

高等学校教学用书

有机化学

第三册

E. C. 哈钦斯基著

高等教育出版社

高等学校教学用书



有机化学

第三册

E. C. 哈欽斯基 著

大連工学院有机化学組研究生譯

江苏工业学院图书馆
藏书章

高等教育出版社

本書系根据苏联哈尔柯夫国立高尔基大学出版社(Издательство Харьковского государственного университета им А. М. Горького)出版的哈欽斯基(Е. С. Хитинский)著“有机化学”(Курс органической химии) 1952年版譯出。原書經苏联高等教育部审定为綜合大学化学系及化工学院教学参考書。

本書中譯本分三册出版。

参加本册翻譯和校对工作的为大連工学院任遇苏、李忠福、胡宏紋、胥佩琳、閔覓銘、張任奎、楊之礼、潘鑑元、蕭森九位同志。

本書中譯本高教社新一版是由王序、胡嫺、季仁容三位同志根据原書 1952 年版校訂补充。

有 机 化 学

第三册

Е. С. 哈欽斯基著

大連工学院有机化学組研究生譯

高等教育出版社出版北京宣武門內承恩寺7号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

京华印書局印刷 新华書店發行

統一書号13010·7 開本 850×1168^{1/32} 印張 10^{9/16}
字數 241,000 印數 21,001—25,500 定價(8) 1.20

1954年2月商務初版(共印15,000)

1956年10月新1版 1959年1月北京第4次印刷

第三册目录

碳环化合物

1. 芳香族化合物.....	445
苯.....	446
苯的性質.....	447
苯的結構.....	448
应用物理化学方法以测定苯的結構.....	457
等張比容.....	457
苯的同系物.....	462
苯及其同系物的合成.....	465
鹵素取代物.....	467
鹵素取代物的性質及用途.....	469
磺酸化合物.....	472
磺酰氯.....	473
硝基衍生物.....	475
取代基的定向作用.....	477
硝基衍生物的性質.....	481
芳香胺及其衍生物.....	483
苯胺.....	485
甲苯胺.....	486
仲芳香胺和叔芳香胺.....	486
苯胺鹽化物.....	489
氨基苯磺酸.....	491
2,4,6-三硝基苯甲磺胺.....	492
亞磺酸对芳香胺的作用.....	493
重氮化.....	494
重氮化合物的結構.....	500
胼.....	501
硝基苯的还原产物.....	502
偶氮化合物.....	504
偶氮染料.....	506

含砷的化合物	514
酚和芳香醇	517
酚和醇的区别	517
酚的性质	518
酚的同系物	520
酚的用途	521
硝基酚	521
氨基酚	523
二元酚	523
三元酚	526
多元酚	529
芳香醇	529
醌	531
芳香酮	538
芳香醛	540
苯甲醛	541
芳香酸	548
苯甲酸	548
取代基在核上的苯甲酸衍生物	550
糖精	551
水杨酸	552
二羟基及三羟基苯甲酸	555
丹宁	557
羧基在侧链上的芳香酸	558
多元酸	560
高酸度芳香酸	564
多核芳香族化合物	565
联苯	566
二苯甲烷	568
三苯甲烷	572
游离基	574
三苯甲烷染料	577
品红	577
四苯甲烷	584
酞	585

具有稠合苯核的化合物	592
萘	592
蒽	600
菲	611
习题	615
芴及芘	616
高级稠环系	617
2. 脂环化合物	619
环烷	620
环烷衍生物的立体异构	626
环己烷的含氧衍生物	627
环烯	630
石油	635
萜烯类	639
萜烯类——萜的衍生物	639
萜的含氧衍生物	642
双环萜烯类	647
萜的含氧衍生物——萜醇和萜脂	654
甾醇和激素	657

杂环化合物

五节环的杂环化合物	661
氮杂茂族	661
吡啶族化合物	667
氮杂茂及其衍生物的还原产物	668
氧杂茂族	669
硫杂茂族	672
氮杂茛族	674
氧杂茛	682
硫杂茛	683
氮杂茛	684
氧杂茛	685
1,2-二氮杂茂族	686
1,3-二氮杂茂族	691
三氮杂茂和四氮杂茂	694

含六节环的杂环化合物	695
氮杂苯族	696
氮杂苯的还原产物	700
氮杂萘族	701
异氮杂萘	708
氮杂萘族	709
氧杂萘酮族	714
氧杂萘酮	720
花色甙	721
二氮杂苯	724
硫氮杂萘	729
生物碱	732
肾上腺素	733
砒啶古柯叶碱	735
含氮杂苯环的生物碱	735
氮杂苯烧衍生物类生物碱	737
氮杂萘和异氮杂萘衍生物类生物碱	739
颠茄碱族生物碱	741
咖啡碱	743

中俄人名对照表

中俄名词对照表

碳环化合物

1. 芳香族化合物

碳环化合物就是含有閉合的碳原子鏈的化合物，也就是含有由碳原子所構成的環的化合物；根據它們的結構可以把它們分成幾個大族。苯的衍生物屬於芳香族。以前把從各種香樹脂中提取出來的具有香味的物質歸在一類，芳香族化合物的名稱就是從那時開始的。後來研究這些化合物分子的結構時，發現它們都是苯的衍生物，而芳香族化合物這個名稱也就用於苯的一切衍生物，雖然其中許多是沒有香味的，並且某些化合物還有令人不快的气味。

所以嗅味並不是芳香族化合物一致的特徵。一致的特徵乃是它們的結構以及由結構而來的性質。

苯

还在 1825 年就在煤气中发现了苯。后来从含于安息香树脂中的苯甲酸也得到同样的苯。从安息香树脂中提取出来的苯甲酸，其化学式为 $C_6H_5O_2$ 或 C_6H_5-COOH ，因此，苯——也就是比苯甲酸少含一个碳原子的碳氢化合物——可以从这个酸制备，像甲烷由醋酸制备一样：



1845 年在干馏煤时所得到的副产物——煤焦油——中发现了苯。起初煤焦油是制造煤气时最讨厌的废物。它没有任何用途；因为它使水有毒，以前是禁止把它倒在池塘及河里的。煤焦油是有使人不愉快的气味的黑色浓稠液体。后来开始从煤焦油中提取苯和大量的其他的物质，这些物质用在化学工业上以制造人造染料、药剂、炸药等。

这样，煤焦油就从讨厌的累赘变成了有价值的原料，并且随着化学工业的发展，在煤气厂里得到的煤焦油很快就变得不够用了。

但是干馏煤并不是仅仅为了要得到煤气，也是为了要得到冶金工业所必需的焦炭。在煤气厂里生产的目标是煤气。焦炭是副产品，通常用来作燃料。在炼焦爐中，也就是说在焦炭生产中，焦炭则是主要产物。在煤焦油没有找到用途以前，在焦炭生产中并不把它收集起来，而是把它当作不需要的废物而烧掉。在需要这个产物时，就开始这样设计炼焦爐，以使煤干馏的挥发性产物可以收集起来。

干馏煤时，除了焦炭外还产生煤焦油、氨水和焦爐气。把这种气体从水中通过以洗去其中的氨以后，就使它在炼焦爐下燃烧以维持炼焦爐的温度。煤焦油则进行分馏，通常把它分离成三个或四个馏分，例如，在 170° 以下为轻油，从 170° 到 230° 为中油，从 230° 到 270° 为重

油,从 270° 到 340° 为 葱油。在蒸馏锅中留下半液状的树脂状物质,冷却后变硬,叫做 瀝青。

把第一馏分(即 輕油)加以分馏,以提取含于其中的苯和其他产物。但是焦爐气带走大量的苯蒸气,在现代的工厂中,把焦爐气用作燃料以前,先使它通过重油以洗出其中的苯,苯溶解于重油,而焦爐气的其余组份则不溶解。蒸馏含苯的重油溶液,苯在比重油的沸点低得多的温度下沸腾,所以易于蒸馏出来。现在苯和它的同系物的主要质量,不是从煤焦油中提取出来的,而是从焦爐气里提取出来的。这样就产生了炼焦副产化学工业。

可见炼焦副产化学工业与化学工业及冶金工业的发展有密切联系,因为炼焦副产化学工业供给冶金用的焦炭和化学工厂用的原料,因此,炼焦副产化学工业的发展提高了国家的物质福利和国防力量^④。

苯的性质

苯为碳氢化合物(沸点 80.4° , 熔点 $+5.4^{\circ}$), 它的许多性质都和脂肪烃(具开链的化合物)不同。从它的式子(C_6H_6)来判断,苯应该是不饱和化合物,但是它的性质却和烯烃及炔烃的性质显然不同。例如,烯烃和炔烃容易和卤素起加合作用,容易被高锰酸钾的水溶液氧化,而把苯和溴水或高锰酸钾的水溶液一起振荡时,苯却不起任何变化。苯和卤素作用时,例如和游离的氯和溴在催化剂存在下作用时,苯中的氢原子就被卤素所取代。

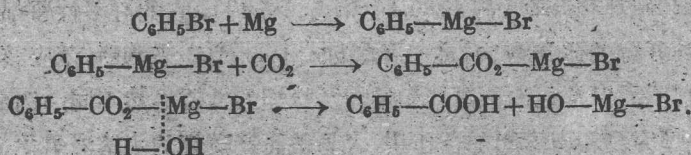
在这方面,与其说苯的性质像烯烃,还不如说是像烷烃,因为它表现出起取代反应的能力而不是加成的能力。但是后来发现苯可以加上六个其他元素的原子,并且假若找到了适当的条件,这种加成很容易进

^④ 现在石油芳构化——就是把石油中所含的环烷变成芳烃,以及使具开链的碳氢化合物环化——取得了很大的重要性。这要在适当的章节里(石油和氯化芳族化合物)详细说明。

行。例如，如果苯和氯的作用在沒有氧气存在时（因此是在沒有空气时），并且是在光的影响下进行^①，就容易生成加上六个氯原子的产物 $C_6H_6Cl_6$ 。在这种情形下氯是反催化剂，即是使反应减慢的催化剂。在适当的催化剂，如細的鎂粉（参看脂肪的氢化）的影响下，苯也可以加上六个氢原子而生成六氢化苯 C_6H_{12} 。所以按加成能力說来，苯和烯烴的差别与其說是本質上的，不如說是程度上的。在通常的情况下，苯的加成比烯烴的加成要难得多，但在特殊情况下却容易加成。苯和脂肪族不饱和烴之間的这种差别应当在苯分子的結構上去探究。

苯的結構

在苯分子中所有六个碳原子都是一样的，这可以用实验証明。例如若取叫做苯酚的苯的羟基衍生物 C_6H_5OH ，使它和五溴化磷作用时，可以把它变成苯的溴取代物——溴苯 C_6H_5Br 。利用溴化苯基鎂的反应，可以把溴苯变成苯甲酸：



因为苯甲酸是从苯酚得来的，在苯甲酸里羧基所占的位置显然和

① 在黑暗中不能生成六原子氯和苯分子的加成产物。同时六原子氯和苯的加成产物可以看作是环己烷分子中六个氢原子被氯取代所得的产物，可以把它叫做六氯代环己烷。这个产物具有很大的重要性，它又叫做 666。

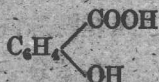
工業上的 666 是几个立体异构体的混合物（参看适当的章节中关于环烷衍生物的立体异构部分）。666 具有强烈的杀虫作用，用来防治各种昆虫和农業上的害虫，同时它对于人却是無害的。

1946 年在苏联根据 Ю. Н. 别若布拉若夫和 А. В. 霍耳治諾夫的設計裝置了制造 666 的实验研究設備。現在 666 已大规模生产。

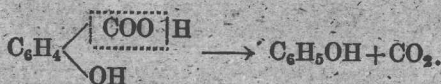
П. В. 沙若諾夫和 А. А. 保格羅維奇証明，666 除了杀虫作用外还有刺激植物生長的作用。他們用 666 来防治白菜的害虫时，得到的收成比另一塊用来作比較用的地上的收成大一倍。

苯酚分子中羟基所占的位置一样。苯分子中某一个氢原子，在所取的苯酚分子里它是被羟基所取代，在所得到的苯甲酸分子里则是被羧基取代，我们把这一个氢原子用字母 a 表示，以别于同一个苯分子里其他的氢原子。

有三种性质不同的羟基苯甲酸存在，即是苯分子中一个氢原子被羧基取代，另一个氢原子被羟基取代时所生成的那些化合物：



在苯甲酸分子里导入羟基以代替氢原子可以得到这三个羟基苯甲酸。因为所有三个酸都具有同样的成分，但是性质都不相同，所以它们是同分异构体，每一个酸中的羟基应当占据和羧基不同的相对位置。换句话说，要从苯甲酸得到三个羟基苯甲酸，必须每次取代一个不同的氢原子。我们用字母 b 、 c 和 d 来表示这些氢原子。因此，在最初所述的苯酚中，以及在得到的三个苯甲酸中，羟基占据着不同的位置。但是这三个羟基苯甲酸都可以得到苯酚，从羟基苯甲酸得到苯酚的方法犹如从苯甲酸得到苯一样，也就是脱去二氧化碳（脱去羧基）：

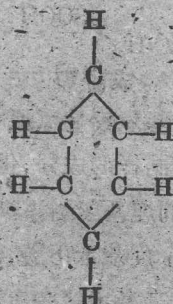


三个羟基苯甲酸中不管是那一个变成苯酚，都得到同一个产物，并且与用作原料的苯酚相同；但是在这四种情形中，羟基分明是取代了不同的氢原子 a 、 b 、 c 和 d 。因此可以认为苯分子中这四个氢原子是一样的。O. A. 伏罗布列夫斯基用类似的方法，但却是用更复杂的反应，证明苯分子中所有六个氢原子都是一样的。这和苯分子中一个氢原子被取代时，从来没有生成过同分异构体的事实相符合。假若并非所有的氢原子都是一样的，那么苯的一元取代衍生物就应当有同分异构体。

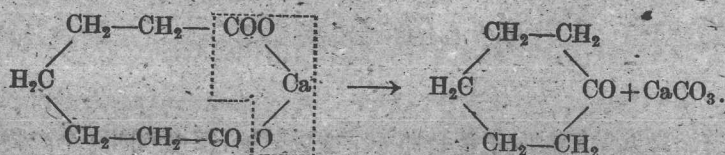
在含有六个碳原子的开链的碳氢化合物中，所有的氢原子不可能

完全是一样的,因为不管这个碳氢化合物的结构如何,链端的环节都应当和中间的环节不同。

从这些理由和与此相似的理由出发^④,凯库列提出的苯的式子是由六个同样的CH环节所构成的六节环。在苯分子里六个氢原子完全一样,因此苯的一元取代衍生物应该没有同分异构体,这个式子完全符合这些事实。

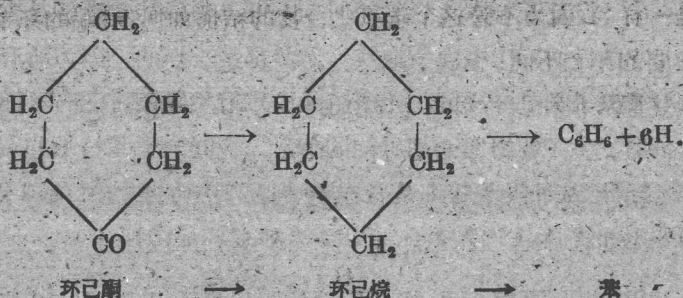


苯的环状结构后来用它的合成在实验上证实了;庚二酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ 可以作为合成的原料。蒸馏庚二酸的钙盐时则生成环酮(由钙盐以合成酮的一般方法):



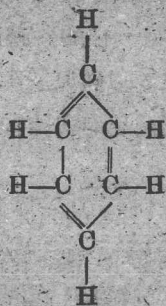
这个环酮可以还原成相当的仲醇,然后再还原成环己烷碳氢化合物。由环己烷的合成知道它是由連結成环的六个亚甲基所构成的环烃。H. D. 谢林斯基指出,把环己烷和钨黑共热至 300° 时,它就失去六个氢原子而变成苯:

^④ 在这里不是按照年月的次序来列举阐明苯的结构的事实的,并且这些事实中有许多在凯库列提出来的式子时还是未知的。凯库列所能利用的事实比较少,但却是从类似的推理出发的。



这样,苯的环状结构就由合成证实了;上面已经讲过,苯加氢时可以得到六氢化苯,它和环己烷是一个化合物。

在上面所举的苯的结构式中,还缺少碳原子的第四个键。凯库列主张在苯环中的碳原子依次以单键和双键相连接,这和苯能够加上六个卤素原子或氢原子的事实相符合(要记住从加成能力上来看苯和烯



凯库列式

烃间只有程度上的区别,这种区别可能是和苯的环状结构有关)。简写时苯的式子可以用图式表示作一个六边形:



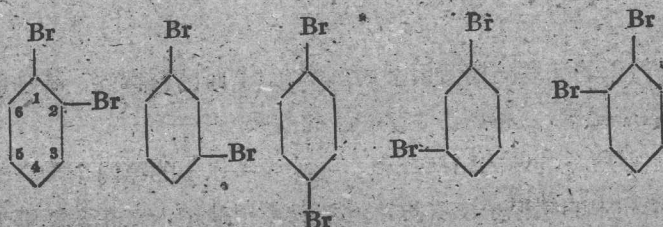
苯的图式

这个六边形的每一个顶点都表示 CH 基。苯的同系物或衍生物用同样的六边形来表示,但是却带有代替氢原子的那些取代基的符号。例如溴苯——即一个氢原子为溴原子取代所得的产物——的图式如下所示。



溴原子和六边形的任何一个頂点相連結，也就是說氢原子中任何一个被溴所取代，显然都是一样的。因为所有六个氢原子都是一样的。至于二元取代衍生物則可能有不同的情形。为了要研究一切可能的情形，讓我們把苯核上的碳原子编号(从那里数起都是一样的)。在苯分子里的两个取代基，

換苯的圖式 比如說是两个溴原子，可以像下面这样地排列：



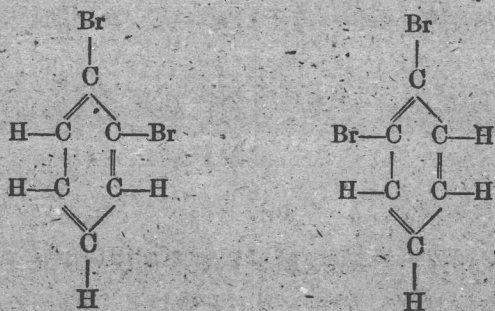
因此，两个溴原子所占据的位置可以是 1—2, 1—3, 1—4, 1—5 及 1—6。但是 1—3 和 1—5 是一样的。在两种情形下，两个取代基都相隔一个碳原子，号码是 3 或 5 以碳原子编号时的顺序为轉移，也就是說，以编号时按順时針方向或按反时針方向为轉移。同样，1—2, 1—6 也是一样的。

从这些理由出發，可以预料苯的二元取代衍生物有三种异构体存在。1—2 异构体叫做 *ortho*-异构体 (隣-异构体)，如鄰-二溴苯，1—3 异构体叫做 *meta*-异构体 (間-异构体)，如間-二溴苯，1—4 异构体叫做 *para*-异构体 (对-异构体)，如对-二溴苯。用第一个字母来表示字头 *ortho*-, *meta*-, *para*-, 如 *o*-二溴苯。

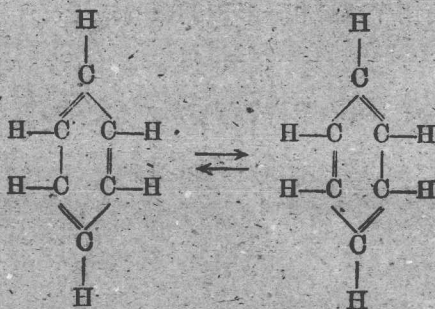
事实証明了这些理論上的見解。苯的二元取代衍生物有三个异构体存在，而苯的二元取代衍生物有三个以上的异构体的例子，却一个也沒有。

但是，如果 1—2 及 1—6 异构体的式子不是画成圖式，而是把凱庫列式中所有的鍵都表示出来，它們就不是完全一样的。因为虽然在兩

种情形下取代基都位于相邻的碳原子上,但是在一种情形下,这些碳原子以单键相连接,而在另一种情形下,则以双键相连接:

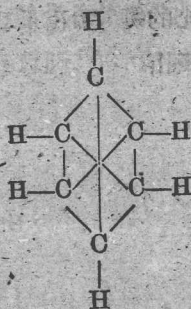


这样,苯的二元取代衍生物就应当有四个异构体而不是三个,而实际上却只有三个。这就是凯库列式的弱点,在其余各方面凯库列式都与事实相符合。为了避免这个困难,凯库列主张:苯核中的双键不是占据固定的位置,而是在绕着碳原子振荡,所以它们在不断地改变自己的位置:



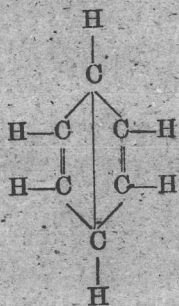
在这种情形下,位置 1—2 和 1—6 之间的区别当然就消失了,并且应当只有一个邻-异构体存在。

其他的研究工作者试图用别的方法来说明苯的二元取代衍生物中位置 1—2 和 1—6 间没有区别的原因。例如克劳斯主张所谓对角线式:



在克勞斯式中没有双键,这就可以说明加成反应难于进行的原因,因为这时要使单键裂开。在这个式子里位置 1—2 和 1—6 是一样的,这与苯的二元取代衍生物没有第四个衍生物这一事实相符合。虽然苯很不容易加氢,但是前两个氢原子加上以后,其余四个氢原子就非常容易加上,以致苯加氢时,实际上不管是二氢化苯或是四氢化苯都不能够离析出来,而是直接得到六氢化苯,这些事实克勞斯式就不能解释。

杜瓦主張用有两个双键和一条对角线的式子:



这个式子和克勞斯式一样不能说明苯的一切性质,也不能预见这些性质。

齐列试图把余价学说应用到苯的式子里去:因为在苯分子中有三个共轭双键,并且每一个碳原子都有余价(用虚线表示),这些余价成对