

簡明醫用有機化學

徐仁美編著

新醫書局發行

簡明醫用有機化學

書號：0299

編著者：徐 仁 美
出版者：新 醫 書 局
 杭州馬市街盤園弄四號
代表人：韓 學 川
發行者：新 醫 書 局
 杭州解放路三六九號
 上海漢口路六二七號
 北京宣內大街八五號
印刷者：現 代 印 刷 廠
 杭州肅儀巷二四號



1-3,000

一九五一年十二月初版

定價人民幣1^{8,000}元0

自序

本人寫這本書的動機最初可以說是完全為本校醫士班同學有一本較適用的教材。醫士班同學雖是初中畢業生，在學校中學習兩年後却要到社會上獨立的担负起一部份醫務工作；因此在短短的兩年中各種基本的醫科課程都要讀到，如生化，生理，病理，藥理等都要學習；所以每種科目的學時是很緊的。本科目的是這許多功課的基礎課，在兩年之中第一個學期便要讀有機化學；每星期二小時授課，二小時實習，一學期讀完；對於選擇教材實在非常困難。本人上學期對於醫士班的有機化學曾四易教材內容，並與同學同事多次座談交換意見，略得一些經驗；因此在暑期中決定把預備講授與試驗的內容編成講義為下學期醫士班同學使用。後來想到此中內容雖然簡單却還扼要，對於時間很少或在短時間內希望對於醫用有機化學得一個全面性簡單概念者可能有些幫助。又中國辦大學雖已有半世紀以上的歷史，過去因受帝國主義的影響，一般高等學校，多採用外文本，因此簡明而能用為自修或做醫學基礎的中文有機化學教科書還一本沒有。於是決定把這本講義略加詳細寫成本書問世。但因時間短促，經驗不多，不恰當之處必定不少，希望讀者多給批評，指示；以待校正與改進。

1951年9月12日

徐仁美於浙江醫學院

簡明醫用有機化學

目 錄

| | | | | | |
|---------------|-----------------------|-----|---------|------------------|-----|
| 第一章 | 緒論..... | 1 | 試驗三 | 普通蒸餾及沸點測定..... | 139 |
| 第二章 | 烷..... | 5 | 試驗四 | 飽和烴的化學反應..... | 141 |
| 第三章 | 烯，炔..... | 12 | 試驗五 | 乙炔的製造及其化學反應..... | 142 |
| 第四章 | 醇..... | 19 | 試驗六 | 醇的化學反應..... | 143 |
| 第五章 | 醚..... | 25 | 試驗七 | 乙醚的製造..... | 144 |
| 第六章 | 醛..... | 28 | 試驗八 | 提取法..... | 146 |
| 第七章 | 酮..... | 34 | 試驗九 | 結晶法..... | 147 |
| 第八章 | 鹵化物..... | 38 | 試驗十 | 醛，酮的化學反應..... | 150 |
| 第九章 | 酸及其衍生物..... | 42 | 試驗十一 | 鹵化物的性質..... | 152 |
| 第十章 | 羧基酸..... | 48 | 試驗十二 | 分餾法..... | 153 |
| 第十一章 | 氨的衍生物..... | 55 | 試驗十三 | 酸的化學反應..... | 156 |
| 第十二章 | 油脂..... | 63 | 試驗十四 | 胺及脲的化學反應..... | 156 |
| 第十三章 | 醣..... | 67 | 試驗十五 | 油，脂的化脛反應..... | 157 |
| 第十四章 | 芳香族化合物(上) 本..... | 77 | 試驗十六 | 醣的化學反應..... | 159 |
| 第十五章 | 芳香族化合物(下) P82..... | 86 | 試驗十七 | 芳香族化合物的化學反應..... | 161 |
| 第十六章 | 雜環族化合物..... | 93 | 試驗十八 | 蒸汽蒸餾法..... | 162 |
| 第十七章 | 蛋白質..... | 102 | 試驗十九 | 昇華法..... | 163 |
| 第十八章 | 腐鹼類..... | 108 | 試驗二十 | 蛋白質的化學反應..... | 163 |
| 第十九章 | 維生素，激素，抗生素..... | 113 | | | |
| 試驗須知..... | | 129 | 索引..... | | 167 |
| 試驗一 基本操作..... | | 133 | | | |
| 試驗二 熔點測定..... | | 137 | | | |

簡明醫用有機化學

第一章 緒 論

(1) 有機化學的來源與定義 多數動物或植物的組織都由含碳元素並含有氫，氧，氮，鹵，磷或硫中一種或一種以上元素之化合物組成。這些化合物的來源因為是動物或植物，所以稱之為「有機化合物」原是指有生機的意思。進一步研究知道這些化合物的來源並不限於動物或植物，但它們却與一般不含碳的化合物有着顯著區別——它們多數是沒有離解現象的化合物，除很少之例外都可以燃燒；同時多數都溶於苯，醚等有機溶劑而不溶於水。此外含碳化合物的種類極多，知道的至少已在二十五萬種以上，較之其它所有不含碳的化合物總數約三萬種，實有把含碳化合物單獨提出來討論的必要，仍稱之為有機化合物；不過有機化學的定義應該說：「有機化學是碳化合物的化學，但一般被認為無機的碳化合物不包括在內」。例如二氧化碳，碳酸鈣，碳酸鈉等都普遍早被認為是無機化合物；而有機化合物是決不限於動物或植物來源的。在已知的二十五萬種以上之有機化合物中，天然有機化合物不過其中幾百分之一而已。

(2) 有機化學和醫學的關係 舉凡組成人體的成分，食品的成分，食品在人體內的代謝作用；人體在健康時的化學特性（生理化學），患疾病時的化學特性（病理化學），如何以調節飲食治療疾病，以及防腐劑，麻醉劑等都是醫學上的重要問題；但這些有關的

有机物与无机物——属于可... 质称有机物——均直(间)接取之于动植物体内。(盖指生物机体之化合物也。如：)
 有机化学之定义 ① 昔时化学家以有有机物，实由于动植物体具有一种不可思议之生命力所造成，决非人工所仿造。因此特研究有有机物之学问称为有机化学。 ② 1828 德口味勒氏能以无机物合成尿素 $\text{CO(NH}_2)_2$

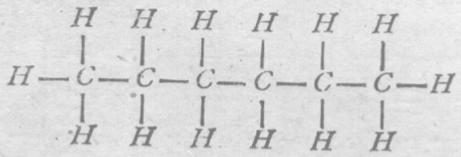
簡明醫用有機化學

化合物多半是有機化合物。所以醫用有機化學的主要目的便是作好為瞭解上列各項問題有關有機化學的準備工作。

(3) 有機化合物的分類 我們日常生活中所接觸的有許多是屬於有機化合物；像蔗糖、澱粉、油、脂肪、人造絲、肥皂、紙張、酒精、攝影材料、炸藥、染料、醚、茶精、金雞納、糖精、橡皮、香料、青黴素、汽油、麻黃鹼、塑膠等都是有機化合物。上面曾述過有二十五萬種以上的化合物是屬於有機的；這許多化合物，依據其結構與性質的不同，可按照下法分為兩大類：

1. 開鏈化合物或稱無環族或稱脂鏈族——即分子中碳鏈上

無環狀結構的化合物。如，



己 烷

碳原子相連成環狀

2. 閉鏈化合物或稱有環族——即分子中碳鏈上有環狀結構的化合物。有環族又可依照構成環鏈的元素，分為兩類；如苯

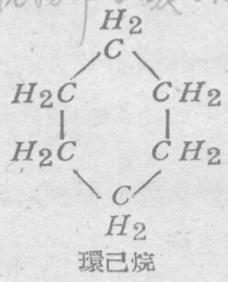
[甲] 碳環族——構成環鏈的原子除碳外不含任何其它元素的化合物，稱為碳環族，此類化合物又可依照其性質之不同分為兩類：—

(子) 脂環族——即分子中具有環狀結構，該環狀部份具有脂肪族性質的化合物。如，

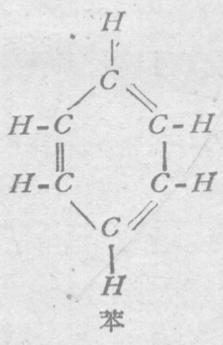
灰反应, 竟合成尿素 $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ 。 $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$

打破, 是许多动植物组成之成分, 如糖、脂肪等都可合成; 甚至叶绿素、血红素、激素等亦由化学室内制造成功。自此以后, 有机物与无机物之界限, 需重新区别。各种有机物中以碳为

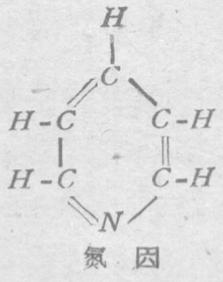
主要成份, 故称有机物即含碳化合物。研究此 class 之化学称为



(丑) 芳香族——即分子中具有环状结构, 该环状部份具有芳香族性质的化合物。如,



(乙) 杂环族——构成环链的原子除碳外含有其它元素的化合物, 称为杂环族。如,

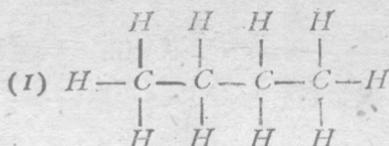
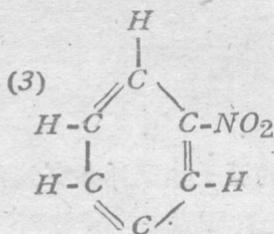
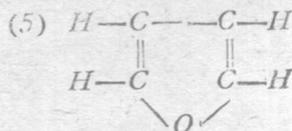
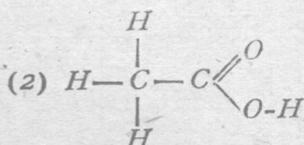


脂链族与脂环族总称为脂肪族。

練習題

1. 氯仿 ($CHCl_3$) 是一種有機化合物。你想硝酸銀的水液分別加入氯仿與食鹽的水溶液中時，那一個先得氯化銀的沉澱？為什麼？

2. 下列各化合物你想那些屬於開鏈有機化合物，那些屬於閉鏈碳環族，那些屬於閉鏈雜環族，又那些屬於無機化合物？

(4) KNO_3 (6) $NaHCO_3$

碳氢化合物

C与氢化合物，不含他元素者，总称为碳氢化合物，简称“烃”（读如听）。

| | | | |
|-----|-------|----------------|---------------|
| 烃 | 开链烃 | 烷属烃 | C_nH_{2n+2} |
| | | 烯 " " | C_nH_{2n} |
| | | 炔 " " | C_nH_{2n-2} |
| 闭链烃 | 芳属烃 | C_nH_{2n-6} | |
| | 萘 " " | C_nH_{2n-12} | |

開鏈烴(多)從n之數以天干之冠其上, n數在10以上者, 以數字表之

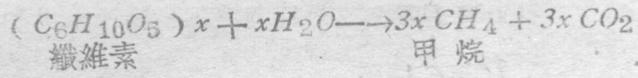
烴(音聽) 5

烴

第二章 烴屬烴

在常溫時烴屬烴之烴
為gas; 自戊烴至16烴
液體, 16-60烴為固體,
化學性質俱與甲烷相似

(4) 甲烷(Methane) CH₄ 除極少例外, 有機化合物至少含有碳和氫兩種元素; 凡由碳和氫所組成的化合物稱為「烴」(音聽, 碳氫切)。烴中最簡單的化物便是甲烷。動植物分解後可能得甲烷, 如植物在池沼中腐爛放出沼氣; 便是其中纖維素因細菌腐爛, 產生二氧化碳與甲烷; 二氧化碳在水中溶度較大, 所以甲烷是沼氣的主要成分, 有時即稱之為沼氣。



甲烷也是天然煤氣與煤氣中的主要成分; 空氣中含甲烷至5—13% (以容量計) 遇火花時起劇烈爆炸; 所以甲烷對礦工的威脅很大。

甲烷是無色, 無嗅的氣體; 其沸點為-161°; 不溶於水, 燃燒時呈淡藍色火焰; 性穩定, 不易起化學作用。

(5) 甲烷的結構式 氫是一價的元素, 碳是四價的元素; 根據

這個原則不難寫出甲烷的結構式如下:

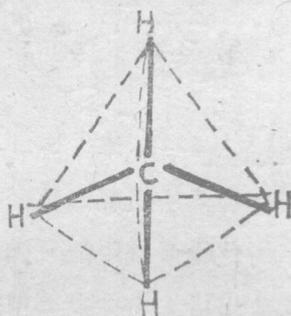
甲烷存在於天然煤氣, 石油, 煤礦中均含有之。
在石油成份中是最簡單者。
故烴屬烴, 又稱為「石腊屬烴」。

Lab: 等水 $CH_3COONa + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + CH_4 \uparrow$

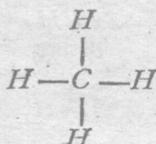
$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H \end{array}$$

由此結構式觀之, 其分子中C之化合價已飽和, 此種烴稱為「飽和烴」, 其碳鏈均以一價相連, 稱為「飽和化合物」。

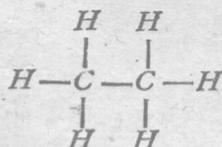
不過須注意甲烷中每個氫原子對於碳原子的關係都是一樣; 沒有什麼兩個氫原子之間是90°, 又兩個氫原子之間是180°; 所以應把甲烷中四個氫原子的位置想成一個四面體的四個頂端的位置, 而碳原子居於這四面體的中央。



爲了在紙上容易表示起見，我們把甲烷的立體結構式寫成平面的如下：



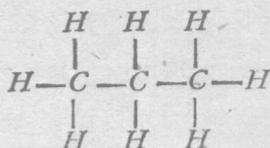
(6) 乙烷 (Ethane) C_2H_6 乙烷是無色，無嗅的氣體，不溶於水，一切化學性質都與甲烷相似，其沸點爲 -88.3° 。乙烷存在於天然煤氣及粗石油中。天然煤氣常含乙烷 5—10%。乙烷的分子中有兩個碳原子與六個氫原子，每個碳原子四價，所以兩個碳共有八價；除與六個氫原子相連外，尚餘兩價碳與碳相連，其結構式如下：



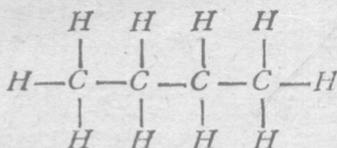
這樣碳與碳相連便成碳鏈。

(7) 丙烷 (Propane) C_3H_8 丙烷一切性質都與乙烷非常相似

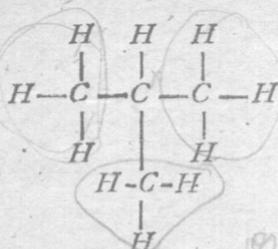
，性穩定，不溶於水；其沸點為 -45° ，比乙烷又略高（乙烷之沸點比甲烷高）。它的結構式如下：



(8) 丁烷 (Butane) C_4H_{10} 丁烷一般性質都與乙烷，丙烷非常相似。但有兩種丁烷，它們的分子式都是 C_4H_{10} 。而它們却是兩種不同的化合物，沸點各為 $+0.6^{\circ}$ 與 -10° 。這一點由結構式中很容易看出來，因為四個碳原子之碳鏈除可以構成直鏈外還可以構成有枝鏈的碳鏈如下：



