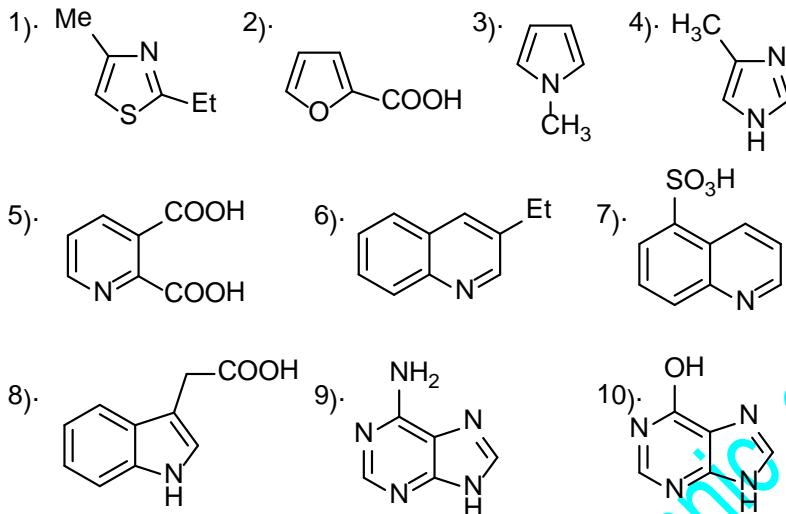


第十八章 杂环化合物

1. 命名下列化合物:



解答:

- 1). 4-甲基-2-乙基噻唑
2). 2-呋喃甲酸
3). N-甲基吡咯
4). 4-甲基咪唑
5). α,β-吡啶二羧酸
6). 3-乙基喹啉
7). 5-磺酸基异喹啉
8). β-吲哚乙酸
9). 腺嘌呤
10). 6-羟基嘌呤

2. 为什么呋喃能与顺丁烯二酸进行双烯合成反应，而噻吩及吡咯则不能？请解释之。

解答:

五元杂环的芳香性比较是：苯>噻吩>吡咯>呋喃。由于杂原子的电负性不同，呋喃分子中氧原子的电负性（3.5）较大，氧原子的孤对电子共轭性能减弱，而显现出共轭二烯的性质，易发生双烯合成反应，而噻吩和吡咯中由于硫和氮原子的电负性较小（分别为2.5和3.1），孤对电子参与共轭的能力强，芳香性较强，是闭合共轭体系，难显现共轭二烯的性质，不能发生双烯合成反应。

3. 为什么呋喃、噻吩及吡咯容易进行亲电取代反应，试解释之。

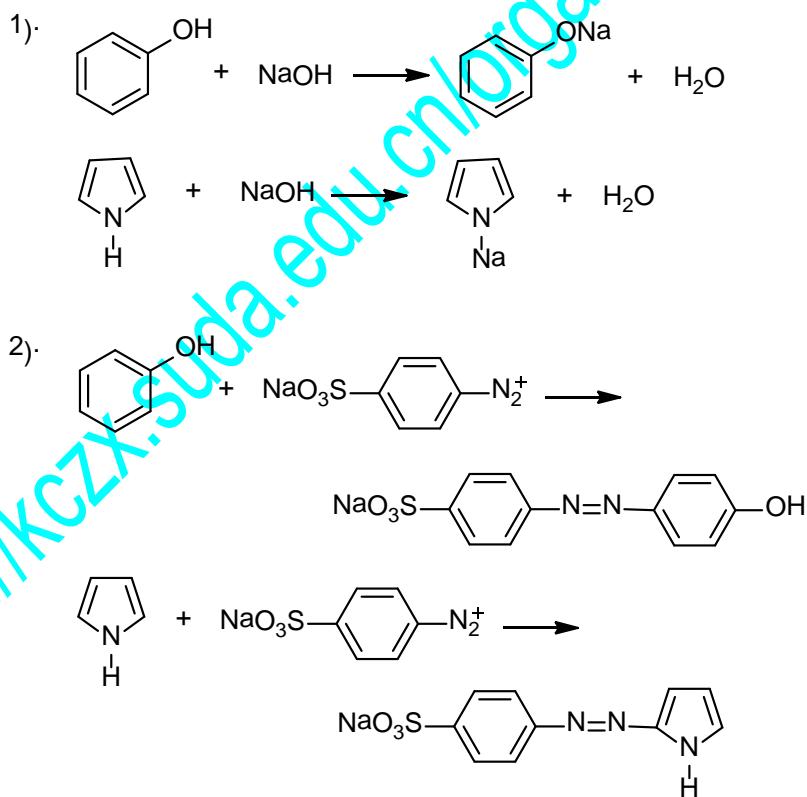
解答：

呋喃、噻吩和吡咯的环状结构，是闭合共轭体系，同时在杂原子的 p 轨道上有一对电子参加共轭，属富电子芳环，使整个环的 π 电子密度比苯大，因此，它们比苯容易进行亲电取代反应。

4. 吡咯可发生一系列与苯酚相似的反应，如可与重氮盐偶合，试写出反应式。

解答：

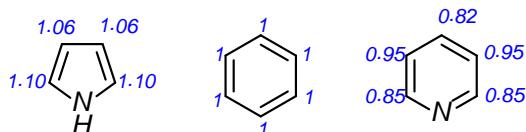
吡咯分子中 N 的一对 p 电子参与了大键 π 的形成，使碳环部分电子云密度升高，而 N 上电子云密度有所降低，由于 N 原子的电负性比氢原子的电负性大，所以诱导作用的结果使 N-H 的氢原子具有弱酸性。因而，吡咯分子具有与苯酚类似的性质。



5. 比较吡咯、吡啶两种杂环。从酸碱性、环对氧化剂的稳定性、取代反应及受酸聚合性等角度加以讨论。

解答：

吡咯与吡啶性质有所不同，与环上电荷密度差异有关。它们与苯的相对密度比较如下：



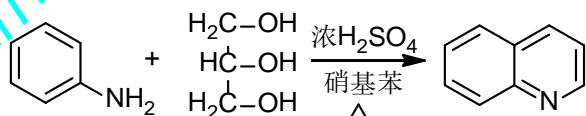
吡咯和吡啶的性质比较：

性质	吡咯	吡啶	主要原因
酸碱性	是弱酸 ($K_a=10^{-15}$, 比醇强)。又是弱碱 ($K_b=2.5 \times 10^{-14}$, 比苯胺弱)	弱碱 ($K_b=2.3 \times 10^{-9}$), 比吡咯强, 比一般叔胺弱。	吡啶环上 N 原子的 P 电子对未参与共扼, 能接受一个质子。
环对氧化剂的稳定性	比苯环易氧化, 在空气中逐渐氧化变成褐色	比苯更稳定, 不易氧化。	环上 π 电子密度不降者稳定。
取代反应	比苯易发生亲电取代反应	比苯难发生亲电取代反应。	与环上电荷密度有关, (吡啶环上电荷密度低)
受酸聚合	易聚合成树脂物。	难聚合。	与环上电荷密度及稳定性有关。

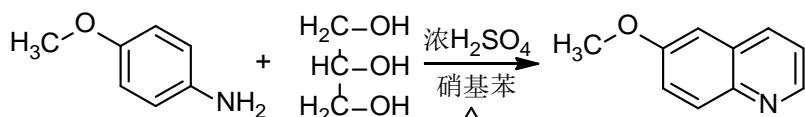
6. 写出斯克劳普法合成喹啉的反应。如要合成 6-甲氧基喹啉, 需用那些原料。

解答:

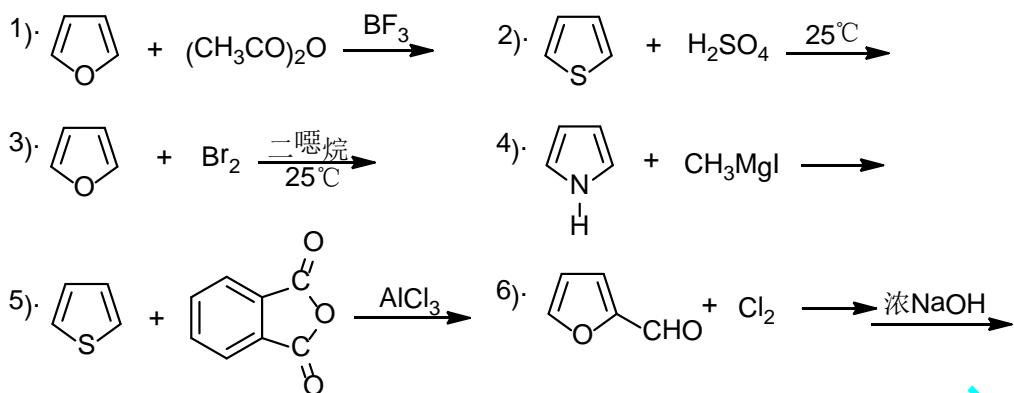
斯克劳普法合成喹啉:



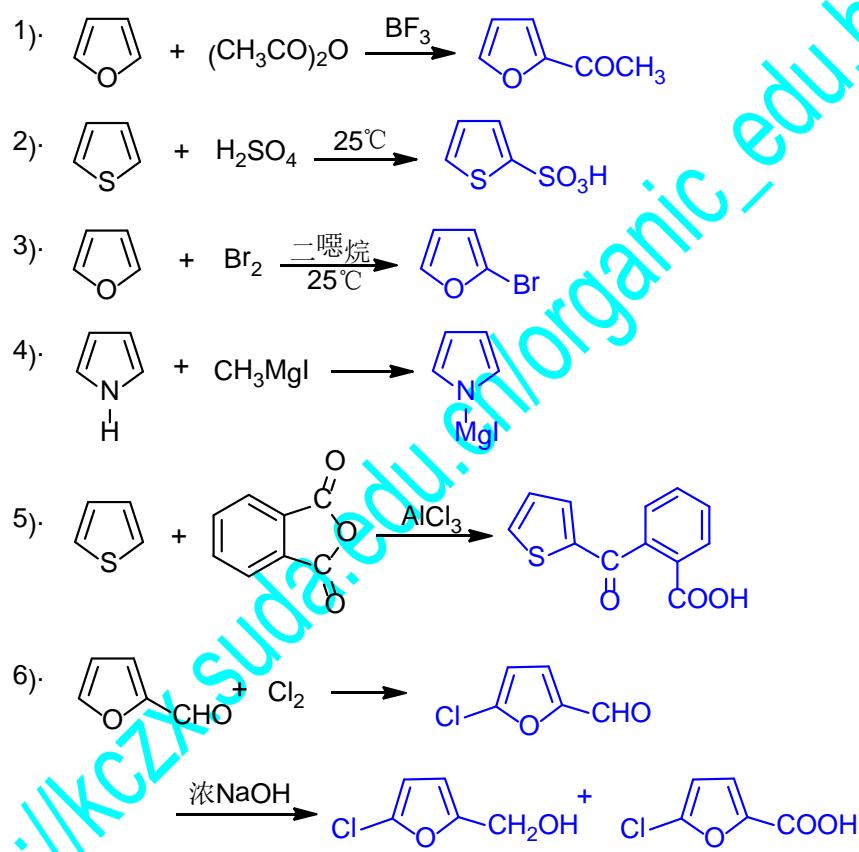
6-甲氧基喹啉的合成:



7. 写出下列反应的主要产物。



解答:



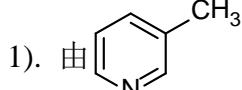
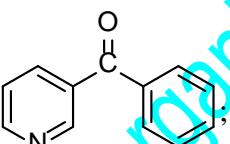
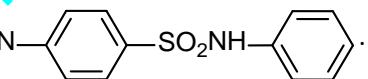
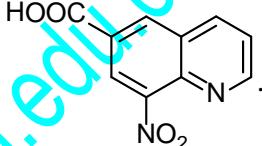
8. 解决下列问题:

- 1). 区别吡啶和喹啉;
- 2). 除去混在苯中的少量噻吩;
- 3). 除去甲苯中的少量吡啶;
- 4). 除去混在吡啶中的少量六氢吡啶.

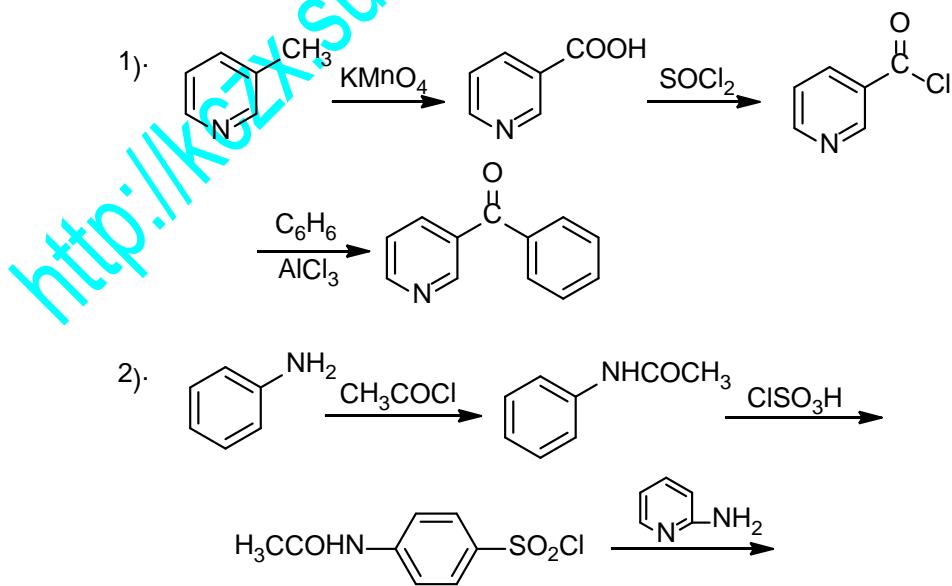
解答:

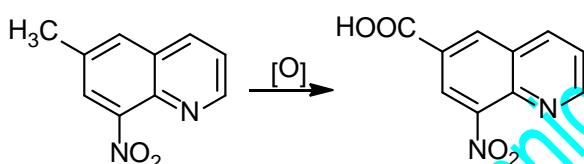
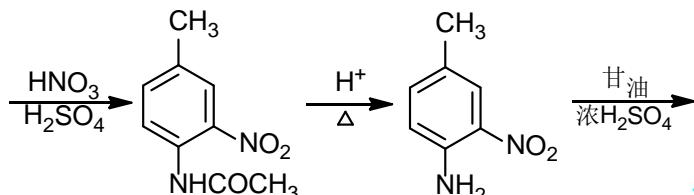
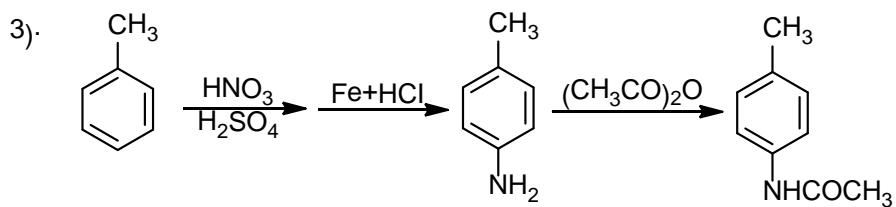
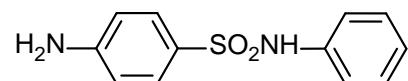
- 1). 吡啶
 喹啉 } 重结晶 洗 → 母液
 晶体
- 2). 苯
 噻吩 } H_2SO_4 洗 → 蒸馏 → 精制产物
 生成噻吩磺酸溶解于硫酸
- 3). 甲苯
 吡啶 } H_2SO_4 , H_2O 洗 → 蒸馏 → 精制产物
 生成盐酸盐，溶于水溶液
- 4). 吡啶
 六氢吡啶 } 1) $TsCl$
 2) 洗 → 蒸馏 → 精制产物
 生成磺酰胺除去

9. 合成下列化合物。

- 1). 由  为主要原料合成 .
- 2). 由苯胺吡啶为主要原料合成磺胺吡啶:  → .
- 3). 由甲苯为主要原料合成 .

解答:





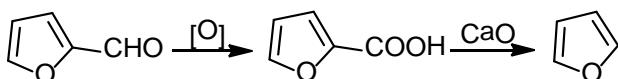
10. 杂环化合物 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ 经氧化后生成的羧酸 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, 把此钠盐与碱石灰作用, 转变为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, 后者与钠不发生反应, 也不具有醛和酮的性质, 原来的 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ 是什么。

解答:

由分子式 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ 可以算出该杂环化合物含有 4 个不饱和度。经氧化后生成的羧酸的分子式只比原化合物多一个氧原子, 说明该杂环化合物为醛类化合物。此羧酸的钠盐与碱石灰作用, 发生脱羧反应形成 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 。

分子式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 的化合物含有 3 个不饱和度, 含一个氧原子的化合物与钠不发生反应, 从而推测可能为醚类化合物。考虑到不饱和度为 3, 因此, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 的结构式为呋喃。

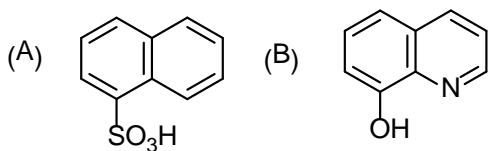
故此, 原杂环化合物的结构式为 α -呋喃甲醛。



11. 用浓硫酸将喹啉在 $220\text{-}230^\circ\text{C}$ 时磺化, 得喹啉磺酸(A), 把 A 与碱共熔, 得喹啉的羟基衍生物(B), B 与应用斯克劳普法从邻氨基苯酚制的喹啉衍生物完全

相同，A 和 B 是什么？碘化时苯环活泼还是吡啶环活泼。

解答：

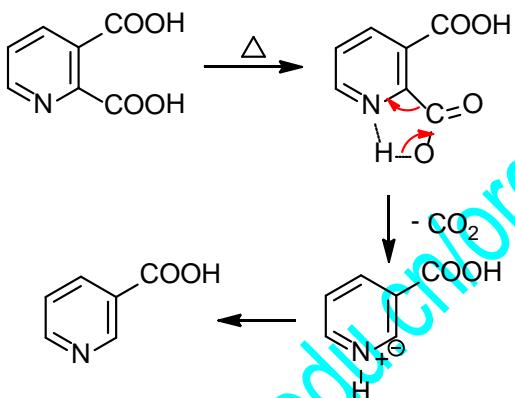


碘化时，苯环比吡啶环活泼。

12. α,β -吡啶二甲酸脱羧生成 β -吡啶甲酸，为什么脱羧在 α -位？

解答：

这是因为 α -位羧基与环上氮原子间易形成五元环过渡态：



13. 毒品又哪几类，它的危害是什么？

解答：

毒品主要有三类：兴奋剂、幻觉剂和抑制剂。

兴奋剂能增强人的精神、体力和敏感性，但易导致人过度兴奋，使心血管系统紊乱，甚至致癌。幻觉剂易使人产生自我陶醉和兴奋感，经常使用会抑制人体的免疫系统，出现不安、忧虑、过敏和失眠等症状。

抑制剂会抑制中枢神经，使人精神状态不稳定，消沉，引起胃肠不适、恶心和呕吐等反应。因此，吸毒等于慢性自杀。