

高等学校教学用书



有机化学基本原理

第一卷

A. E. 齐齐巴宾著
邢其毅等译




人民教育出版社

地

子

574.8
152
1

高等学校教学用书




有机化学基本原理

第一卷

A. E. 齐齐巴宾著
邢其毅等译

人民教育出版社



本書系根据蘇聯國立化學科技書籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的齊齊巴賓(А. Е. Чичибабин)著“有機化學基本原理”第一卷(Основны́е нача́ла органической хими́и, том I) 1953年第五版修訂和增訂本譯出。齊氏原著“有機化學基本原理”是一部聞名國際的有機化學教本,但自1932年最後一版之後,未再出新版,因此內容略顯過時。蘇聯國立化學科技書籍出版社特委託了齊氏的學生謝爾蓋耶夫(И. Г. Сергеев)教授主持全書的整理、補充和編輯的工作,并由蘇聯現代有機化學各個領域的許多著名學者參加了各章的修改和新增篇幅的編寫工作。

參加本書翻譯工作的為北京大學化學系有機教研組邢其毅、魏璠、戴乾園、李琬、王文江、龐禮、陳慧英、田日晷、徐瑞秋、張滂、叶秀林、師樹簡等同志;由龐禮同志擔任總校訂。

有機化學基本原理

第一卷

A. E. 齊齊巴賓著

邢其毅等譯

北京市書刊出版業營業許可證出字第2號
人民教育出版社出版(北京景山東街)

商務印書館上海廠印裝
新华書店上海發行所發行
各地新华書店經售

統一書號 13010·333 開本 850×1168 1/32 印張 25 8/16 插頁 4
字數 644,000 印數 17,701—19,700 定價(6) 2.70
1957年12月第1版 1961年12月上海第6次印刷

原出版社的話

近代的有机化学拥有大量的,而且逐年都在增加着的实验的和理论的資料。大批有机物的生产增长着,它们的应用范围扩大着,它们在国民经济中的作用增加着。有机化学各个方面的研究具有日益增大的规模,而且每年制备出以千计的新的有机化合物,其中的许多已得到了实际的应用。即便是最扼要的关于有机化合物所有知识的叙述,都要占到好多卷参考书的篇幅。这就说明了为着有机化学的学习而出版一本系统而又概括本科学中一切基本資料的参考书的困难。

在祖国的化学文献中,有许多有机化学的基本参考书,从它们的内容和教学法的组织来讲都有着很大的价值,同时在培养我们后代的有机化学家方面起着巨大的作用。A. E. 齐齐巴宾(Чичибабин)所著的远近闻名的“有机化学基本原理”正是这一类的参考书之一。此书最后一版(发行过两次)是在1932年发行的。

在教学法的叙述系统性方面,实际选材方面和理论问题阐明的完整性方面,大家一致公认 A. E. 齐齐巴宾的书是世界化学文献中的一本最好的有机化学参考书。不过这本书在颇大程度上已嫌陈旧了,而且反映不出有机化学的现状。国家化学出版社认为对于齐齐巴宾的书加以适当的修订,就可消除这些缺点,因此着手准备了这本书的新版。出版社考虑到,为了深入学习有机化学的基本原理,出版这本参考书是很必需的,这种学习对于各专业的有机化学家可能都是有益的。

A. E. 齐齐巴宾书的一般修改,增补和编写是委托齐氏的学生之一——化学博士 П. Г. 谢尔盖耶夫(Сергеев)教授进行的,第一卷中的各章曾有許多有机化学家参加工作。

由于在有机化学中运用电子概念的發展和成就，需要在本書中給予新的理論介紹。書中的这一部分是由化学博士 O. A. 雷烏托夫(Реутов)写的。关于不飽和化合物的聚合作用的資料是由化学博士 X. C. 巴格达薩尔揚(Багдасарьян)提供的，X-光譜結構分析的資料是由数学物理学博士 A. П. 契塔伊郭罗德斯基(Китайгородский)提供的，立体化学和瓦尔登轉化作用的資料是由化学碩士 M. H. 柯洛梭夫(Колосов)提供的。碳水化合物的一部分几乎都是由 B. H. 斯切潘宁可(Степаненко)教授重行改写的，并有 A. A. 斯特雷皮亥也夫(Стренихеев)一同參加(纖維化学方面)。在氨基酸和蛋白質这一部分的修訂工作中，有 M. M. 波特未尼克(Ботвинник)講師參加。

在一般的和个別的問題上，曾得到 A. H. 涅斯米揚諾夫院士(Несмеянов)和 B. M. 罗基阿諾夫(Родионов)院士，И. Л. 克努仰茲(Кнулянец)，С. С. 米德外捷夫(Медведев)等苏联科学院的通訊院士，M. M. 雪妙金(Шемякин)，A. П. 契倫切夫(Терентьев)，H. И. 加夫累洛夫(Гаврилов)，M. Д. 提利切也夫(Тиличев)，K. A. 安德利阿諾夫(Андрянов)等教授，和以罗蒙諾索夫命名的莫斯科大学有机化学教研室的工作者們的許多寶貴的意見和指示。

本書第一卷新版問世，出版社認為自己有責任指出許多有机化学家对本書出版所表現的关怀，并对他們在工作中所給予的意見和幫助表示深刻的感謝。

原書第五版的編者序言

自从已故的 A. E. 齐齐巴宾(1871—1945)著的“有机化学基本原理”第四版問世以来,已有二十余年。在这段时期中,有机化学方面已积累了許多新的实验的和理論的資料,出現了新的研究方法,在有机合成的基础上产生了并成功地实行了無数工業規模的新的生产。

值得提到的有关于燃料(首先是石油及石油产物)的化学加工工業的龐大扩充,其中尤其是催化方法得到了广泛的应用。对于特殊規格的航空和汽車燃料,广泛地利用了煙的工業合成方法。制备合成橡膠,人造絲,塑料和有机玻璃,有机杀虫剂,藥物的新的方法实现了。在研究复杂的天然产物(生物鹼,維生素,激素,抗生素等)的結構和合成方面获得了巨大的成就。

在准备本書的新版时,主要任务是按照有机化学的現况和有机合成工業中的最重要部門来引用实际的資料。当时为避免書的篇幅过分增加,其中只包括基本上新的知識(否则便会变为一本生物化学,染料化学,藥物化学等参考書的彙集了)。

有机化学和有机合成工業就其本身發展的成就而論,在頗大的程度上应当归功于化学結構理論;这个理論在將近一百年中,对于所有的化学家們來說都是可靠而基本的指导。

这个理論的創始者,偉大的俄国学者亞历山大·米哈伊洛維奇·布特列洛夫,差不多只是根据有机化学的資料而建立了这个理論;当时原子-分子的理論还是未为一般所采用的假設。当时物理和化学的知識的一般情况,不但不可能解答,甚至于也不可能提出关于决定着原子間联系的力的来源,关于元素的各种原子价的表現的原因,关于分子的各种構型的原因,以及其他等許多問題。現

代由于原子的电子層結構理論的产生和發展的結果,已有可能来推断关于元素的原子价的本性;并且在一定程度上,也有可能来阐明不同类型化学鍵的区别。关于价电子相互作用的过程的概念,以及由此而得到的进一步的結論和結果是現时化学中电子理論的内容。不过这些理論还没有形成一个完善的,很整齐的系統。

电子理論是 A. M. 布特列洛夫的化学結構理論的發展和深入。这些問題我們已整理在本版 A. E. 齐齐哈尔書的若干章节中,至于一般的理論概述是由 O. A. 雷烏托夫写的。

在緒論的資料中,首先給予为精通以后各章的实际資料所必需具有的知識。化学結構理論現况中比較复杂的問題,因与电子概念有关,在緒論的第二部分討論。这里还給予現在尚在資本主义的科学中流行的共振和中介“理論”以批判的評價:这种理論的毫無根据,它的唯心的本質和实际上的毫無結果,已为苏联的科学所揭露。

書中篇幅的普遍增加,由有机化合物的定性和定量分析的一部分加以显著的縮減而得到了一定的对消。关于絡合物的部分完全删除,因为这一方面的問題,有很广泛的文献。

对于許多著名的化学家都在書的脚注中給了簡短的生平介紹。在表格和教程中,关于化合物的物理化学特性都照新近最可靠的原始資料加以校对过。

謝尔蓋耶夫教授

第一卷目录

原出版社的話	ix
原書第五版的編者序言	xi

緒 論

有机化学的产生及發展	1
有机化合物的来源	15
研究有机化合物最簡單的方法	19
十九世紀 A. M. 布特列洛夫的学說产生以前有机化学理論的發展	31
A. M. 布特列洛夫的化学結構理論	39
分子中原子相互联結的概念	49
分子中原子相互影响的問題	61
A. M. 布特列洛夫理論的进一步發展(立体化学的理論)	65
有机化合物多样性的原因	71
确定分子結構的方法	71
有机化合物的分类	77

化学結構理論的現况

現代研究有机化合物的物理方法	83
有机化学中的电子概念	94
化学鍵的类型	99
碳原子电子層結構的量子力学概念	111
碳-碳單鍵和重鍵的电子概念	115
芳香族化合物中的碳-碳鍵	119
現代关于化学結構和分子中原子相互影响的概念	122
有机化合物的特性和有机反应的特征	143
A. M. 布特列洛夫的化学結構理論对于發展有机化学和有机合成工業的意义	150

第一篇 無环化合物(脂肪族化合物)

飽和烴(石蠟烴或烷屬烴)

石油及其加工产品	170
發动机燃料	171

由一氧化碳和氫合成烴类	173
固体燃料的液化	174

飽和烴的鹵代衍生物

一元鹵代物或鹵代烷	175
二元鹵代物	183
多元鹵代物	186

飽和烴的一元衍生物

飽和的一元醇	191
醇与醚的加成产物的酸性	202
成醇發酵	207
醚	213
醚化合物	215
有机过氧化物	216
有机的过氧化氫衍生物	217
有机过氧化物	219
無机酸的酯	219
醴和酮	224
硝基化合物	246
胺	253
第四铵鹽	260
脂肪族飽和一元酸	261
肥皂	275
脂肪族一元酸的衍生物	277
鹵化醴	279
酸酐	280
过氧化醴和过氧化氫醴	281
羧酸醴	282
原酸醴	284
酰胺	285
腈	287
羧腈	289
腈腈和叠氮化醴	289
腈和异腈(氮化物和异氮化物)	289
含硫的飽和烴的衍生物	296
硫醇	296
硫醚	298
硫化合物	301

碳酸	302
亞碳酸	303
硫代碳酸	304
含硫和碲的飽和烴的衍生物	304
含磷、砷、銻、鉍的飽和烴的衍生物	304
含硅的飽和烴的衍生物	310
含有不對稱的非碳原子化合物的立體異構現象	314
有機金屬化合物	317

脂肪族不飽和烴及其一元衍生物

烯屬烴	320
炔屬烴	344
具有兩個雙鍵的烴(二烯)	354
橡膠	363
具有許多雙鍵的烴(多烯)	365
具有雙鍵和三鍵的烴以及具有兩個三鍵的烴(烯炔屬烴及二炔屬烴)	366
石油烴的化學處理	368
不飽和化合物的聚合反應	376
合成橡膠	385
不飽和化合物的性質	390
烯類化合物的立體化學	393
烯烴和炔烴的直代衍生物	397
不飽和醇和醚	404
不飽和酯和副	409
烯副	414
一元不飽和酸	417
通式為 $C_nH_{2n-2}O_2$ 的不飽和酸	417
通式為 $C_nH_{2n-4}O_2$ 的不飽和酸	424
以乙炔為基礎的工業合成的可能性	426

飽和烴和不飽和烴的多元衍生物

二元醇(二醇)	433
不飽和的二元醇	444
三元醇	444
脂肪	450
多元醇	453
多元的醚和副	455
二元醚	455
二元副	453
含銀、硫和其他元素的多元化合物	463

多元酸	467
饱和的二元酸	467
饱和的三元酸	478
烯属二元酸	479
炔属二元酸	487
化学结构和物理性质之间的相互关系	488
有机化合物的克分子燃烧热和生成热	489
克分子体积和比重	491
克分子折射	493
偏振面的磁致旋光	495
表面张力和等张比容	497

具混合功能基的化合物

含卤和氧的化合物	499
卤代醇和卤代醚	499
卤代醛和卤代酮	500
卤代酸	503
卤代酸在立体化学研究方面的意义	508
羟基酸	510
一羟基一元羧酸	510
缩聚反应的过程	518
多羟基一元羧酸	521
一羟基二元羧酸	523
二羟基二元羧酸	524
外消旋化合物离析为旋光对映体	531
不对称分子的合成	533
多羟基多元羧酸	539
不饱和的羟基酸	540
醛酸和酮酸	541
醛酸	541
α -酮酸	542
β -酮酸	543
酯缩合反应	544
酮式-烯醇式的互变异构现象	547
γ -酮酸	557
酮基二元羧酸	557
羟基醛和羟基酮。碳水化合物(糖)	559
单糖	560
多糖	618

复糖	620
高級多糖	641
酮醛(醛酮)	676
有机化学中的 X-射綫結構分析法	677
分子的电性, 偶極矩	686
有机化合物的光譜研究法	693
氨基醇	697
氨基醛和氨基酮	701
脂肪族重氮化合物	702
氨基酸	706
氨基一元羧酸	706
一氨基一元羧酸	719
氨基二元羧酸(二羧基的氨基酸)	721
二氨基一元羧酸	723
含有其他功能基的氨基酸	724
多胜	727
氨基酸的环狀失水物(2, 5-二酮胡椒碱)	734
立体構型和瓦尔頓轉換作用	738
蛋白質(脛)	744
蛋白質的結構基础	751
蛋白質的結構理論	755
蛋白質的分类	760
蛋白質的合成	763
在动物体中蛋白質的形成	765
蛋白質在工業上的应用	768
聚酰胺的树脂和纖維	767

氰的化合物

氰	768
氢氰酸(氰化氢)及其鹽	769
氰的鹵化物	771
氰胺	772
腈酸和异腈酸	774
硫氰酸和芥子油	776
雷酸	779
氰酸的聚合物	781

碳酸的衍生物

碳酸的鹵化砒	784
--------------	-----

碳酸酯	787
含硫的碳酸衍生物	787
含氮的碳酸衍生物	790
尿素及其衍生物	792
碳酸和胂的衍生物	802
尿素树脂和塑料	802

緒 論

有机化学的产生及發展

碳的化合物，即所謂有机物質，是有机化学研究的对象。因此把碳的化合物的化学就称为有机化学。

但應該注意到，有些最普通的碳的化合物例如碳酸鉀、大理石等等，与典型的無机物極相似，因此普通便都放在無机(普通)化学中討論。不过这些化合物为数并不多。

有机化学也可視為碳氫化合物及其衍生物的化学^①。这个定义虽然較好地反映了有机化学的内容，但是仍不能在有机物与無机物之間划分出严格的界限来。因为“碳氫化合物的衍生物”这一概念中依然包含了某些在有机化学和無机化学中都作为研究对象的化合物。例如碳酸鉀和大理石是碳酸的衍生物，但归根到底，又是碳氫化合物甲烷的衍生物，因为碳酸是从甲烷氧化而制得的。

有机化学形成为一門科学，是在十九世紀。不过人們認識有机物質并实际来应用它們，無疑地，还在上古就已开始了。

醋，或者說醋酸的水溶液，是古代为人们所知的唯一的酸。醋作用于鹼第一次制得人造的鹽。五倍子的浸泡液及石榴汁是最初的試剂。古代各国人民也知道原始的蒸餾方法并运用它来制取松节油；高尔人及德国人知道熬肥皂的方法。还在有史以前的人类就已知葡萄汁的發酵；在埃及、高尔及德国都知道釀制啤酒，而斯拉夫民族自古就利用發酵自蜂蜜制备了飲料酒。

印度、菲尼基和埃及等国，借助于有机物質，大大的發展了染

① 有机化学的这一定义是 K. 粟尔列梅尔(Шорлемиер)制訂的。

色的技术。除此之外，古代的人们还利用着如油脂、脂肪、糖、淀粉、树胶、树脂、靛青等等有机物质。

那时人们仅仅是取得和处理那些直接满足他们实际要求所必需的物质。因此化学知识发展的最早期普通称为实用化学发展时期。化学在古代还不成为科学，因为那时所知道的事实还不足以用来总结出一门科学。事实资料的缺乏，影响到古代的自然哲学思想及假说，尤其影响到他们对物质及其变化的概念。关于固定的（纯净的）物质的概念还没有产生。还不会制备足够纯净的物质。古代人们认为，同一个物质可能在相当广泛的范围内具有各种不同的特性。由此自然地产生了一种思想，可以使得物质具有（或从它夺取）这种或那种特性，而这样就可能从一个物质制取另一个物质。

关于物质及其变化的哲学概括，就建筑在这些不正确的概念上，而且在几个世纪的长时期中统治着人们的头脑。这些概括在安别多克的，以及后来亚力士多德的所谓物质的哲学根源或哲学元素的学说中，得到最确定的反映。

根据亚力士多德的学说，所有的物质都是从四个元素：土、水、空气和火所组成，并且这些元素本身就是物质。但是哲学元素并不就是物质对象，而只是物质的性质及特性的抽象标志，尤其是那些认为最本质的或最首要的特性：热、冷、湿和干。这些首要的特性可能由各种不同的哲学元素配合而成（如火及空气配合成热；火及土配合成干；土与水配合成冷；水与空气配合成湿）。

最后并假定，以不同量的首要特性配合，可以赋予物质以所有其余的特性。

中世纪（接近十六世纪以前）化学知识的发展时期称为炼丹术时期。

在这时期内，关于物质变化的理论概念与亚力士多德的概念相符合，亚力士多德的元素学说受着极端的、几乎是崇拜的承认。

由于对物質及其特性的認識的扩充及确定，就要求較为“物質化的”元素，于是，与“哲学的”元素同时就出现了新的“煉丹者的元素”：如汞或水銀、硫及鹽。但这些元素也不就是一定的物質，而仅是指那些認為特別重要的性質：汞标志金屬特性及揮發性，硫——可燃性及顏色，鹽——可溶性、味及其他鹽类物質的一般特性。

煉丹术者，一如亞力士多德，推測物質經适当的处理是可發生变化的，并且可逐漸变为具有另一种性質的物質。

由下面一段話可看出煉丹术者怎样想像物質的本性及它們变化的特性：

“銅的本性：銅是不純淨的，不完善的金屬，是由不純淨的、不穩定的、土色的、紅色的、無光澤的、可燃的汞所組成。硫也是同樣的。銅不够穩定，不够純淨，不够重。其中有太多土色的，不燃的部分及不純淨的顏色”（罗特晒尔·培根，十二世紀）。

“取汞，加入不燃的硫使成稠狀。如此，汞的性質就变白，这时，將它放在銅上，則可看到銅变白起来。若把汞的性質变紅，則銅亦变紅，加热以后可变成金”。（摘自“Turba phylosophorum”書中。）

如众所周知，煉丹术者力圖將不貴重的金屬变成貴重的金屬，最后变成最貴重的——黃金。他們覺得不貴重的金屬，借助于各种不同的操作，是可以逐漸获得貴重金屬的性質的，尤其是可借助于具有貴重性質的特殊物質的处理，这个特殊物質被給与各种名称，最普遍地叫作“哲人石”。

因为認為各种操作的性質对于物質的变化有特殊的影響，所以关于物質的科学不是按物質而是按操作来分类的。关于物質的科学，分为焙烘、腐爛、精煉、發酵等等学科。当时煉丹术者和古代人們一样，沒有看到無机物与有机物的区别。

在煉丹术时期，無机物的研究比有机物的研究要成功得多。关于后者的知識，几乎仍和古代时同样的有限。有机物的研究由

于运用改进了的蒸馏方法而稍有进步，特别是用这个方法分出了几种香精油，并得到认为是可制哲人石的物质之一的浓酒精。

在那时都相信酒精是最有力的药物，因此叫它作“aqua vita”（生命液）。

罗伊孟德卢力(Раймонд Лулли)叙述过几种制造浓酒精的方法，断言酒精具有返老还童的特性。

整个炼丹术时期，延续了几个世纪。化学发展的停滞，以及一般自然科学发展的停滞，是当时的特征。这种停滞状态是由于中世纪的生产水平的极端低下所决定的，是由于天主教的不可分割的统治以及统治阶级的反动思想所决定的。天主教广泛地利用了被曲解而教条化了的亚力士多德的学说。

哲人石的探求在中世纪几乎是化学研究的唯一对象。从十六世纪起，化学开始向两个新的而且是完全不同的方向发展；这两个方向是当时两个著名学者——阿格利柯拉(Агрикола)，冶金工业的奠基者；及巴那采尔斯(Парацельс)，医疗化学或医药化学的创始人——所创立。

本来可以期望由于医疗化学家的工作，有机化学在这一时期可以达到显著的成就。但是并非如此，因为巴那采尔斯及其继承者与很早期的医药学派如加林那(Галена)，阿维森纳(Авиценна)等相反，主要是用金属化合物作为药物。仅仅少数的医疗化学家企图自有机原料中分出药用有效成分。按此法进行，他们发现了许多挥发性的香精油。由干馏木材得到醋(醋酸)；用同样方法由酒石得到不纯的酒石酸，从铅糖(醋酸铅——译者注)得到不纯的丙酮。以琥珀加热，得到琥珀酸；自安息香树脂提取出苯甲酸。此外，研究酸对酒精的作用发现了乙醚。

医疗化学时期，无论在理论方面或是实用方面，都只提供了很少的有价值的材料。虽然化学物质广泛的应用在医疗上，但是关于物质的特性，尤其是有机物的特性的研究，仅有很少成就。