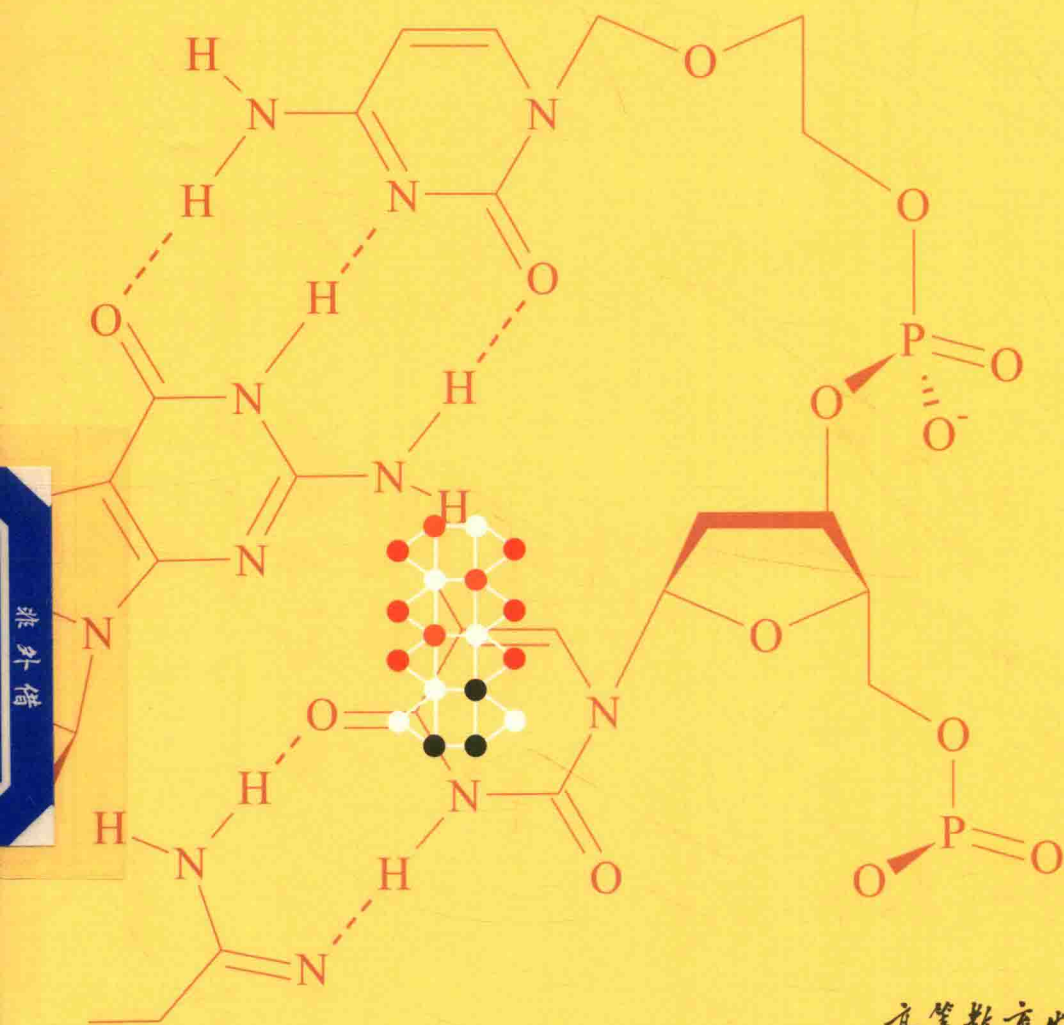


[基础有机化学]

反应

赵军龙 苑沛霖 编著



高等教育出版社

基础有机化学反应

赵军龙 苑沛霖 编著
王兰英 胡向东 主审

高等教育出版社·北京

内容提要

本书将 166 个基础有机化学反应按照氧化还原、亲核取代、亲电取代、亲核加成、亲电加成、自由基、消除、分子重排、周环反应等反应类型分类。每个反应按照“反应”“机理”“实例”“解析”“特点”“延伸”和“标签”等栏目进行描述,可以帮助读者更好地理解 and 认识有机化学反应,同时为深入应用有机化学反应提供了方便。

扫描书中二维码可以查看本书作者西北大学赵军龙副教授的“化学绘”素材。

本书适合高等学校化学类和近化学类专业本科生、研究生,以及有机化学及相关学科的研究人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学反应/赵军龙,苑沛霖编著. --北京:
高等教育出版社,2018.12

ISBN 978-7-04-050738-6

I. ①基… II. ①赵… ②苑… III. ①有机化学-化
学反应-高等学校-教材 IV. ①O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 239470 号

JICHU YOUJI HUAXUE FANYING

策划编辑 曹 瑛
插图绘制 于 博

责任编辑 曹 瑛
责任校对 高 歌

封面设计 张 楠
责任印制 陈伟光

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 北京印刷一厂
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 20.5
字 数 360 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2018 年 12 月第 1 版
印 次 2018 年 12 月第 1 次印刷
定 价 36.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 50738-00

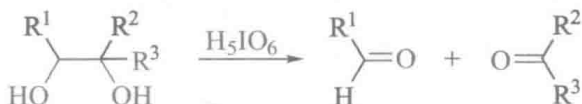
阅读说明

高碘酸氧化邻二醇

——碳链断裂生成醛、酮

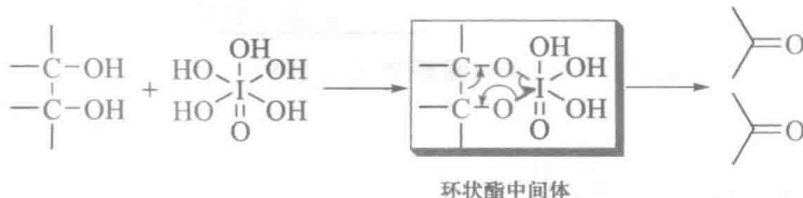
反应名称及其
主要特征

[反应] 高碘酸 (H_5IO_6)、偏高碘酸钠 (NaIO_4 , 习惯上称高碘酸钠) 的水溶液作氧化剂, 可以使连有羟基的碳碳键断开, 生成醛、酮。



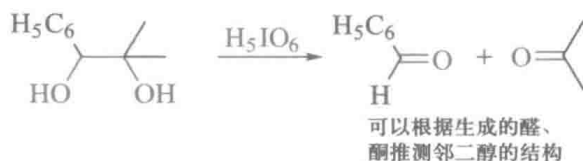
[反应]——反
应简介, 并给出
典型反应; 加粗
表示新成键

[机理] 邻二醇与高碘酸形成环状酯中间体。



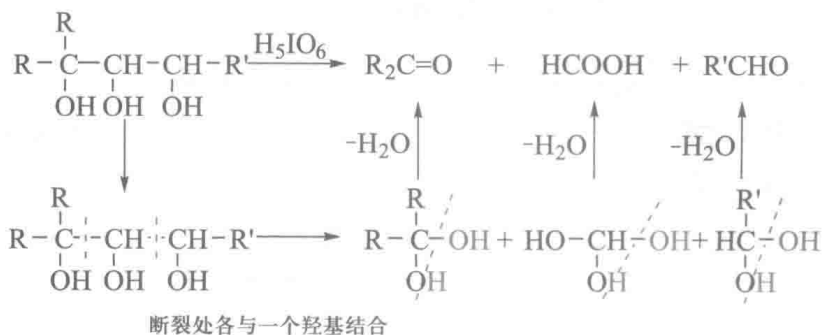
[机理]——机
理简介, 并给
出详细过程;
灰色方框内为
主要中间体,
备注部分为关
键中间体或化
合物名称

[实例]



[实例]——典
型反应举例;
备注部分为产
物特征或重要
化合物名称

[解析]



