

# 医用有机化学

薛心著

商务印书馆



# 医 用 有 机 化 学

薛 愚 著



商 务 印 书 馆

1959年·北京

## 內 容 提 要

本書除引論外，共分三篇：第一篇為直鏈化合物；第二篇為勻環化合物；第三篇為雜環化合物。此增訂版比舊版多了一章，共三十章。全書除論述有機化學上的一般事項外，盡量地結合我國具體情況，介紹了有關各種有機化合物資源如石油、煤、天然氣方面的知識。為了適合醫科教學上的採用和參考，內容特別貫串着生理化學、生物化學和藥學方面的知識，尤其是增辟了“中藥的化學”一章，介紹了有關中藥方面的化學知識，使讀者能對中藥有初步的認識。此外也介紹了農業上的各種有關知識，如植物生長素、各種重要的和新發明的農藥等。

本書可供醫學院化學系採作教本和教學參考書，亦可供一般研究者參考。

## 醫 用 有 機 化 學

薛 愚 著

---

商 務 印 書 館 出 版

北京東黃布胡同 10 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 107 號)

新 華 書 店 總 經 售

上海大東集成聯合印刷廠印刷

統一書號 14017·54

---

1951 年 4 月初版

1959 年 7 月第 6 版

1959 年 7 月上海第 6 次印刷

印張 12 3/16

開本 850×1168 1/32

字數 335,000

印數 7,001—14,000

定價 (10) 元 1.80



## 增訂新版序言

本書自以医学院校参考書問世以来，蒙讀者厚愛，提出了很多寶貴的意見，特衷心地表示感謝。此次增訂，除了增加些新的材料外，并作了下列几点比較大的改动。

1. 將原書第十三章金屬有机化合物分开为两章：一为脂肪族有机金屬化合物，改为第十四章，列于第十三章碳水化合物之后。一为芳香族有机金屬化合物，改为第二十三章，列于第二十二章芳香族氮的衍生物之后。

2. 將原書第二十四章杂环化合物和第二十五章嘌呤化合物合并为第二十五章，称杂环化合物，而將嘌呤化合物列为杂环化合物中的一节。

3. 將原書第二十八章激动素与維生素分开为两章，第二十八章为激素，第二十九章为維生素。

4. 原書第二十七章生物鹼类改称为中藥的化学，內分生物鹼、配糖物(甙类)和揮發油三节。

5. 原書第二十九章微生物的产品，改为第三十章抗菌素，包括一般常用而比較重要的抗菌素、植物抗菌素和动物抗菌素等。

在內容的修正和增加新的材料时，尽量地結合我国具体情况，特別关于有机化合物的資源方面如石油、煤、天然气的介紹。在增加的有机化学發展簡史的內容方面，也特別重視我們祖先在有机化学工业上的成就和解放后我国科学——有机化学方面在党领导下所取得的新的偉大成就，以激發讀者的爱国主义的精神。中医、中藥是我們祖先給我們留下的最寶貴和最丰富的遺產，也是世界医学的寶庫，因此特辟中藥的化学一章，簡單地介紹中藥有效成分的化学和作用，使医学生对中医中藥有初步了解，进而能应用和研究，俾将来負起發揚祖国医藥的光荣任

务。抗菌素在医疗上应用極為广泛，也是我国新兴的制藥工业之一，因而也作了簡單介紹。最后，在貫徹党的教育与生产劳动相結合的方針下，医学生下乡鍛煉参加农业生产劳动，具有重大的意义，因而除了医藥化学知識外，也介紹了有关农业上的植物生長素如  $\alpha$ -萘乙酸，2,4-D 及杀虫剂如 666, D. D. T., 1605, 1059 和敌百虫等化合物。

由于時間倉促，在增訂时，未及再征求各方面意見，这是很大的遺憾。加以本人水平所限，旧的錯誤可能未完全去掉，同时也可能增加了新的錯誤，幸祈学者和讀者随时賜教，以便修改。

