

目 录

(下册第一分册)

第十九章 脂环族化合物

(一) 环烷及其衍生物	217
一、环烷及其衍生物的命名与结构	217
二、环烷及其衍生物的天然存在和制备	217
(1) 天然界的存在	
(2) 合成法	
1. 由二元卤烷制备	
2. 由二元羧酸制备	
3. 由二元卤烷与丙二酸酯作用制备	
4. 由芳香族化合物制备	
三、环烷及其衍生物的性质	219
(1) 取代反应	
(2) 环的破裂	
1. 加成反应	
2. 氧化反应	
(3) 环的异构化——环的扩大与缩小	
(4) 环的芳构化	
四、环的相对稳定性——拜耳张力学说	222
五、环烷衍生物的立体异构	224
(二) 环烯及其衍生物	225
一、制法	225
(1) 由环烷的卤素衍生物制备	
(2) 由环烷的羟基衍生物制备	
(3) 由二烯合成法合成——生成环烯的衍生物	
二、性质	227
(1) 氧化反应	
(2) 加成反应	
三、重要的环烯	227
(1) 环戊二烯	

(2) 环辛四烯	
(三) 萜烯类	229
一、单环萜烯类化合物	230
(1) 薄荷烯类	
(2) 萜二烯类	
二、双环萜烯类化合物	232
(1) 蒎烯及其衍生物	
(2) 莰烯及其衍生物	
三、倍半萜烯和多萜烯类化合物	235

第二十章 芳香烃类

(一) 芳香族化合物的来源	237
一、煤的干馏	237
二、石油的芳构化	238
(二) 苯的性质和结构	239
一、苯的性质	239
(1) 不易被氧化	
(2) 不易起加成反应	
(3) 易起取代反应	
1. 卤代反应	
2. 硝化反应	
3. 磺化反应	
4. 傅列德尔·克拉夫茨反应	
二、苯的结构	240
(1) 苯的凯库列结构式	
(2) 苯结构的现代概念	
三、唯心与其振论的批判	243
(三) 芳烃的分类及苯同系物的同分异构和命名	244
(四) 苯及其同系物的合成方法	246
一、由脂肪族化合物合成	246
(1) 乙炔合成苯	
(2) 丙炔、丙酮合成对称三甲苯	
二、伍尔兹——费特息反应	247
三、傅列德尔——克拉夫茨反应	247
(1) 与卤烷作用	
(2) 与酰卤作用	

四、由芳羧酸去羧制芳烃	248
(五)苯及其同系物的性质	248
一、物理性质	
二、化学性质	
(1)取代反应	
1. 卤化反应	
2. 硝化反应	
3. 磺化反应	
(2)加成反应	
(3)氧化反应	
(六)苯环的取代规律——定位反应	251
一、苯的取代规律	251
二、定位规律的解释	252
(七)重要的芳烃	253
一、苯、甲苯、二甲苯	
二、苯乙烯	
三、异丙苯	

第廿一章 芳香族卤素衍生物

(一)定义分类和命名	225
(二)制法	255
一、苯环上的直接卤化	
二、侧链上的直接卤化	
三、苯环上的氯甲基化	
(三)物理性质	257
(四)化学性质	258
一、水解	
二、氨解	
三、与金属作用	
四、苯环上的取代反应	
(五)个别代表物	260
一、氯苯	
二、六氯化苯(又名6.6.6)	
三、苯氯甲烷	

第廿二章 芳香族硝基化合物

(一) 定义异构和命名	262
(二) 制法	262
一、硝基直接与苯环相连的芳香族硝基化合物	
二、硝基连在苯环侧链上的芳香族硝基化合物	
(三) 物理性质	264
(四) 化学性质	265
一、硝基苯的还原作用	
二、苯环上的取代反应	
三、硝基对于邻、对位上取代基活性的影响	
(五) 个别代表物	269
一、硝基苯与间-二硝基苯	
二、2,4,6-三硝基甲苯(又名 T.N.T.)	
三、1,3,5-三硝基苯(又名 T.N.B.)	
四、2,4,6-三硝基间二甲苯(又名 T.N.X.)	
五、2,4-二硝基氯苯(又名 D.N.C.B.)	

