

大學有機化學

補充材料及勘誤彙編

何君超編譯

中華書局出版

本書內容提要

大學有機化學，全書分三冊，共七十二章，係由德文原本 (Paul Karrer: Lehrbuch der Organischen Chemie)，並參考英文譯本 (A. J. Mee: Organic Chemistry) 轉譯而成。茲因英譯本中發現有誤譯之處，且文中夾雜“共振論”及“中介論”的唯心說法，因此，在中譯本中若干根據英譯本而轉譯的部分亦成錯誤。同時又因卡勒原著的最新版已有不少補充材料，所以譯者再編本書，修改原譯的錯誤，並作為補充的新材料。

* 版權所有 *

(大學用書)

大學有機化學補充材料及勘誤彙編

◎ 定價人民幣七千八百元

編譯者：何君超
出版者：中華書局股份有限公司
上海漢口路四七七號
印刷者：中華書局上海印刷廠
總經售：中國圖書發行公司

編號：15790

(53.6, 滬型, 23開, 54頁, 83千字)

1954年1月2版

印數(滬)1,001—2,000

(上海市書刊出版業營業許可證出零二六號)

大學有機化學

補充材料及勘誤彙編

目 錄



前言.....	2
第一部 脂肪族化合物.....	3
第二部 碳環化合物.....	39
第三部 雜環化合物.....	76
第四部 具重氫及重氧之有機物.....	100

前 言

P. Karrer 的“有機化學”不但系統完整，而且是許多有機化學教科中比較正派的書。中文譯本是在抗日戰爭中完成，所根據的是 1938 的德文原版及 1943 的英文譯本；其中有些材料已陳舊，有些材料應該補充，有些錯誤或唯心論成分是由英文譯本而來（例如，頁 671，末行，“其酯則易於水解”是不容易水解的錯，及共振論部分），還有些錯誤是由譯者大意而來的。材料陳舊及應補充的主要部分，中文譯本出版時已經略有修改和補充，但還是不夠完全。至於錯誤方面，不管是由於英文譯本而來的，或是由於中文譯者的粗枝大葉而來的，總是應該由中文譯者負責。這是中文譯者所時刻感覺不安的。

現在，中文譯本已經譯者依據 1950 最新版的原著全部修改，同時也已經把全部文言改成語體。雖然根據德文原著第十一版翻譯的第四版英文譯本，已經把以前的錯誤改正了，但是其中還夾雜着“中介”或“共振”論，現在中文譯本也已經依照蘇聯有機化學理論的新方向加以刪改。譯者極希望能夠把全部修正的譯本，和讀者早日見面，以應新中國文化建設的需要。祇因出版者的關係，一時還不能全部重排，因此和出版者商量，先將重要的勘誤和補充材料，趕快印成此書，以免耽誤。至於譯文修改方面，祇好稍待，再和讀者相見。種種因耽誤而引起的缺憾，懇切地請讀者原諒！

1952 年 9 月，譯者。

大學有機化學

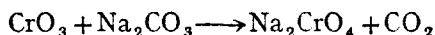
補充材料及勘誤彙編

第一部 脂肪族化合物

頁 8, 行 21,

“……而研成粉狀之鉻酸鉛混和。”改為：

……而研成粉狀的重鉻酸鉀混和。重鉻酸鉀分解成鉻酸鉀及鉻酸，
鉻酸又同碳酸鈉成鉻酸鈉及 CO_2 ：



頁 9, 行 18—19,

全段刪去, 改為：

這種測定可以在燃燒管中進行, 管的裝配物和用於碳、氫測定的相同。放在管中末段的空白還原銅絲捲(圖 4), 於測定時不可少。

頁 14, 行 12—頁 15, 行 3,

“於管之狹端……氧化鉛之壽命”全段刪去, 改為：

在管的狹窄的一頭 1 cm. 長裝預先加熱的細銀絲。跟着有石棉製的所謂制止栓, 閉得相當緊, 因此用壓力調節器可以維持恆定的 6—8 cm. 的水壓, 得到每分鐘 3—5 cc. 的氣流速度。在這速度之下, 任何物質的碳完全成為二氧化碳。制止栓後頭跟着一層 2—2.5 cm. 長的二氧化鉛, 這是很好的高級氧化氮吸收劑。其次, 一層薄層的石棉後頭有 5 cm. 長的一層銀絲及 14 cm. 長的裝配劑。裝配劑是氧化混和物, 含等量的氧化銅及鉻酸鉛。將其向下搖動, 再推進一些石棉保持其位置。最後裝

