

高等学校教材

有机化学基础

邢其毅 编

高等教育出版社

高等学·校·教·材



有机化学基础

邢其毅 编

高等教育出版社

本书共分十七章,包括鏈状化合物,碳环化合物及杂环化合物三部分,系根据1964年修訂教学大綱(初稿)編写的,可作为綜合性大学或高等师范学院化学专业教材。

本书把有机化学中最基本的内容如命名、結構、分子形状、合成方法、反应性能及机制、工业用途等均重点加以介紹。并在每一章末附有习题。

有机化学基础

邢其毅 编

北京市书刊出版业营业許可証出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店經售

統一书号K13010·1188 开本850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张10 $\frac{18}{16}$

字数269,000 印数0,001—6,000 定价(5)¥1.00

1965年7月第1版 1965年7月北京第1次印刷

序

1964年4月高等教育部在南京召开了高等学校理科化学教材編审委员会扩大会议，会上修改了綜合性大学化学专业用有机化学的教学大綱，本书就是根据这次会议修改的大綱(初稿)編写的。目前这本教材只是教材建設过程中的第一步，距离要求，还相差很远，許多問題还没有得到很好的解决，有待进一步探索。在材料的取舍方面，我們体会应当把最基本的資料交待得生动易懂，使学生看了以后，得到启发，可以举一反三，能初步地运用去解决某一問題，以避免学生花費很多時間钻研一些次要的問題。在联系实际方面，应当一方面是从学生認識的規律出发，例如許多生产上重要的化合物，在制备及結構上都很复杂，不能在这样一本书中加以叙述，但对一些可以为初学者所接受的最基本的生产概念，并没有加以忽略。此外从結合学生学习的实际出发，在中学或其他科目中已学习过的資料，就沒有再加以重复。本門課程主要是通过实验去研究有机分子的性能，因此对分子的概念及实验室中經常使用的操作方法，都加以比較詳尽的叙述，但并没有超出学生的理論水平及目前我們实验室中現有的設備。本书虽是根据以上的一些認識而編写的，但限于著者的水平，对大綱的体会及資料的处理，可能还有很多不足之处及缺点，均有待各方面的批評，以便今后加以修改。

本书所有章节基本上按大綱次序編写，在內容方面个别地方有所增减：第一是增加了瓦尔登轉換。它为取代反应机制提出了最有力的证据，同时也是了解分子构型的一个很好的范例，所以不应略去；第二是瓦格納尔型的重排，無論在工业上或理論上都很重要。正碳离子的形成和邻位基团的轉移，是一个非常普遍的现象，对同学很有启发，因此把它加在教材之中；第三是构象問題，大綱中只要求介紹环己烷的船

式及椅式,但不提构象,其实这两种型式就是两种不同的构象,不能避而不谈。构象对环烃化学的重要,和上一世紀定位效应对芳香族化学的重要頗有类似之处,所以也作了简单的介绍;第四是联苯的立体化学,据历年来的经验,同学不易掌握,所以没有列入;第五是氨基酸的合成及保护基团的使用等,从有机合成的角度来看,并不是最基本的知识,某些染料及叶绿素等复杂分子,在这样一本基础教材中,作用并不显著,所以都删去了。

本书中有些图案及个别的习题和例题,系取自其他的教科书中,因系一般的资料,所以没有一一声明。有些图是作者自己设计的。个别的名词,如伯、仲、叔、季、甾等,没有采用,因为它们不够通俗。

参加修订大纲会议的同志们推荐我担任本书的编写工作,对作者来说,是一个很大的鼓舞;在编写过程中,北京大学化学系为作者安排了时间,保证本书得以完成;张滂教授对本书某些章节的安排提供了宝贵的意见,作者特向他们致以深切的谢忱。

本书初稿由刘有成(兰州大学)、胡宏纹(南京大学)、吴萱阶(武汉大学)、周秀中(南开大学)、沈凤嘉(兰州大学)、潘庆洪(中山大学)六位同志组成的审查小组进行了仔细的审阅。对本书编写无论在原则上及具体的问题上,都提出了许多宝贵的意见,著者又根据这些意见对初稿进行了修改,因此本书的编写,从修订大纲起直到最后脱稿,都是依靠集体力量完成的。

邢其毅

1965年3月于海淀。

目 录

序.....	ix
緒論.....	1
有机化学和国民經济的关系.....	2
有机結構理論及結構的測定.....	4
結構式的写法.....	9
有机化合物的分类.....	10

第一部 鏈状化合物或脂肪族化合物

第一章 烴.....	12
I. 烷屬烴或飽和烴.....	12
烷屬烴的同列系和异构現象.....	12
烷烴的异构現象及其命名.....	13
碳原子及碳鍵的模型, 原子在空間的排列.....	17
共价鍵的物理意义.....	19
物理性质.....	22
烷烴的化学反应.....	25
甲烷的用途及来源.....	26
II. 不飽和烴.....	27
第一类 烯屬烴.....	27
乙烯的結構.....	27
命名.....	31
制备法及来源.....	31
烯屬烴的物理性质.....	32
烯屬烴的化学性质.....	33
石油.....	39
第二类 炔屬烴.....	44
乙炔的結構.....	44
乙炔列系及其命名.....	45
乙炔的制备.....	46
乙炔的物理性质.....	47
乙炔的化学性质.....	47

第三类 双烯属烃.....	49
命名.....	50
丁二烯-1,3.....	50
双烯的聚合作用.....	53
习题.....	55
第二章 醇.....	57
I. 醇.....	57
饱和一元醇的命名和分类.....	57
具有经济价值醇类的来源及合成.....	58
醇的物理性质.....	61
一元醇的化学性质.....	63
多元醇.....	69
II. 醚.....	72
醚的一般制备法.....	73
醚的物理性质与化学性质.....	74
乙醚和环醚.....	75
习题.....	77
第三章 卤代烃.....	78
命名.....	78
一般制备法.....	79
卤代烷的物理性质及化学性质.....	82
饱和卤代烃和不饱和卤代烃活性的比较及其定性鉴定法.....	89
多元卤代物: 氯仿、四氯化碳、四氟乙烯.....	90
习题.....	91
第四章 醛及酮.....	93
醛、酮命名法.....	93
醛和酮的制备.....	94
醛和酮的化学性质.....	95
个别的醛和酮.....	106
有机合成的问题.....	111
习题.....	113
第五章 羧酸.....	115
羧酸的命名.....	115
羧酸的酸性及其物理性质.....	116
羧酸的一般制法.....	119

羧酸的化学性质·····	120
重要的羧酸·····	121
习题·····	128
第六章 羧酸的衍生物·····	129
I. 羧酸酯·····	129
酯化反应·····	129
酯的化学性质·····	131
乙酰乙酸乙酯和丙二酸酯结构上的特点及其在合成上的利用·····	135
II. 酰卤·····	138
酰卤的制备方法·····	139
酰卤的反应及性质·····	139
III. 酸酐·····	140
酸酐的制备·····	142
烯酐·····	143
IV. 酰胺·····	144
酰胺的制备·····	144
酰胺的性质及反应·····	145
尿素·····	146
V. 油脂·····	147
油脂的成分·····	147
油脂的分析·····	148
油脂的性质及其用途·····	148
习题·····	151
第七章 脂肪族含氮化合物·····	153
I. 胺·····	153
胺的分类及命名·····	153
胺的制备方法·····	154
胺的性质·····	155
II. 腈及异腈·····	158
腈和异腈的制法·····	159
腈的性质·····	160
习题·····	160
第八章 取代羧酸·····	162
I. 羧基酸·····	162

乳酸及酒石酸·····	163
II. 旋光异构·····	165
偏光·····	165
比旋光度·····	167
不对称分子·····	168
含有一个不对称碳原子的分子·····	170
旋光异构体的表示方法·····	170
相对构型与绝对构型·····	172
含有两个不同的不对称碳原子的分子·····	174
含有两个相同的不对称碳原子的分子·····	174
空间的重排及外消旋化·····	175
外消旋化合物的分离或拆开·····	177
III. 氨基酸和蛋白质·····	179
氨基酸的来源·····	179
氨基酸的性质·····	181
氨基酸的分析·····	182
蛋白质及多肽·····	184
蛋白质的鉴别·····	187
习题·····	188
第九章 醛醇、酮醇及碳水化合物·····	190
碳水化合物的分类·····	190
单糖·····	191
糖的反应及鉴定·····	194
糖的环状结构·····	198
甙·····	201
低聚糖·····	201
多糖·····	204
习题·····	207
第二部 碳环化合物	
第十章 脂环化合物·····	208
环烷烃的性质·····	209
成环的理论和张力学说及无张力学说·····	210
脂环化合物的合成法·····	215
萜类及固醇类化合物·····	218
习题·····	221

第十一章 芳香族化合物 苯及芳香烴	223
芳香化物的来源	223
苯的结构及其性质	224
苯的衍生物的命名法	230
苯及其同系物的物理性质及化学性质	231
取代基团的定位效应	235
定位效应的理論	238
苯及其衍生物的重要性和来源問題	241
习題	241
第十二章 芳香族卤化物、磺酸及硝基化合物	243
I. 芳香族卤化物	243
芳环及側鏈的卤化	243
卤化物的反应和性质	244
氯苯	245
II. 芳香族磺酸	246
磺化作用	246
磺酸的性质	248
磺酰氯及磺酰胺	248
III. 芳香族硝基化合物	249
硝基化合物的性质	250
重要的硝基化合物	253
习題	255
第十三章 芳香族胺	256
芳香胺的一般制法	256
物理及化学性质	258
重氮化反应	261
芳香族化合物的合成	265
染料	266
习題	270
第十四章 酚	272
苯系酚的一般制备法及性质	272
多元苯酚	277
习題	279
第十五章 芳香醛、酮和羧酸	281

I. 芳香醛·····	281
一般的制法·····	281
芳香醛的反应·····	282
II. 芳香酮·····	285
制备的方法·····	286
芳香酮的反应·····	286
III. 芳香族羧酸·····	288
重要的苯系羧酸·····	289
习题·····	293
第十六章 多核芳香族化合物 ·····	295
I. 三苯甲烷及其有关的化合物·····	296
II. 稠环体系的芳香烃·····	300
萘·····	300
菲及蒽·····	303
习题·····	306
第三部 杂环化合物	
第十七章 杂环化合物 ·····	308
咪唑, 噻吩和吡咯·····	310
吡啶·····	314
吲哚和喹啉·····	317
习题·····	320
索引 ·····	321

緒 論

有机化学是研究自然界有机物质規律的科学。有机物质原来的意思是指动植物有机体内取得的物质。劳动人民在从事动植物原料生产的长期活动中积累了一套很丰富的認識和經驗，逐漸积累增多，达到一定阶段后，認識深入到一定的程度，才总结出若干理性的規律，即发展成为今天有机化学这门科学。如毛主席所說：“人的認識，主要地依賴于物质的生产活动，逐漸地了解自然的現象、自然的性质、自然的規律性、人和自然的关系；……一切这些知識，离开生产活动是不能得到的^①。”因此有机化学是劳动人民在有机物质生产长期活动中所得到的一个总结。近代有机化学中采用的某些个别的技术基本上和古代的区别不大，例如現在常用的蒸餾手段至少在一千二百年前，人們就已使用了。

有机化学的发展速度和社会制度密切相关，如在封建社会中，认为科学是“邪門外道”，认为生命是神創造的，这种长期迷惑着人的思想，甚至在进入资本主义社会时，很多人还深信无疑。生命既是神造的，生物体中取得的一些物质，当然也是“神力”造的，他們变相地把这种“神力”称为“生活力”，并提出了所謂的“生活力”的理論。等到有机化学的研究方法取得进展后，人們接二連三地通过人工制出許多有机物质，于是这个所謂的“生活力”理論才逐漸地被抛弃了。我国的科学也不例外，在解放前半封建半殖民地的社会中，根本沒有有机工业，少数的学校或研究所中的有机化学只是一个点綴。解放后，有机工业和科学飞跃发展，今天和十五年前的情形，不可同日而語。严格地讲，我国有机化

① 《毛澤东选集》第一卷，人民出版社，1964年版，第271頁。

学無論在工业、教学或研究方面都是从 1949 年开始的。

人的認識总是逐漸由簡單到复杂的。整个有机体中多种有机物质的相互作用极为复杂，目前还很不了解。但我們可以把有机体中某个的物质分离出来，加以研究观察，将来再把每个单体的独立的現象加以綜合，对整体就可得到了解。因此任何事物的研究，都是采用分析和綜合，即“由点及面”的方法。目前有机化学可以說主要地还是处在分析的阶段。

自从有机化学分析方法取得进步后，人們开始分离出来純的有机物质加以分析，对有机化合物取得了正确的認識。分析的结果說明一切有机化合物毫无例外地都含有碳这个元素。因此有机化学就成为研究碳化合物的化学。在这門学科里，我們要学习从实践中对这些有机化合物所取得的最基本的法則，它們經多次证明是可以指导实践的。

有机和无机化合物既遵守着同样的物理和化学規律，但为什么要把这两門化学分开来学习呢？主要有两个原因：第一就是有机化合物的数目远远超过无机化合物；其次是碳原子在周期表的地位决定了它們一些和无机化合物不同的固有性质。

有机物和无机物的不同，每人在日常生活中都可体驗得到的。糖是一个碳化合物，見火就发烟变黑燒焦，而盐在普通火焰上，却燒不焦。若在实验室里进行化学实验，这两个化合物就显示出更多不同的化学性能，其中最显著的，盐的水溶液导电性很强，而糖的水溶液不能导电。一般地說，有机物质对热都比較不穩定，很多不溶于水，溶液不能导电等。从这些事实看来，含碳的化合物在性质上讲，的确和其他的无机物质有所不同。

有机化学和国民經济的关系

有机化合物和人类关系最为密切，举凡人类的衣食住行的用品絕大多数都是取之于动植物界，因此有机化学在最初也是由研究动植物开始的。自从对有机物质有了深入了解以后，百多年来的經驗告訴我

們，人類完全有充分的自信心，去了解一切生命的現象以及生命物質的結構，從而利用它們合成它們。目前我們可以由碳開始，合成許多複雜的化合物，具有千百個原子排列而成的分子，從性能和結構上講，有的是和自然界取得的完全相同；有的是從某一種性能上講，還勝過天然物質。

自從上一世紀五十年代發現煤焦油是許多有機物的泉源以後，大部的力量投入到煤焦油的研究中，從而製出各種各樣的美麗的染料及具有強力的藥品。內燃機的改進，也促進了另一部門的有機化學的發達，石油也成為許多重要有機物的來源。它的重要正和煤焦油是完全相同的。由於工業技術的發達，如催化劑的使用，高溫高壓技術的進步，使得石油及煤焦油中從前認為的一些廢物，現在一變而為重要的原料。這一世紀三十年代突然興起的高分子化學，是與石油工業的發展分不開的。高分子化合物在人類的衣食住行等方面都有重要的作用，現在已經製出了許多人造纖維，來代替棉花和絲，並且我們也自信，由煤或石油製造品種更多的產品，可能是一個時間問題，目前已經可以從煤和石油製造脂肪，從結構及營養價值上講，都和自然界的相同。

各種農藥的發展，使畝產量得到提高，使牲畜減少死亡率，生長率大大提高，這是有機化學在農業中所起的重要作用。動植物體也是有機物質的另一重要來源。許多農副產品是重工業的原料。另一方面，自本世紀二十年代起，由於分析方法的進步，開始研究含量極少並對生理上起強烈作用的物質，如維生素、激素等。蛋白質是生物體中最重要物質，近幾年來，這一方面的研究，也在突飛猛進。不久的將來，我們對於生命及遺傳的現象，會得到更深入的了解，對健康及動植物品種的選育會起很大的作用。在以前認為一些不治之症，今天有了許多療效較高的藥品可以治療。近年來，不但合成了各種有效的藥品，並且還可以利用細菌或霉菌等來替我們合成一些效力極強的藥品。

推動有機化學研究的主要動力，是在於尋找及合成可以為我們使

用的有机物。因此有机化学的中心問題，主要是研究有机化合物的結構和性能的关系，如药物就是結構和生理性能的关系；橡胶就是結構和物理性能的关系。現在有机合成的技巧几乎可以按照不同的需要而合成結構不同的化合物。因此有机化学工作者的中心工作之一就是建立分子的工作。为达到这个目的，就要研究有机物质的一些最基本性能和法則，这就是本书中所討論的主要內容。

如前所述，科学发展的速度，取决于不同的社会制度，自从中华人民共和国成立以来，有机化学是从无到有，起了质的变化。以往我們可以說几乎没有有机工业，一切有机产品，全靠进口。即在学校中所用少量的仪器和有机药品也无例外。現在我們走到實驗室中，全部的用具，都是我国自己生产的。我們首先建立起来許多基本有机工业。工业和理論学习是必需配合的，工业的成长一定会对研究工作提出更高的要求。因此学习有机化学的目的就是为社会主义建設所需要的一切有关有机化学工业或有机化学科学研究服务，以生产品种更多质量更好的有机物质，来提高我們的生活水平。至于我国有机原料的来源，极为丰富，煤产量很高；石油的蘊藏量很大，依靠党的領導和群众的钻研，摸索出一套自己的方法，其发展之快使帝国主义者感到吃惊。农业的发展对有机工业也提出了要求。我們的国土跨寒、溫、亞热三帶，植物种屬很多，有些植物具有特种經濟价值，并且提供了很多研究的課題。自解放以来，学习有机化学的学生虽比以前增加了几十倍，但还不能滿足国家的要求，这足以說明有机化学在各方面都取得迅速的发展。不久的将来，有机化学工业在我們国家一定会出現更繁荣的景象。

有机結構理論及結構的測定

在研究任何一个有机化合物以前，必須要經過各种提純的手段，以保证該化合物是純淨的物质，这是分析的第一步。在提純以后，就要分析它是由哪些元素所組成。一般有机化合物除都含碳外，大多数的都含有氢，很多的含有氧，氮、卤素、硫等也是常遇見的元素。通过定量的

方法測出元素的比例，再經過分子量的測定，即得到一個所謂的實驗式。實驗式表明組成該化合物各種元素的種類及數目。在實驗室中，我們將要學習許多基本提純的方法及決定純度標準的方法。

(一)同分異構現象：在求得一實驗式後，如在無機化學中，這個分子的分析工作，可以說是基本完成。但在有機化學中還有一步更重要更艱巨的工作需要解決。絕大多數有機化合物往往有好幾個不同的化合物具有同一的實驗式，它們的物理和化學性質卻都不相同，這個現象極為普遍，這顯然是由於分子結構不同而引起的。這種成分相同而結構不同的現象叫作同分異構現象(以後簡稱異構現象)。成分相同的不同的化合物稱為同分異構體。這種現象，在無機化學里，就比較稀少，這也是把有機物 and 無機物分開討論的一個原因。

例如相當於 C_2H_6O 實驗式的就有兩個異構體，一個叫甲醚，在室溫下是氣體；另一叫作乙醇，是液體。化學性質完全不同，我們面臨的問題，就是如何測定這個不同結構的物質呢？究竟有無方法認識這個微小的分子世界呢？人的認識是無窮盡的，通過實踐和總結所得出的分子結構理論，就是認識這個微小分子世界最重要的工具。

(二)有機結構理論：由於有機化合物數目的增加和分析方法的進步，我們觀察到幾點重要的規則。第一就是碳原子只能和一定數目的其他元素的原子結合，如下面的三個化合物中，甲烷 CH_4 、四氯化碳 CCl_4 及氯仿 $CHCl_3$ 都是一個碳和四個其他元素的原子結合，換言之，元素的原子彼此間結合的能力要達到一定的飽和度。上例說明碳的結合能力是 4，氫和氯是 1。這種結合能力就是現在我們所謂的原子價。也就是說，通過分析，認識了原子的一个重要性質，就是原子價的概念。碳原子四價的恆定性說明當它變為化合物時要達到它的飽和度，把四價都用來和其他元素的原子結合。

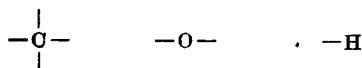
碳原子的第二個重要性質就是和其他元素的原子在程度上講有很大的不同，碳原子很容易和另外的碳原子各用一價結合成為一個或長

或短的鏈子。[克庫勒(Kekulé)]

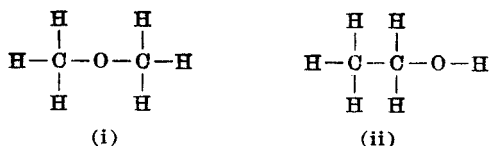
从这些事实就可总结出来有关碳化合物体系的一个重要結論：分子的性质取决于分子中各种原子的数目、性质及彼此間結合的順序和关系。[布特列罗夫(Бутлеров)]

这就是分子的化学結構的基本概念。分子既然是一个整体，那么无论直接相連的或不直接相連的一些原子，彼此間都有关系有作用，只不过是程度上的差别，直接相連的两个原子的关系表现得比非直接相連的更为突出。化学性质是这些关系一个总合的表现。在这个理論指导之下，認識一个分子的化学結構是可能的，原因是由于化学結構的不同，引起了性质上的差异，某一結構必反映某一定的性质，从結構可以推論出性质的不同；反过来，某一定的性质必也反映一定的結構，从性质的差异可以推論出結構的不同。

現在我們可以甲醚和乙醇來說明这个問題是如何解决的，若把結構的概念用图案表示，就得到一个結構式。通常用一条等长的橫綫或直綫代表一价，則碳、氫、氧可以表示如下：



甲醚和乙醇只有两个碳原子，因此两个碳原子各用一价成一个含有两个碳原子的碳鏈或通过两价的氧連接起来。假若記着氫是一价的，碳原子未用的价被氫饱和，則 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 这个实验式只可能有两种不同排列的順序和关系，也就是說，只有两种不同的化学結構，若用符号表示出来，就得两个不同的結構式：



此外我們再也写不出和式(i)及(ii)不同的結構式了。