

# 有机化学

下 册

路易·F·费塞尔 著  
玛丽·费塞尔

人民教育出版社



# 有 机 化 学

下 册

路易·F·费塞尔 著  
玛丽·费塞尔

張 傍 譯

人 民 教 育 出 版 社

本書系根據 F. 費塞爾 (Louis F. Fieser) 和瑪麗·費塞爾 (Mary Fieser) 所著“有机化学” (Organic Chemistry) 第三版 (1956) 譯出的下冊部分。

本冊內容承繼上冊首先系統地討論芳香族化合物和芳香性環化合物的一般化学及有關的重要衍生物, 然後分章闡述各類具有重大理論和實際意義的化合物, 這一部分包括了生物碱、高分子化合物、染料、蒽醌、萜類化合物、維生素和化学医学等章。

本書可供高等學校化学、化工以及其他有關专业的學生、研究生以及科學工作者閱讀和參考。

## 有 机 化 学

### 下 册

路易·F·費塞爾 瑪麗·費塞爾 著  
張 協 譯

人民教育出版社出版 高等學校教材編輯部  
北京宣武門內大街 27 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 2 號)

京華印書局印刷 新华書店發行

統一書號 13010·727 開本 787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印張 28<sup>5</sup>/<sub>8</sub>

字數 791,000 印數 0001—8,500 定價 (6) 元 2.20

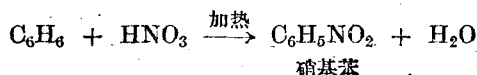
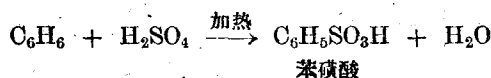
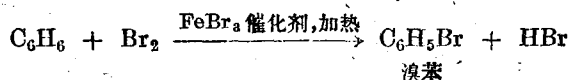
1960 年 5 月第 1 版 1960 年 5 月北京第 1 次印刷

## 下册目录

|       |                |     |
|-------|----------------|-----|
| 第二十章  | 苯的结构 .....     | 427 |
| 第二十一章 | 芳香族碳氢化合物 ..... | 438 |
| 第二十二章 | 芳香取代反应 .....   | 462 |
| 第二十三章 | 硝基化合物 .....    | 472 |
| 第二十四章 | 磺酸 .....       | 486 |
| 第二十五章 | 芳胺 .....       | 491 |
| 第二十六章 | 酚 .....        | 514 |
| 第二十七章 | 芳香族卤化物 .....   | 532 |
| 第二十八章 | 芳香族羧酸 .....    | 542 |
| 第二十九章 | 芳香族醛和酮 .....   | 557 |
| 第三十章  | 醌 .....        | 587 |
| 第三十一章 | 萘 .....        | 607 |
| 第三十二章 | 多核碳氢化合物 .....  | 624 |
| 第三十三章 | 杂环化合物 .....    | 660 |
| 第三十四章 | 生物碱 .....      | 686 |
| 第三十五章 | 多聚物(高分子) ..... | 705 |
| 第三十六章 | 染料 .....       | 732 |
| 第三十七章 | 萜类化合物 .....    | 780 |
| 第三十八章 | 甾族化合物 .....    | 804 |
| 第三十九章 | 维生素 .....      | 835 |
| 第四十章  | 化学医学 .....     | 855 |
| 习题答案  | .....          | 869 |

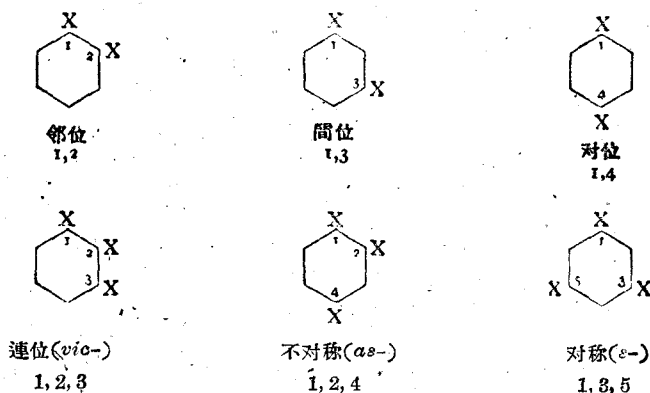
(mauveine) 建立了现在成为世界经济中一项主要成分的工业：合成有机染料工业。开始的惊人的进展是根据经验的发现，可是如果没有苯的化学本性的阐明那样的指导，这个年青的工业是不会正常地成长得久的。1859年所发表的凯库勒的原子价学说说明了甲烷系多数已知的化合物，可是却没有在一开始就看出可以应用于苯和它的衍生物。

**凯库勒的结构式(1865)**——问题之令人困惑的一个方面是苯的经验式， $C_6H_6$  指示一种程度相当于乙炔( $C_2H_2$ )的不饱和性，然而这个碳氢化物却不表现脂肪族不饱和化合物所特有的那种反应性。虽然烯可以被冷的碱性高锰酸盐溶液氧化、在  $0^\circ$  与溴或硫酸加成以及遭受硝酸的氧化，可是苯却能抗拒沸騰的碱性高锰酸盐溶液，而且在低温和无特殊催化剂的存在下，不受上述其他试剂丝毫程度的影响。在强制的条件下，溴、硫酸和硝酸能与苯发生反应，可是这些典型的反应



产物却不是象烯类化合物中那样由加成反应形成，而是由取代反应产生的。由于化学的行为不象其他不饱和化合物的那样，因此芳香系的母体物质的结构就不能由类推法来推论。

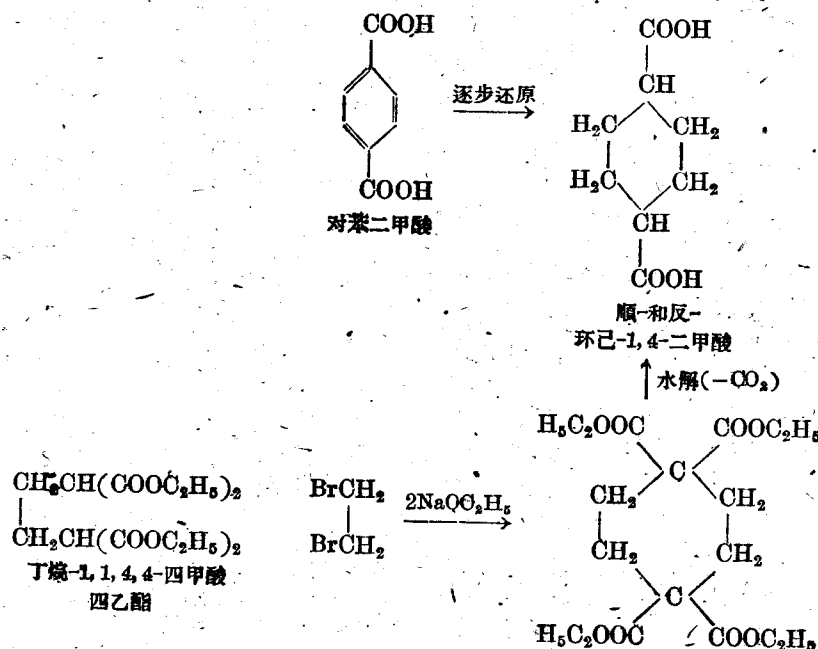
在凯库勒的关于苯的六碳单位构成一个基本的、牢固的结构这样一个成就，一再出现于所有的芳香族化合物中之后，凯库勒想起了另一相近之事。一个碳氢化物的结构可以从取代产物的数目来推断。由于只有一种氯乙烷，因此乙烷的六个氢原子是等同的；丙烷生成两种氯丙烷、四种二氯丙烷和五种三氯丙烷的事实就是支持现在所接受的丙烷结构的证据。根据仍然支离和部分错误的数字加以推断，凯库勒得到了苯一定具有一个只能形成一种一元取代物和三种二元取代物的结构的结论，并且看到，只有环型的结构式才能解释这些关系。一个六个碳原子的环，各有一个氢原子，就可以说明所有六个可能的地位的一元取代反应的等同性，并解释了存在着三种二元衍生物的情况。下列的简写结构式指出了二元取代和三元取代的可能性。当新的化合物制备出



来和加以鉴定，并重新研究了旧的化合物，不久就累积了充分的证据，证实这一部分的凯库勒学

說的正确性是无可怀疑的,因为在不同的系列中,异构体的数目经常与预测的数目一致。

另一种性质的证实是从苯的衍生物与环己烷系化合物的联系来的。在苯二甲酸的还原反应的经典研究(1887—1892)中,拜尔析离出的六氢衍生物是可以由合成来加以鉴定的。例如,对位异构物生成环己二甲酸的顺型和反型异构体,而这两个异构物是由小柏尔金<sup>①</sup>(1892)用丙二酸酯合成法合成的,如反应式所示。后来由苯的氢化得到了环己烷本身[薩巴梯埃(Sabatier)和桑节樂(Senderens),1901]。从物理学的范畴中得到了独立的证据。化学式为 $C_6(COOH)_6$ 的苯六甲



酸这个有意思的物质存在于褐煤中所发现的一种矿物里,它可以转化成已知的苯的衍生物,并可以由后者制取,也还可以用硝酸氧化石墨或不定形碳来产生它。X-光结晶分析[德拜(Debye)和谢尔(Soherrer),1917]确定,石墨是由一系列互相连接的蜂巢状的六元碳环组成的[在石墨中,碳环看起来是平面的,可是根据 W. H 和 W. L. 布瑞格(Bragg)的 X-光研究鉴定,金钢石的分子所含的是曲折的相当于椅型环己烷的碳环]。由于石墨与苯有关,因此苯必然具有六元环的结构。后来六甲基苯的 X-光直接分析[布瑞格,朗斯黛(Lonsdale),1922—1929]不仅证实了碳环的存在,而且确定了分子中原子间的距离。

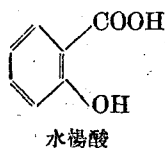
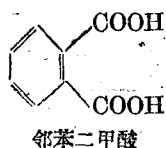
**取代基的定位**——早年用化学方法来试验推想的环状结构的工作包括通过确定六个位置的等同性来证明苯的对称性。例如,拉顿堡<sup>②</sup>(1876)完成了苯甲酸( $C_6H_5COOH$ )和苯酚( $C_6H_5OH$ )间的相互转化,并使所有三种羟基苯甲酸一方面可以转变成苯甲酸,另一方面又均能转变成苯酚;由于在各种情况下,各物质的产物均相同,因此分子中的四个位置是等同的。

一些早年关于结构的结论是推测性的,然而却是正确的。因此,一种由三分子丙酮在浓硫酸

① 威廉·亨利·小柏尔金(William Henry Perkin, Jr.), 1860—1929; 生于 Sudbury/伦敦; 爱丁堡, 曼彻斯特, 牛津; *Nature*, 124, 263(1929)。

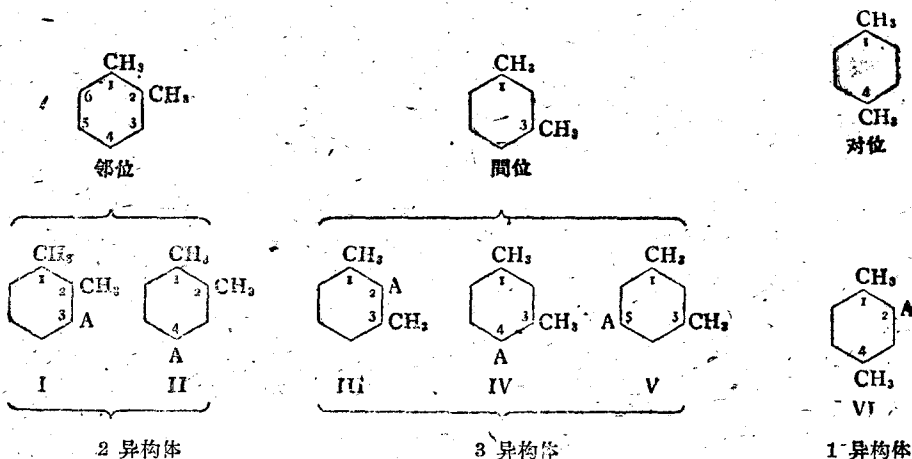
② 亚伯特·拉顿堡(Albert Ladenburg), 1842—1911; 生于德国 Mannheim, Heidelberg 的哲学博士; Kiel。

的影响下縮合而成的苯的三甲基衍生物(mesitylene), 由于它的形成方式, 拜尔认为是对称的, 或是 1, 3, 5-衍生物; 拉頓堡通过这个碳氢化合物的硝基和氨基衍生物的相互轉化, 証实任何两个不为甲基所占据的位置都是相等的, 于是証明了这个結構; 这个关系只符合于 1, 3, 5-結構, 而不适应于 1, 2, 3-或 1, 2, 4-結構。在均三甲苯中, 三个甲基的一个甲基与其他两个甲基处于間位的位置; 由于均三甲苯可以降解成二甲苯中的一种, 后者又可以氧化轉化成异苯二甲酸(三种苯二甲酸中的一种), 因此, 此二甲苯和异苯二甲酸一定具有間位或 1, 3-結構。維克多·迈耶尔(Victor Meyer, 1870)将羟基苯甲酸中的一种与异苯二甲酸联系起来, 这样就鉴定前者是間位衍生物。由于邻苯二甲酸是唯一能形成环型酸酐的苯二甲酸, 因此断定它具有邻位的結構。由于水楊酸形成环型的衍生物, 因此也規定



它是邻位的化合物。通过一系列頗为細致的轉化, 拉頓堡能以鉴定二甲基、二羧基和羟基羧基系的某些关键化合物是对位异构体, 而这些化合物成为闡明其他化合物的結構的参考化合物。

其他早年的推断是比较不可靠的, 并在有些例子中, 已經証明是錯誤的。1874年, 庫尔奈<sup>①</sup>指出任何包括一系列轉化的定向方法一定要遭到某些怀疑, 因为它所根据的假定是, 反应是正常地由一个基团直接置换另一基团来进行的。一种新的, 不遭受任何怀疑的方法被建議出并被实验地运用了。庫尔奈的绝对法(absolute method)在于确定由一个要加以探究的物质所可能衍生成的某一种取代产物的异构体的数目。例如, 以一元取代反应来講, 三种二甲苯就提供了不同的机会。邻位异构体能够产生两种含有 A 基团的衍生物, 因为 A 可以放置在 3-位, 也可以放在 4-位, 如簡写的化学式 I 和 II 所示。如果将 A 引入到 5-位, 則結構与 II 相同; 在 6-位取代与在 3-位取代是相等的; 这个化学式代表一种对称的环, 将一对对的結構中的一个环加以轉动或翻轉

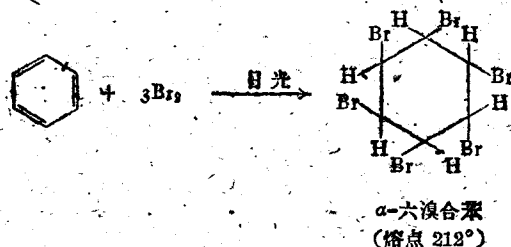
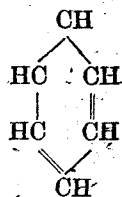


<sup>①</sup> 威廉·庫尔奈(Wilhelm Körner), 1839--1925; 生于德国Kassel; 吉森(Giessen), 米兰; *J. Chem. Soc.*, 127, 2975(1925)。

就可以看出它们是等同的。规定位数的规律显然是从一个取代的地位开始，然后向得出最简单一套数目的方向计数，因此，如果有一个溴原子处在无论是 3-位或是 6-位，如写成公式 I 的样子，这个物质应当称为 1, 2-二甲基-3-溴苯。间位化合物的结构允许有三种不同定向的 A-取代的衍生物，III—V，然而在对位异构体中，所有环上可用的位置都是等同的，就只可能有一种一元取代的产物 (VI)。因此，邻位、间位和对位化合物可以由那个产生两种一元硝基、一元溴代或其他衍生物，那个生成三种异构体，和那个只形成一种产物，来加以鉴别。

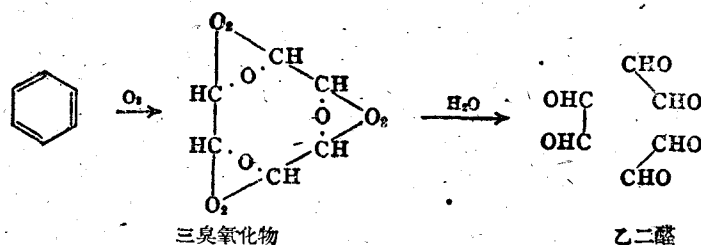
这个原理的应用却并不容易，因为不能由直接的取代反应得到所有的衍生物，即使可以使用直接的方法时，往往生成的是混合物，并需要很小心才能得到纯净的物质。库尔奈在对于产物的纯度予以极谨慎的注意的实验中，通过测定由各个异构体所生成的一元硝基衍生物和三溴苯的数目，确定了二溴苯的结构；这个研究工作也确定了三溴化合物的结构。格里斯 (Griess, 1874) 进行加石灰蒸馏，从六种二氨基苯甲酸中的每一种化合物中除去羧基，鉴定了二氨基苯 (苯二胺) 的异构体。其中有两个产生熔点为  $103^\circ$  的相同的二氨基化物，有三个同生成熔点为  $63^\circ$  的二胺，第六个化合物则形成第三种熔点为  $140^\circ$  的二胺。

**苯的价键结构**——如果苯是由对称的包含六个相等的 CH 基的环组成的话，那么还有的问题是各个碳原子的第四个原子价如何配置。凯库勒建议这些原子价是用于形成三个双键，即苯是环己三烯。虽然这个碳氢化物不显示开链的双烯和三烯所特有的反应性，并可以说完全是主要以取代反应，而不是以加成反应来发生作用的，可是确实存在着有加成反应的实例，而且看来指示存在着三个双键。因此，与烯类化合物比较，苯是抗拒催化氢化的，可是在高温和在镍催化剂的影响下或在室温和酸性介质中在活泼的铂催化剂的影响下，苯可以吸收三克分子的氢而生成环己烷。溴对于苯的特殊作用是受微量铁盐的催化发生溴取代氢的反应，可是当除去了催化剂，在绝氧的情况下，将纯净的试剂在日光下放在一处，则苯生成一种六溴化合物。在这些特殊的情况下，氯也能加成，生成一种六氯

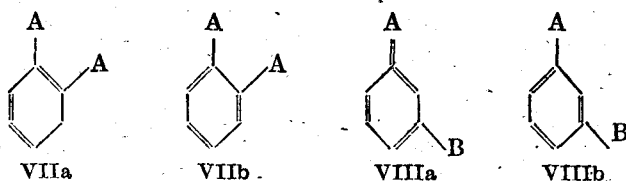


化合物，(α-型，熔点  $157^\circ$ )。臭氧，作为最可靠的探查双键的方法之一的一种试剂，也能与苯加成。反应的进行是困难的，可是已经析离得到一种三臭氧化物，并经鉴定分解成三分子的乙二醛 [哈里斯 (Harries), 1904]，如下所示。

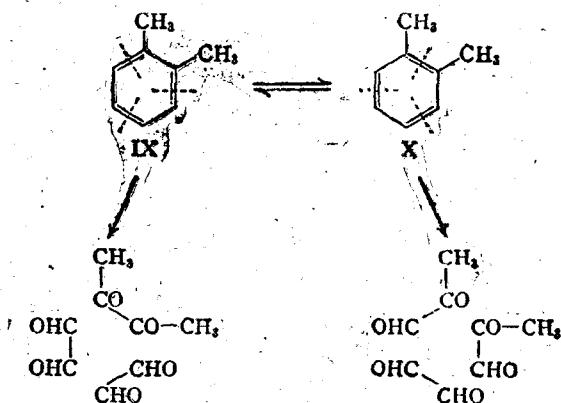
虽然这些加成反应倾向于指出存在着三个双键，可是拉顿堡 (1879) 注意到凯库勒的环己三烯结构式预测的二取代产物应比实际存在的多。在理论上应当允许邻位的衍生物以两种型式 VII a 和 VII b 存在，和一个不对称取代的间位衍生物以 VIII a 和 VIII b 的型式存在，差别只在于双键与取代位置所处的相对地位，可是并未观察到有这样的异构现象。维克多·迈耶尔



(Victor Meyer)曾建議(1870), 这种可能的异构体之間的差异也許是过于隱微, 以致未能察覺; 凱庫勒則指出这些双鍵或許是处在两种可能結構之間的一种經常振動 (oscillation) 的状态中。在多年之后, 后一种看法在立文(Levine)和科尔(Cole)(1932)关于邻二甲苯的臭氧化的工作中,



得到了显著的支持。这个碳氢化合物产生以下三种分裂的部分: 乙二醛( $\text{OHC}\cdot\text{CHO}=\text{A}$ ), 二乙酰( $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3=\text{B}$ ), 和丙酮醛( $\text{CH}_3\text{COCHO}=\text{C}$ )。分裂部分 A 和 B 可以二与一的比率由凱庫勒結構之一(IX)生成, 而 A 和 C 可以来自另一个結構(X), 可是不能由单独一种結構产生所有三种物質; 因此, 邻二甲苯一定是以两种型式存在着的。在定量地重行研究这个反应之中, 威勒

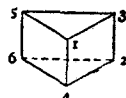


特<sup>①</sup>观察到(1941), 这三种二羰基化合物是以等量的两种凱庫勒型式的混合物計算的相对量产生的。1, 2, 4-三甲苯的臭氧化也指示两种結構之間的比率是 50:50。这个碳氢化合物不可能是由平衡混合物組成的, 因为稳定性有一些傾向于其中某一种型式就会表現于該型式成为主要的成分。

也曾經考虑过苯具有一种含有某种独特的鍵的对称結構的可能性, 这种鍵与双鍵有所不同, 而能与某些双鍵試剂发生作用。对于和凱庫勒同时代的許多人物来講, 这种反应性的显著的差别

<sup>①</sup> 約翰·彼得·威勃特(Johan Pieter Wibaut), 1886 年生于荷兰的 Middleburg; 阿姆斯特丹的科学博士; 阿姆斯特丹。

看来是指示必然存在着一种独特的键,而苯的比較迟鈍的性质成为一种对于环己三烯结构式的非难,而这项非难却不能象拉頓堡的批評那样令人信服地加以解答。为企图避免这项非难而設想出来的其他苯结构式中的一种是拉頓堡的棱形结构式(1869),这个结构式是对称的,但不含双键。克勞斯(Claus, 1867)和德瓦(Dewar, 1867)提出了使用对角键或对位键的结构式。另一个在 1887 年由阿姆斯强<sup>①</sup>在英国和拜尔在德国提出的概念是一种向心的结构式(Centrio, formu-



拉頓堡



克勞斯



德瓦

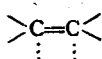


阿姆斯强-拜尔

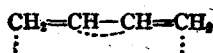


梯勒

la), 在这个结构式中,各个碳的第四个原子价指向环的中心。梯勒<sup>②</sup>(1899)引用了一个有用的概念,他根据的观察是:双键和单键的共轭体系是作为一个整体来发生作用的,而比同等不飽和程度的非共轭的系统稳定。他認為双键的各个碳原子保有某一部分的原子价,在图中由一段虛线来表示,并推想在一个双烯中,中心一对碳原子上的部分价互相中和,其結果是在共轭体系的两



孤立双键



共轭体系

端积累了剩余的能量。梯勒注意到,凱庫勒的结构式代表一种封閉的共轭体系而沒有键端的位置,这样的体系可以允許所有六个部分价成对地中和,形成三个不活潑的双键,而与原来的鈍化了的双键交替地存在着,也就是形成了一种六个近乎同等迟鈍的键的系统。

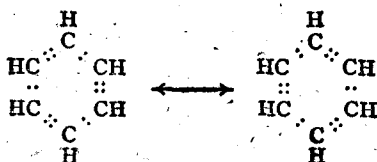
拜尔关于氢合苯二甲酸的研究駁斥了拉頓堡的结构式,因为,在棱形结构式中,按照庫尔奈的原理符合于邻位(1,2)-、間位(1,3)-和对位(1,4)-的要求所定的位数,并不与还原所产生的环己烷衍生物中的取代基的地位相一致。結晶的苯的六烷基衍生物的X-光分析証实环的六个碳原子处在一个平面内,而连接的烷基則在这个平面内伸向环外,这样就消除了拉頓堡结构式的可能性。用X-光方法測定的原子間的距离也不能与对位键结构式相容,因为象在对位碳原子之間,连接的一个键的距离应当具有比在任何已知化合物中长得多的长度(2.80Å)。因此,在飽和碳氢化合物中,碳中心之間的距离是1.54Å;烯C=C键的正常距离是1.34Å。由于一个不正常长度的键相当于一種弱的結合,而必然相当于一種富于反应性的系统,因此使用这样一种键的结构式是与苯的性质不一致的。

根据用X-光方法測定,并以电子衍射研究加以証实,苯环中相邻碳中心之間的距离是1.40Å,这一数值正处在飽和碳氢化合物C—C和C=C距离的中間,而一个烷基和苯核碳原子之間的C脂肪—C芳香键,在长度(1.50Å)上,与飽和碳氢化物的C—C键是相当的。此外,环中所有

① 亨利·E·阿姆斯强(Henry E. Armstrong), 1848—1937; 生于英格兰; 来比錫的哲学博士(Kolbe); South Kensington.

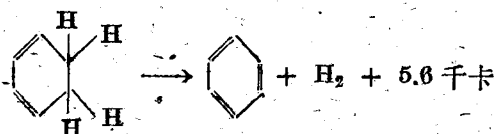
② 約翰·梯勒(Johannes Thiele), 1865—1918; 生于德国 Ratibon; Halle 的哲学博士; Munich, Strasbourg; Ber., 60A, 75 (1927).

六个连接的键都是等同的。用经典的有机结构概念的话来讲，六个价键的等同可以认为是与阿姆斯强-拜尔或佛勒的结构式，或与凯库勒的两个振动结构的观念是一致的。然而，原子价电子学說在这两者之間提供了清晰的决擇。已經很好地建立起来的、由一对共享电子所组成的共价键的概念(G. N. 路易士, 1916)，以严格的語言叙述了凯库勒结构式中所設想的单键和双键的本性，但却未提供任何关于中和了的或指向中心的键、或部分价的相应的近代理論。因此，阿姆斯强-拜尔的结构式和佛勒的结构式可以说都未具有确認的物理真实性。凯库勒的结构式可以



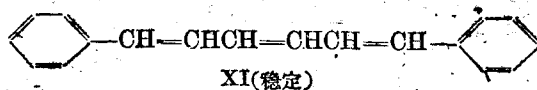
直接轉譯成相等的电子公式，在这个结构式中，碳原子是交替地由一对和由两对共享电子连接起来的，而察看一下这两种凯库勒所描述的、处于一种振动状态的模式，就可以看出这种现象就是現在所說的共振<sup>①</sup>。这两种模式是等同的，它們的相互轉化只要求在平面体系内电子的再分配，而无需原子中心的移动。上面所引的臭氧化实验是与对于结构有相等程度貢獻的两种共振的凯库勒模式相符合的。由于各个键都有相同的杂化特性，并介乎于单键和双键之間，因此苯环中的六个键具有相同的长度。与三个双键和三个单键的平均值  $1.46\text{\AA}$  比較，键长縮短到  $1.40\text{\AA}$  的出现在非环型的共振系統中也有同样的情况。

共振也給佛勒的观念，就是封閉的共軛体系应具有特殊的稳定性，提供了具体的表达形式。在高温下炼焦时所产生的芳香族碳氢化合物說明了芳香环系的稳定特性。由氢化热的測定[吉斯夏可夫斯基(Kistiakowsky), 1936]可以得到一項苯的内能与非苯类的苯的氢化衍生物比較的測量。虽然除去两个氢原子建立起一个双键通常是一种需要吸收約 28—30 千卡/克分子能量的吸热反应，可是 1, 2-二氢合苯(环己二烯-1, 3)轉化成苯和氢却是放热的，而且倾向于自发地进行，



并放出能量。苯的热力学的稳定性，即低的内能，和由此而来的低級度的反应性，是芳香性的显著特征。由热化学数据所作的計算指出，由于共振能的緣故，苯要比假想的环己三烯稳定达 30 千卡/克分子[鲍林(Pauling), 1933]。

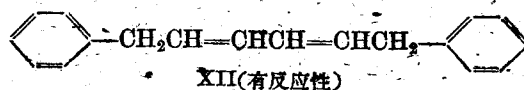
1, 6-二苯己三烯-1, 3, 5 (XI)含有一开鏈的共軛系統，在稳定性上，它接近于苯环的迟鈍的



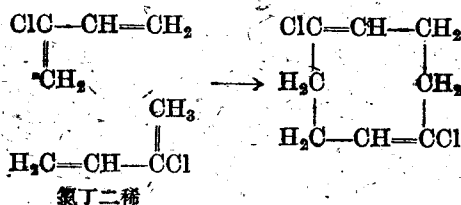
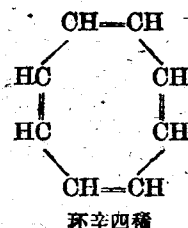
三烯体系，因为这个物質非常能抗拒碱性高錳酸盐的氧化，且不与溴化氢加成[孔恩(Kuhn), 1928]。在这里，开鏈系統在两端与苯环共軛，而成一整体，因而造成了这样的稳定性。这个碳氢

<sup>①</sup> 关于共振論的批判，見 1955 年化学譯报(第一卷)第二期，切列宁等，“有机化学中化学结构的現狀”——譯者。

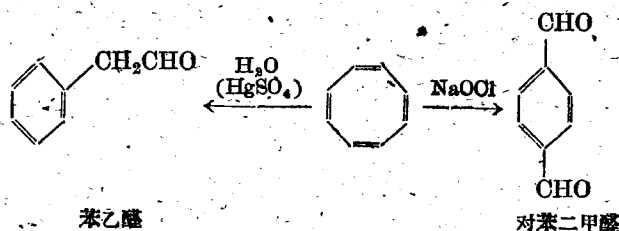
化物可以遭受 1,6-还原成为二氢合物 XII; 在这个化合物中, 两端的环不再与链共轭, 因此这个化合物不再具有相应的稳定性, 而与通常富有反应性的多烯相象。环辛四烯的结构式乍看时也好象是代表一种对称的、封闭的、能发生共振的共轭体系; 这个碳氢化物的知识显然对于类苯化合物的理论是重要的。威尔斯退特(Willstätter)、瓦塞尔(Waser)和海德贝格(Heidelberger)以



一个长而困难的合成法, 制成了一个碳氢化合物, 根据组成、不饱和的程度和在氢化时转化成环辛烷, 他们认为是环辛四烯。这个碳氢化合物证明是极不稳定, 最多只能进行短暂的研究, 但是经过鉴定, 它完全不象苯, 而在加成和聚合过程中的反应性上, 相当于普通的开链的双烯。威尔斯退特原来的合成已经加以证实(柯甫<sup>①</sup>, 1948); 同时, 瑞培(Reppe)在 I. G. Farbenindustrie 发现, 在适当高的压力下操作(在四氢呋喃中和在一种镍催化剂的存在下)可以使乙炔聚合成环辛四烯。这个方法适用于大规模的生产。第三个制备的方法(柯甫, 1948)是利用氯丁二烯的二聚成为



环辛二烯来作为开始的一步。用这两个方法制备成的样品都与威尔斯退特所得者相同, 因此他所观察的环辛四烯的高度反应性得到了证实。环辛四烯特别容易发生反应, 而转化成芳香族化



合物; 在上面列出了两个这样的例子。所有四个双键都可以用氢还原(环辛烷, 熔点 13°); 在中性介质中, 在加入三分子氢之后, 反应即进行得很慢。因此, 在甲醇中用钨催化剂进行氢化, 可以制备环辛烯约 90% 的产率。用铬酸氧化环辛烯则导致生成辛二酸(64% 产率)。

由此可见, 八元的共轭体系不具有六元系统的芳香特性。在经典概念的基础上来看, 这个关系会看来是反常的; 然而以共振理论来看, 它是可以理解的。虽然平面的环己三烯(苯)环是差不多完全无张力的, 可是如果环辛四烯所有八个碳原子都处在同一平面内就会遭受到相当大的张力; 物理学的证据指出, 与饱和的大环碳氢化物和大环的酮类相似, 环辛四烯所采取的是一种曲

<sup>①</sup> 亚瑟·C·柯甫 (Arthur G. Cope), 1909 年生于美国 Indiana 省的 Dunreith; Wisconsin 的哲学博士 (McElvain); Massachusetts 理工大学。

褶而基本上无张力的构象,因此,环辛四烯不可能具有象苯那样的芳香性。交替而非平面的、或曲褶的结构是可以想象成为相当于苯的两种凯库勒的型式,可是一种型式转变成为另一种型式就会要求某些碳原子从分子中心面的一边移动到另一边。由于只有当作有贡献的结构相互转化时不遭受原子中心的转移或移动,而只需电子的迁移,共振才能够发生,因此,环辛四烯不可能通过共振而获致稳定化的作用。

下面是轨道学说提供的关于苯的性质解释。每一个碳原子可以用  $sp^2$  杂化或正三角形杂化(上册 60 页,图 3.11)供给三个处在同一平面内的键,如果可以保持  $120^\circ$  的价角,它们就会使原子形成最大强度的  $\sigma$  键。六碳环独特地满足了这个条件,因此苯具有一个以强  $\sigma$ -键连接起来的共面的环(图 20.1,a)。如在图 20.1,b 中所画出的周线图表示的,这些条件对于 p 轨道的多重交迭也是理想的。由于系统是环型的,各个 p 轨道与它两边的轨道交迭,带来了特别广泛的去定域化,其结果是高共振能。 $\pi$  轨道的电荷云采取一对油炸面卷的形状(图 20.1,c),因而所有苯的六

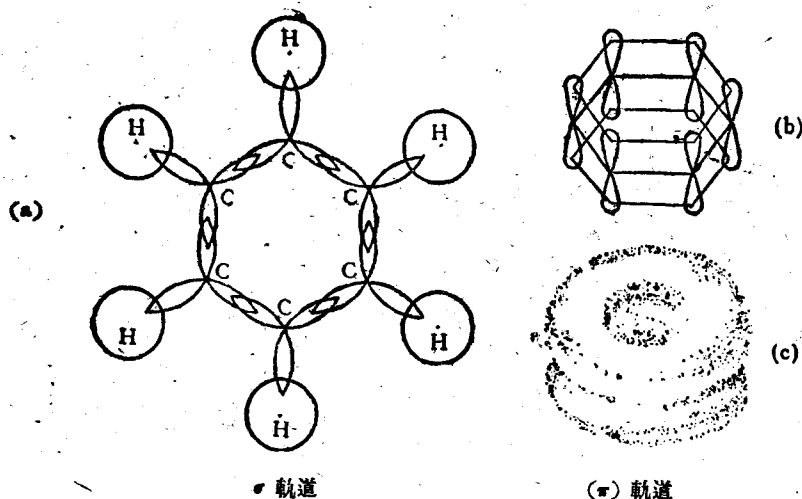


图 20.1 苯的轨道。

个键都是等同而具有其独特性质的键。图中所示的轨道只收容两个电子(鲍里的不相容原理);其他四个电子则假定占据着另外两个  $\pi$  轨道;除了各轨道有与环共在一个平面内的原始的节(node)外,还各有一个与环平面垂直的节平面(nodal plane),围绕全部的六个原子核。轨道论给环辛四烯缺少芳香性的事实提供了一个简单的解释,就是:原子轨道的交迭要求参与的原子共处在一个平面内。

### 问 题

1. 提出一个与柏尔金用来合成 1,4-异构体相似的方法(430 页)来合成环己烷-1,3-二甲酸。怎样能够得到这两个合成所需要的四羧基酸?
2. 库尔奈的测定结构的绝对法能否用于三甲苯的三种异构体?
3. 解释为什么库尔奈原理要求按照 433 页上所列的方式来规定拉顿堡结构式中位置的数目。
4. 写出六种二氨基苯甲酸的结构式,并解释格里斯进行这些物质(431 页)的脱羧反应所得到的结果的意义。

- 义。
5. 你預期在六溴合苯(431 頁)中会有那种形式的异构現象?
  6. 根据两种可能的凱庫勒型式的体系, 計算預期由 1, 2, 4- 三甲苯的臭氧化所产生的反应产物的分子比

### 閱讀參考資料

- F. R. Japp, "Kekulé Memorial Lecture," *J. Chem. Soc.*, **73**, 97 (1898).
- W. H. Perkin, "Baeyer Memorial Lecture," *J. Chem. Soc.*, **123**, 1520 (1923).
- L. F. Fieser, "Theory of the Structure and Reactions of Aromatic Compounds," in H. Gilman, "Organic Chemistry," I, 2nd Ed., 117-213, Wiley, New York (1943).
- L. Pauling, "The Significance of Resonance to the Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules," in H. Gilman, "Organic Chemistry, II, 2nd Ed., 1970-1979 (1943).
- G. M. Badger, "The Aromatic Bond," *Quart. Rev.* **5**, 147 (1951).
- G. M. Badger, "The Structures and Reactions of Aromatic Compounds," Cambridge Univ. Press (1954).

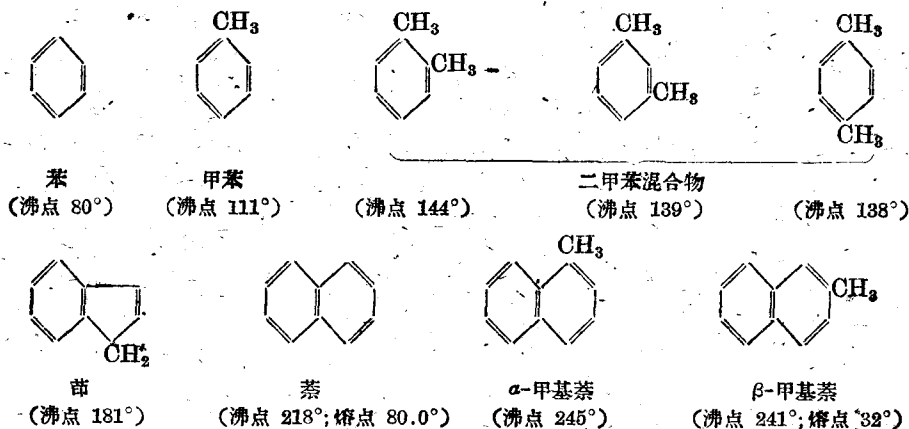
## 第二十一章 芳香族碳氢化合物

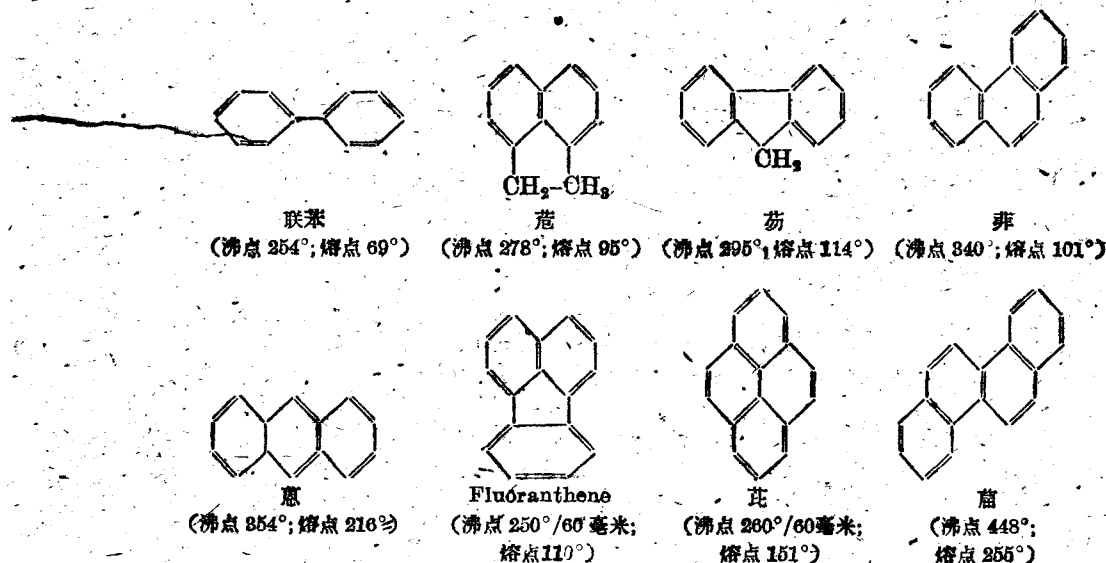
### 生 产

由煤生产——把烟煤放在封闭的炉中，与空气隔绝，加热到  $1000-1300^{\circ}$  的温度，于是大部分的煤被转化成一种坚硬多孔、主要由碳和混杂了灰分所组成的剩余物——煤焦，同时还产生一定量的气体(煤气)和一些挥发度较低产物的混合物，而这些产物是由黑色粘稠的煤焦油和一含有氨的水液层冷凝后分离出的。根据地区和经济条件，根据主要目的是要得到煤气还是要求生产冶金用的煤焦，炼焦的方法可以有一些不同，也可以使用不同类型的煤。条件和煤的类型最适宜于生产高热值煤气的则生成一种质软而劣的煤焦；而如果所选择的条件产生的煤焦的硬度足以供还原氧化铁之用，则煤气就不是最高的质量。最经济的是在副产焦炉 (by-product oven) 中来制造高级的煤焦；副产焦炉的构造可以允许回收煤焦油、氨和煤气，并使用一部分的煤气作为炼焦炉的燃料，而将剩余的部分与天然气或与水煤气混合，通过城市的煤气管，分配出去。纯制的焦炉气 (coke-oven gas)，产量达到差不多每吨煤 11.200 立方呎，大部分是由氢(52%，按体积计算)和甲烷(32%)组成的，而带有少量的一氧化碳(4—9%)、二氧化碳(2%)、氮(4—5%)和乙烯，以及其他烯类化合物(3—4%)。平均热值是 143.6 千卡/立方呎。在精制的过程中，煤气要通过焦油和氨的洗涤器和通过油吸收槽以回收轻油；轻油产量达每吨煤 3.2 加侖，这是一种含有苯(60%)、甲苯(15%)、二甲苯和萘的原油。从煤焦油的蒸馏中，可以得到另一小量的同样的轻油，可是在近代的方法中，90% 以上由煤得来的苯和甲苯是从焦炉气的洗涤来的。回收方法的引用使大量过去未得到利用的苯可以作为有价值的发动机燃料来使用。

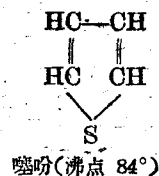
煤焦油的产率约为煤重量的 3%。开始的精制是用分批蒸馏；各个馏层的进一步精制是用碱提取以分离出弱酸性的芳香族羟基化合物(酚)，用稀无机酸提取出含氮的有机碱，以及再进行

圖表 1. 可以从煤焦油中取得的碳氢化合物





分馏。在图表 1 中,按沸点的增高次序,列出了商业上供应的由煤焦油得到的主要碳氢化合物;对于在通常温度下为固体的物质,还附上了它们的熔点。除芳香族碳氢化合物外,煤焦油是环戊二烯(沸点 41°)的一个实用的来源;它可以保存为较稳定的二聚物,在需用时,用缓慢的蒸馏,能使之再生。环戊二烯存在在轻油中,轻油也含有一些小量的饱和的碳氢化合物和烯类的碳氢化合物。存在在轻油中的苯和甲苯可以用分馏有效地分离,可是各附带着有小量的一种沸点差不多相同的杂环类似物。因此,除经过特别处理者外,煤焦油苯总含有微量的噻吩。这个不饱和的化合物表现芳香化合物的特性,因为噻吩可以遭受磺酸化和硝化,又比烯类化合物稳定,在化学上比较迟钝。它与苯非常相象,以致一直未怀疑到在煤焦油的苯中有这个物质的存在,直到维克多·迈耶尔在授课講演中一次偶然发生的事件提供了线索,才导致发现了这个硫化物(1882)。迈耶尔定期地试验苯所有的假想的特性颜色试验,就是将试样与浓硫酸和一粒靛红的晶体[拜尔的靛噻吩(indophenine)反应]共同振荡,但有一次他将这个试验法用来要想证明苯甲酸脱羧生成的是苯。但是美丽的蓝色竟未能出现,因为这个颜色反应是试验以前所不知道的噻吩的特性反应而不是试验苯的反应。



噻吩(沸点 84°)

三种二甲苯的沸点太接近,因此不能用蒸馏来分离;但所得到的二甲苯混合物约达干煤焦油重量的 1%。萘是煤焦油成分中最丰富的一个(平均产率约为 11%);它也附带着有一个硫的类似物,苯并噻吩(沸点 220°)。除了  $\alpha$ -和  $\beta$ -甲基萘和芴以外,煤焦油还有一相当大的馏分含有二甲基萘(2, 3-, 2, 6-, 2, 7-和 1, 6-; 沸点 261—262°);它们要经过细致的处理才能加以分离,而仅在不久前才出现于市场上。在早期的煤焦油工业中,蒽是作为生产茜红的原料受到重视的,茜红是第一个由人工合成制备的天然染料(1868);随着阴丹士林还原染料的发现(1901),它又获得了新的重要性,而阴丹士林还原染料也是从蒽制备的。因此,长久以来煤焦油馏液的高沸点馏分是用来加工以制取蒽的。在图表中所列的其他碳氢化合物中,虽然有一些目前已有供应,可是它们仍很难得,而价钱很贵。这种加工往往包括象磺酸化和去磺酸化以及用强碱或钠处理等化

学反应。因此,工业上用的蒽由于有微量的并四苯而具有黄色,又由于杂环类似物吡啶(見图表 2)的存在,在試驗氮时,則有正的结果。小量的并四苯可以用色层吸附法除去;在大規模存在时,則利用蒽与乙二醇的选择蒸餾除去。純淨的蒽(熔点  $216^{\circ}$ ),無論在結晶或溶解状态时,均呈現一种非常动人的美丽的蓝色螢光;在固体熔融时,螢光随之消失,而在熔融物固化时又重行出現。虽然并四苯在溶液中并不阻止蒽呈現螢光,可是只要有少到 0.1% 的这个难以除去的杂质存在于蒽的固体溶液中,就会引起产生一种显然不同的螢光光谱[米勒(Miller)和包曼(Baumann), 1943]。重复結晶不能除去蒽中所含的并四苯,要得到完全无色而帶螢光的蒽需要运用特殊的操作;并四苯的存在使蒽具有一种美丽的金色,蒽(Chrysene)的名称就是由此而来(希腊文, *Chrysos*, 金)。吡啶具有和琥珀酰亚胺同样的结构,不能用稀酸洗滌以除去,但由于它具有足够的酸性而能形成鈉盐,因此工业上用的蒽可以使之与强碱熔融来除去其中的吡啶。

商业上生产的主要的含氮的組分列在图表 2 中。除了吡啶和吡啶是弱酸性的外,这些物質都是碱性的。由煤焦油中生产的含氧的物質列在图表 3 中。这些酚类的成分可以用强碱提取,使与煤焦油餾液的中性和碱性成分分离,然后以工业的規模进行有效的分餾乃产生主要以苯酚、邻甲苯酚以及間甲苯酚和对甲苯酚的混合物所組成的分割(Cut)。甲苯酚和二甲苯酚餾分中純淨組分的析离是用选择沉淀和用磺酸化来完成的。

已經提到过差不多四十个化合物是从炼焦法中得来的,可是由这个来源来的已加以鉴定的物質的总数是 122 个。只有那些列在图表中的物質是通常有供应,可以作为合成之用的。这些类苯的化合物并不就是这样地存在在煤中,而是在热裂的过程中形成的。煤是含纖維素( $C_6H_{10}O_5$ ) $_n$ 的植物,在沒有空气的直接接触而往往是在湿气和高温高压的影响下,逐漸分解成的一种产物,

圖表 2. 由煤焦油中得到的一些重要的含氮化合物

