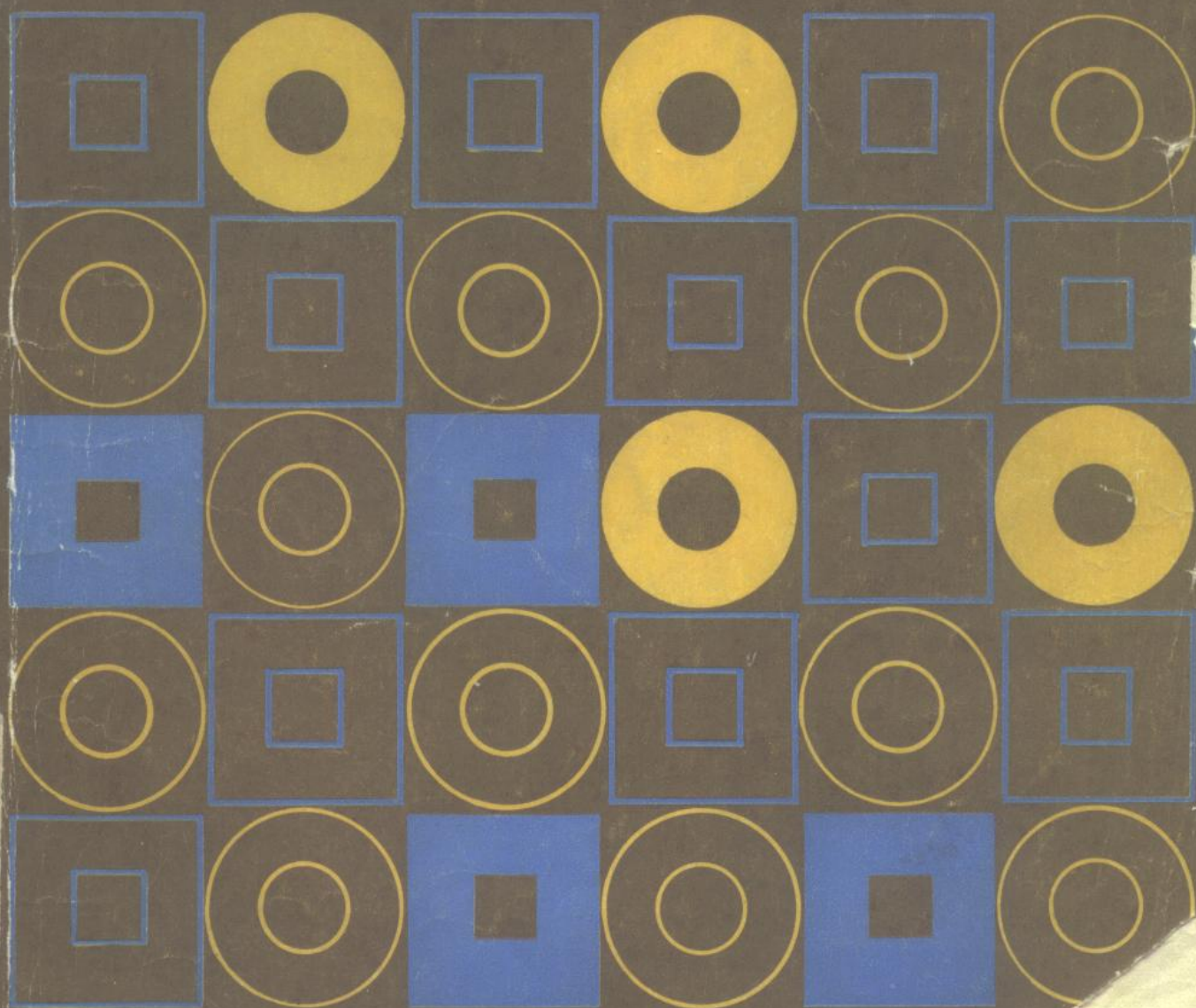


有机杂环化合物

高等学校教学参考书

陈敏为



高等教

高等学校教学参考书

有机杂环化合物

陈 敏 为 编
甘 礼 雅

高等教育出版社

本书是为配合大学基础有机化学课程编写的教学参考书，书中比较系统而扼要地介绍了有机杂环化合物的知识。

全书共分十章。第一章为概论，第二、三、四、五章则分别讨论含有一个杂原子的五元、六元单杂环及其苯并稠杂环，第六、七、八章讨论含有两个杂原子的五元、六元单杂环及其苯并稠杂环，第九章为含有多个杂原子的杂环化合物，第十章为三元、四元和六元以上的杂环化合物。内容包括杂环化合物的分类、命名、结构、合成、物理和化学性质以及它们的重要应用等等。在深度和广度上，既有带普及性的基础知识，又有对某些重要问题加以扩展，具有一定深度的知识，以期读者自学以后收到巩固所学基本知识又有所提高的效果。

本书可供大专院校化工、化学等专业的学生和中青年教师参考，也可供从事有机化学方面的科技人员阅读参考。

高等学校教学参考书

有机杂环化合物

陈敏为 甘礼骅编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京第二新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 15.75 字数 354 000

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数 0001—1 720

ISBN 7-04-001122-0/O·699 定价：3.60 元

前 言

开链化合物、碳环化合物、杂环化合物是有机化合物的三大类型。有机杂环化合物种类繁多,数量很大,据统计约占全部已知有机化合物的三分之一以上,是近年来有机化学领域中发展较快的一个重要分支,无论是在理论研究,还是在实际应用方面都具有很大的意义,已愈来愈引起人们的极大重视。

当前高等院校工科基础有机化学的教学中,杂环化合物的教学参考时数(指讲课时数)仅为二学时,只占讲课总学时数的三十二分之一,这种相差如此悬殊的比例是与杂环化合物领域中丰富的内容不大相称的。况且杂环化合物一章一般均列在教科书接近最后的部分,讲到该章时已近期末,加上学时数紧,往往一略而过,学生学后印象不深,常感不足。因此有适当加以弥补和充实的必要。

