

大學有機化學

上册

大學有機化學

上冊

ORGANIC CHEMISTRY

(SECOND ENGLISH EDITION)

BY

PAUL KARRER

TRANSLATED BY

A. J. MEE

何君超譯著

中華書局印行

一九五〇年四月再版

大學用書

大學有機化學 (全三冊)

(Organic Chemistry)

◎上冊 定價二十七元

(郵運運費另加)

Paul Karrer

何君 超

上海河南中路二二二號

中華書局股份有限公司

上海澳門路四七七號

中華書局永寧印刷廠

各埠中華書局

* 印翻得不 · 權作著有 *

原 著 者
編 譯 者
發 行 者
印 刷 者
發 行 處

總編輯：(一四二六)

印數 1—3000

本書著者卡勒小傳

保羅·卡勒 (Paul Karrer) 於1889年四月二十一日生於莫斯科。其父母爲瑞士籍，於1892年移家返故國。此有爲之青年於1908年畢業於亞奧 (Aarau) 高等學校後即入楚立區 (Zurich) 大學。其第一志願爲攻習化學，其受訓之業師爲阿弗烈·韋納 (Alfred Werner)，即在韋氏之指導下完成其博士論文：“亞硝基五氨鉍鹽” (Die Nitrosopentammin-Kobaltsalze)。於1912—13年間渠爲韋氏之演講助教，同時爲獨立之研究者，而成就斐然之事業亦即開始。因研究有機砷化合物乃與保羅·厄爾力喜 (Paul Ehrlich) 通訊，厄氏爲當時德國佛郎府司派耳學院 (Georg Speyer Haus, Frankfurt a. M.) 之主持人。卡勒於1913年即往就此化學治療研究院之聘，爲厄氏之同僚；後此，又被任爲該院執行部之專任人員。其在此時期之成績爲發表無數關於有機砷化合物之文字。其尤著者爲梅毒聖藥 Salvarsan 之金屬錯鹽之研究。於是含銀之梅毒聖藥始見引用於治療之實施。

1918年卡勒應召回母校爲有機化學副教授。次年(1919年十月十五日)繼韋納爲化學教授兼化學研究院主任。

卡勒於此時期之大部分研究包括糖類及多醣(澱粉、獸臟粉、土木香粉、纖維、苔粉、殼質)。殼質、苔粉及纖維之酵素分解經其發現而徹底研究之。製備糖酐之新法因亦發展，並發現此類化合物中之新增物質。又創特殊方法使纖維氨基化，因而製備氨基絲，對於染色之過程乃得深入之新觀察。其多醣之研究已彙編成單行本“聚合碳水化合物” (Polymere Kohlenhydrate) 於1925年在萊卜集 (Leipzig) 發行。

與前述並行者有配醣物、鞣質及卵磷脂之研究，鞣質之不均勻性乃得透露；乃第一次製備結晶之鞣質，並演示天然卵磷脂爲 α -及 β -卵磷脂之混合物。此時有衆多論著討論蛋白質氨基酸及其相關化合物之組織，於是乃證明一切蛋白質氨基酸屬於同一立體系統，且簡單之生物鹼

(菸鹼、水蘇鹼等)具相同組態。

1926年卡勒開始對於植物色素作廣泛之探討。花果色素始被認為混合物，而此類化合物之新例隨以發現。某種組織未完全明瞭之花果色素如牡丹素(Paeonidin)、丁香素(Syringidin)、藏報春素(Hirsutidin)等之組織皆經其檢定。此等考察乃直接促成胡蘿蔔素類之研究，此類物質於彼時尚只為人所淺知。

由分解反應，由高氫衍生物之合成，及由各種胡蘿蔔素類色素自身之部分合成，乃得根據以為檢定 α -及 β -胡蘿蔔素(Carotene)、番茄素(Lycopene)、葉黃素(Xanthophyll)、番紅花素(Crocin)、胭脂樹素(Bixin)、龍蝦殼素(Astacin)、毛茛黃素(Flavoxanthin)、胡蝶梅黃素(Violaxanthin)、檸檬黃素(Citraurin)及角鯊油素(Squalene)等組織之基礎。無數新型之胡蘿蔔素類色素乃經其發現而組織得以判明。此類物質包括玉蜀黍黃(Zeaxanthin)、花粉黃(Antheraxanthin)、菊黃(Chrysanthemaxanthin)、金黃(Auroxanthin)、釀母紅(Torularhodin)，及胡蘿蔔類色素如由紫菌所得之紫菌色素(Rhodoviolasin)及觀音杉紅黃素(Rhodoxanthin)等。繼史汀泊(Steenbock)及歐塞(Van Euler)演示胡蘿蔔素之維生素A活動性之後，卡勒乃轉而注意維生素A自身。渠乃分離之而闡明其結構，且追溯其與胡蘿蔔素之關係。

