



有机化学
基本原理

(第二卷)

A. E. 齐齐巴宾著 叶秀林等译

高等教育出版社

有机化学基本原理

第二卷

A. E. 齐齐巴宾著

叶秀林等译

高等教育出版社

本书系根据苏联国立化学科技书籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的齐齐巴宾 (А. Е. Чижибабин) 著“有机化学基本原理”第二卷 (Основные начала органической химии, том II) 1957年第五版修订本译出。其内容包括脂环族、芳香族和杂环化合物的化学。在有关脂环族化合物的讨论中, 特别着重地论述了环状化合物的现代立体化学基础。对萜类化合物、甾族化合物、非苯的芳香性化合物、生物碱、维生素和抗生素进行了专章的讨论。

本书可供深入学习有机化学之用, 亦可供从事各种工作的有机化学工作者查阅参考。

参加本书翻译工作的为北京大学化学系叶秀林、龐礼、花文廷、金恒亮、唐恢同、隋乐恕 (按姓名的笔划多少为序) 等同志, 由叶秀林同志担任总校订。

有机化学基本原理

第二卷

A. E. 齐齐巴宾著

叶秀林等译

北京市书刊出版业营业许可证出字第 119 号
高等教育出版社出版 (北京景山东街)

商务印书馆上海厂印装
新华书店上海发行所发行
各地新华书店经售

统一书号 K13010·1151 开本 850×1168 1/32 印张 25 7/16 插页 4
字数 630,000 印数 0,001—6,200 定价(5) 2.70

1965年7月第1版 1965年7月上海第1次印刷

原出版社的話

A. E. 齐齐巴宾(Чичибабин)著“有机化学基本原理”一书的第二卷,也像其第一卷那样,经过了重大的修改。由于脂环族化合物化学的巨大发展和有必要对脂环族化合物的现代立体化学基础,特别是构象分析,加以介绍,所以使本书的这一部分增加了相当大的篇幅;此外还增添了新的一章,来阐述甾族化合物的化学。

在芳香族化合物化学这一部分中,篇幅也有一些增加,提供了关于苯的结构的概念,另外用不大的篇幅专门讨论了近年来发现的某些非苯的芳香性化合物——萘酚酮、萹等等——的化学。

在本书中,杂环化合物这一篇仅仅叙述基本概念和基本知识,因为杂环化合物化学的发展极为广阔,即使只作扼要的叙述,也需要另卷出版。在这一篇中,仅对杂环的天然物质、生物碱、维生素和抗生素等的最重要的代表性化合物作简短的介绍。

为了使读者对现代有机合成的可能性有一个概念,便在有关甾族化合物、生物碱和抗生素的各章中,用图式的方式引入了某些结构很复杂的天然物质的具有代表性的合成。

第二卷的总编辑是由现已逝世的 П. Г. 谢尔盖耶夫(Сергеев)担任的,他在许多年中为这本书的出版忘我地进行了准备工作。脂环族化合物化学各章是由化学硕士 A. Л. 李伯曼(Либерман)改写和补充的,甾族化合物化学的资料是由化学硕士 Л. Д. 伯吉逊(Бергельсон)提供的,木质素化学的资料是由化学博士 Н. Н. 邵瑞金(Шорыгин)提供的,结构和颜色之间的关系这一部分是由乌克兰科学院院士 A. И. 启普力扬诺夫(Киприянов)写成的,萘酮和萘酚酮的化学这一部分是由化学硕士 A. С. 郝浩洛夫(Хохлов)参