第廿三章 芳香族磺酸

(一) 定义、异构和命名	271
(二) 制法	271
一、用浓硫酸直接磺化	
二、发烟硫酸	
三、氯磺酸	
(三) 性质	274
一、水解——磺酸基被羟基取代	
二、碱熔——磺基被羟基取代	
三、与氰化钠共热——磺酸基被氰基取代	
四、与硫化钾共热——磺酸基被-SH基取代	
五、与五氯化磷或三氯氧磷作用生成磺酰氯	
(四) 芳磺酸之衍生物	275
一、磺酰氯, 磺酰胺和磺酸酯	
二、氯胺	
三、糖精	
(五) 磺化反应的一些应用	277

(六) 合成洗涤剂	278
-----------	-----

第二十四章 酚和芳醇

(一) 定义、分类、同分异构和命名	279
(二) 一元酚	279
一、一元酚的来源和制法	279
(1) 从煤焦油中分离	
(2) 从芳磺酸钠盐制备	
(3) 由芳香族卤素衍生物水解制备	
(4) 由赖息胍(F. Raschig) 合成法(再生法) 制备	
(5) 由异丙苯制备	
二、物理性质	281
三、化学性质	281
(1) 具弱酸性	
(2) 醚的生成	
(3) 酯的生成	
(4) 与 FeCl_3 的颜色反应	
(5) 与锌粉作用	
(6) 苯环上的取代反应	
1. 卤化	
2. 硝化	
3. 磺化	
4. 傅列德尔-克拉夫茨反应	
(7) 与醛类化合物的缩合作用	
(8) 易氧化	
四、重要的一元酚及其衍生物	287
(1) 苯酚	
(2) 甲(苯)酚	
(3) 硝基酚和苦味酸	
(4) 2, 4-二氯代苯氧乙酸(2, 4-D)	
(三) 二元酚	290
一、邻-苯二酚	290
二、邻-苯二酚的衍生物	290
(1) 愈创木酚	
(2) 肾上腺素	
(3) 漆酸	

三、間-苯二酚	291
四、对-苯二酚	292
五、苯醌	292
(1) 制法和結構	
(2) 性質	
1. 具氧化性	
2. 具烯烴和酮的性質	
3. 互变异构現象	
4. 醌合对-苯二酚的生成	
(四) 三元酚	294
一、近苯三酚(焦性沒食子酸)	294
二、对称苯三酚	295
(五) 芳醇	295
一、定义、性質和在自然界的存在	
二、重要代表物	
(1) 苯甲醇	
(2) 苯乙醇	

第廿五章 芳胺、重氮及偶氮化合物

(一) 芳胺	297
一、制法	297
(1) 硝基化合物的还原	
(2) 鹵素衍生物的氨解	
二、性質	299
(1) 硷性	
(2) 氨基上氫原子的取代反应——烷基化和酰基化	
(3) 与亚硝酸的作用	
(4) 易被氧化	
(5) 苯环上的取代反应	
1. 鹵化反应	
2. 硝化反应	
3. 磺化反应	
(6) 与醛的縮合——薛夫硷的生成	
(7) 异腈反应	
三、重要的芳胺及其衍生物	304
(1) 苯胺	

- (2) 甲苯胺
- (3) N-甲基苯胺和 N, N-二甲基苯胺
- (4) 对-氨基苯磺酸和对-氨基苯磺酰胺
- (5) 氨基苯酚
- (6) 硝基苯胺
- (7) 二苯胺和三苯胺

(二) 重氮及偶氮化合物.....	308
一、重氮化反应及重氮化合物.....	308
二、重氮化合物的性质及其在合成上的应用.....	310
(1) 作用时放出氮的一些反应——重氮基被其他基所取代的反应	
1. 被羟基取代——生成酚类	
2. 被氢原子取代	
3. 被卤原子取代	
4. 被氰基取代	
(2) 作用时保留氮的一些反应	
1. 还原反应	
2. 偶合反应	
(三) 偶氮化合物.....	313

第十九章 脂环族化合物

前面各章所討論的都是开鏈化合物，总称为无环化合物或脂肪族化合物。从本章起，即將討論另一类在分子中由碳原子連結成环狀的有机化合物，这类化合物总称为碳环化合物。

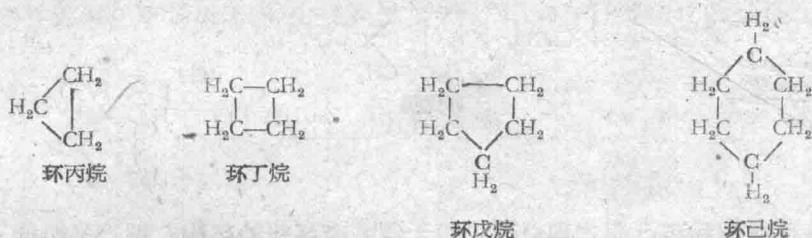
碳环化合物按照性質和結構的不同，又可分为脂环族化合物和芳香族化合物两大类。

本章所要討論的，是脂环族化合物。在这类化合物的分子中，虽具有碳环的結構，但它們的性質却与脂肪族化合物基本相似，因此称为脂环族化合物。脂环族化合物又可按照組成环的碳原子数目的多寡来分成許多系，也可按照碳环的饱和与否或所含官能团的不同来分为許多系。下面主要分为环烷、环烯、萜烯三部分来加以討論。

