

有机化学

人民教育出版社
高教用书编辑部组织选编

(修订本)

高等教育出版社

本书根据 1962 年 6 月审訂的高等工业学校本科五年制化工类各专业适用的有机化学教学大纲(試行草案)的要求进行了修訂。全书共三十章, 分別討論开鏈族化合物, 脂环族化合物, 芳香族化合物, 杂环族化合物及元素有机化合物五个部分。书末并附有习题。

本书可供高等工业学校化工类各专业有机化学課程教学之用, 也可供其他有关专业师生参考。

本书原由人民教育出版社出版。現經上級決定, 自 1965 年 1 月 1 日起, 另行成立“高等教育出版社”, 本书今后改用高等教育出版社名义繼續印行。

有 机 化 学

(修訂本)

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編

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(北京沙灘后街)

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 K13010·1120 开本 787×1092¹/₁₆ 印张 24²/₁₆ 插頁 1
字數 520,000 印數 13,801—16,800 定价 (5) 1.90

1961 年 7 月第 1 版 1964 年 2 月第 2 版(合訂本) 1966 年 4 月北京第 6 次印刷

修訂版序

本书根据1962年6月审訂的高等工业学校本科五年制化工类各专业适用的有机化学教学大纲(試行草案)进行了修訂。书中小体字排印部分,主要均系教学大纲中附有星号标志的部分,各校教师可根据学生情况斟酌取舍。

书中所用名詞及術語以中国科学院編譯出版委员会名詞室編訂的英汉化学化工詞汇(1962年再版本)为主要根据。該詞汇中,有些名詞和人名与一般习惯所用者虽有不同,但不致引起讀者誤会的,則本书均采用之,例如丙烯醇現改为烯丙醇,氫化鋰鋁現改为氫化鋁鋰;但有些名詞和人名,在目前一般书籍杂志中都尚未采用,而且又易引起讀者发生混淆誤会的,則仍采用习惯所用者,例如苯甲酸和苯甲醛并未改为苯酸和苯醛,又如傅列德尔-克拉夫茨反应并未改为弗瑞迪-克来福特反应。

书中习题主要选自各校現行的习题,但未經实践使用,可能不够成熟,不全符合各校具体需要,故作为附录,以供教师选用时参考。

参加本书修訂工作的为:徐寿昌(主修)、汪巩、李国鎮、梁世懿和蕭毓祥。习题部分尚有华东化工学院有机化学教研組許多教师协助工作。

本书承天津大学恽魁宏教授审閱后,又經高等工业学校有机化学教材編审小組复审,提出了許多宝贵意見。在修訂过程中,并承各兄弟学校有机化学教研室教师协助和提供許多参考意見,謹在此致以深切的謝意。

本书仓卒修訂完稿,且限于水平,可能有錯誤与不妥之处,敬希各校教师在使用过程中予以指正。

修訂者

一九六三年七月

目 录

第一章 緒論

§ 1-1. 有机化学的研究对象.....	1	§ 1-4. 我国有机化学和有机化学工业的成就及发展.....	3
§ 1-2. 有机化合物的重要来源.....	2	§ 1-5. 有机化合物结构理论的概念.....	4
§ 1-3. 有机化学在国民经济中的重要性和有机化学 的主要发展方向.....	2	§ 1-6. 有机化合物的分类.....	8

第二章 烷 烃

§ 2-1. 烷烃的定义、通式和同系列.....	10	§ 2-7. 烷烃的化学性质.....	17
§ 2-2. 烷烃的同分异构.....	10	(1) 取代反应.....	17
§ 2-3. 烷烃的命名法.....	12	(2) 氧化反应.....	19
(1) 习惯命名法.....	12	(3) 异构化.....	19
(2) 衍生命名法.....	12	(4) 热裂.....	20
(3) 系统命名法.....	13	§ 2-8. 天然气.....	20
§ 2-4. 单键的电子概念.....	13	§ 2-9. 石油和人造石油.....	21
§ 2-5. 烷烃的来源和制法.....	15	(1) 石油的组成和分馏.....	21
(1) 不饱和烃加氢.....	15	(2) 汽油的辛烷值.....	21
(2) 从孚兹反应制备.....	15	(3) 石油的热裂(裂化).....	22
(3) 从羧酸钠制备.....	16	(4) 人造石油.....	22
§ 2-6. 烷烃的物理性质.....	16		

第三章 烯 烃

§ 3-1. 烯烃的同分异构和命名.....	24	(1) 加成反应.....	27
§ 3-2. 双键的电子概念.....	24	(2) 氧化反应.....	30
§ 3-3. 烯烃的制法.....	25	(3) 臭氧化反应.....	30
(1) 由醇去水.....	26	(4) 聚合反应.....	31
(2) 由卤烷去卤化氢.....	26	§ 3-6. 重要的烯烃.....	31
(3) 由烷烃热裂.....	26	(1) 乙烯.....	32
§ 3-4. 烯烃的物理性质.....	26	(2) 丙烯.....	32
§ 3-5. 烯烃的化学性质.....	27	(3) 丁烯.....	32

第四章 炔 烃

§ 4-1. 三键的电子概念.....	33	§ 4-4. 炔烃的化学性质.....	35
§ 4-2. 炔烃的制法.....	34	(1) 加成反应.....	35
(1) 从二卤烷制备.....	34	(2) 聚合反应.....	36
(2) 从其他炔烃制备.....	34	(3) 金属炔化物的生成.....	37
§ 4-3. 炔烃的物理性质.....	34	§ 4-5. 乙炔.....	38

第五章 二 烯 烃

§ 5-1. 二烯烃的分类和命名.....	39	§ 5-4. 天然橡胶.....	43
§ 5-2. 共轭二烯烃的特性.....	39	§ 5-5. 合成橡胶.....	44
(1) 加成反应.....	40	(1) 丁腈橡胶.....	44
(2) 聚合反应.....	42	(2) 丁苯橡胶.....	44
§ 5-3. 重要的共轭二烯烃.....	42	(3) 丁腈橡胶.....	45
(1) 丁二烯-[1,3].....	42	(4) 氯丁橡胶.....	45
(2) 2-甲基丁二烯-[1,3].....	43		