编者在承担染料与中间体、化学制药、感光材料、生物化学、生化工程、高分子及复合材料等专业的基础有机化学教学中,得知教师普遍感到学生对杂环化合物的知识不足,希望在有机化学课中适当增加杂环化合物的教学时数或增发一些补充材料以便学生学习参考。几年来,通过日积月累,不断整理、修改、补充,为配合工科有机化学课程教学需要,编写出本书。本书主要供化工类各专业学生作为课外阅读材料,以补充和巩固课内的知识,也可供高年级学生及研究生作为自学辅助材料或供青年教师备课时参考。

本书主要讨论那些环系比较稳定,且都具有一定程度的芳香性的有机杂环化合物的分类、命名、结构、性质、反应、合成及其重要应用等,希望通过综合讨论,帮助读者在原有基础上对有机杂环化合物有进一步的较全面的认识。为便于读者阅读和自学,本书取材力求精简,避免篇幅过长,在阐明基本知识的同时,尽量结合有关应用方面的实例,以使读者开扩思路,便于举一反三,从中获得有益的启示。

本书原稿承天津大学恽魁宏教授在百忙中抽出时间进行全面认真地审阅,提出了不少宝贵的意见。编者根据这些意见作了修改后,又承华东化工学院徐寿昌教授复审,编者谨在此致以衷心的感谢。

