

中等医药学校試用教科書

有机化学

丁 惟 培 主 編

人 民 卫 生 出 版 社

供檢驗士专业用

有机化学

丁惟培 主編

董亲亲 龙光荣 編
張靜卿

人民卫生出版社

一九六四年·北京

有 机 化 学

开本: 787×1092/32 印张: 10⁶/₁₆ 字数: 230 千字

丁 惟 培 主 编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京书刊出版业营业许可证出字第〇四六号)

• 北京崇文区骡子胡同三十六号 •

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 • 各地新华书店经售

统一书号: 14048·2951

1954年8月第1版—第1次印刷

定价: (科四) 0.65元 [K]

印 数: 1—5,000

前 言

1961年卫生部通过湖北省卫生厅,指定我们编写中等医药卫生学校检验士专业用有机化学,经过两年多的时间,完成了编写工作。

本书初稿在1962年十二月完成,于1963年春曾在武昌药检专科学校试用一学期。根据试用经验,以及各兄弟院校提出的意见,再加以修改而成。

在内容安排方面,是根据以下几点原则进行编写的。

(1) 由于中等技术学校的学生无论在接受讲课的能力与独立思考的能力方面,都与高等院校学生有所差别,所以我们没有采用芳香族与脂肪族化合物混合编写的方式。我们认为,将这两族化合物分别编写,虽然在教学上可能多花费一些时间,但是可以避免前面几章的材料太多,使初学者难以接受。

(2) 在各章深广度方面,是由浅入深,循序渐进。因此,在羧酸章以前,先从描述各类化合物的具体代表物入手(希望能结合课堂示范),再讲通性;而羧酸章以后则先讲通性,再讨论个别化合物。此外,芳香族醇、醛、酮、酚、羧酸等,合并为芳香族含氧化合物一章。含氮化合物是采用芳香族与脂肪族化合物合并编写的方式,因为学生在学习了各类功能基团的基本性质以后,对于比较浓缩的材料是可以接受的,这样教学时间也能节省些。

(3) 某些次要的或是比较深入的内容,采用小字排印,以便各校根据实际情况决定取舍。

(4) 实验前加写了提要,以便学生进一步了解实验目的与

要求。

(5) 附录中列入了复习提纲,对本书内容的基本知识与理论作一总结,供作学生复习参考之用。

本书在编写过程中,承各兄弟院校热情帮助,提出宝贵意见,在此谨致以衷心的感谢。但由于编者的水平有限,缺乏经验,因此谬误之处一定还甚多,希望读者及教师继续向我们积极提出意见,以便在再版时加以修订。来信请寄:

武汉医学院化学教研组丁惟培。

武昌药检专科学校张静卿。

编 者

目 录

第一章 緒 論	1
有机化合物与有机化学	1
有机化学的重要性	3
有机化合物的特性	4
有机化合物的组成及来源	6
有机化合物元素分析概念	7
有机化合物的提纯及测定纯度的方法	9
结构式和示性式	10
有机化合物的分类	13
第二章 开链烃及卤素取代物	16
饱和烃及卤代物	16
甲烷	16
甲烷的同系物及其通性	18
烷烃的同分异构现象	21
布特列洛夫化学结构学说	22
烃基	25
烷烃的命名	26
烷烃的来源	27
烷烃的卤代物	28
不饱和烃	33
乙烯	33
烯烃的结构和命名	36
烯烃的通性	37
乙炔及其同系物	42
第三章 醇 和 醚	46
醇	46

乙醇	46
甲醇	50
醇的定义与功能基团	52
醇的分类	53
饱和一元醇的异构现象及命名	53
醇类的通性	57
多元醇	60
醚	62
异构现象及命名	62
乙醚	63
第四章 醛 与 酮	65
醛	65
结构及命名	65
甲醛	67
乙醛	70
醛类通性	72
酮	76
结构与命名	76
丙酮	78
酮类通性	79
第五章 羧酸、酯及油脂	83
羧酸	83
结构与分类	83
异构现象及命名	83
羧酸的物理性质	85
羧酸的化学性质	86
重要的羧酸	91
顺反异构现象	94
具有复合功能基团的羧酸	96
重要的醇酸和酮酸(旋光异构现象)	97

酯及油脂	104
酯的结构及命名	104
酯的制备	105
酯的性质	107
油脂的成分及其结构	108
油脂的性质	109
蜡	111
第六章 碳水化合物	114
单糖	115
单糖的结构	115
单糖的性质	123
重要的单糖	133
双糖	137
多糖	142
第七章 閉链烃类	147
脂环烃	147
脂环烃的命名	147
脂环烃的化学性质	148
萜类	150
甾族化合物	154
芳香烃	157
苯的结构	157
苯的同系物、异构体及命名法	161
芳香烃的性质	164
苯核的取代定位法则	168
多环芳烃	170
苯的卤素衍生物	173
第八章 芳香族含氧化合物	176
芳香醇	176
酚	177

芳香醛	184
芳香酮	187
醌类	188
芳香羧酸	191
第九章 含氮有机化合物	200
硝基化合物	201
胺	207
重氮盐类	215
染料	218
酰胺	221
氨基酸	224
第十章 杂环化合物与生物碱	231
杂环化合物	231
分类及命名	232
五员杂环化合物	235
六员杂环化合物	242
稠杂环化合物	246
生物碱	248
有机化学实验部分	253
附录 有机化学系统复习参考提纲	302
一、有机化学指导理论及有机化合物的分类	302
二、功能基团的结构特点及代表物	303
三、主要反应的说明	305
四、同分异构的类型	307
五、命名	307
六、名词、定义、反应及试剂的解释	308
七、各功能基团的性质及相互关系图表	309
八、一些主要的区别反应	324

第一章 緒 論

有机化合物与有机化学

当我们开始任何一门科学的研究时，首先要弄清楚这门科学研究的对象是什么。

化学是研究物质和它们变化的科学。有机化学是化学中的一个部分，它的研究对象是有机物质。

什么是有机物质呢？要回答这个问题，需要讲一讲有机化学的发展史。

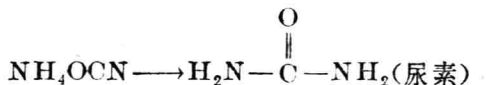
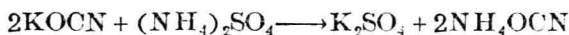
人们在远古时代，就知道利用他们所发现的许多天然产物。例如，利用糖类来酿酒，使酒发酸来造醋，用某些植物染料来浸染衣服等。我国祖先很早就发明了造酒、制酱、染色、医药、造纸、火药等。但那时只是简单地利用有机化合物，没有对这些化合物加以系统的研究。

十八世纪末，人们把自然界的物质分成矿物、植物、动物三大类。到十九世纪初期，化学家把存在于动植物体内的物质叫做有机化合物，存在于矿物界中的物质叫做无机化合物，并且认为这两类物质之间存在着绝对的界限。无机化合物可以转变成另一种无机化合物，但却不能用人工方法使它转变为有机化合物。当时以贝齐里乌斯为首的一些化学家认为有机化合物只有在生物体内才能制成，因为生物体内有一种神奇的力量叫做“生命力”；只有在这种力量的作用下才会产生有机化合物。

生命力学说把当时化学家不能制成有机物质的原因，归

结为由于缺乏“生命力”。这样就等于解除了化学家的武装，使他们不再有意识地去探讨有机化合物的制备。因此，生命力学说阻碍了有机化学的发展，使它长期停滞不前。

这个情况一直到公元 1828 年才开始起了重大的变化，因为德国化学家魏勒在实验室里合成了尿素。尿素是人体与动物尿中的重要成分，是一种有机化合物。但根据“生命力”学说，它只能在人体或动物体内才能制得。但是魏勒却用加热硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 和氰酸钾 (KOCN) 的水溶液制得了它。魏勒当时原想得到氰酸铵 (NH_4OCN) ，但最终却出乎意料之外地制成了尿素。



因为制成尿素的原料（氰酸钾与硫酸铵）都是无机化合物；而从氰酸铵制成尿素，又是在实验室中用相同于制备无机化合物的方法进行的，这个实验第一次有力的打击了“生命力”学说。

用人工的方法制得尿素以后，很多有机化合物就一个个地在实验室中被制造出来。1845 年考尔贝合成了醋酸；1854 年贝太洛用人工方法合成了油脂类化合物；1861 年俄国化学家布特列洛夫制得了糖类物质。“生命力”学说便彻底垮台了。

现在，科学界一致公认，所有的有机化合物在原则上都是可以用人工方法合成的。

从十九世纪中叶开始，人们不但能够合成自然界中存在的许多有机化合物，而且，还能合成大量的自然界所不存在的

有机物质。例如，染料、人造纤维和人造橡胶、塑料和药剂等。因此，“有机化合物是存在于有机体内的物质”这种看法，便失去了意义。

化学家们分析了许许多多的有机化合物，发现不论是天然的或人造的，在它们的组成中都含有碳元素。因此，我们现在所指的有机物质，就是含碳的化合物，而有机化学是研究含碳化合物的化学。

但是，如果把 CO_2 、 CS_2 、 H_2CO_3 、 CaCO_3 等也看作是有机化合物的话，显然是不恰当的。因为这些化合物的性质接近于无机化合物，通常在无机化学中加以讨论。在以后各章中我们可以知道，有机化学中所指的含碳化合物，实际上是碳氢化合物和它们的衍生物。因此，可以更确切地说，有机化学是研究“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

有机化学的重要性

有机化合物与人类的关系非常密切。人类的衣、食主要取之于动植物，这些物质都是有机化合物。许多日常用品如染料、香料、药材和橡胶等也都是天然有机化合物。随着有机合成的发展，大量的人工合成有机化合物被制造出来以满足人类的需要。它们不但种类繁多，而且性质也往往远比天然产物优越。例如，利用煤焦油产物合成的人造染料，现在几乎完全代替了天然品。许多药物亦都是人工制得的，而人造塑料、人造纤维与人造橡胶在人类近代生活中所占的地位是愈来愈重要了。由于有机化合物对国民经济的发展和人民生活水平的提高具有重大意义，所以有机化合物的生产已形成一个巨大的工业——有机化学工业。我国自从解放以来，有机化学的发展极为迅速，但是由于基础不够雄厚，今后还要积极

地加以发展。我们相信,在优越的社会主义制度下,在党的正确领导与科学工作者的辛勤劳动下,有机化学一定与其他科学一样,能很快地达到世界先进水平。

有机化学与医学也有密切的关系,人体中的一系列反应差不多都属于有机反应,由于这些反应的正常进行,才能保持了生命现象。因此,在医学科学中,有机化学是一门基础课程。例如,在生物化学中,常常利用有机化学的原理和方法来研究体内物质代谢的过程;在临床检验工作中所采用的原理和方法,亦常以有机化学的知识为基础。

有机化合物的特性

前面谈过,随着生命力学说的彻底破产,有机化合物与无机化合物之间的界限已不再存在了。有机化学现在被认为是研究碳氢化合物及其衍生物的化学,它与研究其他元素及其化合物的无机化学在本质上也没有多大区别;那么,有机化学为什么不并在无机化学中,作为其中一个组成部分呢?

把有机化学作为一个独立科学来加以研究,是与有机化合物的一些特性有关。有机化合物与无机化合物在性质上有许多不同的地方,最显著的有下列几点:

一、有机化合物一般都是气体、液体或熔点较低的固体(300°C 以下),而无机化合物固体的熔点,一般都很高。

二、绝大多数的有机化合物不能溶解于水,但能溶解在某些有机溶剂如酒精、醚、氯仿和苯中,而无机化合物则相反。

三、有机化合物不如无机化合物稳定,常常因为光、热和细菌的影响而变质。

四、有机化合物一般都能燃烧。

五、无机化合物进行反应时往往瞬间即能完成,因为它

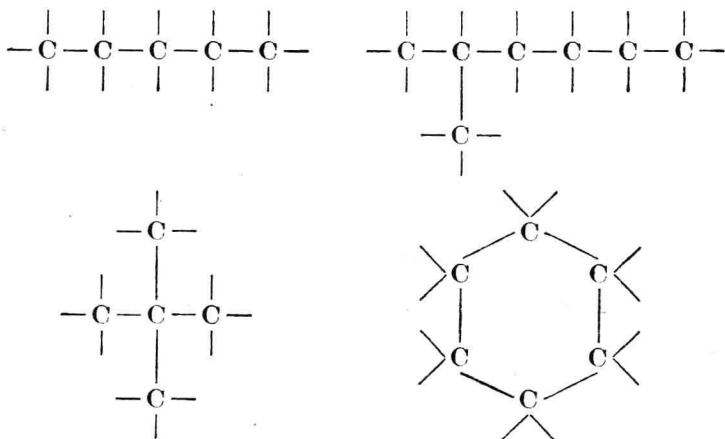
们属于离子反应。但是有机化合物的反应往往是非离子反应,速度慢,需要加热或加入催化剂来促进反应。

六、有机化合物在进行反应时,往往除了主要反应外,还有副反应产生,而无机化学反应则比较单纯。

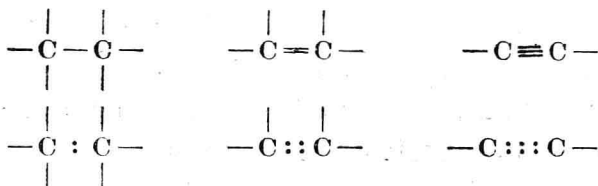
最后,从数量上来看,有机化合物与无机化合物也大不相同。无机化合物包括一百种以上的元素和它们的化合物,但是目前只有数万种;而有机化合物以碳和氢为主,与其他少数元素却构成了一百万种以上的化合物。

有机化合物种类多、数量大的原因,与碳元素的性质有关,这些性质主要有以下几点:

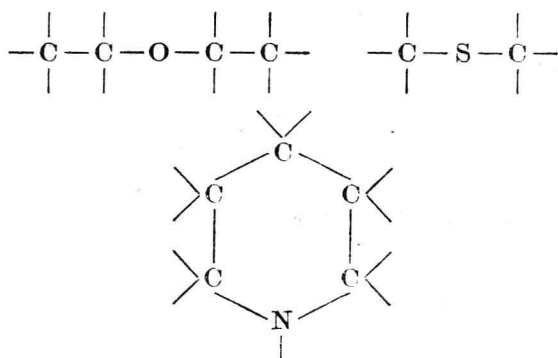
一、碳可以与碳互相结合成为链状结构,同时构成链的碳原子数目可以不受限制。此外,链的形状亦多种多样,有的呈直线形,有的成分枝状,有的成环状,如象下面一些例子。



二、碳与碳结合成链时,不但可以由一对电子共用结合成共价键,也可以由两对或三对共用电子结合成共价键(双键和三键)。



三、碳原子不但与碳原子能互相结合成链，还能与其他元素结合成链。



有机化合物的组成及来源

构成有机化合物的元素除了碳元素是不可缺少的以外，最常见的是氢元素，其次是氧和氮，再次是硫、卤素、磷和砷。有时我们也会遇到含有金属元素的有机化合物，例如叶绿素中就含有镁，血红素中含有铁等。

有机化合物的来源大致可以分为下列两个方面：

一、天然来源：天然产物是制取有机化合物的重要来源，我们可以从动植物体内提取淀粉、蛋白质、油脂、纤维素、药物等有机化合物。我们也可以从煤与石油中制得各种重要的有机化合物。此外，还可以利用木材干馏或发酵等办法，来

制造酒精、丙酮、醋酸等重要有机化合物。

二、人工合成：这是利用大量容易获得的原料如乙炔与天然气，以及无机原料（如空气、水、碳的氧化物等）来合成有机工业所需要的基本有机物质。再从这些基本有机物质（如乙烯、乙醇等）制备各种染料、塑料、药物和炸药等。

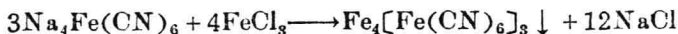
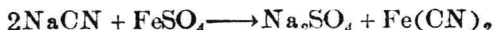
有机化合物元素分析概念

一、定性分析：研究某一有机化合物的分子是由哪些元素组成的，这叫做元素定性分析。

前面讲过，有机化合物中常含的元素是碳、氢、氧，其次是氮、硫、卤素。

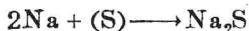
（一）碳及氢：鉴定有机化合物中碳元素的最简单方法，是把少量检样放在瓷坩埚中加热，如有碳化或燃烧发烟等现象，就说明有碳元素存在。更精确的办法是将有机化合物与氧化铜在试管内共热，所含的碳就被氧化成为二氧化碳，把这气体导入澄清的石灰水里，就出现白色沉淀。在这同一步骤里，所含的氢也被氧化成水，在试管的上部（冷的部分）将有水滴凝聚。

（二）氮：有机化合物和金属钠共熔，如含有氮，钠和氮、碳就化合成氰化钠；把熔化过的东西溶解在水里，加硫酸亚铁共热，就生成亚铁氰化钠溶液；再加酸使它显酸性，加氯化铁溶液，得普鲁士蓝沉淀：



（三）硫：含硫有机化合物与钠共熔后，硫就变为硫化

钠，把它溶在水里，加醋酸铅就生成黑色的硫化铅沉淀。



(四) 卤素：有机化合物和钠共熔后，如有卤素存在，就变成卤化钠，可把它溶于水，加硝酸银溶液检定。

(五) 氧：一般不进行氧的定性分析。要检定氧的存在，可以在元素定量分析后，把已测知各元素的百分总数用100%减去，就可以知道氧的存在和它的百分数。

二、定量分析：经过定性分析，知道某化合物是由哪些元素组成的以后，我们便可以进一步测定各种元素的百分含量，这种测定叫做定量分析。

(一) 碳和氢：使有机化合物和氧化铜在石英管内加热，并送入氧气，所含的碳和氢被氧化成二氧化碳和水汽。使这混合气体依次通过干燥的氯化钙和浓氢氧化钾溶液，于是水汽被氯化钙吸收；二氧化碳被氢氧化钾吸收。由生成的二氧化碳和水的重量，就可以分别计算出原来有机化合物内所含碳和氢的重量或百分数。

(二) 氮：常用的有两种方法：

1. 把有机化合物和氧化铜放在石英管内，先通二氧化碳驱去管中空气，然后加热，检样中的氮元素变为游离的氮气，测定氮气的体积，然后换算成氮的重量，就可以计算出百分含量来。这个方法叫杜马法。

2. 有机化合物如蛋白质等，可与浓硫酸共热，并加入一些氧化剂使有机化合物分解，所含的氮就转变为硫酸铵，加入过量的氢氧化钠溶液，再把生成的氨气蒸出，并通入过量的标准酸液内，再用滴定法测定剩余的酸，这样就可以算出有机化合物中所含的氮量。这个方法叫做凯达尔法。