

大學叢書

醫用有機化學

薛愚著

商務印書館出版

大學叢書
醫用有機化學

薛愚著

商務印書館出版

大學
醫用有機化學

著者 薛

出版者 商務印

發行者 中國醫藥出版社
三聯中藥房 發行
北京

發行所 三聯
商務印書館

印刷者 商務印書館

◆(67746)

★

編 言

不佞教授醫科學生有機化學，爲時八載，取材於巴氏醫用有機化學 (G. Barger-Organic Chemistry for Medical Students)，哈，羅 (Harrow and Loway) 二氏有機化學，康 (Conant) 氏有機化學及季 (Gibson) 氏有機化學等書，編成講義，屢編屢改，屢改屢編，終未成書。近二年來，任課較少，稍有餘暇，復得前醫學教育委員會戴主任秘書 天右 之示，乃將過去之舊稿，加以整理。並添加新近之材料，如維生素類之葉片酸 (Folic acid)，普多酸 (Pantothenic acid)，微生物之產物，如青黴素 (Penicillin)，鏈黴素 (Streptomycin)，結核酸 (Phthisic acid) 等，皆行搜羅，編成本書以問世。漢文醫用有機化學，尙係初創，待校正與改進之處甚多。學淺如愚，錯誤難免。幸希同好，不吝雅教而指之。

本書篇末索引，除英，漢外，括弧內附以德文，因國內醫學教育，習德文之學生亦多，便於查索也。

本書之成，賴戴天右先生之教示甚多，索引得力於包珂同學之助，特此誌謝。

1947年8月22日於北大醫學院。

目 次

編 言

引 論

第一篇 直鏈化合物

第 一 章	石蠟屬氫化合物、一烷類.....	23
第 二 章	取代反應—烷類鹵素衍生物.....	33
第 三 章	乙醇及其衍生物.....	42
第 四 章	甲醇及其衍生物.....	70
第 五 章	異構醇類.....	78
第 六 章	酮類.....	91
第 七 章	非飽和化合物.....	94
第 八 章	多元醇類與脂油類.....	103
第 九 章	一鹼度羧基酸類.....	115
第 十 章	立體異性類.....	120
第 十 一 章	酮酸類.....	130
第 十 二 章	二鹼度酸類.....	135
第 十 三 章	金屬有機化合物.....	145

第十四章	醣類	153
第十五章	氮之有機衍生物	192
第十六章	氧之衍生物	219

第二篇 勻環化合物

第十七章	苯環烴	229
第十八章	苯環烴之鹵素、磺醯及硝基取代物	243
第十九章	芳香族醇類、醛類及酮類	248
第二十章	酚類及醞類	251
第二十一章	芳香族酸類	262
第二十二章	芳香族氮之衍生物	271
第二十三章	萘、蒽及菲	281

第三篇 雜環化合物

第二十四章	雜環化合物	285
第二十五章	嘌呤衍生物	299
第二十六章	蛋白質及類脂	306
第二十七章	生物鹼類	333
第二十八章	激動素與維生素	342
第二十九章	微生物的產品	358
英德漢名詞索引		365

醫用有機化學

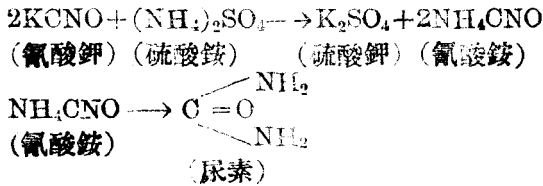
引 論(Introductory)

一 有機化學之意義

雖然有機化合物如醣類、澱粉、油脂、酒、樹脂、松香等，在人類歷史上用之甚久，但是古時並無專門書籍與文獻去討論和研究，化學在開始的時候，只有化學，並不分有機與無機，到了十七世紀的中葉，纔有人將化學分爲三大類。礦物化學 (Mineral chemistry)，動物化學 (Animal chemistry) 與植物化學 (Vegetable chemistry)，是後覺得從動植物體素 (Tissue) 中所提出之物質類似或相同，認爲這些物質是自有生命的植物體素中提出，遵守特別的化學定律 (Chemical laws) 與礦物界之動物質迥然不同，又因爲有機化合物如蔗糖雖用之甚久，但最初的化學家對其分子組成 (Composition) 並無清楚的概念，乃認爲不能與礦物質一樣可在試驗室裏用人工合成，其生成是因“生活力” (Vital force) 所致，生活力就是有機物質生成之因素，因此纔認爲自有生命的動植物體素中提出之物質，如糖、酒、油脂等，是因“生活力”造成，不能人爲，始歸爲一類，稱之爲有機物質 (Organic substances)，於是化學也就由三類變爲兩類，有機化學 (Organic chemistry) 與無機化學 (Inorganic

chemistry)了。

這些有機化合物真不能用人工合成嗎？果真如此，我們的有機化學知識與科學，仍然沉醉與睡眠於十八世紀中，在十八世紀時，瑞典的化學家希勒氏 (Scheele) 於 1776 年用硝酸加在蔗糖中，熱之而發見有草酸 (Oxalic acid) 生成，十九世紀初葉赫納氏 (Hennel) 於 1826 年也曾合成酒精，最惹人注意的是德人伏勒氏 (Wöhler) 於 1828 年用無機化合物氰酸鉀與硫酸銨反應，竟合成了認為由生命的過程因“生活力”所造成之動物產品尿素 (Urea)。其反應：



於是有機與無機的界限打破了，“生活力”也不需要了，是後則許多動植物體素之成份 (Constituents) 如醣類，油脂等皆可合成，甚至綠葉素 (Chlorophyll)，紅血素 (Haematin)，維生素 (Vitamins)，激動素 (Hormones) 等都由有機化學家的試驗室內生出來，不遠的將來，蛋白 (Egg white) 預料亦可造成，現在我們知道有機化合物之數字已達三十萬左右，而天然的有機化合物為數僅數百而已。

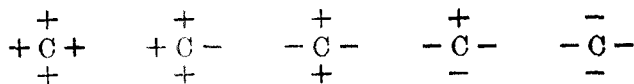
伏勒之發見，不特使有機，無機的限域打破，且使後來研究化學者，可以拿對付無機化合物的方法來研究有機化合物，並知道有生物質與死物質都是同樣的遵守同一化學定律，由此言之，則化學應不再分有機與無機的畛域，但是有機化學仍然存在是具有特別的意義，讀完此書，

自然明瞭。上述之有機物質如尿素、醣類、油脂、維生素、蛋白等分子中都含有碳元素 (Carbon)，因此現在稱碳化合物爲有機化合物，研究碳化合物之化學，稱之爲有機化學。

碳元素是元素中之最特別者，能形成無限數的化合物，碳化合物差不多近三十萬的數目，其中少數是天然的，其餘的都是產生於試驗室，如苯胺染料 (Aniline dyes)，炸藥 (Explosives)，合成藥物 (Synthetic drugs) 等又是大量的工廠產品，爲甚麼原故碳化合物有如此之衆呢？

1. 碳元素彼此相互化合之力甚大，但這種化合力又不是具強的正電性 (Electropositive) 或負電性 (Electronegative) 之元素彼此化合，有如鈉與氯彼此因相互的反電性化合，形成可游子化的鹽類 (Ionized salts)，大多數碳化合物是非電解質 (Nonelectrolytes)。

2. 就電化學上看，碳元素是個具雙電性的元素，牠具正電性亦具負電性，故可與帶正電性的元素或基 (Radicals) 如氫化合而成碳化氫類 (Hydrocarbons)，亦可與負電性的元素或基如氯、氧化合而成另一系的化合物，正負電性之消長又隨環境而異，依境遇之不同而有下列之變化：



碳原子價正常的是四價，但亦有二價碳化合物，如 1938 年美國化學家 Rice 與 Glasebrook 氏製出游離酸次甲基 (Free methylene radical)，1900 年美國化學家 Gomberg 氏首先製出游離的三價碳化合物三苯甲基 (Triphenylmethyl)，後來德國化學家 Paneth 氏於 1929 年發

見三價碳的游離甲基 (Free methyl)，1931 年氏又製出游離的乙基 (Free ethyl)，碳元素之原子價既有正負，又有正常與反常，宜其化合物之多。

3. 動植界之品類繁多，其含有物質之種類亦因之而衆。

二 有機化學與研究醫學之關係 (Relation of Organic Chemistry to Medical Studies)

常遇見不少的化學家，教授醫學生之有機化學時，將與醫學不關重要的有機化學知識，也灌輸給學生，實在浪費了時間，也有不少的學校，因某種關係將醫學生與化學系的學生合班來教授有機化學，這樣顧此失彼，兩種學生皆不能滿其欲望而獲其應獲的知識，還有些醫學生，很想與化學系的學生同班學習化學，如然，則多學習些與醫學無十分關聯的知識，也是錯誤，醫用有機化學最主要的目的是：

1. 令學生明瞭組成人體之成分 (Constituents of the human body) 之化學與性質。

2. 食品類 (Food materials) 造成人體之各種成分，

3. 經過代謝作用而生成之廢物 (Waste products) 等基本知識，作為進一步學習生物化學等科之基礎，免得學生覺得學習了有機化學與生物化學、生理學、病理學……無關無補而是浪費了光陰。這種知識為的要使學生明瞭人身在健康時之化學特性 (Chemical behavior) 即生理化學 (Physiological chemistry) 及疾病時之特性，即病理化學 (Pathological chemistry)，例如患糖尿病 (Diabetes) 的病人，可自其尿中察見糖份及反常的成份 (Abnormal constituents) 呈現，其治療又是

在調節飲食，若無食品化學的知識，則無以施其技。

除了授醫學生以生物化學(Biochemistry)——生理化學與病理化學——上所需要基本知識外，學習碳水化合物之次要目的是使醫學生對於天然的或合成的藥物(Drugs)如防腐藥(Antiseptics)，麻醉藥(Anaesthetics)等要有相當的知識，至有機化學之影響於日常生活(Daily life)之知識，亦可自各種科學的職業上求之。

為達到上述之目的計，將過於繁多而為一般醫生所不需要的科目刪去，將有關的科目盡量的按其重要性而予以比例的分配，因之在有機化學上有許多東西則將予割愛，例如製備與分析有機化合物之技術，對專習化學的學生是十分重要，但對於一個醫生說不上重要性，工業上的製造方法與技術，對於醫生也是不關痛癢的，但是醫生必須自有機化學上要明瞭(1)有機化學物之分子締造(Molecular architecture)之原理，如“結構式”(Structural)，“組成式”(Constitutional)，或“圖解式”(Graphic)等，明瞭分子締造，可以幫助記憶，而減輕記憶的負擔；(2)科學的方法(Scientific method)，化學是有系統的科學之一，而有機化學尤有系統。一般學生對於學習有機化學最苦惱的是分子式的複雜與摩不着系統與頭緒，好像學習有機化學除了“死記”以外別無他法，這是不知道分子締造之原理與系統未弄清所致，若將二者弄清楚了，就深切的知道科學不僅是收集事實(Collection of facts)的一種學問了。

三 實驗式與分子式(Empirical and Molecular Formulae)

關於分子締造之性質與重要，可拿乙醇(Ethyl alcohol)為例來說明，乙醇是酒中之揮發成分(Volatile constituent)，又稱酒精(Spirit)，

要研究其化學性質，必須要精製的純品，就是設法自酒中將其混雜之水份，色質等分開，這種方法是有機化學上常用之法，叫做蒸餾 (Distillation)，儀器安置如圖 1。從盛酒之蒸餾瓶 (Distilling flask) F，下加熱

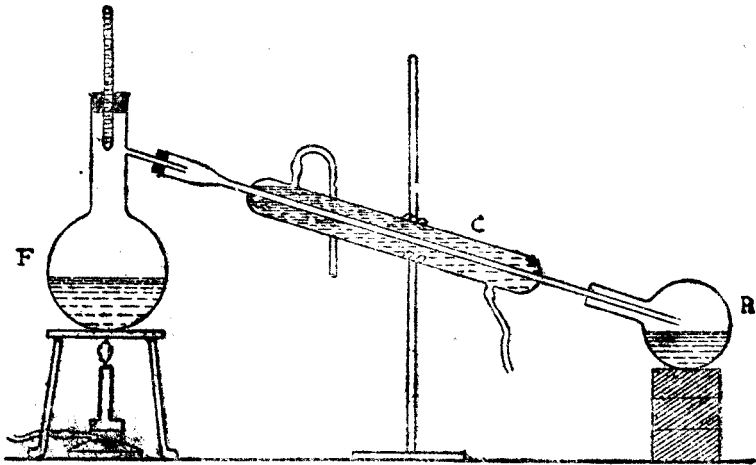


圖 1.

使沸，則酒蒸氣經過冷凝器 (Condenser) C 時，冷而凝為液體，內含大部分乙醇，流入承受器 (Receiver) R 中，酒精 (Spirit of wine) 之沸點為 78° ，被餾之速度大於水，因此先餾出之部分含乙醇最多，但是水之沸點 (100°) 較乙醇之沸點僅高 22° ，故必有些水蒸氣一同與乙醇蒸氣混和，經冷凝器而亦流入承受器中，仍與乙醇混和，縱然使用特製之儀器如分餾管 (Fractionating column) 圖 2。使不易揮發之液體保持不令其與乙醇蒸氣一同揮發。餾出的程度較好些，然而還是最少有 4% 的水隨乙醇同餾出，此少量水份只有用化學方法如與生石灰 (Quick lime) 共熱即可移去，氧化鈣漸漸的與水化合而成熟石灰 (Slaked lime)，



圖 2.

——氫氧化鈣——但不與乙醇反應，因此乙醇變成惟一的可揮發之成份，經蒸餾而成純品，稱為無水乙醇或絕對乙醇(Anhydrous or absolute alcohol)，牠的純度(purity)可由物理的及化學的性質而識別之。例如沸點為 78° ，比重為 8.0 等，在尋常溫度時與石蜡(paraffine oil)混合形成清明的溶液，苟有水份則成乳狀，絕對乙醇有白色無水的硫酸銅存在時，亦無顏色，若含水份則變藍色，絕對乙醇與碳化鈣(Calcium carbide CaC_2)亦無反應，若含水份則有氣泡生成。

不能揮發之固體欲精製之，則用結晶法(Crystallization)。例如蔗糖先用骨炭脫色，再使之結晶，可獲幾近於化學的純度(Chemical purity)。欲評斷某種固體化合物之純度，最便利之方法是測其熔點(Melting point)。因若雜夾外質，大多數的固體化合物之熔點較低，——冰與食鹽；合金；等份之鈉與鉀混合，在普通溫度時為液體——，測定固體化合物熔點最便利之法，其儀器安置有如圖 3. A. B。先製就一種毛細管，如 b. 作為熔點管(Melting point tube)，將擬測定熔點之物質裝入，與溫度計黏合後如 a, 移於盛高沸點如濃硫酸或液體石脂之 Thiele 氏管中(A)或燒杯中(B)，由下緩緩加熱，仔細察其熔點，有機固體化合物之純度。除測其熔點外，其他如顏色(Color)，比重(Density)，溶解度(Solubility)，旋光度(Optical rotation)，無灰燼(Free from ash)等皆可作為判斷純度之助。

