

有机化学基础

恽福森 恽魁宏 合編

上海科学技术出版社

有机化学基础

(第二版)

恽福森 恽魁宏 合編

上海科学技术出版社

編輯例言

一、本书出版以来，已逾六年，为配合有机化学发展的需要，对内容作了适当修改和补充，但重点仍在有机化学基础知识的介绍，使有机化学与生产实际的联系更为密切。

二、本书注重有机化学的基本知识，可供各高等学校及专修科学生学习有机化学时参考之用，也可作中等技术学校的教学参考书；自习化学者读过高中程度的化学后，可以本书为进修读物。

三、本书不是化学实验书，也不是化学工业制造书，所以关于各种有机化合物的制法，只说明化学反应，没有详细的操作手续。

四、平常日用的有机物，如各种医药、橡胶、塑料、染料、香料等比较普通的资料都散见于有关各节；本书因为讲的是基本知识，所以对于这些日用物品没有专章叙述。

五、有机化合物名称概依照中央文化教育委员会学术名词统一工作委员会于1953年8月公布的“化学物质命名原则修订本”命名，新造字的读音都已注明。普通名则采用旧译或比较通行的。

六、译音的名词，兼附俄文和英文。

七、书内所述温度，都是摄氏度数。

八、本书一部分材料来源是下列各书：

苏企洵等：有机化学(1958)。

E. C. 哈钦斯基：有机化学(1953)。

B. H. Степаненко：Курс органической химии (1955)。

O. A. Реутов：Органический синтез (1953)。

Fieser and Fieser：Organic Chemistry (1956)。

Conant and Blatt：The Chemistry of Organic Compounds (1952)。

Noller: Chemistry of Organic Compounds (1957).

九、書內如有不妥或錯誤的地方，敬希讀者批評指正，以便再版時斟酌修改。

編者志 一九六一年六月

內 容 提 要

本书着重阐述了有机化学的基本知識。全书共分鏈状化合物、芳香化合物、脂环化合物及杂环化合物四大部分。各种化合物的結構、命名、制法、性质等，均經扼要叙述；有关的化学工业品如石油、橡胶、塑料、化学纖維、药物、染料等，亦均作了簡要的介绍。

本书可供大专学校的学生学习时参考，亦可供高中程度以上的讀者自习时作为进修讀物。

有 机 化 学 基 础 (第二版)

譚福森 譚魁宏 合編

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本850×1168 1/32 印張118/32 字数286,000

(原中科 科技版共印29,010册 1955年4月第1版)

1958年10月新1版印2次共印20,000册

1962年1月第2版 1962年1月第1次印刷

印数 1—6,000

統一書号：13119·2

定 价：(十四) 1.90 元

目 录

緒 論

- | | | | |
|--------------------|---|----------------------|----|
| 一、有机化学的发展史略 | 1 | 四、有机化合物元素分析的概念 | 6 |
| 二、有机化合物的特点 | 3 | 五、布特列洛夫的化学结构理論 | 8 |
| 三、有机化合物的主要来源 | 4 | 六、有机化合物的分类 | 10 |

第一編 无环化合物

第一章 烴

- | | |
|-------------|----|
| 一、饱和烴 | 13 |
| 二、烯烴 | 26 |
| 三、炔烴 | 35 |
| 四、二烯烴 | 40 |

第二章 卤烴

- | | |
|----------------|----|
| 一、饱和一元卤烴 | 47 |
| 二、不饱和卤烴 | 50 |
| 三、饱和多元卤烴 | 52 |
| 四、氟化物 | 55 |

第三章 醇

- | | |
|----------------|----|
| 一、概說 | 57 |
| 二、醇类的制法 | 59 |
| 三、醇类的性质 | 61 |
| 四、重要的一元醇 | 66 |
| 五、不饱和醇 | 70 |
| 六、多元醇 | 71 |
| 七、硫醇 | 75 |

第四章 醚

- | | |
|--------------|----|
| 一、概說 | 77 |
| 二、醚的制法 | 77 |

三、醚的性质

四、重要的醚

五、环醚与硫醚

第五章 醛和酮

- | | |
|------------------|----|
| 一、概說 | 82 |
| 二、醛和酮的一般制法 | 88 |
| 三、醛和酮的性质 | 86 |
| 四、重要的醛和酮 | 94 |
| 五、不饱和的醛和酮 | 97 |
| 六、二元醛和二元酮 | 98 |

第六章 一元羧酸

- | | |
|-----------------|-----|
| 一、饱和一元羧酸 | 100 |
| 二、重要的饱和羧酸 | 104 |
| 三、不饱和一元羧酸 | 107 |

第七章 羧酸衍生物

- | | |
|-----------------|-----|
| 一、概說 | 110 |
| 二、卤化砵(酰卤) | 110 |
| 三、酸酐 | 113 |
| 四、羧酸酯 | 114 |
| 五、酰胺 | 118 |
| 六、油脂 | 119 |

第八章 脂肪族含氮有机化合物	123
一、硝基化合物	123
二、胺类	125
三、二胺类	130
四、腈类	131
五、异腈	133
六、脲	134
七、胍	138
八、硫脲	139
九、三聚氰胺和三聚氰酰胺	139
十、重氮甲烷	142
第九章 二元羧酸	142
一、饱和二元羧酸	142
二、不饱和二元羧酸	148
第十章 取代酸和旋光异构现象	151

一、卤代酸	151
二、羧基酸	155
三、旋光异构现象	160
四、羧基酸	165
五、氨基酸和蛋白质	169

第十一章 有机硅化合物 和有机磷化合物

一、有机硅化合物	174
二、有机磷化合物	177

第十二章 碳水化合物

一、概说	179
二、单糖的结构	179
三、单糖的反应	183
四、维生素 C	187
五、二糖类	188
六、多糖类	190

第二編 环状化合物

第十三章 芳烴

一、概说	195
二、苯及其取代物的结构	196
三、芳烴的合成	199
四、性质和用途	203
五、取代基的定位通則	206
六、苯乙烯	208

第十四章 芳烴的卤素衍生物

一、制法与性质	209
二、含有氯的两种杀虫剂	212

第十五章 芳香族磺酸

一、制法——磺化法	213
-----------------	-----

二、化学性	214
-------------	-----

第十六章 酚

一、一元酚	218
二、二元酚	226
三、三元酚	229

第十七章 芳香族硝基化合物

一、制法——硝化法	231
二、性质	235

第十八章 芳胺

一、概说	240
二、制法	241
三、性质	242

第十九章 芳醛和芳酮253

- 一、概說253
- 二、制法253
- 三、性质255
- 四、重要的芳醛和芳酮258
- 五、肟的顺反异构和貝克曼重排反应259

第二十章 芳酸261

- 一、一元芳酸261
- 二、重要的一元芳酸265
- 三、二元芳酸268

第二十一章 芳醇275

- 一、苯甲醇(苄醇)275
- 二、羟基苯甲醇类276
- 三、肉桂醇276
- 四、三苯甲醇277

第二十二章 多单环芳

烴279

- 一、联苯279
- 二、二苯甲烷279
- 三、三苯甲烷280
- 四、六苯乙烷282

第二十三章 萘284

- 一、概說284
- 二、萘的结构284
- 三、化学性287

第二十四章 蒽和菲295

- 一、概說295
- 二、蒽和菲的反应296
- 三、蒽醌的合成与反应297
- 四、蒽醌衍生物的反应300
- 五、蒽醌染料302

第二十五章 脂环化合

物303

- 一、概說303
- 二、环烷和它的衍生物的制法303
- 三、脂环化合物的性质305
- 四、拜耳张力学說(应变学說)307
- 五、由芳香族化合物的脂环化合物308
- 六、含有脂环的天然产物309
- 七、环烷衍生物的立体异构313
- 八、环辛四烯313

第二十六章 杂环化合

物314

- 一、概說314
- 二、五节环化合物315
- 三、六节环化合物324

第二十七章 生物碱及抗

菌素331

- 一、生物碱331
- 二、抗菌素336

名詞索引340

緒 論

一、有机化学的发展史略

有机化学和別門科学一样,是起源于人类的生产活动,随着生产力的不断发展和人們对于物质世界的認識的不断增长而逐渐发展起来的。

古代的劳动人民就能利用許多天然产物,从植物和动物得到食品、天然染料、香料、药物等,他們慢慢地学会了把天然产物經過加工而得到更适用的物品。某些物质的变化,例如葡萄汁发酵变成酒、酒变醋、牛奶变酸等等現象,在很早也已被发现。

在积累了很多实际資料以后,为了进一步发展,就必然要把已得的資料加以整理。

在十七世紀的后半世紀,有人把自然界已知的物质依它們来源的不同而分为三类,即矿物物质、植物物质和动物物质。植物物质和动物物质后来有人把它合称为有机物质,而把矿物物质称为无机物质。

在十八世紀后期,純粹的有机物质也开始从动物和植物取得,例如酒石酸、檸檬酸、乳酸、尿素、尿酸等等。

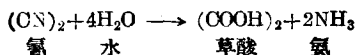
在十九世紀初,瑞典化学家貝齐里斯⁽¹⁾提出有机化学这个名詞。在当时由于被认为的有机物质在不断的被发现,这些物质又有它們的特性。貝齐里斯认为在研究这类物质时要比研究矿物物质来得困难,他就把这类物质的研究另外分立成为化学中的一个特殊部門,这个化学的特殊部門被称为有机化学。貝齐里斯錯誤地认为有机物质和矿物物质有根本上的区别,他說有机物质是不可

(1) Berzelius

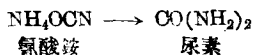
能在一般的物理和化学的作用力影响之下形成的，他还把有机化学规定是研究动物物质和植物物质的化学，或是研究受生命力的影响下所形成的物质的化学。

貝齐里斯和其他生命力論者的这种对于有机物质来源的观点是非常錯誤的。按照他們的学說，那就是說，人們不可能在实验室或工厂里合成有机化合物。生命力学說把有机物和无机物对立起来，阻碍了化学的发展。后来的事实都証明这种生命力学說观点的錯誤。

1824年武勒⁽¹⁾（德国化学家，貝齐里斯的学生）从无机物质叫做氰的一种气体与水作用得到了草酸，草酸是存在于植物里的有机物质。



由氰轉变为草酸是第一次用人工的方法合成了有机物。这个发现，当时沒有人注意，武勒自己也沒有認識到这个反应是由无机物轉变为有机物的很好的例子。四年后，在1828年武勒又正式发表他用氰酸铵制得了尿素。



氰酸铵是无机物，尿素是存在于哺乳动物的尿里，是一种有机物。

用人工方法合成尿素这一事实，引起了广泛的注意，但是还不能动摇生命力論者的錯誤观点。他們提出了种种辯护的說法，例如他們硬說尿素是动物的排泄物，不能算是真正的有机物质；要想合成动物体或植物体本身的物质，例如碳水化合物、脂肪，那就只能在有生命力的存在之下始能成功。

可是后来的許多发现，很快地駁斥了生命力論者的种种辯解。例如在1845年德国化学家柯尔貝⁽²⁾合成了醋酸，他用的原料木炭、硫磺、氯气和水都是无机物，而合成的醋酸却是一种有机

⁽¹⁾ Wöhler

⁽²⁾ Kolbe

物。此后在不长的时期里又有許多以前一向只能在植物里制得的有机酸,例如酒石酸、檸檬酸、琥珀酸、苹果酸等等,也都被合成了。特别是在1854年法国化学家貝泰罗⁽¹⁾的合成脂肪和1861年俄国化学家布特列洛夫⁽²⁾的合成碳水化合物,給生命力論者以彻底的打击。

但在十九世紀的60年代以前,有机物的合成大都是带有偶然性的。与生命力学說斗争里获得的許多資料沒有很好的系統化,很多現象沒有能够解釋。也就是說有关有机化学的理論是远远落后于实际;这样就限制了有机合成的进一步发展。这个問題是在俄国化学家布特列洛夫建立了結構理論以后才基本上得到解决。有机化学也就走上了正确的道路,因而能够获得进一步的迅速发展。

有机化学这个名称虽然保留至今,但是在生命力学說被消灭以后,它所包涵的意义已經有了根本的区别。

在十八世紀八十年代里就已經知道,有机物的分子里都有碳原子参加它們的組成,因此可以把有机化学看作是碳化合物的化学。在有机化学里所討論的碳化合物是烴(碳氫化合物)和烴的衍生物,所以有机化学的定义更确切地說,應該是烴及其衍生物的化学。

但有些简单的碳化合物,例如碳酸鉀和碳酸鈣等,它們是碳酸的衍生物,而碳酸可以从甲烷氧化而得,因此也可以看作是烴的衍生物,但它們都具有典型的无机物质的性质,所以通常是在无机化学里討論的。

二、有机化合物的特点

有机化合物与无机化合物間既然沒有明显的界限,为什么要把有机化学作为独立的一門科学来研究呢?这是因为有机化合物

(1) Berthelot

(2) A. M. Бутлеров

有它們的特点。特点之一是有机化合物的数目很多,現在知道已經在一百万种以上,而且在不断的增加。其他所有元素的化合物的总数远远不及碳化合物的数目,为数約仅五万种。

除了数量上的差别以外,在有机与无机两类化合物的性质上也存在着一定程度的不同,也就是說,有机化合物有它們的特性。

有机化合物除少数例外(例如四氯化碳)一般是容易燃燒,燃燒时发生分解作用。无机化合物大多数是不能燃燒的。虽然酒精、醋酸、糖及其他有些有机物能溶解于水,但有机物大都是难溶于水而易溶于有机溶剂。无机物則一般易溶于水。有机物通常是气体、液体和低熔点的固体,大多数固体有机物的熔点是由室温至 400° 。无机盐大都有較高的熔点(例如食盐的熔点在 800° 以上)。多数无机反应非常迅速,但一般的有机反应則較慢,而且常常有副反应相伴发生。

在結構上,有机化合物也有許多特点。例如碳原子在有机物的分子內絕大多数是相互連接成鏈的。有机化合物的同分异构現象很普遍,例如乙醇和二甲醚都具有 C_2H_6O 的分子式;葡萄糖和果糖的分子式都是 $C_6H_{12}O_6$ 。只写出分子式是看不出究竟是代表那一个化合物的,而需要写出它們的結構式。在无机化合物里虽然也有同分异构現象,但不是很普遍的。其他有关結構上的特点在以后章节里再討論。

这里介紹的有机化合物的特点仅是举一些較显著的例子。但这里應該說明,有机化合物和无机化合物之間的差别只是相对的,在有机化合物与无机化合物之間並沒有不可逾越的界限。不过有机化合物既然具有这些特点,在化学中把这类化合物的研究独立出来还是必要的。

三、有机化合物的主要来源

1. 植物界: 淀粉、纖維素、糖、橡胶、植物油、生物碱、香料等。
2. 动物界: 脂肪、蛋白质、尿素、虫胶、动物香料等。

3. 煤的干馏：煤的干馏产生煤气、氨液、煤焦油、焦炭等物。在煤焦油里我们可以分出许多种有机物，作为制造医药、染料、香料、照相材料、炸药等的原料。现在得到的煤焦油分馏产物有三百种以上。混合的各种液态物质如果沸点各不相同，在蒸馏时沸点低的物质先蒸出，沸点高的后蒸出。应用这个原理把混合的液态物质分开，叫做分馏。参阅图1和图2。

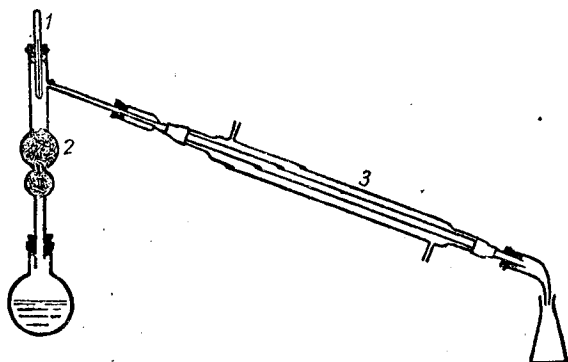


图1 实验室分馏装置

1—温度计；2—分馏柱（沸点高的液体蒸气可以在里面凝结，流回到烧瓶内）；3—冷凝器

4. 木材的干馏：木材经干馏可以产生醋酸、甲醇、丙酮、木焦油、可燃性气体、木炭等物，但木材干馏工业现在已不是这些产物的主要来源。

5. 乙炔：乙炔通称电石气，是用电石（碳化钙）和水制成。由乙炔可以制得许多重要的有机化合物。

6. 石油的分馏：分馏石油可以取得石油醚、汽油、灯油（火油）、润滑油、凡士林⁽¹⁾、石蜡等物。

7. 天然气：天然气的主要成分是甲烷，还有其他的低级烷烃。

(1) Вазелин, Vaseline.

8. 頁岩油：頁岩油是由油頁岩干餾而得，其中含有多种烴類。

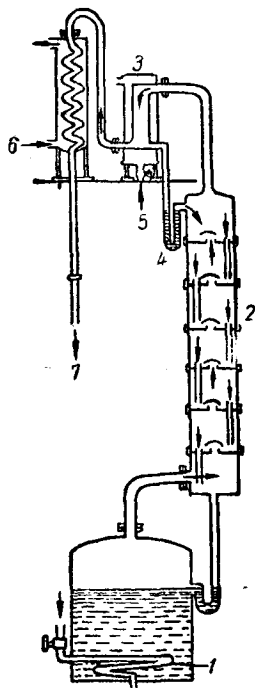


图2 工业上用的蒸餾鍋和分餾塔

1—鍋內加熱用的水汽管；2—分餾塔；3—部分冷凝器；4—从部分冷凝器流回的液体；5, 6—冷水；7—蒸餾液流入儲池內

9. 发酵：象利用各种酶(酵素)的催化力，使糖变为酒，使酒变为醋，都属发酵作用。酶是由各种生物所分泌的复杂有机物，对于某些有机反应各有特别的催化作用。

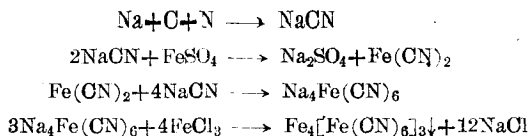
四、有机化合物元素分析的概念

定性分析

有机化合物中常含的元素为碳、氢、氧，其次为氮、硫、卤素。

1. 碳和氢：有机物和氧化铜在试管内共热，所含的碳就被氧化，成为二氧化碳，把这气体导入澄清的石灰水里，就产生白色沉淀。在这同一步骤里，所含的氢也被氧化而成水，在试管的上部（冷的部分）将有水滴凝聚。

2. 氮：有机物和金属钠共熔，如含有氮，碳和氮就化合成为氰化钠，把这熔过的东西溶解在水里，加硫酸亚铁溶液同热，就生出亚铁氰化钠溶液；再加酸使它有酸性，加氯化铁溶液，得普鲁士蓝的沉淀：



3. 卤素：有机物和钠共熔后，如有卤素存在，就变成卤化钠，可把它溶解在水里，加硝酸银溶液检定。

4. 硫：含硫的有机物和钠共熔后，硫就变为硫化钠，把它溶解在水里，加醋酸铅溶液，就生出硫化铅的黑色沉淀。

5. 氧：有机物中氧的检定，一般是在元素定量分析后把已测知各元素的百分总数由100%减去，就得氧的百分数。

定量分析

1. 碳和氢：使有机物和氧化铜在两端开通的玻璃管内加热，并送入干净空气，所含的碳和氢都被氧化成为二氧化碳和水汽。使这混合气体依次通过干燥氯化钙和浓氢氧化钾溶液，于是水汽为氯化钙吸收，二氧化碳为氢氧化钾吸收。由生出的二氧化碳和水的重量，就可分别计算有机物内原来所含碳和氢的重量或百分数。

2. 氮：常用的有两种方法：

(1) 把有机物和氧化铜放在玻璃管内，先通二氧化碳经过管中驱出空气，然后加热，于是管内生出二氧化碳、水汽、氮各种气体（玻璃管末端有加热的铜丝网卷，可使生成的氧化氮还原成氮）。把

生出的各种气体通入图3所示盛滿濃氫氧化鉀溶液的氮量計中，于是二氧化碳和水汽被氫氧化鉀吸收，而氮升入管的上端。把图右的容器升降，使双方液面一样高，然后視察氮的体积，由氮的体积計算氮的重量。这个法子叫做杜馬⁽¹⁾法。

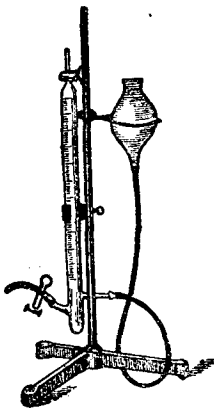


图 3

(2) 有机物如蛋白质等，可把它和濃硫酸同热，并加入一些氧化剂例如高錳酸鉀，使有机物分解，于是氮乃变成硫酸銨，然后加水稀釋，加入过量的氫氧化鈉溶液，把氮完全蒸出，使氮完全进入过量的标准酸液內，再用滴定法測定余剩的酸，这样就

可算出有机物中原含的氮量。这叫做刻尔达尔⁽²⁾法。

(3) 卤素：大抵用发烟硝酸并有硝酸銀存在时，把有机物分解，称所得的卤化銀，就可算出所含卤素的量。

(4) 硫：用发烟硝酸使有机物氧化，硫就变成硫酸，再用氯化鋇使它沉淀为硫酸鋇，然后称硫酸鋇而計算硫量。

五、布特列洛夫的化学結構理論

布特列洛夫在1861年发表了他的結構理論。他第一次提出了化学結構的概念。他說：“从这样的思想出发：物体成分中的每一个化学原子，都参与物体底形成，并且在其中以一定数量的属于它的化学力(亲和力)作用着，我把这种力底作用底分配叫做化学結構，由于这种分配使得化学原子直接地或間接地互相影响，联合而組成化学粒子。”还說：“……复杂粒子底化学性决定于其元素的組成部分底性质、数量以及化学結構。”⁽³⁾

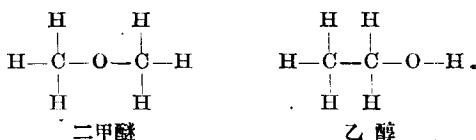
(1) Dumas

(2) Kjeldahl

(3) 布特列洛夫全集第一卷，苏联科学院版，1953年，第70頁。譯文摘自“有机化学中化学結構理論的状况”，科学出版社，1958年12月，第5頁。

由此可见，分子并不是许多原子简单堆积而成的，原子在分子中是按它们的化合价和一定的次序互相结合着的。每一个分子只有一个一定的结构。物质的性质和分子的结构有密切的关系；研究物质的化学性质可以推知分子的化学结构；反过来，知道了分子的化学结构，也可以知道物质的化学性质。在每个分子里的各个原子都会互相影响着的，但并不限于直接相连的原子之间，即使不是直接相连的原子，也是相互有影响的。

布特列洛夫的结构理论能够正确地解释同分异构现象。例如二甲醚与乙醇的分子式都是 C_2H_6O ，但它们的性质不同，二甲醚是一种气体，沸点是 -23.6° ，乙醇是液体，沸点 78.3° ；它们的化学性质也各不相同，这是因为它们的结构不同，因而构成了不同的化合物。



几种物质具有相同的分子组成，但它们的结构不同，这些物质称为同分异构体。这种同分异构现象在有机化学中相当普遍。

在化学结构理论的指导下，还可以预知某些化合物的存在，及它们的性质，并把它们合成出来。例如布特列洛夫他就首先根据他自己的理论合成了叔丁醇。根据科学的预见，再用合成的方法，制成一种以往不存在的物质，这还是世界上第一次。

化学结构理论的建立是一件极重大的事情。它奠定了有机化学的理论基础，决定了有机化学与有机合成工业的发展。今天的各种有机化学工业，例如合成橡胶、塑料、合成纤维、合成染料、合成药、合成燃料等等的成就，只有在化学结构理论建立以后才能取得。

在化学结构理论发表后到现在已有一百年之久，在这一百年里，结构理论在布特列洛夫理论的基础上得到了进一步发展。例