

基本有機化學

薛德炯 薛鴻達 譯

龍門聯合書局出版

基本有機化學

Fundamentals of Organic Chemistry

James B. Conant 原著
Albert H. Blatt

薛 德 炯 譯
薛 鴻 達

龍門聯合書局出版

基本有機化學

Conant & Blatt 原著

薛德炯 薛鴻達 譯

★版權所有★

龍門聯合書局出版

上海南京東路61號101室

中國圖書發行公司總經售

新中央印刷所印刷

上海康定路158號

1951年9月初版

印數9501-11,000冊

1954年2月五版

新定價 ₹ 29,000

上海市書刊出版業營業許可證出 029 號

譯者贅言

Conant, Blatt 二氏合著的 The Chemistry of Organic Compounds (有機化合物之化學) 第三版, 我與次子鴻陸於 1950 年 6 月譯成, 交由中國科學圖書儀器公司出版, 業已再版發行。同年 12 月, 購得二氏合著的 Fundamentals of Organic Chemistry (基本有機化學), 初以為是有機化合物之化學的簡縮本, 後經細加閱讀, 方知不僅是簡縮, 且有許多章節均重行編寫, 以求適應讀生物學、醫藥學、農業、工業者修習有機化學之用, 確是一種精簡本。我國出版界, 關於有機化學的教本, 年來雖有數種印行, 有的篇幅繁多, 不合一般初讀者的需要, 有的且雜湊成書, 取材拉雜而零亂, 幾至不堪卒讀。要找一本材料新穎, 精簡如本書者, 實不多見。幾經考慮, 認為值得再譯。惟因鴻陸參軍在外, 無暇及此, 故與長子鴻達合作, 費時六個月而成稿。即由龍門聯合書局發交建華製版所排版。該所設備完全, 技術精良, 故本書的版式, 得一一如譯者的設計, 排成合式的科學書, 這都靠着老友周少山的幫助, 以及高燮桐馮正洪兩同志的工作, 附記於此, 以誌感謝。

薛德炯

1951 年 8 月 8 日

原 序

我們編寫本書，最初祇想作為我們所編有機化合物之化學第三版的簡縮本。可是，我們不久就發覺，對於我們心目之中的讀者，不是一本簡編就夠他們的需要的。目今大學中的青年兒女，儘有許多想得到一些有機化學的知識，但他們並不打算成為職業的化學家。許多的特殊方法及實際詳情，對於他們，都不是必要；例如，苯環上各取代基位次的測定，影響化學平衡與反應率的種種因素的論究等，都很可以從略。在另一方面，有不少的學生正在打算從事的職業，與應用生物學不在這方面有關，便在那方面有關；所以對於與生化學有關的題材，能作一通比較豐富的論述，卻很重要。

所有的學生都是國家未來的主人翁，對於國家的經濟所以必須關心。在今日這樣的工業社會中，有機化學工業是非常重要的，因為它供應液態燃料，合成橡膠，合成纖維，受範物，等必要的產品。並且，對於一種產品的製造，並不限於一種原料，這是有機化學工業獨特之處。用種種農作物，用煤，用石油，用天然燃氣開始，來產製上述種種產品的任一種，都屬可能——這就使經濟上有了通融性。所以，我們找到下列兩點以作本書的中心骨幹——一為論究種種活物的有機化學，一為對於生命過程的種種產品的實際結果的利用。照這樣編寫，讀者就可以把植物在過去地質時代所造種種質料的轉變品（煤及石油）與今日的農產品聯繫起來。我們又可就日光能的積儲品，在它們的數種不同的來源之間，從種種燃料的觀點及種種錯雜質料的合成上的資用性，來作種種比較。

我們把本書中的許多章節完全重寫時，以精簡為準則。例如，講述雜環型化合物的題材時，就不主張依循正統的分類法。祇論對於生物學家，醫藥界人士，及工業家是重要的那些純質。關於結構式的錯雜性，

時從若干種純質對於復現的尿素間架的關係着筆，提供一種指導。這樣的教育方案，我們相信，比了把雜環型圖那樣的錯雜題材作更有系統的處理，較適合於本書的體裁。

關於醣類及其類緣的化合物的命名法及立體化學表示法，我們採用1949年3月化學學會的規定，第12章中乳酸類，氯脛丁二酸類，及酒石酸類的透視圖，都以此為根據。此等透視圖及其平面投影圖與D(+)-及L(-)-二氫丙醛都處於正確的組態的關係，但我們在本章中並不討論種種組態類緣。D(+)-二氫丙醛之作為組態的基據，已在第165面記述了，教員若欲論述組態類緣，便可加以補充。

關於目前在工業界及生化學範圍內，引起注意的種種題材的討論，我們已力求新穎。此事並不容易，因為最近數年來變化得實在太快。許多動人的事件已不斷地發生，尤其在與醫藥有關的園地裏。來日方長，一定會有更多的新發展，新發見。可是，在本書篇幅內，我們已羅列1949年下半年以前所遇到的許多基本事項，或許可供讀者今後憑此進修的適當基礎，這是我們所希望的。

James B. Conant

Albert H. Blatt

1949年12月1日

目 次

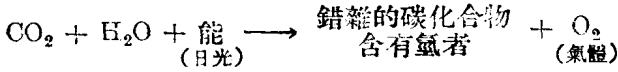
導言	1
1. 醇類	5
2. 鹵代烷類及醚類	20
3. 飽和烴類, 卽烷屬烴	32
4. 未飽烴類	40
5. 汽油與橡膠	53
6. 醛類及酮類	65
7. 有機酸類	85
8. 多羥醇類: 脂肪及油類	100
9. 工業用的與實驗室用的合成法	114
10. 氮的衍生物: 醯胺類, 胺類	124
11. 含有二個或多個官能基的酸類	137
12. 立體異構	151
13. 醣類	163
14. 氨基酸類及蛋白質類	180
15. 生化學的過程	196
16. 苯及烷基苯類	209
17. 鹵代芳烴類, 芳基磺酸類, 酚類	218
18. 芳香族的硝基化合物, 胺類, 重氮鹽類, 偶氮染料	230
19. 芳醇類, 芳醛類, 芳酮類, 芳酸類	245
20. 多核芳烴類	264
21. 脂環型化合物與相關的天產品	277
22. 雜環型化合物	295
23. 天產藥物及合成藥物	317
索引	331

導 言

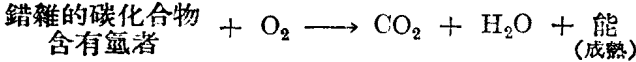
本書中，我們要論述碳化合物的化學，尤其要論述與動植物的生活過程密切相關的那些純質。千態萬別的錯雜質料，都是在綠色植物中，靠了日光的輻射能的幫助來造成的。此等質料在植物中氧化之後，或在動物中同化之後，即產出生活過程所不可或缺的能。許多碳原子都是從大氣中的二氧化碳而來，而其氧化的最終產物仍是碳的這種氧化物。所以我們說這是碳在自然界中的循環。植物質的一部分所需的氮原子，靠着土壤中的氮或無機的硝酸鹽類來供應，此等植物質末了大多分解成銨鹽而將氮歸還，所以氮在自然界中，亦與碳相髣髴，循環不已。碳的與氮的循環，在初等化學的學習中均屬切要，應加重視。是以讀者應顧到上述各事實，並應顧到煤及石油，都是在地質的過去時代由植物所形成。碳及碳化合物的此等來源，亦同樣顯出二氧化碳，已靠了太陽的能，大概多轉變為素質的碳(煤)，或轉變為錯雜的，碳與氫的化合物(石油)。

工業用的碳及碳化合物的根本來源，不是當代所產生的植物質料，便是煤或石油的沈積物。植物中所形成的，或煤及石油中所存在的，各種各樣的化合物的化學式，都很不簡單。本書篇幅有限，祇可於自然界的種種錯雜性，作一初步的學習。我們可把綠色植物中所進行的一切過程彙合起來，總稱為光合成(photosynthesis)。這是聯串的反應，植物的綠色質料所吸收的太陽的輻射能，即由此等反應引起二氧化碳的還原。亦即，所有光合成的產物含有的氧，對於每個碳原子來講，比了它們形成所自的氧化物中者少。全部的反应可以視為水的氫原子移轉於二氧化碳分子；其氧原子則成氧氣而放出。碳化合物的燃燒，分明就是這項過程的逆轉。

光合成：

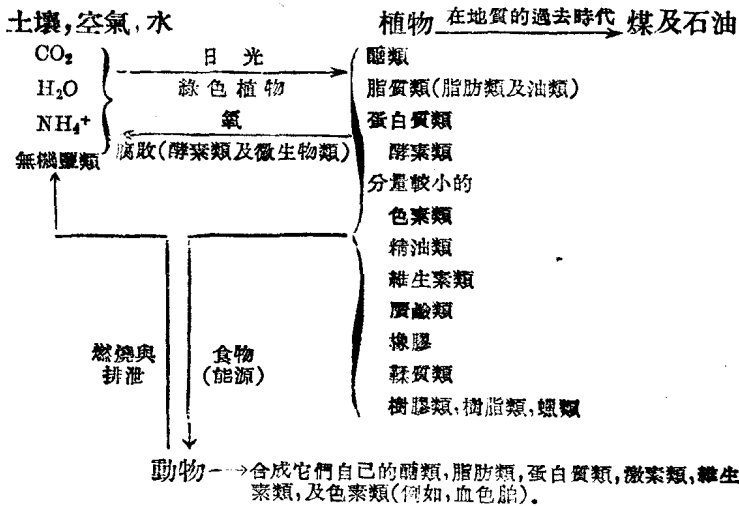


燃燒：



本頁中所載的圖解，很可作為學習有機化學的指引，尤其適於愛好學習本科在生物學上的或工業上的應用的讀者。即使是最簡單的綠色植物，它所產生的純質亦有千差萬別，所以究有多少種類，大家都茫然不知。幸而辨認化合物的若干種類已是可能的事，並且經歷了一百多年，我們對於存量最大的種種化合物，已習知了許多類型的結構。但是此等純質中的若干種，在成為動植物細胞生活基本的氧化過程中所遭受的種種轉變，現在我們才開始有所考知。

見於植物中的化合物的重要種類，有：(1)醣類，(2)脂質類(大多為脂肪類及油類)，及(3)蛋白質類。第一類可用普通的糖，澱粉，纖維素(棉纖維)等質料來代表，它們的組成全是 $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 。第二類可用大豆油或橄欖油等植物油，或用豚脂等動物脂肪來代表；此等質料比了醣類含氫較多，且可視為二氧化碳的還原更近於完全而得的結果。第三類可



用皮膚，毛髮，蠶絲，蛋白，及種子中的含氮質料等各種質料來代表；一切蛋白質都含氮，通常且都含硫及磷。缺了蛋白質似乎便不可能有生命，因為引起動植物內化學變化所賴的特種觸媒①，都是蛋白質（亦就是所謂酵素）之故。我們把這本書徹底地讀下去，便會知道碳化合物的種種轉變，在尋常的溫度下缺了觸媒，便很少會合着有用的情況來發生的。

最重要的動植物產品中有多種都是很大的分子所構成。此等分子量高的純質，包括所有的蛋白質及所謂積儲醣類，此中以澱粉，纖維素，及糖元（存於動物中者）為最普通。糖類，脂肪類，油類等純質，分子量均較低，結構亦較簡單。多種揮發的化合物，使各種植物得具特有的色香味臭者，亦是如此，此等化合物即所謂揮發油或精油。若干種含氮質料，因為它們可用作藥物，故於醫學上有價值者，亦是如此；此等都是鹼鹼。見於植物中的有色質料（色素），就其大部分來講，分子量是低的（1000），結構是錯雜的；尤以葉綠素（植物中的綠色質料）一種值得特加舉述，因為它是光合成所必須的。

化學的變化，涉及動植物細胞的成長及增殖者，都全賴特種酵素來媒觸①；此類變化既繁多又錯雜，以致我們還無法說出若何的純質是最重要。若干種純質（維生素類）的微量，對於多種動植物的正常的行使機能，我們知道都屬必要；其他若干種純質的微量（抗生素類，成長抑制質類）卻會殺死若干種類型的細胞或制止它們的成長。關於生理學及化學療學的若干方面論究此等現象者，本書末後數章中當予講述。

最後我們要舉述某數種植物產品顯出特殊的天然活性者。例如，橡膠是祇見於比較少數種植物中的質料。它是碳與氫所組成的，分子量高的一種化合物。工業上所用的樹膠及樹脂，亦是某數種類型的植物所產生的錯質。近代的化學已明示如何用煤，或用石油，或用含澱粉的植物質等便宜的質料開始，經過聯串的工業操作，而產製人工的質料，堪與植物的產品匹敵，甚至在若干種用途方面反較優良。因此，現今我

①【標注】‘觸媒’作名詞用，‘媒觸’作動詞用；後者的意義是‘藉接觸的媒介物來媒介接觸’，故簡稱為‘媒觸’。所媒觸的反應有快有慢，以往譯作‘催化’，祇有快的一面，意不貼切，故改用今名。

們已有合成的橡膠，合成的樹脂(受範物)，甚至有合成的纖維。所涉及的種種過程大多比較地簡單，在本書中適當的處所當一一加以論述。

本篇導言中所舉的種種類型的純質，在我們對於碳化合物的化學的基本原理未曾熟諳之前，無法來了解其本性及行徑。是以，我們先就若干種簡單化合物，其分子中祇含少數幾個原子者，來開始我們的學習。等到我們懂得了此等化合物的結構式怎樣來決定，懂得了此等化合物怎樣可使轉變為其他質料，然後再就本書讀者尤感關切的，比較錯雜的各質，加以論究。

第一章

醇類

1-1. 乙醇。乙醇(ethyl alcohol),俗稱酒精(spirit of wine),是實用上特著重要的純質,這不單是由於它本身用途的廣泛,還因為它可利用農產品,石油,及煤來製成,在這三種有競爭性的原料的重要來源之間,乙醇好比是聯繫者。並且,從‘乙醇’的學習中,立即會引起同分異構(isomerism)的問題與結構(structure)的問題,這都是了解有機化學的基本問題。所以,我們特選‘乙醇’來做學習上的出發點。

純粹的乙醇是液體,沸點是 78° ; 據定量分析,明示它所含碳,氫,氧三元素的量,與兩個碳原子,六個氫原子,一個氧原子的存在相當。所以它的經驗式(empirical formula)是 C_2H_6O 。這樣的式祇把它的分子中各種原子的相對數目告訴我們。若要確定化合物的分子式(molecular formula),必須先定出它的分子量。這藉求出其蒸氣的密度,或將已知重量的此質溶解於適當的溶媒中,觀測其凝固點的下降(或其沸點的上升),便易辦到。據這樣實驗的多次結果,得知乙醇的分子量是 46。於是乙醇的分子式是 C_2H_6O ($2 \times 12 + 6 + 16 = 46$)。

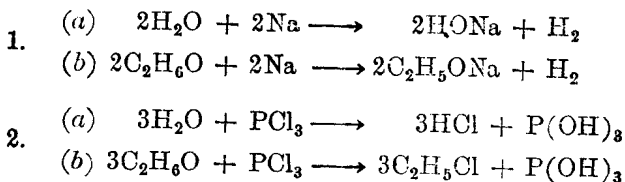
1-2. 同分異構。我們初習無機化學時,假使能夠獲得這樣的結果,已覺滿足,因為分子中各原子的種類及數目一經測定,通常已夠立出適當的化學式了;例如 NH_3 , HCl , H_2O_2 等等。這統稱分子式。在有機化學上則全非如此,憑着這樣的分子式來討論碳的種種化合物,殊欠適當。這可舉一簡單的例來說明。二甲醚(dimethyl ether)是與麻醉上所用的醚(ether, 即二乙醚)同類的氣體,它與乙醇確有同一的百分組成,同一的分子量。所以亦須用 C_2H_6O 一式來表示二甲醚。這兩種化合物,乙醇是在 78° 沸騰的液體,且與水能溶和,二甲醚在室溫時卻是氣

體，幾乎不溶於水，它們的不同已毫無疑義。它們的種種化學反應亦全然相異。凡兩化合物具有相同的分子式者，統稱做同分異構物，或簡稱做異構物(isomers)；這現象稱做同分異構(isomerism)。

1-3. 結構式的必要。在有機化學的進展上，‘同分異構’的問題早就給學者們遇到，他們亦很快就體認到同分異構的解釋，須從化合物中的各原子如何鏈合在一起的途徑上來考求。在很早以前，即 1827 年，瑞典的大化學家 Berzelius 氏，論到同分異構的第一例，即記有下面的話：“種種純質組成所自的各種單純的原子，看來似會照着各種不同的方式互相結合起來的。”可是，在當時還沒有用式表記異構物間差別的方法，以致碳化合物的化學，隨着所知的異構物的種數迅速地遞增，愈變愈混亂，無法明辨，直到十九世紀中葉，Kekulé 氏闡明了用式表示有機化合物的適宜方法以後，纔見清明。有機化學採用了 Kekulé 氏所倡導的結構式，才有飛躍般的進展。世人尊稱 Kekulé 氏為‘有機化學之父’，就為這個緣故。

1-4. 鏈合論。過去為了解釋各種異構物間的差異所倡的理論，可稱做原子鏈合論(theory of atomic linkages)。此種理論係假定分子中的原子雖全同，而鏈合之道各異，所以成為‘同分異構’。於是，有機化學家就想法在他所立的結構式中，不僅要表明分子中各原子的數目及種類，還要表明原子鏈合所循的途徑。換句話說，亦就是他所立之式，必須表出化合物的結構。現在且看乙醇的結構式，怎樣可以立出。

1-5. 醇類中的羥基^①。乙醇在化學性質上有許多地方與水很相似，可據其與鈉及三氯化磷的反應，來做例解。



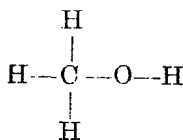
所應注意者，在第一組的兩反應中，氫氧化鈉及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (乙氧化鈉，

^①【認注】 羥，氣氫切，讀如‘邁’。羥基(hydroxyl group)為氫氧基的簡名。

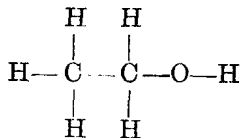
sodium ethoxide), 均藉分子中一個氫原子的取代而形成。在第二組的兩反應中, 磷原子均與羥基(OH)相結合; 在前一場合, 羥基既自水移出, 那末在後一場合必自醇而來。無機化學的事實明示水分子中的原子必配成 H—O—H; 羥基的存在, 事屬明顯。亞磷酸既得從水生成, 又得從乙醇生成(方程式 2a, 2b), 所以我們確可斷定乙醇具有一個羥基。

這兩個反應, 亦是另一著稱的純質, 甲醇(methyl alcohol), 的特徵。此化合物(俗稱木精, wood alcohol)所具的分子式是 CH_4O 。因其與鈉相作用會釋出氫, 與三氯化磷相作用會生成亞磷酸, $\text{P}(\text{OH})_3$, 所以可斷定它亦含一個羥基。因而甲醇之式可以記成 CH_3OH , 乙醇之式可以記成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。可是這二式還不夠清楚。在 CH_3 及 C_2H_5 兩基中, 碳原子與氫原子究竟怎樣配置的呢? 還是問題。

1-6. 甲醇、乙醇二者的結構。結構論(structural theory)的建立者, 均假定: 有機化合物中, 碳常為四價, 氧常為二價, 氫常為一價。準此為本, 方纔論及甲醇的結構時所引起的疑問, 便迎刃而解。各原子在 CH_3OH 中的配置祇有一種可能, 即: 三個氫原子須與孤零的碳原子聯繫, 而這碳原子, 又須與羥基相聯。於是可寫成甲醇的完全結構式(structural formula)或圖象式(graphical formula)如下:



豎的或橫的短畫(—), 代表聯原子在一起的價鍵(valence bond)。鍵出自碳原子者有四個, 出自氧原子者有二個, 而出自每一氫原子者祇各有一個。應用同樣的原理, 可推知乙醇的完全結構式是:

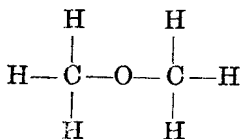


假使氫價為一, 氧價為二, 碳價為四, 對於上述乙醇結構的配置, 我們想盡方法, 亦不能更易, 所以可確信記述 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 之道, 祇有一途。不問

其式自右而左記述，或自左而右記述，或將各個原子聯結成若何的角度，實際都是一樣。此結構式單謂：乙醇中兩個碳原子互相聯結，其一聯有三個氫原子，另一則聯有兩個氫原子及一個羥基。

1-7. 記結構式法。根據各式各種有機化合物的研究，關於碳價，氧價，氫價的原來假定，已獲確證。碳除了在少數不很普通的純質中外，常為四價。所以記述結構式時，配置原子，務使每個碳原子常有四個鍵合，氧有二個鍵合，氫有一個鍵合。每立一式，應注意各原子之價，加以覆核。

1-8. 二甲醚的結構。二甲醚，上文已說是乙醇的異構物，既不會與三氯化磷相作用，又不會與鈉相作用，故知其不含羥基。它具有下列之式，這樣，便容易看到那是用來表示本性與乙醇全然不同的分子的。所以同分異構的這種場合，得藉結構論而滿意地解釋。



二甲醚

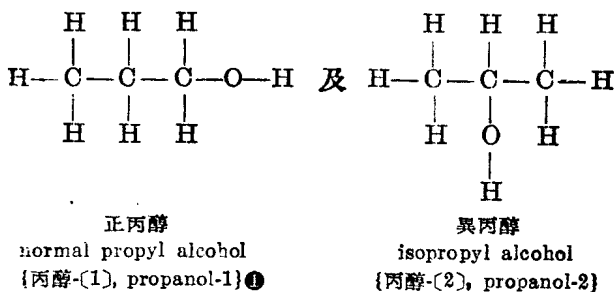
1-9. 醇類為化合物的一類。有機化學家所稱為醇類(alcohols)的純質，除了著名的甲醇，乙醇之外，尚有許多種。我們所已習知的反應以羥基為特徵者，它們全會顯示，故其結構式應有一O—H鍵合。它們會形成隨碳原子數的遞增而異其品級的系列。化合物的這樣的系列，稱做同系物列(homologous series)，茲例解如下：

名稱	通式	差	異構物數
甲醇 (methyl alcohol)	CH ₃ OH	}CH ₂	無
乙醇 (ethyl alcohol)	C ₂ H ₅ OH		無
丙級醇 ^① (propyl alcohols)	C ₃ H ₇ OH	}CH ₂	二種
丁級醇 (butyl alcohols)	C ₄ H ₉ OH		四種
戊級醇 (amyl alcohols)	C ₅ H ₁₁ OH	}CH ₂	八種

①【譯注】醇類之有異構物者，從其所含碳原子數，總稱做某級醇。‘某’字代表級數。

故同系物列，得界說為：具有相似結構的化合物的系列，其中各物，與其下一物及其上一物，都相差 CH_2 者。所應注意者，上述系列中所有的化合物，均與通式 (general formula) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ 相當。即，其氫原子數 (OH 基中者不在內) 總比其碳原子數的兩倍多一。

1-10. 異構的丙級醇及丁級醇。上表中我們講到醇類的同系物列中的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 時，即知此式所表的純質不止一種。換言之，我們目前所遇到的同分異構的類型 (type)，是比了乙醇與二甲醚所顯示者更形微妙。至其理由，根據此等純質的完全結構式的論究，便得了然。祇要記住關於各種原子之價的法則，以及此等純質均含一個羥基的事實，便會看出 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 中各原子配置之道有兩種，且祇有兩種。即



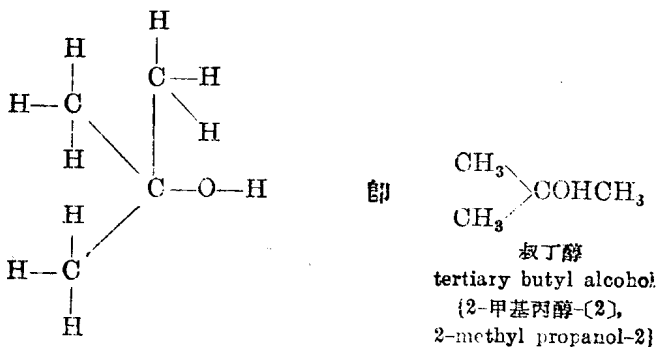
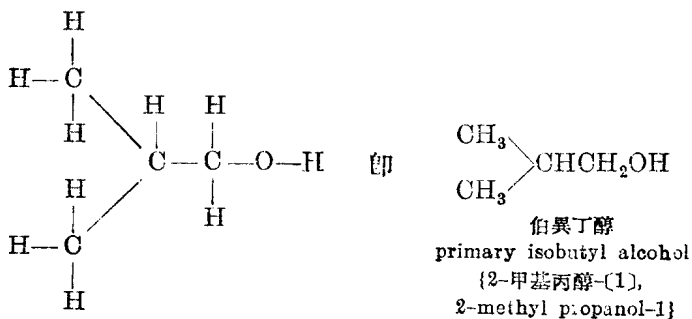
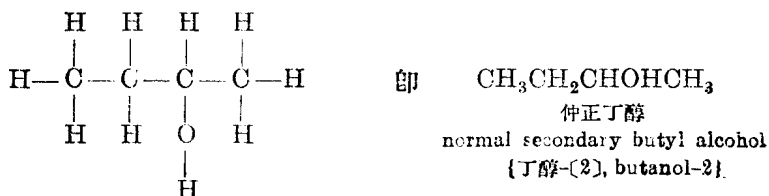
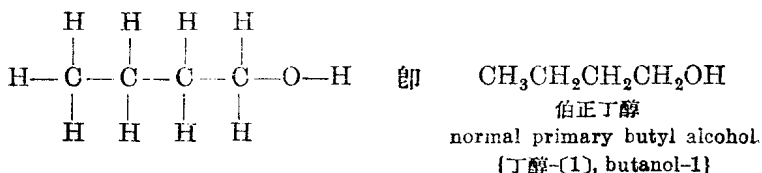
此二式通常得記為 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ 。實際上 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 確有兩種，且僅有兩種；其一為在 98° 沸騰的正丙醇，他一為在 82° 沸騰的異丙醇。

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 分子中原子的配置，初看似有許多不同的方式，且全與價的法則符合。用鉛筆與紙實地試作，便會得心應手地立證其並不如此。所應牢記者，此化合物是醇，故具有一個羥基，所以兩個碳原子經氧而鍵合的可能性，可謂絕無。鑿祇有一個價鍵，故不能用以聯繫兩個別種原子。因此三個碳原子必須聯成一鍵。唯一不能決定的，祇有羥基的位置。此基可以放在右端，放在中央，或放在左端。此時可知 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 的 7 個氫原子足以占據 3 個碳原子的 7 個餘下的鍵。稍加考慮，當會想到將羥基放在碳原子的此種對稱鍵的兩端，實際並無區別。羥基記在左端，還是

①【譯注】異構物的名稱，往往因所據命名系統的不同，而一物數名。本書所用為英美習用的名稱；與我國所定化學命名原則，‘凡異構物，從日內瓦公約，祇取一名’的規定，所取定的名稱，頗有不同。茲特擇要增補，並用‘{}’號標出，以明系統，後文準此。

記在右端，均無關緊要。兩種配置均代表同一鏈合；如將兩式分開，單以一式轉過 180° ，當可與他一式相疊合。羥基配置於中央者卻就不同。這因羥基聯繫於全鏈中央的碳原子上，故不能與他式相疊合。因此，一式中有 >CHOH 基，他一式中有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基。

丁級醇($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)的同分異構，得用下面的諸結構式表示：



所以我們藉助於結構論，可以預測丙級醇及丁級醇所能有的異構物