正丁烷
沸點 $+0.6^{\circ}$

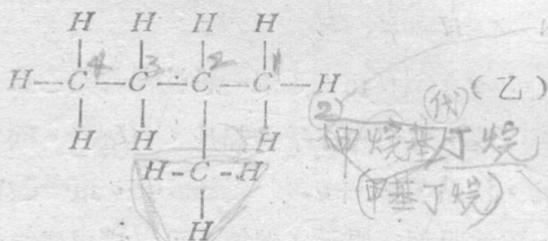
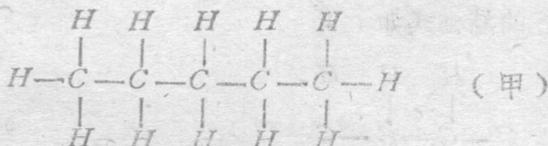


異丁烷
沸點 -10°

為區別這兩種化合物，我們在原有名稱的前面加添「正」「異」字樣。上列直碳鏈的化合物我們稱之為正丁烷，有枝鏈的化合物稱之為異丁烷。凡有同樣分子式而結構式不相同的化合物稱為同分異構物。正丁烷便是異丁烷的同分異構物，異丁烷也是正丁烷的同分異構物。同分異構物又簡稱異構物。

(9) 戊烷 (Pentane) C_5H_{12} 根據上面所講的同分異構物，戊烷的碳鏈中共有五個碳原子，這五個碳原子可組成下列三種碳鏈

；事實上戊烷也有下列三種不同的化合物：

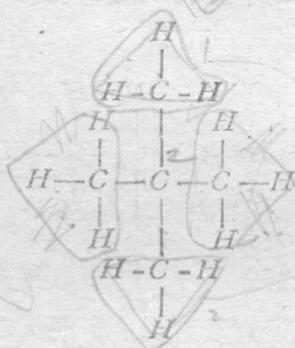


以最接近側鏈之一端
數起。

甲烷基丁烷
(=甲基丁烷)

母体

戊烷



(2,2)
二甲基丙烷
(=甲基丙烷)

戊烷有三種，所以用正異的方法已不能區別它們。對於更高級的化合物如含有六個碳原子的己烷，含有七個碳原子的庚烷可以想像得出必含有更多的同分異構物；因此我們不得不有一種有系統的命名法將在下節中說明之。

(10) 烷的命名法 由前面所講的，我們已可看出，凡化合物中除碳氫連外僅含有碳與碳單鍵連（參看 12 節與 15 節）而不含任何其它結構的化合物統稱為「烷」。它們屬於同系列，同系列中隣級的化合物有着極相近似的物理與化學性質。各級分子差別 CH_2

；如甲烷比乙烷少 CH_2 ，二乙烷比丙烷又少 CH_2 。在烷字的前面更視分子中所含碳原子數冠以天干之名（含十個碳以上的化合物則冠以數字）；這樣造成烷的普通名稱。對於較高級的化合物如己烷，單用普通名稱是無法指出己烷中的某一種異構物；可根據1932年所公佈的化學命名原則，定其名如下：

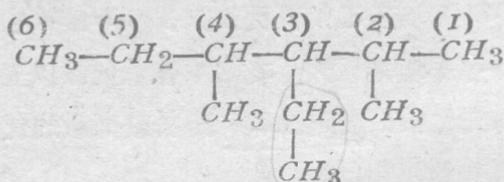
1. 鏈狀烴，通常以連續最長之碳鏈視為母體；命以普通名稱。例如第9節中（甲）的母體名為戊烷而（乙）的母體名為丁烷，（丙）的母體名為丙烷。

2. 較短的鏈為側鏈視為基。凡由母體減去一氫原子所成一價之烴基從其母體之名稱為某基。基之名置於母體之前；在不致誤會之範圍內可略去基字。例如第9節（乙）中較短的鏈為 $-CH_3$ ， $-CH_3$ 便為側鏈，它比母體甲烷減少一氫原子，所以稱為甲烷基，（乙）的名稱便成為甲烷基丁烷。

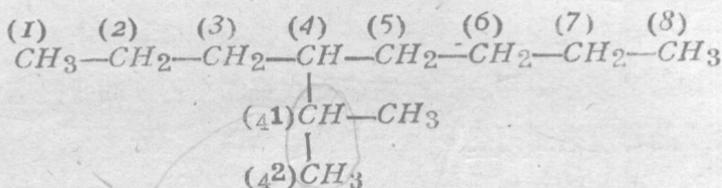
3. 相同之基以一，二，三……等數字表之。如第9節（丙）中有兩個側鏈都是甲烷基，（丙）便可以「二甲烷基丙烷」稱之。

4. 多數不同的基並列時，以簡單者居前，複雜者居後為原則；加「·」於其間以表示之。

5. 母體或基中碳原子之位次，以亞拉伯數字 1, 2, 3……等由接近於側鏈之一端數起表示之。各基前註名位次之號數，在不致誤會之範圍內可略去位次之號數。如第9節中（乙）可無需用「2. 甲烷基（代）丁烷」僅稱之甲烷基丁烷即可。基名中之烷字又常可略去僅稱之甲基丁烷即可。第9節中（丙）可無需用「2, 2. 二甲基（代）丙烷」僅稱之「二甲基丙烷」即可。此外更舉例說明之如下：



2,4·二甲(基)·3·乙(基)·己烷



41·甲·[4]·乙基(代)辛烷

()內之字表示可以省去。讀時，號數在前者加「位」字，在後者不加。如 3·甲基丁醇-[1]，讀作「三位甲基代丁醇一」。

(II)石油 (Petroleum) 石油較輕於水，呈綠，棕乃至黑色，分佈於世界各國。其中成分因產地之不同也各有差別，但主要為烷。世界上產石油最豐的國家是美國與蘇聯；我國西北各省像陝西之延長，延川；甘肅之玉門，酒泉，及新疆等處也有石油出產，但產量較少。粗石油依照其用途之不同，分餾出各種不同之部份，最容易揮發的部份（沸點 40° — 70° ）為輕汽油用為脂肪的溶劑；主要成分為 C_5 — C_6 。其次沸點 70° — 90° 之部份為汽油，用於內燃機中，主要成分為 C_5 — C_7 。再其次沸點 90° — 150° 之部份為輕油，用為溶劑，主要成分為 C_7 — C_8 。沸點 150° — 300° 之部份為火油，主要成分為 C_8 — C_{16} 。沸點在 300° 以上之部份，稠度高，用作潤滑油。沸點再高的部份冷卻後呈半固體狀態，是為凡士林用於醫藥上配製藥膏；冷卻後呈固體狀態的，主要成分之分子中含碳

烷屬烴之衍生物——炭屬烴不受酸、鹼或氧化劑之作用，但與鹵素在適合的環境下，可以發生迅速之取代反應。

炭屬之鹵化物甚多，大半有麻醉、鎮靜功效。

(1) CHCl_3

烷

11

原子在二十個以上，稱為石蠟；熔點在 35° — 60° 熔點較低的稱為軟石蠟，熔點較高的稱為硬石蠟，在組織胚胎學上用作製片，以便切片機之切割。

練 習 題

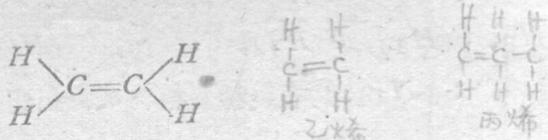
1. 在下列各化合物中指出那些屬於烴： CH_4 , $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, C_5H_{10} , CO_2 , CH_2Cl_2 , Na_2CO_3 , C_3H_6 。
2. 在下列各化合物中指出那些屬於烷的同系列： CH_4 , C_3H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{12} , C_8H_{18} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, C_7H_{14} 。
3. C_6H_{14} 共有幾種異構物？寫出它們的結構式與名稱。

烯屬烴之命名法與烷屬烴相同，以乙烯為起點。
 " " " 碳鍵名以二價鍵，稱為「雙鍵」。此種Cpd碳原子價，尚未充分利用，故名為「烯」，意即「稀」少氧，故持。

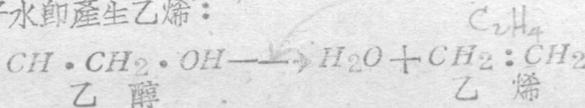
第三章 烯 烴 炔——不飽和的碳氫化合物

(12) 乙烯 (Ethylene) C₂H₄ 乙烯是烯中最簡單的化合物。

由「乙」可想到乙烯分子中含有兩個碳原子，兩個碳原子共有八鍵，其中四鍵與四個氫原子相連接，尚餘四鍵，所以在乙烯分子中碳與碳之間呈雙鍵連。凡含有雙鍵連的烴統稱為烯。乙烯的結構式如下：



由乙醇（即日常用的酒精）蒸氣通過燒熱的高嶺土，其分子中脫去一分子水即產生乙烯：



在試驗室中，乙烯則多數用濃硫酸加乙醇製得之（參看 27 節

性質）。

質 味 水 光

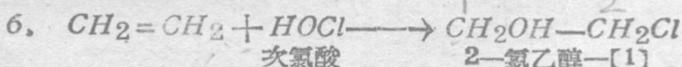
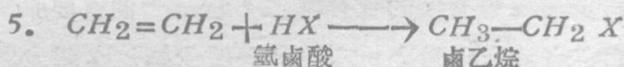
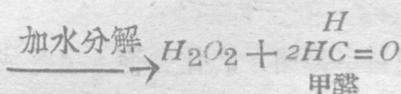
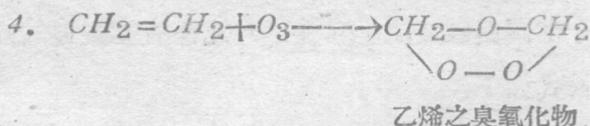
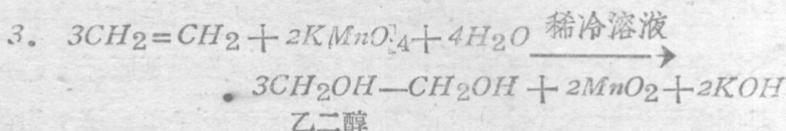
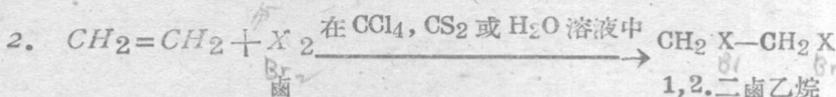
乙烯是無色而具有特殊甜味的氣體，燃燒時發出有煙的明亮火焰，具有麻醉性。因麻醉後不良反應較少，所以它是一種良好的麻醉劑。乙烯的化學性質活潑，易參與各種加成作用，將於下節中簡單說明之。

甚不穩定，遇H₂、鹼素、H₂SO₄、O₂則各易於雙鍵處分解→衍

(13) 乙烯的化學反應 烯屬烴都是含有雙鍵的化合物，碳鏈中雙鍵之處稱為不飽和點。烯的主要化學作用都是加成作用。所謂加成作用便是烯與作用物起作用後，烯分子中的原子與作用物分子中的原子相加而產生新的化合物。這種作用物特稱之為「加成劑」。烯與加成劑起作用後，產生烷或烷的衍生物。所謂烷的衍生物便是

乙烯与 S_2O_2 = 二氧化硫，别名芥子气，为油状(黄色)液体，其挥发性与温度成正比，触其蒸气可使皮肤糜烂起疱，其凶烈程度各毒气之冠。

烷中氢原子被其它基取代而成的化合物。乙烷的主要加成作用可由下列方程式中看出：



上述第2與第3個作用可用以試驗烯，因為紅棕色的溴水或葡萄紫色的過錳酸鉀水液加入不飽和的烯中時，產生無色的二鹵化物或無色的二元醇。換句話說，溴水或過錳酸鉀水液加入烯中後褪色即表示該烯含有不飽和點。

(14) 烯的命名法 烯的命名法原則上與烷相同，不過應選擇含有雙鍵連續最長的碳鏈視如母體，由接近雙鍵之一端數起，並須在母體名後註明雙鍵之位置。例如：