由于编者水平和教学经验的限制,书中会有不少缺点和错误,敬希读者随时提出批评指正。

陈 敏 为

甘 礼 骅

一九八五年十二月于上海

目 录

第一章 绪论..... 1

1.1 杂环化合物的分类和命名 2

1.1.1 杂环化合物的分类 2

1.1.2 杂环化合物的命名 2

1.2 杂环化合物的结构与芳香性 9

1.2.1 多 π 电子芳杂环化合物的结构与芳香性 9

1.2.2 缺 π 电子芳杂环化合物的结构与芳香性 11

1.3 杂环化合物的合成 12

1.3.1 以天然杂环化合物为原料的半合成 12

1.3.2 以脂肪族或芳香族化合物为原料的全合成 13

1.3.2.1 形成 C-Z 键的环合反应 13

1.3.2.2 形成 C-Z 键和 C-C 键的环合反应 14

1.3.2.3 1,3-偶极加成反应 16

1.3.2.4 环上取代基的引入 17

第二章 含有一个杂原子的五元杂环单环体系..... 19

2.1 呋喃 19

2.1.1 呋喃环的合成 19

2.1.1.1 由糠醛脱羧或糠酸脱羧制备 19

2.1.1.2 由 1, 4-二羰基化合物脱水环化制备 19

2.1.1.3 由 α -氯代羰基化合物与 1, 3-二羰基化合物制备 20

2.1.1.4 由 3-溴丙炔和二甲硫醚制备 20

2.1.2 呋喃的性质 20

2.1.2.1 取代反应 20

2.1.2.2 加成反应 22

2.1.3 重要的呋喃衍生物 23

2.1.3.1 四氢呋喃 23

2.1.3.2 糠醛 24

2.1.3.3 呋喃类药物 25

2.2 噻吩 26

2.2.1 噻吩环的合成 27

2.2.1.1 由丁烷和硫共热制备 27

2.2.1.2 由丁二酸钠盐或 1, 4-二羰基化合物与三硫化二磷作用制备 27

2.2.1.3 由 1, 2-二羰基化合物与硫代乙酸酯或 1, 3-二羰基化合物与

硫基乙酸酯反应制备 27

2.2.2 噻吩的性质 28

2.2.3 重要的噻吩衍生物 30

2.3 吡咯 31

2.3.1 吡咯环的合成 31

2.3.1.1 α -氨基酮类与带有活性亚甲基的羰基化合物作用 31

2.3.1.2 1, 4-二羰基化合物与氨或伯胺作用 32

2.3.1.3 顺-2-丁烯-1, 4-二醇与伯胺脱氢制备 32

2.3.2 吡咯的性质 32

2.3.2.1 弱酸性 33

2.3.2.2 取代反应 33

2.3.2.3 加成反应 35

2.3.2.4 与氧化剂的反应 35

2.3.3 重要的吡咯衍生物 37

第三章 含有一个杂原子的苯并五元杂环体系..... 39

3.1 苯并呋喃 39

3.1.1 苯并呋喃环的合成 40

3.1.2 苯并呋喃的性质 41

3.2 苯并噻吩 42

3.2.1 苯并噻吩环的合成 42

3.2.2 苯并噻吩的性质 42

3.3 吲哚及异吲哚 44

3.3.1 吲哚 44

3.3.1.1 吲哚环的合成 44

3.3.1.2 吲哚的性质 46

3.3.1.3 重要的吲哚衍生物 49

3.3.2 异吲哚 53

3.3.2.1 异吲哚环的合成 53

3.3.2.2 异吲哚与酞菁染料 54

3.4 咔唑 55

3.4.1 咔唑环的合成 56

3.4.2 咔唑的性质 56

第四章 含有一个杂原子的六元杂环体系..... 58

4.1 吡喃及其衍生物 58

4.1.1 α -吡喃酮 58

4.1.2 γ -吡喃酮 59

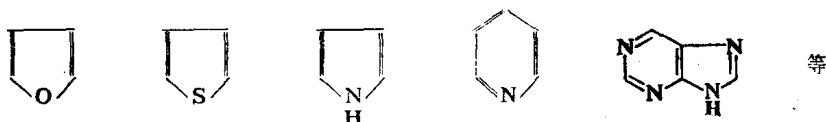
4.2 吡啶	64
4.2.1 吡啶环的合成	64
4.2.1.1 以两分子 β -羰基化合物、醛和 氨为原料	64
4.2.1.2 以 1, 5-二羰基化合物为原料	65
4.2.1.3 以某些杂环化合物为原料	66
4.2.2 吡啶的性质	66
4.2.2.1 碱性	66
4.2.2.2 杂原子氮上的烃化和酰化反应	67
4.2.2.3 环碳上的亲电取代反应	69
4.2.2.4 环碳上的亲核取代反应	71
4.2.2.5 环碳上的自由基反应	73
4.2.2.6 氧化与还原反应	75
4.2.3 重要的吡啶衍生物	76
4.2.3.1 烷基吡啶	76
4.2.3.2 羟基和氨基吡啶	78
4.2.3.3 吡啶 N -氧化物	83
4.2.3.4 维生素 B_6	86
4.2.3.5 吡啶族生物碱	87
第五章 含有一个杂原子的苯并六 元杂环体系	90
5.1 香豆素类	91
5.1.1 香豆素类化合物的合成	92
5.1.2 香豆素的性质	92
5.2 色酮类及咕吨酮类	94
5.2.1 黄酮及其衍生物	94
5.2.1.1 黄酮类化合物的合成	94
5.2.1.2 黄酮类化合物的性质	95
5.2.2 咕吨、咕吨酮	97
5.3 花色素类	98
5.4 喹啉和异喹啉	102
5.4.1 喹啉和异喹啉环的合成	102
5.4.1.1 Skraup 法	102
5.4.1.2 Combes 法	103
5.4.1.3 Friedländer 法	103
5.4.1.4 Gagan 法	104
5.4.1.5 Bischler-Napieralski 法	104
5.4.1.6 Pomeranz-Fritsch 法	105
5.4.1.7 Pictet-Spengler 法	105
5.4.2 喹啉和异喹啉的性质	105
5.4.2.1 碱性	105
5.4.2.2 环上的亲电取代反应	106
5.4.2.3 环上的亲核取代反应	108
5.4.2.4 自由基反应	111
5.4.2.5 氧化与还原反应	112
5.4.3 重要的喹啉和异喹啉化合物	114
5.4.3.1 烷基喹啉和烷基异喹啉	114
5.4.3.2 羟基(异)喹啉和氨基(异)喹啉	114
5.4.3.3 喹啉和异喹啉族生物碱	117
5.4.3.4 喹啉和异喹啉类合成药	118

5.4.3.5 花青染料	119
5.5 吡啶和菲啶	119
5.5.1 吡啶和菲啶环的合成	119
5.5.2 吡啶和菲啶的性质	120
5.5.3 重要的吡啶衍生物	122
第六章 含有两个杂原子的五元杂 环体系	125
6.1 含两个杂原子的呋唑的结构特点 和通性	125
6.2 噁唑及其衍生物	127
6.2.1 噁唑环的合成	127
6.2.2 噁唑的性质	128
6.2.3 重要的噁唑衍生物	129
6.2.3.1 二氢噁唑	129
6.2.3.2 噁唑酮	131
6.2.3.3 噁唑烷	131
6.2.3.4 苯并噁唑	131
6.3 异噁唑及其衍生物	133
6.3.1 异噁唑环的合成	133
6.3.2 异噁唑的性质	134
6.3.3 重要的异噁唑衍生物	135
6.4 噻唑及其衍生物	136
6.4.1 噻唑环的合成	136
6.4.2 噻唑的性质	137
6.4.3 重要的噻唑衍生物	139
6.5 异噻唑及其衍生物	143
6.6 咪唑及其衍生物	144
6.6.1 咪唑环的合成	144
6.6.2 咪唑的性质	146
6.6.3 重要的咪唑衍生物	148
6.7 吡唑及其衍生物	150
6.7.1 吡唑环的合成	150
6.7.2 吡唑的性质	151
6.7.3 重要的吡唑衍生物	153
第七章 含有两个杂原子的六元杂 环单环体系	157
7.1 二嗪类总论	157
7.1.1 引言	157
7.1.2 二嗪类的化学性质	157
7.1.2.1 与亲电试剂反应	157
7.1.2.2 与亲核试剂反应	158
7.1.2.3 与氧化剂的作用	160
7.1.2.4 与还原剂的作用	160
7.1.2.5 二嗪类衍生物的同变异构	161
7.1.2.6 烷基二嗪类的缩合反应	161
7.2 哒嗪及其衍生物	162
7.2.1 哒嗪环的合成	162

7.2.2 咪唑的性质	163	9.1.3 重要的天然嘌呤衍生物	197
7.3 吡嗪及其衍生物	164	9.1.3.1 腺嘌呤和鸟嘌呤	197
7.3.1 吡嗪环的合成	164	9.1.3.2 尿酸	200
7.3.2 吡嗪的性质	165	9.1.3.3 黄嘌呤和次黄嘌呤	200
7.3.3 重要的吡嗪衍生物	166	9.1.3.4 咖啡碱、茶碱和可可碱	201
7.4 嘧啶及其衍生物	167	9.1.3.5 重要的嘌呤类合成药	202
7.4.1 嘧啶环的合成	167	9.2 蝶啶	203
7.4.2 嘧啶的性质	170	9.2.1 蝶啶环的合成	203
7.4.3 重要的嘧啶衍生物	171	9.2.2 蝶啶的性质	204
7.4.3.1 嘧啶碱	171	9.2.3 重要的蝶啶衍生物	204
7.4.3.2 磺胺嘧啶	173	9.3 咯嗪及维生素 B ₂	206
7.4.3.3 维生素 B ₁	174	9.4 三氮唑	207
7.5 嘧啶及其衍生物	175	9.4.1 1, 2, 3-三氮唑	207
7.5.1 四氢-1, 4-嘧啶	176	9.4.1.1 1, 2, 3-三氮唑环的合成	207
7.5.2 4H-1, 3-嘧啶	177	9.4.1.2 1, 2, 3-三氮唑的性质	208
7.6 噻嗪及其衍生物	178	9.4.2 苯并三氮唑	209
7.7 二氧六环及其衍生物	179	9.4.3 1, 2, 4-三氮唑	210
7.8 噻嗪烷及二噻嗪	180	9.5 四氮唑	211
第八章 含有两个杂原子的苯并六元杂环体系		9.5.1 四氮唑环的合成	211
8.1 稠合的咪唑	182	9.5.2 四氮唑的性质	212
8.2 稠合的吡嗪	183	9.6 三嗪类	214
8.2.1 噻嘧啶	183	9.7 四嗪类	222
8.2.2 吩嗪	185	9.8 噻二嗪类	223
8.3 稠合的嘧啶	187	第十章 三元、四元和六元以上的杂环体系	
8.4 吩噻嗪	189	10.1 三元和四元杂环化合物	225
8.5 吩噻嗪	190	10.1.1 含有一个杂原子的三元杂环	225
8.6 苯并二氧六环	193	10.1.1.1 饱和三元杂环的合成	225
第九章 含有多个杂原子的杂环体系		10.1.1.2 饱和三元杂环的性质	227
9.1 嘌呤	195	10.1.2 含有一个杂原子的四元杂环	231
9.1.1 嘌呤环的合成	195	10.2 多于六元的杂环化合物	232
9.1.2 嘌呤的性质	196	10.2.1 含氮七元杂环化合物	232
		10.2.2 含氧七元杂环化合物	236
		10.2.3 含氮八元杂环化合物	238
		10.2.4 大环多醚	239

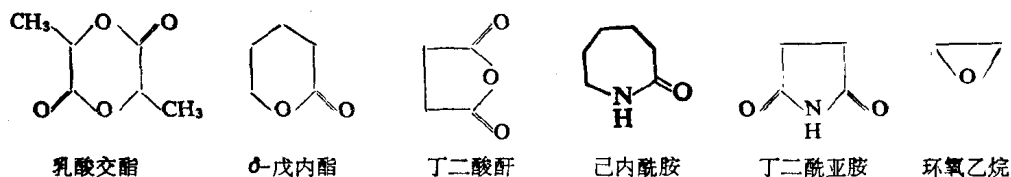
第一章 绪 论

按照有机化合物的分类,除了开链族化合物(又称脂肪族化合物)和碳环族化合物(包括脂环族化合物和芳香族化合物)两大类以外,第三大类就是杂环化合物。这类化合物中构成环系的原子除碳原子外,还有其他元素的原子,如氧、硫、氮等。一般把除碳原子以外的这些成环原子叫做杂原子,由杂原子和碳原子组成的环状化合物就叫做杂环化合物。例如:



环系中可以含有一个、两个或更多个相同的或不同的杂原子。组成环的原子可以是三个、四个、五个、六个或更多,可以是单杂环,也可以是各种稠合的杂环。正是由于组成杂环的杂原子的种类和数量不同,环的大小及稠合的方式不同,因此杂环化合物的种类繁多,数目十分庞大,是有机化合物中数目最大的一类。因此近年来的有机化学领域内,有关杂环化合物的研究工作占了相当大的比重。

根据杂环化合物的上述定义,以下一些化合物如内酯、交酯、内酐、内酰胺、酰亚胺以及环氧乙烷等等,严格地说也属于杂环化合物:



但从这些化合物的性质来看,它们与相应的脂肪族化合物比较接近,既容易由开链化合物环合得到,也容易开环转变成链状化合物。因此,为了便于学习和讨论,在普通有机化学教科书中,通常习惯上将这些化合物分别归在脂肪族化合物的有关章节中加以叙述。(但这也并非完全如此,象很有用的吡唑啉酮,实际上是个环状酰胺,但目前一般还是把它作为杂环化合物来讨论。)

本书所要讨论的重点主要是那些环系比较稳定,且都具有不同程度的芳香性的杂环化合物,其中以五元和六元杂环及其稠杂环化合物最为普遍(通称为芳杂环化合物)。至于无芳香性的杂环化合物,其化学性质往往与脂肪族或脂环族化合物差别不大,故仅在适当场合略加阐述,不再一一详细讨论。

杂环化合物广泛存在于自然界中,石油、页岩油、煤焦油中有含硫、含氧及含氮的杂环化合物。在动植物体内起着重要生理作用的血红素、叶绿素、核酸的碱基都是含氮杂环化合物,中草药中的有效成分生物碱,如抗疟疾的奎宁、镇痛的吗啡、抗癌的喜树碱、野百合碱、治高血压

的利血平、抗菌消炎的黄连素、镇痛催眠的东莨菪碱以及兴奋中枢神经的咖啡碱等等，也都是含氮的杂环化合物。为数不少的维生素、抗菌素以及一些植物色素和植物染料的结构中也都有杂环。不但天然的杂环化合物具有分布广、功用多的特点；目前合成的杂环化合物也是为数众多、琳琅满目，它们的功用也是各有千秋，多才多艺；如抗菌消炎的磺胺类药物、呋喃类药物、新青霉素等半合成抗菌素，抗疟药阿的平、磷酸氯喹、乙氨嘧啶，抗肿瘤药噻替派、氮甲嘌呤、氟尿嘧啶，解热镇痛药安乃近、颅通定，镇静安定药利眠宁、安定、冬眠灵，以及中枢兴奋药尼可刹米等等，它们的药效大有青出于蓝、后来居上的趋势。合成染料中的活性染料、阳离子染料、增感染料以及彩色照相中的成色剂等都是天然染料所望尘莫及的。近年来出现的耐高温聚合物如聚苯并噻唑、聚苯基喹噁啉、聚咪唑吡啶等新型高分子材料也含有杂环的结构。因此，杂环化合物无论在理论研究或实际应用方面都有非常重要的意义。

