

高等学校教学用书

有机化学教程

北京农业大学有机化学及
生物化学教研组编

高等教育出版社

本書是根据前高等教育部 1955 年审定的高等农林学校用有机化学教学大纲编写而成的,可作为高等农业学校农学、植物保护、果树蔬菜、畜牧、兽医、土壤农化等专业的教学用书。

本书共分十五章。本书中脂肪族化合物和芳香族化合物混合论述,内容摘要,说明浅显,但仍保持有机化学的科学性与完整性。

有机化学教程

北京农业大学有机化学及生物化学教研组编
高等教育出版社出版 北京宣武门内琉璃厂 7 号
(北京市书刊出版业营业登记证出字第 054 号)
京华印书局印刷 新华书店发行

统一书号 13010·444 开本 850×1168 1/32 印张 9 9/16 字数 236,000 印数 9,601—11,000
1958 年 8 月第 1 版 1957 年 3 月北京第 3 次印刷 定价 (1/1) 1.10

序

目前在我国,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,但都不适于高等农業学校学生學習之用,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,可作为农学、植物保护、果树蔬菜、畜牧、兽医、土壤农化等專業的教學用書。因为各專業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. 結合專業要求,結合我国生产实际。

在編写过程中,編者参考了南京农学院、沈陽农学院、浙江农学院及四川农学院所編写的有机化学講义,并采用了其中的某些部分,在此对这些講义的編者表示感謝。

編者希望在本書試用的过程中,各农業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

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. 有机化学的发展简史	1
III. 有机化合物的特性	5
IV. 有机化合物的来源	6
V. 研究有机化合物的程序	7
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经济的重要意义	21
第二章 饱和烃	23
I. 烷烃的结构与命名	23
II. 烷烃的制法与性质	28
III. 甲烷	30
IV. 石油	31
V. 环烷烃	36
第三章 未饱和烃	40
I. 未饱和烃的概念	40
II. 烯烃的制法与性质	44
III. 乙烯及其衍生物	49
IV. 炔烃的制法与性质	51
V. 乙炔	58
VI. 二烯烃	54
VII. 天然橡胶与合成橡胶	57
VIII. 环烯烃	60
第四章 芳香烃	62
I. 煤焦油与煤焦油蒸馏	62
II. 芳香烃的特性	64
III. 苯的分子结构	68
IV. 苯的同系物、衍生物的异构现象及命名	73
V. 芳香烃取代基的定位效能	76

VI. 稠环芳香烃	75
VII. 芳香烃的经济价值	81
第五章 卤代烃、硝基物	83
I. 卤代烃概述	83
II. 卤代烃的制法	85
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	92
VI. 多硝基炸藥	94
第六章 醇、酚、醚	95
I. 醇、酚、醚概述	95
II. 饱和一元醇的结构、分类与命名	96
III. 醇的制备	99
IV. 醇的性质	101
V. 几种醇的工业生产及其用途	106
VI. 二元醇与三元醇	109
VII. 酚的制法与性质	111
VIII. 几种重要的酚	115
IX. 醌	117
X. 醚	120
第七章 醛与酮	122
I. 醛、酮的结构及其命名	122
II. 醛、酮的制法	124
III. 醛、酮的性质	127
IV. 甲醛	137
V. 乙醛与丙酮	141
VI. 苯甲醛及其他芳香醛、酮	144
第八章 有机酸及其衍生物	145
I. 羧酸概述	145
II. 饱和一元羧酸的制备	149
III. 饱和一元羧酸的性质	150
IV. 重要的饱和一元酸	154
V. 饱和二元酸与芳香二元酸	156
VI. 不饱和二元酸与顺反异构现象	161
VII. 磺酸	161
VIII. 酰肼、酸酐与酯	165
IX. 酰胺与尿素、脲与脲胺	168

第九章 油脂	172
I. 油脂概述	172
II. 油脂的成分	175
III. 油脂的性质	177
IV. 油脂的化学分析	180
V. 油脂的工业用途	181
VI. 卵磷脂	183
VII. 固醇酯与固醇	184
VIII. 蠟	186
第十章 羧酸、酮酸	187
I. 羧酸的定义和分类	187
II. 一元饱和羧酸	187
III. 多元羧基酸	191
IV. 旋光异构现象	192
V. 酞酸	198
VI. 酮酸	201
第十一章 碳水化合物	205
I. 碳水化合物概述	205
II. 单糖的分类及异构	207
III. 单糖的性质	210
IV. 葡萄糖与果糖	214
V. 其他几种单糖	218
VI. 蔗糖	221
VII. 麦芽糖、乳糖与纤维糖	223
VIII. 配糖体(糖苷)	225
IX. 戊聚糖	226
X. 淀粉与肝糖	227
XI. 纤维素	231
XII. 其他几种多糖	236
第十二章 萜烯及其衍生物	238
I. 萜的概念	238
II. 开链萜烯及其衍生物	240
III. 单环萜及其衍生物 萜、薄荷醇与桉油素	242
IV. 双环萜及其衍生物	244
V. 多萜烯及其衍生物	249
第十三章 胺	251
I. 胺的分类与命名	254

II. 胺的制备	252
III. 胺的性質	254
IV. 个别的胺类	258
第十四章 蛋白質	261
I. 蛋白質概述	261
II. α -氨基酸的分类	262
III. α -氨基酸的制法与性質	264
IV. 蛋白質的性質	268
V. 蛋白質的分子結構与合成問題	271
VI. 蛋白質的分类	277
第十五章 杂环化合物及生物鹼	281
I. 杂环化合物的定义及分类	281
II. 咪喃及其衍生物	283
III. 吡咯及其衍生物	285
IV. 吡啶及其衍生物	288
V. 吡啶(氮杂萘)及其衍生物	289
VI. 嘧啶族化合物	292
VII. 生物鹼	294

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，碳素化合物的种类在五十万以上，在数目上比其他各种元素的化合物的总和要多五六倍，而且，碳素化合物的数目还在十分迅速地日俱增。由于碳素化合物的复杂性及对人类生活的重要性，在化学科学的發展过程中，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，發展較晚。虽然古代人民对于釀酒、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無科学的認識。如在我国二千年前的汉朝，就發現了煤和石油的用途，汉書地理志上說：“豫章出石，可燃为薪”。水經注上說：“鄴县(今河南临漳)冰井台井深十五丈，藏冰及石墨，石墨可書，又燃之难尽，又謂之石炭”。我国到元明时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，單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”。石油是工業的血液，我国至迟在西汉时就已發現了石油，并用为燃料，汉書地理志上有：“高奴具有消水(指石油)可燃(古燃字)的記載。南

北朝及唐宋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。宋朝的沈括并且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，我們的祖先繼織絲織布之后就發明染色，在書籍印刷术發明之后就移用于織物印花。到了周朝还專立官职来掌握，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剌伯商人运銷欧洲。釀酒是一种有机化学的制造工業，而我国有着最远古的釀酒历史，国策上就有記載：“仪狄作酒，禹飲而甘之，……”，博物志說：“杜康造酒”。因此我国知道釀酒的方法，至少比世界上其他最早的釀酒的国家——埃及要早一个世紀。其他几个文化發达較早的国家，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，并發現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連系着。稍后，李必希(Liebig)研究植物的化学，并把有机化学应用到農業上。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觀。1824 年武勒(F. Wöhler)用氫与水加热得到了草酸，草酸是可以从多种植物，如苔、鳳尾草內分出的，但这个發現的意义連武勒本人也未重視。1828 年他在制造氫酸銨时，無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”理論开始动搖了，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。終于有机化学發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



阿·米·布特列洛夫

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，但酒精是由發酵得来，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，科尔培的醋酸合成徹底駁倒了这个謬論。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，照耀着有机化学的發展道路。

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. Д. Ломоносов）建立了唯物主义的化学理論。他發現了物質及运动的保有定律，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業的發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。

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”理论破产之后，在各种具体的结构理论问题中，不断进行着两种世界观的斗争。其中一个较大的事件是“共振论”的批判。在有机物质进一步被认识的过程中，发现了一些化合物不能用普通结构式完满的表现它的结构与性质。流行了二十年的共振论唯心地解释了这个现象，阻碍了化学家们更深刻地去认识化学运动中的辩证规律。1951年苏联化学家们揭露并批判了共振论错误。维护了有机化学结构理论的正确方向。此后，有机化学渐有完整的系统，在化学科学里形成了独立而重要的一支。

在我国，自然科学虽发展得很早，但由于长期的封建统治，表现出长期的停滞。尤其是在十八世纪与十九世纪，当人类对自然界的认识具备了各种条件的时候，我国正处在腐朽专横的封建统治之下，一方面是闭关自守，排斥其他民族在科学上的成就，一方面受到帝国主义的侵略，破坏了生产力，也破坏了发展科学的基础。仅在最近短短的五十年内，我国的有机化学科学才逐渐发展起来，在这个时期，有机化学家建立了一些有机化学工业，并对祖国的天然资源进行了研究。在这时期，我国有机化学家在生物碱、中药、抗生素、合成药物等方面的研究获得了一些成绩。由于中国在推翻了封建统治之后，仍未能摆脱半封建半殖民地的地位，有机化学家的人数不多，又不能充分发挥他们的集体智慧，生产仍然落后，生产对科学的发展缺乏刺激作用，因此，有机化学在旧中国的发展仍然是十分迟缓的。1949年全国解放标志着我国进入一个新的时代，解放后工农业生产需要给我国有机化学家提出了巨大的任务，政府还创造条件，鼓励研究，奖励创造和发明。因此，有机化学在新中国的成长是显著的。

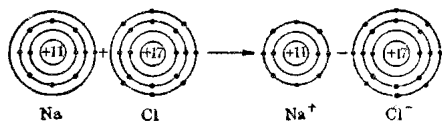
在第一个经济建设的五年计划期间，政府委托科学院制定了我国科学发展的长期规划，在这些研究项目中，如石油化学、高分

子化合物的化学、抗生素、工業有机合成、農業藥剂等等都是与有机化学有关的問題。总之，有机化学科学正为我国六亿人民物質生活的提高作出貢獻，同时，有机化学科学正在我国繁荣起来。

III. 有机化合物的特性

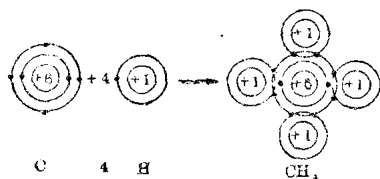
碳元素在門捷列夫 (Д. И. Менделеев) 周期表里的第四族，恰处于負电性極强的鹵族元素与正电性極强的鹼金屬元素之間，它的原子价是四，沒有强烈授受电子的傾向；这可以說是碳元素特有的性質。除了碳元素同族的硅元素有类似的性質外，它在元素中可說是唯一的。由于这种特性，碳原子非但很容易和其他元素的原子相結合，并且碳原子容易彼此結合而成碳鏈，像这种同元素的原子連結成長鏈或环的現象在其他元素里是極少見的。这种結合的結果，往往形成含有極多原子的复杂分子。为什么只有碳、氫、氧等几种元素可以化合成几十万种的化合物，为什么有机化合物与無机化合物在性質上有显著的区别，这是由于碳元素的特性决定了的，而碳元素本身的原子結構决定了它的特性。

由于上述碳元素的特性，所以碳原子在結合时，絕大部分是与另一原子共占一对电子而成一其价鍵。这与無机物的結構剛好相反，無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：



碳原子的最外層帶有四个电子，几乎沒有电子授受的傾向，所以碳

原子与他原子結合时以其价鍵相連而不成离子。例如，左圖所示。



关于共价鍵，在本章第 VI 节里將作較系統的討論。

由于这个緣故，有机化合物的分子大多是非極性或極性很小的分子，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，是与一般的無机化合物相反的。

- (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) 無离子化現象，所以不导电，
- (6) 反应速度慢。

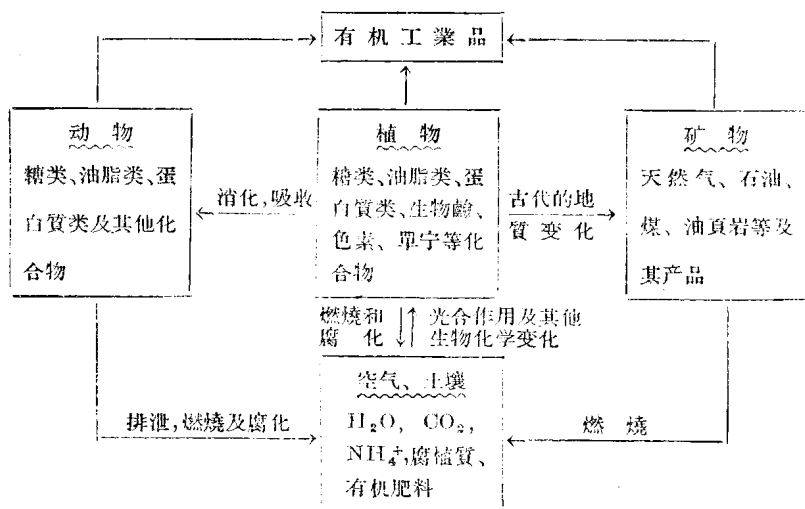
我們只要把氯化鈉与甲烷或四氯化碳的性質比較一下，就可以知道这两类化合物性質上的基本差异了。

这里必須指出，有机化学与無机化学之間并無明显的界綫，更沒有不可超越的壁壘，有机物与無机物的結構及性質的差別也不是絕对的。

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無机化合物合成淀粉、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無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。一般說來，动物沒有提供很多的有机工業品，植物提供的工業品及其原料則十分重要，如纖維素、油脂等，有机工業品的另一大的来源是天然氣、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，成为有机工業品的主要来源。今將有机物質的几个来源及其循环轉变圖解如下，



有机物質的來源及其环循

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，这才能对它有根本的了解。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骤。

1. 有机化合物的精制

自然界存在的有机物质或实验过程里合成的有机化合物都不是纯品，常夹杂着其他的物质，所以在研究一个有机物质之前，首先要获得一个纯粹的样品作为研究的材料，这样，这个样品才有代表性。提纯的方法不外是应用结晶、蒸馏、提取与升华几个方法，这几个分离与提纯的方法是有有机化学实验工作中的基本手续，也是在实际生产里，不论是自天然物中或合成物中制取纯粹有机物的重要操作。提纯的原理就是使纯品与杂质分离。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纯品。一个不纯的固体可以利用结晶的方法使它纯化，结晶手续可以包括三个步骤：1. 把粗制品在较高温度时溶解于适当溶剂中，滤去不溶物；2. 将这溶液冷却，使溶解物质从溶液中结晶出来；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，往往利用一种适当溶剂，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

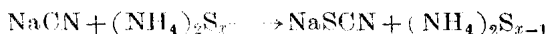
有机化合物的种类虽多，但所含元素不外是碳、氢、氧、卤素、

硫、氮、磷等。某一个化合物是由那几种元素組成，組成元素的含量各有多少，是在确定其分子結構之前需要知道的，这就是对于某一种有机化合物的組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，如氫、氧、鹵素、硫、氮、磷等，这些元素的原子都是以共价鍵的形式与碳原子相結合，所以都不能电离成离子，要鑒定这些元素必須先把有机物分解而使它們变成离子，然后再用無机定性分析法来檢定，例如，我們不能以硝酸銀溶液直接来鑒定有机物中的鹵素。在分解有机物的方法中，最常用的是鈉熔法，即在高温度时用金屬鈉將有机物分解，使有机物分子里的硫、氮和鹵素变为硫化鈉、氰化鈉和鹵化鈉，这样，这些元素成为水溶性的离子化的鈉化合物，它們的水溶液就可以按照無机定性分析的方法来檢定了。

硫离子可以和醋酸鉛作用生成棕黑色的硫化鉛沉淀，反应如下，



氰基須先与多硫化鈉作用生成硫氰酸基，然后与三氯化鐵作用产生血紅色的顏色反应，反应如下，



如溶液中也含有鹵离子，那末加入稀硝酸与硝酸銀溶液后可以产生鹵化銀沉淀。

碳与氫是任何一个有机化合物都具有的元素。如把有机物样品与干燥的氧化銅混合，在硬質試管里加热，試管口用一連有导气管的軟木塞塞住，發生的气体經导管通入盛有石灰水的試管里，石灰水即变混濁，这說明二氧化碳的存在，而二氧化碳的生成說明了碳元素的存在。有机物中的氫，則被氧化銅氧化成水，水气在試管口的冷却部分凝結成水珠。定量地来测定碳与氫的方法也就是利