1958年12月20日于北京医学院

# 目次

增訂新版序言 .....	v
引論 .....	1
<b>第一篇 直鏈化合物</b> .....	<b>24</b>
第一章 石蠟屬碳氫化合物 .....	24
第二章 取代反應 .....	33
第三章 乙醇及其衍生物 .....	40
第四章 甲醇及其衍生物 .....	62
第五章 異構醇類 .....	68
第六章 酮類 .....	78
第七章 不飽和化合物 .....	80
第八章 多元醇類與脂油類 .....	88
第九章 一鹼度羧基酸類 .....	96
第十章 立體異構 .....	100
第十一章 酮酸類 .....	108
第十二章 二鹼度酸類 .....	112
第十三章 碳水化合物(糖類) .....	120
第十四章 脂肪族有機金屬化合物 .....	154
第十五章 氮的有機化合物 .....	165
第十六章 氧的衍生物 .....	187
<b>第二篇 勻環化合物</b> .....	<b>195</b>
第十七章 環烴類 .....	195
第十八章 苯系的鹵素磺酰及硝基取代物 .....	207
第十九章 芳香族醇類、醛類及酮類 .....	212
第二十章 酚類及醌類 .....	214
第二十一章 芳香族酸類 .....	223
第二十二章 芳香族氮的衍生物 .....	230
第二十三章 芳香族有機金屬化合物 .....	242

---

第二十四章	萘、蒽及菲 .....	252
<b>第三篇</b>	<b>杂环化合物 .....</b>	<b>257</b>
第二十五章	杂环化合物 .....	257
<b>第四篇</b>	<b>比較重要的几类天然产物 .....</b>	<b>281</b>
第二十六章	蛋白質及类脂类 .....	281
第二十七章	中藥的化学 .....	304
第二十八章	激素 .....	341
第二十九章	維生素 .....	351
第三十章	抗菌素 .....	364
本書的主要参考書 .....		383

# 引 論

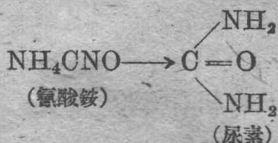
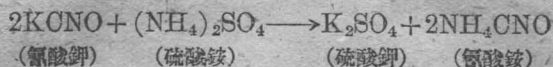
## 一、有机化学的定义

有机化合物如糖类，淀粉，油脂，酒，树脂，松香等，在人类历史上虽然已經用得很久了，但是古时并无專門的書籍与文献去討論和研究。化学在开始的时候并不分有机与无机，到了十七世紀的中叶，才有人将化学分为三大类：矿物化学，动物化学和植物化学。后来觉得从动植物組織中所提出的物質大都类似或相同，就認為这些物質是从有生命的植物組織中提出，遵守着特別的化学定律与矿物界的物質迥然不同。又因为有机化合物中如蔗糖等虽然已經用得很久了，但最初的化学家們对于这些物質的分子組成并无清楚的概念，只認為它們不能与矿物質一样可以在实验室里用人工合成，其生成是由于‘生活力’的作用。而所謂生活力，就是指有机物質生成的因素。因此才認為从有生命的动植物組織中提出的物質，如糖，酒，油脂等，都是由生活力所造成，不能人为，所以就把它們归为一类，称之为‘有机物質’。于是化学也就由三类变为两类，即有机化学和无机化学了。

这些有机化合物真的只能由生活力造成而不能用人工合成嗎？果真如此，則我們的有机化学知識与科学，将仍然停留于十八世紀中了。幸而这种唯心的学說，在十八世紀时就給唯物学者所粉碎，有机化学也就很快得到了推动和进展。

在十八世紀时，瑞典的藥学家希勒 (Scheele) 氏于 1776 年用硝酸和入蔗糖中加热而發見有草酸生成。十九世紀初叶赫納 (Hennel) 氏于 1826 年也曾合成酒精。最惹人注意的是德国人伏勒 (Wöhler) 氏于 1828 年用无机化合物氰酸鉀与硫酸鉍反应，竟合成了以前被認為只能由生命过程中的生活力所造成的动物产品尿素，其反应为：





于是有机与无机的界限打破了，唯心主义的謬說生活力也就不再需要了。这以后，許多动植物組織的成分如碳水化合物，油脂等都可以合成，甚至叶綠素，血紅素，維生素，激素等都可以由有机化学家的实验室内产生出来。預料不远的将来，蛋白質也可以由人工来造成了。現在我們已經知道的有机化合物的数目已达三百万种左右，而天然的有机化合物則为数只占很少的一部分。

伏勒氏的發見不但把有机、无机的界限打破了，并且使后来研究化学的人們可以拿对付无机化合物的方法来研究有机化合物，并知道有生物質与死物質都是同样地遵守着同一的化学定律。因此，化学也就不應該再分有机与无机的畛域。但是有机化学仍然存在，这是具有特别意义的，讀完本書后，学者自会明了。

