

高等学校教学用书

有机化学教程习题

B. A. 伊兹迈里斯基
A. M. 西莫諾夫著
E. A. 斯米尔諾夫

高等教育出版社

高等學校教



有机化学教程习题

B. A. 伊兹迈里斯基
A. M. 西莫諾夫著
E. A. 斯米尔諾夫
于同隱等譯

高等教育出版社 000860



本書系根据苏联國立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的伊茲迈里斯基(В. А. Измайльский)、西莫諾夫(А. М. Симонов)和斯米尔諾夫(Е. А. Смирнов)合著的“有机化学教程習題”(Упражнения по курсу органической химии) 1952年第二版譯出。原書經苏联高等教育部審定為高等学校化学專業用教学参考書。

参加本書翻譯和校閱工作的為于同隱、馮新德、叶秀林、叶学潔、張龍翔等同志。

有机化学教程習題

В. А. 伊茲迈里斯基等著

于同隱等譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新华書店總經售

書號 13010·137 開本 850×1168 1/32 印張 19 15/16 字數 508,000

一九五六年十二月上海第一版

一九五六年十二月上海第一次印刷

印數 1—10,000

定價(8) 2.20

目 錄

第一版序言	12
第二版序言	14
緒論	15
A. 學習方法的指示	15
B. 結構式的寫法	22

第一篇 脂肪族化合物

I. 飽和烴(烷烴)	34
A. 異構體結構式的導出	34
B. 命名	35
B. 制法	40
§ 1. 應用指定試劑的合成	40
§ 2. 從已知化合物的合成, 確定其原料的結構式	42
Γ. 分子式的導出	42
II. 飽和一元醇	43
A. 異構和命名	44
B. 醇的反應	46
III. 鹵代烷	48
A. 異構和命名	48
B. 制法	49
B. 性質	50
Γ. 有機鎂化合物的製備和性質	51
II. 應用本章和以前各章材料的習題	52
§ 1. 應用指定試劑的合成	52
§ 2. 應用指定原料的合成	53
§ 3. 從已知化合物的合成, 確定其原料的結構式	53
IV. 醇的衍生物 無機酸酯和醚	54
1. 無機酸酯	54
A. 異構和命名	54

✓ B. 制法和性質	55
✓ 2. 醚	56
A. 異構和命名	56
B. 制法和性質	57
3. 应用本章和以前各章材料的習題	58
§ 1. 应用指定試剂的合成	58
§ 2. 从反应產物測定原料的結構式	59
V. 烯烴	61
A. 異構和命名	61
B. 制法	63
B. 性質	64
Γ. 应用本章材料的習題	68
Δ. 应用本章和以前各章材料的習題	69
§ 1. 应用指定試剂的合成	69
§ 2. 应用指定原料的合成	70
§ 3. 从反应產物測定原料的結構式	70
VI. 炔烴	71
A. 異構和命名	71
B. 制法	72
B. 性質	72
Γ. 应用本章材料的習題	74
Δ. 应用本章和以前各章材料的習題	75
VII. 有几个双鍵的不飽和烴(多烯烴)	76
A. 異構和命名	76
B. 制法	76
B. 性質	77
Γ. 共軛体系的反应	77
✓ VIII. 一元(一羧基)飽和脂肪酸	79
A. 異構和命名	79
B. 制法	81
B. 性質. 酸的衍生物	82
§ 1. 鹽的生成 鹽的性質	82
§ 2. 酰氯和酸酐	83
§ 3. 酯	83
§ 4. 酰胺	86
Γ. 应用本章和以前各章材料的習題	86

§ 1. 应用指定試剂的合成	86
§ 2. 应用指定原料的合成	87
IX. 脂肪族含氮化合物(胺, 腈, 異腈, 硝基化合物)	88
1. 胺	88
A. 異構和命名	88
B. 制法和性質	90
2. 腈和異腈	92
A. 異構和命名	92
B. 制法和性質	93
3. 硝基化合物	94
A. 異構和命名	94
B. 制法和性質	94
4. 应用本章和以前各章材料的習題	95
§ 1. 应用指定試剂的合成	95
§ 2. 应用指定原料的合成	96
§ 3. 从反应產物測定原料的結構式	96
X. 脂肪族砷化合物	97
✓XI. 醛和酮	98
A. 異構和命名	98
B. 制法	99
§ 1. 由醇的氧化和去氫來制备	99
§ 2. 由羧酸及其鹽來制备	100
§ 3. 由二鹵化物來制备	101
§ 4. 由炔屬煙來制备	101
B. 性質	102
§ 1. 与有机鎂化合物的加成	102
§ 2. 还原	103
§ 3. 与亞硫酸氫鈉、氫、氫氰酸所起的反应	103
§ 4. 縮合和其他反应	105
§ 5. 氧化	106
Γ. 应用本章和以前各章材料的習題	106
§ 1. 应用指定試剂的合成	106
§ 2. 应用指定原料的合成	107
§ 3. 从反应產物測定原料的結構式	108
XII. 有机金屬化合物	109

A. 命名	109
B. 制法和性質	111
§ 1. 有机鎂化合物	111
§ 2. 有机鋅化合物	111
§ 3. 有机鈉化合物	112
§ 4. 芳香汞衍生物(加汞作用)	113
§ 5. 有机鋰化合物	115
✓ XIII. 帶有官能团的不飽和化合物(不飽和鹵代物、醇、醛、酮, 酸等)	116
A. 異構和命名	116
B. 制法	118
B. 性質	120
I. 应用本章和以前各章材料的習題	123
§ 1. 应用指定試剂的合成	123
§ 2. 应用指定原料的合成	124
XIV. 多元化合物	126
1. 多鹵化合物	126
A. 異構和命名	126
B. 制法	127
B. 性質	127
I. 应用本章和以前各章材料的習題	128
2. 多元醇	129
A. 異構和命名	129
B. 制法和性質	131
B. 应用本章和以前各章材料的習題	133
✓ XV. 二元酸	134
1. 飽和二元酸	134
A. 異構和命名	134
B. 制法	135
B. 性質	136
I. 应用本章和以前各章材料的習題	137
2. 不飽和二元酸	138
A. 異構和命名	138
B. 制法和性質	139
✓ XVI. 酮酸(氧代羧酸) 酮式及烯醇式互变異構	140

A. 異構和命名	140
B. 制法	141
B. 性質。酮式和烯醇式的反應	141
Γ. 應用乙酰乙酸酯的合成	142
§ 1. 成酮水解的合成	142
§ 2. 成酸水解的合成	143
Д. 應用本章和以前各章材料的習題	144
XVII. 羧基酸	144
A. 異構和命名	144
B. 羧基酸及其衍生物的製備和性質	145
B. 應用本章和以前各章材料的習題	147
§ 1. 應用指定試劑的合成	147
§ 2. 應用指定原料的合成	148
§ 3. 從反應產物測定原料的結構式	148
XVIII. 立體化學	149
A. 幾何異構	149
B. 張力學說和成環反應	149
B. 旋光異構	149
Γ. 異構的種類	155
XIX. 氨基酸	155
A. 異構和命名	155
B. 制法	156
B. 性質	157
Γ. 應用本章和以前各章材料的習題	159
Д. 多縮氨酸(多肽)	161
XX. 醣類	163
1. 單醣類	163
A. 應用開鏈結構式的習題	163
§ 1. 異構體	163
§ 2. 制法和性質	163
B. 應用環形結構式但不涉及構型的習題	164
B. 單醣類的立體化學	166
§ 1. 開鏈形式的立體化學	166
§ 2. 用縮短或增長碳鏈的方法測定構型	168
§ 3. 環形的立體化學	169
2. 式醣類和叁醣類	170

第二篇 碳环化合物、脂环族和芳香族化合物

XXI. 脂环烴及其衍生物	173
A. 異構和命名	173
B. 脂环族化合物的制备和反应(不破坏环)	174
B. 脂环族化合物中破坏环的反应	175
Γ. 应用本章和以前各章材料的習題	176
XXII. 芳香烴	180
A. 異構和命名	180
B. 制备	181
B. 从脂肪烴制取芳香烴	183
Γ. 性質	183
Д. 關於共軛体系理論的習題	184
✓ XXIII. 芳香族鹵代物, 磺酸和硝基化合物. 酚	186
A. 異構和命名	186
B. 芳香核的取代反应	187
§ 1. 定位法則	187
§ 2. 原子团對於反应的定位和速度的影响	188
B. 制备法和性質	190
Γ. 应用本章和以前各章材料的習題	191
§ 1. 应用指定試剂的合成	191
§ 2. 应用指定原料的合成	192
✓ XXIV. 芳香醇、醛、酮和酸	193
✓ 1. 芳香醇、醛和酮	193
A. 異構和命名	193
§ 1. 醇	193
§ 2. 醛和酮	194
B. 制法和性質	196
§ 1. 醇	196
§ 2. 醛和酮	197
B. 应用本章和以前各章材料的習題	199
✓ 3. 芳香酸	199
A. 異構和命名	199
B. 制法和性質	200
B. 应用本章和以前各章材料的習題	201
XXV. 芳香族胺	202

A. 異構和命名	202
B. 性質	203
B. 制法	207
Г. 应用本章和以前各章材料的習題	208
§ 1. 应用指定試剂的合成	208
§ 2. 应用指定原料的合成	209
XXVI. 重氮和偶氮化合物。芳香族砷化合物	210
1. 重氮化合物	210
A. 重氮鹽的制备	210
B. 重氮基的取代反应	211
§ 1. 应用指定試剂的合成	211
§ 2. 应用指定原料的合成	212
B. 从反应產物測定原料的結構式	213
2. 偶氮化合物	214
A. 偶联反应的法則。偶氮化合物的制法和性質	214
B. 应用本章材料的習題	216
3. 芳香族砷化合物	217
XXVII. 多元酚和氨基酚。芳香族二胺	218
A. 多元酚和氨基酚的制法	218
B. 多元酚的性質	218
B. 氨基酚的性質	219
Г. 更复雜的習題	220
Д. 芳香族二胺	221
XXVIII. 多核芳香族化合物	223
1. 联苯类	223
A. 異構和命名	223
B. 制法和性質	226
2. 二苯甲烷及其衍生物	228
A. 異構和命名	228
B. 制法和性質	229
3. 三苯甲烷及其衍生物	231
A. 異構和命名	231
B. 制法和性質	232
B. 应用本章和以前各章材料的習題	233
4. 三苯甲烷系染料	234

A. 結構和性質	234
B. 染料的制备	238
XXIX. 萘及其衍生物	239
A. 異構和命名	239
B. 制法和性質	240
B. 萘系的偶氮染料	242
XXX. 蒽類化合物	245
A. 結構、異構和命名	245
B. 開鏈蒽	250
B. 單環蒽	251
F. 二環蒽	254

第三篇 雜環化合物

XXXI. 五雜環化合物	257
1. 氧茋類(呋喃類)	257
A. 異構和命名	257
B. 氧茋環的生成	257
B. 氧茋衍生物的性質	259
2. 硫茋類(噻吩類)	260
A. 異構和命名	260
B. 硫茋環的生成	261
B. 硫茋及其衍生物的性質	261
3. 氮茋類(吡咯類)	262
A. 異構和命名	262
B. 氮茋和氮茋烷衍生物的合成	263
B. 氮茋及其衍生物的性質	264
F. 互變異構	266
4. 氮茇類(吲哚類)	266
A. 同分異構和互變異構、命名	266
B. 氮茇環的形成	267
B. 氮茇及其衍生物的性質	267
F. 靛藍及其衍生物的合成	270
F. 匹染料的無色化合物的生成(靛藍類和陰丹士林類)	271
XXXII. 陸雜環化合物	273
1. 氮苯類(吡啶類)	273

A. 異構和命名	273
B. 形成氮苯烷環和氮苯環的合成	274
B. 氮苯及其衍生物的性質	275
§ 1. 与 N-原子有关的反应	275
§ 2. 与雜环核有关的反应和氮苯環的芳香性	276
§ 3. 互變異構的变化	279
Γ. 結構的測定	280
2. 氮萘类(喹啉类)	282
A. 異構和命名	282
B. 氮萘衍生物及其他包含氮苯稠環体系的化合物的合成	283
B. 氮萘衍生物的性質	285
解答	287

第一版序言

在有机化学教学中，近年來非常注重和講授相配合的習題。这种措施是非常恰当的；因为一方面它促使学生独立工作，同时也訓練思考化学問題的方法。適當配置的有机化学習題可培养学生在运用所熟悉的理論和事实材料方面的技巧，僅僅依靠課堂講授和實驗室工作是不能完全解决这个任务的。經驗証明，培养学生們随講授進度來做習題的兴趣是教学过程中不可分离的要素，有机化学課程中理論性的練習應該訂在教学計劃內。

我們編这一本書的目的是，希望在这方面既对学生、也对教师有所帮助。

本書的習題是按照高等学校化学系正規課程的全部基本內容而編寫。我們認為應該把学生的注意力集中在最重要的問題上，並且指出其廣泛应用的可能性。我們照例避免簡單的、測驗性的習題，在每一習題中，总設法引入要求学生發揮創造性的新因素。

多数習題的实际資料是从各种手册、專門書籍和雜誌文献中取來。許多習題則依据化学史和工業实践上的事实材料。至於根据“类比”而出的習題，我們認為必須符合文献上的事实，尤其在由於顯著的副作用以及異構現象等等作用存在而很可能不照通常反应進行的时候。

在第一和第二章里，只包含数量不很多的有关化合物的生成和性質方面的習題。在开始不宜把太多性質不同的材料去分散学生的注意力。所以關於醇的特征反应和制备，因为需要其他类化合物的知識，都移到后面的几章里去。

烯烴和炔烴化学的習題，应緊接着醇、鹵代烴和醇的衍生物各章，

因為它們之間有密切的連系。

為了要使学生(在其獨立工作時)以及教師易於挑選習題,每一章的材料都按照內容分成若干節,習題也分成四類(在題數前用特殊的記號表示)。

除了習題以外,本書附有篇幅很大的“解答”。這一部份的主要目的是幫助學生獨立工作。“解答”不僅使學生可以核對自己的答案,同時也使學生得到一個如何作出適當解答的典範。

本書是編者們多年合作的成績。

副教授 A. M. 西莫諾夫編寫 V, VI, VII, VIII, XIII, XVII, XVIII, XX, XXIII, XXV, XXVI 各章和 XXVII, XXIX, XXX 章的一部份。

副教授 E. A. 司米爾諾夫編寫 IX, X, XI, XIV, XV, XVI, XXIV, XXVIII 各章和 XXIX, XXX 章的一部份。

B. A. 伊茲馬爾斯基編寫緒論和 I, II, III, IV, XII, XIX, XXI, XXII, XXVII, XXX, XXXI, XXXII 各章以及其他各章的一部份。

認識到我們這一工作的艱巨性,我們將非常感謝對本書的批評和意見。

編者向蘇聯科學院通訊院士 И. Л. 克努那斯和 А. Ф. 潑拉脫教授致謝,他們評閱了本書的原稿,並作了許多重要的指示。

編者感謝蘇聯科學院院士 А. Н. 涅斯米揚諾夫、烏克蘭科學院院士 E. A. 希洛夫、И. Л. 哥爾德發爾教授和 А. П. 崔倫脫夫教授對我們工作的關懷和寶貴的意見。

第二版序言

在准备第二版的时候,根据最新的文献材料,进行了校勘、订正和增补,有几章全部重写过(环丙烷衍生物化学的习题,苯系和三苯甲烷染料关于共轭理论的习题)。

编者在这一版里亦未有系统地采用有机化合物的精细电子结构理论的习题,因为这些在我们的教本里还没有。但我们认为可以采用少数与现代电子结构式有关的习题(如硝基、硝基的酸式和异腈基、铵盐和重氮盐)以及在“共轭系统理论的习题”和“三苯甲烷染料的结构和性质”两节里采用精细电子结构式。

要研究三苯甲烷化合物的结构和性质时,在现代不可能不应用电子的概念,为了使这一部份的内容不至于停留在二十世纪初期的水平上,编者企图在系统介绍的原则下,编入一系列和现代知识相符的练习,因为三苯甲烷染料的化学,对有机理论的体系来说,提供了认识共轭系统精细结构的非常有价值的材料。

緒 論

A. 學習方法的指示

§ 1. 概論

本書主要是根据有机化合物的类别而分章,各章的結構大致相同。每章开始是关于異構、命名、“制法”和“性質”方面的習題,接着是“应用本章材料的習題”,最后是“应用本章和以前各章材料的習題”。重要的理論問題成为單獨的一節或一章(例如旋光異構,酮式及烯醇式互變異構,关于共軛系統理論的習題等)。

習題的号数由兩部份組成,中間用小数点分开,例如 5.25, 20.15; 前面的数字表示章数(第 5 章,第 20 章),后面的数字表示習題在这一章里的号数(第 25 題,第 15 題)。

所有的習題分成四类:

1. 用星号标记的習題,例如 $\star 20.15$, 是基本的習題。它們屬於这些必須首先熟習的、並至少要熟習的習題。

2. 用 Δ 标记的習題或習題的一部份,例如 $\Delta 20.18$ 或 $\Delta(B)$, 它們沒有答案,多数是从基本習題变化而來。

3. 不作特殊記号的習題是补充習題,它們是前面的習題的擴充,或者是比較不重要的問題。

4. 用小体字印刷的習題是为那些想深入和擴充自己知識的学生而設的。这些習題包括超出教程以外的問題,或要有更多經驗的学生才能作答。

§ 2. 關於解答習題的步驟

在解答任何那一章的習題之前，必需熟習教科書和講授提綱中、有些时候，也必需熟習參考書中的有关部份。

最好先編一个簡短的綱要，其中列举这一类化合物的重要制法和反应。这个綱要用基或原子团的簡寫符号寫成反应簡式。必要时，須同时标出重要的反应条件(温度，压力，催化剂)。

为了明了反应过程，有些物質虽然事实上不能分离出來，但必須假定它們的存在，这些物質在解答中应放在方括号內，例如乙炔变成乙醛过程中的 $[\text{CH}_2=\text{CHOH}]$ 。方括号也用來表示初生态的氢 $[\text{H}]$ 和氧化剂的氧 $[\text{O}]$ 。

假使在練習中發生困难，則可根据“解答”來研究習題的做法。關於基本的、最重要的問題的答案在“解答”中作得最仔細，使它們可作为典型。研究了这些典型問題以后，應該挑选(自己挑选或由教师帮助)性質相似的習題，試行解答。

在看答案的时候，不僅要注意答案的內容，还要注意到結構式的構造和排列。

本書的某些部份，在做有机合成实验時可用來加深理論知識，例如芳香族化合物的化学等几章：苯的鹵代物，苯的硝基和磺酸衍生物，定位法則，偶氮和重氮化合物，偶氮染料等等。

§ 3. 異構和命名方面的習題。結構式的分析

異構和命名方面的習題 这些習題不僅帮助了解結構理論，並且从而促進閱讀和分析結構式的能力。

必須学会把化合物的結構式分解成各个組成部份，由此可以找出这个化合物的名称以及合成它的原料的結構式(參看 17 頁的表)。

異構体結構式的導出 關於烴和醇类異構体結構式的導出方法見