配約 1.5—2 cm. 的銀絲，預備吸收鹵素及硫，這樣可以延長管中其他部分的銀及二氧化鉛的壽命。氧化混和物燒到紅熱，用 Teklu 燈或長列燈頭。兩頭銀層要伸到加熱的周圍裏。

頁 15, 行 21,

“一管可用至 150 次以上”改為：

一個管可用 200—300 次以上。

頁 15, 行 21 之下, 增補:

電燃燒爐 燃燒爐加熱用電更好，因為幾乎沒有輻射熱，尤其沒有燃燒氣體達到周圍的空氣裏。在這燃燒爐裏一切加熱都是用電。例如 Fourter 及 Hösli 式的燃燒爐，其中長的發熱部分是 20 cm. 長。可以移動燃燒部分可以開也可以向後推。其二氧化鉛的溫度可以用一個 Philips 式的 “Miniwatt” 活門插入電路中，作為電阻，使其恆定。通過實際的燃燒管之前，氧氣氣流先穿過另一個用電加熱而裝有氧化銅的管，這樣使氧氣中可能存在的有機雜質燒去。這儀器中用氧氣比用空氣好。其燃燒的進行是依照 Pregl 普通方法的手續。

Hösli 電燃燒爐對於氮的檢定也有很大優點。長的發熱部分和可以移動的燃燒部分都分為兩半，上半可以開而向後推動。這樣，分析終了後燃燒管可以很快地冷卻。

頁 23, 末行——頁 24, 首行,

“而知視有機物為不變……之繁複變化。”句，改為：

人們更深切感到把有機物看做不變的正電或負電根基所成的見解，太不足以解釋有機物的繁複變化。

頁 31, 行 2,

“前者為聚合異構”改為：前者是聚合

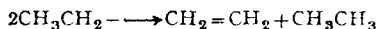
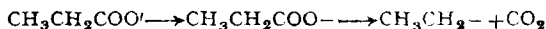
頁 33, 末行,

“淨製而漂白之蠟”改為：

地蠟同商業的石蠟有相似的用途。淨製而漂白的地蠟

頁 36, 行 14 之下, 節(10)之上, 增補:

根據其他作家, 例如 K. Clusius, 的意見, 脂肪酸鹽的電解先有烴基構成; 這些烴基不是雙聚合成烷烴, 就是開劑而成烷烴及烯烴:



這可以解釋 Kolbe 的碳氫物合成常有副產物生成, 尤其是不飽和碳氫物 C_nH_{2n} (烯烴) 及少量酸酯。

頁 41, 行 18,

“……, 用二氧化氮為氧化劑”改為:

用二氧化氮及其他氧化氮做催化劑。

頁 43, 行 12—13,

「丙烷」一節改為:

丙烷 合成方面可以由磯丙烷或異磯丙烷用鋅銅齊還原而成。氣體, 燃燒時比乙烷有更亮的光。天然氣中有大量丙烷。石油熱裂所得的氣體中, 石油精製的氣體中, Fischer-Tropsch 法(另見)合成汽油的氣體中都有丙烷存在。丙烷成為許多合成的原料, 這些合成在工業方面是大規模進行着。丙烷氯化成 1-氯-, 2-氯-, 1:2-二氯-, 1:3-二氯-丙烷(見鹵衍生物章); 硝基化成硝基烷, 作為製胺的原料。丙烷去氫生丙烯(另見), 由丙烯成氯丙烯, 甘油, 異丙醇等。再則, 具有枝鏈的碳氫物(2-甲基戊烷, 2:3-二甲基丁烷等)可以由丙烷及丙烯聚合而成, 用於加入航空汽油(增加異辛烷值, 見下節)。

