

有機化學

上 冊

И. С. ИОФФЕ (約非) 原著

東 北 師 範 大 學

化學系有機化學教研室改編

1953.9.

有機化學

上 冊

И. С. ИОФФЕ (約非) 原著

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

東 北 師 範 大 學

1953.9.

有機化學 (上冊)

著 者: И. С. ИОФФЕ (約非) 原著

編 譯 者: 化學系有機化學教研室改編

出版者: 教 務 處 教 材 科

印刷者: 長 春 印 刷 廠

1958.9. 初 版

有機化學上冊目錄

第一章 緒論	1
(一) 有機化學的發生和發展	1
(二) 研究有機化合物的方法	5
(三) <u>布特列洛夫</u> 的結構學說	7
第一部 烴	11
第二章 飽和烴	11
(一) 鏈狀飽和烴	11
(二) 環狀飽和烴	32
第三章 未飽和烴	45
(一) 烯 烴	45
(二) 炔 烴	62
(三) 未飽和環烴	68
第四章 芳香烴	70
(一) 一般狀態	70
(二) 性質及反應	75
(三) 製 法	82
第五章 多環烴	85
(一) 一般狀態	85
(二) 稠環芳香烴	88
(三) 多環萜類	93
(四) 甾族化合物	95

第二部 烴底最簡單衍生物	97
第六章 烴底鹵代衍生物	97
(一) 一般狀態	97
(二) 性質及反應	102
(三) 製 法	110
烴底含氧衍生物	113
第七章 醇和酚及它們的衍生物醚	113
(一) 一般狀態	113
(二) 性質及反應	124
(三) 製 法	132
第八章 醛、酮、醴	135
(一) 一般狀態	135
(二) 性質及反應	144
(三) 製 法	164
第九章 羧 酸	167
(一) 一般狀態	167
(二) 性質及反應	178
(三) 酯基化合物	185
(四) 製 法	201

第一章 緒 論

一、有機化學的產生和發展

在學習無機化學時，我們已經知道在我們周圍的一切——空氣、土地、礦物、動物、植物等等，都是由一共九十幾種化學元素構成的。但在十九世紀以前，人類僅能把這些自然界的物質分成礦物、植物、動物三大類，並也不很明瞭它們之間的關係的。後由科學的進一步發展，使人類把動物和植物合併成「有機物」，而把礦物當作「無機物」，但是，當時的人們，仍舊認為在這兩類物質之間，是有着絕對的不可逾越的鴻溝的。原來，那時的有機物是完全由動、植物生活產物製取的，這種產物在一系列的性質上，特別是不能用無機物製造這一點上，似乎與它的來源有機界有着密切的關聯。因此，人們把這類動、植物來源的，當時不能用無機物製取的化合物叫做「有機物」。

遠在太古時代，人們就已找到了各種動、植物生活產物的實際用途了。數千年前，特別在我國，不僅利用了許多動、植物生活產物作為藥物、染料、香料等等，並且在我國還首先應用了生物化學過程，以生產有機物質如酒和醋等。但人們能在這些動、植物生活產物中分離出比較純淨的有機物質，如酒中蒸餾出酒精，醋中蒸餾出醋酸等尚是十世紀左右的事。由於這些較純有機物的獲得和研究，於1552年由鍊金術士由酒精和硫酸作用而第一個製成了在自然界從未發見過的有機物叫做醚，嗣後並經製出了若干在自然界都未發現過的有機物化學變化產物。

十六世紀末年，由於醫學上的需要，刺激了人們對於天然有機物的研究，以尋找新的治療藥品，在許多完全帶有偶然性的實驗中，分離出來了各

種純粹的動植物來源的有機物。這種自天然產物中分離出純粹有機物的方法，和由這些純粹有機物中製取它們的化學變化產物的各種知識，到十八世紀已累積了很多實際的材料。這時，許多有機物在日常生活方面，及完全根據純經驗一代代傳下來的手工業方法方面，雖在還能滿足小手工業生產需要之下，使用了幾世紀；但已不能爲當時新誕生的資本主義生產方式所能容許，而產生了新的要求。

爲了更好地利用天然產物，以滿足這個新的要求，必須對於有機物的組成和性質作更深入的研究和認識。因此對於有機物的研究加強了，由天然產物中分離出來的單純有機物以及它們的化學變化產物也不斷地增加了。定性分析的結果，確證了它們都是含有碳的化合物。一般並都含有氫和氧；動物來源的物質還常含有氮。有時也含有硫和磷。

在研究天然有機物的時候，發見了它們的活性一般都不安定的，加熱則分解或引起燃燒。分析的結果，確定了它們大多是具有複雜組成份的物質。由於這種天然產物的特性使當時的化學家覺得有機物好像是根本和礦物來源的化合物不同似的。比如在十九世紀初年，有名的化學家柏齊利阿斯（Berzelius）就說過：『有機物的化學是那樣的特殊，當化學家由無機界轉入有機界的時候，他完全陷於陌生的部門中去了。』

當時對於有機化學的全部知識，還僅僅限於某些沒有系統的關於天然產物的分離方法，和若干有機物性質的知識堆積而已。這樣也就不可能了解這些有機物質所以具有特殊性質的原因。因此，柏齊利阿斯曾提出過錯誤觀念，說：『元素在生物界和在無生物界不同，是屬於另一種規律的。』和在生物組織中有着不能理解的且不能加以研究的『某種主宰』或『生命力』存在的。他不管這種斷言的不合理，甚而進一步認爲『生活過程產物和生成它的生物體離開以後，『生命力』還會伴隨着它』。所以，按着他的意見，有機物不僅在生物組織中形成是由於『生命力』，並且在有機物的化學變化產物中還含有『生命力』。

關於這種有機物特殊性質的不可知論的生命「學說」的解說，在十九世紀初就直接遭到了由礦物來源的物質製出了有機物的事實的反駁。這種「學說」的根源和中世紀哲學有關，它是這種反動的唯心論觀點在化學上的反映；它祇能阻礙着有機化學科學的發展。但是由於社會的需要，化學家的新的觀察和新的事實的發現，逐次地給這種生命觀點帶來了一系列的潰滅性的打擊而早已破產了。

在1828年當化學家魏勒（Wöhler）用硫酸銨和氰酸鉀作用，以製造氰酸銨的時候，無意中製得了尿素，而尿素是當時化學家所早已熟知的物質，它是動物尿中的主要成份，一直是在生物生活產物尿中結晶分離出來的所謂有機物；現在既能由礦物來源的氰酸銨中製得，也就直接地打破了有機物和無機物之間不可分割而硬被割裂的界限，並也第一次用事實駁倒了「生命力」等唯心論的學說，而使有機化學的研究導入了科學的途徑，得到了應有的和驚人的發展。所以恩格斯在自然辯證法導言上說：「自從用無機的方法造成那種向來只在生物有機體中才有的化合現象以後，化學證明了化學的法則，對於有機物，是和對於無機物一樣通用。由此無機和有機之間的鴻溝就填平掉了」。

雖然，化學家們從魏勒以後發現和創造了一系列的製備方法，從無機物製成了許多有機物，如科爾貝（Kolbe）合成了醋酸等，自己填平了無機物和有機物之間的鴻溝，積累了大量的實際材料；但是這些方法的發現，大部分是偶然性，化學家們對於有機物的研究，也是沒有信心地摸索着做的；因此，這些累積的材料，也僅僅是片斷的零星的一代代傳下來的純經驗，還不能够彙集這些經驗而使之系統化。而這個有機化學上的革命，正像門德列也夫對於化學的革命一樣，一直等到十九世紀的六十年代，化學和化學生產底發展達到了相當高度水平的時候，才由俄國的天才有機化學家布特列洛夫（А. М. Бутлеров）完成的。

在1861年，布特列洛夫創造了有機化學的「結構學說」之後，有機化學

才有可能由『搜集』的科學，變成了資料『整理』的科學而系統化了。由於這個理論的創立，也才澈底地打破了有機化學中的形而上學的和不可知論的『理論』。布特列洛夫並於1864年在他的新的有機化合物構造學說基礎之上出版了有名的著作『有機化學通論指導』。在這本名著中，他並正確地科學地預言了後來並經證實了的，許多從未發見過的有機化合物及其性質。按着恩格斯的說法：科學的開始，僅當我們在有限對象之中，認識了無限之時才開始的；那末我們可以說有機化學的成為科學，是從布特列洛夫的『結構學說』開始的。

由於布特列洛夫的天才創作，化學家們不僅會偶然地發現和合成某些有機物質，而且能科學地預言和有計劃地製造各種需要的理論上可能存在的有機物了；不僅能用無機物的方法合成了自生物生活產物中分離出來的化合物，而且製成了許多在有機界尚未發現的含碳化合物。嗣後並進一步確定了所有含碳化合物和它的來源沒有關係，而其他化合物的化學法則，也是一般地毫無例外地適用於一切含碳化合物。因而把含碳化合物叫做有機物，早已失掉了字面上的意義。但這個有着歷史根源的名稱，在新的和更較廣義的含義之下，在現代科學上，也仍被繼續地延用着。

已知有機物的數目，遠遠超過了在週期律中所有其他元素底衍生物的總和。這些化合物都是有着實際的意義的。有機物的複雜而更較特殊的化學構造，是所以能有這樣衆多的各種各樣的有機化合物的原因。這種化學構造，是和碳原子的特殊性質，即碳原子的能够生成簡單的，僅含有一個碳原子的，和複雜的，幾乎含有無數個碳原子的各種各樣化合物有關。爲了使更適合於講授和學習，把所有這些衆多的，特殊的，和在實際上很重要的含碳化合物，分列爲一個特殊的化學部門，自是完全必要的；並爲了上述歷史的原因，把這一部門就叫做有機化合物的化學或簡稱為有機化學。

正因爲這樣，在十九世紀後半葉和二十世紀初，由於化學家們系統地研究了自然界存在的有機化合物，並合成了不存在於自然界的含碳化合物，才

使有機化學建立起了一種新的工業部門，製造染料、藥物、火藥等物質，對於國民經濟的發展，起着重大的作用。

但是，在資本主義制度下，科學是掌握在資產階級手中，科學和技術的進步僅僅『意味着榨取血汗的藝術的進步。』因此當先進的科學和它們的利益發生衝突的時候，他們總是阻礙和限制着科學的發展。祇有在社會主義制度的蘇聯，才根本改變了科學的作用和其發展的條件。有機化學部門和其他科學部門一樣，在蘇聯湧現出了一系列的創造性的重大發現，使有機化學的研究對國防建設，工業和農業的經濟發展起着非常重要的作用。例如，石油的精煉，人造石油、人造橡膠、塑膠工業、染料工業、食品工業、醫藥製造工業、火藥工業、殺蟲劑的製造等在蘇聯不僅都已大規模地製造，並且繼續不斷的發展着。我們新中國成立後，由於社會制度的優越性，由於學習了蘇聯的先進經驗在有機化學部門，比如石油的合成，橡膠的生產，醫藥品的製造等各方面雖在短短的三年中也已有一定的成就和發展。

二、研究有機化合物的方法

有機化學，最初是研究自然界動植物來源物質的化學，後雖由於人們掌握了它們的規律性，特別是布特列洛夫的結構學說，九十餘年來創造了很多自然界不存在的而對人類生活非常有用的物質，但到現在為止，有機化學的主要對象還是動植物生活產物。研究有機化合物的基本方法，雖如所述的和研究無機化合物一樣，但由於它們更較複雜的構造，和它們的特殊性質如一般的容易燃燒。不易溶解於水，反應速度比較慢等，使研究有機物的方法，在一般的場合，和無機化合物的研究不盡相同。

1. 精製和分離：在開始研究一個有機化合物時，第一步須按檢定這個化合物是否純淨，檢定的方法，固體的化合物可以檢定其熔點，液體的化合物可以檢定其沸點，因為一切純淨的固體或液體的有機化合物都有恒定而敏銳的熔點或沸點（熔點和沸點的具體檢定方法將見於實驗講義內），如經檢

定而查覓這個化合物是不純淨的，在沒有進行下一步研究前，應先加以精製和分離。常用精製的方法有結晶、蒸餾、昇華、脫色、鹽析和抽取等，可以按照具體情況而適當的加以採用。

2. 元素分析;

(1) 定性分析; 進一步的研究方法是檢定這個化合物是由那些元素組成的，所有的有機化合物都含有碳元素通常都含有氫和氧，有時含有鹵素，氮，磷，硫，等幾種元素，但人工合成的有機物可能含有包括金屬在內的的所有元素。檢定的具體方法將在實驗講義內詳細討論。

(2) 定量分析: 有機物經由定性分析而已知含有那些元素之後，再檢定各元素之含量（百分比），這樣不但知道了化合物是由那些元素組成的，並且也知道了各種元素含量的比例，從而可計算得到它的實驗式。

例如有一 有機化合物的分析的結果如下:

$$C=20.0\% \quad N=46.4\%$$

$$H=6.7\% \quad O=26.9\%$$

在這個化合物的分子裡各元素原子的比例應為:

$$C=20.0/12=1.66,$$

$$H=6.7/1=6.7,$$

$$N=46.4/14=3.32,$$

$$O=26.9/16=1.68,$$

在化合物的分子裡各元素原子的數目自然不會是小數的，上面各數用其中最小的一個數除，就得各元素原子整數的比例即:

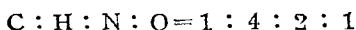
$$C=1.66+1.66=1$$

$$H=6.7+1.66=4$$

$$N=3.32+1.66=2$$

$$O=1.68+1.68=1$$

所以這個化合物的分子裡各元素原子最簡單整數之比例是



也就是 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$

這就是這個有機化合物的實驗式。

有機化合物的元素定量分析方法是根據它們的可燃性通常用分解的方法以測定它所含的碳，氫氧以至氮等的含量。其他特種元素的存在也都已有了特殊有效的定量方法。詳細的手續可以參考一般有機化學教科書和分析化學書籍。

3. 分子量測定：上面的實驗式只是表示分子中各元素原子間之互相比例，並不一定是分子中的確實原子數目。這個化合物的分子式可能是 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ，也可能是 $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2$ 或更高級倍數。這按着它的分子量是多少而決定，如這個化合物的分子量是60，它的分子式就是 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ，如它的分子量是120，則它的分子式就當是 $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2$ 或 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ ，必須先測定其分子量，才能決定其分子式，關於測定一個化合物的分子量，按照具體情況之不同所採用的方法亦有所不同，常用的方法為測定其溶液性質的如沸點升高和冰點降低法等，測定其氣相時的性質的如蒸氣密度等法。分子量知道以後，再由上邊所求出的實驗式就可以擬定它的分子式。

在研究有機化合物的時候，常會遇到兩種以上的分子，它們的組成份完全相同，而它們的物理性質和化學性質是不相同的。比如酒精的分子式為 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，是一種液體，沸點為 78°C ；但在後來又發現了一種氣體，沸點為 -23.6°C 但它的分子式經精確測定的結果也是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。所以在研究有機物的時候用分子式來表示是不足以反映它們各別的性質的。

三、布特列洛夫的結構學說

在布特列洛夫以前，化學家們認為分子是沒什麼一定的構造的，他們認為分子是許多原子隨便結合着的，不穩定而可變的東西，所以他們叫它做「自在物」。但是，就在那個時候，已經累積起來了很多事實的資料，和這

些認為分子是沒有一定構造的『自在物』的觀點，是有着顯著的矛盾的。

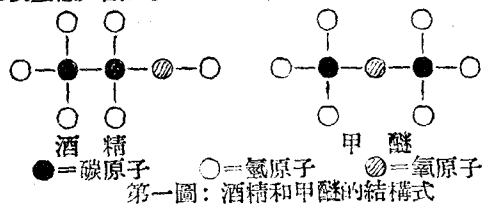
我們在學習無機化學的時候，已經知道了一種元素的原子和另一種元素的化合能力是有着一定的數量的，這就是原子價。比如鹵素祇能和一個氫原子化合所以鹵素是一價，氧是兩價，氮是三價，碳是四價等等。

布特列洛夫深入的研究了原子價以後，他證實了分子本身並不是許多原子堆成的混亂狀態，而是有着固定的式樣的，也就是原子在分子內的排列是有着一定規則的。

布特列洛夫結構學說的主要概念，表現在他1861年寫的『論物質底化學構造』一篇論文中。他寫道：『我是從這樣的思想出發的：物質成份中每一個化學原子，都參加着物體底形成，並且在其中以一定數量的從屬於它的親合力作用着，我把這種作用着的力的分配叫做化學構造；這種分配的結果使得化學原子直接地或間接地相互影響，聯合而組成了化學上的小顆粒。』根據他這個概念，就作出了一般物質性質的新的定義：『複雜『顆粒』的化學性質決定於元素組成部分的性質，數量以及它的化學構造。』

這樣，上面提到的兩種具有完全相同成份 C_2H_6O 的物質可以了解到，所以它們的性質完全不同的原因了。正如布特列洛夫所解答的：我們用同樣數量的建築材料，可以造出各式各樣不同的房子一樣，自然界也能用兩個碳原子，六個氫原子，和一個氧原子，排列成不同的樣子，也就是造成了不同的兩種分子。

酒精分子內的氧原子是和一個碳原子結合着的，而那種新發現的氣體分子中的氧原子是結合在兩個碳原子中間的。因此，這兩種物質的排列方式或化學構造的模型應如圖一。



這種成份一樣而構造不一樣的物質叫做異構物或更正確些叫做同分異構物，而這種奇異的現象叫做異構現象。研究物質的性質可以決定其分子構造，並可以一定的圖式來表示它，這個圖式是既能表示物質的構造又能反映物質的性質的；同時反過來，根據構造式可以判斷出它的化學性質，並預見到它的許多化學性質。所以，布特列洛夫的化學結構學說，不僅能解釋當時已知的異構現象，決定已知物質的結構；更重要的是還預言了製備新物質的可能性，因此，布特列洛夫的結構學說大大推動了有機合成的發展，隨着也推進了有機化學工業的發展。

但是，在資本主義國家中，常常抹殺布特列洛夫的名字，低估化學構造理論的作用，歪曲這個理論而使它庸俗化和簡單化。比如布特列洛夫曾特別指出：每一個化學分子祇能有一個特定的構造，不可能存在幾個不同的構造。但是資產階級的學者企圖以物質變化的許多經驗式總集起來反映單一的客體而導向不可知論；並認為單一的化學構造不可能反映出分子內部原子間的相互影響的。有的並任意的幻想出許多構造圖式，或所謂『共振構造』來代替分子的真正的構造，企圖主觀的創造自然規律。蘇聯的科學工作者最近遵照了斯大林的英明指示對於這些資產階級的理論作了不妥協的鬭爭，揭露了它的反動面目，而維護了布特列洛夫的偉大學說，並深化和發展了這個學說。

科學的理論正確地反映了客觀現實，所以它是客觀真理。九十年來，布特列洛夫的結構理論促進了有機化學的極度繁榮和與之密切相關的有機合成工業的發展，因為它在大部份場合完全與事實一致的。但是沒有任何一個科學理論能夠完全解釋我們發現的一切現象的。同樣的布特列洛夫的結構學說還不能充分地完美地解釋所有有機化學上的問題。正因為克服和解決這些問題，才促進了結構理論的發展。這裡應該特別提到的是卓越的俄國化學家馬可尼可夫，（В. В. Марковников）柴伊拆夫（А. М. Зайцев）科諾瓦洛夫（М. И. Коновалов）瓦格涅爾（Е. Е. Вагнер），列富爾馬斯基，（С. Н.

Реформатский) 等對於化學結構理論的鞏固和發展，作了無可估量的貢獻。由於范霍夫 (Vant Hoff) 和勒貝爾 (Le Bel) 補充了布特列洛夫對於有機物空間結構學說的觀念並奠定了立體化學的基礎，由於二十世紀初原子物理學的發展，更由於以捷林斯基 (Н. Д. Зелинский) 院士爲首的蘇聯有機化學家們成功地運用了結構理論解決了各個化學工業部門所提出來的任務和在解決這些重要任務中發展了結構理論，有機化合物分子的化學行爲已統一在這個基本變化的法則之中了。現在我們根據有機化合物的化學構造分成三大部份講述，即第一部份講述最簡單的僅含有兩種元素碳和氫的叫做烴的物質，第二部份講述含有一個或數個相同機能團的烴底衍生物，第三部份講述含有各種機能團的烴底衍生物。

第一部 烴

烴類是最簡單的有機化合物，它的組成份僅含有碳和氫兩種元素，故又叫做碳氫化合物。烴類的種數極多，現在已經知道的約有一萬種以上。這許多烴的區別，是根據其組成中碳原子和氫原子之間量的關係和它們相互結合的情形而定的。烴是有着重大而獨立的意義的。除了烴外，其他含有各種機能團的任何複雜有機化合物都可看作烴底衍生物。因此，烴類系統的研究，和它們的性質和構造的比較，從而得出和掌握其理論的結論，乃是學習更較複雜的有機化合物所必要的基礎知識。

由於布特列洛夫結構學說的創立和發展以及空間結構觀念的形成，使有機化學的理解，簡明而系統化了。下面將根據各種烴底化學構造的不同，分成飽和烴，未飽和烴，芳香烴和多環烴四章講述之。

第二章 飽 和 烴

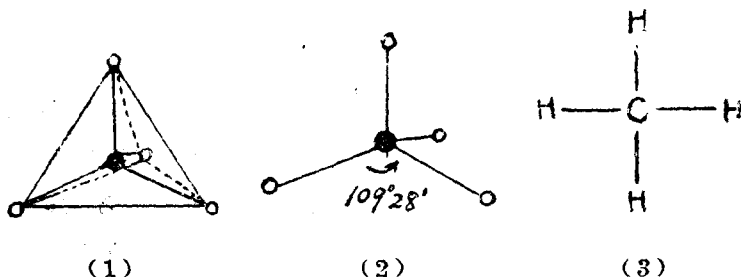
(一) 鏈狀飽和烴——烷烴

I. 一般狀態——異構物命名、和重要代表物

1. 同 系 列

甲烷——沼氣的主要組成份，沼氣是細胞質即動植物的殘骸在池沼底部腐敗而生成的。甲烷的組成份經分析後證明是 CH_4 ，其中一個碳原子的四個價鍵是和四個氫原子相結合着的。根據空間結構學說即立體化學的假說，甲烷的結構可以用立體正四面體來表示，即甲烷中的碳原子處在正四面體的

中央，而四個氫原子則各佔據着正四面體的四個頂點如第二圖（1）所表示的那樣。



第二圖 甲烷的結構

其中 黑圓點表示碳原子，四個頂角的小圓圈表示氫原子。爲了簡明而易於觀察計，我們常用各種塗有顏色的大小圓球做成有機化合物的結構模型。第一圖（2）就是甲烷的這種結構模型圖，其中央碳原子和氫原子結合而成的價標的角度各爲 $109^{\circ}28'$ 。有機化合物雖都可用這種結構模型圖來表示其組成中的原子空間排列狀態，但爲了方便，普通都把這種模型投影在平面上，其原子改用化學符號，而原子和原子的結合則用線來表示。這樣，甲烷的模型投影圖就如第一圖（3）。

甲烷在常態爲氣體，在極低溫度時可冷凝成液體，沸點爲 -161°C ，在一 184°C 時凝成固體。甲烷除是沼氣的主成份，常在不流動的池沼水中放出外，也是常在石油產地冒出的天然氣的主要成份。這種天然氣在我國西南各省分佈極廣，並在千餘年前就利用它作爲煮鹽的燃料。各種有機物和其他可燃性的礦物如煤在高溫加熱時也能生成甲烷，故在煤礦中由礦層放出的坑氣，其主要成份也是甲烷。甲烷和適當量的空氣混合燃燒時能發生猛烈爆炸，因此如在煤礦中點火，則會引起坑氣的爆發而造成嚴重的災害。此外，甲烷也存在於人和動物的腸中，是由纖維素的分解而生成的。

甲烷是衆多而複雜的烴類底第一個代表者，其他所有的烴都是不僅含有