[解析]——对复杂反应的剖析

[特点]

1. 高碘酸氧化邻二醇的反应是定量进行的, 每个碳碳键的断裂消耗 1 分子高碘酸, 可以根据高碘酸的消耗量和产物推测原化合物的结构。

2. 可以简单地看作醇羟基所连接的碳原子之间的键断裂, 断裂处各与一个羟基结合, 然后失水形成产物。

3. α -羟基酸、 α -二酮、 α -氨基酮、 β -氨基醇类化合物也能进行类似反应。

[特点]——总结反应主要特点

[延伸] 邻二醇与四乙酸铅的反应结果与高碘酸是一样的, 也是经过环状酯中间体



[延伸]——相关反应介绍

反应类型	氧化	特征条件	H_5IO_6	关键中间体	环状酯中间体	典型产物	醛/酮
------	----	------	-------------------------	-------	--------	------	-----

[标签]——反应类型, 特征条件, 关键中间体和典型产物

前 言

有机化学是化学类、化工与制药类、材料类、生物科学类和医学相关专业的核心基础课程。有限学时下,如何将这门涵盖内容多、理论性强的课程讲学好,对师生都是一个较大的挑战。编者将有机化学中常见的 166 个基础反应提炼出来,分别按照“反应”“机理”“实例”“解析”“特点”“延伸”和“标签”等栏目进行描述,这种“碎片化”和“程式化”的编写方式受到年轻学子的喜爱。同时,考虑到这种方式有可能导致学生忽视有机化学原本系统的知识体系,为免于这种情况发生,编者又将所有反应按照“氧化还原反应”“亲核取代反应”“亲电取代反应”“亲核加成反应”“亲电加成反应”“自由基反应”“消除反应”“分子重排反应”和“周环反应”等反应类型划分为 10 个章节,以在增强知识系统性的同时,便于读者进行相似机理反应的对比学习。

本书的初稿由西北大学赵军龙完成,西北民族大学苑沛霖作进一步修改。在本书的编写过程中,笔者的学生刘景维、张耀都、周鹏程和孙文静等同学做了大量的编辑工作。西北大学化学与材料科学学院谢钢教授、胡向东教授、王兰英教授、魏青教授、郭媛教授、周岭教授、王云侠副教授、苟小锋高工等老师提出了很多有价值的建议。天津大学张文勤教授审阅了书稿并给出了建设性的意见和建议,张老师严谨细致的工作让人敬佩。高等教育出版社的曹瑛编辑付出了辛勤的劳动。在此向本书成书过程中给予过帮助和支持的老师和同学致以衷心的感谢!

限于编写水平,疏漏和不妥之处在所难免,衷心希望专家和读者予以批评指正,在此致以真诚的感谢!

赵军龙

2018 年夏于兰州

目 录

第 1 章 氧化还原反应	1
1.1 Birch 还原——碳负离子自由基中间体	2
1.2 炔的化学还原——生成 <i>E</i> 型烯烃	4
1.3 酮的双分子还原——氧负离子自由基偶联	6
1.4 酮醇缩合——酯的双分子还原	8
1.5 Clemmensen 还原——酸性条件下羰基还原脱氧	9
1.6 Wolff-Kishner-黄鸣龙反应——碱性条件下羰基还原脱氧	11
1.7 硫代缩醛(酮)——中性条件下羰基还原脱氧	13
1.8 四氢铝锂——氢负离子还原试剂	14
1.9 四氢铝锂还原酰胺——生成胺	16
1.10 硼氢化钠——氢负离子还原试剂	18
1.11 单糖的还原——生成糖醇	20
1.12 乙硼烷还原——还原羰基	21
1.13 催化加氢——应用广泛的绿色还原方法	23
1.14 炔烃的催化氢化——生成 <i>Z</i> 型烯烃	25
1.15 Rosenmund 还原——选择性还原酰氯得到醛	26
1.16 还原胺化——胺的烃基化	27
1.17 硝基的还原——酸性条件下彻底还原,碱性条件下偶联	29
1.18 Wacker 反应——乙烯氧化为乙醛	31
1.19 烯烃臭氧分解反应——双键断裂生成醛、酮	32
1.20 过氧酸氧化烯烃——环氧水解生成反式邻二醇	34
1.21 高锰酸钾氧化烯烃——酸性条件下碳链断裂,碱性条件下得 顺式邻二醇	36
1.22 炔的氧化——经高锰酸钾或臭氧氧化生成羧酸	38
1.23 苄位的氧化反应——生成苯甲酸	39
1.24 异丙苯氧化法制酚——工业合成苯酚	41
1.25 高碘酸氧化邻二醇——碳链断裂生成醛、酮	43
1.26 Tollens 试剂——鉴别醛	45
1.27 单糖的氧化——糖类的鉴别与结构鉴定	46

