.29, *m* >130℃ (分解)。溶于 CH₂Cl₂, MgSO₄ 中干燥, 过滤, 在真空中浓缩, 加入无水 Et₂O 并滤出第一批。将 CH₂Cl₂ 加入滤出液再

浓缩得到第二批,将固体用无水乙醇洗涤并真空干燥。还可以从无水 $\text{Me}_2\text{CO}/\text{Et}_2\text{O}$ 结晶并用 NMR 检查其纯度。在阴暗处保存 [Castro et al. *Synthesis* 751 1976]。

苯橙 [4-(4-苯氨基苯偶氮)苯磺酸钾盐] [589 02-6] M 405.5, $\text{p}K_{\text{Est}(1)} < 0$, $\text{p}K_{\text{Est}(2)}$ 约 3.8, 自水中结晶。

4-苯酚磺酸钾 (4-对羟基苯磺酸钾盐) [30145-40-5] M 212.3。在 90°C 用蒸馏水结晶几次,用活性炭处理后,冷却到 10°C 左右,在 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 烘干。

苯酚钠 [139 02 6] M 116.1, m $61\sim 64^\circ\text{C}$ 。用乙醚洗涤,然后真空加热到 200°C 除去游离的酚。

苯磺酸钠 [515-42-4] M 150.1, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 0.70 (2.55) (PhSO_3H_2)。用乙醇或者 $70\%\sim 100\%$ 甲醇结晶。在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 真空条件下烘干。

苯基次膦酸 [苯次膦酸, $\text{PhPH}(\text{O})(\text{OH})$] [1779-48-2] M 142.1, m $70\sim 71^\circ\text{C}$, $83\sim 85^\circ\text{C}$, 86°C , $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 1.75。自水中结晶 (25°C 溶解度 7.7%)。将该固体置于烧瓶中,以无水乙醚加封,静置一天并间歇式加以振荡。倾出乙醚后重复上述过程。过滤后,过量的乙醚真空蒸出 [Justus Liebigs *Ann Chem* 181 265 1876; *Anal Chem* 29 109 1957; NMR: *J Am Chem Soc* 78 5715 1956]。

苯基二甲基氯硅烷 (DMPSCl , 氯代二甲基苯基硅烷) [768-33-2] M 170.7, b $79^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$, $85\sim 87^\circ\text{C}/32\text{mmHg}$, $196^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d 1.017, n 1.509。通过一个 $1.5\times 18\text{in}$ 并用不锈钢环填充的分馏柱或一自旋带柱分馏 [J *Am Chem Soc* 74 386 1952; 70 1115 1948; *J Chem Soc* 494 1953]。用于标准检验 MeLi 或 MeMgBr , 反应生成 Me_3PhSi , 该化合物由 GC 确定 [Maiennthal et al. *J Am Chem Soc* 76 6392 1954; House and Respass *J Organomet Chem* 4 95 1965]。有毒且对潮气敏感。

苯基二氯化膦 (p,p -二氯苯基氯化膦) [824-72-6] M 195.0, b $83\sim 84^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$, $135\sim 136^\circ\text{C}/23\text{mmHg}$, d_4^{30} 1.977, n_D^{30} 1.5578。用一自旋带柱分步蒸馏 [J *Am Chem Soc* 76 1045 1954; NMR: *J Am Chem Soc* 78 3557, 5715 1956; IR: *Anal Chem* 23 853 1951]。

苯基二氯化亚膦 (p,p -二氯苯基膦) [644-97-3] M 179.0, b $68\sim 70^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$, $224\sim 226^\circ\text{C}/\text{atm}$, d_4^{30} 1.9317, n_D^{30} 1.5962。通过一个用玻璃环填充的 20cm 的分馏柱 (最好用自旋带柱), 分馏真空蒸馏 [J *Am Chem Soc* 73 755 1951; NMR: *J Am Chem Soc* 78 3557 1956; IR: *Anal Chem* 23 853 1951]。可形成 Ni 络合物: $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{P})_4$ (m 91.92°C , 来自水) [J *Am Chem Soc* 79 3681 1957], 以及和羰基钼形成黄色络合物: $\text{Mo}(\text{CO})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{P})_3$ (m $106\sim 110^\circ\text{C}$ 分解) [J *Chem Soc* 2323 1959]。

苯基磷酸二钠 ($2\text{H}_2\text{O}$) [3275-54-7] M 254.1, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 1.46, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 6.29 [$\text{PhPO}(\text{OH})_2$]。溶于最小量的甲醇中,滤掉无机磷酸盐的少量不溶残留物,然后加入等体积的乙醚使其沉淀。用乙醚洗涤其沉淀并干燥 [Tsuboi *Biochim Biophys Acta* 8 173 1952]。

苯基磷酰基二氯 [770-12-7] M 211.0, m -1°C , b $103\sim 104^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$, $110\sim 111^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$, $130\sim 134^\circ\text{C}/21\text{mmHg}$, $241\sim 243^\circ\text{C}/\text{atm}$, d_4^{30} 1.4160, n_D^{30} 1.5216。尽可能在真空度好的条件下使用有效的分馏柱或自旋带柱分步蒸馏。如果 IR 值不是特别好,则应重蒸馏 [IR: *J Chem Soc* 475 481 1952; *J Am Chem Soc* 60 750 1938, 80 727 1958]。蒸气有害。

苯基膦酸 [1571-33-1] M 158.1, m $164.5\sim 166^\circ\text{C}$, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 7.43(7.07)。浓缩该酸的水溶液至一小体积,开始结晶,这样从水中得到最好的重结晶晶体。用冰冷的水洗涤晶体后,在干燥器内于硫酸的上方真空干燥 [J *Am Chem Soc* 78 1045 1954]。在水中的 $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 值是 7.07, 在 50% 乙醇中 $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 为 8.26 [J *Am Chem Soc* 75 2209 1953] [IR: *Anal Chem* 23 853 1951]。

苯基膦酸二(对叔丁基苯)酯 [115-87-7] M 438.5, b 281°C/5mmHg, n_D^{25} 1.5412。与上述 2-联苯基二苯基膦酸酯的净化方法相同。

苯基膦酸二(2-氯苯)酯 [597-80-8] M 395, b 254°C/4mmHg, n_D^{25} 1.5767。与上述 2-联苯基二苯基膦酸酯的净化方法相同。

苯基膦酸二异辛酯 [49637-59-4] M 378.5, n_D^{25} 1.4780。真空蒸馏, 通过一氧化铝柱渗滤, 再滤经一维持 150°C 的填充柱, 并借助于减压下的逆流氮气除去残留量的挥发性的物质 [Dobry and Keller *J Phys Chem* 61 1448 1957]。

苯基硫代三甲基硅烷 (三甲基苯基硫代硅烷) [4551-15-9] M 182.4, b 95~99°C/12mmHg, d_4^{20} 0.97。净化见苯基三甲基甲硅烷基甲基硫的净化。

苯基氯化偶膦 (二苯基磷酸基氯化物) [2524-64-3] M 368.6, b 141°C/1mmHg, 194°C/13mmHg, 314~316°C/272mmHg, d_4^{20} 1.2960, n_D^{25} 1.5490。在真空度好的环境中分步蒸馏, 最好使用自旋带柱 [J Am Chem Soc 81 3023 1959; IR: J Chem Soc 475 481 1952]。

苯基氯化硒 [5707-04-0] M 191.5, m 59~60°C, 64~65°C, b 92°C/5mmHg, 120°C/20mmHg。真空蒸馏, 从己烷中以橙色的针状晶体结晶出来 [Foster *J Am Chem Soc* 55 822 1933, Foster et al. *Recl Trav Chim Pays-Bas* 53 405, 408 1934; Behaghel and Seibert *Chem Ber* 66 714 1933]。极毒。

苯基硼酸 (苯硼酸) [98-80-6] M 121.9, m 约 43°C, 215~216°C (无水), 217~220°C, pK_a^{25} 8.83。自水中结晶, 但在干燥的空气中放置时, 可自发转化成苯硼酸酐或苯基硼氧化物。可能的杂质是二苯基硼酸, 可用石油醚洗掉。在 110°C/760mmHg 条件下于炉内加热 1h 可转化成酐 m 214~216°C, 0°C 时在水中的溶解度是 1.1%, 25°C 时为 2.5%, 在乙醇中溶解度为 100g/L [Gilman and Moore *J Am Chem Soc* 80 3609 1958]。如果只需酸而不需酐, 从水中重结晶的酸在用水饱和的空气中干燥。该酸酐自水中结晶而转化成酸。如果在室温下放置于相对湿度为 30%~40% 的空气中, 该酸逐渐脱水变成酐。熔点通常是其酸酐的熔点, 因为在熔融之前酸已脱水 [Washburn et al. *Org Synth Coll Vol IV* 68 1963]。

苯基氢氧化汞 [100-57-2] M 294.7, m 195~203°C。自稀 NaOH 水溶液中结晶。

苯基三甲基硅烷 (三甲基苯基硅烷) [768-32-1] M 150.3, b 67.3°C/20mmHg, 98~99°C/80mmHg, 170.6°C/738mmHg, d_4^{25} 0.8646。参见三甲基苯基硅烷的净化方法。

苯基三甲基甲硅烷基甲基硫 [(苯基硫代甲基)三甲基硅烷] [17873-08-4] M 196.4, b 48°C/0.04mmHg, 113~115°C/12mmHg, d_4^{20} 0.9671, n_D^{20} 1.5380。如果感到纯度可疑, 则加入水, 用 10% 的 NaOH 水溶液洗涤, 再用水洗涤, 干燥 (用无水 $CaCl_2$) 再用填充玻璃环的 2ft 分馏柱分步蒸馏 [J Am Chem Soc 76 3713 1954]。

苯基三甲氧基硅烷 (三甲氧基甲硅烷基苯) [2996-92-1] M 198.3, b 103°C/20mmHg, 130.5~131°C/45mmHg, d_4^{25} 1.022, n_D^{25} 1.4698。通过一个有效的分馏柱分馏, 但请注意该化合物于甲醇形成共沸混合物, 被视为杂质 [J Am Chem Soc 75 2712 1953; J Gen Chem USSR (Engl Transl) 25 1079 1955]。

苯基膦酸 (苯膦酸) [98-05-5] M 202.2, m 155~158°C (分解), pK_a^{25} 3.65, pK_a^{25} 8.77。在 90~100°C 下从水中 (3mL/g) 结晶。

苯基硝酸汞 [8003-05-2] M 634.4, m 178~188°C。自水中结晶。

苯基溴化硒 [34837-55-3] *M* 236.0, *m* 58~62°C, 60°C, 62°C, *b* 107~108°C/15mmHg, 134°C/35mmHg。真空中蒸馏, 从石油醚、氯仿(无 EtOH) 或 Et₂O (冷却混合物) 以暗红色或橙色晶体重结晶出来, 在 25°C/0.001mmHg 升华 [Behaghel et al. *Chem Ber* 65 815 1932; Pitteloud and Petzilka *Helv Chim Acta* 62 1319 1979], 极毒。

苯基亚磷酸 [PhP(OH)₂] [121-70-0] *M* 141.1, *m* 71°C, *pK_{Est}* < 0, *pK₁₇* 21。自热水中结晶。

苯基亚硒酸 [6996 92 5] *M* 189.1, *m* 122~124°C, *pK₂₅* 4.70。将 10% 过量的 15mol/L NH₃ 加到该固体酸中至全部溶解, 过滤, 用活性炭 (2×, Norite) 脱色, 慢慢加入 6mol/L HCl 使之酸化, 过滤出固体用水洗涤。将该酸溶到最小体积的 MeOH 中后, 将其滴加到沸水中至烟雾消失为止, 此刻加入 25% 的沸水, 趁热过滤 (必要时脱色), 摩擦并快速冷却到 0°C, 30min 后过滤出固体, 再如上述重结晶, 但要慢慢冷却。将无色针状的晶体滤出, 在测量熔点之前在真空保干箱内干燥 [Moculough and Gould *J Am Chem Soc* 71 674 1949]。

苯基亚硒酸酐 [17697-12-0] *M* 360.1, *m* 124~126°C, 164~165°C, 170~173°C。当此酐从 * 苯中结晶时, 其熔点为 124~126°C, 但当以 140°C/h 真空加热或以 90°C/2h 加热时, 其熔点为 164~165°C, 而当从苯中结晶而生成的固体其熔点为 124~126°C。两种方法都降低了 PhSeO₂H 的熔点。如果将高熔点的此酐溶于苯, 并用高熔点的此酐接种, 就会结晶出高熔点的此酐。此酐极易吸收水形成酸 (PhSeO₂H, *m* 122~124°C)。正由于此原因市售的此酐可含 30% 的该酸酐的酸, 最好的净化方法是将其转化成 HNO₃ 的络合物 (112°C), 在真空中以 120°C/72h 的升温速率加热此酸酐至其红外光谱不显示 OH 谱带 [Ayrrey et al. *J Chem Soc* 2089 1962; Barton et al. *J Chem Soc, Perkin Trans 1* 567 1977]。固体有毒。

苯甲醛-2-磺酸钠 [1008-72-6] *M* 208.2, *m* 加热分解。该化合物用沸腾的 EtOH 萃取生成棱柱状或片状晶体, 过滤, 蒸发至干并从小体积水中重结晶此钠盐。N-苯基脲钠盐从水中重结晶。 *m* 174.5°C [Gnehm and Schüle *Justus Liebigs Ann Chem* 299 363 1898]。

苯甲酸铵 [1863-63-4] *M* 139.2, *m* 198°C, 200°C (分解), *d* 1.26。从乙醇中重结晶。

苯甲酸钙 (3H₂O) [2090-05-3] *M* 336.4。在 90~100°C 的水中 (10mL/g) 结晶。

苯甲酸钾 [582 25 2] *M* 160.2。在 100~0°C 之间从水中 (1mL/g) 结晶。

苯甲酸锂 [553-54-8] *M* 128.1。溶于乙醇 (13mL/g) 后经部分蒸发而结晶纯化。

苯(甲)酸镁(3H₂O) [553-70-8] *M* 320.6, *m* 约 200°C。在 100~0°C 之间自水中 (6mL/g) 结晶。

苯甲酸钠 [532-32-1] *M* 144.1。用乙醇结晶 (12mL/g)。

苯(甲)酸铜 [533-01-7] *M* 305.8。从热水中结晶。

苯铋酸 [535-46-6] *M* 248.9, *m* > 250°C (分解)。从乙酸或 EtOH CHCl₃ 的混合物中经加入水结晶。

苯硒醇 (苯基硒醇; 硒基酚) [645 96 5] *M* 157.1, *b* 57~59°C/8mmHg, 71~72°C/18mmHg, 84~86°C/25mmHg, *d* 1.480, *n* 1.616。将其溶于 NaOH 的水溶液中用浓 HCl 酸化, 用 Et₂O 萃取, 经 CaCl₂ 干燥, 过滤, 在蒸气浴上用克来森烧瓶进行蒸发或用一短柱进行洗脱, 截取中间的馏分立即封入玻璃容器中, 否则无色液体变成黄色。其碱性不溶的材料由二苯基硒 (*b* 167°C/16mmHg) 和二苯基二硒构成, *m* 63°C (从 EtOH), 有毒, 操作时要戴橡胶手套。该化合物有一股恶臭味 [Foster *Org Synth Coll Vol III* 771 1955]。

苯硒酸 [39254-48-3] *M* 205.1, *m* 64°C, *pK₂₅* 4.79。将该化合物溶于水并通过强阳离子交换树脂 (H⁺ 型) 而

提纯。在减压下蒸发并在高真空中干燥，得到无色吸湿的晶体 [Dostal et al. *Z Chem* **6** 153 1966 and IR; *Chem Ber* **104** 2044 1971]。

苯亚磺酸钠 [873-55-2] *M* 164.2, *m* >300°C, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 2.16(2.74; PhSO_2H)。将其溶入无氧的水中（往水中通氮气 2h 而制得），加入无氧 EtOH（制备方法同无氧水一样）并在氮气保护下静置过夜，过滤，用无水乙醇洗涤再用乙醚洗涤，在真空下干燥。该钠盐对于空气的氧化是相对稳定的，但最好是在氮气气氛下储存于黑暗处。还可从 EtOH 中结晶，在 120°C 下真空干燥 4h [Kornblum and Wade *J Org Chem* **52** 5301 1987]。

苯乙酸钠 [114-70-5] *M* 158.1。在蒸气浴上它的水溶液蒸发至结晶，晶体用无水乙醇洗涤，真空条件下 80°C 烘干 [Rose and Heald *Biochem J* **81** 339 1961]。

3-(2-吡啶基)-5,6-二苯基-1,2,4-三吡嗪-*p,p'*-二磺酸单钠盐 [63451-29-6] *M* 510.5。通过用水重结晶或者用少量的水溶解后加入乙醇中沉淀得纯盐。

铋 [7440-69-9] *M* 209.0, *m* 271~273°C。在干燥的氮气中熔融之后流经干派热克羊毛过滤，以除去所存在的铋的氧化物 [Mayer, Yosim and Topol *J Phys Chem* **64** 238 1960]。

铋硫醇[钾盐 (2,5-二巯基-1,3,4-噻唑氮钾盐)] [4628-94-8] *M* 226.4, *m* 275~276°C (分解), pK_{a} 约 4.1, 通常含有二硫化物，从乙醇中结晶，它是测定 Bi、Cu、Pb、Sb 的试剂。

RS-扁桃酸钠 [114-21-6] *M* 174.1。用 95% 的乙醇结晶。

苄青霉素钠 见第 6 章 *N*-苄青霉素钠。

丙醇锆(IV) [23519-77-9] *M* 327.6, *b* 198°C/0.03mmHg, 208°C/0.1mmHg, d_4^{20} 1.06, n_D^{20} 1.454。尽管即使在 150°C/10⁻⁴mmHg 下可能不结晶或者不升华 [J Chem Soc 280 1951], 丙醇盐当适当制备的时候，可以通过高真空蒸馏纯化 [J Chem Soc 2025 1953]。

丙酸钡 (H₂O) [5908-77-0] *M* 301.5, $\text{pK}_{\text{a}}^{24}$ 4.88, (丙酸)，加入 EtOH 并冷却从热水中 (50mL/g) 结晶提纯。

丙酸钙 [4075-81-4] *M* 186.2, *m* 加热分解，在干燥器内从水中 (2mL/g) 经部分蒸发结晶。

丙酸钾 [327-62-8] *M* 112.2。从水中 (30mL/g) 或者 95% 乙醇中结晶。

丙酸钠 [137-40-6] *M* 96.1, *m* 287~289°C。用水重结晶（溶解度为 10%），加热到 100°C 烘干 4h。无水盐在甲醇中的溶解度：15°C 时 13%，68°C 时 13.77%。不溶于苯和丙酮 [J Chem Soc 1341 1934]。

丙酮基丙酮酸钒(Ⅲ) [13476-99-8] *M* 348.3, *m* 181~184°C, 185~190°C, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 2.92, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 3.5 (V^{3+} 水溶液水解)。从乙酰丙酮结晶出褐色片状晶体。可以少量的蒸馏没有分解。在氯仿和苯中溶解，蒸发其氯仿溶液，得到褐色晶体，用冷的乙醇洗涤，在真空条件下干燥，或者在 100°C 下在二氧化碳气中干燥。在湿气条件下容易氧化 [$\text{V}(\text{AcAc})_3$ 到 $\text{V}(\text{AcAc})_2\text{O}$]。[J Chem Soc 103 78 1913. *Inorg Synth* **5** 105 1957; *Anal Chem* **30** 526 1958; UV; *J Am Chem Soc* **80** 5686 1958]。

丙酮基三苯基氯化磷 [1235-21-8] *M* 354.8, *m* 237~238°C, 244~246°C。在 $\text{CHCl}_3 + * \text{C}_6\text{H}_5$ + 石油醚（沸点 60~80°C）的混合溶剂中重结晶，将其溶于 CHCl_3 后倒入无水 Et_2O 中， $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (ϵ) 255 (3600)、262 (3700)、268 (4000)、275 (3100)。其碘盐在水中结晶，*m* 207~209°C [J Org Chem **22** 41 1957] IRRI-TANT 并吸湿。该化合物在 10% 的碳酸钠水溶液中振荡 8h 生成乙酰基亚甲基三苯基磷烷，而后者在 MeOH-H₂O 中重结晶，在 70°C/0.1mmHg 条件下干燥，其 *m* 205~206°C UV; λ_{max} nm (ϵ) 268 (6600)、275

(6500)、288(5700); IR: $\nu(\text{cm}^{-1})$ 1529(s)、1470(m)、1425(s)、1374(m)、1105(s)、978(s) [J Org Chem 22 41,44 1957]。

丙烯基三苯基溴化镁 [2091-46-5] M 381.4, m 179℃。从2-丙醇中以白片状晶体重结晶。也可以用乙醇结晶, m 156~158℃。IR有 ν 1440 cm^{-1} 、1110 cm^{-1} (P—C振动) [Justus Liebigs Ann Chem 682 62 1965; J Org Chem 42 200 1977]。

1-丙烯基三甲基硅烷 (顺反式混合物) [17680-01-2] M 114.3, b 85~88℃, n_D^{20} 1.4121。溶解约20g该烷于200mL THF中, 与水(2×300mL)搅拌, 用硫酸钠干燥, 分馏, 混合物是顺反式异构体, 可以用氮气作为载气经气相色谱的硝酸银柱分离 (对于制备见 Seferth and Vaughan J Organomet Chem 1 138 1963)。顺式异构体的 n_D^{25} 1.4105, 反式异构体的 n_D^{25} 1.4062 [Seferth et al. Pure Appl Chem 13 159 1966]。

丙烯氧基三甲基硅烷 [1833-53-0] M 130.3, b 93~95℃/atm, d 0.786。在大气压下用高效柱分馏纯化, 通常含有5%的六甲基二硅醚, 其沸点是99~101℃, 但是它一般不反应, 不需除去 [J Am Chem Soc 71 5091 1952]。它在氮气气氛下通过15cm装填玻璃环柱蒸馏。沸点是99~104℃的这一部分通过气相色谱 (用 Carbowax 柱, Autopere A 700 柱温在87℃) 进一步纯化。保留时间9.5min [J Organometal Chem 1 476 1963-4]。

玻璃粉膜 (100~300目) 用10%的硝酸和水洗涤后干燥。

草酸铵(H_2O) [6009-70-7] M 142.1, d 1.50。在50~0℃间从水中(10mL/g)结晶。

草酸钾 [6487-48-5] M 184.2, m 160℃ (分解), d 2.13, 从热水中结晶。

草酸钠 [62-76-0] M 134.0, m 250~270℃ (分解), d 2.34。用热水(16mL/g)经冷却到0℃结晶。在用作容量分析标准物以前, 分析纯的草酸钠应该在120℃烘干2h, 在干燥器中冷却。

草酸氢钾(H_2O) [127-95-7] M 137.1。将20g的草酸氢钾溶于含4g草酸钾的60℃的100mL水中, 过滤, 冷却到25℃使之结晶。用水洗涤3次或4次后, 将晶体在空气中干燥。

草酸氢钠($2\text{H}_2\text{O}$) [1186-49-8] M 130.0, m 100℃ (失去两个水), b 200℃ (分解)。在热水中经冷却结晶(5mL/g)。

草酸铋(H_2O) [814-95-9] M 193.6, m 150℃。热水溶液(20mL/g)冷却结晶。

草酸铁铵($3\text{H}_2\text{O}$) [13268-42-3] M 428.1, m 约160℃ (分解), d 1.77。从热水(0.5mL/g)中结晶。

草酰乙酸二乙酯钠 [63277-17-8] M 210.2。用沸腾的乙醚萃取几次 (直到剩余的溶液无色), 然后残留物在空气中干燥。

橙 G (1-苯基偶氮-2-萘酚-6,8-二磺酸二钠盐) [1936 15-8] M 452.4, pK_{ESa} 约9。自75%的乙醇中重结晶, 在110℃干燥3h, 储存在用硫酸干燥器内。其游离酸从乙醇或浓HCl中以深红色针状晶体结晶, 并带有绿色反射光 [J Am Chem Soc 48 2483 1923, J Chem Soc 292 1938]。

橙 RO [酸橙 8;1,8-双(4-正丙基-3-磺基苯基-1-氨基)苝素-9,10-醌二钠盐] [5850-86-2] M 364.4, Cl 155.75, λ_{max} 490nm, 用乙酸钠盐析3次之后用乙醇反复萃取。

重碘酸钾 [13455-24-8] M 389.9。从热水中(3mL/g)结晶3次, 每次冷却时连续搅拌。在100℃干燥几个

小时之后，其晶体适用于容量分析。

重铬酸铵 [7789-09-5] M 252.1, m 170°C (分解), d 1.26。从弱 HCl 水溶液中 (大约 1mL/g) 结晶 (可能致癌)。

重铬酸吡啶鎓 [20039-37-6] M 376.2, m 145~148°C, 152~153°C。溶解在最少量的水中，加入 5 倍体积的冷丙酮冷却到 -20°C。3h 后得到橘黄色的晶体。用少量的冷丙酮洗涤，真空干燥。溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺 (0.9g/mL, 25°C) 和水中。在 930cm⁻¹、875cm⁻¹、765cm⁻¹ 和 730cm⁻¹ 有 IR 特征峰 [Tetrahedron Lett 399 1979; Chem Ind (London) 1594 1969] (可能致癌)。

§ 载于高聚物载体上已有商品销售。

重铬酸二(四丁基铵) [56660-19-6] M 700.9, m 139~142°C。用水洗涤，真空干燥，从乙烷中结晶 (m 78~80°C) [Synth Comm Hgun 10 75 1980] (可能致癌)。

重铬酸钾 [7778-50-9] M 294.2, m 398°C (分解), d 2.68。在 100~0°C 间白水中 (1mL/g) 结晶后在 156°C 真空干燥 (可能是致癌物质)。

重铬酸钠 [7789-12-0] M 298.0, m 84.6°C (2H₂O), 356°C (无水); b 400°C (分解) d_4^{25} 2.348。用少量的水蒸发至结晶。在水中的溶解度是：0°C 时 238%；沸水中，508%。红色的二水合物在 100°C 长时间加热会慢慢脱水。它是易潮解的，强氧化剂，不能与皮肤接触，如果接触到皮肤，应立即用水冲洗，因为它是碱性的 (可能致癌)。

氚 [10028-27-8] M 6.0。用碳氢化合物纯化，氚通过热的镍管扩散 [Landecker and Gray Rev Sci Instrum 25 1151 1954]。有放射性。

次磷酸(麟酸) [6303-21-5] M 66.0, m 26.5°C, d_4^{30} 1.217, 1.13 和 1.04。分别对应 50%、30%~32% 和 10% 的次磷酸水溶液， pK_{25}^{25} 1.31 (H₃PO₂)。亚磷酸是市售 50% 次磷酸的杂质。Jenkins 和 Jones [J Am Chem Soc 74 1353 1952] 在 40°C 下 1L 的烧瓶中蒸发 600mL 次磷酸使之提纯，在减压下 (N₂ 气中) 浓缩至 300mL。溶液冷却后转移到一宽嘴 Erlenmeyer 烧瓶中，塞好放入干冰/丙酮浴中冷冻几小时 (必要时摩擦器壁)。然后在约 5°C 下存放 12h，约 30%~40% 的次磷酸变成液体，过滤。这一过程反复重复，其固体储存在 Mg(ClO₄)₂ 上方的干燥器中后放入凉爽处。将次磷酸固体在室温下溶于正丁醇，在 -20°C 的冰盐浴中冷却至不再出现晶体，否则进一步提纯。次磷酸的游离酸形成易吸湿的晶体 m 26.5°C，并溶于水 and 乙醇。NaH₂PO₂ 可通过阴离子交换树脂提纯 [Z Anorg Allg Chem 260 267 1949]。

次磷酸铵 [7803-65-8] M 83.0。从热 EtOH 中结晶而提纯。

次磷酸钡(H₂O) [14871-79-5] M 285.4。在其水溶液中 (3mL/g) 加入 EtOH 沉淀出次磷酸钡。

次氯酸钠 [7758-19-2] M 74.44, m 约 180°C (分解)。用热水结晶，储存在阴凉地方。也可以从乙醇中用液氮通过逆流萃取结晶 [Curti and Locchi Anal Chem 29 534 1957]。主要杂质是氯离子，可以用 0.001mol/L 氢氧化钠重结晶。

次乙基双二硫代氨基甲酸亚锰 [12427-38-2] M 265.3, pK_{rel} 约 3.0 (对 -NCSSH)。自乙醇中结晶。

单过氧钛酸镁(6H₂O) (MMHGPP) [84665-66-7] M 494.7, m 约 93°C (分解)。MMHGPP 是比间过苯(甲)酸更安全的试剂，因为它不爆炸，并有可溶的特点，它溶于水、低摩尔质量的醇类 (如 *i*-PrOH) 和 DMF，反应产物钛酸镁溶于水。已经用该化合物的水相氧化某些化合物如氯仿，用于相转移催化剂，如甲基三辛基氯化铵 [Brougham Synthesis 1015 1987]。其氧化活性可以检查 [过苯(甲)酸见 Silbert et

al. *Org Synth Coll* Vol 906 1973], 并且如果发现活性低, 最好从钛酸酐 (1mol) 和氧化镁在 20~25℃ 下反应制得 MMHGPP [Hignett, *European Pat Appl* 27 693 1981, *Chem Abstr* 95 168810 1981]。

单氢氯化胂 [2644-70-4] *M* 68.5℃, *m* 89℃。该化合物可将等摩尔冷浓盐酸滴加到等摩尔的冷液态胂中而制得。自水中收集其晶体, 并在无水甲醇中结晶两次真空下干燥 [Kovack et al. *J Am Chem Soc* 107 7360 1985]。

氮 [7727-37-9] *M* 28.0, *b* -195.8℃。桶装氮气除氧是将其通过 Fieser 溶液 [该溶液由 2g 葱醌-2-磺酸钠和溶在 100mL 20% KOH 中的 15g 硫酸氢钠组成] [Fieser *J Am Chem Soc* 46 2639 1924] 后, 用饱和的乙酸铅洗涤 (以除去 H₂SO₄ 和 CO₂)。另外通过 Fieser 溶液之后的氮气的干燥可将其用二甲苯酮和钠丝在二乙醚中形成的溶液中洗涤 [如果要氮气不含不必要的乙醚蒸气, 则可在二甲苯存在下将其通过液态的 Na-K 合金干燥]。

用于除掉氮气中氧的另一种方法是将其通过一个紧密堆积铜屑的长管, 该长管的表面用氨水 (相对密度为 0.880) 冲洗而永远处于刷新状态, 经上述处理的氮气再通过一个填充玻璃珠并淋洗浓硫酸 (以除氨) 的吸收柱后, 再使其通过一个填充 KOH 的干燥柱 (以除掉硫酸或干燥氮气), 最后再通过一个用液氮浸过的化学洁净的玻璃纤维填充的玻璃阱。氮气已经采用的净化方法还有使其通过 723K 高温的铜丝或铜 (II) 的氧化物 [将 Cu(NO₃)₂ · 6H₂O 在 903K 加热 24h 制得后, 再进入 77K 的冷阱]。一个典型的干燥方法是在下述设备连接的生产线上完成, 即由汞封的起泡器 (作为阱) 依次连接着一个由银和金属填充的小净化柱以除去汞蒸气, 几个装有无水 CaSO₄ 干燥分子筛或 Mg(ClO₄)₂ 干燥塔, 一个填充铜屑并被一个电炉加热到 400℃ 的管道, 一个装填碱石灰的干燥塔, 最后是玻璃纤维作为过滤器的衬套构成的生产线。这一套系统可变的包括硅胶管道, 装填活性炭的冷阱, 在硅藻土上加热至 250℃ 的铜和热至 400℃ 的铜和铁屑。

氦 [7782-39-0] *M* 4。在 -195℃ 将其从活性炭上通过 [MacIver and Tobin *J Phys Chem* 64 451 1906]。穿过镍扩散而净化 [Pratt and Rogers, *J Chem Soc Faraday Trans I* 92 1589 1976]。经常检查氦的放射性从而查明氦的含量 (见下述 D₂O)。

碲 [13494-80-9] *M* 127.6, *m* 450℃。用区域熔炼纯化, 重复升华至杂质的含量小于 1/10⁸ (表面被 TeO₂ 的污染除外) [Machol and Westrum *J Am Chem Soc* 80 2950 1958]。碲在 500℃/0.2mmHg 挥发。也可以用电极沉淀纯化 [Mathers and Turner *Trans Amer Electrochem Soc* 54 293 1928]。

碲酸 [7803-68-1] *M* 229.6, *pK*₁²⁵ 7.70, *pK*₂²⁵ 11.04 (H₆TaO₆)。用硝酸结晶, 然后重复用热水结晶 (0.4mL/g)。

碘 [7553-56-2] *M* 253.8, *m* 113.6℃。通常用真空升华而提纯, 初步提纯包括下述步骤: 将碘与 25% (质量比) KI 混合研磨, 与 10% BaO 混合, 与 CaO 一起混合后升华, 再研磨成粉末, 分次用水处理以除去溶解的盐, 然后干燥, 用 * 苯结晶。Barrer 和 Wasilewski [Trans Faraday Soc 57 1140 1961] 将 I₂ 溶于浓 KI 溶液后蒸馏, 然后将其蒸气蒸馏三次用蒸馏水洗涤。有机物杂质可在 700℃ 和氨气流一起流经铂的而除掉, 最后在真空下使碘升华。碘蒸气有害。

碘化铵 [12027-06-4] *M* 144.9, 在约 405℃ 升华并伴随有分解。通过加入碘乙烷从 EtOH 中结晶, 极易吸湿, 在黑暗处保存。

碘化钡(2H₂O) [7787-22-9(2H₂O); 13718-50-8(无水)] *M* 427.2, *m* 740℃ (分解), 在一干燥器中经部分蒸发从水中结晶 (0.5mL/g), 有毒。

碘化钙(xH₂O) [71626-98-7(含水); 10102-68-8(无水)] *M* 293.9 (4H₂O), *m* 740℃, *b* 1100℃。将其溶于丙酮, 然后稀释蒸发。这一干燥过程重复 2 次, 然后将所得到的 CaI₂ 用丙酮-乙醚结晶, 并在 P₂O₅ 上方储存。无水碘化钙极易吸湿并对水气有轻微的敏感性 [Cremlyn et al. *J Chem Soc* 528 1958]。六水合物熔点为 42℃。

碘化镉 [7790-80-9] *M* 366.2, *m* 388°C, *b* 787°C, *d* 5.66。从乙醇中 (2mL/g) 经分步蒸发结晶。

碘化汞(红色) [7774-29-0] *M* 454.4, *m* 259°C (黄色>130°C), *b* 约 350°C (升华), *d* 6.3。自甲醇或乙醇中结晶并用蒸馏水重复洗涤。与过量 0.001mol/L 碘溶液彻底混合后过滤, 用冷蒸馏水洗涤, 再用乙醇和乙醚漂洗后空气中干燥。有毒。

碘化钾 [7681-11-0] *M* 166.0, $\text{pK}^{25} - 8.56$ (HI)。通过过滤近于沸腾的蒸馏水溶液 (0.5mL/g), 然后冷却使其结晶。为尽量减少氧化成碘, 结晶操作时应在氮气保护下进行, 且该盐应在 70~100°C 下用 P_2O_5 真空干燥。干燥前晶体可用乙醇洗涤或用丙酮洗涤后再用石油醚洗涤。也有用水/乙醇重结晶。两次结晶之后 ACS/USP 级标准的碘化钾的锂含量小于 0.02 $\mu\text{g/mL}$, Sb 含量小于 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 。

碘化钾镉 [13601-63-3] *M* 532.2。从乙醇中经部分蒸发结晶。

碘化金(I) [10294-31-2] *M* 323.9, *m* 120°C (分解), *d* 8.25。在试管内于 120°C 下加热金和碘 4 个月可得到碘化金, 在紫外灯下加热碘化金分解成碘和金, 其主要杂质是金。碘化金在 120°C 与碘一起加热几周可得到纯碘化金。碘化金晶体需保持干燥并储存在阴冷的暗处 [Z Naturforsch 11B 604 1956]。

碘化锂 [10377-51-2] *M* 133.8, *m* 469°C, *b* 1171°C, *d* 4.06。在热水中 (0.5mL/g) 用 CaCl_2 -冰冷却使其结晶, 或从丙酮中结晶, 先在 60°C 下于 P_2O_5 干燥的真空干燥器内干燥 1h 后在 120°C 下干燥。

碘化镁 [10377-58-9] *M* 278.1, *m* 634°C。在干燥器中自水中 (1.2mL/g) 经部分蒸发结晶。

碘化钠 [7681-82-5] *M* 149.9, *m* 660°C, *b* 1304°C, *d* 3.67。用水/乙醇溶液结晶, 在 70°C 真空条件下干燥 12h。也可以溶于丙酮, 过滤, 冷却到 -20°C, 滤出所形成的黄色晶体, 在 70°C 真空炉中加热 6h 除去丙酮。用非常稀的氢氧化钠使碘化钠结晶, 真空烘干, 储存在真空干燥器中 [Verdin Trans Faraday Soc 57 484 1961]。

碘化铅(II) [10101-63-0] *M* 461.0, *m* 402°C。从大量水中结晶。

碘化氢(无水) [10034-85-2] *M* 127.9, *b* -35.5°C。游离的碘从 HI 的水溶液清除之后, 将溶液冻结, 用 P_2O_5 加封并在真空下允许熔融, 释放出来的气体通过载有 P_2O_5 的玻璃纤维而使之干燥。可在低温下反复分馏除去碘。在潮湿的空气中碘化氢发烟。碘化氢气体有害。

碘化氰 [506-78-5] *M* 152.9, *m* 146~170°C。这一化合物有毒, 所以上述溴化氰中的有关注意事项在此一律适用。该试剂 (约 5.9g) 溶在沸腾的 CHCl_3 中 (15mL), 通过一个玻璃纤维的插口, 滤入爱伦美式烧杯, 冷却至室温 15min, 然后放入一冰盐浴内冷却至 -10°C, 这一冷却过程会引起一小层冰分离出来, 产生的冰用其提纯的碘化氰过滤, 并在过滤器上熔融, 同时也与氯仿作为洗涤液一起除掉。在熔砂漏斗上收集的碘化氰用氯仿 (1.5mL, 0°C) 洗涤 3 次, 去掉最后痕量的溶剂后将产品放在表面皿上, 并在室温下放入通风橱内暴露于空气中 1h, 得到无色针状的晶体 (约 4.5g) *m* 146~147°C (封入毛细管内全部浸入油中)。其产率取决于操作的速度。这样由于升华造成的损失会减少到最小。如果需要的话, 可在碘化氰慢慢分解为 I_2 和 $(\text{CN})_2$ 的温度下减压升华。真空应定时更新是因为 CNI 挥发的缘故 [Org Synth 32 29 1952]。

碘化三甲基亚膦酰亚铜 [34836-53-8] *M* 314.5, *m* 175~177°C, 192~193°C。将碘化亚铜溶于含有三甲基膦酸的苯溶液中, 则生成该络合物。该络合物从 * 苯或石油醚中结晶 [Chem Ber 38 1171 1905; Bull Chem Soc Jpn 34 1177 1961]。

碘化铯 [7789-17-5] *M* 259.8, *m* 621°C, *b* 约 1280°C, *d* 4.5。从热水中 (1mL/g) 经冷却至 -5°C 结晶。

碘化钐(II) [32248-43-4] M 404.2, m 520℃, b 1580。可能含有杂质是 SmI_3 , 由它可制得碘化钐, 如果存在 SmI_3 , 将固体碘化钐(II)研磨成粉末后在氢气气氛中加热。其温度在 500~600℃之间, 低于 SmI_3 的沸点 (628℃), 因为熔融物反应很慢 [Wetzel in *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol II pp. 1149 1150 1965]。

碘化锡(SnI_4) [7790-47-8] M 626.3, m 144℃, b 340℃, d 4.46。用无水氯仿结晶。真空烘干, 储存在真空干燥器中。180℃升华。

碘化锌 [10139 47 6] M 319.2, m 446℃, b 624℃ (分解), d 4.47。在真空条件下 (2×10^{-2} mmHg) 加热到 300℃ 1h, 然后升华。

碘化亚砷 [7790-30-9] M 331.3, m 441.8℃, b 824℃, d 7.1。用含有 HI 的水回流 2~3h, 然后洗涤至无酸, 在 120℃下烘干。储存在棕色瓶中。有毒。

碘化亚铜 [7681-65-4] M 190.5, m 605℃, b 1336℃, d_4^{25} 5.63。将适量的 CuI 溶于 NaI 沸腾的饱和水溶液中 30min 随用随制。纯净的 CuI 可通过冷却并用水稀释其溶液, 过滤, 依次用水、乙醇、乙酸乙酯、乙醚和戊烷洗涤。最后真空干燥 24h [Dieter, *J Am Chem Soc* 107 4679 1985]。另外, 可先用水洗, 然后用乙醇洗, 最后用含少量碘的乙醚洗, 所含痕量的水最好在 110℃加热下先除掉, 然后在 400℃下加热, 过量的碘在 400℃全部除掉, 该盐溶于乙醚, 如果有铍存在则形成铍络合物 [Chem Ind (London) 1180 1957]。

碘甲基三甲基硅烷 [4206-67-1] M 214.1, b 139.5℃/744mmHg, d 1.44, n_D^{25} 1.4917。如果该化合物微带紫色用 1% 的偏二亚硫酸钠水溶液洗涤后, 再用水洗后用 Na_2SO_4 干燥, 并在大气压下分步蒸馏 [J Am Chem Soc 68 481 1946]。

碘酸 [7782-68-5] M 175.9, m 118℃ (分解), d 4.628, pK^{25} 0.79。将其溶于最小体积的热稀硝酸中, 过滤后在一真空干燥器中蒸发至出现晶体, 收集晶体用少许冷水洗涤后放在暗处空气干燥。碘酸溶于水, 20℃时溶解度为 269g/100mL, 40℃时溶解度为 295g/100mL, 溶于稀乙醇见光变黑, 70℃下加热变成 $\text{HIO}_3 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$, 但在 220℃下加热完全转变成 HIO_3 [J Am Chem Soc 42 1636 1920, 53 44 1931]。

碘酸铵 [13446-09-8] M 192.9, pK^{25} 0.79 (IO_3^-)。在 100~0℃之间从水中结晶 (8mL/g)。

碘酸钡(H_2O) [7787-34-0] M 487.1, m 130℃ (失去水), 476℃ (分解)。从大体积的热水中冷却而结晶。

碘酸钙 [7789-80-2 (H_2O)] M 389.9, m >540℃, pK^{25} 0.79 (HIO_4), 从水中 (100mL/g) 结晶。

碘酸钾 [7758-05-6] M 214.0, pK^{25} 0.80 (HIO_3)。在 100~0℃间从蒸馏水中 (3mL/g) 结晶 2 次, 在 140℃下干燥 2h, 在干燥器内冷却。用这种方法净化制得的分析纯级碘酸钾可作为分析标准物。

碘酸锂 [13765-03-2] M 181.9。从水中结晶并在 60℃真空烘箱内干燥。

碘酸镁($4\text{H}_2\text{O}$) [7790-32-1] M 446.2, 在 100~0℃间自水中 (1.2mL/g) 结晶。

碘酸钠 [7681-55-2] M 197.9, m 加热分解, d 4.28。用水经冷却结晶 (3mL/g)。

碘酸银 [7783-97 3] M 282.8, m >200℃, d 5.53。用热的稀硝酸洗, 水洗, 在 100℃烘干, 或者通过加入硝酸, 用 NH_3 重结晶, 过滤, 用水洗, 100℃烘干。

靛蓝胭脂红 (2-[1,3-二氢-3-氧-5-硫代-2H-氮杂茚-2-炔基]-2,3-二氢-3-氧-1H-吡啶-5-磺酸二钠盐) [860-22-

0] **M 466.4**, $\text{pK}_{\text{a}}^{20}$ 2.8, $\text{pK}_{\text{a}}^{20}$ 12.3。25℃时水中的溶解度为 1g/100mL。将其溶于水, 过滤, 加入乙醇使其沉淀而提纯。将提纯的固体盐用乙醇和乙醚洗涤后真空干燥 [Vorlander and Schubert *Chem Ber* **34** 1860 1901; UV: Smit et al. *Anal Chem* **27** 1159 1955; Preisler et al. *J Am Chem Soc* **81** 1991 1959]。

叠氮化钠 [26628-22-8] **M 65.0**, m 300℃ (分解, 易爆炸), $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 4.72 (HN_3)。用热水或者向水中加入无水乙醇或者丙酮结晶。通过 90℃饱和水溶液, 冷却到 10℃, 并滴加相同体积的乙醇重结晶数次, 晶体用丙酮洗涤, 叠氮化物在室温真空条件下 Abderhalden 枪中烘干数小时 [Das et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* **78** 3485 1982]。毒性很强, 容易爆炸。

丁酸钙 [5743-36-4] **M 248.2**。在干燥器中从水中 (5mL/g) 经部分蒸发结晶。

丁酸钠 [156-54-7] **M 110.1**。用酸的中和反应来制备, 在乙醇中重结晶。

对阿散酸 (对氨基苯腈) [98-50-0] **M 216.1**, m 232℃, $\text{pK}_{\text{a}}^{22}$ 4.05 (AsO_3H_2), $\text{pK}_{\text{a}}^{22}$ 8.66 (AsO_3H^-)。从水或乙醇/醚中结晶, 有毒。

对(对二甲氨基偶氮苯基)苯磺酸钠 [23398-40-5] **M 327.3**。用水结晶。

对二甲苯磺酸钠 [827-19-0] **M 208.2**。见 2,5-二甲苯磺酸钠。

对甲苯磺酸钠 [657-84-1] **M 194.2**, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ -1.34 (SO_3^-)。溶于蒸馏水, 过滤, 除去不溶杂质。蒸发至干。然后用甲醇或者乙醇结晶, 在 110℃下烘干。在乙醇中的溶解度不高 (最大值为 2.5%)。因此可以用乙醇在索氏提取器中萃取是可取的。对甲基磺酸钠也可以用乙醚结晶, 在 50℃真空条件下烘干。

对甲苯亚磺酸钠 [824-79-3] **M 178.2**, $\text{pK}_{\text{a}}^{25}$ 2.80, (1.99) (SO_3^-)。用水结晶 (恒定的 UV 谱), 真空烘干, 或用热 * 苯萃取, 然后溶解在乙醇-水中用褪色的活性炭加热至褪色。溶液过滤, 冷却, 得到二水合物。

对羟基苯磺酸钠(2H₂O) (4-羟基苯磺酸钠) [825-90-1] **M 232.2**。用热水经冷却到 0℃结晶 (1mL/g), 或者用甲醇结晶, 真空条件下烘干。

对羟基偶氮苯磺酸钠 [2623 36-1] **M 288.2**。用 95% 的乙醇结晶。

9,10-蒽醌-2,6-二磺酸(二钠盐) [853-68-9] **M 412.3**, m >325℃, $\text{pK}_{\text{Est}} < 0$ (SO_3H)。在暗处从水中结晶三次 [Moore et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* **82** 745 1986]。

1,5-蒽醌二磺酸钠(H₂O) [853 35-0] **M 412.3**。连续用水萃取, 分离出不溶性的杂质。用热水结晶两次, 真空干燥。

1-蒽醌磺酸钠(H₂O) [107439-61-2] **M 328.3**。用活性炭处理后, 用热水结晶 (4mL/g), 或者加入乙醇后, 用水结晶。用氯化钙真空干燥, 或者在 70℃烘箱中干燥。避光储存。

2-蒽醌磺酸钠(H₂O) [131-08-8] **M 328.3**。见 9,10-蒽醌-2-磺酸二钠的提纯。

9,10-蒽醌-2-磺酸(钠盐, H₂O) [131-08-8] **M 328.3**, $\text{pK}_{\text{Est}(1)} < 0$ (SO_3H)。从水或甲醇中结晶 (活性炭) [Costa and Bookfield *J Chem Soc, Faraday Trans 1* **82** 991 1986]。

蒽醌蓝 B (酸蓝 45; 1,5-二氨基-4,8-二羟基-9,10-蒽醌-3,7-二磺酸二钠盐) [2861-02-1] **M 474.3**, m > 300℃, Cl 63010, λ_{max} 595nm, $\text{pK}_{\text{Est}(1)} < 0$, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 2, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 9。用乙酸钠盐析三次后反复用乙醇萃

取 [McGrew and Schneider *J Am Chem Soc* 72 2547 1950]。

萘醌蓝 RXO [4403-89-8] *M* 445.5。用乙酸钠盐析三次后再用乙醇反复萃取 [McGrew and Schneider *J Am Chem Soc* 72 2547 1950]。

萘醌绿 G [酸绿 25; 茜素花青绿 F; 1,4-双(4-甲基-2-磺苯基-1-氨基)-9,10-萘醌二钠盐] [4403 90 1] *M* 624.6, *m* 235~238℃, CI 61570, $\lambda_{\max}$ 642nm, $\text{pK} > 0$ 。用乙酸钠盐析3次后用乙醇反复萃取 [McGrew and Schneider *J Am Chem Soc* 72 2547 1950]。该化合物是绿色粉末,微溶于丙酮溶液、乙醇和吡啶,溶于浓硫酸得到绿色溶液,稀释时变成青绿色 [Allen et al. *J Org Chem* 7 63 1942]。

儿茶酚硼烷 (邻苯二酚硼烷; 1,3,2-苯并二氧硼烷) [274-07-7] *M* 119.2, *b* 50℃/50mmHg, 66℃/80mmHg, 76~77℃/100mmHg, 88℃/105mmHg, *d* 1.125, *n* 1.507 (也可以购得, 1.0mol/L 四氢呋喃溶液)。该化合物是一种对湿气敏感的可燃性液体,在氮气气氛下真空蒸馏而净化。在0~4℃氮气下储存。将其加到水或者甲醇中释放出氢气。溶于THF形成的溶液在25℃下经25h后,氮气保护下储存有95%的残留的氢化物,如果在空气下储存则有80%的残留氢化物 [Brown and Gupta *J Am Chem Soc* 97 5249 1975]。

二苯基次膦酸 [1707-03-5] *M* 218.2, *m* 194~195℃, pK^{20} 1.72, 用95%的乙醇重结晶,在室温下真空干燥 [参见 Kosolapoff *Organophosphorous Compoundss* Wiley-Interscience, NY. 1972~1976]。

4,7-二苯基-1,10-二氮杂菲二磺酸二钠盐 (红菲咯啉二磺酸二钠盐) [52746 49 3] *M* 590.6, *m* 300℃, pK_{a} 约 0 (游离酸)。将粗样溶于最小体积的水中,加入乙醇以沉淀其中的杂质,小心蒸发滤液得到纯净的产物。该化合物与 Fe^{2+} 形成暗红色络合物并有 $\lambda_{\max}$ (535nm) (ϵ $2.23 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [*Anal Chim Acta* 115 407 1980]。用 ClSO_3H 对红菲咯啉进行磺酸化,将不含 ClSO_3H 的 0.5mL 的 Fe 加到 100g 红菲咯啉中,并在火焰上加热 30s,冷却并谨慎加入 10mL 纯净蒸馏水,并在水浴上温热和搅拌至固体全溶为止。将 3mL 该试剂用 45% 的乙酸钠水溶液稀释至 100mL,滤出固体杂质后储存在暗色瓶中作储备液。这样制得的储备液可保存几个月 [*Am J Clinical Pathology* 29 590 1958]。

二苯基汞 [587-85-9] *M* 354.8, *m* 125.5~126℃。先升华,然后从硝基甲烷或者乙醇中结晶,如果存在苯汞卤化物,可将其转化成苯汞氢氧化物,由于苯汞氢氧化物更易溶解,由此存在于结晶时所用的乙醇或苯中。将原粗制二苯汞 (10g) 溶于热乙醇 (约 150mL) 中后加入吸湿的氧化银 (约 10g) 一起振荡 30min,然后在回流下加热 30min 后进行热过滤。滤液经蒸发浓缩得到二苯汞。将其从苯中重结晶 [Blair, Bryce-Smith and Pengilly *J Chem Soc* 3174 1959]。有毒。

二苯基硅烷 [775-12-2] *M* 184.3, *b* 75~76℃/0.5mmHg, 113~114℃/9mmHg, 124~126℃/11mmHg, 134~135℃/16mmHg, *d* 1.0027, *n* 1.5802, 1.5756。将其溶于乙醚,于冰冷的 10% 的乙酸上方慢慢干燥,蒸出其中的乙醚,将克莱森烧瓶的头取下,换成以短柱减压蒸馏, Ph_2SiH_2 在 257℃/760mmHg 下沸腾,但是不能在此温度下蒸馏,因为暴露于空气中会导致火花,分解并生成氧化硅。该化合物是无色无味的油状物,与有机溶剂混合,但不与水混合,可能的杂质是 Ph_3SiH , 其熔点为 43~45℃,并且这种杂质会在残留物中发现 [*J Org Chem* 18 303 1953; *J Am Chem Soc* 74 648 1952; 81 5925 1959]。

二苯基硅烷二醇 [947-42-2] *M* 216.3, *m* 148℃ (分解),从氯仿-甲基乙基酮中结晶。

1,1-二(苯基膦基)二茂铁 [12150-46-8] *M* 554.4, *m* 181~183℃, 184~194℃。用蒸馏水洗涤后真空干燥,将其溶入约 5 份的热二氧杂环己烷中,冷却,得到橙色的晶体,其 *m* 181~183℃,从苯-庚烷 (1:2) 中重结晶得到的产品 *m* 为 183~184℃ [*J Organomet Chem* 27 241 1971]。

2,4-二(对甲苯酰硫代)-1,3,2λ⁵,4λ²-二噻二膦酸酯-2,4-二硫酮 (Heimgartner 试剂) [114234-09-2] *M*

436.6, m 175~176℃。从甲苯中重结晶(浅黄色固体),用乙醚洗涤并真空干燥 [*Helv Chim Acta* 70 1001 1987]。

1,4-二(二苯基膦基)丁烷 [7688-25-7] M 426.5, m 135~136℃。从乙醇中重结晶 [*Tripett J Chem Soc* 4263 1961]。

2R,3R-(+)-2,3-二(二苯基膦基)丁烷(RR-CHIRAPHOS) [74839-84-2], S,3S-(-)-2,3-二(二苯基膦基)丁烷(S,S-CHIRAPHOS) [64896-28-2] M 426.5, m 108~109℃, $[\alpha]_D^{20}$ (+), (-) 200° (c 1.5 氯仿)。从无水乙醇(约 6g/60mL)重结晶出灰色的片状晶体 [Fryzuk and Bosnich *J Am Chem Soc* 99 6262 1977 和 101 3043 1979]。

二苄基二硫代氨基甲酸钠 [55310-46-8] M 295.4, m 230℃ (分解), pK^{20} 3.13 (单苄基硫代氨基甲酸)。无水乙醚重结晶两次的游离酸 m 80~82℃。钠盐用乙醇水溶液或者向乙醇中加入乙醚或者丙酮,可重新沉淀 [*Anal Chem* 50 896 1978]。氨盐 m 130~133℃。铜盐(黄色) m 284~286℃。钛盐 m 64~70℃。

6,6-二苄基-14-冠-4 (锂离子载体 VI; 6,6-二苄基-1,4,8,11-四氧杂-环十四烷) [106868-21-7] M 384.5, m 102~103℃。将其溶于 $CHCl_3$ 后,用饱和 NaCl 水溶液洗涤,用 $MgSO_4$ 干燥,蒸发,通过色谱法在硅胶柱上分离,用苯-甲醇梯度淋洗,然后再通过制备的反相 HPLC,在十八烷基硅烷化的硅胶(ODS)柱上用甲醇洗脱。它可从甲醇中结晶 (ν_{KBr} 1120 cm^{-1} , C—O—C) [*J Chem Soc Perkin Trans* 1 1945 1986]。

二长叶烯酮烷 [77882 24 7] M 422.6, m 169~172℃。将其用无水乙醚洗涤,在氮气中干燥,在密封的抽气毛细管中其 m 为 160~161℃,在戊烷、四氢呋喃、四氯化碳、二氯甲烷及氯仿中的溶解是少量的,但其悬浮物质能导致非对称酮氧化,固体的消失表明反应已进行 [*J Org Chem* 46 2988 1981]。

二对甲苯基汞 [50696-65-6] M 382.8, m 244~246℃。用二甲苯结晶。

2,2'-二(二苯基膦基)-1,1'-二萘 (BINAP) [RS 98327-87-8] M 622.7, m 283~286℃, [R-(+)-76189-55-4] m 241~242℃, [S-(-)-76189-56-5] m 241~242℃, $[\alpha]_D^{20}$ (+) 或 (-) 233°, (c 0.3, 甲苯)。将各单种对映体溶于甲苯,用 30% 氢氧化钠水溶液洗涤,再用水洗涤三次,用硫酸钠干燥,蒸发至原体积的 15% 再加入等体积的脱气甲醇。收集固体,用甲醇洗涤,再 80℃/0.005mmHg 下干燥 6h。用 1:1 的甲苯-乙醇的混合溶液重结晶至光学纯晶体 (m 241~242℃) [Takaya et al. *Org Synth* 67 20 1989]。

高聚物负载的产品可以购得。

1,2-二(二苯基膦基)乙烷 (DIPHOS) [1663-45-2] M 398.4, m 139~140℃, 140~142℃, 143~144℃, pK_{aH} 约 4.5。从乙醇水溶液或者苯中重结晶。从乙醇中结晶出来的二甲碘化物熔点为 305~307℃,由甲苯或者 DMF (针状) 或者苯 (片状) 中结晶出的二氧化物熔点为 252~254℃ (276~278℃) [Isslieb et al. *Chem Ber* 92 3175 1959; NMR; Aguiar et al. *J Org Chem* 29 1060 1964; Backvall et al. *J Org Chem* 52 5430 1987]。

二(2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲)高氯酸铜(I) [54816-44-5] M 5796, pK^{25} -2.4~-3.1($HClO_4$),从丙酮中结晶。

二氧化银 [7783-95-1] M 145, m 690℃, d 4.7。由于它能释放出 HF 和 F_2 ,有剧毒,吸水性很强,和水反应很剧烈,是强的氧化剂,和稀酸反应放出 O_3 ,和 I^- 反应产生 I_2 ,储存在石英或者铁安瓿中。纯二氧化银为白色,否则为微褐色的。700℃ 以下热稳定 [*Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol I 241 1963]。

二甘醇钠 (一缩二乙二醇钠) [50975-24-9] M 156.1。经热水冷却至 0℃ (连续搅拌) 结晶 (7.5mL/g)。晶体过滤到烧结玻璃漏斗中,在 110℃ 烘干一夜。

***N,N'*-二庚基-*N,N'*-5,5-四甲基-3,7-二氧杂壬二酰胺** [锂离子载体 I (ETH 149)] [58821-96-8] *M* 442.7, 用 CHCl_3 作为洗脱剂在 Kieselgel 上进行柱分离提纯 ($\text{IR } \nu 1640\text{cm}^{-1}$) [Helv Chim Acta 60 2326 1977]。

二号橙 [金莲橙 000 Nr2; 4-(2-羟基-1-萘基偶氮)苯磺酸钠盐] [633 96 5] *M* 350.3。提纯按一号橙提纯方式进行。25℃时二号橙在水中的溶解度是 40g/L [Helv Chem Acta 35 2579 1952]。另外可用小体积的水萃取, 然后溶于沸水, 冷却 80℃, 再加入 2 体积的乙醇冷却而结晶, 使之提纯。当冷却时将沉淀物滤出, 用少量的乙醇洗涤, 在空气中干燥。还可以从乙酸钠溶液中盐析提纯后再用乙醇反复萃取。Meggy 和 Sims [J Chem Soc 2940 1956] 在从水中结晶其钠盐之后将其溶于冷水 (11mL/g) 和加入浓 HCl, 沉淀该染料的酸, 通过离心分离该酸, 再使其溶解干燥, 再用无水乙醇结晶两次, 用少许乙醚洗涤后, 在 NaOH 上方加以干燥后储存在暗处, 并用浓硫酸干燥。

二环戊二烯基锡 [26078-96-6] *M* 248.9。真空升华纯化。在干燥氮气条件下处理和储存。相关的铈和钪化合物用类似的方法制备。

二(1,5-环辛二烯)镍 [1295 35 8] *M* 275.0, *m* 142℃ (分解)。可以购买用氮气密封在安瓿中的产品。所有的操作过程应该在干燥箱及氩气或者氦气气氛和柔和的光下进行。这是因为该化合物对光和氧敏感, 并可燃。将其固体用无水乙醚(氩气气氛下)洗涤, 用甲苯结晶出黄色的晶体。在氩气下过滤, 将晶体放入容器内在 0.01mmHg 真空下干燥以除去黏附的甲苯。用氩气冲洗并在氩气或氮气下封入玻璃安瓿内 [Semmlingh Org Reaction 19 115 和 178 1972; Wilke et al. Jutur Liebigs Ann Chem 699 1 1966]。

2,7(3,6)-二磺酸-4,5(1,8)-二羟基萘二钠(2H₂O) [5808-22-0] *M* 400.3, *m* >300℃, pK_1 0.61(SO_3^-), pK_2 0.7(SO_3^-), pK_3 5.45(OH), pK_4 15.5(OH)。用水或水与乙醇的混合物结晶。该化合物可与 Ag 、 ClO_3^- 、 Cr 、 Hg 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 Ti 形成络合物。

4-二甲氨基偶氮苯-2'-甲酸钠 [845-10-3] *M* 219.2。用游离酸水溶液沉淀, 用 95% 的乙醇重结晶, 然后重新转化成钠盐。

4-二甲氨基偶氮苯-4'-甲酸钠 [845-46-5] *M* 219.2。用游离酸水溶液沉淀, 在 95% 的乙醇中重结晶, 然后重新转化成钠盐。

二甲苯基蓝 II (3-羟基-4-羟苯基偶氮-2-萘甲酰基-2,4-二甲基丁酰苯胺) [523-67-1] *M* 411.5, *m* 246~247℃。将该化合物加入水中后再加入 NaOH 水溶液直至沉淀溶解, 过滤后用稀 HCl 酸化。收集其染料并溶于热乙醇中(溶解度为 100mg/L, 25℃), 浓缩至一定体积后冷却。该化合物钠盐水中溶解度是 0.4mg/mL [Anal Chim Acta 16 155 1957; Anal Chem 28 202 1956]。

二甲苯酚橙(钠盐) [3618-43-7] 见有关条目。

2,4-二甲苯磺酸钠 [827-21-4] *M* 208.2。用甲醇结晶, 真空烘干。

2,5-二甲苯磺酸钠 [827-19-0] *M* 208.2。溶解在蒸馏水中, 过滤, 然后蒸干。用无水乙醇或甲醇结晶两次, 在 110℃ 真空烘干。

***N*-(2,3-二甲基-2-丁基)二甲基硅基二甲胺** [81484-86-8] *M* 187.4, *b* 156~160℃/720mmHg。溶于己烷, 过滤, 蒸发, 蒸馏。无色油状该物质极易潮解。蒸馏后最好少量储存在密封的安瓿中。原物质中杂质纯度可以通过将少量的该化合物加入到过量的 0.1mol/L 盐酸中, 以甲基红为指示剂, 用 0.1mol/L NaOH 滴定过量的酸加以估计 [Helv Chim Acta 67 2128 1984]。

(2,3-二甲基-2-丁基)二甲基氨基硅烷 [67373-56-2] *M* 178.8, *b* 55~56℃/10mmHg, 158~159℃/720mmHg,

d_4^{20} 0.970, n_D^{20} 1.428。用分馏纯化, 小量等分储存在密封的安瓿中。对湿气很敏感, 可溶解等份该化合物于过量的 0.1mol/L NaOH 中, 用甲基红作指示剂, 用 0.1mol/L HCl 滴定来估算 [Hwlv *Chem Acta* 67 2128 1984]。

2,6-二甲基-1,10-二氮杂菲二磺酸二钠盐 (H₂O) [52698-84-7] *M* 564.5, pK_{ES} 约 0 (游离酸)。其中的无机盐类和某些带色物种的杂质可将其粗产品溶于最小体积的水中后, 加入乙醇沉淀后除去。将滤液小心蒸发而得到其提纯的试剂。

二甲基二硫代氨基甲酸钠水合物 [128-04-1] *M* 143.2, *m* 106~108℃, 120~122℃, pK^{25} 3.36 (二乙基氨基磺酸)。用少量的水结晶, 或者溶解少量的水加入冷丙酮, 在空气中干燥。溶液在丙酮中的溶解度是约 50g/400mL, 二水合物在 115℃加热失水, 得到半水合物, 然后进一步加热分解 [IR: *Can J Chem* 34 1096 1956]。

二甲基二硫代氨基甲酸锌 [137-30-4] *M* 305.8, *m* 248~250℃, pK^{25} 3.36 (Me₂NCS₂⁻)。用热的甲苯或者热的氯仿通过加入乙醇结晶几次。

二甲基二氯硅烷 [75-78-5] *M* 129.1, *m* 75.5℃, *b* 68.5~68.7℃/750mmHg, 70.5℃/760mmHg, *d* 1.0885, *n* 1.4108。其他杂质包括氯化硅烷及甲基硅烷。通过一个 100 层理论塔板的 3/8in 直径的 7ft 斯梯门蒸馏柱进行分馏, 在此蒸馏柱内分馏液几乎是全回流。另外参见甲基二氯硅烷的提纯方法 [J *Am Chem Soc* 70 3590 1948]。

二甲基二硒醚 [1666-13-3] *M* 312.1, *m* 62~64℃。从己烷中结晶 2 次 [Kice and Purkiss *J Org Chem* 52 3448 1987]。

N,N-二甲基磺胺酸钠 [2244-40-8] *M* 223.2, *m* >300℃。用水结晶。

2,4-二(甲硫基)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-二噻二膦酸酯-2,4-二硫铜 (Davy's 试剂) [82737-61-9] *M* 284.4, *m* 160℃。从苯中以黄色的片状晶体结晶出来或从热的三氯代苯中结晶。在文献中所测定的低熔点 (*m*) (112℃在 68~102℃逐渐软化) 是因为在晶体中有元素硫存在所致 [Tetrahedron 40 2663 1984; *J Org Chem* 22 789 1957]。

二甲酰基胺钠 [18197-26-7] *M* 95.0。在无水四氢呋喃中研磨 (在通风橱内进行), 过滤, 用四氢呋喃洗涤, 然后真空烘干 [IR AND prepn: *Synthesis* 122 1990; *Chem Ber* 100 355 1967, 102 4089 1969]。

2,2'-二噻啉-4,4'-二羧酸二钾盐 [63451-34-3] *M* 420.51。从水中重结晶。铜盐的 λ_{max} 为 562nm [Anal *Biochem* 56 4409 1973]。

N,N'-二(邻羟苯亚甲基)乙二胺钴 (II) [Co(SALEN)₂] [14167-18-1] *M* 325.2。此粉末有 4.7%~4.8% 氧容量, 这是在约 20℃, 100lbf 压力下测定氧增加的质量。该氧再加热至 65℃时将被排除。从吡啶、CHCl₃ 或 *C₆H₆ 中结晶, 其溶剂在 120℃真空下该化合物吸收氧气后由褐红色变成黑色 [Diehl and Hack *Inorg Synth* 3 196 1950]。

二硫化碳 见第 4 章有关条目。

2,6-二氯苯酚-靛酚钠盐 (2H₂O) [620-45-1] *M* 326.1, ϵ 2.1 × 10⁴ (600nm), pH 8, pK^{30} 5.7 (氧化型), pK_1^{30} 7.0, pK_2^{30} 10.1 (还原型)。将其溶于 0.001mol/L 磷酸缓冲溶液中, pH 7.5 (另外约为 2g 该染料溶于 80mL 1mol/L HCl), 用乙醚萃取, 所得的萃取液用水洗涤后再用 2% 的 NaHCO₃ 溶液萃取, 通过加入 NaCl (39%/100mL NaHCO₃ 溶液) 沉淀出该染料的钠盐, 滤出后用稀 NaCl 溶液洗涤并干燥。

2,5-二氯苯磺酸钠 [5138-93-2] *M* 249.0, pK_{ES} < 0 (SO₃H)。用甲醇结晶, 真空干燥。

二氯化二茂锆 [双(环戊二烯)二氯化锆] [1291-32-3] M 292.3, m 242~245℃, 248℃。用氯仿或者二甲苯结晶纯化, 真空干燥。 ^1H NMR(CDCl_3) δ : 6.52 (四甲基硅烷)。因为对湿度敏感, 在氮气条件下避光储存 [IR, NMR, MS; Aust J Chem 18 173 1965; method of J Am Chem Soc 81 1364 1959; 和以前条目中的参考文献]。

二氯化二茂钛 [1271-19-8] M 248.9, m 260~280℃ (分解), 289.2℃, 298~291℃, d 1.60。从甲苯或者二甲苯-氯仿 (1:1) 结晶出亮红色晶体, 于 190℃/2mmHg 升华。在乙醇中有中等溶解度。不溶于乙醚、苯、 CS_2 、 CCl_4 、石油醚和水 [IR; J Am Chem Soc 76 4281 1954; NMR and XA-ray; Can J Chem 51 2609 1973, 53 1622 1975]。

二氯化硫 [10545-99-0] M 103.0, m -78℃, b 59℃/760mmHg (分解), d 1.621。在少量三氯化磷存在, 通过用 12in Vigreux 柱蒸馏, 将 55~61℃ 之间分馏, 重新蒸馏 (三氯化磷存在), 取 58~61℃ 馏分 (加入三氯化磷抑制二氯化硫分解成二氯化二硫和氯气)。二氯化硫在蒸馏后室温下 1h 内要尽快使用, 该样品含有 4% 的二氯化二硫。长时间放置二氯化二硫的含量达到 16%~18%。其蒸气有害。

二氯化氯甲基磷酸 [1983-26-2] M 167.4, b 50℃/0.5mmHg, 52~53(59)℃/2mmHg, 63~65℃/3mmHg, 78~79℃/10mmHg, 87~88℃/15mmHg, 102~103℃/30mmHg, d_4^{20} 1.638, n_D^{20} 1.4971。用克莱森柱分馏蒸馏和重蒸馏。其苯胺盐熔点为 199~201℃, ^{31}P NMR 在 -38 ± 2 有一峰来自 85% H_3PO_4 [Kinncar and Perren J Chem Soc 3437 1952; J Am Chem Soc 78 5715 1956; J Org Chem 22 462 1957]。

二氯化锰($4\text{H}_2\text{O}$) [13446-34-9; 7773-01-5(无水)] M 197.9, m 58℃, 87.5℃, d 2.01。自水中 (0.3mL/g) 经冷却结晶。

二氯化三(2,2'-联吡啶)合钇(II) [50525-27-4] M 748.6。先用水, 后用甲醇重结晶 [Ikezawa et al. J Am Chem Soc 108 1589 1986]。

二氯氧化锆($6\text{H}_2\text{O}$) [7699-43-6] M 286.2, m 150℃ (失去 6 个水)。从 8mol/L 的盐酸中结晶出八水二氯氧化锆, 烘干得到六水二氯氧化锆 m 150℃, 产品中无有铅。

二氯氧化锆($8\text{H}_2\text{O}$) [13520-92-8] M 322.3, m 150℃ (失去 6 个水), 210℃ (失去所有的水)。400℃ (无水, 分解), d 1.91。用水重结晶几次 [Ferragina et al. J Chem Soc, Dalton Trans 265 1986]。用 8mol/L 的盐酸重结晶浓缩得到白色针状八水合物。也可以用水水解四氯化锆得到八水合物, 经过一次用水重结晶, 纯度为 99% 的含有银、铝、砷、镉、铜、铅、镁、钠、铈和钒, 其含量 ($\mu\text{g/g}$) 分别是 20、1.8、0.6、0.6、0.4、8.4、0.4、2.4、80 和 3。

二茂合钇 (二环戊二烯基钇) [1287-13-4] M 231.2, m 195.5℃, 199~210℃。在高真空中 120℃ 升华, 从四氯化碳中重结晶得到黄色片状晶体 [J Am Chem Soc 74 6146 1952]。

二茂铁 [102-54-5] M 186.0, m 173~174℃。用戊烷或者己烷 (也可使用苯或者甲醇) 结晶使之提纯。中度溶于乙醚, 100℃ 以上升华, 从乙醇中结晶的产品其 m 为 172.5~173℃ [Org Synth Coll Vol IV 473 1963; J Chem Soc 632 1952], 也可以用甲醇结晶和真空升华 [Saltiel et al. J Am Chem Soc 109 1209 1987]。

1,1'-二茂铁二甲醇 [1291-48-1] M 246.1, m 107~108℃。从二酸用氢化铝锂还原得到二酸化合物, 并从乙醚-石油醚中重结晶 [J Am Chem Soc 82 4111 1960]。

1,1'-二茂铁二羧酸 [1293-87-4] M 274.1, m >250℃ (分解), >300℃。从乙酸中结晶出橙黄色晶体。230℃ 以上升华。单甲基酯 m 114~115℃ [J Am Chem Acad Nauk SSSR 120 1267 1958; 127 333 1959]。

二茂铁甲醛 [12093-10-6] M 214.1, m 117~120℃, 121℃, 124.5℃。从乙醇和石油醚中结晶出红色晶体,

且在 70℃/1mmHg 升华。从乙醇水溶液得到缩氨基脲结晶，其熔点为 217~219℃（分解）。从己烷中得到的 O-乙酰基脲的熔点为 80~81℃ [J Org Chem 22 355 1957]。2,4-二硝基苯脲的熔点 248℃（分解）[Beilstein 16 4th Suppl 1798; J Chem Soc 79 3416 1957; J Chem Soc 650 1958]。

二茂铁甲酸 [1271-42-7] *M* 230.1, *m* 210℃（分解），225~230℃（分解）。从石油醚中结晶出黄色晶体。还可以用乙醇水溶液结晶 [Matsue et al, J Am Chem Soc 107 3411 1985]。从戊烷中结晶出酸式氯化物的熔点 49℃。λ_{max} 458nm [J Org Chem 24 280 1959]。从甲醇水溶液中结晶出甲基酯熔点 70~71℃。从石油醚中得到酐的熔点为 142~145℃ [J Org Chem 24 1487 1959]。从氯仿-乙醚中得到的酰胺的熔点为 168~170℃或从苯-甲醇得到的酰胺的熔点为 167~169℃ [J Am Chem Soc 77 6295 1955; 76 4625 1954]。

1,2-二羟基-3,5-二磺酸二钠盐 (TIRON) [149-45-1] *M* 332.2, ε 6.9×10⁴ (260nm), pH 10.8, p*K*₁ 和 p*K*₂ <2 (SO₃⁻), p*K*₃ 7.7, p*K*₄ 12.65 (二磺酸根二阴离子中的羟基)。从水中结晶 [Hamaguchi et al. Anal Chim Acta 9 563 1962]。是 Fe、Mn、Ti、Mo 离子的显色剂，及其与 Al、Cd、Co、Fe(III)、Mn、Pd、UO₂²⁺、Zn 所生成的络合物的指示器。

2,2'-二羟基-1-萘偶氮苯-5'-磺酸钠 [2092-55-9] *M* 354.3。见第 4 章搔洛铬紫 R。

2,4-二羟基偶氮苯-4'-磺酸钠 [547-57-9] *M* 304.2。用无水乙醇结晶。

二氯化肼 [5341-61-7] *M* 105.0, *m* 198℃, *d* 1.42。在乙醇水溶液中结晶后，在 CaSO₄ 上方真空干燥。

二(三苯基膦)氯化镍 [14264-16-5] *M* 654.2, *m* 225℃（分解）。用冰醋酸洗涤，真空中经 H₂SO₄ 和 KOH 干燥至 HAc 移出为止 [J Chem Soc 719 1958]。

二(三甲基甲硅烷基)硫醚 (六甲基二甲硅烷基硫杂烷) [3385-94-2] *M* 178.5, *b* 65~67℃/16mmHg, 162.5~163.5℃/750mmHg 校正 164℃/760mmHg, *d* 0.85, *n* 1.4598。将其溶于石油醚 (*b* 约为 40℃)，除去溶剂后蒸馏。在干燥的氮气大气压力下重新蒸馏，收集无色的液体，在干冰中固化成白色的固体。静置几天后变成黄色，可能是释放出硫的缘故。在 4℃以下干燥氮气保护下储存 [J Chem Soc 3077 1950]。

二(三甲基甲硅烷基)乙炔 [14630-40-1] *M* 170.4, *m* 26℃, *b* 134~136℃/atm。溶于石油醚且用冰冷的稀 HCl 洗涤。将石油醚的萃取物用 (MgSO₄) 干燥，常压蒸馏和分馏 [J Organomet Chem 37 45 1972]。

N,O-二(三甲基甲硅烷基)乙酸铵 (BSA) [10416-59-8] *M* 203.4, *b* 71~73℃/35mmHg, *d* 0.836, 1.4150。通过一个自旋带柱分馏，收集液体，其沸点为 71~73℃/35mmHg，沸点不太高是由于主要杂质 MeCONH-SiMe₃ 的存在，在沸腾 105~109℃/35mmHg 温度下蒸馏，用于衍生醇和糖的制备 [Klebe et al. J Am Chem Soc 88 3390 1966, 见 Carbohydr Res 241 209 1993 and 237 313 1992]。可燃且有毒。

二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]磷酸钙盐 [40835-97-0] *M* 987.3。将 Ca 的二酯盐用 H₂O(×3) 和 MeOH (×3) 交替洗涤并在真空干燥箱内干燥。如果 Ca 盐含有大量的单酯钙盐，应将其 (10g) 转化为游离酸，即加入 6mol/L HCl (约 10 个体积) 和乙醚 (>50 个体积) 后激烈搅拌形成游离酸。当无白色沉淀物存在时 (5min)，分出乙醚后用水洗涤 (2×50mL)，蒸发后得到一种油状物 (TLC R_f 0.81 二酯，或 0.50 单酯)，得到的油状物溶于苯 (约 25mL) 后用己烷 1,2-二醇 (25mL, 10×) 萃取。洗涤 10 次后取苯的少量样品用水洗涤 2 次，以除去二醇并通过 TLC 证明它是纯双 [4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基] 磷酸及无单酯存在。为了生成 Ca 盐，将得到的油状物溶于甲醇并加入等量的 CaCl₂ 和 NaOH 水溶液，使 pH 值大于 10。所产生的白色沉淀收集后分别用 3 批 H₂O 和 MeOH 交替洗涤后在 50℃真空干燥箱内干燥 [J Inorg Nucl Chem 40 1483 1978]。

二(2-乙基己基)磷酸 [298-07-7] *M* 322.4。

2-乙基己基膦酸二(2-乙基己)酯 [25103-23-5] M 434.6, n_D^{25} 1.4473。将其溶于苯形成 0.4mol/L 的溶液,再加入等体积的 6mol/L 盐酸约 60℃ 下搅拌 8h。将苯层依次用等体积的水混合振荡(2次), 5%碳酸钠水溶液振荡(3次), 水(8次), 蒸出苯, 在室温下减压蒸馏(使用转动的抽空烧瓶), 在干燥、黑暗处储存 [Peppared et al. *J Inorg Nucl Chem* 24 1887 1962]。真空蒸馏, 经氧化铝柱洗脱, 最后通过一个维持 150℃ 的填充柱, 在此柱内利用减压的逆流氮气将残留量的挥发物质带出 [Dobry and Keller *J Phys Chem* 61 1448 1957]。

二叔丁基二氯硅烷 (DTBCl₂) [18395-90-9] M 213.2, m -15℃, b 190℃/729mmHg, 195~197℃/atm, d 1.01。用分馏蒸馏提纯。该化合物是一种无色的液体并带有一种香气, 遇到湿气并不发烟, 用过量的稀碱溶液并不能定量滴定 [*J Am Chem Soc* 70 2877 1948]。

二叔丁基硅基双(三氟甲磺酸酯) [85272-31-7] M 440.5, b 73.5~74.5℃/0.35mmHg, d 1.36 (见三氟甲磺酸)。用分馏蒸馏的方法提纯。该化合物是一种浅黄色的液体, 应在氩气中保存, 它没有二异丙基类似物活泼, 其中间体一氯化物的存在可用¹H NMR 测定 (CDCl₃): tert-BuSi(OTf)₂ [δ 1.25s]; 但杂质 tert-Bu₂Si(H)OTf 在 δ 1.12s 有信号, 杂质 tert-Bu₂Hsi(Cl)OTf 在 δ 1.19s 处有信号 [*Tetrahedron Lett* 23 487 1982]。有毒。

二水合铂酸钾 [19718-36-6] M 368.4。吸湿有毒晶体。溶于水但不溶于乙醇或者乙醚中。在水中慢慢分解成对眼睛有刺激性的四氧化物。固体应该保存在干燥的环境中, 相对稳定 [*Synthesis* 610 1972]。

二水合四草酸钾(草酸半钾盐) [6100-20-5(2H₂O); 127-96-8(无水)] M 254.2。用低于 50℃ 的水结晶, 在大气压下低于 60℃ 烘干。

二水乙酸锌 [5970-45-6] M 219.5, m 100℃ (失去两水), 237℃, d 1.74, pK_a^{25} 8.96 (Zn²⁺ 水解成 ZnOH⁺)。用热水结晶(产率很低)或者比较好的是用 95%乙醇结晶。

二羰基(环戊二烯基)钴(I) [1207-25-0] M 180.1, b 75℃/22mmHg, b 139~140℃ (分解)/710mmHg。最好是在真空和 CO 气氛中蒸馏。即使是在真空下蒸馏, 其红褐色的液体也轻微分解放出 CO。蒸馏操作应在高效通风橱内进行。该化合物溶于有机溶剂, 空气中稳定, 但阳光下慢慢分解, 紫外线下分解很快 [Piper et al. *Inorg Nucl Chem* 1 165 1955]。有毒。

二氧化碲 [7446-07-3] M 159.6, m 733℃, d 6.04。溶解在 5mol/L 的氢氧化钠中, 过滤, 加入 10mol/L 的硝酸至滤液对于酚酞测试显酸性。将上层液倾出后, 沉淀用蒸馏水洗涤五次, 然后在 110℃ 烘干 24h [Horn-er and Leonhard *J Am Chem Soc* 74 3694 1952]。

二氧化硫 [7446-09-5] M 64.1, b -10℃。通过浓硫酸发泡, 并于五氧化二磷上方流过, 然后通过玻璃棉管塞。用液态的空气冻结, 抽至高真空以除去溶解的气体。其蒸气有害。

二氧化碳 [124-38-9] M 44.0。在 -78.5℃ 升华, pK_a^{25} 6.35, pK_a^{25} 10.33 (H₂CO₃)。在 800℃ 时将二氧化碳通过加热的氧化铜以氧化 CO 和其他杂质(如 H₂), 然后再使其通过分散在 Kieselguhr 上 180℃ 高温的铜以除去氧。在 -78℃ 干燥时除去水蒸气。最后在液氮温度下真空净化, 以除去凝聚的气体 [Anderson, Bert and Dominey *J Chem Soc* 3498 1962]。二氧化硫可在 450℃ 下利用伴有镀铂的石英丝和银丝除去, 另外可以用镁、锌、或者铜加热到 450℃, 将其中的卤素除掉。

二氧化硒 [7446-08-4] M 11.0, m 340℃。通过升华纯化, 或者溶解在硝酸中, 沉淀硒, 将其储藏几小时或者煮沸, 过滤, 用硝酸重新氧化, 在 200℃ 以下小心蒸发至干。将该二氧化物溶于水, 再蒸干。

(1,3-二氧五环-2-甲基)三苯基溴化磷 [52509-14-5] M 429.3, m 191.5~193℃, 193~195℃, 用乙醚洗涤其

粗晶体，真空干燥并从二氯甲烷-无水乙醚体系中重结晶得到棱柱状晶体，其 m 为 $172\sim 174^{\circ}\text{C}$ ，该熔点在 $56^{\circ}\text{C}/0.5\text{mmHg}$ 条件下干燥升至 $191.5\sim 193^{\circ}\text{C}$ [Cresp et al. *J Chem Soc, Perkin Trans 1* 37 1974]。

二乙基二硫氨基甲酸铅 [17549-30-3] M 503.7, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 3.36 (N,N -二乙基二硫氨基甲酸盐)。用水洗涤后在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下干燥或溶于最小体积 CHCl_3 中，并加入等体积乙醇，收集分离出来的固体，并如前述那样干燥。另外，可在 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下慢慢蒸发其 CHCl_3 溶液，过滤其晶体，用水洗净至全部 Pb^{2+} 为止（加入铬酸盐检查），最后在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下干燥至少 10h。

二乙基二硫代氨基甲酸银 [1470-61-7] M 512.3, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 3.36 (N,N -二乙基二硫代氨基甲酸盐)。用吡啶重结晶。放在阴凉避光的地方储存。

二乙基二硫代氨基甲酸钠 ($3\text{H}_2\text{O}$) [20624-25-3] M 225.3, m $94\sim 96^{\circ}\text{C}$ (无水), $\text{p}K_{\text{a}}^{20}$ 3.65 (二乙基二硫代氨基甲酸)。用水重结晶。

二乙基二硫代氨基甲酸锌 [14324-55-1] M 561.7, $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 3.04 ($\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$)。用热的甲苯或者热的氯仿通过加入乙醇结晶几次。

二(2-乙基己基)磷酸 (磷酸二异辛酯) [27215-10-7; 298-07-7] M 322.4, b $209^{\circ}\text{C}/10\text{mmHg}$, d 0.965, $\text{p}K_{\text{a}}$ 约 1.7。市售样品中的杂质包括其单酯、多磷酸酯类、焦磷酸酯、2-乙基己醇和金属杂质。将其溶于正己烷中得到 0.8mol/L 溶液。用等体积 1mol/L 硝酸洗涤，其次用饱和碳酸铵溶液洗涤，再次用 3mol/L 硝酸洗涤，最后用水洗涤 2 次 [Petrov and Allen *Chem* 33 1303 1961]。同样，不纯的该产品的钠盐用石油醚洗涤之后用 HCl 酸化，其中的游离有机酸用石油醚萃取并如上述提纯 [Peppard et al. *J Inorg Nucl Chem* 7 231 1958; 或 Stewart and Crandall I. *J Am Chem Soc* 73 1377 1951]。也可经铜盐提纯 [McDowell et al. *J Inorg Nucl Chem* 38 2127 1976]。

二乙基氯化铝 [96-10-6] M 120.6, m -75.5°C , b $106.5\sim 108^{\circ}\text{C}/24.5\text{mmHg}$, d 0.96。在一个内含镍铬合金加热螺旋线的 50cm 柱中经过量干氯化钠蒸馏（用以除去乙基二氯化铝）。

二乙基氯化钛 (IV) [2247-00-9] M 177.0，从沸腾的甲苯中结晶。

N,N -二乙基三甲基甲硅烷胺 [996-50-9] M 145.3, b $33^{\circ}\text{C}/26\text{mmHg}$, $126.8\sim 127.1^{\circ}\text{C}/738\text{mmHg}$, $126.1\sim 126.4^{\circ}\text{C}$, d 0.763, n 1.411。用一个含有希里-派克填充物和回流比为 10:1 的 2ft (约 0.6096m) 真空夹套柱进行分馏 [*J Am Chem Soc* 68 241 1946; *J Org Chem* 23 50 1958; *J Prakt Chem* 9 315 1959]。

1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 [2627-95-4] M 186.4, m -99.7°C ; b $128\sim 129^{\circ}\text{C}/\text{atm}$, $139^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d 0.811, n 1.4122。将其溶于乙醚，用水洗涤，用 CaCl_2 干燥后蒸馏 [*J Am Chem Soc* 77 1685 1955; *Collect Czech Chem Comm* 24 3758 1959]。

二异丙氨基锂 [4111 54 0] M 107.1, b $82\sim 84^{\circ}\text{C}/1\text{atm}$, $84^{\circ}\text{C}/1\text{atm}$, d^{22} 0.722, 闪点 -6°C 。在 Na 或 NaH 上方回流 30min，并在氮气下蒸馏到一个接收器内。由于胺的低沸点，在这一净化过程中可以直接利用 NaH 在矿物中的扩散而不必事先除去矿物油。该化合物极易燃烧，可被空气和潮气分解 [*Org Synth* 50 67 1970]。

二异丙基氯硅烷 (氯代二异丙基硅烷) [2227-29-4] M 150.7, b $59^{\circ}\text{C}/8\text{mmHg}$, $80^{\circ}\text{C}/10\text{mmHg}$, $200^{\circ}\text{C}/738\text{mmHg}$, d 0.9008, n 1.4518。其杂质很容易用 ^1H NMR 检测到，并该物质用分馏蒸馏提纯 [*J Am Chem Soc* 69 1499 1947; *J Chem Soc* 3668 1957; *J Organometal Chem* 282 175 1985]。

二正丁基三氟甲磺酸硼 [60669-69-4] M 274.1, b $37^{\circ}\text{C}/0.12\text{mmHg}$, $\text{p}K_{\text{a}}^{25} < -3.0$ (三氟甲磺酸) 在氮气气氛下蒸馏并在氮气气氛下保存。应在购入 2 周内或重新蒸馏后使用，用短的蒸馏系统蒸馏，在 CCl_4 中的 IR

在 ν 1405 cm^{-1} 、1380 cm^{-1} 、1320 cm^{-1} 、1200 cm^{-1} 、1550 cm^{-1} 有谱带； ^{13}C -NMR (CDCl_3) 在 δ 118.1、25.1、21.5、13.6 有峰出现 [Org Synth 68 83 1990; J Am Chem Soc 103 3099 1981]。有毒。

二正丁基锡氧化物 [818-08-6] M 248.9, $m > 300^\circ\text{C}$ 。该化合物由二正丁基锡二氯化物与 KOH 水解而制得。因此用少量的 KOH 水溶液洗涤后再用水洗涤，并在约 $80^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$ 条件下干燥至 IR 不再出现 OH 带为止 [Cumming Aust J Chem 18 98 1965]。

钒(金属) [7440-62-2] M 50.9, m 1910 $^\circ\text{C}$, d 6.0。逐次快速暴露在硝酸、盐酸、氢氟酸、电离水和试剂级的丙酮中，然后在真空干燥器中干燥。

反-1-甲氧基-3-三甲基甲硅烷氧-1,3-丁二烯 [54125-02-9] M 172.3, b 68~69 $^\circ\text{C}/14\text{mmHg}$, 70~72 $^\circ\text{C}/16\text{mmHg}$, d 0.885, n 1.4540。可能含最多 1% 的前驱物 4-甲氧基-4-丁烯-2 酮。在真空中通过维格罗分馏柱很容易分馏并取中间馏分 [Danishefsky and Kitihara J Am Chem Soc 96 7807 1974; Danishefsky Acc Chem Res 14 400 1981]。

(+)-泛酸钙(H_2O) [D(-)-137-08-6; 63409-48-3] M 476.5, 见第 6 章 R (+)-泛酸钙的净化方法。

氟 [7782-41-4] M 38.0, b -129.2 $^\circ\text{C}$ 。将其通过 100 $^\circ\text{C}$ NaF 的床以除去 HF 和 SiF_4 [关于分馏蒸馏器的说明详见 Greenberg et al. J Phys Chem 65 1168 1961; Stein, Rudzitis and Settle Purification of Fluorine by Distillation, Argonne National Laboratory, ANL-6364 1961 (from office of Technical Services, US Dept of Commerce, Washington 25)]。极毒。

氟代乙酸钠(单体) [62-74-8] M 100.0, m 200~205 $^\circ\text{C}$ (分解)。是一种流动性良好的白色有毒粉末，通过溶解于约 4 份水中纯化，检测 pH 值。如果碱性，几滴氟乙酸使得溶液呈酸性。蒸气浴蒸发(通风橱内进行)，直到晶体开始析出，冷却，过滤出固体。将乙醇加入滤液可以得到更多的固体，100 $^\circ\text{C}$ 真空烘干 [J Chem Soc 1778 1948]。

氟硅酸钾 [16871-90-2] M 220.3, d 2.3, pK 1.92 (H_2SiF_6)。在 100~0 $^\circ\text{C}$ 间从导电水中 (100mL/g) 结晶几次。

氟硅酸钠 [16893 85 9] M 188.1。用热水经冷却结晶 (40mL/g)。

氟化钡 [7787-32-8] M 175.3, m 1353 $^\circ\text{C}$, 1368 $^\circ\text{C}$, b 2260 $^\circ\text{C}$, d 4.83。用蒸馏水洗涤并真空干燥。溶于水 [1.6g(10 $^\circ\text{C}$), 1.6g(20 $^\circ\text{C}$), 1.62g(30 $^\circ\text{C}$) 每升水]、无机酸和 NH_4Cl 水溶液。可在玻璃器内储存 [Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed Brauer) Vol I 234 1963]。

氟化镭 [7790-80-9] M 150.4, $m > 1000^\circ\text{C}$, b 1748 $^\circ\text{C}$, d 6.35。在室温下溶于水 (25mL/g) 后加热至 60 $^\circ\text{C}$ ，形成晶体。

氟化钾铍 [7787-50-0] M 105.1, 从热水 (25mL/g) 中结晶。

氟化锂 [7789-24-4] M 25.9, m 842 $^\circ\text{C}$, 848 $^\circ\text{C}$, b 1676 $^\circ\text{C}$, 1681 $^\circ\text{C}$, d 2.640。该化合物内可能的杂质是 Li_2CO_3 、 H_2O 和 HF。这些杂质在红热状态下焙烧而除去，然后用 Pt 杵磨碎储于石蜡中。18 $^\circ\text{C}$ 时水中的溶解度为 0.27%，在 1100~1200 $^\circ\text{C}$ 之间挥发 [Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed Brauer) Vol I 235 1963]。

氟化铝(无水) [7784-18-4] M 84.0, m 250 $^\circ\text{C}$ 。工程技术材料，可能含有最高达 15% 的氧化铝，还有少量杂质，如硫酸铝、冰晶石、二氧化硅和氧化铁。试剂级 AlF_3 (水合) 仅含有痕量的杂质，但它含水量极其不同 (可高达 40%)。氟化铝在 600~800 $^\circ\text{C}$ 及干燥空气流中焙烧加以干燥 (部分水解)，而后在石墨装置系统

及低压下进行真空蒸馏, 加热到近 925℃ (聚光器 900℃) [Henry and Dreisbach *J Am Chem soc* **81** 5274 1959]。

氟化钠 [7681-49-4] *M* 42.0, *m* 996℃, *b* 1695℃, *d* 2.56。在真空干燥器中用水通过部分蒸发结晶。或者溶解在水中, 加入乙醇有沉淀析出。沉淀物在空气下 130℃烘箱中烘一天。然后储存在盛有氢氧化钾的干燥器中。

氟化氢(无水) [7664-39-3] *M* 20.0, *b* 19.4℃。氟化氢可经一系列阱装置蒸馏, 并在室温下在 CoF_2 上方干燥再进一步蒸馏。另外, 氟化氢可用 NaF 吸收在表面生成 NaHF_2 , 该化合物可在 150℃真空下加热, 除去挥发性的杂质。所生成的 HF 在 300℃下加热再生后与 CoF_3 一起储存在镍容器中, 需要时再蒸馏 (水含量约为 0.01%)。为了避免与基质金属相接触, 可用镍、聚氯三氟乙烯和金衬壁的器皿 [Hyman, Kilpatrick and Katz *J Am Chem Soc* **79** 3668 1957]。剧毒。

氟化氢钾 [7789-29-9] *M* 78.1。自水中结晶。

氟化铯 [13400-13-0] *M* 151.9, *m* 703℃。从其水溶液中经加入乙醇结晶。

氟化锌 [7783-49-5] *M* 10.3.4, *m* 872℃, *b* 1500℃, *d*²⁵ 5.00。可能的杂质是水。可以通过在 100℃加热除去, 或者在干燥大气中加热到 800℃, 在氟化铵存在下加热产生大的晶体。在水中几乎不溶 (1.5g/mL), 但溶于盐酸、硝酸和氨水。可以储存在玻璃瓶子中 [Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol I 242 1963]。

氟化银 [7775-41-9] *M* 126.9, *m* 435℃, *b* 约为 1150℃, *d* 5.852。吸水性固体, 在 15℃时水中的溶解度是 135g/mL, 在潮湿的空气中形成不溶的碱式氟化物。通过用乙酸洗涤纯化, 用苯干燥, 在室温下放置在真空干燥器中除去苯, 储存在不透明的玻璃瓶中。片状吸水性晶体见光变黑。能腐蚀骨骼和牙齿 [J Chem Soc 4538 1952; Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol I 240 1963]。

氟硼酸钠 [13755-29-8] *M* 109.8, *m* 384℃, *d* 2.47, *pK* -4.9 (氟硼酸 $\text{H}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$)。用热水冷却到 0℃使其结晶 (50mL/g), 不溶的物质也可以通过溶解少量的水纯化, 通过加入过量浓硝酸铈除去氟离子。离心除去氟化铈后, 上层液通过阳离子交换柱 (Dowex 50, Na^+ 型) 除去剩余的铈 [Anbar Guttman *J Phys Chem* **64** 1896 1960]。也可以用无水甲醇重结晶, 真空条件下 70℃烘干 16h。它受湿气的影 响 [Delille et al *J Am Chem Soc* **109** 7293 1987]。

氟硼酸 [16872 11 0] *M* 87.8, *pK* -4.9。将其用导电水结晶几次。

氟硼酸对硝基苯重氮盐 [456-27-9] *M* 236.9。自水中结晶。干燥可爆炸。

氟硼酸钾 [14075-53-7] *M* 125.9, *m* 530℃。见四氟硼酸钾的净化方法。

钙 [7440-70-2] *M* 40.1, *m* 845℃。用醚清洗以除去黏附的石蜡, 放入氩气填充的手套箱内, 用含有 2%浓盐酸的醇洗涤, 再用无水乙醇洗涤, 真空干燥后, 在纯氩气下储存 [Addison, Coldrey and Halstead, *J Chem Soc* 3868 1962]。

钙黄绿素钠盐 (2',7'-双[N,N-二(羧基甲基)氨基甲基]荧光黄钠盐; 钙黄绿素荧光素络合物) [1461-15-0] *M* 666.5, *pK*_{Est(1)} 约 2.5, *pK*_{Est(2)} 约 3.5, *pK*_{Est(3)} 约 8.0, *pK*_{Est(4)} 约 10.5 (全指 $\text{N-CH}_2\text{COOH}$ 而言), *pK*_{Est(5)} 约 3.5 (苯甲酸)。溶于蒸馏水中并用稀盐酸酸化至 pH 值为 3.5。滤出固体酸并用水洗涤。将约 10g 的固体酸溶于含有 12g 乙酸钠的 300mL 水中。通过加入盐酸沉淀出固体酸, 过滤, 用水洗涤。将其沉淀加到 200mL 乙醇中, 搅拌 1h 后过滤。重复用乙醇洗涤并在真空中干燥这一亮黄色的固体。该酸在 180℃加热分解。见

下面该钠盐的制备 [Anal Chem 28 882 1956]。

将其溶于水中用 3mol/L 盐酸酸化 pH 值为 3.5, 收集固体用水洗涤。空气中干燥的沉淀物用 70% 的乙醇溶液溶解, 趁热过滤慢慢冷却, 将结晶出来的精细的针状黄色晶体过滤并溶到最少量 0.01mol/L 氢氧化钠中。重复用盐酸酸化至 pH 值为 3.5。然后再用 70% 的乙醇 (3×) 结晶, 最后的产品 (酸) 在 80℃ 真空中干燥 24h, $m > 300^\circ\text{C}$ 分解。1mol 酸 ($\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{H}_2\text{O}$) 含 1mol 的水。这样净化的产品是纯的, 正像在 pH 值为 5.6 和 8.6 电泳所揭示的, 同时也像在 *i*-BuOH-*i*-PrOH-HAc- H_2O (60:60:5:5) 或者 *i*-PrOH 或者 pH 值为 8.0 的硼酸盐缓冲溶液体系中 TCL 所揭示的结果 [Wallach et al. Anal Chem 31 456 1959]。

将其溶于含 1mol 酸试剂 2mol 氢氧化钠的水中并冻干后制得该钠盐。它和钙和镁离子络合。

钙离子载体 I (ETH1001) [58801-34-6] M 685.0。这是一个中性的 Ca 选择载体。该离子载体可用厚 (2mm) 的薄层色谱 (Kieselgel F₂₅₄) 以 $\text{Me}_2\text{CO}:\text{CHCl}_3$ (2:1) 为洗脱剂来提纯 [Helv Chim Acta 63 191 1980]。

钙离子载体 II (ETH 129) [74267-27-9] M 460.7, m 153~154℃。从丙酮中重结晶。该离子载体可分别与 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 形成 1:2 和 1:3 金属配合物, 从而导致膜中对 Ca^{2+} 的选择性超出 Mg^{2+} 的选择性约为 10^4 [Helv Chim Acta 63 191 1980]。

钙离子载体 III [A23187] [52665-69-7] M 523.6, m 181~182℃, $[\alpha]_D^{25} -56.0^\circ$ (c 1, CHCl_3), 以无色针状晶体从丙酮中重结晶, 避光, 避免与潮气接触, 储存在冰箱中, 溶于 DMSO 或 EtOH, 储存 3 个月不会失去活性。Mg 和 Ca 的盐可溶于有机溶剂并可穿过生物膜。在 90% 的 DMSO 中的 pK_a 为 6.9, 其钙的络合物可以无色的棱柱状晶体从 50% 的乙醇中结晶出来。极毒 [Ann Rev Biochem 45 501 1976; J Am Chem Soc 96 1932 1974, J Antibiotics 29 424 1976]。

甘醇酸钠 [2836-32-0] M 98.0。用乙醇水溶液沉淀。空气中烘干。

甘胆酸钠 [863-57-0] M 488.6。溶于乙醇中, 过滤, 浓缩至结晶, 用少量的乙醇重结晶。

β -甘油磷酸二钠 [819-83-0 ($4\text{H}_2\text{O}$)] M 216.0, m 102~104℃, pK_a^{25} 6.66 (游离酸)。用水结晶。

高碘酸钾 (偏高碘酸钾) [7790-21-8] M 230.0, b 582℃, d 3.62, 从蒸馏水中结晶。

高碘酸钠 [7790-28-5] M 213.9, m 约 300℃ (分解), d 4.17。用热水结晶。

高铈酸钾 [10466-65-6] M 289.3, $\text{pK}^{25} -1.25$ (高铈酸)。从水中晶化 (7mL/g), 然后在白金坩埚中于空气气氛下熔融。

高氯酸 [7601-90-3] M 100.5, d 1.665, $\text{pK}^{25} -2.4 \sim -3.1$ (HClO_4)。72% 高氯酸已在真空中与氧化银二次蒸馏得到提纯, 使该酸不含金属污染物。将 400~500mL 发烟硫酸 (20% 发烟硫酸) 慢慢加入含 100~200mL 72% 高氯酸并在冰浴中冷却的反应瓶中, 可得到无水酸。当反应混合物的温度为 20~25℃ 时, 压力减到 1mmHg (或以下)。在 2h 的反应中, 温度渐升到 85℃, 将蒸馏物收集到冰冷冷却的容器内。关于蒸馏设备的更进一步的细节问题参见 [Smith J Am Chem Soc 75 184 1953]。其极易爆炸, 应时时使用保护网。

高氯酸铵 [7790-98-9] M 117.5, d 1.95, $\text{pK}^{25} -2.4 \sim -3.1$ (HClO_4)。在 80~0℃ 间从蒸馏水中 (2.5mL/g) 结晶两次, 在干燥器中于 P_2O_5 上方真空干燥。在 110℃ 干燥可导致慢慢分解为氯化物。潜在爆炸危险。

高氯酸钡 [13465-95-7] M 336.2, m 505℃, $\text{pK}^{25} -2.4 \sim -3.1$ (HClO_4)。从水中结晶两次。

高氯酸钴 ($6\text{H}_2\text{O}$) [13478 33 6] M 365.9, $\text{pK}^{25} -2.4 \sim -3.1$ (HClO_4)。从温水中 (0.7mL/g) 经冷却结晶。

高氯酸钾 [7778-74-7] *M* 138.6, *m* 400°C (分解), *n* 2.52, 在 25°C 时 $pK = 2.4 \sim -3.1$ (高氯酸)。从沸水中通过冷却结晶 (5mL/g), 在 105°C 真空条件下烘干。

高氯酸锂 [7791-03-9] *M* 106.4, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ (对 $HClO_4$)。用水或 50% 的甲醇水溶液结晶而提纯该化合物。在一空气炉内于 170~180°C 下加热该盐的三水合物得到无水盐。此后可从乙腈结晶两次再进行真空干燥 [MohammHgad and Kosower *J Am Chem Soc* 93 2713 1971]。

高氯酸镁 [10034-81-8] (无水) *M* 259.2, *m* > 250°C, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ (对 $HClO_4$)。自水中结晶得到六水合物 *M* 331.3 [13346-19-0]。洗涤除去痕量的非特殊的污染物, 并在真空中干燥 (CARE)。该无水盐可作为 ACS 试剂在市面上买到, 是一种像 P_2O_5 那样的有效脱水剂, 并被称为“高氯酸镁” (Dehydrite) 或 “Anhydrone” [Smith et al. *J Am Chem Soc* 44 2255 1922 and *Ind Eng Chem* 16 20 1924.]。因吸湿必须得保存在密封的容器内。与有机物接触时发生爆炸, 并是一种皮肤刺激物。

高氯酸钠(无水) [7601-89-0] *M* 122.4, *m* 130°C (一水合物), *d* 2.02, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ ($HClO_4$)。由于在水中的溶解度较高 (15°C 2.1g/mL), 有相当低的溶解度温度系数, 高氯酸钠通常用丙酮、甲醇、水-乙醇或者二氧杂环己烷-水 (33g 溶解在 36mL 水和 200mL 二氧杂环己烷) 结晶。过滤和结晶后, 固体在 140~150°C 真空烘干, 除去晶体中的溶剂。碱性杂质可以通过用热的乙酸结晶除去, 然后在 150°C 加热, 如果高氯酸钠是把高氯酸加到其冷溶液从蒸馏水中沉淀出来, 沉淀物含有一些游离酸。高氯酸钠有爆炸性。

高氯酸铷 [13510-42-4] *M* 184.9, *d* 2.80, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ ($HClO_4$)。用热水冷却至 0°C 结晶 (1.6mL/g)。

高氯酸铯 [13454-84-7] *M* 232.4, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ ($HClO_4$)。在 100~0°C 之间从水中结晶 (4mL/g)。

高氯酸铁(9H₂O) [13537-24-1] *M* 516.3, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ ($HClO_4$)。用浓 $HClO_4$ 结晶 2 次。第一次结晶时有少量双氧水存在, 以确保铁全部氧化 [Sullivan *J Am Chem Soc* 84 4256 1962]。制备该化合物应极度小心因该化合物潜伏危险。

高氯酸铜(6H₂O) [10294-46-9 (水合); 13770-18-8] *M* 370.5, *m* 230 ~ 240°C, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ ($HClO_4$)。从蒸馏水中结晶, 其无水盐吸湿。

高氯酸锌(6H₂O) [13637-61-1] *M* 372.4, *m* 105~107°C, $pK^{25} = 2.4 \sim 3.1$ ($HClO_4$)。用水结晶。

高氯酸亚铈 [13453-40-2] *M* 303.8, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ ($HClO_4$)。用热水 (0.6mL/g) 经冷却结晶。在 100°C 真空烘干 12h (避免爆炸)。

高氯酸亚铁(6H₂O) [13933-23-8] *M* 362.9, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ ($HClO_4$)。用高氯酸结晶。

高氯酸银(H₂O) [14242-05-8 (H₂O); 7783-93-9 (脱水)] *M* 207.3, $pK^{25} = 2.4 \sim -3.1$ ($HClO_4$)。在装有迪安-斯达克装置的烧瓶中用苯回流, 直到所有的水共沸排除为止 (约 4h), 将此溶液冷却, 用干的戊烷稀释 (4mL/g $AgClO_4$)。过滤出沉淀的 $AgClO_4$, 在装有 P_2O_5 1mmHg 的干燥器中干燥 24h [RADELL, Connolly and Raymond *J Am Chem Soc* 83 3958 1961]。也可以用高氯酸重结晶 (当心, 有机物存储易发生爆炸)。

高锰酸钙(4H₂O) [10118-76-0] *M* 350.0 (H₂O), 在干燥器内从水中 (3.3mL/g) 经部分蒸发结晶, 潮解。

高锰酸钾 [7722-64-7] *M* 158.0, *m* 240°C (分解), *d* 2.7, 在 25°C 时 $pK = 2.25$ (高锰酸), 从热水中结晶 (4mL/g, 65°C), 然后在装有 $CaSO_4$ 的干燥器中真空烘干 [Phillips and Taylor *J Chem Soc* 4242 1962.]。冷却高锰酸钾水溶液, 在 60°C 下饱和, 避光降到室温。用 4 号多孔玻璃过滤器过滤。溶液在避光空气中蒸发 12h, 将上层清液倾出, 用滤纸尽快将晶体吸干。

高锰酸银 [7783-98-4] M 226.8, d 4.49。紫色晶体。可以由热水重结晶 (在 20℃ 溶解度是 9g/L)。避光储存。是一种氧化剂, 见光分解。

镉 [7440-43-9] M 112.4, m 321.1℃, b 767℃。熔融的金属镉中氧化物经过石英丝真空过滤除去。

镉离子载体 I [N,N,N',N'-四甲基-3,6-二氟代辛二(硫铵)] [73487-00-0] M 432.7, m 35~36℃。用石油醚洗好之后用 2mol/L 盐酸洗涤几次 (如果有轻微的吡啶的味道), 再用水洗涤后, 在硫酸上方真空干燥。它是镉的极性选择载体 [Helv Chim Acta 63 217 1980]。

铬变酸 (4,5-二羟基-2,7-二磺酸二钠盐) [5808-22-0(2H₂O)] M 400.3, $m > 300$ ℃, pK_1 0.61(SO₃⁻), pK_2 0.7(SO₃⁻), pK_3 5.45(OH), pK_4 15.5(OH)。见 4,5(1,8)-二羟基-2,7-(3,6)二磺酸钠 (2H₂O) 的提纯方法。

铬离子载体 I [ETH 5294] [9-二乙氨基-5-十八烷酰基-亚胺-5H-苯[a]-吩噻嗪] [125829-24-5] M 583.9。用闪蒸色谱 (硅胶) 提纯, 用乙酸乙酯洗脱。收集带色的馏分, 蒸发并从乙酸乙酯中重结晶。这是一种亲脂铬离子载体, 也是钾和钙的选择性载体 [Anal Chem 62 738 1990]。

铬酸铵 [7788-98-9] M 152.1, m 185℃ (分解), d 1.81, pK_1^{25} 0.74, pK_2^{25} 6.49 (H₂CrO₄)。从弱氨水溶液 (大约 2.5mL/g) 中室温开始冷却使之结晶。

铬酸钾 [7789-00-6] M 194.2, m 975℃, d 2.72, pK_1^{25} 0.74, pK_2^{25} 6.49 (H₂CrO₄)。自导电水中结晶 (0.6g/mL 20℃), 在 135~170℃ 干燥。

铬酸钠(4H₂O) [10034-82-9] M 234.0, m 约 20℃ (10H₂O), d 2.7, pK_1^{25} 0.74, pK_2^{25} 6.49 (H₂CrO₄)。用热水结晶 (0.8mL/g)。

铬酸铯 [56320-90-2] M 381.8, pK_1^{25} 0.74, pK_2^{25} 6.49 (H₂CrO₄)。在干燥器中经部分蒸发从水中 (1.4mL/g) 结晶。

铬酸铊 [7789-06-2] M 203.6, d 3.9, pK_1^{25} 0.74, pK_2^{25} 6.49 (铬酸)。热水溶液冷却结晶 (40mL/g)。

铬酸银 [7784-01-2] M 331.8, d^{25} 5.625, pK_1^{25} 0.74, pK_2^{25} 6.49 (H₂CrO₄)。用水洗涤红褐色粉末, 在真空条件下烘干, 完全变成粉末后再在真空条件下 90℃ 烘干 5h。在水中 10℃ 时的溶解度是 0.0014% [J Org Chem 42 4268 1977]。

铬天青 S [1667-99-8] M 539.3, $\lambda_{\max}$ 540nm, ϵ 7.8×10⁴ (10mol/L HCl), CI 43825, $pK_1^{25} < 0$, pK_2^{25} 2.25, pK_3^{25} 4.88, pK_4^{25} 11.75。将该物质 (40g) 溶在水中 (250mL) 并过滤, 加入浓 HCl (50mL) 搅拌, 过滤。将滤出的沉淀物用 HCl (2mol/L) 洗涤, 干燥。再重新溶到水中 (250mL) 中, 并在 70℃ 水浴中重复沉淀 2 次, 将所得到的产品在固体 KOH 上方真空干燥 [Martynov et al. Zh Analit Khim 32 519 1977]。也可以用正丁醇: 乙酸: 水 (7: 3: 1) 进行纸色谱加以提纯。该试剂与 Al 和 B 整合, 用于氟的检测。

铬酰氯 [14977-61-8] M 154.9, b 115.7℃, d 1.911, 在减压下蒸馏提纯, 有毒。

D-庚葡萄糖酸钙二水合物 [17140-60-2] M 526.4, $[\alpha]_{D}^{20} + 5.2^\circ$, $[\alpha]_{D}^{20} + 4.4^\circ$ (c 5, H₂O)。像 D-庚葡萄糖酸钙一水合物那样提纯。

汞 [7439-97-6] M 200.6, m -38.9℃, b 126℃/1mmHg, 184℃/10mmHg, 261℃/100mmHg, 356.9℃/atm, d 13.534。为了氧化其中的金属杂质, 将空气/气泡通入汞中几个小时后, 将其过滤, 以除去粗糙的氧化物颗粒和杂质, 然后将其喷射通过一个装填 10% 硝酸的 4ft 柱子。用蒸馏水洗涤后, 用滤纸干燥并在真空

下蒸馏。

12-冠-4 (锂离子载体 V; 1,4,7,10-四氧杂环十二烷) [294-93-9] *M* 176.2, *m* 17°C。蒸馏出来的粗产品必须在 -20°C 从戊烷中结晶以除去无环杂质, 然后用 P_2O_5 干燥 [Acta Chem Scand 27 3395 1973]。

光气 [75-44-5] *M* 98.9, *b* 8.2°C/756mmHg。用 Linde 4A 分子筛干燥, 脱气后在真空下蒸馏。这一蒸馏应在一密闭系统如真空线上进行。极毒, 禁止吸入。如果吸入了, 操作者应平躺、吸入氨气与光气反应生成脲。

硅胶 [63231-67-4; 11926-00-8]。在使用干燥剂之前, 硅胶应放在烘箱中加热, 然后在干燥器中冷却, 加热条件根据文献在 110°C 15h, 或在 250°C 加热 2~3h。硅胶可以用热酸洗涤纯化 (一种情况是连续用王水、浓硝酸, 然后用浓盐酸, 另一种情况是用热的浓硫酸处理一夜), 然后用蒸馏水彻底洗涤 (索氏提取器中放置一周), 延长烘箱烘干。也可选用丙酮提取硅胶, 到所有的可溶性物质被除掉, 然后在空气流中烘干, 用蒸馏水洗涤后在烘箱中烘干, 连续用水、1mol/L 盐酸、水和丙酮洗涤, 然后在 110°C 下活化 15h。

硅石 (二氧化硅) [7631-86-9 (胶体); 112945-52-5 (发烟)]。对于高技术应用的二氧化硅的纯化用浓挥发性酸等压蒸汽蒸馏, 用高纯水吸收。若剩余的杂质仍在, 初步的清洗用 HF 浸蚀表面污染物 [Phelan and Powell *Analyst* 109 1299 1984]。

硅酸钠 (5H₂O) [6834-92-0] *M* 212.1, *m* 1088°C, *d* 2.4。用 5% 的氢氧化钠水溶液结晶。

硅酸钠溶液 [1344-09-8] pK_1^{25} 9.51, pK_2^{25} 11.77 (硅酸 H₄SiO₄)。用活性炭接触过滤纯化。

12-硅钨酸 (钨硅酸, H₄SiW₁₂O₄₀) [12027-43-9] *M* 2914.5。用二甲醚从用盐酸酸化的溶液中萃取, 在真空条件下蒸出二甲醚, 游离酸重结晶两次 [Matijevic and Kerter *J Phys Chem* 62 1271 1958.]。

1-癸基磺酸钠 [13419-61-9] *M* 244.33。用无水乙醇重结晶, 在硅胶上烘干。

癸硼烷 [17702-41-9] *M* 122.2, *m* 99.7~100°C。将其在 80°C/0.1mmHg 下真空升华后从甲基环己烷、CH₂Cl₂ 或干燥无烯烃的正戊烷中结晶, 其中残留的溶剂在含 CaCl₂ 的干燥器内储存会相继除去。

癸酸钠 [1002-62-6] *M* 194.2。通过加入稍微过量的游离酸中和, 用乙醚萃取出过量的酸。加入纯的丙酮, 该盐从溶液中结晶出, 重复几次上述步骤, 在约 110°C 烘箱中烘干样品 [Chaudhury and Awuwallia *Trans Faraday Soc* 77 3119 1981]。

过(二)硫酸铵 [7727-54-0] *M* 228.2, 湿法加热分解能放出氧气, *d* 1.98。室温下从 EtOH/H₂O 中重结晶。

过二硫酸钾 [7727-21-1] *M* 270.3。用蒸馏水 (10mL/g) 结晶两次, 在真空干燥器内 50°C 烘干。

过氧化氢 [7722-84-1] *M* 34.0, *d* 1.110, pK_2^{25} 11.65。30% 的原料是蒸馏水的蒸气。Gross 和 Taylor [*J Am Chem Soc* 72 2075 1950] 制得了 90% H₂O₂, 在 NaOH 的浓度接近于 0.001mol/L, 然后在它自生的压力下蒸馏, 保持温度在 40°C 以下, 接收器用干冰/异丙醇的混合物冷却。98% 的原料是经反复分步结晶, 在纯石英器中以无水的形式提供。与有机物接触爆炸。

过一硫酸钾 (过硫酸氢钾制剂; 单过硫酸氢钾复合物; 2KHSO₅ · KHSO₅ · K₂SO₄) [37222-66-5 (三合盐) 70693-62-8] *M* 614.8。是过一硫酸的稳定形式。活性氧的含量应大于 4.7%。它可在乙醇/水和乙醇/乙酸/水溶液中, 如果活性氧太低, 最好由 1mol KHSO₅、0.5mol KHSO₄ 和 0.5mol K₂SO₄ 重新制备 [Kennedy and Stock *J Org Chem* 25 1901 1960; Sephenson US Patent 2802722 1957.]。过一硫酸的快速制备是在冰冷的浓硫酸中 (7mL) 搅拌成细粉状的过二硫酸钾 (相对分子质量 270.3), 等均匀时再加冰 (40~50mL)。如

果保持低温能稳定存在几天。由于是强的氧化剂要避免接触有机物。详细的从双氧水和氯磺酸制备晶体的过一硫酸(超硫酸, H_2SO_5 [7722-86-3]) (熔点约 45°C) 详见 Feher 的 *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol I p. 388 1963。

氮 [7440-59-7] **M 4.0**。通过一个 Linde 5A 分子筛柱和 CaSO_4 使氮加以干燥后, 然后使其通过一个活性炭阱冷却在液氮中, 吸附氮、氩、氙、氪。首先在 300°C 时使之通过 CuO 粉末, 以除去氢和烃类物质, 其次在 600°C 时通过钙粉末以除掉氧, 最后通过 700°C 高温的钛粉以除去氮气 [Arnold and Smith *J Chem Soc, Faraday Trans 2* 77 861 1981]。

核快速红 (1-氨基-2,4-二羟基-5,10-萘醌-3-磺酸钠盐) [6409-77-4] **M 357.3**, $m > 290^\circ\text{C}$ (分解), $\lambda_{\text{max}} 518\text{nm}$ 。将 5g 该染料溶于 250mL 50% 热乙醇中, 然后冷却到 15°C 放置 36h, 在布氏漏斗上过滤, 用乙醇洗涤至洗涤液无色为止, 再用二乙醚洗涤, 在 P_2O_5 上方干燥 [Kingsley and Robnett *Anal Chem* 33 552 1961]。

红汞 (汞溴红; 2',7'-二溴-4'-羟基汞基荧光红双钠盐) [129-16-8] **M 804.8**, $m > 300^\circ\text{C}$ 。将该钠盐溶于最小体积的水中或悬浮于水中的游离酸中, 然后加入稀 NaOH 使该盐溶解, 过滤, 用稀 HCl 酸化。收集沉淀用水洗涤, 离心沉降后真空干燥。将二钠盐溶于最小体积的水中后, 加入乙醇使其沉淀过滤, 用乙醇或丙酮洗涤, 再真空干燥而提纯。在 95% 乙醇中的溶解度为 2%, 甲醇中的溶解度为 16% [*J Am Chem Soc* 42 2355 1920]。

红磷 [7723-14-0] **M 31.0**, $m 590^\circ\text{C}/43\text{atm}$, 200°C 燃烧, $d 2.34$ 。与蒸馏水共沸 15min, 沉降后用沸水洗涤几次, 转入布其勒漏斗, 用热水洗至洗出液为中性, 在 100°C 干燥后储于干燥器内。

琥珀酸二钠 [150-90-3] **M 162.1**。用水 (1.2mL/g) 结晶两次, 在 125°C 下干燥。并将其配成 0.1mol/L 的溶液之后使该溶液通过转载 Dowex 树脂 A-1 (Na 型) 柱除掉其他的金属离子。

琥珀酸二(乙基己)酯磺酸钠 (Aerosol-OT) [577 11 7] **M 444.6**。溶于甲醇中, 滤出沉淀的无机盐。加入水, 其溶液用己烷萃取几次。剩余物蒸发到原体积的 1/5, 加入苯共沸蒸馏直到无水为止。蒸发其溶剂, 白色固体捣碎, 在真空并盛有五氧化二磷的干燥器中干燥 48h [El Second and Fendler *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 71 452 1975]。

琥珀酸镁 [556-32-1] **M 141.4**。在 $100\sim 0^\circ\text{C}$ 间自水中 (0.5mL/g) 结晶。

琥珀酸钠 (丁二酸钠) [150-90-3] **M 162.1**。见琥珀酸二钠。

琥珀酸氢钠 (丁二酸氢钠) [2922-54-5] **M 140.0**。用热水结晶, 在 110°C 烘干。

环己基磷酸二正丁酯 [1085-92-3] **M 245.4**, 从己烷中将其与硝酸铀酰一起结晶 3 次, 有关方法见三丁基磷酸酯提纯法。

磺胺酸钠 [515 74 2] **M 195.2**。用水结晶。

磺酰氯 [7791-25-2] **M 135.0**, $m -54.1^\circ\text{C}$, $b 69.3^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, $d_4^{20} 1.67$, $n_D^{30} 1.44$ 。有刺鼻及有刺激性无色液体。溶液变黄是由于分解生成二氧化硫和氯化氢。在 $75^\circ\text{C}/\text{atm}$ 以下蒸馏, 收集沸腾馏分, 主要是 SO_2Cl_2 。为除去 HSO_3Cl 和 H_2SO_4 , 将蒸馏物倒入充满碎冰的分液漏斗中, 简单振荡。除去下面的浑浊层, 在盛有五氧化二磷的干燥器中干燥一段时间, 最后, 在大气压下分馏, 在 $69\sim 70^\circ\text{C}$ 中间等馏分是纯的 SO_2Cl_2 。在水中逐渐分解成硫酸和氯化氢。与乙醇和甲醇反应剧烈, 溶于苯、甲苯、乙醚和乙酸 [*Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed Brauer) Vol I 383 1963; *Inorg Synth* 1 114 1939]。蒸气有害。

磷酰氯磷(硫代氯化磷) [3982-91-0] M 169.4, m -35°C , b $122\sim 124^{\circ}\text{C}$, 125°C (校正), d_4^{20} 1.64, n_D^{20} 1.556。可能的杂质是 PCl_5 、 H_3PO_4 、 HCl 和 AlCl_3 。慢慢与水混合以防止大量乳化,产物立即脱色并沉入底层。蒸气有害。

茴香胺硫酸钠(主要含茴香胺硫酸钠盐) [28903-20-0] 用 95% 乙醇回流,过滤以除去不溶的无机电解质。醇溶液进行浓缩后得到的残留物倒入无水丙酮,沉淀物滤出后用丙酮洗涤,在真空中干燥 [Biswas and Mukerji *J Phys Chem* 64 1 1960]。

肌醇六磷酸钠(H_2O) [14306-25-3] M 857.9。用水结晶。

己基二乙基氯化锆(IV) [92212-70-9] M 220.3, 从沸腾的甲苯中结晶。

镓 [7440-55-3] M 69.7, m 29.8°C 。将其溶于稀 HCl 后用乙醚萃取。用 H_2S 沉淀除去其他金属杂质,第二次用乙醚萃取后得到更纯的游离镓,但仍有 Mo 、 $\text{Th}(\text{III})$ 、 Fe 存在,这些杂质大部分可用 NaOH 加以沉淀除去。所得到的溶液在 10% NaOH 中以 Pt 为阳极和阴极 (2~5A, 4~5V) 进行电解,以沉积 Ga 、 In 、 Zn 、 Pb 。从上述沉积物中的熔融体系中分步结晶,得到镓 [Hoffman *J Res Nat Bur Stand* 13 665 1934]。也可在 0.5~1mol/L HCl 中将其加热至沸,然后在水中加热至 40°C 后,将熔融的金属镓及水在真空下倒在熔砂漏斗(孔径为 $30\sim 50\mu\text{m}$),以除去其他未熔融的金属杂质和氧化物的膜,再将得到的镓的熔融体在水中分步结晶而纯化。

甲苯磺酸银 [16836 95 6] M 279.1。用水重结晶得到无水盐 [Chem Ber 12 1851 1879]。

甲醇钠 [124-41-4] M 54.0。与乙醇钠相似,吸湿潮解于湿空气中,水解生成 NaOH 和 EtOH 。在 N_2 保护下储存的甲醇钠才能使用。如果出现反常结果,即使新购入的甲醇钠也应该重新制备。将干净的钠 (37g) 切成 1~3g 的小钠块分小批量加入装有搅拌器、冷凝器及干燥管的 2L 的三口烧瓶中的 800mL 的 MeOH 中。待全部钠溶解后,在真空下蒸馏出甲醇,残留的甲醇钠在真空下于 150°C 加热干燥,产品在 N_2 下储存 [Org Synth 39 51 1959]。

甲次砷酸盐 ($3\text{H}_2\text{O}$) [124-65-2] M 214.0, m 60°C 。在无水乙醇中结晶。

甲基百里酚蓝钠盐 [1945-77-3] M 844.8, 在 435nm 处 ϵ 为 1.89×10^4 , pH 5.5, 合成甲基百里酚蓝的起始原料是百里酚兰,二甲苯酚的提纯见第 4 章。

甲基苯基二氯硅烷(二氯甲基苯基硅烷) [149-74-6] M 191.1, b $114\sim 115^{\circ}\text{C}/50\text{mmHg}$, $202\sim 205^{\circ}\text{C}/\text{atm}$, d 1.17。用一有效的分馏柱分馏而提纯。比甲基三氯硅烷水解慢 10 倍多,比苯基三氯硅烷水解慢 6 倍多 [J Phys Chem 61 1591 1957]。

甲基橙 (4,4'-二甲氨基苯基偶氮苯磺酸钠) [547-58-0] M 327.3, pK 3.47。自热水中结晶两次后,用少量的乙醇洗涤后再用乙醚洗涤。其是一种指示剂: pH 3.1 (红色) 和 pH 4.4 (黄色)。

甲基橙汞 [1-(4-氯汞基苯偶氮基)-2-萘酚] [3076-91-3] M 483.3, m $291.5\sim 293^{\circ}\text{C}$ (腐蚀), 具有漂白作用。用沸腾的 5% 的乙醇洗涤几次后再用 1-丁醇 (0.9g/L 沸腾乙醇) 进行重结晶。精细的针状晶体不溶于水,但稍溶于冷乙醇、氯仿,溶于碱的水溶液中 [J Am Chem Soc 70 3522 1948]。

3-甲基丁烷-1-磺酸钠 [5343-41-9] M 174.1。用 90% 的甲醇结晶。

甲基二氯硅烷(二氯甲基硅烷) [75-54-7] M 115.0, m -92.5°C , b $41^{\circ}\text{C}/748\text{mmHg}$, $40.9^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, $40\sim 45^{\circ}\text{C}/\text{atm}$, d_{25}^{27} 1.105。杂质通常是其他的氯甲基硅烷。用一个 20 个或更多的理论塔板数的常用斯梯门

填充塔进行蒸馏。斯梯门填充塔是一个普通的管子，内装有一系列由冲压成扁平的金属网并焊有锥尾的网兜，这些网兜交替地底对底，边对边，并且每个底横插一平盘。每个锥尾上各一个洞，交替排列，在底部附近蒸汽和液体与金属网的表面紧密接触 (Stedman Can J Res B 15 383 1937)。该化合物避免与水接触，并且储存在 P_2O_5 干燥的容器内 [Chem Ber 52 695 1919; J Am Chem Soc 68 962 1946]。

甲基二乙基硅烷 [760-32-7] M 102.3, b 78.4°C/760mmHg, 77.2~77.6°C/atm, d 0.71。通过一个约 20 个塔板的蒸馏柱进行分馏蒸馏，并且收集沸点范围小于 0.5°C 的馏分 [Izv Akad Nauk Sssr Otd Khim 1416 1957; J Am Chem Soc 69 2600 1947]。

甲氧基化锂 (甲醇锂) [865-34-9] M 38.0。由于湿气水解作用最可能的杂质是 LiOH，因此重要的是样品保持干燥。可在真空中于 60~80°C 及氮气下用油泵抽空几小时而干燥。在氮气存在下储存在凉爽处。在 3000cm^{-1} 处无吸收带；IR: ν_{OH} 1078 cm^{-1} , 2790 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} 和 2930 cm^{-1} [J Org Chem 21 156 1956]。

甲基膦酸 [993-13-5] M 96.0, m 104~106°C, 105~107°C, 108°C, pK_1^{25} 2.12, pK_2^{25} 7.29。如果测定 Cl^- ，加水蒸发至干，这样重复多次至无游离 Cl^- 为止。其残留物固化成类蜡状的固体。另外将该酸溶于最小体积的水中，加入活性炭，加热，过滤，在含有 P_2O_5 干燥剂的真空容器内蒸发至干 [J Am Chem Soc 75 3379 1953]。该酸的二钠盐可将 24g 该酸溶于 50ml 无水乙醇后再加入溶有 23g 钠的 400ml 乙醇而制得。所生成的白色沉淀物及其混合物需要回流 30min，以使之反应完全。过滤后将产物用 50% 的乙醇重结晶，并在真空干燥器中干燥晶体 [J Chem Soc 3292 1952]。

甲基膦酸二辛酯 [1754-47-8] M 378.8, d 1.485, n_D^{25} 1.4870。像甲基膦酸异二辛酯那样提纯。

甲基膦酰二氯 [676-97-1] M 132.9, m 33°C, 33~37°C, b 53~54°C/10mmHg, 64~67°C/20.5mmHg, 86°C/44mmHg, 162°C/760mmHg, d_4^{20} 1.4382。分步重蒸馏至纯度检查如同水解和酸量法检查 Cl^- 一样正确为止，该化合物冷却应凝固 [J Chem Soc 3437 1952; J Am Chem Soc 75 3379 1952; for IR see Can J Chem 34 1611 1956]。

甲基硫醇钠 (甲基硫醇化钠) [5188-07-8] M 70.1, pK^{25} 10.33 (MeS^-)。溶解 10g 盐于 10ml 乙醇中，加入 100ml 乙醚。冷却，收集沉淀，用乙醚洗涤，真空烘干。白色粉末极易溶于乙醇和水 [Bull Soc Chim Fr 323 18 1936]。

甲基氯化汞 [115-09-3] M 251.1, m 167°C。自无水乙醇中 (20ml/g) 结晶。

甲基三苯基溴化锡 [1779-49-3] M 357.3, m 229~230°C (校正，腐蚀)，227~229°C, 230~233°C。如果该固体产品发粘，则用苯洗涤在真空下用 P_2O_5 干燥 [Marvel and Gall J Org Chem 24 1494 1959; Chem Ber 87 1318 1954; Mklas and Priesing J Am Chem Soc 79 6295 1957; Wittig and Schollkopf Org Synth 40 66 1960]。自水中结晶出的碘化物的熔点为 187.5~188.5°C [J Chem Soc 1130 1953; Justus Liebigs Ann Chem 580 44 1953]。

甲基三苯基碘化锡 [17579-99-6] M 452.2, m 146°C。将其与优级纯的内酮一起缓慢加热，将上层清液快速倾出，与不溶的盐分离出来后再用等体积的无水乙醚处理。该碘化物以扁平针状的晶体分出，经离心收集后再用无水乙醚洗涤几次，在真空下用 P_2O_5 干燥。为得到该晶体最根本的就是与丙酮接触的时间最短，操作迅速并且绝对避免潮气。如果使用粗产品，则必须将其储存于无水乙醚中，并用前需干燥且真空中立即称重 [J Chem Soc Perkin Trans 1 982 1974; J Chem Soc 224 1953]。

N-甲基-*N*-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺 [24589-78-4] M 199.3, b 78~79°C/130mmHg，用一个 40mmHg 的维格罗分馏柱分馏。通常含约 1% 的甲基三氟乙酰胺和 1% 的其他杂质，这些杂质可通过气相色谱法或用一个自旋带柱加以除掉 [J Chromatogr 42 103 1969, 103 91 1975]。

N-甲基-N-三甲基甲硅烷基乙酰胺 [7449-74-3] *M* 145.3, *b* 48~49°C/11mmHg, 84°C/13mmHg, 105~107°C/35mmHg (室温下固体), *d* 0.90, *n* 1.4379。可能的杂质是 Et_3NHCl , 其可通过气味加以辨别。如果杂质完全溶于苯中, 则重蒸馏, 否则将该化合物溶于苯中过滤, 在 12mmHg 下真空先蒸发而后分馏, 上述所有操作皆在干燥的氮气中进行 [J Am Chem Soc 88 3390 1966; Chem Ber 96 1473 1963]。

甲基三甲氧基硅烷 [1185-55-3] *M* 136.2, *b* 102°C/760mmHg, *d* 1.3687, *n* 1.3711。可能的杂质是 1, 3-二甲基四甲氧基二硅烷 (*b* 31°C/1mmHg) 和环状聚硅氧烷, 见甲基三乙氧基硅烷 [J Org Chem 16 1400 1952, 20 250 1955]。

甲基三氯硅烷 [75-79-6] *M* 149.5, *b* 13.7°C/101mmHg, 64.3°C/710.8mmHg, 65.5°C/745mmHg, 66.1°C/atm, *d* 1.263, *n* 1.4110。如果要求非常纯, 用前须蒸馏。用²⁹Si 的核磁共振检查纯度, 在乙腈中对应于 Me_3Si 的 δ 值是 13.14, 可能的杂质是其他硅烷类, 这些杂质可通过一个超过 72 个理论塔板的斯梯门柱全部回流的分馏加以除掉, 其中 0.35% 被蒸馏掉 (见第 563 页)。该设备在氮气保护下以每分钟 12 个氮气泡的速度进入蒸馏线, 并通过一个汞压力计控制压力。该化合物对水敏感 [J Am Chem Soc 73 4252 1951; J Org Chem 48 3667 1983]。

甲基三乙氧基硅烷 [2031-67-6] *M* 178.31, *b* 142~144.5°C/742mmHg, 141°C/765mmHg, 141.5°C/775mmHg, *d* 0.8911, *n* 1.3820。在氮气流下通过一个 3 Heligrad 填充的 Todd 柱进行反复分馏。遇水发生水解, 在苯和酸存在下水解时得到环状聚硅氧烷 [J Am Chem Soc 77 1292, 3990 1955]。

甲基肿酸 [124-58-3] *M* 137.9, *m* 161°C, pK_1^{25} 1.54, pK_2^{25} 6.31 [$\text{As}(\text{OH})_2$]。用无水乙醇结晶。

甲基乙烯基二氯硅烷 (二氯甲基乙烯基硅烷) [124-70-9] *M* 141.1, *b* 43~45°C/11~11.5mmHg, 91°C/742mmHg, 92.5°C/743.2mmHg, 92.5~93°C/atm, *d* 1.0917, *n* 1.444。所含的杂质可能是二氯甲基硅烷、丁二炔二氯甲基硅烷。在大气压下用一个金属填充物填充的柱子 (20 理论塔板) 分馏 [Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim 1474 1957 and 767 1958]。

甲基异丙基苯磺酸钠 [77060-21-0] *M* 236.3。溶解在水中, 过滤, 蒸发至干, 用无水乙醇结晶两次, 110°C 烘干。

甲硼烷吡啶络合物 [110-51-0] *M* 92.9, *m* 8~10°C, 10~11°C, *b* 86°C/7mmHg, 100~101°C/12mmHg, d_4^{20} 0.785。因它不溶于水, 所以溶于乙醚用水洗涤。蒸出乙醚并蒸馏 (得到 99.8% 的较好纯度), 在室温下其蒸气的压力小于 0.1mmHg [J Am Chem Soc 77 1506 1955]。

甲硼烷三甲胺络合物 [75-22-9] *M* 73.0, *m* 94~94.5°C, *b* 171°C/atm。用 J Am Chem Soc 59 780 1937 描述的设备进行升华。100°C 时它的蒸气压为 86mmHg, 是无色的六边形晶体, 从针状到小颗粒不等。微溶于水 (1.48%, 30°C)、乙醇 (1%)、己烷 (0.74%), 但是极易溶于乙醚、苯、乙酸。125°C 时仍稳定 [J Am Chem Soc 59 780 1939, 104 325 1942]。

甲硼烷三乙胺络合物 [110-51-0] *M* 92.9, *b* 76°C/12mmHg, 97°C/12mmHg, d_4^{20} 0.78。在 -60cm 玻璃螺旋管填充柱内蒸馏 [J Am Chem Soc 64 325 1942, 84 3407, 1962; Tetrahedron Lett 4703 1968]。

甲醛化次硫酸钠二水合物 (羟甲基亚磺酸钠; 雕白粉) [149-44-0] *M* 134.1, *m* 63~64°C (二水合物)。从水中以二水合物用水结晶, 在高温下分解, 储存在密封容器中, 放置在阴凉的地方。不溶于乙醇和乙醚, 是好的还原剂 [X-ray structure; J Chem Soc 3064 1955]。注意: 甲醛化次硫酸钠二水合物不能与甲醛化亚硫酸氢钠加合物混合。用甲醛化亚硫酸氢钠和锌还原可以制备甲醛化次硫酸钠二水合物。

甲酸铵 [540-69-2] *M* 63.1, *m* 116~117°C, d_4^{25} 1.280。在氮气中加热固体的甲酸钠后在真空中干燥至氮气

的气味消失。从无水乙醇中结晶并在干燥器中于99%硫酸上方进行真空干燥。甲酸铵极易吸湿,以稳定的针状和不太稳定的片状形式存在。甲酸铵还可形成酸式盐,即 $\text{HCO}_2\text{NH}_4 \cdot 3\text{HCOOH}$ 和 $\text{HCO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{HCOOH}$ [*J Am Chem Soc* **43** 1473 1921; **63** 3124 1941]。

甲酸钡 [541-43-5] *M* 277.4, pK^{25} 3.74(HCOOH)。经加入EtOH冷却后从热水中结晶。

甲酸钙 [544-17-2] *M* 130.1, *m* 加热分解, *d* 2.01, 在干燥器中从水中(5mL/g)经部分蒸发结晶。

甲酸锂(H_2O) [6108-23-2 (H_2O); 556-63-8 (无水)] *M* 70.0, *d* 1.46。在热水中(0.5mL/g)经冷却结晶。

甲酸钠(无水) [141-53-7] *M* 68.0, *m* 253℃, *d* 1.92。饱和水溶液在90℃(0.8mL水/g)过滤,慢慢冷却(最后温度在30℃以上,避免水合物的形成)。两次结晶后,在130℃烘箱中高真空烘干[Westrum, Chang and Levitin *J Phys Chem* **64** 1553 1960; Roecker and Meyer *J Am Chem Soc* **108** 4066 1986]。该盐也可以用1mmol/L的DTPA(二亚乙基三胺五乙酸用MilliQ水重结晶两次,真空烘干)重结晶两次,然后用水重结晶两次[Bielski and Thomas *J Am Chem Soc* **109** 7761 1987]。

甲酸铅(Ⅱ) [811-54-4] *M* 297.3, *m* 190℃。从甲酸水溶液中结晶。

甲酸锌($2\text{H}_2\text{O}$) [557-41-5] *M* 191.4, *m* 140℃(失去水), *d* 2.21。用水(3mL/g)结晶。

1-甲氧基-2-甲基-1-三甲基硅氧基丙烯(2-甲基乙烯酮缩甲醇缩三甲基硅氧醇) [31469-15-5] *M* 174.3, *b* 121~122℃/0.35mmHg, 125~126℃/0.4mmHg, 148~150℃/atm, *d* 0.86。向该化合物中加入乙醚,用凉水洗涤,用硫酸钠干燥,过滤,蒸出乙醚后在真空中蒸馏油状残留物 [*J Organometal Chem* **46** 59 1972]。

甲氧甲基三甲基硅烷(三甲基甲硅烷基甲基甲醚) [14704-14-4] *M* 118.3, *b* 83℃/740mmHg, d_4^{25} 0.758, n_D^{25} 1.3837。与甲醇(60℃)形成共沸混合物。如果含有甲醇(检查IR 3000 cm^{-1} 以上的谱带)用水洗涤后分馏。可能的杂质是氯甲基三甲基硅烷(*b* 97℃/740mmHg) [*J Am Chem Soc* **70** 4142 1948]。

甲氧羰甲基三苯基溴化磷 [1779-58-4] *M* 415.3, *m* 163℃, 165~170℃(分解)。用石油醚(*b* 40~50℃)洗涤后自氯仿/乙醚中结晶后,于65℃高真空中干燥[Isler et al. *Helv Chim Acta* **40** 1242 1957; Witting and Haag *Chem Ber* **88** 1654, 1664 1955]。

甲氧羰甲基三苯基正膦(三苯基正膦基乙酸甲酯) [2605-67-6] *M* 334.4, *m* 162~163℃, 169~171℃。溶于乙酸,加入石油醚(*b* 40~50℃)结晶出片状晶体。UV λ_{max} ($A_{1\%}^{1\text{cm}}$): 222nm(865)和268nm(116) [Isler et al. *Helv Chim Acta* **40** 1242 1957]。

钾(金属) [7440-09-7] *M* 39.1, *m* 62.3℃, *d* 0.89。钾表面上的油脂可通过浸入正己烷和纯乙醚一段时间内去掉,将表面上的氧化物在乙醚中刮去,剩余的钾在真空中熔融。然后将熔融的钾通过金属收敛管道压入可密封的管内,然后在无汞蒸气存在下进行真空蒸馏(见Na的相关内容)。遇水爆炸。

钾离子载体Ⅰ [2001-95-8] *M* 111.3, *m* 186~187℃, 190℃, $[\alpha]_D^{20} + 3.1^\circ$ (*c* 1.6 * C_6H_6) 见第6章缬氨霉素的净化方法。

间氨基苯磺酸钠 [1126-34-7] *M* 195.2。用热水结晶。

间二甲苯磺酸钠 [30587-85-0] *M* 208.2。溶于蒸馏水,过滤,然后蒸发至干。用无水乙醇结晶两次,在110℃烘干。

焦磷酸钠($10\text{H}_2\text{O}$) [13472-36-1] M 446.1, d 1.82, $\text{p}K_1^{25}$ 1.52, $\text{p}K_2^{25}$ 2.36, $\text{p}K_3^{25}$ 6.60, $\text{p}K_4^{25}$ 9.25 (焦磷酸)。用热水结晶, 室温下空气中干燥。

焦桐酚红 (四苯酚咕吨磺苯磺酸盐) [32368-88-3] M 418.4, $m > 300^\circ\text{C}$ (分解), ϵ 4.3×10^4 (542nm), pH 值为 7.9~8.6, $\text{p}K$ 如上述。用碱 (Na_2CO_3 或 NaOH) 水溶液重结晶, 通过酸化沉淀 [Suk Collect Czech Chem Comm Hgun 31 3127 1966]。

焦碳酸二甲酯 [4525-33-1] M 134.1, m 15.2°C , b $45 \sim 46^\circ\text{C}/5\text{mmHg}$, d 1.2585, n 1.3950。将其溶于乙醚, 加少量 0.1mol/L HCl 后振荡, 用硫酸钠干燥乙醚, 在 100°C 以下真空蒸馏得到一无色透明的液体。在 $123 \sim 149^\circ\text{C}$ 下加热该物质分解为 CO_2 和二甲基碳酸酯, 该物质很容易被水水解并且具有刺激性 [J Gen Chem Ussr 22 1546 1952; 见 Chem Ber 71 1797 1938]。

胼(无水) [302-01-2] M 32.1, f $1.5 \sim 2.0^\circ\text{C}$, b $47^\circ\text{C}/26\text{mmHg}$, $56^\circ\text{C}/71\text{mmHg}$, $113 \sim 113.5^\circ\text{C}/\text{atm}$, n 1.470, d 1.91, $\text{p}K_1^{25}$ -0.88, $\text{p}K_2^{25}$ 8.11。胼的水合物与等重的片状 KOH 一起共回流 3h 后, 再与新制的 NaOH 或 BaO 在干燥的氮气中蒸馏而提纯。

九丁基氟磺酸钾 [29420-49-3] M 338.2。用水洗, 在真空下烘干。用 100% H_2SO_4 蒸馏钾盐会蒸馏出纯酸 (在 22mmHg 时沸点是 105°C , 在 760mmHg 时沸点是 $210 \sim 212^\circ\text{C}$)。然后转化成钾盐 [J Chem Soc 2640 1957]。

九碳基铁 (九碳基二铁) [15321-51-4] M 363.9, m 100°C (分解)。用乙醇和乙醚洗涤, 在空气中干燥, 在高真空于 35°C 下挥发。少量的暗黄色的片状九碳基铁可以保存几天。大量的特别是储存在干燥器内, 一天之内便可自发燃烧。在潮解的空气中分解。不溶于烃类溶剂, 但与几种有机化合物形成络合物 [J Am Chem Soc 72 1107 1950; Chem Ber 60 1424 1927]。

d -酒石酸钾 [921 53 9, 6381 59 5] M 235.5, m 150°C 失水, d 1.98。用蒸馏水结晶 (溶解度 0.7mL/g, 14°C ; 0.4mL/g, 100°C)。

R -酒石酸钠($2\text{H}_2\text{O}$) [6106-24-7] M 230.1, m 120°C (失水), d 1.82。用热的稀氢氧化钠经冷却结晶。

d -酒石酸氢钾 [868-14-4] M 188.2, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 37.5^\circ$ (c 10, 1mol/L NaOH)。在 $100 \sim 0^\circ\text{C}$ 间自水中 (17mL/g) 结晶后, 110°C 干燥。

D -酒石酸氢钠 [526-94-3] M 190.1, m 100°C (失水), b 234°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 26^\circ$ (c 1, H_2O)。用热水经冷却到 0°C 结晶 (10mL/g)。

酒石酸锑酸钠 [34521-09-0] M 308.8。用水结晶。

聚苯乙烯磺酸钠盐 [$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})-$] [25704-18-1]。将该钠盐的水溶液用甲醇反复沉淀出该钠盐, 并通过 Ambertite IR-120 离子交换树脂转化为游离酸 [Kotin and Nagasawa J Am Chem Soc 83 1026 1961]。自乙醇中结晶。也可通过阳离子和阴离子树脂的依次交换 (Rexyn 101 阳离子交换树脂和 Rexyn 203 阴离子交换树脂), 然后用 NaOH 滴定到 pH 值为 7 为止。聚苯乙烯磺酸钠盐形式可加入 2-丙醇沉淀出来。在 80°C 的真空烘箱内干燥 24h, 并在用前要提高到 120°C [Kowblansky and Ander J Phys Chem 80 297 1976]。

聚丙烯酸钠(NaPAA) [9003-04-7] 商业用的聚丙烯胺用氢氧化钠的水溶液中和, 用丙酮产生聚合物沉淀。沉淀重新溶解在少量的水中, 冻干。聚合物用乙醇和水重复洗涤, 以除去痕量的小分子杂质, 最后在 60°C 真空条件下烘干 [Vink J Chem Soc, Faraday Trans 1 75 1207 1979]。也可以用蒸馏水渗析一夜, 然后冻干。

聚(α -L-谷氨酸)钠 用丙酮洗涤, 烘干, 溶解在水中, 在 5°C 用异丙醇使之沉淀。通过其水溶液渗析 50h 除去杂质和小分子杂质, 然后用超滤法通过一个滤片, 使得到的相对分子质量大于 10^4 的聚合物。聚合物通过冻干回收 [Mori et al. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 2583 1978]。

卡可基酸 (二甲胂酸) [75-60-5] M 138.0, m $195\sim 196^{\circ}\text{C}$, pK^{25} 6.15 [$\text{Me}_2\text{As}(\text{O})\text{OH}$]。从热乙醇中经冷却 (3mL/g) 结晶过滤加以提纯。在干燥器中经 CaCl_2 真空干燥。另外可以从异丙醇中结晶两次 [Koller and Hawkrige *J Am Chem Soc* 107 7412 1985]。

克萊森碱 (碱克萊森) 由氢氧化钾 (35g) 溶于水中 (25mL) 后用甲醇稀释到 100mL。强碱。

苦味酸铵 [131-74-8] M 246.1, m 200°C 以上爆炸。从乙醇和丙酮中结晶。

苦味酸钾 [573-83-1] M 267.2。用水或者 95% 乙醇结晶, 在室温真空条件下烘干。在冷水中的溶解度是 1/200, 在沸水中是 1/4。当被撞击或者加热时易爆炸。

苦味酸锂 [18390-55-1] M 221.0。用乙醇结晶 3 次, 并在真空下于 45°C 干燥 48h [D'Aprano and Sesta *J Phys Chem* 91 2415 1987]。采取必要的预防措施以避免爆炸。

镉 [7439-91-0] M 138.9, m 920°C , b 3470°C , d 6.16。镉是一种白色的金属, 由于氧化在空气中渐渐变暗而失去金属光泽。金属镉被冷水慢慢分解, 加热而加快分解生成氢氧化物。将被氧化变暗的表面刮去, 使其露出金属光泽后储存在油下方或石蜡下方。在 450°C 下于空气中燃烧。

镉系迁移试剂 见第 4 章。

雷纳克特酸铵 (雷纳可特酸盐) [13573-16-5] M 345.5, m $270\sim 273^{\circ}\text{C}$ (分解)。在 $30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 间人工灯照射从水中结晶。在室温下其溶液在暗处便慢慢分解, 在高温或阳光照射下分解加快。

雷纳克特酸钾 [34430-73-4] M 357.5。用硝酸钾溶液结晶, 然后从热水中结晶 [Adamson *J Am Chem Soc* 80 3183 1958]。

雷纳克特盐 (雷氏盐) 见雷纳克特酸铵。

锂 (金属) [7439-93-2] M 6.9, m 180.5°C , b 1342°C , d 0.534。用石油醚清洗除去储存黏附的油脂后, 使锂 400°C 熔融并在氩气压力下使其通过一个 $10\mu\text{m}$ 的不锈钢过滤器。使金属锂在干燥匣内再次熔融, 撇取上层物倒入一铁盒内。在 500°C 真空下加热, 冷却后再将其转入原干燥匣内以进一步净化表面, 在 600°C 下用一全铁蒸馏设备蒸馏锂 [Gunn and Green *J Am Chem Soc* 80 4782 1958]。

丽丝胺绿 B {1-[双(4,4'-二甲氨基苯基)甲基]-2-羟基萘-3,6-二磺酸钠盐; 酸绿 50} [3087-16-9] M 576.6, $m > 200^{\circ}\text{C}$ (分解), Cl 44090, λ_{max} 633nm。从乙醇/水 (1:1, 体积比) 中结晶而提纯。

连二硫酸钡 ($2\text{H}_2\text{O}$) [13845-17-5] M 333.5, m 高于 150°C 失去 SO_2 , pK^{25} 0.49 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, 理论值 $\text{pK}_1 - 3.4$, $\text{pK}_2 - 0.2$)。从水中结晶而提纯。

连二硫酸钾 [13455-20-4] M 238.3, $\text{pK}_{\text{ext}(1)} - 3.4$, pK_2^{25} 0.49 (连二硫酸)。在 $100\sim 0^{\circ}\text{C}$ 间从水中 (1.5mL/g) 结晶。

连二硫酸钠 ($2\text{H}_2\text{O}$) [7631-94-9] M 242.1, m 110°C (失去 2 个分子水), 267°C (分解), d 2.19, $\text{pK}_{\text{ext}(1)} - 3.4$, pK_2^{25} 0.49 (连二硫酸)。用热水冷却结晶 (1.1mL/g)。

连二亚硫酸钙 [13812-88-9] *M* 168.2, *m* 加热分解, 从水中结晶或从水中结晶后再从丙酮中结晶, 室温下空气中干燥。

连四硫酸钡 [82203-66-5] *M* 361.6。将其溶于一小体积的水中, 然后加入 EtOH, 在低于 5℃ 的温度下沉淀出连四硫酸钡。该盐干燥后于 0℃ 下在暗处储藏。

R-(+)-1,1'-联萘-2,2'-磷酸氢二酯 [39648-67-4] *M* 348.3, *m* 217℃, $[\alpha]_D^{20} -608^\circ$ (*c* 1, 甲醇), pK^{20} 0.74。从乙醇中重结晶。为了水解掉环状磷酸酯, 需要在氢氧化钠中回流 3h [Tetrahedron Lett 4617 1971; Tetrahedron Lett 24 343 1983]。

S-(+)-1,1'-联萘-2,2'-磷酸氢二酯 [35193-64-7] *M* 348.3, $[\alpha]_D^{20} +608^\circ$, (*c* 1, 甲醇), pK^{20} 0.74。从乙醇中重结晶, 为了水解掉环状磷酸酯需要在氢氧化钠中回流 3h [Tetrahedron Lett 4617 1971; Tetrahedron Lett 24 343 1983]。

钌酸钾 [31111-21-4] *M* 243.3。溶于水蒸发至晶体形成。晶体是闪光的绿色棱柱, 作为薄膜出现则呈红色。可能的杂质是四氧化钌, 用四氯化碳洗涤即可 (四氧化钌溶于四氯化碳)。RuO₄²⁻ 水溶液的浓度可以通过 385nm (ϵ 1030L · mol⁻¹ · cm⁻¹) 或者 465nm (ϵ 1030L · mol⁻¹ · cm⁻¹) 的吸收估计 [Can J Chem 50 3741 1972; J Am Chem Soc 74 5012 1952; Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol II 1600 1965]。

邻阿散酸 (邻氨基苯甲酸) [2045-00-3] *M* 216.1, *m* 153℃, pK_1^{22} 3.77 (AsO₃H₂), pK_2^{22} 8.66 (AsO₃H⁻)。从水或乙醇/醚中结晶, 有毒。

邻苯二酚紫 (四酚三苯基甲烷磺酸钠盐) [115-41-3] *M* 386.4, 乙酸缓冲液中 pH 值为 5.2~5.4, 在波长 445nm 处 ϵ 1.4 × 10⁴, $pK_{Est(1)} > 0$ (SO₃H), $pK_{Est(2)}$ 约 9.4, $pK_{Est(3)}$ 约 13。用冰醋酸重结晶。吸水性很强。金属络合物滴定的标准指示剂 [Mustafin et al. Zh Anal Khim 22 1808 1967]。

邻苯二甲酸氢钾 [877-24-7] *M* 204.2。首先从 K₂CO₃ 的稀水溶液中结晶, 然后在 100~0℃ 间从水中 (3mL/g) 结晶。在用作容量分析的标准物之前, 分析纯邻苯二甲酸氢钾应在 120℃ 下干燥 2h, 然后在干燥器中冷却。

邻苯二甲酰亚胺化钾 (酞酰亚胺钾盐) [1074-82-4] *M* 185.2, *m* > 300℃。化合物由于水解可能含有邻苯二甲酰亚胺和 K₂CO₃, 如果水解过强 (这可通过用冷的丙酮萃取加以检测, 因该盐不溶于丙酮, 丙酮蒸发后称剩余物即可判断), 则应重新制备。如果没有水解发生, 然后用大量的乙醇重结晶, 用少量的丙酮洗涤, 为了保证恒重, 在真空条件下烘干 [Salzerg and Supriawski Org Synth Coll Vol I 119 1941; Raman and IR, Hase J Mol Struct 48 33 1978; Dykman Chem Ind (London) 40 1972; IR, NMR; Assef et al. Bull Soc Chim Fr II-167 1979]。

邻苯基苯酚钠 (4H₂O) [132-27-4] *M* 264.3。用丙酮结晶, 真空条件室温下烘干。

邻羟基苯磺酸锌 [127-82-2] *M* 555.8。用热水冷却到 0℃ 结晶。

磷倍半硫化物 (P₄S₃) [1314-85-8] *M* 220.1, *m* 172℃。用 CS₂ 萃取, 过滤, 蒸发至干。放入水中并通入水蒸气 1h。去掉水, 将固体干燥后再用 CS₂ 结晶 [Rogers and Gross J Am Chem Soc 74 5294 1952]。

磷代硫脲酸 *O,O*-二乙基-*S*-(2-二乙氨基乙)酯 [78-53-5] *M* 269.3, *m* 98~99℃。从异丙醇/乙醚混合物中结晶。

磷氨基氯(三聚体)(六氯环三磷肼) [940-71-6] M 347.7, m 112.8°C, 113~114°C。通过区域熔融, 自石油醚, 正己烷或苯中结晶后再升华而提纯 [Van der Huizen et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 1311 1986; Meirovitch et al. *J Phys Chem* 88 1522 1984; Alcock et al. *J Am Chem Soc* 106 5561 1984; Winter and Van de Grampel *J Chem Soc, Dalton Trans* 1269 1986]。

磷氨基氯(四聚体) [1832-07-1] M 463.9。通过区域熔融, 而后从石油醚 (b 40~60°C) 或正己烷结晶而提纯 [Van der Huizen et al. *J Chem Soc Dalton Trans* 1317 1986]。

磷化氢 [7803-51-2] M 34.0, m -133°C, b -87.7°C, pK -14, pK_b 28。最好在通风效率良好的通风橱内气相线(真空线)上进行净化。磷化氢自燃, 具有强烈的腐烂臭鱼的气味且有毒。通过固体 KOH 干燥塔(2个)蒸馏该气体, 使其通过干冰-丙酮冷阱(-78°C除去水, 且 P_2H_4 与 O_2 自发燃烧), 再通过2个液氮冷阱(-196°C), 再蒸入一个-126°C冷阱(干冰-甲基环己烷黏合液), 在气相线上微热后凝在氮气下封入安瓿。IR: ν 2327 cm^{-1} (m), 1121 cm^{-1} (m) 和 900 cm^{-1} (m)。[Klement in *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol. I, pp. 525-530 1963; Gokhale and Jolly *Inorg Synth* 9 56 1967.] PH_3 也可被吸入氯化亚铜的盐酸溶液(此时生成 $CuClPH_3$)。当该溶液加热时放出 PH_3 , 该气体通过片状 KOH 和在 P_2O_5 上方通过得到净化。20°C时在水中的溶解度为 0.26mL/L, 并且再减轻水溶液压力时形成结晶水合物。

磷酸 [7664-38-2] M 98.0, m 42.3°C, pK_1^{25} 2.15, pK_2^{25} 7.21, pK_3^{25} 12.33。用蒸馏水稀释磷酸并且回流过夜, 可以除去焦磷酸盐, 冷却到 11°C 后加入由干冰-丙酮冷却的几毫升上述溶液所形成的晶体作为晶种, 85%正磷酸以 $H_3PO_4 \cdot H_2O$ 结晶。用烧结的玻璃过滤漏斗分出晶体, 水中 pK_a^{25} 值分别为 2.15、7.20 和 12.37。

磷酸苯二对甲苯酯 [94548-75-1] M 388.3, n_D^{25} 1.5758。如同磷酸二异庚基苯基酯那样提纯。

磷酸单钙($2H_2O$)(单碱) [7789-77-7($2H_2O$); 7757-93-9(失水)] M 154.1, m 200°C (分解), 在 100°C 失水, d 2.2。将其溶于试剂纯 50%的磷酸形成近于饱和的溶液, 在 100°C 下经烧结玻璃过滤再冷却至室温而结晶。将晶体过滤出来, 该过程用新配制的酸重复 3 次。最后一次晶体的溶液在恒定搅拌下慢慢冷却, 生成薄片状晶体, 用烧结玻璃过滤, 再用无水丙酮洗至无酸后, 在真空干燥器内干燥 [Egan, Wakefield and Elmore *J Am Chem Soc* 78 1811 1956]。

磷酸对叔丁基苯二苯酯 [981-40-8] M 382.4, b 261°C/6mmHg, n_D^{25} 1.5522。通过真空蒸馏净化, 流经氧化铝柱再流经一个维持 150°C 的填充柱, 并利用逆流氮气在减压下除去残留量的挥发物 [Dobry and Keller *J Phys Chem* 61 1448 1957]。

磷酸二氢铵 [7722-76-7] M 115.0, m 190°C, d 1.80。在 100~0°C 之间从水中 (0.7mL/g) 结晶。

磷酸二氢钾 [7778-77-0] M 136.1。溶于沸腾的蒸馏水中 (2mL/g), 在沸腾的水浴锅上放置几小时, 用纸粕过滤以除去杂物, 在恒定搅拌下快速冷却, 将晶体滤到硬化的滤纸上, 抽空。用冰冷水洗 2 次, 50%乙醇洗涤一次, 在 105°C 下干燥。另外晶体可用水洗涤。50%的乙醇洗涤, 再用水洗涤和乙醇的浓水溶液洗涤。用溶在 CCl_4 中的二苯基硫卡巴腓磷酸二氢钾的水溶液除去铜, 然后反复用 CCl_4 萃取, 以除去痕量的二苯基硫代卡巴腓。

磷酸二氢钠($2H_2O$) [13472-35-0($2H_2O$); 10049-21-5(H_2O); 7558-80-7(无水)] M 156.0, m 60°C (分解), d 1.91。用温水经冷却结晶 (0.5mL/g)。

磷酸二(十六烷)酯 [2197-63-9] M 546.9, m 75°C, pK_{est} 约 1.2。从甲醇中结晶 [Lukac *J Am Chem Soc* 106 4387 1984]。

dl-磷酸肌酸钠(4H₂O) [922-32-7] *M* 327.1。见第6章肌氨酸磷酸二钠盐的提纯方法。

磷酸甲苯二苯酯 [26444-49-5] *M* 340.3, n_D^{25} 1.758。真空蒸馏,而后经氧化铝柱渗滤,在150℃下,通过填充柱用减压的逆流氮气除去挥发性杂质 [Dobry and Keller *J Phys Chem* 61 1448 1947]。

磷酸 2-联苯二苯酯 [132-29-6] *M* 302.4, n_D^{25} 1.5925。真空蒸馏,在氧化铝柱上渗透。使其通过维持在150℃的填充柱,并借助于减压的逆流氮气流除去残留量的挥发物质 [Dobry and Keller *J Phys Chem* 61 1448, 1952]。

磷酸 2-氯苯二苯酯 [115-85-5] *M* 360.7, *b* 236℃/4mmHg, n_D^{25} 1.5707。真空蒸馏提纯,经氧化铝柱渗析,最后在减压下通过逆流氮气流填充柱来纯化 [Dobry and Keller *J Phys Chem* 61 1448 1957]。

磷酸氢铵钠 [13011-54-6] *M* 209.1, *m* 79℃ (分解), *d* 1.55。用热水结晶 (1mL/g)。

磷酸氢二甲酯 [838-85-7] *M* 250.2, *m* 99.5℃, pK^{20} 0.26,从氯仿-石油醚中结晶。

磷酸氢二钠(无水) [7558-79-4] *M* 142.0 (见 H₃PO₄ pK 值)。用热水经冷却结晶两次。空气中干燥,然后在130℃烘箱中过夜干燥。由于该化合物易吸湿,用前应干燥。

磷酸三苯酯 [115-86-6] *M* 326.3, *m* 49.5~50℃, *b* 245℃/0.1mmHg。用乙醇结晶。

磷酸三对甲苯酯 [20756-92-7; 1330-78-5 (与三甲苯基磷酸酯混合物为异构体)] *M* 368.4, *b* 232~234℃, d_4^{25} 1.16484, n_D^{25} 1.56703。用氯化钙干燥,然后在真空条件下蒸馏,通过氧化铝柱渗滤。在150℃通过填充的柱子,用逆流的氮气,在减压下除去残留的痕量的挥发物杂质。

磷酸三甲代烯丙酯 [14019-81-9] *M* 260.3, *b* 134.5~140℃/5mmHg, n_D^{25} 1.4454。像三异戊基磷酸盐酯一样提纯。

磷酸三甲酯 [512-56-1] *M* 142.1, *b* 77℃/12mmHg, 94℃/22mmHg, 110℃/60mmHg, 197.2℃/atm, d_4^{20} 1.0213, n_D^{20} 1.3961。通过一个有效分馏柱和在高回流比率下进行提纯分离。很易溶于水,在25℃时在水中的溶解性是1:1 [*J Am Chem Soc* 74 2923 1952; IR; *J Chem Soc* 847 1952; *Can J Chem* 36 820 1958; Kosolapoff *Organophosphorus Compounds*, Wiley p 258 1950]。

磷酸三酞醇-8-基酯 [52429-99-9] *M* 479.4, *m* 193~197℃, 202~203℃。用二甲基甲酰胺重结晶纯化。其纯度用纸质谱检测。 R_F 0.90 [*i*-PrOH:饱和硫酸铵:水=2:79:19作为洗提液]—IR (KBr) ν 1620~1570cm⁻¹ (C=C, C=N) 和 1253cm⁻¹ (P=O) [*Bull Chem Soc Jpn* 47 779 1974]。

磷酸三联苯酯 [132-28-5] *M* 554.6, *m* 115.5~117.5℃。用含有少量丙酮的甲醇结晶。

磷酸三(4-硝基苯)酯 [3871-20-3] *M* 461.3, *m* 155~156℃, 156℃, 156~158℃, 157~159℃。用乙酸、二氧杂环己烷、乙酸乙酯和丙酮重结晶,在盛有五氧化二磷的真空容器中干燥 [*J Am Chem Soc* 72 5777 1950, 79 3741 1957]。

磷酸三新戊酯 [14540-59-1] *M* 320.4。用己烷结晶。

磷酸(±)-三(2-乙基己)酯 (TEHP; 三异辛基磷酸酯; “三辛”磷酸酯) [78-42-2; 25103-23-5] *M* 434.6, *b* 186℃/1mmHg, 219℃/5mmHg, d_4^{25} 0.92042, n_D^{25} 1.44464。TEHP溶于等体积的乙醚中,用5%的盐酸水溶液振荡,过滤橘黄色的相以除去痕量的吡啶(在制备过程中作为溶剂)得到它的盐酸盐。这一层与碳酸钠

溶液振荡,然后用水一起振荡,醚在室温下被蒸出。酯被过滤后在100℃/15mmHg下干燥12h。再过滤,然后与活化的氧化铝(100g/L)间歇地振荡两天。用精细烧结玻璃圆盘(除去湿气)倾出其溶液,在真空条件下蒸馏[French and Muggleton *J Chem Soc* 5064 1957,]。苯可以代替醚作溶剂(得到0.4mol/L的溶液)。IR: 1702cm⁻¹、1701cm⁻¹、481cm⁻¹和478cm⁻¹ [Bellamy and Becker *J Chem Soc* 475 1952]。硝酸铀酰通过用己烷结晶纯化 [Siddall *J Am Chem Soc* 81 4176 1959]。

磷酸三乙酯 [78-40-0] *M* 182.2, *b* 40~42℃/0.25~0.3mmHg, 98~98.5℃/8~10mmHg, 90℃/10mmHg, 130℃/55mmHg, 204℃/680mmHg, 215~216℃/760mmHg, *d*₄²⁵ 1.608, *n*_D²⁰ 1.4053。用固体氧化钡回流干燥,在减压下分馏。和钠在一起蒸馏,储存在避光和避免湿气的容器中。也可以用硫酸钠干燥。在减压下蒸馏,中间的馏分在无水硫酸钠干燥下搅拌几周,然后再在减压下分馏,直到电导率达到连续的低值 κ^{25} 1.19×10⁸S·cm⁻¹, κ^{40} 1.68×10⁸S·cm⁻¹, κ^{55} 2.89×10⁸S·cm⁻¹。也可以在减压下用玻璃环填充的柱子分馏。溶于乙醇,乙醚和水(分解) [*J Am Chem Soc* 77 4767 1955, 78 6413, 3557 (P NMR) 1956; *J Chem Soc* 3582 1959, IR: *J Chem Soc* 475 1952 and *Can J Chem* 36 820 1958; Kosolapoff *Organophosphorus Compounds*, Wiley p. 258 1950]。

磷酸三异丁酯 [126-71-6] *M* 266.3, *b* 119~129℃/8~12mmHg, 192℃/760mmHg, *d* 0.962, *n* 1.421。用己烷重复结晶。它与硝酸铀酰的加合物 [Siddall *J Am Soc* 81 4176 1959]。

磷酸三异戊酯 [1919-62-0] *M* 308.4, *b* 143℃/3mmHg。用己烷重复结晶,它与硝酸铀酰加合物(见三丁基磷酸盐) [Siddall *J Am Chem Soc* 81 4176 1959]。

2-膦基丙酸三乙酯 [3699-66-9] *M* 238.2, *b* 76~77℃/0.2mmHg, 137~138℃/17mmHg, *d*₄²⁰ 1.096, *n*_D²⁰ 1.432。用高回流比的分馏纯化,特别是用自旋带柱 [*J Am Chem Soc* 4198 1950]。

膦酰基甲酸三乙酯 [1474-78-8] *M* 210.2, *b* 70~72℃/0.1mmHg, 122.5~123℃/8mmHg, 130~131℃/10mmHg, 138.2/12.5mmHg, *d*₄²⁰ 1.22, *n*_D²⁰ 1.423。溶于乙醚,加水振荡(除去少量的氯化钠杂质),用硫酸钠干燥,蒸发,用有效的分馏柱子蒸馏 [Chem Ber 57 1035 1924]。

膦酰基乙酸三乙酯(羧甲基膦酸三乙酯) [867 13-0] *M* 224.2, 83~84℃/0.5mmHg, 103℃/1.2mmHg, 143~144℃/11mmHg, 260~262℃/atm, *d*₄²⁰ 1.215, *n*_D²⁰ 1.4310。分馏,特别是在真空中进行。³¹P NMR有相对于正磷酸的磷共振 19.5 [Kosolapoff and Powell *J Am Chem Soc* 68 1103 1946; 72 4198 1950; Speziale and Freeman *J Org Chem* 23 1586 1958]。

12-磷钨酸 [12501-23-4] *M* 2880.2, *m* 约96℃。在分液漏斗中将几滴浓硝酸加入溶于75mL水中的100g磷钨酸,将溶液用乙醚萃取。将三层中含有磷钨酸-乙醚络合物的最底层分离出来,用2mol/L HCl洗涤几次,然后用水洗涤后,再用乙醚萃取,蒸发乙醚,在真空条件下于水浴上温热得到晶体,并在真空中干燥和研磨 [Matijevic and Kerker, *J Am Chem Soc* 81 1307 1959]。

硫 [7704-34-9] *M* 32.1, *m* 112.8~120℃,取决于硫的形式。Murphy、Clabaugh和Gilchrist [*J Res Nat Bur Stand* 64A 355 1960]已经通过下述过程得到99.999%的硫:将棍状硫熔化,通过粗孔玻璃漏斗进入到2L两颈圆底PyrexL烧瓶中。300mL浓硫酸加入到2.5kg硫中,将混合物加热到150℃,连续搅拌2h。再加热6h后,向热混合物中逐次加入2mL浓硝酸(10~15min间隔)。然后冷却到室温,将酸倒出。其中的硫用蒸馏水洗几次,然后再熔化,冷却,用蒸馏水再洗几次。此步骤重复四五次除去大多数硫中夹杂的酸。空气冷却回流管(约40cm长)伸到烧瓶的一颈中,一气体导管插入到另一颈中(较低的一端高出烧瓶的底1in),当硫回流沸腾时,通入氮气或者氦气,除去水、硝酸、硫酸的蒸汽。4h后,使硫冷却以致回流管能被弯曲的空气冷凝管代替。然后蒸馏此硫,丢弃开始和最后的100mL部分,200mL的部分转移到400mL的玻璃圆筒安瓿中(在固化过程中,放置在其附近)。加入大约80mL水后,用氮气赶出空气,密封安瓿被冷却,用0.02mol/L的氢氧化钠滴定其中的水,重复此步骤,直到酸的含量可以忽略。最后,通过交替蒸发到

10mmHg 除去夹杂的水。当硫保持熔化时充满氮气。其净化法包括从 CS_2 中结晶（此方法不太满意因为硫保持有机物），从苯或者苯/丙酮中结晶，熔化，脱气，也可以加入 1% 的氧化镁沸腾，然后倾析，在盛有五氧化二磷的容器中 40°C 真空烘干 2 天 [For purification of S_8 , "recryst. S_8 " and "Bacon-Fanelli sulfur" see Bartlett, Cox and Davis *J Am Chem Soc* **83** 103, 109 1961]。

硫代甲苯磺酸钾 [28519-50-8] *M* 226.4。用无水乙醇重结晶，在 130°C 下烘干，在含水乙醇中得一水合物 [*J Gen Chem USSR (Engl Transl)* **28** 1345 1958]。

硫代磷酸三异辛酯 [30108-39-5] *M* 450.6。使其在四氯化碳中的溶液通过装有活化的氧化铝柱子。

硫代硫酸铵 ($2\text{H}_2\text{O}$) [35112-53-9] *M* 249.5, *m* 220°C (分解), pK_1^{25} 0.6, pK_2^{25} 1.74 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。极微溶于水，用冷冻水反复洗涤并在 40°C 空气中干燥。

硫代硫酸钙 [10124-41-1] *M* 152.2, *m* $43\sim 49^\circ\text{C}$, pK_1^{25} 0.6, pK_2^{25} 1.74 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。在氮气气氛中，低于 60°C 的温度下从水中结晶后，用乙醇和乙醚干燥。在冰箱中储存 [Pethbridge and Taba *J Chem Soc, Faraday Trans 1* **28** 1331 1982]。

硫代硫酸钾水合物 [13446-67-8; 10294-66-3 (75% 水溶液)] *M* 190.3, pK_1^{25} 0.6; pK_2^{25} 1.74 (H_2SO_3)，用温水 (0.5mL/g) 结晶，在冰盐混合物中冷却。

硫代硫酸钠 ($5\text{H}_2\text{O}$) [10102-17-7 (水合物); 7772-98-7 (无水)] *M* 248.2 [无水], *m* 48°C (快速加热), *d* 1.69, pK_1^{25} 0.6, pK_2^{25} 1.74 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。用乙醇-水溶液或者用 60°C 以下的水 (0.3mL/g) 冷却到 0°C 结晶，在 35°C 盛有五氧化二磷的容器中真空条件下烘干。

硫代氰酸亚铜 [18223 42-2] *M* 121.6, $\text{pK}^{25} -1.85$ (HSCN)。可像碘化亚铜那样净化，但使用的是 NaSCN 水溶液。

硫代水杨酸铯 ($5\text{H}_2\text{O}$) [15123-90-7] *M* 289.8。热水溶液 (2mL/g) 冷却到 0°C 结晶。

硫代铈酸钠 (全硫铈酸钠) [13776-84-6] *M* 481.1, *m* 87°C , *b* 234°C , *d* 1.81。用热水冷却至 0°C 结晶 (2mL/g)。

硫代乙醇酸钠 [367-51-1] *M* 114.1。从 60% 的乙醇 (活性炭) 中结晶，吸湿。

硫化钠 [1313-84-4 ($9\text{H}_2\text{O}$); 1313-82-2 (无水)] *M* 240.2, *m* 约 50°C (失水), 950°C (酞), *d* 1.43 ($10\text{H}_2\text{O}$), 1.86 (无水)。该水合盐的纯化可以通过选择大晶体，用蒸馏水洗涤除去表面层 (氧化产物污染) 后洗涤得到。其他的离子可以用硫化钠溶液通过 Dowex A-1 离子交换树脂柱 (Na 型) 除去。水合物可以在氢气或者氮气中加热失去水，直到无水蒸气放出为止 [Anderson and Azowlay *J Chem Soc, Dalton Trans* 469 1986]。

硫化氢 [7783-06-4] *M* 34.1, *b* -59.6°C , pK_1^{25} 7.05, pK_2^{25} 12.89。洗涤后通过一系列含有 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($2\times$)、水 ($2\times$) 和稀 HCl 烧瓶构成的装置 [Goates et al. *J Am Chem Soc* **73** 707 1951]。剧毒。

2-巯基乙基磺酸钠 (MESNA) [19767-45-4] *M* 164.2, $\text{pK}_1^{70} < 0$ (SO_3^-), pK_2^{20} 9.53 (SH)。可以用水重结晶。在 250°C 以下不熔。可使 2mol/L 溶液流经离子交换柱 (Amberlite IR-120) 转化成游离酸进一步纯化。在真空中蒸发洗出液至酸成为黏状油 (易分解)，该油状物可以通过酸或者 SH 滴定检验。然后溶解在水中，用氢氧化钠水溶液中和，蒸发，用水重结晶 [*J Am Chem Soc* **77** 6231 1955]。

硫葡萄糖亚金 [12192-57-3] *M* 392.2。将其溶于水 (0.05g/1mL) 中，加入 EtOH 重新沉淀出来达到提纯。

黄色晶体带有轻微硫醇的味道，在水中慢慢分解，溶于丙烯乙二醇，但不溶于 EtOH 或有机溶剂 [FEBS Lett 98 351 1970]。

硫氰酸铵 [1762-95-4] M 76.1, m 138℃ (分解), 149℃ (分解), $pK^{25} - 1.85$ (HSCN), 149。从稀 $HClO_4$ 中结晶 3 次，所得到的产品在波长大于 270nm 下呈光学透明。该化合物已从无水甲醇和乙腈中结晶出来。

硫氰酸钡 ($2H_2O$) [2092-17-3] M 289.6, $pK^{25} - 1.85$ (HSCN)。在干燥器中通过部分干燥用水 (2.5mL/g) 结晶。

硫氰酸汞 [592 85-8] M 316.8, m 165℃ (分解), $pK^{25} - 1.85$ (HSCN)。自水中重结晶并可形成不同的晶型，这取决于结晶的条件。25℃时水中溶解度是 0.069%，但高温时溶解度增大。高于 165℃时分解为汞。有毒。[J Phys Chem 35 1128 1931; Chem Ber 68 919 1935]。

硫氰酸钾 [333-20-0] M 97.2, m 172℃, $pK - 1.85$ (HSCN)。如果该盐中有大量的氯离子存在可以用水结晶。否则选择从乙醇或者甲醇中结晶 (选择滴加乙醚)。用未加滤纸的布氏漏斗过滤，在 150℃加热 1h 之前先在干燥器中室温烘干。最后在 200℃下加热 10~20min，以除去剩余的溶剂 [Kolthoff and Lingane J Am Chem Soc 57 126 1935]。避光储存。

硫氰酸铊 M 65.0℃, $pK^{25} - 1.85$ (对 HSCN)。该化合物自水中以二水合物结晶，在 38~42℃下干燥得一水合物。该化合物可通过在 P_2O_5 上方真空结晶其水溶液而加以提纯。收集其晶体并在 80℃下置于 P_2O_5 上方，使 110℃的纯氮气流流经该晶体加以真空干燥。

硫氰酸钠 [540-72-7] M 81.1, m 300℃, $pK^{25} - 1.85$ (HSCN)。用乙醇或者丙酮重结晶，母液通过离心法除去，很易潮解，在使用前应在烘箱中 130℃烘干。在真空中在盛有五氧化二磷的容器中 120℃烘干 [Trans Faraday Soc 30 1104 1934]。在水中的溶解度：10℃时 113%，46℃时 178%，101.4℃时 225.6%；在甲醇中的溶解度：15.8℃时 35%，48℃时 51%，52.3℃时 53.5；在乙醇中的溶解度：18.8℃时 18.4%，70.9℃时 24.4%；在丙酮中的溶解度：18.8℃时 6.85%，56℃时 21.4% [J Chem Soc 2282 1929]。

硫氰酸钠也可以用水、乙腈或者甲醇重结晶，用乙醚洗涤，然后在 130℃下烘干或者在真空条件下 60℃烘干 2 天 [Steasser et al. J Am Chem Soc 107 789 1985; Szezygiel et al. J Am Chem Soc 91 1252 1987]。以后提纯通过和碘反应除去杂质。硫氰酸钠通过用乙醚重复萃取可以除去少量铁。

硫氰酸银 [1701-93-5] M 165.9, m 265℃ (分解), d 3.746, $pK^{25} - 1.85$ (HSCN)。用 NH_4NCS 水溶液溶解该固体盐，用水洗涤，在 110℃避光条件下烘干。溶于稀氨水中。溶在浓的 NH_4NCS 水溶液中，过滤，当银盐分离后用大量的水稀释。该固体盐用倾析法进行水洗，至无游离的 NCS^- ，收集，用水、乙醇洗涤，在空气炉中 120℃烘干。也可以选择溶解在稀氨水中，并通过溶液在空气中自由蒸发形成单晶 [J Chem Soc 836 2405 1932; IR and Raman; Acta Chem Scand 13 1607 1957; Acta Cryst 10 29 1957]。

硫酸 [7664-93-9] M 64.1, d 1.83, pK_1^{25} 约 -8.3, pK_2^{25} 1.99。硫酸及 30% 的发烟硫酸，用全耐热玻璃真空线蒸馏，选择过硫酸钾。也可以从液体的一水合物分步结晶。脱水，对皮肤有腐蚀作用，立即用水冲洗。

硫酸铵 [7783-20-2] M 132.1, m 230℃ (分解), 280℃ (分解), d 1.77。从含有 0.2% EDTA 的热水中重结晶两次以除去金属离子，最后再从蒸馏水中结晶。在用 $Mg(ClO_4)_2$ 干燥的干燥器中干燥 2 周。3 次 ACS 级结晶后尚有 Ti、K、Fe、Na 杂质，其含量分别为 11μg/mL、4.4μg/mL、4.4μg/mL、3.2μg/mL。

硫酸铵铬 ($12H_2O$) [34275-72-4 (水合物); 13548-43-1 (无水)] M 478.4, m 94℃失 9 个水，而后 300℃完全失水, d 1.72。将该试剂的饱和水溶液在 55℃通过慢慢冷却和迅速机械搅拌而结晶。所形成的精细晶体在布氏漏斗上过滤，在孔式板上部分干燥，然后在一真空干燥器内于粗硫酸铵铬上方平衡数月 (硫酸铵铬用前在 100℃下脱水几小时) [Johnson Hu and Horton J Am Chem Soc 75 3922 1953]。

硫酸铵钴(6H₂O) [13596-46-8] *M* 395.5, *d* 1.90。经过冷却从沸水中 (2mL/g) 结晶, 用乙醇洗涤。

硫酸铵铝(10H₂O) [7784-26-1] *M* 453.3, *m* 93℃, $\text{p}K_1^{25}$ 4.89, $\text{p}K_2^{25}$ 5.43, $\text{p}K_3^{25}$ 5.86 (Al^{3+} 水溶液), $\text{p}K_4^{25}$ 11.22 [铝酸盐 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$]。从热水中结晶, 然后用冰冷却提纯。

硫酸钡 [7722-43-7] *M* 233.4, *m* >1580℃。用蒸馏水洗涤 5 次, 用蒸馏水透析一周, 冻干, 最后在 105℃ 的烘干箱内干燥 12h。

硫酸钙半水合物 [10034-76-1] *M* 145.2。溶于水 (0.2 份/100, 18.75℃), 高于 650℃ 完全脱水, 在 300℃ 以下干燥得到的固体产物 (估计约占 38% 总体的孔度)。无水硫酸钙对水有高亲和力, 能吸自身 6.6% 的水形成半水合物 (石膏)。与水结成硬块。因此应在密封的容器中保存。

硫酸钙二水合物 [10101-41-4] *M* 172.1, *m* 150℃ 分解, *d* 2.32。在 100~150℃ 之间只失去部分水 (见下面内容)。溶于水, 极缓慢地溶于丙三醇, 不溶于大多数有机溶剂。

硫酸镉 [7790-84-3($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$); 10124-36-4(无水)] *M* 208.4 (无水), *M* 769.5 (水合物)。在干燥器内从蒸馏水中经部分蒸发结晶。在 80℃ 加热生成一水合物。

硫酸钴(7H₂O) [10026-24-1 (7H₂O); 60459-08-7 ($x\text{H}_2\text{O}$); 10124-43-3 (无水)] *M* 128.1, *m* 41℃ (分解), *d* 2.03。在 100~0℃ 间从导电水 (1.3mL/g) 中结晶 3 次。

硫酸镓(Ⅲ) [13494-91-2(无水); 13780-42-2(含水)] *M* 427.6。硫酸镓由水重结晶得到含 16~18 结晶水的硫酸镓水合物 (20℃ 时溶解度为 170g/100mL)。反复地溶于 50% H_2SO_4 后再在 60~70℃ 下蒸发, 最后冷却加入 EtOH/Et₂O, 得到沉淀物就是纯的硫酸镓。在 165℃ 下加热硫酸镓失去结晶水变成无水盐, 该盐是一种白色吸湿性固体 [Z Naturforsch 20B 71 1965]。

硫酸钾 [7778-80-5] *M* 174.3, *m* 1069℃, *d* 2.67。在 0~100℃ 间用蒸馏水结晶 (4mL/g, 20℃; 8mL/g, 100℃)。

硫酸钾铬(12H₂O) [7788-99-0] *M* 499.4, $\text{p}K_1^{25}$ 0.74, $\text{p}K_2^{25}$ 6.49 (H_2CrO_4 , 铬酸), 从热水 (2mL/g) 中经冷却结晶。

硫酸钾钴 [13596-22-0] *M* 329.4。在 50~0℃ 时从水中 (1mL/g) 结晶, 并在真空干燥器中用浓硫酸干燥。

硫酸钾铝(12H₂O, 明矾) [7784-24-9] *M* 474.4, *m* 92℃。从稀硫酸水溶液中重结晶 (大约 0.5mL/g)。

硫酸锂(无水) [10377-48-7] *M* 109.9, 该盐 130℃ 失去水, *m* 859℃, *d* 2.21。从水中 (4mL/g) 经部分蒸发而提纯。

硫酸铝(无水) [10043-01-3] *M* 342.2, *m* 765℃ (分解)。 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (14 \sim 18) \text{H}_2\text{O}$ [17927-65-0]; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [7784-31-8], 在冰冷却下用热稀硫酸结晶。当氧化铝 (Al_2O_3) 在浓硫酸制成的溶液中慢慢冷却时, $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 以晶体析出。在 25℃ 与其饱和的水溶液达到平衡时 $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 是稳定的形式 [Smith J Am Chem Soc 64 41 1942]。将硫酸铝溶于少量水中, 然后加入乙醇使其从过饱和的油状溶液中结晶出来而加以提纯。硫酸铝在 0~112℃ 之间形成 $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。在逐渐加热至 250℃ 条件下, 硫酸铝的水合物熔融而生成无水盐。最高含 17H₂O 的几种水合物已有报道。进一步加热到红热状态 (约 600~800) 硫酸铝分解生成 Al_2O_3 、 SO_3 、 SO_2 和 O_2 [Cobb J Soc Chem Ind 29 250 1910]。ACS 试剂是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (98%)。

硫酸镁(无水) [7487-88-9] M 120.4, m 1127℃。自水中 (1mL/g) 经冷却结晶。在约 250℃ 时干燥七水合物至失去 25% 的质量为止。储于封闭容器内。

硫酸镁铵(6H₂O) [20861-69-2] M 360.6。在 100~0℃ 间从水 (6mL/g) 中结晶。

硫酸锰铵(6H₂O) [13566-22-8] M 391.3。在干燥器中经部分蒸发从水中 (2H₂O) 结晶。

硫酸钠(10H₂O) [7727-73-3(10H₂O); 7757-82-6(无水)] M 322.2, m 32℃ (分解), 884℃ (酏), d 2.68 (无水)。用水由 30℃ 冷却到 0℃ 结晶 (1.1mL/g)。硫酸钠在 32℃ 时变成无水。

硫酸镍(7H₂O) [1010-98-1] M 280.9, m 100℃ 时失去 5 个结晶水, 在约 280℃ 变成无水硫酸镍。自热水中 (0.25mL/g) 经冷却结晶。

硫酸镍铵(6H₂O) [7785-20-8(6H₂O); 15699-18-0(无水)] M 395.0, d 1.923。在 90~0℃ 间从水 (3mL/g) 中结晶。

硫酸铍(4H₂O) [7787-56-6] M 177.1, m 100℃ (分解), pK_1^{25} 3.2, pK_2^{25} 约 6.5 (Be^{2+})。从硫酸水溶液中结晶。

硫酸羟胺 [10039-54-0] M 164.1, m 170℃ (分解)。沸水中结晶后 (1.6mL/g) 冷至 0℃。

硫酸氢铵 [7803-63-6] M 115.1, m 约 147℃, d 1.79, pK_1^{25} 1.96 (HSO_4^-)。通过加入乙醇, 并且冷却在室温下从水中重结晶 (1mL/g)。

硫酸氢钾 [7646-51-1] M 136.2, m 214℃。在 100~0℃ 间从水中 (1mL/g) 结晶。

硫酸铷 [7488-54-2] M 267.0, m 1050℃, d 6.31。用 0~100℃ 水结晶 1.2mL/g。

硫酸铷铝(12H₂O) [7784-29-4] M 496.2。用 H_2SO_4 (大约 2.5mL/g) 水溶液结晶。

硫酸铯 [10294-54-9] M 361.9, m 1005℃, d 4.24。经加入乙醇并冷却从水中结晶。

硫酸铯铝(12H₂O) [7784-17-0 (12H₂O); 14284-36-7] M 568.2。从热水中 (3mL/g) 结晶提纯。

硫酸铁(xH_2O) [10028-22-5] M 399.9 + xH_2O 。将其溶于最小体积稀硫酸水溶液, 在室温下蒸发至晶体开始生成为止。不要煮沸除水浓缩, 因为会生成碱式盐。可生成各种水合物, 其中最常见的是十二水合物和九水合物, 他们都是紫色。无水硫酸铁是无色的极易吸水。但溶于水较慢, 除非加硫酸亚铁。

硫酸铁铵(12H₂O) [7783-83-7(12H₂O); 10138-04-2(无水)] M 482.2, m 约 37℃, d 1.71。从乙醇的水溶液中结晶。

硫酸铜 [7758-98-7] M 159.6, m >560℃。将 0.02g 的 KOH 加入 1L 近饱和的该盐的水溶液后, 放置 2 周, 将其沉淀物滤到其孔径为 5~15μm 的玻璃纤维滤纸上, 滤出液加热到 90℃ 并蒸发至 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 结晶为止。将结晶的盐溶液进行热过滤后进行快速冷却得到晶体, 在吸滤下过滤使晶体除去母液 [Geballe and Giguere *J Am Chem Soc* 74 3513 1952]。另外在 100~0℃ 间从水中 (0.6mL/g) 结晶。

硫酸钆(4H₂O) [10381-37-0] M 496.2, m 42℃ (失水), d 2.8。用水结晶。

硫酸锌($7\text{H}_2\text{O}$) [7446-20-0] M 287.5, m 100°C (分解), 280°C (失去7个水), $>500^\circ\text{C}$ (无水), d 1.97。用乙醇溶液结晶。

硫酸亚汞 [7783-36-0] M 497.3, d 7.56。自稀硫酸中重结晶后在氮气下于真空中结晶并储于暗处。25℃时水中的溶解度为0.6%。有毒。

硫酸亚锰(H_2O) [10034 96 5 (H_2O); 15244 36 7 ($\times \text{H}_2\text{O}$)] M 169.0, d 2.75。在54~55℃下自水中(0.9mL/g)经蒸掉2/3的水结晶。400℃以上脱水。

硫酸亚铊 [7446-18-6] M 504.8, m 633°C , d 6.77。用热水(7mL/g)经冷却结晶,然后在盛有五氧化二磷的干燥器中烘干。有毒。

硫酸亚铁($7\text{H}_2\text{O}$) [7782-63-0] M 278.0, m 约 60°C (分解),用0.4mol/L的 H_2SO_4 结晶。

硫酸亚铁铵($6\text{H}_2\text{O}$) [7783-85-9($6\text{H}_2\text{O}$); 10045-89-3(无水)] M 392.1, m 100°C (分解), d 1.86。硫酸亚铁铵的热水溶液(1.5mL/g)快速冷却到0℃,将所生成的精细晶体抽吸过滤,用冷的蒸馏水洗涤后用两层滤纸压干。

硫酸氧钛 [13825-74-6] M 160.0。溶于水,过滤,从沸腾的45% H_2SO_4 中结晶3次,用乙醇洗涤,以除去过量的酸,而后用乙醚洗。空气中干燥几小时后在烘箱中于105~110℃下干燥 [Hixson and Ind Eng Chem 37 678 1945]。

硫酸铈(Ⅲ)($5\text{H}_2\text{O}$) [17069-79-3] M 607.9, d 3.44。溶在浓硫酸中,在约50℃下慢慢蒸发。用冰醋酸洗涤,结晶后在450~500℃温度下于加热炉内加热6h,水中溶解度为5%。该五水盐在500℃加热6h可变成可吸湿的无水粉末,高于500℃在 N_2 下加热则得到含氧化物的硫酸盐。在中性水溶液中蒸发则得到碱式盐 [J Am Chem Soc 55 1943, 1933, 58 2126 1936]。

硫酸铈 [13464-82-9] M 517.8。用稀硫酸结晶。

硫酸银 [10294-26-5] M 311.8, m 652°C , b 1085°C (分解), d 5.45。用热的浓硫酸(含有少量硝酸)结晶。冷却,用水稀释。过滤,洗涤,120℃下烘干。

硫酸油烯钠(主要含9-十八碳烯-1-硫酸钠盐) [2425-51-6] 用95%乙醇回流,过滤以除去不溶的无机电解质。醇溶液进行浓缩后得到的残留物倒入无水丙酮,沉淀物滤出后用丙酮洗涤,在真空中干燥 [Biswas and Mukerji J Phys Chem 64 1 1960]。

硫酰胺 [7803 58 9] M 96.1, m 91.5°C 。用无水乙醇结晶。

六丁基二锡[双(三丁基锡)] [813 19 4] M 580.4, b 160~162℃/0.3mmHg, d 1.148, n 1.512。真空蒸馏提纯并储存于暗处 [Shiral et al. Yakugaku Zasshi 90 59 1970, Chem Abstr 72 90593 1970]。

六氟锆酸钾(K_2ZrF_6) [16923-95-8] M 283.4, d 3.48。自热水中结晶(2℃时溶解度为0.78%,100℃时为25%)。

六氟硅酸铵 [16919-19-0] M 178.1, pK_2 1.92 (H_2SiF_6)。从水中结晶(2mL/g)。进行3次Tech级重结晶后有Li、Na、K、Fe杂质,其含量分别为0.3μg/mL、0.2μg/mL、0.1μg/mL、1.0μg/mL。

六氟化钼 [7783-77-9] M 209.9, b $35^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$ 。在预干燥的氟化钠上方进行低温顺序蒸馏而提纯该化

合物 [Anderson and Winfield *J Chem Soc, Dalton Trans* 337 1986]。其蒸气有毒。

六氟化铀 [7783-81-5] M 352.0, b $0^{\circ}\text{C}/17.4\text{mmHg}$, $56.2^{\circ}\text{C}/765\text{mmHg}$, m 64.8°C , pK_{25}^{25} 1.68 (U^{4+} 水解成 UOH^{3+})。通过分步蒸馏纯化除去 HF。也可以在预先干燥的氟化钠上用低温逐阱蒸馏纯化 [Anderson and Winfield *J Chem Soc, Dalton Trans* 337 1986]。

六氟磷酸铵 [16941-11-0] M 163.0, d_4^{18} 2.181, pK_1^{25} 约 0.5, pK_2^{25} 5.12 (氟磷酸 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$)。该化合物从水中以方片状结构的晶体结晶出来。加热至熔融并分解。该化合物溶于水, 在 20°C (748g/L) 极易溶于 Me_2CO 、 MeOH 、 EtOH 和 EtOAc , 并被沸酸分解 [Chem Ber 63 1063 1930]。

六氟磷酸钾 [17084-13-8] M 184.1, pK_1^{25} 约 0.5, pK_2^{25} 5.12 ($\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$)。在聚乙烯容器内从碱的水溶液中结晶或从 95% 的乙醇中结晶, 在用 KOH 干燥器中于 KOH 上方真空干燥。

六氟磷酸钠 [21324-39-0] M 167.9, pK_1^{25} 约 0.5, pK_2^{25} 5.12 (氟磷酸)。用乙腈重结晶, 室温下真空烘干两天。有刺激性气味, 易吸水 [Delville et al. *J Am Chem Soc* 109 7293 1987]。

六甲基二硅氢烷 (HMDS) [999-97-3] M 161.4, b $125 \sim 125.6^{\circ}\text{C}/\text{atm}$, $126^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d 0.7747, n 1.407。可能的杂质是三甲基氯硅烷。用石油醚洗涤干净后在填充 Helipac 的真空夹套柱上用 10:1 的回流比分馏 [J Org Chem 23 50 1958]。

六甲基二硅烷 [1450-14-2] M 164.4, m $9 \sim 12^{\circ}\text{C}$, b $113.1^{\circ}\text{C}/750\text{mmHg}$, d 0.7272, n 1.4229。很可能的杂质是三甲基氯硅烷 (参看沸点), 分别用水和冷的浓硫酸洗涤, 再用水洗涤, 最后用 NaHCO_3 洗涤, 用 CaSO_4 干燥, 在大气压下分馏 [J Chem Soc 2811 1958]。粗制的杂质样品 (25% 杂质) 经旋转蒸发仪蒸馏加以提纯, 这使杂质含量降到 $500\mu\text{g}/\text{mL}$, 主要杂质是 1-羟基五甲基二硅烷。

六甲基二硅氧烷 [107-46-0] M 162.4, b $99.4^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, $100.4^{\circ}\text{C}/764\text{mmHg}$, d 0.7633, n 1.3777。采用一个大约 15 个理论塔板数的玻璃螺旋单环填充柱进行分步蒸馏 [J Am Chem Soc 76 2672 1954; J Gen Chem USSR (Engl ed) 25 469 1955]。

六甲基二锡 [661-69-8] M 327.6, m 23.5°C , b $85 \sim 88^{\circ}\text{C}/45\text{mmHg}$, $182^{\circ}\text{C}/756\text{mmHg}$, d^{25} 1.57。用水洗涤, 用苯萃取, 用粉状硫酸钠干燥滤过, 在旋转蒸发器上蒸出苯并在真空下 (b $85 \sim 88^{\circ}\text{C}/45\text{mmHg}$) 分步蒸馏其油状残留物。在大气压下约 182°C 沸腾, 但不能在空气中蒸馏, 因为热蒸气在冷凝管内将快速冷凝 [J Am Chem Soc 47 2361 1925, 63 2509 1941; Trans Faraday Soc 53 1612 1957]。

2,2,4,4,6,6-六甲基环三硅氧烷 [1009-93-4] M 219.5, m -10°C , b $81 \sim 82^{\circ}\text{C}/19\text{mmHg}$, $111 \sim 112^{\circ}\text{C}/85\text{mmHg}$, $188^{\circ}\text{C}/756\text{mmHg}$, d 0.9196, n 1.448。在大气压下分馏至 200°C 加以纯化, 其残留物主要是八甲基环四硅铵烷 [J Am Chem Soc 70 3888 1948]。

六甲基磷酰三胺 (HMPA) [680-31-9] M 179.2, f 7.2°C , b $68 \sim 70^{\circ}\text{C}/1\text{mmHg}$, $235^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$, d 1.024, n 1.460。工业上合成通常是在异丙基乙醚中用过量的二甲胺处理 POCl_3 , 其杂质有水、二甲基胺及其盐酸盐。该化合物通常在氮气气氛中于 4mmHg 压力下在 BaO 或 CaO 上回流加以提纯, 并在同一压力下加钠蒸馏收集中间馏分 (b 约 90°C), 使之在减压和氮气气氛中并在金属钠上回流和蒸馏。该化合物需在氮气下保存在暗处, 或储存在固体 CO_2 中, 也可于 4A 分子筛上方储存。另外, 可在真空和 60°C 下用 CaH_2 进行蒸馏, 并在冷室于零下结晶两次, 这需用液氮冷却得到的晶体接种, 大约三分之二的液体冻结后, 其余的液体需排掉 [Fujinaga, Izutsu and Sakara *Pure Appl Chem* 44 117 1975]。有关纯度试验见 [Fujinaga et al. in Purification of Solvents, Coetzee Ed., Pergamon Press, Oxford, 1982]。关于干燥剂在干燥 HMPA 的效率问题见 Burfield 和 Smithers 发表的文章 [J Org Chem 43 3966 1978; SanmHges et al. *J Chem Soc, Faraday Trans I* 281 1986]。致癌物。

六甲基亚磷酸三胺(HMPT) [1608-26-0] M 163.2, m 7.2°C, b 49~51°C/12mmHg, 162~164°C/12mmHg, d 0.989, n 1.466。该化合物可能含有1%的膦酸三酰胺。其黄色的油状物先在大气压下蒸馏,然后在减压下蒸馏,并在氮气中储存。该化合物对空气敏感,有毒,不应吸入,并通过皮肤吸收 [Mark *Org Synth Coll* Vol V 602 1973]。

六氯铂(IV)酸钾 [16921-30-5] M 486.0, m 250°C (分解)。在100~0°C间自水中(20mL/g)结晶。

六氯铂酸水合物(H_2PtCl_6 ; 氯铂酸; 氯化铂(IV)溶液) [16941-12-1] M 409.8+ H_2O , m 60°C (潮解的固体)。如果要纯化六氯铂酸或再生催化加氢回收的铂,其做法如下:将其溶于王水蒸发至干,将残留物溶于最小体积的水中。此溶液用饱和氯化铵处理至全部六氯铂酸铵分离出来为止。过滤出所生成的 $(NH_4)_2PtCl_6$,并在100°C下干燥。燃烧该盐得到海绵状的铂,将其溶于王水,加热沸腾至干,将残留物溶于浓盐酸中,煮沸蒸发至干,重复至纯为止。避光保存 [Hickers *J Am Chem Soc* 43 1268 1921; *Org Synth Coll* Vol I 463,466 1941; Bruce *J Am Chem Soc* 58 687 1936]。

六氯铈(IV)酸钾 [16871-60-6] M 481.1。从稀HCl水溶液中结晶。

六氯环三偶磷氮烯 [940-71-6] M 347.7, m 113~114°C, 113~115°C, 见磷氮基氯三聚体。

六氯铪(IV)酸铵 [16940 92 4] M 441.0。六氯铪(IV)酸铵可从其氯化铵饱和水溶液中沉淀几次而提纯,这样可除去钡和铈,然后用冰冷的水洗涤并在干燥器中用浓硫酸真空干燥。如果存在铈和钆杂质,可用浓硝酸处理加热生成四氧化物,然后用 $HClO_4$ 处理至大多数酸溢出为止(这一处理可重复进行)。将干燥的残留物溶于少量的水中,加入过量的 $NaHCO_3$ 水溶液和溴水。加热至沸腾,铪的(不是钼的)氢氧化物沉出。将铪的氢氧化物溶于HCl中并反复沉淀几次,然后再溶于HBr,用 HNO_3 和HCl处理后再将其溴化物转变成氯化物。用氯化铵饱和并冷却使之沉淀出六氯铪(IV)酸铵并过滤出来,再如上述加以提纯 [Woo and Yost *J Am Chem Soc* 53 884 1931]。

六氯铪(IV)酸钾 [16920-56-2] M 483.1。在其热水溶液中加入几滴硝酸,待其结晶。

六氯铬(III)酸钾($3H_2O$) [13601-11-1] M 418.5。自水中结晶。

六氯铁(II)酸铵水合物 [14481-29-9] M 284.1, m 加热分解。浅黄色的三水合物粉末用10%氨水溶液洗涤,过滤,再用EtOH和Et₂O洗涤几次后室温干燥。该产品在100°C以上的温度下真空分解所以在N₂下避光保存。在光和空气中分解放出NH₃ [Handbook of Preparative Inorganic Chem (ED. Brauer) Vol II 1509 1965]。

六氯铁酸钙(II) [13821 08 4] M 490.3。从导电水中重结晶3次,并在部分脱水盐上方空气干燥至恒重 [Trans Faraday Soc 45 855 1949]。此外该盐还可通过向其不含空气的饱和水溶液中加入无水乙醇,沉淀该盐而加以提纯。将纯浅黄色的晶体离心后首先在真空干燥器中于活性炭上方干燥24h,然后在部分脱水盐上方干燥后储存在暗处的玻璃瓶中。18个月内不会变质。从用浓硫酸分解该盐的残留物中没有检测到痕量的Na, K或NH₄⁺。分析表明1mol盐含有11mol的水,在水中溶解度为36.45g(24.9°C)而每100g溶液中为64.7g(44.7°C) [J Chem Soc 50 1926]。

六水合三氯化镨 [10361-79-2] M 355.4, pK_a^{25} 8.55 (Pr^{3+} 水解)。它的6mol/L盐酸溶液通过Dowex-1阴离子交换柱两次。洗出液在真空干燥器中蒸发至原溶液的一半体积后让其结晶 [Katzin and Gulyas *J Phys Chem* 66 494 1962]。

六水硫酸镍钾 [13842-46-1] M 437.1。在0~75°C之间从水中结晶(1.7mL/g)。

六羰基铬 [13007-92-6] M 220.1, m 130℃ (分解), d 1.77。用冷乙醇洗涤, 然后用乙醚洗涤, 并在空气中干燥。另外可以从无水乙醚中重结晶。这一重结晶最好在一索格立特萃取器中完成, 并且用无水乙醚萃取干净。纯净的六羰基铬滤出并在空气中干燥, 完全无色折射晶体在 40~50℃/ <0.5mmHg 下于一设备内升华而得到, 该设备的收集机械手用干冰冷却, 而且设备内冷热横断面之间有一宽而短的铰, 以防止被晶体堵塞, 在结晶和升华过程中产品的损失很少。重要的是不能干燥过头, 因为该固体产品易挥发并且有毒 [其蒸气压为 0.04mmHg(8℃), 1.0mmHg(48℃), 66.5mmHg(100℃)]。另外该产品的乙醚溶液不能放置时间过长, 否则会形成褐色沉淀, 这种沉淀物对光敏感, 同时要防止激烈分解。在 900℃时该产品燃烧, 130℃分解, 210℃爆炸 [Inorg Synth 3 156 1950; J Am Chem Soc 83 2057 1961]。

六羰基钼 [13939-06-5] M 264.0, m 150℃ (分解), b 156℃。用前真空升华 [Connor et al. J Chem Soc, Dalton Trans 511 1986]。

六羰基钨 [14040-11-0] M 351.9, m 2.650。在使用前在真空中升华 [Connoc et al. J Am Chem Soc, Dalton Trans 511 1986]。

六硝基钴酸钠(Ⅲ) [$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO})_6]$] [13600-98-1] M 403.9。60g 固体溶解在 300mL 水中, 过滤得到澄清溶液, 剧烈搅拌下加 96% 的乙醇 (250mL)。沉淀静置 2h, 过滤, 用乙醇 (4×25mL) 洗, 用乙醚洗两次, 在空气中干燥 [Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol II 1541 1965]。黄至褐色晶体, 易溶于水, 与酸分解形成不溶性钾盐。用于钾的测定。

六乙基硅烷 [924-49-0] M 246.5, m -10℃, b 114~115℃/16mmHg, 235.5℃/760mmHg, d 0.8443, n 1.4330。真空蒸馏, 也可以在大气压下蒸馏也不分解, 其特征是全部溶于浓硫酸 [J Chem Soc 3077 1950]。

氟 [7782-50-5] M 70.9, m -101.5℃, b -34.0℃, d 2.898。将其连续通过高锰酸钾水溶液、稀硫酸、浓硫酸和含有高氯酸镁的干燥塔, 或使其气泡从水中连续释出, 经五氧化二磷干燥后在真空线上蒸馏。极毒。

氟胺-T (N-氟代对甲苯磺酰胺钠盐) $3\text{H}_2\text{O}$ [7080-50-4] M 281.7, m 168~170℃ (分解)。从热水 (2mL/g) 中结晶, 在保干箱内于氯化钙上方干燥并在此期间失水, 防止光照, 用于测试溴酸盐、氯素、钴、铬、铁、汞、镍、碲离子。

4-氯苯磺酸钠 [5138-90-9] M 214.6, $\text{pK}_{\text{a}} < 0$ (SO_3H)。用甲醇结晶两次, 真空烘干。

氯代二苯基磷化氢 (氯化二苯基卑磷) [1079-66-9] M 220.6, m 15~16℃, b 124~126℃/0.6mmHg, 174℃/5mmHg, 320℃/atm, d 1.229, n 1.636。对空气敏感, 是一种浅黄色催泪液体。通过小心蒸馏并除去以 PhPCl_2 (b 48~51℃/0.7mmHg) 为主要杂质的低沸点馏分而得到净化; 用 NMR 检测其杂质 [Weiberg J Org Chem 40 3586 1975; Honer et al. Chem Ber 94 2122 1961]。

氯代三苯基硅烷 (三苯基氯代硅烷) [76-86-8] M 294.9, m 90~92℃, 91~93℃, 94~95℃, 97~99℃, b 156℃/0.6mmHg, 161℃/0.6mmHg。可能的杂质有四苯基硅烷、少量苯基二氧化硅烷和痕量三苯基硅醇。在 2mmHg 压力下蒸馏提纯, 然后在无氯仿的乙醇中结晶, 或从石油醚 (b 30~60℃) 或者从己烷在干冰/丙酮浴中结晶 [J Chem Soc 3671 1957; J Am Chem Soc 72 4471 1958, 77 6395 1955, 79 1843 1957]。

氯代(2,2':6',2'-三吡啶)氯化铂(Ⅱ) ($2\text{H}_2\text{O}$) [60819-00-3] M 535.3。从热稀盐酸中结晶、冷却得到红色的二水合物。从冷的稀水溶液中结晶出三水合物并在空气中干燥。红色的二水合物可由三水合物经硫酸干燥得到。然后用乙醇洗涤。或者从热水溶液中加入盐酸沉出, 二水合物还可以由慢慢加热黑色三水合物的水溶液或加热的 2mol/L 盐酸而快速生成 [J Chem Soc 1498 1934]。

氯代三(三苯基膦)铑 I (Wilkinson's 试剂) [14694-95-2] M 925.2, m 138℃ (分解), 140℃ (分解),

157~158℃ (分解)。回流 30min 后, 从热乙醇中形成暗红色晶体。当其溶液加热只有 5min 时, 则得到橙色晶体, 橙色晶体在乙醇中加热得到红色晶体。从丙酮中结晶得到橙色晶体。两种晶体具有类似的 IR 谱, 但 X 射线谱稍有不同 [Osborne et al. *J Chem Soc (A)* 1711 1966; Osborne and Wilkinson *Inorg Synth* 10 67 1967; Benne tt and Donaldson *Inorg Chem* 16 655 1977]。溶于 CH_2Cl_2 约 2% (25℃), 溶于甲苯 0.2% (25℃), 在 Me_2CO 、 MeOH 、 BuOH 、 HAc 几乎不溶, 在石油醚和环己烷中根本不溶。与受体溶剂如吡啶、 DMSO 、 MeCN 作用。

氯代三异丙基钛 [20717-86-6] *M* 260. 6, *m* 45~50℃, *b* 61~65℃/0. 1mmHg。真空下蒸馏, 静置后慢慢形成固态, 将其热的液体溶在戊烷、甲苯、乙醇、THF、二氯甲烷中储存, 或者也可以纯态储存或者氮气气氛中以溶液的形式储存几个月。本试剂吸湿并被水所水解 [Chem Ber 118 1421 1985]。

氯铬酸吡啶鎓 [26299-14-9] *M* 215. 6, *m* 205℃ (分解)。真空干燥 1h。不吸水, 可以长时间储存在室温下不变性。如果变性可以很容易制得 [Tetrahedron Lett 2647 1975; Synthesis 145 1982]。

§ 高聚物负载体已有商品销售。

氯铬酸 2,2'-二吡啶鎓 [76899-34-8] *M* 292. 6。用冷的浓硫酸洗涤, 然后用水洗涤 (烧结的玻璃漏斗), 真空 (氯化钙) 干燥至成为自由流动的黄褐色粉末。在阴暗处保存 [Syntesis 691 1980; Synth CommHgum 10 951 1980]。怀疑致癌。

氯铬酸喹啉 [108703-35-1] *M* 265. 6, *m* 127~130℃。黄褐色固体在空气中长时间稳定, 如果变质或者放置太久, 最好重新制备。在 0℃新鲜蒸馏的喹啉 (13mL) 加到铬酸 (10g) 和 5mol/L 的盐酸 (11mL 浓盐酸和 10mL 水) 混合物中。分离出黄褐色固体, 并过滤到烧结的玻璃漏斗上, 真空干燥 1h, 可以长期保存, 不会严重失活, 在 CH_2Cl_2 中是伯醇的好氧化剂 [Singh et al. *Chem Ind (London)* 751 1986; Method of Corey and Suggs *Tetrahedron Lett* 2647 1957]。

4-(氯汞基)苯磺酸钠盐 [14110-97-5] *M* 415. 2, *m* 加热分解。通过酸化其水溶液得到游离酸, 滤出该游离酸, 用水洗涤, 再从热水中重结晶得到无色固体, 该固体在真空中经 P_2O_5 干燥应释出氯离子。将其溶于等量的氢氧化钠水溶液中生成钠盐并蒸发至干 [Chem Ber 67 130 1934; J Am Chem Soc 76 4331 1954]。极毒。

4-氯汞基苯甲酸 [59-85-8] *M* 357. 2, *m* >300℃。向其与水的悬浊液中加入足够的 1mol/L NaOH 搅拌, 其中不溶物质经离心除去。所生成的氯汞基苯甲酸加入 1mol/L HCl 后经离心沉出。这一沉降过程须重复两次, 最后将沉淀物用蒸馏水 (离心) 洗涤 3 次, 在 P_2O_5 上方真空干燥 [Boyer *J Am Chem Soc* 76 4331 1954]。

氯化铍 [12125-02-9] *M* 53. 5, *m* 338℃ (升华点, 不熔融), *d* 1. 53。在 0~90℃间从导电水 (1. 5mL/g) 中结晶几次。氯化铍升华, 一次结晶之后, ACS 级含金属 ($\mu\text{g/mL}$) As (1. 2)、 K (1)、 Sb (7. 2)、 V (10. 2)。

氯化铍铜($2\text{H}_2\text{O}$) [10534-87-9 (水合); 15610-76-1 (无水)] *M* 277. 5, *m* 110~120℃ (无水)。并在高温下分解, *d* 2. 0。从弱 HCl 中 (1mL/g) 结晶。

氯化钯(Ⅱ) [7647-10-1] *M* 177. 3, *m* 678~680℃。该无机盐不溶于水, 难溶于 HCl 。二水合物形成红色吸湿晶体, 该晶体易还原成钯。将其溶于浓 HCl , 并向其通干燥的 Cl_2 , 过滤该溶液得到 H_2PdCl_4 和 H_2PdCl_6 , 蒸发滤液后得纯 PdCl_2 [Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol 2 1582 1965; Org Synth Coll Vol III 685 1955]。

氯化钡($2\text{H}_2\text{O}$) [10326-27-9] *M* 244. 3, *m* 约 120℃ (分解, 水合物), 963℃ (无水)。从水中结晶两次 (2mL/g) 置烘箱干燥恒重。

氯化苄基三甲基磷鎓 [1100-88-5] *M* 388. 9, *m* 280℃ (烧结), 287~288℃, 用乙醚洗涤, 并从乙醇中结晶

出六边形的片状晶体。吸湿后与 1mol 水形成晶体 [Justus Liebigs Ann Chem 229 320 1885; Chem Ber 83 291 1950]。

氯化铂(Ⅱ) [10025-65-7] M 266.0, d 5.87。在氯气流中于 450℃ 下加热提纯 2h。在此过程中有升华现象。因为在 560℃ 时 $PtCl_2$ 升华形成红色(几乎是黑色)针状晶体。这一升华物可以和大量氯化物结合,为此仍然在约 450℃ 转入一容器,并在干燥器内冷却。可能的杂质是 $PtCl_4$ 。为检查是否有 $PtCl_2$,向该盐中加入几滴水(因 $PtCl_4$ 溶于水),过滤并加入等体积 NH_4Cl 饱和水溶液于滤出液。如果 1min 内无沉淀,则所得的产物是纯的;如果有沉淀出现,则全部样品应用小体积的水洗涤直至 $PtCl_4$ 全部洗净为止。提纯的 $PtCl_2$ 通过抽空部分干燥,然后在用 P_2O_5 干燥的干燥器内进行真空干燥。 $PtCl_2$ 不溶于水,但溶于 HCl ,通过歧化反应形成氯铂酸(H_2PtCl_6) [Inorg Synth 6 209 1960]。

氯化二环[2.2.1]庚-2,5-二烯铈二聚体(氯化降冰片二烯铈二聚体) [12257-42-0] M 462, m 240℃ (分解)。从热的氯仿-石油醚中重结晶出完好的晶体,该化合物溶于氯仿和苯,但是几乎不溶于乙醚或者石油醚 [J Chem Soc 3178 1959]。

氯化钙($2H_2O$) [10035-04-8] M 147.0, m 175℃ (脱水), 772℃ (分解)。从乙醇中结晶,吸湿,200℃ 失水,因此可在高温下干燥至脱水物。六水合物 [7774-34-7] 熔点为 30℃, d 1.67。

氯化钙(无水) [10043-52-4] M 111.0, m 772℃, $b > 1600$ ℃, d_4^{25} 2.15。可购得凝聚状或者立方晶系的晶体。极易吸湿,易溶于水(放热)及乙醇。在密封的容器中储存。

氯化镉 [10108-64-2] M 183.3, m 568℃, b 960℃, d 4.06。溶于水(1mL/g)后加入乙醇,冷却使其结晶出来。

氯化铬(Ⅱ)(无水) [10049-05-5] M 122.9, m 824, d_4^{25} 2.75,该试剂可在 180℃ 下真空加热其二水合物而制得。它是极易吸湿的白色粉末,且溶于水形成天蓝色溶液。在干燥的空气中稳定,但是在潮湿的空气中很快被氧化,应该在密封的容器中储存。在 800℃ 氯化氢气流中升华并在氯化氢气体存在下冷却,另外,可用乙醚洗涤,在 110~120℃ 下干燥 [Inorg Synth 3 150 1950]。

氯化铬(Ⅲ)(无水) [10025-73-7] M 158.4, m 1152℃, pK_1^{25} 3.95, pK_2^{25} 5.55, pK_3^{25} 10.5 (Cr^{3+})。在干燥 HCl 气流中升华。此外将不纯的铬(100g)加入含几毫升浓 HCl 的 1L 10% $K_2Cr_2O_7$ 水溶液中,使该混合物温和沸腾,不停搅拌 10min (除去还原性的杂质)。分离出固体,连续用 1L 的蒸馏水煮沸洗涤数次,直至不再检出氯离子后在 110℃ 下干燥 [Poulsen and Garner J Am Chem Soc 81 2615 1959]。

氯化汞 [7487-94-7] M 271.5, m 276℃, b 304℃, d 5.6。自蒸馏水中结晶两次,70℃ 干燥,在高真空下升华。有毒。

氯化钴($6H_2O$) [7791-13-1 ($6H_2O$); 7646-79-9 (无水)] M 237.9, m 87℃ (分解), d 1.92。室温下的饱和水溶液静置过夜,分馏蒸馏。以这种方式结晶的产品的前半用于下次结晶,这一过程须重复几次,其中的水分经过气体压力滤过玻璃丝在一干燥箱内除掉,所得到产品用氯化钙干燥 [Hutchinson J Am Chem Soc 76 1002 1954]。也可以从稀盐酸水溶液中结晶。

氯化镓(Ⅲ) [13450-90-3] M 176.1, m 77.8℃, b 133℃/100mmHg, 197.7℃/700mmHg, d 2.47, pK_1^{25} 2.91, pK_2^{25} 3.70, pK_3^{25} 4.42 (对 Ga^{3+})。将粗制品的氯化镓在氯气或 Cl_2/N_2 的温和气流中,再蒸馏后进行真空升华或分步提纯,而制得纯的氯化镓。氯化镓加热时可得到无色针状晶体三氯化镓 [$Ga(GaCl_4)$, m 172.4]。氯化镓溶于水并释放出热量,氯化镓溶于乙醚 [Handbook of preparative Inorganic Chemistry Vol I 846 1963]。

氯化钾 [7447-40-7] M 74.6, m 771°C, d 1.98。溶于导电水中, 过滤, 用氯气 (由浓 HCl 和 KMnO_4 产生) 沉出。将沉淀物 KCl 用水洗涤后溶于 90~95°C 的导电水中, 然后降温至约 -5°C, 使之结晶, 将晶体排入离心机离心, 在室温下于干燥器中真空干燥, 在氮气下于铂盘中熔融, 冷却后储于干燥器内。氯化钾在事先净化的氮气流中升华, 然后通过静电作用收集其产品 [Craig and McIntosh *Can J Chem* 30 448 1952]。

氯化金(Ⅲ)(水合物) [16903-35-8] M 339.8 + $x\text{H}_2\text{O}$, m 229°C, b 354°C (分解), d 3.9。将金溶于王水并蒸发, 则得到深红色的晶体金。在 180°C 升华晶体金是鲜红色的。无水氯化金吸湿, 溶于水, 但微溶于乙醇和乙醚。将 AuCl_3 溶于 HCl 则得到氯金酸 [*J Am Chem Soc* 35 553 1913; *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol II 1056 1965]。

氯化铈(Ⅲ) [10049-07-7] M 209.3, m 100°C (分解), b 717°C。化合物中可能含有 KCl 和 HCl。用少量体积的水充分洗涤固体氯化铈, 除去过量的 KCl 和 KOH, 残留的氯化铈用少量的浓 HCl 溶解, 用蒸汽浴上蒸干得酒红色的 $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。继续在蒸汽浴蒸至有刺激性气味的 HCl 气体全部蒸出为止, 不要再进一步蒸发以免化合物分解成氧化物和 HCl。不溶于水, 但溶于碱或者 CN 溶液, 或者和碱金属氯化物形成复盐 [*Inorg Synth* 7 214 1063]。

氯化锂 [7447-41-8] M 42.4, m 600°C, 723°C 用水 (1mL/g) 或甲醇结晶并在 130°C 下干燥几小时。其他金属离子可通过在热 0.01mol/L EDTA (乙二胺四乙酸) 二钠水溶液初步结晶而除掉。从浓 HCl 结晶后再在干燥 HCl 气体中熔融, 在 N_2 下冷却并在干燥箱内磨碎。Kolthoff and Bruckensten [*J Am Chem Soc* 74 2529 1952] 用碳酸钠沉淀并用倾斜法用 Li_2CO_3 洗涤五次, 最后抽空并溶于 HCl 中, 在一个大蒸发皿中连续搅拌慢慢蒸发 LiCl 溶液, 其干燥粉末在仍然处于灼烧状态下储于用 CaCl_2 干燥的干燥器内。

氯化钌(Ⅲ)($2\text{H}_2\text{O}$)(β 型) [14898-6-0] M 207.4 + H_2O , $m > 500^\circ\text{C}$ (分解), d 3.11, pK_a^{25} 3.40 (水合 Rh^{3+} 水解)。溶解在水中, 过滤, 浓缩至开始结晶, 在此期间要隔绝空气, 避免氧化。在氯化氢气流中蒸发, 同时在其沸点以下加热, 直到有浆状形成, 最后在 80~100°C 烘干, 真空条件下用浓硫酸干燥。在 700°C 氯气气氛下加热得到不溶的 α 型 [*Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol II 1598 1965; *J Org Chem* 46 3936 1981]。

氯化六氨合钴 [10534-89-1] M 267.5。经冷却从热水 (8mL/g) 中结晶 [Bjerrum and McCreynolds *Inorg Synth* 2 217 1946]。

氯化六氨合钌 [14282-91-8] M 309.6。从 1mol/L HCl 中结晶两次。

氯化铝(无水) [7446-70-0] M 133.3, m 192.6°C。在全玻璃装置的体系内 30~50mmHg 压力及氮气保护下升华几次可提纯。已在干燥的氯化氢气流中升华后再使其通过粒状的金属铝进行初步升华 (有关操作的细节问题见 Jense *J Am Chem Soc* 79 1226 1957)。氯化铝在潮湿的空气中发烟。

氯化镁($6\text{H}_2\text{O}$) [7791-18-6] M 203.3, m -100°C (分解)。 pK_a^{25} 10.3, pK_a^{25} 12.2 (对 Mg^{2+}) 水解。自热水中 (0.3mL/g) 经冷却结晶。

氯化镁铵($6\text{H}_2\text{O}$) [60314-43-4] M 256.8。在装有 KOH 干燥剂的干燥器中经部分蒸发从水 (6mL/g) 中结晶 (潮解)。

氯化钠 [7647-14-5] M 58.4, m 800.7°C, b 1413°C, d 2.17。用饱和水溶液通入氯化氢气体, 或加入乙醇或者丙酮中结晶。通过往氯化钠的水溶液中加入氯水可以除去溴化物和碘化物杂质, 煮沸一段时间赶出游离的溴和碘。微量的铁离子可以通过将固体氯化钠在 6mol/L 盐酸中长时间沸腾除去, 其晶体然后用乙醇洗涤, 在约 100°C 烘干。氯化钠通过在预先纯化的氮气中升华, 通过静电放电收集 [Rossw and Wingler *J Am Chem Soc* 76 2637 1954]。要用作一级标准物, 分析纯的氯化钠应该研细, 在铂电极电子炉中 500~600°C 电

炉内于铂坩埚中干燥,然后放在干燥器中冷却。然而,作为一般的应用,在110~120℃烘干即可。

氯化铌(V) [10026-12-7] *M* 270.2, *m* 204.7~209.5, *b* 约250℃ (在125℃开始升华), *d* 2.75。该化合物是极易潮解的黄色晶体,遇到潮湿空气分解生成HCl。该化合物应储存在用氮气吹扫过的用P₂O₅干燥的干燥器内。用CCl₄洗涤,并在P₂O₅上方干燥。黄色的晶体中通常存在少许小而脏的白色片状晶体。这些白色的脏片应挑出来,并在干燥的容器内研磨时,它们变成黄色。NbCl₅经升华并在电炉内分馏 [*Inorg Synth* 7 163 1963; *J Chem Soc Suppl* 233 1949]。

氯化镨(6H₂O) [7791-20-0 (6H₂O); 69098-15-3 (xH₂O); 7718-54-9 (无水)] *M* 237.7。从稀HCl中结晶。

氯化钕(6H₂O) [13477-89-9] *M* 358.7, *m* 124℃, *pK*_a²⁵ 8.43 (Nd³⁺水解)。从该盐的稀HCl浓溶液中形成大块红紫色棱柱状晶体,溶于水(2.46份溶于1份水和乙醇)。

氯化铅(II) [7758-95-4] *M* 278.1, *m* 501℃。在100℃下将其从蒸馏水中(33mL/g)结晶。经过烧结玻璃漏斗过滤,加入几滴HCl,冷却。三次结晶之后,将其固体在真空下或无水HCl气体存在下慢慢加热至400℃。

氯化氢 [7647-01-0] *M* 36.5。通过浓硫酸再通过活性炭和硅胶加以干燥。在潮湿的空气中发烟。气筒中的氯化氢含有乙烯、1,1-二氯乙烷和氯乙烷。其中二氯乙烷和氯乙烷可通过将HCl分馏流经冷阱冷却至112℃而除掉。杂质乙烯比较难除掉。在潮湿的空气中发烟,该气体有毒。

氯化铷 [7791-11-9] *M* 120.9, *m* 715℃, *d* 2.80。用100℃的水冷却到0℃结晶(0.7mL/g)。

氯化铯 [7647-17-8] *M* 168.4, *m* 645℃, *b* 1303, *d* 3.99。溶于水但是可从水中[溶液:162.3% (质量分数)(0.7℃), 182.2(16.2℃), 290 (在沸点为119.4℃)]结晶并在高真空中干燥,该化合物溶于乙醇且潮解,保存在紧密密封的容器内 [*Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol I 951 1963.]。为进一步提纯氯化铯,将试剂级纯的该试剂的浓水溶液用等重的碘处理,并通入氯气至碘氯化铯的沉淀停止为止。重结晶之后得到一种不含其他碱金属的盐。碘氯化铯经加热分解成纯的氯化铯(CsCl₂) [*J Am Chem Soc* 52 3886 1930]。也可以从丙酮-水中重结晶或在氯化钙/冰中冷却,从水中结晶(0.5mL/g)。

氯化铈(6H₂O) [1025-70-4] *M* 266.6, *m* 61℃ (快速加热), 114~150℃ (失去5个水), 868℃ (无水)。热水溶液冷却到0℃结晶(0.5mL/g)。

氯化钽(V) (五氯化钽) [7721-01-9] *M* 358.2, *m* 216.2℃, 216.5~220℃; *b* 239℃/atm, *d* 3.68。在氯气流下升华纯化,纯的氯化钽是无色针状晶体(当含有不到1%的氯化铌时是黄色)。对水很敏感,甚至在浓盐酸中分解成钽酸。在乙醇中形成溶胶 [*J Am Chem Soc* 80 2952 1958; *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol III 1302 1965]。

氯化铁(6H₂O) [10025-77-1] *M* 270.3, *m* 37℃ (分解), *pK*_a²⁵ 2.83, *pK*_a²⁵ 4.59 (Fe³⁺水解)。将该试剂的水溶液在室温下饱和后冷却至-20℃并持续几小时,慢慢沉淀,有时甚至需要摩擦或加入晶种。一般需搅拌过夜。因为游离HCl的存在阻止了氯化铁的沉淀 [*Linke J Phys Chem* 60 91 1956]。

氯化铁(无水) [7705-08-0] *M* 162.2, *m* >300℃ (分解)。在氯气气氛中200℃升华。在干燥条件下储存在称量瓶中。

氯化铜 [7447-39-4] *M* 134.4, *m* 498℃, 630℃ (分解)。在CaCl₂-冰浴内经冷却从热稀HCl水溶液中(0.6mL/g)结晶。在蒸汽浴上真空加热脱水。在湿的空气中潮解,干燥空气中风化。

氯化钍 [10026-08-1] M 373.8, pK_1^{25} 10.45, pK_2^{25} 10.62, pK_3^{25} 10.80, pK_4^{25} 11.64 (Th^{4+} 水溶液)。在盛有 3mol/L HCl 的 Dowex-1 阴离子树脂柱中使 2mol/L 的 $ThCl_4$ 除去阴离子杂质。洗出液部分蒸发至晶体出现, 过滤后用乙醚洗涤, 在盛有浓硫酸的干燥器中干燥。也可以用 $ThCl_4$ 在 6mol/L 盐酸中的饱和溶液通过石英砂过滤, 用乙烷基或者异丙醇基醚萃取两次 (除去铁), 然后在热盘上蒸发至少量体积 (过量的二氧化硅沉淀, 过滤。滤液冷却到 $0^\circ C$, 用干燥过的氯化氢气体饱和)。加入等体积的乙醚摇动, 用氯化氢气体吹至混合物为均质。放置, $ThCl_4 \cdot 8H_2O$ 沉淀, 过滤, 用乙醚洗涤, 烘干 [Kremer *J Am Chem Soc* 64 1009 1942]。

氯化锌 [7646-85-7] M 136.3, m $283^\circ C$, $290^\circ C$ 。无水氯化锌可以在干燥的氯化氢气流下升华。然后在干燥的氯气流下加热到 $400^\circ C$ 。也可以在具有 5g 锌粉的二氧杂环己烷 (400 mL) 中回流纯化, 热过滤, 冷却使氯化锌沉淀。用二氧杂环己烷结晶, 储存在盛有五氧化二磷的干燥器中。也可以在氯化亚硫酸中回流干燥 [Weberg et al. *J Am Chem Soc* 108 6242 1986]。具有吸水性, 最小限度暴露于空气中是有必要的。

氯化亚铊 [7791-12-0] M 239.8, m $429.9^\circ C$, d 7.0。用 1% 的盐酸结晶, 洗涤至无酸。或者用热水结晶 (50mL/g), 然后在 $140^\circ C$ 烘干, 储存在棕色瓶中。也可以用真空升华纯化, 然后用干燥的氯化氢处理, 熔融过滤 [在冷水中溶解度为 1/260, 在沸水中溶解 1/70]。有毒。

氯化亚铁 [7758-94-3] M 126.8, m $674^\circ C$, b $1023^\circ C$, d^{25} 3.16。约 $700^\circ C$ 下 HCl 气流中或者 $300^\circ C$ 以下 H_2 流中升华而提纯。 $700^\circ C$ 时的蒸气压为 12mmHg, 在 HBr 和 N_2 流中使氯化亚铁的四水合物小心谨慎脱水, 得到无水 $FeBr_2$, 并在氯气下升华。吸湿的菱状白色氯化亚铁晶体微带浅绿色。氯化亚铁四水合物从颜色上看可从浅绿色到浅蓝色不等。在 $105 \sim 115^\circ C$ 失去二水。二水合物在 $120^\circ C$ 失去水。上述这些盐的水溶液中的亚铁离子很容易被氧化成铁离子 [Inorg Synth 6 172 1960; Handbook of Preparation Inorganic Chemistry (Ed Brauer) Vol II 1491 1965]。

氯化亚铁($4H_2O$) [13478-10-9] M 198.8, m $105^\circ C$ (分解), pK_1^{25} 6.7, pK_2^{25} 9.3 (水合二价铁离子)。将 550mL 的派热克斯圆底烧瓶, 通过一个填充中等孔度的烧结玻璃圆片的玻璃管连到一个类似的烧瓶上。在第一个烧瓶加入 240g 四水合氯化亚铁后, 加入导电水 (200mL)、38% HCl (10mL) 和纯电解质铁 (8~10g)。将净化的氯气流入该装配线并从汞阱流出。通过加热使盐溶解并彻底还原为止。逆倾设备中的产物 (在氯气保护下) 并滤至烧结玻璃圆片上以除去未反应的铁。冷却结晶后再次逆倾设备中的产物, 使氯化亚铁晶体过滤, 并通过氯气的压力使该晶体不含母液。室温下抽空过夜的部分, 干燥得到混合的水合物。将该混合的水合物在 $80^\circ C$ 的水浴上进一步干燥抽空失去水合物和吸收的 HCl (激烈沸腾), 得到白色粉末状 $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ [Gayger and Wootner *J A Chem Soc* 78 3944 1956]。

氯化亚铜 [7758-89-6] M 99.0, m $430^\circ C$, b 约 $1400^\circ C$ 。将其溶于浓盐酸溶液中, 加入水后稀释得到沉淀物并过滤, 用乙醇和乙醚洗涤后干燥。储存在真空容器内 [Osterlos *Acta Chem Acad* 4 375 1950]。另外, 将一无水亚硫酸钠水溶液在搅拌下加入 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 的水溶液。将得到的无色产品在 $80^\circ C$ 干燥 30min 后, 在氯气下储存。 $CuCl_2$ 可经区融精炼加以提纯 [Hall et al. *J Chem Soc Faraday. Faraday Trans* 1 79 243 1983]。

氯化亚锡(无水) [7772-99-8] M 189.6, m $247^\circ C$, b $606^\circ C$, d 3.95, pK_1^{25} 1.7, pK_2^{25} 3.7 (Sn^{2+} 水溶液水解)。分析纯的氯化亚锡二水合物通过慢慢滴加到重蒸馏过的乙醚 (100g 乙醚 120g 盐) 中剧烈搅拌而脱水 (在通风橱中进行)。经过约 1h 后, 无水二氯化锡过滤到烧结玻璃或者布氏漏斗中, 用无水乙醚洗至无乙酸 ($2 \times 30mL$) 为止, 真空烘干。储存在密封容器中 [Stephen *J Chem Soc* 2786 1930]。

氯化铈(IV)水合物 (六氯铈酸) [16941-92-7 ($6H_2O$); 207399-11-9 (xH_2O)] M 334.0+ H_2O 。如果含有氮, 将其溶于浓 HCl 后反复浓缩至无氮为止。在真空下, CaO 上方干燥至出现结晶为止。该化合物的固态极易吸湿 [J Am Chem Soc 53 884 1931; Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol II 1592 1965]。

氯化铟(III) [10025-82-8] M 211.2, m $586^\circ C$, d 4.0, pK_1^{25} 3.54, pK_2^{25} 4.28, pK_3^{25} 5.16 (水合 In^{3+})。无水氯化铟形成黄色易潮解的晶体, 在 $600^\circ C$ 和 Cl_2/N_2 (1:1) 混合气体存在下可以升华 (不溶解)。在 $Cl_2/$

N_2 (1:10) 混合气体存在下氯化铟可再升华, 最后加热到 150°C , 以排除过量的 Cl_2 。氯化铟溶于水, 因此应储存在密闭容器中 [J Am Chem Soc 55 1943 1933]。

氯化银 [7783-90-6] M 143.3, m 455°C , b 1550°C , d 5.56。用浓氨水重结晶。

氯磺酸 [7790-94-5] M 116.5, b $151\sim 152^\circ\text{C}/750\text{mmHg}$, d_4 1.753, n 1.4929, $\text{pK} -5.9$ (H_2SO_4 水溶液)。在一全气体设备上蒸馏, 收集在 $156\sim 158^\circ\text{C}$ 沸腾的馏分。与水发生爆炸性反应 [Cremlyn *Chlorsulfonic Acid: A Versatil Reagent*, Royal Society of Chemistry UK, 2002, 30899, ISBN 0854044981]。

3-氯-5-甲基苯磺酸钠 [5138-92-1] M 228.7, $\text{pK}_{\text{Est}} < 0$ (SO_3H)。用甲醇结晶两次, 真空烘干。

氯酸钡(H_2O) [10294-38-9(水合物); 13477-00-4(无水)] M 322.3, m 414°C 。在 $100\sim 0^\circ\text{C}$ 间从水中 (1mL/g) 结晶。

氯酸钾 [3811-04-9] M 122.6, m 368°C 。在 $100\sim 0^\circ\text{C}$ 间自水中 (1.8mL/g) 结晶并将晶体过滤到烧结的玻璃漏斗中。

氯酸钠 [7775-09-9] M 106.4, m 248°C , $b > 300^\circ\text{C}$ (分解)。用热水结晶 (0.5mL/g)。

氯酸铷 [13446-71-4] M 168.9, d 3.19。用 100°C 水冷却结晶 (1.6mL/g)。

氯酸亚铊 [13453-30-0] M 287.8, d 5.05。用热水 (2mL/g) 经冷却结晶。有毒。

氯酸银 [7783-92-8] M 191.3, m 230°C , b 270°C (分解), d 4.43。用水 (10mL/g 15°C , 2mL/g 80°C) 重结晶 3 次。

2-氯-2-氧合-1,3,2-二氧磷杂环戊烷 [6609 64 9] M 142.5, m $12\sim 14^\circ\text{C}$, b $89\sim 91^\circ\text{C}/0.8\text{mmHg}$, d_4^{20} 1.549, n_D^{20} 1.448。在高真空中蒸馏会发生某些聚合反应。其 IR 在 3012cm^{-1} 、 2933cm^{-1} 、 1477cm^{-1} 、 1366cm^{-1} 、 1325cm^{-1} 、 1040cm^{-1} 、 924cm^{-1} 、 858cm^{-1} 处出现谱带。在 100°C 沸水中 30min 水解为 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$ [IR; Cox and Weathermer J Am Chem Soc 80 5441 1958]。

氯氧化磷 [10025-87-3] M 153.3, b 105.5°C , n 1.461, d 1.675。在减压下蒸馏与所含的 HCl 和磷酸分开, 中间馏分蒸入含少许净化汞的安瓿中。将这些安瓿封存于暗处 4~6 周, 偶尔振荡几次以促进游离的氯与汞的反应。 POCl_3 再进行分步蒸馏, 在封闭的安瓿中放在暗处储存, 以备使用 [Herber J Am Chem Soc 82 792 1960]。Lewis and Sowerby [J Chem Soc 336 1957] 将他们所蒸发的 POCl_3 和钠一起回流 4h, 然后取出钠再蒸馏。金属钠的使用主要是防止基本上纯净的 POCl_3 发生爆炸。其蒸气有害。

氯乙酸三甲基硅酯 [18293 71 5] M 166.7, m -20°C , b $57\sim 58^\circ\text{C}/14\text{mmHg}$, $70\sim 71^\circ\text{C}/30\text{mmHg}$, $159^\circ\text{C}/760\text{mmHg}$, d_4^{20} 1.057, n_D^{20} 11.4231。通过重复分馏纯化, 收集具有纯 NMR 谱的馏分 [J Am Chem Soc 2371 1952]。

氯唑天蓝 (氯唑青 FF; 6,6''-[3,3'-二甲氧基(1,1'-二苯基)-4,4'-二基]双(偶氮)双(4-氨基-5-羟基-1,3-萘二磺酸)四钠盐) [2610-05-1] M 996.9, $m > 300^\circ\text{C}$ (分解)。在无其他电解质条件下将乙酸钠水溶液加到该染料蒸馏水的沸腾溶液中, 静置后, 盐析出的染料用无水乙醇煮沸几次以洗去任何残留的乙酸钠, 在 105°C 下干燥 (作为钠盐) [McGregor, Peters and Petropoulos Trans Faraday Soc 58 1045 1962]。

玫瑰红 [酸性红 94; 4,5,6,7-四氯代-2',4',5',7'-四碘代二氢荧光黄二钠盐或者二钾盐] [二钠盐 632-69-9] M 1017.7 (二钠盐), [二钾盐 11121-48-5] M 1049.8 (二钾盐)。这种生物染色剂可以通过二氧化硅 TLC 色谱纯化 (用乙醇/丙酮=35/65 作为洗脱剂)。

玫棕酸钠盐 (环己烯二醇四酮钠盐; 5,6-二环己基-5-烯-1,2,3,4-四酮二钠盐) [523-21-7] M 214.0, pK_1^{30} 4.1 (4.25), pK_2^{30} 4.5 (4.72)。游离酸通过酸化后用乙醚萃取, 干燥 ($MgSO_4$), 过滤, 在真空条件下蒸馏而得到 (b 155~160°C/14mmHg), 游离酸冷却凝固, 无色晶体用四氢呋喃-石油醚或者 $*C_6H_6$ 重结晶。形成二水合物 m 130~140°C。纯的二钠盐通过溶于 2 个当量的 NaOH, 在真空中蒸发而得到, 形成紫色晶体, 与水形成橘黄色溶液, 即使在 0°C 长期放置, 也不稳定, 使用前应现制备。玫棕酸盐不能用重结晶纯化, 因为转化成邻二羟环戊烯三酮而损失过大, 因此原料必须是纯的, 可以通过用乙酸钠溶液洗涤, 然后用乙醇洗涤以除去过多的乙酸钠, 真空烘干, 避光保存 [UV and tautomerism; Schwarzenbach and Suter *Helv Chim Acta* 24 617 1941; Polarography; Preisler and Berger *J Am Chem Soc* 64 67 1942; Souhay and Taibouet *J Chim Phys* 49 C 108 1952]。

镁 [7439-95-4] M 24.3, m 651°C, b 1100°C, d 1.739。金属镁在潮湿的空气中慢慢氧化并变暗, 失去金属光泽。如果已变成黑色, 就不能使用了。有光泽的固体镁应经过无水乙醚洗涤脱去油脂, 干燥并保存在氮气中。镁在干燥和储备之前, 在乙醚中用碘晶体处理而纯化。

镁电离层物 I (ETH 1117) (N,N' -二庚基- N,N' -二甲基-1,4-丁二胺) [75513-72-3] M 340.6。用闪蒸色谱法在 40kPa 压力下在二氧化硅上提纯并用乙醇-己烷 (4:1) 洗脱。在 1630cm⁻¹ IR 显示 $\nu_{(CH_2)_3}$ 峰 [*Helv Chim Acta* 63 2271 1980]。与 Na、K 和 Ca 相比, 该化合物是一个好的镁选择剂 [*Anal Chem* 52 2400 1980]。

镁电离层物 II (ETH 52.4) [N,N' -八亚甲基-二(N' -庚基- N' -甲基丙二酰胺)] [119110-37-1] M 538.8。该试剂 (约 700mg) 可通过在硅胶 60 (30g) 上用闪蒸色谱法, 并用 CH_2Cl_2 - Me_2CO (4:1) 洗脱而提纯 [*Anal Chem* 61 574 1989]。

锰酸钡 (高锰酸钡) [7787-35-1] M 256.3, d 3.77。通过倾斜的方法用导电水洗涤该化合物至上层清液只检出轻微的钡离子为止。真空除去过量的水 (真空很重要), 在 100°C 下加热, 最后痕量的水可在真空干燥器中经 P_2O_5 干燥除去。储存时用 KOH 干燥。锰酸钡在热水或稀酸中歧化成 $Ba(MnO_2)_2$ 和 MnO_2 , 锰酸钡是中等氧化剂 [*J Am Chem Soc* 44 1965 1924; *Inorg Synth* 11 56 1960]。

磨红 SWB {1-[4-(4-甲基磺酰氧基)苯基偶氮]-3,3'-二甲基-1,1'-二苯醚-4'-偶氮-2-羰基次萘基-6,8-二磺酸二钠盐; 酸红 114} [6459-94-5] M 830.8, m 分解 >250°C, CI 23635, λ_{max} 约 514nm, 用乙酸钠盐析 3 次后用乙醇反复萃取 [McGrew and Schneider *J Am Chem Soc* 72 2547 1950]。见第 4 章铬洛铬紫 R。

磨黄 G [51569-18-7] 用乙酸钠盐析 3 次后用乙醇反复萃取 [McGrew and Schneider *J Am Chem Soc* 72 2547 1950]。见第 4 章铬洛铬紫 R。

莫能菌酸钠 [22373-78-0] M 693.8。用乙醇-水重结晶 [Cox et al. *J Am Chem Soc* 107 4297 1985]。

钼酸铵 [13106-76-8] M 196.0, pK_1^{25} 0.9 (质子加成), pK_2^{25} 3.57, pK_3^{25} 4.08 (H_2MoO_4)。在干燥器内经部分蒸发从水 (2.5mL/g) 中结晶。

钼酸钠($2H_2O$) [10102-40-6] M 241.9, m 100°C (失去两个水), 687°C, d 3.28, pK_1^{25} 4.08 (H_2MoO_4)。用热水经冷却到 0°C 结晶 (1mL/g)。

钠(金属) [7440-23-5] M 23.0, m 97.5°C, d 0.97。金属钠放置到粗糙的烧制玻璃过滤器上, 在真空条件下熔化, 用氩气吹过滤器。Pyrex 仪器重新抽成真空, 在过滤器下面封好, 以便钠在 460°C 下蒸馏通过一侧臂冷凝器进入接收器中然后封好 [Gunn and Green *J Am Chem Soc* 80 4782 1958]。在水中易爆炸和着火。

氟 [7440-01-9] M 20.2。使其通过一个用液氮冷却的并用 60/80 目分子筛填充的铜蛇形管或通过一个烧碱石棉剂 (NaOH 涂二氧化硅吸收剂) 的柱子而提纯。

1,5-萘二磺酸二钠 [1655-29-4] *M* 332.3, pK_{a1} 约 0。用丙酮的水溶液重结晶 [Okahata et al. *J Am Chem Soc* 108 2863 1986]。

萘酚黄 S (柠檬素 A; 磺胺酸钠盐; 8-羟基-5,7-二硝基-2-萘酚磺酸二钠盐) [846-70-8] *M* 358.2, *m* 加热分解。其浅绿黄色粉末溶于水, 游离的磺酸可从稀 HCl (*m* 150°C) 或 HAc-EtOAc (*m* 148~149.5°C) 体系中结晶出来。该二钠盐则可以将其相应的酸溶于 2 个当量 NaOH 水溶液后蒸发至干, 再在真空干燥器内干燥而制得。该钠盐可从最小体积的水或乙醇中重结晶 [Derrner and Derrner *J Am Chem Soc* 61 3302 1939]。

1-萘磺酸钠 [130-14-3] *M* 230.2。用水或者丙酮溶液重结晶 [Okadta et al. *Am Chem Soc* 108 2863 1986]。

2-萘磺酸钠 [532-02-5] *M* 230.2。用热的 10% 的氢氧化钠或水结晶, 在蒸汽炉中烘干。

2-萘基磷酸单钠盐 [14463-68-4] *M* 246.1, *m* 203~205°C, pK_1^{25} 1.25, pK_2^{25} 5.83 (游离酸)。自含 NaCl (0.4g) 水中 (10mL) 重结晶。将其盐通过离心收集并在真空干燥器内干燥, *m* 203~205°C (在 240°C 时部分固化和熔融), 自甲醇中结晶 (*m* 222~223°C)。其游离酸可通过将 2.5 份的热氯仿加到 1 份该游离酸的丙酮 (1.3 份) 热溶液进行结晶几次, *m* 177~178°C [*J Am Chem Soc* 73 5292 1951, 77 4002 1955]。

1-萘基磷酸二钠盐 [2183-17-7] *M* 268.1, pK_1^{25} 0.97, pK_2^{25} 5.85 (游离酸)。其游离酸熔点为 157~158°C (从丙酮/苯)。其游离酸可将 20 份沸苯加入 1 份游离酸和 1.2 份丙酮的热溶液结晶几次, 熔点为 157~158°C [*J Am Chem Soc* 77 4002 1955]。单钠盐从酸式磷酸盐的甲醇溶液中加入一摩尔的甲醇钠的甲醇溶液沉出 [*J Am Chem Soc* 72 624 1950]。见第 6 章。

1,2-萘醌-4-磺酸钠盐 (3,4-二氢-3,4-二氧化-1-萘酚磺酸钠盐) [521-24-4] *M* 260.2, $pK_{\text{a1}} < 0$ 。从乙醇水溶液中结晶出黄色的晶体, 在 80°C 于真空下干燥。水中溶解度为 5% [*Org Synth Coll Vol II* 633 1955; Danielson *J Biol Chem* 101 507 1933; UV; Rosenblatt et al. *Anal Chem* 27 1290 1955]。

1,3,6-萘三磺酸三钠 [5182-30-9] *M* 434.2。通过离子交换柱得到游离酸, 用 La_2O_3 处理转化成镧盐。该镧盐用热水结晶两次 [硫酸镧更低的溶解度和溶解度与温度的逆向关系, 允许其从硫酸盐杂质中很好地分离]。此镧盐流经适当的离子交换柱得到游离酸、钠盐或者钾盐 (钠盐有吸水性) [Ytkinson, Aokoi and Hallada *J Am Chem Soc* 83 1570 1961]。也可以用丙酮的水溶液重结晶 [Okahata et al. *J Am Chem Soc* 108 2863 1986]。

萘猩红 4R [1-(4-磺萘-1-偶氮)-2-羟基-6,8-二磺酸三钠盐; 新胭; 酸红 18] [2611-82-7] *M* 604.5, *m* > 250°C (分解), Cl 16255, λ_{max} 506nm。将其溶于最少量的沸水中过滤, 加入足够的乙醇, 以沉淀出 80% 的该染料。此过程一直重复到该染料在 20% 的吡啶溶液中有一定的吸光系数为止。

1R(内式, 外式)-3-溴代蒽酮-[2]-8-磺酸铵盐 [55870-50-3] *M* 328.2, *m* 284~285°C (分解), $[\alpha]_D^{25} + 84.8^\circ$ (C_4 , H_2O)。将一热的水溶液通过一氧化铝柱以除去带色的水溶性杂质, 因为这些杂质在用热水洗脱该铵盐时会停在该柱中。该盐从水中重结晶后用 CaCl_2 干燥 [Craddock and Jones *J Am Chem Soc* 84 1098 1962; Kauffmann *J Prakt Chem* 33 295 1966]。

内消旋-5,10,15,20-四苯基紫菜碱氯化铁(Ⅲ)络合物 [16456-81-8] *M* 704.0。用 CHCl_3 从索氏套管萃取而结晶。将萃取物浓缩至 10mL 后加入约 80mL 热甲醇, 冷却后得到黑蓝色晶体。还可以将其用 CHCl_3 -MeOH 结晶几次。禁止长期加热。该化合物极易溶于有机溶剂, 但不溶于石油醚 [*J Am Chem Soc* 70 1808 1948; UV; 73 4315 1951]。

镍烯 [双(环戊二烯基)镍(Ⅱ)] [1271-28-9] *M* 188.9, *m* 173~174°C (氮气保护下), 溶于乙醚, 过滤, 真空中蒸发。用一固体 CO_2 - Me_2CO 浴从石油醚中结晶而快速净化, *m* 171~173°C (在一抽空管内)。另外可经真空升华提纯 [*J Am Chem Soc* 76 1970 1954; *J Inorg Nucl Chem* 295 110 1956]。

柠檬酸二氢钾 [866-83-1] *M* 230.2。自水中结晶。80℃下干燥或在 Sicapent 干燥的真空干燥器中干燥。

柠檬酸三钠 (2H₂O) [68-04-2] *M* 294.1, *m* 150℃ (失去水)。用温水经冷却到 0℃ 结晶。

牛磺胆酸钠 [145-24-6] *M* 555.7。用重结晶和凝胶色谱 (Sephadex LH-20) 纯化。

哌嗪-*N,N'*-二(2-乙基磺酸钠)H₂O (PIPES-Na 盐) [76836-02-7] *M* 364.3。用水和乙醇结晶。

派洛宁 [焦宁 B; 二(3,6-双(二乙醛氨基脒咕吨钨氧化物)二 FeCl₆ 络合物] [150-48-3] *M* 358.9 (无 Fe), *m* 176~178℃, CI 45010, λ_{max} 555nm, p*K*²⁵ 7.7。用乙醇结晶。形成铁斑。

蒽醌浅黄 GX [酸黄 17; 1-(2,5-二氯-4-磺基苯基)-3-甲基-4-(4-磺基苯基偶氮)-5-羟基吡啶二钠盐] [6359-98-4] *M* 551.3, CI 18965, λ_{max} 400nm。像上述蒽醌胭脂红 2G 那样净化。

蒽醌胭脂红 2G (酸红 1; 氨基蒽醌红 G; 偶氮红; 1-乙酰氨基-8-羟基-7-苯基偶氮-3,7-二磺酸二钠盐) [3734-67-6] *M* 510.4, CI 18050, λ_{max} 523nm。用乙酸钠盐析三次后反复用乙醇萃取。见第 4 章搔洛铬紫 R 所述内容 [McGrew and Schneider *J Am Chem Soc* 72 2547 1950]。

9-硼二环[3.3.1]壬烷 (9BBN) [单体 280-64-8] [二聚体 21205-91-4 或 70658-61-6] [与四氢呋喃 1:1 络合物 76422-63-4] *M* 122.0 (单体), 244 (二聚体), *m* 141~143℃ (单体), 150~152℃, 154~155℃ (二聚体), *b* 195℃/12mmHg。市场上可购得固体二聚体或用四氢呋喃配成溶液。固体产物相对稳定一些。可在真空蒸馏得到二聚体或从四氢呋喃中重结晶 (室温下溶解度为 9.5%, 0.78mol/L), 滤出固体在氮气下用干戊烷洗涤并在约 100℃ 下真空干燥。固体是二聚体 (IR 1567cm⁻¹), 空气中稳定 (约 2 月)。可在 200℃ 惰性气氛中加热 24h 不失去氯化物的活性。在四氢呋喃溶液中以二聚体形式存在 (IR 1567cm⁻¹)。对水和溶液中的空气 (氧) 敏感。在溶液中的浓度可测定通过与甲醇反应释放出氢气的体积而测得, 或被氧化成顺式环辛烷-1,5-二醇 (*m* 73.5~74.5) [IR; *J Am Chem Soc* 90 5280 1968, 96 7765 1974; *J Org Chem* 41 1778 1976, 46 3978 1981]。

硼氢化钾 [13762-51-1] *M* 53.9, *m* 约 500℃ (分解)。从液氮中结晶。

硼氢化钠 [16940-66-2] *M* 37.8, *m* 约 400℃ (分解), *d* 1.07。向盛有新制的二甘醇二甲醚带有搅拌器和氮气出入口的三颈烧瓶中加入硼氢化钠 (10g) 后, 通入氮气, 混合物在 50℃ 搅拌 30min, 直到所有的固体溶解。搅拌停止后, 固体沉淀, 用氮气将上层清液经烧结玻璃过滤器压入一干燥瓶中 (为得到更多的溶液, 剩余物离心分离)。溶液慢慢冷却到 0℃, 将溶液从分离出的白色针状物中倒出。晶体抽滤 4h, 得到无水硼氢化钠。也可以将溶液在 50℃ 过滤后, 在 80℃ 烘干 2h 后得到大量白色沉淀无水硼氢化钠, 在氮气存在下收集白色晶体到烧结的玻璃过滤器中, 在 60℃ 抽滤 2h [Brown, Mead and Subba Rao *J Am Chem Soc* 77 6209 1955]。

硼氢化钠也可以用异丙胺结晶, 将其溶解在溶剂中, 回流, 冷却, 过滤, 将溶液放在连接到干冰/丙酮的冷阱的过滤烧瓶中。多数溶剂进入冷阱后, 用镊子取出晶体, 用无水乙醚洗涤, 在真空条件下烘干 [Kim and Itoh *J Phys Chem* 91 162 1987]。稍微不纯的晶体可以用索氏提取器更快地得到, 只用少量的溶剂萃取 8h。过滤出烧瓶中, 晶体重复以上洗涤和烘干步骤。[Stockmayer, Rice and Stephenon *J Am Chem Soc* 77 1980 1955]。用于重结晶的其他的溶剂包括水和液氮。

硼酸 [10043-35-3] *M* 61.8, *m* 171℃, p*K*²⁵ 9.23。通过熔砂漏斗过滤后, 在 100~0℃ 间从水中结晶 3 次, 在干燥器中用偏硼酸干燥至恒重, 其蒸气挥发, 两次 ACS 级结晶后含有银, 其含量为 0.2μg/mL。

硼酸钠 (硼砂) [1330-43-4] *M* 201.2, *m* 741℃, *d* 2.37。十水合物中大多数水合的水在 25℃ 蒸发几天可除去, 然后在 100℃ 加热, 用高速扩散泵蒸发。干样品逐渐升温加热到熔点 (966℃ 以上), 逐渐冷却到 200℃, 然后移至盛有五氧化二磷的干燥器中 [Grenier and Westrum *J Am Chem Soc* 78 6226 1956]。

硼酸钠 (十水硼砂) [1303-96-4] M 381.2, m 75°C (在 60°C 失水), d 1.73。用水结晶 (3.3mL/g), 温度要低于 55°C, 避免形成五水合物。抽滤, 水洗, 在装有蔗糖和氯化钠的饱和溶液的器皿中平衡吸附几天。硼砂可以通过用水、95%乙醇、乙醚洗涤、抽滤、重结晶更快地制得 (但是它的水含量不固定), 在表面皿上干燥 12~18h。

硼酸三甲酯 (硼酸甲酯; 三甲氧基硼) [121-43-7] M 103.9, m 67~68°C/742mmHg, d_4^{20} 0.928, n_D^{20} 1.3610。通过网填充的柱子细心分馏。重蒸馏, 收集到玻璃小瓶中并封口, 远离湿气。与醇发生烷基交换, 形成恒沸物, 例如和甲醇形成的恒沸物含有 70% (MeO)₃B 和 30% 的 MeOH, b 52~54°C/atm, d 0.87 [J Chem Soc 2288 1952; Chem Ind (London) 53 1952; J Am Chem Soc 75 213 1953]。也可以用钠干燥, 然后蒸馏。

硼酸三乙酯 [150-46-9] M 146.0, b 118°C, n 1.378, d 0.864。用钠干燥, 然后蒸馏。

硼酸三正丙酯 [688-71-1] M 188.1 b 175~177°C, d 0.857, n 1.395。用钠干燥, 然后蒸馏。

磷酸三正丁酯 (磷酸丁酯) [126-73-8] M 266.3, m -80°C, b 47°C/0.45mmHg, 98°C/0.1mmHg, 121~124°C/3mmHg, 136~137°C/5.5mmHg, 166~167°C/17mmHg, 177~178°C/27mmHg, 289°C/760atm (有点分解), d_4^{20} 0.980, n_D^{20} 1.44249。其商业产品主要污染物是有机焦磷酸盐、单丁基磷酸盐、二丁基磷酸盐和丁醇。用 0.2mol/L 的 HNO₃ 连续洗涤 (三次)、0.2mol/L NaOH (三次) 和用水洗涤三次。然后在真空条件下分馏 [Yoshida J Inorg Nucl Chem 24 1257 1962]。也可以通过用铈硝酸盐饱和原磷酸盐得到的铈硝酸盐加成化合物提纯。用正己烷冷却到 -40°C 结晶三次。然后用碳酸钠和水洗涤分解, 用蒸汽蒸馏法除去己烷, 水在减压下蒸发。残留物在减压下蒸馏 [Siddall and Dukes J Am Chem Soc 81 790 1959]。也可以用水洗涤, 然后用 1% 的 NaOH 或者 Na₂CO₃ 洗涤几小时, 最后用水洗涤。在减压下烘干, 在真空条件下小心分馏。其是稳定无色油状物, 微溶于水 (1mL 溶解在 165mL 水中, 但是易与有机物溶剂混合 [J Am Chem Soc 74 4953 1952, 80 5441 1958; ³¹P NMR: J Am Chem Soc 78 5715 1956; J Chem Soc 1488 1957]。

硼酸三正丁酯 [688-74-4] M 230.2, b 232.4°C, d 0.857。主要杂质是正丁醇和硼酸 (来自于水解)。必须在干燥箱内处理。在减压下经分步蒸馏提纯。

1,3,6,8-萘四磷酸四钠 [59572-10-0] M 610.5。用丙酮水溶液结晶 [Okabata et al. J Am Chem Soc 108 2863 1986]。

(偏)钽酸铵 [7803-55-6] M 117.0, d_4^{20} 2.326。将其用水洗涤至无 Cl⁻, 在空气中干燥。该化合物溶于水 (5.18g/100mL, 15°C, 10.4g/100mL, 32°C) 更溶于稀氨水中。从导电水中 (20mL/g) 结晶。在低温下加热时, 钽酸铵失去水和 NH₃ 生成氧化钽 (V₂O₅), 并在 210°C 时钽酸铵生成低价氧化物 [Inor Synth 3 117 1950]。用水洗涤至 Tech 级后钽酸铵仍含有 Na、Mn、U, 其含量为 0.06μg/mL、0.2μg/mL、0.1μg/mL。

偏四磷酸钠 [13396-41-3] M 429.9, pK_1^{25} 2.60, pK_2^{25} 6.4, pK_3^{25} 8.32, pK_4^{25} 11.4 (偏四磷酸 H₄P₄O₁₂)。用水在室温下加乙醇 (300g 偏四磷酸钠, 2L 水, 1L 乙醇) 结晶两次。先用 20% 的乙醇洗涤, 再用 50% 的乙醇洗涤, 然后空气中烘干 [Quimby J Phys Chem 58 603 1954]。

苹果酸氢钾 [4675-64-3] M 172.2。将其饱和水溶液于 60°C 下用活性炭脱色、过滤。滤液在水-冰浴中冷却, 加入乙醇沉出其盐。在乙醇-水的混合液中结晶 5 次后, 在 130°C 下空气中过夜干燥 [Eden and Bates J Res Nat Bur stand 62 161 1959]。

D-葡萄糖酸钙一水合物 [299-28-5] M 448.4, m 加热分解, $[\alpha]_{546}^{20} +11.0^\circ$, $[\alpha]_{D}^{20} +9.0^\circ$ (c 1.2, H₂O)。该化合物溶于水 (25°C 时 100g 水溶解 3.5g), 将其溶于水, 过滤, 加入 MeOH 使其沉淀, 滤出固体在 85°C 真

空中干燥。另外还可溶于水, 过滤 (除去不溶的无机钙), 在 85℃ 真空蒸发至干 [J Am Pharm Assoc 41 366 1952]。

D-葡萄糖酸镁 [3632-91-5] *M* 414.6, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +13.5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +11.3^\circ$ (*c* 1, H₂O)。用稀乙醇进行结晶得到三水合物, 在 98℃ 下高真空干燥。该化合物不溶于乙醇, 25℃ 时在水中的溶解度为 16%。

D-葡萄糖酸钠 [527-07-1] *M* 218.1, *m* 200~205℃ (分解), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +14^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +12^\circ$ (*c* 20, H₂O)。用少量体积的水结晶 (在 25℃ 时溶解度为 59g/mL), 或者溶解在水中加入乙醇 (因为它微溶于乙醇)。它不溶于乙醚。在碱溶液中形成铜的配合物, 在中性溶液中形成铁的配合物。

D-葡萄糖酸氢钾 [18404-47-2] *M* 248.2, *m* 188℃ (分解)。自水中结晶。

茜素红 S (3,4-二羟基-9,10-二羧基-2-萘磺酸钠水合物) [130-22-3] *M* 360.4, $\text{pK}_{\text{a}}^{25} <1$, $\text{pK}_{\text{a}}^{25} 5.49$, $\text{pK}_{\text{a}}^{25} 10.85$ (11.01)。市售该品含有大量的钠和钾的氯化物及硫酸盐。通过一个 Sephadex 柱子, 接着用水洗脱, 然后用 50% 的乙醇水溶液洗脱 [King and Pruden *Analyst* (London) 93 601 1968]。最后溶于乙醇并用乙醚沉淀几次 [J Phys Chem 54 829 1950; Polarography J Am Chem Soc 70 3055 1948]。

羟胺 [7803-49-8] *M* 33.0, *m* 33.1℃, *b* 56.5℃/22mmHg, *d* 1.226, $\text{pK}^{20} 5.96$ 。在 -10℃ 下用正丁醇结晶, 真空过滤收集产品, 并用冷的乙醚洗涤。其蒸气有害。

D-羟胺磷酸 [2950-43-8] *M* 113.1, *m* 210~211℃, 215℃ (分解), $\text{pK}_{\text{a}}^{45} 1.48$ 。在乙醚中激烈搅拌, 其固体用大体积量的无水乙醚过滤, 泵干 5min, 然后在真空中泵 12~14h。在干燥器中真空于浓硫酸上方储存。用碘离子氧化成碘的方法确定其纯度。该产物必须储存在 0~4℃ 的干燥处。在 25℃ 时与水慢慢分解, 高于 25℃ 时分解加快 [Inorg Synth 5 122 1957]。

2-羟基-4-甲氧基二甲酮-5-磷酸钠 [6628-37-1] *M* 330.3。用甲醇结晶, 真空条件下烘干。

羟基脲 [127-07-1] *M* 76.1, *m* 70~72℃ (非稳定形式), *m* 133~136℃, 141℃ (稳定形式), $\text{pK} 10.6$ 。在无水乙醇中重结晶 (10g/150mL)。请注意在沸腾乙醇中的溶解速率慢 (15~30min)。羟基脲应储存在凉爽干燥处, 但几周后仍有分解 [Org Synth Coll Vol V 645 1973]。羟基脲极易溶于水并可以从乙醚中结晶 [Acta Chem Scand 10 256 1956]。

8-羟基-1,3,6-萘三磺酸三钠 [6358-69-6] *M* 488.8, *m* >300℃ (分解)。用氧化铝柱子正丙醇-水 (3:1, 体积比) 洗脱进行色谱法分离。用活性炭脱色, 用丙酮水溶液 (5:95, 体积比) 重结晶。

4-羟基-3-硝基苯基膦酸 [121-19-7] *M* 263.0。见 2-硝基苯酚-4-膦酸。

羟萘酚蓝三钠盐 [63451-35-4] *M* 620.5, *m* 加热分解, $\text{pK}_{\text{a}} <0$ 。粗产品用热乙醇处理以除去可溶性的杂质, 然后溶于 20% 的甲醇水溶液, 并在纤维素球柱上以 5:5:4 的丙醇-乙醇-水为洗脱液进行柱色谱。三个区间的上区间经洗脱得纯产品, 往其浓洗涤液中加入浓 HCl 后沉淀出单钠盐三水合物 [Ito and Ueno *Analyt* 95 583 1970]。

氢 [1333-74-0] *M* 2.0, -259.1℃。将氢气通过合适的系列吸收装置而提纯。其中的二氧化碳可用片状的 KOH、碱石灰或片状的 NaOH 加以除去。其中氧气可用脱氧装置或通过 450~500℃ 高温赤热铜或通过固定在 Kieselyuhr 上 250℃ 高温的铜加以除掉。将氢气通过 MnO₂ 和 CuO 的混合物 (一氧化碳消灭剂), 将 CO 氧化成 CO₂ (CO₂ 可向上面叙述的那样除掉)。氢气可在 -195℃ 通过干燥的二氧化硅-氧化铝而干燥, 再通过干冰阱和装填玻璃丝的液氮阱, 最后通过填充 CaCl₂ 的尾管或 Mg(ClO₄)₂ 或 P₂O₅ 加以彻底干燥。其他干燥步骤包括有通过炽热的铂套管 [Masson J Am Chem Soc 74 4731 1952], 通过 -195℃ 的活化碳阱, 通过

无吸收剂的棉羊毛过滤器或涂有一层聚硅氧烷油的小玻璃珠子。空气中潜伏爆炸的危险。

氢碘酸 [10034-85-2] M 127.9, b 127°C (水溶液共沸混合物), d 1.701, $pK_{\text{a}}^{25} - 8.56$ 。在4%的 Amberlite LA-2 (长链脂肪胺) CCl_4 、甲苯或石油醚 (每100mL 酸含10mL) 的溶液中连续三次萃取, 可以使碘从 HI 的水溶液中除掉, 可能以三碘化氢胺的形式被除掉 [Davidson and Jameson *Chem Ind* (London) 1686 1963]。用三丁磷酸酯在 CHCl_3 中或其他有机溶剂中进行萃取也是合适的除碘方法。另外, 可用 2mol/L NaOH 将其在 De-acidite FF 阴离子交换树脂柱上转化成 OH^- 形式。再在稀 KI 溶液转化成 I^- 形式。在 CO_2 气氛下将 HI 溶液通过上述这样一个柱子可以除掉多碘化物。该柱可用 NaOH 再生 [Irving and Wilson *Chem Ind* (London) 653 1964]。早期的除碘是在红磷下回流, 然后在氮气流中蒸馏。所得无色产品在暗处储存在安瓿中 [Bradbury *J Am Chem Soc* 74 2709 1952; *Inorg Synth* 1 157 1939]。在湿空气中发烟, 气体有害。

氢氟酸 [7664-39-3] M 20.0, b 112.2°C (水溶液共沸混合物, 38.2% HF), d 1.15 (47%~53% HF), $pK_{\text{a}}^{25} 3.21$ 。在不含铅的情况下 (Pb 大约 0.002 $\mu\text{g/mL}$), 每千克浓酸中加入 10mL 10% SrCl_2 溶液共沉淀除去铅, 当共沉物沉降之后将上层清液通过一个过滤器转入硬橡胶或石蜡衬里的玻璃器皿内 [Rosengvist *Am J Sci* 240 358 1942]。纯 HF 水溶液 (至 25M) 可在聚乙烯、聚丙烯或铂器皿中制备 [Kwestroo and Visser *Analyst* 90 297 1965]。极毒。

氢化二茂锆氯化物 (Schwartz 试剂) [37342-97-5] M 257.9。对湿气和光敏感的化合物。它的纯度可以通过与稍微过量的丙酮反应加以测定, 此时活性氢反应产生 $\text{Cp}_2\text{ZrClOPr}^i$ 和残留的丙酮在 ^1H NMR 的积分显示样品的纯度。 Cp_2ZrH_2 的存在可以确定, 因为它形成 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OPr}^i)_2$ 。对于活性很高的化合物, 最好是用二氯化物与 Vitride [$\text{LiAl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{H}_2$] 还原反应制备。过滤出白色沉淀, 分别用四氢呋喃、苯、乙醚洗涤, 在真空条件下烘干, 在无水条件下避光储存 [IR; *J Chem Soc, Chem Commun* 1105 1969; *J Am Chem Soc* 96 8115 1974, 101 3521 1979; *Synthesis* 1 1988]。

氢化锂 [7580-67-8] M 7.95, m 680°C, d 0.76~0.77。氢化锂正常状态下应是白色粉末, 否则会发生置换。暴露于空气中很快变黑并且被水分解生成 H_2 和 LiOH , 而且氢化锂与低醇反应。1g 氢化锂在水中能释放出 2.8L 的氢气 (可爆炸)。

氢化锂铝 [16853-85-3] M 37.9, m 125°C (分解)。将其先用乙醚萃取, 过滤后, 在真空下除去溶剂, 将得到的残留物在高真空和 60°C 下加热 3h [Ruff *J Am Chem Soc* 83 1788 1961]。氢化铝锂在少量的水存在下就燃烧产生爆炸性反应。

2-氢醌磺酸 K 盐 [21799 87-1] M 228.3, m 250°C (分解), $pK_{\text{a}1}^{25}$ 约 1, $pK_{\text{a}2}^{25}$ 约 8.5, $pK_{\text{a}3}^{25}$ 约 11。用水重结晶。

氢离子载体 I (ETH 1907) (4-正癸基吡啶-质子离子载体) [70268-36-9] M 345.6, b 180°C/0.07mmHg, pK_{a}^{25} 约 6.0。将其蜡状的固体 (约 60g) 溶于氯仿 (200mL) 后用水洗涤 ($3 \times 200\text{mL}$)。干燥, 蒸发至干然后在真空中蒸馏。将蒸馏物冷却后又生成了蜡状固体。UV: 257nm (ϵ $1.86 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 308nm ($1.7 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [IR, NMR UV; *Inorg Chem* 18 2160 1979]。

氢离子载体 II [N,N-二(十八烷基)甲基胺] [4088-22-6] M 536.0, m 40°C, 44~46°C, 48~49°C, b 252~259°C, pK_{a}^{25} 约 10。氢离子载体 II 可在高真空下蒸馏。溶于苯, 过滤蒸发得到蜡状固体用于电极。从丙酮中重结晶 [Chem Ber 69 60 1936; *Talanta* 34 435 1987]。

氢离子载体 IV (ETH 1778; 异烟酸十八酯) [103225-02-1] M 375.6, m 57.5°C, pK_{a}^{25} 约 3.5。将其溶于乙醚并用水洗涤 3 次, 干燥, 蒸发并在 EtOAc /己烷 (4:1) 中重结晶其残留物 [Anal Chem 58 2285 1986]。

氢硼化锂 [16949-15-8] M 21.8, m 268°C 结晶, b 380°C (分解), d 0.66。用乙醚结晶氢硼化锂并在 2h 内

于90~100℃下泵出乙醚 [Schaeffer, Roscoe and Stewart *J Am Chem Soc* 78 729 1956]。

氢溴酸 [10035-10-6] *M* 80.9, *b* 125℃ (水溶液是共沸混合物, 47.5% HBr), *d* 1.38 (34% HBr), $\text{pK}^{25} = 8.69$, 约48% (质量分数) HBr 溶液 (质量分数恒沸点) 在少量的红磷存在下蒸馏两次, 取蒸馏物中间馏分的一半 (在760mmHg压力下共沸混合物含47.8%的HBr [Hetzer, Robinson and Bates *J Phys Chem* 66 1423 1962])。游离溴可通过Irvine and Wilsons法像处理HI酸那样除去 (见上述氢碘酸)。只是用苯胺或苯乙烯的醇溶液洗涤, 使柱再生。氢溴酸可充入H₂S后蒸馏收集125~127℃馏分 [*Inorg Synth* 1 155 1939]。其气体有害。

氢氧化钡(8H₂O) [12230-71-6] *M* 315.5, *m* 78℃, pK_1^{25} 13.13, pK_2^{25} 13.36, 从水中 (1mL/g) 结晶。

氢氧化钙 [1305-62-0] *M* 74.1, *m* 加热失水, pK^{25} 12.7 (Ca²⁺)。在1000℃加热分析纯级碳酸钙1h, 使产生的氧化物冷却并慢慢加入水中, 将悬浊液加热至沸, 冷却, 再让其滤过中等孔度的熔砂漏斗 (以除去可溶性的碱杂质), 再110℃干燥上述固体产物, 并将其碾成精细粉末。

氢氧化钾(溶液) [1310-58-3] *M* 56.1, pK^{25} 16 (水合K⁺)。在将其溶于沸腾的蒸馏水之前, 应用快速漂洗KOH棒可以减少氢氧化钾中的碳酸盐的含量。另外可将稍过量的BaCl₂或Ba(OH)₂加入KOH溶液振荡好之后, 静置, 以使BaCO₃沉淀分离。Davies和Nancollas [*Nature* 165 237 1950] 使用Amberlite IR-100的OH⁻形式的柱子通过离子交换使KOH溶液不含碳酸盐。

氢氧化锂(H₂O) [1310-66-3(H₂O); 1310-65-2(无水)] *M* 42.0, *m* 471℃, *d* 1.51, pK^{25} 13.82。以一水合物从热水中结晶, 在无空气的CO₂气流中于150℃下脱水。

氢氧化钠(无水) [1310-73-2] *M* 40.0, *m* 323℃, *b* 1390℃, *d* 2.13。通常的杂质是水和碳酸钠。可以溶解100g氢氧化钠于1L纯乙醇, 在真空条件下将溶液滤经细烧结玻璃盘, 除去不溶的碳酸盐和卤化物 (以上和下面的操作应该在干燥、无二氧化碳的箱内进行)。溶液在真空条件下浓缩, 使用中度加热, 得到单-乙醇的浓浆液, 将其转移到烧结玻璃盘中, 抽滤母液至干, 用纯的乙醇洗涤晶体几次, 除去痕量的水, 用中度加热, 真空干燥30h使得乙醇化物分解, 得到白色晶体粉末 [Kelly and Snyder *J Am Chem Soc* 73 4114 1951]。

氢氧化钠溶液(碱性) pK^{25} 14.77。碳酸根离子可以通过阴离子交换柱除去 (如Amberlite IRA-400; OH⁻型)。离子交换柱以氯化物的形式临时制备, 即氢氧化钠溶液慢慢预先至流出液检测不到氯离子为止。使用后, 柱子可以通过用稀释盐酸和水洗涤再生。同样, 其他的金属离子可用1mol/L (或者更稀) 的氢氧化钠溶液通过一Dowex离子交换A-1树脂的Na⁺型的柱子而除去。碳酸盐污染物可通过用水快速漂洗氢氧化钠棒 (分析纯) 被除去, 而后溶于蒸馏水。或者制备浓的氢氧化钠水溶液, 排除上层清液 (不溶的碳酸钠留下)。碳酸盐污染物可以通过加入稍微过量的浓氯化钡或者氢氧化钡到氢氧化钠溶液中除去, 振荡好, 放置待碳酸钡沉淀。如果钡存在, 可以用电解除去。例如: 钠汞齐通过电解3L 30%的氢氧化钠和500mL纯汞制备, 汞作阳极, 铂作阴极, 将其装入厚壁的聚乙烯瓶子中在电流强度为4A下通过15F。将瓶子装上进口管和出口管。耗尽的溶液用不含二氧化碳的氮气吹洗。然后备齐用大量的电离水 (电流一直接通, 避免钠损失) 洗涤。最后, 不含干净的钢棒入有汞齐在溶液中 (便于氢放出), 反应允许继续到适当的浓度。在转移到储存容器中以前, 按照需要进行稀释 [Marsh and Stokes *Aust J Chem* 17 740 1964]。

氢氧化铯(8H₂O) [1311-10-0 (8H₂O); 18480-07-4 (无水)] *M* 265.8, *m* 100℃ (失去水), *d* 1.90, *m* 375℃ (无水), *d* 3.63 (无水)。热水溶液 (2.2mL/g) 冷却到0℃结晶。

氢氧化亚铊 [12026-06-1] *M* 221.4, *m* 139℃ (分解), pK^{25} 13.2 (Tl⁺)。用热水 (0.6mL/g), 冷却结晶。有毒。

氰高钴酸钾 [13963-58-1] *M* 332.4, *m* 加热分解, *d* 1.91。自水中结晶以除去痕量的HCN。

氰化钡(Ⅱ) [2035-66-7] *M* 158.1。该化合物是一种黄色固体,用水洗涤干净后,空气干燥 [Inorg Chem 2 245 1946]。有毒。

氰化汞 [592-04-1] *M* 252.6, *m* 320℃ (分解), *d* 4.00。从水中结晶。有毒。

氰化钾 [151-50-8] *M* 65.1, *m* 634℃, *d* 1.52。将氰化钾在 60℃ 时制成水-乙醇 (1:3) 饱和溶液,过滤,冷至室温,加入无水乙醇,搅拌至结晶停止为止。将该溶液再冷却至室温 (2~3h),然后滤出晶体,用无水乙醇洗涤,开始在 70~80℃ 干燥 2~3h,再在 105℃ 干燥 2h [Brown, Adisesh and Taylor *J Phys Chem* 66 2426 1962]。另外也可真空熔融,区域精制使之纯化。极毒。

氰化金(Ⅰ) [506-65-0] *M* 223.0, *m* 加热分解。柠檬黄色氰化金粉末微溶于水和乙醇,但溶于氨水。在 110℃ 加热 [Au(CN)₂] 得到 AuCN,用水和乙醇洗好后在 110℃ 干燥。氰化金的红外光谱带出现在 $\nu = 2239\text{cm}^{-1}$ 处,是典型的 C≡N 伸缩振动 [Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol II 1064 1965]。注意:可放出 HCN。

氰化钠 [25895-60-7] *M* 65.0, *m* 550℃, d_4^{20} 1.893, $\text{p}K_{25}^{25}$ 3.47 (HCNO)。在乙醇中是以无色针状晶体结晶,0℃ 时在乙醇中的溶解度是 0.22g/100g。在水中可溶,用少量的水进行重结晶。

氰化氢(无水) [74-90-8] *M* 27.0, *b* 25.7℃, $\text{p}K_{25}^{25}$ 9.21 (水溶液为酸)。氰化氢从 NaCN 和 H₂SO₄ 反应制得。通过硫酸后再在氯化钙上方干燥,在真空系统中蒸馏,用前在 77℃ 脱气 [Arnold and Smith *J Chem Soc. Faraday Trans 2* 77 861 1981]。筒装氰化氢可能含有稳定剂,以防止其爆炸聚合,同时还可能含有少量的 H₃PO₄、H₂SO₄、SO₂ 和水。氰化氢可在 P₂O₅ 上方蒸馏提纯,然后在派热克斯玻璃瓶内冻结,并在干冰温度下储存。极毒。

氰化锌 [557-21-1] *M* 117.4, *m* 800℃ (分解), *d* 1.852。是有毒的白色粉末,如果氢氧化镁和碳酸盐在制备过程中不除去,在放置时就会变黑。因此,用水洗,然后用乙醇、乙醚洗,在空气中 50℃ 烘干。通过用标准物硝酸银滴定氰化物进行分析。其他的杂质有氯化锌和氯化镁和痕量的氰化锌。前两种盐可以用水洗去。它溶于氰化钾溶液,但是如果用这种方式纯化所得到的,氰化锌在 Gatterman 合成中不活泼。为此这种盐应该含有至少 0.33mol 氯化钾或氯化钠,这使得反应进行得更快 [J Am Chem Soc 45 2375 1923, 60 1699 1938; Org Synth Coll Vol III 549 1955]。

氰化亚铜 [544-92-3] *M* 89.6, *m* 474℃。用沸水彻底洗涤,然后用乙醇洗,在 100℃ 条件下干燥成精细松软的粉末 [J Chem Soc 79 1943]。

氰化银 [506-64-9] *M* 133.9, *m* 320℃ (分解), *d* 3.95。是一种有毒的白色或者灰白色粉末。加入水彻底搅拌均匀,过滤,用乙醇洗净,在空气中避光条件下烘干。极难溶于水 (100mL 水溶 0.000023g),但是溶于 HCN 或者无水 KCN 中形成可溶的 Ag(CN)₂⁻ 络合物 [Chem Ber 72 299 1939; J Am Chem Soc 52 184 1930]。

氰基硼氢化钠 [25895-60-7] *M* 62.8, *m* 240~242℃ (分解), d_4^{25} 1.20。是一种吸水性很强的固体,溶于水 (29℃ 时 212%, 88℃ 时 121%),溶于四氢呋喃 (28℃ 时 37%, 62℃ 时 42.4%)。极易溶于乙醇,但是不溶于乙醚、*苯和己烷。直到 pH=3 时在酸性溶液中稳定,但是在 12mol/L HCl 中水解。在 pH=3 时,其水解速率是 NaBH₄ 水解速率的 10⁻⁸ 倍,新制的商业产品纯度足够,要得到非常纯的材料需要用下面的任一处理过程。[Synthesis 135 1975]: (a) 氰基硼氢化钠溶解在四氢呋喃中 (200g/L) 过滤,滤液用四倍体积的二氯甲烷处理。收集固体,真空烘干 [Inorg Chem 9 2146 1970]。将氰基硼氢化钠溶解在无水的硝基甲烷中,过滤,将滤液倒入到 10 倍体积的剧烈搅拌的四氯化碳中,收集白色沉淀,用四氯化碳洗涤几次,真空烘干 [Inorg Chem 9 624 1970]。(b) 当上面的过程不能得到无杂质的产品时,溶解此样品 (10g) 在四氢呋喃 (80mL) 中,加 1mol/L MeOH/HCl 直到 pH=9。搅拌下将溶液倒入噶烷中 (250mL),将溶液过滤,加

热回流,另外的 150mL 噤烷在搅拌下慢慢加入上述溶液中。溶液慢慢冷却到室温,然后用冰降温,收集晶体二噤烷络合物。25℃真空烘干 4h,然后 80℃烘干 4h 产生非晶态的无二噤烷的粉末 6.7g。纯度大于 98% [*J Am Chem Soc* 93 2897 1971]。纯度可以用碘量滴定 [*Anal Chem* 91 4329 1969]。

氰酸钾 [590-28-3] *M* 81.1, *d* 2.05, pK^{25} 3.46 (HCNO)。通常的杂质有氨和碳酸氢根离子(水解产生)。净化的方法是将该化合物制成饱和的水溶液,其温度达到 50℃,用乙酸中和,过滤,加入 2 个体积的乙醇,放在冰浴上保持 3~4h。(过量乙醇可能导致 $KHCO_3$ 的共沉淀)过滤,用乙醇洗涤,快速在真空干燥器中(P_2O_5)干燥。上述过程重复至满意为止 [Vanderzee and Meyers *J Chem Soc* 65 153 1961]。

氰铁酸钠(H_2O) [14217-21-1; 13601-19-9 (无水)] *M* 298.9, $pK^{25} < 1$ (铁氰酸)。用热水结晶 (1.5mL/g) 或者用 95%乙醇沉淀。

氰亚铁酸钾($3H_2O$) [14459-95-1] *M* 422.4, pK_1^{25} 2.57, pK_2^{25} 4.35 (氰亚铁酸)。在加热不超过 60℃的蒸馏水中反复结晶几次。用 P_2O_5 干燥的真空干燥器中于 110℃干燥得氰亚铁酸钾无水盐。为得到三水合物在干燥器内放入蔗糖-氯化钠的饱和溶液,在此饱和溶液上方使氰亚铁酸钾与之平衡。也可在 0℃时向该盐的饱和溶液中加入等体积的 95%的冷乙醇,放置几个小时,使其沉淀,离心,用 95%的冷乙醇洗涤。最后用水泵抽干。在慢速的氮气流中于 90℃的温度下在铂舟上干燥,也可得到无水盐 [Loftfield and Swift *J Am Chem Soc* 60 3083 1938]。

氰亚铁酸钠($10H_2O$) [13601-19-9] *M* 484.1, *m* 50~80℃ (失水), 435℃ (分解)。*d* 1.46, pK_1^{25} 2.57, pK_2^{25} 4.35 (氰铁酸)。用热水结晶 (0.7mL/g),直到无氰化亚铁为止,即和硫酸亚铁溶液无普鲁士蓝形成。

2-噻基吡啶-*N*-氧化物钠盐 (吡啶硫酮或吡硫酮钠盐) [3811-73-2] *M* 149.1, *m* 约 250℃ (分解), $pK_1 - 1.95$, pK_2 4.65。当从水中结晶时,经 $AgNO_3$ 滴定测定含量为 98.7% [Krivis et al. *Anal Chem* 35 966 1963, Aee also Krevis et al. *Anal Chem* 48 1001 1976; and Barton and Crich *J Chem Soc, Perkin Trans 1* 1603,1613 1986]。

全氟(代)辛酸盐 [17125-60-9] *M* 546.0,从丁醇-石油醚的混合物中重结晶,在 40℃烘箱内干燥,在真空中五氧化二磷干燥下储存。

乳酸钙($5H_2O$) [814-80-2] *M* 308.3, *m* 120℃无水,溶于热水 (10mL/g) 冷却到 0℃结晶。

乳酸镉 [16039-55-7] *M* 290.6。在干燥器内从水中 (10mL/g) 经部分蒸发结晶。

乳酸镁 [18917-37-1] *M* 113.4。在 100~0℃之间自水中 (6mL/g) 结晶。

乳酸铟($3H_2O$) [29870-99-3] *M* 319.8, *m* 120℃ (失去 3 个水)。用乙醇溶液结晶。

乳酸铜(H_2O) [814-81-3] *M* 295.7。一水合盐从其热水中 (3mL/g) 经加热结晶得到。

RS-乳酸锌($3H_2O$) [554-05-2; 16039-53-5(L)] 用水结晶 (6mL/g)。

乳酸亚锰($3H_2O$) [51877-53-3] *M* 287.1。自水中结晶。

乳酸银 [128-00-7] *M* 196.9, *m* 约 100℃。通过加入乙醇,用水重结晶,收集其固体用乙醇和乙醚洗后,在 80℃烘干得二水合物。白色粉末在水中的溶解度是水/乳酸银=15/1,但是微溶于乙醇 [Justus Liebigs *Ann Chem* 63 89 1847; *Helv Chim Acta* 2 251 1919]。

噻吩甲酸铜(I) [1192-40-1] M 172.7, m 约 280°C , $\text{p}K_{\text{a}}^{25}$ 6.62 (PhS^-)。该铜盐可用沸腾的甲醇经过一套管(索格利特)提取。产品是一种绿褐色粉末,在吡啶中形成黄绿色溶液。该盐萃取后的产品用乙醇洗涤,真空干燥,也可以从其吡啶的溶液中加入水而沉淀出,收集沉淀物用乙醇洗涤真空干燥 [Synthesis 662 1974; *J Am Chem Soc* 79 170 1957; *Chem Ber* 90 425 1957]。

三苯基铋 [603-33-8] M 440.3, m $75\sim 76^{\circ}\text{C}$, $77\sim 78^{\circ}\text{C}$, 78.5°C , $d_4^{20.5}$ 1.6427 (熔化)。溶于乙醚,用水沉淀,用乙醚萃取,干燥,当残留物结晶时蒸发。用乙醇和乙醚-乙醇重结晶,是稳定的化合物 [*J Chem Soc suppl p* 121 1949; *Chem Ber* 37 4620 1904; *J Am Chem Soc* 62 665 1940; UV; *J Chem Phys* 22 1430 1954]。

三苯基硅醇(羟基三苯基硅烷) [791-31-1] M 276.4, m $150\sim 153^{\circ}\text{C}$, $151\sim 153^{\circ}\text{C}$, $154\sim 155^{\circ}\text{C}$, 156°C 。溶解在石油醚中,通过氧化铝柱子,使洗提液通过四氯化碳除去杂质,然后用甲醇洗涤硅醇。蒸发得到晶体 m $153\sim 155^{\circ}\text{C}$ 。可以用石油醚、四氯化碳或者用苯或者乙醚-石油醚(1:1)重结晶。也可以从其熔融体部分冻结熔点恒重的结晶 [*J Am Chem Soc* 81 3288 1959; IR; *J Org Chem* 17 1555 1952 和 *J Chem Soc* 124 1949]。

三苯基硅烷 [789 25-3] M 260.4, m 45°C , b $148\sim 151^{\circ}\text{C}/1\text{mmHg}$ 。用甲醇重结晶纯化 [*J Am Chem Soc* 81 5925 1959; *Acta Chem Scand* 9 947 1955; IR; *J Am Chem Soc* 76 5880 1954]。

三苯基膦 [603-35-0] M 262.3, m $77\sim 78^{\circ}\text{C}$, 79°C , $79\sim 81^{\circ}\text{C}$, 80.5°C , $80\sim 81^{\circ}\text{C}$, $b > 360^{\circ}\text{C}$ (在惰性气氛中), d_4^{25} 1.194, d_4^{20} 1.075 (液体), $\text{p}K$ 2.73。用己烷、甲醇、二乙基醚、二氯甲烷/己烷或者95%的乙醇结晶。在 $65^{\circ}\text{C}/<1\text{mmHg}$ 盛有碳酸钙或者五氧化二磷的容器中干燥。用氧化铝苯和三氯甲烷(4:1)作为洗提液进行色谱法分离 [Blau and Espenson et al. *J Am Chem Soc* 108 1962 1986; Buchanan et al. *J Am Chem Soc* 109 5386 1987。]。也可以用石油醚结晶两次,用乙醚-乙醇结晶5次,得到产物的 m 80.5 。也可以溶解在浓盐酸中,用水稀释,由于是弱碱性而分离。然后用乙醇-乙醚结晶。用乙酸重结晶改进不大 [*J Chem Soc Suppl.* p121 1949; *J Am Chem Soc* 78 3557 1956。]。当将氯化氢气体通入其乙醚溶液的时候,产生 $3\text{Ph}_3\text{P}_4\text{HCl}$ 结晶。其 m $70\sim 73^{\circ}\text{C}$ 。但是重结晶很慢,而且易潮解。通过加 Ph_3P 至氢碘酸而制得的 HI 是不吸水的,但是在 100°C 左右分解。其氯酸盐(1:1)有 m $165\sim 167^{\circ}\text{C}$ 。但是在 100°C 慢慢分解。它的所有盐在水中水解产生 Ph_3P [IR, UV; *J Am Chem Soc* 80 2117 1958; $\text{p}K$; *J Am Chem Soc* 82 5791 1960; Kosoapoff, *Organophorus Compounds*, Wiley 1950]。

以聚乙烯或聚乙二醇为载体的产品已商业化了。

三苯基膦二溴化物 [1034-39 5] M 422.1, m 235°C , $245\sim 255^{\circ}\text{C}$ (分解)。用乙腈-乙醚重结晶。尽管有人已经用乙醇重结晶,这并不可取,因为它转化成醇或者烷基溴化物。其保存会变质,最好是用新制备的 [Anderson and Ferenor *J Am Chem Soc* 86 5037 1964; Horner et al. *Justus Ann Chem* 626 26 1959]。

三苯基膦氧化物 [791-28-6] M 278.3, m 152.0°C , $\text{p}K_{\text{a}}$ 约 -2.10 (硫酸溶液)。用无水乙醇结晶,真空条件下烘干。

三苯基氯化锡(氯化三苯基锡) [639-58-7] M 385.5, m $103\sim 106^{\circ}\text{C}$ (分解), 108°C (分解), b $240^{\circ}\text{C}/13.5\text{mmHg}$ 。通过蒸馏纯化,然后从甲醇经加入石油醚(b $30\sim 60^{\circ}\text{C}$)重结晶, m $105\sim 106^{\circ}\text{C}$ [*Chem Ber* 67 1348 1934],或者用乙醚结晶 [Krause *Chem Ber* 51 914 1918]。在真空中升华。剧毒。

三苯基氯锡烷(氯化三苯基锡) [639-58-7] M 385.5, m $103\sim 106^{\circ}\text{C}$ (分解)。见三苯基氯化锡。

三苯基硼烷 [960-71-4] M 242.1, m $134\sim 140^{\circ}\text{C}$, 137°C , $139\sim 141^{\circ}\text{C}$, $142\sim 142.5^{\circ}\text{C}$, $147.5\sim 148^{\circ}\text{C}$, 151°C , b $203^{\circ}\text{C}/15\text{mmHg}$ 。在 130°C 下用乙醚或者苯在氮气和干燥条件下重结晶三次。可以在 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 高真空下蒸馏,已经被蒸馏的 b $195\sim 215^{\circ}\text{C}$ 。有人在真空中浴温为 $240\sim 330^{\circ}\text{C}$ 蒸出该化合物,取产品前向容器中通入氮气。与胺形成配合物 [*Chem Ind (London)* 1069 1957; *J Ustus Liebigs Ann Chem* 563 110 1949; *J Am*

Chem Soc 57 1259 1935]。

三苯基氢氧化锡 [76-87-9] *M* 367.0, *m* 122~123.5°C, 124~126°C。West, Baney 和 Powell [*J Am Chem Soc* 82 6269 1960] 将一含有四苯基锡和二苯基锡氧化物样品溶解在乙醇中。大多数杂质作为不溶的残留物留下。蒸发上述乙醇得到原始羟氧化物, 将其在一盛有 12mol/L 盐酸研钵中研磨得到氯化三苯基锡, 然后蒸发此酸性溶液。经过用乙醇结晶后, 所得氯化物 *m* 104~105°C。溶解在乙醚中, 通过加入过量的氨水搅拌转化成氢氧化物。分离醚层, 干燥, 蒸发, 得到羟基三苯基锡, 用乙醇结晶, 真空干燥后, 羟基三苯基锡是白色晶体 (*m* 119~120°C), 在 120°C 以上该熔化物保持浑浊, 上述氢氧化物与水有黏合性 [0.1%~0.5% (摩尔分数)]。

三苯基肿 [603-32-7] *M* 306.2, *m* 60~62°C。用乙醇或者乙醇水溶液结晶 [Dahlinger et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 2145 1986; Borert et al. *J Am Chem Soc* 109 7781 1987]。

三苯基锑 [603-36-1] *M* 353.1, *m* 52~54°C。用乙腈重结晶 [Hayes et al. *J Am Chem Soc* 107 1346 1985]。

三苯基亚磷酰基乙醛 (甲酰亚甲基三苯磷烷) [2136-75-6] *M* 304.3, *m* 185~187°C, 186~187°C (分解)。用丙酮重结晶, 或者溶于苯, 用 1mol/L 氢氧化钠洗涤, 干燥 (硫酸镁), 蒸发, 用丙酮结晶其残留物。可以用氯化甲酰甲基三苯基磷 (用氯仿/乙酸乙酯结晶) 制备, 用 Et₃N 处理, 用苯萃取 [Tripett and Walker *Chem Soc* 1266 1961]。

三苯基膦 [76650-89-7] *M* 304.4, *m* 96~100°C, *b* 203~210°C/0.5mmHg, *pK_a* 约 8.8。溶于乙醚, 于硫酸钠上方干燥, 蒸发, 在惰性气体中蒸馏。蒸馏冷却时固化, 在 140°C/0.001mmHg 升华, 其 *m* 92~95°C (抽空毛细管)。向其乙醚溶液中吹气泡时, 它被氧化成三苯基膦氧化物。 *m* 209~212°C (抽空毛细管) (从 Me₂CO) [*J Chem Soc* 2835 1959]。

三苯基氯硅烷 [18740-59-5] *M* 336.9, *m* 139~142°C, 141~142°C, *b* 300~360°C/100mmHg。从石油醚中结晶 3 次得到细长无色针状晶体。 *m* 141°C。微溶于石油醚, 溶于乙醚。空气中不发烟, 但被水分解得到三苯基硅醇 *m* 106°C (从石油醚) [*J Chem Soc* 93 439 1908; *J Org Chem* 15556 1950]。

三碘化磷 [13455-01-1] *M* 411.7, *m* 61°C。遇潮湿空气分解, 因此必须保存在用 CaCl₂ 干燥的干燥器内。自不含硫的 CS₂ 中结晶, 否则熔点将降至 55°C。最好用前制备 [*J Am Chem Soc* 49 307 1927; *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol I 541 1963]。蒸气有害。

三碘化砷 [7784-45-4] *M* 455.6, *m* 146°C, *b* 400°C/atm。用丙酮结晶, 100°C 以下升华, 有毒。

三碘化锑 [7790-44-5] *M* 502.5, *m* 167°C。真空升华而提纯。

三丁基锡氢氧化物 [688-73-3] *M* 291.1, *b* 76°C/0.7mmHg, 81°C/0.9mmHg, *d*₄²⁰ 1.098, *n*_D²⁰ 1.473。溶于乙醚, 加入酞醇 (500mg/300ml), 用硫酸钠干燥, 过滤, 蒸发, 在干燥氮气下蒸馏。如果干燥, 是无色澄清液体, 分解很慢。在水存在下几天内有少量的三丁基锡氢氧化物形成, 少量储存在密封的玻璃安瓿中。当心: 由于储存的样品释放氢气瓶内, 可能会有压力 [*J Appl Chem* 7 366 1957]。

三(1,2-二苯氧基)环磷嗪 {三螺[1,3,5,2,4,6-三氮杂三磷]-2,2':2,4'':2,6'''-三(1,3,2)苯并氧杂磷酯} [311-03-5] *M* 459.0, *m* 244~245°C, 245°C, 245~246°C。用苯或者氯苯重结晶, 然后三次升华 (175°C/0.1mmHg, 200°C/0.1mmHg, 230°C/0.05mmHg)。UV 有 $\lambda_{\max}$ nm(lg ϵ): 276(3.72)、2.71(3.79)、266sh(3.68) 和 209(4.38) 在乙腈中。IR(ν) 1270cm⁻¹ (O-Ph)、1220cm⁻¹ (P=N)、835cm⁻¹ (P-O-Ph) 和 745cm⁻¹ (Ph) [Alcock *J Am Chem Soc* 86 2591 1964; Alcock et al. *J Am Chem Soc* 98 5120 1976; Meirovith *J Phys Chem* 88 1522 1984]。

三氟代甲基磺酸铜 (三氟磺酸铜Ⅱ) [34946-82-2] M 361.7, $pK^{25} < -3.0$ (酸)。将其溶于 MeCN 中, 加入无水 Et_2O 至有烟雾生成, 在 $-20^\circ C$ 下于冷冻器内冷却。收集浅黄色的沉淀物并在 $130^\circ C/20\text{mmHg}$ 的真空烘箱内干燥 8h。乙酸中 $\lambda_{\max}$ 737nm (ϵ 22.4L $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$) [*J Am Chem Soc* 95 330 1973]。已经有人在 0.1Torr 的器皿中用费歇尔燃烧器加热干燥此盐 [*J Org Chem* 43 3422 1978]。用前, 该盐须在 $110\sim 120^\circ C/5\text{mmHg}$ 加热干燥 1h, 且在此期间形成苯的络合物, 该络合物应在干燥箱内处理, 因其对空气敏感 [*Chem Pharm Bull Jpn* 28 262 1980; *J Am Chem Soc* 95 330 1973]。

三氟化氯 [7790-91-2] M 92.5, b $12.1^\circ C$ 。该化合物中的杂质包括氟化氯氧、二氧化氯及氯化氢。首先将氯气通过 2 个含有氟化钠的 U 形管以除去氟化氢, 然后通过一系列的捕阱, 将阱内的液体进行分馏蒸馏。还可以通氟化钾的络合物 $KClF_4$ 加以提纯。 $KClF_4$ 是将过量的 ClF_3 加到一个用不锈钢筒盛装固体氟化钾的干燥箱中, 并振荡、过夜形成的。泵出挥发性物质后, 将不锈钢筒加热到 $100\sim 150^\circ C$ 就得到纯的 ClF_3 , 在 $190^\circ C$ 捕阱内压缩释放出的气体 [Schack, Dubb and Quagliano *Chem Ind (London)* 545 1967]。极毒。

三氟化硼 [7637-07-2] M 67.8, b $-101^\circ C/760\text{mmHg}$ 。其通常的杂质包括 Br_2 、 BF_5 、 HF 和非挥发的氧化物, 这些杂质通过蒸馏就可除掉。Brown 和 Johannesen [*J Am Chem Soc* 72 2934 1950] 将 BF_3 通入到 $0^\circ C$ 的苯基氰至饱和为止, 抽成 10^{-5}mmHg 的真空可除去所有痕量的 SiF_4 和其他气体杂质 [少量的 BF_3 -苯基氰加合物升华可用一个冷却到 $-80^\circ C$ 的 U 形管收集]。通入干燥空气使压力升到 20mmHg , 将含有 BF_3 加合物的烧杯用热水微热, 释放出的 BF_3 通过一个 $-80^\circ C$ 的冷阱 (冷凝残存的苯基氰) 冷凝到一个液态空气冷凝的管子中, 也可用含有苯甲醚的加合物。为干燥将 BF_3 通过硼氧化物饱和的 H_2SO_4 。该化合物在潮湿空气中发烟。[市场上可购得到 1.3mol/L BF_3 的甲醇或异丙醇的溶液]。

三氟化硼合乙醚 [109-63-7] M 141.9, b $67^\circ C/43\text{mmHg}$, b $126^\circ C/760\text{mmHg}$, d 1.154, n 1.340。用少量的乙醚处理 (以除去过量的这一组分), 然后在减压下加 CaH_2 蒸馏。在潮湿空气中发烟, 有毒。

三氟化铈 [7783-56-4] M 178.8, m $292^\circ C$ 。从甲醇中结晶以除去氧化物和氟氧化物, 然后在一铝杯内真空升华到用水冷却的铜冷凝器中 [Woolf *J Chem Soc* 279 1955]。

三氟甲磺酸镁 [60871-83-2] M 322.4, $m > 300^\circ C$ 。用二氯甲烷洗涤并在 3mmHg 和 $125^\circ C$ 条件下干燥 [*Tetrahedron Lett* 24 169 1983]。

三氟甲磺酸锌 [54010 75 2] M 363.5, $m > 300^\circ C$ 。应该在 $125^\circ C$ 3mmHg 真空下干燥 2h, 溶于二氯甲烷, 但不溶于石油醚 [*Tetrahedron Lett* 24 169 1983]。

三氟甲磺酸银 [2923-28-6] M 256.9。用热的四氯化碳重结晶两次 [Alo et al. *J Chem Soc* 76 4285 1954]。

三氟乙酸铯(Ⅱ) [42196-31-6] M 332.4, m $210^\circ C$ (分解)。与三氟乙酸形成悬浮液, 在气浴锅上蒸发两三次, 将残留物在真空 ($40\sim 80^\circ C$) 下干燥成褐色粉末 [*Inorg Chem* 2 245 1946]。有毒。

三氟乙酸汞(Ⅱ) [13257-51-7] M 426.6。自三氟乙酸酐/三氟乙酸中重结晶 [Lan and Kochi *J Am Chem Soc* 168 6720 1986]。极毒并吸湿。

三氟乙酸钾 [2932016-2] M 152.1, m $140\sim 142^\circ C$, pK^{25} 0.52 (CF_3CO_2H)。为了纯化, 将该盐溶解在含有约 2% 三氟乙酸酐的三氟乙酸中, 过滤, 小心蒸发 (避免过热), 最后在 $100^\circ C$ 真空条件下烘干, 也可以用三氟乙酸重结晶 (在此酸中的溶解度约是 50.1%) [*J Am Chem Soc* 74 4746 1952, 76 4285 1954; *J Inorg Nucl Chem* 9 166 1959]。

三氟乙酸钠 [2923 18 4] M 136.0, m $206\sim 210^\circ C$ (分解), pK^{25} 0.52 ($CF_3CO_2^-$)。可能的污染物是氟化钠。固体用三氟乙酸处理蒸发两次, 在三氟乙酸中在 $29.8^\circ C$ 时的溶解度是 13.1%。残留物用稀的乙醇结晶,

固体在 100℃ 烘干 [J Am Chem Soc 76 4285 1954]。可以用通过向乙醇加入环氧丙烷沉淀，然后用热的无水乙醇结晶几次。在 120~130℃/1mmHg 烘干。

三氟乙酸银 [2966-50-6] *M* 220.9, *m* 251~255℃。用乙醚洗涤，过滤，蒸干，然后将粉末状剩余物在盛有硅胶的真空干燥器中干燥。在乙醚中的溶解度是在 750mL 乙醚中溶解 33.5g，可以用苯重结晶（30mL 苯中溶解 1.9g，在 750mL 无水乙醚中溶解 33.5g）[J Org Chem 23 1545 1958; J Chem Soc 584 1951]。它也溶于三氟乙酸（15.2%，30℃）、甲苯、邻二甲苯和二噁烷中 [J Am Chem Soc 76 4285 1954]。

三环己基膦 [2622-14-2] *M* 280.4, *m* 82~83℃, pK_{Est} 约 9.5。用乙醇重结晶 [Boert et al. J Am Chem Soc 109 7781 1987]。

2,4,6-三甲基苯磺酸 [6148 75-0] *M* 222.1。用甲醇结晶两次，真空条件下烘干。

三甲基苯基硅烷（苯基三甲基硅烷）[768-32-1] *M* 150.3, *b* 67.3℃/20mmHg, 170.6℃/738mmHg, d_4^{25} 0.8646, n_D^{20} 1.491。在大气压或者减压下（Podbielniak 柱）分馏，通过红色硅藻土色谱载体 P 负载用硅树脂流体 710 填充的柱子进行 GC 评价 [Gilman et al. J Organomet Chem 18 1743 1953; Maienthal et al. J Am Chem Soc 76 6392 1954; House and Respass J Organomet Chem 4 95 1965; J Am Chem Soc 71 2923 1949, 73 4770 1951, 75 2821 1953]。

三甲基碘硅烷（三甲基硅基碘，TMSI）[16029-98-4] *M* 200.1, *b* 106.8℃/742mmHg, 107.5/760mmHg, *d* 1.470。向装有该化合物的釜中加入少许锡粉并一起分馏。加入 1%（质量分数）的铜粉使其稳定 [J Chem Soc 30 77 1950]。

三甲基氟硅烷（氟化三甲基硅烷；TMSF）[420-56-4] *M* 92.2, *m* -74℃, *b* 16℃/760mmHg, 19℃/730mmHg, d_4^{20} 0.793。该化合物是一种可燃的气体。在低温与空气隔绝的条件下通过一蒸馏柱进行精馏而提纯 [Booth and Suttle J Am Chem Soc 68 2658 1946; Reid and Wilkins J Chem Soc 4029 1955]。

三甲基硅醇钠 [18027-10-6] *M* 112.2, *m* 230℃（分解）。很易溶于乙醚和苯中，但是在石油醚中中度溶解。可以通过在高真空条件下 130~150℃ 升华纯化 [IR; J Am Chem Soc 75 5615 1953; J Org Chem 17 1555 1952]。

1-三甲基硅基-2-苯乙炔（1-苯基-2-三甲基硅基乙炔）[78905-09-6] *M* 174.3, *b* 45~46℃/0.1mmHg, 67℃/5mmHg, 87.5℃/9mmHg, *d* 0.8961, n_D^{20} 1.5284。溶于乙醚，用水洗涤，干燥，用 Todd 柱分馏 [J Am Chem Soc 80 5298 1958]。

三甲基硅基叠氮化物 [4648-54-8] *M* 115.2, *b* 92~95℃/atm, d_4^{20} 0.878, n_D^{20} 1.441。在氮气保护下油浴温度保持在 135~140℃，用 Vigreux 柱蒸馏。用 ^1H NMR [CHCl_3 , δ : 对于 Me_3Si 单峰在 13] 可能的杂质是硅氧烷水解产物。在 200℃ 叠氮化物仍然是稳定的，分解较慢没有剧烈的爆炸。最好是在通风橱中厚的安全屏后进行蒸馏，因为看不见的爆炸性叠氮化物在长期放置中容易形成 [Birkofer and Wagner Org Synth Coll Vol VI 1030 1988]。

2-三甲基硅基二噁烷 [13411-42-2] *M* 192.2, *b* 54.5℃/0.17mmHg, 100℃/8mmHg, d_4^{20} 1.04, n_D^{20} 1.533。通过用有效的柱子分步蒸馏，收集有正确的 NMR 和 IR 谱的各个馏分。 ^1H NMR (CCl_4) τ 6.36 (SiMe_3), 9.87 (SCHS) 和二噁烷 H 在 7 和 8（比例 1:9:4:2）(Me_3Si)；UV λ_{max} 244nm (ϵ 711); sh227nm (ϵ 800)[J Am Chem Soc 89 434 1967]。

(三甲基硅基)甲胺（氮甲基三甲基硅烷）[18166-02-4] *M* 103.2, *b* 101.6℃/735mmHg, d_4^{20} 0.77, n_D^{20} 1.416。可能的杂质是六氮甲基二硅烷。在 CDCl_3 中的 ^1H NMR 有两个信号，如果不是，溶于苯，加入 15% 的氢氧

化钾溶液振荡,分离,干燥(硫酸钠),过滤,蒸发和用约10理论塔板蒸釜蒸馏。共沸物的 b 83°C/735mmHg,因此,干燥好萃取物是很重要的。氢氯化物的 m 198°C/199°C(甲醇或者丙酮) [J Am Chem Soc 73 3867 1951; NMR, IR; *Organometal Chem* 44 279 1972]。

三甲基硅基氧化物 [7677-24-9] M 99.2, m 8~11°C, 10.5~11.5°C, 11~12°C, 12~12.5°C; b 54~55°C/87mmHg, 67~71°C/168mmHg, 114~117°C/760mmHg, 118~119°C/760mmHg, d_4^{20} 0.79, n_D^{20} 1.43916。在 ^1H NMR 谱中只有一个锐峰(在 CCl_4 中 $CHCl_3$ 作为内标) δ : 0.4 和 IR ν 2210 cm^{-1} [J Am Chem Soc 74 5247 1952, 77 3224 1955]; 否则可以用一个 18×1/4in 柱子分馏 [J Am Chem Soc 81 4493 1959]。也有人用 60cm 的真空夹套柱子蒸馏。如果样品的量体积小,氧化物可以用在五氧化二磷蒸馏过的用二甲苯增容(蒸馏中) [J Org Chem 39 914 1974]。

三甲基硅基三氟甲烷(三氟甲基三甲硅烷) [81290-20-2] M 142.2, b 54~55°C, 55~55.5°C, d_4^{20} 0.962, n_D^{20} 1.332。用 45°C 蒸气浴 20mmHg 真空下于冰丙酮干燥阱蒸馏纯化。阱中的液体用冰冷的水洗涤(3×),收集顶层液,干燥(硫酸钠),倾出液体,用单环填充的柱子在大气压下分馏。 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 和 ^{29}Si NMR 可以用于鉴定馏分的纯度 [Tetrahedron Lett 25 2195 1984; J Org Chem 56 984 1991]。

1-三甲基硅基-1,2,4-三唑 [18293-64-3] M 141.3, b 74°C/12mmHg, d_4^{20} 0.99, n_D^{20} 1.4604。因为它对湿度很敏感,需在大气压惰性气体保护下分步蒸馏 [Chem Ber 93 2804 1960]。

三甲基硅基乙醇 [2916-68-9] M 118.3, b 53~55°C/11mmHg, 75°C/41mmHg, 95°C/100mmHg, d_4^{25} 0.8254, n_D^{25} 1.4220。如果 NMR 谱不明确,溶解在乙醚中,用 NH_4Cl 溶液洗涤,干燥(硫酸钠),蒸发,蒸馏。3,4-二硝基苯甲酰甲衍生物的 m 66°C(乙醇) [NMR; J Am Chem Soc 79 974 1957; Z Naturforsch 14b 137 1959]。

三甲基硅基乙基苯磺 [73476-18-3] M 242.4, m 52°C。溶于乙醚,用饱和的 HCO_3^- 洗涤,再用饱和的氯化钠和水洗涤,干燥(硫酸镁)。蒸发得到晶体,其 m 52°C [Tetrahedron Lett 23 1963 1982; J Org Chem 53 2688 1985]。

三甲基硅基乙腈(TMSAN) [18293-53-3] M 113.2, b 49~51°C/10mmHg, 65~70°C/20mmHg, d_4^{20} 0.8729, n_D^{20} 1.4420。如果不溶于苯(10倍体积),用缓冲溶液($HAc-NaAc$, $pH \approx 7$)洗涤几次,干燥($CaCl_2$),蒸发,蒸馏。IR: $\nu(CCl_4)$ 2215 cm^{-1} (CN); NMR $\delta(CCl_4)$: 0.23(s, 9H, $SiMe_3$) 和 1.53(s, 2H, CH_2CN) [J Chem Soc Perkin Trans 1 26 1979] 则 NMR 和 IR 是正确的。

三甲基硅基乙酰胺 [13435-12-6] M 131.3, 38~43°C, 52~54°C, b 84°C/13mmHg, 185~186°C/atm。在惰性气体保护下重复蒸馏,所有的操作在无水条件下进行。如果有湿气存在,三甲基硅醇(b 31~34°C/26mmHg)就会导致不纯(用 NMR 检测) [Chem Ber 96 1473 1963]。

2-(三甲基硅基)乙氧甲基氯化物(SEMCl) [76513-69-4] M 166.7, b 57~59°C/8mmHg, d 0.942, n 1.4350。溶于戊烷,干燥(硫酸镁),蒸发,在真空条件下蒸馏残留油状物。用 10 $\mu g/mL$ 的二异丙基胺作为稳定剂。在氮气下储存在密封容器中,冷藏 [Lipshutz and Pegram Tetrahedron Lett 21 3343 1980]。

2-(三甲基硅基)乙氧基三甲基氯化磷 [82495-75-8] M 429.0, m 140~142°C。用乙酸洗涤其固体,用二氯甲烷-乙酸乙酯重结晶。在真空干燥器中烘干,有吸水性。 ^1H NMR($CDCl_3$) δ : -0.2(s, Me_3Si), 0.8(t, 8Hz, CH_2Si), 3.83(t, 8Hz, OCH_2), 5.77(d, J_{PH} 4Hz, $P-CH_2O$) 和 7.70(m, 芳香 H) [Justus Liebigs Ann Chem 1031 1983]。

三甲基硅甲基苯磺(苯基三甲基硅甲基磺) [17872-92-3] M 228.4, m 28~32°C, b 121°C/0.01mmHg, 160°C/6mmHg, n_D^{20} 1.5250。在高真空下分馏,在-80°C用戊烷重结晶。如果极不纯(参见 IR),溶于二氯甲烷(100g 约 800mL),用 2mol/L 的氢氧化钠水溶液(2×200mL)洗涤,盐水洗涤,干燥,蒸发和蒸馏

[*J Chem Soc, Perkin Trans 1* 1949 1985; IR 和 NMR; *J Am Chem Soc* **76** 3713 1954]。

3-(三甲基硅甲基)丙炔 [13361-64-3] *M* 112.3, *b* 99~100°C/760mmHg, *d* 0.7581, *n* 1.4091。分步蒸馏, 加入 0.5% 的 2,6-二叔丁基对甲酚稳定剂 [*Doklady Acad Nauk USSR* **93** 293 1953; *Chem AbS* **48** 13616 1954]。

(三甲基硅甲基)甲醇 [3219-63-4] *M* 104.2, *b* 120~122°C/754mmHg, 122~123°C/768mmHg, d_4^{20} 0.83, n_D^{20} 1.4176。如果 NMR 表明不纯 (应该只有两个信号), 溶于乙醚, 加入 5mol/L 的氢氧化钠水溶液、1mol/L 硫酸、饱和氯化钠水溶液一起振荡, 干燥 (硫酸钠), 用有效柱子在大气压下蒸馏, 此 3,5-二硝基苯酸盐的 *m* 70~70.5°C (95% 的乙醇) [Huang and Wang *Acta Chem Sin* **23** 291 1957; *Chem Abs* **52** 19911 1958; Speier et al. *J Am Chem Soc* **81** 1844 1959 和 *J Am Chem Soc* **70** 1117 1949]。

三甲基硅酸钾 (三甲基硅烷醇钾) [10519-96-7] *M* 128.3, *m* 131~135°C (立方结构), d^{25} 1.11, 125°C 分解 (正交结构)。用水重结晶, 在 100°C/1~2mmHg 烘干 [*J Am Chem Soc* **75** 5615 1953; IR; *J Org Chem* **17** 1555 1952]。

三甲基硅烷醇锂 (三甲基硅烷醇锂盐) [2004-14-0] *M* 96.1, *m* 120°C (在真空中分解)。用乙醚和石油醚洗涤。在 180°C/1mmHg 升华得到精细透明的针状晶体 [*J Org Chem* **17** 1555 1952]。

1-三甲基硅氧-1,3-丁二烯 [6651-43-0] *M* 142.3, *b* 131°C/760mmHg (异构体的混合物), 49.5°C/25mmHg (E-异构体), *d* 0.8237, *n* 1.447。用分步蒸馏纯化, 根据 ^1H NMR 收集相应馏分。在氮气下储存, 易燃, 对湿气敏感的液体 [Caseau et al. *Bull Soc Chim Fr* 16658 1972; *Belge Patent* 670,769, *Chem Abstr* 65 5487d 1966]。

2-(三甲基硅氧)咪唑 [61550-02-5] *M* 156.3, *b* 34~35°C/9~10mmHg, 42~50°C/17mmHg, 40~42°C/25mmHg, d_4^{20} 0.950, n_D^{20} 1.436。用短柱子分步蒸馏。 ^1H NMR 在四氯化碳中 δ : 4.90(dd, *J* 1.3Hz, 3H)、6.00(t, 3Hz, 4H) 和 6.60(m, 5H) [*Heterocycles* **4** 1663 1976]。

1-(三甲基硅氧)环戊烯 [19980-43-9] *M* 156.3, *b* 45°C/11mmHg, 75~80°C/20~21mmHg, d_4^{20} 0.878, n_D^{20} 1.441。如果通过 NMR 谱证实杂质太多, 然后溶解在 10 倍体积的戊烷中, 加入冷的碳酸氢钠 (3×500mL) 振荡, 然后加 1.5mol/L 的盐酸 (200mL), 再加 200mL 碳酸氢钠, 干燥 (硫酸钠), 过滤, 蒸发, 用短的 Vigreux 柱蒸馏。 ^1H NMR: (CDCl_3) δ : 0.21(s, 9H), 1.55(m, 2H), 1.69(m, 2H), 2.05(br d, 4H) 和 4.88(br s, 1H) GLPC 6ft×1/8in 有 3% 的 SP2100 在 100~120 目 Supelcoport 柱上得到一个峰 [*Org Synth Coll Vol* **VII** 460 1993]。

4-三甲基硅氧-3-五亚乙基六胺-2-酮(顺) (丁二酮烯醇三甲硅基醚) [13257-81-3] *M* 172.3, *b* 66~68°C/4mmHg, 61~63°C/5mmHg, d_4^{20} 0.917, n_D^{20} 1.452。分步蒸馏, 氮气的保护下密封于玻璃容器中。易吸水, 与湿气接触容易形成杂质, 硫甲基二硅氧烷和 2,4-戊二酮 [*J Am Chem Soc* **80** 3246 1958]。

三甲基环硼氧烷 [823-96-1] *M* 125.5, *b* 80°C/742mmHg, 79.3°C/755mmHg, d_4^{20} 0.902。可能的杂质是甲基硼酸。如果存在上述杂质, 然后加入几滴浓硫酸, 立即蒸馏, 然后用一有效柱子分馏 [*J Am Chem Soc* **79** 5179 1957; IR; *Z Anorg Chem* **272** 303 1953]。

2-(三甲基甲硅烷基)丙酸甲酯 [55453-09-3] *M* 160.3, *b* 155~157°C/atm, *d* 0.89。溶于乙醚, 用 NaHCO_3 水溶液、水和 0.1mol/L 的盐酸分别洗涤后再用水洗, 用 MgSO_4 干燥。蒸发后再蒸馏 [*J Chem Soc Perkin Trans 1* 541 1985; *Tetrahedron* **39** 3695 1983]。

3-(三甲基甲硅烷基)丙酸乙酯 [17728-88-0] *M* 174.3, *b* 93°C/40mmHg, 178~180°C/atm, *d* 0.8763, *n* 1.4198。将其溶于乙醚后依次用水和稀碳酸钠洗涤。用硫酸钠干燥, 蒸出乙醚并分馏 [*J Am Chem Soc* **72**

1935 1950]。

三甲基甲硅烷基乙酸甲酯 [2916-76-9] M 146.3, b 65~68°C/50mmHg, d 0.89。溶于乙醚加入 1mol/L HCl 振荡, 分别用水、饱和 NaHCO_3 水溶液洗涤后, 再用水洗涤, 最后干燥 (在 NaHCO_3 溶液中可生成沉淀, 这一沉淀物应取出弃掉)。蒸出溶剂后的残留物通过一个高效分馏柱分馏。IR(CHCl_3) ν 1728 cm^{-1} [*J Org Chem* 32 3535 1967, 45 237 1980]。

三甲基甲硅烷基乙酸乙酯 [4071-88-9] M 160.3, b 74.5°C/41mmHg, 75.5°C/42mmHg, 157°C/730mmHg, d 0.8762, n 1.4149。通过一 15cm 的维格罗分馏柱蒸馏约 10g 该试剂, 使之提纯, 然后再通过一 21cm 玻璃单环填充柱进行再蒸馏 [*J Am Chem Soc* 75 994 1953]。另外可溶于乙醚, 用水洗涤然后用碳酸钠洗涤, 并用碳酸钠干燥, 蒸出乙醚, 再用一个 15 个理论塔板的蒸馏柱蒸馏 [*J Am Chem Soc* 70 2874 1948]。

三甲基膦 [594-02-2] M 76.1, m -86°C, b 38~39°C/atm, pK^{25} 8.65 (在 THF 或者甲苯中 1.0mol/L 的溶液也可以)。所有的操作都必须在通风良好的通风橱内进行, 因为它易燃, 有毒, 有恶臭味。在干燥的氮气流中于大气压下蒸馏 (仪器连接处应该用弹簧牢牢固定, 避免体系内压力增大时失去气体), 将蒸馏物导入到碘化银的碘化钾水溶液中, 于此络合物 $[\text{Me}_3\text{P}(\text{AgI})_4]$ 稳定分离。滤出该络合物, 用饱和的碘化钾水溶液洗涤, 然后用水洗涤, 在盛有五氧化二磷的干燥器中真空条件下烘干。干燥后的络合物放入烧瓶内 (在干燥的氮气流中), 在 140°C 油浴下加热。当纯的 Me_3P 蒸馏出 (油浴温度可以升高到 260°C)。 Me_3P 在 20°C 的蒸气压是 466mmHg, b 37.8°C [Thomas and Eriks *Inorg Synth* 9 59 1967]。也可以将刚蒸馏的 Me_3P (6g) 和碘化银 (13.2g, 1.1mol) 在饱和的碘化钾水溶液中 (50mL) 搅拌 2h。白色沉淀, 遇水不湿润, 快速分离。收集, 用碘化钾溶液、水洗涤, 烘干 [*J Chem Soc* 1829 1937]。在干燥、避光条件下此银络合物是稳定的, 而且可以长期保存。当需要 Me_3P 时, 可由上述银的络合物制得。氮气下储存在密封容器中。在真空线 -78°C 真空条件下蒸馏, 在 -96°C 浓缩 [IR and NMR; Crosbie and Sheldrick *J Inorg Nucl Chem* 31 3684 1969]。通过 NMR 测得的 pK^{22} 是 8.80。[Silver and Lutz *J Am Chem Soc* 83 786 1961; pK 8.65; Henderson and Struelli *J Am Chem Soc* 82 5791 1960]。

三甲基氯硅烷 (氯三甲基硅烷) [75-77-4] M 108.6, b 56~57°C/atm, 58°C/760mmHg, d 0.86, n 1.388。可能含有的杂质是其他的氯化甲基硅烷和四氯硅烷 (b 57.6°C), 其中一些可以形成共沸物。为避免后者, 非常需要有效的分馏。可以通过具有中心馏分物质使用的 12 盘玻璃螺旋分馏。也可以用 90cm 直径为 19mmHg 的 Stedman 柱子进行分馏。也可以在使用前用氯化钙重蒸馏 [*J Am Chem Soc* 70 4254, 4258 1948; *J Org Chem* 23 50 1958]。易燃, 有腐蚀性。

三甲基铝 [75-24-1] M 72.1, m 15.2°C, b 111.5°C/488.2mmHg, 124.5°C/atm, d_4^{20} 0.725。在 1atm 氮气下 (极慢移出最好) 使其通过 10~20 个理论塔板的柱子进行蒸馏, 处理油脂 (玻璃接口)。还可以在无油脂的条件下测定其冰点而确定纯度。三甲基铝与水起反应, 在苯中不导电, 是高度易燃的物质 [*J Chem Soc* 468 1946; *J Am Chem Soc* 68 2204 1946]。

三甲基四氟硼酸锌 [420-37-1] M 147.9, m 141~143°C (烧结, 开口毛细管), 179.6~180.0°C (分解), 210~220°C (分解)。此盐一定是白色的结晶固体, m 179.6~180.0°C (分解, 密封管)。在氮气保护下 (如干燥箱), 用二氯乙烷洗涤两次, 然后用钠干燥过的乙醚洗涤两次, 然后使干燥的氮气流经该盐, 直到没有乙醚为止 [Curphey *Org Synth Coll Vol VI* 1019 1988]。以此种方式纯化的氧硼盐可以短期放置在空气中, 放置在一 20°C 干燥器中的样品 (干燥石膏) 一个月内熔点不变。用这种方法储存一年以上的样品对于烷基化实验是满意的。在密封试管内液体 SCl_2 中条件下的 ^1H NMR 有一单峰 δ 4.54 (杂质的 δ 2.39) [Meerwein *Org Synth Coll Vol V* 1096 1973]。如果样品看上去是好的, 在真空干燥器中烘干 2h (25°C/1mmHg), 在一 20°C 氮气条件下储存。熔点取决于加热速率。

三甲氧基硅烷 [2487-90-3] M 122.2, m -114.8°C, 81.1°C/760mmHg, 84°C/atm, d_4^{20} 0.957, n_D^{20} 1.359。可能的杂质有 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 和 $\text{H}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$, 有效分馏是除去这些杂质的根本方法 [IR; *J Am Chem Soc* 81

5109 1959}。

三价砷氧化物 (砷三氧化物; 亚砷氧化物) [1327-52-3] M 197.8, 三种形式: m 约 200℃ (无定型玻璃), m 275℃ (封入管内, 八面体, 高于 125℃ 升华, 不熔化, 但在压力下熔融), m 约 312℃, pK_1^{25} 9.27, pK_2^{25} 13.54, pK_3^{25} 13.99 (H_3AsO_3)。从水中或稀 HCl (1:2) 中以八面体形式结晶, 洗涤, 干燥并升华 (193/760mmHg)。分析试剂级材料适于应用, 在 105℃ 加热 1~2h 或在干燥器中经 H_2SO_4 干燥几小时之后可作为分析标准物, 有毒 (特别是其蒸气, 在通风橱内处理)。

三聚磷酸钠 [7758-29-4] M 367.9, pK_1^{25} 1, pK_2^{25} 2.0, pK_3^{25} 2.13, pK_4^{25} 5.78, pK_5^{25} 8.56 (三聚磷酸 H_3PO_3)。通过向其水溶液中慢慢加入甲醇重复沉淀纯化, 空气中干燥。也可使用无水三聚磷酸钠 (840g) 的水溶液 (3.8L) 过滤, 剧烈搅拌加入甲醇 (1.4L) 沉淀产生 $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ 。沉淀收集到过滤片上, 空气条件下抽下, 然后在空气中干燥一夜。用此方法 13% (质量分数) 的水溶液再结晶两次, 用 200mL 水重复过滤晶体 [Watters, Loughran and Lambert *J Am Chem Soc* 78 4855 1956]。同样, 可以向 12%~15% 的过滤水溶液中加入乙醇沉淀, 最后溶液中含约 25% (体积分数) 的乙醇, 在相对湿度为 40%~60% 的空气中进行干燥。勿用加热和真空烘干 [Quimby *J Phys Chem* 58 603 1954]。

三邻甲苯基膦 [6163-58-2] M 304.4, m 129~130℃, $pK_{\text{Est}} < 0$ 。用乙醇结晶 [Boert et al. *J Am Chem Soc* 109 7781 1987]。

三氯化碘 [865-44-1] M 233.3, m 33℃, b 77℃ (分解)。室温下升华而提纯。

三氯化磷 [7719-12-2] M 137.3, b 76℃, n 1.515, d 1.575。在下加热回流以排除溶解的 HCl, 然后蒸馏。已有人借助真空蒸馏几次, 将其通过 -45℃ 的冷阱进入 -78℃ 的接收器内, 蒸气有害。

三氯化钼 [13478-18-7] M 202.3, m 1027℃, d 3.74。与 12mol/L 盐酸加热至沸腾后, 用无水乙醇洗涤, 在真空干燥器内干燥。

三氯化硼 (三氯硼烷) [10294-34-5] M 117.2, b 0℃/476mmHg, 净化 (用氯气) 可使其通过两个汞填充的扩散器进行, 然后在真空下蒸馏分馏, 更普遍使用的净化方法是让其气体 10℃ 时通过真空线内硝基苯的上方后生成硝基苯的加合物。挥发性杂质可在 20℃ 从结晶的黄色固体中泵出, 在 50℃ 通过微热其加合物使三氯化硼复出。使其通过一个 -78℃ 的冷阱除去所携夹硝基苯, 最后三氯化硼在 -112℃ 冷阱内冷凝 [Brown and Holmes *J Am Chem Soc* 78 2173 1956]。另一净化方法是将其冷凝到一个用丙酮-干冰冷冻的冷阱内, 在冷阱内泵 15min 以除去挥发的杂质。而后再微热, 再冷凝, 再泵出。

三氯化砷 (砷黄油) [7784-34-1] M 181.3, b 25℃/11mmHg, 130℃。用砷回流 4h 然后分馏, 中间馏分用含钠线容器储存两天后再蒸馏 [Lewis and Sowerby *J Chem Soc* 336 1957]。在潮湿空气中发烟, 遇水极易水解, 有毒。

三氯化钛 [7705-07-9] M 154.3, $m > 500^\circ\text{C}$, pK_1^{25} 2.55 (Ti^{3+} 水解为 $TiOH^{2+}$)。紫褐色的粉末遇水极活泼, 干燥时焦化。应在干燥箱内操作。溶于二氯甲烷、THF 并与上述以 2:1 的比例制成 1mol/L 溶液。在氮气保护下储存, 是强有力的还原剂 [InSynth 6 52 1960; Synthesis 833 1989]。

三氯化铋 [10025-91-9] M 228.1, m 73℃, b 283℃。 pK_1^{25} 1.4, pK_2^{25} 11.0 (11.8), pK_3^{25} 12.95 (Sb^{3+} 水溶液)。用 P_2O_5 干燥或与甲苯或二甲苯混合后蒸馏 (水被有机溶剂带出)。然后在干燥氮气下和 50mmHg 压力下蒸馏两次, 脱气, 在真空条件下升华到安瓿中。还可以从 CS_2 中结晶, 潮解, 在潮湿空气中发烟。

三氧化钨 (W) [13283-01-7] M 396.6, m 265℃ (分解), 275℃, b 346℃, d_4^{25} 3.520, pK_1^{25} 2.20, pK_2^{25} 3.70 (H_2WO_4)。在氯气流中于高温炉内升华, 在干冰-丙酮浴中惰性气体保护下在接收器中收集, 因为对

湿气敏感。溶于二硫化碳、四氯化碳、氯仿、三氯氧磷、苯、石油醚和丙酮中。放置其溶液分解。好的晶体可以在四氯化碳中，在 100℃ 封闭的管子中加热六氯化钨得到。然后慢慢冷却（四边的棱柱片）。在盛有硫酸的干燥器中，避光保存 [Inorg Synth 3 163 1950, 9 133 1967; Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol II 1417 1965]。

B-三氯环硼氮烷 [933-18-6] *M* 183.1, *m* 87℃, *b* 88~89℃/21mmHg。用矿物油蒸馏纯化。

三氯甲基三甲基硅烷（三甲基硅基三氯甲烷） [5936-98-1] *M* 191.6, *m* 130~132℃, *b* 146~156℃/749mmHg。在大气压下蒸馏不会分解，在 70℃/10mmHg 易于升华。在 δ 0.38 处有 ^1H NMR 谱峰 (CH_2Cl_2) [Synthesis 626 1980]。

三氯氧钒 (VOCl_3) [7727-18-6] *M* 173.3, *m* -79.5℃, *b* 124.5~125.5℃/744mmHg, 127.16℃/760mmHg, d^{20}_4 1.845, d^{20}_{11} 1.811。应呈柠檬黄色。如果是红色可能含有四氯化钒和氯气。分步蒸馏，然后在金属钠存在下重蒸馏，但是小心留下的剩余物，因为剩余物中有金属钠会发生爆炸。需用钢的防护套，避免与湿气接触。易于水解成钒酸和氯化氢，储存在严格密闭的容器中，或者在氮气存在下储存于密封安瓿中 [Inorg Synth 1 106 1939, 4 80 1953]。

三偏磷酸钠 ($6\text{H}_2\text{O}$) [7785-84-4] *M* 320.2, *m* 53℃, *d* 1.79, pK^{25}_2 1.64, pK^{25}_3 2.07 (三偏磷酸钠)。用水溶液在 40℃ 加入乙醇沉淀。空气烘干。

2,2',4-三羟基偶氮苯-5'-磺酸钠 [3564 26 9] *M* 295.3。通过用浓盐酸沉淀其水溶液中游离酸而纯化，然后用乙醇在洗涤索氏提取器中萃取，蒸发剩下的乙醇，得到纯化的酸。

三(2,4,6-三甲基)膦 [23897-15-6] *M* 388.5, *m* 205~206℃, pK_{ES} 约 8.0。用乙醇重结晶 [Boert et al. J Am Chem Soc 109 7781 1987]。

三(三甲基硅基)硅烷 (TTMSS) [1873-77-4] *M* 248.7, *b* 73℃/5mmHg, *d* 0.808, *n* 1.49。用分步蒸馏纯化，收集中间馏分，在氮气或者氩气存在下储存，因为它有刺激性气味并易着火 [Chatgililoglu Acc Chem Res 25 188 1992; NMR; Gilman et al. J Organomet Chem 4 163 1965]。

三叔丁氧基铝 [556-91-2] *M* 246.3 *m* 208~210℃ (分解) 用甲苯结晶或在 180℃ 升华而提纯。

三水合四氰钯(II)酸钾 [10025-98-6] *M* 377.4。所有操作应该在通风橱中进行！氰化物是剧毒的。（约 5g）该络合物在氰化钾（4g）溶液中，加热搅拌蒸发至晶体出现。冷却，滤出晶体用数滴冷水洗涤。进一步浓缩母液以便得到更多晶体。该络合物用水重结晶得到无色三水合物。在干的空气中风化，在 100℃ 脱水得到单水合物。加热到 200℃ 可得到无水盐。但在更高温度下分解成 $(\text{CN})_2$ 、Pd 和 KCN [Inorg Synth 2 245 1946]。

三羰基苯铬 [12082-08-5] *M* 214.1, *m* 163~166℃，在真空中升华而提纯。

三(2,4-戊二酮)铬(III) [21679-31-2] *M* 349.3, *m* 216℃, pK^{25} 4.0 (见氯化铬)。见乙酰乙酸铬(III)的提纯方法。

三(2,4-戊二酸)铝 [13963-57-0] *m* 324.3。

三溴化磷 [7789-60-8] *M* 270.7, *m* -41.5℃, *b* 168~170℃/725mmHg, 171~173℃/atm, 172.9℃/760mmHg (校正), d^{20}_4 2.852。被湿气分解，应保持干燥且具有腐蚀性。在慢速干燥氮气流中即绝对干燥条件下使用有效分馏柱（见 Whitmore and Lux J Am Chem Soc 54 3451）进行蒸馏提纯 [Inorg Synth 2 147

1946; *Org Synth Coll Vol II* 358 1943]。溶于 CCl_4 并在 CaCl_2 上方加以干燥, 过滤和蒸馏 [*Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol I 532 1963]。在氮气下封入安瓿中并避光保存, 蒸气有害。

三溴化砷 [7784-33-0] M 314.6, m 31.1°C, b 89°C/11mmHg, 210°C/760mmHg, 真空下蒸馏, 有毒。

三氧化铬 (铬酐) [1333-82-0] M 100.0, m 197°C, 250°C 分解为三氧化二铬, d 2.70, pK_1^{25} 0.74, pK_2^{25} 6.49 (H_2CrO_4 , 铬酸), 从水中 (0.5mL/g) 于 100~5°C 间或从水/浓硝酸 (1:5) 中结晶生成红色晶体。在浓硫酸中由于重铬酸钠或钾溶解而使三氧化铬分离出来。在干燥器内置于氧化钠上方真空干燥, 它易吸湿且是强有力的氧化剂, 遇有机物质着火, 对皮肤和肺都有刺激作用。市场上以高聚物为载体销售, 怀疑致癌。

三氧化硫吡啶络合物 [26412-87-3] M 159.2, m 155~165°C, 175°C。用少量的四氯化碳洗涤固体, 然后用水除去痕量的吡啶硫酸盐, 在盛有五氧化二磷的容器中烘干 [*Chem Ber* 59 1166 1926; *Synthesis* 59 1979]。

三氧化钼 [钼(VI)氧化物, MoO_3] [1313-27-5] M 143.9, m 795°C, d 4.5, 于 70~0°C 之间自水中 (50mL/g) 结晶。

三氧化铋 [1309-64-4] M 291.5, m 656°C。将三氧化铋溶于最小体积的稀 HCl 中, 过滤, 然后将 6 倍体积的水加入后沉淀出碱式氯化亚铋 (无 Fe 无 Sb_2O_3)。将沉淀物再溶于稀 HCl 中, 将此溶液再慢慢加入到沸腾的 Na_2CO_3 (稍过量) 溶液中。将氧化物过滤出来, 用水洗涤, 过滤, 将此过程一直重复到无氯离子检出为止。将产品在真空干燥器中干燥 [*Schuhmann J Am Chem Soc* 46 52 1924]。结晶 (沉淀) 之后, 中国产品中还含有下列金属杂质 ($\mu\text{g/mL}$): Al(8)、Ag(0.2)、As(56)、Cr(6)、Ge(0.4)、Mn(0.2)、Na(16)、Ni(2.2)、Pb(2.4)、Sn(0.4)、V(32)。

三氧化铀 [1344-58-7] M 286.0, d 7.29。将该氧化物溶解在高氯酸中 (得到铀的含量为 5%), 通过加入稀释的氨将溶液的 pH 值调整到 2。逐滴加入 30% 的双氧水, 快速搅拌, 沉淀铀的过氧化物。在沉淀过程中, 通过加入少量的氨水溶液保持 pH 值不变 (双氧水加到 pH 值不变)。搅拌 1h 后, 浆状物通过瓷漏斗用粗滤纸过滤, 用高氯酸调到 pH 值为 2, 1% 的双氧水洗涤, 然后在大的铂盘中在 350°C 加热 3 天 [*Bases J Phys Chem* 60 878 1956]。

三甲基硅烷 [617-86-7] M 116.3, b 105~107°C, 107~108°C, d 0.734, n 1.414。在分子筛上回流, 然后蒸馏。用前使其通过中性的氧化铝 [*Randolph and Wrighton J Am Chem Soc* 108 3366 1986]。

三甲基硅烷氧基-1,4-戊二烯 (1,4-戊二烯基-3-氧基-三甲基硅烷) [62418-65-9] M 198.4, b 72~74°C/12mmHg, d_4^{20} 0.842, n_D^{20} 1.439。溶于戊烷, 用水洗涤, 用硫酸钠干燥。蒸发, 真空蒸馏。在 Kieselgel 60 中的 R_F 值是 0.15 (戊烷) 和 0.60 (苯) [IR, NMR, MS; *Helv Chim Acta* 64 2002 1981]。

三乙基膦 [554 70 1] M 118.2, b 100°C/7mmHg, 127~128°C/744mmHg, d_4^{15} 0.812, n_D^{18} 1.457, pK_1^{25} 8.69 (也可制成 1.0mol/L THF 溶液中)。因为它可燃, 有毒, 而且有恶臭味, 所以所有的操作应该在通风橱中进行。在大气压下的干氮气流中进行蒸馏, 因为在空气中易被氧化成氧化物。在 300% 的过量二硫化碳中它形成 Et_3PCS_2 (m 118~120°C, 用甲醇结晶), Et_3PCS_2 在四氯化碳中分解生成 Et_3PS , 当用乙醇结晶时 Et_3PS 是白色固体 m 94°C [*Soretas and Isbell J Org Chem* 27 273 1962; *J Am Chem Soc* 82 5791 1960; pK_1 ; *Henderson and Streuli J Am Chem Soc* 82 5971 1960; 见四甲基膦]。氮气下储存在密封的小瓶中。也可以溶解在乙醚中, 用碘化银和碘化钾的溶液振动形成不溶的化合物。过滤出该络合物, 在盛有五氧化二磷的容器中干燥, 通过在与真空相连的试管中加热该络合物重新制得 Et_3PS [*J Chem Soc* 530 1953, 1828 1937; *J Org Chem Soc* 27 2573 1962; *Kosolapoff Organophosphorous Compounds*, Wiley p. 31 1950]。

三乙基铝 [97-93-8] M 114.2, b 69°C/1.5mmHg, 76°C/2.5mmHg, 129~131°C/55mmHg, d_4^{20} 0.695, n_D^{20} 1.394。在真空和惰性气氛中,使三乙基铝在含有已加热的镍铬合金的蛇线的50cm的柱内进行分馏,取112~114°C/27mmHg的馏分。三乙基铝对水极其敏感,因此在氮气下储存。三乙基铝不应该含有氯化物,其所含氯化物可由水分解检测或 $AgNO_3$ 测试 [*J Am Chem Soc* 75 4828 5193 1953; NMR; *J Am Chem Soc* 81 3826 1959]。

三乙基硼烷 [97 94 9] M 146.0, b 118.6°C, n 1.378, d 0.678。在56~57°C/220mmHg下蒸馏。

三乙基氢氧化锡 [994-32-1] M 222.9。用HCl处理,然后用KOH处理,过滤除去二乙烯锡的氧化物 [Prince *J Chem Soc* 1783 1959]。

三乙酸镧 [917-70-4] M 316.0, pK_a^{25} 9.06 (水合 La^{3+})。与重蒸馏的乙酸酐共沸10min (不溶于乙酸酐,白色的固体)。冷却,过滤用乙酸酐洗涤后保存在用NaOH干燥的真空中干燥器内,直至不含溶剂为止 [*J Indian Chem Soc* 33 877 1956]。

三乙氧基甲硅烷 [998-30-1] M 164.3, m -170°C, b 131.2~131.8°C/atm, 131.5/760mmHg, d_4^{20} 0.98753, n_D^{20} 1.4377。用玻璃环填充的在氮气保护下约15个理论塔板柱子分馏,因为对湿度敏感,少量的试剂储存在密封的安瓿中 [*J Am Chem Soc* 72 1377 2032 1950; *J Org Chem* 13 280 1948]。

三正丁基膦 [998-40-3] M 202.3, b 109~110°C/10mmHg, 115~116°C/12mmHg, 149.5°C/50mmHg, 240.4~242.2°C/atm, d_4^{20} 0.822, d_D^{20} 1.4463, pK_{a25} 约7.6。在减压及氮气保护下通过一8目填充的柱子 (b 110~111°C/10mmHg) 分馏,在真空条件下重蒸馏,密封在薄的玻璃安瓿中。易于被空气氧化成三正苯基膦氧化物, b 293~296°C/745mmHg, 有特殊的气味,溶于乙醇、乙醚、苯,但是不溶于水,在空气中比其他小分子膦更不易氧化。形成复合物,如与二硫化碳 (1:1) m 65.5°C (乙醇) [*J Chem Soc* 33 1929, 1401 1956]。

三正丁基氯硅烷 [995-45-9] M 234.9, b 93~94°C/4.5mmHg, 134~139°C/16mmHg, 250~252°C/atm, 142~144°C, d_4^{20} 0.88, n_D^{20} 1.447。分馏,少量储存在密封的安瓿中 [*J Am Chem Soc* 74 1361 1952; *J Org Chem* 24 219 1959]。

三正丁基氯化锡 [1461-22-9] M 325.5, b 98~100°C/0.4mmHg, 140~152°C/10mmHg, 172°C/25mmHg, d_4^{20} 1.21, n_D^{20} 1.492。在惰性气氛下分馏,少量储存在玻璃安瓿中,对湿气敏感 [*J Chem Soc* 1446 1947; *J Appl Chem* 6 93 1956]。

三正丁基亚膦 [102-85-2] M 250.3, b 114~115°C/5mmHg, 122°C/12mmHg, 130°C/17mmHg, 137°C/26mmHg, d_4^{20} 0.926, n_D^{20} 1.4924。用有效柱子分馏,该化合物在空气中稳定,但是与水慢慢水解 [*J Chem Soc* 1464, 1940, 1488 1957; *J Am Chem Soc* 80 2358, 2999 1958]。

三正己基硼烷 [1188 92 7] M 265.3。在氮气流保护下,用己烯和10%的无水乙醚处理6h使其温和回流,然后通过通入氮气下一18in玻璃螺旋填充的柱子真空蒸馏。收集 b 130°C/2.1mmHg~137°C/1.5mmHg的馏分。蒸馏物中含有一些二正己基硼烷 [M irviss *J Am Chem Soc* 83 3051 1961]。

三正辛基膦氧化物 [78-50-2] M 386.7, m 59.5~60°C, $pK_{a25} < 0$ 。Mason, McCarty 和 P [*J Inorg Nuclear Chem* 24 967 1962] 在0.1mol/L该化合物的苯溶液和相等体积的6mol/L的盐酸在40°C下于密封的烧瓶中搅拌48h,然后用水连续洗涤苯溶液两次,用5%的碳酸钠洗涤三次,用水洗涤六次。苯和水在减压室温下蒸发。Zingaro 和 White [*J InORG Nucl Chem* 12 315 1960] 用高锰酸钾水溶液处理该化合物的石油醚溶液 (使所有亚膦酸氧化到膦酸),然后分别用草酸钠、硫酸和盐酸 (除去镁的化合物) 处理。该石油醚溶液和活化的氧化铝形成浆 (除去膦酸),用石油醚或者环己烷在-20°C重结晶。也可以用乙醇重结晶。

砷 [7440-38-2] *M* 74.9, *m* 816℃。在 350℃ 下真空加热砷的氧化物, 在真空下将其封入硼硅酸玻璃管内并在 600℃ 升华, 这时砷将冷凝在管子的冷却部位上, 在真空中储存 [Shih and Peretti *J Am Chem Soc* 75 608 1953], 有毒。

砷酸 [五氧化二砷水合物; 正砷酸] [12044-50-7] *M* 229.8 + $x\text{H}_2\text{O}$, pK_1^{25} 2.26, pK_2^{25} 6.76, pK_3^{25} 11.29 (H_3AsO_4)。从沸腾的浓 HNO_3 的溶液中以正交晶体结晶出来。在真空中干燥得到半水合物 (吸湿的)。加热约 300℃ 得到 As_2O_5 [Thaler *Z Anorg Allg Chem* 246 19 1941], 有毒。

砷酸钠 ($7\text{H}_2\text{O}$) [10048-95-0] *M* 312.0, *m* 50℃ (失 $5\text{H}_2\text{O}$), *m* 130℃, *d* 1.88, pK_1^{25} 2.22, pK_2^{25} 6.98 (H_3AsO_4)。用水结晶。

肿偶氮 I [3-(2-肿苯基偶氮)-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸二钠盐] [66019-20-3] *M* 614.3, ϵ 2.6×10^4 , 500nm, pH 8.0; pK_1 0.6 (0.8), pK_2 3.52, pK_3 2.97 (AsO_3H_2), pK_4 8.20 (AsO_3H^-), pK_5 9.98 (OH), pK_6 1.50。将该游离酸的饱和水溶液慢慢加入等体积的浓 HCl 中, 过滤出橙色的沉淀物, 用乙醇洗涤, 在 110℃ 温度下干燥 1~2h [Fritz and Bradford *Anal Chem* 30 1021 1958]。

肿偶氮 II [3,6-双(2-肿苯基偶氮)-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸二钠盐] [62337-00-2] *M* 776.4, pK_1 -2.7, pK_2 -2.7, pK_3 0.6, pK_4 0.8, pK_5 1.6, pK_6 3.4, pK_7 6.27, pK_8 9.05, pK_9 11.98, pK_{10} 15.1。其杂质包括单偶氮衍生物、合成的起始物和副产物。在其碱的水溶液中加入 HCl 沉淀出其染料, 使其得到部分提纯。更充分的纯化可将 2g 的样品溶于 15~25mL 的 5% 的氨水中然后过滤。将 10mL HCl (1:1) 加入沉出其染料。重复上述过程即在 50℃ 下将这一固体染料 (0.5g) 溶于 7mL 的 1:1:1 的正丙醇: 浓氨水: 水混合物中。冷却后, 过滤此溶液, 然后在一个纤维柱上用 3:1:1 的正丙醇: 浓氨水: 水混合物为洗脱剂淋洗上述溶液, 收集蓝带部分溶液, 在 80℃ 下蒸发至 10~15mL, 再往此溶液中加入 10mL 浓 HCl 沉出纯肿偶氮 II, 用 EtOH 洗涤并在空气中干燥 [Borak et al *Talanta* 17 215 1970]。以 HCl 为展开剂通过纸色谱检测该染料的纯度。

砷酸二氢铵 [13462-93-6] *M* 159.0, *m* 300℃ (分解)。从水 (1mL/g) 中结晶。

十八烷基三甲基溴化铵 [1120-02-1] *M* 392.5, *m* 约 250℃ (分解), 230~240℃ (分解)。自乙醇或水中结晶 (溶质占 1/1000), 极易溶于丙酮 [J Am Chem Soc 68 714 1946]。

十八烷基三氯硅烷 [112-04-9] *M* 387.9, *b* 159~162℃/13mmHg, 185~199℃/2~3mmHg, d_4^{30} 0.98。分馏净化 [J Am Chem Soc 69 2916 1947]。

十二酸钠 (月桂酸钠) [629-25-4] *M* 222.3, pK^{20} 5.3 ($-\text{COOH}$)。加入稍微过量的十二羧酸中和, 用醚萃取提纯。通过加入纯的丙酮于该盐水溶液中使之重结晶, 重复上述过程 (见癸酸钠), 得到十二烷基羧酸钠。也可以用甲醇重结晶。

十二羰基三钌 [15243-33-1] *M* 639.1, *m* 154~155℃。用苯或者环己烷重结晶, 得到橘红色的晶体, 在 80~100℃/0.1mmHg 升华。 ν_{CO} 2062 cm^{-1} 和 2032 cm^{-1} [J Chem Soc, Chem. Commun 684 1966; J Chem Soc (A) 1238 1967; IR, UV; Angew Chem Int Engl 7 427 1968]。

十二羰基三铁 [17685-52-8] *M* 503.7, *m* 140℃ (分解)。通常质量含有 10% 的甲醇作为稳定剂, 这可以在 0.5mmHg 真空中下至少 5h 除去。可以在高真空慢慢升华, 本品易溶于有机溶剂 [J Org Chem 37 930 1972; J Am Chem Soc 4632 1960; Inorg Synth 7 193 1963]。

十二烷基苯磺酸钠 [25155-30-0] *M* 348.5。用异丙醇重结晶。

十二烷基硫酸铵 [2235-54-3] *M* 283.4。先用90%乙醇结晶,然后从无水乙醇中结晶两次,最后真空干燥。

十二烷基硫酸锂 [2044-56-6] *M* 272.3,用无水乙醇重结晶两次并在真空下干燥而提纯。

十二烷基硫酸镁 [3097-08-3] *M* 555.1。自乙醇中结晶3次后在真空中干燥。

十二烷基硫酸钠(SDS,月桂基硫酸钠) [151-21-3] *M* 288.4, *m* 204~207℃。用索氏提取器经石油醚萃取24h,然后溶解在体积比为丙酮:甲醇:水=90:5:5的溶液中重结晶 [Politi et al. *J Phys Chem* **89** 2345 1985]。也可以通过无水乙醇、95%乙醇、甲醇、异丙醇或者乙醇:异丙醇=1:1的混合物经两次重结晶,以除去十二烷基醇。真空烘干 [Ramesh and Labes *J Am Chem Soc* **109** 3228 1987]。也可以用发泡纯化 [见 Cockbain and McMullen *Trans Faraday Soc* **47** 322 1951] 或者液-液萃取纯化 [见 Harrold *J Colloid Sci* **15** 280 1960]。在盛有硅胶的容器中烘干。对于DNA工作应该溶解在过量的甲醇中,并使其通过活性炭柱,然后蒸发至有晶体析出。也可以溶解在95%的热乙醇中纯化(14mL/g),过滤,冷却,在真空干燥器中干燥。也可以用水结晶,真空干燥,用无水乙醚洗涤,真空干燥。此操作重复5次 [Mritato *J Phys Chem* **89** 1341 1985; Lennox and McClelland *J Am Chem Soc* **108** 3771 1986; Dressik *J Am Chem Soc* **108** 7567 1986]。

十六烷基合六铈 [28407-51-4] *M* 1065.6, *m* 220℃ (空气中分解), *d* 2.87。该化合物在空气中加热慢慢失去CO,在200atm下CO特别是Cu存在下于80~200℃下加热15h可再生,可形成黑色晶体,溶于己烷。它的红外光谱在2073cm⁻¹、2026cm⁻¹及1800cm⁻¹处出现谱带 [Z Anorg Allg Chem **251** 96 1963; *J Am Chem Soc* **85** 1020 1963; *Tetrahedron Lett* **22** 1783 1981]。

十六烷基硫酸钠 [1120-01-0] *M* 344.5。用无水乙醇或者甲醇重结晶,真空烘干 [Abu Hamdiyyah and Rahman *J Phys Chem* **91** 1531 1987]。

十四烷基硫酸钠 [1191-50-0] *M* 316.4。用无水乙醇重结晶 [Abu Hamdiyyah and Rahman *J Phys Chem* **91** 1531 1987]。

十烷基锰 [10170-69-1] *M* 390.0, *m* 151~152℃, 154~155℃ (密封管内), *d*₂₅ 1.75。该金黄色的晶体在无CO存在下于110℃开始分解,继续加热得到金属镜。在3000psi、CO存在下该化合物在加热到250℃并不分解。该化合物溶于普通的有机溶剂,不溶于水,在空气中非常稳定,对热和UV光也很稳定。该化合物溶于大量苯中并从中结晶出来。在92~100℃间用气流形式蒸馏该化合物。在室温减压(<0.5mmHg)下使该化合物升华得到形成极好的金黄色晶体而得到提纯。如果升华产物是橘黄色,则升华得到的是金黄色和深红色的十烷基锰和烷基碘氧化物的混合物,这样可在显微镜下用手使之分开。分别再升华可得到相应的纯化合物。该化合物有毒 [*J Am Chem Soc* **76** 3831 1954, **80** 6167 1958, **82** 1325 1960]。

石墨 [7782-42-5] 过滤,洗涤,干燥,粉化并在1000℃下于抽空的石英管内加热至获得高真空为止,冷却并储存在氮气瓶中 [Craig Van Voorhis and Bartell *J Phys Chem* **60** 1225 1956]。

实解电解质钠I (ETH 227) [*N,N',N''*-三庚基-*N,N',N''*-三甲基-4,4',4'-次丙基三(3-氧杂丁酰胺)] [61183-76-4] *M* 643.0。在Kiesleagl F₂₅₄用CHCl₃/Me₂CO=1:1作为溶剂通过TLC(薄层气相色谱法)纯化(约200mg)。接着用高效液相色谱在十八烷基三甲基硅烷修饰的柱上(Mercksorb SI 100, 10μm)纯化(50mg) [IR, NMR, MS; *Helv Chim Acta* **59** 2417 1976]。

实解电解质钠V (ETH 4120) [4-十八酰基氧甲基-*N,N,N',N'*-四环己基-1,2-二氧二乙酰胺] [129880-73-5] *M* 849.3。用乙酸乙酯重结晶纯化 [Preparation and properties; *Anal Chim Acta* **233** 295 1990]。

实解电解质钠VI (丙二酸二[(12-冠-4)甲基]十二烷甲酯) [80403-59-4] *M* 662.9。通过凝胶渗透或者气相色谱纯化 [Preparation and NMR data; *J Electroanal Chem* **132** 99 1982]。

试镉灵 [1-(4-硝基苯基)-3-(4-苯基偶氮苯基)三氮烯] [5392-67-6] *M* 346, *m* 198℃。市售试镉灵经 95% 的乙醇结晶, 干燥而提纯, 25℃ 时在 0.2mol/L KOH 中 (20% 乙醇水溶液中) 稳定, 是 Cd 的敏感试剂, Cd 的络合物的 $\lambda_{\max}$ (EtOH) 为 475nm [Aust Chem Inst J Proc 4 26 1937; Anal Chim Acta 19 377 1958]。

试卤灵 (7-羟基-3H-吩噻嗪-3-酮钠盐) [635-78-9] *M* 213.2, $\text{p}K_1^{30}$ 6.93, $\text{p}K_2^{30}$ 9.26, $\text{p}K_3^{30}$ 10.0。用水洗, 用乙醇重结晶几次。

叔丁醇钾 [865-47-4] *M* 112.2。在 220℃/1Torr 下升华。最后残留的痕量 *tert*-BuOH 在 150~160℃/2mmHg 条件下加热 1h 而除掉。最好用前现制。可能的杂质是 *tert*-BuOH、KOH 和 K_2CO_3 , 这取决于暴露于空气中的程度。25~26℃ 在己烷中的溶解度是 0.27%, 甲苯中是 2.27%, 乙醚中是 4.34% 和 THF 中是 25.0% [J Am Chem Soc 78 5938, 4346 1956]。

叔丁醇钠 [865-48-5] *M* 96.1。在 180℃/1Torr 下升华。在叔丁醇中的溶解度为: 30.2℃ 0.208mol/L, 60℃ 0.382mol/L。易溶于四氢呋喃 (32g/100g)。如果颜色变成褐色则不能使用 [J Am Chem Soc 78 4364, 3614 1956; Inorganic Synth 1 87 1939; IR: J Org Chem 21 156 1956]。

叔丁基二苯基氯代硅烷 (TBDPSCl; 叔丁基氯代二苯基硅烷) [58479 61 1] *M* 274.9, *b* 90℃/0.015mmHg, *d* 1.057, *n* 1.568。反复分馏蒸馏使其提纯, 该化合物溶于 DMF 和戊烷中 [Hanessian and lavalec Can J Chem 53 2975 1975; Robl et al. J Med Chem 34 2804 1991]。

叔丁基二甲基氯代硅烷 (TBDMSCl) [18162-48-6] *M* 150.7, *m* 87~89℃, 92.5℃, *b* 125℃/760mmHg。大气压下分馏蒸馏 [J Am Chem Soc 76 1030 1954; 94 6190 1972]。

曙红 B (浅蓝色, 曙红; 猩红; 4,5-二溴-2',7'-二硝基荧光素二钠盐) [548-24-3] *M* 624.1, $\lambda_{\max}$ 514nm, CI 45400。用正丁醇重复结晶除去无机卤化物。

曙红 Y (二钠盐) [17372-28-1] *M* 691.9。将其溶于水后再加入稀 HCl, 出现沉淀。将所得的沉淀物用水洗涤, 用乙醇结晶, 将结晶溶于最少量的稀 NaOH 溶液并在水浴中蒸发至干。将提纯的二钠盐用乙醇结晶两次 [Parker and Hatchard Trans Frans Faraday Soc 57 1894 1961]。

曙红 Ys (曙红浅黄; 2',4',5',7'-四溴荧光素二钠盐) [17372-87-1] *M* 691.9, CI 45380。将其溶于最小体积 (1g/mL) 水中, 过滤, 加入乙醇至盐完全分离为止, 过滤, 用无水乙醇洗涤, 再用乙醚洗涤, 先在空气中干燥后再在 100℃ 下干燥。该化合物用于染血细胞和确定痕量银 [Solsted and Becker Anal Biochem 155 270 1986; El-Ghamry and Frei Anal Chem 40 1986 1968]。

双环戊二烯基汞 [18263-08-6] *M* 330.8。从乙醚中低温重结晶纯化。

双环戊二烯基铅 [1294-74-2] *M* 337.4。真空升华而提纯, 并经氮气处理后储存于氮气中。

双三甲基硅酰胺钠 (六甲基二硅氮烷基钠盐) [1070-89-9] *M* 183.4, *m* 165~167℃ (140℃ 焙烧)。170℃/2 Torr (蒸汽浴温度 220~250℃) 在指示冷凝器上升华。用苯重结晶 (溶胶: 60℃ 100mL 10g)。微溶于乙醚, 在水中分解 [Chem Ber 94 1540 1961]。

水 [7732-18-5] *M* 18.0, *m* 0℃, *b* 100℃, $\text{p}K_2^25$ 100℃。导电水 (电导率约为 $10^{-7}\Omega$) 可以在蒸汽加热的锡线纹的蒸馏釜中蒸馏水得到, 然后加入 0.25% 的氢氧化钠和 0.05% 的高锰酸钾, 再在电加热的 Barnstead 型蒸馏釜中蒸馏, 收集中间馏分, 加到 Jena 玻璃瓶中。在这些操作中, 使用阱避免二氧化碳和氨气进入。稍满足电导率测定的水 (但是含有少量有机材料) 将普通的蒸馏水通过一个含有如树脂 IR120 (阳离子交换) 和 IRA400 (阴离子交换), 或者 Amberlite MB-1 混合床离子交换柱而制得。这种处理也可以除去少量的重

金属(金属铜、锌、铅和汞,可以通过将纯的浓氨加入10mL样品中,在加入1.2mL 0.001的双硫脲四氯化碳溶液剧烈振荡。少于0.1 μ g的金属离子在四氯化碳层中发微黄色)。对于几乎所有的实验室目的而言,简单的蒸馏水即可,大多数挥发性的杂质如氨和二氧化碳在第一步蒸馏液被扔掉时就除掉了。

水杨酸钙($2\text{H}_2\text{O}$) [824-35-1] M 350.4, 在90~0 $^{\circ}\text{C}$ 间从水中(3mL/g)结晶。

水杨酸镉 [19010-79-8] M 248.5, m 242 $^{\circ}\text{C}$ (分解)。在一干燥器内从蒸馏水中经蒸发结晶。

水杨酸锂 [552-38-5] M 144.1。从乙醇(2mL/g)经部分蒸发结晶该盐而提纯。

水杨酸锶 [526-26-1] M 224.7。用热水(4mL/g)或者乙醇结晶。

顺式二氨合二氯化铂(II) (Cisplatin) [15663-27-1] M 300.1, m 270 $^{\circ}\text{C}$ (分解)。从二甲基甲酰胺中重结晶,其纯度用IR和UV-Vis光谱测定,加以检查 [Raudaschl et al. *Inorg Chim Acta* 78 143 1983]。极毒,怀疑致癌。

5,10,15,20-四苯基卟啉 [14074-80-7] M 678.1, λ_{max} 418(556) nm。通过在中性氧化铝色谱柱纯化,然后用二氯甲烷/甲醇重结晶 [Yamashita et al. *J Phys Chem* 91 3055 1987]。

5,10,15,20-四苯基卟啉钴络合物 [14172-90-8] M 671.7。从乙醚或者氯仿-甲醇(参见氯化铁络合物)中结晶出褐色晶体。用*苯萃取(索格利特)重结晶。溶于甲醇和石油醚以外的其他绝大多数有机溶剂 [UV, IR: *J Am Chem Soc* 70 1808 1948, 81 5111 1959]。

5,10,15,20-四苯基卟啉镍 [14172-92-0] M 671.4, λ_{max} 414 (525) nm。经中性(I级)氧化铝色谱法提纯,然后自 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 混合体系中结晶 [Yamashita *J Phys Chem* 91 3055 1987]。

四苯基碘化钾 [7422-32-4] M 510.2。用甲醇结晶,有毒。

四苯基高氯酸钾 [3084-10-4] M 482.8, $\text{pK}^{25} -2.4 \sim -3.1$ (HClO_4)。用甲醇结晶。有毒。

四苯基硅烷 [1048-08-4] M 336.4, m 231~233 $^{\circ}\text{C}$ 。用苯结晶。

四苯基氯化钾 [2001-45-8] M 374.9, m 273~275 $^{\circ}\text{C}$ 。用丙酮结晶。在70 $^{\circ}\text{C}$ 真空条件下烘干。也可以用1:1或者1:2二氯甲烷/石油醚混合物结晶,溶液在盛有无水碳酸钾的容器中烘干。纯化的盐在室温真空条件下干燥3天,在170 $^{\circ}\text{C}$ 烘干3天。极易吸水。

四苯基氯化钾水合物 [507-28-8] M 418.8, m 261~263 $^{\circ}\text{C}$ 。将其中性的水溶液蒸馏至干。将残留物萃取于无水乙醇中,蒸发到较小体积后,加入无水乙醚沉淀。再次溶解在少量的无水乙醇或者乙酸乙酯中,再用乙醚沉淀。也可以通过加入浓盐酸沉淀出二水合氯化物,使之纯化。再溶解在水中,用碳酸钠中和,蒸发至干。残留物用氯仿萃取,最后用加入乙醚使之从二氯甲烷或者乙醇中结晶。如果水层稍有浑浊,用Celite处理,用滤纸过滤。有毒。

四苯基硼钾 [3244-41-5] M 358.2。见四苯基硼酸钾。

四苯基锡 [595-90-4] M 427.1, m 224~225 $^{\circ}\text{C}$, 226 $^{\circ}\text{C}$ 。从氯仿、石油醚(b 77~120 $^{\circ}\text{C}$)、二甲苯或苯/环己烷中结晶出黄色晶体,75 $^{\circ}\text{C}/20\text{mmHg}$ 干燥 [*J Am Chem Soc* 74 531 1952]。

四苯基硼酸铵 [14637-34-4] M 337.3, m 约220 $^{\circ}\text{C}$ (分解)。溶于 Me_2CO 的水溶液中并使其慢速结晶,否则只

得到小晶粒。在 120℃ 干燥后,痕量的 Me_2CO 都不会存在 [Trans Faraday Soc 53 19 1957]。在 NH_4^+ 存在下四苯基硼酸钠的稀乙酸溶液便会沉淀出四苯基硼酸铵。静置 5min 后,将沉淀物过滤到焙烧瓷坩埚中,用极稀的乙酸洗涤并在室温下干燥至少 24h。[Anal Chem 28 1001 1956]。另外,还可以将四苯基硼酸钠 (5% 过量) 水溶液加入到 NH_4Cl 溶液中, 5min 后收集沉淀物并用水洗涤几次后再从 Me_2CO 水溶液中重结晶 [Analyt Chim Acta 19 342 1958]。

四苯硼酸钾 [3244-41-5] *M* 358.3。用盐酸酸化的氯化钾溶液沉淀,然后用丙酮结晶两次,用水彻底洗涤,在 110℃ 下烘干 [Finders and de Vries Anal Chem 28 1899 1956]。也可以用导电水重结晶几次。

四苯硼酸钠 (四苯基硼钠) [143-66-8] *M* 342.2。溶于无水甲醇中,向其中加无水乙醚。收集固体, 80℃/2mmHg 真空烘干 4h。也可以用氯仿萃取 (Soxhlet), 从氯仿结晶出雪白色针状晶体。易溶于水和丙酮中,但不溶于石油醚和乙醚。水溶液的 pH 值约为 5, 25℃ 以下可以储存数月。在 45℃ 时 5 天不会变质。在极性溶剂中随着温度的降低,溶解度增大 [Justus Liebigs Ann Chem 574 195 1950]。此盐也可以用丙酮-己烷或者氯仿重结晶,或者用丙酮-环己烷 (3:2) 加热溶液,沉淀出化合物。在 80℃ 真空烘干。溶解在丙酮中,加入过量的甲苯。在清晰的滤液中有少量的乳状液形成后,将过滤混合物,滤液加热到 50~60℃,得到晶体的澄清液。此温度静置 10min,将混合物通过预先处理好的瓷漏斗进行快速过滤,收集晶体,室温下真空干燥 3 天 [Abraham et al. J Chem Soc, Faraday Trans 1 80 489 1984]。如果产品是浑浊水溶液,可以用新制备的氧化铝凝胶柱消去浑浊。

四丙基高氯酸铵 [15780-02-6] *M* 285.8, *m* 238~240℃, $\text{pK}^{25} - 2.4 \sim -3.1$ (HClO_4)。用水或者乙腈/水 (体积比 1/4) 重结晶纯化,在 60℃ 烘箱中烘干几天,或者在 100℃ 在盛有五氧化二磷的容器中真空烘干 [Z Phys Chem 165A 245 1933, 144 281 1929, 140 97 1929]。

四丁基氯铬酸铵 [54712-57-1] *M* 377.9, *m* 184~185℃。用乙酸乙酯-己烷重结晶。在氯仿中的 IR ν 920 cm^{-1} [Synthesis 749 1983]。强氧化剂。

四丁基硼氢化铵 [33725-74-5] *M* 257.3, *m* 128~129℃。用乙酸乙酯重结晶纯化,然后在真空条件下 50~60℃ 烘干。用此方法纯化的样品在室温下储存一年以上,该化合物的活性氢不会失活。然而,为了长时间放置,样品应放入约 6℃ 塞紧塞子的瓶中保存。可溶于二氯甲烷 [J Org Chem 41 690 1976; Tetrahedron Lett 3173 1972]。

四丁基四氟硼酸铵 [429-42-5] *M* 329.3, *m* 161.8℃, 161~163℃, $\text{pK}^{25} - 4.9$ (HBF_4)。用水、乙醇溶液或 EtOAc 经干冰冷却重结晶。也可以用乙酸乙酯/戊烷或者无水乙腈在真空条件下 80℃ 烘干 [Detty and Jones J Am Chem Soc 109 5666 1987; Hartley and Faulker J Am Chem Soc 107 3436 1985]。乙酸盐 *m* 118℃ $\pm 2^\circ\text{C}$ (丁基氯); 溴化物 *m* 118℃ (乙酸乙酯); 硝酸盐 *m* 120℃ (苯) [J Am Chem Soc 69 2472 1947, 77 2024 1955]。

四丁基锡 [1461-25-2] *M* 347.2, *b* 96℃/0.28mmHg, 145℃/11mmHg, 245~247℃/atm, d_4^{20} 1.05, n_D^{20} 1.473。溶于乙醚,用硫酸干燥,过滤,蒸发,在减压下蒸馏。尽管不易结晶,但是一旦其熔体结晶,就更容易重结晶。溶于乙醚、丙酮、乙酸乙酯和乙醇,但是不溶于甲醇和水。与水没有明显的反应 [J Org Chem 19 74 1954, J Chem Soc 1992 1954]。

四(二乙氨基)钛 [4419-47-0] *M* 336.4, *b* 85~90℃/0.1mmHg, 112℃/12mmHg, 228~229℃/755mmHg。溶于苯,如果有固体存在则过滤,在减压下蒸发,蒸馏,橘黄色的液体和乙醇剧烈反应 [J Chem Soc 3857 1960]。

四氟硼酸铵 [13826-83-0] *M* 104.8, pK^{25} 2.77 (HBF_4)。在 100~0℃ 间从导电水中 (1mL/g) 结晶。

四氟硼酸钾 (硼氟化钾) [14075-53-7] *M* 125.9, *m* 530℃, d_4^{30} 2.505。在 25℃ 的 $\text{pK} - 4.9$ (HBF_4)。用水

结晶〔溶质的质量分数(温度): 0.3%(3℃), 0.45%(20℃), 1.4%(40℃), 6.27%(100℃)], 在真空条件下烘干。它是一种非吸湿性盐。10%的溶液在 100℃为蓝色, 在 90℃为绿色, 在 60℃为黄色 [Chem Ber 65 535 1932; Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol 1 223 1963]。

四氟硼酸锂 [14283-07-9] M 93.7, pK^{25} 13.82 (Li^+), $pK^{25} - 4.9$ (对于 HBF_4)。将该盐溶于 THF 中使其浓度低于其溶解度, 过滤除去不溶物质并在 50℃下于真空中蒸发至干。用无水乙醚洗涤该残留物后, 使氮气从该残留物上方通过, 最后在一炉内于 80~90℃加热。25℃时在乙醚中的溶解度为 100mL 溶 1.9 (1.3) g, 在 25℃时 100mL THF 中溶解 71g, 该化合物吸湿并是一种刺激性的物质 [J Am Chem Soc 74 5211 1952, 75 1753 1953]。

四氟硼酸钠 [13755 29-8] M 109.8, d 2.47, $pK^{25} - 4.9$ (HBF_4)。见氟硼酸钠。

四氟硼酸-2-乙基-1,2-苯并异偶氮鎓 [4611-62-5] M 235.0, m 107~109℃, 109.5~110.2℃。用 MeCN-EtOAc 结晶得到极好的晶体。该化合物并不吸湿, 但长时间暴露于潮湿的空气中会腐蚀玻璃, 该化合物对光敏感, 因此应储存在褐色瓶中。UV(H_2O), λ_{max} 258nm (ϵ 13100), λ_{max} 297nm (ϵ 2900); IR (CH_2Cl_2): 1613 ($C=N$), 1111~1000 (BF_4^-) [UV, IR, NMR; Kemp and Woodward Tetrahedron 21 3019 1965]。

四甲基高氯酸铵 [2537-36-2] M 123.6, $m > 300^\circ C$, $pK^{25} - 2.4 \sim -3.1$ ($HClO_4$)。用水结晶两次, 在 100℃烘箱中烘干。在大多数有机溶剂中不溶 [J Chem Soc 1210 1933]。

四甲基硅烷(TMS) [75 76-3] M 88.2, b 26.3℃, n 1.359, d 0.639。用浓硫酸(混合后振荡)或者用氯化铝锂蒸馏。通过一个 5ft 长的真空夹套并填充玻璃的柱(进入一个用冰冷却的冷凝器), 然后通过硅胶凝胶过滤除去少量的卤化物。

1,1,3,3-四甲基硅氧烷 [3277-26-7] M 134.3, b 70.5~71℃/731mmHg, 71~72℃/atm, d_4^{20} 0.75, n_D^{25} 11.367。可能的杂质是 1,1,5,5-四甲基-3-三甲基硅氧基三硅烷 b 154℃, 155℃/733mmHg 分馏, 收集 80℃以下的馏分, 重分馏。通过碱水解, 测得放出的氢气体积, 硅石在水解产物中的质量分析其纯度, 在玻璃容器中无湿气存在的条件下存放 2~3 周不会变性。长期放置放出少量的氢气。由于存在一定的压力, 在开盖的时候当心 [J Am Chem Soc 79 974 1958; J Chem Soc 609 1958; IR; Z Anorg Chem 299 78 1959]。

2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷 [2370-88-9] M 240.5, m -69℃, b 134℃/750mmHg, 134.5~134.9℃/755mmHg, d_4^{20} 0.99, n_D^{20} 1.3872。通过反复蒸馏纯化, 按照 H NMR 数据要求收取馏分 [J Gen Chem USSR (Engl Transl) 29 262 1959; J Am Chem Soc 68 962 1946]。

N,N,N',N' -四甲基甲基膦酰二胺(甲基膦酰基双二甲胺) [2511-17-3] M 150.2, b 60.5℃/0.6mmHg, 138℃/32mmHg, 230~232℃/atm, d_4^{20} 1.0157, n_D^{20} 1.4539。溶解在含有 30%的氢氧化钠溶液的庚烷或者乙基苯中, 振荡, 搅拌 1h, 分离有机层, 分馏 [J Org Chem 21 413 1956]。IR ν 1480 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1184 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} 和 988~970 cm^{-1} [Can J Chem 33 1552 1955]。

四甲基六氟磷酸铵 [558-32-7] M 219.1, $m > 300^\circ C$, d_4^{25} 1.617, pK_1^{25} 约 0.5, pK_2^{25} 5.12 (H_2PO_3F)。该盐 (0.63g) 用沸水 (76mL) 重结晶, 在 100℃烘干后得 (0.45g) 纯的 Me_4NPF_6 , 它是很好的载体电解液 [Chem Ber 63 1067 1930]。

四甲基硼氢化铵 [16883-45-7] M 89.0。用水重结晶三次, 得到产率约 94%的纯净化合物。在高真空条件下 100℃烘干 3h。在水中的溶解度是 48% (20℃), 61% (40℃); 在乙醇中的溶解度 0.5% (25℃); 在乙腈中的溶解度 0.4 (25℃)。在真空条件下 150℃慢慢分解, 但是在 250℃分解很快。40℃ Me_4NBH_4 (5.8mol/L) 在水中连续水解 100h, 其恒定水解速率为 0.04%/h。在 Me_4NOH 存在时 (Me_4NOH 的质量分数是 5%) 速率减少到 0.02%/h [J Am Chem Soc 74 2346 1952]。

四甲基三苯基氟硼酸铵 [437-11-6] M 392.2。用丙酮或者丙酮/乙醇结晶。

四甲基三乙氧基硼氢化铵 [109704-53-2] M 263.1, m 93~98℃, 96.5~98℃。如果不纯, 用新蒸馏出的乙醚洗涤, 在真空条件下烘干一夜, 得到自由流动的粉状物。用 ^1H NMR 检测, 如果仍怀疑, 在苯中用 Me_4NBH_4 和 HAc 合成。储存时防潮 [Banus et al. *J Am Chem Soc* 74 2346 1952; Evans and Chipman *Tetrahedron Lett* 27 5939 1986]。有刺激性气味, 对湿度很敏感。

2,4,6,8-四甲基四乙烯基环四硅氧烷 [2554-06-5] M 344.7, m -43.5℃, b 111~112℃/10mmHg, 145~146℃/13mmHg, 224~224.5℃/758mmHg, d_4^{30} 0.98, n_D^{30} 1.434。在标准大气压下 7mL 的样品在小的 Vigreux 柱中没有聚合或者分解的条件下蒸馏。溶于环己烷 [*J Am Chem Soc* 77 1685 1955]。

四甲基锡 [594-27-4] M 178.8, m 16.5℃, b 78.3℃/740mmHg。在大气压下用 35~40 塔板 Todd 柱分馏纯化。各馏分的纯度可以用 IR 跟踪检测 [*J Am Chem Soc* 77 6486 1955]。极易溶解活塞上涂的硅氧烷油脂。其在 8~10 μm 范围内显示出谱带 [*J Am Chem Soc* 76 1169 1954]。

四甲氧基硅烷 (原硅酸四甲酯) [681-84-5] M 152.2, m 4.5℃, b 122℃/760mmHg。作为四氧硅烷纯化。在 0℃ 的蒸气压是 2.5mmHg [IR; *J Am Chem Soc* 81 5109 1959]。

四氯化铂(II)酸钾 [10025-99-7] M 415.1, m 500℃ (分解)。用 0.75mol/L HCl (20mL/g) 在 0~100℃ 结晶。用冰水洗涤并烘干。

四氯化锆 [10026-11-6] M 233.0, m 300℃ (升华), pK_1^{25} -0.32, pK_2^{25} 0.06, pK_3^{25} 0.35, pK_4^{25} 0.46 (Zr^{4+} 水溶液水解)。用浓盐酸重复结晶。

四氯化硅 [10026-04-7] M 169.9, m -70℃, b 57.6℃, d 1.483。真空条件下蒸馏, 在氮气条件下密封入安瓿中。对湿气很敏感。

四氯化钛 [7550-45-0] M 189.7, m 136.4℃, 154℃, d 1.730, pK_1^{25} 0.3, pK_2^{25} 1.8, pK_3^{25} 2.1, pK_4^{25} 2.4 (Ti^{4+} 水溶液水解)。用汞或者少量的纯铜屑回流, 除去最后少量的浅色 (由于 FeCl_3 和 VCl_4)。然后在氮气条件下于整个玻璃体系真空线蒸馏, 当心避免潮湿。Clabaugh Leslie 和 Gilchrist [*J Res Nat Bur Stand* 55 261 1955] 通过加入少量的氯化铝六水合物作为浆状物和等量的水 (浆状物约是 TiCl_4 质量的 1/15) 除去有机物, 在通入氯气的同时回流 2~6h。氯气通过通入干燥纯净的空气而除去。然后蒸馏 TiCl_4 , 用铜回流, 再次蒸馏, 要避免潮湿。挥发性的杂质通过冻结、抽滤和融化除去 [Baxter and Fertig *J Am Chem Soc* 45 1228 1923; Baxter and Butler *J Am Chem Soc* 48 3117 1926]。蒸气有害。

四氯化锡 [7646-78-8] M 260.5, m -33℃, -30.2℃, b 114℃/760mmHg, d 2.23, pK^{25} 14.15 (Sn^{4+} 水溶液水解)。由于生成水合物中冒烟, 在磨砂玻璃蒸馏锅中分馏, 在空气存在的条件下储存。可能的杂质是 SO_2 和 HCl [Baudler *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol I p. 729 1963]。当无水盐溶解在少量体积的水中时, 形成有氯化氢气味的固态五水合物 [10026-06-9], 用干净的汞或者五氧化二磷回流几小时, 然后在氮气保护下蒸入盛有五氧化二磷的容器中, 最后, 重蒸馏。也可以用锡金属在真空条件下在整个玻璃体系蒸馏线上蒸馏密封入大安瓿瓶中。在湿的空气中冒烟。四氯化锡在二氯甲烷或者己烷中形成 1mol/L 的溶液作为商业用品。其蒸气有害。

四氯化锆 [10038-98-9] M 214.4, m -49.5℃ (α), -5.20℃ (β), b 83.1℃/760mmHg, 86.5℃/760mmHg 修正值, d_4^{20} 1.84。四氯化锆中痕量 Cl_2 和 HCl 可在室温下向其液体中吹入干燥空气几个小时或在其液体中加入 Hg 或 Hg_2Cl_2 振荡, 然后再在真空中分馏而除去。四氯化锆在 950℃ 下加热分解, 有刺鼻性气味, 在湿空气中发烟, 得到类白垩状 GeO_2 沉淀层, 它被水慢慢水解, 得到 GeO_2 [*J Am Chem Soc* 44 306 1922]。

四(羟甲基)氯化锡 [124-64-1] M 190.6, m 151°C。用乙酸结晶, 在100°C下真空烘干。浓度是80g/L的水溶液 d_4^{20} 为1.33 [J Am Chem Soc 77 3923 1955]。

四(三苯基膦)铯 [14221-01-3] M 1155.58, m 100~105°C (分解)。从乙醇中结晶出黄色晶体, 短时间在空气中稳定, 长时间会变成橘黄色。在惰性气氛室温下避光储存 [J Chem Soc 1186 1957]。

四(三苯基膦)铂 [14221-02-4] M 1244.3, m 118°C。将己烷加入该化合物的苯的冷饱和溶液中, 使之重结晶。溶于苯和氯仿, 但不溶于乙醇和己烷。如果将己烷加到氯仿溶液中结晶, 得到纯度稍差的产物。在空气中稳定几小时, 在氮气下很稳定 [J Am Chem Soc 2323 1958]。

四水合酒石酸钠钾 [6381-59-5 (4H₂O); 304-59-6 (R,R)] M 282.3。用蒸馏水 (1.5mL/g) 结晶, 冷却至0°C。

四烯丙基锡 (四烯丙基锡烷) [7393-43-3] M 283.0, b 52°C/0.2mmHg, 69~70°C/15mmHg, d 1.179, n 1.536。可能的污染物是烯丙基氯化物和烯丙基氯化锡。用 ¹H NMR 和 IR 检测 [Fishwick and Wallbridge J Organometal Chem 25 69 1970], 如果不纯, 溶于乙醚, 加入5%的氯化钠水溶液后振荡沉出烯丙基氯化锡。分离乙醚层, 用硫酸镁干燥, 在约0.2mmHg下蒸馏, 重蒸馏会有少量的分解 [O'Brien et al. Inorg Synth 13 75 1972; Fishwick et al. J Chem Soc (A) 57 1971]。

四溴化钛 [7789-68-6] M 367.5, m 28.3°C, b 233.5°C, d 3.3。蒸馏纯化。蒸馏物形成浅橘黄色的吸水性晶体。储存在氮气下密封的棕色玻璃容器中, 避光 [Olsen and Ryan J Am Chem Soc 54 2215 1932]。

四氧化锇 (锇酸) [20816-12-0] M 524.2, m 40.6, b 59.4°C/60mmHg, 71.5°C/100mmHg, 109.3°C/400mmHg, 130°C/760mmHg, d_5^{10} 7.2, pK_1^{25} 12.2, pK_2^{25} 13.95, pK_3^{25} 14.17 (H₄OsO₆)。该化合物极毒, 操作应在通风效果极好的通风橱内进行。该化合物对眼睛有严重的损坏作用 (使用时应在面部加以保护), 并是很好的氧化剂。挥发, 在室温下有高蒸气压 (11mmHg)。低于它的沸点挥发和蒸发都很强烈。溶于苯、水 (25°C, 7.24%)、四氯化碳 (25°C, 37.5%)、乙醇和乙醚。将其样品溶于含25mL事先用CO₂饱和的KI溶液的带玻璃塞的烧瓶中, 然后用0.35mol/L HCl酸化, 在暗处轻度振荡30min后, 将该溶液用CO₂饱和的蒸馏水稀释至200mL, 再以淀粉作为指示剂用标准的硫代硫酸钠盐滴定。该法没有重量法好。氯化胼 (0.1~0.3g) 溶于含3mol/L HCl (10mL) 玻璃塞瓶中。热至55~65°C之后, 向其加入称重的OsO₄溶液, 该混合物在水浴上煮1h, 将其转入一个上釉的坩埚中并在一热台上蒸发至干。氮气流一直连续通至坩埚冷至室温, 然后用CO₂代替氮气流以防止氮气快速燃烧, 最后称量坩埚的质量 [Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol II 1603 1965; J Am Chem Soc 60 1822 1938]。

§ 有关高分子载体市场上能买到。

四氧化二氮 (二氧化氮, N₂O₄) [10544-72-6] M 92.0, m -11.2°C, b 21.1°C。在氧气流中0°C下进行氧化至蓝色变成红褐色。为使其提纯, P₂O₅ 蒸馏, 然后在-1冷冻器中经冷却而固化 (几乎是无色晶体)。杂质氧气可经冷却和熔融而除掉。其蒸气有毒。

四乙基硅烷 [631-36-7] M 144.3, b 153.8/760mmHg, d_4^{30} 0.77, n_D^{30} 1.427。用3ft长真空夹套并填充1/4不锈钢砂的柱子分馏, 最后用装有氧化铝的2ft长的柱子将分馏物在氮气保护下过滤 [J Chem Soc 1992 1954; J Am Chem Soc 77 272 1955]。

四乙基六氟磷酸铵 [429-07-2] M 275.2, m >300°C, 331°C (分解), pK_1^{25} 约0.5, pK_2^{25} 5.12 (对氟磷酸, H₂PO₃F)。在热水 (3.3mL) 中溶解该盐 (0.8g), 冷却至结晶。棱柱型产物是0.5g。19°C在水中的溶解度是8.1g/L [Chem Ber 63 1067 1930]。

四乙基铅 [78-00-2] M 323.5, b 200°C, 227.7 (分解), d 1.653, n 1.5198。在低压下于0°C连续抽滤1h,

可以除去较多的挥发性污染物,加入相同体积的硫酸(d 1.40),保持温度低于 30°C ,重复此过程直到酸层无色,然后用稀释的碳酸钠洗涤,再用蒸馏水洗涤,用氯化钙干燥,在氮气或者氢气存在下进行低压蒸馏[Calingaert *Chem Rev* 2 43 1926]。蒸气有害。

四乙基四氟硼酸铵 [429-06-1] M 217.1, m 235°C , $356\sim 367^{\circ}\text{C}$, $pK^{\text{TS}} -4.9$ (HBF_4)。溶于热甲醇中,加入乙醚过滤,再溶于氯乙烯[J *Am Chem Soc* 69 1016 1947, 77 2025 1955]。见第4章条目。

四乙酸硅 [562-90-3] M 264.3, m $110\sim 111^{\circ}\text{C}$, b $148^{\circ}\text{C}/5\sim 6\text{mmHg}$, $pK_1^{\text{TS}} 9.7$, $pK_2^{\text{TS}} 11.9$ (H_4SiO_4 游离酸)。可以从四氯化碳和石油醚或者乙醚的混合溶剂中结晶,或者用乙醚结晶,然后在 KOH 真空条件下干燥。粘在晶体上的 Ac_2O ,可以先在室温下烘干,再在 100°C 烘干几小时除掉。可溶于 Me_2CO ,吸水性很强,可以与水沸腾。在 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$ 分解[Z Obshch Khim(Engl Transl) 27 985 1957; *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol I 701 1963]。

四乙酸铅 [546-67-8] M 443.4, m $175\sim 180^{\circ}\text{C}$, $pK_1 1.8$, $pK_2 3.2$, $pK_3 5.2$, $pK_4 6.7$ 。将其溶于热冰醋酸中,过滤后除去铅的氧化物,冷却后分离出白色四乙酸铅晶体。使用前须将其在有 P_2O_5 和 KOH 的干燥器中真空干燥24h。

四乙氧基硅烷(四乙基原硅酸盐) [78-10-4] M 208.3, m -77°C , b $165\sim 166^{\circ}\text{C}/\text{atm}$, $d_4^{20} 0.933$, $n_D^{25} 1.382$ 。用 $\varnothing 80\text{cm}$ 具有加热套,部分取液头的Podbielniak型柱分馏。与水慢慢分解,溶于乙醇易燃,刺激眼睛和黏膜[J *Am Chem Soc* 78 5573 1956, *Chem Soc* 5020 1952]。

四乙氧基锆 [14165-55-0] M 252.8, m -72°C ; b $54.5^{\circ}\text{C}/5\text{mmHg}$, $71\sim 72^{\circ}\text{C}/11\text{mmHg}$, $188\sim 190^{\circ}\text{C}/722\text{mmHg}$, $d_4^{25} 1.1288$ 。用一个 10cm 长的Vigreux冷凝柱进行减压蒸馏。另外可用一个装有带出全部冷凝馏分蒸馏头的Fenske螺旋形冷凝器进行蒸馏,然后在减压下用 $10:1$ 的回流比进行分馏[J *Am Chem Soc* 75 718 1953; *J Chem Soc* 4916 1956]。

1,1,3,3-四异丙基硅氧烷 [18043-71-5] M 246.5, b $129\sim 130^{\circ}\text{C}/6\text{mmHg}$, $d_4^{30} 0.89$, $n_D^{30} 1.47$ 。在氮气下减压分馏[J *Am Chem Soc* 69 1500 1947]。

四正丙基过钨酸铵(TPAP, 四丙基四氧代钨酸盐) [114615-82-6] M 351.4, m 160°C (分解)。是强的氧化剂,加热可能爆炸。可以用正丙醇水溶液洗涤,然后用水洗,在盛有氢氧化钾的容器中真空干燥,在室温下稳定,但是最好储存在冰箱中。在二氯甲烷和乙腈中是溶胶[Dengel et al. *Transition Met Chem* 10 98 1985; Griffith et al. *J Chem Soc, Chem Comm Hg* 1625 1987]。高聚物负载的试剂已商业化了。

苏木精卟啉 1X [8, 13-二(1-羟己基)-3, 7, 12, 17-四甲基-21H, 23H-卟啉-2, 18-二丙酸] [14459-29-1] M 598.7, $pK_{\text{Ext}} -4.8$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)。

羧甲基纤维素钠 [9004-32-4]。以蒸馏水渗析18h。

酞菁(染料) [574 93-6] M 514.6。在 $300\sim 400\text{Pa}$ 的氩气流中升华(2~3次),使之提纯。同样 Cu(II) 、 Ni(II) 、 Pb(II) 、 VO(II) 和 Zn(II) 的酞花青络合物也照此处理。

酞菁镍(II) [14055-02-8] M 571.3, $m > 300^{\circ}\text{C}$ 。用水和沸腾的乙醇洗涤好,在高真空下在轻微的 CO_2 气流中升华。用一个特殊的装置使酞花青加热到红热状态。升华物呈针状晶体并带有极亮红光泽。其粉末呈暗浅绿蓝色[J *Chem Soc* 1719 1936]。

酞菁铜 [147-14-8] M 576.1。将其从浓硫酸中经慢慢用水稀释沉淀两次。也可在 580°C 和 $300\sim 400\text{Pa}$ 压力下的氩气流中升华2次或3次而提纯。

酞菁锌 [14320-04-8] *M* 580.9。在无氧的氮气流中重复升华。

碳酸二甲酯 [616-38-6] *M* 90.1, *b* 89.5°C/755mmHg, 90.2°C/atm, *d* 1.0446, *n* 1.3687。如果该试剂在 3300cm⁻¹ 或高于 3300cm⁻¹ (即 OH 伸缩振动) 有宽而强的谱带, 那么该试剂需进一步提纯。相继用 10% 的 Na₂CO₃ 溶液、饱和 CaCl₂ 溶液及 H₂O 洗涤, 用无水 CaCl₂ 经机械振动干燥 1h, 然后分馏 [J Chem Soc 78 1939, 1847 1948]。

碳酸钾 [584-08-7] *M* 138.2, *m* 898°C, *d* 2.3。在 100~0°C 间自水中结晶。2 次结晶后, 工业级别碳酸钾含有 1.0μg/mL B、0.04μg/mL Li 和 0.01μg/mL Fe。

碳酸锂 [554-13-2] *M* 73.9, 552°C, 618°C。从水中结晶。随着温度的升高, 溶解度下降。

碳酸钠 [497-19-8] *M* 106.0, *m* 858°C, *d* 2.5。用水结晶形成十水合物, 再将十水合物重新溶解在水中形成近饱和溶液。通入二氧化碳, 使碳酸氢钠沉淀, 过滤, 洗涤, 在 280°C 烘干 2h [MacLaren and Swinehart J Am Chem Soc 73 1822 1951]。在用作容量标准物之前, 分析纯碳酸钠应该在 260~270°C 加热 0.5h 后, 再在干燥器中冷却。对于一级标准碳酸钠的制备, 见 Pure Appl Chem 25 459 1969。经过 3 次重结晶, 工业级该产品有 Cr、Mg、K、P、Al、W、Sc 和 Ti, 其对应的杂质含量 (μg/mL) 分别是 32、9.4、6.6、3.6、2.4、0.6、0.2 和 0.2。另一种工业原料中含有 Cr、Mg、Si、Sn 和 Ti, 对应的杂质含量 (μg/mL) 分别是 2.6、0.4、4.2、13.4、32、0.6 和 0.8。

碳酸氢钾 [298-14-6] *M* 100.1。在 65~70°C 之间过滤其水溶液, 然后冷却到 15°C 结晶。在操作的过程中, CO₂ 始终通入搅拌的混合物中。将晶体抽干后, 用蒸馏水洗涤, 在空气中干燥, 在 CO₂ 气氛中用 H₂SO₄ 干燥。

碳酸氢钠 [144-55-8] *M* 84.0, *m* 约 50°C (分解, 放出 CO₂)。用热水结晶 (6mL/g)。其固体不能加热到 40°C 以上, 避免生成碳酸钠。

碳酸铯 [534-17-8] *M* 325.8, *m* 792°C (红热), 从乙醇中 (10mL/g) 经部分蒸发结晶。

碳酸亚铈 [6533-73-9] *M* 468.7, *m* 268~270°C。用热水 (4mL/g) 经冷却结晶。有毒。

碳酸盐离子液体 I (庚基 4-三氟代乙酰基苯甲酸钙) [EIH 6010] [129476-47-7] *M* 316.3, *b* 170°C/0.02Torr, *d* 0.909。用快速制备色谱柱法提纯, (2g 试剂 30g 硅胶 60) 用乙酸/己烷 (1:19) 洗脱。收集 260nm 吸收带的馏分, 蒸发, 室温下干燥 (10.3Torr)。油状的残留物在一扩散管装置中蒸馏 (170°C/Torr), 其中 IR (CHCl₃) 在 1720cm⁻¹、1280cm⁻¹、940cm⁻¹ 处有吸收峰。它在四氢呋喃中的溶解度为 50mg/0.5mL, 该化合物是一个中性亲脂的碳酸盐离子载体, 同时也可以作为光学湿度传感器 [Anal Chim Acta 233 41 1990]。

碳酰溴 [593-95-3] *M* 187.8, *m* 64.5°C/760mmHg。使其通过汞和粉末状的铈以除去游离态的溴, 然后真空蒸馏以除去挥发的二氧化硫 (主要杂质) [Carpenter et al. J Chem Soc, Faraday Trans 2 384 1977]。有毒。

碳基硫 [463-58-1] *M* 60.1, *m* -138°C, *b* -47.5°C, -50°C。将其在 0°C 以下通过 3 个玻璃质的含有浓氢氧化钠的烧瓶 (除去 HCN), 依次通过浓硫酸 (除去二硫化碳), NaN₃ 和 NaOH 混合物的溶液, 或将其通过含有标准乙酸铅的系列阱后再通过无水硫酸钙的柱子。然后反复冻泵。再经过一个填充玻璃丝的冷至 -130°C 的捕阱 (用正戊烷浆)。该化合物在 0°C/12.5mmHg 液化。其气体在浓硫酸干燥下储存。

铁(丝) [7439-89-6] *M* 55.9, *m* 1535°C。用浓 HCl 清洗表面杂质, 用去离子水漂洗, 再用试剂级丙酮漂洗, 在真空中干燥。

铁氰酸钾 [13746-66-2] M 329.3, $pK^{25} < 1$ (铁氰酸)。反复自热水中 (1.3 mL/g) 结晶。在干燥器中真空干燥。

铜铁灵铵盐 (*N*-亚硝基-*N*-苯基羟胺铵盐) [135-20-6] M 155.2, m 150~155°C (分解), 162.5~163.5°C, 163~164°C, pK^{25} 4.16 (游离碱)。用诺颖特牌活性炭 (Norite) 处理后从乙醇中重结晶 2 次。其晶体用乙醚洗涤, 最后用乙醇处理一次, 空气干燥, 在暗处于碳酸铵上方储存。标准溶液 (约 0.05 mol/L, 无空气的水制备) 应当天制备用于分析工作, 并且是 100% 纯度 [Anal Chem 26 1747 1954]。该盐还可用乙醚洗涤, 干燥, 并如上述储存, 在一密封深色容器中该盐只能储存 12 个月就变质。 $\lambda_{\max}$ 260 nm (CHCl₃) [Org Synth Coll Vol I 177 1948; J Am Chem Soc 78 4206 1956]。可能致癌。

脱氧胆酸钠 [16564-43-5] M 472.6。溶于乙醇中, 过滤, 浓缩至结晶, 用少量的乙醇重结晶。

脱氧胆酸钠 (H₂O) [302-95-4] M 432.6, $[\alpha]_D^{20} + 48^\circ$ (c1, EtOH)。用乙醇结晶, 在 100°C 烘箱中烘干, 通过用酸洗的活性炭重复萃取, 使得溶液中没有可溶性组分。

王水 在一玻璃器皿中慢慢将 1 体积的浓 HNO₃ 和 3 体积的浓 HCl 混合而制成王水。这一混合物用来溶解金属, 其中包括贵金属、合金以及矿物质和耐熔物质。将要处理的物质悬浮于王水中加热至沸腾 (在通风较好的通风橱内进行, 避免弄到眼睛里) 至于, 重复此过程至残留物溶于水为止。如果王水已储存一段时间, 最好用 1 体积的水将王水稀释一下, 这样可防止释放氯气及含氯和亚硝酸化合物这类有毒物质。在通风橱内冷却条件下储存。然而条件好的实验室实行临时配制, 在通风橱下方的洗涤槽外溅出的王水用大量的水除掉。

钨 (棒) [7440-33-7] M 183.6, m 3410°C, b 5900°C, d 19.0。用浓的氢氧化钠溶液清洗, 用非常细的金沙摩擦直到表面光亮, 用曾沸腾过后冷却的电导水洗涤, 用过滤纸干燥。

钨酸铵 (V) [11120-25-5] M 283.9, pK_1^{25} 2.20, pK_2^{25} 3.70 (HWO₄)。将其热水溶液加入乙醇经冷却结晶。

钨酸钾 (正交, 2H₂O) [37349-36-3; 7790-60-5] M 362.1, m 921°C, d 3012, pK_1^{25} 2.20, pK_2^{25} 3.70 (H₂WO₄)。用热水结晶 (0.7 mL/g)。

钨酸钠 (2H₂O) [10213-10-2] M 329.9, m 698°C, d 4.18, pK_1^{25} 2.20, pK_2^{25} 3.70 (钨酸 H₂WO₄)。用热水经冷却到 0°C 结晶 (0.8 mL/g)。

五氟苯基二甲基氨基硅烷 (氟苯甲硅基氟) [20082-71-7] M 260.7, b 89~90°C/10 mmHg, d_4^{20} 1.403, n_D^{20} 1.447。如果由于 LiCl 的生成而变脏, 则溶于乙醚, 过滤, 分馏 [J Chromatogr 89 225 1974, 132 548 1977]。

五氟化碘 [7783-66-6] M 221.9, m -8.0°C, b 97°C。Rogers 等 [J Am Chem Soc 76 4843 1954] 用磁搅拌器将 IF₅ 与干燥空气和 ClF₃ 的混合物一起在 Fluorothene 烧杯中搅拌, 以除去溶解的碘。将混合物转入一蒸馏釜中用泵抽空, 当压力减至 40 mmHg 以下时更易挥发的杂质被泵出。在保持 40 mmHg 的压力下将蒸馏釜慢慢加热以除去 ClF₃, 然后蒸馏 IF₅。Stevens [J Org Chem 26 3451 1961] 从 IF₅ 的储筒中真空泵出 IF₅, 并储于 -78°C 的阱中, 然后在干燥的氮气流中将 IF₅ 熔融。IF₅ 气体有害。

五氟化锑 (V) [7783-70-2] M 216.7, m 7.0°C, 8.3°C, b 141°C, 150°C, 148~150°C, d 2.99, pK^{25} 2.55 [HSb(OH)₆ = Sb(OH)₆⁻ + H⁺]。提纯需在石英设备中真空蒸馏并在石英或铝瓶中储存。该化合物是一种吸湿性的黏稠液体, 与水激烈反应, 与碱水解。有害且伤害皮肤 [J Chem Soc 2200 1950; Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed Brauer) Vol I 2000 1965]。

五氟化溴 [7789-30-2] M 174.9, m -60.5°C, b 41.3°C, d^{25} 2.466。像三氟化溴那样用 KF 络合物提纯。

极毒。

五硫化磷 [1314-80-3] *M* 444.5, *m* 277~283℃。使用索氏提取器和用 CS₂ 结晶而净化。在潮湿的空气中释放出 H₂S, 蒸气有害。

五氯化磷 [10026-13-8] *M* 208.2, *m* 179~180℃ (升华)。在氯气气氛中于 160~170℃ 升华。过量的氯用于干燥氮气取代。所有的上述操作一律在干燥箱内进行 [Downs and Johnson *J Am Chem Soc* 77 2098 1955.]。在潮湿空气中发烟, 蒸气有害。

五羰基铁 [13463-40-6] *M* 195.9, *m* -20℃, *b* 102.8℃/749mmHg, 103℃/760mmHg, *n* 1.520, *d* 1.490。五羰基铁是一种浅黄色的黏稠液体, 易引火燃烧, 也极易被皮肤吸收。极毒 (避光避火)。通过真空蒸馏并收集在 -96℃ 的阱中 (甲苯-干冰脂膏)。已有人在大气压下蒸馏 (在高效通风橱内进行)。在 180℃/1atm 该化合物分解生成铁和 CO。在紫外光照射下于石油醚中生成 Fe₂(CO)₉ [Hagen et al. *Inorg Chem* 17 1369 1978; Ewens et al. *Trans Faraday Soc* 35 6811 1939]。

五溴化磷 [7789-69-7] *M* 430.6, *m* <100℃, *b* 106℃ (分解)。溶于 60℃ 的硝基苯中将不溶的杂质滤到烧结玻璃上, 然后降温结晶。用无水乙醚洗涤, 在氮气流中除去乙醚 (上述全部操作应在干燥箱内进行) [Harris and Payne *J Chem Soc* 3732 1958]。由于水解, 在潮湿的空气中发烟。蒸气有害。

五氧化磷 [1314-56-3] *M* 141.9, *m* 562℃, *b* 605℃。在 250℃ 下于真空中升华进入玻璃安瓿中。在潮湿的空气中发烟与水反应激烈。蒸气有害且损伤皮肤。

五乙氧基钽 [6074-84-6] *M* 406.3, *b* 147℃/0.2mmHg, 202℃/10mmHg, *pK*₁²⁵ 9.6, *pK*₂²⁵ 13.0 (钽酸)。蒸馏纯化。在苯、乙醇、乙腈、吡啶和二异丙醚中团聚 [J Chem Soc 726 1955, 5 1956]。

戊基青霉素钠 [575-47-3] *M* 350.4。用含水的丙酮或者含水的乙酸乙酯结晶。

硒 [7782-49-2] *M* 79.0, *m* 217.4℃, *d* 4.81。将小部分该物质溶解在热的浓硝酸 (2mL/g) 中, 过滤, 蒸发至干得到硒酸。该硒酸再溶解在浓盐酸中。将 SO₂ 通入到上述溶液中, 产生沉淀硒 (不是碲), 过滤沉淀, 用浓盐酸洗涤。重复这一纯化过程。重复用过量 10% 的 3mol/L KCN 处理后得到氰化硒。在沙浴上加热 0.5h 后过滤, 向其冷溶液中加入等质量的冰块, 加入过量的冷浓盐酸, 搅拌 (在通风良好的通风橱中进行, 因为有 HCN 释出), 硒粉沉淀, 用水洗涤至无色后, 用乙醇洗涤, 在 105℃ 炉子中加热, 真空熔化 2h。冷却, 粉碎该固体, 储存在干燥器中 [Tideswell and McCullough *J Am Chem Soc* 78 3036 1956]。

硒脲 [630-10-4] *M* 123.0, *m* 214~215℃ (分解)。在氮气气氛下用水重结晶。

硒氰酸钾 [3425-46-5] *M* 144.1。溶在丙酮中, 过滤加入乙醚, 沉淀。

硒酸 [7783-00-8] *M* 129.0, *m* 70℃ (分解), *d* 3.0, *pK*₁²⁵ 2.62, *pK*₂²⁵ 8.32 (H₂SeO₃)。用水结晶, 加热失水, SeO₂ 升华。

硒酸铵 [7783-21-3] *M* 179.0, *d* 2.19, 加热分解。在室温下加入 EtOH 并冷却, 从水中结晶。

硒酸钠 [13410-01-0] *M* 188.9, *pK*₁²⁵ 约 0, *pK*₂²⁵ 1.66 (硒酸 H₂SeO₄)。用水结晶。

硒酸铯 [868-19-9] *M* 237.7。用热水结晶。

硒咕吨 [85051-91-8] *M* 365.8, *λ*_{max} 571nm (*ε* 81000)。用盐酸净化为相应的氯化物 [Fanghanel et al. *J*

Phys Chem **91** 3700 1987]。

烯丙基三甲基硅烷 (α -丙烯基三甲基硅烷) [762-72-1] *M* 114.3, *b* 88~92°C, 84~84.5°C, 84~88°C, 85.5~86.0°C, *d* 0.713, *n* 1.405。通过高效柱在大气压下分馏。如果不纯将其溶于 THF, 加水 (2×) 振荡, 用 Na_2SO_4 干燥并分馏 [Codlin and Chvalovsky *Collect Czech Chem Commun* **27** 1658 1962]。

烯丙基三正丁基锡烷 (烯丙基三丁基锡) [24850-33-7] *M* 331.1, *b* 88~92°C/0.2mmHg, 115°C/17mmHg, *d* 1.068, *n* 1.487。一种可能的杂质是三丁基氯锡烷——水解后鉴定氯或者氯离子。溶于苯 (或者甲苯) 后加稀 NaOH 水溶液振荡, 干燥 (CaCl_2) 并在真空中蒸馏 [Jones et al. *J Chem Soc* 1446 1947; *Aldrichimica Acta* **17** 75 1984, **20** 45 1987]。

锡 (粉末) [7440-31-5] *M* 118.7。将该粉末加到其两倍质量的 10% 的氢氧化钠中, 剧烈搅拌 10min (有时研磨为了除去氧化物薄膜和硬脂酸或者类似杂质)。然后过滤。用水洗涤, 直到洗涤物不再使石蕊显示碱性为止, 用甲醇洗涤, 空气条件下烘干 [Sisido, Takeda and Kinugama *J Am Chem Soc* **83** 538 1961]。

2-硝基苯酚-4-肿酸 (4-羟基-3-硝基苯基肿酸) [121-19-7] *M* 263.0, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 4.4 [$\text{As}(\text{O})-(\text{OH})-(\text{O}^-)$], $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 7.4 (苯酚), $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 7.7 [$\text{As}(\text{O})-2(\text{O}^-)$]。自水中结晶。

4-硝基苯基磷酸二钠 ($6\text{H}_2\text{O}$) [4264-83-9] *M* 371.1。将其溶于热甲醇水溶液中, 过滤, 加入丙酮使之沉淀。用丙酮洗涤沉淀物并重复上述操作过程。甲醇的水溶液和乙醚也可用作溶剂。上述所得白色的纤维状晶体含有不足 1% 的游离 4-硝基苯酚 [assay; *J Biol Chem* **167** 57 1947]。

硝酸 [7697-37-2] *M* 63.0, *m* -42°C, *b* 83°C, d^{25} 1.507 (恒沸酸组成 68% HNO_3 + 32% H_2O , *b* 120.5, *d* 1.417), pK^{25} -1.27(1.19)。在 40~50°C 的温度下利用分馏柱头上的空气释放孔减压直接蒸馏发烟硝酸, 则得无色硝酸 (约 92%)。将储存硝酸的干燥器保存在冰箱中。经真空蒸馏硝酸得到不含亚硝酸的硝酸。

硝酸铵 [6484-52-2] *M* 80.0, *m* 210°C (爆炸分解) *d* 1.72。通过加入 EtOH 从蒸馏水 (1mL/g) 中结晶两次, 或在冰盐浴中从热水 (0.5mL/g) 中结晶, 在空气中干燥, 然后真空干燥。ACS 级三次重结晶后仍含有 Li 和 B 杂质, 其含量分别为 0.03 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.74 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

硝酸钡 [10022-31-8] *M* 261.4, *m* 593°C (分解)。从水中 (4mL/g) 结晶两次, 在 110°C 下干燥过夜, 有毒。

硝酸钙 ($4\text{H}_2\text{O}$) [13477-34-4] *M* 236.1, *m* 45°C (脱水)。在水与 CaCl_2 -冰冻的混合物中 (0.4mL/g) 经冷却结晶 4 次。四水合物用浓硫酸干燥后储存在含干燥剂 P_2O_5 的干燥器中得到无水盐。该化合物潮解, 经 3 次 ACS 级结晶后还含有 Co、Fe、Mg、Sr、Zn 等杂质, 其含量分别为 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

硝酸镉 ($4\text{H}_2\text{O}$) [10022-68-1] *M* 308.5, *m* 59.5°C。通过冰-盐冷却, 从水中 (0.5mL/g) 结晶。

硝酸钴 ($6\text{H}_2\text{O}$) [10026-22-9] *M* 291.0, *m* 约 55°C ($6\text{H}_2\text{O}$), 100~105°C (分解), *d* 1.88。从水中 (1mL/g) 经部分蒸发或者乙醇中 (1mL/g) 结晶。经 3 次结晶 (水) 之后, 产品中含有金属杂质 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) As(8)、Fe(1.2)、K(1)、Mg(4)、Mn(4)、Mo(4)、Na(0.6)、Ni(18)、Zn(1.6)。

硝酸镓 (Ⅲ) ($9\text{H}_2\text{O}$) [63462-65-7] *M* 417.9, *m* 约 65°C。用水重结晶而纯化 (溶解度为 295g/100mL, 20°C)。白色的硝酸镓可潮解, 无色的粉末溶于水、无水乙醇和乙醚。硝酸镓在 40°C 加热时失去 HNO_3 。将乙醚加入热的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液 (40~50°C) 沉淀出 $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。如果该盐已部分水解, 将其溶于浓硝酸, 回流后用水稀释, 再在砂浴上浓缩。将其加水洗涤几次后蒸至无酸味为

止。将残留物稀释至镓的浓度为 26g/100mL, 在此浓度下, 似海绵状的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 从黏稠的溶液中分离出来。静置几天后得到晶体, 收集之后在干燥的空气流中于室温下干燥后, 再在 40℃ 下干燥。两天后彻底脱水。从水中重结晶后于室温下泵干水分, 使之干燥 [Z Naturforsch 20B 71 1965; *Handbook of preparative Inorganic Chemistry Brauer* (Ed. Brauer) Vol I 856 1963]。

硝酸钾 [7757-79-1] *M* 101.1, *b* 334℃。通过冷却从热水中结晶 (参见下面的亚硝酸钾), 在 70℃ 真空条件下烘干 12h, 经两次重结晶, 工业级有小于 0.001μg/mL 的金属。

硝酸锂 [7790-69-4] *M* 68.9, *m* 253℃, *d* 2.38。用水或乙醇结晶。在 180℃ 和真空下通过反复熔融进行干燥。如果用 70℃ 以上的水结晶, 避免三水合物的生成。无水硝酸锂在 120℃ 干燥并储于装有 CaSO_4 的真空干燥器内。99% 的硝酸锂结晶 3 次后所含金属 (μg/mL) Ca(1.6)、K(1.1)、Mo(0.4)、Na(2.2)。

硝酸铝 (9H₂O) [7784-27-2(9H₂O); 13473 90 0] *M* 375.7。从稀硝酸中得到晶体, 在 40℃ 时将干燥的氮气通过上述晶体几小时使之干燥。经过 ACS 级的两次重结晶后得 S、Na、Fe 的含量分别为 2.2μg/mL、0.01μg/mL 和 0.02μg/mL。

硝酸镁 (6H₂O) [13446-18-9] 在干燥器中经部分蒸发自水中 (2.5mL/g) 结晶, 结晶两次后 ACS 级含金属 (μg/mL) Ca(6.2)、Fe(8.4)、K(2)、Mo(0.6)、Na(0.8)、Se(0.02)。

硝酸钠 [7631-99-4] *M* 85.0, *m* 307℃, *b* 380℃, *d* 2.26。用热水经冷却到 0℃ 结晶 (0.6mL/g), 或者用浓的水溶液通过加入甲醇结晶。在 140℃ 真空烘干。经过两次重结晶的工业纯产品中含有 K、Mg、B、Fe、Al 和 Li, 其含量 (μg/mL) 分别是 100、29、0.6、0.4、0.2 和 0.2。

硝酸镍 (6H₂O) [13478-00-7] *M* 290.8, *m* 57℃。在干燥器内从水中 (0.3mL/g) 经部分蒸发结晶。

硝酸铈 (6H₂O) [16454-60-7] *M* 438.4, *m* 70~72℃。从该盐的稀硝酸浓溶液经慢慢蒸发结晶出含 5 个或 6 个水分子盐, 1 份该盐溶于 10 份水中。

硝酸铅 [10099-74-8] *M* 331.2, *m* 470℃。在 60℃ 下通过加入硝酸使其从浓水溶液中重沉淀两次。将沉淀物在烧结玻璃漏斗内吸干, 然后将其转移至结晶盘内用表面玻璃罩上, 并将其放入电烘箱内, 在 110℃ 下干燥几小时 [Bedk, Singh and Wynne-Jones *Trans Faraday Soc* 55 331 1959]。ACS 级两次重结晶后, 金属含量的检出限不高于 0.001μg/mL。

硝酸铷 [13126-12-0] *M* 147.5, *m* 305℃, *d* 3.11。用热水冷却到室温结晶 (0.25mL/g)。

硝酸铯 [7789-18-6] *M* 194.9, *m* 414℃ (分解), *d* 3.65。在 100~0℃ 的水中 (0.6mL/g) 结晶。经一次 99.9% 级结晶后仍含钾、钠、硒杂质, 其含量分别是 0.8μg/mL、0.4μg/mL、0.2μg/mL。

硝酸铈铵 [16774 21 3] *M* 548.2, $\text{pK}_1^{25} = 1.15$, $\text{pK}_2^{25} = 0.72$, $\text{pK}_3^{25} = 1.68$, $\text{pK}_4^{25} = 2.29$ (水合 Ce^{4+})。硝酸铈铵 (125g) 在 100mL 稀硝酸 (1:3 体积比) 和 40g 硝酸铵的混合溶液中微热直至溶解为止, 在一个烧结的玻璃漏斗上过滤, 将在冰上冷却时分离出的固体通过烧结玻璃漏斗 (泵减压) 滤出, 并使空气流经其固体抽 1~2h 以除去绝大部分硝酸, 最后将固体产物在 80~85℃ 下干燥。

硝酸双氧铀 (6H₂O) [13520-83-7] *M* 502.1, *m* 60.2, *b* 118℃, $\text{pK}^{25} = 5.82$ (UO_2^{2+} 水溶液)。用水经冷却到 -5℃ 结晶。只收集中间馏分的固体。以六水化合物在盛有 35%~40% 的硫酸中, 在真空干燥器中干燥。

硝酸铟 [10042-76-9] *M* 211.6, *m* 570℃, *b* 645℃, *d* 2.99。热水溶液 (0.5mL/g) 冷却到 0℃ 结晶。

硝酸铁($9\text{H}_2\text{O}$) [7782-61-8] *M* 404.0, *m* 47°C (分解)。该化合物从水、强硝酸中以紫色水合物结晶。在更浓一点的硝酸水溶液(含一些硝酸)结晶出六水合物。无水硝酸铁稍有潮解并在47°C分解。

硝酸铜($3\text{H}_2\text{O}$) [10031-43-3 ($3\text{H}_2\text{O}$); 3251-23-8 (无水)] *M* 241.6, *m* 114°C, *b* 170°C (分解), *d* 2.0。在室温下经冷却从弱 HNO_3 (0.5 mL/g) 水溶液中结晶。将金属铜溶于液体 NO_2 和乙酸乙酯的1:1的混合物中并经升华提纯, 可得到无水盐 [Evans et al. *J Chem Soc Faraday Trans 1* 75 1023 1979]。六水合物26°C下脱水得三水合物, 无水盐在150~225°C之间升华, 在255~256°C熔融。潮解。

硝酸亚汞($2\text{H}_2\text{O}$) [7782-86-7 ($2\text{H}_2\text{O}$); 7783-34-8 (H_2O); 10415-75-5 (无水)] *M* 561.2, *m* 70°C (分解), *d* 4.78, $\text{pK}^{25}_{\text{a}}$ 2.68 (Hg_2^{2+} 水解)。在含1% HNO_3 的水中溶解度为7.7%。在稀硝酸中硝酸亚汞的热饱和溶液慢慢冷却至室温得到长柱状的晶体, 快速冷却得到片状的晶体。将无色的晶体储于暗处。有毒。[*J Chem Soc* 1312 1956]。

硝酸亚铊 [10102-45-1] *M* 266.4, *m* 206°C, *b* 450°C (分解), *d* 5.55。用热水(1 mL/g)经冷却到0°C结晶。有毒。

硝酸银 [7761-88-8] *M* 169.9, *m* 212°C, *b* 444°C (分解), *d* 4.35。用热水重结晶纯化(硝酸银在水中的溶解度: 100°C为992 g/mL, 0°C为122 g/mL)。也可以用导电水(向其中加入新蒸馏的乙醇)结晶。注意: 避免使用乙醇洗涤沉淀; 避免浓缩滤液得到更多的硝酸银, 因为由于硝酸银炸药存在爆炸的危险(如所报道的)。当使用乙醇纯化时, 容器应该有保护罩 [Tully, *News Ed (Am Chem Soc)* 19 3092 1941; Garin and Henderson *J Chem Educ* 47 741 1970; Bretherick, *Handbook of Reactive Chemical Hazards* 4th edn, Butterworths, London, 1985, pp 13-14.]。在容量定量分析作为标准物使用之前, 分析纯的硝酸银应该研磨成细粉, 在120°C烘干2 h, 然后在干燥器中冷却。硝酸银剩余物的回收(在整个过程中用防护罩)通过用热水洗, 加入16 mol/L硝酸溶解固体。用玻璃棉过滤, 在蒸汽浴中浓缩滤液, 至沉淀出现, 在冰水浴中冷却晶液滤出的硝酸银。120°C干燥2 h, 然后在干燥器中真空冷却。在真空避光条件下用 P_2O_5 干燥储存。由于容易形成黑斑, 避免用手接触。

辛基三氟硅烷 [5283-66-9] *M* 247.7, *b* 96.5°C/10 mmHg, 112°C/15 mmHg, 119°C/28 mmHg, 229°C/760 mmHg, *d* 1.0744, *n* 1.4453。用一个填充玻璃珠的具有15~20个理论塔板的玻璃柱进行反复蒸馏而提纯。这一提纯用一个旋转的带状柱进行更有效。其纯度可用分析Cl [约0.5~1 g的样品溶于25 mL甲醇中, 用水稀释后用标准的碱液滴定] 来加以检查 [*J Am Chem Soc* 68 475 1946, 80 1737 1958]。

辛酸锌 [557-09-5] *M* 351.8。用乙醇结晶。

锌(金属) [7440-66-6] *M* 65.4, *m* 420°C, *d* 7.141。在真空条件下熔化, 然后用酸洗涤除去氧化物。

锌粉 [7440-66-6] *M* 65.4。将商品锌粉(1.2 kg)在2%的盐酸中搅拌1 min(然后将酸过滤除去), 在一个盛有3 L 2%盐酸的4 L大口杯中洗涤, 然后用三份1 L的蒸馏水洗, 二份2 L的95%乙醇洗, 最后用2 L无水乙醚洗(每次洗涤过滤除去)。彻底烘干, 如果需要块状固体要在研钵内粉碎。

锌试剂(邻[1-(2-羟基-5-磺基)-3-苯基-5-甲氧基]苯甲酸) [135-52-4] *M* 459.4。主要的杂质是无机盐, 可以通过用稀乙酸除去。有机的杂质通过用醚回流除去。可以用稀释的硫酸重结晶 [Fichter and Schiess *Chem Ber* 33 751 1900]。

锌试剂二钠盐(邻[1-(2-羟基-5-磺基)-3-苯基-5-甲氧基]苯甲酸二钠盐) [135-52-4; 56484-13-0] *M* 484.4, *m* 约250~260°C (分解)。锌试剂通过溶解0.13 g粉末到1 mol/L氢氧化钠溶液中(2 mL用100 mL水稀释)。颜色为深红色, 一周内稳定。是一种好的锌离子试剂, 但是也和过渡金属离子形成配合物 [UV VIS; Bush and Yoe *Anal Chem* 26 1345 1954; Hunter and Roberts *J Chem Soc* 820 1941; Platte and Marcy *Anal Chem* 31

1226 1959]。其游离酸用稀硫酸重结晶 [Fichter and Scheiss *Chem Ber* 33 751 1900]。

新戊氧基锂 [3710-27-8] *M* 94.1。从己烷中结晶 [Kress and Osborn *J Am Chem Soc* 109 3953 1987]。

新亚甲基蓝 N [2,8-二甲基-3,6-双(乙氨基)吩噻嗪氯·0.5ZnCl₂] *M* 416.1, *m* > 200℃ (分解), *pK*₁ 3.54, *pK*₂ 4.82。从苯/甲醇 (3:1) 的体系中结晶。

溴 [7726-95-6] *M* 159.8, *b* 59℃, *d* 3.102, *n* 1.661。用固体 KBr 回流, 蒸馏, 与等体积的浓硫酸混合, 振荡, 然后蒸馏。用硫酸处理这一步可用 BaO 或 P₂O₅ 直接蒸馏代替。另一个更普遍的净化法 [Hildenbrand et al. *J Am Chem Soc* 80 4129 1958] 是将约 1L 的溴与溶在 200mL 的浓硫酸中的 16g CrO₃ 混合后回流 1h (以除去有机物)。将溴蒸馏到一干净、干燥的玻璃塞瓶中, 其中杂质氯可通过将约 25g 的新熔融的 CsBr 溶入 500mL 的溴中, 静置过夜而除掉。为了除去 HBr 和 H₂O, 将溴蒸馏反复通过一组交替装有 MgO 和 P₂O₅ 的容器而使之净化。极毒。

2-溴-1,3,2-苯并萘酸硼 [51901-85-0] *M* 198.8, *m* 47℃, 51~53℃, *b* 76℃/9mmHg, 在 20℃/15mmHg 条件下保持一段时间后进行分馏 [*J Chem Soc* 1529 1959]。

4-溴代苯磺酸钠 [5015-75-8] *M* 258.7。用甲醇、乙醇或者蒸馏水结晶。

溴代碘 (苯酚四溴代酞-3',3'-二磺酸二钠盐) [71-67-0] *M* 838.0。通过在两种体系中 [BuOH-HAc-H₂O 30:7.5:12.5 (体积比) 及 BuOH-丙酸-H₂O 30:20:7.5 (体积比)] 的硅胶 G (Merck 250μ 粒子尺寸) 上 TLC 洗脱加以提纯。当溶剂达到 10cm 高度时, 塔板要移开, 空气中干燥, 用 NH₃ 蒸气展开得到蓝色的点。另外还可用 *t*-BuOH-H₂O-*n*-BuOH (32:10:5, 体积比) 在 MN 硅胶柱上对此染料层析并喷射 KOH (如要钠盐用 NaOH) 进行目测。将相当于溴代碘的产品刮掉, 用水洗脱, 过滤后在真空中蒸发至干。再将其溶于水中并用葡萄糖凝胶 G-25 过滤后蒸发至干 [UV and IR 鉴定; *J Pharm Sci* 57 819 1968; NMR; *Chem Pharm Bull Jpn* 20 581 1972; *And Biochem* 83 75 1977]。

溴代连苯三酚红 [16574-43-9] *M* 576.2, ϵ 5.45×10⁴ 538nm (水的 pH=5.6~7.5), 见第4章溴代联苯三酚红 (5,5'-二溴代连苯三酚苯基酞) 的净化法。

溴化铵 [12124-97-9] *M* 98.0, *m* 450℃ (升华), *d* 2.43。从 95% 的乙醇中结晶。

溴化钡(2H₂O) [7791-28-8] *M* 333.2, *m* 在 75℃ 先失去第一个 H₂O, 在 120℃ 失去第二个 H₂O。在一个干燥器内经部分蒸发从水中 (1mL/g) 结晶。

溴化钙(H₂O) [62648-72-0; 71626-998(×H₂O); 7789-41-5(无水)] *M* 217.9, *d* 3.35。从乙醇或者丙酮中结晶。加热失水, 在 750℃ 时变成无水溴化钙, 然后失去溴, 溴化钙潮解。

溴化镉(4H₂O) [13464-92-1] (4H₂O); [7789-42-6 (酞)] *M* 344.2, *m* 566℃, *b* 963℃, *d* 5.19。在 100~0℃ 间从水中 (0.6mL/g) 结晶并在 110℃ 下干燥。36℃ 以下生成单水合物, 36℃ 以上生成四水合物。

溴化汞 [7789-47-1] *M* 360.4, *m* 238.1℃。自热的饱和乙醇溶液中结晶, 干燥, 并在真空中 100℃ 下保持几个小时, 然后升华。有毒。

溴化钴(6H₂O) [85017-77-2(×H₂O); 7789-43-7(无水)] *M* 326.9(6H₂O), *m* 47℃ (分解), *b* 100℃ (分解), *d* 4.9。在干燥器中从水中 (1mL/g) 经部分蒸发结晶。

溴化甲硫醚络铜 [54678-23-8] *M* 205.6, *m* 约 135℃ (分解)。在 Me₂S 存在下, 重结晶使之提纯。该络合

物 (1.02g) 在 Me_2S (5mL) 的溶液用己烷 (20mL) 慢慢稀释便会分离出该络合物纯净无色的棱柱状的晶体 (0.96g), 经收集, 干燥后其 m 124~129°C (分解)。该络合物不溶于己烷、 Et_2O 、 Me_2CO 、 CHCl_3 、 CCl_4 , 但溶于 DMF、DMSO, 此时溶液变热变绿, 表明已分解。它溶于苯、 Et_2O 、 MeOH 、 CHCl_3 , 如果加入过量的 Me_2S , 便得到无色的溶液 [*J Org Chem* 40 1460 1975]。用前, 须将该络合物溶于 Me_2S , 在一称重的反应烧瓶内蒸发至干 [*J Organomet Chem* 228 321 1983]。

溴化钾 [7758-02-3] M 119.0, m 734°C, d 2.75。在 100~0°C 之间从蒸馏水中结晶, 用 95% 乙醇洗涤后用乙醚洗涤。空气中干燥后在 115°C 加热 1h, 磨碎, 在 130°C 的真空烘箱中加热 4h。从 30% 的乙醇或乙醇结晶后, 在放入烘箱加热之前一直在真空中用 P_2O_5 干燥。

溴化金(Ⅲ) (三溴化金) [10294-28-7] M 436.7, m 150°C (分解)。三溴化金的纯化是将纯的 Br_2 加入三溴化金的黑色粉末中, 然后塞好塞子, 稍稍微热并振荡, 然后避光保存约 48h。打开容器的塞子, 放在 NaOH 的上方至容器内不再出现游离的 Br_2 为止 (48~60h)。三溴化金的亮黄色针状晶体, 在暗处放在 NaOH 的上方是稳定的。它溶于水和乙醇, 在此期间被慢慢还原。三溴化金保存在阴冷的密闭容器内, 避光, 否则分解导致金的生成。将计算量的浓 HBr 加入到 AuBr_3 (实际是 Au_2Br_6 中) 至 AuBr_3 全部溶解, 可得到溴亚金酸, 借此溴亚金酸以 $\text{HAuBr}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 结晶出来, 潮解的固体溴亚金酸其熔点约 27°C, 溶于乙醇, 加以储存 [*J Chem Soc* 2410 1931, 217, 219 1935]。

溴化锂 [7550-35-8] M 86.8, m 550°C。用水或乙醇结晶几次, 然后在室温下高真空中干燥 2 天, 而后在 100°C 下干燥。

溴化铝 [7727-15-3] M 266.7, m 97°C, b 114°C/10mmHg。先回流后在氮气流中经由纯铝屑蒸馏。最后在真空下将其蒸馏到安瓿中 [Tipper and Walker *J Chem Soc* 1352 1959]。提纯的必要条件是无水。由白色到微浅褐色的固体蒸馏物可在干燥箱内 (氮气下) 捣成碎片。溴化铝在潮湿的空气中发烟。

溴化镁(无水) [7789-48-2] M 184.1, m 711°C, d 3.72。自乙醇中结晶。

溴化钠 [7647-15-6] M 102.9, m 747°C, b 1390°C, d 3.2。在 0~50°C 下用水结晶 (0.86mL/g)。在 140°C 真空条件下烘干 (此纯化可能不能消除氯离子)。

溴化镍 [13462-88-9] M 218.5, m 963°C (约 200°C 失水)。在干燥器内经部分蒸发从稀 HBr (0.5mL/g) 中结晶。

溴化铅(Ⅱ) [10031-22-8] M 367.0, m 373°C。将 PbBr_2 (每克 PbBr_2 溶于 25mL 水中) 在 0~100°C 温度下于含几滴 HBr 的水中结晶。将其中性溶液在 110°C 蒸发, 并在 70°C 下快速过滤分离晶体, 最后在 105°C 下干燥 (得一水合物)。为了制得无水溴化铅, 将其水合物在 170°C 下加热几小时, 然后将其放在铅盒中于 200°C 下在 HBr 和 H_2 气氛中加热几小时, 最后熔融 [Clayton et al. *J Chem Soc. Faraday Trans 1* 75 2362 1980]。

溴化氢(无水) [10035-10-6] M 80.9。将溴化氢通过填充 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 的干燥塔而干燥。这一干燥过程危险, 见 Stoss and ZimmHgermann [*Ind Eng Chem* 17 70 1939]。加入汞, 振荡, 在 -78°C 下通过阱蒸馏后, 在 -195°C、 10^{-5} mmHg 浓缩。在潮湿的空气中发烟。其气体有毒。

溴化氰 [506 68-3] M 105.9, m 49~51°C, b 60~62°C/atm。对于该化合物处理的全部操作都应在一非常有效的通风橱内进行, 因为该物质极毒, 并且只能少量处理。新制的市售产品几乎可满足各种目的的应用, 并且不需要提纯。该产品是一种白色的晶体并带有氰化物的气味。该产品如果是浅红色的, 部分液体或类浆状的液体则不能提纯, 应寻找新制备的溴化氰。该产品可用少量一次性蒸馏而提纯, 但要用短而宽腔的冷凝器, 因为该产品易固化成结晶状的固体而阻塞冷凝器。当其熔融体由一容器转入到另一容器中时, 应使用适当的防毒面具, 并在通风良好的通风橱内进行操作。应在密封的管内测其熔点 (m 49~51°C) [*Org Synth*

Coll Vol II 150 1948]。

溴化铷 [7789-39-1] M 165.4, m 628°C, b 1340°C, d 3.35。白色晶状粉末用水结晶(溶解度:在冷水中 50%, 在沸水中 67%, 中性溶液)。也可以用近似于沸水的水(0.5mL/g)冷却到 0°C 结晶。

溴化铯 [7787-69-1] M 212.8, m 636°C, b 约 1300°C, d 4.44。极易溶于水, 溶于乙醇但是不溶于丙酮。溶于最小体积的水, 过滤, 加入丙酮使其沉淀, 过滤出固体并在 100°C 下干燥。在一干燥器内从水中(0.8mL/g)经部分蒸发结晶。

溴化铟 [10476-81-0] M 247.4, m 643°C, d 4.22。用水结晶(0.5mL/g)。

溴化铁 [10031-26-2] M 395.6, $m > 130^\circ\text{C}$ (分解)。在 120~200°C 间将其放置在一密封的管中用 Br_2 升华 [Lux in *Handbook of Preparation Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol II p 1494 1963]。

溴化铜 [7789-45-9] M 223.4, m 498°C, b 900°C, d 4.7。将其溶于水(14mL/g), 过滤除去 Cu_2Br_2 , 在 30°C 真空下浓缩至出现晶体, 这样结晶两次。将所得到的溴化铜的水溶液在干燥器内用 P_2O_5 真空干燥结晶 [Hope, Otter and Prue *J Chem Soc* 5226 1960]。

溴化三甲基硅烷(三甲基溴代硅烷) [2857-97-8] M 153.1, $m -43.5 \sim -43.2^\circ\text{C}$; b 40.5°C/200mmHg, 77.3°C/735mmHg, 79°C/744mmHg, 79.8~79.9°C/754mmHg, d_4^{20} 1.1805, d_4^{20} 1.190, n_D^{20} 1.422。通过反复分馏蒸馏而净化。在暗处封入瓶中 [*J Am Chem Soc* 75 1583 1953]。另外可用一个含有 15 个塔板数的柱子分馏(0.8cm×32cm, 用 Pt-Ir 金属线做成的 1/16in 长的单曲螺旋线填充) [*J Am Chem Soc* 68 1161 1946, 70 433 1948]。

溴化锌 [7699-45-8] M 225.2, m 384, b 697。真空(2×10^{-2})下加热到 300°C 1h, 然后升华。

溴化亚锰(无水) [13446-03-2] M 214.8, m 695°C; $4\text{H}_2\text{O}$ [10031-20-6] M 286.8, m 64°C (分解)。粉红色的潮解晶体溶于乙醇。其中所含的水可在 100°C 下加热, 然后在 275°C 下于 HBr 气体中继续加热或在 200°C 下于氮气中干燥。

溴化亚铊 [7789-40-4] M 284.3, m 460°C。溴化亚铊(20g)在含有 3mL 47% 的 HBr 200mL 水中回流 2~3h, 然后洗涤至无酸, 在 300°C 加热 2~3h, 储存在棕色的瓶子里。有毒。

溴化亚铁 [20049-65-4] M 215.7 + $x\text{H}_2\text{O}$, m 684°C d^{25} 4.63。从不含空气的水中结晶, 可得到浅白绿色至浅蓝绿色菱柱状六水合物。在 49°C 加热失去水得到四水合物。在 83°C 加热会失水生成浅黄色的二水合物到深褐色的吸湿粉末。这些盐的水溶液中, 亚铁离子很容易被氧化成铁离子, 因此亚铁盐应在氮气保护下储存在密封的容器内且用硫酸干燥。亚铁盐在乙醇中有一定程度的溶解 [*Chem Ber* 38 236 1904]。

溴化亚铜 [7787-70-4] M 143.4, m 497°C, b 1345°C, d 4.72, 像碘化亚铜那样净化, 但使用的是 NaBr 的水溶液。

溴化乙基三苯基膦 [1530-32-1] M 371.3, m 203~205°C。用水重结晶, 在 100°C 下高真空干燥。IR 谱带: 1449 cm^{-1} 、1431 cm^{-1} 、997 cm^{-1} [Justus Libigs *Am Chem* 606 1 1957; *J Org Chem* 23 1245 1958]。

溴化乙氧羰基亚甲基三苯基磷 [1530-45-6] M 429.3, 155~155.5°C (分解)。用石油醚(b 40~50°C)洗涤后用氯仿/乙醚重结晶, 并在 65°C 下高真空干燥 [Isler et al. *Helv Chim Acta* 40 1242 1957; Witting and Haag *Chem Ber* 88 1654, 1664 1955]。

溴化银 [7785-23-1] *M* 187.8, *m* 432°C, *d* 6.47。真空条件下在石英容器中通过区域熔炼纯化, 除掉铁、锰、镍、锌。

溴酸银 [13967-90-3] *M* 265.3。从热水 (20mL/g) 中结晶。一水合物在 260°C (分解) 熔融。

溴酸钾 [7758-01-2] *M* 167.0, *m* 350°C (370°C 分解), *d* 3.27。在 100~0°C 间从蒸馏水中结晶 (2mL/g)。为了除去溴化物污染物, 用蒸馏水配制成 5% 的溶液, 冷却到 10°C, 通氯气 2h, 过滤用试剂级的 CCl₄ 萃取, 直至无色无味。当蒸发使体积缩小至原体积的一半后, 再慢慢冷却到 10°C, 分出溴酸钾晶体, 用 95% 乙醇洗涤后真空干燥 [Boyd, Cobble and Wexler *J Am Chem Soc* 74 237 1952]。除去 Br⁻ 的另一方法是将该化合物放入甲醇中搅拌, 重复几次后, 在 150°C 下干燥 [Field and Boyd *J Phys Chem* 89 3767 1985]。

溴酸钠 [7789-38-0] *M* 150.9, *m* 381°C, *d* 3.3。为了减少通过溴化钠、溴和次溴酸引起的污染, 用热水结晶 (1mL/g) [Nosztizius et al. *J Am Chem Soc* 107 2314 1985]。

溴酸银 [7783-89-3] *M* 235.8, *m* 熔点分解, *d* 5.21。用热水结晶 (80mL/g)。

2-溴烯丙基三甲基硅烷 [81790-10-5] *M* 193.2, *b* 64~66°C/10mmHg, 82~85°C/58~60mmHg, *d*₄²⁰ 1.13。通过一个有效柱子分馏蒸馏, 可燃 [*J Am Chem Soc* 104 3733 6879 1982]。

1,2-亚苯基氯代膦 (2-氯-1,3,2-苯并二噁烷膦-2-氧化物) [1499-17-8] *M* 190.5, *m* 52°C, 58~59°C, 59~61°C, *b* 80~81°C/1~2mmHg, 118°C/10mmHg, 122°C/12mmHg, 125°C/16mmHg, 155°C/33mmHg。真空蒸馏至出现无色固体。该化合物溶于石油醚、苯, 轻度溶于乙醚 [*J Chem Soc (c)* 2092 1970; Justus Liebig's *Ann Chem* 454 109 1927]。

亚苄基双(三环己基膦化氢)二氯钨 (Grubbs 催化剂) [172222-30-9] *M* 823.0。反复用 Me₂CO 和 MeOH 洗涤并在真空中干燥。另外将其溶在 CH₂Cl₂ 后, 浓缩至原体积一半后过滤, 再加入 MeOH, 重新沉淀出来的便是紫色的微晶, 过滤, 用 Me₂CO 和 MeOH 洗涤几次并在真空中干燥几小时 [Scwab, Grubbs and Ziller *J Am Chem Soc* 118 100 1996; Miller, Blackwell and Grubbs *J Am Chem Soc* 118 9606 1966]。高聚合物负载的产品已商业化。

亚磷酸二乙三甲基硅酯 [13716-45-5] *M* 210.3, *b* 61°C/10mmHg, 66°C/15mmHg, *d* 0.9476, *n* 1.4113。在减压下分馏, 存在相对 H₃PO₄ 的 δ_p -128±0.5 [*J Org Chem* 46 2097 1981; *J Gen Chem USSR (Engl Transl)* 45 231 1975]。

亚磷酸三苯酯 [101-02-0] *M* 310.3, *b* 181~189°C/1mmHg, *d* 1.183。它的醚溶液用 5% 的氢氧化钠水溶液、蒸馏水饱和氯化钠溶液洗涤, 然后用硫酸钠干燥, 蒸发掉二乙醚后真空条件下蒸馏。

亚磷酸三甲酯 [121-45-9] *M* 124.1, *m* 22°C/23mmHg, 86~86.5°C/351mmHg, 111~112°C/760mmHg, 111°C/atm, *d*₄²⁰ 1.0495, *n*_D²⁰ 1.408。用钠处理 (除去水和二烷基磷酸盐), 然后倾出并在无湿气下蒸馏。也可以用钠丝处理 24h, 然后在惰性气体保护下在活化的分子筛上蒸馏 [Connor et al. *J Chem Soc, Dalton Trans* 511 1986]。也可以用自旋带状柱子在高回流比率下分步蒸馏。无色液体会慢慢被水分解 [*J Am Chem Soc* 80 2999 1958; IR; *J Chem Soc* 255 1950, P NMR; *J Am Chem Soc* 79 2719 1957; Kosolapoff *Organophorus Compounds*, Wiley p. 203 1950]。

亚磷酸三乙酯 [122-52-1] *M* 166.2, *b* 48~49°C/11mmHg, 52°C/12mmHg, 57.5°C/19mmHg, 157.9°C/757mmHg, *d*₄²⁰ 0.9687, *n*_D²⁰ 1.4135。用钠处理 (除去钠和所有的二烷基磷酸酯), 然后为了避免潮湿在保护气氛下后倒出和减压蒸馏, 或用一高效的 Vigreux 柱或一镍包装的和不定量的 take-off head 填充 0.16x 0.16 Penn State 的柱子在真空条件下蒸馏。[*Org Synth Coll Vol IV* 955 1963; *J Am Chem Soc* 78 5817 1956, 80

2999 1958; Kosolapoff *Organophosphorus Compounds*, Wiley p. 203 1950]。

亚磷酸三异丙酯 [116-17-6] *M* 208.2, *b* 58~59℃/7mmHg, n_D^{25} 1.4082。真空条件下, 用装有玻璃螺环的柱子, 同钠蒸馏(除去任何的二羟基磷酸盐)。

亚硫酸钠 [7757-83-7] *M* 126.0, *d* 2.63。用热水经冷却到 0℃ 结晶 (0.5mL/g)。在手套箱里用脱氧水重结晶, 最后真空烘干 [Rhee and Dasgupta *J Phys Chem* 89 1799 1985]。

亚硫酸氢钠 [7631-90-5] *M* 104.1, *d* 1.48。用热水结晶 (1mL/g)。在 100℃ 真空条件下干燥 4h。

亚硫酸氯 [7719-09-7] *M* 119.0, *b* 77℃, *d* 1.636。未处理的亚硫酸氯通过用硫回流, 然后分馏两次可以除去磺酰氯、单氯化硫和二氯化硫物 [SOCl_2 转化成 SO_2 和氯化硫, S_2Cl_2 (*b* 135.6℃) 留在残留物中。然而 SCl_2 (*b* 59℃) 预先除去]。通常的纯化是用喹啉蒸馏除去酸性杂质 (50g SOCl_2 10g 喹啉), 接着用沸腾的亚麻子油蒸馏 (50g SOCl_2 20g 亚麻子油)。要避免潮气。

用于有机合成的亚硫酸氯可以通过在二萜烯 (12g/250mL SOCl_2) 存在下蒸馏工业用的 SOCl_2 。避免过热。进一步纯化通过用亚麻子油 (1%~2%) 重蒸馏 [Rigby *Chem Ind(London)* 1508 1969]。色谱纯的样品可以通过用质量分数为 10% 的三苯磷酸盐蒸馏而得到 [Friedman and Wetter *J Chem Soc (A)* 36 1967; Larsen et al. *J Am Chem Soc* 108 6950 1986]。蒸气有害。

亚铁氰化钡($6\text{H}_2\text{O}$) [13821-06-2] *M* 594.8, *m* 80℃ (分解), $\text{p}K_a^{25}$ 2.57, $\text{p}K_a^{25}$ 4.35 (亚铁氢化物)。从热水中 (100mL/g) 结晶。

亚硒酸钠 [10102-18-8] *M* 172.9, *m* >350℃, $\text{p}K_a^{25}$ 2.62, $\text{p}K_a^{25}$ 8.32 (亚硒酸 H_2SeO_3)。用水结晶。

亚硝基磷酸钾 (Fremy's 盐) [14293-70-0] *M* 268.3。黄色针状晶体 (二聚物), 溶于水后形成紫色的单聚物。将其约 12g 溶解在 45℃ 2mol/L KOH (600mL) 中纯化, 过滤蓝色溶液在冰箱中过夜。金黄色晶体被过滤出 (约 10g), 用 MeOH 和乙醚洗, 储存在装有真空吸尘器的玻璃容器中, 烘干后稳定 [Cram and Reeves *J Org Chem* 80 3094 1958; Schenk *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer)* Vol 1 p. 505 1963]。

1-亚硝基-2-萘酚-3,6-二磺酸二钠盐水合物 (亚硝基-R-盐) [525 05 3] *M* 377.3, *m* >300℃, $\text{p}K_{\text{Est}(1)} < 0$ (SO_3^-), $\text{p}K_{\text{Est}(2)}$ 约 7 (OH)。溶于强碱水溶液后, 再加入 HCl 沉淀而提纯。

亚硝酸钡(H_2O) [7787-38-4] *M* 247.4, *m* 217℃ (分解)。在冰盐浴中冷却从水中 (1mL/g) 结晶, 有毒。

亚硝酸钙($2\text{H}_2\text{O}$) [13780-06-8, 30% (质量分数) 水溶液] *m* 150.1 (水合), *m* 加热分解, *d* 2.22。溶于水 (1.4mL/g), 加入乙醇冷却结晶得到水合物, 潮解。

亚硝酸钾 [7758-09-0] *M* 85.1, *m* 350℃ (分解), $\text{p}K_a^{20}$ 3.20 (HNO_2)。在真空条件下 0℃ 时的饱和溶液可加热部分蒸发, 于是过滤热溶液可得晶体 (这个过程设计是减少硝酸钾杂质含量, 主要是依据温度对溶解度的影响。在 0℃ 时硝酸钾在水中的溶解度是 13g/100mL, 100℃ 时的溶解度是 247g/100mL, 但是亚硝酸钾在 0℃ 时在水中的溶解度是 280g/100mL, 100℃ 时的溶解度是 413g/100mL)。

亚硝酸锂(H_2O) [13568-33-7] *M* 71.0。用水从室温下开始冷却进行结晶。

亚硝酸钠 [7632-00-0] *M* 69.0, *m* 271℃, *b* 320℃, *d* 2.17。用热水经冷却到 0℃ 结晶 (0.7mL/g), 或者自身熔化结晶。在盛有五氧化二磷的容器中干燥。

亚硝酸银 [7783-99-5] M 153.9, m 141°C (分解), d 4.45。在避光条件下用热导电水结晶 (70mL/g), 在避光真空条件下干燥。

亚硝酸氯 [2696-92-6] M 65.5, b -5.5°C。在大气压于全玻璃蒸馏釜低温分步蒸馏, 取-4°C 沸腾的馏分, 储于密封管内。

亚乙基二羧酸一钾 [928-04-1] M 152.2, 本品极易溶于水, 但可从小体积水中以小晶体结晶出来。将得到的晶体用 EtOH 洗涤并用 H_2SO_4 在 125°C 下干燥 [Chem Ber 10 841 1877; Justus Liebigs Ann Chem 272 133 1883]。

亚乙基双(二苯基膦) [1,2-双(二苯基膦基)乙烷] [1663-45-2] M 398.4, m 139~140°C。见 1,2-双(二苯基膦基)乙烷的提纯。

亚乙基双(硫代氨基甲酸)二钠 [142-59-6] M 436.5, pK_{ES} 约 3.0。(六水合物)用乙醇水溶液结晶。

氙 [7440-37-1] M 39.95, b -185.6°C。将氙气通过 450°C 还原的铜或碱-连苯二酚、硫酸后除去杂质氧, 而后再用 $CaSO_4$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 或 Linde 5A 分子筛干燥。其他的提纯方法包括使氙气通过烧碱石棉剂(用氢氧化钠浸渍的石棉), 或通过约 800°C 高温的精细铀粒及-78°C 的冷阱。另外, 氙气可通过 300°C 的 CuO 碎片以除掉氢和烃类, 通过 600°C 的 Ca 碎片除去氧, 最后通过 700°C 的钛碎片除去氮。还可通过冷阱-泵出-解冻循环和通过钠加以提纯 [Arnold and Smith J Chem Soc. Faraday Trans 2 77 861 1981]。

盐酸 [7647-01-0] M 36.5, b 108.6°C (水溶液共沸混合物, 20.2% HCl), d 1.09 (20%), pK_{25}^{25} -6.1。经分馏至恒沸而提纯, 然后用水稀释, 恒沸的分馏液在下述标明压力的质量下含 1mol HCl: 179.555g (730mmHg)、179.766g (740mmHg)、179.979 (750mmHg)、180.193 (760mmHg)、180.407 (770mmHg) [Foulk and Hollingsworth J Am Chem Soc 45 1220 1923.]。气体有害。

盐酸羟胺 [5470-11-1] M 69.5°C, m 151°C。用 75% 乙醇水溶液或沸腾的甲醇结晶, 然后在 $CaSO_4$ 或 P_2O_5 上方干燥。溶于最少量的水后用 HCl 饱和, 如此三次结晶之后在 $CaCl_2$ 和 NaOH 上方真空干燥。

羊毛铬蓝黑 R (宫殿铬黑 6BN; 3-羟基-4-(2-羟基-1-萘偶氮)萘-1-磺酸钠盐) [2538-85-4] M 416.4, pK_1^{25} 7.0, pK_2^{25} 13.5。用 HCl 的水溶液沉淀 3 次, 以除去金属杂质。将沉出的染料在 60°C 真空干燥。是 Al、Fe、Zr 络合物的化学指示剂。

羊毛铬黑 T [1787-61-7] M 416.4, $A_{1\%}^{1cm}$ (λ_{max}) 656 (620nm) pH 10, 用二甲基铵盐, pK_1^{25} 5.81, pK_2^{25} 11.55。将其钠盐 (200g) 与 500mL 的 1.5mol/L HCl 混合所得物质用酸洗后在空气中干燥。将所得的产物在索格利特萃取器中用苯萃取 12h 后, 将苯蒸出, 残留物进行空气干燥。用 1.5mol/L HCl (1L) 进一步脱盐后用二甲基甲酰胺 (极易溶于此溶剂) 在沸点制成饱和溶液, 经慢慢冷却而结晶。将如此得到的晶体二甲基胺用苯洗涤后重复用稀 HCl 处理得到不溶性游离酸, 将其在空气中干燥后, 溶于乙醇, 过滤, 蒸发。将最终产品在空气中干燥后, 再在干燥器中经高氯酸镁真空干燥 [Diehl and Lindstrom, Anal Chem 31 414 1959]。该化合物是碱土金属络合物化学指示剂。

氧 [7782-44-7] M 32.0, m -218.4°C, b -182.6°C, d^{-183} 1.149, $d^{-252.5}$ 1.426。使氧气通过 673K 高温的精细铂粉和 973°C 的氧化铜 (II) (见氮气节), 然后在液氮冷却的阱中浓缩。与有机物接触极易爆炸。

氧化氮 [10102-43-9] M 30.0, b -151.8°C。将氧化氮通入 10mol/L NaOH, 以除去 NO_2 。也可将其通过一个烧碱石棉剂的柱子后再通过一个控制在 -197K 硅胶的柱子除去 NO_2 。该气体用片状的固体 NaOH 干燥, 或通过冷至-78°C 的硅胶加以干燥。然后借助于液氮阱进行分馏蒸馏。上述净化过程并不能除掉一氧化二氮。常用的其他气体的洗涤塔包括含浓硫酸或含汞的洗涤塔。通过冻结和熔融的方法除掉痕量的氮气。

有毒。

氧化氙 [7789-20-0] M 20, m 3.8°C/760mmHg, b 101.4°C/760mmHg, d 1.105。从高锰酸钾的强碱中结晶 [De Giovanni and Zarnen-hof *Biochem J* 92 79 1963]。注意氙水中总是含有氙水, 因此有放射性; 在使用之前要在闪烁计数器上检验其放射性。

氧化汞(黄色) [21908-53-2] M 216.6, m 500°C (分解)。溶于 HClO_4 后用 NaOH 溶液沉淀。

氧化金(Ⅲ)水合物 [1303-58-8] M 441.9 + $x\text{H}_2\text{O}$, 110°C 释放出 O_2 , $\text{p}K_1^{25} < 11.7$, $\text{p}K_2^{25} 13.36$, $\text{p}K_3^{25} > 15.3$ [$\text{Au}(\text{OH})_3$]。大多数可能的杂质是 Cl^- 。将氧化金水合物溶于沸腾的强 KOH 溶液 (约 5mol/L), 再用过量的 6mol/L H_2SO_4 沉淀 (小心) 该氧化物。然后振荡, 离心, 将其再悬浮于水中, 重复洗涤几次至无游离的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 为止, 至此得到的是湿氧化物, 该湿氧化物在空气中干燥并在阳光下分解为金。氧化金最好以湿态保存。在 110°C 氧化金释放出氧气。氧化金不溶于水, 但溶于盐酸和浓硝酸 [*J Am Chem Soc* 49 1221 1927]。

氧化钨(Ⅳ) [12036-10-1] M 133.1, d 6.97。硝酸盐溶于沸腾的蒸馏水过滤而除掉。更完全的纯化是基于熔融于 KOH-KNO_3 混合物中形成可溶的钨酸盐和高钨酸盐。该熔化物溶解在水中, 过滤, 加入丙酮使钨酸盐还原成不溶的水合氧化物, 将该水合氧化物用纸浆做成浆后, 过滤, 焙烧成无水的氧化物 [Campbell, Ortner and Anderson *Anal Chem* 33 58 1961]。

氧化铝(中性) [1344-28-1] M 102.0 (无水)。于热的 2mol/L 硝酸混合后搅拌, 或在蒸汽浴上加热 12h (每小时更换一次酸) 或者三次每次 30min。然后用热蒸馏水洗至洗液 pH 值为 4 至, 然后用热的甲醇洗涤三次, 所得的产品在 270°C 干燥 [Angyal and Young *J Am Chem Soc* 81 5251 1959]。有关色谱级氧化铝的制备见第 1 章。

氧化钨 [1313-97-9] M 336.5, m 2323°C。将其溶于 HClO_4 , 加入两次结晶的草酸沉淀为草酸盐, 洗净可溶的杂质, 在室温下干燥后, 放入铂坩埚内在高于 850°C 的高温下于氧气流中灼烧 [Tobias and Garrett *J Am Chem Soc* 80 3532 1958]。

氧化镨 (Pr_6O_{11}) [12037-29-5] M 1021.4。溶解在酸中, 作为草酸盐沉淀, 在 650°C 焙烧。

氧化铽 [12037-01-3] M 747.7, $\text{p}K^{25} 8.16$ (Te^{3+} 水解)。溶解在酸中, 以草酸盐沉出, 在 650°C 焙烧。

氧化锡 (SnO_2) [18282-10-5] M 150.7, m 1630°C, d 6.95。用新制的盐酸重复回流, 直到酸不再显示黄色。氧化物在 110°C 烘干。

氧化铟(Ⅲ) [1312-43-2] M 277.6, d 7.18, m 850°C 升华。用水洗涤并在 850°C 以下干燥。氧化铟 850°C 时挥发, 溶于热的无机酸形成盐。避光保存, 因为见光形成 In 而变黑。

氧化银(Ⅰ) [20667-12-3] M 231.7, m 约 200°C (分解), d 7.13。在索氏提取器中用热水沥滤几小时, 除去夹带的电解质。

氧化银(Ⅱ) [1301-96-8] M 123.9, $m > 100^\circ\text{C}$ (分解), $d^{25} 7.22$ 。溶于水比例为 1/40000, 避光。和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的碱溶液在 85~90°C 条件下搅拌, 收集黑色的氧化银, 用偏碱性的水洗涤至不含硫酸, 在空气中避光条件下干燥 [*Inorg Synth* 4 12 1953]。

氧化锗(Ⅳ) [1310-53-8] M 104.6, m 1080°C (溶解型), $d^{25} 6.239$; m 1116°C (非溶解型), $d^{25} 4.228$, $\text{p}K_1^{25} 9.02$, $\text{p}K_2^{25} 12.82$ (锗酸 H_2GeO_3)。通常通过水解 GeCl_4 , 再焙烧水解产物, 以除去水分和氯化物而制

备氧化锆。可将氧化锆溶于热水（溶解度为 4g/L 冷水），蒸发，再干燥蒸发后的残留物而制得纯氧化锆。可溶型的氧化锆（在 355℃ 于水中制得）加热 100h 可转化成非溶型的氧化锆，该非溶型的氧化锆在 1033℃ 还是稳定的，在 1080℃ 熔融 4h 完全失去透明性，转变成可溶型的氧化锆 [J Am Chem Soc 46 2358 1924, 47 1945, 54 2303 1032]。

氟锑酒石酸钾 (H_2O) [28300-74-5] M 333.9, $[\alpha]_D +141^\circ$ (c_2 , H_2O)。在 100~0℃ 间从水中结晶。100℃ 干燥。

一号橙 [金莲橙 000 Nr1; 4-(4-羟基-1-萘基偶氮)苯磺酸钠盐] [523-44-4] M 350.3, $m > 260^\circ\text{C}$ (分解)。溶于最小体积的水中，在搅拌下加入大过量的乙醇，其盐以橙色针状的晶体分离出来，经离心或过滤加以收集，用无水乙醇 (3×) 洗涤，再用乙醚 (2×) 以相同的方式洗涤后，在一真空干燥器内于 KOH 上方加以干燥。游离酸从乙醇中重结晶 [Chem Ber 64 86 1931]。其纯度可经氯化钛滴定加以检查 [J Am Chem Soc 68 2299 1946]。

一氯化碘 [7790-99-0] M 162.4, m 27.2℃。从其熔融体反复分步结晶而提纯。

一氯化硫 [10025-67-9] M 135.0, m -77℃, b 19.1℃, 29~30℃/12mmHg, 72℃/100mmHg, 138℃/760mmHg, d_{20}^{20} 1.677, n_D^{20} 1.67。有刺鼻及刺激性金黄色液体。不纯净一氯化硫颜色由橘黄到红色是由于生成二氯化硫。在湿空气中发烟，有水存在时产生氯化氢、二氯化硫和硫化氢。在 137℃ 以上大气压下蒸馏，收集沸腾馏分。在约 12mmHg 气压下用毛玻璃容器分馏沸点高于硫的馏分 (b 29~30℃)。也可以在减压下 (如 50mmHg)，在 60℃ 以下从含有硫 (2%) 和活性炭 (1%) 的混合物中蒸馏纯化。溶于乙醇、苯、乙醚、二硫化碳和四氯化碳。储存在密闭容器中，避光，冷冻 [Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol I 371 1963]。蒸气有害。

一水合次磷酸钠 [10039-56-2] M 106.0 (见次磷酸的 pK 值)。溶解在沸腾的乙醇中。冷却，加入无水乙醚直到全部盐分离。收集，真空烘干。与水 1:1 相溶。在加热情况下放出 PH_3 ，能够自燃。在 25℃ 此无水盐溶于 1,2-亚乙基二醇 (质量比 33%) 和丙二醇 (质量比 9.7%) 中。

一溴化碘 [7789-33-5] M 206.8, m 42℃。从其熔融体反复分步结晶而提纯。

一氧化二氮 [10024-97-2] M 44.0, b -88.5℃。用浓碱的 1,2,3-苯三酚溶液洗涤，以除去 O_2 、 CO_2 和 NO_2 ，然后通过几个装有 P_2O_5 或无水硫酸钙的干燥柱，最后收集于在液氮中冷却的干阱中。进一步净化就是采用冻结-泵抽-熔融和真空蒸馏的循环过程 [Ryan and Freeman J Phys Chem 81 1455 1977]。

一氧化硅 [10097-28-6] M 44.1, $m > 1700^\circ\text{C}$, d 2.18。在瓷管炉中在 1250℃ 高真空 (10^{-4} mmHg) 氮气流下焙烧 4h 升华纯化。得到黄黑色鳞状体 [Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Ed. Brauer) Vol I 696 1963]。

一氧化铅 [1317-36-8] M 223.2, m 886℃。高价氧化物可在 550℃ 于真空中加热除掉，并相继在真空中冷却 [Ray and Ogg J Am Chem Soc 78 5994 1956]。

一氧化碳 [630-08-0] M 28.0, b -191.5。羰基铁似乎是高压钢筒储存的 CO 中的杂质。将 CO 通过加热至 350~400℃ 的瓷管，其中的羰基铁可以分解。通过碱三苯连酚溶液除掉氧和二氧化碳。可将二氧化碳溶入碱石灰水溶液，再通过 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 将杂质二氧化碳和水除去。一氧化碳可以压缩并在 -195℃ 蒸馏，是一种极毒的气体。

铍 [7439-88-5] M 192.2, m 2450℃, b 约 4500℃, d 22.65。它是一种银白色的固体，在空气中表面被氧化，刮去变暗的表层至露出银白色后储于石蜡中。不受酸腐蚀，但溶于王水 [Chem Rev 32 277 1943]。

乙醇镁 (乙氧基镁) [2414-98-4] *M* 114.4。将约 1g 的该化合物溶于 12.8mL 无水乙醇和 20mL 无水二甲苯中,并在干燥气氛下回流(将装有 CaCl_2 的干燥管插入冷凝器上端)。加入 10mL 无水乙醇并冷却。在氮气保护下过滤后真空干燥。溶于无水乙醇,然后使其通过氮气保护下的分子筛(40 目),在氮气下蒸发后储于具有密闭活塞的容器内 [J Am Chem Soc 68 889 1964]。

乙醇钠 [141-52-6] *M* 68.1。吸水粉末,应该在氮气条件下储存在阴凉的地方。可能存在的杂质为乙醇,可以在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 高真空条件下加热除去。与水水解产生氢氧化钠和乙醇。如果在空气中放置长时间,其他的杂质可能是氢氧化钠和碳酸钠。如果杂质影响反应活性,则其粉末不能用。应重新制备。

乙二胺四乙酸二氢二钠 ($2\text{H}_2\text{O}$) [6381-92-6] *M* 372.2, *m* 248°C (分解), pK_1^{25} 0.26, pK_2^{25} 0.96, pK_3^{25} 2.60, pK_4^{25} 2.67, pK_5^{25} 6.16, pK_6^{25} 10.26 (见第 4 章 EDTA)。分析纯级材料经 80°C 干燥后可作初级标准。市售材料可以用水结晶以净化,也可以在室温下制成 10% 的水溶液,然后慢慢加入乙醇至有少量的沉淀物生成,过滤,再加入等体积的乙醇,将沉淀物滤在烧结玻璃漏斗上,先用丙酮洗,再用乙醚洗,在空气中过夜干燥得到二水合物。在 80°C 下干燥,至少 24h 将其转化成无水化合物。

乙二胺四乙酸钙二钠 [39208-14-5] *M* 374.3, (见下一项 EDTA 的 pK_s)。溶于少量水中,过滤,用过量的乙醇沉淀,并在 80°C 下干燥。

乙二胺四乙酸镁二钠 [14402-88-1] *M* 358.5, pK_1^{25} 0.26, pK_2^{25} 0.96, pK_3^{25} 2.60, pK_4^{25} 2.67, pK_5^{25} 6.16, pK_6^{25} 10.26 (见第 4 章 EDTA 具体数值)。溶于少量水中,过滤,用过量的乙醇沉淀,并在 80°C 下干燥。

乙基橙 (4,4'-二乙基氨基苯基偶氮苯磺酸钠) [62758-12-7] *M* 355.4, pK_{Ed} 约 3.8。用水结晶 2 次。

乙基碘化汞 [2440-42-8] *M* 356.6, *m* 186°C 。用水结晶 (50mL/g)。

乙基汞基硫代水杨酸钠 [54 64-8] *M* 404.8。用乙醇-乙醚结晶。

乙基黄原酸钾 [140-89-6] *M* 160.3, *m* $>215^\circ\text{C}$ (分解)。从无水乙醇、石油醚-乙醇或丙酮中添加乙醚构成的体系中结晶,用乙醚洗涤后,在干燥器中干燥。

乙基硫酸钠 [546-74-7] *M* 166.1。用乙醇-乙醚重结晶三次,真空烘干。

乙基氯化汞 [107-27-7] *M* 265.1, *m* $193\sim 194^\circ\text{C}$ 。将氯化乙基汞悬浮在热水中蒸馏,以除去氯化汞。吸滤至烧结玻璃坩埚中并干燥,再从乙醇中结晶并在减压下升华。也可以在水中结晶。

乙基三甲基硅烷 [1066-54-2] *M* 98.2, *b* $53^\circ\text{C}/\text{atm}$, *d* 0.71, *n* 1.3871。通过有效蒸馏柱进行蒸馏,IR 谱带: 2041cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3289 ($\text{C}\equiv\text{H}$) cm^{-1} [Chem Ber 92 30 1959]。

乙炔二羧酸一钾 [928-04-1] *M* 152.2。易溶于水,但是能在少量的水中形成小的晶体。用乙醇洗涤,在 125°C 用 H_2SO_4 干燥 [Chem Ber 10 841 1877; Justus Liebigs Ann Chem 272 133 1893]。

乙炔基三丁基锡烷 [994-89-8] *M* 315.1, *b* $76^\circ\text{C}/0.2\text{mmHg}$, $130\sim 135^\circ\text{C}/0.7\text{mmHg}$, $200^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$, *d* 1.1113, *n* 1.4770。将该试剂 (约 50g) 溶于庚烷中 (250mL) 后用水 (100mL) 洗涤,用硫酸镁干燥,在真空中进行蒸发和蒸馏。IR $\nu_{3280\text{cm}^{-1}}$ ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2950cm^{-1} , 2850cm^{-1} , 2005cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1455cm^{-1} , 1065cm^{-1} , 865cm^{-1} [J Org Chem 46 5221 1981; J Am Chem Soc 109 2138 1987; J Gen Chem USSR (Engl Edn) 37 1469 1967]。

乙炔钠 [1066-26-8] *M* 48。在 180°C 发生歧化反应,生成碳化物。有时包含稀释剂如二甲苯、丁基醚或者二

噤烷, 这些可以通过在 60~65°C/5mmHg 真空条件下过滤除去。也可以在 100~125°C 用乙炔吹扫乙炔钠除去稀释剂。乙炔钠吸收 2.2 倍二甲苯、2.0 倍丁基醚和 1.6 倍二噤烷。乙炔钠是黄色或者黄灰色, 相对稳定。在没有空气存在下可以加热到约 300°C, 尽管没有爆炸或者气体放出, 由于歧化会变褐色。在 170~190°C 的空气中缓慢而平稳地燃烧。在 215~235°C 的空气中出现闪烁, 燃烧迅速。可以滴加到稍微过量的水中没有闪烁和燃烧, 但是有大量的乙炔气体产生 (在空气中极易燃烧)。样品在无空气条件下储存放置一年不会变质。由于乙炔的高度可燃性, 其钠盐应干燥储存并处理。需要小心长期储存后, 乙炔钠能被溶解在液氨中, 并作为新物质使用。但是由于湿气的存在, 可能会轻微浑浊 [J Org Chem 22 649 1957; J Am Chem Soc 77 5013 1955; Inorg Synth 2 76, 81 1946; Org Synth 30 15 1950]。制备参见第 4 章。

乙肿酸 [507-32-4] *M* 154.0, *m* 99.5°C, *pK*₁ 4.72 (As(OH)O⁻), *pK*₂ 8.00 [AsO₂⁻]。用乙醇结晶。

乙酸铵 [631-61-8] *M* 77.1, *m* 112~114°C, *d* 1.04。从无水乙酸中结晶两次后并在 100°C 下真空干燥 24h [Proll and Sutcliffe Trans Faraday Soc 57 1078 1961]。

乙酸钯(II) [3375-31-3] *M* 244.5, *m* 205°C (分解), *pK*₁²⁵ 1.2 (Pd²⁺)。以紫色晶体从氯仿中重结晶出来, 用乙酸和水洗涤, 空气中干燥。将其溶于 * 苯并在室温下慢慢蒸发, 可得到大晶体。该化合物可以和氮给予体形成绿色加合物, 溶于 KI 溶液, 但不溶于饱和的 NaCl 水溶液及饱和的 NaAc 水溶液。溶于 HCl 形成 PdCl₄²⁻ [Chem Ind (London) 544 1964; J Chem Soc 658 1970]。

乙酸钡 [543-80-6] *M* 255.4。用无水乙酸结晶两次并在 100°C 下真空干燥 24h。

乙酸钙一水合物 [5743-26-0 (H₂O), 62-54-4 (× H₂O)] *M* 176.2 (H₂O), *m* 150°C (失水), *pK*₁²⁵ 12.7 (Ca²⁺)。再干燥器中经部分蒸发从水中 (3mL/g) 结晶。

乙酸镉(2H₂O) [5743-04-4] *M* 230.5, *m* 255°C (无水的), *d* 2.01 (水合物), 2.34 (酐), *pK*₁²⁵ 9.7, *pK*₂²⁵ 约 11.0 (Cd²⁺)。从无水乙酸中结晶两次, 在 100°C 真空中干燥 24h。

乙酸汞 [1600-27-7] *M* 318.7, *pK*₁²⁵ 2.47, *pK*₂²⁵ 3.49 (Hg²⁺ 水解)。自冰醋酸中结晶。有毒。

乙酸钾 [127-08-2] *M* 98.2, *m* 292°C, *d* 1.57, *pK*₁²⁵ 16 (水合 K⁺)。从水-乙醇 (1:1) 体系中结晶 3 次, 在真空烘箱中恒重, 或从无水乙酸中结晶且在 100°C 真空条件下泵干 30h。

乙酸铑(II)二聚体 (2H₂O) [15956-28-2] *M* 478.0。在沸腾的乙醇 (600mL) 中溶解 5g 该化合物, 过滤, 浓缩至 400mL, 冷却到 0°C 左右过夜, 得到深绿色乙醇晶体加合物。浓缩母液得 [Rh(Ac)₂]₂, 加合物在 45°C 于真空中加热 2h。(失去乙醇) 得到翠绿色的乙酸盐 [J Chem Soc (A) 3322 1970]。溶解在冰醋酸里, 回流几个小时得翠绿色溶液, 蒸气浴蒸出大部分乙酸, 然后在 120°C 加热剩余物 1h, 用沸腾的内酮萃取, 过滤, 浓缩到原体积的一半, 在 0°C 保持 18h。收集晶体, 用冰冷的丙酮洗涤, 在 110°C 烘干。溶于大多数有机溶剂中, 形成加合物, 包括三甲胺和甲硫醚, 溶液中的颜色也包括绿色到橘黄色到红色不等 [UV: Inorg Synth 2 960 1963]。

乙酸锂(2H₂O) [546-89-4] *M* 102.0, *m* 54~56°C。从乙醇 (5mL/g) 中经部分蒸发结晶得到纯的乙酸锂。

乙酸镁 [142-72-3 (无水); 16674-78-5 (4H₂O)] *M* 214.5, *m* 80°C。从无水乙酸中结晶, 然后在 100°C 下于真空中干燥 24h。

乙酸锰(II)(2H₂O) [19513-05-4] *M* 268.1, *pK*₁²⁵ 0.06 (Mn³⁺ 水解)。用乙酸洗涤乙酸锰, 然后用乙醚彻底洗涤后在空气中干燥得二水合物。激烈地搅拌水合地乙酸锰 (约 6g) 和乙酸酐 (22.5mL) 的混合物, 必要时小心加热至整个体系变清晰为止。将其置于一旁待其结晶。滤出沉淀用乙酸酐, 洗涤后再用 P₂O₅ 干燥。

在二价乙酸锰的二和四水合物的混合物中加入 500mL 的乙酸酐和 48g 乙酸锰(Ⅲ)的水合物回流 20min, 然后慢慢加入 8.0g KMnO_4 可制得二水合物。再继续回流上述产物 30min 后, 将其冷却至室温后加入 85mL 水。应注意到大量的水影响了乙酸锰的产率和其他杂质, 以及使用这一试剂的反应的产率, 如由链烯生成内酯的反应的产率等。16h 后滤出 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 用冷的 HAc 洗涤并在空气中干燥 [*J Am Chem Soc* **90** 5903, 5905 1968, Heiba et al. 91 138 1969]。

另外, 将乙酸锰(Ⅲ)(30g)经加热溶于乙酸中(200mL)并过滤, 如果不出结晶, 可用玻璃棒摩擦玻璃器壁在 1h 内诱导结晶。如果结晶, 可以放置几天。滤出肉桂褐色的晶体, 该晶体具有丝一样的光泽, 最后在氧化钙上方加以干燥。防止与潮气接触, 因为冷水使其分解 [*Lux in Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. Brauer) Vol. **II** p 1963; Williams and Hunter *Can J Chem* **54** 3830 1976]。

乙酸钠 [127-09-3] M 82.0, m 324℃, d 1.53。用乙酸结晶, 在 120℃ 真空条件下抽空 10h。也可以用乙醇溶液结晶, 形成三水合物, 通过用瓷、铁或者金属盘慢慢加热, 将该三水合物转化成无水盐。因此该盐液化时有蒸汽放出, 大部分又固化。加热增强, 以致使盐再溶解(注意: 如果加热太强, 盐会变焦)。几分钟后, 盐凝固, 冷却到适宜温度后变成粉末, 装瓶(水的含量不能超过 0.02%)。

乙酸镍(Ⅱ)($4\text{H}_2\text{O}$) [6018-89-9] M 248.9, d 1.744, pK_1^{25} 8.94 (Ni^{2+} 水解)。以绿色四面体从乙酸中结晶出来。溶于 6 份的水中。形成低水合物应储存在密封好的容器内 [*Z Anorg Allg Chem* **343** 92 1966]。

乙酸铍(碱) [$(\text{Be}_4\text{O}(\text{OAc})_6)$] [1332 52 1] M 406.3, m 285~286℃。从氯仿中结晶。

乙酸锆 [6192-12-7] M 318.1。用水重结晶几次 [*Ganapathy J Am Chem Soc* **109** 3159 1986]。

乙酸铅(Ⅱ) [301-04-2 (无水); 6080-56-4 ($3\text{H}_2\text{O}$)] M 325.3, m 280℃, pK_1^{25} 7.1(Pb^{2+}), pK_2^{25} 10.1(HPbO_2^-), pK_3^{25} 10.8(PbO_2^-)。从无水乙酸中结晶两次, 并在真空中 100℃ 下干燥 24h。

乙酸铈 [537-00-8] M 317.3, pK_1^{25} 8.1 (9.29), pK_2^{25} 16.3, pK_3^{25} 26.0 (Ce^{3+})。从无水乙酸中结晶两次, 然后在 100℃ 下真空泵干 8h。

乙酸锶 [543-94-2] M 205.7, d 2.1, pK^{25} 13.0 (Sr^{2+} 水溶液水解)。用乙酸结晶, 然后真空 100℃ 干燥 24h。

乙酸铊(Ⅰ) [563-68-8] M 263.4, m 126~128℃, 127℃, pK^{25} 13.2 (Tl^+)。可能含有的杂质是水, 因为白色固体潮解。在盛有五氧化二磷的干燥器中或在干燥器中真空干燥数天, 储存在密闭性好的容器中。在 0℃ 时 7.5g 溶解在 100g 液体二氧化硫中。在乙醇中在 25℃ 时的溶解性是 2% (摩尔分数)。有毒 [*Trans Faraday Soc* **32** 1660 1936; *J Am Chem Soc* **52** 516]。

乙酸铜(H_2O) [6046-93-1; 142-71-2 (无水)] M 199.7, m 115℃, 240℃ 分解, d 1.88, pK_1^{25} 8.0, pK_2^{25} 13.1 (Cu^{2+})。经冷却从热稀乙酸中 (5mL/g) 结晶 2 次。

乙酸亚钴($4\text{H}_2\text{O}$) [6147-53-1] M 249.1, pK_1^{25} 9.85 (Co^{2+})。从 50% 的乙酸水溶液中结晶几次, 可得到四水合物。在 80℃/1mmHg 条件下干燥 60h 四水合物变成无水盐。

乙酸亚锰($4\text{H}_2\text{O}$) [6156-78-1($4\text{H}_2\text{O}$); 638-38-0(无水)] M 245.1, m 80℃, d 1.59, pK^{25} 10.59 (对 Mn^{2+} 水解)。自水中经乙酸酸化结晶。

乙酸银 [563-63-3] M 166.9, $\text{pK}^{25} > 11.1$ (银离子水溶液水解)。在乙酸溶液中振荡 3 天, 用新的酸重复此过程, 固体在 40℃ 真空炉中烘干 48h。也可以从含有少量乙酸的水中重结晶, 然后在空气中烘干。

乙酸铕(Ⅲ)($2\text{H}_2\text{O}$) [62667-64-5] M 383.1, pK_1^{25} 8.31 (水合 Eu^{3+})。用水结晶几次 [*Ganapathy et al. J Am*

Chem Soc 108 3159 1986]。关于除铂试剂见第4章除铂系元素试剂。

乙烯基二茂铁(二茂铁基乙烯) [1271-51-8] *M* 212.1, *m* 51~52.5℃, *b* 80~85℃/0.2mmHg。溶于乙醚,用水和盐水洗涤,干燥(硫酸钠),蒸发至少量。用石油醚(*b* 40~60℃)在氧化铝(Spence级H)柱上洗脱黄色带。低熔点的橘黄色晶体可以升华。四氯乙烯加合物[49716-63-4]用苯-戊烷结晶,*m* 137~139℃(分解)[Horspool and Sutherland *Can J Chem* 46 3453 1968; Berger et al. *J Org Chem* 39 377 1974; Rauch and Siegel *J Organomet Chem* 11 317 1968]。

乙烯基氯硅烷 [75 94 5] *M* 161.5, *b* 17.7℃/46.3mmHg, 82.9℃/599.4mmHg, 92℃/742mmHg, 91~91.5℃/atm, d_4^{20} 0.12717, n_D^{20} 1.435。在大气压下分步蒸馏,对水敏感,避光储存,容易聚合[*Chem Ber* 91 1805 1958, 92 1012 1959; *Anal Chem* 24 1827 1952]。

乙烯基三苯基硅烷 [18666-68-7] *M* 286.5, *m* 58~59℃, 57~59.5℃, 67~68℃, *b* 190~210℃/3mmHg。可以用乙醇、95%乙醇、乙醇-苯、石油醚(30~60℃)和乙醚重结晶。在减压下蒸馏[J *Am Soc* 74 4582 1952; *J Org Chem* 17 1379 1952]。

乙烯基三丁锡烷(乙烯基三丁锡) [7486-35-3] *M* 317.1, *b* 104~106℃/3.5mmHg, *d* 1.081, *n* 1.4751。在减压下分馏,收集中间馏分,除去杂质如(正丁基)₃氯化锡[Seferth and Stone *J Am Chem Soc* 79 515 1957]。

乙烯基三甲基硅烷 [754-05-2] *M* 100.2, *b* 54.4℃/744mmHg, 55.5℃/767mmHg, *d*/S(25.4) 0.6865, n_D^{25} 1.3880。如果H NMR谱显示不纯,将其溶于乙醚中,用氯化铵水溶液洗涤,在盛有氯化钙的容器中干燥。过滤,蒸发,在大气压惰性气体保护中蒸馏。被用作共聚物,可能在自由基存在下共聚。溶于二氯甲烷[J *J Org Chem* 17 1379 1952]。

乙烯基双二硫代氨基甲酸锌 [12122-67-7] *M* 249.7。用热的甲苯或者热的氯仿通过加入乙醇结晶几次。

乙酰胍醇 见N-乙酰基-4-羟基-间对氨基苯胍。

乙酰丙酮钡 [14024-61-4] *M* 304.6,从苯-石油醚体系中重结晶并真空中升华,该化合物溶于庚烷、苯(20℃, 1.2%; 40℃, 2.2%)、甲苯(20℃, 0.56%; 40℃, 1.4%)、乙酰丙酮(20℃, 1.2%; 40℃, 0.05%)[*J Inorg Nucl Chem* 5 295 1957/8; *Inorg Synth* 5 105 1957]。

乙酰丙酮钪 [14284-93-6] *M* 398.4, *m* 240℃(分解)。用苯重结晶纯化[J *Am Chem Soc* 74 6146 1952]。

乙酰丙酮铝 [13963-57-0] *M* 324.3, *m* 192~194℃, 195℃。用苯或者甲醇的水溶液结晶几次。 $\lambda_{\max}$ 为216nm、286nm[J *Phys Chem* 62 440 1958.]。该化合物通过升华提纯并在不同溶剂中不同温度下的溶解度(g/100g)不同,苯 35.9(20℃)、47.6(40℃)、甲苯 15.9(20℃)、22.0(40℃)、乙酰基丙酮 6.6(20℃)、10.4(40℃)[*Inorg Synth* 5 105 1957]。

乙酰丙酮锰(II) [14024-58-9] *M* 253.2, *m* 约250℃。将16g的该盐与100mL无水乙醇混合搅拌几分钟,尽可能快速滤过粗糙滤纸使其提纯。在滤液中加入足够量的乙醇,以补偿损失掉的乙醇,这样可再次溶解分离出来的固体。在滤液中加入水(15mL)后使其在氮气流下干燥。然后在室温下真空干燥6~8h。上述条件对获得二水合物是重要的。在几毫米汞柱真空或极低压力下干燥数日得到无水络合物。通过测定100g样品在100℃和小于20mmHg压力下加热4h的质量损失而确定水合度。二水合物的理论失重为12.5%。在200℃/2mmHg下该化合物升华。该化合物30℃时溶于庚烷、甲醇、乙醇或苯[*Inorg Synth* 6 164 1960, 5 105 1957]。

乙酰丙酮铁 [14024-18-1] *M* 353.2, *m* 181.3~182.3℃。用苯-石油醚结晶两次, *m* 181.3~182.3℃校正

[*J Chem Soc* 1256 1938]。用乙醇或者乙醚重结晶, m 179℃ [*Justus Libigs Ann Chem* 323 13 1920]。用无水乙醇重结晶, m 159.5℃ [*Chem Ber* 67 286 1934]。120℃干燥 1h。

乙酰基二茂铁(二茂铁基甲基甲酮) [1271-55-21] M 228.1, m 86℃, 86~87℃。橘红色晶体, 从异辛烷中重结晶, 在 100℃/1mmHg 条件下升华。其缩(对称)二氨基脲 m 198~201℃ (从 EtOH) [*J Am Chem Soc* 77 2022 3009 1955; *J Chem Soc* 650 1958]。

N-乙酰基-4-羟基间对氨基苯甲酸 [97 44 9] M 275.1, pK_1 3.73, pK_2 7.9, pK_3 9.3。从水中结晶得到。

乙酰基乙酸氧钒 [3153-26-2] M 265.2, m 256~259℃。用丙酮结晶。

3*R*,4*R*,1*R'*-4-乙酰氧基-3-[1-(叔丁基甲基甲硅烷氧基)乙基]-2-氮杂环丁烯酮 [76855-69-1] M 287.4 m 107~108℃, $[\alpha]_D^{20} + 55^\circ$ (c 0.5, 甲苯), $[\alpha]_D^{20} 53.7^\circ$ (c 1.04, CHCl₃)。该化合物在硅胶柱(3cm×14cm)上纯化。用正己烷配制 20% 的 EtOAc 洗脱 50g 酯。洗出液经蒸发后, 残留物在正己烷中重结晶得到蓬松的晶体 [*Tetrahedron* 39 2505 1983]。

乙酰乙酸铂(Ⅱ) [15170-57-7] M 393.3, m 249~252℃。自苯中以黄色晶体结晶, 在真空干燥器中干燥 [*Chem Ber* 34 2584 1901]。

乙酰乙酸铬(Ⅲ) [21679-31-2] M 349.3, m 212~216℃, $pK^{25} 4.0$ (见氯化铬)。将 6g 该试剂溶于 20mL 热苯后, 慢慢加入 75mL 石油醚, 冷却至室温, 再在冰上冷却, 过滤出固体, 在空气中干燥得 2.9g 产品。还可从乙醇中结晶, 在 20~40℃ 溶于庚烷、苯、甲苯、戊烷-2,4 二酮, 该试剂与氯仿生成 1:2 的络合物 [*Inorg Synth* 5 130 1957; *J Am Chem Soc* 80 1839 1958]。

乙酰乙酸钴 [14024-48-7] M 257.2, m 172℃。自丙酮中结晶。

乙酰乙酸镍(Ⅱ) [3264-82-2] M 256.9, m 229~230℃, b 220~235℃/11mmHg, $d^{17} 1.455$ 。用水洗涤该绿色固体物质, 在真空干燥器中干燥, 自甲醇中重结晶 [*J Phys Chem* 62 440 1958]。该络合物可通过与甲苯共沸蒸馏很方便地脱水, 并且通过浓缩该甲苯溶液而分离出晶体 [*J Am Chem Soc* 76 1970 1954]。

乙酰乙酸锌 [14024-63-6] M 263.6, m 138℃。用 95% 的热乙醇结晶。

乙氧基铝 [555-75-9] M 162.2, m 154~159℃, 146~151℃, b 187~190℃/7mmHg, 210~214℃/13mmHg。从 CS₂ [m 139℃, CS₂ 络合物] 中重结晶并且在真空中蒸馏。其分子量相当于 [Al(OEt)₃]₄ [*J Phys Chem* 39 1127 1935; *J Am Chem Soc* 69 2605 1947]。

乙氧羰基亚甲基三苯基正膦[三苯基亚膦基乙酸乙酯] [1099-45-2] M 348.4, m 116~117℃, 128~130℃。溶于乙酸并从其中结晶后加入石油醚 (b 40~50℃), 得到无色片状晶体。UV λ_{max} ($A_{1\text{mmHg}}^{1\%}$) 222nm(865), 268nm(116) [Isler et al. *Helv Chim Acta* 40 1242 1957]。

异丙基二甲基氯硅烷 [3634-56-8] M 140.7, b 109.8~110.0℃/738mmHg, d 0.88, $n_D^{20} 1.4158$ 。可能的杂质是 Me₃SiCl (b 56.9℃/783mmHg), 它可通过有效的分馏而除掉 [*J Am Chem Soc* 76 801 1954]。

异丙基黄原酸钠 [140-93-2] M 158.2, pK 2.16, (—S[−])。用石油醚/乙醇结晶。

异丙氧基铝 [555-31-7] M 204.3 m 119℃, b 94℃/0.5mmHg, 135℃/10mmHg。真空下蒸馏。该化合物吸湿。

异丁酸钙 [533-90-4] M 248.2。在干燥器内从水中 (3mL/g) 经部分蒸发结晶。

异硫代氰酸三甲基硅甲酯 [2290-65-5] M 131.3, m -33°C , b $142.6\sim 143.1^{\circ}\text{C}/759\text{mmHg}$, n_{D}^{20} 1.4809。该化合物 ^1H NMR 谱只有一个峰, 如果不纯, 在整个玻璃体系中用 50cm 的 (4mm 的内径) 无填充物的柱子重复分馏 [J Am Chem Soc 69 3049 1947; Chem Ber 90 1934 1957; Synthesis 51 1975]。

异氰酸三甲基硅酯 [1118-02-1] M 115.2, b $90\sim 92^{\circ}\text{C}/\text{atm}$, b $91.3\sim 91.6^{\circ}\text{C}/\text{atm}$, d_4^{20} 0.850, n_{D}^{20} 1.43943。重复分馏纯化异硫氰酸盐 [J Chem Soc 3077 1950]。

异戊基黄原酸钾 [61792-26-5] M 202.4, pK 1.82 (pK^0 2.8 游离酸)。从丙酮-二乙醚中结晶 2 次。在干燥器中干燥 2 天后储于冰箱中。

2,3-(*O*-异亚丙基)-2,3-二羟基-1,4-二(二苯基膦基)丁烷(DIOP) [4*R*,5*S*-($-$)-32305-98-9; 4*S*,5*R*-($+$)-37002-48-5] M 498.5, m $88\sim 90^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ ($-$) 和 26° (c 2.3, CHCl_3), pK_{ES} 约 4.5。该化合物已从苯-石油醚的混合物中结晶而提纯。从乙醇重结晶两次后可以用丙酮-己烷为溶剂, 经柱色谱而提纯。

异烟酸十八烷酯 见 ETH1778 氢离子载体 IV。

铟 [7440-74-6] M 114.8, m 156.6°C , b 2000°C , d 7.31。用前金属表面可用稀硝酸净化, 然后用水彻底清洗, 再用醇漂洗。

银(金属) [7440-22-4] M 107.9, m 961.9°C , b 2212°C , d 10.5。电解纯化, [J Res Nat Bur Stand 64A 3841 1960]。

油酸钾 [1431-18-0] M 320.6。从 1ml/g 乙醇中晶化。

油酸钠 [143-19-1] M 304.4, m $233\sim 235^{\circ}\text{C}$ 。用乙醇结晶, 在 100°C 烘箱中干燥。

油酸铯 [31642-12-3] M 414.4, 从乙酸乙酯中结晶, 40°C 烘箱内干燥在五氧化二磷条件下干燥储存。

油酸铜 [1120-44-1] M 626.5, 从乙醚中结晶。

原钛酸四异丙酯(四异丙氧基钛) [546-68-9] M 284.3, m 18.5°C , b $80^{\circ}\text{C}/2\text{mmHg}$, $78^{\circ}\text{C}/12\text{mmHg}$, $228\sim 229^{\circ}\text{C}/755\text{mmHg}$ 。溶解在无水苯中, 如果有固体分离, 过滤, 蒸发, 分馏。与水水解, 产生固体 Ti_2O ($i\text{-OPr}$)₂, m 48°C [J Chem Soc 2027 1952, 496 1957]。

月桂酸钾 [10124-65-9] M 338.4。自乙醇中重结晶 3 次 [Neto and Helene J Phys Chem 91 1466 1987]。

月桂酸钠 [629 25 4] M 222.3。见十二烷酸钠。

N-月桂酰-*N*-甲基牛磺酸钠盐 (*N*-癸酰-*N*-氨基乙磺酸钠) [4337-75-1] M 343.5, pK_{ES} 约 1.5。该化合物从甲基癸酰盐或癸酰氯与氨基乙磺酸盐反应而制得, 并将其溶于水, 加入乙醚后沉淀而提纯。该化合物加热分解 [Desseigne and Mathian Mem Services Chim Etat Paris 31 359 1944, Chem Abstr 41 705 1947]。

藻酸钠 [9005-38-3] 通过用离子交换树脂 (Na^+ 形式) 处理或者 EDTA 钠盐的稀溶液处理, 除去重金属杂质。也可溶解在 0.1mol/L NaCl 中离心, 通过逐步滴加乙醇或者 4mol/L NaCl 分步沉淀, 离心得到凝胶, 用无水乙醇或者丙酮洗涤, 真空干燥 [Buchner, Cooper and Wassermann J Chem Soc 107 4655 1985]。

皂黄 (3-[4-苯基氨基]苯偶氮基]苯磺酸) [587-98-4] M 375.4, $\text{pK}_{\text{ES}} < 0$ 。用乙酸钠盐析三次, 然后用乙醇反复萃取 [McGrew and Schneider, J Am Chem Soc 72 2547 1950]。

锆 [7440-56-4] M 72.6, m 937°C, 925~975°C, b 2700°C, d 5.3。在锆的表面上或锆单晶块内的铜物种的污染物, 可将其在氮气中掺入熔融的氰化碱而除掉。将上述得到的锆放入石英或磁舟中盛有氰化物粉末的石墨样品器中, 然后将样舟放入加热的炉内, 经一段时间后冷至室温。在 750°C 时沉淀 1mm 厚的锆需要 1min, 而沉淀 0.5cm 厚的锆则需 0.5h 左右。用套有塑料的镊子取出样舟并取出样品, 用热水小心洗涤后在空气中干燥 [Wang] *J Phys Chem* 60 45 1956]。

正丁基膦酸二正丁酯 [78-46-6] M 250.3, b 150~151°C/10mmHg, 160~162°C/20mmHg, n_D^{25} 1.4302。将该化合物与硝酸铀酰一起从己烷中重结晶 3 次, 有关方法见三丁基磷酸酯的提纯法。

正丁基膦酸正丁基苯酯 [36411-99-1] M 270.3。像它与硝酸双氧铀的化合物一样, 从己烷中结晶 3 次而提纯。见下述的三正丁基磷酸酯的净化法。

正丁基氯化汞 [543-63-5] M 293.1, m 130°C。从乙醇中重结晶。

正丁基锡酸 [$\text{PhSn}(\text{OH})_3$, 三羟基正丁基] [22719-01-3] M 208.8。将过量的 KOH 加入 CHCl_3 中以除去 $n\text{-BuSn}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 和 $n\text{-BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$, 再经酸化而分离出该物质 [Holmer et al. *J Am Chem Soc* 109 1408 1987]。

正癸烷基硫酸钠 [142-87-0] M 239.3。连续用乙醚萃取 1% 的水溶液两周, 使之纯化。

正磷酸氢二铵 [7783-28-0] M 132.1, 在 70~0°C 间从水中 (1mL/g) 结晶。ACS 级经一次结晶后还含有 Fe、Mo、Na、Se、Ti, 其含量 ($\mu\text{g/mL}$) 分别为: 1、0.2、1.4、0.2、0.8。

正磷酸三钠 ($12\text{H}_2\text{O}$) [10101-89-0] M 380.1, pK_1^{25} 2.15, pK_2^{25} 7.21, pK_3^{25} 12.33 (H_3PO_4)。用热的稀氢氧化钠水溶液 (1mL/g) 经冷却到 0°C 结晶。

正十二烷基磺酸钠 [2386-53-0] M 272.4。用乙醇重结晶两次。

正钛酸四丁基单体 (四丁氧基钛) [5593-70-4] M 340.4, b 142°C/0.1mmHg, 134~136°C/0.5mmHg, 160°C/0.8mmHg, 174°C/6mmHg, 189°C/13mmHg, d_4^{35} 0.993, n_D^{25} 1.49。溶于苯, 如果有固体存在, 过滤, 蒸发, 通过 Widmer 24in 柱真空分馏。当暴露在空气中时酯水解成原钛酸, 钛的含量可以测定如下: 称取样品 (约 0.25g) 放入一称重的坩埚中, 加入 10mL 水和几滴浓硝酸, 蒸发失部分水后冷却再加 10mL 水和浓硝酸 (2mL), 小心加热至干 (不溢出), 在 600~650°C 焙烧 1h。称重剩余的二氧化钛 [*J Chem Soc* 2773 1952; *J Org Chem* 14 655 1949]。

正烷基硫酸钠类 用乙醇/丙酮结晶 [Hashimoto and Thomas *J Am Chem Soc* 107 4655 1985]。

正戊基膦酸二正戊酯 [6418-56-0] M 292.4, m 150~151°C/2mmHg, n 1.4378。从它的硝酸铀酰络合物结晶三次而提纯 (见三丁基磷酸酯)。从 NaCl 溶液中萃取 Zr^{2+} 。

(正)戊基氯化汞 [544-15-0] M 307.29, m 110°C。在乙醇中结晶。

正辛烷基磺酸钠 [5324-84-5] M 216.2。用无水乙醇重结晶。

棕榈酸钠 [408-35-5] M 278.4, m 270°C, 285~301°C。用乙醇结晶, 在烘箱中烘干。

Celite 545 (硅藻土) [12003-10-0]。溶于浓盐酸, 充分搅拌静置过夜后用蒸馏水洗涤至中性, 并无氯离子为止。再用甲醇洗涤, 在 50°C 下干燥。

$[\text{Me}_2\text{PAgI}]_4$ [12389-34-3] 络合物是易燃固体, m 104~142°C。在 U 形管一端慢慢加热分解。另一端放在冰水混合物中分解, 在冷端收集纯的 Me_3P , 即刻使用。不能和空气接触 [*J Chem Soc* 708 1938]。与二硫化碳的配合物 m 119°C (用 95% 的乙醇结晶), 并且在四氯化碳中分解产生 Me_3PS , m 154°C (乙醇) [Sorettas and Isbell *J Org Chem* 27 273 1962]。

三苯基膦氢氯化物不稳定, 在 75°C/0.4mmHg 下挥发(120°C/14mmHg) [*J Am Chem Soc* 67 503 1945; IR; *Trans Faraday Soc* 40 41 1944; Kosolapoff *Organophosphorus Compounds*, Wiley p. 31 1950]。

第6章 生物化学品及其相关产品的纯化

生物化学品是由生命体产生的化学产物。它们大小不一，从简单的分子，比如甲酸和葡萄糖，到像蛋白质和核酸这样的大分子。它们的体外合成一般非常困难，在这种情况下，只能从商业化的组织提取物中获得，并且该组织提取物要通过许多不同标准的严格的纯化程序。然而，我们所需要的化学物质也许仅仅是源组织的一种次要成分，并且它的组分和复合性可能会变化很大。近年来，分子生物学领域的发展给人们带来了希望，它通过 DNA 重组后在细菌、酵母、昆虫和哺乳动物细胞中表达，使得合成大量的生物分子成为可能。表达这些产物的基因能够被激活从而表达产物，例如，我们可以通过此方法来获得高纯度的多肽和蛋白质。然而，许多通过原始方法获得的产物在改用此方法后仍需要进一步纯化。

在开始纯化之前，组织要先被分离成不同的相（例如：把鸡蛋分为蛋清和蛋黄，把血液分为血浆和红细胞），并且理想的相应该是均质化的。接下来的处理通常包括过滤、溶剂抽提、盐析、超速离心、色谱纯化、凝胶过滤和透析。硫酸铵分段沉降法可以达到多种蛋白的粗分离目的。纯化的程度可以通过电泳后大分子（如蛋白质）形成单一条带和/或分析型超离心的方法来鉴定。尽管这些方法可以为高纯度提供证据，但在一种实验条件下获得单一条带并不意味着样品是绝对均一的。

在过去的二三十年间，涌现出了各种各样分离纯化生物样品的方法。对于小分子（包括许多糖和氨基酸），读者可以参考第1章和第2章。专门用于分离纯化大分子、多肽和蛋白的重要方法现介绍如下。

1. 离心法 这项技术不仅可以用于硫酸铵沉淀后在稀水相体系中沉淀蛋白质，还可以用于在密度差异介质中分段收集大分子物质。通过在离心筒中加入梯度逐渐升高的糖浓度，使得离心后的蛋白质在糖密度梯度中得到分离。在氯化铯的水溶液中（约 0.975g/mL 的缓冲液）长时间离心（例如：40h, 40000g）的条件下，可以将小的 DNA 分子（例如：质粒 DNA）同 RNA 或细胞核 DNA 分离开。质粒 DNA 出现在离心管的中部，这主要是通过氯化铯缓冲液中加入可以与 DNA 分子结合的 EB，从而使其发出紫色的荧光来观察的。台式微量离心机，一般用于 1.2~2mL EP 管的离心，它的转速可以达到 12000g。分析离心分离，即在特殊条件下借助于分析超速离心机的一种方法，它可以用于测定纯度、蛋白亚基的聚合度以及大分子的分子量 [D. Rickwood, T. C. Ford and J. Steensgaard *Centrifugation, Essential Data Series*, Wiley & Sons, NY, 1994]。

2. 凝胶过滤法 该方法应用聚丙烯酰胺（分子排阻极限为 3000~300000）和琼脂糖凝胶（分子排阻极限为 500000~150000000）分离大分子物质。这项技术的原理是：高分子量的分子由于体积过大而不能进入凝胶的微孔，从而快速地通过基质（即外水体积）；而低分子量的分子能够进入孔道并且在其中滞留一段时间，从而相对于大分子来说，小分子的运动在柱料中被延缓。这种方法也被用于除去大分子的盐。干胶和压碎的琼脂糖珠仍然可以用于凝胶过滤。通过凝胶或琼脂糖珠（例如：Sephadex G-25）选择性地阻滞水和无机盐，可以提高随外水流动的蛋白的浓度和纯度（见第1章）。

3. 离子交换法 该方法使用的基质是一种交换的微网状聚合物，其中含有羧酸（例如：Bio-Rad 70）或磷酸（例如：Pharmacia, Amersham Biosciences, Mono-P）交换功能基团的，可用作弱酸性阳离子交换剂；含有磺酸（如 Dowex 50W）基团的可用作强酸性阳离子交换剂；含有溴化甲基苯羟乙胺（如 DEAE）功能基团的可用作弱碱性阳离子交换剂；含有季铵盐（如 QEAE）功能基团的可用作强阳离子交换剂。老式的用于离子交换的纤维素基质，已被 Sephadex、Sephrose 或 Fractogel 所替代，原因是这些新基质颗粒大小具备更高流速和可重复利用的特点。根据颗粒大小的不同，我们可以得到好、中、差不同的等级。这可以专门用于多肽、蛋白和酶的分级分离。在色谱过程中，pH 缓冲液用于控制大分子与基质的结合力的大小。包括实验条件和颗粒大小及分布统一性在内的这些标准化规范，可以使获得高纯度高分辨率的蛋白溶液。MonoQ (Pharmacia, Amersham Biosciences) 是一种有效的强阴离子交换剂。MonoS (Pharmacia, Amersham Biosciences) 是一种有效的强阳离子交换剂。而 MonoP 是一种有效的弱阳离子交换剂。这些商品都在介质压力色谱柱 (FPLC, 见下面第8部分) 上成功应用。Chelex 100 可以取代大分子上的金属离子并与大分子牢固地结合在一起（见第1章）。

4. 羟基磷灰石分析法 该方法用于酶的后期纯化。它的主要成分是一种用特殊方法沉淀的羟基化磷酸钙。它兼有凝胶和离子层析的双重特点。晶状羟基磷灰石是一种结构高度极性的材料，它可以在水溶液

(缓冲液)中强烈吸附像蛋白质、核酸一类的大分子,使其基于它们分别与钙阳离子以及带电磷酸基团之间作用力而将它们分离,与此同时,物理吸附也发挥了作用。因此,该方法从本质上来说并不是完全的离子交换法。由于色谱法对低分子量物质的吸附可以忽略不计,所以该方法可以有效分离双链和单链的DNA。

5. 亲和色谱 该方法是利用吸附物与待纯化混合物中一种组分的特异性结合来达到色谱分离的目的。例如:吸附剂被制备成某种酶的化学抑制剂(存在于粗提的混合物中)与基质(例如 Sepharose)的结合体。当不纯的该酶通过包含有吸附剂的柱子后,只有该酶被特异吸附到柱子上。充分洗涤后,可以将其从柱子上洗下,方法有:提高洗脱液的盐离子浓度(如 NaCl)或者在洗脱液中加入抑制剂。加入的盐或抑制剂可以通过透析、凝胶过滤(见上)或超滤法(见下)除去 [See W. H. Scouten, *Affinity Chromatography: Bioselective Adsorption on Inert Matrices*, J. Wiley & Sons, NY, 1981, ISBN 0471026492; H. Schott, *Affinity chromatography: Template Chromatography of Nucleic Acids and Proteins*, Marcel Dekker, NY, 1984, ISBN 0824771117; P. Matejtschuk ed. *Affinity Separations* Oxford University Press 1977 ISBN 0199635501 (paperback); M. A. Vijayalakshmi, *Biochromatography, Theory and Practice*, Taylor & Francis Publ, 2002, ISBN 0415269032; and Chapter 1, p 25]。

6. 等电聚焦 大的带电分子通过聚丙烯酰胺或琼脂糖凝胶作为载体的胶条,在梯度 pH 变化的混合缓冲液中(例如安福灵)制备。但维持电压一段时间后,缓冲液将会根据不同的 pH 值到达胶条的不同位置。随后,大分子接近胶条的中部并开始向它们各自的等电点迁移并聚集在该点。这项技术也可以被用于色谱模式:色谱聚焦法,柱子中的凝胶在安福灵(根据需要选择窄或宽的 pH 值范围)存在下进行电泳(也可以在高效液相条件下),与此同时,大分子通过柱子进入缓冲液。毛细管电泳系统,在该系统中,利用电流控制 pH 梯度成为可能。用柱子作为优良的毛细管并且用于定性和定量的实验 [See R. Kuhn and S. Hoffstetter-Kuhn, *Capillary Electrophoresis: Principles and Practice*, Springer-Verlag Inc, NY, 1993; P. Camilleri ed. *Capillary Electrophoresis-Theory and Practice*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1993; D. R. Baker, *Capillary Electrophoresis*, J Wiley & Sons, NY, 1995; P. G. Righetti, A. Stoyanov and M. Zhukov. *The Proteome Revisited, Isoelectric Focusing*; J Chromatography Library Vol 63 2001. Elsevier, ISBN 0444505261.]。根据等电点的不同,将条带洗脱。等电聚焦标准是可行的,这可以通过预实验来校正从柱子中的流出物或者用玻璃电极来记录流出物的 pH 值。一些商品化设备对于以预备或半预备比例分离蛋白来说是可行的。

7. 高效液相色谱 (HPLC) 高效液相色谱是一种由洗脱液穿过包含耐高压填料(像在 2、6 节中介绍的材料一样,并且可以耐受高于一个大气压)柱子的液相色谱。对于基本的填料, HPLC 对于在酶消化蛋白(包括酶)或化学裂解之后,测序之前(使用反相柱子,例如 μ -Bondapak C₁₈)纯化蛋白和多肽是非常有效的适中的压力(50~300psi)被认为最适合于大分子的 (FPLC) [See scopes Anal Chemistry. *Hearn in Advances in Chromatography*, 20 7 1982; B. A. Bidingmeyer *Practical HPLC Methodology and Applications*, J Wiley & Sons, NY 1991; L. R. Snyder, J. L. Glajch and J. J. Kirkland *Practical HPLC Method Development*, J Wiley & Sons, NY 1988; ISBN 0471627828; R. W. A. Oliver, *HPLC of Macromolecules: A Practical Approach*, 2nd Edn. Oxford University Press, 1998. T. Hanai, *HPLC: A Practical Guide*, Royal Society of Chemistry (UK), 1999, ISBN 084045155; P. Millner *High Resolution Chromatography*, Oxford University Press, 1999 ISBN 0199636486; see also Chapter 1, bibliography.]。

8. 超滤法 该方法不需要加热,通过滤膜(例如微孔滤膜)除去水及低分子量物质。具有多种分子量规格的滤膜不仅可以根据需要制备所需浓度的特异性大分子溶液,也可以除去(在过滤过程中洗涤)小分子杂质(例如盐类、抑制剂类或辅因子类)。这个方法对于保留大分子而改变缓冲液(例如从 Tris-Cl 改为碳酸铵)以及除盐是很有效的。超滤过程在一个搅拌室里进行,在搅拌和氩气及氮气的压力下,其中含有大分子(某种蛋白)的缓冲液,在压力(例如: 20~60psi)下通过滤膜。在过滤的过程中,缓冲液可以更替。这个过程是很迅速的(例如:根据压力和滤膜的特点,在 1~2h 内, 2L 的溶液可以被浓缩到几毫升)。一个与之相似的装置如下:将一滤膜放入一个设计好的离心筒中,超滤过程在离心机(4~6000r/min, 0℃/min)产生离心力的作用下完成。大分子(通常是 DNA)可以滞留在滤膜上,并通过离心使其全部聚集在滤膜上。当要将其洗下时,只要翻转滤膜,在大分子滞留的一侧安装一个锥形接收管,再将洗脱液加到另一侧(通常用很小体积,如 100 μ L),随后,在离心的过程中,洗脱液通过滤膜并携带该种大分子从膜底部进入到锥形接收管里。

9. 不完全沉淀法 该法通过控制加入一种强盐离子溶液来实现蛋白的不完全沉淀(例如硫酸铵)。通常这是纯化过程的第一步。在此过程中目的蛋白的变性和杂质的引入(有时很严重)会使纯化更复杂。因此,应该小心加入小部分粉末状的盐或者浓缩液(温度要保持在 4℃ 以下,缓慢摇动),使得在加入另一部分之

前让盐最终分散在溶液中。在严格控制条件并且使用近乎纯品蛋白时,有可能获得适合X射线分析用的晶质蛋白(见下面)。

10. 透析 在该方法中,通过使用一种只有小分子才能通过的膜,将小分子(例如硫酸铵、氯化钠)物质从含有蛋白质或DNA的溶液中除去。将溶液(例如10mL)置于两端系紧的透析袋或管中,然后将其在过量透析液(例如1.5~2L)中(通常是4℃下的稀溶液中)摇动,一段时间后,更换新的透析液,例如:每6h一次,这个过程很像超滤并且也可以更换蛋白或DNA的缓冲液。也可以通过将透析管或袋置于Sephadex G-25中,将水和盐从袋的内部排出,从而浓缩了蛋白(或DNA)溶液。透析管可以从许多公司买到,但“色谱管”由于其能够有效保留大分子并使小分子快速排出,从而压缩了透析的时间。这一步通常必须改变缓冲液,以适合下一步的纯化和保存。例如蛋白(或DNA)需要改变一种特殊缓冲液来冷冻以延长时间。

11. 凝胶电泳 该方法正在成为一种常用的分离蛋白质、核酸、核蛋白、多糖及碳水化合物方法。将凝胶通过电转染到膜上,再通过现代化的鉴别、测序并以次微米级扩增等手段使得凝胶电泳技术成了一种非常重要的分离技术。见下面的聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE) [D. Patel *Gel Electrophoresis*, J. Wiley-Liss, Inc, 1994; P. Jones and D. Rickwood, *Gel Electrophoresis: Nucleic Acids*, J. Wiley and Sons, 1999 (paperback) ISBN 0471960438; D. M. Gersten and D. Gesten, *Gel Electrophoresis: Proteins*, J. Wiley and Sons Inc, 1996 ISBN 0471962651; R. Westernmeier *Electrophoresis in Practice*, 3rd Edn, Wiley-VCH, NY, 2001, ISBN 3527303006]。

12. 结晶法 结晶法是纯化蛋白质和核酸的最后一种方法。它包括很多非常特殊的过程和技术。只有X射线领域的专家来才能提供关于大分子的完整结构图谱 [A. Ducruix and R. Giegue eds, *Crystallisation of Nucleic Acids and Proteins: A Practical Approach*, 2nd Edition, 2000, Oxford University Press. ISBN 0199636788 (paperback); T. L. Blundell and L. N. Johnson *Protein Crystallisation*, Academic Press, NY, 1976; A. McPherson *Preparation and Analysis of Protein Crystals*, J. Wiley & Sons, NY, 1982; A. McPherson, *Crystallisation of Biological Macromolecules*, Cold Spring Harbour Laboratory Press, 2001 ISBN 08799696176.]。

以上部分的详细内容可以在第1章和第2章中找到,并且包括相关的参考文献。

一些有关上述方法实用性的例证在“Methods Enzymal series”(学术出版社)中给出,其中有比这里多1000多倍的关于纯化的成功例子。将这些方法应用于大分子时,试剂的纯度很关键。因此,人们并不关心去寻找一些广泛使用的亲和色谱配基巴蓝 F3GA 所造成的样品的污染,而只是把它当作一种次要的组成成分。其主要成分似乎是这种燃料的二氯三嗪基前体。普施安蓝和普施安蓝 MX R 的商品化的样品也高度地不同 [Hanggi and Cadd *Anal Biochem* 149 91 1985]。样品染料组成的不同可以对研究人员不同的结果作出解释。所以,有必要对生物原材料的物质纯度通过上面所述的方法作出鉴定。在所有的操作中,都应该使用高度纯化了的水。最好使用双蒸水或 MilliQ 过滤系统(见第2章)纯化过的水。

纯化多肽和蛋白的一般步骤 含有20~30个氨基酸残基的多肽最适合用反相高效液相法来纯化。将需要的分段收集产物用乙醇或亲液胶体溶液沉淀。产物的纯度可由HPLC和微序列测定(1~30个皮克分子)鉴定以确定得到了正确的多肽。更大一些的多肽有时被界定为蛋白,并且用上面所述的过程来纯化。酶和功能蛋白的纯化就更容易了,因为它们活性和特异的蛋白作用使得我们可以跟踪每一个纯化的步骤。通用的纯化可溶性蛋白的过程包括将水性提取物与来自于微生物或特殊细胞裂解后匀质的组织和提取物相分离。例如:通过超声波、冻融或在压力下通过狭缝。污染的核酸通过沉淀法使其从碱性蛋白中除去。例如:硫酸鱼精蛋白。上清则通过增加浓度的硫氨沉淀法分级分离。目的部分将由上面2~9部分介绍的方法进一步纯化。如果确认具有亲和吸附性,则使用亲和色谱有时甚至可以达到粗提物的一步纯化。经验法则是蛋白浓度1mg/mL在280nm处的1cm吸收值为1个单位。膜蛋白通常在水或稀溶液中不溶,存在于不溶部分。例如:微粒体部分存在于大于100000g的超滤上清液中。以下这些通过2~8(前面部分)的方法在使用缓冲液中有去污剂纯化,并且在去污剂中是可溶的,例如:Mega-10(非离子的)、Triton X-100(离子的)去污剂,它们的检测也在膜脂和去污剂存在的条件下进行。

聚丙烯酰胺凝胶电泳法(PAGE)是检验蛋白纯度的最好方法。胶可以是自制的,也可以是购买的预埋胶,其组成或者是均一的,或者是梯度的。蛋白可通过胶上预留的孔或梳子加入,随后,在施加在胶上电压的作用下,蛋白在胶的表面运动。当使用的缓冲液包含SDS时,蛋白随之变性,变性蛋白(例如:蛋白亚基)主要根据其分子量大小在胶上得到分离。其分子量大小可以通过与蛋白Marker比较来确定。Marker中的蛋白能在电泳中形成在同一轨迹上的,不同分子量变化的条带。蛋白的显色可以用考马斯亮蓝和20%乙酸处理凝胶来完成,如果有更高灵敏度要求的话,可以考虑用银染的方法。一个AmershamPharmacia公司的“Phast Gel Electrophoresis”仪器对于蛋白的快速分析是很有效的。与等电聚焦一样,常使用小的具有

均一的聚丙烯酰胺凝胶(两块胶可以同时跑)或梯度浓度的预埋胶来电泳。0.5~1h电泳之后,可以对胶在同一容器内进行染色和显色。该实验可以用于将蛋白条带电转染至膜上,该膜随后即可用于蛋白的分离、测序或和抗体相互作用其他的鉴定程序。需要注意的是:所有的纯化过程都要在4℃下进行,以防止所研究蛋白的变性和失活。如果有人想深入研究蛋白的分离纯化,可以参考以下文献:Professor R. K. Scopes's *monograph Protein Purification*, 3rd edn, Springer-Verlag, New York, 1994, ISBN 0387940723; M. L. Ladisch ed. *Protein Purification from Molecular Mechanisms to Large scale Processes*, American Chemical Society, Washington DC, 1990; E. L. V. Harrin and S. Angal, *Protein Purification Applications-A Practical approach*, IRL Press, Oxford, 1990; J. C. Janson and L. Ryden, *Protein Purification-Principles*, High Resolution Methods and Applications. VCH Publ. Inc. 1989; ISBN 0895731223 R. Burgess, *Protein Purification-Micro to Macro*, A. R. Liss, Inc., NY, 1987; S. M. Wheelwright, *Protein Purification: Design and Scale up of Downstream Processing*, J Wiley & Sons, NY, 1994, references in the bibliography in Chapter 1, and selected volumes of *Methods Enzymol.* eg. M. P. Deutscher ed. *Guide to Protein Purification*, *Methods Enzymol*, Academic Press, NY, Vol 182 1990, ISBN 0121820861; T. Palzkill, *Protein Purification*, *Methods Enzymol*, Academic Press, NY, Vol 182 1990, ISBN 0121820831; T. Palzkill, *Proteomics*, Kluwer Academic Publ. 2001, ISBN 0415269032; J. S. Davies, *Amino Acids, Peptides and Proteins Vol 32 2001. A Specialist Periodical Report*, Royal Society of Chemistry, ISBN 0854042326; S. Roe, *Protein Purification Techniques: A Practical Approach*, 2nd Edn. Oxford University Press, 2001, ISBN 0199636737; T Palmer, *Enzymes, Biochemistry, Biotechnology, Clinical Chemistry*, Horwood Publishing, 2001, ISBN 1898563780.

纯化DNA的一般步骤 HPLC可以很方便地纯化寡聚脱氧核糖核酸(例如:使用Bio-Rad公司的MA7Q阳离子交换柱和Rainin Instrument Co. Madison, Dynamax-300A Cg 基质柱),并可以用于许多种分子生物学实验。质粒DNA和染色体DNA可以在氯化铯缓冲液中通过离心得到分离(见上面第一部分。离心),接着,用-70℃的70%乙醇重新悬浮,再离心收集,置于空气中干燥后溶于TE(10mmol/L TrisHCl, 1mmol/L EDTA pH 8.0)缓冲液。得到的DNA可以通过琼脂糖凝胶(电泳来鉴定,这主要是由于在胶中加入了能和DNA相结合使之在紫外线下发出粉红色荧光的EB所致。Marker DNA(用限制性内切酶Hind III和/或EcoR I切割λ噬菌体DNA得到的)顺次排列在泳道的轨迹上,通过比较来预测未知DNA的大小。DNA的分离首先既可以通过电场的作用从胶上转移到硝酸纤维素膜上,也可以通过与二氧化硅或阳离子交换树脂结合,然后将上述的吸附物洗脱并用乙醇沉淀。接着,用TE来溶解DNA并得到相应的DNA浓度。50μg/mL的双链DNA或RNA在260nm的照射光通过比色皿(1cm)时能产生1个单位的吸光度值(单链DNA或RNA在同样条件下能产生1.3的吸光度值)。以这种方法获得的DNA适合于做分子克隆实验。对于DNA、RNA的分离、纯化和扩增,读者可以参考以下内容:J. Sambrook, E. F. Fritsch and T. Maniatis, *Molecular Cloning-A Laboratory Manual*, 2nd edn, (3 volumes), Cold Spring Harbor Laboratory Press, NY, 1989, ISBN 0879693096 (paperback); P. D. Darbre, *Basic Molecular Biology; Essential Techniques*, J. Wiley and Sons, 1989, ISBN 0471977055; J. Sambrook and D. W. Russell, *Molecular Cloning-A Laboratory Manual*, 3rd edn. (3 volumes), Cold Spring Harbor Laboratory Press, NY, 2001, ISBN 0079695773 (paperback), ISBN 0079695765 (cloth bound), also available on line; M. A. Vijayalakshmi, *Biochromatography. Theory and Practice*, Taylor & Francis Publ, 2002, ISBN 0415269032; A. Travers and M. Buckle, *DNA-Protein Interactions; A Practical Approach*, Oxford University Press, 2000, ISBN 0199636915 (paperback); R. Rapley and D. L. Manning eds *RNA: Isolation and Characterisation Protocols*, Humana Press 1998 ISBN 086034941; R. Rapley, *The Nucleic Acid Protocols Handbook*, Humana Press 2000 ISBN 0896038416 (paperback)。

本章列出了一些有代表性的生化样品和它们的来源物,简短的标记出纯化它们的方法以及相关细节信息的参考文章。简单的低分子量的化合物,特别是那些可以化学合成的请详见第4章,例如乙酸、甘氨酸。由于篇幅限制只有少数的几种酶和蛋白被列出。对于有些种类只做了简要的介绍。读者可以去阅读内容更详尽的书籍,比如: *Methods Enzymol Series* (Academic Press), 它现有超过344卷,其中有22卷介绍了蛋白和酶的制备和纯化的方法。可以在“*Advances in Protein Chemistry*”(59卷, Academic Press)找到有关蛋白方面的指导性内容,可以在“*Advances in Enzymology*”(72卷,接着转为 *Advances in Enzymology and Related Area of Molecular Biology*, J Wiley & Sons)找到有关酶学方面的论述。“*The Annual Review of Biochemistry*”(Annual Review Inc, Patlo Alto California)也是一个于已知的和新近所知的天然化合物最优秀的资源。它涵盖了从小分子(如酶的辅因子)直到蛋白和核酸所有分子。

期刊缩写的定义可以在“Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI)”中找到。

可电离化合物的电离常数用 pK 值 (文献记载) 并参考室温下的 pK_s 值来表示。其他温度下的值将会用上标标记, 例如: pK^{25} 代表 25°C 下的 pK 值。预测值记为 $pK_{\text{Est}(1)}$ (详见第1章)。

苯, 在过去苯作为一种良好的溶剂被广泛用于反应以及色谱法和结晶法的纯化过程。而在现在, 人们认识到它是一种有很大危害的物质, 所以在使用时会十分小心。我们强调应该首先考虑苯的替代品 (如: 甲苯、石油苯甲醚或石油醚等)。然而, 如果一定要使用苯的话, 必须要在通风良好的通风橱或避免吸入, 也避免眼睛和皮肤直接接触的预防措施下进行各项操作。无论在文中何处提到苯, 都会插入 “*” (如 * C_6H_6 或 * 苯) 来提醒使用者应该采取防护措施。

下文中没有提及的氨基酸、碳水化合物和类固醇类见第4章 (也可查阅 CAS 索引和总索引)。

β -阿朴-4'-胡萝卜素 [12676-20-9] M 414.7, m 139°C 。416nm 处 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 2640。 $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 或正己烷中重结晶 [Bobrowski and Das *J Org Chem* 91 1210 1987]。

β -阿朴-8'-胡萝卜素 [1107-26-2] M 414.7, m $136\sim 139^\circ\text{C}$ 。 $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 或正己烷中重结晶 [Bobrowski and Das *J Org Chem* 91 1210 1987]。

阿朴可待因 [641-36-1] M 281.3, m 124°C , $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 7.0, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 8.2。甲醇中结晶, $80^\circ/2\text{mmHg}$ 干燥。

β -阿朴-8'-类胡萝卜素酸甲酯 [16266-99-2] M 512.7, m $136\sim 137^\circ\text{C}$, 在聚酯醚中 446nm 处 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 为 575, 471nm 处为 2160。在聚酯醚或聚酯醚/乙酸中结晶。在 -20°C 惰性气体中避光保存。

β -阿朴-8'-类胡萝卜素酸乙酯 [1109-11-1] M 526.8, m $134\sim 138^\circ\text{C}$ 。在聚酯醚中 449nm 处 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 为 2350。在聚酯醚或聚酯醚/乙酸中结晶。在 -20°C 惰性气体中避光保存。

阿朴吗啡 [58-00-4] M 267.3, m 195°C , pK_1^{15} 7.20 (NH_2), pK_2^{15} 8.91 (酚- OH)。 CHCl_3 和聚酯醚中结晶, 还可以在 Et_2O 中结晶, 100°C 减少 $1\text{molEt}_2\text{O}$ 。在潮湿空气或碱溶液中可由白色晶体变为绿色。麻醉药。

阿朴吗啡盐酸盐 [41372-20-7] M 312.8, m $285\sim 287^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}$ 约 48° (c 1, H_2O)。水和乙醇中结晶。晶体见光变绿; 麻醉药。

9-氨基吡啶盐酸盐一水化合物 (色浆黄氨基吡啶) [52417-22-8] M 248.7, m $>3.55^\circ\text{C}$, pK_1^{20} 4.7, pK_2^{20} 0.99。沸水 (木炭, $1\text{g}/300\text{mL}$) 中重结晶得到淡黄色晶体, 带有微弱荧光, 但 $1:100000$ 稀释显无色带有强烈的蓝色荧光 [Albert and Ritchie *Org Synth Coll Vol III* 53 1955; Falk and Thomas *Pharm J* 153 158 1944]。参考第4章有关自由基的记录。

氨基蝶呤 (4-氨基-4-脱氧蝶酰基-L-谷氨酸) [54 62 6] M 440.4, m $231\sim 235^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} +18^\circ$ (c 2, 0.1mol/L NaOH 溶液), $pK_1 < 0.5$ (嘧啶 $^{2+}$), pK_2 2.5 (N5-Me^+), pK_3 3.49 ($\alpha\text{-CO}_2\text{H}$), pK_4 4.65 ($\gamma\text{-CO}_2\text{H}$), pK_5 5.50 (嘧啶 $^+$)。水中重结晶, 性质类似于甲氨喋呤。 $\text{pH}=1$ 水溶液中 $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ 为 244nm、290nm、355nm (ϵ 186000, 213000, 12000), $\text{pH}13$ 水溶液中 λ_{max} 为 260nm、284nm、370nm (ϵ 28500, 26400, 8600) [Seeger et al *J Am Chem Soc* 71 1753 1949; Angier and Curran *J Am Chem Soc* 81 2814 1959; Blakley *The Biochemistry of Folic Acid and Related Pteridines* (North-Holland Publ Co, Amsterdam, NY) p157-163 1969]。小剂量上 DEAE-纤维素柱色谱分离, 用线性梯度 $\text{pH}8$ 重碳酸盐洗脱, 提高浓度 $0.1\sim 0.4\text{mol/L}$, 随后用 UV 检测。将 5g 氨基蝶呤溶于 400mL 水煮沸, 加入 0.7g 煅烧 MgO 粉末, 用力搅拌直到少量 MgO 不溶解, pH 值从 $3\sim 4$ 升到 $7\sim 8$ 。向热溶液中加入 1g 木炭, 立刻过滤, 用大的多孔烧瓶漏斗, 还要放上一叠湿热的硅藻土 ($2\sim 3\text{mm}$ 厚)。滤液在冰中冷却, 过滤搜集镁盐晶体, 200mL 沸水中重结晶, 乙醇洗涤晶体。将镁盐溶解在 200mL 沸水中, 加入 HAc (2mL), 剧烈搅拌, 使其酸化。 3g 纯氨基蝶呤从易过滤获得的黄色针状二水合物晶体中分离得到, 过滤物用冰水、 Me_2CO 洗涤后真空干燥。若存在少量杂质, 用 DEAE-纤维素柱色谱分

离, 重复使用, 去除杂质。参考上述 UV [Loo *J Med Chem* 8 139 1965]。致癌性物质。

3-氨基嘧啶腺嘌呤二核苷酸 [21106-96-7] *M* 635.4 (见 NAD 的 pK)。通过离子色谱法纯化 [Fisher et al *J Biol Chem* 248 4293 1973; Anderson and Fisher *Methods Enzymol* 66 81 1980]。

4(6)-氨基尿嘧啶 (4-氨基-2,6-二羟基嘧啶) [873 83-6] *M* 127.1, $m > 350^{\circ}\text{C}$, pK_1^{20} 0.00 (OH^-), pK_2^{20} 8.69 (H^+), pK_3^{20} 15.32 (H^+)。溶于 3mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 加热过滤, 加入 3mol/L 甲酸直到沉淀完全。冷却, 过滤 (或离心), 冷水洗涤, 乙醇洗涤, 空气中干燥, 进一步在约 80°C 下干燥 [Barlin and Pfeiderer *J Chem Soc(B)* 1424 1971]。

α -氨基噻吩-2-乙酸 [2-(2-噻吩基)甘氨酸] [*R*(+)-65058-23-3; *S*(-)-4052-59-9; (-)-43189-45-3, *RS*($\pm$)-21124-40-3] *M* 57.2, m 236~237 $^{\circ}\text{C}$ (*R*), 189~191 $^{\circ}\text{C}$, 235~236 $^{\circ}\text{C}$ (*S*), 208~210 $^{\circ}\text{C}$, 223~224 $^{\circ}\text{C}$ (*RS*), $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 84 $^{\circ}$ (c 1, 1% HCl 溶液), $[\alpha]_D^{25}$ (+) 和 (-) 71 $^{\circ}$ (c 1, H_2O), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 1.5, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 8.0。溶解在水中重结晶 (1g/3mL), 用氨水调节 pH 值至 5.5, 加入 20mL MeOH , 搅拌, 冷却到 0 $^{\circ}\text{C}$ 。还可以在少量水中重结晶 [*R*-isomer; Nishimura et al. *Nippon Kagaku Zasshi* 82 1688 1961; *S*-isomer; Johnson and Panetta *Chem Abstr* 63 14869h 1965; Johnson and Hardcastle *Chem Abstr* 66 10930m 1967; *RS*-isomer; LiBassi et al. *Gazz Chim Ital* 107 253 1977]。(±) *N*-乙酰基衍生物 m 191 $^{\circ}\text{C}$ (H_2O 中) [Schouteenten et al. *Bull Soc Chim Fr* II -248, II -252 1978]。

α -氨基酸 所有 α -氨基酸在 α 碳原子的“天然”构象 [*S*(*L*), 除了半胱氨酸是 *R*(*L*)], 高级别的纯化具有可利用的商业价值。许多“非天然” α -氨基酸如同外消旋混合物一样带有 *R*(*D*) 构象, 这也有利用价值, 并且通常使用前不需要进一步的纯化, 除非它们是“专业级别”的。*R* 或 *S* 的对映结构体有可见的活性, 除了甘氨酸在 α -碳原子上具有两个氢原子, 但是这些是手性以及酶或蛋白和它们是有区别的, 例如丝氨酸羟甲基转移酶成功地用 CH_2OH (来源于甲醛) 替代了甘氨酸上的前 α 氢原子, 制成了 *S*-丝氨酸。20 种常见的天然 α -氨基酸分别按氨基酸三字母缩写, 一字母缩写, $pK(-\text{COOH})$ 和 $pK(-\text{NH}_3^+)$ 排列成: 丙氨酸, Ala, A, 2.34, 9.69; 精氨酸, Arg, R, 2.17, 9.04; 天冬酰胺, Asn, N, 2.01, 8.80; 天冬氨酸, Asp, D, 1.89, 9.60; 半胱氨酸, Cys, C, 1.96, 8.18; 谷氨酰胺, Gln, Q, 2.17, 9.13; 谷氨酸, Glu, E, 2.19, 9.67; 甘氨酸, Gly, G, 2.34, 9.60; 组氨酸, His, H, 1.8, 9.17; 异亮氨酸, Ile, I, 2.35, 9.68; 亮氨酸, Leu, L, 2.36, 9.60; 赖氨酸, Lys, K, 2.18, 8.95; 蛋氨酸, Met, M, 2.28, 9.20; 苯丙氨酸, Phe, F, 1.83, 9.12; 脯氨酸, Pro, P, 1.99, 10.96; 丝氨酸, Ser, S, 2.21, 9.15; 苏氨酸, Thr, T, 2.11, 9.62; 色氨酸, Trp, W, 2.38, 9.39; 酪氨酸, Tyr, Y, 2.2, 9.11; 缬氨酸, Val, V, 2.32, 9.61。专业级别的氨基酸可以用离子交换树脂纯化 (如 Dowex 50W 用盐酸和乙酸梯度洗脱), 用二维薄膜色谱法检测纯度, 茚三酮染色 [J. P. Greenstein and M. Winitz, *Chemistry of the Amino Acids* (3 Volumes), J. Wiley & Sons, NY, 1961; C. Cooper, N. Packer and K. Williams, *Amino Acid Analysis Protocols*, Humana Press, 2001, ISBN 0896036561]。近来, 发现了更多的对于两种氨基酸的密码子, 这涉及核糖体介导的蛋白质合成的蛋白质含有这些氨基酸。这些氨基酸是 *R*(*L*)-硒代半胱氨酸 [Stadtman *Ann Rev Biochem* 65 83 1996] 和吡咯赖氨酸 [(4*R*, 5*R*)-4-替代 (用 Me , NH_2 或 OH) 吡咯啉-5-羧酸] [Krzyschi and Chan et al. *Science* 296 1459 and 1462 2002], 然而它们很罕见, 只能在一些微生物中发现。

氨基乙酸酐 (2,5-环缩二氨酸) [106-57-0] *M* 117.1, m 280~284 $^{\circ}\text{C}$, 311~312 $^{\circ}\text{C}$, 约 315 $^{\circ}\text{C}$, pK_1 -4.45, pK_2 -2.16 (pK_2 -1.94, 在 HAc 中)。水中重结晶, 可在 260 $^{\circ}\text{C}$ 或 140~170 $^{\circ}\text{C}$ /0.5mmHg 慢慢净化。二盐酸化物 m 129~130 $^{\circ}\text{C}$, 溶于浓盐酸, 加入乙醇达到结晶点; 真空干燥。双-1-萘基氨基甲酸乙酯 m 232 $^{\circ}\text{C}$, 二氯化盐 m 117 $^{\circ}\text{C}$ (吸湿性) [MS; Jognstone *J Chem Perkin Trans* 1 1297 1975; NMR; Blaha and Sarnek *Collect Czech Chem Comm Hgung* 32 3780 1967; Sauborn *J Phys Chem* 36 179 1932; Corey *J Am Chem Soc* 60 1599 1938]。

氨甲蝶呤 (氨甲叶酸; 4-氨基-4-脱氧- N^{10} -甲基蝶酰基-L-谷氨酸) [59-05-2] *M* 454.4, m 185~204 $^{\circ}\text{C}$ (dec), $[\alpha]_D^{20}$ +19 $^{\circ}$ (c 2, 0.1mol/L NaOH 溶液), $pK_1 < 0.5$ (嘧啶二聚体), pK_2 2.5 ($\text{N}^5\text{-Me}^+$), pK_3 3.49 ($\alpha\text{-CO}_2\text{H}$),

pK_a 4.99 ($\gamma\text{-CO}_2\text{H}$), pK_a 5.50 (嘧啶⁺)。最常见的杂质是 10-甲基蝶酰谷氨酸、4-氨基-10-甲基蝶酰谷氨酸、氨基嘌呤和蝶酰谷氨酸。通过 Dowex-1 乙酸纤维素的色谱法纯化,接着通过混合的纤维素和木炭进行过滤。它可以重结晶在盐酸溶液中,或者通过溶解于低摩尔数的氢氧化钠并酸化到沉淀完全,过滤或通过离心收集,用水洗(也通过离心)并在 $100^\circ\text{C}/3\text{mmHg}$ 下干燥。它在水中、 pH 1 时 UV 的 λ_{max} 为 244nm 和 307nm (ϵ 17300 和 19700); 在水中、 pH 13 时为 257nm, 302nm, 370nm (ϵ 23000, 22000 和 7100) [Mömle *Biochem Prep* 8 20 1961; Seeger et al. *J Am Chem Soc* 71 1753 1949]。它是二氢叶酸还原酶有效的抑制剂,并用在癌症的化疗上 [Blakley *The Biochemistry of Folic Acid and Related Pteridines* (North-Holland Publ Co., Amsterdam, NY) 157-163 1969]。氨甲蝶呤是致癌物质,使用时需极其注意。

白蛋白(牛和人血清) [9048-46-8(牛); 70024-90-7(人)] M_r 约 67000 (牛), 69000 (人), UV: 于水中 $A_{280\text{nm}}^{1\%}$ 6.6 (牛)、5.3 (人), $[\alpha]_{546}^{25} - 78.2^\circ$ (水)。纯化的方法是以水为介质,在 $2\sim 4^\circ\text{C}$ 下过两个离子交换柱,每个含有混合比例为 2:1 的阴离子和阳离子树脂 (Amberlite IR-120, H-型; Amberlite IRA-400, OH-型)。这种处理去除了离子和液体杂质。注意排除二氧化碳,溶液可以保存在 -15°C [Möller, van Os 和 Overbeek *Trans Faraday Soc* 57 312 1961,]。更加完全地去除脂质的方法是通过亲脂的去离子化的溶液,用混合了 5% (体积分数) 冰醋酸的异辛烷 (预先用 Na_2SO_4 干燥) 保护干燥的白蛋白(人血清),并且在分层和弃去萃取混合物之前,可以保存在 0°C (无搅拌) 6h 以上,用异辛烷洗,再次萃取,最后用异辛烷洗两次。纯化后的白蛋白在真空下干燥数小时,然后在室温中用水透析 12~24h,冻干,保存于 -10°C [Goodman *Science* 125 1296 1957]。它可以从 Cohn 片段 V 中高醇 (35%) 和低醇 (22%) 重结晶得到。

高浓度乙醇重结晶法如下操作:对于 1kg 片段 V 白蛋白破碎物来说,在 -5°C 时,加入 300mL 在 35% 乙醇中预冷至 -10°C 的 0.4mol/L (pH 5.5) 乙酸缓冲液,以及在 25% 乙醇中预冷至 -10°C 的 430mL 0.1mol/L 乙酸钠。获得最理想的结果,是加入全部的缓冲液和大约一半的乙酸钠,并且缓慢搅拌 1h。剩余的乙酸钠在破碎物小块全部溶解时加入。混合物放置于 -5°C 几天产生结晶。然后加入 35% 乙醇 (1L) 洗涤晶体至混悬液,并且在 -5°C 下离心,低离子强度的居先 (收率 80%)。之后,将晶体在 -5°C 下溶解在 1.5 倍体积的 15% 乙醇-0.02mol/L 氯化钠混合物中,用清洗、焙烧的硅藻土来纯化。溶液可以通过重新调整第一次结晶条件的方法进行重结晶,或者可以在含有极少量正癸醇 (足够得到 0.02% 的终浓度) 的 22% 乙醇中进行重结晶。

注意的是在低浓度乙醇情况下可以得到更好的纯化结果 (特别是去除球蛋白和碳水化合物),并且产品更加稳定。

低浓度乙醇重结晶法如下操作:对于 1kg 片段 V 白蛋白,在 $-15\sim -10^\circ\text{C}$ 时,加入 -5°C 的 500mL 15% 乙醇,缓慢搅拌直到形成特殊的混悬物。15% 乙醇 (500mL) 和充足的 0.2mol/L 碳酸氢钠溶液调节 pH 值 (1:10 稀释) 到 5.3。需要约 125~150mL。这可能产生温度的升高,必须注意将温度控制在低于 -5°C 。如果白蛋白没有完全地溶解,可以加入少量的水 (0°C , 每次 100mL, 要求每次加入间隔 15min)。不能溶解的白蛋白可以很容易地与少量不能溶解的球蛋白分开,否则最后当白蛋白溶解时,溶液在外观上会从白色乳状变成模糊的灰绿状。将溶液放置在 -5°C 中 12h,通过混悬在 15g 已经洗好、经过焙烧处理的硅藻土中过滤,然后使用表面加了粗糙硅藻土滤层的布氏漏斗滤清。滤出液可能需要两个或者更多的相似的过滤步骤来得到澄清的溶液。为了产生结晶,伴随着轻柔的搅拌,通过毛细管向滤出液中加入百分之一体积的 10% 正癸醇和 60% 乙醇溶液 (在 -10°C),并且加入白蛋白的针状结晶作为晶种。经过 2~3 天结晶完全。晶体通过离心得到。通过温和的机械搅拌,加入三分之一晶体质量的预冷至 0°C 的 0.005mol/L 氯化钠。轻柔搅拌下,缓慢加入相当于 1.7 倍晶体质量的水 (0°C)。在这个阶段,有大约 7% 的乙醇并且温度不能低于 $-2.5\sim -1^\circ\text{C}$ 。使其澄清并按照上面方法收集 [Cohn et al. *J Am Chem Soc* 69 1753 1947]。

人血清白蛋白已经用类似于 25% 乙醇和 0.2% 正癸醇进行纯化。牛和人的血清白蛋白的等电点分别为 5.1 和 4.9。

白介素 (白介素-1, 白介素-2~白介素 18) 白介素是能够引起包括刺激特异性细胞的生长和繁殖等多种效应的细胞因子,例如干细胞、肥大细胞、活化的 T 细胞、集落刺激因子等,也包括刺激其他的白介素,前列腺素的释放等。它们是小糖基化蛋白 (分子量 15kD, 通过长的前体伸长的 130~180 个氨基酸), 有时还有其他的简称,例如 IL-2 还被称为 TCGF (T 细胞生长因子), IL-3 还被称为 multi-CSF (multilineage 群体刺激因子,有时也被称为 BPA、HCSF、MCSF 和 PSF)。它们在小的数量上是被伸长的,并且商业生产—

般通过重组体 DNA 的方法从细菌或 Sf21 昆虫细胞中制得。人的白介素 (h-IL), 小鼠的 (m-IL), 大鼠的 (r-IL) 直到 IL-18 的某一纯度在商业上有很高的利用价值。它们可以不经进一步的提取而直接就可以使用, 最独特的是它们可以通过特殊的重组体 DNA 手段获得。也可以通过各种 IL 抗体与它们之间的反应来研究和鉴定它们 [Symons et al. *Lymphokines and Interferons, A Practical Approach*, Clemenas et al. Eds, p. 272 1987; IRL Press, Oxford, ISBN 1852210354, 1852210362; Thomson et al. Eds, *The Cytokine Handbook*, 3rd Edn, 1998; Academic Press, San Diego, ISBN 0126896623.]。

白介素 (人源的) 采用冻干法纯化, 在 Bio-Rad P-6DC 脱盐凝胶上进行脱盐, 然后经两步 HPLC, 第一步是羟基磷灰石, 接着是 TSK-125 分子排阻色谱法 [Kock and Luger *J Chromatogr* **296** 293 1984]。

白介素-2 (人类重组体) [94218-72-1] M_r 约 15000, 非晶体的。利用反向高效液相色谱纯化 [Weir and Sparks *Biochem J* **245** 85 1987; Robb et al. *Proc Natl Acad Sci USA* **81** 6486 1984]。

α -白英素 (茄碱-5-内-3 β -酰[O ^{3} - β -D-吡喃葡萄糖酰-O ^{2} - α -L-吡咯鼠李糖酰- β -D-吡喃半乳糖苷])[20562-02-1] M 868.1, m 285 $^{\circ}\text{C}$ (dec) (在大于 90 $^{\circ}\text{C}$ 时烧结), $[\alpha]_D^{20} -58^{\circ}$ (c 0.8, 吡啶), pK^{15} 6.66。从乙醇、含水 85% 的乙醇、甲醇或者含水的甲醇中重结晶出来, 其二水合物 m 276~278 $^{\circ}\text{C}$ 。在水中的溶解浓度是 25mg/L, 在噻吨中是 5%, 但是它不溶在乙醚和氯仿中。其盐酸盐有黏度或者无定形的, 但能结晶 (m 约 212 $^{\circ}\text{C}$ dec)。它可用于做杀虫剂 [Kuhn et al. *Chem Ber* **88** 1492 1955]。

百日咳毒素 (来源于百日咳杆菌) [70323-44-3] M_r 117000。经过三个柱: 由蓝琼脂糖和苯基琼脂糖组成的、羟磷灰石及 SDS-PAGE 依次洗脱以纯化 [Svoboda et al. *Anal Biochem* **159** 402 1986; *Biochemistry* **21** 5516 1982; *Biochem J* **83** 295 1978]。

D-(S)-, L-(R)-半胱氨酸 (S-, R-2-氨基-3-巯基丙酸) [S (+)-; 921-01-7 和 R (-)-; 52 90-4] M 121.2, m 230 $^{\circ}\text{C}$, 240 $^{\circ}\text{C}$ (dec), $[\alpha]_D^{20}$ (+) 和 (-) 7.6 $^{\circ}$ (c 2, 1mol/L HCl) 以及 (+) 和 (-) 10.1 $^{\circ}$ (c 2, 水, pH10), pK_1^{25} 1.92(CO $_2$), pK_2^{25} 8.35(NH $_2$), pK_3^{25} 10.46(SH)。经水 (无金属离子) 中重结晶纯化, 真空干燥。溶于水、乙醇、Me $_2$ CO、EtOAc、HAc、C $_6$ H $_6$ 和 CS $_2$ 。酸性溶液可以储存于氮气中几天而不分解 [For synthesis and spectra see Greenstein and Winitz *Chemistry of the Amino Acids* (J. Wiley) Vol 3 p1879 1961]。

(±)-半胱氨酸二盐酸盐 [10318-18-0] M 157.6。20%热盐酸结晶。真空经 P $_2$ O $_5$ 干燥。

L-半胱氨酸二盐酸盐 (水) [52 89 11] M 175.6, m 175~178 $^{\circ}\text{C}$ (dec), $[\alpha]_D^{25} +6.53^{\circ}$ (5mol/L HCl)。杂质可能是胱氨酸和酪氨酸。加入二乙基醚从甲醇中结晶, 或从热的 20% 盐酸中。真空条件下经 P $_2$ O $_5$ 干燥。吸湿。

半胱胺 (2-氨基乙硫醇; 2-巯基乙胺) [60-23-11] M 77.2, m 97~98.5 $^{\circ}\text{C}$, 98~99 $^{\circ}\text{C}$, 99~100 $^{\circ}\text{C}$, pK_1^0 9.15, pK_2^0 11.93, pK_3^{30} 8.42, pK_4^{30} 10.83。溶于水, 有碱性反映, 气味难闻。杂质可能是二硫化物、胱胺, 胱胺不溶于碱性溶液。氮气环境下溶于乙醇, 通过蒸发干燥, 用干燥的石油醚洗涤白色残留物, 然后在 0.1mmHg 下升华, 避免储存于 0~10 $^{\circ}\text{C}$ 氮气中 (隔绝空气)。它的 HgCl $_2$ (2:3) 复合物 m 181~182 $^{\circ}\text{C}$ (水中), 苦味酸盐 m 125~126 $^{\circ}\text{C}$ [Mills and Bogert *J Am Chem Soc* **57** 2328 1935, **62** 1173 1940; Baddiley and Thain *J Chem Soc* **800** 1952; Shirley *Preparation of Organic Intermediates* (J. Wiley) Vol 3 189 1951; Barkowski and Hedberg *J Am Chem Soc* **109** 6989 1987]。

半胱胺二盐酸盐 [156-57-0] M 113.6, m 70.2~70.7 $^{\circ}\text{C}$, 70~72 $^{\circ}\text{C}$ 。经乙醇重结晶纯化。与水互溶, 应储存于干燥空气中 [Mills and Bogert *J Am Chem Soc* **62** 1177 1940]。苦味酸盐 m 125~126 $^{\circ}\text{C}$, 自由基形式见前词条。

(±)-半胱磺酸 (3-磺氨基丙氨酸; 1-氨基-3-磺氨基丙酸) [13100-82-8, 3024-83-7] M 169.2, m 260°C (dec)。杂质可能是胱氨酸和半胱氨酸氧化物。水溶液中加入两倍体积乙醇结晶。如果从甲醇溶液中结晶, 它的 m 264~266°C, 无水酸形式 m 260°C (dec) [Chapeville and Formageot *Biochim Biophys Acta* 26 538 1957; *J Biol Chem* 72 435 1927]。

R-(L)-半胱磺酸(水) [23537-25-9] M 187.2, m 275~280°C (dec), 289°C, $[\alpha]_D^{20} + 8.66^\circ$ (c 7.4, 水, pH 1), $+1.54^\circ$ (水, pH 13), pK_1^{25} 1.9(SO_3H), pK_2^{25} 8.7(CO_2H), pK_3^{25} 12.7(NH_2)。杂质可能是胱氨酸和半胱氨酸氧化物。水溶液中加入两倍体积的乙醇结晶。如果从甲醇溶液中结晶, 它的 m 264~266°C, 无水酸形式 m 260°C (dec) [Chapeville and Formageot *Biochim Biophys Acta* 26 538 1957; *J Biol Chem* 72 435 1927]。

D-半乳糖 [21193-75-9] M 146.2, m 100°C, 100~102°C, 104°C, 103~106°C, $[\alpha]_D^{20} - 21.3^\circ$ (c 1, MeOH)。于乙酸乙酯、乙醇或乙酸乙酯-甲醇中结晶 [Overend et al. *J Chem Soc* 675 1950; Wood and Fletcher *J Am Chem Soc* 79 3234 1957; Distler and Jourdan *J Biol Chem* 248 6772 1973]。

β -半乳糖苷 (从牛血清测试) [9031-11-2] M 510000, [EC 3.2.1.23] 通过硫酸铵沉淀 600 倍进行纯化。丙酮分馏以及由硫 β 吡喃半乳糖为端基的余基琼脂上进行亲和色谱纯化 [Distler and Jourdan *J Bio Chem* 248 6772 1973]。

胞壁酸 [*R*-2-(2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖-3-氧基)丙酸] [1114-41-6] M 251.2, m 145~150°C (dec), 152~154°C (dec), 155°C (dec), $[\alpha]_D^{25} + 109^\circ$ (c 2, H_2O), $+165.0^\circ$ (外推至 0) $\rightarrow +123^\circ$ [3h 后 (c 3, H_2O)], $pK_{Est(1)}$ 约 3.8 (CO_2), $pK_{Est(2)}$ 约 7.7 (NH_2)。以一水化合物形式从 H_2O 或 EtOH 水溶液中析出, 80°C, P_2O_5 上方真空状态时失水, 常含有少量 NaCl。通过将 3.2g 胞壁酸溶于 75mL MeOH 中, 过滤除去不溶物质, 浓缩至 10mL, 冷却, 无色晶体析出纯化, 纯 MeOH 洗涤晶体。这一过程并不能除去 NaCl, 产物从等质量的水中析出, 得到低产率纯度较高的胞壁酸 (0.12g)。纸色谱, 经 75% 苯酚 (R_f 0.51) 或 *sec* BuOH- HCO_2O-H_2O (7:1:2) (R_f 0.30) 展开, 茚三酮显色, 正极得到一个点, 0.26 μ g [Matsushima and Park *Biochem Prep* 10 109 1963; *J Org Chem* 27 3581 1962]。亦可通过将 990mg 胞壁酸溶于 2mL 50% EtOH 水溶液中, 冷却, 烧结玻璃漏斗过滤, 收集漏斗上的无色针状晶体, P_2O_5 80°C/0.1mmHg 干燥得到无水胞壁酸 [Lambert and Zilliken *Chem Ber* 93 2915 1960]。或将其溶于少量水中, 与离子交换树脂珠 (OH 形式的 IR4B) 混合使 pH 7, 过滤, 蒸发干燥。残余物经 90% (体积分数) EtOH 溶解析出, 干燥 24h 以上 [Strange and Kent *Biochem J* 71 333 1959]。N-乙酰派生物 m 约 125°C (dec), 24h 后 $[\alpha]_D^{20} + 41.2^\circ$ (c 1.5, H_2O) [Watanabe and Saito *J Bacteriol* 144 428 1980]。

胞嘧啶 [65-46-3] M 243.2, m 210~220°C (dec), 230°C (dec), 251~252°C (dec), $[\alpha]_D^{20} + 37^\circ$ (c 9, 水), $[\alpha]_D^{20} + 29^\circ$ (c 9, 水), pK 3.85。90% 乙醇水溶液结晶。也可以将 200mg 溶于含 50mg H_2SO_4 的乙醇溶液中, 转化成硫酸盐, 盐结晶析出。收集结晶, 乙醇洗, 120°C/0.1mmHg 干燥 5h。硫酸盐 m 225°C, 可以通过以下步骤得到自由基: 弱离子交换树脂振荡, 过滤, 蒸发, 然后像前面所述, 从乙醇中重结晶残留物 [Fox and Goodman *J Am Chem Soc* 73 3256 1956; Fox and Shugar *Biochim Biophys Acta* 9 369 1952; 见 Prytsas and Sorn in *Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry* (Zorbach and Tipson Eds) Vol 1 404 1973]。

胞嘧啶 [71-30-7] M 111.1, m 320~325°C (dec), pK_1^{25} 4.6, pK_2^{25} 12.1。在水中结晶。

胞嘧啶-1- β -O-呋喃阿拉伯糖苷 (阿糖胞苷) [147-9-44] M 243.2, m 220°C (dec), 212~213.5°C, $[\alpha]_D^{20} + 155^\circ$ (c 1, H_2O), pK^{25} 4.3。用含水乙醇重结晶纯化。pH 2 时其 λ_{max} 为 212nm 和 279nm, pH 12 时 272nm [Walwick et al. *Proc Chem Soc (London)* 84 1959]。

苯丁酸氮芥 [4-双(2-氯乙基)氨基苯丁酸] [305-03-3] M 304.2, m 64~66°C, pK_1 5.8 (在 66°C 50% 乙醇中为 6.0), pK_2 8.0。从石油醚中得到的重结晶为宽针状, 20°C 时在 66% 乙醇、40% 氯仿、50% 乙醇中可溶,

但在水中不溶 [Everett et al. *J Chem Soc* 2386 1953]。致癌物质。

苯基- β -D-吡喃型半乳糖 [2818-58-8] *M* 256.3, *m* 153~154°C, 146~148°C, 155~156°C (在 105°C 下干燥), $[\alpha]_D^{20} -42^\circ$ (c 1, 水)。从水中结晶约 0.5 个水分子。[Conchie and Hay *Biochem J* 73 327 1959; IR; Whistler and House *Analyt Chem* 25 1463 1953]。该物质是岩藻糖基转移酶的受体基础 [Chester et al. *Eur J Biochem* 69 583 1976]。

苯基- β -D-吡喃型葡萄糖 [1464-44-4] *M* 256.3, *m* 174~175°C, 174~176°C, 176°C, $[\alpha]_D^{20} -72.2^\circ$ (c 1, 对二水合物, H₂O) [Robertson and Waters *J Chem Soc* 2729 1930; IR; Buntton et al. *J Chem Soc* 4419 1955; Takahashi *Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Japan)* 74 7436 1954; Whistler and House *Anal Chem* 25 1463; UV; Lewis *J Am Soc* 57 898 1935]。在水中结晶可以结晶出两个水分子, 在 100°C/P₂O₅ 条件下真空中干燥。干燥的预备状态下 $[\alpha]_D^{20} -70.7^\circ$ (c 2, 水)。该物质是 β -D-葡萄糖苷酶的基本来源 [deBryne *Eur J Biochem* 102 257 1979]。

苯基乙酸汞 (PhHgOAc) [62-38-4] *M* 336.7, *m* 148~151°C, 149°C, 151.8~152.8°C。在 EtOH 中可以得到小的无色有光泽多面体。在水中溶解度是 0.17%, 在 EtOH、Me₂CO、* C₆H₆ 中溶解度会更大 [Maynard *J Am Chem Soc* 46 1510 1925; Coleman et al. *J Am Chem Soc* 59 2703 1937; *J Am Pharm Assoc* 25 752 1936]。见第 5 章 PhHgOH、PhHgNO₂·PhHgOH。

苯甲基硫酰氟 (PMSF) [329-98-6] *M* 174.2, *m* 90~91°C, 92~93°C。从 * C₆H₆、石油醚或 CHCl₃-石油醚中结晶纯化 [Davies and Dick *J Chem Soc* 483 1932; cf Tullock and Coffman *J Org Chem* 23 2016 1960]。该物质是普遍蛋白酶抑制剂 (尤其对胰蛋白酶及糜蛋白酶), 是偶磷双异丙基 floridate 好的基质 [Fahrney and Gould *J Am Chem Soc* 85 997 1963]。

苯甲异噁唑青霉素钠盐 (5-甲基-3-苯基-4-异噁唑青霉素钠盐) [1173-88-2] *M* 423.4 *m* 118°C (dec)。 $[\alpha]_D^{20} +29^\circ$ (c 1, H₂O), *pK_{es}* 约 2.7。这种抗生素在抗生素酶的作用下是稳定的, 在 *i*-PrOH 中重结晶纯化, 在真空中干燥。25°C 下, 在水中的溶解度为 5% [Doyle et al. *Nature* 192 1183 1961]。

2-苯乙基- β -D-硫代半乳糖苷 [63407-54-5] *M* 300.4, *m* 108°C, $[\alpha]_D^{23} -32.3^\circ$ (c 5, MeOH)。从水中重结晶得到, 在空气中干燥, 其含 1.5 个水分子, *m* 80°C。在 78°C 用 P₂O₅ 干燥得到无水的表面活性剂 [Heilfrich and Türk *Chem Ber* 89 2215 1856]。

吡哆胺盐酸盐 [5103-96-8, 524-36-7 (游离碱)] *M* 241.2, *m* 226~227°C (dec), *pK₁²⁵* 3.54 (3-OH), *pK₂²⁵* 8.21 (环状 N⁺), *pK₃²⁵* 10.63 (NH₂)。在热 MeOH 中结晶。来源于 EtOH 中的游离碱晶体, 熔点 193~193.5°C [Harris et al. *J Biol Chem* 154 315 1944, *J Am Chem Soc* 66 2088 1944]。

吡哆醇盐酸盐 见维生素 B₆。

吡哆醛盐酸盐 [65-22-5] *M* 203.6, *m* 176~180°C (dec), *pK₁²⁰* 4.23 (3-OH), *pK₂²⁰* 8.7 吡啶 (盐)⁺, *pK₃²⁰* 13.04 (CH₂OH?)。溶解于水中并用 NaOH 调节 pH 值到 6。放置过夜结晶。晶体用冷水清洗, 并在五氧化二磷真空干燥器中干燥, 在室温下存放在棕色瓶中 [Fleck and Alberty *J Phys Chem* 66 1678 1962]。

蓖麻毒素 (来源于海狸豆蓖麻) [A 链 96638-28-7; B 链 96638-29-8] *M_r* 约 60000, 非结晶的。从水中萃取和 (NH₄)₂SO₄ 沉淀获得粗的蓖麻毒素。它在带有连续洗脱纯蓖麻毒素的半乳糖基-琼脂糖凝胶柱上色谱分离。第二个峰值是由于蓖麻毒素凝集素 [Simmons and Russell *Anal Biochem* 146 206 1985]。它是蛋白质合成的抑制剂。非常危险, 使用时要特别小心 [产物要随时附有说明书]。

R-(一)苄基金鸡纳啶氯化物 [69257-04-1] *M* 421.0, *m* 212~213°C (dec), $[\alpha]_D^{20} -175.4^\circ$, -183° (c 5,

0.4, H_2O), pK_{Est} 约 5。把它溶解在微量水中, 加入无水 Me_2CO , 过滤, 真空烘干可得纯品。在热 EtOH 或 EtOH-Et₂O 中重结晶也可得到纯品 (同上, 它也是个不错的手相转移催化剂) [Colonna et al. *J Chem Soc Perkin Trans 1* 574 1981; Imperali and Fisher *J Org Chem* 57 757 1992]。见金鸡纳碱。

N-苄基青霉素钠盐 [69-57-8] M 356.37, m 215°C (碳化 and 分解), 225°C (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 269^\circ$ (c 0.7, MeOH), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 305^\circ$ (c 1, H_2O), pK^{25} 2.76 (在 80% 的 EtOH 溶液中为 4.84) (对自由酸来讲)。它的纯化方法可以通过把其溶解于微量 MeOH (MeOH 溶解性比 EtOH 好), 再逐步加入 5 倍体积的 EtOAc, 即可得到无色晶体 (棱角锋利的花状)。如果晶体有轻微黄色, 可以进行两次或两次以上的重结晶, 此盐也可以通过先溶解于微量 90% Me_2CO , 再加入过量无水 Me_2CO 的方法重结晶。还有一种方法是用水溶的 n -BuOH, 如果出现黄色, 就溶解一定量 (约 3.8g) 在水中 (3mL), 再加入 n -BuOH, 通过炭吸附方法过滤, 然后在冰箱中过夜就形成白色针状物, 在 40°C 真空中浓缩原液就可以得到更多的结晶, 更进一步的重结晶 (无炭) 就可以纯化该盐。准备充分就可以得到 600U/mg。随着水量的增加, 该盐的溶解性提高。0°C, 100mL 的 Me_2CO 可溶解 6.0mg 该盐; 100mL ($\text{Me}_2\text{CO} + 0.5\% \text{H}_2\text{O}$) 可溶解 15.0mg 该盐; 100mL ($\text{Me}_2\text{CO} + 1.0\% \text{H}_2\text{O}$) 可溶解 31mg 该盐; 100mL 甲乙酮可溶解 2.4mg 该盐; 100mL 正丁醇可溶解 81.0mg 该盐; 100mL 二氧杂环己烷在 14°C 时可溶解 15.0mg 该盐。把此盐溶于水 (溶解度为 10%), 如有需要则过滤, 然后沉淀物加入 EtOH, 用 P_2O_5 在真空中干燥, 样品可以在 100°C 保存 24h 而不失活 [IR: *Anal Chem* 19 620 1947; *The Chemistry of Penicillin* [Clarke, Johnson and Robinson eds.] Princeton University Press, Princeton NJ, Chapter V 85 1949]。

至于其他盐, 例如钾盐, 可以像钠盐一样, 将它 (147mg) 溶于 pH 值为 2 的酸性冰水浴中, 用 Et₂O (50mL) 提取, 水洗一次, 再用 2mL 0.3% KHCO_3 逐步浓缩, 直到 pH 值升为 6.5 (萃取物约为 7)。混合提取液经过冻干, 把白色残留物溶解在无水 n -BuOH (1mL) 中, 再加入足量的水促进溶解, 离心, 除去不溶物, 再在上清液中加入无水 n -BuOH, 分离出晶体, 在冰箱中放置 2.5h 后收集晶体, 用无水 n -BuOH 和 EtOAc 洗提, 干燥 (得到产物 51.4mg)。钾盐 m 214~217°C (dec) (固体预热到 200°C, 升温速率 3°C/min), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 285^\circ$ (c 0.748, H_2O)。自由酸 m 186~187°C ($\text{MeOH}-\text{Me}_2\text{CO}$), 190~191°C (H_2O) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 522^\circ$ 。

N-苄基弱金鸡纳碱氯化物 (9S-苄基-9-羟基弱金鸡纳碱氯化物) [69221-14-3] M 421.0, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 169^\circ$ (c 0.4, H_2O), pK_{Est} 约 5。它在异构 PrOH、甲苯或小体系水中可以重结晶。同时它是个不错的手相转移催化剂 [Julia et al. *J Chem Soc Perkin Trans 1* 574 1981; Hughes et al. *J Am Chem Soc* 106 446 1984; Hughes et al. *J Org Chem* 52 4745 1987]。看下面的金鸡纳碱。

N⁶-苄基腺苷 [4294-16-0] M 357.4, m 177~179°C, 185~187°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 68.6^\circ$ (c 0.6, EtOH) (见上面的关于 pK 的记录), 从 EtOH 中可以纯化。在 EtOH-HCl 溶液中 λ_{max} 为 266nm, 在 EtOH-NaOH 水溶液中 λ_{max} 为 269nm [Kissman and Weiss *J Org Chem* 21 1053 1956]。

N⁶-苄基腺嘌呤 [1214-39-7] M 225.3, m 231~232°C, 232.5°C (dec), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 4.2, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 10.1。在 EtOH 的水溶液中通过重结晶法纯化, 在 H_2O 中 λ_{max} 为 207nm 和 270nm, pH 值为 6 时, λ_{max} 为 268nm, 0.1mol/L HCl 中 λ_{max} 为 274nm, 0.1mol/L NaOH 中 λ_{max} 为 275nm [Daly *J Org Chem* 21 1553 1956; Bullock et al. *J Am Chem Soc* 78 3693 1956]。

苄青霉素甲酯 [653 89 4] M 348.3, m 97°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 328^\circ$ (c 1, MeOH)。CCl₄ 中结晶析出。

丙锭碘化物 [3,8-二氨基-5-(3-二乙氨基丙基)-6-苄基菲碘化物甲碘化物] [25535-16-4] M 668.4, m 210~230°C, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 4 (苯胺的 NH_2), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 8.5 (EtN₂)。在加入少量 KI 的水中结晶成红色的晶体。和核酸一起可以发出强烈的荧光 [Eatkins *J Chem Soc* 3059 1952]。有毒。

丙甲甘肽 (来源于 *Tricoderma viridae*) [27061-78-5] M 1964.3, m 259~260°C, 275~270°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 45^\circ$ (c 1.2, EtOH), pK 6.04 (溶液 EtOH)。于甲醇中重结晶 [Panday et al. *J Am Chem Soc* 99 8469 1977]。在

甲醇/乙醚中结晶的乙酸盐 [64918-47-4] 的 m 180~195℃, 而在甲醇溶液中结晶的乙酸盐甲酯 [64936-53-4] 的 m 140~145℃。

丙酮酸激酶同工酶 (源于鼠伤寒沙门菌) [9001-59-6] M_r 64000, [EC 2.7.1.40]。无定型的。通过 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分级, 凝胶过滤色谱、离子交换色谱和亲和色谱进行提纯 [Garicia-Ojialla and Garrido-Pertierra *Biochem J* **241** 573 1987]。

菠萝蛋白酶 (从菠萝中提取的消炎的菠萝蛋白酶) [37189-34-7] M 约 33000, [EC 3.4.33.4]。该蛋白酶可以通过丙酮粉、G-75 交联葡萄糖凝胶色谱和 Bio-Rex70 离子交换色谱纯化, 在 280nm 时, $A_{1\text{cm}}^{1\%} = 20.1$ 。从菠萝羟基苯酰氨基乙酸乙酯提出的蛋白酶 $K_m = 210\text{mmol/L}$, $K_{\text{cat}} = 0.36\text{s}^{-1}$ [Murachi *Methods Enzymol* **19** 273 1970; Ball et al. *Ind Eng Chem* **33** 950 1941]。

伯氨哇二磷酸盐 [63-45-6] M 455.4, m 197~198℃, 204~206℃, $\text{pK}_{\text{ES}(1)}$ 约 3.38 (N^+ 环), $\text{pK}_{\text{ES}(2)}$ 约 10.8 (NH_3^+)。它的形状是黄色晶体, 在 90%EtOH, 可以中度溶于水。这种草酸盐有 m 182.5~185℃, 游离碱基是一种黏性的液体 b 165~170℃/0.002mmHg, 175~177℃/2mmHg [Elderfield et al. *J Am Chem Soc* **68** 1526 1964; **77** 4817 1955]。

卟啉 a (从公牛心脏获得) [5162-02-1] M 799.0, m dec 加热。在一个用 17% 盐酸跟随的柱状体上净化, 并且用盐酸进行分馏 [Morell et al. *Biochem J* **787** 93 1961]。在 CHCl_3 中结晶 [detailed UV-VIS and NMR data; Caughey et al. *J Biol Chem* **250** 7602 1975; Lemberg *Adv Enzymol* **23** 265 1961]。

布贡菲德菌素 A [1-*R*-2*c*, 15*c*-二羟基-7*t*-甲基-(1*r*, 13*t*)-6-氧杂双环[11.3.0]十六烷-3*r*, 11*t*-二烯-5-酮; 斜卧菌素] [20350-15-6] M 280.4, m 200~202℃, 204℃, 204~205℃, $[\alpha]_D^{25} + 95^\circ$ (c 0.81, MeOH)。从青霉菌 *brefeldianum* 中分离出来, 从 MeOH-EtOH 或 MeOH 的水溶液中重结晶, 在水中溶解度为 0.6mg/mL, 在 MeOH 中溶解度为 10mg/mL, EtOH 中溶解度为 24.9mg/mL, 从 Et_2O -戊烷中重结晶的乙酸盐 m 130~131℃, $[\alpha]_D^{25} + 17^\circ$ (c 0.95, MeOH) [Sigg *Helv Chim Acta* **47** 1401 1964; UV and IR: Härrli et al. *Helv Chim Acta* **46** 1235 1963; total synthesis: Kitahara et al. *Tetrahedron* 3021 1977; X-ray: Weber et al. *Helv Chim Acta* **54** 2763 1971]。

长春花碱硫酸盐 (长春碱) [143-67-9] M 909.1, m 284~285℃, $[\alpha]_D^{25} - 28^\circ$ (c 1, MeOH), pK_1 5.4, pK_2 7.4。从水中重结晶, 然后真空干燥可得到 [Neuss et al. *J Am Chem Soc* **86** 1440 1964]。该物质的游离碱可从 MeOH 或者 EtOH 中重结晶而得到, m 210~212℃, 211~216℃, $[\alpha]_D^{25} + 42^\circ$ (CHCl_3); $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ 为 214nm 和 259nm ($\lg \epsilon$ 4.73 和 4.21)。该物质的二盐酸二水合化合物有 m 244~246℃ [BommHger et al. *J Am Chem Soc* **86** 1439 1964]。这是一种一元胺氧化酶的抑制剂 [Keun Son et al. *J Med Chem* **33** 1845 1990]。

长春新碱硫酸盐 (22-氧代长春碱硫酸盐) [2068-78-2] M 925.1, m 218~220℃, $[\alpha]_D^{25} + 26.2^\circ$ (CH_2Cl_2), pK_1 5.0, pK_2 7.4 (在 33% Me_2NCHO)。从甲醇中重结晶得到。 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ 为 220nm, 225nm 和 296nm ($\lg \epsilon$ 4.65, 4.21 和 4.18)。它是一种一元胺氧化酶的抑制剂, 经常被用到癌症研究中 [Son et al. *J Med Chem* **33** 1845 1990; Horio et al. *Proc Natl Acad Sci USA* **85** 3508 1988]。

DL-赤式二氢(神经)鞘氨醇 (dl-赤式-2-氨基-1,3-十八烷二醇) [3102-56-5] M 301.5, m 85~86℃, 85~87℃, pK_{ES} 约 8.8, 从石油醚-EtOAc 或 CHCl_3 中通过重结晶进行纯化 (+)-*N*-二氯乙酰 m 142~144℃ (来自 MeOH) [Shapiro et al. *J Am Chem Soc* **80** 2170 1958; Shapiro and Sheradsky *J Org Chem* **28** 2157 1963]。石油醚-Et₂O 的 D 型同分异构体结晶 m 78.5~79℃, $[\alpha]_D^{25} + 6^\circ$ (CHCl_3 + MeOH, 10:1) [Grob and Jenny *Helv Chim Acta* **35** 2106 1953; Jenny and Grob *Helv Chim Acta* **36** 1454 1953]。

L-赤式生物蝶呤 (2-氨基-4-羟基-6-[(1*R*, 2*S*)-1,2-二羟基丙酮]蝶呤) [22150-76-1] M 237.2, $m > 300^\circ\text{C}$

(dec), $[\alpha]_{546}^{20} - 65^\circ$ (c1, 1mol/L HCl), pK_1^{25} 2.23 (2.45), pK_2^{25} 7.89 (8.05)。用色谱法可以纯化, 以 2mol/L HCl 洗脱的硅酸镁柱子做载体, 用 2mol/L HCl 洗脱, 洗脱的组分用紫外荧光发射蒸发。而残留物就重结晶。生物嘌呤极易重结晶 (90% 被发现)。把它溶解在 1% 氨水中 (约 100 份)。并把它在 100℃ 时逐渐滴加等浓度的乙酸溶液, 并在 4℃ 冷却过夜。在有 P_2O_5 存在的条件下 20~50℃/0.1mmHg 干燥 [Schireks, Bieri and Viscontini *Helv Chim Acta* 60 211 1977; Armarego, Waring and Paal *Aust J Chem* 35 785 1982]。也可以在约 50 倍水或 100 倍热 3mol/L HCl 中加入热 3mol/L 氨水结晶, 冷却。在水中 pH0.0 时, UV λ_{max} 分别为 213nm、248nm 和 321nm (lge 4.21、4.09 和 3.94); 在水中 pH5.0 时, UV λ_{max} 分别为 223nm (拐点)、235.5nm、274.5nm 和 345nm (lge 4.07 拐点、4.10、4.18 和 3.82); 在水中 pH10.0 时, UV λ_{max} 分别为 221.5nm、254.5nm 和 364nm (lge 3.92、4.38 和 3.84) [Sugimoto and Matsuura *Bull Soc Jpn* 48 3767 1875]。

垂体生长素 (从人的垂体腺中获得) [336096-71-0] 先通过肝磷脂及铜亲和色谱纯化, 在通过羧甲基纤维素色谱 (Whatman 52) 纯化。[Rowe et al. *Biochemistry* 25 6421 1986]。

β -雌二醇 (1,3,5-雌三烯-3,17 β -二醇) [50-28-2] M 272.4, m 173~179℃, 176~178℃, $[\alpha]_D^{20} + 76^\circ \sim 83^\circ$ (c1, 二氧杂环己烷)。用氧化硅柱色谱纯化 (甲苯-EtOAc, 4:1) 后, 从 $CHCl_3$ -己烷或 80% EtOH 中重结晶。它在空气中稳定且不溶于水, 可被黄皂件沉淀。UV λ_{max} 在 225nm 和 280nm [Oppolzer and Roberts *Helv Chim Acta* 63 1703 1980]。

β -雌二醇-6-酮 (1,3,5-雌三烯-3,17 β -二醇-6-酮) [571-92-6] M 359.4, m 278~280℃, 281~283℃, $[\alpha]_D^{20} + 4.2^\circ$ (c0.7, EtOH)。从 EtOH 形成盘状。从水合 EtOH 重结晶后 3,17-双乙酸盐。 m 173~175℃ [Longwell and Wintersteiner *J Biol Chem* 133 219 1940]。在 EtOH 中 UV λ_{max} 255nm 和 326nm [Slaunwhite et al. *J Biol Chem* 191 627 1951]。

α -促黑细胞激素 [581-05-5] (13 个氨基酸的肽), $[\alpha]_D^{25} - 58.5^\circ$ (c0.4, 10% HAc 水溶液)。经过羧甲基纤维素离子交换柱色谱, 除盐, 蒸发, 冻干分离, Sephadex G-25 柱色谱纯化 [Lande et al. *Biochem Prep* 13 45 1971]。

β -促黑细胞激素 [9034-42-8] (18 个氨基酸的肽), 无固定结构。经过羧甲基纤维素离子交换柱色谱, 除盐, 蒸发, 冻干分离, Sephadex G-25 柱色谱纯化 [Lande et al. *Biochem Prep* 13 45 1971]。

促卵泡激素 (FSH; 促滤泡素) [9002-68-0] M_r 36000。用交联葡萄糖凝胶过滤, 调 pH 值至 5.5, 用乙酸铵羧甲基纤维素柱色谱进行纯化, 后者把促黄体激素从促卵泡激素中分离出来, 在水中溶解度为 0.5%, 等电点为 pH=4.5。100mL 盐水中 1mL 的溶液可以在 60℃ 时保存 0.5h, 在 75℃ 时, pH=7~8, 溶液活性还能保持 0.5h。50% 的乙酸溶液的活性在 60℃, 15min 就会破坏 [Bloomfield et al. *Biochim Biophys Acta* 533 371 1978; Hartree *Biochem J* 100 754 1966; Pierce and Parson *Ann Rev Biochem* 50 465 1981]。

促肾上腺皮质激素 [92307-52-3] 多肽 M_r 4697。提取物经 CM 纤维素离子交换色谱后, 脱盐, 蒸发和冻干进行分离。然后走凝胶过滤 (Sephadex G-50) [Lande et al. *Biochemical Preparations* 13 45 1971; Esch et al. *Biochem Biophys Res Comm Hgun* 122 899 1984]。

催产素 [50-56-6] M 1007.2, m 加热分解, $[\alpha]_D^{25} - 26.2^\circ$ (c0.53, 1mol/L HAc)。一个循环九肽, 该九肽在溶剂和缓冲液中逆向分布。在水中, n -BuOH, i -BuOH 中溶解 [Bodanszky and du Vigneaud *J Am Chem Soc* 81 2504 1959; Cash et al. *J Med Pharm Chem* 5 413 1962; Sakakibara et al. *Bull Chem Soc Jpn* 38 120 1965; 固定相合成; Bayer and Hagenmyer *Tetrahedron Lett* 2037 1968]。在固定相培养基中合成, 随后的纯化过程如下: 用混合含有 3.5% HAc (含有 1.5% 嘧啶) + n -BuOH + C_6H_6 (2:1:1) 流动相平衡过的 Sephadex G-25 柱, 然后使混合有机相流过。溶解于水中 (2mL) 的催产素 (100mg) 通过时被上层有机层洗脱。蒸馏部分包含主要峰由 Folin-Lowry 法测定 [Fryer et al. *Anal Biochem* 153 262 1986]。用两倍体积的水稀释, 然后蒸

发至小体积，冻干得到纯净白色粉末 (20mg, 508U/mg) [Ives *Can J Chem* **46** 2318 1986]。

大肠杆菌素 E (来自大肠杆菌) [11032-88-5]。经以下步骤纯化：盐提取胞外结合大肠杆菌素，再用盐分馏，然后经 DEAE-Sephadex 柱离子交换色谱，再经 CM-Sephadex 柱色谱 [Schwartz and Helinski *J Biol Chem* **246** 6318 1971]。

单磷酸氯化硫酸素一水化物 [532-40-1] *M* 416.8, *m* 193°C (dec), 200°C (dec), 200~203°C (dec), *pK*₁ 2.40, *pK*₂ 4.80, *pK*₃ 6.27, *pK*₄ 9.65, *pK*₅ 10.20。用 HCl 水溶液重结晶进行纯化，用 HCl、EtOH-Me₂CO、H₂O 或者 H₂O-EtOH+Et₂O 轻度酸化。用少量水溶液和 EtOH-Me₂CO (1:1) 混合，形成 HClH₂O 晶体。滤器用 Et₂O 冲洗。真空中干燥。当盐酸水溶液重结晶过程中形成二氢氯化物，*m* 215~217°C (dec) [Wenz et al. *Justus Liebigs Ann Chem* **618** 2280 1958, Viscontini et al. *Helv Chim Acta* **34** 138 1951, Leichsenring and Schmidt *Chem Ber* **95** 767 1962; McCormick and Wright *Methods Enzymol* **18A** 141, 147 1970]。

胆色素原 (5-氨基-4-羧甲基-1H-吡咯-3-丙酸) [487-90-1] *M* 226.2, *m* 172~175°C, 175~180°C, *pK*₃ 10.1 (NH⁺)。在 pH 值为 4 的 NH₄OAc 中结晶成水合物，然后在真空中干燥。这种氢氯化物水合物有 *m* 165~170°C [Jackson and MacDonald *Can J Chem* **35** 715 1957, Westall *Nature* **170** 614 1952; Bogarad *J Am Chem Soc* **75** 3610 1953]。

蛋白聚糖 (源于人工培养的人类肌肉细胞) 通过离子交换 HPLC (高效液相层析) 分离，使用生物凝胶 TSK-DEAE5-PW 分析柱的高效液相色谱分离 [Harper et al. *Anal Biochem* **150** 150 1986]。

蛋白酶微管连接蛋白 (源于人工培养的人类成纤维细胞) [148263-58-5]。将蛋白酶微管连接蛋白亲和性结合到硫酸葡聚糖-Sepharose 上提纯 [Farrell et al. *Biochem J* **237** 707 1986]。

蛋白质 它通常天然存在 (或在微生物体中自主合成。例如，细菌、昆虫细胞、动物组织)，并且由大量 α-S (L) 氨基酸残基组成 [除了具有 R 绝对构型的 L-半胱氨酸外 (或巯基丙氨酸)]，从大约 20 个天然氨基酸中挑选，具有特殊序列，而且其中 α-氨基和邻近氨基酸的 α-羧基结合形成一个氨基化合物 (肽)。残基的数量通常超过 100。多于 100 个氨基酸的蛋白质通常被称做多肽。水溶蛋白质通常折叠呈球状结构。大体上，亲水性基团在“球”的外部，而疏水性基团在内部。蛋白质可以单独存在，或者存在于二聚体、三聚体、四聚体等，由相同或不同的亚基组成。它们由细胞产生，行使多种功能。例如，酶学；或作为合成 DNA 中的反应的介质；并辅助蛋白质折叠；或在膜中形成孔，以便离子和有机分子的转运；或细胞间、细胞内的信息传递等。检验蛋白质的纯度可以在变性 (SDS, 十二烷基硫酸钠) 或非变性的聚丙烯酰胺凝胶中进行电泳 (PAGE)，并适当着色 (例如，用考马斯蓝，之后用具有较高的敏感度的银染色)。如果蛋白质有部分不纯，则需要对个别蛋白质依据特殊程序进一步提纯 (见 *Methods Enzymol* 一书中的特别蛋白质)。

L-刀豆氨酸硫酸盐 (刀豆属; O-胍基-L-高丝氨酸) [2219-31-0] *M* 274.3, *m* 160~165°C (dec), 172°C (dec), $[\alpha]_D^{25} +19.8^\circ$ (c 7, H₂O), *pK*₁²⁵ 7.40 (CO₂H), *pK*₂²⁵ 9.25 (α-NH₂), *pK*₃²⁵ 11.5 (胍基)。溶约 1g 于 10mL 水中，加入 0.5~1.0 倍体积 95% 乙醇搅拌，从而分离得到重结晶的晶体。用 1:1 的乙酸酐:乙醇清洗收集物，然后 P₂O₅ 真空干燥 [Hunt and Thompson *Biochem Prep* **13** 416 1971; Feacon and Bell *Biochem J* **59** 221 1955]。

5-碘尿苷 [5-亚碘-1-(β-D-呋喃核糖基)-嘧啶-2,4(1H)-二酮] [1024-99-3] *M* 370.1, *m* 205~208°C, 210~215°C, $[\alpha]_D^{20} -23.5^\circ$ (c 1, H₂O), *pK*²⁰ 8.5。在水中重结晶，100°C 真空干燥。在 0.01mol/L 盐酸中 UVλ_{max} 289nm，在 0.01mol/L NaOH 中 UVλ_{max} 278nm [Prusoff et al. *Cancer Res* **13** 221 1953]。

碘硝基四唑 (鎗) 氯化物 [2-(4-碘苯基)-3-(4-硝基苯基)-5-苯基-2H-唑 (鎗) 氯化物] [146-68-9] *M* 505.7, *m* 229°C, 约 245°C。从水，含水乙醇或 EtOH-Et₂O 中重结晶。选择性的溶解在小体积的加入 Et₂O 的 EtOH 溶液中；或者是溶解在热水中 (木炭)，过滤后沉淀加浓盐酸。过滤掉固体，于 100°C 干燥。25°C 在水中溶

解度是0.5%，在热的 MeOH-H₂O (1:1) 中溶解度是5% [Fox and Atkinson *J Am Chem Soc* **72** 3629 1950]。

碘硝基四唑(碘)紫罗兰-甲腈 [7781-49-9] *M* 471.3, *m* 185~186℃。溶于沸腾的二氧杂环己烷溶液中 (20g 溶解在 300mL 中)，缓慢地加入水 (100mL)，冷却，过滤后 100℃ 真空干燥。它在 CHCl₃ 中的溶解度是约 1% [UV; Fox and Atkinson *J Am Chem Soc* **72** 3629 1950]。

淀粉 [9005-84-9] *M* (162.1)_n。用乙醚或者 95% 乙醇抽提脱脂。对淀粉进行分馏成直链淀粉和支链淀粉两个馏分，参考 Lansky et al. [*J Am Chem Soc* **71** 4066 1949]。

6-蝶呤核苷(6-氯-9-β-D-呋喃核苷-9-氢嘌呤) [2004-06-0] *M* 286.7, *m* 158~162℃, 165~166℃ (在 155℃ 时烧结) 168~170℃, $[\alpha]_D^{25} -45^\circ$ (*c* 0.8, 水)。纯化时将 12g 干燥的固体冲悬于 130mL 热甲醇中，然后加入足够量的热水 (大约 560mL)，使其溶解后，过滤，5℃ 放置过夜。滤出无色晶体状的核苷，用乙醚、乙醚清洗，60℃ 干燥 0.1mmHg。通过过滤后蒸干和从 2:1 的甲醇/水中重结晶 (15mL/g) 能够得到更多的组分。在水中 $\lambda_{\max}$ 264nm (ϵ 9140) [Robins *Biochem Prep* **10** 145 1963; Baker et al. *J Org Chem* **22** 954 1957]。

6-蝶呤羧酸 (2-氨基-4-氯-3,4-二氢蝶啶-6-羧酸) [948-60-7] *M* 207.2, *m* >360℃, pK_1^{20} 1.43, pK_2^{20} 2.88, pK_3^{20} 7.72。黄色晶体反复溶解于 NaOH 溶液并加入 HCl 溶液。在 0.1mol/L 的 HCl 中，其最大紫外吸收波长为 235nm、260nm 和 265nm (ϵ 11000、10500 和 9000)；在 0.1mol/L 的 NaOH 中，其最大紫外吸收波长为 263nm 和 365nm (ϵ 20500 和 9000) [UV; Pfeleiderer et al. *Justus Liebigs Ann Chem* **741** 64 1970; Stockstad et al. *J Am Chem Soc* **70** 5 1948; Fluorescence(荧光性); Kavanagh and Goodwin *Arch Biochem* **20** 315 1949]。

丁酰胆碱碘化物 [(2-丁酰乙氧基)三甲基碘化铵] [2494 56 6] *M* 301.7, *m* 85~89℃, 87℃, 93~94℃。从异构 PrOH 或 EtOH 中重结晶 [TammHgelin *Acta Chem Scand* **10** 145 1956.]。此高氯酸盐 *m* 72℃ (从异构 PrOH 中得到) [Aldridge *Biochem J* **53** 62 1953]。

S-丁酰硫代胆碱碘化物 [(2-丁酰硫基乙基)三甲基碘化铵] [1866-16-6] *M* 317.2, *m* 173℃, 173~176℃。从 1-丙醇中重结晶。在真空中干燥，在 N₂ 中避光储存。此碘化物 *m* 150℃ (Me₂CO) 或 *m* 140~143℃ (正丁醇) [Gillis *Chem and Ind (London)* 111 1957; Hansen *Acta Chem Scand* **11** 537 1957]。

豆毒素 A 和豆毒素 B [1393-62-0] *M* 63000~67000。相思豆中的毒蛋白。可通过色谱法分离，如 DEAE-Sphadex A-50、羧甲基纤维素以及 DEAE 纤维素 [Wei et al. *J Biol Chem* **249** 3061 1974]。

短杆菌肽 A (来自短杆菌的十五肽) [11029-61-1] *m* 约 229~230℃。通过电流分布从流动相 * C₆H₆-CHCl₃-MeOH-H₂O (15:15:23:7) 中分离纯化，用 5000 个试管收集。用 280nm UV 检测部分收集液。99% 转移后从短杆菌肽 C 和其他物质中分离出来 [Gross and Witkop *Biochemistry* **4** 2495 1965; Bauer et al. *Biochemistry* **11** 3266 1972.]。最后从 EtOH-H₂O 中重结晶，在 KOH 100℃/10⁻² mmHg 中干燥，形成棱柱状晶体 *m* 229~230℃。几乎不溶于水 (0.6%)，但溶于低级醇、干燥的内酮、二氧六环、乙酸和吡啶。商品化物质比合成物质更难结晶 [Sarges and Witkop *J Am Chem Soc* **86** 1861, 87 2001, 2020 1965.]。 $[\alpha]_D^{20} +27.3^\circ$ (*c* 1.3, MeOH)，UV $\lambda_{\max}$ 282nm (ϵ 22100)。N-甲氨酰基短杆菌肽 A 从 EtOAc-聚酯醚 (*b* 40~60℃) 中沉淀得到。

短杆菌肽 C (短杆菌肽 S, 来自短杆菌的十五肽) [90062-61 7]。与短杆菌肽 A 一样，因为它们一起被分离再分开 [Sarges and Witkop *Biochemistry* **4** 2491 1965; Hunter and Schwartz "Gramicidins" in *Antibiotics I* (Gotlieb and Shaw Eds) Springer-Verlag, NY, p. 642 1967; as well as references above for Gramicidin A.]。

短杆菌肽 S [113-73-5] *M* 1141.4, *m* 268~270℃, $[\alpha]_D^{25} -290^\circ$ (*c* 0.5, EtOH+30mmol/L HCl 溶液, 体积比为 7:3)。从 EtOH 中结晶出 Di-HCl [15207-30-4] 从 EtOH (加几滴 HCl) 中结晶 *m* 277~278℃。

短杆菌肽 S 二盐酸盐 (来自长野的短杆菌) [15207-30-4] M 1214.4, m 277~278°C, $[\alpha]_D^{25} - 289^\circ$ (c 0.4, 70% EtOH 溶液)。在 EtOH, HCl 溶液中结晶。

对乙酰苯基硫酸钾盐 [38533-41-4] M 254.3, m 加热分解, pK_{ES} 约 2.1。提纯是通过在最少体积的 60°C 热水中加入乙醇, 同时搅拌, 然后放入 0°C 环境冷却 1h。最后结晶过滤和重结晶到不含 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的样品。室温条件下在含 P_2O_5 的真空容器中干燥。该物质是苯基硫酸盐专一的底物, 在反应中将该物质水解成对乙酰苯酚 [λ_{max} 327nm (ϵ 21700 L $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$)] [Milsom et al. *Biochem J* 128 331 1972]。

多巴胺- β -羟化酶 (来自牛的肾上腺髓质) [9013-38-1] M_r 约 290000, [EC 1.14.17.1]。含 Cu 糖蛋白酶可通过两种方法进行分离。第一种是需要萃取的精细方法, 两种 $(NH_4)_2SO_4$ 分馏, 磷酸钙凝胶过滤, EtOH 分馏, DEAE-纤维素柱色谱分离后通过 Sephadex-G200 凝胶过滤, 得到具有特异性活力 65U/mg 的酶 [Friedman and Kaufman *J Biol Chem* 240 4763 1965; Rush et al. *Biochem Biophys Res Commun* 61 38 1974]。第二种方法非常温和而且也可得到高质量的酶。沉淀的亲铬颗粒溶于 10 倍体积的 pH 6.5 5mmHg K-磷酸缓冲液装在适合的聚四氟乙烯 玻璃均化器中。离心 40000 $\times g$ /0.5h, 上清用相同体积的含 0.4mol/L NaCl 的 100mmHg 磷酸缓冲液 (pH 6.5) 稀释。将溶解产物用于已用 50mmol/L 磷酸缓冲液 (pH 6.5 + 0.2mol/L NaCl), 并以约 0.3mL/min 速率洗脱平衡过的半刀豆球蛋白 A Sepharose 柱 (4cm $\times$ 0.7cm)。用缓冲液彻底清洗柱体直至 $A_{280nm} = 0.005$ 。然后用含有 10% α -甲基-D-甘露糖苷的相同缓冲液 (流速 0.1mL/min) 进行洗提, 在 2 倍柱体积收集酶。洗脱液用具有 XM100A 膜的 Amicon Diaflo 搅拌器进行超滤浓缩。浓缩的酶用含 0.1% NaCl 的 50mmol/L 磷酸缓冲液 (pH 6.5) 反透析, 通过凝胶电泳得到单一条带 (+两条极微弱条带) 说明纯度在 93% 以上并且特异性活力达到 5.4U/mg [Rush et al. *Biochem Biophys Res Commun* 57 1301 1974; Stewart and Klinman *Ann Rev Biochem* 57 551 1988]。

多肽 多肽是一系列 α 氨基酸, 这些氨基酸通常在 α 碳上为天然的 S(L)-构象 (L-半胱氨酸是一个例外, 它具有 R 构型) 或非天然的 R (D) 构象。它们一般少于约 100 个氨基酸残余。它们可以从天然产物中获得, 由于它们的体积较小, 也可以用化学方法合成得到。它们的性质与那些小分子的蛋白质的性质很相似。它们中有许多可以直接购买到。它们可以通过高效液相色谱 (HPLC) 来纯化, 可以买来即用。它们的纯度可以采用与蛋白质相同的检测方法检测。

多萜醇 (来自猪肝) [11029-02-0] $C_{60} \sim C_{105}$ 聚戊二烯。在 -20°C 可用石油醚/EtOH 结晶 6 次。可在石蜡浸渍纸上进行纸色谱, 丙酮作为流动相 [Burgos *Biochem J* 88 470 1963]。

恩壤孢菌素 A [11113-62-5] M 681.9, m 122~122.5°C, $[\alpha]_D^{18} - 92^\circ$ (c 0.9, $CHCl_3$)。这种循环脂肽聚糖可在 EtOH/水中重结晶, 在碱性溶液中则失去活性 [Ovchinnikov and Ivanov in *The proteins* (Neurath and Hill eds) Academic Press, NY, Vol V pp. 365 and 516 1982]。

1,8-二氮芴酮 (环戊[1,2- b :4,3- b'] 双嘧啶-9-单体) [54078 29-4] M 182.2, m 205°C, 229~231°C, pK_{ES} 约 2.6。在 Me_2CO 中重结晶。其肟基物熔点 119~200°C [Druey and Schmid *Helv Chim Acta* 33 1080 1950]。

3,5-二碘-L-甲状腺原氨酸 [3,5-二碘-4-(4-羟基苯氧基)-1-苯丙氨酸] [1041-01-6] M 525.1, m 255°C (dec), 255~257°C (dec), $[\alpha]_D^{22} + 26^\circ$ [2mol/L HCl-EtOH (1:2)], pK_1^{20} 3.25, pK_2^{20} 5.32, pK_3^{20} 9.48。在 EtOH 中结晶 [Chambers et al. *J Chem Soc* 3424 1949]。

3,5-二碘-L-酪氨酸二水合物 [300-39-0] M 469.0, m 199~210°C, 202°C (dec), $[\alpha]_D^{20} + 2.89^\circ$ (c 4.9, 4% HCl), pK_1^{25} 2.12, pK_2^{25} 6.48, pK_3^{25} 7.82。在水中形成结晶 [溶解度 (g/L): 0°C 0.204; 50°C 1.86; 75°C 5.6; 100°C 17.0]。也可从 50% 或 70% EtOH 中重结晶。当在 EtOH 中沸腾时结晶溶胀, 进一步沸腾后会形成凝胶状沉淀 [Harrington *Biochem J* 22 1434 1928; Jurd *J Am Chem Soc* 77 5747 1955]。也可通过加入乙酸调节 pH 6 的冷冻稀释氨水中获得结晶。

1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐 [1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳化二亚胺盐酸盐] 参见第4章。

二甲基原卟啉镁 [14724-63-1] *M* 580.7。将天然产物溶于尽可能少量的热的干燥的 *C₆H₆ 中, 置于室温过夜使其析出 [Fuhrhop and Granick *biochem Prep* 13 55 1971]。

1,6-二磷酸果糖 (三钠盐) [38099-82-0] *M* 406.1, pK_1^{25} 6.14, pK_2^{25} 6.93 (自由酸)。通过酸马钱子碱盐进行纯化的方法, 参看 Neuberg、Lustig 及 Rotenberg 方法。钙盐通过溶于冰冻的盐酸 (10mL/g) 溶液, 逐滴加入 2mol/L 的 NaOH 使之重结晶纯化, 所得结晶及清液于水浴中加热一段时间, 过滤, 用热水冲洗。镁盐可以通过加入 4 倍体积的乙醇至水溶液中制得。

5'-二磷酸尿苷葡萄糖焦磷酸化酶 (来自兔骨骼肌) [9029-22-6] *M_r* 350000, [EC 2.7.7.9]。经过二次疏水色谱以及凝胶过滤纯化 [Bergamini et al. *Anal Biochem* 143 35 1984。]。还可以用 (NH₄)₂SO₄ (40%~58%) 沉淀小牛肝, Ca₃(PO₄)₂ 凝胶过滤, DEAE-纤维素柱色谱, 在 0.02mol/L TEA 中高 (NH₄)₂SO₄ 浓度, 从 10% 开始, 每次增加 2.5% 进行重结晶, 到 20% 时析出晶体 [Hansen et al. *Methods Enzymol* 8 248 1966]。

3-(3,4-二羟基苯基)-L-丙氨酸 (DOPA; EUODOPA) [59-92-7, 5796-17-8] *M* 197.2, *m* 275°C (dec), 267~268°C (dec), 284~286°C (dec), 约 295°C (dec), $[\alpha]_D^{25}$ -13.1° (*c* 5.12, 1mol/L HCl), pK_1^{25} 2.32 (CO₂H), pK_2^{25} 8.72 (NH₂), pK_3^{25} 9.96 (OH), pK_4^{25} 11.79 (OH)。不纯的物质如香草醛、马尿酸、3-甲氧基酪氨酸和 3-氨基酪氨酸。可从大量的水中重结晶出无色的针状物体; 在水中的溶解度是 0.165%, 但不溶于 EtOH、*C₆H₆、CHCl₃ 和 EtOAc。也可通过溶解于稀释的 HCl 并加入稀释的氨水调节 pH 值至 5, 并通入 N₂ 时进行结晶。也可从稀的乙醇水溶液中结晶。在空气潮湿, 黑暗特别是在碱性溶液中时会被快速氧化。需在黑暗的 70°C 真空中干燥, 然后储存在避光容器中, 最好是 N₂ 中。在 0.001mol/L HCl 中 λ_{max} 220.5nm (lgε 3.79) 280nm (lgε 3.42) [Yamada et al. *Chem Pharm Bull Jpn* 10 693 1962; Bretschneider et al. *Helv Chim Acta* 56 2857 1973; NMR; Jardetzky *J Biol Chem* 233 383 1958]。

3-(3,4-二羟基苯基)-2-甲基-L-丙氨酸 [甲基多巴; 2-氨基-3-(3,4-二羟基苯基)-2-甲基丙酸] [555-30-6] *M* 238.2, *m* >300°C, 300~301°C (dec), pK_1^{25} 2.2, pK_2^{25} 9.2, pK_3^{25} 10.6, pK_4^{25} 12.0。在水中重结晶 [Reinhold et al. *J Org Chem* 33 1209 1968。]。从水中它的 L 型同分异构体形成一种倍半水合物, *m* 302~304°C (dec), 这种无水结晶是吸湿的, $[\alpha]_D^{25}$ -4.0° (*c* 1, 0.1mol/L HCl), $[\alpha]_{546}$ +154.5° (*c* 5, CuSO₄ 溶液)。λ_{max} 281nm (ε 2780)。在 25°C 水溶液中溶解度为约 10mg/mL, pH 值约为 5.0。在大多数有机溶液中几乎不溶 [Stein et al. *J Am Chem Soc* 77 700 1955]。

(±)-7-(2,3-二羟基丙基)茶碱 [479-18-5] *M* 254.3, *m* 158°C, 160~164°C, 161°C, 161~164°C, pK_{ext} 约 8.7。从 EtOH 或水中重结晶。25°C 时水中溶解度为 33%, 在 EtOH 中为 2%, CHCl₃ 中为 1%。λ_{max} (H₂O) 273nm (ε 8855) [Roth *Arch Pharm* 292 234 1959]。4-硝基苄基的衍生物 *m* 178°C [Oshay *J Chem Soc* 3975 1956]。

二氢奎宁 [522-66-7] *M* 326.4, *m* 168~171°C, 171.5°C, $[\alpha]_D^{25}$ +143° (*c* 1.087, 乙醇) pK_1^{25} 8.87。在乙醇中重结晶 [Rabe and Schultz *Chem ber* 66 120 1933]。

二氢骆驼蓬碱 (7-甲氧基-1-甲基-4,9-二氢-3H-β-咪唑; 4,9-二氢-7-甲氧基-1-甲基-3H-吡啶 [3,4-*b*] 吡啶) [304-21-2] *M* 214.3, *m* 229~230°C, 229~231°C, 235~237°C (120~140°C/10⁻³ 分馏后), pK_1 4.2。MeOH 中重结晶, 高真空纯化。在 MeOH 中 UV λ_{max} 为 218nm、260nm、376nm (lgε 分别为 4.27、3.90、4.02); IR (石蜡) ν 1620cm⁻¹、1600cm⁻¹、1570cm⁻¹ 和 1535cm⁻¹, 在 CHCl₃ 中 ν 1470cm⁻¹ 和 1629cm⁻¹ [Spenser *Can J Chem* 37 1851 1959; Marion et al. *J Am Chem Soc* 73 305 1951; UV Prukner and Witkop *Judtus Liebigs Ann Chem* 554 127 1942]。这种二水合盐酸化物 *m* 234~236°C, 在乙醇中苦味酸盐 *m* 228~229°C (215°C 熔渣中), N-乙酸盐形式 *m* 204~205°C。

二羧酸和三羧酸 用阴离子交换色谱法纯化 [Bengtsson and Samuelson *Anal Chim Acta* **44** 217b 1969]。

二肽基氨基肽酶 (来自鼠脑) [9031-94-1] [EC 3.4.11.10]。通过 CM-纤维素、羟磷灰石和 Gly-Pro AH-琼脂糖柱色谱中纯化大约 2000 倍 [Imai et al. *J Biochem (Tokyo)* **93** 431 1983]。

二盐酸二水合四氢叶酸 (四氢叶酸; 6S-或 6RS-5,6,7,8-二盐酸二水合四氢叶酸; 5,6,7,8-二盐酸二水合四氢蝶酰-L-谷氨酸) [135-16-0] *M* 544.4, *m* >200°C, $[\alpha]_D^{25} +16.9^\circ$ (H₂O pH7.0+2-巯基乙醇), *pK*₁ 1.7 (嘧啶 N⁺), *pK*₂ 2, 4 (10N⁺), *pK*₃ 3.5 (α -CO₂H), *pK*₄ 4.9 (γ -CO₂H), *pK*₅ 5.6 (5-NH⁺), *pK*₆ 10.4 (酸性的, 3NH)。本品是现在商业上使用的--种高品质的原材料, 为白色粉末, 可在真空干燥器中通过 P₂O₅ 进行干燥, 称重并保存于密封的安瓿中。本品于室温下在密封的安瓿中可以保存几个月, 在 -10°C 条件下可以延长保存期。在潮湿的环境中本品将变得极为敏感, 无论在何种潮湿的环境中, 它都会被氧化成黄色的 7,8-二羟基衍生物。本品在溶液中被氧化将变为黄色, 尤其在酸性条件下颜色变为深棕红色, 因此在不使用的时候应将其水溶液立即冻存起来。一个很好的解决方法是加入 2-巯基乙醇 (如果加入它不会对实验过程造成干扰), 用它消耗氧而使本品更加稳定。本品的硫酸盐比较稳定, 但更难溶。最好的储备这种酸性标准溶液的方法是将其溶入适当的缓冲液中, 估测其在 pH7 的缓冲液中在 297nm 处的紫外吸收值 (ϵ 22000L · mol⁻¹ · cm⁻¹)。如果一个样品未放在条件要求的干燥容器中保存而怀疑变质, 无论是新购买的样品还是刚刚从叶酸中制备出来的, 都不能进行纯化, 其 *pK*_a 约为 -0.1, 4.3 及 9.0 [Hafeti et al. *Biochem Prep* **7** 89 1960; UV; Mathews and Huennkens *J Biol Chem* **235** 3304 1960; Osborn and Huennkens *J Biol Chem* **233** 969 1958; O'Dell et al. *J Am Chem Soc* **69** 250 1947; Blakley *Biochem J* **65** 331 1957; Asahi *Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Japan)* **79** 1548 1959]。

D-3-二氧磷基甘油酸二钠盐 [80731-10-8] *M* 230.0, $[\alpha]_D^{25} +7.7^\circ$ (*c* 5, H₂O), -735° (在钼酸铵盐水溶液中), *pK*_{Est(1)} ~1.0 (PO₄H₂), *pK*_{Est(2)} ~6.66 (PO₄H⁻) (自由酸)。最好的纯化方法是在将其转化成钠盐前先用氯化钡将其沉淀, 并重结晶三次。在将 9.5g 该钡盐与约 200mL 体积比为 1:1 的 Dowex 55 泥浆一块摇晃约 2h。将混合物过滤, 树脂用水洗两次 (25mL × 2)。合并滤液 (约 150mL), 并将其 pH 调为 7.0, 再真空浓缩至体积约为 30~40mL, 若不够澄清, 则再过滤一次。向浓缩液里加入乙醇, 使其体积变为 100mL, 再加入己烷, 此时会出现白色固体, 或者出现两相分层。当室温静置时, 白色的钠盐固体会完全沉淀出来, 将该钠盐固体离心分离, 所得的固体用丙酮洗后, 空气中干燥一段时间后再在真空炉中 50°C 干燥得到稳定的粉末 (4.5g)。当在 78°C 用五氧化二磷再干燥 8h, 不会出现进一步的失重。在钼酸铵溶液中, 其高的旋光值对钼酸铵的浓度及 pH 不是很敏感, 因为当在 1/3 体积的钼酸铵溶液中, 当钼酸铵的浓度从 2.5%~25% (w/v), 或者 pH 在 4~7 之间变化时, 旋光值并没有明显的改变。[Cowgill *Biochim Biophys Acta* **16** 613 1995; Embdan, Deuticke and Kraft *Hoppe Seyler's Z Physiol Chem* **230** 20 1934]。

N,N'-二乙酰基壳二糖 (2-乙酰基-O⁴-[2-乙酰氨基-2-脱氧-β-D-吡喃(型)葡萄糖基]-2-脱氧-D-葡萄糖) [35061-50-8] *M* 424.4, *m* 245~247°C (dec), 251.5~252.5°C, 260~262°C, $[\alpha]_D^{25} +39^\circ$, (外推值) → +18.5° (60min 后, *c* 1, H₂O)。在 MeOH 水溶液或 EtOH+1,2-二甲氧乙烷水溶液中重结晶 [Zilliken et al. *J Chem Soc* **77** 1296 1955]。

1,2-二月桂酰-sn-甘油基-3-磷酸乙醇胺 [(±)-二月桂酰-α-脑磷脂; 3-sn-磷脂酰乙醇胺-1,2-双十二酰] [59752-57-7] *M* 579.8, *m* 210°C, *pK*_{Est(1)} 约 5.8 (PO₄H), *pK*_{Est(2)} 约 10.5 (NH₂)。可从 EtOH 或四氢呋喃中重结晶 [Bevan and Malkin *J Chem Soc* 2667 1951; IR; Bellamy and Beccher *J Chem Soc* 728 1953]。

R-1,2-二棕榈酰-sn-甘油-3-磷酸胆碱一水合物 (二棕榈酰-α-L-卵磷脂) [63-89-8] *M* 752.1, *m* 120°C 烧结, $[\alpha]_D^{25} +7.0^\circ$ (*c* 5.6, 绝对 CHCl₃), *pK*_{Est} 约 5.8 (PO₄)。在 67~70°C 和 229°C 有三种形态的结晶分别为 α₁, α₂ 和 β'。为进一步得到粉末, 约 2g 结晶溶解于 15mL CHCl₃ 并加入石油醚 (*b* 35~60°C), <20°C 在真空仪中干燥, 然后在大于 0.1mmHg CaCl₂ 中干燥 [Baer and Maurukas *J Am Chem Soc* **74** 158 1952; Baer and Kates *J Biol Chem* **185** 615 1950]。

R-二棕榈酰-sn-甘油-3-磷脂酸 [7091-44-3] M 648.9, $[\alpha]_D^{25} + 4^\circ$ (c 10, CHCl_3), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 1.6, $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 6.1。低温下可在 Me_2CO 中重结晶。在 21°C 时可溶于 $\ast \text{C}_6\text{H}_6$ (4.2%)、石油醚 (0.01%)、 MeOH (2%)、 EtOH (2.5%)、 HAc (1.3%)、 Me_2CO (1.76%)、 Et_2O (1.5%) [Baer *J Biol Chem* 189 235 1951]。

$d\text{-}\beta$, γ -二棕榈酰磷脂酰胆碱 [2797-68-4] M 734.1, m 230~233 $^\circ\text{C}$, pK_{Est} 约 5.8 (PO_4)。可从氯仿中重结晶, 并在 10^{-5} Torr 干燥 48h [O'Leary and Levine *J Phys Chem* 88 1790 1984]。

法呢醇 (反,反-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳二烯-1-醇) [106-28-5] M 222.4, b 111 $^\circ\text{C}$ /0.35mmHg, 126~127 $^\circ\text{C}$ /0.5mmHg, 142~143 $^\circ\text{C}$ /2mmHg, d_4^{20} 0.8871, n_D^{25} 1.4870。主要杂质是反式异构体。在 150°C 时, 用 4ft $\times$ 0.125in 3%OV-1 柱气相色谱纯化 [Corey et al. *J Am Chem Soc* 92 6637 1970; Popjak et al. *J Biol Chem* 237 56 1962。], 也可以通过 11 $^\circ\text{C}$ /0.3mmHg 时 14 英寸波德氏离心萃取柱, 另外也可以通过傅氏柱上的 96SF 硅或傅氏聚乙醇 20M 或 30B:60 碱洗火砖 [为防止醇的分解, 在甲醇中用 5mol/L NaOH 处理火砖, 并且用甲酸在 2100°C 以 60mL/min 流速冲洗至 $\text{pH}=8$ 来制备二苯胺甲酰的衍生物, 具有熔点 61~63 $^\circ\text{C}$, 并具有在 3500cm^{-1} 有红外活性 [Bates et al. *J Org Chem* 28 1086 1963]。

法呢焦磷酸盐 [13058-04-3; E,E : 372-97-4] M 382.3, $\text{pK}_{\text{Est}(1)} < 2$, $\text{pK}_{\text{Est}(2)} < 2$, $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 3.95, $\text{pK}_{\text{Est}(4)}$ 约 6.26。在异丙醇-异丁醇以及氨水体系中, Whatman NO_3 MMHIG 纸上进行色谱纯化 (40:20:1:30, 体积比)。在 0°C 时在锂或铵盐中存储。

番木鳖碱 [357-57-3(无水), 5892-11-5 ($4\text{H}_2\text{O}$)] M 430.5, m 178~179 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{436}^{20} - 149.9^\circ$ (c 1, 无水 CHCl_3), pK_1^{15} 2.50, pK_2^{15} 8.16 (pK_3^{25} 8.28)。在水或 Me_2CO 溶液中以四水合物形式结晶析出, 然后把其悬浮在 CHCl_3 中, 用无水 Na_2SO_4 与其混合振荡 (使番木鳖碱脱水, 然后溶解, 把液体加入到大体系的干燥聚酯醚 (b 40~60 $^\circ\text{C}$) 中, 过滤, 在真空中加热至 120°C [Turner *J Chem Soc* 842 1951]。有剧毒。

α -番木鳖碱硫酸盐 (水合物) [4845-99-2] M 887.0, m 180 $^\circ\text{C}$ 。从水中结晶。

番茄苷 (22 S , 25 S -3 β , β -石蒜四糖基-5 α -螺茄) [17406-45-0] M 1034.2, m 263~268 $^\circ\text{C}$ (dec), 290~291 $^\circ\text{C}$ (evac 毛细管), 283.5~287 $^\circ\text{C}$ (dec), 272~277 $^\circ\text{C}$ (dec)。加上 NH_3 300~305 $^\circ\text{C}$ (dec), $[\alpha]_D^{20} - 18^\circ \sim -34^\circ$ (c 0.55, 吡啶)。用 EtOH 、 MeOH 水溶液重结晶, 或者用二氧杂环己烷。它几乎不溶于 Et_2O 或者 H_2O 。

番茄碱 (5 α , 20 β , 22 α , 25 β , 27-氮杂螺甾烷-3 β -醇) [77-59-8] M 415.7, m 202~206 $^\circ\text{C}$ $[\alpha]_D^{20} + 5.9^\circ$ (c 1, MeOH), $[\alpha]_D^{20} + 8^\circ$ (CHCl_3)。用 EtOAc 重结晶得到片状晶体, 也可以用 80mg 样品溶解在 C_6H_6 中, 用 Al_2O_3 柱子进行纯化, 用 C_6H_6 洗脱, 蒸馏再用 EtOAc 再结晶三次。它的二氯化物在 EtOH 中 m 265~270 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} - 5^\circ$ (MeOH) [IR; Uhle *J Am Chem Soc* 83 1460 1961; Kessar et al. *Tetrahedron* 27 2869 1971; Schreiber and Adams *Experientia* 17 13 1961]。

R-(+)-泛酸钙盐 [D(+)-137-08-6; 63409-48-3] M 476.5, m 195~196 $^\circ\text{C}$, 200~201 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} + 28.2^\circ$ (c 5, H_2O)。从 EtOH 、 MeOH 或 $i\text{-PrOH}$ (用 0.5mol 的 $i\text{-PrOH}$) 纯化出针状晶体。S-苯甲基异硫脲盐 m 151~152 $^\circ\text{C}$ (149 $^\circ\text{C}$ 时从 Me_2CO 中结晶) [Kagan et al. *J Am Chem Soc* 79 3545 1957; Wilson et al. *J Am Chem Soc* 76 5177 1954; Stiller and Wiley *J Am Chem Soc* 63 1239 1941]。

R-(+)-泛酸钠盐 [N -(2,4-二羟基-3,3-二甲基丁酰)- β -丙氨酸钠盐] [867-81-2] M 241.2 $[\alpha]_D^{25} + 27.1^\circ$ (C_2 , H_2O), pK_a^{25} 4.4 (自由酸)。从 EtOH 中结晶, 吸湿性强 (在封闭的安瓿中保存)。自由酸是黏性吸湿性油状物, $[\alpha]_D^{25} + 37.5^\circ$ (c 5, H_2O), 很容易被酸和碱破坏。

D-泛酰醇 (前维生素 B; R-2,4-二羟基-3,3-二甲基丁酰-3-羟基丙胺) [81 13 0] M 205.3, b 118~120 $^\circ\text{C}$ /0.02mmHg, d_4^{20} 1.2, n_D^{20} 1.4935, $[\alpha]_D^{20}$ (c 5, H_2O)。在真空中用蒸馏纯化。它是稍有吸湿性的黏性油状液

体。水中及有机溶剂中均溶解。在碱中和强酸中水解 [Rabin *J Am Pharm Assoc (Sci Ed)* 37 502 1948; Bonati and Pitre *Farmaco Ed Scient* 14 43 1959]。

放射菌素 C [8052-16-2] *M* 约 1255。(一种商品混合物, 成分为放射菌素 C₁ 约 5%, C₂ 约 30%, C₃ 约 65%) 放射菌素 C₁ (天然产物) 是从乙酸乙酯中结晶出的红色晶体。在三氯甲烷中可溶。在 C₆H₆ 和 MeCO 中的 *m* 246~247°C (dec), $[\alpha]_D^{20} - 328^\circ$ (0.22, MeOH), $\lambda_{\max}$ 443nm (ϵ 25000) 和 240nm (ϵ 34000)。放射菌素 C₂ (天然产物) 在乙酸乙酯中结晶物为红色针状晶体。*M* 244~246°C (dec), $[\alpha]_D^{20} - 325^\circ$ (c 0.2 MeOH), $\lambda_{\max}$ 443nm (ϵ 25300) (ϵ 33400)。放射菌素 C₃ (天然产物) 在环乙胺、或 C₆H₆ 和 MeOH 中结晶得到红色针状晶体。*m* 238~241°C (dec) $[\alpha]_D^{20} - 321^\circ$ (c 0.2, MeOH), $\lambda_{\max}$ 443nm (ϵ 25000) 和 240nm (ϵ 33300) [Brockman and Lackner *Chem Ber* 101 1312 1968]。该物质具有低光敏性。

放射菌素 D {更生霉素} [50-76-0] *M* 1255.5, *m* 241~243°C (dec), $[\alpha]_D^{22} - 296^\circ$ (c 0.22, MeOH)。从纯乙醇和甲醇-乙醇 (1:3) 混合液中结晶得到。也可以从乙酸乙酯-环己胺 (*m* 246~247°C dec)、CHCl₃-石油醚 (*m* 245~246°C dec) 和乙酸乙酯-MeOH-C₆H₆ (*m* 241~243°C dec)。该物质在 MeCN 中 1mg/mL 可溶。 $[\alpha]_D^{20}$ 为 $-296^\circ \sim -327^\circ$ (c 0.2, MeOH)。 $\lambda_{\max}$ (MeOH, 0.1mol/L NaOH) 458nm, 344nm, 285nm (lg ϵ 为 3.05、4.28、4.13)。该物质剧毒, 光敏感, 可作为抗肿瘤药物 [Bullock and Johnson *J Chem Soc* 3208 1957]。

吡啶 I [531-14-6] *M* 654.7, 10% 盐酸 $\lambda_{\max}$ 591nm、548nm、401nm。吡啶和冰醋酸结晶。二盐酸化物 [69477-27-6] *M* 727.7, 水中 $\lambda_{\max}$ 395nm。

2-氟苯丙氨酸 [R(+)-97731-02-7; S(-)-19883-78-41] *M* 183.2, *m* 226~232°C, 231~234°C, $[\alpha]_D^{25}$ (+) 和 (-) 15° (c 2, H₂O, pH 5.5), pK_1^{24} 2.12, pK_2^{24} 9.01。在乙酸中重结晶。其盐酸化物熔点 226~231°C, 氮乙酰衍生物熔点 147~149°C [Bennett and Nieman *J Am Chem Soc* 72 1800 1950]。

4-氟苯丙氨酸 [R(+)-18125-46-7; S(-)-1132-68-9] *M* 183.2, *m* 227~232°C, $[\alpha]_D^{25}$ (+) 和 (-) 24°C (c 2, H₂O), pK_1^{24} 2.13, pK_2^{24} 9.05。在乙酸中重结晶。其 R-N-乙酰化派生物 *m* 142~145°C, $[\alpha]_D^{25} - 38.6^\circ$ (c 8 EtOH) [Bennett and Nieman *J Am Chem Soc* 72 1800 1950]。

5-氟尿苷 [316-46-1] *M* 262.2, *m* 180~182°C, 182~184°C, $[\alpha]_D^{20} + 18^\circ$ (c 1 H₂O), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 8.0, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 13。于乙醇乙醚体系中重结晶, 真空 100°C 时干燥, 紫外光谱: pH=7 的水中波长最大 269nm, pH=14, 水中波长 270nm [Liang et al. *Mol Pharmacol* 21 224 1982]。

5-氟尿嘧啶 [51-21-8] *M* 130.1, *m* 282~283°C (dec), 282~286°C (dec), pK_1^{25} 8.04, pK_2^{25} 13.0。在水中或水-乙醚体系中重结晶。于 0.1mmHg 190~200°C 或 0.5mmHg 210~230°C 升华。紫外光谱: 265~266nm, $\epsilon=7070$ [Barton et al. *J Org Chem* 37 329 1972; Duschinsky and Plevin *J Am Chem Soc* 79 4559 1957]。

5-氟-L-色氨酸-水合物 [16626-02-1] *M* 204.2, *m* >250°C (dec), $[\alpha]_D^{25} + 5.5^\circ$ (c 1, 0.1mol/L HCl), $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2.5(CO₂H), $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 9.4(NH₂), $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 16(indole-NH); 在乙酸中反复结晶。

4-氟-7-硝基苯并咪唑 [29270-56-2] *M* 183.1, *m* 52.5~53.5°C, 53~56°C, 53.5~54.5°C。从醚中反复结晶来提纯 (b 40~60°C)。在甲醇中用甲醇钠处理, 生成 4-甲氧基-7-硝基-2-氧杂-1,3-二唑, *m* 115~116°C [Nunno et al. *J Chem Soc(c)* 1433 1970。], 对于胺酸具有很好的荧光团 [Imai and Watanabe *Analyt Chim Acta* 130 377 1981]。与一级二级胺反应形成荧光加合物, 具有激发波长 470nm, 发射波长 530nm。氨基乙酰胺派生物 *m* 185~187°C [Miyano et al. *Anal Chim Acta* 170 81 1985]。

4-氟-3-硝基叠氮苯 [28166-06-5] *M* 182.1, *m* 53~55°C, 54~56°C, 在乙醚中溶解, 于硫酸镁中干燥, 过滤, 蒸发, 剩余部分在醚中重结晶, 形成橙色晶体。于 0°C 时存储在密封瓶中。核磁共振表明: 在氘代氯仿

中 7.75 处有 1H 峰, 7.35 处有 2H 峰 [Hagedorn et al. *J Org Chem* 43 2070 1978]。

辅酶 Q (泛醌; 细胞色素 C 还原酶, 来自牛心线粒体) [9027-03-6] [EC 1.10.2.2]。将粗品酶溶于 TritonX-100, 随后用羟磷灰石和凝胶柱色谱分离。最小单体包括 9 个 M_r 6000~49000 kD 亚单位多肽 [Engel et al. *Biochem Biophys Acta* 592 211 1980]。

辅酶 Q₆ (2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌; 3,4-二甲氧基-2,5-甲苯醌; 烟曲霉醌甲醚) [605-94-7] M 182.2, m 56~58℃, 58~60℃, 59℃。从石油醚 (b 40~60℃) 中结晶成红色针状晶体, 46~48℃ 高真空条件下升华 [Ashley, Anslow and Raistrick *J Chem Soc* 441 1938; UV in EtOH; Vischer *J Chem Soc* 815 1953; UV in cyclohexane; Morton et al. *Helv Chim Acta* 41 2343 1958; Aghoramurthy et al. *Chem Ind (London)* 1327 1954]。

辅酶 Q₄ [泛醌-4; 2,3-二甲氧基-5-甲基-6-(3,7,11,15-四甲基十六碳-2*t*,6*t*,10*t*,14-四烯)-1,4-苯醌] [4370-62-1] M 454.7, m 30℃, 33~45℃, $A_{1\%}^{1\text{cm}}$ (275nm) 185。红油在 SiO₂ 上经 TLC 纯化, 用 Et₂OH-乙烷洗脱。提纯物可经 HPLC (用 7% Et₂OH-乙烷的硅胶) 检验。在石油醚中最大波长 270nm (ϵ 14800) 处有吸收 [NMR and MS; Naruta *J Org Chem* 45 4097 1980; cf Morton *Biochemical Spectroscopy* (Adam Hilger, London, 1975) p491]。它也可以溶于甲醇/乙醇 (1:1, 体积比), 保存在 5℃, 直到结晶析出 [Lester and Crane *Biochim Acta* 32 497 1958]。

辅酶 Q₈ [泛醌-9; 2,3-二甲氧基-5-甲基-6-(3,7,11,15,19,23,27,31,35-九甲基-三十六碳-2*t*,6*t*,10*t*,14*t*,18*t*,22*t*,26*t*,30*t*,34-九烯)-1,4-苯醌] [303-97-9] M 795.3, m 40.5~42.5℃, 44~45℃, 45℃。黄色晶体可经石油醚重结晶和 SiO₂ TLC 纯化, 经 Et₂OH-乙烷洗脱。纯化物可经 HPLC (用 7% Et₂OH-乙烷的硅胶) 检验。石油醚中, 在最大波长 270nm (ϵ 14850) 处有吸收 [NMR and MS; Naruta *J Org Chem* 45 4097 1980; Le et al. *Biochem Biophys Acta* 32 497 1958; cf Morton *Biochemical Spectroscopy* (Adam Hilger, London, 1975) p 491; IR; Lester et al. *Biochim Biophys Acta* 33 169 1959; UV; Rüegg et al. *Helv Chim Acta* 42 2616 1959; Shunk *J Am Chem Soc* 81 5000 1959]。

辅酶 Q₁₀ (泛醌-10; 2,3-二甲氧基-5-甲基-6-(3,7,11,15,19,23,27,31,35,39-十甲基-四十碳-2*t*,6*t*,10*t*,14*t*,18*t*,22*t*,26*t*,30*t*,34*t*,38-十烯炔酸)-1,4-苯醌) [303-98-0] M 795.3, m 48~49℃, 49℃, 49.5~50.5℃, 50℃。经乙醇、乙醇+Me₂CO 或 Et₂O+乙醇重结晶纯化, 经使用 *i*-PrOH-Et₂O (3:1) 的硅胶色谱得到橘黄色结晶。石油醚中, 最大波长 270nm (ϵ 15170) 处有吸收 [Terao et al. *J Org Chem* 44 888 1979; NMR and MS; Naruta et al. *J Org Chem* 45 4097 1980; IR; Lester et al. *Biochem Biophys Acta* 42 1278 1959; NMR; Planta et al. *Helv Chim Acta* 42 1278 1959; cf Morton *Biochemical Spectroscopy* (Adam Hilger, London, 1975) p 491]。

辅酶 A 三水合物 [85-61-0] M 821.6, pK_1 4.0 (腺嘌呤 NH₂), pK_2 6.5 (PO₄H), pK_3 9.6 (SH)。最好是 34℃ P₂O₅ 干燥后放在密封的安瓿中, 储存于黑暗中的惰性气体。它在水中波长 259nm 处 (ϵ 16800) 有紫外吸收 [Buyske et al. *J Am Chem Soc* 76 3575 1954]。它溶于水, 不溶于乙醇、Et₂O 和 M₂CO 中。在空气中容易被氧化, 最好保存在更加稳定的 trilithium 盐中 [Moffat and Khorana *J Am Chem Soc* 83 663 1961; Beinert et al. *J Biol Chem* 200 384 1953; De Vries et al. *J Am Chem Soc* 72 4838 1950; Gregory et al. *J Am Chem Soc* 74 854 1952 和 Baddiley *Adv Enzymol* 16 1 1955]。

干扰素 [α -干扰素, β -干扰素, γ -干扰素] γ -干扰素是一类糖蛋白, 是在病毒感染细胞几小时后产生的一类细胞因子。干扰素可以保护细胞免受病毒的感染, 并且在非常低的浓度下就有抗病毒的活力 (约 3×10^{-4} mol/L, 低于 50 个分子就足以保护单个细胞)。双链 RNA 是有效的干扰素诱导剂主要有三种类型的干扰素。 α -干扰素在淋巴细胞中合成, β -干扰素在被感染的成纤维细胞中形成。 α 和 β 型相当类似, 都由 166~169 个氨基酸组成。虽然也是小的糖蛋白 (146 个氨基酸), 不同之处在于它不是在病毒感染细胞以后形成的, 而是在淋巴细胞被有丝分裂原 (诱导细胞分化的抗原) 刺激后产生的。来白鼠和人类淋巴细胞和成纤维细胞一些干扰素可以买到, 并且通过重组 DNA 技术可以制备, 因为细胞可以少量产生。商业中买到的一般不需要纯化 [Pestkas, Interferons and Interferon standards and general abbreviations, *Methods Enzymol*, Wiley 和

Sons, 119 1986, ISBN012182019X; Lengyel, Biochemistry of interferons and their actions, *Ann Rev Biochem* 51 251-281 1982; De Maeyer and De Maeyer Guignard, Interferons in *The Cytokine Handbook*, 3rd Edn, Thomson et al. Eds, pp. 491-516 1998 Academic Press, San Diego, ISBN 0126896623.].

S-1,2-甘油二棕榈酸酯 [761-35-3] *M* 568.9, *m* 68~69°C [α]_D²⁰ -2.9° (*c* 8, CHCl₃), [α]_D²⁰ +1.0° (*c* 10, CHCl₃/MeOH, 9:1)。可在氯仿/石油醚中结晶。

甘油激酶 (来自假丝酵母菌膜, *E. coli*, 小鼠或家鸽肝脏甘油激酶) [9030-66-4] *M_r* 251000, [EC 2.7.7.30]。商品酶在 2mmol/L Hepes、5mmol/L 二硫苏糖醇, 0.3mmol/L EDTA 溶液中进行透析, 随后换成预先在 -20°C N₂ 中保存的 20mmol/L Hepes, 5mmol/L 二硫苏糖醇溶液 [Knight and Cleland *Biochemistry* 28 5728 1989]。来自家鸽肝脏的酶要经过酸变性沉淀 (pH5.1 乙酸盐缓冲液), (NH₄)₂SO₄ 分级沉淀, 热处理 (60°C/h), Ca₃(PO₄)₂ 凝胶过滤, 第二次 (NH₄)₂SO₄ 分级沉淀, 透析, 无活性蛋白去除和结晶等步骤。就是反复地用含 1mmol/L EDTA 的焦磷酸钠 (pH7.5) 和 0.2mol/L (NH₄)₂SO₄ 从上述一步抽提沉淀。小心地向溶液中加入固体 (NH₄)₂SO₄ 使酶晶体析出。重结晶。Mg²⁺ 和 Mn²⁺ 可激活酶, 在 pH4.5~5.5 的溶液中最稳定。若有甘油存在, 稳定性会大大提高。25°C, 在 pH9.8 甘氨酸缓冲液中, 对甘油的 *K_m* 值为 60μmol/L, 对 ATP 为 9μmol/L [Kennedy *Methods Enzymol* 5 476 1962]。

杆菌肽 [1405-87-4] *M* 1422.7, [α]_D²⁰ +5° (H₂O)。通过载体替代的方式纯化, 0.1mol/L HCl 加入 50% EtOH、正庚醇, 正辛醇和正壬醇作为替代载体。纯化后物质用 HAc : *n*-BuOH : H₂O (4:1:5) 的纸色谱法分析, 得到比移值 (*R_f*) 0.5 的点, 另外它也可以用离子交换色谱法纯化。杆菌肽为白色粉末, 溶于 H₂O 和 EtOH, 不溶于 Et₂O、CHCl₃ 和 Me₂CO 中, 在酸性条件下稳定, 在碱性条件下不稳定 [Abraham and Bewton *Biochem J* 47 257 1950; Synthesis; Munkata et al. *Bull Chem Soc Jpn* 46 3187, 3835 1973]。

肝素 (来自猪肠黏膜) [9005-49-6] *M_r* 约 3000, 无定型, [α]_D²⁰ ~+55° (H₂O)。大多数污染物有可能是包括肝素硫酸盐和硫酸皮肤素在内的黏多糖。在高离子强度饱和溶液中用氯化十六烷基吡啶沉淀纯化 [Cifonelli and Roden *Biochem Prep* 12 12 1968]。

肝素 (钠盐) [9041-08-1] *M_r* 约 3000 (低摩尔质量, 牛的), 无定型, [α]_D²⁰ +47° (*c* 1.5, H₂O)。溶于 0.1mol/L NaCl (1g/100mL), 加入 EtOH (150mL) 沉淀。

L-谷胱甘肽 (还原型, γ-L-谷氨酰-L-半胱氨酰甘氨酸) [70-18-8] *M* 307.3, *m* 188~190°C, 195°C, [α]_D²⁰ -20.1° (*c* 1, H₂O), *pK₁* 2.12 (CO₂H), *pK₂* 3.59 (CO₂H), *pK₃* 8.75 (NH₂), *pK₄* 9.65 (10.0, SH)。结晶于 50%乙醇溶液中, 真空烘干, 低于 5°C 保存。通氮气下在乙醇溶液中进行重结晶, 在低于 4°C 下密封容器中烘干保存。溶于水 [Weygand and Geiger *Chem Ber* 90 634 1957; Martin and Edsall *Bull Soc Chim Fr* 40 1763 1958; *Biochem Prep* 2 87 1952]。

L-谷胱甘肽 (氧化型) [27025-41-8] *M* 612.6, *m* 175~195°C, 195, [α]_D²⁰ -98° (*c* 2, H₂O), *pK₁* 3.15, *pK₂* 4.03, *pK₃* 8.75。在乙醇溶液中纯化重结晶。水中溶解度为 5%。4°C 储存 [Li et al. *J Am Chem Soc* 76 225 1954; Berse et al. *Can J Chem* 37 1733 1959]。

谷胱甘肽 S-转移酶 (来自人类肝脏) [50812-37-8] *M_r* 25000, [EC 2.5.1.18]。用亲和色谱柱进行纯化, 预先将谷胱甘肽连接在环氧饱和琼脂糖凝胶上。除去杂蛋白后, 用含有还原型谷胱甘肽的缓冲液将纯转移酶洗脱下来。然后将洗脱液超滤浓缩, 再用 pH 值约为 7 的磷酸盐缓冲液透析, 低于 -20°C 储存在二硫苏糖醇 (2mmol/L) 中 [Simons and Vander Jag *Anal Biochem* 52 334 1977]。

胍基乙酸 (N-鸟酰甘氨酸) [352-97-6] *M* 177.1, *m* 280~284°C, >300°C, *pK₂₅* 2.86 (NH₃⁺)。从 15min 热水中结晶, 或溶解在比预计 2mol/L 盐酸浓度略高的溶液中, 用等体积 2mol/L NaOH 沉淀, 冷水过滤洗涤, 先在真空干燥, 然后在 60°C 真空干燥。此盐酸化物在 HCl 溶液中重结晶后 *m* 200°C。从水中重结晶得

到的苦味酸盐 m 210°C [Brand and Brand *Org Synth Coll Vol III* 440 1955; Failey and Brand *J Biol Chem* **102** 768 1933; King *J Chem Soc* 2375 1930]。

光黄素 [7,8,10-三甲基色氨酸苯并咪唑-2,4(3H,10H)-二酮] [1088-56-8] M 256.3, m 330°C (dec), 340°C (dec), pK 10.2。在 12% HAc 的水溶液或蚁酸中重结晶形成橘黄色晶体, 高真空下升华。光黄素极易溶于 $CHCl_3$, 不溶于水和绝大多数有机溶剂, 在水及 $CHCl_3$ 中发出绿色荧光。在 0.1mol/L NaOH 中其紫外最大吸收波长在 269nm、355nm 和 445nm (ϵ 分别为 38800、11700 和 11800), 在 0.1mol/L HCl 中其紫外最大吸收波长在 264nm、373nm 和 440nm (ϵ 分别为 34700、11400 和 10400), 在 $CHCl_3$ 中其紫外最大吸收波长在 270nm、312nm、341nm、360nm、420nm、455nm 和 470nm [HermmHgerich et al. *Helv Chim Acta* **39** 1242 1956; Holiday and Stern *Chem Ber* **67** 1352 1834; Yoneda et al. *Chem Pharm Bull Jpn* **20** 1832 1972; Birch and Moye *J Chem Soc* 2622 1958; Fluorescence; Kuhn and Moruzzi *Chem Ber* **67** 888 1934]。

光神霉素 A (金霉素; 普卡霉素) [18378-89-7] M 1085.2, m 180~183°C, $[\alpha]_D^{20} -51^\circ$ (c 0.3, EtOH), pK_{Est} 约 9.2。 $CHCl_3$ 中纯化。溶于 MeOH、EtOH、 Me_2CO 、EtOAc、 Me_2SO 及 H_2O 中, 稍易溶于 $CHCl_3$, 微溶于 C_6H_6 、 CCl_4 和 Et_2O 。荧光抗肿瘤剂应用于血流细胞计数 [Thiem and Meyer *Tetrahedron* **37** 551 1981; NMR: Yu et al. *Nature* **218** 193 1968]。

L-胱氨酸 [56-89-3] M 240.3, $[\alpha]_D^{18.5} -229^\circ$ (c 0.92, 1mol/L HCl), pK_1^{25} 1.04(1.65), pK_2^{25} 2.05(2.76), pK_3^{25} 8.00(7.85), pK_4^{25} 10.25(8.7, 9.85)。用 H_2S 悬浮水溶液处理可以移除胱氨酸二亚砷。胱氨酸被过滤, 蒸馏水洗涤, 100°C 真空经 P_2O_5 干燥。溶于 1.5mol/L 盐酸, 结晶, 用氨水调节 pH 值至中性。杂质可能是 D-胱氨酸、*meso*-胱氨酸和酪氨酸。

胱胺二盐酸盐 [2,2'-二氨基二亚乙基二硫化物二盐酸盐; 2,3'-二硫代双(乙胺)二盐酸盐] [56-17-7] M 225.2, m 219~220°C (dec), pK_1^{30} 8.82, pK_2^{30} 9.58。溶解在乙醇中重结晶, 会有一些干的 EtOH-HCl 颗粒, 过滤并加入干的 Et_2O 。固体结晶在真空中干燥, 存于干燥黑暗处。可以从乙醇(溶解度: 1g/69mL 沸腾的乙醇)或甲醇中重结晶。自由碱 b 90~100°C/0.001mmHg, 106~108°C/5mmHg, 135~136°C/atm, d_4^{20} 1.1559, n_D^{20} 1.5720 [Verly and Koch *Biochem J* **58** 663 1954; Gonick et al. *J Am Chem Soc* **76** 4671 1954; Jackson and Block *J Biol Chem* **113** 137 1936]。其二氢溴化物 m 238~239°C (从 EtOH- Et_2O 中结晶) [Visconti *Helv Chim Acta* **36** 835 1953]。

S,S-(L,L)-胱硫醚 (S-2-氨基-2-羧乙基-L-硫基丁氨酸; L-2-氨基-4-[(2-氨基-2-羧乙基)硫代]丁酸) [56-88-2] M 222.3, $m > 300^\circ C$, 312°C 时分解, 270°C 时变黑, $[\alpha]_D^{20} +23.9^\circ$ (c 1, 1mol/L 盐酸)。可以通过以下步骤转化为盐酸盐: 溶于 20% 盐酸中, 用 NH_3 水溶液小心碱化, 知道分离完全。过滤后在真空中干燥。在水中形成棱柱状晶体。联苯甲酰衍生物 m 229°C (乙醇中) [IR: Greenstein and Winitz *Chemistry of the Amino Acids* (J Wiley) Vol **3** 2690 1961 and Tallan et al. *J Biol Chem* **230** 707 1958; Synthesis; du Vigneaud et al. *J Biol Chem* **143** 59 1942; Anslow et al. *J Biol Chem* **166** 39 1946] [Prepn; Weiss and Stekol *J Am Soc* **73** 2497 1951; see also du Vigneaud et al. *J Biol Chem* **143** 60 1942; Biological synthesis; Greenberg *Methods Enzymol* **5** 943 1962]。

鬼臼脂酮 [518-28-5] M 414.4, m 181~181°C, 183~184°C, 188~189°C, $[\alpha]_D^{20} -132^\circ$ (c 1, $CHCl_3$)。在 C_6H_6 、EtOH- C_6H_6 、EtOH 溶液和 CH_2Cl_2 -戊烷中结晶。当在 100°C/10mmHg 干燥时, 它有 m 183~184°C [UV; Stoll et al. *Helv Chim Acta* **37** 1747 1954; IR Schecler et al. *J Org Chem* **21** 288 1956]。微管集合抑制剂 [Prasad et al. *Biochemistry* **25** 739 1986]。

N-癸酰基-N-甲基葡萄糖胺 (Mega-10) [85261-20-7] M 349.5, m 91~93°C, 92°C。有可能含杂质癸酸和 N-甲基甘氨酸。前者可先用 Et_2O 研磨固体再加少量乙醚后用 P_2O_5 干燥的方法去除。将其溶解于最少量的 MeOH 中, 加 Et_2O , 从 MeOH- Et_2O 中两次重结晶, 于真空中干燥。要去除甘氨酸, 将固体 (800mg) 溶解在热水 (10mL) 中静置。Mega-10 结晶呈无色针状。过滤掉这些杂质后在真空中干燥至恒量。它是一种

良好的无离子不易吸湿的去污剂, 25℃时在 0.1mol/L pH 7.4 Tris-HCl 中临界胶束浓度 (cmc) 7.4mmol/L (0.26%) [Hildreth *Biochem J* **207** 363 1982]。

果胶酸 [9046-40-6] M_r $(C_6H_5O_6)_n$ 约 500000, 无定型, $[\alpha]_D^{25} + 250^\circ$ (c 1, 0.1mol/L NaOH)。柑橘属果胶酸 (500g)。用 1.5L 70% EtOH 回流 18h, 悬浮液加热过滤。残余物用 70% 热 EtOH 洗, 最后用醚洗。用流动的空气干燥, 铺平, 在 80℃ 真空中干燥 18h [Morell and Link *J Biol Chem* **100** 285 1933.]。可以使其溶解分散于水中, 加入足够的稀 NaOH 溶解果胶酸, 然后通过阴阳离子交换树脂进一步纯化 [Williams and Johnson *Ind Eng Chem (Anal Ed)* **16** 23 1944]。用两倍体积的含有 0.01% 的 95% EtOH 沉淀。沉淀用 95% EtOH 和 Et₂O 处理, 最后干燥, 铺平。

海藻糖酶 (来源于肾皮质) [9025-52-9] [EC 3.2.1.28]。溶解于 TritonX-100 和脱氧胆酸钠中, 经凝胶过滤、离子交换色谱、conA-Sepharose 色谱、苯基-Sepharose CL 4B 疏水作用色谱、Tris-Sepharose 6B 亲和色谱和羟磷灰石色谱纯化。活性可提高 3000 倍 [Yoneyama *Arch Biochem Biophys* **255** 168 1987]。

含有 3,4-二羟基苯丙氨酸的蛋白质 硼化亲和色谱已用于含有 3,4-二羟基苯丙氨酸蛋白的选择性连接, 将其置于间硼化苯琼脂糖柱中用 pH 10 的 1mol/L NH₄OAc 进行洗脱 [Hankus et al. *Anal Biochem* **150** 187 1986]。

(+)-荷包牡丹碱 [R-6-(5,6,7,8-四氢化-6-甲基-1,3-二氧桥[4,5-g]异奎宁-5-基)康酸[3,4-c]-1,3-苯并二氧桥-8(6H)-酮] [485-49-4] M 367.4, m 177℃, 193~195℃, 193~197℃, 215℃, $[\alpha]_D^{20} + 126^\circ$ (c1, CHCl₃), $[\alpha]_D^{25} + 159^\circ$ (c 1, CHCl₃), pK 4.84。从 CHCl₃-MeOH 中重结晶, 晶体在 177℃ 熔化, 然后凝固, 再在 193~195℃ 重新熔化 [Manske *Canad Research* **21B** 13 1943]。它溶于 CHCl₃、*C₆H₆、EtOAc, 但几乎不溶于 EtOH、MeOH 和 Et₂O [Stereochem: Blaha et al. *Collect Czech Chem Commun* **29** 2328 1964; Snatzke et al. *Tetrahedron* **25** 5059 1969; Pharmacol: Curtis et al. *Nature* **266** 1222 1970]。

5'-核苷酸酶 (从电鳗、鱼雷醇中获得) [9027-73-0] [EC 3.1.3.5]。通过溶解在 TritonX-100, 然后通过 A-Sepharose 和 AMP-Sepharose 柱色谱中纯化 [Grondal and Zimmerman *Biochem J* **245** 805 1987]。

5'-核黄素磷酸 (钠盐, 二水) [130-40-5] M 514.4, 见 p. 535 黄素单核苷酸(FMN)。

核酸外切酶 和核酸内切酶一样, 它们都是通过水解核苷酸而作用于线性 DNA 的 3' 和 5' 末端的限制性酶。尽管他们可以高度特异性地水解核苷酸的线性 DNA 的 3' 和 5' 末端, 不过被切割的核苷酸数量取决于时间, 而且通常不得不以时间来评价定点切割的质量。商业购买的核酸外切酶没有进一步纯化。

核糖核酸 (RNA) 核糖核酸同 DNA 相似, 是 2'-脱氧-D-核糖成分被一个 D-核糖成分取代, 并且胸腺嘧啶 (T) 被尿嘧啶 (U) 所取代。RNA 通常不像 DNA 一样形成完整的双分子, 也就是说它通常是单链的, 除非在某种病毒中。RNA 有两个主要类型, 信使 (mRNA) 和转运 RNA (tRNA)。mRNA 从 DNA 基因中转录, 随后将无编码核苷 (基因内区) 和特殊基因编码相连接。有许多不同的 tRNA, 其中至少有一个相连一种特定的 α -氨基酸。tRNA 通过核糖体 (一组蛋白质) 将 mRNA 连接到带有特定 α -氨基酸编码的 RNA 三联体。然后, 酶将两个邻近的 tRNA- α -氨基酸核糖体联合体同 mRNA 相连接, 形成一个肽键。因此, 肽键和随后的多肽和蛋白质由蛋白质, 并通过各自的 mRNA 由 DNA 编码产生。Martin et al. [*Biochem J* **89** 327 1963] 溶解 5gRNA 在 90mL 的 0.1mmol/L EDTA 中, 然后用 Teflon 棒将其同 90mL 的含有 900g/L 的苯酚的溶液搅均。在室温下, 将悬浮液不断用力搅动 1h, 然后在 0℃ 下, 以 25000r/min 离心分离 1h。下层 (苯酚) 用 0.1mmol/L EDTA 萃取 4 次, 并且同水层结合, 然后制成同 AcOK 有关的 20g/L、同 EtOH 有关的 70% (体积分数)。在 -20℃ 放置一夜后, 沉淀被离心下来, 溶解于 50mL 的 0.1mmol/L EDTA, 在 NaCl 中制成 0.3mol/L, 并在 0℃ 下保留 3 天。提纯的 RNA 在 10000g 下, 离心沉淀 30min。溶解于 100mL 的 0.1mmol/L EDTA, 在 4℃ 下对水透析并冻干。它储存在 -20℃ 的干燥器中。Michelson [*J Chem Soc* 1371 1959] 将 10g RNA 溶解在水中, 加 2mol/L 氨将 pH 值调整到 7, 然后在人造肠衣管内对五倍体积的水透析 24h。这一过

程重复3遍,然后析出的材料用2mol/L HCl和EtOH处理并沉淀RNA。收集RNA,用EtOH和醚清洗,并干燥[see commercial catalogues for further examples 更多例子见商业目录]。

核糖核酸酶(源于人类血浆)[9001-99-4] M_r 约13700, [EC 3.1.27.5], 非结晶型。提纯是通过 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分级。然后,进行PC纤维素柱色谱和亲和色谱法(使用Sephacrose 4B(G), 共价键)[Schmukler et al. *J Biol Chem* 250 2206 1975]。

D-(+)-核糖酸- γ -内酯[5336-08-3] M 148.12, m 80℃, 84~86℃, $[\alpha]_D^{20} + 18.3^\circ$ (c 5, H_2O)。从EtOAc通过再结晶提纯。三苯甲酸酯熔点54~56℃(来自HAc), $[\alpha]_D^{25} + 27^\circ$ (c 2.37, Me_2NCHO)。3,5-O-苄基衍生物熔点230~231.5℃(针状物来自 Me_2CO /石油醚), $[\alpha]_D^{25} - 177^\circ$ (CHCl_3) [Chen and Joulie *J Org Chem* 49 2168 1984; Zinner and Voigt *J Carbohydr Res* 7 38 1968]。

ADP-核糖转移酶(来源于人胎盘)[9026-30-6]。纯化是通过制作一种对于ADP-核糖转移酶的亲和吸收剂,这种亲和吸收剂是将3-氨基苯甲酰胺配对到Sephacrose 4B上获得的[Bartscher et al. *Anal Biochem* 152 285 1986]。

黑粉菌酸(麦奴素B; 双-D-葡萄糖基二羟基棕榈酸)[8002-36-6] M 约780, m 146~147℃, $[\alpha]_D^{25} + 7^\circ$ (c 1, 噻啉), $pK \sim 4.9$ 。它是部分酰基化双-D-葡萄糖基棕榈酸的混合物,在乙醚中结晶。还可以将培养菌溶解于热MeOH中,过滤,鼓风浓缩直到溶液变浑浊,然后加热至50℃;加入4倍体积的 H_2O (50℃),慢慢冷却。滤去白色固体,空气中干燥[Lemieux et al. *Can J Chem* 29 409, 415 1951; *Can J Biochem Physiol* 33 289 1955]。

黑芥子苷-水合物(黑芥子苷酸钾盐)[64550-88-5] M 415.5, m 125~127℃, 127~129℃, $[\alpha]_D^{20} - 17^\circ$ (c 0.2, 水), $pK_{\text{Ext}} < 0$ 。通过在乙醇中重结晶三次,在甲醇中重结晶一次而得到纯化。四乙酸的熔点是193~195℃, $[\alpha]_D^{20} - 16^\circ$ (c 0.14, 水) [Venn et al. *J Chem Soc, Chem Commun* 445 1965; Kjaer et al. *Acta Chem Scand* 10 432 1956; Marsh et al. *Acta Cryst (Sect B)* 26 1030 1970]。它是一种 β -D-吡咯葡萄糖硫苷底物[MacLeod and Rossiter *Phytochem* 25 1047 1986]。

红霉素A[114-07-8] M 733.9, m 133~135℃ (dec), 135~140℃, 137~140℃, $[\alpha]_D^{20} - 75^\circ$ (c 2, EtOH), pK 8.9。从水中重结晶形成氢氧化物,在135~140℃下熔化,重新凝固后在190~193℃时熔化。干燥后 m 56℃/8mmHg, 无水物在137~140℃熔化。水中溶解度为约2mg/mL。氢氯化物 m 170℃, 173℃ (从 H_2O -EtOH, EtOH-Et₂O) [Flynn et al. *J Am Chem Soc* 76 3121 1954; constitution; Wiley et al. *J Am Chem Soc* 79 6062 1957]。

α -胡萝卜素[7488-99-5] M 536.9, m 184~188℃, $[\alpha]_{643}^{20} + 385^\circ$ (c 0.08, 苯), λ_{max} 422nm、446nm、474nm (己烷), $A_{1\%}^{1\text{cm}}$ 2725 (446nm), 2490 (474nm)。经氢氧化钙、氧化铝或氧化镁柱色谱纯化。在 CS_2 /MeOH、甲苯/MeOH、二乙醚/石油醚或乙醚/石油醚中形成结晶。于-20℃的惰性气体暗处储存。

γ -胡萝卜素[472-93-5, 10593-83-6] M 536.9, $A_{1\%}^{1\text{cm}}$ (λ_{max}) 2055 (437nm)、3100 (462nm)、2720 (494nm) (己烷)。经氧化铝或氧化镁柱色谱纯化。从苯/甲醇(2:1)中得到结晶,于0℃的惰性气体暗处储存。

ξ -胡萝卜素[38894-81-4] M 536.9, m 38~42℃, λ_{max} 378nm、400nm、425nm, $A_{1\%}^{1\text{cm}}$ (λ_{max}) 2070 (400nm) (石油醚)。经50%氧化镁-海夫洛高赛尔柱色谱纯化,己烷过柱,并用含10%乙醇的己烷洗脱。其结晶来自甲苯/甲醇[Gorman et al. *J Am Chem Soc* 107 4404 1985]。于-20℃的惰性气体暗处储存。

琥珀酰辅酶A三钠[108347-97-31] M 933.5, 如想进一步纯化本品,可将其溶入用2mol/L H_2SO_4 调节pH值为1的水中(0.05g/mL),用Et₂O反复萃取几次,于溶液内通 N_2 的方法将剩余的Et₂O与水层分离,在pH1条件下冷冻保存。如需要调节pH值,可用稀释的NaOH将pH值调到7,在两周内使用(取样冻存)。琥珀酰辅酶A可用羧酸提取[J Biol Chem 242 3468 1967],它在酸性条件下比在中性水溶液中更稳定。

[*Methods Enzymol* 128 435 1986]。

花椒毒素 (甲氧沙林; 9-甲氧呋喃[3,2-*g*][1]苯并吡喃-7-酮) [298-81-7] *M* 216.2, *m* 146~148°C, 148°C, 148~149°C。可以通过重结晶纯化得到, 在 *C₆H₆-石油醚 (*b* 60~80°C) 中呈毛茸的针状晶体析出, 在乙醇-乙醚中呈棱柱状析出, 在热水中则为针状。可溶于碱性溶液, 由于在碱性溶液中, 内酯开环, 酸化后, 内酯环重新形成。它溶于乙醇中, 在紫外区, 有三个最大吸收峰 $\lambda_{\max}$ 219nm、249nm 和 300nm ($\lg \epsilon$ 4.32、4.35 和 4.06)。溶于 CDCl₃ 中, 它的 ¹H NMR 的 δ 值为 7.76(d, 1H, *J* 10Hz)、7.71(d, 1H, *J* 2.5Hz)、7.38(s, 1H)、6.84(d, 1H, *J* 2.5Hz)、6.39(d, 1H, *J* 10Hz) 和 4.28(s, 3H)。它是一种 DNA 嵌入剂, 可用于治疗皮肤病 [Tessman et al. *Biochemistry* 24 1669 1985]。

β -还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH) [606 68-8] *M* 763.5°C, *pK* 与 NAD 相同。这种辅酶能够制备纯品, 但是最好购买新鲜的制品而不要去纯化旧的样品, 因为这样经常会被它的氧化形式污染 (NAD)。在 340nm 时有最大的紫外吸收 (ϵ 6200L · mol⁻¹ · cm⁻¹)。这时它的氧化形式 NAD 没有吸收, 在 340nm 时 0.161mmol/L 的溶液在 1cm (直径) 的细胞中吸光率为一个单位。纯度最好在 $A_{280\text{nm}}/A_{340\text{nm}}$ 比值为 2.1 时检测, 随着氧化的进行这个值会增大。干粉在 -20°C 时的稳定性是无法确定的, 在 pH7 的水溶液中 -20°C 下可以保存很长时间, 0°C 可以保存至少 8h, 但在 4°C 得冷室中迅速氧化 (例如 4°C 过夜几乎完全氧化) [UV; Drabkin *J Biol Chem* 175 563 1945; 荧光 Boyer and Thorell *Acta Chem Scand* 10 447 1956; Redox; Rodkey *J Biol Chem* 234 188 1959; Schlenk in *The Enzymes* 2 250, 268 1951; Kaplan in *The Enzymes* 3 105, 112 1960]。氟化的 NADH, i.e. NADD, 通过阴离子交换树脂 AG-1×8 (100~200 目, 甲酸形式) 和 Bio-Gel P-2 柱 [Viola, Cook and Cleland *Anal Biochem* 96 334 1979]。

β -还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸四钠 (还原二磷酸吡啶核苷酸磷酸钠盐, NADPH) [2646-71-1] *M* 833.4, *pK* 与 NADP 类似。大多数性质类似于上面的 NADH。

β -还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸脱氢酶 (NADP, TPN) [53-59-8] *M* 743.4, *pK*₁ 1. (PO₄H₂), *pK*₂ 4.0 (腺嘌呤 NH₂), *pK*₃ 6.1 (PO₄⁻)。通过阴离子交换柱纯化, 类似于 NAD [Dalziel and Dickinson *Biochem J* 95 311 1965; *Biochemical Preparations* 11 87 1966]。通过溶解在水中纯化, 加入 4 倍体积的 Me₂CO, 加速此反应通过 P₂O₅ 真空干燥, 在 2°C 真空中稳定 [Hughe et al. *J Chem Soc* 3733 1957; Schuster and Kaplan *J Biol Chem* 215 183 1955]。氟化的 NADPH, i.e. NADPD, 通过阴离子交换树脂 AG-1×8 (100~200mesh, 甲酸形式) 和 Bio-Gel P-2 柱 [Viola, Cook and Cleland *Anal Biochem* 96 334 1979]。

环丙甲基二羟吗啡酮 [1-(*N*-环丙甲基)-7,8-二氢-14-羟基吗啡-6-酮盐酸盐] [16676-29-2] *M* 413.9, *m* 274~276°C, [α]_D²⁰ -173° (*c* 1, H₂O), *pK*_{Est(1)} 约 6 (环丙甲基), *pK*_{Est(1)} 约 9.6 (酚 OH) 麻醉剂的拮抗剂, 从甲醇中重结晶并通过空气干燥得到。从 Me₂CO 重结晶后游离碱 *m* 168~170°C [Cone et al. *J Pharm Sci* 64 618 1975; Gold et al. *Med Res Rev* 2211 1982]。

α -环糊精 (水) [10016-20-3] *M* 972.9, *m* >280°C (dec), [α]_D²⁵ +175° (*c* 10, 水)。60%乙醇溶液重结晶, 然后用水洗两次, 80°C 真空风干 12h。也可以在水中用 1,1,2-三氯乙烯沉淀的方法来纯化。分离沉淀, 用水洗, 然后用水重悬。加热蒸发, 去除三氯乙烯。冻干溶液, 获得环糊精 [Armstrong et al. *J Am Chem Soc* 108 1418 1986]。

β -环糊精 (水) [7585-39-9] *M* 1135.0, *m* >300°C (dec), [α]_D²⁵ +170° (*c* 10, 水)。水中重结晶, 110°C 真空风干 12h, 或者 70°C 真空风干 24h。纯化产物经纤维素 TLC, 用荧光指示剂检测 [Taguchi, *J Am Chem Soc* 108 2705 1986; Tabushi et al. *J Am Chem Soc* 108 4514 1986; Orstam and Ross *J Phys Chem* 91 2739 1987]。

D-(*R*-天然), L-(*S*-非天然) 环丝氨酸 [R-68-41-7 和 S-339-72-0] *M* 1.201, *m* 145~150°C (dec), 154~155°C, 155~156°C (dec), 156°C (dec), [α]_D²⁵ (+) (-) 137° (*c* 5, 2mol/L 氢氧化钠), *pK*₁¹⁰ 4.5, *pK*₂¹⁰

7.74, pK_1^{25} 4.50, pK_2^{25} 7.43, pK_1^{50} 4.44, pK_2^{50} 7.20。乙醇或甲醇水溶液或氨-乙醇水溶液或异丙醇中重结晶纯化。也可以在氨性水溶液 (pH 10.5, 100mg/mL) 中重结晶, 用5倍体积异丙醇稀释, 然后用乙酸条 pH 值至 6.0。水溶液用 Na_2CO_3 调 pH 值至 10, 可以在冰箱中储存一周不分解。UV: λ_{max} 226nm ($A_{1\%}^{1cm}$ 4.02)。酒石酸盐 m 165~166°C (dec), 166~168°C (dec), $[\alpha]_D^{24} -41^\circ$ (c 0.7, 水) [Stamm-Heger et al. *J Am Chem Soc* 79 3236 1959; UV; Kuehl *J Am Chem Soc* 77 2344 1955]。

黄蝶呤一水化物 [2-氨基-4,6-二羟基蝶呤; 2-氨基蝶啶-4,6(1H,5H)-二酮] [5979-01-1 (H_2O), 119-48-8 (无水)] M 197.2, $m < 300^\circ C$, pK_1 1.6 (碱性), pK_2 6.59 (酸性), pK_3 9.31 (酸性) (无水), 和 pK_1 1.6 (碱性), pK_2 8.65 (酸性), pK_3 9.99 (酸性) (7,8-水化物)。关于异黄蝶呤的纯化。加入含氨的溶液进行结晶, 离心收集, 然后用乙醇、乙醚洗涤, 最后在真空中 $100^\circ C$ 干燥。纸色谱的比移值 R_f 为 0.15 (n -PrOH; 1% aq NH_3 , 体积比 2:1), 0.36 (n -BuOH; HAc; H_2O , 体积比 4:1:1) 和 0.47 (3% NH_3 水溶液) [Inoue and Perrin *J Chem Soc* 260 1962; Inoue *Tetrahedron* 20 243 1964; see also Blakley *Biochemistry of Folic Acid and Related Pteridines* North Holland Publ Co, Amsterdam 1969]。

黄嘌呤 [2,6-二羟基嘌呤; 嘌呤-2,6(1H,3H)-二酮] [69-89-6] M 152.1, pK_1 0.8 [质子化咪唑 7(9)NH], pK_2 7.44 [一价阴离子 1(3)NH], pK_3 11.12 [二价阴离子 1,3- N^{2-}]。在含有黄嘌呤的稀氢氧化钠溶液中, 慢慢滴加乙酸酸化, 其一水化物即以微晶形式析出。同样也可以在含 2mol/L 盐酸 (活性炭) 的黄嘌呤热溶液中通入浓氨气, 从而将黄嘌呤沉淀出来。水洗乙醇洗后, 加热高于 $125^\circ C$ 脱水。 $16^\circ C$ 时 1:14000 溶于水, 1:1500 溶于沸水, 且有盘状物析出。它没有熔点, 不过, 其高氯酸盐有 m 262~264°C [Lister *Heterocyclic Compounds, Fused Pyrimidines--Purines Part II*, Ed. Brown, J. Wiley & Sons, 1971]。

黄素单核苷酸 (一钠二水盐; FMN) [130-40-5] M 514.4, pK_1 2.1 (PO_4H_2), pK_2 6.5 (PO_4H^-), pK_3 10.3 (CONH), 荧光 λ_{max} 530nm (还原型用 870nm), 用叔丁醇/水/色谱纯化, 剪下主要斑点用水稀释, 同样可以经 apo-flavodoxin 柱色谱来纯化, 然后稀释, 酸性溶液中冰冻干燥结晶 [Mayhew and Strating *Eur J Biochem* 59 539 1976]。

黄素腺嘌呤二核苷酸 (二钠二水盐; FAD) [146-14-5] M 865.6, $[\alpha]_{546} -54^\circ$ (c 1, H_2O), 用少量叔丁基醇/水/色谱纯化, 把主要斑点剪下, 用水溶解, 大量可过在水中加入过量的乙酸铈至 pH=6, 然后逐滴边搅拌, 形成铈的化合物来纯化, 该溶液低温放置过夜, 离心, 少量冷乙酸冲洗, 之后冷的过氧乙醚冲洗, $50\sim 60^\circ C$ 于 P_2O_5 上真空黑暗处干燥。铈的化合物悬浮在水中, 加入足量 0.01mol/L NaOH 调整 pH=7 时, 离心除去铈的化合物 [Huennekens and Felton *Methods Enzymol* 3 954 1957], 也可以从水中析出, 但必须置于阴暗处, 亦可 DEAE-纤维素柱色谱分离, 用 0.1mol/L 磷酸 (pH=7) 缓冲液洗脱, 纯度可由 TLC 来鉴定 [Holt and Cotton *J Am Chem Soc* 109 1841 1987]。

肌氨酸酐 (2-亚氨基-1-甲基-4-氧代咪唑烷) [60-27-5] M 113.1, m $260^\circ C$ (dec), pK_1^{25} 4.80, pK_2^{25} 9.2。可能的杂质是肌酸和氯化铵。溶解于稀盐酸, 加入氨中和。加入过量的丙酮从水中重结晶。

肌红蛋白 (来源于抹香鲸肌肉) [9047-17-0] M_r 约 17000。通过 CM-纤维、Sephadex G-50 柱色谱分离, 然后再经 Amberlite IRC-50 Type III 或 Bio-Rex 70 (< 400 目) 制备色谱纯化。其在 pH 6.5~7.0 时从饱和 $(NH_4)_2SO_4$ 中的糊状结晶产物可以在 $4^\circ C$ 保存至少 4 年, 但不可冻存 [Anres and Atassi *Biochemistry* 12 942 1980; Edmundson *Biochem Prep* 12 41 1968]。

肌酸 (水) (N -胍基- N -甲基甘氨酸) [6020-87-7] M 131.1, m $303^\circ C$, pK_1^{25} 2.63, pK_2^{25} 14.3。杂质可能是肌酸酐和其他一些胍基复合物。从水中结晶成一水合物。高真空经 P_2O_5 干燥成无水物质。

L-肌肽 (β -丙氨酰-L-组氨酸) [305-84-0] M 226.2, m 258~260°C (dec), $260^\circ C$ (毛细管), $262^\circ C$ (dec), $[\alpha]_D^{25} +20.5^\circ$ (c 1.5, H_2O), pK_1^{25} 2.64, pK_2^{25} 6.83, pK_3^{25} 9.51。可能存在的杂质为组氨酸及 β -丙氨酸。其水溶液中加入过量的乙醇可有晶体析出, 缓慢将乙醇加入到这种二肽的浓溶液体系中, 可重结晶。 $25^\circ C$ 时

在水中的溶解度为 33.3% [Vinick and Jung *J Org Chem* 48 392 1983; Turner *J Am Chem Soc* 75 2388 1953; Sifford and du vignaud *J Biol Chem* 108 753 1935]。

肌糖 (环己胺[1r, 2c, 3c, 4t, 5c, 6t]-六醇) [87-89-8] *M* 180.2, *m* 约 218°C (二水合物), 225~227°C, 226~230°C。在 50% 乙醇或水中重结晶形成二水合物, 或在 HAc 中形成无水物。当加热到 100°C 时二水合物会风化变成无水物。这种无水晶体不吸水, 25°C 时在水中溶解度为 14%, 60°C 时在水中溶解度为 28%。在乙醇中微溶, 不溶于乙醚 [Ballou and Anderson *J Am Chem Soc* 75 748 1953; Anderson and Wallis *J Am Chem Soc* 70 2931 1948]。

芰皂配基 [545-26-6] *M* 390.5, *m* 223~226°C, 234°C, 239~240°C (60°C 干燥为无水化合物), $[\alpha]_D^{20} + 30^\circ$ (c 1, MeOH)。于乙醇水溶液中重结晶产生半水合物晶体, 真空 100°C 失水干燥。它可以从丙酮、甲醇及乙酸酯中重结晶, 此晶体含有 1mol 的乙酸酯, 具有 +24.8° 的旋光度, 96% 硫酸中紫外最大吸收波长为 310nm、485nm、520nm。乙醇盐酸中加热, 失水产生毛地黄配基 [Smith *J Chem Soc* 23 1931]。

N-甲苯磺酰基-L-赖氨酸氯甲基酮 (3S-1-氯-3-甲苯磺酰氨基-7-氨基-2-庚酮盐酸盐) [4272-74-6] *M* 369.3, *m* 150~153°C (dec), 156~158°C (dec), 约 165°C (dec), $[\alpha]_D^{20} - 7.3^\circ$ (c 2, H₂O), *pK_{ES}* 约 10.6 (7-NH₂)。它的氢氧化物可以从绝对 EtOH 中缓慢结晶, 用 EtOH-Et₂O 稀释, 收集, 真空干燥。它是自杀性酶抑制剂 [Matsuda et al. *Chem Pharm Bull Jpn* 30 2512 1982; Shaw et al. *Biochemistry* 4 2219 1965]。

甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯 (甲苯-2,4-二异氰酸酯) [584-84-9] *M* 174.2, *m* 19.5~21.5°C, 20~22°C, 28°C, *b* 126°C/11mmHg, 124~126°C/18mmHg, 250°C/18mmHg, 250°C/760mmHg。在真空中分馏进行纯化, 贮藏在干燥环境中。可溶于有机溶剂, 能与水发生反应和酒精缓慢反应。能和所有胺发生剧烈的聚合反应。见光时颜色变暗, 有剧烈的刺激性气味, 有毒性, 刺激眼睛 [Siefken *Justus Liebigs Ann Chem* 562 75, 96, 127 1949; Bayer *Angew Chem* 59 257 1947]。它是共价交链反应的蛋白 [Wold *Methods Enzymol* 25 623 1972]。

甲磺氯霉素 [1R, 2R-2-(2,2-二氯乙酰氨基)-1-(4-甲基磺酰苯基)-1,3-丙二醇] [15318-3-45-3 (D-苏式), 90-91-5] *M* 356.2, *m* 163~166°C 165~166°C。 $[\alpha]_D^{20} + 15.6^\circ$ (c 2, EtOH), *pK* 7.2。用 CHCl₃ 或 H₂O 重结晶。在 95% 乙醇中 UVλ_{max} 224nm、226nm 和 274nm 处有吸收 (ε 分别是 13700、800 和 700)。它的 1S, 2S 型异构体 *m* 164.3~166.3°C (H₂O + EtOAc + 石油醚), $[\alpha]_D^{20} - 12.6^\circ$ (c 1, EtOH)。它的 1RS, 2RS 外消旋体 [1531-45-3] *m* 181~183°C (180~183°C 时烧结) 从 CHCl₃-EtOAc-石油醚 [Cutler et al. *J Am Chem Soc* 74 5475, 5482 1952; UV; Nachod and Cutler et al. *J Am Pharm Assoc* 43 687 1954]。

1-甲基-4-苯基-1,2,3,6-四氢嘧啶盐酸盐 (MPTP) [23007-85-4] *M* 209.7, *m* 196~198°C, *pK_{ES}* 约 9.3。通过 Me₂CO + *i*-PrOH 中重结晶纯化。自由基 *b* 137~142°C/0.8mmHg, *n_D²⁰* 1.5347 [Schmidle and Mansfield *J Am Chem Soc* 78 425 1956; Defeudis *Drug Dev Res* 15 1 1988]。

N-甲基甘氨酸酐 (肌氨酸酐) [5076-82-4] *M* 142.2, *m* 146~147°C, *pK_{ES(1)}* 约 -4.2, *pK_{ES(2)}* 约 -1.9。从水、乙醇或者乙酸中结晶, 室温下真空干燥。

甲基花黄素辅酶 (PQQ; 吡咯并喹啉酮; 2,7,9-三羧基-1*H*-吡咯[2,3-*f*]喹啉-4,5-二酮; 4,5-二氢-4,5-二氧-1*H*-吡咯[2,3-*f*]喹啉-2,7,9-三羧酸) [72909-34-3] *M* 330.2, *m* 220°C (dec)。在水中加入 Me₂CO, 或使 PQQ 在水中过饱和, 均可使 PQQ 析出, 形成丙酮加合物——橘黄色针状晶体 [Forrest et al. *Nature* 280 843 1979.]。以水为流动相, 经逆向硅连 C₁₈ 萃取柱或硅烷化硅胶柱色谱纯化, 花黄素在最初就形成一条橘红色条带。收集这条蛋白带, 用稀盐酸 (pH 2) 洗涤, MeOH-H₂O (7:3) 洗脱, 真空蒸发得到红色固体状辅酶。也可通过将其溶于 0.5mol/L K₂CO₃, 酸化到 pH 2.5, 此时 PQQ 形成深红色固体, 收集这些固体, 真空干燥, 使其纯化。使用 H₂O-MeOH (95:5) + 0.1% HAc pH 4.5 洗脱 C₁₈ μBondapak 色谱柱, 花黄素为 3.55 倍保留体积。在水中紫外最大吸收波长为 247nm 和 330nm (270nm 处有一肩峰), 在 pH 2.5 的水中

紫外最大吸收波长为 250nm 和 340nm。当激发波长为 365nm 时,其最大发射波长为 483nm。 ^{13}C 核磁共振 δ 值: 113.86, 122.76, 125.97, 127.71, 130.68, 137.60, 144.63, 146.41, 147.62, 161.25, 165.48, 166.45, 173.30, 180.00。将 PPQ 溶于 10% MeCO 中,用液态 NH_3 调 pH 值为 9,置于 25℃ 30min,即可形成丙酮加合物。紫外最大吸收波长为 250nm、317nm 和 360nm (H_2O , pH 5.5)。当激发波长为 360nm 时,最大荧光发射波长为 465nm。 ^{13}C 核磁共振 [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, TMS] δ 值: 29.77, 51.06, 74.82, 111.96, 120.75, 121.13, 125.59, 126.88, 135.21, 139.19, 144.92, 161.01, 161.47, 165.17, 168.61, 190.16 和 207.03,其也可形成加合甲醇。PPQ 在 80℃,干燥的 Me_2NCHO 中与 $\text{Me}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CO}_3$ 反应 4h,可形成三甲基色氨酸酯,从热的 MeCN 中析出橙色晶体,其 m 265~267℃ (dec) [260~263℃ (dec)],紫外最大吸收波长为 252nm 和 344nm (H_2O),在 MeOH (MeOH 加合物) 中紫外最大吸收波长为 251nm、321nm 和 373nm [Duine et al. *Eur J Biochem* **108** 187 1980; Duine et al. *Adv Enzymology* **59** 169 1987; Corey and Tramontano *J Am Chem Soc* **103** 5599 1981; Gainor and Weinreb *J Org Chem* **46** 4319 1981; Hendrickson and de Vries *J Org Chem* **17** 1148 1982; McKenzie, Moody and Reese *J Chem Soc Chem Comm Hgum* 1372 1983]。

6- α -甲基化脱氢皮质醇 (甲基泼尼松龙; 11 β , 17, 21-三羟基-6 α -甲基-1, 4-孕二烯-3, 20-二酮) [83-43-2] M 347.5, m 226~237℃, 228~237℃, 240~242℃, $[\alpha]_D^{25} + 91^\circ$ (c 0.5, 二氧杂环己烷)。EtOAc 中结晶析出。在 95% EtOH 中紫外最大吸收波长为 243nm (ϵ 14875)。21-乙酸基派生物 m 205~208℃ (EtOAc), $[\alpha]_D^{25} + 95^\circ$ (c 1, CHCl_3) [Spero et al. *J Am Chem Soc* **78** 6213 1956; Fried et al. *J Am Chem Soc* **81** 1235 1959; ^1H NMR; Slomp and McGarvey *J Am Chem Soc* **81** 2200 1959]。

甲基硫酸 5-甲基吩嗪 [299-11-6] M 306.3, m 155~157℃ (快速加热后 198℃ dec)。EtOH (木炭) 中析出的黄色棱柱形晶体, 20℃ 时在水中的溶解度为 10%。在液态 KI 存在时形成半醌, 以蓝色片状晶体形式从 EtOH 中析出 [Wieland and Roseen *Chem Ber* **48** 1117 1913; Voriskova *Collect Czech Chem Comm Hgum* **12** 607 1947; Bulow *Chem Ber* **57** 1431 1924]。

1-甲基尿酸 [708-79-2] M 182.1, $m > 350^\circ\text{C}$, pK_1 5.75 (碱性), pK_2 10.6 (酸性)。水中结晶析出 [Bergmann and Dikstein *J Am Chem Soc* **77** 691 1955]。紫外最大吸收波长为 231nm 和 283nm (pH 3)、217.5nm 和 292.5nm (pH > 12) [Johnson *Biochem J* **5** 133 1952]。

D-2-甲基嘧啶酸 (R -嘧啶-2-羧酸) [1723-00-8] M 129.2, m 264℃, 267℃, 约 280℃, $[\alpha]_D^{25} + 262.2^\circ$ (c 2, H_2O), $[\alpha]_D^{25} + 35.7^\circ$ (H_2O), pK_1^{20} 2.29 (CO_2H), pK_2^{20} 10.77 (NH^+)。EtOH 中的血小板结晶体可以在水中溶解 [Lukes et al. *Collect Czech Chem Commun* **22** 286 1957; Bayerman *Recl Trav Chim Pays-Bas* **78** 134 1959; Asher et al. *Tetrahedron Lett* **22** 141 1981]。

L-2-甲基嘧啶酸 (S -嘧啶-2-羧酸) [3105-95-1] M 129.2, m 268℃, 271℃, 约 280℃, $[\alpha]_D^{25} + 26^\circ$ (c 4, H_2O), $[\alpha]_D^{25} - 34.9^\circ$ (H_2O)。在 EtOH 的水溶液中结晶并在真空下纯化。它微溶于纯的 EtOH、 Me_2CO 和 CHCl_3 , 但是不溶于 Et_2O [Fujii and Myoshi *Bull Chem Soc Jpn* **48** 1241 1957]。

(4-甲基伞形-7-基)- α -D-吡喃糖 [17833-43-1] M 338.3, m 210~212℃, $[\alpha]_D^{20}$ 237° (c 3, H_2O)。热的 H_2O 中结晶析出。

(4-甲基伞形-7-基)- β -D-吡喃糖 [18997-57-4] M 338.3, m 210~212℃, 211℃, $[\alpha]_D^{20} - 61.5^\circ$ (c 2, 嘧啶), -89.5° (c 0.5, 半水化)、以半水化状态从热的 H_2O 中结晶析出 [Constantzas and Kocourek *Collect Czech Chem Comm Hgum* **24** 1099 1959; De Re et al. *Ann Chim (Rome)* **49** 2089 1959]。

4-甲基伞形酮 (7-羟基-4-甲基香豆素) [90-33-5] M 194.2, m 185~186℃, 185~188℃, 194~195℃, pK_{ext} 约 10.0 (酸性吡啶 NH)。通过从 EtOH 中结晶析出纯化。不溶于冷水, 微溶于 Et_2O 和 CHCl_3 , 易溶于 MeOH 和 HAc。4-甲基伞形酮在 EtOH 水溶液中呈现蓝色荧光。在 MeOH 中, 其紫外最大吸收波长为 221nm、251nm 及 322.5nm。IR ν 3077 cm^{-1} (br)、1667 cm^{-1} 、1592 cm^{-1} 、1385 cm^{-1} 、1267 cm^{-1} 、1156 cm^{-1} 、

1130cm^{-1} 、 1066cm^{-1} 。其乙酸盐 m $153\sim 154^\circ\text{C}$ [Woods and Sapp *J Org Chem* **27** 3703 1962]。

5-甲基四氢叶酸磷酸氢二钠 (前叶酸 A) [68792-52-9] M 503.4, $\text{p}K_1$ 2.4 (N10 质子化), $\text{p}K_2$ 2.7 (N1 质子化嘧啶), $\text{p}K_3$ 3.5 ($\alpha\text{-CO}_2\text{H}$), $\text{p}K_4$ 4.9 ($\gamma\text{-CO}_2\text{H}$), $\text{p}K_5$ 5.6 (N5-Me), $\text{p}K_6$ 8.5 (酸性 3NHCO)。通过测量 pH 7.0 (使用磷酸缓冲液) 时的紫外吸收波长检查其纯度, 较高纯度时 λ_{max} 为 290nm , λ_{min} 为 245nm , A_{290}/A_{250} 为 3.7, 发生氧化作用生成二氢衍生物时 A_{290}/A_{250} 降低为 1.3。后者可通过在室温下与 2-巯基乙醇反应被还原为四氢化合物。若发生氧化, 则二氢衍生物应在通入氮气的情况下, 使用浸泡在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1.5mol/L) 中的 DEAE-纤维素 (约 0.9mmol/g, 以 Ac^- 形式) 进行套色复制, 用含有 0.01mol/L 巯基乙醇的 1mol/L NH_4OAc 洗脱, 可知没有紫外吸收, 之后用 0.01mol/L 巯基乙醇洗脱。还原型叶酸使用含有 0.01mol/L 巯基乙醇的 0~1mol/L 的 NH_4OAc 梯度洗脱, 收集在 290nm 处有光吸收的组分。 25°C 减压蒸发, 残留的 NH_4OAc 和 H_2O 通过 25°C 真空挥发出去 (约 24~48h)。剩余固体用少量 0.01mol/L 巯基乙醇溶解, 加入等量 NaOH 使之变为二钠盐, 25°C 真空蒸发干燥。产物在 pH 7.0 的缓冲液中的最大吸收波长为 290nm (ϵ 32000) [Sakami *Biochem Prep* **10** 103 1963]。

4-甲基- β -吡啶基乙胺盐酸盐 [3-(2-氯乙基)-5-甲基吡啶盐酸盐] [1010-95-3] M 210.7, m $289\sim 291^\circ\text{C}$ (dec), $290\sim 292^\circ\text{C}$, $\text{p}K_{\text{Est}(1)}$ 约 -3 (质子化环状 NH), $\text{p}K_{\text{Est}(2)}$ 约 9.0 (CH_2NH_2), $\text{p}K_{\text{Est}(3)}$ 约 10.9 (酸性吡啶 NH)。从水中结晶析出。自由基 m $93\sim 95^\circ\text{C}$ (* C_6H_6 环己胺中), 苦味酸酯 m 243°C (dec) (EtOH 中)。[Young *J Chem Soc* 3493 1958; Gaddum et al. *Quart J Exp Physiol* **40** 49 1955; Rohm *Hoppe Seyler's Z Physiol Chem* **297** 229 1954]。

甲哌氟丙噻二盐酸盐 (10-[3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基]-2-三氟甲基吩噻嗪二盐酸盐) [440-17-5] M 480.4, m $240\sim 243^\circ\text{C}$, $242\sim 243^\circ\text{C}$, $\text{p}K_1$ 3.9, $\text{p}K_2$ 8.1。无水乙醇重结晶, 真空干燥, 由于它易吸水, 要储存在密闭容器内。溶于水, 不溶于 C_6H_6 、 Et_2O 和碱性溶液中。在 EtOH (中性溶剂) 中的 UV λ_{max} 为 258nm 和 307.5nm ($\lg\epsilon$ 4.50 和 3.50) [Craig et al. *J Org Chem* **22** 709 1957]。它是一种钙调蛋白抑制剂 [Levene and Weiss *J Pharmacol Exptl Ther* **208** 454 1978], 是作用于精神的药物 [Fowler *Arzneim.-Forsch* **27** 866 1977]。

甲羟戊内酯 [674-26-0] M 130.2, m 28°C , b $145\sim 150^\circ\text{C}/5\text{mmHg}$ 。通过乙基苄基磷酸氢二铵盐纯化。 $(m$ $124\sim 125^\circ\text{C})$ [Hofmann et al. *J Am Chem Soc* **79** 2316 1957], 或通过纸色谱, Dowex-1 (甲酸盐) 柱色谱纯化 [Bloch et al. *J Biol Chem* **234** 2595 1959]。以乙基苄基二铵盐 (DBED) 形式储存, 或以内酯形式, 0°C 密封容器中保存。

D-甲状腺氨酸 [O-(3,5-二碘-4-羟苯基)-3,5-二碘-D-(+)-酪氨酸; 3,3',5,5'-四碘-D-甲状腺氨酸] [51-49-0] M 776.9, m 253°C (dec), $235\sim 236^\circ\text{C}$ (dec), 340°C (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +4.5^\circ$ (c 3, 在 0.2mol/L NaOH 和 70% 的 EtOH 溶液中), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -17^\circ$ (c 2, 1mol/L HCl 和 EtOH 1:4 混合溶液中), $\text{p}K_1^{25}$ 2.2 (CO_2H), $\text{p}K_2^{25}$ 8.40 (OH), $\text{p}K_3^{25}$ 10.1 (NH_2)。可用水重结晶或者可以用水稀释的铵盐、 MeOH 或者 Me_2CO 。也可以将 6.5g 样品溶解在 200mL MeOH 和 20mL 2mol/L HCl 的混合溶液中, 加入活性炭过滤, 然后用 NaAc 调 pH 值到 6。从而分离甲状腺氨酸。分别用 MeOH 和 Me_2CO 洗脱, 在干燥箱中干燥。 N -甲酰-D-甲状腺氨酸的衍生物 m 210°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{21} -26.9^\circ$ (c 5, EtOH)。它的异构体 (±) 甲状腺氨酸 m 256°C , 纯化用同种方法 [Nahm and Siedel *Chem Ber* **96** 1 1963; Salter *Biochem J* **24** 471 1930]。

L-甲状腺氨酸 [O-(3,5-二碘-4-羟苯基)-3,5-二碘-L-(+)-酪氨酸; 3,3',5,5'-四碘-L-甲状腺氨酸] [51-48-9] M 776.9, m $229\sim 230^\circ\text{C}$ (dec), 约 235°C (dec), 237°C (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -51^\circ$ (c 2, 1mol/L NaCl 与 EtOH 1:1 混合溶液中), $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +15^\circ$ (EtOH 和 HCl 1:1 混合溶液中 $\text{p}K$ 6.6), $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +150^\circ$ (c 5, 1mol/L HCl 和 95% EtOH 1:2 的混合溶液) ($\text{p}K$ 6.6) 纯化和它的 D-异构体一样。可能存在的杂质是酪氨酸、二酪氨酸、二甲甲状腺氨酸和碘化物。在室温条件下溶解于低浓度的氨水中, 用弱酸调 pH 值到 6。 N -甲酰-L-甲状腺氨酸的 m 214°C (dec) 中, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} -278^\circ$ (c 5, EtOH) [Harrington et al. *Biochem J* **39** 164 1945; Nahm and Siedel *Chem Ber* **96** 1 1963; Reineke and Turner *J Biol Chem* **161** 613 1945; Chalmers et al. *J Chem Soc* 3424 1949]。

L-甲状腺氨酸钠盐 ($5H_2O$) [6106-07-6] M 888.9 $[\alpha]_{D}^{20} +20^\circ$ (C2.1 1mol/L HCl+EtOH, 1:4)。用结晶的方法除去 EtOH, 在 $30^\circ\text{C}/\text{mmHg}$ 干燥 8h。

碱性磷酸酶 [9001-78-9] M_r 约 40000 (来源于牛肝脏), 约 14000 (牛肠黏膜), 80000 (*E. coli*) [EC 3.1.3.1]。在 pH8.0 的 Tris-HCl 缓冲的蔗糖溶液 (20%, 33mmol/L) 中悬浮的 *E. coli* 通过 DEAE-纤维素柱纯化, 再结晶, 用有 0.125mol/L 的 NaCl 加 $MgCl_2$ (至浓度为 0.01mol/L) 洗脱, 然后将固体 (0.20g/mL) 加至 50% $(NH_4)_2SO_4$ 饱和溶液中。混合液离心以除去泡沫, 平衡 pH 值至 8.0 (用 2mol/L NaOH)。用在 pH8.0 的饱和 $(NH_4)_2SO_4$ 逐滴加至溶液微变混 (约 61% 饱和时)。在室温下放置 1h (沉淀会增加)。混合液置于冰浴中放置几分钟, 直到沉淀消失获得澄清溶液。然后在 0°C (-5°C) 置于大的冰浴中, 在暗室中缓慢升温至室温, 这样就可以形成针状有光泽的晶体。如果需要, 晶体可以通过 25°C 离心收集。晶体溶液在室温下可以稳定保存数月。也可以在 0°C 下保存, 但是 0°C 时不稳定。 10^{-3}mol/L 的 Cys 和 10^{-4}mol/L 的硫脲嘌呤是抑制剂。当加入 Zn^{2+} 时, 抑制剂可以起到相反效果。许多有机磷酸盐是好的此磷酸酶的溶剂 [Molamy and Horecker *Methods Enzymol* 9 639 1966; Torriani et al. *Methods Enzymol* 12b 212 1968; Engstrom *Biochim Biophys Acta* 92 71 1964]。

来源于鼠骨髓瘤的碱性磷酸酶可以由丙酮沉淀纯化, 然后依次走 DEAE 纤维素柱、Sephacryl S-200 柱及羟磷灰石柱。

胶霉毒素 [67-99-2] M 326.4, m 191~218 $^\circ\text{C}$ (dec), 220 $^\circ\text{C}$ (dec), 221 $^\circ\text{C}$ (dec), $[\alpha]_D^{20} -254^\circ$ (c 0.6, $CHCl_3$), $[\alpha]_D^{25} -270^\circ$ (c 1.7, 噻啉)。由乙醇中重结晶提纯。在氯仿中的溶解度为 1%。二苯甲酰衍生物的熔点为 202 $^\circ\text{C}$ [Glister and Williams *Nature* 153 651 1944; Elvidge and Spring *J Chem Soc Suppl* 135 1949; Johnson et al. *J Am Chem Soc* 65 2005 1943; Bracken and Raistrick *Biochem J* 41 569 1947]。

胶原酶 (来源于人类分叶核白细胞) [9001-12-1] M_r 68000~125000 [EC 3.4.24.3]。用 N-乙基马来酰亚胺激活这个酶, 经小麦菌凝集素琼脂糖亲和色谱纯化 [Callaway et al. *Biochemistry* 25 4757 1986]。

胶质 [9000-69-5] M_r 25000~100000, 无定型。在热水中加入胶质溶解, 胶质占水的 1%, 然后冷却, 最后加入 0.05mol/L HCl, 沉淀缓慢加入两体积 95% EtOH, 剧烈摇动。放置几个小时, 然后果胶在尼龙布上过滤, 用 95% EtOH 在分散溶解, 静置过夜。滤出沉淀后用 EtOH/Et₂O 洗, 然后用 Et₂O 洗, 然后空气中干燥。

5-焦磷酸甲羟戊酸 [1492-08-6] M 258.1, $pK_{\text{Est}(1)} < 2$, $pK_{\text{Est}(2)} < 2$, $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 3.95 (PO_4), $pK_{\text{Est}(4)}$ 4.4 (CO_2H), $pK_{\text{Est}(5)}$ 约 6.26 (PO_4)。通过 Dowex-1 (甲酸盐) 柱进行离子交换色谱 [Bloch et al. *J Biol Chem* 234 2595 1959], DEAE-纤维素色谱 [Skilletar and Kekwick, *Anal Biochem* 20 171 1967], 纸色谱纯化 [Rogers et al. *Biochem J* 99 381 1966]。可能的杂质为 ATP 和甲羟戊酸磷酸盐。 -20°C , 以干粉形式或偏碱性的溶液 (pH 7~9) 储存。

焦磷酸硫胺四水合物 (维生素 B₁ 焦磷酸四水合物; 硫胺焦磷酸四水合物) [136 09 4] M 496.4, m 220~222 $^\circ\text{C}$ (130~140 $^\circ\text{C}$ 熔渣), 213~214 $^\circ\text{C}$, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2, $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 6, $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 9。Me₂CO 溶液中重结晶 [Wenz et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 618 210 1958; UV; Melnick *J Biol Chem* 131 615 1939; X-ray; Carlisle and Cook *Acta Cryst (B)* 25 1359 1969]。该盐酸盐 m 242~244 $^\circ\text{C}$, 241~243 $^\circ\text{C}$ 或 239~240 $^\circ\text{C}$, 在盐酸和乙醇的水溶液中重结晶, 乙醇包括 HCl+Me₂CO [Weijlard *J Am Chem Soc* 63 1160 1941; Synthesis; Weijlard and Tauber *J Am Chem Soc* 60 2263 1938]。

焦磷酸牦牛儿基牦牛儿酯 [6699-20-3 (铵盐)] M 450.5, $pK_{\text{Est}(1)} < 2$, $pK_{\text{Est}(2)} < 2$, $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 3.95, $pK_{\text{Est}(4)}$ 约 6.26。丁醇/异丙醚/氨/水混合相 (体积比为 15:5:1:19) 界面反流分布法提纯。或经 DEAE-纤维素柱色谱, 0°C 粉末状保存。

焦磷酸香叶酯 [763-10-0 (铵盐)] M 314.2, $pK_{\text{Est}(1)} < 2$, $pK_{\text{Est}(2)} < 2$, $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 3.95, $pK_{\text{Est}(4)}$ 约 6.26。于

异丙醇/异丁醇/氨/水 (体积比为 40 : 20 : 1 : 39) 体系中用 Whatman NO₃ MMHG 纸色谱提纯, $R_f = 0.77 \sim 0.82$ 。0℃置于阴暗处保存。

焦磷酸异戊酯 [358-71-4] M 366.2, $pK_{\text{Est}(1)} < 2$, $pK_{\text{Est}(2)} < 2$, $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 3.95, $pK_{\text{Est}(4)}$ 约 6.26。利用叔丁基乙醇/蚁酸/水 (20 : 5 : 8 R_f 0.60) 或 1-丙醇/氨水/水 (6 : 3 : 1, R_f 0.48) 在 Whatman No 1 纸上进行色谱纯化。也可以利用 DEAE-纤维素柱或用蚁酸和甲酸铵洗脱的 Dowex-1 (甲酸盐形) 离子交换色谱进行纯化。还可以通过 Dowex-50 (环氧乙烷形) 离子交换树脂柱进一步纯化, 并将原纯化物转换成单一的环氧乙烷盐, 也可以被转换成它的锂盐。

λ -角叉菜胶 [9064-57-7, 9000-07-1 (κ 型 + 加少量 λ 型)]。将 4g 角叉菜胶溶于含 12g KOAc 600mL 水中, 通过加入乙醇得到无水 D-半乳糖酐或 L-多聚半乳糖苷, 得到的组分含有 30%~45% (体积分数) 的乙醇 [Pal and Schubert *J Am Chem Soc* 84 4384 1962]。

角鲨烷 (异三十烷; 2,6,10,15,19,23-六甲基二十四烷; 全氢化角鲨烷) [111-01-3] M 422.8, $m -38^\circ\text{C}$, b 176℃/0.05mmHg, 210~215℃/1mmHg, 274℃/10mmHg, 约 350℃/760mm, d_4^{20} 0.80785, n_D^{20} 1.416。通过减压分馏或者蒸发纯化。易溶于石油醚、*C₆H₆、乙醚和氯仿中, 微溶于酒精、丙酮和乙酸中, 难溶于水 [Staudinger and Leupold *Helv Chim acta* 15 223 1932; Sax and Stross *Anal Chem* 29 1700 1951; Mandai et al. *Tetrahedron Lett* 22 763 1981]。

角鲨烯 (全反式-2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,18,22-二十四碳六烯) [111-02-4] M 410.7, m 约 75℃, b 203℃/0.1mmHg, 213℃/1mmHg, 285℃/25mmHg, d_4^{25} 0.8670, n 1.4905。多次从丙酮 (1.4 mL/g) 中使用干冰来结晶, 用冷的丙酮洗涤, 然后在真空下冷冻角鲨烯。角鲨烯通过一段硅胶或者在减活的氧化铝柱进一步纯化, 使用石油醚作为洗脱液, 避光密封保存。Dauben et al. [*J Am Chem Soc* 74 4321 1952] 在无氧条件下通过它的六氯化合物性质纯化角鲨烯 [Capstack et al. *J Biol Chem* 240 3258 1965; Krishna et al. *Arch Biochem Biophys* 114 200 1966; Heibron and Thompson *J Chem Soc* 883 1929; Karrer et al. *Helv Chim Acta* 13 1084 1930; UV; Farmer et al. *J Chem Soc* 544 1943]。

金鸡纳碱 [485-71-2] M 294.4, m 210.5℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -127.5^\circ$ (c 0.5, EtOH), pK_1^{15} 4.17, pK_2^{15} 8.4。EtOH 溶液中结晶。N-苯甲基氯化物参考第 6 章记录。

金霉素 (7-氟四环素) [57-62-5] M 478.5, m 172~174℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -275^\circ$ (MeOH), pK_1 3.3, pK_2 7.44, pK_3 9.27。溶液中加入甲苯共沸, 蒸馏脱水, 冷却, 有不含水的物质析出, 在 *C₆H₆ 中重结晶, 100℃真空石蜡中干燥 (若在甲醇中结晶, 烘干去除不掉甲醇。) [Stephens et al. *J Am Chem Soc* 76 3568 1954; *Biochem Biophys Res Comm Hgun* 14 137 1964]。

金霉素盐酸盐 (7-氟四环素盐酸盐) [64-72-2] M 514.0, m 234~236℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -23.5^\circ$ (H₂O)。将 1g 物质迅速溶解于 20mL 热水中, 迅速冷却到 40℃, 加入 1mL 2mol/L HCl, 冰浴中冷却, 重复两次。还可以在 Me₂NCHO 和 Me₂CO 混合液中重结晶 [Stephens et al. *J Am Chem Soc* 76 3568 1954; UV; McCormick et al. *J Am Chem Soc* 79 2849 1975]。

金雀花碱 见第 4 章条目。

金属硫蛋白 (鼠肝脏中提取) [9038-94-2] 用 Zn 和 Cd 使蛋白质片段沉淀, 沉淀出的蛋白经过 Sephadex G-75 柱色谱纯化, 等电聚焦得到 2 条蛋白带 [Nordberg et al. *Biochem J* 126 491 1972]。

聚乙二醇 [25322-68-3] M_r 可变在 200~35000 之间。可能被乙醛和过氧化氢污染。下面参考文献的方法有可能移除干扰因素 [Ray and Purathingal *Anal Biochem* 146 307 1985]。

卡那霉素 B {卡那霉素; 4-[O-(2,6-二氨基-2,6-二脱氧- α -D-吡喃葡萄糖基)]-6-[O-(3-氨基-3-脱氧- α -D-吡喃葡萄糖基)]-2-脱氧链霉素} [4696-76-8, 29701-07-3 (硫酸盐)] M 483.5, m 170~179°C, 178~182°C, $[\alpha]_D^{25} + 130^\circ$ (c 0.5, H_2O), pK 7.2。少量 (24mg) 可在小 Dowex 1 $\times$ 2 柱 (6 $\times$ 50mm) 上纯化, 正确的组分蒸发干燥, 残留物在含有少量水的 EtOH 中结晶 [Umezawa et al. *Bull Chem Soc Jpn* 42 537 1969.]。将 1g 溶于 (3mL) 水中结晶, 加入 3mL Me_2NCHO , 4°C 放置过夜。收集针状晶体, 130°C 下干燥至恒重。还可在 EtOH 中重结晶。微溶于 $CHCl_3$ 和 i -PrOH [IR; Wakazawa et al. *J Antibiot* 14A 180, 187 1961; Ito et al. *J Antibiot* 17A 189 1964]。

6-腺嘌呤 (激动素) [525-79-1] M 215.2, m 266~267°C, 269~271°C, 270~272°C, 272°C, $pK_1 < 1$, pK_2 3.8, pK_3 10。从乙醇中结晶析出, 220°C 升华, 亦可在真空低温下, 从乙醚中性水溶液中提纯 [Ier et al. *J Am Chem Soc* 78 1375 1956; Bullock et al. *J Am Chem Soc* 78 3693 1956]。

可待因 [76-57-3] M 299.4, m 154~156°C, $[\alpha]_D^{20} - 138^\circ$ (在乙醇中), pK^{25} 8.21。从水中或乙醇溶液中结晶, 80°C 烘干。

可的松 [53-06-5] M 360.5, m 230~231°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 225^\circ$ (c 1, 乙醇)。95%乙醇或丙酮结晶。

21-可的松乙酸 [50-04-4] M 402.5, m 242~243°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 227^\circ$ (c 1, 三氯甲烷)。丙酮结晶。

β -可卡因 {2 β -甲酯基-3- β -苯酰托品烷; 莨菪烷; [1R-(外式, 外式)]-3-苯酰氧基-2-甲基-8-氮杂双环 [3.2.1]辛烷-2-羧酸甲酯} [50-36-2] M 303.4, m 98°C, b 187~188°C/0.1mmHg, $[\alpha]_D^{20} - 15.8^\circ$ (c 4, $CHCl_3$), pK^{24} 8.39。EtOH 中重结晶, 90°C 真空中以非晶体形式升华。

可乐亭盐酸盐 [可乐宁; 氯压定; 2-{2,6-二氯苯氨基}-2-咪唑啉盐酸盐] [4205-91-8] M 266.6, m 305°C, pK 5.88 (游离碱)。EtOH-Et₂O 中重结晶, 真空中干燥 (5%水溶液)。pK_a 5.88。游离碱 m 124~125°C, 正己烷中重结晶 [Jen et al. *J Med Chem* 18 90 1975; NMR; Jackman and Jen *J Am Chem Soc* 97 2811 1975]。

枯草杆菌蛋白酶 (源自枯草杆菌) [9014-01-1] [EC 3.4.21.62], 采用亲和色谱法纯化, 使用 4-(4-氨基苯基偶氮) 苯甲酸连接有活性的 CH-琼脂糖凝胶 4B [Chandrasekaran and Dhar *Anal Biochem* 150 141 1985]。

唑吡因 (阿的平; 奎纳克林) [69-05-6] M 472.9, m 248~250°C (dec), $pK_1^{30} - 6.49$ (H_2SO_4 溶液), pK_2^{30} 7.73 (环状 NH^+), pK_3^{30} 10.18 (Et_3N)。从水中得到的结晶 (在室温中 28% 溶液) 呈黄色晶体。微溶于 MeOH 和 EtOH。抗疟疾、抗原生动物和嵌入 DNA [Wolfe *Antibiot* 3 (Springer-Verlag) 203 1975]。

藜芦定 (3-藜芦酰凡拉西文胺) [71-62-5] M 673.8, pK_{Est} 约 7 (咪唑 N)。是一种从藜芦碱中提纯出来的生物碱神经毒素 [McKinney et al. *Anal Biochem* 153 33 1985]。

利福霉素 B [13929-35-6] M 755.8, m 300°C (在 160~164°C 暗色化), $[\alpha]_D^{20} - 11^\circ$ (MeOH), pK_1 2.60, pK_2 7.76。它从 * C_6H_6 中形成黄色针状物。它的溶解度为: H_2O (0.027%), MeOH (2.62%), EtOH (0.44%)。其最大紫外吸收波长为 223nm, 304nm 和 245nm ($A_{1\%}^{1cm}$ 555, 275 和 220) [Oppolzer and Prelog *Helv Chim Acta* 56 2287 1973; Oppolzer et al. *Experientia* 20 336 1964; X-ray; Brufani et al. *Experientia* 20 339 1964]。

利福霉素 SV 钠盐 [15105-92-7] M 719.8, m 300°C (>164°C, 暗色化), $[\alpha]_D^{20} - 4^\circ$ (MeOH), pK_{Est} 约 7.8。来源于 Et₂O 石油醚和 EtOH 水溶液的橘黄色晶体, 易溶于 MeOH、EtOH、 Me_2CO 和 EtOAc, 溶于 Et₂O 和 HCO_3^- ; 少量溶解于 H_2O 和石油醚。在磷酸 (盐) 缓冲液 pH 值为 7 时, 其最大紫外吸收波长为

223nm、314nm 和 445nm ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 586、322 和 204)。[NMR; Bergamini and Fowst *Arzneim-Forsch* **15** 951 1965]。

利福平 [13292-46-1] M 823.0, m 183~185°C, pK_1 1.7, pK_2 7.9。这种大环内酯物抗生素是在橘红色金属板上结晶形成的。在 pH 值为 7.38 的情况下, 其最大紫外吸收波长为 237nm、255nm、334nm 和 475nm (ϵ 33200、32100、27000 和 15400)。它在 Me_2SO 和水中性质稳定。大量溶解于大多数有机溶剂中; 在 pH 值 <6 时, 少量溶解于 H_2O [Binda et al. *Arzneim.-Forsch* **21** 1907 1971]。它抑制细胞 RNA 的合成, 并且不影响 DNA。

T4-RNA 连接酶 (来自于感染噬菌体的 *E. coli*) M_r 43500 [EC 6.5.1.3 RNA 裂解酶]。差速离心分离, 分离物上 Sephadex-A-25 柱色谱, 利用 Aff-Gel Blue 通过羟磷灰石和 DEAE-甘油去除 DNA 酶活性 (SDS 聚丙烯酰胺凝胶电泳上迁移除含量大于蛋白酶 90% 的条带) [McCo et al. *Biochem Biophys Acta* **562** 149 1979]。

2-(4-联苯)-5-苯基-1,3,4-噁二唑 [852-38-0] M 289.4, m 166~167°C, 166~170°C。可以从甲苯中重结晶, 是很好的发亮物质 (scintillation) [Brown et al. *Discussion Faraday Soc* **27** 43 1959]。

镰孢菌酸 (5-正丁基-2-吡啶甲酸) [536-69-6] M 179.2, m 96~98°C, 98°C, 98~100°C, 101~103°C, pK_1 5.7, pK_2 6.16 (80% 甲酸乙酯溶液)。溶解于氯仿中, 硫酸钠中干燥, 过滤, 蒸发, 残余物于 50% 的醚或乙酸酯中重结晶, 真空升华, 铜盐从水中结晶析出, 熔点为 258~259°C, 紫色晶体 [Hardegger and Nikles *Helv Chim Acta* **39** 505 1956; Schreiber and Adam *Chem Ber* **93** 1848 1960; NMR and MS; Tschesche and Fuhrer *Chem Ber* **111** 3500 1978]。

链黑菌素 [链霉菌黑素; 5-氨基-6-(7-氨基-5,8-二氢-6-甲氧基-5,8-二氧-2-喹啉基)-4-(2-羟基-3,4-二甲氧苯基)-3-甲基-2-吡啶羧酸] [3930 19-6] M 506.5, m 262~263°C, 275°C, $pK_6.3$ (1:1, 水-二氧杂环己烷)。使用 pH7 的硅胶缓冲液 (由硅胶 60mL 和 400mL 0.05mol/L pH7.0 的磷酸缓冲液制成) 用 TLC 纯化, 5% 的 $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ 洗脱。提取液可在 Me_2CO 或者二氧杂环己烷中结晶为黑色的片状或者针状晶体。本品溶于吡啶、 Me_2NCHO 、 NaHCO_3 水溶液, 微溶于甲醇、乙醇、乙酸乙酯和水。UV λ_{max} 248nm, 375~380nm (ϵ 38400 及 17400), [Weinreb et al. *J Am Chem Soc* **104** 536 1982; Rao et al. *J Am Chem Soc* **85** 2532 1963]。本品为一种抗肿瘤制剂, 但易引起严重的骨髓抑制 [Wilson et al. *Antibiot Chemother* **11** 147 1961]。

链脲霉素 (2-脱氧-2-[(甲基亚硝基氨基)羧基]氨基)- α -D-葡萄糖胺) M 265.2, m 111~114°C, 114~115°C, 115°C (进而汽化), $[\alpha]_D^{20} + 39^\circ$ (水可以改变其旋光度)。本品在 95% 乙醇中结晶, 溶于水、甲醇及 Me_2CO , 在乙醇中 UV λ_{max} 228nm (ϵ 6360)。在 EtOAc 中结晶, 其四乙酸盐的 m 为 111~114°C, $[\alpha]_D^{25} + 41^\circ$ (c 0.78, 95% EtOH) [Herr et al. *J Am Chem Soc* **89** 4808 1967; NMR; Wiley et al. *J Org Chem* **44** 9 1979]。本品为一种有效的 DNA 甲基化剂 [Bennett and Pegg *Cancer Res* **41** 2786 1981]。

邻氯青霉素钠盐 (3-邻氯苯酚-5-甲基-4-异唑基青霉素一水合钠) [642-78-4] M 457.9, m 170°C, $[\alpha]_D^{20} + 163^\circ$ (H_2O , pH 6.0~7.5), pK_{a} 约 2.8 (COOH)。溶于含有 20% H_2O 的 $i\text{-PrOH}$ 中, 再用 $i\text{-PrOH}$ 稀释到 5% 的水溶液, 冷却, 同样的方式重复一次重结晶。收集钠盐, 40°C 空气干燥, 得到无色一水合物晶体。溶于 H_2O (5%)、 MeOH 、 EtOH 、吡啶和乙烯乙二醇 [Doyle et al. *J Chem Soc* 5838 1963; Naylor et al. *Nature* **195** 1264 1962]。

磷蛋白质 本品可以通过吸附在含有二价铁离子的亚氨基二乙酸取代的琼脂糖柱上来纯化。这种螯合物联合体能够作为一种固定的金属磷蛋白质亲和剂 [Muszyfiska et al. *Biochemistry* **25** 6850 1986]。

5'-磷酸吡哆醛一水化物 (PLP; 辅脱羧酶) [54-47-7] M 265.5, $pK_1^{25} < 2.5$ (PO_4), pK_2^{25} 4.14 (3-OH), pK_3^{25} 6.20 (PO_4), pK_4^{25} 8.69 [吡啶(盐)+]。提纯是将 2g 样品 (在 10~15mL 水中, 占透析袋容量的 1/3) 对 1L 水 (加两滴甲苯) 在冷室中透析 15h, 同时轻微搅拌。透析液蒸发到 80~100mL, 然后冻干。当去除

所有冰晶后,留下极微小的柠檬黄色的单针状一水化物。同对苯二胺、 NH_3 和钼酸盐进行反应后,用纸色谱法(在 EtOH 或 $n\text{-PrOH-NH}_3$ 中)检测纯度,并在紫外线下呈现斑点。在冰箱中储存3周的溶液有2%~3%水解。在25℃情况下,即使放在1mol/L NaOH 或 HCl 中,只有4%~6%的水解发生。在37℃情况下,1天中有2%水解。但是,在100℃情况下,4h完全水解。最好在-20℃环境中,以干燥固体形式储存。在酸性溶液中无色,在碱性溶液中呈黄色。在0.1mol/L的 NaOH 中,其最大紫外吸收波长为305nm($\epsilon 1100$)和380nm($\epsilon 6550$);在0.05mol/L磷酸(盐)缓冲液pH7.0中,其最大紫外吸收波长为330nm($\epsilon 2450$)和3858($\epsilon 4900$);在0.1mol/L HCl 中,其值为295nm($\epsilon 6700$) [Peterson et al. *Biochemical Preparations* 3 34, 119 1953]。胍在229~230℃下分解,并几乎不溶解于 H_2O 、 EtOH 和 Et_2O 。邻甲基胍在212~213℃下分解 [Heyl et al. *J Am Chem Soc* 73 3430 1951]。它还可以通过安伯来特 Amberlite IRC-50 (H^+) 进行柱色谱来提纯 [Peterson and Sober *J Am Chem Soc* 76 169 1954]。

磷酸胆胺(磷酸二氢 2-氨基乙酯) [1071-23-4] M 141.1, m 237~240℃, 242.3℃, 234.5~244.5℃, 244~245℃(毛细管), $\text{pK}_1^{20} < 1.5$ (PO_4H_2), $\text{pK}_2^{20} 5.77$ (PO_4H^-), $\text{pK}_3^{20} 10.26$ (NH^+)。通过水合 EtOH 的结晶物净化成为氢氧化物(m 140~141℃)。它在22℃的时候在水中的溶解度是17%,在 MeOH 或 EtOH 中的溶解度是0.003% [Fölisch and Österberg *J Biol Chem* 234 2298 1959; Baer and Stauffer *Can J Chem* 34 434 1956; Christensen *J Biol Chem* 135 399 1940]。它是一种有效的鸟氨酸脱羧酶抑制剂 [Gilad and Gilad *Biochem Biophys Res Commun* 122 277 1984]。

L- α -磷酸甘油胆碱(CdCl_2)_x 复合物 [64681-08-9] M 257.2 + (183.3)_x, pK_{Est} 约 5.5。甘油磷酸胆碱是以 CdCl_2 复合物为介质在99%乙醇中0℃放置1h进行4次重结晶。收集白色沉淀,乙醇、乙醚洗涤,真空干燥。无定型 Cd 复合物可以转变成晶体型 [$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NP} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], 通过溶于34.4g (410mL) 水中,逐渐加入99%乙醇(共1650mL),搅拌,将澄清溶液在25℃放置12h,然后在5℃放置12h。过滤晶体复合物,用80%乙醇洗涤,空气中干燥。甘油磷酸胆碱可以通过溶于水(2%),经过离子交换色谱柱(4.9cm×100cm, 1体积IRC-50和2体积IR-45),从复合物中回收。45℃下,洗脱液被浓缩成浓糖浆。可进一步在50℃/ P_2O_5 /48h下烘干。玻璃般的产物(约8.25g)溶于99%乙醇(50mL)中,澄清溶液在5℃下冷却,晶体析出,然后在-15℃放置16h。过滤晶体,用99%乙醇、乙醚洗涤,然后在50℃下, P_2O_5 真空干燥。可以在99.5%乙醇中重结晶,棱柱状产物是吸湿性的,必须用干燥气体处理 [Tattrie and McArthur *Biochem Prep* 6 16 1958; Baer and Kates *J Am Chem Soc* 70 1394 1948; *Acta Cryst* 21 79,87 1966]。

3-磷酸甘油醛脱氢酶 [9001-50-7] M_r 144000, [EC 1.2.1.12]。从兔肌肉组织中分离纯化,用0.03mol/L KOH 提取,再用0.52饱和度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分级沉淀。上清液的pH值调成7.5,再逐滴加入 NH_3 将pH值调至9.2~8.4。有时不需要品种,晶体就会析出。晶体溶于水,过滤除去悬浮物,在pH8.2~8.4时加入2倍体积的饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。1h后晶体析出。同样的方法重结晶 [Cori et al. *J Biol Chem* 173 605 1948; Furfine and Velick *J Biol Chem* 240 844 1965; *The Enzymes* 7 243 1963; Lui and Huskey *Biochemistry* 31 6998 1992]。 K_m 值在26℃, pH7.4的咪唑缓冲液中 NADH ($3.3\mu\text{mol/L}$), 1,3-二磷酸甘油酸 ($2 \times 10^{-3}\text{mol/L}$), 在26℃, 8.6mol/L 碳酸氢钠缓冲液中, NAD ($13\mu\text{mol/L}$), 3-磷酸甘油醛 ($90\mu\text{mol/L}$), Pi ($2.9 \times 10^{-4}\text{mol/L}$), 砷酸盐 ($69\mu\text{mol/L}$) [Orsi and Cleland *Biochemistry* 11 102 1972]。

L-3-磷酸甘油脱氢酶(GDH, 来自兔肌肉组织) [9075-65-4] M_r 78000 [EC 1.1.1.8]。加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 直到饱和度为0.45, pH5.5, 在4℃下进行重结晶, 去除少量沉淀, 逐滴加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 在冷室中放置几天, 收集晶体, 重结晶直到酶活性达到最大。此酶可在4℃, 半饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中稳定存在几周。平衡状态 [二羟丙酮][NADH][H^+]/[G-3-P][NAD]= $1.0 \times 10^{-12}\text{mol/L}$ 存在于25℃ tris 缓冲液中。 NAD 比 NADP 10倍有效。23.3℃, 在pH7.0磷酸盐缓冲液中, 对于 G-3-P K_m 值为 $1.1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, 对于 NAD 为 $3.8 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, 对于二羟丙酮为 $4.6 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 。磷酸二羟丙酮和1,6-二磷酸果糖是抑制剂 [Branowski *J Biol Chem* 180 515 1949; *The Enzyme* 7 85 1963; Yong and Pace *Arch Biochem Biophys* 75 125 1958; Walsh and Sallach *Biochemistry* 4 1076 1965]。

6-磷酸果糖 [643-13-0] M 260.1, $[\alpha]_D^{25} + 2.5^\circ$ (c 3, H_2O), $\text{pK}^{25} 5.84$ 。通过加入4体积乙醇从水中结晶出

钡盐，钡可以通过 H 型阳离子交换树脂除去，冷冻干燥而得到。

5'-磷酸核糖基转移酶焦磷酸盐合成酶 [9015-83-2] M_r 60000 [EC 2.7.6.1]。用 DEAE 纤维素洗提，用硫酸铵分馏，用 4B 琼脂糖（凝胶）过滤和超滤 [Fox and Kelley *J Biol Chem* 24 65739 1971; Flaks *Methods Enzymol* 6 158 1963; Kornberg et al. *J Biol Chem* 15 389 1955]。

5-磷酸甲羟戊酸 [1189-94-2] M 228.1, $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 1.5 (PO_4H_2), $pK_{\text{Est}(2)}$ 约 4.4 (CO_2H), $pK_{\text{Est}(3)}$ 约 6.31 (PO_4H^-)。通过环己胺处理转变为三环己铵， -15°C 时水或丙酮中结晶析出纯化。或者在异丁酸/氨水/水 (66:3:30, R_f 0.42) 中，对其磷酸盐进行离子交换色谱或纸色谱 (Whatman No 1)。以环己铵盐形式储存。

6-磷酸葡萄糖脱氢酶 M_r 128000 (来自 Baker' 酵母粉), M_r 63300 (来自小鼠乳腺) [EC 1.1.1.49]。这种酶是用来检测酶循环中的嘧啶核苷酸。来自 Baker' 酵母粉的酶经过 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分级沉淀， Me_2CO 沉淀，再经第二次 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 沉淀，通过 DEAE-SF 柱色谱浓缩，最后经第三次 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 沉淀后重结晶。结晶是通过辅酶 NADP 的加入完成的，在辅酶的存在下，当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度大大低于沉淀不定型酶所需的浓度时，晶体就会快速分离。为了重结晶，晶体要被溶解在含有 0.01mol/L NADP (pH 7.3) 的饱和度 0.55 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中，10~60min 内会产生晶体。 4°C 下持续 2~3 天， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的饱和度升到 0.60，原晶体中 80% 的活性会留在重结晶的晶体中 [Noltmann et al. *J Biol Chem* 236 1255 1961]。大量的酶可以从鼠的肝脏中获得。用 pH 7.5, 0.025mol/L 的磷酸盐缓冲液提取肝脏，再用 3mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 沉淀 (70% 的活性)。用 3 倍体积 pH 7.5, 0.025mol/L 的磷酸盐缓冲液溶解，再加入 0.2mmol/L EDTA 在 4°C 下透吸 5h，然后将蛋白稀释到 1%，加入 0.4 倍体积精蛋白硫酸盐沉淀核苷酸。加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 使其浓度达到 2mol/L (pH 值用 NH_3 调至 7.0)，弃沉淀，上清液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的浓度调至 2.8mol/L，经透吸，蛋白浓度调至 1% 再用 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝胶处理。凝胶分三步加入（每步每毫升加入 1.5mL 0.4% 凝胶），每次加入后通过离心去除凝胶。第三次凝胶吸收 50% 的活力。用 0.2mol/L, pH 7.4 磷酸盐洗脱（每克胶加入 40mL；恢复 60%）。提取物用 3 倍体积 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ （调至 4mol/L）沉淀得到酶活力为 30 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 的蛋白。[Lowry et al. *J Biol Chem* 236 2746 1961]。酵母酶的 K_m 值对于 G-6P 为 20 $\mu\text{mol}/\text{L}$ ，对于 NADP 为 2 $\mu\text{mol}/\text{L}$ (Tris pH 8.0, $10^{-2}\text{mol}/\text{L}$ MgCl_2 , 38°C) [Noltmann and Kuby *The Enzymes* VII 223 1963]。

1-磷酸葡萄糖氧化酶 [59-56-3] M 260.1, $[\alpha]_D^{25} +120^\circ$ (c 3, H_2O), $[\alpha]_D^{20} +78^\circ$ (c 4, 一水二钾盐), pK_1 1.11, pK_2 6.13 [pK^{25} 6.50]。用冰醋酸调节 2L 5% 水溶液至 $\text{pH}=3.5$ ，加 3g 活性炭，过滤，加入等体积的乙醇。调 $\text{pH}=8.0$ (玻璃电极)。于 3°C 过夜，制得物过滤，溶于 1.2L 的蒸馏水中，过滤，加入等体积量的乙醇， 0°C 储藏两天，离心获得晶体。95% 乙醇乙醚冲洗，钡盐从水、乙醇中结晶 [Sutherland and Wosilait, *J Biol Chem* 218 459 1956]。重金属杂质可以通过离子交换树脂 120 柱交换 1% 的水溶液来除杂（在合适的 pH 值下形成 Na^+ , K^+ ）。双钾盐从乙醇中以二水化合物结晶。

6-磷酸葡萄糖氧化酶 [酸 156-73-5; 钡盐 58823-95-3; 钠盐 54010-71-8] M 260.1, m 205~207 $^\circ\text{C}$ (dec), 一钠盐 $[\alpha]_D^{20} +41^\circ$ (c 5, H_2O), pK_1 1.65, pK_2 6.11, pK_3^{25} 11.71 [$-\text{C}_1(\text{OH})\text{O}^-$]。按照糖氧化酶 1-磷酸盐那样除去金属杂质。20 $^\circ\text{C}$ 时，钠盐的水溶液浓度为 5%。它的钡盐可以在稀 HCl 中提纯，中和溶液，制得物用小剂量的冷水冲洗，于空气中干燥。

磷酸烯醇丙酮酸三(环己胺)盐 [35556-70-8] M 465.6, m 155~180 $^\circ\text{C}$ 。在 Me_2CO 水溶液中结晶并在真空下干燥。在 4°C 条件下稳定存储 2 年 IR 在 1721 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) [Wold and Ballou *J Biol Chem* 227 301 1957; Clark and Kirby *Biochem Prep* 11 103 1966 for the monocyclohexylamine salt.]。

磷酸烯醇丙酮酸一钾盐 (KPEP) [4265 07 0] M 206.1, pK_1^{25} 3.4 (CO_2), pK_2^{25} 6.35 (PO_4H^-)。它通过 monocyclohexylamine 盐净化（看下面的条目）。将盐溶液加入到 50W $\times$ 4H $^+$ 的离子交换树脂中，(200~400 网孔，2mL，水洗) 然后缓和搅拌 30min 并过滤。将树脂用水 (6mL) 洗，用 3mol/L KOH (约 1.4mL) 将化合溶液的 pK 值调到 7.4，用水把体积调到 18.4mL，给予一种单独的 0.1mol/L KPEP，这是一种能够被

冻成纯净的粉, 对酶工作很好。它在 MeOH-Et₂O 中重结晶 [Clark and Kirby *Biochem Prep* 11 103 1966; Wold and Ballou *J Biol Chem* 227 301 1957; Cherbuliez and Rabinowitz *Helv Chim Acta* 39 1461 1956]。

O-磷酸-L-酪氨酸 [21820-51-9] *M* 261.2, *m* 225°C, 227°C, 253°C, $[\alpha]_D^{25} -5.5^\circ$ (c 1 水), -9.2° (c 1, 2NHCl), $pK_{\text{Est}(1)} \text{ 约 } 1.6$ (PO₄H₂), $pK_{\text{Est}(2)} \text{ 约 } 2.02$ (CO₂H), $pK_{\text{Est}(3)} \text{ 约 } 5.65$ (PO₄H⁻), $pK_{\text{Est}(4)} \text{ 约 } 9.2$ (NH₃⁺)。用水或水和 EtOH 净化 [Levene and Schormüller *J Biol Chem* 100 583 1933; Posternak and Graff *Helv Chim Acta* 28 1258 1954]。

O-磷酸-L-苏氨酸 [1114-81-4] *M* 199.1, *m* 194°C $[\alpha]_D^{25} -7.37^\circ$ (c 2.8, 水)。用最少的水溶解, 添加木炭, 搅拌几分钟, 在 50W (H⁻) 的离子交换树脂中过滤, 然后用 2mol/L 盐酸洗提。在低压下将洗出物蒸发, 得到结晶状的磷酸盐衍生物片段, 这种片段能够在 H₂O-MeOH 混合剂中结晶, 然后在 80°C 在真空下 P₂O₅ 上干燥 [de Verdier *Acta Chem Scand* 7 196 1953]。

O-磷氨基-L-丝氨酸 [407-41-0] *M* 185.1, *m* 175~176°C, $[\alpha]_D^{25} +4.3^\circ$ (c 3.2, 水)+16.2 (c 3.2, 2mol/L HCl), $pK_1^{25} <1$ (PO₄H₂), $pK_2^{25} 2.08$ (CO₂H), $pK_3^{25} 5.65$ (PO₄H⁻), $pK_4^{25} 9.24$ (NH₃⁺)。在 25°C 将 10g 本品溶解在约 100mL 水中, 搅拌 20min 后将不溶于水中的物质用布氏漏斗过滤除去, 再在 4min 内向滤液里逐滴加入约 85mL 95% 的乙醇, 加完后在 25°C 放置 3h, 再在 3°C 放置过夜。所得的晶体用约 100mL 95% 的乙醇洗涤后, 再用干燥的 50mL 乙醚洗涤后, 真空干燥, 得到 6.5g 的产品。将母液及洗液在 -10°C 保存一周后将进一步得到约 1.5mg 的产品。从乙醇水溶液或甲醇中重结晶得到的 DL-异构体的熔点为 167~170°C (分解)。[Neuhaus and Korkes *Biochem Prep* 6 75 1958; Neuhaus and Byrne *J Biol Chem* 234 113 1959; IR: Fölsch and Mellander *Acta Chem Scand* 11 1232 1957]。

磷脂 用未加工的两性离子磷脂来切除离子污染物, 多数的油脂都用甲醇溶液离子交换床净化过两次。将所有洗出液的前 1mL 都丢弃掉。在 40°C 干燥的氮气下将溶液主要的片段蒸发干燥, 并用戊烷结晶三次。得到的白粉在低压 50°C 的条件下干燥大约 4h, 并储存在 3°C 条件下。一些样品用结晶状的水悬浮液离子交换柱进行净化 [Kaatz et al. *J Phys Chem* 89 2565 1985]。

3-sn-磷脂酰乙醇胺 (L-α-脑磷脂, 来源于大豆) [39382-08-6] *M_r* 约 600~800, 无定型, $pK_{\text{Est}(1)} \text{ 约 } 5.8$ (PO₄⁻), $pK_{\text{Est}(2)} \text{ 约 } 10.5$ (NH₂)。溶解于加有 Pb(OAc)₂ · 3H₂O (30g 溶于 100mL 水中) 的 EtOH 纯化, 直到过量的 Pb²⁺ 存在。滤掉不溶物, 在溶液中通入 CO₂ 气体, 直到不再出现 PbCO₃ 沉淀。在真空条件下滤去固体, 并且挥发 (二氧化碳冒泡时) 将相同体积的水加入到用己烷萃取剩下的油中。把己烷的榨出物用水洗, 直到水相在外围缓冲液中形成, 用双硫脲 (2mg 溶于 100mL CCl₄) 检测 [feigel spot tests Vol I, Elsevier p. 10 1954] 己烷是干燥的 (硫酸二钠), 过滤, 浓缩可以得到在真空中质量不变的黄色光滑的固体。这是一种不能溶于水和 Me₂CO, 但可以很容易地溶于 CHCl₃ (5%) 和微溶于 EtOH 的物质 [Schofield and Dutton *Biochem Prep* 5 5 1957]。

铃蟾肽 (韩蛙皮素; 铃蟾素) [31362-50-2] *M* 619.9。本品通过塞法戴克斯 G-10 的色谱柱上的凝胶过滤法来纯化, 用 0.01mol/L HAc 洗脱。这个过程可以除去小分子的杂质, 其被残留在色谱柱内。本过程应重复两次, 在电泳时具有均一性, 在色谱柱上得一单一的活性点, 其对茚三酮呈阴性, 但对 Cl₂ 和碘铂盐呈阳性。在纸色谱 (n-BuOH-吡啶-HAc-H₂O=37.5:25:7.5:30) 中, 铃蟾肽的 R_f 值为 0.55, 而 alytin 的 R_f 值为 0.65。[Bernardi *Experientia* B 27 872 1971; A 27 166 1971]。其盐酸盐 *m* 185°C (分解) (乙醇结晶) $[\alpha]_D^{25} -20.6^\circ$ [c 0.65 Me₂NCHO-(Me₂N)₃PO (8:2)]。

铃兰毒(苷) (α-强心苷甘露糖苷) [508 75-8] *M* 550.6, *m* 238~239°C, $[\alpha]_D^{25} 9.4$ (c 0.7, 二氧六环)。EtOAc 结晶。四乙酸盐 *m* 238~242°C (MeOH/Et₂O), $[\alpha]_D^{25} -5^\circ$ (三氯甲烷)。

2-硫代胞核嘧啶 (4-氨基-2-巯基嘧啶) [333 49-3] *M* 127.2, *m* 236~237°C (dec), 285~290°C (dec), pK_1^{20}

3.90 (NH₂), pK₂²⁰ 11.10 (SH)。用热水重结晶,然后在 100℃下干燥,保持质量不变 [Brown J Appl Chem (London) **9** 203 1959; Russel et al. J Am Chem Soc **71** 2279 1949]。用于 (DNA) 的转录和翻译 [Rachwitz and Scheit Eur J Biochem **72** 191 1977]。

2-磺基苯甲酸环酐 [81-08-3] **M 184.2, m 126~127℃, 129.5℃, 130℃, b 184~186℃/18mmHg**。如果本品有很强的水解作用 (在 IR 中存在 OH 键), 用等体积的 SOCl₂ 回流 3h (于装有 CaCl₂ 容器中), 水分蒸发后的残渣处于真空状态, 在 C₆H₆、Et₂O-C₆H₆ 或者 CHCl₃ 中结晶 (乙醇在经过 Al₂O₃ 或 CaCl₂ 时被除去) [Clarke and Breger Org Synth Coll Vol I 495 1948], 用来改变蛋白质赖氨酸中 ϵ -氨基的功能 [Bagree et al FEBS Lett **120** 275 1980]。

5'-(β -硫代)腺苷二磷酸三锂盐 [73536-9-5] **M 461.1**。利用离子交换树脂 DEAE Sephadex A-25 进行提纯, 用 0.1~0.5mol/L 的三乙胺的重氮盐进行梯度洗脱 [Biochem Biophys Acta **276** 155 1972]。

5'-(α -硫代)腺苷一磷酸二锂盐 [19341-57-2] **M 375.2**。利用二钠盐的纯化方法进行纯化。溶解 0.3g 该物质在无水的甲醇 (7mL) 中和 MLiI (6mL) 在有 1% 巯基乙醇的无水 Me₂CO 中, Li 盐通过加入 Me₂CO (75mL) 沉淀。残留物用 Me₂CO (4×30mL) 洗涤, 在 55℃/25mmHg 下干燥。λ_{max} (HCl, pH1.2) 257nm (ε 14800); (0.015mol/L NaAc, pH4.8) 259nm (ε 14800); (0.015mol/L NH₄OH, pH10.1) 259nm (ε 15300)。

S-硫代乙酰胆碱碘化物 [1866-15-5] **M 289.2, m 203~204℃, 204℃, 204~205℃**。在 1-丙醇 (或者 i-PrOH, 或 EtOH/Et₂O) 中重结晶直到几乎无色, 在含 P₂O₅ 的干燥器中干燥。10g/L 的物质在水中可溶。0.075mol/L (21.7mg/mL) 溶液在 pH8.0 的磷酸缓冲液中可以冷藏 10~15 天。需避光保存。可用到 1% 的水溶液 [Biochemical Pharmacology **7**, 88 1961; IR; Hansen Acta Chem Scand **13** 151 1959, 11 537 1957; Clin Chim Acta **2** 316 1957; Zh Obshch Khim **22** 267 1952]。

S-硫代乙酰胆碱氯化物 [6050 81 3] **M 197.7, m 172~173℃**。氯化物的提纯方法同碘化物, 也可以从碘化物中制备。几毫克溶于水中, 可以通过使用 Dowex-1 (Cl⁻ 树脂柱 (预处理用 NH₃Cl 洗柱, 随后用去 CO₃²⁻ 的水洗柱直到 pH 值为 5.8 时)。当平衡 10min 后, 用去 CO₃²⁻ 的蒸馏水洗柱, 收集 3mL 的洗脱组分, 并在 A 229nm 处测定吸光度值。将有光吸收的部分合并, 在 0~5℃冻干。注意的是, 酯类物质在高温中降解和在 pH 值大于 10.5 和 20℃条件下的水解。残留物在 P₂O₅ 的真空容器中干燥, 用微量的碘酒检查 (加入硫酸并加热, 产生紫色的水蒸气) [Clin Chim Acta **2** 316 1957]。

S-硫代乙酰胆碱溴化物 [25025-59-6] **M 242.2, m 217~223℃ (dec)**。该物质是一种吸水性固体。可以在乙醇:轻油 (1:1) 中重结晶得到, 干燥后保存在真空干燥器中。在 C₆H₆-EtOH 结晶 m 227℃, 在 1-丙醇中结晶的 m 213℃ [Acta Chem Scand **11** 537 1957, 12 1481 1958]。

6-硫鸟嘌呤 [154 42 7] **M 167.2, m >300℃, pK₂²³ 8.2 (SH), pK₂²³ 11.6 (酸性, 9-NH)**。用水重结晶形成针状体。在 UVλ_{max}270nm、323nm(H₂O, pH 11) 处有吸收 [Elion and Hitchings J Am Chem Soc **77** 1676 1955; Fox et al. J Am Chem Soc **80** 1669 1958]。它也一种抗肿瘤制剂 [Katatoka et al. Cancer Res **44** 519 1984]。

硫酸链霉素 [3810-74-01] **M 1457.4, [α]_D²⁰ -84.3° (c 3, 水), pK_{Est(1)} 约 9.5 (MeNH), pK_{Est(2,3)} 约 13.4 (胍基)**。从水-乙醇中重结晶, 用少量乙醇和乙醚洗涤, 在真空干燥器中干燥 [UV and IR; Grove and Randall Antibiotics Monographs **2** 163 1855; Heuser et al. J Am Chem Soc **75** 4013 1953, Kuehl et al. J Am Chem Soc **68** 1460 1946; Regna et al. J Biol Chem **165** 631 1946。]。在蛋白合成时它抑制 mRNA 的误读 [Zierhut et al. Eur J Biochem **98** 577 1979; Chandra and Gray Methods Enzymol **184** 70 1990]。

硫酸皮肤素 (来源于猪皮肤硫酸软骨素 B) [54328-33-5 (钠盐)]。用木瓜蛋白酶和透明质酸酶消化纯化, 用

乙醇水溶液分馏 [Gifonelli and Roden *Biochem Prep* 12 1 1968]。

DL- α -硫辛酸 [(±)-6,8-硫辛酸; 5-(1,2)-连二硫酸-3-缬草酸] [1077-28-7] *M* 206.3, *m* 59~61℃, 60.5~61.5℃ 及 62~63℃, *b* 90℃/10⁻⁴mmHg, 150℃/0.1mmHg, *pK*₂₅²⁵ 4.7。环己胺或(正)己烷中结晶得到黄色针状晶体,高真空蒸馏,在约90℃时高真空升华。不溶于水,但溶于碱溶液 [Lewis and Raphael *J Chem Soc* 4263 1962; Soper et al. *J Am Soc* 76 4109; Reed and Niu *J Am Chem Soc* 77 416 1955; Tsuji et al. *J Org Chem* 43 3606 1978; Calvin *Fed Proc USA* 13 703 1954]。S-苄基硫脲脲酸盐 *m* 153~154℃ (真空毛细管; MeOH), 132~134℃, 135~137℃ (EtOH)。*d*-和 *l*-型 *m* 45~47.5℃, $[\alpha]_D^{25} \pm 113^\circ$ (*c* 1.88, * C₆H₆), MeOH 中 UV $\lambda_{\max}$ 330nm (ϵ 140)。

DL- α -硫辛酰胺 [(±)-6,8-硫辛酰胺; 5-(1,2)-连二硫酸-3-缬草酰胺] [3206-73-3] *M* 205.3, *m* 124~126℃, 126~129℃, 130~131℃。EtOH 中重结晶, MeOH 中 UV $\lambda_{\max}$ 331nm [Reed et al. *J Biol Chem* 232 143 1958; IR; Wagner et al. *J Am Chem Soc* 78 5079 1956]。

5'-(1-硫)-一磷酸尿苷 [15548-52-4, 18875-72-4 (Abs Stereochem specified)] 和尿苷 5'-(2-S)-二磷酸盐 [RS (α -P)27988-67-6; R(α -P)72420-52-6], *pK*_{Est(1)} 约 6.4, *pK*_{Est(2)} 约 9.5。溶解约 4g Et₃N 盐于 500mL H₂O 中 (并不溶, 加一、二滴 Et₃N), 应用 DEAE-Sephadex A-25(3×30cm) 柱色谱纯化, 用 1.4L 线性梯度 Et₃NH·HCO₃ (0.05~0.55mol/L, pH 7.8, 4℃) 洗脱。0.2~0.3mol/L Et₃NH·HCO₃ 处产物流出。合并组分, 蒸发脱水, 残留物二次溶于 EtOH 中, 蒸发干燥, 去除残留 Et₃NH·HCO₃。³¹P NMR: P _{α} 在 -40.81 和 -40.33 处, P _{β} 在 7.02 处, J _{α,β} 32.96Hz [Biochemistry 18 5548 1979]。

氯霉素 [1R,2R-(+)-2-(2,2-二氯乙酰氨基)-1-(4-硝基苯)-1,3-丙二醇] [56-75-7] *M* 323.1, *m* 149~151℃, 150~151℃, 151~152℃, $[\alpha]_D^{20} + 20.5^\circ$ (*c* 3, EtOH), $[\alpha]_D^{20} - 25.5^\circ$ (乙酸乙酯), 通过从水 (2.5mg/mL, 25℃) 或二氯乙烯中重结晶生成针状或长片状和在真空条件下升华来纯化。它在 $\lambda_{\max}$ 278nm 处 A_{1%}^{1cm}298 25℃时, 在水和丙二醇中微溶, 分别为 0.25% 和 1.50%, 但在甲醇、乙醇、叔丁醇、乙酸乙酯和乙醚中极易溶解 [Relstock et al. *J Am Chem Soc* 71 2458 1949; Confroulis et al. *J Am Chem Soc* 71 2463 1949; Long and Troutman *J Am Chem Soc* 71 2469, 2473 1949; Ehrhart et al. *Chem Ber* 90 2088 1957]。

氯霉素棕榈酸盐 [530-43-8] *M* 561.5, *m* 90℃, $[\alpha]_D^{20} + 24.6^\circ$ (*c* 5, EtOH)。结晶来自苯。

2-氯腺苷 [146-77-0] *M* 301.7, *m* 145~146℃ (dec), 147~149℃ (dec), *pK*_{Est(1)} 约 0.5, *pK*_{Est(2)} 约 7.6。在 1% 的冷水中重结晶纯化, 在 pH1, pH7 和 pH13 时的 $\lambda_{\max}$ 分别为 264nm 和 265nm [Brown and Weliky *J Org Chem* 23 125 1958; Schaeffer and Thomas *J Am Chem Soc* 80 3738 1958; IR; Davoll and Lewy *J Am Chem Soc* 74 1563 1952]。

氯乙酰胆碱 [60-31-1] *M* 181.7, *m* 148~150℃, 151℃。该化合物在水中非常黏稠, 并且有很强的吸水性。如果为黏稠状态, 应用真空干燥器中进行干燥, 并通过硫酸, 最后获得固体的残留物。在无水乙醇中溶解, 过滤后加入无水 Et₂O 和碱性物质, 收集过滤后的残留物, 保存在非常干燥的环境下 [J Am Chem Soc 52 310 1930]。氯铂酸盐在热水中结晶的成黄色的针状晶体, 并且可以在 50% 的乙醇中重结晶得到, *m* 242~244℃ [Biochem J 23 1069 1929], 其他条件的 *m* 是 256~257℃。高氯酸盐的晶型是菱形的, 其 *m* 116~117℃ [J Am Pharm Assocn 36 272 1947]。

氯乙酰基肉毒碱 (2-乙酰基-3-羧基-N,N,N-三甲基丙醛胺盐酸盐) [S(D+)-5080-50-2; R(L-)-5061-35-8; RS2504-11-2] *M* 239.7, *m* 181℃, 197℃ (dec), $[\alpha]_D^{25} - 28^\circ$ (*c* 2, 水) 在 S 构型下, *pK*₂₅²⁵ 3.6。在异丙醇中结晶, 用 P₂O₅ 在高度真空条件下干燥得到。

卵白素 (来自蛋白) [1405-69-2] *M_r* 约 70000。用 CM-纤维素柱色谱纯化乙酰胺溶液 [Green *Biochem J* 101 774 1966]。还可以利用 2-亚氨基生物素-6-氨基乙基-sepharose 4B 亲和色谱纯化 [Orr *J Biol Chem* 256 761

1981]。它是一种生物素结合蛋白。

卵磷脂 (1,2-二酰基磷脂酰胆碱混合物) [8002-43-5] M 约 600~800, 无定型。来自鸡蛋白。通过溶剂提取, Al_2O_3 柱色谱纯化。溶于蒸馏水中, 冻存 [Lee and Hunt *J Am Chem Soc* 106 7411 1984; Singleton et al. *J Am Oil Chem Soc* 42 53 1965]。商品化鸡卵磷脂的纯化参考 Pangborn [*J Biol Chem* 188 471 1951]。

螺菌黄质 [34255-08-8] M 596.9, m 216~218°C, λ_{max} 463nm、493nm、528 nm, $\epsilon_{493}^{1\%}$ 2680 (493 nm) 在石油醚 (沸程 40~70°C)。从氯仿/石油醚、丙酮/石油醚、* C_6H_6 /石油醚或 * C_6H_6 结晶得到, 通过碳酸钙/氢氧化钙混合物或减活氧化铝柱的色谱法纯化得到 [Polgar et al. *Arch Biochem Biophys* 5 243 1944]。-20°C 避光储存于惰性气体中。

(-)-麻黄素 (1R,2S-2-甲氨基-1-苯丙醇) [299-42-3] M 165.2, m 约 34°C, 36°C, 38.1°C, b 126~129°C/7mmHg, 225~227°C/760mmHg, d_{25}^{25} 1.0085, $[\alpha]_D^{25}$ -42° (c 4, 3% HCl), $[\alpha]_D^{25}$ +15.1° (c 0.8, H_2O), -9.36° (c 3, MeOH), pK_{a22} 9.58 (在 80% 甲氧基乙醇水溶液中 pK_{a25} 8.84)。在真空蒸馏 (脱水) 中纯化形成柔软结晶或颗粒。可加入 0.5 体积水。水可使熔点升到 40°C [Moore and Taber *J Chem Soc* 24 211 1935]。无水基团可从干燥醚中重结晶 [Fleming and Saunders *J Chem Soc* 4150 1955]。它在光照下会逐渐的分解, 最好保存在黑暗中和惰性气体中 (-20°C)。溶胶在水中是 5%, 在 EtOH 中是 1%, 可溶于 $CHCl_3$ 、EtOH 和油类物质。 pK_a 值在水中 10.25(0°C), 8.69(60°C) [Everett and Hyne *J Chem Soc* 1136 1958; Prelog and Haflinger *Helv Chim Acta* 33 2021 1950]。在 80% 甲氧基乙醇中 pK_a^{25} 8.84 [Simon *Helv Chim Acta* 41 1835 1958]。氢氧化物 m 220°C (from EtOH-Et₂O), $[\alpha]_D^{25}$ -38.8° (c 2, EtOH) [IR; Chatten and Levi *Anal Chem* 31 1581 1959]。从 Et₂O 使无水基团结晶 [Fleming and Saunders *J Chem Soc* 4150 1955]。

(+)-麻黄素盐酸盐 (1S,2R-2-甲氨基-1-苯基-1-丙醇盐酸盐) [24221-86-1] M 201.7, m 216~219°C, $[\alpha]_D^{20}$ +34° (c 11.5, H_2O)。从 EtOH-Et₂O 中重结晶。游离的内醇衍生物 (未成盐) 可从 * C_6H_6 中重结晶, m 40~41°C [Skita et al. *Chem Ber* 66 974 1933]。

玫瑰树碱 (5,11-二甲基吡啶[4,3-*b*]吡嗪) [519-23-3] M 246.3, m 311~315°C (dec), 312~314°C (dec), pK 5.78 (80% 甲氧基乙醇)。这种 DNA 嵌入体可用 $CHCl_3$ 或 MeOH 重结晶, 并在真空中干燥。在 EtOH-HCl 水溶液中的 UV λ_{max} 值为 241nm、249nm、307nm、335nm 和 426nm [Marini-Bettolo and Schmutz *Helv Chim Acta* 42 2146 1959]。甲碘化物 m 360°C (dec), UV λ_{max} (EtOH-KOH) 223, 242, 251, 311, 362, 432nm. [Goodwin et al. *J Am Chem Soc* 81 1903 1959]。

霉酚酸 [6-(1,3-二氢-7-羟基-5-甲氧基-4-甲基-1-氧代异苯并呋喃-6-基)-4-甲基-4-己烯酸] [24280-93-1] M 320.3, m 141°C, 141~143°C, $pK_{a1(1)}$ 约 2.5 (酸性, CO_2H), $pK_{a2(2)}$ 约 9.5 (酚 OH)。将霉酚酸溶于尽可能少量的 EtOAc, 溶液经过硅胶柱 (0.05~0.2 μ), EtOAc- $CHCl_3$ -HAc (45:55:1) 混合物洗脱, 经庚烷-EtOAc、EtOH 溶液, 或热的 H_2O 溶解析出, 真空干燥。其二元酸适度溶解于 Et₂O、 $CHCl_3$ 和热的 H_2O , 微溶于 * C_6H_6 和甲苯 [Birch and Wright *Aust J Chem* 22 2635 1969; Canonica et al. *J Chem Soc Perkin Trans I* 2639 1972; Birkinshaw, Raistrick and Ross *Biochem J* 50 630 1952]。

N-咪基酪氨酸盐酸盐 [60 20-8] M 215.7, m 218°C, pK_1 10.2 (酚羟基), pK_2 12.4 (胍基 N)。上磷酸纤维素柱纯化, 用不同浓度氨水梯度洗脱 (0~10%), 第二个主峰有酪氨酸光谱特性, 收集。冻干得到白色二水化合物晶体, 在 100°C 脱水。在 0.1mol/L NaOH 274.5nm (ϵ 1310) 和 pH7.0 274.5nm (ϵ 1330) 处有最大紫外吸收。最大激发波长 280nm, 最大发射波长 330nm [Mekalanos et al. *J Biol Chem* 254 5849 1979]。

密实菌素 [73573-88-3] M 390.5, m 151~153°C, 152°C, $[\alpha]_D^{22}$ +283 (c 0.48, 丙酮)。乙醇水溶液重结晶纯化。UV: λ_{max} 230nm, 237nm 和 246nm ($\lg \epsilon$ 4.28、4.30 和 4.11); IR (溴化钾): ν 3520cm⁻¹、1750cm⁻¹ (内酯 CO) 和 1710cm⁻¹ (CO 酯) [Clive et al. *J Am Chem Soc* 110 6914 1988; Synthesis review; Rosen and Heathcock *Tetrahedron* 42 4909 1986; IR, NMR, MS; Brown et al. *J Chem Soc Perkin Trans I* 1165 1976]。

木瓜蛋白酶 [9001-73-4] M_r 21000, [EC 3. 4. 22. 2], 无定型。50g 悬浮在 200mL 冷水的木瓜蛋白 (在研钵中新研磨的) 在 4℃ 摇床中摇 4h, 然后用 Whatman 1 号滤纸中过滤。洁净的黄色滤过物冰浴, 然后用快速的 H_2S 流过 3h, 然后悬浮液在 2000r/min 条件下离心 20min。缓慢加入充足的冷 MeOH, 将沉淀摇动表面悬浮物, 最后一次加入 70% MeOH。2000r/min 条件下离心 20min, 收集沉淀, 用 200mL 冷水溶解, 然后用 H_2S 饱和, 离心, 再次加入该酶, 然后用 MeOH 沉淀。该过程重复 4 次 [Bennett and Niemann *J Am Chem Soc* 72 1798 1950]。木瓜蛋白酶可以在亲和色谱柱上纯化, 该柱为 Gly-Gly-Tyr-Arg-琼脂糖 [Stewart et al. *J Am Chem Soc* 109 3480 1986]。

木聚糖酶 (来自于变铅青链霉菌) [37278-89-0] M_r 43000 [EC 3. 2. 1. 8]。首先在 Accell QMA 柱子中进行阴离子交换色谱分离, 最后经过 HPLC 的 ProteinPak DEAE 5PW 阴离子交换柱的纯化, 即可得到。溶液于 -70℃ 小条件下冻存 [Morosoli et al. *Biochem J* 239 587 1986; Wong et al. *Microbiol Rev* 52 305 1988]。

萘啶酸 (1-乙基-7-甲基-1,8-二氮杂萘-4-酮-3-羧酸) [389-08 2] M 232. 2, m 226. 8~230℃, 228~230℃, 229~230℃, pK 6. 0。用水和乙醇结晶得到浅黄色粉末。23℃ 时在氯仿 (3. 5%)、甲苯 (0. 16%)、甲醇 (0. 13%)、乙醇 (0. 09%)、水 (0. 01%)、乙醚 (0. 01%) 中可溶。在酵母中抑制核酸和蛋白质的合成 [Leshner et al. *J Med and Pharm Chem* 5 1063 1962]。

α -萘黄酮 (7,8-苯并黄酮) [604-59-1] M 272. 3, m 153~155℃, pK 8~9 (酚 OH)。从乙醇或者无水乙醇中重结晶得到 [IR: Cramer and Windel *Chem Ber* 89 354 1956; UV Pilon and Massicot *Bull Soc Chim Fr* 26 1954; Smith *J Chem Soc* 542 1946; Mahal and Venkataraman *J Chem Soc* 1767 1934]。它是人雌激素复合物的竞争性抑制剂 [Kellis and Vickery *Science* 225 1032 1984]。

1-萘基磷酸二钠 [2183-17-7] M 261. 8℃, pK_1^{26} 0. 97, pK_2^{26} 5. 85 (游离酸)。通过酸性离子交换柱纯化得到游离酸, 冻干后用 $Me_2CO + C_6H_6$ 重结晶, 或者加入 2. 5 体积热氯仿到酸和 Me_2CO 比例为 1: 1. 2 的热溶液中, 然后冷却 (m 155~157℃, 157~158℃)。酸在加入了两倍少量水中溶解, 然后冻干, 或者在 MeOH 的酸溶液中加入等量的 MeONa, 然后收集钠盐, 依次用冷 MeOH 和 Et_2O 洗后真空干燥 [Friedman and Seligman *J Am Chem Soc* 72 624 1950; Chanley and Feageson *J Am Chem Soc* 77 4002 1955]。它是碱性磷酸酶的底物 [Gomori *Methods Enzymol* 43 81 1957, 128 212 1968], [Bason *Clin Chem* 30 1418 1984]。

2-萘基磷酸一钠 [14463-68-4] M 246. 2℃, m 296℃ (228℃ 时烧结) pK_1^{26} 1. 28, pK_2^{26} 5. 53 (游离酸) 游离酸以上述的 1-同分异构体的形式纯化, 经氯仿和 Me_2CO 重结晶后 1-同分异构体的 m 176~177℃, 177~178℃。用相同量的 NaOH 中和后冻干或者制备成上述的 1-同分异构体。在水中的溶解度为 5%。也可以形成 $\frac{1}{2}$ 钠-水盐化合物 m 203~205℃ (204℃) [Friedman and Seligman *J Am Chem Soc* 72 624 1950; Chanley and Feageson *J Am Chem Soc* 77 4002 1955]。

逆转录酶 (源于鸟或鼠的 RNA 肿瘤病毒组) [9068-38 6] [EC 2. 7. 7. 49]。通过用非离子型去污剂溶解病毒提纯。裂解的病毒颗粒被吸附在 DEAE-纤维素或 DEAE-葡聚糖凝胶柱上, 酶用盐梯度洗脱, 然后在磷酸纤维素柱上分离, 酶活性在盐梯度下洗脱。另外的病毒蛋白的纯化通过在吡喃琼脂糖凝胶柱上亲和色谱纯化 [Verna *Biochim Biophys Acta* 473 1 1977; Smith *Methods Enzymol* 65 560 1980; 其他的转录酶见商业目录]。

尿激酶 (来自人尿) [9039-53-6] M_r 53000, [EC 3. 4. 21. 31]。在 4℃ pH 5. 0~5. 3 下小心加入 NaCl, 轻轻搅拌至溶液变浑浊 (光滑), 晶体才会析出。NaCl 浓度逐渐上升到 98% (几天), 才会析出无色细胞片状尿激酶晶体。可同样地重结晶达到最大比活 [104K CTA units 每 mg 蛋白] (Sherry et al. *J Lab Clin Med* 64 145 1964) [Lesuk et al. *Science* 147 880 1965; NMR; Bogusky et al. *Biochemistry* 28 6728 1989]。它时血浆酶原激活剂 [Gold et al. *Biochem J* 262 1989]。

尿嘧啶 (尿苷; 尿嘧啶核苷酸) 用离子交换柱 AG1 (Cl^- 型) 分离纯化 [Lindsay et al. *Anal Biochem* 24 506 1968]。

尿嘧啶核苷酸(二钠盐) [27821-45-0] M 368.2, m 198.5°C, pK_3^{25} 6.63, pK_4^{20} 9.71。MeOH 中结晶得到。

柠檬酸环化合物(来自小鼠心脏线粒体)。阴离子交换柱色谱纯化 [LaNoue et al. *J Biol Chem* 245 102 1970]。

凝集素(来源于花生)[地下生落花生] [1393-62-0] M_r 134900(四聚物)。通过带有 Sepharose- ζ -氨基癸酰基- β -D-吡喃(型)半乳糖胺的亲色谱纯化 [Lotan et al. *J Biol Chem* 250 8518 1974]。

凝血酶(纯化自牛血清) [9002-04-4] M 32600 [EC 3.4.413]。用 DEAE 纤维素柱色谱法纯化,同时用 0.1mol/L NaCl pH7.0 洗脱。然后用 Sephadex G200 柱色谱纯化。最后准备去除血酶原和胞浆素 [Yin and Wessler *J Boil Chem* 243 112 1968]。凝血酶从牛血清中分离,用对苄胺氯- ϵ -羧酰氨琼脂糖和凝胶柱色谱分离,再用 Sephadex G₂₅ 分离。[Thompson and Davie *Biochim Biophys Acta* 250 210 1971]。凝血酶也可以用凡利诺沉淀杂质的方法从不同动物血中分离 [Miller *Nature* 184 450 1959]。

凝血素因子Ⅱ(源于马的血浆) [9001-26-7] M_r 72000。通过两次吸附到柠檬酸钡吸附剂上提纯。然后,具有一个弱羧基的阳离子交换剂[安伯来特(一种离子交换树脂,商标名)IRF 97]解吸附,等电点沉淀(pH4.7~4.9),然后通过 Sephadex G-200 或 IRC-50 的色谱法进一步提纯。最后,在1%的溶液中再结晶,调节到 pH6.0~7.0,部分冻干到1/5~1/10 体积,并放置在2~5°C 下结晶。偶尔放入晶种是必需的 [Miller *Biochem Prep* 13 49 1971]。

4-嘧啶羧酸(异嘧啶酸) [498-94-2] M 129.2, m 336°C, $pK_{Est(1)}$ 约 4.3 (CO_2H), $pK_{Est(2)}$ 约 10.6 (NH^+)。用水或 EtOH 结晶。这种从水或盐酸溶液中来的氢氯化物结晶,有 293°C (dec) [Wihaut *Recl Trav Chim Pays-Bas* 63 141 1944; IR; Zacharius et al. *J Am Chem Soc* 76 2908 1954]。

嘧啶嘧啶盐酸盐(4-[(2-嘧啶)嘧啶-1-基]-4-氨基-6,7-二甲氧基嘧啶嘧啶盐酸盐) [19237-84-4] M 419.9, m 278~280°C, 280~282°C, pK 6.5。在加入少量体积 MeOH-HCl 的热 MeOH 溶液中结晶,用于干燥的 Et₂O 监测,直到晶体形成。在真空下在 KOH 固体上干燥,直到闻不到盐酸的气味。它已经在热水中结晶,结晶体用水洗过,这种水和 CH₂Cl₂ 一起煮沸,然后在真空下干燥 [NMR and IR; Honkanen et al. *J Heterocycl Chem* 17 797 1980; cf Armarego and Reece *Aust J Chem* 34 1561 1981]。这是一种抗高血压的(药物)和 α_1 肾上腺素抑制剂 [Brosman et al. *Proc Natl Acad Sci USA* 82 5915 1985]。

皮质醇 见氢化可的松。

皮质醇乙酸酯(21-乙酰氧基-11 β ,17 α -三羟基-4-孕烯-3,20-二酮) [50-03-3] M 404.5, m 218~221.5°C, 221~223°C, 222~225°C, $[\alpha]_D^{25} +166^\circ$ (c 0.4, 二氧六环), $+150.7^\circ$ (c 0.5, Me₂CO)。在 Me₂CO-Et₂O 或 Me₂CO 溶液中重结晶得到吸水性单斜晶体。在 MeOH 中有 UV λ_{242nm} ($A_{1\%}^{1cm}$ 390)。25°C 溶于 H₂O (0.001%), EtOH (0.45%), MeOH (0.04%), Me₂CO (1.1%), CHCl₃ (0.5%), Et₂O (0.15%), 易溶于 Me₂NCHO [Wendler et al. *J Am Chem Soc* 74 3630 1952; Antonucci et al. *J Org Chem* 18 7081 1953]。

皮质酸(11 β ,17 α ,21-三羟基-4-孕烯-3,20-二酮) [50-23-7] M 362.5, M 212~213°C, 214~217°C, 218~221°C, 220~222°C, $[\alpha]_D^{25} +167^\circ$ (c 1, EtOH)。在 EtOH 或异 i -PrOH 中重结晶。有苦味, UV λ_{max} 为 242nm ($lg\epsilon$ 4.20)。25°C 溶于 H₂O (0.28%), EtOH (1.5%), MeOH (0.62%), Me₂CO (0.93%), CHCl₃ (0.16%), 丙二醇 (1.3%) 和 Et₂O (0.35%)。在浓 H₂SO₄ 中显深绿色 [Wendler et al. *J Chem Soc* 72 5793 1950]。

皮质酮 [50 22 6] M 346.5, m 180~181°C, 180~182°C, 181~184°C, $[\alpha]_D^{25} +223^\circ$ (c 1.1, EtOH), $[\alpha]_D^{23-25} +194^\circ$ (c 0.1, 二氧杂环己烷)。经 Me₂CO(三角板)、EtOH 或 i -PrOH 重结晶纯化。UV λ_{max} 240nm, 经浓硫酸处理后呈现橘黄色溶液,并有很强的荧光性。不溶于水,溶于有机溶剂 [Reichstein and

Eur Helv Chem Acta **21** 1197 1938, **27** 1287 1944; Mason et al. *J Biol Chem* **114** 613 1936; ORD; Foltz et al. *J Am Chem Soc* **77** 4359 1955; NMR; Shoolery and Rogers *J Am Chem Soc* **80** 5121 1958。21-*O*-苯甲酰衍生物 m 201~202°C [Reichstein *Helv Chim Acta* **20** 953 1937]。

嘌呤-9- β -核糖呋喃糖苷 (水粉霉素) [550-33-4] M 252.2, m 178~180°C, 181~182°C $[\alpha]_D^{25} -48.6^\circ$ (c 1, H₂O), -22° (c 0.8, 0.1mol/L HCl) 和 -61° (c 0.8, 0.1mol/L NaOH), pK 2.05。从丁酮+MeOH 或者 EtOH 中重结晶, 并且形成一个 MeOH 光加合物。它是一种强腺苷脱氨酶抑制剂 [EC 3.5.4.4] [Nair and Weichert *Bioorg Chem* **9** 423 1980; Lofgren et al. *Acta Chem Scand* **7** 225 1953; UV; Brown and Weliky *J Biol Chem* **204** 1019 1953]。

嘌呤霉素二盐酸盐 (*O*-甲基-*L*-酪氨酸 [N^6, N^6 -二甲氨基腺苷-3'-基酰胺]) [58-58-2] M 616.5, m 174°C, $[\alpha]_D^{25} -11^\circ$ (EtOH 中的游离碱), pK_1 6.8, pK_2 7.2。从水中再次结晶提纯。这个游离碱熔点 175.5~177°C (172~173°C) (来自于水中)。硫酸盐熔点 180~187°C (dec) (来自于水中), 苦盐酸-水化物熔点 146~149°C (来自于水中) [Baker et al. *J Am Chem Soc* **77** 1 1955; Fryther et al. *J Am Chem Soc* **80** 3736 1958]。它是一种氨基肽酶抑制剂, 能终止蛋白质合成 [Reboud et al. *Biochemistry* **20** 5281 1981]。

品红 (洋红 I; 蔷薇苯胺盐酸盐; 玫瑰苯胺盐酸盐) [632-99-5] M 337.9, $m > 200^\circ\text{C}$ (dec)。

葡聚糖 [9004-54-0] M_r 6000~220000。如果在溶液中每 100mL 加入 0.2mL 氯化苄烷铵 (10% 氯化二甲基苄烷铵) 或者 2mg 乙酸苯基汞, 则室温下溶液溶解度不确定 [Scott and Melvin *Anal Biochem* **25** 1656 1953]。

葡萄糖氧化酶 (来自黑曲霉孢子菌) [9031-11-2] M_r 186000, [EC 1.1.3.4] 用 6°C 离子水于渗析 48h 进行提纯。在常温下用 Sephadex G-25 分子排阻色谱法进行提纯 [Holt and Cotton *J Am Chem Soc* **109** 1841 1987]。

普鲁卡因盐酸盐 [51-05-8] M 272.8, m 153~156°C, 154~156°C, 156°C $pK_{\text{Est}(1)}$ 约 2.52 (NH₂⁺), pK_2^{20} 9.0 (Et₂N⁺)。在 EtOH 溶液中结晶。它 25°C 时在水中的溶解度是 86.3%, 在 EtOH 中是 2.6%, 在 Me₂CO 中是 1%, 它微溶于 CHCl₃, 但是几乎不溶于 Et₂O。它的无水游离碱在石油或 Me₂O 中结晶, m 61°C [Einhorn *Justus Liebigs Ann Chem* **371** 125 1909; IR; Szymanski and Panzica *J Amer Pharm Assoc* **47** 443 1958]。

25-羟基胆固醇 [2140-46-7] M 402.7, m 177~179°C, 178~180°C, 181.5~182.5°C, $[\alpha]_D^{25} -39^\circ$ (c 1.05, 三氯甲烷)。在甲醇中形成无色针状结晶。3 β -乙酸基衍生物的 m 为 142~142.8°C (在丙酮中)。3 β , 25-二乙酰衍生物 m 为 119~120.5°C (在甲醇中)。 $[\alpha]_D^{25}$ 约 35.5° (在三氯甲烷中) [Dauben and Bradlow *J Am Chem Soc* **72** 4248 1950; Ryer et al. *J Am Chem Soc* **72** 4247 1950]。

羟基丁酮脱氢酶 (从牛肝中得到, 乙偶姻 NAD 氧化还原酶) [9028-49-3] M 76000 [EC 1.1.1.5]。通过丙酮块纯化接着磷酸钙凝胶过滤 (不吸附), 水化后通过 DEAE-22 纤维素柱分级分离。在 pH 6.1 的磷酸缓冲液中 40 μ mol/L 联乙醛的 K_m 对于 NADH 是 100 μ mol/L [Burgos and Martin *Biochim Biophys Acta* **268** 261 1972, 289 13 1972]。

3-羟基丁酮脱氢酶 [9028 38-0] M_r 约 85000, [EC 1.1.1.30], 非结晶的。在两个三嗪染料的琼脂糖 (凝胶) 基质上经两步柱色谱纯化 [Scavan et al. *Biochem J* **203** 699 1982]。

R-($-$)-2-羟基-3,3-二甲基- γ -丁内酯 (3-羟基-4,4-二甲基-4,5-二氢呋喃酮) [599 04-2] M 130.1, m 81~91°C, m 90.5~91.5°C, 91°C, 92~93°C, b 120~122°C/15mmHg, $[\alpha]_D^{20} -28^\circ$ (c 5, 甲醇), $[\alpha]_D^{20} -51^\circ$ (c 3, 水)。在乙醚-石油醚、二异丙基酯或 * 苯-石油醚中重结晶或纯化 25°C/0.0001mmHg。当加热到

145℃以上时,容易水解成羧基酸和发生外消旋。番木鳖盐的 m 211~212℃ (在乙醇中) [Kuhn and Wieland *Chem Ber* 73 1134 1940; and Stiller et al. *J Am Chem Soc* 62 1779 1940; Bental and Tishler *J Am Chem Soc* 68 1463 1946]。

羟基纳洛酮 [1-(*N*-丙烯基)-7,8-二氢-14-羟基吗喃-6-酮盐酸盐] [51481-60-8] M 399.9, m 200~205℃, $[\alpha]_D^{20} -173^\circ$ (c 1, H_2O), $pK_{Est(1)}$ 约 6 (N^-), $pK_{Est(2)}$ 约 9.6 $[\alpha]_D^{20} -194.5^\circ$ (c 0.93, $CHCl_3$)。一种鸦片制剂的拮抗剂,从乙醇+乙醚或水中重结晶得到。溶于水 (5%) 和乙醇,但不溶于乙醚。从 EtOAc 重结晶后游离碱 m 184℃ (177~178℃), $[\alpha]_D^{20} -194.5^\circ$ (c 0.93, $CHCl_3$) [Olofson et al. *Tetrahedron Lett* 1567 1977; Gold et al. *Med Res Rev* 2 211 1982]。

9-[(1,3-二羟基-2-丙氧基)甲基]鸟嘌呤 (Gangcyclovir) [82410-32-0] M 255.2, $m >290^\circ C$ (dec), $>300^\circ C$ (dec), 一水化合物 m 248~249℃ (dec), $pK_{Est(1)}$ 约 -1.1, $pK_{Est(2)}$ 约 4.1, $pK_{Est(3)}$ 约 9.7。从甲醇中重结晶。将 90g 6-羟基嘌呤溶于 700mL 蒸馏水中,过滤,冷却 (约 94% 回收率)。紫外光谱在甲醇中最大波长: 254nm (12880), 270nm ($\epsilon=9040$)。在 25℃, pH=7.0 时,水中的溶解度为 4.3mg/mL。抗滤过性病原体 [Ogilvie et al. *Can J Chem* 60 3005 1982; Ashton et al. *Biochem Biophys Res Comm Hgun* 108 1716 1982; Martin et al. *J Med Chem* 26 759 1983]。

18-羟基-11-去氧皮质酮 [379-68-0] M 346.5, m 168~170℃, 171~173℃, 191~195℃, 200~205℃, $[\alpha]_D^{20} +151^\circ$ (c 1, 三氯甲烷)。在乙醚-丙酮中重结晶得到的晶体 m 200~205℃。当在丙酮中重结晶时 m 191~195℃。UV λ_{max} 在 240nm。21-氧-乙酸基-18-羟基衍生物 m 158~159℃ (在乙醚-苯中)。21-氧-乙酸基-18,20-环氧衍生物 m 149~154℃ (乙醚中) [Kahnt et al. *Helv Chim Acta* 38 1237 1955; Pappo *J Am Chem Soc* 81 1010 1959]。

19-羟基-4-雄(甾)烯-3,17-二酮 [510-64-5] M 302.4, m 167~169℃, 168~170℃, 169~170℃, 172~173℃, $[\alpha]_D^{20} +190^\circ$ (c 1, 三氯甲烷)。在丙酮-己烷或乙醚-己烷中重结晶。在乙醇或甲醇中 UV λ_{max} 在 242nm。它的 19-乙酸基衍生物的 $[\alpha]_D^{20} +185^\circ$ (三氯甲烷), 在乙醇中 λ_{max} 在 237.5nm [Ehrenstein and Dünneberger *J Org Chem* 21 774 1956]。

D-鞘氨醇 (2*S*,3*S*-D-赤式-2-氨基十八碳-4-烯-1,3-二醇,来自牛脑) [123-78-4] M 299.5, m 79~82℃, 82℃ 82.5℃ (在约 70℃ 时变软), $[\alpha]_D^{20} -3.4^\circ$ (c 2, 氯仿), pK_{Est} 约 8.8。通过从乙酸乙酯、乙醚或石油醚 (60~80℃) 中重结晶而得以纯化。它不能溶于水中,但能溶于丙酮、乙醇和甲醇中。IR: 1590 cm^{-1} 和 875 cm^{-1} , 且三安息香酸 (熔点 122~123℃) 也是这样定性分析的 (来自 95% 乙醇) [Tipton *Biochem Prep* 9 127 1962]。

D-(-)-青霉素 (R-3-羧基-D-缬氨酸; 3,3-二甲基-D-半胱氨酸,来源于天然青霉素) [52-67-5] M 149.2, m 202~206℃, 214~217℃, $[\alpha]_D^{20} -63^\circ$ (c 1, 1mol/L NaOH 或嘧啶) pK_1^{20} 2.4 (COOH), pK_2^{20} 8.0 (SH), pK_3^{20} 10.68 (NH₂)。熔点依赖于加热的速度 (m 202~206℃ 的获得是从 195℃ 开始,加热速度 2℃/min)。在水中及乙醇中溶解,但是在溶剂 Et₂O、CHCl₃、CCl₄ 和碳氢化合物中不溶。溶解于 MeOH 中,缓慢加入 Et₂O 以纯化。在真空中干燥,储存在 N₂ 中 [Weight et al. *Angew Chem, Int Ed Engl* 14 330 1975; Cornforth in *The Chemistry of Penicillin* (Clarke, Johnson and Robinson Eds) Princeton Univ Press, 455 1949; Polymorphism: Vidler *J Pharmacol* 28 663 1976.]。D-S-苯基衍生物 m 197~198℃ (从水中), $[\alpha]_D^{17} -20^\circ$ (c 1 NaOH), -70℃ (1mol/L HCl)。

L-(-)-青霉素 [1113-41-3] M 149.2, m 190~194℃, 204~206℃, 214~217℃, $[\alpha]_D^{20} +63^\circ$ (c 1, 1mol/L NaOH 或嘧啶)。同上面所述的对映体。

D-青霉素二硫化物水合物 [*S,S'*-二(D-青霉素)水合物] [20902-45-8] M 296.4, m 203~204℃ (dec), 204~205℃ (dec), $[\alpha]_D^{20} +27^\circ$ (c 1.5, 1mol/L HCl), -82° (c 0.8, 1mol/L NaOH), $pK_{Est(1)}$ 约 2.4 (COOH),

$pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 10.7 (NH_2)。从纯 EtOH 或 EtOH 溶液中结晶纯化得到 [Crooks in *The Chemistry of Penicillin* (Clarke, Johnson and Robinson Eds) Princeton Univ Press, 469 1949; Use as a thiol reagent for proteins; Garel *Eur J Biochem* 123 513 1982; Süss Justus Liebig Ann Chem 561 31 1948]。

(一)-氢溴酸东莨菪碱 [S(-)-托品酸 6 β , 7 β -环氨基-3-托烷酯氢溴酸; 氢溴酸东莨菪碱] [114-49-8] M 438.3, m 193~194 $^{\circ}\text{C}$, 195 $^{\circ}\text{C}$, 195~199 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -25^{\circ}$ (c 5, 水), pK_{20}^{20} 8.15。从丙酮、水, 或者乙醇-乙醚中重结晶并干燥。可溶解于水 (60%) 和乙醇 (5%) 中, 但不溶于乙醚中, 而微溶于氯仿中。从丙酮中重结晶, 氢溴化物的熔点是 300 $^{\circ}\text{C}$ 。游离碱是一种有黏度的液体, 它形成晶状的水合物 [m 59 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -28^{\circ}$ (c 2.7, 水)]。在酸或者碱中容易氢化 [Meinwald *J chem. Soc* 712 1953; Fodor *Tetrahedron* 1 86 1957]。

秋水仙碱 [64-86-8] M 399.5, m 155~157 $^{\circ}\text{C}$ (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -570$ (c 1, H_2O), pK_{20}^{20} 1.85。商品材料包括大于 4% 的 desmethylcolchicine。经氧化铝柱色谱纯化, CHCl_3 洗脱 [Ashley and Harris *J Chem Soc* 677 1944]。或者用丙酮溶解, 经无碱氧化铝, 用丙酮洗脱 [Nicholls and Tarbell *J Am Chem Soc* 75 1104 1953]。

秋水仙碱苷 [477-29-2] M 547.5, m 216~218 $^{\circ}\text{C}$ 。乙醇结晶。

秋水仙酰胺 (脱羧秋水仙碱) [477-30-5] M 371.4, m 182~185 $^{\circ}\text{C}$, 183~185 $^{\circ}\text{C}$, 186 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -129^{\circ}$ (c 1, CHCl_3)。已经用硅胶柱色谱纯化, 用 CHCl_3 -MeOH (9:1) 洗脱, 经 EtOAc-Et $_2$ O 重结晶形成黄色棱柱晶体。乙醇中, 在最大波长 243nm (ϵ 30200) 和 350nm (ϵ 163000) 处有紫外吸收 [Synthesis, IR, NMR, MS; Capraro and Brossi *Helv Chim Acta* 62 965 1979]。

6-巯基嘌呤-9- β -D-呋喃核糖 [574-25-4] M 284.3, m 208~210 $^{\circ}\text{C}$ (dec), 210~211 $^{\circ}\text{C}$ (dec), 220~223 $^{\circ}\text{C}$ (dec), 222~224 $^{\circ}\text{C}$ (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -73^{\circ}$ (c 1, 0.1mol/L NaOH), pK 7.56。从 H_2O 或 EtOH 中结晶析出。在水中其紫外最大吸收波长在 322nm (pH 1)、320nm (pH 6.7)、310nm (pH 13) [IR; Johnson et al. *J Am Chem Soc* 80 699 1958; UV; Fox et al. *J Am Chem Soc* 80 1699 1958]。

6-巯基嘌呤-水化合物 [6112-76-1] M 170.2, m 314~315 $^{\circ}\text{C}$ (dec), 约 315 $^{\circ}\text{C}$ (dec), 313~315 $^{\circ}\text{C}$ (dec), pK_{20}^{20} 7.77, pK_{20}^{20} 10.84。6-巯基嘌呤-水化合物为黄色晶体, 140 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后成为无水 6-巯基嘌呤。在 0.1mol/L NaOH 其紫外最大吸收波长在 230nm 和 312nm (ϵ 分别为 14000、19600), 在 MeOH 中其紫外最大吸收波长在 222nm 和 327nm (ϵ 分别为 92400、21300)、216nm 和 329nm (ϵ 分别为 8740、19300) [Albert and Brown *J Chem Soc* 2060 1954; IR; Brown and Mason *J Chem Soc* 682 1957; UV; Fox et al. *J Am Chem Soc* 80 1669 1958; UV; Mason *J Chem Soc* 2071 1954]。

趋化因子 由长的前体生成的小蛋白, 对淋巴细胞和器官具有趋化性。它们在特定的相对位置上有半胱氨酸, 其最大的 α 和 β 家族分别有排列为 C-X-C 和 C-C 的四个半胱氨酸残基。成熟的趋化因子含有内部二硫键, 大约有 70 个氨基酸, 体外具有吸引骨髓状细胞的能力。 γ 家族 (Lymphotactin) 只有两个半胱氨酸残基, δ 家族 (Neurotactin, Fractalkine) 有 C-C-X-X-C 序列 (约 387 个氨基酸), 与膜结合提高淋巴细胞的吸附能力。人的 Fractalkine 的可溶区对单细胞和 T 细胞具有趋化性。几个趋化因子商品化, 一些由重组 DNA 技术制备, 其中的 6Ckine/exodus/SLC 属于 β 家族, 顾名思义, 成熟时是含有六个半胱氨酸, 共 110 氨基酸 (C-C-C-C-X-...-X-C-C), 由于引导淋巴细胞至二级淋巴器官而具有抗肿瘤活性; 其他的有 C10- (β CC) 和 Biotaxin。几种趋化因子受体和抗体也已商业化, 一般使用前无需纯化 [Murphy 'Molecular biology of lymphocyte chemoattractant receptors' in *Ann Rev Immunol* 12 593 1994]。

L-去甲肾上腺素 [R-2-氨基-1-(3,4-二羟基苯基)-1-乙醇] [51-41-2, 69815-49-2 (酒石酸氢盐)] M 169.2, m 216.5~218 $^{\circ}\text{C}$ (dec), 220~230 $^{\circ}\text{C}$ (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -45^{\circ}$ (c 5, 1mol/L HCl), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 37.3^{\circ}$ (c 5, 1 HCl), pK_{25}^{25} 5.18 (酚 OH), pK_{25}^{25} 8.90 (酚 OH), pK_{25}^{25} 9.78 (NH_2)。从乙醇中重结晶后在氮气中避光保存, [pK_a , Lewis *Brit J Pharmacol Chemother* 9 88 1954; UV; Bergstrom et al. *Acta Physiol Scand* 20 101 1950; 荧光; Bowman

et al. *Science* NY **122** 32 1955; Tullar *J Am Chem Soc* **70** 2067 1948.]。-·-水合 L-酒石酸盐 m 102~104.5℃, $[\alpha]_D^{25} -11^\circ$ (c 1.6, H_2O), 从水或者乙醇重结晶后, 从 EtOH 重结晶, 避光保存, 因为光下氧化 (见前面) [Tullar *J Am Chem Soc* **70** 2067 1948]。

L-去甲肾上腺素盐酸盐 (正肾上腺素) [329 56-6] M 205.6, m 145.2~146.2℃, 150℃, $[\alpha]_D^{25} -40^\circ$ (c 60, H_2O), pK 如上。用 i -PrOH 重结晶并避光保存, 在光照射下发生氧化 [Tullar *J Am Chem Soc* **70** 2067 1948]。

全顺式- β -胡萝卜素 [7235-40-7] M 536.9, m 178~179℃, 179~180℃, 180℃, 181℃, 183℃ (真空管), $\epsilon_{cm}^{1\%}$ 2590 (450nm)、2280 (478nm), 己烷中。在苯/甲醇中形成紫色棱柱体, 在石油醚中形成红色的菱形。0℃时在己烷中的溶解度为 0.1%。易于氧化, 应在-20℃氮气中于暗处保存。在氯仿中和氯化锡呈蓝色。UV₁(苯) 429nm, λ_{max} 454nm 和 484nm。454nm 处的主峰 $A_{cm}^{1\%}$ 2000 [Synthesis, Surmatis and Ofner *J Org Chem* **26** 1171 1961; Milas et al. *J Am Chem Soc* **72** 4844 1950.]。β-胡萝卜素也可经 Al_2O_3 I-II 色谱纯化——将其溶于石油醚/苯 (1:10), 上柱并由石油醚/乙醇洗脱, 目的组分经蒸发和苯/甲醇重结晶形成紫红色的片状。[UV₁ Inhoffen et al. *Justus Liebigs Ann Chem* **570** 54, 68 1950; Review, Fleming *Selected Organic Synthesis* (J Wiley, Lond) P. 70-74 1973.]。本品也可经镁柱、硅藻土或氧化镁的薄层色谱纯化。可从 CS_2 /MeOH、 Et_2O /石油醚、丙酮/石油醚或吐伦/甲醇中结晶获得。于-20℃的惰性气体暗处储存。从 1:1EtOH/EHCl₃ 重结晶 [Bobrowski and Das *J Phys Chem* **89** 5079 1985; Johnston and Scaiano *J Am Chem Soc* **108** 2349 1986]。

6-雀麦草-2-氨基- α -D-吡喃半乳糖苷 [25997 59 5] M 385.2, m 178~180℃, 224~226℃, 225℃, $[\alpha]_D^{20} +60^\circ$ (c 1.2, 噻啉)。由 5-O 乙酰基 D 半乳糖苷和 6 雀麦草 2 氨基与 $ZnCl_2$ 制得。得到产物四乙酸盐 (2g) 加入 0.3mol/L KOH (100mL), 加热直至溶液变澄清, 过滤, 冷却成为 α -异构体的无色晶体。收集晶体, 在热 MeOH 中重结晶两次。 α -异构体具有高精确性旋光度的特性。四乙酸盐 m 155~156℃, $[\alpha]_D^{20} +60^\circ$ (c 1, $CHCl_3$) [Dey and Pridham *Biochem J* **115** 47 1969]。下面的文献据报道 m 75~85℃, $[\alpha]_D^{21} +94^\circ$ (c 1.3, 二氧杂环己烷) [Monis et al. *J Histochem Cytochem* **11** 653 1963]。

5-雀麦草尿苷 [975-75-5] M 323.1, m 215~217℃, 217~218℃, $[\alpha]_D^{25} -41^\circ$ (c 0.1, H_2O), pK^{25} 约 8.1。在 96%EtOH 中重结晶。在 pH 1.9, H_2O 中, UV $\lambda_{max}=279nm$ ($lg\epsilon$ 3.95)。在纸色谱 (1 号滤纸) 中, 当 n -BuOH-HAc- H_2O (4:1:1) 时 $R_f=0.49$, 在 n -BuOH-EtOH- H_2O (40:11:9) 中 $R_f=0.46$, 而在异构 PrOH-25%氨水- H_2O (7:1:2) 中 $R_f=0.53$ [Prystas and Sorn *Collect Czech Chem CommHgmun* **29** 2956 1964]。

5-雀麦草-2'-脱氧尿苷 [59 14-3] M 307.1, m 193~197℃, 217~218℃, $[\alpha]_D^{25} -41^\circ$ (c 0.1, H_2O), pK^{25} 约 8.1。在 EtOH 或 96% EtOH 中重结晶。在 pH 7.0, $\lambda_{max}=279nm$, 在 pH 1.9, $\lambda_{max}=279nm$ ($lg\epsilon$ 3.95)。在 n -BuOH-HAc- H_2O (4:1:1), n -BuOH-EtOH- H_2O (40:11:19) 和异构 PrOH-25%氨水- H_2O (7:1:1) 中 R_f 值分别为 0.49、0.46 和 0.53 [Nature **209** 230 1966; *Collect Czech Chem CommHg* **29** 2956 1964]。

壬基- β -D-葡萄糖苷 [69984-73-2] M 306.4, m 67.5~70℃, $[\alpha]_D^{20} -34.4^\circ$ (c 5, H_2O), $[\alpha]_D^{25} -28.8^\circ$ (c 1, MeOH)。通过 Me_2CO 重结晶纯化, 容易吸湿, 在密封良好的容器中保存 [Pigman and Richtmyer *J Am Chem Soc* **64** 369 1942]。是紫外透明的非离子性清洁剂, 能溶解膜蛋白 [Schwendener et al. *Biochem Biophys Res CommHgum* **100** 1055 1981]。

N-壬酰正甲基葡萄糖胺 (Mega-9) [85261-19-4] M 335.4, m 87~89℃。-·-种非离子还原剂, 纯化方法与正癸酰基 N-甲基葡萄糖胺相同 [Hildreth *Biochem J* **207** 363 1982]。

溶血性鱼毒素 (有毒蛋白质, 源于植物鞭毛虫) [11025-94-8]。提纯通过柱色谱法, 混合溶剂中有差别的溶

液和沉淀,在二相混合物中有不同的分配。通过薄层色谱法观察,产物至少有6个组分 [Ulitzur and Shilo *Biochim Biophys Acta* 301 350 1970]。

肉毒碱 [α -羟基- β -(*N,N,N*-三甲氨基)丙酸] [*R*(+)-541-14-0; *S*(L)-541-15-1; RS 461-06-3] *M* 161.2, *m* *R* 或 *S* 异构体 195~197°C, $[\alpha]_{D}^{25}$ (+) 和 (-) 36° (*c* 10, H₂O), *pK*²⁵ 3.6. *S*(L) 异构体是左旋肉毒碱,维生素 B₇。从乙醇/乙醚(吸湿性)可得到 *R* 或 *S* 异构体的结晶,其熔点为 142°C (dec)。RS 异构体结晶在热乙醇(吸湿性)中形成,其针状盐酸盐熔点为 196°C (dec)。

乳酸酸锂盐水合物 (1-羧基-4,6-二羟基嘧啶锂盐水合物) [5266-20-6] *M*_r 180.0, *m* >300°C, *pK*₁ 2.8 (COOH), *pK*₂ 9.4 (OH), *pK*₃ >13 (OH) (游离酸)。在 17°C 和 100°C 的水中可以溶解。最好酸化水溶液,在水中重结晶分离出游离酸 *m* 345~347°C (345~346°C),然后在 EtOH 中溶解,在 EtOH 中增加相等量的 LiOH,然后蒸发。该物质在水中的溶解度 1.28% (17°C), 2.34% (100°C) [Bachstetz *Chem Ber* 63 1000 1930; Johnson and Shroeder *J Am Chem Soc* 54 2941 1932; UV; Shugar and Fox *Biophys Acta* 9 199 1952]。

乳酸链球菌肽 [1414-45-5] *M* 3354.2。从 *S. lactis* 得到的多肽,用乙醇结晶得到 [Berridge et al. *Biochem J* 52 529 1952; synthesis by Fukase et al. *Tetrahedron Lett* 9 795 1968]。

乳酸脱氢酶 (来自角鲨鱼,牛肌肉) [9001 60-9] *M*_r 140000 [EC 1.1.1.27]。通过 8-(6-氨基乙基)氨基-5'-AMP 或-NAD⁺ Sepharose 4B 亲和色谱纯化,纯度可提高 40 倍 [Lees et al. *Arch Biochem Biophys* 163 561 1974; Pesce et al. *J Biol Chem* 239 1753 1964]。

乳铁蛋白 (来自人乳清) 分批提取,磷酸盐纤维素柱吸附纯化,通过梯度离子强度和 pH 洗脱 [Foley and Bates *Anal Biochem* 162 296 1987]。

软骨藻酸 [4-(2-羧基-3,5-己二烯基)-3-羧甲基脯氨酸] [14277-97-5] *M* 311.3, *m* 215°C, 217°C, $[\alpha]_{D}^{20}$ -108° (*c* 1, H₂O), *pK*₁ 2.20 (2-CO₂H), *pK*₂ 3.72 (CO₂H), *pK*₃ 4.93 (3-CH₂CO₂H), *pK*₄ 9.82 (NH)。通过 Dowex 1 离子交换柱 (3.5×40mm, 200~400 网,乙酸纤维素结构),收集含有此酸的组分,在低压下蒸发干燥并从 EtOH 重结晶。谷氨酸盐与钾盐镁矾竞争受体 [Impellizzeri et al. *Phytochemistry* 14 1549 1975; Takemoto and Diago *Arch Pharm* 293 627 1960]。

弱金鸡纳碱 [118 10-5] *M* 294.4, *m* 265°C, $[\alpha]_{D}^{20}$ +268° (*c* 0.5, EtOH), *pK*₁¹⁵ 4.28, *pK*₂¹⁵ 8.35。乙醇或乙醚中结晶。*N*-苯甲基氯化物参考第 6 章记录。

噻唑蓝溴化四唑 [MTT; 3-(4,5-二甲基-2-噻唑基)-2,5-二苯基-2*H*-四唑溴] [289-93-1, 2348-71-2] *M* 414.3, *m* 171°C。将其溶解在 MeOH,其中包含一些 HBr 进行重结晶,然后加入干燥的 Et₂O 使它完全结晶。用 Et₂O 冲洗针状体,加入过量的 KOH 在干燥器中干燥。

三磷酸腺苷类似物 [³H] ATPγS, [³H] GTPγS, *s*⁶ITPγS (6-硫代肌苷), Cl⁶ITPγS (6-氟化肌苷) 和 [³H] ATPγS 的制备和纯化已有详述。一般的纯化方法是通过色谱法,三磷酸腺苷溶于最小体积水中,过 DEAE-Sephadex A25 柱,用线性梯度浓度的三乙醇胺 (0.1~0.6mol/L 洗 G 和 I 核苷, 0.2~0.5 洗 A 核苷) 洗脱 [Biochim Biophys Acta 276 155 1972]。

三硫化二氢链霉素 [5490-27-7] *M* 461.4, *m* 250°C (dec), 255~265°C (dec), $[\alpha]_{D}^{20}$ -92.4° (*c* 1, H₂O), *pK*_{Ext(1)} 约 9.5 (NMe), *pK*_{Ext(2,3)} 约 13.4 (胍基)。从水和 MeOH 中得到结晶, *n*-BuOH 或甲乙基酮类。这种结晶并不像非结晶粉末那样易潮湿,虽然它们都溶于水,但非结晶固体要比结晶体易溶 10 倍。从 H₂O-Me₂CO 得到的自由基团也是结晶体 $[\alpha]_{D}^{25}$ -92° (水溶液 pH7.0) [Solomons and Regina *Science* 109 515 1949; Wolf et al. *Science* 109 515 1949; McGilveray and Rinehart *J Am Chem Soc* 87 4003 1956]。

三水乙酰辅酶 A 三钠盐 [102029-52-7] M 955.6, pK_1 4.0 (NH_2), pK_2 6.4 (PO_4^-)。用 2mol/L 的 NaOH 溶液将溶液 (0.05g/mL H_2O) 的 pH 调到 5, 此溶液可在冷冻状态下保存几个星期。进一步的纯化使用 DEAE-纤维素甲酸酯柱。接着通过一个 Dowex 50 (H^+) 柱除去 Na^+ , 再通过冷冻干燥及重新溶解来浓缩样品。能够得到浓度为 0.05g/mL 的水溶液。乙酰辅酶 A 的浓度由 Stern 等的方法来最终决定 (*J Biol Chem* 221 15 1956)。它可以在 pH 7~7.5, 0℃ 的条件下几个小时内保持稳定 (半衰期为 1~2h), 在室温下 pH=7~7.5 时 1~2h 内发生水解。在 20℃, pH1.0 的条件下, 要比中性条件下更稳定。它可以在 -17℃, pH 2~3 的条件下稳定地保存 6 个月 [*J Biol Chem* 159 1961 1964; 242 3468 1967; Clivenbeard et al. *J Biol Chem* 250 3108 1975; *J Am Chem Soc* 75 2520 1953, 81 1265 1959; see Simon and Shemin *J Am Chem Soc* 75 2520 1953; Salem et al. *Biochem J* 258 563 1989]。

色霉素 A_3 [7059-24-7] M 1183.3, m 185℃, $[\alpha]_D^{25} -57^\circ$ (c 1, EtOH)。将反应物 10g 溶解在 EtOAc 中, 加到含有 1% 草酸的 EtOAc 的硅胶柱 (Merck 0.05~0.2 μ m, 4×70cm)。用 EtOAc-1% 草酸洗脱, 薄膜色谱法检测。用水彻底洗涤合并组分, 蒸发干燥。EtOAc 中重结晶。七乙酸盐 m 214℃, $[\alpha]_D^{25} -20^\circ$ (c 1, EtOH) [*Tetrahedron* 23 421 1967; *J Am Chem Soc* 91 5896 1969]。

α -色霉素 [9004-07-3] M_r 约 25000 [EC 3.4.21.1]。在 40% 饱和硫酸铵溶液中结晶两次, 在溶解在 1mmol/L HCl 中, 在 2~4℃ 下用 1mmol/L 盐酸中透析。溶液保存在 2℃ 下 [Lang, Frieden and Grunwald *J Am Chem Soc* 80 4923 1958]。

杀结核霉素 (7-脱氨基腺苷) [69-33-0] M 266.3, m 247~248℃, $[\alpha]_D^{17} -67^\circ$ (50% HAc 水溶液), pK^{10} 5.2~5.3。热水中结晶得到针状结晶体。溶于 H_2O (0.33%), MeOH (0.5%) 以及 EtOH (0.05%) 之中。在 0.001mol/L NaOH 中的 UV λ_{max} 为 270nm (ϵ 12100)。苦味酸盐 m 229~231℃ (dec) [Tolman et al. *J Am Chem Soc* 91 2102 1969; Mizuno et al. *J Org Chem* 28 3329 1963; IR: Anzai et al. *J Antibiot (Japan)* [9] 10 201 1957]。

肾的二肽酶 (源于猪的肾脏皮层) [9031-96-3] M_r 47000 [EC 3.4.13.11]。通过匀浆组织, 用 Triton (非离子表面活性剂) X-100 抽提, 除去不溶解的物质, 并用离子交换色谱、(分子) 大小排阻色谱、亲和色谱纯化。[Hitchcock et al. *Anal Biochem* 163 219 1987]。

L-肾上腺素 [L-(+)-3,4-二羟基-2-甲氨基乙醇] [51-43-4] M 183.2, m 210° (dec), 211° (dec), 211~212° (dec), 215° (dec), $[\alpha]_{D^{20}} -52^\circ$ (c 2, 5% HCl), pK_1^{25} 8.88, pK_2^{25} 9.90, pK_3^{25} 12.0。已经可从乙醇+乙酸+氨气中重结晶 [Jensen *J Am Chem Soc* 57 1765 1935]。很少溶解于水中, 除了很少溶于氨气的水溶液、碱性碳酸盐溶液、乙醇、氯仿、乙醚和丙酮中, 易溶于酸和碱溶液中。在空气中易于氧化, 暴露在光照和空气下转为棕色。储存于暗处, 氮气下保护。它在水中的 pK_a 值为 8.88 和 9.90 [Lewis *Br J Pharmacol Chemother* 9 488 1954]。水或乙醇重结晶后的氢化草酸盐的 m 191~192℃ (dec 毛细管法测量) [Pickholz *J Chem Soc* 928 1945]。

肾上腺素酮盐酸盐 (3',4'-二羟基-2-甲氨基苯乙酮盐酸盐) [62-13-5] M 217.7, m 244~249℃ (dec), 248℃ (dec), 256℃ (dec), pK_5 5。通过从乙醇或乙醇与水的混合物中重结晶来进行纯化 [Gero *J Org Chem* 16 1222 1951; Kindler and Peschke *Arch Pharm* 269 581,603 1931]。

生长激素释放抑制因子 [38916-34-6] M 1637.9, $[\alpha]_D^{20} -36^\circ$ (c 0.57, 1% HAc)。这个十四肽纯化方法如下: 通过 sephadex G-25 凝胶过滤色谱, 通过 2mol/L 乙醇洗提, 然后经 sephadex G-25 上液相分配色谱, 使用正丁醇-乙醇-水 (4:1:5) 做流动相, 其 R_f 是 0.4。它是大脑生长激素释放已经合成的抑制因子 [Burgus et al. *Proc Natl Acad Sci USA* 70 684 1973; Sorantakis and McKinley *Biochem Biophys Res Commun* 54 234 1973; Hartridt et al. *Pharmazie* 37 403 1982]。

D-(+)-生物素 (维生素 H; 六氢-2-氧-1H-噻吩[3,4-*d*]咪唑-4-戊酸) [58-85-5] M 244.3, m 229~231℃,

230.2°C (dec), 230~231°C, 232~234°C (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 108^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 93.1^\circ$ (c 1, 0.1mol/L NaOH), $\text{pK}_{\text{ES}} \approx 4.8$ 。在热水中结成长针状晶体, 在25°C时的溶解度为22mg/100mL。在25°C时, 95%EtOH溶液中溶解度为80mg/100mL。等电点为pH3.5。因为它对霉菌很敏感, 所以固体和液体都要在无菌条件下存储 [Confalone *J Am Chem Soc* 97 5936 1975; Wolf et al. *J Am Chem Soc* 67 2100 1945; Synthesis; Ohri and Emoto *Tetrahedron Lett* 2765 1975; Harris et al. *J Am Chem Soc* 66 1756 1944]。其(+)-甲酯化合物 *m* 166~167°C (源自 MeOH-Et₂O), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 57^\circ$ (c1, CHCl₃) [du Vigneaud et al. *J Biol Chem* 140 643,763 1941]; 其(+)-S-氧化物 *m* 200~203°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 130^\circ$ (c1.2, 0.1mol/L NaOH) [Melville *J Biol Chem* 208 495 1954]; SS-二氧化物 *m* 274~275°C (dec, 268~270°C), SS-二氧化物甲酯 *m* 239~241 (源自 MeOH-Et₂O) [Hofmann et al. *J Biol Chem* 141 207,213 1941]。

N-(+)-生物素-4-氨基苯甲酸 [6929-40-4] *M* 363.4, *m* 295~297°C, 295~300°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 56.55^\circ$ (c 0.5, 0.1mol/L NaOH), $\text{pK}_{\text{ES}} \approx 4.0$ 。把它溶于NaHCO₃溶液中, 冷却, 加入1mol/L盐酸中产生沉淀, 收集沉淀。100°C干燥, MeOH中重结晶。注意, 它在120°C时可被3mol/L、1mol/L、0.2mol/L盐酸溶液水解, 但可保存在-20°C, 5%NaHCO₃溶液中以避免水解 [Knappe et al. *Biochem Zeitschrift* 338 599 1963; *J Am Chem Soc* 73 4142 1951; Bayer and Wilchek *Methods Enzymol* 26 1 1980]。

N-生物素-6-氨基己酸 N-琥珀酰亚胺酯 [72040-40-4] *M* 454.5, *m* 149~152°C。将400mg溶于2-丙醇, 微热。微沸使体积减少到10mL后冷却。将上清液轻轻倒出, 留下白色晶体, 将晶体于60°C, P₂O₅真空中干燥过夜。薄层色谱法鉴定有一个点 [Cvostello et al. *Clin Chem* 25 1572 1979; Kincaid et al. *Methods Enzymol* 159 619 1988]。

N-(+)-生物素-6-氨基己酰肼(生物素-6-氨基己酰肼) [109276-34-8] *M* 371.5, *m* 189~191°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 23^\circ$ (c 1, Me₂NCHO)。置于冰浴中(100mg/mL) 4°C静置过夜, 过滤, 真空干燥固体物质。异构PrOH中结晶。SiO₂板上R_f为0.26, CHCl₃-MeOH(7:3)作为流动相 [O'Shannessy et al. *Anal Biochem* 163 204 1987]。

N-(+)-生物素-L-赖氨酸(生物胞素) [576-19-2] *M* 372.5, *m* 228.5°C, 228~230°C (dec), 241~243°C, 245~252°C (dec, 227°C溶渣), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 53^\circ$ (c 1.05, 0.1mol/L NaOH)。在MeOH或Me₂CO的稀溶液中迅速结晶。还可以通过缓慢蒸发水重结晶或者溶于微量水中, 加入Me₂CO直到有固体析出。它易溶于水和HAc, 不溶于Me₂CO [Wolf et al. *J Am Chem Soc* 76 2002 1952, 72 1048 1950]。可通过硅藻土(superfritrol-Celite)、Al₂O₃和电流分布纯化, 再重结晶 [IR:Peck et al. *J Am Chem Soc* 74 1991 1952]。该盐酸盐可在Me₂CO和HCl溶液中重结晶, *m* 227°C (dec)。

D-(+)-生物素-N-羟基琥珀酰亚胺酯 [(+)-生物素-N-羟基琥珀酰亚胺酯] [35013-72-0] *M* 342.4, *m* 210°C, 212~214°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 53^\circ$ (c1, Me₂NCHO)。从冷却的*i*-PrOH中重结晶, 真空中用P₂O₅+KOH干燥 [Jasiewicz et al. *Exp Cell Biol* 100 213 1976]。

D-(+)-生物素酰肼 [66640-86-6] *M* 258.4, *m* 238~240°C, 245~247°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 66^\circ$ (c 1, Me₂NCHO)。用水洗该物质, 干燥, 再用MeOH洗, 后用Et₂O洗, 再干燥, 在热水中重结晶(多棱柱体) [Hofmann et al. *J Biol Chem* 144 513 1942]。

D-生物素-4-硝基苯酯 [33755-53-2] *M* 365.4, *m* 160~163°C, 163~165°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 47^\circ$ (c 2, 含1%HAc的Me₂NCHO)。它重结晶的方法是把2g溶于95%EtOH(30mL), 加热溶解, 在冰浴中冷却, 收集结晶, 用95%冰EtOH(5mL)洗, 用P₂O₅干燥。在硅土(CHCl₃:MeOH=19:1)中R_f1.9 [Bodanszky and Fagan *J Am Chem Soc* 99 235 1977]。

使君子氨酸 [52809-07-1] *M* 189.1, *m* 190~191°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 17^\circ$ (c 2, 6mol/L HCl), $\text{pK}_{\text{ES}(1)} \approx 2.0$ (CO₂H), $\text{pK}_{\text{ES}(2)} \approx 8.9$ (NH₂)。通过离子交换色谱法在Dowex 50W(×8, H⁺型)上纯化, 合适的分馏物

被冻干并从 $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ 再结晶。IR (KBr) ν : $3400 \sim 2750\text{cm}^{-1}$ (br), 1830scm^{-1} , 1755scm^{-1} , 1745scm^{-1} 和 1605scm^{-1} ; 及 ^1H NMR ($\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$, pH13) δ : $3.55 \sim 3.75$ (1Hm, $\times$ of ABX, H-2), $3.72 \sim 3.85$ (2H, AB of ABX, H-3), ^{13}C NMR (D_2O) δ : 50.1t, 53.4d, 154.8s, 159.7s 和 171.3s [Baldwin et al. *J Chem Soc, Chem Comm Hgun* 256 1985]。它是使君子氨酸感受器拮抗剂 [Joels et al. *Proc Natl Acad Sci USA* 86 3404 1989]。

视黄醛 (维生素 A 醛), 视黄酸 (维生素 A 酸), 乙酸视黄酯, 棕榈酸视黄酯 见第 4 章条目。

手性酶 已商业化, 如脂肪酶、酯酶, 用于多种光学活性的羧酸、醇类和胺的制备, 它们可导致 regio 或立体特异性的水解而无需辅助因子。一些也可用于在纯的有机溶剂中的酯化和酯转移。其中的蛋白酶、酰胺酶和氧化酶来自于细菌和真菌, 而酯酶则来自于猪肝脏和嗜热型细菌。酶用于生产时共价交联在载体上, 从而不污染反应物。来自于 Roche Molecular Biochemicals 的手性酶使用时无需纯化。

2,5-双(4-苯基)-1,3,4-噁二唑(BBOD) [2043-06-3] M 374.5, m $229 \sim 230^\circ\text{C}$, $235 \sim 238^\circ\text{C}$ 。从甲苯或庚烷中可以重结晶, 是很好的发亮物质 (scintillation) [Hayes et al. *J Am Chem Soc* 77 1850 1955]。

双丙酮-D-葡萄糖 [1,2:5,6-双-(O-异亚丙基)- α -D-三萜葡萄糖] [582-52-5] M 260.3, m $107 \sim 110^\circ\text{C}$, 110.5°C , $111 \sim 113^\circ\text{C}$, 112°C , $[\alpha]_D^{25} -18.4^\circ$ (c 1, H_2O)。在 Et_2O 中结晶 (针状), 在微量乙醚或 $\ast \text{C}_6\text{H}_6$ 中结晶, 在真空中升华。在水和乙醚沸点, 其溶于 7 体积水和 200 体积乙醚中。17.5 $^\circ\text{C}$ 在水中溶解度为 4.3%。在碱化的 NaOH 水溶液中形成沉淀 [Schmid and Karrer *Helv Chim Acta* 32 1371 1949; Fischer and Rund *Chem Ber* 49 90,93 1961; IR; Kuhn *Anal Chem* 22 276 1950]。

4,4-双(4-羟苯基)邻草酸 (双酚酸) [126-00-1] M 286.3, m $168 \sim 171^\circ\text{C}$, $171 \sim 172^\circ\text{C}$, $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 4.8 (CO_2H), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 7.55 (OH), $\text{pK}_{\text{Est}(3)}$ 约 9.0 (OH)。当在 $\ast \text{C}_6\text{H}_6$ 中重结晶时, 结晶中含有 0.5mol 的 $\ast \text{C}_6\text{H}_6$ (m $120 \sim 122^\circ\text{C}$), 而从甲苯中重结晶时, 结晶中含有 0.5mol 的甲苯。在热水中通过重结晶的方法纯化。它溶解于 Me_2CO 、HAc、EtOH、2-丙醇、甲基亚乙基酮。同时它也可以从 HAc、庚烷- Et_2O 或 Me_2CO 与 $\ast \text{C}_6\text{H}_6$ 中重结晶。它在 EtOH 中 λ_{max} 为 225nm 和 279nm。甲酯 m $87 \sim 89^\circ\text{C}$ (MeOH 水溶液为三水合物) [Bader and Kantowicz *J Am Chem Soc* 76 4465 1954]。

1,2-双十八酰-sn-甘油 [1429 59 0] M 625.0, dl 结构从石油醚重结晶 (b $40 \sim 60^\circ\text{C}$), m 59.5°C (α), m $71.5 \sim 72.5^\circ\text{C}$ (β)。从下列溶剂中重结晶 (EtOH、MeOH、甲苯、 Et_2O), 可得到较高的熔化结构并且重新凝固后得到较低的熔化结构 [IR; Chapman *J Chem Soc* 4680 1958, 2522 1956]。S 型异构体可从 CHCl_3 -石油醚中重结晶, m $76 \sim 77^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{24} -2.8^\circ$ (c 6, CHCl_3) [Baer and Kates *J Am Chem Soc* 72 942 1950]。

1,2-双十八酰-sn-甘油-3-磷酸乙醇胺 (双十八烷酰- α -脑磷脂) [1069-79-0] M 748.1, m $180 \sim 182^\circ\text{C}$ (R 型在 $130 \sim 135^\circ\text{C}$ 烧结), m 196°C ($\pm$), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 5.8 (PO_4H), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 10.5 (NH_2)。R 型可在 CHCl_3 -MeOH 中重结晶, ($\pm$) 型可从 EtOH 中重结晶 [Bevan and Malkin *J Chem Soc* 2667 1951; Baer *Can J Biochem Physiol* 81 1758 1959]。

1,2-双十四酰-sn-甘油-3-磷酸胆碱一水合物 (双十四酰-L- α -卵磷脂) [18194-24-6] M 696.0, $[\alpha]_D^{24} +7^\circ$ (c 8, EtOH- CHCl_3 , 对于 α_1 型为 1:1), pK_{Est} 约 5.8 (PO_4)。三种形态的 α_1 , α_2 和 β 可从 EtOH 或 EtOH- Et_2O 中重结晶。在 $22 \sim 23^\circ\text{C}$ 时, 在 EtOH 中的溶解度为 0.03%, 在 Me_2CO 中为 0.06%, 在噻啉中为 1.3% [Baer and Kates *J Am Chem Soc* 72 942 1950; Baer and Maurakas *J Am Chem Soc* 74 158 1952; IR; Marinetti and Stotz *J Am Chem Soc* 76 1347 1954]。具有 1 个水分子的 S-异构体可从 2,6-二甲氧基庚-4-酮中重结晶, m $226 \sim 227^\circ\text{C}$ (在 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 烧结), $[\alpha]_D -7^\circ$ (c 6, MeOH- CHCl_3 1:1) [Baer and Martin *J Biol Chem* 193 835 1951]。

($\pm$)-1,2-双十四酰-sn-甘油-3-磷酸乙醇胺 (双十四酰- α -脑磷脂) [998-07-2] M 635.9, m 207°C , $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约

5.8 (PO₄H), pK_{ES(12)} 约 10.5 (NH₂)。在 EtOH 中重结晶 [Bevan and Malkin *J Chem Soc* 2667 1951]。从 CHCl₃-MeOH 中重结晶后 R 异构体 *m* 195~196°C (130~135°C 烧结), $[\alpha]_D^{20} - 7^\circ$ (*c* 8.5, CHCl₃-HAc 9:1) [Baer *Can J Biochem Physiol* **35** 239 1957; Baer et al. *J Am Chem Soc* **74** 152 1952]。

双脱氧蝶啶还原酶 (来源于人肝脏) [9074-11-7] *M_r* 52000 [EC 1.6.99.7]。利用相似性用茚醌亲和吸附, 再用 DEAE-Sephadex 和 CM-Sephadex 层析 [Fargira Cotton and Danks, *Biochem J* **197** 31 1981] [For other dihydropteridine reductases see Arnarego et al. *Med Res Rev* **4**(3) 267 1984]。

双脱氧蝶啶还原酶 (来源于羊肝脏) [9074-11-7] *M_r* 52000 [EC 1.6.99.7]。用硫酸铵分馏纯化, 反相 tris 缓冲液透析, 用羟磷灰石胶吸附洗脱。走 DEAE-纤维素柱, 并用 Sephadex G-100 过滤 [Graine et al. *J Biol Chem* **247** 6082 1972]。

7,8-双脱氧叶酸 (7,8-双脱氧蝶酰基-L-谷氨酸; DHFA) [4033-27-6] *M* 443.4, pK₁ 2.0 (碱性 10-NH), pK₂ 2.89 (2-NH₂), pK₃ 3.45 (α -CO₂H), pK₄ 4.0 (碱性 5mol/L), pK₅ 4.8 (γ -CO₂H), pK₆ 9.54 (酸性 3NH)。最好的纯化方法是悬浮 (最多溶解 1g) 于冰冷抗坏血酸钠 [300mL 10% 的溶液, pH 6.0 (30g 抗坏血酸钠加入 150mL 水中, 利用玻璃电极, 逐滴加入 1mol/L NaOH 直到 pH 值达到 6.0)] 中。得到透明溶液 pH 值约为 5。在 0°C 搅拌下逐滴缓慢 (0.1mL/min) 加入 1mol/L HCl 直到 pH 值降至 2.8, 这时可分离出白色双折射晶体。用离心法 (1000g, 5min) 收集这些晶体, 通过离心用 0.001mol/L HCl 洗三次后移注。残渣在暗室中于 25°C 利用 P₂O₅ (开始时应频繁更换 P₂O₅) 和 KOH 在真空 (0.02mmHg) 条件下干燥。24h 后固体到达恒重。

二氢叶酸还原酶检测 (如下): 约 66.5mg DHFA 悬浮于 10mL 0.001mol/L HCl 含 10mmol/L 二硫苏糖醇 (DTT 原料 154mg 溶于 10mL 水中, 浓度 0.1mol/L), 充分摇匀后以 400 μ L 冷冻。使用之前将 400 μ L 悬液与 0.1mol/L DTT (200 μ L, 也为冻存) 混合, 混合液用 200 μ L 1.5mol/L pH 7.0 的 Tris-HCl 和 1.2mL H₂O (总体积约 2mL) 稀释成透明溶液。推测 DHFA 在溶液中的浓度, 用 0.1mol/L pH 7.0 的 Tris-HCl 将 20 μ L 该溶液稀释成 1mL, 在 1cm 长透明玻璃比色杯中于 282nm 读取吸光度值。282nm 处 ϵ 为 28000L $\cdot$ mol⁻¹ $\cdot$ cm⁻¹ [Reyes and Rathod *Methods Enzymol* **122** 360 1986]。

双脱氧叶酸还原酶 (来源于 phlel 分支杆菌) [9002-03-3] *M_r* 约 18000 [EC 1.5.1.3]。用硫酸铵纯化, 然后用 Sephadex G-75 柱分馏, 再走 Blue Sepharose 柱后用 1mmol/L 二氢叶酸洗脱 [Al Rubeai and Dole *Biochem J* **235** 301 1986]。

双(2-乙基缩硫醇)砜 (BMS) [145626-87-5] *M* 186.3, *m* 57~58°C, pK₁²⁵ 7.9, pK₂²⁵ 9.0。可以从己烷中重结晶成白色蓬松晶体, 在无氧水溶液中 (木炭) 更容易大量结晶。它对于还原二硫苏糖醇来说是个很好的选择。它的 IR 为 ν 2995cm⁻¹, 2657cm⁻¹, 1306cm⁻¹, 1248cm⁻¹, 1124cm⁻¹ 和 729cm⁻¹。合成的中间体硫代乙酸酯 *m* 82~83°C (从 CCl₄ 中得到白色晶体)。该二硫化物用 SiO₂ 吸附的薄层色谱可以纯化。用 50% EtOAc 己烷洗脱, 在己烷中重结晶, *m* 137~139°C [Lamoureux and Whitesides *J Org Chem* **58** 663 1993]。

(土)-水合鹅膏蕈氨酸 [α -(3-羟基-5-异唑基)-氨基乙酸; α -氨基-3-羟基-5-异唑乙酸] [2552-55-8] *M* 176.1, *m* 144~166°C (一水化合物), 151~152°C (无水的), 148~151°C, pK₁ 2, pK₂ 5.1, pK₃ 8.2。将其转化成铵盐 (*m* 121~123°C) 溶于水中, 通过一个 Amberlite IR120 树脂 (H⁺ 型), 然后用水洗脱, 收集酸性组分, 蒸干, 剩余部分在水中重结晶成一水化物 (*m* 144~146°C), 用甲醇溶成浆状, 可得到无水酸。倒出后蒸干, 重复两次, 得到无水酸 (*m* 151~152°C)。在水中重结晶可得到一水化物 [Nakamura *Chem Pharm Bull Jpn* **19** 46 1971]。在少量体积的乙醚中结晶可得到呈针状结晶的乙酯, *m* 78~79°C, IR (三氯甲烷) 为 ν 3500~2300cm⁻¹ (OH), 1628cm⁻¹, 1528cm⁻¹。UV λ_{max} (乙醇) 206nm (ϵ 7080)。酰胺的 *m* 174~175°C (甲醇) IR (KBr) 1656 (C=O) cm⁻¹。

顺式叶黄素 [3604-90-8] *M* 456.7, *m* 155~156°C, 在正己烷中 $A_{cm}^{1\%}$ (λ_{max}) 410 (349nm), 275 (466nm)。用 1:1 氧化镁和 HyfloSuocel 柱色谱纯化 (硅藻土过滤协助)。聚酯醚中结晶。在 0°C, 惰性气体中避光

储存。

顺-3-吡啶丙烯酸 [1204-06-4] *M* 187.2, *m* 190 ~ 195°C, 195°C, 196°C, 195 ~ 196°C, pK_{Ext} 约 4.2。在 HAc、水或乙酸乙酯-环己胺中重结晶。在甲醇中 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ 为 225nm, 274nm 和 325nm [Shaw et al. *J Org Chem* 23 1171 1958; constitution; Rappe *Acta Chem Scand* 18 818 1964; Moffatt *J Chem Soc* 1442 1957; Kimm-Hging et al. *Hoppe seyer's Z Physiol Chem* 371 234 1958]。

丝裂霉素 C [50-07-7] *M* 334.4, *m* > 360°C, $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 8.0。在 * C₆H₆-石油醚中析出的蓝紫色晶体。溶于 Me₂CO、MeOH 和 H₂O, 稍易溶于 * C₆H₆、CCl₄ 和 Et₂O, 不溶于石油醚。其紫外最大吸收波长为 216nm 和 360nm, 在 MeOH 中, 560nm 处有一个较弱的吸收峰 [Stevens et al. *J Med Chem* 8 1 1965; Shirahata and Hirayama *J Am Chem Soc* 105 7199 1983]。

四环素 [60-54-8] *M* 444.4, *m* 214°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 270^\circ$ (*c* 1, MeOH), pK_1^{25} 3.30, pK_2^{25} 7.68, pK_3^{25} 9.69。在甲苯中结晶。

6R-四氢赤式蝶呤二盐酸盐 (BH₄ · 2HCl, 6R-2-氨基-4-羟基-6-[(1R,2S)-1,2-二羟丙基]-5,6,7,8-四氢蝶啶二盐酸盐) [69056-38-8] *M* 316.2, *m* 245 ~ 246°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 6.8^\circ$ (*c* 0.67, 0.1mol/L HCl), pK_1 1.37 (嘧啶⁺), pK_2 5.6 (5-NH⁺), pK_3 10.6 (酸性的, 3NH)。在 HCl 中重结晶。天然的 6R 异构体中富含 BH₄。溶解该盐 (约 6g) 于浓盐酸 (15mL) 中, 低温加热, 然后缓慢滴加乙醇 (30mL), 冷却收集, 得到无色针状晶体 (母液浓缩到 67%~99%), 在真空条件下快速通过 P₂O₅ 及 KOH 干燥。本品储存于 -20°C、干燥条件下, 最好储存于干燥 N₂ 下的密封安瓿中。本品可以在 6mol/L 的盐酸溶液中结晶, 其 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ (2mol/L HCl) 264nm (ϵ 16770; pH 3.5 磷酸缓冲液) 265nm (ϵ 13900); (pH 7.6) 297nm (ϵ 9500) 及 260nm sh (ϵ 4690)。本品可以采用 HPLC 的 Partisil-10SCX 柱从 6R 的异构体中分离出来, 用 30mmol/L 的磷酸铵盐缓冲液 (pH 3.0), 其中含有 3mmol/L NaHSO₃ (流速 2mL/min; 275nm 检测), 保留时间: 5.87min (6R)、8.45min (6S)。本品可以溶解于酸性溶液中, 在 -20°C、0.04mol/L HCl 中可以延长其保存时间。在 pH 值大于 7 的情况下可得到无色的种类, 它们在酞型的溶剂中可以被氧迅速氧化, 进一步氧化, 直到降至室温。这些变化在 0°C 很缓慢, 其硫酸盐可以从 2mol/L H₂SO₄ 中结晶得到, 它的溶解度比其氢氧化物低。6R-2,5,1',2'-四乙酰基蝶呤衍生物的 *m* 292°C, 在 MeOH (100ppm) 中结晶后, 其 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 144^\circ$ (*c* 0.5, CHCl₃), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 12.8^\circ$ (*c* 0.39, Me₂SO) [NMR, UV; Matsuura et al. *Heterocycles* 23 3115 1985; Viscontini et al. *Helv Chem Acta* 62 2557 1979; Armarego et al. *Aust J Chem* 37 355 1984]。

5,6,7,8-四氢蝶呤硫酸盐 (2-氨基-5,6,7,8-四氢蝶呤-4-酮硫酸盐) [20350-44-1] *M* 265, *m* > 200°C, pK_1^{25} 1.3 (嘧啶⁺), pK_2^{25} 5.6 (5-NH⁺), pK_3^{25} 10.6 (酸性的, 3NH)。如果本品颜色变为深紫色, 它可能需要再进行一次减重法, 最好的检测其紫外吸收值是在 1mol/L HCl 中, 最大吸收波长在约 265nm, 在 340nm 左右无紫外吸收而迅速降为 0。在 340nm 的吸收峰显示氧化物为酞型或 7,8-二氢蝶呤。如果吸收减弱, 将其溶到最少量的无水三氟乙酸中 (通风橱内操作), 加入木炭、过滤, 然后加入 1~2 滴 1mol/L H₂SO₄, 在 0°C 加入无水 Et₂O, 允许白色的四氢盐去沉淀和收集, 然后用干燥的 Et₂O 洗脱, 用离心的方法。用过量的 P₂O₅ 和 KOH 在真空干燥器中干燥。样品避光保存在 0°C 以下。在 pH 约 1.0 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ 265nm 处有吸收 (ϵ 18620)、219nm (ϵ 23440); 在 pH 3.5 (单阳离子) 299nm (ϵ 12880); 220nm (ϵ 18620), [260nm (ϵ 4270) sh] 和 299nm (ϵ 9330) 在 pH 8.0 (中性核中) 在 pH 13 (阴离子) 218nm (ϵ 10000) [240nm (ϵ 5500) sh], 270nm (ϵ 5500) [Blakley *Biochem J* 72 707 1959; Asahi *Yakugaku Zasshi (J Pharm Soc Jpn)* 79 1557 1959; Pfeleiderer in *Pterins and Folate* (Benkovic Eds) J Wiley Vol 2 p97 1985]。

2,2',5',2''-四嘧吩 [1081-34-1] *M* 248.4, *m* 92 ~ 93°C, 94 ~ 95°C, 94 ~ 94.5°C, 94 ~ 96°C, 本品可在 MeOH、C₆H₆、聚醚或 MeOH 中结晶 [UV; Zechmeister and Sease *J Am Chem Soc* 69 273 1947; Steinkopf et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 546 180 1941]。光毒杀线虫药 [Cooper and Nitsche *Bioorg Chem* 13 36 1985; Chan et al. *Phytochem* 14 2295 1975]。

四水合磷酸肌酸二钠盐 [922-32-7] M 327.1, pK_1^{27} 2.7, pK_2^{27} 4.58, pK_3^{27} 12。向 3~4g 盐/220mL 水中加入 4 倍体积的乙醇,充分振荡后允许在 20℃ 放置 12h (对此温度要求很严格,因为结晶在 23℃ 或 25℃ 不稳定)。此盐首先以小油滴的形式出现,缓慢沉淀结晶。12h 后,表面悬浮物消失。20℃ 放置 12h 后,振荡和清理含有过滤物的烧瓶时会带出额外 0.3~1g 的结晶。室温过滤,冰预冷的 90% 乙醇洗 3 次,每次 5mL,然后用 5mL 纯乙醇洗一次,真空干燥器 (Drierite 或 $CaCl_2$) 中干燥 16~30h。六水合物 (plates) 经 -10℃ 真空可以转化为四水合物盐 (needles) [Ennor and Stocken *Biochem Prep* 59 1957; *Biochem J* 43 190 1958]。

(+)-松萝酸 [2,6-二乙酰-7,9-二羟基-8,9b-二甲基氧芴-1,3(2H,9bH)-二酮] [7562-61-0, 125-46-2] M 344.3, m 201~204℃, 203~206℃, $[\alpha]_{D}^{20} + 630^\circ$ (c 0.7, $CHCl_3$), pK_1 4.4, pK_2 8.8, pK_3 10.7。这种显中性的弱酸从 Me_2CO 、 $MeOH$ 或 $*C_6H_6$ 中结晶。25℃ 下溶于 H_2O (0.01%)、 Me_2CO (0.77%)、 $EtOAc$ (0.88%)、 $MeOCH_2CH_2OH$ (0.22%)、糖醛 (7.32%) [Curd and Robertson *J Chem Soc* 894 1937; Barton and Brunn *J Chem Soc* 603 1953; 分离: Dean et al. *J Chem Soc* 1250 1953; 合成: Barton et al. *J Chem Soc* 538 1956]。

(-)-松萝酸 [2,6-二乙酰-7,9-二羟基-8,9b-二甲基氧芴-1,3(2H,9bH)-二酮] [6159-66-6, 7562-61-0] M 344.3, m 201~204℃, 204℃, $[\alpha]_{D}^{20} - 495^\circ$ (c 0.9, $CHCl_3$)。性质几乎类似上述记录。

苏木精 ((±)-11b-7,11b-二氢吲哚[2,1-c]苯并吡喃-3,4-6a-9,10-戊醇) [517-28-2] M 302.3, m 200℃, 210~212℃。水中重结晶 (三水合物) 得到淡黄色晶体,见光后逐渐变红,在 100~120℃ 熔化。可在 $Me_2CO * C_6H_6$ 中重结晶。还可以在 $NaHSO_3$ 溶液中结晶直到变成无色。溶于碱、硼砂、甘油。低于 0℃ 避光储存 [Morsingh and Robinson *Tetrahedron* 26 182 1970; Dann and Hofmann *Chem Ber* 98 1498 1955]。

梭菌蛋白酶 [9028-00-6] [EC 3.4.22.8] M_r 约 55000。在 pH6.7 缓冲液中从梭菌属 *histolyticum* callogenase 中分离提取,随后用 0.1~0.2mol/L 磷酸盐梯度羟磷灰石色谱纯化,然后用 0.05mol/L pH6.7 的磷酸盐 Sephadex G-75 凝胶过滤,透析,第二次羟磷灰石层析 (pH6.7 0.1mol/L → 0.3mol/L 磷酸盐梯度洗脱)。它有蛋白酶和酯酶活性,可通过水解苯甲酰-L-精氨酸甲酯验证 [Mitchell and Harrington *J Biol Chem* 243 4683 1968, *Methods Enzymol* 19 635 1970]。

羧肽酶 A (来自牛胰腺,肽酰-L-氨基酸裂解酶) [11075-17-5] M_r 34600 [EC 3.4.17.1]。通过 DEAE-纤维素色谱纯化,胰蛋白酶激活,再用 0.1mol/L $NaCl$ 缓冲液透析得到晶体。将其溶于 20mL 1mol/L $NaCl$,进而分别在 500mL 含 0.5mol/L $NaCl$ 、0.2mol/L $NaCl$ 和 0.15mol/L $NaCl$ pH8.0 的 0.02mol/L 巴比妥钠盐中透析 24h,一般会得到重结晶,否则再在含 0.10mol/L $NaCl$ 的 0.02mol/L 巴比妥钠盐中透析。只需 2~3 次重结晶即可得到最大活性的产物 [Cox et al. *Biochemistry* 3 44 1964]。通过水解邻碘马尿酸酰-L-苯丙氨酸 (或苯乙酸),观察在 254nm 处吸光度变化的速度来检测酶活力 (反应淬灭系数 pH7.5 时大约为 0.592cm²/μmol) [Bergmyer *Methods in Enzymatic Analysis* (Academic Press) 1 436 1974]。

苝黑素一水合物 (3,5-二羟基甲苯) [6153 39 5] M 142.2, m 56℃, 56~58℃, 58℃, b 147℃/5mmHg, pK_1^{20} 9.48 (9.26), pK_2^{20} 11.20 (11.66)。在水中重结晶得到一水合晶体。可以在真空中升华,其无水化合物 m 106.5~108℃ (110℃, 108℃)。也可以从 $CHCl_3$ (片层) 及 C_6H_6 (针状或多面体) 中重结晶出来 [UV; Kiss et al. *Bull Soc Chim Fr* 275 1949; Adam et al. *J Am Chem Soc* 62 732 1940]。

碳酸酐酶 (碳酸水解酶) [9001-03-0] M_r 31000 [EC 4.2.1.1] 通过羟基磷灰石和纯化 [Tiselius et al. *Arch Biochem Biophys* 65 132 1956, *Biochim Biophys Acta* 39 218 1960],然后透析得到晶体。将 0.5%~1% 的组分溶解在 0.05mol/L Tris-HCl pH8.5 中,用溶于同种缓冲液中 1.75mol/L $(NH_4)_2SO_4$ 透析,通过周期性地用少量的 3.5mol/L $(NH_4)_2SO_4$ 替换等体积的透析液缓慢增加盐浓度。在透析液盐的终浓度为 2.4~2.7mol/L 时,在 DEAE-纤维素色谱得到的组分中出现了悬浮的双折射晶体,然后转化成薄脆的片状。碳酸酐酶是锌金属酶,它存在几个具有不同活性的同工酶 [*J Biol Chem* 243 6474 1968; crystal structure: *Nature, New Biology* 235 131 1972; see also P. D. Boyer Ed. *The Enzymes* Academic Press NY, pp 587~665 1971]。

羰基蒽酸 (5-乙基-5,8-二氢-8-氧-1,3-二氧基 [4,5-g] 喹啉-3-羧酸) [14698-29-4] M 261.2, m 313~314°C 314~316°C (dec) pK_{Est} 约 2.3。在有水 Me_2CO 或 95% EtOH 中重结晶纯化。在紫外下的最大吸收波长为 220nm, (255.5nmsh), 259.5nm, 268nm, (298nmsh, 311nmsh), 321nm 和 326nm [E 14.8, (36.8sh), 38.4, 38.4, (6.4sh, 9.2sh), 10.8 和 11.2×10^3] [Kaminsky and Mettzer *J Med Chem* 11 160 1968]。

糖类 通过阴离子交换色谱分离 [Walberg and Kando *Anal biochem* 37 320 1970]。

D-(+)-糖原 [9005-79-2] M 25000~100000, m 270~280°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 216^\circ$ (c 5, H_2O)。5% 溶液 (炭) 过滤后加入等体积 EtOH 。3°C 下放置过夜后离心收集沉淀, 先后用无水乙醇、 EtOH /乙醚 (1:1)、乙醚洗涤 [Sutherland and Wosilait *J Biol Chem* 218 459 1956]。

糖原合酶 (来自牛心) [9014-56-6] M_r 60000, [EC 2.4.1.11]。PEG 透析得到的酶经 DEAE-纤维素柱色谱纯化后蔗糖密度梯度离心 [Dickey-Dunkirk and Kollilela *Anal Biochem* 146 199 1985]。

天青蛋白 (从铜绿假单胞菌中提取) [12284 43 4] M_r 30000。在 $A_{620}/A_{280} = 0.56$ 时, 通过凝胶色谱法可以纯化, 在 G-25 交联葡萄糖柱上, 用 5mmHg, pH 值为 7 的磷酸缓冲液洗提 [Cho et al. *J Phys Chem* 91 3690 1987]。它是一个应用于生物学的电子运输上的蓝色铜蛋白, 只要增加稍微过量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 就可以得到它的简约型 [See *Structure and Bonding* Springer Verlag, Berlin 23 1 1975]。

铁蛋白 (从人类胎盘中提取) [9007-73-2] M_r 约 445000 (铁未结合蛋白): 纯化主要铁结合蛋白通过水中均化及用硫酸铵沉淀, 通过 Sephadex4B 柱进行循环超离心和分子筛色谱, 等电点聚集显示在 SephadexA-25 上, 通过离子交换色谱分离及逐步洗脱时存在大的杂质峰 [Konijn et al. *Anal Biochem* 144 423 1985]。

铜锌过氧化物歧化酶 (来自溶血细胞) [9054-89-1] M_r 32000 [EC 1.15.1.1]。经 DEAE-Sepharose 和铜螯合亲和色谱纯化。准备工作如下: SDS-PAGE, 分析亲和色谱和等电聚焦 [Weselake et al. *Anal Biochem* 155 1986; Fridovich *J Biol Chem* 244 6049 1969]。

头孢菌素 C 钾盐 [28240-09-7] M 453.5, $[\alpha]_D^{20} + 103^\circ$ (H_2O), $pK_1 < 2.6$, pK_2 3.1, pK_3 9.8。纯化时将其溶于最少量水中 (过滤), 加入乙醇直到有固体析出。成品在 pH 2.5~8 之间稳定。在水中 UV λ_{max} 为 260nm ($\lg \epsilon$ 3.95)。钡盐 $[\alpha]_D^{20} + 80^\circ$ (c 0.57, H_2O) [Woodward et al. *J Am Chem Soc* 88 852 1966; Abraham and Newton *Biochem J* 79 377 1961; Hodgkin and Maslen *Biochem J* 79 402 1961; see also *Quart Reviews Chem Soc London* 21 231 1967]。

透明质酸酶 [9001 54 1, 37326 33-3] M_r 43000 (牛睾丸), 89000 (细菌), [EC 3.2.1.35]。最好应用 DEAE-纤维素柱色谱纯化 [Distler and Jourdain *J Biol Chem* 248 6772 1973]。

土霉素 (氧四环素) [79-57-2] M 460.4 (酸酐), 496.5 ($2\text{H}_2\text{O}$), 熔点 182°C, 熔点 184~185°C, $[\alpha]_D^{20} - 196.6^\circ$ (0.1mol/L HCl 平衡), -2.1° (0.1mol/L NaOH 平衡)。在水或水-乙醇混合液中结晶 (二水合晶体)。

脱硫生物素 [533-48-2] M 214.3, m 156~158°C, $[\alpha]_D^{20} + 10.5^\circ$ (c 2, H_2O), pK_{Est} 约 2.8。在水或 95% 乙醇中结晶。

脱氢皮质 (甾) 醇乙酸酯 (21-乙酰氨基-1,4-孕二烯-11 β , 17 α -二醇-3, 20-二酮) [52-21-1] M 402.5, m 237~239°C, 240~242°C, 240~243°C, 244°C, $[\alpha]_D^{20} + 116^\circ$ (c 1, 二氧杂环己烷)。在 EtOH 、 Me_2CO 、 Me_2CO -己烷中结晶, 在 EtOH 中的紫外最大波长是 243nm [Joly et al. *Bull Soc Chim Fr* 366 1958; Herzog et al. *J Am Chem Soc* 77 4781 1955]。

2'-脱氧胞苷-5'-单磷酸 (脱氧胞苷酸) [1032-65-1] M 307.2, m 170~172°C (dec), 183~184°C (dec), 183~187°C (dec), $[\alpha]_D^{21} + 35^\circ$ (c 0.2, H_2O), pK_1 4.6, pK_2 6.6。在水或 EtOH 水溶液中重结晶。真空中干燥 [Volkin et al. *J Am Chem Soc* 73 1533 1951; UV; Fox et al. *J Am Chem Soc* 75 4315 1953; IR; Michelson and Todd *J Chem Soc* 3438 1954]。

脱氧核糖核酸 (DNA, 来源于质粒) DNA 是染色体必不可少的结构, 并以各个独立的基因组成遗传图谱。由四种脱氧核糖核酸组成 (核苷): 腺苷酸、鸟苷酸、胞苷酸、胸苷酸 (分别用 A, T, C, G 表示)。它们通过 2'-脱氧-D-核糖的 3' 和 5' 之间的羟基与磷酸基结合而连接在一起。两条相同的核苷序列形成一条螺旋状的双链, 并与杂环碱基反平行结合 (A...T, G...C) 在双链间形成“阶梯”。小片段 DNA 可商业购买也可通过 DNA 合成仪进行合成, 并用 HPLC 进行纯化。纯化后可通过限制性酶切割后核酸电泳验证, 或直接用分析 HPLC 验证。商业 DNA 的纯度通常可直接使用, 当涉及连接硅或其他矩阵时可通过商业试剂盒进一步纯化并用 tris 缓冲液洗脱。用溴乙非啶-CsCl 两次浮力密度超速离心纯化。溴乙非啶用 Et₂O 萃取, DNA 用 EDTA 缓冲液透析后冻干 [Marmur and Doty *J Mol Biol* 5 109 1962; Guerry et al. *J Bacteriol* 116 1064 1973]。

2'-脱氧肌苷 [890 38 0] M 252.2, m 206°C (dec), 218~220°C (dec), $[\alpha]_D^{25} - 21^\circ$ (c 2, 1mol/L NaOH), $[\alpha]_D^{21.5}$ (c 1, H_2O), $pK_{Ext(1)}$ 约 8.9, $pK_{Ext(2)}$ 约 12.4。在水中重结晶纯化 [Brown and Lythgoe *J Chem Soc* 1990 1950; UV; MacNutt *Biochem J* 50 384 1952]。

5-脱氧-5-甲硫基腺苷 [2457-80-9] M 297.3, m 210~213°C (dec), 211°C, 212°C, 213~214°C, $[\alpha]_D^{20} - 23.7^\circ$ (c 0.02, 噻啶), $[\alpha]_D^{20} - 8^\circ$ (c 1, 5% NaOH 水溶液), $[\alpha]_D^{25} + 15^\circ$ (c 0.4~1.0, 0.3mol/L HAc 水溶液), pK_{Ext} 约 3.5。在水中重结晶, 在 200°C/0.004mmHg 时升华 [v. Euler and Myrbäck *Z physiol Chem* 177 237 1928; Weygand and Trauth *Chem Ber* 84 633 1951; Baddiley et al. *J Chem Soc* 2662 1953]。其盐酸盐熔点 161~162°C [Kuhn and Henkel *Hoppe Seyler's Z Physiol Chem* 269 41 1941]。其苦味酸盐熔点 183°C (dec) (在水中)。

2'-脱氧尿嘧啶核苷 [1-(β-D-赤式-2-脱氧戊呋喃糖基)-1H-嘧啶-2,4-二酮] [951-78-0] M 228.2, m 163°C, 163~163.5°C, 165~167°C, 167°C, $[\alpha]_D^{20} + 30^\circ$ (c 2, H_2O), $[\alpha]_D^{22} + 50^\circ$ (c 1, 1mol/L NaOH), pK^{25} 9.3。在无水乙醇或 95% 乙醇中呈针状 [Dekker and Todd *Nature* 166 557 1950; Brown et al. *J Chem Soc* 3035 1958; NMR Jardetzky *J Am Chem Soc* 83 2919 1961; Fox and Shugar *Biochim Biophys Acta* 9 369 1952; UV; MacNutt *Biochem J* 50 384 1952]。

3'-脱氧尿嘧啶核苷 {1-[(2R)-5c-羟甲基四氢(2r)呋喃基]-5-甲基嘧啶-2,4-二酮; 2',3'-双脱氧尿苷} [7057-27-4, 3416-05-5] M 226.2, m 149~151°C, $[\alpha]_D^{20} + 18^\circ$ (c 1, H_2O), pK_{Ext} 约 9.3。在 Me₂CO+MeOH 中重结晶真空中干燥 [Michelson and Todd *J Chem Soc* 816 1955]。

2'-脱氧腺苷 (2'-脱氧核苷腺嘌呤) [16373-93-6] M 269.3, m 187~189°C, 189~191°C, $[\alpha]_D^{20} - 25^\circ$ (c 0.5, H_2O), $[\alpha]_D^{25} - 26^\circ$, $[\alpha]_D^{35} - 206^\circ$ (c 0.5, H_2O), pK^{20} 3.79。在水中重结晶纯化 (成为水合结晶; 20°C 时在水中一水化物的溶解度是 1.1%)。其 λ_{max} 为 258nm (pH 1)、260nm (pH 7) 和 261nm (pH 13) [Ness and Fletcher *J Am Chem Soc* 81 4752 1959; Walker and Butler *Can J Chem* 34 1168 1956]。衍生物 3',5'-O-联乙醚熔点 151~152°C (在 EtOAc-微量乙醚中重结晶)。

3'-脱氧腺苷 (冬虫夏草菌素; 3'-脱氧核苷腺嘌呤) [73-03-0] M 251.2, m 225~226°C, 225~229°C, $[\alpha]_D^{20} - 47^\circ$ (H_2O), pK_{Ext} 约 4.8。在 EtOH、*n*-BuOH 和 *n*-PrOH 中形成针状物, 在水中形成一水化物。在 EtOH 中 λ_{max} 为 260nm (ϵ 14600)。其苦味酸盐熔点 195°C (dec, 在水中呈黄色结晶) [Kaczka et al. *Biochim Biophys Acta* 14 456 1964; Todd and Ulbricht *J Chem Soc* 3275 1960; Lee et al. *J Am Chem Soc* 83 1906 1961; Walton et al. *J Am Chem Soc* 86 2952 1964]。

3'-脱氧胸腺嘧啶核苷 (2',3'-双脱氧胸苷; 1-[(2*r*)-5*c*-羟甲基四氢(2*r*)呋喃基]-5-甲基嘧啶-2,4-二酮) [3416-05-5] *M* 226.2, *m* 145°C, 149~151°C, $[\alpha]_D^{25} + 18^\circ$ (*c* 1, H₂O), *pK*_{ES} 约 9.2。在 Me₂CO+MeOH 中重结晶 [Michelson and Todd *J Chem Soc* 816 1955]。

外源凝集素 (凝集细胞的非免疫原性的蛋白和/或糖蛋白, 来自洋槐假阿拉伯树胶的种子) *M* 约 100000。硫酸铵分级沉淀, 透析; 经 DE-52 DEAE-纤维素交换柱、羟磷灰石和 Sephacryl S-200 柱色谱纯化。[Wantyghem et al. *Biochem J* 237 483 1986]。

维生素 B₂ [核黄素] [83-88-5] *M* 376.4, *m* 278~282°C (dec 240°C, 暗色化), 281~282°C, $[\alpha]_D^{25} - 112^\circ \sim -122^\circ$ (*c* 2.5, 0.02mol/L NaOH), $[\alpha]_D^{20} - 59^\circ$ (*c* 0.23, HAc), *pK*₁ 1.7, *pK*₂ 9.69 (10.2)。可以从不同量的水中结晶出三种不同晶型的黄橙色的晶体。250°C 油浴中融化, 但在 280°C 以 5°C/min 的速率加热能够分解。水中溶解度为 1g 溶于 3000~15000mL 水中, 溶解度大小取决于晶体的晶型。在 25°C, 乙醇中溶解度为 4.5mg 于 100mL。需要避光保存, 因为紫外光照射下分解为二甲基异咯嗪。

维生素 B₁₂ [氰钴胺; α-(5,6-二甲基苯并咪唑基)氰钴胺] [68-19-9] *M* 1355.4, *m* 在 210~220°C 范围内变黑, 低于 300°C 不熔化, $[\alpha]_D^{25} - 59^\circ$ (H₂O)。去离子水中结晶。水中溶解度 1g/80g, 置于 Mg(ClO₄)₂ 上真空干燥。干燥的红色晶体有吸水性, 可吸收约 12% 的水分。一个溶液可以高压灭菌 120°C 20min 而没有分解。水溶液通过加入 (NH₄)₂SO₄ 稳定 [Golding *Comprehensive Organic Chem* Vol 5 (Ed. Haslam; Pergamon Press, NY, 1979) p 549~584]。

选择以上一种辅酶的浓缩水溶液, 如果需要的话于 25°C 或更低条件下真空浓缩到浓度为 0.005~0.01mol/L [用 0.01mol/L K-磷酸缓冲液 (pH 7.0) 成倍稀释后 522nm 吸光度值测定]。如果晶体开始在容器壁上析出, 应该加稍许水重新使其溶解。将浓缩液置于配玻璃塞的烧瓶中, 加 5 体积 Me₂CO。3°C 2~3h 之后离心 (10000g/10min), 离心时置于不溶于 Me₂CO 的塑料管中以便除去一些非晶形的沉淀。上清液加入微晶型的维生素, 之后在 3°C 过夜结晶。晶体结于容器的壁和底上。补加 2 体积的 Me₂CO 并置于 3°C 使其二次结晶。结晶之后要检测上清液的 A₅₂₂ 值。当 A 值降至 0.27 时表示有 94% 以上的晶体被分离出来。移走上清液 (保留以便做二次结晶), 用少许冷的 90% 含水 Me₂CO (2×)、100% Me₂CO (2×)、Et₂O (2×) 将晶体从玻璃壁上洗涤下来。用干燥 N₂ 除去残余 Et₂O 以沉淀晶体。此过程如需要可以重复进行。晶体可以在空气中进行干燥, 或置于 100°C 硅胶真空 2h, 有 8%~9% 水分去除 [Barker et al. *Biochem Prep* 10 33 1963]。该物质在纸色谱法分析中得单一点 [见 Weissbach et al. *J Biol Chem* 235 1462 1960]。这种物质可溶于水 (24°C 为 16.4mmol/L, 1°C 为 6.4mmol/L)、EtOH 和 PhOH, 但不溶于 Me₂CO、Et₂O、CH₂Cl₂ 和二氧杂环己烷。UV; λ_{max} 260nm、375nm 和 522nm (ϵ 34.7×10⁵, 10.9×10⁵ 和 8.0×10⁵/mol) 在水中。干燥的晶体在暗处可稳定保存几个月, 但水溶液在暴露于 VIS 或 UV 或碱性的 CN⁻ 时易分解, 但 pH 6~7 暗处稳定。它在强酸强碱作用下无活性 [Barker et al. *J Biol Chem* 235 480 1960; 也可见 *Vitamin B₁₂* (Zagalak 和 Friedrich Eds) W de Gruyter, Berlin 1979]。

维生素 C 见抗坏血酸条目。

维生素 D₂ [50-14-6] *M* 396.7, *m* 114~116°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 122^\circ$ (*c* 4, EtOH) 转化成 3,5-二硝基苯甲酰酯, 并且于丙酮中重结晶。再将重结晶得到的酯进行皂化, 就可分离得到游离的维生素了 [Laughland and Phillips *Anal Chem* 28 817 1956]。

维生素 D₃ [67-97-0] *M* 384.6, *m* 83~85°C, $[\alpha]_{546}^{20} + 126^\circ$ (*c* 2, EtOH), 转化成 3,5-二硝基苯甲酰酯, 并且于丙酮中重结晶。再将重结晶得到的酯进行皂化, 就可分离得到游离的维生素了 [Laughland and Phillips *Anal Chem* 28 817 1956]。

维生素 E (2*R*,4'*R*,8'*R*-α-生育酚, 天然活性同分异构体) [59-02-9] *M* 430.7, *m* 2.5~3.5°C, *b* 200~220°C/0.1mmHg, 200°C/0.005mmHg, *d*₄²⁵ 0.950, *n*_D²⁵ 1.5045, $[\alpha]_D^{25} + 3.58^\circ$ (*c* 1.1, *C₆H₆)。经过高真空蒸馏得到的油状黄色黏稠物。它在 294nm 处有最大吸收峰 (ϵ 15000) 易氧化, 对光敏感。最好以经过 *b* 180~200°C (水浴温度)/0.7mmHg, $[\alpha]_D^{25} + 3.3^\circ$, (*c* 5.1, EtOH) 蒸馏纯化乙酰化物保存 [NMR: Cohen et al. *Helv Chim Acta* 64 1158 1981; Burton and Ingold *Acc Chem Res* 19 194 1986; Karrer et al. *Helv Chim Acta* 21 520 1938]。

dl- α -维生素 E (见维生素 E) [59-02-9] *M* 430.7。在 MeOH 中 292nm 下 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 74.2, 可溶解在无水乙醇中 (15mL/g), -6°C 冷却 1h。然后冷藏在下冰/丙酮溶液中, 并用玻璃棒搅拌形成晶体。

γ -维生素 E [3,4-二氢-2,7,8-三甲基-2-(4,8,12-三甲基十三烷基)-2H-苯并吡喃-6-醇] [54-28-4] *M* 416.7, *m* -30°C , *b* $200\sim 210^{\circ}\text{C}/0.1\text{mmHg}$, d_4^{20} 0.951, n_D^{20} 1.505, $[\alpha]_D^{25} -2.4^{\circ}$ (EtOH)。在高真空器下分馏纯化, 在 N_2 中避光贮藏在安瓿瓶中。在 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ 298nm 处有吸收 ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 92.8)。它不溶于水, 但是可溶于有机溶剂中。脲基甲酸酯 (用来分离异构体) *m* $136\sim 138^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} +3.4^{\circ}$ (CHCl_3) [Baxter et al. *J Am Chem Soc* 65 918 1943; Emerson et al. *Science* 83 421 1936, *J Biol Chem* 113 319 1936]。

维生素 K₁ (2-甲基-3-植基-1,4-萘醌) [84-80-0] *M* 450.7, *m* -20°C , *b* $141\sim 140^{\circ}\text{C}/0.01\text{mmHg}$, *b* $140\sim 145^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{mmHg}$, d_4^{25} 0.967, n_D^{25} 1.527, $[\alpha]_D^{20} -0.4^{\circ}$, (*c* 57.5, * C_6H_6)。油状的黄色黏稠物, 经过高真空蒸馏, 实际可不用真空。不溶于水, 可溶于普通有机溶剂。易氧化, 必须在氮气保护下, 置于暗处保存。在 248nm 的吸收值为 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 328 [J Am Chem Soc 61 2557 1939, 76 4592 1954; *Helv Chim Acta* 27 255 1954]。

维生素 K₃ (2-甲基-1,4-萘醌; 甲萘醌) [58-27-5] *M* 172.2, *m* $105\sim 106^{\circ}\text{C}$, $105\sim 107^{\circ}\text{C}$ 。过滤后, 重结晶于 95%乙醇或者甲醇。亮黄色晶体, 见光分解。在乙醇中的溶解度为 1.7%, 而在 * C_6H_6 则为 10%。刺激黏膜和皮肤 [Fieser *J Biol Chem* 133 391 1940]。

维生素 A 醇 (维生素 A 视黄醇) [68-26-8] *M* 286.5, 在 EtOH 中 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ (λ_{max}) (全反式) 1832 (325nm)、(13-顺式) 1686 (328nm)、(11-顺式) 1230 (319nm)、(9-顺式) 1480 (323nm)、(9,13-二顺式) 1379 (324nm)、(11,13-双-顺式) 908 (311nm)。用水纯化的氧化铝的色谱柱进行纯化, 洗脱液使用含 3%~5% 丙酮的正己烷。异构体经过硅胶 G 的 TLC 进行分离, 用乙醚 (微沸)/甲基庚酮 (11:2) 显色。避光储存于 0°C 的氮气中, 同样的也可储存于二乙基乙醚、丙酮或乙基乙酸中 [Gunghaly et al. *Arch Biochem Biophys* 38 75 1952]。

维生素 A 醛 [全反式维生素 A 醛; 3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2,4,6,8-壬四烯-1-醛] [116-31-4] *M* 284.4, *m* $61\sim 64^{\circ}\text{C}$ 。从维生素 A 中用水纯化的氧化铝的色谱柱纯化得到, 洗脱用含 1%~2% 丙酮的正己烷, 或者用硅胶 G 的 TLC 分离。它在乙醚或正己烷中形成橙黄色结晶, 在正己烷中 λ_{max} 373nm ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$ 1548) [368nm (ϵ 48000)]。它具有刺激性, 并且对光敏感。置于密封的安瓿瓶中储存在氮气里。与缩氨基脲在 $\text{CHCl}_3\text{-Et}_2\text{O}$ 或者 EtOH 中形成黄色结晶, *m* $199\sim 201^{\circ}\text{C}$ (dec)。9-顺式-异构体 [514-85-2] 和 13-顺式-异构体 [472-86-6] 在 EtOH 中 λ_{max} 为 375nm (ϵ 12500) 也具有商业价值。

维生素 A 酸 [类维生素 A 酸; 3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2,4,6,8-壬四烯酸] [302-79-4] *M* 300.4, *m* $180\sim 181^{\circ}\text{C}$, $180\sim 182^{\circ}\text{C}$, pK_{a} 约 4.2。用硅胶色谱柱纯化, 用含有少量 EtOH 的正己烷洗脱。在 Et_2O 中溶解, 水洗后用 Na_2SO_4 干燥, 蒸发, 再用 MeOH (0.53g/3.5mL MeOH 可以析出 0.14g) 或者 EtOH 使固体残渣结晶。也可以从 *i*-PrOH 里重结晶, 或者从 MeOH 里以甲酯的形式析出。在 MeOH 中的 λ_{max} 为 351nm (ϵ 45000)。9-顺式-酸在 EtOH 中形成黄色针状结晶, *m* $189\sim 190^{\circ}\text{C}$, 在 MeOH 中 λ_{max} 为 343nm (ϵ 36500), 13-顺式-酸在 *i*-PrOH 里形成红橙色片状结晶, *m* $174\sim 175^{\circ}\text{C}$, λ_{max} 345nm (ϵ 39800)。避光, 在惰性气体中于 0°C 保存 [Robeson et al. *J Am Chem Soc* 77 4111 1955]。

维生素 B₁ 盐酸盐 [硫胺盐酸盐; 3-[(4-氨基-2-甲基-5-噻唑)甲基]-4-甲基噻唑氯化物盐酸盐] [67-03-8] *M* 337.3, *m* 248°C (dec), $249\sim 250^{\circ}\text{C}$, 一水合物 *m* 135°C (dec), pK_1^{25} 4.8, pK_2^{25} 9.2。从 95%EtOH (约 1%) 中可得到结晶。这个一水合物经过 H_2SO_4 且 100°C 真空干燥脱水, 但它是吸湿的并且很容易结合 1mol 水分子。在溶剂 pH 值低于 5.5 的时候它可以通过 100°C 进行灭菌。硝酸盐的 *m* $196\sim 200^{\circ}\text{C}$ (dec), 它比盐酸盐更加稳定。该物质的苦酮酸盐在水中结晶成双晶晶体, *m* $164\sim 165^{\circ}\text{C}$ (dec) 和 $228\sim 229^{\circ}\text{C}$ (dec) [Todd and Bergel *J Chem Soc* 364, 367 1937; *J Am Chem Soc* 58 1063, 1504 1936, 59 526 1937]。

维生素 B₆ 盐酸盐 [吡哆醇; 3-羟基-4,5-二(羟甲基)-2-甲基吡啶盐酸盐] [58-56-0] *M* 205.6, *m* $208\sim$

208.5°C, 208~209°C (dec), 209~210°C (dec), 205~212°C (升华), pK_1^{25} 5.0 (3-OH), pK_2^{25} 8.96 (吡啶⁺)。从 EtOH-Me₂CO, *n*-BuOH 或者 MeOH-Et₂O 重结晶纯化。在水中溶解度是 22%, 乙醇中 1.1%。不溶于 Et₂O 和 CHCl₃。在 120°C/30min 的酸性水溶液中是稳定的。从 Me₂CO 重结晶和 140~145°C/0.0001mmHg 升华后游离碱的 *m* 159~160°C。在 0.1mol/L 含水的 HCl 中 UVλ_{max} 为 290nm(ε84000)、253nm(ε3700)、325nm(ε7100) [Khua and Wendt *Chem Ber* **71** 780 1938, **72** 311 1939; Harris and Folkers *J Am Chem Soc* **61** 1242 1939; Harris et al. *J Am Chem Soc* **62** 3198 1940]。也可见以上吡哆醛-5'-磷酸盐水合物。

胃蛋白酶 [9001-75-6] *M_r* 31500 (人), 6000 (猪) [EC 3.4.23.1]。在离子交换树脂 CG-50 上再次色谱分析, 优先使用 pH 梯度洗脱。EtOH 中结晶 [Richmond et al. *Biochim Biophys Acta* **29** 453 1958; Huang and Tang, *J Biol Chem* **244** 1085 1969, **245** 2189 1970]。

无活菌素 [6833-84-7] *M* 737.0, *m* 147~148°C, $[\alpha]_D^{20}$ 0° (2°C) (*c* 1.2, CHCl₃)。它的浏阳霉素抗生素从甲醇中重结晶为无色的针状晶体, 90°C/20h/高度真空下干燥 [Helv Chim Acta **38** 1445 1955; **55** 1371 1972; *Tetrahedron Lett* 3391 1975]。

无色蝶呤 [2-氨基-5,8-二羟基蝶呤-4,6,7(1*H*)-三酮] [492-11-5] *M* 195.1, *m* >300°C, pK_1^{20} -1.66, pK_2^{20} 7.56, pK_3^{20} 9.78, pK_4^{20} 13.6。溶于 NaOH 溶液中, 加入活性炭搅拌, 过滤, 加入 HCl 溶液沉淀, 100°C 真空干燥。用 0.5mol/L H₂O 分离, 溶于水中 1g/750L [Albert et al. *J Chem Soc* 4219 1952; Albert and Wood *J Appl Chem (London)* **2** 591 1952; Pfeleiderer *Chem Ber* **90** 2631 1957]。

(+)-无水氢化奎尼定 (9*S*-6'-甲氨基-10,11-二氢脱氧辛可宁) [1435-55-8] *M* 326.4, *m* 168~169°C, 169°C, 169~170°C, 171~172°C, $[\alpha]_D^{20}$ +231° (*c* 2, 乙醇), +299° (*c* 0.82, 0.5mol/L H₂SO₄), pK_{ext} 约 8.8。在乙醇中成针状结晶, 在乙醚中形成片状结晶。微溶于乙醚和水, 但易溶于乙醇 [Heidelberger and Jacobs *J Am Chem Soc* **41** 826 1919; King *J Chem Soc* 523 1946]。它的盐酸盐的 *m* 273~274°C, $[\alpha]_D^{25}$ +184° (*c* 1.3, 甲醇)。极易溶于甲醇和三氯甲烷, 在水和乙醇中的溶解性稍差些, 在无水丙酮中的溶解性更差 [Kyker and Lewis *J Biol Chem* **157** 707 1945; Emde *Helv Chim Acta* **15** 557 1932]。

五水二盐酸化奇霉素 (放线壮观素) [21736-83-4] *M* 495.3, *m* 205~207°C (dec), $[\alpha]_D^{20}$ +14.8° (*c* 0.4, 水), pK_1 6.95, pK_2 8.70。从含水的内酮中纯化得到, 溶于水、甲醇和低浓度的酸碱溶液中, 但微溶于丙酮、乙醇、氯仿和 *C₆H₆ 中。游离碱是一种无定形的固体, *m* 184~194°C, 且 $[\alpha]_D^{20}$ -20° (水) [Wiley et al. *J Am Chem Soc* **93** 2652 1963; X-ray; Cochran et al. *J Chem Soc Chem Commun* 494 1972]。它是一种氨基糖苷类抗生素, 这与核糖体的 16*S* RNA 相互作用 [Moazet and Noller *Nature* **327** 289 1987]; 并且被用于治疗淋病 [Rinehart *J Infect Dis* **119** 345 1969]。

(±)-戊脉安盐酸盐 (5-[*N*-(3,4-二甲氧基苄基)甲基氨]-2-(3,4-二甲氧基苄基)-2-异丙基戊腈盐酸盐) [23313-68-0] *M* 491.1, *m* 138.5~140.5°C, pK_{ext} 约 10.6。可以通过以下方法纯化, 首先用 EtOH 溶解, 过滤 (如果有不可溶性粒子存在) 之后加入 Et₂O, 过滤除盐, 用 Et₂O 洗后真空干燥。其溶解性如下: 己烷 (0.001%), CH₂Cl₂ (约 10%), MeOH (约 10%), EtOH (20%) 和水 (8.3%)。其 UVλ_{max} 为 232nm 和 278nm。该物质处于游离碱状态时是一种黏稠的黄色油状物, *b* 243~246°C/0.01mmHg (n_D^{25}), 它几乎不溶于水而可溶于有机溶剂中。它是钙通道的拮抗物, 也是一种冠状血管舒张药 [Ramuz *Helv Chim Acta* **58** 2050 1975; Harvey et al. *Biochem J* **257** 95 1989]。

硒基-DL-甲硫氨酸 [(±)-2-氨基-4-甲基鲨烯丁酸] [2578-28-1] *M* 196.1, *m* 265°C (dec), 267~269°C (dec), 270°C (参考甲硫氨酸的 pK_a 值)。从甲醇和水中在六边形盘子中形成晶体 [klosterman and painter *J Am Chem Soc* **69** 2009 1949]。L-构型通过在水中溶解, 用氨水调节 pH 值到 5.5, 蒸发至接近干燥, 再用无水乙醇洗几次直到固体形成, 然后再次从丙酮中结晶。 *m* 266~268°C (dec), 275°C (dec), $[\alpha]_D^{25}$ +18.1° (*c* 1, 1mol/L HCl) [pande et al. *J Org Chem* **35** 1440 1970]。

细胞色素 C₁ (来源于马、牛或鱼心脏, 或鸽子胸部肌肉) [9007-43-6] *M* 13000。使用羧甲基纤维素 (CM-52 Whatman) 色谱法 [Brautigan et al. *Methods Enzymol* 53D 131 1978]。其等电点高并且可通过吸附于阳离子交换剂上进一步纯化, 例如 Amberlite IRC 50 (多聚羧基的) 或者 Amberlite XE 40 (100-200 网孔) 或者 Decalso-F (硅酸铝), 它们不吸附非细胞色素蛋白且容易移动。细胞色素洗脱用含 pH 4.7 时一价阳离子 0.25g/L 的溶液吸附于 pH 7 时的 Amberlite IRC-50 铵盐上, 用水洗然后用 0.12mol/L NH_4OAc 清除非细胞色素蛋白。当细胞色素开始出现在洗脱液中时 NH_4OAc 增至 0.25mol/L。收集 $\text{Fe}=0.465\sim0.467$ 的分流液, 用水透析, 然后吸附于小 IRC-50 柱上, 再用 0.5mol/L NH_4OH 洗脱, 透析后冻干 (可以用 0.5mol/L NH_4OH 从第一次树脂柱上将第二次分馏液洗脱, 然后将其去除) [Keilin and Hartree *Biochem Prep* 1 1 1952; Margoliash *Biochem Prep* 8 33 1957]。

细胞色素 C 可用以下方法重结晶: 上述洗脱液 (约 100mL) 于 4℃ 用水 (10 倍体积) 透析不要超过 24h, 然后走 XE-40 柱 ($2\times 1\text{cm}$ 以上), 柱子用 0.1mol/L NH_4OAc 将 pH 值维持在 7.0。用 0.1% pH 8.0 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗柱子, 收集柱子上部深红色树脂, 在 0.1% pH 8.0 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中转移到另一柱子中 (直径 7mm), 用 5% pH 8.0 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗脱细胞色素 C。用离心管收集 98% 以上的红色液体, 大约 4mL。加微量辛醇, 每克溶液加 0.43g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。当盐溶解 5mg 维生素 C 后, 加几滴 30% NH_3 , 然后将溶液于 10℃ 放置 10min (因为还原反应溶液颜色将逐渐变淡)。然后每次少量加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 细粉 (用玻璃棒搅拌) 直到溶液浑浊。封紧管口, 于 15~25℃ 放置 2 天, 细胞色素 C 会分离出呈细针形或玫瑰形。另取 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 每毫升悬浮液加入 20mg, 冷藏几天使其完全结晶。离心收集结晶 (5000g), 在饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10℃ 时 pH 8.0) 中悬浮再离心。为重结晶, 结晶应溶解于最小量水中, 加微量氨水和 1mg 维生素 C, 再重复上述过程。从 2kg 肌肉中二次结晶得到的细胞色素 C 约 200mg, 但产量由于来源的不同及采用肌肉新鲜度不同而有所差别。经过 0.08mol/L NaCl 或者 0.1mol/L 钠盐缓冲液再次透析后冻干, 结晶可以以固体形式保存, 或者在饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中以悬浮液形式于 0℃ 保存 [Hagihara et al. *Biochem Prep* 6 1 1958]。细胞色素 C 纯度: 通过 500nm (还原型) 和 280nm (氧化型) 两处吸光度的比值检验, 例如 $\epsilon_{500}/\epsilon_{280}$ 应该处于 1.1~1.28 之间, 但是通常该值达到 1.4 也可认为是纯品。

要得到还原型制品见 Margoliash *Biochem Prep* 5 33 1957 和 Yonetani *Biochem Prep* 11 19 1966。

细胞色素来源于深红红螺菌 ($\epsilon_{270}/\epsilon_{551}$ 0.967)。通过色谱法纯化, 利用羧甲基 Whatman 纤维素柱 [Paleus and Tuppy *Acta Chem Scand* 13 641 1959]。

细胞色素 C 氧化酶 (来源于牛心脏线粒体) [9001-16-5] *M_r* 100000/haeme, [EC 1.9.3.1]。通过先用 Triton X-100, 再用十二醇选择性溶解, 最后用蔗糖梯度离心进行纯化 [Li et al. *Biochem J* 242 417 1978]。

也可以先在 0.02mol/L 磷酸缓冲液 (pH 7.4) 中提取, 其中包含 2% 胆酸 (一种抑制剂, 能够稳定并溶解酶), 然后用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分馏, 收集 26%~33% 饱和液, 再分馏, 收集 26%~33% 饱和液。通过 10000g 离心分离呈油团状。胆酸盐需用以下方法激活酶: 沉淀溶解在 10mL 0.1mol/L pH 7.4 磷酸缓冲液中, 包含 1% 吐温-80, 再用 1L 0.01mol/L 磷酸缓冲液 (pH 7.4) 透析, 包含 1% 吐温-80, 0℃ 透析 10h。此酶于 0℃ 可保存 2 周, 15℃ 可保存数月。纯度检验 (见相关条目) 利用还原型细胞色素 c 的氧化 (K_m 10 $\mu\text{mol/L}$) [Yonetani *Biochem Prep* 11 14 1966; *J Biol Chem* 236 1680 1961]。

细胞松弛素 B (来源于脱水霉) [14930-96-2] *M* 479.6。经过甲醇提取, 反相 C₁₈ 硅胶分批提取, 用体积比为 1:1 的正己烷和四氢呋喃选择性洗脱, 再进行薄层色谱和重结晶纯化 [Lipski et al. *Anal Biochem* 161 332 1987]。

细胞因子 见趋化因子, 干扰素, 白介素。

纤粘连蛋白 (从人类血浆中提取) [86088-83-7] *M_r* 220000。糖蛋白会有 5%~12% 的碳酸盐。通过甘氨酸分馏和 DEAE 纤维素色谱纯化, 溶于 0.25mol/L 的三磷酸 (pH=7) 的缓冲液, 稀释至 20%, 当温度降至 15℃ 以下将甘氨酸加到 2.1mol/L。沉淀主要有血纤维蛋白原, 弃去上清液, 用等量水处理, 冷却至 0℃, -4℃ 时加 EtOH 至 16% (体积分数), 沉淀主要含有一些不溶性球蛋白和少量的其他蛋白质。溶解于 0.25mol/L 三磷酸 (pH=7) 的缓冲液中, 并且由 DEAE 纤维素色谱纯化以除去沉淀, 稀释缓冲液至 0.05mol/L [Morrison et al. *J Am Chem Soc* 70 3103 1948; Mosesson and Umfleet *J Biol Chem* 245 5728 1970; Mosesson and Am-

rani Blood 56 145 1980; Akiyama and Yamada *Adv Enzymol* 59 51 1987]。

限制酶 (核酸内切酶) 这些是在 DNA 链内特定的核苷酸序列上裂解 DNA (线形的或是环状的) 的酶, 这些 DNA 链然后用于克隆 (把 DNA 序列连在一起) 或用于鉴定特殊 DNA 物质, 如质粒、基因等。现在大量的限制性内切酶被利用在商业上并广泛应用在分子生物学上。对于特殊的核苷酸排列, 它们是专一的, 并且对于反应条件敏感, 如培养基的成分、pH 值、盐浓度、温度等, 这些条件必须严格遵守。酶不需要进一步的纯化, 反应条件也被供应商提供, 从供应商那里必要的反应介质也能买到 (见商业目录)。

3'-腺苷单磷酸水化物 (3'-腺嘌呤核苷酸, 3'-AMP) [84-21-9] *M* 347.3, *m* 197°C (dec, 2H₂O), 210°C (dec), *m* 210°C (dec), $[\alpha]_{D}^{25} -50^{\circ}$ (c 0.5, 0.5mol/L Na₂HPO₄), pK_1^{25} 3.65, pK_2^{25} 6.05。该物质在大量的水中结晶得到, 得到的是针状物质, 在沸水中不易溶。在酸性条件下, 该物质在 2' 腺苷酸和 3'-腺苷酸通过 2', 3'-循环磷酸化。当在 20% HCl 中加热时, 3h 后会得到一定量的糠醛。不像 5'-腺苷酸只得到微量的糠醛。黄色的单吡啶盐 *m* 175°C (dec), 而二吡啶盐的 *m* 177°C (225°C) (dec) [Brown and Todd *J Chem Soc* 44 1952; Takaku et al. *Chem Pharm Bull Jpn* 21 1844 1973; NMR; Ts'O et al. *Biochemistry* 8 997 1969]。

5'-腺苷单磷酸一水化物 (5'-腺苷酸, 5'-AMP) [18422-05-4] *M* 365.2, *m* 178°C, 196~200°C, 200°C (在 181°C 烘烧), $[\alpha]_{D}^{20} -47.5^{\circ}$, $[\alpha]_{D}^{25} -56^{\circ}$ (c 2, 在 2% 的 NaOH), -26.0° (c 2, 10% HCl), -38° (c 1, 0.5mol/L Na₂HPO₄), pK_1^{25} 3.89, pK_2^{25} 6.14, pK_3^{25} 13.1。该物质在水中重结晶 (针状) 得到, 任意溶于沸水中。在加入含丙酮的水中也可得到结晶。通过 Dowex 柱色谱可以纯化 (在规则的形态下), 用 0.25mol/L 的甲酸洗脱。然后吸附到活性炭上 (在使用前在 HCl 煮 15min, 洗净氯离子, 然后在 100°C 干燥), 通过用异戊基乙醇/水 (1:9, 体积比) 洗脱重新得到。在混合物中的水相经过减压蒸馏进行干燥。产物在热水中两次结晶 [Morrison and Doherty *Biochem J* 79 433 1961]。该物质在 pH 7.0 的水中 λ_{max} 259nm (ϵ 15400)。氮蒽盐的 *m* 208°C [Baddiley and Todd *J Chem Soc* 648 1947; Pettit *Synthetic Nucleotides*, van Nostrand-Reinhold, NY, Vol 1 252 1972; NMR; Sarma et al. *J Am Chem Soc* 96 7337 1974; Norton et al. *J Am Chem Soc* 98 1007 1976; IR of diNa salt; Miles *Biochem Biophys Acta* 27 324 1958]。

(-)-S-腺苷-L-蛋氨酸氯化物 (SAM 盐酸盐) [24346-00-7] *M* 439.9, $pK_{Est(1)}$ 约 2.13, $pK_{Est(2)}$ 约 4.12, $pK_{Est(3)}$ 约 9.28。通过安珀莱特 IRC-150 离子交换树脂纯化, 用 0.1~4mol/L HCl 洗脱 [Stolowitz and Minch *J Am Chem Soc* 103 6015 1981]。该物质通过加 2 体积 1% 的雷纳克酸铵溶液在 2% 的高氯酸中独立地作为雷纳克酸盐。雷纳克酸盐立即分离并保存在 2°C 中过夜。用一个烧结的玻璃漏斗收集盐分, 用 0.5% 的雷纳克酸铵洗涤, 干燥 (所有的操作在 2°C 的环境中进行) 之后保存在 2°C 下。要获得腺苷甲硫氨酸, 雷纳克酸还需要溶解到甲基乙基酮溶液中并且在室温离心去掉少量的固体物质。澄清的暗红色漂浮物 (在分液漏斗中) 通过稍过量的 0.05mol/L H₂SO₄ 提取。水相用新的甲基乙基酮重新萃取, 直到无色 [注意: 雷纳克酸的紫外吸收峰在 305nm (ϵ 15000), 利用 305nm 的吸光度检测雷纳克酸的金属离子存在]。从水相中提取的甲基乙基酮溶有腺苷甲硫氨酸盐, pH 在 5.6~6.0 之间并且用 2 倍体积的 Et₂O 萃取。这种硫酸盐通过将其置于真空中蒸发干液体获得。盐酸盐可以用这种方法获得, 只是这里的硫酸用盐酸代替。SAM 盐酸盐在水中具有 10% 的溶解度。这种盐在冷的条件下, pH 4~6 时是稳定的, 但是在碱性介质中分解 [Cantoni *Biochem Prep* 5 58 1957]。SAM 的纯度检测可以通过纸色谱法 [Cantoni *J Biol Chem* 204 403 1953; *Methods Enzymol* 3 601 1957] 以及电泳法或是酶学分析方法 [Cantoni and Vignos *J Biol Chem* 209 647 1954] 检测。

5'-腺苷二磷酸 (5'-腺苷焦磷酸, ADP) [58-64-0] *M* 427.2, $[\alpha]_{D}^{25} -25.7^{\circ}$ (c 2, H₂O), $pK_1^{25} < 2$ (PO₄H), $pK_2^{25} < 2$ (PO₄H), pK_3^{25} 3.95 (NH₂), pK_4^{25} 6.26 (PO₄H)。特征为增加含酒精的吡啶可转变成吡啶盐 (1.1g 加入到 50ml 中), 滤去黄色的盐类, 在水中重结晶。该盐在水中的 *m* 215°C (dec), λ_{max} 259nm (ϵ 15400) [Baddiley and Todd *J Chem Soc* 648 1947, 582 1949, 582 1949, cf LePage *Biochem Prep* 11 1949; Martell and Schwarzenbach *Helv Chem Acta* 39 653 1956]。

S-(5'-腺苷)-L-类半胱氨酸 [979-92-0] *M* 384.4, *m* 202°C (dec), 204°C (dec), 205~207°C (dec), $[\alpha]_{D}^{25} +93^{\circ}$ (c 0.1, 0.05mol/L HCl) (pK 见下面 SAM 氢氯化物条目)。该物质在乙醇的水溶液或水中重

结晶得到棱柱状的晶体,该晶体在水溶液中的 $\lambda_{\max}$ 260nm。苦味酸酯在水中的 m 为 170°C (dec) [Baddiley and Jameison *J Chem Soc* 1085 1955; de la Haba and Cantoni *J Biol Chem* 234 603 1959; Borchardt et al. *J Org Chem* 41 565 1976; NMR; Follmann et al. *Eur J Biochem* 47 187 1974]。

5'-腺苷三磷酸 (ATP) [56-65-5] M 507.2 $[\alpha]_{546}^{25} -35.5^\circ$ (c 1, 0.5mol/L NaHPO₄), pK_1^{25} 4.00, pK_2^{25} 6.48。通过将过量的乙酸钡加入到 5% 的 ATP 水溶液中得到钡盐沉淀。过滤后,用蒸馏水洗涤,在 0.2mol/L HNO₃ 中溶解,再用乙酸钡沉淀。沉淀再用蒸馏水洗涤多次,洗涤后再溶解到 0.2mol/L HNO₃ 和稍高于 0.2mol/L 的 H₂SO₄ 中来沉淀所有的钡离子。过滤除去 BaSO₄ 后,ATP 通过加入过量的 95% 乙醇来沉淀,沉淀用 100% 乙醇洗涤,在二乙醚中干燥得到 [Kashiwagi and Rabinovitch *J Phys Chem* 59 498 1955]。

响尾蛇毒蛋白 [农吉利碱; 单农吉利碱; 12,13-二羟基-(13 β ,14 β H)-14,19-二氢-20-响尾蛇毒-11,15-二酮] [315-22-0] M 325.4, m 196~197°C (dec), 197~198°C (dec), 203°C (dec), $[\alpha]_D^{20} -55^\circ$ (c 1, 乙醇)。纯乙醇中形成棱柱形晶体,三氯甲烷中重结晶。96% 乙醇中 $\lambda_{\max}$ 217nm ($\lg \epsilon$ 3.32) 有紫外吸收 [Adam et al. *J Am Chem Soc* 74 5612 1952; Culvenor and Smith Aust *J Chem* 10 474 1957]。氢氯化物 m 212~214°C (MeOH-Et₂O), $[\alpha]_D^{28} -38.4^\circ$ (c 5, H₂O) [Adam and Gianturco *J Am Chem Soc* 78 1922 1956]。苦味酸盐 m 230~231.5°C (dec) [Adam et al. *J Am Chem Soc* 74 5614 1952]。

2-硝基苯基- β -D-吡喃半乳糖苷 [369-07-3] M 301.3, m 166~169°C, 193°C, 193~194°C, $[\alpha]_D^{15} -51.9^\circ$ (c 1, H₂O)。通过乙醇重结晶纯化 [Seidman and Link *J Am Chem Soc* 72 4324 1950; Synder and Link *J Am Chem Soc* 75 1758 1953]。它是 β -半乳糖苷酶的发色底物 [Jagota et al. *J Food Sci* 46 161 1981]。

4-硝基苯基- α -D-吡喃半乳糖苷 [7493-95-0] M 301.3, m 166~169°C, 173°C, $[\alpha]_D^{25} +248^\circ$ (c 1, H₂O)。通过水或乙醇重结晶纯化。一水合物 m 85°C [Jermyn Aust *J Chem* 15 569 1962; Helfreich and Jung *Justus Liebig's Ann Chem* 589 77 1954]。是 α -半乳糖苷酶的底物 [Dangelmaier and Holmsen *Anal Biochem* 104 182 1980]。

4-硝基苯基- β -D-吡喃半乳糖苷 [3150-24-1] M 301.3, m 178°C, 178~181°C, 181~182°C, $[\alpha]_D^{20} -83^\circ$ (c 1, H₂O)。通过乙醇重结晶纯化 [Horikoshi *J Biochem (Tokyo)* 35 39 1942; Goebel and Avery *J Exptl Medicine* 50 521 1929; Synder and Link *J Am Chem Soc* 75 1758]。是 β -半乳糖苷酶的发色底物 [Buoncore et al. *J Appl Biochem* 2 390 1980]。

4-硝基苯基- α -D-吡喃葡萄糖苷 [3767-28-0] M 301.3, m 206~212°C, 216~217°C (210°C 时烧结), $[\alpha]_D^{20} +215^\circ$ (c 1, H₂O)。通过水、甲醇、乙醇重结晶纯化 [Jermyn Aust *J Chem* 7 202 1954; Montgomery et al. *J Am Chem Soc* 64 690 1942]。是 α -吡喃葡萄糖苷的发色底物 [Oliviera et al. *Anal Biochem* 113 188 1981],也是葡萄糖苷酶的底物 [Binder and Robyt *Carbohydr Res* 124 287 1983]。也是 β -葡萄糖苷酶的发色底物 [Weber and Fink *J Biol Chem* 255 9030 1980]。

4-硝基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷 [2492-87-7] M 301.2, m 164°C, 164~165°C, 165°C, $[\alpha]_D^{20} -107^\circ$ (c 1, H₂O)。通过乙醇重结晶纯化 [Montgomery *J Am Chem Soc* 64 690 1942; Synder and Link *J Am Chem Soc* 75 1758 1953]。

缬氨霉素 (钾离子载体 I) [2001-95-8] M 111.3, m 186~187°C, 190°C, $[\alpha]_D^{20} +31.0^\circ$ (c 1.6, *C₆H₆)。从丁醚或 Et₂O 中重结晶。变体 A 从辛烷中结晶,变体 B 从 EtOH/H₂O 中结晶。溶于聚酯醚、CHCl₃、HAc、BuOAc 和 Me₂CO [J Am Chem Soc 97 7242 1975; UV, IR 和 NMR 见 *Chem Ber* 88 57 1955]。

R-心得安盐酸盐 [R-1-氨基异丙基-3-(1-萘基)-2-丙醇盐酸盐] [13071-11-9] M 295.8, m 192°C, 193~195°C, $[\alpha]_D^{20} -25^\circ$ (c 1, EtOH), pK^{20} 9.5 (游离醇)。在 n -PrOH 或 Me₂CO 中结晶。它在水中或 EtOH 中是可溶的,但在 Et₂O、C₆H₆ 或 EtOAc 中是不溶的。这种外消旋物有 m 163~164°C,与环己胺自由基结晶

物有 m 96℃ [Howe and Shanks *Nature* 210 1336 1966]。这种 *S*-异构体是生理上的异构体。

***S*-心得安盐酸盐** [*S*-1-氨基异丙基-3-(1-萘基)-2-丙醇盐酸盐] [4199-10-4] M 295.8, m 192℃, 193~195℃, $[\alpha]_D^{20} -25^\circ$ (c 1, EtOH), pK^{20} 9.5。看前面的条目来进行检查。这种活跃的异构体抑制异丙(去甲)肾上腺素使心动过速,也能抑制 β -肾上腺素 [Leclerc et al. *Trends Pharmacol Sci* 2 18 1981; Howe and Shanks *Nature* 210 1336 1966]。

辛基- β -D-吡喃(型)葡萄糖苷 [29836-26-8] M 292.4, m 62~65℃, 63.8~65℃, $[\alpha]_D^{20} -34^\circ$ (c 4, 水)。从 Me_2CO 中重结晶可以纯化。具有吸湿性,因此被储存在一个有塞子的容器(well)中 [Noller and Rockwell *J Am Chem Soc* 60 2076 1983; Pigman and Richtmyer *J Am Chem Soc* 64 369 1942]。紫外下是非离子型可透析的去垢剂,因此可以溶解膜蛋白。 α -D-同分异构体 $[\alpha]_D^{20} +118^\circ$ (c 1, MeOH) 具有相同的溶解性质 [Lazo and Quinn *Anal Biochem* 102 68 1980; Stubbs et al. *Biochim Biophys Acta* 426 46 1976]。

D-(+)-新蝶呤 [2009-64-5] M 253.2℃, $m >300^\circ C$ (dec), $[\alpha]_{546}^{20} +64.5^\circ$ (c 0.14, 0.1mol/L HCl), $[\alpha]_D^{25} +50.1^\circ$ (c 0.3, 0.1mol/L HCl), pK_1 2.23 (碱), pK_2 7.89 (酸), 用 Dowex1×8 (甲酸盐形式) 柱纯化后依次用 pH8.0 和 7.2 的 0.03mol/L 甲酸铵稀释。剩余物用乙醇旋转 24h 后收集固体,然后用水重结晶 [Visconti et al. *Helv Chim Acta* 53 1202 1970; see Wachter et al. Eds *Neopterin* W de Guyter, Berlin 1992]。

新生霉素 [303-81-1] M 612.6, 两种形式 m 152~156℃ m 172~174℃, 174~178℃, λ_{max} 330nm (酸 EtOH), 305nm (碱 EtOH), $[\alpha]_D^{25} -63^\circ$ (c 1, EtOH), pK_1 4.03 (4.2), pK_2 9.16。通过乙醇结晶避光保存,也可以通过 Me_2CO-H_2O 重结晶 [Hocksema et al. *J Am Chem Soc* 77 6710 1955; Kaczka et al. *J Am Chem Soc* 78 4126 1956]。其钠盐 [1476-53-5] M 634.6, m 210~215℃, 215~220℃ (dec), 222~229℃, $[\alpha]_D^{25} -38^\circ$ (c 1, H_2O), 从甲醇中重结晶,在 60℃/0.5mmHg 下干燥 [Sensi, Gallo and Chiesa, *Anal Chem* 29 1611 1957; Kaczka et al. *J Am Chem Soc* 78 4126 1956]。

溴化双哌雄双酯 (2 β ,16 β -二亚胡椒基-5 α -甾烷-3 α ,17 β -二醇双乙酸酯二甲氧基溴) [15500-66-0] M 732.7, m 212~215℃, 215℃。无气味晶体,有苦味,可以通过酸洗的 Al_2O_3 柱,然后用 $PrOH-EtOAc$ (3:1) 洗脱以除杂,用 *i*- $PrOH$ 洗脱得到纯净的溴化物,该物质在 $CH_2Cl_2-Me_2CO$ 中或 *i*- $PrOH-Me_2CO$ 中重结晶得到。20℃时可以在 H_2O (50%) 和 $CHCl_3$ (3.3%) 溶解。它是使肌肉去极化的肌肉弛缓剂 [Buckett et al. *J Med Chem* 16 1116 1973]。

溴乙非啉 [1239-45-8] M 384.3, m 260~262℃。用 MeOH 或 EtOH 结晶 [Lamos et al., *J Am Chem Soc* 108 4278 1986]。水中溶胶为 1%。可能为致癌物质。

溴乙酰胆碱 [66-23-9] M 226.1, m 143℃, 146℃。吸水性的固体,但吸水性弱于吸水性的盐类。在乙醇中结晶成棱柱型。在沸腾的乙醇中发生水解,特别是在乙醇中有水的情况下。该化合物也可以通过在乙醇和甲醇中加入干燥的 Et_2O 来重结晶得到 [Acta Chem Scand 12 1492, 1497, 1502, 1958]。

血卟啉 {3,3'-双[7,12-(1-羟乙基)-3,8,12,17-四甲基卟啉-2,18-二基-二丙酸]} [14459-29-1] M 598.7, pK_{Est} 约 4.8。溶于 EtOH,加入 H_2O 或 Et_2O 得到深红色晶体。还可以在 MeOH 中重结晶。0.1mol/L NaOH 中在 615.5nm, 565nm, 534.4nm 和 499.5nm 处有最大紫外吸收 [Falk *Porphyrins and Metalloporphyrins* Elsevier, NY, p 175 1964]。利用亲和色谱纯化亚铁血红素蛋白 [Olsen *Methods Enzymol* 123 324 1986]。O-甲基二甲酯 m 203~206℃ ($CHCl_3-MeOH$), O, O'-二甲基二甲酯 m 145℃ ($CHCl_3-MeOH$) [Paul *Acta Chem Scand* 5 389 1951]。

血卟啉二甲酯 [33070-12-1] M 626.7, m 212℃。 $CHCl_3/MeOH$ 中结晶。

血管紧张素 (来源于鼠脑) [70937-97-2] M 1542.8。通过提取、亲和色谱及 HPLC 方法进行纯化 [Her-

mann et al. *Anal Biochem* **159** 295 1986]。

血管紧张素原 (高血压蛋白原, 高血压素原) (来自人的血清) [64315-16-8]。通过蓝色琼脂糖凝胶、苯基琼脂糖凝胶、羟磷灰石、固定的 5- β -吡啶基乙胺进行色谱纯化 [Campbell et al. *Biochem J* **243** 121 1987]。

血管舒缓激肽 (缓激肽) [ArgProProGlyPheSerProPheArg] [5979-11-3] M_r 1240.4。通过 CMC (羧甲基纤维素) 离子交换色谱纯化, 也可通过 G-25 交联葡萄糖柱色谱法分析, 纯化的检测方法是通过纸色谱法, 以 BuOH : HAc : H₂O (4 : 1 : 5) 作为洗脱液 [Park et al. *Can J Biochem* **56** 92 1978; ORD and CD : Bodanszky et al. *Experientia* **26** 948 1970; Regoli and Barabé *Pharmacol Rev* **32** 1 1980]。

血红蛋白 A (来自正常人血) [9008 02-0] M_r 约 64500, 无定形。用 CM-32 纤维素从血液中柱色谱纯化 [Matsukawa et al. *J Am Chem Soc* **107** 1108 1985]。

α 链和 β 链的纯化参考 Hill et al. *Biochem Prep* **10** 55 1963。

血红素 (高铁血红素羟化物) [15489-90-4] M 633.5, m 200°C, pK_{Est} 约 4。吡啶中结晶。40°C 真空干燥。

血浆铜蓝蛋白 (来自人血浆) [9031-37-2] M_r 134000。其为主要的铜载体 (循环系统中的 90%)。纯化时经多聚乙醇醇 4000 沉淀, 成批吸附, 从 QAE-Sephadex 上洗脱和从 DEAE-Sephadex CL-6B 上梯度洗脱。由此其纯化倍数达 1640, 在阴离子多聚内酰胺凝胶电泳 (SDS-PAGE)、等点聚焦和低速平衡离心时性质均一 [Oestnuizen *Anal Biochem* **146** 1 1985; Cohn et al. *J Am Chem Soc* **68** 459 1946]。

血晶素 (氯化高铁血红素Ⅱ) [16009-13-5] M 652.0, 熔渣 m 240°C, pK_{Est} 约 4.8。HAc 中重结晶。还可以将 5g 亚铁血红素加入 25mL 吡啶中振荡至溶解, 然后加入 40mL CHCl₃, 塞住容器, 振荡 5min (时而松一下塞子)。真空过滤溶液, 烧瓶和过滤器用 15mL CHCl₃ 洗涤。在此期间, 将 300mL HAc 煮沸, 加入饱和 NaCl 5mL 和浓 HCl 4mL。将 CHCl₃ 滤液以稳定流速边搅拌边倒入热 HAc 混合液中, 放置 12h。晶体析出, 依次用 50% HAc 溶液 50mL、H₂O 100mL、EtOH 25mL、Et₂O 洗涤。空气中干燥 [Fischer *Org Synth Coll Vol III* 442 1955]。

血清类黏蛋白 (糖蛋白 α_1 酸, 来源于人血浆) [66455-27-4] M_r 42000~44000, 无定型。可以通过羧甲基纤维素柱及 Sephadex G-25 柱纯化 [Aronson et al. *J Biol Chem* **243** 4564 1968]。

血纤维蛋白原 (从人类血浆中提取) [9001-32-5] M_r 341000; 一个由 2A α , 2B β 及 2D 次级单元通过二硫桥形成的蛋白质, 可能的杂质是血纤维蛋白溶酶原, 通过甘氨酸沉淀 [Mosesson and Sherry *Biochemistry* **5** 2829 2966], 纯化得到片段 1-2, 进一步纯化 [Blomback and Blomback *Arkiv Kemi* **10** 415 1956], 通过 lysine-Sephadex 柱来除去污染的血纤维蛋白原, 这种通过 Sherry 方法制备的至少是 95% 凝固的蛋白原。在这方法中 $A_{280\text{nm}}$ 是在用 5 单元/mL 的凝血蛋白的凝结之前或之后测量 ($>3000\text{U/mg}$), 所有血纤维蛋白原用小牛肠液中的碱金属磷酸盐处理除去丝氨酸磷酸盐, 使血纤维蛋白原多肽 AP 转化为血纤维蛋白醇肽 A 型溶液。然后冷冻至 -20°C [Higgins and Shafer *J Biol Chem* **256** 12013 1981]。较易溶于水, 水溶液在等电点 pH=5.5 是黏性的, 加热至 56°C 以上失活。或用化学试剂, 例如: 水杨醛、萘酚磺酸、茚三酮、阿脲使之变性 [Edsall et al. *J Am Chem Soc* **69** 2731 1947; 纯化: Carna et al. *Naturwissenschaften* **48** 574 1961; Lorand and Middlebrook *Science* **118** 515 1953; cf. Fuller in *Methods Enzymol* **163** 474 1988], 对于血浆中没有血纤维蛋白溶解酶原、抗凝聚血离心; 血浆凝固, 并且用水杨酸溶液冲洗, 用活性炭处理, 冰冻溶化, 以 Tri-/NaCl 缓冲溶液透析 [Maxwell and Nikel *Biochem Prep* **12** 16 1968]。

2-亚氨基四氢噻吩盐酸盐 (2-亚氨基四氢噻吩) [4781-83-3] M 137.6 m 187~192°C, 190~195°C, 202~203°C, $pK < 2$ (游离碱)。在甲醇-乙醚中重结晶 (m 187~192°C), 但经过在约 180°C/0.2mmHg 升华, 熔点升到 202~203°C, NMR δ 2.27(2H, t), 3.25(2H, t), 3.52(2H, t), (CD₃)₂SO。游离碱通过真空蒸馏, IR 为 ν_{1700} (C=N) cm^{-1} , NMR (CDCl₃) δ 3.58(2H, t) 及 2.10~2.80(4H, m)。游离碱在贮藏时稳定, 在水溶

液状态缓慢水解, 半衰期在 25℃ pH9.1 时为 390h, 在 pH10 和 pH11 时半衰期是 18h [Alagon and King *Biochemistry* **19** 4343 1980]。

胭脂红酸 [7- α -D-吡喃葡萄糖酰-9-10-二氢-3,5,6,8-四羟基-1-甲基-9,10-二氧-2-萘羧酸; 中性红 4; CI 75470] [1260-17-9] *M* 492.4, *m* 120℃ (dec), $[\alpha]_{D}^{25} + 51.6^\circ$ (H₂O), (几个酚的 p*K* 值)。在乙醇中形成红色棱柱体, 其颜色从乙醚中的红色转变为酸溶液中的黄色和紫色。UV: $\lambda_{\max}$ (H₂O) 500nm (ϵ 6800); (0.02mol/L HCl) 490~500nm (ϵ 5800) 和 (0.0001mol/L NaOH) 540nm (ϵ 3450)。IR: $\nu_{\max}$ (石蜡) 1708cm⁻¹ (s), 1693cm⁻¹ (s), 1677cm⁻¹ (m), 1648cm⁻¹ (m), 1632cm⁻¹ (m), 1606cm⁻¹ (s), 1566cm⁻¹ (s), 1509cm⁻¹。高碘酸在 0℃ 能将 6.2mol 本品在 4h 内完全氧化。从苯和石油醚混合液中得到的黄色针状四氧甲基胭脂红酸盐, 熔点为 186~188℃ [IR: Ali and Haynes *J Chem Soc* 1033 1959; Bhatia and Venkataraman *Indian J Chem* **3**(2) 92 1965; *Synthesis*; Davis and Smith *Biochem Prep* **4** 38 1955]。

(-)-烟碱 [1-甲基-2-(3-叠氮基)-吡咯烷] [54-11-5] *M* 162.2, *b* 123~125℃/17mmHg, 246.1℃/730.5mmHg, 243~248℃/atm (部分 dec), d_4^{20} 1.097, n_D^{20} 1.5280, $[\alpha]_D^{20} - 169^\circ$ (c 1, Me₂CO), p*K*₁¹⁵ 6.16 (嘧啶 N⁺), p*K*₂¹⁵ 10.96 (吡咯烷 N⁺)。极易吸湿的浅黄色油状物, 恶臭 (从烟草中提取), 光照下变成褐色。在惰性气体中蒸馏纯化。新鲜的样品在氮气中避光密封保存。强碱, 0.05mol/L 溶液中 pH10.2。易溶于有机溶剂。溶于水后成盐 [UV: Parvis *J Chem Soc* **97** 1035 1910; Dobbie and Fox *J Chem Soc* **103** 1194 1913]。氢氧化物形式溶于水和乙醇, 不溶于 Et₂O。也可以通过 ZnCl₂ 纯化 [Ratz *Monatsh Chem* **26** 1214 1905; Biosynthesis; Nakan and Hitchinson *J Org Chem* **43** 3922 1978]。苦味酸盐 *m* 218℃ (从乙醇) 有毒。

(±)-烟碱 [22083-74-5] *M* 162.2, *b* 242.3℃/atm, d_4^{20} 1.082 (p*K* 同上)。在乙醇中的溶解度是 5%。从热水中得到的苦味酸形式是黄色针状物, *m* 218℃。甲碘化物 *m* 219℃ (从甲醇)。

β -烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NAD, DPN) [53-84-9] *M* 663.4, $[\alpha]_D^{25} - 34.8^\circ$ (c 1, H₂O), p*K*₁ 2.2 (PO₄H), p*K*₂ 4.0 (腺嘌呤 NH₂), p*K*₃ 6.0 (PO₄⁻)。用纸色谱纯化或者用 Dowex-1 离子交换树脂更好一些。柱子用 3mol/L HCl 洗涤直到吸光度值 260nm 时没有物质出现, 然后依次用水、甲酸钠洗涤直到没有氯离子出现, 然后再用水洗。NAD 配制成 2% 的水溶液, 用 NaOH 调 pH 值到 8.0, 吸附到柱子上, 用水洗然后用 0.1mol/L 的甲酸稀释。片断在 360nm 处有强烈吸收, 用 2mol/L HCl 调 pH 值到 2.0, 然后缓慢加入冷的丙酮并且持续搅拌, 冷室中过夜, 离心收集, 用纯的丙酮洗涤, 然后 CaCl₂ 真空干燥, 石蜡刮平 [Kornberg *Methods Enzymol* **3** 876 1957]。阴离子交换柱纯化 [Dalziel and Dickinson *Biochemical Preparations* **11** 84 1966], 纯品用 NADH 还原检测 (用乙醇和酵母酒精脱氢酶) ϵ_{340nm} 620L · mol⁻¹ · cm⁻¹ [Todd et al. *J Chem Soc* 3727, 3733 1957] [p*K*_a, Lamborg et al. *J Biol Chem* **231** 685 1958]。从 Me₂CO 结晶出的游离酸 *m* 140~142℃。它的冷的中性水溶液在 (CaCl₂) 干燥器中 25℃ 时是稳定的, 但在强酸强碱环境下分解。

β -烟酰胺单核苷酸 (NMN) [1094-61-7] *M* 334.2, $[\alpha]_D^{25} - 38.3^\circ$ (c 1, H₂O), p*K*_{Est} -6.1 (PO₄⁻)。纯化, 用水洗脱直到 260nm 处没有吸收。冰浴中用稀硝酸调 pH 值至 3, 在 0~5℃ 时加入 20 倍体积的 Me₂CO 混合。白色沉淀 0℃ 下离心收集。最好冻存或者制成干粉。pH7 时 $\lambda_{\max}$ 266nm (ϵ 4600), $\lambda_{\min}$ 249nm (ϵ 3600) (340nm 时没有吸收)。它可以通过与 CN⁻ 或次硫酸盐形成 NADH 来检测。在 340nm 时有最大的紫外吸收 (ϵ 6200), 反应后在直径 1cm 的试管中 0.1612mmol/L 溶液中得到一种 A₃₄₀ 的物质 [Plaut and Plaut *Biochem Prep* **5** 56 1957; Maplan and Stolzenbach *Methods Enzymol* **3** 899 1957; Kaplan et al. *J Am Chem Soc* **77** 815 1955]。

盐酸巴吉林 (优降灵; N-甲基正炔丙基苄胺盐酸盐) [306-07-0] *M* 195.5, *m* 154~155℃, 155℃, p*K*²⁵ 6.9。EtOH-Et₂O 中重结晶, 真空中干燥。水中极易溶解, 但是在水中不稳定。游离胺 *b* 101~103℃/11mmHg。它是葡萄糖醛酸基转移酶诱导物及 - 元胺氧化酶抑制剂 [von Braun et al. *Justus Liebigs Ann Chem* **445** 205 1928; Yeh and Mitchell *Experientia* **28** 298 1972; Langstrom et al. *Science* **225** 1480 1984]。

盐酸美沙酮 (4,4-二苯基-6-二甲氨基-3-庚酮盐酸盐) [1095-90-5] *M* 345.9, *m* 241~242℃, p*K*₁²⁵ 8.94,

pK_3^{20} 10.12 (自由基)。EtOH 中结晶析出。

盐酸去甲基金霉素 (盐酸 7-氯-6-去甲基四环素; 去甲金霉素) [64-73-3] M 501.3, m 174~178°C (dec, 倍半水合), $[\alpha]_D^{25} -258^\circ$ (c 0.5, 0.1mol/L H_2SO_4), pK 4.45 [H_2O-Me_2NCHO (1:1)]。在 EtOH-Et₂O 或水中结晶, 空气中干燥 [McCormick et al. *J Am Chem Soc* 79 4561 1957; Dobrynin et al. *Tetrahedron Lett* 901 1962]。

盐酸四环素 [64-75-5] M 480.9, m 214°C, 215~220°C, $[\alpha]_D^{25} -258^\circ$ (c 0.5, 0.1mol/L HCl), $[\alpha]_D^{20} -245^\circ$ (c 1, MeOH), pK_1 1.4 (烯醇的 OH), pK_2 7.8 (酚的 OH), pK_3 9.6 (Me_2N)。在 MeOH+ n -BuOH 或者 n -BuOH+HCl 中结晶, 在 Et₂O 或聚醚中不溶。在甲醇中, 其 $UV\lambda_{max}$ 为 279nm 和 366nm [Gottstein et al. *J Am Chem Soc* 81 1198 1959; Conover et al. *J Am Chem Soc* 84 3222 1962]。

盐酸血清素 [5-羟色胺血清素; 3-(2-氨基乙基)-5-羟基吲哚盐酸盐] [153-98-0] M 212.7, m 167~168°C, 178~180°C, pK_1^{25} 4.9, pK_2^{25} 9.8 (10.0 NH_2), pK_3^{25} 11.1 (5-OH), pK_4^{25} 18.25 (酸性的吲哚的氨基)。通过从乙醇-乙醚或者乙醚中重结晶进行纯化得到易潮湿的盐。因光敏性而避光保存。游离碱的熔点是 84~86°C (来自于乙醚), 5-苯甲氧基衍生物的熔点是 84~86°C (来自于乙醚) [Ek and witkop *J Am Chem soc* 76 5579 1954; HamLin and Fischer *J Am Chem soc* 73 5007 1951]。在从乙醚中重结晶后的一水苦味酸酯的熔点是 196~197.5°C (在 160~165°C 结块)。5-羟色胺是一种天然神经递质 [Chuang *Life Sci* 41 1051 1987]。

阳离子交换树脂 使用前需用过量的水、乙醇、水清洗, 即用过量的 1mol/L HCl, 水, 1mol/L NaOH, 水, 1mol/L HCl 过柱洗两个循环, 再用水洗至中性 (见离子交换树脂的商业目录)。

杨梅黄酮 (大麻双酮; 3,3',4',5,5',7-六羟基黄酮) [529-44-2] M 318.2, $m >300^\circ C$, 357°C (dec) (多酚化合物) pK_{ref} 约 8~11。从乙醇 (m 357°C dec 一水合物) 或者乙酸乙酯 (m 357°C dec, 1mol 乙酸乙酯) 中重结晶得到黄色晶体。在氯仿和乙酸中几乎不溶。其乙酸盐 m 213°C [Hergert *J Org Chem* 21 534 1956; Spada and Cameroni *Gazzetta* 86 965,975 1956; Kalfand Robinson *J Chem Soc* 127 181 1925]。

洋地黄毒苷配基 [143-62-4] M 374.5, m 253°C, $[\alpha]_{546}^{20} +21^\circ$ (c 1, MeOH)。在 40% EtOH 水溶液中结晶。

D-(+)-洋地黄毒素糖 [527-52-6] M 148.2, m 112°C, $[\alpha]_{546}^{20} +57^\circ$ (c 1, H₂O)。在 MeOH/二乙醚或乙酸乙醚中结晶。

洋地黄皂苷 [11024-24-1] M 1229.3, $m >270^\circ C$ (dec), $[\alpha]_{546}^{20} -63^\circ$ (c 3, MeOH)。在 85% EtOH 水溶液或 MeOH/二乙醚中结晶。

叶绿醇 (d -3,7R,11R,15-四甲基十六碳-2-烯-1-醇) [150-86-7] M 296.5, b 145°C/0.03mmHg, 150~151°C/0.06mmHg, 202~204°C/10mmHg, d_4^{25} 0.8497, n_D^{25} 1.437, $[\alpha]_D^{22} +0.06^\circ$ 。在真空下净化。它不能溶于水, 但能溶于大部分有机溶剂 [Demole and Lederer *Bull Soc Chim Fr* 1128 1958; Burrell *J Chem SOC (C)* 2144 1966; Ba der *Helv Chim Acta* 34 1632 1951]。

叶绿素 a 和 b。 参见第 4 章相关条目。

叶酸 (FA; 蝶酰基-S-谷氨酸) [75708-92-8] M 441.4, $m >250^\circ C$ (dec), $[\alpha]_D^{25} +23^\circ$ (c 0.5, 0.1mol/L NaOH), pK_1 2.35 (N_{10} 质子化作用), pK_2 2.75 (N_1 质子化作用), pK_3 3.49 ($\alpha-CO_2H$), pK_4 4.65 ($\gamma-CO_2H$), pK_5 8.80 (酸性 N_3)。如果纸色谱法表明有杂质, 则可在热水或稀酸中重结晶 [Walker et al. *J Am Chem Soc* 70 19 1948]。杂质可以通过重复用叶酸的中性正丁醇溶液萃取除去 (悬浮于水中, 加 NaOH 于固体溶解, 调节 pH 值至 7.0~7.5), 然后用沉淀法及酸处理, 过滤, 热溶液中重结晶析出 [Blakley *Biochem J* 65 331 1975; Kalifa, Furrer, Bieri and Viscontini *Helv Chim Acta* 61 2739 1978]。经纤维素柱色谱获得纯酸

[Sakami and Knowles *Science* **129** 274 1959]。通过活性炭过滤, 紫外光谱: pH=7.0 的水中最大波长为 247nm 及 296nm, ϵ 为 27600 及 7200。在 pH=13 的水中 256nm, 284nm, 366nm ($\epsilon=24600$, 24500 及 8600) [Rabinowitz in *The Enzyme* (Boyer et al. Eds **2** 185 1960]。

一水合甘氨酸脱氧胆酸 [*N*-(3 α ,12 α -二羟基-5 β -胆烷-24-氧)甘氨酸] [360-65-6] *M* 467.6, *m* 186~177°C, 187~188°C, $[\alpha]_D^{25}+45.9^\circ$ (*c* 1, EtOH), pK_{Ext} 约 4.4。在水中或含 1mol/L H_2O 的乙醇溶液中结晶, 在 100°C 真空烘干, 溶于乙醇 5% [UV; Lindstedt and Sjovall *Acta Chem Scand* **11** 421 1957]。钠盐从 EtOH/ Et_2O 中重结晶, *m* 245~250°C, $[\alpha]_D^{25}+41.2^\circ$ (*c* 1, H_2O) [Wieland *Hoppe Seyler's Z Physiol Chem* **106** 181 1919; Cortese *J Am Chem Soc* **59** 2532 1937]。

一水合牛磺脱氧胆酸钠 (一水合正牛磺脱氧胆酸钠盐) [1180-95-6] *M* 539.7, *m* 171~175°C, $[\alpha]_D^{25}+37^\circ$ (*c* 1, H_2O), pK_{Ext} 1.4 (游离酸), 该盐可在 EtOH- Et_2O 中重结晶, 它在水中的溶解度是 10%。其游离酸的 *m* 141~144°C [Norman *Ark Kemi* **8** 331 1956]。它形成混合的微粒, 可以使膜蛋白溶解。

一水合 2'-脱氧胞苷 [951-77-9] *M* 245.2, *m* 119~200°C, 207~209°C, 213~215°C, $[\alpha]_D^{25}+78^\circ$ (*c* 0.4, 1mol/L NaOH), $[\alpha]_D^{25}+57.6^\circ$ (*c* 2, H_2O), pK_{Ext} 4.25。在 MeOH- Et_2O 或 EtOH 中重结晶纯化, 在空气中干燥 [NMR; Miles *J Am Chem Soc* **85** 1007 1963; UV; Fox and Shugar *Biochim Biophys Acta* **9** 369 1952]。 H_2O -EtOH 中存在氯化氢结晶, 其熔点 174°C (dec, 169~173°C) [Walker and Butler *Can J Chem* **34** 1168 1956]。其苦味酸盐熔点 208°C (dec) [Fox et al. *J Am Chem Soc* **83** 4066 1961]。

一水合 2'-脱氧鸟苷 [9'-(2-脱氧- β -D-呋喃核糖基) 胍] [961-07-9] *M* 285.3, *m* 约 200°C (dec), $[\alpha]_D^{20}+37.5^\circ$ (*c* 2, H_2O), $[\alpha]_D^{14}-47.7^\circ$ (*c* 0.9, 1mol/L NaOH), $pK_{\text{Ext}(1)}$ 约 3.3, $pK_{\text{Ext}(2)}$ 约 9.2。在水中重结晶为一水合物 [Brown and Lythgoe *J Chem Soc* 1990 1950; Levene and London *J Biol Chem* **81** 711 1929, **83** 793 1929; UV; Hotchkiss *J Biol Chem* **175** 315 1948; ORD; Levendahl and James *Biochim Biophys Acta* **26** 89 1957]。衍生物 3',5'-双-O-乙酰基在乙醇水溶液中结晶, *m* 222°C (dec), $[\alpha]_D^{18}-38^\circ$ (*c* 0.3, 10% EtOH 溶液) [Hayes et al. *J Chem Soc* 808,813 1955]。

衣霉素 [11089-65-9] *m* 234~235°C (dec), $[\alpha]_D^{20}+52^\circ$ (*c* 0.5, 噻啉), pK_{Ext} 约 9.4。在热的玻璃蒸馏器中得到的 MeOH 中, 重结晶三次获得白色晶体, 溶于 25% MeOH 溶液, 在 Partisil ODS-10 μ 柱 (9.4 $\times$ 25cm) 上分离 [Magnum-9 Whatman], 用检测器在 260nm 检测。依次用不同体积比的 MeOH- H_2O 混合液从 1:4 到 2:4 洗脱。得到单组分, 冻干。分离得到的 10 个组分有不同程度的活性, 是由于脂肪族侧链长度不同。混合物 UV λ_{max} 为 205nm, 260nm ($A_{1\%}^{1\text{cm}}$ 230, 110)。在中性水溶液中稳定, 但在酸溶液中不稳定。它抑制蛋白糖基化 [Mahoney and Duskin *J Biol Chem* **254** 6572 1979; Elnein *Trends Biochem Sci* **6** 219 1981; Takatsuki *J Antibiot* **24** 215 1971]。

17- α -乙炔基雌二醇 [57-63-6] *M* 296.4, *m* 141~146°C, 145~146°C, $[\alpha]_D^{20}+4^\circ$ (*c* 1, CHCl_3)。从 MeOH- H_2O 中重结晶后得到半水合物。通过熔化使脱水并用更高的温度再熔化, 使 *m* 182~184°C。在 EtOH 中 UV λ_{max} 281nm (ϵ 2040)。在 EtOH 中溶解度为 17%, 在 Et_2O 中为 25%, Me_2CO 中为 20%, 二噁烷中为 25%, CHCl_3 中为 5% [Petit and Muller *Bull Soc Chim Fr* 121 1951]。二乙酰衍生物 *m* 143~144°C (从 MeOH 中结晶出) $[\alpha]_D^{20}+1^\circ$ (*c* 1, CHCl_3) [Mills et al. *J Am Chem Soc* **80** 6118 1958]。

AS-乙酸萘酚 (3-乙酰氧基萘甲酰苯胺) [1163 67 3] *M* 268.1°C, *m* 152°C, 160°C。从热的甲醇中重结晶, 并通过 P_2O_5 真空干燥得到, 在乙酸、乙醇、氯仿或苯中微溶。是白蛋白酯酶的荧光底物 [Chen and Scott *Anal Lett* **17** 857 1984]。[Brass and Sommer *Chem Ber* **61** 1000 1928]。

乙酸 11-去氧皮质酮 (21-乙酰氧基-4-孕烯酮-3,20-二酮) [56-47-3] *M* 372.5, *m* 154~159°C, 154~160°C, 155~157°C, 155~161°C, $[\alpha]_D^{20}+174^\circ$ (*c* 1, 二氧杂环己烷), $[\alpha]_D^{22-24}+196^\circ$ (*c* 1, CHCl_3)。在 EtOH 或 Me_2CO -正己烷中重结晶呈针状, 在高度真空中升华。部分溶于 MeOH、 Me_2CO 、 Et_2O 和二氧杂环己烷中不溶

于水 [Romo et al. *J Am Chem Soc* **79** 5034 1957; NMR; Shoolery and Rogers *J Am Chem Soc* **80** 5121 1959]。

β -D-N-乙酰氨基己糖苷酶 A 和 B (来源于人胎盘) [9012-33-3] M_r 约 61000, [EC 3.2.1.52]。通过 Sephadex G-200 凝胶柱和 DEAE 纤维素色谱柱进行分离。氨基己糖苷酶 A 进一步纯化是首先通过 DEAE 纤维素色谱柱分离, 随后再通过 ECTEOLA 纤维素柱、Sephadex-200 凝胶色谱柱、等电聚焦和 Sephadex G-200 凝胶柱分离。氨基己糖苷酶 B 是通过 CM 纤维素、等电聚焦和 Sephadex G-200 凝胶柱分离的 [Srivastava et al. *J Biol Chem* **249** 2034 1974]。

β -D-N-乙酰氨基葡萄糖苷酶 [来源于 *M sexta* 昆虫] [9012-33-3] M_r 约 61000, [EC 3.2.0.52]。该物质的分离纯化是通过羟磷灰石色谱和凝胶色谱 Sephacry S200 来纯化的。有两种异构体: 一种是氨基己糖苷酶 EI, K_m 值是 $177\mu\text{mol/L}$ ($V_{\max} 328\text{s}^{-1}$); 另一种是 EII, 一种壳多糖酶, $K_m 160\mu\text{mol/L}$ ($V_{\max} 103\text{s}^{-1}$), 此时以 4-硝基苯- β -乙酰葡萄糖苷作为底物 [Dziadiltuner *Arch Biochem Biophys* **212** 546 1981]。

N-乙酰胞壁酸 [NAMA; R-2-乙酰氨基-3-O-(1-羧乙基)-2-脱氧-D-葡萄糖] [10597-89-4] M 292.3, m 约 125°C (dec), $[\alpha]_D^{20} +41.2^\circ$ (c 1.5, 水, 24h 后), pK_{Est} 约 3.6。见胞壁酸的条目。

N^4 -乙酰胞嘧啶 [14613-20-0] M 153.1, $m > 300^\circ\text{C}$, $326\sim 328^\circ\text{C}$, $\text{pK}_{\text{Est}(2)} -10.0$ 。如果薄层色谱或纸色谱检测表明含有为乙酰化的胞嘧啶, 则可以在 Ac_2O 中回流 4h, 在 $3\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下冷却数天, 收集结晶产物, 分别用冷水和乙醇洗涤, 最后在 100°C 条件下干燥。该物质在乙醇中不溶; 在水中难溶, 但是热水中结晶的棱形晶体除外。该物质可以被 80% 乙酸在 100°C 条件下, 经过 1h 水解 [Am Chem J **29** 500 1903; UV; *J Chem Soc* 2384 1956; *J Am Chem Soc* **80** 5164 1958]。该物质成汞盐 [*J Am Chem Soc* **79** 5060 1957]。

乙酰辅酶 A 合酶 (从牛肝中提取) [9013-18-7] M_r 57000, [EC 6.2.1.2]。纯化方法是用蔗糖- H_2CO_3 提取缓冲液抽提, 精蛋白硫酸盐沉淀, 再用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (66%~65%) 在 pH 为 4.35 条件下沉淀。用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (35%~60%) 在 pH 为 4.35 进行二次沉淀。该物质的 K_m 值在辛醇中为 0.15mmol/L ($V_{\text{rel}} 1.0$); 在庚醇溶液中为 0.41mmol/L ($V_{\text{rel}} 2.37$) 和 1.59mmol/L ($V_{\text{rel}} 0.63$)。ATP 的 K_m 在 pH 9.0 的 38°C 乙二酸乙二醇缓冲溶液中是 0.5mmol/L [Jenck et al. *J Biol Chem* **204** 453 1953; *Methods Enzymol* **5** 467 1962]。

乙酰辅酶 A 合酶 (来源于酵母) [9012-31-1] [EC 6.2.1.1]。该酶通过在 pH 6.8~7.0 的磷酸盐缓冲液中加入巯基乙醇和 EDTA 来提纯, 然后经精蛋白硫酸盐沉淀, 聚乙二酸乙二醇分馏, γ 氧化铝凝胶分离, 浓硫酸铵沉淀, 最后经 Bio-Gel A-0.5m 色谱柱和 DEAE 纤维素柱梯度分离。相对分子质量大约为 151000, K_m (表观) 为 0.24mmol/L (乙酸盐), 0.035mmol/L (辅酶 A), 1.2mmol/L (ATP) 在 Mg^{2+} 存在条件下为 4.0mmol/L [Frenkel and Kitchen *Methods Enzymol* **71** 317 1981]。

N-乙酰甘露糖胺丙酮酸 (NANA; O-唾液酸; N-乙酰神经氨酸) [131-48-6] M 309.3, m 159°C (dec), $181\sim 183^\circ\text{C}$ (dec), $185\sim 187^\circ\text{C}$ (dec), $[\alpha]_D^{20} -33^\circ$ (c 2, 水, 12), $\text{pK} 2.6$ 。使用 Dowex 1 $\times$ 8 (200~400 目) 凝胶柱, 在使用之前用 0.1mol/L NaOH 处理, 然后再用 2mol/L 的钠盐处理, 过量的处理液用水洗净。N-乙酰甘露糖胺丙酮酸用水溶解后经该柱色谱分离, 用水洗涤残留溶液, 然后用 2mol/L 的甲酸控制流速为 1mL/min , 洗涤柱子。分步收集并检测 (bial's 苔黑酚反应, cf *Biochem Prep* **7** 1 1959)。NANA 在用浓度 0.38mol/L 甲酸洗脱时得到, bial's 苔黑酚反应呈阳性的收集并冻干。残留物在甲酸溶液中重结晶: 混合 1.35g 残留物在甲酸中, 迅速加热至沸腾, 逐滴加水至全溶 (不要加入过量的水), 趁热过滤, 并在 5°C 下保持几个小时到结晶完全。收集结晶, 在 P_2O_5 的真空容器中干燥。选择性地 在 14mL 水中溶解 13.5g NANA, 过滤, 依次加入 160mL 甲酸和 EtO_2 。然后加入 PET 醚直到产生浑浊, 20°C 过夜。得到的 NANA 大约为 1.3g 。在含 P_2O_5 、压力为 1mmHg 、温度为 100° 的真空干燥容器中干燥至恒重。产物在 Me_2SO 中的旋光值为 $[\alpha]_D^{20} -115^\circ$ (7min 后) 到 -32° (24h 后)。一般情况下用到的是 0.01g/mL 水溶液 [IR and synthesis; Conforth et al. *Biochem J* **68** 57 1958; Zillikin and O'Brien *Biochem Prep* **7** 1 1960; ^{13}C NMR and $1\text{-}^{13}\text{C}$ synthesis; Nguyen, Perry *J Org Chem* **43** 551 1978; Danishevski, DeNinno *J Org Chem* **51** 2615 1986; Gottschalk, *The*

Chemistry and Biology of Sialic Acid and Related Substances, Cambridge University Press, London, 1960]。

N-乙酰甘露糖胺丙酮酸酯缩酶 [来自产气荚膜梭菌; N-乙酰甘露糖胺丙酮酸盐裂解酶] [9027-60-5] *M*, 32000, [EC4.1.3.3]。纯化通过水、精蛋白沉淀、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 沉淀、 Me_2CO 沉淀, 在 pH5.7 条件下处理, pH 值为 4.5 时沉淀。正乙酰-D-甘露糖胺 $\rightleftharpoons$ N-乙酰甘露糖胺的平衡常数在 37℃ 时是 0.64。N-乙酰甘露糖丙酮酸的 K_m 值在 pH7.2、37℃ 的磷酸盐中是 3.9mmol/L [Comb and Roseman *Methods Enzymol* 5391 1962]。从霍格肾表皮中用水提取的酶提纯了 1700 倍, 精蛋白硫酸盐沉淀, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 沉淀, 加热至 60~80℃, 第二次加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 沉淀, 经纤维素凝胶电泳。N-乙酰甘露糖胺丙酮酸的 K_m 值为 1.5mmol/L [Brunetti et al. *J Biol Chem* 237 2447 1962]。

O-乙酰基- β -甲基胆碱氯化物 [氯化醋甲胆碱; 2-乙酰丙基氯化铵] [62-51-1] *M* 195.7, *m* 170~173℃, 172~173℃。该物质在 Et_2O 中结晶得到白色的具有吸水性的针状晶体。并且可溶于水、乙醇和三氯甲烷中。该物质可以在碱性溶液中迅速分解, 在水中很慢。该物质应保存在干燥的空气中。溴盐相对不易吸水, 苦味酸盐的 *m* 129.5~131℃ (在乙醇中提取) [外消旋物: Annis and Ely *Biochem J* 53 34 1953; IR of iodide: Hansen *Acta Chem Scand* 13 155 1959]。

(-)-3- β -乙酰基-5-因烷酸 [3- β -乙酰-5-本胆烯酸; 雄烷-5-烯-17- β -羧酸] [51424-66-9] *M* 306.5, *m* 238~240℃, 242~243℃, 243~245℃, 246~247℃, $[\alpha]_D^{20} -19.9^\circ$ (*c* 1, Me_2CO), -36° (*c* 1, 二氧杂环己烷), -33.5° (CHCl_3), pK_{Est} 约 4.7。该物质的提纯是通过在丙酮、 Et_2O -戊烷或乙酸中的真空容器中 (105℃/20mmHg) 干燥, 并在高度真空的条件下升华得到 [Staunton and Esenbram *Org Synth* 42 4 1962; Steiger and Reichstein *Helv Chim Acta* 20 1404 1937]。

N-乙酰青霉胺 [D-15537-71-0, DL-59-53-0] *M* 191.3, *m* 183℃, 186~187℃ (消旋体), 189~190℃ (D型), D型 $[\alpha]_D^{25} +18^\circ$ (*c* 1, 50% 乙醇), $\text{pK}_{\text{Est}(1)}$ 约 3.0 (CO_2H), $\text{pK}_{\text{Est}(2)}$ 约 8.0 (SH)。两种形态都是在热水中重结晶得到的。D型的高纯度的样品是经过五次重结晶得到的 [Crooke in *The Chemistry of Penicillin* Clarke, Johnson and Robinson eds, Princeton University Press, 470 1949]。

N-乙酰-D-乳糖胺 [2-乙酰氨基-O-(β -乳糖吡喃基)-2-脱氧-D-葡萄糖] [3218 59-2] *M* 383.4, *m* 169~171℃, 170~171℃。 $[\alpha]_D^{20} +51.5^\circ \rightarrow +28.8^\circ$ (在 3h 内, *c* 1, 水)。通过在甲醇中重结晶 (甲醇浓度为 1mol/L) 或者是在水中重结晶纯化。它可以制成浓度为 0.5g/mL 的水溶液 [Zilliken *J Biol Chem* 271 181 1955]。

乙酰维生素 E (DL- α -乙酰生育酚) [7695-91-2] *M* 472.8, *m* -27.5℃, *b* 194~196℃/0.01mmHg, 222~224℃/0.3mmHg, d_4^{20} 0.958, n_D^{20} 1.4958。是一种在惰性气体中经过高真空蒸馏得到的黏稠状液体, 于暗处用安瓿瓶密封保存。它在光照下和完全暴露在空气中时, 远稳定于母体未被乙酰化的维生素 (生育酚)。不溶于水, 但完全溶于有机溶剂。现已合成出八种立体异构体。市面上的 *d*- α -乙酰生育酚 (2*R*, 4'*R*, 8'*R*) 纯度已经达到 *b* 180~200℃/0.7mmHg, $[\alpha]_D^{20} +3.9^\circ$ (*c* 5, EtOH) [Cohen et al. *Helv Chim Acta* 64 1158 1981]。

乙酰溴代- α -D-半乳糖 [3068-32-4] *M* 411.2, *m* 87℃, $[\alpha]_{436}^{20} +255$, $[\alpha]_D^{20} +210$ (*c* 3, CHCl_3)。纯化后作为葡萄糖的类似物 (见下一条目)。如果该化合物在低于 87℃ 时熔化或颜色很深的话, 那么将其溶于 CHCl_3 (3 倍体积) 并用水 (2 倍体积) 5% 水合 NaHCO_3 抽提, 然后再用水抽提并用 Na_2SO_4 干燥。过滤并在真空装置中蒸发。部分结晶的固体和浆状物重新溶于无水乙醚并用聚乙醚重结晶 (*b* 40~60℃), 得到白色产物 [McKellan and Horecker *Biochem Prep* 11 111 1960]。

乙酰溴代- α -D-葡萄糖 [572-09-8] *M* 411.2, *m* 87~88℃, 88~89℃, $[\alpha]_{436}^{20} +230^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +195^\circ$ (*c* 3, CHCl_3)。如果用乙醚戊烷重结晶效果会较好。可选择通过振荡和加热 (尽可能快) 的方式溶解于二异丙基乙醚 (用 CaCl_2 干燥 24h, 然后用 P_2O_5 干燥 24h), 加热过滤器。将温度从 45℃ 缓慢降到室温并最终达到 5℃, 保持这个温度 2h 以上。收集固状物, 用无水二异丙基乙醚洗涤, 在含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 的真空装置中干燥。避光于干燥器中保存。溶液在 2% 的 CaCO_3 溶液中稳定存在 [Redemann and Niemann *Org Synth*

65 236 1987, Coll Vol III 11 1955]。

乙氧基酞 (1,2-二氢-6-乙氧基-2,2,4-三甲基喹啉) [91-53-2] M 217.3, b 169°C/12~13mmHg, d_4^{20} 1.000, pK_{Ext} 约 5.8。在真空中用分馏纯化,凝固后装入玻璃容器中。[Knoevenagel *Chem Ber* 54 1723, 1730 1921]。甲碘化物 m 179°C (从 EtOH 中结晶), 1-苯氨基甲酰衍生物 m 146~147°C (从 EtOH 中结晶) [Beaver et al. *J Am Chem Soc* 79 1236 1957]。

3-异丁基-1-甲基黄嘌呤 (3-异丁基-1-甲基黄嘌呤-2,6-二酮) [28822-58-4] M 222.3, m 199~210°C, 202~203°C, pK_{Ext} 约 6.7 (酸性的 NH)。在有水的 EtOH 中结晶。

异黄蝶呤 (2-氨基-4,7-二羟基蝶啶) [529-69-1] M 179.4, $m > 300^\circ\text{C}$, $pK_1^{20} - 0.5$ (OH^-), pK_2^{20} 7.34 (H^+), pK_3^{20} 10.06 (H^+)。在碱性溶液中反复沉淀 (最好是 HAc), 过滤, 水洗, EtOH 洗涤, 100°C 干燥。纸色谱法检测纯度 [R_f 0.15 (π -BuOH : HAc : H_2O , 4 : 1 : 1); 0.33 (3% NH_4OH 溶液)] [Goto et al. *Arch Biochem Biophys* 111 8 1965] 有关生化问题参考 [Blakley *Biochemistry of Folic Acid and Related Pteridines* North Holland Publ Co, Amsterdam 1969]。

DL-异丝氨酸 [(±)-3-氨基-2-羟基丙酸] [632-12-2] M 105.1, m 250~252°C, 237°C, 245°C, pK_1^{25} 2.78 (H^+), pK_2^{25} 9.27 (OH^-)。 H_2O 或 50% EtOH 溶液中重结晶。等电点 pH 6.02 [Rinderknocht and Niemann *J Chem Soc* 75 6322 1953; Gundertmann and Holtmann *Chem Ber* 91 160 1958; Emerson et al. *J Biol Chem* 92 451 1931]。该盐酸盐 m 128~130°C (HBr 溶液中) [Shoberl and Braun *Justus Liebigs Ann Chem* 542 288 1939]。

阴离子交换树脂 使用前应进行处理,依次用 H_2O 、EtOH、 H_2O 洗,再依次用 1mol/L NaOH、 H_2O 、1mol/L HCl、 H_2O 、1mol/L NaOH 进行两次 OH^- - H^+ - OH^- 循环处理,然后用 H_2O 洗至中性,得到 OH^- 型 (参考离子交换树脂商品目录)。

3-吡啶丙酮酸 [392-12-1] M 203.2, m 约 210°C, 208~210°C, 209°C, pK_{Ext} 约 2.4。在丙酮-苯、乙酸乙酯-三氯甲烷、丙酮-HAc (晶体中含有 1 分子的 HAc) 和三氧杂环己烷-苯 (晶体中含有 0.5 分子的二氧杂环己烷) 中重结晶 [Shaw et al. *J Org Chem* 23 1171 1958; Kaper and Veldstra *Biochim Biophys Acta* 30 401 1958]。它的甲基酯的 m 为 133°C (在乙醚中), 它的 2,4-二硝基-苯胺 m 为 255°C (在丙酮中) [Baker *J Chem Soc* 461 1946]。

3-吡啶丁酸 [133-32-4] M 203.2, m 120~123°C, 123~125°C, 124°C, pK 4.84。在水中重结晶。在乙醇、乙醚和丙酮中可溶,但在三氯甲烷中不溶 [Browan and Islip *Chem Ind London* 154 1971; Jackson and Manske *J Am Chem Soc* 52 5029 1930; Albaum and Kaiser *Am J Bot* 24 420 1937]。在 i -PrOH 中 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ 为 278nm 和 320nm [Elvidge Quart *J Pharm Pharmacol* 13 219 1940]。它的甲基酯的 m 为 73~74°C (在 * 苯-石油醚) 和 b 230°C/6mmHg [Bullock and Hand *J Am Chem Soc* 78 5854 1951]。也可以在乙醇/水中重结晶 [James and Ware *J Phys Chem* 89 5450 1985]。

罂粟碱 (6,7-二甲氧基-1-萜苄基异脲盐酸盐) [61-25-6] M 375.9, m 215~220°C, 222.5~223.5°C (dec), 231°C, pK^{25} 6.41。水中重结晶,在 140°C/0.1mmHg 条件下升华。在水中溶解度为 5% [Saunders and Srivastava *J Pharm Pharmacol* 3 78 1951; Biggs *Trans Faraday Soc* 50 800 1954]。游离碱中 m 148~150°C [Bobbitt *J Org Chem* 22 1729 1957]。

荧光胺 [38183-12-9] M 278.3, m 153~155°C, 154~155°C。非荧光试剂与一级胺反应生成的高效荧光化合物,溶于乙醚苯,用 1% 的碳酸氢钠溶液冲洗,硫酸钠中干燥,真空中蒸发提纯,残余物溶于热的 5mL 二氯甲烷中,12mL 乙醚稀释并冷却,收集固体,在真空中干燥。氯仿中的红外 (伸缩振动): 1810 cm^{-1} 、1745 cm^{-1} 、1722 cm^{-1} 、1625 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} ; 核磁 (CDCl_3 中): 化学位移值=8.71。含有单一的一CHO

基团 [Weigle et al. *J Am Chem Soc* **94** 5927 1972; *J Org Chem* **41** 388 1976; *Methods Enzymol* **47** 236 1977]。

D-荧光素 [萤火虫荧光素; *S*-2-(6-羟基苯并噻唑-2-基)-4,5-二氢噻唑-4-羧酸] [2591-17-5] *M* 280.3, *m* 189.5~190°C (dec), 196°C (dec), 201~204°C, 205~210°C (dec, 170°C 褐变), $[\alpha]_D^{25} -36^\circ$ (*c* 1.2, DMF), $pK_{Est(1)}$ 约 1.2 (苯并噻唑-*N*), $pK_{Est(2)}$ 约 1.6 (*N*-噻唑啉), $pK_{Est(3)}$ 约 6.0 (CO_2H), $pK_{Est(4)}$ 8.5 (6OH)。从水或 MeOH (83mg/7mL) 中析出浅黄色针状结晶。在 95% 的 EtOH 中其紫外最大吸收波长在 263nm 和 327nm ($\lg \epsilon$ 3.88 及 $\lg \epsilon$ 4.27)。D-荧光素钠盐在 0.05mol/L 氨基乙酸中的溶解度为 4mg/mL。[White et al. *J Am Chem Soc* **83** 2402 11961, 85 337 1963; UV and IR; Bitler and Melroy *Arch Biochem* **72** 358 1957; Review; Cormier et al. *Fortschr Chem Org Naturst* **30** 1 1973]。

蝇蕈醇 (5-氨基甲基-3-羟基异噻唑) [2763-96-4] *M* 114.1, *m* 170~172°C (dec), 172~174°C (dec), 172~175°C, 175°C, 176~178°C, $pK_{Est(1)}$ 约 6 (酸性, 环 2-NH), $pK_{Est(2)}$ 约 8 ($CH_2CH_2NH_2$)。通过 MeOH-四氢呋喃或 EtOH 中析出, 10^{-4} mmHg, 110~140°C (水浴) 升华, 茚三酮显色, 得到一个黄色的点, 之后慢慢变为紫色 [NMR; Bowden et al. *J Chem Soc (C)* 172 1968]。或将其溶于尽可能少量的热 H_2O 中, 逐滴加入 EtOH 直到有雾状的冷的无色晶体析出; IR: ν 3445 cm^{-1} (w), 3000~2560 cm^{-1} (w br), 2156 cm^{-1} (w), 1635 cm^{-1} (s) 和 1475 cm^{-1} (s) [NMR; Jager and Frey *Justus Liebigs Ann Chem* 817 1982,]。亦可通过 Dowex 1×8 上 2 次连续柱色谱, 首先用 2mol/L HAc 洗脱, 进而 0~2mol/L HAc 梯度洗脱, 收集目的片断蒸发, 残余物质经 MeOH 溶解析出 [McCarry and Savard *Tetrahedron Lett* **22** 5153 1981; Nakamura *Chem Pharm Bull Jpn* **19** 46 1971]。

鱼精蛋白激酶 (源于彩虹鲷鱼实验) [37278-10-7] [EC 2.7.1.70]。通过羟基磷灰石色谱法进行部分提纯, 随后在核苷酸耦联的琼脂糖凝胶 4B 上用生化特殊色谱法 (核苷酸是 8-(6-氨基己基) 胺偶联的 cAMP) [Jergil et al. *Biochem J* **139** 441 1974]。

鱼精蛋白硫酸盐 (源于鲑鱼精子) [9007-31-2] $[\alpha]_D^{25} -85.5^\circ$ (标准 H_2O), pK 7.4~8.0。一种强烈的碱性蛋白质 (白色粉末, 见 pK), 用于从天然蛋白质提取物中沉淀核酸。它在水中的溶解度是 1.25%。它大量溶解于热水中, 但是冷却时像油一样分离。在 SO_4^{2-} 形态中, 通过离子交换树脂色谱对其进行提纯。然后, 用稀释的 H_2SO_4 洗脱。洗脱液在 20°C 以下的高真空状态下冻干。这种方法用于将鱼精蛋白和鱼精蛋白盐酸盐转化成硫酸盐 [UV; Rasmussen *Hoppe Seyler's Z physiol Chem* **224** 97 1934; Ando and Sawade *J Biochem (Tokyo)* **49** 252 196; Felix and Hashimoto *Hoppe Seyler's Z physiol Chem* **330** 205 1963]。

玉米素 [反- N^6 -(4-羟基-3-甲基-2-丁烯基)腺嘌呤] [1637-39-4] *M* 219.3, *m* 207~208°C, 209~209.5°C, pK_1 4.4 (碱性), pK_2 9.8 (酸性)。于其乙醇溶液或者水溶液中重结晶纯化。溶于 0.1mol/L 盐酸溶液中, 其在紫外区有两个最大吸收峰 λ_{max} 207nm 和 275nm (ϵ 1400 和 14650), 在 pH7.2 的缓冲液中的 λ_{max} 为 212nm 和 270nm (ϵ 17050 和 16150), 而在 0.1mol/L 氢氧化钠溶液中则为 220nm 和 276nm (ϵ 15900 和 14650)。其苦味酸盐熔点 (*m*) 192~194°C (从水中), 用 Dowex 1×8 (200 422 H, OH 型) 处理, 可以重新得到玉米素 [Letham et al. *Aust J Chem* **22** 205 1969; *Proc Chem Soc (London)* 230 1964; Shaw and Wilson *Proc Chem Soc (London)* 231 1964]。它是一种细胞分裂素 (植物生长调节剂) [Letham and Palni *Ann Rev Plant Physiol* **34** 163 1983], 抑制线粒体的功能 [Miller *Plant Physiol* **34** 163 1983]。它的 9 位核糖核苷物是一种细胞因子 [Macdonald and Morris *Methods Enzymol* **100** 347 1985]。

原卟啉 IX (3,18-二乙烯基-2,7,13,17-四甲基卟吩-8,12-二丙酸; 蛋壳卟啉) [553-12-8] *M* 562.7, pK_{Est} 约 4.8。溶解 (4g) 在 98%~100% $HClO_4$ (85mL) 中提纯, 用干燥的 Et_2O (700mL) 稀释, 并在 0°C 环境下放置过夜。收集沉淀用 Et_2O 洗再用水清洗, 并在 50°C 真空环境下在 P_2O_5 上进行干燥。它在水嘧啶和 Et_2O 中再结晶, 成为褐黄色单斜晶棱柱。在 25% HCl 下, 最大紫外吸收波长为 557.2nm、582.2nm 和 620.4nm。它在乙醇 HCl 、HAc、 $CHCl_3$, 和含有 HAc 的 Et_2O 中是可溶性的。它生成少量可溶性 diNa 和 diK 盐 [Ramsey *Biochem Prep* **3** 39 1953; UV; Holden *Aust J. Exptl Biol and Med Sci* **15** 412 1937; Garnick *J Biol Chem* **175** 333 1948; IR; Falk and Wills *Aust J Sci Res [A]* **4** 579 1951]。其二甲酯 [5522-66-7]

M 590.7, m 228~230°C, 放 (0.4g) 于 CHCl_3 (33mL) 中, 沸腾几分钟溶解。然后, 用沸腾的 MeOH (100mL) 稀释, 并冷藏两天。收集结晶, 用 CHCl_3 -MeOH (1:9) 溶液清洗, 并在 50°C 真空环境下干燥 (生成 0.3g)。在 CHCl_3 中, 最大紫外吸收波长为 631nm、576nm、541nm、506nm 和 407nm。在 25% HCl 中, 其吸收波长为 601nm、556nm 和 406nm [Ramsey *Biochem Prep* 3 39 1953]。

运铁蛋白 (来源于人类或牛血清) [11096-37-0] M_r 约 80000。先用苯基-琼脂糖亲和色谱柱纯化, 随后再上 DEAE-交联柱色谱纯化。本品大量存在于血液结合素之中 [Cook et al. *Anal Biochem* 149 349 1985; Aisen and Listowsky *Ann Rev Biochem* 49 357 1980]。

藏红 O [477-73-6] $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, M 350.9, $\lambda_{\max}$ 530nm, pK^{25} 6.4。本品用 * 苯/甲醇 (1:1) 或水结晶, 用硫酸真空干燥。

藏花酸二乙酯 [5056-14-4] M 384.5, m 218~219°C, 222.5°C, 石油醚中的 $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ ($\lambda_{\max}$) 2340 (400nm), 3820 (422nm), 3850 (450nm)。硅胶 G 柱色谱法纯化, 用 * 苯结晶。于 0°C 在惰性气氛下保存于暗处。

脂蛋白 (人血浆中提取) 人类血浆进行超速离心, 将各个血脂带分离出来, 之后经琼脂糖柱色谱分离纯化。片断可通过免疫学方法、化学方法、电泳、电子显微镜观察鉴定 [Rudel et al. *Biochem J* 13 89 1974]。

脂蛋白脂肪酶 (牛脱脂乳中提取) [9004-02-8] [EC 3.1.1.34]。通过肝磷脂-琼脂糖亲和色谱纯化 [Shirai et al. *Biochim Biophys Acta* 665 504 1981]。

脂磷壁酸 (从革兰阳性菌中提取) [56411 57-5] 细胞裂解液经热的苯酚/水抽提, 抽提产物中的核酸可通过核酸酶作用消除。残留的核酸、蛋白质、多糖和磷壁酸经 DEAE-Sepharcel 阳离子交换色谱或与辛基琼脂糖进行疏水反应与脂磷壁酸分离 [Fischer et al. *Eur J Biochem* 133 523 1983]。

直链淀粉 [9005-82-7] $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (碘复合物型)。从不纯直链淀粉中除去支链淀粉是通过在 80~90°C 溶于 15% 嘧啶溶液 (浓度 0.6%~0.7%), 将溶液在 44~45°C 放置 7 天。将沉淀重新溶解, 重结晶 5 天, 进一步溶解在 15% 嘧啶中, 冷却至 45°C, 保持温度放置 12h, 然后冷却至 25°C 放置 10h, 合并沉淀溶解于温水中, 用乙醇沉淀, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥 [Foster and Paschall *J Am Chem Soc* 75 1181 1953]。

制霉菌素二水合物 (制霉菌素, 杀真菌剂) [1400-61-9] M 962.1, $m(\text{dec}) > 160^\circ\text{C}$ (不包括熔点 250°C) $[\alpha]_D^{25} -7^\circ$ (溶于 MeOH 中的 0.1mol/L HCl), -10° (HAc), $+12^\circ$ (Me_2NCOH), $+21^\circ$ (嘧啶)。淡黄色粉末状, 熔点约 28°C; MeOH (1.1%), 乙烯乙二醇 (0.9%), 水 (0.4%), CCl_4 (0.12%), EtOH (0.12%), CHCl_3 (0.05%), C_6H_6 (0.03%)。可以在制霉菌素的 MeOH 溶液通过增加水来获得沉淀。大环内酯类抗真菌的抗生素溶液在 pH7.0 100°C/10min 下是稳定的, 但是在 pH<2 和 pH>9, 存在光和氧的情况下是快速分解的 [Birch et al. *Tetrahedron Lett* 1491, 1485 1964; Weiss et al. *Antibiot Chemother* 7 374 1957.]。它包含 A₁ A₂ A₃ 的混合的化合物。

质粒 具有一定长度的环状 DNA, 可以侵入细菌或其他一些细胞, 比如虫细胞、酵母细胞。可利用细胞内的酶和其他一些物质, 比如核苷, 进行复制所必需的序列。它们包含人工构建的, 或者本身具有的基因, 可以产生某些酶类, 使宿主细胞具有特殊的抗生素抗性, 并因此可以用来筛选含有特殊质粒的细菌。质粒在分子生物学中具有相当重要的用途, 因为它们可以很容易被识别 (通过它们的大小, 或经过限制性内切酶消化后得到的 DNA 片段的大小), 也可以很容易地在体外进行构建。编码某些酶类或其他功能性蛋白的基因可以插入到这些质粒当中, 这些质粒具有特定 DNA 序列, 可以让细菌或非细菌 (如人类) 蛋白大量表达。通过这种途径也可以构建质粒来产生“融合蛋白” (目的蛋白融合了特殊的“报告因子、标记或载体蛋白”), 使得目的蛋白更容易分离 (如通过与镍支持物的强结合), 从而目的蛋白可以从洗脱下来的融合蛋白中切下, 得到纯度很高的产物。大量的含有各种各样序列的质粒用于不同特殊用途, 可以得到纯度很高的商业产品。将质粒转染细胞, 进行分离, 使用不同的行之有效的方法, 从细胞提取物中得到大量的纯化产物。这些方法

一般包括裂解细胞（比如用碱性的十二烷基磺酸钠，SDS），与核 DNA 分离，从细胞碎片中沉淀质粒 DNA，在特异性结合 DNA 的树脂柱上吸附，然后从柱子上洗脱 DNA（比如供应商提供的特殊的 Tris 缓冲液），最后沉淀质粒 DNA（比如用 -70°C 70% 乙醇中的 Tris 缓冲液）。纯化产物经琼脂糖凝胶（加入溴化乙锭可以看到 DNA）电泳检验。大量的质粒现在作为商品供应（see Clontech GmbH, <http://www.clontech.com>; Invitrogen <http://www.invitrogen.com>, among other suppliers），作为细菌、哺乳动物、酵母和杆状病毒的表达载体。

紫霉素硫酸盐（紫霉素；结核放线菌素 B）[37883-00-4] M 685.7, m 266°C (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -29.5^{\circ}$ (c 1, H_2O), pK_1 7.2 (8.2), pK_2 10.3。从 H_2O -EtOH 中结晶，真空干燥。干燥的该物质吸水，要干燥储存。在水中的 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ 为 268nm 和 285nm ($\lg\epsilon$ 4.4 和 4.2) [Kitigawa et al. *Chem Pharm Bull Jpn* 20 2176 1972]。其氢氯化物形成吸水的片状结晶，其 m 270°C (dec), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -16.6^{\circ}$ (c 1, H_2O)，在水中 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ 为 268nm ($\lg\epsilon$ 4.4)；在 0.1mol/L HCl 中 268nm ($\lg\epsilon$ 4.4) 以及在 0.1mol/L NaOH 中 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}$ 为 285nm ($\lg\epsilon$ 4.3)。

3-棕榈酰丙三醇（*R*-丙三醇棕榈酸酯，*L*- β -甘油棕榈酸酯）[32899-41-5] M 330.5, $d_{27}^{20} 0.9014$, m 66.5°C (α 构型), 74°C (β 构型) 和 77°C (β 构型)。从 EtOH 或 Skellysolve B 中重结晶可以得到稳定的 β 构型，从 Et_2O 中重结晶可得到 β 构型。 α 构型可以从熔融物中冷却得到 [Malkin and el Sharbagy *J Chem Soc* 1631 1936; Chapman *J Chem Soc* 58 1956; Luton and Jackson *J Am Chem Soc* 70 2446 1948]。

棕榈酰辅酶 A [1763-10-6] M 1005.9。可能杂质包括棕榈酸、*S*-棕榈酰二乙醇酸和 *S*-棕榈酰谷胱甘肽。这些杂质约 200mg 可以被放置于离心管中，用 20mL Me_2CO 抽提，紧接着连续两次用 15mL Et_2O 抽提，以除去 *S*-棕榈酰二乙醇酸和棕榈酸。残余物溶于水 ($4\times 4\text{mL}$)，用 pH5 的溶液平衡，离心以除去不溶性 *S*-棕榈酰谷胱甘肽和其他不溶性杂质。加了 5% 的 HClO_4 (6mL) 于清洁表面，得到 *S*-棕榈酰 CoA 沉淀。沉淀用 0.8% 的 HClO_4 洗，然后用 Me_2CO ($3\times 5\text{mL}$) 洗，最后在真空中干燥。在 0°C 和黑暗干燥条件下可以保存一年而保持稳定。溶液在 -15°C 可以稳定地保存几个月。在水中溶解度为 4%。由于含有腺嘌呤，在 260nm 和 232nm 处有最大吸收波长 (ϵ 6.4×10^6 和 $9.4\times 10^6\text{cm}^2/\text{mol}$)，高一些的吸收峰在 232nm 处显示有硫酯键杂质等。*S*-棕榈酰谷胱甘肽在此波长下也有较高的吸收峰。同样地， PO_4^{3-} 内含物可以被测定，磷酸也可以被电位滴定法滴定 [Seubert *Biochim Prep* 7 80 1960; Srer et al. *Biochim Biophys Acta* 33 31 1959; Kornberg and Pricer *J Biol Chem* 204 329, 345 1953]。

组蛋白（来自 S4A 鼠淋巴）。用制备型柱纯化，以七氟丁酸作为增溶剂和离子对试剂，并用乙腈梯度洗脱 [McCroskey et al. *Anal Biochem* 163 427 1987]。

组织蛋白酶 B（来自人肝）[9047-22-7] M_r 27500 [EC3.4.22.1]。用甘-苯丙-甘通过缩氨基脲连至 Sepharose 4B 上的亲和色谱柱纯化，洗脱液为 2,2'-二吡咯-二硫化物 [Rich et al. *Biochem J* 235 731 1986; *Methods Enzymol* 80 551 1981]。

组织蛋白酶 D（来自牛脾）[9025 26 7] M_r 56000 [EC 3.4.23.5]。硫酸铵分离透析后 CM 色谱分离，然后淀粉胶电泳和超滤分析，最后用 DEAE 柱色谱分离 [Press et al. *Biochem J* 74 501 1960]。

组织金属蛋白抑制剂 (TIMP, 提取自人类血浆中) M 约 3000。用一个（抗人类羊膜的流离的 TIMP）凝胶进行纯化，用 50mmol/L 氨基乙酸/盐酸 pH 3.0 和 0.5mol/L NaCl 缓冲液洗脱。然后用电泳分离 [Cawston et al. *Biochem J* 238 677 1986]。

Stigmatellin A [2-(4,6-二甲氧基-3,5,11-三甲基-7*t*,9*t*,11*t*-十三碳三烯)-8-羟基-5,7-二甲氧基-3-甲基-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮] [91682-96-1] M 524.6, m $128\sim 130^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +38.5^{\circ}$ (c 2.3 MeOH), pK_{Est} 约 7 (碳酸的羟基)。它在中性的水溶液中稳定，但在 pH 值低于 5 时开始分解。通过从甲苯-己烷中重结晶纯化而得。它 $\text{UV}\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ ：在 MeOH 中 248nm(41000)、258nm(59500)、267nm(65500)、279nm(41400) 和 335nm(5200)；在 MeOH 加一滴 1mol/L KOH 中 249nm(45600)、258nm(60000)、274nm(72700)、277nm

(54100)、320nm(2500) 和 370nm(3000); 且 IR (氯仿) ν : 3550cm⁻¹ m, 1645cm⁻¹ chs, 1635cm⁻¹ ss, 1620cm⁻¹ ss, 1590scm⁻¹, 1510mcm⁻¹ 和 905mcm⁻¹。其颜色特征反应: 在 110°C 和香草醛/硫酸 (灰白色), Ce(IV)/(NH₄)₂SO₄ (黄色) 和磷钼酸盐 (灰蓝色) [Höfle et al. *Justus Liebigs Ann Chem* 1882 1984]。它抑制电子传递 [Jagow and Link *Methods Rnzymol* 126 253 1986; Robertson et al. *Biochemistry* 32 1310 1993], 并且具有抗生素特性 [Kunze et al. *J Antibiot* 37 454 1984]。Stigmatellin B 是其 7*t*, 9*t*, 11*c* 异构体。

Syrexin (取自牛肝脏) 采用 (NH₄)₂SO₄ 沉淀法纯化, 然后在不含两性电解质溶液的色谱聚焦体系中 pH 梯度洗脱 [Scott et al. *Anal Biochem* 149 163 1985]。

中文名称索引

A

- 吡丁啉 65
 吡啶 65
 9-吡啶胺 67
 吡啶橙 65
 吡啶黄 66
 吡啶黄 G 66
 吡啶黄混合物 66
 N-(9-吡啶基)马来酰亚胺(NAM) 66
 吡啶酮 66
 阿的平 501
 阿东醇 306
 阿卡盐酸盐 72
 阿克他利 66
 D-阿拉伯糖 66
 DL-阿拉伯糖醇 66
 L-阿拉伯糖醇 66
 阿吗碱 66
 阿吗灵 66
 阿米苯唑 125
 阿莫待奎 66
 阿脉 67
 β -阿朴-4'-胡萝卜素 473
 β -阿朴-8'-胡萝卜素 473
 阿朴可待因 301, 473
 β -阿朴-8'-类胡萝卜素酸甲酯 473
 β -阿朴-8'-类胡萝卜素酸乙酯 473
 阿朴吗啡 301, 473
 阿朴吗啡盐酸盐 473
 阿司匹林 343
 阿糖胞苷 477
 阿托方 86
 阿托品 67
 阿魏酸 254
 阿卓乳酸·0.5H₂O 67
 阿卓糖 67
 艾氏剂 236
 安伯来特 IRA-904 阴离子交换树脂 67
 安宫黄体酮 254
 安宁 67
 安替比林 67
 安妥 244
 (±)-安息香 67
 安息香酸 88
 安息香酚 90
 1,8-桉叶油素 67
 1,8-桉油醇 67
 桉油精 67
 4-(2-氨基丙基)苯酚 67
 α -(α -氨基丙基)苯基甲醇 68
 氨基酯胺 133
 氨基噻啉 66
 氨基酸 221, 254
 9-氨基吡啶 67
 9-氨基吡啶盐酸盐一水化合物 473
 4-氨基安替比林 67
 3-氨基-9-(4-氨基苯基)吡啶单硝酸盐 206
 5-氨基-6-(7-氨基-5,8-二氢-6-甲氧基-5,8-二氧-2-噻啉基)-4-(2-羟基-3,4-二甲氧苯基)-3-甲基-2-吡啶羧酸 502
 L-2-氨基-4-[(2-氨基-2-羧乙基)硫代]丁酸 491
 5-氨基巴比妥酸 303
 2-氨基-4-苯氨基均三嗪 67
 4-氨基苯丙酮 67
 2-氨基苯并噻唑 68
 6-氨基苯并噻唑 68
 2-氨基苯酚 68
 3-氨基苯酚 68
 4-氨基苯酚 68
 4-氨基苯酚盐酸盐 68
 2-氨基苯磺酸 220
 S-(一)-2-氨基-3-苯基-1-丙醇 68
 2-氨基-3-苯基-1-丙醇 80
 2-氨基-1-苯基-1-丁醇 68
 4-氨基苯基乙酸汞 366
 2-氨基苯甲醛 68
 3-氨基苯甲醛 68
 2-氨基苯甲醛苯胺 68
 4-氨基苯甲酸钾 366
 4-氨基苯甲酸钠 366
 4-氨基苯甲酰胺盐酸盐 68
 氨基苯甲酰正辛胺 68
 4-氨基苯乙酸 68

- 2-氨基苯乙酮盐酸盐 68
 2-氨基吡啶 68
 3-氨基吡啶 68
 4-氨基吡啶 68
 氨基吡啶 69
 3-氨基吡嗪-2-羧酸甲酯 69
 4-氨基-1-苄基哌啶 69
 3-氨基-L-丙氨酸盐酸盐 125
 S-氨基丙醇 69
 S-2-氨基-1-丙醇 69
 氨基丙二腈对甲苯磺酸盐 69
 N-(3-氨基丙基)-1,4-丁二胺 323
 2-氨基-5-碘甲苯 69
 2-氨基喋啶-4(3H)-酮 112
 氨基蝶呤 473
 DL-2-氨基丁酸 69
 S-2-氨基丁酸 69
 3-氨基丁酸 69
 4-氨基丁酸 69
 2-氨基-6-对羧基苯氨基喋啶-4(3H)-酮 112
 1-氨基蒽醌-2-羧酸 69
 2-氨基二苯胺 69
 4-氨基二苯胺 69
 2-氨基-1,2-二苯基乙醇 69
 4-氨基二苯甲酮 69
 2-氨基二苯甲烷 69
 4-氨基-3,5-二碘苯甲酸 70
 3-氨基-7-二甲氨基吩嗪-5-离子氯化物 300
 4-氨基-4,6-二甲基吡啶 70
 4-氨基-4,6-二甲基嘧啶 70
 4'-氨基-2,3'-二甲基偶氮苯 221
 2-氨基-4,6-二氯苯酚 70
 3-氨基-2,6-二氯吡啶 70
 2-氨基-3-(3,4-二羟基苯基)-2-甲基丙酸 485
 R-2-氨基-1-(3,4-二羟基苯基)-1-乙醇 513
 2-氨基喋啶-4,6(1H,5H)-二酮 495
 2-氨基-4,7-二羟基喋啶 537
 2-氨基-4,6-二羟基喋呤 185
 2-氨基-4,6-二羟基喋呤 495
 2-氨基-5,8-二羟基喋呤-4,6,7(1H)-三酮 526
 1-氨基-2,4-二羟基-5,10-蒽醌-3-磺酸钠盐 391
 4-氨基-2,6-二羟基嘧啶 474
 2-氨基-3,4-二溴吡啶 70
 4-氨基-N,N-二乙苯胺盐酸盐 70
 1-氨基环戊烷-1-羧酸环亮氨酸 70
 2-氨基-5-磺基酰基噻唑 70
 4-氨基-2-磺基苯甲酸 70
 氨基磺酸 366
 氨基磺酸铵 366
 1-氨基-3-磺基丙酸 477
 DL-α-氨基己二酸水合物 70
 1-氨基-4-甲氨基蒽醌 70
 3-氨基-7-甲氨基吩嗪-5-离子氯化物 300
 2-氨基-8-甲氨基-3-夹-二氯蒽盐酸 363
 2-氨基-3-甲基吡啶 70
 2-氨基-4-甲基吡啶 70
 2-氨基-5-甲基吡啶 70
 2-氨基-6-甲基吡啶 70
 2-氨基-2-甲基丙醇 71
 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇 71
 S-2-氨基-3-甲基-1-丁醇 71
 4-氨基-2-甲基噻啉 71
 2-氨基-5-甲基嘧啶 71
 3-[(4-氨基-2-甲基-5-嘧啶)甲基]-4-甲基噻唑氯化物
 盐酸盐 525
 4-氨基-5-甲基嘧啶 2(1H) 酮 190
 4-氨基-2-甲基-1-萘酚盐酸盐 71
 5-氨基甲基-3-羟基异噻唑 538
 (+)-2-氨基-4-甲基鲨烯丁酸 526
 7-氨基-4-甲基香豆素 71
 氨基甲脒 175
 氨基甲酸苄酯 71
 氨基甲酸钙 366
 氨基甲酸甲酯 71
 氨基甲酸乙酯 71
 4-氨基甲酰苯基亚膦基二硫代二乙酸 366
 氨基甲酰脲 299
 2-氨基-4-甲氧基-6-甲基嘧啶 71
 8-氨基-6-甲氧基噻啉 71
 4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑 71
 3-氨基噻啉 72
 4-氨基噻啉 72
 5-氨基噻啉 72
 6-氨基噻啉 72
 8-氨基噻啉 72
 氨基锂 366
 N-氨基邻苯二甲酰亚胺 72
 氨基邻苯二甲酰-胍 230
 氨基磷酸钠 367
 氨基硫脲 72
 2-氨基-4-氯苯甲醚 237
 2-氨基-5-氯苯甲酸 72
 3-氨基-4-氯苯甲酸 72
 2-氨基-5-氯吡啶 72
 2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶 72
 4-氨基-4'-氯联苯 72

- 4-氨基-5-咪唑甲酰胺盐酸盐 72
 2-氨基嘧啶 72
 4-氨基嘧啶 72
 5-氨基嘧啶 72
 3-氨基嘧啶腺嘌呤二核苷酸 474
 氨基钠 367
 2-氨基萘 72
 氨基萘酚红 G 420
 1-氨基-2-萘酚盐酸盐 72
 4-氨基-1-萘磺酸 115
 3-氨基-2-萘甲酸 73
 2-氨基萘嵌间二氮杂苯氢溴酸盐 73
 2-氨基-5-脲基戊酸 175
 4(6)-氨基尿嘧啶 474
 氨基脲盐酸盐 73
 1-氨基苄 73
 D-氨基葡萄糖 73
 D-氨基葡萄糖盐酸盐 73
 5-氨基-2-羟基苯甲酸 74
 (±)-3-氨基-2-羟基丙酸 537
 DL-4-氨基-3-羟基丁酸 73
 2-氨基-4-羟基丁酸 174
 1-氨基-4-羟基蒽醌 73
 6R-2-氨基-4-羟基-6-[(1R,2S)-1,2-二羟基丙基]-5,6,7,8-四氢蝶啶二盐酸盐 520
 2-氨基-4-羟基-6-[(1R,2S)-1,2-二羟基丙酮]蝶呤 480
 3-氨基-4-羟基甲苯 73
 4-氨基-5-羟基甲苯 73
 6-氨基-3-羟基甲苯 73
 5-氨基-8-羟基喹啉盐酸盐 73
 4-氨基-5-羟基-2,7-萘二磺酸 73
 1-氨基-2-羟基-4-萘磺酸 74
 2-氨基-3-羟基戊酸 107
 α -氨基-3-羟基-5-异唑乙酸 519
 6-氨基青霉烷酸 74
 4-氨基-2-巯基嘧啶 505
 3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑 74
 α -氨基噻吩-2-乙酸 474
 2-氨基噻唑 74
 9-氨基三蝶烯 74
 7-氨基-4-(三氟甲基)香豆素 74
 1-氨基-1,2,4-三唑 74
 3-氨基-1,2,4-三唑 74
 4-氨基-1,2,4-三唑 74
 S,R-2-氨基-3-巯基丙酸 476
 5-氨基水杨酸 74
 4-氨基水杨酸苯酯 74
 4-氨基水杨酸钠(2H₂O) 367
 2-氨基-5,6,7,8-四氢蝶呤-4-酮硫酸盐 520
 α -氨基酸 74, 474
 5-氨基-4-羧甲基 1H 吡咯 3 丙酸 482
 S-2-氨基-2-羧乙基-L-巯基丁氨酸 491
 4-氨基-4-脱氧蝶酰基-L-谷氨酸 473
 4-氨基-4-脱氧-N¹⁰-甲基蝶酰基-L-谷氨酸 474
 R-2-(2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖-3-氧基)丙酸 477
 1-氨基戊烷 361
 2-氨基-4-戊烯酸 307
 2-氨基苄 74
 2-氨基-4-硝基苯酚 75
 2-氨基-5-硝基苯酚 75
 2-氨基-4-硝基苯甲酸 75
 5-氨基-2-硝基苯甲酸 75
 1-氨基-2-硝基萘 75
 8-氨基辛酸内酰胺 315
 2-氨基-5-溴甲苯 75
 6-氨基烟酸 75
 2-氨基-4-氧-3,4-二氢蝶啶-6-羧酸 483
 2-氨基乙醇 75
 2-氨基乙醇盐酸盐 75
 氨基乙腈二硫酸盐 75
 氨基乙腈盐酸盐 75
 2-氨基乙硫醇 75, 476
 氨基乙醛缩二甲醇 75
 氨基乙酸 75
 氨基乙酸酐 474
 5-氨基乙酰丙酸盐酸盐 75
 R-1-氨基异丙基-3-(1-萘基)-2-丙醇盐酸盐 529
 S-1-氨基异丙基-3-(1-萘基)-2-丙醇盐酸盐 530
 β -氨基异丁醇 71
 RS- β -氨基异丁酸 75
 α -氨基异丁酸 76
 6-氨基吡唑 76
 5-氨基茚满 76
 氨基荧光素 76
 α -氨基正己酸 361
 5-氨基正戊酸 76
 R- α -氨基正戊酸 362
 5-氨基正戊酸盐酸盐 76
 氨甲丙二酯 67
 氨甲蝶呤 474
 4-氨基苯磺酰胺盐酸盐 76
 2-氨基呋喃 215
 氨甲基三甲基硅烷 430
 氨甲酸叔己酯 76
 3-氨甲酰基-1-甲基吡啶离子氯化物 76

4-(氨甲酰甲氧基)乙酰苯胺 76
 氨甲叶酸 474
 氨脲 367
 氨离子载体 I 367
 氨(气) 367
 氨三乙酸 76
 氨水(水溶液) 367
 氨羧配位剂 I 76
N-氨酰基-2-溴-3-甲基丁酰胺 322
 氨(液) 367
 β -氨乙基苯酚 218
 3-(2-氨乙基)吡啶 275
 3-(2-氨乙基)-5-甲基吡啶盐酸盐 498
 3-(2-氨乙基)-5-羟基吡啶盐酸盐 533
 (2-氨乙基)三甲基氯化铵盐酸盐 76
S-(2-氨乙基)异硫脲离子溴化物氢溴酸盐 76
 螯合树脂 77
 奥普托欣 331

B

八苯基环四硅氧烷 367
 八氟丙烷 77
 八甲基环四硅氧烷 77, 368
 八甲基三硅氧烷 368
 1,2,3,4,6,7,8,9-八羟基蒽 77
 八氢番茄红素 77
 2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并[1,2-*a*]氮杂茛 132
 八氢-3,6,8,8-四甲基-1-3*a*,7-亚甲基甘菊环-6-醇, 8*aS*-6*c*-羟基-3*c*,6*t*,8,8-四甲基[8*a*-*H*]-8*H*-3*H*, 3*at*,7*t*-亚甲基甘菊环 322
 八羰基二钴 368
N,N'-八亚甲基-二(*N'*-庚基-*N''*-甲基丙二酰胺) 417
 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21*H*,23*H*-卟吩 77
 巴比妥 161
 巴比妥酸 77
 巴比妥酸钠 368
 巴豆基溴 77
E,Z-巴豆腈混合物 77
 巴豆醛 77
 γ -巴豆酸内酯 77
 巴尔 77
 巴克明斯特富勒烯 C_{60} 171
 巴克球 60 171
 巴西木素 77
 白蒴氨酸 252
 (—)-白菖油萜 77

白蛋白 475
 白介素 475
 白磷 368
 白屈菜红碱 78
 白屈菜酸 78
 α -白英素 476
 百合黄素 179
 百里酚酞羧酸络合剂 78
 百日咳毒素 476
 (±)-半胱氨酸 176
 D-(*S*)-,L-(*R*)-半胱氨酸 476
 (±)-半胱氨酸二盐酸盐 476
 L-半胱氨酸二盐酸盐(水) 476
S-半胱氨酸水合物 176
 L-半胱氨酸盐酸盐水合物 176
 半胱胺 176, 476
 半胱胺二盐酸盐 476
 半胱胺盐酸盐 176
 (±)-半胱磺酸 477
 R-(*L*)-半胱磺酸(水) 477
 半绿脓菌素 253
 D-半乳糖 477
 α -D-半乳糖 78
 D-(+)-半乳糖胺盐酸盐 78
 半乳糖二酸 78
 β -半乳糖苷 477
 半乳糖苷果糖 78
 D-(—)-半乳糖-1,4-内酯 78
 D-半乳糖酸 78
 胞壁酸 477
 胞壁酸(水) 78
 胞啶 477
 胞苷 176
 胞嘧啶 78, 477
 胞嘧啶-1- β -D-呋喃阿拉伯糖苷 477
 钡(金属) 368
 钡离子载体 I 368
 倍酸 302
 倍他米松 78
 本胆烷 78
 * 苯 78, 368
 * 苯-*d*₆ 79
N-苯氨基萘酸 79
 苯胺 79
 2-苯胺-5,7-二磺酸钠 368
 苯胺氢碘酸盐 79
 苯胺氢溴酸盐 79
 苯胺盐酸盐 79

- L-苯丙氨酸 68
 dl-苯丙氨酸 79
 L-苯丙氨酸 80
 苯丙胺醇 80
 苯丙炔酸 80
 苯丙酮酸 80
 苯并[ghi]芘 80
 1,12-苯并芘 80
 2H-苯并吡喃-2,2'-呋喃 269
 2-[2H-苯并叠氮-2-基]对甲酚 301
 苯并[a]蒽 81
 2,3-苯并蒽 243
 苯并[a]蒽-7,12-二酮 81
 苯并蒽酮 81
 苯并二氢吡喃-4-酮 81
 1,3,2-苯并二氧硼烷 378
 苯并非 81
 3,4-苯并非 81
 苯并呋喃 81
 苯并呋喃-2-羧酸 81
 2-苯并呋喃酮 81
 苯并呋喃 81
 苯并 15-冠-5 81
 苯并 18-冠-6 81
 苯并红紫 4B 368
 苯并[3,4]环丁烷并[1,2-*b*]喹啉 82
 1-苯并环庚酮 82
 7,8-苯并黄酮 509
 2,3-苯并噻啉 65
 3,4-苯并噻啉 82
 5,6-苯并噻啉 82
 7,8-苯并噻啉 82
 3H-2,1-苯并硫代噁嗪-3-亚基二[(6-羟基-5-甲基
 间亚苯基)甲基次氨基]四乙酸-S,S-二氧化物
 136
 苯并咪唑 82
 2-苯并咪唑基乙腈 82
 苯并[a]芘 80
 苯并[e]芘 80
 1,2-苯并芘 80
 3,4-苯并芘 80
 3,1-苯并噁嗪-2,4(1H)-二酮 111
 1,2,3-苯并噁二唑 82
 2,1,3-苯并噁二唑 82
 1-苯并噁吩 82
 苯并[b]噁吩 82
 2,1-苯并噁嗪-3-酮-1,1-二氧化物 80
 1,2,3-苯并三唑 82
 O-苯并三唑-1-基-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸盐
 82
 苯并三唑-1-基-(二甲基氨基)磷鎓六氟磷酸盐 368
 [9,1,2 *cde*]苯并[*rst*]五苯 363
 苯并[j,k]芴 353
 苯并[b]亚联苯 82
 1,2-苯并异噻唑 3(2H) 酮-1,1 二氧化物 223
 苯并噁唑啉酮 81
 苯橙 369
 苯次膦酸 369
 (±) 苯代乙二醇 82
 苯丁酸氮芥 477
 苯二醛 83
 1,4-苯二异硫氰酸酯 83
 苯酚 83
 2,1-苯酚二磺酸 83
 4-苯酚磺酸钾 369
 苯酚钠 369
 苯酚四溴代酞-3',3'-二磺酸二钠盐 453
 苯磺酸 83
 苯磺酸苯硫酯 83
 苯磺酸酐 83
 苯磺酸钠 369
 苯磺酰氯 83
 1-苯基-5-氨基苯磺酰基吡唑 84
 3-[(4-苯基氨基)苯偶氮基]苯磺酸 466
 1-苯基氨基脲 84
 4-苯基氨基脲 84
 苯基保泰松 84
 2-苯基-4H-1-苯并吡喃-4-酮 185
 4-苯基苯酚 254
 4-苯基苯甲醚 84
 2-苯基苯甲酸 299
 4-苯基苯甲酸 299
 苯基-1,4-苯醌 84
 4-苯基苯乙酰溴 84
 苯基-2-吡啶酮肟 84
 苯基-β-D 吡喃型半乳糖 478
 苯基-β-D 吡喃型葡萄糖 478
 N-苯基苄胺 96
 2-苯基丙醛 84
 RS-2-苯基丙酸 84
 2-苯基丙酸 84
 3-苯基丙酸 84
 苯基丙酮 84
 1-苯基-2-丙酮 84
 E-3-苯基-2-丙烯酸 166
 Z-3-苯基-2-丙烯酸 286

- 8-苯基薄荷醇 84
 苯基次膦酸 369
 2-苯基-1-氮杂中氮茛 85
 S(-)-1-苯基丁醇 85
 1-苯基-1,3-丁二酮 89
 2-苯基丁酸 85
 3-苯基丁酸 85
 4-苯基丁酸 85
 1-苯基-2-丁酮 98
 2-苯基丁酰胺 85
 α -苯基对甲酚 96
 9-苯基-9-咕吨酚 88
 9-苯基蒽 85
 1-苯基-N,N'-二(苯基亚甲基)甲烷二胺 85
 2-苯基-1,3-二氮六氢萘 85
 苯基二甲基氯硅烷 369, 370
 苯基二氯化膦 369
 苯基二氯化亚膦 369
 L- α -苯基甘氨酸 85
 N-苯基甘胺酰胺 85
 苯基琥珀酸 85
 苯基环氧乙烷 86
 9-苯基咪唑 86
 6-苯基喹啉 86
 2-苯基喹啉-4-羧酸 86
 苯基磷酸二钠($2\text{H}_2\text{O}$) 369
 苯基磷酰基二氯 369
 苯基膦酸 369
 苯基膦酸二(对叔丁基苯)酯 370
 苯基膦酸二(2-氯苯)酯 370
 1-苯基硫氨基脲 86
 4-苯基硫氨基脲 86
 (苯基硫代甲基)三甲基硅烷 370
 苯基硫代三甲基硅烷 370
 1-苯基-2-硫脲 86
 苯基氯化偶膦 370
 苯基氯化硒 370
 2-苯基萘 86
 N-苯基-1-萘胺 86
 N-苯基-2-萘胺 86
 4-苯基脲唑 87
 苯基脲 86
 4-苯基偶氮苯酚 86
 4-苯基偶氮苯甲酰甲基溴 86
 1-苯基偶氮-2-萘胺 86
 4-苯基偶氮-1-萘胺 86
 1-苯基偶氮-2-萘酚 298
 1-苯基偶氮-2-萘酚-6,8-二磺酸二钠盐 373
 苯基硼酸 370
 1-苯基-1-羟基-2-甲氨基丙烷 206
 苯基(羟基)甲苯磺酰氧基碘 253
 苯基氢氧化汞 370
 1-苯基-5-巯基四唑 86
 α -苯基肉桂酸 87
 3-苯基乳酸 252
 1-苯基-2,2,2-三氟乙醇 87
 苯基三甲基苯磺酸铵 87
 1-苯基-2-三甲基硅基乙炔 430
 苯基三甲基硅甲基砷 431
 苯基三甲基硅烷 370, 430
 苯基三甲基甲硅烷基甲基硫 370
 苯基三甲氧基硅烷 370
 4-苯基-1,2,4-三唑-3,5-二醇 $\cdot$ 87
 4-苯基-1,2,4-三唑啉-3,5-二酮 87
 苯基肿酸 370
 3-苯基水杨酸 87
 1-苯基缩二脲 87
 苯基硒醇 371
 3-苯基烯丙基氯 87
 苯基硝酸汞 370
 3-苯基溴丙烷 87
 苯基溴化硒 371
 苯基亚膦酸 371
 苯基亚硒酸 371
 苯基亚硒酸酐 371
 苯基乙醇酸 229
 (+)-1-苯基-1,2-乙二醇 82
 1-苯基-1,2-乙二醇 87
 苯基乙酸汞 478
 2-苯基-1,3-茛二酮 87
 9-苯基-3-荧光酮 87
 2-苯基中氮茛 88
 苯甲醇 88
 苯甲基硫酰氟 478
 苯甲醚 186
 苯甲醛 88
 苯甲醛-2-磺酸钠 371
 苯甲酸 88
 苯甲酸铵 371
 苯甲酸苯酯 88
 苯甲酸钙($3\text{H}_2\text{O}$) 371
 苯甲酸酐 88
 苯甲酸甲酯 88
 苯甲酸钾 371
 苯甲酸锂 371
 苯(甲)酸镁($3\text{H}_2\text{O}$) 371

- 苯甲酸钠 371
 苯(甲)酸铜 371
 苯甲酸乙酯 88
 苯甲酰胺 88
N-苯甲酰苯胺 88
N-苯甲酰-*N*-苯基羟胺 88
 2-苯甲酰苯甲酸 89
 3-苯甲酰苯甲酸 89
 4-苯甲酰苯甲酸 89
 2-苯甲酰吡啶 89
 苯甲酰丙酮 89
 苯甲酰甘氨酸 89
N-苯甲酰基邻甲基苯基羟胺 89
S(+),*R*(+)-1-苯甲酰基 2-叔丁基-3-甲基-4-咪唑
 啉酮 89
 苯甲酰甲基胺盐酸盐 89
 苯甲酰甲基溴 317
 苯甲酰甲酸 89
 苯甲酰甲酸甲酯 89
 苯甲酰氯 89
 苯甲酰异硫氰酸酯 90
 苯甲异噁唑青霉素钠盐 478
 苯肼 90
 苯肼盐酸盐 90
 苯硫酚 90
 苯硫醚 90
 4-苯偶氮基-1,3-苯二胺一盐酸盐 208
 苯偶氮基二苯胺 90
 4-苯偶氮基二苯胺 90
 1-苯偶氮基-2-萘胺 90
 1-苯偶氮基-2-萘酚 90
 苯偶酰 90
 苯偶酰单脒 90
 α -苯偶酰一脒 90
 (±)- α -苯偶姻脒 90
 苯硼酸 370
 苯频哪醇 90
 苯羟胺 91
 1,2,4-苯三酚 91
 1,2,3-苯三甲酸(H_2O) 91
 1,2,4-苯三甲酸 91
 1,3,5-苯三甲酸 91
 苯肿酸 370
 1,2,4,5-苯四甲酸 91
 苯锑酸 371
 苯硒醇 371
 苯硒酸 371
 苯亚磺酸 91
 苯亚磺酸钠 372
 苯氧苯胺 91
 4-苯氧基苯胺 91
 2-苯氧基苯甲酸 91
 3-苯氧基苯甲酸 91
 2-苯氧基丙酸 91
 苯氧基丁酸 91
 苯氧基硫代甲酰氯 91
 苯氧基乙酸 92
 苯氧基乙酰氯 92
 苯乙胺 92
dl-1-苯乙醇 92
 2-苯乙醇 92
 苯乙醇酸 96
 5-(α -苯乙基)半氨基草酸肼 92
 2-苯乙基- β -D-硫代半乳糖苷 478
N-(2-苯乙基)脒 92
 苯乙基溴 92
 苯乙腈 92
 苯乙醚 92
 苯乙哌啶酮 330
 苯乙炔 92
 苯乙酸 93
 苯乙酸钠 372
 苯乙酸乙酯 93
 苯乙酮 338
 苯乙烯 93
 苯乙酰胺 93
 吡啶 93
 9*H*-吡啶并[3,4-*b*]咪唑 214
 吡啶二苯基三嗪 94
 2,6-吡啶二甲酸 151
 2,6-吡啶二甲腈 94
 2,5-吡啶二羧酸 94
 3,4-吡啶二羧酸 94
 3-吡啶磺酸 94
 3-(2-吡啶基) 5,6-二苯基-1,2,4-三吡嗪-*p*,*p'*-二磺
 酸单钠盐 372
 4-(2-吡啶基偶氮)间苯二酚 94
 1-(2-吡啶基偶氮)-2-萘酚 94
 1-(4-吡啶基)乙醇 94
 2-吡啶甲醛 94
 3-吡啶甲醛 94
 4-吡啶甲醛 94
 吡啶甲酸 94
 2-吡啶甲腈 95
 3-吡啶甲腈 95
 4-吡啶甲腈 95

- N-(2-吡啶甲酰基)苯并咪唑 95
 2-吡啶硫醇 95
 吡啶硫酮或吡硫酮钠盐 426
 4-吡啶羧酸 351
 2-吡啶酮 252
 4-吡啶酮 252
 吡啶盐酸盐 95
 吡哆胺盐酸盐 95, 478
 吡哆醇 95, 525
 吡哆醇盐酸盐 478
 吡哆醛盐酸盐 95, 478
 吡咯 95
 吡咯并喹啉酮 496
 吡咯烷 95
 1-吡咯烷二硫代羧酸铵 95
 α -D-吡喃木糖 95
 10-吡喃葡萄糖基-1,8-二羟基-3-羟甲基-9(10H)-蒽酮 230
 7- α -D-吡喃葡萄糖酰-9-10-二氢-3,5,6,8-四羟基-1-甲基 9,10-二氧-2-蒽羧酸 532
 α -吡喃酮 95
 γ -吡喃酮 95
 2H-吡喃-2-酮 95
 4H-吡喃-4-酮 95
 2-吡喃酮-5-羧酸 218
 6-O- α -D-吡喃(型)葡萄糖基-D-吡喃型葡萄糖 229
 吡嗪 96
 2,3-吡嗪二羧酸 96
 吡嗪羧酸 96
 吡嗪酰胺 96
 吡唑 96
 3,5-吡唑二羧酸 96
 R-2-吡唑酮-5-羧酸 209
 铋 372
 铋硫醇钾盐 371
 蓖麻毒素 478
 蓖麻油酸 96
 D-扁桃苷 96
 扁桃酸 96
 RS-扁桃酸 96
 RS-扁桃酸钠 372
 4-(4-苄氨基苯基偶氮)苯磺酸钾盐 369
 苄胺 96
 苄胺盐酸盐 96
 N-苄基苯胺 96
 2-苄基苯酚 96
 4-苄基苯酚 96
 4'-苄基苯乙酮 97
 2-苄基吡啶 97
 4-苄基吡啶 97
 苄基丙二酸 97
 1-苄基-1-氮杂-12-冠醚-4 97
 N-苄基二甲胺 97
 苄基二甲基十八烷基氯化铵 97
 2-苄基-1,3-二氧戊环 97
 4-(N-苄基)磺胺 97
 (一)-N-苄基-N-甲基麻黄碱离子溴化物 97
 R-()苄基金鸡纳啶氯化物 478
 苄基氯 97
 N-苄基 β -氯代丙酰胺 97
 1-苄基-4-哌啶酮 97
 O-苄基羟胺盐酸盐 98
 苄基(2-羟基-1-甲基-2-苯乙基)二甲基溴化铵 97
 9S-苄基-9-羟基弱金鸡纳碱氯化物 479
 3-苄基-5-(2-羟乙基)-4-甲基噻唑啉离子氯化物 98
 N-苄基青霉素钠盐 479
 N-苄基弱金鸡纳碱氯化物 479
 苄基三丁基溴化铵 98
 苄基三甲基氯化铵 98
 苄基三甲基羟胺 98
 10-苄基-1,4,7-三氧杂-10-氮杂环十二烷 97
 N-苄基叔丁胺 98
 S-(), R-()苄基缩水甘油醚 98
 N⁶-苄基腺苷 479
 N⁶-苄基腺嘌呤 479
 苄基溴 98
 N-苄基-N-乙基苯胺 98
 苄基乙基酮 98
 苄基-2-乙酰氨基-4,6-O-亚苄基-2-脱氧- α -D-吡喃葡萄糖苷 98
 S-苄基异硫脲离子氯化物 99
 苄腈 99
 苄硫醇 99
 苄硫醚 99
 苄醚 99
 苄脘 99
 苄青霉素甲酯 479
 苄青霉素钠 372
 苄索氯铵 99
 苄星 131
 S-(一)-3-苄氧基-1,2-丙二醇 99
 苄氧基-2-丁酮 99
 1-苄氧基环氧乙烷 98
 苄氧基甲酰氯 99
 苄氧基乙酰氯 99

- 5-苄氧基吡啶 100
 N-苄氧酰甘氨酸-L-丙氨酸酰胺 100
 N-苄氧酰基-N'-甲基-L-丙氨酸酰胺 100
 苄乙醚 100
 变胺蓝 RT 100
 标准还原蓝 352
 表雄(甾)酮 100
 北 150
 D-别苏氨酸 100
 (-)-别香橙烯 100
 5 α -别孕烷-3 α ,20 α -二醇 100
 冰醋酸 100
 (±)-冰片 100
 丙氨酸(RS) 100
 β 丙氨酸 101
 N, β 丙氨酸基-1-甲基组氨酸 123
 β 丙氨酸-L-组氨酸 495
 1-丙醇 357
 丙醇锆(IV) 372
 β 丙醇酸内酯 101
 丙烷碘化物 479
 1,2-丙二胺 101
 1,2-丙二醇 101
 1,3-丙二醇 101
 丙二腈 101
 丙二酸 101
 丙二酸二苄酯 101
 丙二酸二[(12-冠-4)甲基]十二烷甲酯 439
 丙二酸二乙酯 101
 丙二酸叔丁乙酯 101
 丙二酸乙酯单酰胺 101
 丙二烯 102
 丙二酰胺 102
 丙二酰肼 225
 1-丙基-3-(对氯苯磺酰基)脲 102
 6-丙基-2-硫尿嘧啶 102
 丙甲甘肽 479
 丙腈 102
 1-丙硫醇 102
 2-丙硫醇 102
 丙硫尿嘧啶 102
 丙炔 102
 2-丙炔-1-醇 262
 丙炔醛 102
 丙炔酸甲酯 102
 1,2,3-丙三胺盐酸盐 102
 R-丙三醇棕榈酸酯 540
 丙三羧酸 102
 丙酸 102
 丙酸钡(H₂O) 372
 丙酸钙 372
 丙酸酐 103
 丙酸睾酮 103
 丙酸甲酯 103
 丙酸钾 372
 丙酸钠 372
 丙酸乙酯 103
 丙酸正丙酯 103
 丙酮 103
 丙酮苄羟香豆素 276
 1,3-丙酮二羧酸 103
 丙酮基丙酮 103
 丙酮基丙酮酸钒(III) 372
 丙酮基三苯基氯化磷 372
 丙酮肟醇 104
 丙酮酸 104
 丙酮酸激酶同工酶 480
 丙酮酸乙酯 104
 丙酮缩氨基脲 104
 丙酮肟 104
 丙烷 104
 丙烯 104
 N-(2-丙烯基)-2-丙烯-1-胺 156
 1-(N-丙烯基)-7,8-二氢-14-羟基吗喃-6-酮盐酸盐 512
 丙烯基三苯基溴化磷 373
 α -丙烯基三甲基硅烷 449
 1-丙烯基三甲基硅烷 373
 4-丙烯基-1,2-亚甲基二氧代苯 185
 丙烯腈 104
 丙烯醛 104
 丙烯醛半卡巴醇 104
 丙烯醛缩二甲醇 104
 丙烯醛缩二乙醇 105
 丙烯醛缩二乙酸 105
 1,2,3-丙烯三羧酸 167
 丙烯酸 105
 丙烯酸丁酯 105
 丙烯酸甲酯 105
 丙烯酸乙酯 105
 丙烯酰胺 105
 丙烯酰氯 105
 丙烯氧基三甲基硅烷 373
 丙酰胺 105
 并五苯 105
 拨契配基(Smilagenin) 105

玻璃粉膜(100~300目) 373
 菠萝蛋白酶 480
 伯氨唑二磷酸盐 480
 (一)-薄荷醇 105
 1R-(一)-薄荷氯 105
 卟啉_a 480
 布贾菲德菌素 A 480

C

菜油固醇 106
 菜油甾醇 106
 蚕豆嘧啶葡萄糖苷 106
 苍耳素 327
 草酸铵(H₂O) 373
 草酸半钾盐 383
 草酸二甲酯 106
 草酸钾 373
 草酸钠 373
 草酸氢钾(H₂O) 373
 草酸氢钠(2H₂O) 373
 草酸铯(H₂O) 373
 草酸铁铵(3H₂O) 373
 草酰胺 106
 草酰胺蓝 106
 草酰乙酸 106
 草酰乙酸二乙酯钠 373
 侧金盏花醇 306
 噌啉 106
 茶碱 141
 查耳酮 322
 蟾毒色胺草酸氢盐 106
 长春花碱硫酸盐 480
 长春碱 480
 长春新碱硫酸盐 480
 R-(+)-长叶薄荷酮 106
 屍模酸 107
 巢菜核甘 106
 巢菜碱 106
 陈皮苷 106
 陈皮素 106
 橙 G 373
 橙 RO 373
 橙花叔醇 106
 橙皮苷 106
 橙皮素 106
 橙皮素-7-鼠李糖苷 106
 齿阿米素 302
 赤霉酸 106

2S,3S-D-赤式-2-氨基十八碳-4 ϵ -烯-1,3-二醇 512
 dl-赤式-2-氨基-1,3-十八烷二醇 480
 赤式-2,3-二羟基-1,4-丁二硫醇 145
 DL-赤式二氢(神经)鞘氨醇 480
 赤式-RS-3-羟基天冬氨酸 107
 DL-赤式-3-羟基正缬氨酸 107
 RS-赤式-9,10,16-三羟基棕榈酸 363
 L-赤式生物蝶呤 480
 1-(β -D-赤式-2-脱氧戊呋喃糖基)-1H-嘧啶 2,4-二酮 523
 赤糖酸 107
 赤藓醇四硝酸酯 113
 重氮氨基苯 107
 6-重氮基-5-氧络-L-正亮氨酸 107
 1,1'-重氮双(环己腈) 107
 重氮乙酸乙酯 107
 重碘酸钾 373
 重铬酸铵 374
 重铬酸吡啶鎓 374
 重铬酸二(四丁基铵) 374
 重铬酸钾 374
 重铬酸钠 374
 初卟啉 I 107
 氟 374
 垂体增长素 481
 β -雌二醇 481
 β -雌二醇-6-酮 481
 雌三醇 107
 1,3,5-雌三烯-3-醇-17-酮 107
 1,3,5-雌三烯-3,17 β -二醇 481
 1,3,5-雌三烯-3,17 β -二醇-6-酮 481
 1,3,5-雌三烯-3 β ,16 α ,17 β -三醇 107
 雌酮 107
 次黄嘌呤 256
 (一)-次黄嘌呤核苷 107
 次磷酸 374
 次磷酸铵 374
 次磷酸钡(H₂O) 374
 次氯酸钠 374
 次乙基双二硫代氨基甲酸亚锰 374
 β -刺桐定 107
 α -促黑细胞激素 481
 β -促黑细胞激素 481
 促滤泡素 481
 促卵泡激素 481
 促肾上腺皮质激素 481
 醋偶姻 253
 醋酸酐 334

α -醋洋地黄毒苷 341
催产素 481
翠雀碱 107

D

大肠杆菌素 E 482
大风子油酸 107
大黄素 108
大黄酸 151
大麻酚 108
大麻双酮 533
大麦芽碱 108
N-单丙基脲 108
N-单丁基脲 108
单甘醇二甲醚 330
单过硫酸氢钾复合物 391
单过氧钛酸镁(6H₂O)(MMHGPP) 374
N-单甲基脲 108
单磷酸氯化硫胺素一水化物 482
单农吉利碱 529
单氢氯化胍 375
N-单乙基脲 108
胆蒽 108
胆固醇 108
胆固醇肉豆蔻酸酯 108
胆固醇乙酸酯 108
胆固醇油酸酯 108
胆红素 108
胆绿素 108
胆色素原 482
胆酸 108
胆烷酸 108
5 β -胆烷酸 109
5 α -胆甾-3 β -醇 109
5 α -胆甾烷 109
5 α -胆甾烷-3 β -醇 169
2-胆甾烯 109
4-胆甾烯-3 β -醇 169
dl-蛋氨酸 109
L-蛋氨酸 109
dl-蛋氨酸亚砷 109
蛋白聚糖 482
蛋白酶微管连接蛋白 482
蛋白质 482
蛋壳卟啉 538
氮 375
氮丙啶 109
氮蒽 251

1-氮双环[2.2.2]辛烷 217
氮杂环丙烷 109, 324
氮杂环丁烷 65
2-氮杂环庚酮 187
1,4-氮杂环庚烷 109
氮杂环庚烷-2-酮 187
氮杂环己烷 251
2-氮杂环壬酮 314
氮杂环壬烷-2-酮 314
2-氮杂环十三酮 109
5 α ,20 β ,22 α ,25 β ,27-氮杂螺甾烷-3 β -醇 487
8-氮杂鸟嘌呤 109
8-氮杂嘌呤 109
8-氮杂腺嘌呤 109
7-氮杂吡啶 110
1-氮杂吡嗪 110
当归酸 110
S-刀豆氨酸 110
S-(L)-刀豆氨酸硫酸盐 110
L-刀豆氨酸硫酸盐 482
氘 375
导眠能 330
2,4-滴丙酸 147
敌草隆 146
地高辛 110
地塞米松 110
地衣酚 110
地衣酸 298
碲 375
碲酸 375
碘 375
碘苯 110
2-碘苯胺 110
4-碘苯胺 110
碘苯二乙酸酯 284
2-(4-碘苯基)-3-(4-硝基苯基)-5-苯基-2H-唑(鎓)氯化物 482
4-碘苯甲醛 111
2-碘丙烷 346
1-碘丙烷 357
3-碘代丙烯 307
N-碘代琥珀酰亚胺 110
1-碘代金刚烷 110
碘代硼氨酸 133
1-碘丁烷 358
2-碘丁烷 110
1-碘-2,4-二硝基苯 110
碘仿 110

- 碘化铍 375
 碘化钡($2\text{H}_2\text{O}$) 375
 碘化钙($x\text{H}_2\text{O}$) 375
 碘化镉 376
 碘化汞(红色) 376
 碘化钾 376
 碘化钾镉 376
 碘化金(I) 376
 碘化铯 376
 碘化镁 375
 碘化钠 376
 碘化铅(II) 376
 碘化氢(无水) 376
 碘化氰 376
 碘化三甲基亚膦酸亚铜 376
 碘化铯 376
 碘化钪(II) 377
 碘化锡(SnI_4) 377
 碘化锌 377
 碘化亚铈 377
 碘化亚铜 377
 碘化 N-乙基喹啉 110
 4-碘茴香醚 111
 碘甲基三甲基硅烷 377
 碘甲烷 111
 碘菌素 111
 3-碘-L-酪氨酸 111
 4-碘联苯 111
 5-碘尿苷 482
 2-碘七氟丙烷 111
 5-碘水杨酸 111
 碘酸 377
 碘酸铵 377
 碘酸钡(H_2O) 377
 碘酸钙 377
 碘酸钾 377
 碘酸铯 377
 碘酸镁($4\text{H}_2\text{O}$) 377
 碘酸钠 377
 碘酸银 377
 1-碘-4-硝基苯 111
 碘硝基四唑(鎓)氯化物 482
 碘硝基四唑(鎓)紫罗兰-甲腈 483
 碘乙酸 111
 碘乙烷 330
 碘乙酰胺 111
 淀粉 111, 483
 靛蒽醌 352
 靛红 111
 靛红酸酐 111
 靛蓝 111
 靛蓝胭脂红 377
 靛青 111
 雕白粉 395
 喋啶 111
 2,4(1*H*,3*H*)-喋啶二酮一水合物 112
 叠氮化钠 378
 蝶酰基-S-谷氨酸 533
 蝶呤 112
 6-蝶呤核苷 483
 6-蝶呤羧酸 483
 蝶酸 112
 丁二胺二盐酸盐 125
 1,4-丁二醇 112
 丁二腈 179
 丁二酸 179
 丁二酸二乙酯 112
 丁二酸酐 179
 丁二酸钠 393
 丁二酸氢钠 393
 丁二酸一酰胺 179
 丁二酮 284
 丁二酮肟 143
 丁二酮烯醇三甲硅基醚 432
 1,3-丁二烯 112
 丁二烯乙酸酯 343
 丁二酰胺 179
 4-丁基-1,2-二苯基吡唑烷-3,5-二酮 84
 1-丁基-3-甲基氯 351
 丁基卡必醇 134
 丁基羟基甲苯 154
 丁基溶纤剂 114
 丁基氧杂环丙烷 112
 丁间醇醛 112
 丁腈 112
 丁硫醇 112
 2-丁硫醇 112
 γ -丁内酯 112
 2-丁炔 113
 丁炔二酸 334
 丁炔二酸二乙酯 113
 丁省 243
 丁四硝酯 113
 丁酸钙 378
 丁酸钠 378
 2-丁酮 113

- 丁酮二酸 106
 3-丁烯腈 307
 2-丁烯醛 77
 3-丁烯-2-酮 113
 丁酰胺 113
 丁酰胆碱碘化物 483
 S-丁酰硫代胆碱碘化物 483
 丁酰氯 113
 (2-丁酰巯基乙基)三甲基碘化铵 483
 (2-丁酰乙氧基)三甲基碘化铵 483
 丁香酚 113
 丁香酚甲醚 113
 丁香醛 113
 丁香酸 113
 4-丁氧基苯乙酸 113
 2-丁氧基乙醇 114
 (一)丁子香烯氧化物 114
 东莨菪碱 301
 冬虫夏草菌素 523
 豆毒素 A 和豆毒素 B 483
 豆蔻酸甲酯 278
 豆甾醇 114
 毒扁豆碱 328
 毒豆碱 211
 毒尿酸 114
 杜鹃花酸 263
 杜醌 114
 短杆菌酪肽 A 114
 短杆菌肽 A 483
 短杆菌肽 C 483
 短杆菌肽 S 483
 短杆菌肽 S 二盐酸盐 484
 对阿散酸 378
 对氨基苯腈 378
 对氨基苯磺酸 186
 对氨基苯磺酰胺 186
 对氨基苯甲醚 114
 对氨基苯甲酸 114
 对氨基苯甲酸正丁酯 114
 N-对氨基苯甲酰-L-谷氨酸 114
 对氨基苯偶氮二甲苯胺 114
 对氨基苯乙醚盐酸盐 168
 对氨基苯乙醇 114
 对氨基苯腈 114
 对氨基联苯 114
 对氨基马尿酸 115
 对氨基苯磺酸 115
 对氨基偶氮苯 115
 对氨基水杨酸 115
 对氨基乙酰苯胺 115
 对苯二胺 115
 对苯二酚 115
 对苯二酚葡萄糖苷 316
 对苯二甲醛 115
 对苯二甲酸 115
 对苯二甲酸二甲酯 115
 对苯二甲酸二乙酯 115
 对苯二甲酰氯 115
 对苯基苯乙酮 115
 1-(对苯基偶氮)苯基偶氮 2-萘酚 298
 对苯基偶氮苯甲酰氯 115
 对(α -苯基乙基)苯酚 115
 对苯甲酰基苯酚 115
 对苯醌 115
 对苯醌合对苯二酚 218
 对苯偶氮基苯胺 115
 对苯氧基苯酚 116
 对(1-丙烯基)苯酚 116
 对称二苯基硫脲 116
 对称二苯基脲 130
 对称二苯卡巴胍 116
 对称二甲基脲 116
 对称二氯丙酮 116
 对称二乙基二苯脲 162
 对称二乙基硫脲 116
 对碘苯酚 116
 对碘苯甲酸 116
 对碘甲苯 116
 对(对二甲氨基偶氮苯基)苯磺酸钠 378
 对二甲氨基苯甲醛 116
 对二甲氨基苯甲酸 116
 对二甲氨基二苯甲酮 116
 对二甲氨基偶氮苯 116
 对二甲氨基乙基苯酚 108
 对二甲苯 116
 对二甲苯磺酸钠 378
 对二氯苯 117
 对二氯苄 117
 对二叔丁基苯 117
 对二溴苯 117
 对氟苯甲酸 117
 对氟苯邻硝基苯基醚 117
 对氟苯氧乙酸 117
 对氟苯乙酸 117
 对氟甲苯 117
 对环芳烷 117

对茴香酸甲酯 117
 对甲氨基苯酚硫酸盐 117
 6-对甲苯氨基萘-2-磺酸 117
 对甲苯胺 117
 对甲苯胺盐酸盐 118
 对甲苯二硫化物 118
 对甲苯磺酸 118
 对甲苯磺酸苄酯 118
 对甲苯磺酸钠 378
 对甲苯磺酰胺 118
 对甲苯磺酰甲基异脲 118
 对甲苯磺酰氯 118
 对甲苯脲 118
 对甲苯硫酚 118
 对甲苯脲 119
 对甲苯亚磺酸钠 378
 对甲苯基氯 119
 对甲苯基溴 119
 对甲酚 119
 对甲酚酸 119
 对甲基苯磺酸苄酯 119
 对甲基苯甲醇 119
 对甲基苯甲酸 119
 对甲基苯甲酸苄酯 119
 对甲基苯乙酸 119
 对甲基苯乙酮 119
 对甲基二苯酮 119
 对甲基乙酰苯胺 119
 对甲基异丙基苯 123
 2-对甲氧苯基-1,3-茚满二酮 119
 对甲氧基苯酚 119
N-(对甲氧基苯基)对苯二胺 119
 5-对甲氧基苯基-1,2-二硫羟基-3-硫酮 119
 对甲氧基苯甲醛 186
 对甲氧基苯甲酸 119
 对甲氧基苯乙酸 119
 对甲氧基苯乙酮 120
 对甲氧基偶氮苯 120
 对氯苯胺 120
 对氯苯基对硝基苄基醚 120
 对氯苯基邻硝基苄基醚 120
 对氯苯甲醚 120
 对氯苄基氯 120
 对氯苄基异硫脲 120
 对氯碘苯 120
 对氯-*N,N*-二甲基苯胺 135
 对氯醌 120
 对氯三氟甲苯 120

对氯乙酰苯胺 120
 对玫红酸 120
 3-对羟基苯基丙酸 120
 对羟基苯基丙酮酸 121
N-(对羟基苯基)甘氨酸 121
 对羟基苯代乙替二甲胺 108
 4-对羟基苯磺酸钾盐 369
 对羟基苯磺酸钠($2\text{H}_2\text{O}$) 378
 对羟基苯甲醛 121
 对羟基苯甲酸 121
 对羟基苯乙腈 121
 对羟基苯乙酮 121
 对羟基偶氮苯对磺酸钠 378
 对氰基苯胺 114, 121
 对氰基苯酚 121
 对氰基苯甲酸 121
 对氰基苯甲酰氯 121
 对三联苯 121
 对叔丁基苯酚 121
 对叔丁基苯氧基乙酸 121
 对叔丁基甲苯 121
 对叔丁基硝基苯 121
 对叔戊基苯酚 121
 对四联苯 121
 对五联苯 122
 对硝基苯胺 122
 5-对硝基苯基偶氮水杨酸 251
 对硝基苯甲醚 122
 对硝基苯甲醛 122
 对硝基苯甲酸乙酯 122
 对硝基苯甲酸异丙酯 122
 对硝基苄基氯 122
 对硝基苄腈 122
 对硝基氟苯 122
 对溴苯酚 122
 对溴苯甲酸 122
 对溴苯甲酸甲酯 122
 对溴苯甲酰甲基溴 122
 对溴苯甲酰氯 122
 对溴苄基氯 122
 对溴苄基溴 122
 对溴甲苯 122
 对溴联苯 123
 对溴硝基苯 123
 对溴乙酰苯胺 123
 对乙基苯胺 123
 对乙基苯酚 123
 对乙酰氨基苯酚 123

对乙酰氨基苯磺酰氯 123
 对乙酰氨基苯甲醛 123
 对乙酰氨基苯乙醚 123
 对乙酰氨基苯乙酸 66
 对乙酰苯基硫酸钾盐 484
 对乙酰苯甲酸 123
 对乙酰苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷 355
 对异丙基苯甲醛 216
 对异丙基甲苯 123, 275
 咕吨氢醇 128
 咕吨酮 326
 多巴胺- β -羟化酶 484
 多肽 484
 多肽缩合试剂(HBTU) 82
 多萜醇 484

E

饿酸 445
 鹅肌肽 123
 S-鹅肌肽硝酸盐 123
 鹅去氧胆酸 123, 151
 RS-萘醇 123
 萘醌 124
 萘烯 124
 恩镰孢菌素 A 484
 萘 124
 萘酚 124
 9-萘甲醛 124
 9-萘甲酸 124
 萘绛酚 124
 9-萘腈 259
 萘醌 124
 9,10-萘醌-2,6-二磺酸 378
 1,5-萘醌二磺酸钠(H_2O) 378
 1-萘醌磺酸钠(H_2O) 378
 2-萘醌磺酸钠(H_2O) 378
 9,10-萘醌-2-磺酸(钠盐, H_2O) 378
 萘醌蓝 B 378
 萘醌蓝 RXO 379
 萘醌绿 G 379
 萘醌亚胺 124
 萘嵌萘醌 124
 1,8,9-萘三酚 124
 萘酮 124
 萘烯紫 363
 儿茶酚硼烷 378
 (±)-儿茶素 125
 3,6-二氨基吡啶 125
 3,6-二氨基吡啶硫酸盐 125
 3,6-二氨基吡啶盐酸盐 125
 2,5-二(4-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑 125
 3,7-二氨基-5-苯基吩噻嗪氯化物 169
 4,4'-二氨基苯基甲烷 125
 2,4-二氨基-5-苯基噻唑 125
 3,4-二氨基苯甲酸 125
 3,5-二氨基苯甲酸 125
 2,3-二氨基吡啶 125
 2,6-二氨基吡啶 125
 3,4-二氨基吡啶 125
 1,3-二氨基-2-丙醇 125
 L-(S)-2,3-二氨基丙酸一盐酸盐 125
 1,3-二氨基丙烷二盐酸盐 125
 1,4-二氨基丁烷二盐酸盐 125
 1,5-二氨基萘 126
 1,8-二氨基萘 126
 2,3-二氨基萘 126
 4,4'-二氨基二苯胺 126
 4,4'-二氨基二苯基甲烷 126
 4,4'-二氨基二苯甲酮 126
 3,3'-二氨基二丙胺 126
 4,4'-二氨基-3,3'-二甲基-1,1'-联苯 142
 5,6-二氨基-1,3-二甲基-2-嘧啶-2,4-二酮水合物 126
 5,6-二氨基-1,3-二甲基尿嘧啶水合物 126
 1,2-二氨基-4,5-二氯苯 126
 1,5-二氨基-4,8-二羟基-9,10-萘醌-3,7-二磺酸二钠盐 379
 4,5-二氨基-2,6-二羟基嘧啶硫酸盐 126
 4-[O-(2,6-二氨基-2,6-二脱氧- α -D-吡喃葡萄糖基)]-6-[O-(3-氨基-3-脱氧- α -D-吡喃葡萄糖基)]-2-脱氧链霉素 501
 4,4'-二氨基-3,3'-二硝基联苯 126
 2,2'-二氨基二亚乙基二硫化物二盐酸盐 491
 3,8-二氨基-5-(3-二乙氨基丙基)-6-苯基菲碘化物甲碘化物 479
 2,2'-二氨基二乙胺 126
 dl-2,6-二氨基庚二酸 126
 二氨基甲苯 126
 3,6-二氨基-10-甲基吡啶离子氯化物 66
 1,2-二氨基-2-甲基丙烷 126
 1,3-二氨基甲酰胺 156
 1,3-二氨基金刚烷 127
 2,4'-二氨基联苯 127
 4,4'-二氨基联苯 219
 3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐二水合物 127
 2,4-二氨基-6-氯嘧啶 233

- 1,4-二氨基萘 127
 1,5-二氨基萘 127
 2,6-二氨基萘 127
 二氨基尿嘧啶硫酸盐 126
 2,4-二氨基-6-羟基嘧啶 127
 4,5-二氨基-6-羟基嘧啶半硫酸盐 127
 3,5-二氨基-1,2,4-三唑 127
 2,5-二氨基戊酸 246
 1,5-二氨基戊烷 127
 2,7-二氨基苄 127
 1,8-二氨基辛烷 127
 1,2-二氨基乙烷 329
 6,9-二氨基-2-乙氧基吡啶 127
 3,7-二胺吩噻嗪 227
 二苯胺 127
 二苯胺-2,2'-二羧酸 127
 二苯胺-2-羧酸 127
 二苯吡喃醇 128
 二苯并吡喃 128
 二苯并蒽 363
 二苯并[α, h]蒽 128
 2,3,6,7-二苯并菲 128
 二苯并呋喃 128
 二苯并 18-冠-6 128
 二苯并 18-冠-8 128
 二苯并噻吩 128
 2,2'-二苯并噻唑二硫 128
 2,5-二(2-苯并噻唑基)对苯二酚 128
 二苯二硫 128
 二苯二硫醚 128
 二苯砜 128
 1,3-二苯胍 128
 二苯环丙烯酮 128
 1,4-二苯基-3-苯基氨基-(1*H*)-1,2,4-三唑(羟基)内盐 314
 1,3-二苯基-1,3-丙二酮 130
 2,2-二苯基丙酸 128
 3,3-二苯基丙酸 128
 1,3-二苯基-2-丙酮 131
 二苯基次膦酸 379
N,N'-二苯基对苯二胺 128
 9,10-二苯基蒽 129
 4,7-二苯基-1,10-二氮杂菲二磺酸二钠盐 379
 4,4-二苯基-6-二甲氨基-3-庚酮盐酸盐 532
 2,5-二苯基噁二唑 129
 2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑 129
 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 178
 二苯基汞 379
 二苯基硅烷 379
 二苯基硅烷二醇 379
 5,5-二苯基海因 129
 1,6-二苯基-1,3,5-己三烯 129
 1,1-二苯基甲胺 129
N,N'-二苯基甲脒 129
 1,1-二苯基-2-苦基胍 129
 二苯基磷酰基氯化物 370
 1,1-二(苯基膦基)二茂铁 379
 二苯基硫卡巴脒 145
 二苯基羟乙酸 131
 二苯基壬四烯酮 129
 1,9-二苯基-1,3,6,8-壬四烯-5-酮 129
 1,3-二苯基三氮烯 107
 1,1-二苯基乙醇 129
N,N'-二苯基乙二胺 129
 二苯基乙二醇 258, 259
 二苯基乙二酮 90
N,N-二苯基乙脒 129
 1,1-二苯基乙烯 129
 1,3-二苯基异苯并呋喃 129
 二苯甲醇 129
 二苯甲基氯 130
 二苯甲酮 129
 二苯甲酮肟 130
 二苯甲烷 130
 二苯甲酰二硫 130
 二苯甲酰甲烷 130
 (*O*)-二苯甲酰(*R,S*)-酒石酸-水合物 130
 二苯胍 130
 1,1-二苯胍 130
 1,5-二苯卡巴脒 130
 二苯氮甲烷 130
 二苯醚 130
N,N'-二苯脒 130
 二苯脒 130
 1,1-二苯脒 130
 3,3'-二苯氧甲基氧杂环丁烷 130
 二苯氧苄胺 131
 二苯乙醇酸 131
 二苯乙腈 131
 二苯乙炔 131
 二苯乙酸 131
 1,2-二苯乙烯 166
 2,5-二苯乙烯基吡嗪 131
 2,2'-二吡啶基胺 131
 1,3-二(4-吡啶基)丙烷 131
 2,2'-二吡啶基二硫 131

- 1,2-二(4-吡啶基)乙烷 131
 1,4-二(2-吡啶基-2-乙烯基)苯 131
 二苄胺 131
 二苄基二硫 131
 二苄基二硫代氨基甲酸钠 380
 6,6-二苄基-14-冠-4 380
 6,6-二苄基-1,4,8,11-四氧杂-环四癸烷 380
 二苄基酮 131
N,N'-二苄基乙二胺 131
 二苄硫醚 131
 二丙二醇 132
 二丙基醚 357
 二长叶烯硼烷 380
 4,13-二氮代-18-冠-6 132
 1,8-二氮芴酮 484
 1,3-二氮杂甘菊环 132
 1,8-二氮杂联亚苯基 132
 2,7-二氮杂联亚苯基 132
 1,5-二氮杂萘 132
 2,3-二氮杂萘 132
 2,3-二氮杂萘-1,4-二酮 132
 2,3-二氮杂萘酮 132
 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN) 132
 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU) 132
 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO) 132
 1,4-二碘苯 132
 二碘甲烷 132
 3,5-二碘-L-甲状腺原氨酸 484
 S-2,5-二碘酪氨酸 133
 3,5-二碘-L-酪氨酸二水合物 484
 O-(3,5-二碘-4-羟苯基)-3,5-二碘-D(-)-酪氨酸 498
 O-(3,5-二碘-4-羟苯基)-3,5-二碘-L(+)-酪氨酸 498
 3,5-二碘-4-(4-羟基苯氧基)-1-苯丙氨酸 484
 5,7-二碘-8-羟基喹啉 133
 1,2-二碘乙烷 133
 α -二丁氨基- α -(对甲氧苯基)乙酰胺 133
 二丁基砒 133
N,N-二丁基甲酰胺 133
 二丁基硫醚 133
 二(对二甲氨基苯基)甲烷 290
 二对甲苯砒 133
 二对甲苯基苯基胺 133
 二对甲苯基汞 380
 2,4-二(对甲苯酰硫代)-1,3,2 λ^5 ,4 λ -二噻二膦酸酯-2,4-二硫酮 380
 2,2-二对氯苯基-1,1-二氯乙烷 133
 2,2-二对氯苯基-1,1-二氯乙烯 133
 2,2-二对氯苯基-1,1,1-三氯乙烷 133
 二对溴苯醚 133
 1,1'-二蒽醌亚胺 124
 1,4-二(二苯基膦基)丁烷 380
 2*R*,3*R*-(+)-2,3-二(二苯基膦基)丁烷 380
 2,2'-二(二苯基膦基)-1,1'-二萘(BINAP) 380
 1,2-二(二苯基膦基)乙烷(DIPHOS) 380
 1,8-二(二甲氨基)萘 133
 二(4-二甲氨基苯亚甲基)联苯胺 133
 二(二甲氨基硫代甲酰)二硫化物 133
 二(2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲)高氯酸铜(1) 380
 二(二甲基硫代氨基甲酰)硫化物 291
 2,2'-二(二羧甲基氨基)二乙醚 133
 4,4'-二(二乙氨基)二苯甲酮 134
 二(4-氟代-3-硝基苯基)砒 134
 二氟化银 380
 二氟乙酸 134
 二甘氨酸甘氨酸 134
 二甘醇 134
 二甘醇单丁醚 134
 二甘醇单甲醚 134
 二甘醇单乙醚 134
 二甘醇二甲苯磺酸酯 134
 二甘醇二甲醚 134
 二甘醇二乙醚 134
 二甘醇钠 380
 二甘醇酸 134
N,N'-二庚基-*N,N'*-二甲基-1,4-丁二胺 417
N,N'-二庚基-*N,N'*-5,5-四甲基-3,7-二氧杂壬二酰胺 381
 二号橙 381
 二环[2.2.1]庚-2-酮 209
 1,3-二环己基二亚胺 135
 5,6-二环己基-5-烯-1,2,3,4-四酮二钠盐 416
 二环戊二烯基钨 383
 二环戊二烯基锡 381
 二(1,5-环辛二烯)镍 381
 2,7(3,6)-二磺酸-4,5(1,8)-二羟基萘二钠(2H₂O) 381
 4-二甲氨基安替吡啉 69
 2-二甲氨基-1-苯基丙醇 197
 4,4'-二甲氨基苯基偶氮苯磺酸钠 394
 4-二甲氨基吡啶 135
 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐 135, 485
N,N-二甲氨基对氯苯 135

- 1,4-二甲氨基蒽醌 135
 2*S*,3*R*-(+)-4-二甲氨基-1,2-二苯基-3-甲基-2-丁醇 135
dl-4-二甲氨基-2,2-二苯基戊酰胺 135
 (-)-*L*-4-二甲氨基-2,2-二苯基戊酰胺 135
 3-二甲氨基-7-(4-二甲氨基偶氮)-5-苯基吡唑酮铕氮 325
 3-二甲氨基-7-甲氨基吩噻-5-离子氯化物 300
 4-(3-二甲氨基甲基-4-羟苯氨基)-7-氯喹啉 66
 (3-二甲氨基甲酸苯基)三甲基溴化铵 319
 二甲氨基甲酰氯 135
N,N-二甲氨基硫代甲酰氯 135
 4-二甲氨基偶氮苯-2'-甲酸钠 381
 4-二甲氨基偶氮苯-4'-甲酸钠 381
 4-二甲氨基偶氮苯-2'-乙酸 195
 4-(*N,N*-二甲氨基)偶氮苯-4'-异硫氰酸酯 135
 6-二甲氨基嘌呤 136
 4-二甲氨基三苯基甲醇 220
 2-二甲氨基乙醇 136
 4-(2-二甲氨基)乙基苯酚 108
 6-[6-(2-二甲氨基乙基)-2-甲氧基-3,4-(亚甲二氧基)苯乙酰基]-2,3-二甲氧基安息香酸 242
 二甲胺 136
 二甲胺盐酸盐 136
 二甲苯 136
 二甲苯酚橙 381
 二甲苯基蓝 II 381
 二甲酚橙 136
 2-(2-二甲氨基乙氧基)二苯基甲烷盐酸盐 136
 3-二甲氨基乙基吡啶 230
 1,3-二甲基巴比妥酸 136
 3,3-二甲基-D-半胱氨酸 512
N,N-二甲基苯胺 136
 2,6-二甲基苯胺 137
 3,4-二甲基苯胺 137
 7,12-二甲基苯并[*a*]蒽 137
 5,6-二甲基苯并咪唑 137
 α -(5,6-二甲基苯并咪唑基)氰钴胺 524
 2,3-二甲基苯并噻吩 137
 2,3-二甲基苯酚 137
 2,5-二甲基苯酚 137
 2,6-二甲基苯酚 137
 3,4-二甲基苯酚 137
 3,5-二甲基苯酚 137
 2,4-二甲基苯磺酸钠 381
 2,5-二甲基苯磺酸钠 381
 2,3-二甲基苯甲酸 137
 2,4-二甲基苯甲酸 137
 2,5-二甲基苯甲酸 137
 2,6-二甲基苯甲酸 137
 3,4-二甲基苯甲酸 137
 3,5-二甲基苯甲酸 137
 2,5-二甲基-1,4-苯醌 138
 2,6-二甲基-1,4-苯醌 138
R-(+)-*N,N'*-二甲基-1-苯乙胺 138
S-(+)-*N,N'*-二甲基-1-苯乙胺 138
 二甲基吡啶 138
 2,3-二甲基吡啶 138
 2,4-二甲基吡啶 138
 2,5-二甲基吡啶 138
 2,6-二甲基吡啶 138
 3,5-二甲基吡啶 139
 5,11-二甲基吡啶[4,3-*b*]咪唑 508
 2,5-二甲基吡嗪 139
 3,5-二甲基吡唑 139
N,N-二甲基苄胺 97, 139
 2,2-二甲基丙醇 139
 2,2-二甲基-1,3-丙二醇 139
 二甲基丙二酸 139
 2,2-二甲基丙烷 315
 β,β -二甲基丙烯酸 139
N,N-二甲基丙酰胺 139
 2,3-二甲基-2,3-丁二醇 249
 2,2-二甲基丁二酸 139
 (±) 2,3-二甲基丁二酸 139
 2,3-二甲基-1,3-丁二烯 139
 1,3-二甲基丁二烯砜 139
 2,3-二甲基-2-丁基 381
N-(2,3-二甲基-2-丁基)二甲基硅基二甲胺 381
 2,2-二甲基丁烷 139
 2,3-二甲基丁烷 139
 2,3-二甲基-2-丁烯 140
 4,4'-[2,3-二甲基-1-丁烯-1,4-二基双(2-甲氧基)]苯酚 140
 3,3-二甲基丁酰氯 281
 3,3'-二甲基均二苯脲 141
N,N-二甲基对甲苯胺 140
N,N-二甲基对硝基苯胺 140
N,N-二甲基对溴苯胺 140
N,N-二甲基对亚硝基苯胺 140
N,N-二甲基对亚硝基苯胺盐酸盐 140
 9,10-二甲基蒽 140
 二甲基二氨基联苯 224
 3,3'-[(3,3'-二甲基[1,1'-二苯基]-4,4'-二基)双(偶氮)]双[4-氨基-1-萘磺酸]二钠盐 368
 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 140

- 4,4'-二甲基二苯甲酮 140
- 2,6-二甲基-1,10-二氮杂菲二磺酸二钠盐(H_2O) 382
- 1,5-二甲基-1,5-二氮杂十一亚甲基聚甲溴化物 140
- 二甲基二硫 140
- 二甲基二硫代氨基甲酸钠水合物 382
- 二甲基二硫代氨基甲酸锌 382
- 二甲基二氯硅烷 382
- 二甲基二硒醚 382
- 1,9-二甲基-1,10-菲咯啉 140
- 二甲基砷 140
- N,N*-二甲基甘氨酸胍盐酸盐 140
- 二甲基过氧化物 140
- 2,4-二甲基环丁砜 140
- 1,3-二甲基环丁烯砜 139
- 5,5-二甲基-1,3-环己二酮 283
- 1,2-二甲基环己烯 140
- 1,3-二甲基黄嘌呤 141, 251
- 3,7-二甲基黄嘌呤 216
- N,N*-二甲基磺胺酸钠 382
- 2,5-二甲基-2,5-己二醇 141
- 2,5-二甲基-2,4-己二烯 141
- 二甲基己二酰亚胺二盐酸盐 141
- 2,2-二甲基己烷 141
- 2,5-二甲基己烷 141
- N,N*-二甲基甲酰胺 141
- 2,4-二甲基间苯二酚 141
- N,N*-二甲基间甲苯胺 141
- N,N*-二甲基间硝基苯胺 141
- 2,3-二甲基噻啉 142
- 3,3'-二甲基联苯胺 224
- 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶 142
- 1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶阳离子二氯化物· $3\text{H}_2\text{O}$ 142
- 3,3'-二甲基联苯胺 142
- N,N*-二甲基邻甲苯胺 142
- 2,7-二甲基-5*H*-硫代色菌素-8-乙醇 227
- 二甲基氟硅烷 381
- 二甲基吗啡 142
- 1,1-二甲基咪唑 142
- 1,5-二甲基萘 142
- 2,3-二甲基萘 142
- 2,6-二甲基萘 142
- 1,3-二甲基尿嘧啶 142
- 4,6-二甲基-2-羟甲基-5*H*-硫[2,3:1',2']嘧啶酮[4',5'-*d*]嘧啶 228
- 3-(4,5-二甲基-2-噻唑基)-2,5-二苯基-2*H*-四唑溴 515
- 3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2,4,6,8-壬四烯-1-醛 525
- 3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2,4,6,8-壬四烯酸 525
- 2,8-二甲基-3,6-双(乙氨基)吩噻嗪氯· 0.5ZnCl_2 453
- 二甲基顺丁烯二酸酐 142
- (±)-2,2-二甲基-3(顺,反)-(2-甲基丙烯基)环丙烷羧酸乙酯 213
- N,N*-二甲基缩二脲 142
- dl*-2,4-二甲基戊二酸 142
- 3,3-二甲基戊二酸 142
- 3,3-二甲基戊二酰亚胺 142
- 2,4-二甲基-3-戊酮 163
- 2,3-二甲基戊烷 143
- 2,4-二甲基戊烷 143
- 4,4-二甲基戊烯 143
- 3,7-二甲基-6-辛醇 308
- 2,6-二甲基-2,7-辛二烯 309
- 3,7-二甲基-6-辛醛 309
- 2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 143
- α*-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 315
- 1*S*-2,2-二甲基-3-亚甲基降莰烷 215
- 二甲基亚硝胺 142
- 二甲基亚硝基苯磺酰胺 201
- 2,2-二甲基亚乙基亚胺 143
- 2,6-二甲基-4-氧代-2,5-庚二烯 170
- 3,3-二甲基氧杂环丁烷 143
- 二甲基乙二脲 143
- 5,5-二甲基乙内酰脲 143
- N,N*-二甲基乙酰胺 143
- 二甲基异咯嗪 176
- 1,1-二甲基-1*H*-茚 143
- 二甲基原卟啉酯镁 485
- 1,1-二甲胂 143
- 2,4-二(甲硫基)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-二噻二膦酸酯-2,4-二硫铜 439
- 二甲硫基甲烷 203
- 二甲醚 202
- 二甲肼酸 399
- 二甲酰基胺钠 382
- 二甲亚砷 143
- 1,2-二甲氧基苯 144
- 1,3-二甲氧基苯 144
- 1,4-二甲氧基苯 144
- 2,6-二甲氧基苯酚 144

- 3,5-二甲氧基苯酚 144
 2-(3,4-二甲氧基苯基)乙胺 174
 2,4-二甲氧基苯甲酸 144
 3,4-二甲氧基苯甲酸 144
 3,5-二甲氧基苯甲酸 144
 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌 144
 5-[N-(3,4-二甲氧基苯乙基)甲基氮]-2-(3,4-二甲氧基苯基)-2-异丙基戊腈盐酸盐 526
 3,4-二甲氧基苯乙腈 144
 3,5-二甲氧基苯乙腈 144
 3,4-二甲氧基苯乙酸 144
 1,1-二甲氧基-2-丙烯 104
 2,6-二甲氧基苯甲酸 144
 6,6''-[3,3'-二甲氧基(1,1'-二苯基)-4,4'-二基]双(偶氮)双(4-氨基-5-羟基-1,3-萘二磺酸)四钠盐 416
 4,4'-二甲氧基二苯甲硫酮 144
p,p'-二甲氧基二苯甲酮 144
 2,6-二甲氧基甲苯 144
 3,4-二甲氧基-2,5-甲苯醌 171, 489
 2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌 171, 489
 2,3-二甲氧基-5-甲基-6-(3,7,11,15,19,23,27,31,35-九甲基-三十六碳-2*t*,6*t*,10*t*,14*t*,18*t*,22*t*,26*t*,30*t*,34-九烯)-1,4-苯醌 489
 2,3-二甲氧基-5-甲基-6-(3,7,11,15,19,23,27,31,35,39-十甲基四十碳-2*t*,6*t*,10*t*,14*t*,18*t*,22*t*,26*t*,30*t*,34*t*,38-十烯炔酸)-1,4-苯醌 489
 2,3-二甲氧基-5-甲基-6-(3,7,11,15-四甲基十六碳-2*t*,6*t*,10*t*,14-四烯)-1,4-苯醌 489
 4,9-二甲氧基-7-甲基-5-氧代呋喃[3,2-*g*]1,2-色烯 170
 二甲氧基甲烷 144, 203
 6,7-二甲氧基-1-藜芦基异酞酸盐 537
 4,4'-二甲氧基偶氮苯 144
 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛 113
 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸 113
 4,4'-二甲氧基三苯基氯甲烷 145
 2-(4,6-二甲氧基-3,5,11-三甲基-7*t*,9*t*,11*t*-十三碳三烯)-8-羟基-5,7-二甲氧基-3-甲基-4*H*-1-苯并呋喃-4-酮 540
 4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯 145, 326
 2,2-二甲氧基乙胺 75
 1,1-二甲氧基乙烷 145
 1,2-二甲氧基乙烷 145
 5,6-二甲氧基-1-茛菪酮 145
 2,2'-二喹啉-4,4'-二羧酸二钾盐 382
N,N'-二邻甲苯胍 145
N,N'-二(邻羟苯亚甲基)乙二胺钴(II)[Co(SALEN)₂] 439
 1,6-二磷酸果糖 485
 5'-二磷酸尿苷葡萄糖焦磷酸化酶 485
 1,4-二硫赤藓糖醇 145
 二硫代草酰胺 145
 2,2'-二硫代二吡啶 131
 4,4'-二硫代二吗啉 145
 2,3'-二硫代双(乙胺)二盐酸盐 491
 二硫化四甲基秋兰姆 133
 二硫化碳 145, 381
RS-1,4-二硫苏糖醇 145
 二硫脲 145
 二氯胺 T 146
 二氯百草枯 142
 2-(2,6-二氯苯氨基)-2-咪唑啉盐酸盐 501
 2,4-二氯苯胺 146
 3,4-二氯苯胺 146
 2,3-二氯苯酚 146
 2,4-二氯苯酚 146
 2,5-二氯苯酚 146
 3,4-二氯苯酚 146
 3,5-二氯苯酚 146
 2,6-二氯苯酚-酞酚钠盐(2H₂O) 382
 2,5-二氯苯磺酸钠 382
 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 146
p,p'-二氯苯基膦 369
p,p'-二氯苯基氧化膦 369
 3,4-二氯苯甲醇 146
 2,4-二氯苯甲醛 146
 2,6-二氯苯甲醛 146
 2,4-二氯苯甲酸 146
 2,5-二氯苯甲酸 146
 2,6-二氯苯甲酸 146
 3,4-二氯苯甲酸 146
 3,5-二氯苯甲酸 146
 2*R*,3*R*-(+)-1,4-二(4-氯苯甲酰基)-2,3-丁二醇 146
 2*S*,3*S*-(−)-1,4-二(4-氯苯甲酰基)-2,3-丁二醇 146
 2,6-二氯苯甲酰氯 146
 2,5-二氯-1,4-苯醌 147
 2,6-二氯-1,4-苯醌 147
 α-(2,4-二氯苯氧基)丙酸 147
 2,4-二氯苯氧基乙酸甲酯 92
 二氯苯氧乙酸 147
 2,4-二氯苯乙酸 147
 2,6-二氯苯乙酸 147
 2,6-二氯苯乙烯 147

- 2,6-二氯吡啶 147
 3,5-二氯吡啶 147
 2,6-二氯苄腈 147
 1,3-二氯-2-丙酮 116
 1,2-二氯丙烷 147
 2,2-二氯丙烷 147
 2,3-二氯代-4-氧代-2-丁烯酸 246
 2,3-二氯-1,3-丁二烯 147
 N,N-二氯对甲苯磺酰胺 146
 9,10-二氯蒽 147
 4,4'-二氯二苯甲酮 147
 二氯二氟甲烷 147
 1,2-二氯-1,2-二氟乙烷 147
 1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲 148
 4,5-二氯-3H-1,2-二硫杂茂-3-酮 148
 2,5-二氯-3,6-二羟基-1,4-苯醌 238
 2,3-二氯-5,6-二氧基对苯醌 148
 二氯酚磺酞 234
 二氯化二茂钴 383
 二氯化二茂钛 383
 二氯化硫 383
 二氯化氯甲基膦酸 383
 二氯化锰(4H₂O) 383
 二氯化三(2,2'-联吡啶)合钨(II) 383
 1-(2,5-二氯-4-磺基苯基)-3-甲基-4-(4-磺基苯基偶氮)-5-羟基吡啶二钠盐 420
 2,4-二氯甲苯 148
 2,6-二氯甲苯 148
 3,4-二氯甲苯 148
 2,4-二氯-6-甲基苯酚 148
 二氯甲基苯基硅烷 394
 二氯甲基硅烷 394
 5,7-二氯-6-甲基-8-羟基喹啉 148
 3,3'-二氯甲基氧杂环丁烷 148
 二氯甲基紫精 142
 二氯甲基乙烯基硅烷 396
 二氯甲烷 148
 3,9-二氯-7-甲氧基吡啶 148
 4,7-二氯喹啉 148
 2,3-二氯喹啉 148
 2,2'-二氯联苯胺 149
 3,3'-二氯联苯胺 149
 4,5-二氯邻苯二胺 149
 4,5-二氯邻苯二甲酸 149
 3,6-二氯邻苯二甲酸酐 149
 2,3-二氯马来酸酐 149
 2,4-二氯-1-萘酚 149
 2,3-二氯-1,4-萘醌 149
 2,6-二氯嘌呤 149
 5,7-二氯-8-羟基喹啉 149
 5,7-二氯-8-羟基喹啉 148
 2,5-二氯硝基苯 149
 3,4-二氯硝基苯 149
 2,5-二氯-4-硝基苯胺 149
 2,6-二氯-4-硝基苯胺 149
 2,4-二氯-6-硝基苯酚 149
 2,6-二氯-4-硝基苯酚 149
 4,6-二氯-5-硝基嘧啶 149
 二氯化锆(6H₂O) 383
 二氯化锆(8H₂O) 383
 二(β-氯乙基)胺盐酸盐 150
 二氯乙基均四甲苯 150
 N,N-二(2-氯乙基)-2-萘胺 150
 二氯乙腈 150
 β,β'-二氯乙醚 150
 2,2'-二氯乙醚 150
 二氯乙酸 150
 二氯乙酸乙酯 150
 1,1-二氯乙烷 150
 1,2-二氯乙烷 150
 1,2-二氯乙烯 150
 1R,2R-2-(2,2-二氯乙酰氨基)-1-(4-甲基磺酰苯基)-1,3-丙二醇 496
 1R,2R-(+)-2-(2,2-二氯乙酰氨基)-1-(4-硝基苯基)-1,3-丙二醇 507
 (+),(-)-8,8-二氯樟脑硫哑噪 150
 二茂合钨 383
 二茂铁 383
 1,1-二茂铁二甲醇 383
 1,1'-二茂铁二羧酸 383
 二茂铁基甲基甲酮 465
 二茂铁基乙烯 463
 二茂铁甲酸 384
 二茂铁羧醛 383
 2,2'-二萘胺 150
 二(1-萘基)胺 150
 二萘嵌苯 151
 二皮考啉酸 151
 1,2-二羟基-3,5-二磺酸二钠盐(TIRON) 384
 3,4-二(4-羟基苯基)己烷 151
 L-(-)-3,4-二羟基苯基-2-甲氨基乙醇 516
 1,2-二羟基苯 221
 3-(3,4-二羟基苯基)-L-丙氨酸 485
 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷 351
 3-(3,4-二羟基苯基)-2-甲基-L-丙氨酸 485
 2,5-二羟基苯甲醇 151

- 2,3-二羟基苯甲醛 151
 3,4-二羟基苯甲醛 354
 2,4-二羟基苯甲酸 151
 2,5-二羟基苯甲酸 151
 2,6-二羟基苯甲酸 151
 2,5-二羟基苯乙酸 151
 [9-(1,3-二羟基-2-丙氧基)甲基]鸟嘌呤 512
 (±)-7-(2,3-二羟基丙基)茶碱 485
 3 α ,7 α -二羟基胆烷酸 151
 3,6-二羟基胆烷酸 363
 N-(3 α ,12 α -二羟基-5 β 胆烷-24-氧)甘氨酸 534
 d-2,3-二羟基丁二酸 213
 1,4-二羟基-2-丁炔 151
 2,3-二羟基丁烯二酸二水合物 151
 1,2-二羟基蒽醌 251
 1,5-二羟基蒽醌 124
 1,8-二羟基蒽醌 151
 1,4-二羟基-9,10-蒽醌 217
 2,4-二羟基二苯甲酮 151
 N-(2,4-二羟基-3,3-二甲基丁酰)- β 丙氨酸钠盐 487
 R-2,4-二羟基-3,3-二甲基丁酰-3-羟基丙胺 487
 2,2'-二羟基-6,6'-二萘基二硫 151
 12,13-二羟基-(13 β ,14 β H)-14,19-二氢-20-响尾蛇毒-11,15-二酮 529
 2,5-二羟基-1,4-二噻烷 151
 3,4-二羟基-9,10-二羰基-2-蒽磺酸钠水合物 422
 3R-3,4-二羟基呋喃-2-酮 107
 二羟基富马酸二水合物 151
 3,3'-二羟基- κ , κ -胡萝卜素-6,6'-二酮 218
 3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮 167
 1,2-二羟基环戊烷-3-酮 179
 3',4'-二羟基-2-甲氨基苯乙酮盐酸盐 516
 3,4-二羟基甲苯 151
 3,5-二羟基甲苯 521
 1,8-二羟基-3-甲基蒽醌 151
 1-R-2c,15c-二羟基 7t 甲基 (1r,13t) 6 氧杂双环 [11.3.0]十六烷-3t,11t-二烯-5 酮 480
 5,7-二羟基-4'-甲氧基黄酮 152
 4,4-二羟基-金精 120
 5,8-二羟基喹啉-2-羧酸 185
 2,2'-二羟基联苯 152
 2,4-二羟基咪唑 177
 1,5-二羟基萘 152
 1,6-二羟基萘 152
 5,8-二羟基-1,4-萘醌 245
 2,2'-二羟基-1-萘偶氮苯-5'-磺酸钠 384
 2,4-二羟基偶氮苯 152
 2,4-二羟基偶氮苯-4'-磺酸钠 384
 2,6-二羟基嘌呤 495
 3,4-二羟基肉桂酸 214
 3-(3,4-二羟基肉桂酰)奎宁酸 230
 6,7-二羟基香豆素 250
 7,8-二羟基香豆素 152
 1,2-二羟基-3-硝基-9,10-蒽醌 313
 2,4-二羟基-5-硝基嘧啶 313
 3,4'-二羟基异黄酮 152
 2,6-二羟基异烟酸 247
 8,13-二(1-羟己基)-3,7,12,17-四甲基-21H,23H-卟啉-2,18-二丙酸 446
 1,2-二羟甲基苯 221
 二羟甲基脲 152
 4,5-二羟基-2,7-二磺酸二钠盐 391
 二(2-羟乙基)氨基二(羟甲基)甲烷 152
 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸 152
 N,N-二(羟乙基)甘氨酸 152
 N,N-二(2-羟乙基)甘氨酸 152
 S,S'-二(D-青霉胺)水合物 512
 1,2-二氢苯并[f]蒽嵌戊烷 108
 3,4-二氢-2H-吡啶并[1,2a]嘧啶-2 酮 152
 二氢吡喃 152
 3,4-二氢-2H-吡喃 152
 二氢胆甾醇 169
 二氢萘 152
 2,3-二氢-1,5-二甲基-2-苯基吡唑-3-酮 67
 4,5-二氢-4,5-二氧-1H-吡咯[2,3-f]喹啉-2,7,9-三羧酸 496
 3,4-二氢-3,4-二氧代-1-萘酚磺酸钠盐 419
 2,3-二氢化苯并呋喃 153
 9,10-二氢化蒽 153
 1,4-二氢-1,4-环氧萘 153
 4,9-二氢-7-甲氧基-1-甲基-3H-吡啶[3,4-b]吡啶 485
 二氢可待因 153
 二氢奎宁 485
 二氢氯化胍 383
 二氢氯醌 153
 二氢骆驼蓬碱 485
 6-(1,3-二氢-7-羟基-5-甲氧基-4-甲基-1-氧代异苯并呋喃-6-基)-4-甲基-4-己烯酸 508
 3,4-二氢-2,7,8-三甲基-2-(4,8,12-三甲基十三烷基)-2H-苯并吡喃-6-醇 525
 2-[1,3-二氢-3-氧-5-硫代-2H-氮杂茛-2-炔基]-2,3-二氢-3-氧-1H-吡啶-5-磺酸二钠盐 377
 1,2-二氢-6-乙氧基-2,2,4-三甲基喹啉 537
 (±)-11b α -7,11b-二氢吡啶[2,1-c]苯并吡喃-3,4-

- 6 α -9,10-戊醇 521
- 5,10-二氢紫萸 A 363
- 1,2-二氰基苯 153
- 1,4-二氰基苯 153
- 1,4-二氰基丁烷 187
- 9,10-二氰基蒽 153
- 1,4-二氰基萘 153
- 二巯基丙醇 77
- 1,3-二巯基-2-丙醇 153
- 2,3-二巯基丙醇 153
- 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑钾盐 372
- 2,5-二噻吩基噻吩 270
- 1,3-二噻茂烷-2-甲酸乙酯 153
- 1,3-二噻烷 153
- 1,3-二噻烷-2-甲酸乙酯 153
- 二(三苯基膦)氯化镍 384
- 二(三甲基甲硅烷基)硫醚 440
- 二(三甲基甲硅烷基)乙炔 440
- N,O-二(三甲基甲硅烷基)乙酸铵(BSA) 440
- N,N-二(十八烷基)甲基胺 423
- 二十二碳酰氯 276
- 二十二烷 153
- 1-二十二烷醇 154
- 二十二(烷)酸 154
- 二十六(烷)酸 154
- 二十七氟三丁胺 262
- 二十四(烷)酸 154
- 二十四烷 154
- 二十烷 154
- 1-二十烷醇 179
- 二十烷酸 179
- 二十一氟三丙胺 261
- 2,5-二叔丁基苯胺 154
- 2,6-二叔丁基苯酚 154
- 2,6-二叔丁基-1,4-苯醌 154
- 2,6-二叔丁基吡啶 154
- 2,5-二叔丁基对苯二酚 154
- 2,6-二叔丁基对甲酚 154
- 2,6-二叔丁基-4-二甲氨基苯酚 154
- 二叔丁基二氯硅烷(DTBCl₂) 385
- 2,6-二叔丁基-4-(3,5-二叔丁基-4-氧代-2,5-环己二烯-1-基)苯酚 154
- 二叔丁基硅基双(三氟甲磺酸酯) 385
- 二叔丁基过氧化物 155
- 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 154
- 2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶 155
- 3,5-二叔丁基邻苯二酚 155
- 3,5-二叔丁基邻苯醌 155
- N,N'-二叔丁基硫脲 155
- 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚 155
- 2,4-二叔丁基-4-异丙基苯酚 155
- 二(N-叔丁氧酰基)-L-胱氨酸 155
- 2,5-二叔戊基氢醌 155
- 二[3,6-双(二乙醛氨基脒咕吨铈氧化物)]二 FeCl₃ 络合物 420
- 二水合草酸 155
- 二水合铬酸钾 385
- 二水合奎宁硫酸盐 155
- 二水合四草酸钾 383
- 二水合四羟基对苯醌 155
- 5,5'-二水杨酸亚甲酯 155
- 二水乙酸锌 385
- 二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]磷酸钙盐 440
- 1,4-二羧基苯 115
- 1,4-二羧基-2-丁烯 155
- 1,1-二羧基环丙烷 156
- 1,1-二羧基环戊烷 156
- 1,10-二羧基十二烷 156
- 二羧酸和三羧酸 486
- 二缩三脲 156
- 二缩三乙二醇 267
- 二肽基氨基肽酶 486
- 二碳酸二叔丁酯 156
- 二羧基(环戊二烯基)钴(I) 385
- 2,2'-二酮螺菌黄质 156
- 6,6'-二脱辅基- ϕ , ϕ 胡萝卜素二酸一甲酯 324
- 8,9-二脱氢-6-甲基麦角灵-8-甲醇 326
- 7,8-二脱氢-4-羟基-3,7-二甲氧基-17-甲基-9 α ,13 α ,14 α -吗吩烷-6-酮盐酸盐 178
- 二烯丙基胺 156
- 二烯丙基二硫 307
- (+)-N,N'-二烯丙基酒石二酰胺 156
- N,N'-二酰胺胍 156
- 1,2-二酰基磷脂酰胆碱混合物 508
- 2,6-二硝基百里酚 156
- 1,2-二硝基苯 156
- 1,3-二硝基苯 156
- 1,4-二硝基苯 156
- 2,4-二硝基苯胺 156
- 2,6-二硝基苯胺 156
- 2,4-二硝基苯酚 157
- 2,5-二硝基苯酚 157
- 2,6-二硝基苯酚 157
- 3,4-二硝基苯酚 157
- 3,5-二硝基苯酚 157
- 2,4-二硝基苯磺酰氯 157

- 二(2-硝基苯基)二硫 157
 二(4-硝基苯基)甲烷 157
 二(4-硝基苯基)醚 157
 2,4-二硝基苯甲醚 157
 3,5-二硝基苯甲醚 157
 2,4-二硝基苯甲酸 157
 2,5-二硝基苯甲酸 157
 2,6-二硝基苯甲酸 157
 3,4-二硝基苯甲酸 157
 3,5-二硝基苯甲酸 157
 4,4'-二硝基苯甲酸酐 157
 3,5-二硝基苯甲酰氯 157
 2,4-二硝基苯肼 157
 2,4-二硝基苯硫氯 158
 2,4-二硝基苯乙醚 158
 2,4-二硝基苯乙酸 158
 2,2-二硝基丙烷 158
 2,6-二硝基对甲酚 158
 2,4-二硝基二苯胺 158
 4,4'-二硝基二苯脲 158
 2,4-二硝基氟苯 158
 2,3-二硝基甲苯 158
 2,4-二硝基甲苯 158
 2,5-二硝基甲苯 158
 2,6-二硝基甲苯 158
 3,4-二硝基甲苯 158
 2,6-二硝基-4-甲基苯酚 158
 2,4-二硝基间苯二酚 158
 2,4-二硝基间二甲苯 158
 2,2'-二硝基联苯 158
 2,4'-二硝基联苯 158
 4,4'-二硝基联苯 158
 4,6-二硝基邻甲酚 158
 3,5-二硝基邻甲基苯甲酸 158
 1,8-二硝基萘 159
 2,4-二硝基萘酚 159
 3,5-二硝基水杨酸 159
 3,3'-二溴百里酚磺酞 320
 2,4-二溴苯胺 159
 α,β -二溴- β -苯丙酸乙酯 159
 2,4-二溴苯酚 159
 2,6-二溴苯酚 159
 2,5-二溴苯甲酸 159
 2,6-二溴吡啶 159
 1,3-二溴丙烷 159
 α,α' -二溴对二甲苯 159
 9,10-二溴蒽 159
 1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲 159
 二溴二氯甲烷 159
 4,5-二溴-2',7'-二硝基荧光素二钠盐 440
 α,α' -二溴间二甲苯 159
 4,4'-二溴联苯 159
 5,5'-二溴邻苯三酚磺酞 320
 α,α' -二溴邻二甲苯 159
 5',5''-二溴邻甲酚磺酞 319
 二溴马来酸 159
 2',7'-二溴-4'-羟基汞基荧光红双钠盐 393
 5,7-二溴-8-羟基喹啉 159
 1,2-二溴四氟乙烷 160
 α,α' -二溴脱氧安息香 160
 2,5-二溴硝基苯 160
 2,6-二溴-4-硝基苯酚 160
 二溴乙酸乙酯 160
 1,2-二溴乙烷 160
 4',5'-二溴荧光素 160
 1,3-二亚氨基异二氢吡啶 160
 二亚苄基丙酮 160
 1,3,4,6-(二-O-亚苄基)-D-甘露醇 160
 2 β ,16 β -二亚胡椒基-5 α -甾烷-3 α ,17 β -二醇双乙酸酯二甲氧基溴 530
 二亚乙基三胺 126
 二亚乙基三胺五乙酸 160
 4,4'-(二亚乙基亚乙基)二苯酚 283
 N,N-二烟酰肼 160
 二(4-烟酰)肼 160
 5,6,7,8-二盐酸二水合四氢蝶酰-L-谷氨酸 486
 二盐酸二水合四氢叶酸 486
 6RS-5,6,7,8-二盐酸二水合四氢叶酸 486
 6S-5,6,7,8-二盐酸二水合四氢叶酸 486
 二氧化氮 445
 二氧化碲 385
 二氧化硅 392
 二氧化硫 385
 S-二氧化硫脒 203
 二氧化碳 385
 二氧化硒 385
 D-3-二氧磷基甘油酸二钠盐 486
 2,4-二氧四氢嘧啶 112
 (1,3-二氧五环-2-甲基)三苯基溴化磷 385
 1,3-二氧杂环己烷 160
 1,4-二氧杂环己烷 160
 1,3-二氧杂环戊烷 161
 1,3-二氧杂环戊烷-2-酮 330
 1,4-二氧杂螺[4.5]癸-8-酮 181
 2-(4-二乙氨基苯偶氮基)苯甲酸 331
 4-(2-二乙氨基甲氧羰基)苯胺 250

- 2-二乙氨基乙烷盐酸盐 161
 二乙胺 161
 二乙胺盐酸盐 161
 二乙醇胺 161
 二乙二醇 134
 二乙二醇二丁醚 282
 二乙二醇二甲醚 134
 4,4'-二乙基氨基苯基偶氮苯磺酸钠 461
 9-二乙基氨基-5-十八烷酰基-亚胺-5H-苯[α]-吩噻
 嗪] 391
 5,5-二乙基巴比土酸钠 368
 5,5-二乙基巴比妥酸 161
 N,N-二乙基苯胺 162
 2,2-二乙基-1,3-丙二醇 162
 N,N'-二乙基二苯脲 162
 二乙基二硫氨基甲酸铅 386
 二乙基二硫代氨基甲酸钠($3H_2O$) 386
 二乙基二硫代氨基甲酸锌 386
 二乙基二硫代氨基甲酸银 386
 二乙基二硫化物 162
 N,N'-二乙基环己胺 162
 二(2-乙基己基)膦酸 384
 2-乙基己基膦酸二(2-乙基己)酯 385
 二乙基己烯雌酚 162
 N,N-二乙基甲酰胺 162
 1,1'-二乙基-2,2'-萘碘化物 162
 二乙基氯化铝 386
 二乙基氯化钛(IV) 414
 N,N-二乙基三甲基甲硅烷胺 386
 二乙基酮 162, 306
 N,N-二乙基乙酰胺 162
 二乙酸 4-溴苯亚甲酯 162
 3,18-二乙烯基-2,7,13,17-四甲基卟吩-8,12-二丙酸
 538
 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基乙硅醚 386
 二乙酰胺 162
 1,2-二乙酰苯 162
 1,4-二乙酰苯 162
 2,6-二乙酰-7,9-二羟基-8,9b-二甲基氧芴-1,3(2H,
 9bH)-二酮 521
 N,N'-二乙酰基壳二糖 486
 2,6-二乙酰基-3,7,9-三羟基-8,9b-二甲基二苯咪唑-1
 (2H)-酮 298
 (+)-二(O-乙酰)-L-酒石酸酐(R,R)-2,3-二乙酰氧
 基琥珀酸酐 162
 1,1-二乙酰氧基-2-丙烯 105
 二乙氧基苯氧基甲烷 354
 3,3-二乙氧基丙酸乙酯 163
 3,4-二乙氧基-3-环丁烯-1,2-二酮 163
 1,2-二乙氧基乙烷 330
 3,5-二乙氧酰基-1,4-二氢可力丁 163
 二异丙氨基锂 386
 二异丙胺 163
 二异丙醇胺 163
 二异丙基氯硅烷 386
 二异丙基醚 346
 二异丙基酮 163
 二异丙基乙胺 163
 二异丙醚 351
 (二异丁基苯氧基乙氧基乙基)二甲基苄基氯化铵
 326
 1,2,5,6-二(O-异亚丙基)-D-甘露醇 163
 (一)-2,3,4,6-二(O-异亚丙基)-2-酮-L-古洛糖酸一
 水合物 163
 S-1,2-二硬脂酸甘油酯 163
 1,2-二月桂酰-sn-甘油-3-磷酸乙醇胺 486
 (±)-二月桂酰- α -脑磷脂 486
 N,N-二正丙基苯胺 163
 二正丙基硫醚 164
 二正丙基酮 164
 二正丁胺 164
 二正丁基三氟甲磺酸硼 386
 二正丁基锡氧化物 386
 二正丁醚 359
 4,4'-二正庚氧基氧化偶氮苯 164
 4,4'-二正戊氧基氧化偶氮苯 164
 二棕榈酸玉米黄质 164
 R-1,2-二棕榈酰-sn-甘油-3-磷酸胆碱一水合物
 486
 R-二棕榈酰-sn-甘油-3-磷脂酸 487
 dl- β , γ -二棕榈酰磷脂酰胆碱 487
 二棕榈酰- α -L-卵磷脂 486
- ### F
- 法呢醇 487
 法呢焦磷酸盐 487
 番麻皂素 164
 番木鳖碱 487
 α -番木鳖碱硫酸盐(水合物) 487
 番茄苷 487
 番茄红素 164
 番茄黄素 164
 番茄碱 487
 番泻叶糖苷 A 164
 番泻叶糖苷 B 164
 钒(金属) 387

- 反丁烯二酸 173
反-2-丁烯二酸 173
反-1,2-二苯甲酰基乙烯 164
反-1,2-二苯乙烯 166
反-1,2-二(4-吡啶基)乙烯 164
反-1,2-二氯乙烯 164
反-2,3-二羟基-1,4-二氧杂环己烷 165
反-1,2-二羧基环丁烷 165
反-1,4-二溴-2-丁烯 165
反-4-二乙氨基偶氮苯 165
反,反-1,4-二苯基-1,3-丁二烯 165
反,反-己二烯二酸 165
反,反-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳二烯-1-醇 487
反,反-5-(3,4-亚甲基二氧基苯基)-2,4-戊二烯酸 179
反-1,2-环己二醇 165
(±)-反-1,2-环己二醇 165
反-1,3-环己二醇 165
反-1,2-环己二酸 165
反-2-己烯 165
反-3-己烯 165
反- β -甲基苯乙烯 165
反-4-甲基-2-戊烯 166
S-(+)-反-2-甲基-5-异丙基-1,3-壬二烯-8-酮 258
反-1-甲氧基-3-三甲基甲硅烷氧-1,3-丁二烯 387
反-N⁶-(4-羟基-3-甲基-2-丁烯基)腺嘌呤 538
反式-4-羟基芪 166
反式芪 166
反式巴豆酸 166
反式巴豆酸乙酯 166
反式-4-苯基-3-丁烯-2-酮 323
反式苯甲醛肟 166
反式-2-丁烯 166
反式对甲氧基肉桂酸 166
反式 β -胡萝卜素-3,3'-二醇二棕榈酸酯 164
反式花生油酸 166
反式-3-己烯二酸 155
反式甲基丁烯二酸 363
反式-4-氯肉桂酸 166
反式-L-4-羟基脯氨酸 166
反式- β -氢化黏康酸 155
反式肉桂醛 166
反式肉桂酸 166
反式十氢化萘 166
反式十氢喹啉 167
反式十氢异喹啉 167
反式-1,1,4,4-四苯基-2-甲基丁二烯 167
± 反式(α)-4*t*-[2,5,6,6-四甲基环己-2-基]并-3*t*-烯-2-酮 354
反式乌头酸 167
反式愈伤酸 167
反,顺,顺-环十二烷-1,5,9-三烯 167
反-1,1,4,4-四甲氧基-2-丁烯 172
反-2-戊烯 167
反- β -硝基苯乙烯 167
反-2-辛烯 167
反油酸 352
泛醌 489
泛醌-4 489
泛醌-9 489
泛醌-10 489
(-) 泛酸钙(H₂O) 387
R-(+)-泛酸钙盐 487
R-(+)-泛酸钠盐 487
D-泛酰醇 487
方酸二乙酯 163
方形酸 167
放射菌素 C 488
放射菌素 D 488
放线菌酮 168
放线壮观素 526
非那西汀 123
L-(S-非天然)环丝氨酸 494
菲 168
菲啉 82, 168
9,10-菲醌 168
1,10-菲咯啉 168
4,7-菲咯啉-5,6-二酮 168
1,10-菲咯啉盐酸盐 168
菲诺可盐酸盐 168
鲱精胺硫酸盐 168
分散蓝 14 135
吩噻嗪 168
吩嗪 169
1,6-吩嗪(二氮蒽)-5,10-二氧化物 111
吩嗪甲硫酸盐 169
吩噻嗪 169
酚藏花红 169
酚酞 169
酚酞醇 169
粪卟啉 I 488
粪臭素 202
粪甾醇 169
4,5-粪甾烯-3-醇 169
(+)- α -葑醇 169

(-)-蒽酮 169
 (+)-蒽酮 169
 (±)-蜂蜜曲菌素 170
 佛尔酮 170
 佛司可林 170
 呋喃 170
 呋喃并色酮 170
 3,4-呋喃二甲酸 170
 β -D-呋喃果糖- α -D-吡喃葡萄糖苷 357
 3-(2-呋喃基)丙烯酸 170
 2-呋喃甲醇 215
 2-呋喃甲醛 215
 2-呋喃甲酸 170
 3-呋喃甲酸 170
 2(5H)-呋喃酮 77
 氟 387
 氟苯 170
 2-氟苯丙氨酸 488
 4-氟苯丙氨酸 488
 氟苯甲硅基氟 448
 1-氟代金刚烷 170
 9 α -氟代-11 β ,17 α ,21-三羟基-16 β 甲基孕烷-1,4-二烯-3,20-二酮 78
 氟代乙酸钠(单体) 387
 氟硅酸钾 387
 氟硅酸钠 387
 氟化钡 387
 氟化镉 387
 氟化钾铍 387
 氟化锂 387
 氟化铝(无水) 387
 氟化钠 387
 氟化氢钾 388
 氟化氢(无水) 388
 氟化三甲基硅烷 430
 氟化铯 388
 氟化锌 388
 氟化银 388
 9- α -氟-16- α -甲泼尼龙 110
 9- α -氟-16- α -甲泼尼龙-21-乙酸酯 334
 氟甲酸 1 金刚烷酯 170
 氟里昂 12 147
 氟里昂 13B1 267
 5-氟尿苷 488
 5-氟尿嘧啶 488
 氟硼化钠 388
 氟硼酸 388
 氟硼酸对硝基苯重氮盐 388

氟硼酸钾 388
 3-氟-4-羟基苯乙酸 170
 5-氟-L-色氨酸-水合物 488
 4-氟-7-硝基苯并呋喃 488
 4-氟-3-硝基叠氮苯 488
 1-氟-4-硝基苯 170
 氟乙酰胺 171
 福尔马林 203
 福美双 133
 辅酶 Q 489
 辅酶 Q_n 171, 489
 辅酶 Q₁ 489
 辅酶 Q₂ 489
 辅酶 Q₁₀ 489
 辅酶 A 三水合物 489
 辅脱羧酶 502
 L-脯氨酸 171
 L-脯氨酰甘氨酸 171
 副品红 171
 富勒烯 C₆₀ 171
 富马醛缩二甲醇 172
 富马酸 173
 富马酸二乙酯 173

G

钙 388
 钙黄绿素钠盐 388
 钙黄绿素荧光素络合酮 388
 钙离子载体 I (ETH1001) 389
 钙离子载体 II (ETH 129) 389
 钙离子载体 III [A23187] 389
 钙镁试剂 173
 钙指示剂 173
 干扰素(α -干扰素, β -干扰素, γ -干扰素) 489
 甘氨酸 173
 甘氨酸 75, 173
 甘氨酸对硝基苯酯氢溴酸盐 173
 甘氨酸甲酯盐酸盐 173
 甘氨酸盐酸盐 173
 甘氨酸乙酯盐酸盐 173
 甘氨酸酰胺盐酸盐 173
 甘氨酸-L-脯氨酸 173
 dl-甘氨酸丝氨酸 173
 甘草酸铵 173
 甘醇二甲醚 145
 甘醇酸钠 389
 甘胆酸钠 389
 甘菊环 173

甘菊环并[1,2-*b*]噻吩 173
 甘菊环并[2,1-*b*]噻吩 173
 D-甘露醇 173
 α -D-甘露糖 174
 甘露糖醇六硝酸酯 174
 甘油 174
 S-1,2-甘油二棕榈酸酯 490
 甘油激酶 490
 β -甘油磷酸二钠 389
dl-甘油醛 174
 甘油三软脂酸酯 275
 甘油三(十四酸)酯 174
 甘油三棕榈酸酯 275
 L- β -甘油棕榈酸酯 540
 杆菌肽 490
 肝素 490
 肝素(钠盐) 490
 苷 505
 刚果红 174
dl-高半胱氨酸 174
 高碘酸钾 389
 高碘酸钠 389
 高胱氨酸 174
 高金雀花碱 262
 高铈酸钾 389
 高藜芦胺 174
 高藜芦酸 144
 高邻苯二酸 174
 高氯酸 389
 高氯酸铵 389
 高氯酸钡 389
 高氯酸钴(6H₂O) 389
 高氯酸钾 390
 高氯酸锂 390
 高氯酸镁 390
 高氯酸钠(无水) 390
 高氯酸铷 390
 高氯酸铯 390
 高氯酸铁(9H₂O) 390
 高氯酸铜(6H₂O) 390
 高氯酸锌(6H₂O) 390
 高氯酸亚铊 390
 高氯酸亚铁(6H₂O) 390
 高氯酸银(H₂O) 390
 高锰酸钡 417
 高锰酸钙(4H₂O) 390
 高锰酸钾 390
 高锰酸银 391

L-高丝氨酸 174
 睾(甾)酮 174
 高血压蛋白原 531
 高血压素原 531
 镉 389
 镉离子载体 I 391
 铬变酸 391
 铬酐 436
 镉离子载体 I 391
 铬酸铵 391
 铬酸钾 391
 铬酸钠(4H₂O) 391
 铬酸铈 391
 铬酸镉 391
 铬酸银 391
 铬天青 S 391
 铬酰氯 391
 根皮苷 174
 根皮素 174
 根皮素-2'-O- β -D-葡萄糖苷 174
 根皮酸 120
 根皮乙酰苯 174
 更生霉素 488
 庚二酸 175
 1,7-庚二酸 175
 β -庚基-D-吡喃葡萄糖苷 175
 β -庚基-1-硫代-D-吡喃葡萄糖苷 175
 庚基 4-三氟代乙酰基苯甲酸钙 447
 D-庚葡萄糖酸钙二水合物 391
 庚醛肟 175
 4-庚酮 164
 庚肟 175
 1-庚烯 175
 官殿铬黑 6BN 458
 汞 391
 汞溴红 393
 (一)- α -古巴烯 175
 L-古洛糖-2-酮酸 175
 (+)- β -古芸香胺 77
 L-谷氨酸 175
 L-谷氨酸 γ -苄酯 175
 L-谷氨酰胺 175
 γ -L-谷氨酰-L-半胱氨酰甘氨酸 490
 L-谷胱甘肽(还原型) 490
 L-谷胱甘肽(氧化型) 490
 谷胱甘肽 S-转移酶 490
 β -谷甾醇 175
 固酱紫 GBC 色基 221

S-瓜氨酸 175
 胍 175
 O-胍基-L-高丝氨酸 482
 N-胍基-N-甲基甘氨酸 495
 胍基乙酸 490
 胍碳酸盐 175
 胍盐酸盐 176
 胍唑 127
 15-冠-5 176
 18-冠-6 176
 12-冠-4 392
 光黄素 491
 光气 392
 光色素 176
 光神霉素 A 491
 L-胱氨酸 491
 胱胺二盐酸盐 176, 491
 S,S-(L,L)-胱硫醚 176, 491
 硅胶 392
 硅石 392
 硅酸钠($5\text{H}_2\text{O}$) 392
 硅酸钠溶液 392
 12-硅钨酸 392
 硅藻土 392
 鬼臼脂酮 491
 1,10-癸二醇 176
 癸二腈 176
 癸二酸 176
 癸二酸单甲酯 176
 1-癸基磺酸钠 392
 癸基三甲基溴化铵 176
 癸硼烷 392
 2,4,6,8-癸四烯二酸-单[4-(1,2-环氧-1,5-二甲基-4-己烯基)-5-甲氧基-1-氧杂螺[2.5]辛-6-基]酯 325
 癸酸 176
 癸酸钠 392
 N-癸酰-N-氨基乙磺酸钠 466
 N-癸酰基-N-甲基葡萄糖胺(Mega-10) 491
 果胶酸 492
 D-(-)-果糖 176
 过苯甲酸 176
 过(二)硫酸铵 392
 过二硫酸钾 392
 过硫酸氢钾制剂 392
 过溴化吡啶氢溴酸盐 176
 过氧化二苯甲酰 177
 过氧化二异丙苯 177

过氧化二月桂酰 177
 过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯 177
 过氧化氢 392
 过氧化叔丁醇 177
 过氧化异丁酸叔丁酯 177
 过一硫酸钾 392
 过乙酸叔丁酯 177

H

哈尔碱 177
 哈尔碱盐酸盐 177
 海胆酮 177
 海可皂苷元乙酸盐 164
 海因 177
 海藻酸 178
 α,α' -海藻糖 178
 海藻糖酶 492
 氦 393
 含有3,4-二羟基苯丙氨酸的蛋白质 492
 韩蛙皮素 505
 汉防己碱盐酸盐 178
 荷包牡丹碱 178
 (+)-荷包牡丹碱 492
 5'-核苷酸酶 492
 核黄素 178
 5'-核黄素磷酸(钠盐,二水) 492
 核黄素-5'-磷酸盐(钠盐,二水)及核糖核酸 178
 核快速红 393
 核酸内切酶 528
 核酸外切酶 492
 α -D-核糖 178
 核糖醇 306
 核糖核酸 492
 核糖核酸酶 493
 9-(β -D-核糖基)嘌呤-2,6(1H,3H)-二酮 185
 D-(+)-核糖酸- γ -内酯 493
 ADP-核糖转移酶 493
 黑粉菌酸 493
 黑芥子苷酸钾盐 493
 黑芥子苷一水合物 493
 红氨酸 145
 红栝酚 178
 红菲咯啉 178
 红菲咯啉二磺酸二钠盐 379
 红汞 393
 红藜芦碱-5-烯- β ,12 α -二酮 354
 红磷 393
 红霉素 A 493

- 红烯 243
 红苋烯 178, 288
 红藻氨酸—水化物 178
 红紫素 178
 胡椒基酸 178
 胡椒碱 178
 胡椒醛 178
 胡椒酸 179
 Z- ψ , ψ 胡萝卜素 354
 α -胡萝卜素 493
 γ -胡萝卜素 493
 ϵ -胡萝卜素 493
 β -胡萝卜素-3,3'(R,R')-二醇 354
 β , β -胡萝卜素 3,3',4,4'-四酮 308
 胡桃醌 255
 葫芦巴碱 179
 葫芦巴酰胺 76
 槲皮苷(槲皮黄酮-3) 355
 琥珀酐 179
 琥珀腈 179
 琥珀酸 179
 琥珀酸二钠 393
 琥珀酸二(乙基己)酯磺酸钠(Aerosol-OT) 393
 琥珀酸镁 393
 琥珀酸钠 393
 琥珀酸氢钠 393
 琥珀酰胺 179
 琥珀酰胺酸 179
 琥珀酰辅酶 A 三钠 493
 琥珀酰亚胺 179, 252
 花椒毒素 494
 花生醇 179
 花生酸 179
 花药黄质 179
 华法林 276
 还原二磷酸吡啶核苷酸磷酸钠盐(NADPH) 494
 还原尿睾酸 179
 还原酸 179
 β -还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH) 494
 β -还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸四钠 494
 β -还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸脱氢酶(NADP, TPN) 494
 环丙胺 179
 环丙基二苯基甲醇 179
 环丙基甲基酮 180
 环丙基甲酰氯 180
 1-(N-环丙基)-7,8-二氢-14-羟基吗喃-6-酮盐酸盐 494
 环丙甲羟二羟吗啡酮 494
 环丙烷 180
 环丁胺 180
 环丁砜 180
 环丁酮 180
 环丁烷羧酸 180
 环庚胺 180
 环庚醇 181
 1,3-环庚二烯 181
 环庚咪唑 132
 环庚三烯 181
 环庚三烯酚酮 181
 环庚酮 181
 环庚烷 181
 环癸酮 181
 α -环糊精(水) 494
 β -环糊精(水) 494
 α -环糊精水合物 181
 β -环糊精水合物 181
 环己胺 181, 229
 环己胺[1*r*,2*c*,3*c*,4*t*,5*c*,6*t*]-六醇 496
 环己醇 181
 1,2-环己二胺四乙酸 181
 1,3-环己二酮 181
 1,4-环己二酮 181
 1,4-环己二酮单缩乙二醇 181
 1,2-环己二酮二肟 182
 1,3-环己二烯 182
 1,4-环己二烯 182
 环己基苯 182
 环己基环己烷 282
 1-环己基-5-甲基四唑 182
 环己基甲基酮 340
 环己基硫醇 182
 1-环己基乙胺 182
 环己六醇 186
 环己酮 182
 环己酮苯肼 182
 环己酮肟 182
 环己烷 182
 4-环己烷丁酸 183
 环己烷羧酸乙酯 183
 环己烯 183
 (±)-2-环己烯-1-醇 183
 环己烯二醇四酮钠盐 416
 环壬酮 183
 环三亚甲基三硝胺 183
 环十二烷基胺 183

环十二烷-1*c*,5*c*,9*t*-三烯 167
 环十四烷 183
 环十四烷酮 183
 环十五烷内酯 183
 环十五烷酮 183
 2,5-环缩二氨酸 474
 环戊胺 183
 1,3-环戊二酮 184
 环戊二烯 184
 环戊基腈 184
 环戊[1.2-*b*:4,3-*b'*]双噻啉-9-单体 484
 环戊酮 184
 环戊烷 184
 环戊烯 184
 1-环戊烯-1,2-二酸酐 184
 13-(2-环戊烯基)十三烷酸 107
 1,3,5,7-环辛四烯 184
 环辛酮 184
 环氧丙醇 184
 1,2-环氧丙烷 326
 1,2-环氧丁烷 185
 1,8-环氧对薄荷烷 67
 环氧环己烷 185
 环氧环辛烷 185
 1,2-环氧己烷 112
 环氧氯丙烷 185
 1-*S*-5*c*-6*t*-环氧-6*c*,10,10-三甲基-2-亚甲基-1*r*,9*t*-双
 环[7.2.0]十一烷 114
 2*R*,3*S*-2,3-环氧-4-氧代十二烷-7*E*,10*E*-二烯酰胺
 250
 环氧乙烷 185
 2-环氧乙烷甲醇 184
 缓激肽 531
 黄蝶呤 185
 黄蝶呤一水化物 495
 黄夹竹桃苷 185
 黄连素 325
 黄尿酸 185
 黄嘌呤 495
 黄嘌呤核苷 185
 黄染料母醇 128
 黄色鼠李苷 185
 黄素单核苷酸 495
 黄素腺嘌呤二核苷酸 495
 黄体酮 185, 254
 黄酮 185
 黄樟脑 185
 煌绿 220

磺胺 186
 磺胺吡啶 186
 磺胺二甲嘧啶 186
 磺胺胍 186
 磺胺脒 186
 磺胺酸 186
 磺胺酸钠 393
 磺胺酸钠盐 419
 2-磺基苯甲酸环酐 506
 5-磺基水杨酸 186
 1-(4-磺基-1-偶氮)-2-羟基-6,8-二磺酸三钠盐
 419
 3-磺基丙氨酸 477
 磺酰氯 393
 磺酰氯磷 394
 灰黄霉素 186
 茴香胺硫酸钠 392
 茴香醚 186
 茴香醛 186
 茴香酰氯 192
 混合庚烷 186
 混合辛烷 186
 活性炭 299

J

肌氨酸 186
 肌氨酸酐 495, 496
i-肌醇 186
 肌醇六磷酸钠(H₂O) 394
 肌醇一磷酸盐 186
 肌苷 107
 肌红蛋白 495
 肌酸(水) 495
 肌酸水合物和肌酸 186
 L-肌肽 495
 肌糖 496
 基本红 1 240
 基本红 5 363
 吉拉德氏试剂 T 186
 激动素 501
RS- α -己氨酸 109
 己二胺 187
 己二胺二盐酸盐 187
 己二醇 187
 1,2-己二醇 187
 己二腈 187
 己二酸 187
 己二酸二甲酯 187

- 2,5-己二酮 103
 1,5-己二烯 187
 己二烯雌酚 283
 2,4-己二烯二酸 165
 2,4-己二烯酸 276
 己基二乙基氯化锆(IV) 394
 己基三甲基溴化铵 187
 己腈 305
 己六醇 302
 ϵ -己内酰胺 187
 1-己炔 187
 2-己炔 187
 3-己炔 187
 己酸 187
 己酸甲酯 187
 1,6-己烷二羧酸 315
 己烷和庚烷 187
 1-己烯 188
 茛皂配基 496
 季铵氯化物 336 188
 季戊四醇 188
 季戊四醇四硝酸酯 188
 季戊四醇四乙酸酯 188
 季戊四醇月桂酸酯 188
 夹二氮蒽 253
 镓 394
 镓酸乙酯 242
 1R,2S-2-甲氨基-1-苯丙醇 508
 1S,2R-2-甲氨基-1-苯基-1-丙醇盐酸盐 508
 9S-6'-甲氨基-10,11-二氢脱氧辛可宁 526
 6-甲氨基嘌呤 188
 甲胺 188
 甲胺盐酸盐 188
 甲苯 188
 甲苯胺蓝 O 188
 甲苯-2,4-二异氰酸酯 496
 4-甲苯磺酸甲酯 189
 甲苯磺酸银 394
 甲苯磺酰基甲基异脲 118
 N-甲苯磺酰基-L-赖氨酸氯甲基酮 496
 甲苯磺酰肼 189
 4-甲基-2-苯甲酸 189
 R-(+)- α -甲基胺 189
 dl- α -甲基乙醇 189
 甲醇 189, 216
 甲醇锂 395
 甲醇钠 394
 甲次膦酸盐($3H_2O$) 394
 甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯 496
 甲砒氯霉素 496
 甲磺酸 190
 甲磺酸苯酯 190
 甲磺酸甲酯 190
 甲磺酰氯 190
 1-甲基氨基蒽醌 190
 α -甲基巴豆酸 190
 甲基百里酚蓝钠盐 394
 S-甲基-L-半胱氨酸 190
 5-甲基胞嘧啶 190
 N-甲基苯胺 190
 4-甲基苯胺 117
 N-甲基苯胺盐酸盐 190
 4-甲基-1,3-苯二胺 190
 2-甲基-1,4-苯二酚 190
 3-甲基-1-苯基-5-吡唑 190
 甲基苯基二氯硅烷 394
 2-甲基-3,4-苯基菲 191
 N-甲基 α -苯基琥珀酰亚胺 191
 1-甲基-4-苯基-1,2,3,6-四氢嘧啶盐酸盐(MPTP) 496
 5-甲基-3-苯基-4-异噻唑青霉素钠盐 478
 4-甲基苯甲醇 119
 4-甲基苯甲醚 191
 1-甲基-1-苯胍硫酸盐 191
 甲基-1,4-苯醌 191
 4-甲基苯乙酸 191
 4-甲基苯乙烯 191
 α -甲基苯乙烯(单体) 191
 2-甲基吡啶 191
 3-甲基吡啶 191
 4-甲基吡啶 191
 甲基吡啶鎓氯化物 192
 2-甲基吡啶-N-氧化物 192
 3-甲基吡啶-1-氧化物 201
 4-甲基吡啶-1-氧化物 201
 N-甲基吡咯 192
 1-甲基-2-吡咯烷酮 192
 2-甲基吡嗪 192
 4-甲基苄基氯 192
 α -甲基- β -丙氨酸 75
 2-甲基-1-丙醇 192
 甲基丙二酸 192
 2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇二氨基甲酸酯 67
 甲基丙基酮 192
 3-甲基-1-丙炔-3-醇氨基甲酸酯 193
 2-甲基丙烷-1-硫醇 193

甲基丙烯腈 193
 α -甲基丙烯醛 193
 甲基丙烯酸 193
 甲基丙烯酸酐 193
 甲基丙烯酸环己酯 193
 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 193
 甲基丙烯酸叔丁酯 193
 甲基丙烯酸乙二醇单酯 193
 甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯 193
 甲基丙烯酸乙酯 193
 甲基丙烯酸正丁酯 193
 甲基丙烯酸正己酯 193
 甲基丙烯酰胺 193
N-甲基丙酰胺 194
 甲基橙 394
 甲基橙汞 394
 3-甲基胆蒽 194
 24*R*-24-甲基胆甾-5-烯-3 β -醇 106
S-甲基-L-蛋氨酸氯化物 194
 1-甲基-2-(3-叠氮基)-吡咯烷 532
 2-甲基-1-丁醇 194
 3-甲基-1-丁醇 194
 3-甲基-1-丁醇 350
 3-甲基-2-丁醇 194
 甲基丁二酸 194
 2-甲基 1,3-丁二烯 350
S-(+)-2-甲基丁酸 194
 3-甲基-2-丁酮 194
 2-甲基丁烷 194
 3-甲基丁烷-1-磺酸钠 394
 2-甲基-2-丁烯 194
 甲基多巴 485
 2-甲基蒽 195
 4-甲基蒽 195
 2-甲基蒽醌 195
 甲基儿茶酚 354
N-甲基二甲基苯基吡唑酮鎓 195
 甲基二氯硅烷 394
 2-甲基-3,4-二噻烷 195
 3-甲基-2,5-二氧杂环-1-戊酮 299
 甲基二乙基硅烷 395
 甲基芳烃 195
N-甲基吩噻嗪 195
 2-甲基咪唑 195
 甲基富马酸 363
N-甲基甘氨酸 186
N-甲基甘氨酸酐 496
 17 α -甲基睾酮 195

甲基癸酸 195
 甲基红 195
 甲基花黄素辅酶 496
 6- α -甲基化脱氢皮质醇 497
 (±)-3-甲基环丁酮 195
 2-甲基环己醇 196
 4-甲基环己酮 196
 甲基环己烷 196
 1-甲基环己烯 196
 甲基环戊烷 196
 3'-甲基-1,2-环戊烯基菲 196
 甲基黄 116
 1-甲基黄嘌呤 196
 3-甲基黄嘌呤 196
 7-甲基黄嘌呤 196
 8-甲基黄嘌呤 196
 9-甲基黄嘌呤 196
 1-[4-(4-甲基磺酰氧基)苯基偶氮]-3,3'-二甲基-1,1'-二苯醛-4'-偶氮-2-蒽基次蒽基-6,8-二磺酸二钠盐 417
 2-甲基己烷 196
 3-甲基己烷 196
 α -甲基甲硫氨酸 196
 甲基硫酸化钠 395
N-甲基甲酰胺 196
 5-甲基间苯二酚 110
 1-甲基金刚烷 196
 2-甲基金刚烷 196
 9-甲基咪唑 196
 2-甲基喹啉 197
 4-甲基喹啉 197
 6-甲基喹啉 197
 7-甲基喹啉 197
 8-甲基喹啉 197
O-甲基-L-酪氨酸[*N*⁶, *N*⁶-二甲氨基腺苷-3'-基酰胺] 511
 4'-甲基联苯-2-酸 189
N-甲基邻氨基苯甲酸 197
 4-甲基邻苯二酚 197
N-甲基邻苯二甲酰亚胺 197
 5-甲基-1,10-邻二氮杂菲 197
 甲基膦酸 395
 甲基膦酸二辛酯 395
 甲基膦酰二氯 395
 甲基膦酰基双二甲胺 443
 甲基硫醇钠 395
N-甲基硫代乙酰胺 197
 6(4)-甲基-2-硫脲嘧啶 197

- 甲基硫酸 5-甲基吩噻 497
 甲基绿 197
 甲基氯化汞 395
 N-甲基麻黄碱 197
 N-甲基马来酰亚胺 197
 N-甲基吗啉 197
 4-甲基吗啉-4-氧化物--水合物 198
 N-甲基咪唑 198
 2-甲基咪唑 198
 4-甲基咪唑 198
 1-甲基萘 198
 2-甲基萘 198
 6-甲基-2-萘酚 198
 7-甲基-2-萘酚 198
 甲基萘基醚 198
 甲基 2-萘基酮 342
 2-甲基-1,4-萘醌 525
 1-甲基鸟嘌呤 198
 7-甲基鸟嘌呤 198
 6-甲基尿嘧啶 198
 3-甲基尿酸 198
 7-甲基尿酸 199
 9-甲基尿酸 199
 1-甲基尿酸 497
 3-甲基哌啶 199
 4-甲基哌啶 199
 D-2-甲基哌啶酸 497
 L-2-甲基哌啶酸 497
 1-甲基-4-哌啶酮 199
 2-甲基哌嗪 199
 10-[3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基]-2-三氟甲基吩噻嗪二盐酸盐 498
 甲基泼尼松龙 497
 甲基- α -D-葡萄糖胺 199
 N-甲基葡萄糖胺 199
 3-甲基-2-羟基-1,4-苯醌-5,6-环氧化物 301
 2-甲基-2-羟基丙腈 104
 2-甲基-5-羟基-1,4-萘醌 279
 甲基氰 332
 2-甲基乳酸 253
 3-甲基噻吩 199
 甲基 2-噻吩基酮 342
 甲基 3-噻吩基酮 342
 甲基三苯基溴化磷 395
 甲基三苯氧基碘化磷 395
 2-甲基三环唑唑啉 199
 N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺 395
 N-甲基-N-三甲基甲硅烷基乙酰胺 396
 甲基三甲氧基硅烷 396
 甲基三氯硅烷 396
 甲基三辛基氯化铵 188
 甲基二乙氧基硅烷 396
 4-甲基-1,2,4-三唑啉-3,5-二酮 199
 (4-甲基伞形-7-基)- α -D-吡喃糖 497
 (4-甲基伞形-7-基)- β -D-吡喃糖 497
 4-甲基伞形酮 254, 497
 d,l-5-甲基色氨酸 199
 N-甲基色氨酸 199
 L-N-甲基色氨酸 199
 甲基脾酸 396
 甲基叔丁基醚 199
 甲基叔丁基酮 199
 17 α -甲基 5 α -双氢睾酮 254
 甲基水杨酸 224
 2-甲基四氢呋喃 199
 N-甲基四氯化砷碱 218
 3-甲基四氢噻吩-1,1-二氧化物 195
 5-甲基四氢叶酸磷酸氢二钠 498
 甲基脱硫氢对甲苯胺磺酸 T 200
 2-甲基-1-戊醇 200
 4-甲基-2-戊醇 200
 2-甲基-2,4-戊二醇 200
 α -甲基戊二酸 200
 β -甲基戊二酸 200
 4-甲基-2-戊酮 200
 甲基戊烷(异构体混合物) 200
 2-甲基戊烷 200
 3-甲基戊烷 200
 2-甲基-1-戊烯 200
 N-甲基-4-硝基苯胺 200
 2-甲基-5-硝基苯胺 200
 4-甲基-3-硝基苯胺 201
 2-甲基-2-硝基-1-丙醇 201
 2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇 201
 3-甲基-4-硝基-1-(4-硝基苯基)-2-吡唑啉-5-酮 216
 3-甲基辛烷 201
 N-甲基-N-亚硝基对甲苯磺酰胺 201
 甲基胭脂树精 201
 N-甲基烟酸内酯 179
 1-甲基烟酰胺氯化物 76
 甲基延胡索酸 363
 3-甲基-N-氧化吡啶 201
 4-甲基-N-氧化吡啶 201
 甲基乙胺盐酸盐 201
 甲基乙二醛 201

甲基乙基醚	201	甲酸锂(H_2O)	397
甲基乙基酮(MEK)	113	甲酸钠(无水)	397
甲基乙烯基二氟硅烷	396	甲酸铅(J)	397
甲基乙烯基砷	201	甲酸锌($2\text{H}_2\text{O}$)	397
甲基乙烯基酮	113, 201	甲酸乙酯	203
2-甲基乙烯酮缩甲醇三甲基硅氧醇	397	甲酸异丁酯	203
N-甲基乙酰胺	201	甲酸异戊酯	204
N-甲基乙酰苯胺	202	甲酸正丁酯	204
甲基乙酰亚胺盐酸盐	202	甲烷	204
甲基异丙基苯磺酸钠	396	甲酰胺	204
1-甲基-7-异丙基菲	262	N-甲酰苯胺	204
甲基异丙基甲酮	194	2-甲酰基-4,5-二甲基苯甲酸	322
甲基异丁基甲酮	200	甲酰亚甲基三苯磷烷	428
2-甲基吡啶	202	甲氧滴滴涕	204
3-甲基吡啶	202	9-甲氧呋喃[3,2- g][1]苯并吡喃-7-酮	494
4-甲基- β -吡啶基乙胺盐酸盐	498	甲氧基胺盐酸盐	204
甲基正丙基醚	202	2-甲氧基苯胺	220
甲基正丁基醚	202	3-甲氧基苯胺	206
N-甲基正庚基苄胺盐酸盐	532	4-甲氧基苯胺	114
2-甲基-3-植基-1,4-萘醌	525	3-甲氧基苯并蒽酮	204
甲基紫 2B	202	α -甲氧基苯乙酸	204
6-甲基紫罗兰酮	354	8-甲氧基补骨脂素	204
3-甲基-2-噁唑烷酮	195	6-甲氧基-2,3-二氢-1-茚酮	204
甲胍	202	甲氧基化锂	395
甲硫醇基磺酸甲酯	202	4-甲氧基-7-甲基-5H-呋喃[3,2- g][1]苯并呋喃-5-酮	302
3-甲硫基苯胺	202	7-甲氧基-1-甲基-4,9-二氢-3H- β -咔啉	485
4-甲硫基苯胺	202	1-甲氧基-2-甲基-1-三甲基硅氧基丙烯	397
甲硫醚	202	4-甲氧基联苯	84
甲醚	202	1-甲氧基萘	205
甲脒亚磺酸	203	1,4-甲氧基萘	205
甲脒乙酸盐	203	1,5-甲氧基萘	205
甲萘醌	525	2-甲氧基萘	205
甲哌氟丙噻二盐酸盐	498	α -甲氧基- α -三氟甲基苯乙酸	205
甲硼烷吡啶络合物	396	α -甲氧基- α -三氟甲基苯乙酰氯	205
甲硼烷三甲胺络合物	396	2-甲氧基硝基苯	225
甲硼烷三乙胺络合物	396	4-甲氧基硝基苯	122
甲羟戊内酯	498	1-甲氧基-4-硝基萘	205
17-甲氢睾酮	254	β -甲氧基乙醇	205
甲醛	203	甲氧基乙醇	205
甲醛化次硫酸钠二水合物	396	2-甲氧基乙醇	205
甲醛缩二甲醇	144, 203	甲氧基乙酸	205
甲醛缩二甲硫醇	203	2-甲氧基乙氧基甲基氯	205
甲酸	203	5-甲氧基吡啶	205
甲酸铵	396	甲氧甲基三甲硅烷	397
甲酸钡	397	甲氧沙林	494
甲酸丙酯	203	3-甲氧羰基-2,5-二氢噻吩-1,1-二氧化物	206
甲酸钙	397	甲氧羰甲基三苯基溴化磷	397
甲酸甲酯	203		

- 甲氧羰甲基三苯基正膦 397
 甲孕酮 254
 2 β -甲酯基-3- β -苯酰托品烷 501
 D-甲状腺氨酸 498
 L-甲状腺氨酸 498
 L-甲状腺氨酸钠盐 499
 钾(金属) 397
 钾离子载体 I 397, 529
 1S,2S-假麻黄碱 206
 1S,2S-假麻黄碱盐酸盐 206
 间氨基苯磺酸 206
 间氨基苯磺酸钠 397
 间氨基苯甲醚 206
 间氨基苯甲酸 206
 间氨基苯乙酮 206
 间苯二胺 206
 间苯二酚 206
 间苯二磺酸 206
 间苯二磺酰氯 206
 间苯二甲酸 206
 间苯三酚 207
 间苯三酚二甲醚 144
 间氮杂硫茛 251, 252
 间碘苯甲酸 207
 间二氮苯 255, 255
 间二氮杂萘 217
 间二甲苯 207
 间二甲苯二异氰酸酯 207
 间二甲苯磺酸钠 397
 间二氯苯 207
 间氟苯甲酸 207
 间氟甲苯 207
 间甲苯胺 207
 间甲苯腈 207
 间甲酚 207
 间甲酚酸 207
 间甲基苯甲酸 207
 间甲基乙酰苯胺 208
 间甲氧基苯甲醛 208
 间甲氧基苯甲酸 208
 间甲氧基苯乙酸 208
 间氯二氟甲苯 208
 间羟基苯甲醛 208
 间羟基苯甲酸 208
 间三联苯 208
 间硝基苯胺 208
 间硝基苯甲醛 208
 间硝基苯基氯 208
 间溴苯甲酸 208
 间溴硝基苯 208
 间乙酰氨基苯酚 208
 碱克萊森 399
 碱性橙 G 208
 碱性磷酸酶 499
 碱性染革黄棕 206
 姜黄素 208
 2,5-降冰片二烯 208
 降冰片烯 208
 降冰片烯基-2,3-二羧酸酐 208
 5-降冰片-5-烯-2-内-3-内二羧酸酐 208
 降胆酸 209
 降可待因 209
 降樟脑 209
 胶霉毒素 499
 胶原酶 499
 胶质 499
 焦儿茶酚 221
 R-焦谷氨酸 209
 S-焦谷氨酸 209
 5-焦磷酸甲羟戊酸 499
 焦磷酸硫酸四水合物 499
 焦磷酸牦牛儿基牦牛儿酯 499
 焦磷酸钠(10H₂O) 398
 焦磷酸香叶酯 499
 焦磷酸异戊酯 500
 焦桐酚红 398
 焦宁 B 420
 焦宁 Y 209
 焦碳酸二叔丁酯 156
 焦碳酸二乙酯 209
 鲛肝醇 209
 λ -角叉菜胶 500
 角黄素(反式) 209
 角鲨烷 209, 500
 角鲨烯 500
 结核安 72
 结核放线菌素 B 540
 结核菌萘醌 209
 芥酸 209
 今可豆氨酸 209
 金胺 O 209
 金刚烷 210
 金刚烷胺 210
 1-金刚烷胺盐酸盐 210
 2-金刚烷胺盐酸盐 210
 1-金刚烷醇 210

2-金刚烷醇 210
 1,3-金刚烷二胺二盐酸盐 210
 1,3-金刚烷二羧酸 210
N-(1-金刚烷基)脲 210
 1-金刚烷基溴甲基酮 210
N-(1-金刚烷基)乙酰胺 337
 1-金刚烷甲胺 210
 1-金刚烷羧酸 210
 2-金刚烷酮 211
 1-金刚烷乙酸 211
 1-金刚烷异硫氰酸酯 211
 1-金刚烷异氰酸酯 211
 金鸡纳碱 500
 金鸡纳碱 217
 金鸡纳酸 216
 金鸡宁酸 252
 金精 120
 金精三羧酸 211
 金莲橙 00 211
 金莲橙 000 211
 金莲橙 000Nr2 381
 金莲橙 000Nr1 460
 金霉素 500
 金霉素盐酸盐 500
 金霉素 491
 金纳酸 252
 金雀花碱 211, 500
 金雀异黄苷 211
 金丝桃蒽酮 211
 金丝桃素 211
 金叶树苷 211
 金英花碱 250
 金属硫蛋白 500
 金属酞 211
S-精氨基琥珀酸 211
S-精氨基琥珀酸酐 212
S-精氨酸 212
S-精氨酸盐酸盐 212
 精胺四盐酸盐 212
 鲸蜡胺 212
 鲸蜡醇 212
 鲸蜡醇乙酸酯 335
 鲸蜡基溴 212
 鲸蜡烷 277
 4-胍基苯甲酸 212
 2-胍基吡啶 212
 1-胍基-2,3-二氮杂萘盐酸盐 212
 胍基甲酸叔丁酯 212

胍基甲酸乙酯 212
 2-胍基-*N,N,N*-三甲基-2-氧代乙基氯化铵 186
 胍基羧酸甲酯 212
 胍(无水) 398
 九丁基氟磺酸钾 398
 九羰基二铁 398
 九羰基铁 398
 久洛尼定 212
 酒花酮 213
d-酒石酸 213
 (一)-*D*-酒石酸二乙酯(非天然) 213
d-酒石酸钾 398
R-酒石酸钠($2H_2O$) 398
d-酒石酸氢钾 398
D-酒石酸氢钠 398
 酒石酸锶氧钠 398
 菊粉 213
 菊酸乙酯 213
 菊糖 213
 聚苯乙烯 213
 聚苯乙烯磺酸钠盐 398
 聚丙烯腈 213
 聚丙烯酸甲酯 213
 聚丙烯酸钠(*NaPAA*) 398
 聚(α -*L*-谷氨酸)钠 399
 聚氯乙烯 213
 聚酰胺 140
 聚乙二醇 500
 聚乙酸乙烯酯 213
 聚乙烯 213
 聚 *N*-乙烯吡咯烷酮 213
 聚 4-乙烯基吡啶 213
 聚 *N*-乙烯基咪唑 213
 卷角孢菌素 250
 均苯三甲酸 91
 均苯四甲酸 91
 均苯四酸二酐 214
 均三甲苯 214
 均三叔丁基苯 214
 均三溴苯 214

K

卡可基酸 399
 卡可西灵 214
 卡那霉素 501
 卡那霉素 B 501
 卡托普利 214
 γ -咔啉 214

咪唑 214
 咪唑-9-碳酸酐氯 214
 9-咪唑乙酸 214
 咖啡酸 214
 咖啡因 215
 开环巴比妥 215
 凯耳纳 215
 2,3-茚二酮 356
 1R-2-茚酮 356
 [1R-茚烷-2-硫酮 227
 (一)-茚烯 215
 RS-茚烯 215
 康丝碱 215
 糠胺 215
 糠醇 215
 糠偶酰 215
 糠偶姻 215
 糠醛 215
 糠酸 170
 4-[(2-糠酰)哌嗪-1-基]-4-氨基-6,7-二甲氧基唑啉
 盐酸盐 510
 6-糠腺嘌呤 501
 L-(+)-抗坏血酸 216
 柯苯胺单硝酸盐 206
 可待因 501
 可的松 249, 501
 21-可的松乙酸 501
 β -可卡因 501
 可可碱 216
 可乐宁 501
 可乐亭盐酸盐 501
 克菌丹 216
 克莱森碱 399
 克利多平 352
 孔雀绿 216
 口山烃 326
 枯草杆菌蛋白酶 501
 枯茗醛 216
 枯烯 216
 苦基碘 216
 苦基磺酸 272
 苦基氯 216
 苦酮酸 216
 苦味酸 216
 苦味酸铵 399
 苦味酸钾 399
 苦味酸锂 399
 D-苦杏仁苷 96

苦杏仁酸 96, 229
 RS-苦杏仁酸 96
 苦杏仁糖 229
 奎纳克林 501
 奎尼丁 216
 1R,3R,4R,5R-奎尼酸 216
 奎宁 217
 奎宁环 217
 奎宁硫酸氢盐 217
 D-奎诺糖 302
 奎扎因 217
 唑吡因 501
 唑啉 217
 2-唑啉甲醛 217
 8-唑啉羧酸 217
 2-唑啉羧酸 217
 唑哪啶 197
 唑哪啶酸 217
 唑诺酮 254
 唑啉啉 217
 2,3-唑啉啉二硫醇 217
 唑啉啉 217
 2,4-唑啉啉二酮 215
 醌蒽 217
 醌茜素 217
 醌氢醌 218
 阔马酸 218

L

拉帕醇 218
 辣椒红素 218
 辣椒素 218
 β -D-来苏糖 218
 莱基化氧 218
 L-赖氨酸 218
 L-赖氨酸单盐酸盐 218
 L-赖氨酸二盐酸盐 218
 赖希施坦因 G 276
 蓝堇碱 250
 蓝酮 348
 镧 399
 镧系迁移试剂 399
 莨菪碱 301
 莨菪亭 218
 莨菪烷 501
dl, *l*-劳丹素 218
 姥鲛烷 291
 L-酪氨酸 218

酪胺	218	α -(4-联苯基)丁酸	219
酪胺盐酸盐	219	γ -(4-联苯基)丁酸	219
勒皮啉	197	联苯三酚	219
雷纳可特酸盐	399	2,2'-联吡啶	219
雷纳克特酸铵	399	4,4'-联吡啶	219
雷纳克特酸钾	399	2,2'-联吡啶胺	219
雷纳克特盐	399	4,4'-联吡啶二盐酸盐	363
雷氏盐	399	联苄	220
雷琐酚	206	联咪喃甲酰	215
雷琐辛	206	联糠醛	215
类维生素 A 酸	525	α, α' -联喹啉	220
藜芦定	501	2,2'-联喹啉	220
藜芦醚	144	2,2'-联喹啉-4,4'-二羧酸	220
藜芦醛	219	β, β' -联萘	220
藜芦酸	144	1,1'-联萘	220
3-藜芦酰凡拉西文胺	501	2,2'-联萘	220
锂(金属)	399	R(-)-1,1'-联萘-2,2'-磷酸氢二酯	400
锂离子载体 VI	380	S(+)-1,1'-联萘-2,2'-磷酸氢二酯	400
锂离子载体 I (ETH 149)	381	1,1'-联(2-萘酚)	220
锂离子载体 V	392	(±)-1,1'-联(2-萘酚)	220
丽丝胺绿 B	399	联亚苄	220
利凡诺	127	镰孢菌酸	502
利福霉素 B	501	链黑菌素	502
利福霉素 SV 钠盐	501	链霉菌黑素	502
利福平	502	链脲霉素	502
利血平宁	219	L-亮氨酸	220
利血平酸	219	亮甲酚蓝	220
栲精	304	亮绿	220
栲精-7-甲基醚	282	钉酸钾	400
栲皮苷	219	邻阿散酸	400
栲素	219	邻氨基苯甲酸	400
连苯三甲酸	91	邻氨基苯磺酸	220
连二硫酸钡(2H ₂ O)	399	邻氨基苯甲醚	220
连二硫酸钾	399	邻氨基苯甲酸	221
5-(1,2)-连二硫酸-3-酞草酸	507	邻氨基苯甲酸乙酯	221
5-(1,2)-连二硫酸-3-酞草酰胺	507	3-邻氨基苄基-4-甲基噻唑离子氯化物盐酸盐	221
连二硫酸钠(2H ₂ O)	399	邻氨基联苯	221
连二亚硫酸钙	400	邻氨基偶氮甲苯	221
T4-RNA 连接酶	502	邻苯氨基苯甲酸	79
连三氮茚水合物	252	邻苯氨基甲酰-1-萘苄胺甲溴化物	221
连四硫酸钡	400	邻苯二胺	221
联氨	156	邻苯二胺双盐酸盐	221
联苯	219	邻苯二酚	221
联苯胺	219	邻苯二酚硼烷	378
联苯胺二盐酸盐	219	邻苯二酚紫	400
2-(4-联苯)-5-苯基-1,3,4-噁二唑	502	邻苯二甲醇	221
联苯二甲酸	219	邻苯二甲腈	221
联苯二甲酸酐	219	邻苯二甲酸	221

- 邻苯二甲酸丁酯 221
 邻苯二甲酸二丁酯 222
 邻苯二甲酸二甲酯 222
 邻苯二甲酸二壬酯 222
 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 222
 邻苯二甲酸二乙酯 222
 邻苯二甲酸二异辛酯 222
 邻苯二甲酸二正戊酯 222
 邻苯二甲酸酐 222
 邻苯二甲酸氢钾 400
 邻苯二甲酸 3,5,5-三甲基己酯异构体 222
 邻苯二甲酰磺胺噻唑 222
 邻苯二甲酰肼 132
 邻苯二甲酰亚氨基丙二酸二乙酯 222
 邻苯二甲酰亚氨基甘氨酸 222
 邻苯二甲酰亚胺 222
 邻苯二甲酰亚胺化钾 399
 邻苯二硫醇 222
 邻苯基苯酚钠(4H₂O) 400
 邻碘苯酚 222
 邻碘苯甲酸 223
 邻二氮杂萘 106
 邻二甲苯 223
 邻二氯苯 223
 邻菲咯啉 168
 邻菲咯啉盐酸盐 168
 邻氟苯酚 223
 邻氟苯甲酸 223
 邻氟甲苯 223
 邻磺基苯甲酸单铵 223
 邻磺基苯甲酸(一水) 223
 邻磺基苯甲酸酐 80, 223
 邻磺酰苯酰亚胺 223
 邻甲苯胺 223
 邻甲苯磺酰胺 223
 1-(4-邻甲苯基偶氮)邻甲苯基偶氮-2-萘酚 298
 邻甲苯腈 223
 邻甲酚 224
 邻甲酚红 224
 邻甲酚酸 224
 邻甲酚酞络合剂 224
 邻甲基苯甲醛 224
 邻甲基苯甲酸 224
 邻甲基苯甲酰胺 224
 邻甲基乙酰苯胺 224
 邻甲基异脲硫酸氢盐 224
 邻甲氧基苯酚 354
 邻甲氧基苯乙酸 224
 邻联甲苯胺 224
 邻氯苯胺 224
 3-邻氯苯酚-5-甲基-4-异唑基青霉素-水合钠 502
 邻氯苯甲醛 224
 邻氯青霉素钠盐 502
 邻氯三氟甲苯 224
 邻羟基苯磺酸锌 400
 邻羟基苯甲醛 284
 邻羟基苯甲酸 284
 邻[1-(2-羟基-5-磺基)-3-苯基-5-甲膈基]苯甲酸 452
 邻[1-(2-羟基-5-磺基)-3-苯基-5-甲膈基]苯甲酸二钠盐 452
 邻巯基苯甲酸 226
 邻三联苯 224
 邻羧苯基乙酸 174
 邻羧基苯甘氨酸 225
 9-邻羧基苯基-6-羟基-3H-氧杂蒽-3-酮 353
 邻羧基苯乙腈 225
 邻羧甲基苯甲酸 174
 邻硝基苯胺 225
 邻硝基苯甲醚 225
 邻硝基苯甲醛 225
 邻溴苯酚 225
 邻溴苯甲酸 225
 邻溴苯甲酸甲酯 225
 邻溴硝基苯 225
 邻亚碘酰基苯甲酸 225
 邻乙基苯酚 225
 邻乙酰氨基苯酚 225
 邻乙酰氨基苯甲酸 225
 邻乙酰苯甲酸 225
 磷倍半硫化物(P₄S₃) 400
 磷蛋白质 502
 磷氮基氯 401
 磷化氢 401
 磷酸 401
 磷酸苯二对甲苯酯 401
 5'-磷酸吡哆醛-水化物 502
 磷酸单钙(2H₂O)(单碱) 401
 磷酸胆胺 503
 磷酸丁酯 421
 磷酸对叔丁基苯二苯酯 401
 磷酸二氢-2-氨基乙酯 503
 磷酸二氢铵 401
 磷酸二氢钾 401
 磷酸二氢钠(2H₂O) 401

磷酸二(十六烷)酯	401	硫胺盐酸盐	525
磷酸二异辛酯	384	硫胺类	227
L- α -磷酸甘油胆碱(CdCl_2) _x 复合物	503	硫代巴比土酸	225
L-3-磷酸甘油脱氢酶(GDH)	503	2-硫代胞核嘧啶	505
3-磷酸甘油醛脱氢酶	503	硫代苯酚	90
6-磷酸果糖	503	N-硫代苯酰苯胺	225
5'-磷酸核糖基转移酶焦磷酸盐合成酶	504	3,3'-硫代二丙酸	225
dl-磷酸肌酸钠($4\text{H}_2\text{O}$)	402	硫代二甘酸	226
磷酸甲苯二苯酯	402	硫代环丁烷	226
5-磷酸甲羟戊酸	504	硫代甲苯磺酸钾	404
磷酸 2-联苯二苯酯	402	硫代甲酰胺	226
磷酸 2-氯苯二苯酯	402	硫代磷酸三异辛酯	404
6-磷酸葡萄糖脱氢酶(EC1.1.1.49)	504	硫代硫酸钡($2\text{H}_2\text{O}$)	404
1-磷酸葡萄糖氧化酶	504	硫代硫酸钙	404
6-磷酸葡萄糖氧化酶	504	硫代硫酸钾水合物	404
磷酸氢铵钠	402	硫代硫酸钠($5\text{H}_2\text{O}$)	404
磷酸氢二钠(无水)	402	硫代氯化磷	394
磷酸三苯酯	402	硫代米蚩酮	226
磷酸三对甲苯酯	402	硫代苹果酸	226
磷酸三甲代烯丙酯	402	硫代氰酸亚铜	404
磷酸三甲酯	402	硫代噻吩并三氟丙酮	226
磷酸三酞醇-8-基酯	402	2-硫代噻唑-4-酮	262
磷酸三联苯酯	402	硫代水杨酸	226
磷酸三(4-硝基苯)酯	402	硫代水杨酸锶($5\text{H}_2\text{O}$)	404
磷酸三新戊酯	402	1,1'-硫代羰基双咪唑	226
磷酸(土)-三(2-乙基己)酯	402	硫代锑酸钠	404
磷酸三乙酯	403	5''-(β -硫代)腺苷二磷酸三锂盐	506
磷酸三异丁酯	403	5''-(α -硫代)腺苷二磷酸二锂盐	506
磷酸三异戊酯	403	硫代乙醇酸钠	404
磷酸三正丁酯	421	S-硫代乙酸叔丁酯	227
磷酸烯醇丙酮酸三(环己胺)盐	504	硫代乙酰胺	227
磷酸烯醇丙酮酸--钾盐(KPEP)	504	N-硫代乙酰苯胺	227
12-磷酸钨酸	402	S-硫代乙酰胆碱碘化物	506
O-磷酸-L-酪氨酸	505	S-硫代乙酰胆碱氯化物	506
O-磷酸-L-苏氨酸	505	S-硫代乙酰胆碱溴化物	506
O-磷氧基-L-丝氨酸	505	1R-(+)-硫代樟脑	227
磷脂	505	1,3-硫氮杂茛	251
3-sn-磷脂酰乙醇胺	505	3-硫氮杂茛	252
3-sn-磷脂酰乙醇胺-1,2-双十二酰	486	硫靛蓝	227
2-磷基丙酸三乙酯	403	硫化钠	404
膦酸	374	硫化氢	404
膦酰基甲酸三乙酯	403	2-巯基乙烷磺酸钠(MESNA)	404
膦酰基乙酸三乙酯	403	硫堇	227
铃蟾素	505	硫鸟苷	227
铃蟾肽	505	6-硫鸟嘌呤	506
铃兰毒	505	硫脲	227
硫	403	硫脲嘧啶	228
硫胺焦磷酸四水合物	499	硫葡萄糖亚金	404

- 硫羟基丁二酸 226
 硫氰酸铵 405
 硫氰酸钡($2\text{H}_2\text{O}$) 405
 硫氰酸苄酯 228
 硫氰酸汞 405
 硫氰酸钾 405
 硫氰酸锂 405
 硫氰酸钠 405
 硫氰酸乙酯 228
 硫氰酸银 405
 硫色素 227
 硫酸 405
 硫酸铵 405
 硫酸铵铬($12\text{H}_2\text{O}$) 405
 硫酸铵钴($6\text{H}_2\text{O}$) 406
 硫酸铵铝($10\text{H}_2\text{O}$) 406
 硫酸钡 406
 硫酸单 2-氨基乙酯 228
 硫酸二乙酯 228
 硫酸钙半水合物 406
 硫酸钙二水合物 406
 硫酸镉 406
 硫酸钴($7\text{H}_2\text{O}$) 406
 硫酸镓(III) 406
 硫酸钾 406
 硫酸钾铬($12\text{H}_2\text{O}$) 406
 硫酸钾钴 406
 硫酸锂(无水) 406
 硫酸钾铝($12\text{H}_2\text{O}$, 明矾) 406
 硫酸链霉素 506
 硫酸铝(无水) 406
 硫酸镁(无水) 407
 硫酸镁铵($6\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸锰铵($6\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸钠($10\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸镍($7\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸镍铵($6\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸铍($4\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸皮肤素 506
 硫酸羟胺 407
 硫酸氢 2-氨基乙酯 228
 硫酸氢铵 407
 硫酸氢钾 407
 硫酸铷 407
 硫酸铷铝($12\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸铯 407
 硫酸铯铝($12\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸铁($x\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸铁铵($12\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸铜 407
 硫酸钍($4\text{H}_2\text{O}$) 407
 硫酸锌($7\text{H}_2\text{O}$) 408
 硫酸亚汞 408
 硫酸亚锰(H_2O) 408
 硫酸亚铊 408
 硫酸亚铁($7\text{H}_2\text{O}$) 408
 硫酸亚铁铵($6\text{H}_2\text{O}$) 408
 硫酸氧钛 408
 硫酸铟 408
 硫酸铟(III)($5\text{H}_2\text{O}$) 408
 硫酸银 408
 硫酸油烯钠 408
 硫酰胺 408
 DL- α -硫辛酸 507
 (±)-6,8-硫辛酸 507
 DL- α -硫辛酰胺 507
 (±)-6,8-硫辛酰胺 507
 5'-(1-硫)—磷酸尿苷 506
 硫茚 82
 六苯并苯 228
 六丁基二锡 408
 六氟苯 228
 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇 228
 六氟代丙酮 228
 六氟代乙酰丙酮 228
 六氟锆酸钾(K_2ZrF_6) 408
 六氟硅酸铵 408
 六氟化钨 408
 六氟化铀 409
 六氟磷酸铵 409
 六氟磷酸钾 409
 六氟磷酸钠 409
 1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮 228
 六氟乙烷 228
 六甲基苯 228
 六甲基(Dewar)苯 228
 六甲基二硅氮烷(HMDS) 409
 六甲基二硅氮烷基钠盐 440
 六甲基二硅烷 409
 六甲基二硅氧烷 409
 六甲基二甲硅烷基硫杂烷 440
 2,6,10,15,19,23-六甲基二十四烷 500
 六甲基二锡 409
 2,2,4,4,6,6-六甲基环三硅氧烷 409
 N,N,N',N',N'',N''-六甲基甲烷三胺 266
 六甲基磷酰三胺(HMPA) 409

- 六甲基亚磷酰三胺(HMPT) 410
 六氯铂(IV)酸钾 410
 六氯铂酸水合物 410
 六氯代苯 229
 1,3-六氯丁二烯 229
 六氯钼(IV)酸钾 410
 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷 229
 六氯环三磷肼 401
 六氯环三偶磷氮烯 410
 六氯环戊二烯 229
 1,4,5,6,7,7-六氯-5-降冰片烯-2,3-二酸酐 237
 六氯铟酸 415
 六氯铟(IV)酸铵 410
 六氯铟(IV)酸钾 410
 六氯乙烷 229
 3,3',4',5,5',7-六羟基黄酮 533
 2,3,4,6,7,8-六氢吡咯并[1,2-*a*]嘧啶 132
 1*H*-六氢氮杂环庚烷 229
 六氢番茄红素 229
 六氢化扁桃酸 229
 (3*aS*,*cis*)-1,2,3,3*a*,8,8*a*-六氢-1,3*a*,8-三甲基吡咯并[2,3-*b*]吡啶-5-醇甲氨基甲酸酯 328
 六氢-2,4,6-三甲基-1,3,5-三嗪三水合物 333
 7*R*,9*S*-7,9,10,11,12,13-六氢-7,9-亚甲基-12*H*-吡啶并[1,2-*a*][1.5]二氮芳辛-8-酮 211
 六氢-2-氧-1*H*-嘧啶[3,4-*d*]咪唑-4-戊酸 516
 六氟铬(III)酸钾(3H₂O) 410
 六氟铁(II)酸铵水合物 410
 六氟铁酸钙(II) 410
 六水合三氯化铬 410
 六水硫酸镍钾 410
 六水频哪醇 229
 六羰基铬 411
 六羰基钼 411
 六羰基钨 411
 六硝基甘露醇 174
 六硝基钴酸钠(III) 411
 六亚甲基四胺 229
 六乙基苯 229
 六乙基硅氧烷 411
 龙胆醇 151
 α-龙胆二糖 229
 β-龙胆二糖 230
 龙胆紫 235
 2,4-卢剔啶 138
 2,5-卢剔啶 138
 2,6-卢剔啶 138
 3,5-卢剔啶 139
 2,3-卢剔啶 138
 卢剔啶(混合物) 138
 芦荟苷 230
 芦荟素 230
 芦竹碱 230
 鲁米诺 230
 路易氏毒气抗毒剂 77
 绿原酸 230
 氯 411
 氯胺-T 411
 氯胺盐酸盐 76
 氯苯 230
 2-(4-氯苯氨基)-3-异丙亚氨基-5-(4-氯苯基)-3,4-二氢吩嗪 230
 2-氯-1,3,2-苯并二噁烷腈-2-氧化物 456
 2-氯苯并噁唑 230
 2-氯苯并噻唑 230
 4-氯-1,2-苯二胺 230
 氯苯吩嗪 230
 2-氯苯酚 230
 3-氯苯酚 230
 4-氯苯酚 230
 4-氯苯磺酸钠 411
 4-氯苯磺酰氯 230
 ω-氯-ω-苯基苯乙酮 231
 2-氯-2-苯基苯乙酮 231
 4-氯-1-苯基丁酮 231
 3-(4-氯苯基)-1,1-二氯甲基脲 231
 1-(2-氯苯基)-1-(4-氯苯基)-2,2-二氯乙烷 231
 9-氯-9-苯基氧杂蒽 231
 2-氯苯甲腈 231
 3-氯苯甲醛 231
 4-氯苯甲醛 231
 2-氯苯甲酸 231
 3-氯苯甲酸 231
 4-氯苯甲酸 231
 4-氯苯硫酚 231
 4-氯苯酰肼 232
 α-4-氯苯氧基丙酸 232
 β-4-氯苯氧基丙酸 232
 4-氯苯氧乙酸 232
 3-氯苯乙酸 232
 4-氯苯乙酸 232
 2-氯吡啶 232
 3-氯吡啶 232
 4-氯吡啶 232
 2-氯吡嗪 232
 3-氯丙基溴 232

- 3-氯丙炔 262
 RS-2-氯丙酸 232
 S-(+)-2-氯丙酸 232
 3-氯丙酸 232
 R-(+)-2-氯丙酸甲酯 232
 氯丙酮 233
 氯铂酸 410
 8-氯茶碱 233
 氯代苯基二甲基硅烷 370
 N-氯代对甲苯磺酰胺钠盐·3H₂O 411
 氯代二苯基磷化氢 411
 氯代二甲基苯基硅烷 369
 氯代二异丙基硅烷 386
 氯代环己烷 233
 1-氯代金刚烷 233
 氯代氢醌 233
 氯代三苯基硅烷 411
 氯代(2,2',6',2'-三吡啶)氯化铂(II) 411
 氯代三(三苯基膦)铑 I 411
 氯代三异丙基钛 412
 α-氯代脱氧安息香 231
 1R,4S-(+)-氯代樟脑酸 233
 氯碘羟唑 238
 N-氯丁二酰亚胺 233
 2-(4-氯丁基)-1,3-二氧戊环 233
 1-氯丁烷 233
 2-氯丁烷 233
 9-氯蒽 233
 10-氯-9-蒽醛 233
 4-氯-2,6-二氨基嘧啶 233
 4-氯二苯甲酮 233
 4-氯-3,5-二甲基苯酚 233
 2-氯-1,4-二羟基苯 233
 5-氯-2,4(6)-二羟基嘧啶 238
 1-氯-2,4-二硝基苯 234
 4-氯-3,5-二硝基苯甲酸 234
 2-氯-3,5-二硝基吡啶 234
 氯仿 234
 氯酚红 234
 2-氯粪臭素 236
 6-氯-9-β-D-呋喃核苷-9-氢嘌呤 483
 氯铬酸吡啶鎓 412
 氯铬酸 2,2'-二吡啶鎓 412
 氯铬酸喹啉 412
 4-(氯汞基)苯磺酸钠盐 412
 4-氯汞基苯甲酸 412
 1-(4-氯汞基苯偶氮基)-2-萘酚 394
 3-氯过苯甲酸 234
 氯化铵 412
 氯化铵铜(2H₂O) 412
 氯化钡(II) 412
 氯化钡(2H₂O) 412
 氯化苄基三甲基磷鎓 412
 氯化铂(II) 413
 氯化铂(IV)溶液 410
 氯化醋甲胆碱 536
 氯化胆碱 234
 氯化二苯基卑磷 411
 氯化二环[2.2.1]庚-2,5-二烯铑二聚体 413
 氯化钙(2H₂O) 413
 氯化钙(无水) 413
 氯化高铁血红素 IX 531
 氯化镉 413
 氯化铬(II)(无水) 413
 氯化铬(III)(无水) 413
 氯化汞 413
 氯化钴(6H₂O) 413
 (+)-氯化管箭毒碱(5H₂O) 234
 氯化镓(III) 413
 氯化钾 414
 氯化降冰片二烯铑二聚体 413
 氯化结晶紫 235
 氯化金(III)(水合物) 414
 氯化聚(二烯丙基二甲基铵) 235
 氯化苦 235
 氯化铈(III) 414
 氯化锂 414
 氯化钇(III)(2H₂O)(β型) 414
 氯化六氨合钴 414
 氯化六氨合钇 414
 氯化铝(无水) 414
 氯化镁(6H₂O) 414
 氯化镁铵(6H₂O) 414
 氯化钠 414
 氯化铌(V) 415
 氯化镍(6H₂O) 415
 氯化铈(6H₂O) 415
 氯化吡啶鎓盐 235
 氯化频哪酮醇 235
 氯化铅(II) 415
 氯化氢 415
 氯化铷 415
 氯化三苯基锡 427
 氯化铯 415
 氯化十六烷基吡啶 235
 氯化镱(6H₂O) 415

氯化钽(V)	415	氯霉素	507
氯化铁(6H ₂ O)	415	氯霉素棕榈酸盐	507
氯化铁(无水)	415	2-氯嘧啶	237
氯化铜	415	1-氯萘	237
氯化钪	415	2-氯萘	237
氯化铈	415	1-氯-2-萘酚	237
氯化亚铈	416	2-氯-1-萘酚	238
氯化亚铁	416	4-氯-1-萘酚	238
氯化亚铁(4H ₂ O)	416	5-氯尿嘧啶	238
氯化亚铜	416	6-氯嘌呤	238
氯化亚锡(无水)	416	5-氯-8-羟基-7-碘代喹啉	238
氯化铋(IV)水合物	416	氯醛丙酮氯仿	238
氯化铟(III)	416	α -氯醛糖	238
氯化银	417	氯冉酸	238
氯磷酸	417	2-氯噻吩	238
2-氯甲苯	235	氯三甲基硅烷	433
3-氯甲苯	235	5-氯水杨醛	238
4-氯甲苯	235	7-氯四环素	500
3S-1-氯-3-甲基磺酰氨基-7-氨基-2-庚酮盐酸盐	496	7-氯四环素盐酸盐	500
4-氯-2-甲基苯酚	235	氯酸钡(H ₂ O)	417
4-氯-3-甲基苯酚	235	氯酸钾	417
3-氯-5-甲基苯磺酸钠	417	氯酸钠	417
氯甲基苯基硫醚	235	氯酸铷	417
4-氯-2-甲基苯氧基乙酸	235	氯酸亚铈	417
2-氯-1-甲基吡啶碘化物	235	氯酸银	417
4-氯甲基吡啶盐酸盐	236	N-氯酰基异氰酸酯	238
1-氯-2-甲基丁烷	363	2-氯腺苷	507
9-氯甲基蒽	236	2-氯硝基苯	238
氯甲基甲基醚	236	3-氯硝基苯	238
N-氯甲基邻苯二甲酰亚胺	236	4-氯硝基苯	238
2-氯-3-甲基吡啶	236	4-氯-2-硝基苯胺	238
氯甲桥萘	236	7-氯-4-硝基苯并噁二唑	238
氯甲酸苄酯	99	4-氯-7-硝基苯并呋喃	238
氯甲酸 2-氯乙酯	236	2-氯-4-硝基苯甲酰胺	239
氯甲酸 9-苄基甲酯	236, 306	2-氯-4-硝基吡啶	239
氯甲酸烯丙酯	236	2-氯-5-硝基吡啶	239
氯甲酸乙烯酯	236	1-氯-2-硝基乙烷	239
氯甲酸乙酯	236	氯压定	501
氯甲酸异丁酯	236	6-氯烟酸	239
氯甲烷	237	2-氯-2-氧合-1,3,2-二氧磷杂环戊烷	417
4-氯甲酰基联苯	237	氯氧化磷	417
5-氯-2-甲氧基苯胺	237	2-氯乙醇	239
4-氯间苯二酚	237	1-(2-氯乙基)吡咯烷盐酸盐	239
氯菌酸酐	237	N-(2-氯乙基)-N-(1-甲基-2-苯氧乙基)苯胺	91
2-氯喹啉	237	2-氯乙基溴	239
4-氯喹啉	237	2-氯乙基乙烯基醚	239
8-氯喹啉	237	氯乙腈	239
		氯乙醛二甲缩醛	239

氯乙酸 239
 氯乙酸酐 239
 氯乙酸甲酯 239
 氯乙酸三甲基硅酯 417
 氯乙酸叔丁酯 239
 氯乙酸乙酯 240
 氯乙烷 240
 α -氯乙酰胺 240
 2-氯乙酰苯 240
 氯乙酰胆碱 507
 氯乙酰基肉毒碱 507
 1S,2R,4R-2-氯-1-异丙基-1-甲基环己烷 105
 5-氯吡啶 240
 氯唑育 FF 417
 氯唑天蓝 417
 卵白素 507
 卵巢滤胞激素 107
 卵磷脂 508
 罗丹明 6G 240
 萝芙木碱 240
 萝芙素盐酸盐 240
 螺菌黄质 508
 裸藻酮 209
 骆驼蓬碱 177
 落叶松萜酸 240

M

1R,2S-(+)-麻黄碱 240
 麻黄素 240
 (-)-麻黄素 508
 (+)-麻黄素盐酸盐 508
 1(10)-马兜铃烯 77
 马来酸 240
 马来酸酐 240
 Z-马来酰胺酸 240
 马来酰肼 240
 马来酰亚胺 240
 马尿酸 89
 (-)-马钱子碱 241
 马休黄 159
 吗啡(含水) 241
 吗啉 241
 2-(N-吗啉代)乙磺酸 241
 麦角胺 241
 麦角胺酒石酸盐 241
 麦角环肽 241
 麦角卡里碱 241
 麦角柯宁碱 241

麦角克碱 241
 麦角酸 241
 麦角甾醇 241
 麦奴素 B 493
 麦芽醇 241
 麦芽糖 241
 满萘喃酮 170
 莽草酸 241
 毛花(洋地黄)苷 A 241
 毛花(洋地黄)苷 B 241
 毛花(洋地黄)苷 C 242
 茂并芳庚 173
 没食子酸 302
 没食子酸丙酯 242
 没食子酸甲酯 242
 没食子酸乙酯 241
 玫苯胺 251
 玫瑰苯胺盐酸盐 511
 玫瑰红 417
 玫瑰树碱 508
 玫棕酸钠盐 418
 媒染橙 I 251
 煤油 241
 霉酚酸 508
 美法仑 365
 美他诺龙 254
 镁 418
 镁电离层物 I (ETH 1117) 418
 镁电离层物 II (ETH 52.4) 418
 袂康酸 242
 锰酸钡 418
 N-咪基酪氨酸盐酸盐 508
 咪唑 242
 4-咪唑丙烯酸 247
 4'-咪唑基苯乙酮 242
 2-咪唑烷硫酮 324
 2-咪唑烷酮 324
 米蚰酮 242
 米托坦 231
 密实菌素 508
 2,4,5,6(1H,3H)-嘧啶四酮 67
 蜜胺 242
 D-(+)-蜜二糖 242
 蜜三糖 242
 眠尔通 67
 D-棉籽糖(五水) 242
 灭草隆 231
 灭鼠特 72

磨红 SWB 418
 磨黄 G 418
 莫能菌酸钠 418
 墨斯卡灵硫酸盐 242
 木防己苦毒素 242
 木瓜蛋白酶 509
 木聚糖酶 509
 钼酸铵 418
 钼酸钠($2\text{H}_2\text{O}$) 418
 钼(VI)氧化物 435

N

那碎因 242
 钠(金属) 418
 钠盐 381
 氮 418
 萘 242
 β -萘胺 72
 1-萘胺 243
 2-萘胺 243
 1-萘胺-5-磺酸 243
 2-萘胺-1-磺酸 243
 2-萘胺-6-磺酸 243
 1-萘胺盐酸盐 243
 萘并萘 243
 萘氮芥 150
 萘啶酸 509
 2,5-萘二磺酸 243
 1,5-萘二磺酸二钠 419
 1,8-萘二酸 243
 1,8-萘二酸酐 243
 1-萘酚 243
 2-萘酚 220, 243
 萘酚 AS-D 244
 α -萘酚苯 244
 萘酚黄 S 419
 1-萘酚-2-羧酸 244
 2-萘酚-3-羧酸 244
 α -萘黄酮 509
 1-萘磺酸 244
 2-萘磺酸 244
 1-萘磺酸钠 419
 2-萘磺酸钠 419
 1-萘磺酰氯 244
 2-萘磺酰氯 244
 萘基-1,8-二羧酸 243
 N -(α -萘基)二乙胺盐酸盐 244
 N -(1-萘基)邻氨基苯甲酸 244

2-萘基磷酸单钠盐 419
 1-萘基磷酸二钠 509
 1-萘基磷酸二钠盐 419
 2-萘基磷酸一钠 509
 1-萘基硫脲 244
 1-萘基脲 244
 2-萘基脲 244
 1-(1-萘基)乙醇 244
 1-(1-萘基)乙基胺 244
 2-萘甲醛 245
 1-萘甲酸 245
 2-萘甲酸 245
 萘甲酰胺 245
 β -萘甲酰三氟丙酮 245
 1,2-萘醌 245
 1,4-萘醌 245
 1,2-萘醌-4-磺酸钠盐 419
 2-萘硫酚 245
 萘茜 245
 RS -萘嵌戊醇 123
 萘嵌戊烷 152
 萘嵌戊烯 124
 1,3,6-萘三磺酸三钠 419
 萘烷 277
 萘缬草烯 245
 萘猩红 4R 419
 2-(2-萘氧基)乙醇 245
 β -萘氧基乙酸 245
 1-萘乙酸 245
 2-萘乙酸 245
 2-萘乙酮 342
 β -萘乙酮 342
 2-萘乙烯 246
 囊状地衣酸 246
 L - α -脑磷脂 505
 内赤藓醇 246
 1R(内,反)-3-溴樟脑-8-磺酸铵 246
 R -2-内式冰片 246
 1R(内式,外式)-3-溴代蒽酮-[2]-8-磺酸铵盐 419
 内消旋-2,3-丁二醇 246
 内消旋-2,3-二氨基琥珀酸 246
 内消旋- α,β -二甲基丁二酸 246
 内消旋-2,3-二巯基丁二酸 246
 内消旋-2,3-二溴琥珀酸 246
 内消旋己烷雌酚 246
 内消旋酒石酸 246
 内消旋-5,10,15,20-四苯基紫菜碱氯化铁(Ⅲ)络合物 419

尼克酸 252, 325
 尼克酰肼 246
 尼龙散剂 246
 尼罗蓝 A 246
 逆转录酶 509
 黏酸 78
 念氟酸 246
 L-鸟氨酸 246
 L-鸟氨酸单盐酸盐 247
 鸟苷 247
 鸟苷酸 247
 鸟嘌呤核苷 247
 鸟嘌呤核苷酸 247
 N-鸟酰甘氨酸 490
 尿啶 247
 尿苷 509
 尿黑酸 151
 尿环 256
 尿激酶 509
 尿刊酸 247
 尿嘧啶 247, 509
 尿(嘧啶核)苷 247
 尿嘧啶核苷酸 509
 尿嘧啶核苷酸(二钠盐) 510
 尿囊素 247
 尿素 247
 尿酸 247
 尿烷 71
 脲基甲酰胺 299
 脲基乙酸内酰胺 177
 镍烯 419
 柠康酸 247
 柠康酸酐 247
 柠檬素 A 419
 柠檬酸二氢钾 420
 柠檬酸环化合物 510
 柠檬酸三钠(2H₂O) 420
 柠檬酸水合物 247
 柠烯酸 247
 凝集素 510
 凝血酶 510
 凝血素因子 II 510
 牛磺胆酸 247
 牛磺胆酸钠 420
 衣棒素 301
 衣吉利碱 529
 脓青素 247

O

偶氮苯 248
 偶氮二甲酸二叔丁酯 248
 偶氮二甲酸二乙酯 248
 α, α' -偶氮二异丁腈 248
 偶氮红 420
 偶氮甲烷 248
 偶氮丝氨酸 248

P

哌啶 248
 2-哌啶丙醇 251
dl-2-哌啶酸 248
R-哌啶-2-羧酸 497
S-哌啶-2-羧酸 497
 4-哌啶羧酸 510
 2-哌啶酮 305
 哌啶鎓硝酸盐 248
 哌可琳 256
 哌嗪 248
 哌嗪-*N, N'*-二(2-乙基磺酸钠)H₂O 420
 哌氮嗪 248
 哌酸 283
 哌唑嗪盐酸盐 510
 派洛宁 420
 派若宁 131
R- α -蒎烯 248
S- α -蒎烯 249
 蒗酰浅黄 GX 420
 蒗酰胭脂红 2G 420
 9-硼二环[3.3.1]壬烷(9BBN) 420
 硼氟化钾 442
 硼氢化钾 420
 硼氢化钠 420
 硼砂 420
 硼酸 420
 硼酸甲酯 421
 硼酸钠 420, 421
 硼酸三甲酯 421
 硼酸三乙酯 421
 硼酸三正丙酯 421
 硼酸三正丁酯 421
 4-皮考琳 191
 皮质醇 249, 510
 皮质醇乙酸酯 510
 皮质酸 510
 皮质酮 249, 510

茈 249
 1-茈丁酸 249
 1-茈磺酸 249
 1-茈甲醛 249
 1-茈甲酸 249
 1,3,6,8-茈四磺酸 249
 1,3,6,8-茈四磺酸钠 421
 茈 249
 (偏)钒酸铵 421
 偏高碘酸钾 389
 偏四磷酸钠 421
 嘌呤 249
 嘌呤-2,6(1*H*,3*H*)-二酮 495
 嘌呤-9- β -核糖呋喃糖苷 511
 嘌呤霉素二盐酸盐 511
 频哪醇 249
 频哪醇酮肟 249
 品红 251, 511
dl-苹果酸 249
 L-苹果酸 250
 苹果酸氢钾 421
 泼尼松 251
 扑热息痛 123
 葡聚糖 511
 葡精胺 250
 D-葡糖- δ -内酯 250
 D-葡糖醛酸内酯 250
 D-葡糖酰胺 250
 α -D-葡萄糖 250
 β -D-葡萄糖 250
 D-葡萄糖苯胺 250
 葡萄糖二酸 250
 D-葡萄糖醛酸 250
 D-葡萄糖酸钙一水合物 421
 D-葡萄糖酸镁 422
 D-葡萄糖酸钠 422
 D-葡萄糖酸氢钾 422
 α -D-葡萄糖五乙酸酯 250
 β -D-葡萄糖五乙酸酯 250
 朴日斯烷 291
 普卡霉素 491
 普鲁卡因 250
 普鲁卡因盐酸盐 511

Q

七叶苷元 250
 七叶亭 250
 千里光酸 139

前维生素 B 487
 前鸦片碱 250
 前叶酸 A 498
 浅蓝菌素 250
 茜素 251
 茜素橙 313
 茜素红 S 422
 茜素花青绿 F 379
 茜素黄 R 251
 3-茜素甲氨基-*N,N*-二乙酸 251
 茜素络合指示剂二水合物 251
 强的松 251
 α -强心甘甘露糖苷 505
 蔷薇苯胺盐酸盐 251, 511
 羟胺 422
 D-羟胺磺酸 422
 2-(2-羟苯基)苯并噻唑 251
 2-(2-羟苯基)苯并噻唑 251
N-(4-羟苯基)-3-苯基水杨酰胺 251
 2-羟苯基乙酸 251
 3-羟苯基乙酸 251
 4-羟苯基乙酸 251
 羟丙茶碱 251
 7-(2-羟丙基)茶碱 251
 2-(α -羟丙基)哌啶 251
 4-羟基吡啶 251
 2-羟基安息香酸甲酯 284
N-羟基苯胺 91
 4'-羟基苯丙酮 251
 2-羟基苯并噻唑 252
 S-2-(6-羟基苯并噻唑-2-基)-4,5-二氢噻唑-4-羧酸 538
 1-羟基苯并三唑 252
 2-羟基-2-苯基苯乙酮 67
 2-羟基-2-苯基丙酸 $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 67
dl-2-羟基-3-苯基丙酸 252
 L-2-羟基-3-苯基丙酸 252
 3-羟基-2-苯基丙酸 301
 4-羟基苯基磺酸钠 378
 3-(4-羟基苯基)-3-(8-羟基-6-奎宁基)-1(3*H*)-异苯并呋喃酮 302
 3-羟基-2-苯基辛可宁酸 252
 4-羟基苯甲酸甲酯 252
 α -羟基苯乙酸 96
 2-羟基吡啶 252
 3-羟基吡啶 252
 4-羟基吡啶 252
 4-羟基吡啶-2,6-二羧酸 252

- 2(6)-羟基吡啶-5(3)-羧酸 252
R-(+)-3-羟基吡咯烷 252
 2-羟基苄醇 252
 3-羟基苄醇 252
 4-羟基苄醇 252
 25-羟基胆固醇 511
 2-羟基-5-碘代苯甲酸 111
N-羟基丁二酰亚胺 252
 (±)- α -羟基- γ -丁内酯 252
 3-羟基丁醛 112
 3-羟基-2-丁酮 253
 羟基丁酮脱氢酶 511
 3-羟基丁酯脱氢酶 511
 4-羟基二苯胺 253
 4-羟基二苯甲酮 253
 4-羟基二苯酮 115
 1-羟基-2,3-二氮杂萘 132
R-(+)-2-羟基-3,3-二甲基- γ -丁内酯 511
 3-羟基-4,4-二甲基-4,5-二氢呋喃酮 511
 3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)丙烯酸 253
 3-羟基-4,5-二(羟甲基)-2-甲基吡啶盐酸盐 525
 8-羟基-5,7-二硝基-2-萘酚磺酸钠盐 419
 1-羟基吩噻 253
 7-羟基-3*H*-吩噻嗪-3-酮钠盐 440
 4-羟基-4*H*-呋喃并[3,2-*c*]吡喃-2(6*H*)-酮 356
 β -羟基谷氨酸 253
 3-羟基黄酮 253
 羟基(甲苯磺酰氧基)碘苯 253
 羟基(4-甲基苯磺酰氧基)苯基碘 253
 3-羟基-4-甲基苯甲醛 253
 2-羟基-2-甲基丙酸 253
dl-2-羟基-2-甲基丁酸 253
dl-2-羟基-3-甲基丁酸 253
 1-羟基-5-甲基吩噻盐两性离子 247
 8-羟基-2-甲基喹啉 253
dl-3-羟基-*N*-甲基吗啡 253
 2-羟基-3-甲基萘醌 209
 6-羟基-2-甲基-1,4-萘醌 253
 4-羟基-2-甲基偶氮苯 253
 4-羟基-3-甲基偶氮苯 254
 3-羟基-3-甲基戊二酸 254
 4-羟基-4-甲基-2-戊酮 254
 7-羟基-4-甲基香豆素 254, 497
 17 β -羟基-17 α -甲基-3-雄甾酮 254
 17 α -羟基-6 α -甲基孕酮 254
 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇 298
E-*N*-(4-羟基-3-甲氧基苯基)甲基]-8-甲基-6-壬酰胺 218
 3-羟基环己烯 183
 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 308
 3-羟基-4-甲氧基苯甲醛 351
 4-羟基-3-甲氧基苯乙酮 254
 2-羟基-4-甲氧基二甲酮-5-磺酸钠 422
 4-羟基-3-甲氧基肉桂醇 298
 4-羟基-3-甲氧基肉桂酸 254
 7-羟基-6-甲氧基香豆素 218
N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二酰亚胺 254
 1-羟基金刚烷 210
 2-羟基金刚烷 210
 6'-羟基金鸡纳碱 301
 8-羟基喹啉 254
 2-羟基喹啉 254
 8-羟基喹啉-5-磺酸 254
 4-羟基喹啉-2-羧酸 262
 5-羟基-L-赖氨酸一盐酸盐 254
 2-羟基联苯 254
 4-羟基联苯 254
 5-羟基邻氨基苯甲酸 254
N-羟基邻苯二甲酰亚胺 255
 2-羟基嘧啶 255
 4-羟基嘧啶 255
 6-羟基嘧啶-2,4-二酮 77
 2-羟基嘧啶盐酸盐 255
 羟基纳洛酮 512
 6-羟基-2-萘丙酸 255
 3-羟基-2-萘并-4'-氯-邻酰基甲苯胺 255
 3-羟基-2-萘并-1'-萘酰胺 255
 3-羟基-2-萘并-2'-萘酰胺 255
 3-[(2-羟基-1-萘酚)偶氮-2-甲基苯基偶氮]-*N,N,N*-三甲基苯红氮 325
 6-羟基-2-萘基联硫化物 255
 4-(2-羟基-1-萘基偶氮)苯磺酸钠盐 381
 4-(4-羟基-1-萘基偶氮)苯磺酸钠盐 460
 2-羟基-1-萘甲醛 255
 1-羟基-2-萘甲酸 244
 2-羟基-3-萘甲酸 244
 3-羟基-2-萘甲酸甲酯 255
 2-羟基-1,4-萘醌 255
 5-羟基-1,4-萘醌 255
 3-羟基萘-2-羧酸-1-六烷酯 255
 2-羟基-1-萘乙酸 256
 羟基脲 256, 422
 4-羟基偶氮苯 86
 10-[3-(4-羟基-1-哌啶)丙基]-10*H*-吩噻嗪-2-膈 248
 8-羟基-1,3,6-茈三磺酸三钠 422

- 6-羟基嘌呤 256
- 3-羟基-4-羟苯基偶氮-2-萘甲酰基-2,4-二甲基丁酰苯胺 380
- 3-羟基-4-(2-羟基-4-磺基-1-萘基偶氮)-2-萘甲酸 173
- 3-羟基-4-(2-羟基-1-萘偶氮)萘-1-磺酸钠盐 458
- 4-羟基-3-(2-羟基萘-1-炔基偶氮)苯磺酸 275
- (2-羟基-5-羟甲基)-4H-吡喃-4-酮 261
- 18-羟基-11-去氧皮质酮 512
- 4-羟基肉桂酸 256
- 4(6)-羟基-2,5,6(2,4,5)-三氨基嘧啶硫酸盐 256
- 羟基三苯基硅烷 427
- 9-羟基三蝶烯 256
- α -羟基- β -(*N,N,N*-三甲氨基)丙酸 515
- 5-羟基-L-色氨酸 256
- dl*-2-羟基十四酸 256
- R*-2-羟基十四酸 256
- 15-羟基十五酸内酯 183
- 5-羟基水杨酸 256
- 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 256
- 4-羟基-3-(3-羰基-1-苯基丁基)-2*H*-1-苯并呋喃-2-酮 276
- 4-羟基香豆素 256
- 7-羟基香豆素 275
- 4-羟基-3-硝基苯基肿酸 422, 450
- 2-羟基-5-硝基苄基溴 256
- 2-羟基辛酸 256
- 19-羟基-4-雄(甾)烯-3,17-二酮 512
- 6-羟基烟酸 252
- 2-羟基羊脂酸 256
- 3-羟基氧杂蒽酮 257
- N*-羟基乙基亚氨基二乙酸 257
- 2-羟基乙基亚氨基三羟甲基甲烷 257
- N*-(2-羟基乙基)乙二胺 257
- N*-(2-羟基乙基)乙二胺三乙酸 257
- α -羟基乙酸 257
- 4'-羟基乙酰苯胺 257
- α -羟基异丁酸 253
- α -羟基异戊酸 253
- α -(3-羟基-5-异唑基)-氨基乙酸 519
- 4-羟基茛菪满 257
- 5-羟基茛菪满 257
- dl*-12-羟基油酸 96
- 3-(β -羟基)-5-孕烯-20-酮 257
- 4-羟基-2-正壬基喹啉 *N*-氧化物 257
- 12-羟基正十二烷酸 257
- 2-羟基-4-正十二烷氧基二苯甲酮 257
- R*- γ -羟甲基- γ -丁内酯 257
- S*-(α)-5-羟甲基-2(5*H*)-呋喃酮 257
- 2-羟甲基-12-冠-4 258
- 2-羟甲基-2-甲基-1,3-丙二醇 272
- 3-羟甲基-3-甲基环氧丁烷 258
- 1-羟基金刚烷 258
- 5-羟甲基糠醛 258
- 1-[(2*R*)-5*c*-羟甲基四氢(2*r*)呋喃基]-5-甲基嘧啶-2,4-二酮 523
- 1-[(2*r*) 5*c*-羟甲基四氢(2*r*)呋喃基]-5-甲基嘧啶-2,4-二酮 524
- 2-羟甲基-2-硝基-1,3-丙二醇 272
- 羟甲基亚磺酸钠 395
- 羟萘酚蓝三钠盐 422
- 5-羟色胺肌氨酸酐硫酸酯 258
- 5-羟色胺血清素 533
- N*-2-羟乙基哌嗪对二氮己环-*N'*-乙磺酸 258
- 3-(2-羟乙基)吡啶 276
- 羟乙酸丁酯 258
- 17 α -羟孕酮 258
- 21-羟孕酮 261
- D-鞘氨醇 512
- 茄啶 258
- α -茄碱 258
- 茄碱-5-内-3 β -酰[*O*³- β -D-吡喃葡萄糖酰-*O*²- α -L-吡咯鼠李糖- β -D-吡喃半乳糖苷] 476
- 茄解啶 258
- 茄解啶-3-氧代甘露葡萄糖苷 258
- 茄解碱 258
- 茄酮 258
- D-(α)-青霉胺 512
- L-(α)-青霉胺 512
- D-青霉胺二硫化物水合物 512
- 青霉酸 258
- 氢 422
- 氢碘酸 423
- 氢氟酸 423
- dl*-氢化苯偶姻 258
- meso*-氢化苯偶姻 259
- 氢化二茂锆氯化物 423
- 氢化锂 423
- 氢化锂铝 423
- 氢化偶氮苯 130
- 氢化肉桂酸 84
- 2-氢醌磺酸 K 盐 423
- 氢离子载体 II 423
- 氢离子载体 III 423
- 氢离子载体 IV 423
- 氢硼化锂 423

氢溴酸 424
 (一)-氢溴酸东莨菪碱 513
 氢溴酸东莨菪碱 513
 氢氧化钡($8\text{H}_2\text{O}$) 424
 氢氧化钙 424
 氢氧化钾(溶液) 424
 氢氧化锂(H_2O) 424
 氢氧化钠溶液(碱性) 424
 氢氧化钠(无水) 424
 氢氧化铯($8\text{H}_2\text{O}$) 424
 氢氧化亚铊 424
 氰胺 259
 氰高钴酸钾 424
 氰钴胺 524
 氰化钡(II) 425
 氰化汞 425
 氰化钾 425
 氰化金(I) 425
 氰化钠 425
 氰化氢(无水) 425
 氰化锌 425
 氰化亚铜 425
 氰化银 425
 3-氰基吡啶 259
 4-氰基吡啶 259
 9-氰基蒽 259
 9-氰基蒽光二聚物 259
 氰基胍 259
 氰基甲酸甲酯 259
 氰基甲酸乙酯 259
 氰基硼氢化钠 425
 氰基乙酸甲酯 259
 氰基乙酸叔丁酯 259
 氰基乙酸乙酯 259
 5-氰基吡啶 259
 氰尿酸 269
 氰尿酸氯 269
 氰酸钾 426
 氰酸 4-硝基苯酯 259
 氰铁酸钠(H_2O) 426
 氰亚铁酸钾($3\text{H}_2\text{O}$) 426
 氰亚铁酸钠($10\text{H}_2\text{O}$) 426
 氰乙酸 259
 氰乙酰胺 259
 氰乙酰肼 260
 秋水仙碱 171, 513
 秋水仙碱苷 171, 513
 秋水仙酰胺 513

2-巯基苯并咪唑 260
 2-巯基苯并噻唑 260
 2-巯基吡啶-*N*-氧化物钠盐 426
 巯基丁氨酸 174
 2-巯基-2-甲基丙烷 260
 2-巯基-1-甲基咪唑 260
S-1-(3-巯基-2-甲基-1-氧代丙基)-*L*-脯氨酸 214
 8-巯基喹啉 260
 8-巯基喹啉盐酸盐 260
 2-巯基咪唑 260
 6-巯基嘌呤 260
 6-巯基嘌呤-9- β -D-呋喃核糖 513
 6-巯基嘌呤一水化合物 513
R-3-巯基-D-缬氨酸 512
 2-巯基乙醇 260, 476
 2-巯基乙醇 260
 巯基乙酸 260
 巯基乙酸乙酯 260
 巯基乙烷 333
 巯甲丙脯氨酸 214
 曲恩汀 273
 曲菌酸 261
 曲霉酸 261
 曲酸 261
 鹿 261
 趋化因子 513
 去甲二氢愈创木酸 261
 去甲金霉素 533
L-去甲肾上腺素 513
L-去甲肾上腺素盐酸盐 514
 (+)-去氢马烯雌酮 261
 11-去氧皮质酮 261
 全反-1,8-二苯基-1,3,5,8-辛四烯 261
 全反-2,6,10,15,19,23-六甲基二十四碳-2,6,10,14,18,22-六烯 209
 全反式-2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,18,22-二十四碳六烯 500
 全反式维生素 A 醛 525
 全氟代碘丙烷 261
 全氟代三丙胺 261
 全氟(代)辛酸铯 426
 全氟丁酸 261
 全氟-1,3-二甲基环己烷 261
 全氟庚烷 261
 全氟环丁烷 261
 全氟环己烷 261
 全氟甲基环己烷 261
 全氟壬烷 262

全氟三丁胺	262
全氟正己烷	262
全硫铈酸钠	404
全氯丁二烯	262
全氢化角鲨烷	500
全顺式- β -胡萝卜素	514
醛固酮	262
9-醛基菲	262
L-犬尿氨酸	262
L-犬尿氨酸硫酸盐	262
犬尿啉酸	262
犬尿酸	262
炔丙醇	262
炔丙氯	262
6-雀麦草-2-萘基- α -D-吡喃半乳糖苷	514
5-雀麦草尿苷	514
5-雀麦草-2'-脱氧尿苷	514

R

染料木苷	211
染料木黄酮	262
染料木碱	262
染料木碱-7-D-糖苷	211
染色 Cl 793	206
绕丹宁	262
惹烯	262
壬二酸	263
壬基- β -D-葡萄糖苷	514
壬腈	263
壬酸	263
壬酰氯	263
N-壬酰正甲基葡萄糖胺(Mega-9)	514
溶剂红 23	298
溶剂红 24	298
溶剂黄 5	90
溶剂黄 14	298
溶血性鱼毒素	514
鞣花酸二水化物	263
鞣酸	302
肉豆蔻酸	263
肉毒碱	515
肉桂醇	263
肉桂基氯	87
肉桂酸苯酯	263
肉桂酸苄酯	263
肉桂酸酐	263
肉桂酸乙酯	263
N-肉桂酰基-N-苯基羟胺	263

肉叶芸香碱	177
乳果糖	78
乳酸锂盐水合物	515
L-(+)-乳酸	263
乳酸钙($5H_2O$)	426
乳酸镉	426
乳酸链球菌肽	515
乳酸邻苯基醚	91
乳酸镁	426
乳酸 2-萘酯	263
乳酸锶($3H_2O$)	426
乳酸铜(H_2O)	426
乳酸脱氢酶	515
RS-乳酸锌($3H_2O$)	426
乳酸亚锰($3H_2O$)	426
乳酸银	426
α -乳糖(H_2O)	263
乳糖酸	263
乳铁蛋白	515
软骨藻酸	515
瑞香素	152
若丹明 B 氯化物	264
弱金鸡纳碱	515

S

9H-噻吨-9-酮	264
噻吨酮	264
噻蒎	264
噻吩	264
2-(2-噻吩基)甘氨酸	474
2-噻吩基氯	238
2-噻吩甲胺	264
2-噻吩甲酸	264
3-噻吩甲酸	264
噻吩甲酸铜(I)	427
2-噻吩甲酰基三氟丙酮	264
2-噻吩醛	264
2-噻吩乙酸	264
3-噻吩乙酸	265
4-(2-噻唑基偶氮)间苯二酚	265
噻唑蓝溴化四唑	515
2-噻唑啉硫醇	265
ϵ -[2-(4-噻唑烷酮)]己酸	265
4,4',4''-三氨基三苯甲基碳正离子	171
三(2-氨基基)胺(TREN)	265
三(2-氨基基)胺盐酸盐	265
三苯胺	265
1,2,3-三苯胍	265

- 1,3,5-三苯基苯 265
 三苯基铋 427
 三苯基甲烷碳正离子 171
 三苯基硅醇 427
 三苯基硅烷 427
 三苯基膦 427
 三苯基膦二溴化物 427
 三苯基膦氧化物 427
 三苯基氯代硅烷 410
 三苯基氯化锡 427
 三苯基氯甲烷 265
 三苯基氯锡烷 427
 三苯基硼烷 427
 三苯基氢氧化锡 428
 三苯基肿 428
 2,3,5-三苯基四唑氯化物 265
 三苯基梯 428
 三苯基亚磷酸基乙醛 428
 三苯基亚膦基乙酸乙酯 465
 三苯基正膦基乙酸甲酯 396
 三苯甲醇 265
 三苯甲基氯 265
 三苯甲醛缩二胺 85
 三苯甲烷 266
 三吡啶三嗪 266
 三苄基胺 266
 三苄基膦 428
 三苄基氯硅烷 428
 3,4,5-三碘苯甲酸 266
 3,4,5-三碘苄基氯 266
 三碘化磷 428
 三碘化砷 428
 三碘化铋 428
 3,3',5-三碘-S-甲状腺原氨酸 266
 三丁基锡氢化物 428
 三(1,2-二苯氧基)环磷嗪 428
 三(二甲氨基)甲烷 266
 三氟代甲基磺酸铜 429
 三氟化氯 429
 三氟化硼 429
 三氟化硼合乙醚 429
 三氟化铋 429
 三氟磺酸铜Ⅱ 429
 α,α,α -三氟甲苯 266
 三氟甲磺酸镁 429
 三氟甲磺酸乙酯 266
 三氟甲磺酸锌 429
 三氟甲磺酸银 429
 4-(三氟甲基)苯乙酮 266
 三氟甲基磺酸 266
 三氟甲基磺酸酐 266
 三氟甲基磺酸甲酯 266
 三氟甲基三甲硅烷 431
 3-三氟甲基-4-硝基苯酚 267
 三氟氯甲烷 267
 三氟氯乙烯 267
 4,4,4-三氟-2-萘甲醛-1,3-二酮 245
 三氟溴甲烷 267
 1,1,1-三氟-2-溴乙烷 267
 2,2,2-三氟乙醇 267
 三氟乙酸 267
 三氟乙酸钡(Ⅱ) 429
 三氟乙酸酐 267
 三氟乙酸汞(Ⅱ) 429
 三氟乙酸钾 429
 三氟乙酸钠 429
 三氟乙酸 4-硝基苯酯 267
 三氟乙酸乙硫醇酯 267
 三氟乙酸乙酯 267
 三氟乙酸银 430
 三甘氨酸甘氨酸 267
 三甘醇 267
 三甘醇二甲醚 267
 N,N',N'' -三庚基- N,N',N'' -三甲基-4,4',4''-次丙基
 三(3-氧杂丁酰胺) 439
 三光气 300
 三环己基膦 430
 三环唑唑啉 267
 三环[8.2.2.2^{4,7}]十六碳-4,6,10,12,13,15-六烯
 117
 三甲胺 268
 三甲胺氢碘酸盐 268
 三甲胺盐酸盐 268
 三甲吡豆素 268
 1,2,4-三甲基苯 268
 2,5,9-三甲基-7H-[3,2-g]苯并咪唑-7-酮 268
 2,3,5-三甲基-1,4-苯二酚 268
 2,3,5-三甲基苯酚 268
 2,4,5-三甲基苯酚 268
 2,4,6-三甲基苯酚 268
 3,4,5-三甲基苯酚 268
 2,4,6-三甲基苯磺酸 430
 2,2,4-三甲基-6-苯基-1,2-二氢化喹啉 268
 三甲基苯基硅烷 370, 430
 三甲基苯基硫代硅烷 370
 2,4,6-三甲基苯甲酸 268

- 三甲基-1,4-苯醌 268
 2,4,6-三甲基吡啶 268
 三甲基碘硅烷 430
 三甲基碘化铊 269
 1R-(+)-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-硫酮 227
 三甲基氟硅烷 430
 三甲基硅醇钠 430
 1-三甲基硅基-2-苯乙炔 430
 三甲基硅基碘 430
 三甲基硅基叠氮化物 430
 2-三甲基硅基二噻烷 430
 (三甲基硅基)甲胺 430
 三甲基硅基氟化物 431
 三甲基硅基三氟甲烷 431
 三甲基硅基三氟甲烷 435
 1-三甲基硅基-1,2,4-三唑 431
 三甲基硅基乙醇 431
 三甲基硅基乙基苯砷 431
 三甲基硅基乙腈(TMSAN) 431
 三甲基硅基乙酰胺 431
 2-(三甲基硅基)乙氧甲基氯化物(SEMCl) 431
 2-(三甲基硅基)乙氧基三甲基氯化磷 431
 三甲基硅甲基苯砷 431
 3-(三甲基硅甲基)丙炔 432
 (三甲基硅甲基)甲醇 432
 三甲基硅酸钾 432
 三甲基硅烷醇钾 432
 三甲基硅烷醇锂 432
 三甲基硅烷醇锂盐 432
 1-三甲基硅氧-1,3-丁二烯 432
 2-(三甲基硅氧)呋喃 432
 1-(三甲基硅氧)环戊烯 432
 4-三甲基硅氧-3-五亚乙基六胺-2-酮 432
 R-(+)-2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮 269
 三甲基环硼氧烷 432
 1,2,2-三甲基环戊烷-1 α ,3 α -二羧酸 357
 2,2,5-三甲基己烷 269
 2-(三甲基甲硅烷基)丙酸甲酯 432
 3-(三甲基甲硅烷基)丙酸乙酯 432
 三甲基甲硅烷基甲基甲醚 395
 三甲基甲硅烷基乙酸甲酯 433
 三甲基甲硅烷基乙酸乙酯 433
 1R-1,3,3-三甲基-2-降冰片醇 169
 1R-1,3,3-三甲基-2-降冰片酮 169
 1S-1,3,3-三甲基-2-降冰片酮 169
 三甲基膦 433
 三甲基铝 433
 三甲基氯硅烷 433
 1,3,7-三甲基尿酸 269
 1,3,9-三甲基尿酸 269
 1,7,9-三甲基尿酸 269
 2,4,6-三甲基-1,3,5-三噻烷 363
 3,7,11-三甲基-1,6,10-三亚乙基-3-十二醇 106
 7,8,10-三甲基色氨酸苯并噻啉-2,4(3H,10H)-二酮 491
 三甲基四氟硼酸铯 433
 2,2,3-三甲基戊烷 269
 2,2,4-三甲基戊烷 269
 1',3',3'-三甲基-6-硝基螺环烷 269
 三甲基溴代硅烷 455
 三甲基亚甲基双环十一碳烯 348
 1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2.2.2]辛烷 67
 三甲基乙腈 281
 三甲基乙酸 315
 三甲基乙酰氯 315
 1,2,3-三甲氧基苯 269
 1,3,5-三甲氧基苯 269
 2-(3,4,5-三甲氧基苯基)乙胺硫酸盐 242
 三甲氧基硅烷 433
 三甲氧基甲硅烷基苯 370
 三甲氧基硼 421
 三价砷氧化物 434
 三聚磷酸钠 434
 三聚氯氰 269
 三聚氰胺 242
 三聚氰酸 269
 三聚乙醛 363
 2,2':6',2''-三联吡啶 269
 三联噻吩 270
 三邻甲基基膦 434
 三磷酸腺苷类似物 515
 三硫化二氢链霉素 515
 三硫杂环己烷 272
 1,2,3-三氯苯 270
 1,2,4-三氯苯 270
 1,3,5-三氯苯 270
 2,3,4-三氯苯胺 270
 2,4,5-三氯苯胺 270
 2,4,6-三氯苯胺 270
 2,4,5-三氯苯酚 270
 2,4,6-三氯苯酚 270
 3,4,5-三氯苯酚 270
 2,4,5-三氯苯氧乙酸 270
 1,1,1-三氯代-2,2-二对氯苯基乙烷 133
 2,2,2-三氯代亚氮逐乙酸苄酯 270

- 2,3,5-三氯对甲苯酚 270
 三氯化碘 434
 三氯化磷 434
 三氯化铝 434
 三氯化硼 434
 三氯化砷 434
 三氯化钛 434
 三氯化锑 434
 三氯化钨(VI) 434
 B-三氯环氮烷 435
 N-三氯甲基巯基-4-环己烯-1,2-二甲酰亚胺 216
 三氯甲基三甲基硅烷 435
 三氯甲烷 234
 3,4,5-三氯邻甲苯酚 270
 三氯硼烷 434
 1,1,2-三氯三氟乙烷 270
 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪 269
 2,4,5-三氯-1-硝基苯 270
 3,4,6-三氯-2-硝基苯酚 270
 三氯硝基甲烷 235
 三氯溴甲烷 270
 R-1,2-O-[2,2,2-三氯亚乙基]- α -D-呋喃葡萄糖 238
 三氯氧钼 435
 三氯乙醛 271
 三氯乙酸 271
 三氯乙酸乙酯 271
 1,1,1-三氯乙烷 271
 1,1,2-三氯乙烷 271
 三氯乙烯 271
 三氯乙酰胺 271
 三氯乙酰胺 271
 三螺[1,3,5,2,4,6-三氮杂三磷]-2,2':2,4'':2,6'''-三(1,3,2)苯并氧杂磷酯 428
 三偏磷酸钠(6H₂O) 435
 4',5,7-三羟黄酮 354
 2,3,4-三羟基苯甲酸 271
 2,4,6-三羟基苯甲酸 271
 3,4,5-三羟基苯甲酸(H₂O) 303
 2',4',6'-三羟基-3-(对羟基苯基)苯基乙基酮 174
 1,2,4-三羟基蒽醌 178
 4',5,7-三羟基黄酮 271
 1,3,8-三羟基-6-甲基蒽醌 108
 11 β ,17,21-三羟基-6 α -甲基-1,4-孕二烯-3,20-二酮 497
 3',5,7-三羟基-4'-甲氧基黄酮 106
 2,2',4'-三羟基偶氮苯-5'-磺酸钠 435
 2,4,6-三羟基-1,3,5-三嗪 269
 4,4',6'-三羟基-6-(2-氧代庚基)-2'-戊基-2,3'-氧连二苯甲酸-1,5-内酯 246
 2,4,6-三羟基乙酰苯 174
 4',5,7-三羟基异黄酮 262
 11 β ,17 α ,21-三羟基-4-孕烯-3,20-二酮 510
 三羟基正丁基 467
 三(羟甲基)丙烷 271
 三(羟甲基)甲胺(TRIS) 271
 三(羟甲基)甲胺盐酸盐(TRIS-HCl) 272
 N-三(羟甲基)甲基-2-氨基甲基磺酸(TES) 272
 N-三(羟甲基)甲基甘氨酸(TRICINE) 272
 三(羟甲基)硝基甲烷 272
 1,1,1-三(羟甲基)乙烷 272
 三肉豆蔻精 174
 α -三嗪吩 270
 1,3,5-三噻烷 272
 三[(3-三氟甲基羟甲基)- α -樟脑]鎓 272
 三(2,4,6-三甲苯基)膦 435
 三(三甲基硅基)硅烷(TTMSS) 435
 2,4,6-三叔丁基苯酚 272
 三叔丁氧基铝 435
 三水合四氰钡(II)酸钾 435
 三水乙酰辅酶A三钠盐 516
 2,7,9-三羧基-1H吡咯[2,3-f]喹啉-4,5-二酮 496
 1,2,3-三羧基丙烷 102
 三羧甲基胺 76
 三缩四乙二胺 295
 三羰基苯铬 435
 三噻烷 273
 三(2,4-戊二酸)铝 435
 三(2,4-戊二酮酸)铬(III) 435
 1,3,6-三硝基苯 272
 2,4,6-三硝基苯酚 216
 2,4,6-三硝基苯磺酸 272
 2,4,6-三硝基苯甲酸 272
 2,4,6-三硝基碘苯 216
 2,4,6-三硝基二甲苯 272
 2,4,6-三硝基茴香醚 272
 2,4,6-三硝基甲苯(TNT) 273
 2,4,6-三硝基间苯二酚 279
 2,4,6-三硝基间甲苯酚 273
 1,3,5-三硝基六氢-1,3,5-三嗪 183
 2,4,6-三硝基氯苯 216
 2,4,7-三硝基-9-芴酮 273
 2,4,6-三溴苯胺 273
 2,4,6-三溴苯酚 273
 三溴化金 454

- 三溴化磷 435
 三溴化砷 436
 三溴甲烷 273
 三溴氟甲烷 273
 三溴硝基甲烷 319
 2,4,6-三溴乙酰苯胺 273
 1,3-三亚甲基氧化物 326
 三亚乙基二胺 132
 三亚乙基四胺 273
 三亚乙基四胺盐酸盐 273
 三氧化铬 436
 三氧化硫吡啶络合物 436
 三氧化钼 436
 三氧化铋 436
 三氧化铀 436
 1,3,5-三氧杂环己烷 273
 三乙胺 273
 三乙胺氢碘酸盐 274
 三乙胺氢溴酸盐 274
 三乙胺三氟乙酸盐 274
 三乙胺三氯乙酸盐 274
 三乙胺盐酸盐 274
 1,2,4-三乙苯 274
 1,3,5-三乙苯 274
 三乙醇胺盐酸盐 274
 三乙二醇醚 267
 三乙基硅烷 436
 三乙基硅烷氧基-1,4-戊二烯 436
 三乙基膦 436
 三乙基铝 437
 三乙基硼烷 437
 三乙基氢氧化锡 437
 三乙酸铜 437
 三乙酸纤维素 274
 三乙氧基甲硅烷 437
 三乙氧基甲烷 354
 1,1,2-三乙氧基乙烷 274
 三乙氧锡四氟硼酸盐 274
 三异辛基磷酸酯 401
 1,5,7-三杂氮双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD) 274
 三正丙胺 274
 三正丁胺 274
 三正丁胺高氯酸盐 275
 三正丁胺硝酸盐 275
 三正丁胺盐酸盐 275
 三正丁基膦 437
 三正丁基氯硅烷 437
 三正丁基氯化锡 437
 三正丁基亚膦 437
 三正己基硼烷 437
 三正十二胺高氯酸盐 275
 三正十二胺硝酸盐 275
 三正辛胺 275
 三正辛胺高氯酸盐 275
 三正辛胺盐酸盐 275
 三正辛基膦氧化物 437
 三棕榈精 275
 1,2,4-三唑 275
 1H-1,2,3-三唑并[4,5-d]噻啉 109
 伞花炔 275
 伞形酮 275
 桑格试剂 158
 桑色素(水合物) 275
 搔洛铬紫 R 275
 L-色氨酸 275
 色胺 275
 色胺盐酸盐 276
 色醇 276
 色浆黄氨基吡啶 473
 色霉素 A₃ 516
 α-色霉素 516
 杀结核霉素 516
 dl-杀鼠灵 276
 鲨肝醇 276
 山梨醇 276
 山梨酸 276
 山嵛醇 154
 山嵛酸 154
 山嵛酰氯 276
 珊瑚精 120
 蛇麻酮 276
 麝香草酚酞羧基络合剂 78
 麝香酮 276
 砷 438
 砷黄油 434
 砷三氧化物 434
 砷酸 438
 砷酸钠(7H₂O) 438
 肾的二肽酶 516
 肾上腺色素 276
 R-(+)-肾上腺素 276
 L-肾上腺素 516
 肾上腺素红 276
 肾上腺素酮盐酸盐 516
 肾上腺(雄)甾酮 276
 3-(2-肿苯基偶氮)-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸二钠

- 盐 438
 肿偶氮 I 438
 肿偶氮 III 438
 肿酸二氢铵 438
 生长激素释放抑制因子 516
 生物胞素 517
 D-(+)-生物素 517
 N-(+)-生物素-4-氨基苯甲酸 517
 N-生物素-6-氨基己酸 N-琥珀酰亚胺酯 517
 生物素-6-氨基己酰肼 517
 N-(+)-生物素-6-氨基己酰肼 517
 N-(+)-生物素-L-赖氨酸 517
 D-(+)-生物素-N-羟基琥珀酰亚胺酯 517
 (+)-生物素-N-羟基琥珀酰亚胺酯 517
 D-(+)-生物素酰肼 517
 D-生物素-4-硝基苯酯 517
 2R,4'R,8'R- α -生育酚 524
 十八酸 353
 1-十八烷基甘油醚 276
 十八烷基醚 276
 十八烷基三甲基氯化铵 276, 438
 十八烷基三氯硅烷 438
 11-十八烯酸 166
 4-十八酰基氧甲基-N,N,N',N'-四环己基-1,2-二氧
 二乙酰胺 439
 十八酰正辛胺 276
 1-十二醇 276
 1-十二硫醇 277
 十二醚 277
 十二酸甲酯 277
 十二酸钠 438
 1,10-十二碳二羧酸 156
 2-十二碳烯-1,12-二酸 167
 十二烷基三钨 438
 十二烷基三铁 438
 十二烷基苯磺酸钠 438
 十二烷基丙酸铵 277
 十二烷基丁酸铵 277
 十二烷基二甲基氧化胺 277
 十二烷基硫酸铵 439
 十二烷基硫酸锂 439
 十二烷基硫酸镁 439
 十二烷基硫酸钠 439
 1-十二烷基氯化吡啶 277
 十二烷基三甲基氯化铵 277
 十二烷基三甲基溴化铵 277
 十二烷内酰胺 109
 1-十六醇 212
 十六酸酐 364
 十六碳酰胺 277
 十六烷基合六铊 439
 十六烷 277
 十六烷-1,14-二酸 277
 1-十六烷基胺 212
 十六烷基硫酸钠 439
 十六烷基氯化铵 277
 十六烷基醚 277
 十六烷基三甲基氯化铵 277
 十六烷基三甲基溴化铵 277
 十六(烷)酸 277
 十六酰正辛胺 278
 十七酸 277
 1-十七烷醇 278
 十氢化萘 277
 十三酸 278
 7-十三烷酮 278
 十水硼砂 421
 1-十四醇 278
 十四醚 278
 十四酸 263
 十四酸甲酯 278
 十四烷 278
 十四烷基硫酸钠 439
 十四烷基三甲基溴化铵 278
 十四酰正辛胺 278
 十烷基锰 439
 十五氟代辛酸 278
 十五酸 278
 十五酸- ω -内酯 183
 1-十一醇 278
 10-十一烯酸 279
 石苾蓉萘醌 279
 石胆酸 279
 石蜡(固体) 279
 石蜡(油状) 279
 石墨 439
 石蕊素 B 279
 石蒜碱 279
 22S,25S-3 β , β -石蒜四糖基-5 α -螺茄 487
 石油醚 279
 石油醚(Skellysolve F) 279
 石油醚(Skellysolve G) 279
 实解电解质 I (ETH 227) 439
 实解电解质 V (ETH 4120) 439
 实解电解质 VI 439
 使君子氨酸 517

- 试镉灵 440
 试肉灵 440
 试镁灵 II 311
 视黄醇 279
 视黄醛 279, 518
 视黄酸 279, 518
 收敛酸 279
 手性酶 518
 叔丁胺 279
 叔丁醇 279
 叔丁醇钾 440
 叔丁醇钠 440
 4-叔丁基杯[4]芳烃 280
 4-叔丁基杯[6]芳烃 280
 4-叔丁基杯[8]芳烃 280
 叔丁基苯 280
 4-叔丁基苯胺 280
N-叔丁基- α -苯基硝酮 280
 4-叔丁基苯甲酰氯 280
 叔丁基苯乙腈碳酸酯 282
 4-叔丁基吡啶 280
N-叔丁基苄胺 98
 叔丁基丙二酸二乙酯 281
 叔丁基碘 281
 2-叔丁基对苯二酚 281
 2-叔丁基蒽 281
 叔丁基二苯基氯代硅烷 440
 4-叔丁基-2,6-二甲基-3,5-二硝基苯乙酮 276
 叔丁基二甲基氯硅烷(TBDMSCl) 440
 叔丁基过氧化物 155
 4-叔丁基环己酮 281
 2-叔丁基-4-甲氧基苯酚 281
 4-叔丁基邻苯二酚 281
 叔丁基氯 281
 叔丁基氯代二苯基硅烷 440
 6-叔丁基-1-氯-2-萘酚 281
N-叔丁基脲 281
 3-叔丁基-4-羟基苯甲醚 281
 叔丁基氰 281
 叔丁基溴化铵 281
 叔丁基乙酰氯 281
 叔丁基异氰 281
 2-叔丁氧酰氧亚氨基苯乙腈 282
 叔戊醇 282
 叔戊基氯 282
 4-叔辛基苯酚 282
 鼠李糖 282
 L- α -鼠李糖(一水) 282
 鼠李亭 282
 薯蓣皂苷元 282
 薯蓣皂素 282
 曙红 440
 曙红 B 440
 曙红 Y 440
 曙红 Ys 440
 曙红浅黄 440
 双阿脲 282
N,N-双(3-氨基丙基)-1,4-丁二胺四盐酸盐 212
 2,5-双(4-苯基)-1,3,4-噁二唑(BKOD) 518
 双丙酮-D-葡萄糖 518
 双丙烯酰胺 282
 双(2-丁氧基乙基)醚 282
 1,1-双(对甲氧苯基)-2,2,2-三氯乙烷 204
 1,2-双(二苯基膦基)乙烷 458
 1-[双(4,4'-二甲氨基苯基)甲基]-2-羟基萘-3,6-二磺酸钠盐 398
N-4-双[4-(二甲氨基苯基)亚甲基]-2,5-环己二烯-1-亚基]-*N*-甲基甲烷化离子氯化物 235
 4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮 242
 4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮亚胺盐酸盐 209
 3,7-双(二甲氨基)吩噻嗪-5-鎓氯化物 323
 3,7-双(二甲氨基)-4-硝基吩噻嗪-5-鎓氯化物 323
 3,6-双(二甲氨基基)咕吨鎓氯化物 209
 1,4-双(3,4-二羟基苯基)-2,3-二甲基苯 261
 2',7'-双[*N,N*-(二(巯基甲基)氨基)甲基]荧光黄钠盐 388
 双(2,4-二硝基苯基)乙酸乙酯 282
 3,5-双(二乙基氨基)-9-(2-羧基苯基)咕吨鎓氯化物 264
 双酚酸 518
 双甘氨酸 282
 双甘氨酸盐酸盐 282
 双胍 282
 双环己烷 282
 双(环戊二烯)二氯化锆 382
 双环戊二烯基汞 440
 双(环戊二烯基)镍(II) 419
 双环戊二烯基铅 440
 双环[3.2.1]辛烷 282
 1,4-双(4-甲基-2-磺苯基-1-氨基)-9,10-蒽醌二钠盐 378
 双甲酮 282
 双(2-甲氧基乙基)醚 134
 双降胆烷酸 283
 双金刚烷 283

- 2,2'-双金鸡纳酸 220
 双硫脲 145
 双氯酚 283
 4-双(2-氯乙基)氨基苯丁酸 477
 双-D-葡萄糖基二羟基棕榈酸 493
 4,4-双(4-羟苯基)磺草酸 518
 4-双(4-羟基苯基)亚甲基-2,5-环己二烯酮 120
 双(4-羟基-3-甲氧基肉桂酰)甲烷 208
 双[α -(4-羟基-1-萘基)]苄醇 244
 双羟萘酸 283
 N,N-双(2-羟乙基)甘氨酸 152
 3,3'-双[7,12-(1-羟乙基)-3,8,12,17-四甲基卟啉-2,18-二基-二丙酸] 530
 双氢速甾醇 283
 双胍胺 259
 双(三丁基锡) 408
 双(三氟乙酰)胺 283
 双(三氟乙酰氧基)碘代苯 283
 双三甲基硅酰胺钠 440
 3,6-双(2-肼苯基偶氮)-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸二钠盐 438
 双十八烷基二甲基溴化铵 283
 双十八烷酰- α -脑磷脂 518
 1,2-双十八酰-sn-甘油 518
 1,2-双十八酰-sn-甘油-3-磷酸乙醇胺 518
 双十二烷胺 283
 双十二烷基二甲基溴化铵 283
 双十四醚 278
 1,2-双十四酰-sn-甘油-3-磷酸胆碱一水合物 518
 (±)-1,2-双十四酰-sn-甘油-3-磷酸乙醇胺 518
 双十四酰-L- α -卵磷脂 518
 双十四酰- α -脑磷脂 518
 双四氧嘧啶 282
 双脱氧蝶啶还原酶 519
 7,8-双脱氧蝶酰基-L-谷氨酸 519
 2',3'-双脱氧尿苷 523
 2',3'-双脱氧胸苷 524
 7,8-双脱氧叶酸 519
 双脱氧叶酸还原酶 519
 双烯雌酚 283
 双烯酮 283
 3,5-双(乙基氨基)-9-(2-乙氧基羰基苯基)-2,7-二甲基咕吨鎓氯化物 240
 N,N'-双(2-乙基磺酸基)哌嗪(PIPES) 283
 双(2-乙基缩硫醇)砒(BMS) 519
 双乙酰 284
 双乙酰氧基碘苯 284
 双(2-乙氧基乙基)醚 345
 1,2,5,6-双-(O-异亚丙基)- α -D-三苄葡苷 518
 1,8-双(4-正丙基-3-磺基苯基-1-氨基)萘-9,10-醌二钠盐 373
 水 440
 水粉草素 511
 水合阿脲 327
 (±)-水合鹅膏蕈氨酸 519
 1,2,3-水合三酮茚满 353
 水合1,6-萘二醇 284
 水合萘品 284
 水解羟基茄碱 258
 R-(+)- α -水芹烯 284
 D-(+)-水杨苷 284
 水杨基羟肟酸 284
 水杨醛 284
 水杨醛肟 284
 水杨酸 284
 水杨酸苯酯 284
 水杨酸钙(2H₂O) 441
 水杨酸镉 441
 水杨酸甲酯 284
 水杨酸锂 441
 水杨酸 2-萘酯 285
 水杨酸铯 441
 水杨酰胺 285
 N-水杨酰苯胺 285
 顺丁烯二酰亚胺 240
 顺丁烯酰胺酸 240
 顺-3,4-二氯环丁烯 285
 顺-1,2-二氯乙烯 285
 6aR-顺-6a,12a-二氢-3-甲氧基-6H-[1,3]二氧连[5,6]苯并呋喃[3,2c][1]-苯并吡喃 364
 顺-1,2-二苯乙烯 285
 顺-4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸 285
 顺-13-二十二碳烯酸 209
 顺,反-1,4-二甲基环己烷 285
 顺,反-3-甲基环己醇 285
 顺-1,3-环己二醇 285
 顺-1,4-环己二醇 285
 顺-2-己烯 285
 顺-4-甲基-2-戊烯 285
 顺,内-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐 284
 顺式-2-丁烯 286
 顺式二氨合二氯化铂(II) 441
 顺式二环己基-18-冠-6 286
 顺式环癸烯 286
 顺式环辛烯 286
 顺式肉桂酸 286

顺式十氢化萘	286	四丁基四氟硼酸铵	442
顺式十氢喹啉	286	四丁基锡	442
顺式十氢异喹啉	287	四丁氧基钛	467
顺式乌头酸	287	四对硝基苯乙烯	288
顺式乌头酸酐	287	四(二甲氨基)乙烯	289
顺式雄酮	287	四(二乙氨基)钛	442
顺式叶黄素	519	四酚三苯基甲烷磺酸钠盐	398
顺芪	285	2,2,3,3-四氟丙醇	289
顺,顺-1,3,5-环己烷三羧酸	287	四氟-1,3-二硫代环丁烷	289
顺,顺-1,3-环辛二烯	287	四氟化碳	289
顺,顺-1,5-环辛二烯	287	1,1,2,2-四氟环丁烷	289
顺-2-戊烯	288	四氟硼酸铵	442
顺-3-吡啶丙烯酸	520	四氟硼酸钾	442
顺芷酸	190	四氟硼酸锂	443
L-丝氨酸	288	四氟硼酸钠	443
丝裂霉素 C	520	四氟硼酸-2-乙基 1,2-苯并异偶氮鎓	443
2,4,5,6-四氨基嘧啶硫酸盐	288	四甘氨酸	267
四苯酚咕吨镨苯磺酸盐	396	四甘醇二甲醚	294
5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP)	288	N,N,N',N'-四环己基氧代双(O-苯代乙氧)二乙酰 胺	368
5,10,15,20-四苯基卟啉	441	四环素	520
5,10,15,20-四苯基卟啉钴络合物	441	四己基高氯酸铵	289
5,10,15,20-四苯基卟啉镍	441	1,2,3,4-四甲基苯	289
四苯基碘化钾	441	1,2,3,5-四甲基苯	289
四苯基高氯酸钾	441	1,2,4,5-四甲基苯	289
四苯基硅烷	441	N,N,N',N'-四甲基-1,4-苯二胺	289
四苯基肼	288	N,N,N',N'-四甲基-1,4-苯二胺二盐酸盐	289
四苯基氯化镨	441	四甲基苯醌	114
四苯基氯化钾水合物	441	四甲基碘化铵	290
1,2,3,4-四苯基萘	288	p,p'-四甲基二氨基二苯甲烷	288
5,6,11,12-四苯基并四苯	288	N,N,N',N'-四甲基-3,6-二氧代辛二(硫铵)	389
四苯基硼钾	441	四甲基高氯酸铵	290, 443
四苯基硼钠	442	1,1,3,3-四甲基胍	290
四苯基锡	441	四甲基硅烷(TMS)	443
四苯基乙二醇	90	1,1,3,3-四甲基硅氧烷	443
四苯基乙烯	288	(1aR)-1,3,7c,7ac-四甲基-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-8H- 1H-环丙烷并[α]萘	77
四苯喹啉	288	2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二酮	290
四苯硼酸铵	441	3,3,5,5-四甲基环己酮	290
四苯硼酸钾	442	2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷	443
四苯硼酸钠	442	N,N,N',N'-四甲基甲基膦酰二胺	443
5,10,15,20-四(4'-吡啶基)卟啉	288	N,N,N',N'-四甲基联苯胺	290
四丙基高氯酸铵	442	四甲基六氟磷酸铵	443
四丙基四氧代钨酸盐	446	四甲基氯化铵	290
1,4,8,11-四氮杂环十四烷	288	四甲基米氏酮	242
四碘化碳	288	N,N,N',N'-四甲基 1,8-萘二胺	290
3,3',5,5'-四碘-D-甲状腺氨酸	498	四甲基尿酸	290
3,3',5,5'-四碘-L-甲状腺氨酸	498	1,1,3,3-四甲基脲	290
四丁基氯铬酸铵	442		
四丁基硼氢化铵	442		

- 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮盐酸盐 291
 四甲基硼氢化铵 443
 四甲基氢氧化铵(5H₂O) 291
 四甲基秋兰姆二硫化物 291
 四甲基三苯基氟硼酸铵 444
 1-*R*-(α)-2,2,7,7-四甲基三环丙基[6.2.1.0^{1,6}]-十一碳-5-烯 347
 1,3,3,11-四甲基三环[5.4.0.0^{2,4}]-7-十一烷 77
 四甲基三乙氧基硼氢化铵 444
d-3,7*R*,11*R*,15-四甲基十六碳-2-烯-1-醇 533
 2,6,10,14-四甲基十五烷 291
 四甲基四苯硼酸铵 291
 2,4,6,8-四甲基四乙烯基环四硅氧烷 443
 四甲基锡 444
 四甲基溴化铵 291
 2,2,6,6-四甲基-*N*-氧化哌啶 291
N,N,N',N'-四甲基乙二胺 291
 四甲基乙二胺盐酸盐 292
 四甲基乙二醇 249
 2,3,9,10-四甲氧基-6*H*-二苯并[*a,g*]喹诺里西啶 293
 四甲氧基硅烷 444
 四甲氧基甲烷 355
 四硫富瓦烯 292
 1,2,3,4-四氯苯 292
 1,2,3,5-四氯苯 292
 1,2,4,5-四氯苯 292
 2,3,4,5-四氯苯胺 292
 2,3,5,6-四氯苯胺 292
 2,3,4,5-四氯苯酚 292
 2,3,4,6-四氯苯酚 292
 2,3,5,6-四氯苯酚 292
 2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌 120
 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌 292
 2,3,4,6-四氯吡啶 292
 4,5,6,7-四氯代 2',4',5',7'-四碘代二氢荧光黄二钠盐或者二钾盐 416
 1,1,2,2-四氯-1,2-二氯乙烷 292
 四氯化铂(II)酸钾 444
 四氯化锆 444
 四氯化硅 444
 四氯化钛 444
 四氯化碳 293
 四氯化锡 444
 四氯化锗 444
 四氯-*N*-甲基邻苯二甲酰亚胺 293
 四氯邻苯二甲酸酐 293
 四氯-1,4-氢醌 153
 2,3,4,6-四氯硝基苯 293
 2,3,5,6-四氯硝基苯 293
 四氯乙烷 293
 1,1,2,2-四氯乙烷 293
 四氯乙烯 293
 2,3,4,6-四羟基-5*H*-苯并环庚-5-酮 178
 1,2,5,8-四羟基-9,10-蒽醌 217
 1,3,4,5-四羟基环己烷-1-羧酸 216
 3,3',4',5'-四羟基-7-甲氧基黄酮 282
 3*aa*,4,7,7*aa*-四羟基 4*a*,7*a*-亚甲基苯并呋喃-1,3-二酮 285
 四(羟甲基)氯化磷 445
 1-四氢巴马亭 293
 2,3,6,7-四氢-1*H*,5*H*-苯并[*i,j*]喹诺里西啶 212
 6,7,8,9-四氢苯并-5-环庚酮 82
 四氢吡喃 293
 四氢-2*H*-吡喃-2-酮 306
 6*R*-四氢赤式蝶呤二盐酸盐(BH₄·2HCl) 520
 5,6,7,8-四氢蝶呤硫酸盐 520
 四氢呋喃 293
 3,4,7',8'-四氢胡萝卜素 355
 四氢化吡咯 95
 四氢化-4*H*-吡喃-4-酮 294
R-6-(5,6,7,8-四氢化-6-甲基-1,3-二氧桥[4,5-*g*]异奎宁-5-基)康酸[3,4-*c*]-1,3-苯并二氧桥-8(6*H*)-酮 492
 1,2,3,4-四氢化萘 294
 四氢化萘过氧化氢 294
 四氢化-4*H*-噻喃-4-酮 294
 4,6,7,14-四氢-5-甲基双[1,3]苯二氧[4,5-*c*;5',6'-*g*]azecine-13(5*H*)-酮 250
 α -四氢萘酮 294
 1,2,3,4-四氢萘-1-酮 294
 β -四氢萘酮 294
 1,2,3,4-四氢萘-2-酮 294
 四氢噻吩 295
 四氢叶酸 486
 1,2,4,5-四氰基苯 292
 7,7,8,8-四氰基苯醌二甲烷 292
 四氰基乙烯 292
 2,2:5',2''-四噻吩 520
 四(三苯基膦)钨 445
 四(三苯基膦)铂 445
 四水合酒石酸钠钾 445
 四水合磷酸肌酸二钠盐 521
 四烯丙基锡 445
 四烯丙基锡烷 445
 四硝基甲烷 295

1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶	295	四正丁基氯化铵	297
3,3',5,5'-四溴苯酚磺酞	318	四正丁基四叔丁基硼酸铵	297
3',3'',5',5''-四溴苯酚酞乙酯	295	四正丁基硝酸铵	297
四溴化钛	445	四正丁基溴化铵	297
四溴化碳	295	四正庚基碘化铵	297
3',3'',5',5''-四溴间甲酚磺酞	319	四正庚基溴化铵	297
1,1,2,2-四溴乙烷	295	四正己基碘化铵	297
2',4',5',7'-四溴荧光素二钠盐	440	四正己基氯化铵	297
四亚甲基二醇	112	四正己基溴化铵	297
四亚甲基砷	180	四正戊基碘化铵	297
四亚甲基亚砷	295	四正戊基溴化铵	297
四亚乙基五胺	295	1,2,3,4-四唑	298
4,7,13,18-四氧代-1,10-氮杂二环[8.5.5]二十烷 (Cryptand 211)	295	四唑蓝	298
1,7,10,16-四氧代-4,13-二氮代环十八烷	132	松柏醇	295
四氧化钼	445	D-(+)-松二糖	298
四氧化二氮	445	(+)-松萝酸	298, 521
四氧嘧啶	67	(-)-松萝酸	521
1,4,7,10-四氧杂环十二烷	390	D-(+)-松三糖(水)	298
四乙基碘化铵	295	8,11,13-松香三烯-18-胺	302
四乙基硅烷	445	松香酸	298
四乙基苦味酸铵	296	L-苏氨酸	298
四乙基六氟磷酸铵	445	苏丹 I	298
四乙基氯化铵水化物	296	苏丹 III	298
四乙基氯酸铵	296	苏丹 IV	298
四乙基铅	445	苏丹橙 G	152
四乙基四苯硼酸铵	296	苏木精	521
四乙基四氟硼酸铵	296, 446	苏木精卟啉 1X	446
四乙基原硅酸盐	446	苏式-2,3-丁二醇	298
四乙酸硅	446	酸橙 8	373
四乙酸铅	446	酸红 1	420
2,3,4,6-四乙酰基- α -D-吡喃葡萄糖溴	343	酸红 18	418
四乙溴化铵	296	酸红 114	417
四乙氧基硅烷	446	酸黄 17	420
四乙氧基甲烷	296, 355	酸蓝 45	378
四乙氧基锆	446	酸绿 50	398
1,1,3,3-四异丙基硅氧烷	446	酸式过邻苯二甲酸叔丁酯	298
四异丙氧基钛	466	酸性红 94	416
四正丙基碘化铵	296	酸缘 25	379
四正丙基高氯酸铵	296	蒜薹芦碱	298
四正丙基过钨酸铵	446	梭菌蛋白酶	521
四正丙基溴化铵	296	2-羧基吡啶	94
四正丁基碘化铵	296	1-羧基-4,6-二羟基嘧啶锂盐水合物	515
四正丁基氟硼酸铵	296	4-(2-羧基-3,5-己二烯基)-3-羧甲基脯氨酸	515
四正丁基高氯酸铵	296	2-羧基联苯	298
四正丁基苦味酸铵	297	4-羧基联苯	298
四正丁基硫酸氢铵	297	2-羧基嘧啶	248
四正丁基六氟磷酸铵	297	2S,3S,4S-2-羧基-4-异戊(间)二烯基-3-吡咯烷乙酸	178

羧甲基磷酸三乙酯 402
羧甲基纤维素钠 446
羧酸酐 284
羧肽酶 A 521
3-O-(α -羧乙基)-D-葡萄糖胺 78
缩二脲 299
缩甲醛 203

T

D-(+)-塔格糖 299
苔黑素-水合物 521
肽酰-L-氨基酸裂解酶 521
酞菁 446
酞菁镍(II) 446
酞菁铜 446
酞菁锌 447
酞酰亚胺钾盐 399
炭 299
炭黑 299
碳化二亚胺盐酸盐 135
碳基硫 299
碳酸苯叔丁酯 299
碳酸苄-4-硝基苯酯 299
碳酸丙烯酯 299
碳酸二苯酯 299
碳酸二对甲苯酯 299
碳酸二甲酯 299, 447
碳酸二(4-硝基苯)酯 300
碳酸二乙酯 300
碳酸钾 447
碳酸锂 447
碳酸钠 447
碳酸氢钾 447
碳酸氢钠 447
碳酸铯 447
碳酸叔丁 2,4,6-三氯苯酯 300
碳酸双(三氯甲)酯 300
碳酸水解酶 521
碳酸亚铈 447
碳酸亚乙烯酯 300
碳酸盐离子液体 I 447
碳脱水酶 521
碳酰溴 447
N,N'-羰基二咪唑 300
1,1'-羰基二(1,2,4-三唑) 300
羰基硫 447
羰基羧酸 522
糖蛋白 α_1 酸 531

糖精 223
糖类 522
糖酸 250
D-(+)-糖原 522
糖原合酶 522
惕各酸 190
吡喃葡萄糖基果糖 298
天冬氨酸 300
DL-天冬氨酸二甲酯盐酸盐 300
L-天冬氨酸 β -甲酯盐酸盐 300
S-天冬酰胺 300
天青 A 300
天青 B 300
天青 C 300
天青蛋白 522
天然 β -L-阿拉伯糖 300
D-(R-天然)环丝氨酸 494
天仙子碱 301
田麦角碱 301
甜菜碱 301
铁蛋白 522
铁氰酸钾 448
铁(丝) 447
咕吨 128
廷纳芬 P 301
铜蛋白 301
铜铁灵铵盐 448
铜锌过氧化物歧化酶 522
 β 酮戊二酸 103
头孢菌素 C 钾盐 522
透明质酸酶 522
土霉素 522
土曲霉酸 301
土冉糖 298
吐根碱盐酸盐水合物 325
 α -蜕皮素 301
 β -蜕皮素 301
 β -蜕皮甾酮 301
托酚酮 181
托品碱 301
dl-托品酸 301
S(-)-托品酸 6 β , 7 β -环氧基-3-托烷-酯氢溴酸 513
7-脱氨基腺苷 516
 β -脱辅基-4'-胡萝卜素醛 301
 β -脱辅基-8'-胡萝卜素醛 301
 β -脱辅基-8'-胡萝卜素酸甲酯 301
 β -脱辅基-8'-胡萝卜素酸乙酯 301

脱硫生物素 522
 S-脱落酸 301
 脱氢表雄甾酮 301
 7-脱氢胆固醇 301
 脱氢胆酸 302
 脱氢-L-(+)-抗坏血酸 302
 脱氢可的松 251
 脱氢硫胺素 227
 脱氢皮质(甾)醇乙酸酯 522
 (+)-脱氢松香胺 301
 脱羧秋水仙碱 513
 3-脱氧-D-阿洛糖 302
 脱氧安息香 302
 2-脱氧- β -D-半乳糖 302
 2'-脱氧胞苷-5'-单磷酸 523
 脱氧胞苷酸 523
 脱氧胆酸 302
 脱氧胆酸钠 448
 脱氧胆酸钠(H_2O) 448
 9'-(2-脱氧- β -D-呋喃核糖基)胍 534
 2'-脱氧核苷腺嘌呤 523
 3'-脱氧核苷腺嘌呤 523
 2-脱氧- β -D-核糖 302
 2-脱氧- β -L-核糖 302
 脱氧核糖核酸 523
 2'-脱氧肌苷 523
 2-脱氧-2-[(甲基亚硝基氨基)羰基]氨基]- α -D-葡萄糖胺 502
 5-脱氧-5-甲硫基腺苷 523
 2'-脱氧尿嘧啶核苷 523
 3'-脱氧尿嘧啶核苷 523
 2-脱氧- α -D-葡萄糖 302
 6-脱氧-D-葡萄糖 302
 2'-脱氧腺苷 523
 3'-脱氧腺苷 523
 3'-脱氧胸腺嘧啶核苷 524
 O-唾液酸 535

W

哇巴因 303
 [1R-(外式,外式)]-3-苯酰氧基-2-甲基-8-氮杂双环
 [3.2.1]辛烷-2-羧酸甲酯 501
 外源凝集素 524
 王水 448
 威士拿精 302
 维生素 A 醇 279, 525
 维生素 A 醛 279, 518, 525
 维生素 A 视黄醇 525

维生素 A 酸 279, 518, 525
 维生素 B₁ 焦磷酸四水合物 499
 维生素 B₁ 盐酸盐 525
 维生素 B₆ 95
 维生素 B₆ 盐酸盐 525
 维生素 B₁₂ 524
 维生素 C 524
 维生素 D₂ 524
 维生素 D₃ 524
 维生素 E 524
 dl- α -维生素 E 525
 γ -维生素 E 525
 维生素 H 517
 维生素 K₁ 525
 维生素 K₂ 525
 维生素 U 194
 维斯纳金 302
 卫矛醇 302
 胃蛋白酶 526
 喔星 254
 喔星蓝 302
 乌本苷 302
 乌拉米尔 302
 乌乐碱 211
 乌洛托品 229
 乌头碱 303
 乌头碱氢溴酸盐 303
 钨(棒) 448
 钨硅酸 390
 钨酸铵(VI) 448
 钨酸钾(正交, $2H_2O$) 448
 钨酸钠($2H_2O$) 448
 无活菌素 367, 526
 无色蝶呤 526
 (+)-无水氢化奎尼定 526
 五倍子酸 302
 1,2,3,4,6(3H) 五氮杂茚 109
 五氟苯基二甲基氯硅烷 448
 五氟代苯 303
 2,3,4,5,6-五氟代苯酚 303
 O-(2,3,4,5,6 五氟代苯基)羟胺盐酸盐 303
 1-五氟代苯基乙醇 303
 2,3,4,5,6-五氟代苯甲酸 303
 五氟代吡啶 303
 2,2,3,3,3-五氟代-1-丙醇 304
 五氟化碘 448
 五氟化铋(V) 448
 五氟化溴 448

五甲基苯 304
 五甲烯四氮唑 304
 五唑啉磷酸盐 304
 五硫化磷 449
 五氯苯酚 304
 五氯吡啶 304
 五氯化磷 449
 五氯化钽 414
 五氯硫酚 304
 五氯硝基苯 304
 五氯乙烷 304
 五羟黄酮(二水) 304
 2',3',4',5,7-五羟基黄酮 275
 3,3',4',5,6-五羟基黄酮 304
 五水二盐酸化奇霉素 526
 五水合(一)-鹰爪豆碱硫酸盐 304
 五羰基铁 449
 五溴苯酚 304
 五溴丙酮 304
 五溴化磷 449
 五亚乙基六胺 305
 五氧化二砷水合物 438
 五氧化磷 449
 五乙氧基钼 449
 戊巴比妥 305
 1-戊醇 361
 2-戊醇 305
 3-戊醇 305
 戊二醛 305
 戊二酸 305
 2,4-戊二酮 339
 1,3-戊二烯 305
 1,4-戊二烯 305
 1,4-戊二烯基-3-基氧基-三甲基硅烷 436
 戊基青霉素钠 449
 戊基氟 305
 戊腈 305
 1-戊硫醇 305
 (±)-戊脉安盐酸盐 526
 戊醚 305
 δ -戊内酰胺 305
 γ -戊内酯 306
 δ -戊内酯 306
 2-戊炔 306
 3-戊酮 162, 306
 4-戊酮酸乙酯 339
 戊五醇 306
 2-戊烯 306

4-戊烯酸 308
 芴 306
 2-芴胺 306
 9-芴胺 306
 2,7-芴二胺 306
 9-芴羧酸-2-二乙氨基乙酯盐酸盐 306
 9-芴酮 306

X

西曲溴铵 277
 西替沃酮 340
 硒 449
 硒咕吨 449
 硒基酚 371
 硒基-DL-甲硫氨酸 526
 硒脲 449
 硒氰酸钾 449
 硒酸 449
 硒酸铵 449
 硒酸钠 449
 硒酸锶 449
 烯丙胺 307
 烯丙醇 307
 1-烯丙基-6-氨基-3-乙基尿嘧啶 307
 烯丙基苯基硫 307
 烯丙基碘 307
 烯丙基丁基醚 307
 4-烯丙基-1,2-二甲氧苯 113
 烯丙基二硫 307
 RS- α -烯丙基甘氨酸 307
 5-烯丙基-5-(1'-甲基丁基)巴比妥酸 215
 4-烯丙基-2-甲氧基苯酚 113
 N-烯丙基硫脲 307
 烯丙基硫脲 307
 烯丙基氯 307
 N-烯丙基脲 307
 1-(N-烯丙基)-3-羟基吗啡烷 307
 烯丙基氰 307
 烯丙基三丁基锡 450
 烯丙基三甲基硅烷 450
 烯丙基三正丁基锡烷 450
 烯丙基溴 308
 烯丙基乙酸 308
 5-烯丙基-5-异丁基巴比妥酸 308
 锡(粉末) 450
 细胞色素 C₁ 527
 细胞色素 C 还原酶 489
 细胞色素 C 氧化酶 527

细胞松弛素 B	527	2-硝基苯基- β -D-吡喃半乳糖苷	529
细胞因子	527	4-硝基苯基 α -D-吡喃半乳糖苷	529
虾红素	308	4-硝基苯基- β -D-吡喃半乳糖苷	529
β -纤维二糖	308	4-硝基苯基- α -D-吡喃葡萄糖苷	529
纤黏连蛋白	527	4-硝基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷	529
N-酰基-3-羟基-2-萘胺	308	4-硝基苯基磷酸二钠($6H_2O$)	450
酰氧基丙酮	335	1-(4-硝基苯基)乙胺盐酸盐	310
限制酶	528	2-硝基苯甲酸	310
腺苷	308	3-硝基苯甲酸	310
3'-腺苷单磷酸水化物	528	4-硝基苯甲酸	310
5'-腺苷单磷酸—水化物	528	4-硝基苯甲酰氯	310
(-)-S-腺苷 L 蛋氨酸氯化物	528	4-硝基苯肼	310
5'-腺苷二磷酸	528	4-硝基苯脒	311
5'-腺苷焦磷酸(ADP)	528	4-硝基苯偶氮间二苯酚	311
S-(5'-腺苷)-L-类半胱氨酸	528	4-硝基苯酰肼	311
5'-腺苷三磷酸(ATP)	529	2-硝基苯氧基乙酸	311
5'-腺苷酸(5'-AMP)	528	2-硝基苯乙酸	311
腺嘌呤	308	4-硝基苯乙酸	311
3'-腺嘌呤核苷酸(3'-AMP)	528	3-硝基苯乙酮	311
香草醛	308	4-硝基苯乙酮	311
香豆满	153	4-硝基苯乙烯	311
香豆素	308	4-(4-硝基)吡啶(PNBP)	311
香豆素-3-羧酸	308	3-硝基吡啶-2-亚磺酰氯	311
香豆酮	81	4-硝基苄醇	311
香兰素	308	4-硝基苄基溴	311
β -香茅醇	308	1-硝基丙烷	311
香茅醛	309	2-硝基丙烷	311
β -香茅醛	308	9-硝基蒽	311
α -香树精	309	4-硝基二苯胺	312
β -香树精	309	2-硝基二苯基乙醚	312
α -香树脂醇	309	硝基-3,4-二甲氧基苯甲醛	314
β -香树脂醇	309	2,3-2H-4-硝基-2,3-二氧代-9,10-闭环马钱子碱-10-酸	214
香叶醇	309	硝基胍	312
响尾蛇毒蛋白	529	2-硝基-4-磺基苯甲酸	312
3-硝基安息香酸甲酯	309	2-硝基甲苯	312
4-硝基安息香酸甲酯	309	3-硝基甲苯	312
5-硝基巴比妥酸	309	4-硝基甲苯	312
硝基苯	309	硝基甲烷	312
2-硝基苯丙炔酸	309	2-硝基间苯二酚	312
4'-硝基苯并 15-冠 5	309	硝基均四甲苯	312
4'-硝基苯并 18-冠 6	309	5-硝基喹啉	313
4-硝基-1,2-苯二胺	310	8-硝基喹啉	313
2-硝基苯酚	310	4-硝基喹啉氧化物	313
3-硝基苯酚	310	2-硝基联苯	313
4-硝基苯酚	310	3-硝基邻苯二甲酸	313
2-硝基苯酚-4-肿酸	450	4-硝基邻苯二甲酸	313
2-硝基苯磺酰氯	309	3-硝基邻苯二甲酸酐	313
1-(4-硝基苯基)-3-(4-苯基偶氮苯基)三氮烯	440		

- 5-硝基-1,10-邻二氮杂菲 313
 硝基马钱子碱 214
 硝基萘 313
 2-硝基萘 313
 1-硝基-2-萘酚 313
 2-硝基-1-萘酚 313
 5-硝基尿嘧啶 313
 硝基脲 313
 3-硝基茜素 313
 3-硝基肉桂酸 313
 4-硝基肉桂酸 313
 硝基-1,3,5-三甲苯 313
 2-硝基-1,3,5-三甲苯 313
 4-硝基水杨酸 313
 5-硝基水杨酸 313
 1-硝基-2,3,5,6-四甲基苯 312
 2-硝基苄 314
 5-硝基香草醛 314
 硝基溴仿 319
 N-硝基-4-亚硝基苯胺 314
 硝基乙酸乙酯 314
 硝基乙烷 314
 2-硝基乙酰苯胺 314
 4-硝基乙酰苯胺 314
 5-硝基吡啶 314
 5-硝基-2-正丙氧基苯胺 314
 硝酸 450
 硝酸铵 450
 硝酸钡 450
 硝酸钙($4\text{H}_2\text{O}$) 450
 硝酸镉($4\text{H}_2\text{O}$) 450
 硝酸钴($6\text{H}_2\text{O}$) 450
 硝酸镓(Ⅲ)($9\text{H}_2\text{O}$) 450
 硝酸甲酯 314
 硝酸钾 451
 硝酸锂 451
 硝酸灵 314
 硝酸铝($9\text{H}_2\text{O}$) 451
 硝酸镁($6\text{H}_2\text{O}$) 451
 硝酸钠 451
 硝酸脲 314
 硝酸镍($6\text{H}_2\text{O}$) 451
 硝酸铈($6\text{H}_2\text{O}$) 451
 硝酸铅 451
 硝酸铷 451
 硝酸铯 451
 硝酸试剂 314
 硝酸铯铵 451
 硝酸双氧铀($6\text{H}_2\text{O}$) 451
 硝酸铋 451
 硝酸铁($9\text{H}_2\text{O}$) 452
 硝酸铜($3\text{H}_2\text{O}$) 452
 硝酸亚汞($2\text{H}_2\text{O}$) 452
 硝酸亚铊 452
 硝酸银 452
 小檗胺 314
 小檗碱 314
 小茴香醇 169
 小茴香酮 169
 斜卧菌素 480
 L-缬氨酸 71
 缬氨霉素 529
 L-缬氨酸 314
 S-心得安盐酸盐 529
 R-心得安盐酸盐 529
 1,8-辛二醇 315
 辛二酸 314
 4-辛基苯甲酸 315
 辛基- β -D-吡喃(型)葡萄糖苷 530
 辛基三氯硅烷 452
 辛可芬 86
 1-辛硫醇 315
 辛内酰胺 314
 1-辛炔 315
 辛酸甲酯 315
 辛酸锌 452
 辛烷(Skellysolve L) 315
 1-辛烯 315
 锌(金属) 452
 锌粉 452
 锌试剂 452
 锌试剂二钠盐 452
 新别罗勒烯 315
 D-(+)-新蝶呤 530
 新生霉素 530
 新斯的明甲磺酸盐 315
 新戊醇 139
 新戊二醇 139
 新戊酸 315
 新戊烷 315
 新戊酰氯 315
 新戊氧基锂 453
 新亚甲基蓝 N 453
 新脲 419
 猩红 440
 雄烷-5-烯-17- β -羧酸 536

胸腺嘧啶 316
 胸腺嘧啶脱氧核苷 316
 5 β -雄酮 78
 雄(甾)烷 316
 熊果苷 316
 溴 453
 溴百里酚蓝 320
 5-溴胞嘧啶 316
 溴苯 316
 4-溴苯胺 316
 2-溴-1,3,2-苯并草酰硼 453
 4-溴苯磺酰氯 316
 2-溴-2-苯基苯乙酮 316
 ω -溴- ω -苯基苯乙酮 316
 2-溴苯甲醚 316
 4-溴苯甲醚 316
 4-溴苯肼 316
 3-(4-溴苯氧基)丙酸 316
 4-溴苯氧基乙酸 316
 4-溴苯乙酸 316
 α -溴苯乙酮 317
 4-溴苯乙酮 317
 4-溴苯乙烯 317
 4-溴苯重氮四氟硼酸盐 316
 2-溴吡啶 317
 N-(3-溴丙基)邻苯二甲酰亚胺 317
 R-(+)-2-溴丙酸 317
 3-溴丙酸 317
 α -溴丙酸乙酯 317
 溴丙酮 317
 溴丙酮酸 317
 溴茶碱 317
 4-溴代苯磺酸钠 453
 溴代丙二酸二乙酯 317
 溴代丙酮酸乙酯 318
 N-溴代丁二酰亚胺 318
 溴代环己烷 318
 溴代碘 453
 1-溴代金刚烷 318
 溴代连苯三酚红 453
 1-溴代十六烷 212
 α -溴代脱氧安息香 316
 溴代正癸烷 318
 5-溴靛红 318
 6-溴靛红 318
 1-溴丁烷 358
 2-溴丁烷 318
 α -溴对二甲苯 318

9-溴蒽 318
 4-溴二苯甲酮 318
 1-溴-2,4-二硝基苯 318
 溴仿 273
 溴酚蓝 318
 2-溴粪臭素 320
 3-溴咪唑 318
 溴化铵 453
 溴化钡($2\text{H}_2\text{O}$) 453
 溴化钙(H_2O) 453
 溴化镉($4\text{H}_2\text{O}$) 453
 溴化汞 453
 溴化钴($6\text{H}_2\text{O}$) 453
 溴化甲硫醚络铜 453
 溴化钾 454
 溴化金(III) 454
 溴化苦 319
 溴化锂 454
 溴化铝 454
 溴化镁(无水) 454
 溴化钠 454
 溴化镍 454
 溴化铅(II) 454
 溴化氢(无水) 454
 溴化氰 454
 溴化铷 455
 溴化三甲基硅烷 455
 溴化铯 455
 溴化双哌雄双酯 530
 溴化铟 455
 溴化铁 455
 溴化铜 455
 溴化锌 455
 溴化新斯的明 319
 溴化亚锰(无水) 455
 溴化亚铊 455
 溴化亚铁 455
 溴化亚铜 455
 溴化乙基三苯基膦 455
 溴化乙氧羰基亚甲基三苯基膦 455
 溴化银 456
 溴季酮酸 319
 溴甲酚绿 319
 溴甲酚紫 319
 α -溴-4-甲基苯甲酸 319
 2-溴甲基苯胺 319
 2-溴-2-甲基丙烷 319
 2-(溴甲基)丙烯酸乙酯 319

S-(+)-1-溴-2-甲基丁烷 319
 2-溴甲基蒽醌 319
 4-溴甲基-7-甲氧基香豆素 319
 2-溴甲基苯 320
 2-溴-3-甲基吡啶 320
 溴甲烷 320
 溴邻苯三酚红 320
 1-溴-3-氯丙烷 232
 4-溴-4'-氯二苯甲酮 320
 1-溴-2-氯乙烷 239
 溴米那 322
 1-溴萘 320
 2-溴萘 320
 1-溴-2-萘酚 320
 6-溴-2-萘酚 320
 5-溴尿嘧啶 320
 1-溴-3,3,3-三氟乙烷 320
 溴麝香草酚蓝 320
 1-溴十八烷 320
 (±)-2-溴十六烷酸 320
 5-溴水杨基氧肟酸 320
 溴酸钡 456
 溴酸钾 456
 溴酸钠 456
 溴酸银 456
 5-溴戊酸 321
 γ -溴戊酸 321
 (±)-2-溴戊烷 321
 2-溴烯丙基三甲基硅烷 456
 ω -溴-4-硝基苯乙酮 321
 5-溴烟酸 321
 溴乙非啶 530
 2-(2-溴乙基)-1,3-二氧戊环 321
 2-(2-溴乙基)-1,3-二氧杂环己烷 321
 N-(2-溴乙基)邻苯二甲酰亚胺 321
 溴乙酸 321
 溴乙酸苯酯 321
 溴乙酸叔丁酯 321
 溴乙酸乙酯 321
 溴乙烷 321
 N-溴乙酰胺 322
 溴乙酰胆碱 530
 α -溴异戊酰脲 322
 5-溴吡啶 322
 (±)-3-溴樟脑-8-磺酸 322
 (±)-3-溴樟脑-10-磺酸水合物 322
 2-溴棕榈酸 320
 (+)-雪松醇 322

血卟啉 530
 血卟啉二甲酯 530
 血管紧缩素 530
 血管紧缩素原 531
 血管舒缓激肽 531
 血红蛋白 A 531
 血红素 531
 血浆铜蓝蛋白 531
 血晶素 531
 血清类黏蛋白 531
 血纤维蛋白原 531

Y

鸦片酸 322
 2,2'-亚氨基二苯甲酸 127
 2,2'-亚氨基二乙醇 161
 亚氨基二乙酸 322
 2-亚氨基-1-甲基-4-氧代咪唑烷 495
 2-亚氨基四氢噻吩 531
 2-亚氨基四氢噻吩盐酸盐 531
 亚氨基乙酸乙酯 322
 亚氨基乙酸乙酯盐酸盐 322
 亚氨基脲 227
 亚胺唑 242
 1,2-亚苯基氯代膦 456
 N-亚苄基苯胺 322
 亚苄基苯乙酮 322
 亚苄基丙二腈 323
 亚苄基丙酮 323
 亚苄基双(三环己基膦化氢)二氯化钨 456
 5-亚碘-1-(β -D-呋喃核糖基)-嘧啶-2,4(1H)-二酮 482
 亚环己基富烯 323
 3,4-亚甲二氧基苯胺 323
 3,4-亚甲二氧基苯甲醛 178
 3,4-亚甲二氧基苯甲酸 178
 3,4-亚甲二氧基肉桂酸 323
 亚甲基氨基乙腈 323
 亚甲基丁二酸 328
 亚甲基二碘 132
 α -亚甲基二氯 148
 亚甲基蓝 323
 亚甲基绿 323
 p,p'-亚甲基双(N,N-二甲基苯胺) 323
 S,S'-亚甲基-双(L-半胱氨酸) 209
 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 282
 2,2'-亚甲基双(4-氯苯酚) 283
 4,4'-亚甲基双(3-羟基-2-萘甲酸) 283

- 亚精胺 323
 亚精胺三盐酸盐 323
 亚磷酸二乙三甲基硅酯 456
 亚磷酸三苯酯 456
 亚磷酸三甲酯 456
 亚磷酸三乙酯 456
 亚磷酸三异丙酯 457
 亚硫酸钠 457
 亚硫酸氢钠 457
 亚硫酸酐 457
 亚砷氧化物 434
 亚铁氰化钡($6\text{H}_2\text{O}$) 457
 亚硒酸钠 457
 亚硝基苯 323
 4-亚硝基苯酚 323
N-亚硝基-*N*-苯基苯胺 323
N-亚硝基-*N*-苯基羟胺铵盐 448
 亚硝基二甲胺 323
N-亚硝基二甲胺 143
 4-亚硝基-*N,N'*-二甲基苯胺 323
N-亚硝基二乙醇胺 324
 亚硝基磺酸钾 457
 1-亚硝基-2-萘酚 324
 2-亚硝基-1-萘酚 324
 4-亚硝基-1-萘酚 324
 1-亚硝基-2-萘酚-3,6-二磺酸二钠盐合物 457
 2-亚硝基-1-萘酚-4-磺酸($3\text{H}_2\text{O}$) 324
 亚硝基-*R*-盐 457
 亚硝酸钡(H_2O) 457
 亚硝酸钙($2\text{H}_2\text{O}$) 457
 亚硝酸甲酯 324
 亚硝酸钾 457
 亚硝酸锂(H_2O) 457
 亚硝酸钠 457
 亚硝酸试剂 68
 亚硝酸叔丁酯 324
 亚硝酸银 458
 亚硝酸酐 458
 亚乙基 336
 亚乙基-*N,N'*-二(邻羟苯基)甘氨酸 324
 亚乙基二羧酸---钾 458
 亚乙基硫脲 324
 亚乙基氯醇 239
 亚乙基脲 324
 亚乙基双(二苯基膦) 458
 亚乙基双(硫代氨基甲酸)二钠 458
 亚乙基亚胺 324
 氩 458
 胭脂红酸 532
 胭脂树橙 324
 烟碱 324
 (±)烟碱 532
 (—)-烟碱 532
 烟碱脒缩氨基硫脲 324
 烟鲁红 B 325
 烟鲁绿 B 325
 烟曲霉酮甲醚 171, 489
 烟曲霉素 325
 烟酸 325
 β-烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NAD,DPN) 532
 β-烟酰胺单核苷酸(NMN) 532
 D-(+)-岩藻糖 325
 盐酸 458
 盐酸阿吗碱 325
 盐酸阿吗灵 325
 盐酸巴吉林 532
 盐酸 7-氯-6-去甲基四环素 533
 (—)-盐酸麻黄碱 325
 盐酸美沙酮 532
 盐酸羟胺 458
 盐酸去甲基金霉素 533
 盐酸四环素 533
 盐酸小檗碱· $2\text{H}_2\text{O}$ 325
 盐酸血清素 533
 SAM 盐酸盐 528
 盐酸依米丁水合物 325
 盐酸乙脒 325
 盐酸育亨宾 354
 羊毛铬黑 T 458
 羊毛铬蓝黑 R 458
 羊毛甾醇 326
 阳离子交换树脂 326, 533
 阳离子型表面活性剂 1622 326
 杨梅黄酮 533
 洋地黄毒苷配基 533
 D-(+)-洋地黄毒素糖 533
 洋地黄皂苷 533
 洋红 I 511
 氧 458
 4-氧代吡喃-2,6-二羧酸 78
 22-氧代长春碱硫酸盐 480
 5-氧代-D-脯氨酸 209
 5-氧代-L-脯氨酸 209
 氧代甲基苯乙醇酸 204
 2-氧代六亚甲基亚胺 187
 2-氧代戊二酸 326

- 2-氧代-3-异丁基-9,10-二甲氧基-1,2,3,4,6,7-六氢-11b(H)-苯并[α]唑嗪 288
- N-氧化吡啶 326
- dl-氧化丙烯 326
- 氧化氮 458
- 氧化汞 459
- 氧化汞(黄色) 459
- N-氧化-2-甲基吡啶 192
- 1-氧化-4-甲基吡啶 326
- 氧化金(III)水合物 459
- 氧化钨(IV) 459
- 氧化铝(中性) 459
- 氧化铍 459
- 氧化偶氮苯 326
- p,p'*-氧化偶氮苯甲醚 326
- p,p'*-氧化偶氮苯乙醚 326
- 氧化锆(Pr_6O_{11}) 459
- S-氧化四氢噻吩 295
- 氧化铯 459
- 氧化锡(SnO_2) 459
- 氧化铈(III) 459
- 氧化银(I) 459
- 氧化银(II) 459
- 氧化锆(IV) 459
- 氧硫化碳 299
- 氧四环素 522
- 氧锶酒石酸钾(H_2O) 460
- 氧杂蒽 128, 326
- 9-氧杂蒽酮 326
- 氧杂环丁烷 326
- 1-氧杂环十六烷-2-酮 183
- (1 α ,8 ϵ)-9-氧杂双环[6.1.0]壬烷 185
- 3-氧杂-1,5-戊二酸 134
- 野靛碱 211
- 野麦碱 326
- 叶黄素 327
- 叶黄制菌素 327
- 叶绿醇 533
- 叶绿素 a 327
- 叶绿素 b 327
- 叶绿素 a 和 b 533
- 叶酸(FA) 533
- 一号橙 460
- 一氯化碘 460
- 一氯化硫 460
- 一水合次磷酸钠 460
- 一水合甘氨酸脱氧胆酸 534
- 一水合牛磺脱氧胆酸钠 534
- 一水合哌嗪二盐酸盐 327
- 一水合哌嗪磷酸盐 327
- 一水合乳酸 327
- 一水合四氧嘧啶 327
- 一水合 2'-脱氧胞苷 534
- 一水合 2'-脱氧鸟苷 534
- 一水合正牛磺脱氧胆酸钠盐 534
- 一缩二乙二醇钠 380
- 一溴化碘 460
- 一氧化二氮 460
- 一氧化硅 460
- 一氧化铅 460
- 一氧化碳 460
- 伊波因 327
- 衣康酸 328
- 衣康酸二甲酯 327
- 衣康酸酐 328
- 衣霉素 534
- 依色林 328
- 依沙吖啶 127
- 铀 460
- 乙胺 328
- 乙胺盐酸盐 328
- 乙苯 328
- 乙苯妥英 330
- 乙醇 328
- 乙醇胺 75
- 乙醇镁 461
- 乙醇钠 461
- 乙二胺 329
- 乙二胺二盐酸盐 329
- N,N'*-乙二胺二乙酸 329
- 乙二胺四乙酸 329
- 乙二胺四乙酸二氢二钠($2\text{H}_2\text{O}$) 461
- 乙二胺四乙酸钙二钠 461
- 乙二胺四乙酸镁二钠 461
- 乙二醇 329
- 乙二醇二(β -氨基乙基)醚-*N,N'*-四乙酸 329
- 乙二醇二丁醚 329
- 乙二醇二(甲基丙烯酸)酯 329
- 乙二醇二甲醚 145, 330
- 乙二醇二肉豆蔻酸酯 330
- 乙二醇二乙醚 330
- 乙二醇二乙酸酯 330
- 乙二醇二硬脂酸酯 330
- 乙二醇二棕榈酸酯 330
- 乙二醇碳酸酯 330
- 乙二醛 330

乙二酰二胺 106
 3-乙基-3-苯基-2,6-哌啶二酮 330
 3-乙基-5-苯基乙内酰脲 330
 N-乙基-5-苯基异噻唑啉离子-3'-磺酸盐 330
 2-乙基吡啶 330
 4-乙基吡啶 330
 4-乙基吡啶-1-氧化物 330
 乙基橙 461
 乙基碘 330
 乙基碘化汞 461
 2-乙基丁醇 331
 2-乙基丁烯 331
 1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳化二亚胺盐酸盐 135, 485
 5-乙基-5,8-二氢-8-氧-1,3-二氧基[4,5-g]喹啉-3-羧酸 522
 乙基汞基硫代水杨酸钠 461
 乙基红 331
 乙基环己烷 331
 乙基黄原酸钾 461
 乙基磺酰氯 331
 2-乙基己醇 331
 2-乙基己基膦酸二(2-乙基己)酯 440
 2-乙基己基乙烯基醚 331
 3-乙基-4-甲基吡啶 331
 5-乙基-2-甲基吡啶 331
 5-乙基-5-(1'-甲基丁基)巴比妥酸 305
 1-乙基-7-甲基-1,8-二氮杂萘-4-酮-3-羧酸 509
 3-乙基-2-甲基-2-戊烯 331
 N-乙基咪唑 331
 N-乙基硫脲 331
 乙基硫酸钠 461
 乙基氯化汞 461
 N-乙基吗啉 331
 乙基氯化吡啶盐酸盐 331
 乙基三甲基硅烷 461
 乙基叔丁基醚 331
 2-乙基亚乙基亚胺 331
 乙基胭脂树橙 332
 乙基乙烯基醚 332
 3-乙基异硫烟酰胺 332
 乙基正丁基醚 332
 乙腈 332
 S-乙硫氨酸 333
 乙硫醇 333
 乙硫醚 333
 乙醚 333
 乙内酰脲 177

乙偶姻 253
 乙醛 333
 乙醛合氨三聚体 333
 乙醛酸 333
 乙醛缩二甲醇 145, 333
 乙醛缩二乙醇 336
 乙炔 333
 乙炔二甲酰胺 334
 乙炔二羧酸 334
 乙炔二羧酸-钾 461
 17- α -乙炔基雌二醇 534
 乙炔基对甲苯磺 334
 1-乙炔基-1-环己醇 334
 乙炔基三丁基锡烷 461
 乙炔钠 334, 461
 乙肿酸 462
 乙酸 100
 乙酸铵 462
 乙酸钡(II) 462
 乙酸钡 462
 乙酸苯酯 334
 乙酸苄酯 334
 乙酸地塞米松 334
 乙酸对硝基苯酯 334
 乙酸钙-水合物 462
 乙酸酐 334
 乙酸镉(2H₂O) 462
 乙酸汞 462
 乙酸基丙酮 335
 乙酸甲羟孕酮 254
 乙酸甲酯 335
 乙酸钾 462
 乙酸可的松 249
 乙酸铈(II)二聚体(2H₂O) 462
 乙酸锂(2H₂O) 462
 乙酸镁 462
 乙酸锰(III)(2H₂O) 462
 乙酸钠 463
 AS-乙酸萘酚 534
 乙酸-1-萘酯 335
 乙酸-2-萘酯 335
 乙酸镍(II)(4H₂O) 463
 乙酸铍(碱) 463
 乙酸锆 463
 乙酸铅(II) 463
 乙酸 11-去氧皮质酮 534
 乙酸十八酯 335
 乙酸十六酯 335

- 乙酸视黄酯 335, 518
 乙酸铈 463
 乙酸叔丁酯 335
 乙酸镱 463
 乙酸铊(I) 463
 乙酸铜(H_2O) 463
 乙酸戊酯 335
 乙酸烯丙酯 335
 乙酸亚钴($4H_2O$) 463
 乙酸亚锰($4H_2O$) 463
 乙酸乙酯 335
 乙酸乙酯 335
 乙酸异丙酯 336
 乙酸异戊酯 336
 乙酸银 463
 乙酸铈(III)($2H_2O$) 463
 乙酸正丙酯 336
 乙酸正丁酯 336
 乙酸(正)戊酯 336
 乙缩醛 336
 乙烷 336
 1,1,2,2-乙烷四羧酸四乙酯 336
 乙烯 336
 2-乙烯基吡啶(单体) 336
 4-乙烯基吡啶(单体) 336
 乙烯基丁氧乙基醚 336
 9-乙烯基蒽 337
 乙烯基二茂铁 464
N-乙烯基吡啶 337
 乙烯基氯硅烷 464
 1-乙烯基萘 337
 乙烯基三苯基硅烷 464
 乙烯基三丁锡 464
 乙烯基三丁锡烷 464
 乙烯基三甲基硅烷 464
 乙烯基双二硫代氨基甲酸锌 464
 乙烯酮 337
N-(2-乙酰氨基)-2-氨基乙磺酸 337
 乙酰氨基丙二酸二乙酯 337
 β -D-*N*-乙酰氨基己糖苷酶 A 和 B 535
 乙酰氨基甲醇 337
 1-乙酰氨基金刚烷 337
N-乙酰-D-氨基葡萄糖 337
 β -D-*N*-乙酰氨基葡萄糖苷酶 535
 1-乙酰氨基-8-羟基-7-苯基偶氮-3,7-二磺酸二钠盐 420
 α -乙酰氨基肉桂酸 337
 2-乙酰氨基-O-(β -乳糖吡喃基)-2-脱氧-D-葡萄糖 536
 5-乙酰氨基-1,3,4-噻二唑-2-磺酰胺 337
 4-乙酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 337
R-2-乙酰氨基-3-O-(1-羧乙基)-2-脱氧-D-葡萄糖 535
 2-O-(2-乙酰氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖亚氨基)*N*-苯基氨基甲酸酯 337
 2-乙酰氨基苄 337
 2-乙酰氨基-5-硝基噻唑 338
N-(2-乙酰氨基)亚氨基二乙酸 338
 α -乙酰氨基正丁酸 338
 乙酰胺 338
 乙酰胺醇 464
N-乙酰-D-半乳糖胺 338
N-乙酰胞壁酸 535
*N*⁴-乙酰胞嘧啶 535
 3- β -乙酰-5-本胆烯酸 536
 乙酰苯 338
 乙酰苯胺 338
N-乙酰-L-苯丙氨酸 338
N-乙酰-L-苯丙氨酸乙酯 338
 1-乙酰-2-苯胂 338
 3-乙酰吡啶 338
 乙酰扁桃酸 343
N-乙酰-L-丙胺酰胺 339
N-乙酰-L-丙胺酰-L-丙胺酰胺 339
N-乙酰-L-丙胺酰-L-丙胺酰-L-丙胺酰胺 339
N-乙酰-L-丙胺酰甘氨酸酰胺 339
 2-乙酰丙基氯化铵 536
 乙酰丙酸乙酯 339
 乙酰丙酮 339
 乙酰丙酮钡 464
 乙酰丙酮钨 464
 乙酰丙酮锰(II) 464
 乙酰丙酮铁 464
 乙酰蛋氨酸脒 339
 乙酰碘 339
 2-乙酰丁内酯 339
 乙酰对甲苯磺酸酯 339
 乙酰氟 339
 乙酰辅酶 A 合酶 535
N-乙酰甘氨酸 339
N-乙酰甘氨酸胺 339
N-乙酰甘氨酸-L-丙氨酸酰胺 339
N-乙酰甘氨酸甘氨酸酰胺 340
N-乙酰甘露糖胺丙酮酸 535
N-乙酰甘露糖胺丙酮酸醛缩酶 536

- N-乙酰-RS-高半胱氨酸硫内酯 340
 N-乙酰谷氨酸 340
 N-(4)-乙酰磺胺 340
 乙酰基苻脂 340
 N-乙酰基-β-丙氨酸 340
 乙酰丙酮铝 464
 N-乙酰基-L-蛋氨酸 340
 N-乙酰基对氨基苯磺酰胺 340
 N-乙酰基对氨基苯磺酰氯 123
 9-乙酰基蒽 340
 乙酰基二茂铁 465
 2-乙酰基环己酮 340
 乙酰基环己烷 340
 2-乙酰基环戊酮 340
 乙酰基甲磺酸酯 340
 O-乙酰基-β-甲基胆碱氯化物 536
 4-乙酰基联苯 341
 N-乙酰基-4-羟基间对氨基苯甲酸 465
 2-乙酰基-3-羧基-N,N,N-三甲基丙醛胺盐酸盐 507
 乙酰基-5-溴水杨酸 341
 α-乙酰基洋地黄毒苷 341
 N-乙酰基乙二胺 341
 乙酰基乙酸氧钒 465
 2-乙酰基 O⁶-[2-乙酰氨基-2-脱氧-β-D-吡喃(型)葡萄糖基]-2-脱氧 D 葡萄糖 486
 (-)-3-β-乙酰基 5 因烷酸 536
 N-乙酰-N'-甲基-L-丙氨酸胺 341
 N-乙酰-6N'-甲基甘氨酸胺 341
 4-乙酰-1-甲基-1-环己烯 341
 N-乙酰-6N'-甲基-L-亮氨酸胺 341
 乙酰甲基原醇 253
 5-乙酰-2-甲氧基苯甲醛 341
 乙酰间苯三酚 174
 乙酰肼 341
 N-乙酰-L-亮氨酸胺 341
 N-乙酰硫脲 341
 乙酰氯 341
 4-乙酰吗啉 341
 N-乙酰咪唑 341
 1-乙酰萘 341
 2-乙酰萘 342
 1-乙酰-4-哌啶酮 342
 1-乙酰哌嗪 342
 N-乙酰-D-青霉胺 342
 N-乙酰青霉胺 536
 3-(S-乙酰巯基)异丁酸 342
 N-乙酰-D-乳糖胺 536
 2-乙酰噻吩 342
 3-乙酰噻吩 342
 2-乙酰噻唑 342
 1-(O-乙酰)-2,3,5-三(O-苯甲酰)-β-D-呋喃核糖 342
 N-乙酰色氨酸 342
 N-乙酰神经氨酸 535
 DL-α-乙酰生育酚 536
 O-乙酰水杨基水杨酸 342
 乙酰水杨酸 343
 O-乙酰水杨酰氯 343
 乙酰维生素 E 536
 2-乙酰茚 343
 N-乙酰-L-缬氨酸胺 343
 乙酰溴 343
 乙酰溴代-α-D-半乳糖 536
 乙酰溴代-α-D-葡萄糖 536
 α-乙酰溴葡萄糖 343
 R-(-)-α-乙酰氧基苯乙酸 343
 S-(-)-α-乙酰氧基苯乙酸 343
 S-(-)-2-乙酰氧基丙酰氯 343
 4-乙酰氧基-2-氮杂环丁酮 343
 S-乙酰氧基丁二酸酐 343
 1-乙酰氧基-1,3-丁二烯 343
 1-乙酰氧基-2-丁氧基乙烷 344
 1-乙酰氧基-2-甲氧基乙烷 344
 3-乙酰氧基萘甲酰苯胺 534
 21-乙酰氧基-11β,17α-三羟基-4-孕烯-3,20-二酮 510
 3R,4R,1'R-4-乙酰氧基-3-[1-(叔丁基甲基硅氧基)乙基]-2-环丙酰胺 344
 3R,4R,1R'-4-乙酰氧基-3-[1-(叔丁基甲基甲硅烷氧基)乙基]-2-氮杂环丁烯酮 465
 2-乙酰氧基乙醇 344
 5-乙酰氧基-3-乙基十二氢-6,10,10b-三羟基-3,4a,7,7,10a-五甲基-[3R-(3α,4αβ,5β,6β,6α,10α,10αβ,10β)-1H-萘并[2,1-b]吡喃-1-酮] 170
 1-乙酰氧基 2-乙氧基乙烷 344
 21-乙酰氧基-1,4-孕二烯-11β,17α-二醇-3,20-二酮 522
 21-乙酰氧基孕烯醇酮 344
 21-乙酰氧基-4-孕烯酮-3,20-二酮 534
 乙酰乙酸苄酯 344
 乙酰乙酸铂(II) 465
 乙酰乙酸铬(III) 465
 乙酰乙酸钴 465
 乙酰乙酸镍(II) 465
 乙酰乙酸叔丁酯 344
 乙酰乙酸锌 465

- 乙酰乙酸乙酯 344
 乙酰乙酰胺 344
 乙酰乙酰苯胺 344
 乙酰乙酰基哌啶 344
 3-乙酰吡啶 344
 N-乙酰组胺酸水合物 344
 4-乙氧基苯胺盐酸盐 168
 3-乙氧基-N,N-二乙基苯胺 344
 乙氧基醛 537
 乙氧基铝 465
 乙氧基镁 461
 1-乙氧基萘 345
 2-乙氧基萘 345
 乙氧基亚甲基丙二酸二乙酯 345
 2-乙氧基乙醇 345
 2-乙氧基乙基醚 345
 2-乙氧基-1-乙氧基-1,2-二氢化喹啉 345
 N-乙氧基酞基肼 212
 乙氧基酞基异硫氰酸酯 345
 乙氧基酞基异氰酸酯 345
 4-乙氧基-3-甲基-2-环己烯-1-酮 345
 1-乙氧基-4-甲基哌嗪盐酸盐 345
 N-乙氧基邻苯二甲酰亚胺 345
 乙氧基亚甲基三苯基正膦 465
 蚁酸 203
 异吡啶 242
 dl-异冰片 345
 异丙苯过氧化氢 345
 异丙醇 346
 异丙基苯 216
 异丙基碘 346
 异丙基二甲基氯硅烷 465
 1R, 2S, 6S, 7S, 8S-8-异丙基-1, 3-二甲基三环
 [4.4.0.0^{2,7}]-3-癸烯 175
 异丙基黄原酸钠 465
 异丙基甲基醚 346
 N-异丙基吡啶 346
 异丙基氯 346
 异丙基醚 346
 异丙基溴 346
 异丙基硫醇 102
 异丙基基环丁烷 347
 异丙氧基铝 465
 (-)- β -异长叶烯 347
 异丁醇 192, 347
 异丁基碘 347
 3-异丁基-1-甲基黄嘌呤 537
 3-异丁基-1-甲基黄嘌呤-2,6-二酮 537
 异丁基氯 347
 异丁基溴 347
 异丁基乙基醚 347
 异丁腈 347
 异丁醛 347
 异丁酸 347
 异丁酸钙 465
 异丁酸乙酯 347
 异丁烷 347
 异丁烯 348
 异丁烯酸甲酯 348
 异丁酰胺 348
 (-)- γ -异丁香烯 348
 3-异咕吨酮 87
 异蒽酮紫 348
 异二缩三丙酮 348
 异佛尔酮 348
 异黄蝶呤 537
 D-(-)-异抗坏血酸 348
 异喹啉 348
 L-异亮氨酸 348
 异硫代氰酸三甲基硅甲酯 466
 异硫氰基苯 348
 异硫氰酸苄酯 348
 异硫氰酸对氯苯酯 349
 异硫氰酸对氯苯酯 349
 异硫氰酸 1-萘酯 349
 异硫氰酸烯丙酯 349
 异硫氰酸 4-溴苯酯 349
 异硫氰酸荧光素异构体 1 349
 异麦角酸 349
 异木糖 218
 异哌啶酸 510
 异氰基苯 349
 异氰酸 1-苯基乙酯 349
 异氰酸苄酯 349
 异氰酸对氯苯酯 350
 异氰酸对氯苯酯 350
 4-[(4-异氰酸基苯基)偶氮]-N,N-二甲基苯胺 135
 异氰酸 α -甲基苄酯 349
 异氰酸萘酯 350
 异氰酸三甲基硅酯 466
 异氰酸叔丁酯 350
 异氰酸烯丙酯 350
 异氰酸 3-硝基苄酯 350
 异氰酸 4-溴苄酯 350
 异氰酸乙酯 350
 5-异氰酸异构体 349

- 异氰乙酸叔丁酯 350
 异壬烷 350
 异三十烷 209, 500
 DL-异丝氨酸 537
 异松藻醇 350
 异戊醇 350
 异戊二烯 350
 异戊基黄原酸钾 466
 异戊基氯 350
 异戊基溴 351
 异戊醚 351
 异戊酸 351
 异戊酸乙酯 351
 异戊烷 194
 异香兰素 351
 L-异缬氨酸 351
 异亚丙基丙酮 218
 4,4'-异亚丙基二苯酚 351
 2,3-(O-异亚丙基)-2,3-二羟基-1,4-二(二苯基膦基)丁烷(DIOP) 466
 5-异亚硝基巴比妥酸 351
 异亚硝基丙酮 351
 异亚硝基乙酰苯 351
 1-异烟碱基-2-亚水杨基酰肼 351
 1-异烟碱基-2-异丙基酰肼 351
 异烟酸 351
 异烟酸十八烷酯 466
 异烟酸十八酯 423
 异烟酸 2-异丙基肼磷酸盐 351
 异烟酰胺 351
 异烟酰肼 351
 异烟酰异丙肼 351
 异宜 348
 异吡啶 352
 异油酸 352
 阴丹士林 352
 阴离子交换树脂 537
 烟 466
 银(金属) 466
 吡啶 352
 3-吡啶丙酸 352
 3-吡啶丙酮酸 537
 3-吡啶丁酸 352, 537
 2,3-吡啶二酮 111
 吡啶满二酮 111
 3-吡啶乙腈 352
 3-吡啶乙酸 352
 吡唑 352
 隐黄素 352
 隐品碱 352
 隐色孔雀绿 352
 茛 352
 茛满 353
 1,3-茛满二酮 353
 茛三酮 353
 罂粟碱 537
 茛菪 353
 茛菪胺 537
 茛菪素 353
 D-茛菪素 537
 萤火虫茛菪素 538
 蝇覃醇 538
 硬脂酸 353
 硬脂酸丁酯 353
 硬脂酸甲酯 353
 硬脂酸乙烯酯 353
 硬脂酸乙酯 353
 优黄素 66
 优降灵 532
 油醇 353
 油酸 353
 油酸甲酯 353
 油酸钾 466
 油酸钠 466
 油酸铯 466
 油酸铜 466
 油桐酸 363
 柚(苷)配基 354
 柚配基 7-鼠李葡萄糖苷 354
 柚(皮)苷 354
 销(Ⅲ) 354
 鱼精蛋白激酶 538
 鱼精蛋白硫酸盐 538
 dL-羽扇豆烷 354
 玉红杰尔碱 354
 玉米黄素 354
 玉米黄质 352
 玉米素 538
 γ -育亨宾 66
 育亨宾 354
 α -育亨烯 354
 愈疮木酚 354
 愈创木酚 354
 愈创木酚碳酸酯 354
 浴铜灵 140
 (±)-鸢尾酮 354

原卟啉Ⅸ 538
 原儿茶醛 354
 原硅酸四甲酯 444
 原胡萝卜素 354
 原黄素硫酸盐 125
 原甲酸苯二乙酯 354
 原甲酸乙酯 354
 原链孢类胡萝卜素 355
 原钛酸四异丙酯 466
 原碳酸四甲酯 355
 原碳酸四乙酯 355
 月桂醇 276
 月桂基过氧化物 355
 月桂基硫酸钠 439
 月桂醛 355
 月桂酸 355
 月桂酸钾 466
 月桂酸钠 438, 466
N-月桂酰-*N*-甲基牛磺酸钠盐 466
 云杉苷 355
 (+)-芸香苷 355
 20-孕烷羧酸 283
 孕烯醇酮 257
 孕(甾)酮 185
 孕(甾)烷 355
 5 β -孕(甾)烷-3 α ,20 α -二醇 355
 5 β -孕(甾)烷-3 α ,20 β -二醇 355
 运铁蛋白 539
 α -甾二醇 355
 β -甾二醇-3-苯甲酸酯 356

Z

藏红 O 539
 藏花酸二乙酯 539
 藻酸钠 466
 皂黄 466
 展开青霉素 356
 樟脑 356
 2,10-樟脑磺内酰胺 356
 1*R*-(+)-樟脑-10-磺酸 356
 1*S*-(+)-樟脑-10-磺酸 356
 10-樟脑-磺酰胺 356
 樟脑醌 356
RS-樟脑醌 356
 樟脑酸 356
 1*R*,4*S*-(+)-樟脑酸 357
 樟脑酸酐 357
 锗 467

D-(+)-蔗糖 357
 蔗糖八乙酸酯 357
 珍珠酸 278
 正丙胺 357
 正丙醇 357
 正丙醚 357
 正碘丙烷 357
 正丁胺 358
 正丁醇 358
 正丁基苯 358
 正丁基苯基醚 358
 5-正丁基-2-吡啶甲酸 502
 正丁基碘 358
 正丁基二硫醚 358
 正丁基磺酰氯 358
 正丁基膦酸二正丁酯 467
 正丁基膦酸正丁基苯酯 467
 正丁基氯化汞 467
 正丁基锡酸 467
N-正丁基-5-硝基-2-糠酰胺 358
 正丁基溴 358
 正丁基乙烯基醚 358
 正丁醚 359
 正丁醛 359
 正丁酸 359
 正丁酸酐 359
 正丁酸甲酯 359
 正丁酸乙酯 359
 正丁烷 359
 正二癸胺 359
 正二十八醇 359
 正二十八烷 359
 正二十六烷 359
 正庚胺 359
 正庚醇 360
 正庚醛 360
 正庚烷 360
 正红 2 368
 正癸醇 360
 4-正癸基吡啶-质子离子载体 423
 正癸烷 360
 正癸烷基硫酸钠 467
 正己胺 360
 正己醇 360
 正己烷 360
 正己烷(*Skellysolve B*) 360
 正己酰胺 360
 正亮氨酸 361

正磷酸氢二铵 467
 正磷酸三钠(12H₂O) 467
 正氯丙烷 361
 (正)氯戊烷 361
 正壬烷 361
 正砷酸 438
 正肾上腺素 514
 O-1-正十六烷基丙三醇 209
 正十八醇 361
 正十八烷 361
 正十二烷 361
 正十二烷基磺酸钠 467
 1-正十六烷基柠檬酸 240
 正钛酸四丁基单体 467
 正烷基硫酸钠类 467
 正烷基氯化铵($n=2,4,6$) 361
 正烷基三甲基溴化铵($n=10,12,16$) 361
 (正)戊胺 361
 正戊醇 361
 2-(正)戊基吡啶 361
 4-(正)戊基吡啶 361
 正戊基氯化汞 467
 正戊基膦酸二正戊酯 467
 正戊基溴 363
 正戊醛 362
 正戊酸 362
 正戊烷 362
 正戊烷(Skellysolve A) 362
 正戊酰胺 362
 正缬氨酸 362
 正辛基醇 362
 正辛烷 362
 正辛烷磺酸钠 467
 正辛溴 362
 正溴丙烷 362
 正溴庚烷 362
 正溴己烷 362
 (正)溴戊烷 363
 脂蛋白 539
 脂蛋白脂肪酶 539
 脂磷壁酸 539
 直链淀粉 539
 止泻木碱 215
 制霉菌素二水合物 539
 质粒 539
 中康酸 363
 中性红 363
 中性红 4(CI 75470) 532

R-(+)-仲丁胺 363
 (±)-仲丁醇 363
 8-仲丁基环戊并四唑 363
 仲戊基氯 363
 仲乙醛 363
 朱砂莲甲素 108
 α-猪脱氧胆酸 363
 壮阳碱 354
 紫葱 363
 紫葱 A 葱酮 363
 紫胶桐酸 363
 紫精 363
 α-紫罗兰酮 364
 β-紫罗兰酮 364
 紫霉素 540
 紫霉素硫酸盐 540
 紫尿酸 351
 紫脲酸铵 364
 紫檀素 364
 棕榈精 275
 棕榈酸 277
 棕榈酸酐 364
 棕榈酸钠 467
 棕榈酸视黄酯 364, 518
 3-棕榈酰丙三醇 540
 棕榈酰辅酶 A 540
 足球烯 171
 S-组氨酸 364
 S-组氨酸二盐酸盐 364
 S-组氨酸一盐酸盐 364
 组胺 364
 组胺二盐酸盐 364
 组蛋白 540
 组织蛋白酶 B 540
 组织蛋白酶 D 540
 组织金属蛋白抑制剂 540
 (左旋)苯丙氨酸氮芥 365
 2-噁唑烷酮 124

其 他

BOP 试剂 368
 Celite 545 467
 Cisplatin 441
 Cleland 试剂 145
 Davy's 试剂 439
 2,4-DP 147
 Ehrlich 试剂 116
 ETH 1907 423

ETH 1778 423
 ETH 6010 447
 EUODOPA 485
 Fremy's 盐 457
 FSH 481
 GA₃ 106
 Gangcyclovir 512
 Grubbs 催化剂 456
 Hagemann 酯 345
 Heimgartner 试剂 439
 Homogentisic acid 151
 Koser's 试剂 253

[Me₂PAgI]₄ 468
 Michler's 碱 290
 PIPES-Na 盐 420
 Purpald 试剂 71
 Schwartz 试剂 423
 Skellysolve F 279
 Skellysolve G 279
 Skellysolve H 187
 Stigmatellin A 540
 Syrexin 541
 Wanzlick 试剂 129
 Wilkinson's 试剂 410

CAS 索引

50-00-0	203	51-45-6	364	56-12-2	69
50-01-1	176	51-48-9	498	56-17-7	491
50-02-2	110	51-49-0	498	56-18-8	126
50-03-3	510	51-52-5	102	56-23-1	162
50-04-4	501	51-55-8	67	56-23-5	293
50-07-7	520	51-60-5	315	56-34-8	296
50-14-6	524	51-67-2	218	56-40-6	75
50-22-6	510	51-78-5	68	56-45-1	288
50-23-7	510	51-79-6	71	56-47-3	534
50-27-1	107	52-21-1	522	56-49-5	194
50-28-2	481	52-39-1	262	56-54-2	216
50-29-3	133	52-52-8	70	56-55-3	81
50-30-6	146	52-67-5	512	56-57-5	313
50-32-8	80	52-89-11	476	56-65-5	529
50-33-9	84	52-90-4	476	56-75-7	507
50-36-2	501	53-03-2	251	56-81-5	174
50-50-0	356	53-06-5	501	56-82-6	174
50-55-5	219	54-06-8	276	56-84-8	300
50-56-6	481	53-16-7	107	56-85-9	175
50-69-1	178	53-19-0	231	56-86-0	175
50-70-4	276	53-41-8	287	56-87-1	218
50-71-5	67	53-59-8	494	56-88-2	491
50-76-0	488	53-70-3	128	56-89-3	491
50-78-2	343	53-84-9	532	56-92-8	364
50-79-3	146	53-96-3	337	56-93-9	98
50-81-7	216	54-11-5	532	57-06-7	349
50-84-0	146	54-28-4	525	57-09-0	277
50-85-1	207	54-43-0	301	57-10-3	277
50-89-5	316	54-47-7	502	57-11-4	353
50-98-6	325	54-62-6	473	57-13-6	247
50-99-7	250	54-64-8	461	57-14-7	143
51-05-8	511	54-92-2	351	57-24-9	241
51-17-2	82	54-95-05	304	57-27-2	241
51-20-7	320	54-96-6	125	57-41-0	129
51-21-8	488	54-85-3	351	57-44-3	161
51-28-5	157	55-21-0	88	57-47-6	328
51-34-3	301	55-22-1	351	57-48-7	176
51-35-4	166	55-55-0	117	57-50-1	357
51-36-5	146	56-03-1	282	57-53-4	67
51-41-2	513	56-04-2	197	57-55-6	101
51-43-4	276, 516	56-06-4	127	57-57-8	101
51-44-5	146	56-10-0	76	57-62-5	500

57-63-6	534	60-09-3	115	64-04-0	92
57-67-0	186	60-10-6	145	64-10-8	86
57-68-1	186	60-11-7	116	64-17-5	328
57-83-0	185	60-12-8	92	64-18-6	203
57-85-2	103	60-18-4	218	64-19-7	100
57-87-4	241	60-19-5	219	64-20-0	291
57-88-5	108	60-20-8	508	64-67-5	228
57-91-0	355	60-23-1	260	64-69-7	111
57-94-3	234	60-23-11	476	64-72-2	500
57-97-6	137	60-24-2	260	64-73-3	533
58-00-4	473	60-27-5	495	64-75-5	533
58-08-2	215	60-29-7	333	64-85-7	261
58-15-1	69	60-31-1	507	64-86-8	513
58-18-4	195	60-34-4	202	65-22-5	478
58-22-0	174	60-35-5	338	65-45-2	285
58-27-5	525	60-46-8	135	65-46-3	477
58-46-8	288	60-54-8	520	65-49-6	115
58-55-9	141	60-56-0	260	65-71-4	316
58-56-0	525	60-80-0	67	65-82-7	340
58-58-2	511	60-81-1	174	65-85-0	88
58-61-7	308	60-82-2	174	66-22-8	247
58-63-9	107	61-25-6	537	66-23-9	530
58-64-0	528	61-54-1	275	66-27-3	190
58-85-5	516	61-72-3	96	66-71-7	168
58-86-6	95	61-73-4	323	66-84-2	73
58-89-9	229	61-78-2	220	66-99-9	245
58-90-2	292	61-78-9	115	67-03-8	525
58-96-8	247	61-82-5	74	67-42-5	329
59-00-7	185	61-90-5	220	67-43-6	160
59-02-9	524, 525	62-13-5	516	67-47-0	258
59-05-2	474	62-23-7	310	67-48-1	234
59-14-3	514	62-38-4	478	67-51-6	139
59-23-4	78	62-44-2	123	67-52-7	77
59-31-4	254	62-51-1	536	67-56-1	189
59-46-1	250	62-53-3	79	67-63-0	346
59-49-4	81	62-54-4	462	67-64-1	103
59-50-7	235	62-55-5	227	67-66-3	234
59-51-8	109	62-56-6	227	67-68-5	143
59-52-9	153	62-57-7	76	67-71-0	140
59-53-0	536	62-74-8	387	67-72-1	229
59-56-3	504	62-75-9	143	67-96-9	283
59-66-5	337	62-76-0	373	67-97-0	524
59-67-6	325	63-42-3	263	67-99-2	499
59-85-8	412	63-45-6	480	68-04-2	420
59-88-1	90	63-68-3	109	68-05-3	295
59-92-7	485	63-74-1	186	68-11-1	260
59-96-1	91	63-89-8	486	68-12-2	141
60-00-4	329	63-91-2	80	68-19-9	524

68-26-8	525	74-39-5	311	75-63-8	267
68-41-7	494	74-79-3	212	75-64-9	279
68-81-5	111	74-82-8	204	75-65-0	279
68-81-9	168	74-83-9	320	75-66-1	260
68-94-0	256	74-84-0	336	75-71-8	147
69-05-6	501	74-85-1	336	75-72-9	267
69-33-0	516	74-86-2	333	75-73-0	289
69-57-8	479	74-87-3	237	75-76-3	443
69-65-8	173	74-88-4	111	75-77-4	433
69-72-7	284	74-89-5	188	75-78-5	382
69-89-6	495	74-90-8	425	75-79-6	396
69-93-2	247	74-96-4	321	75-83-2	139
70-11-1	317	74-98-6	104	75-84-3	139
70-18-8	490	74-99-7	102	75-85-4	282
70-23-5	318	75-00-3	240	75-86-5	104
70-26-8	246	75-03-6	330	75-87-6	271
70-34-8	158	75-04-7	328	75-89-8	267
70-47-3	300	75-05-8	332	75-91-2	177
70-49-5	226	75-07-0	333	75-94-5	464
70-55-3	118	75-08-1	333	75-97-8	199
70-69-9	67	75-09-2	148	75-98-9	315
70-70-2	251	75-11-6	132	76-01-7	304
70-78-0	111	75-12-7	204	76-03-9	271
71-00-1	364	75-15-0	145	76-05-1	267
71-23-8	357	75-18-3	202	76-06-2	235
71-30-7	477	75-19-4	180	76-09-5	229, 249
71-36-3	358	75-21-8	185	76-13-1	270
71-41-0	361	75-22-9	396	76-16-4	228
71-43-2	78	75-24-1	433	76-19-7	77
71-55-6	271	75-25-2	273	76-24-4	282
71-62-5	501	75-26-3	346	76-37-9	289
71-67-0	453	75-28-5	347	76-39-1	201
71-91-0	296	75-29-6	346	76-57-3	501
72-12-0	292	75-30-9	346	76-59-5	320
72-18-4	314	75-33-2	102	76-60-8	319
72-19-5	298	75-34-3	150	76-73-3	215
72-40-2	72	75-36-5	341	76-74-4	305
72-43-5	204	75-44-5	392	76-75-2	190
72-48-0	251	75-47-8	110	76-83-5	265
72-54-8	133	75-50-3	268	76-84-6	265
72-55-9	133	75-52-5	312	76-86-8	411
72-80-0	148	75-54-7	394	76-87-9	428
73-03-0	523	75-56-9	326	76-93-7	131
73-22-3	275	75-57-0	290	77-06-5	106
73-24-5	308	75-58-1	290	77-09-8	169
73-32-5	348	75-59-2	291	77-21-4	330
74-11-3	232	75-60-5	399	77-26-9	308
74-31-7	128	75-62-7	270	77-47-4	229

77-48-5	159	79-16-3	201	81-27-6	164
77-49-6	201	79-19-6	72	81-31-2	363
77-53-2	322	79-20-9	335	81-54-9	178
77-59-8	487	79-24-3	314	81-61-8	217
77-71-4	143	79-27-6	295	81-64-1	217
77-85-0	272	79-29-8	139	81-77-6	352
77-86-1	271	79-31-2	347	81-81-2	276
77-92-9	247	79-33-4	263	81-84-5	243
77-95-2	216	79-34-5	293	81-88-9	264
77-99-6	271	79-38-9	267	81-92-5	169
78-00-2	445	79-39-0	193	81-93-6	169
78-09-1	296, 355	79-40-3	145	82-05-3	81
78-10-4	446	79-41-4	193	82-22-4	124
78-11-5	188	79-43-6	150	82-24-6	69
78-27-3	334	79-44-7	135	82-38-2	190
78-28-4	76	79-46-9	311	82-57-5	302
78-40-0	403	79-49-2	304	82-58-6	241
78-46-6	467	79-57-2	522	82-62-2	270
78-50-2	437	79-58-3	354	82-68-8	304
78-59-1	348	79-63-0	326	82-71-3	279
78-61-1	248	79-69-6	354	82-86-0	124
78-71-7	148	79-74-3	155	82-94-0	197
78-76-2	318	79-77-6	364	83-07-8	67
78-77-3	347	79-81-2	364	83-12-5	87
78-78-4	194	80-05-7	351	83-30-7	271
78-79-5	350	80-11-5	201	83-32-9	152
78-82-0	347	80-15-9	345	83-34-1	202, 202
78-83-1	192, 347	80-43-3	177	83-38-5	146
78-84-2	347	80-46-6	121	83-40-9	224
78-85-3	193	80-48-8	189	83-43-2	497
78-86-4	233	80-59-1	190	83-44-3	302
78-87-5	147	80-62-6	348	83-46-5	175
78-90-0	101	80-70-6	290	83-48-7	114
78-93-0	113	80-72-8	179	83-49-8	363
78-94-4	113, 201	80-78-4	258	83-56-7	152
78-95-5	233	80-91-1	355	83-60-3	219
78-98-8	201	80-92-2	355	83-67-0	216
79-00-5	271	80-97-7	109	83-72-7	255
79-01-6	271	80-97-7	169	83-73-8	133
79-05-0	105	81-07-2	223	83-74-9	327
79-06-1	105	81-08-3	80	84-11-7	168
79-07-2	240	81-08-3	223, 506	84-12-8	168
79-08-3	321	81-13-0	487	84-15-1	224
79-09-4	102	81-14-1	276	84-16-2	246
79-10-7	105	81-16-3	243	84-17-3	283
79-11-8	239	81-23-2	302	84-21-9	528
79-14-1	257	81-24-3	247	84-24-2	246
79-15-2	322	81-25-4	108	84-54-8	195

84-58-2	148	87-41-2	81	89-65-6	348
84-65-1	124	87-42-3	238	89-69-0	270
84-66-2	222	87-48-9	318	89-73-6	284
84-68-4	149	87-51-4	352	89-82-7	106
84-74-2	221, 222	87-52-5	230	89-86-1	151
84-79-7	218	87-56-9	246	89-98-5	224
84-80-0	525	87-61-6	270	90-00-6	225
84-86-6	115	87-62-7	137	90-01-7	252
84-88-8	254	87-66-1	219	90-02-8	284
84-89-9	243	87-68-3	229, 262	90-04-0	220
85-01-8	168	87-72-9	300	90-05-1	354
85-02-9	82	87-73-0	250	90-11-9	320
85-18-7	233	87-81-0	299	90-12-0	198
85-31-4	227	87-85-4	228	90-13-1	237
85-32-5	247	87-86-5	304	90-15-3	243
85-41-6	222	87-87-6	153	90-19-7	282
85-44-9	222	87-88-7	238	90-20-0	73
85-46-1	244	87-89-8	186, 496	90-26-6	85
85-47-2	244	88-04-0	233	90-30-2	86
85-52-9	89	88-06-2	270	90-33-5	254, 497
85-61-0	489	88-14-2	170	90-41-5	221
85-66-5	247	88-15-3	342	90-43-7	254
85-83-6	298	88-16-4	224	90-44-8	124
85-84-7	86, 90	88-19-7	223	90-45-9	67
85-85-8	94	88-21-1	220	90-46-0	128
85-86-9	298	88-27-7	154	90-47-1	326
85-98-3	162	88-30-2	267	90-52-8	71
86-00-0	313	88-31-1	264	90-65-3	258
86-28-2	331	88-58-4	154	90-80-2	250
86-29-3	131	88-65-3	225	90-82-4	206
86-34-0	191	88-67-5	223	90-90-4	318
86-35-1	330	88-72-2	312	90-91-5	496
86-38-4	148	88-73-3	238	90-93-7	134
86-42-0	66	88-74-4	225	90-94-8	242
86-48-6	244	88-75-5	310	90-96-0	144
86-55-5	245	88-88-0	216	90-98-2	147
86-57-7	313	88-89-1	216	90-99-3	130
86-59-9	217	88-99-3	221	91-00-9	129
86-73-7	306	89-01-0	96	91-01-0	129
86-74-8	214	89-05-4	91	91-02-1	89
86-84-0	350	89-25-8	190	91-10-1	144
86-87-3	245	89-32-7	214	91-13-4	159
86-88-4	244	89-51-0	174	91-15-6	153, 221
86-93-1	86	89-52-1	225	91-16-7	144
86-98-6	148	89-56-5	119	91-17-8	278
87-13-8	345	89-57-6	74	91-18-9	111
87-17-2	285	89-61-2	149	91-19-0	217
87-32-1	342	89-63-4	238	91-20-3	242

91-22-5	217	93-09-4	245	95-55-6	68
91-23-6	225	93-10-7	217	95-56-7	225
91-40-7	79, 127	93-11-8	244	95-57-8	230
91-48-5	87	93-15-2	113	95-63-6	268
91-52-1	144	93-17-4	144	95-64-7	137
91-53-2	537	93-18-5	345	95-65-8	137
91-56-5	111	93-20-9	245	95-71-6	190
91-57-6	198	93-25-4	224	95-73-8	148
91-58-7	237	93-31-9	188	95-75-0	148
91-59-8	72, 243	93-35-6	275	95-76-1	146
91-60-1	245	93-40-3	144	95-77-2	146
91-62-3	197	93-43-6	263	95-80-7	190
91-63-4	197	93-53-8	84	95-83-0	230
91-64-5	308	93-56-1	82	95-84-1	73
91-65-6	162	93-58-3	88	95-87-1	137
91-66-7	162	93-59-4	176	95-88-5	237
91-94-1	149	93-62-9	257	95-93-2	289
92-06-8	208	93-76-5	270	95-94-3	292
92-24-0	243	93-89-0	88	95-95-4	270
92-29-5	85	93-91-4	89	96-09-3	86
92-32-0	209	93-95-8	92	96-10-6	386
92-35-3	228	93-97-0	88	96-14-0	200
92-41-1	243	93-98-1	88	96-22-0	162, 306
92-51-3	282	93-99-2	88	96-31-1	116
92-52-4	219	94-09-7	221	96-33-3	105
92-59-1	98	94-20-2	102	96-34-4	239
92-61-5	218	94-25-7	114	96-37-7	196
92-62-6	125	94-36-0	177	96-43-5	238
92-66-0	123	94-41-7	322	96-45-7	324
92-67-1	114	94-53-1	178	96-47-9	199
92-69-3	254	94-59-7	185	96-48-0	112
92-70-6	244	94-62-2	178	96-49-1	330
92-71-7	129	94-67-7	284	96-50-4	74
92-76-2	255	94-74-6	235	96-53-7	265
92-77-3	308	94-75-7	147	96-54-8	192
92-82-0	169	95-03-4	237	96-77-5	83
92-83-1	128, 326	95-13-6	352	96-82-2	263
92-84-2	169	95-14-7	82	96-97-9	313
92-85-3	264	95-15-8	82	97-00-7	234
92-86-4	159	95-45-4	143	97-02-9	156
92-87-5	219	95-47-6	223	97-23-4	283
92-91-1	115, 341	95-48-7	224	97-30-3	199
92-92-2	299	95-49-8	235	97-39-2	145
92-94-4	121	95-50-1	223	97-41-6	213
93-00-5	243	95-51-2	224	97-44-9	465
93-04-9	205, 205	95-52-3	223	97-53-0	113
93-07-2	144	95-53-4	223	97-56-3	221
93-08-3	342	95-54-5	221	97-59-6	247

97-62-1	347	99-24-1	242	100-43-6	336
97-63-2	193	99-28-5	160	100-44-7	97
97-65-4	328	99-30-9	149	100-46-9	96
97-67-6	250	99-32-1	78	100-47-0	99
97-88-1	193	99-33-2	157	100-48-1	259
97-90-5	329	99-34-3	157	100-51-6	88
97-93-8	437	99-35-4	272	100-52-7	88
97-94-9	437	99-54-7	149	100-53-8	99
97-95-0	331	99-55-8	200	100-54-9	259
97-97-2	239	99-56-9	310	100-57-2	370
98-00-0	215	99-57-0	75	100-61-8	190
98-01-1	215	99-61-6	208	100-63-0	90
98-03-3	264	99-65-0	156	100-64-1	182
98-05-5	370	99-73-0	122	100-65-2	91
98-06-6	280	99-76-3	252	100-66-3	186
98-08-8	266	99-77-4	122	100-69-6	336
98-09-9	83	99-81-0	321	100-71-0	330
98-11-3	83	99-87-6	123, 275	100-74-3	331
98-15-7	208	99-90-1	317	100-76-5	217
98-29-3	281	99-92-3	114	100-83-4	208
98-48-6	206	99-93-4	121	100-85-6	98
98-50-0	378	99-94-5	119	100-97-0	229
98-51-1	121	99-96-7	121	101-01-9	265
98-53-3	281	99-97-8	140	101-02-0	456
98-54-4	121	99-99-0	312	101-43-9	193
98-56-6	120	100-00-5	238	101-49-5	97
98-58-8	316	100-01-6	122	101-53-1	96
98-59-9	118	100-02-7	310	101-54-2	69
98-60-2	230	100-06-1	120	101-61-1	290, 323
98-79-3	209	100-09-4	119	101-63-3	157
98-80-6	370	100-10-7	116	101-64-4	119
98-82-8	216	100-11-8	311	101-77-9	125, 126
98-83-9	191	100-13-0	311	101-81-5	130
98-86-2	338	100-14-1	122	101-82-6	97
98-88-4	89	100-15-2	200	101-84-8	130
98-92-0	324	100-16-3	310	101-97-3	93
98-95-3	309	100-17-4	122	102-01-2	344
98-96-4	96	100-19-6	311	102-02-3	87
98-97-5	96	100-20-9	115	102-04-5	131
98-98-6	94	100-21-0	115	102-06-7	128
99-03-6	206	100-22-1	289	102-07-8	130
99-04-7	207	100-23-2	140	102-08-9	116
99-05-8	206	100-25-4	156	102-09-0	299
99-06-9	208	100-26-5	94	102-25-0	274
99-08-1	312	100-28-7	259	102-54-5	383
99-09-2	208	100-39-0	98	102-69-2	274
99-11-6	247	100-41-6	328	102-82-9	274
99-14-9	102	100-42-5	93	102-85-2	437

102-94-3	286	104-94-9	114	107-02-8	104
103-03-7	84	104-96-1	202	107-03-9	102
103-16-2	116	104-98-3	247	107-04-0	239
103-19-5	118	105-34-0	259	107-05-1	307
103-29-7	220	105-36-2	321	107-06-2	150
103-30-0	166	105-36-6	200	107-07-3	239
103-32-2	96	105-37-3	103	107-08-4	357
103-33-3	248	105-39-5	240	107-10-8	357
103-34-4	145	105-53-3	101	107-11-9	307
103-36-6	263	105-54-4	359	107-12-0	102
103-41-3	263	105-55-5	116	107-13-1	104
103-44-6	331	105-56-6	259	107-14-2	239
103-49-1	131	105-57-7	336	107-15-3	329
103-50-4	99	105-58-8	300	107-18-6	307
103-63-9	92	105-60-2	187	107-19-7	262
103-70-8	204	105-61-3	114	107-21-1	329
103-71-9	349	105-74-8	177, 355	107-27-7	461
103-72-0	348	106-02-5	183	107-30-2	236
103-73-1	92	106-22-9	308	107-31-3	203
103-79-9	84	106-24-1	309	107-41-5	200
103-81-1	93	106-28-5	487	107-43-7	301
103-82-2	93	106-31-0	359	107-46-0	409
103-83-3	97, 139	106-34-3	218	107-51-7	368
103-84-4	338	106-36-5	103	107-59-5	239
103-85-5	86	106-37-6	117	107-71-1	177
103-86-6	67	106-38-7	122	107-81-3	321
103-88-8	123	106-40-1	316	107-82-4	351
103-89-9	119	106-41-2	122	107-83-5	200
103-90-2	123, 257	106-42-3	116	107-87-9	192
104-01-8	119	106-43-4	235	107-89-1	112
104-03-0	311	106-44-5	119	107-91-5	259
104-04-1	314	106-45-6	118	107-92-6	359
104-12-1	350	106-46-7	117	107-93-7	166
104-24-5	115	106-47-8	120	107-94-8	232
104-51-8	358	106-48-9	230	107-95-9	101
104-54-1	263	106-49-0	117	107-97-1	186
104-74-5	277	106-50-3	115	108-01-0	136
104-76-7	331	106-51-4	115	108-03-2	311
104-81-4	119, 318	106-54-7	231	108-05-4	335
104-82-5	119	106-57-0	474	108-08-7	143
104-83-6	120	106-70-7	187	108-10-1	200
104-85-8	118	106-88-7	185	108-11-2	200
104-87-0	224	106-89-8	185	108-13-4	102
104-88-1	231	106-93-4	160	108-18-9	163
104-90-5	331	106-94-5	362	108-19-0	299
104-91-6	323	106-95-6	308	108-20-3	346
104-92-7	316	106-97-8	359	108-22-5	336
104-93-8	191	106-99-0	112	108-24-7	334

108-29-2	306	109-60-4	336	110-63-4	112
108-30-5	179	109-63-7	429	110-65-6	151
108-31-6	240	109-64-8	159	110-66-7	305
108-32-7	299	109-65-9	358	110-71-4	145, 330
108-38-3	207	109-66-0	362	110-74-7	203
108-39-4	207	109-68-2	306	110-75-8	239
108-41-8	235	109-69-3	233	110-80-5	345
108-43-0	230	109-70-6	232	110-81-6	162
108-44-1	207	109-73-9	358	110-82-7	182
108-45-2	206	109-74-0	112	110-83-8	183
108-46-3	206	109-75-1	307	110-85-0	248
108-47-4	138	109-77-3	101	110-86-1	93
108-48-5	138	109-79-5	112	110-87-2	152
108-64-5	351	109-82-0	323	110-88-3	273
108-67-8	214	109-85-3	205	110-89-4	248
108-68-9	137	109-86-4	205	110-91-8	241
108-70-3	270	109-87-5	144, 203	110-94-1	305
108-73-6	207	109-89-7	161	110-97-4	163
108-75-8	268	109-90-0	350	110-98-5	132
108-77-0	269	109-92-2	332	110-99-6	134
108-78-1	242	109-94-4	203	111-01-3	500
108-79-2	142	109-97-7	95	111-02-4	209, 500
108-80-5	269	109-99-9	293	111-11-5	315
108-85-0	318	110-00-9	170	111-15-9	344
108-86-1	316	110-01-0	295	111-16-0	175
108-87-2	196	110-02-1	264	111-17-1	226
108-88-3	188	110-03-2	141	111-20-6	176
108-89-4	191	110-05-4	155	111-25-1	362
108-90-7	230	110-13-4	103	111-26-2	360
108-91-8	181	110-14-5	179	111-27-3	360
108-93-0	181	110-15-6	179	111-30-8	305
108-94-1	182	110-16-7	240	111-34-2	358
108-95-2	83	110-17-8	173	111-40-0	126
108-97-4	95	110-18-9	291	111-41-1	257
108-98-5	90	110-20-3	104	111-42-2	161
108-99-6	191	110-21-4	156	111-43-3	357
109-00-2	252	110-26-9	282	111-44-4	150, 150
109-02-4	197	110-42-9	195	111-46-6	134
109-04-6	317	110-44-1	276	111-47-7	164
109-06-8	191	110-45-2	204	111-49-9	229
109-07-9	199	110-49-6	344	111-55-7	330
109-08-0	192	110-51-0	396, 396	111-61-5	353
109-09-1	232	110-53-2	363	111-63-7	353
109-12-6	72	110-54-3	360	111-65-9	362
109-13-7	177	110-58-7	361	111-66-0	315
109-52-4	362	110-59-8	305	111-68-2	359
109-53-5	347	110-61-2	179	111-69-3	187
109-57-9	307	110-62-3	362	111-70-6	360

111-71-7	360	114-25-0	108	118-91-2	231
111-76-2	114	114-49-8	513	118-92-3	221
111-77-3	134	114-70-5	372	118-96-7	273
111-82-0	277	114-80-7	319	118-97-8	234
111-83-1	362	114-83-0	338	119-24-4	112
111-84-2	361	115-02-6	248	119-26-6	157
111-87-5	362	115-07-1	104	119-27-7	157
111-88-6	315	115-08-2	226	119-30-2	111
111-90-0	134	115-09-3	395	119-32-4	201
111-92-2	164	115-10-6	202	119-36-8	284
111-96-6	134	115-11-7	348	119-39-1	132
112-00-5	277	115-25-3	261	119-53-9	67
112-02-7	277	115-27-5	237	119-61-9	129
112-04-9	438	115-37-7	142	119-64-2	294
112-05-0	263	115-39-9	318	119-65-3	348
112-07-2	344	115-40-2	319	119-68-6	197
112-24-3	273	115-41-3	400	119-91-5	220
112-27-6	267	115-69-5	71	119-93-7	224
112-29-8	318	115-76-4	162	120-12-7	124
112-30-1	360	115-77-5	188	120-14-9	219
112-34-5	134	115-85-5	402	120-18-3	244
112-36-7	134, 345	115-86-6	402	120-20-7	174
112-38-9	279	116-17-6	457	120-23-0	245
112-40-3	361	116-31-4	525	120-29-6	301
112-42-5	278	116-63-2	74	120-36-5	147
112-47-0	176	116-85-8	73	120-46-7	130
112-48-1	329	117-08-8	293	120-57-0	178
112-49-2	267	117-10-2	151	120-61-6	115
112-53-8	276	117-12-4	124	120-66-1	224
112-54-9	355	117-18-0	293	120-72-9	352
112-55-0	277	117-34-0	131	120-73-0	249
112-57-2	295	117-37-3	119	120-78-8	128
112-62-9	353	117-39-3	304	120-80-9	221
112-72-1	278	117-80-6	149	120-82-1	270
112-73-2	282	117-81-7	222	120-83-2	146
112-79-8	352	118-00-3	247	120-92-3	184
112-80-1	353	118-10-5	515	120-93-4	324
112-82-3	212	118-48-9	111	121-00-6	281
112-85-6	154	118-52-5	148	121-14-2	158
112-86-7	209	118-55-8	284	121-19-7	422, 450
112-89-0	320	118-65-0	348	121-33-5	308
112-92-5	361	118-69-4	148	121-40-4	301
112-95-8	154	118-71-8	241	121-43-7	421
113-00-8	175	118-74-1	229	121-44-8	273
113-15-5	241	118-75-2	120	121-45-9	456
113-73-5	483	118-78-5	303	121-46-0	208
114-07-8	493	118-79-6	273	121-47-1	206
114-21-6	372	118-90-1	224	121-54-0	99, 326

121-57-3	186	123-68-3	255	127-08-2	462
121-60-8	123	123-72-8	359	127-09-3	463
121-69-7	136	123-73-9	77	127-17-3	104
121-70-0	371	123-75-1	95	127-18-4	293
121-72-2	141	123-78-4	512	127-19-5	143
121-73-3	238	123-86-4	336	127-40-2	327
121-79-9	242	123-91-1	160	127-41-3	364
121-82-4	183	123-92-2	336	127-47-9	335
121-88-0	75	123-93-3	226	127-63-9	128
121-89-1	311	123-95-5	353	127-82-2	400
121-91-5	206	123-99-9	263	127-95-7	373
121-92-6	310	124-02-7	156	127-96-8	385
121-98-2	117	124-04-9	187	128-00-7	426
122-00-9	119	124-09-4	187	128-04-1	382
122-03-2	216	124-10-7	278	128-08-5	318
122-04-3	310	124-18-5	360	128-09-6	233
122-19-0	97	124-20-9	323	128-13-2	108
122-25-8	155	124-38-9	385	128-37-0	154
122-37-2	253	124-40-3	136	128-39-2	154
122-39-4	127	124-41-4	394	128-57-4	164
122-51-0	354, 355	124-42-5	325	128-64-3	348
122-52-1	456	124-47-0	314	128-95-0	127
122-57-6	323	124-58-3	396	129-00-0	249
122-59-8	92	124-63-0	190	129-16-8	393
122-61-8	353	124-64-1	445	129-44-2	127
122-66-7	130, 130	124-65-2	394	129-64-6	285
122-79-2	334	124-68-5	71	129-66-8	272
122-80-5	115	124-70-9	396	129-73-7	352
122-85-0	123	124-73-2	160	129-79-3	273
122-88-3	232	124-76-5	345	130-14-3	419
123-07-9	123	124-83-4	357	130-15-4	245
123-08-0	121	124-87-8	242	130-22-3	422
123-11-5	186	125-28-0	153	130-24-5	71
123-19-3	164	125-46-2	521	130-26-7	238
123-25-1	112	126-00-1	518	130-40-5	492, 495
123-30-8	68	126-07-8	186	130-85-8	283
123-31-9	115	126-11-4	272	130-86-9	250
123-32-0	139	126-14-7	357	130-95-0	217
123-33-1	240	126-17-0	258	131-08-8	378, 378
123-38-6	102	126-18-1	105	131-11-3	222
123-39-7	196	126-30-7	139	131-14-6	127
123-42-2	254	126-33-0	180	131-18-0	222
123-46-6	186	126-71-6	403	131-22-6	86
123-51-3	194, 350	126-73-8	421	131-28-2	242
123-54-6	339	126-81-8	283	131-48-6	535
123-56-8	179	126-98-7	193	131-56-6	151
123-62-6	103	127-06-0	104	131-69-1	222
123-63-7	363	127-07-1	256, 422	131-74-8	399

131-91-9	324	138-60-3	252	143-07-7	355
132-27-4	400	138-84-1	366	143-19-1	466
132-28-5	402	138-89-6	140, 323	143-24-8	294
132-29-6	402	139-02-6	369	143-27-1	212
132-53-6	324	139-13-9	76	143-28-2	353
132-60-5	86	139-59-3	91	143-62-4	533
132-64-9	128	139-66-2	90	143-66-8	442
132-65-0	128	139-85-5	354	143-67-9	480
132-66-1	244	140-10-3	166	144-02-5	368
133-06-2	216	140-11-4	334	144-48-9	111
133-11-9	74	140-22-7	116	144-55-8	447
133-32-4	352, 537	140-28-3	131	144-67-2	164
133-38-0	151	140-29-4	92	144-68-3	354
133-49-3	304	140-40-9	338	144-80-9	340
134-32-7	243	140-66-9	282	144-83-2	186
134-58-7	109	140-87-4	260	145-13-1	257
134-81-6	90	140-88-5	105	145-24-6	420
134-84-9	119	140-89-6	461	146-14-5	495
134-85-0	233	140-93-2	465	146-48-5	354
134-96-3	113	140-95-4	152	146-68-9	482
135-16-0	486	141-22-0	96	146-77-0	507
135-19-3	243	141-32-2	105	147-14-8	446
135-20-6	448	141-43-5	75	147-731-7	213
135-48-8	105	141-52-6	461	147-73-9	246
135-49-9	66	141-53-7	397	147-82-0	273
135-52-4	452, 452	141-75-3	113	147-85-3	171
135-59-1	227	141-78-6	335	147-93-3	226
135-61-5	244	141-79-7	218	147-9-44	477
135-67-1	168	141-82-2	101	148-24-3	254
135-68-2	72	141-84-4	262	148-82-3	365
135-70-6	121	141-86-6	125	149-29-1	356
135-73-9	84	141-90-2	228	149-30-4	260
135-88-6	86	141-97-9	344	149-32-6	246
136-09-4	499	142-04-1	79	149-44-0	396
136-36-6	107	142-08-5	252	149-45-1	384
136-64-8	255	142-09-6	193	149-74-6	394
136-72-1	179	142-18-5	360	149-91-7	303
136-95-8	68	142-29-0	184	150-13-0	114
137-08-6	487	142-45-0	334	150-25-4	152, 152
137-18-8	138	142-59-6	458	150-30-1	79
137-26-8	133, 291	142-62-1	187	150-39-0	257
137-30-4	382	142-64-3	327	150-46-9	421
137-32-6	194	142-68-7	293	150-48-3	420
137-40-6	372	142-71-2	463	150-60-7	131
138-10-3	221	142-72-3	462	150-61-8	129
138-37-4	76	142-73-4	322	150-68-5	231
138-52-3	284	142-87-0	467	150-76-5	119
138-59-0	241	142-96-1	359	150-78-7	144

150-86-7	533	259-79-0	220	302-72-7	100
150-90-3	393, 393	259-84-7	132	302-79-4	525
151-10-0	144	260-94-6	65	302-95-4	448
151-21-3	439	271-44-3	352	303-07-1	151
151-50-8	425	271-63-6	110	303-21-9	156
151-56-4	109, 324	271-89-6	81	303-43-5	108
151-63-3	75	272-13-2	82	303-81-1	530
152-02-3	307	273-06-9	81	303-97-9	489
152-93-2	106	273-40-5	109	303-98-0	489
153-18-4	355	273-77-8	82	304-06-3	87
153-78-6	74, 306	274-07-7	379	304-20-1	212
153-98-0	533	274-40-8	352	304-21-2	485
154-17-6	302	274-76-0	110	304-55-2	246
154-42-7	506	275-51-4	173	304-59-6	445
156-06-9	80	275-94-5	132	304-88-1	88
156-10-5	323	280-57-9	132	304-91-6	225
156-38-7	251	280-64-8	420	305-01-1	250
156-39-8	121	281-23-2	210	305-03-3	477
156-54-7	378	286-20-4	185	305-33-9	351
156-57-0	476	286-62-4	185	305-84-0	495
156-59-2	285	287-27-4	226	306-07-0	532
156-60-5	164	287-92-3	184	306-67-2	212
156-73-5	504	288-13-1	96	309-00-2	236
156-83-2	233	288-32-4	242	311-03-5	428
157-03-9	107	288-88-0	275	311-28-4	296
188-87-4	363	288-94-8	298	311-89-7	262
191-07-1	228	289-93-1	515	312-30-1	134
191-24-2	80	290-37-9	96	315-22-0	529
192-97-2	80	291-21-4	272	316-42-7	325
195-19-7	81	291-64-5	181	316-46-1	488
195-84-6	267	294-93-9	392	316-66-5	257
198-55-0	150	295-17-0	183	319-84-6	229
206-44-0	353	295-37-4	288	326-91-0	264
208-96-8	124	297-90-5	253	327-56-0	361
213-14-3	249	298-07-7	384, 386	327-57-1	361
217-59-4	81	298-12-4	333	327-62-8	372
218-01-9	261	298-14-6	447	327-97-9	230
222-93-5	128	298-81-7	494	328-42-7	106
229-87-8	82, 168	298-96-4	265	328-50-7	326
230-27-3	82	299-11-6	169, 497	329-56-6	514
244-69-9	214	299-28-5	421	329-71-5	157
248-13-5	173	299-42-3	240, 508	329-98-6	478
253-52-1	132	300-39-0	133, 484	330-54-1	146
253-66-7	106	301-04-2	463	331-39-5	214
253-82-7	217	302-01-2	398	333-18-6	329
254-79-5	132	302-17-0	271	333-20-0	405
259-56-3	82	302-27-2	303	333-27-7	266
259-57-4	82	302-66-9	193	333-49-3	505

333-93-7	125	383-63-1	267	458-09-3	170
334-48-5	176	383-64-2	267	458-37-7	208
334-50-9	323	389-08-2	509	461-06-3	515
335-27-3	261	392-12-1	537	461-58-5	259
335-67-1	278	392-56-3	228	461-72-3	177
338-83-0	261	404-86-4	218	462-06-6	170
339-72-0	494	405-50-5	117	462-08-8	68
340-06-7	87	405-79-8	117	462-10-2	174
341-92-4	170	407-24-9	283	462-18-0	278
343-27-1	177	407-25-0	267	462-94-2	127
343-65-7	262	407-41-0	505	463-49-0	102
343-94-2	276	408-35-5	467	463-51-4	337
345-78-8	206	420-04-2	259, 367	463-58-1	299, 447
350-03-8	338	420-37-1	433	463-82-1	315
350-46-9	122	420-56-4	430	464-10-8	319
352-32-9	117	421-06-7	267, 320	464-43-7	246
352-70-5	207	422-05-9	304	464-48-2	356
352-93-2	333	425-75-2	266	464-49-3	356
352-97-6	490	429-06-1	296, 446	464-72-2	90
355-02-2	261	429-07-2	445	466-81-9	107
355-42-0	262	429-42-5	296, 442	467-15-2	209
355-57-9	261	431-03-8	284	467-62-9	171
355-68-0	261	431-06-1	147	468-28-0	276
357-57-3	487	432-68-8	177	469-59-0	298
358-23-6	266	434-13-9	279	470-38-2	218
358-71-4	500	434-16-2	301	470-82-6	67, 67
360-65-6	534	437-11-6	444	472-70-8	352
361-37-6	84	438-08-4	179	472-93-5	493
363-03-1	84	438-23-3	78	473-30-3	70
363-72-4	303	440-17-5	498	473-34-7	146
366-18-7	219	441-38-3	90	474-07-7	77
366-29-0	290	442-16-0	127	474-25-9	123, 151
367-12-4	223	442-51-3	177	474-62-4	106
367-51-1	404	443-72-1	188	475-31-0	173
368-39-8	274	445-29-4	223	475-38-7	245
369-07-3	529	445-38-9	207	476-28-8	279
372-09-8	259	446-72-0	262	476-66-4	263
372-75-8	175	447-31-4	231	477-29-2	513
372-97-4	487	448-37-3	117	477-30-5	513
373-44-4	127	448-71-5	107	477-73-6	539
374-12-9	289	451-13-8	151	478-61-5	314
375-22-4	261	451-40-1	302	478-95-5	349
375-96-2	262	452-58-4	125	479-18-5	485
378-44-9	78	452-86-8	151, 197	479-23-2	108
379-68-0	512	454-41-1	109	479-27-6	126
379-79-3	241	454-49-9	274	479-59-4	212
381-73-7	134	456-22-4	117	479-61-8	327
382-45-6	276	456-27-9	388	480-16-0	275

480-22-8	124	492-70-6	258	502-72-7	183
480-41-1	354	492-94-4	215	502-74-2	351
480-44-4	152	492-99-9	182	503-17-3	113
480-63-7	268	493-01-6	286	503-28-6	248
480-66-0	174	493-02-7	166	503-29-7	65
480-68-2	309	493-52-7	195	503-30-0	326
481-21-0	109	494-03-1	150	503-49-1	254
481-26-5	355	494-38-2	65	504-02-9	181
481-29-8	100	495-08-9	151	504-15-4	110
481-39-0	255	495-48-7	326	504-17-6	225
481-42-5	279	495-69-2	89	504-20-1	170
481-74-3	151	495-84-1	351	504-24-5	68
482-05-3	219	496-11-7	353	504-29-0	68
482-74-6	352	496-16-2	153	504-31-4	95
482-89-3	111	496-41-3	81	504-63-2	101
483-04-5	66	496-67-3	322	505-22-6	160
483-55-6	209	496-78-6	268	505-23-7	153
483-65-8	262	497-19-8	447	505-48-6	315
484-11-7	140	497-23-4	77	505-54-4	277
485-35-8	211	497-25-6	106, 124	505-66-8	109
485-47-2	353	497-38-1	209	505-95-3	257
485-49-4	178, 492	497-59-6	242	506-03-6	209
485-71-2	500	497-76-7	316	506-12-7	278
485-89-2	252	498-02-2	254	506-30-9	179
486-25-9	306	498-21-5	194	506-46-7	154
486-35-1	152	498-23-7	247	506-59-2	136
487-21-8	112	498-24-8	363	506-64-9	425
487-51-4	345	498-59-9	209	506-65-0	425
487-79-6	178	498-66-8	208	506-68-3	454
487-90-1	482	498-94-2	510	506-78-5	376
488-23-3	289	499-06-9	137	506-96-7	343
488-43-7	250	499-83-2	151	507-02-8	339
488-81-3	306	500-05-0	218	507-19-7	319
488-93-7	170	500-22-1	94	507-20-0	281
490-02-8	261	500-38-9	261	507-25-5	288
490-11-9	94	500-40-3	140	507-28-8	441
490-55-1	125	500-99-2	144	507-32-4	462
490-79-9	151, 256	501-30-4	261	508-04-3	309
490-83-5	302	501-52-0	84	508-75-8	505
491-33-8	260	501-53-1	99	509-14-8	295
491-35-0	197	501-58-6	144	510-13-4	216
491-37-2	81	501-65-5	131	510-64-5	512
492-11-5	526	501-97-3	120	511-08-0	241
492-17-1	127	501-98-4	256	511-09-1	241
492-22-8	264, 264	502-41-0	181	511-18-2	209
492-27-3	262	502-42-1	181	512-04-9	282
492-37-5	84	502-49-8	184	512-35-6	83
492-62-6	250	502-65-8	164	512-47-0	238

512-56-1	402	523-44-4	460	529-86-2	124
513-35-9	194	524-36-7	478	530-14-3	355
513-36-0	347, 351	524-38-9	255	530-36-9	69
513-38-2	347	524-42-5	245	530-43-8	507
513-44-0	193	524-63-0	301	530-44-9	116
513-48-4	110	524-64-4	127	530-48-3	129
513-53-1	112	524-80-1	214	530-55-2	144
513-81-5	139	524-97-0	364	530-57-4	113
513-85-9	246	525-03-1	306	530-59-6	253
513-86-0	253	525-05-3	457	530-62-1	300
514-10-3	298	525-27-9	281	530-75-6	342
514-35-5	113	525-64-4	306	530-85-8	309
514-76-1	308	525-79-1	501	530-93-8	294
514-78-3	209	525-82-6	185	531-14-6	488
515-30-0	67	526-08-9	84	531-53-3	300
515-42-4	369	526-26-1	441	531-55-5	300
515-74-2	393	526-31-8	199	531-57-7	300
515-84-4	271	526-55-6	276	531-72-6	366
516-05-2	192	526-75-0	137	531-81-7	308
516-12-1	110	526-78-3	246	531-84-0	255
517-09-9	261	526-94-3	398	531-85-1	219
517-10-2	169	526-98-7	175	531-91-9	130
517-23-7	339	526-99-6	78	531-99-7	341
517-28-2	521	527-07-1	422	532-02-5	419
517-51-1	178, 288	527-17-3	114	532-18-3	150
518-05-8	243	527-52-6	533	532-27-4	240
518-28-5	491	527-53-7	289	532-32-1	371
518-82-1	108	527-54-8	268	532-40-1	482
519-05-1	322	527-60-6	268	532-54-7	351
519-23-3	508	527-61-7	138	532-55-8	90
519-44-8	158	527-62-8	70	532-78-5	345
519-62-0	327	527-72-0	264	532-82-1	208
519-73-3	266	527-76-4	70	533-01-7	371
519-88-0	133	527-85-5	224	533-30-2	68
520-26-3	106	528-29-0	156	533-48-2	522
520-33-2	106	528-44-9	91	533-58-4	222
520-36-5	271	528-45-0	157	533-62-0	253
520-85-4	254	528-50-7	308	533-67-5	302
521-11-9	254	528-71-2	253	533-73-3	91
521-24-4	419	528-76-7	158	533-75-5	181
521-31-3	230	529-19-1	223	533-87-9	363
521-35-7	108	529-21-5	331	533-90-4	465
521-74-4	159	529-23-7	68	534-00-9	319
522-12-3	219	529-34-0	294	534-07-6	116
522-66-7	485	529-44-2	533	534-15-6	145, 333
522-75-8	227	529-59-9	211	534-17-8	447
523-21-7	418	529-64-6	301	534-22-5	195
523-27-3	159	529-69-1	537	534-52-1	158

534-85-0	69	540-80-7	324	547-58-0	394
534-94-1	221	540-84-1	269	548-04-9	211
534-97-4	250	540-88-5	335	548-24-3	440
535-11-5	317	541-14-0	515	548-42-5	301
535-15-9	150	541-15-1	515	548-43-6	326
535-46-6	371	541-41-3	236	548-62-9	235
535-80-8	231	541-43-5	397	548-65-2	306
535-83-1	179	541-47-9	139	548-93-6	254
535-87-5	125	541-59-3	240	549-38-2	196
536-10-6	168	541-73-1	207	549-56-4	217
536-40-3	232	541-88-8	239	550-33-4	511
536-69-6	502	542-05-2	103	550-44-7	197
536-74-3	92	542-11-0	79	550-57-2	251
536-75-4	330	542-18-7	233	550-60-7	313
536-90-3	206	542-28-9	306	550-74-3	216
537-00-8	463	542-32-5	70	551-06-4	349
537-17-7	67	542-55-2	203	551-16-6	74
537-47-3	84	542-59-6	344	552-16-9	310
537-65-5	126	542-69-8	358	552-23-8	312
537-92-8	208	542-90-5	228	552-32-9	314
538-14-7	339	542-92-7	184	552-38-5	441
538-28-3	99	543-21-5	334	552-46-5	243
538-51-2	322	543-24-8	339	552-62-5	196
538-56-7	263	543-27-1	236	552-79-4	197
538-58-9	160	543-38-4	110	552-86-3	215
538-62-5	130	543-59-9	361	552-89-6	225
538-74-9	99, 131	543-63-5	467	553-12-8	538
538-75-0	135	543-80-6	462	553-17-3	354
538-81-8	165	543-88-4	366	553-24-2	363
539-03-7	120	543-94-2	463	553-26-4	219
539-12-8	116	544-01-4	351	553-39-9	255
539-15-1	108	544-17-2	397	553-53-7	246
539-17-3	114	544-25-2	181	553-54-8	371
539-30-0	100	544-40-1	133	553-70-8	371
539-35-5	265	544-47-8	120	553-79-7	314
539-47-9	170	544-62-7	276	553-90-2	106
539-64-0	140	544-63-8	263	553-97-9	191
539-88-8	339	544-76-3	277	554-00-7	146
540-04-5	77	544-92-3	425	554-01-8	190
540-05-6	229	545-26-6	496	554-05-2	426
540-23-8	118	546-06-5	215	554-12-1	103
540-37-4	110	546-56-5	367	554-13-2	447
540-38-5	116	546-67-8	446	554-68-7	274
540-54-5	361	546-68-9	466	554-70-1	436
540-59-0	150	546-74-7	461	554-73-4	211
540-67-0	201	546-89-4	462	554-84-7	310
540-69-2	396	547-25-1	298	554-91-6	230
540-72-7	405	547-57-9	384	554-95-0	91

555-06-6	366	564-02-3	269	581-05-5	481
555-16-8	122	564-36-3	241	581-40-8	142
555-21-5	122	565-00-4	215	581-42-0	142
555-30-6	485	565-59-3	143	581-64-6	227
555-31-7	465	565-63-9	110	581-89-5	313
555-44-2	275	565-80-0	163	581-96-4	245
555-45-3	174	566-58-5	100	582-25-2	371
555-48-6	85	566-78-9	344	582-52-5	518
555-68-0	313	568-93-4	313	582-60-5	137
555-75-9	465	569-77-7	178	583-39-1	260
556-10-5	311	571-61-9	142	583-59-5	196
556-32-1	393	571-92-6	481	583-61-9	138
556-33-2	134	572-09-8	343, 536	583-75-5	75
556-50-3	282	573-56-8	157	583-78-8	146
556-52-5	184	573-57-9	153	583-93-7	126
556-56-9	307	573-58-0	174	584-02-1	305
556-58-9	285	573-83-1	399	584-04-3	153
556-63-8	397	573-97-7	320	584-08-7	447
556-67-2	77, 368	574-15-2	90	584-13-4	74
556-88-7	312	574-16-3	90	584-48-5	318
556-89-8	313	574-25-4	513	584-84-9	496
556-91-2	435	574-66-3	130	584-85-0	123
556-99-0	156	574-93-6	446	585-07-9	193
557-01-7	255	574-98-1	321	585-47-7	206
557-09-5	452	575-44-0	152	585-48-8	154
557-11-9	307	575-47-3	449	585-76-2	208
557-17-5	202	576-19-2	517	585-79-5	208
557-21-1	425	576-24-9	146	585-84-2	287
557-24-4	240	576-26-1	137	585-99-9	242
557-41-5	397	576-36-3	78	586-11-8	157
557-59-5	154	577-11-7	393	586-38-9	208
557-61-9	359	577-19-5	225	586-75-4	122
557-66-4	328	577-56-0	225	586-76-5	122
557-99-3	339	577-71-9	157	586-77-6	140
558-13-4	295	577-85-5	253	586-78-7	123
558-17-8	281	578-57-4	316	586-89-0	123
558-32-7	443	578-66-5	72	586-96-9	323
560-09-8	356	578-68-7	72	587-04-2	231
561-07-9	107	578-76-7	198	587-85-9	379
561-20-6	214	578-86-9	152	587-90-6	158
562-48-1	196	578-95-0	66	587-98-4	466
562-90-3	446	579-10-2	202	589-02-6	369
563-41-7	73	579-18-0	89	589-15-1	122
563-63-3	463	579-43-1	259	589-16-2	123
563-68-8	463	579-92-0	127	589-17-3	122
563-79-1	140	580-13-2	320	589-18-4	119
563-80-4	194	580-15-4	72	589-21-9	316
563-83-7	348	580-17-6	72	589-34-4	196

589-90-2	285	595-46-0	139	604-69-3	250
589-92-4	196	595-49-3	158	604-88-6	229
589-93-5	138	595-90-4	441	605-49-1	147
590-18-1	286	596-03-2	160	605-60-7	324
590-28-3	426	596-38-3	88	605-69-6	159
590-73-8	141	597-12-6	298	605-94-7	489
590-92-1	317	597-43-3	139	606-20-2	158
591-08-2	341	597-71-7	188	606-22-4	156
591-22-0	139	598-04-9	133	606-23-5	353
591-23-1	285	598-10-7	156	606-26-8	311
591-27-5	68	598-31-2	317	606-35-9	272
591-31-1	208	598-50-5	108	606-40-6	238
591-35-5	146	598-53-8	346	606-68-8	494
591-49-1	196	598-55-0	71	606-81-5	158
591-50-4	110	598-58-3	314	606-83-7	128
591-54-8	72	598-75-4	194	607-24-9	313
591-55-9	72	598-78-7	232	607-34-1	313
591-76-4	196	599-04-2	511	607-57-8	314
591-80-0	308	599-66-6	133	607-93-2	273
591-87-7	335	599-67-7	129	608-33-3	159
591-93-5	305	600-37-3	253	608-37-7	159
592-04-1	425	601-89-8	312	608-40-2	246
592-13-2	141	602-01-7	158	608-66-2	302
592-20-1	335	602-09-5	220	608-71-9	304
592-31-4	108	602-38-0	159	608-91-3	270
592-41-6	188	602-55-1	85	608-92-4	270
592-42-7	187	602-60-8	311	609-19-8	270
592-57-4	182	602-94-8	303	609-72-3	142
592-76-7	175	602-99-3	273	609-89-2	149
592-84-7	204	603-00-9	251	609-93-3	158
592-85-8	405	603-02-1	158	609-99-4	159
593-45-3	361	603-11-2	313	610-02-6	271
593-51-1	188	603-12-3	157	610-27-5	313
593-56-6	204	603-32-7	428	610-28-6	157
593-81-7	268	603-33-8	427	610-30-3	157
593-85-1	175	603-34-9	265	610-39-9	158
593-95-3	447	603-35-0	427	610-54-8	158
594-02-2	433	603-36-1	428	610-71-9	159
594-15-0	273	603-45-2	120	610-72-0	137
594-18-3	159	603-54-3	130	610-94-6	225
594-20-7	147	603-71-4	313	611-01-8	137
594-27-4	444	603-79-2	137	611-08-5	313
594-36-5	282	604-09-1	258	611-32-5	197
594-44-5	331	604-35-3	108	611-33-6	237
594-61-6	253	604-44-4	238	611-34-7	72
594-65-0	271	604-53-5	220	611-35-8	237
595-30-2	357	604-59-1	509	611 71-2	96
595-40-4	351	604-68-2	250	611-73-4	89

611-95-0	89	619-05-6	125	624-31-7	116
611-97-2	140	619-15-8	158	624-38-4	132
611-98-3	126	619-17-0	75	624-60-2	201
612-14-6	221	619-19-1	313	624-64-6	166
612-42-0	225	619-23-8	208	624-65-7	262
612-60-2	197	619-31-8	141	624-73-7	133
612-62-4	237	619-42-1	122	624-91-9	324
612-71-5	265	619-50-1	309	624-92-0	140
612-94-2	86	619-58-9	116	625-45-6	205
612-95-3	86	619-65-8	121	625-47-8	239
612-98-6	323	619-67-0	212	625-51-4	337
613-12-7	195	619-73-8	311	625-52-5	108
613-31-0	153	619-84-1	116	625-53-6	331
613-78-5	285	620-22-4	207	625-77-4	162
614-75-5	251	620-24-6	252	626-05-1	159
614-80-2	225	620-40-6	266	626-15-3	159
615-18-9	230	620-45-1	382	626-35-7	314
615-20-3	230	620-50-8	141	626-39-1	214
615-28-1	221	621-02-3	299	626-48-2	198
615-43-0	110	621-09-0	129	626-51-7	200
615-57-6	159	621-23-8	269	626-56-2	199
615-58-7	159	621-37-4	251	626-58-4	199
615-67-8	233	621-42-1	208	626-60-8	232
615-93-0	147	621-59-0	351	626-61-9	232
616-02-4	247	621-66-9	254	626-64-2	252
616 06 8	361	621-82-9	166	626-97-1	362
616-13-7	363	621-84-1	71	627-06-5	108
616-29-5	125	622-15-1	129	627-11-2	236
616-38-5	299	622-21-9	129	627-20-3	288
616-44-4	199	622-47-9	119, 191	627-21-4	306
616-47-7	198	622-51-5	119	627-83-8	330
616-75-1	97	622-78-6	348	627-84-9	330
617-33-4	160	622-97-9	191	627-93-0	187
617-35-6	104	623-05-2	252	627-95-2	76
617-45-8	300	623-12-1	120	628-02-4	360
617-48-1	249	623-24-5	159	628-13-7	95
617-52-7	327	623-25-6	117	628-28-4	202
617-73-2	256	623-26-7	153	628-41-1	182
617-84-5	162	623-27-8	115	628-63-7	335, 336
617-86-7	436	623-33-6	173	628-73-9	305
617-89-0	215	623-42-7	359	628-81-9	332
618-00-4	149	623-49-4	259	629-04-9	362
618-36-0	189	623-51-8	260	629-05-0	315
618-39-3	99	623-65-4	364	629-11-8	187
618-41-7	91	623-70-1	166	629-14-1	330
618-51-9	207	623-73-4	107	629-20-9	184
618-95-1	309	623-91-6	173	629-25-4	438, 466
619-04-5	137	624-03-3	330	629-31-2	175

629-41-4	315	636-73-7	94	673-40-5	316
629-45-8	358	636-98-6	111	673-84-7	143
629-54-9	277	637-01-4	289	674-26-0	498
629-59-4	278	637-39-8	274	674-76-0	166
629-70-9	335	637-44-5	80	674-82-8	283
629-96-9	179	637-59-2	87	675-20-7	305
629-97-0	153	637-84-3	267	676-97-1	395
630-01-3	359	637-87-6	120	677-53-6	227
630-02-4	359	637-88-7	181	677-69-0	111
630-08-0	460	637-92-3	331	680-31-9	409
630-10-4	449	638-32-4	179	681-84-5	444
630-18-2	281	638-38-0	463	684-16-2	228
630-60-4	303	638-53-9	278	685-87-0	317
631-36-7	445	638-95-9	309	685-91-6	162
631-40-3	296	639-58-7	427, 427	687-38-7	173
631-61-8	462	640-19-7	171	688-71-1	421
632-12-2	537	640-60-8	119	688-73-3	428
632-22-4	290	641-13-4	124	688-74-4	421
632-25-7	223	641-36-1	473	690-02-8	140
632-46-2	137	641-70-3	313	691-38-3	285
632-51-9	288	642-31-9	124	693-02-7	187
632-52-0	288	642-44-4	307	693-23-2	156
632-56-4	336	642-78-4	502	693-65-2	305
632-69-9	417	643-13-0	503	693-72-1	166
632-92-8	272	643-43-6	158	693-98-1	198
632-93-9	163	643-79-8	83	694-59-7	326
632-99-5	251, 511	644-32-6	130	695-34-1	70
633-03-4	220	644-97-3	369	696-54-8	95
633-65-8	325	645-48-7	86	696-62-8	111
633-71-6	253	645-49-8	285	697-82-5	268
633-96-5	381	645-96-5	371	697-91-6	147
633-99-8	237	646-04-8	167	698-69-1	135
634-35-5	110	646-06-0	161	700-12-9	304
634-36-6	269	646-31-1	154	700-13-0	268
634-65-1	141	652-04-0	191	700-16-3	303
634-66-2	292	653-89-4	479	700-56-1	196
634-67-3	270	657-26-1	218	700-57-2	210
634-83-3	292	657-27-2	218	700-58-3	211
634-90-2	292	657-84-1	378	701-99-5	92
634-93-5	270	658-78-6	267	703-80-0	344
635-21-1	72	660-68-4	161	704-00-7	162
635-65-4	108	660-88-8	76	704-15-4	173
635-78-9	440	661-19-8	154	706-35-2	313
635-93-8	238	661-69-8	409	708-06-5	255
636-04-4	225	665-66-7	210	708-79-2	497
636-09-0	115	666-99-9	240	709-49-9	110
636-30-6	270	670-54-2	292	709-63-7	266
636-70-4	274	672-15-1	174	712-74-3	292

716-53-0	233	772-15-6	85	830-03-5	334
719-22-2	154	772-33-8	256	830-09-1	166
723-62-6	124	773-76-2	149	830-81-9	335
725-12-2	129	775-12-2	379	830-96-6	352
732-26-3	272	776-34-1	75	831-61-8	242
734-77-0	220	779-02-2	195	835-64-3	251
741-03-7	296	781-43-1	140	836-30-6	312
751-38-2	288	781-73-7	343	840-78-8	160
754-05-2	464	782-92-3	97	842-07-9	90
754-34-7	261	784-04-3	340	845-10-3	381
758-96-3	139	789-25-3	427	845-46-5	381
759-24-0	281	791-28-6	427	846-70-8	419
760-21-4	331	791-31-1	427	852-38-0	502
760-32-7	395	793-41-9	74	853-35-0	378
760-93-0	193	804-63-7	155	853-68-9	378
761-35-3	490	811-54-4	397	860-22-0	377
761-65-9	133	811-93-8	126	863-57-0	389
762-21-0	113	813-19-4	408	865-34-9	395
762-62-9	143	814-68-6	105	865-44-1	434
762-72-1	450	814-80-2	426	865-47-4	440
763-10-0	499	814-81-3	426	865-48-5	440
763-29-1	200	814-95-9	373	866-83-1	420
764-13-6	141	818-08-6	387	866-97-7	297
764-35-2	187	818-88-2	176	867-13-0	403
764-85-2	263	819-83-0	389	867-81-2	487
765-30-0	179	821-06-7	165	868-14-4	398
765-43-5	180	821-48-7	150	868-19-9	449
766-39-2	142	822-23-1	335	868-77-9	193
767-00-0	121, 121	822-36-6	198	869-24-9	161
767-15-7	70	822-67-3	183	869-29-4	105
767-92-0	167	823-18-7	285	870-46-2	212
768-32-1	370, 430	823-76-7	340	870-50-8	248
768-33-2	369, 370	823-96-1	432	872-35-5	260
768-90-1	318	824-07-9	298	872-36-6	300
768-91-2	196	824-35-1	441	872-50-4	192
768-92-3	170	824-72-6	369	872-85-5	94
768-93-4	110	824-79-3	378	872-93-5	195
768-94-5	210	824-94-2	192	873-32-5	231
768-95-6	210	825-90-1	378	873-55-2	372
769-42-6	136	826-73-3	82	873-66-5	165
769-92-6	280	826-74-4	337	873-69-8	95
770-12-7	369	826-81-3	253	873-74-5	114, 121
770-71-8	258	827-19-0	378, 381	873-83-6	474
771-29-9	294	827-21-4	381	874-14-6	142
771-51-7	352	827-52-1	182	874-23-7	340
771-61-9	303	827-54-3	246	874-42-0	146
771-97-1	126	828-01-3	252	877-24-7	400
772-14-5	85	828-51-3	210	877-44-1	274

879-39-0	293	947-42-2	379	1010-95-3	498
880-52-4	337	947-84-2	299	1010-98-1	407
882-06-4	313	948-60-7	483	1012-72-2	117
882-33-7	128	951-55-3	199	1020-31-1	155
883-99-8	255	951-77-9	534	1024-41-5	118
886-38-4	128	951-78-0	523	1024-99-3	482
890-38-0	523	952-23-8	125	1025-70-4	415
893-33-4	245	958-80-5	144	1032-65-1	523
902-47-6	157	959-10-4	219	1034-39-5	427
914-45-4	297	959-28-4	164	1041-01-6	484
915-35-5	164	960-71-4	427	1046-56-6	94
917-23-7	288	961-07-9	534	1048-08-4	441
917-70-4	437	961-68-2	158	1066-26-8	334, 461
920-66-1	228	971-74-4	258	1066-54-2	461
921-01-7	476	975-17-7	87	1068-57-1	341
921-53-9	398	975-75-5	514	1068-90-2	337
922-32-7	402, 521	977-96-8	162	1069-79-0	518
922-67-8	102	979-92-0	528	1070-89-9	440
923-73-9	133	981-40-8	401	1071-23-4	503
924-49-0	411	989-38-8	240	1072-72-6	294
924-49-2	73	992-59-6	368	1072-86-2	165
926-39-6	228	993-13-5	395	1072-98-6	72
928-04-1	458, 461	994-32-1	437	1074-82-4	400
928-49-4	187	994-89-8	461	1076-22-8	196
930-88-1	197	995-45-9	437	1076-38-6	256
931-19-1	192	996-50-9	386	1076-43-3	79
931-88-4	286	996-70-3	289	1077-28-7	507
932-90-1	166	998-07-2	518	1079-66-9	411
933-18-6	435	998-30-1	437	1079-71-6	77
933-52-8	290	998-40-3	437	1081-34-1	270, 520
934-34-9	252	999-90-6	227	1083-48-3	311
935-30-8	315	999-97-3	409	1086-80-2	176
935-31-9	286	1000-84-6	322	1088-56-8	491
935-56-8	233	1001-53-2	341	1094-61-7	532
935-92-2	268	1002-62-6	392	1095-90-5	532
935-95-5	292	1002-84-2	278	1099-45-2	465
937-14-4	234	1003-03-8	183	1100-88-5	412
938-55-6	136	1003-67-4	201, 326	1107-26-2	473
938-79-4	85	1003-73-2	201	1109-11-1	473
938-85-2	198	1003-78-7	140	1112-67-0	297
939-26-4	320	1005-24-9	76	1113-41-3	512
939-52-6	231	1005-56-7	91	1113-59-3	317
940-31-8	91	1006-94-6	205	1114-34-7	218
940-71-6	401, 410	1007-32-5	98	1114-41-6	78, 477
941-98-0	341	1007-42-7	364	1114-81-4	505
943-89-5	166	1008-72-6	371	1115-84-0	194
946-82-7	182	1009-61-6	162	1116-54-7	324
947-04-6	109	1009-93-4	409	1116-76-3	275

1116-98-9	259	1189-94-2	504	1310-65-2	424
1118-02-1	466	1191-50-0	439	1310-66-3	424
1118-12-3	281	1191-95-3	180	1310-73-2	424
1119-34-2	212	1192-40-1	427	1311-10-0	424
1119-94-4	277	1192-52-5	148	1312-43-2	459
1119-97-7	278	1193-92-6	95	1313-27-5	436
1120-01-0	439	1194-65-6	147	1313-82-2	404
1120-02-1	276, 438	1195-16-0	340	1313-84-4	404
1120-44-1	466	1195-45-5	350	1313-97-9	459
1120-49-6	359	1197-55-3	68	1314-56-3	449
1121-60-4	94	1198-27-2	72	1314-80-3	449
1122-17-4	149	1198-33-0	196	1314-85-8	400
1122-58-3	135	1199-03-7	217	1317-36-8	460
1123-40-6	142	1200-93-7	170	1324-63-6	185
1123-54-2	109	1202-34-2	131, 219	1327-52-3	434
1124-13-6	165	1204-06-4	520	1330-20-7	136
1126-34-7	397	1207-25-0	385	1330-43-4	420
1126-79-0	358	1207-72-3	195	1330-78-5	402
1128-87-6	344	1210-12-4	259	1332-52-1	463
1132-21-4	144	1212-08-4	83	1333-74-0	422
1132-68-9	488	1214-39-7	479	1333-82-0	436
1134-35-6	142	1215-59-4	100	1344-09-8	392
1135-24-6	254	1217-45-4	153	1344-28-1	459
1135-66-6	347	1218-34-4	342	1344-58-7	436
1137-41-3	69	1220-94-6	70	1393-62-0	483, 510
1137-42-4	115, 253	1224-69-7	130	1395-18-2	279
1139-30-6	114	1226-46-6	226	1400-61-9	539
1141-59-9	94	1235-21-8	372	1405-69-2	507
1143-74-4	89	1239-45-8	530	1405-87-4	490
1148-79-4	269	1245-13-2	220	1414-45-5	515
1149-16-2	330	1260-17-9	532	1429-59-0	518
1150-62-5	86	1271-19-8	383	1431-18-0	466
1155-00-6	157	1271-28-9	419	1435-55-8	526
1163-67-3	534	1271-42-7	384	1435-88-7	253
1170-02-1	324	1271-51-8	464	1436-34-6	112
1173-88-2	478	1271-55-21	465	1443-80-7	340
1176-74-5	295	1287-13-4	383	1445-69-8	132
1177-87-3	334	1291-32-3	383	1445-73-4	199
1180-95-6	534	1291-48-1	383	1446-61-3	302
1185-53-1	272	1293-87-4	383	1450-14-2	409
1185-55-3	396	1294-74-2	440	1453-82-3	351
1186-49-8	373	1301-96-8	459	1454-85-9	278
1187-58-2	194	1303-58-8	459	1455-77-2	127
1187-84-4	190	1303-96-4	421	1460-02-2	214
1188-37-0	340	1305-62-0	424	1460-57-7	165
1188-58-5	163	1309-64-4	436	1461-15-0	388
1188-92-7	437	1310-53-8	459	1461-22-9	437
1188-95-0	275	1310-58-3	424	1461-25-2	442

1464-44-4	478	1608-26-0	410	1779-48-2	369
1465-25-4	244	1609-47-8	209	1779-49-3	395
1466-76-8	144	1609-86-5	350	1779-58-4	397
1468-83-3	342	1611-35-4	136	1783-81-9	202
1470-61-7	386	1615-02-7	166	1787-61-7	458
1470-94-6	257	1618-26-4	203	1798-04-5	121
1474-78-8	403	1632-73-1	169	1798-09-0	208
1476-23-9	350	1633-22-3	117	1805-32-9	146
1476-53-5	530	1634-04-4	199	1806-29-7	152
1481-70-5	114	1637-39-4	538	1811-28-5	125
1482-97-9	125	1641-41-1	257	1817-74-9	157
1484-09-9	346	1643-19-2	297	1820-81-1	238
1484-12-4	196	1643-20-5	277	1821-12-1	85
1484-13-5	337	1653-19-6	147	1822-51-1	236
1484-28-2	320	1655-29-4	419	1824-81-3	70
1492-08-6	499	1656-44-6	157	1826-28-4	84
1492-24-6	69	1662-01-7	178	1832-07-1	401
1493-13-6	266	1663-45-2	458	1833-53-0	373
1498-88-0	269	1666-13-3	382	1846-92-2	344
1499-10-1	129	1667-99-8	391	1850-14-2	355
1499-17-8	456	1668-10-6	173	1863-63-4	371
1502-03-0	183	1670-46-8	340	1866-15-5	506
1502-06-3	181	1674-10-8	140	1866-16-6	483
1503-53-31	341	1676-73-9	175	1871-22-3	298
1515-76-0	343	1678-91-7	331	1871-96-1	176
1518-16-7	292	1689-82-3	86	1873-77-4	435
1522-22-1	228	1694-31-1	344	1875-48-5	72
1523-11-1	335	1696-20-4	341	1878-65-5	232
1528-74-1	158	1699-51-0	218	1878-66-6	232
1530-32-1	455	1701-93-5	405	1878-68-8	316
1530-45-6	455	1707-03-5	379	1878-87-1	311
1544-68-9	349	1707-75-1	129	1878-91-7	316
1552-12-1	287	1707-77-3	163	1910-42-5	142
1562-94-3	145, 326	1709-54-2	97	1913-93-5	78
1564-64-3	318	1710-98-1	280	1918-77-0	264
1565-80-6	194	1717-50-6	289	1919-62-0	403
1569-69-3	182	1720-32-7	129	1921-70-6	291
1570-64-5	235	1722-12-9	237	1923-70-2	296
1570-65-6	148	1723-00-8	497	1928-38-7	92
1571-33-1	369	1730-91-2	194	1936-15-8	373
1574-41-0	305	1733-12-6	224	1937-54-8	258
1591-31-7	111	1739-84-0	142	1941-27-1	297
1600-27-7	462	1750-12-5	71	1941-30-6	296
1600-44-8	295	1754-47-8	395	1945-77-3	394
1602-97-7	277	1758-73-2	203	1948-33-0	281
1603-40-3	70	1762-95-4	405	1949-89-9	302
1603-41-4	70	1763-10-6	540	1972-28-7	248
1606-67-3	73	1772-03-8	78	1983-26-2	383

1985-12-2	349	2181-42-2	269	2403-88-5	256
1988-89-2	115	2183-17-7	419, 509	2411-89-4	211, 224
1989-52-2	108	2197-63-9	401	2412-14-8	131
1990-29-0	67	2208-07-3	322	2414-98-4	461
2001-45-8	441	2213-63-0	148	2425-51-6	408
2001-95-8	397, 529	2216-12-8	312	2425-95-8	125
2002-24-6	75	2216-33-3	201	2435-53-2	292
2004-06-0	483	2216-51-5	105	2436-90-0	308
2004-14-0	432	2216-69-5	198	2436-96-6	158
2004-70-8	305	2217-07-4	163	2440-42-8	461
2009-64-5	530	2218-94-2	314	2444-68-0	337
2018-61-3	338	2219-31-0	110, 482	2451-01-6	284
2026-48-4	71	2227-29-4	386	2457-47-8	147
2030-63-9	230	2235-54-3	439	2457-80-9	523
2031-12-9	362	2236-60-4	112	2465-27-2	209
2031-67-6	396	2240-25-7	316	2466-76-4	341
2035-66-7	425	2243-27-8	263	2475-44-7	135
2039-82-9	317	2243-42-7	91	2475-93-6	249
2043-06-3	518	2243-62-1	126	2482-00-0	168
2044-56-6	439	2243-76-7	251	2487-90-3	433
2045-00-3	400	2243-82-5	245	2492-02-9	350
2050-76-2	149	2244-11-3	327	2492-87-7	529
2051-85-6	152	2244-40-8	382	2494-56-6	483
2067-33-6	321	2246-46-0	265	2498-20-6	297
2068-78-2	480	2247-00-9	386	2498-66-0	81
2082-84-0	176	2290-65-5	466	2504-11-2	507
2086-83-1	314	2292-79-7	283	2507-55-3	256
2090-05-3	371	2294-76-0	361	2508-19-2	272
2091-46-5	373	2305-32-0	165	2511-17-3	443
2092-17-3	405	2305-34-2	275	2516-34-9	180
2092-55-9	275, 384	2309-49-1	290	2524-64-3	370
2094-98-6	107	2321-07-5	353	2533-00-8	106
2107-69-9	145	2338-20-7	266	2537-36-2	290, 443
2116-65-6	97	2348-71-2	515	2538-85-4	458
2121-67-7	142	2361-24-2	354	2549-67-9	331
2122-61-4	70	2361-96-8	338	2552-55-8	519
2127-03-9	131	2370-18-5	154	2554-06-5	444
2131-55-7	349	2370-63-0	193	2563-97-5	271
2136-75-6	428	2370-88-9	443	2564-83-2	291
2138-24-1	297	2373-80-0	323	2567-83-1	296
2140-46-7	511	2379-55-7	142	2578-28-1	526
2152-56-9	66	2385-77-5	309	2578-45-2	234
2155-71-7	177	2386-53-0	467	2578-57-6	171
2158-04-5	92	2386-60-9	358	2591-17-5	538
2161-31-1	85	2387-71-5	211	2592-95-2	252
2170-03-8	328	2390-54-7	200	2605-67-6	397
2176-62-7	304	2396-60-3	120	2610-05-1	417
2179-57-9	307	2402-78-0	147	2611-82-7	419

2620-63-5	339	2916-76-9	433	3173-56-6	349
2622-14-2	430	2922-54-5	393	3182-95-4	68, 80
2622-26-6	248	2923-18-4	429	3184-13-2	247
2623-36-1	378	2923-28-6	429	3205-94-5	184
2627-95-4	386	2935-35-5	85	3206-73-3	507
2635-26-9	164	2937-50-0	236	3218-59-2	536
2636-31-9	325	2949-92-0	202	3219-63-4	432
2637-34-5	95	2950-43-8	422	3240-34-4	284
2642-52-6	199	2957-95-1	285	3244-41-5	441, 442
2644-70-4	375	2961-50-4	361	3251-23-8	452
2646-71-1	494	2963-79-3	106	3264-82-2	465
2650-53-5	187	2966-50-6	430	3275-54-7	369
2658-24-4	143	2985-59-3	257	3277-26-7	443
2679-01-8	323	2996-92-1	370	3282-30-2	315
2683-82-1	77	3001 72 7	132	3282 56 2	121
2687-43-6	98	3002-78-6	197	3282-73-3	283
2688-77-9	218	3007-31-6	283	3284-79-5	232
2696-92-6	458	3011-89-0	238	3287-99-8	96
2700-22-3	323	3012-37-1	228	3289-28-9	183
2712-78-9	283	3016-19-1	143	3307-39-9	232
2739-12-0	190	3018-12-0	150	3320-87-4	350
2743-38-6	130	3019-22-5	347	3326-32-7	349
2744-08-3	287	3022-16-0	150	3350-30-9	183
2744-09-4	167	3024-83-7	477	3375-31-3	462
2749-11-3	69	3025-95-4	340	3376-24-7	280
2757-04-2	263	3029-19-4	249	3378-72-1	98
2763-96-4	538	3029-30-9	153	3383-21-9	155
2765-29-9	167	3029-40-1	261	3385-94-2	384
2767-84-2	356	3051-09-0	364	3387-26-6	170
2768-90-3	235	3054-95-3	105	3399-67-5	76
2769-72-4	350	3068-32-4	536	3411-95-8	251
2782-07-2	78	3076-34-4	367	3413-58-9	331
2797-68-4	487	3076-91-3	394	3416-05-5	523, 524
2799-21-5	252	3084-10-4	441	3416-24-8	73
2818-58-8	478	3087-16-9	399	3425-46-5	449
2835-81-6	69	3097-08-3	439	3436-36-3	312
2835-82-7	69	3102-56-5	480	3443-45-6	249
2835-99-6	73	3105-95-1	497	3458-28-4	174
2836-32-0	389	3109-63-5	297	3460-18-2	160
2838-98-5	73	3112-31-0	96	3468-11-9	160
2840-28-0	72	3118-85-2	250	3473-63-0	203
2851-68-5	94	3141-04-6	323	3481-20-7	292
2857-97-8	455	3143-02-0	258	3522-94-9	269
2861-02-1	378	3144-16-9	356	3535-83-9	297
2861-99-6	275	3147-14-6	173	3562-69-4	268
2869-83-2	325	3150-24-1	529	3564-26-9	435
2892-51-5	167	3153-26-2	465	3575-31-3	315
2916-68-9	431	3167-49-5	75	3588-17-8	165

3588-91-8	165	4036-30-1	85	4419-47-0	442
3603-99-4	183	4041-95-6	155	4430-20-0	234
3604-87-3	301	4042-36-8	209	4431-00-9	211
3604-90-8	519	4043-87-2	248	4432-31-9	241
3608-75-1	324	4044-65-9	83	4436-27-5	216
3612-20-2	97	4050-45-7	165	4436-74-2	155
3615-37-0	325	4052-59-9	474	4441-63-8	183
3615-41-6	282	4054-38-0	181	4466-59-5	149
3618-43-7	381	4067-16-7	305	4477-28-5	100
3625-57-8	246	4071-88-9	433	4542-57-8	277
3632-91-5	422	4075-81-4	372	4547-57-3	113
3634-56-8	465	4088-22-6	423	4548-45-2	239
3634-83-1	207	4097-89-6	265	4551-15-9	370
3680-02-2	201	4111-54-0	386	4552-64-1	226
3682-32-4	324	4113-06-8	274	4562-27-0	255
3682-35-7	266	4113-12-6	277	4568-71-2	98
3688-79-7	204	4114-31-2	212	4611-62-5	443
3699-66-9	403	4130-42-1	155	4618-18-2	78
3700-67-2	283	4156-16-5	330	4628-94-8	372
3710-27-8	453	4199-10-4	530	4636-73-1	274
3721-95-7	180	4199-88-6	313	4648-54-8	430
3722-51-8	257	4205-91-8	501	4656-81-9	289
3733-85-5	302	4206-67-1	377	4659-45-4	146
3734-67-6	420	4221-98-1	284	4675-64-3	421
3737-95-9	173	4223-11-4	336	4696-76-8	501
3739-30-8	253	4233-33-4	87	4702-13-0	222
3739-38-6	91	4254-02-8	184	4707-71-5	262
3739-64-8	307	4264-83-9	450	4712-70-3	220
3740-52-1	311	4265-07-0	504	4733-39-5	140
3767-28-0	529	4271-30-1	114	4746-97-8	181
3810-74-01	506	4272-74-6	496	4781-83-3	531
3811-04-9	417	4286-15-1	85	4786-20-3	77
3811-73-2	426	4294-16-0	479	4792-83-0	326
3829-86-5	168	4316-93-2	149	4819-77-6	274
3856-25-5	175	4328-13-6	297	4839-46-7	142
3859-41-4	184	4329-75-3	160	4845-50-5	165
3881-33-2	73	4337-75-1	466	4845-99-2	487
3886-69-9	189	4350-09-8	256	4900-63-4	205
3902-71-4	268	4360-12-7	66	4901-51-3	292
3930-19-6	502	4368-51-8	297	4916-57-8	131
3952-78-1	251	4370-62-1	489	4930-98-7	212
3966-32-3	204	4373-34-6	325	4942-47-6	211
3970-21-6	205	4403-89-8	379	4961-10-4	273
3978-81-2	280	4403-90-1	379	4965-62-9	169
3982-91-0	393	4410-48-4	325	5006-66-6	252
4023-34-1	180	4411-25-0	211	5015-75-8	453
4023-65-8	167	4411-26-1	211	5056-14-4	539
4033-27-6	519	4414-88-4	82	5061-35-8	507

5070-13-3	300	5442-44-4	120	5934-29-2	364
5076-82-4	496	5451-09-2	75	5936-98-1	435
5080-50-2	507	5451-40-1	149	5937-77-9	123
5098-14-6	69	5452-35-7	180	5949-05-3	309
5103-96-8	478	5460-29-7	317	5949-29-1	247
5108-96-3	95	5464-70-0	159	5959-52-4	73
5122-82-7	210	5468-37-1	68, 89	5965-83-3	186
5130-24-5	236	5469-45-4	337	5967-42-0	242
5137-55-3	188	5470-11-1	458	5968-90-1	185
5138-90-9	411	5470-18-8	239	5970-45-6	385
5138-92-1	417	5470-96-2	217	5977-14-0	344
5138-93-2	382	5471-63-6	129	5979-01-1	495
5144-89-8	168	5490-27-7	515	5979-11-3	531
5153-67-3	167	5515-64-0	165	5995-86-8	303
5162-02-1	480	5538-51-2	343	5995-99-5	229
5182-30-9	418	5539-53-7	340	5996-00-9	230
5188-07-8	395	5558-66-7	128	6000-43-7	173
5266-20-6	515	5593-70-4	467	6001-51-0	133
5267-64-1	80	5600 21 5	72	6004 24 6	235
5283-66-9	452	5625-37-6	283	6007-26-7	195
5289-74-7	301	5635-50-7	151	6009-70-7	373
5292-43-3	321	5657-17-0	329	6011-14-9	75
5296-64-0	307	5673-07-4	144	6018-19-5	367
5310-10-1	197	5676-48-2	155	6018-89-9	463
5321-87-8	163	5680-79-5	173	6020-87-7	495
5324-84-5	467	5704-04-1	272	6027-13-0	174
5326-23-8	239	5707-04-0	370	6032-29-7	305
5327-44-6	157	5743-04-4	462	6034-57-7	303
5328-01-8	345	5743-26-0	462	6044-68-4	104
5329-14-6	366	5743-36-4	378	6046-93-1	463
5336-08-3	493	5762-56-1	266	6050-13-1	219
5341-61-7	384	5785-66-0	179	6050-81-3	506
5343-41-9	394	5794-04-7	215	6055-52-3	187
5344-58-1	322	5794-13-8	300	6055-71-6	104
5348-42-5	126, 149	5796-17-8	485	6057-60-9	219
5351-69-9	86	5798-49-2	150	6066-82-6	252
5392-28-9	288	5798-94-7	320	6068-62-8	172
5392-67-6	440	5802-65-3	156	6068-72-0	121
5396-89-4	344	5807-14-7	274	6074-84-6	449
5407-87-4	70	5808-22-0	381, 391	6078-64-4	135
5412-98-6	278	5833-18-1	282	6080-33-7	178
5415-44-1	269	5838-82-4	275	6080-56-4	463
5427-03-2	155	5850-86-2	373	6088-51-3	151, 255
5428-64-8	304	5892-11-5	487	6090-09-1	341
5433-88-7	90	5897-76-7	68	6091-44-7	235
5437-45-6	321	5908-77-0	372	6091-45-8	248
5439-14-5	152	5913-13-3	182	6091-58-3	229
5440-00-6	126	5922-92-9	297	6094-40-2	327

6099-90-7	207	6418-56-0	467	7091-44-3	487
6100-20-5	385	6459-94-5	418	7114-03-6	197
6106-07-6	499	6484-52-2	450	7148-03-0	189
6106-24-7	398	6487-48-5	373	7188-38-7	281
6108-23-2	397	6528-53-6	249	7205-91-6	235
6112-76-1	260, 513	6532-76-9	107	7212-44-4	106
6119-70-6	155	6533-73-9	447	7216-56-0	143, 315
6136-37-4	196	6554-98-9	166	7235-40-7	514
6138-23-4	178	6556-12-3	250	7250-67-1	239
6146-52-7	314	6575-24-2	147	7295-85-4	125
6147-53-1	463	6600-40-4	362	7297-25-8	113
6148-75-0	430	6605-21-6	302	7322-88-5	343
6151-25-3	304	6609-64-9	417	7343-51-3	257
6152-43-8	136	6627-34-5	149	7365-44-8	272
6153-39-5	521	6627-72-1	100	7365-45-9	258
6153-56-6	155	6627-89-0	299	7365-82-4	337
6156-78-1	463	6627-91-4	225	7369-44-0	263
6159-66-6	521	6628-04-2	71	7393-43-3	445
6160-12-9	304	6628-37-1	422	7397-62-8	258
6160-65-2	226	6635-20-7	314	7411-49-6	127
6163-58-2	434	6651-43-0	432	7413-60-7	173
6183-68-2	217	6674-22-2	132	7422-32-4	441
6192-12-7	463	6699-20-3	499	7439-88-5	460
6192-52-5	118	6833-84-7	526	7439-89-6	447
6211-32-1	240	6833-86-7	367	7439-91-0	399
6217-54-5	285	6834-92-0	392	7439-93-2	399
6221-55-2	282	6892-68-8	145	7439-95-4	418
6232-88-8	319	6893-02-3	266	7439-97-6	391
6271-79-0	126	6895-43-8	332	7440-01-9	418
6278-91-7	99	6915-15-7	249	7440-09-7	397
6283-24-5	366	6920-22-5	187	7440-22-4	466
6283-74-5	162	6921-35-3	143	7440-23-5	418
6284-40-8	199	6929-40-4	517	7440-31-5	450
6294-89-9	212	6939-89-5	223	7440-33-7	448
6297-03-6	276	6948-88-5	244	7440-37-1	458
6303-21-5	374	6950-84-1	244	7440-38-2	438
6303-58-8	91	6964-21-2	265	7440-39-3	368
6306-07-6	123	6967-12-0	76	7440-43-9	391
6318-55-4	287	6974-32-9	342	7440-55-3	394
6326-79-0	318	6976-37-0	152	7440-56-4	467
6358-69-6	422	6983-79-5	324	7440-59-7	393
6359-98-4	420	6996-92-5	371	7440-62-2	387
6363-53-7	241	7048-02-4	364	7440-66-6	452, 452
6380-21-8	116	7057-27-4	523	7440-69-9	372
6381-59-5	398, 445	7059-24-7	516	7440-70-2	388
6381-92-6	461	7065-46-5	281	7440-74-6	466
6402-36-4	167	7080-50-4	411	7446-07-3	385
6409-77-4	393	7087-68-5	163	7446-08-4	385

7446-18-6	408	7658-08-4	302	7758-01-2	456
7446-20-0	408	7664-38-2	401	7758-02-3	454
7446-70-0	414	7664-39-3	388, 423	7758-05-6	377
7447-39-4	415	7664-41-7	367, 367, 367	7758-09-0	457
7447-40-7	414	7664-93-9	405	7758-19-2	374
7447-41-8	414	7669-54-7	310	7758-29-4	434
7449-74-3	396	7677-21-8	292	7758-89-6	416
7460-82-4	134	7677-24-9	431	7758-94-3	416
7464-93-9	269	7681-11-0	376	7758-95-4	415
7486-35-3	464	7681-49-4	388	7758-98-7	407
7487-88-9	407	7681-55-2	377	7761-88-8	452
7487-94-7	413	7681-65-4	377	7772-98-7	404
7488-54-2	407	7681-82-5	376	7772-99-8	416
7488-99-5	493	7685-44-1	307	7773-01-5	383
7493-95-0	529	7688-21-3	285	7773-06-0	366
7512-17-6	337	7688-25-7	380	7774-29-0	376
7529-22-8	198	7695-91-2	536	7775-09-9	417
7550-35-8	454	7697-37-2	450	7775-41-9	388
7550-45-0	444	7699-43-6	383	7778-50-9	374
7553-56-2	375	7699-45-8	455	7778-74-7	390
7558-80-7	401	7704-34-9	403	7778-77-0	401
7562-61-0	298	7705-07-9	434	7778-80-5	406
7562-61-0	521, 521	7705-08-0	415	7781-49-9	483
7580-67-8	423	7707-57-5	182	7782-24-3	84
7585-39-9	181, 494	7710-35-2	142	7782-26-5	84
7597-56-0	101	7718-54-9	415	7782-39-0	375
7598-10-9	319	7719-09-7	457	7782-41-4	387
7601-89-0	390	7719-12-2	434	7782-42-5	439
7601-90-3	389	7721-01-9	415	7782-44-7	458
7606-79-3	341	7722-43-7	406	7782-49-2	449
7612-98-8	135	7722-64-7	390	7782-50-5	411
7631-86-9	392	7722-76-7	401	7782-61-8	452
7631-90-5	457	7722-84-1	392	7782-63-0	408
7631-94-9	399	7723-14-0	368, 393	7782-68-5	377
7631-99-4	451	7724-15-4	117	7782-86-7	452
7632-00-0	457	7726-95-6	453	7782-89-0	366
7637-07-2	429	7727-15-3	454	7782-92-5	367
7641-77-2	228	7727-18-6	435	7783-00-8	449
7643-75-6	66	7727-21-1	392	7783-20-2	405
7646-51-1	407	7727-37-9	375	7783-21-3	449
7646-78-8	444	7727-54-0	392	7783-28-0	467
7646-79-9	413	7727-73-3	407	7783-34-8	452
7646-85-7	416	7732-18-5	440	7783-36-0	408
7647-01-0	415, 458	7749-47-5	71	7783-49-5	388
7647-10-1	412	7757-79-1	451	7783-56-4	429
7647-14-5	414	7757-82-6	407	7783-66-6	448
7647-15-6	454	7757-83-7	457	7783-70-2	448
7647-17-8	415	7757-93-9	401	7783-77-9	408

7783-81-5	409	7789-30-2	448	8004-87-3	202
7783-83-7	407	7789-33-5	460	8008-20-6	242
7783-85-9	408	7789-38-0	456	8012-95-1	279
7783-89-3	456	7789-39-1	455	8015-61-0	230
7783-90-6	417	7789-40-4	455	8032-32-4	279
7783-92-8	417	7789-41-5	453	8048-52-0	66
7783-93-9	390	7789-42-6	453	8052-16-2	488
7783-95-1	380	7789-43-7	453	8063-24-9	66
7783-97-3	377	7789-45-9	455	9000-07-1	500
7783-98-4	391	7789-47-1	453	9000-69-5	499
7783-99-5	458	7789-48-2	454	9001-03-0	521
7784-01-2	391	7789-60-8	435	9001-12-1	499
7784-17-0	407	7789-68-6	445	9001-16-5	527
7784-18-4	387	7789-69-7	449	9001-26-7	510
7784-24-9	406	7789-77-7	401	9001-32-5	531
7784-26-1	406	7789-80-2	377	9001-50-7	503
7784-27-2	451	7790-21-8	389	9001-54-1	522
7784-29-4	407	7790-28-5	389	9001-59-6	480
7784-31-8	406	7790-30-9	377	9001-60-9	515
7784-33-0	436	7790-32-1	377	9001-73-4	509
7784-34-1	434	7790-44-5	428	9001-75-6	526
7784-45-4	428	7790-47-8	377	9001-78-9	499
7785-20-8	407	7790-60-5	448	9001-99-4	493
7785-23-1	456	7790-69-4	451	9002-03-3	519
7785-26-4	249	7790-80-9	375, 387	9002-04-4	510
7785-70-8	248	7790-84-3	406	9002-68-0	481
7785-84-4	435	7790-91-2	429	9002-81-2	213
7787-20-4	169	7790-94-5	417	9002-88-4	213
7787-22-9	375	7790-98-9	389	9003-04-7	398
7787-32-8	387	7790-99-0	460	9003-20-7	213
7787-34-0	377	7791-03-9	390	9003-21-8	213
7787-35-1	418	7791-11-9	415	9003-39-8	213
7787-38-4	457	7791-12-0	416	9003-53-6	213
7787-50-0	387	7791-13-1	413	9004-02-8	539
7787-56-6	407	7791-18-6	414	9004-07-3	516
7787-69-1	455	7791-20-0	415	9004-32-4	446
7787-70-4	455	7791-25-2	393	9004-54-0	511
7788-98-9	391	7791-28-8	453	9005-32-7	178
7788-99-0	406	7803-49-8	422	9005-38-3	466
7789-00-6	391	7803-51-2	401	9005-49-6	490
7789-06-2	391	7803-55-6	421, 421	9005-79-2	522
7789-09-5	374	7803-58-9	408	9005-80-5	213
7789-12-0	374	7803-63-6	407	9005-82-7	539
7789-17-5	376	7803-65-8	374	9005-84-9	111, 483
7789-18-6	451	7803-68-1	375	9007-31-2	538
7789-20-0	459	8002-36-6	493	9007-43-6	527
7789-24-4	387	8002-43-5	508	9007-73-2	522
7789-29-9	388	8003-05-2	370	9008-02-0	531

9012-09-3	274	10025-91-9	434	10102-18-8	457
9012-31-1	535	10025-98-6	435	10102-40-6	418
9012-33-3	535, 535	10025-99-7	444	10102-43-9	458
9013-18-7	535	10026-04-7	444	10102-45-1	452
9013-38-1	484	10026-08-1	416	10102-68-8	375
9014-01-1	501	10026-11-6	444	10108-64-2	413
9014-56-6	522	10026-12-7	415	10118-76-0	390
9015-83-2	504	10026-13-8	449	10124-36-4	406
9025-26-7	540	10026-22-9	450	10124-41-1	404
9025-52-9	492	10026-24-1	406	10124-43-3	406
9026-30-6	493	10028-22-5	407	10124-65-9	466
9027-03-6	489	10028-27-8	374	10138-04-2	407
9027-60-5	536	10030-85-0	282	10139-47-6	377
9027-73-0	492	10031-20-6	455	10170-69-1	439
9028-00-6	521	10031-22-8	454	10181-37-0	206
9028-38-0	511	10031-26-2	455	10191-18-1	152
9028-49-3	511	10031-43-3	452	10199-89-0	238
9029-22-6	485	10033-92-8	139	10210-68-1	368
9030-66-4	490	10034-76-1	406	10213-10-2	448
9031-11-2	477, 511	10034-81-8	390	10236-47-2	354
9031-37-2	531	10034-82-9	391	10248-30-3	354
9031-94-1	486	10034-85-2	376, 423	10281-56-8	309
9031-96-3	516	10034-96-5	408	10294-26-5	408
9034-42-8	481	10035-04-8	413	10294-28-7	454
9038-94-2	500	10035-10-6	424, 454	10294-31-2	376
9039-53-6	509	10038-98-9	444	10294-34-5	434
9041-08-1	490	10039-54-0	407	10294-38-9	417
9046-40-6	492	10039-56-2	460	10294-46-9	390
9047-17-0	495	10041-06-2	242	10294-54-9	407
9047-22-7	540	10042-76-9	451	10294-66-3	404
9048-46-8	475	10043-01-3	406	10303-95-4	127
9050-98-0	67	10043-35-3	420	10318-18-0	476
9054-89-1	522	10043-52-4	413	10323-20-3	66
9064-57-7	500	10045-89-3	408	10326-27-9	412
9068-38-6	509	10048-95-0	438	10334-26-6	356
9074-11-7	519, 519	10049-05-5	413	10343-99-4	286
9075-65-4	503	10049-07-7	414	10361-79-2	410
10009-70-8	317	10049-21-5	401	10373-78-1	356
10016-20-3	181, 494	10075-50-0	322	10377-48-7	406
10022-31-8	450	10075-62-4	205	10377-51-2	376
10022-68-1	450	10075-63-5	205	10377-58-9	376
10024-97-2	460	10097-28-6	460	10381-37-0	407
10025-65-7	413	10097-84-4	293	10381-75-6	317
10025-67-9	460	10099-74-8	451	10389-65-8	155
10025-73-7	413	10101-41-4	406	10415-75-5	452
10025-77-1	415	10101-63-0	376	10416-59-8	384
10025-82-8	416	10101-89-0	467	10424-65-4	291
10025-87-3	417	10102-17-7	404	10441-45-9	256

10466-65-6	389	12192-57-3	404	13446-18-9	451
10467-46-6	355	12230-71-6	424	13446-34-9	383
10476-81-0	455	12257-42-0	413	13446-67-8	404
10517-44-9	125	12284-43-4	522	13446-71-4	417
10519-96-7	432	12389-34-3	468	13450-90-3	413
10523-68-9	210	12427-38-2	374	13453-30-0	417
10527-16-9	233	12501-23-4	403	13453-40-2	390
10531-50-7	87	12676-20-9	473	13454-84-7	390
10534-87-9	412	13007-92-6	411	13455-01-1	428
10534-89-1	414	13011-54-6	402	13455-20-4	399
10544-72-6	445	13057-50-6	188	13455-24-8	373
10545-99-0	383	13058-04-3	487	13462-88-9	454
10550-58-0	209	13059-60-4	282	13462-93-6	438
10569-72-9	75	13071-11-9	529	13463-40-6	449
10593-83-6	493	13072-69-0	210	13464-82-9	408
10595-51-4	314	13073-35-3	333	13464-92-1	453
10597-89-4	535	13100-82-8	477	13465-95-7	389
10601-80-6	163	13106-76-8	418	13472-35-0	401
10605-12-6	332	13114-62-0	244	13472-36-1	398
11018-93-2	185	13126-12-0	451	13473-90-0	451
11024-24-1	533	13138-48-2	142	13476-99-8	372
11025-94-8	514	13183-20-5	119	13477-00-4	417
11029-02-0	484	13194-68-8	69	13477-34-4	450
11029-61-1	483	13250-12-9	363	13477-89-9	415
11032-88-5	482	13257-51-7	429	13478-00-7	451
11075-17-5	521	13257-81-3	432	13478-10-9	416
11089-65-9	534	13268-42-3	373	13478-18-7	434
11096-37-0	539	13269-52-8	165	13478-33-6	389
11113-62-5	484	13274-43-6	199	13494-80-9	375
11120-25-5	448	13280-60-9	75	13494-91-2	406
11139-85-8	77	13283-01-7	434	13510-42-4	390
11171-61-9	308	13291-61-7	181	13520-83-7	451
11926-00-8	392	13292-46-1	502	13520-92-8	383
12003-10-0	467	13323-81-4	92, 189	13537-24-1	390
12026-06-1	424	13343-63-0	98	13545-04-5	139
12027-06-4	375	13361-64-3	432	13548-43-1	405
12027-43-9	392	13362-78-2	164	13566-22-8	407
12036-10-1	459	13388-75-5	144	13568-33-7	457
12037-01-3	459	13389-42-9	167	13573-16-5	399
12037-29-5	459	13396-41-3	421	13596-22-0	406
12044-50-7	438	13400-13-0	388	13596-46-8	406
12082-08-5	435	13410-01-0	449	13600-98-1	411
12093-10-6	383	13411-42-2	430	13601-11-1	410
12099-10-4	296	13419-61-9	392	13601-19-9	426, 426
12122-67-7	464	13429-83-9	357	13601-63-3	376
12124-97-9	453	13435-12-6	431	13623-25-1	204
12125-02-9	412	13446-03-2	455	13637-61-1	390
12150-46-8	379	13446-09-8	377	13716-45-5	456

13718-50-8	375	14172-90-8	441	14906-55-9	330
13719-97-6	281	14172-92-0	441	14930-96-2	527
13746-66-2	448	14174-09-5	128	14977-61-8	391
13755-29-8	388, 443	14187-32-7	128	14990-02-4	131
13756-40-6	122	14215-68-0	338	14999-66-7	275
13762-51-1	420	14217-21-1	426	15014-25-2	101
13765-03-2	377	14221-01-3	445	15023-99-1	160
13770-18-8	390	14221-02-4	445	15042-77-0	298
13776-84-6	404	14242-05-8	390	15105-92-7	501
13780-06-8	457	14260-41-4	76	15123-90-7	404
13780-42-2	406	14264-16-5	384	15170-57-7	465
13795-24-9	299	14268-66-7	323	15206-55-0	89
13811-71-7	213	14271-10-9	166	15207-30-4	484
13812-88-9	400	14277-97-5	515	15231-91-1	320
13821-06-2	457	14282-91-8	414	15243-33-1	438
13821-08-4	410	14283-07-9	443	15244-36-7	408
13825-74-6	408	14284-36-7	407	15318-3-45-3	496
13826-83-0	442	14284-93-6	464	15321-51-4	398
13842-46-1	410	14293-70-0	457	15421-51-9	186
13845-17-5	399	14306-25-3	394	15489-90-4	531
13889-98-0	342	14320-04-8	447	15500-66-0	530
13894-21-8	334	14324-55-1	386	15525-13-0	291
13929-35-6	501	14338-32-0	235	15537-71-0	342, 536
13933-23-8	390	14350-52-8	265	15548-52-4	506
13939-06-5	411	14358-33-9	300	15610-76-1	412
13963-57-0	435, 464	14376-79-5	290	15663-27-1	441
13963-58-1	424	14401-91-3	192	15667-21-7	107
13967-90-3	456	14402-88-1	461	15699-18-0	407
14002-51-8	237	14444-77-0	354	15780-02-6	296, 442
14019-81-9	402	14459-29-1	446, 530	15825-70-4	174
14024-18-1	464	14459-95-1	426	15861-24-2	259
14024-48-7	465	14463-68-4	419, 509	15879-93-3	238
14024-58-9	464	14481-29-9	410	15892-23-6	363
14024-61-4	464	14508-49-7	232	15910-23-3	109
14024-63-6	465	14613-20-0	535	15956-28-2	462
14040-11-0	411	14618-80-5	98	15962-47-7	339
14055-02-8	446	14620-72-5	141	15988-11-1	87
14074-80-7	441	14630-40-1	384	16009-13-5	531
14075-53-7	388, 442	14637-34-4	441	16029-98-4	430
14090-77-8	90	14691-89-5	337	16039-53-5	426
14098-24-9	81	14694-95-2	411	16039-55-7	426
14098-44-3	81	14698-29-4	522	16052-42-9	105
14103-61-8	222	14704-14-4	397	16055-80-4	262
14110-97-5	412	14724-63-1	485	16069-36-6	286
14121-36-9	292	14737-80-5	293	16093-66-6	87
14121-89-2	358	14777-27-6	202	16156-59-5	190
14165-55-0	446	14871-79-5	374	16182-04-0	345
14167-18-1	382	14898-6-0	414	16266-99-2	473

16298-03-06	69	17331-79-2	100	18293-71-5	417
16355-00-3	87	17334-55-3	77	18378-89-7	491
16357-59-8	345	17338-96-4	196	18390-55-1	399
16373-93-6	523	17372-28-1	440	18395-90-9	385
16420-13-6	135	17372-87-1	440	18404-47-2	422
16454-60-7	451	17397-89-6	250	18422-05-4	528
16456-81-8	419	17406-45-0	487	18467-77-1	163
16495-13-9	98	17422-32-1	240	18480-07-4	424
16526-68-4	287	17430-98-7	182	18531-94-7	220
16564-43-5	448	17435-72-2	319	18534-18-4	327
16574-43-9	320, 453	17448-65-6	277	18546-37-7	302
16626-02-1	488	17455-13-9	176	18636-55-0	143
16674-78-5	462	17463-35-3	278	18666-68-7	464
16676-29-2	494	17534-15-5	222	E, 18685-01-3	87
16691-43-3	74	17549-30-3	386	18699-02-0	66
16713-15-8	70	17564-64-6	236	18740-59-5	428
16774-21-3	451	17575-20-1	241	18742-02-4	321
16834-13-2	288	17575-21-2	241	18875-72-4	506
16836-95-6	394	17575-22-3	242	18917-37-1	426
16853-85-3	423	17579-79-2	198	18997-57-4	497
16856-13-6	300	17579-99-6	395	19010-79-8	441
16871-60-6	410	17615-97-3	277	19121-58-5	258
16871-90-2	387	17640-15-2	259	19237-84-4	510
16872-11-0	388	17680-01-2	373	19341-57-2	506
16883-45-7	443	17685-52-8	438	19342-01-9	138
16893-85-9	387	17697-12-0	371	19444-84-9	252
16903-35-8	414	17702-41-9	392	19513-05-4	462
16919-19-0	408	17728-88-0	432	19617-43-7	345
16920-56-2	410	17768-41-1	210	19694-02-1	249
16921-30-5	410	17833-43-1	497	19701-83-8	341
16923-95-8	408	17872-92-3	431	19718-36-6	385
16940-66-2	420	17873-08-4	370	19719-28-9	147
16940-92-4	410	17927-65-0	406	19767-45-4	404
16941-11-0	409	18027-10-6	430	19780-67-7	331
16941-12-1	410	18043-71-5	446	19810-31-2	99
16941-92-7	416	18069-17-5	200	19836-78-3	195
16949-15-8	423	18123-20-1	251	19883-78-41	488
16965-08-5	300	18125-46-7	488	19891-74-8	164
17026-42-5	130	18162-48-6	440	19980-43-9	432
17069-79-3	408	18166-02-4	430	20039-37-6	374
17084-13-8	409	18194-24-6	518	20049-65-4	455
17090-79-8	211	18197-26-7	382	20082-71-7	448
17125-60-9	426	18223-42-2	404	20218-87-5	131
17140-60-2	391	18263-08-6	440	20230-89-1	268
17199-29-0	96	18263-25-7	320	20312-36-1	252
17252-51-6	131	18282-10-5	459	20350-15-6	480
17257-71-5	205	18293-53-3	431	20350-44-1	520
17325-85-8	99	18293-64-3	431	20411-57-8	167

20440-95-3	133	23398-40-5	378	26093-31-2	71
20445-31-2	205	23519-77-9	372	26164-26-1	204
20445-33-4	205	23537-25-9	477	26239-55-4	338
20461-99-8	153	23897-15-6	435	26299-14-9	412
20462-00-4	153	23978-55-4	132	26412-87-3	436
20562-02-1	258, 476	24009-17-4	156	26444-49-5	402
20624-25-3	386	24161-30-6	220	26472-41-3	213
20667-12-3	459	24221-86-1	508	26562-81-2	210
20717-86-6	412	24280-93-1	508	26585-94-4	201
20734-58-1	133, 290	24295-03-2	342	26593-50-0	198
20756-92-7	402	24346-00-7	528	26628-22-8	378
20816-12-0	445	24347-58-8	298	26632-17-7	256
20826-04-4	321	24424-99-5	156	26651-23-0	249
20830-75-5	110	24425-40-9	76	26791-73-1	327
20861-69-2	407	24448-89-3	251	26851-19-9	351
20902-45-8	512	24463-19-2	236	26908-82-7	339
21106-96-7	474	24589-78-4	395	27025-41-8	490
21124-40-3	474	24677-78-9	151	27061-78-5	479
21132-76-3	276	24752-66-7	97	27072-45-3	349
21151-51-9	319	24815-24-5	240	27126-76-7	253
21193-75-9	477	24830-94-2	100	27215-10-7	386
21205-91-4	420	24850-33-7	450	27428-57-5	320
21286-54-4	356	24887-75-0	316	27440-00-2	340
21291-99-6	102	24994-60-3	74	27565-41-9	145
21293-29-8	301	25014-41-9	213	27599-63-9	76
21324-39-0	409	25025-59-6	506	27738-96-1	238
21679-31-2	435, 465	25043-00-9	173	27757-85-3	264
21715-90-2	254	25067-59-8	213	27821-45-0	510
21736-83-4	526	25103-23-5	402	27854-88-2	94
21799-87-1	423	25134-21-8	208	27926-72-3	363
21820-51-9	505	25155-30-0	438	28059-64-5	69
21860-03-7	154	25232-41-1	213	28110-26-1	90
21908-53-2	459	25246-27-9	100	28166-06-5	488
22037-28-1	318	25312-65-6	109	28169-46-2	158
22083-74-5	532	25316-59-0	98	28224-73-9	160
22115-41-9	319	25322-68-3	500	28240-09-7	522
22135-49-5	85	25379-20-8	88	28300-74-5	460
22150-76-1	480	25395-32-8	341	28393-20-6	283
22373-78-0	418	25465-65-0	350	28407-51-4	439
22483-09-6	75	25535-16-4	479	28469-92-3	147
22509-74-6	345	25704-18-1	398	28519-50-8	404
22719-01-3	467	25717-83-3	363	28529-34-2	341
22818-40-2	121	25779-13-9	87	28553-12-0	222
23007-85-4	496	25895-60-7	425, 425	28562-53-0	343
23110-15-8	325	25952-53-8	135	28643-94-9	212
23220-52-2	246	25997-59-5	514	28697-53-2	66
23231-91-6	297	26062-79-3	235	28728-55-4	140
23313-68-0	526	26078-96-6	381	28822-58-4	537

28903-20-0	394	33070-12-1	530	37278-89-0	509
28920-43-6	236, 306	33100-27-5	176	37326-33-3	522
28994-41-4	96	33325-40-5	342	37342-97-5	423
29106-32-9	107	33375-06-3	349	37349-36-3	448
29159-23-7	68	33450-09-8	128	37769-62-3	331
29270-56-2	488	33628-84-1	100	37883-00-4	540
29420-49-3	398	33725-74-5	442	37933-88-3	343
29427-58-5	224	33755-53-2	517	38099-82-0	485
29428-34-0	339	33850-87-2	275	38183-12-9	537
29576-14-5	77	33884-43-4	321	38222-83-2	155
29617-66-1	232	33973-59-0	291	38345-66-3	135
29701-07-3	501	33998-38-8	259	38353-09-2	255
29836-26-8	530	34006-16-1	260	38533-41-4	484
29870-99-3	426	34017-20-4	339	38894-81-4	493
29883-15-6	96	34042-00-7	107	38916-34-6	516
29943-42-8	294	34202-69-2	228	39145-52-3	344
29965-97-7	287	34255-08-8	508	39199-93-4	87
30108-39-5	404	34271-24-4	338	39208-14-5	461
30145-40-5	369	34275-72-4	405	39254-48-3	371
30345-24-5	199	34305-47-0	245	39262-22-1	356
30409-21-3	199	34316-15-9	78	39269-10-8	210
30587-85-0	397	34430-73-4	399	39382-08-6	505
30802-37-0	339	34464-40-9	350	39416-48-3	176
30983-70-1	159	34521-09-0	398	39637-74-6	233
31111-21-4	400	34713-94-5	194	39637-99-5	205
31250-06-3	295	34830-11-0	272	39648-67-4	400
31317-17-6	137	34836-53-8	376	39717-48-1	198
31362-50-2	505	34946-82-2	429	40018-26-6	151
31366-25-3	292	35011-47-3	256	40615-36-9	145
31469-15-5	397	35013-72-0	517	40835-96-9	73
31642-12-3	466	35061-50-8	486	40835-97-0	384
31857-42-8	132	35112-53-9	404	41024-90-2	220
31915-82-9	351	35193-64-7	400	41372-20-7	473
32014-70-3	126	35231-44-8	319	41864-22-6	300
32161-06-1	342	35455-24-4	340	42151-56-4	197
32248-43-4	377	35486-42-1	70	42196-31-6	429
32305-98-9	466	35556-70-8	504	42344-05-8	140
32315-10-9	300	35963-20-3	356	42506-03-6	231
32368-88-3	398	36362-97-7	91	42766-10-9	119
32449-92-6	250	36394-75-9	343	43189-45-3	474
32483-15-1	341	36411-99-1	467	45497-73-2	79
32503-27-8	297	36635-61-7	118	46292-93-7	85
32507-32-7	220	36653-82-4	212	47797-98-8	288
32580-92-0	276	37002-48-5	466	49759-20-8	66
32685-69-1	254	37026-85-0	275	50525-27-4	383
32864-38-3	101	37189-34-7	480	50541-93-0	69
32899-41-5	540	37222-66-5	392	50696-65-6	380
33008-18-3	191	37278-10-7	538	50812-37-8	490

50840-23-8	71	57044-25-4	184	63451-34-3	382
50887-69-9	327	57233-86-0	310	63451-35-4	422
50936-05-5	301	57295-30-4	253	63462-65-7	450
50975-24-9	380	57707-91-2	84	64242-26-8	164
51019-43-3	343	57794-08-8	165	64315-16-8	531
51206-73-6	236	57981-02-9	303	64550-88-5	493
51424-66-9	536	58477-85-3	156	64681-08-9	503
51481-60-8	512	58479-61-1	440	64896-28-2	380
51569-18-7	418	58632-95-4	282	65058-23-3	474
51877-53-3	426	58648-09-2	97	65253-04-5	84
51901-85-0	453	58801-34-6	389	66009-10-7	242
52273-54-8	266	58821-96-8	381	66019-20-3	438
52351-64-1	354	58823-95-3	504	66455-27-4	531
52417-22-8	473	59025-03-5	343	66575-29-9	170
52429-99-9	402	59572-10-0	421	66640-86-6	517
52509-14-5	385	59752-57-7	486	67373-56-2	381
52665-69-7	389	59855-11-7	68	67488-50-0	206
52698-84-7	382	60046-49-3	269	67999-30-8	322
52746-49-3	379	60314-43-4	414	68168-23-0	181
52809-07-1	517	60456-23-7	184	68206-45-1	311
52813-63-5	257	60459-08-7	406	68792-52-9	498
53402-10-1	227	60469-70-7	281	68831-78-7	179
53408-96-1	309	60669-69-4	386	68971-82-4	280
53518-15-3	74	60705-62-6	280	69056-38-8	520
53563-56-7	133	60819-00-3	411	69098-15-3	415
53585-93-6	229	60835-69-0	309	69221-14-3	479
53956-04-0	173	60871-83-2	429	69257-04-1	478
54010-71-8	504	61183-76-4	439	69815-49-2	513
54010-75-2	429	61475-31-8	229	69984-73-2	514
54078-29-4	484	61537-20-0	122	70024-90-7	475
54125-02-9	387	61550-02-5	432	70268-36-9	423
54328-33-5	506	61792-26-5	466	70323-44-3	476
54656-96-1	94	62087-82-5	170	70658-61-6	420
54678-23-8	453	62337-00-2	438	70693-62-8	392
54712-57-1	442	62418-65-9	436	70937-97-2	530
55310-46-8	380	62476-56-6	70	71626-98-7	375
55441-82-2	269	62571-86-2	214	71626-998	453
55453-09-3	432	62625-24-5	86	72040-40-4	517
55605-27-1	162	62648-72-0	453	72909-34-3	496
55870-50-3	419	62667-64-5	463	73476-18-3	431
56320-90-2	391	62697-73-8	109	73487-00-0	391
56411-57-5	539	62758-12-7	461	73500-82-0	214
56484-13-0	452	63231-67-4	392	73536-9-5	506
56602-33-6	368	63277-17-8	373	73573-88-3	508
56660-19-6	374	63363-93-9	68	73597-16-7	256
56680-61-5	222	63407-54-5	478	74050-98-9	215
56962-08-4	149	63409-48-3	487	74267-27-9	389
56983-95-0	85	63451-29-6	372	74460-09-5	385

74839-84-2	380	84227-47-4	97	103225-02-1	423
75507-26-5	258	84665-66-7	374	104371-21-3	303
75513-72-3	418	85017-77-2	453	104371-20-2	303
75708-92-8	533	85051-91-8	449	106868-21-7	380
76058-33-8	331	85261-19-4	514	107439-61-2	378
76231-37-3	333	85261-20-7	491	108347-97-31	493
76422-63-4	420	85272-31-7	385	108448-77-7	356
76513-69-4	431	85362-86-3	146	108703-35-1	412
76571-64-7	339	85618-20-8	175	109276-34-8	517
76650-89-7	428	86088-83-7	527	109669-56-9	120
76836-02-7	420	88020-97-7	278	109704-53-2	444
76855-69-1	465	88020-99-9	68	112945-52-5	392
76899-34-8	412	90062-61-7	483	114234-09-2	379
77060-21-0	396	91682-96-1	540	114615-82-6	446
77287-29-7	232	92212-70-9	394	118336-86-0	233
77882-24-7	380	92307-52-3	481	119110-37-1	418
78092-53-2	280	93670-18-9	316	123333-68-6	223
78508-96-0	257	94218-72-1	476	125829-24-5	391
78617-12-6	175	94548-75-1	401	127184-05-8	150
78905-09-6	430	94594-90-8	356	127779-29-9	350
79004-97-0	368	94790-37-1	82	129476-47-7	447
80403-59-4	439	96476-01-6	368	129880-73-5	439
80731-10-8	486	96638-28-7	478	132063-05-9	337
81290-20-2	431	96638-29-8	478	132873-57-5	310
81360-42-1	295	97731-02-7	488	145626-87-5	519
81484-86-8	381	99685-96-8	171	146499-03-7	349
81790-10-5	456	100312-29-6	95	148263-58-5	482
81927-55-1	270	101055-57-6	89	172222-30-9	456
82203-66-5	400	101055-56-5	89	207399-11-9	416
82410-32-0	512	102029-52-7	516	336096-71-0	481
82495-75-8	431	102783-18-6	127	2932016-2	429
82737-61-9	382				