

# 重要有机化学反应及其应用

顾可权 编 著

上海科学技术出版社

## 內 容 提 要

由于各國先進化学家的努力，在有机化学方面，已合成有机化合物不下百万种，同时在制备这些化合物的过程中所应用的重要反应和方法亦数以千計。但在我國有关这方面的著作極少，著者为了使有机化学工作者的学习与研究的便利起見，特有系統、有重点地选择比較基本而重要的有机化学反应（或合成法）181种（其有20余种是苏联化学家的成就），參照原始文献及其參考資料加以研究整理寫成。本書是研究有机化学的重要資料。可供化学工業职工，一般科学工作者和大学有机化学系、中等技術学校师生參考和研究。

### 重要有机化学反应及其应用

顾可权編著

\*

上海科学技术出版社出版

（上海瑞金二路450号）

上海市书刊出版业营业許可証出033号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

\*

开本 850×1168 1/32 印张 17 30/32 字数 507,000

（原新知識、科技版共印10,000册 1956年10月第1版）

1959年2月新1版 1962年7月第2次印刷

印数 2,001—5,000

統一書号：13119·95

定 价：（十四）2.90元

## 序

自從 1824 年德國化學家鄔勒 (F. Wöhler) 氏從礦物來源的“氰氣”水解製備“草酸”，又在 1828 年用“氰酸銨”經分子重排合成“尿素”之後，打破了無機物與有機物間的鴻溝，並駁倒了當時流行的唯心的“生命力”學說。在 1861 年俄國化學家布特列洛夫 (А. М. Бутлеров) 氏創造了唯物的有機化合物結構學說 (論物質的化學結構) 之後奠定了有機化學的理論基礎把這門科學納入正軌並促進了有機化學的繁榮和與之有密切聯系的有機合成工業的驚人發展。

1951 年 6 月 4 日蘇聯科學院化學部召開的有機化學中化學結構理論問題討論會的決議中明確地指出：“有機化學的主要方向是合成的方向。”因此我國有機化學工作者，今後應依照蘇聯指示的道路邁進，必須很深入地有系統地去研究有機化學中重要的反應和合成方法，從而引導到創造新的方法以合成在理論和實際上具有極大意義的產物。

近百年來由於各國先進化學家的不斷努力，使有機化學發展飛躍猛晉，已合成的有機化合物不下百萬種，同時在製備這些化合物的過程中所應用的重要反應和方法亦數以千計。但是國內在這方面的基礎較為菲薄，可供參考的中文著作特別缺少殊為憾事。著者為了使初學者學習和研究有機化學更有系統起見特重點地選擇比較基本而重要的有機化學反應 (或合成法) 181 種 (其中有 20 餘種是蘇聯化學家的成就) 參照部分原始文獻及其他參考資料加以研究和整理，寫成此書。這些材料的內容主要包括各反應的要點、反應式、反應條件、反應機構、應用實例及參考文獻等。從這些概括性的敘述中，也使讀者在有限的時間內熟識了很多有機化學家的名字和他們在化學上的貢獻。

本書內容按人名的英文字母的中文譯音及重要化合物的譯名的筆劃順序排列。命名方面除雜環化合物暫用口旁字命名法外，其他則大體

上都參照 1953 年修正的“化學物質命名原則”命名。

爲了使讀者便利查考及研究起見書後附有索引兩則：

I. 英漢索引

II. 反應類別索引

惟以內容範圍廣泛資料來源不一，因此在命名，譯名及其他方面的錯誤勢所不免，尙希讀者賜予指正。

本書主要參考資料：

1. A. E. Чичибабин, 有機化學的基本原理 I(1953);
2. E. C. Хотинский, 有機化學(1953)(中文譯本);
3. The Merck Index(6th)(1952)1072~1096;
4. Degering, An Outline of Organic Chemistry (1945) 307—358;
5. A. E. Арбузов, 俄羅斯有機化學發展概論(1948)(中文譯本);
6. Romeo B. Wagner, Synthetic Organic Chemistry(1953);
7. 小竹無二雄, 有機化學の進歩(1~5 輯);
8. 小竹無二雄, 新版有機化學 1~3(昭和 24 年);
9. 小四良平, 新有機化學反應(昭和 24 年), 有機合成化學(昭和 21 年);
10. 有機化學, ハンドブック(昭和 26 年);
11. L. Fieser—M. Fieser, Organic Chemistry(1950);
12. Paul Karrer, 大學有機化學(何君超譯)(1951);
13. Gilmann, Organic Chemistry I—IV;
14. 師範學院有機化學教學大綱(1954); 哈爾濱工業大學—大機化學教學大綱(1952);
15. 陳景琪, 有機化學講義(華東師大化學系);
16. Walter Hüchel, Theoretical Principles of Organic Chemistry vol I(1955);
17. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds I<sub>A</sub>—I<sub>B</sub>, II<sub>A</sub>—II<sub>B</sub>(1952)。
18. Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis(1952)。

19. Alexander R. Surrey, Name Reactions in Organic Chemistry(1954)

本書承唐寧康、夏炎二位教授抽暇校閱全稿並提供寶貴意見，特此  
謹致謝忱。

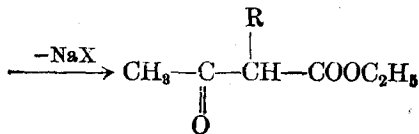
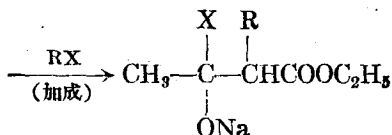
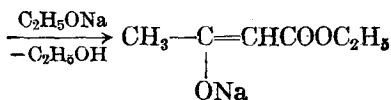
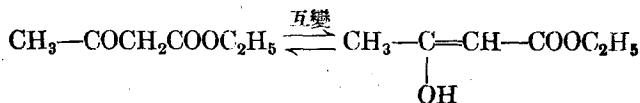
顧可權 1955年5月1日

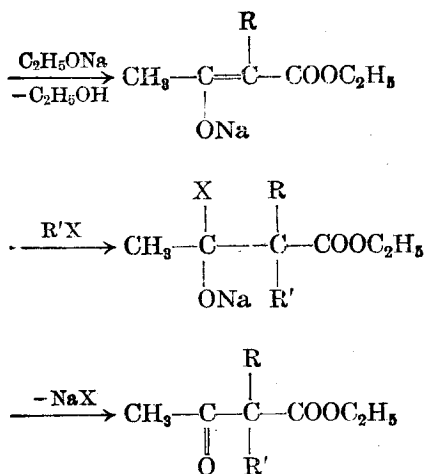
[1] 乙醯乙酸乙酯縮合(Acetoacetic Ester Condensation)參閱克蘭森(Claissen, L.)縮合[48]

[2] 乙醯乙酸乙酯合成(Acetoacetic Ester Synthesis)①

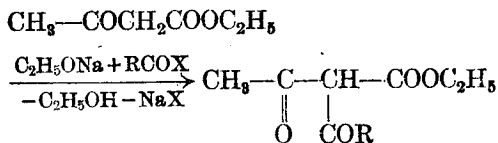
本合成法是基於“乙醯乙酸(乙)酯”類分子中亞甲基上氫原子的特殊活潑性,在金屬鈉或醇鈉存在下能與活潑鹵代物起取代反應。生成的產物易起分解反應產生酮或酸。取代反應主要有下列四種:

(一)與 RX (鹵代烷)反應——烷基(R)取代

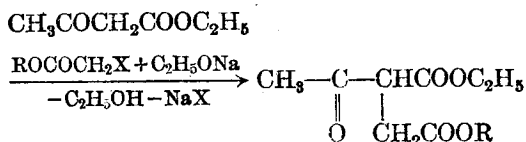




(二) 與  $\text{RCOX}$  (酰鹵) 反應——酰化

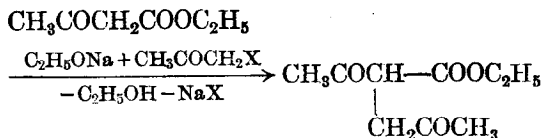


(三) 與  $\text{ROCOCH}_2\text{X}$  (鹵代乙酸酯) 反應—— $\text{ROCOCH}_2$ —基取代



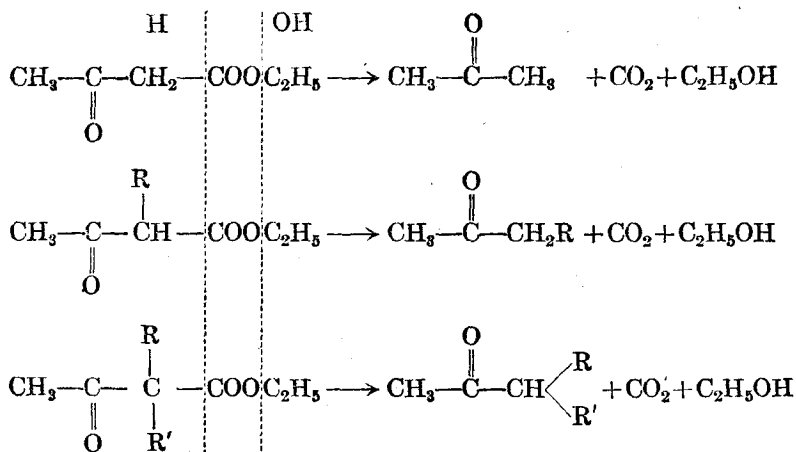
(四) 與  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{X}$  (鹵丙酮) 反應——丙酮基 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2$ —)

取代



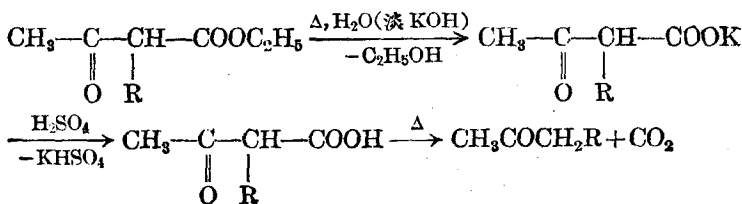
“乙酐乙酸(乙)酯”或其取代物衍生物在不同條件下能起兩種不同的分解作用(水解)

(一) 酮型分解——用淡鹼或淡酸液加熱水解時，主要起“脫羧基作用”生成酮類：



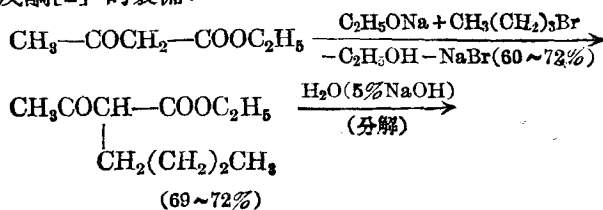
### 反應機構

中間生成的不穩定的酮酸，很容易失去羧基而成酮。

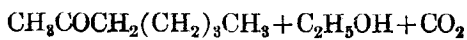


### 實 例

1. “戊酮[2]”的製備：

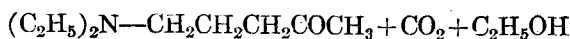
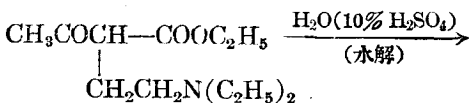
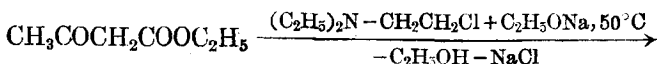






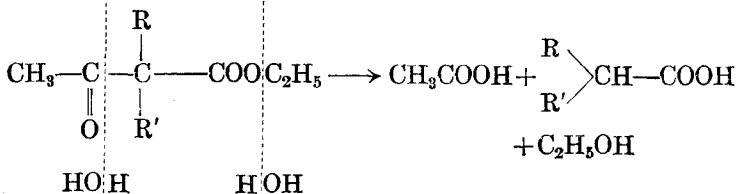
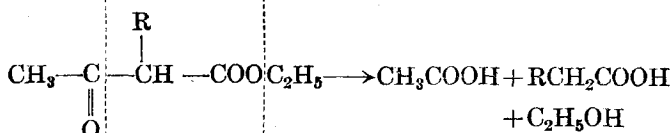
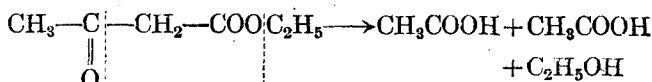
(52~61%)

2. “1-二乙氨基-戊酮-[4]”的製備:

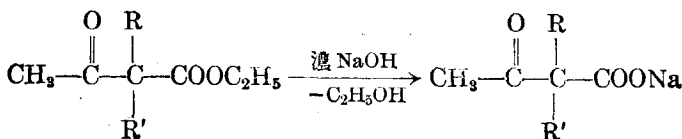


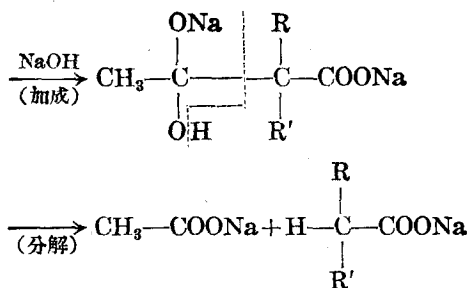
“1-二乙氨基戊酮-[4]”係製備“撲瘧母星”及“阿的平”抗瘧藥品中間原料。②（參閱斯克勞普-合成法實例）

(二)酸型分解-用濃 NaOH (KOH) 液加熱水解時主要起“脫酰基作用”生成酸類:

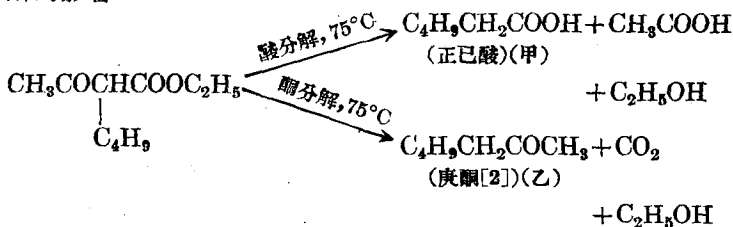


反應機構





實際上兩種分解是同時進行的，僅有程度上的差別。奈遜(Nathan)氏<sup>③</sup>曾將“α-正丁基-乙醯乙酸乙酯”用不同鹼量來分解以研究鹼量對於分解的影響：



α-正丁基-乙醯乙酸乙酯(分子數)	KOH(分子數)	產物%
1	8	甲(64%)
1	6	甲(55%)
1	4	甲(45%), 乙(35%)
1	2	甲(27~28%), 乙(50%)

威斯立遜斯(Wislicenus)<sup>④</sup>曾將“乙醯乙酸乙酯”的不同烷基取代物(一克分子)用2.75克分子的KOH水溶液[製成10%(I)及20%(II)]分別處理,以研究鹼液濃度對於分解的影響:

	酮分解	酸分解
乙醯乙酸乙酯	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (I)81.87% (II)60.03%	CH <sub>3</sub> COOH (I)17.43% (II)41.03%
α-乙基-乙醯乙酸乙酯	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (I)91.52% (II)75.14%	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH (I)8.75% (II)23.75%

從奈一威二氏的研究結果，得到下面的結論。鹼量愈大，濃度愈高有利於酸分解；反之則有利於酮分解。

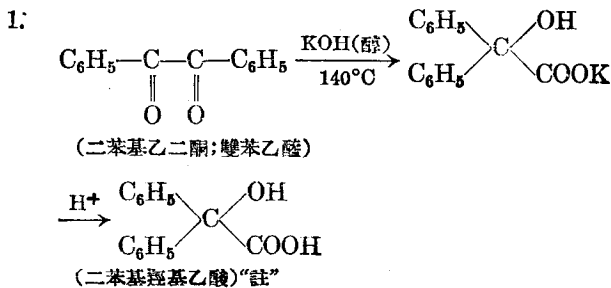
### 參 考 文 獻

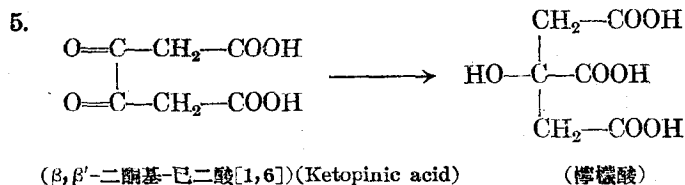
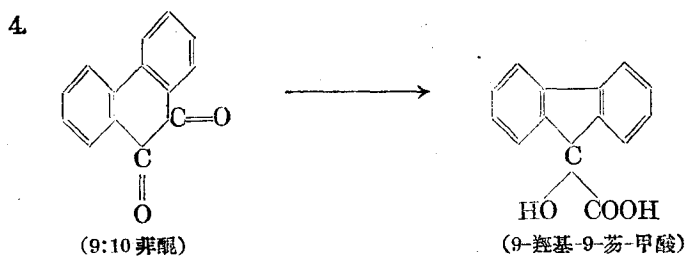
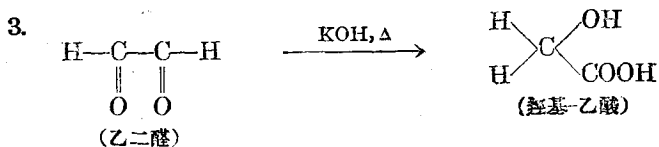
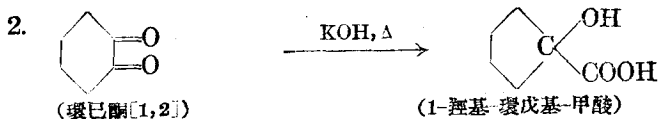
- ① L. F. Fieser and M. Fieser, *Organic Chemistry* 309(1950); E. C. 哈欽斯基, 有機化學 II 292(1954); 約非, 有機化學下冊 172(1954); 有機化學ハンドブック 267(1952); 小竹無二雄, 新編有機化學實驗法; A. E. Чичабабин 有機化學的基本原理 I p. 524(1953)(俄文本); Wagner-zook, *Synthetic Organic Chemistry* (1953)p. 327.
- ② 王殿翔, 實用有機製藥化學 469, 472(1954); D. R. P. 486, 079; 增訂化學工業大全 (39)p. 93.
- ③ Nathan, J. A. C. S. 52(1930)5005; 小田良平, 新有機化學反應 p. 103(昭和 25).
- ④ Wislicenus, *Ann.*, 186 221(1877); 190 257(1878); 206 308(1881); 小田良平, 同上 p. 104.

### [3] “二苯基羥基乙酸”(Benzilic Acid)重排<sup>①</sup> (或二苯基乙二酮(Benzil)重排)

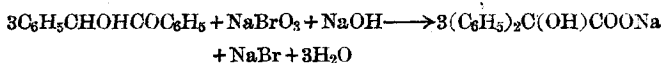
脂肪族(鏈狀或環狀)、芳香族、半芳香族或雜環族等的“ $\alpha$ -二酮”( $\alpha$ -diketones)類與 KOH 熔化(或與濃 KOH 醇溶液或 70% NaOH 水溶液加熱)則起分子內部重排生成  $\alpha$ -羥基酸。此反應係李比肯(J. Liebig)氏所發見, 稱為“二苯基羥基乙酸”重排反應。

### 實 例





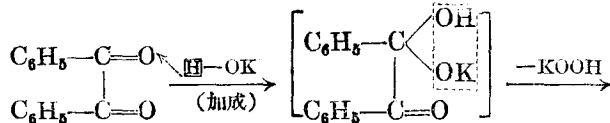
“註” 如將“安息香”與  $\text{NaBrO}_3$  及  $\text{NaOH}$  加熱( $85 \sim 90^\circ\text{C}$ )，則中間生成的“二苯基乙二酮”即起重排生成 84~90% 的“二苯基羥乙酸”<sup>⑥</sup>。

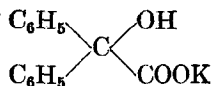
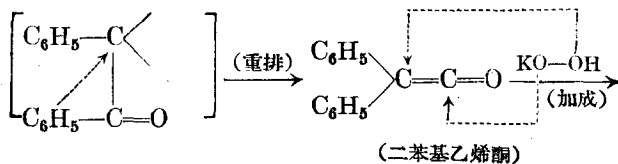


### 反應機構

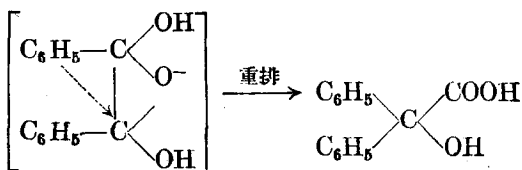
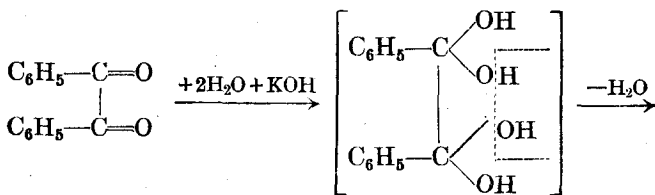
關於本重排反應機構有數種不同的解釋，其中以第 4 說為最可靠。

1. 希洛愛脫(Schroeter)氏烯酮生成說<sup>②</sup>：

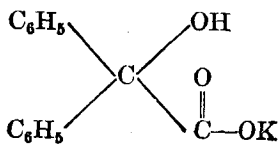
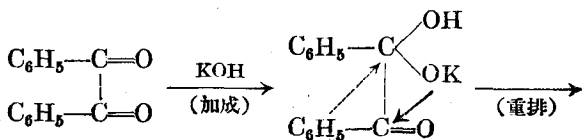




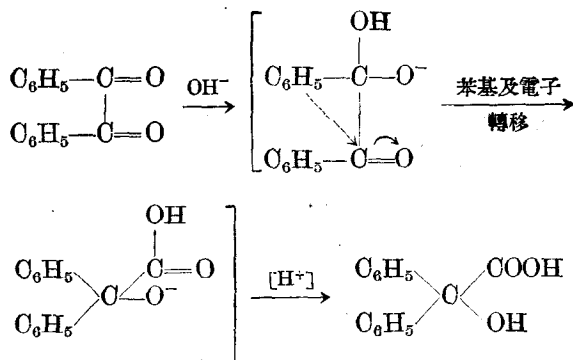
### 2. 鐵芬南(Tiffeneau)氏游基生成說:③



### 3. 列克門(Lechman)氏羥基與芳基位置交換說:④



#### 4. 電子反應機構：<sup>⑥</sup>



#### 參 考 文 獻

- ① J. Liebig, *Ann.* **25** 27(1828); L. F. Fieser & M. Fieser, *Org. Chem.* 748-49; R. C. Fuson, *Advanced Org. Chem.* 359(1951); M. J. S. Dewar, *The electronic Theory of Organic Chemistry* p. 218; Rodd, *Chemistry of Carbon compounds I<sub>B</sub>* (1952)16,202。
- ② Schroeter and Wachendorb, *Ber.* **42** 2336,2339,3361(1909); Gilman, *Org. Chem.* **974**(1939)。
- ③ Tiffeneau, *Rev. gén. Sci.* **18** 583(1907); Gilman, 同上, 975。
- ④ Lechman, *J. A. C. S.* **44** 330 (1922); **45** 1509 (1923); Gilman, **46** 779(1924)。
- ⑤ L. Fieser, 同上 749; E. E. Turner, *Org. Chem.* 532(1952)。
- ⑥ *Organic Synthesis I.* 89。

[4] 4,4'-二氨基聯苯 (Benzidine) 重排; [121] 傑可勃生 (Jacobson P.) 半胺 (Semidine) 重排; [169] 聯苯胺 (Diphenylene) 重排<sup>⑦</sup>

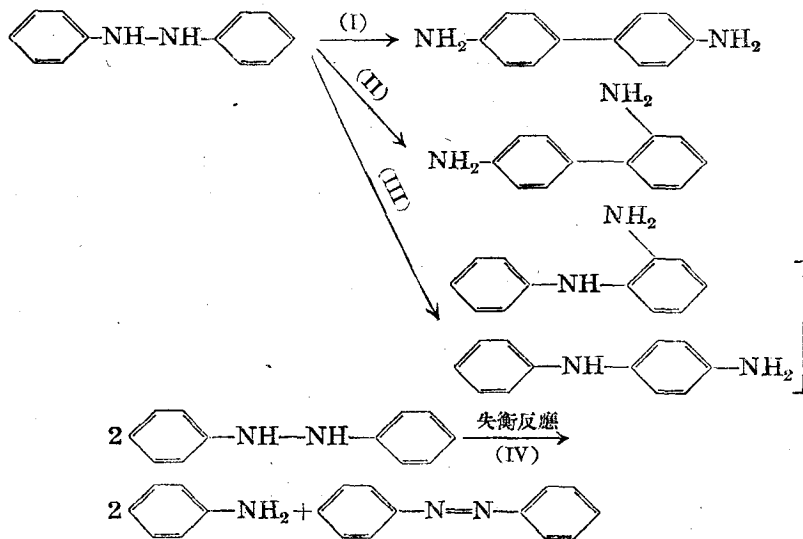
“氫化偶氮苯”(二苯肼)用磺酸(HCl 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的水溶液在常溫時處理即起分子內部(對位)重排反應,主要生成物是“4,4'-二氨基聯苯”(Benzidine 或 4,4'-diamino diphenyl)。此種重排反應稱為“4,4'-二氨基聯苯重排”,係齊寧在 1845 年首先發明的。(I)

除了主要對位 ( $p, p'$ ) 重排以外尚有副反應發生，一部分起鄰-對 ( $o-p$ ) 位重排反應，生成“4-2'-二氨基聯苯”(4,2'-diamino diphenyl 或 diphenylene)。此種反應稱為“聯苯胺重排”。(II)

在二種重排反應間可能產生另外一種異構化現象，其中祇有一個苯核重排生成“對-半胺”( $p$ -Semidine)及“鄰-半胺”( $o$ -Semidine)，此種重排稱為傑可勃生“半胺重排”。(III)

除了上面的三種重排外同時會發生“失衡反應”(Disproportionation)。(IV)

“氫化偶氮苯”在磺酸存在下可能發生的四種反應總結如下：



### 重排反應定則②

其他取代的二苯胺類如作同樣的處理，也會發生重排及失衡反應。產物中的組成因反應物中的結構而異，傑可勃生在這方面曾作了廣泛的研究。杜瓦 (Dewar) 氏根據傑氏的研究作出下列的結論。在反應過程中酸催化劑所供給的質子首先與反應物中比較鹼性的氮相結合。

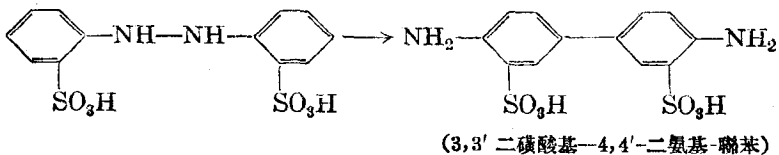
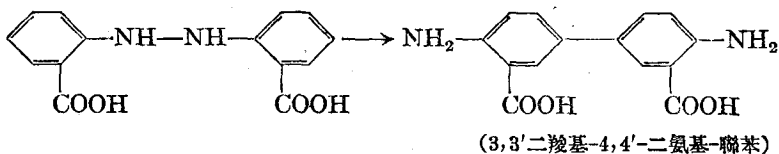
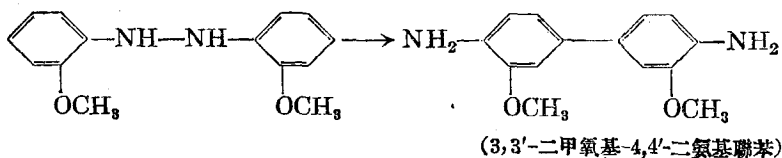
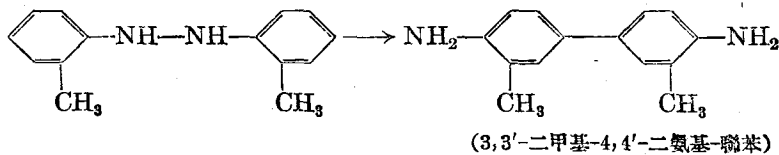
假定較鹼性的芳環稱為(A),比較弱者稱為(B)。定則的主要內容如下:

1. 僅(A)環中的對位位置能參加第(II)種重排。
2. 在半胺重排產物中仍保持帶有氨基的(A)環。
3. 三種重排反應循下列的遞減順序: I>II>III
4. 在任何一種情況下,失衡反應經常發生。

### 實 例

1. “二苯肼”主要發生(I)、(II)兩種重排產生“4,4'-二氨基聯苯”及少量“4,2'-聯苯胺”。

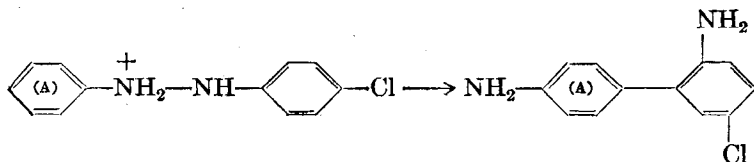
2. “2,2'-二甲基-二苯肼”,“2,2'-二甲氧基-二苯肼”,“2,2'-二羧基-二苯肼”及“2,2'-二磺酸基-二苯肼”及一切對位未被取代的“二苯肼”類和“二苯肼”一樣主要發生第(I)種重排。



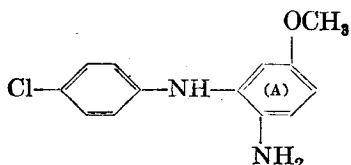
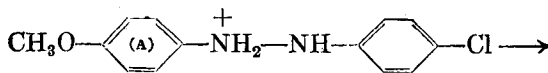
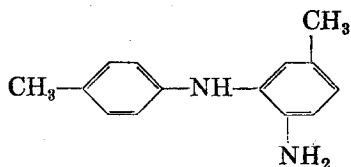
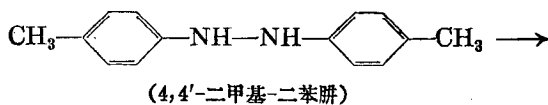


3. “二苯肼”結構中一個核的對位氫(4)被取代時則不能發生第(I)種重排。

例如“對-氯-二苯肼”主要發生第(II)種重排。



4. “二苯肼”結構中二個 4,4' 位置上的氫都被取代時，則主要發生第(III)種重排。



### 反應機構

1. 英果爾特 (Ingold) 機構③: