

大學用書

有機化合物之化學

J. B. CONANT 原著
A. H. BLATT

許傳炯 薛鴻陸 合譯

中國科學圖書公司

印行

大學用書

有機化合物之化學

THE CHEMISTRY OF
ORGANIC COMPOUNDS

(原本第三版)

原著者 JAMES B. CONANT
ALBERT H. BLATT

合譯者 薛德炯 薛鴻陸

中國科學圖書儀器公司

印 行

大學用書

有機化合物之化學

THE CHEMISTRY OF
ORGANIC COMPOUNDS

原本第三版

一九五〇年八月初版

有著作權 不得翻印

原著者 J. B. CONANT
A. H. BLATT

合譯者 薛德炯 薛鴻陸

發行人 馬 蔭 良

發行所 中國科學圖書儀器公司
印刷所 上海(18)延安中路537號

分發行所 中國科學圖書儀器公司
北京 南京 廣州 重慶 漢口 瀋陽

譯 者 贅 言

譯述有機化學不是件易事。譯者第一次的嘗試，在 1926 年。曾取日人松井元興所著有機化學精義試譯，當時書刊上所用的化學名詞，有音譯者，有義譯者，並且人異其音，人異其義，棄留取舍，極感困難。故不滿 400 頁的書，歷時 5 年，方成初稿。後來屢經修改，直至 1936 年始由商務印書館印行。此十餘年來，有機化學的發展，突飛猛晉，進步神速。化合物種類的繁多，已不下 40 萬種。前書不加修訂，已嫌太舊，不再有印行價值。1947 年，讀得 Conant, Blatt 二氏所合著的 The Chemistry of Organic Compounds 第三版本，內容新穎，足供一個學年之用。便想翻譯出來，以替代前書。因即交由次子鴻陸先譯初稿，譯者再行細加修改，1949 年 10 月譯完全書。茲值印行有日，用再雜贅譯事進行中所感如次：

1. 有機化合物的命名法，雖已有國際化學協會制定的原則，即所謂日內瓦制 (Geneva system)，而歐美方面，仍多習用舊名，未肯徹底改革。我國所定化學命名原則，則以日內瓦制為依歸，當然比了歐美慣用名稱嚴整而有系統。獨惜我國治化學者，受了歐美原文的拘束，亦多沿用慣名，未能本着所定原則——改稱。甚至如 'hydrochloric acid' 一名，迄今仍享用俗名而譯為 '鹽酸'，不求與同類的氫溴酸，氫碘酸，——等統一，改稱為 '氫氯酸'。本書於化合物的命名，力求有嚴整的系統，並於名稱初見之處均注明西文，其為國際名者，且加標 '{ }' 號，以示與歐美慣用名有別。初讀者應於此點加以明辨。譬如，第 419 頁品種的類緣 (formal relationships) 節所載化合物名：

二羧丙酮 2,3-二羧丙醛 水合二羧丙醇 2,3-二羧丙酸 2-羧丙烯醇 2-羧丙

原文所載則爲

dihydroxy glyceric hydrate glyceric enol of pyruvic
acetone aldehyde acid pyruvic acid acid

讀者試一加對比，便不難了解中名的系統確較歐美習用名爲明顯也。

2. 西文爲音標文字，字首語尾稍行變更即可另成一字；中文則一字一音，雖可假借音義類似之字，變換偏旁，以創新字，仍不能不個別定新音。本書於新創字初見之處均加譯注，明定字義，兼注讀音。

3. 化學命名原則（增訂本）第 169 條，對於雜環族碳化物所定命名原則，爲

‘雜環從構成環核各元素之數，稱爲若干某若干某圓。碳以外如有二種元素時，從氧，硫，氮之順序而略碳字。但主要之母核，得創兩個以上從口旁之字以爲簡名。’

根據上列原則中之‘但書’，新創口旁之字，僅就原則中所載者而論，已不下二十餘字，他書仿此而新創者，正層出不窮。長此不改，勢必如佞佛者滿口‘唵嘛呢叭咪吽’，即使讀得爛熟，亦屬莫名其妙。譯者以爲雜環族碳化物的西名字尾，五節環者，大半爲‘-ole’，六節環者大半爲‘-ine’，故宜如字尾‘-ane’，‘-ene’等，先各取一字以爲類名。又，雜原子的西名字尾都用‘-a’，如氧爲‘oxa’，硫爲‘thia’，氮爲‘aza’，故不宜舍既現成又明顯之名，而另取佶屈聱牙，毫無意義的新字。是以先改訂原則如下：

(a) 雜環族碳化物的類名，仿鏈烴之從‘火’旁，環烴之從‘艹’頭，專取有‘口’旁之字表之。

(b) 環上的節數記明於‘口’內，以爲類名。

(c) 環上的雜原子名，冠於類名之前，以構成物名。

此原則定五節環(卽伍圓)的類名爲‘固’，音讀如囿圖之‘圖’；六節環(卽陸圓)的類名爲‘因’，音讀如囿圖之‘圖’。然後將化學命名原則中原定的簡名，一一改定新名如下：

I. 伍圓類

西名	舊名	新名
furane	呋喃	氧固
thiophene	噻吩	硫固
pyrrole	吡咯	氮固
oxazole	噁唑	氧氮固
thiazole	噻唑	硫氮固
pyrazole (diazole)	吡唑	二氮固

II. 陸圓類

西名	舊名	新名
pyrone	嘧喃	氧叢因
pyridine (azine)	吡啶	氮因
oxazine	噁嗪	氧氮因
thiazine	噻嗪	硫氮因
pyrimidine (diazine)	嘧啶	二氮因

以上所述雖非定論，而新創者祇‘固’，‘因’二字，已足用以廢除原取的許多口旁字，而且易寫易讀，易於會意，易明系統。故本書逕行應用。讀者欲知其詳，可閱科學第31卷第8期，拙作有機化學雜環族碳化合物命名原則革新芻議。

4. 有機化合物的結構繁複者，其系統名，類多冗長，爲便於名舉計，不得不另定簡名(或取俗名)，以濟其窮。一般通行的簡名，以‘素’，‘質’，‘精’等爲末字者，爲數頗多，究其性質則又非同類，如此隨意使用，似嫌過於寬泛。本書對於簡名，堅主於名末採用相同的一、二字。則於化合物的結構，類別，性狀等各方面，當可顧及一、二。例如，

醇類的簡名，稱爲某(醇)	蛋白質類的簡名，稱爲某(質)
醛頭的簡名，稱爲某(醛)	染料的簡名，稱爲某(料)
氨基酸的簡名，稱爲某(氨酸)	膽鹼的簡名，稱爲某(膽鹼)
酵素的簡名稱爲某(酵素)	配醣物的簡名，稱爲某(甘)
醣類的簡名，稱爲某(醣)	稠圓的簡名，稱爲某(圓)

務期以簡馭繁，成一線索，俾名與實可以相副，而易得探討的途徑。

5. 本書於行文造詞易於衝突之字，可避免者，無不竭力避免。

例如，

‘mono-’不譯‘一’而譯‘獨’，以免誤解‘一取代物’為一種取代物。

‘valence’不譯‘原子價’而僅譯為‘價’，以免‘valence of radical’，

‘valence of ion’誤譯為‘根之原子價’，‘離子之原子價’。

‘formula’不譯為‘分子式’，‘公式’而僅譯為‘式’，以免式非表分子而強作‘分子式’，式不公而強作為‘公式’。

‘intermediate’不譯‘中間的’而譯‘居間的’。

‘form’作名詞時，不專譯為‘形’，或‘式’，而譯為‘品’或‘品種’，如

‘cis form’，‘tran form’譯作‘順品’，‘反品’。

‘energy’已公認作‘能’，故作助動詞用的‘能’字，均改用‘會’字替代。

‘intermolecular’，‘interatomic’，‘interionic’等字首‘inter-’均譯‘際’字，自較譯‘間’字為妥；因‘international’的譯作‘國際’，已最通行也。

‘hydration’，‘hydrogenation’等，均譯作‘一合’，不譯‘一化’。

‘化’專用於元素的化合物，‘合’專用於分子化合物。化合物之為取代物者，且不用‘化’與‘合’而改用‘代’字。

其他的例甚多，不再枚舉。非敢故示特別，旨在力求切實耳。

6. 化學命名原則規定用甲、乙、丙、丁、一、二、三、四、五、六、七、八、九、十等十個天干之名以代1至10的常用數字，並稱此種數字為級數。故本書譯‘Butanes’為‘丁級烷’，譯‘degradation’為‘降級’。‘galactose’有譯為‘牛乳糖’者，有譯為‘分解乳糖’者，均覺不妥，本書則利用級數譯為‘乳己糖’。又，‘caproic’，‘caprylic’，‘capric’等脂肪酸名，同出於羊脂，故西名的字首同為‘capr-’而異其語尾，中名有用次，亞等字強行區別者，有用油，脂，蠟等字以示其不同者，本書則按其所含碳原子數而分別命名為‘己羊脂酸’，‘辛羊脂酸’，‘癸羊脂酸’。

7. 'Resonance theory' 爲新創的理論，乃基於量子力學應用於電子的價論所得的概念。'resonance' 在物理學爲'共振'，爲'共鳴'，但用以譯此處的'resonance'，則殊不妥。查 Grant 氏增編的 Hackh's Chemical Dictionary (1946 年版) 釋爲 'The phenomenon which occurs when an atom takes up a spatial position intermediate between two other theoretically-possible position' (譯文見第 37 頁譯注)。故暫譯爲'諧通'。

8. 本書譯印時，長子鴻達爲我校對，長媳錢慶五助我編索引。復承中國科學公司印刷所張瑞欽、王長榮、凌通三同志爲我設計排版，得成合式的科學書，以刊行問世，理合誌謝。

一九五〇年六月

薛德炯

原 序

本書爲 The Chemistry of Organic Compounds (有機化合物的化學) 1939 年版的完全修訂本;係著者二人的合力作品。我們覺得教學有機化學,在若干論點上,要改變對於反應率及平衡的因襲的趨向,已及其時。幹練的有機化學家都同意此二主題,都是實驗室內或工業上,就種種碳化合物的行徑,作任何實地玩索的根本。在種種工業過程,全靠化學家的才能在高溫度予以操作的,爲數這樣多的今天,溫度與平衡常數間的關係尤屬重要。是以我們逐漸導入基本的物理化學原理於化學平衡之下。我們已做到這一點,而絕未引進物理化學上那些牽及自由能及熵(entropy)兩術語的論究。我們相信,靠了本書中悉心講述的若干通則及原理的幫助,即使是初學者,要了解能量關係如何控制平衡的一般道理,當屬可能。當然,像我們方纔所述,在這樣的發表之下,或須經常注重於種種反應率與平衡間的差異。這是本書反復討論貫徹的論題。

新的物理化學的概念及數據(包括電子的價論及諧通論,擴展以前的論述者)的導入業經就緒,我們自信,對於教材的編配爲前數版的特色者,未曾有所妨礙。我們仍保留基本的觀念,即新的教材應在健全的教育學的基本上來導入,比了徒務形式者好得多。爲了使全部論述合乎時代,凡出自工業化學的許多新資料亦已編入。近世關於脂鏈烴的種種闡明,且已特行羅致,蓋因此等闡明於液態燃料及合成橡膠的製備上,都屬重要之故。本書儘管包羅所有新的資料,而於教材方面並未大於前一版。我們已精簡若干次要的

論題，並刪除了少數的細目。全書於介紹方面已作小小的變更，以期更有效益。

生化學及藥物學的園地，在最近十年來均迅速擴大，對於如本書一類的作者，實為嚴重的問題。要包括所有的化合物，對於與醫藥及公共衛生有關的大眾都合意趣者，實不可能。況且，我們懷疑僅事羅列各種各樣的錯質的結構式，有何教育價值。我們已試行網羅主要的題材，且將所論化合物的化學，使與本書所詳釋的種種原理發生關聯。少數基本的生化學的過程業經充分闡明者，亦已占有相當的篇幅，以使要介紹的機構能有相當完全的說明。其他種種過程我們所未懂得者，祇舉其名稱。我們以為這種選材法，即使對於正在進行專研生物學或醫藥學的讀者，亦屬最健全的基本。

James B. Conant

A. H. Blatt

目次

前言	1
1. 醇類	2
2. 鹵代烷類及醚類	21
3. 飽和烴類,即烷屬烴	38
4. 未飽烴類	52
5. 有機酸類	81
6. 汽油與橡膠:得自石油的工業產品	111
7. 醛類及酮類	134
8. 多鹵代物類:結構的決定與簡單化合物的合成: 重要的工業的合成	166
9. 氮的衍生物:醯胺類,脲類,胺類	192
10. 多元醇類:脂肪及油類	213
11. 二鹼酸類:聚合	237
12. 醇酸類,醇醛類,醇酮類	252
13. 光學的異構	271
14. 乙醯乙酸酯及丙二酸酯	283
15. 醣類	302
16. 未飽的醇類,酸類,及羰基化合物	328
17. 碳酸的衍生物	352
18. 含硫的化合物	369
19. 氨基酸類及蛋白質類	382

20. 若干生化學的過程	409
21. 苯及烷基苯類	437
22. 芳基的鹵化物類, 磺酸類, 酚類	458
23. 芳香族硝基化合物, 胺類, 重氮鹽類, 偶氮染料	474
24. 苯二胺類, 多元酚類, 氨基酚類	505
25. 芳醛類及芳酮類	524
26. 芳酸類: 酯類: 樹脂類及受範物類	542
27. 芳醇類及脂鏈經的芳基衍生物: 三苯甲烷染料	567
28. 萘, 蒽, 菲	587
29. 脂環型化合物	613
30. 含脂環型圈的天產物: 萜類, 固醇類, 性激素類	631
31. 雜環型化合物	651
32. 天產藥物及合成藥物	685
索引	699

前 言

有機化學(organic chemistry)爲碳化合物的化學。初看起來，一種元素竟值得另眼相看，已似屬奇事，而化學的這一支竟有足認爲本科兩大分支之一的重要，或許，更屬奇事。沒有別種元素會與碳來共享這項優遇，其餘一切元素的化學，均隸屬於以無機化學(inorganic chemistry)爲題的一支。

有機化學一名稱的起原，乃在默示其重要理由的一種：蓋本科所論原爲有生命的動植物的產物也。從前大家相信，此等產物均與無機化學所論，產自無生命的巖石及礦物者，自有難於究詰的不同。後來有幾種天然產物，從無機質料合成以後，上項差別方證明是虛設。因而兩門化學間的這重壁壘，纔被破除，而雙方的種種基本定律及原理，纔經辨明是全同。因爲生物界(animate nature)所產重要的純質，殆皆含碳，故有機化學一名稱，變更爲碳化合物的研究。

迄乎今日，有機化學所論，仍涉及動植物所生的化合物，而與生化學(bio-chemistry)休戚相關，但仍兼論許多其他純質。此等純質有多種由石油及煤渣所衍生，且在工業上都屬切要。是以有機化學家的工作，一方面接近生物學家及醫師的工作，一方面又於石油，橡膠，以及煤渣染料與藥材等工業上，接近化工師的工作。

其中有許多人於其攻求他種學問的途中，而熟諳有機化學者，主因其應用於醫學及工藝而受鼓舞。可是，此等應用可能都祇是有機化學一科近百年來異常發展的結果。對於許多方面，這項科學的發展，亦猶其種種技術的應用一樣，同是非凡的成就。可是，此二者無法使其分離，故著述本書時不得不兼籌並顧及之。

第一章

醇類

乙醇的組成。乙醇(ethyl alcohol)一質，在實用上非常重要，我們特選為講解有機化學的出發點。今先集中注意，將其組成作一化學方面的探討。這種研究，第一步應將此化合物細心純製，然後再行定性分析及定量分析。此等基本方法的討論，在有機化學的實驗室手冊中，當可查得，故我們可逕論其結果。純乙醇是液體，沸點為 78° ；據定量分析，明示其所含碳，氫，氧三元素的量，與兩個碳原子，六個氫原子，一個氧原子的存在相當。

乙醇的經驗式的測定

(定量分析的結果)

元素	百分率	原子量	原子化	原子之比
碳	52.18	$\div 12 =$	4.35	$4.35 \div 2.17 = 2$
氫	13.04	$\div 1 =$	13.04	$13.04 \div 2.17 = 6$
氧	34.78	$\div 16 =$	2.17	$2.17 \div 2.17 = 1$

故其經驗式(empiric l formula)為 C_2H_6O 。這樣的式祇告知我們其分子中各種原子的相對數目。化合物的分子式(molecular formula)，必須定出其分子量後方能確立。這藉求得其蒸氣的密度，或將此質的定重溶解於適當的溶劑中，觀測其凝固點的下降(或其沸點的上升)，便易辦到。據這樣實驗的多次結果，得知乙醇的分子量為 46。於是乙醇的分子式為 C_2H_6O ($2 \times 12 + 6 + 16 = 46$)。

同分異構。我們初習無機化學時，苟能獲得如此的結果，已覺

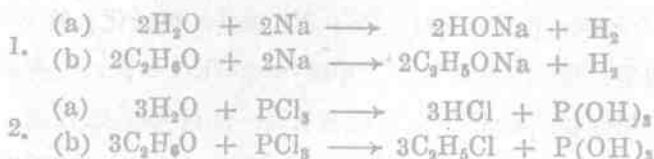
滿足，蓋因分子中各原子的種類及數目一經測定，通常已夠立出適當之式；例如 NH_3 , HCl , H_2O_2 是也。這統稱分子式。在有機化學上則全非如此，憑着這樣的分子式以論碳的種種化合物，殊欠適當。茲可舉簡單的例來說明。二甲醚(dimethyl ether)是與麻醉上所用的醚同類的氣體，而與乙醇確有同一的百分組成，及同一的分子量。故亦須用 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 一式來表示。這兩化合物，一則為在 78° 沸騰的液體，且能溶於水，他一則為在室溫時的氣體，且不溶於水，故其不同，已毫無疑義。其種種化學反應亦全然相異。凡兩化合物具有相同的分子式者，統稱做同分異構物，或簡稱異構物(isomers)；這現象稱做同分異構(isomerism)。

結構式的必要。 同分異構在有機化學上是很常見的。單就 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 一式而言，製得的異構物已有二十六種，其性質亦都有記載。有機化學家倘使不能立式以表異構物間的不同，他即處於無望的地位，事屬顯然。立式表示有機化合物一事，以往迄乎十九世紀中葉，未曾闡明愜意的方法；故在此時以前，碳化合物的化學實呈混亂的狀態。自有結構式(structural formula)導入以後，有機化學方見飛躍地進步。大名與這門化學的長足進步同垂不朽的，就是 Kekulé^① (刻庫勒)氏。