頁 48, 行 8, 及 12,

“蘇俄”應改為“蘇聯”(三版本已改)。

頁 48, 行 13—15,

“石油之主要成分……”。全段刪去。

頁 48, 行 16,

“此外, 石油……”改為: “多種石油”(三版本已改)。

頁 49, 行 16,

“……防止爆震之性能。”下增：

因為這種性質是決定汽油在一具內燃機裏所能利用的能量的最重要因素。

頁 51, 行 2—3,

“蘇俄之潤滑油曾久享專利者也。”此句刪去。

頁 52, 行 1,

“近代人造汽油之試驗”改為：人造汽油

頁 52, 行 4—5,

“較諸石炭……當不甚遠。”全句刪去。

頁 52, 行 20—頁 53, 行 15,

五段全刪, 改為：

目前有兩種方法用於人造汽油的製造。兩種方法都是用含碳物質，用催化劑氧化。

1. 直接，由氧對於煤的作用，用約 200—700 大氣壓及約 400—500° 的溫度。

2. 間接，由煤變成水煤氣及這樣所成的一氧化碳和氫的混和物在略為增加的壓力及約 200° 的溫度下的反應。

第一法是 I.G. 的催化並用壓力的氫化法。在第一次世界大戰之前，Bergius 就已經證明煤可以在高壓下加氫而成油。由於關於氫及甲醇用催化劑及高壓技術合成所得的經驗，I. G. 染料工業自從 1925 之後將這氫化法加以發展，其發現不中毒的催化劑(例如鉬化合物)是這方法在工業方面實現的關鍵。

作為原料的，不但有無烟煤和褐煤，而且可以用褐煤低溫碳化所得的炭膏和頁岩油。所得產物是烷烴、環烷及芳香烴的混和物。這方法在石油工業方面也是重要的，因為這樣可以由原油得到較多低沸點的油，
* 尤其是汽油。

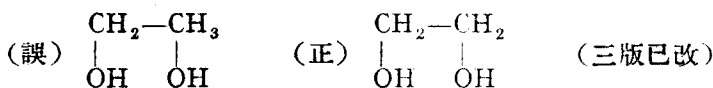
第二種生產人工石油產物的方法是費歇·杜洛普-魯爾化學公司

(Fischer-Tropsch-Ruhrchemie) 的方法。確切像甲醇的合成一樣(頁 107)先有水煤氣產生,即是原料分裂成一氧化碳和氫。一切煤和焦可以用作原料,因為水煤氣產生的方法可以有很大的伸縮性和可以利用的燃料種類配合。

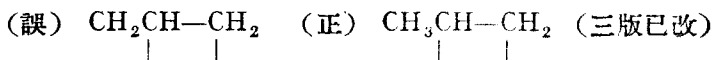
由水煤氣於是乎有液態碳氫物構成,用催化劑並在約 200° 的溫度下及正常或略為增高的壓力下。鐵、鎳及鈷可以作為催化劑。所得的碳氫物幾乎祇含正體烷烴,可能也含烯烴。這樣就產生了汽油、優良狄氏機油及石蠟。

汽油也可以由無烟煤及褐煤低溫碳化而成。這裏的實際副產物祇是汽油及煤膏,其主要產物是低溫焦炭。煤在 $450-600^{\circ}$ 蒸餾時產生所謂低溫炭膏。和高溫炭膏比較,無烟煤炭膏含比例較小的芳香烴。這事實早已有人發現(Williams 1857, Schorlemmer 1863—66)。由褐煤而來的低溫炭膏所含烷烴甚多,由這型炭膏也可以得到滑潤油和石蠟。無烟煤及褐煤的低溫炭膏中也有頗多含有酚類的油。祇是在較晚近時期,低溫碳化才經過廣泛的研究(A. Pictet, Fr. Fischer 等),並大規模地進行着。

頁 55, 行 8,



頁 55, 末行,



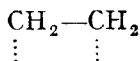
頁 57, 行 12—23,

兩段完全刪去,改為:

但碳原子之間的雙鍵,並沒有充份說明烯烴的一種很重要的性質。由上面所述以及後面將要考慮的許多例子,可以見到烯屬化合物常是趨向於加成反應的,而且所加入的原子或基,都和“雙倍”相連的兩碳原子結合。因此毫無可疑地這些碳原子是代表分子的不飽和之點。雙鍵的

公式寫法，對於這種性態未能有所說明，倒不如就用不飽和的碳原子來解這種性態。但上面已經說過，接受不飽和碳原子的公式寫法是有許多困難的，於是乎就不得不問這兩種公式之間有沒有可能的折衷方法，更可以正確地表示烯烴的性質。

假如乙烯的兩個碳原子，需要多於一個單鍵的正常親和力數量，來互相飽和，但不完全用去兩鍵所有的數量，這兩個碳原子在一定的意義上可以說是被一個“雙鍵”所鎖合，可是同時這雙鍵所連鎖的兩碳原子有不飽和的剩餘親和力數量，這剩餘親和力使分子可以和其他原子加成。這種由 Thiele 而來的觀點，可以由下列公式表示：

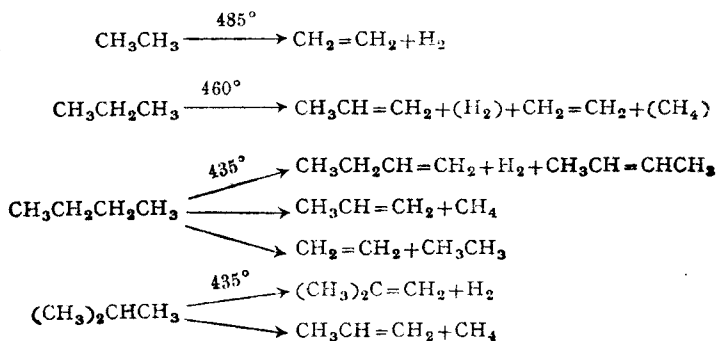


頁 68, 行 17 之下,

增補：

(6) 低級不飽和烴(乙烯、丙烯、丁烯等)成為許多合成的重要原料。這些烯烴今日由飽和的石油碳氫物用熱裂法製備。熱裂法的進行是用氣相在大氣氣壓及高溫(高到 700°C) 下，或於高壓下用液相或混和相。也有用催化劑的方法，用 AlCl_3 或其他催化劑促進分裂的反應。

用這些熱裂法由低級烷烴得到低分子量的烯烴，例如由乙烷得乙烯，由丙烷得丙烯及乙烯，由丁烷及異丁烷各得丁烯及異丁烯：

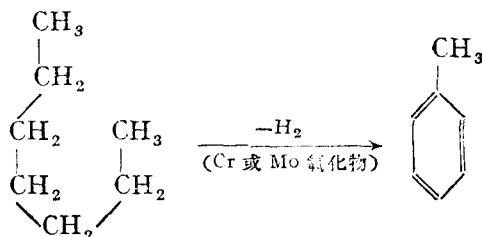


這樣可以得到大量的烯烴。美國工業由這些烯烴製造許多重要的產品，例如抗震的，含有豐富異丁烷的發動機燃料，芳香化合物（甲苯、苯、萘），作為合成橡皮原料的丁二烯等。這樣，石油就像從前的煤膏一樣，成為有機化學工業的起點。這樣的合成有幾個例子如下：

(a) 異丁烯成為異辛烯的聚合，用 H_2SO_4 或 H_3PO_4 ，跟着氫化成抗震的異辛烷（頁 45）。

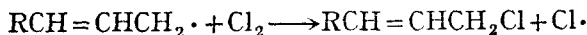
(b) 丁烯的去氫成丁二烯，由於特殊催化劑（Cr、Mo、V 或沉積於 Al_2O_3 或 SiO_2 上的 Zn-氧化物）。

(c) 正庚烷的催化去氫成甲苯，用適當的金屬氧化物催化：



頁 65，行 9 之下，增補：

但不飽和化合物，其普通公式是 $\text{R} \cdot \text{CH}=\text{CHCH}_3$ 的，其甲基的氫可以在高溫下被氯、溴或碘·丁二醯亞胺（Bromo-succinimide）的溴所取代，而無須有鹵素和雙鍵加成。這種反應近來更見重要，是由於游離基的作用，可以用下列方程式表示：



$\text{R} \cdot$ 是發動反應的任何游離基。

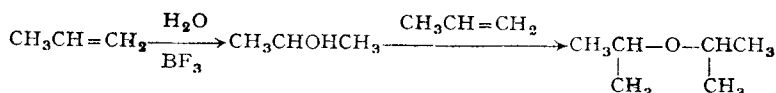
頁 65，行 21，

“…… 1,2- 二溴乙烷(Kharasch)”。下增：

一個分子和一個雙鍵加成的過程，可能主要取決於含有雙鍵的系統和加入物質的極化性質。

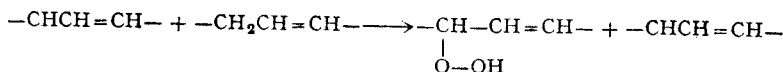
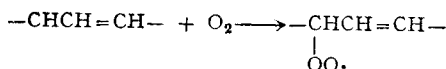
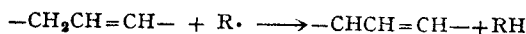
頁 66, 行 11 之下, 增補:

水和烯烴雙鍵的直接加成, 可以用三氟化硼, BF_3 , 作催化劑。所成的醇, 可以在某種情形之下, 受三氟化硼的作用和另一分子烯烴化合而成醚:

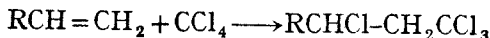


頁 69, 行 5 之下, 增補:

10. 有些烯烴[尤其二烯(Diolefins)及多烯(Polyolefins)]是可以自氧化的, 就是說, 可以和天然分子氧結合。這樣所成多數是氫化過氧化物(Hydroperoxides), 其構成是由於有些游離基($\text{R}\cdot$)所發動的連串反應(Chain reactions)的結果。氫化過氧化物的原子團常進到切近雙鍵的位置。



11. 由光或過氧化物催化劑的作用, 多鹵甲烷(Polyhalogen methanes)(CCl_4 , CHCl_3 , CBr_4 等)常是非常容易和烯屬化合物加成(Kharasch):



頁 70, 行 4 之下, 增補:

在某種情況下, 用很大的壓力, 乙烯可以轉變成一種固態聚合體稱為“多烯”(Polythenes)(商業名稱“Alkathenes”)。這些物質含沒有什麼枝鏈的飽和烴, 而由約 1000 碳原子所成。“Alkathene”的實際用途是作為電的絕緣物, 用於海底電線及其他, 因為這物質能夠禦水。

頁 70, 行 10,

“……第三丁醇之原料。”下補：

這些烯烴在石油工業方面最重要的用途是製造特別優良的抗震汽油，像前面所說的。

頁 71, 行 4, 句末增補：

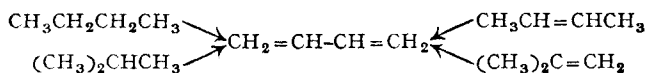
這種合成用菩提醇，經過溴化菩提烯，然後由鎂的作用直接變成角鯨油烯：

頁 71, 倒 2 行，

“則轉變為……”改為：“重排而成……”

頁 74, 倒行 2 之上，增補：

由熱裂氣體而來的丁烷及丁烯，可以催化去氫成丁二烯：



頁 79, 行 12,

“……此種不平均效果(失衡)……”改為：

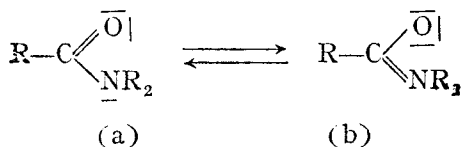
“……這種交互分裂效果……”

頁 79, 末行，

“乙烯族”改為：“乙烯原子團”

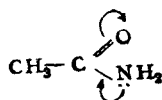
頁 80, 行 10—19, 兩段刪去，改為：

假如分子中所含的原子團具有一對孤立電子偶，而同時也含有趨向於接受這電子偶的原子團，那末這對電子可以排列像下面兩個公式所表示：



在這情形下，通常可以用弧形的箭頭表示電子移動的方向，這樣就

更能够正確地表現上面所列乙酰胺(參閱頁 276) 分子中各原子間相互的影響:



這種公式所表示的,應該和幻變(Tautomerism, 參閱頁 133 及「乙醯乙酸」節)嚴加區別。上式所表示的,是電子的移動,而在幻變中則有原子的轉移。

頁 83, 行 15, 全句刪去, 改為:

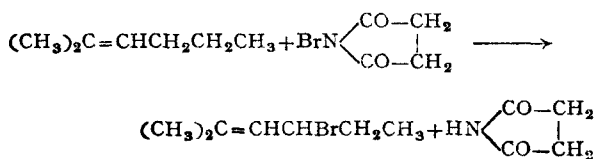
乙炔的製備, 可以用上述任何方法。由 1:2-二氯乙烷或 1:1-二氯乙烷脫去氯化氫, 或由最簡單的不飽和二羧酸(順及反丁烯二酸)的電解。

頁 85, 倒行 3 起, 全段刪去, 改為:

乙炔和水加成早已受人注意, 但應用於工業祇有三十年。氣態乙炔用新加熱的木炭吸收, 再和水於封閉的器內加熱, 則先成不穩定的乙炔醇(Vinyl alcohol)而後成乙醛:

頁 96, 首行公式之下, 增補:

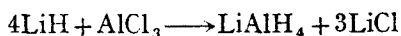
在碳雙鍵隣近含有 CH_2 的烯烴受這基的影響而反應性增加, 有時可以用 N-溴丁二醯亞胺(N-Bromosuccinimide)將次甲基溴化, 而無須同時有任何溴和雙鍵的加成。這是 K. Ziegler 所發現, 可以由下面的反應說明:



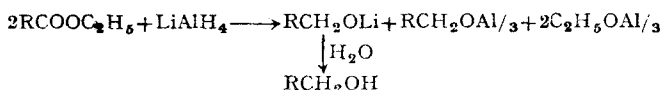
(參閱頁 65)

頁 101, 倒行 4 之上, 增補:

經 Finholt, Bond 及 Schlesinger 引用的,較新的羧酸酯還原方法是利用氫化鋰-鋁 (Lithium-aluminium hydride, LiAlH_4), 一種可以由氫化鋰和氯化鋁製備的化合物:



LiAlH_4 在一種不生作用的溶劑裏,和羧酯反應,而竟在室溫下常是順利地將其還原成醇:



頁 107, 行 17, 本段末後, 增補:

改變催化劑可以得到大量異己醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 及異庚醇 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 。

頁 111, 倒行 4,

“按方程式 B 所成之磷化甘油酸, 於是乃變為焦性葡萄糖”。改為:

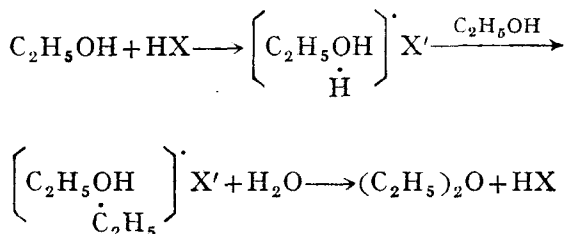
按方程式 B 所成的 β -磷化甘油酸, 先變成 α -磷化甘油酸, 而後由酵素, 烯醇化酵素 (Enolase, 其結晶形式曾經離立), 變成磷化丙酮酸 (Phosphopyruvic acid), 磷化丙酮酸再水解而生焦性葡萄糖。

頁 129, 腳註之下, 增補:

另一表示兩立體系列的新法, 最先流行於英美各國的, 是用字母 D 及 L (小號字) 代表 d-系及 l-系。因此 d(-)-乳酸寫成 D-乳酸, 而 l(+)-乳酸寫成 L-乳酸。這種命名法可以避開關於字母意義的疑問 (旋轉性的意義或組態的表示)。

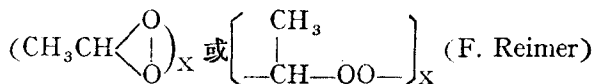
頁 141, 行 19—21, 全段刪去, 改為:

這裏有 H-游子催化, 而屬於縮醛 (Acetal) 及酯的構成及水解反應的類型。H. Meerwein 解釋醚的構成反應中酸的催化作用如下: 酸先和醇加成生成一種銻鹽, 這銻鹽又和第二分子醇反應生醚的銻鹽及水 (銻鹽見下節):



頁 145, 行 2,

“(CH₃CH<O)_x”改為:



頁 145, 行 3 之下, 補增:

二異丙醚(Diisopropyl ether)(CH₃)₂CHOCH(CH₃)₂在工業方面容易製造, 由異丙醇和丙烯的催化加成(BF₃), 是發動機的抗爆震燃料, 辛烷值 98。

頁 148, 行 6 之下, 增補:

大蒜油中也含葱蒜素(Allicin), 是一種亞礨, CH₂=CHCH₂—SO—S—CH₂CH=CH₂ (Cavallito), 由二硫化二丙烯所衍生。兩物質都是大蒜素(Alliin)的分解產物, 而實際存在於大蒜中。

一種二縮硫醇(Dimercaptal)CH₂SHCHSHCH₂OH, 由甘油衍生, 近時成為實際上有重要性的物質。這是毒氣β-氯代乙烯二氯胂, Lewisite (Cl₂AsCH=CHCl) 及金屬游子的有效抵抗劑。商業上稱為“BAL” (British-Anti-Lewisite)。

頁 148, 行 14 之下, 增補:

不饱和碳氫物及硫醇用水銀蒸氣燈照射時, 也有硫醚構成; 例如由十六烯(Cetene)CH₃(CH₂)₁₃CH=CH₂ 及乙硫醇(Ethyl mercaptan)

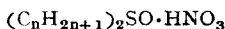
構成十六烷基-乙基硫醚(Cetyl-ethyl sulphide)。

頁 150, 行 5,

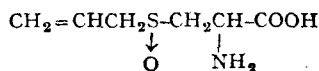
『仲常數』改為:『容張常數』。以下各行應照改。

頁 150, 行 15—20, 全段刪去, 改為:

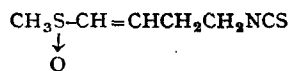
亞磺(Sulphoxides) 及 磺(Sulphones)——二烷基亞磺(Dialkylsulphoxides)
(C_nH_{2n+1})₂SO 是由, 例如, 苯甲醯代過氧化氫(Benzoyl hydroperoxide) 或 H_2O_2 對於硫
醚的作用而成, 或由硫醚經硝酸氧化而得亞磺的硝酸鹽,



亞磺是不穩定而具弱鹼性的物質, 容易被還原劑還原而成二烷基硫化物(Dialkyl sulphides)。
近時曾由植物中得到兩種亞磺, 大蒜 (Allium sativum L.) 裏的大蒜素 (Alliin) (A. Stoll 及
E. Seebeck) 及萊菔子 (Raphanus sativas) 裏的萊菔子烯 (Sulphoraphene) (H. Schmid
及 P. Karrer), 這兩種物質從亞磺基說來, 是立體均勻 (Sterically homogeneous), 即是不
對稱的。



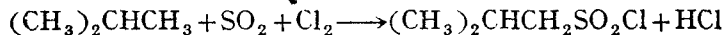
大蒜素



萊菔子烯

頁 151, 倒行 2 之上, 補一段:

脂肪族磺酰氯也可以由烷烴, SO_2 及氯的混和物經外紫線照射而
成:



頁 154, 行 4 (化學公式之下),

“……電子性質觀點”改為: 電子性質概念

頁 159, 行 8,

“……惟產量小:”改為:

惟產量小, 反應也有些不規則:

頁 159, 行 12,

“……或二者之混合物。”下增: