

131946

高等学校交流讲义

有机化学

YOUJI HUAXUE

下册

南京大学化学系有机化学教研组编

人民教育出版社

高等学校交流讲义



有 机 化 学

YOUJI HUAXUE

下 册

南京大学化学系有机化学教研组编

人 民 教 育 出 版 社



本书是按官能团分类原则,以脂肪族与芳香族合并的体系编写的,分上、下册出版。上册包括烃类及其卤素衍生物和含氧衍生物;下册包括其他各类化合物,以及高分子、染料、天然产物等专章。可作为综合大学、高等师范学校化学各专业用教材。

有 机 化 学

下 册

南京大学化学系有机化学教研组编

北京市书刊出版业营业许可证出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

上海大东集成联合印刷厂印装

新华书店上海发行所发行

各地新华书店经售

统一书号13010·1001 开本737×1092 1/16 印张28 3/8
字数624,000 印数17,901—20,900 定价(6) 2.20

1961年10月第1版 1961年12月上海第3次印刷

下 册 目 录

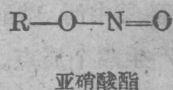
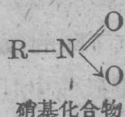
第十八章 硝基化合物	373
§ 18.1 硝基化合物的制法	373
§ 18.2 硝基化合物的物理性质	376
§ 18.3 硝基化合物的化学性质	377
§ 18.4 芳环上的亲核取代反应	383
§ 18.5 个别化合物	384
第十九章 胺	389
§ 19.1 胺的制法	389
§ 19.2 胺的物理性质	395
§ 19.3 胺的化学性质	397
§ 19.4 个别化合物	405
第二十章 重氮和偶氮化合物	409
§ 20.1 芳香族重氮化合物	409
§ 20.2 脂肪族重氮化合物	418
§ 20.3 偶氮化合物	422
第二十一章 含硫化合物	424
§ 21.1 含硫化合物的分类和命名	424
§ 21.2 硫醇和硫酚	425
§ 21.3 硫醚、二硫化物、亚砷和砷	428
§ 21.4 磺酸、磺酸衍生物和亚磺酸	430
§ 21.5 硫磺的衍生物	436
第二十二章 元素有机化合物	438
§ 22.1 概論	438
§ 22.2 有机锂化合物	442
§ 22.3 第二族元素的元素有机化合物	444
§ 22.4 第三族元素的元素有机化合物	449
§ 22.5 第四族元素的元素有机化合物	450
§ 22.6 第五族元素的元素有机化合物	453
§ 22.7 过渡金属的有机金属化合物	457
第二十三章 杂环化合物	459
§ 23.1 五节杂环化合物	462
§ 23.2 六节杂环化合物	481
§ 23.3 稠环杂环化合物	490
第二十四章 立体异构	505
§ 24.1 旋光异构	506
§ 24.2 几何异构	530
§ 24.3 构象	537
§ 24.4 反应历程中的立体化学因素	543
第二十五章 碳水化合物	551
§ 25.1 概論	551
§ 25.2 单糖类	552
§ 25.3 寡糖类	577
§ 25.4 多糖类	582
第二十六章 脂类	587
§ 26.1 脂类的分类与提取	587
§ 26.2 油脂	587
§ 26.3 合成表面活性剂	595
§ 26.4 磷脂	599
§ 26.5 蜡	601
第二十七章 氨基酸及蛋白质	603
§ 27.1 氨基酸	603
§ 27.2 多肽	611
§ 27.3 蛋白质的通性	622
§ 27.4 蛋白质的结构	627
§ 27.5 核蛋白	633
§ 27.6 酶	636
§ 27.7 滤过性病毒及毒素	641
第二十八章 萜类	642

下 册 目 录

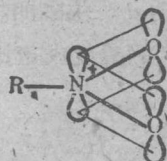
§ 28.1 概論.....	642	§ 28.6 双菇.....	662
§ 28.2 烯属单菇.....	644	§ 28.7 叁菇.....	664
§ 28.3 单环单菇.....	647	§ 28.8 肆菇——胡萝卜类色素.....	666
§ 28.4 二环单菇.....	653	§ 28.9 伍菇.....	668
§ 28.5 倍半菇.....	660	§ 28.10 菇类的生源合成.....	669
第二十九章 甾型化合物.....	670		
§ 29.1 概論.....	670	§ 29.4 强心甙及蟾毒.....	683
§ 29.2 甾醇类.....	677	§ 29.5 甾型皂素.....	685
§ 29.3 胆酸类.....	683	§ 29.6 甾型激素.....	686
第三十章 植物碱.....	692		
§ 30.1 植物碱的存在,提取方法和一般性质.....	692	§ 30.4 几种主要的植物碱.....	700
§ 30.2 确定植物碱结构的一般方法.....	693	§ 30.5 植物碱的生源合成.....	715
§ 30.3 植物碱的分类.....	697		
第三十一章 石油.....	717		
§ 31.1 石油的加工.....	717	§ 31.3 天然气和油母頁岩.....	724
§ 31.2 合成液体燃料.....	723		
第三十二章 高分子有机化合物.....	726		
§ 32.1 概論.....	726	§ 32.4 合成树脂.....	739
§ 32.2 高分子化合物的一般研究方法.....	729	§ 32.5 天然橡胶及合成橡胶.....	751
§ 32.3 合成高分子化合物的方法.....	733	§ 32.6 元素有机高分子化合物.....	757
第三十三章 染料.....	760		
§ 33.1 颜色与化学结构.....	760	§ 33.5 蒽醌染料.....	773
§ 33.2 染料的分类.....	763	§ 33.6 蒽醌类染料.....	775
§ 33.3 偶氮染料.....	764	§ 33.7 硫化染料.....	779
§ 33.4 三苯甲烷染料.....	769	§ 33.8 活性染料.....	781
第三十四章 吸收光譜和核磁共振譜在有机化学中的应用.....	784		
§ 34.1 吸收光譜的类型.....	784	§ 34.3 电子光譜(紫外及可見光譜).....	789
§ 34.2 紅外光譜.....	785	§ 34.4 核磁共振譜.....	791
上册习题.....	1		
下册习题.....	21		