其維生素研究推及於維生素C(抗敗血酸, Ascorbic acid)、胞核黃(Riboflavin, 維生素B₂)、維生素E、維生素K、菸鹼胺(Nicotinamide)及維生素A₂。1934年卡勒用降級法及其合成法解釋胞核黃之組織及結構。其試驗室中乃有無數此類化合物合成。其他成就包括 α -、 β -及 γ -生育醇(Tocopherol)，是即維生素E，之第一次合成(1938年)。維生素E之合成範圍亦愈廣。1939年渠又分離維生素K(α -葉苯醌, α -Phylloquinone)而第一次得其純淨物。其1941至1943年間之研究大部分為維生素A組織之闡明。

卡勒另一方面之研究係關於輔去氫酵素(輔酵素及輔去氫酵素)，

並演示此兩種輔醇體之氮原子轉移媒介爲菸醯胺，其吡啶圈之氮攜有磷鹽化之糖根，即藉此形態接受兩氮原子而成醯胺之鄰位二氮化合物。由是乃洞察輔去氫酵素去氫方法之機構。

卡勒 640 篇論著皆在瑞士化學會刊 (Helvetica Chemica Acta) 上發表。其享有盛名之有機化學於 1927 年出版；此書第九版發行於 1943 年。今已譯成英、意、西班牙及中國文。

卡勒教授事業之成就早已爲人所欽仰，其於化學界之功績甚偉。布萊斯勞、巴塞、勞珊、楚立區、里昂、巴黎、索非亞各大學均贈予榮譽學位。其所得獎金有瑞士之馬塞貝諾奕 (Marcel Benoist) 及羅馬之坎力扎諾 (Cannizzaro)。1937 年之諾貝爾獎金由海威爾 (W. N. Haworth) 與卡勒二人平分，以酬海氏對於碳水化合物及維生素 C 之研究，亦以酬卡氏對於胡蘿蔔類色素、黃色素及維生素 A 及 B₂ 之研究。

Ralph E. Oesper 原著

何君超譯

譯本三版序

本書翻譯在 1939 年十二月開始，1941 年十二月完畢。初版在 1943 年六月由四川大學發行，二版在 1948 年十月由中華書局發行。從初版到現在已有八年。這整整八個年頭不但有機化學有了長足的進步，而國內研究有機化學的人們有了新觀點、新方法和新立場，對於有機化學當然也有新的需求。

現在本書要發行第三版（即中華書局發行的第二版），當然要考慮到如何改革以適應新青年或新讀者的需求。於是本書應該先深切地檢討自己的過去。

從優點方面說來，本書可以說是大學有機化學一科教材適當的唯一中文譯本。有機化學應有的各類中譯名詞也都包括在內。教學者如能將理論與實際聯系，採其精要作有重點的講授，並於適當的終點聯系各章作總結，其餘未講授的作為參考及討論的資料，那末採用本書自必可以收到相當的成效。好在本書上冊已包含有機化學的基本族類，並包含有與代謝有關的碳水化合物、脂肪及蛋白質，作為學生物化學及醫學的基礎，是很適合的。這是由於原著的次序整齊，好處不可埋沒的。

其缺點在乎中譯名詞「冗長蕪雜」不適當的甚多，尤其為讀者所不滿的是譯文不免「詰屈聱牙」，比讀原文所省的時間不多。再其次，本書限於翻譯工作，未能將一切材料與中國國情聯系，作有批判的吸收而介紹於讀者。這是由於譯者的淺陋疎忽，錯誤是無可諱言的。

譯者在第二版（再版序）已經指出 Karrer 原著的好處在乎“不越 Beilstein 的範圍”，好像可以作為有機物的週期表，新發現的有機物，不管是維生素也好，生物鹼類也好，將如新發現的元素，一種一種的於書中找到位置；非若美國教科書的東一點，西一點，漫無次序的簡而不精。原著已有了健全的“骨格”，所以就內容說來，改造還不算甚難。

在這一方面，譯者（雖未得原著者的同意，也未見過原著的最新版）

已大膽地將一切應該加入的（最近幾年新發展的有機化學材料，尤其和生物有關的）材料加以充實。還有一部分材料，如電子理論的振變（Resonance）說，同位素反應的應用等等，將於譯者為時間所允許時加入本書的第四部（原書第四部本是專論重氫及重氧的）。關於“Beilstein有機化學手冊”（Beilsteins Handbuch der organischen Chemie）的檢查及用法，譯者已有數萬字的長篇將加入本書下冊的附錄中。

關於譯本方面的缺點，要作澈底的改革較難。這是有待於繼續不斷的長期改造。因名詞等等雖不必求精而但求一致（也許這是譯者急性的偏見），而有待於集思廣益的大眾商討，非“一朝一夕”的事。此外，一切與中國國情配合而有用的材料，如石油，“國藥”，以及近年來中國人對於生物化學及有機化學研究的正確結果等等，也有待於搜集，以收理論與實際聯系的效果。這是目前科學工作者應有的一種任務，也是大眾的事，非一個人獨力所能做到的。所以希望化學界的先進本着為人民服務的精神，將本書加以毫不客氣的批評，並隨時將本國的材料賜寄，使本書得以澈底改造，這是譯者所祈求而感激不盡的。

至於「詰屈聱牙」，「之乎者也」，這是不合於本書第一版弁言所說的：「科學通俗化」和「所謂通俗化非即降低科學標準」的本意。但這或許是純「革面」的改造，為譯者的時間所不允許，祇有待到第四版了。抱歉之至。

一九五〇年一月，譯者於珞珈山。

大學有機化學

上册目錄

本書原著者卡勒小傳

譯本三版序

第一部 脂肪系化合物

第一章 緒論	1
有機化學之範圍	1
有機化合物之組合及分析	4
有機物分子中各元素之定性檢定	4
(a) 碳及氫之檢定	4
(b) 氮之檢定	5
(c) 氧之檢定	6
元素定量分析	6
(a) 碳及氫之定量測定	6
(b) 氮之定量測定	9
1. Dumas 法	9
2. 依照 Kjeldahl 氮之測定	10
(c) 有機物中鹵、磷、砷、硫等之定量測定	11
有機微量元素分析	12
微量氣體容積之氮測定	13

碳及氫之微量分析測定.....	14
化學公式之推求.....	15
(a) 比例式及分子式.....	15
(b) 構造式或組織式.....	18
(c) 有機物化學式發展之略史.....	22

第一篇 碳氫物及具壹價機能化合物

第二章 脂肪系碳氫物.....26

飽和碳氫物或烷烴.....	28
<u>日內瓦命名原則</u>	31
飽和碳氫物之天然來源.....	33
烷烴之構成及製備方法.....	34
烷烴之物理性質.....	37
烷烴之化學性質.....	40
烷烴之各同系物.....	41
石油.....	46
不飽和脂肪系碳氫物.....	53
烯屬碳氫物或烯烴.....	54
烯烴之結構及立體構造.....	54
烯烴之命名法.....	60
烯烴之來源及製備.....	61
烯烴之物理性質.....	63
烯烴之化學性質.....	64
各種烯烴.....	69
具兩個或多個雙鍵之不飽和碳氫物 C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} 等.....	70
1. 具隔離雙鍵之化合物.....	70
2. 具共軛雙鍵之化合物.....	71

3. 具積疊雙鍵之化合物	72
碳結合及碳雙結合之電子理論概說	76
炔屬碳氫物	80
炔煙之製備法	81
炔煙之金屬衍生物	82
乙炔	83
第三章 壹價鹵機能： 烷基鹵化物 烯基鹵化物	88
烷基鹵化物	88
構成方式	88
鹵煙之性質	90
不飽和碳氫物之一鹵衍生物	94
第四章 壹價羥基機能： 一元醇	98
醇之來源及構成方式	100
醇之物理性質	103
醇之普通化學性質	104
甲醇	106
乙醇	108
戊醇之發酵	108
丙醇	116
丁醇	117
戊醇	118
光學偏轉性	119
天然分解	126
生物化學分解	126
化學分解	126
高級醇	131

不飽和醇	132
醇與無機酸所成之酯	136
氫鹵酸之酯	136
亞硝酸酯	136
硝酸酯	136
次氯酸酯	137
硫酸酯	137
亞硫酸酯	138
磷酸酯	139
硼酸酯	139
矽酸酯	140
醚	140
醚之製備	140
醚之性質	141
二甲醚	144
二乙醚	144
第五章 壹價硫機能：含硫之烴基化合物	146
硫醇	146
硫醚、烴基硫化物	148
亞碲及碲	150
烴基磺酸	150
第六章 壹價氮機能	153
I. 胺	153
銨化合物之電子公式書法	154
胺之製備法	158
胺之性質	160