上述的有机物質如尿素、糖类、油脂、維生素、蛋白質等分子中都含有碳元素，因此，現在称碳化合物为有机化合物，研究碳化合物的化学，称为有机化学。但这个定义并不十分合适，因为还有二氧化碳所形成的碳酸盐以及氰化物和氰酸盐等，都是含有碳元素，而却列于无机化学中。科学家們經研究后，認為碳氢化合物是一切有机化合物的母体，因此就称碳化氢及其衍生物为有机化合物，而称研究碳化氢及其衍生物的科学为有机化学。

## 二、有机化学發展簡史

自然科学是人类为了满足生活和改善生活而从事生产斗争中發展起来的，有机化学是自然科学——化学中的一門，当然不能例外。这方

面在我国,我們的祖先有过不懈的劳动和偉大的貢獻。例如酒是消毒、防腐和麻醉藥品,在我国發明和应用是很早的。战国策說:“帝女仪狄作酒而进于禹,禹飲而甘之……”。孟子說:“禹惡旨酒”。世本說:“少康作秫酒”。近来殷墟出土的銅器,酒器很多,証明在公元前 14 世紀,飲酒之風在我国已經盛行;釀酒和飲酒的起源,在我国应有 4000 余年之久了。

**醋:**我国古称醯,酢及苦酒。論語說:“或乞醯焉,乞諸其邻而与之”。左傳載昭公 20 年(公元前 521 年)用醯、醢、盐、梅以烹魚肉。所以至少在公元前 7 世紀,我国已經有醋了。

**糖:**在秦以前我国古籍已有了飴錫的記載。汉代(公元前 206—公元 219 年)有煎蔗为糖的史料。到唐代則有晶形糖的产生。

**醬:**物原說:“周公作醬”。仪礼有芥醬的記載。所以做醬在我国历史上也是很早的。

**豆腐:**宋本草記有:“黃豆可礱为腐”,所以豆腐也有近千年的历史。

**染色方面:**在我国也应用很早,如史記帝王世紀說:“黃帝……定服色,上玄衣以象天,下黃裳以象地;凡人君所尚服色……”。周朝对于染色甚为重視,立有官职,專掌染职,号称“染人”。靛青也是自我国傳入欧洲的。

**造紙:**起于汉朝。东汉时蔡倫造紙,世称蔡侯紙。同时左伯也造紙。制紙术也是由我国經西亞傳入欧洲的。

油漆、石油和天然气及其应用,在我国也有数千年的历史。

这些都是‘应用有机化学’也就是‘有机工业’,目的在于满足或改善生活需要,从而对社会發展,也起了推动作用。

至于在保障人民健康的藥物方面,除了上述酒,醋和糖以外,尚有有机藥物如烏头鹼,沒食子酸,樟脑,薄荷等的發見和使用,同时在制藥技术上,則将天然藥物制成湯、酒、丸、散、膏、丹等,这些对于世界文化科学,都有其極为重大的貢獻。

以上几点史事的簡述,足以說明我国人民的勤勞和智慧及其在有

机化学应用方面的贡献。可是,由于几千年封建统治的束缚,使生产力得不到解放,从而阻碍了人民创造和发明。再加上历代统治者的思想控制和近百年来帝国主义的侵略和奴役,使我国在学术方面长期滞留不前。直到解放后,由于党和政府的关怀,学术才得到了蓬勃的发展。

现在我国在伟大的共产党领导下,工农业都在大跃进,生产力得到了飞跃的发展,化学工业不仅有了巨大的成就,其前途更是光芒万丈。例如有机玻璃(塑料)是史无前例地发展着,油漆工业新产品由1949年的16种增加到212种,染料及中间体由1949年的18种增加到210种,药品由1949年前的“无药之国”一变而为自给自足达到80%以上,并将于三年内赶上或超过英国而达到完全自足。研究机构除有机化学研究所外,还有不少与有机化学有关的如药物、橡胶、塑料、染料、石油等研究所的建立,几年来在党领导下,都有了很大的成绩。特别在整风反右后,全国人民得到了思想解放,破除迷信,鼓足干劲,力争上游,用多、快、好、省的方法,全党全民掀起了搞科学研究的浪潮,科学研究机构如雨后春笋到处林立。青年教师、学生、工人、农民,在各种不同的岗位,用不同的方法、从事各种不同的科学研究,因而取得了卓越的成就。在有机化学方面,如活性染料超过世界水平,抗癌药物大量试制成功(仅北京大学一校就制出几百种)等,都是令人欢欣鼓舞的事实。现在全国人民有十足的信心,在共产党领导下,很快地就会在科学研究上赶上或超过世界先进水平。

在欧洲,由于十七世纪资本主义的崛起和十八世纪的工业革命,推动了科学进步,从而有机化学在各国都有着不同程度的进展。1748年伟大的俄罗斯学者罗蒙诺索夫创立了物质不灭定律,并认为化学在生命现象中有重要作用,并说:“医务工作者,要有充分的化学知识”。1793年法国人拉瓦西氏创立了燃烧学说,并初步阐明了呼吸化学的原理,进而说明化学定律在体内、体外都一样,这就使有机化学更向前推进,于是有机化合物就不断地出现。例如:

1779—1785年提出了甘油、酒石酸、乳酸和苹果酸;

1806年从鸦片中分离出了吗啡;

- 1819 年發見了萘；  
1820 年从咖啡中提取了咖啡鹼；  
1824—1828 年合成了草酸和尿素；  
1831 年合成了氯仿；  
1834 年从煤焦油中發現了苯胺、酚、喹啉等；  
1838 年从鷄納酸制得苯醌；  
1842 年合成了苯胺；  
1858—1861 年合成碳水化合物、烏洛托品，并奠定了化学結構理論；  
1865 年建立了苯的結構式；  
1881 年合成了乙醛；  
1885 年从石油高温裂解，成功了人造石油；  
1926 年分离麻黄鹼的异构物成功；  
1935 年發明了磺胺类藥物；  
1940 年从甾醇合成行經二醇；  
1943—1948 年闡明了山道年的立体化学；  
1944—1947 年闡明了常山鹼的結構；  
1949 年合成了氯霉素；  
1950 年合成了吐根鹼；  
1952 年合成了嗎啡；  
1955 年証明了胰島素的分子結構；  
    闡明了維生素 B<sub>12</sub> 分子結構；  
1957 年我国科学院藥物研究所找到抗癌的抗菌素 K<sub>1</sub>，并从我国产的蘿芙木中找到了治疗高血压的蘿芙本甲素。最近又找到了一种新的抗菌素，称为新霉素 956。

### 三、有机化合物的来源

在化学科学未發达以前，被人們認為有机化合物的，都是从动植物



中提取，但限于当时的技术条件，提出来的極有限。后来科学进展，提出来的有机化合物日益增多，概括說来，有如下各类：

从动物中提出的有脂肪、蛋白質、胶質、激素、尿素、麝香、毒素等；

从植物中提出的有植物油、蛋白質、糖类、胶質、生物鹼、甙类、染料、揮發油、纖維素、維生素(維他命)、酒类等；

从天然矿油——石油中提煉和裂解而得出汽油、灯油、潤滑油、石蠟、凡士林及各种分子大小不同的碳氫化合物；

煤經干餾而得出煤焦油，內含二百种以上的有机化合物如染料、炸藥、藥物等；

木材干餾也得到甲醇、丙酮、醋酸及木餾油等；

动物骨头干餾也得到不少的有机物質如吡啶等；

其他如由發酵及微生物作用，产生出种类繁多的有机化合物。

我国地大物博，蘊藏着大量的煤、石油、天然气等，生長着种类繁多的各种动植物和藥材，所以在我国有机化合物的来源是丰富无限的。

#### 四、有机化学与人生的关系

人們衣食住行的日常生活都和有机化合物有着極其密切的关系。衣着方面如动物毛呢、絲綢、植物纖維、染料、皮革、塑料、肥皂等；飲食方面如油、米、麦、杂粮、水果、菜蔬、鷄、鴨、魚、肉、山珍海味、茶、酒、咖啡、牛乳、可可等；居住方面如木材、油漆等；交通方面如汽車、飞机、船舶等都离开不了有机化合物。其他文娱方面如影片、唱片；因疾病而需要的天然或人造藥物，大都是有机化合物。由此可以想見有机化合物对于人生的重要了。

