

上海第一醫學院

SHANG-HAI DIYI YIXUE YUAN

有机化学讲义

YOU JI HUA XUE JIANG YI

下 冊



1960年11月第一版(860·6166·2)

有机化学讲义(下册)

主编：袁开星

责任：薛京、费楚华、曹华娟、顾妙

校对：薛京、费楚华、曹华娟、顾妙

编次：1960年11月第6版

版次：1960年11月第1版

印次：1960年11月第1次印刷

印数：1——450

印刷：上海打字复印社

复旦大学图书馆
有机化学下册

目 录

第十七章	苯及芳香烃类	237
第十八章	芳基的卤化物类、磺酸类、酚 类、卤代芳烃类	248
第十九章	芳香族的硝基化合物、胺类、重 氮盐类、偶氮染料	261
第二十章	苯二胺类多元酚、氨基酚类	276
第二十一章	芳醛类及芳酮类	285
第二十二章	芳酸类及酯类	298
第二十三章	芳醇类及脂链烃的芳基衍生 物、三苯甲烷染料	309
第二十四章	萘葱菲	319
第二十五章	脂环型化合物	333
第二十六章	合脂环型因的天然产物、萜类、 固醇类、性激素类	347
第二十七章	杂环化合物总论	359
第二十八章	杂环化合物	367

第廿九章	陆固杂环化合物	383
第三十章	芳环稠合的杂环化合物	397
第三十一章	稠系杂环化合物	414
附 录	中、英、俄、有机化学名词对照表	421

第十七章 苯及芳香烃类

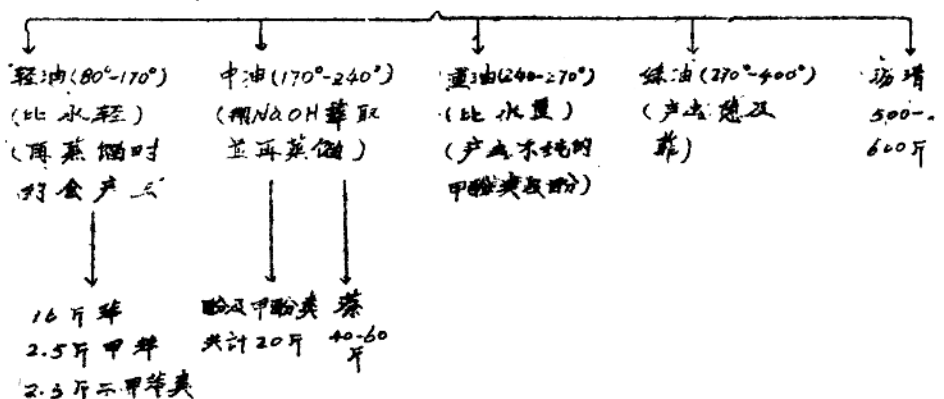
I. 芳香族化学的发展

- (1) 有机化学发展初期，将化合物分为脂肪族及芳香族两类。前者是指开链化合物，后者是指一类从植物胶里取得具有芳香味的物质。
- (2) 1825年法拉第 (Faraday) 由照明气内取得苯。
- (3) 克库勒 (Kekule) 注意到许多所谓芳香族化合物，经逐步蒸馏后，最后化合物是 C_6H_6 ，此化合物即苯。
- (4) 1845年霍夫曼 (Hofmann) 首次从煤焦油内取得苯。
- (5) 现在的观点：芳香族化合物是指苯及苯的衍生物而言。
- (6) 目前苯及其衍生物的主要来源不是植物胶而是煤焦油和石油。
- (7) 以实用言，芳香族化合物较脂肪族主要——包括染料、药材、调味料、香料、照相显影剂以及炸药等。

II. 煤焦油：是一切芳香族化合物主要源泉，当煤在高温 (1000°) 蒸馏时，生成煤焦油、焦炭、煤气及渣酚等。

- (1) 煤焦油是一种黑色胶状物质，可以分馏为下列四个部分而剩余物为沥青 (柏油)。

100斤煤焦油 (每100斤煤约得6斤煤焦油)