第十八章 硝基化合物

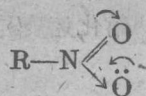
分子中含有硝基—NO₂的化合物叫做硝基化合物。硝基化合物和亚硝酸酯是同分异构体。在硝基化合物中烃基与硝基上的氮原子相连接,而在亚硝酸酯中,烃基则与亚硝酸根中的氧原子相连接。



在硝基中氮原子和两个氧原子上的 *p*-轨道可以互相交盖,形成包括三个原子在内的分子轨道:



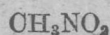
或



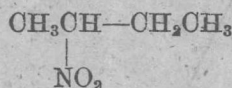
由于键的平均化,硝基中两个氧原子是等同的,彼此之间没有区别。例如在硝基甲烷(CH₃—NO₂)中两个 N—O 键的键长都是 1.21 Å,而在亚硝酸甲酯中,则分别为 1.37 及 1.22 Å。

脂肪族硝基化合物中硝基与第一、第二及第三碳原子连接时,分别称为第一、第二及第三硝基化合物。在芳香族硝基化合物中,硝基与芳环相连,也可以把它们看作第三硝基化合物。

硝基化合物的命名与卤代烃相似。例如



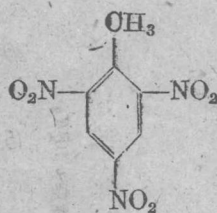
硝基甲烷



2-硝基丁烷



对-硝基甲苯



2,4,6-三硝基甲苯

§ 18.1 硝基化合物的制法

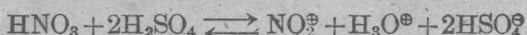
一、硝化反应

1. 芳烃的硝化 芳香族硝基化合物一般用直接硝化法制备。硝化反应可以用各种不同的试剂在各种不同的实验条件下进行。可以导入一个硝基,也可以导入几个硝基。常用

的试剂为浓硝酸和浓硫酸的混合物。此外还可以用硝酸和乙酰的混合物、五氧化二氮作化剂。

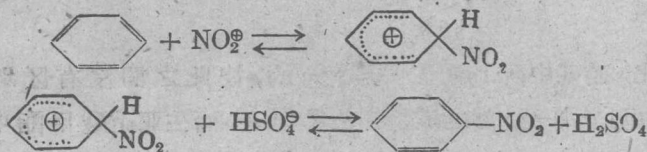
硝基的导入使芳环变得不活泼,使第二个、第三个硝基难于导入。因此在一般情况下容易使反应停留在生成一硝基化物的阶段。常用的方法是控制硝化剂的用量及浓度或控制反应温度。例如用混酸使苯硝化时,在 60° 以下生成硝基苯,在 95° 左右则生成间-二硝基苯。

在浓硫酸溶液中硝酸完全离解为硝酰离子:



因为将硝酸溶解在 100% 硫酸中时,硝酸使硫酸的冰点下降的数值约为理想溶质的四倍,说明硝酸溶解于浓硫酸时,产生四个质点。硝酸溶解在浓硫酸中时,它的综合散射谱中,在频率 1400 厘米^{-1} 及 1050 厘米^{-1} 处各有一条谱线。实验证明这是由于硝酰离子 NO_2^+ 及 HSO_4^- 离子的存在而引起的。因为 $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ 晶体的综合散射谱中在频率 1040 厘米^{-1} 处也有一条谱线。而 $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ 中硝酰离子的存在已由 X-射线结构分析法证明。

动力学研究证明硝化速度与被硝化的化合物及硝酸的浓度成正比。因此硝化过程可表示如下:



其中第一步为决定整个反应的速度的步骤。

硫酸的浓度对硝化速度也有影响。硫酸中水分含量减少时硝化速度增加。但硫酸的浓度达到一定的值时,水分含量继续减少,硝化速度反而减慢。这可以从图 18.1 看出这是因

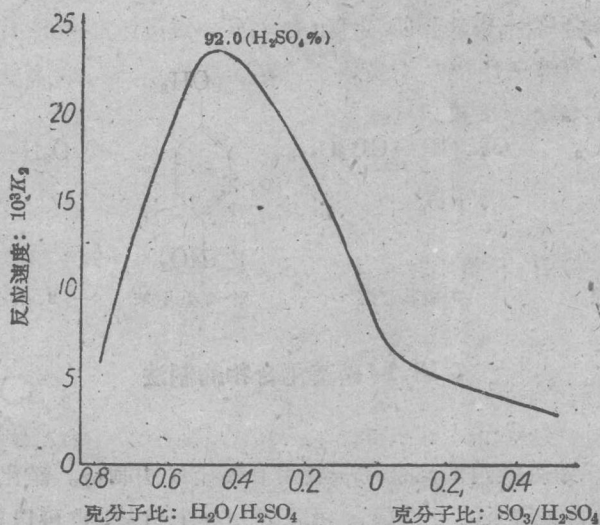
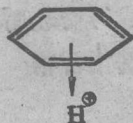


