

中等专业学校教学用书

(試用本)

有机化学教科書

沈阳化工学院 編

化学工业出版社

中等专业学校教学用书

(試用本)

有机化学教科书

沈阳化工学院 編

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市书刊出版业营业许可证书字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 850×1168 公厘 $\frac{1}{32}$

1959年6月第1版

印张: $14\frac{6}{32}$

1959年6月第1版第1次印刷

字数: 404 千字

印数: 1-20,000

定价: (10) 2.10 元

书号: 15043·0122

序 言

1957年暑假，化工部原工业教育司开始組織所属中等专业学校教师，编写专业課的教材。按照原来的打算，在1958年暑假脱稿，脱稿后经过各校試用一学年，然后收集意見，召开會議进行討論，对試用期間反映較好的教材，再进行一次修訂，公开出版。

整风运动后，各校貫徹了党的“教育为工人阶级的政治服务，教育与生产劳动結合”的教育方針，实行了勤工俭学，大办工厂，学生参加了生产劳动。因此，在教学內容上必然要进一步的革新，尤其是专业课程。但是編写的这些教材，沒有能考虑到这一新的因素，把某些通过生产劳动可以得到的知識，仍編入了教材之內。所以教材的內容一般偏多，至于中小型企业 and 土法生产的有关內容更沒有列入，这是主要的缺点。将来再版时要适当加以修正。

鉴于今年全国建立了几十所中等化工学校，十分缺乏教学參考資料，各校紛紛要求我們供应化工方面的教材。对这些学校來說首先是有无問題。为此我們先把已經編完的初稿付印，以应迫切的需要。由于这些教材还没有经过試用，編写教师水平也不一致，錯誤和缺点一定很多。希望大家边試用边修改，并积极提出意見，以供第二版修訂时的参考。

化学工业部人事司

1958年9月

3642/05 編者序

这本书适合中等专业学校分析专业和有机工艺专业 190 个教学时数的有机化学課本用。专科学校非有机专业也可选用。今将有关的几个問題作以下的說明。

(一) 名詞問題 本教材的名詞基本上根据科学院化学名詞草案，有个別的名詞为了照顾习惯仍沿用旧名，如用蛋白質而不用脛。对于一些杂环化合物，目前还没有統一的命名，我們仍用咪喃等旧名，同时也注明目前在学术界比較通用的氢杂茂等名。

(二) 內容取舍及安排問題 作为一本教材由于照顾到它的系統性及篇幅、時間所限，不可能包罗万象，甚至对近年来有机化学中某些部分的最新成就及发展也无法介紹。但我們希望有了有机化学的基本知識，对于这些內容，在閱讀和进一步探討时可以看懂。

对于电子理論，这是近一二十年来有机理論的进一步发展。虽然目前仍不完善，对有机化学的发展的作用不十分显著，不能预见性地解决問題，但其基本方向是正确的，已經逐漸形成体系，可以解釋很多的现象并帮助記憶。我們相信它会对有机化学的发展逐漸起着越来越大的作用。这部分內容是不应完全省略的，应把其最基本的观念适当穿插在教材中叙述，并在一些地方加以应用。这部分內容，过去在教学大綱中是没有的，实践証明同学是可以接受的。但深浅程度和多少要照顾到同学的接受能力和不影响各类化合物性質的闡述，不宜过多过重，仍需要在进一步实践中摸索取得經驗。

教材的內容尽力反映我国在社会主义大跃进中有机工业在各方面蓬勃发展的內容。

关于章节內容的安排，为了使同学首先明确飽和的含有一个官能基化合物的性質，逐步推广到对不飽和的，两个官能基和多个官能基的化合物的性質和对官能基間相互的影响有清楚的概念，同时避免使开始几章分量过重，不易消化，我們將烯、炔及二烯属烃排的位置較后，把不飽和烃的衍生物集中討論便于区别比較。

(三) 习题問題 除个别的章沒有习题外，絕大部分各章后面都有习题。有的章习题較多，这些习题可选取一部分让同学們做，不一定全做。习题中并不包括全章內容，很少有問答式的需要用文字叙述的题目，不能做为課后复习的全部依据。有一些合成題，仅为同学复习官能基与官能基間的关系而提出的，不见得工业上或實驗室中合成这化合物时要用这些步驟。

对于本书的缺点和謬誤之处，希望讀者多多提出意見，以便改正。

沈阳化工学院有机化学教研組

1958. 7.

目 录

第一章	緒論	6
第二章	飽和烴	17
第三章	飽和一元醇	33
第四章	卤代烴	48
第五章	醚	57
第六章	醛与酮	61
第七章	飽和一元羧酸	83
第八章	羧酸的衍生物	94
第九章	硝基化合物与胺类	109
第十章	烯烴	122
第十一章	炔烴	136
第十二章	二烯属烴及橡膠	144
第十三章	不飽和醇、不飽和卤化物、不飽和醛酮及不飽和羧	155
第十四章	多元醇及油脂	167
第十五章	羧酸、酮酸及多元羧酸	175
第十六章	羧基酸与光学异构物	189
第十七章	醌类	206
第十八章	碳酸衍生物	223
第十九章	氨基酸与蛋白質	229
第 廿 章	脂环族与萜萜类化合物	242
第廿一章	苯及其同系物	258
第廿二章	芳香族卤素化合物与取代基定位效应	272
第廿三章	芳香族硝基化合物	289
第廿四章	芳香族磺酸化合物	297
第廿五章	酚类化合物	303
第廿六章	芳香族醇类、醚类及酮类	324
第廿七章	芳香羧酸及其衍生物	338
第廿八章	芳香族胺及重氮盐类	352
第廿九章	芳香族多环化合物	380
第 卅 章	染料	414
第卅一章	杂环化合物	432
第卅二章	生物硷、維生素和抗生素	445

原书缺页

原书缺页

3642/05 編者序

这本书适合中等专业学校分析专业和有机工艺专业 190 个教学时数的有机化学課本用。专科学校非有机专业也可选用。今将有关的几个問題作以下的說明。

(一) 名詞問題 本教材的名詞基本上根据科学院化学名詞草案，有个別的名詞为了照顾习惯仍沿用旧名，如用蛋白質而不用脛。对于一些杂环化合物，目前还没有統一的命名，我們仍用咪喃等旧名，同时也注明目前在学术界比較通用的氢杂茂等名。

(二) 內容取舍及安排問題 作为一本教材由于照顾到它的系統性及篇幅、時間所限，不可能包罗万象，甚至对近年来有机化学中某些部分的最新成就及发展也无法介紹。但我們希望有了有机化学的基本知識，对于这些內容，在閱讀和进一步探討时可以看懂。

对于电子理論，这是近一二十年来有机理論的进一步发展。虽然目前仍不完善，对有机化学的发展的作用不十分显著，不能预见性地解决問題，但其基本方向是正确的，已經逐漸形成体系，可以解釋很多的现象并帮助記憶。我們相信它会对有机化学的发展逐漸起着越来越大的作用。这部分內容是不应完全省略的，应把其最基本的观念适当穿插在教材中叙述，并在一些地方加以应用。这部分內容，过去在教学大綱中是没有的，实践証明同学是可以接受的。但深浅程度和多少要照顾到同学的接受能力和不影响各类化合物性質的闡述，不宜过多过重，仍需要在进一步实践中摸索取得經驗。

教材的內容尽力反映我国在社会主义大跃进中有机工业在各方面蓬勃发展的內容。

关于章节內容的安排，为了使同学首先明确飽和的含有一个官能基化合物的性質，逐步推广到对不飽和的，两个官能基和多个官能基的化合物的性質和对官能基間相互的影响有清楚的概念，同时避免使开始几章分量过重，不易消化，我們將烯、炔及二烯属烃排的位置較后，把不飽和烃的衍生物集中討論便于区别比較。

(三) 习题問題 除个别的章沒有习题外，絕大部分各章后面都有习题。有的章习题較多，这些习题可选取一部分让同学們做，不一定全做。习题中并不包括全章內容，很少有問答式的需要用文字叙述的题目，不能做为課后复习的全部依据。有一些合成題，仅为同学复习官能基与官能基間的关系而提出的，不见得工业上或實驗室中合成这化合物时要用这些步驟。

对于本书的缺点和謬誤之处，希望讀者多多提出意見，以便改正。

沈阳化工学院有机化学教研組

1958. 7.

目 录

第一章	緒論	6
第二章	飽和烴	17
第三章	飽和一元醇	33
第四章	鹵代烴	48
第五章	醚	57
第六章	醛与酮	61
第七章	飽和一元羧酸	83
第八章	羧酸的衍生物	94
第九章	硝基化合物与胺类	109
第十章	烯烴	122
第十一章	炔烴	136
第十二章	二烯属烴及橡膠	144
第十三章	不飽和醇、不飽和鹵化物、不飽和醛酮及不飽和酸	155
第十四章	多元醇及油脂	167
第十五章	羧酸、酮酸及多元羧酸	175
第十六章	羧基酸与光学異构物	189
第十七章	醌类	206
第十八章	碳酸衍生物	223
第十九章	氨基酸与蛋白質	229
第廿章	脂环族与萜萜类化合物	242
第廿一章	苯及其同系物	258
第廿二章	芳香族鹵素化合物与取代基定位效应	272
第廿三章	芳香族硝基化合物	289
第廿四章	芳香族磺酸化合物	297
第廿五章	酚类化合物	303
第廿六章	芳香族醇类、醚类及酮类	324
第廿七章	芳香羧酸及其衍生物	338
第廿八章	芳香族胺及重氮盐类	352
第廿九章	芳香族多环化合物	380
第卅章	染料	414
第卅一章	杂环化合物	432
第卅二章	生物硷、維生素和抗生素	445

第一章 緒 論

一、有机化学发展的历史

(一) 古代时对天然有机化合物的利用及中世紀有机化合物的积累。

相传我国在虞夏时代已知酿酒，皇帝时代(距今四千余年)和古埃及羅馬时代已經知道利用天然染料染色，我国自古以来就知道利用有机物当作葯物及香料，造紙术也是在汉朝时发明而后传入欧美的。这些事实不但說明古代人們对有机化合物有一定認識，能将其簡單加工并加以利用，并且也足以說明我国古代对有机化学有卓越的供献。

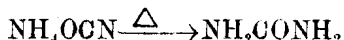
从17世紀到19世紀初期，人們从动植物中，分离或制得有机物。例如17世紀人們从安息香树脂干餾而得苯甲酸，由琥珀干餾而得琥珀酸等物質。到18世紀末人們从葡萄、檸檬及酸牛乳中提取出酒石酸、檸檬酸及乳酸，由人尿中提取出尿素(1773年)。到19世紀初期更提取出了嗎啡、奎宁、辛可宁等分子較复杂的生物硷，这样人們积累了很多的有机化合物。

(二) 生命力学說及其破产

在19世紀以前人們把自然界的物質絕然分为两大类，一类是来自无生命的矿物，另一类則是来自有生机的动植物，叫作有机物，以資区别于无机物或矿物。

当时的化学家認為有机物与无机物的生成是截然不同的，認為无机物是由于元素間亲和力的作用彼此化合，能够在實驗室中用人工的方法合成。而有机物則不然，人工仅能把有机物分解成为更簡單的化合物，而不能利用元素或无机物在實驗室中合成有机化合物。有机化合物仅可能在动植物体内借“生命力”的作用而形成，这种概念就是当时流行的所謂生命力学說。而生命力則是不可知的，神秘的，显然，这种錯誤的唯心主义的思想把有机化学引到神秘不可知的范围中去，阻碍了有机化学的发展。

1828年德国化学家魏勒 (Wöhler) 偶尔由无机物氰酸铵加热得到尿素。



这一实验首先证明有机物可以由无机物在实验室中由人工方法制得，有力的打击了生命力学说，但当时仍有唯心论的化学家为生命力学说辩护。在二三十年以后，科学家们用人工方法合成了醋酸、酒精、酒石酸、柠檬酸、苹果酸、脂肪、糖类等等很多过去仅能从植物中分离或制得的有机物，生命力学说也就彻底破产了。证明了有机物的形成与变化也符合一般的化学和物理的规律，有机物与无机物没有明显的区别与界限。

(三) 有机化学如何发展成为真正的科学

从上古至拉瓦西对燃烧有正确的认识以前，人们虽然积累一些对有机物的知识，积累了大量的有机化合物，并能对一些有机物加以利用。但那时可以说对有机物的组成、结构、化学性质、各种有机物间的关系及规律等是茫然的，也不能在实验中制取有机物，因此那时对天然有机物质的利用与其说是科学，还不如说是一种技艺。

拉瓦西对燃烧有正确的解释(1772~1774)以后，对有机物进行燃烧分析(见有机物的组成一节)，知道了有机分子的组成。发现有机化合物数目虽多但组成的元素却很简单，一般的仅含有碳和氢或碳、氢、氧，有些化合物也含有氮、硫、磷等元素。

19世纪中叶由于有机合成的发展彻底清除了唯心主义的生命力学说，但那时在化学结构方面仍盛传着唯心主义的不可知论(见有机化合物的结构学说)，这些化合物的特性不能根据当时对有机化合物结构的概念加以解释，有机化学还没有充分系统化，呈现着混乱现象，因此仍然阻碍着有机化学进一步的发展。

只有在1861年俄国伟大化学家 A. M. 布特列洛夫创立了卓越的结构学说以后，近百年来有机化学才得到迅速的发展，成为一支严密的科学。

有机合成的成就，换句话说也就是通过有机实验，彻底打垮了生命力学说丰富并发展了有机化学的知识及理论(如布特列洛夫化

学結構理論)。反过来，这些知識及理論又指导并促进了有机合成的发展。

二、有机化学的定义

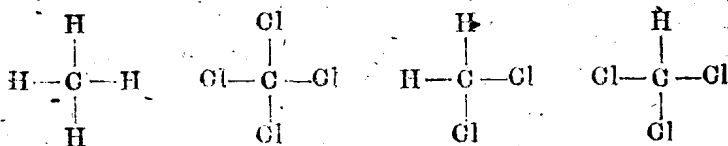
根据分析，一切有机化合物中都含有碳。虽然今天仍延用“有机”这一名詞，但其含义与原来已不同了。有机化合物就是碳化合物的同义語，有机化学就是碳化合物的化学。习惯上把CO、CO₂及碳酸盐仍列在无机化学范畴里。

三、有机化学成为一門独立科学的原因

(一) **有机化合物的数目及其特性** 已知有机化合物的数目有几十万种，并且新发现或合成的化合物每月都在增加，而除碳以外的九十几种元素的化合物的总和(无机物)仅有两三万种。

有机化合物的数目为什么这么多呢？其原因如下：

1. 碳的成鍵性。碳与碳可以連接成鏈，不但可以連結成直鏈和帶有支鏈，也可以連接成环状。
2. 碳原子能以正四价、負四价或正負原子价绝对值的和为四的价数化合，如：



一般有机物多具有下列特性：

1. 有机物的熔点一般低于 300°C。
2. 对热多不安定，易分解也易燃。
3. 一般不溶于水，易溶于酒精及醚等有机溶剂中。
4. 有机物的分子中多为共价結合，多为非电解质。
5. 有机化合物的反应一般速率慢，并常随反应温度、浓度、溶剂及催化剂等情况的不同，产物也不同。

从普遍意义上說，有机物具有以上特点，但这并不是绝对的。

(二) **有机化学在国民經济中的意义** 有机化合物不但在日常

生活中，在各經濟部門及國防上都是非常重要的。有机化学是燃料、酿造、纖維、油酯、制革、染料、合成橡胶、制葯、塑料等有机工业的基础。

染料、纖維、燃料、油漆、橡胶、葯物等都是从自然界取得或加工制得的，但当人們掌握了这些有机物的特性及规律以后，就可以仿制或創造自然界所沒有的东西。例如汽油，可以由煤及水合成，合成的汽油比天然汽油性能还好。染料最初是来自自然界，但人工合成的染料和来自自然界的相比，在品种上、顏色鮮艳上及价格低廉方面都要远远的超过。其所用的原料就是过去認為是废物，并且很难处理的又黑、又粘、又臭的煤干餾后的副产物煤焦油。橡胶可以用酒精或电石为原料制成，可以用木材制取各种人造絲及人造毛等。奎宁是取自自然界治疗疟疾的葯物，但人工合成治疗疟疾的医葯如阿滴平、扑疟母星等比奎宁效力还大。此外我們还可以合成自然界所沒有的东西，如各种塑料、糖精、阿司匹灵、六六六、滴滴涕和国防工业及大规模工业建設所不得缺少的炸葯 T.N.T. 等。

由此可见，有机化学在国民經济中的作用是这样的伟大。建設社会主义，使人类生活得更美好，积极掌握并进一步发展有机化学的知識是非常重要的。

四、有机化合物的組成

一个有机化合物，欲测定其分子式需按下列手續进行。

(一) **精制** 用蒸餾、分溜、沉淀、溶提、再結晶等方法使待测定有机物与其他杂质分离。

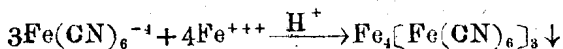
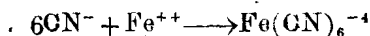
(二) **定性分析** 也称元素分析。

1. **碳和氢元素的測定**：将精制过的化合物在試管中与氧化銅混合加热，化合物被氧化銅氧化而分解，如有氢时則生成水，在試管壁下有水珠出現則表示有氢；碳則被氧化生成二氧化碳，将发生的气体通入石灰水或氯化鋇水溶液中若发生白色沉淀則証明有碳。

2. **氮、硫、卤素的測定**：将待测定物与金属鈉共热使之熔融，則有机物分解。若其中有氮、硫、卤素时則分別变成 NaCN 、

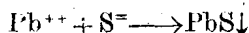
Na_2S 及 NaX 。用水浸出，將浸出水溶液分成數分以測定水溶液中
有無 CN^- 、 S^{2-} 及 X^- 。

(1) 氮的測定：在一部分水溶液中加入硫酸亞鐵溶液及氯化鐵溶液，微加熱後將溶液酸化，若有藍色沉淀（普魯士藍或溶液成藍色（含有少量氮時）則說明有氮存在：

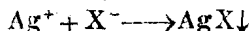


普魯士藍沉淀

(2) 硫的測定：在另一部分水溶液中，加入醋酸酸化之。滴加醋酸鉛溶液，若生成黑色硫化鉛則証明有硫存在：



(3) 鹵素的測定：在部分浸出液中加入硝酸銀溶液，若生成白色或淡黃色沉淀時則表示有鹵素存在。



(4) 氧的測定：氧一般不作定性分析；在定量分析中，由整個重量中減去其他元素的重量則為氧的重量。

(三) 定量分析

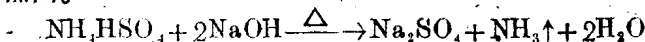
1. 碳與氮的定量：用燃燒分析法，在特制的燃燒爐中用氧化銅或氧氣流使有機物燃燒，而後測定所生成水及二氧化碳的重量。

所生成的水蒸氣用已知重量裝有無水氯化鈣的U形管吸收，吸收後U形管的重量減去吸收前的重量則為水的重量，再換算成為氮元素的重量。

用相同的原理，將二氧化碳氣體用鈉石灰（氫氧化鈉及氫氧化鈣的混合物）吸收，根據吸收前後的重量差求出二氧化碳重量，再計算碳的重量。

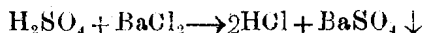
2. 氮的定量：氮的定量，通常有杜瑪(Dumas)法及卡爾達爾(Kjeldahl)法，以後者較為普通。卡爾達爾法是將含氮化合物與濃硫酸共熱，並加入一些氧化劑，如重鉻酸鉀和其他物質。有機物被氧化分解，碳生成碳的氧化物。氮則變成氨為濃硫酸吸收生成硫酸氫銨存留於溶液中。作用完畢後，用水稀釋，加入過量苛性鈉，並

将氨全部蒸出。



使蒸出的氨全部为过量的已知浓度的酸吸收。而后滴定剩余的酸，则可计算出氨的量及氮的量，这种方法叫卡尔达尔法。

3. 硫的定量：用发烟硝酸使有机物氧化分解，则硫会变成硫酸。再用氯化钡使硫酸沉淀为硫酸钡，称量硫酸钡的重量即可计算硫的重量。



4. 卤素的定量：可用发烟硫酸及硝酸银使有机物分解，称量卤化银的重量，进一步计算卤素的量。

(四) 实验式及分子式的决定 实验式只能表示该化合物分子中各种元素原子数目间的比，不能表示该化合物一个分子中究竟有这些元素的原子各多少。例如某三种不同的化合物的分子式各为 CH_2O 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 及 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，这三种化合物具有相同的实验式 CH_2O ，即 $\text{C}:\text{H}:\text{O}=1:2:1$ 。分子式 = (实验式) n ，知道了分子量及实验式即可求得分子式

$$n = \frac{\text{分子量}}{\text{实验式量}}$$

例：有一有机化合物，经定性分析后，知其含有碳与氢，没有氮、硫、磷、卤素等元素。由定量分析得知碳占40%，氢占6.66%，并测得其分子量为60，求此有机物的分子式。

由上分析结果可求出此化合物中有氧：

$$\text{O}\% = 100\% - 40\% - 6.66\% = 53.34\%$$

$$\text{C}:\text{H}:\text{O} = \frac{40}{12} : \frac{6.66}{1} : \frac{53.34}{16} = 3.33:6.66:3.33 = 1:2:1$$

因此，此化合物的实验式为 CH_2O

$$n = \frac{\text{分子量}}{\text{实验式量}} = \frac{60}{12+2+16} = 2$$

分子式 $(\text{CH}_2\text{O})_2$ 即 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。