第六章 烃的卤素衍生物

(一) 烷烃的卤素衍生物	46	§ 6-5. 重要的烷烃卤素衍生物	52
§ 6-1. 烷烃卤素衍生物的同分异构和命名	46	(1) 氯甲烷	52
§ 6-2. 烷烃卤素衍生物的制法	47	(2) 二氯甲烷	52
(1) 从烷烃直接卤化	47	(3) 三氯甲烷	53
(2) 从醇制备	47	(4) 三碘甲烷	53
(3) 从醛或酮制备	48	(5) 四氯化碳	53
(4) 从不饱和烃制备	48	(6) 1,2-二氯乙烷	53
§ 6-3. 烷烃卤素衍生物的物理性质	48	(二) 烯烃的卤素衍生物	53
§ 6-4. 烷烃卤素衍生物的化学性质	49	§ 6-6. 双键位置对卤素原子活性的影响	54
(1) 取代反应	49	§ 6-7. 重要的烯烃卤素衍生物	55
(2) 去卤化氢	51	(1) 氯乙烯	55
(3) 还原反应	51	(2) 3-氯丙烯-[1]	55
(4) 与金属镁作用	52		

第七章 醇

(一) 饱和一元醇	56	(1) 甲醇	61
§ 7-1. 饱和一元醇的结构、同分异构和命名	56	(2) 乙醇	61
§ 7-2. 饱和一元醇的制法	57	(3) 异丙醇	62
(1) 从烯烃水合	57	(4) 正丁醇	62
(2) 从卤烷水解	57	(5) 高级醇	62
(3) 从醛或酮还原	57	(二) 饱和多元醇	63
(4) 应用格利雅试剂制备	57	§ 7-6. 重要的饱和多元醇	63
§ 7-3. 饱和一元醇的物理性质	58	(1) 乙二醇	63
§ 7-4. 饱和一元醇的化学性质	58	(2) 丙三醇	64
(1) 与金属作用	58	(三) 不饱和醇	65
(2) 卤烷的生成	59	(四) 硫醇	65
(3) 酯的生成	59	§ 7-7. 硫醇的制法和性质	66
(4) 去水反应	60	(1) 制法	66
(5) 氧化反应	60	(2) 物理性质	66
§ 7-5. 重要的饱和一元醇	61	(3) 化学性质	66

第八章 醚

(一) 饱和醚和不饱和醚	67	(2) 异丙醚	70
§ 8-1. 饱和醚的制法	67	(3) 烷基乙烯基醚	70
(1) 从醇去水	67	(二) 环醚	71
(2) 从卤烷与醇金属作用	68	§ 8-5. 环氧乙烷	71
§ 8-2. 饱和醚的物理性质	68	(1) 制法	71
§ 8-3. 饱和醚的化学性质	68	(2) 性质	71
(1) 被氢碘酸分解	68	§ 8-6. 二氧杂环己烷	72
(2) 钅盐的生成	69	(三) 硫醚	72
(3) 过氧化物的生成	69	§ 8-7. 硫醚的制法和性质	72
§ 8-4. 重要的饱和醚和不饱和醚	70	(1) 制法	72
(1) 乙醚	70	(2) 性质	72

第九章 醛和酮

(一) 饱和醛和酮	74	(1) 从醇制备	75
§ 9-1. 饱和醛和酮的同分异构和命名	74	(2) 从炔烃制备	75
§ 9-2. 饱和醛和酮的制法	75	(3) 从羧酸制备	75

(4) 从烯烃与一氧化碳及氢作用.....	76	(8) 氧化反应.....	81
§ 9-3. 饱和醛和酮的物理性质.....	76	(9) 醛的定性检验.....	81
§ 9-4. 饱和醛和酮的化学性质.....	77	§ 9-5. 重要的饱和醛和酮.....	81
(1) 加成反应.....	77	(1) 甲醛.....	81
(2) 与氨的衍生物作用.....	79	(2) 乙醛.....	81
(3) 缩醛的生成.....	80	(3) 丙酮.....	81
(4) 与五氯化磷作用.....	80	(二) 不饱和醛和酮.....	81
(5) α -氢原子的反应.....	80	§ 9-6. 丙烯醛.....	81
(6) 醛的聚合反应.....	83	§ 9-7. 乙烯酮.....	81
(7) 坎尼札罗反应.....	83		

第十章 羧酸

(一) 饱和一元羧酸.....	89	(1) 甲酸.....	91
§ 10-1. 饱和一元羧酸的制法.....	89	(2) 乙酸.....	91
(1) 从醇或醛氧化.....	89	(3) 高级饱和一元羧酸.....	91
(2) 从烷烃氧化.....	89	(二) 饱和二元羧酸.....	91
(3) 从腈水解.....	90	§ 10-5. 饱和二元羧酸的物理性质和化学性质.....	91
(4) 由格利雅试剂和二氧化碳作用制备.....	90	§ 10-6. 重要的饱和二元羧酸.....	91
(5) 从羧酸衍生物水解.....	90	(1) 乙二酸.....	91
(6) 由烯烃与一氧化碳及水作用制备.....	90	(2) 丙二酸及丙二酸酯.....	91
§ 10-2. 饱和一元羧酸的物理性质.....	90	(3) 己二酸.....	100
§ 10-3. 饱和一元羧酸的化学性质.....	91	(三) 不饱和一元羧酸.....	100
(1) 酸性和成盐作用.....	91	§ 10-7. 丙烯酸和高级不饱和羧酸.....	100
(2) 酰卤的生成.....	94	(1) 丙烯酸.....	100
(3) 酰胺的生成.....	94	(2) 高级不饱和羧酸.....	101
(4) 酯的生成.....	94	(四) 不饱和二元羧酸.....	101
(5) 酸酐的生成.....	94	§ 10-8. 丁烯二酸和顺反异构.....	101
(6) 羧酸的还原.....	94	(1) 顺反异构.....	101
(7) 脱羧反应.....	94	(2) 丁烯二酸.....	101
(8) 卤化反应.....	94		
§ 10-4. 重要的饱和一元羧酸.....	95		

第十一章 羧酸衍生物

(一) 酰卤.....	105	§ 11-5. 酯的制法.....	109
§ 11-1. 酰卤的制法.....	105	(1) 酯化反应.....	109
(1) 由羧酸与氯化磷作用制备.....	105	(2) 由羧酸盐与卤烷作用制备.....	109
(2) 由羧酸与亚硫酸酰氯作用制备.....	105	§ 11-6. 酯的性质.....	109
§ 11-2. 酰卤的性质.....	105	(1) 水解.....	109
(1) 水解、醇解与氨解.....	106	(2) 醇解.....	109
(2) 与格利雅试剂作用.....	106	(3) 氨解.....	110
(3) 还原反应.....	106	(4) 还原.....	110
(二) 酸酐.....	106	(5) 与格利雅试剂作用.....	110
§ 11-3. 酸酐的制法和性质.....	106	§ 11-7. 不饱和醇的酯和不饱和酸的酯.....	110
(1) 制法.....	106	(1) 乙酸乙烯酯.....	110
(2) 性质.....	107	(2) α -甲基丙烯酸甲酯及其聚合物.....	111
§ 11-4. 重要的酸酐.....	107	§ 11-8. 蜡和油脂.....	111
(1) 乙酐.....	107	(1) 蜡.....	111
(2) 顺丁烯二酐.....	108	(2) 油脂的组成和结构.....	111
(三) 酯.....	108	(3) 油脂的性质.....	111

(4) 油脂的用途.....	113	(4) 霍夫曼酰胺降級反应.....	115
四) 酰胺.....	114	(五) 碳酸衍生物的概念.....	115
§ 11-9. 酰胺的制法.....	114	§ 11-11. 脲.....	116
(1) 酰卤、酸酐和酯的氨解.....	114	(1) 盐的生成.....	116
(2) 从羧酸铵盐加热分解.....	114	(2) 水解.....	116
(3) 从腈水解.....	114	(3) 放氮反应.....	116
§ 11-10. 酰胺的性质.....	114	(4) 加热分解.....	117
(1) 弱碱性和弱酸性.....	114	§ 11-12. 胍和硫脲.....	117
(2) 水解.....	115	(1) 胍.....	117
(3) 去水反应.....	115	(2) 硫脲.....	117

第十二章 脂肪族含氮化合物

一) 硝基化合物.....	119	§ 12-9. 胺的化学性质.....	125
§ 12-1. 硝基化合物的结构、分类和命名.....	119	(1) 碱性.....	125
§ 12-2. 硝基化合物的制法.....	120	(2) 与亚硝酸作用.....	125
(1) 从烷烃直接硝化.....	120	(3) 与酰基化剂作用.....	126
(2) 由卤烷与亚硝酸银作用制备.....	120	(4) 伯胺的异腈反应.....	126
§ 12-3. 硝基化合物的物理性质.....	120	§ 12-10. 季铵盐和季铵碱.....	126
§ 12-4. 硝基化合物的化学性质.....	121	§ 12-11. 二元胺.....	127
(1) 与碱作用.....	121	(三) 腈和异腈.....	128
(2) 还原.....	121	§ 12-12. 腈.....	128
二) 胺.....	121	(1) 制法.....	128
§ 12-5. 胺的结构、分类和同分异构.....	121	(2) 性质.....	129
§ 12-6. 胺的命名.....	123	§ 12-13. 丙烯腈.....	129
§ 12-7. 胺的制法.....	123	§ 12-14. 异腈.....	130
(1) 从氨的烷基化制备.....	123	(1) 制法.....	130
(2) 从含氮化合物还原制备.....	124	(2) 性质.....	130
(3) 从霍夫曼酰胺降級反应制备.....	124	(四) 氰酸和异氰酸的衍生物.....	131
§ 12-8. 胺的物理性质.....	124	§ 12-15. 异氰酸酯.....	131
		§ 12-16. 三聚氰酰肼和三聚氰酰胺.....	131

第十三章 羧基酸 旋光异构现象

一) 羧基酸.....	133	§ 13-5. 具有一个不对称碳原子的化合物的旋光异构现象.....	138
§ 13-1. 羧基酸的制法.....	133	(1) 乳酸的旋光异构现象.....	138
(1) 从羧基腈水解.....	133	(2) 投影式.....	139
(2) 从卤代酸水解.....	134	(3) 相对构型和绝对构型.....	140
(3) 由醛或酮与 α -卤代酸酯及锌粉作用制备.....	134	§ 13-6. 具有两个不对称碳原子的化合物的旋光异构现象.....	141
§ 13-2. 羧基酸的性质.....	134	§ 13-7. 外消旋体的分离.....	143
(1) 去水反应.....	135	(1) 机械法.....	143
(2) α -羧基酸的分解反应.....	136	(2) 生物化学法.....	143
§ 13-3. 重要的羧基酸.....	136	(3) 化学法.....	143
(1) 乳酸.....	136	§ 13-8. 消旋作用.....	144
(2) 酒石酸.....	136	§ 13-9. 含其他不对称原子的化合物的旋光异构现象.....	144
(3) 檸檬酸.....	136		
二) 旋光异构现象.....	137		
§ 13-4. 分子的旋光性和分子对称性的关系.....	137		

第十四章 羧基酸

§ 14-1. 乙醛酸.....	146	§ 14-4. 丁酮-[3]-酸乙酯.....	147
§ 14-2. 丙酮酸.....	146	(1) 丁酮-[3]-酸酯的制法.....	147
§ 14-3. 丁酮-[3]-酸.....	147	(2) 丁酮-[3]-酸酯的性质.....	148

§ 14-5. 丁酮-[3]-酸酯在有机合成上的应用.....150	(2) 合成一元羧酸.....151
(1) 合成甲基酮.....150	(3) 合成二元酮和二元羧酸.....151

第十五章 氨基酸和蛋白质

(一) 氨基酸.....152	(二) 蛋白质.....158
§ 15-1. 氨基酸的天然来源和制法.....152	§ 15-4. 蛋白质的组成和分类.....158
(1) 蛋白质的水解.....152	(1) 单纯蛋白质.....158
(2) 由卤代酸与氨作用制备.....154	(2) 结合蛋白质.....158
§ 15-2. 氨基酸的性质.....154	§ 15-5. 蛋白质的性质.....158
(1) 成盐作用.....155	(1) 盐析作用.....159
(2) 羧基的反应.....155	(2) 变性作用.....159
(3) 氨基的反应.....155	(3) 颜色反应.....159
(4) 受热后的反应.....156	(4) 蛋白质的水解作用.....159
§ 15-3. ω -氨基酸.....156	§ 15-6. 研究蛋白质的意义.....160

第十六章 碳水化合物

(一) 单糖.....162	(1) 葡萄糖.....171
§ 16-1. 单糖的结构.....163	(2) 果糖.....171
(1) 葡萄糖的结构.....163	(二) 低聚糖.....171
(2) 果糖的结构.....167	§ 16-4. 重要的二糖.....173
§ 16-2. 单糖的化学性质.....168	(1) 蔗糖.....173
(1) 氧化.....168	(2) 麦芽糖.....173
(2) 还原.....169	(3) 纤维二糖.....174
(3) 与苯肼作用.....169	(三) 多糖.....174
(4) 醛糖和酮糖的相互转变.....169	§ 16-5. 重要的多糖.....174
(5) 甙的生成.....170	(1) 淀粉.....174
(6) 发酵.....170	(2) 纤维素.....176
§ 16-3. 重要的单糖.....171	

第十七章 脂环化合物

(一) 脂环烃及其衍生物.....178	(3) 六六六.....186
§ 17-1. 脂环烃及其衍生物的来源和制法.....179	(4) 环戊二烯.....187
(1) 从二元卤烷制备.....179	(5) 环辛四烯.....187
(2) 从二元羧酸制备.....179	(二) 萜烯类化合物.....188
(3) 从芳香族化合物制备.....179	§ 17-6. 单环萜烯类化合物.....188
(4) 从二烯合成法制备.....179	(1) 萜二烯-[1,8].....188
§ 17-2. 脂环烃及其衍生物的性质.....180	(2) 薄荷醇和薄荷酮.....189
(1) 环的破裂.....180	§ 17-7. 双环萜烯类化合物.....189
(2) 芳构化.....181	(1) 蒎烯.....191
(3) 环的异构化.....182	(2) 蒎的含氧衍生物.....191
§ 17-3. 环的稳定性.....182	§ 17-8. 多萜烯类化合物.....191
§ 17-4. 脂环化合物的立体化学.....184	(三) 甾族化合物.....192
(1) 乙烷的构象.....184	§ 17-9. 甾醇、胆汁酸和性激素.....193
(2) 环己烷的构象.....186	(1) 甾醇.....193
§ 17-5. 重要的脂环烃及其衍生物.....186	(2) 胆汁酸.....194
(1) 环己烷.....186	(3) 性激素.....194
(2) 环己醇和环己酮.....186	

第十八章 单环芳烃

§ 18-1. 苯的结构.....195	§ 18-3. 苯的同系物的同分异构和命名.....198
§ 18-2. 关于共振论问题.....197	§ 18-4. 芳香族化合物的来源和单环芳烃的制法.....199

(1) 煤的干馏.....199	§ 18-7. 苯环上亲电取代反应历程.....204
(2) 石油的芳构化.....199	§ 18-8. 苯环上的取代规则.....204
(3) 傅列德尔-克拉夫茨烷基化反应.....200	(1) 邻对位定位基对苯环的影响和它们的定位效应.....206
(4) 孛兹-费特息反应.....201	(2) 间位定位基对苯环的影响和它们的定位效应.....207
§ 18-5. 苯及其同系物的物理性质.....201	§ 18-9. 重要的单环芳烃.....208
§ 18-6. 苯及其同系物的化学性质.....201	(1) 苯.....208
(1) 取代反应.....201	(2) 甲苯.....208
(2) 加成反应.....202	(3) 苯乙烯和二乙烯苯.....209
(3) 氧化反应.....203	

第十九章 芳烃的卤素衍生物

§ 19-1. 芳烃卤素衍生物的制法.....210	(2) 氨解.....213
(1) 苯环的卤化.....210	(3) 与金属的作用.....213
(2) 侧链的卤化.....211	(4) 环上的取代反应.....214
(3) 苯环的氯甲基化.....212	§ 19-4. 重要的芳烃卤素衍生物.....214
§ 19-2. 芳烃卤素衍生物的物理性质.....212	(1) 氯苯.....214
§ 19-3. 芳烃卤素衍生物的化学性质.....213	(2) 苯氯甲烷.....214
(1) 水解.....213	(3) 对, 对'-二氯二苯基三氯乙烷.....214

第二十章 芳香族磺酸

§ 20-1. 芳香族磺酸的制法.....215	(4) 苯环上的取代反应.....217
§ 20-2. 芳香族磺酸的化学性质.....217	§ 20-3. 重要的芳香族磺酸衍生物.....218
(1) 水解.....217	(1) 芳磺酰氯和芳磺酰胺.....218
(2) 碱熔.....217	(2) 糖精.....219
(3) 与氰化钠共热.....217	(3) 烷基苯磺酸钠.....219

第二十一章 芳香族硝基化合物

§ 21-1. 芳香族硝基化合物的制法.....220	(3) 硝基对邻位或对位上取代基的影响.....224
§ 21-2. 芳香族硝基化合物的物理性质.....221	§ 21-4. 重要的芳香族硝基化合物.....226
§ 21-3. 芳香族硝基化合物的化学性质.....222	(1) 硝基苯.....226
(1) 还原反应.....222	(2) 2, 4, 6-三硝基甲苯.....226
(2) 苯环上的取代反应.....224	(3) 2, 4-二硝基氯苯.....226

第二十二章 芳胺

§ 22-1. 芳胺的制法.....227	(4) 苯环上的取代反应.....230
(1) 从芳香族硝基化合物还原.....227	(5) 异腈反应.....231
(2) 从芳香族卤素衍生物氨解.....228	(6) 氧化反应.....232
§ 22-2. 芳胺的物理性质.....228	§ 22-4. 重要的芳胺及其衍生物.....232
§ 22-3. 芳胺的化学性质.....229	(1) 苯胺.....232
(1) 碱性.....229	(2) N-甲基苯胺和 N, N-二甲基苯胺.....232
(2) 氨基上氢原子的取代反应.....229	(3) 对-氨基苯磺酸和对-氨基苯磺酰胺.....233
(3) 与亚硝酸的作用.....230	

第二十三章 芳香族重氮和偶氮化合物

§ 23-1. 重氮化反应.....234	(2) 作用时保留氮的一些反应.....236
§ 23-2. 重氮盐的反应及其在合成上的应用.....235	§ 23-3. 偶氮化合物和偶氮染料.....237
(1) 作用时放出氮的一些反应.....235	

第二十四章 酚和芳醇

(一) 酚.....240	(2) 从芳磺酸制备.....240
§ 24-1. 一元酚的来源和制法.....240	(3) 从芳香族卤素衍生物制备.....240
(1) 从煤焦油中分离.....240	(4) 从异丙苯制备.....241

§ 24-2. 一元酚的物理性质	241	(3) 硝基酚和苦味酸	247
§ 24-3. 一元酚的化学性质	241	(4) 氨基酚	249
(1) 具弱酸性	242	(5) 2,4-二氯代苯氧乙酸(2,4-D)	249
(2) 醚的生成	242	§ 24-5. 二元酚及其衍生物	249
(3) 酯的生成	242	(1) 邻-苯二酚	249
(4) 与三氯化铁的颜色反应	243	(2) 间-苯二酚	250
(5) 苯环上的取代反应	243	(3) 对-苯二酚	250
§ 24-4. 重要的一元酚及其衍生物	244	(4) 醌	250
(1) 苯酚	244	§ 24-6. 三元酚	251
(2) 甲苯酚	247	(二) 芳醇	252
第二十五章 芳醛和芳酮			
(一) 芳醛	253	§ 25-4. 重要的芳醛	255
§ 25-1. 芳醛的制法	253	(1) 苯甲醛	255
(1) 从同碳二卤化物水解	253	(2) 水杨醛(邻-羟基苯甲醛)	255
(2) 从芳烃氧化	253	(二) 芳酮	256
(3) 环上的甲酰基化反应	253	§ 25-5. 芳酮的制法	256
§ 25-2. 芳醛的物理性质	254	§ 25-6. 芳酮的化学性质	257
§ 25-3. 芳醛的化学性质	254	§ 25-7. 苯乙酮	257
(1) 氧化反应	254	§ 25-8. 芳醛脎和芳酮脎的立体异构和贝克曼分子重排	258
(2) 缩合反应	254		
(3) 坎尼扎罗反应	255		
第二十六章 芳香族羧酸及其衍生物			
§ 26-1. 芳香族羧酸的制法	260	(2) 水杨酸及其衍生物	263
(1) 从苯环侧链氧化	260	(3) 五倍子酸和丹宁	264
(2) 从同碳三氯化物水解	260	§ 26-5. 重要的二元芳香族羧酸及其衍生物	264
(3) 从芳腈水解	260	(1) 邻-苯二甲酸及其衍生物	264
(4) 从格利雅试剂制备	260	(2) 邻-苯二甲酸酐及其衍生物	264
§ 26-2. 芳香族羧酸的物理性质	261	(3) 对-苯二甲酸	267
§ 26-3. 芳香族羧酸的化学性质	261	§ 26-6. 羧基在侧链上的芳香族羧酸	267
§ 26-4. 重要的一元芳香族羧酸及其衍生物	262	(1) 苯乙酸	267
(1) 苯甲酸及其衍生物	262	(2) 肉桂酸	267
第二十七章 多环芳烃及其衍生物			
(一) 联苯及其衍生物	269	§ 27-4. 三苯甲烷的制法和性质	272
§ 27-1. 联苯	269	(1) 三苯甲烷的制法	272
§ 27-2. 联苯胺	270	(2) 三苯甲烷的性质	272
§ 27-3. 联苯衍生物的立体化学概念	271	§ 27-5. 三苯甲烷染料	273
(二) 三苯甲烷及其衍生物	272	§ 27-6. 六苯乙烷和自由基的概念	274
第二十八章 稠环芳烃及其衍生物			
(一) 萘及其衍生物	278	(3) α -萘乙酸	283
§ 28-1. 萘的来源和结构	278	(二) 蒽及其衍生物	284
§ 28-2. 萘的性质和用途	279	§ 28-4. 蒽的来源和结构	284
(1) 还原和加氢	279	§ 28-5. 蒽的性质	284
(2) 氧化反应	280	(1) 加成反应	284
(3) 萘环上的取代反应和取代规则	280	(2) 氧化反应	285
§ 28-3. 萘的重要衍生物	282	(3) 取代反应	285
(1) 萘酚	282	§ 28-6. 蒽醌	285
(2) 萘胺	283	§ 28-7. 蒽醌磺酸	286

(三) 其他稠环烃.....287	(2) 茛和茛及其他稠环烃.....288
§ 28-8. 菲、茛、茛及其他稠环烃.....287	(3) 致癌烃的概念.....289
(1) 菲.....287	

第二十九章 杂环化合物

§ 29-1. 杂环化合物的分类和命名.....291	§ 29-9. 吡啶(氮苯)及其衍生物.....302
(1) 译音法.....291	(1) 吡啶.....302
(2) 系统命名法.....293	(2) 甲基吡啶和乙烯基吡啶.....304
(一) 五节杂环化合物.....293	(3) 吡啶甲酸和异菸肼.....304
§ 29-2. 呋喃(氧茂).....294	§ 29-10. 喹啉(氮萘).....305
(1) 工业制法.....294	(1) 喹啉.....305
(2) 性质和用途.....294	(2) 异喹啉.....306
§ 29-3. 糠醛(α -呋喃甲醛或 α -氧茂甲醛).....295	§ 29-11. 嘧啶(1,3-二氮苯)及其衍生物.....306
(1) 来源及制法.....295	§ 29-12. 嘌呤及其衍生物.....306
(2) 性质和用途.....295	(三) 生物碱.....307
§ 29-4. 四氢呋喃(四氢氧茂).....296	§ 29-13. 生物碱的一般概念.....307
(1) 工业制法.....296	(1) 生物碱的涵义、存在及提取.....307
(2) 性质和用途.....296	(2) 一般性质.....307
§ 29-5. 噻吩(硫茂).....296	(3) 分类.....308
(1) 存在和制法.....296	§ 29-14. 重要的生物碱.....308
(2) 性质.....297	(1) 麻黄碱.....308
§ 29-6. 吡咯(氮茂).....297	(2) 菸碱.....308
(1) 存在和制法.....297	(3) 金鸡纳碱.....308
(2) 性质.....297	(4) 吗啡碱.....308
§ 29-7. 吲哚(氮茛)及其衍生物.....299	(四) 抗菌素.....309
(1) 吲哚(氮茛).....299	§ 29-15. 抗菌素的一般概念.....309
(2) β -羟基吲哚(β -羟基氮茛, 吲哚酚)和靛蓝.....299	(1) 青霉素.....309
§ 29-8. 噻唑(1,3-硫氧茂)及其衍生物.....301	(2) 链霉素.....309
(二) 六节杂环化合物.....301	(3) 氯霉素.....310

第三十章 元素有机化合物

(一) 概 论.....311	(1) 氯代硅烷.....317
§ 30-1. 元素有机化合物的涵义及重要性.....311	(2) 烷基氯代硅烷.....317
§ 30-2. 有机金属化合物的一般制法.....311	(3) 烷基烷氧基硅烷.....318
(1) 金属与卤烃作用.....311	§ 30-11. 硅醇和多缩硅醇.....319
(2) 活泼金属与有机金属化合物作用.....312	(1) 硅油.....320
(3) 金属卤化物与活泼的有机金属化合物作用.....312	(2) 硅橡胶.....320
(二) 有机锂化合物.....312	(3) 硅树脂.....321
§ 30-3. 有机锂化合物的制法.....312	(六) 有机磷化合物.....321
§ 30-4. 有机锂化合物的性质和用途.....313	§ 30-12. 有机磷化合物的制法和性质.....321
(三) 有机硼化合物.....313	§ 30-13. 作为农药的有机磷化合物.....323
§ 30-5. 有机硼化合物的制法.....313	(七) 有机氟化合物.....323
§ 30-6. 有机硼化合物的性质和用途.....314	§ 30-14. 有机氟化合物的制法.....324
(四) 有机铝化合物.....315	(1) 氟化.....324
§ 30-7. 有机铝化合物的制法.....315	(2) 不饱和烃与氟化氢的加成.....324
§ 30-8. 有机铝化合物的性质和用途.....315	(3) 卤烷与无机氟化物作用.....324
(五) 有机硅化合物.....316	(4) 芳香族重氮氟硼酸盐的热解.....324
§ 30-9. 硅烷和烷基硅烷.....316	§ 30-15. 有机氟化合物的性质和用途.....325
§ 30-10. 氯代硅烷、烷基氯代硅烷和烷基烷氧基硅烷.....317	(1) 氟里昂.....325

(2) 四氟乙烯及聚四氟乙烯.....	325	(八) 有机铁化合物.....	326
(3) 全氟代烃.....	326	§ 30-16. 二茂铁和夹心结构.....	326
附录 习题.....			327
人名索引.....			361
物名索引.....			362

第一章 緒論

§ 1-1. 有机化学的研究对象

有机化学是化学的一个部門，它是研究有机化合物的化学。历史上，許多化学家曾对“有机化学”的涵义有过錯誤的理解。直到十九世紀初，化学家还普遍认为：在实验室内只能制造出来源于非生物界的无机物质，而有机物质只能在有生命的生物体中制造出来；生物具有“生命力”，因此“生命力”的存在是制造有机物质的必要条件。有机化学这个名詞是貝齐里斯 (J. J. Berzelius) 在 1806 年首先提出的，他认为研究无机物质时所用的化学定律，不能适用于研究有机物质，因为有机化学是一門在生命力影响下所生成的物质的化学，而生命力則是神秘的，不可知的东西。这种当时流行一时的所謂“生命力学說”曾經阻碍了有机化学的发展。

以后，化学家在实验室中合成了一些有机物质，这些实验事实无法用“生命力学說”来解釋。例如武勒 (F. Wöhler) 在 1828 年曾发表加热无机物质氰酸铵可制得有机物质尿素的工作，就引起了许多化学家的注意。以后許多化学家又成功地用简单的无机物质为原料，合成了許多有机物质。例如 1845 年柯尔貝 (H. Kolbe) 合成了醋酸，1861 年布特列洛夫 (A. M. Бутлеров) 又由甲醛合成了糖类物质等。在大量的科学事实面前，終于不再有人相信什么“生命力学說”了。化学家摒弃了这种唯心观点，就促进了这門科学的发展。人們并已清楚地知道：适用于研究无机物质的化学定律，同样地适用于有机物质；无机物质和有机物质之間并没有明显的界限，过去认为只存在于生物体中的有机化合物，也可以在实验室中合成制造。經過分析知道，有机化合物的主要特征是它們都含有碳，即它們都是碳的化合物。从历史上遺留下来的“有机化学”和“有机化合物”这些名詞，現在虽然仍旧采用着，可是它的涵义已发生了根本的变化。

有机化学的研究对象是有机化合物，也就是含碳的化合物，因此“有机化学就是碳化合物的化学”。但是有一些碳化合物，例如 CO 、 CO_2 、以及碳酸盐等，它們具有无机化合物的典型性质，放在无机化学中討論比較更合适些，一般不把它們列入有机化合物中。

絕大多数的有机化合物也都含有氢。从結構上看，所有的有机化合物都可以看作是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物。因此，有机化学也就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这种提法，可以把全部有机化合物之間的結構关系更确切地表达出来。

虽然有机化学只局限于研究周期表中一个元素的化合物，但是仍有必要把它分开作为一門独立学科来研究。这是因为：在数量上，有机化合物远比无机化合物多，据目前估計，有机化合物有一百万种以上，而无机化合物仅有五万种左右；在性质方面，有机化合物也与一般无机化合物有許多差异。例如：

(1) 大多数有机化合物都容易燃燒，許多有机化合物不耐热，在加热至 $200-300^\circ$ 即分解；而多数无机化合物能耐热且不能燃燒。

(2)大多数有机化合物熔点較低，一般在 300° 以下，难溶或不溶于水而易溶于有机溶剂，在溶液中或熔融状态时不导电。与此相反，多数无机化合物具有盐类的特性，即具有較高熔点（一般在 700° 以上），不挥发，易溶于水而不溶于有机溶剂，在溶液中或熔融状态时能导电，亦即能因电离作用而生成离子。

(3)无机盐类在溶液中的化学反应常在瞬息間完成，而多数有机化合物的化学反应速度很慢，且常有副反应发生。

有机化合物既然有着与一般无机化合物不同的一些特点，所以把有机化学作为单独一門学科来研究，就可以在研究方法上适应这些特点。这样，就可以更有利于有机化学这門学科的发展。

§ 1-2. 有机化合物的重要来源

有机化合物广泛存在于动植物体中。从动植物中，特别是从植物中提炼或加工而得的有机化合物，有許多是有用的工业品或工业原料，如染料、药物、蜡、油脂、香料、橡胶等。虽然在有机合成工业迅速发展之后，許多从天然原料加工而得的工业品已逐渐被合成的工业品所代替。例如現在所用的染料和药物，絕大部分是合成产物；以石油产品为原料的合成洗滌剂，越来越多地代替了以油脂为原料的肥皂；合成橡胶，合成纖維和合成香料等在工业上的比重也正在迅速增长。但是，还有許多动植物目前仍然是工业上某些有机化合物的重要来源。例如不适于食用而含有淀粉的野生植物可以用来制造酒精，甘蔗皮或其他用处不大的植物纖維可以用来制造人造絲和人造棉，玉蜀黍心等可以制造糠醛，以及猪牛等內臟可以提取各种激素等。在一定条件下，这些生产仍有巨大的經濟价值。因此，我們仍不应忽視数量龐大的农副产品，作为有机工业原料的重要性。合理地綜合利用农副产品，对促进我国的有机化学工业的生产，将起很大的作用。

煤是有机化合物的重要来源。煤的干餾产物煤焦油、焦炉气和焦炭都是有机合成中的重要原料。煤焦油、焦炉气是芳香族有机化合物的主要来源，由此可以合成炸药、染料、药物等。从焦炭可以制成碳化鈣（电石），由碳化鈣可以制得乙炔。乙炔在現代有机合成中占着很重要的地位，許多有机工业的原料以及合成树脂、塑料，合成纖維，合成橡胶等都可以用乙炔为主要原料来合成得到。由焦炭为原料制得的水煤气，也是基本有机合成工业上的重要原料，用水煤气为原料可合成醇、醛和合成石油等。

石油作为有机化合物的来源，近年来已变得越来越重要。石油和石油热裂时生成的石油热裂气，都是基本有机合成工业上的重要原料。由石油和石油热裂气制得的乙醇、丙酮、丁二烯等也都是有机合成上的重要原料。

天然气可用来制造乙炔、甲醇、甲醛等。在天然气资源丰富的地方，它也是有机化合物的重要来源之一。

§ 1-3. 有机化学在国民經济中的重要性和有机化学的主要发展方向

自古以来，劳动人民就在和自然作斗争中，在生产实践中，积累了有机化学方面的知識；而在

今天,系统的有机化学知识已成为许多化学工业的基础。许多在国民经济上极为重要的工业,例如塑料、合成橡胶、合成纤维、石油、染料、炸药、油漆涂料等工业,它们的发展都是与有机化学的成就密切联系着的。有机工业的成就以及国民经济和整个科学事业的发展,一方面为有机化学这门学科的进步提供了十分有利的条件,一方面又对有机化学提出了新的要求,这样就促使有机化学不断获得迅速的发展。例如,天然橡胶的生产不能满足交通运输方面的需要,就促进了合成橡胶的研究和生产。为了不断提高农业生产水平,就要求新型的大量的有机杀虫剂和生长激素的合成。保健事业的发展,特别需要新型特效药物的研究和生产。而各种合成材料不仅满足了各项尖端科学的特殊要求,也节约和代替了各种天然纤维,陶瓷和金属材料。从这些例子中可以看到有机化学在国民经济中的重要性。

如上所述,有机化学的发展是与整个科学技术的发展密切相关的。为了配合现代科学和国民经济方面的需要,对有机化学的研究,今后主要将在基本有机合成,高分子化合物,复杂的天然有机化合物和元素有机化合物等四个方面发展。

基本有机合成是研究如何利用大量并且容易得到的原料,如煤、乙炔、石油热裂气、天然气等简单物质,来合成许多工业部门所需要的有机基本原料。基本有机合成工业供应有机化学工业中,特别是合成树脂和塑料,合成橡胶,合成纤维等工业所需要的大批原料。通过不断地对基本有机合成的研究,将发现许多化合物在某些特定的条件下,特别在高温,高压或在一定的催化剂存在下的反应性能,从而为许多重要有机化合物开辟新的合成路线。

由于高分子化学工业在国民经济上日趋重要,需要对高分子化合物作进一步的研究,研究它们的聚合方法,它们的结构与性能之间的关系等。通过这些研究,可使人们掌握系统的理论,以指导新型的,具有优异性能的高分子化合物的合成。

有机化学的进展,使人们有可能探索复杂的天然有机化合物的结构。这些复杂的天然有机化合物,例如某些抗菌素、生物碱、蛋白质等,分子很大,有些还是高分子化合物,它们往往具有特殊的生理作用。认识这些化合物的结构和合成方法,将有助于某些特效药物的发现和合成,也将有助于对生命现象的进一步的了解。

元素有机化合物,它包括了許多金属的有机化合物和硅、硼、氟、磷等元素的有机化合物,是有机化学中一个新的领域。许多元素有机化合物具有特异的性能,这就决定了它们的特殊用途。它们在有机化学中的地位日趋重要。

以上四个方面只是有机化学的主要发展方向。此外,染料、药物、燃料等有机工业的生产,往往也与有机化学的大量研究工作密切联系和相互促进。

关于这些方面的知识另有专门著作介绍,在本书中讨论的主要是有机化学的基础部分。

§ 1-4. 我国有机化学和有机化学工业的成就及发展

在有机物的加工利用方面,我国是世界上最早的国家之一。在夏、商时代(公元前 2205—1766 年)已能酿酒。周朝(公元前 1122—247 年)已广用天然染料。西汉时(公元前 206—25 年)已发现和利用了煤和石油。汉代还发明了造纸,而在几个世纪后我国的造纸方法才逐渐传到西

方。秦朝时(公元前 221—206 年)已有关于糖的記載,到了唐朝(618—907 年)已能制成結晶糖。东汉末年名医华佗在外科手术上已使用麻醉剂。明代李时珍(1518—1593)已研究天然药物,他的名著“本草綱目”是世界聞名的一部規模巨大的药物著作。

但是在封建統治下,我們祖先的发明創造沒有得到重視,劳动人民的智慧得不到应有的發揮;对有机物加工利用方面的知識,缺乏系統的整理和进一步的发展,长期以来,有机化学处于停滯状态。

在解放前的近百年里,在帝国主义、封建主义和官僚資本主义的統治之下,科学事业在我国只是統治階級的門面裝飾。因此过去我国在有机化学和有机化学工业方面是非常落后的。

新中国成立后,在党和政府的正确領導下,我国的科学事业,出現了蓬勃发展的气象。随着社会主义經濟建設的开展,特别是近年来在大跃进中,有机化学工业也得到了巨大的发展,現代化的基本有机合成工业,合成树脂和塑料工业,染料工业,抗菌素和制药工业等都从无到有、从小到大地逐渐建立起来。随着冶金工业和石油工业的成长,有机化学工业的基本原料——焦炭,煤焦油和石油热裂气的来源也在逐漸增加。有机化学工业产品的数量和品种都有了很大的增长。有机工业的迅速发展,对有机化学提出了更高的要求,目前,有关有机化学方面的科学研究机关也逐步建立起来。

我国有机化学家在研究工作方面的成就也不少。例如黃鳴龙在甾族化合物,有机合成等方面,庄长恭在性激素方面,赵承嘏在生物碱方面,汪猷在抗菌素方面,都作了不少的工作,并都达到了很高的水平。

但由于我国长期以来科学上的落后,目前的情况,还不能滿足国民經济迅速发展的需要。我們相信,在党和政府的領導下,在党的社会主义建設总路綫的指引下,一定能在有机化学和有机化学工业的各个領域中迎头赶上先进水平,迅速地把我国建設成为一个农业現代化、工业現代化、国防現代化和科学技术現代化的社会主义强国。

§ 1-5. 有机化合物結構理論的概念

十九世紀中叶,有机化学已經积累了大量的实验資料。1857 年,凱庫列(F. A. Kekulé)指出碳是四价的元素。1858 年,凱庫列和柯柏(A. C. Couper)又分別指出:在有机化合物分子中,碳原子能互相联結成为碳鏈,而且除单鍵外,碳碳之間也可以以双鍵或三鍵相联結。这些理論概念,对于研究数目众多的有机化合物的分子結構來說,是非常重要的。但是,当时的化学家对于結構的概念却还是非常模糊的,对于了解化合物的結構在有机化学中的重要性也認識不足。有許多人以为一个有机化合物可能具有不止一种結構,而更多的人則认为仅通过研究一个化合物的性质,不可能探知这个化合物的結構,因而只是孤立地研究有机物的性质而不去和它的結構联系起来。与上述的看法不同,布特列洛夫认为有机物分子是具有一定的結構的,而且其結構^①是可以

^① 布特列洛夫当时指的是分子的“化学結構”,这是为了說明分子結構的本质而首先提出的名詞。按照布特列洛夫的观点:分子是有內在联系的統一整体,其中各原子是互相密切联系着和互相影响着的。这种分子的內在联系,也就是原子間的結合方式和彼此的相互关系,就叫做化学結構。

通过对化学性质的研究而确定的。他在1861年发表的理论观点可以归纳为下列几点：

(1) 分子并不是许多原子的简单堆积，而是由分子中的各原子依一定的分布次序，通过它们的化合价，相互结合相互作用的体系。

(2) 分子中各原子之间都存在着相互影响。直接相连的原子间的影响是主要的，但不直接相连的原子间也有一定的相互影响。分子的性质是原子间相互影响的结果，而不是各原子性质的简单总和。因此分子的性质与结构之间有着密切的关系。

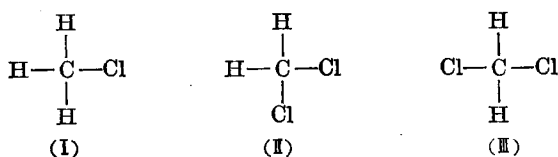
(3) 一个化合物只具有一个结构，它可以用一个合理的结构式表示出来。

布特列洛夫强调分子是一个整体，分子中的各原子并不是孤立存在的，而是在一定的结构中相互联系相互影响的。分子的性质不仅依赖于它的元素组成，也依赖于分子的结构。分子的组成即使相同，如果结构不同，便引起了性质的差异，所以结构不同的分子也就不是同一个化合物。因此我们可以从分子的结构去了解或预测分子的化学性质；反过来，也可以从化学性质的研究去确定分子的结构。布特列洛夫的理论使人们正确地认识有机化合物的结构及其重要性，因而促进了有机化学这门学科的发展。

随着自然科学的迅速发展，在今天，有机化合物结构理论已得到了进一步的充实与发展。

利用有机化合物的合成方法和化学反应研究方面的大量资料，又依靠量子力学方法和近代物理测定方法，例如X射线、电子和中子衍射法、红外和紫外光谱法、核磁共振和顺磁共振法等帮助，就有可能对于原子间相互影响的规律，分子反应性能与结构间的联系，化学反应中的基本过程以及许多反应的反应历程，分子的立体结构等问题，作更全面更系统的研究。这样就使人们能更深入地认识到分子的内部结构。有关这些问题我们将在以后各章中陆续地加以介绍，这里先介绍有关有机化合物中立体结构和化学键的一些概念：

(1) 碳原子的正四面体学说 甲烷 CH_4 的一个氢原子如被氯原子取代，则得氯甲烷 CH_3Cl 。它的平面结构式，如下式(I)所示：



甲烷的两个氢原子被氯原子取代后所生成的二氯甲烷 CH_2Cl_2 ，如果也按氯甲烷那样写成平面结构式，则可以有二种写法，即(II)式和(III)式。看起来似乎两个氯原子的相对位置是不同的，但事实上 CH_2Cl_2 只有一种，并无异构体存在。为了解释这个问题，1874年范霍夫(J. H. Van't Hoff)提出了分子中碳原子的正四面体学说。根据这个学说，碳原子以及和它相连的四个原子或原子团并不是在一个平面上。可以用一个正四面体模型来代表分子中的碳原子，碳原子位于正四面体的中心，它的四个价键对称地分布在碳原子的周围，从正四面体中心指向四个顶点。下面是甲烷、氯甲烷和二氯甲烷分子中碳原子正四面体模型图，从这些图中可以看出，二氯甲烷只有一种，并无异构体。前面所表示的二氯甲烷的两个平面结构式，只是同一个立体模型的不同投影式而已。