

# 有机化学基础

恽福森 恽魁宏 合編

上海科学技术出版社

062

39-1

13.44

593

(1)

# 有机化学基础

恽福森 恽魁宏 合編

上海科学技术出版社

## 內 容 提 要

本書注重有机化学的基本知識。全書共分鏈狀化合物、芳香族化合物、脂环化合物及雜环化合物四大部分。各种化合物的分子結構、性質以及命名法等，均經扼要敘述。其他各种化学工業品如石油、橡膠、塑料及染料等的理論方面亦均述及。

本書可供大專學校的學生在學習有机化学時作為參考之用，亦可供高中程度以上的讀者自習有机化学時作為進修讀物。

## 有 机 化 学 基 础

編 者 譚福森 譚魁宏

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

上海市印刷五厂印刷 新华书店上海发行所总經售

开本787×1092 1/27 印張14 10/27 字數270,000

(原中科、科技版共印28,510冊)

1958年10月新1版 1959年3月第2次印刷

印數4,001—20,000

統一書号: 13119·2

定价: (十四) 1.60元

## 編輯例言

(一)本書注重有機化學的基本知識，可供各高等學校本科及專修科學生學習有機化學時參考之用，也可作中等技術學校的教學參考書。自習化學者讀過高中程度的化學後，可以本書為進修材料。

(二)含硫、磷及金屬的各種有機化合物，普通重要的都分詳於各章內，不再專章敘述。

(三)平常日用的有機物，如各種醫藥、塑膠、染料、香料等等，比較普通的都散見於有關各節；本書因為講的是基本知識，所以對於這些日用物質沒有專章敘述。

(四)本書不是化學實驗書，也不是化學工業製造書，所以關於各種有機化合物的製法，只說明化學反應，沒有詳細的操作手續。

(五)有機化合物概依照中央文化教育委員會學術名詞統一工作委員會於1953年8月公佈的「化學物質命名原則修訂本」命名，新造字的讀音都已註明。普通名則採用舊譯或比較通行的。

(六)譯音的名詞，兼附俄文和英文。

(七)書內所述溫度，都是攝氏度數，就是百度表的度數。

(八)書後所附名詞索引內，為醒目易查起見，名詞內取代基的位次符號如1, 2,  $\alpha$ ,  $\beta$ , N 等等大多數未曾註出。

(九)本書一部分材料來源是下列各書：

Е.С. Хотинский: Курс Органической Химии (1953).

Л.А. Цветков: Органическая Химия (1953).

Б.Н. Степаненко: Органическая Химия (1951).

О.А. Реутов: Органический Синтез (1953).

Fieser and Fieser: Organic Chemistry (1950).

Conant and Blatt: The Chemistry of Organic Compounds  
(1952).

(十)書內如有不妥或錯誤的地方,敬希讀者批評指正,待再版時當酌量修改。

一九五四年十二月 編者誌

# 目 錄

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 緒論                           | 1  |
| (一)有機化學的意義和發展史略              | 1  |
| (二)有機化合物的特性和有機化學成爲化學裏一個部門的原因 | 2  |
| (三)有機化合物的重要來源                | 3  |
| (四)有機化合物元素分析的概念              | 5  |
| (五)布特列洛夫結構學說的要點和結構式          | 7  |
| (六)有機化合物的分類                  | 10 |
| 第一編 無環化合物                    | 11 |
| 第一章 烴                        | 11 |
| 第一節 飽和烴                      | 11 |
| (I) 通式、結構和異構物                | 11 |
| (II) 命名法                     | 14 |
| (III) 飽和烴的天然來源               | 16 |
| (IV) 烷屬烴的製法                  | 17 |
| (V) 物理性                      | 20 |
| (VI) 化學性                     | 20 |
| 第二節 不飽和烴                     | 23 |
| (I) 烯屬烴                      | 23 |
| (II) 炔屬烴                     | 31 |
| (III) 含兩個雙鍵的烴-二烯烴            | 37 |
| (IV) 橡膠                      | 40 |
| 第三節 石油                       | 43 |
| (I) 石油的組成                    | 43 |
| (II) 石油的分餾產物                 | 44 |
| (III) 辛烷值的概念                 | 45 |
| (IV) 關於石油加工的化學反應             | 46 |
| (V) 用煤合成汽油                   | 51 |
| 第二章 鹵烴                       | 53 |
| (I) 一鹵化物                     | 53 |
| (II) 不飽和鹵化物                  | 56 |
| (III) 多鹵化物                   | 58 |
| (IV) 氟化物                     | 61 |
| 第三章 醇                        | 63 |
| (I) 概論                       | 63 |
| (II) 結構和命名法                  | 63 |
| (III) 製法                     | 65 |
| (IV) 物理性                     | 68 |

|                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| (V) 化學性.....69                 | (VIII) 多元醇.....79   |
| (VI) 各論.....74                 | (IX) 硫醇.....84      |
| (VII) 不飽醇.....78               |                     |
| <b>第四章 醚</b> .....86           |                     |
| (I) 結構和命名法.....86              | (V) 各論.....89       |
| (II) 製法.....86                 | (VI) 環醚.....89      |
| (III) 物理性.....87               | (VII) 硫醚.....90     |
| (IV) 化學性.....87                |                     |
| <b>第五章 醛和酮</b> .....92         |                     |
| (I) 醛和酮的結構和命名法.....92          | (IV) 各論.....103     |
| (II) 醛和酮的一般製法.....93           | (V) 不飽和的醛和酮.....105 |
| (III) 醛和酮的性質.....96            |                     |
| <b>第六章 一元羧酸</b> .....107       |                     |
| (I) 飽和一元羧酸.....107             | (II) 不飽一元羧酸.....115 |
| <b>第七章 羧酸衍生物</b> .....119      |                     |
| (I) 概論.....119                 | (IV) 酯.....124      |
| (II) 鹵化鹽.....119               | (V) 醯胺.....128      |
| (III) 酸酐.....122               | (VI) 油脂.....129     |
| <b>第八章 胺和其他氮化合物</b> .....134   |                     |
| (I) 烴胺.....134                 | (IV) 脲.....141      |
| (II) 脛.....139                 | (V) 胍.....146       |
| (III) 異脛.....140               | (VI) 硫脲.....147     |
| <b>第九章 二元羧酸</b> .....148       |                     |
| (I) 飽和二元羧酸.....148             | (II) 不飽二元羧酸.....155 |
| <b>第十章 取代酸和旋光異構現象</b> .....158 |                     |
| (I) 鹵代酸.....158                | (IV) 巯基酸.....173    |
| (II) 羧基酸.....162               | (V) 氨基酸和蛋白質.....177 |
| (III) 旋光異構現象.....167           |                     |
| <b>第十一章 有機矽化合物的概念</b> .....184 |                     |

## 第十二章 醣類..... 187

- |                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| (I) 概說..... 187      | (IV) 單醣的反應..... 192 |
| (II) 分類..... 187     | (V) 式醣類..... 196    |
| (III) 單醣的結構..... 187 | (VI) 多醣類..... 199   |

## 第二編 環狀化合物..... 203

## 第十三章 芳烴..... 203

- |                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| (I) 芳烴的來源..... 203  | 同分異構現象..... 206         |
| (II) 芳烴的特性..... 204 | (V) 芳烴的合成..... 208      |
| (III) 苯的結構..... 205 | (VI) 性質和用途..... 213     |
| (IV) 苯的取代物和它們的      | (VII) 取代基的定位通則..... 216 |

## 第十四章 芳烴的鹵素衍生物..... 220

- |                  |                          |
|------------------|--------------------------|
| (I) 製法..... 220  | (III) 含有氯的兩種殺蟲劑..... 224 |
| (II) 性質..... 222 |                          |

## 第十五章 芳香族磺酸..... 226

- |                       |                   |
|-----------------------|-------------------|
| (I) 製法——磺代作用..... 226 | (II) 化學性..... 228 |
|-----------------------|-------------------|

## 第十六章 酚..... 233

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| (I) 一元酚——苯酚..... 233 | (III) 三元酚..... 240 |
| (II) 二元酚..... 236    |                    |

## 第十七章 芳香族硝基化合物..... 242

- |                      |                   |
|----------------------|-------------------|
| (I) 概說..... 242      | (III) 性質..... 247 |
| (II) 製法——硝代..... 242 |                   |

## 第十八章 芳胺..... 253

- |                  |                   |
|------------------|-------------------|
| (I) 概說..... 253  | (III) 性質..... 255 |
| (II) 製法..... 254 |                   |

## 第十九章 芳醛和芳酮..... 268

- |                  |                   |
|------------------|-------------------|
| (I) 概說..... 268  | (III) 性質..... 270 |
| (II) 製法..... 268 | (IV) 各論..... 273  |



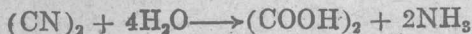
|                             |     |  |                                 |
|-----------------------------|-----|--|---------------------------------|
| 第二十章 芳酸.....                | 276 |  |                                 |
| (I) 一元芳酸.....               | 276 |  | (II) 二元芳酸——苯二甲酸 284             |
| 第二十一章 芳醇.....               | 291 |  |                                 |
| (I) 苯甲醇.....                | 291 |  | (IV) 松柏醇..... 294               |
| (II) 羥基苯甲醇類.....            | 292 |  | (V) 木質素..... 294                |
| (III) 肉桂醇.....              | 293 |  | (VI) 三苯甲醇..... 294              |
| 第二十二章 多單環化合物和具有不飽側鏈的芳烴..... | 297 |  |                                 |
| (I) 聯式苯.....                | 297 |  | (IV) 六苯乙烷和游基..... 301           |
| (II) 二苯甲烷.....              | 298 |  | (V) 苯乙烯..... 302                |
| (III) 三苯甲烷.....             | 298 |  | (VI) 1,2-二苯乙炔..... 303          |
| 第二十三章 萘.....                | 304 |  |                                 |
| (I) 來源和物理性.....             | 304 |  | (III) 萘衍生物的同分異構... 306          |
| (II) 分子結構.....              | 304 |  | (IV) 化學性和萘醌..... 307            |
| 第二十四章 蒽和菲.....              | 321 |  |                                 |
| (I) 蒽和菲的結構.....             | 321 |  | (IV) 蒽醌的性質..... 325             |
| (II) 蒽和菲的反應.....            | 322 |  | (V) 蒽醌衍生物的反應... 327             |
| (III) 蒽醌的合成.....            | 324 |  | (VI) 蒽醌染料..... 329              |
| 第二十五章 脂環化合物.....            | 331 |  |                                 |
| (I) 概論.....                 | 331 |  | (V) 得自芳香族化合物的<br>脂環化合物..... 337 |
| (II) 環烷和它的衍生物的<br>製法.....   | 331 |  | (VI) 含有脂環的天然產物... 338           |
| (III) 脂環化合物的性質.....         | 334 |  | (VII) 環烷衍生物立體異構 342             |
| (IV) 拜耳張力學說(應變學說)336        |     |  |                                 |
| 第二十六章 雜環化合物和生物鹼.....        | 344 |  |                                 |
| (I) 概論.....                 | 344 |  | (III) 六節環化合物..... 352           |
| (II) 五節環化合物.....            | 344 |  | (IV) 生物鹼的概念..... 358            |
| 名詞索引.....                   | 365 |  |                                 |

## 緒 論

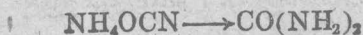
### (一)有機化學的意義和發展史略

第一個用有機化學這個名稱的人，是瑞典化學家貝齊里烏斯<sup>(1)</sup>。他認為研究植物和動物體內所含的物質，比研究礦物質為困難。在他 1827 年出版的一本書裏，錯誤地說到不能用普通的化學方法和物理方法來製造有機物（有機化合物），並且給有機化學下了一個非常錯誤的定義。他說：有機化學是研究植物和動物體內物質的化學，或研究因生命力而形成的物質的化學。

還在 1824 年，貝齊里烏斯的學生德國化學家武勒<sup>(2)</sup>使屬於無機物的氰和水發生作用，得到一種屬於有機物的草酸：



這個發現，當時沒有人注意，武勒自己也沒有認識到這個反應是由無機物轉變為有機物的很好的例子。四年後，1828 年，武勒又把氰酸銨加熱而製得尿素：



氰酸銨是無機物，而尿素是動物體內的一種產物，這又是用人工方法使無機物變成有機物的反應。

用人工的方法得到了尿素以後，開始引起了當時化學界的注意。此後，化學家又用人工的方法合成了許多以前認為只能在植物或動物體內提取的物質，且由人工製得的有機物漸漸地比天然的為

(1) Berzelius

(2) Wöhler

多，許多複雜的有機物都可由人工來合成。所謂生命力學說，這時已經由有機化學的發展證實了它的錯誤性。

凡有機物，不論是天然的或人工合成的，都含有碳元素。有機化學就是研究碳氫化合物和它們的衍生物的化學。簡單的碳化合物像一氧化碳、二氧化碳、碳酸和碳酸鹽等，和無機化學關係密切，一般都在無機化學裏討論。

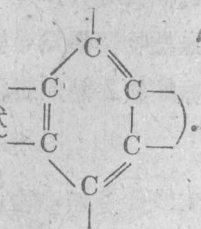
## (二) 有機化合物的特性和有機化學 成爲化學裏一個部門的原因

有機物有下列許多特性：

(1) 分子內所含各碳原子能自行連接起來（例如葡萄糖分子  $C_6H_{12}O_6$  裏六個碳原子，能成爲鏈狀—C—C—C—C—C—C—連



接起來；苯分子  $C_6H_6$  裏六個碳原子能連接成環狀



(2) 有機物常有同分異構現象（例如葡萄糖和果糖的分子式都是  $C_6H_{12}O_6$ ，但分子的結構式不同（後詳），所以性質也不同，這種現象叫做同分異構，像這樣分子式相同而結構式不同的各物質叫做異構物，或異構體）。

(3) 有機物可成許多同系物（例如甲烷  $CH_4$ ，乙烷  $C_2H_6$ ，丙烷

$C_3H_8$ ，丁烷  $C_4H_{10}$  等是同系物。把這些同系物按所含碳原子多少依次排列，其間每接近的兩個在分子式上總是相差  $CH_2$ 。

(4) 一般的有機物的溶液不能導電，一般的有機反應不像無機反應那樣在離子之間發生，有時在反應過程中雖也有極少量的離子過渡階段，但它們存在的時間是很短的。

(5) 有機反應常比較慢，且不完全，反應時常要加熱和催化劑。

(6) 有機反應常比較複雜，常伴有副作用。

(7) 一般的有機物比無機物不穩定。

(8) 有機物和無機物常有不同的溶解度。例如一般的有機物易溶在乙醚、酒精、苯等溶劑裏，而無機物不易溶；無機物易溶在水裏，而有機物不易溶。

(9) 除少數例外(例如四氯化碳)，有機物都可以燃燒。固態有機物常有較低的熔點(由常溫至  $400^\circ$ )。

由於有機物有以上這許多與無機物不同的特點，再加以含碳化合物為數極多，現在已經知道有一百萬種以上，且天然產物和合成產物不斷發現，這個數字還在迅速地增加着。至於不含碳的化合物要少得多，不到五萬種。因此，把有機化學獨立成為化學裏一個部門，是有必要的。

### (三) 有機化合物的重要來源

(1) 植物界 澱粉、纖維素、糖、橡膠、植物油、生物鹼、香料等。

(2) 動物界 脂肪、蛋白質、尿素、蟲膠、動物香料等。

(3) 煤的乾餾 煤的乾餾產生煤氣、氨液、煤焦油、焦炭等物。在煤焦油裏我們可以分出許多種有機物，作為製造醫藥、染料、香料、照像材料、炸藥等的原料。現在得到的煤焦油分餾產物有三百種

以上。(混合的各種液態物質如果沸點各不相同,在蒸餾時沸點低的物質當先蒸出,沸點高的後蒸出,應用這個原理把混合的液態物質分開,叫做分餾。參閱圖1和圖2。)

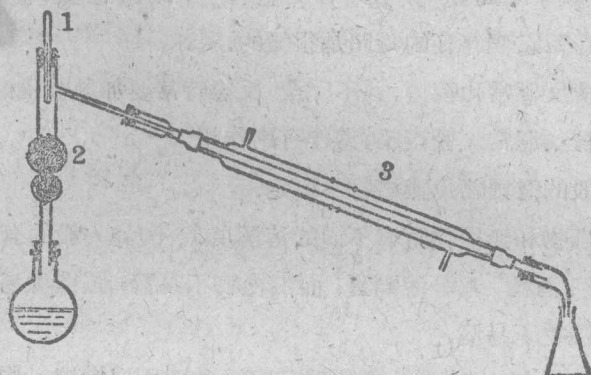


圖1 實驗室分餾裝置

1—溫度計 2—分餾柱(沸點高的液體蒸汽可以在裏面凝結,流回到燒瓶內) 3—冷凝器

(4)木材的乾餾 木材經乾餾可以產生醋酸、甲醇、丙酮、木焦油、可燃性氣體、木炭等物,但木材乾餾工業現在已不很重要。

(5)乙炔 乙炔通稱電石氣,是用電石(碳化鈣)和水製成,由乙炔可以製得許多重要的有機化合物。

(6)石油的分餾 分餾石油可以取得石油醚、汽油、燈油(火油)、潤滑油、凡士林<sup>(1)</sup>、石蠟等物。

(7)天然氣 可燃性天然氣是甲烷、乙烷等的重要來源。

(8)發酵 像利用各種酶(酵素)的催化力,使糖變為酒,使酒變為醋,都屬發酵作用。(酶是由各種大小生物所分泌的複雜有機物,對於某些有機反應各有特別的催化作用。)

(1) Вазелин, Vaseline

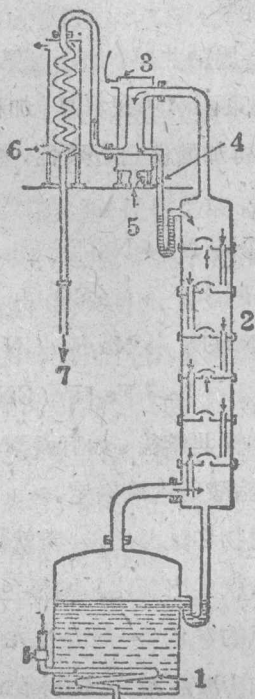


圖2 工業上用的蒸餾鍋和分餾塔

1—鍋內加熱用的水汽管 2—分餾塔 3—部分  
 冷凝器 4—從部分冷凝器流回的液體 5, 6—冷  
 水 7—蒸餾液流入儲池內

## (四)有機化合物元素分析的概念

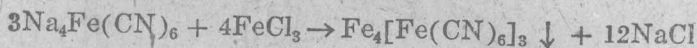
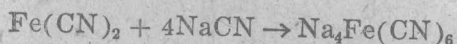
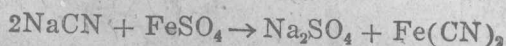
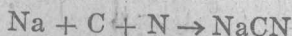
### (1) 定性分析

有機化合物中常含的元素為碳、氫、氧，其次為氮、硫、鹵素。

(甲) 碳和氫 有機物和氧化銅在試管內共熱，所含的碳就被氧化，成為二氧化碳，把這氣體導入澄清的石灰水裏，就生出白色沉澱。在這同一步驟裏，所含的氫也被氧化而成水，在試管的上部

(冷的部分)將有水滴凝聚。

(乙)氮 有機物和金屬鈉共熔，如含有氮，鈉、碳和氮就化合成爲氰化鈉，把這熔過的東西溶解在水裏，加硫酸亞鐵溶液同熱，就生出亞鐵氰化鈉溶液；再加酸使它有酸性，加氯化鐵溶液，得普魯士藍的沉澱：



(丙)鹵素 有機物和鈉共熔後，如有鹵素存在，就變成鹵化鈉，可把它溶解在水裏，加硝酸銀溶液檢定。

(丁)硫 含硫的有機物和鈉共熔後，硫就變爲硫化鈉，把它溶解在水裏，加醋酸鉛溶液，就生出硫化鉛的黑色沉澱。

(戊)氧 有機物中氧的檢定，一般是在元素定量分析後把已測知各元素的百分總數由 100% 減去，就得氧的百分數。

## (2) 定量分析

(甲)碳和氫 使有機物和氧化銅在兩端開通的玻璃管內加熱，並送入乾淨空氣，所含的碳和氫都被氧化成爲二氧化碳和水汽。使這混合氣體依次通過乾燥氯化鈣和濃氫氧化鉀溶液，於是水汽爲氯化鈣吸收，二氧化碳爲氫氧化鉀吸收。由生出的二氧化碳和水的重量，就可分別計算原來有機物內所含碳和氫的重量或百分數。

(乙)氮 常用的有兩種方法：

(i) 把有機物和氧化銅放在玻璃管內，先通二氧化碳經過管中驅

出空氣，然後加熱，於是管內生出二氧化碳、水汽、氮各種氣體（玻璃管末端有加熱的銅絲網捲，可使生成的氧化氮還原成氮）。把生出的各種氣體通入圖 3 所示盛滿濃氫氧化鉀溶液的氮量計中，於是二氧化碳和水汽被氫氧化鉀吸收，而氮升入管的上端。把圖右的容器升降，使雙方液面一樣高，然後視察氮的體積，由氮的體積計算氮的重量。這個法子叫做杜馬<sup>(1)</sup>法。

(ii) 有機物如蛋白質等，可把它和濃硫酸同熱，並加入一些氧化劑例如高錳酸鉀，使有機物分解，於是氮乃變成硫酸銨，然後加水稀釋，加入過量的氫氧化鈉溶液，把氮完全蒸出，使氮完全進入過量的標準酸液內，再用滴定法測定餘剩的酸，這樣就可算出有機物中原含的氮量。這叫做刻爾達爾<sup>(2)</sup>法。



圖 3

(丙) 鹵素 大抵用發烟硝酸並有硝酸銀存在時把有機物分解，稱所得的鹵化銀，就可算出所含鹵素的量。

(丁) 硫 用發烟硝酸使有機物氧化，硫就變成硫酸，再用氯化鉍使它沉澱為硫酸鉍，然後稱硫酸鉍而計算硫量。

## (五) 布特列洛夫結構學說的要點和結構式

偉大的俄國化學家布特列洛夫<sup>(3)</sup>在1861年開始做有機化學的理論研究，使有機化學得以發揚光大，他的結構學說總的精神如下：

(1) 分子並不是許多原子堆成的，原子在分子裏排列是有一定的規則的，因此物質的性質和分子的結構是有連帶關係的。

<sup>(1)</sup> Dumas

<sup>(2)</sup> Kjeldahl

<sup>(3)</sup> A.M. Бутлеров, 1828~1886



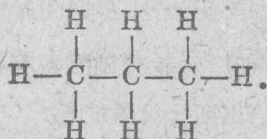
(2)在每一化合物中，各原子都有一定的原子價，其結合就照它們的價數而定。分子中除直接相結合的原子有化合力外，間接相連的原子間也有影響。

在化學上用來表示分子結構的化學式，叫做結構式。寫結構式必須注意(a)在相連的原子間用點[·]或短線[-]連起，這叫做鍵；(b)原子周圍的鍵數須和價數相等。至於各原子和基的地位並無

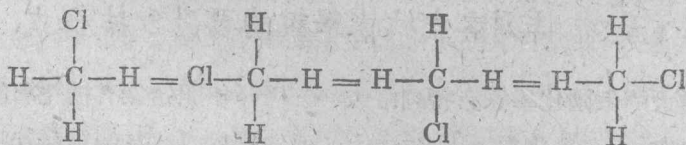
限制，例如甲烷  $\text{CH}_4$  的結構式是  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  或  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot \\ \text{H}\cdot\text{C}\cdot\text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$ ，因為 C 是四價，H 是一價。

分子內如有多數的碳原子，它們往往是自相連接的，例如乙烷

$\text{C}_2\text{H}_6$  的結構式是  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ ，丙烷  $\text{C}_3\text{H}_8$  的結構式是



碳的四個化學鍵是相等的，也就是化合力相等，例如氯甲烷的結構式<sup>(1)</sup>：



假如四個化學鍵不相等，那末氯甲烷  $\text{CH}_3\text{Cl}$  應當有如上列的四個

<sup>(1)</sup> 氯甲烷分子在成分上是由一個氯原子代替了甲烷的一個氫原子而成，所以叫做氯甲烷，或一氯甲烷，或一氯代甲烷。