鍵合論。 過去為了解釋各種異構物間的差異所倡的理論，可稱為原子鍵合論(theory of atomic linkage)。此論假定分子中原子雖同，而鍵合之道各異，故成同分異構。從此，有機化學家遂想法在他所立的結構式中，不僅會表明分子中各原子的數目及種類，還要表明原子鍵合所循的道理。換言之，亦就是他所立之式，必須表出化合物的結構。現在且看乙醇的結構式怎樣可以立出。

^① Friedrich August Kekulé (1829-1896)，德國波恩大學(University of Bonn)化學教授。

醇類中的羥基①。乙醇在化學性質上有許多很與水相似，可據其與鈉及三氯化磷的反應，以作例解。



所應注意者，在第一組兩反應中，氫氧化鈉及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (乙氧化鈉，sodium ethoxide) 均藉分子中一個氫原子的取代而形成。在第二組兩反應中，磷原子與羥基相結合，在前一場合，羥基既自水移出，故在後一場合必自醇而來。無機化學的事實明示水分子中的原子必配成 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ；羥基 (OH) 的存在，事屬明顯。亞磷酸既得從水生成，又得從乙醇生成 (方程式 2a, 2b)，故吾人確可斷定乙醇具有羥基。

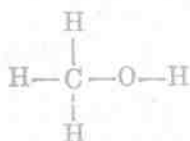
這兩反應亦是另一著稱的純質甲醇 (methyl alcohol) 的特徵。此化合物 (俗名木精 wood alcohol)，據分析及仔細純製的試樣的蒸氣密度，得決定其分子式為 CH_4O 。因其與鈉相作用會釋出氫，與三氯化磷相作用會生成亞磷酸， P(OH)_3 ，故可斷定它亦含羥基。是以甲醇之式可記成 CH_3OH ，乙醇可記成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。可是這二式還不夠清楚。在 CH_3 及 C_2H_5 兩基中，碳原子與氫原子究竟怎樣配置的呢？還是問題。

甲醇、乙醇二者的結構。結構論的建立者，均假定：有機化合物中，碳常為四價，氧常為二價，氫常為一價。準此為本，則方纔論及甲醇的結構時所引起的疑問，便迎刃而解。各原子在 CH_3OH 中的配置祇有一種可能，即三個氫原子須與孤零的碳原子聯繫，而這碳原子，又須與羥基相聯。於是得成完全的結構式 (structural

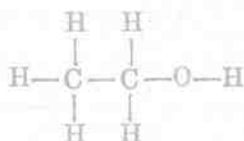
① [譯註] 羥，氫氧切，讀如‘蝦’。羥基 (hydroxyl group) 為氫氧基的簡名。

formula)或圖象式(graphical formula)。

豎的或橫的短畫(—),代表聯原子在一起的價鍵(valence bond)。鍵出自碳原子者有四個,出自氧原子者有二個,而出自每一氫原子



者祇各有一個。應用同樣的原理,可推知乙醇的完全結構式爲:



假使氫價爲一,氧價爲二,碳價爲四,則乙醇結構的配置,想盡方法,亦不能更易,故可確信記述 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 之道,祇有一途。不問其式自右而左記述,或自左而右記述,或各個原子聯結成若何的角度,皆無所關係。此結構式單謂:乙醇中兩個碳原子互相聯結,其一聯有三個氫原子,另一則聯有兩個氫原子及一個羟基。

記結構式法。 根據各式各種有機化合物的研究,關於碳價,氧價,氫價原來的假定,已獲確證。碳除了在少數不甚普通的純質中外,常爲四價。所以記述結構式時,配置原子,務使每個碳原子常有四個鍵合,氧有二個鍵合,氫有一個鍵合。每立一式,應注意各原子之價,作爲試驗。

二甲醚的結構。 二甲醚,上文已說是乙醇的異構物,既不會與三氯化磷相作用,又不會與鈉相作用,故知其不含羟基。它具有下列之式,此所以表示本性與乙醇者全然各異的分子,不難明白。是以同分異構的這種場合,得藉結構論而滿意地解釋。