

高等农业学校教学参考書

有机化学教程

北京农业大学有机化学教研組編

人民教育出版社

高等农业学校教学参考书



有机化学教程

(修订本)

北京农业大学有机化学教研组编

人民教育出版社

本書根据前高等教育部 1955 年审定的高等农林学校用的有机化学教学大纲编写而成,可作为高等农业院校各专业(如农学、植物保护、果树蔬菜、畜牧兽医、土壤农化等专业)的教学参考书。

全書分十五章,脂肪族化合物及芳香族化合物按功能基混合编写,內容簡要,說明淺显,同时保持其科学性与完整性,其中貫穿着布特列洛夫的化学結構理論。本書也尽量与工农业生产联系,并較多地联系到动植物有关的问题。

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,统称为“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。

有机化学教程

北京农业大学有机化学教研組編

人民教育出版社出版 高等學校教学用書編譯部
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

工人出版社印刷厂印装 新华書店發行

統一書号 13030·444 开本 850×1168 1/32 印张 10 9/16 字數 259,000 印数 36,000—76,000
1958 年 8 月第 1 版 1959 年 11 月第 2 版(修訂本) 1960 年 7 月北京第 7 次印刷 定价 (7) 4.40

序

目前我国自編的有机化学教科書与参考書是比較少的，苏联教本的中譯本虽有几种，但都不适于我国高等农业学校学生学习之用，因为对于一門五六十小时的学期課程，內容势必比較簡單，而且要求也应有所不同。本書初版是編者根据前高等教育部 1955 年审定的有机化学教学大綱編写而成，作为农学、植物保护、果树蔬菜、畜牧、兽医、土壤农化等专业的教学参考書。因为各专业的有机化学課程学时不尽相同，所以在授課时，仍应斟酌情况，对本書內容有所取舍。

編者在編写时，努力使本書的內容能体现下列三点：

1. 全書貫穿布特列洛夫的化学結構理論，使学生掌握正确的观点与方法。
2. 簡單扼要，說明淺显，但保持它的科学性与完整性。
3. 結合专业要求，結合我国生产实际。

在初版編写过程中，編者参考了南京农学院、沈阳农学院、浙江农学院及四川农学院所編写的有机化学講义，在此对这些講义的編者表示感謝。

在本書再版时，編者根据自己試用一年的經驗及祖国工农业大跃进的形势，将初版中的錯誤及不足之处加以改正及补充。希望在本書使用的过程中，各农业院校講授有机化学的教師們随时指出本書的缺点与錯誤，以便改进。

編者

1959年6月

目 录

序	vii
第一章 緒論	1
I. 有机化学是碳化合物的化学	1
II. 有机化学的发展簡史	1
III. 有机化合物的特性	5
IV. 有机化合物的来源	7
V. 研究有机化合物的程序	8
VI. 有机化合物的结构	11
VII. 有机化合物的分类	18
VIII. 有机化学科学对国民經济的重要意义	21
IX. 有机化学是农业科学的重要基础	22
第二章 飽和烴	28
I. 燒烴的结构与命名	24
II. 燒烴的制法与性質	29
III. 甲烷	31
IV. 石油	32
V. 环燒烴	37
第三章 未飽和烴	42
I. 未飽和烴的概念	42
II. 烯烴的制法与性質	46
III. 乙烯及其衍生物	50
IV. 炔烴的制法与性質	52
V. 乙炔	54
VI. 二烯烴	55
VII. 天然橡膠与合成橡膠	58
第四章 芳香烴	62
I. 煤焦油与煤焦油蒸餾	62
II. 芳香烴的特性	64
III. 苯的分子结构	68
IV. 苯的同系物、衍生物的异构現象及命名	73
V. 芳香烴取代基的定位效能	76

