

Handbook of Synthesis
on Organic Compounds

有机化合物 合成手册

孙昌俊 王秀菊 孙风云 ©主编



化学工业出版社

Handbook of Synthesis
on Organic Compounds

有机化合物 合成手册

孙昌俊 王秀菊 孙风云◎主编



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化合物合成手册/孙昌俊, 王秀菊, 孙风云主编.
北京: 化学工业出版社, 2011. 8
ISBN 978-7-122-11519-5

I. 有… II. ①孙…②王…③孙… III. 有机化合物-
有机合成-手册 IV. O622-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 110773 号



责任编辑: 王湘民
责任校对: 王素芹

装帧设计: 周 遥

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 装: 北京白帆印务有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 102 $\frac{3}{4}$ 字数 2446 千字 2011 年 11 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: 298.00 元

版权所有 违者必究

作者名单

主 编	孙昌俊	王秀菊	孙风云				
参编人员	孙昌俊	王秀菊	孙风云	于光恒	马 岚	孙中云	孙 琪
	李 刚	辛炳炜	连 松	周峰岩	房士敏	赵晓东	曹晓冉
	董芳华	薛晓霞	丁兆云	丁玲玲	马 毅	牛 萍	王士振
	王丽丽	王志宇	王俊峰	王春玲	王洪港	王荣周	王 娟
	王晓东	王 斌	车 昕	左 立	伍 平	刘 伟	刘丽娟
	刘建军	刘树武	刘海英	华玉山	华晓颖	孙明祥	朱文友
	朱学英	宋辛雨	张大同	张广洲	张天晓	张文志	张术栋
	张永春	张 华	张廷峰	张纪明	张 君	张建国	张振江
	张淑芬	李月娥	李 宁	李 亮	李春霞	李荣春	李振峰
	李 艳	辛 刚	辛 真	陈士臣	陈文敏	陈 静	周建华
	林振广	姚良宏	洪 静	祝 涛	荆俊丽	赵 亮	秦大伟
	贾传义	贾 贞	郭 宁	郭 峰	高 飞	崔月芝	盖利刚
	章少勇	隋 洁	董文亮	董方超	董江涛	熊自常	魏海舸

前 言

近年来有机合成发展十分迅速，每年约有数百万甚至上千万新的有机化合物被合成出来，有机合成已成为国内外科学技术、经济发展的重点之一。有机合成是指从原料（包括元素、无机物、有机物）经过一步或多步化学反应制备出具有某种特定结构的目标分子的过程，既包括由简单分子制备较复杂的化合物，也包括由结构比较复杂的化合物经降解反应生成结构简单的化合物。有机合成是有机化学的核心，是对有机化学反应的综合和应用。有机合成的基础是各种类型的单元反应。有机合成的基本任务是应用有机反应，利用已有的原料，制备出新的、更有价值的有机化合物。

有机合成包含的范围很广，涉及的领域也很多。有机合成已深入到化学、医药、石油化工、生命科学、航天航空、电子技术、农业、林业、轻工等国民经济发展的各个领域，已成为人类改造世界、创造世界必不可少的重要工具之一。

随着科学技术的不断发展与进步，各个学科相互交叉渗透，极大地促进了有机合成的发展。在有机合成中出现了超声有机合成、微波有机合成、电有机合成、光有机合成等，并将排列组合应用到有机合成中，出现了组合化学。计算机技术和量子化学的发展，则为设计新的具有特殊功能的有机化合物提供了方便条件。分子蒸馏技术、超临界萃取技术等具有传统分离技术难以达到的优势，分离效率高，分离温度低，特别适用于对热敏性和化学不稳定性物质的分离。色谱技术的应用越来越广泛，已成为分离、纯化、鉴别有机化合物和跟踪有机反应进程的十分重要的实验技术。特别是液-质联用技术的提高，高分辨率核磁共振仪的问世，可以十分方便地确定有机化合物的结构，加快了有机合成的发展与进步。

迄今为止，国内已出版了几本关于有机合成方面的工具书，例如 20 世纪 80 年代韩广甸等人编写的《有机制备化学手册》、90 年代樊能廷编写的《有机合成事典》以及近几年出版的林原斌、刘展鹏等人编写的《有机中间体的制备与合成》等。这些比较大型的有机合成工具书对于培养我国的有机合成人才，发展我国的国民经济无疑起到了非常重要的作用。纵观以前出版的有机合成方面的工具书，有的是按有机化学反应类型进行编排的，有的是按有机化学化合物官能团类型进行编排的。本书，则是在按有机化合物类型分类的基础上，进一步按照制备方法进行分类，全面、系统地介绍各种不同的合成方法。这样的编排方式在国内尚未见到。

本书共分为两篇。第一篇为脂肪族化合物的合成（含脂肪族开链化合物、脂肪族环状化合物的合成和部分元素有机化合物的合成）；第二篇为芳香族化合物的合成（含苯芳香族和非苯芳香杂环化合物的合成）。