图 18.1 硫酸浓度对硝化速度的影响。

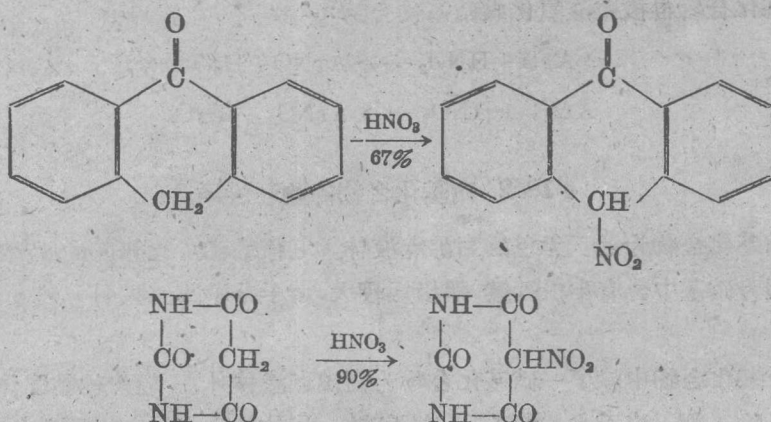
为水分含量减少时,有利于硝酰离子的生成,因而反应速度加快。当水分含量减少到一定程度后,由于溶液的酸性增加,可以使被硝化的化合物通过芳环上的 π -电子与氢离子结合:



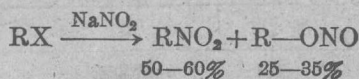
这等于减少被硝化化合物的浓度,因而使反应速度减慢。但这并不是使反应速度减慢的唯一因素。

2. 烷烃的硝化 烷烃的硝化比较困难。一般是在气相中进行,这已在第二章讨论。此外还可以用稀硝酸作硝化剂,在液相和压力下进行,但产量不高,并且得到混合物。

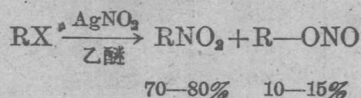
活性亚甲基的硝化则比较容易。例如蒽酮和丙二酰脲都可以用发烟硝酸及冰醋酸的混合物进行硝化:



二、亚硝酸盐的烃化 脂肪族硝基化合物一般由亚硝酸盐的烃化制备。第一或第二卤代烷与亚硝酸钠在水溶液中作用时主要是生成亚硝酸酯。若在含有脲的 N,N -二甲基甲酰胺溶液中作用则主要产物为硝基化合物:

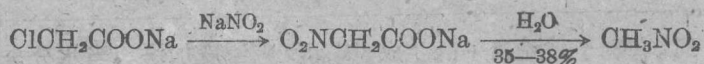


用亚硝酸银代替亚硝酸钠,主要产物也是硝基化合物:



由于硝基化合物的沸点比相应的亚硝酸酯高,可以容易地把它分离开来。第三卤代烷与亚硝酸钠作用生成烯烃,与亚硝酸银作用生成亚硝酸酯。

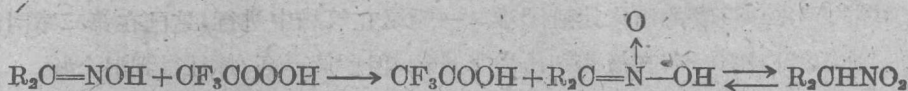
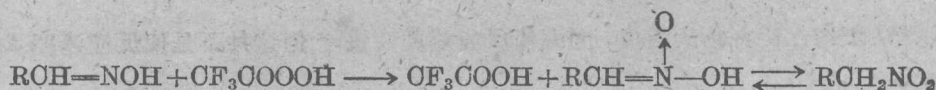
硝基甲烷可由氯乙酸钠与亚硝酸钠作用制备。中间生成的硝基乙酸钠在蒸馏时失去二氧化碳而变成硝基甲烷:



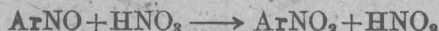
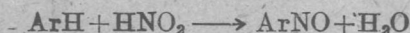
更高级的 α -卤代酸与亚硝酸钠作用容易生成亚硝酸酯。

亚硝酸盐也可以用重氮盐烃化而生成芳香族硝基化合物。这将在第二十章中讨论。

三、使其他的含氮化合物转变为硝基化合物 用过氧三氟乙酸使醛肟和酮肟氧化时可以得到第一及第二硝基化合物：



酚、芳胺及其衍生物用稀硝酸硝化时，实际上是和溶液中存在的亚硝酸起亚硝化反应，生成的亚硝基化合物再被硝酸氧化成硝基化合物：



§ 18.2 硝基化合物的物理性质

脂肪族硝基化合物为近于无色的高沸点液体。它们的沸点比相应的亚硝酸酯高 100°C 左右。这是因为硝基中含有半极性键，偶极矩较大，由于分子间的吸引力的增加而使沸点相应升高。

芳香族硝基化合物中除了一硝基化合物为高沸点液体外，一般为结晶固体，无色或为黄色。硝基化合物一般不溶于水，能溶于有机溶剂。液体的硝基化合物是大多数有机化合物和许多无机盐的良好溶剂。芳香族多硝基化合物具有爆炸性，有的具有强烈的香味，可以用作香料。

表 18.1 硝基化合物的物理常数

化 合 物	熔 点 $^\circ\text{C}$	沸 点 $^\circ\text{C}$	化 合 物	熔 点 $^\circ\text{C}$	沸 点 $^\circ\text{C}$
硝基甲烷	-29	101.2	β -硝基苯	79	165(15毫米)
硝基乙烷	-90	114	邻-硝基氯苯	32.5	245
苯基硝基甲烷	—	225	间-硝基氯苯	47.9	236
硝基苯	5.7	210	对-硝基氯苯	83	239
邻-硝基甲苯	α : -9.5 β : -4	222	2,4-二硝基氯苯	53	315
间-硝基甲苯	16	231	邻-硝基苯酚	45	214
对-硝基甲苯	52	238	间-硝基苯酚	97	194(70毫米)
间-二硝基苯	89.9	297	对-硝基苯酚	114	—
1,3,5-三硝基苯	α : 61 β : 123	分解	苦味酸	123	升华
2,4,6-三硝基甲苯	81	分解	2,4,6-三硝基-间-苯二酚	175	—
α -硝基萘	61	304			

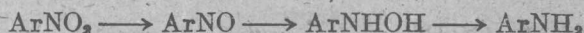
硝基化合物有毒,它们的蒸汽压虽然不是很大,但能透过皮肤而被吸收。它们能和血液中的血红蛋白作用,严重时可以致死。

§ 18.3 硝基化合物的化学性质

硝基化合物中的硝基可以被还原。此外在硝基的强烈影响下,分子其余部分的活性大为增加,还可以起一些特殊的反应。

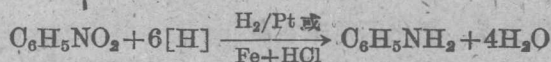
一、硝基的还原反应 芳香族硝基化合物的还原在理论上和实际上都具有重大的意义。

芳香族硝基化合物容易还原。还原反应分几步进行,最后产物为芳香族第一胺:

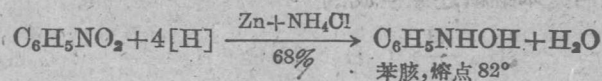


实验条件对反应的进行有很大的影响,使用不同的还原剂和在不同的介质(酸性、碱性或中性)中进行反应,可以得到不同的产物。除了单分子还原产物外,还可以得到由中间产物的缩合或重排而生成的双分子还原产物。

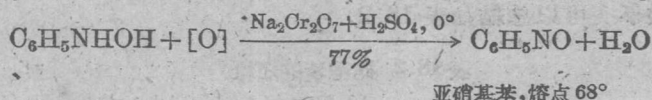
例如硝基苯在催化加氢或在酸性溶液中用化学还原剂还原时生成苯胺:



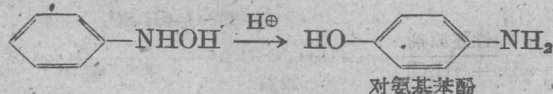
在中性溶液中用氯化铵和锌粉还原时生成苯胺:



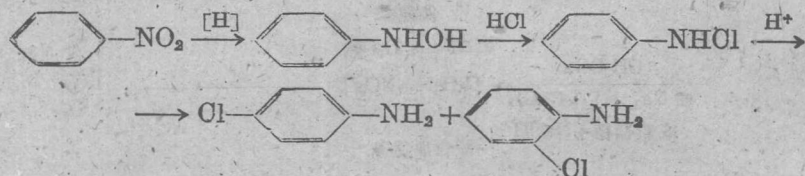
亚硝基苯虽然可以用间接的方法证明为还原的中间产物,但是它迅速氧化成苯胺,因此没有分离出来。它可以由苯胺的氧化得到:



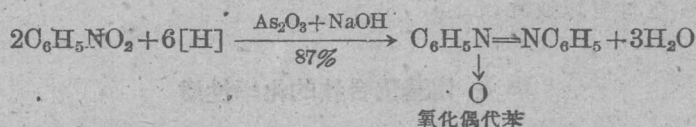
苯胺在酸性溶液中重排而生成对-氨基苯酚:



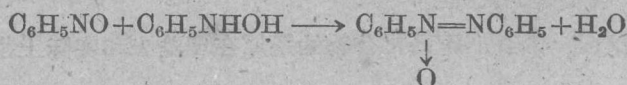
用锌粉和浓硫酸使硝基苯还原时(60—80°C)得到的产物是对氨基苯酚。硝基苯在强酸溶液中用电解法还原时也得到大量的对氨基苯酚。这可能是由于中间生成的苯胺在强酸的影响下立即重排而产生的。用锡(或锌)和盐酸使硝基苯还原时,往往得到大量的氯代芳胺。这可能是由于N-氯苯胺的重排生成的:



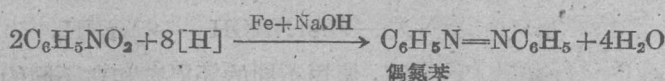
硝基苯在碱性溶液中还原时生成双分子还原产物。例如用甲酸钠或亚硝酸钠还原时得到氧化偶氮苯：



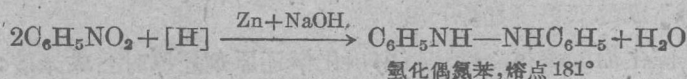
这是由于中间生成的亚硝基苯和苯胺在碱性溶液中缩合而得到的：



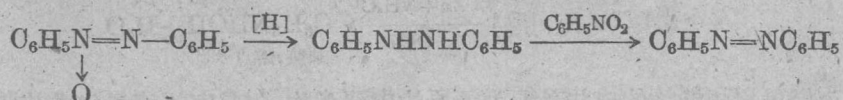
在氢氧化钠溶液中用铁粉还原时生成偶氮苯：



用锌粉在碱性溶液中还原，则生成氢化偶氮苯：

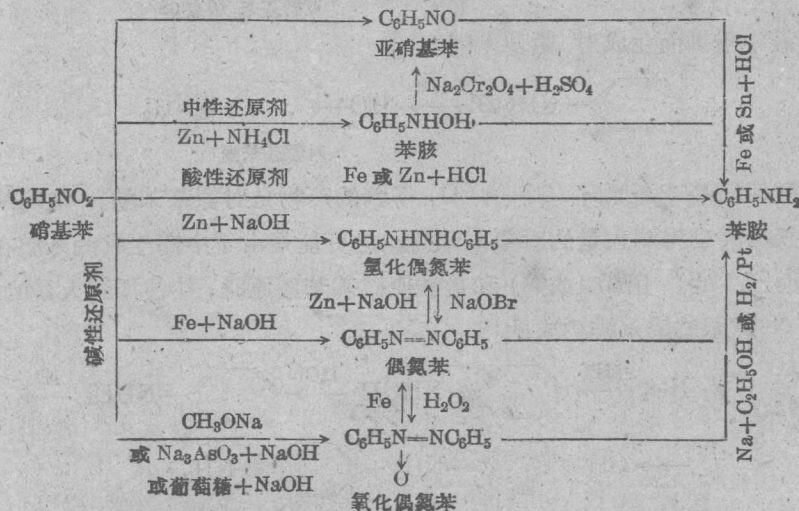


氢化偶氮苯容易氧化成偶氮苯。氧化偶氮苯在碱性溶液中还原时生成氢化偶氮苯而不是偶氮苯。因此还原产物中的偶氮苯是由于氢化偶氮苯被未作用的硝基苯氧化而生成的。而氢化偶氮苯则是由氧化偶氮苯继续还原生成的。

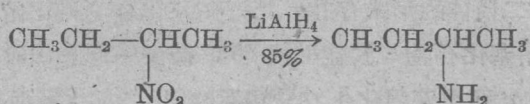


上面叙述的这些化合物用强还原剂还原时都得到苯胺。选择适当的试剂还可以使它们彼此互变。这些实验事实可以总结如表 18.2：

表 18.2 硝基苯的还原

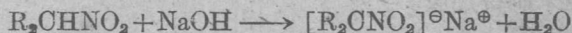


脂肪族硝基化合物用铁、锡、锌加盐酸, 氢化锂铝或催化法还原时都生成第一胺。

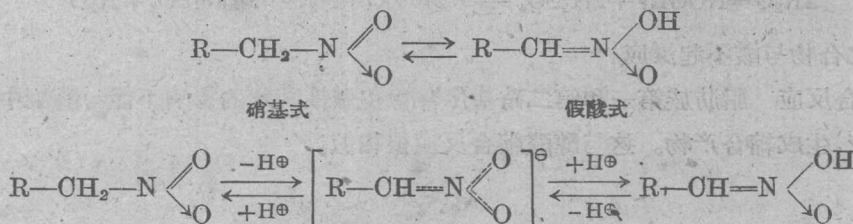


二、脂肪族硝基化合物所特有的反应:

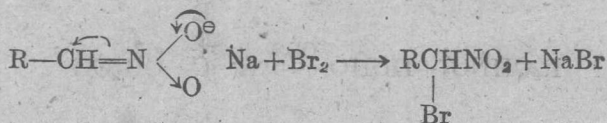
1. 盐的生成 脂肪族硝基化合物中 α -氢原子在硝基的影响下变得很活泼, 它们可以被金属置换而生成盐。因此第一和第二硝基化合物能慢慢溶于氢氧化钠, 而第三硝基化合物则不能。



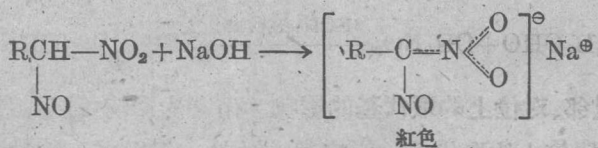
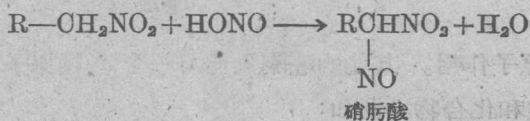
和醛酮的酮-烯醇型互变异构相似, 第一和第二硝基化合物能以硝基式和假酸式存在。假酸式具有弱酸性, 能溶于碱。在碱性溶液中, 硝基式逐渐转变为假酸式而完全溶解:



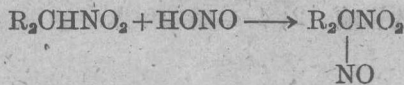
2. 与卤素的反应 在碱性溶液中第一、第二硝基化合物迅速与卤素作用而生成 α -卤代产物, 第三硝基化合物则不起反应。



3. 与亚硝酸的反应 第一硝基化合物能与亚硝酸作用生成硝酰胺。硝酰胺为白色晶体, 能溶于碱而生成红色溶液。

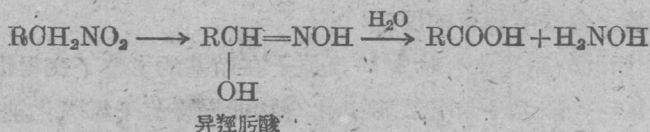


第二硝基化合物与亚硝酸作用生成亚硝基化合物:



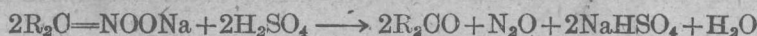
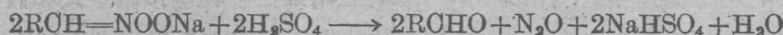
这种化合物为无色晶体。不溶于碱，能溶于有机溶剂。在溶液中或在熔化时呈蓝色。可能是由于在固体状态下它以二聚体的形式存在。第三硝基化合物与亚硝酸不起反应。

4. 水解反应 第一硝基化合物与浓盐酸或 85% 硫酸一起煮沸时，水解而生成羧酸和羟胺。可能是由于硝基使 α -亚甲基氧化生成异羟肟酸，后者再水解而生成羧酸：



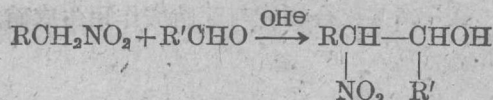
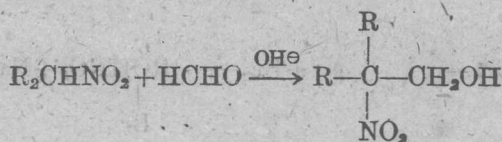
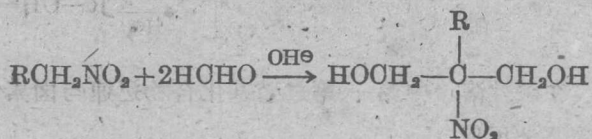
在工业上利用这个反应来制备羟胺。

若将第一或第二硝基化合物的钠盐溶液在常温下用 50% 硫酸酸化，则得到醛或酮：

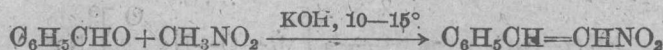


第三硝基化合物与酸不起反应。

5. 缩合反应 脂肪族第一和第二硝基化合物在碱性试剂的影响下能与醛酮中的羰基起加成反应，生成缩合产物。这与醇醛缩合反应很相似。

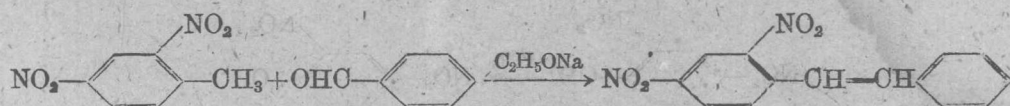


甲醛通常能与两个 α -氢原子作用。其他的醛酮只能与一个 α -氢原子作用。生成的缩合产物也可以去水而变成不饱和化合物。例如：



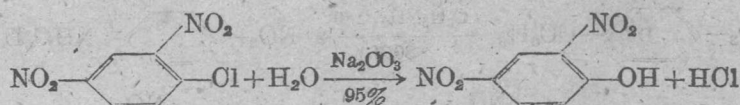
三、硝基对芳环上邻、对位上的取代基的影响 硝基的影响可以通过芳环传递到邻、对位的取代基上。但对、间位上的取代基的影响却很微弱。因此，邻、对位取代的硝基化合物与间位取代的硝基化合物在反应上有显著的差别。

1. 硝基对邻、对位上甲基的影响 2, 4-二硝基甲苯中的甲基被两个硝基所活化，能与苯甲醛起缩合反应：



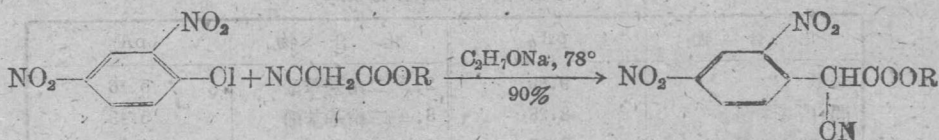
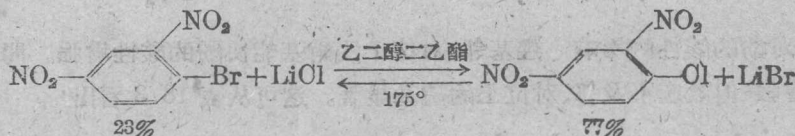
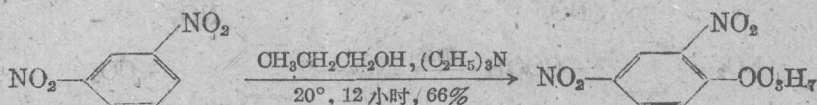
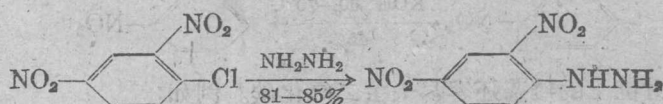
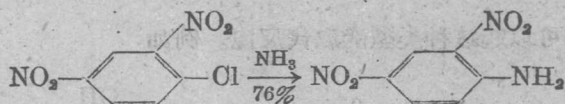
这与硝基甲烷的反应很相似。

2. 硝基对邻、对位上卤原子的影响 与芳环直接相连的卤原子一般难于被其他原子团所取代。例如氯苯要在高温高压下才能水解而生成苯酚。但在卤原子的邻、对位上有硝基时,取代反应却容易进行。例如 2, 4-二硝基氯苯与碳酸钠的水溶液一起煮沸时水解而生成 2, 4-二硝基苯酚:

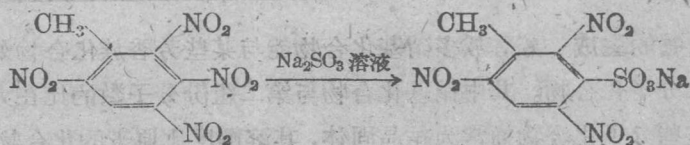


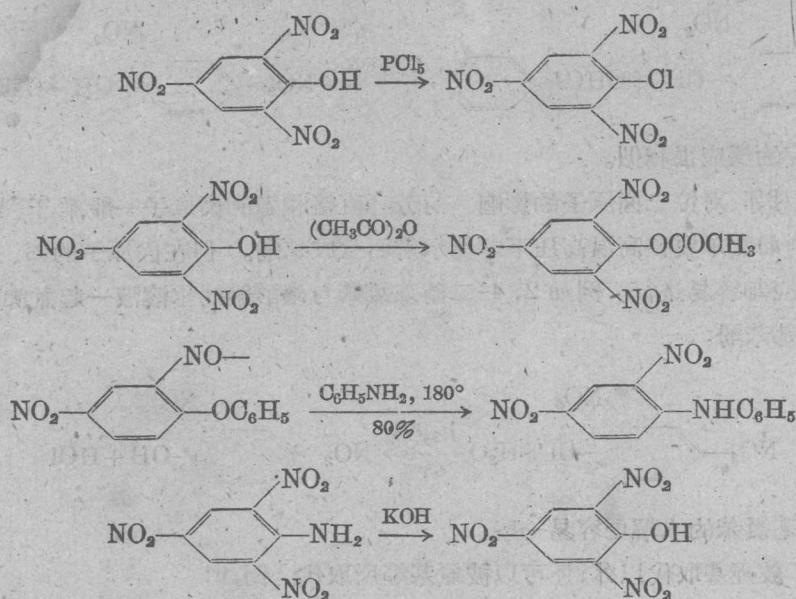
2, 4, 6-三硝基氯苯的水解更容易一些。

卤素除了被羟基取代以外,还可以被氨基等所取代。例如:

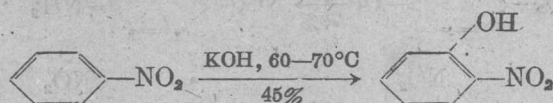


在硝基邻、对位上的其他原子或原子团也可以起类似的取代反应。例如:

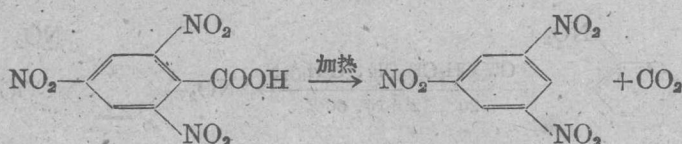




甚至芳环上的氢原子也可以起这种类型的取代反应。例如：



此外硝基邻、对位上的羧基还容易失去二氧化碳。例如：



3. 硝基对酚的酸性的影响 羟基邻、对位上的硝基能使酚的酸性增强。间位上的硝基也能使酸性增强,但效应不及邻、对位上的硝基显著。这可从表 18.3 看出：

表 18.3 硝基酚的酸性

化 合 物	pK _a	化 合 物	pK _a
苯酚	9.89	2, 5-二硝基苯酚	5.16
间-硝基苯酚	8.28	3, 4-二硝基苯酚	5.43
邻-硝基苯酚	7.17	2, 4-二硝基苯酚	3.96
对-硝基苯酚	7.16	2, 6-二硝基苯酚	3.58
3, 5-二硝基苯酚	6.68	3, 4, 6-三硝基苯酚	0.75

四、分子化合物的生成 芳香族多硝基化合物能与某些芳香族化合物如芳烃、卤代芳烃、芳胺、酚等生成分子化合物。其中硝基化合物与第二组份分子数的比在大多数的情况下为 1:1 或 1:2。这些分子化合物通常为结晶固体,其溶解度比原来的化合物小,颜色则较

深,容易用重结晶的方法提纯。它们具有一定的熔点,并容易分解而变成原来的化合物。因此常常利用它们来鉴定某些芳香族化合物。有时还可以用于分离。常用的多硝基化合物为1,3,5-三硝基苯,2,4,6-三硝基苯酚,2,4,6-三硝基间苯二酚等。此外六硝基乙烷也可以生成这种类型的分子化合物。一些分子化合物的熔点和颜色如表18.4所示。

表 18.4 多硝基化合物生成的分子化合物

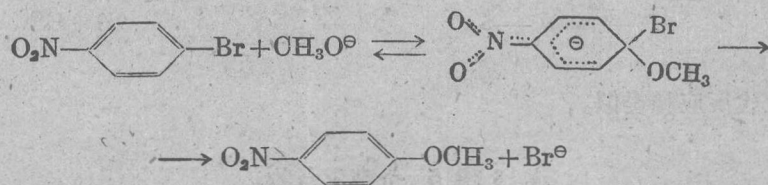
多硝基化合物	芳香族化合物	分子化合物的熔点°C	分子化合物的颜色
间-二硝基苯	苯	53	无色
	苯胺	42	红
1,3,5-三硝基苯	苯	分解	无色
	苯	152	无色
	菲	158	橘黄
	葱	174	猩红
	α -萘酚	179	桔黄
	苯胺	124	桔红
	N,N-二甲苯胺	107	深紫
	苯甲酸	183	浅黄
	二苯醚	96	檸檬黄
	苯	98	无色
2,4,6-三硝基苯	α -萘酚	110	桔黄
	苯胺	84	红
六硝基乙烷	苯	—	红

这些分子化合物可能是由于一个组分中高度极化的硝基与另一组分中易于被极化的芳环或其他共轭体系之间存在着静电作用而生成的。

§ 18.4 芳环上的亲核取代反应

芳环上的亲核取代反应没有象亲电取代反应研究得那样广泛和深入。但在近年来却有比较大的发展。亲核取代反应可以分为三种类型:

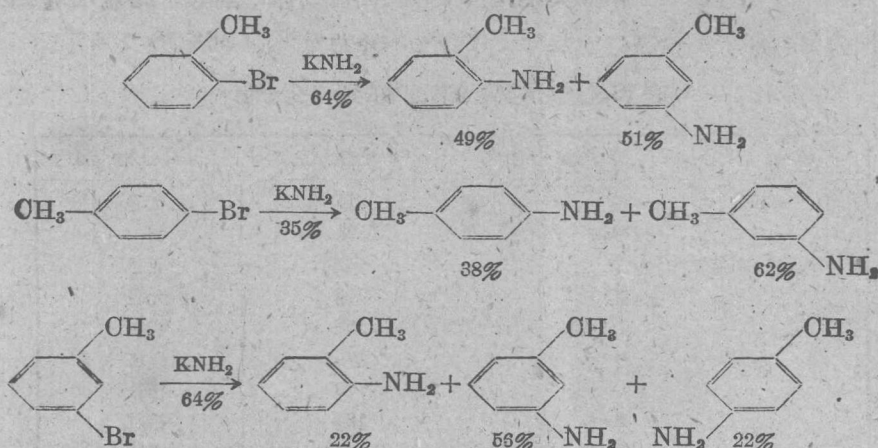
一、通过加成而进行的亲核取代反应 芳环上有硝基、羰基等取代基时,亲核取代反应一般是照加成历程进行的。在反应中亲核试剂先加在芳环上,然后离去的原子团再离开芳环。例如:



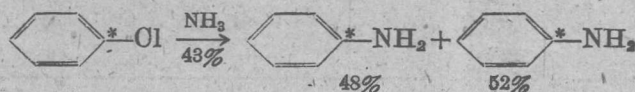
这与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型取代反应很相似,但新取代基的导入和旧取代基的离去并不是同时进行的。硝基等活化原子团的作用是通过共轭作用使过渡状态变得更安定。

二、通过消去进行的亲核取代反应 芳环上没有硝基等活化原子团时,亲核取代反应

只能在比较剧烈的实验条件下进行。这时新导入的原子团往往不在离去的原子团原来的位置上。这可从下面的例子看出：

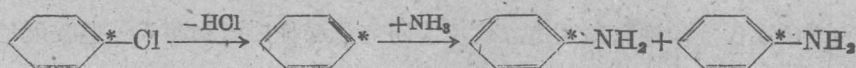


式中箭头下面的数字表示总产量，产物结构式下面的数字表示各种异构体在得到的产物中所占的比例。用标记原子进行实验时得到同样的结果：



用星号标出的是用同位素 C^{14} 作标记的碳原子。

根据这一类的事实，现在认为在反应中先消去一分子的卤化氢，生成苯炔，然后再和试剂起加成反应：



加成可以向两个方向进行，因此同时生成重排和不重排的产物。

三、通过正苯基离子的生成进行的亲核取代反应 重氮盐的取代反应是通过正苯基离子而进行的：



这与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 型取代反应相类似。

§ 18.5 个别化合物

一、一硝基化合物

1. 硝基苯 硝基苯是重要的工业原料。主要的用途是用来制备苯胺和二硝基苯。工业上用混合酸使苯硝化制备。