

科學圖書大庫

基本有機化學

譯者 劉泰庠

徐氏基金會出版

192

科學圖書大庫

基本有機化學

譯者 劉泰庠

徐氏基金會出版



我們的工作目標

3-609/E4

文明的進度，因素很多，而科學居其首。科學知識與技術的傳播，是提高工業生產、改善生活環境的主動力。在整個社會長期發展上，乃對人類未來世代的投資。從事科學研究與科學教育者，自應各就專長，竭智盡力，發揮偉大功能，共使科學飛躍進展，同將人類的生活，帶進更幸福、更完善之境界。

近三十年來，科學急遽發展之收穫，已超越以往多年累積之成果。昔之認為若幻想者，今多已成為事實。人類一再親履月球，是各種科學綜合建樹與科學家精誠合作的貢獻，誠令人無限興奮！時代日新又新，如何推動科學教育，有效造就科學人才，促進科學研究與發展，尤為社會、國家的基本使命。培養人才，起自中學階段，此時學生對基礎科學，如物理、數學、生物、化學，已有接觸。及至大專院校專科教育開始後，則有賴於師資與圖書的指導啟發，始能為蔚為大器。而從事科學研究與科學教育的學者，志在貢獻研究成果與啟導後學，旨趣崇高，彌足欽佩！

本基金會係由徐銘信氏捐資創辦；旨在協助國家發展科學知識與技術，促進民生樂利，民國四十五年四月成立於美國紐約。初由旅美學人胡適博士、程其保博士等，甄選國內大學理工科優秀畢業生出國深造，前後達四十人，惜學成返國服務者十不得一。另曾贈送國內數所大學儀器設備，輔助教學，尚有微效；然審情度理，仍嫌未能普及，遂再邀請國內外權威學者，設置科學圖書編譯委員會，主持「科學圖書大庫」編譯事宜。以主任委員徐銘信氏為監修人，編譯委員林碧鏗氏為編輯人，各編譯委員擔任分組審查及校閱工作。「科學圖書大庫」首期擬定二千種，凡四億言。門分類別，細大不捐；分為叢書，合則大庫。為欲達成此一目標，除編譯委員外，本會另聘從事

之學者五百餘位，於英、德、法、日文出版物中精選最近出版之基本取用科技名著，譯成中文，供給各級學校在校學生及社會大眾閱讀，內容嚴求深入淺出，圖文並茂。幸賴各學科之專家學者，於公私兩忙中，慨然撥冗贊助，譯著圖書，感人至深。其旅居國外者，亦有感於爲國人譯著，助益青年求知，遠勝於短期返國講學，遂不計稿酬多寡，費時又多，迢迢乎千萬里，書稿郵航交遞，其報國熱忱，思源固本，至足欽仰！

今科學圖書大庫已出版一千餘種，都二億八千餘萬言；尚在排印中者，約數百種，本會自當依照原訂目標，廣續進行，以達成科學報國之宏願。

本會出版之書籍，除質量並重外，並致力於時效之爭取，舉凡國外科學名著，初版發行半年之內，本會即擬參酌國內需要，選擇一部份譯成中文本發行，惟欲實現此目標，端賴各方面之大力贊助，始克有濟。

茲特掬誠呼籲：

自由中國大專院校之教授，研究機構之專家、學者，與從事工業建設之工程師；

旅居海外從事教育與研究之學人、留學生；

大專院校及研究機構退休之教授、專家、學者

主動地精選最新、最佳外文科學名著，或個別參與譯校，或就多年研究成果，分科撰著成書，公之於世。本基金會自當運用基金，並藉優良出版系統，善任傳播科學種子之媒介。尚祈各界專家學人，共襄盛舉是禱！

