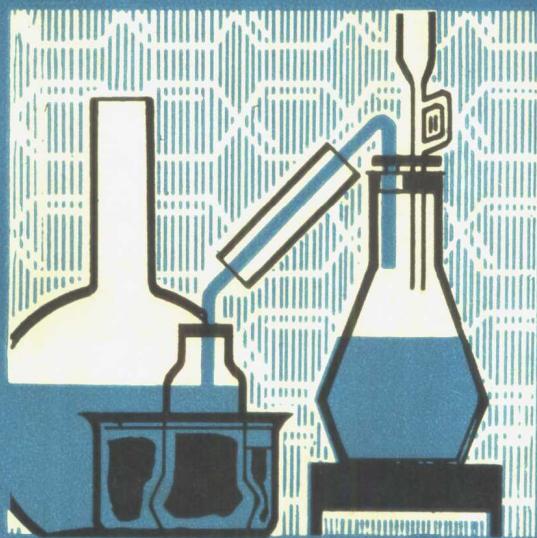


13.44/120

有机化学

YOUJI HUAXUE



公安部人民警察干部学校编

群众出版社

有 机 化 学

公安部人民警察干部学校编

群 众 出 版 社

1979·北京

有 机 化 学

群众出版社出版 新华书店北京发行所发行

贵州新华印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 10印张 插表1 206千字

1979年4月第1版 1979年4月第1次印刷

印数00001—50,000册 定价 1.10元

说 明

本教材为加强刑事化验班的基础课教学而编写。目的是为学习刑事化验专业掌握必要的有机化学基本知识和基本理论。

本着理论联系实际和少而精的原则，按照有机化学的系统，着重介绍了各类有机化合物的结构、命名、理化性质和用途，删去了和专业关系不大的有机化合物制备。考虑到近代高分子化合物的迅速发展和专业工作的需要，增写了《高分子化合物》一章。

在编写中主要参考了上海市中医学院主编的《有机化学》、施嘉钟主编的《有机化学》、江苏农业专科学校编写的《有机化学》、丁维培主编的《有机化学》、上海师范大学编写的青年自学丛书《有机化学知识》以及徐僖编的《高分子物 化学原理》等书籍。

目 录

第一章 概述

第一节 有机化合物与有机化学	(1)
第二节 有机化合物的特点	(1)
第三节 有机化合物的提纯及纯度的检验	(3)
第四节 有机化合物的分类	(4)
复习题	(6)

第二章 开链烃及卤素取代物

第一节 饱和烃及卤代物	(7)
一、烷烃的同系列和通式.....	(7)
二、甲烷及烷烃的结构.....	(8)
三、烷烃的同分异构现象和命名.....	(11)
四、烷烃的性质.....	(13)
五、重要的烷烃.....	(14)
1.石油醚.....	(14)
2.液体石蜡.....	(14)
3.凡士林.....	(14)
4.石蜡.....	(14)
六、烷烃的卤代物.....	(15)
1.卤代烷的分类与命名.....	(15)
2.卤代烷的性质.....	(15)
(一) 取代反应.....	(16)
(二) 去卤化氢反应.....	(16)
3.重要的卤代烷.....	(16)
(一) 氯仿.....	(16)
(二) 四氯化碳.....	(16)
第二节 不饱和烃及卤代物	(17)
一、乙烯和烯烃的结构.....	(17)
二、乙炔和炔烃的结构.....	(18)
三、不饱和烃的同分异构现象和命名.....	(19)
四、烯烃和炔烃的性质.....	(20)
1.物理性质.....	(20)

2. 化学性质	(21)
(一) 加成反应	(21)
(二) 氧化反应	(22)
(三) 聚合反应	(23)
(四) 炔与金属盐类作用	(23)
五、二烯烃	(24)
1. 二烯烃的分类与命名	(24)
2. 共轭二烯烃的特性	(24)
六、重要的不饱和烃	(26)
1. 丁烯	(26)
2. 丁二烯—[1, 3]	(26)
3. 异戊二烯	(26)
复 习 题	(26)

第三章 闭链烃

第一节 芳香烃	(29)
一、苯的结构	(29)
二、苯的同系物、异构现象及命名	(30)
三、芳香烃的性质	(32)
1. 物理性质	(32)
2. 化学性质	(32)
(一) 难加成	(32)
(二) 难氧化	(33)
(三) 易取代	(33)
四、苯的取代定位效应	(35)
五、多环芳烃	(38)
六、重要的芳烃	(40)
1. 甲苯	(40)
2. 二甲苯	(40)
第二节 脂环烃	(40)
一、脂环烃的命名	(40)
二、脂环烃的性质	(41)
三、萜类化合物	(42)
四、甾族化合物	(43)
复 习 题	(44)

第四章 醇、酚、醚

第一节 醇	(45)
-------	------

一、醇的分类	(45)
二、醇的异构和命名	(46)
三、醇的性质	(46)
1.物理性质	(46)
2.化学性质	(48)
(一) 酯化	(48)
(二) 脱水作用	(49)
(三) 氧化作用	(50)
(四) 黄酸盐反应	(50)
四、硫醇	(50)
五、重要的醇	(51)
1.甲醇	(51)
2.乙醇	(51)
3.丙三醇	(51)
4.二巯基丙醇	(52)
第二节 酚	(52)
一、酚的分类和命名	(52)
二、酚的性质	(53)
1.物理性质	(53)
2.化学性质	(53)
(一) 羟基的反应	(53)
(1) 弱酸性	(53)
(2) 三氯化铁反应	(54)
(二) 苯环的反应	(54)
(1) 卤代反应	(54)
(2) 硝化反应	(54)
(3) 亚硝化反应	(55)
(4) 硝酸汞反应	(55)
(三) 氧化反应	(55)
三、重要的酚	(56)
1.苯酚	(56)
2.甲酚	(56)
3.苯二酚	(56)
4.苯三酚	(57)
5.萘酚	(57)
6.五氯酚钠	(57)
第三节 醚	(57)
一、醚的异构现象及命名	(57)

二、醛的性质	(58)
1.物理性质	(58)
2.化学性质	(59)
(一) 与氢碘酸作用	(59)
(二) 锌盐的生成	(59)
(三) 过氧化物的生成	(59)
三、乙醚	(59)
四、硫醚	(59)
复 习 题	(60)

第五章 醛和酮

第一节 醛和酮的异构和命名	(62)
第二节 醛和酮的性质	(63)
一、物理性质	(63)
二、化学性质	(63)
1.醛和酮的共同反应	(63)
(一) 加成反应	(63)
(二) 缩合反应	(64)
(三) α -活泼氢的反应——卤仿反应	(65)
2.醛的特有反应	(66)
(一) 氧化反应	(66)
(二) 品红亚硫酸反应	(67)
(三) 缩醛的生成	(67)
(四) 聚合反应	(67)
三、重要的醛和酮	(68)
1.甲醛	(68)
2.乙醛与三氯乙醛	(68)
3.苯甲醛	(68)
4.丙酮	(69)
复 习 题	(69)

第六章 羧酸酯及油脂

第一节 羧酸	(70)
一、羧酸的分类	(70)
二、羧酸的异构和命名	(70)
三、羧酸的性质	(72)
1.物理性质	(72)
2.化学性质	(72)

(一) 羧基中氢原子的性质——酸性	(73)
(二) 发生在羟基部位的反应	(74)
(1) 酯化	(74)
(2) 酸酐的生成	(74)
(3) 酰卤的生成	(74)
(4) 酰胺的生成	(75)
(三) 发生在烃基部位的反应	(75)
四、不饱和二元酸及顺反异构现象	(76)
五、羟基酸及旋光异构现象	(77)
六、重要的酸	(80)
1. 甲酸	(80)
2. 乙酸	(80)
3. 乙二酸	(80)
4. 柠檬酸	(80)
5. 没食子酸	(81)
6. 邻苯二甲酸	(81)
第二节 酯及油脂	(82)
一、酯的结构与命名	(82)
二、酯的性质	(82)
1. 物理性质	(82)
2. 化学性质	(83)
(一) 酯的水解	(83)
(二) 酯的醇解与氨解	(83)
(三) 异羟肟酸铁反应	(83)
三、乙酰乙酸乙酯及互变异构	(83)
四、油脂的组成及其结构	(84)
五、油脂的性质	(85)
1. 物理性质	(85)
2. 化学性质	(85)
(一) 油脂的皂化	(85)
(二) 油脂的碘值	(86)
(三) 油脂的干性	(86)
(四) 油脂的酸败	(86)
复 习 题	(86)

第七章 碳水化合物

第一节 碳水化合物的分类	(88)
第二节 单糖的结构和性质	(88)

一、单糖的结构	(88)
二、单糖的性质	(90)
1.还原性	(90)
2.成脎反应	(91)
3.成甙反应	(93)
第三节 双糖	(93)
一、非还原糖	(93)
二、还原糖	(94)
第四节 多糖	(94)
一、淀粉	(94)
二、纤维素	(95)
复习题	(96)

第八章 含氮有机化合物

第一节 硝基化合物	(97)
一、硝基化合物的性质	(98)
1.物理性质	(98)
2.化学性质	(98)
(一) 还原作用	(98)
(二) 碱性丙酮反应	(98)
二、重要化合物	(98)
1.硝基苯	(98)
2.三硝基甲苯	(98)
3.苦味酸	(99)
第二节 胺	(99)
一、胺的分类及命名	(99)
二、胺的性质	(101)
1.物理性质	(101)
2.化学性质	(101)
(一) 碱性	(101)
(二) 异腈反应	(102)
(三) 卤化反应	(102)
(四) 与亚硝酸的作用	(102)
(五) 重氮盐与偶氮化合物	(104)
三、重要的胺	(104)
1.二乙胺	(104)
2.苯胺	(104)
3.胆碱	(104)

4. 腐肉胺和尸胺	(105)
第三节 染料	(105)
一、偶氮染料	(105)
二、葸醌染料	(105)
三、三苯甲烷染料	(106)
四、活性染料	(106)
第四节 酰胺	(108)
一、酰胺的性质	(108)
1. 物理性质	(108)
2. 化学性质	(108)
(一) 水解	(108)
(二) 与亚硝酸作用	(109)
(三) 异羟肟酸铁反应	(109)
二、重要化合物	(109)
1. 氯乙酰胺	(109)
2. 氨基甲酸酯类	(109)
3. 尿素	(110)
4. 巴比妥类安眠药	(111)
三、与酰胺有关的化合物	(112)
1. 酰肼	(112)
2. 肽	(112)
复 习 题	(113)

第九章 蛋白质

第一节 蛋白质的最小结构单位——氨基酸	(114)
一、氨基酸的分类和命名	(114)
二、氨基酸的性质	(117)
1. 两性及等电点	(117)
2. 苏木精反应	(118)
3. 成肽反应	(119)
4. 颜色反应	(119)
第二节 蛋白质的分子结构	(119)
第三节 蛋白质的性质	(120)
一、两性电离与等电点	(120)
二、胶体性	(121)
三、沉淀作用	(121)
四、颜色反应	(122)
复 习 题	(122)

第十章 杂环化合物与生物碱

第一节 杂环化合物	(123)
一、杂环化合物的分类和命名.....	(123)
二、重要化合物.....	(124)
1. 呋喃及其衍生物.....	(124)
2. 吡唑及其衍生物.....	(124)
3. 吡啶及其衍生物.....	(126)
4. 嘧啶及其衍生物.....	(126)
5. 吲哚及其衍生物.....	(126)
第二节 生物碱	(127)
一、生物碱的分类.....	(127)
1. 吡咯衍生物——如红古豆碱.....	(127)
2. 吡啶衍生物——如菸碱.....	(128)
3. 嘧啶衍生物——如奎宁.....	(128)
4. 异喹啉衍生物——如吗啡.....	(128)
5. 吲哚衍生物——如士的宁.....	(129)
6. 咪唑衍生物——如毛果芸香碱.....	(129)
7. 喹唑酮衍生物——如常山碱.....	(129)
8. 嘌呤衍生物——如茶碱.....	(130)
9. 四氢生物碱——如藜芦碱.....	(130)
10. 莨菪烷衍生物——如莨菪碱与阿托品.....	(130)
11. 二萜生物碱——如乌头碱.....	(131)
12. 有机胺类——如秋水仙碱.....	(131)
13. 结构未明的生物碱.....	(132)
二、生物碱的通性.....	(132)
复 习 题.....	(132)

第十一章 有机高分子化合物

第一节 高分子化合物的命名与分类	(133)
第二节 合成高分子化合物的反应	(134)
第三节 高分子化合物的结构和特点	(136)
第四节 高分子化合物的应用	(139)
第五节 重要高分子化合物	(140)
一、碳链高分子化合物.....	(140)
1. 聚乙烯.....	(140)
2. 聚丙烯.....	(140)
3. 聚氯乙烯.....	(140)

4.聚四氟乙烯	(141)
5.聚丙烯腈	(141)
6.聚乙烯醇	(141)
7.聚苯乙烯	(141)
8.聚甲基丙烯酸甲酯	(141)
9.酚醛树脂	(142)
10.氯丁橡胶	(142)
二、杂链高分子化合物	(142)
1.聚酰胺	(142)
2.聚酯树脂	(142)
3.环氧树脂	(142)
4.聚硅氧烷	(143)
复习题	(143)

第一章 概 述

第一节 有机化合物与有机化学

伟大导师恩格斯指出：“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”有机化学的形成和发展完全证明了这个论断是颠扑不破的真理。人类在生产活动中，对自然界的认识一步一步地由低级向高级发展。早在十八世纪前，人们根据当时生产实践和认识水平，把自然界的许多物质分成两大类：一类叫无机物，如岩石、空气、水等等；另一类把来自动植物有机体中的物质叫有机物，如尿素、酒、醋等。当时人们还不能从本质上认识有机物，他们用一种“自然界绝对不变”的形而上学观点看待有机物，认为有机物只能从生物体中在“生命力”的影响下产生，人们只能从动植物体中提取它们，而不能用人工方法从无机物合成。这种唯心的“生命力论”，使有机物和无机物之间形成一条不可逾越的鸿沟。实践是检验真理的唯一标准，通过生产实践和科学实验，人们终于用人工方法从无机物合成了一些有机物。例如：1828年合成尿素；1845年合成醋酸；1860年合成脂肪等。实践证明，有机物完全可以用人工方法合成，无机物和有机物之间并没有不可逾越的鸿沟。唯心的“生命力论”终于在客观事实面前遭到了彻底的破产。

十九世纪中叶，随着有机合成工作的进行，分离、提纯和研究纯物质的技术也不断提高，人们进一步发现一切有机化合物（简称有机物）中都含有碳元素，因此有机化合物是指含碳的化合物。而有机化学就是研究含碳化合物的化学。至于某些简单的含碳化合物，如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、氯化物、氯酸盐等，因为具有无机化合物的典型性质，通常都放在无机化学中讨论。

毛主席教导我们：“科学研究的区分，就是根据科学对象所具有的特殊的矛盾性。因此，对于某一现象的领域所特有的某一种矛盾的研究，就构成某一门科学的对象。”正因为含碳化合物具有不同于无机物的特点，又由于有机化合物的数目极其众多，而组成有机化合物的元素种类很少，除含碳外，绝大多数含有氢，有些还含有氧、氮、卤素、硫和磷等。这些为数不多的元素，以不同的原子数目和排列方式组成几百万种有机化合物。组成无机化合物的元素遍及整个周期表，但已知的无机化合物不超过十万种。由于有机化合物的性质特殊，数目众多，结构复杂，使有机化学发展成为一门独立的科学。

有机物和我们工作的关系非常密切。毒物化验中的安眠镇静药、生物碱、有机磷农药等，以及物证化验中的纸张、油脂、淀粉、纤维等都是有机化合物。因此我们必须掌握一定的有机化学知识，才能适应工作的需要。

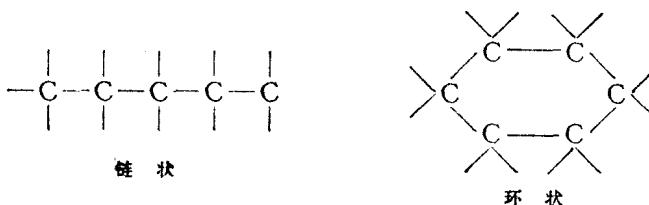
第二节 有机化合物的特点

有机化合物中都含有碳，所以首先必须了解碳原子的特性。碳原子在周期表中是第四族元素，最外层有四个电子，不易失去电子，也不易得到电子，所以有机化合物分子

中原子间几乎全是靠共价键来结合的。在有机化合物分子中，碳原子不仅能与其他元素的原子结合，碳与碳之间也能结合，碳碳间可以用一对、两对或三对电子相结合，这样就分别形成碳碳单键、双键或叁键：



碳原子还可以互相结合成链状，也可以结合成环状，这就构成了有机化合物的基本骨架：



碳原子之间的结合，可以从最少的两个原子到几个、几十、几百甚至更多的碳原子相互结合，碳的这种特性，构成了有机化合物不同于无机化合物的一些特点，现将主要特点分述于下：

一、绝大多数有机化合物都能燃烧或碳化。如从现场上或犯罪嫌疑分子处发现了可疑物，常在数量较多的情况下，先进行一下燃烧或碳化试验，如能燃烧或碳化多为有机化合物。而绝大多数无机物则不能燃烧或碳化。

二、有机化合物在室温下，通常以气体、液体或熔点较低的固体状态存在。固体有机化合物的熔点都比较低，一般在40—300℃之间，很少有超过400℃的。无机物的熔点都比较高，如氯化钠的熔点为800℃，氯化铝的熔点为2050℃。

由于有机化合物的熔点比较容易测定，所以在有机化合物的鉴定中，熔点是一个比较重要的物理常数。

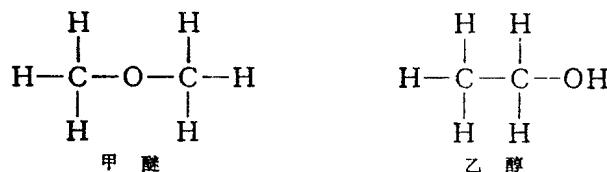
三、大多数有机化合物难溶或不溶于水，而易溶于酒精、乙醚、氯仿和苯中。而无机化合物则相反。

四、有机化合物不如无机化合物稳定，常常因为温度、细菌以及空气中氧气的影响，而使一种有机物变成另一种有机物。如剧毒的有机磷农药在日光、热和空气的作用下分解为无毒的化合物。因此遇到案件要及时办理。

五、有机化合物一般都不能导电，其化学反应多为非离子反应，因此比无机化合物间的化学反应慢，有的需要几十分钟，几小时或更多的时间才能完成。因此，常需要加热或加入催化剂，以促进反应的进行。

六、有机化合物在进行反应时，除主要反应外，往往还有副反应发生，其产物常为一个比较复杂的混合物。而无机化合物反应则比较简单。

七、有机化合物中普遍存在着同分异构现象，即组成化合物的分子式相同，但结构和性质不同。如分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的化合物中，碳、氢和氧的结合方式有下列两种：



甲醚是气体物质，乙醇是液体物质。它们不是同类的化合物，化学性质也根本不相同。有机化合物中的同分异构现象是造成有机化合物数目极多的主要原因。无机化合物中很少有这种现象。

应当指出有机化合物的这些特点都是相对的，例如绝大多数有机化合物都能燃烧，但也有不能燃烧的，如四氯化碳。又如多数有机化合物不能导电，但也有些是能导电的，如有机酸。尽管这些特点都是相对的，但它们合在一起，就能反映出大多数有机化合物的特点。

第三节 有机化合物的提纯及纯度的检验

自然界存在的、或通过化学反应形成的化合物，以及刑事化验中所遇到的各式各样的检材，绝大多数都是混合物，在研究及鉴定有机化合物时，首先必须把它们分离出来，使其达到一定的纯度。提纯有机化合物的方法很多，常用的有下列几种：

一、结晶法

固体有机化合物通常用结晶法提纯。这就是利用化合物和杂质溶解度的不同来把杂质除去。

二、升华

固体物质不经过液态直接变为蒸气，冷凝后又直接变为固体，这种过程叫做升华。升华法一般用来提纯难于溶解的化合物或经多次结晶后仍不能提纯的化合物。用升华法提纯一般可以得到高纯度的产品，不过损失较大。

三、蒸馏

蒸馏法一般适用于液体物质的提纯，蒸馏时液体先变成蒸气，然后经冷凝作用再变为液体。若混合物中各组份的沸点相距很远，用简单的蒸馏方法就可以得到纯净的化合物。若沸点相距较近，必须用分馏柱进行分馏。

用蒸馏法提纯时，化合物在沸点下必须相当安定，不致受热分解。高沸点或受热易分解的化合物可以在减压下进行蒸馏。

许多不溶解于水而容易和水蒸气一起挥发的物质，常利用水蒸气蒸馏加以提纯或分离。水蒸气蒸馏不仅适用于液体，也适用于固体。

四、萃取

萃取是利用混合物中的不同成分在两种互不相溶的溶剂中溶解度的不同而达到分离的方法。一种溶质在两种互不相溶溶剂中溶解度之比称为分配系数。分配系数对某种溶质和某一定的两种溶剂来说是一个定值。但不同的溶质或溶剂种类改变时，分配系数也随着改变，分配系数越大，分离效果越好。萃取是一种简单快速，应用较多的分离方法，如生物碱、安眠药、农药等有机毒物常用此法分离提取。

五、层析法

结构相似的化合物，物理性质也很相似，但它们在固体吸附剂上的吸附能力却不一样，因此有机化合物用一般方法难于分开时，常用层析法分离或提纯。根据技术和方法的不同，层析法可分为柱层析、薄层层析、纸层析、气相层析和离子交换层析等。

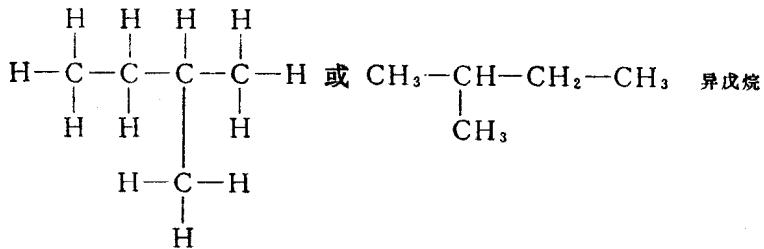
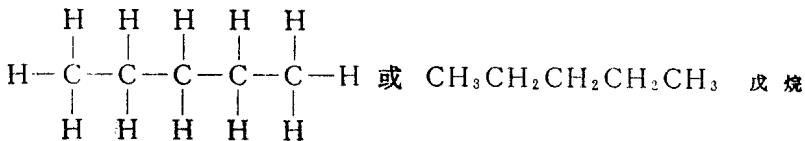
有机化合物经过分离提纯后，要知道它是否纯净，一般是测定它的物理常数。最常测定的物理常数是固体的熔点和液体的沸点，因为一个纯净的有机化合物，都有一个恒定的熔点和沸点。当所提纯的有机化合物经过几次再结晶或再蒸馏，它的熔点或沸点都固定在一个数值上不变时，一般就认为这个有机化合物是纯净的。

第四节 有机化合物的分类

有机化合物的数目非常庞大，而且每年还不断有新的有机化合物合成出来，数目在不断的增加，为了便于学习和研究，现根据碳原子的连接方式，把有机化合物分成三大类：

1.开链化合物

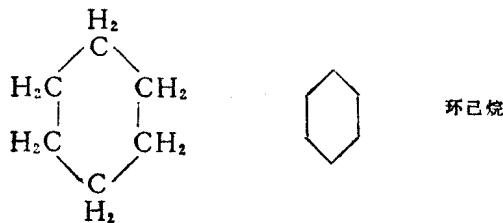
在这一类有机化合物的分子中，碳原子与碳原子连接成张开的链。例如：



由于长链状化合物最初是在油脂中发现的，所以开链化合物又叫脂肪族化合物。这类化合物的主要来源是石油和自然界中的动植物。

2. 碳环化合物

这一类有机化合物分子中，碳原子与碳原子互相连接，闭合成为环状。例如：



如果构成环的碳原子数是六个，而且环中还具有彼此相间的三个双键。例如：