

中等医药学校试用教科书

药剂士专业用

有机化学

沈阳药学院有机化学教研室 编

人民卫生出版社

中等医药学校试用教科书

药剂士专业用

有机化学

沈阳药学院有机化学教研室 编

人民卫生出版社

一九六〇年·北京

有 机 化 学

开本: 850×1168/32 印張: 8 $\frac{1}{2}$ 字数: 229千字

沈阳药学院有机化学教研室 編

人 民 衛 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

• 北京崇文區旗子胡同三十六號 •

北 京 西 四 四 印 刷 厂 印 刷

新华书店科技发行所发行 • 各地新华书店經售

統一書号: 14048·2304

1960年8月第1版—第1次印刷

(北京版)印数: 1-24,000

定 价: 0.65 元

目 录

緒論	1
第一篇 开鏈化合物	15
第一章 飽和鏈烴	15
第二章 不飽和鏈烴	25
第三章 鏈烴的鹵代物	38
第四章 醇	44
第五章 醚	55
第六章 醛和酮	58
第七章 一元羧酸	69
第八章 酯	77
第九章 蜡和油脂	81
第十章 二元羧酸	86
第十一章 羧基酸及其光学异构現象	91
第十二章 碳水化合物	101
第十三章 胺	122
第十四章 酰胺	127
第十五章 氨基酸和蛋白質	133
第二篇 碳环化合物	140
第十六章 芳香族烴	140
第十七章 芳香族鹵素衍生物	154
第十八章 芳香族磺酸	158
第十九章 芳香族硝基化合物	162
第二十章 酚类	165
第二十一章 芳香醇、芳香醛及芳香酮	178
第二十二章 芳香酸	184
第二十三章 芳香族胺类	197
第二十四章 重氮和偶氮化合物	206
第二十五章 芳香族含砷和含銻化合物	211
第二十六章 芳香族多环化合物	215

第二十七章 脂环族化合物	226
第三篇 杂环化合物	242
第二十八章 杂环化合物总論	242
第二十九章 伍杂环化合物	244
第三十章 陆杂环化合物	252
第三十一章 稠杂环化合物——嘌呤衍生物	259
第三十二章 生物硷	261

緒 論

一、有机化学的发展簡史 远在古代，人們在生活中就知道制取和使用許多有机物质，如利用糖类物质酿酒；使酒发酸造醋；从甘蔗制糖；从植物或动物机体制取染料或香料等。我国早在四千多年前就会酿酒，比埃及早一千多年；五千年前就应用了蚕丝。此外，在利用天然染料、煤、石油和造纸、制糖等方面，都是世界上最早的国家。

人类虽然很早就应用了許多天然有机物质，但是在很长时期內所用的有机物还只限于混合物。直到十八世紀末，人們才能制得一些純粹的有机化合物，从此为进一步研究有机物质提供了有利条件。

在十八世紀中期，天才的俄国学者罗蒙諾索夫提出了质量守恒定律，这时，化学才发展成为一門專門的科学。到了十九世紀初期，由于研究的化合物愈来愈多，人們发现从无生物界得来的化合物，和从生物界得来的化合物在性質上有所不同，便把从矿中得来的物质，叫做无机物质，把生物界得来的物质叫作有机物质。研究矿物质的化学叫无机化学；研究生物界物质的化学叫有机化学。这时有机化学开始成为一門独立的科学。

有机化学成为一門独立的科学，无疑地促进了有机化学的发展，并开始对有机物质进行專門的研究。但是，这时候人們还不能够用人工方法制造有机化合物，一切有机化合物都要从动植物中制得。于是有很多唯心主义的化学家提出了极其荒謬的“生命力”学說。他們錯誤地認為，有机化合物必須在动植物机体內借助一种所謂“生命力”的作用才能产生，所以得出結論，不能够用人工方法制得有机化合物。在这个錯誤思想的影响下，当时很多化学家放弃了研究用人工方法制造有机化合物的工作，阻碍了有机化学的发展。因为这个錯誤的“生命力”学說是唯心主义的一种表现，它与宗教观念紧密地結合在一起，所以为当时統治階級的封建貴

