

JINGXI YOUJI DANYUAN FANYING
HECHENG JISHU SHOUC

精细有机单元反应 合成技术手册

张大国 编著



化学工业出版社

JINGXI YOUJI DANYUAN FANYING
HECHENG JISHU SHOUC

精细有机单元反应 合成技术手册

张大国 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细阐述了氧化、酰化、烃化、氨化、醚化、硝化、磺化、卤化、氰化、酯化、羟基化、还原、重氮化偶合、缩合、环合 15 个精细有机单元反应的合成技术,并精选了 2300 余个合成实例。每个实例都介绍了产品名称、分子式、分子量、性质、用途和制法,制法是内容重点。本书突出的特点是原理和实践紧密结合,原理介绍深入浅出,简明扼要;合成实例资料翔实,实用性和可操作性强。

本书有助于拓宽化学合成的视野,启迪集成创新的思路,主要供化学药品、颜料、染料、涂料、农药、溶剂、助剂等精细化工领域从事产品研发、生产的技术人员阅读,也可供中、高等院校精细化工及相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

精细有机单元反应合成技术手册/张大国编著. —北京:化学工业出版社,2013.1
ISBN 978-7-122-15811-6

I. ①精… II. ①张… III. ①精细化工-有机合成-技术手册 IV. ①TQ203-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 263451 号

责任编辑:傅聪智 路金辉
责任校对:徐贞珍

文字编辑:糜家铃
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 43½ 字数 1486 千字 2014 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:180.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

近年来,我国精细化学工业发展迅猛已被世人所公认。但随着我国经济的蓬勃发展和人民生活水平的提高,不仅对精细化工产品的质量、规格、品种、应用性能提出更高的要求,而且对环境保护也提出更严格的标准。这样一来,我国的精细化学工业必将沿着高科技、创新型、可持续发展的道路前进。

编者从事精细有机化工生产和科研工作达四十多年。在多年的实践中深刻体会到,掌握和应用精细有机单元反应合成技术,对精细化工产品的开发、合成路线的设计、工艺技术的改进、技术条件的选择和确定、操作过程的优化、提高收率和减少环境污染均起到至关重要的作用;在多年的实践中深切认识到,掌握和应用精细有机单元反应合成技术,可以拓宽有机化学合成的视野,启迪集成创新的思路。因此,特编写《精细有机单元反应合成技术手册》奉献给读者。

本书包括氧化、酰化、烃化、氨化、醚化、硝化、磺化、卤化、氰化、酯化、羟基化、还原、重氮化偶合、缩合、环合 15 个精细有机化工单元反应合成技术,并列举了 2300 余个实例。这些实例是从多年收集积累的文献资料中精选的,大部分产品已实现了工业化生产,小部分是科研成果。实例条目按序号、名称、分子式、分子量、性质、用途、制法的顺序编写,制法是编写的重点。制法中的配料比没有特殊说明均为质量配比,收率为摩尔收率。合成实例的序号由 6 位数字组成,第 1、2 位数字表示章号,第 3 位数字表示节号,第 4 位数字表示小节号,第 5、6 位数字表示产品顺序号。如果第 3 位或第 4 位的数字为 0,则指该部分合成实例不针对具体的节或小节,是整章或整节的实例。

为了便于查阅,书后附有中文名称索引、分子式索引。

本书突出的特点是理论和实践相结合。理论部分深入浅出,简明扼要;实例部分资料翔实,实用性、可操作性强。

本书主要供从事精细化工产品的生产、科研、开发的技术人员阅读,也可供高等院校精细化工专业的师生参考。应特别强调的是,由于精细化工生产的实践性很强,在进行精细化工产品和中间体的生产技术改进和产品开发中必须遵循先小试、中试,然后进行工业化试生产的原则,以便根据自身的技术水平、生产条件积累足够的生产经验和数据,确保安全生产,减少或消除对环境的污染。

本书在编写过程中参阅了大量的书籍和其他科技文献,多数产品后列出了参考文献,以便读者进一步查阅。在编写过程中,得到了高恩元、张小松、沈汉生、赵进良、张大华、李恒勤、王志胜及化学工业出版社的大力支持和帮助,他们对本书提出了许多宝贵意见。在此,一并表示衷心感谢!

由于编者水平有限,不妥和疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

张大国

2013 年 5 月

目 录

CONTENTS

第一章 氧化反应及其实例	1	七、合成实例	75
第一节 无机氧化剂	1	第二节 碳原子上的酰化反应	110
一、锰化合物	1	一、芳烃的碳酰化反应	110
二、铬化合物	3	二、烯烃的碳酰化反应	115
三、硝酸	6	三、活泼亚甲基化合物的碳酰化 反应	116
四、卤素及其含氧酸盐	7	四、格氏试剂与腈加成的碳酰化 反应	116
五、其他无机化合物	8	五、烯胺的碳酰化反应	116
六、合成实例	9	六、合成实例	117
第二节 过氧化物氧化剂	40	第三章 烃化单元反应及其实例	141
一、过氧化氢	40	第一节 碳原子上的烃化反应	141
二、有机过氧酸	41	一、芳环上的烃化反应	141
三、其他过氧化物	42	二、活泼亚甲基化合物的烃化 反应	145
四、合成实例	43	三、弱酸性活泼亚甲基或甲基化合物 的烃化反应	146
第三节 有机物氧化剂	54	四、烯胺的烃化反应	147
一、四乙酸铅	54	五、炔烃的烃化反应	147
二、二甲基亚砷及有关复合物	55	六、格氏试剂的烃化反应	148
三、异丙醇铝	56	七、合成实例	149
四、N-卤代亚胺类化合物	56	第二节 氮原子上的烃化反应	169
五、醌类化合物	57	一、以醇(醚)为烃化剂	169
六、合成实例	57	二、以卤烷为烃化剂	170
第四节 催化氧化	64	三、以酯为烃化剂	171
一、液相催化氧化	64	四、以烯烃为烃化剂	172
二、气相催化氧化	64	五、以环氧乙烷为烃化剂	173
三、氨氧化	65	六、以氨基化合物为烃化剂	173
四、催化脱氢	65	七、成季铵盐	174
五、合成实例	65	八、合成实例	174
第二章 酰化反应及其实例	71	第四章 氨化反应及其实例	214
第一节 氮原子上的酰化反应	71	第一节 氨解氨化反应	214
一、以羧酸为酰化剂	71	一、卤代烃的氨解	214
二、以酸酐为酰化剂	72	二、羟基化合物的氨解	215
三、以酰氯为酰化剂	73		
四、以羧酸酯为酰化剂	74		
五、以二乙烯酮为酰化剂	75		
六、以三聚氯氰为酰化剂	75		

三、硝基的氨解	216	二、合成实例	270
四、磺酸基的氨解	216	第五节 醇、酚与烯烃的加成醚化	271
五、芳环上的直接氨解	216	一、概述	271
六、合成实例	217	二、合成实例	272
第二节 水解氨化反应	224	第六节 醇、酚与重氮甲烷的醚化	272
一、N-取代酰亚胺的水解	224	第七节 醋酸乙烯酯与醇的醚化	273
二、季铵盐的水解	225	第六章 硝化反应及其实例	274
三、N-取代酰胺、N-取代磺酰胺的 水解	226	第一节 直接硝化法	274
四、异氰酸酯、脲、氨基甲酸酯的 水解	226	一、混酸硝化法	276
五、合成实例	226	二、硝酸盐硝化法	277
第三节 重排氨化反应	232	三、稀硝酸硝化法	277
一、霍夫曼 (Hofmann) 重排	232	四、浓硝酸硝化法	277
二、库尔修斯 (Curtius) 重排	232	五、硝酸-醋酸酐硝化法	277
三、罗森 (Lossen) 重排	233	六、离子交换树脂硝化法	278
四、施密特 (Schmidt) 重排	233	七、亚硝酸盐硝化法	278
五、合成实例	234	八、合成实例	278
第四节 加成氨化反应	235	第二节 间接硝化法	298
一、不饱和化合物与胺的加成	236	一、磺酸基的取代硝化法	298
二、氮杂环丙烷的加成	236	二、重氮基的取代硝化法	299
三、合成实例	236	三、合成实例	299
第五节 羰基化合物的还原氨化 反应	237	第三节 亚硝化法	300
一、概述	237	一、酚类的亚硝化法	300
二、合成实例	238	二、芳叔胺及仲胺的亚硝化法	300
第五章 醚化反应及其实例	243	三、合成实例	300
第一节 卤代物与醇钠、酚钠的 醚化	243	第七章 磺化反应及其实例	306
一、概述	243	第一节 硫酸磺化法	308
二、合成实例	244	一、概述	308
第二节 硫酸酯或芳磺酸酯与醇钠、 酚钠的醚化	262	二、合成实例	309
一、概述	262	第二节 三氧化硫磺化法	317
二、合成实例	263	一、气体三氧化硫磺化法	317
第三节 醇、酚直接脱水醚化	267	二、液体三氧化硫磺化法	317
一、概述	267	三、三氧化硫溶剂磺化法	318
二、合成实例	268	四、三氧化硫络合物磺化法	318
第四节 醇、酚与环氧化合物的 醚化	270	五、合成实例	318
一、概述	270	第三节 氯磺酸磺化法	318
		一、概述	318
		二、合成实例	319
		第四节 烘焙磺化法	319
		一、概述	319
		二、合成实例	319
		第五节 亚硫酸盐磺化法	321

一、亚硫酸盐置换磺化法	321	六、卤代烃的置换卤化	373
二、不饱和烃与亚硫酸氢钠加成磺化法	321	七、磺酸基(或磺酸酯)的置换卤化	374
三、还原磺化法	321	八、硝基的置换卤化	374
四、醛、酮与亚硫酸氢钠加成磺化法	321	九、重氮基的置换卤化	375
五、合成实例	322	十、合成实例	375
第六节 硫酸化法	325	第四节 氯甲基化及其他卤化反应	403
一、醇的硫酸化反应	325	一、氯甲基化反应	403
二、烯烃的硫酸化反应	325	二、其他卤化反应	404
三、合成实例	325	三、合成实例	404
第七节 氯磺化法	326	第九章 氰化反应及其实例	411
一、概述	326	第一节 取代氰化	411
二、合成实例	328	一、卤代烃的氰化反应	411
第八节 间接氯磺化法—重氮基取代氯磺化法	332	二、硫酸酯或磺酸酯的氰化反应	411
一、概述	332	三、合成实例	411
二、合成实例	332	第二节 加成氰化	415
第八章 卤化反应及其实例	334	一、不饱和烃与氰化氢的加成氰化	415
第一节 加成卤化反应	334	二、羰基化合物与氰化氢的加成氰化	415
一、卤素与不饱和烃的加成	334	三、环氧化合物与氰化氢的加成氰化	415
二、卤化氢与不饱和烃的加成	334	四、合成实例	416
三、次卤酸与烯烃的加成	335	第三节 消除氰化	417
四、N-卤代酰胺与烯烃的加成	335	一、酰胺脱水氰化	417
五、卤代烷与烯烃的加成	335	二、醛肟脱水氰化	417
六、合成实例	336	三、合成实例	417
第二节 取代卤化反应	340	第四节 重氮化氰化	419
一、烷烃的取代卤化	340	一、概述	419
二、炔烃的取代卤化	340	二、合成实例	419
三、芳烃的取代卤化	341	第五节 氰乙基化	420
四、烯丙位或苄位的取代卤化	342	一、概述	420
五、羰基 α -氢的取代卤化	343	二、合成实例	421
六、羧酸及其衍生物 α -氢的取代卤化	344	第六节 其他氰化反应及氰化安全	
七、合成实例	344	注意事项	422
第三节 置换卤化反应	371	一、注意事项	422
一、醇羟基的置换卤化	371	二、合成实例	423
二、酚羟基的置换卤化	372	第十章 酯化反应及其实例	424
三、羧羟基的置换卤化	372	第一节 羧酸酯化法	424
四、羧酸脱羧置换卤化	373	一、概述	424
五、醚的置换卤化	373	二、合成实例	427

第二节 羧酸酐酯化法	439	二、合成实例	466
一、概述	439	第七节 硝基化合物的水解羟基化	468
二、合成实例	440	第八节 格氏加成羟基化	468
第三节 酰氯酯化法	443	一、与醛、酮加成	468
一、概述	443	二、与酯加成	469
二、合成实例	444	三、与环氧乙烷加成	469
第四节 酯交换法	450	四、合成实例	470
一、酯与醇交换法(醇解法)	450	第九节 烯烃与水加成羟基化	472
二、酯与羧酸交换法(酸解法)	451	一、概述	472
三、酯酯交换法	451	二、合成实例	472
四、合成实例	451	第十节 芳磺酸盐的碱熔羟基化	472
第五节 烯酮酯化法	452	一、用熔融碱的常压碱熔	473
第六节 羧酸或羧酸盐与烃化剂的		二、用浓碱液的常压碱熔	473
酯化法	452	三、用稀碱液的加压碱熔	474
一、概述	452	四、合成实例	474
二、合成实例	453	第十二章 还原反应及其实例	476
第七节 羧酸与烯、炔的加成		第一节 催化氢化还原法	476
酯化法	455	一、不饱和烃的氢化	477
一、概述	455	二、羰基化合物的氢化	478
二、合成实例	455	三、含氮化合物的氢化	478
第八节 腈的醇解酯化法	456	四、脂肪酸及其酯的氢化	479
一、概述	456	五、催化氢解	479
二、合成实例	456	六、催化转移氢化	480
第十一章 羟基化反应及其实例	458	七、合成实例	480
第一节 卤代烃的水解羟基化	458	第二节 金属与供质子剂还原法	497
一、概述	458	一、钠-醇还原法	497
二、合成实例	459	二、锌汞剂-盐酸还原法	498
第二节 环氧化合物的水解羟基化	461	三、锌-供质子剂还原法	498
一、概述	461	四、锡(或氯化亚锡)-盐酸	
二、合成实例	461	还原法	499
第三节 酯的水解羟基化	461	五、铁-供质子剂还原法	499
一、概述	461	六、合成实例	500
二、合成实例	462	第三节 含硫负离子还原法	520
第四节 醚的裂解羟基化	462	一、硫化物还原剂	520
一、概述	462	二、含氧硫化物还原剂	521
二、合成实例	463	三、合成实例	521
第五节 芳伯胺的水解羟基化	464	第四节 金属氢化物还原法	529
一、概述	464	一、氢化铝锂	529
二、合成实例	465	二、硼氢化钠(钾)	530
第六节 重氮盐的水解羟基化	465	三、合成实例	531
一、概述	465	第五节 肼还原法	538

一、黄鸣龙还原法	538	克莱森缩合反应	583
二、肼及其衍生物还原法	539	二、分子内的酯-酯缩合——狄克曼 反应	585
三、合成实例	539	三、合成实例	586
第六节 其他还原法	542	第四节 醛、酮与醇的缩合反应	591
一、醇铝还原法	542	一、概述	591
二、硼烷还原法及其他还原法	543	二、合成实例	592
三、合成实例	543	第五节 醛、酮与伯胺、仲胺的缩合 反应	594
第十三章 重氮化偶合反应及其 实例	546	一、概述	594
第一节 重氮化反应	546	二、合成实例	595
一、重氮化反应的一般问题	546	第六节 醛、酮与氨衍生物的缩合 反应	596
二、重氮化化合物的性质	547	一、概述	596
三、重氮化方法	547	二、合成实例	597
第二节 偶合反应	549	第十五章 环合反应及其实例	603
一、影响偶合反应的因素	549	第一节 五元杂环的合成	603
二、偶合反应的定位规则	550	一、含一个杂原子的五元杂环的 合成	603
三、偶合反应的一般操作方法	552	二、含两个杂原子的五元杂环的 合成	604
四、合成实例	552	三、含三个杂原子的五元杂环的 合成	605
第十四章 缩合反应及其实例	562	四、合成实例	605
第一节 醛、酮的缩合反应	562	第二节 六元杂环的合成	617
一、醛、酮的自缩合反应	562	一、含一个杂原子的六元杂环的 合成	617
二、不同醛、酮之间的缩合反应	563	二、含两个杂原子的六元杂环的 合成	617
三、合成实例	566	三、含三个杂原子的六元杂环的 合成	619
第二节 醛、酮与含活泼 α -氢化合物的 缩合反应	570	四、合成实例	619
一、醛、酮与活泼亚甲基化合物的 缩合——柯诺瓦诺格反应	570	第三节 苯并杂环的合成	627
二、醛、酮与丁二酸酯的缩合—— 施托贝反应	571	一、苯并五元杂环的合成	627
三、芳香醛与酸酐的缩合——珀金 反应	572	二、苯并六元杂环的合成	628
四、醛、酮与 α -卤代羧酸酯的缩合—— 达曾斯反应	572	三、合成实例	629
五、醛与酰胺基乙酸的缩合——埃伦 迈尔·普勒反应	573	第四节 嘌呤及其衍生物的合成	643
六、醛、胺与活泼氢化合物的缩合—— 曼尼希反应	574	一、概述	643
七、合成实例	576	二、合成实例	644
第三节 酯与含活泼 α -氢化合物缩合 反应	583	化合物中文名称索引	646
一、酯与含活泼 α -氢化合物的缩合——		化合物分子式索引	676

第一章

CHAPTER 1

氧化反应及其实例

氧化反应是最常用的单元反应之一，用于制备醇、酚、醛、酮、醌、羧酸和酸酐等含氧化合物，在精细有机合成生产和研究中占有十分重要的地位。

从广义上讲，凡使有机物分子中碳原子失去电子，碳原子总的氧化态增高的反应称氧化反应；从狭义上讲，凡使反应物分子中氧原子增加，氢原子减少的反应称氧化反应。

由于氧化剂种类繁多，作用特点各异，往往一种氧化剂可以氧化多种官能团；反之，一种官能团可被不同的氧化剂氧化，得到相同或不同的产物；同一种氧化剂氧化同一种物质，随着反应条件（温度、催化剂、pH 值、溶剂、加料方式等）的不同，反应速率不同，而且产物不同。因此，在精细化工生产中必须从收率、质量、成本、氧化剂的来源、价格、供应情况、工艺条件及安全等因素综合考虑，选用合适的氧化剂。

第一节

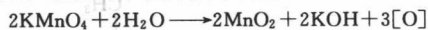
无机氧化剂

本节主要介绍锰化合物、铬化合物、硝酸、卤素及其含氧酸盐等作为氧化剂的氧化反应。

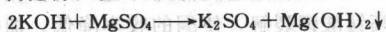
一、锰化合物

1. 高锰酸钾

高锰酸盐是一类强烈的氧化剂，其钠盐有潮解性，而钾盐则具有稳定的结晶状态，故常用高锰酸钾作氧化剂。它不论在酸性、中性以及碱性中均能起氧化作用。酸性介质中氧化反应激烈，不易控制，另外在酸性介质中用 MnO_2 或 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作氧化剂，反应容易控制，而且更为经济。因此，在工业生产中，高锰酸钾氧化反应很少采用酸性介质，经常是在碱性或中性介质中进行。



随着反应的进行，生成的氢氧化钾使介质逐渐变为碱性。如果反应需要在中性条件下进行，可加入硫酸镁（或硫酸铝），与氢氧根离子结合生成相应的氢氧化物沉淀，维持介质近中性。



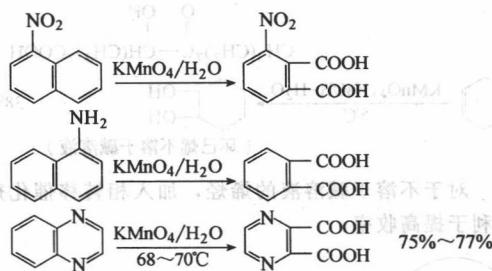
通常氧化反应在水中进行，如果被氧化的有机物在水中难溶时，可采用丙酮、吡啶、冰醋酸、二氯甲烷等有机溶剂。另外，可加入相转移催化剂

（季铵盐、冠醚、聚乙二醇等），改变反应状态，增强氧化活性。

在水溶液中用高锰酸钾氧化的一般操作方式：先将水和待氧化物加入氧化罐，搅拌，加热至一定温度，分次加入粉末状高锰酸钾（加料不得过快，以防反应剧烈冲料）。每加一次，待紫色接近褪去，再加第二次。高锰酸钾的用量一般超过理论量的 10%。加完后，保温反应，若紫色（用玻璃棒蘸取反应混合物滴于滤纸上观察，沉淀斑点周围渗出圈的颜色）能保持 15~20min，说明反应已完全，否则，需酌情补加高锰酸钾。氧化后的产物若溶于水，滤除二氧化锰，再酸化滤液，过滤得产物；若产物不溶于水，可与二氧化锰一起滤除，再从滤饼中提取，或将反应混合物酸化，通入二氧化硫或加入亚硫酸氢钠使二氧化锰溶解后再分离产物。