各種胺.....	164
II. 胍之烴基衍生物.....	166
III. 胍之烴基衍生物.....	168
IV. 脂肪系硝基化合物.....	168
第七章 其他元素之有機衍生物.....	174
脂肪系磷化合物.....	174
脂肪系砷化合物.....	176
脂肪系銻及鉍化合物.....	178
脂肪系矽化合物.....	179
脂肪系鍺化合物.....	181
有機錫化合物.....	181
有機鉛化合物.....	183
有機硼化合物.....	185
有機鋁化合物.....	185
有機鎂化合物.....	186
有機鋅化合物.....	188
有機鎳化合物.....	189
有機汞化合物.....	189
有機銅、銀、金、鉑化合物.....	190
有機鉻化合物.....	190
有機鎳金屬化合物.....	190

第二篇 具貳價機能之化合物

第八章 貳價鹵機能： 胞二鹵衍生物.....	192
第九章 貳價氧機能： 醛及酮.....	194
醛.....	194

醛之構成	195
醛之性質	196
甲醛	205
乙醛	208
高級醛	208
不飽和醛	209
酮	212
酮之構成	213
酮之性質	215
丙酮	219
高級酮	221
不飽和酮	221
烯酮	223

第三篇 具有一個叁價機能之化合物

第十章 叁價鹵機能	227
-----------	-----

第十一章 叁價氮機能： 氫氰酸及腈	230
-------------------	-----

氫氰酸	230
-----	-----

腈	233
---	-----

異腈	236
----	-----

第十二章 叁價氧機能： 一元羧酸	238
------------------	-----

飽和一元羧酸、脂肪酸	238
------------	-----

甲酸	246
----	-----

乙酸	248
----	-----

丙酸	250
----	-----

丁酸	250
----	-----

戊酸.....	251
高級脂肪酸.....	252
具雙鍵之不饱和羧酸、丙烯酸或油酸系 $C_nH_{2n-1}COOH$	254
具兩個及三個雙鍵之不饱和羧酸.....	260
具叁鍵之不饱和羧酸.....	261
羧酸酯.....	262
果精.....	263
蠟.....	264
脂及油.....	265
磷脂.....	270
卵磷脂.....	270
原羧酸酯.....	272
羧酸鹵化物.....	273
酸酐.....	275
醯胺.....	276
亞氨醚、脒.....	278
羧肟酸.....	279
醯肟、氨基脒、酸性疊氮物.....	280

第四篇 具肆價機能之化合物

第十三章 簡單之甲烷四取代物.....281

肆價鹵機能.....	281
------------	-----

碳酸之含有鹵、硫及氮衍生物.....	282
--------------------	-----

光氣.....	282
---------	-----

氯甲酸酯.....	283
-----------	-----

羧硫.....	284
---------	-----

二硫化碳.....	284
-----------	-----

氨基甲酸及其衍生物	285
脲	286
胍	289
硫脲	290
氰酸	291
雷酸	295
硫氰酸	297

第五篇 分子中具兩個機能之化合物

第十四章 具兩個壹價機能之化合物 300

二鹵化合物	300
二醇	302
一硫及二硫二醇	307
氨基醇	308
二胺	311

第十五章 多鹵化合物 醛及羧酸之鹵衍生物 315

I. 多鹵化合物	315
II. 醛及羧酸之鹵衍生物	316
三氯乙醛	316
鹵代脂肪酸	317

第十六章 乙二醇氧化物 319

羟基醛及羟基酮	319
二醛及二酮	321
一羟基羧酸	327
醛羧酸	331
酮羧酸	333

丙酮酸.....	333
丁酮酸.....	334
戊酮酸.....	339
第十七章 氘 二元羧酸.....	341
I. 氘.....	341
II. 游離硫氘.....	342
III. 飽和二羧酸.....	342
乙二酸.....	345
丙二酸.....	347
丁二酸.....	351
戊二酸.....	352
己二酸.....	352
庚二酸.....	353
辛二酸.....	353
壬二酸.....	353
癸二酸.....	353
IV. 不飽和二羧酸.....	354
順及反丁烯二酸.....	354
順及反戊烯二酸、異戊烯二酸.....	357
第十八章 氨基酸及蛋白質.....	359
I. 氨基酸.....	359
脂肪系重氮化合物.....	370
多縮氨基酸.....	374
α -氨基酸之立體化學.....	378
II. 蛋白質.....	384
蛋白質種類.....	388