

理论有机化学

(上册) 袁开基编著

上海科学技术出版社

59.5
456
.1

理论有机化学

(上册)

袁开基 編著

上海科学技术出版社



24.5
156
:2

理论有机化学

(下册)

袁开基 编著



內 容 提 要

本书圍繞反应机制与立体化学两个中心，將有机化学中的一般性理論問題予以深入探討，并对共振論作了必要的介紹。照顧到讀者的不同水平，在討論电子学說时，本书是从头說起的。

本书可供高等院校教授同等課程，包括綜合大学及师范大学化学系的“有机化学結構理論”时作参考书，也供药师及化学工作者自学进修应用，或为正在讀普通有机化学的学生作补充讀物。书后附評述性参考文献千余条。专业属基本有机化学的研究生，或已有一定水平的研究人員，还可利用附录深入钻研。为了达到不同的目的，在內容安排上作了适当的布置。

理 论 有 机 化 学 (上册)

袁 开 基 編 著

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出098号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 880×1168 1/32 印張 11 6/32 排版字数 292,000

1963年11月第1版 1964年8月第2次印刷

印数 3,101—8,100

統一書号 14119·1120 定价(科六) 1.55 元

內 容 提 要

本书围绕反应机制与立体化学两个中心，将有机化学中的一般性理論問題予以深入探討，并对共振論作了必要的介紹。照顧到讀者的不同水平，在討論电子学說时，本书是从头說起的。

本书可供高等院校教授同等課程，包括綜合大学及师范大学化学系的“有机化学結構理論”时作参考书，也供药师及化学工作者自学进修应用，或为正在讀普通有机的大学生作补充讀物。书后附評述性参考文献千余条。专业属基本有机的研究生，或已有一定水平的研究人員，还可利用附录深入钻研。为了达到不同的目的，在內容安排上作了适当的布置。

理 论 有 机 化 学 (下 册)

袁 开 基 編 著

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印張 9 20/32 排版字數 249,000

1963年11月第1版 1964年8月第2次印刷

印數 3,301—8,100

統一書号 14119·1121 定价(科六) 1.35 元

序

210542/07

本书脱胎于上海第一医学院药学系药物化学专业的一門同名課程的讲义。它的目的不独为高等院校教授同等課程时作参考书，也为已学过普通有机化学，无机再学类似課程者作自学进修之用，或为正在学普通有机化学者，提供一种补充讀物。因此本书假定讀者所已掌握的理論知識是比較少的。

希望深入钻研的，包括从事基本有机的研究生，还可利用附录选讀有关論文以資深造。

經驗告訴我們，选讀普通有机化学的学生一般多希望能知道一些这門学科的理论問題，特别是以有机化学为专业的，就更迫切要求了解本門学科的內在关系。而一般普通有机化学教科书給人的印象，似乎这門学科是缺少理論基础的，頗难使求知欲强烈的讀者得到滿足。

本书第1~8章概括綜述有机化学中的电子学說，它們主要是为正在讀普通有机，或讀过了而这方面知識較少的讀者写的，在我校作为普通有机的一部分。这些內容，一般普通有机化学教科书中虽有一些，但往往不够系統。为了便于讀者在掌握脂肪族单官能团性质后即能讀懂，除第4章外，尽量避免用芳香族化合物作为例子。

第4章有关共振論的討論，虽然不能避开芳香族化合物来談，但有了一個比較完整的共振論界說(見59頁)，掌握了它，想来應該能正确理解什么是共振論了。

共振論虽有缺点与錯誤，但也有其功績和可取之处。以直观模型近似地定性描述分子的真實結構，有其一定的现实意义。所以本书在許多地方应用了共振論的解释，但需說明的是，結構理論的討論，不属本书职责。由于国内尚少完整地介紹共振論的文章，

