

高等學校教學用書

有機化學

第二冊

Е. С. ХОТИНСКИЙ 著
大連工學院有機化學組研究生譯

商務印書館

高等學校教學用書



有機化學

第二冊

E. C. 哈欽斯基 著

大連工學院有機化學組研究生譯

商務印書館

本書係根據蘇聯哈爾柯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) 1952 年版譯出。*原書經蘇聯高等教育部審定為國立大學化學系及化工學院教學參考書。

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任遇蘇、李忠福、胡宏紋、胥佩菱、閔觀銘、張任奎、楊之禮、潘鑑元、蕭森九位同志。

有機化學

第二冊

大連工學院有機化學組研究生譯

★版權所有★

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

(上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號)

新華書店總經理

商務印書館北京廠印刷

(54424·4B)

1954 年 1 月初版 1955 年 2 月再版

版面字數 185,000 (5 月第 2 次印) 24,501—30,500

印張 7 3/8

定價 (7) 0.90 元

第二冊目錄

含氮的官能.....	211
硝基化合物.....	211
胺.....	217
胺的性質.....	220
胺類的分離.....	223
甲胺.....	224
胺的同分異構.....	224
醯胺.....	225
醯胺的製法.....	225
醯胺的性質.....	226
腈.....	230
含硫的有機化合物.....	232
硫醇.....	232
硫醚.....	233
硫醚.....	233
芥子氣.....	237
丙酮縮二乙硫.....	238
含磷和砷的有機化合物.....	239
磷.....	239
砷.....	240
二甲砷基化合物.....	241
路易氏氣.....	243
有機化合物中硫、磷、砷的分析測定法.....	244
習題.....	244
公定命名法或日內瓦命名法.....	245
多羥醇.....	250

二羧酸·····	250
二羧酸的性質·····	251
氧化乙烯·····	254
二羧酸的同分異構·····	256
二羧酸的去水作用與其結構的關係·····	257
乙二醇·····	258
三羧酸·····	259
甘油的性質·····	261
卵磷脂·····	263
高級多羧酸·····	264
多羧酸的確酸酯·····	265
甘油炸藥·····	266
多羧酸的氧化產物·····	267
習題·····	269
一元羧酸·····	270
羧酸的性質·····	271
不同結構的羧酸去水時的行為·····	272
乳酸·····	274
含有幾個醇羧基的羧酸·····	275
立體異構·····	276
偏振面的旋轉·····	278
旋光物質·····	278
不對稱碳原子·····	279
旋光對映體與非對映異構物·····	282
把外消旋物質分離為旋光對映體·····	283
外消旋·····	285
旋光化合物的合成·····	285
旋光物的分佈·····	286
比旋光度·····	287
旋光銨鹽·····	288
習題·····	289

醛酸和酮酸	290
乙醛酸	290
焦葡萄糖(丙酮酸)	290
丁酮酸	291
丁酮酸酯的製備	292
互變異構現象	298
丁酮酸酯的用途	299
習題	302
多元酸	303
草酸	303
丙二酸	307
丙二酸酯	308
丁二酸	310
己二酸	311
3-羧基戊二酸	312
不飽和二元酸	313
多元羧酸	317
丙二酸	317
蘋果酸	317
酒石酸	317
酒石酸的立體異構	320
檸檬酸	323
習題	325
氨基酸	326
氨基酸的製法	328
氨基酸的性質	329
重氮酸酯	331
甘氨酸	333
氨丙酸	334
亮氨酸	334

ϵ -氨基己酸	338
二氨基酸	338
羧基氨基酸和硫羧基氨基酸	337
天門冬氨酸及天門冬酰胺	338
氨基酸和蛋白質的關係	339
蛋白質和多肽	341
蛋白質	341
多肽	345
蛋白質的結構	348
簡單蛋白質和複合蛋白質	353
氰及其衍生物	354
氰	354
氰化氫及氫氰酸鹽	355
氫氰酸的結構	358
氰的鹵素化合物	358
腈胺	359
腈酸	360
雷酸	361
硫腈酸	363
碳酸衍生物	364
碳酸酯	364
碳酸的醯胺	365
氮甲酸及其衍生物	365
脲	366
脛	370
脲脛	371
尿酸	378
四氮雜莖核	375
四氮雜莖的衍生物	376
習題	378
醣	379

單醣.....	380
醛和脛.....	388
己醣在自然界的分佈.....	391
己醣的合成.....	392
葡萄糖.....	393
果糖.....	393
把己醣轉變為戊醣和庚醣.....	394
己醣的異構化作用.....	395
己醣的立體異構.....	399
薛林試液的用途.....	402
成醇發酵.....	403
脫水單醣.....	409
維生素 C.....	411
貳醣.....	413
蔗糖.....	414
蔗糖的結構.....	416
乳糖.....	417
麥芽糖.....	419
叁醣.....	419
多醣.....	420
多縮戊醣.....	420
澱粉.....	421
肝醣.....	424
粟醣.....	424
纖維素及其衍生物.....	424
酸鹼及氧化劑對纖維素的作用.....	427
紙.....	428
硝化纖維.....	429
纖維素醋酸鹽.....	430
賽璐珞及其他塑膠.....	430
人造絲.....	431
習題.....	432
人名譯名對照表.....	1—2

含氮的官能

含氮有機化合物燃燒的產物中，氮呈游離狀態而存在。因此，在檢定有機化合物中氮的存在，必須破壞這化合物，並使氮變成易於用某種定性反應檢定的化合物。

例如，按照拉森的方法，氮是這樣檢定的：在一端封閉的小玻璃管裏，灼燒少量被檢定物質與小塊金屬鉀；這時物質被燒焦，同時由鉀、碳和含於被檢定物質中的氮生成氰化鉀。將小管放入少量水中，小管因而破裂，生成的氰化鉀就溶於水中。從玻璃碎片和炭中濾出溶液。在含有氰化鉀的濾液中，加入亞鐵鹽（如硫酸亞鐵）溶液與鐵鹽（如三氯化鐵）溶液。因為在濾液中除了氰化鉀以外，還有苛性鉀，所以有氫氧化亞鐵與氫氧化鐵沉澱生成。此後加入鹽酸，因此重新生成鐵鹽。但是，因為在氰化鉀與亞鐵鹽相互作用時生成亞鐵氰化鉀，所以當析出的氫氧化亞鐵和氫氧化鐵溶解後，留下由亞鐵氰化鉀與三氯化鐵所生成的普魯士藍沉澱。普魯士藍的生成證明被檢定物質中含有氮。

爲了氮的定量分析，可以將有機物與氧化銅的混合物燃燒，同時在燃燒管中通入二氧化碳。燃燒的產物收集在裝滿氫氧化鉀濃溶液的儀器中。二氧化碳被吸收而收集游離的氮。測定氮的體積，然後再算出重量。

燃燒含氮的有機物時，在燃燒管的末端放置已被還原的銅絲捲。如果有微量氮的氧化物生成，則當它們和赤紅的銅接觸時，就把氧給予銅，而氮成爲游離狀態。

硝基化合物

在碳氫化合物中，氫原子被 NO_2 原子團（硝基）取代後的衍生物，稱為硝基化合物。在芳族碳氫化合物裏（如苯），利用濃硝酸的作用，容易使氫被硝基取代。這時放出一分子水：



大家都知道，開鏈的飽和烴（烷烴）對於許多試劑都是很安定的。在常溫，濃硝酸對它們沒有作用。而在高溫才有氧化作用。在長時期裏，烷烴的直接硝化曾經認為是不可能的，而在這裏發現了脂肪族碳氫化合物與容易硝化的芳族碳氫化合物本質上的區別。

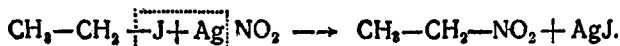
但是，在 1889 年 **М. И. 柯諾瓦諾夫** 指出：烷烴用硝酸來硝化是可能的，但是必需在特殊條件下進行：烷烴的硝化是在加壓下與稀硝酸共熱時進行的。

按照 **М. И. 柯諾瓦諾夫** 的方法，在直接硝化飽和烴時，以碳氫鏈上叔碳上的氫最易被硝基所取代，仲碳上的氫較難取代，而伯碳上的氫最難取代。在長時期裏，**柯諾瓦諾夫** 的反應，即烷烴的直接硝化作用，在實用目的上曾經是不大合式的，於是都用間接方法製備硝基烷。但是最近烷烴的直接硝化作用已成為詳細研究的對象，同時也成為工業的日常慣例。

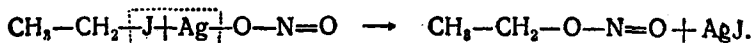
硝化作用不是在液相中進行，而是在氣相中進行的：將被硝化的烴和硝酸的混合蒸氣，在大氣壓下通過已被熱到相當溫度的管子。反應溫度和被硝化烴的結構有關，溫度變化範圍在 $150\text{—}600^\circ$ 之間。通常用普通濃硝酸（含 67% HNO_3 ）進行硝化。這樣就得到各種異構的硝基烷，例如，丙烷硝化時，既生成 $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$ ，又生成 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NO}_2$ 。至於那一個產物佔優勢，那就全靠溫度情況來決定了，因

爲不同的溫度使不同的反應加速進行。但是，除了這些產物以外，還生成含碳原子數較少的硝基烷，也就是說反應伴隨着鏈的破裂。例如，丙烷硝化時，除了硝基丙烷外，還生成硝基甲烷—— $\text{CH}_3\text{—NO}_2$ 和硝基乙烷—— $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NO}_2$ 。因此氣相硝化時生成的是硝基衍生物的混合物。此外，烴氧化的產物也作爲副產物生成，並在反應產物中包含醇類、醛類、酮類、羧酸類、一氧化碳、二氧化碳。不過，在反應正常進行時，硝基衍生物的產量還是高的。

間接製備硝基烷，係應用鹵素衍生物與亞硝酸銀間的相互作用。

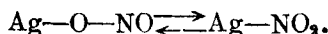


但是亞硝酸的結構符合於分子式 HO—N=O ；因此，亞硝酸銀的結構應當是 Ag—O—N=O ，而當亞硝酸銀和碘乙烷相互作用時，就應該得到亞硝酸酯——亞硝酸乙酯：



實際上，亞硝酸銀與碘乙烷作用的結果，得到兩種異構產物，一產物的沸點是 17° ，另一產物的沸點是 113° ，所以用分餾法很容易使它們彼此分開。第一種產物與鹼共熱容易皂化，變成乙醇和亞硝酸鹽。因此這種產物是酯。與它成異構體的物質與鹼作用不起皂化。因此，在它的分子中，氮是直接與碳相聯的，它的結構是 $\text{CH}_3\text{—C}\begin{matrix} \nearrow \text{NO}_2 \\ \text{H} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$ ，這就是硝基乙烷（乙烷的氫原子被硝基所取代的產物）。

這種現象可以這樣來解釋：亞硝酸銀能夠按照兩種不同的化學式起反應，也就是說亞硝酸銀的兩種不同的化學式可以互相轉變：



硝基甲烷和硝基乙烷是液體，煮沸不分解，但過熱時就爆炸。它們都不易溶於水。如果在硝基化合物的乙醇溶液中加入醇鈉溶液，就生成沉澱，因爲硝基化合物的一個氫原子被鈉所取代，生成不溶於乙醇的

物質。在硝基化合物中，如硝基是處在沒有與氫原子相連結的碳上，例

如，結構是 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{—} \text{C} \text{—} \text{NO}_2$ 的硝基丁烷，那麼就不能發生鈉取代氫的作

用。從這裏可以得出結論：與硝基相鄰環節上的氫被取代。

很有趣的發現：硝基化合物本身不是電解質，因此，它不能是酸，但是，它的鈉衍生物可以當成是強酸的鹽，因為它們不受水解。這些事實說明了，游離的硝基化合物和它的鈉衍生物有不同的結構。

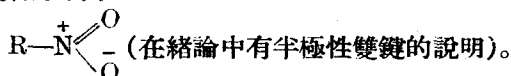
關於硝基化合物的結構必須注意到下面的事實：氮位於週期表中第五族，它的最外電子層含有五個電子，因此，氮是屬於五價的元素。所以常常這樣寫硝基的結構： $\text{R—N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ 。但是，關於化學鍵的電子概念創立以前好久，都已經知道，氮原子的五價並不通通是一樣的，其中有一個價和其他的價不同，它具有離子的性質：例如，在銨鹽中與四個氫原子結合的氮形成陽離子；而氯（或任何其他的酸基）則為陰離子。顯然，上面所引用的硝基結構式中，不是所有表示鍵的五條短線都是一樣的，不過從這個式子看不出區別來。

如果用電子式來表示硝基的結構，鍵的性質就明顯了。

如果在一個碳氫化合物中，一個氫原子被亞硝基取代（即 NO 基），就得到亞硝基衍生物，它們可以用下面的結構式來表示： R—N=O ，或用電子式 $\text{R}:\text{N}::\ddot{\text{O}}:$ 來表示。從這個式子可以看出：氧和氮是以雙鍵連結的，同時在每一個原子的周圍都生成安定的八角體電子層，而在氮原子上卻有一個自由電子對。氮原子再連結一個氧原子，就可將亞硝基衍生物變成硝基衍生物。在這種情況下，要使氮原子仍保存自己的八角體，而在加入的氧原子周圍也生成八角體，則氧原子應按下面的方法加到亞硝基上去：



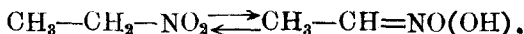
由此可見，第二個氧原子和第一個氧原子不同，它是以一個電子對與氮原子相連結的，即是在這種情況下發生了半極性雙鍵，而氮原子獲得正電荷，同時氧原子獲得負電荷，於是硝基化合物的結構有條件地可以這樣來表示：



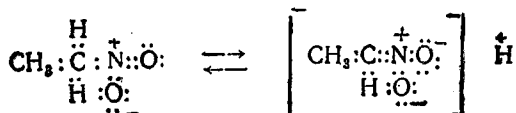
然而用舊的式子不能表示出硝基的真實結構。假如一個氧原子以雙鍵和氮原子相連結，而另一個氧原子以單鍵與它相連結，則氮原子與兩個氧原子之間的距離就不會相等，同時它們的鍵能也應當不同。事實上，正像 X-射線譜的研究所證明的，硝基的結構是對稱的，兩個氧原子和氮原子間的距離是單鍵和雙鍵長度的中間數，甚至它們的鍵能也是單鍵能量與雙鍵能量的中間值。

因此，在硝基中沒有一般所理解的單鍵和雙鍵。而是發生鍵的平均化，同時電子密度的分配也符合於鍵的完全平均性。

與硝基相鄰環節上的氫原子具有很大的活動性，因此，“硝基式”可以轉變為能生成鹽的“酸式”：



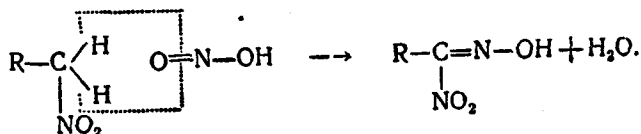
這現象這樣來解釋： NO_2 基屬於吸電子的基，而 C_2H_5 基屬於推電子的基。連結氮原子與氧原子中的一個公用電子對力求完全轉為氧原子的八角體，而連結碳原子與相鄰環節上的氫原子中的一個公用電子對又力求成為氮和碳原子間的公用電子對，以補足氮原子的八角體。因此，氫原子與硝基相鄰的碳原子間的鍵就減弱了，同時氫可以分離成正離子。這種變化在鹼液中容易發生，由於在這種情況下，生成的氫離子即與氫氧離子相結合。歸根到底，使平衡破壞而導向生成酸式的一方：



當硝基化合物的金屬衍生物(酸式的鹽)溶液酸化時,就生成游離的酸式,這酸式容易重排為硝基式。因此在硝基式與酸式之間有動態平衡,在游離狀態時主要是硝基式,而在鹼液中,則主要是酸式。

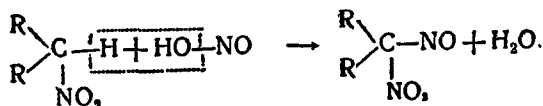
在游離狀態時,硝基烷或和它們類似的化合物不顯酸的性質;不過它們的酸式能生成鹽。所以得到假酸的名稱。

伯和仲硝基化合物易與亞硝酸起如下的反應:



生成的產物稱為硝肪酸。硝肪酸的鹼金屬鹽呈紅色。

如果是仲硝基化合物,則反應按下面的方程式進行:



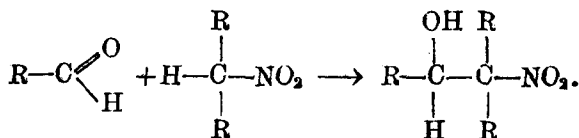
此時生成的藍色產物稱為假硝肪。

因此,如果在伯硝基化合物的鹼液中,也就是在含有亞硝酸鉀的假酸鉀鹽溶液中,一滴一滴地加入硫酸,在每滴酸滴下的地方就發生紅色,這是因為硫酸將硝基化合物和亞硝酸從它們的鹽游離出來,硝基化合物和亞硝酸再按照上面所引用的方程式起反應。

假如仲硝基化合物在同樣的情況下,則由於生成假硝肪而顯藍色。

自然,叔硝基化合物與亞硝酸不起反應。

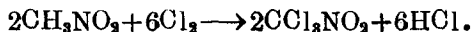
由於與硝基相鄰環節上的氫原子的活動性,硝基烷容易與醛起加成反應,生成硝基醇類,例如:



硝基烴是液體，是許多有機化合物的良好溶劑，因此獲得了工業上的應用。

硝基容易為新生氫所還原，但最近採用氫分子接觸還原法。

硝基甲烷工業用途之一就是製備三氯硝基甲烷。在水溶液中直接氯化硝基甲烷，使得三個氫原子被氯所取代：

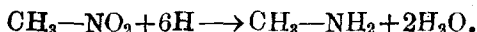


為了化合生成的氯化氫，反應可在有碳酸鈣存在的情況下進行。

三氯硝基甲烷稱為氯化苦，對眼睛有強烈的刺激性；在第一次世界大戰時用作催淚劑，在平時氯化苦用於農業上作為殺蟲劑。

胺

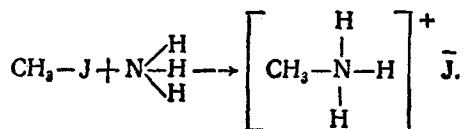
用新生氫還原硝基化合物，硝基—— NO_2 就變成氨基—— NH_2 。



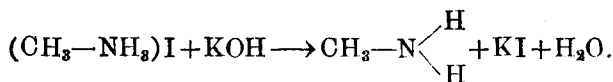
這一類碳氫化合物中的氫原子被氨基所取代而生成的衍生物稱為胺。在這個例子裏，硝基甲烷變成甲胺。

因為脂肪族硝基衍生物由於用氣相硝化法容易製備出來，所以上述胺的製備法就開始有了工業價值。

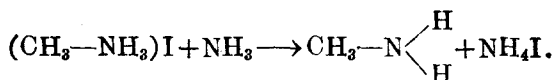
胺可以用鹵素衍生物和氨相互作用製得。當鹵烷和氨加成時生成一代銨離子：



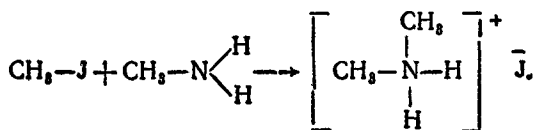
因此，這個加成產物可以當成是一代銨鹽(註)。在這個例子裏得到的是碘化銨分子中一個氫原子被甲基所取代的產物。同樣，正如碘化銨受強鹼作用，可以放出游離的氨一樣，從一甲銨鹽中也可以放出游離的甲胺來。



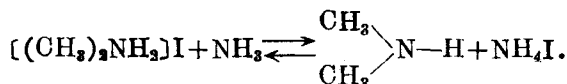
不過，當氨作用時，也可得到同樣的結果：



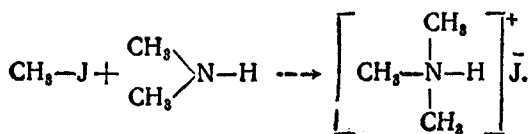
生成的游離甲胺中氮是三價的，因此它還可以和一個新碘甲烷分子加成：



得到二代銨鹽，由這鹽放出一分子碘化氫，得到二甲胺：

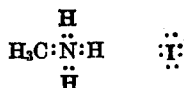


得到的二甲胺又可以和一個新碘甲烷分子加成：

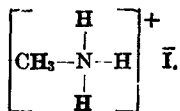


這時得到三代銨鹽。三代銨鹽脫去一分子碘化氫就變成三甲胺。

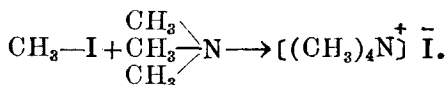
(註) 碘甲烷與氨的加成產物可以這樣表示：



與三個氫原子和一個氫基以四個共價鍵相連結的氮原子生成帶一個電荷與碘離子相連結的陽離子——銨的絡合物；可以這樣來表示它：



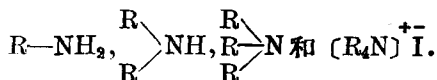
游離的三甲胺又可以和一分子碘甲烷加成：



這樣就得到了四代銨鹽，在這個例子裏得到碘化四甲銨。

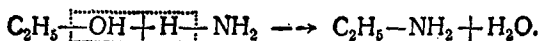
和碘甲烷一樣，其他的鹵烷也與氨起反應。這個製備胺的方法稱為霍夫曼合成法。從上面已研究過的反應中可以看出：用霍夫曼合成法不能得到某一種胺，而是得到幾種胺的混合物。不過，使生成這一種或那一種胺的各種反應是以不同的速度進行的，甚致選擇適當的條件可以得到產物中產量最多的一種胺。

這樣，當鹵烷與氨相互作用，就生成四種胺的混合產物：

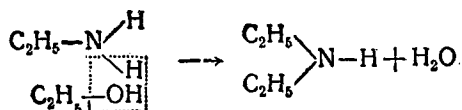


可以把胺當成是氨的衍生物，乃氨中的氫原子依次地被烴基所取代。因此，胺可分為：伯胺——在氮上連有一個烴基，仲胺——在氮上連有兩個烴基和叔胺——氮上連有三個烴基。最後，還存在有四代銨鹽類。

胺可直接由醇與氨作用得來，不過，這反應是在高溫(250°)和有氯化鋅(脫水劑)存在時進行的：



在這種情況下還是可以生成仲胺和叔胺，因為胺同氨一樣也可以與醇起反應：



同樣地還得到叔胺。胺可由腈還原製得：