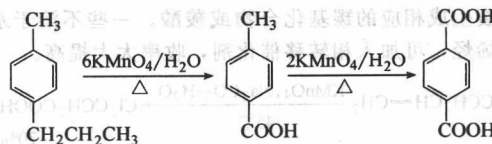
（1）芳烃的氧化

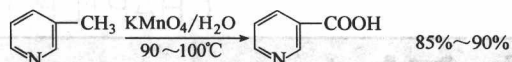
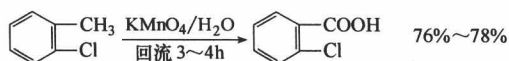
在一般情况下，芳环不易被高锰酸钾氧化，环上有吸电子基存在更增加了它的稳定性。氨基和烷基则使苯环易被破坏。多环芳烃较易被氧化开环而成羧酸，一般来说杂环比苯环稳定。



（2）芳烃的侧链氧化

氧化芳烃的侧链成羧酸是高锰酸钾氧化剂的主要应用之一。不论侧链多长，氧化总是发生在 α 碳上，一般被氧化成羧基。较长的侧链比甲基更容易氧化。但是，侧链每增加一个“ $-\text{CH}_2-$ ”，就要多消耗 2mol 的高锰酸钾，因此，氧化长侧链芳烃是不经济的。苯环的侧链也可被氧化成羧基。





(3) 烯烃的氧化

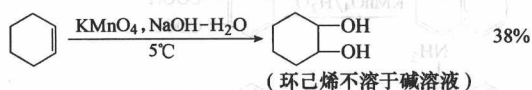
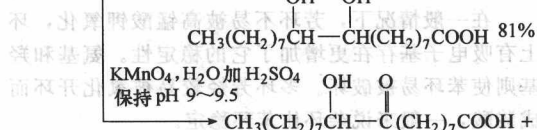
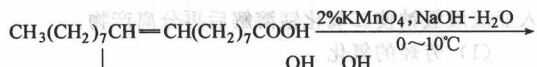
高锰酸钾对烯烃的氧化有三种方式：

① 水合氧化。在烯烃的两个碳原子上各加一个羟基，生成顺式邻二醇；改变条件，可氧化成羟基酮或 α -二酮。

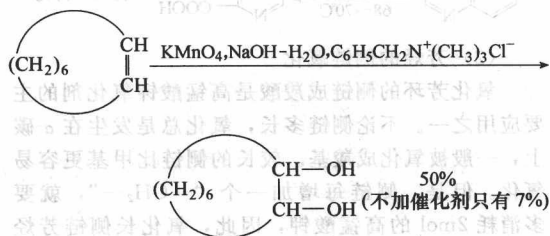
② 裂解氧化。在烯烃处断裂，形成羰基化合物或羧酸。通常为两个羧酸。

③ 环氧化。烯烃 π 键断裂，形成杂氧三元环。

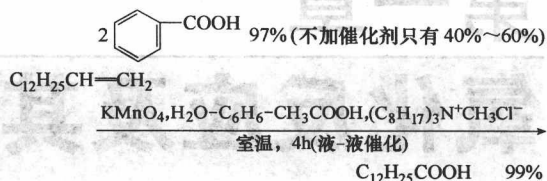
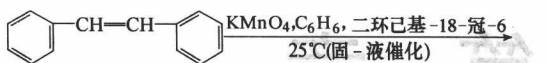
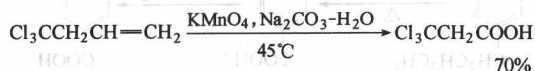
水合氧化是高锰酸钾氧化剂又一重要应用。操作时，需严格控制反应条件，一般用水或含水有机溶剂（丙酮、乙醇、叔丁醇）作溶剂，加计算量的低浓度（1%~3%）高锰酸钾溶液，在较强碱性条件（ $\text{pH} > 12$ ；小于12，有利于生成 α -羟基酮）和较低温度（低于室温）下反应，可得到满意结果。本法对溶于碱性溶液的不饱和酸最适合，效率较高，而对那些在碱性水溶液中不溶或难溶的烯烃，则不太适合，收率较低。



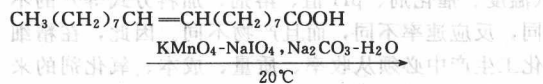
对于不溶于碱溶液的烯烃，加入相转移催化剂有利于提高收率。



在适宜条件下，高锰酸钾可直接氧化烯烃使之断裂生成相应的羰基化合物或羧酸。一些不溶于水的烯烃，可加入相转移催化剂，收率大大提高。



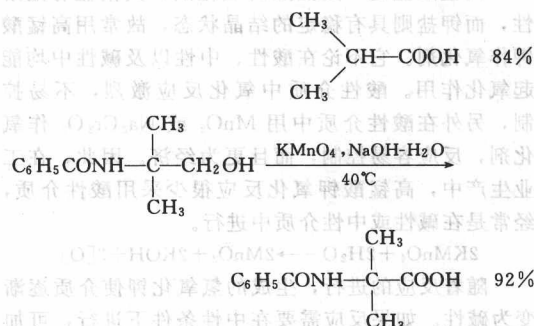
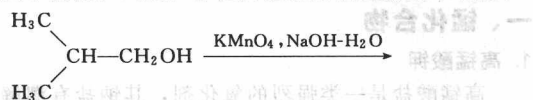
上述氧化裂解方法的不足之处是反应选择性差，其他易氧化基团亦可同时被氧化，且有大量二氧化锰生成，不仅处理困难，而且吸附大量物质（包括产物）。改进的方法是加入高碘酸钠（ NaIO_4 ）或采用混合氧化剂。用高碘酸钠和高锰酸钾的混合物（ $\text{KMnO}_4 : \text{NaIO}_4 = 1 : 6$ ）在 $\text{pH} = 7.7$ 的水溶液中对烯烃进行裂解氧化。高锰酸钾先将烯烃氧化成顺式邻二醇或 α -羟基酮。接着，高碘酸钠将其裂解为羰基化合物，同时又将低价锰化合物氧化成高锰酸盐，使高锰酸钾能反复使用，这样不仅高锰酸钾用量（只需催化量即可）很少，而且反应条件温和，收率高。



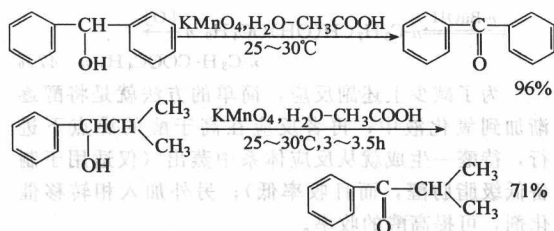
(4) 醇类氧化

醇被氧化时，伯羟基比仲羟基易氧化，叔羟基难氧化。

高锰酸钾可氧化伯醇，先生成醛，再进一步氧化成羧酸。若醛能烯醇化，则烯醇式双键部分地被氧化裂解。伯醇在中性或酸性高锰酸钾溶液中氧化速率较慢，因此，常在高锰酸钾碱性溶液中氧化。



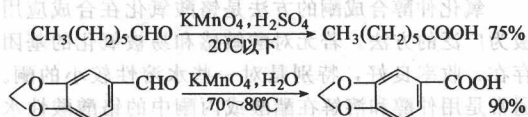
仲醇在中性或酸性介质中，被高锰酸钾氧化生成高收率的酮。若酮遇碱能烯醇化，则在碱性条件下可被高锰酸钾裂解，使酮的收率降低。加酸或镁盐除去反应中生成的碱，可消除这一不利影响。只有当氧化所得酮 α -碳原子上没有氢时，才能得到高收率的酮。



(5) 醛、酮的氧化

脂肪醛在中性、碱性和酸性溶液中，都容易被高锰酸钾氧化成羧酸，收率较高，含 α -氢的醛在碱性介质中还伴有裂解反应。

芳醛被高锰酸钾氧化的速率与介质的 pH 值和芳醛的结构有密切的关系，在中性和酸性溶液中，环上有吸电子基氧化速率降低；在碱性溶液中，吸电子基则促进反应，且对 pH 变化非常敏感。在 pH=7 左右，氧化速率分别随 pH 增大由快而慢或由慢而快。



脂肪族酮较不易被氧化，在强烈的反应条件下，往往导致邻近羰基的碳碳键发生断裂，这种裂解一般很少有合成价值。

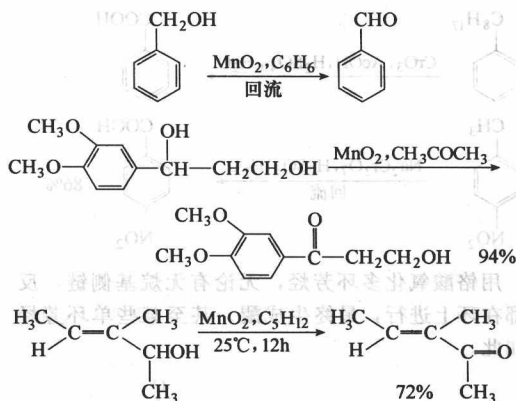
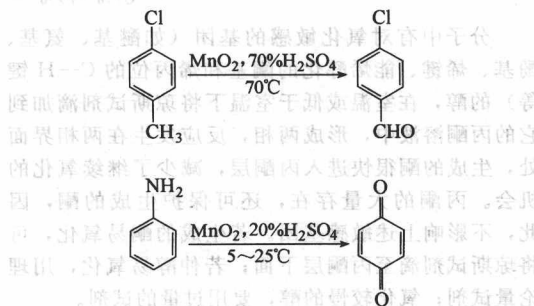
乙酰基芳香环及杂环酮用高锰酸钾水溶液氧化时，生成酮酸盐，例如苯乙酮制备苯乙酮酸。

除上述五个方面外，高锰酸钾还可氧化硫醇（成磺酸）、硫醚和亚砷（或砷）以及亚磷酸酯（或磷酸酯）等。

2. 二氧化锰

用作氧化剂的二氧化锰有两种：二氧化锰与硫酸的混合物及活性二氧化锰（在碱性条件下，高锰酸钾和硫酸锰反应，制得高活性含水二氧化锰）。

二氧化锰和硫酸的混合物为温和氧化剂，可使氧化反应停止在中间阶段。活性二氧化锰也是一种温和的氧化剂，常在室温下进行氧化反应，特别适用于烯丙醇或苄醇的氧化制备醛、酮，且双键不受影响，反应选择性好，收率较高。常用的溶剂有水、丙酮、戊烷、苯、石油醚、氯仿、四氯化碳。它还可于酸性介质中将苯胺氧化成苯醌。



本小节合成实例见 011101~011140。

二、铬化合物

铬化合物也是很强的通用型氧化剂。由于铬化合物的种类和反应条件不同，氧化能力有显著的差异。常用的氧化剂有重铬酸盐和三氧化铬。三氧化铬是一种多聚体，能在不同的溶剂（如水、醋酐、叔丁醇和吡啶）中解聚，生成不同的铬化合物，如铬酸、铬酐、铬酐酯、叔丁基铬酐和三氧化铬吡啶络合物。三氧化铬与干燥的氯化氢作用则生成二氯化铬酐。这些铬化合物都是有效的氧化剂。

1. 铬酸

铬酸氧化剂由重铬酸钠（钾）或三氧化铬（铬酐）的水溶液加硫酸（改变其用量可调节酸度）或醋酸配制而成。

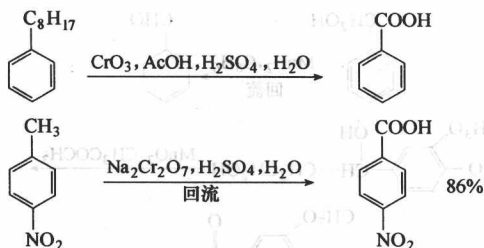
重铬酸钠比重铬酸钾价格便宜，在水中溶解度大，生产上一般使用它。在硫酸中用重铬酸钠氧化时，副产的硫酸铬和硫酸钠结合成复盐（俗称铬矾），可用于制革和印染工业，也可将硫酸铬转化成三氧化二铬用于涂料工业。

贝克曼（Beckmann）氧化剂——由 295g（1mol）重铬酸钾和 135mL 水组成的溶液与 392g（4mol）浓硫酸混合而成（后者慢慢加入前者中），其中含 10% 三氧化铬。常用于氧化芳烃的侧链为羧酸，氧化伯醇和仲醇为醛、酮，氧化酚、芳胺和多环芳烃为醌。

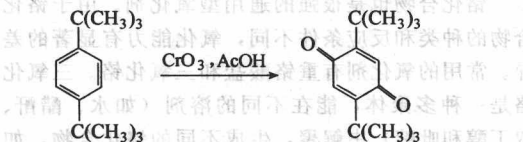
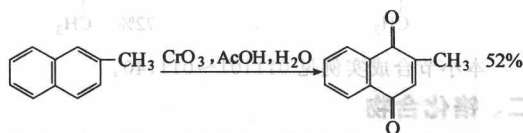
琼斯（Jones）试剂——将 267g（1.76mol）铬酐溶于适量水中，加入 230mL（415g）浓硫酸，再用水稀释至 1L。氧化时以丙酮溶解待氧化物。常用于氧化伯醇、仲醇为醛、酮。

(1) 芳烃及其侧链的氧化

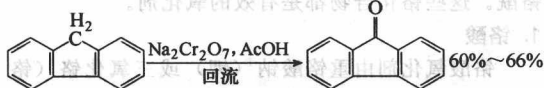
苯环对铬酸稳定，但其侧链易被氧化，不管烷基链有多长，反应都发生在 α -碳上。用铬酸氧化烷基苯成苯甲酸的收率不如高锰酸钾高，但是，当苯环上有吸电子基时，铬酸氧化也可得到满意的结果。如芳烃含有易氧化的羟基或氨基，则必须加以保护，然后再氧化，否则会氧化成醌类。



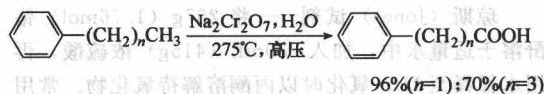
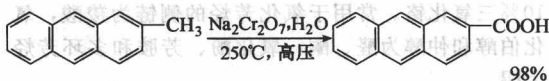
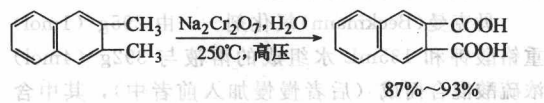
用铬酸氧化多环芳烃, 无论有无烷基侧链, 反应都在环上进行, 最终生成醌。甚至某些单环芳烃也如此。



对多环化合物中的活泼亚甲基, 铬酸将其氧化成羰基。如茚用重铬酸钠和醋酸氧化生成茚酮。

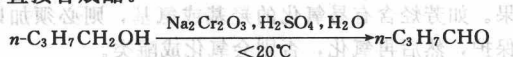


在中性条件下, 重铬酸盐水溶液氧化力较弱, 需在高温和高压下进行。氧化烷基芳烃(苯环和多环)时, 芳核不影响。甲基在高温、高压下氧化成羧酸, 收率较高, 甲基以外的直链烷基苯, 往往把端甲基氧化成羧酸, 这是中性重铬酸钠氧化的特点之一。

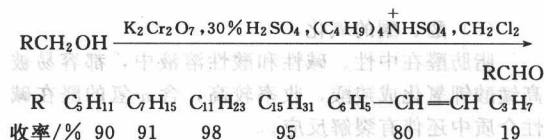


(2) 醇的氧化

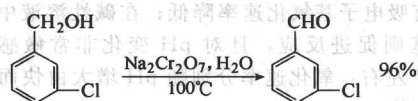
用铬酸氧化伯醇制醛的效果不理想。一方面, 生成的醛能进一步氧化成酸; 另一方面生成的醛与醇反应生成半缩醛, 进而被氧化成相应的酯。有时, 利用半缩醛可被铬酸氧化成酯的特性, 可由伯醇直接合成酯。



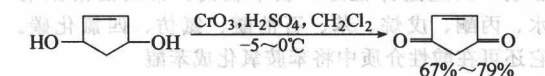
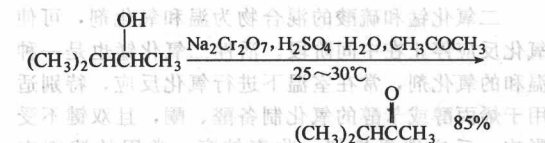
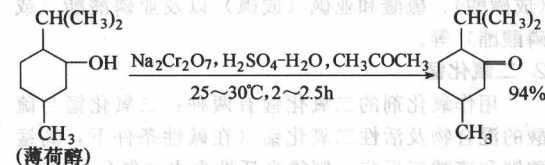
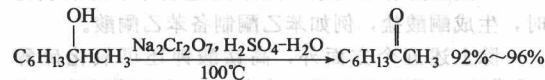
为了减少上述副反应, 简单的方法就是将醇逐渐加到氧化液中; 再者反应在高于醛的沸点下进行, 待醛一生成就从反应体系中蒸出(仅适用于制备低级脂肪醛, 而且收率低); 另外加入相转移催化剂, 可提高醛的收率。



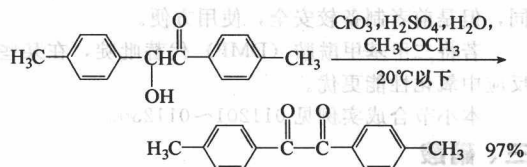
在中性条件下, 在重铬酸钠水溶液中将苄醇氧化成芳醛的收率较高。



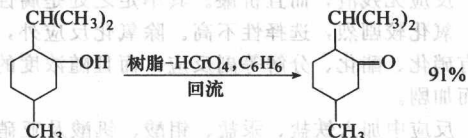
氧化仲醇合成酮的方法是铬酸氧化在合成应用极为广泛的方法。若无对酸敏感和易被氧化的基团存在, 收率良好, 特别是对一些水溶性较小的酮。通常是用仲醇和溶解在醋酸或丙酮中的铬酸酸性水溶液, 或者和溶解在冰醋酸(增加醇的溶解度)中的重铬酸钠反应来完成。此外, 在苯、二氯甲烷与含有铬酸水溶液的两相溶液中搅拌, 仲醇也可进行氧化反应。



分子中有对氧化敏感的基团(如醚基、氨基、酚基、烯键、能烯醇化的酮基和烯丙位的 C-H 键等)的醇, 在室温或低于室温下将琼斯试剂滴加到它的丙酮溶液中, 形成两相, 反应发生在两相界面处, 生成的酮很快进入丙酮层, 减少了继续氧化的机会。丙酮的大量存在, 还可保护生成的酮, 因此, 不影响上述敏感基团。若生成的酮易氧化, 可将琼斯试剂滴至丙酮层下面; 若仲醇易氧化, 用理论量试剂; 氧化较慢的醇, 要用过量的试剂。



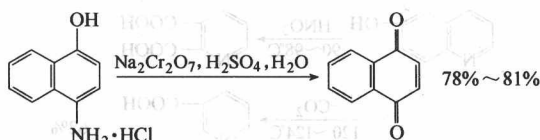
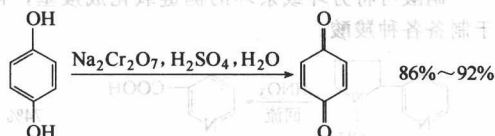
利用强碱型离子交换树脂与铬酐水溶液一起搅拌，制得铬酸基树脂，将它和仲醇在适当溶液中搅拌回流，得到高收率的酮，副反应少，产物极易分离和纯化。



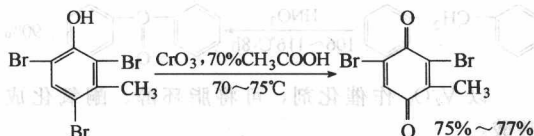
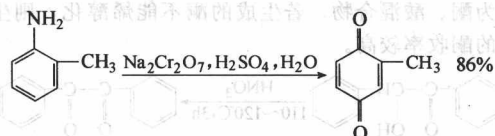
(3) 酚和芳胺的氧化

铬酸对酚、芳胺的氧化不像高锰酸钾那样剧烈，芳环不被破坏，产物是醌。这是铬酸氧化的又一主要应用。

当两个羟基、两个氨基或一个羟基、一个氨基处于邻位和对位时，很容易被氧化成邻醌和对醌，收率很高。



芳环上只有一个羟基或氨基，也可被铬酸氧化成醌，有时，处于羟基或氨基对位的基团（卤原子、烷氧基、羧基等），在成醌时被除去。

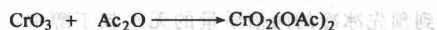


2. 铬酸衍生物

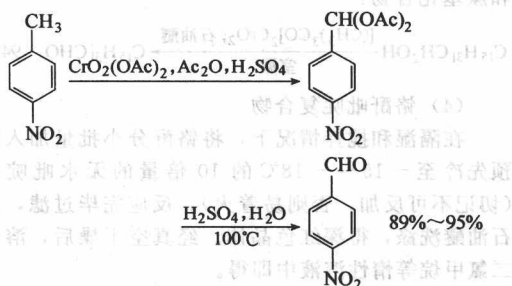
铬酸氧化能力强，反应选择性差，而铬酸衍生物（铬酐混酐、铬酐氯、铬酸叔丁酯、铬酐吡啶复合物、重铬酸吡啶盐等），它们各有自己的特点，可用来进行选择性的氧化反应。

(1) 醋酐混酐

将铬酐分小批慢慢加入醋酐中（切记不可反加，否则容易着火、爆炸），搅拌至全溶，得混酐。

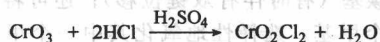


与苯环相连的甲基被醋酐铬混酐氧化成双醋酸酯。它能迅速水解为芳醛。由于双醋酸酯相当稳定，因此醋酐铬混酐适用于将芳甲基氧化生成苯甲醛。芳环上带有的硝基、卤素、氰基、酯基等均不受影响。

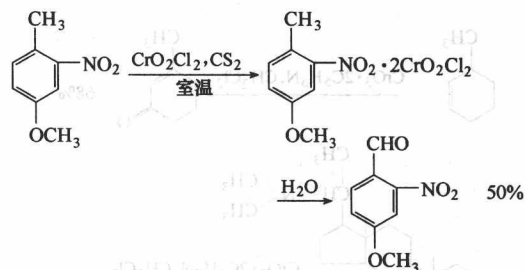


(2) 铬酐氯

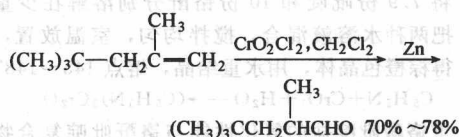
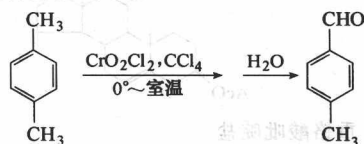
将 150g 醋酐溶于 100mL 水中，冷至 0℃，搅拌下加入 450mL 浓盐酸，于 10℃ 以下滴加 450mL 浓硫酸，静置，分取下层铬酐氯，蒸馏，沸点 117℃，收率 52%~58%。有剧毒。



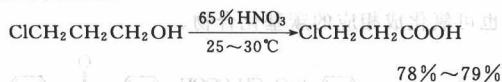
铬酐氯可将甲基芳烃氧化成芳醛。一般把甲基芳烃慢慢加入到铬酐氯的二硫化碳（或二氯甲烷、四氯化碳）溶液中，首先生成复合物的沉淀，然后酸性水解得芳醛。



若芳环上有数个甲基，则仅其中一个甲基氧化成醛基。这是该氧化剂的特点之一，还可将 α -取代末端烯氧化成 α -取代醛。

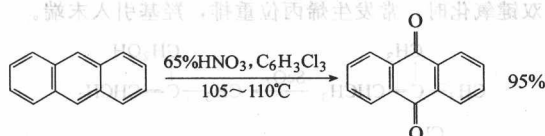
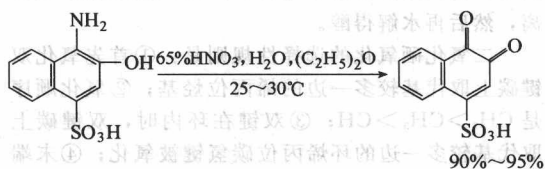
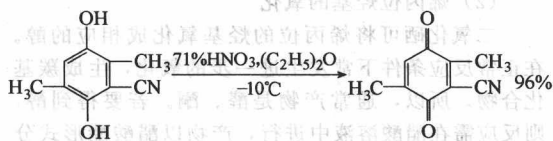


氧化比较适宜。



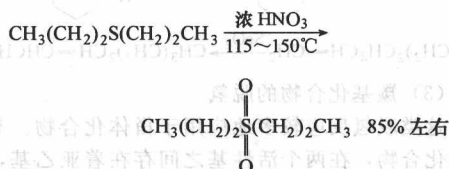
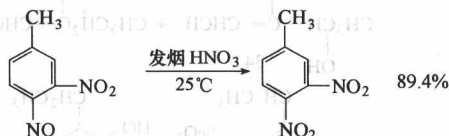
3. 酚、氨基酚、蒽的氧化

酚、氨基酚、蒽用硝酸氧化均生成醌。



4. 亚硝基、硫醚、亚砷的氧化

浓硝酸可将亚硝基氧化成硝基，也可将硫醚或亚砷氧化成砷。

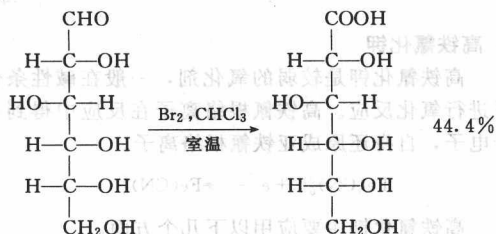


本小节合成实例见 011301~011314。

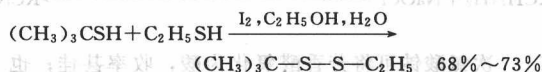
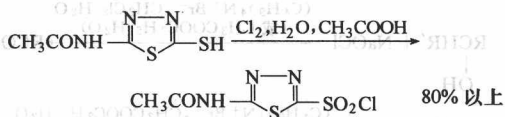
四、卤素及其含氧酸盐

1. 卤素

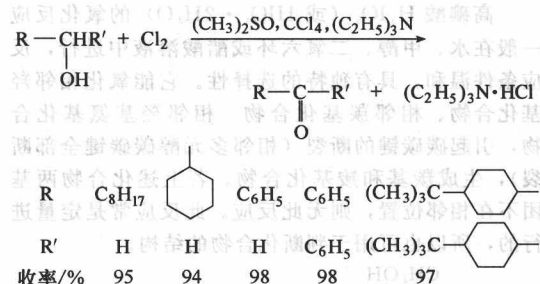
氯的氧化作用，实际上是由氯与水作用生成次氯酸引起的。溴的氧化作用与氯相似，但氧化能力稍弱。溴为液体，可溶于四氯化碳、氯仿、二硫化碳和冰醋酸中配成一定浓度的溶液，使用方便，但价格较贵。



氯、溴可氧化二硫化物、硫醇和硫醚等生成硫酰氯或磺酸；碘能氧化硫代羧酸盐、硫醇等为二硫化物。

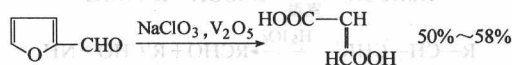


在叔胺存在下，氯气在四氯化碳中与二甲硫醚或二甲基亚砷生成的不溶化合物，能高收率地将伯醇、仲醇氧化成羰基化合物。

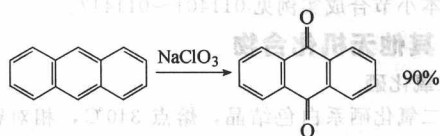


2. 卤酸及其盐类

卤酸及其盐类都是强烈的氧化剂，在某些情况下，在催化剂存在时进行氧化反应。



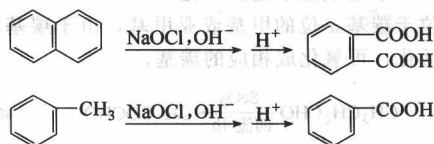
卤酸盐可将稠环烃、芳烃（氢醌）氧化为醌。



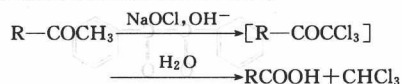
3. 次卤酸盐

次氯酸钠是在 0°C 左右将氯气通入氢氧化钠溶液至饱和而制取的。氧化反应通常在碱性溶液中进行。

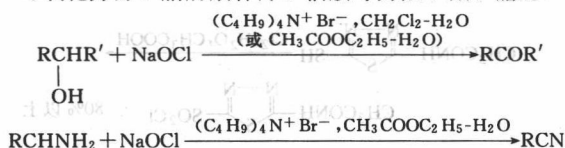
次氯酸钠可将稠环或具有侧链的芳烃氧化成羧酸。



次氯酸钠能够使羰基与 α -位活泼亚甲基或甲基之间的碳碳键氧化断裂，生成羧酸。该反应首先是活泼亚甲基或甲基上的氢原子被氯取代，然后再发生碳碳键断裂氧化成羧酸和卤仿。



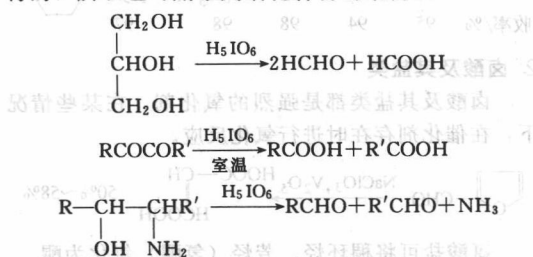
在相转移催化条件下,次氯酸钠是多种物质的有效氧化剂。例如,在季铵盐水溶液中,次氯酸钠可氧化芳醇、脂肪族仲醇、伯胺等为醛、酮、腈。



次氯酸钠可将芳香醛氧化为酸,收率甚佳;也可将酚氧化为硝基化合物,如对苯醌二酚氧化成对二硝基苯。

4. 高碘酸

高碘酸 H_5IO_6 (或 $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的氧化反应一般在水、甲醇、二氧六环或醋酸溶液中进行,反应条件温和,具有独特的选择性。它能氧化相邻羟基化合物、相邻羰基化合物、相邻羟基氨基化合物,引起碳碳键的断裂(相邻多元醇碳碳键全部断裂),生成羰基和羧基化合物。若上述化合物两基团不在相邻位置,则无此反应。此反应常是定量进行的,所以也可用于判断化合物的结构。



本小节合成实例见 011401~011417。

五、其他无机化合物

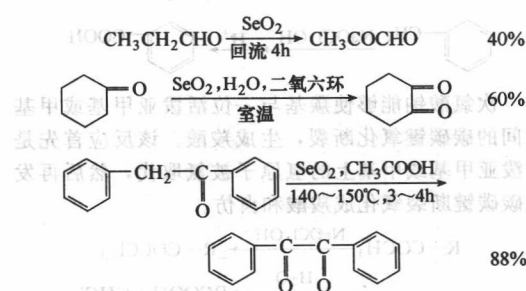
1. 二氧化硒

二氧化硒系白色结晶,熔点 340°C , 相对密度 3.95, 溶于有机溶剂。有毒, 对皮肤有腐蚀作用。

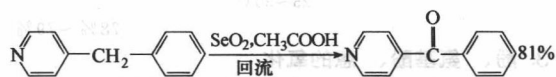
二氧化硒是一种好的选择性氧化剂。通常在有机溶剂中进行氧化反应, 生成深红色的硒沉淀。反应生成的硒可用氧气和硝酸氧化回收二氧化硒, 并可用升华的方法纯化。

(1) 甲基或亚甲基的氧化

位于羰基 α -位的甲基或亚甲基, 由于羰基的影响而活化, 可氧化成相应的羰基。



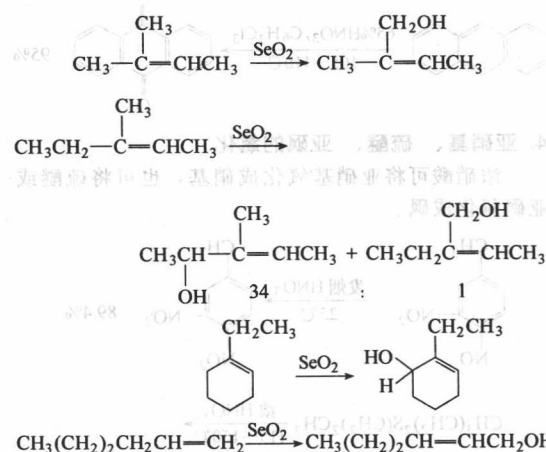
此外, 处于共轭体系中的活泼亚甲基或甲基, 也可氧化成相应的羰基化合物。



(2) 烯丙位羟基的氧化

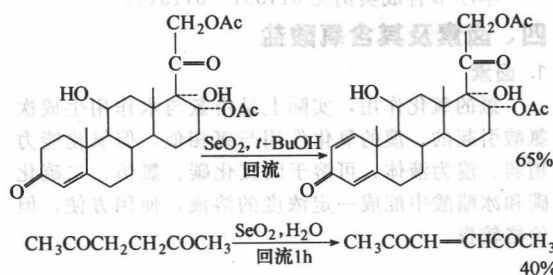
二氧化硒可将烯丙位的羟基氧化成相应的醇。在正常反应条件下常发生进一步的氧化, 生成羰基化合物。所以, 通常产物是醛、酮。若要得到醇, 则反应需在醋酸溶液中进行, 产物以醋酸酯形式分离, 然后再水解得醇。

二氧化硒氧化的选择性规则是: ①首先氧化双键碳上取代基较多一边的烯丙位羟基; ②氧化顺序是 $\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{CH}$; ③双键在环内时, 双键碳上取代基较多一边的环烯丙位碳氢键被氧化; ④末端双键氧化时, 常发生烯丙位重排, 羟基引入末端。



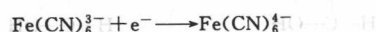
(3) 羰基化合物的脱氢

这类脱氢反应较多地应用于甾体化合物。某些开链化合物, 在两个活性基之间存在着亚乙基, 也易进行脱氢反应。



2. 高铁氰化钾

高铁氰化钾是较弱的氧化剂, 一般在碱性条件下进行氧化反应。高铁氰根络离子在反应中得到一个电子, 自身还原成亚铁氰根络离子。



高铁氰化钾主要应用以下几个方面。