07371

本章写的内容比較多些,因为不論是应用或批判共振論,总得先正确了解什么是共振論,而且目前大多数的有机化学书籍都提到共振論,为了看懂这些书,了解共振論也是必要的。

至于其他几章,以及共振論章的細节部分,主要是为专业学生,或要求較高的一般讀者写的,因此假定讀者已掌握全部普通有机化学,而且具有一定的物理化学基础。为了便于讀者自学,行文力求深入浅出。其中某些基本内容,在普通有机化学中或多或少地学过一些,但究竟学了多少,各校各个专业之間,頗不一致;为了保证本书的完整性,我們采取基本从头說起的办法。

为了满足不同要求,某些課題必須分段加以处理,分为初論与再論(第9~13章都是再論),然两者連接起来,仍不失其完整性与連貫性。讀者可以根据实际需要,灵活运用。

什么是理論有机化学?这还是一个可以爭鳴的問題。但是作者认为,既然如此定名,其内容必須以動的化学而非以靜的物理为主题。虽然中国和苏联的綜合大学称类似的課程为“有机化学結構理論”,但萊烏托夫在莫斯科大学所用的教材,称为“有机化学理論問題”(有高教出版社的中譯本),名称与实际内容,都是以化学为重点的。另一类似的苏联教材,Т. И. Темникова編著的《有机化学理論基础》(1959),也是以討論化学反应为主的;高振衡的《有机化学結構理論》亦然。故学科名称是否恰当,尚值得考虑。要彻底了解理論有机化学,結構的理論固然必需,但只能作为一种工具,为說明化学服务。理論有机化学是应用結構理論,不是研究結構理論。名符其实的“有机化学結構理論”是物理,而作者不能同意例如 M. J. S. Dewar 的說法:理論有机化学基本就是原子物理的一个分支(见 *Progress in Organic Chemistry*, vol. 2, p. 1, 1953)。化学与物理是有明显分工且已长期分家的兩門学科,沒有“张冠李戴”的必要。即使是边缘科学,也只能說其范围兼跨两者之間,而且必然偏向某一方面。化学毕竟是“化”学!

同时,理論有机化学也不能代替物理(或理論)化学的任何部分。作者认为凡是一般性的討論,例如热力学和化学动力学上的

原則性問題，仍應屬於物理化學的範疇。理論有機化學不是有機的理論化學，乃是理論的有機化學。

作者認為理論有機化學只是普通有機化學的延續，在後者的基礎上，將其中有關一般性的理論問題再予以深入探討。由於有機化學的面太廣泛，不可能在一年內將關鍵性的問題講解透徹，所以凡屬有機化學類型的专业，例如綜合大學化學专业的有機專門化，或醫藥院校藥學系的藥物化學专业，都應該以本課程來充實其內容。作為一本書，自然還要加以選擇和組織。

既然理論有機化學只是普通有機化學的延續，是否可適當增加後一課程的學時數而使兩者合併，不必另立理論有機這一名目呢？作者認為不可能，而且即使勉強湊在一起，也是沒有好處的。理論有機化學建築在完整的普通有機化學的基礎上，而普通有機化學必須照顧教學次序。例如在普通有機化學中，異氰酸酯的化學總是在 Hofmann 反應後面講述，這有一定的理由，但倘若不先了解異氰酸酯的化學，很難以講清楚 Hofmann 反應的機制。教授有機化學，同其他學科一樣，不能一時傾吐所有，必須隨著學生所掌握的事實的累積，逐步提高理論水平，否則反會引起學習上的混亂（參看陳仁烈，談談“講深講透”，光明日報，1962年9月29日3版）。作者同意 J. W. Baker 的建議（見 *Electronic Theories of Organic Chemistry* 的序），應在經典的結構有機化學的基礎上講授理論有機化學。

曾有一些教科書（例如 J. Packer 與 J. Vaughan），試圖在一年內授畢有機化學課程，其中包括比較完整的反應機制。根據作者的體會，這並不是一個良好的辦法，因為既不能節省時間，又不合學習程序。通常在一學年內講授包括電子學說的有機化學課程，其給同學的印象，往往可能認為電子學說是“白說白話”，結果造成同學亂套電子學說的傾向。原因就在於他們所學的反應機制，常未清楚交代所得結論的實驗根據，以致誤認為這些結論是輕易可下的。例如在未有比較的分率因數的數據之前，芳環上基團的確實影響有時就難以決定（見 291 頁），但是分率因數的概念，一般教