- (2) 轻油部分大都于炼焦 (Coking) 之际，藉洗煤所放出之各气体而取得。
- (3) 由于钢铁工业的发展须大量的焦煤，因此煤油的产量也大大增加，今后我国在芳香族化学方面定有不少贡献。

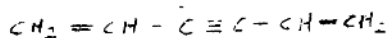
苯

分子式： C_6H_6

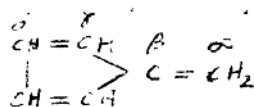
芳香族化合物之最简单者，法拉第 (Faraday, 1825) 发现，霍夫门 (Hofmann) 进行研究。

I. 苯的结构：

- (1) 分子式为 C_6H_6 应为高度未饱和烃。
- (2) 但与开链未饱和烃不相同，因为：
 - (a) 与溴水无作用
 - (b) 与 $KMnO_4$ 无作用
- (3) 苯中如一个 H 原子为另一原子或基所取代时，要用多种不同的方法，但只能生成一种取代物。例如以 $-C_6H_5Br$ (溴苯) 产生。
- (4) 所以下面二公式不对

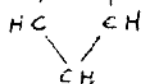


I



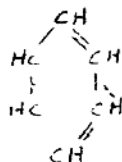
II

- (5) 只有 $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$ 公式可以解释。

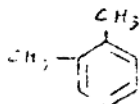
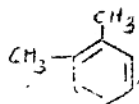


II. 苯的结构问题：上式中所表明各 C 原子均为三价，与常理不合，所以必须另外设想。

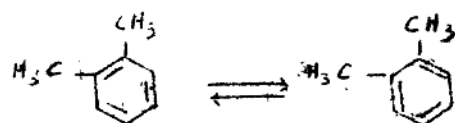
- (1) 克库勒 (Kekule) 的结构。



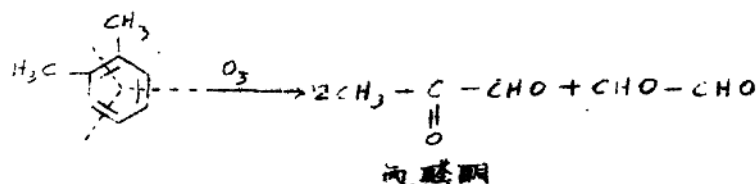
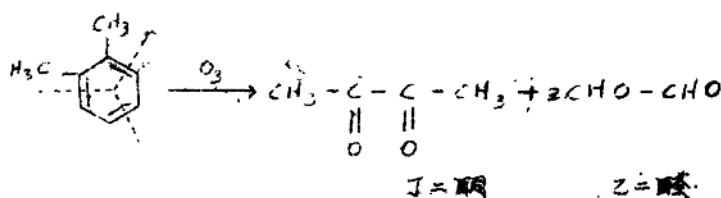
- (a) 然此式不能解释苯在普通情况下不能和不饱和试剂进行加成作用。
- (b) 也不能解释只有一种相等的二取代物之事实



为什么只有一种相等的二取代物呢? Kekulé 的回答——由于双键不断振荡, 结果, 所以二种二取代物当成平衡化合物而存在。



(c) 后来有实验证明苯和苯衍生物可能具有二种结构:



(d) Kekulé 所提之式 31 起许多研究者在这些问题上堆积了无数宝贵的资料, 所以他对苯的结构及芳香族化学的贡献很大。

但其结构式存在着一定缺点: 不能完全无遗憾地代表苯的性质。

(2) 当时其他人对苯提出的结构式:



Ladenburg
Ladenburg



克劳斯
Kekulé



阿姆斯特朗-拜耳
Armstrong-Baeyer



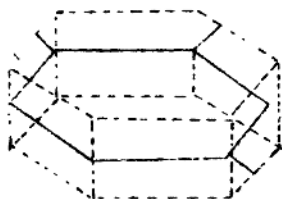
德瓦尔
Dewar



梯莱
Thiele

(3) 苯结构问题的近代物理学方面的探讨:

- (a) 提出了苯分子中没有双、单键存在如 Kekulé 所述者，(通过测量苯的氯化热说明的)。
- (b) 说明苯分子中所含能量很低，代表一个很稳定的分子，但只要吸收一分子氢变成环己二烯后，即成为一个和普通的二烯相象的能量很高的化合物了。
- (c) X光，电子衍射及光谱的研究都证明苯环的6个C原子是在一个平面上，且具中心对称。其分子中每两个相邻的C原子之间的键长都是相等的，为 $139\text{\AA}$ 。
- (d) C-C 和 C-H 间是以σ键相连，彼此成 120° 的角，其余一个π电子“轨道”和环的平面互相垂直，每个C原子上的π电子彼此叠合均匀对称地分配在整个环上。成为一个连续不断的π键，所以苯有较大的稳定性。



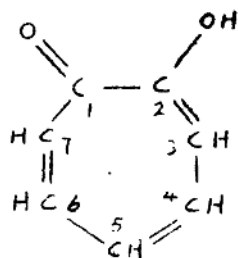
- (e) 苯分子内任何一个C原子上的H原子，若被其他的功能基取代后，由于π电子在整个分子中的流动性，可以很容易地影响分子的其他部分，而使之在反应中表现有定位的效能(下章详述)

III. 表示苯的结构的方法：

- (1) 同再按照目前研究的结果，苯分子的双键和单键是不存在的，乃是六个相同的键，而且即使如 Kekulé 的结构，单双键也无一定位置，所以有人提倡用  的概示式
- (2) 但为了避免与环己烷混淆，我们仍用 Kekulé 式表示之

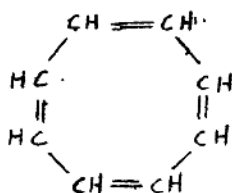


IV. 其它具芳香族性质之大环型化合物：七节环 环庚三烯醇酮



V. 环型共轭双键但不属芳香族化合物者

环辛四烯



它与苯根本不同，其性质活泼，不饱和性非常显著。

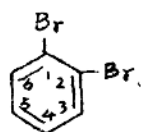
经电子衍射法测定，其8个C原子不在一个平面上所以不能形成封闭的 π 键，所以不属芳香族化合物性质。

VI. 苯的衍生物的命名法：

- (1) 苯环的一个H被取代后，只能生成一种取代物，其命名只要叫做某基(代)苯即可。

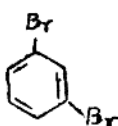
如  叫硝基(代)苯。

- (2) 二个H被取代，可有三种二取代物，所以命名时必须标明各取代基的位置(用数字或用位名)。如



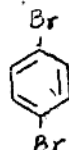
邻-二溴苯

(或1,2-二溴苯)



间-二溴苯

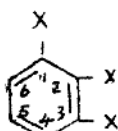
(或1,3-二溴苯)



对-二溴苯

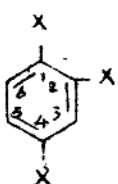
(或1,4-二溴苯)

- (3) 三个H被取代也可有三种取代物：



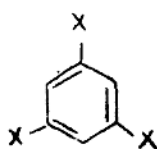
近位

或1,2,3-



偏位(不对称)

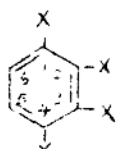
或1,2,4-



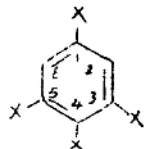
对称位

1,3,5-

- (4) 四个H被取代则也有三种取代物



1,2,3,4-



1,2,4,5-



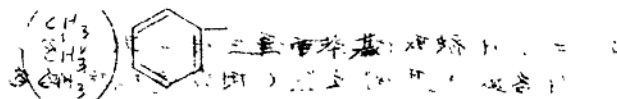
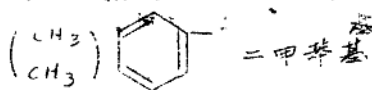
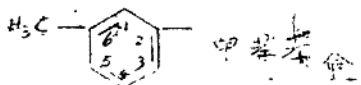
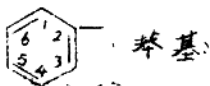
1,2,3,6-

- (5) 这个位置被取代只能有二种取代物，所以不必注明位置。
 以二取代苯的取代类型相同者而言。

IV. 芳基命名法

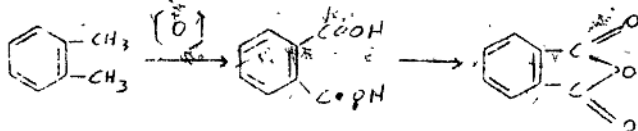
由芳环减去一个H原子而为一价芳基，均以其母体之名称为芳基。

例：



V. 苯的各取代基的位次决定法：

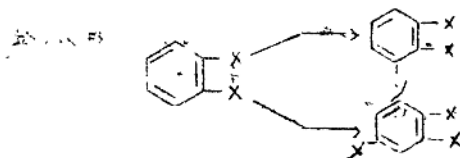
- (1) 实用法：将欲测定结构的化合物变为一个结构确已决定的化合物，或把它从一个结构已知的化合物合成出来，例如要测定邻二甲苯的结构时，可以把它氧化成为邻苯二甲酸，因为只有邻位的苯二甲酸才能成酐。



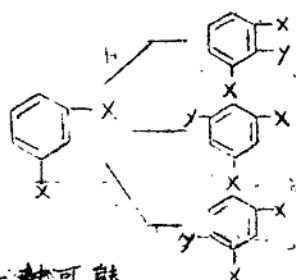
若最后产物不成酐，则二甲苯也就不是邻位的了。

- (2) 绝对法：

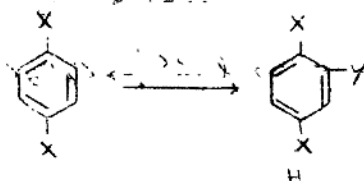
a) 邻位品 —— 两种可能



b) 间位品 —— 三种可能



(C) 对位品——只有一种可能



此法实际操作困难。

(3) 测量偶极矩也可测定。

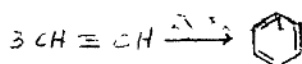
为了取代基相同则如苯对位品则偶极矩为0。

邻位品，间位品也有其偶极矩。

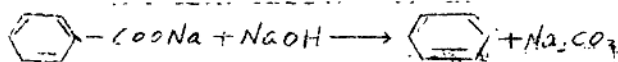
II. 苯的合成及其性质最简其。

(1) 合成

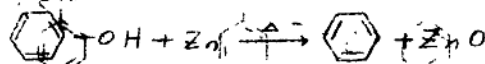
(a) 乙炔通过红热管子发生聚合而成苯。



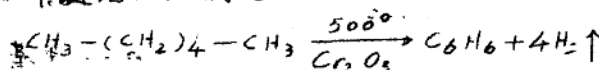
(b) 由芳香酸制之。



(c) 锌屑蒸馏酚



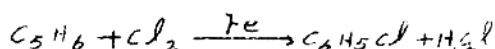
(d) 由开链饱和烃制之



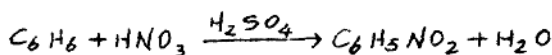
(2) 性质：

苯为无色液体，熔点 5.5° ，沸点 80° ，具有特殊气味，不溶于水，溶于醚。化学性质方面对氧化有抗拒作用，不会添加种试剂如通常三添加于未饱和化合物者。其氢易被其他原子或基团取代。羟基衍生物有酸性（以后详述）。

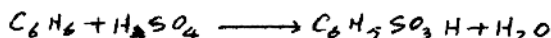
(a) 卤代：



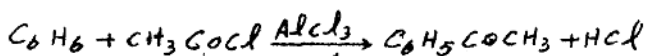
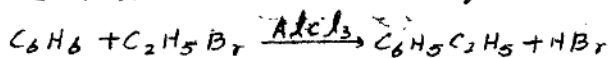
(b) 硝化:



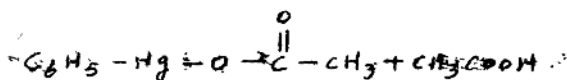
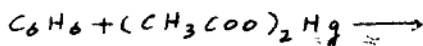
(c) 磺化



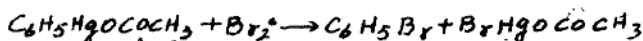
(d) 傅瑞德-克萊夫脫 (Friedel-Crafts) = 瓦反应:



(e) 被汞盐取代:



此化合物又易和其他基团置换



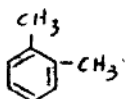
所以是一个重要的化学反应

苯的烷基衍生物

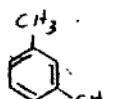
I、重要的苯的衍生物:



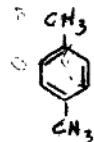
甲苯



邻二甲苯



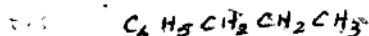
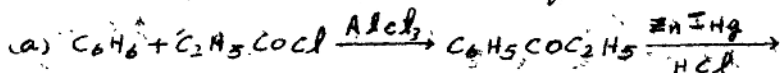
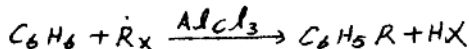
间二甲苯



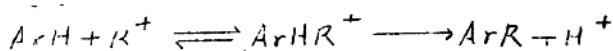
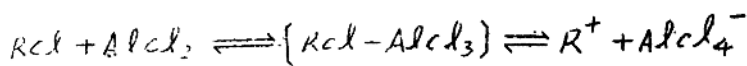
对二甲苯

II、制法:

(1) 傅瑞德-克萊夫脫 (Friedel-Crafts) = 瓦反应。

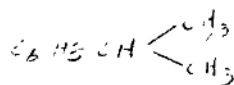
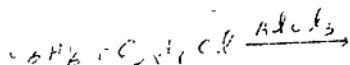
(b) 用 RX 可直接得 C_6H_5-R 

① 反应机制:

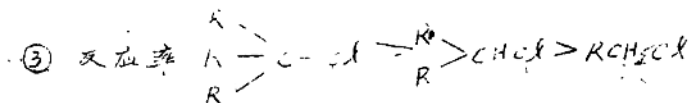


因此在反应中，只需加少量的 $AlCl_3$ 作催化剂就可以使反应顺利地完成了。

- (2) 芳香基团在 C_6H_5 以上时直键烃时则，时常发生重排作用



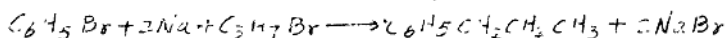
此为傅氏反应之缺点。

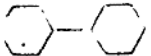
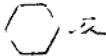


若 R 相同则 RF 最活泼， RI 最不活泼。

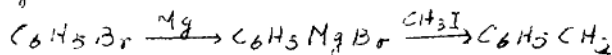
- (4) 催化剂除 $AlCl_3$ 以外，还有 $FeCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 , $ZnCl_2$ 等，但 $AlCl_3$ 是最常用的一个，也是活性最强的一个。

2) 乌兹-菲茨反应 (Wurtz-Fittig)



与 Wurtz 反应相似，不会换位，而可能有  及  等产物产生，很容易分离。

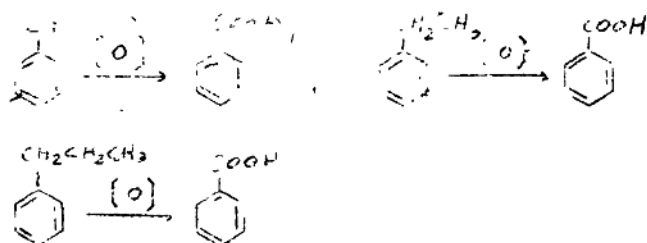
3) Grignard 法：



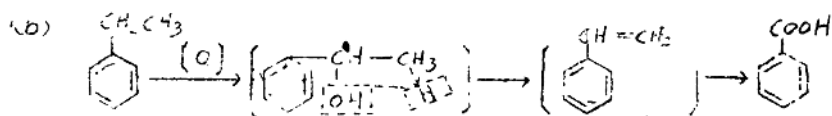
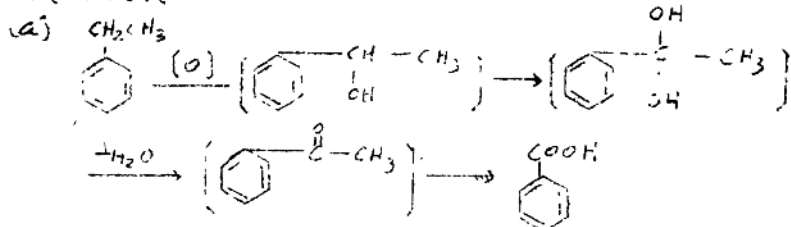
III. 性质：甲苯沸点 110.6° 和苯性质很像，三种二甲苯沸点极近为 138° , 139° , 114° ，很难分离。

(对) (间) (邻)

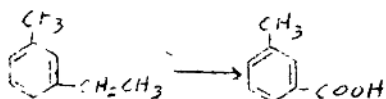
- (1) 一切烷基苯在氧化时，侧链断氢生成 CO_2H ，因为 CH_3 上之 H 最活泼，所以氧化均在此发生。



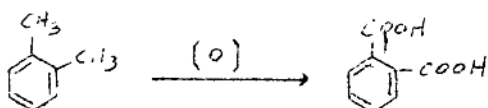
反应机理



2) 若有二个侧键，而长短不同时，通常是长的先被氧化



(3) 若二个侧键相同时，则同时氧化成酸



总结

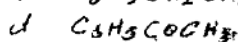
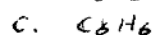
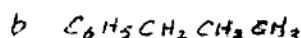
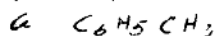
本章是研究芳香化合物化学的开端，芳香族化合物的性质一般说来，要比脂肪族化合物广，但化学还是大致相同的。芳香族化合物有其特殊结构，因而有特殊性质。芳基可视为一种有特殊共轭结构（对虎门介键），因而有特殊安定性。

复习提纲

1. 说明决定苯结构或侧链反应其特点。
2. 哪些是所谓芳香族性质？
3. 怎样来决定取代基侧链？
4. 为什么侧链基不论氧化，都氧化成同一侧链芳酮？
5. 有那些制取芳香族烃类方法？

习题

1. 试合成下列各芳香族化合物



2. 试写出下列各组反应方程式

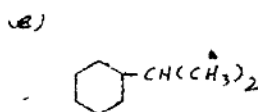
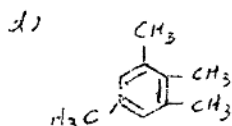
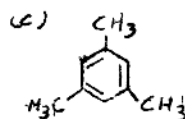
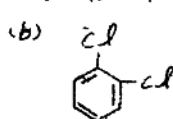
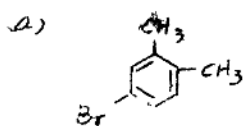
(a) 苯-溴甲烷，溴并丙烷与钠

(b) 苯，乙酰氯与氯化铝

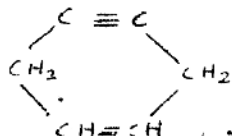
(c) 苯，氯与铁

(d) 苯与醋酸酐

3. 硝化下列各物，可望形成若干种产物？



4. 试用简单化学试验分辨下列各化合物： $CH_3CH_2C\equiv C-C\equiv CH$



及



5. 有一化合物，分子式是 C_9H_{12} ，用 $KMnO_4$ 氧化后，得到一个酸，中和当量是 166，把这个酸加热并不发生反应，试写出原化合物可能的结构式。

6. 要明示有机化合物为 $CH_3-C_6H_5$ 或为 $C_6H_5-CH_2CH_3$ ，当用若何反应？

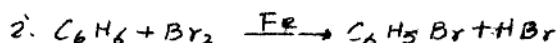
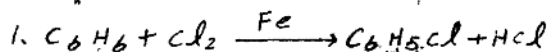
第十八章 芳基的卤化物类、磺酸类、酚类、卤代芳烃类

卤素可以直接取代环上的氢，也可以和侧链上的氢发生取代作用，生成的性质很不同，制法也不一样。如  等，与 RX 不同，几乎全不以对应的 OH 化合物得取，而从磺类得取。

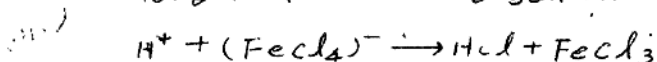
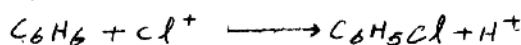
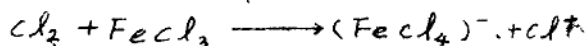
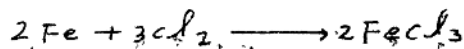
I. 苯及其烷基衍生物的卤代

(1) 氯苯及溴苯：

(a) 制法：催化剂可用 $Fe, FeCl_3, FeBr_3, BaCl_2$ 等。

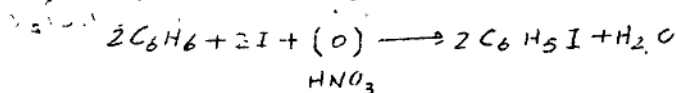


(b) 反应过程：



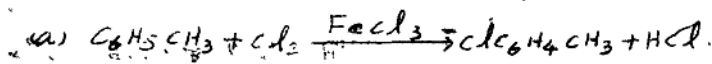
(c) 上述制法中为主要产物，另有二卤代物为副产物。

(b) 直接代入碘不可能，因为取代作用后所生成的 HI 为强还原剂，能使碘苯还原为苯，所以产量不好，故需有氧化剂（如硝酸）存在时则反应顺利进行。



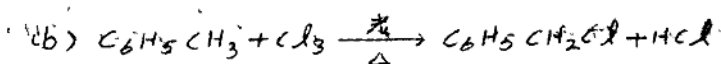
(2) 苯对烷基衍生物的卤代

因情况不同，可将卤素代入核或侧链



氯甲苯

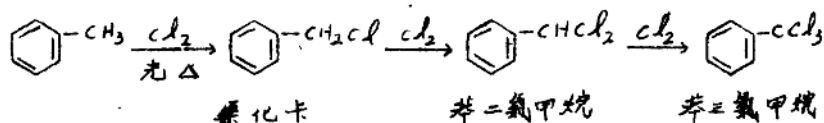
(邻位与对位)



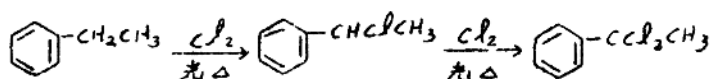
苯氯甲烷

注意:

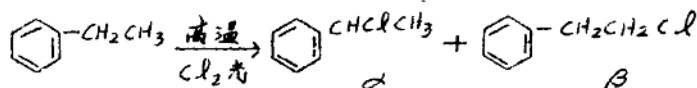
- ① 侧链上的进一步卤代也是可能的, 但可控制, 此可与甲烷等的卤代不同: 如



- ② 只有和苯直接相连的碳上的氢可以发生这种取代作用, 距离苯环较远的碳上的氢, 在同样情况下, 不发生作用。



- ③ 若在高温时氯化, 可以得出 α 和 β 两种取代物质

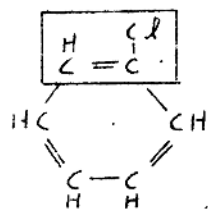
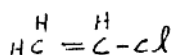


- ④ 侧链上的卤代物因卤素在侧链, 故性质属 R_X 。

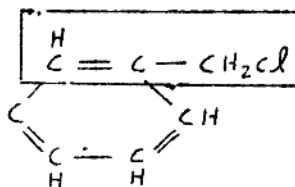
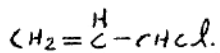
II. 卤代芳烃类的化学行程

(1) 与 R_X 不相似者

- (a) 卤素直接连在环上时, 卤素不活泼, 不能被 AgOH 及 KCN 等取代。理由: 试与卤代乙烯中的卤比较。



- (b) 卤素与苯环相隔一个亚甲基时, 卤素极为活泼, 因为构造上和氯化丙烯相像:



(2) 与 R_X 相似者

- (a) 卤素与苯环相隔较远, 则卤素的化学性质与卤代烷类中的卤素相似

- (b) 苯环上的卤素可和各种金属发生反应: