

大學用書

近代有機化學精要

ESSENTIALS OF MODERN ORGANIC CHEMISTRY

(上 冊)

原著者 WILLIAM A. BONNER
ALBERT J. CASTRO

譯述者 王 德 瓊

正中書局印行

大 學 用 書

近代有機化學精要

ESSENTIALS OF MODERN ORGANIC CHEMISTRY

(上 冊)

原著者 WILLIAM A. BONNER
ALBERT J. CASTRO

譯述者 王 德 瓊

正 中 書 局 印 行

版權所有



翻印必究

中華民國六十四年五月臺初版

大學
用書

近代有機化學精要 (全二冊)

ESSENTIALS OF MODERN
ORGANIC CHEMISTRY

上冊 基本定價 精四元二角
平三元一角

(外埠酌加運費匯費)

原 著 者 WILLIAM A. BONNER
ALBERT J. CASTRO

譯 述 者 王 德 瓊

發 行 人 黎 元 譽

發 行 印 刷 正 中 書 局

(臺灣臺北市泰安街一巷三號)

海外總經銷 集 成 圖 書 公 司

(香港九龍油麻地北海街七號)

海 風 書 店

(日本東京都千代田區神田神保町一丁目五六番地)

新聞局出版事業登記證 局版臺業字第〇一九九號(6998)西
(1000)

譯者序

有機化學，在學理上和實用上之發展，均有一日千里之勢，是基本科學，也是應用科學，除專攻化學者須精通有機化學外，農、工、醫藥、營養、衛生等之研究亦須熟悉有機化學。誠如本書第一章所云，吾人每日生活之衣、食、住、娛樂，皆不能離間有機化學。譯者有鑑於此，欲有機化學之知識及技術普遍化、大衆化，並爲適應讀者之閱讀能力，乃譯此書。

有機化合物之名詞日趨複雜，若對如此複雜冗長之名詞，僅知其英文而不知中文，則其印像必不深，更難記憶，對學習者似未生根，故中文本大有參考之價值。下冊之末，附中英文名詞對照表。

本書之取材及其優點，於原著者序中，述之頗詳，恕略而不言。

此譯本分上下兩冊，足夠大學二年級上下兩學習教學之用，上冊自第一章至第十章，下冊自第十一章至第十六章。每章末之習題，部份附有解答或提示，以便讀者自行訂正其解答。

此譯本之上冊，蒙馬鐸、黃文裕、陳月嬋、陳榮民四位同學協助，謹此申謝。

本書付印匆匆，錯誤之處在所難免，祈學者指正是幸。

王德瓊

序於中興大學化學系
六十三年十一月

編輯者話

近代有機化學能解釋為美麗而具魅力的一個發展着之智識體制，有機化學科學歷史悠久，不再是一個無關聯的事實，不能進入的叢林之科目了。而是一個堂皇的大廈，堅固的建築於可理解的統一觀念之上了。

晚近有機化學結構已是如此之清晰，穩定的被確立着，以致不再使學生缺乏機會來認識此科目為一鼓舞智慧之成就，吾等認為教導學生探求有機化學之宏大華廈，正是近代有機化學精要，作者著此書之一大貢獻。吾等榮幸的寫成此教本於Reirhoed，蓋吾等相信此書之特殊貢獻為能傳播有機化學全學年教學課程。

Borrer 和 Castro 二教授，在有機化學界，有着光榮的事蹟，一個是首席教師，另一個是勤奮的研究工作者，一個是在著名的私立大學，另一個是在一個傑出的州立學院，二位經驗淵博，深信向學生講有機化學這門課，用廣博的觀念和基礎之教法，為最佳，進一步，二位作者已發見如此的教法加之興奮和鼓勵能使學生自動的參予此排除萬難的學習中。

教師們，學生們皆樂用近代有機化學精要這本書，由此證明作者們寫得好。

Calvin A. Vander Werf

Harry H. Sisler

序

有機化學在近代成爲重要的，激勵的發展着，使吾人深感需要一新的教科書，許多學生對普通化學已有較好之化學基礎，因此吾人愈覺新穎有機化學教本之需要，迫不容緩，相信今日初學有機化學之學生們，對此學科已能領會現代有機化學的基本理論觀念及其技術進步，因此，普遍加強教科書中之原理，機轉，以及現代技術，至於許多習慣性之教材，本書刪去，如有需要，以後再斟酌插入。

本書之優點，是以上課學生中，可能有未做實驗者之觀點寫的，前數章論述分離和精製之過程（包括氣相色層分析，薄層色層分析）及特殊技術（包括質量光譜學，核磁共振光譜學，紅外光譜學，紫外光譜學）。因此對沒有做實驗的學生們，上述之重要有機化學方法能獲得瞭解，對做了實驗之學生們亦有助益。其次脂肪族和芳香族化合物相提並論，可縮短篇幅，如斯可提早討論到實驗需利用之化合物。再者有機化學反應機轉及其他理論之特點，在本書之前半部，均作扼要之介紹，這些觀念構成全書之柱架，並適當地闡述之。天然生成物醫藥物質及其他特殊構造化合物之重要類型，散插入全書中。碳水化合物、氨基酸、蛋白質及其他天然物則分章詳論之。

反應之取捨，決定兩點：(1)反應係說明基本原理或觀念者乎？(2)反應有實驗或商業上之實用價值者乎？屬於此二點之任一者則列入本書中，否則刪棄之，同時本書慎選豐富之題材，廣泛的適應教師們之偏好，俾能足夠其所好去選擇教材，如此教師和學生皆獲利便。

本書之圖解和插圖俾益學生對題材之瞭解和重視，爲教師和學生之利便，每章之末列有補充讀物 *Journal of Chemical Education* and *Scientific American* 二雜誌中之論文題目，又書之

末，列有許多由易而難之各章之習題。

本書獲益於 Drs. Harry S. Mosher, Arthur Kornberg, and Hubert S. Loring of Stanford University and Drs. Ronald Watanabe, Harold J. DeBey, and George A. McCallum of San Jose State College, 諸位先生，彼等各校閱書稿之一部份，謹此申謝，尤其是 Dr. James A. Marshall of Northwestern University 校閱了書稿之全部。關於插圖和方程式，吾等應感激 Mrs. Allison Scott-Cassee and Mrs. Tatiara Hunter 有些沒有註明製作者的照片是一位同仁 (W.A.B.) 所製備的，其餘的照片皆有註明其出處。最後當特別感激 Mrs. Elisabeth H. Belfer，因為她的忍耐，鼓勵，以及協助編輯，使本書得以出版。

作者懇請諸位不吝指教是幸！

W.A.B.

A.J.C.

寫給學生

學習有機化學——和許多其他科目——可能相近之法有二，我們可學習這科目，或是我們僅僅學習與這科目有關係的，後一種學習法，爲了多少熟悉此科目之主要內容比較被動的讀或聽；而前一種學習法，暗示自動的參加智慧的及使用經特殊訓練的物理儀器之操作。讀者諸君，僅僅讀此教本亦可學到一點關於有機化學。對每章習題務必花費時間和思考，庶可獲得此科目初步效果之知識。

有機化學之學習頗似外國語文之學習，第一，許多的記憶工作是必須的，無可置言的。第二，有機化學之命名與符號頗類似於語彙和字母的全組，惟表示法更精確，第三，一般的有機反應相似於外國語文文法的造句法，斯二者之訓練，對於規則之例外，證明是極重要的。讀有機化學，能輕快的應用一般方程式及原理來解各種的特殊難題是一必具的能力。本書教材由淺入深，也許是此科目最困難的一面，像外國語文在一開始，即將語彙和文法規則變成正確的和有意義的句子是最難的練習，每章末之習題，由淺而深，以致純熟。

欲精通有機化學或其他科目，捨努力則無其他簡單技巧可圖，有些學生領悟，重寫和讀，裨益於學習，也有學生用醒目的卡片，記錄名詞，方程式和反應情況，亦獲助益。另有些學生發覺以小組工作，可擴大問題的細節，有益於觀念的明瞭及遇多個答案之問題時便有助於探求其中最適合的答案。總之，在所有學習方法中，其共同之特點皆須自發努力，捨此，有機化學應用之了解不可能也！

目次 (上册)

序

寫給學生

1. 緒論—有機化學之性質

1-1 歷史背景和現代趨勢·····	1
1-2 碳獨有之化學特性·····	3
1-3 有機化合物的來源及變化·····	5

2. 一些基本原理和概念

2-1 有機化學式·····	8
2-2 化學鍵·····	11
2-3 有機化合物與無機化合物的比較·····	17
2-4 有機化合物的主要系·····	19
2-5 功能性根·····	20
2-6 同系物系·····	21
2-7 同分異構現象·····	23
2-8 立體異構現象和立體化學·····	25
2-9 鍵能·····	34
2-10 碳的同位素·····	34

3. 有機化合物之分離與精製

3-1 抽取·····	43
3-2 蒸餾·····	44

3-3	昇華	48
3-4	結晶	49
3-5	色層分析法	51
3-6	離子交換	56
3-7	純度標準	57

4. 分子構造之測定

4-1	元素分析	62
4-2	實驗式與分子式	66
4-3	分子量	68
4-4	功能性根	69
4-5	減化反應	71
4-6	物質與輻射能之相互作用	72
4-7	光譜儀	76
4-8	紅外光譜學	77
4-9	可見和紫外光譜學	79
4-10	核磁共振光譜學	80
4-11	質譜學	83
4-12	X-射線之繞射	86
4-13	合成法之確證	89

5. 共振及分子軌道

5-1	共振	96
5-2	分子軌道	100
5-3	軌道混成化	102

6. 有機反應及其中間物

6-1	有機反應之型類	110
-----	---------	-----

6-2	反應機轉及反應中間物·····	111
6-3	實驗的情況及反應的機轉·····	114
6-4	游離根之某些方面·····	115
6-5	Lewis 酸及其鹽基·····	120
6-6	碳離子的某些方面·····	121
6-7	碳陰離子之某些方面·····	127
6-8	化學反應時之能量·····	129
7. 碳氫化合物—烷烴		
7-1	碳氫化合物的種類·····	139
7-2	命名·····	139
7-3	烷烴之物理性質·····	144
7-4	烷烴之來源及用途——石油工業·····	147
7-5	烷烴的合成·····	152
7-6	烷烴之反應·····	158
8. 碳氫化合物—烯烴		
8-1	命名·····	173
8-2	烯類的來源和物理性質·····	173
8-3	烯類的合成·····	174
8-4	烯類之反應·····	184
8-5	二烯類和多烯類·····	208
9. 碳氫化合物—炔類和環烷類		
炔 類		
9-1	炔類之命名和物理性質·····	227
9-2	乙炔和天然產生之炔類·····	228
9-3	炔類之合成·····	230

9-4	炔類之反應	232
環烷類		
9-5	環烷類之來源，存在和用途	241
9-6	環烷之環張力及其幾何形	243
9-7	環烷類之合成	252
9-8	環烷類之反應	258

10. 芳香族碳氫化合物

10-1	芳香族碳氫化合物之構造、命名及物理性質	268
10-2	芳香性化合物之來源	273
10-3	芳香性化合物之合成	276
10-4	芳香性的碳氫化合物之反應	277
10-5	嗜電子性芳香性取代作用之機轉	284
10-6	多取代作用，嗜電子性取代作用中之位向效應	287
10-7	嗜核性的和游離根的芳香性取代作用	293
10-8	苯衍生物構造之測定	295
10-9	非苯構體芳香性衍生物	298
10-10	雜環化合物	299

第一章 緒論—有機化學之性質

有機化學是什麼？為什麼重要？簡單地說，有機化學是含碳元素的一大群化合物，關於這類龐大化合物的化學性質和某些物理性質的知識體系。此科目之所以重要，最佳的解釋是考慮每日生活的某些方面。

造成我們身體組織的化學物質，以及滋養這些組織的食物皆係含碳的有機物。維生素、賀爾蒙，和其他飲食要素，以及醫藥的使用，對人類是同等重要。醫學及其他生物科學之分枝（細菌學動物學等）與有機化學之關係皆極密切，尤以有關科目之生物化學研究為甚，它研究所有生命體中發生之化學變化。吾人所穿之布料，悅目的染料，許多殺蟲藥，以及汽車使用之石油生成物，皆有機物也。交通、戲藝等企業皆依賴有機物料之生成物及過程。誠然，吾等每日生活不受有機化學方面之影響實不可能的。

1-1 【歷史背景和現代趨勢】(Historical Background and Contemporary Setting)

我們簡單地檢查有機化學早已發展成一獨立科學之學科，以致有現代科學的和工藝的趨勢和地位。回顧起來，有機物的使用和變化早載於最古的歷史中了。典型的例子，包含建築木材的使用，天然糖發酵變成醇性的飲料，古埃及從紙草植物的髓質製成書寫的物料（*Cyperus*

papyrus, 一種高苔生於埃及和其鄰近的國家), 從多種的植物製備成染料, 以及從植物和動物的資源製成藥劑。藍染料、藍靛以前是從木藍屬(*Indigofera species*)的植物和大青 (*Isatis tinctoria*)上取得, 同時洋紅 $C_{12}H_{10}O_4$ (胭脂色酸) 仍然是從雌的胭脂蟲 (球形的仙人掌) 上所獲得, 在中美及墨西哥的仙人掌上發現。有趣地, 中國的學者兼公元前 28 世紀的皇帝神農氏 (Shen Nang) 編輯一部草藥書並且注意 Ch'ang Shan 植物抑制熱病的作用, 現在知道其中含有抑制瘧疾的植物鹼質。

當中世紀有機化學的發展因冶金家想尋找一種使金屬變質成黃金的方法以致耽擱。如此的研究, 使我們很早就有許多系統的金屬與無機化合物的知識, 但是沒有增進有機物質方面的知識。從冶金術上的符號缺乏碳元素名稱, 以證之。然因研究長壽不老藥 (生命的長生藥), 漸漸地促成 16 世紀醫藥化學家的出現, 他們的主要目的是醫藥的製造。這時代, Paracelsus, Uan Helmont 等之研究包括草藥, 樹脂和類似的植物質等的蒸餾, 導致有機物質之初步知識, 並且接受了 19 世紀初葉以從植物和動物來源獲得那些物質化學之有機化學定義。這時期的化學家相信在自然界中“生命力量 (Vital force)”對於有機化合物的形成是重要的。

自從許多各別有機化合物已經從許多動物和植物的來源中製成, 當其時尚決不能由無機物合成。不過上述的這種信任後知是不合理的。諸如天然產物的例子中包括從蘋果中獲得蘋果酸, 葡萄中提取酒石酸, 木酸模提取草酸, 沒食子中提取沒食子酸, 和從植物油類及動物脂肪提取甘油和脂肪酸。當 1828 年德國化學家 Friedrich Wohler 證明 NH_4OCN (氰酸銨) 代表無機的物質藉加熱可轉變成 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 與直接從尿分離出來的有機化合物相同, 這種發現導致 19 世紀中葉對生命力理論逐漸放棄。

有機化學主要的進展大約始自 18 世紀末葉, 法國化學家 Antoine Lavoisier 的研究, 他發現燃燒係易燃物質與空氣中氧起氧化

作用，有機化合物燃燒產生二氧化碳和水，這證明有機化合物必含有碳和氫，後來研究證實有機化合物也有含有氧、氮和硫及少量其他的元素的，1848年普遍地接受以“含碳化合物之化學”為有機化學定義。許多含碳化合物由於它們的特性和歷史理由，未列入有機化合物中。無機物質譬如二氧化碳、氰酸鉀和碳酸鈉雖是含碳化合物未列入有機物，如此者僅少數而已，與上述定義不會發生衝突。

至今我們已知化學主要分五類：分析化學、生物化學、無機化學、有機化學和物理化學，不過，上述的分類，無明顯的界限，如同同位素化學，表面化學和電化學都跨越上述五類的兩者或兩者以上，進而，化學工程，應用化學的反應，技術，和理論的利用，可屬於任意一類化學。今日有機化學是數種“基礎”化學之一，高度錯綜複雜之化學也。最後，學生偶而遇到“基礎”（或“純理”）化學和應用化學的術語，這些術語的意義和界說是值得考慮的，基礎化學的目標只是求新知識的發現與不注重將來實際的應用，另一方面，應用化學之特殊目的在於應用已知的化學知識和技術。這些人為的區別，常常在實際上會消除，那些純理的研究或許會變成實際上的應用（如配尼西林的發現），同時應用上的研究結果，常常導致新基本知識的累集（如在染料和催化作用方面）。

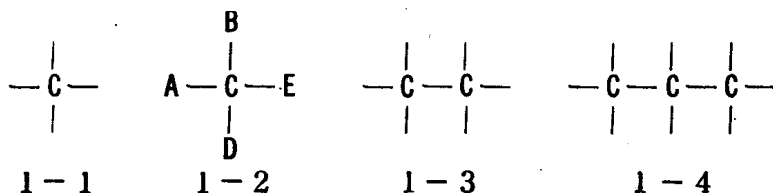
1-2 【碳獨有之化學特性】(The Unique Chemical Character of Carbon)

雖然地殼、海洋和大氣含有少於百分之0.1之碳成為豐富度第12的元素，然而已知有機化合物之種類（那些已經知其分子構造）參考第二章第一節，遠超過所有已知的無機化合物。碳之多產性藉在週期表前八種元素已知的氫化物之比較知之，茲列舉於下：

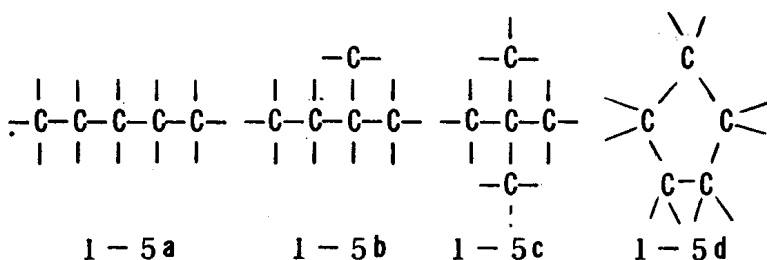
元素	He	Li	Be	B	C	N	O	F
	(氦)	(鋰)	(鈹)	(硼)	(碳)	(氮)	(氧)	(氟)
已知化合物的數目：	0	1	1	7	超過2300	6	2	1

可能有比英文單字更多的有機化合物（大約一百萬），並且每年發現數千種新的有機化合物，有機化合物的正確數目正如一大城市的人口是未知數，並且在理論上，可能的數目沒有最大的極限，況且碳是唯一生活過程的關鍵元素，不須其他元素而能單獨扮演角色。什麼特性使碳在週期表一百零幾個元素中獨特具一格？

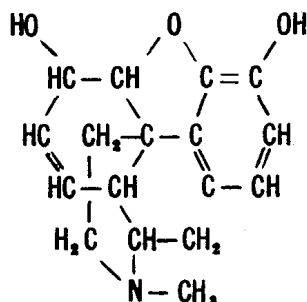
碳原子有四個價鍵簡單地表示於 1-1 節，將價想作像鈎這四個鈎連接到其他原子上的價鈎（Valence hooks），碳原子結合（1-3）再與另一碳原子結合（1-4）等等，而形成碳鏈，顯而易見碳原子間不但形成任意長的碳鏈（chains of carbon），而且在已知數目的碳原子能形成許多的構造式，五碳原子就有許多不同的排列之連接其中的 4 種構造式表示於 1-



5 節每一碳原子未填滿的價可能與其他原子如氫、氧、氮、硫或鹵素等之游離價結合。因元素原子結合位置之不同竟形成“直鏈”“支鏈”或“環”如 1-5d 中之環與其他的環連結產生“多環”系統。



上述考慮將詳敘於後，由此簡要之敘述吾人極易瞭解有機分子巨大構造的複雜性。藉舉嗎啡一例以明之。它是鴉片中最重要成分，其構造式如下：



Morphine(嗎啡)

碳與碳具有無窮的不同排列之結合能力（與任何其他元素共用電子對的程度各不同）碳之所以在所有其他元素中獨具一格者此也。有機化學之所以如此龐雜者，亦此獨特性質之使然也。

1-3 【有機化合物的來源及變化】(Sources and Transformations of Organic Compounds)

可利用之有機物質來源有二，一為直接來自天然原料，一為由其他物質之合成，有機原料之天然來源，可能是許多的生物或無生物，就生物來源而論，有機化合物的許多例子，已經引證於第一章第一節中，其他例子提及的如奎寧係從金雞納樹皮取得，盤尼西林係從一種絲狀的青黴菌（*penicillium chrysogenum*）獲得，膽固醇（cholesterol）從膽石（gallstones）取得和 Squalene 從沙魚肝油取得。原油（包括天然氣體）和煤係埋藏於地球數百萬年生物的殘體，組成重要有機化合物非生物的來源。煤強熱可產生煤焦油從煤焦油產生數百種商業上重要的有機物質如苯、萘和酚等之獲得，同理原油之蒸餾和“熱裂”產生許多有機化合物以及複雜混合物如汽油、煤油和石臘等是。工業上大部份的有機化合物幾乎都來自如此天然來源。

有機物之另一來源為一有機化合物藉着適當的化學反應轉變成另一特殊有機物質，如此之轉變可使兩個或兩個以上之小分子聚合成預