本书还有如下特点。

(1) 编排方式上，以化合物类型为章次，进一步按反应类型分为若干小节，分门别类地介绍各类化合物的合成方法。每一章节的开始部分都以简洁的语言介绍与其有关的理论问题，对有机合成工作者所进行的合成反应起到指导的作用。按照反应类型分为若干小节，更有利于读者比较各种不同的合成方法，判断各种方法的优缺点，分辨反应的细微差别，寻找合适的合成路线，将有机化学的理论应用到具体的合成实践中去。

(2) 有机化学五彩缤纷，有机反应千变万化，各种新反应、新方法、新试剂、新技术层出不穷，发展十分迅速。因此，本书在内容的选择上，既有比较经典的有机合成方法，又收集了相当数量的与新试剂、新方法、新技术、新工艺有关的合成反应，尽量反映现代有机合成的新特点。对有些反应的反应机理进行了较详

细的介绍,以使读者加深印象,举一反三,在完成基本合成任务的情况下提高有机化学理论水平,提高创新能力,合成更新、更有实用价值的化合物。

(3) 有机化合物浩瀚如海,对某种化合物而言,合成方法、合成路线多种多样。究竟哪一种方法更适用,很难有一种判别的标准。本书所选化合物的合成方法,大都选自国内外著名杂志、教科书,例如:J Am Chem Soc、J Org Chem、Org Synth、J Chem Soc、Vogel's Textbook of Organic Chemistry Preparations等。所选用的合成方法,真实可靠、可操作性强。加上作者40年来的有机合成的实践和经验,对有些化合物合成中的问题进行了注释。所选的合成方法新颖、可靠,数据翔实,易于操作。参照相应的合成方法,有一定有机合成经验的化学工作者都能比较顺利地合成出相应的化合物。

(4) 本书信息量大,包括2500余种有机化合物的合成方法。对所合成的每一个化合物,都有分子式、相对分子质量、英文名称、物理常数、具体的合成操作步骤、产品收率等内容,并附有大量参考文献。关于化合物的物理常数,除注明外,沸点是指0.101MPa下的数据,折射率是指20℃、对钠D线的数据。关于有机化合物名称,无论中文名称还是英文名称,往往不止一个。不同的国家、不同的刊物可能对同一个化合物有不同的命名法,本书所选名称,尽量使之符合中国化学会(CCS)的命名原则和国际命名原则(IUPAC)。

(5) 书后附有各种索引,例如分子式索引、英文名称索引、中文名称索引,并附有有机合成中常用溶剂和试剂的提纯、制备方法等,以便于读者查阅。

本书由本人、王秀菊(山东化工研究院)、孙风云(临清第二人民医院)主编,担任副主编工作的人员有:于光恒(锦隆达化工科技股份有限公司)、马岚(济南市中区政府)、孙中云(济南圣鲁金药物技术开发有限公司)、孙琪(济南公安局)、李刚(济南圣鲁金药物技术开发有限公司)、辛炳炜(德州学院)、连松(齐鲁制药厂)、周峰岩(枣庄学院)、房士敏(山东轻工学院)、赵晓东(山东医学科学院)、曹晓冉(山东大学)、董芳华(济南圣鲁金药物技术开发有限公司)、薛晓霞(济宁辰欣药业),参加编写的人员还有孙琪(济南市公安局)、马岚(济南市中区政府)等,最后由本人通审并定稿。编写过程中得到济南圣鲁金药物技术开发有限公司总经理李文保博士以及山东大学赵宝祥教授的支持,在此一并表示感谢。

初衷是编写一本内容较为丰富、具有实用价值的有机合成方面的参考书,希望通过本书,比较全面地向广大读者介绍有机合成方面的基本知识,对促进化工等行业的发展起到一定的作用。工作正式开始后,方知繁难不堪。对于化合物分类、合成方法分类等编者并不感到陌生,相反,对于化合物的选择却困难很多。一方面要确定选择哪些化合物和哪几种合成方法,另一方面却是要查阅大量文献、作大量的翻译工作。这也正好消除了退休后的寂寞,也算是发一份余热。历经数载,笔耕不辍,并得助于化学工业出版社的帮助,使这本《有机化合物合成手册》得以问世。在此也向化学工业出版社的本书责编及有关同志表示感谢。

本书实用性强,适合于从事化学、应化、化工、生化、医药、农药、染料、颜料、日用化工、助剂、试剂等行业的生产、科研、教学、实验室工作者以及大专院校的本科生、研究生使用。

限于编者的水平,错误和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

孙昌俊
2011年6月于济南

编写说明

(1) 《有机化合物合成手册》共分为两篇。第一篇为脂肪族化合物的合成, 又分为十八章分别介绍各类化合物的合成方法。第二篇为芳香族化合物的合成, 包括含苯环芳香化合物和杂环芳香化合物, 又分为十二章。两篇都是先按化合物类型(主要官能团)进行分类, 而后按合成方法分为若干节次, 分门别类地介绍各种不同的合成方法。对于同一个化合物, 由于合成方法不同, 可能在不同的地方出现。本书共介绍了 2500 余种化合物的合成方法, 其中包括作者研究和探索过的试验。全书由前言、编写说明、目录、正文、索引、附录所组成。

(2) 分子式索引中, 分子式书写依据希尔体系(Hill convention):

① 分子式前两位依据 C、H 个数递增顺序编排, C 个数相同, 按 H 递增顺序编排;

② 自第三位起, 按英文字母由前到后的顺序编排。

(3) 中文名称索引按汉语拼音编排, 第一个字母相同时, 按第二个字母顺序编排, 化合物名称词头字如正、异、叔、仲、顺、反等字, 一般列在名称中。

(4) 英文名称索引按英文字母顺序编排, 第一个字母相同者, 按第二个字母顺序编排, 依次类推。

(5) 正文中使用了若干符号。除另有说明外, 沸点一般是指 0.101MPa 下的沸点; 折射率是指 20℃, 钠 D 线光在某种溶剂中的数值; 相对密度 d 是指以 4℃ 的纯水为 1 时在 25℃ 时的相对密度; 混合溶剂比是指体积分数。

(6) 本书图表编排方式是: 篇号(I 或 II)-章号-顺序号。

(7) 书中符号说明如下。

Ac	acetyl	乙酰基
AcOH	acetic acid	乙酸
Ar	aryl	芳基
9-BBN	9-borabicyclo[3.3.1]nonane	9-硼双环[3.3.1]壬烷
BOC	<i>t</i> -butoxycarbonyl	叔丁氧羰基
bp	boiling point	· 沸点
Bu	butyl	丁基
Bz	benzoyl	苯甲酰基
Cbz	benzyloxycarbonyl	苄氧羰基
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazole	1,1'-羰基二咪唑
<i>m</i> -CPBA	<i>m</i> -chloroperoxybenzoic acid	间氯过氧苯甲酸
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane	1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷
DCC	dicyclohexyl carbodiimide	二环己基碳二亚胺
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone	2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌
DEAD	diethyl azodicarboxylate	偶氮二甲酸二乙酯
DMAC	<i>N,N</i> -dimethylacetamide	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺
DMAP	4-dimethylaminopyridine	4-二甲氨基吡啶
DME	1,2-dimethoxyethane	1,2-二甲氧基乙烷
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺
DMSO	dimethyl sulfoxide	二甲亚砜
dppb	1,4-bis(diphenylphosphino)butane	1,4-双(二苯膦基)丁烷
dppe	1,4-bis(diphenylphosphino)ethane	1,4-双(二苯膦基)乙烷
ee	enantiomeric excess	对映体过量
<i>endo</i>		内型
<i>exo</i>		外型

Et	ethyl	乙基
EtOH	ethyl alcohol	乙醇
h	hour	小时
h ν	irradiation	光照
HMPA	hexamethylphosphorotriamide	六甲基磷酰胺
HOBt	1-hydroxybenzotriazole	1-羟基苯并三唑
HOMO	highest occupied molecular orbital	最高占有轨道
<i>i</i> -	<i>iso</i> -	异
LAH	lithium aluminum hydride	氢化铝锂
LDA	lithium diisopropyl amine	二异丙基胺基锂
LHMDS	lithium Hexamethyldisilazane	六甲基二硅胺锂
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	最低空轨道
mol/L	mole per liter	浓度单位
<i>m</i> -	<i>meta</i> -	间位
min	minute	分钟
mol	mole	摩尔
mp	melting point	熔点
MW	microwave	微波
<i>n</i> -	normal	正
NBA	<i>N</i> -Bromo acetamide	<i>N</i> -溴代乙酰胺
NBS	<i>N</i> -Bromo succinimide	<i>N</i> -溴代丁二酰亚胺
NCA	<i>N</i> -Chlorosuccinimide	<i>N</i> -氯代乙酰胺
NCS	<i>N</i> -Chloro succinimide	<i>N</i> -氯代丁二酰亚胺
NIS	<i>N</i> -Iodo succinimide	<i>N</i> -碘代丁二酰亚胺
NMM	<i>N</i> -methylmorpholine	<i>N</i> -甲基吗啉
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinone	<i>N</i> -甲基吡咯烷酮
TEBA	triethyl benzyl ammonium salt	三乙基苄基铵盐
<i>o</i> -	ortho	邻位
<i>p</i> -	para	对位
Pa, kPa, MPa		压力单位
Ph	Phenyl	苯基
PPA	Poly phosphoric acid	多聚磷酸
Pr	propyl	丙基
Py	Pyridine	吡啶
R	alkyl etc.	烷基等
rt	room temperature	室温
<i>t</i> -	<i>tert</i> -	叔
S _N 1	unimolecular nucleophilic substitution	单分子亲核取代
S _N 2	bimolecular nucleophilic substitution	双分子亲核取代
TBAB	tetrabutylammonium bromide	溴代四丁基铵
TEA	triethylamine	三乙胺
TEBA	triethylbenzylammonium salt	三乙基苄基铵盐
Tf	trifluoromethanesulfonyl (Triflyl)	三氟甲磺酰基
TFA	trifluoroacetic acid	三氟乙酸
TFAA	trifluoroacetic anhydride	三氟乙酸酐
THF	tetrahydrofuran	四氢呋喃
Tol	toluene or tolyl	甲苯或甲苯基
Ts	tosyl	对甲苯磺酰基
TsOH	tosic acid	对甲苯磺酸
Xyl	xylene	二甲苯

目 录

第一篇 脂肪族化合物的合成

第一章 烷烃	3	第五节 利用金属有机化合物合成烯烃	62
第一节 烯烃、炔烃的氢化还原	3	一、Wurtz 反应	62
一、非均相催化氢化	3	二、Grignard 试剂与活泼含卤化合物的 反应	62
二、均相催化氢化	6	三、Reformatsky 反应	64
三、催化转移氢化	7	第六节 通过还原反应制备烯烃	65
第二节 卤代烃、对甲苯磺酸酯的还原	11	一、炔烃的部分还原	65
第三节 醛、酮的还原	12	二、芳烃的部分还原 (Birch 还原)	67
第四节 由 Grignard 试剂制备烷烃	17	三、烯胺、烯醇、烯醇酯的还原	67
一、Grignard 试剂的水解	17	第七节 炔烃重排生成累积二烯	69
二、Grignard 试剂的偶联反应	18	第八节 其它合成方法	71
第五节 有机金属化合物的偶合	19	一、 α, β -不饱和羧酸的脱羧	71
一、Wurtz 反应	19	二、对甲苯磺酰脲还原酮成烯	72
二、Corry-House 反应	21	三、活泼亚甲基化合物的烃基化反应	74
第六节 羧酸盐的电解还原 (Koble 反应)	22	四、其它合成方法	74
第七节 醇的还原	23	第三章 炔烃	79
第二章 烯烃	24	第一节 卤代物脱卤化氢	79
第一节 由卤代烃制备烯烃	25	第二节 端基炔的烃基化	88
一、卤代烃脱卤化氢—— β -消除反应	25	第三节 端基炔的偶联	93
二、邻二卤代物脱卤素	38	第四节 端基炔金属盐、端基炔 Grignard 试剂 与羰基化合物的亲核加成	95
三、 β -卤代醇消除次卤酸	39	第五节 通过重排反应制备炔类化合物	98
第二节 醇的脱水	40	第六节 其它制备方法	99
第三节 热消除反应	48	第四章 卤代烃	102
一、热消除机理 (Ei)	48	第一节 卤素与饱和烃类化合物反应直接引入 卤素原子	102
二、酯的热消除	49	第二节 卤素或卤化氢等与不饱和烃的 加成	109
三、季铵碱的热消除	50	一、卤素与烯烃的亲电加成	109
四、叔胺氧化物的热消除	51	二、卤素与炔烃的加成	115
五、Mannich 碱的热消除	51		
六、亚砷和砷的热消除	52		
第四节 Wittig 反应	56		

三、卤素与不饱和键的自由基型反应	117	第三节 其它制备方法	248
四、卤化氢对碳碳不饱和键的加成	119	一、烯烃的烷氧汞化-脱汞反应	248
五、次卤酸和次卤酸盐(酯)与烯烃的 反应	123	二、醇对缺电子烯烃和炔烃的加成	249
六、N-卤代酰胺的卤化反应	125	三、醇与异丁烯等反应	250
七、烯烃与多卤代甲烷的加成	130	四、醇与重氮甲烷反应	251
第三节 由醇制备卤代烃	131	五、由醛制备醚类化合物	252
一、卤化氢或氢卤酸与醇的反应	131	六、其它合成方法	253
二、卤化磷和三氯氧磷与醇的反应	143	第四节 环醚	257
三、亚硫酰氯、硫酰氯与醇的反应	146	第七章 脂肪族醛、酮	271
四、三苯基膦和溴与醇反应制备溴代物	152	第一节 醇的氧化和脱氢	271
五、亚磷酸三苯酯和碘甲烷与醇反应制备 碘代烷	153	一、锰类氧化剂氧化法	272
第四节 卤素互换制备卤代烃	154	二、铬类氧化剂	273
第五节 利用羧酸直接制备卤代物	157	三、醇类化合物被酮氧化	281
第六节 氢卤酸与醚的反应	159	四、其它氧化剂氧化法	284
第七节 其它制备方法	162	五、催化脱氢	289
第五章 醇	170	第二节 其它化合物的氧化制备羰基化 合物	290
第一节 由烯烃制备醇类化合物	170	一、羰基化合物 α -氢的氧化	290
一、直接水合法	170	二、烯烃的氧化	292
二、间接水合法	171	三、炔烃的氧化	297
三、硼氢化-氧化反应	173	四、1,2-二醇的氧化	298
四、羟汞化-脱汞反应	176	五、卤化物的氧化	300
五、烯烃的氧化法	178	六、取代芳烃亚甲基和丙烯亚甲基的 氧化	305
第二节 醛、酮或羧酸及其酯的还原	180	七、硝基烷烃的氧化	307
一、金属还原剂	180	第三节 还原法合成羰基化合物	309
二、金属氢化物	187	一、Rosenmund 还原法	309
三、歧化反应	194	二、羧酸、酯、酰胺的还原	310
四、烷氧基铝	197	三、 α,β -不饱和酮的还原	314
五、其它还原剂	200	四、腈的还原	315
第三节 催化氢化和催化加氢	202	五、硝基乙烯的还原	318
第四节 由 Grignard 试剂或烷基锂等制备 醇类化合物	205	六、酚醚、芳香胺的还原水解	318
第五节 由卤代烃制备醇类化合物	217	第四节 通过缩合反应制备羰基化合物	320
一、卤代烃的水解	217	一、羟醛缩合反应制备羰基化合物	320
二、金属促进的卤代烃与羰基化合物的 加成反应	219	二、酮与甲酸酯的缩合	331
第六节 酯的水解	221	三、通过其它缩合反应制备羰基化合物	333
第七节 其它合成方法	223	第五节 羧酸金属盐及 β -酮酸的脱羧	334
第八节 二元醇的合成	224	一、羧酸金属盐的脱羧	334
一、烯烃的氧化	224	二、 β -羧基酸的脱羧	339
二、羰基化合物的还原	234	第六节 由金属有机化合物制备羰基 化合物	342
三、二元醇的其它制备方法	235	一、有机金属化合物与酰氯反应	342
第六章 脂肪族醚类化合物的合成	239	二、有机金属化合物与酸酐反应	343
第一节 醇类化合物的脱水成醚	239	三、有机金属化合物与羧酸的反应	344
第二节 Williamson 法合成醚	244	四、有机金属化合物与腈反应	345
		五、金属有机化合物与酯的反应	346

六、Grignard 试剂与甲酰胺的反应	347	四、乙烯酮和双乙烯酮与醇的反应	486
七、三烷基硼在羰基化合物合成中的 应用	348	五、腈的醇解	488
第七节 由烃基化和酰基化反应制备羰基 化合物	349	六、羧酸盐与含卤素化合物或硫酸烷基酯 的反应	489
一、烯胺的烃基化和酰基化	349	七、通过氧化及还原反应合成酯类 化合物	491
二、酮烯醇的烃基化和酰基化	351	八、通过缩合反应合成酯类化合物	495
三、 β -酮酸酯和 β -二羰基化合物的烃基化 和酰基化	352	九、由有机金属试剂合成酯类化合物	498
四、烯炔的酰基化	356	十、其它制备方法	501
第八节 通过重排反应制备羰基化合物	357	第三节 无机酸酯及其它酯	505
第九节 通过 1,4-加成反应制备羰基化 合物	368	一、硫酸酯、亚硫酸酯	505
第十节 其它制备方法	370	二、磷酸酯、亚磷酸酯	506
一、炔烃的水合	370	三、硼酸酯	511
二、偕二卤化物的水解	373	四、硝酸酯、亚硝酸酯	513
三、缩醛、酮的水解	375	五、异氰酸酯和氰酸酯	516
四、由酰氯制备羰基化合物	377	六、硫氰酸酯、异硫氰酸酯	520
五、醛、酮与重氮甲烷的反应	380	七、次氯酸酯	525
六、由芳基重氮盐与 α, β -不饱和羰基 化合物的反应合成醛、酮	382	八、磺酸酯	526
七、其它合成方法	383	第十章 酰卤、酸酐、酰胺	528
第八章 脂肪族羧酸	389	第一节 酰卤	528
第一节 氧化法制备羧酸	390	第二节 酸酐	541
第二节 水解法制备羧酸	397	一、酰氯同羧酸钠盐反应生成酸酐	542
第三节 由金属有机化合物制备羧酸	405	二、羧酸与乙烯酮反应生成酸酐	545
第四节 由乙酰乙酸乙酯和丙二酸酯制备 羧酸	408	三、羧酸的脱水	546
第五节 芳酸还原制备环状羧酸	415	四、由 Diels-Alder 反应制备酸酐	549
第六节 通过烃基化和酰基化合成羧酸	417	第三节 酰胺	550
第七节 脂肪族羧酸的其它合成方法	419	一、羧酸与胺(氨)或尿素的反应	550
第八节 脂肪族取代羧酸	425	二、酰氯、酸酐、酯、酰胺与胺或氨的 反应	555
一、卤代羧酸	425	三、腈类化合物的部分水解和醇解	564
二、羟基酸	434	四、通过重排反应合成酰胺	566
三、羧基酸	437	五、其它合成方法	571
四、不饱和羧酸	441	六、酰亚胺	575
第九节 脂肪族二元羧酸	446	第四节 脲	581
第十节 有机过氧酸和有机过氧化物	453	一、有机伯胺与氰酸盐(异氰酸盐)的 反应	582
一、有机过氧酸及其酯	453	二、有机伯胺与尿素的反应	584
二、其它有机过氧化物	458	三、酰化试剂与胺、尿素、羟胺等的 反应	587
第九章 酯类化合物	460	四、脲氮原子上的烃基化	589
第一节 直接酯化法	460	五、异氰酸酯与氨或胺的反应	589
第二节 间接酯化法	472	六、氨基脲	590
一、酸酐与醇的反应	472	第十一章 腈	592
二、酰卤与醇的反应	477	第一节 卤素原子被氰基取代生成腈	593
三、酯交换反应	481	第二节 腈的 α -氢的取代	599
		第三节 酰胺、醛肟的脱水	603

第四节 不饱和化合物及羰基化合物等与 氰化氢的加成	608	第三节 糖苷类化合物的合成	721
第五节 氰乙基化反应	612	第四节 其它糖类化合物的合成	728
第六节 其它制备方法	617	第十五章 氨基酸和多肽	739
第七节 异腈	624	第一节 氨基酸的合成	739
第十二章 脂肪族硝基化合物和亚硝基 化合物	627	一、 α -卤代酸的氨化	740
第一节 脂肪族硝基化合物	627	二、Gabrier-丙二酸酯合成法	744
一、脂肪烃的直接硝化	627	三、由不饱和化合物的加成反应制备 氨基酸	747
二、卤代烃卤素原子被硝基取代 (Victor-Meyer 反应)	628	四、Strecker 合成法	750
三、 α -硝基羧酸的制备和脱羧	632	五、 α -羟基氰的水解法制备氨基酸	751
四、胺或肟的氧化	633	六、Erlenmeyer 合成法	752
五、硝基烷烃与羰基化合物的缩合 反应和 Michael 加成反应	636	七、其它制备方法	753
六、其它制备方法	639	第二节 多肽的合成	758
第二节 亚硝基化合物	642	第十六章 脂肪族含硫化合物	761
一、碳原子上的亚硝基化反应	642	第一节 硫醇	761
二、氮原子上的亚硝基化反应	644	一、卤代物与含硫化合物的反应	761
第十三章 脂肪族胺、偶氮、叠氮及 重氮类化合物	649	二、烯烃与硫化氢等的加成	766
第一节 由烃基化反应制备胺类化合物	650	三、小环化合物与硫化氢的反应	767
一、卤代烃作烃基化试剂	650	四、利用还原反应合成硫醇	767
二、硫酸烷基酯、磷酸酯、对甲苯磺酸 酯等作烃基化试剂	660	第二节 硫醚	768
三、氮原子上的羟乙基化反应	664	一、卤代烃与硫化钠的反应	768
四、醇作为烷基化试剂	666	二、卤代物与硫醇(酚)盐的反应	769
第二节 α, β -不饱和化合物的 Michael 加成 合成胺类化合物	669	三、硫醇、硫醚与硫酸二甲酯等烷基化 试剂反应	771
第三节 醛、酮的胺化还原及腈、肟、酰胺 的还原	670	四、其它制备方法	771
一、醛、酮的胺化还原	670	第三节 硫代酸	774
二、腈、肟的还原	678	一、硫羟酸、硫羧酸及其衍生物	774
三、酰胺的还原	682	二、巯基羧酸	778
第四节 利用一些特殊反应制备胺类 化合物	685	第四节 脂肪族磺酸及其盐	779
一、Gabriel 合成法	685	一、硫醇、硫氰酸酯等的氧化	779
二、Hofmann 降解法	687	二、卤素原子被磺基取代	780
三、Backmann 重排反应	697	三、直接磺化法制备脂肪族磺酸	782
四、Dele'pine 反应	698	四、醛、酮与亚硫酸盐的加成	784
五、Mannich 反应	699	第五节 脂肪族磺酰氯	784
六、其它合成方法	701	一、S-烃基硫脲的氯化	784
第五节 脂肪族重氮、偶氮和叠氮化合物	704	二、硫醇或二硫化物的氯化	786
第十四章 碳水化合物	712	三、磺酸的酰氯化	787
第一节 O-糖苷类化合物的合成方法	714	第六节 脂肪族磺酸酯	787
第二节 α -卤代酰基糖的合成	717	第七节 硫脲	788
		一、胺盐与硫氰酸盐的反应	788
		二、异硫氰酸酯与氨或胺的反应	790
		三、胺与二硫化碳的反应	791
		四、黄原酸盐及黄原酸酯的胺解	793
		五、其它制备方法	795
		六、S-烃基异硫脲	795
		第八节 砷和亚砷	795

一、砜	795	七、1,3-二卤代物脱卤素	824
二、亚砜	798	八、扩环反应和缩环反应	824
第十七章 脂肪族环状化合物的合成	803	九、芳香化合物芳香环的还原	831
第一节 脂肪族碳环化合物	803	第二节 周环反应	832
一、碳负离子对羰基化合物的亲核加成 反应	803	一、环加成	832
二、分子内的亲核取代反应	809	二、电环化	843
三、Robinson 环化反应	812	第十八章 元素有机化合物	847
四、二元羧酸的热分解	814	第一节 有机硼化合物	847
五、F-C 反应	815	第二节 有机铁化合物	850
六、卡宾的加成反应	819	第三节 有机磷化合物	852
		第四节 其它元素有机化合物	858

第二篇 芳香族化合物的合成

第一章 芳烃	867	一、硝化反应机理	946
第一节 烃基苯	867	二、硝化剂的类型	946
一、Wurtz-Fittig 反应	867	三、硝酸作为硝化剂的硝化反应	947
二、芳香族醛、酮、酸的还原	869	四、硝酸与硫酸(混酸)作为硝化剂的 硝化反应	951
三、Friedel-Crafts 烃基化反应	874	五、硝酸与醋酐(酸)作为硝化剂的硝化 反应	967
四、通过 Grignard 试剂制备烷基苯	881	六、其它硝化剂	973
五、通过重排反应合成取代芳烃	883	第二节 氧化法合成芳香族硝基化合物	974
六、其它合成方法	884	第三节 其它基团被硝基取代制备硝基 化合物	977
第二节 联苯类化合物	885	一、重氮基被硝基取代	977
一、芳卤的偶联	886	二、磺酸基、硼酸基等被硝基取代	979
二、重氮化合物与芳烃的偶联	887	第四节 芳香族亚硝基化合物	980
三、联苯胺重排合成联苯类化合物	890	一、芳环上的亚硝基化反应	980
四、Suzuki-Miyaura 反应	890	二、N-亚硝基化合物	987
五、其它合成方法	892	第四章 芳香族磺酸及其它含硫类芳香 化合物	989
第三节 多苯代脂烃	897	第一节 芳香族磺酸	989
一、通过 Friedel-Crafts 反应可以合成多苯 代脂烃	898	一、磺化反应的机理	990
二、利用 Grignard 反应来制备多苯代脂 烃类化合物	899	二、影响磺化反应的主要因素	991
三、羰基化合物与芳烃的缩合	901	三、直接磺化法	993
四、其它合成方法	902	四、间接磺化法	1006
第四节 稠环芳烃	904	第二节 芳香族亚磺酸	1007
第二章 卤代芳烃	909	第三节 芳磺酰氯、芳磺酰胺及芳磺 酸酯	1010
第一节 芳烃的直接卤化	909	一、芳香族磺酰氯	1010
一、芳环的卤化反应	909	二、芳香族磺酰胺	1018
二、芳环侧链(脂肪烃)的卤化	924	三、芳香族磺酸酯	1022
第二节 卤甲基化反应	929	第四节 其它含硫芳香化合物	1026
第三节 重氮基被卤素原子取代	936	一、硫酚	1026
第四节 有关基团被卤素原子取代	937	二、砜和亚砜	1031
第三章 芳香族硝基化合物和亚硝基 化合物	946		
第一节 芳环的直接硝化	946		

三、N-芳基硫脲	1034	一、芳香族碳酸盐的碱熔融法	1159
四、芳香族硫醚	1036	二、卤代芳烃化合物的水解	1164
五、硫代酸、硫代酮、硫代酰胺	1039	三、重氮盐的水解	1166
第五章 芳香胺及其衍生物	1042	四、酚类化合物芳环上的取代反应	1166
第一节 芳香族硝基(亚硝基)化合物的还原	1042	五、氧化法制备酚类化合物	1178
一、氢气还原法	1042	六、其它合成方法	1181
二、铁粉还原法	1046	第二节 芳香醚	1185
三、锡、氯化亚锡还原法	1056	一、Willanmson 合成法	1186
四、硫化物还原法	1059	二、卤代芳烃卤素原子被烃氧基取代(Ullmann 反应)	1193
五、硼氢化钠(钾)还原法	1066	三、酚类与硫酸酯、磺酸酯的反应	1198
六、锌还原法	1067	四、酚、醇的脱水	1206
七、肼还原法	1068	五、其它制备方法	1207
第二节 芳环上卤素原子、羟基等基团被氨基(胺)取代	1070	第八章 芳香醛	1212
一、芳环上卤素原子被氨基取代	1070	第一节 通过芳环上的亲电取代反应合成芳香醛	1212
二、芳环上的羟基被氨基取代	1079	一、Gatterman-Koch 反应	1212
第三节 芳香胺类化合物芳环上的取代	1083	二、Reimer-Tiemann 反应和 Vilsmeier 反应	1215
第四节 通过重排反应合成芳香胺	1088	三、Friedel-Crafts 反应	1223
一、Hofmann 重排反应	1088	四、利用乌洛托品在芳环上引入醛基	1224
二、联苯胺重排反应	1092	第二节 萘二卤代物的水解	1230
三、其它重排反应	1094	第三节 甲基及羟甲基芳香化合物的氧化	1235
第五节 芳香胺氮原子上的烃基化	1096	第四节 羧酸衍生物的还原	1240
一、酯类作烃基化试剂	1096	一、酰氯的还原	1240
二、环氧化物作烃基化试剂	1099	二、羧酸酯及酰胺、腈的还原	1242
三、卤代物作烃基化试剂	1100	第五节 醛类化合物芳环上的反应	1244
四、醇类作烃基化试剂	1104	第六节 其它合成方法	1246
第六节 其它制备方法	1105	一、由苄基卤制备芳香醛	1246
一、Schiff 碱的还原	1106	二、环丙烷衍生物的催化重排	1249
二、酰胺的水解	1107	三、重氮盐用甲醛肟甲酰化	1251
三、偶氮化合物的还原	1108	四、其它制备方法	1252
第六章 重氮盐及其有关的反应	1109	第九章 芳香酮和醌类化合物	1256
第一节 关于重氮基被取代的反应	1112	第一节 芳香酮类化合物	1256
一、离子型取代反应	1112	一、芳香族化合物的 F-C 酰基化反应	1256
二、自由基型反应	1124	二、萘二卤化物的水解	1282
三、重氮基被含硫基团取代	1138	三、芳环 α -氢的氧化	1283
四、重氮基被烃基取代	1141	四、通过重排反应制备芳香酮	1286
五、重氮基被氢取代	1143	五、由乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯制备芳香酮类化合物	1289
第二节 重氮基还原成胂类化合物的反应	1147	六、芳酮芳环上的取代反应	1290
第三节 重氮盐的偶合反应	1150	七、由金属有机化合物制备芳香酮	1292
一、偶合反应机理	1151	八、通过缩合反应制备不饱和羰基化合物	1297
二、影响偶合反应的因素	1151	九、其它制备方法	1302
第四节 重氮基的其它反应	1156		
第七章 酚和芳香族醚类化合物	1159		
第一节 酚类化合物的合成	1159		

第二节 醌类化合物的合成.....	1304	四、羧酸作为酰化剂进行芳香胺的 酰基化反应.....	1404
一、氧化法制备醌类化合物.....	1304	五、腈的部分水解.....	1407
二、利用 Fridel-Crafts 反应合成醌类 化合物.....	1311	六、芳香族酰胺芳环上的取代和官能团 的转化.....	1409
三、醌类化合物环上的取代.....	1313	七、酰胺氮原子上的烃基化反应.....	1411
第十章 芳香族羧酸及其衍生物	1314	八、Beckmann 重排反应	1415
第一节 芳香族羧酸.....	1314	九、其它合成方法.....	1418
一、氧化法.....	1314	第十一章 芳香族腈类化合物	1423
二、芳腈、羧酸酯、酸酐、酰胺等的 水解.....	1326	第一节 芳环上卤素原子或其它基团被 氰基取代.....	1423
三、芳环的羧基化反应.....	1330	第二节 酰胺、醛肟的脱水.....	1425
四、卤化物的水解.....	1336	第三节 氧化法合成腈.....	1430
五、其它官能团的转化.....	1336	第四节 其它制备方法.....	1431
六、芳香族羧酸芳环上的取代.....	1338	第十二章 环合反应	1435
七、通过缩合反应合成芳香族羧酸.....	1341	第一节 含一个杂原子的环状化合物的 合成.....	1436
八、其它制备方法.....	1352	一、含一个氧原子的芳香杂环化合物的 合成.....	1437
第二节 芳香族羧酸酯.....	1354	二、含一个氮原子的芳香杂环化合物的 合成.....	1451
一、芳香族羧酸的酯化反应.....	1355	三、含一个硫原子的芳香族化合物及其衍 生物的合成.....	1481
二、利用 Cannizarro 反应合成酯.....	1362	第二节 含两个杂原子的化合物的合成.....	1485
三、芳香族羧酸与含卤素化合物的 反应.....	1362	一、含两个杂原子的五元环化合物.....	1485
四、芳香族酰氯与醇或酚的反应.....	1364	二、含两个杂原子的六元环芳香化合物 及其衍生物.....	1509
五、芳香族酸酐与醇的反应.....	1368	三、含两个杂原子的其它环状化合物.....	1521
六、通过缩合反应制备芳香族羧酸酯.....	1369	第三节 含多个杂原子的环状化合物的 合成.....	1523
七、通过 Grignard 试剂合成芳香族酯类 化合物.....	1373	主要参考文献	1534
八、其它制备方法.....	1374	附录一 常用有机溶剂、试剂的制备与 提纯方法	1535
第三节 芳香族酰卤.....	1375	附录二 分子式索引	1557
一、芳香醛与氯气的反应.....	1375	附录三 化合物英文名称索引	1570
二、羧酸与氯化亚砷的反应.....	1376	附录四 化合物中文名称索引	1601
三、羧酸与氯化磷的反应.....	1382		
四、其它合成方法.....	1384		
第四节 芳香族酸酐.....	1385		
第五节 芳香族酰胺.....	1388		
一、酯的氨(胺)解.....	1388		
二、酰氯的氨(胺)解(Schotten- Baumann 反应)	1389		
三、酸酐的氨(胺)解.....	1399		



第一篇

脂肪族化合物的合成

