

高等学校教学用书

有机化学

YOUJI HUAXUE

下 册

邢其毅 编

(修訂本)

人民教育出版社

高等学校教学用书



有 机 化 学

YOUJI HUAXUE

下 册

邢其毅 编

(修訂本)

人民教育出版社

本书系根据编者在北京大学化学系编写的讲义加以扩充,并重新编写。这次再版时,又作了修改。内容基本上符合于前高等教育部1955年修订教学大纲的内容。本书可以作为综合性大学及高等师范学校化学系各专业的教材。

全书共二十三章,分上、下两册出版。下册内容包括碳环化合物(包括芳香环及脂环化合物)及杂环化合物。重要的天然产物及工业产品均在有关的章节内介绍,不章节讨论。

有机化学

下册

(修订本)

邢其毅编

北京市书刊出版业营业所可随出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

上海大东德成联合印刷厂印装

新华书店上海发行所发行

各地新华书店经售

统一书号19010 392 开本737 1092 1/16 印张23 4/8

字数442,000 印数41,201-47,200 定价6 毫1 00

1959年10月第1版

1961年9月修订第2版 1961年11月上海第3次印刷

下册目录

第二部 碳环化合物

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 第十四章 脂环化合物 | 335 |
| 脂环化合物的命名 | 336 |
| 脂环化合物的制备法 | 337 |
| 脂环化合物的性质 | 343 |
| 成环的理论和张力学说 | 345 |
| 薩赫斯和冒尔的学说 | 346 |
| 大环化合物的合成 | 350 |
| 环状化合物的立体化学 | 351 |
| 个别的脂环化合物 | 352 |
| 习题 | 357 |
| 第十五章 芳香族化合物 苯及芳香烴 | 359 |
| 煤焦油 | 359 |
| 苯的合成及其化学性质 | 360 |
| 表示苯的结构的方法 | 366 |
| 苯的衍生物的命名法 | 370 |
| 苯衍生物的异构体结构的测定 | 370 |
| 芳香烴的分类及命名 | 371 |
| 苯及其同系物的制备 | 372 |
| 苯及其同系物的物理及化学性质 | 377 |
| 取代基的定位效应 | 379 |
| 取代基定位效应强度的比较 | 380 |
| 定位效应的理论 | 383 |
| 习题 | 387 |
| 第十六章 芳香族卤化物、磺酸及硝基化合物 | 389 |
| I. 芳香族卤化物 | 389 |
| 芳香族卤化物的制备 | 389 |
| 芳香族卤化物的反应和性质 | 391 |
| 个别的卤化物 | 393 |
| II. 芳香族磺酸 | 394 |
| 芳香族磺酸的制备 | 395 |
| 芳香族磺酸的性质 | 396 |
| III. 芳香族硝基化合物 | 399 |
| 一元硝基化物 | 400 |
| 多元硝基化物和炸药与香料 | 400 |
| 硝基化合物的性质 | 404 |
| 习题 | 409 |
| 第十七章 芳香族胺 | 411 |
| 芳香胺的一般制法 | 411 |
| 苯胺的制备 | 412 |
| 苯胺的物理及化学性质 | 412 |
| 重氮化作用 | 419 |
| 染料 | 425 |
| 习题 | 430 |
| 第十八章 酚 | 432 |
| 酚的制备方法 | 433 |
| 苯酚的性质及其衍生物 | 433 |
| 苯酚的同系物 | 441 |
| 多元苯酚 | 442 |
| 习题 | 447 |
| 第十九章 芳香醇、醛、酮和醌 | 448 |
| I. 芳香醇 | 448 |
| 苯乙醇 | 448 |
| II. 芳香醛 | 449 |
| 芳香醛的一般制法 | 449 |
| 芳香醛的反应 | 452 |
| 个别的芳香醛 | 455 |
| III. 芳香酮 | 458 |
| 芳香酮的制备方法 | 458 |
| 芳香酮的反应 | 459 |
| 芳香二酮 | 462 |
| IV. 醌 | 464 |
| 对苯醌 | 464 |
| 醌的性质 | 465 |
| 具有生理作用的醌的衍生物 | 469 |
| 习题 | 469 |
| 第二十章 芳香族羧酸 | 471 |

| | | | |
|----------------------------|------------|---------------------|-----|
| 一元芳香羧酸的制备..... | 471 | 羧基不和芳香核直接相连的羧酸..... | 480 |
| 一元芳香羧酸的一般性质..... | 472 | 习题..... | 482 |
| 多元芳香酸..... | 477 | | |
| 第二十一章 多核芳香族化合物..... | 484 | | |
| I. 联苯和苯基代甲烷..... | 485 | 菲..... | 503 |
| 联苯..... | 485 | 蒽..... | 507 |
| 苯基代甲烷及其有关的化合物..... | 486 | 苝、蒞和蒟..... | 514 |
| II. 稠环体系的芳香烃..... | 492 | 菁及环庚三烯醇酮..... | 515 |
| 萘..... | 492 | 产癌多核芳香烃..... | 518 |
| 蒽..... | 494 | 习题..... | 520 |
| 第二十二章 氢化芳香族化合物..... | 521 | | |
| 萘的来源及分类..... | 521 | 二环萘..... | 528 |
| 萘的一般性质..... | 522 | 多萘..... | 536 |
| 脂肪族萘..... | 523 | 类固醇化合物..... | 538 |
| 单环萘..... | 525 | | |

第三部 杂环化合物

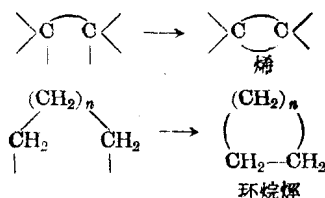
| | | | |
|-------------------------|------------|--------------------------|-----|
| 第二十三章 杂环化合物..... | 553 | | |
| I. 含有一个杂原子的五杂环单环体系..... | 553 | 咪唑..... | 593 |
| 咪唑..... | 554 | V. 含有一个杂原子的五杂环稠环体系..... | 598 |
| 噁吩..... | 557 | 吲哚(苯骈吡咯)..... | 598 |
| 吡咯..... | 558 | 苯骈咪唑..... | 605 |
| II. 含有多个杂原子的五杂环化合物..... | 567 | 二苯骈吡咯或咪唑..... | 606 |
| 吡嗪..... | 567 | 苯骈噁吩..... | 607 |
| 咪唑..... | 569 | VI. 含有一个杂原子的六杂环稠环体系..... | 608 |
| 噻唑..... | 571 | 喹啉..... | 608 |
| 三唑及四唑..... | 573 | 异喹啉..... | 617 |
| III. 含有一个杂原子的六环体系..... | 575 | 吡啶..... | 626 |
| 吡啶..... | 575 | 苯骈吡啶及其衍生物..... | 627 |
| 吡喃..... | 580 | VII. 咪唑及吡嗪的稠环体系..... | 632 |
| IV. 含有两个氮原子的六环体系..... | 592 | 嘌呤环系..... | 632 |
| 吡嗪..... | 592 | 苯骈吡嗪及二苯骈吡嗪环系..... | 635 |
| 邻嗪..... | 593 | 习题..... | 638 |
| 体材索引..... | 639 | | |

第二部 碳环化合物

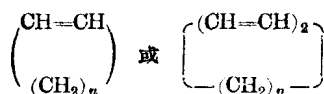
第十四章 脂环化合物

在第一部中所討論的各种有机化合物都是鏈狀的烴及其衍生物。現在所要討論的是碳环化合物，它們都可以看作是一个碳鏈兩端的两個碳原子各用一价自相結合成的一个环狀的結構。在这类化合物中，又按它們的性质或来源的不同分为脂环化合物、芳香化合物及氫化芳香化合物。

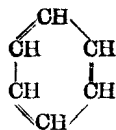
顾名思义，脂环化合物，就是指一大类具有环狀結構，但同时具有脂肪族化合物性质的化合物而言。正如一切的脂肪族化合物都可视为烷烴的衍生物一样，一切类型的脂环化合物，都可看作是环烷烴的衍生物。环烷烴的通式是 C_nH_{2n} ，和烯属烴互为异构体。只从形式讲，烯和环烷烴也很相象，前者可以看作是兩個相邻的碳原子各以两价彼此結合，成为一个由两个碳原子形成的“环”；后者不是由两个相邻的碳原子，而是由三个或三个以上碳原子彼此結合而成的环，这可以称为三員环或多元环：



假若在环烷烴中去掉两个或四个氫原子，則环中即出現双鍵或多个双鍵，这样就得到不飽和的环烴，即所謂的环境烯或环二烯烴等：



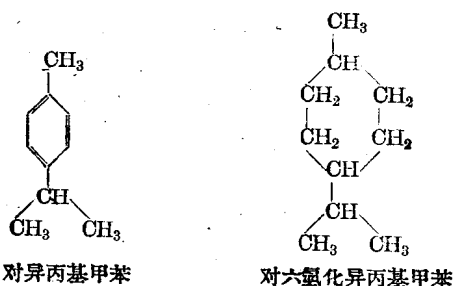
但六員环烷烴的情形比較特殊，如照上面所讲的去掉六个氫，則在六环中产生三个双鍵，若这三个双鍵成为共軛体系时，就成为苯：



苯具有許多特别的性质，和脂环化合物大不相同，是芳香化合物最典型的代表，在以后的几章中将詳細討論。苯环中的三个双鍵去掉一个时，即失去芳香族化合物的特性，而成为

一个不饱和的脂环化合物，因此，称这类化合物为氢化芳香化合物。論其性质，和环烯烃相同，应当和脂环化合物同时討論，但因許多重要的天然产物可看作是氢化芳香化合物的衍生物，所以为方便起见，也把它分为一类另行討論。

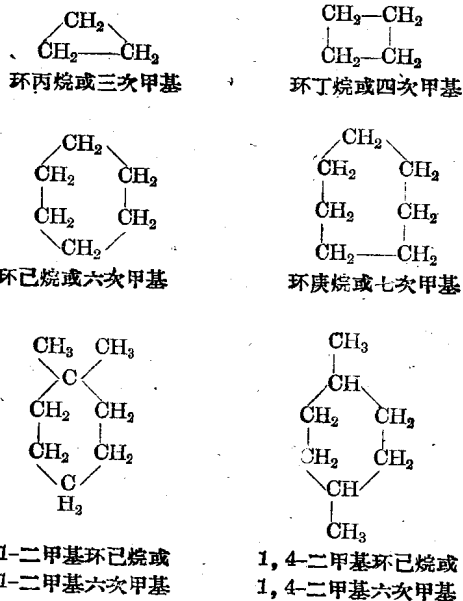
某些地区的石油(巴庫)含有大量的环烷烃及其衍生物，特别是脂环族的羧酸，但这些化合物在石油内都成极复杂的混合物，很难分离，因此純的环烷烃或其衍生物一般都是由合成方法得来的。許多植物的果、叶、花内含有一种叫作精油的物质，它們具有挥发性，也是一种复杂的混合物，含有各种萜类(521 頁)的化合物，很多的都可看作是对异丙基甲苯(525 頁)的氢化衍生物：



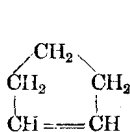
因此它們将在氢化芳香化合物一章内討論。

脂环化合物的命名

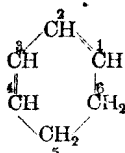
飽和的脂环化合物可以看作是由两个以上的次甲基組成的环状化合物，因为它們的化学性质和烷极为相似，所以又叫作环烷烃，各按碳原子的数目称为环某烷。但又可用次甲基的数目来命名。如下列的化合物，按照两种不同的方法，可有下列的名称：



假若环烃含有不饱和键时，則可依烯及双键的位置的命名法命名之：

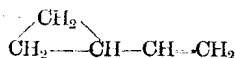
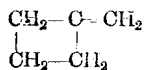


环戊烯



环己二烯-1,3

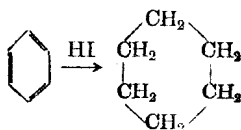
但也可能一个环状的化合物被一不饱和的键取代,如:



前者可以看作是环上的两个氢被一个次甲基取代;后者可以看作是环上的一个氢被一个乙烯基取代;因此前者可以叫作次甲基环丁烷;后者叫作乙烯环丙烷。

脂环化合物的制备法

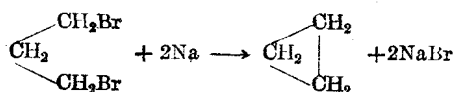
苯和氢碘酸在高温加热,结果得到环己烷:



这是最早知道的环烷烃。在1880年时,很多的化学家都认为比大环小的脂环化合物是无法制备的。后来经过研究,合成了环丁烷的衍生物。从那时起,才认为小于六环的脂环化合物是同样可以存在的。

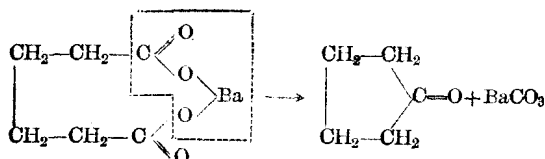
制备脂环化合物的一般方法,都是使开链化合物的碳链两端的官能基彼此反应,而发生关环作用。也有一些脂环化合物可以由另外一种环系变来,如由四环变为五环,这叫作环的变大;反过来,也可以把五环变为四环,这叫作环的缩小。

(一) 当一个烷烃的碳链的两端各有一个卤原子时,这叫作 α, ω -二卤代烷,若用钠或铯处理,即得环状的化合物,例如1,3-二溴代丙烷与钠作用即得环丙烷:



这可以看作是分子内的武慈反应,这个方法最适合于制备三环的化合物。当两个卤原子离得远一些时,环状化合物的产量非常坏,特别是当 $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$ 中的 n 大于六时,主要是分子间发生反应,而成为长链的化合物。

(二) 二酸盐的热裂: 一般是用钙盐或钡盐。当己二酸盐热裂时,即产生环戊酮;但不能用这个方法制备较低级的环酮:

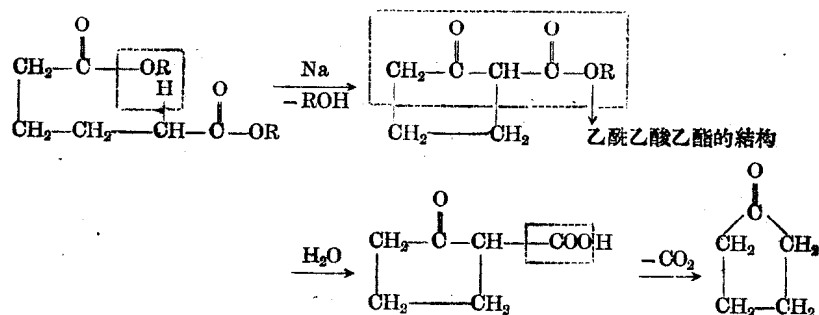


由环酮可以制备各种脂环化合物,例如环酮经还原后,即变成环烷烃。环酮也可还原成为环醇,环醇的羟基同样地可以被卤素取代,得卤代环烷。

卢起卡(Ruzicka)想用同样的方法制备六环以上的环酮,但结果产量非常低。例如用这个方法制备含有十个碳原子的环酮,其产量仅为理论量的0.2%。他后来发现,若用钽或钷盐代替钙盐,即得到不同的结果。六环以下的环状化合物,叫作小环化合物;八环到十二环,称为中环;十二环以上称为大环。当时认为小、中、大环都是无法制备或不能存在的,只有五环及六环可以存在。关于大环化合物,在下一节内将详细讨论。

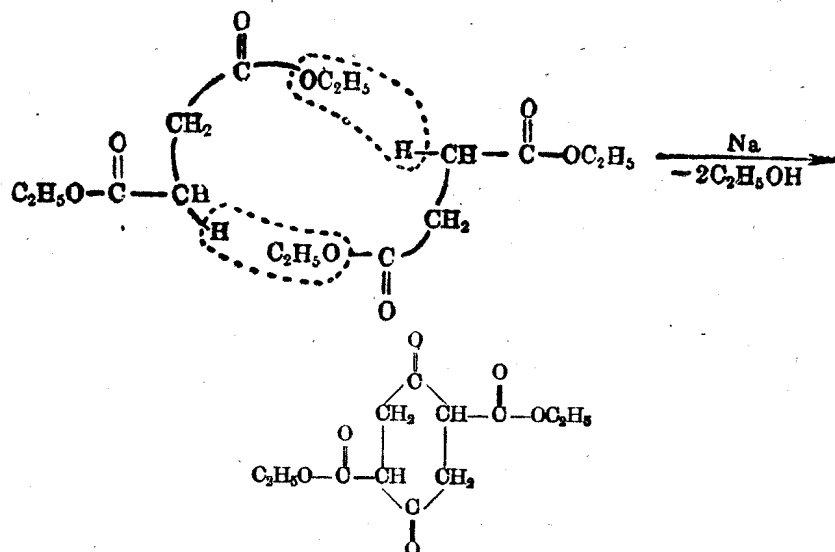
二酸和乙酸酐同时蒸馏时,各按两个羧基的距离,产生五环或六环的酸酐或环酮(见柏朗克规律,161页)。

(三)狄克曼的酯缩合作用:二酸酯可以发生分子内的缩合作用。若用己二酸二酯和金属钠作用,就生成一个取代的乙酰乙酸乙酯,经水解后,失去二氧化碳就得环酮,反应的方式与乙酰乙酸乙酯的缩合作用完全相同:

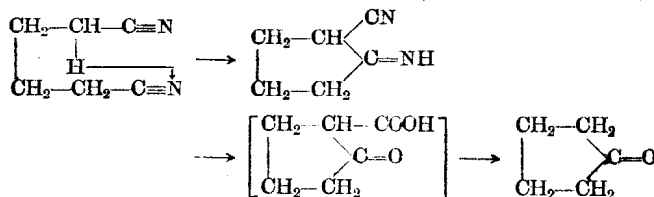


这个方法也只能适用于制备五环及六环化合物。

类似这种可以合成环状化合物的酯缩合作用的反应很多。如两分子的丁二酸二乙酯可彼此缩合而成一个环二酮:

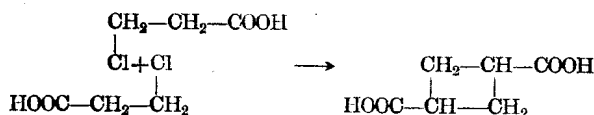


(四) 叟朴 (Thorpe, 1909) 合成法: 这是和狄克曼类似的方法, 就是利用二腈分子中的 α -碳上的氢的“活泼”性, 例如用适当的二腈, 也可以发生关环作用, 这叫作叟朴反应。例如 α, δ -二腈经分子内缩合后, 再经水解, 即得 α -环戊酮羧酸, 后者被加热失羧后即变为环戊酮:



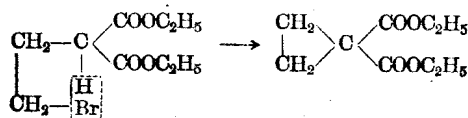
在特殊的条件下利用这个方法合成了大环的化合物, 以后还要详细讨论。

(五) 分子间失去卤化氢: 用 β -氯代丙酸和干燥的乙醇钠同时加热, 即得环丁烷二羧酸-1, 3:

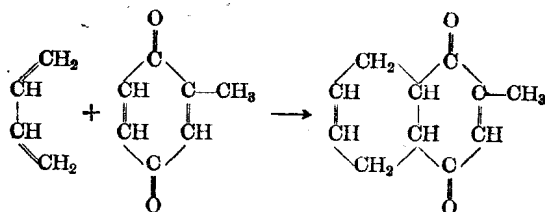


这是首次得到的低级环状化合物 (1880)。马尔可夫尼可夫可以被看作是环状化合物的创始研究者之一。

(六) 小蒲尔金反应 (1883): 利用丙二酸二乙酯合成环状化合物, 在前面已经讨论过了, 此处不再重复 (165 页)。这个反应产量很好, 可以合成多种的脂环化合物, 比上一个方法的应用范围广泛得多, 它在脂环化合物的化学发展上起了很大的作用。小蒲尔金的方法实际和上一个反应是相同的, 也就是失去卤化氢而发生的关环作用:

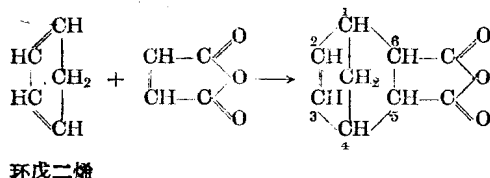


(七) 双烯合成: 前面已经讲过 (233 页), 利用这个反应, 只能合成六环的化合物, 但除此外, 若用一个双烯和一个含有“活泼”双键的环状化合物发生反应, 可生成各种双环体系的化合物:

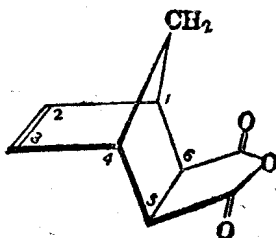


双烯合成的更重要的用途是用来合成桥环化合物。桥环化合物是一个环状化合物通过它的

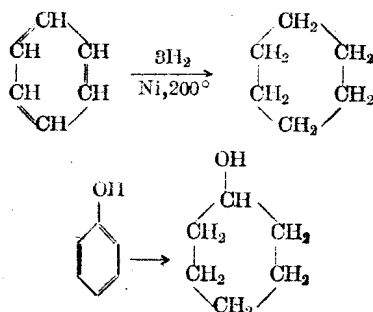
两个不相邻的碳原子和另外一个分子的两个原子互相結合而生成环状分子。这样就得到一个环里套环的化合物。天然界的化合物中,如很多的萜类化合物就含有这种环系。用一个环状双烯和一个嗜双烯化合物发生 1, 4-加成作用,即得这类的化合物:



这个化合物可以看作是六环内的 1, 4 两个碳原子被一个次甲基的桥连接起来的, 因此六环又被分成两个五环, 这两个五环是共用中间的三个碳原子, 而不是两个相邻的碳原子結合起来的。这个化合物的立体结构应有下列的形式:



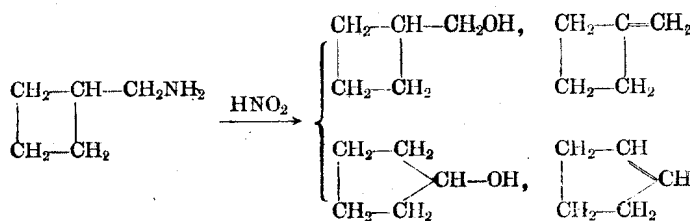
(八) 由芳香族化合物制备环烷烃及其衍生物: 由煤焦油内可以得出各种六环芳香族化合物, 苯在 200° 时用镍作催化剂可还原成环己烷, 苯酚即还原成环己醇:



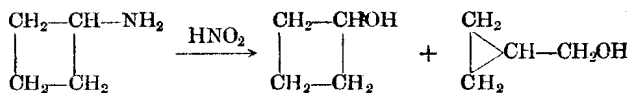
上面的还原法是在气相下进行的, 若改在压力下操作, 也可使苯在液相下还原, 須用极活潑的催化剂, 如鉛黑、胶体鉛、氧化鉛。

上面已把几种主要的关环反应討論过了, 現在还要討論由大环变成小环, 或由小环变成大环以制备脂环化合物的反应。但这些反应, 往往产生各种的混合物, 分离颇为困难, 有时产量也很低; 因此这些方法, 很多的只是具有理論上的重要性, 在制备上没有很大的用途。

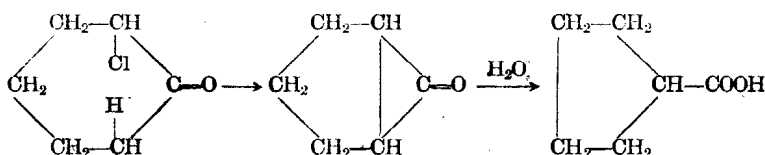
(1) 捷米揚諾夫反应: 当环胺和亚硝酸发生反应时, 环可增大。这个反应较复杂, 可以生出各种产物:



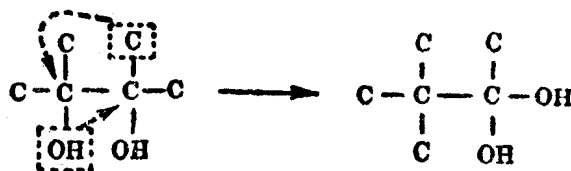
但这个反应有时也可以使环缩小:



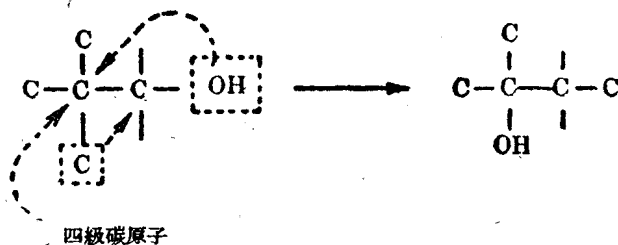
(2) 法提斯基及瓦拉赫 (Wallach) 法: 环酮卤化后即得卤代环酮, 后者若用碱处理, 环即缩小。例如由氯代环己酮可以得到环戊烷羧酸:



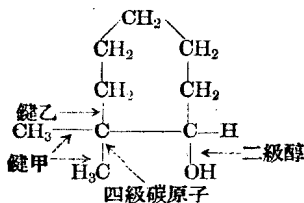
(8) 瓦格纳尔 (Wittig) 的分子重排: 在上部中所讨论过的呐啉分子重排 (98 页) 是具有两个相邻的羟基的三级醇的分子中的一个羟基和相邻的碳原子上的烷基相互置换:



瓦格纳尔的分子重排可以看作是和上述反应方向相反的分子重排, 因此又叫作反呐啉重排: 在分子中一个二级醇羟基或一级醇羟基和一个四级碳原子相連时, 羟基能和四级碳原子上的一个烷基互换位置, 则原来的醇变为三级醇:

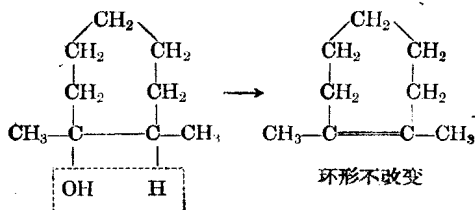


这个重排在萜的化学上占有重要的地位, 以后还要详加讨论 (529 页)。现在只看如何利用这个反应可将环缩小或变大:

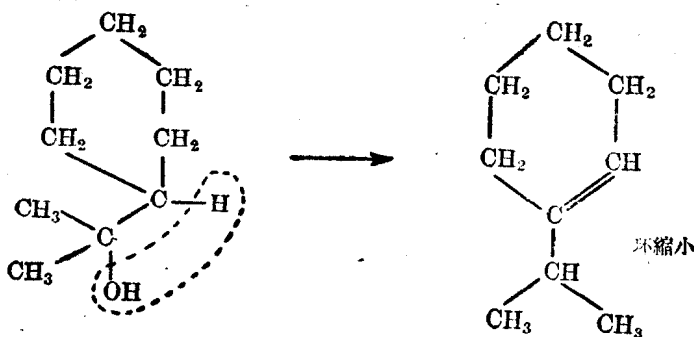


在上面的化合物里,四級碳原子上的烷基可以看作是兩個甲基和環的自身,假定和鄰位的碳原子上的羥基掉換時,可以有两种可能性:

(i) 键甲和—OH 換置:

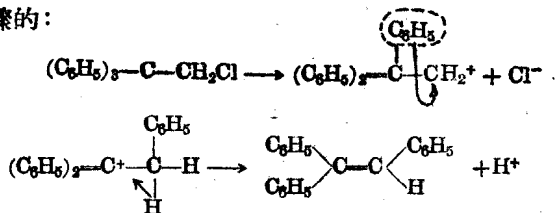


(ii) 键乙和—OH 換置:

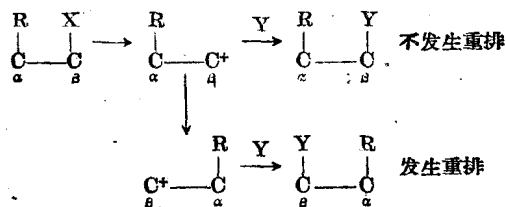


經過上面的反应,就可把环庚烷变为环己烷的衍生物。

瓦格納尔重排原来只是指一个醇在酸性溶液中发生的重排反应,但是现在这个反应包含很多种的化合物,如卤代烷的重排等。在这一反应中,实际上是羥基或卤原子在酸性試剂的作用下,离解成为負离子,邻位上的一个基团带着一对电子发生重排作用,并不是羥基和邻位上的基团直接換置。例如 2, 2, 2-三苯氯乙烷在甲酸中反应,产生三苯乙烯,这个反应,显然是經過上述步驟的:

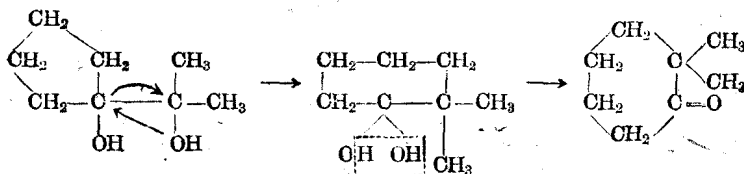


因此瓦格纳尔重排可以用下列的一般式表示：



上式中，X 代表 OH、卤素等，R 代表一个碳原子的基团，Y 代表另外一个负离子，可以是 OH、Cl、Br 等。

(4) 呐啉重排反应：环状的呐啉经分子重排后，即发生环的变形：

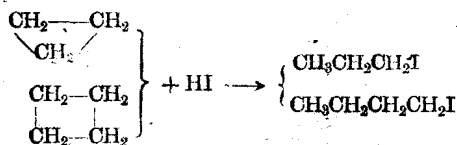


脂环化合物的性质

环烷和烷的性质很相象，高级的很稳定，但低级的遇试剂后有开环的倾向，这特别表现在三环的化合物。环烷的沸点一般都比相应的烷来得高一些。

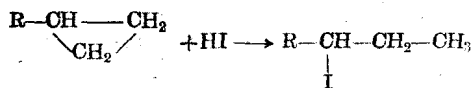
低级环烷的开环倾向与烯的加成作用非常相象，只从形式上讲，我们可以把低级的环看成一个烯，双键的加成作用即相当于环烷的开环，这些反应表现在下列的事实上：

(一) 加卤化氢：环丙烷及环丁烷遇碘化氢时，即变为碘代丙烷及碘代丁烷：

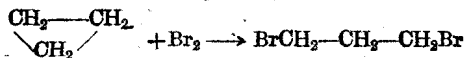


环己烷及环庚烷不发生此反应。

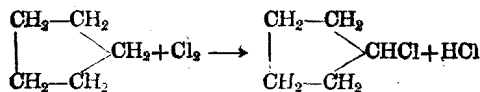
若和有取代基的环烷发生反应，也同样地遵守马尔可夫尼可夫规律：



(二) 加卤：卤素与环丙烷和环丁烷反应，生成二卤代烷，特别是溴，在室温时，即可发生反应：

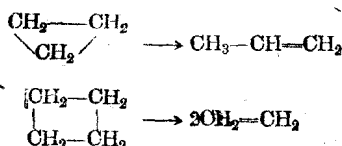


但和环戊烷或高级的环烷反应时，则发生取代作用：

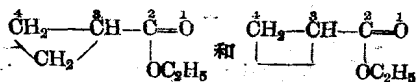


(三)加氢:低级的环烷烃催化氢化时即变为烷。乙烯在 40° 时即可受镍的催化作用而加氢,环丙烷则须在 120° 才发生反应,环丁烷在 180° 时反应,环己烷和环庚烷在 300° 还不能反应。从这个反应看来,由乙烯到环己烷,性质是逐渐变化的,活性渐渐降低,等到环戊烷时,即成为很稳定的化合物。在强烈的情形下,如用氢碘酸在高温下还原,高级环烷也可变为烷,如环己烷即变为己烷。

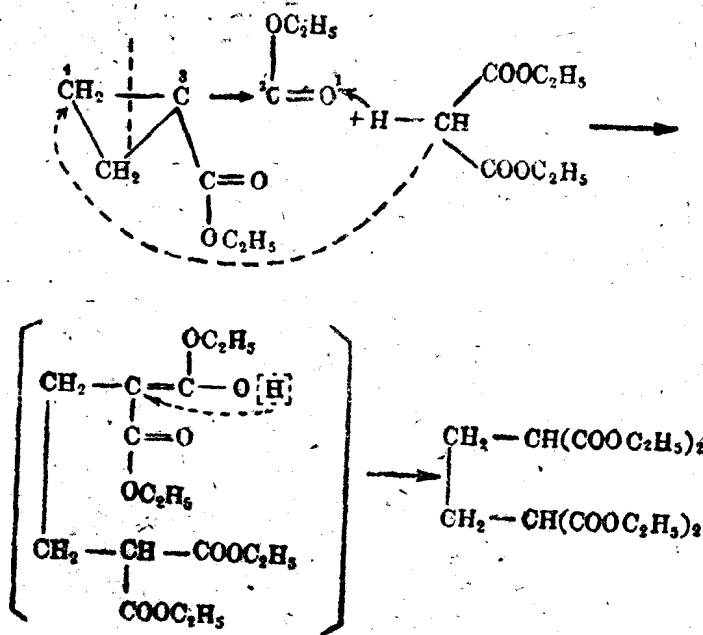
(四)加热时的变化:低级的环烷受热时,即发生开环或分解作用,如环丙烷变为丙烯,环丁烷变为两分子的乙烯:



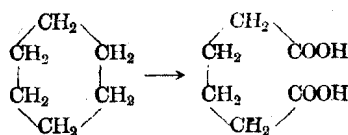
(五)含有羰基取代环烷的加成作用:在前面的一些反应中,低级的环烷都表现有着与烯相似的性质,因此环上的氢若被羰基取代后,即可看作是羰基和环形成的一个共轭体系:



如环丙烷二羧酸乙酯-1,1 可以发生迈克尔加成反应:



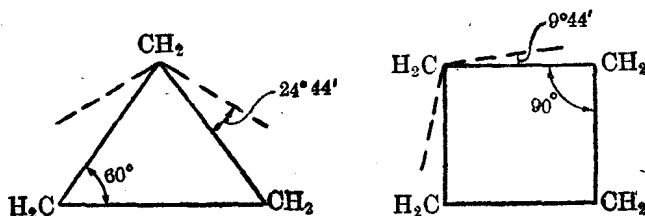
(六)氧化:低级环烷(丙、丁)在室温下不和高锰酸钾及臭氧发生反应,这是低级环烷和烯的主要不同的地方。在高温时和烷不一样,有被氧化的倾向,变为二酸;而烷烃受强烈氧化剂的氧化时,碳链即断裂:



成环的理論和張力学說

以前所討論过的資料和上面所讲过的环烷的合成方法和它們的性质,都表示在成环时,五环和六环最容易形成,如柏朗克規律所指出的:丁二酸及戊二酸受热时成为酸酐;己二酸及庚二酸成为环酮; γ 及 δ 羧基酸容易形成内酯,因此在过去一个时期内,认为三、四环和六环以上的化合物是不能存在的。小蒲尔金首先对这种看法表示怀疑,他通过实验制备了一系列的小于五、六环的化合物,否定了当时有机化学界一些权威的主張,并且影响了拜尔(Baeyer)。拜尔对这一問題作了更深入的研究,提出了張力学說。

拜尔从范霍夫的碳原子的模型着手,并且假設碳原子成环后,所有的碳原子都在同一平面上,成环后的每两键各按环的大小成一定的角度。例如三环的三个碳原子在一平面时成一正三角形,两键間的角度是 60° ;四环是正四边形,每两键的角度是 90° :



但根据正四面体碳原子的模型,每两个价键之間的正常角度是 $109^\circ 28'$,所以若成 60° 时,每键必須向内屈撓 $\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 60^\circ) = 24^\circ 44'$,因此化合物的内部发生了張力。这好象一张弓,常有回复常态的傾向,所以这样的环不稳定,不容易制备。这种学說叫做張力学說。和碳原子相連的四个基可以不占据着正四面体的頂点,成为一个不規則的四面体。从热力学上讲,这样的結構比較不稳定,所含的能量也就較高。自正四面体模型提出之后,已經暗示出張力的問題的存在,但范霍夫本人却没有注意到,而是由拜尔完成的。按照同样計算法,四环每键向内屈撓 $9^\circ 44'$,五环向内屈撓 $0^\circ 44'$,六环則应向外屈撓 $5^\circ 16'$ 。因此,三、四环的張力很大,极不稳定,容易发生加成作用,五环和六环容易形成,也极稳定。

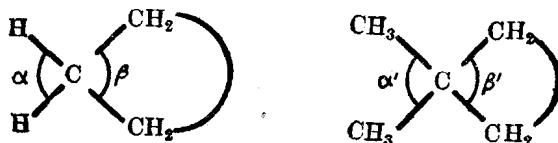
根据热化学实验,各种环烃燃烧时,环越小,每个 CH_2 的燃烧热越大:

| | 乙 烯 | 环丙烷 | 环丁烷 | 环戊烷 | 环己烷 | 环庚烷 |
|--------------------------|-----|-------|-------|-----|-----|------|
| 分子燃烧热(千卡) | 340 | 505.5 | 662.5 | 797 | 939 | 1103 |
| 每个 CH_2 燃烧热(千卡) | 170 | 168.5 | 165.5 | 159 | 157 | 158 |

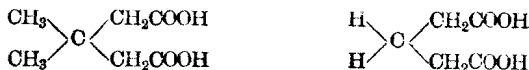
由乙烯到环戊烷,每个 CH_2 的燃烧热量逐渐减低,这說明环越小时,能量越高,所以不稳定。由环己烷起,按照拜尔学說,每个 CH_2 的燃烧热应逐渐增大,化合物也应变为不稳定(每个 CH_2 約为157千卡),但事实上环戊烷、环己烷、环庚烷的能量几为一常数,这表示五、六、七环内并没有象拜尔所提出的那一种張力,稳定性相同,事实上也是如此,五环以上的环,都很

稳定,这一点是拜尔学说所不能解释的。

按照近来的研究,当一化合物成环时,价键的屈挠并不一定都象模型上所规定的那样。按一般地计算,凡是三环都是向内屈挠 $24^{\circ}44'$;实际上屈挠的角度要取决于碳原子上的取代基,当一个碳原子和四个相同的基结合时,价键的夹角等于 $109^{\circ}28'$,但假若碳原子成环而具有下列的结构时:



在前一个化合物里两个氢原子在空间占据的地位没有两个次甲基大,因此离得近一些,于是 $\beta > \alpha$;在后一个化合物里,则甲基占有较大的空间地位,因此把两个次甲基间的角度弄得小一些,所以 $\beta' < \alpha'$ 。照这样看,具有两个甲基的化合物,成环以后应当比较稳定,因为成环时价键所需要的屈挠要比第一个少一些。事实上,当 β, β -二甲基戊二酸成为酸酐时比戊二酸本身来得容易得多:



现在还需要讨论的,就是为什么五环以上的环是稳定的呢? 这照拜尔的学说是不能解释的。

萨赫斯和雷尔的学说

当拜尔在1885年提出张力学说时,小于六环及大于六环的环烃多半还是未知之物,在合成了环丁烷及环丙烷以后,证明拜尔的学说是正确的,因此也就认为大于六环的化合物也应按照这个学说所预料的,同样的不稳定,虽然个别的大于六环的化合物确被合成,如泽林斯基合成了环壬烷(1910),佛蓝克(Frank)合成了环十一烷的衍生物(1910),但没有得到当时化学家应有的注意,因此大环化合物的发展延迟了将近三十年。

萨赫斯(Sachse, 1890)注意到碳与碳之间的键可以自由旋转,六个碳原子连成环时,碳原子可以不在一个平面上,每个键间仍可维持正常的 $109^{\circ}28'$ 的角度;这样的环叫做无张力环,因为没有张力,所以很稳定,而六碳以下的环,自由旋转受到限制,碳原子必须在一平面上。这样就解释了拜尔所不能解释的困难。按照这个理论,环己烷应有两种模型:

