

大學有機化學

中冊

大學有機化學

中冊

ORGANIC CHEMISTRY

(SECOND ENGLISH EDITION)

BY

PAUL KARRER

TRANSLATED BY

A. J. MEE

蘇州工業學院圖書館編譯
藏書章

中華書局出版

一九五二年二月再版

大學用書

大學有機化學 (全三冊)

◎ 中冊定價人民幣四萬元

編譯者 何君 超

原著書名 Lehrbuch der Organischen Chemie

原著者姓名 Paul Karrer

原出版者名稱 Verlag Zurich

原本版次及出版年月 一九三八年第六版

轉譯譯本 Organic Chemistry

譯者姓名 A. J. Mee, M. A. B. Sc.

譯本出版者名稱 Authority of the Alien Property Custodian

譯本出版年月 一九四六年四月第二版

北京西總布胡同七號

中華書局

上海澳門路四七七號

中華書局上海印刷廠

三聯·中華·商務·開明·聯營聯合組織

中國圖書發行公司

總管理處：北京絨線胡同六六號

中國圖書發行公司各地分公司

(五〇·滬型·二三開·二六三頁)

* 印翻得不 · 權作著有 *

出版者
印刷者
發行者
分發行者

總目編號(14620) 印數4,001—5,000

本書內容提要

本書原本為歐美各國大學中最通用的有機化學教本，內容豐富，比他本特為完備。譯者譯此，幾經斟酌修正，費數年之力，方始告成，適合我國大學工農醫藥理各學院採作教本之用。書分上中下三冊，此為中冊，專討論碳圓化合物，包括(A)芳香系化合物及(B)脂環系化合物二大類。芳香系化合物內復分「化合物之具有壹價機能者」「具貳價及叁價機能之化合物」「吡喃化合物——靛染料」「醌」四篇，詳述各種芳香系化合物之製造、性質及應用等等。

大學有機化學

中 冊



目 錄

第二部 碳圓化合物

A. 芳香系化合物

第二十二章 緒論.....	467
苯之組織.....	468
苯系取代之異構現象.....	476
第一篇 化合物之具有壹價機能者	
第二十三章 芳香系碳氫物.....	479
苯.....	479
苯之同系碳氫物.....	489
具多個不縮合苯圓之碳氫物.....	494
具叁價碳之芳香系碳氫物.....	500
不飽和芳香系碳氫物.....	502
具駢合苯核之芳香系碳氫物.....	507
萘.....	507
蒽 苝 蔥 菲.....	511—514

第二十四章 芳香系碳氫物之鹵衍生物.....	517
核心鹵取代之苯衍生物.....	517
側鏈中鹵取代之苯衍生物.....	521
第二十五章 芳香烴之硝基衍生物.....	523
側鏈中含硝基之化合物.....	527
第二十六章 芳香烴之亞硝基及胍衍生物.....	528
亞硝基化合物.....	528
胍衍生物.....	529
第二十七章 芳香系磺酸及其還原產物.....	530
亞磺酸.....	532
磺酚.....	532
鹵及硝基苯磺酸.....	533
第二十八章 酚.....	534
一元酚.....	534
酚之製備.....	534
酚之性質.....	536
各個一元酚.....	540
多元酚.....	544
二羥基苯.....	544
三羥基苯.....	550
多羥基苯.....	554
萘酚.....	555
羥基萘.....	556
羥基二苯乙烯.....	558

第二十九章 鹵化酚, 酚磺酸, 硝基酚	559
酚之鹵衍生物	559
苯酚及萘酚磺酸	560
硝基酚	562
第三十章 芳香系醇	566
第三十一章 芳香系胺	568
芳香系一元胺	571
苯胺	571
苯胺之同系物	575
芳香系二胺	576
萘胺	580
側鏈中具氨基之芳香系胺	581
芳香系胺之鹵衍生物	583
芳香系胺之硝基衍生物	583
芳香系胺之磺酸	585
A. 苯胺之磺酸	585
B. 萘胺之磺酸	586
氨基酚	588
第三十二章 芳香系胺之酸性衍生物	590
芳香系胺之有機醯基衍生物	590
芳香系胺之無機酸衍生物	593
1. 亞硫醯胺	593
2. 胺磺酸	593
3. 硝醯胺	593

4. 芳香系胺之亞硝基衍生物,重氮鹽.....	594
重氮基之爲其他根基所取代.....	599
重氮鹽之還原及氧化.....	604
第三十三章 偶氮化合物,偶氮染料.....	606
色及染料概說.....	610
偶氮染料.....	613
氧化偶氮化合物.....	627
第三十四章 胍之芳香衍生物.....	629
氫化偶氮化合物.....	629
四芳烴基胍.....	631
第三十五章 芳香磷,砷,銻化合物.....	633
磷衍生物.....	633
砷衍生物.....	634
銻衍生物.....	637
芳香系鹼金屬化合物.....	637
第二篇 具貳價及叁價機能之化合物	
第三十六章 芳香系醛.....	639
苯甲醛.....	639
其他芳香醛.....	641
第三十七章 芳香系酮.....	647
各個芳香酮(不具乙烯屬雙鍵者).....	652
不飽和酮.....	655

羥基酮.....	656
第三十八章 簡單芳香羧酸.....	663
苯甲酸.....	663
苯甲酸衍生物.....	664
苯甲腈(氰化苯).....	666
苯甲酸之同系物.....	667
不飽和芳香羧酸.....	668
第三十九章 多價鹽基芳香酸.....	674
第四十章 芳香羧基之氯, 硝基, 及氨基衍生物.....	680
氯苯甲酸.....	680
硝基苯甲酸.....	680
氨基苯甲酸.....	681
第四十一章 芳香羥基羧酸.....	683
A. 具酚性者: 1. 一羥基羧酸.....	683
2. 二羥基羧酸.....	688
3. 三羥基羧酸.....	695
4. 鞣質.....	696
B. 具醇性之羥基羧酸.....	700
第三篇 嘧啶化合物 靛染料	
第四十二章 α-及γ-嘧啶衍生物.....	703
A. α -嘧啶衍生物.....	703
香豆素衍生物.....	704
二苯駢- α -嘧啶衍生物.....	707

B. γ -嘧啶衍生物	707
咯吡	708
吡嗪	709
二氫化吡嗪衍生物	716
異吡嗪衍生物	716
巴西木及蘇木染料	718
吡啶	718
第四十三章 花青素, 兒茶素	721
花青素	721
兒茶素	726
第四十四章 靛藍染料	729
靛藍	729
靛藍衍生物, 靛類	736
硫靛	737
第四篇 醌	
第四十五章 苯醌及其簡單衍生物	741
各個醌	745
苯醌衍生物	748
A. 醌肟	748
B. 醌亞胺	749
C. 呷酚, 呷胺	750
苯胺黑	752
第四十六章 萘醌, 菲醌	755

由萘醌衍生之染料.....	756
菲醌.....	759
第四十七章 蒽醌及其衍生物	761
蒽醌.....	761
蒽醌磺酸.....	762
羥基蒽醌.....	764
三羥基蒽醌.....	768
多羥基蒽醌.....	768
氨基蒽醌.....	772
蒽醌系之甕染染料.....	774
(a) 陰丹士林染料.....	774
(b) 富丹士林染料.....	775
(c) 苯駢蒽醌染料.....	777
(d) 蒽醌亞胺染料及醯氨基蒽醌.....	779
(e) 蒽醌叮酮染料.....	781
第四十八章 由福醌衍生之染料	783
福醌衍生物及三苯甲烷染料之結構.....	784
福醌之羥基衍生物.....	787
福醌亞胺染料.....	789
(a) 孔雀石綠類.....	789
(b) 福紅類.....	791
第四十九章 閉環之醌類染料	796
A. 吩嗪染料.....	797
B. 噁嗪染料.....	805
C. 噻嗪染料.....	808

D. 硫化染料	812
藍色硫化染料	813
黃色硫化染料	816
E. 吡啶染料	817
F. 鈾鹽	821
(a) 嘔吩胺	821
(b) 玫紅胺	822
(c) 薇紅胺	822
(d) 螢光黃	824

B. 脂環系化合物

第五十章 緒論	826
環烷、烯萘及樟腦之天然來源	826
脂環系化合物之合成	828
脂環系化合物環之破壞	830
環系之互相轉變	832
(a) 環之縮小法	832
(b) 環之擴大法	834
第五十一章 環丙烷及其衍生物	837
第五十二章 環丁烷及其衍生物	842
第五十三章 環戊烷及其衍生物	847
環戊烷	847
環戊烷系之酮	849
環戊烷系之羧酸	851
第五十四章 環己烷及其衍生物(芳香化合物除外)	855

芳香性與脂環性環己烷衍生物之關係.....	855
環己烷化合物之來源及製備.....	858
環己烷化合物之立體異構.....	859
環己烷系碳氫物.....	862
A. 飽和碳氫物.....	862
B. 具一個雙鍵之不飽和碳氫物.....	863
C. 具兩個雙鍵之不飽和碳氫物.....	866
環己三烯.....	873
環己烷系之醇.....	874
環己烷之羥基衍生物.....	874
由對薄荷質衍生之醇.....	877
環己烷系之醛及酮.....	883
醛.....	883
飽和酮.....	883
不飽和酮.....	885
環己烷系之外環酮.....	890
環己烷系之羧酸.....	891
第五十五章 雙環烯萜及樟腦.....	898
蒎族.....	898
薜族.....	901
蒎族.....	902
蒎族.....	905
第五十六章 倍半烯萜,多烯萜,生物醇,維生素,樹膠	
.....	913
倍半烯萜.....	913

胡蘿蔔類色素.....	918
生物(固)醇.....	925
膽汁酸類.....	929
性激素.....	930
副腎皮激素.....	939
維生素.....	945
橡膠.....	958
第五十七章 環庚烷及其衍生物.....	962
第五十八章 環辛烷及其衍生物.....	968
具高環之脂環系化合物.....	968
(附)插頁一幅.....	943後

第二部 碳圓化合物

A. 芳香系化合物

第二十二章 緒論 苯之組織*

“芳香化合物”一詞，原用以泛稱氣味“芳香”而可由天然產物得來之物質。惟不久而名詞失此意義，芳香化學(Aromatic chemistry)之廣泛意義乃成爲苯之化學。除苯外，今日乃包括一切與苯有親或疎關係之碳圓化合物。

迄於十九世紀下半期，已知之芳香系物質尙甚少。其中有苯甲酸、苯酚、苯胺、苯、水楊酸及氨基苯甲酸，於此等化合物中均曾擬定其含有共同之苯基(Phenyl radical), C_6H_5 ，此種見解俱經後來證實者也。

芳香化學發展之最盛時期爲十九世紀下半葉。新種類之芳香化合物逐一迅速發現。煤膏經證明爲無數不同之苯衍生物之寶藏，而新興之苯胺染料工業乃鼓動一般對於此部分有機化學之興趣。今則此方面之發展又已沉緩有年。雖芳香化學中有待解決之問題尙多，而吾人對於苯衍生物之衆多性質所知甚詳固不容否認者也。因此而近代之研究中心愈益趨向於天然產物，其大多數不屬於芳香系者。

集各種苯衍生物於一特殊部門自有其適當之理由。Kekulé 卽已知苯中碳原子非如脂肪系化合物之作簡單鏈形排列，而不能以直鏈表示其公式；惟其鏈不具首尾如後述，乃爲環狀之排列。

苯及其衍生物於化學性質上亦與脂肪系物質有差別。雖此差別不甚顯著，且屬於定性者較屬於定量者爲多，而其實際作用則常懸殊。

苯中碳與氫原子之比例爲 1:1，是則此碳氫物之公式應爲 C_nH_n ，故若按照脂肪系所有之類似關係言之，其物之不飽和性必甚強。惟就實

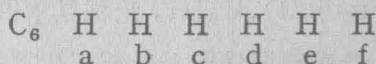
* W. Marckwald, Die Benzoitheorie. Stuttgart, 1897.

際而論，苯之爲物甚爲穩定。雖經深切研究知其亦具不飽和性質，究不如所見於烯屬及炔屬者之顯著。苯之對於高錳酸鉀作用，冷時頗穩定，又與溴之加成亦不若烯屬之立即發生，是知苯之與不飽和脂肪系碳氫物比較頗有不同之特性固無疑矣。於苯之結構上尋求其特性之解釋是爲吾人次一步應有之工作。

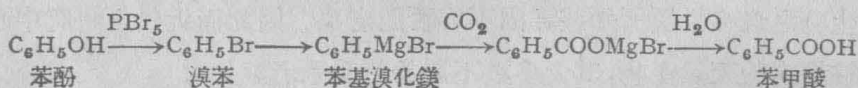
苯之組織 由苯之分析得實驗公式 C_6H_6 。由分子量之測定知此最簡單之公式須以 6 乘之乃得其分子式。是以苯之分子式爲 C_6H_6 。

於考慮如何解決苯之結構問題之前，須先探討苯之 6 氫原子是否等值，抑或各有其不同之機能。解答此問題者爲 Ladenburg (1874)，其一部分亦由 Hübner 及 Petermann 解決之。其推索係由下述之根據而來。

今以 a 至 f 之六個字母代表苯之六氫原子：

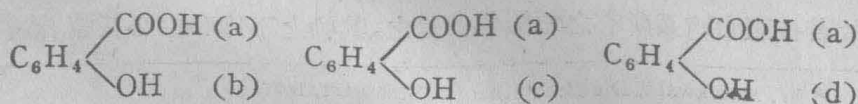


1. 設若苯之一元酸，苯甲酸 C_6H_5COOH 中，苯核之氫原子 a 係爲羧基所取代，於是苯酚 C_6H_5OH 之羥基亦必處於位置 a，蓋苯酚羥基之易爲羧基所取代固不難洞見，其所成者即苯甲酸也：



2. 羥基苯甲酸有三異構體(水楊酸，間羥基苯甲酸，對羥基苯甲酸)皆於位置 a 上含有羧基者，蓋若各個羥基爲氫所取代，則三異構體皆成爲同一苯甲酸，其羧基假定如 1，處於位置 a 者也。

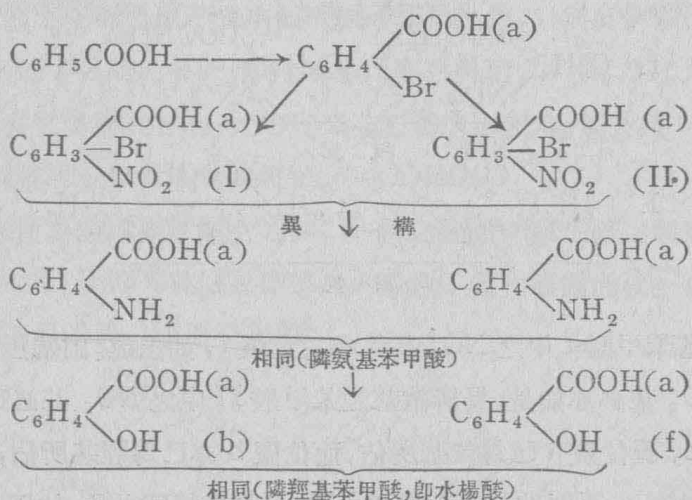
是則三異構羥基苯甲酸之羥基必各處於不同之位置，否則不能有三種不同之羥基苯甲酸存在。可假定此三羥基分別取代氫原子 b, c 及 d:



以石灰蒸餾時三種羥基苯甲酸皆脫去二氧化碳而生同一之苯酚，如 1 所示苯酚之羥基係處於位置 a，由此可知苯核中四氫原子之以 a, b, c, d 代表之者，皆等值者也。

三氫原子 b, c, d，對於 a 皆非作對稱之位置者，否則羧基處於位置 a 時此三氫原子為羥基所取代後不能產生三種不同之羥基苯甲酸矣。從他方面言之，而今可見苯中有兩對氫原子係對於 a 作對稱位置者。

3. 苯甲酸經溴化，得一溴苯甲酸(間溴苯甲酸)。若將此一溴苯甲酸硝化，則成兩種不同而屬於異構之硝基溴苯甲酸。兩者被還原則又生同一之氨基苯甲酸[磷氨基苯甲酸(Anthranilic acid)]。若其氨基為羥基所取代，則上述羥基苯甲酸之一(水楊酸)，其羥基假定為處於位置 b 者，因而構成：



4. 由此種產生關係推之，知兩異構硝基溴苯甲酸(I)與(II)之硝基所取代之氫原子於苯核中對於 a 係處於對稱之位置。蓋如吾人所已知氫原子 b, c 及 d 之情形則不然，其一種硝基溴苯甲酸中之硝基非處於位置 e，必即處於位置 f。假設其所處之位置為 f，吾人不得不斷定位置 f 為與其他之位置，即 b 等值者也。位置 a, b, c 及 d 既已證明為等值者，則等值之處已推及於五個氫原子矣。