

高等学校教学用书

有机化学基本原理

第一卷

A. E. 齐齐巴宾著

高等教育出版社

高等学校教学用书



有机化学基本原理

第一卷

A. E. 齐齐巴宾著
邢其毅等译

高等教育出版社

本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的齐齐巴宾(А. Е. Чичибабин)著“有机化学基本原理”第一卷(Основные начала органической химии, том I)1953年第五版修訂和增訂本譯出。齐氏原著“有机化学基本原理”是一部聞名国际的有机化学教本,但自1932年最后一版之后,未再出新版,因此內容略显过时。苏联国立化学科技書籍出版社特委托了齐氏的学生謝尔盖耶夫(П. Г. Сергеев)教授主持全書的整理、补充和編輯的工作,并由苏联现代有机化学各个領域的許多著名学者参加了各章的修改和新增篇幅的編写工作。

参加本書翻譯工作的为北京大学化学系有机教研組邢其毅、魏璠、戴乾園、李琬、王文江、龐礼、陈慧英、田日灵、徐瑞秋、張滂、叶秀林、师树簡等同志;由龐礼同志担任总校訂。

有机化学基本原理

第一卷

A. E. 齐齐巴宾著

邢其毅等譯

高等教育出版社出版 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054号)

上海洪兴印刷厂印刷 新华书店发行

统一书号 13010·353 开本 850×1168 1/32 印张 25 8/16
字数 644,000 印数 8,201-11,700 定价(4) 3.80
1957年12月第1版 1959年2月上海第4次印刷

原出版社的話

近代的有机化学拥有大量的,而且逐年都在增加着的实验的和理论的資料。大批有机物的生产增长着,它們的应用范围扩大着,它們在国民經济中的作用增加着。有机化学各个方面的研究具有日益增大的規模,而且每年制备出以千計的新的有机化合物,其中的許多已得到了实际的应用。即便是最扼要的关于有机化合物所有知識的叙述,都要占到好多卷参考書的篇幅。这就說明了为着有机化学的學習而出版一本系統而又概括本科学中一切基本資料的参考書的困难。

在祖國的化学文献中,有許多有机化学的基本参考書,从它們的内容和教学法的組織来講都有着很大的价值,同时在培养我們后代的有机化学家方面起着巨大的作用。A. E. 齐齐巴宾(Чичибабин)所著的远近聞名的“有机化学基本原理”正是这一类的参考書之一。此書最后一版(發行过兩次)是在1932年發行的。

在教学法的叙述系統性方面,实际选材方面和理論問題闡明的完整性方面,大家一致公認 A. E. 齐齐巴宾的書是世界化学文献中的一本最好的有机化学参考書。不过这本书在頗大程度上已嫌陈旧了,而且反映不出有机化学的現况。国家化学出版社認为对于齐齐巴宾的書加以适当的修訂,就可消除这些缺点,因此着手准备了这本书的新版。出版社考虑到,为了深入学习有机化学的基本原理,出版这本参考書是很必需的,这种學習对于各專業的有机化学家可能都是有益的。

A. E. 齐齐巴宾書的一般修改,增补和編写是委托齐氏的学生之一——化学博士 П. Г. 謝尔盖耶夫(Сергеев)教授进行的,第一卷中的各章會有許多有机化学家参加工作。

由于在有机化学中运用电子概念的發展和成就,需要在本書中給予新的理論介紹。書中的这一部分是由化学博士 O. A. 雷烏托夫(Реутов)写的。关于不飽和化合物的聚合作用的資料是由化学博士 X. C. 巴格达薩尔揚(Багдасарьян)提供的, X-光譜結構分析的資料是由数学物理学博士 A. И. 契塔伊郭罗德斯基(Китайгородский)提供的, 立体化学和瓦尔登轉化作用的資料是由化学碩士 M. H. 柯洛梭夫(Колосов)提供的。碳水化合物的一部分几乎都是由 B. H. 斯切潘宁可(Степаненко)教授重行改写的, 并有 A. A. 斯特雷皮亥也夫(Стрепихеев)一同参加(纖維化学方面)。在氨基酸和蛋白質这一部分的修訂工作中, 有 M. M. 波特未尼克(Ботвинник)講師参加。

