

高等學校教學用書

有機化學

第一冊

Е. С. ХОТИНСКИЙ 著
大連工學院有機化學組研究生譯

商務印書館

062

50/1

376
2422⁴/1.2

高等學校教學用書



有機化學

第一冊

E. C. 哈欽斯基 著
大連工學院有機化學組研究生譯

商務印書館

本書係根據蘇聯哈爾科夫國立高爾基大學出版社(Издательство Харьковского Государственного Университета им. А. М. Горького)出版的哈欽斯基(Е. С. Хотинский)著“有機化學”(Курс органической химии)一書 1952 年增訂版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為國立綜合大學化學系及化工學院教學參考書。

本書中譯本分三冊出版。

參加本冊翻譯和校對工作的為大連工學院有機化學組研究生 胡宏紋、李忠福、李承祖、李曼孚、李國鎮、徐德祥、魏璠等七位同志。

有機化學

第一冊

大連工學院有機化學組研究生譯

★版權所有★

商務印書館出版

上海河南中路二一號

(上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號)

新華書店總經售

商務印書館北京廠印刷

(54424·4A)

1953 年 10 月初版 1954 年 8 月 3 版

(11 月第 2 次印) 22,001—25,000 版面字數 176,000

定價 ¥ 9,000

序

雖然有機化學課程所包含的材料很多，雖然有機化合物的種類非常紛繁，但是只要找出複雜中內在的一致性，通曉這門課程也不困難。

整個有機化學課程體系如此嚴整，各部分間的聯繫如此密切，以致明瞭這種內在的聯繫以後，就可以通過比較少數的事實來領會這門課程的內容。同時，有機化學和別的化學課程並不是脫節的，只不過是叫做化學的整體中的一部份。

我就根據這種見解來編寫自己的教程。我試圖給大學化學系的學生一本簡明的、同時又是相當完備的有機化學教程。簡明的意思就是說學生在教學計劃所規定的時間內、在正常的工作中能夠學完它。也就是說在教程中只收集了要得到一個對近代有機化學的內容和特徵的正確概念所最必需的材料。我覺得這個教程是相當完備的，因為，通曉了它的內容以後，初學化學的人就能夠不費力地閱讀詳細的教科書和專門的論文。

教材是這樣安排的：學生首先熟習一價官能，取得辨識各族有機化合物和熟悉各族典型性質的能力。

在這以後，就容易了解更複雜的化合物，也容易闡明同一分子中幾個官能基的互相影響。

爲了這個目的，芳香族化合物的一切典型性質都是按照苯和它的衍生物來研究的。這樣，在學多環化合物的時候，一方面可以應用以前掌握的智識，另一方面可以用新的智識來補充舊的。這些新的知識是從所研究的化合物的特性得出來的，而這些特性是與其較複雜的結構有關的。

課程的敘述和在某些地方所列出的習題，其目的在使學生慣於用

結構式來思索和更廣泛地用結構式來解決各種問題。

這本教科書是以我多年來在以高爾基命名的國立哈爾科夫大學化學系所講授的教程為基礎，再加以很少補充，但並沒有顯著地增加它的份量。

經驗證明，這種篇幅的教程學生是容易接受的。

這本教科書是在 1933 年出版的。從那時起，化學系用的教學提綱大大的擴充了，有機化學也在繼續不斷的發展。根據這種情況，在 1948 年出版的烏克蘭文譯本中曾認真地修改和增訂過。

在這一版中又重新根本修改和增訂過。

在這裏我要衷心的感謝小 H. H. 伏羅日佐夫教授的許多寶貴的意見。

Е 哈欽斯基

第一冊目錄

序

緒論.....	1
有機化合物的特性.....	5
由於在週期表中的位置所決定的碳的特性.....	8
有機化合物和無機化合物間有沒有明顯的界限?	16
碳和氫的分析測定.....	19
有機化合物的淨化及其純度的檢驗.....	24
有機化合物的化學式的確定.....	26

無環化合物

飽和烴.....	35
甲烷.....	35
甲烷的同系物.....	36
烷徑的同分異構及命名法.....	39
飽和烴的用途.....	42
碳氫化合物與各類有機化合物的關係.....	43
飽和烴的一般合成法.....	47
鹵素取代物.....	50
氯甲烷.....	56
氯乙烷.....	56
三氯甲烷.....	56
三碘甲烷.....	56
鹵素取代物的重要性及其用途.....	57
有機化合物中鹵素的分析測定法.....	58
有機物分子中原子的空間排佈.....	60

