

有机化学下册目錄

第一篇

無環化合物 (續)

第十三章	鹵代酸	192
第十四章	羧基酸	195
I	羧基一元酸	195
II	羧基多元酸	198
III	旋光異構體	200
第十五章	氨基酸和肽	209
I	氨基酸	209
II	肽	217
第十六章	醛酸、酮酸和互變異構	225
I	醛酸和酮酸	225
II	互變異構	230
第十七章	醇醛、醇酮和醌	233
I	醇醛和醇酮	233
II	醌	234
甲	單醌類	235
乙	寡醌類	257
丙	多醌類	261
III	高聚合物的概念	267
第十八章	碳酸衍生物	270
I	碳酸的直接衍生物	270
II	氨基甲酸和衍生物	272
III	氰酸及其他	272

第二篇

碳環化合物

— 2 — 有机化学下册目录

第一部份

脂环族化合物

第十九章	脂环烃及其衍生物	282
I	脂环族化合物的概念	282
II	脂环烃	289
III	脂环烃的衍生物	292
第二十章	萜类化合物	295
I	萜及其衍生物	295
II	萜、萜烯、萜及其衍生物	300
III	多萜类	305
IV	甾类萜葡萄糖	306
第二十一章	甾族化合物	308

第二部份

芳香族化合物

第二十二章	苯及其同系物	312
I	苯的结构	312
II	苯和同系物	320
第二十三章	卤代芳香烃	330
第二十四章	磺酸	333
第二十五章	硝基化合物	337
I	苯及其同系物的硝化	337
II	硝基化合物的还原	340
第二十六章	胺	342
I	制备及性质	342
II	苯胺及其衍生物	347
III	重氮盐	351
IV	偶氮染料	359
第二十七章	砷化合物	362

第二十八章	羟基化合物	364
I	酚	364
II	芳香醇	375
第二十九章	醛和酮	377
I	芳香族醛	377
II	芳香族酮	384
第三十章	醌	392
第三十一章	羧酸	397
I	苯甲酸及其衍生物	397
II	多元酸	400
III	羟基酸	403
IV	氨基酸	407
V	羧基在侧链上的芳香酸	408
第三十二章	多核芳香族化合物	410
I	联苯类和二苯甲烷类	410
II	三苯甲烷及其衍生物	413
III	三苯甲基染料	417
第三十三章	稠环芳香族化合物	420
I	萘	421
II	蒽	427
III	菲	434
IV	其他稠环化合物	437

第三篇

杂环化合物

第三十四章	含有一个杂原子的杂环	443
I	氧茂(呋喃)	443
II	硫茂(噻吩)	446
III	氮茂(吡咯)	449

- 4 - 有机化学下册目錄

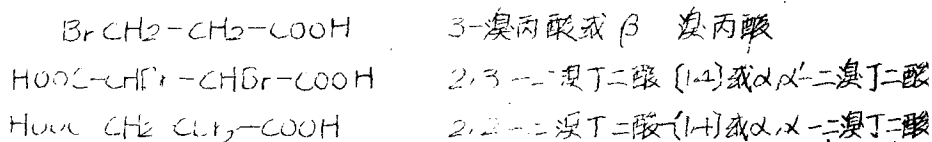
IV	氮茚 (吲哚)	455
第三十五章	含有多個雜原子的伍圈	461
第三十六章	含有一個雜原子的陸圈	470
I	氧芑 (吡喃)	470
II	氮苯 (吡啶)	474
III	氮萘 (喹啉) 和異氮萘 (異喹啉)	479
第三十七章	含有多個雜原子的陸圈	485
第三十八章	生物鹼	490
第三十九章	尿圈 (嘌呤)	494

第十三章

鹵代酸

在以前所講的各種類型的化合物，都祇含有一個官能團，因而是比較簡單的。我們在熟悉了這些單官能化合物的基礎上，下面要進一步學習多官能的化合物。例如這一章要討論的是在碳鏈上有鹵素取代的羧酸，簡稱鹵代酸。

鹵代酸中鹵原子取代的地位，一般可用數字來表示，但習慣上更常用的是希臘字母 α , β , γ ……，特別是在鹵代的二元酸中。下面是一些例子：

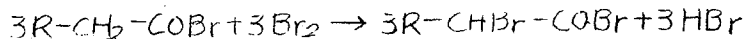
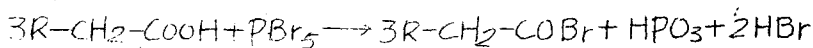


製備：

1) 羧酸的直接鹵化 在有催化劑存在時，羧酸可以直接被鹵素取代，由於羧基的影響，產物常是 α -鹵代酸。例如在有微量的碘、紅磷或硫存在時，丙酸被氯化生成 α -氯丙酸：

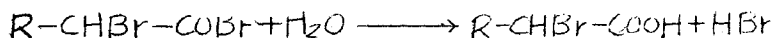


在謝林斯基 (Зелинский) 製備 α -溴代酸的方法中，並應用碘和磷作溴化劑。作用的第一步是生成碘溴，由於碘溴的 α -碳原子比羧酸更易取代，因而可以很順利地進行溴化：

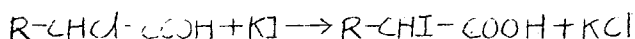


產物是溴代的碘溴，如要得到羧酸時，可用水處理：

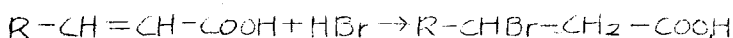
-193- 有機化學



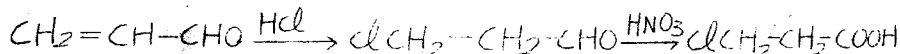
(2) 鹵原子的置換 碘代酸不能從羧酸的碘化取得，但可利用氯代酸或溴代酸中鹵原子的活性性，與碘化鉀相作用而製取，例如：



(3) 不能和酸與鹵化氫的加成， α 、 β -不能和酸和鹵化氫加成時，由於雙鍵共軛的關係，鹵原子總是加在 β -碳原子上：



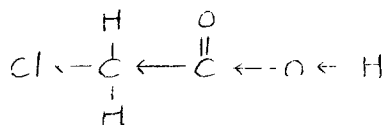
關於鹵代酸的製備 上面祇是幾種有代表性的一般方法，在具體製備個別的鹵代酸時，（在製備其他多官能化合物時也一樣），必需以已經學習過的知識作基礎，靈活運用，才能與實際相結合。例如在製備 β -氯丙酸時，以易於取得的丙烯醛作原料，先和氯化氫加成後，再進行氧化，是實際上应用的方法。



酸性：羧酸被鹵原子取代後，酸性有顯著的增加，下面是乙酸和三個氯代乙酸的電離常數：

	電離常數
CH_3COOH	1.8×10^{-5}
$CH_2ClCOOH$	1.5×10^{-3}
$CHCl_2COOH$	5×10^{-2}
CCl_3COOH	強酸

從門捷列夫的週期表中可以看出，氯的負電性比氫大，也就是說氯的吸電子性比氫大，如果用箭號（ $\longrightarrow$ ）來表示相對的電子密度分佈狀況，那麼由於氯原子的引入，就會有下列的情形。



第十四章

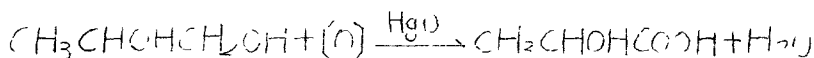
羧基酸

羧基酸或稱醇酸，是既包含羧基又包含羰基的化合物。下面我們將根據羧基和羰基的數目而分類加以敘述。

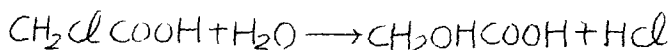
I 羧基一元羧酸

製法 羧基酸的製備，可以歸納到下面兩個範疇裡去：一，在酸中引進羧基；二，或者在包含羧基的化合物裡製出羧基。

(1) 二元醇——其中至少一個是伯醇——的小心氧化，例如：

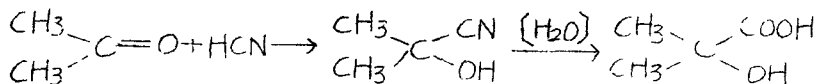
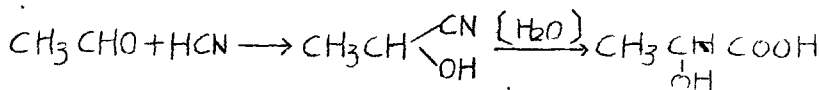


(2) 鹵代酸和水或鹼共熱



這一方法不適用於製造β-羧基酸，因為β-鹵代酸照這樣處理時，主要產物是α，β-不能而酸，這在上面一章已經論及。

(3) 先從氰氫酸和醛或酮製成氰醇，再從氰醇水解得到α-羧基酸
例如：



(4) 以前說過，從雷福爾斯基反應可以製得β-羧基酸酯，水解後就得到游離酸，這是一個很好的製備β-羧基酸的方法。

性质 — 简单的羟基酸是黏性液体或结晶性固体。低级的溶于水。羧酸的酸性由于羟基的引入而提高，这和卤代酸的情形一样，其程度也因羟基和羧基距离的增加而递减。

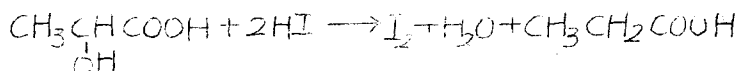
从化学性质来看，羟基酸既是醇，又是酸，所以它既有醇的反应，又有酸的反应，此外，它还有羟基酸所特有的反应。

作为酸而论，它们会和碱形成盐类，会和醇形成酯类。

作为醇而论，它们会和氢卤酸作用生成卤代酸



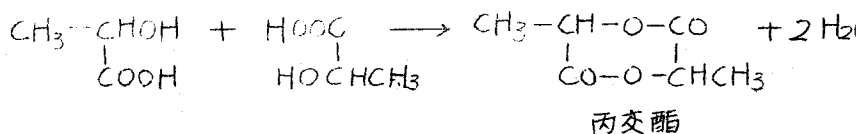
可以被浓氢碘酸还原成脂肪酸，例如：



羟基酸不仅含有醇的羟基，在羧基裡也有羟基，两者在性质上有一定程度的不同。例如 CH_2OHCOOH 用五氯化磷处理时会生成 CH_2ClCOCl ，但后者在常温用水处理，只有一个氯起作用，生成 CH_2ClCOOH 。

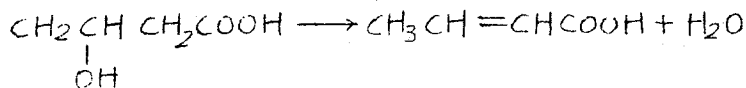
以上这些反应都和个别的醇和酸相同。至于羟基酸所特有的性质，依照羟基的位—— α ， β ， γ 等——而有不同：

(1) α -羟基酸加热时容易失去水。失水的过程是一个 α -羟基酸的醇基和羧基与另一分子的羧基和醇基相互成酯，得出一个环形的二酯，叫做交酯，例如：



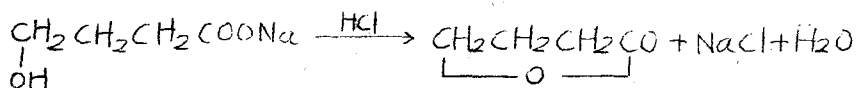
交酯水解时，就得到原来的羟基酸。

(2) β -羟基酸加热时易于失去水而生成不饱和酸，例如：

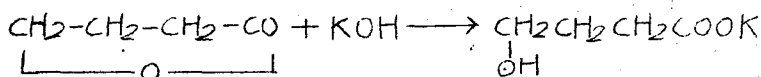


-197- 有機化學

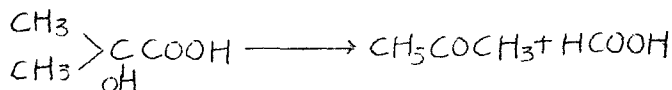
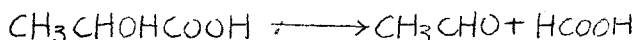
(3) γ -和 δ -羧基酸很容易失水形成環狀的內酯 因此, 游离的 γ -羧基酸很少存在, 例如 γ -羧基丁酸的鈉鹽在酸化時即生成丁內酯:



內酯, 像酯一樣, 在鹼溶液中水解生成它的鹽:

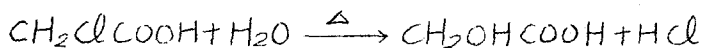


(4) α -羧基酸還有一個特殊反應: 和無機酸一起加熱時分解成為甲酸和醛或酮:



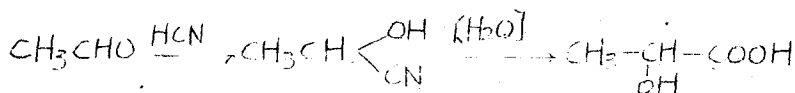
伯醇的羧基一元酸

(1) 乙醇酸 CH_2OHCOOH 是最簡單的羧酸, 存於未成熟的果實中。它是結晶性固體, 熔點 80° , 在水裡溶解度很大, 可以從氯乙酸和稀鹼或水煮沸而製得:

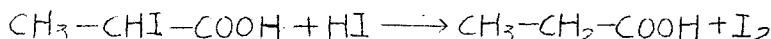


(2) 乳酸 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ 乳酸在實用上和理論上都有很大價值。乳酸很早就從酸牛乳中找出, 後來又發現了它的旋光性——一種與結構有關的光學性質, 在下面就要詳細討論——對於結構理論的發展, 具有很重要的歷史意義。

糖類用某些細菌發酵時能生成乳酸, 最简单的合成方法係從乙醛開始, 與氰化氫加成後再水解:



乳酸含有一个仲羟基，所以有仲醇的性质，例如和氢溴酸、加热的浓硫酸得到 α -溴丙酸， $\text{CH}_3\text{-CHBr-COOH}$ ，氢溴酸的作用与此相似，但氢溴酸过量时，则进一步还原成丙酸：



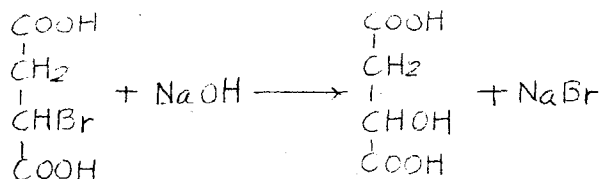
氧化时得到丙酮酸， $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ 。

乳酸主要作为一个弱酸用于制革、染色等工业，也作为防腐剂用于食品和饮料等工业。

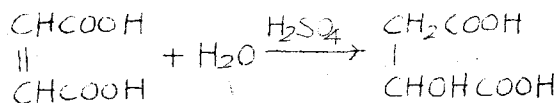
II 羟基多元羧酸

苹果酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ —— 苹果酸存在于未成熟的果实中。合成的方法

普通从溴丁二酸作原料，用碱处理而得



或从丁烯二酸加水制出：



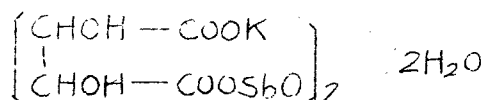
酒石酸 $\begin{array}{c} \text{CHOH-COOH} \\ | \\ \text{CHOH-COOH} \end{array}$ —— 在自然界存在于果实中，工业上酒石酸的主要来源是从酒醱酵中生成的酒石——酒石酸氢钾——制得。

酒石酸在工业上主要用于染色和作为医药用，实验室中常用的腓林 (Fehling) 溶液是混合酒石酸，氢氧化钠和硫酸铜的水溶液而成。因为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和酒石酸会生成络盐，所以並不沉淀而得到

—199— 有機化學

一丁深藍色的溶液，用於檢驗還原性物質，尤其常用於檢驗醣類。

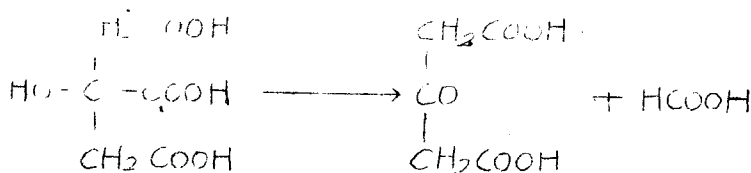
酒石酸氧銻鉀，又稱吐酒石，在工業上是重要的媒染劑，在醫藥上用作嘔吐劑，亦用於醫治水稻區流行的吸血虫病。



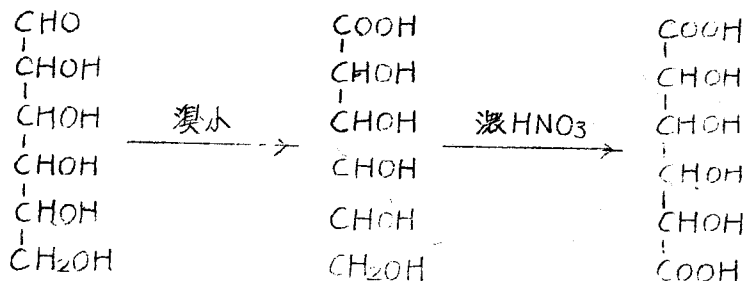
檸檬酸 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ —— 是自然界分佈最廣的酸類之一。在檸檬

橘、柑中等存在最多，在動物體內也有少量，工業上除了從檸檬汁、柑汁等製取外，主要由蔗糖、葡萄糖等用發酵取得。檸檬酸非常溶解於水，用在飲料、化妝等工業。

檸檬酸似其他α-羧基酸一樣，和酸共熱時會失去甲酸，生成戊酮-3-羧酸（丙酮=羧酸）：



葡萄糖酸和葡萄糖二酸 —— 葡萄糖是一個六碳的醣醛，用溫和的氧化劑、溴水、氧化時，醛基氧化成羧酸，得到葡萄糖酸；用更強的氧化劑，如濃硝酸，處理時，葡萄糖兩端的碳原子都受氧化，生成葡萄糖二酸：



III. 旋光異構體

旋光異構體，或稱光學異構體。在解釋這種現象以前，首先要明瞭光性的意義。我們知道光波的振動限於在一個平面以內的叫偏極光，當偏極光通過一個化合物以後，如果振動的平面改變了方向，那麼這個化合物就有旋光性。例如偏極光的振動面在進入此化合物以前是AA，通過以後，振動面轉過一個角度 α 變成BB。這角度 α 可用偏光儀來測量。旋轉角度的大小，隨旋光性物質的多少以及溫度而變動。溫度也，許有些影響。

通常用比旋光 $[\alpha]$ 來表示旋光的程度：

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$$

其中 p 是 100 克溶液內所含旋光性物質的克數，

d 是溶液的比重，

l 是光線通過旋光性物質的長度（公分），

要表示測定比旋光時所用光波的波長和溫度，可將前者記在 $[\alpha]$ 的右下角，後者記在右上角，例如： $[\alpha]_D^{20}$ 表示用鈉光的D線來測定，溫度是 20°C 。

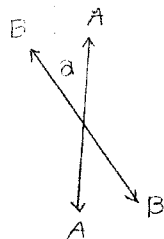
有時也用分子旋光 $[M]$ 來表示旋光的程度，

$$[M] = \frac{[\alpha] \times \text{分子量}}{100}$$

一般有機化合物的旋光性，並不因為溶解在溶液裡而消失，由此可見旋光性的產生，並不是由於分子在晶體內的排列，而是由於分子本身的構造，也就是說旋光性物質的分子結構，一定有某些特點。

從經驗中指出：旋光性化合物的分子結構中不包含對稱的因素。

從實驗中發現：每一個旋光性的化合物，都有一個對映結構體



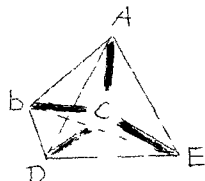
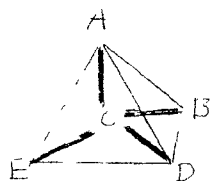
—201— 有機化學

· 它們的物理性質、化學性質完全相同（但有不同的生理作用），比旋光也相同，但旋光方向相反。

基於這些事實，范霍夫（Vanit Hoff）和勒貝爾（Le Bel）差不多在同時提出碳的四面體學說。（在這以前，布特列洛夫早已提出分子的立體結構的見解。）他們認為對應結構體之所以有相同的性質而相反方向的旋光，是由於它們有相同的分子構造而有彼此互為對映的空間排列。

舉最简单的例說：

在碳原子的四價上，如接以不同的原子或基，就有兩種可能不



同的空間排列，兩者的圖像有如異物和鏡影，因此稱為對應體，它們有相反的旋光方向。

像這樣的碳原子叫做不對稱碳原子。

一般說來，含有不對稱碳原子的化合物，多數是有旋光性的。但是這裡要着重指出：旋光性的主要原因是調整分子結構的不對稱。在多數情形中，含有不對稱碳原子的化合物，其分子結構都是不對稱的，但這既不是充分的條件，也不是必要的條件，具體的例子在以後再說：

分子的结构怎樣叫不對稱呢？要明瞭這一現象，首先要懂得“對稱”的意義。物體的對稱性是幾何上的問題，在這裡我們不能詳細討論，但可以指出，對稱的要素（在有機化學中用得到的）有兩種：一種叫平面對稱，另一種叫中心對稱。所謂平面對稱，是指在一个物體中，可以想像有一个對稱面，在對稱面的兩面是互相對稱的；換一種說法，就是一個物體和它的鏡影能够疊置而完全相同的。譬如一个茶杯，就具有對稱的性質，但像我們的手，五个手指長短不等，一邊是手心，一邊是手背，找不出一個對稱面來，因而是不對稱的；從另一方面看，左手和右手互成鏡影，但左手和右手疊

置時（手心朝一個方向），則是不同的，也就是不對稱的。上面說過，不對稱的物體有對映體，事實上左手和右手就是互成對映體的關係。

所謂中心對稱是指一個物體有對稱的中心。例如電風扇的葉子就有一個對稱中心，從一個葉子上的一點（譬如說葉子的尖端），引一條直線，通過對稱中心，在等距離的地方，是另一葉子的尖端。中心對稱在有機化合物中比較少見。

在有機化合物中，基於碳是³的立體觀念，具有不對稱原子的化合物就很可能缺乏對稱因素。當其這不具對稱的：有時具有兩個以上的不對稱碳原子而仍有對稱因素，或者沒有不對稱碳原子而依然缺乏對稱因素。具體例子在適當的部份再介紹。

根據這一理論來檢查一下過去學過的化合物，可以發現有很多是有旋光性和旋光異構體的。例如2-甲基丁醇-[(1)] $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\star}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{OH}$ ，其中帶星的碳原子和四個不同的原子或原子團相連接，因而是一個不對稱碳原子，所以它有兩個旋光異構體，它們的物理性質和化學性質相同，但一個比旋光是向左 $-\alpha$ ，另一個是向右 $+\alpha$ 。現在採用的表示旋光方向的符號是用“+”代表右旋，用“-”代表左旋，過去應用（事實上現在還繼續在用）的符號是英文字母*l*和*d*，分別代表左旋和右旋。

外消旋——從合成方法製造得到的含有不對稱碳原子的化合物，總是沒有旋光作用的。理由是合成產物包含等量的左旋和右旋體，彼此的旋光作用恰之互相抵消，這種情形叫外消旋，常用*dl*表示。

普通外消旋的形式有兩種：一種是外消旋混合物，祇是等量的兩種對應體混合在一起，沒有化學的結合；另一種是外消旋化合物，它是左旋體和右旋體的分子化合物。多數外消旋的情形都是屬於後面一類。

外消旋化合物，就現在所知，祇在固體狀態存在，在溶液中或

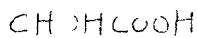
— 203 — 有機化學

在氣態狀態，就分解成兩對數量相等的對映體，因此，外消旋化合物和左旋體或右旋體在性質上的差異，除去旋光性這一點以外，僅限於固體時性質——像熔點，比重，溶解度，結晶形等，至於它的化學性質以及在溶液中的各種常數，則完全和右旋光性的異構體相同。

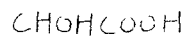
旋光性物質，在溫度或（和）催化劑的影響下，多半能發生分子內部的重排，這種重排的結果產生了旋光符號的改變，譬如從右旋變成左旋，或從左旋變成右旋。在達到平衡的時候，不管是从左旋或右旋的異構體開始，總是得到一半是左旋，一半是右旋的產物。也就是說，變成外消旋。像這樣的過程，叫做外消旋化。

旋光異構體的數目 因為每一個不對稱碳原子，能形成兩個對映體，所以一般地講，一個化合物已含有了不相同的不對稱碳原子時，就有二種可能的旋光性異構體。其中每兩個成為一對對映體。

有兩個不對稱原子的化合物——丁二酸含有兩個不對稱碳原子時，有兩種可能的情形：一、兩個碳原子上所連接的四个原子或原子團不尽相同者，例如氯·羧基丁二酸；二、兩個碳原子上所連接的四个原子或原子團完全相同者，例如酒石酸。

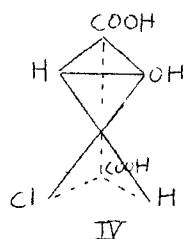
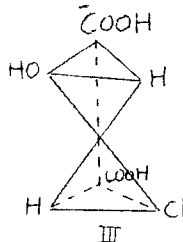
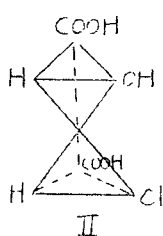
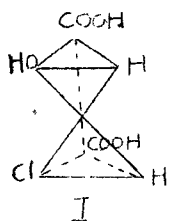


氯·羧基丁二酸



酒石酸

氯·羧基丁二酸的各種旋光異構體，可用下面的模型來表示：

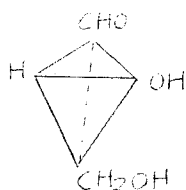


我们所画的四種可能的旋光異構体，它們全是有旋光性的。I，II互成鏡影，是對映体，III，IV也是對映体。所以I，II除旋光相反外，其他的性質都相同，III，IV也一樣。等量的I，II在一起就成為外消旋而沒有旋光作用；同樣，等量的III，IV在一起也沒有旋光作用。

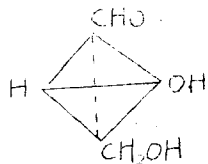
凡是旋光異構不成為對映体的，統稱為非對映体，例如上面的I和III，I和IV，II和III，II和IV，都是非對映体。它們不互成鏡影，所以旋光性固然不同，物理性質、化學性質也有程度上的差異。

費雪 (Emit Fischer) 的投影法——在上面一節中我們用了立体的模型圖來表示氯、羥基丁二酸的各种異構体。但是分子如果更複雜，照這樣画法就很不方便，同時也不清楚；所以事實上需要一種更簡便的表示方法。現在一致採用的是費雪投影法。

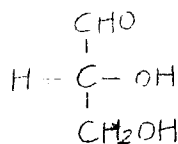
首先為質的2，3-二羥基丙醛（或稱甘油醛，被當作標準，規定它的結構可以用下面形式的模型來表示：



(甲)



(乙)



(丙)

圖甲是它的立体模型，画得对称一些就成為圖乙的形式，在这两个圖裡H和OH用实线连接，表示它們在前面，也就是在紙的上面；CHO和CH₂OH用虚线连接表示在後面，也就是伸向紙的下面。從圖乙投影在平面上，就得到圖丙，投影的結果，在同一平面上，就分不清在前面或後面，為了取得一致，費雪的投影法有下列的規定：模型必須照圖乙的方法放置，碳鏈的方向自上而下，並且伸向紙的後面，H和OH伸向紙的前面。所以看到圖丙，立刻就要联想到圖乙。因此，圖丙就不能照一般的結構式看待，H和OH的地位不能任意調動，或者說，圖丙不能離開紙的平面來轉動。