

大學

有機化學

下 冊

拍琴 啓平 著
譚勤餘 陳善晃 譯

商務印書館發行

大學叢書
有機化學
下冊

拍琴 啓平 著
譚勤餘 陳善晃 譯

江苏工业学院图书馆
藏书章

商務印書館發行

中華民國二十九年十月初版
中華民國三十七年九月大叢本第二版

(54424 B4)

中

大學叢書
(教本)

有機化學 三冊

Organic Chemistry

裝平 下冊定價國幣拾貳元

印刷地點外另加運費

版 翻
權 印
所 必
有 究

原 著 者

Perskin
Kipin

譯 述 者

譚勤善
陳善勤

發 行 人

上海河南中路

印 刷 所

商務印書館

發 行 所

商務印書館

修訂版序

拍琴啓平有機化學 (Perkin & Kipping's Organic Chemistry) 第一編及第二編，經孫豫壽許炳熙二先生譯出，已由商務印書館編爲「大學叢書有機化學」出版。第三編乃續前書而作，其內容偏重理論，專供大學高級生及欲研究有機化學者閱讀之用；論證正確，敘述扼要，學理雖深而不繁，用作教本或參考書咸宜。爰遂譯問世，以供同好。惟化學名辭，雖有教育部公布之化學命名原則可遵循，然不敷應用，故由譯者擬定之處不少；又欲保存原文真意，故譯句或失之過直，謬陋在所難免，幸祈閱者不吝指正。惟本書初版，曾以「高級有機化學」爲名以問世，今應多數讀者要求，仍照原書編法，列爲第三編，且詳加修訂，校正誤植，改爲「大學叢書有機化學」下冊，合上中冊爲一部，供大學教學之用，幸祈注意。

民國三十五年十月

譯者謹識

原 序

本書乃繼續拍琴及啓平有機化學之第一二編而作，可供參與名譽學位考試學生之用；且化學教師及關心有機化學之讀者，亦可作參考。

選擇書中所應討論之材料，及決定各種材料所應佔之地位，殊屬困難；凡預備演講材料時，遇此特殊問題者，莫不有同感，而加以重視。無論任何教師，在一合理時間內，除可教授一假定之綱要外，絕不能顧及全部詳情；縱令可能，學者亦未必能一一記憶。故對於材料，必須予以選擇；且所選擇者，尤須根據逐年流行研究工作之趨向，而略有變更之餘地。

書中所包含之材料，選擇是否臻於完善，各人所見不同；但著者均以歷年教授化學所積經驗為基礎，是可斷言。

對於一二類重要化合物，如生物鹼類及高級不飽和一元醇類，因已在第二編述及，本編未再論列。蓋徒令學生強記各物質——如此二類化合物——之複雜分析法及合成法，事倍而功半，殊非所宜，故不贅述。

本編參考之出版物，約有下列數種：格拉斯頓氏著現代物理化學之進展(Glasston , Recent Advances in Physical Chemistry)；哈渥特氏著糖類之結構(Haworth, Constiution of Sugars)；休刻爾氏

著有有機化學之理論基礎 (Hückel, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie); 西蒙孫氏著萜萜類 (Simonsen, The Terpenes); 維特喜氏著立體化學 (Wittig, Stereochemie); 英國化學會印行化學進步年報 (The Annual Reports on the Progress of Chemistry, published by the Chemical Society)。謹誌之以表謝忱。

本書前數張校樣，承梅因 (F. G. Mann)，諾利斯 (R. G. W. Norrish)，及普賴多 (E. B. R. Prideaux) 諸博士審閱一過，甚感！

附錄數種考試問題及查考文獻時之注意點，以便行將着手研究者考查有機化學文獻之用。

平啓琴拍
有機化學
下冊
目錄

第一章 有機化合物之電子式.....	1
第二章 有機化合物之物理性.....	12
晶形	12
熔點	13
沸點	15
溶解度	16
燃燒熱	16
比重	17
分子容積.....	17
表面張力常數.....	19
分子折射	22
磁旋光性	23
吸收光譜	24
偶極子矩	25

分子之大小及原子價角	26
第三章 幾何異性	28
順及反加成反應	31
幾何異構物之互變	34
環狀化合物之立體化學	36
第四章 肱類及三價氮化合物之幾何異性	44
肱類之幾何異性	47
<u>柏克曼變位</u>	50
酮肱類之立體結構形	51
醛肱類之立體結構形	54
脒類及縮氨脲類之立體異性	59
第五章 光學異性	63
隱旋化合物及團集物	63
比旋光度之變化	65
結構與比旋光度之關係	66
光學重疊	67
欠稱合成	68
隱旋作用及可逆異構變化	71
<u>瓦爾登轉化</u>	74

束縛旋光度之現象	81
旋光性硝基烷類	85
第六章 氮,錫,矽,硫等之旋光性化合物	88
第四銨化合物之立體化學	88
三價氮之立體化學	92
錫及矽之立體化學	94
硫及硒之立體化學	95
有機同等化合物之立體化學	97
第七章 環烷類及環烯類	105
環烷類及其衍生物	105
由高級環烷類衍生之酮類	111
環烯類	114
應變說	115
無應變環結構說	118
芳香族化合物之還原物	124
環己烷及其衍生物	124
環己烯環己二烯及二者之衍生物	126
環己烯二羧酸及環己二烯二羧酸類	130
第八章 烯屬化合物	134
臭氧化物及臭氧分解	138

臭氧化物之結構	140
共軛系	143
泰爾定則	146
狄爾斯·阿爾得反應	149
第九章 酮類, 酮酸類及烯酮類	153
酮類	153
酮酸類	157
烯酮類	160
第十章 異構變化	164
酮烯醇互變異性	164
硝基烷類之互變異性	170
內醯胺與內醯胺互變異性	172
三碳原子互變異性	174
氨基重氮化合物之互變異性	175
可逆及不可逆互變異性	176
第十一章 單醣類之立體結構形, 合成法, 及 配醣物狀結構	184
單醣類之立體結構形	184
葡萄糖與新葡萄糖間之關係	196

酮醣類	197
糖類及其衍生物之合成	198
單醣類之配醣物狀結構	202
丁氧環結構或呋喃醣結構	231
單醣類之丙酮化合物	218
第十二章 式醣類及多醣類	228
式醣類	228
植物配醣物	239
多醣類	241
多醣類之分子量	243
酒精發酵	244
第十三章 單環烯萜類及相關化合物	250
烯萜類之反應及通性	257
薔及其衍生物	254
烯萜類之合成	251
由對烯萜衍生之酮類及醇類	264
第十四章 雙環烯萜類及相關化合物	369
雙環烯萜	269
樟腦及其衍生物	273
樟腦之結構及合成	274

樟腦之衍生物	278
其他雙環烯萜類	281

第十五章 烯叁萜類,開鏈烯萜衍生物及橡膠 286

烯叁萜類	286
開鏈烯萜類及其衍生物	289
天然香料及人造香料	293
橡膠	297
合成橡膠	301

第十六章 生物紅黃色素,嘧啶,花果色素配醣物及縮酚甲酸酯類 306

生物紅黃色素	306
甲種維生素	311
多烯烴	311
嘧啶類	315
苯駢嘧啶	320
植物黃嘌呤	321
花果色素及花果色素配醣物	323
縮酚甲酸酯類	330
鞣質	336

第十七章 苯之結構及芳香族取代物 339

苯之結構及立體結構式	339
苯系之取代物	343
芳香族化合物之汞化	357
第十八章 苯衍生物之定位法 多環烴類	359
苯衍生物之定位法	359
金屬之重氮氧化物及異重氮氧化物	364
多環芳香族烴	366
第十九章 鹼金屬化合物及砷之衍生物	373
酮游基錳	376
砷之有機衍生物	378
第二十章 異常原子價元素之化合物 立體 阻礙	381
三價碳之化合物	381
三價矽, 三價錫, 三價鉛之化合物	335
二價氮之化合物	386
一價氧之化合物	387
立體阻礙	388
第二十一章 雜環族碳化物	393
多氮伍圓類	393

二氮三烯陸圓類	400
附錄	403
考試問題及例解	403
查考文獻之注意點	418
引用雜誌名稱略語對照表	422

西文索引

四角號碼中文索引

有機化學

第三編

第一章

有機化合物之電子式

在習用之結構式 (structural formulae) 及立體結構式 (configurational formulae) 中，常畫線或點於原子之符號間以表示二原子直接連結之關係。此種線或點稱曰鍵(bonds)或鏈(links)，其數目與該原子之原子價相同，惟其意義非表示化合作用所由起之鍵之性質或力之種類。

電子學說爲湯姆孫 (J. J. Thomson) 氏所發明，嗣經刺德福 (Rutherford) 氏，波爾 (Bohr) 氏及其他學者之研究而發揚光大。除少數化合物外，電子說在習用之結構式及立體結構式中，不須牽涉任何物質之變化，不過介紹原子價之一定概念與鍵之性質，以及假定化合作用之各種形式而已。今因電子說在有機化學上之應用，大可重視，尤其在結構式上之應用，甚爲重要，故先討論電子說大綱^①如次：

① 對於電子學說，欲求更詳盡之知識，可參考西治威克 (sidgwick) 氏著：“The Electronic Theory Valency” 一書

原子爲正電單位即質子(protons)與負電單位即電子(electrons)所構成。一個質子之質量約爲 1.008(O=16)，一個電子之質量約爲一質子質量之 $\frac{1}{1800}$ ，故原子之全體質量(原子量)集中於質子；一原子中質子之數必須與電子之數相等，因整個原子呈中性故也。

原子之核(nucleus)遠小於整個原子，而由全部質子及一部分電子所構成，其餘電子則排列於原子核外圓球形之殼上或軌道上。當元素依原子量增加之順序而排列時，其順序(間有例外者)稱曰原子序數①(atomic number)；核外電子(extra-nuclear electrons)數與原子序數相等，其餘電子(核電子)則構成原子核之一部。而核外電子爲決定原子化學性質之主要因素，亦即本書所必需參考之資料，今爲簡單說明有機化學目的計，此種電子均以靜止狀態視之。

因原子核之核外電子數等於原子序數，故各元素之原子序數必較其前一位元素之原子序數多一，如

H:1 He:2 Li:3 Be:4 B:5 C:6

等是。在原子結構中，假定核外電子係排列於若干外層圓形殼(shell)上，每層殼上電子之數目，則由某種穩定排列法以決定之。氫(原子序數=1)之核外電子有一，自佔一個穩定殼，氦之核外電子有二，共佔一個穩定殼；其次之元素爲鋰，有三個核外電子，除二個電子共佔一個穩定殼外，其餘一個電子在另一個新殼上；在此新殼上，視各元素原子序數之增加，電子亦隨之而遞增，以至經過第一短週期(short period)而迄氟之位置，較氟多一個電子者爲氖，自氖起，各元

① 原子序數由摩色勒(Moseley)氏研究元素之特殊X-射線光譜而得。

素之原子序數亦依電子之遞增而完成第二層八電子之穩定殼。故在最先十種元素之核外排列法(extr-nuclear arrangements)如次:

H:1 He:2 Li:2,1 Be:2,2 B:2,3

C:2,4 N:2,5 O:2,6 F:2,7 Ne:2,8

各電子數間之撇號(,)係表示新殼開始。至鈉之排列法爲Na:2,8,1,所增之一電子,又另起於第三層殼上,直至電子逐一遞增達氫,復以八個電子完成第三層外殼,正與門德雷業夫(Mendeléeff)之週期分類法相吻合。鉀起自第四層殼;餘可類推。至長週期之情形,其排列法較爲複雜;今因所重視者爲重要之有機化合物,不需作更詳盡之研究。

關於各元素互相化合之學說,已經湯姆孫(Thomson),劉威士(Lewis),科塞爾(Kossel),蘭格牟爾(Langmuir),諸氏及其他學者發表;均以不活動性氣體元素(如氦,氖等)之電子排列爲基礎,換言之,此等氣體之所以無活動性者,係因電子排列穩定所致,如

He:2 Ne:2,8 Ar:2,8,8 Kr:2,8,18,8

等是也。由此類推,其他活動性元素,可失去(lose)若干電子,或自他元素獲得(gain)若干電子,以使其不完全之殼成穩定狀態;故一元素之原子價,乃由其最外殼之電子數決定之。

氫僅有一個電子,可失去此電子而變爲陽離子,或是他元素獲得一個電子而變爲氫之構造。凡緊隨於不活動性氣體之元素,如鋁及銻,有失去電子之傾向,而與位於其前之不活動性氣體之性狀相反;至在週期他端之元素,如氮、氧及氟,有從他元素獲得電子之傾向,故排列於不活動性氣體之後。