

有机化学讲义

华东师范大学化学系
有机化学教研组编

(第二册)

华东师范大学
函授教材

华东师范大学函授部

华东师范大学函授教材

有机化学讲义

(附学习指导书)

第二册

华东师范大学化学系
有机化学教研组编

华东师范大学函授部

1959年

有机化学讲义

(第二册)

华东师范大学化学系

有机化学教研组编

(内部读物 凭证发行)

*

华东师范大学函授部

(上海中山北路3663号)

上海市印四印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 公厘 1/27 印张 9 11/27 字数 200,000

1959年5月第一版

1959年5月第一次印刷

印数 1—5800

书号: 13—29

定价:(十二) 1.05元

目 录

第三单元 天然产物的利用

第一部分 农林物化学处理产物

第一章 醇	2
一、分子組成和分子結構	2
二、物理特性	3
三、一些重要醇的制备及其用途	4
四、醇的化学反应	9
第二章 醛和酮	14
一、分子組成和分子結構	14
二、物理特性	15
三、一些重要醛和酮的制备及其用途	16
四、醛和酮的化应反应	19
第三章 脂肪族的羧酸	31
一、分子組成和分子結構	32
二、物理特性	32
三、一些重要羧酸的制备及其用途	34
四、化学反应	41
第四章 羧酸的衍生物	45
第一节 羧酸的酰基化合物	45

一、酰卤	46
二、羧酸酐	49
三、羧酸酯	52
四、酰胺	60
五、脲及脲的衍生物	65
第二节 取代酸	70
一、卤代酸	71
二、羧基酸	74
三、旋光异构现象	80
四、酮酸	97

第二部分 农林物物理处理产物

第五章 脂类(天然的油脂蜡) 109

一、脂类的区别和组成	110
二、油脂的提取	111
三、油脂的精制	117
四、油脂的性质及用途	118
五、油脂的分析	123

第六章 蛋白质 124

一、蛋白质的概念	124
二、氨基酸的制法	127
三、氨基酸的性质	130
四、蛋白质的结构	135
五、蛋白质的性质	137
六、蛋白质的分析	139
七、蛋白质的分类	140

八、蛋白质在工业上的应用	143
第七章 碳水化合物	144
第一节 碳水化合物的意义和分类	144
第二节 单糖——醛糖和酮糖	145
一、单糖的结构	145
二、重要单糖的介绍	153
三、单糖的性质及用途	155
四、葡萄糖的制取	161
第三节 贰糖	164
一、贰糖的结构和性质	165
二、蔗糖和麦芽糖的提取和制备	169
第四节 多糖	171
一、淀粉的提取和淀粉的结构	172
二、纤维素的结构和性质	174
三、菊糖与肝糖	175
四、糖的用途	176
第八章 萜及天然橡胶	179
第一节 萜类化合物	179
一、一般概念	179
二、开链萜类	181
三、单环萜类	183
四、双环萜类	186
五、胡萝卜素	195
第二节 天然橡胶	197
一、来源和分布	198
二、天然橡胶的制取和组成	199
三、天然橡胶的结构和性质	200

四 天然橡胶的加工.....	202
----------------	-----

第九章 生物硷..... 207

一、生物硷的一般概念.....	207
-----------------	-----

二、生物硷的提取法.....	209
----------------	-----

三 生物硷的一般性质.....	210
-----------------	-----

四、重要的生物硷.....	211
---------------	-----

本单元学习指导.....	217
--------------	-----

第三單元 天然产物的利用

在前面已經着重的討論了天然气和石油，但对于天然农林产物的利用則早已与人类生活发生了不可分割的关系，是人类衣、食、住、行，各方面的生产和生活資料的主要来源，随着科学的发展，关系变得更为密切了。它們都是有机化学中的重要化合物和有机合成工业中的重要原料。所謂农林产物在农产品方面一般以稻、麦、棉、豆类、杂粮、油料作物以及其它农作物为主。在林产品方面一般以松杉、楊、樟、橡、茶、桐等以及各种花果产品。其它尚有各类生药及野生植物等。从它們的組成成份来看大都为烃的含氧化合物(碳水化合物，油脂，部分萜类衍生物)和含氮化合物(蛋白質，生物硷)以及一些碳氢化合物(萜类，天然橡胶)。

由于需要不同，对天然产物的利用和处理方法，亦不尽相同。通常加工处理的方法可分为干餾、水解、发酵、提取几个方面，前三种方法属于化学处理方法，經处理后所得产物已非原来物質，而为具有不同于原来物質的性質的新物質。提取法属于物理处理方法，所得产物系从原料中提出所需之原来含有之純物質。但在实际生产过程中，各个方法是常常相互輔助运用的。同时运用同一种方法若采用条件不同，所获得的产物亦将有多种多样。在本課程中，只能对某些重要的有机化合物关于它們的加工处理进行介紹，至于不能直接用上法获得的重要有机化合物則予以合成法进行补充介紹。为便于学习和保持一定的系統茲分列为二个部分，第一部分是农林产物的化学处理产物。根据所得之产物归併为醇、醛、酮、羧酸等依次分章进行介紹，关于羧酸衍生物部分，虽非皆由处理天然产物而来，为保持系統仍附列于此。第二部分是农林物的物理处理产物。根据所得之产物归併为萜类、天然橡胶、油脂、碳水化合物、蛋白質、生物硷等方面。

第一部分 农林物化学处理产物

随着社会生产的飞跃发展,我国在农林业方面的大丰收以及天然资源的开发,提供了有机化学工业广泛的原料来源。对于农林物化学处理产物兹分各类依次分章介绍于后。

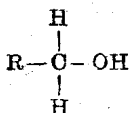
第一章 醇

自然界中的醇,一般是与羧酸相结合而成酯的形式存在。这些醇都是含双数碳原子的直链高级一元醇($C_{12}-C_{40}$)。植物中以及一些昆虫中的蜡多半为 $C_{16}-C_{40}$ 直链烷基一元醇的酯,动物的酯中所含的醇则主要为 $C_{12}-C_{18}$ 的直链烷基一元醇,例如鲸脂中的鲸蜡醇为正十六醇 $C_{16}H_{33}OH$ 。甘油酯在自然界中亦广泛存在。

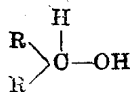
一、分子组成和分子结构

醇可以视为以羟基取代脂肪族烃分子中氢原子而形成的一类化合物。普通以 ROH 表示之。 R 可表示饱和或不饱和的烷基,而羟基却为醇分子中共有的一种基。这个基与脂肪族烷基相结合的化合键是醇类化合物基性的由来。因此羟基被称为醇的官能团。而各种醇的不同个性在于各个醇分子中烷基的不同组成和结构。

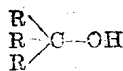
烷基与羟基所成的化合键是一具有极性的共价键。极性的微小则决定于烷基 R 的组成和结构



伯醇

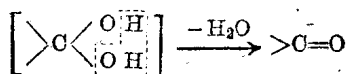


仲醇



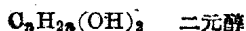
叔醇

若烷基中取代有二个以上的羟基,则称为多元醇。在普通情况下,同一个碳原子上连结着二个羟基是不稳定的,因它易于脱水形成羰基的结构,如:

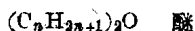
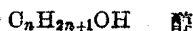


因此,所謂多元醇者,一定是多个羟基与碳鏈上不同的碳原子相結合。

各种饱和醇类的系列式可表示如下:



与醇相同級(組成相同)而性質显然不同的一类型化合物——醚。它們是同分异构体,分子式相同,但分子結構不同,不属于同一系列。所以系列式也不相同。如下表之



例如: 丁醇 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 与乙醚(二乙基醚) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

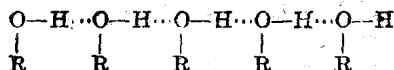
二、物理特性

醇是一类无色的物质,低級醇都带有酒精气味,自丁醇起气味即漸帶臭,含十一个碳原子以上的高級醇則为无臭味的腊状固体。饱和直鏈羟基一元醇的水溶性随分子量的增加而逐漸减低,低級醇(C_1-C_3)可与水以任何比例相互溶解,而含八个碳原子的饱和一元醇則已几乎不溶于水,自丁醇起同級的异构体的水溶性亦不相同,从下列四种丁醇在 20°C 每百克水中的溶解度即可看出:



对于醇的水溶性一般认为是醇分子与水分子在分子結構上相似之故,因而低級醇和多元醇一般水溶性都比较大,而高級醇則其分子結構与烃分子相似的成分较多,故其水溶性表现很小,或不溶解。直鏈饱和一元醇的沸点,随分子量的增加有規律的上升。分子每升一級沸点即增加 $18-20^\circ$ 左右。它們的熔点則在系列中前三个醇随分子量增加而下降。自丁醇以上則又有規律的上升。醇类的熔点和沸点与同級的烷烃相比較却都要高得多。經証明此因醇分子中的羟基的极性导致醇分

子之間引起氫鍵之故。



此种现象称为缔合现象，因此要使醇变成气体状态的单个分子，就需比一般情况要多耗去破裂氢键所需之能，破裂每一个氢键需耗能量是5 仟克·卡/克分子。多元醇具有較高的沸点从此亦可不难理解。

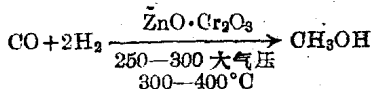
直链饱和一元醇的比重較同級的烴要高。但它們仍較水为低。多元醇的比重則比水来得大，多元醇是具高度粘稠的液体或固体，是无色无臭而具甜味的物质。

三、一些重要醇的制备及其用途

自然界中存在的一些醇一般是高級醇，但人类很早就掌握了和利用发酵获得了一些重要的低級醇，如酒精。在利用油脂熬煎肥皂的过程中也获得了丙三醇(甘油)。这些方法在目前生产实际上尚占有重要的地位。由于有机工业的发展对它們的需量之大在某些国家中已由謀求合成法来相补足。

甲醇 CH_3OH 也叫木醇。由于它在多年来是由木材干餾所得。当木材干餾时，将获得蒸汽經冷凝处理凝聚得之液体，除开木焦油外在水层溶液中可含有1—3% 的木醇。此外主要是10% 的醋酸和少量丙酮。用石灰除去醋酸后經分餾、重蒸餾可获得較純的甲醇。

由于甲醇在有机工业上是一个重要的有机合成原料和溶剂，因此近来大量生产甲醇是用氢和一氧化碳在300—400°C, 250—300 大气压下經氧化鋅、氧化鉻等催化剂的作用而得。



实际上是水煤气工业在有机合成方面的一个新发展。因为加氢的水煤气(体积比 $\frac{1}{2}:1$)就可制得甲醇。而所用设备与合成氨的设备相似。

在产物中除甲醇外尚含有少量的甲烷和其它一些低級醇。

表 10 一些醇的熔点、沸点、和比重

名 称	结 构 式	熔 点 °C	沸 点 °C	比 重
甲 醇	CH_3OH	-97	64.7	0.792
乙 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114	78.3	0.789
正 丙 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-126	97.2	0.824
正 丁 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-90	117.7	0.810
正 戊 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-78.5	138.0	0.817
正 己 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	-52	155.8	0.820
正 庚 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	-34.6	175.8	0.824
正 辛 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	-16	194.0	0.827
正 壬 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$	-5	215.0	0.828
正 癸 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	6	232.9	0.829
正 十一 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OH}$	19.0	251.0/15毫米	0.833
正 十二 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$	24	259	0.831
正 十三 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{OH}$	30.6	265/15毫米	0.823
正 十四 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{OH}$	38	267/15毫米	0.824
正 十六 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	49	289/15毫米	0.798
正 十八 醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$	58.5	210.5/15毫米	0.812
丙 烯 醇	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	-129	97.0	0.855
丙醇-[2] (异丙醇)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	-88.5	82.3	0.786
异 丁 醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOH}$	-108	107.9	0.802
丁醇-[2]	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$		99.5	0.808
叔 丁 醇	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	25	82.5	0.789
异 戊 醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-117	131.5	0.812
丙 三 醇 (甘油)	$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$	18	230	1.260
乙 二 醇	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	-17.4	198	1.116
环 己 醇		-24	161.5	0.962
苯 醇		-15.2	205.4	1.046

純粹的甲醇是无色透明具有酒精气味的液体，沸点 64.7°C ，能与水无限的相溶解。它不特能溶解許多有机化合物也能溶解許多无机物质，故为一重要溶剂。在特殊情况下用作为航空用液体燃料。在有机合成工业中常用作作为甲基化试剂和制甲醛的原料。甲醇具有毒性。不如乙醇可作飲用。

乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 通常又称为酒精，因是酒的主要成分而得此名。人类最初就知道利用发酵酿酒至目今在生产上仍为主要制备酒精方法之一：

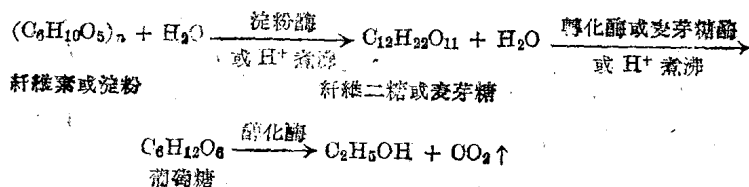
发酵法制备酒精所用原料通常为薯类、糖蜜、谷物和木屑、亚硫酸木浆廢液，而后者較多应用于林产区域作造纸工业之副产品。前者大般是食粮，因而从利用淀粉来制酒精，目今已正将发展用纖維素的水解来替代。这样就可节省大量的粮食和充分利用农林副产物。无论采用淀粉或纖維素为原料都得经过糖化、发酵、蒸馏、精制的几个步骤。

糖化：酸类糖化法即用稀酸加于原料中于 $2-3$ 大气压下蒸煮 $6-8$ 小时，充分水解纖維素一般用 $5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液，淀粉 $1-1.5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 或 HCl 水溶液为宜。水解完毕后加入石灰乳中和。麦芽糖化法仅适用于淀粉，此系利用麦芽中所含之糖化酵素（淀粉酶）将淀粉进行糖化。将煮熟糊状淀粉和入适量鮮麦芽于 $55-60^{\circ}\text{C}$ ，进行糖化。不时攪拌約 1 小时后約 80% 已变成飴糖，其它为糊精等。过滤除去廢渣杂质即得糖汁。

发酵：将糖液发酵首先必須制麴和培养酵母。取部分熟薯浆和入鮮麦芽汁在 65°C 时糖化，糖化后放晾至温度 $50-55^{\circ}\text{C}$ ，随即加入乳酸菌以进行乳酸发酵，一昼夜后，汁中乳酸量約达 $0.8-1\%$ （此步直接按量加入乳酸也可），酸化目的系除去杂菌。冷却后在此麴中加入純种酵母，繁殖兴旺，温度在 28° 左右。扩大滋长約五、六倍，后留下一定量（約 $\frac{1}{8}$ ）作下次之麴母（此系新培养出之純种酵母）外，放入稀糖汁中。

开始維持温度在 $17-20^{\circ}\text{C}$ 左右。当酵母繁殖极速，一昼夜后发酵甚盛，由 CO_2 放出泡沫叠起，温度亦漸升高。宜冷却之保持温度在 $28-30^{\circ}\text{C}$ ，約三日发酵終了。无论葡萄糖，飴糖（麦芽糖）、甚至糊精都

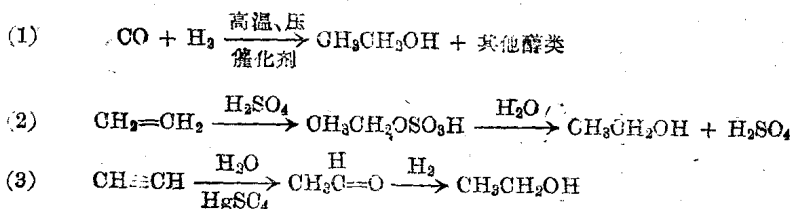
已发酵成醇。



蒸馏：发酵后之溶液中约含酒精 10% 左右。经初馏后其浓度可提高到 20% 左右，可供作一般饮料用。酒糟可用饲料。在工业上应用之浓酒精尚得进行精馏，浓度可达 95% 左右。在精馏过程中可获得少量较高沸点 (129—132°C) 的馏分，主要成分为杂醇油 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 又名发酵戊醇，具臭味，但其乙酸酯则具甜香味用于制糕饼。此外尚有少量甘油。

制备无水酒精 (绝对酒精) 通常将 95% 浓度的乙醇加入生石灰 (吸水剂) 去水。然后再进行蒸馏而得。

制备乙醇除上述发酵法外近代有机合成工业的发展，从利用煤和天然气、石油裂化气找到了新的途径。如下列方程式表之：



乙醇是一种无色略带甜香刺鼻气味的无色液体。沸点 78.3°C，是多种饮料的重要成分。它不单与水能无限相互溶解，也能溶解许多有机物质和无机物质，而且它不如甲醇具有毒性。因此在有机化学工业上是一重要的溶剂，而且它也是一种重要的有机合成原料。如合成橡胶，有机染料，药品 (氯仿，三氯乙醛，碘仿等) 等。其它如在日常生活中它都有广泛的用途。

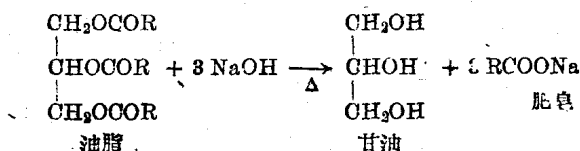
丁醇-[1] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

糖汁，淀粉等利用特殊之卫氏细菌 (*Clostridium acetobutylicum*) 来进行发酵，则其发酵液中的产物可获得 60% 的丁醇，同时有 30% 丙

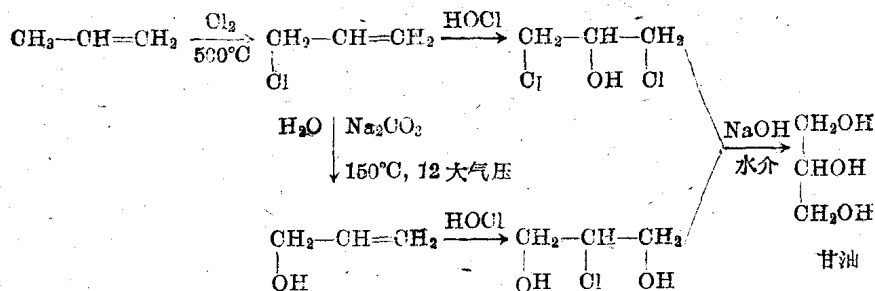
酮和約10%的乙醇,而經分餾將三者分离提純。在反应过程中当有放出大量气体,主要是 CO_2 及 H_2 。 H_2 可供合成甲醇之用, CO_2 可利用来制备干冰。

丁醇以及它的酯都为重要有价值的溶剂,乙酸丁酯和邻苯二甲酸二丁酯常用作无烟火药、假漆、瓷釉等的溶剂,后者也可作增塑剂等。

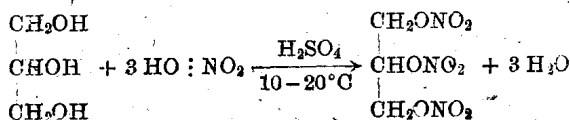
丙三醇 $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ 俗称甘油,因其为无色粘稠状具有甜味的液体。它属于多元醇类化合物。它首先得自制皂工业,为皂化油脂的水解副产物



糖类发酵,若加入少許硷质及 NaHSO_3 , 則减低乙醇产率,但可得到約20—30%的甘油。在近代工业生产中也有利用石油裂化气体丙烯进行合成。其一般合成步骤如下:

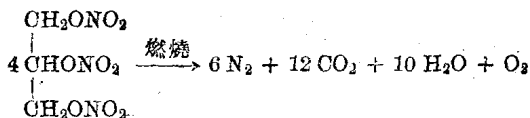


甘油吸水性甚强,由其沸点較高(290°C),加热达沸点时即起分解作用,故甘油常用减压蒸餾来提純。甘油之用途頗广,在化粧日用品,以及印刷上用作潤湿剂、防冻剂,在食品工业上于飲料或糖果中作为調味剂。其最主要的用途是制造一种炸药(硝化甘油)的原料。



硝化甘油实际上是硝酸甘油酯,为无色油状液体。不溶于水,而溶

于乙醚、甲醇或氯仿中。加热时渐渐分解,加以强热,至 150°C 则轰然而炸。即它在受到摩擦或冲击也能发生爆炸产生大量的气体。



从其分子组成中含有达 63% 高成分的氧是为一般炸药的特点。

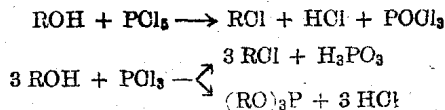
诺贝尔对控制甘油三硝酸酯爆炸的特性作出了贡献,他利用硅藻土吸收甘油三硝酸酯而成较稳定的物质,这样就便于使用和运输,运用时可由起爆剂来起发。

四、醇的化学反应

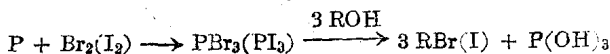
羟基是醇类化合物的官能团。因之醇的许多化学反应一般是由它所引起的,但随醇的结构不同反应性能亦各相异。

1. 羟基的取代反应。醇与 HX , PX_5 或 SOCl_2 等试剂作用可发生羟基取代反应而产生卤代烃。

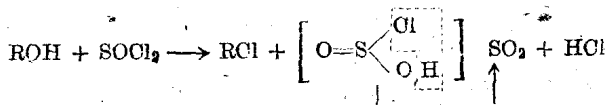
卤化磷以五氯化磷和三氯化磷为较常用的试剂。尤以前者为好,产率高,副反应少。



碘化磷及溴化磷也有类似的反应,一般采用红磷先和醇混合,然后加入卤素来进行反应。



醇和氯化亚硫酸的作用是制备卤代烃的良好方法。因其反应产物中, SO_2 和 HCl 都是气体容易与产物分离。但此法只能制备氯代烃。



醇和卤化氢反应,失去一分子水而生成卤代烃,但这个反应是可逆的。

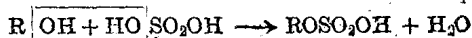
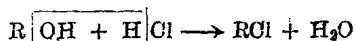


而反应有利于那一方向进行，则决定于参加反应的试剂和生成物的性质以及反应的条件。

上述反应醇以叔醇反应较易于进行，仲醇次之，伯醇则最慢。三种卤代氢的活泼次序是 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ ，氯化氢实际上只能与叔醇起反应。但若于反应混合物中加入无水氯化锌则当加微热时仲醇也能发生反应。由此浓盐酸和无水氯化锌配制的溶液常用来鉴别伯、仲、叔三种醇。此试剂称之为鲁卡斯(Lucas)试剂。

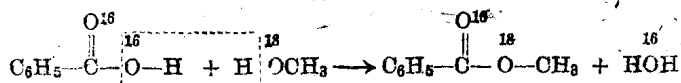
2. 酯化反应。醇类与酸作用得酯，故有称此反应为酯化

醇类与无机酸类作用得无机酸酯



从反应结果来看也可认为是醇分子中的羟基为其它原子或基团的取代反应。

醇类与有机羧酸的作用产物诚然也得酯，但反应的过程经研究是与无机酸的作用不同的。证明醇分子是以其羟基中的氢原子和羧酸基中的羟基相结合。这是在1938年利用同位素的方法通过下列反应所证明的。



酯化反应后所得之水中的氧，主要是含 O^{16} 这个同位素，而原来醇中的氧 O^{18} 进入生成的酯中。

3. 脱水反应 醇类的脱水反应比较复杂，随着醇分子的结构（其羟基的脱水性能按叔、仲、伯次序变难）反应条件的不同，其反应结果也不相同。例如乙醇当在浓硫酸存在下加热至 $160-180^\circ\text{C}$ 之间，获得的产物主要是乙烯（制备烯烃时已讲过）。说明是醇的分子内部发生了脱水。如果温度控制在 140°C 时，反应产物将获得的是乙醚。说明是二分子的醇分子间脱水的结果。