

高等学校教学用书

有机化学

第一册

E. C. 哈钦斯基著



高等教育出版社

高等学校教学用书



有机化学

第一册

E. C. 哈欽斯基著
大連工学院有机化学組研究生譯

高等教育出版社

本書系根據蘇聯哈爾科夫國立高爾基大學出版社(Издательство харьковского государственного университета им. А. М. Горького)出版的哈欽斯基(Е. С. Хотинский)著“有機化學”(Курс органической химии)一書1952年增訂版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為國立綜合大學化學系及化工學院教學參考書。

· 本書中譯本分三冊出版。

· 參加本冊翻譯和校對工作的為大連工學院有機化學組研究生胡宏紋、李忠福、李承祖、李曼孚、李國鏞、徐德祥、魏璠等七位同志。

· 本書中譯本高教社新一版是由王序、胡煥、季仁容三位同志根據原書1953年版校訂補充。

本書原由商務印書館出版，自1956年10月起改由本社出版。

有機化學

第一冊

E. C. 哈欽斯基著

大連工學院有機化學組研究生譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可証出字第〇五四號)

天津市第一印刷廠印刷 新華書店總經售

書號18010·174 開本787×1092 1/27 印張 $8\frac{3}{13.5}$ 字數173,000

一九五三年十月商務初版(共印28,500)

一九五六年十月北京新一版

一九五六年十二月天津第二次印刷

印數6,001—18,000 定價(8)¥0.80

序

虽然有机化学课程所包含的材料很多，虽然有机化合物的种类非常繁多，但是只要找出复杂中内在的一致性，通晓这门课程也不困难。

整个有机化学课程体系如此严整，各部分间的联系如此密切，以致明了这种内在的联系以后，就可以通过比较少数的事实来领会这门课程的内容。同时，有机化学和别的化学课程并不是脱节的，只不过是化学的整体中的一部分。

我就根据这种见解来编写自己的教程。我试图给大学化学系的学生一本简明的、同时又是相当完备的有机化学教程。简明的意思就是说学生在教学计划所规定的时间内、在正常的工作中能够学完它，也就是说在教程中只收集了要得到一个对近代有机化学的内容和特征的正确概念所必需的材料。我觉得这个教程是相当完备的，因为，通晓了它的内容以后，初学化学的人就能够不费力地阅读详细的教科书和专门的论文。

教材是这样安排的：学生首先熟习一价官能，取得辨识各族有机化合物和熟悉各族典型性质的能力。

在这以后，就容易了解更复杂的化合物，也容易阐明同一分子中几个官能基的互相影响。

为了这个目的，芳香族化合物的一切典型性质都是按照苯和它的衍生物来研究的。这样，在学多环化合物的时候，一方面可以应用以前掌握的智识，另一方面可以用新的智识来补充旧的。这些新的知识是从所研究的化合物的特性得出来的，而这些特性是与其较复杂的结构有关的。

课程的叙述和在某些地方所列出的习题，其目的在使学生惯于用

結構式來思索和更廣泛地用結構式來解決各種問題。

這本教科書是以我多年來在以高爾基命名的國立哈爾科夫大學化學系所講授的教程為基礎，再加以很少補充，但並沒有顯著地增加它的分量。

經驗證明，這種篇幅的教程學生是容易接受的。

這本教科書是在1933年出版的。從那時起，化學系用的教學大綱大大的擴充了，有機化學也在繼續不斷的發展。根據這種情況，在1948年出版的烏克蘭文譯本中曾認真地修改和增訂過。

在這一版中又重新根本修改和增訂過。

在這裡我要衷心的感謝 H. H. 伏羅日佐夫教授的許多寶貴的意見。

E. 哈欽斯基

新版序

這兩版相隔的時間很短，以致未能認真地修訂。不過在它的緒論和若干章中還是有了些更改和補充。而教程的篇幅仍未變動。

E. 哈欽斯基

第一冊目錄

序

新版序

緒論	1
有机化合物的特性	8
由于在周期表中的位置所决定的碳的特性	10
有机化合物和無机化合物間有没有明显的界限?	18
碳和氢的分析測定	21
有机化合物的淨化及其純度的檢驗	26
有机化合物的化学式的确定	28

無环化合物

飽和烴	26
甲烷	26
甲烷的同系物	27
烴的同分异构及命名法	40
飽和烴的用途	43
碳氢化合物与各类有机化合物的关系	44
飽和烴的一般合成法	48
鹵素取代物	51
氯甲烷	57
氯乙烷	57
三氯甲烷	57
三碘甲烷	57
鹵素取代物的重要性及其用途	58
有机化合物中鹵素的分析測定法	59
有机物分子中原子的空間排布	61
具有双鍵的不飽和烴	63
乙烯	63
乙烯的同系物	66
乙烯屬烴的制法	67

乙烯屬烴的性質	71
習題	82
具有三鍵的不飽和烴	84
乙炔	84
乙炔的同系物	86
乙炔的性質	87
乙炔的鹵素衍生物	92
二烯烴	94
比二烯烴更不飽和的烴類	98
橡膠	99
有机化合物結構的測定	104
燃燒熱和生成熱	104
分子折射	108
有机金屬化合物	111
一元醇	118
飽和醇	118
氫鍵	119
由糖類發酵以制乙醇	121
醇的一般合成法	125
合成甲醇的製造	127
醇的同分異構及命名法	128
醇的分類	129
伯醇、仲醇和叔醇氧化時的性質	130
伯醇、仲醇和叔醇對去水劑的反應	132
酸對醇的作用	133
習題	133
用查依采夫-格林亞爾反應合成仲醇和叔醇	136
不飽和醇	139
習題	141
醛	142
醛的制法	143
醛的檢定	147
加成產物	148
醛的聚合	152
醛的縮合	153
肟和腙	157

縮醛	159
醛的用途	159
醛的鹵素取代物	160
酮	162
酮的制法	162
酮的性質	165
加成产物	166
酮的縮合	168
丙酮	170
酮的鹵素取代物	170
習題	171
烯酮	171
一元酸及其衍生物	172
酸的制法	173
酸的性質	174
同分异构及命名法	177
羧酸	177
醋酸	180
酸鹵	183
酐	184
鹵代酸	185
酯和醚	187
酯	187
酯的制法	189
酯的性質和用途	190
無機酸酯	192
醚	194
乙醚	196
原酸酯——原酯	199
脂肪和油	201
甘油	201
三軟脂酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯和三油酸甘油酯	202
脂肪的皂化	204
脂肪的分解	205
脂肪酸鹽	206
油酸	203
干性油	207

脂肪的氢化	208
罐	209
习题	209

中俄人名对照表

緒論

古时候人們就会利用他們所找到的現成的天然产物：他們从地壳里开采用作建筑材料的矿物，从动物和植物里取得各种食物、天然染料等。他們逐漸学会了把天然原料加工，由此得到品質較好更合实用的材料。例如在古时候人們已会从矿石里熔煉某些金屬，从天然的石灰石制取建筑用的石灰，制造玻璃等。

像牛乳变酸，葡萄汁由于發酵而变为能致醉的飲料，酒变为醋等这些自然發生的变化，也不能不被發觉。

在化学知識的發展过程中，还在中世紀时就已經取得了很大的成績。但在这时期中与其說化学是現代所指的科学，还不如說它是一种技艺，当时的自然科学家并不認識化学現象的真实意义，时常將观察到的現象賦与神秘的性質。

無論是在工業上，特別是冶金学上，或是在医学上，化学的重要性愈来愈大。在十八世紀末期已积累了大量的事实，化学家知道了几万种具有各种各样性質不同的物質。为了化学进一步的順利發展，必須整理积累起来的实际資料，把它們加以分类。

在十七世紀的后半期，有人建議把一切已知的物質分成三类：矿物物質、动物物質和植物物質。矿物物質的来源是地壳；而动物物質和植物物質的来源則是动物和植物，这就是后来把这些物質联合成一个称为“有机物質”的总类的根据。

“有机”这个名詞罗蒙諾索夫早已用过：在他的著作里講到“有机部分”和“有机体”，虽然他所指的不是現在所說的有机物，而是指的有組織的物質，植物和动物的器官。罗蒙諾索夫的特点是：他是以唯物主义学者的观点来看这个問題，并且用一般化学观点来研究無組織的以及

有組織的物質中所發生的轉變和變化，而沒有引用任何超自然的力量來解釋它們，像在化學發展中較後時期里許多學者所作的那樣。這可從他所說的這樣的話中清楚地看出：“此外，雖然動物和植物的器官非常細小，但是它們是由更小的質點，而且是無機的質點所組成的，也就是由混合體所組成的，因為在化學處理中，它們的有組織的結構被毀壞了，並從它們得到混合體。因此，從動物或植物體中由自然或人工所導出的一切，都是混合體或化學物質（着重點是我加的——作者）。很明顯地，化學的職責和力量這樣廣泛地分布於一切物體中，我們認為必須在這裡粗略地列舉這些物體的不同種類以及最重要的形式。”