VI	稠环芳香烃	78
VII	芳香烃的经济价值	82
第五章	卤代烃·硝基物	84
I	卤代烃概述	84
II	卤代烃的制法	86
III	卤代烃的性质	87
IV	几种重要的卤代烃	90
V	硝基物的制法与性质	94
VI	多硝基炸药	96
第六章	醇·酚·醚	97
I	醇·酚·醚概述	97
II	饱和一元醇的结构、分类与命名	98
III	醇的制备	101
IV	醇的性质	103
V	几种醇的工业生产及其用途	108
VI	二元醇与三元醇	111
VII	酚的制法与性质	113
VIII	几种重要的酚	118
IX	醚	120
X	硫醚	123
XI	硫醇·硫酚及硫醚	125
第七章	醛与酮	127
I	醛、酮的结构及其命名	127
II	醛、酮的制法	129
III	醛、酮的性质	132
IV	甲醛	143
V	乙醛与丙酮	147
VI	苯甲醛及其他芳香醛、糖醛	150
第八章	有机酸及其衍生物	152
I	羧酸概述	152
II	饱和一元羧酸的制备	154
III	饱和一元羧酸的性质	156
IV	重要的饱和一元酸	160
V	饱和二元酸与芳香二元酸	162
VI	不饱和二元酸与顺反异构现象	167
VII	磺酸	170
VIII	酰卤·酸酐	172

IX. 羧酸酐	174
X. 酰胺与尿素	176
XI. 脲	179
第九章 卤代酸·羧酸·酐酸	181
I. 卤代酸的结构与制法	181
II. 卤代酸的性质	182
III. 羧酸的定义和分类	183
IV. 一元饱和羧酸	183
V. 多元羧基酸	187
VI. 旋光异构现象	188
VII. 酐酸	194
VIII. 酐酸	197
第十章 胺	201
I. 胺的分类与命名	201
II. 胺的制备	203
III. 胺的性质	204
IV. 个别的胺类	209
V. 素脒	211
第十一章 油脂	212
I. 油脂概述	212
II. 油脂的成分	215
III. 油脂的性质	217
IV. 油脂的化学分析	220
V. 油脂的工业用途	221
VI. 卵磷脂	223
VII. 固醇酯与固醇	225
VIII. 蜡	227
第十二章 碳水化合物	228
I. 碳水化合物概述	228
II. 单糖的分类及异构	230
III. 单糖的性质	233
IV. 葡萄糖与果糖	237
V. 其他几种单糖	242
VI. 单糖的氧化·还原产物及衍生物	244
VII. 蔗糖	247
VIII. 麦芽糖·乳糖与纖維糖	250
IX. 配糖体(糖苷)	252

X. 戊聚糖	253
XI. 淀粉与肝糖	255
XII. 纤维素	259
XIII. 其他几种多糖	264
第十三章 萜烯及其衍生物	267
I. 萜的概念	267
II. 开链萜烯及其衍生物	268
III. 单环萜及其衍生物 —— 萜、薄荷醇与桉油素	271
IV. 双环萜及其衍生物	273
V. 多萜烯及其衍生物	278
第十四章 蛋白質	280
I. 蛋白質概述	280
II. α -氨基酸的分类	281
III. α -氨基酸的制法与性質	283
IV. 蛋白質的性質	287
V. 蛋白質的分子结构与合成問題	290
VI. 蛋白質与生物制品	296
VII. 蛋白質的分类	299
第十五章 杂环化合物及生物碱	303
I. 杂环化合物的定义及分类	303
II. 咪唑及其衍生物	305
III. 吡咯及其衍生物	307
IV. 噻唑及其衍生物	310
V. 吡啶及其衍生物	311
VI. 嘧啶化合物	312
VII. 吲哚(氮杂茛)及其衍生物	313
VIII. 苯并吡喃及花青素	316
IX. 嘌呤化合物	318
X. 生物碱	319
总练习题	324

第一章 緒論

I. 有机化学是碳素化合物的化学

世界上所有的物質是由所有各种元素及它們彼此化合而成的化合物組成的。与动植物有关的化合物絕大部分是碳素化合物。据目前估計，碳素化合物的种类已将近百万，在数目上比其他各种元素的化合物的总和要多十倍，而且，碳素化合物的数目还在十分迅速地與日俱增。由于碳素化合物的复杂性及对人类生活的重要性，在化学科学的发展过程中，碳素化合物科学知識的累积，就形成了这一門碳素化合物的化学——有机化学。

