

(美) C. D. 古奇 D. J. 帕斯托 著

# 有机化学基础

上

武汉化工学院化工系有机化学教研室 译

---

人民教育出版社

701145/2

# 有机化学基础

上册

[美] C. D. 古奇 D. J. 帕斯托 著

武汉化工学院化工系 有机化学教研室 译

人民教育出版社

## 内 容 简 介

本书按照 C. D. 古奇和 D. J. 帕斯托著的“有机化学基础”(1975 年版)译出。中译本分上、下两册出版。全书共三十九章,分四个部分,第一部分较详细地介绍了有机化学的概况,第二部分是有机反应的历程、范围和限制,第三部分叙述了天然有机产物,第四部分是几个专题。

本书可供高等学校化学、化工和其他有关专业的教师、学生、研究生,以及化学工作者阅读和参考。

C. David Gutsche Daniel J. Pasto

Fundamentals of Organic Chemistry

1975 by Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey

## 有机化学基础

上 册

[美] C. D. 古 奇 著  
D. J. 帕斯托

武汉化工学院化工系 有机化学教研室译

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 27.5 字数 623,000

1981 年 7 月第 1 版 1982 年 8 月第 1 次印刷

印数 00,001—18,500

书号 13012·0630 定价 2.95 元

## 序 言

经过最近 150 年的发展过程,有机化学犹如脆弱的婴儿,成长为成熟而健壮的巨人。现在要详细了解有机化学的各个方面,需要多年的学习。已写出不少教科书,作为这种学习的起点,每一本书都力图用几千个选择得当的词,来抓住这个巨人的本质。在这方面本书也不例外,因为我们希望给予读者在有机化学所有方面的一些了解和评价,以及那些特殊领域的适当详细的概括,这些领域对于准备从事以有机化学为主要组成部分的科学工作的学生,是特别有兴趣的和重要的。为了达到这个目的,本书是按若干圈螺旋形上升的方式组织题材的。

在阐述任何一大批知识所带来的许多问题中,两个显得最突出的问题是:从何处开始和怎样编排材料。解决材料编排的问题,在一定程度上要根据材料本身的特性。有机化学的题材具有相当程度的直线性,即一个概念建立在另一个概念之上,所以自然会出现一定的陈述方式。然而,有机化学的题材也存在一定程度的循环性,即论题 C 需要论题 B 的知识,论题 B 要求论题 A 的知识,而论题 A 又必需论题 C 的知识。为了尽可能减少由上述情况引起的困难,本书首先迅速而简明地概述有机化学所有的基本原理,然后在这个基础上再更详细地讨论某些部分。只要还存在循环性的问题,就通过缩小这个循环的方法,或者更确切地说,用一系列较小的循环来代替大循环的方法,使循环性减少到最低限度。与平铺直叙的方式相比,按螺旋形式组织有机化学的题材,能使读者更迅速地理解这个领域的许多实际内容的全貌。

本书第一部分介绍有机化学的一般概况,论述各类重要有机化合物的结构、命名、立体化学、物理性质和化学性质。虽然第一部分的内容主要是集中在化合物的结构方面,但是对于有机化学整个领域也提出了全面的看法,同时也提供了将在第二部分详述的内容的纲要,尤其是关于有机反应的历程、范围和限制。借用心理学的语言,本书采用的学习有机化学的方法,可以说具有“格式塔”(“gestalt”)的特征。“格式塔”指的是把许多现象综合为功能单元的这样一种系统,其性质不是来源于它的各个部分,更通俗地说,可以说是整体大于各部分的总和。因此,第二部分需要第一部分作为它的基础,而通过第二部分的学习又使第一部分得到巩固,两部分相互补益。

第三部分叙述天然有机产物,这部分内容对于那些以后将以一种或另一种形式研究有生命体系的读者,是特别重要的。第三部分的重点主要是天然产物的结构,第一部分的有关材料只为了解这些内容作了适当的准备。因此有些读者和教师,可以有选择地变更使用顺序,可考虑将第三部分的一些或全部内容紧接第一部分,而将第二部分推后。经过几年的课堂试验,表明本书的这两种学习顺序都同样适用。

第四部分,较之一、二、三部分,以更高深的方式探讨了几个专题,作为向高等有机化学课程中所要接触的材料过渡。这主要是为那些打算继续研究有机化学的读者而写的。除了进度最快的初级班以外,第四部分的多数材料可以不包括在两学期的课程之中。

这是一本教科书,而不是广博的参考书。本书的目的是提供有许多资料证明的现代有机化

学的全面概述和对更深入研究有机化学的牢固基础。广博的参考书也是有用的，这些书以及化学文献中的高级论文和原始文献，都可推荐为补充阅读资料。凡是计划进入化学界就业的学生，都要积极地钻研这些补充的资料，其中许多资料在每章末尾列出。

在学生中经常听到的一种意见，就是断言：“有机化学只不过是一门记忆的课程。”的确，这门课程对于训练人们的记忆能力的作用，是不可否认的。不太需要人们显著的记忆能力，而企图获得知识的情况，即使有，也是极少的。但是，根据我们的经验，通过把题材按螺旋式展开的方法，认为有机化学只不过需要记忆的想法就会很快消除。由于采用螺旋式的方法，能使学生迅速地接受“总计划”，因此在学习有机化学的过程中，可较早地意识到所叙述的内容之间的逻辑联系，只凭记忆的显然是武断的想法也会消失。基本知识的记忆过程成为逻辑性的过程，而不是死记硬背，也不会那么繁重了。许多学生甚至会觉得，这简直是一种享受，但愿本书的读者也有同样的感受。

祝你顺利！

C. D. 古奇

D. J. 帕斯托

# 目 录

## 序言

第一部分 有机化学通论: 有机化合物的结构	1
第一章 有机化学的范围	2
第二章 原子和分子结构: 碳架的结构单元	16
第三章 含 $sp^3$ 杂化碳原子的碳架: 烷烃	36
第四章 含 $sp^2$ 和 $sp$ 杂化碳原子的碳架: 烯烃、炔烃和芳烃	70
第五章 有机化合物的物理性质	100
第六章 有机化合物的光谱性质	107
第七章 化学反应	137
第八章 碳架的反应	153
第九章 脂肪族和芳香族卤代烃	173
第十章 羟基化合物: 醇和酚	192
第十一章 醚	221
第十二章 胺	233
第十三章 醛和酮	252
第十四章 羧酸	283
第十五章 羧酸衍生物	300
第十六章 胺以外的含氮化合物	326
第十七章 含硫化合物	341
第十八章 物理性质、命名、结构阐明和合成摘要	355
第十九章 立体化学: 有机分子的空间结构	380
附录	427
各种分子组合的 NMR 特征	427
各种类型单键、双键和叁键的键能(千卡/摩尔)	427
对结构测定有用的红外吸收谱带	428
反应 $AH + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ 的 $pK_a$ 值(酸的离解常数)	429
原子量表	430

## 第一部分 有机化学通论：有机化合物的结构

正如序言中所指出的，第一部分是介绍有机化学的一般概况，包括各类重要有机化合物的结构、命名、立体化学、物理性质和化学性质的讨论。紧接在简单介绍有机化学概貌和历史的第一章之后，第2—8章讨论有机化合物的碳架。然后，在9—17章论述由各种官能团和这些碳架相连而形成的各种化合物的化学。第十八章则是对前十七章所涉及的某些论题的小结，包括物理性质表、命名规则摘要、结构阐明和合成的准则。第一部分以详述在第三章已介绍过初步原理的立体化学一章而告结束。

第一部分中各个课题的相对重点，对读者和教师可因人而异。在这方面，最明显的也许是第六章中讨论有机化合物光谱性质的材料，它包含的深广度取决于特定的学生和特定的课程的目的。医学预科和人文学科的学生的主要兴趣，是获得对有机化学的一个总的了解，与化学专业、生物化学专业学生和其他最后要在工作中把有机化学作为实用工具的学生相比，可能较少倾向于钻研错综复杂的光谱。本书是按这样一种方式写的，可根据读者和教师的选择把光谱部分作为重点，或只进行粗略的讨论，甚至把它完全删去，而对后续内容不会有本质的影响。

光谱性质可以不作为重点的建议，并不意味着它是无价值的或不重要的。相反，光谱测定是现代有机化学进行实验室研究时的极其重要的组成部分。打算实际应用有机化学的人，需要学到能充分应用的光谱知识。但是，为了能阅读和了解本书的大部分内容，不一定需要精通光谱。然而，很明显，人们对一门学科各个方面知道得越多，全面了解越深刻，体会这门学科细微差别的能力就越大。

# 第一章 有机化学的范围

## 1.1 有机化学范围简介

几个世纪以前，当炼丹术家还统治着化学舞台的时候，曾经认为自然界存在的某些化合物的合成，需要一种神秘的“生命力”。这种类型的化合物开始叫做“有机物”，研究它们的学科也就叫做“有机化学”。虽然“生命力”的概念早已抛弃，而且，我们今天归入“有机的”绝大多数化合物，已经不是在自然界，而是在实验室中合成了，但这个名词仍沿用下来。

有机化学的“新纪元”，开始成形于十九世纪初期。甚至在它的幼年时期，有机化学就引起了当时一些最伟大的化学家的注意，并且使他们畏惧。在最早时期指导这门学科方面起关键作用的 Friedrich Wöhler 就评论过：“有机化学充满着最不平常的东西，是一个奇形怪状的和漫无边际的丛林……”。自 Wöhler 时代以来的一个半世纪里，有机化学又增添了许多更不平常的东西。我们可以这样认为，今天的丛林比以往任何时候更奇形怪状和漫无边际。幸而正好相反。虽然现在有机化学所包括的范围确实是很广的，但它的界线已充分规定，范围也相当明确，因而要了解 and 领会它的详情就并非难事，而是人们力所能及的。漫无边际已成为有边际，丛林也已被仔细修剪。

为了得到有机化学范围的简短而全面的一瞥，让我们追溯一下对一个特定的有机化合物的认识发展过程，这个化合物就是醋酸，它可能从有文字记载的历史起已为人们所熟悉。醋酸是醋的主要非水组分，醋(Vinegar)的名称来自法文 vin(“葡萄酒”)和 aigre(“酸的”)的组合，即“酸的葡萄酒”，表明醋的天然来源之一是由于某种微生物的作用而变酸的葡萄酒。若干世纪以来，醋一直用于食品的调味和保存。古希腊的医师 Hippocrates 曾把它作为药物，在美国南北战争期间曾把它用于处理坏血病。今天醋酸已大规模生产，单是美国在 1971 年就生产了二十亿磅以上。除了继续在做醋方面用外，现在还发现醋酸可用于生产大量有用物质，包括纤维、纤维制品、塑料和药物。醋酸是一种典型的有机化合物，我们现在就来研究它的化学。

在接近公元十世纪初期的某个时候，一位名叫 Geber 的中世纪学者和早期炼丹术家，发现醋可以蒸馏，大部分馏出物是水。他还发现得到的较小馏分是比原料更强和更浓的醋。但是，在以后的几百年中，这个早期的实验没有受到注意。直到十七和十八世纪，蒸馏设备有了充分的改进，才能够制备出更高浓度的醋溶液。最后，在 1798 年，Tobias Lowitz 把蒸馏和其他提纯方法结合起来，成功地制备了醋的无水样品，他得到的是一个在 16°C 熔化的结晶固体。这个物质获得的德文名称是 eisessig，意思是“固体醋”，这就是我们叫做醋酸的化合物。随着醋酸纯样品的制成，对这个化合物有机化学研究的第一方面工作就完成了，即把醋分离成它的组分(大约 94% 的水和 6% 的醋酸)，接着再纯化每个组分。

有了适用的醋酸纯样品，于是就有可能进行下一个方面的研究，即化合物元素组成的测定。在十八世纪末期 Antoine Lavoisier 对分析化学贡献的基础上，Jöns Jacob Berzelius 以他自



已丰富的想象力再加以改进,在 1814 年成功地确定了醋酸中含碳、氢和氧原子的比例为 1:2:1; 换句话说他确定醋酸的实验式为  $\text{CH}_2\text{O}$ 。让我们来看看他是怎样做的。