1. 28	Sarrett 试剂——选择性氧化醇到醛、酮	48
1. 29	Oppenauer 氧化——可逆地氧化二级醇到酮	50
1. 30	Baeyer-Villiger 氧化——过氧酸向醛、酮插入氧原子	52
1. 31	醛自氧化作用——醛被空气氧化为羧酸	54
1. 32	醚的自动氧化——生成爆炸性很强的过氧化醚	55
1. 33	硫醇(醚)氧化——改变蛋白质的反应	57
第 2 章 亲核取代反应		59
2. 1	卤代烃水解—— S_N1 与 S_N2	60
2. 2	醇与氢卤酸——Lucas 试剂鉴别醇	62
2. 3	醇与卤化磷——可以避免发生重排的 S_N2 反应	64
2. 4	醇与氯化亚砷反应——乙醚中构型保持,吡啶中构型翻转	65
2. 5	Williamson 法合成醚——醇钠与卤代烃的 S_N2 反应	67
2. 6	醚的碳氧键断裂——氢碘酸的亲核取代	69
2. 7	环氧化物开环——制备双官能团化合物	71
2. 8	Gabriel 合成——制备纯的一级胺和氨基酸	73
2. 9	卤代芳烃亲核取代——苯炔中间体	75
2. 10	有吸电子基的芳香亲核取代反应——加成-消除机理	77
2. 11	Chichibabin 反应——吡啶的芳香亲核取代	79
第 3 章 亲电取代反应		81
3. 1	苯的卤化——生成卤代苯	82
3. 2	苯的硝化——生成硝基苯	84
3. 3	苯的磺化——生成苯磺酸	86
3. 4	Friedel-Crafts 烃基化——发生碳正离子重排	88
3. 5	Friedel-Crafts 酰基化——酰基正离子不重排	90
3. 6	氯甲基化反应——生成苄氯	92
3. 7	Gattermann-Koch 反应——芳烃甲酰化	93
3. 8	苯酚芳香亲电取代——容易发生亲电取代	94
3. 9	芳香胺芳香亲电取代——容易发生亲电取代	96
3. 10	Reimer-Tiemann 反应——苯酚邻位甲酰化	98
3. 11	Vilsmeier 反应——苯酚对位甲酰化	100
3. 12	Kolbe-Schmitt 反应——钠盐低温下得邻位产物,钾盐高温下得 对位产物	102
3. 13	重氮盐偶联反应——活泼芳香族化合物与重氮盐反应	104
3. 14	苯的定位取代——第一类邻、对位取代,第二类间位取代	106