徐氏基金會 敬啓

中華民國六十四年九月

原 序

本書編撰的目的，在將現代有機化學的基本事項和理論，用易於吸收的方式和簡短的篇幅，扼要敘述，呈獻於讀者之前。但因這一門科學擴展極速，範圍愈益廣袤，爲了要達成上述目的，不得不放棄習用的以化合物類型爲依據的編排方法，而改弦更張將繁複的內容分別歸納在一連串獨立標題之下。應用這個新創的編排系統，由於剔除重複和簡約細部敘述，既可緊縮篇幅，又可因在同一時間內討論同一標題，而收注意力統一集中之效。本書另一特色，在較早的階段介紹芳香族化學，乃不僅有助於精簡與統一的目標，而且可使實驗工作的配置更富有彈性。

本書這樣的編排，對於非化學主系的各科系均可適用，祇須各按授課時間的多寡，選授必要的幾章即可。所以即使把 7、8、13、14、16、17、18、19、20 等章全部刪掉或祇選講一部份，對於脂肪族與芳香族的基本化學已經相當完備。爲便利有關各科系的教授起見，可視授課時數與其重點所在，任意刪去上列各章中的任何一章，都不會影響所授各章的效果與完整性。並且本書有這樣的編排，對於化學主系者亦仍適用，因爲在某一標題之下儘可各按時間許可與當時當地的興趣，予以補充。

本書有許多圖片顯示分子模型的三種形式，將有助於讀者瞭解投影化學式的意義，和有機分子的特殊排列。還有其他圖片列示反應與實驗進行中的各階段

，藉使讀者增加興趣和重視科學基於實驗的事實。有關這些圖片另備有彩色幻燈片可供授課時放映示範之用，請向 Wilkens - Anderson 公司洽購。

Louis F. Fieser

Mary Fieser

於美國哈佛大學

基本有機化學

目 錄

	頁 次
第 一 章 有機化合物的本質	1
第 二 章 脂肪族化合物的結構	27
第 三 章 脂肪族烴的反應	73
第 四 章 氧化與還原	107
第 五 章 共軛二烯	143
第 六 章 芳香族烴	159
第 七 章 環烷	195
第 八 章 石油	209
第 九 章 酸與鹼	227
第 十 章 脫除反應	257
第十一章 置換反應	279
第十二章 羰基化合物的反應	313
第十三章 合成	351
第十四章 重組	381
第十五章 光學異構現象	407
第十六章 碳水化合物	449
第十七章 脂肪	489
第十八章 蛋白質	515
第十九章 多元物	547
第二十章 染料	579
附 錄 (一) 鍵距	595
附 錄 (二) 鍵能	596

附 錄 (三)	共振能	596
附 錄 (四)	溶劑的性能	597
附 錄 (五)	感應作用	597
附 錄 (六)	負電性的強度	597

第一章

有機化合物的本質

有機化合物的種類——從若干種已知有機化學品的討論，足證有機化學在現代生活的各個時期中的重要性。石油是一個複雜的混合物，係由含碳和氫的化合物所組成，這類化合物按其組成的元素而稱之為烴（即碳氫化合物）。數十年前從油井中取得的原油，用蒸餾方法把它分離為易揮發的餾分，用作汽油引擎的燃料，和沸點較高的餾分，僅可供燃點煤油燈之用。但經化學上的研究發展，有了許多方法可將原始的石油烴轉變為具有優異性能的其他烴類；而且今日的煉油技術已使汽油的產率超過往日一倍以上，同時品質也經改進，足以符合高度壓縮比率的汽車引擎和飛機引擎所需超級汽油的條件。狄賽爾（Diesel）機與噴氣機所用的燃料，均可由變換法與合成法特別定製。石油工業又發展了許多化學品，為製造種種有價值的產品如合成橡膠、塑膠與清潔劑等所必需的中間產物。

石油中的原始烴類可用最簡單的一員——甲烷——來表示其類型，甲烷的實驗式為 CH_4 ，也就是天然氣中的主要成分。甲烷一類的烴在有機化合物中可稱為一個大族。另一個大族則是苯的衍生物，苯的化學式為 C_6H_6 。苯及其相關的烴是用軟煤煉焦時所獲得的副產物，焦煤係供煉鐵之用。煤於加熱至高溫時