具有雙鍵的不飽和烴.....	62
乙烯.....	62
乙烯的同系物.....	65
乙烯屬烴的製法.....	66
乙烯屬烴的性質.....	70
習題.....	81
具有三鍵的不飽和烴.....	83
乙炔.....	83
乙炔的同系物.....	85
乙炔的性質.....	86
乙炔的鹵素衍生物.....	91
二烯烴.....	93
比二烯烴更不飽和的烴類.....	97
橡膠.....	98
有機化合物結構的測定.....	103
燃燒熱和生成熱.....	103
分子折射.....	107
有機金屬化合物.....	111
一醇.....	118
飽和醇.....	118
氫鍵.....	119
由糖類發酵以製乙醇.....	121
醇的一般合成法.....	125
合成甲醇的製造.....	127
醇的同分異構及命名法.....	128
醇的分類.....	129
伯醇、仲醇和叔醇氧化時的行為.....	130
伯醇、仲醇和叔醇對去水劑的行為.....	132
習題.....	133
酸對醇的作用.....	133

用查依采夫—格林亞爾反應合成仲醇和叔醇.....	136
不飽和醇.....	139
習題.....	141
醛.....	142
醛的製法.....	143
醛的檢定.....	147
加成產物.....	148
醛的聚合.....	152
醛的縮合.....	153
肟和腙.....	157
糖醛.....	159
醛的用途.....	159
醛的鹵素取代物.....	160
酮.....	162
酮的製法.....	162
酮的性質.....	165
加成產物.....	166
酮的縮合.....	168
丙酮.....	170
酮的鹵素取代物.....	170
習題.....	171
烯酮.....	171
一元酸及其衍生物.....	172
酸的製法.....	173
酸的性質.....	174
同分異構及命名法.....	177
羧酸.....	177
酯酸.....	180
醯鹵.....	183
酐.....	184

鹵代酸.....	185
酯和醚.....	187
酯.....	187
酯的製法.....	189
酯的性質和用途.....	190
無機酸酯.....	192
醚.....	194
乙醚.....	196
原酸酯——原酯.....	198
脂肪和油.....	201
甘油.....	201
甘油三軟脂酸酯、甘油三硬脂酸酯和甘油三油酸酯.....	202
脂肪的皂化.....	204
脂肪的分解.....	205
脂肪酸鹽.....	206
油酸.....	206
乾性油.....	207
脂肪的氫化.....	208
蠟.....	209
習題.....	209

中俄人名對照表

有機化學

緒論

古時候人們就會利用他們所找到的現成的天然產物：他們從地殼裏開採用作建築材料的礦物，從動物和植物裏取得各種食物、天然染料等。他們逐漸學會了把天然原料加工，由此得到品質較好更合實用的材料。例如在古時候人們已會從礦石裏熔煉某些金屬，從天然的石灰石製取建築用的石灰，製造玻璃等。

像牛乳變酸，葡萄汁由於發酵而變為能致醉的飲料，酒變為醋等這些自然發生的變化，也不能不被查覺。

在化學知識的發展過程中，還在中世紀時就已經取得了很大的成績。但在這個時期中化學與其說是現代所指的科學，還不如說是一種技藝，當時的自然科學家並不認識化學現象的真實意義，觀察到的現象時常被賦與神祕的性質。

無論是在工業上，特別是冶金學上，或是在醫學上，化學的重要性愈來愈大。在十八世紀末期已積累了大量的事實，化學家知道幾萬種具有各種各樣的性質的不同的物質。為了化學進一步的順利發展，必須整理積累起來的實際資料，並把它們分類。

在十七世紀的後半期，有人建議把一切已知的物質分成三類：礦物物質、動物物質和植物物質。礦物物質的來源是地殼；而動物物質和植物物質的來源則是動物和植物，這就是後來把這些物質聯合成一個稱為“有機物質”的總類的根據。

“有機”這個名詞羅蒙諾索夫早已用過：在他的著作裏講到“有機

部分”和“有機體”，雖然他所指的不是現在所說的有機物，而是指的有組織的物質，植物和動物的器官。羅蒙諾索夫的特點是：他是以唯物主義學者的觀點來看這個問題，而沒有在名詞“有機”或“有組織”中加入絲毫形而上學的內容，並且用一般化學觀點來研究無組織的以及有組織的物質中所發生的轉變和變化，而沒有引用任何超自然的力量來解釋它們，像在化學發展中較後時期裏許多學者所作的那樣。這可從他所說的這樣的話中清楚地看出：“此外，雖然動物和植物的器官非常細小，但是它們是由更小的質點，而且是無機的質點所組成的，也就是由混合體所組成的，因為在化學處理中，它們的有組織的結構被毀壞了，並從它們得到混合體。因此，從動物或植物體中由自然或人工所導出的一切，都是混合體或化學物質（着重點是我加的——作者）；很明顯地，化學的職責和力量這樣廣泛地分佈於一切物體中，我們認為必須在這裏粗略地列舉這些物體的不同種類以及最重要的形式。”

隨着被認為是有機物的化合物數目的增加，這些化合物性質的特點愈來愈清楚了，研究它們的困難也發生了，這些困難當時的化學家不能克服。因此還在十九世紀剛開始的時候，就企圖把這些物質的研究分為化學的一個特別部門；這個部門被叫做“有機化學”。

這樣，把有機化學作為一個獨立的課目而分出來，是在上世紀的初期，把化學分為無機和有機，把有機物的研究分出來成為一個獨立的科學，無疑地這是起了積極的作用，因為這就強調了這一類物質的研究的重要性，以及集中學者們的注意力於這些物質的研究上的必要性。

但是，這個分法也有它的消極的一面，因為在化學的兩個部門間建立起來了似乎是不可逾越的壁壘，長久地阻礙了新科學的發展。問題是這樣的：雖然在十九世紀初期，化學的發展非常迅速，但誰也不能合成一個被認為是有機物的物質（無機物和有機物間確切而明顯的界綫當然沒有也不可能）。這就被認為是有機物的特徵，而為了解釋不成功的原因，貝齊里烏斯與羅蒙諾索夫相反，藉助於超自然力，似乎自然

擁有這種超自然力，而化學家卻沒有。根據這個學說，在生物體中作用着某種想像的生命力，並且在這種力的影響下在生物體中發生化學家不能在自己的實驗室中重複的許多化學反應。這可以說是推卸了化學家不會合成有機物的責任。

但是還在 1828 年魏列爾已從被認為是無機物的氰酸鉍裏製出了尿素，這無疑地是有機來源的產物，因為尿素通常含在哺乳動物的尿裏。在生物體外合成了顯然是“有機”的物質，似乎應當消除對想像的生命力的信仰。魏列爾用下面的語句把他的發現告訴貝齊里烏斯：“我應當向您說，我能够作出尿素而不需要腎臟，或一般說來，不需要動物，不論是人或狗”。

但是生命力學說具有非常荒誕的形式：甚至認為很可能地，在生物體內在這種想像的生命力的影響下生成的物質中，在生物體外時也保留了這種力量的某些殘餘，所以在生物體外，這些物質也能進行進一步的變化。因此，魏列爾自己也不相信，在他的實驗裏事實上沒有生命力參加也行，而貝齊里烏斯甚至假定：在腎臟裏尿素也可以從氰酸和氨生成。

這樣，尿素的合成並沒有摧毀對想像的生命力的信仰，而只不過是化學中唯物論和唯心論的頑強鬥爭中的一個階段。

關於有機物來源的唯物論的解釋和生命力的解釋兩者之間的鬥爭，繼續了很久。在上世紀初期的卓越的化學家中，一部分是生命力的固定的辯護者，另一部分採取中間態度，並且動搖不定。例如李比希還在 1840 年就坦白地說：“在非化學的原因（生命、生命力）的影響下，在生物體內也作用着化學力。只有由於這種主要的原因，而不是自動的，元素才排列在化合物中，生成尿素和其他物質。”

熱拉爾比其他的人更能理解有機化合物，甚至他在 1842 年也說：“化學力與生命力絕對相反。因此，化學家所起的作用和有生界的作用方向相反：化學家燃燒，破壞，運用分析；生命力則運用合成，它使被化

學力所破壞了的又重新歸併到一起”。

要給反動的生命力學說以澈底的打擊，就必須從元素合成有機物，這些元素不可能從生物“繼承”生命力。可是只是在十九世紀上下期交替時才達到這個目的。

從十八世紀末期開始，就已經知道，有機化合物最普遍的特徵之一，就是有碳參加它們的生成。藉無數的分析，確定有機化合物大都含有碳、氫、氧和氮，這些元素叫做有機元素（органоген），也就是生成有機物的元素（註1）。

知道了有機化合物的組成，抽象的生命力的反對者——唯物主義學者們，就着手合成有機化合物，首先合成組成最簡單的，然後合成組成更複雜的。

在1848年從元素製得了醋酸，在1855年俄國化學家И. 納湯遜證明尿素可由氨和光氣生成，而光氣本身可以從一氧化碳和氯得到。И. 納湯遜在他的報告中強調指出，他從三種氣體——氯，一氧化碳和氨——得到了尿素，這三種氣體都屬於無機化合物。

也就在1855年從乙烯合成了乙醇，在1856年從元素合成了甲烷，在1861年偉大的俄國化學家A. M. 布特列洛夫合成了第一個糖類物質。

在這些發現以後，已不可能為生命力辯護，唯物主義在有機化學中獲得了輝煌的勝利，並且在這種科學中發生了決定性的轉變。

恩格斯寫道：“在十九世紀上期的化學中，有機物是這樣神祕的物質。現在我們已經能夠不藉生命過程從化學元素一個一個地來組成它們。最新的化學肯定：既然某種物體的組成是已知的，就可以從元素來組成它。”（註2）

（註1）現在我們知道，在有機化合物裏可以含有一切元素。

（註2）恩格斯，反杜林論，1989年俄文版412頁。在吳黎平譯中文本中查不到這一段話，譯文是依照俄文譯出的。（譯者）

在無機物和有機物之間沒有任何壁壘這一點，已經變得非常明顯：兩者都服從同樣的化學定律，並且有機化合物和無機化合物一樣，可以用合成的方法在實驗室裏無須生命力的參預而製得；只需要善於創造可以使這些合成實現的條件。

關於這一點恩格斯寫道：“由於用無機的方法得到了以前只在生物體內產生的那些化合物，就證明了化學定律對於有機體和對於無機體有同樣的效力，也填平了無機界和有機界間那個似乎是永遠不可跨越的深淵的很大一部分，這種永遠不可跨越的深淵，康德即已承認”。（註）

碳是一切有機化合物的共同成份。還在上世紀中葉就有人建議把有機化合物叫做碳化合物，而把有機化學叫做碳化合物的化學。但是在歷史上形成的名稱“有機化學”，解除了它的形而上學的內容後，仍保留至今，並且現在是名詞“碳化合物化學”的同義語。

在和生命力學說的鬥爭中，有機化學積累了大量的實驗材料，在上世紀五十年代末期，就已經知道數目極大的有機化合物，雖然這些有機化合物的研究已分成一個獨立的科學，但是它們還沒有充分系統化。這些化合物的許多特性不能根據當時所有的概念來解釋，這就阻礙了有機化學的進一步發展，雖然在擊破生命力學說者以後，在這個科學前面已開闢了廣大的可能性和前途。

這些可能性變成了事實，並且在偉大的俄國化學家 A. M. 布特列洛夫創立了他的卓越的結構學說以後，有機化學就走上了它的發展的真正正確的道路。結構學說開始了新的階段，並且是有機化學發展中進一步的成就的基礎，它的基本原理將在下面幾節中說明。

有機化合物的特性

有機化合物的特點之一，就是數目衆多和種類紛繁。現在已經研

（註）恩格斯，自然辯證法，參看鄭易里譯 1950 三聯書店出版的中文本 14 頁。此處係根據俄文譯出。（譯者）

究過幾十萬種有機化合物，其中大部分是用合成方法製出的，並且在化學文獻中所記載的新化合物的數目，每年都在迅速增加。其餘一切元素的化合物的總和，遠沒有達到碳化合物這樣的數目。

其次，有機化合物一般具有很大的化學安定性（很高的內阻），即是他們比較不活潑，難於起化學反應，並且伴隨反應的能藏變化也小。無機化合物間的反應大都在瞬息間完成（離子間的交換），可是有機物的反應，通常進行緩慢，並且時常可以使反應停留在中間產物的生成上，即是可以觀察在原料與最後結果之間的一系列轉變。

同時，所有的有機化合物在高溫下多多少少是不安定的，並且在強烈煅燒時都分解。許多有機化合物有很高的分子量和很複雜的分子結構，這往往使他們難於研究。

有機化合物的定性組成比較單純，卻表現出極其繁複的性質。這不僅和組成分子的原子的數目有關，也和別的原因有關。

例如，還在十九世紀初期魏列爾研究氰酸，分析了它的銀鹽，根據分析數據定出式子—— AgCNO 。同時李比膏研究雷酸鹽，分析了雷酸的銀鹽後，得到和魏列爾同樣的數據，因而得到同樣的式子。但是兩種鹽在性質上完全不同：雷酸的銀鹽能猛烈爆炸，而氰酸銀在這方面卻毫無危險。

這種現象以前認為是不可能的，並企圖用分析錯誤來解釋兩個不同物質式子的一致。但仔細核對兩個研究工作者所得的結果，證明導出的式子是正確的，兩個性質完全不同的物質實際上適合同一個式子。顯然地，物質的性質不僅和組成其分子的原子的性質和數量有關，也和原子間互相連接的方式以及分子內原子的相互位置有關，也就是和分子的結構有關。

A. M. 布特列洛夫導出了名詞“化學結構”（1861年）並表述了他的卓越的結構理論的基本原則以後，這種現象就可以理解了。他寫道：“我把這種力（親力——作者）的作用的分佈叫做化學結構，由於這種分

佈，化學原子直接地或間接地互相影響，結合成化學質點”。

布特列洛夫對於有機化合物的本性的觀點，遠遠超過他的同時代的人——凱庫列和古柏爾——的觀點，他們也研究這個問題，但卻用不正確的態度來解決這個問題。例如凱庫列的理論觀點的基礎是可能的和合理的見解；他不把結構式看作是表示分子實際結構的式子。關於這一點他寫道：這些式子“決不能表示結構（即原子在生成的化合物中的位置），這一點值得特別強調，因為很奇怪地，至今某些化學家還堅持着一種觀點，認為藉助於化學變化的研究，可以有把握地導出物質的結構，並且可以用化學式來表示這種結構（即原子的分佈）”。

因此，凱庫列用不同的結構式來表示同一物質，完全以他希望表示這個物質的那一種變化為轉移。

至於布特列洛夫，他不但堅持為凱庫列所摒棄的觀點，而且還在實驗上證明了研究一個物質的變化以導出分子結構的可能性。布特列洛夫是以唯物主義化學家的態度來解決這個問題：他以原子的實際存在為出發點，並且認為分子不是幾個原子的簡單的堆積，而是原子間以一定次序用化學力互相連接起來的固定體系。同時他認為：看這些原子是怎樣互相連接的，原子就在不同程度上互相影響，而由這些原子所生成的分子的性質，則和這種影響有關。

根據布特列洛夫的意見，很自然地，一種物質只能有一個固定的結構式。

從同樣數目的同一些原子，生成結構不同因而性質也各異的分子，這種現象叫做**同分異構**。因此氰酸和雷酸就是**同分異構體**。魏列爾從氰酸的鉍鹽製得尿素，氰酸的鉍鹽的分子式是 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ，尿素的分子式和它正是一樣的：因此尿素和氰酸鉍的區別不在組成而在結構；氰酸鉍轉變為尿素是分子內原子重排的結果。氰酸鉍和尿素也是**同分異構體**。

李比胥和魏列爾首先觀察到的同分異構現象，在有機化合物中分

佈極廣，並且是有機化合物無限繁多的原因之一。數目巨大的同分異構物的存在，是分子中鍵的安定性的結果，因為要不這樣就容易發生重排，而從一切可能的體系中，會保留最安定的。因此，廣泛分佈的同分異構現象，是有機分子的化學安定性的結果。

由此很明顯地，研究有機化合物時，不能限於測定他們的定性和定量組成，必須確定它們的結構式，也就是研究這些物質的分子結構。

這樣就發生了結構化學。布特列洛夫的觀念對結構理論的發展，發生了最大的影響，並且系統地澈底地應用結構理論的第一部有機化學教科書，就是布特列洛夫在 1864 年出版的“有機化學通論導言”。

結構的確定，變成了有機化學的根本問題，並且在這條道路上，有機化學在短時期中得到了很大的發展，而有機化合物也納入了嚴整的系統。

由於在週期表中的位置所決定的碳的特性

要確定結構式，必須知道組成所研究物質分子的元素的價。有機物質分子的基礎常是一個或幾個碳原子，在這些碳原子的周圍排佈着和它們相連接的其他元素的原子。

結構理論的起點是碳的四價的確定，而後來的發展是測定其他元素原子的排列次序，這種次序是指對於由四價的碳原子所構成的碳架的關係，以及它們彼此間的關係。解決這個問題的方法和論據，將依照有機物的每一類，在整個教程範圍內敘述。

這樣，結構理論的基礎是碳的固定的價，雖然一般說來，價並不是不變的性質，而一個元素，看它和甚麼相連接，可以表現不同的價。一個元素的價，在它和氫的化合物及氧的化合物中，變化特別明顯。例如在硫和氫的化合物裏硫是兩價，而在它的高級酸性氧化物——硫酸酐——裏則是六價。至於碳，在它的氫化物 CH_4 和高級氧化物 CO_2 裏都是四價，因此是價最固定的元素。