隨着被認為是有機物的化合物數目的增加，這些化合物性質的特點愈來愈清楚了，研究它們的困難也發生了，這些困難當時的化學家不能克服。因此還在十九世紀剛開始的時候，就企圖把這些物質的研究分為化學的一個特別部門；這個部門被叫做“有機化學”。

這樣，把有機化學作為一個獨立的課目分出來，是在上世紀的初期；把化學分為無機和有機，把有機物的研究分出來成為一個獨立的科學，無疑地是起了積極的作用，因為這就強調了研究這一類物質的重要性，以及集中學者們的注意力於研究這些物質的必要性。

但是，這個分法也有它的消極的一面，因為在化學的兩個部門間建立起了似乎是不可逾越的壁壘，長久地阻礙了新科學的發展。問題是這樣的：雖然在十九世紀初期，化學的發展非常迅速，但誰也不能合成一個被認為是有機物的物質（無機物和有機物間確切而明顯的界綫當然沒有也不可能有的）。這就被認為是有機物的特征，而為了解釋不成功的原因，貝齊里烏斯與羅蒙諾索夫相反，借助於超自然力，似乎自然擁有這種超自然力，而化學家卻沒有。根據這個學說，在生物體中作用着某種想像的生命力，並且在這種力的影響下在生物體中發生化學家不能在自己的實驗室中重複的許多化學反應。這可以說是推卸了化學家不會合成有機物的責任。

但是还在 1828 年魏列尔已从被認為是無机物的氰酸鉍里制出了尿素，这無疑地是有機来源的产物，因为尿素通常含在哺乳动物的尿里。在生物体外合成了显然是“有机”的物質，似乎应当消除对想像的生命力的信仰。魏列尔用下面的語句把他的發現告訴貝齐里烏斯：“我应当向您說，我能够作出尿素而不需要腎臟，^①或一般說来，不需要动物，不論是人或狗”。

但是生命力学說具有非常荒誕的形式：甚至認為很可能地，在生物体内由这种想像的生命力的影响而生成的物質，在生物体外时也保留了这种力量的某些殘余，所以在生物体外，这些物質也能进行进一步的变化。因此，魏列尔自己也不相信，在他的实验里事实上沒有生命力参加也行，而貝齐里烏斯甚至假定：在腎臟里尿素也可以从氰酸和氨生成。

这样，尿素的合成並沒有摧毀对想像的生命力的信仰，而只不过是化学中唯物論和唯心論的頑强斗争中的一个阶段。

关于有机物来源的唯物論的解釋和生命力的解釋兩者之間的斗争，繼續了很久。在上世紀初期的卓越的化学家中，一部分是生命力的固定的辯护者，另一部分采取中間态度，并且动搖不定。例如李比胥还在 1840 年就坦白地說：“在非化学的原因（生命、生命力）的影响下，在生物体内也作用着化学力。只是由于这种主要的原因，而不是自然而然的元素才排列在化合物中，生成尿素和其他物質。”

热拉尔比当时其他的人更能理解有机化合物，早在 1842 年他就說：“化学力与生命力絕對相反。因此，化学家所起的作用和有生界的作用方向相反：化学家燃燒，破坏，运用分析；生命力則运用合成，它使被化学力所破坏了的又重新归并到一起”。

要給反动的生命力学說以徹底的打击，就必须从元素合成有机物，

^① 实际上在动物体内尿素并非在腎臟而是在肝臟形成的，生成的尿素經過腎臟排泄于体外。

由于这些元素是不可能从生物“繼承”生命力的。可是只是在十九世紀上下期交替时才达到这个目的。

从十八世紀末期开始，就已經知道，有机化合物最普遍的特征之一，就是有碳参加它們的生成。根据許多分析的結果，确定有机化合物大都含有碳、氫、氧和氮，这些元素叫做有机元素（*органоген*），也就是生成有机物的元素。

但是在有机化合物中和这些元素一起的还有其他的元素。A. M. 布特列洛夫在他的“有机化学通論导言”里写着：“然而在另一方面有机界的物体除了含有所举出的成分以外还含有硫、磷；而在有机物組成中可以人工地导入其他的元素。誠然，含砷，汞，錫，鉛的有机物是已知的。这种事实使得我們不得不預料到所有的元素都可能存在于有机物的組成中；而且这种情况使我們不可能再去說有机物質和矿物質的組成有区别，而造成有机化学和無机化学間的天然界限。”（1864年第12頁）。

布特列洛夫的預料是証實了，現在已經确定所有的元素都可能參入到有机物質的組成中。

知道了有机化合物的組成以后，抽象的生命力的反对者——唯物主义学者們，就着手合成有机化合物，首先合成組成最簡單的，然后合成組成更复杂的。

在1848年从元素制得了醋酸，在1855年俄国化学家 H. 納湯遜証明尿素可由氨和光气生成，而光气本身可以从一氧化碳和氯得到。H. 納湯遜在他的报告中強調指出，他从三种气体——氯、一氧化碳和氨——得到了尿素，这三种气体都屬於無机化合物。

也就在1855年从乙烯合成了乙醇，在1856年从元素合成了甲烷，在1861年偉大的俄国化学家 A. M. 布特列洛夫合成了第一个糖类物質。

在这些發現以后，已不可能为生命力辯护，唯物主义在有机化学中

獲得了輝煌的勝利，並且在這種科學中發生了決定性的轉變。

恩格斯寫道：“在十九世紀上期的化學中，有機物是這樣神秘的物質。現在我們已經能夠不借生命過程從化學元素一個一個地來組成它們。最新的化學肯定：既然某種物體的化學組成是已知的，就可以從組成它的元素來合成它。”^①

在無機物和有機物之間沒有任何壁壘這一點，已經變得非常明顯：兩者都服從同樣的化學定律，並且有機化合物和無機化合物一樣，可以用合成的方法在實驗室里無須生命力的參預而制得；只需要善於創造可以使這些合成實現的條件。

關於這一點恩格斯寫道：“由於用無機的方法得到了以前只在生物體內產生的那些化合物，就證明了化學定律對於有機體和對於無機體有同樣的效力，也填平了無機界和有機界間那個康德所認為似乎是永遠不可跨越的深淵的很大一部分”。^②

碳是一切有機化合物的共同成分。還在上世紀中葉就有人建議把有機化合物叫做碳化合物，而把有機化學叫做碳化合物的化學。但是在歷史上形成的名稱“有機化學”，仍保留至今，並且現在是名詞“碳化合物化學”的同義語。

但是將碳化合物的研究分出來成為一門獨立的學科並不只是由於它們含碳的特徵，而是由於生活機體中經過普通化學過程所形成的有機物質以及實驗室中複製出的有機物質都和有機界有關係，因為“碳的特性……使它成為有機生命的主要代表”。^③而“生命就是蛋白質體存在的方式，它存在的時候就與外界環境有着經常不斷的物質交換；物質

① 恩格斯，反杜林論，1938年俄文版412頁。在吳黎平譯中文本中查不到這一段話，譯文是依照俄文譯出的。（譯者）

② 恩格斯，自然辯證法，俄文版，1948年第12頁。參看鄭易里譯1960三聯書店出版的中文本14頁。此處系根據俄文譯出。（譯者）

③ 恩格斯：自然辯證法，俄文版，1948，第203頁。

交換停止時生命也就停止，這就造成蛋白質的分解”。^①

生活組織中的蛋白質是碳化合物逐漸發展的結果。在實驗室的情況下對蛋白質的合成已經獲得了重大的成就，而有機化學的歷史任務就是合成有生命的物質。

這樣，恩格斯的話即得到証實：“只有當研究有機化合物時，化學才找到最重要物體的真正性質的關鍵；另一方面，化學合成了僅在有機自然界才有的物體。在這裡化學進入到有機生命的領域，它本身也就大大向前發展到它能單獨向我們說明有機體的辯證轉變”。^② 恩格斯寫道：“化學，首先是有機化學變成了關於有機體的科学”。^③

因此，有機化學研究的對象是高級形態的物質機構。

在和生命力學說的鬥爭中，有機化學積累了大量的實驗材料，在上世紀五十年代末期，就已經知道為數很多的有機化合物，雖然這些有機化合物的研究已分成一個獨立的科學，但是它們還沒有充分系統化。這些化合物的許多特性不能根據當時所有的概念來解釋，因此，在打破生命力學說者以後，在這個科學前面雖已开辟了廣大發展的可能性和前途，而它的發展在這裡仍遭到障礙。

在偉大的俄國化學家 A. M. 布特列洛夫創立了他的卓越的結構學說以後，這些可能性變成了事實，有機化學就走上了它發展的真正正確的道路。結構學說開始了新的階段，並且是有機化學發展中進一步的成就的基礎，它的基本原理將在下面幾節中說明。

自然科學，包括化學在內與哲學有着緊密的聯繫。恩格斯指出不管科學工作者怎樣固執哲學總指導着他們。這就是說學者世界觀在其總的理論工作上要打上決定性的烙印，決定着他對一定事實的看法，對它們的選擇和估價等等。這就說明了羅蒙諾索夫、布特列洛夫以及其

① 同上，第 246 頁。

② 同上，第 200 頁。

③ 馬克思，恩格斯通訊選集，俄文版，1948，第 284 頁。

他杰出的俄国学者們之所以能够指出了科学發展的正确途徑是由于他們用唯物的观点来解决自然科学的基本問題。

光荣的唯物的先进的俄国化学傳統为苏維埃的学者們繼承并發展了。偉大的十月社会主义革命的胜利为科学的發展建立了新的巨大的可能性。任何別的地方的科学也不会像在社会主义社会里面享有国家和人民的这种無限支持。社会主义社会的科学是为人民服务的，它是人民为共产主义社会而斗争中的偉大的建設力量。苏維埃科学的力量是在馬克思-列宁的哲学——辯証唯物論的基础上發展起来的。

И. В. 斯大林的天才著作“馬克思主义与語言学問題”和“苏联社会主义經濟問題”对苏維埃科学的發展有着巨大的意义。这些著作帮助苏維埃学者找到他們工作中的正确道路，并且和各种非科学的唯心观点的現象作斗争；这些著作鼓舞着所有科学部門的学者为了人民的幸福在他們的理論和实践中取得新的成就。

И. В. 斯大林写道“任何科学沒有意見的冲突和批判的自由就不能得到發展和成就”。在斯大林的这个指示里表述了先进科学的發展規律。最近由于在我党中央和 И. В. 斯大林本人的倡导下所进行的創造性的辯論在哲学、生物、生理学、語言学、政治經濟学方面揭發了这些科学領域發展中的一系列的严重缺点和錯誤，并用新的有益的思想丰富了苏維埃科学。

1951年所举行的有机化合物結構問題的全苏會議对有机化学的發展起了重要的作用。这个會議揭發了所謂“共振論”的有害的唯心实質，并根据布特列洛夫的唯物理論的基础拟定了有机化学进一步發展的道路。

第十九次党代表大会按照 И. В. 斯大林發現的社会主义經濟基本法則所拟定第五个五年計劃揭示了国民經濟發展的宏偉远景，因此也揭示了化学工業的宏偉远景。К. Е. 伏罗希洛夫在授勳章和獎牌給化学工厂的工作人員时說道：“我尤其祝賀在这种極其重要的經

即是化学工業中工作的同志們，你們知道、目前化学涉及了我們的整個國民經濟，而今后不仅是在經濟方面而且在文化和生活方面它無疑的一定將具有更大的意义”。^①

在第五个五年計劃中有机化学工業占了重要的地位，這將激勵着有机化学的进一步發展。

有机化合物的特性

有机化合物的特点之一，就是数目众多和种类紛繁。現在已經研究过几十万种有机化合物，其中大部分是用合成方法制出的，并且在化学文献中所記載的新化合物的数目，每年都在迅速增加。其余一切元素的化合物的总和，远沒有达到碳化合物这样的数目。

其次，有机化合物一般具有很大的化学安定性(很高的內阻)，即是他們比較不活潑，难于起化学反应，并且伴随反应的能藏变化也小。無机化合物間的反应大都在瞬息間完成(离子間的交换)，可是有机物的反应，通常进行緩慢，并且时常可以使反应停留在中間产物的生成上，由此可以观察在原料与最后結果之間的一系列轉變。

同时，所有的有机化合物在高溫下多多少少是不安定的，并且在強烈煥燒时都分解。許多有机化合物有很高的分子量和很复杂的分子結構，这往往使他們难于研究。

有机化合物的定性組成比較單純，却表现出極其繁复的性質。这不仅和組成分子的原子的数目有关，也和其他的原因有关。

例如，还在十九世紀初期魏列尔研究氰酸，分析了它的銀鹽，根据分析数据定出式子—— AgCNO 。同时李比胥研究雷酸鹽，分析了雷酸的銀鹽后，得到和魏列尔同样的数据，因而得到同样的式子。但是兩種鹽在性質上完全不同：雷酸的銀鹽能猛烈爆炸，而氰酸銀在这方面却毫

^① “實理報” №.102, 1953, 4, 12.