科书是根本不提的。甚至有时連教科书本身，因編写并不要求充分的証明，也会不自觉地陷入錯誤。例如酯类的碱催化水解，考虑到它的二級反应和酰-氧分裂事实，根据直觉的推論，可能有取代或加成两个机制，后者已被証明为正确的（见 116 頁），但教科书中却常有以前一机制为淮者，因为在未提供証据的条件下，是难以明辨是非的。

本书内容围绕反应机制与立体化学两个中心，是有所根据的。英国化学学会出版的化学进展年刊(*Annual Reports on the Progress of Chemistry*)，其报道的分日情况大体反映化学发展的趋势。該刊关于有机化学的报道，在 1935 年以前全是以化合物的类族分日的，說明那时的有机化学是实验的。1935 年出现了“立体化学”和“聚合”二个一般性的子目，此后迄 1948 年，虽每年經常有一些一般性的报道，而项目除“立体化学”外，多是沒有一定的。显然，此时有机化学已逐渐有較多的理論基础，却还没有形成一个完整的理論体系。1949 年出现了第一次以“理論有机化学”为子目的报道，且自此以后，每年都有这个子日，可知此时理論有机化学的体系已建立起来了。在 1949~1961 年間，每年均有的一般性报道，除“理論有机化学”外，只有“一般方法”，但后者作为方法論，显然不属于本书的范围。此外，报道次数最多的为“立体化学”（1949~1961，13 年内共 6 次），这也是 1949 年以前較常出现的一般性报道子目（1935~1948，14 年内共 6 次）。因为化学进展年刊中的所謂“理論有机化学”，重点在于反应机制，所以围绕立体化学与反应机制两个中心，大体已可說明有机化学中的一般性的理論問題了。这一看法是比較普遍的，例如 E. E. Turner 与 M. M. Harris 分有机化学为三个主要支派，即分子构型、反应机制与天然产品結構（见他們所著的《有机化学》，1952 版的序），自然第三种是不属一般理論性的。

至于反应机制与立体化学这两个内容，在教学上究竟应该孰先孰后，是各有利弊的，因为任一討論都会相互牵涉。本书把立体化学放在反应机制之后，主要由于它較难体会。

在立体化学的范畴中,本书不以光学异构作为重点讨论之一,因为近年来这方面比较缺少重大进展,特别由于构象分析的崛起,它较之几何异构似乎有所减色了;并且几何异构(包括构象)与反应的关系,较之光学异构为多,而本书重点是在有机化学中动态的方面的。同此理由,凡纯粹有关结构或物理性质的材料,与反应关系不大者,本书尽量少谈。

有些人可能低估了本课程的教学意义。他们认为某些理论不够成熟,因而在教学中的价值不大。作者认为,凡是较新的理论,起初难免不很成熟,某些理论将来可能证明是错的,但在其尚未证实错误之前,总有一些事实根据。愈是不够成熟的理论,愈多反驳的理由,既然未被推翻,就说明反驳的理由也不一定十分充足。象这样针锋相对的局面,最易锻炼我们独立思考的能力。教学的目的不仅传授知识,更重要的在于培养学生的独立思考能力。所以本课程不但介绍科学成果,也对研究和思想的方法作了分析。讲授时,必须贯彻唯物辩证法,在许可的范围内,将道理证据反复说透。

外国人名,本书都未以汉字译音,并且将俄文人名(及杂志名等)拉丁化了。作者认为在推行文字改革的过程中,西名汉字译音已失其意义。既然在国际交流中,连自撰论文的中国人名都要拉丁化,为什么俄文的不能?俄文拉丁化,是有一套现成的直译(Transliteration)办法的,可回推俄文原字(见附录Ⅲ),比汉字译音好得多。作者在发表于上海市化学化工学会1961年年会的“共振论的评价问题”一文中,即已如此实行提倡。其后刘大元同志发表相同意见于1962年5月12日光明日报的“文字改革”双周刊,更引起广泛的注意。作者认为这是解决汉文译音困难的唯一实际可行的办法,所以在本书也采用此法。

