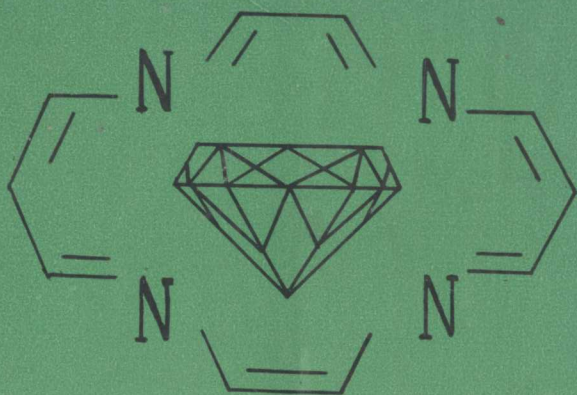




【英】T.L.基尔克雷斯特新著

张自义 管作武 陈新 译

金 声 张自义 审校

杂环化学

杂环化学

● 兰州大学出版社



主编：王乃仁，副主编：曹树基、曹树基
 编委：王乃仁、曹树基、曹树基、曹树基
 编委：王乃仁、曹树基、曹树基、曹树基

杂环化学

王乃仁 主编



清华大学出版社

杂 环 化 学

〔英〕T. L. 基尔克雷斯特 著
张自义 管作武 陈 新 译
金 声 张自义 审校

兰 州 大 学 出 版 社

(甘)新登字第 08 号

内 容 简 介

著名有机化学家英国利物浦大学 T. L. 基尔克雷斯特教授的新著《杂环化学》是一本难得的高等学校教学参考书。该书总结了有关杂环化学的结构、性能、合成反应、相互转换等方面的最新研究成果。全书共十一章:第一章理论部分,二~四章论述芳香和非芳香杂环的特殊性质及成环方法,五~十章介绍各类杂环的合成、性质和用途、第十一章按环系大小及杂原子多少将杂环分类并命名。本书结构严谨、取材新颖、内容丰富、表格醒目,是目前公认的很有价值的最新教科书。

本书可供综合大学化学系有机化学专业、生物系生物化学专业、医学院校药学专业以及师范院校有关专业的高年级学生、研究生阅读,也可供从事有机合成、天然产物、杂环化学等方面研究的科研人员、工程技术人员参考。

杂环化学

英] T. L. 基尔克雷斯特 著

自义 管作武 陈 新 译

金 声 张自义 审校

兰州大学出版社出版

(兰州大学校内)

兰州人民印刷厂印刷

甘肃省新华书店发行

开本:850×1168 毫米 1/32

印张:15.25

1992 年 12 月第 1 版

1992 年 12 月第 1 次印刷

字数:379 千字

印数:1—2000 册

ISBN7-311-00440-3/O·66

定价:4.91 元

译者前言

我国已故有机化学家袁开基教授在他编者的《有机杂环化学》一书前言中,曾对我国杂环化学的现状有过这样的描述:“杂环化学是普通有机化学课中被遗弃的‘孤儿’。”情况也许就是如此。尽管人们知道迄今数百万个已知的有机化合物中几乎有一半含有杂环核;半数以上的天然产物、天然和人工合成的大多数色素、核酸、酶大多以杂环为母核;人类赖以生存所必需的大量医药、农药、染料、某些助剂、一些特种高分子材料都由杂环组成。从理论上讲,各种杂原子(包括硅、磷、砷、钛、钼、钴等)引入碳环体系,必将呈现新性质,这就开辟了验证有机化学电子理论及其它相关理论的又一新领域。正由于此,在一些发达国家,当代杂环化学受到普遍重视,许多著名大学如牛津大学、海德堡大学、利物浦大学的化学系高年级学生都专设杂环化学课,相应的科研也十分活跃,专著层出不穷。然而在我国,由于种种原因,不少人误认为杂环合成理论类同于一般有机化学,只要普通有机化学学好了,杂环也就不学自会。这种“触非杂环而通杂环”的偏见,阻碍了我国杂环化学在教学上的系统化,致使今日杂环化学较之物理有机、有机合成、天然有机、有机分析、立体有机等,无论从教学和科研上都赶不上时代的步伐,确象一个被遗弃的“孤儿”。为了缩短这个差距,克服有机化学分枝学科发展上的不平衡,出版一些新的杂环化学专著,是十分必要的。

“他山之石,可以攻玉。”在国内这方面的专著还十分匮乏的情况下,翻译国外名家典籍,对我们的工作不无裨益。有鉴于此,我们翻译了英国利物浦大学T. L. 基尔克雷斯特教授的

《杂环化学》一书，把它介绍给广大读者，希望能引起我国化学工作者对杂环化学的关注和兴趣。

基尔克雷斯顿的《杂环化学》内容广泛丰富，取材独特新颖，文章结构严谨，表格罗列醒目，文献也经过精心选择。同时，这部专著还具有以下几个特点：

1. 该书贯穿有机化学电子理论于始终，把诱导共轭效应理论、分子轨道理论、芳香性和非芳香性理论、电环化和环加成反应概念、光化学反应知识等和杂环合成、杂环反应、结构性能以及由杂环转化为非杂环化合物的反应紧密结合起来，使有机化学中这一数量众多的分枝达到理论上成熟、体系上完整、教学上系统化，从而成为一门与普通有机化学相对独立的课程。

2. 生命科学是当今十分活跃的前沿学科领域，也是当代最难攻克科学堡垒之一。由于生命过程极为复杂，它的发展又与主要组成杂环的核酸、酶、色素、维生素等紧密相关，因而这门科学正强烈吸引着世界上千千万万的化学工作者。本书在广泛介绍各类杂环的同时，适应生命科学发展的需要，对各章中与生命科学相关的杂环、药物着重进行了讨论，为读者深入认识杂环与生命科学提供了方便之门。

3. 本书在论述杂环合成中，介绍了各种杂原子化合物反应中间体，如杂原子叶立德中间体、氮烯中间体、卡宾中间体、杂环炔中间体、杂原子正离子中间体、负离子中间体、双重活性的杂原子离子自由基中间体等。这些中间体的引入不仅为杂环合成提供了方法，阐明了反应机理，而且扩大了读者视野，为读者指引了新的研究方向。

4. 书中各章都附有小节，扼要叙述了本章的内容、重点和必须掌握的主要问题。除此之外，各章还附有适量习题及参考答案，这些习题和答案是精心设计编排的，以利于读者练习与巩固之用。

5. 杂环种类繁多，结构复杂，命名方法也多种多样，特别对于

环系含杂原子种类多的稠杂环,究竟如何命名,对于不熟悉杂环的读者,常是令人生畏的。基于此,本书特设专题介绍了杂环命名的原则。这对于无暇涉猎卷帙浩繁的文献,而又对杂环有兴趣的读者掌握这些原则,将取得事半功倍的效果。

本书共有十一章,第一章绪论;二~四章分别论述芳香和非芳香杂环的结构和特性,以及环系形成的方法;五~十章列举实例说明各类杂环的合成、反应及实际应用;第十一章专述杂环命名原则。

本书可供从事杂环化学、药物化学、天然产物化学、生物化学、有机合成化学以及有机化学其它分枝学科的教学与科研的读者,大专院校化学系有机化学专业研究生、高年级学生阅读。

本书翻译过程中,译者力求忠于原著,做到译文准确、语意连贯、文字流畅、命名规范。对于一些新杂环,国内尚未确定命名时,则按我们的理解进行翻译,同时附上原文。由于我们水平所限,书中错误和不妥之外在所难免,我们热诚希望读者批评指正,以便再版时改进。

陈耀祖教授、李裕林教授、贾忠健教授、陈立民教授、杨世琰研究员等曾对该译稿给予关心,林海霞、王作祥曾参与部分章节试译,邹宁、董恒山、张键、杨丰科、赵岚、李明等协助誉写书稿,在此谨表谢忱。

张自义

1991. 12. 于兰州大学化学系

序 言

本书旨在为熟悉有机化学的读者介绍杂环化合物的制备及性质。由于杂环化合物种类繁多,环系各异以及结构上的多样性,因而,如果只研究某一类环系的杂环化合物,就很难使读者全面了解所要讨论的主题。鉴于此,在本书编写过程中,作者尽量多地阐明和强调各种杂环化合物间的相互联系以及它们共同具有的特征性质。

在本书中,我们介绍了“芳香性”这一概念,它有助于合理地阐述许多不饱和杂环化合物的化学。第二章集中讨论了用于杂环化合物的“芳香性”这一术语的含义。其目的在于为读者理解本书后面所要讨论的特殊环系的化学打下坚实的基础。非芳香杂环的化学往往被简单地看做脂肪族和脂环族的化学。这种看法尽管有其理由,但它往往忽略了非芳香杂环的特殊性质。因而,作者在第三章讨论非芳香杂环时,强调了它的一些重要的特殊性质。在第四章中,作者引用大量文献,概述了杂环的合成。其中,方法1区分了各种环合成反应,并依此将合成方法加以分类。尤其本章以表格形式列举了众多实例,目的在于强调不同环系在合成上的共同特点。而以后的诸章节引述了其中的许多实例。

第五章到第十章描述性地介绍了一些重要的典型环系。这些环系是根据环数扩大以及结构上复杂程度的顺序而排列的,但合成这些环系的原料则不必按其出现的顺序加以介绍。人们乐于研究吡啶的化学(第八章),但吡咯及其衍生物的化学(第六章),咪唑类的化学也具有特殊性。遗憾的是,在一般教科书中,对这类化合物讲述得很少。而事实上,它们在药物化学中已越来越引起人们的重视。

因此,在涉及一些特殊环系的章节中,作者列举了许多这类化合物的重要衍生物,并进行详尽的讨论,尤其强调这类杂环作为有机合成中间体的重要角色。第十一章介绍了杂环化合物的命名原则。

每章都有要点小结,并附有一定数量的习题。绝大部分习题来源于书后的原始文献。全书引证的文献较多,目的在于给读者提供参阅这些原始工作的方便。当然,有些读者兴趣只在于了解所要讨论的主题的概要,而不去注意这些文献。由于篇幅所限,列举的文献不能以综述的形式给出。在杂环化学中,一些较好的综述有 A. Weissberger 和 E. C. Taylor 编的《杂环化合物化学》以及由 A. R. Katritzky 和 A. J. Boulton 执笔的《杂环化学进展》。另外还有 A. R. Katritzky 和 C. W. Rees 主编的《杂环化学大全》。

在本书写作过程中,承蒙皮特曼(Pitman)出版公司全体职员友好合作,在此,作者向他们谨致诚挚的谢意,并特别感谢 Navin Sullivan 先生的帮助。同时我还要感谢主审先生和我在利物浦的同事们,他们认真审阅了原稿的部分章节,并提出了宝贵的改进意见。我的妻子打印了大部分原稿,并在本书写作过程中不断给予我以建议、勇气和实际帮助。

T. L. 基尔克雷斯特
于利物浦大学

目 录

第一章 绪论	(1)
参考文献	(5)
第二章 芳香杂环	(6)
§2-1 常见的结构类型	(6)
1-1 六原子,六- π -电子杂环	(6)
1-2 五原子,六- π -电子杂环	(9)
1-3 稠合苯并环系	(12)
1-4 其它稠杂环	(14)
§2-2 杂环芳香性的判据	(15)
2-1 键长	(15)
2-2 环电流效应及 ¹ HNMR谱中的化学位移	(17)
2-3 确定电子结构的其它物理手段	(19)
2-4 芳香性的热化学测定:经验共振能	(21)
2-5 分子轨道和离域能	(23)
2-6 计算共振能	(24)
2-7 结论	(26)
§2-3 芳香性质及其它类型的不饱和杂环	(26)
3-1 遵循休克尔规则的单环体系	(26)
3-2 其它不饱和杂环	(28)
§2-4 芳杂族化合物的互变异构现象	(29)
总结	(32)
习题	(33)
参考文献	(34)

第三章 非芳香杂环	(37)
§3-1 前言	(37)
§3-2 键角张力	(38)
2-1 角张力和小环杂环中的键合	(38)
2-2 小环中键角张力的影响	(41)
2-3 大环中的键角张力	(43)
§3-3 扭转能垒	(44)
3-1 单键	(44)
3-2 双键和部分双键	(46)
§3-4 键长和范德华半径的影响:	
柔性杂环的构象优势	(47)
4-1 饱和六员杂环	(48)
4-2 四员和五员杂环	(51)
§3-5 饱和杂环中其它类型的相互作用	(52)
5-1 “跨键”轨道的相互作用: 异头效应	(52)
5-2 吸引的“跨空间”相互作用	(57)
总结	(58)
习题	(59)
参考文献	(61)
第四章 环合成	(64)
§4-1 前言	(64)
§4-2 环化反应	(66)
2-1 反应类型	(66)
2-2 饱和碳原子上的取代	(71)
2-3 对羰基的分子内亲核加成	(75)
2-4 亲核试剂对其它双键的分子内加成	(78)
2-5 对三键的环化	(79)
2-6 自由基环化	(84)

2-7 卡宾和氮烯环化	(87)
2-8 电环化反应	(87)
§4-3 环加成反应	(96)
3-1 反应类型	(96)
3-2 1,3-偶极环加成	(97)
3-3 杂 - Diels-Alder 反应	(109)
3-4 $[2+2]$ 环加成	(115)
3-5 螯键反应	(119)
3-6 烯反应	(120)
总结	(121)
习题	(122)
参考文献	(125)
第五章 三员环和四员环化合物	(127)
§5-1 前言	(127)
§5-2 氮丙啶	(127)
2-1 前言	(127)
2-2 环合成	(128)
2-3 氮上的官能化	(130)
2-4 开环反应	(131)
2-5 裂解反应	(132)
§5-3 环氧乙烷	(133)
3-1 前言	(133)
3-2 环合成	(134)
3-3 反应	(136)
§5-4 硫杂丙环	(137)
§5-5 2H-氮杂丙烯啶	(139)
§5-6 二氮杂环丙烷和3H-连氮杂环丙烯	(143)
§5-7 氧氮杂环丙烷	(145)

§5-8 氮杂环丁烷和氮杂环丁酮.....	(146)
§5-9 其它四员杂环	(149)
9-1 氧杂环丁烷	(149)
9-2 硫杂环丁烷	(150)
9-3 一些不饱和四员杂环	(151)
总结	(152)
习题	(153)
参考文献	(155)
第六章 含一个杂原子的五员环化合物	(158)
§6-1 前言	(158)
§6-2 吡咯	(159)
2-1 前言	(159)
2-2 环合成	(160)
2-3 酸性和金属化反应	(163)
2-4 氮上的取代	(163)
2-5 碳上的取代	(164)
2-6 加成和环加成反应	(170)
2-7 取代吡咯的性质	(172)
2-8 卟啉和相关的吡咯天然产物	(174)
§6-3 呋喃	(176)
3-1 前言	(176)
3-2 环合成	(177)
3-3 亲电取代反应	(178)
3-4 亲核取代反应	(181)
3-5 环加成反应	(182)
3-6 开环反应	(185)
3-7 取代呋喃的性质	(186)
§6-4 噻吩	(187)

4-1 前言	(187)
4-2 环合成	(188)
4-3 亲电取代	(189)
4-4 亲核取代和自由基取代	(192)
4-5 加成和环加成反应	(194)
4-6 还原脱硫	(195)
4-7 光化学异构化	(195)
4-8 取代噻吩的性质	(197)
§6-5 吡啶及相关化合物	(197)
5-1 前言	(197)
5-2 环合成	(199)
5-3 酸性:金属化吡啶	(204)
5-4 同亲电试剂反应	(205)
5-5 氧化和还原	(208)
5-6 取代吡啶的性质	(210)
§6-6 其它苯并[b] - 稠合杂环	(212)
6-1 苯并[b] 咪唑	(212)
6-2 苯并[b] 噻吩	(214)
6-3 呋唑	(216)
§6-7 苯并[c] - 稠合杂环	(217)
7-1 前言	(217)
7-2 合成	(218)
7-3 化学性质	(219)
7-4 酞菁	(220)
总结	(220)
习题	(222)
参考文献	(225)
第七章 含两个或多个杂原子的五员杂环化合物	(233)

§7-1 前言	(233)
§7-2 咪唑	(236)
2-1 前言	(236)
2-2 环合成	(238)
2-3 反应	(239)
§7-3 吡唑、三唑和四唑	(243)
3-1 前言	(243)
3-2 环合成	(243)
3-3 取代反应	(246)
3-4 环断裂	(249)
§7-4 苯并二唑和苯并三唑	(253)
§7-5 噁唑、噻唑及其苯并衍生物	(256)
5-1 前言	(256)
5-2 环合成	(257)
5-3 化学性质	(259)
§7-6 异噁唑、异噻唑及其苯并衍生物	(265)
6-1 前言	(265)
6-2 环合成	(266)
6-3 化学性质	(268)
§7-7 噁二唑、噻二唑, 及相关环系	(272)
7-1 前言	(272)
7-2 环合成	(274)
7-3 化学性质	(275)
§7-8 内铵盐和介离子化合物	(279)
8-1 N - 氧化物和 N - 酰亚胺	(279)
8-2 介离子化合物	(280)
总结	(285)
习题	(286)

参考文献	(291)
第八章 含一个杂原子的六员环化合物	(298)
§8-1 前言	(298)
§8-2 吡啶	(298)
2-1 前言	(298)
2-2 环合成	(302)
2-3 吡啶化学的一般特点	(307)
2-4 碱性	(310)
2-5 氮上的烷基化、酰化及配位作用	(312)
2-6 碳上的亲电取代	(313)
2-7 亲核取代	(316)
2-8 脱氢吡啶	(321)
2-9 自由基取代	(322)
2-10 吡啶和吡啶鎓盐的还原:二氢吡啶	(323)
2-11 光化学异构化	(325)
2-12 吡啶N-氧化物,N-酰亚胺和N-叶立德	(326)
2-13 羟基吡啶和氨基吡啶	(328)
2-14 烷基吡啶和烯基吡啶	(330)
2-15 吡啶羧酸	(331)
§8-3 喹啉和异喹啉	(332)
3-1 前言	(332)
3-2 喹啉的合成	(333)
3-3 异喹啉的合成	(336)
3-4 喹啉和异喹啉化学的一般特点	(337)
3-5 亲电取代	(340)
3-6 亲核取代	(342)
3-7 亲核加成	(343)
3-8 氧化断裂	(344)

3-9 N-氧化物和N-酰亚胺	(345)
3-10 取代基的性质	(346)
3-11 花菁染料	(346)
§8-4 其它稠合吡啶	(347)
4-1 喹啉	(347)
4-2 吡啶	(349)
4-3 菲啶	(351)
4-4 中氮茚	(351)
§8-5 含氧环系	(353)
5-1 吡喃鎓盐	(353)
5-2 2H-吡喃-2-酮	(356)
5-3 4H-吡喃-4-酮	(360)
5-4 苯并稠合环系	(362)
总结	(366)
习题	(367)
参考文献	(370)
第九章 含两个或多个杂原子的六员环化合物	(375)
§9-1 前言	(375)
§9-2 二嗪、三嗪和四嗪化学的一般特点	(375)
§9-3 嘧啶和嘌呤	(380)
3-1 前言	(380)
3-2 嘧啶的合成	(382)
3-3 嘌呤的合成	(385)
3-4 嘧啶的反应	(388)
3-5 嘌呤的反应	(393)
3-6 核酸中的嘧啶和嘌呤	(394)
§9-4 其它二嗪、三嗪和四嗪	(395)
4-1 前言	(395)