#### 五、有机化学与研究医学的关系

对医学生教授有机化学时，如将与医学不关重要的有机化学知識

灌輸給學生，似乎是浪費了他們的時間；又如將醫學生與其他學系的學生合班來教授有機化學，則不免顧此失彼，雙方學生都不能滿足其欲望，不能獲得應得的知識；有時有些醫學生，却很想多學習些化學甚至想和化學專業的学生同班學習化學，這樣，則多學習了與醫學無十分關聯的化學知識，例如化學工業等等，對專業並沒有大的補助，也不一定好的。醫用有機化學的最主要的目的是：

1. 使學生明了組成人體成分的化學與性質；
2. 食物造成人體的各種成分；
3. 經過代謝作用而生成的物質等的基本知識，作為進一步學習生物化學等科的基礎，免得學生覺得學習了有機化學後而與生物化學、生理學、病理學等無關無補而浪費了光陰。

總之，醫用有機化學為的要使學生明了人身在健康時的化學特性（即生理化學）及疾病時的特性（即病理化學），例如患糖尿病的病人，可自其尿中察見糖分及反常的成分，其治療又在於調節飲食，因此如果沒有食品化學的知識，就無從進行檢查和治療。

除了教授醫學生以生物化學——生理化學與病理化學——上所需要的基本知識外，學習有機化學的次要目的是使醫學生對於天然的或合成的藥物如防腐藥、麻醉藥等也要有相當的知識。至於有機化學的影響於日常生活的知識，則可從各種有關科學上去求得。

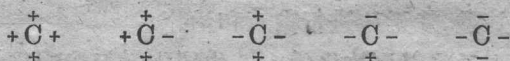
為了達到上述目的，必須將過於繁多而為一般醫務人員所不需要的科目盡量刪去，而將有關的科目盡量按其重要性予以比例的分配，因此，在有機化學上有許多東西就必須捨棄。例如製備與分析有機化合物的技術，對專習化學的學生是十分重要的，但對於一個醫務人員來說，不一定很重要；工業上的製造方法與技術，對於醫務人員也不是很重要的。此外，有機化學的理論，雖近年來進展很快，但也不是醫學生的重點。不過醫學生必須從有機化學上明了：（1）有機化學物分子締造的原理，如‘結構式’，‘組成式’或‘圖解式’等，因為明了分子的締造，可以幫助記憶，減輕記憶的負擔；（2）科學的方法，因為化學是有系統的科學之一，而有機化學尤其具有系統性。一般學生對於學習有機

化学最感苦恼的是分子式的复杂及摸不着系统和头绪，好像学习有机化学除了死记以外别无他法，这是不知道分子构造的原理和弄不清系统所致，如果把二者弄清楚了，就会深切地知道科学不仅是收集事实的一种学问了。

## 六、有机化合物的组成

如上所述，可知有机化合物就是碳氢化合物的总称，其组织的成分主要是碳和氢两个元素，其次是氧和氮，此外尚含有卤素、硫、磷、砷以及各种金属元素等。

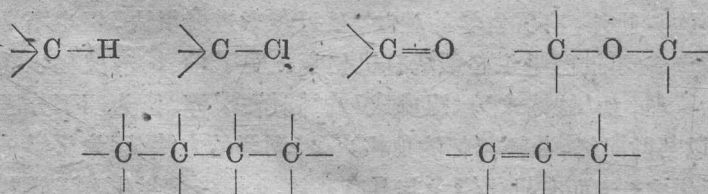
从原子价来说，碳原子是一个两性原子，它具有正电性，也具有负电性，因而既可与带负电荷的卤原子化合而成卤化碳类，又可与带正电荷的氢原子化合而成碳化氢类。正负电性的消长随环境而异，依环境的不同而有下列的变化：

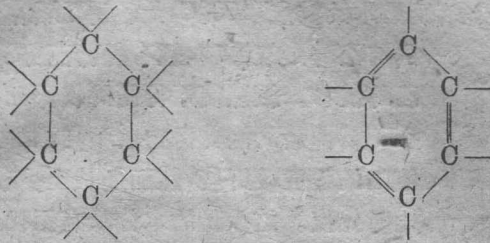


所以碳原子价是四，常用四个价键与其他元素的原子联接互相结合而形成碳的化合物。

碳原子价正常的是四价，但也有非正常的原子价，如二价的游离次甲基(1923)，三价的游离三苯甲基(1900)，游离甲基(1929)，和游离乙基(1931)。

碳氢化合物——有机化合物一般都是各个元素依照原子价而结合，没有游离的原子价，故分子式为互相结合的形式。其结合的形式有直链和环链之别，如：





这就是有机化合物数量繁多的原因之一。

## 七、有机化合物的分子式

关于分子締造的性質与重要,可拿乙醇为例来说明。乙醇是酒中的揮發成分,又称酒精,要研究其化学性質,必須要精制的純品,就是設法从酒中将其混杂的水分、色質等分开,这种方法是有机化学上所常用的,叫做蒸餾。仪器安置如图 1,从盛酒的蒸餾瓶 *F* 的下面加热使沸,則酒蒸气經過冷凝器 *C* 时,就被冷却而凝为液体,内含大部分乙醇,流入受器 *R* 中。乙醇的沸点是  $78^{\circ}\text{C}$ , 餾出的速度大于水,因此先餾出的

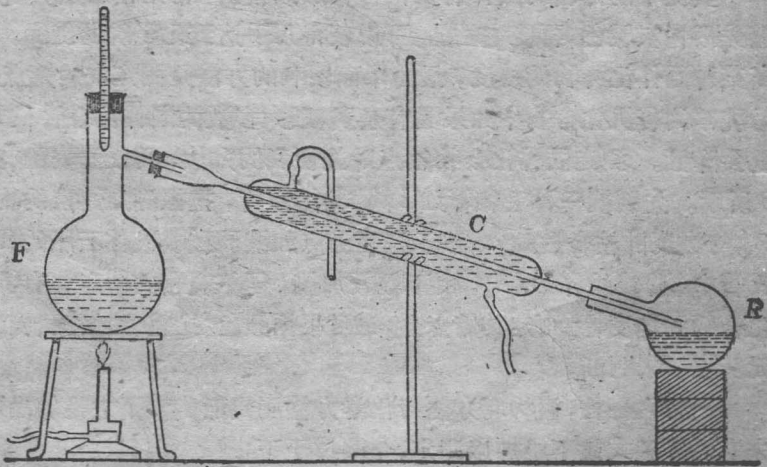


圖 1.



部分含乙醇最多，但是水的沸点 ( $100^{\circ}\text{C}$ ) 比乙醇的沸点仅高  $22^{\circ}\text{C}$ ，所以一定有些水蒸气一同与乙醇蒸气混和，經冷凝器而亦流入受器中，仍与



圖 2.

乙醇混和。縱然使用特制的仪器如分餾管 (見圖 2) 使不易揮發的液体保持着不与乙醇蒸气一同揮發，餾出的程度較好些，然而还是至少有 4% 的水随乙醇同时餾出。这少量的水分只有用化学方法如与生石灰共热才能把它移去。这时氧化鈣渐渐与水化合而成熟石灰——氢氧化鈣——但不与乙醇反应，因此乙醇变成唯一的可揮發成分，經蒸餾而成純品，称为无水乙醇或絕對乙醇。它的純度可由物理的及化学的性質来識別，例如沸点为  $78^{\circ}\text{C}$ ，比重为 0.8 等，在寻常温度时与石蠟混合形成清明的溶液，如果有水分，則成乳状。絕對乙醇中如有白色无水的硫酸銅存在时，并无顏色，如果含有水分，則变为藍色。絕對乙醇与碳化鈣 ( $\text{CaC}_2$ ) 亦无反应，若含水分，則有气泡生成。

要把不能揮發的固体有机化合物加以精制，常用結晶法。例如蔗糖先用骨炭脫色，再使它結晶，可以获得几乎达到化学純的純品。要評断某种固体化合物的純度，最簡單而便利的方法是測定它的熔点。因为純淨的有机化合物中如果混有杂质，則大多数的固体化合物的熔点就会降低。測定固体化合物熔点时最便利的方法，其仪器安置有如圖 3 所示。先制就一种毛細管如  $b$ ，作为熔点管，把拟測定熔点的物質装入，与溫度計粘合后如  $a$ ，移于盛高沸点如濃硫酸或液体石脂的 Thiele 氏管中 ( $A$ ) 或燒杯中 ( $B$ )，由下緩緩加热，仔細观察其熔点。有机固体化合物的純度，除測定其熔点外，也可根据顏色、比重、溶解度、旋光度、无灰度等来判断。

一种化合物，經物理方法与化学方法測定而确定了它是純品后，那末它的分子式就不难加以測定，今略述于下：

I. 实验式 要測定有机化合物的实验式，可用分析方法先檢定其