第 4 章 亲核加成反应	109
4.1 缩醛(酮)——保护羰基或羟基	110
4.2 糖苷的形成——糖类的环状半缩醛与一分子醇形成的缩醛	112
4.3 羰基加成氢氰酸——生成 α -氰醇	113
4.4 羰基加成亚硫酸氢钠——醛、酮的鉴别和分离提纯	115
4.5 羰基加成氮亲核试剂——生成亚胺	117
4.6 成脎反应——C1、C2 的反应;结构鉴定	119
4.7 三级烯胺——强亲核性	121
4.8 重氮甲烷与活泼氢的反应——甲基化反应	123
4.9 重氮甲烷与酰氯的反应——制备多一个碳原子的羧酸衍生物	124
4.10 重氮甲烷与醛、酮的反应——亚甲基插入反应	126
4.11 Grignard 试剂制醇——制备增长碳链的醇	127
4.12 α, β -不饱和醛(酮)与有机金属试剂——1,2-亲核加成与 1,4- 亲核加成	129
4.13 羧酸衍生物的水解——生成羧酸	131
4.14 羧酸衍生物的醇解——生成酯	133
4.15 羧酸衍生物的酸解——交换酰基	135
4.16 羧酸衍生物的氨解——生成酰胺	137
4.17 酯化反应——一级、二级醇酰氧键断裂,三级醇烃氧键断裂	139
4.18 Hinsberg 反应——胺的分离与鉴定	141
4.19 炔亲核加成——炔与烯的区别	143
4.20 炔的水合——马氏加成生成酮或乙醛	144
4.21 羟汞化-还原脱汞——反式马氏加成	146
4.22 醛的羟醛缩合——生成 α, β -不饱和醛	148
4.23 酮的羟醛缩合——制备不饱和环酮	150
4.24 交叉羟醛缩合——烯醇化的酮与醛缩合	152
4.25 安息香缩合——极性翻转	154
4.26 Cannizzaro 反应——不含 α -H 的醛歧化为羧酸和醇	156
4.27 Claisen 酯缩合——生成 β -酮酸酯	158
4.28 交叉 Claisen 酯缩合——有 α -H 的酯和无 α -H 的酯	160
4.29 Dieckmann 酯缩合——分子内 Claisen 酯缩合	162
4.30 酮酯缩合——有 α -H 的酮和无 α -H 的酯	164
4.31 Darzens 反应——可制备增加一个碳原子的醛、酮	166
4.32 Mannich 反应——含有活泼 α -H 醛、酮的氨甲基化	168

4.33	Reformatsky 反应——有机锌试剂的亲核加成	170
4.34	Perkin 反应——芳醛与酸酐缩合生成 β -芳基- α,β -不饱和羧酸	172
4.35	Knoevenagel 反应——具有活泼亚甲基的化合物与醛、酮缩合	174
4.36	Wittig 反应——生成碳碳双键	176
4.37	硫叶立德——生成环状化合物	178
4.38	Michael 加成——不饱和羰基化合物与烯醇负离子的 1,4-加成	180
4.39	Robinson 增环反应——Michael 加成+羟醛缩合	182
4.40	乙酰乙酸乙酯合成法——制备甲基酮	184
4.41	丙二酸酯合成法——制备取代乙酸	186
4.42	Skraup 反应——合成喹啉	188
第 5 章	亲电加成反应	191
5.1	烯烃与酸加成——碳正离子中间体	192
5.2	共轭烯烃加成——低温下 1,2-加成,高温下 1,4-加成	194
5.3	烯烃与卤素加成——反式加成	196
5.4	硼氢化-氧化反应——顺式反马氏规则加成	198
5.5	烯烃水合——马氏加成	200
5.6	烯烃加成碳烯——生成环丙烷	202
5.7	炔的卤化——反式马氏加成	204
5.8	炔烃的硼氢化——顺式反马氏加成生成醛、酮	206
5.9	醛、酮的 α -H 卤化反应——酸性条件下位阻大侧一卤代,碱性条件下位阻小侧多卤代	207
5.10	卤仿反应——甲基酮的鉴别	209
5.11	Hell-Volhard-Zelinsky 反应——羧酸 α -H 卤化	210
第 6 章	自由基反应	211
6.1	烷烃卤化——自由基取代	212
6.2	烯烃 α -卤化—— α -H 的自由基取代	214
6.3	Sandmeyer 反应——亚铜盐催化的重氮盐自由基取代	216
6.4	Gattermann 反应——铜催化的重氮盐自由基取代	218
6.5	烯烃自由基加成——过氧化物效应	220
6.6	苯的加成——三个双键同时加成	222
第 7 章	消除反应	225
7.1	卤代烃消除反应——Zaitsev 烯烃	226

7.2	邻二卤代烃失卤——E1cb 机理	228
7.3	醇分子内脱水——Zaitsev 烯烃	230
7.4	醇分子间脱水——生成醚	232
7.5	醇酸脱水——分子内酯化与分子间酯化	234
7.6	羧酸酯热裂——顺式共平面消除	236
7.7	季铵碱热消除——E2 反式共平面消除	238
7.8	Cope 消除——E2 顺式共平面消除	240
7.9	Hunsdiecker 反应——自由基脱羧卤化	241
7.10	Cristol 反应——自由基脱羧卤化	242
7.11	二元羧酸脱羧——脱羧或脱水	243
第 8 章	分子重排反应	245
8.1	碳正离子重排——形成更稳定的碳正离子	246
8.2	Pinacol 重排——电子密度大的基团优先迁移	248
8.3	Tiffeneau-Demjanov 扩环重排——制备扩增一个碳原子的环酮	250
8.4	Fries 重排——高温下得邻位产物,低温下得对位产物	252
8.5	Beckmann 重排——酮肟反位重排生成酰胺	254
8.6	二苯羟乙酸重排——二苯乙二酮分子内 Cannizzaro 歧化	256
8.7	Hofmann 重排——酰基氮烯重排生成异氰酸酯	258
8.8	Favorskii 重排——碱性条件重排生成羧酸或羧酸衍生物	260
8.9	Stevens 重排——含活泼亚甲基的铊盐和铵盐	262
8.10	联苯胺重排——主要为对位产物	264
第 9 章	周环反应	267
9.1	σ 键迁移反应—— $H[1,j]\sigma$ 迁移和 $C[i,j]\sigma$ 迁移	268
9.2	Claisen 重排—— $C-O[3,3]\sigma$ 迁移	270
9.3	电环化反应—— $4n\pi$ 电子光照对旋	272
9.4	环加成反应——光照 $[2+2]$ 环加成,加热 $[4+2]$ 环加成	273
9.5	Diels-Alder 反应—— $[4+2]$ 环加成	274
第 10 章	其他一些重要化合物及反应	277
10.1	Kiliani 氰化增碳法——醛糖的递升	278
10.2	Ruff 降解——醛糖的递降	279
10.3	β -酮酸酯的水解——稀碱成酮水解,浓碱成酸水解	281
10.4	Wurtz 合成——制备对称烷烃	283
10.5	Grignard 试剂——活泼的有机镁试剂	284
10.6	有机锂化合物——烷基锂与二烷基铜锂	286

10.7	有机镉试剂——活性较低的有机金属化合物	287
10.8	Ullmann 反应——吸电子有利的卤代芳烃偶联	288
10.9	端炔化物——弱酸性的端炔与强碱形成金属炔化物	290
10.10	氮烯——具有很强的亲电性	291
10.11	叠氮化合物——具有很强的亲核性	293
10.12	烯酮——内酐,高效的酰化剂	294
10.13	亚硝酸与脂肪胺的反应——鉴别胺	295
10.14	亚硝酸与芳香胺的反应——生成芳基重氮盐	296
10.15	苯磺酸——磺酸基可作为保护基团	298
10.16	卤代羧酸——卤原子与羧基的距离决定反应	300
10.17	环烷烃——小环烷烃不稳定,大环烷烃较稳定	301
10.18	α -羟基酸——交酯;氧化为少一个碳原子的醛	303
10.19	萘——非极性溶剂 α 位,极性溶剂 β 位	304
10.20	蒽、菲——9,10 位活泼	306
10.21	吡咯、呋喃、噻吩——富电子体系,与苯酚相似	307
10.22	吡啶——缺电子体系,与硝基苯相似	309
10.23	喹啉、异喹啉——相当于苯并吡啶	311
主要参考资料		313

第 1 章 氧化还原反应

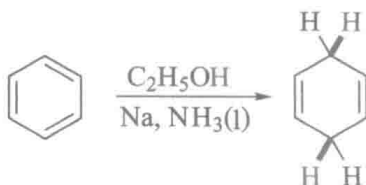
一般情况下,有机化合物反应部位原子周围的电子密度降低,即氧化数增加的过程称为氧化反应,而氧化数减少的过程称为还原反应。氧化还原反应是官能团互相转变的重要途径。

1.1 Birch 还原——碳负离子自由基中间体

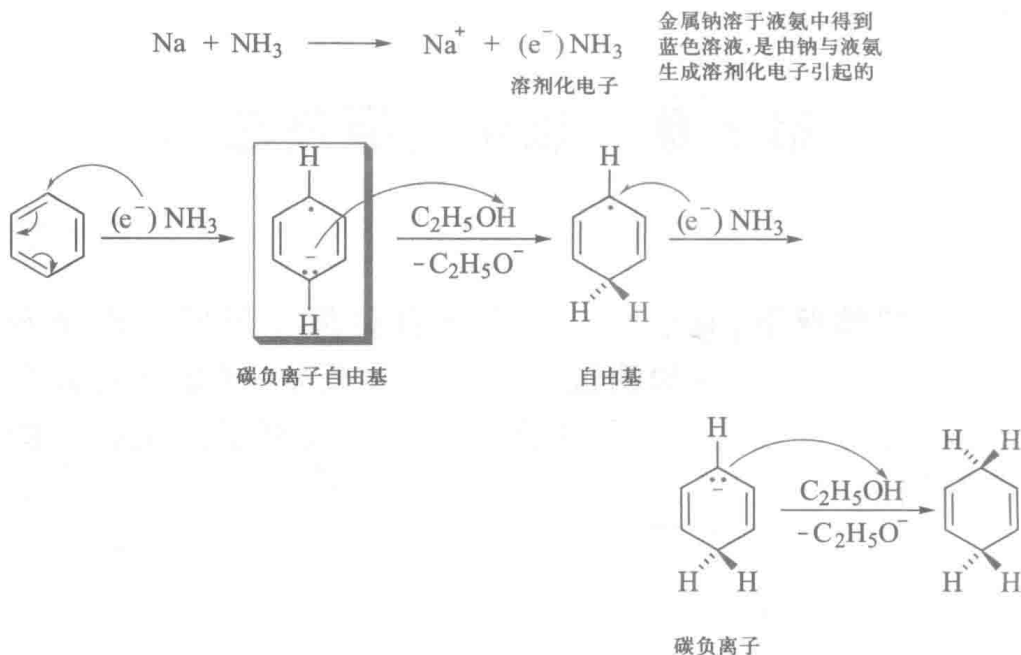
[反应] 碱金属(Li、Na 或 K)在液氨和醇中将苯环还原成不共轭的 1,4-环己二烯结构单元。



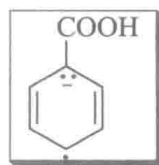
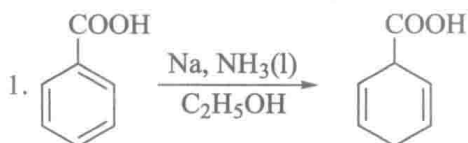
溶剂化电子



[机理] 溶剂化电子对苯环共轭加成, 形成碳负离子自由基; 碳负离子依次夺氢。



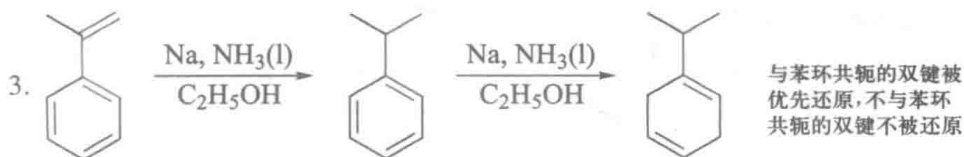
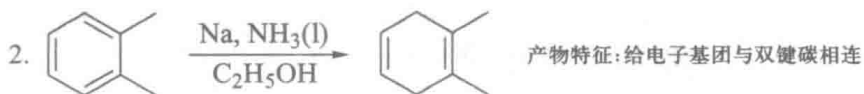
[实例]