族和僧侶所支持。

历史証明，一切反动的、阻碍社会进步的唯心主义，总是要被新生的、进步的唯物主义所战胜。“生命力”学說当然也不会例外。化学家們終于在沒有“生命力”的参加下，用人工合成方法制出了过去一直是从生物体里得来的有机化合物。

在 1828 年，一位德国化学家偉勒在加热无机物 氰酸鉍溶液时，无意中得到了尿素。当时人們认为，尿素是只能从哺乳动物的尿里提出的一种有机化合物，这个用人工合成了有机物的事实，虽然充分駁斥了荒謬的“生命力”学說，可是有些頑固的唯心主义者仍为自己的謬論进行辯护；例如說尿素是生物体的排泄物，所以才能用人工方法合成。

以后在 1860 年，法国化学家別泰罗用人工方法合成了脂肪等有机物质；1861 年俄国天才的化学家布特列洛夫又合成了糖类物质。脂肪和糖类，在生物体的生活过程中有着极其重要的意义，这些物质的合成，給“生命力”学說以致命的打击，結果，唯心的“生命力”学說終于在客觀事实面前被彻底推翻了。

人們在合成了許多有机化合物的基础上，发现有机化学原来的定义是不正确的。由于有机化学的分析技术有了显著的进步，在分析大量有机化合物以后，发现所有的有机化合物都含有碳元素，因此就提出了有机化学的新定义：有机化学是研究碳化合物的化学。

有机化学发展到这个阶段，已經积累了大量的实验材料，但是还没有找到一个系統完整的理論。一直到 1861 年，偉大的俄国学者布特列洛夫提出了在唯物观点指导下的化学結構理論。自此以后，有机化学才迅速地发展起来，进入了一个新的阶段；重要的物质不断被发现，确定了许多重要天然物质的結構，合成了许多重要的有机化合物。更重要的是，在这个理論指导下，制备出来許許多多在自然界是还没有发现过的新物质，而且随着社会生产力的发展，又建立了許多新的有机化学工业，例如燃料、制药、人造纖維、塑料、染料、合成橡胶等工业，都是与結構理論的創立有密切的关系。

布特列洛夫的結構理論是建立在唯物主義的基礎上的，它在長期的考驗中，不斷得到鞏固、補充和發展，同時，它也是近代有機化學中批判唯心主義的理論武器。

我國在有機化學方面有不少成就已如前述，而有機化學應用於醫藥遠在古代就積累了極其豐富和寶貴的經驗，如周朝時已用酒作麻醉劑；三國時的名醫華佗，常利用麻醉劑做外科手術。約在公元1—2世紀，便有了專門的藥物學著作“神農本草經”，以後又有很多的藥物著作發表，特別應該指出的是明朝（公元1578年）的偉大藥物學家李時珍，著成了“本草綱目”一書，這是世界上最早的藥物大全書，是我國的一部豐富遺產。我們偉大的祖國，由於長期受到封建統治，尤其是近百年來遭受到帝國主義的侵略，使我國變成一個半封建半殖民地的社會，飽受帝國主義和官僚買辦封建地主的掠奪和壓榨，長期處於貧窮落后的狀態，在文化上根本得不到應有的發展。有機化學也毫不例外，長期處於落后狀態，使帝國主義在我國市場上大量傾銷着有機化學工業產品，而僅有的一些民族工業生產力受到了極大的扼制。在有機化學學術活動方面，也僅限於少數人脫離實際地從事於研究工作。

我國解放後，在偉大的中國共產黨正確領導下，掀起了大規模的經濟建設，大力發展科學技術。在建國十年中，有機化學方面取得了極其偉大的成就。帝國主義在我國傾銷產品的現象從根本上消除了。我國有了自己的各種重要的有機化學工業。就拿有機藥品來說，在第一個五年計劃期間，我國生產了人民保健所急需的重要的有機化學藥品和抗菌素；1958年在黨的社會主義建設總路綫提出之後，兩年以來的躍進更是驚人，我國不但能生產一些重要的有機物質，而且達到了先進的水平。此外，在研究工作上也取得不少成就，如橘霉素、棒曲霉素及抗癌作用的放綫菌素K等的研究，很多重要中藥的研究，還合成了不少重要的有機新藥物，如葡萄糖酸鎂鈉等。我們確信，在黨的正確領導下，在社會主義建設總路綫的光輝照耀下，今後有機化學的發展，將會以驚人的速度飛躍前進。

二、有機化學的定義和成為一門獨立科學的原因 上面已經

說過，有机化学是研究含碳化合物的化学。那么为什么把含碳化合物的研究从化学中分立成为一門独立的科学呢？这里只将其主要原因分述如下：

（一）有机化合物的数目极其众多，現在已經知道的含碳化合物已經超过 100 万种，而且数目还在不断地增加着；其他各种元素的化合物，全部加在一起只有約 3 万种左右，因此有机化合物比无机化合物要多得多。

（二）有机化合物与无机化合物比較有其特殊的性質：

1. 几乎全部有机化合物都燃燒，加热很容易分解；而絕大多數无机化合物却不能燃燒，一般加热很不容易分解。

2. 大部分有机化合物不能解离成离子；而大部分无机化合物都能解离成离子。

3. 有机化合物中同分异构現象是普遍存在的。同分异构現象是几种化合物的分子式完全相同，但因它們的結構不同，而成为几种不同的化合物。有机化合物虽然有許多特性，但是我們还应当注意到它与无机化合物还有很多的共同性。例如，它仍然符合一切化学的基本定律；也有些有机化合物能解离成为离子等。因此，还应当注意到有机化学与无机化学有着密切的連系；同样，有机化学与其他許多科学也有着密切的关系。

有机化合物不但数目众多，性質特殊，而且它們在国防建設、国民經济、日常生活中，都有极其重大的意义，所以把它們与无机化合物分开，单独成立一个科学部門，是十分必要和恰当的。

三、有机化学的重要意义 有机化学已經成为一門非常重要的科学。这是因为有机化学的进步，不仅能够詳細地研究了各种天然产物而加以利用，更突出的是能够用人工合成方法制造許多新物质，供給工农业等方面的需要。有机化学是許多重要化学工业的科学基础，如石油、煉焦、橡胶、染料、炸药、医药、人造纖維、塑料、油脂、造紙、酿造、制糖等等重要工业，都是属于有机化学方面的工业。另外，有机化学与农业和医学都有密切的連系。

有机化学与药理学工作的关系尤其密切。首先在药科学校中必須先学好有机化学，才能順利地学习专业课程，这是因为不論在中

藥或西藥中，絕大部分是有机物質。学习藥物化学、葯剂学等課程都必須預先要有一定程度的有机化学的基础知識。毕业后到葯房、葯厂、葯品檢驗机关工作，經常处理許多有机葯物，需要应用有机化学的知識，因此我們必須学好有机化学。

四、有机化合物的来源 有机化合物的来源大致可以分为以下兩方面：

(一) 天然来源：天然产物是制取有机化合物的重要来源。我們可从动植物机体提取淀粉、蛋白質、油脂、纖維素、葯物等有机化合物。我們也可以从煤和石油制得很多重要的有机化合物。此外，还可以将天然产物进行加工，如用发酵的方法制得有机化合物，如酒精、丙酮等。某些抗菌素葯物也是用发酵法制取的。

(二) 人工合成：人工合成系指利用天然产物的有机物質或无机物質为原料，經過化学方法制成各种重要有机化合物。現代用人工合成方法制造有机化合物具有特別重要的意义，因为用人工方法不但能合成很多过去只从天然产物得来的有机化合物，而且更重要的是用人工方法能合成許多自然界里沒有的重要有机化合物。如我們可用煤焦油、石油等天然产物为原料，用合成方法制造出价格便宜、用途广泛的染料、炸葯、医葯、塑料、人造橡胶等等重要的物質。因此，有机合成工业在化学工业中占有很重要的地位。

五、研究有机物質的一般方法 研究有机物質是一件比較复杂的工作，詳細的方法可查閱有机化学实验指导书，下面只是簡單地介紹一些研究的步驟，以使我們有一个概括的了解。

(一) 有机化合物的精制及純度測定方法：不論从天然产物提取或用人工合成方法制得的有机物質，往往是帶有杂質的混合物，因此首先必須設法除去杂質，精制成为純品。这里只簡單介紹兩神主要的精制方法。

1. 結晶法：精制固体有机化合物一般常用結晶法，也叫重結晶法。这个方法是選擇适当的溶剂配制成热飽和溶液，趁热迅速过滤以除去一些在热时不溶解的杂質，然后冷却滤液，由于温度降低，大部分被精制物的溶解度也随之降低，此时一般可析出所需要

的結晶，再用過濾方法分離出結晶，一些可溶性的雜質通常留在濾液中。分出結晶後殘余的濾液叫做母液。如果得到的結晶還沒有達到要求的純度時，就需要重複上述結晶操作。

2. 蒸溜法：精制液體有機化合物時，通常採用蒸溜法。蒸溜法是利用混合物中各種物質的沸點不同，進行分離精制的方法。操作時將不純的混合物加熱，使其變為蒸汽，將此蒸汽導入冷凝器中，使之冷卻再變成液體，此時混合物中沸點低的物質先氣化而被蒸出；沸點高的部分則後蒸出，這樣就可以把混合物中沸點不同的部分分離為單一的化合物。在有些情況下不能採用普通蒸溜時，還可用減壓蒸溜、水蒸汽蒸溜等方法來精制。

除上述方法外，經常使用的還有抽取法、鹽析法、昇華法等。

3. 純度的測定：純淨的有機化合物一般都有恒定的物理常數，如熔點、沸點、比重等，通常多使用熔點測定和沸點測定兩種方法測定有機化合物的純度。

(二) 元素定性分析：當確定了有機化合物的純度之後，就可以研究它的分子是由哪些元素組成的，這叫做元素定性分析。有機化合物中最常遇見的元素種類不多，除了必須含有的碳元素外，還有氫、氧、氮、硫和鹵素(Cl、Br、I)等元素。

元素定性分析的一般方法，是先將有機化合物分解，使其中的元素原子變為無機物質，再按無機化合物的分析方法進行檢驗。

1. 碳及氫：鑑定含有碳元素的最簡單方法，是把少量檢樣放在瓷坩堝蓋上或白金板上加熱，如有炭化變黑或燃燒發生黑煙的現象，就說明該檢樣中含有碳元素。這種炭化試驗有時並不完全可靠，如果使用下面的方法，結果不但準確而且可以同時鑑定碳和氫兩種元素。

將充分干燥了的檢樣與氧化銅粉末混合裝在試管2中加熱，發生的氣體經導管通入盛有石灰水[或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$]的試管3中。如果檢樣中含有碳和氫時，則加熱生成的二氧化碳會使石灰水混濁而沉淀為碳酸鈣。生成的水蒸汽通過管1，受冷則凝成水滴，使其中的無水硫酸銅變為藍色的含水硫酸銅。

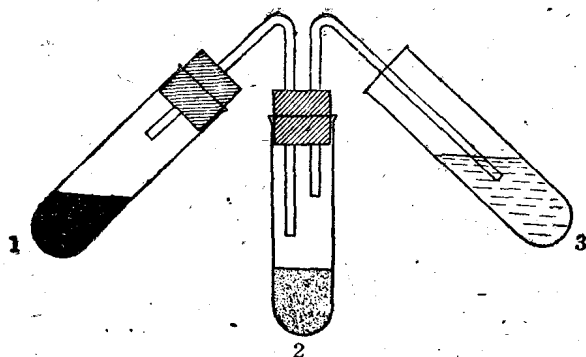
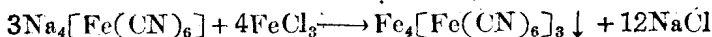
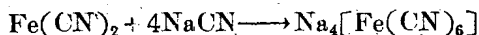
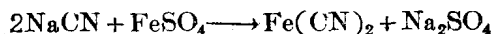
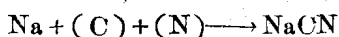


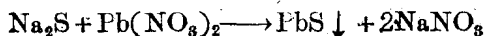
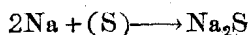
图 1 檢驗碳和氫的裝置

2. 氮、硫和卤素的鉴定：鉴定氮的最简单方法是把檢样燃烧，如果其中含有氮，可以聞到烧毛发(或角質)的气味。較灵敏而准确的方法如下：将少量的檢样和金属鈉放在小試管里加热使之熔融；把燒紅了的小試管放入小量冷水中，試管破裂，鈉熔融物就会溶解在水里。如果檢样含有氮、硫和卤素，水溶液中就含有 NaCN 、 Na_2S 和 NaX 几种化合物。将此水溶液过滤后，分別檢查有无 CN^- 、 S^{2-} 和 X^- 离子。

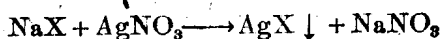
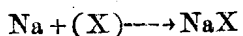
(1) 氮的鉴定：取一部分滤液加入几滴硫酸亚鉄 (FeSO_4) 溶液和三氯化鉄溶液，再加盐酸使成酸性，如果生成藍色或放置即析出藍色沉淀，就証明檢样中含有氮。其反应方程式如下：



(2) 硫的鉴定：同样也取一部分滤液加入醋酸鉛或硝酸鉛，出現硫酸鉛黑色沉淀时証明含有硫。



(3) 卤素的鉴定：取一部分滤液加入硝酸使成酸性后，加硝酸银，若生成白色或淡黄色沉淀时，证明含有卤素。



一般没有鉴定氧的简便方法。

(三) 元素定量分析的概念：经过定性分析，我们知道了某化合物是由哪些元素组成的，就可以进一步测定各种元素的百分含量，这叫做元素定量分析。下面只介绍一些关于元素定量分析的概念。

1. 碳和氢的定量：测定碳和氢百分含量时，应用与定性分析相同的反应。把检样和氧化铜粉均匀混合，在有充足氧气供给之下使其完全燃烧，将燃烧产生的气体通入已准确称重过的无水氯化钙管吸收水分，再通入氢氧化钾球吸收生成的二氧化碳；燃烧完了以后分别称量氯化钙管和氢氧化钾球增加的重量，就可以得到生成的水和二氧化碳的重量，这样再通过计算求出检样中碳和氢的含量百分比。

2. 氮的定量：有两种主要的方法。杜玛法是把准确称量好的检样与氧化铜混合燃烧。燃烧是在 CO_2 气流中进行的，检样中的氮元素变成游离的氮气，测出它的体积再换算出氮的重量，再计算成百分含量。另外还有一种凯达尔氏氮定量法，也经常使用。

(四) 有机化合物实验式和分子式的推求：

1. 实验式：在得到定性和定量元素分析结果的基础上，就可以计算出某物质分子中所含各种不同元素的原子数目的比；表示分子中各种元素原子比例的式子叫实验式。下面举例说明如何根据分析结果导出实验式。

〔例〕 乙醇分析的结果：C = 52.1%

H = 13.1%

O = 34.8%

为了把上面三种元素的重量比换算成分子中原子数目的比例，需要用各种元素的原子量去除各自的百分比 (C = 12, H = 1.008,

O=16),

C、H、O原子数目的比例等于:

$$\frac{52.1}{12} : \frac{13.1}{1.008} : \frac{34.8}{16} = 4.33 : 13.0 : 2.17$$

我們知道,分子中含有的原子都是整个的,因此必須把上面的比例換算成整数比,用其中最小数值2.17去除每个数值。

$$\frac{4.33}{2.17} : \frac{13.0}{2.17} : \frac{2.17}{2.17} = 2:6:1$$

因此乙醇的實驗式为: C_2H_6O 。

2. 分子式: 實驗式只能表明分子中各种元素原子数目的比例,而不能表明各种原子的真实数目,也就是不能代表一个具体的化合物,例如合乎上述實驗式的化合物可以是:

$C_2H_6O=46$, $C_4H_{12}O_2=92$, $C_6H_{18}O_3=138$ 等等。

要确定这个化合物的具体分子組成还必須进行分子量的测定,因为分子量是分子中各种元素原子量的总和,它能反映出分子中原子的数目。例如,测定乙醇分子量所得到的近似值是46,由此可判定其分子式为 C_2H_6O 。

测定分子量最常用的方法是蒸气密度法和冰点下降法。

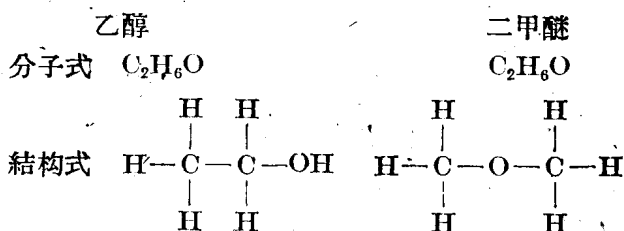
六、有机化合物結構理論的概念

(一) 布特列洛夫的有机化合物結構理論: 前面已經說过,俄国化学家布特列洛夫在上世紀60年代建立了有机化合物的結構理論,这是有机化学发展史上的一件大事。当时化学家已經发现許多新的有机化合物和有机反应,其中很多事实不能用那时已有的化学理論来解釋。虽然很多化学家已經提出了碳原子是四价的原理,确定了碳原子能互相連接形成长鏈。但是都沒能創立出完整的結構理論,因为当时大部分化学家确以唯心主义观点来研究化学,認為人們不可能知道分子內部的細致結構。也有人用好几种結構式来表示一种物质。布特列洛夫从唯物观点出发,研究了当时所积累的大量實驗資料得出結論,認為人們不仅能够知道分子組成,还可以認識分子內部的結構。他認為有机物质的分子都具有一定的結構,并只能用一种結構式来表示,这种結構式可以用

实验方法来测定。因此，布特列洛夫在 1861 年第一次发表了他的结构理论，这个理论的基本思想可以简述如下：

1. 分子中的原子都按照一定的次序互相结合着，每个原子都根据自己的化合价互相结合着，游离的化合价是不存在的。

这个原则十分重要，如对于不同的几种化合物具有同一分子式的问题，用它就能够圆满地得到解释。例如，乙醇和二甲醚是性质不同的两种物质，可是它们的分子组成却完全相同，具有同一的分子式 C_2H_6O 。那么，为什么它们是两种化合物呢？这是因为它们的原子各有自己的一定结合次序，原子也都按照自己的化合价结合起来，因而构成了不同的化合物。



凡是几种化合物的分子组成相同而结构不同的现象，称之为同分异构现象。分子式相同而结构不同的化合物，互为同分异构体。

2. 化合物的性质不但与它的元素组成有关，而且还与它的分子结构有密切关系。如上述的乙醇和二甲醚，它们的性质有显著的不同。例如乙醇有类似水的性质，可以与金属钠作用，而二甲醚没有。这就是因为乙醇分子结构中有类似水的氢氧原子团；而二甲醚分子结构中没有这个原子团，所以化合物的性质与它的分子结构有着密切的关系。实际上，我们是根据化合物的性质来确定它的分子结构；反之，根据化合物的结构能够了解它的性质。

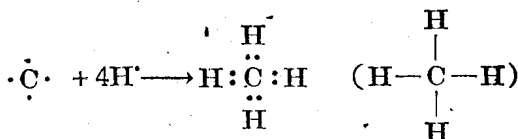
3. 分子中各原子之间存在着相互影响的关系。从乙醇和二甲醚的例子中，可以明显看出连接在氧原子上的氢原子和连接在碳原子上的氢原子，有着不同的性质。这就是分子中原子之间有着不同的影响，这种影响并不限于直接相连的原子，间接相连的原子也存在着相互的影响。

布特列洛夫的結構理論使人們更深入地認識了分子內部的情況。它不但解決了過去所不能解決的問題，並且為有機化學的發展指出了更正確的方向。根據這個理論，我們不但能求得有機化合物的結構，而且還可以合成新的化合物。布特列洛夫根據這一理論合成了異丁烷、異丁醇等化合物。現代很多極有價值的新化合物都是在他的結構理論指導下合成出來的。布特列洛夫的結構理論是有機化學的理論基礎，對於有機化學的發展起着重大的作用。

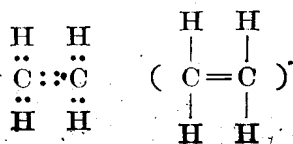
(二) 有機化合物結構理論的發展

1. 有機化學中的立體概念：自從結構理論創立後，一直到今天都是在不斷地向前發展着。結構理論雖指出碳原子的四個價鍵完全相等，但是並沒有明確如何排列。布特列洛夫在 1863 年第一個表達了有機化合物中的原子排列不是平面而是立體的看法，但由於受到當時科學水平的限制未能得到進一步的發展。直到 1874 年，范霍夫和列別爾根據一些不能用平面結構式解釋的事實，提出了碳原子正四面體學說。這個學說指明碳原子是立體的，並假設碳原子是在一個正四面體的中心，它的四個化合價則由中心伸向四面體的四個頂點。

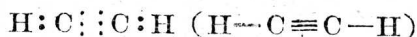
由於碳原子位於週期表的中央，很難失去電子或奪得電子，所以它與別的原子相結合時經常形成共價鍵。絕大多數有機化合物分子中都是以共價鍵相結合的，例如甲烷 CH_4 的形成可用下圖表示：



當兩個碳原子各以兩個化合價相結合時，形成的雙鍵是包括兩個共有電子對的共價鍵，例如乙烯 C_2H_4 分子的雙鍵：



三鍵則是由三對共有電子對形成的，例如乙炔 C_2H_2 分子中的三鍵：



在碳原子的每兩個化合價之間都是 $109^\circ 28'$ 。碳原子這種正四面體的模型如圖 2 (1) 所示。為了更清楚地表示有機化合物的立體結構，還常採用凱庫列提出的分子模型，例如甲烷的模型如圖 2 (2) 所示。

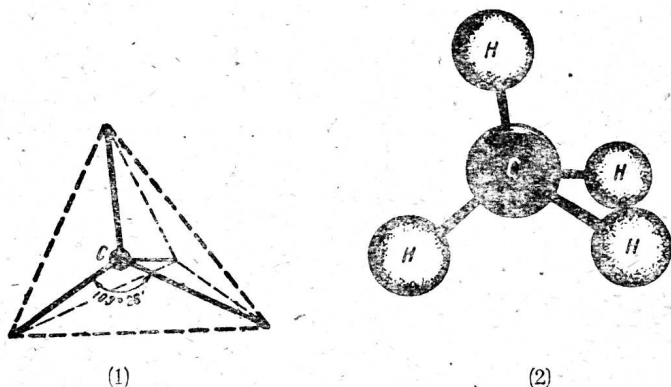


圖 2 (1) 碳原子的正四面體模型；(2) 甲烷的分子模型。

碳原子的正四面體學說是布特列洛夫結構理論的繼續發展。它闡明了過去用平面結構式無法解釋的許多事實。這點在以後還要詳細討論。

2. 價鍵的類型和價鍵的概念：隨著科學的進步，布特列洛夫結構理論得到了進一步的發展。19 世紀初期電子的發現及對原子結構的探索，使我們逐步深入地認識到分子中原子相互結合的方式。我們把原子與原子之間的結合叫化學鍵，簡稱為鍵。下面簡單介紹一下鍵的幾種類型：

(1) 離子鍵：當兩個原子相結合時，其中一個原子把一個或幾個電子交給另外一個原子而形成帶有正電荷離子；另一個原子因獲得電子而成為負離子。正負離子之間由正負電荷相互吸引形成的鍵叫離子鍵，例如氯化鈉分子中鈉與氯的結合就是離子鍵：