

有機化學概要

甘景鎬編著

8.3

上海新亞書店出版

有機化學概要

— 甘景鎬編著



新亞書店出版

內 容 提 要

本書對於有機化學重要原理及有代表性的重要有機化合物，均扼要闡明，使閱讀本書者，對於有機化學一科，可得一明晰而有系統的概念。所有化學名詞，均依照最近公佈之化學物質命名原則的規定。

總號：529

有 機 化 學 概 要

甘景鎬 編著

★ 版權所有 ★

新亞書店 出版

上海河南中路159號

華成印刷所 印刷

上海泰興路523弄14號

新亞書店 發行

1952年9月初版 32開55頁65千字

1953年12月三版 印數5001—8000(10)

定價 ¥ 5,000 元

上海市書刊出版業營業許可證出字叁叁號

目 次

第一章	緒論	1
第二章	飽和烴類	7
第三章	鹵代烷類 未飽烴類	13
第四章	醇類 醚類	22
第五章	醛類 酮類	26
第六章	脂肪酸類 酯類	34
第七章	脂肪族含氮化合物	43
第八章	醣類	47
第九章	苯和它的同系物	55
第十章	苯的重要衍生物	61
第十一章	芳香族的烴基取代物	66
第十二章	芳香族的醚類·醛類·酮類·酸類	71
第十三章	稠環烴和脂環烴的重要衍生物	80
第十四章	雜環族	87
第十五章	幾種有機金屬化合物	92
第十六章	生物鹼類	95
第十七章	甙類	99
第十八章	重要生理成分	103

有機化學概要

第一章

緒論

§ 1-1. 有機化學的誕生

以前，化學依着研究的對象而劃分做兩個部門。研究礦物組成的，叫做無機化學^a；研究動植物組成的，叫做有機化學^b。爲什麼這樣分開呢？主要的，是受着那個時候錯誤觀念的支配。那時人們相信，世界上的物質有兩種，一種是沒有生命的，像沙礫，岩石等等，叫做無生物，這些物質是人力可以支配的。另外一種物質是和生物體有關係的，他們認爲這些和生命有關係的物質不是人類力量所能製造，必須上帝才有這種力量。他們把這種力量叫做生活力。這種錯誤的學說，經過十九世紀初葉許多化學家實踐的體會，特別是韋勒^c氏在 1828 年從無機物的氰酸銨合成了人體代謝的產物——尿素，就逐漸站不住腳；最後，終於攻破了這種唯心的神力說的堡壘。今天有機化學和無機化學的所以分科，祇是爲了研究的便利而已，並不是因爲有機物和無機物之間，存有什麼神祕的界限。因爲有機物都含碳，所以所謂有機化學實在就是碳化合物的化學。

^a inorganic chemistry. ^b organic chemistry. ^c Wöhler.

§ 1-2. 有機化合物的特性

有機化合物，在種類，性質，和反應上都和無機化合物不同。最主要的異點是：

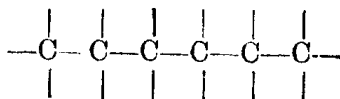
1. 種類多 已知的有機化合物目前已近七十萬種，而無機化合物總共還不滿二萬多種。

2. 溶解度 一般有機化合物，除一小部份，分子量較小，結構較簡單的以外，都不會溶解在水裏。但是這些有機化合物卻會溶解在一系列的特殊溶劑裏（例如酒精，乙醚，苯等）；這些溶劑，特稱有機溶劑。相反地，絕大多數的無機化合物都不會溶入這些有機溶劑裏。

3. 碳原子和碳原子間的特殊鍵合法 同一元素的原子本來可以自相鍵合，例如兩個氫原子互相鍵合成氫分子。但是由這種方法鍵合的原子數目並不多。碳原子就不同，碳原子和碳原子間的鍵合在原則上是無限制的，儘可以由幾十個碳原子互相鍵合起來。我們在有機化學裏，除極少數例外以外，都認為碳原子以四個鍵^a自相結合，或是和其他原子結合，每一個鍵用一直線代表：



因此六個碳原子的鍵合可以用下法表示：



^a bond.

像這樣許多碳原子聯結起來的長鏈，叫做鏈^a。這也是有機化合物的特性。

4. 易於分解 一般說來，有機化合物比無機化合物可以在較低的溫度下分解。

5. 系統性反應 同類而結構相似的有機化合物，通常具有相似的反應，而且在同一類化合物裏，性質的變動一般是跟着分子量的增減而成一定的順序。

6. 變化遲緩 有機化合物的反應過程，比無機化合物的反應過程需要更多的時間。例如有的反應必須經過相當長久的時間才能完成。

7. 非極性^b 絕大多數的有機化合物都沒有導電性；所以絕大多數的有機化學反應也都不是離子反應。

8. 副反應 大多數的有機化學反應（具體的情形是製備某種化合物）結果，除主要產物以外，常有種種副反應的產物產生，所以有機化學反應也比無機化學反應複雜。

9. 結構複雜 有許多有機化合物不但分子量很大，而且結構也複雜，還有許多有機化合物，目前還不能明瞭它的結構。

10. 同分異構現象 同一分子式可以代表許多種的化合物，這種現象叫做同分異構^c，這種性質在有機化學裏特別顯著。關於這種現象，我們以後還要說明。

§ 1-3. 有機化合物的來源

有機化合物除由各種動植物器官，或由動植物體代謝產物

^a chain. ^b non-polarity. ^c isomerism.

(如排泄物)分離出來以外,還有下面種種的來源:

1. 煤乾餾產物;
2. 木材乾餾產物;
3. 動物骨骼乾餾產物;
4. 石油乾餾產物;
5. 發酵(由微生物或是酵素的作用)產物;
6. 動植物體或其局部器官腐敗產物;
7. 合成品——由元素或無機物用人工方法合成的物質。

有機化合物的種類雖然繁多,來源雖然龐雜,但是所包含的元素,除了中心的碳元素以外,種類並不很多。最常見的祇有氫,氧,氮,硫,鹵素,磷等種,此外雖然也有包含其他非金屬和金屬元素的化合物,但是在比例上種類並不很多。含有金屬元素的有機化合物,通稱有機的金屬化合物^a。

§ 1-4. 有機化合物的元素分析

有機化合物所含有的元素種類,既然不會很多,利用分析方法,求出某種化合物裏各種元素的存在情形(定性)和彼此間量的比例(定量),是我們在實驗室裏常有的一種要求。我現在就很簡單地把有機化合物分子裏元素的定性和定量檢定的通則寫下來:

(I) 定性檢定

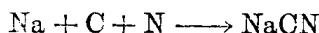
重點是碳,氫,氮,氧和鹵素的檢查。

^aorgano-metallic compounds.

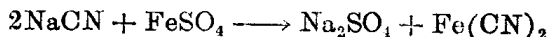
(a) 碳：許多有機化合物在燃燒以後，常常會產生濃黑的煙，這是含碳的初步檢定。但是有許多有機化合物(像四氯化碳，三氯甲烷等)是不會燃燒的，所以這種試驗未必可靠。比較正確的方法是把有機物混合 CuO 後放入硬試管裏灼熱。把灼熱產生的氣體通入石灰水或是氫氧化鋇溶液裏，由有沈澱產生可以檢定碳的存在。同時在灼熱時如果試管壁冷卻部分有水點產生，也可以證明原來的有機物裏有氫的成分。

(b) 氫：氫的檢定方法，已經在上面說明了。

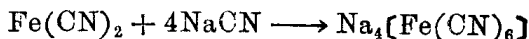
(c) 氮：有些含氮化合物可以和碱石灰^a共熱，分解成氫檢查出來；但是並非一切有機含氮化合物都會產生這種反應。常用的是拉沙因^b法。把金屬鈉放在玻管裏強熱，在鈉熔融的時候，加入一些有機物共行熔融。含氮化合物裏的氮，就產生了下列變化：



把反應產物溶入水裏。過濾後加入亞鐵鹽共熱，就產生了氰化亞鐵：



繼續反應，產生亞鐵氰化鈉：



加入氯化鐵，就可因有普魯士藍沈澱產生，檢定氮的存在：



(d) 氧：氧的檢定沒有簡單的方法。

^a sodalime. ^b Lassaigne.

(II) 定量檢定

有機化合物裏元素的定量檢定方法，有一般的和微量的^a兩種。用的方法：

(a) 碳和氫

在密閉管裏把準確稱重的樣品燃燒，經過氧化銅的作用，使燃燒結果生成了二氧化碳和水汽。把這兩種氣體通入裝有準確稱重的鹼石灰(吸收 CO_2)和氯化鈣(吸收水分)的 U 形管裏。由鹼石灰和氯化鈣增重的數字，計算原樣品裏含碳和氫的成分。因為這種燃燒作用是用高溫悶爐(燃燒爐^b)，把裝有反應物的密閉管加熱，所以叫做燃燒爐分析法。

(b) 氮

氮的測定應用杜馬^c氏法。也是把含氮的化合物用燃燒爐法燃燒。把原來的有機物燃燒成元素的氮，再用容積定量法來測定。

對於許多有機物裏的氮(例如各種動植物體的蛋白質型的氮)，還有一種常用的克得爾^d氏法，是把有機含氮物加入極小量的氧化劑(如硫酸銅)，在長頸圓底燒瓶裏，在較長時間內用濃硫酸蒸解^e，使很複雜的氮化合物蒸解成氨(銨鹽)。蒸解以後，在密閉蒸餾器裏，加入氫氧化鈉，使氨解離。解離的氨，吸收在分量和濃度一定的標準酸液裏。由被中和酸的當量數，計算原來物質裏氮的含量。這種方法在分析肥料和農產物的時候，常要用到。

^a micro. ^b combustion furnace. ^c Duma. ^d Kjeldahl. ^e digest.

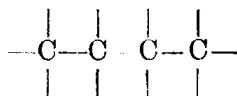
第二章

飽和烴類

§ 2-1. 碳氫化合物

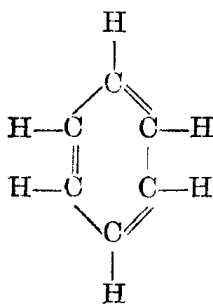
碳和氫的化合物(不含他元素)總稱碳氫化合物^a,簡稱烴類.

烴分子裏的碳原子可以聯成長鏈,首尾不會相接成環狀的,叫做開鏈烴^b,簡名鏈烴;它的鏈法如下:



鏈烴沒有環狀結構,所以又叫做無環烴^c.

另外一類的烴,它們分子裏的碳原子是聯接成環狀結構的,例如:

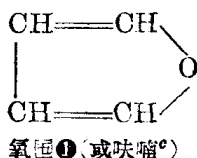


苯^d

這種烴叫做閉鏈烴^e,也叫做有環烴,或環烴^f. 環形結構有機化

^a hydrocarbons. ^b open-chain hydrocarbons. ^c acyclic hydrocarbons.
^d benzene. ^e closed-chain hydrocarbons. ^f cyclic hydrocarbons.

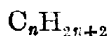
化合物的圖，有些是單由碳原子結合而成的，這一類化合物通稱芳香族^a烴，例如上述的苯。假設這種圖是由碳和其他元素結合而成的，那麼就屬於雜環族^b化合物，例如：



和環烴相對的鏈烴，也叫做脂肪族^d烴。

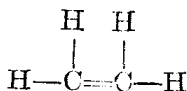
§ 2-2. 鏈烴的種類 同系物

鏈烴裏碳原子和碳原子間，有的由單鍵結合。這一類烴叫做烷烴^e，它們有共通的分子式：



例如甲烷^f (CH_4)，乙烷^g (C_2H_6) 等。

碳原子也可以由雙鍵^h結合：



這一類烴叫做烯烴ⁱ，它們也有共通的分子式：

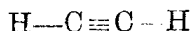


例如乙烯^j (C_2H_4)，丙烯^k (C_3H_6)。

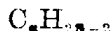
碳原子也可以由叁鍵^l結合：

① 氧呋中的圖表示圖有五節，氧表示圖中有氧，這種命名法是最近公布的化學物質命名原則所採用的。

^a aromatic series. ^b hetero-cyclic series. ^c furan. ^d aliphatic series.
^e alkanes. ^f methane. ^g ethane. ^h double bond. ⁱ alkenes. ^j ethene.
^k propylene. ^l triple bond



這一類烴叫做炔烴^a，它們也有共通的分子式：



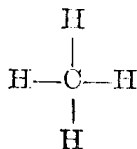
例如乙炔^b (C_2H_2)，丙炔^c (C_3H_4)。

具有雙鍵或叁鍵結合的烴類叫做未飽烴類^d。不具有雙鍵和叁鍵的叫做飽和烴類^e。在同一分子裏也可能有二個或二個以上的未飽鍵。

從烷，烯，或炔類的分子組成裏，我們見到同一類的有機化合物是具有共通的分子式的。例如甲烷是 CH_4 ，乙烷是 C_2H_6 ，丙烷是 C_3H_8 。每進一級，分子式的相差都是 CH_2 ，可見分子量的增加是有規律的。詳細研究起來，不但分子量的增加有規律性，就是性質的變動也是有規律性的。這樣的相似化合物叫做同系物^f。有機化合物種類繁多，反應複雜，但因為有了這種規律性，我們就能夠做有系統的研究。

§ 2-3. 甲烷

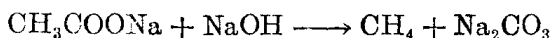
甲烷是最簡單的烷烴，也就是這一同系物裏最簡單的一種。它的結構式是



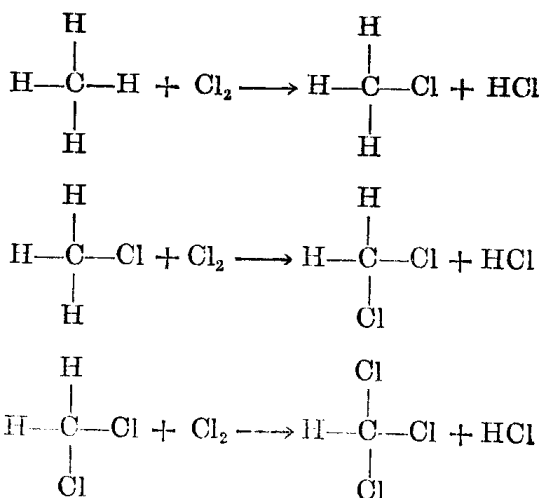
^a alkynes. ^b ethyne. ^c propyne. ^d unsaturated hydrocarbons. ^e saturated hydrocarbons. ^f homologous series

動植物體腐朽以後，可能產生這種氣體。把竹竿伸入池底攪動，見有氣泡上升，就是這種氣體；因它產生在池沼裏，所以俗名叫做沼氣^a。甲烷易於着火，所以在礦坑裏的甲烷，常常引起爆炸。

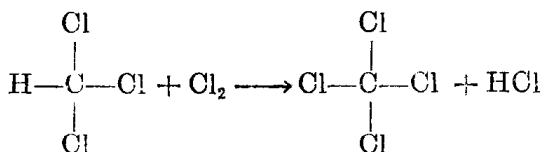
在實驗室裏可以把醋酸鈉和碱石灰^b共熱以製備甲烷：



甲烷是無色稍帶氣味的氣體。燃燒時產生有光輝的焰。化學性質相當穩定；像硫酸，硝酸，鹽酸，鉻酸，苛性鹼類等，對它都沒有作用。在日光照射下，甲烷可能和鹵素，特別是氯，產生劇烈的反應。鹵素和甲烷的作用程度，因時間，溫度，濃度等等因素的不同，可以順序漸進；就是說甲烷（其他烴類也一樣）分子裏聯繫在碳原子的氫原子可以一部份被鹵素替代，也可以盡被替代，例如：



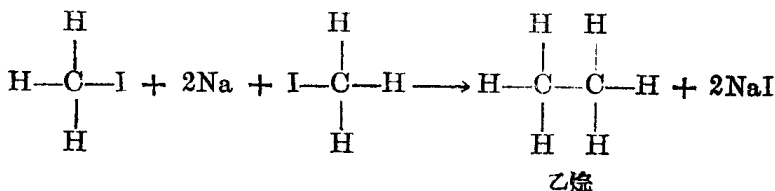
^a marsh gas. ^b soda-lime.



每一步驟產生一種新的化合物，這些化合物因為是由甲烷衍生而來的，所以叫做甲烷的衍生物^a。像這樣分子裏某一部份原子或是原子團被其他原子或原子團替代的作用叫做取代^b；取代結果的產物叫做取代物^c。

§ 2-4. 乙烷

在烷烴的同系物裏比甲烷高一級的是乙烷， C_2H_6 。天然的乙烷在天然燃氣裏發現。也可由合成法製成。合成法最常用的是符次^d法，和下一章談到的格林那亞試劑^e法。符次法是利用鹵代烷類（取代程序參考前節）和金屬鈉的作用；例如製備乙烷：



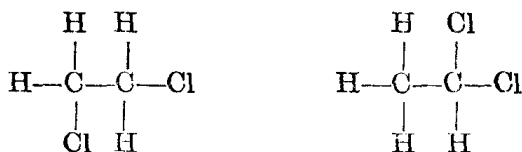
這是實驗室裏製造烷烴通用的方法。

乙烷的性質和甲烷極相似，比乙烷更高級的同系物，和甲烷、乙烷在性質方面也是相似的，只有程度上的不同；所以我們可以證明同系物是有共通的性質的。

^a derivatives. ^b substitution ^c substitution product. ^d Würtz. ^e Grignard reagent. ^f alkyl halides.

§ 2-5. 同分異構物

因為分子內各個原子的聯繫位置是空間的，所以烷烴裏氫原子僅有一個被其他原子或原子團（例如一個鹵素原子）所取代時，取代的位置在那一個地位都可以。假設烷烴裏有了二個或二個以上的碳原子，而同時被取代的氫原子也有二個或二個以上，那麼取代位置就成了問題。例如由二氯乙烷^a的結構式就可以表現取代的方式（位置）有兩種：



前一種二個氯原子是取代了不同的碳原子所聯繫的氫原子，而後一種的則是取代同一碳原子上的氫原子。結構式上告訴我們有這樣的不同，事實上我們也找到了兩種化合物。這兩種化合物的物理性質和化學性質都有些差別。這樣，雖有相同的實驗分子式^b，即 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ，而因為分子內結構不同，產生了兩種以上不同的化合物。這種現象，叫做同分異構^c。由同分異構所產生的不同化合物，彼此互稱做同分異構物^d。這是有機化學特有的現象。有些分子量大的化合物，可能有更多種的同分異構物。

§ 2-6. 烴類的命名法 基

有機化合物的名稱，各國都還沒有統一，有的按照原產物質命名，有的按照衍生物的母體加上半系統性的名稱。我國對於

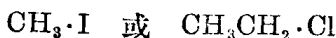
^a dichloroethane. ^b empirical formula. ^c isomerism. ^d isomers.

烴類的命名，係按照它所含碳原子的數目(略稱級數)，在十以內的用天干表示，十以上的用數字表示；例如：

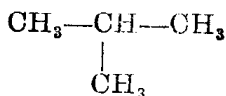
CH_4	(methane)	甲烷
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	(ethene)	乙烯
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$	(propyne)	丙炔
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	(undecane)	十一烷

最初的系統命名法，是由公元 1892 年在瑞士日內瓦召集的國際化學會議所決定下來的，後來又經過 1930 年在比利時列日召集的國際化學聯合會修正。我們中文的系統命名法已經在 1950 年由中央文化教育委員會學術名詞統一工作委員會決定，並公布了化學物質命名原則，這對於化學的學習和研究，有着非常大的幫助。上面所述烴類的命名法，就是以此原則為根據的。

烴類的分子式減去一個氫原子而成的原子團，叫做基^a；例如甲烷(CH_4)減去一個氫原子，便成了甲基^b(CH_3-)。其他原子或原子團可以和基結合。例如基和鹵素結合，便成了鹵代烴類：



基也可以和另一個母體結合，而成為烴類的取代物；例如



甲基(代)丙烷^c

甲基代丙烷裏的“代”字，在名稱裏可以省略。

^a radical. ^b methyl. ^c methyl propane.