

高等学校教学用书



有机化学

苏企洵等编

人民教育出版社

001244

本书系根据前高等教育部批准试行的高等工业学校化工类各专业用有机化学教学大纲编写而成，可作为高等工业学校化工类各专业有机化学课程的试用教材。

全书分绪论、关键化合物(脂肪族)、脂环化合物、芳香化合物和杂环化合物几个部分，共計三十六章。本书着重于結合工业实际，同时也照顾到有机化学的完整性。对于现代有机化学中的电子理論，本书也作了适当的介绍。

本书除可供工学院化工系各专业用作试用教材外，也可供农学院、医学院、藥学院等作为教学参考书，并可供研究人員和技术人員参考。

本书原由高等教育出版社出版。自1960年4月1日起，高等教育出版社奉命与人民教育出版社合并，統称“人民教育出版社”。因此本书今后用人民教育出版社名义繼續印行。

有 机 化 学

苏企洵等編

人民教育出版社出版 高等学校教学用书編輯部
北京宣武門內承恩寺7号

(北京市书刊出版业营业許可証出字第2号)

新华印刷厂印裝 新华书店发行

統一书号 13010·468 开本 787×1092 1/16 印張 27 5/8 字數 648,000 印數 33,501—53,500

1958年11月第1版 1960年7月北京第6次印刷 定价(6) ¥2.10(平)

(另精 14,000册)

序 言

本書系受前高等教育部委托,基本上根据前高等教育部 1955 年修訂之高等工業学校化工类各專業用“有机化学教学大綱”編写而成。除緒論外,全書分为开鏈化合物、脂环化合物、芳香化合物及杂环化合物四編,共計三十五章。書中內容力求保持現代科学水平,重視理論与实际結合,并随时闡明本学科之系統性及相关性,使讀者易旁其奥,而能运用自如。

为使讀者能循序以进,对于个别章节曾略作調整。在不影响总学时之原則下,少数章节之講授時間可酌情伸縮。

本書为便于讀者在若干問題上求得进一步理解起見,于有关部分附加参考資料,以小体字排印。

書中所用名詞及術語,主要以中国科学院出版之“化学化工術語”为依据。个别名詞系編者自創,將于注解中加以說明。

参加本書編写工作者为苏企洵(主編)、憚魁宏、徐寿昌、任友达和曹忠民。原稿經討論后,由主編人最后整理定稿。

本書承北京医学院王序先生审閱,并提出宝貴意見,在此深表謝忱。在編写过程中,天津大学、华东化工学院、大連工学院三校有机化学教研室諸同志,对本書內容曾提供不少参考意見。書中索引由袁履冰同志协助編訂。謹此致謝。

脫稿倉卒,舛誤难免。敬希国内学者予以指正,不胜感禱。

編者識

一九五八年九月

目 录

序言

緒論.....	1
§ 0-1. 有机化学的研究对象和發展簡史	1
§ 0-2. 有机化合物的特性	3
§ 0-3. 有机化学在国防和国民經济中的重要性	3
§ 0-4. 我国有机化学的成就和現狀	4
§ 0-5. 有机化合物的来源	5
§ 0-6. 有机化合物的精制	6
(1) 結晶法	
(2) 蒸餾法	
§ 0-7. 有机化合物的元素分析	6
(1) 元素定性分析	
(2) 元素定量分析	
§ 0-8. 有机化合物的实验式和分子式	9
§ 0-9. 有机化合物的結構理論	10
(1) 建立結構理論的初期	
(2) 布特列洛夫的化学結構理論	
§ 0-10. 結構理論的發展.....	13
(1) 碳原子的正四面体学說	
(2) 化合价的电子学說	
§ 0-11. 电子云和杂化电子.....	15
§ 0-12. 共价鍵的本性.....	17
(1) 鍵長	
(2) 鍵能	
(3) 鍵角	
(4) 鍵的極性和極化性	
§ 0-13. 有机化合物的分类.....	18
(1) 开鏈化合物(亦称脂肪族化合物)	
(2) 脂环族化合物	
(3) 芳香族化合物	
(4) 杂环化合物	

第一編 开鏈化合物

第一章 烷烴.....	20
§ 1-1. 烷烴的定义、通式和同系列.....	20
§ 1-2. 烷烴的同分异构	21
§ 1-3. 烷烴的命名法	22
(1) 習慣命名法	
(2) 衍生命名法	
(3) 系統命名法	
§ 1-4. 烷烴的天然来源	24
(1) 天然气	
(2) 石油	
(3) 頁岩油	
(4) 地蠟	
§ 1-5. 烷烴的制法	25
(1) 由不饱和烴加氢	
(2) 从鹵烷制备	
(3) 从羧酸鹽制备	
§ 1-6. 烷烴的物理性質	26
§ 1-7. 烷烴的化学性質	28
(1) 与鹵素作用	
(2) 与硫酸作用	
(3) 与硫酸氯作用	
(4) 与硝酸作用	
(5) 氧化	
(6) 热裂	
§ 1-8. 甲烷	30
§ 1-9. 石油	31
(1) 石油和它的重要性	
(2) 石油的分餾	
(3) 石油的精制	
(4) 汽油的辛烷值	
(5) 石油的热裂	
(6) 合成汽油(人造汽油)	
§ 1-10. 我国的石油工業.....	35
第二章 烯烴.....	35
§ 2-1. 烯烴的同分异构和命名法	35
§ 2-2. 双鍵的近代电子概念	36
§ 2-3. 烯烴的制法	37
(1) 由醇类去水	
(2) 由鹵烷去鹵化氢	
(3) 由鄰二鹵烷去鹵素	
(4) 由烷烴去氢和热裂	
§ 2-4. 烯烴的物理性質	38
§ 2-5. 烯烴的化学性質	39
(1) 加成反应	
(2) 异构化	
(3) 氧化反应	
(4) 臭氧化反应	
(5) 聚合反应	

(6)与 CO 和 H ₂ 作用		(2)丙烯
§ 2-6. 几个重要的烯烃44		(3)丁烯
(1)乙烯		
第三章 炔烃.....		
§ 3-1. 叁键的近代电子概念45		(1)加成反应
§ 3-2. 炔烃的制法47		(2)氧化反应
(1)从二卤烷制备		(3)聚合反应
(2)从乙炔的烷基化制备		(4)异构化
§ 3-3. 炔烃的物理性质47		(5)金属衍生物的生成
§ 3-4. 炔烃的化学性质48	§ 3-5. 乙炔.....	
第四章 二烯烃.....		
§ 4-1. 二烯烃的三种类型54		(2)生胶
§ 4-2. 共轭二烯烃的特性54		(3)硫化
(1)加成反应	§ 4-5. 合成橡胶.....	
(2)聚合反应	(1)丁[纳]橡胶	
§ 4-3. 重要的共轭二烯烃57	(2)丁苯橡胶	
(1)丁二烯-[1, 3]	(3)丁腈橡胶	
(2)2-甲基丁二烯-[1, 3]	(4)异丁橡胶	
§ 4-4. 天然橡胶58	(5)氯丁橡胶	
(1)来源		
第五章 烃的卤素衍生物.....		
(一) 饱和烃的一元卤素衍生物	§ 5-7. 重要的多卤代烃.....	
§ 5-1. 烷烃的同分异构和命名法63	(1)二碘甲烷	
§ 5-2. 烷烃的制法64	(2)三氯甲烷	
(1)由烷烃直接卤化	(3)三碘甲烷	
(2)由烯烃加卤化氢	(4)四氯化碳	
(3)由醇制备	(5)二氯二氯甲烷	
§ 5-3. 烷烃的物理性质65	(6)1, 2-二氯乙烷	
§ 5-4. 烷烃的化学性质66	(三) 不饱和烃的卤素衍生物	
(1)置换反应	§ 5-8. 烯烃一卤衍生物的制法和性质71	
(2)去卤化氢	§ 5-9. 双键位置对卤原子活度的影响 71	
(3)还原	§ 5-10. 几个重要的不饱和烃卤素衍生物.....72	
(4)与金属作用	(1)氯乙烯	
§ 5-5. 氟烷68	(2)四氯乙烯	
(二) 饱和烃的多卤衍生物	(3)2-氯丁二烯-[1, 3]	
§ 5-6. 多卤代烃的制法和性质68		
第六章 有机金属化合物.....		
§ 6-1. 有机金属化合物的一般制法和性质74	(3)与羰基化合物作用	
§ 6-2. 有机锌化合物74	(4)与二氧化碳作用	
§ 6-3. 有机镁化合物75	§ 6-4. 有机锂化合物.....	
(1)与含有活泼氢的化合物作用	§ 6-5. 有机铅化合物.....	
(2)与烃的卤素衍生物作用		
第七章 醇.....		
(一) 饱和一元醇	(3)由醛或酮还原	
§ 7-1. 饱和一元醇的结构、同分异构和命名.....78	(4)由酯还原	
§ 7-2. 饱和一元醇的制法79	(5)应用格林尼亚试剂合成	
(1)由卤烷水解	§ 7-3. 饱和一元醇的物理性质.....	
(2)由烯烃制备	§ 7-4. 饱和一元醇的化学性质.....	

(1)与金属作用	
(2)与卤化磷作用	
(3)与氢卤酸作用	
(4)酯的生成	
(5)去水反应	
(6)氧化反应	
§ 7-5. 重要的饱和一元醇	84
(1)甲醇	
(2)乙醇	
杂醇油	
高级饱和一元醇	
(二) 不饱和一元醇	
§ 7-6. 丙烯醇	86
(三) 多元醇	
§ 7-7. 二元醇的制法	87
(1)由二卤衍生物制备	
(2)由卤醇制备	
(3)由烯烃氯化	
(4)由还原	
§ 7-8. 二元醇的物理性质	87
§ 7-9. 二元醇的化学性质	88
(1)去水反应	
(2)氧化反应	
§ 7-10. 乙二醇	90
§ 7-11. 丙三醇(甘油)	90
第八章 醚	91
(一) 饱和醚	
§ 8-1. 饱和醚的制法	92
(1)由醇去水	
(2)由卤烷与醇钠作用	
§ 8-2. 饱和醚的物理性质和化学性质	93
(1)物理性质	
(2)化学性质	
§ 8-3. 重要的饱和醚	94
(1)乙醚	
(2)异丙醚	
(二) 不饱和醚	
§ 8-4. 有机过氧化物的概念	95
(二) 不饱和醚	
§ 8-5. 乙烯基醚	95
(1)烷基乙烯基醚	
(2)二乙烯基醚	
(三) 环醚	
§ 8-6. 环氧乙烷	96
§ 8-7. 1,4-环氧丁烷	97
§ 8-8. 1,4-二氧杂环	97
第九章 醛和酮	98
(一) 饱和一元醛和酮	
§ 9-1. 饱和一元醛和酮的同分异构和命名	98
(1)同分异构	
(2)命名法	
§ 9-2. 饱和一元醛和酮的制法	99
(1)由醇制备	
(2)由炔烃制备	
(3)由羧酸及其衍生物制备	
(4)由同二卤烷水解来制备	
(5)由烯烃与一氧化碳及氢合成	
§ 9-3. 饱和一元醛和酮的物理性质	101
§ 9-4. 饱和一元醛和酮的化学性质	102
(1)简单的加成反应	
(2)加成后去水	
(3)聚合反应	
(4)羰基氧原子的置换	
(5) α -氢的反应	
(6)氧化反应	
(7)歧化反应	
(8)醛的定性检验	
§ 9-5. 重要的饱和一元醛和酮	110
(1)甲醛	
(2)乙醛	
(3)丙酮	
(二) 不饱和醛及酮	
§ 9-6. 重要的不饱和醛及酮	113
(1)丙烯醛	
(2)丁烯-[2]-醛	
(3)甲基乙烯基酮	
(4)4-甲基戊烯-[3]-酮-[2]	
§ 9-7. 烯酮	114
(三) 二醛及二酮	
§ 9-8. 重要的二醛和二酮	118
(1)乙二醛	
(2)丁二酮	
(3)戊二酮-[2,4]	
(4)由羧酸衍生物制备	
(5)由烯烃与一氧化碳及水作用	
§ 10-2. 饱和一元羧酸的物理性质	118
§ 10-3. 饱和一元羧酸的化学性质	120
(1)酸性	
第十章 羧酸	117
(一) 饱和一元羧酸	
§ 10-1. 饱和一元羧酸的制法	117
(1)氧化法	
(2)由腈水解	
(3)用格林尼亚试剂制备	

(2) 酐的生成		(3) 亞麻酸(十八三烯-[9, 12, 15]-酸)	
(3) 酰肼的生成		(4) 桐油酸(十八三烯-[9, 11, 13]-酸)	
(4) 酞的生成		(三) 饱和二元羧酸	
(5) 酰胺的生成		§ 10-9. 饱和二元羧酸的物理性質和化学性質	125
(6) 去羧反应		§ 10-10. 乙二酸	126
(7) 卤代反应		§ 10-11. 丙二酸及丙二酸酯	126
§ 10-4. 甲酸	121	§ 10-12. 丁二酸	128
§ 10-5. 乙酸	122	§ 10-13. 己二酸	128
§ 10-6. 高級饱和一元羧酸	122	(四) 不飽和二元羧酸	
(二) 不飽和一元羧酸		§ 10-14. 丁烯二酸	129
§ 10-7. 丙烯酸	123	(1) 反丁烯二酸	
§ 10-8. 油酸和其他高級不飽和脂肪酸	124	(2) 順丁烯二酸	
(1) 油酸(十八烯-[9]-酸)		§ 10-15. 順反异构	131
(2) 亞油酸(十八二烯-[9, 12]-酸)			
第十一章 羧酸衍生物			132
(一) 酰肼		(5) 还原或加氢	
§ 11-1. 酰肼的制法	132	§ 11-7. 原酸酯	136
(1) 由羧酸与氯化磷作用		§ 11-8. 蜡和油脂	137
(2) 由羧酸与亞硫酰氯作用		(1) 蜡	
§ 11-2. 酰肼的性質	133	(2) 油脂的組成和結構	
(1) 酰化反应		(3) 油脂的性質	
(2) 与格林尼亞試剂作用		(4) 油脂的用途	
(3) 还原反应		§ 11-9. 無机酸酯	139
(二) 酐		(1) 硫酸酯	
§ 11-3. 酐的制法和性質	133	(2) 硝酸酯	
(1) 制法		(3) 亞硝酸酯	
(2) 物理性質和化学性質		(4) 磷酸酯	
§ 11-4. 乙酐	134	(四) 酰胺	
(三) 酯		§ 11-10. 酰胺的制法	140
§ 11-5. 酯的制法	134	(1) 由羧酸衍生物制备	
(1) 酯化反应		(2) 由鉍鹽加热分解	
(2) 由醇与酰化剂作用		(3) 由腈水解	
(3) 由羧酸鹽制备		§ 11-11. 酰胺的性質	141
§ 11-6. 酯的性質	135	(1) 弱鹼性和弱酸性	
(1) 水解		(2) 水解	
(2) 醇解		(3) 去水反应	
(3) 氨解		(4) 与亞硝酸作用	
(4) 与格林尼亞試剂作用		(5) 降級反应	
第十二章 脂肪族含硫化合物			142
(一) 硫醇		(二) 硫醚	
§ 12-1. 硫醇的制法	142	§ 12-4. 硫醚的制法	145
(1) 由氫硫化鉀与烷基化剂作用		§ 12-5. 硫醚的性質	145
(2) 由醇制备		(1) 亞磺和磺的生成	
§ 12-2. 硫醇的性質	143	(2) 硫化合物的生成	
(1) 物理性質		§ 12-6. 芥子气	146
(2) 化学性質		(三) 磺酸	
§ 12-3. 重要的硫醇	144	§ 12-7. 脂肪族磺酸	146
(1) 甲硫醇		(1) 制法	
(2) 乙硫醇		(2) 性質	
(3) 十二硫醇			

第十三章 脂肪族含氮化合物.....	147
(一) 硝基化合物	
§ 13-1. 硝基化合物的结构.....	147
§ 13-2. 硝基化合物的分类和命名法.....	148
§ 13-3. 硝基化合物的制法.....	148
(1) 烷烃的直接硝化	
(2) 由卤烷与亚硝酸银作用	
§ 13-4. 硝基化合物的物理性质.....	149
§ 13-5. 硝基化合物的化学性质.....	149
(1) 与鹼的作用——硝基化合物的互变异构	
(2) 还原	
(3) 与亚硝酸作用	
(4) 与醛或酮缩合	
§ 13-6. 硝基甲烷及其衍生物.....	151
(1) 硝基甲烷	
(2) 三氯代硝基甲烷	
(二) 胺	
§ 13-7. 胺的结构、分类和同分异构.....	152
§ 13-8. 胺的命名法.....	153
§ 13-9. 胺的制法.....	153
(1) 由氨的烷基化作用制备	
(2) 由含氮化合物的还原制备	
(3) 由霍夫曼酰胺降級反应制备	
§ 13-10. 胺的物理性质.....	155
§ 13-11. 胺的化学性质.....	155
(三) 胍和异胍	
§ 13-12. 季铵盐和季铵碱.....	158
§ 13-13. 二胺.....	158
(1) 二胺的一般制法和性质	
(2) 己二胺	
(三) 胍和异胍	
§ 13-14. 胍.....	160
(1) 制法	
(2) 胍的性质	
§ 13-15. 丙烯腈.....	161
§ 13-16. 异腈.....	162
(1) 结构和命名	
(2) 制法	
(3) 性质	
(四) 重氮化合物	
§ 13-17. 重氮甲烷.....	163
(1) 制法	
(2) 性质	
十四章 脂肪族磷及砷化合物.....	164
§ 14-1. 脂肪族磷化合物.....	165
§ 14-2. 脂肪族砷化合物.....	166
第十五章 有机硅化合物.....	169
§ 15-1. 硅烷和烷基硅烷.....	170
(1) 硅烷	
(2) 烷基硅烷	
§ 15-2. 氯代硅烷、烷基氯代硅烷和硅醇.....	171
§ 15-3. 烷基烷氧基硅烷.....	172
§ 15-4. 多缩硅醇.....	173
(1) 硅油	
(2) 硅橡胶	
(3) 硅树脂	
第十六章 卤代酸.....	175
§ 16-1. 卤代酸的制法.....	175
(1) α -卤代酸的制备	
(2) β -和 γ -卤代酸的制备	
(3) ω -卤代酸的制备	
§ 16-2. 卤代酸的性质.....	176
(1) 酸性	
(2) 水解反应	
§ 16-3. 重要的卤代酸.....	177
(1) 氯乙酸	
(2) 三氯乙酸	
(3) 氟乙酸	
(1) 醇和酸的典型反应	
(2) 脱水反应	
(3) α -羧基酸的分解反应	
第十七章 羧基酸.....	178
§ 17-1. 羧基酸的制法.....	179
(1) 由羧基腈水解	
(2) 由卤代酸水解	
(3) 由二元醇或羧基醛氧化	
(4) 由烯酸加水	
(5) 由羧基化合物与卤代酸酐作用	
§ 17-2. 羧基酸的物理性质.....	180
§ 17-3. 羧基酸的化学性质.....	180
§ 17-4. 乳酸.....	182
§ 17-5. 旋光异构现象.....	183
§ 17-6. 具有一个不对称碳原子化合物的旋光异构.....	185
§ 17-7. 苹果酸.....	186

§ 17-8. 酒石酸	187	(1)机械法	
§ 17-9. 檸檬酸	188	(2)生物化学法	
§ 17-10. 具有两个以上不对称碳原子的 旋光异构	189	(3)化学法	
§ 17-11. 外消旋体的分离	191	§ 17-12. 不对称合成的概念	192
第十八章 醛酸和酮酸	193	(1)丁酮-[3]-酸酯的制法	
§ 18-1. 乙醛酸	193	(2)丁酮-[3]-酸酯的性质	
§ 18-2. 丙酮酸	194	§ 18-5. 丁酮-[3]-酸酯在有机合成上的应用	197
§ 18-3. 丁酮-[3]-酸	194	(4)加热分解	
§ 18-4. 丁酮-[3]-酸酯和它的互变异构现象	195	(5)尿甲醛树脂的生成	
第十九章 碳酸衍生物	199	§ 19-4. 酰脲	203
§ 19-1. 碳酰氯及其衍生物	199	(1)环丙二酰脲	
(1)碳酰氯		(2)尿酸	
(2)氯甲酸酯		§ 19-5. 胍	205
(3)氨基甲酸酯		§ 19-6. 含硫的碳酸衍生物	206
§ 19-2. 碳酸酯	200	(1)硫脲	
§ 19-3. 碳酸胺	201	(2)黄酸和黄酸鹽	
(1)水解			
(2)放氮反应			
(3)鹽的生成			
第二十章 碳水化合物	206	(1)葡萄糖	
§ 20-1. 碳水化合物的存在和重要性	207	(2)果糖	
§ 20-2. 碳水化合物的涵义和分类	207	(3)維生素C	
(1)單糖		(4)D(+)-半乳糖	
(2)式糖		(5)L(+)-阿刺伯糖和D(+)-木糖	
(3)多糖		(二) 式糖	
(一) 單糖		§ 20-8. 式糖的结构和化学性质	222
§ 20-3. 單糖的结构	208	(1)通过第二分子單糖的式羥基而結合起来	
(1)己糖和己酮糖的开链式		(2)通过第二分子單糖的醇羥基而結合起来	
(2)己糖和己酮糖的氧环式		§ 20-9. 重要的式糖	223
§ 20-4. 單糖的制法	211	(1)蔗糖	
(1)由甲醛合成		(2)麦芽糖	
(2)由多元醇氧化		(3)纖維式糖	
(3)由甘油合成		(4)乳糖	
(4)由低級的糖增長碳鏈合成高一級的糖		(三) 多糖	
(5)由高一級的單糖減短碳鏈制成低一級的單糖		§ 20-10. 淀粉	225
§ 20-5. 單糖的化学性質	212	§ 20-11. 纖維素	226
(1)氧化		(1)差纖維素	
(2)还原		(2)酯化	
(3)与氫氰酸作用		(3)烷基化	
(4)脎的生成		(4)与酸作用	
(5)脎的生成		(5)氧化	
(6)与鹼作用		§ 20-12. 工業上重要的纖維素衍生物	227
(7)酰基化及烷基化		(1)纖維素醯类	
(8)發酵		(2)纖維素醚	
§ 20-6. 單糖的立体化学	216	§ 20-13. 多縮戊糖	228
(1)己糖开链式的立体化学		(1)多縮阿刺伯糖	
(2)己糖氧环式的立体化学		(2)多縮木糖	
§ 20-7. 重要的單糖和它們的衍生物	218		

第二十一章 氨基酸和蛋白質	228
(一) 氨基酸	
§ 21-1. 氨基酸的天然来源和制法	229
(1) 蛋白質的水解	
(2) 由鹵代酸与氨作用	
(3) 由羧基脲合成	
(4) 不饱和羧酸和氨加成	
(5) 醛和丙二酸与氨作用——罗吉昂諾夫法	
§ 21-2. 氨基酸的性質	232
(1) 成鹽作用	
(2) 羧基的反应	
(3) 氨基的反应	
(4) 受熱后的反应	
§ 21-3. 重要的氨基酸	234
(1) 氨基乙酸(甘氨酸)	
(2) 氨基戊二酸(谷氨酸)	
(3) ϵ -氨基己酸	
(4) 亮氨酸和异亮氨酸	
(二) 蛋白質	
§ 21-4. 研究蛋白質的意义	235
§ 21-5. 蛋白質的組成和分类	236
(1) 單純蛋白質	
(2) 結合蛋白質	
§ 21-6. 蛋白質的性質	236
(1) 鹽析作用	
(2) 变性作用	
(3) 顏色反应	
(4) 蛋白質的水解作用	
§ 21-7. 蛋白質的結構	238

第二編 脂环族化合物

第二十二章 脂环族化合物	241
(一) 脂环烴及其衍生物	
§ 22-1. 脂环族化合物的天然存在和制备	241
(1) 由二鹵烷制备	
(2) 由二元羧酸制备	
(3) 由芳香族化合物制备	
(4) 用二烯合成法合成	
§ 22-2. 脂环化合物的物理性質	243
§ 22-3. 脂环化合物的化学性質	244
(1) 环的破裂	
(2) 芳構化	
(3) 环的异构化	
(4) 歧化反应	
§ 22-4. 环的稳定性——拜耳張力学說	243
§ 22-5. 脂环化合物的立体化学	248
§ 22-6. 重要的脂环化合物	249
(1) 环戊二烯	
(2) 环己烷	
(3) 环己醇和环己酮	
(4) 环辛四烯	
(二) 萜烯类化合物	
§ 22-7. 單萜烯类化合物	252
(1) 萜二烯-[1,8]	
(2) 薄荷醇和薄荷酮	
(3) 萜二醇-[1,8]和 α -萜烯醇	
§ 22-8. 双环萜烯类化合物	254
(1) 蒎烯	
(2) 蒎的含氧衍生物	
§ 22-9. 倍半萜烯和多萜烯类化合物	257

第三編 芳香族化合物

第二十三章 芳烴	255
§ 23-1. 苯的結構	253
§ 23-2. 苯同系物的同分异构及命名	261
§ 23-3. 芳香族化合物的来源	263
(1) 煤的干餾	
(2) 石油的芳構化	
§ 23-4. 苯及其同系物的合成	265
(1) 由乙炔合成苯	
(2) 由丙酮合成 1,3,5-三甲苯	
(3) 傅列德爾-克拉夫茨反应	
(4) 由芳酮还原	
(5) 伍尔兹-費特息反应	
(6) 由芳香族羧酸去羧	
§ 23-5. 苯及其同系物的物理性質	267
§ 23-6. 苯及其同系物的化学性質	267
(1) 取代反应	
(2) 加成反应	
(3) 氧化反应	
§ 23-7. 苯环的取代規律	270
(1) 鄰对位定位基对苯环的影响和它們的定位效应	
(2) 間位定位基对苯环的影响和它們的定位效应	
§ 23-8. 重要的芳烴	274
(1) 苯	
(2) 甲苯	
(3) 二甲苯	
(4) 苯乙炔	

第二十四章 芳烃的卤素衍生物.....	275
§ 24-1. 芳烃卤素衍生物的制法	276
(1) 卤素直接与苯环相连的卤素衍生物的制备	
(2) 卤素连在苯环侧链上的卤素衍生物的制备	
§ 24-2. 芳烃卤素衍生物的物理性质	278
§ 24-3. 芳烃卤素衍生物的化学性质	278
(1) 水解	
(2) 氢解	
(3) 与金属的作用	
(4) 环上的取代反应	
§ 24-4. 重要的卤素衍生物	280
(1) 氯苯	
(2) 二氯苯	
(3) 六氯化苯	
(4) 苯氯甲烷	
第二十五章 芳香族硝基化合物.....	281
§ 25-1. 芳香族硝基化合物的制法	282
(1) 硝基直接与苯环相连的芳香族硝基化合物的制法	
(2) 硝基连在侧链上的芳香族硝基化合物的制法	
§ 25-2. 芳香族硝基化合物的物理性质	284
§ 25-3. 芳香族硝基化合物的化学性质	284
(1) 硝基苯的还原	
(2) 硝基苯的环上取代反应	
(3) 硝基对于邻位和对位上取代基的影响	
§ 25-4. 重要的硝基化合物	289
(1) 硝基苯	
(2) 2, 4, 6-三硝基甲苯	
(3) 2, 4-二硝基氯苯	
第二十六章 芳香族磺酸.....	289
§ 26-1. 磺酸的制法	290
§ 26-2. 磺酸及磺酸盐的性质	291
(1) 水解(磺基被氢置换)	
(2) 碱熔(磺基被羟基置换)	
(3) 与氰化钠共热(磺基被氰基置换)	
(4) 磺酰氯的生成	
§ 26-3. 芳香族磺酸衍生物	292
(1) 磺酰氯、磺酰胺和磺酸酯	
(2) “氯胺”	
(3) 糖精	
§ 26-4. 磺酸在有机合成上的重要性	295
第二十七章 酚和芳醇	295
§ 27-1. 一元酚的来源和制法	296
(1) 从煤焦油中分离	
(2) 从磺酸制备	
(3) 从卤素衍生物制备	
(4) 从异丙苯氧化及分解制苯酚	
(5) 赖息胥合成法	
§ 27-2. 一元酚的物理性质	297
§ 27-3. 一元酚的化学性质	298
(1) 酚盐的生成	
(2) 醚的生成	
(3) 酯的生成	
(4) 羟基被氯置换	
(5) 与锌粉作用	
(6) 与三氯化铁的反应	
(7) 与卤素的作用	
(8) 与硝酸作用	
(9) 与硫酸的作用	
§ 27-4. 重要的一元酚	300
(1) 苯酚	
(2) 硝基酚类	
§ 27-5. 二元酚及其衍生物	305
(1) 邻-苯二酚	
(2) 间-苯二酚	
(3) 对-苯二酚	
(4) 醌	
§ 27-6. 三元酚	308
(1) 1, 2, 3-苯三酚	
(2) 1, 2, 4-苯三酚	
(3) 1, 3, 5-苯三酚	
§ 27-7. 芳醇	310
(2) 成盐	
(3) 烷基化	
(4) 酰基化	
(5) 与亚硝酸的作用	
(6) 卤化	
(7) 硝化	
(8) 磺化	
第二十八章 芳胺.....	311
§ 28-1. 芳胺的制法	312
(1) 硝基化合物的还原	
(2) 卤素衍生物的氢解	
(3) 从伯胺制备仲胺和叔胺	
§ 28-2. 芳胺的物理性质	314
§ 28-3. 芳胺的化学性质	314
(1) 氧化	

§ 28-4. 重要的芳胺及其衍生物	318	(4) 硝基苯胺	
(1) 苯胺		(5) 对-氨基苯磺酸和它的衍生物	
(2) 甲苯胺		(6) 苯二胺	
(3) N-甲基苯胺和 N, N-二甲基苯胺		(7) 氨基苯酚	
第二十九章 重氮和偶氮化合物	321		
§ 29-1. 重氮化反应	322	(4) -N ₂ X 被-CN 置换	
§ 29-2. 重氮化合物的结构	322	(5) 苯肼的生成	
§ 29-3. 重氮盐的反应	323	(6) 偶联反应	
(1) -N ₂ X 被-OH 置换		§ 29-4. 偶氮化合物和偶氮染料	326
(2) -N ₂ X 被-H 置换		§ 29-5. 结构与颜色的关系	327
(3) -N ₂ X 被卤素置换			
第三十章 芳香族砷化合物和金属化合物	329		
(一) 芳香族砷化合物		(3) 亚当毒气	
§ 30-1. 重要的芳香族砷化合物	330	(二) 芳香族金属化合物	
(1) 苯胂酸及其衍生物		§ 30-2. 芳香族镁化合物	331
(2) 3, 3'-二氨基-4, 4'-二羟基偶砷苯及其衍生物		§ 30-3. 芳香族汞化合物	332
第三十一章 芳醛和芳酮	332		
(一) 芳醛		(9) 安息香缩合	
§ 31-1. 芳醛的制法	333	(10) 三苯甲烷衍生物的生成	
(1) 由同碳二卤衍生物的水解		(11) 与银作用	
(2) 由芳醇或芳烃的氧化		§ 31-4. 重要的芳醛	337
(3) 环上的甲酰基化		(1) 苯甲醛	
§ 31-2. 芳醛的物理性质	334	(2) 水杨醛	
§ 31-3. 芳醛的化学性质	334	(二) 芳酮	
(1) 氧化		§ 31-5. 芳酮的制法	338
(2) 还原		§ 31-6. 芳酮的化学性质	339
(3) 羰基加成反应		§ 31-7. 重要的芳酮	339
(4) 与羰基试剂的缩合反应		(1) 苯乙酮	
(5) 与伯胺的反应		(2) 二苯甲酮	
(6) 康尼查罗反应		(3) 苄席勒酮	
(7) 与脂肪醛或酮的缩合		§ 31-8. 贝克曼重排	340
(8) 柏琴反应			
第三十二章 芳香族羧酸及其衍生物	341		
§ 32-1. 芳香族羧酸的制法	341	(2) 邻-苯二甲酸及邻-苯二甲酐	
(1) 由苯环侧链的氧化		(3) 对-苯二甲酸	
(2) 由同碳三卤化物的水解		(4) 水杨酸	
(3) 从格林尼亚试剂制备		(5) 五倍子酸	
(4) 芳腈的水解		(6) 氨基苯甲酸	
§ 32-2. 芳香族羧酸的物理性质	342	§ 32-5. 羧基在侧链上的芳香族羧酸	350
§ 32-3. 芳香族羧酸的化学性质	343	(1) 苯乙酸	
§ 32-4. 重要的芳香族羧酸及其衍生物	343	(2) 苦杏仁酸	
(1) 苯甲酸		(3) 肉桂酸	
第三十三章 多环芳烃及其衍生物	351		
§ 33-1. 联苯及其衍生物	351	§ 33-2. 二苯甲烷	354
(1) 联苯		§ 33-3. 三苯甲烷及其衍生物	355
(2) 联苯胺		(1) 与碱金属作用	
(3) 联苯衍生物的立体化学		(2) 与卤素作用	

緒 論

§ 0-1. 有机化学的研究对象和發展簡史

当开始研究任何一門科学的时候，首先應該知道它究竟研究些什么。

化学是研究物質和它們的变化的科学。有机化学是化学中的一个部門，它的研究对象是“有机物質”。什么是有机物質呢？我們可以从有机化学的發展史中来認識这个問題。

和其他科学一样，有机化学是随着社会生产力的發展和人类对于物質世界認識的增長而發展起来的。

古时候的人民，就能利用他們所發現的許多天然产物。他們从地壳中取得各种矿物，从动物和植物取得食物、藥材、染料等。他們逐漸学会了把天然产物加工，制成品質較好和更合于实用的材料。在这个时期，人們虽然已經接触到許多化学現象，但是并不了解那些現象的真實意义。当时的化学知識，只能算是一种技艺；而且把所观察到的化学現象，常常赋予神秘的色彩。

在中世紀時期，由于受着封建制度的影响，生产力的發展比較緩慢。因此，在一个很長的时期內，化学知識的增長也受着相当的限制。直到十六世紀以后，在欧洲开始兴起了資本主义，随着社会生产力的提高，化学的發展进入了新的阶段。

十七世紀后半期，化学家把自然界中所有的物質，按照它們的来源分为三大类：来自动物的称为动物物質，来自植物的称为植物物質，来自地壳的称为矿物物質。后来發現，有些物質在动物和植物中都能存在，于是动物物質和植物物質之間的界限开始消除，而把所有存在于生物界的物質統称为有机物質。由非生物所得的物質，則称为無机物質。

十八世紀末叶，化学家用分析方法研究了大量的有机物質。当时發現一切有机物質都含有碳元素。此外，最常見的还有氫、氧、氮等元素。有机物質似乎由少数的元素所組成^①。这样，在有机物質与無机物質之間就形成了一个明显的对比；因为組成無机物質的元素，在当时所知道的已有几十种之多。

有机化学这个名詞是在 1806 年由貝齐里斯^②提出来的。貝齐里斯是当时一个有名的化学家。他在研究有机物質的过程中，遇到了許多困难，覺得有机物質不論在組成上或性質上都具有它們的特点。同时又因为当时的有机物質都是从生物中得来，并没有人能够在实验室內制出。因此，貝齐里斯認為：只有生物才能制造有机物質，因为生物具有一种“生命力”。依靠这种“生命力”，便可以进行那些在实验室內所不能进行的化学反应。化学家在实验室內虽然能够制出各种無机物質，但不能制出任何有机物質。貝齐里斯还認為：元素在生物界中所遵守的定律，与它們在非生物界中所遵守的定律是不相同的。他給有机化学下了一个定义：有机化学是“动植

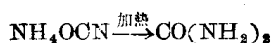
① 現在已經知道，有机物質中所含元素的种类是很多的。

② 貝齐里斯(J. J. Berzelius, 1779—1848)，瑞典化学家，生命力学說的創始人，在当时科学界他拥有很大的威望。

物的或在生命力影响下所生成的物質的化学”。但是他並沒有說明生命力究竟是什么，而認為是一种不可思議的东西。显然，这是一种唯心的观念，完全無法加以解釋的。

生命力学說把当时化学家不能制成有机物質的原因，說成是由于缺乏“生命力”。这样就等于解除了化学家的武裝，不必再去进行制造有机物質的研究；因为根据生命力学說，用人工方法制造有机物質的任何嘗試，都是徒勞無益的。生命力学說把世界看成是分裂的。它把有机物質与無机物質对立起来，使有机化学与無机化学之間形成了不可逾越的壁壘，阻碍了化学的向前發展。

但是，新的实验材料証明，生命力学說是站不住的。1824年，武勒^①从無机物質氰与水合成了草酸，而草酸是普遍存在于植物中的有机物質。1828年，他又从一种称为氰酸銨的無机物質加热而得到尿素。



尿素含在哺乳动物的尿里，是一种典型的有机物質。尿素的合成，虽广泛地引起了化学家的注意，但是由于当时的唯心論者为生命力学說提出了許多辯护，所以一时还没有能够把生命力学說完全推翻。

虽然如此，尿素的合成畢竟啓發了許多化学家。他們研究了很多有机物質的元素組成之后，便設法进行着合成工作。1845年，柯尔貝^②合成了醋酸。从前一向是由植物中取得的許多有机酸，如酒石酸、檸檬酸、苹果酸等，在較短的时期內也都用合成方法制造出来了。1854—1860年，貝泰罗^③合成了許多更复杂的有机物質，包括脂肪类物質在內。1861年，布特列洛夫^④合成了糖类物質。

在許多生动的事实面前，流行一时的生命力学說，终于由动搖而澈底地被击潰了。有机合成的成就和發展，說明唯物主义在有机化学中得到了輝煌的胜利。人类对于物質世界的認識也有了进一步的提高。有机合成的实现，說明了有机物質的生成并不需要什么“生命力”，完全可以由人工方法进行，問題是在于如何去創造能够使有机合成实现的各种条件。有机合成的迅速发展，积累了大量的实验材料。人們愈来愈清楚地知道，在無机物質与有机物質之間並沒有明显的界限。很多事实証明，研究無机物質时所用的化学定律，同样适用于有机物質。

在十九世紀六十年代以前，化学家往往只能摸索地进行着有机合成工作，缺乏預見的能力。当时对于所有的实验材料，並沒有很好地加以整理；而且由于缺乏比較完善的理論，許多化学現象也無法加以解釋。理論落后于实际，限制了有机化学的进一步发展。因此，当时的化学家普遍存在着一种要求，那就是如何能使很多有机化学知識变得系統化，并找出一个既能說明已

① 武勒(F. Wöhler, 1800—1882), 德国化学家, 貝齐里斯的學生, 哥廷根大学教授。

② 柯尔貝(H. Kolbe, 1818—1884), 德国化学家, 哥廷根大学博士, 来比錫大学教授。

③ 貝泰罗(Berthelot, 1827—1907), 法国化学家和政治家, 他进行过在高温时合成有机化合物的研究, 有机合成这个名詞是由他提出的。

④ 布特列洛夫(A. M. Бутлеров, 1828—1886), 偉大的俄国化学家, 有机化学結構理論的創始人, 喀山和彼得堡大学教授。互变异構的概念也是他首先提出来的。他不仅是一个有机化学理論家, 而且是一个杰出的有机合成家, 他以自己的实践, 証明并丰富了他的理論。

知事实又能对工作起着指导作用的正确理論。化学結構理論的建立[見 § 0-9],基本上把这問題解决了。

从历史上遗留下来的“有机化学”这个名詞,現在虽然仍旧采用着,可是它的涵义已發生了根本的变化。前面已經指出,碳元素是一切有机物質的主要成分;因此,有机化学可以認為是“含碳化合物的化学”。但是,如果把 CO_2 、 CS_2 、 H_2CO_3 、 CaCO_3 等也看作是有机化合物的話,显然是不恰当的;因为这些化合物的性質接近于無机物質,通常把它們放在無机化学中討論。在以后各章中我們就可以知道,有机化学中所指的含碳化合物,实际上是碳氢化合物和它們的衍生物。因此,可以更确切地說,有机化学是“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

§ 0-2. 有机化合物的特性

既然有机化合物与無机化合物之間沒有明显的界限,那末为什么要把有机化学分开成为一門独立科学来研究呢?很多事实告訴我們,对于这两类化合物來說,不論在数量上或性質上都还有着一定程度的差別。

有机化合物在数量上的發展是非常惊人的。目前所知道的有机化合物,估計已在一百万种以上,而且还在迅速地增加着。至于無机化合物的数目,則仅有五万种左右。

大多数有机化合物是可以燃燒的。燃燒时容易發生分解。所以我們往往利用燃燒方法来对它們进行元素分析[見 § 0-7]。固体有机化合物的熔点較低,一般不超过 400° ;無机鹽类的熔点則較高,通常不能进行燃燒。

一般無机化合物易溶于水。有机化合物大多难溶于水,而溶于有机溶剂。

多数無机化合物能因电离作用而生成离子。它們的反应常在瞬息間完成。有机化合物則不易生成离子。反应速率較慢,且常有副反应發生。

但是,有机化合物不同于無机化合物的这些性質,也只是相对的。不能作为絕對的条件来考虑。

有机化合物所以具有它們的特性,与作为有机化合物骨干的碳原子的性質有关。因此,在整个化学領域中,对于含碳化合物的研究,應該具有特殊的地位;这就是說,把有机化学分开成为一門独立科学是完全必要的。

§ 0-3. 有机化学在国防和国民經济中的重要性

有机化学是許多化学工業的科学基础。石油、染料、塑料、合成橡膠、人造纖維、油脂、油漆、医藥、炸藥等工業,都依賴于有机化学的成就。其他如釀造、造紙、制革、制糖、食品等工業,也都与有机化学密切联系着。有机工業的建立和發展,不但弥补了天然有机产物的不足,大大地提高了社会的生产率;而且还能制出各种新的产品,以滿足人类日益增長的需要。由合成方法所制出的許多新的产品,往往是自然界所沒有的,或者是比天然产物具有更好的品質,因而有着更大的实用价值。例如,从煤或水煤气可以合成汽油,从煤焦油可以制出各种染料。品質优良的藥物、塑料、橡膠代用品等,都可用人工方法合成。有机化学和有机化学工業的迅速發展,使人类的

文明不断地向前推进。

有机工业与别种工业的联系也是十分密切的。例如,炸药工业与国防工业有关,合成橡胶工业与汽车工业有关,染料工业与印染工业有关,塑料工业与仪表制造工业有关。在农业方面,有机工业提供了各种各样的杀虫剂,为农作物的生长创造了有利条件。其他如交通运输和医疗卫生事业等,也不能不积极采用有机化学在这方面的成果。由此可见,有机化学在国防和国民经济中的地位,已是越来越重要了。

毫无疑问的,有机化学的突飞猛进,推动了各种有机工业的发展;而有机工业的迅速发展,则又反过来对有机化学提出了新的要求,因而刺激着这门科学的成长,使它能更快地达到更高的水平。

§0-4. 我国有机化学的成就和现状

我们不但有着悠久的历史,而且在文化上是一个光辉灿烂的国家。在几千年以前,我们的祖先就已经从劳动中积累了许多宝贵经验,不断地提高着自己的智慧,为人类作出许多重大的贡献。下面将简单地介绍一些在我国历史上关于有机化学方面的成就:

我国在夏、商时代(公元前 2205—1766 年)已能酿造美酒^①。酿造方法的发明和应用,比世界上其他国家要早得多。欧美各国在酿造方面的发展,是从研究和分析我国的酒药开始的。

天然染料的利用,在周朝时(公元前 1122—247 年)已有高度的发展。根据历史记载,当时设有专门官吏,管理漂染事宜。我国所产的靛蓝,在中世纪时由阿拉伯商人大量运销欧洲。

在西汉时(公元前 206—公元 25 年),我国人民已发现了煤和石油,并能加以利用。这是人类历史上的重大事件之一。

我国在东汉以前就已发明造纸。东汉和帝时(89—105 年),蔡伦^②利用树皮、鱼网、麻、破布等造成纸张,造纸的技术大为改进。纸的发明,使人类有了记录经验和传播知识的优良工具,因而加速了文化的发展。我国的造纸方法,从八世纪起由伊斯兰教徒传到大马士革。后来又传到地中海沿岸。十三世纪传入法国和欧洲各地。

漆器是我国的特产。在汉朝时已达到精工细作经久不变的程度。直到今天,对于中国漆的研究,仍为各国科学家所重视。

我国在秦朝时就有关于糖的记载。到了唐朝(618—907 年)已能制成结晶糖。这是制糖工业上的重要成就。

根据可以查考的资料,关于把有机化合物应用在医药方面的记载是很多的。周朝时已用酒作麻醉剂。三国时的名医华佗^③常利用麻醉剂以进行外科手术。各种药草的采用,在我国有着

① 战国策上说:“帝女仪狄作酒,而进于禹,禹饮而甘之曰‘后世必有以酒亡其国者’。遂疏仪狄而绝旨酒”。

② 蔡伦,汉朝桂阳人,字敬仲,和帝时中常侍。他总结了当时民间的造纸经验,把造成的纸献给皇帝,称为蔡侯纸。所以一般把他当作我国造纸的创始人。

③ 华佗,东汉谯人,字元化,他是当时著名的医士,善于针灸和施行外科手术,并用酒精等作麻醉剂。他精于药方,丰富了中药的宝库。