他的分析从小心地称出纯醋酸样品开始,然后燃烧样品(使其氧化),从而把它转变为二氧化碳和水。称量生成的二氧化碳和水,并根据原样品的重量,按照下面的方法,他就能确定醋酸中存在的碳、氢和氧的相对数量。例如,我们假定醋酸样品的重量是 3.26 克,经过燃烧生成 4.74 克二氧化碳和 1.92 克水<sup>①</sup>。根据这些数据,醋酸中碳、氢和氧的百分率可计算如下:

$$\text{C 的重量} = \text{CO}_2 \text{ 的重量} \left( \frac{\text{C 的原子量}}{\text{CO}_2 \text{ 的分子量}} \right) = (4.74) \frac{12}{44} = 1.29$$

$$\left( \frac{\text{C 的重量}}{\text{样品的重量}} \right) 100\% = \left( \frac{1.29}{3.26} \right) 100\% = 39.6\% \text{ C}$$

$$\text{H 的重量} = \text{H}_2\text{O 的重量} \left( \frac{\text{H 的原子量} \times 2}{\text{H}_2\text{O 的分子量}} \right) = (1.92) \frac{2}{18} = 0.213$$

$$\left( \frac{\text{H 的重量}}{\text{样品的重量}} \right) \times 100\% = \left( \frac{0.213}{3.26} \right) \times 100\% = 6.53\% \text{ H}$$

然而,碳和氢的百分率之和仅为样品重的 46.13%,表明至少还应该有一种其他元素存在于醋酸中。因为 Berzelius 对醋酸进行了卤素、氮和硫存在的各种定性试验,排除了预计会有这些元素的可能性,所以最可能的“其他元素”是氧。于是,从 100% 减去 46.13%,剩下的 53.87% 就是氧的含量。用元素的原子量去除各自的百分率,接着以化合物中存在的最小丰度(即最低百分丰度)元素对这些结果归一化,得到下列数值:

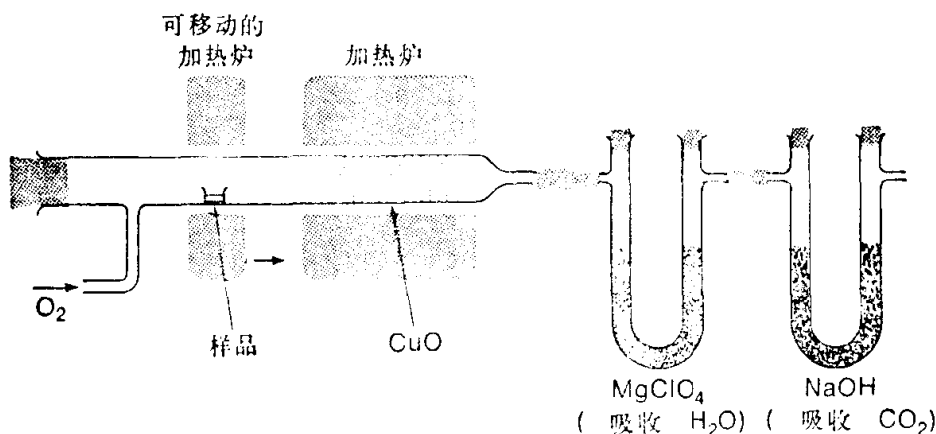
$$\text{C: } 39.6/12 = 3.30 \quad 3.30/3.30 = 1$$

$$\text{H: } 6.53/1 = 6.53 \quad 6.53/3.30 = 1.98$$

$$\text{O: } 53.87/16 = 3.36 \quad 3.36/3.30 = 1.02$$

碳的归一化值是 1.00, 氢是 1.98 (接近 2.00), 而氧是 1.02 (接近 1.00); 这样就提出了实验式

<sup>①</sup> 采用 Berzelius 的装置, 需要把二氧化碳和水收集到装有适当试剂的称量管中。例如, 进行上述典型的分析时, 象下述常用的装置图中指出的, 用高氯酸镁吸收水, 用氢氧化钠吸收二氧化碳。在现代燃烧分析中, 样品的重量是应用毫克单位, 而不是克单位; 例如, 3.26 毫克的醋酸样品, 应该生成 4.74 毫克的二氧化碳和 1.92 毫克(原书误为 1.82 毫克——译者)的水。



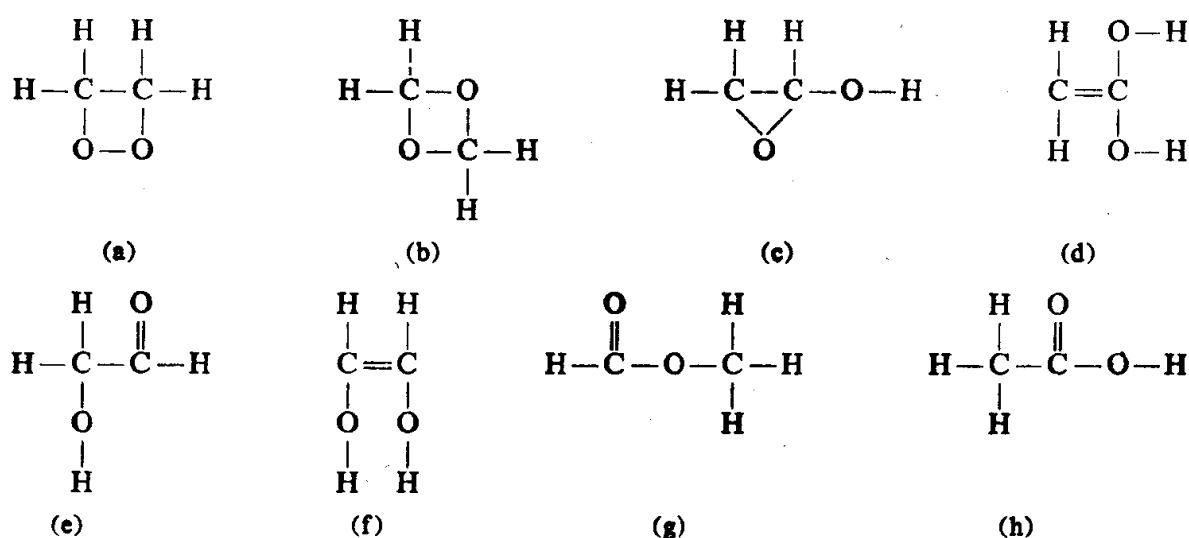
一种近来改进的燃烧分析废除称量吸收管过程, 只使燃烧气体(含水 and 二氧化碳, 如有其他元素存在则还有其他氧化物)通过气相色谱仪。存在的水、二氧化碳和其他氧化物的量, 从与仪器相连的纪录器上的曲线图直接读出。

$\text{CH}_2\text{O}$ 。如果对  $\text{CH}_2\text{O}$  式的定量分析绝对准确, 碳、氢和氧的归一化值当然就恰好分别为 1.00、2.00 和 1.00。化学家在处理他的数据时, 必须进行一些判断和直觉。例如, 如果 Berzelius 当时盲目坚持他在分析中实际得到的数据, 会导致他得出一个极不可能的实验式  $\text{C}_{50}\text{H}_{99}\text{O}_{51}$ 。

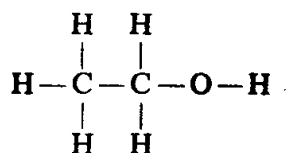
实验式提供的是组成化合物的各种原子的相对数目而不是绝对数目的资料。为了确定各种原子的绝对数目, 需要测定化合物的分子量, 根据分子量的数值才能确定分子式是和实验式相同, 还是它的整数倍。为了弄清醋酸的这一点, 又过去了好多年, 因为在 1814 年分子量的概念还是混乱的和模糊不清的。然而, 这个概念终于得到了澄清, 并设计出了各种测定分子量的方法; 用这些方法测得醋酸的分子量为 60 左右。因为  $\text{CH}_2\text{O}$  的式量只有 30, 这就意味着醋酸的分子式应该是实验式的两倍, 即  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

现在我们转入对醋酸的有机化学研究中最复杂的第三方面, 即确定该化合物的结构。醋酸中的两个碳、四个氢和两个氧是如何相互连接的? 分子的形状和几何结构是怎样的? 这些都是难以回答的问题。事实上, 弄清化合物分子中错综复杂的排列, 是整个化学学科的基础, 也是本书第一部分讨论的重点。目前我们只能扼要地叙述, 在确定即使象醋酸这种简单分子的结构时的一些考虑。

在承认绝大多数已知化合物中氢是一价、氧是两价和碳是四价的基础上, 来开始我们的结构证明。从这个前提出发, 我们就能写出与上述原子价符合的, 两个碳、四个氢和两个氧的各种结合方式; 即,



为了要在这八种可能的表示式中进行选择, 我们必须考虑有关醋酸的化学和物理特性的各种资料, 单凭一种特性是不能提供确定的结构证明的。更确切地说, 只有在符合全部事实的基础上, 最后才使我们能从所有的结构式中选出一个最适当的结构表示式。在这一点上, 不用作详细讨论, 只要谈一下醋酸的不寻常的高沸点和较高的酸性, 能通过乙醇



氧化制备的事实, 以及它所具有的各种化学和物理属性, 都更符合于结构(h), 而不是结构(a)一

(g)。因此,通常是把结构(h)当作醋酸这个特定分子中的两个碳、四个氢和两个氧的连接方式的正确表示式。

结构确定的原则之一指出,一个化合物在还没有从已知结构的其他化合物,通过已知类型的化学转变构成(即合成)以前,其结构不能认为是完全确定了的。回顾一下我们就能知道,对醋酸来说这个要求在有机化学发展的很早阶段就已经达到。因为1845年化学家 Hermann Kolbe 用元素碳和氯为原料制得了醋酸(图 1.1)。然而,在合成醋酸的这个时候,还不能把它看成是

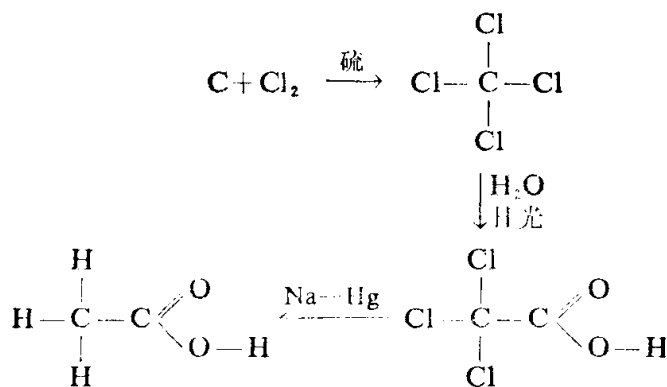


图 1.1 1845 年进行的从元素碳合成醋酸的 Hermann Kolbe 法

一种结构证明,因为在 1845 年整个结构概念还是模糊的和没有充分明确的概念(见 1.3 节)。尽管如此,图 1.1 所示的反应程序确实构成了醋酸的一种合成法,并可说明有机化学研究中的第四方面,即由一个有机化合物转变为另一个有机化合物。有机化学的这个极为重要的方面,可以细分为几个范畴;第一个是讨论以化合物的合成为重点的有机反应(即化学转变);第二个是讨论以反应历程为重点的有机反应(即反应是如何发生的);第三个则讨论以反应的合成应用和历程的结合为重点的有机反应。

对于有机化学研究四个方面的讨论至此,有关醋酸的物理性质,在每一方面的讨论中都处于不太明确的地位。现在让我们指出有机化学研究的第五方面,就是详细地研究有机分子物理性质的测定。为了简单起见,我们把生理性质也包括在内。

根据这种简略的概括,我们可以得出结论,有机化学包括:(a)有机化合物的分离和提纯;(b)有机化合物元素组成的定性和定量分析;(c)有机化合物结构的确定;(d)有机反应的研究(反应的历程、范围和限制,及其在有机合成中的应用);(e)有机化合物的物理和生理性质的研究。范围真大啊!但是,如果一开始就了解它的概貌,然后再对其各个领域逐步研究,那末这个范围是完全可以掌握的。所以,第一部分的目的是尽可能快地给读者提供有机化学整个范围的适当详细的概貌,然后从这些基础知识出发,第二部分则更详细地讨论在第一部分相当快地一带而过的那些领域。

## 1.2 有机化学的起源

许多宇宙学家(虽然不是所有的)持这种理论,认为我们现在的宇宙从空间的一个单点开始,它的产生是起因于某种致密堆积的物质的爆炸,即所谓的“大爆炸学说”。在人类时标上一百五十亿年前发生的这个重大事件,导致许多实体的形成,包括中子、质子和电子。然后,这些电子、质子和中子聚结而产生氢原子,它是今天的宇宙中最普遍的化学成分。但是,也发生了进一步的

聚结,产生其他的元素、化合物和无数具有不同密度的物体,诗意地称为天体。因此,按照这个学说,宇宙已经从单一的实体演化为比其他实体更有机化的大批实体。恒星,宇宙的热体,代表宇宙演化的一个方面或一个阶段;行星,宇宙的冷体,则代表这种演化的另一个方面或阶段。并且,这些行星中至少有一个还进行着另一方面的演化,即在性质上先是化学的,但随后以某种奇妙的方式变为生物学的演化。人们在谈到从化学到生物学演化的这种转变时说:“地球上出现生命,是宇宙历史上最不可想象的和最意义重大的事件。”在本书的读者和地球上所有其他的人看来,这个事件确实具有重大意义。

对那些考虑过地球上生命起源问题,而思想又不受宗教约束的上几代人来说,一定会把这个事件看作是完全不可想象的,即不受所有的逻辑规则和或然性支配的幸运的偶然事件。但是,后来出现了一种新的看法,认为生命不应该看做是一个偶然的事件,而应该看作是宇宙逐步演化过程中的一个组成部分。认为在地球上的生命,只不过是化合物(特别是含碳化合物)演化过程中的一种特定的表现形式。对于这个假设某些部分的证明,实际上是由实验室的实验(包括认为在年轻的地球上普遍存在的条件下进行的化学合成)所提供的。

当宇宙中最普遍的元素氢进行聚变反应时,形成较重的元素,主要是氦,但也有其他元素,包括碳、氮和氧。甚至在实验室条件下,碳也能与氢结合形成甲烷  $\text{CH}_4$ ;于是,这样或那样的含碳化合物广泛地分布于宇宙之中,就不足为奇了。事实上,几乎所有适宜于这方面研究的天体,都已显示有碳氢化合物的存在;例如,甲烷存在于宇宙尘埃云、彗星、陨石,以及木星、土星、天王星和海王星的大气层中。同样,水(由氢与氧结合而成)和氨(由氢与氮结合而成)都可认为是五十亿年前已存在于地球上的所谓“原始肉汤”的天然成分。这些简单的成分可能是近代人称为“有机的”化合物的结构单元,这一点已通过实验室的实验得到证明。1955年,Harold C. Urey 和 Sidney Miller 在芝加哥大学发现,当在  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的气体混合物中放电(模拟闪电)时,形成了更复杂的化合物,即称为  $\alpha$  氨基酸的“有机”化合物的混合物。后来又进行了许多“前生物条件”下的合成研究,提供了令人信服的证明,即由这些简单的结构单元,可制得许多“小”化合物(单体),包括前面讲到过的氨基酸,以及糖、嘌呤、核苷酸和维生素。而且还证明了,在前生物条件下,从较小的化合物也能生成具有生命特征的“大”化合物(聚合物),例如,多肽(蛋白质)、多糖和多核苷酸(核酸)。

过去十五年内所进行的实验,无可置疑地指出,原始肉汤很可能含有包括复杂单体和高分子量聚合物在内的无数化合物。因此,由电子、质子和中子构成原子,由原子构成甲烷、氨和水这样的简单分子,以及由这些简单化合物接着构成更复杂的化合物,这一切都能在实验室条件下得到证明。在演化进程的某一点,一种新的有序程度进入体系;无规聚合物变成有规聚合物,有机化的聚合物则向类细胞结构发展。这些转变还没有在实验室证明,它们是如何发生的也仍然是个谜,确实是生命的奥秘。然而,转变还是发生了,而且经过许多地质年代之后,这些早期的“生命”体系演化成了现代人,即一种具有分析自己和周围环境的惊人能力的有机体。

现代人称为“有机化学”的这种在分析上作的努力,是非常近代出现的事。它大约有一个半世纪的历史,而达到成熟状态则只有一个世纪而已。十九世纪初期,乔治·华盛顿创立美国后不

久。贝多芬正在创作他最伟大的交响乐和弦乐四重奏时，有机化学也正在形成之中。有机化学有两个奠基人——Friedrich Wöhler(1800—1882)和 Justus Liebig(1803—1873)，但是，他们开始都是默默无闻的。具有截然不同性格的这两个出奇的人，由于对两个具有相同分子式的化合物雷酸和氰酸的共同兴趣而结合到一起了。在 Wöhler 和 Liebig 的研究以前，已经承认为公理的是：一种物质的组成唯一地确定这种物质的结构。两种物质可以有相同的组成，而又具有不同的性质，这对当时的化学家来讲似乎是不可思议的。然而，雷酸和氰酸之间的显著差别，却使上述可能性不容置疑。随着对这个问题的认识，产生了与分子中元素排列有某种关系的结构概念。随后，在 1830 年有机化学诞生了，虽然在头几年，包括当时最伟大的人物 Berzelius 在内的许多化学家，都是勉强地承认它的诞生。

Wöhler 和 Liebig 接着又共同研究了由一种叫做苯甲酸(benzoic acid)的物质衍生而来的一系列化合物，关于苯甲酸，将在本书以后的章节详细讨论。虽然他们没有真正了解这些化合物的结构，但他们却指出了这一系列所有成员的共同特点，是都具有一个“苯甲酰单元”(“benzoyl unit”)。认为在有机化合物中一组原子有可能作为一个单元来起作用，是一种革命的思想，这个研究成果已看作是有机化学史上的一个伟大的成就。它对于这门科学后来的发展，具有直接而深远的影响。

在这个早期阶段，结构异构现象的概念(即分子式相同但性质不同的两个化合物)还刚被认识，有机基团(例如，一系列化合物共有的单元)存在的可能性正在被证明，分子量概念仍然模糊不清，与出现完整的结构理论还相隔二十五年，在这种情况下，实际上不存在有机化学的合成方面是不足为奇的。的确，正如已经讲过的，当时普遍认为在生命体外从无机物是不能合成有机物的，就是说有机物的合成需要活细胞或“生命力”。然而，1828 年，Wöhler 却在实验室中将公认的无机物氰酸铵转变为某些生命体的产物尿素，而且在 1845 年，Kolbe 又通过图 1.1 所示的一系列反应，用元素碳、氢和氧制备了醋酸。因此，合成有机化合物必须有活细胞和生命力的这种观点就不得不放弃了，尽管“有机物”这一名称还是从今天已被摒弃的世系中幸存下来了。现在，有机化学最好是称为含碳原子、氢原子，以及常常有其他一些元素的化合物的化学。

### 1.3 有机化学简史

在 1.2 节已经讲过，有机化学发展的最初期是以其“一维阶段”为特征的。例如，在合成醋酸的时候，化学家对其结构就没有象我们今天所具有的概念。人们可以读遍登载在德国杂志“Annalen”上面 Kolbe 的所有文章，但从未见到过今天大家都熟悉的醋酸的分子式。

Kekulé 和 Couper 关于有机化合物结构的理论改变了这种局面，引起了这门科学的又一次革命。事情的经过既激动人心，又令人伤感。在苏格兰的 Kirkintilloch 立有一碑，上有题词：“此碑标志 Archibald Scott Couper 的诞生地，生于 1831 年，死于 1892 年。Couper 对发展化学理论的光辉先驱业绩获得国际上的声誉，而他的才能由于早年成疾而受到压抑，从而失去使其完善的机会。”正是 Couper 在 1858 年撰文时，第一次把有机化学结构理论公式化，提出了碳与碳本身也能结合的设想，即存在碳碳键。但是，由于他的上级、著名的化学家 Adolphe Wurtz 的耽误，Couper 的手稿送到法国科学院时，当时的另一个年青化学家 August Kekulé 已经在“Ann-

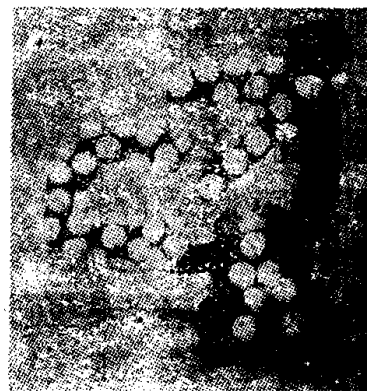
alen”杂志上发表了与他类似的观点。Couper 因未能得到应有的承认而深感悲痛，郁于精神崩溃的折磨，被迫退休，多年后死去。事态的不幸变化，加上 Kekulé 那种动人而逞强的性格和他能用同时代化学家更易接受的语言表达自己思想的因素，导致 Couper 的功绩几乎被完全忽视。只是到了二十世纪，Couper 才恢复到历史上应有的地位。显然，科学也并不总是公正的；在葡萄园的科学劳动者，也会与世人一起遭受残暴命运弓箭的折磨。

Kekulé 和 Couper 的第一个结构理论出现后，又经过十年，Kekulé 提出了苯的分子式。这个事实的经过是最常引用的科学史话之一。下面是 Kekulé 的原话<sup>①</sup>：

我坐着写我的教科书，但工作无进展；我的思想开了小差。我把座椅转向炉火打起盹来。原子又在我眼前飞舞。这一次，较小的原子团谦让地退到后面。这种幻景重复出现使我的观察力更加敏锐，现在能分辨出多种构象中的更大结构；有长条长条的，有时较紧密地靠近在一起，象蛇似的盘绕、扭转。看！那是什么？有一条蛇咬住了它自己的尾巴，嘲弄人似的在我眼前旋转。仿佛一阵闪电把我惊醒；这时我用这一夜的其余时间作出了这个设想。

Kekulé 就这样偶然地获得了一种想法，苯的六个碳原子排列成环——咬住自己尾巴的一条蛇。今天恐怕是难以体会这种想法在当时是如何改变人们的概念的，是如何比有机化学发展史上任何一个其他的贡献更能按照下世纪科学发展的道路来指导科学的。

然而，到 1860 年，有机化学又发展了结构异构和结构单元的概念，以及碳原子、氢原子和氧原子等以某种固定的和可区别的形式互相成键的概念。有机化学也从十九世纪前的无维概念，经过十九世纪早期的一维概念，而发展到 1860 年的二维概念。向三维的发展则是十九世纪后期化学家的贡献了。今天对我们来说，这似乎只是一种逻辑的、甚至是显而易见的发展；但读一下曾经反对过 Jacobus van't Hoff 和 Joseph LeBel 在 1874 年提出的四面体碳原子学说的当时著名化学家的文章，则令人感到意外。第一个合成醋酸的化学家 Kolbe (1818—1887) 对该理论评论如下<sup>②</sup>：



在最近出版的一篇文章中，我指出当今德国的化学研究工作后退的原因之一，是缺乏化学基础知识。在这样的情况下，我们有不少化学教授一边在工作，一边却在大大损害科学。结果是表面博学先知，实际上烦琐无聊的自然哲学杂草丛生。这样的自然哲学早在五十年之前就被正确的自然科学所取代，但是现在却又被那些象浓妆艳服的妓女那样贩卖私货的冒牌科学家再次从堆满人类头脑中谬误的仓库里重新抬了出来，塞进了与其根本不相容的美好社会。任何人，如果认为对此有所夸大的话，不妨读一读 Van't Hoff 和 Herrmann 两位先生合写的“原子在空间的排列”一书。该书出版不久，谬误百出……。J. H. Van't Hoff, utrecht 兽医学校的一个兽医，看来是不会爱上严格的化学研究的。他认为更方便的是骑上一匹 Pegasus（显然是从兽医学校借用来的）大胆飞驰，登上 Parnassus 化学山<sup>③</sup>，就能在书中宣布原子在他看来是如何在空间排列的。这两个实际上不出名的化

① A. Kekulé, *Chemische Berichte*, 23, 1302(1890); 由 O. T. Benfey 译载 *Journal of Chemical Education*, 35, 21(1958)。

② H. Kolbe, *Journal für Praktische Chemie (Neue Folge)*, 15, 473(1877); 由 G. W. Wheland 译入 *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960, 197。

③ Pegasus, 希腊神话中带双翼的飞马; Parnassus, 希腊南部的山，古时作为太阳神和文艺女神的灵地——译者。

学家,一个来自兽医学校,另一个来自农学院,他们如此狂妄地断定也许永远不能完善地解决化学上最重要的问题(特别是原子在空间的排列问题),并以使真正的科学家感到惊讶的胆量来保证;这正好说明评论家既少,又不受欢迎的现阶段情况。