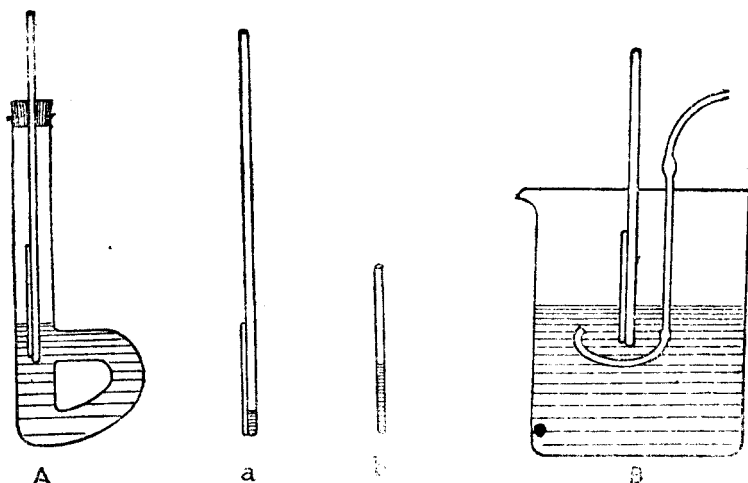


圖 3.

一種化合物，經物理方法與化學方法測定而斷其為純品後，則分子式即不難測定，今略述於下：

I. 實驗式 (Empirical Formula) 欲測定有機化合物之實驗式，則用分析方法，先檢定其分子內含有之元素，即定性分析 (Qualitative analysis)。再測定各元素之含量，即定量分析 (Quantitative analysis)。由此結果，即可推算其實驗式。

1. 定性分析 有機化合物中，常含之元素為碳、氫、氧、氮、硫、磷及鹵素 (Halogens) 等。

碳與氫 將有機化合物與氧化銅 (CuO) 混和，置於試管中，以帶有導氣管 (Delivery tube) 之塞塞之，經熱後則碳變成二氧化碳，導於石灰水中，即有碳酸鈣沉澱生成，可以鑑別之。氫則與氧化合成水，而冷縮凝於試管壁上。

氮 大多數含氮有機化合物，其檢定之法，可混以鹼石灰 (Soda lime) 熱之，則有氮生成，或於小試管中與金屬鈉或鉀同熱，熱紅之管浸於 5.c.c. 水中，濾去碳與玻璃碎渣後，濾液先經鹼化，加入少許亞鐵和鐵鹽溶液，煮沸後再行加酸，有綠色或藍色溶液生成，表明自有機物質先形成氰化鉀，再與鐵鹽反應而形成普魯士藍 (Prussian blue)，此即含氮之鐵證。

鹵素 鑑別鹵素之長篇方法，是先置銅絲於本生燈焰中，燒之至無色時止，於是置有機化合物少許於銅絲上，再於燈焰中燒之，若有鹵素則形成可揮發之鹵化銅 (Copper halides)，而燈焰即呈綠色，此法極為靈敏，惟不能使氯、溴、碘有所區別。

硫、磷 硫與磷於有機化合物中較少，檢定之法，先用發烟硝酸氧化使成硫酸與磷酸。然後再分別鑑試之，即取出溶液少許，加氯化鉍試劑，有硫時則有白色硫酸鉍沉澱生成；餘液於硝酸溶液中，加入鉬酸鉍試劑溫熱之，若有黃色沉澱生成，顯示有磷。

2. 定量分析 定量分析之原理與定性分析同，惟須特加注意耳。

碳、氫 精確稱定有機化合物，置於燃燒爐 (Combustion furnace) 中，用乾燥清潔之氧氣燃燒之。燃燒之產物經過熱紅之氧化銅，使之完全變為二氧化碳及水，水則餾出被已知重量之無水氯化鈣管吸收，二氧化碳則吸於已知重量之氫氧化鉀球 (Potash bulb) 內，由氯化鈣管及氫氧化鉀球增加之重量，即知二氧化碳及水之重量，亦可知碳及氫之重。

氮 測定氮之含量常用者有二法。

杜馬氏法 (Dumas method) 將稱定之有機化合物，與氧化銅混合在二氧化碳中燃燒，生成氣體再經過紅熱之銅，則氧化氮被還原變成氮氣，而量其容積 (Volume)。

凱而達氏法 (Kjeldahl method) 將擬分析之有機化合物與濃硫酸同熱，使成硫酸銨，此硫酸銨再與濃氫氧化鈉反應，生成氫氧化銨，經蒸餾而入於濃度已知硫酸中，由剩餘未被中和之硫酸量，即知氮或氮之多寡。

硫 用加爾烏氏 (Carius) 法，在封閉之玻璃中，與發烟硝酸熱之，使成硫酸與前同，再使之成爲硫酸鋇沉澱，即可定硫之含量矣。

磷 與硫同，所獲之磷酸，使成磷酸銨鎂 ($MgNH_4PO_4$) 沉澱，經燒而成焦磷酸鎂 ($Mg_2P_2O_7$)，即可測其量矣。

至鹵素之定量，亦用 Carius 氏法，使成鹵化銀 (Silver halides) 而測其含量。

3. 實驗式之推定 例如乙醇經定性實驗知其含 C, H 及 O, 再由定量分析之結果，則易推定其實驗式，例如：

燃燒無水乙醇重 = 0.2300 克

生成之二氧化碳重 = 0.4400 克

生成之水重 = 0.2700 克

碳、氫之含量 $C = \frac{12}{44} \times 0.4400 = 0.1200$ 克

$H = \frac{1}{9} \times 0.2700 = 0.0300$ 克

乙醇並不含其他元素如氮、硫、磷及鹵素等，除碳、氫二元素外，尚有氧元素未經分析，而氧元素現無方便之善法直接測定，故其重量或百

分率，只有按差別 (Difference) 求得之，即：

$$O = 0.2300 - (0.1200 + 0.0300) = 0.0800 \text{ 克}$$

$$\begin{aligned} \text{如此則 } Cx : Hy : Oz &= 0.1200 : 0.0300 : 0.0800 \\ &= 12 : 3 : 8 \\ &= 24 : 6 : 16 \end{aligned}$$

故乙醇之實驗式可寫為 C_2H_6O

乙醇之實驗式亦可按元素含量之百分率推算之。

$$C = \frac{0.1200}{0.2300} \times 100 = 51.9\%$$

$$H = \frac{0.0300}{0.2300} \times 100 = 13.2\%$$

$$O = 100 - (51.9 + 13.2) = 34.9\%$$

即 $Cx : Hy : Oz = 51.9 : 13.2 : 34.9$ 用碳、氫、氧三元素之原子

量代入則成 $12x : y : 16z = 51.9 : 13.2 : 34.9$

$$\text{即 } x : y : z = \frac{51.9}{12} : \frac{13.2}{1} : \frac{34.9}{16}$$

$x : y : z = 4.32 : 13.2 : 2.18$ 用最小數 2.18 除之則得

$$x : y : z = 2 : 6 : 1$$

亦即乙醇之實驗式為 C_2H_6O ，實驗式乃根據分析結果一種最簡單之表明有機化合物所含各元素之比例數也，故用之亦最早。

II. 分子式 (Molecular Formula) 實驗式之應用在未能有法測定化合物之分子量之前，但僅依最簡單之比例求某化合物之實驗式，如乙醇則 C_2H_6O ， $C_4H_{12}O_2$ 與 $C_6H_{18}O_3$ 等皆有可能，因其比例相同也。但如求乙醇之分子量應為 46，92 或 138，則乙醇之分子式則不難知之矣。有機化合物如性能揮發如乙醇，則利用邁爾氏 (Victor Meyer) 或