
重要有机化学反应

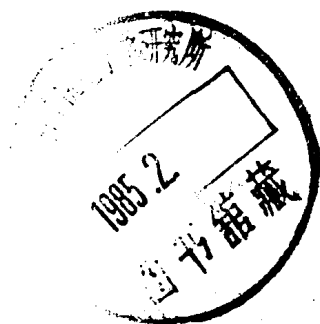
第二版 顾可权编著

上海科学技术出版社

重要有机化学反应

第二版

顾可权 编著



上海科学技术出版社

8510113

内 容 提 要

由于各国化学家的努力,在有机化学方面,已合成的有机化合物不下数百万种,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计。但在我国有关这方面的著作极少。为了适应新形势以及满足广大读者的需要,将1955年编写的版本进行了彻底的修改,充实新内容,由原来的181种反应增加到231种(分成六十二大类),力求反映八十年代的新水平。本书是学习和研究有机化学的重要资料,可供大专院校有机化学专业学生、研究生以及从事有机合成工作的科研人员参考。

Dt04/22-14

重要有机化学反应

第 二 版

顾可权 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1166 1/32 印张 21 插页 4 字数 602,000

1959年2月新1版 1983年11月第2版 1984年1月第3次印刷

印数 1—21,000

统一书号: 13119·95

定价: 3.90 元

前 言

百余年来由于各国化学家的不断努力,使有机化学发展突飞猛进,合成的有机化合物不下数百万计,同时在制备这些化合物的过程中所应用的重要有机化学反应和方法亦数以千计。

著者为了便利读者学习和研究有机化学起见,于1955年重点地选择了比较基本而重要的有机化学反应181种,写成“重要有机化学反应及其应用”一书。本书出版以来收到广大读者提出的许多宝贵意见,根据这些意见和我近几年来在教学、科研工作的经验,进行了修改。为了适应新形势以及广大读者的需要,在修订中特别注意精选内容(181种反应增加到231种),删除陈旧的东西,尽量做到理论联系实际,调整顺序等问题。这些材料的内容主要包括各反应的要点、反应式、反应条件、反应机构、应用实例及参考文献等,力求反映八十年代新水平。从这些概括性的叙述中,使读者能在有限的时间内熟悉国内外著名有机化学家所作的贡献。

本书内容按人名及重要有机化合物的英文字母,常用中文译名的笔划顺序排列(附有笔划顺序表)。例如,克兰荪(Claisen, L.)缩合[68]。方括号内的数字代表反应编号。

为了使读者便于查考起见,附有索引两则:

I. 反应索引: 将231种反应按英文字母排列。例如, Claisen, L. Condensation, 克兰荪缩合[68]。

II. 单元反应索引: 将各反应归纳成“乙炔化”、“乙烯化”等六十二大类。例如, 克兰荪缩合[68]属于第五十八类“缩合”反应的第6小类中的“脱醇缩合”。

希望读者继续提出批评和修改意见。

华东师范大学有机合成研究室

顾可权 1982年10月

目 录

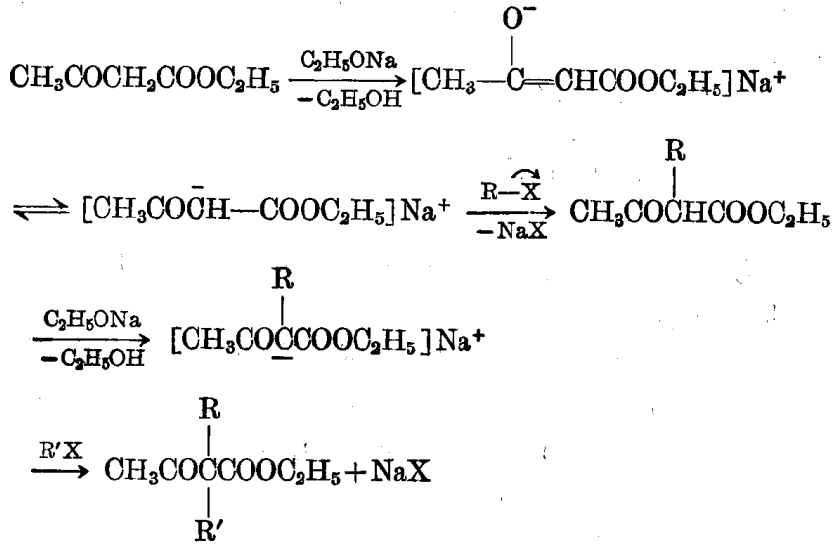
- [一画] 乙(1)
- [二画] 二(6)
- [三画] 凡(14) 卫(16)
- [四画] 尤(16) 巴(21) 乌(24) 瓦(29) 片(53)
- [五画] 布(57) 卡(67) 艾(71) 汉(75) 丙(84) 扑(91) 史(93) 皮(96)
宁(96) 古(96)
- [六画] 安(96) 多(99) 达(111) 刚(115) 邢(121) 列(124) 米(127)
迈(140) 齐(142) 伏(156) 华(158) 邹(161) 昇(175)
- [七画] 阿(178) 别(180) 克(185) 狄(223) 亨(234) 庠(238) 李(244)
利(248) 纳(252) 希(255) 壳(265) 沙(266) 吴(271) 汪(277)
伽(277)
- [八画] 杰(277) 法(286) 罗(289) 波(298) 金(298)
- [九画] 拜(298) 柏(309) 勃(330) 科(334) 契(337) 费(340) 哈(360)
郝(364) 洛(381) 威(384) 屋(387) 侯(387)
- [十画] 班(387) 爱(390) 陶(399) 格(402) 高(428) 莱(445) 调(450)
索(455) 特(466) 莫(467) 桑(467) 海(467) 埃(467)
- [十一画] 盖(467) 康(488) 萧(491) 维(501) 黄(515)
- [十二画] 彭(515) 傅(517) 琼(538) 奥(541) 普(544) 斯(553) 蒂(578)
谢(578) 联(581)
- [十三画] 酮(581) 蒲(584) 福(589) 楼(598) 雷(604)
- [十四画] 赫(620) 满(631)
- [十五画] 醇(635) 潘(640)
- [十六画] 霍(645)
- I. 反应索引(646)
- II. 单元反应索引(652)

[1] 乙酰乙酸乙酯 (Acetoacetic Ester) 缩合; 参阅克兰芬 (Claisen, L.) 缩合 [68]

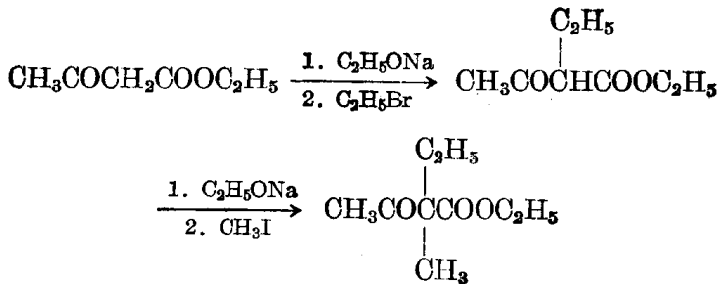
[2] 乙酰乙酸乙酯 (Acetoacetic Ester) 合成

本合成法是基于乙酰乙酸(乙)酯类分子中亚甲基上氢原子的特殊活泼性, 在金属钠或醇钠存在下能与活泼卤代物起取代反应。生成的产物易起分解反应产生酮或酸。取代反应主要有四种:

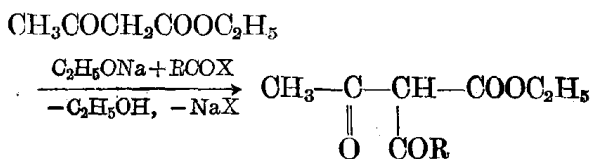
(一) 与 RX (卤代烷) 反应——烷基 (R) 取代



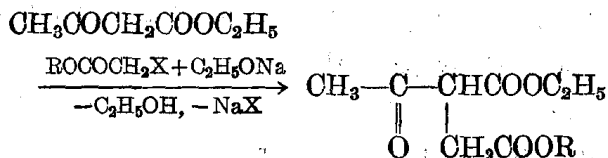
例如:



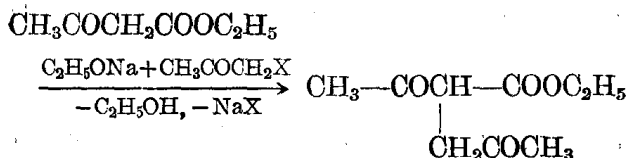
(二) 与 RCOX (酰卤) 反应——酰化



(三)与 ROOCH_2X (卤代乙酸酯) 反应—— $-\text{CH}_2\text{COOR}$ 基的取代

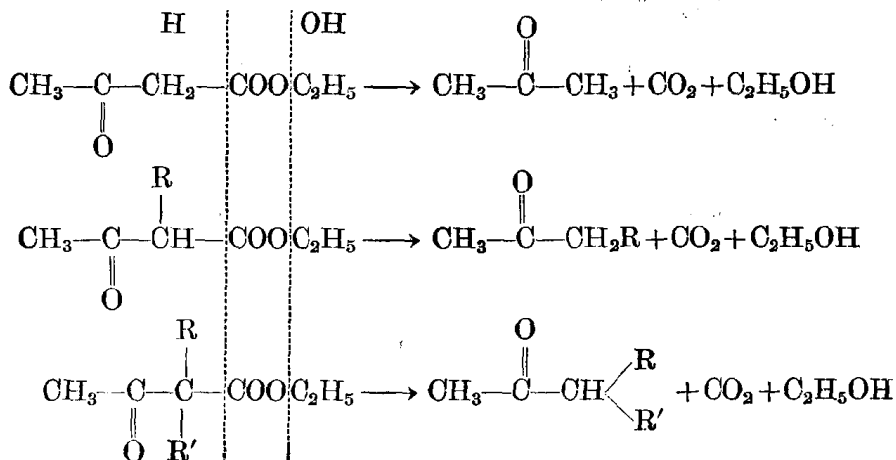


(四)与 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{X}$ (卤丙酮) 反应——丙酮基 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2-$) 的取代



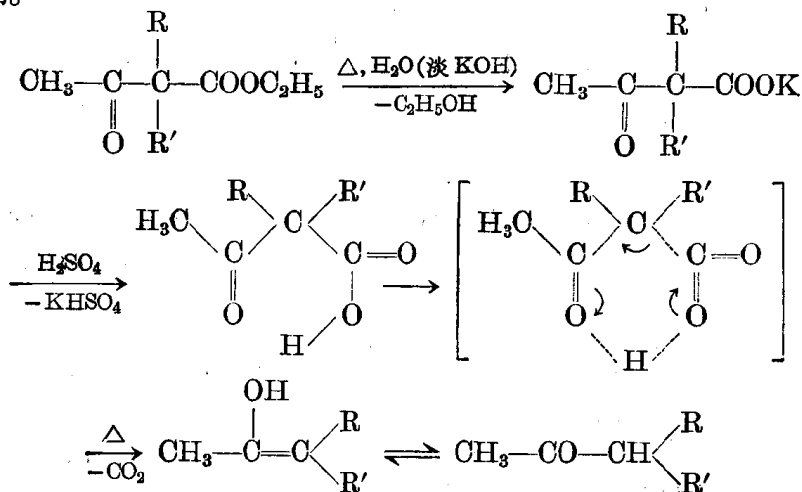
乙酰乙酸(乙)酯或其取代衍生物在不同条件下能起两种不同的分解作用(水解):

(一)酮型分解——用 KOH 的水或乙醇稀溶液回流加热水解, 酸化(稀硫酸)后首先形成 β -酮酸, 温热时易脱羧主要生成甲基酮类。用 85% 磷酸进行水解, 酮的收率可提高到 95%。



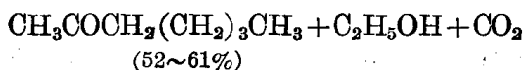
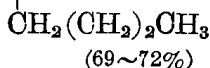
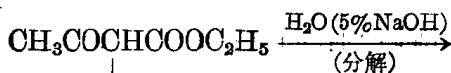
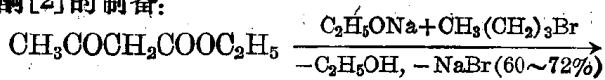
反应历程

中间生成的不稳定的酮酸通过环化过渡状态受热容易失去羧基而成酮。

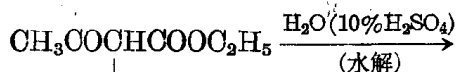
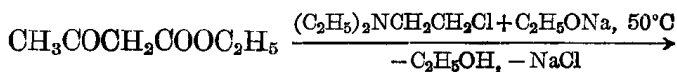


实 例

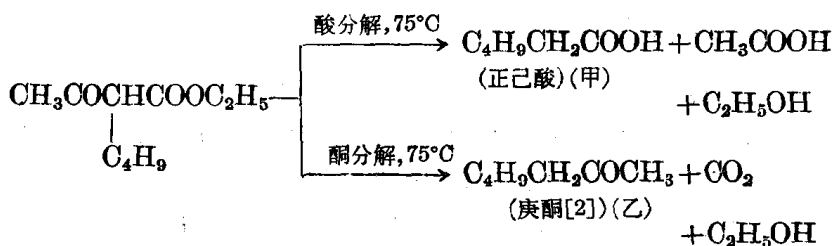
1. 庚酮[2]的制备:



2. 1-二乙氨基-戊酮-[4]的制备:



实际上两种分解是同时进行的, 仅有程度上的差别。奈逊(Nathan)③曾将 α -正丁基-乙酰乙酸乙酯用不同碱量来分解以研究碱量对分解的影响:



α -正丁基-乙酰乙酸乙酯(分子数)	KOH(分子数)	产 物 %
1	8	甲(64%)
1	6	甲(55%)
1	4	甲(45%), 乙(35%)
1	2	甲(27~28%), 乙(50%)

威斯立逊斯(Wislicenus)④曾将乙酰乙酸乙酯的不同烷基取代物(1摩尔)用2.75摩尔的KOH水溶液[制成10%(I)及20%(II)]分别处理, 以研究碱液浓度对于分解的影响:

	酮 分 解	酸 分 解
乙酰乙酸乙酯	CH ₃ COCH ₃ (I) 81.87% (II) 60.03%	CH ₃ COOH (I) 17.43% (II) 41.03%
α -乙基-乙酰乙酸-乙酯	CH ₃ CO(CH ₂) ₂ CH ₃ (I) 91.52% (II) 75.14%	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH (I) 8.75% (II) 23.75%

从奈-威的研究结果, 得到下面的结论: 碱量愈大, 浓度愈高有利于酸分解; 反之则有利于酮分解。

参 考 文 献

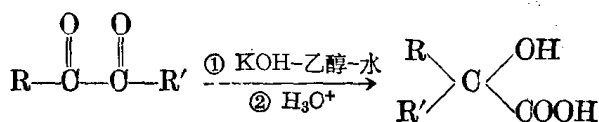
- ① George B. Butler, *Fundamentals of organic chemistry* 712~713 (1972); Andrew Streitwieser, *Introduction to organic chemistry* 752~753; Donald J. Cram, *Organic Chemistry* 267 (1970); 南京大学, 有机化学[上] 290 (1978).
- ② 上海医药工业研究院, 有机药物合成手册 304 (1976).

③ Nathan, J. A. C. S., **52**, 5005(1930).

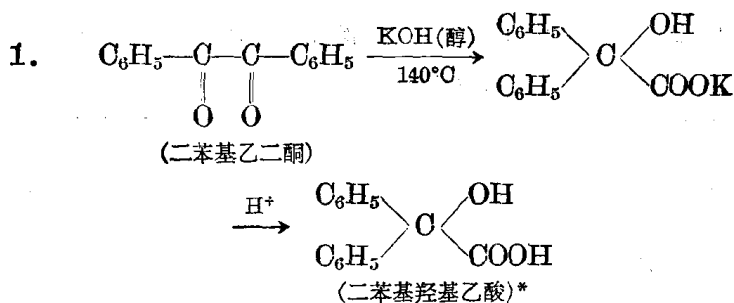
④ Wislicenus, Ann., **186**, 221(1877); **190**, 257(1878); **206**, 308(1881).

[3] 二苯基羟基乙酸(Benzilic Acid)重排^① (或二苯基乙二酮(Benzil)重排)

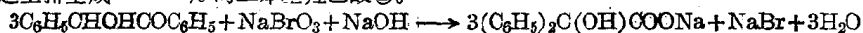
脂肪族(链状或环状)、芳香族、半芳香族或杂环族等的“ α -二酮”(α -diketones) 类与 KOH 熔化(或与浓 KOH 醇溶液或 70% NaOH 水溶液加热)则起分子内部重排生成 α -羟基酸。此反应系李比胥(J. Liebig)氏所发见。著名的实例是将二苯基乙二酮重排成二苯基羟基乙酸, 因此得名。



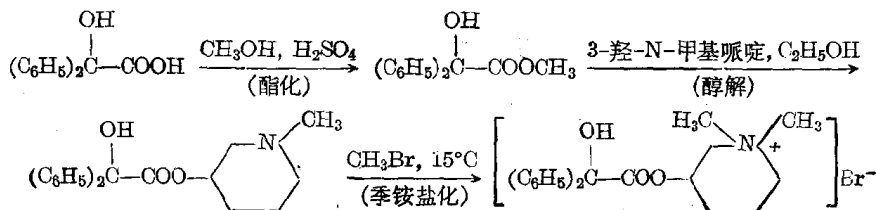
实 例

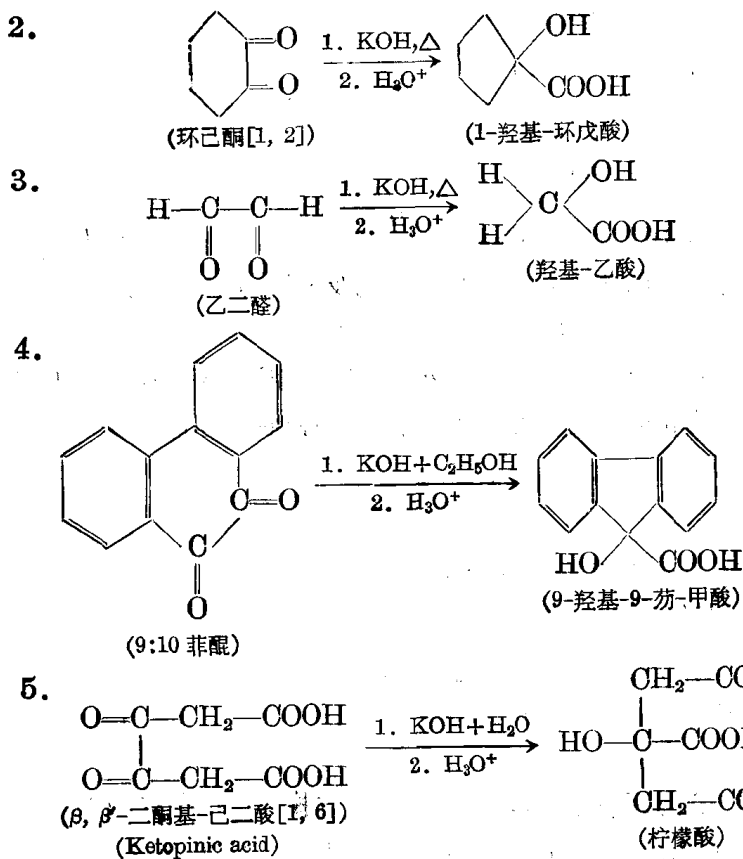


* (1) 如将安息香与 NaBrO₃ 及 NaOH 加热(85~90°C), 则中间生成的二苯基乙二酮即起重排生成 84~90% 的二苯基羟基乙酸②。



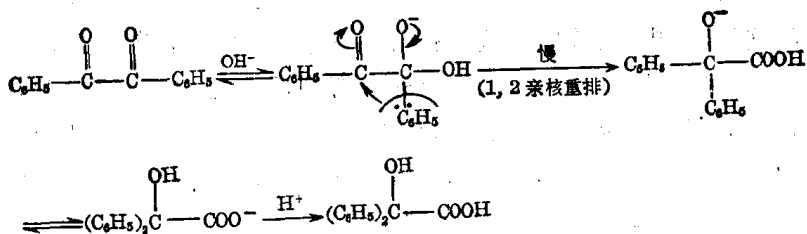
(2) 二苯基羟基乙酸可用以合成胃肠解痉及功能促进药——宁胃适[二苯基羟基乙酸 3-(N-甲基)哌啶酯溴甲烷季铵盐]③:





反应历程④

反应过程中 OH^- 和羰基起亲核加成, 迫使苯基带着一对电子迁移到另一个羰基上, 同时原来的羰基变成稳定的羧基离子:

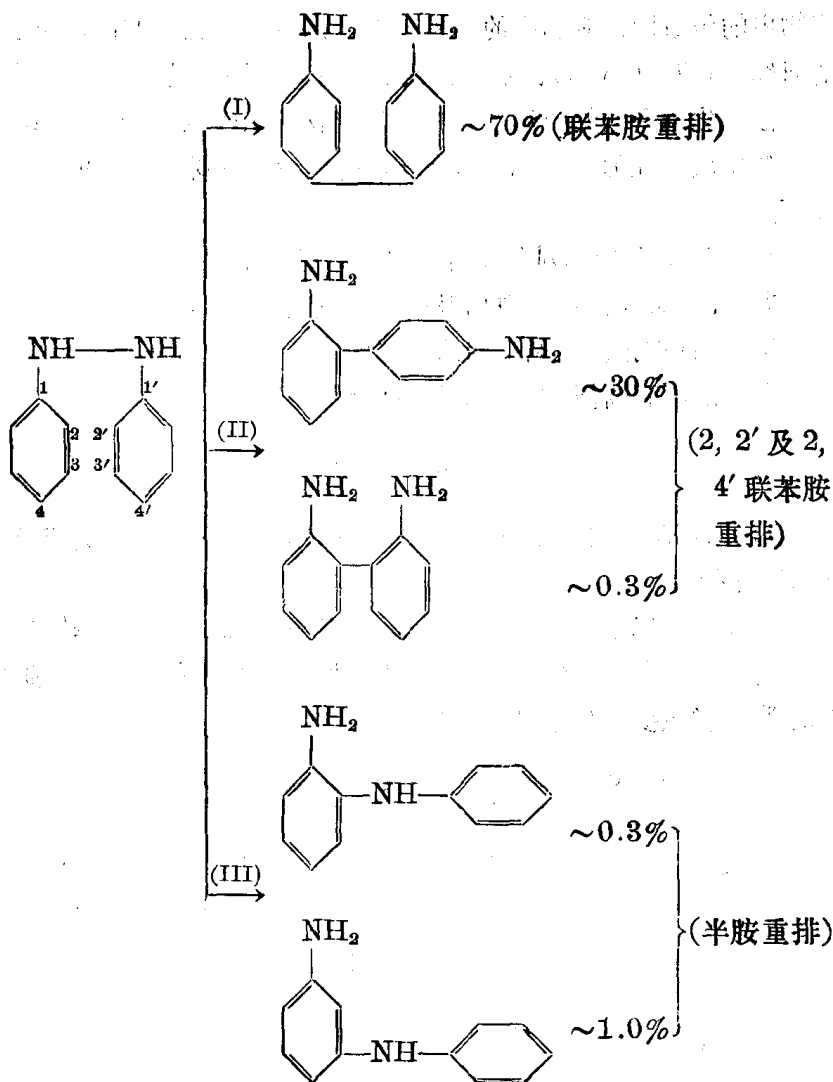


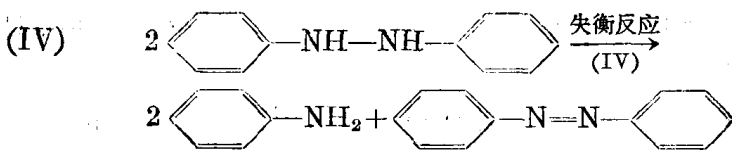
以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 代替 OH^- 则生成酯:

排生成对-半胺 (*p*-Semidine) 及邻-半胺 (*o*-Semidine), 此种重排称为杰可勃松半胺重排。(III)

除了上面的三种重排外同时会发生失衡反应 (Disproportionation)。(IV)

氢化偶氮苯在 HCl-95% C₂H₅OH 存在下可能发生的四种反应总结如下:





重排反应定则^③

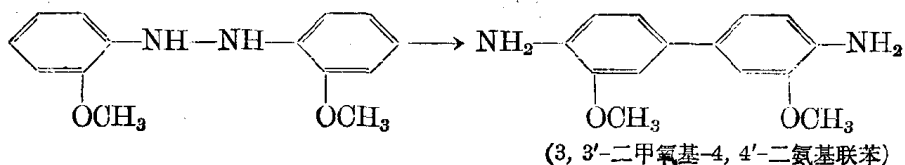
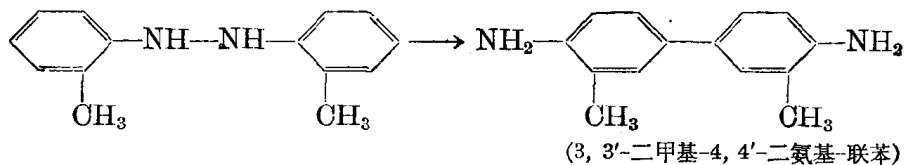
其他取代的二苯胍类如作同样的处理,也会发生重排及失衡反应。产物中的组成因反应物中的结构而异。杰可勃松在这方面曾作了广泛的研究。杜瓦(Dewar)氏根据杰氏的研究作出下列的结论。在反应过程中酸催化剂所供给的质子首先与反应物中比较碱性的氮相结合成盐。假定较碱性的芳环称为(A),比较弱者称为(B)。定则的主要内容如下:

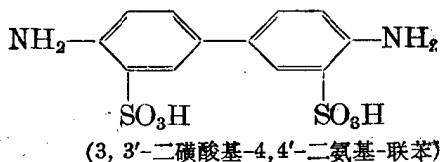
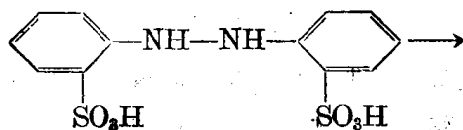
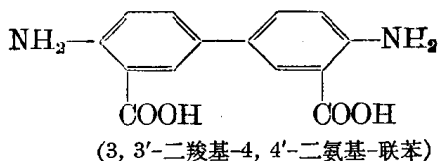
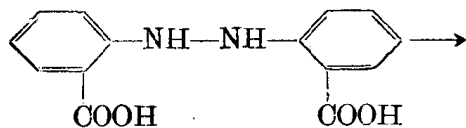
1. 仅(A)环中的对位位置能参加第(II)种重排。
2. 在半胺重排产物中仍保持带有氨基的(A)环。
3. 三种重排反应循下列的递减顺序: I>II>III。
4. 在任何一种情况下,失衡反应经常发生。

实 例

1. 二苯胍主要发生(I)、(II)两种重排产生 4, 4'-二氨基联苯及 2, 4'-联苯胺。

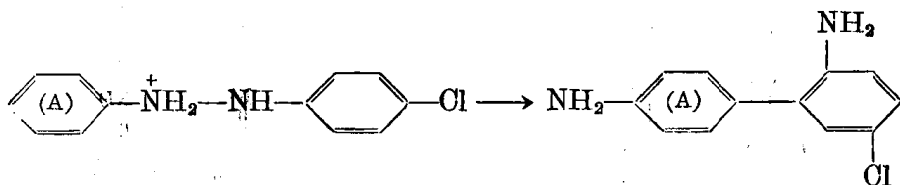
2. 2, 2'-二甲基-二苯胍, 2, 2'-二甲氧基-二苯胍, 2, 2'-二羧基-二苯胍及 2, 2'-二磺酸基-二苯胍及一切对位未被取代的二苯胍类和二苯胍一样主要发生第(I)种重排。



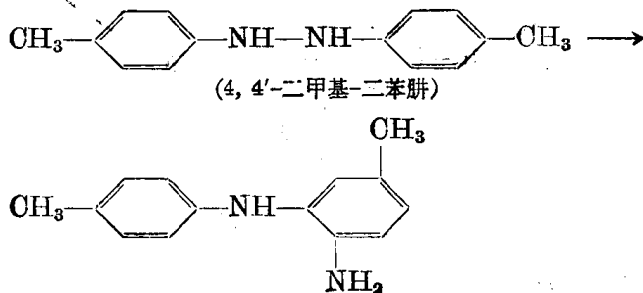


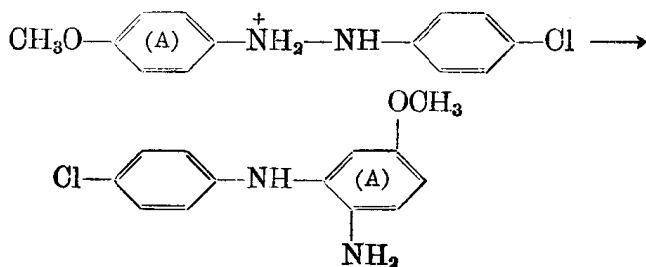
3. 二苯胍结构中一个核的对位氢(4)被取代时则不能发生第(I)种重排。

例如对-氯-二苯胍主要发生第(II)种重排。



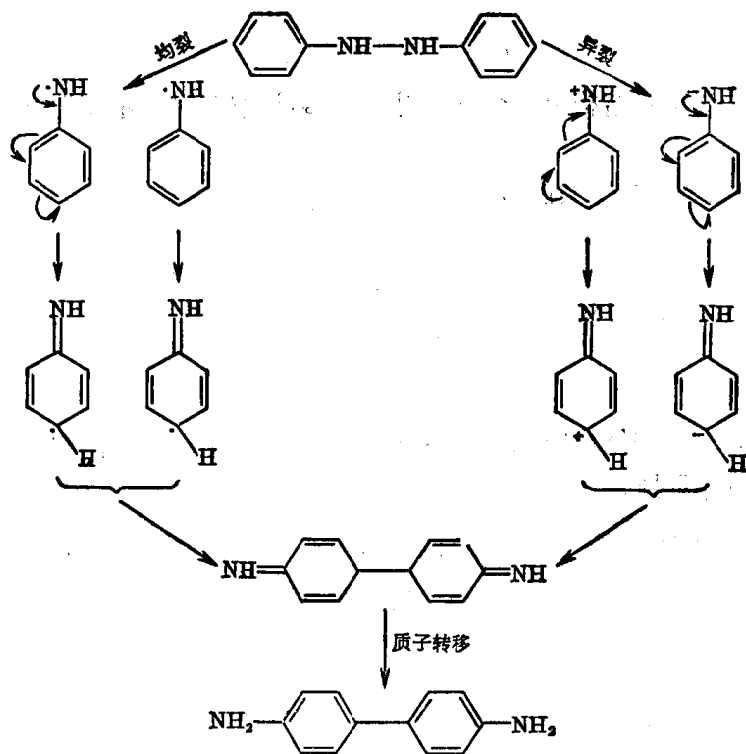
4. 二苯胍结构中二个 4, 4' 位置上的氢都被取代时, 则主要发生第(III)种重排。





反应历程④

过去曾认为二苯胍首先发生均裂成游离基或异裂成离子，然后再结合并发生质子转移成联苯胺。本反应历程表面上很合理，但实际在某些方面不符事实。



目前公认的反应历程是二个氨基上氮原子接受质子后形成一个不