1.1 杂环化合物的分类和命名

1.1.1 杂环化合物的分类

杂环化合物可按环的大小来分类，杂环的成环规律和碳环一样，最稳定和最常见的杂环是五元杂环和六元杂环两大类；又可按杂环中杂原子数目的多少，分为含有一个杂原子的杂环以及含有两个或两个以上杂原子的杂环；还可按环的形式分为单杂环或稠杂环等。这种分类方法是以杂环的骨架为基础的。

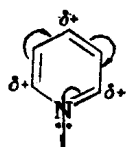
另一种分类方法是根据杂环上碳原子的电子密度不同，因而反映出性质上的不同，依此作为分类的基础。一般分为以下两类：

(1) 多 π 电子芳杂环化合物 通常为五元芳杂环化合物。这类化合物中杂原子上的未共用电子对参与芳香 6π 电子体系的形成，使杂环上碳原子的电子密度增加。

例如吡咯分子中氮原子上的未共用电子对与环上碳原子形成一个闭合的共轭体系，电子离域的结果使环上碳原子的电子密度增加。



(2) 缺 π 电子芳杂环化合物 通常为六元含氮芳杂环化合物。这类化合物中氮原子（杂原子）上的未共用电子对不参与芳香 6π 电子体系的形成，相反，因氮原子的电负性，还吸引环内电子，因而使环上碳原子的电子密度降低。

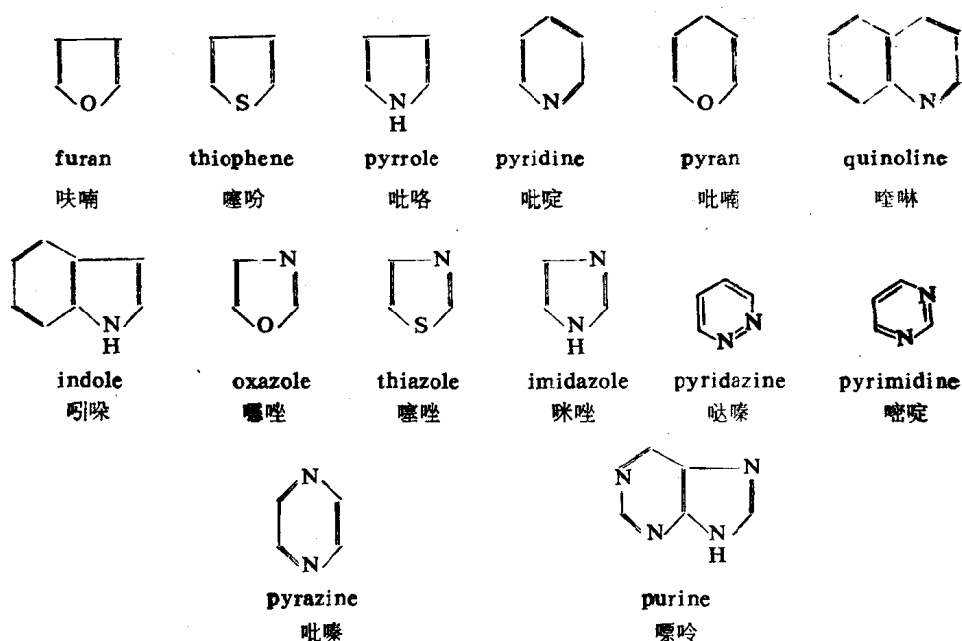


例如吡啶分子中氮原子上的未共用电子对处在 sp^2 杂化轨道上，未参与成键。而由于氮的吸电子性使得环上碳原子的电子密度降低。氮上这对电子可与质子结合成盐。

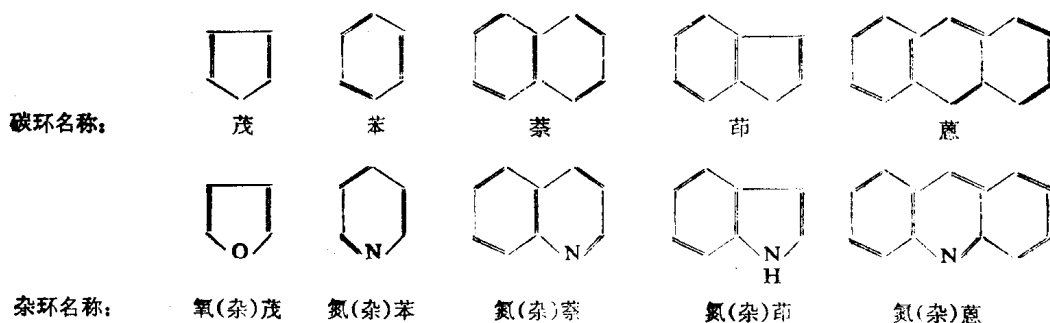
这种分类方法，不仅对该类化合物的结构本质作了大体上的描述，而且对其性质也作了简明的概括，把化合物的性质与结构能尽量有机地联系起来，可与上述杂环按骨架分类法互为补充。

1.1.2 杂环化合物的命名

杂环化合物的命名比较复杂，外国往往采用习惯名称，我国目前有两种命名方法。一种是采用译音法：是按英文名称译音，选用同音汉字，并以“口”字旁表示为杂环化合物。例如：



另一种是根据相应的碳环来命名。把杂环看作相应碳环中的碳原子被杂原子取代而形成的化合物。命名时在相应的碳环名称前加上杂原子的名字。例如五元杂环称为某杂茂，其中“某”为杂原子，茂中戊表示为五元环，草字头表示具有芳香性。例如：



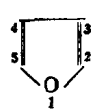
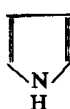
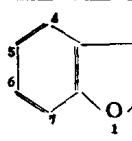
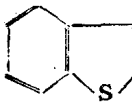
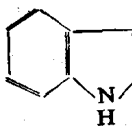
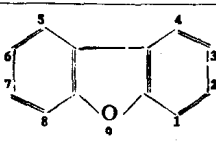
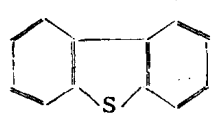
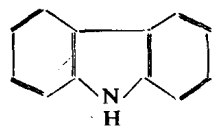
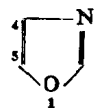
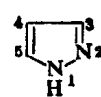
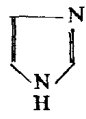
名称中的“杂”字在没有误会时可以略去。

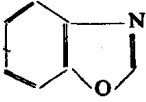
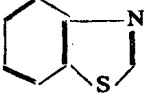
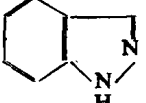
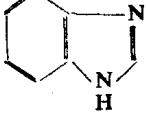
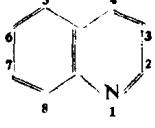
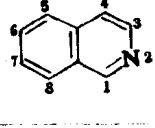
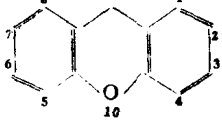
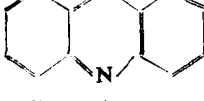
两种命名法各有优缺点：前一种命名法优点是比较简便，但译出的名称与结构没有联系，且遇到字音相近的字比较难译；后一种命名法缺点往往是名称太长，使用不便，优点是名称与结构有一定的联系。

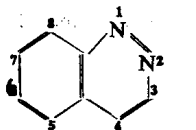
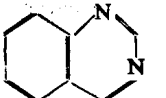
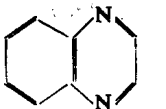
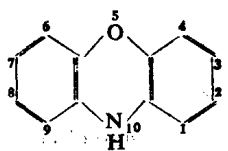
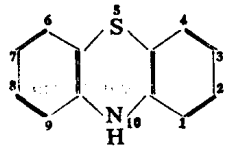
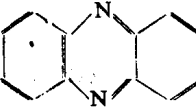
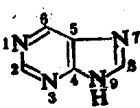
一九八〇年，中国化学会对有机化学命名原则作了增补和修订，对杂环化合物的命名，今后提倡采用音译法。但还宜照顾长期使用的习惯，故目前后一种命名方法仍可适当沿用。一些杂环母体化合物的分类、名称及原子编号见表 1-1。

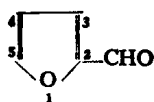
环上有取代基的化合物，命名时以杂环为母体，将杂环上的原子编号。一般从杂原子开始，顺着环编号，使带有取代基的碳原子的位次保持最小。当环上含有两个及两个以上相同的杂原子时，应使杂原子所在位次的数字最小。环上有不同的杂原子时，按氧、硫、氮的次序编号。（原则是按周期表族高者先于族低者，在同一族中，原子序数较小的先于原子序数较大者。）例如：

表 1-1 主要杂环母体化合物的分类和名称

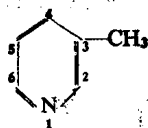
分	类	结 构 式	英 文 名 称	译 音 名 称	系 统 名 称	
五 元 杂 环 化 合 物	单 环		fu ran	呋 喃	氧(杂)茂	
			thiophene	噻 吩	硫(杂)茂	
			pyrrole	吡 咯	氮(杂)茂	
	二 环		benzofuran	苯并呋喃	氧 茛	
			benzothiophene	苯并噻吩	硫 茛	
			indole	吲 哚	氮 茛	
	三 环		dibenzofuran	二苯并呋喃	氧 蒽	
			dibenzothiophene	二苯并噻吩	硫 蒽	
			carbazole	咔 唑	氮 蒽	
	含 二 个 杂 原 子	单 环		oxazole	噁 唑	1, 3-氧氮茂
				thiazole	噻 唑	1, 3-硫氮茂
				pyrazole	吡 唑	1, 2-二氮茂
				imidazole	咪 唑	1, 3-二氮茂

分	类		结 构 式	英 文 名 称	译音名称	系统名称
五元杂环化合物	含二个杂原子	二 环		benzoxazole	苯并噁唑	1, 3-氧氮茛
				benzothiazole	苯并噻唑	1, 3-硫氮茛
				benzopyrazole	苯并吡唑	1, 2-二氮茛
				benzimidazole	苯并咪唑	1, 3-二氮茛
六元杂环化合物	含一个杂原子	单 环		γ -pyran	γ -吡喃	
				γ -thiapyran	γ -噻喃	
				pyridine	吡 啶	氮 苯
		二 环		quinoline	喹 啉	氮 苯
				isoquinoline	异喹啉	异氮苯
		三 环		xanthene	咕 吨	(夹)氧葱
				acridine	吖 啶	(夹)氮葱
				thioxanthene	硫咕吨	(夹)硫葱

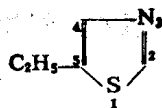
分 类		结 构 式	英 文 名 称	译 音 名 称	系 统 名 称
六 元 杂 环 化 合 物	单 环		pyridazine	哒 嗪	1, 2-二氮苯
			pyrimidine	嘧 啶	1, 3-二氮苯
			pyrazine	吡 嗪	1, 4-二氮苯
	二 环		cinnoline	噌 琳	1, 2-二氮萘
			quinazoline	喹 啉	1, 3-二氮萘
			quinoxaline	喹 喔 琳	1, 4-二氮萘
	三 环		phenoxazine	吩 噻 嗪	(夹)氧氮萘
			phenothiazine	吩 噻 嗪	(夹)硫氮萘
			phenazine	吩 嗪	(夹)二氮萘
	二 环		purine	嘌 呤	1, 3, 7, 9-四 氮茚



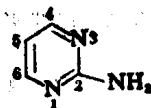
2-呋喃甲醛



3-甲基吡啶

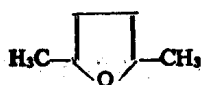


5-乙基噻唑

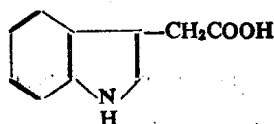


2-氨基吡啶

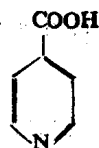
环上只有一个杂原子时,有时也把靠近杂原子的位置叫做 α 位,其次是 β 位,再其次是 γ 位;在五元杂环中只有 α 和 β 位,六元杂环则有 α 、 β 和 γ 位。例如:



α, α' -二甲基呋喃
(2, 5-二甲基呋喃)

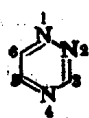


β -吡啶乙酸
(3-吡啶乙酸)

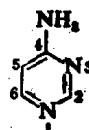


γ -吡啶甲酸
(4-吡啶甲酸)

如果杂原子上都没有取代基(或氢原子),首先,尽可能把杂原子的位次标得最小,其次,应使带有取代基的碳原子的位次保持最小。例如:

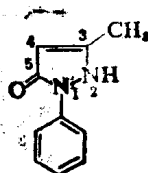


1, 2, 4-三嗪
(不称作 1, 2, 5-三嗪)



4-氨基吡啶
(不称作 6-氨基吡啶)

含有两个或两个以上相同杂原子的单杂环衍生物,编号从连有取代基(或氢原子)的那个杂原子开始,顺序定位,使另一杂原子的位次保持最小。例如:

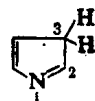


1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮
(不称作 2-苯基-5-甲基-3-吡唑酮)

杂环母体中每个碳原子上只有一个氢原子($>\text{CH}$),氮原子则有的有氢原子(例如吡咯),有的没有氢原子(例如吡啶),它们往往处于最高不饱和状态(非累积双键数已达最高程度)。如果有些杂环化合物中某个碳原子上具有两个氢原子($>\text{CH}_2$),其中增加的一个氢原子称为“额外”氢原子,命名时必须在名称前用阿拉伯数字注明其所在的位置。例如:



2H-吡咯



3H-吡咯

一般H用大写斜体字表示。

如果某个化合物有互变异构体存在时, 应同时标出可能发生异构的位置。如 —N— 和 —NH— 同时存在, 通常将 —NH— 编得较小。例如:



4(5)-甲基咪唑

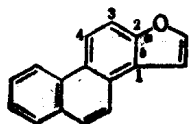
稠杂环化合物的命名比较复杂, 命名时通常把稠杂环看作是由两部分稠合而成的: 一部分作为母体, 它的名称作为“词尾”; 另一部分作为附加部分, 其名称作为“词首”, 中间加一“并”字。

母体选择的原则是: 芳环和杂环组成的稠环, 选杂环为母体; 杂环和杂环组成的稠环按氮 $\rightarrow$ 氧 $\rightarrow$ 硫顺序选择母体。母体的环应最大, 杂原子数目应最多, 杂原子种类应最多, 如果环大小相同, 杂原子种类和数目也相等, 则选择稠合前杂原子编号较低者为母体。

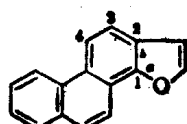
母体和附加部分确定以后, 各环的稠合位置(即公用边)需表示清楚, 方法是:

- (1) 母体各边按原规定顺序将各边以 $a, b, c, d, \dots$ 表示。
- (2) 附加部分根据规定顺序将各原子标以 $1, 2, 3, 4, \dots$, 应使稠合边编号最小。

命名时在方括号中将附加部分的数字列前, 母体部分的字母列后, 数字和字母之间用一短线“ $-$ ”连接, 然后把方括号置于附加名称和母体名称之间。稠合处的数字顺序, 按母体 $a, b, c, \dots$ 字母顺序为准, 相同时数字从小到大, 相反时数字从大到小。例如:



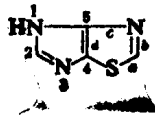
菲并[2,1- b]咪唑



菲并[1,2- b]咪唑



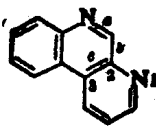
吡啶并[2,3- b]吡啶



咪唑并[5,4- d]噻唑



咪唑并[2,1- b]噻唑

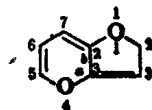


吡嗪并[2,3- c]喹啉

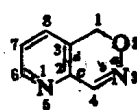


噻吩并[2,3- b]咪唑

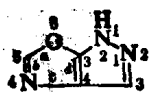
稠杂环的命名中, 往往有两种编号, 一种是表示取代基位置的编号, 另一种是标明稠合位置(公用边)的编号。例如:



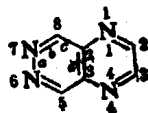
2H-咪唑并[3,2- b]吡啶



1H-吡嗪并[2,3- d]-1,2-噻唑

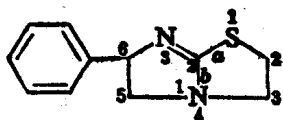


1H-吡唑并[4,3-d]咪唑

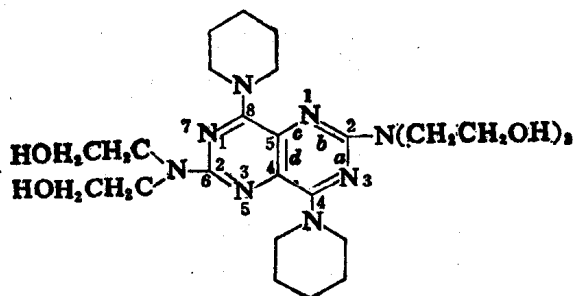


吡唑并[2,3-d]咪唑

现以冠状动脉扩张药潘生丁及抗寄生虫药驱虫净为例,其结构及命名如下:



6-苯基-2,3,5,6-四氢咪唑并[2,1-b]噻唑



2,6-双(二羟乙基)氨基-4,8-双哌啶基噻啶并[5,4-d]嘧啶

又:为了简便起见,单环杂环母核可根据环的元数(节数)、含氮与否及饱和程度用下述词尾制订简名,可分别用“噻”、“噻”、“吡”词头表示氧杂、硫杂和氮杂。见表1-2。

表1-2 十元以下单杂环母核的词尾

环元数	含氮环		无氮环	
	(a)	(b)	(a)	(b)
3	丙因-irine	丙啶-iridine	丙烯-irene	丙环-irane
4	丁-ete	丁啶-etidine	丁-ete	丁环-etane
5	茂-ole	茂烷-olidine	茂-ole	茂烷-olane
6	因-ine	加词头“全氢” “perhydro”	英-in	己环或烷-ane
7	庚因-epine	同上	庚英-epin	庚环-epane
8	辛因-ocine	同上	辛英-ocin	辛环-ocane
9	壬因-onine	同上	壬英-onin	壬环-onane
10	癸因-ecine	同上	癸英-ecin	癸环-ecane

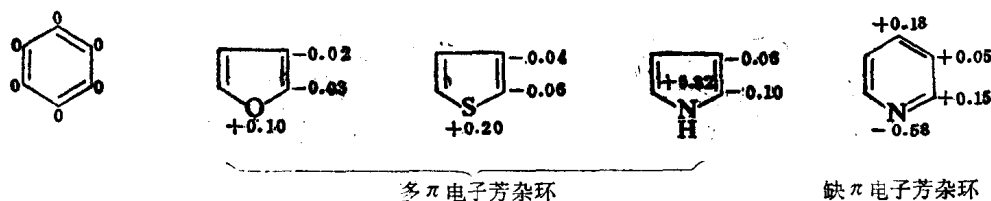
(a) 含有最多的非累积双键。(b) 完全饱和。

总之,杂环化合物的命名比脂肪族或芳香族化合物的命名复杂得多,既有规定,又从习惯,常有不统一的情况,必要时可查阅 A. M. Patteron 等著,“The Ring Index”一书及 CAS 出版的“Parent Compound Handbook”。

1.2 杂环化合物的结构与芳香性

1.2.1 多 π 电子芳杂环化合物的结构与芳香性

多 π 电子和缺 π 电子的概念,是从本世纪四十年代对芳香族化合物的电子分布进行描述时提出的。以苯环碳原子的电子密度为标准,凡芳杂环上碳原子的电子密度大于苯的称多 π 电子芳杂环;小于苯的称缺 π 电子芳杂环。不难想象,这两类化合物对试剂的化学性能往往恰好相反,因为分子的反应性往往可从电性效应方面表现出来。以下列出一些化合物静态时的有效电荷分布:



图中“+”表示电子密度(有效电荷)比苯小;“-”表示电子密度比苯大。

五元杂环化合物如呋喃、噻吩、吡咯在结构上的共同点是:五元杂环的五个原子都位于同一平面上,碳原子与杂原子均以 sp^2 杂化轨道彼此以 σ 键相连接,每个碳原子及杂原子上都还有一个 p 轨道互相平行,其中碳原子的 p 轨道中有一个 p 电子,杂原子的 p 轨道中有两个 p 电子,这五个 p 轨道垂直于环所在的平面相互重叠形成一个环状封闭的 6π 电子的共轭体系——大 π 键。杂原子的未共用电子对参加了芳香性的 6π 电子体系的形成,这样五元杂环的六个 π 电子就分布在包括环上五个原子在内的分子轨道中。因此五元杂环化合物如呋喃、噻吩及吡咯的环上都有 6 个 π 电子,符合 Hückel $4n+2$ 规则的要求,所以都具有芳香性。呋喃、噻吩、吡咯的结构如图 1-1。

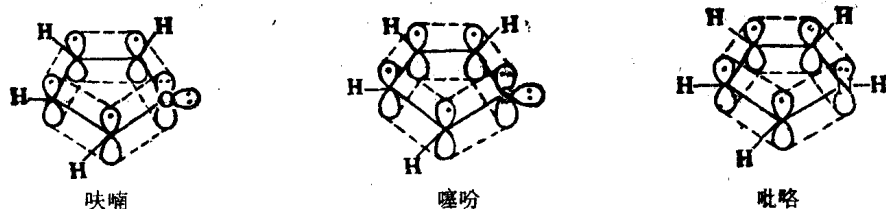
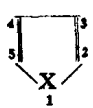


图 1-1 呋喃、噻吩、吡咯的轨道结构示意图

呋喃、噻吩、吡咯分子中,由于杂原子不同,因此它们的芳香性在程度上也不完全一致,键长的平均化程度也不一样。这三个化合物的键长数据如下:

		键 长 /nm		
		X—C2	C1—C3	C3—C4
 X=O, S, NH	呋 喃	0.137	0.135	0.144
	噻 吩	0.172	0.135	0.146
	吡 咯	0.138	0.137	0.143

从上述键长的数据可以看出,碳原子和杂原子(O、S、N)之间的键长都比饱和化合物中相应键长(C—O, 0.143 nm; C—S, 0.182 nm; C—N, 0.147 nm)为短,而 C2—C3 (或 C4—C5) 的键长较乙烯的 C=C 键(0.134 nm)为长, C3—C4 的键长则较乙烷 C—C 键(0.154 nm)为短。说明这些杂环化合物的键长在一定程度上发生了平均化。另一方面,从键长数据也说明它们在一定程度上仍具有不饱和化合物的性质。从呋喃、噻吩、吡咯的离域能分别为 67、88 和 117 kJ/mol 可以看出三者的芳香性是:

噻吩 > 吡咯 > 呋喃

与苯环类似,呋喃、噻吩、吡咯环上的氢受离域 π 电子环流的影响,在核磁共振谱上,它们的环上氢吸收峰移向低场,化学位移(δ)一般在 7 左右。这也是它们具有芳香性的一种标志。