

康能有機化學

康能有機化學

ORGANIC CHEMISTRY

REVISED EDITION

BY

JAMES B. CONANT

鄺恂立譯



2852668

中華書局印行

民國二十九年五月發行
民國三十八年七月四版

大學康能有機化學 (全一冊)

◎定價 十二元

(郵運匯費另加)

原著者 James B. Conant

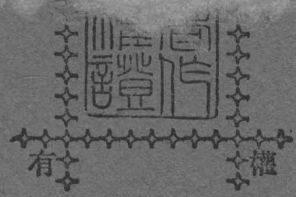
譯者 鄺恂立

發行人 李虞杰

印刷者 中華書局永寧印刷廠

發行處 各埠中華書局

分類號 438



(111600)(海)

原著者再版序

本書之再版，乃於一九三三年出版有機化合物之化學 (Chemistry of Organic Compounds) 一書時所設計，後書爲一全年之課本，內含若干新的材料，及討論之方法，頗擬於再版初級之本書時加入，惟作者爲職務所羈，迄少暇晷，預擬之工作，遂遷延至今，去夏幸獲鐵許勒博士 (Dr. Max Tishler) 之助，修改之工作，遂適如預期，而獲完成。

於此修訂本中，凡初版之特點，如從醇類入手一法，仍所保留，吾人雖知不少作者，以從碳氫化合物入手爲較正當，然本書之次序，贊助之者，亦殊不尠，故茲版中仍以保留原意爲合，更有多人雖以碳氫化合物爲討論之起點，而仍以採用本書爲較利便者。

比較較巨之教本，凡機械作用，及理論上之探討，如電子學說等，本書中皆從闕略，若干生物學上重要之材料，則新經增入，其闕略與增入各點，皆作者所認爲適當者，因讀本書者，大部皆不擬繼續研究化學者也，較老式之“退級法”，業經刪去，蓋一伯胺類與亞硝酸作用時，所引起之分子重列反應，常數遇不鮮，循至此法可以完全失效，故此習慣上之敘述，可加廢除也。

一九三六年一月康能

原著者初版序

教授任一學科，而欲獲有良果，常以引起興趣爲第一要義，然於初級有機化學，則殊不易。蓋其複雜之事實，及奇形之程式，皆能使初學者望而却步，而欲瞭解此一學問，固必先能應用構造程式，及收羅衆多事實於腦中而後可。故欲刺激學者對於有機化學之初步興趣，常爲教師之難事。設大部學生，而爲不願繼續研究化學者，則其事尤難。本書之作，即欲供給碳化合物化學中較有趣味而適當之教材也。

化合物之合理分類，誠爲專門學者所貴。然於初學者，則或不適。故作者每遇有利於敘述，有利於教學之處，輒不惜違背習慣上排列之次序。如一般書中，首章常爲化合物之提純，分析之方法，及程式之計算等，本書則從闕略。此種煩悶之材料，殊非引起有機化學初步興趣之道。且一般書中，此章之材料，常僅爲普通化學中若干資料之複習，或爲實驗手續之敘述，後者似以於實驗教本中述及爲善，故皆不取焉。

就作者教授各種不同級次之經驗，認爲從醇類入手，似較佳於碳氫化合物。於是構造式之需要，即可於討論乙醇與甲醚之異構現象時適度提出。且學者之注意，可集中於少數通常化合物，及其特殊之反應。又從若干方面觀之，醇及醚與水之關係，似遠較此二物與乙烷之關係爲重要。主張理論上分類者，對於碳氫化合物之重視，竊以爲於教授法上，失之過度也。

爲減少強記之工作起見，每一同系物類，僅述少數之例，而多數分類，皆從簡略。凡所述及者，皆限於理論上或工業上

最爲重要之數物,如工業酒精、石油、橡皮、硝酸纖維質、染料、煤焦藥品,及從乙烯乙炔綜合之化合物等,皆加以適度之敘述,藉示此一科學,對於實際上有趣味之數種應用。又鑒於醫學預科生,選習有機化學者之日見增加,故數種物質,於藥學及生理學方面,較爲重要者,亦均加以討論。

簡單化合物之綜合,及構造上各問題,常爲引起初學者之興趣,及自動研究之良法。故關於此方面之討論,亦屬不少(第八章中特多)。又最近油族化學,於工業上之應用,尤足爲說明數種簡單反應之佳例。

本書之選材,以一年讀畢爲度。惟如節去第十三章及二十二、二十三章中之一部分,亦可於一學期中畢之。讀畢本書後,倘爲專修化學者,自當另習第二級之有機化學一年。惟醫學預科生及普通科之學生,則本書中所述者,已足備一般之知識矣。

本書稿本曾由多數友人校讀,並賜批評及訂正(名不備譯),敬於此深表謝忱。

一九二八年五月康能

譯者自序

晚近吾國之科學書籍，出版數量，年有增益，而比較其他各科，已遠不逮，方諸歐美各國，更有霄壤之別。語其理由，科學之未盡普及，固為最大原因，而譯名尚未統一，讀者無所適從，實亦一大阻力。譯者對於化學名詞之有機部分，夙感興趣，年來濫竽化學名詞審查會之役，深覺逐字討論譯名之當否，每未能充分體驗實際行文與口頭講述之困難。由是發心，欲編有機化學一冊，蓋欲作譯名之實際應用也。而人事蹉跎，歷久無成。去秋承吾友韓君組康之約，囑為中華書局逕譯康能氏有機化學一書，遂自策勵，每於公餘暇刻，兢業從事，卒以半載之光陰畢之。至所以選用此書者，蓋有下列數點：

(一)此書篇幅簡短，層次合宜，均極便於初學。

(二)材料完全以理論及化學性質為主，旁及工業製造之大要，實驗手續，概不闖入。蓋實驗指導，另有實驗教本可據，自宜節略，以省篇幅。較他書中夾敘詳而未盡之實驗程序，乃至用料數量者，似以少許勝多許也。

(三)每一類中，僅就其一、二重要物質，詳加論敘。其次要者，至多列成一表，藉以比較數種物理性質而止。與他書中對於次要物質，亦多一一作簡略之介紹，徒費篇幅，而無裨實際者有別。

(四)篇幅雖短，而較新之材料，如天然及人造醫品，荷爾蒙，維他命等等，亦無不應有盡有，皆有擇要之敘述。

(五)作為初級有機教本，一學期可畢。加以輔助材料，亦可敷二學期之需。

至譯文方面,自慚才疏學淺,恐多辭不達意,惟名辭方面,則力求一貫,讀者諸君,倘蒙進而教之,俾匡不逮,譯者幸甚.

中華民國二十六年三月 鄺恂立

康能有機化學

目次

原著者再版序

原著者初版序

譯者自序

引言.....	1
第一章 醇類.....	4
第二章 鹵化烷基類、酯類、醚類.....	23
第三章 飽和碳氫化合物、石油.....	38
第四章 未飽和碳氫化合物、橡皮.....	54
第五章 有機酸類、醯胺類、胺類.....	71
第六章 酯類、脂肪、油及肥皂.....	84
第七章 醛類及酮類.....	99
第八章 多鹵化合物、簡單化合物構造之決定及 綜合法.....	118
第九章 氨之衍生物、醯胺類、胺類.....	133
第十章 二鹽基酸類及氫氧基酸類.....	143
第十一章 立體異構現象.....	157
第十二章 碳水化合物——醣類.....	167
第十三章 未飽和醇類及酸類.....	184
第十四章 從煤焦而來之碳氫化合物.....	194
第十五章 鹵化芳烴基類及酚類.....	207

第十六章	芳族硝基化合物類、胺類及重氮鹽類	218
第十七章	氨基代酚及多氫氧基化合物	233
第十八章	芳族醛類、酮類及酸類	244
第十九章	芳族基代甲醇類及油族烴之芳族基 衍生物	257
第二十章	多環化合物、異環化合物	263
第二十一章	從煤焦油綜合之染料	271
第二十二章	與生物學有關之數種化合物	287
第二十三章	氨基酸類、蛋白質及酵素	296
附錄	有機名詞命名法凡例大要	313
索引		

康能有機化學

引言

有機化學爲碳化合物之化學，碳僅爲元素之一，何以須加以特殊之注意，初聞之每以爲怪，更有甚者，此一元素之化學，其地位之重要，竟可列爲化學中二大分類之一，其他元素，無一足與相埒；且集全數其他部分之化學，僅乃列成另一分類——無機化學，斯則尤爲怪事。

有機化學具此重要性之理由，從其名稱之本義，亦可以見其一斑，此一科學之研究，初本限於動植物之各種產物，此類產物，昔日久以爲與無生之礦石，即無機化學所涉及者，具有神祕之差別，迨後有機物質亦能從無機物中製造而得，二類之差別，遂公認爲不足置信；二類化學之界限，即趨於消滅；而二類內基本之定律及原則，亦經認爲毫無二致，惟動植物性之重要產物，幾無不含碳，於是有機化學之名稱，遂移轉爲研究碳化合物之化學矣。

從最早之初期，迄於今日，有機化學每與生命之研究具有密切之關係，於若干方面，有機化學常不能與生物化學以及生理學脫離關係，故有機化學在生物學中之若干部分，殊爲不可缺少之學識，其與醫藥學之聯繫，計有二部：一爲生理學及生理化學，一爲藥物學，有機化學家對於生藥學之研究，例如高根之類，每能因而製成更簡單之人造物質，而具有同

等或更佳之功用。故今日在多數醫學校、醫院及研究院之中，醫士、生理學家及有機化學家等，皆在合作研究，以求解決醫學中困難之問題焉。

在工業界中動植物產品之化學，亦至為重要。製車胎之橡皮，為一複雜之植物產品，亦即一偉巨之化學工業也。若干普通用品之製造，如醋、皂、糖漿、人造脂肪等，皆為應用之有機工業。其他如由棉而製人造絲，凡立水(varnish)，照相用軟片，無煙火藥等，皆其例也。

生理學與煤焦染料工業，似無聯繫之可言，而實則不然。煤焦為若干碳化合物之混合物。化學家由此着手，已能製成無數科學方面與實用方面極占重要之產物。其一成績，即為煤焦染料工業之勃興。今日全數染料，幾悉可由此供給。又其他物質，如藥材、香精、香料、攝影用藥及強烈炸藥等等，亦可由煤焦製造。此種煤焦產物之研究，與動植物質之研究，常相輔而行。從甲方所得之成績，常可應用於乙方之研究，且常為同一研究者所利用。上世紀中最著名之有機化學家愛彌兒費雪 (Emil Fischer) 氏^{*}，於糖類之研究，有迅速之進步。其成功之一因，即得力於若干煤焦產物之研究。費氏於多種天然產物之探索，及其開闢煤焦產物研究之園地，其功殊不可沒也。

於列舉有機化學之重要各方面時，石油亦為不容忽視之一事。此物為許多有機化合物之複雜混合物。初僅供燃燈所需。今則為內燃機及燃油之蒸汽機所應用。又此一原料之有機化學方面，發展本極紆緩，而今則已漸見進步；從石油及天然煤氣中，已有多數新穎而有用之化合物製成矣。

愛彌兒費雪氏 (1852--1919)，參閱第170頁附註。

常人對於有機化學一科，稍有聞知者，每因其對於醫藥及工業方面之應用，而獲有深刻之印象。此種應用之成效及其重要，已深入公衆之耳目，此誠有機化學家所引爲自傲者。然此一學科，苟非於十九世紀之末葉獲有顯著驚人之發展；又或從此奠定之基礎，不克作繼續之發揚光大，則今日之所謂各種應用，當均屬不可能之事。故此一學科所包含者，多人以爲屬於人類腦力之成就者，實較勝於工業應用方面之成就。然此二者本不可分，故即在初級研究如本書者，亦將於二方面同予以充分之發揮，俾讀者對於此一學科之各種門類，皆能獲一真確之印象焉。

第一章 醇類

乙醇之成分 乙醇(俗稱酒精)於實用上至極重要,故吾人引為研究有機化學之起點。惟此物在工業上之要點及商業上製造之方法,當於後頁述之,茲則先當側重於化學方面關於其成分之探討。此探討之方法,第一步為謹慎之提煉,使極純粹;第二步則為定性及定量之分析。此諸手續之討論,當備載於有機實驗之課本,故吾人僅取實驗之結果,逕作討論之入手。純粹之乙醇為一液體,沸於 78° ,定量分析之結果,知其含碳、氫、氧三元素,其比例為二碳原子,六氫原子,一氧原子。

乙醇實驗程式之測定(定量分析之結果)

元 素	百 分 比	原 子 量	原 子 比	原 子 數 之 比
碳	52.18	$\div 12$	$= 4.35$	$4.35 \div 2.17 = 2$
氫	13.04	$\div 1$	$= 13.04$	$13.04 \div 2.17 = 6$
氧	34.78	$\div 16$	$= 2.17$	$2.17 \div 2.17 = 1$

故乙醇之實驗程式(empirical formula)為 C_2H_6O 。此一程式僅示一分子中各原子之比數。而欲成立一分子式(molecular formula),則必須明瞭分子量為若干。分子量(探討之第三步)可從蒸氣密度測定之。* 經若干測驗之結果,知乙醇之分子量為46,故乙醇之分子式,即為 $C_2H_6O(2 \times 12 + 6 + 16 = 46)$ 。

*計量分子量之法,亦可取一定量之物質,溶解於一適當之溶劑中,而測此溶液之冰點之降低度(或沸點之提高度)。凡此原理,一般化學通論之課本中,皆詳論之。

異構現象 在無機化學中，上一結果，已極滿意。因於一分子中能斷定原子之種類及數量，已足顯示其所需之程式，如 NH_3 、 HCl 、 H_2O_2 等是也。在有機化學中，則大不然。此種程式殊不足以充分表現碳之各化合物。試舉例以明之，甲醚 (methyl ether) 爲一氣體，其百分成分及分子量，與乙醇完全相同，故其分子式必亦爲 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。然二者性質上之不同，又極顯然者，一爲液體，沸點爲 78° ，能溶解於水，而一則在室溫時爲氣體，而不能溶解於水。又二者之化學性質，亦截然不同。此類物質，即凡二不同化合物，有同一之分子式者，名曰異構體 (isomer)。此種現象，名曰異構現象 (isomerism)。

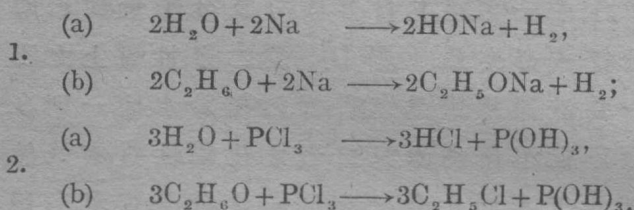
構造式之必要 有機化學中異構現象，至爲常見。如有 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 之分子式者，共有異構體二十六個，均經一一製成。又各個之性質，亦經一一記錄。故有機化學家倘不能建立適當之程式，足以區別各個之異構體，則其工作之艱難，將至絕無希望之境界。此種困難，直至上世紀之中葉，始獲一滿意之解決。在此之前，碳化合物之化學，可謂紊亂異常。及構造式發明後，有機化學之進步，始有一日千里之概。吾人緬懷往哲，足與此一發明並垂不朽者，厥爲凱古來* (Friedrich August Kekulé) 氏。

連線學說 欲解釋各異構體間之區別，所用之學說，可稱爲原子連線學說 (theory of atomic linkages)。其所持之論點，即異構現象之發生，係因各相同之原子間，以不同之方法，互相連結之故。故有機化學家所列之構造式，不獨能表示一分子中原子之種類及數目，并須詳列其連結之方式。換言之，即

*凱古來氏 (1829—1896)，爲蓬 (Bonn) 大學化學教授。

其程式，須能代表一化合物之構造是也。茲取乙醇爲例，而加以推論於次：

醇類中之氫氧基 乙醇與水之化學性質，殊相類似。觀下列與金屬鈉及三氯化磷之各反應，可以概見：

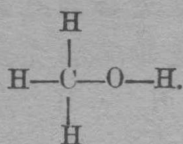


首列二反應中，氫氧化鈉與另一化合物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (乙醇鈉)，皆由分子中一氫原子被化代後而生成。於後列二反應中，磷皆與氫氧基相連結。前者係由水中取得，則後者必從醇中取得無疑。於無機化學中，水中之原子必列成 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ，故水中必有氫氧基 (OH) 之存在。今等式 2b 中，既亦有亞磷酸生成，則乙醇之亦含氫氧基，似無置疑之餘地。

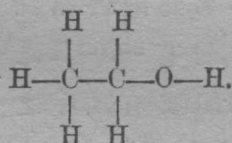
上列二種反應，亦爲另一著名物質——甲醇 (methyl alcohol, 俗稱木精) 所特具。此物之分子式爲 CH_4O ，亦爲分析及蒸氣密度各實驗所測定。與鈉起反應時，亦生氫氣，而與三氯化磷亦生亞磷酸 $\text{P}(\text{OH})_3$ 。故吾人即斷定亦必含有氫氧基。於是甲醇之程式，可書作 CH_3OH ，而乙醇則作 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。然此種程式，猶未表示明白。因吾人尙欲知 CH_3 及 C_2H_5 二基中，各原子果若何連結也。

甲醇及乙醇之構造 始創構造學說者，認爲有機化合物中碳之原子價，須固定爲四，氧爲二，而氫爲一。由此根據，則甲醇之構造，最易於解決。 CH_3OH 中各原子之排列方法，祇有

一種，即三氫原子必與唯一之碳原子相連，而此碳原子必與氫氧基相連，故完備之構造式 (structural or graphical formula)，當如下列：



上式中之短劃或價標，不論爲平行，或爲垂直，均指一價或一連線，所以連結二原子者，碳原子有四線，氧有二線，氫則僅有一線，以同理推之，乙醇之完備構造式，當如次列：



吾人如另寫乙醇之各種構造式，同時須固定氫價爲一，氧價爲二，碳價爲四，結果知凡書成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 者，祇有一式，惟書寫之形式，或自左而右，或自右而左，或連結之角度微有不同，自不能發生任何差異，因所謂構造式者，僅等於言乙醇中之二碳原子互相連結，其一與三氫原子相連，其一與二氫原子及一氫氧基相連而已。

構造式之書寫 始創上一學說者，假定碳、氫、氧三種原子價爲固定而不變，此種假定經研究無數其他有機化合物後，而益見確定，碳之原子價始終爲四，僅在若干非尋常之物質中，稍有例外（第十九章），故於書寫構造式時，吾人必須排列各原子，務使碳有四連線，氧有二線，而氫有一線，及既寫成