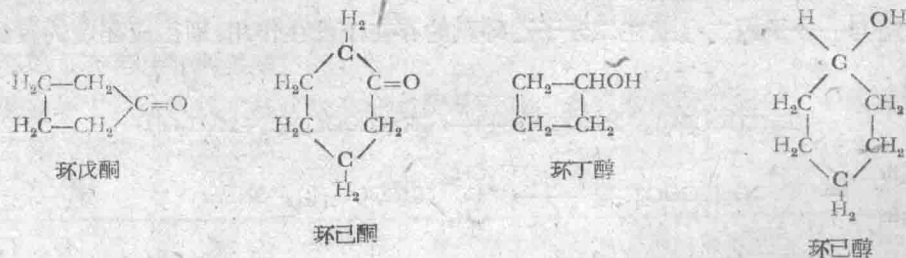
(一) 环烷及其衍生物

一、环烷及其衍生物的命名与結構

饱和的环狀碳氢化合物，称为环烷。通式为 $C_n H_{2n}$ ，是烯經的同分异构体，但許多性質却与烯經不同，因为环烷是由多个亞甲基 ($-CH_2-$) 的碳原子連結成环，互相饱和，沒有双鍵存在，因此它們的性質与烷經基本相似。命名时，可按碳原子数称为环某烷。例如：



环烷分子中的氢原子如被其他原子或原子团取代，即得环烷的衍生物。例如：



二、环烷及其衍生物的天然存在和制备

(1) 天然界的存在

环烷及其衍生物广泛存在于自然界中。例如，环烷屬、烷—环烷屬、环烷—芳香屬及烷—环烷—芳香屬等石油中都含有环烷。苏联巴庫的石油，含有大量的环戊烷、环己烷及甲基环戊烷和乙基环戊烷等。

由于石油中所含的环烷为一混合物，而且环烷与烷烃的性质很相近，因此要分离出纯的环烷较为困难。一般常用下列合成方法来制备。

(2) 合成法

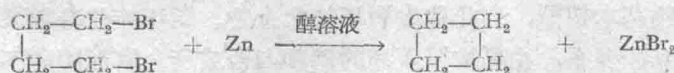
1. 由二元卤烷制备

环烷可利用伍尔兹合成法来制备。例如，1,3-二溴丙烷与金属钠共热，可得环丙烷。



但此法只适用于制备环丙烷，如用来合成较高级环烷时，则产率很低。

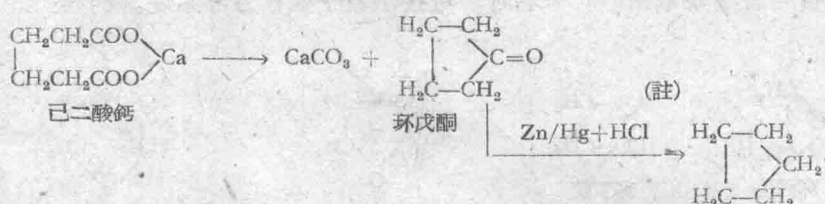
1887年古斯塔夫逊 (Г. Г. Густавсон, 1842—1908) 将这个方法加以改进，用金属锌代替金属钠于醇溶液中进行反应，这样，就可用来制备其他的环烷。例如：



但比1:6-二卤己烷更高的 α - ω -二元卤烷，因为它的两个卤原子相距很远，因此不能成环，只能生成直链的化合物。例如， $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{Br}$ ，在乙醚中与钠作用，只能生成 C_{20} 、 C_{30} 、 C_{40} 、 C_{50} 、 C_{60} 、 C_{70} 及更高的直链烷烃。

2. 由二元羧酸制备

干馏二元羧酸的钙盐或钡盐(最好用钪盐)则生成环酮。这是制备环酮的一个重要方法。还原所生成的环酮，就可得到环烷。例如：

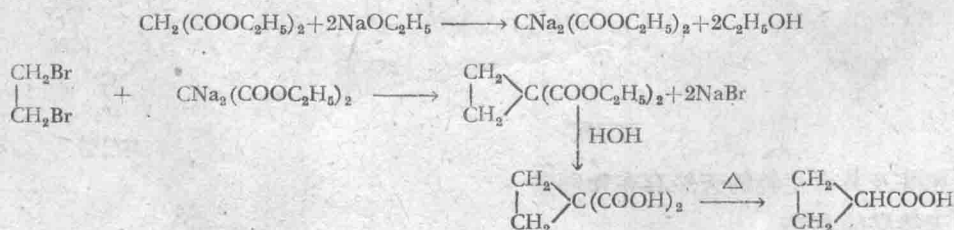


此法用于制备环戊酮和环己酮产率较高。用于制备较高级的环酮，则产率较低。

3. 由二元卤烷与丙二酸酯作用制备

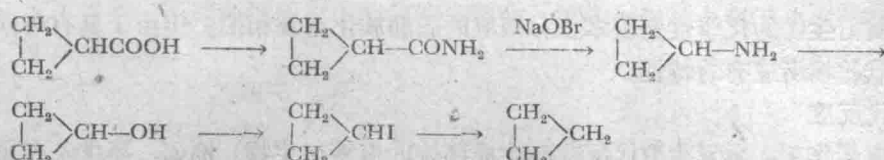
二元卤烷与一分子丙二酸酯在二分子乙醇钠的存在下发生作用，则生成环烷的羧酸衍生物。

例如：



所生成的环丙烷羧酸再经下列步骤而生成环丙烷：

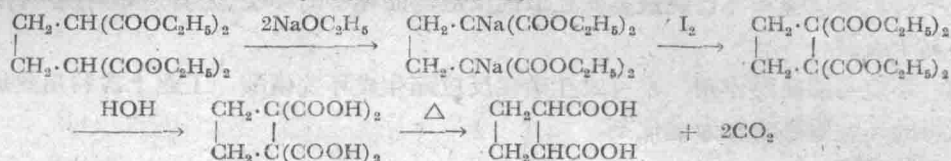
(註)用锌汞齐和酸作为还原剂的还原方法，称为克雷门生 (E.C. Clemmensen, 1876—1941, 生于丹麦) 还原法。



如二元卤烷与二分子丙二酸酯一钠衍生物作用，则生成二元羧酸酯：



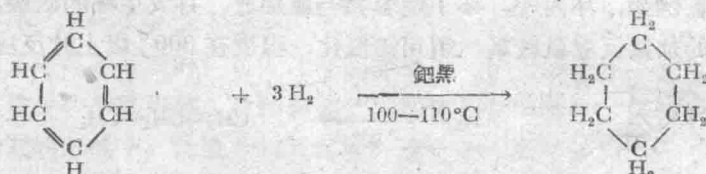
如再用过量的乙醇钠及碘处理，即可变为环丁烷的衍生物：



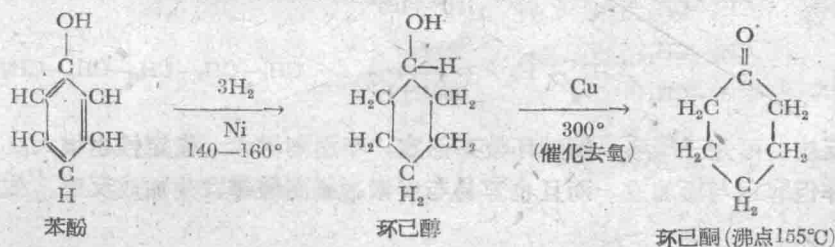
4. 由芳香族化合物制备

芳香族化合物经催化加氢，可得环己烷或环己烷的衍生物（见芳烃章）。

例如：苯在钨黑催化下加氢，即得环己烷。



又如：酚在镍催化下加氢可得环己醇（沸点 161° ），将环己醇氧化即得环己酮。



（环己烷或环己酮氧化后可生成己二酸，为合成尼龙的原料）

三、环烷及其衍生物的性质

环丙烷和环丁烷是气体，环戊烷和环己烷是液体，高级的环烷是固体。一般环烷的熔点、沸点和比重都较相应的烷烃为高。

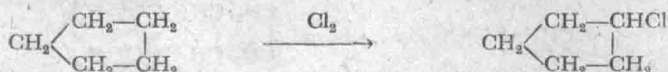
表 19—1

名 称	分 子 式	熔 点 $^\circ\text{C}$	沸 点 $^\circ\text{C}$	比 重 (20°)
环 丙 烷	C_3H_6	-127.6	-32.9	0.720 ⁻⁷⁹
环 丁 烷	C_4H_8	-80	12	0.703°
环 戊 烷	C_5H_{10}	-93	49.3	0.745°
环 己 烷	C_6H_{12}	6.5	80.8	0.779°

环烷及其衍生物的化学性质基本上和相应的脂肪族化合物相似。但由于具有环状结构，因此也就有环状结构所应有的特性。

(1) 取代反应

环烷与卤素作用，也发生取代反应而生成环烷的卤素衍生物。例如，环戊烷与氯作用可生成氯代环戊烷和多元氯代衍生物。



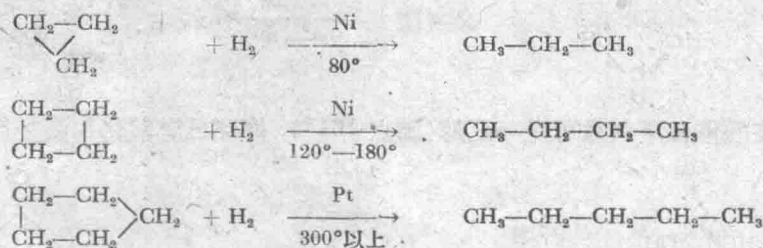
环烷中，以环戊烷和环己烷最易发生取代反应，而环小的环烷(尤其是环丙烷)与卤素作用时，则环易于破裂。

同样，环烷与浓硫酸作用，也可发生磺化反应而生成环烷磺酸。工业上常利用浓硫酸处理石油后所得的环烷磺酸来作为催化剂。

(2) 环的破裂

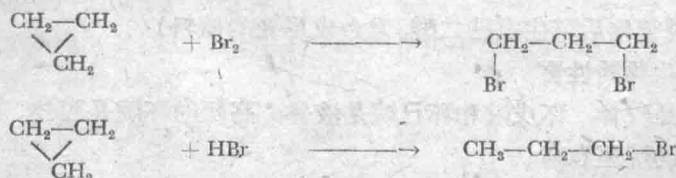
1. 加成反应

环烷与脂肪族烷烃不同，可以与氢起加成反应。但由于环的大小不同，进行加成反应的难易程度也就不一样。例如，环丙烷，环丁烷容易与氢加成，并发生环的破裂，生成开链的烷烃。而环戊烷，环己烷的加氢反应就较难，须用铂催化，温度在 300° 以上时反应才能发生。

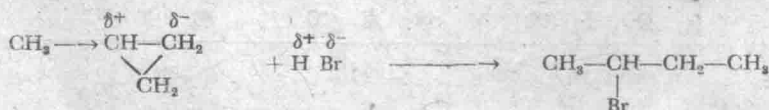


从上面反应，可知三碳环，四碳环较不稳定。环逐渐增大，稳定性也增大。

环丙烷非但容易与氢加成，而且也容易与卤素、氢卤酸等发生加成反应，生成开链的卤素衍生物。



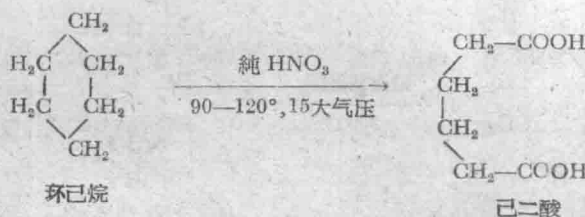
环丙烷的烷基衍生物与氢卤酸加成时，并符合于马尔柯夫尼可夫法则：



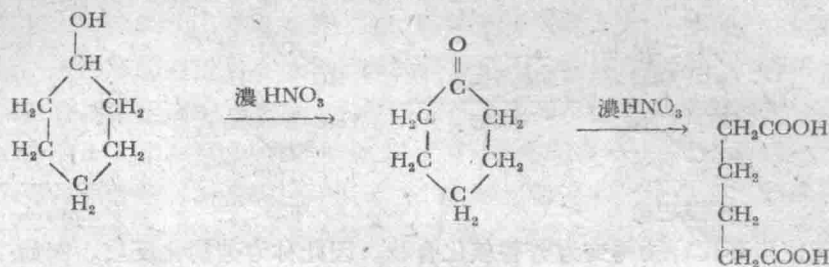
环丁烷及其他环烷通常不与氢溴酸作用。高级的环烷与溴作用时，则生成环状的取代产物。

2. 氧化反应

环己烷在常温时，不被高锰酸钾等氧化剂所氧化。但在加热时与强氧化剂(純硝酸)作用，則环破裂，生成己二酸。

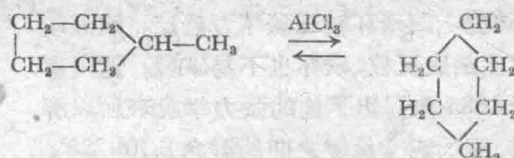


又如：环己醇在硫酸鉍存在下与濃硝酸作用亦生成己二酸，为合成尼龙的原料。

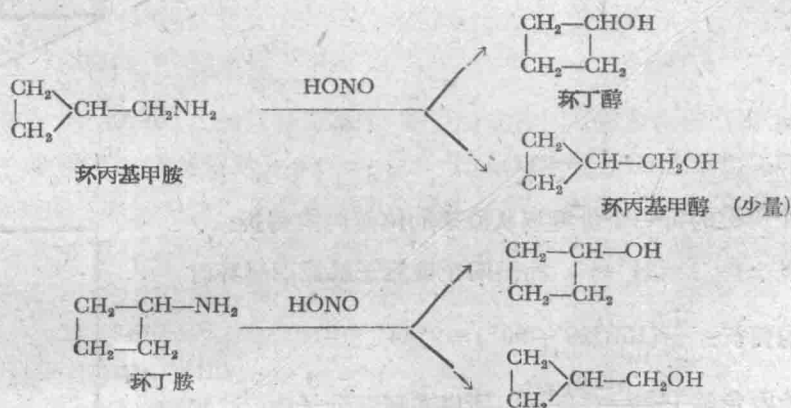


(3) 环的异构化——环的扩大与缩小

脂环化合物用某些试剂处理时，可发生环的异构化，扩大或缩小，而且环的大小改变，只是多一个碳原子或是少一个碳原子。这种现象是脂环化合物的特性。泽林斯基发现甲基环戊烷与环己烷在三氯化铝的影响下，能发生相互转变，成立动态的平衡。