在一般的和个别的问题上, 曾得到 A. H. 涅斯米揚諾夫院士(Несмеянов)和 B. M. 罗基阿諾夫(Родионов)院士, И. Л. 克努仰茲(Кнузянц), С. С. 米德外捷夫(Медведев)等苏联科学院的通訊院士, M. M. 雪妙金(Шемакин), A. П. 契倫切夫(Терентьев), Н. И. 加夫累洛夫(Гаврилов), M. Д. 提利切也夫(Тилчиев), К. А. 安德利阿諾夫(Андрианов)等教授, 和以罗蒙諾索夫命名的莫斯科大学有机化学教研室的工作者們的許多宝贵的意見和指示。

本書第一卷新版問世, 出版社認为自己有責任指出許多有机化学家对本書出版所表现的关怀, 并对他們在工作中所給予的意見和幫助表示深刻的感謝。

原書第五版的編者序言

自从已故的 A. E. 齐齐巴宾(1871—1945)著的“有机化学基本原理”第四版問世以来,已有二十余年。在这段时期中,有机化学方面已积累了許多新的实验的和理論的資料,出现了新的研究方法,在有机合成的基础上产生了并成功地实行了無数工业規模的新的生产。

值得提到的有关于燃料(首先是石油及石油产物)的化学加工工业的龐大扩充,其中尤其是催化方法得到了广泛的应用。对于特殊規格的航空和汽車燃料,广泛地利用了烴的工业合成方法。制备合成橡胶,人造絲,塑料和有机玻璃,有机杀虫剂,藥物的新的方法实现了。在研究复杂的天然产物(生物鹼,維生素,激素,抗生素等)的結構和合成方面获得了巨大的成就。

在准备本書的新版时,主要任务是按照有机化学的現况和有机合成工业中的最重要部門来引用实际的資料。当时为避免書的篇幅过分增加,其中只包括基本上新的知識(否則便会变为一本生物化学,染料化学,藥物化学等参考書的彙集了)。

有机化学和有机合成工业就其本身發展的成就而論,在頗大的程度上应当归功于化学結構理論;这个理論在將近一百年中,对于所有的化学家們來說都是可靠而基本的指导。

这个理論的創始者,偉大的俄国学者亞历山大·米哈伊洛維奇·布特列洛夫,差不多只是根据有机化学的資料而建立了这个理論;当时原子-分子的理論还是未为一般所采用的假設。当时物理和化学的知識的一般情况,不但不可能解答,甚至于也不可能提出关于决定着原子間联系的力的来源,关于元素的各种原子价的表現的原因,关于分子的各种構型的原因,以及其他等許多問題。現

代由于原子的电子層結構理論的产生和發展的结果,已有可能来推断关于元素的原子价的本性;并且在一定程度上,也有可能来阐明不同类型化学键的区别。关于价电子相互作用的过程的概念,以及由此而得到的进一步的結論和结果是现时化学中电子理論的内容。不过这些理論还没有形成一个完善的,很整齐的系统。

电子理論是 A. M. 布特列洛夫的化学結構理論的發展和深入。这些問題我們已整理在本版 A. E. 齐齐巴宾書的若干章节中,至于一般的理論概述是由 O. A. 雷烏托夫写的。

在緒論的資料中,首先給予为精通以后各章的实际資料所必需具有的知識。化学結構理論現况中比較复杂的問題,因与电子概念有关,在緒論的第二部分討論。这里还給予現在尚在資本主义的科学中流行的共振和中介“理論”以批判的評价:这种理論的毫無根据,它的唯心的本質和实际上的毫無結果,已为苏联的科学所揭露。

