

有机合成

第三集

E. C. 霍宁主编

科学出版社

54.517
872

有 机 合 成

第 三 集

E. C. 霍 宁 主 编

南京大学化学系有机化学教研室 译



科 学 出 版 社

1 9 8 1

1109727

内 容 简 介

《有机合成》(Organic Syntheses) 从 1921 年开始出版, 每年出一卷, 登载各种有机化合物的制备方法。第三集是将 20—29 卷中的材料整理补充而编成的, 包括近 360 种有机化合物的制法。在每一个制法中都有详细的实验步骤、实验时应注意之点, 以及制备同一化合物的其他方法。所有实验步骤都经过复核, 比较可靠。

《有机合成》是有机化学工作者重要的参考书之一。在实验室中制备一个有机化合物时, 往往要先查《有机合成》中是否有该化合物或相关化合物的制法。因此, 本书可供高等院校化学专业高年级学生、研究生及其他化学工作者参考。

DT04/2609
E. C. Horning, Editor-in-Chief
ORGANIC SYNTHESSES
Collective Vol. III (20—29)
John Wiley, 1955

有 机 合 成

第 三 集

E. C. 霍宁 主编

南京大学化学系有机化学教研室 译

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1981 年 8 月第一次印刷 印张: 36 3/4

印数: 精 1—2,550 插页: 精 2

平 1—2,630 字数: 854,000

统一书号: 13031·1594

本社书号: 2190·13—4

布脊精装 6.45 元
定价: 平 装 5.60 元

原 序

《有机合成》第三集是按照出版第一集和第二集时的原定计划进行的。对逐年出版的20—29卷中的材料已加以修订,使之能反映最新科学成就。改正了在原版本中发现的错误;核对了计算和参考文献;凡使编辑委员会注意到的修正和改进的意见都已包括在内;增加了七个新的经过复核和改进的实验步骤。新的步骤是用来制备: 茚醌、二乙醇缩- β -乙氧基丙醛、二乙醇缩氨基乙醛、3-氨基-1H-1, 2, 4-三唑、2, 4, 6-三甲苯甲酸、1, 2, 3, 4-四氢萘酮-1 和 2-噻吩甲醛的。

对每一种制备中有关“制备方法”这一节进行了系统修订,增加了从《化学文摘》(*Chemical Abstracts*)到46卷(1952)为止所收录的文献中查到的其他一些有制备价值的方法。在一些制备中还增加了《化学文摘》46卷(1952)以后的文献。当各制备的标题名称与《化学文摘》中的索引名称不同时,则将后一种名称列为副标题(在中译本中只有一个名称时,已将副标题删去——译者注)。

在2-氯甲噻吩、9-氰基菲和二甲醇缩-间-硝基苯甲醛等三个实验步骤中增加了有关安全防护的新附注。对各制备方法所建议的修正或预防措施,是由使用过这些制备方法的化学家提供的。

在《有机合成》实验步骤中,常常包括描述试剂或溶剂纯化的附注以及通常有用而往往在市场上买不到的一些试剂的制备方法。这类项目的索引与总索引、化合物类型索引、分子式索引、反应类型索引和插图索引一起编入第三集的索引中。

在本集中有几个制备氢化催化剂的实验步骤。叙述了Raney镍催化剂和几种类型的钨催化剂,这些催化剂和Adams氧化铂催化剂(第一集,374页)以及亚铬酸酮催化剂(第二集,98页)是最常用的氢化催化剂。

在本集中详细叙述了几种特殊装置。在臭氧制备中,有关于实验室用臭氧化器的结构和使用的详细说明。在丙酮酸甲酯实验步骤中介绍了甲酯分馏柱。这类装置以及在逐年出版的各卷中所介绍的一些其他特殊仪器部件,现都已有商品供应。

对所有液体产物都附折射率,现已成为《有机合成》的常规。在本集中有些实验步骤是在采用这个办法以前核对和发表的,因此,这些数据并不是在应该有的地方都有。最近逐年出版的各卷则全面收录了有关的折射率。

编者感谢对本集提供了修正或改进建议的投稿者和使用者。欢迎提出更多的建议和修正意见,请寄给编辑委员会秘书。也欢迎为每年出版的各卷提供实验步骤,并应一式两份寄给编辑委员会秘书。

本集编辑工作得到了许多化学家的协助。M. G. Horning 对整个编辑工作给予帮助, G. N. Walker、V. L. Stromberg、D. Howell 和 D. Reisner 对文献进行了复核,在此一并致谢。C. F. H. Allen 博士对查阅文献也给予了很多协助。

E. C. 霍宁
1955年1月

目 录

蒽醌 Acenaphthenequinone	1
1-羟基蒽 Acenaphthenol-7	2
β -(3-蒽甲酰)丙酸 β -(3-Acenaphthoyl) propionic Acid	4
乙酰代乙酰苯胺 Acetoacetanilide	6
乙酰溴葡萄糖 Acetobromoglucose	7
2-乙酰噻吩 2-Acetothienone	9
戊二酮-2, 4 Acetylacetone	10
1-苯丙二酮-1, 2 Acetylbenzoyl	12
1-乙酰环己烯 1-Acetylcyclohexene	13
2-乙酰蒽 2-Acetylfluorene	14
9-乙酰菲 9-Acetylphenanthrene	16
酸酐 Acid Anhydrides	17
丙烯酸 Acrylic Acid	18
β -氨基丙酸 β -Alanine	21
一水合阿脲 Alloxan Monohydrate	22
二水合阿脲 Alloxantin Dihydrate	25
2-烯丙基环己酮 2-Allylcyclohexanone	27
乳酸烯丙酯 Allyl Lactate	28
特丁醇铝 Aluminum <i>tert</i> -Butoxide	29
二乙醇缩氨基乙醛 Aminoacetal	31
9-氨基吡啶 9-Aminoacridine	32
邻-氨基苯甲醛 <i>o</i> -Aminobenzaldehyde	34
二甲醇缩-间-氨基苯甲醛 <i>m</i> -Aminobenzaldehyde Dimethylacetal	36
邻-氨基苄醇 <i>o</i> -Aminobenzyl Alcohol	37
2-氨基-4-异丙基甲苯 2-Amino- <i>p</i> -cymene	38
α -氨基-2-乙基丁酸 α -Aminodiethylacetic Acid	40
5-氨基-2, 3-二氢-1, 4-酞嗪二酮 5-Amino-2, 3-Dihydro-1, 4-Phthalazinedione	42
4-氨基-2, 6-二甲基嘧啶 4-Amino-2, 6-Dimethylpyrimidine	43
氨基胍碳酸氢盐 Aminoguanidine Bicarbonate	44
2-氨基-6-甲基苯并噻唑 2-Amino-6-Methylbenzothiazole	46
3-氨基-2-萘甲酸 3-Amino-2-Naphthoic Acid	48
2-氨基-4-硝基苯酚 2-Amino-4-Nitrophenol	50
<i>dl</i> - α -氨基苯乙酸 <i>dl</i> - α -Aminophenylacetic Acid	51
二(对-氨基苯基)二硫 <i>p</i> -Aminophenyl Disulfide	52
<i>dl</i> - α -氨基- α -苯基丙酸 <i>dl</i> - α -Amino- α -phenylpropionic Acid	54
<i>dl</i> - β -氨基- β -苯基丙酸 <i>dl</i> - β -Amino- β -Phenylpropionic Acid	55
β -氨基丙腈和二-(β -氰乙基)胺 β -Aminopropionitrile And bis-(β -Cyanoethyl) Amine	57
3-氨基-1H-1, 2, 4-三唑 3-Amino-1H-1, 2, 4-Triazole	58
4-氨基-4H-1, 2, 4-三唑 4-Amino-4H-1, 2, 4-Trizole	59
9-蒽醛; 2-乙氧基-1-萘醛 9-Anthraldehyde; 2-Ethoxy-1-Naphthaldehyde	60
D-阿拉伯糖 D-Arabinose	62

偶氮苯 Azobenzene	63
3, 4-二溴-4-苯丁酮-2 Benzalacetone Dibromide	64
苯并-1, 2, 3-三唑 1, 2, 3-Benzotriazole	65
苯甲酰乙酰苯胺 Benzoylacetanilide	66
β -苯甲酰丙烯酸 β -Benzoylacrylic Acid	67
苯甲酰氰 Benzoyl Cyanide	69
苯甲酰甲酸 Benzoylformic Acid	70
二硫化二苯甲酰 Benzoyl Disulfide	71
1-氯-3-苯丙酮-2 Benzyl Chloromethyl Ketone	73
己二烯-1, 5 Biallyl	74
二乙醇缩溴乙醛 Bromoacetal	75
3-溴-4-苯丁烯-3-酮-2 α -Bromobenzalacetone	77
α -溴庚醛 α -Bromoheptaldehyde	78
3-溴-4-羟基甲苯 3-Bromo-4-Hydroxytoluene	79
6-溴-2-萘酚 6-Bromo-2-Naphthol	81
9-溴菲 9-Bromophenanthrene	82
2-溴吡啶 2-Bromopyridine	83
4-溴-邻-二甲苯 4-Bromo- <i>o</i> -Xylene	84
邻-正丁氧基硝基苯 <i>o</i> - <i>n</i> -Butoxynitrobenzene	85
乙酸特丁酯 <i>tert</i> -Butyl Acetate	87
丙烯酸正丁酯 <i>n</i> -Butyl Acrylate	89
特丁胺 <i>tert</i> -Butylamine	91
正丁苯 <i>n</i> -Butylbenzene	96
1-正丁基四氢吡咯 1- <i>n</i> -Butylpyrrolidine	97
正己酐 <i>n</i> -Caproic Anhydride	100
香豆素-3-羧酸乙酯 3-Carboxycoumarin	101
氯甲酸苄酯和衍生物 Carbobenzoyl Chloride and Derivatives	102
丁二酸一甲酯-酰氯 β -Carbomethoxypropionyl Chloride	104
二(氨氧乙酸)-盐酸盐 Carboxymethoxylamine Hemihydrochloride	105
邻-羧基苯乙腈 <i>o</i> -Carboxyphenylacetonitrile	107
催化剂, Raney 镍, W-6 Catalyst, Raney Nickel, W-6	108
催化剂, Raney 镍, W-2 Catalyst, Raney Nickel, W-2	111
N-乙酰-对-(氯乙酰)苯胺 <i>p</i> -Chloroacetylacetanilide	112
邻-氯溴苯 <i>o</i> -Chlorobromobenzene	113
苯甲酸-4-氯丁酯 4-Chlorobutyl Benzoate	114
2-氯环己酮 2-Chlorocyclohexanone	115
2-氯-2-胍基苯乙酮 ω -Chloroisitrosoacetophenone	117
2-氯-4-甲喹啉 2-Chlorolepidine	118
1-氯甲苯 1-Chloromethylnaphthalene	119
2-氯甲基噻吩 2-Chloromethylthiophene	121
1-(3-氯苯基)乙醇-1 <i>m</i> -Chlorophenylmethylcarbinol	122
乙酸- γ -氯丙酯 γ -Chloropropyl Acetate	124
间-氯苯乙烯 <i>m</i> -Chlorostyrene	125
胆固醇酮 Cholestenone	126
苯并呋喃甲酸 Coumarilic Acid	128
9-氰菲 9-Cyanophenanthrene	130

环丁烷-1,1-二羧酸和环丁烷羧酸 1,1-Cyclobutanedicarboxylic Acid and Cyclobutanecarboxylic Acid	131
反-环己二醇-1,2 trans-1,2-Cyclohexanediol	133
α -环己基苯乙腈 α -Cyclohexylphenylacetoneitrile	134
环丙烷羧酸 Cyclopropanecarboxylic Acid	135
氰基环丙烷 Cyclopropyl Cyanide	137
一水合磺基丙氨酸 Cysteic Acid Monohydrate	138
1,10-二溴癸烷 Decamethylene Bromide	139
1,10-癸二胺 Decamethylenediamine	140
脱氢乙酸 Dehydroacetic Acid	141
降去氧胆酸 nor-Desoxycholic Acid	143
3,12-二乙酰氧基联降胆甾烷基二苯基乙烯 3,12-Diacetoxy-bisnor-Cholanyldiphenylethylene	145
4,4'-二氨基二苯砜 4,4'-Diaminodiphenylsulfone	146
1,2-二氨基-4-硝基苯 1,2-Diamino-4-nitrobenzene	148
重氮甲烷 Diazomethane	149
反-1,4-二苯丁烯-2-二酮-1,4 trans-Dibenzoylethylene	152
二苯甲酰甲烷 Dibenzoylmethane	153
N,N-二(正丁基)乙二胺 β -Di-n-butylaminoethylamine	155
γ -二正丁基氨基丙胺 γ -Di-n-butylaminopropylamine	156
N,N-二(β -丙酸乙酯)甲胺 Di- β -carbethoxyethylmethylamine	158
α , α -二氯乙酰胺 α , α -Dichloroacetamide	159
2,6-二氯苯胺和2,6-二溴苯胺 2,6-Dichloroaniline and 2,6-Dibromoaniline	160
2,6-二氯苯酚 2,6-Dichlorophenol	164
二-(对-氯苯基)乙酸 Di-(p-Chlorophenyl) Acetic Acid	166
4,7-二氯喹啉 4,7-Dichloroquinoline	167
二乙胺基乙腈 Diethylaminoacetoneitrile	169
2,3-二氢吡喃 2,3-Dihydropyran	170
环己二酮-1,3 Dihydroresorcinol	171
2,5-二羟基苯乙酮 2,5-Dihydroxyacetophenone	172
2,6-二羟基苯乙酮 2,6-Dihydroxyacetophenone	173
2,5-二羟基-对-苯二乙酸 2,5-Dihydroxy-p-Benzenediacetic Acid	176
3,5-二羟基苯甲酸 3,5-Dihydroxybenzoic Acid	177
2,8-二甲壬二酮-4,6 Diisovaleryl methane	179
2,6-二甲氧基苯甲腈 2,6-Dimethoxybenzonitrile	180
3,3'-二甲氧基联苯和3,3'-二甲基联苯 3,3'-Dimethoxybiphenyl and 3,3'-Dimethylbiphenyl	181
6,7-二甲氧基-3,4-二氢-2-萘甲酸 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydro-2-naphthoic Acid	185
3-甲丁烯-2-酸 β , β -Dimethylacrylic Acid	186
β -二甲胺基苯丙酮盐酸盐 β -Dimethylaminopropiophenone Hydrochloride	188
3,4-二甲苯胺 3,4-Dimethylaniline	189
2,3-二甲基蒽醌 2,3-Dimethylantraquinone	191
2,3-二甲基丁二烯-1,3 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	192
3,5-二甲基-4-乙氧甲酰基环己烯-2-酮-1 和 3,5-二甲基环己烯-2-酮-1 3,5-Dimethyl-4-carbethoxy-2-cyclohexen-1-one and 3,5-Dimethyl-2-cyclohexen-1-one	195
2-甲丁炔-3-醇-2 Dimethylethynylcarbinol	197
5,5-二甲海因 5,5-Dimethylhydantoin	198
2,5-二甲苯羟乙酸 2,5-Dimethylmandelic Acid	200

1,5-二甲吡咯烷酮-2 1,5-Dimethyl-2-pyrrolidone	202
2,4-二甲喹啉 2,4-Dimethylquinoline	203
2,4-二甲噻唑 2,4-Dimethylthiazole	205
2,5-二硝基苯甲酸 2,5-Dinitrobenzoic Acid	206
3,5-二硝基苯甲酸 3,5-Dinitrobenzoic Acid	208
2,2'-二硝基联苯 2,2'-Dinitrobiphenyl	209
1,4-二硝基萘 1,4-Dinitronaphthalene	210
α, α -二苯丙酮 α, α -Diphenylacetone	212
二苯乙腈 Diphenylacetonitrile	214
二苯乙炔 Diphenylacetylene	215
二苯重氮甲烷 Diphenyldiazomethane	216
2,3-二苯茚酮-1 2,3-Diphenylindone (2,3-Diphenyl-1-indenone)	217
碘化二苯碘 Diphenyliodonium Iodide	219
二苯乙烯酮 Diphenylketene	219
2,4-二苯吡咯 2,4-Diphenylpyrrole	221
双硫脲 Dithizone	222
十二烷硫醇-1 <i>n</i> -Dodecyl Mercaptan	224
对-甲苯磺酸十二酯 <i>n</i> -Dodecyl <i>p</i> -Toluenesulfonate	225
α -甲- β -苯甲酰苯乙烯 Dypnone	226
β -乙氧基溴乙烷 β -Ethoxyethyl Bromide	228
二乙醇缩- β -乙氧基丙醛 β -Ethoxypropionaldehyde Acetal	229
β -乙氧基丙腈 β -Ethoxypropionitrile	230
β -苯胺基-丁烯-2-酸乙酯 Ethyl β -Anilinocrotonate	230
偶氮二羧酸二乙酯 Ethyl Azodicarboxylate	231
苯甲叉丙二酸二乙酯 Ethyl Benzal malonate	233
苯甲酰乙酸乙酯 Ethyl Benzoylacetate	234
溴乙酸乙酯 Ethyl Bromoacetate	235
α -氰基正己酸乙酯 Ethyl <i>n</i> -Butylcyanoacetate	237
2-乙基色酮 2-Ethylchromone	238
二乙酰乙酸乙酯 Ethyl Diacetylacetate	240
重氮乙酸乙酯 Ethyl Diazoacetate	241
2-硫代四氢咪唑酮 Ethylene Thiourea	242
乙氧甲叉丙二酸二乙酯 Ethyl Ethoxymethylenemalonate	243
2-氰-2-甲-3-乙戊烯-3-酸乙酯 Ethyl (1-Ethylpropenyl)methylcyanoacetate	245
2-氰-3-乙戊烯-2-酸乙酯 Ethyl (1-Ethylpropylidene)-cyanoacetate	246
1,16-十六烷二羧酸二乙酯 Ethyl 1,16-Hexadecanedicarboxylate	247
胼酸乙酯和二氨基缩二脲 Ethyl Hydrazinecarboxylate and Diaminobiuret	248
α -异丙基乙酰乙酸乙酯 Ethyl α -Isopropylacetoacetate	249
β -苯- β -羟丙酸乙酯 Ethyl β -Phenyl- β -Hydroxypropionate	251
4-乙基吡啶 4-Ethylpyridine	252
吡啶-2-乙酸乙酯 Ethyl 2-Pyridylacetate	254
N-三羧酸三乙酯 Ethyl N-Tricarboxylate	255
1-乙炔基环己醇 1-Ethynylcyclohexanol	256
邻-丁香酚 <i>o</i> Eugenol	257
芴酮-2-羧酸 Fluorenone-2-carboxylic Acid	258
反-丁烯二酰氯 Fumaryl Chloride	260

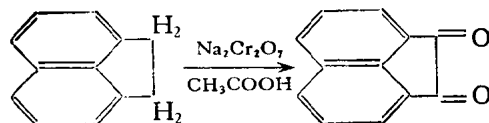
3- α -呋喃基丙烯酸 Furylacrylic Acid	261
β -龙胆二糖八乙酸酯 β -Gentiobiose Octaacetate	263
<i>d</i> -2-氨基葡萄糖盐酸盐 <i>d</i> -Glucosamine Hydrochloride	264
β - <i>d</i> -葡萄糖-1, 2, 3, 4-四乙酸酯 β - <i>d</i> -Glucose-1, 2, 3, 4-tetraacetate	266
β - <i>d</i> -葡萄糖-2, 3, 4, 6-四乙酸酯 β - <i>d</i> -Glucose-2, 3, 4, 6-tetraacetate	267
羟乙腈 Glycolonitrile	268
乙二醛二亚硫酸氢钠 Glyoxal Bisulfite	269
胍乙酸 Guanidoacetic Acid	271
氯化血红素 Hemin	272
邻-正庚苯酚 <i>o-n</i> -Heptylphenol	273
ω -氯己醇 Hexamethylene Chlorohydrin	274
邻-羧基苯乙酸和邻-羧基苯乙酸酐 Homophthalic Acid and Anhydride	276
对-苯二酚二乙酸酯 Hydroquinone Diacetate	278
间-羟基苯甲醛 <i>m</i> -Hydroxybenzaldehyde	279
2-羟辛可宁酸 2-Hydroxycinchonic Acid	280
β -(2-羟乙巯基)丙腈 β -(2-Hydroxyethylmercapto) propionitrile	282
4(5)-羟甲咪唑盐酸盐 4(5)-Hydroxymethylimidazole Hydrochloride	283
2-羟基-1-萘甲醛 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde	285
2-羟基-1, 4-萘醌 2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	286
2-羟基-5-硝基苄氯 2-Hydroxy-5-nitrobenzyl Chloride	288
5-羟基戊醛 5-Hydroxypentanal	289
咪唑 Imidazole	290
吲唑 Indazole	292
吲噪 Indole	295
二氯化碘苯 Iodobenzene Dichloride	297
亚碘酰苯 Iodosobenzene	297
碘酰苯 Iodoxybenzene	299
衣托酸酐 Isatoic Anhydride	300
异丁酰胺 Isobutyramide	302
异丁腈 Isobutyronitrile	303
<i>dl</i> -异白氨酸 <i>dl</i> -Isoleucine	304
1, 1-二氧-2, 5-二氢-3-甲基噻吩 Isoprene Cyclic Sulfone	307
2-异丙胺基乙醇 2-Isopropylaminoethanol	308
<i>dl</i> -1, 2-异丙叉甘油 <i>dl</i> -Isopropylideneglycerol	309
久洛尼定 Julolidine	310
二乙醇缩乙烯酮 Ketene Diethylacetal	311
二聚乙烯酮 Ketene Dimer	312
α -氧代戊二酸 α -Ketoglutaric Acid	314
2, 4-二甲-3-乙基吡咯 Kryptopyrrole	315
α -羟基丙酰胺 Lactamide	317
4-甲喹啉 Lepidine	319
<i>dl</i> -白氨酸 <i>dl</i> -Leucine	321
亚油酸 Linoleic Acid	323
亚麻酸 Linolenic Acid	326
丙二腈 Malononitrile	329
苯羟乙酰胺 Mandelamide	330

苯羟乙酸 Mandelic Acid	331
D-甘露糖 D-Mannose	333
1-(2-异丙基-5-甲环己基)氧乙酸 1-Menthoxyacetic Acid	334
1-(2-异丙基-5-甲环己基)氧乙酰氯 1-Menthoxyacetyl Chloride	336
2, 4, 6-三甲苯甲醛 Mesitaldehyde	337
2, 4, 6-三甲苯甲酸和 2, 4, 6-三甲苯甲酰氯 Mesitoic Acid and Mesitoyl Chloride	340
2, 4, 6-三甲苯乙酸 Mesitylacetic Acid	343
2-丙烯酸酰胺 Methacrylamide	345
ω -甲氧苯乙酮 ω -Methoxyacetophenone	346
间-甲氧基苯甲醛 m-Methoxybenzaldehyde	347
2-甲氧二苯醚 2-Methoxydiphenyl Ether	348
6-甲氧基-8-硝基喹啉 6-Methoxy-8-nitroquinoline	350
1-甲氨基蒽醌 1-Methylaminoanthraquinone	352
1-甲氨基-4-溴蒽醌 1-Methylamino-4-bromoanthraquinone	354
β -溴代丙酸甲酯 Methyl β -Bromopropionate	354
5-溴戊酸甲酯 Methyl 5-Bromovalerate	355
2-羟-4-甲咪唑 4-Methylcarbostyryl	357
4-甲基香豆素 4-Methylcoumarin	358
ω -氰基壬酸甲酯 Methyl ω -Cyanopelargonate	359
3-(3', 4'-二羟基苯基)-2-甲氨基丙酸 N-Methyl-3,4-dihydroxyphenylalanine	360
N-甲基甲酰苯胺 N-Methylformanilide	363
β -甲基戊二酸 β -Methylglutaric Acid	364
2-甲基-4-羟基喹啉 2-Methyl-4-hydroxyquinoline	365
1-甲基-1,2-二氢-2-亚氨基萘并-[1,2]-噻唑 1-Methyl-2-imino- β -naphthothiazoline	366
2-甲基吲哚 2-Methylindole	367
异硫氰酸甲酯 Methyl Isothiocyanate	368
4-氧代-7-甲基辛酸甲酯 Methyl 4-Keto-7-methyloctanoate	370
十四烷酸甲酯和十六烷酸甲酯及相应的酸 Methyl Myristate and Methyl Palmitate and the Corresponding Acids	372
N-甲基-1-萘酰胺 N-Methyl-1-naphthylcyanamide	374
1-甲基-1-(1-萘)-2-硫脲 1-Methyl-1-(1-naphthyl)-2-thiourea	375
丙酮酸甲酯 Methyl Pyruvate	376
癸二酸一酰胺一甲酯 Methyl Sebacamate	377
2-甲基丁二酸 Methylsuccinic Acid	378
甲基硫脲 Methylthiourea	380
邻-羧基过氧苯甲酸 Monoperphthalic Acid	381
2, 3-二溴丁烯-2-醛酸 Mucobromic Acid	382
己二烯-2, 4-二酸 Muconic Acid	383
β -萘甲醛 β -Naphthaldehyde	385
α -萘甲腈 α -Naphthonitrile	388
1, 2-萘醌-4-磺酸, 铵盐和钾盐 1, 2-Naphthoquinone-4-sulfonate, Ammonium and Potassium Salts	389
1, 3-二羟基萘 Naphthoresorcinol	392
邻-硝基苯甲醛 o-Nitrobenzaldehyde	394
二甲醇缩-间-硝基苯甲醛 m-Nitrobenzaldehyde Dimethylacetal	396
对-硝基苯甲腈 p-Nitrobenzonitrile	398
对-硝基苯甲酰过氧 p-Nitrobenzoyl Peroxide	399

乙酸-对-硝基苄酯 <i>p</i> -Nitrobenzyl Acetate	400
对-硝基苄醇 <i>p</i> -Nitrobenzyl Alcohol	401
2-硝基-4-异丙基甲苯 2-Nitro- <i>p</i> -cymene	402
5-硝基-1:4-酞嗪二酮 5-Nitro-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione	404
间-硝基-N,N-二甲苯胺 <i>m</i> -Nitrodimethylaniline	405
5-硝基吡唑 5-Nitroindazole	407
2-硝基-4-甲氧苯胺 2-Nitro-4-methoxyaniline	408
4-硝基-1-萘胺 4-Nitro-1-naphthylamine	409
对-硝基苯砷酸 <i>p</i> -Nitrophenylarsonic Acid	410
对-硝基苯硫醚 <i>p</i> -Nitrophenyl Sulfide	411
亚硝基苯 Nitrosobenzene	412
油醇 Oleyl Alcohol	414
臭氧 Ozone	415
钯催化剂 Palladium Catalysts	422
<i>d</i> -葡萄糖腈五乙酸酯 Pentaacetyl <i>d</i> -Glucononitrile	425
1,5-二溴戊烷 Pentamethylene Bromide	426
戊二醇-1,5 1,5-Pentanediol	427
戊烯-3-醇-2 3-Penten-2-ol	429
戊烯-4-醇-1 4-Penten-1-ol	430
菲醛-9 Phenanthrene-9-aldehyde	432
<i>dl</i> -苯丙氨酸 <i>dl</i> -Phenylalanine	434
1-苯-3-氨基吡唑酮-5 1-Phenyl-3-amino-5-pyrazolone	436
叠氮苯 Phenyl Azide	437
对-苯偶氮苯甲酸 <i>p</i> -Phenylazobenzoic Acid	438
对-苯偶氮苯甲酰氯 <i>p</i> -Phenylazobenzoyl Chloride	438
肉桂酸苯酯 Phenyl Cinnamate	439
α -苯肉桂腈 α -Phenylcinnamonitrile	440
α -苯乙胺 α -Phenylethylamine	441
β -苯乙胺 β -Phenylethylamine	443
N,N-二甲- β -苯乙胺 β -Phenylethyldimethylamine	445
2-苯吲哚 2-Phenylindole	446
3-甲-3-苯-2,3-环氧丙酸酯 Phenylmethylglycidic Ester	447
1-苯萘 1-Phenylnaphthalene	448
3-苯丙炔醛 Phenylpropargyl Aldehyde	450
α -苯丙醛 α -Phenylpropionaldehyde	451
α -苯硫脲 α -Phenylthiourea	452
邻-甲酰基苯甲酸 Phthalaldehydic Acid	454
α -吡啶甲酸盐酸盐 Picolinic Acid Hydrochloride	456
γ -正丙基丁内酯和 β -(2-四氢呋喃)丙酸 γ - <i>n</i> -Propylbutyrolactone and β -(Tetrahydrofuryl)-Propionic Acid	457
3,4-二羟苯甲酸 Protocatechuic Acid	459
伪紫罗兰酮 Pseudoionone	460
2-亚氨基四氢噻唑酮-4 Pseudothiohydantoin	463
腈青素 Pyocyanine	464
1-(α -吡啶)丙醇-2 1-(α -Pyridyl)-2-propanol	466
2,3-二羟苯甲醚 Pyrogallol 1-Monomethyl Ether	468

2,4-二羟苯乙酮 Resacetophenone	469
绕丹宁 Rhodanine	470
水杨酰-邻-甲苯胺 Salicyl- <i>o</i> -toluide	471
癸二腈及 ω -氰基壬酸 Sebaconitrile and ω -Cyanopelargonic Acid	473
苯硒酚 Selenophenol	475
<i>dl</i> -丝氨酸 <i>dl</i> -Serine	477
氨基钠 Sodium Amide	479
己二烯-2, 4-酸 Sorbic Acid	482
十八炔-9-酸 Stearolic Acid	483
反-二苯乙烯 <i>trans</i> -Stilbene	485
对-苯二甲醛 Terephthalaldehyde	486
对-苯二甲酸 Terephthalic Acid	487
2-溴甲基四氢呋喃 Tetrahydrofurfuryl Bromide	489
四氢吡喃 Tetrahydropyran	490
四碘-邻-苯二甲酸酐 Tetraiodophthalic Anhydride	491
1, 2, 3, 4-四氢萘酮-1 α -Tetralone	492
2, 3, 4, 6-四甲- <i>d</i> -葡萄糖 2,3,4,6-Tetramethyl- <i>d</i> -Glucose	493
四硝基甲烷 Tetranitromethane	495
四苯基环戊二烯酮 Tetraphenylcyclopentadienone	497
四苯基-邻-苯二甲酸酐 Tetraphenylphthalic Anhydride	498
间-甲硫酚 <i>m</i> -Thiocresol	499
2-噻吩甲醛 2-Thiophenealdehyde	500
<i>dl</i> -苏氨酸 <i>dl</i> -Threonine	502
邻-甲苯甲醛 <i>o</i> -Tolualdehyde	504
邻-甲苯甲酸 <i>o</i> -Toluic Acid	506
对-甲苯甲酸 <i>p</i> -Toluic Acid	507
4-氨基-3-甲苯磺酸 <i>o</i> -Toluidinesulfonic Acid	508
<i>N</i> -苄基-3-甲苯胺 <i>m</i> -Tolylbenzylamine	510
1, 3, 5-三乙酰苯 1, 3, 5-Triacetylbenzene	511
三(对-联苯)甲醇 Tribiphenylcarbinol	512
1, 2, 5-三羟戊烷 1, 2, 5-Trihydroxypentane	514
环氧丙烷-1, 3 Trimethylene Oxide	515
2, 4, 7-三硝基芴酮-9 2, 4, 7-Trinitrofluorenone-9	516
三苯甲醇 Triphenylcarbinol	518
三苯氯甲烷 Triphenylchloromethane	519
异氰酸十一酯 Undecyl Isocyanate	522
<i>dl</i> -缬氨酸 <i>dl</i> -Valine	523
丁烯-3-酸 Vinylacetic Acid	525
氯乙酸乙烯酯 Vinyl Chloroacetate	526
反应类型索引	529
化合物类型索引	535
分子式索引	542
溶剂和试剂的制备和纯化索引	547
插图索引	548
总索引	549

茚 醌



提出者: C. F. H. Allen 及 J. A. VanAllan

复核者: L. Matternas, H. Lloyd 及 E. C. Horning

1. 实验步骤

把 100 克(0.65 克分子)工业级的茚、5 克乙酸高铈(注 1)和 800 毫升冰醋酸放入外部用冷水冷却(注 2)的 4 升不锈钢烧杯中。在烧杯内插入温度计和强力搅拌器,在 2 小时内加入 325 克(1.1 克分子)二水合重铬酸钠,温度保持在 40°(注 3)。然后在室温下再继续搅拌 8 小时。这时由于有醌和铬盐析出,反应混合物变得很稠。将悬浮体用 1.5 升冷水稀释,把固体收集在 10 英寸布氏漏斗上,并洗涤至无酸。

接着将固体与 500 毫升 10% 碳酸钠溶液在蒸汽浴上煮 30 分钟,过滤并洗涤。将固体用 1 升 4% 亚硫酸氢钠溶液在 80° 提取 30 分钟,然后加入助滤硅藻土及活性炭各 15 克,再过滤悬浮体,重复提取一次,将合并后的滤液在 80° 和不断搅拌下用浓盐酸(50—60 毫升)酸化至刚果红试纸变色(注 4)。使温度保持在 80°1 小时,同时不断搅拌。茚醌呈鲜黄色结晶固体析出,将其收集在布氏漏斗上,用水洗涤至不含酸。产量为 45—70 克(为理论产量的 38—60%);熔点 256—260°。

将粗醌(50 克)用 250 毫升邻二氯苯重结晶,重结晶溶液未过滤(注 5)。晶体用甲醇冲洗,回收量为 45 克,熔点 259—260 克(注 6, 7)。

2. 附 注

1. 复核者使用 Eastman Kodak 公司白标签茚。铈盐似乎具有有益的作用。也许任何三价铈盐都合用(三价铈盐在反应中被氧化)。提出者曾使用过三氯化铈、碳酸高铈及乙酸高铈。复核者用的是三氯化铈。

2. 复核者发现反应不需要冷却,而要用水浴将反应物加热至 40°。用工业级茚需要冷却。

3. 如果让氧化温度升高到 50°,因生成焦油状物而需要用亚硫酸氢钠处理五次或六次。提取应继续到酸化滤液产生沉淀时为止。

4. 酸化应在通风橱中进行;有很多二氧化硫放出。

5. 茚醌结晶很快,以致溶液无法过滤。但如果已除去机械杂质,就没有不溶解的物质。

6. 曾以 80 倍于本实验的用量进行氧化,重结晶物质的产率降低到 38—40%。

7. 茚醌^[1]的红色是由于含有联二茚二酮,其熔点为 295°。在加热氧化时,这种杂质相当多;产物也可能含有相当大量的萘二甲酸酐。

3. 制备方法

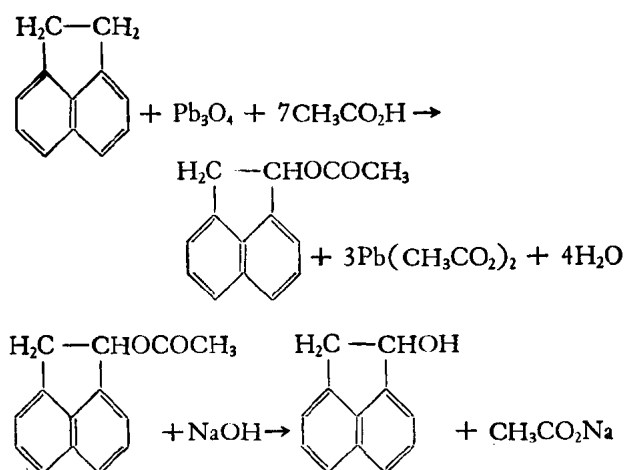
茚醌曾由下列方法制备:将茚用铬酸氧化^[1-10],用高锰酸钙氧化^[11],在催化剂存在下

在各种溶剂中用空气氧化^[12-15], 用 30% 过氧化氢在醋酸中氧化^[16], 与亚硝酸烷基酯作用生成脞后再水解^[17-19] 以及由草酰氯和萘^[20,21] 制备。本实验步骤是根据发表在 P. B. 报告中的方法^[10]。

参 考 文 献

- [1] *Org. Syntheses*, **24**, 1 (1944).
- [2] Graebe and Gfeller, *Ann.*, **276**, 4 (1893).
- [3] Graebe and Gfeller, *Ber.*, **20**, 659 (1887).
- [4] Graebe and Gfeller, *Ber.*, **25**, 654 (1892).
- [5] Francescone and Pirazzoli, *Gazz. chim. ital.*, **33**, 1, 42 (1903).
- [6] Braun and Bayer, *Ber.*, **59**, 921 (1926).
- [7] Dashevskii and Karishin, *Org. Chem. Ind. U.S.S.R.*, **7**, 729 (1936) [*C. A.*, **31**, 679 (1937)].
- [8] Kiprianov and Dashevskii, *J. Applied Chem. U.S.S.R.*, **7**, 944 (1934) [*C. A.*, **29**, 2530 (1935)].
- [9] Kalle and Co., Ger. pat. 228,698 (1910) [*Frdl.*, **10**, 198 (1910—1912)].
- [10] P. B. **73485**, 1579.
- [11] Morgan, *J. Soc. Chem. Ind.*, **49**, 420T (1930).
- [12] Jaeger, Brit. pat. 318,617 (1928) [*C. A.*, **24**, 2145 (1930)].
- [13] Duckert, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, **15**, 244 (1933) [*C. A.*, **28**, 1255 (1934)].
- [14] Paillard, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 775 (1933).
- [15] Ger. pat. 428,088 (1926) [*Frdl.*, **15**, 394 (1928)].
- [16] Charrier and Moggi, *Gazz. chim. ital.*, **57**, 740 (1927).
- [17] Reissert, *Ber.*, **44**, 1750 (1911).
- [18] Cain, *The Manufacture of Intermediate Products for Dyes*, Macmillan Co., London, 1919, p. 242.
- [19] B.I.O.S., **986**, 9; P.B. **73377**, 2201; P.B. **73719**, 2588.
- [20] Lesser and Gad, *Ber.*, **60**, 243 (1927).
- [21] Lesser and Gad, Ger. pat. 470,277 (1928) [*Frdl.*, **16**, 518 (1931)].

1-羟 基 萘



提出者: James Cason

复核者: R. L. Shriner 及 Elmer H. Dobratz

1. 实 验 步 骤

A. 1-乙酰氧萘 在 2 升圆底烧瓶中放置 154 克 (1 克分子) 萘 (注 1) 和 1.1 升

冰醋酸(注2),在烧瓶上装一钼丝或镍铬丝搅拌器^[1]和伸到液面下的温度计,搅拌并加热此溶液,到60°时移去热源,分次加入820克铅丹(注3),每份约50克,每份铅丹产生的颜色褪去时立即加入下一份。在30—40分钟内加完,在此期间,用外部冷却的方法使温度保持在60—70°之间(注4)。当溶液抽样不再有四乙酸铅(注5)反应时,反应即告完成。将此深红浆状溶液(其中可能含少量铅丹和二氧化铅悬浮微粒)倒入装有2升水的4升分液漏斗中。用乙醚把乙酸酯提取出来,先用350毫升,再用250毫升。全部提取液先用100毫升水洗,再用300毫升饱和氯化钠溶液洗,最后用50克无水硫酸钠干燥。滤去硫酸钠,再用无水乙醚洗三次,每次50毫升,洗到无色。合并滤液和洗液,放入带有侧管的500毫升克氏烧瓶中,蒸去溶剂后,再减压蒸馏乙酸酯。乙酸酯在166—168°(5毫米)(浴温180—185°,最后升到220°)几乎全部蒸出,为流动黄色油状物、产量170—175克(理论产量的80—82%)(注6)。

B.1-羟基茛 在2升圆底烧瓶中将上一步得到的乙酸酯溶于275毫升甲醇,加入由40克(1.2当量)氢氧化钠和400毫升水所配成的溶液(注7)。将混合物回流2小时(注7),然后冷却至20°以下。滤出1-羟基茛的黄色晶体,用大约1.5升水洗净。粗制品经晾干(138—143克)后,再溶在2升沸苯中。溶液用6—8克脱色炭(注8)处理,用热漏斗过滤,得到的桔红色滤液浓缩至1升左右,让1-羟基茛结晶。将1-羟基茛吸滤出来,用冷苯(约500毫升)洗至洗出液无色,得到几乎无色的针状晶体,熔点144.5—145.5°(已校正)(注9)。1-羟基茛重117—121克。从滤液中可以再得到一些产物,经一次重结晶后仅得3—5克纯1-羟基茛。总产量120—126克(按茛计算为理论产量的70—74%)。

2. 附 注

1. 熔于92.5—93.5°(已校正)的95%茛用于本反应相当满意。将茛重结晶(熔点93—93.5°),1-羟基茛的产率也未能提高。

2. 冰醋酸应加高锰酸钾蒸馏提纯,每1.5升乙酸约用高锰酸钾30—50克。

3. 所用铅丹是分析试剂(85—90%)。在氧化反应中用事先制备的四乙酸铅并不比用铅丹更好。

4. 若在50°进行氧化反应,产率不受影响,但加料需几个小时,在40°下不仅反应很慢,产率也降低。

5. 将一滴反应混合物滴在润湿的淀粉-碘化钾试纸上如产生蓝色表示有四乙酸铅。

6. 1-乙酰氧基茛中含有少量茛和茛酮,但纯度已能够满足下一步反应的要求。

7. 加碱时出现的深紫色可能是由于杂有羟基茛。加碱后羟基茛晶体几乎立即开始析出。加热到回流温度时要当心,如加热太快羟基茛会从溶液中突然结晶出来,释出的热量会使部分羟基茛由冷凝管冲出。

8. 如果略去用脱色炭处理这一步,所得的羟基茛呈浅黄色,但实际上是纯的。

9. Marguis^[2]报告的熔点为148°, von Braun 和 Bayer^[3]报告的为146°。

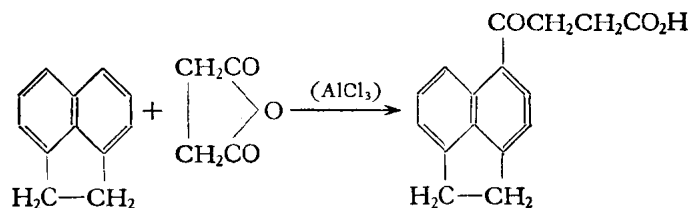
3. 制备方法

由茛用二氧化铅氧化制备羟基茛产率很差^[2];茛醌氢化产物中也有羟基茛^[3]。上述步骤要点在文献[4]中有简单描述。

参 考 文 献

- [1] Hershberg, *Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 313 (1936);《有机合成》第二集,第80页.
- [2] Marquis, *Compt. rend.*, **182**, 1227 (1926).
- [3] von Braun and Bayer, *Ber.*, **59** 920 (1926).
- [4] Fieser and Cason, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 432 (1940).

β-(3-萘甲酰)丙酸



提出者: L. F. Fieser

复核者: W. W. Hartman 及 A. Weissberger

1. 实 验 步 骤

在 3 升三颈烧瓶中(注 1)将 100 克(0.65 克分子)纯萘和 72 克(0.72 克分子)丁二酐在 600 毫升硝基苯中加热溶解。把烧瓶夹好,放在大的冰浴里。烧瓶的中间瓶口装上汞封口搅拌器,第二个瓶口与气体分离器相接,并装上温度计,第三个瓶口留着加三氯化铝。混合物冷到 0° 左右时,把 195 克(1.46 克分子)三氯化铝分成若干份加入,使温度保持在 5° 以下。混合物在 0° 连续搅拌 4 小时以后再放置 12 小时以上,冰已熔化,澄清的红色溶液慢慢上升到室温。

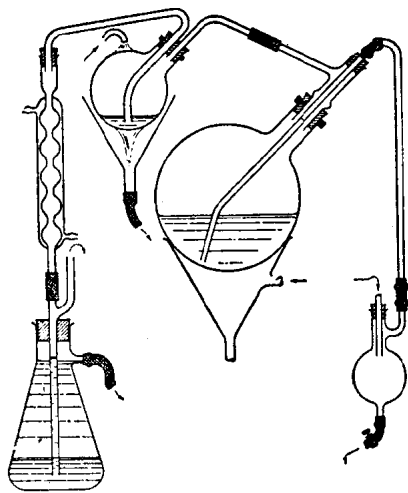


图 1

把烧瓶浸在冰屑水中冷却,加成物就在逐步加入 200 克水,100 毫升水和 100 毫升浓盐酸的过程中分解(最好在通风橱中进行)。酮酸就呈稠厚灰白色糊状物析出。溶剂用水蒸气蒸馏除去。这一步操作最好用快速蒸汽流,并配上高效率的冷凝系统,装置如图 1 所示。冷凝烧瓶的容量不要超过 1 升,出口管插到烧瓶底的中心,使内容物可以完全赶出。烧瓶中通常留一些冷凝液作为汽封,来提高冷凝效果。需要观察时,将冷却烧瓶的水流移开片刻,使烧瓶赶空。瓶上受压的那个塞子应该用金属丝扎牢。蒸馏瓶还应加热以防过多的蒸汽凝结(注 2)。

在约 1.5 小时内蒸出大部分硝基苯以后,产物呈糊状物析出,并慢慢变成粉末。这时硝基苯的蒸馏已很缓慢,继续通蒸汽,直到只剩少量结块物为止(4—5 小时),而不需要完全彻底地蒸掉溶剂(注 3)。混合物用自来水冷却,将滤出的粗酸放回烧瓶,加 115 克十水合碳酸钠和适量的水,使混合液约占烧瓶容积的一

半。在不断摇动下使混合物在明火上加热,直到大多数固体溶解和泡沫减少为止。加几滴辛醇进一步使泡沫消退。得到的深褐色溶液进行水蒸气蒸馏,将尚存的最后一点硝基苯赶走(约30分钟)。然后吸气过滤,除去很少量的残渣。将100克氯化钠溶解在这份热溶液中(体积约1.5升),静置放冷。 β -(3-萘甲酰)丙酸钠盐呈无色纤维状结晶析出,而异构体1-酸则大部分留在溶液中(注4)。产物收集在大的布氏漏斗上,用半饱和的氯化钠溶液(约150毫升)洗掉暗黑色的母液,合并的滤液(A)放置一边。钠盐在沸水中(1—1.5升)再次结晶(注5),必要时在热的滤液中加入活性炭和50克氯化钠。得到的母液(B)还储存起来。在1.2升热水中将纯的盐溶解,溶液酸化,便得到相当纯的白色粉末状游离酸。在206—208° 熔化(同时分解)的 β -(3-萘甲酰)丙酸产量为133克(理论产量的81%)(注6)。

2. 附 注

1. 用一个适合于水蒸气蒸馏的烧瓶可节省时间,避免物质的损失和转移的麻烦。
2. 与《有机合成》第一集387页图24所示的仪器相比,这套装置只要小得多的烧瓶,其容量却不受限制。操作者观察蒸馏液的情况也更清楚。
3. 如果凝结的蒸汽充满了烧瓶,可使烧瓶冷却,将产物滤出重新装回烧瓶,如用一根扁平的搅拌棒将块状物压碎,可加快粉碎的过程。
4. 从母液A和B中可得到少量异构体1-酸。母液A酸化后,首先得到暗黑色溶状物,但经过冷却和搅拌后很快固化。把所得到的固体溶解在含有25—30克十水合碳酸钠的1升水中,加活性炭煮沸30分钟,过滤,冷却并酸化。产物立即固化并略带颜色,干燥后与酸化母液B所得之固体合并(总量23.9克)。这份粗的混合酸悬浮在170毫升冷甲醇中,另加8.5毫升浓硫酸后放到蒸汽浴上加热约10分钟,使溶解以及酯化作用完全。溶液放置冷却,结晶析出的暗黑色产物大部分是溶解度比3-酯小得多的1-酯。洗涤1-酯(13.1克)以除去游离酸。用脱色炭在乙醇中重结晶,得到长针状晶体,在126° 熔化,产量9克(注7)。让酯与100毫升乙醇和30毫升25%氢氧化钠溶液放在一起加热到溶解,就被水解。溶液用水稀释并酸化,得到 β -(1-萘甲酰)丙酸,在180° 熔化(用稀乙醇结晶,在181° 熔化),重量为8.4克(理论产量的5%)(注8)。
5. 如果由于水解而使钠盐不能全部溶解时,就需要加一定数量的碱。
6. 3-酸可以很好地用冰醋酸、乙醇或二甲苯重结晶,但这需要大量溶剂,得到的产物,熔点并没有提高。
7. 3-酯在89° 熔化。
8. 制备和纯化1-酯所得到的母液,在一般情况下是丢掉的,但如果把它浓缩,加碱使酯水解,然后加水酸化,就能得到少量额外的3-酸。把这种沉淀转变成钠盐后重结晶二次提纯,得到8克(理论产量的5%)纯的3-酸。

反应结果中,3-酸对1-酸的比例取决于温度。温度低,有利于3-酸的生成。在-15°,3-酸的产率为87%,而1-酸是5%。室温下生成1-酸的比例有所增加,但产物的颜色很深,处理也较困难,得到的总产率即使在有三氯化铝加进硝基苯溶液的情况下仍很低。

3. 制备方法

本实验步骤根据的是一篇概括专利文献^[1]所用方法的研究报告^[2],是可用于使丁二酐