本书的编写,多半取材于第二手资料,为此研读了各种有关的教材、专著与评述,但也有许多地方,为了使问题说得更透,曾从原始资料得到补充。同时也从原始资料获得了一些较新而比较重要的进展。至于所引证的文献,除极少数上海没有的外,绝大多数是曾经核对过的。

附录是曾經投入相当大的工作量的，但是作者深信，它的用处可以足够抵偿。不然，許多有价值的論文，特別是較早的或登載于較不常見的杂志中的論文，可能被长期湮灭。或謂，早期的論文太老了，意义不大。然据作者的經驗，若內容仍属正确，它們往往較浅显易懂；若內容錯了，也能反映历史发展情况，故仍有其独特的参考价值。至于同一主题，同一性质，同一时期的两篇以上文章，既然执笔者不同，风格各异，相互参閱，也可“取长补短”。

本书在編写时得到許多同志的帮助，作者表示衷心的感谢。首先是领导的支持，使这工作成为可能。在具体工作上，本教研組的徐成治同志，所給予的帮助最多。他除做了几乎全部的輔助工作——包括誊抄，核对文献，校对及編索引等之外，还对本书的內容提出許多宝贵的意見。組內其他同志，特别是薛芬同志也对本书提过改进的意見；費楚华同志并誊抄了一部分稿件。本系物化教研組的吳鴻俭同志，曾为作者解答了若干有关物理化学的問題。校外則中国科学院有机化学研究所的黃耀曾和黃維垣两先生，曾經閱讀过油印的讲义，并提出意見。还有，本书作为讲义所教过的64級与65級的同学，由于他們的穷追細問，对于本书的质量也起到了一定作用。他們对于这門課程所表示的爱好，給了作者愉快的鼓舞。本校及中国科学院华东分院和有机化学研究所图书馆的工作同志們，在資料工作上給予作者不少帮助。

尽管如此，本书不免还存在着許多缺点，对此的全部責任，应由作者一个人担負。发表的目的之一，也在于爭取更多同志的帮助。因此欢迎讀者提供各种意見，俾本书有机会再版时，得借以修訂，是所至盼。

袁 开 基

上海第一医学院药系有机化学教研組

1963年1月15日

上册目次

序	i
第一章 反应机制	1
1. 反应机制的意义与重要性	1
2. 经典有机化学中的反应机制	2
3. Hofmann 反应的反应机制	2
4. 生成优洛托品的反应机制	5
5. 酯化反应的机制	8
第二章 价键的现代观	11
1. 价键的进一步阐明(电子学说的应用)	11
2. 偶极矩 (Dipole moment) 与等张比容 (Parachor)	14
3. 量子化学中键的概念	15
4. 键长, 键角, 键能	22
5. 量子化学的意义与局限性	25
第三章 解释反应机制的电子学说综述	29
1. 电子学说之应用于化合过程	29
2. 两类反应与过渡状态(Transition state)	30
3. 游离基反应示例	31
(1) 烯属化合物的氧(或过氧化物)-催化聚合	31
(2) 饱和烃的热裂分解	32
(3) 催速氢化	34
4. 离子反应	35
5. 两种极化与四种效应	35
6. 两种取代、两类试剂与分枝反应	48
7. 离子反应示例	50
第四章 共振论及其评价	51
1. 共振论及其背景	51
(1) 经典结构式的缺点	51
(2) 中阶论, 中介论与共振论	52

(3) 量子力学的共振	56
(4) 量子力学共振的推广与共振論的定义	58
(5) 共振結構与 Schrödinger 方程式	60
2. 共振的条件	61
(1) 所謂共振的結構必須符合价鍵的規律	61
(2) 共振結構的原子核位置应相同	62
(3) 共振結構只可通过一个或一系列的短距离电子移轉而 相互轉变	63
(4) 共振結構的能量应大約相等	63
(A) 一个合理的結構是比較稳定的	64
(B) 共价鍵愈多的稳定性愈大	64
(C) 凡有两个以上电子于氢原子的外层(偶对定律), 或八个以上电子 于第一排元素的外层(八隅定律), 或十二个电子于第二排元素的 外层者等等, 为不稳定的結構, 可以不計	65
(D) 一个含有不同的电荷相隔离的結構, 不及无电荷隔离的稳定	66
(E) 一个原子上有双电荷, 或两个相同的电荷分占两个邻近原子的 結構, 是不稳定的	66
(F) 当一个碱性的原子, 其未共享电子对配位于邻近原子而形成双 鍵时, 結構得到稳定	67
(G) 负电荷在电負性最大的元素的, 其結構愈稳定	69
(H) 共振結構的最低稳定性問題	69
(5) 共振結構必須含有相同数目的未成对电子	69
3. 共振的后果	73
(1) 共振对于分子稳定性的影响	73
(2) 共振对于鍵长的影响	76
(3) 共振对于化学性质的影响	77
4. 对共振論的相反意見与 Pauling 等的答复	79
(1) 反对共振論的意見	79
(2) Pauling 等的答复	84
5. 作者个人的看法	86
第五章 有关烯属化合物的反应初論	91
1. 烯属化合物的加成反应	91
(1) 卤素加成(附取代)	91

(2) 酸的加成	94
(3) 共轭双键的加成	96
(4) 加成中的游离基反应(过氧化物效应)	97
2. 烯烃的烷基化反应(附 Lewis 酸及 Lewis 碱)	99
3. 饱和烃与烯烃的异构化	103
4. 烯属化合物的酸催化聚合	104
第六章 有关羰基的反应初论	106
1. 羰基的加成	106
2. 羰基诱导效应的影响与 α -氢原子的卤代	109
第七章 酯化与水解初论	112
1. 酯化、水解及类似反应	112
2. 酯化与水解的复杂性(附一般的和特效的酸碱催化)	113
3. 酯类的碱催化水解	115
4. 一般酯类的酸催化水解	117
5. 叔醇酯的酸催化水解	119
第八章 取代反应与 β-消除反应初论	122
1. 取代反应的三个类型	122
2. S_N1 与 S_N2 反应	122
3. 亲核取代可能发生的立体化学影响	125
4. β -消除反应	127
5. 四种反应的并存与相互消长	129
第九章 取代反应中的分子重排	132
1. 新戊基-叔戊基-重排及 1,2-移转	132
2. 有利重排的条件	135
3. Demjanow 重排	136
4. 片纳醇重排(Pinacol rearrangement)	139
5. 丙烯基的重排(Allylic rearrangement)	143
第十章 消除反应的定向与重排	151
1. Saytzeff 定则与 Hofmann 定则	151
2. 超共轭效应的稳定影响	152
3. 超共轭效应与 β -氢原子的酸度的矛盾	153
4. α -及 β -取代对于卤代烷类的消除反应的影响	154
5. Hofmann 降解及类似的消除反应	156

6. 定向的立体化学解释	157
7. 消除反应中的重排	160
第十一章 加成与消除的立体化学关系:邻近基团的参预取代反应	168
1. 烯键的反式加溴	168
2. 反式加成的解释	170
3. 分步加成的更多例证	171
4. 取代反应中邻近基团之参预	173
(1) 邻近卤原子的参预反应	174
(2) 邻近硫或氮原子的参预反应	176
(3) 邻近氧原子的参预反应	179
(4) 基团的参预反应能动力	181
5. 烯键加氢的立体化学关系	182
6. 烯键羧基化 (Hydroxylation) 的立体化学关系	182
7. 烯键对其他试剂加成的立体化学关系	185
8. 炔键加成的立体化学关系	185
9. 消除反应的立体化学关系	187
第十二章 再论羰基反应	195
1. 羰基活性的变异	195
2. 非碳原子对羰基碳原子发生添加的诸加成反应	196
(1) 亚硫酸氢钠的加成及其与 Bucherer 反应的联系	196
(2) 作为半缩醛的生成,与水解机制研究的变旋光作用	200
(3) 缩氨基脲的生成,羰基与氨衍生物加成的典型	202
3. 碳-碳缩合反应	208
(1) 醛醇缩合及继以脱水的诸反应	208
(A) Tollens 缩合	210
(B) Claisen-Schmidt 反应	210
(C) Perkin 反应	210
(D) Knoevenagel 反应	212
(2) Claisen 缩合与 Dieckmann 缩合	214
(3) 安息香缩合 (Benzoin condensation)	216
4. 由于阴性氢离子转移的诸反应	218
(1) Cannizzaro 反应(附联安息香酸重排)	218
(2) Meerwein-Ponndorf-Verley 还原与 Oppenauer 氧化	223

(3) Tishchenko 反应	224
5. α, β -未饱和羰基化合物的加成反应	225
(1) Michael 反应	227
(2) Diels-Alder 反应(附四点型反应)	229
第十三章 酯化与水解的进一步探讨	237
1. 酰-氧分裂与烷-氧分裂的验证方法	237
2. 酯化与水解反应机制的类别	239
3. 碱催化的酰-氧分裂 ($B_{A_0}1$ 与 $B_{A_0}2$)	240
4. 碱催化的烷-氧分裂 ($B_{A_1}1$ 与 $B_{A_1}2$)	241
5. 酸催化的酰-氧分裂 ($A_{A_0}1$ 与 $A_{A_0}2$)	244
6. 酸催化的烷-氧分裂 ($A_{A_1}1$ 与 $A_{A_1}2$)	250
7. 强酸及无机酸酯的水解	251
8. 基于酯化与水解机制的不同酰化剂活性变异的解释	252
第十四章 芳香族性与苯的结构问题	255
1. 芳香族性的表现	255
2. Kekulé 及其同时代人的苯的结构	257
3. 近代对于苯的认识	262
4. 苯、石墨、钻石	264
5. 顺磁性 与 反磁性	265
6. 双键征 与 键级	267
7. 双键征观念在稠苯中的应用	268
8. Kekulé 经典式的经典证明	270
9. 苯环以外的芳香族性	273
(1) 非苯的双键连续共轭碳环	273
(2) 杂环化合物的芳香族性	275
(3) 五员和七员碳环的芳香族性	278
(A) 环戊二烯	278
(B) Tropolone	280
(C) Azulene	282
第十五章 芳香族的取代反应、I. 亲电子取代总论	286
1. 普遍的取代反应是芳香族环稳定性的必然后果	286
2. 先在基团的推电子或吸电子效果, 对定位及对再取代的影响	289
3. 各种方式的推电子与吸电子	293

4. Hammett 方程式及由它所启发的正价三甲胺基定位的 另一种可能机制,定位与中間生成物稳定性的关系	295
5. 影响基团定位的其他諸因素	301
6. 先得多取代基对定位影响的爭竞	303
7. 邻:对比例	305
8. 定位的外来影响	309
(1) 伪酸类与伪碱类	309
(2) 反应的 reversible 性与定位的关系	311
(3) 試剂的反应性与定位的关系	311
9. 非苯的芳香族环的定位	312
(1) 稠苯系	312
(2) 杂环类	314
第十六章 芳香族的取代反应、II. 典型的亲电子取代反应	318
1. 硝化反应	318
(1) 在混合酸中的硝化	318
(2) 在浓硝酸中的硝化	322
(3) 在稀硝酸中的硝化	322
(4) 在有机溶剂中的硝化	324
2. 磺化反应	325
3. 卤代反应	327
4. Friedel-Crafts 反应	332
(1) 烷基化反应	333
(2) 酰化反应	337
5. Gattermann-Koch 合成(1897)与 Gattermann 合成(1907)	339
6. 其他的亲电子取代反应	340