書中篇幅的普遍增加,由有机化合物的定性和定量分析的一部分加以显著的縮减而得到了一定的对消。关于絡合物的部分完全删除,因为这一方面的問題,有很广泛的文献。

对于許多著名的化学家都在書的脚注中給了簡短的生平介紹。在表格和教程中,关于化合物的物理化学特性都照新近最可靠的原始資料加以校对过。

謝尔盖耶夫教授

第一卷目录

| | |
|------------------|----|
| 原出版社的話 | ix |
| 原書第五版的編者序言 | xi |

緒 論

| | |
|--|----|
| 有机化学的产生及發展 | 1 |
| 有机化合物的来源 | 15 |
| 研究有机化合物最簡單的方法 | 19 |
| 十九世紀 A. M. 布特列洛夫的学說产生以前有机化学理論的發展 | 31 |
| A. M. 布特列洛夫的化学結構理論 | 39 |
| 分子中原子相互連結的概念 | 49 |
| 分子中原子相互影响的問題 | 61 |
| A. M. 布特列洛夫理論的进一步發展(立体化学的理論) | 65 |
| 有机化合物多样性的原因 | 71 |
| 确定分子結構的方法 | 71 |
| 有机化合物的分类 | 77 |

化学結構理論的現况

| | |
|--|-----|
| 現代研究有机化合物的物理方法 | 83 |
| 有机化学中的电子概念 | 94 |
| 化学鍵的类型 | 99 |
| 碳原子电子層結構的量子力学概念 | 111 |
| 碳-碳單鍵和重鍵的电子概念 | 115 |
| 芳香族化合物中的碳-碳鍵 | 119 |
| 現代关于化学結構和分子中原子相互影响的概念 | 122 |
| 有机化合物的特性和有机反应的特征 | 143 |
| A. M. 布特列洛夫的化学結構理論对于發展有机化学和有机合成工業的意义 | 150 |

第一篇 無环化合物(脂肪族化合物)

飽和烴(石蠟烴或烷屬烴)

| | |
|----------------|-----|
| 石油及其加工产品 | 170 |
| 發动机燃料 | 171 |

| | |
|-------------------|-----|
| 由一氧化碳和氢合成烃类 | 173 |
| 固体燃料的液化 | 174 |

飽和烴的鹵代衍生物

| | |
|-----------------|-----|
| 一元鹵代物或鹵代烴 | 175 |
| 二元鹵代物 | 183 |
| 多元鹵代物 | 186 |

飽和烴的一元衍生物

| | |
|----------------------|-----|
| 飽和的一元醇 | 191 |
| 鹽与醇的加成产物的酸性 | 203 |
| 成醇發酵 | 207 |
| 醚 | 213 |
| 鎂化合物 | 215 |
| 有机过氧化物 | 216 |
| 有机的过氧化氢衍生物 | 217 |
| 有机过氧化物 | 219 |
| 無机酸的酯 | 219 |
| 醛和酮 | 224 |
| 硝基化合物 | 246 |
| 胺 | 253 |
| 第四铵 | 260 |
| 脂肪族的飽和一元酸 | 261 |
| 肥皂 | 275 |
| 脂肪族一元酸的衍生物 | 277 |
| 鹵化酰 | 279 |
| 酸酐 | 280 |
| 过氧化酰和过氧化氢酰 | 281 |
| 羧酸酯 | 282 |
| 原酸酯 | 284 |
| 酰胺 | 285 |
| 咪 | 287 |
| 羧酰胺 | 289 |
| 酰肼和叠氮化酰 | 289 |
| 腈和异腈(氰化物和异氰化物) | 289 |
| 含硫的飽和烴的衍生物 | 296 |
| 硫醇 | 296 |
| 硫醚 | 298 |
| 硫化合物 | 301 |

| | |
|----------------------------|-----|
| 磺酸 | 302 |
| 亞磺酸 | 303 |
| 硫代磺酸 | 304 |
| 含硫和碲的飽和烴的衍生物 | 304 |
| 含磷、砷、銻、鉍的飽和烴的衍生物 | 304 |
| 含碲的飽和烴的衍生物 | 310 |
| 含有不對稱的非碳原子化合物的立體異構現象 | 314 |
| 有機金屬化合物 | 317 |

脂肪族不飽和烴及其一元衍生物

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 烯屬烴 | 320 |
| 炔屬烴 | 344 |
| 具有兩個雙鍵的烴(二烯) | 354 |
| 橡膠 | 363 |
| 具有許多雙鍵的烴(多烯) | 365 |
| 具有雙鍵和三鍵的烴以及具有兩個三鍵的烴(烯炔屬烴及二炔屬烴) | 366 |
| 石油烴的化學處理 | 363 |
| 不飽和化合物的聚合反應 | 376 |
| 合成橡膠 | 385 |
| 不飽和化合物的性質 | 390 |
| 烯類化合物的立體化學 | 393 |
| 烯烴和炔烴的鹵代衍生物 | 397 |
| 不飽和醇和醚 | 404 |
| 不飽和醛和酮 | 409 |
| 烯酮 | 414 |
| 一元不飽和酸 | 417 |
| 通式為 $C_nH_{2n-2}O_2$ 的不飽和酸 | 417 |
| 通式為 $C_nH_{2n-4}O_2$ 的不飽和酸 | 424 |
| 以乙炔為基礎的工業合成的可能性 | 426 |

飽和烴和不飽和烴的多元衍生物

| | |
|-----------------------|-----|
| 二元醇(二醇) | 432 |
| 不飽和的二元醇 | 444 |
| 三元醇 | 444 |
| 脂肪 | 450 |
| 多元醇 | 453 |
| 多元的醛和酮 | 455 |
| 二元醛 | 455 |
| 二元酮 | 456 |
| 含氮、硫和其他元素的多元化合物 | 463 |

| | |
|------------------------|-----|
| 多元酸 | 467 |
| 饱和的二元酸 | 467 |
| 饱和的三元酸 | 478 |
| 烯属二元酸 | 479 |
| 炔属二元酸 | 487 |
| 化学结构和物理性质之间的相互关系 | 488 |
| 有机化合物的克分子燃烧热和生成热 | 489 |
| 克分子体积和比重 | 491 |
| 克分子折射 | 493 |
| 偏振面的磁致旋光 | 495 |
| 表面张力和等张比容 | 497 |

具混合功能基的化合物

| | |
|------------------------|-----|
| 含卤和氧的化合物 | 499 |
| 卤代醇和卤代醚 | 499 |
| 卤代醛和卤代酮 | 500 |
| 卤代酸 | 503 |
| 卤代酸在立体化学研究方面的意义 | 508 |
| 羧基酸 | 510 |
| 一羧基一元羧酸 | 510 |
| 缩聚反应的过程 | 518 |
| 多羧基一元羧酸 | 521 |
| 一羧基二元羧酸 | 523 |
| 二羧基二元羧酸 | 524 |
| 外消旋化合物离析为旋光对映体 | 531 |
| 不对称分子的合成 | 533 |
| 多羧基多元羧酸 | 539 |
| 不饱和的羧基酸 | 540 |
| 醛酸和酮酸 | 541 |
| 醛酸 | 541 |
| α -酮酸 | 542 |
| β -酮酸 | 543 |
| 酯缩合反应 | 544 |
| 酮式-烯醇式的互变异构现象 | 547 |
| γ -酮酸 | 557 |
| 酮基二元羧酸 | 557 |
| 羟基醛和羟基酮。碳水化合物(糖) | 559 |
| 单糖 | 560 |
| 多糖 | 618 |

| | | |
|-----|-----------------------------|-----|
| 158 | 复糖 | 620 |
| 128 | 高級多糖 | 641 |
| | 酮醛(醛酮) | 670 |
| | 有机化学中的 X-射线結構分析法 | 677 |
| | 分子的电性、偶極矩 | 686 |
| 150 | 有机化合物的光譜研究法 | 693 |
| | 氨基醇 | 697 |
| | 氨基醛和氨基酮 | 701 |
| | 脂肪族重氮化合物 | 702 |
| | 氨基酸 | 706 |
| | 氨基一元羧酸 | 706 |
| | 一氨基一元羧酸 | 710 |
| | 氨基二元羧酸(二羧基的氨基酸) | 721 |
| | 二氨基一元羧酸 | 723 |
| | 含有其他功能基的氨基酸 | 724 |
| | 多胨 | 727 |
| | 氨基酸的环状失水物(2, 5-二酮胡椒碱) | 734 |
| | 立体構型和瓦尔頓轉換作用 | 738 |
| | 蛋白質(脛) | 744 |
| | 蛋白質的結構基础 | 751 |
| | 蛋白質的結構理論 | 755 |
| | 蛋白質的分类 | 760 |
| | 蛋白質的合成 | 763 |
| | 在动物体中蛋白質的形成 | 765 |
| | 蛋白質在工業上的应用 | 766 |
| | 聚酰胺的树脂和纖維 | 767 |

氮的化合物

| | | |
|--|-------------------|-----|
| | 氮 | 768 |
| | 氮氰酸(氰化氮)及其鹽 | 769 |
| | 氮的鹵化物 | 771 |
| | 氮胺 | 772 |
| | 氰酸和异氰酸 | 774 |
| | 硫氰酸和芥子油 | 776 |
| | 雷酸 | 779 |
| | 氰酸的聚合物 | 781 |

碳酸的衍生物

| | | |
|--|--------------|-----|
| | 碳酸的鹵化酰 | 784 |
|--|--------------|-----|

緒 論

有机化学的产生及發展

碳的化合物，即所謂有机物質，是有机化学研究的对象。因此把碳的化合物的化学就称为有机化学。

但應該注意到，有些最普通的碳的化合物例如碳酸鈣、大理石等等，与典型的無机物極相似，因此普通便都放在無机(普通)化学中討論。不过这些化合物为数并不多。

有机化学也可視為碳氫化合物及其衍生物的化学^①。这个定义虽然較好地反映了有机化学的内容，但是仍不能在有机物质与無机物之間划分出严格的界限来。因为“碳氫化合物的衍生物”这一概念中依然包含了某些在有机化学和無机化学中都作为研究对象的化合物。例如碳酸鈣和大理石是碳酸的衍生物，但归根到底，又是碳氫化合物甲烷的衍生物，因为碳酸是从甲烷氧化而制得的。

有机化学形成为一門科学，是在十九世紀。不过人們認識有机物質并实际来应用它們，無疑地，还在上古就已开始了。

醋，或者說醋酸的水溶液，是古代为人们所知的唯一的酸。醋作用于鹼第一次制得人造的鹽。五倍子的浸泡液及石榴汁是最初的試剂。古代各国人民也知道原始的蒸餾方法并运用它来制取松节油；高尔人及德国人知道熬肥皂的方法。还在有史以前的人类就已知道葡萄汁的發酵；在埃及、高尔及德国都知道釀制啤酒，而斯拉夫民族自古就利用發酵自蜂蜜制备了飲料酒。

印度、菲尼基和埃及等国，借助于有机物質，大大的發展了染

^① 有机化学的这一定义是 K. 粟尔列梅尔(Шоррлеммер)制訂的。

• 2 •

色的技术。除此之外，古代的人们还利用着如油脂、脂肪、糖、淀粉、树胶、树脂、靛青等等有机物质。

那时人们仅仅是取得和处理那些直接满足他们实际要求所必需的物质。因此化学知识发展的最早期普通称为实用化学发展时期。化学在古代还不成为科学，因为那时所知道的事实还不足以用来总结出一门科学。事实资料的缺乏，影响到古代的自然哲学思想及假说，尤其影响到他们对物质及其变化的概念。关于固定的（纯净的）物质的概念还没有产生。还不会制备足够纯净的物质。古代人们认为，同一个物质可能在相当广泛的范围内具有各种不同的特性。由此自然地产生了一种思想，可以使得物质具有（或从它夺取）这种或那种特性，而这样就可能从一个物质制取另一个物质。

关于物质及其变化的哲学概括，就建筑在这些不正确的概念上，而且在几个世纪的长时期中统治着人们的头脑。这些概括在安别多克的，以及后来亚力士多德的所谓物质的哲学根源或哲学元素的学说中，得到最确定的反映。

根据亚力士多德的学说，所有的物质都是从四个元素：土、水、空气和火所组成，并且这些元素本身就是物质。但是哲学元素并不就是物质对象，而只是物质的性质及特性的抽象标志，尤其是那些认为最本质的或最首要的特性：热、冷、湿和干。这些首要的特性可能由各种不同的哲学元素配合而成（如火及空气配合成热；火及土配合成干；土与水配合成冷；水与空气配合成湿）。

最后并假定，以不同量的首要特性配合，可以赋予物质以所有其余的特性。

中世纪（接近十六世纪以前）化学知识的发展时期称为炼丹术时期。

在这时期内，关于物质变化的理论概念与亚力士多德的概念相符合，亚力士多德的元素学说受着极端的、几乎是崇拜的承认。

由于对物質及其特性的認識的擴充及確定，就要求較為“物質化的”元素，于是，与“哲學的”元素同時就出現了新的“煉丹者的元素”：如汞或水銀、硫及鹽。但這些元素也不就是一定的物質，而僅是指那些認為特別重要的性質：汞標志金屬特性及揮發性，硫——可燃性及顏色，鹽——可溶性、味及其他鹽類物質的一般特性。

煉丹術者，一如亞力士多德，推測物質經過適當的處理是可發生變化的，並且可逐漸變為具有另一種性質的物質。

由下面一段話可看出煉丹術者怎樣想像物質的本性及它們變化的特性：

“銅的本性：銅是不純淨的，不完善的金屬，是由不純淨的、不穩定的、土色的、紅色的、無光澤的、可燃的汞所組成。硫也是同樣的。銅不夠穩定，不夠純淨，不夠重。其中有太多土色的，不燃的部分及不純淨的顏色”（羅特晒爾·培根，十二世紀）。

“取汞，加入不燃的硫使成稠狀。如此，汞的性質就變白；這時，將它放在銅上，則可看到銅變白起來。若把汞的性質變紅，則銅亦變紅，加熱以後可變成金”。（摘自“*Turba phylosophorum*”書中。）

如眾所周知，煉丹術者力圖將不貴重的金屬變成貴重的金屬，最後變成最貴重的——黃金。他們覺得不貴重的金屬，借助于各種不同的操作，是可以逐漸獲得貴重金屬的性質的，尤其是可借助于具有貴重性質的特殊物質的處理這個特殊的物質被給與各種名稱，最普遍地叫作“哲人石”。

因為認為各種操作的性質對於物質的變化有特殊的影響，所以關於物質的科學不是按物質而是按操作來分類的。關於物質的科學，分為焙烘、腐爛、精煉、發酵等等學科。當時煉丹術者和古代人們一樣，沒有看到無機物與有機物的區別。

在煉丹術時期，無機物的研究比有機物的研究要成功得多。關於後者的知識，幾乎仍和古代時同樣的有限。有機物的研究由

于运用改进了的蒸馏方法而稍有进步，特别是用这个方法分出了几种香精油，并得到认为是可制哲人石的物质之一的浓酒精。

在那时都相信酒精是最有力的药物，因此叫它作“aqua vita”（生命液）。

罗伊孟德卢力（Раймонд Луллий）叙述过几种制造浓酒精的方法，断言酒精具有返老还童的特性。

整个炼丹术时期，延续了几个世纪。化学发展的停滞，以及一般自然科学发展的停滞，是当时的特征。这种停滞状态是由于中世纪的生产水平的极端低下所决定的，是由于天主教的不可分割的统治以及统治阶级的反动思想所决定的。天主教广泛地利用了被曲解而教条化了的亚力士多德的学说。

哲人石的探求在中世纪几乎是化学研究的唯一对象。从十六世纪起，化学开始向两个新的而且是完全不同的方向发展；这两个方向是当时两个著名学者——阿格利柯拉（Агрикол），冶金工业的奠基者；及巴那采尔斯（Парацельс），医疗化学或医药化学的创始人——所创立。

本来可以期望由于医疗化学家的工作，有机化学在这一时期可以达到显著的成就。但是并非如此，因为巴那采尔斯及其继承者与很早期的医药学派如加林那（Галена），阿维森纳（Авиценна）等相反，主要是用金属化合物作为药物。仅仅少数的医疗化学家企图自有机原料中分出药用有效成分。按此法进行，他们发现了许多挥发性的香精油。由干馏木材得到醋（醋酸）；用同样方法由酒石得到不纯的酒石酸，从铅糖（醋酸铅——译者注）得到不纯的丙酮。以琥珀加热，得到琥珀酸；自安息香树酯提取出苯甲酸。此外，研究酸对酒精的作用发现了乙醚。

医疗化学时期，无论在理论方面或是实用方面，都只提供了很少的有价值的材料。虽然化学物质广泛的应用在医疗上，但是关于物质的特性，尤其是有机物的特性的研究，仅有很少成就。