加編写的,他还写了关于抗生索的部分。在一般和个别的问题上,曾得到А. Н. 涅斯米揚諾夫(Несмеянов)院士、Б. А. 卡桑斯基(Казанский)院士、苏联科学院通訊院士М. М. 雪妙金(Шемакин)、化学博士 И. И. 巴棣雪夫(Бардышев) 和 В. Н. 別洛夫(Белов)、А. И. 柯罗列夫(Королев) А. Ф. 普拉戴(Платэ)、Б. А. 波拉-柯西茲(Порай-Кошиц)、Н. А. 普列奧布拉任斯基(Преображенский)、О. А. 雷烏托夫(Реутов)、Ю. К. 尤利耶夫(Юрьев)等教授們、化学博士А. Н. 考斯特(Кост)、化学碩士И. К. 柯罗必青(Коробицин)以及許多其他有机化学家們的宝貴意見和指示。出版社对所有参加这一工作的工作者們表示深切的感謝。

第二卷目录

原出版社的話..... x

第二篇 碳环化合物

脂环族

脂环族化合物的分类和命名.....	2
脂环族化合物的立体化学.....	11
环的張力.....	11
单环脂环族化合物的异构现象和立体异构现象.....	18
从其他族的化合物合成脂环族化合物的方法.....	30
环的相互转变.....	40
脂环族碳氢化合物的性质.....	47
脂环族化合物的天然来源.....	56
石油的环状碳氢化合物(石油烃).....	57
存在于精油中的脂环族化合物.....	59
煤和木材干馏的脂环族产物.....	60
天然的脂环族多元醇(环多醇)和羧基酸.....	61
单环脂环族化合物.....	63
环丙烷及其衍生物.....	63
环丁烷及其衍生物.....	65
环戊烷及其衍生物.....	67
环戊烷系列的天然产物.....	70
环己烷及其衍生物.....	73
环庚烷和环辛烷的衍生物.....	82
大环烃的衍生物.....	85
二环脂环族化合物.....	88
含有环被碳键隔开的化合物.....	88
胡蘿蔔素类化合物.....	89
含有环被碳-碳单键隔开的化合物.....	91
二环的螺烷或二环的螺环烷化合物.....	96
二环的稠环化合物.....	99
山道年及其近緣物.....	109

具有桥式二环体系的化合物.....	110
多环脂环族化合物.....	115

萜及其衍生物

鏈萜(脂肪族萜).....	120
环萜.....	122
单环萜.....	122
萜烷及其衍生物.....	123
萜二烯及其衍生物.....	128
二环和三环萜.....	136
薹类.....	137
蒎类.....	140
莰类.....	146
多萜.....	162
倍半萜.....	164
天然的树脂和香脂.....	170
树脂酸.....	171

甾族化合物

甾醇.....	179
胆汁酸.....	190
强心甙.....	198
蟾毒和海葱甙元.....	195
甾族皂甙.....	197
甾族激素.....	199

芳香族

芳香族化合物.....	210
苯的衍生物的异构现象.....	211
自脂肪族化合物合成芳香族化合物.....	215
芳香族化合物分子的裂解反应.....	218
芳香族化合物与氢化芳香族化合物的互相转变.....	219

苯系碳氢化合物及其一元衍生物

苯系碳氢化合物 C_nH_{2n-6}	223
苯的结构.....	242
芳香族化合物的偶极矩.....	251
苯核中的取代规则.....	254

卤代衍生物.....	259
硝基化合物.....	264
硝基在苯核中的硝基化合物.....	264
多硝基衍生物的复合物.....	270
硝基在侧链上的硝基化合物.....	271
硝基在侧链上的硝基化合物的互变异构现象.....	271
卤代硝基化合物.....	272
磺酸.....	275
一元酚和芳香族醇.....	278
一元酚.....	278
酚醛树脂.....	286
卤代酚.....	288
硝基酚.....	290
苯酚的磺酸.....	293
芳香族醇.....	294
芳香族醛.....	295
芳香族酮.....	300
酮和腙的立体化学.....	301
芳香族一元羧酸.....	305
论所谓的空间阻碍.....	316
芳香族胺.....	318
氨基在苯核中的胺.....	319
氨基在侧链上的胺.....	329
在核上有卤素、硝基和磺酸基取代的苯胺.....	331
对氨基苯磺酰胺的衍生物.....	334
硝基化合物还原作用的中間产物.....	336
亚硝基化合物.....	336
β-芳基羟胺.....	337
氧化偶氮化合物.....	338
偶氮化合物.....	339
氢化偶氮化合物.....	341
重氮化合物.....	342
胼.....	349
苯的含有磷、砷、锑的衍生物.....	352
磷的化合物.....	352
砷的化合物.....	354