如我们现在所认识的, Kolbe 的评论是错误的。四面体碳的理论被接受已有一个世纪了。甚至在 van't Hoff 和 LeBel 的理论之前,有一个名叫 Emanueto paterno 的意大利化学家,就应用过与碳相连的四个基按四面体排列的结构模型。从那时起一些化学家就一直应用这类模型,而且可供选用的模型不断发展(见图 1.2)。

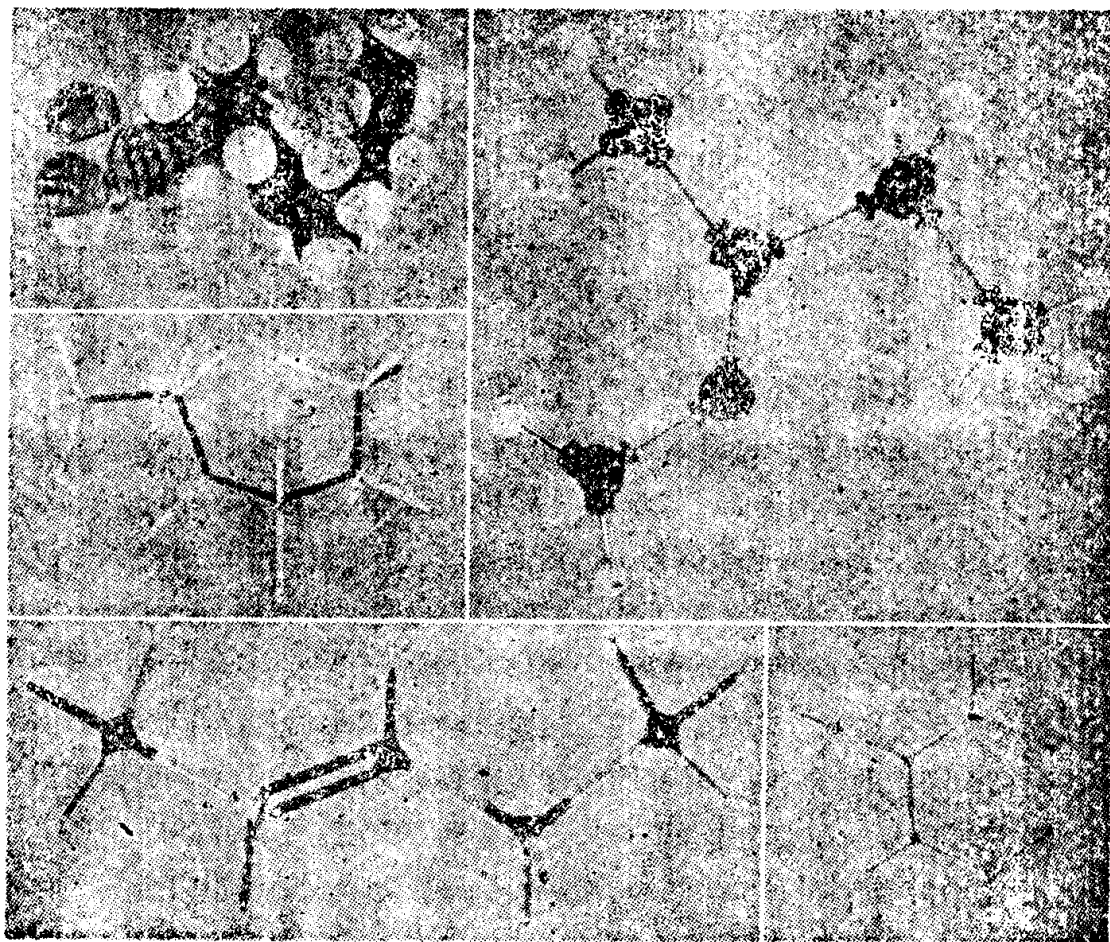


图 1.2 目前可利用的五例分子模型

虽然在 1874 年有机结构的许多细节还有待于发现和解释,但是三维四面体碳原子学说的公式化和最后被接受就以最后的一笔勾出了有机化合物结构理论的主要轮廓。因此,该理论随之紧接着向合成可能性方面大大发展(现在还在继续发展)。1860 年,伟大的法国化学家 Marcellin Berthelot,在 Kekulé 和 Couper 理论的促进下,出版了一本关于有机合成的书。Berthelot 出版这本书的目的是要化学家注意合成有机化学的一般原理和方法,促进有机合成方面的研究,无疑是为了证实与动植物所产生的相同的化合物能从无机物或矿物物质合成。Berthelot 的这个意图获得很大成功,在这个世纪余下的时间内,是以越来越大的步子在合成领域内开展活动。

在 Berthelot 力图使有机化学家集中注意天然产物合成的同时,对化学界和工业界都具有

深刻影响的又一项成果也在发展。1855年, A. W. Hoffman从德国来到伦敦, 担任了新成立的英国皇家化学学院的院长。次年, 一个名叫 William Henry Perkin (1838—1907) 的年青人入院。他很快被 Hoffman 研究有机化学的热情所吸引, 开始在他的指导下做实验。Perkin 的进取心很强, 所以当指派他担任助教工作而减少了在 Hoffman 实验室中的研究工作时, 他就自己家里装备了一个实验室。就在这个实验室里, 他在 1856 年复活节期间进行了天然产物奎宁的合成。以现代标准来看, 这次合成还是十分幼稚的, 该合成程序中的最后一步是一种称为甲苯胺的化合物的氧化。可是, 在氧化时并未产生奎宁, 而是生成“污浊的糊状沉淀”。Perkin 的第一个思想冲动是要把“废物扔掉”, 但是另一种想法占了上风, 促使他又回过头来更仔细地研究该产物。结果分离出第一个从煤焦油化合物产生的染料, 即我们现在都很熟悉的苯胺紫。Perkin 为了把他的发现由可能变为现实, 他离开了学校, 并筹划了一笔钱, 开办了一个生产苯胺紫的工厂。然而, 今天我们是难以想象这样做是付出了多么大的代价啊! 当时世界上还没有工业用有机合成设备, 合成工序所需的一切都必须设计。苯胺又必须用苯制取, 而能利用的只有低质苯, 价格却高达 1.25 美元一加仑。苯硝化所需的硝酸要从智利硝石来制备, 而且将硝基苯还原成苯胺的专门设备还必须研制。但是 Perkin 坚持不渝, 终于生产出了染料(染料开始成为使一些人致富, 另一些人破产的生意经), 这就为未来的有机化学工业提供了基础, 并且促进了化学上的科学研究和工业生产之间的联系。实际上, 染料工业的发展前途在当时是非常吸引人的, 以致在 1860—1880 年期间, 化学家的主要研究重点是摆在发现新染料合成的反应上面。

Perkin 在染料工业方面的兴趣最终还是淡薄下来了; 当他获得了足够的钱财满足了他单纯的需要后, 他卖掉了自己的工厂, 又重新投身于纯粹的研究工作。他又一次遇上好运气。1907 年, 他在研究水杨酸及其衍生物的化学过程中, 偶然地合成了香豆素, 从而成为第一个制得天然香料的人。就象半个世纪前制成苯胺紫的情况一样, 这种香料最后是以商业名称“赛马总会”和“鲜干草味”的商标而问世的。这两个名称比起今天香味芬芳的闺房名称稍微要粗俗一些。

1860—1880 这二十年的初期为有机化学打下了推理的、二维结构的基础, 到 1874 年才发展到三维结构概念。这些年间, 在有机化学的智囊里又增添了不少合成反应, 发展了化学工业, 还为实验化学家提供了原先无法获得的多种原料。这样, 在这一阶段又出现了一位有机化学方面的巨星 Emil Fischer (1852—1919)。1874 年, Fischer 在 Adolph Von Baeyer 的指导下担任助理工作, 在第二年他就发现一种叫做苯肼的化合物, 并利用该化合物弄清了糖的结构秘密, 这项任务花了他整整二十年的时间。Fischer 还是个学生的时候, 就立誓要在他的一生中解决糖类和蛋白质化学的问题, 他坚定而出色地履行了这个誓言。Fischer 先是把注意力集中在糖类上面, 然后转到蛋白质方面。他在设计仪器设备方面的技能和组织才能上表现的独创精神, 一直到今天对有机化学的工艺和科学仍然留下了深刻印象。

追溯一下, 就可看出第一次世界大战的爆发, 标志着有机化学在发展性质上重大变化的开端。从国籍上看, 英国人、美国人也逐渐进入杰出化学家的行列; 化学工业中心也从德国转移到美国; 学者对待有机化学也慢慢地由绝对的经验方法转到包括对反应历程的评价在内的方法了。由英国化学家 Arthur Lapworth 在二十世纪初播下的反应历程研究的种子, 经另两个英国化学



家,著名的 Robert Robinson 和 Christopher Ingold 的培育而发芽成长了。Robinson 和 Ingold 注意到 Lapworth 首创性的工作,并意识到 Gilbert N. Lewis, Irving Langmuir 和 Walter Kossel 提出的、在当时还是新的思想(关于原子和分子结构解释中电子的地位)的重要意义,加上他们自己渊博的化学知识和直觉知识,完成了现在称为有机反应理论的构思。Robinson 偏重于结构解释和合成,他通过较受古典有机化学家欢迎的定性阐述提出他的设想。Ingold 较偏重于定量测定和理论概念,他阐明观点所用的叙述方式则更受到物理化学家的欢迎。在二十世纪中期,特别是二次世界大战后一段时期内,主要的成就是理论有机化学开始成熟和理论有机化学与合成有机化学的沟通。

在十九世纪初诞生的有机化学,在该世纪以后的年代里进展缓慢,这就是这个阶段有机化学发展的特点。随着化学和工业生产之间联系的日益密切(这种联系经二十世纪的两次世界大战而得到加强),越来越意识到有机化学的重要性,其发展速度也由于强调了变革、革新和发明的作用而加快了。从事有机化学各领域工作的人数,在过去几十年内大大增加;工业化的复杂程度不断提高;诸如用来测定紫外和可见光谱、红外光谱、质谱和核磁共振谱,用以进行色谱分离,以及通过 X 射线衍射特性来探索化合物的三维结构的新仪器的出现,彻底改革了混合物分析、化合物提纯和结构测定的方法。现在才真正可以说结构有机化学已接近其完善状态了,尽管还要发明的新技术,将无疑地会揭示出有机化学这个方面更为精细的内容。合成有机化学同样也得到迅速的发展。随着 1968 年核糖核酸酶的合成、1970 年 77 单位的多核苷酸基因片段的合成和 1973 年 126 单位的多核苷酸基因片段的合成,在实验室内得以自己复制分子的日子已为期不远了。代表这个领域最新方面的理论有机化学,近年来也在大踏步地发展,虽然对于复杂的化学体系的理论分析还有许多障碍看来还不能克服,以及在直觉知识起如此重大作用的这个方面理论与实际的矛盾还不能消除。结构测定、分析、合成和理论掺和在一起,使有机化学的复杂性上升到一个新的高度,对此本书下面各章将要更详尽地加以阐述。

#### 1.4 有机反应的一个典型例证

如果结构作为有机化学的词汇,有机反应就是它的句子,有机合成则是它的短文。在能写出句子和短文以前,我们当然必须学习词汇,这对有机化学来说,丝毫不亚于语言。因此,我们首先要注意的是有机化合物的结构。然而,还是让我们先迅速地看看一个特定反应的典型例证,即苯酚和甲醛的反应,作为我们研究有机反应这个有趣问题的前奏。

苯酚作为在牙科医生椅子上碰到的物质,可能许多读者都很熟悉。它常用作牙科的消毒剂,在这方面使用过它的人,根据它特有的味道和气味,就能马上辨认出来。甲醛许多读者也能辨认,因为在用甲醛作为组织固定剂和生物标本防腐剂的生物楼里,常常充满了它的气味。

十九世纪后期的一位伟大化学家 Adolph von Baeyer 发现,在氢氧化钠水溶液存在下,苯酚和甲醛混合能发生一种反应。然而,从反应混合物中,他得到的只是一种粘稠的树脂状物质,但却不能测定它的结构。到 1894 年,化学家 Manasse 发现,如果用某种方法小心控制反应条件,就有可能分离出一种仅由一分子苯酚( $C_6H_6O$ )和一分子甲醛( $CH_2O$ )化合生成叫做水杨醇( $C_7H_8O_2$ )的化合物: