

137292

農醫學院適用

福桑氏有機化學

R. C. Fuson, R. Connor, 著
C. C. Price, H. R. Snyder

徐墨耕 任雲峯 薛選仙譯



商務印書館出版

1952

農醫學院適用

福桑氏有機化學

R. C. Fuson, R. Connor,
C. C. Price, H. R. Snyder 著

徐墨耕 卞雲峯 薛選仙譯

商務印書館出版

譯 者 序

有機化學對各方應用甚廣，尤其在醫藥農業以及生物方面關係更為密切，所以多有定此課為農醫必修課程。然因醫農等科另有其他主科，時間上不能太多用於此課。故常定其為學期課程。是以斯課教材，對內容的選擇，簡繁的斟酌，以及材料的編配，甚屬重要。

Fuson 等的 *Brief Course in Organic Chemistry* 一書，為 Illinois 大學醫農各科所用課本，本人亦常採用，覺其取材既極新穎，編排亦極配合。其特點為各族（脂族芳族）化合物混合分類教授，如是可免前後重複，講授及實驗合一，更能使理論與實際密切配合。近復有訂正本出版，舉凡新的理論以及實際應用皆有介紹，洵為一佳善課本。邇來中文教本需要迫切，乃約任雲峯，薛選仙二君協同譯為中文，惟言詞是否能以達意，尚祈海內學者，有以教正。

本書所用名詞主要按照前教育部公佈的化學命名原則。其他如徐善祥，鄭蘭華合著的英漢化學新字典，魯德馨，孟合理編的醫學辭彙，以及前教育部公佈的物理學名詞，細菌學名詞以及化學工程名詞亦多查考。

徐愚耕識

一九五〇年七月於復旦大學

著 者 原 序

本書之作，欲使習農科、家政科、醫科、牙預科及醫預科的學生，導入有機化學之門。故主題的排列，祇以此種原則，即對於初學的首要問題，為能得一着手研究有機化學的途徑。關於化合物的主要類別、及最基本的概念，於其中儘先介紹，其後並時常應用，使學者對許多新名詞，有不斷複習的機會。為期其於短期間內，能熟悉基本原則，得一清楚概念，此種排列，似較他法為佳。

後數章總論範圍較大的題目，如脂族化合物在工業上的發展，煤焦油產物以及構造式與原子價的概念等。最後則擇論天然產物。此種研究方式似較遍佈於書中的例證法，更為切當。

本書為教材與實驗教程的混合本，最後一節專論實驗指導，與教材相輔而行。此種指導應於實驗時加以說明，且透實驗顯及研讀本書學者的興趣。而所計劃的實驗手續亦顧及學者有暇的時間，極力減少技能的訓練，而着重熟練有機化合物的性質及反應。且由於實驗之台續密選擇，已足可使學者得到普遍的實驗技能。

R. C. F.

R. C.

C. C. P.

H. R. S.

一九四〇年於伊利諾州

再 版 原 序

自本書出版數年內，有理化學界，已有重大的新進展。戰時需要，特別刺激研究，造成異常的進步：而於有關戰爭方面的努力，尤為卓越。其顯著者為炸藥，汽車燃料，綜合橡膠，抗瘡藥物，抗生素以及殺蟲劑等。出於此等重要新發展，故初版乃有修正的必要。

本版力求將書中各主題的新進展及其實際應用詳加補充，而編排的一般原則，則仍與初版相同。

作者對於卡脫 (H. E. Carter) 教授關於處理生物化學方面主題的重大幫助，敬致謝意。

R. C. F.

R. G.

C. C. P.

H. R. S.

一九四六年八月於伊利諾州

目 錄

譯者序

著者原序

再版原序

緒論.....	1
第一章 甲烷及其衍生物.....	3
第二章 飽和烴、烷烴系與環烷烴系.....	8
第三章 不飽烴.....	18
第四章 芳烴.....	26
第五章 醇類.....	34
第六章 醚類.....	42
第七章 醛類.....	45
第八章 酮類.....	56
第九章 酸類及其衍生物.....	61
第十章 旋光異性現象.....	94
第十一章 醃類.....	100
第十二章 胺類.....	118
第十三章 氨基酸類及蛋白質.....	127
第十四章 酚類.....	135
第十五章 醞類.....	141
第十六章 雜環族化合物.....	145
第十七章 脂族化合物在工業上的發展.....	150
第十八章 芳族化合物.....	174
第十九章 電子構造式及反應的機構.....	192
第二十章 天然產物.....	211
實驗指導.....	257

實驗

一、	融點檢定法	260
二、	飛行結晶精製法	262
三、	蒸餾及沸點	264
四、	烴類的化學反應	266
五、	異丙基甲苯的製備	269
六、	醇類及鹵烷	272
七、	乙醇的發酵製法 分級蒸餾	273
八、	正溴丁烷的製備	276
九、	醛類及酮類的化學反應	278
十、	酸類及其衍生物	281
十一、	乙酰胺	283
十二、	苯甲酸異丙酯	284
十三、	酯的鹼化作用	286
十四、	Friedel-Crafts 氏反應 苯乙炔	287
十五、	肥皂、脂肪及油類	288
十六、	卵磷脂(蛋黃素)的離析及反應	291
十七、	脲的化學反應	292
十八、	醃類	294
十九、	醫藥用品的製備	299
二十、	馬尿酸	299
二十一、	氨基酸的製備	301
二十二、	蛋白質及糖的離析	302
二十三、	蛋白質的化學反應	303
二十四、	芳族化合物的化學反應	305
二十五、	植物鹼的萃取及化學反應	309
二十六、	綜合聚合物	310
	英漢名詞對照表	312

福桑氏有機化學

緒論

有機化學

動植物的大部分組織，是由碳與一種或多種元素化合而成的化合物所組成，此等元素即氫，氧，氮，鹵素，磷，硫等。其他元素則不常見。這些化合物起始於動植物的有機體中，故稱為有機化合物。當有機化合物的研究漸漸發展，我人發現有機化合物常為非離子物質(non-ionic substance)。因此他們的化性與物性極相異於無機化合物的離子鹽類、酸類及鹼類(第十九章)，並發現有機與無機化合物間的另一區別，為後者不同時含碳與氫原子。有機化合物中僅含有碳與氫的化合物，總稱曰碳氫化合物(hydrocarbons) 簡稱曰烴。故有機化學可稱為一種研究碳氫化合物及其衍生物的科學。

有機化合物的來源

早期的有機化學家，皆致力於離析動植物中的許多物質。從植物中得到橡膠(rubber)，植物油(vegetable oils)，醣類(carbohydrates)，植物鹼(alkaloids)，香料(perfumes)，樟腦(camphor)及醇類飲料(alcoholic beverages)。從動物中得到麝香(musk)，香貓香料(civet animal resin)，脂肪(fats)，膠(gum)，脲(urea)及油類(oils)。在最近我人已致力於石油(petroleum)與煤(coal)的研究。從石油中可分汽油(gasoline)，潤滑油(lubricating oils)，石蠟(paraffin)

wax), 凡士林 (vaseline) 及煤油 (kerosene) 等。從煤中可得焦煤 (coke) 與煤焦油 (coal tar), 而後者已被證明為提煉許多有用產物的廣大泉源。

有機化合物的種類

把已發現的許多化合物加以分類, 能給予研究有機化學者很多便利。有機化合物可依據其相似的結構及化學性質, 而分成烴 (hydrocarbons), 醇 (alcohols), 醛 (aldehydes), 酸 (acids), 鹼 (bases), 酯 (esters) 等類。在以上各類中, 其最簡單而可能存在的化合物, 僅含一碳原子, 詳述於後。

第一章 甲烷 (methane) 及其衍生物

甲烷為最簡單之烴 (hydrocarbon)。係無色無臭的氣體，其組成可以 CH_4 表示之。因其為天然燃氣中的主要成分，故為一種重要燃料。當植物浸於死水中而發酵時，亦有此氣發出，故稱沼氣 (marsh gas)，它與適量的空氣混合能生成一種爆炸物，稱為坑氣 (fire damp)，在煤礦中常予礦工一種禍嚇，從重石油部分製造汽油的熱裂方法中，甲烷亦常為一種副產物。

甲烷屬於飽和烴 (saturated hydrocarbons) 或烷烴系 (paraffins, 由拉丁文 parum affinis 少受方之意)。此烴很不活潑，在普通情況下與鹽酸、硝酸、硫酸、鹼類及強氧化劑如鉻酸、高錳酸鉀等幾無作用。

甲烷的鹵素衍生物 使甲烷與氯混合而加熱，甲烷的一個或多個氫原子可被氯原子所取代，此作用如在強烈日光下則進行更快，此種作用皆為氫被另一原子或一原子團所取代而發生，故稱為取代作用 (substitution reactions)。鹵化作用 (halogenation) 是氫被鹵素取代的作用。甲烷的氯化作用 (chlorination) 極難管理，故通常用他種較便利的方法製造氯衍生物。其四個可能產物如下：

CH_3Cl 氯甲烷 (methyl chloride)

CH_2Cl_2 二氯甲烷 (methylene chloride)

CHCl_3 三氯甲烷 (chloroform)

CCl_4 四氯化碳 (carbon tetrachloride)

甲烷經溴化作用 (bromination) 亦產生四種含溴化合物的混合物。碘為鹵素中最不活潑者，極難使飽和烴發生碘化作用。然甲烷的碘衍生物可用他種方法製造，並為吾人所熟知。其中的三碘甲烷可用

作消毒劑或防腐劑。茲述數種甲烷之溴及碘衍生物的分子式與名稱如下：

CH_3Br 溴甲烷 (methyl bromide)

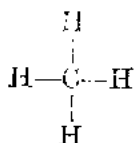
CH_2Br_2 二溴甲烷 (methylene bromide)

CHBr_3 三溴甲烷 (bromoform)

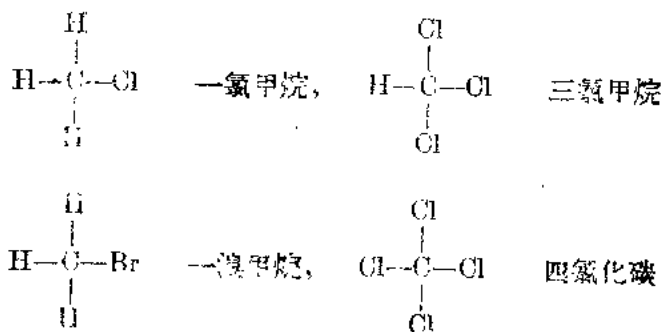
CH_3I 碘甲烷 (methyl iodide)

CHI_3 三碘甲烷 (iodoform)

構造式 簡單碳化合物的構造式，可依據其元素的原子價而決定之。氫的原子價為一，碳的原子價為四，故甲烷的構造式可寫成如下：



同樣，其鹵素衍生物的構造式可表之如下：

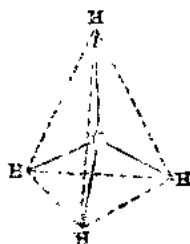


氫原子可被溴、氯或碘原子所取代，因此等原子均為一價。

立體構造式 (space formulas) 甲烷中的氫原子，在空間彼此排列成相等距離，每一氫原子皆為正四面體的一個頂點，故碳原子成為

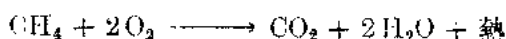
第一章 甲烷及其衍生物

四面體的中心 (tetrahedral atom)，即其四原子環朝向四面體的各頂點，而此四面體的中心亦即為碳原子的中心。下圖表示甲烷中氫原子的位置，各氫原子間以虛線相連成一顯著的正四面體。

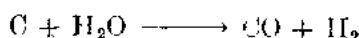


因立體構造式的三向度很難在紙上表示，故我不常用立體式，通常祇用上面寫過的簡單式來代替三向度的立體式。

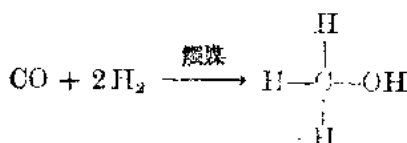
甲烷的氧衍生物 甲烷著火燃燒，生成水與二氧化碳。



甲烷之氧衍生物的主要來源為焦煤。通蒸汽於熱焦煤可使碳生成氫與一氧化碳（水煤氣 “water gas”）的混合物。



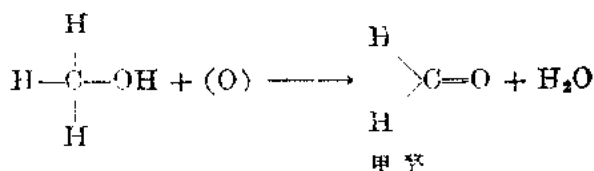
增加此混合物中氫的比率，並加適當的壓力與觸媒，加熱，生成甲醇。



甲醇 (methyl alcohol)

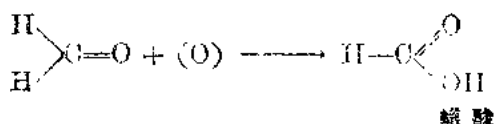
甲醇的化學反應，主要乃發生於其所含的羥基 (hydroxyl group) 上。我人以後將知此基為所有醇類的特徵，亦即為醇類的功能團 (functional group)。

甲醇被緩和氧化，則成甲醛 (formaldehyde)。



在此反應中甲醇的羟基換成羰基 (carbonyl group $\text{C}=\text{O}$)，故甲醛的化性與甲醇不同。

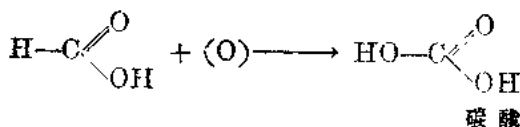
甲醛再被氧化則成蟻酸 (formic acid)。



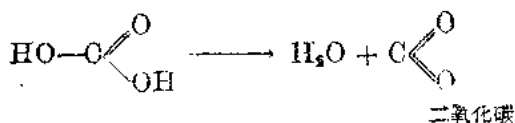
在此反應中羰基再變成另一功能團 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ ，此功能團稱為羧基 (carboxyl group)。蟻酸最初是從蟻蟻中製得，因取拉丁語 (formica) 蟻蟻之意而得名。

我人應注意在此氧化作用中碳的原子價四，始終保持不變；欲使氧化作用進行，可加添氧原子於分子上或從分子上除去氫原子。

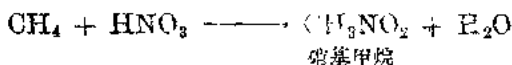
蟻酸氧化，生成碳酸 (carbonic acid)，然碳酸亦如其他在同一碳原子上連接二羟基的化合物一樣，很不穩定，隨即分解成二氧化碳與水。



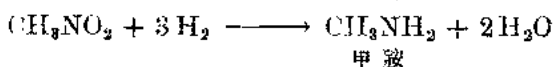
第一章 甲烷及其衍生物



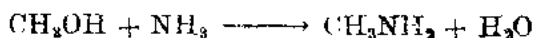
甲烷的氮衍生物 甲烷與硝酸在高溫下作用，甲烷的一個氫原子被硝基（ $-\text{NO}_2$, nitro group）所取代。此反應為硝化作用（nitration），其產物稱為硝基甲烷（nitromethane）。



硝基甲烷經還原作用，則硝基變成氨基（ $-\text{NH}_2$, amino group），生成甲胺（methylaniline）。

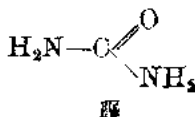
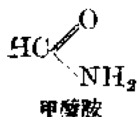


甲胺可認為氨的衍生物，事實上，常藉氨與甲醇共熱而得。



酸類中的羥基亦可被氨基所取代，變成 $-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ 稱為醯胺基

（amide group）。例如蟻酸能生成甲醯胺（formamide），相當於碳酸的衍生物為脲（carbamide, urea），存在於尿中。



第二章 飽和烴(烷烴系 paraffins 與環烷烴系 cycloparaffins)

烷烴系

石油 (petroleum) 及石油產物如石油精 (naphtha), 汽油 (gasoline), 煤油 (kerosene), 潤滑油 (lubricating oils), 凡士林 (vaseline) 及石蠟 (paraffin wax) 等, 大部均係飽和烴。我人已知最簡單之烴爲甲烷。此系的較高級烴爲乙烷 (ethane), 丙烷 (propane) 及丁烷 (butane) 等, 其式各別爲 C_2H_6 , C_3H_8 及 C_4H_{10} 。高級烴的名稱是依照其所含的碳原子數而定名, 故戊烷 (pentane) 之式爲 C_5H_{12} , 己烷 (hexane) 之式爲 C_6H_{14} 。

直 鏈 飽 和 烴

名 稱	沸 點	式	精 造 式
甲 烷	-161°	CH_4	CH_4
乙 烷	-88	C_2H_6	CH_3CH_3
丙 烷	-45	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$
丁 烷	0	C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
戊 烷	30	C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
己 烷	69	C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
庚 烷 (heptane)	98	C_7H_{16}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
辛 烷 (octane)	125	C_8H_{18}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
壬 烷 (nonane)	151	C_9H_{20}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
癸 烷 (decane)	174	$C_{10}H_{22}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

同系列 (homologous series) 凡分子式以 CH_2 爲差的許多化合物稱爲同系列。此同系列中的各化合物彼此互爲同系物。故甲

第二章 飽和烴

烷不但為乙烷的同系物，且為其他以 CH_2 為差的化合物的同系物。故同系列為其相似的化學性質而其分子式以 CH_2 為差的許多化合物。因同系列中的各化合物具有相同的功能團，故若僅知一個或二個化合物的性質，即可推測其他同一化合物的性質。

明顯地，凡含有相同功能團的化合物就是同系列。所以羧基

$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \text{OH} \end{array} \right)$ 為酸類同系列的特性，而蟻酸為其第一個化合物。同樣，

甲醛中的 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \text{H} \end{array} \right)$ 基亦存在於所有醛類中，故 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \text{H} \end{array} \right)$ 基稱為

醛類同系列的功能團。羥基 (—OH) 為醇類的功能團。醯胺類的功

能團為 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ，胺類及硝基化合物則各為氨基 (—NH_2) 及硝

基 (—NO_2) 。凡飽和烴的一氫原子被一鹵原子取代所生的衍生物，統稱鹵烴或鹵化烴基 (halogenated hydrocarbons or alkyl halides)。例如氯化物可組成同系列，其功能團為氯原子，下表所列為此等同系列的前四種化合物。

同 系 列

名 稱	碳 原 子 數				通 式
	1	2	3	4	
飽和烴	甲烷 CH_4	乙烷 CH_3CH_3	丙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 或 RH
氯烴類	氯甲烷 CH_3Cl	氯乙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	氯丙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	氯丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ 或 ROH
醇類	乙醇 CH_3OH	乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	丙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	丁醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	ROH

羧類	甲醛 $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	乙醛 $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	丙醛 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	丁醛 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	$\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$
酸類	甲酸 $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	乙酸 $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	丙酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	丁酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$
酰胺類	甲酰胺 $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	乙酰胺 $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	丙酰胺 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	丁酰胺 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$
硝基化合物	硝基甲烷 CH_3NO_2	硝基乙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	硝基丙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	硝基丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	RNO_2
胺類	甲胺 CH_3NH_2	乙胺 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	丙胺 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	丁胺 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	RNH_2

通式 烷烴的通式爲 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ，其中 n 爲碳原子數。如甲烷 $n=1$ ，其式當爲 C_1H_{2+2} 即 CH_4 。同樣己烷的式爲 $\text{C}_6\text{H}_{(2 \times 6)+2}$ 或 C_6H_{14} 。在每一功能團上連接 H —， CH_3 —， CH_3CH_2 —， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ — 等基便成以上的其他同系列。氯甲烷及甲醇中之 CH_3 — 稱爲甲基 (methyl group)。同樣， CH_3CH_2 — 及 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ — 各別稱爲乙基 (ethyl group) 及丙基 (propyl group)。此種基統稱烷基 (alkyl groups)，可以符號 R — 表示之。由此氯化烷基或氯烷的通式可寫成 RCl 。通常以 X 表示鹵素，符號 RX 可代表所有鹵烷。同

樣，醇類，醛類及酸類各別可用 ROH ， $\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ，及 $\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 表示之。

構造式與異構現象 (isomerism) 在烷烴系中，前三者僅各有一種構造式，而丁烷除上表中所示的直鏈構造外，尚有另一種原子排列法，此種排列仍能滿足各原子的原子價。