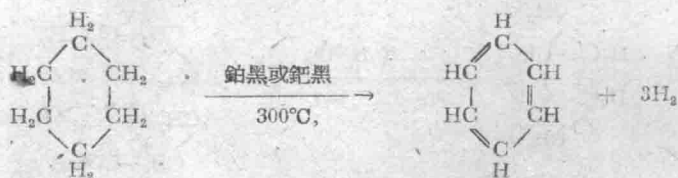


杰姆揚諾夫(Н. Я. Демьянов 1903)发现环烷的氨基衍生物与亞硝酸作用时，除氨基官能团参加反应变为羟基外，同时也发生环的异构化。例如：

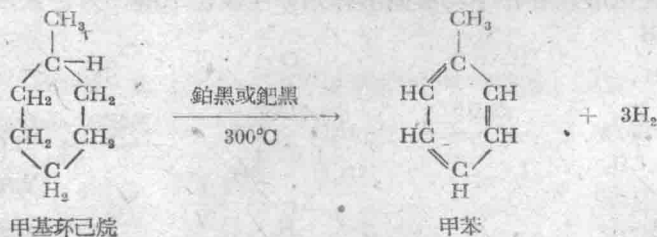


(4) 环的芳构化

泽林斯基发现在铂黑或钨黑的催化作用下，将环己烷加热至 300°C ，则脱去三分子氢而生成苯，这个反应产率很高，并且没有副产物生成。



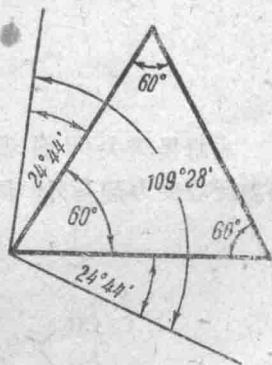
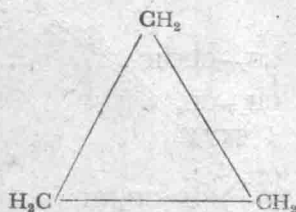
环己烷的烷基衍生物，在同样情形下，也能脱氢生成苯的同系物。例如：



这个反应能使脂环化合物转变为芳香族化合物，因此称为芳构化反应。例如：在石油中含有环己烷及其同系物，利用这一反应就能将它变为芳香族烃，为从石油制取芳香族化合物开辟了新的途径。

四、环的相对稳定性——拜耳张力学说

从上面脂环化合物的加氢反应可以知道，环的稳定性与环的大小有关。三碳环最不稳定，容易发生加成反应而引起环的破裂。四碳环较三碳环为稳定。而五碳环、六碳环更为稳定，不易发生加成反应，碳环也不易破裂。这一事实，拜耳 (A. Von Baeyer) 于 1885 年提出了他的张力学说来加以解释。他根据碳的正四面体结构，碳的四个价键之间的键角是 $109^{\circ}28'$ ，碳—碳键是成直线方向相连接的观点，认为如果三个碳原子构成三碳环时，则这个环是一个正三角形，二个价键之间的键角变为 60° 。



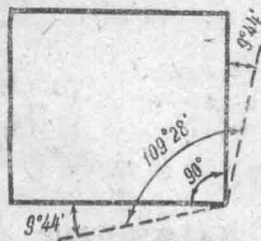
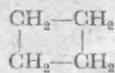
因此这两个价键的每一个价键要从原来的位置向内转折：

$$\frac{1}{2} (109^{\circ}28' - 60^{\circ}) = 24^{\circ}44'.$$

如果四个碳原子构成四碳环时，则每一价键向内转折： $\frac{1}{2} (109^{\circ}28' - 90^{\circ}) = 9^{\circ}44'$

正多边形的内角等于 $\frac{(n-2)\pi}{n}$ ，所以在环烷分子中，

每一个价键的转折角度，可由下列公式计算：



$$\frac{1}{2} \left[109^{\circ}28' - \frac{(n-2)\pi}{n} \right]$$

$n = \text{边数}; \quad \pi = 180^{\circ}$

計算結果，如为正值，就表示角度向內轉折；如为負值，就表示向外轉折。

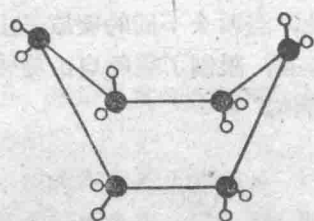
組成碳环的碳原子数:	3	4	5	6	7	8	9	10
成正多边形时的鍵角:	60°	90°	108°	120°	128°34'	135°	140°	144°
轉折角度:	24°44'	9°44'	0°44'	-5°16'	-9°53'	-12°66'	-15°16'	-17°16'

拜耳認為：当碳原子价鍵間的鍵角是 $109^{\circ}28'$ 时，最为稳定。价鍵的轉折角度愈大，所产生的張力也愈大，性質也愈不稳定。因此張力的大小，就决定环的相对稳定性。

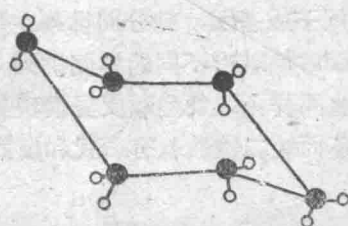
从上面計算出来的数据，可以看出：三碳环的轉折角度最大，所以張力也最大，最不稳定，碳环最易破裂。五碳环的轉折角度最小，因此張力很小，性質也很稳定，碳环也不易破裂。这些都与事实相符合。但根据这样推論，六碳环应比五碳环不稳定。但事实上，六碳环和五碳环同样的稳定。含有十几个碳原子的碳环（如 15 或 17 个碳的碳环）也相当稳定。

这是因为拜耳張力学說，系假定环状化合物的碳环都是在一个平面上的多边形，这學說只适合于三、四、五碳环。因为碳原子数較多的碳环，实际上并不处在同一个平面上，所以拜耳學說对六碳环或六碳以上的碳环并不适合。

1892 年，沙綏 (H. Sashse) 提出“无張力环學說”，認為六碳环的六个碳原子，可以不处在同一平面上。环可以由許多碳原子組成，而无价鍵的轉折，因此，也无張力的存在。他建議六碳环的碳原子，具有如下的兩種結構方式，一为船式，另一为椅式。在这兩式中，碳原子价鍵所成的鍵角，可以仍旧保持为 $109^{\circ}28'$ ，因此六碳以上的环，也可以是稳定的。



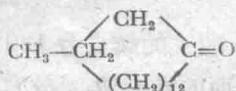
(船式)



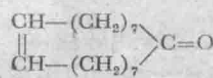
(椅式)

1918 年，慕尔 (E. Mohr) 又加以补充說明，認為船式和椅式这两种結構由于能量极为近似，(根据計算表明，它們互变的能量約为 5 仟卡/克分子) 故兩者易于相互轉換，而不易分离。但由各种物理方法証明，在常温下，环己烷主要以椅式存在，因椅式比船式更为稳定。

1926 年盧企斯卡 (L. Ruzicka, 1926) 确定了从麝鹿和香灵猫中所提出的两种香料：麝香酮和灵猫香酮的分子結構为两个稳定的不同的大环。



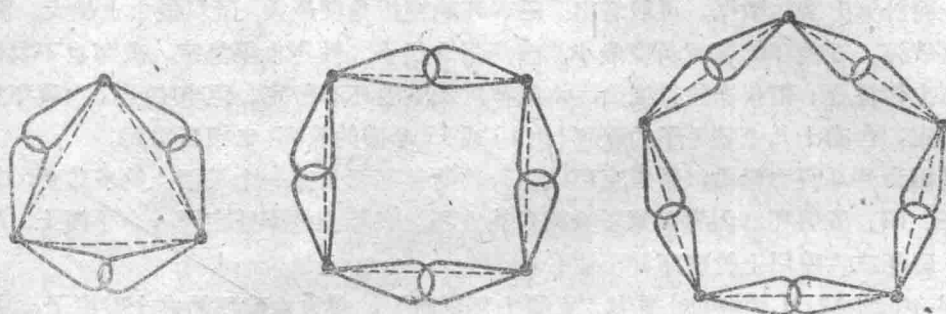
麝香酮 (天然麝香主要成分)



灵猫香酮

从事实上完全驳斥了拜尔学说中所假设的大环中存在着张力的那一部分理论。并先后合成了由 C_9 到 C_{21} 一系列的环酮, 后来还合成了多到 36 个碳原子的大环环酮。

根据近代电子云观点, 环烷分子中的碳原子是以单键相互结合, 也就是以 sp^3 杂化电子的电子云相互重叠。1949 年柯尔森 (Coulson et al.) 指出: 环丙烷的碳原子间的键角应为 104° , 相邻二碳原子的杂化电子云的方向及其相互重叠的形状, 表明 C—C 键并非或直线条相连接, 而是弯曲的, 三个碳并不是成一个正三角形。环丁烷的碳原子电子云的重叠形状, 也不是正四边形, c—c 键也是弯曲的, 但是它的弯曲程度要比环丙烷中 c—c 键的弯曲程度为小。而在环戊烷中, c—c 键非常接近直线式, 几乎是一个等边三角形。柯尔森并指出: 可以从电子云重叠的弯曲程度来说明环的稳定性。在环丙烷中电子云重叠的弯曲程度最大, 而且两个电子云相互重叠得最少, 因此最不稳定。在环戊烷中, 电子云的相互重叠最多, 所以它很稳定。环丁烷中电子云的相互重叠则介于两者之间, 因此它的稳定性比环丙烷大, 而比环戊烷小。



环丙烷

环丁烷

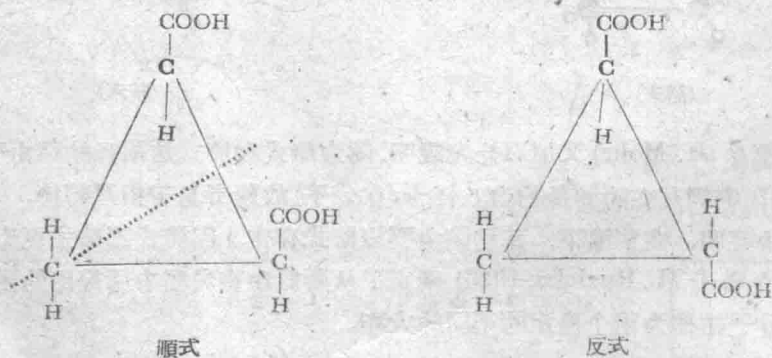
环戊烷

环烷电子云相互重叠图

五、环烷衍生物的立体异构

在三碳环、四碳环和五碳环化合物中, 碳原子都在同一个平面上, 碳环上每一个碳原子所连接的两个原子或基团, 就分别排列在平面的两边。因此, 当两个不同的碳原子上连接有不同原子或基团时, 就有不同的空间排列, 而且因为环的存在, 限制了键的自由旋转, 在分子中虽无双键, 也同样可以发生顺反异构现象, 产生顺反异构体。

例如, 环丙烷二羧酸就有顺式和反式两种异构体:

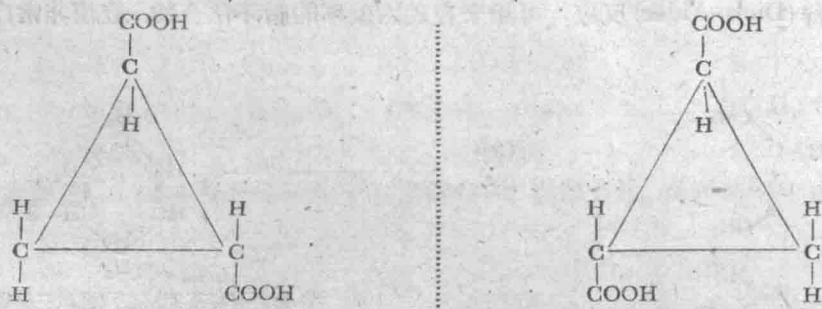


顺式

反式

这两种环丙烷二羧酸的异构体, 都是实际存在的。顺式的熔点为 $139^\circ C$; 反式的熔点为 $-175^\circ C$ 。顺式的环丙烷二羧酸因为两个羧基处于碳环平面的同一边, 故容易脱水而生成酸酐; 反式的则因为两个羧基处于碳环平面的两边, 所以不能脱水生成酸酐。在顺式的分子结构中有

对称面(如虚线所表示),是一个对称分子。而反式的分子结构中却没有对称面,是一个不对称分子,故应具有旋光活性性,并有对映体存在。

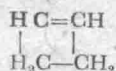


如果五碳环、六碳环上连接有不同的取代基时,它的立体异构体就更多,在这些异构体中,凡分子中不具对称因素的,就都有旋光异构现象。

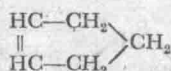
(二) 环烯及其衍生物

在脂环化合物分子中含有一个或多个双键的环状碳氢化合物称为环烯。

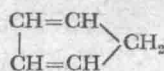
例如:



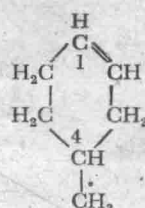
环丁烯



环戊烯



环戊二烯

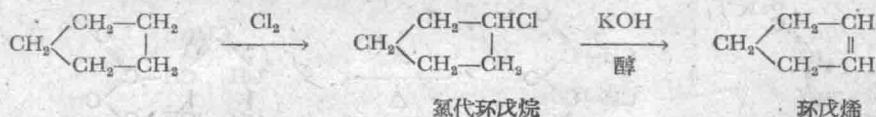


4-甲基环己烯

一、制法 环烯及其衍生物可由相当的环境衍生物制得,所用的方法和脂肪族化合物中生成双键的方法相似。

(1) 由环烷的卤素衍生物制备

环烷的卤素衍生物以 KOH (或 NaOH) 的醇溶液处理,则脱去一分子卤化氢而生成环烯。环烷的卤素衍生物可由环烷卤代而得。例如:



(2) 由环烷的羟基衍生物制备

环烷的羟基衍生物——环醇,以脱水剂脱去一分子水,则生成环烯。例如,环己醇用 Al_2O_3 或硫酸或草酸脱水,则得环己烯。



(3) 由二烯合成法合成——生成环烯的衍生物