II. 有机化学的發展簡史

有机化学是化学科学里的一支，发展較晚。虽然古代人民对于酿酒、造醋、植物染料（茜紅与靛藍）的利用早有經驗，但对于有机物質本身并无科学的認識。如在我国二千年前的汉朝，就发现了煤和石油的用途，汉書地理志上說：“豫章出石，可燃为薪”。水經注上說：“鄆县（今河南临漳）冰井台井深十五丈，藏冰及石墨，石墨可畫，又燃之难尽，又謂之石炭”。我国到元明时（十三到十七世紀）煤的应用已很广泛了。但是，欧洲在十四世紀以前还没有这方面的經驗，单从馬可波罗的东方見聞录中的記載，就可以体会到这一点，見聞录上有記載：“中国的燃料不是木，也不是草，却是一种黑石头”。石油是工业的血液，我国至迟在西汉（紀元前200—100）时就已发现了石油，并用为燃料，汉書地理志上有：“高奴具有

消水(指石油)可難(古燃字)”的記載。南北朝及唐宋(五世紀到十三世紀)等代的历史上也有关于石油的藥用、燃灯、当潤滑油和作战等用途的記載。宋朝(十二世紀)的沈括还拿石油的烟来做墨。我国是应用天然染料最早的国家之一,我們的祖先繼縲絲織布之后就发明染色,在書籍印刷术发明之后就移用于織物印花。到了周朝还专立官职来掌握,可見当时很重視染色术。我国是最早采制天然染料的国家,我国所产的靛青在中世紀时大量經由阿刺伯商人运銷欧洲。酿酒是一种有机化学的制造工业,而我国有着最远古的酿酒历史,国策上就有記載:“仪狄作酒,禹飲而甘之,……”,博物志說:“杜康造酒”。因此我国知道酿酒的方法,至少比世界上其他最早的酿酒的国家——埃及要早一个世紀。其他几个文化发达較早的国家,如埃及、印度也有类似利用有机物質的情况,但都仅限于有机物質的利用,尚不成其为有机化学的科学。

在 1769—1785 年間,瑞典化学家希尔(Scheele)研究了草酸、酒石酸、檸檬酸等植物产品,并发现甘油是动植物的共同成分。1809 年瑞典化学家柏齐列斯(Berzelius)称这类化合物为有机化合物,因为它们总是与有机体相联系着。稍后,李必希(Liebig)研究植物的化学,并把有机化学应用到农业上。但是在十九世紀中叶以前,有机化学是被唯心的“活力論”統治着的,当时著名化学家柏齐列斯給有机化学的定义是,“生命力影响下形成物質的化学”,而“生命力”是不服从一般的化学、物理的規律的。因此,他認為有机化合物是生命的产物,复杂神秘,非人力所能制造。“生命力”理論是唯心哲学的不可知論在化学科学里的反映,而不可知論正是封建貴族与僧侶所支持的世界观。1824 年武勒(F. Wöhler)用氰与水加热得到了草酸,草酸是可以从多种植物,如苔、凤尾草内分出的,但这个发现的意义連武勒本人也未重視。1828 年他在制造氰酸鉍时,无意中得到了尿素結晶,尿素是哺乳类动物的排泄物,是

一个公認的有机化合物。人工制造尿素的事实引起了化学界的注意，“生命力”理論开始动摇了，可是大部分化学家并没有放弃对“生命力”理論的信仰，不相信其他有机物質也可以由人工制造。终于有机化学发展中一系列的成就否定了“生命力”理論。1842年齐宁(Зинин)把硝基苯还原得到苯胺，苯胺在以前是从靛藍与石灰在一起干餾时得到的，而硝基苯则是从煤焦油制造的。同时，齐宁的苯胺合成奠定了人造染料的基础。1845年德国化学家科尔培(Kolbe)从元素合成了醋酸，因为当时还有些活力論的拥护者認為醋酸虽可自酒精氧化而得，但酒精是由发酵得来，因此它还是生命活动的产物，蘊藏在酒精里的生活力可殘留給醋酸，科尔培的醋酸合成彻底駁倒了这个謬論。1853年柏托洛(Berthelot)合成了脂肪，后来很多动植物产品陸續被合成了。1861年俄罗斯化学家布特列洛夫(A. M. Бутлеров)首次合成了碳水化合物，同年他宣布了化学結構学說，这个学說是关于有机物質唯物观点的胜利，使有机物質的特性在統一的理論基础上得到解釋，所以我們可以說，武勒是以实验来摧毁唯心的“活力論”的統治的第一人，布特列洛夫則建立了在有机化学領域里的辯証唯物主义、照耀着有机化学的发展道路。



阿·米·布特列洛夫

布特列洛夫化学結構理論的形成基础有二。第一，十八世紀时，罗蒙諾索夫(М. Д. Ломоносов)建立了唯物主义的化学理論。他发现了物質及运动的守恒定律，并提出了分子(微粒子)这个概念，把分子当作由于各个原子相互作用时产生的复杂的、具有新性質的組成物。第二，十九世紀中叶化学工业的发展已达到了較高的水平，使化学科学也达到了較高的水平，当时累积了丰富的实验

材料与理論材料,就成为建立化学結構理論的基础。此后,有机化学渐有完整的体系,在化学科学里形成了独立而重要的一門科学。

有机化学科学的成长过程,也是唯物主义战胜唯心主义的过程。在“生命力”理論破产之后,在各种具体的結構理論問題中,不断进行着两种世界观的斗争。其中一个較大的事件是“共振論”的批判。在有机物質进一步被認識的过程中,发现了一些化合物不能用普通結構式完滿的表现它的結構与性質。流行了二十年的共振論,唯心地解釋了这个現象,阻碍了化学家們更深刻地来認識化学运动中的辯証規律。1951年苏联化学家們揭露并批判了共振論錯誤。维护了有机化学結構理論的正确方向。

在我国,自然科学虽发展得很早,但由于长期的封建統治,表现出长期的停滞。尤其是在十八世紀与十九世紀,当自然科学在欧美两洲已开始迅速发展的时候,我国却正处在腐朽专橫的封建統治之下,一方面是閉关自守,排斥其他民族在科学上的成就,另一方面是受到帝国主义的侵略。这两种因素都严重地破坏了生产力,也破坏了发展科学的基础。直到二十世紀初叶,我国的有机化学科学才逐渐发展起来,在这个时期,我国开始出现了一些有机化学工业,我国有机化学家也开始对祖国的天然資源进行了研究,并在生物鹼、植物性藥物、抗生素、合成藥物等方面的研究取得了一些成績。由于我国在推翻了封建皇朝之后,封建統治依然存在,帝国主义的侵略变本加厉,生产仍然落后,缺乏生产对科学推动的作用,有机化学家的人数不多,又不能充分发挥他們的集体智慧,因此,有机化学在旧中国的发展仍然是十分迟緩的。

1949年全国解放,标志着我国进入一个新的时代。解放后工农业生产大发展的需要,給我国有机化学界提出了巨大的任务。例如,在經濟建設的第一个五年計划期間,政府委托科学院制定了我国科学发展的长期规划,在这些研究項目中,如石油化学、高分

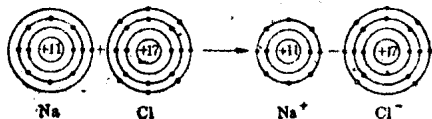
一个公認的有机化合物。人工制造尿素的事实引起了化学界的注意，“生命力”理論开始动摇了，可是大部分化学家并没有放弃对“生命力”理論的信仰，不相信其他有机物質也可以由人工制造。终于有机化学发展中一系列的成就否定了“生命力”理論。1842年齐宁(Зинин)把硝基苯还原得到苯胺，苯胺在以前是从靛藍与石灰在一起干餾时得到的，而硝基苯则是从煤焦油制造的。同时，齐宁的苯胺合成奠定了人造染料的基础。1845年德国化学家科尔培(Kolbe)从元素合成了醋酸，因为当时还有些活力論的拥护者認為醋酸虽可自酒精氧化而得，但酒精是由发酵得米，因此它还是生命活动的产物，蘊藏在酒精里的生活力可殘留給醋酸，科尔培的醋酸合成彻底駁倒了这个謬論。1853年柏托洛(Berthelot)合成了脂肪，后来很多动物产品陸續被合成了。1861年俄罗斯化学家布特列洛夫(A. M. Бутлеров)首次合成了碳水化合物，同年他宣布了化学結構学說，这个学說是关于有机物質唯物观点的胜利，使有机物質的特性在統一的理論基础上得到解釋，所以我們可以說，武勒是以实验来摧毀唯心的“活力論”的統治的第一人，布特列洛夫則建立了在有机化学領域里的辯証唯物主义，照耀着有机化学的发展道路。

布特列洛夫化学結構理論的形成基础有二。第一，十八世紀时，罗蒙諾索夫(М. Л. Ломоносов)建立了唯物主义的化学理論。他发现了物質及运动的守恒定律，并提出了分子(微粒子)这个概念，把分子当作由于各个原子相互作用时产生的复杂的、具有新性質的組成物。第二，十九世紀中叶化学工业的发展已达到了較高的水平，使化学科学也达到了較高的水平，当时累积了丰富的实验

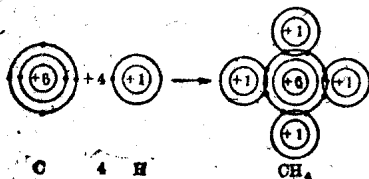


阿·米·布特列洛夫

相反,无机化合物原子間的結合大半是因电子轉移而成电价鍵,例如,鈉与氯化合时,鈉原子失去一个电子而成鈉离子,氯原子获得一个电子而成氯离子:



碳原子的最外层带有四个电子,几乎没有电子授受的傾向,所以碳原子与其他原子結合时以共价鍵相連而不成离子。例如下图所示。



关于共价鍵,在本章第VI节里将作較系統的討論。

由于这个緣故,有机化合物的分子大多是非极性或极性很小的分子,因此,有机化合物

多半具有下列性質,这是有机化合物的一般性,是与一般的无机化合物相反的。

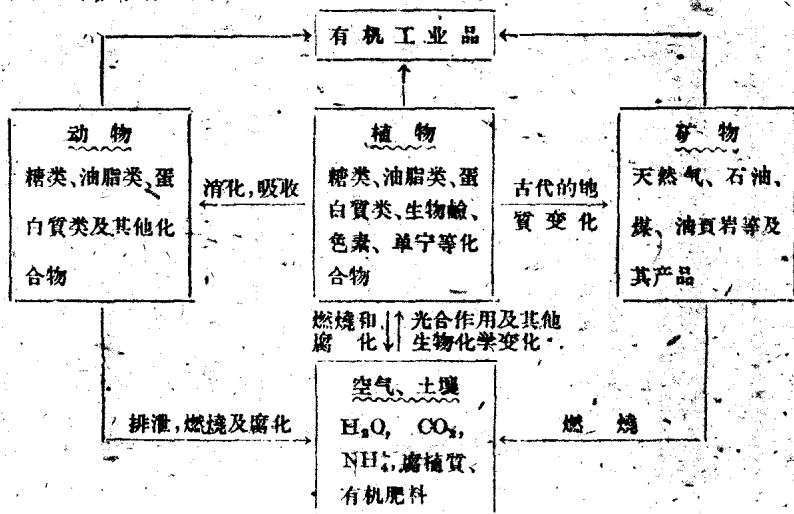
- (1) 易燃,生成二氧化碳、水及其他化合物,
- (2) 熔点較低,
- (3) 受热易分解,
- (4) 較难溶于水,易溶于有机溶剂,
- (5) 无离子化現象,所以不导电,
- (6) 反应速度慢。

我們只要把氯化鈉与甲烷或四氯化碳的性質比較一下,就可以知道这两类化合物性質上的基本差异了。

这里必須指出,有机化学与无机化学之間并无明显的界綫,更没有不可超越的壁垒,有机物与无机物的結構及性質的差别也不是絕對的。

IV. 有机化合物的来源

有机化合物的来源有二——天然及人工合成。天然来源可分为植物、动物、矿物三方面，植物經光合作用及种种生物化学的变化，利用二氧化碳及含氮无机化合物合成淀粉、纖維素、脂肪、蛋白質及其他物質。动物以植物里的有机物質为营养物質，經消化吸收又合成为动物体内所需要的种种物質。天然气、石油及煤等是有机物質的矿物来源，而其形成的原因則是古代植物經地質的变化分解而成。人工合成的有机物質无非是上述三方面天然来源的有机物質，經分解及合成等变化后所得的加工品。一般說来，动物沒有提供很多的有机工业品，植物提供的工业品及其原料則十分重要，如纖維素、油脂等，有机工业品的另一大的来源是天然气、石油、煤等矿物来源的有机物質，而且，这个来源的重要性日益扩大，成为有机工业品的主要来源。今将有机物質的几个来源及其循环转变图解如下：



有机物質的来源及其循环

V. 研究有机化合物的程序

認識有机物質的重要性已在前面說明了，但我們对一个有机化合物的了解，不能以認識了它的性質为滿足，更須認識它的本質，也就是只有認識了分子内部各原子連結的关系，或叫做分子結構，这样才能对它根本的了解。这个認識过程是个由表及里的过程，在程序上可分下列四个步驟。

I. 有机化合物的精制

自然界存在的有机物質或实验过程里合成的有机化合物都不是純品，常夹杂其他的物質，所以在研究一个有机物質之前，首先要获得一个純粹的样品作为研究的材料，这样，这个样品才有代表性。提純的方法不外是应用结晶、蒸馏、提取与升华几个方法，这几个分离与提純的方法是有有机化学实验工作中的基本手續，也是在实际生产里，不論是自天然物中或合成物中制取純粹有机物的重要操作。提純的原理就是使純品与杂质分离。要使一种容易气化的液体与杂质分开，可以采取蒸馏的方法。蒸馏包括两种作用，即从液体变成气体的气化作用以及又由气体凝为液体的冷凝作用。因为一个能气化的液体在某一定气压时有一定的沸点，不能气化的杂质或沸点不同的杂质不会同它在同一温度气化，因此蒸馏后可以获得純品。一个不純的固体可以利用结晶的方法使它純化，结晶手續可以包括三个步驟：1. 把粗制品在較高温度时溶解于适当溶剂中，滤去不溶物；2. 将这溶液冷却，使溶解物質从溶液中结晶出来；3. 过滤，把结晶与母液分开，普通使用的溶剂是水、乙醇、丙酮、苯等等。

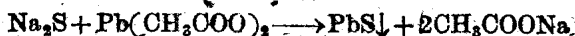
自水溶液中或自不溶物中将一有机物提出，往往利用一种是

当溶剂,将所需要的有机物溶解在内,分离或滤去杂质。提取的原理是利用这有机物在有机溶剂里较大的溶解度,使它从不溶解物中提取出来。少数固体有机物受热能气化,其蒸气经冷凝后又凝为固体,这种升华的性质也可以利用来把这个物质与杂质分离。

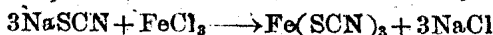
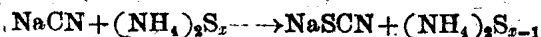
2. 成分的测定

有机化合物的种类虽多,但所含元素不外是碳、氢、氧、卤素、硫、氮、磷等。某一个化合物是由那几种元素组成,组成元素的含量各有多少,是在确定其分子结构之前需要知道的,这就是对于某一种有机化合物的组成元素要进行定性与定量分析。所有的有机化合物都含有碳和其他一些元素,如氢、氧、卤素、硫、氮、磷等,这些元素的原子都是以共价键的形式与碳原子相结合,所以都不能电离成离子,要鉴定这些元素必须先把有机物分解而使它们变成离子,然后再用无机定性分析法来检定,例如,我们不能以硝酸银溶液直接来鉴定有机物中的卤素。在分解有机物的方法中,最常用的是钠熔法,即在高温度时用金属钠将有机物分解,使有机物分子里的硫、氮和卤素变为硫化钠、氰化钠和卤化钠,这样,这些元素成为水溶性的离子化的钠化合物,它们的水溶液就可以按照无机定性分析的方法来检定了。

硫离子可以和醋酸铅作用生成棕黑色的硫化铅沉淀,反应如下:



氰基须先与多硫化铵作用生成硫氰酸基,然后与三氯化铁作用产生血红色的颜色反应,反应如下:



如溶液中也含有卤离子,那末加入稀硝酸与硝酸银溶液后可以产