1.1

石油烴

馬達燃料

1.2

煤落烴

第一章

，發生可供照明用的煤氣，和一部份餾出物，凝集後即為煤精，同時留下的固體殘渣就是焦煤。若將煤渣再蒸餾則可獲得大量的芳香族烴，包括苯（ C_6H_6 ）、萘（ $C_{10}H_8$ ）與蒽（ $C_{14}H_{10}$ ）；其中有些是有香味的。這些芳香族烴是製造合成染料、塑膠、殺蟲劑（DDT）、磺胺類及其他藥物的原始主要原料。

1.3

植物產品的工業用途

藥用植物的產品

植物也能供應許多有用的有機化學品。棉花的主要成分是纖維素，乃一可供紡織用的碳水化合物。木材含有兩種主要成分，其一為木漿，係供製紙之需。木漿也是纖維素一類的，經過化學處理以後，可以轉變為人造絲、無烟火藥、噴漆和塑膠，所以用途很廣。有許多喬木、灌木、花、果，蘊藏很有價值的有機化學品，可用作增韌劑（如賽璐珞所用的樟腦）、化粧品用香料、食用香料和調漆劑（如松節油）等。這些產物的提煉，可用有機溶劑萃取，或用水汽蒸餾。用合成方法從松節油製成的樟腦，要比用台灣生長的樟樹來提取天然樟腦便宜得多。從某種特殊的稀有植物提取出來藥用價值無法估計的極少量藥物，例如，由紫色的指頂花（Foxglove）葉子提出的毛地黃素（Digitalis），可用以治療心臟病，和罌粟花（Opium poppy）中提出的嗎啡，可用以減輕極端的痛楚（癌症末期的情況）。

1.4

食物的成分

食物的三種主要成分，是碳水化合物、脂肪和蛋白質；前面兩種係由C、H與O所組成，蛋白質中則除這三種元素外還含有N與S。人類食用的碳水化合物包括澱粉和水中可溶的糖（Sugars）。澱粉係由許多糖的單位串聯而成的巨型分子，但在人體內仍能把它碎裂為容易吸收的糖分子。纖維素雖也含有相似的糖的單位，但連結成的巨型分子更加安定，在人體內不能把它消化。牛和羊因有特殊的消化器官，所以

也能消化纖維素。食用脂肪有來自動物和植物的兩類，例如，奶油、豬油、橄欖油等。此外，有極大量的油，如花生油、鯨魚油和椰子油，都可用以製造肥皂、烹飪用油、化粧品、以及表面活化劑（清潔劑、濕潤劑）等。食用蛋白質也有動物和植物兩種來源。瘦肉和蛋類的蛋白質含量很豐富，穀類也是如此。

動物體的主要有機化合物同樣的也是碳水化合物、脂肪和蛋白質三類；但這些要素雖是從食物吸取而來，却經改造藉以適合各該動物體的需要。研究這些化合物的結構、性能和合成，就是有機化學中的一部份；生物化學則是討論這些物質在身體內的活動功能，諸如構成這些物質的來龍去脈（生物合成）和用掉這些物質來產生能量（新陳代謝）。除這些有機組成物外，身體內還含有各種為健康所必需的微量化合物，稱為荷爾蒙的（原文借用希臘字 *Hormon*，意思是“刺激”，意譯可稱為刺激素。）係由各特殊腺體所分泌而能發生遙控或刺激作用。例如腦下垂體（*Pituitary gland*）分泌的一種荷爾蒙，會從血液中輸送到性腺（*Gonads*），引起刺激而產生性荷爾蒙，它的化學結構却和原先的荷爾蒙完全不同的。此外，則有副腎的副腎腺（*Adrenal gland*）、頸部的甲狀腺（*Thyroid gland*）和胰臟（*Pancreas*）中的英舒林（*Insulin*），都是有不同功效的荷爾蒙。胰臟是動物體內在腹部的一個腺體，可供食用，積癖且有“甜麵包”之稱。

這些腺體中的某一個由於功能不正常而引起某一重要荷爾蒙的分泌不足，就會導致某一種特殊病症。如果這種荷爾蒙為已知，和市場上可以買到成藥，那末病人祇要服用對症的荷爾蒙，就可治癒或使病症減輕。例如，糖尿病係因胰臟分泌的荷爾蒙——英舒林——

有機化合物的本質

1.5

人體的要素

荷爾蒙

1.6

用荷爾蒙治病

第一章

一數量不足而引起。英舒林是一種巨型分子的蛋白質，目前還不能用化學方法合成，但可用化學方法從牛或羊的腺臟中提取，對於治療糖尿病頗著功效。副腎荷爾蒙可的松（Cortisone），對於由風濕症引起的四肢癱瘓有減輕症狀的功效，但從一千磅豬或牛的副腎腺中所提出的量，祇夠治療一位病人一二星期之用而已。幸而現用高度技巧的化學反應已能製造合成可的松，足使原先癱瘓在床上的多數病人，能夠起立行走、工作、重新享受其生活樂趣。

1.7

維生素

缺乏維生素所引起的疾病

另一組有機化合物對動物體有特殊功能的是維生素（Vitamins），可從食物中攝取而得。維生素恰和荷爾蒙一樣，是維持健康身體的正常功能所必需，通常的需要量也是極小的。維生素的控制作用也足與荷爾蒙相比擬，如果食物中缺少某一種維生素，就能引起某種疾病。例如，壞血病（Scurvy）、脚氣病（Beri-beri）、與嬰孩或雞雛的軟骨病即佝僂病（Rickets）等。人類食用的維生素是植物的合成產物，或則存在於牛乳、奶油、蛋類或魚油中，在生物合成過程中並不能產生足量的維生素。

1.8

增強食物的營養價值

今日世界上已開發的國家，有許多重要的維生素概可由農產品大量供應，如橙汁、青菜、穀類等。其他必需的維生素則存在於兩大主食中，即西方的麥與東方的米。然而這許多維生素却都在米和麥的表面一層棕色的糠麩（Bran）中。因為多數人喜歡吃精白米或白麵粉，所以在碾製麵粉及精白米的過程中，把含有豐富維生素的糠麩都丟棄了。爲了要補償這些維生素，美國各州大多數遵照國家科學研究院食物營養部的建議，在麵粉中增加適當數量使它恢復到原有的營養價值，所加的維生素有 B_1 、 B_2 、尼古丁酸（Niacin 即 nicotinic acid）等。美國南部有若

干州都以維生素已增強的米和玉米粉作為主食。人造奶油也都添加維生素A和D，藉使營養價值與天然奶油相埒。為了防止佝僂病起見，供給嬰兒食用的濃縮牛奶和餵養雞雛用的飼料中，也都增強了維生素D。

化學家的任務——石油烴的變換使產生高品質的動力用燃料，和中間物的合成藉以探求有關化合物結構的知識。這就是說，確定分子中含有多少個碳原子與氫原子，和這些原子是怎樣連結的。從煤蒔烴合成染料和藥物方法的發展，完全決定於其母體烴——苯 C_6H_6 ——結構的確定。合成橡膠的產生則以研究天然橡膠的結構為根據。荷爾蒙與維生素都已製成充足數量可以用來保衛大眾的健康，這項成就乃是經過多少批化學家、多少年的研究，才能把這些物質提製成純淨狀態，說明它們的結構，和想出有效的合成方法來製造。

1.9

這門課程的本質——一個簡短的有機化學課程，雖然很難做到把上述提要所講的各項成就詳細地都包羅進去，但可供應關於現代有機化學基本原理的知識，至少足夠用以辨識在工業上和醫藥上的重大應用。這些原理掌握着應用的關鍵，而且原理的本身也是很饒興味的。實在的，即使完全不管它有很多用處，以純科學而言，有機化學已夠使人迷幻的了。

1.10

這門功課實在並不容易，在開始階段學生們如有認為不難的印象，那就犯了極大的錯誤。許多概念在解釋時好像還簡單易懂，但於嘗試敘述其理由和應用這些理由時，可能會感覺到比較困難。往往要經過若干時間，初學者才能看出自己的答案或陳述中顯有瑕疵。兩人一組共同研讀，常常效率較好，因為二人可以互相一問一答，有時候發問者能在對方的答案中找出錯誤，而在自己作答案時反會忽略的。研讀要有規

1.11

第一章

律，這是必要的，因為這門課程的進展有合於論理的次序，每一個新的論題即以前面講過的資料做根據。所以研讀時必須一節一節順序而下，否則的話就有遺致迷失的危險。

1.12

研讀時練習寫化學式也是一定的法則。每一組化學式或反應式要多寫幾遍，並經仔細檢查確屬纖毫無誤，這樣可使記憶起來更方便而準確，而且要比臨時需用去查書找化學式更可節省時間。

1.13

有機化學 的定義

碳的化合物——有機化學的定義應該說是碳化合物的化學，實在更為確當。“有機”二字，乃一百多年以前科學發展的初期所指定，因為其時已知的碳化合物，除簡單的 CO_2 、 CaCO_3 與 KCN 而外，全部是從植物或動物中取得的天然產物。例如由甘蔗取得的蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)，由便溺取得的脲 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)，由茜草取得的染料茜素 ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$)。現在碳的化合物為數何止萬千，概稱為有機化合物，而實際由化學家用高超的技術合成的化合物，在數量上已遠超過動植物組織中所提取者。

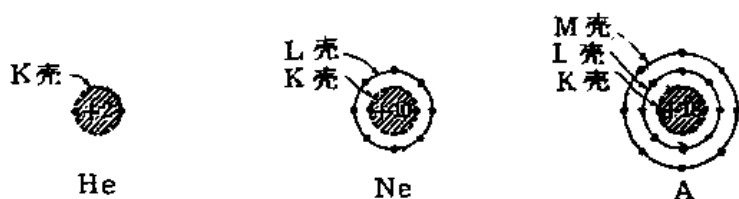
1.14

碳的獨特 性能

碳元素與所有其他元素不同之處，就是它有生成無數化合物的本領。所以有此獨特性能的理由，乃因碳在週期表所佔特殊位置使然。如下列週期表的一部份所示（表 1-1），碳的位置在首行的中央。以其電子構造極為安定為特徵的鈍氣或 0- 屬元素，列在表的左右兩旁。氦 (He)，原子序數為 2，有一安定的 2- 電子壳。即 K 壳 (K Shell)，圍繞着電荷為 +2 的原子核。氖 (Ne) 的 K 壳外面，另有一安定的含 8 個電子的 L 壳圍繞着。氫 (A) 則在 K 壳與 L 壳之外，又有一安定的含 8 個電子的 M 壳圍繞着。如下圖：

表 1-1 週期表的一部份
符號下面是原子序數)

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
	H 1							He 2
He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	A 18

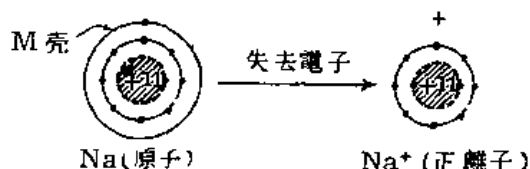


鈍氣

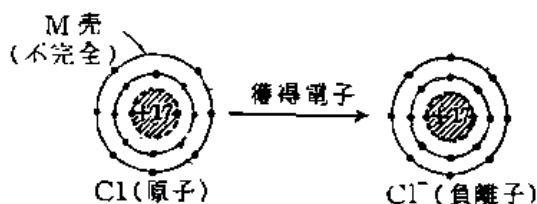
這些元素不和其他元素構成化合物，它們是沒有原子價的，也就是沒有化合的能力。因為鈍氣元素最外殼中的電子不可能用來發生任何化學反應，所以知道 2 - 電子殼或 8 - 電子殼是一種特別安定的組態。鈉雖有和氖一樣的 K 殼與 L 殼，但另外又在 M 殼中開始有一個電子。當鈉原子失去這個最外殼電子而形成帶正電荷的離子（正離子）時，脫去了這個 M 殼，它的電子組態就完全和氖一般無二。因為這種結構有特殊的安定性，所以鈉原子極易於失去這個價電子（Valence electron）。見圖。換句話說鈉是一個電子給與者。由於最初原子中各個電子負電荷的總和，剛好與原子核的正電荷相平衡，所以在失去一電子後形成了一

第一章

(a) 電子給與者

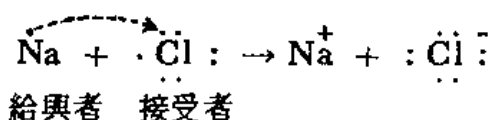


(b) 電子接受者



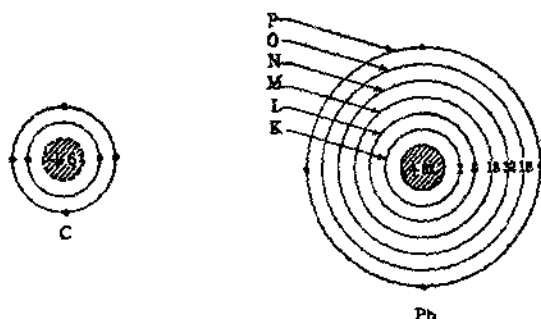
個帶正電荷的粒子，即離子。因之鈉是電荷正性的元素。氯元素剛好與鈉相反。氯的最外殼（M壳）原有 7 個電子，比安定的 8- 電子壳少一電子，所以趨向於獲得一電子而形成氬原子的安定電子組態。換句話說，氯是電子接受者，也是電荷負性的元素。由此可知鈉與氯的結合，由於電子的轉移各得其所，而形成與鈍氣原子的電子組態一般安定的離子，所以構成的氯化鈉是一個極安定的可游離的化合物：

電子的轉移



1.15

碳有四個價電子，其失去電子的趨向與獲得電子的趨向是相等的，所以不可能使它獲得正電荷或負電荷。鉛是第IV屬中較重的一個元素，也有四個最外殼電子，但因距原子核較遠，中間又隔了好幾個電子壳，核的吸引比較薄弱，所以足容電子發生轉移而形成 Pb^{++} 。在碳原子中則因價電子距核甚近，其吸引力



就阻止了離子的形成。

結構——例如碳既不是電子給與者，也不是電子接受者，那末除了電子轉移以外，一定另有其他過程才會構成下列的許多碳化合物：

1.16

甲烷， CH_4

四氯化碳， CCl_4

乙烷， C_2H_6

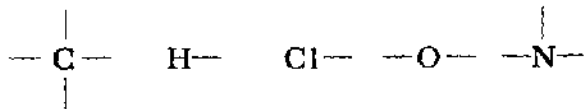
二氧化碳， CO_2

丙烷， C_3H_8

氰化氫， HCN

早在 1859 年，其時還沒有察知原子係由一帶正電荷的核和環繞在核外的電子所組成，德國化學家 August Kekulé 從所有的碳化合物中已經演繹出碳的原子價一定是四，並用四條直線來表示它和其他元素間的結合價鍵。氫與氯都是一價的，各有一鍵，二價的氧有二鍵，三價的氮則有三鍵，列示如下：

價鍵



碳能與四個氫相結合而成甲烷分子。在乙烷分子中，兩個碳原子各用一鍵互相連結，各餘三鍵則分別與三個氫相結合。在直鏈中有三個碳原子的為丙烷 C_3H_8 。