錫的化合物.....358
芳香族金屬有機化合物.....359

苯系多元衍生物和含混合功能基的化合物

多元酚..... 363
酚基醇..... 369
 木素..... 370
 酚的互变异構現象..... 375
醌..... 379
 醌型化合物及其互变异構現象..... 385
 亞硝基酚和醌肟的互变异構現象..... 386
 鄰硝基苯酚和對硝基苯酚的互变异構現象..... 387
 煙的互变异構現象..... 387
醌醇..... 389
多元胺..... 390
氨基酚..... 393
偶氮染料..... 395
 偶氮染料的互变异構現象..... 397
論結構與顏色之間的關係..... 398
 染料和印染..... 405
芳香族多元羧酸..... 406
芳香族羧酸..... 412
 酚基酸..... 412
 鞣質..... 417
 羥基在側鏈上的羧酸..... 420
芳香族氨基酸..... 421
 氨基苯甲酸..... 421
 羥基在側鏈上的氨基酸..... 424
芳香族羧基醛和羧基酮..... 426
 羧基醛..... 427
 羧基酮..... 429
芳香族氨基醛..... 430
具有混合功能基的含砷化合物..... 430
論苯環上取代基位置的測定方法..... 432

含不飽和側鏈的芳香族化合物

煙..... 435

离子交换树脂(离子交换剂).....	439
醇和酚.....	442
醛和酮.....	442
羧酸.....	443
羧基酸.....	446

芳香族多核化合物

最简单的芳香族多核化合物.....	449
联二苯(联苯)类.....	449
联苯化合物的立体化学.....	452
联多苯.....	455
苯核由非环内碳原子连接起来的芳香族多核化合物.....	456
二苯甲烷类.....	458
三苯甲烷类.....	462
三苯甲烷类染料.....	464
四苯甲烷.....	471
联苈类.....	471
不对称的二苯乙烷.....	474
四苯乙烷.....	475
三价碳的化合物.....	476
含反常原子价的非碳原子自由基.....	480
三芳甲基型自由基稳定的原因.....	481
自由基的磁性.....	485
稠苯芳香族化合物.....	487
萘类.....	487
萘的衍生物的立体化学.....	508
蒽.....	510
蒽类.....	510
蒽的衍生物的互变异构现象.....	520
蒽醌的氨基和羟基衍生物.....	521
天然的蒽醌衍生物.....	525
茜素染料的印染和媒染料.....	526
菲类.....	527
复杂的稠苯芳香烃.....	532
多核链型体系.....	532
多核斜角型体系.....	534
致癌的碳氢化合物.....	537

非苯的芳香性化合物

萘酮.....	544
萘酚酮.....	546
萘.....	553

第三篇 杂环化合物

不饱和杂环化合物的芳香特性.....	564
--------------------	-----

五元杂环化合物

呋喃类.....	570
噻吩类.....	577
吡咯类.....	581
五元杂环的相互转化.....	587
吡咯及其衍生物的加氢产物.....	587
氯化血红素、叶绿素和其相关的物质.....	592
吡啶或苯駢吡咯类.....	602
吡啶和吡啶啉在核的吡咯部分上含有氧原子的衍生物.....	609
靛蓝和靛蓝类染料.....	615
咪唑.....	621
吡唑类.....	622
咪唑或甘噁啉类.....	627
其他的五元杂环.....	631

六元杂环化合物

吡喃类.....	635
色酮及黄酮.....	644
花色素.....	647
黄原酮.....	649
植物杀虫剂。鱼藤酮及其近缘物.....	650
吡啶类.....	652
氢对吡啶核加成的产物.....	669
联吡啶.....	674
砷吡啶.....	674

含有苯和吡啶的融合环系的化合物

喹啉类.....	676
异喹啉.....	686

吡啶..... 688

吡 嗪

吡嗪类..... 692

吩嗪、吩噻嗪和吩噻嗪..... 695

吡嗪的含砷同系物..... 699

噻嗪类..... 701

嘧啶类..... 701

嘌呤类..... 703

蝶啶类..... 710

生 物 碱

含有环外氮的生物碱..... 718

属于吡咯衍生物的生物碱..... 719

属于1-甲基偶联吡咯啉衍生物的生物碱..... 719

属于吡啶和嘧啶衍生物的生物碱..... 720

含有非稠合的五元和六元氮环的生物碱..... 721

含有两个非稠合的六元氮环的生物碱..... 723

含有稠合的五元和六元氮环的生物碱(莨菪烷类生物碱)..... 724

含有两个稠合的嘧啶环的生物碱..... 730

属于喹啉衍生物的生物碱..... 731

属于异喹啉衍生物的生物碱..... 740

属于吲哚衍生物的生物碱..... 755

属于咪唑衍生物的生物碱..... 766

含有嘌呤基团的生物碱..... 768

甾族生物碱类..... 768

抗 生 素

维 生 素

脂环族的维生素..... 788

芳香族的维生素..... 791

杂环的维生素..... 794

维生素的对抗物(抗维生素)..... 802

第二篇 碳环化合物

脂环族

脂环族化合物是在其分子中含有仅由碳原子組成环的一类化合物(苯及其衍生物不包括在內,它們被划分为另外一类,即芳香族化合物)。除少数例外,脂环族化合物比脂肪族和芳香族化合物都要晚得多才为人們所知道。

关于碳原子具有无限制的彼此結合成鏈的性能的概念^①,在早先很快地就被接受了,并且没有什么特别的反对意見,但碳鏈具有閉合成为环状体系的性能这一点,最初似乎是不十分清楚的。

仅在凱庫勒(Kekulé)提出的六元环結構式成功地运用于苯及其衍生物中以后,化学家們才信服了这些概念的正确性。

就在这个时候,化学家們研究了广泛存在于自然界的、通常是苯的氢化衍生物的萜类化合物,并且肯定了在一系列的情况下容易閉环成为六元环的基团;这促使人們想到六元环具有特殊的稳定性。同时,甚至还怀疑含有碳原子数目多于或少于六的环系的存在的可能性。

但是,从上一世紀的第90年代开始,就很快地积累了推翻这种見解的事实。在1883年前后,小普尔金(Perkin)^②合成了一系

① 不久以前制得了可被結晶成片状的正一百烷 $C_{100}H_{202}$ (熔点 115°)。高聚合物的碳鏈可以含有数目更多的碳原子。例如,高級聚苯乙烯是由含有10,000个互相結合着的碳原子的鏈組成的。乙烯按齐格勒尔(Ziegler)的方法,在三乙基鋁的存在下,于大气的压力下進行聚合,可以获得更长的鏈(多于200,000个碳原子)。

② 小威廉·普尔金 [William Perkin (1860—1929)]。出色的英国有机化学家,英国有机染料工业創始人(老威廉·普尔金)的儿子。他的工作涉及脂环族化合物的領域——环丁烷和环丙烷的衍生物,及生物碱和某些其他天然有机化合物的領域。

列的环丁烷衍生物。稍早一些，制成了环丙烷[傅倫得 (Freund), 1882年]，虽然其结构沒有在当时就得到确定。后来制成了环戊烷的衍生物(小普尔金, 1885年)。在 1893 年制成了环庚烷[B. B. 馬尔可夫尼可夫(Марковников)]。

后来又制成了含有多至十个碳原子的环状化合物，并且从 1926 年开始，由于 L. 卢起卡(Ruzicka)的系統研究，使十元环至二十二元环以及由 29 和 34 个碳原子构成的环也成为已知的了。

到现在为止，发表了許許多多从碳原子的开鏈化合物制备碳环的方法；研究了环系之間彼此轉变的一系列反应；通过合成，制成了很多的这类化合物；发现极大数量的这些化合物也存在于自然界，并且其中有許多化合物的结构已經由合成加以证实而得到确定；也研究了各系列的这类化合物的化学性质和物理性质，并且确定了它們之間的相互关系。

下面我們將看到，除了早已获得实际运用的萜类化合物及其衍生物之外，現在，許多脂环族化合物在有机合成工业中都具有重大的意义。

碳环化合物的研究在有机化学理論的发展中占有很重要的地位。

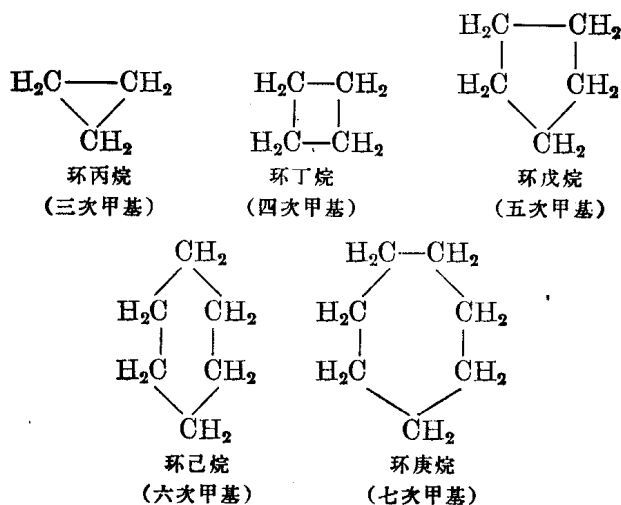
脂环族化合物的分类和命名

脂环族化合物^① 在其分子中可以含有一、二、三或更多的环，相应地分为单核或单环化合物、二核或二环化合物、三核或三环化合物，和所謂的多核或多环化合物。

由次甲基閉合成环的碳氢化合物是单核脂环族化合物的分类基础的化合物，因为这对于仅含单鍵并且具有組成成为 C_nH_{2n} 的每一类型的环烃來說，都是最簡單的。

① 这个名称是由巴穆貝尔格爾(Bamberger)在 1889 年提出的。

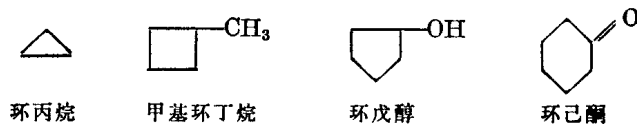
这些基本的碳氢化合物， 早先照例是按在环系中的次甲基数目来命名的， 例如， 称为三次甲基、 四次甲基、 五次甲基等等， 整个脂环族化合物则被称为多次甲基类化合物。 如今更多地是按日内瓦命名法来称呼它们， 对这些基本环烃就像对在分子中含有同数碳原子的烷烃那样来命名， 但在前面冠以“环”字， 例如， 环丙烷、 环丁烷、 环戊烷等等。



于是， 这些环状的碳氢化合物即统称为环烷烃。 对于具有五元环和六元环的碳氢化合物， 则广泛地应用由 B. B. 马尔可夫尼可夫和 V. H. 奥格洛布林 (Оглоблин) 提出的石油烃这个通用的名称。

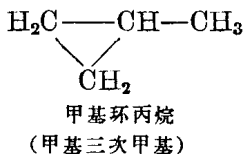
环己烷和在同一碳原子上没有两个烷基的环己烷同系物， 由于它们很容易转变成芳香族的碳氢化合物， 并且反应是可逆的， 所以也称为六氢苯类或氢化芳香族碳氢化合物。

近年来， 在文献中除引用上述的脂环族化合物的结构式之外， 还时常看到简化的式子， 例如：

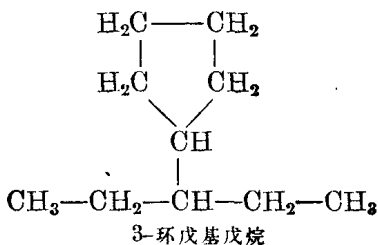


脂环族碳氢化合物的同系物的名称， 可由环的名称和取代环

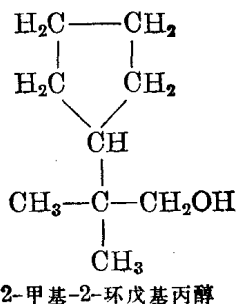
上氢原子的基团的通用名称相结合而获得。例如：



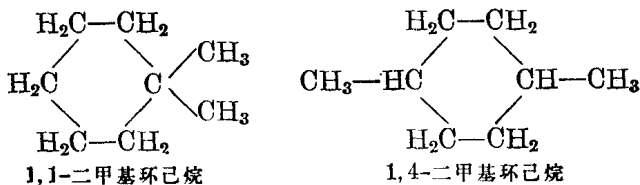
通常也以脂肪族的链为基础来命名：



这样的命名常用于带有长侧链的环烷烃。特别是当环不在链的末端，或者在链上还有其他取代基和支链时，常用这样的命名法，例如：



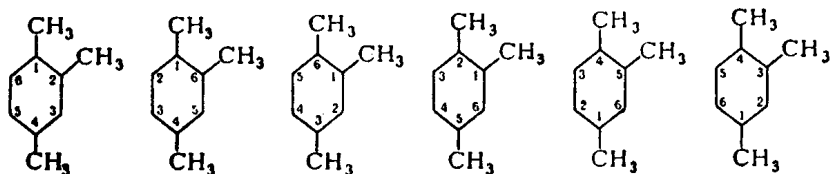
如果在环中，有一个以上氢原子为基团所取代，则这些基团在环上的相应位置必须用数字表示出来，例如：



当两个侧链位于同一碳原子上时，时常不用 1, 1 字样表示，而

冠以“双”字来表示。

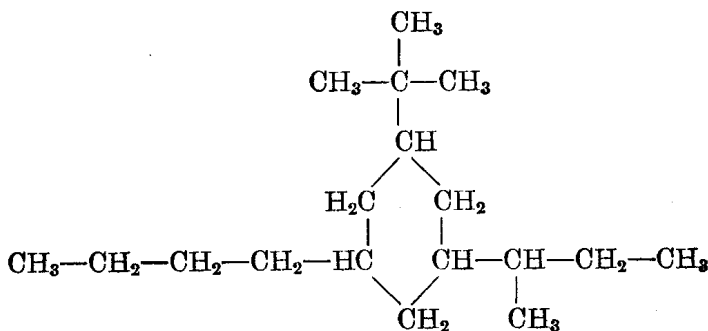
对数字的选择是不能任意的，要遵守环上碳原子的一定编号规则。当存在几个相同的侧链时，可将环上带有侧链的碳原子之一标以号数“1”，而将环上所有其他的碳原子按顺序予以编号。同时，在带有侧链的几个原子之间和不同的编号顺序之间必须加以选择，务使所有这些原子的编号数字最小。于是在下述三甲基环己烷可能有的六种编号方式中，只有第一种是正确的：



1, 2, 4-三甲基环己烷

在比较了带有侧链的原子的编号的总和之后，便可以容易地判知这些可能的编号中哪一个是正确的。正确的编号顺序应当具有最小的总和。在所举的例子中，第一个情况 $1+2+4=7$ 符合这个原则。很容易看出，在剩下的五个情况中，这样的总和都比较大。

当侧链的长度不同时，最小的数字应该给予最短的链。当几个侧链所含的碳原子数相同而结构不同时，最小的数字应该给予氢原子被取代得最少的甲基所衍生的基。于是，碳氢化合物



应当称为 1-正丁基-3-第二丁基-5-第三丁基环己烷(也可用另一