

大學叢書

有機化學

上冊

秦道堅著

商務印書館發行

大學叢書
有機化學

上冊

秦道堅著

商務印書館發行

編 著 大 意

1. 本書搜羅最近歐美有機化學名著多種編輯而成，可作我國大學工學院、理學院、醫學院、及師範學院之有機化學課程全年教本，或作參考之用。
2. 本書內容於討論脂肪族及芳香族化合物之來源、製備性質、及用途外，尤側重於基本原理之闡明及應用，以使學者能從事推理了解一般有機化合物之性質。
3. 凡與正文有關之參考材料，均以小字註述，以示顯著。
4. 本書第三十二章氨基酸與蛋白質，與吾人日常生活之關係頗密切，希望教師講授之，尤其對於醫學院學生可於習過脂肪胺類及脂肪酸類之後，即可提前講授此章。
5. 所有譯名，概依化學命名原則名之。
6. 書中每一材料之來源，均有書本及雜誌或研究實驗為根據。
7. 本書之主要參考書，為下列第一、第二、及第三本，其餘則略為涉及。
此外尚參考新近出版之歐美化學雜誌頗多：

(1) Conant: The Chemistry of Organic Compounds.

(2) Lucas: Organic Chemistry.

(3) Hill and Kelley: Organic Chemistry.

(4) Norris: Organic Chemistry.

- (5) Cohen: Theoretical Organic Chemistry.
- (6) Garard: Introduction to Organic Chemistry.
- (7) Porter: The Carbon Compounds.
- (8) Perkin: Organic Chemistry.
- (9) Schmidt: A Textbook of Organic Chemistry.
- (10) Gilman: Organic Chemistry (2 vols.).

附 誌

本書之完成，歷經數載，而得諸同仁及同學之協助、校對、繪圖等甚多，茲列舉其芳名於下，謹此致謝：

<u>紀育澧</u> 先生	<u>王季梁</u> 先生	<u>李邦楷</u> 先生	<u>鄭乃林</u> 君
<u>趙廣緒</u> 君	<u>余永芳</u> 女士	<u>劉悅山</u> 君	<u>張友尙</u> 君等

目 次

第一章 有機化學之基本知識..... 1

有機化學歷史 有機物與無機物之比較 有機化合物的成分 有機物的定性分析 有機物的定量元素分析 有機化合物之基本原理 有機物純度之鑑定 有機化合物的精製法 有機化合物之分類 有機化合物之來源

第二章 飽和烴(Saturated Hydrocarbons).....13

烴類之通式 飽和烴的存在 飽和烴的一般製法 飽和烴之通性 鹵素之活潑度 甲烷的存在 甲烷之製備 甲烷的性質 飽和烴之異構物 飽和烴之命名法 石油之分餾 石油之熱裂法 辛烷率(Octane rate) 烟火點及發火點 反擊劑(Anti-knocks) 汽油之合格標準 由天然煤氣提取汽油 由煤粉製造汽油 綜合汽油 酒精代汽油 木炭代汽油

第三章 不飽和烴類.....33

不飽和烴 成油氣族(C_nH_{2n}) 乙烯之構造 成油氣族

之存在及製備 烯烴之命名法及異構物 烯烴之一般性質 乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) 烯烴之飽和環烴狀異構物 由天然煤氣及石油合成醇類 炔系烴($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$) 乙炔(C_2H_2) 乙炔之性質及用途 乙炔之同系物 烴類區別法 二烯系烴(Alkadienes) 橡膠 加硫作用 橡膠之性質 合成橡膠

第四章 醇類 (Alcohols)62

一元醇類之組成 醇類之命名 醇類之異構物 醇之分類 三種醇類之區別法 醇類之一般製備法 醇之通性 甲醇(CH_3OH) 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 無水酒精 醇中水的檢驗法 乙醇之性質 乙醇之生理作用 高級醇類 丁醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 戊醇($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) 戊醇之用途 其他之高級醇類 醇之鑑定

第五章 鹵烷 酯類 醚類89

鹵烷之一般製法 鹵烷之物理性 鹵烷之生理作用 鹵烷之用途 鹵烷之化學性 格林反應 烷基鋅 (Zinc alkyls) 烷鋅之化學法 無機酸之酯 酯化 (Esterification) 硝酸乙酯 亞硝酸乙酯 硫酸烷酯 醚類之通式 乙醚之製備 乙醚之物理性 乙醚之用途 麻醉劑之生理作用 醚類同系物 醚類之化學性 環

氧乙烷 (Ethyleneoxide)

第六章 有機酸 107

緒言 命名法 有機酸之一般製法 由低級醇變高級
酸法 脂肪酸之物理性 脂肪酸之化學性 有機酸之離
解常數 甲酸(蟻酸) 甲酸之製法 甲酸之構造式
甲酸之性質及用途 乙酸(醋酸) 速釀食醋法 由蒸
餾木材以製乙酸 合成乙酸法 乙酸之化學性 乙酸之
用途 丁酸 戊酸 棕櫚酸 脂肪之檢驗 氯醯化物
(Acyl chlorides) 氯醯之化學性 酸酐醋酸之性質及用
途 脂肪酸酯(Esters) 酯類製備法 酯化與水解 酯
之皂化 酯化之速率 酯類之性質 乙酸之構造式 酯
化之過程 酯類檢驗法

第七章 醛類與酮類 134

概說 醛類($RCHO$)製備法 醛類之性質 甲醛之製法
及性質 聚合及縮合 甲醛之用途 乙醛 醛類氧化之
機構 羥醛縮合(Aldol condensation) 1,1二乙氧基
乙烷(Acetal) 醛類檢驗法 三氯乙醛(CCl_3CHO) 三
氯乙醛之反應 乙醛之構造式 酮類及其製法 丙酮
丙酮製備法 丙酮之化學性 醛類及酮類之鑑定法 醛
類與酮類之區別 酮類之縮合反應

第八章 多鹵化物及化學綜合法 166

四氯化碳(CCl_4) 氯仿(CHCl_3) 氯仿之化學性 碘仿(CHI_3) 碘仿檢驗法 其他多鹵烴類 滴滴涕(D. D. T.) 多鹵烷之命名法 化合物構造式之測定 丁烯之構造式 由綜合法證明構造式 由酯類綜合第三醇 飽和烴之綜合法 增長碳鏈法 增加二碳原子法 由碳化鈣綜合各物法 新法綜合丁醇

第九章 醯胺及烷基胺 183

醯胺(Amides)之命名 醯胺(RCONH_2)之一般製備法 醯胺之性質 醯胺之用途 烷基胺(Amines)之命名法 烷基胺之性質 烷基胺製備法 硝基物與亞硝酸酯 氮與鹵烷之反應 烷基胺與亞硝酸之反應 由低醇變高醇 胺類之醯化(Acylation of amines) 烷基胺(RNH_2)及醯胺(RCONH_2)之鑑別法 第一胺之特別檢驗法 丙胺異構物之鑑別 季銨鹽(Quaternary salts) 元素之電子觀 極性及非極性價 非極性物之性質 甲烷基裁減法 氧化胺 氧化物及硫化物之鹽基性 乙醇胺(Ethanolamine) 胺類之檢驗 幾個興趣的胺類

第十章 多元醇、脂肪、及油類 206

乙二烯醇之製備法 乙二醇之性質及用途 丙二醇(1,2) 丙二醇(1,3) 多元醇之命名法 二元醇之一般製備

法 併酮醇(Pinacols) 併酮醇之重排 甘油 綜合甘油
 油 甘油之用途 硝化甘油 硝化甘油之製法及性質
 脂肪及油類 脂肪酸之製取 油之加氫 奶油 人造奶
 油 製燭 肥皂之製法 雪花膏 乾性油 脂肪油類
 之分析與檢驗 來氏值 磷脂類 蠟 二元醇之氧化
 普酸(Pyruvic acid)

第十一章 二元酸 231

二元酸之通式及物理性 草酸(乙二酸) 草酸之製備
 草酸之化學性 丙二酸(Malonic acid) 高級二元酸
 之一般製法 琥珀酸 琥珀酸酐 環狀酸酐之反應 乙
 二醯二胺(Oxamide) 琥珀醯胺(Succinamide)

第十二章 鹵酸及羥酸 241

鹵酸之命名 氯甲酸及雙光氣 鹵酸之一般製造法
 α -鹵酸之反應 律風氏反應(Reformsky reaction) α ,
 β , γ 鹵酸與鹼之反應 鹵酸之物理性 羥酸(Hydroxy-
 acid) 羥酸之綜合法 羥酸之通性 羥乙酸(Glycollic
 acid) 乳酸 乳酸之生理作用 羥酸之脫水 羥酸之
 氧化 丁醇之崩解 檸檬酸 檸檬酸之綜合法及構造
 蘋果酸 酒石酸

第十三章 光學異構現象 254

光學異構發現史 極光儀 不對稱之碳原子 乳酸之光學異構物 戊醇之光學異構物 天冬素之光學異構物 酒石酸之異構物 光學異構物之數目 消旋體之分離法 環形化合物之不對稱碳原子 環丙二元酸 消旋化 (Racemisation) 人造與天然光學異構物

第十四章 互變異構現象 (Tautomerism)270

丁酮(3)酸(Aceto-acetic acid) 丁酮(3)酸乙酯(Ethyl malonate) 丁酮(3)酸乙酯之結構式 酮型與烯醇型之分離 烯醇型之定量法 烯醇型之其他化合物 丁酮(3)酸乙酯在合成上之用途 丙酮之烷化 丙二酸二乙酯 (Diethyl malonate)

第十五章 腈和氰氫酸287

腈(Nitriles) 腈之製法及性質 肱或異腈類 肱之化學反應及其構造式 氰化氫或氰氫酸(HCN) 氰(Cyanogen)

第十六章 碳酸的衍生物296

碳酸 光氣 胺脲(Urethanes, 重氮甲烷 尿素 脲之定量 醯脲(Ureides) 硝基脲 烷基脲 氰酸 氰酸之互變 氰酸鹽 異氰酸酯 雷酸 雷汞(Mercury fulminate) 氰酸、異氰酸、雷酸之電子式 碳酸之其

他氮衍生物 胍 (Guanidine) 氰氨 (Cyanamide)
 氰胺鹽類 胍之離子構造 分子共鳴構造原理 (Resonance) 原子間之距離

第十七章 含硫化合物 323

基型學說 硫醇 (Mercaptans) 硫醚 芥子氣 亞磺和
 磺 (Sulfones) 重磺 硫代酸類 黃酸鹽 橡皮加硫催
 進劑 芥子油 二苯基硫脲

第十八章 不飽和醇類、酸類、及羰基化合物 ... 335

不飽和醇類 乙烯醇 鹵乙烯 (Vinyl halides) 及酯類
 乙酸乙烯酯 丙烯醇 鹵丙烯 (Allyl halides) 不飽和
 鹵烷之活潑性 自然界中的丙烯衍生物 不飽醇之命名
 法 不飽酸類 烯酸類 丙烯酸 (Acrylic acid) 巴豆
 酸 巴豆酸之幾何異構物 馬酸及斧酸之幾何異構物
 馬酸及斧酸之化學性 丁烯(3)酸 丙炔酸 油酸 亞
 麻油酸 桐油酸 不飽和醛類及酮類 丙烯醛 丙烯醛
 之構造式 丁烯醛 不飽和酮類 α, β 不飽和羰化物之
 特性 共軛雙鍵 烯酮 (Ketenenes) 烯酮之化學反應

第十九章 碳水化合物 362

葡萄糖 葡萄糖之構造式 果糖 果糖之構造式 六碳
 醣之光學異構物 單醣類之反應 醛醣碳鏈增大法

醛醣碳鏈減少法 配醣物 (Glucosides) 天然配醣物
 葡萄糖的環式 雙醣類 蔗糖 麥芽糖 乳糖 多醣
 類 澱粉 纖維素 肝粉 膠棉 賽璐珞 (Celluloid)
 假漆 纖維 乙酸酯 人造絲 果膠 (Pectin)

第二十章 芳香族烴類 (Aromatic Hydrocarbons) ... 387

煤之乾蒸 煤焦油分餾 煤焦油之精製 苯 (Benzene)
 苯之構造 芳香族之通性 苯取代物之異構體 取代物
 之定位 苯的烷基衍生物 芳香族烴之製備法 甲苯之
 高級同系物 百里香 (Cymene) (對甲異丙苯) 苯基
 之命名

第二十一章 鹵化苯類、磺酸類及酚類 402

鹵化苯類 氯苯 (Chloro benzene) 及溴苯 苯烷基衍生物
 之鹵化 鹵苯之化學反應 碘苯之特性 取代物之定位
 法則 (Rule of orientation) 法則之例外 影響定位之
 諸因子 第三取代基之輸入 定位力之蛻變 苯磺酸類
 磺酸之精製 磺酸及其鹽類之反應 磺酸鹽之鑑別 苯
 磺醯胺類 (Aryl sulfonamide) 磺醯胺劑 (Sulfa-drugs)
 磺醯胺 磺胺吡啶 磺胺噻唑 磺胺胍 磺胺吡嗪
 氯苯磺醯 磺酸基化合物之結構 酚類 酚 甲酚 百
 里香酚 鹵化酚類

第二十二章 芳香族硝基物、胺類及重氮鹽類……434

硝基化合物 硝基苯 三硝基甲苯 麝香代用品 硝基
 化合物之結構 苦味酸 硝基鹵苯的活動性 由氯苯製硝
 基酚 芳香族胺類 苯胺 甲苯胺(Toluidine) 甲苯胺
 及二甲苯胺 芳香胺類之鹼度 芳香胺與亞硝酸之反應
 對胺基苯磺酸 苯胺之硝化作用 乙醯苯胺 對硝基
 苯胺 二苯胺 三苯胺 硝基苯胺之鹽基性 芳香胺類
 檢驗法 陰性原子團 苯甲基胺 硝基苯之還原產品
 聯苯胺 聯苯胺之結構 聯苯胺作有機試劑 二胺類
 重氮鹽(Diazonium salts) 重氮鹽之結構 重氮鹽之化
 學性 偶氮物與重氮物之命名法

第二十三章 氨基酚類及多元羥基化合物 …… 480

氨基酚類 對氨基酚之製備 非那西丁 間氨基酚 多
 元羥基化合物 鷄納酚(Quinol) 醌(Quinone) 苯醌
 合苯二酚 苯之觸媒氧化 其他醌類 間苯二酚或樹脂
 酚 1, 2 苯二酚 苯三酚(1, 2, 3,)或五倍子酚 苯三酚
 (1, 3, 5)或藤黃酚 芳香物的合成

第二十四章 芳香族醛類及酮類 …… 505

芳香醛類 苯甲醛 自動氧化作用 由苯甲醛而得的側
 鏈化合物 肉桂醛 苯烯丙酮 柏琴氏反應 苯甲醛肟

羥醛類 水楊醛 香豆酐 大茴香醛 香草精(Vanillin) 胡椒醛 芳香酮類 二苯甲酮 苯乙酮 酮肟
安息香及二苯基乙二酮

第二十五章 芳香酸類 528

總論 芳香酸之一般製備 芳香族酸之一般性質 苯甲酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 氯化苯甲酰($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) 硝基及氨基苯酸 麻醉新及奴弗因 鄰位取代酸之酯化 水楊酸
水楊酸苯 阿士必靈 水楊酸甲酯 五倍子酸 鞣質或鞣酸 苯二甲酸 鄰苯二甲酐 苯二酰胺(Phthalimide) 嘉貝爾綜合法 糖精 其他芳香多羧酸類 側鏈羧酸類 苯基乙酸 肉桂酸 苯基丙炔酸 杏仁酸

第二十六章 芳香醇類 559

芳香醇之製法及性質 苯甲醇 氯甲基苯(Benzyl chloride) 其他之側鏈鹵素化合物 羥苯甲醇 肉桂醇 第二醇與第三醇之合成 碳鏈減低法 三苯甲醇 三苯氯甲烷 甲烷之苯基衍生物 三苯甲烷 三苯甲烷之酸性 六苯基乙烷 其他之游離基 松柏醇 木質素(Lignin)

第二十七章 萘與蒽及菲 575

萘(Naphthalene) 萘的結構 萘取代物之異構體 萘

的定位法則 萘酚類 萘胺類 磺化萘胺及萘酚 萘
二甲酸 萘醌類 氫化萘 聯苯 聯苯的衍生物 蒽
(Anthracene) 蒽醌 蒽醌之取代物 菲(Phenanthrene)

第二十八章 環烴 (Alicyclic Compounds)605

環烴及其衍生物 環烴之一般製法 環烴之性質 拜耳
張力說 無張力環 多員環酮類 自然界之環酮類 環
狀體之立體異構物 由芳香物製環烴物 不飽和環烴

第二十九章 萜、固醇及性激動素617

萜類 (Terpenes) 寧 薄荷醇與薄荷酮 一烯萜 樟腦
固醇 (Sterols) 膽酸 性激動素 (Sex hormones) 活力
素丁

第三十章 人造染料634

人造染料之發明史 顏色與化學結構 顏料與染料 染
料之種類 酸性染料 鹽基性染料 直接染料 後生
染料 硫染料 染料之化學分類法 三苯甲烷染料 對
位玫瑰紅 其他三苯甲烷染料 蒽醌媒染料 甕染料
天然藍靛 人造藍靛 皇宮紫 蒽醌甕染料 螢光素
及曙紅 酚酞 (Phenolphthalein) 其他指示劑

第三十一章 雜環化合物655

雜環化合物之命名 雜環化合物之製備法 雜環打破法

呋喃組 呋喃醛 噻吩 吡咯 血色蛋白質 葉綠素 吡啶 六氫吡啶 喹啉 異喹啉 吡啶 金雞納、撲瘧母星、滅瘧精 阿滴平 金雞納之檢驗 吲哚及吡啶 嘧啶族 胞核酸 尿酸 咖啡精 活力素 B₁ 活力素 B₂

第三十二章 氨基酸及蛋白質 681

蛋白質之成分 蛋白質之化學性 α 氨基酸綜合法 氨基酸之物理性 氨基酸之化學性 蛋白質之分類 髮蛋白 絲蛋白 蛋白質提純法 不可逆蛋白 蛋白質定量法 蛋白質之營養價值 蛋白質之綜合法 蛋白質之分子量 蛋白質之特性 巨分子及病毒菌 (Virus) 酵素 因素林 甲狀腺素 蛋白質之腐化 尿素之生成 植物激動素

第三十三章 活潑氫之電子觀 713

第三十四章 格林納反應 720

格林納試劑之製備 格林反應 (Grignard reactions)

習題 727

英漢索引 1—21

有機化學

第一章 有機化學之基本知識

有機化學歷史 十八世紀以前之化學書，把所有物質約可分為三類，即動物性物質，植物性物質及礦物性物質；前兩者得自生物界，後者得自無生物界，當時衆信有機物（得自生物界）僅能由生物體內的生活力(Vital force)造成，縱使應用有機物的成份原料，也不能由人工製造有機物。

在 1777 年，拉瓦錫由實驗證明一切植物界物質無論其種類如何，幾皆由碳、氫、氧三元素所組成，而動物界物質除含此三種元素外，有時亦含有氮素、磷、及硫。

到 1828 年德人鄔勒 (Friedrich Wöhler) 煮沸氰酸鉀(KOCN)與硫酸銨的水溶液以製備氰酸銨(NH₄OCN)，遂偶然獲得一種有機物，名爲尿素(Urea)，簡稱脲，爲動物尿中之排洩物，其反應式爲：