产物特征: 吸电子基团避免与双键碳相连



Birch 还原



Birch 还原

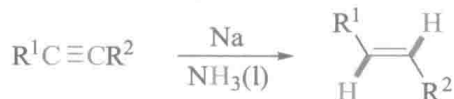
[特点]

1. 利用芳香族化合物合成脂肪族衍生物的方法。
2. 尽管还原后的非芳香性双键体系更为活泼, 该反应却能停留在 1,4-环己二烯类化合物阶段。
3. 与吸电子基团相连的碳负离子自由基中间体稳定, 环上连有吸电子基团的苯环反应速率远快于带有给电子基团的苯环。
4. 孤立烯烃不能在此条件下被还原; 炔烃在液氨中用钠还原, 生成 *E* 型烯烃。

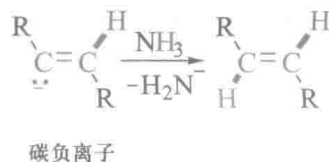
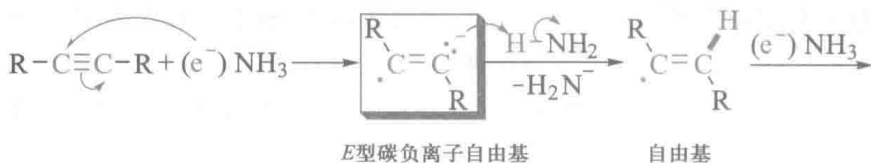
反应类型	还原	特征条件	$\text{Na}/\text{NH}_3(\text{l})/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	关键中间体	碳负离子自由基	典型产物	1,4-环己二烯
------	----	------	---	-------	---------	------	----------

1.2 炔的化学还原——生成 *E* 型烯烃

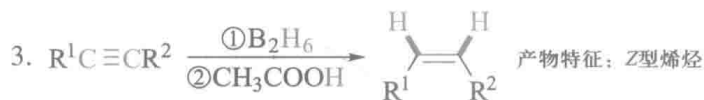
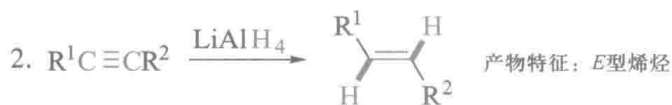
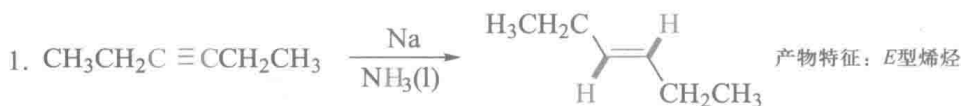
[反应] 在液氨中用钠还原炔烃, 得到 *E* 型烯烃。



[机理] 溶剂化单电子进攻炔碳原子, 形成 *E* 型碳负离子自由基; 碳负离子依次夺氢。



[实例]



[特点]

1. 炔烃在液氨中用钠还原, 生成 *E* 型烯烃; 炔烃用 LiAlH_4 还原, 也生成 *E* 型烯烃。

2. 炔烃在硼氢化-还原反应条件下, 生成 *Z* 型烯烃。

3. 炔烃在 Lindlar 催化剂(钯附着于碳酸钙及少量氧化铅上,使催化剂活性降低)作用下催化氢化,得 *Z* 型烯烃。

反应 类型	还原	特征 条件	$\text{Na}/\text{NH}_3(\text{l})$	关键 中间体	碳负离子自由基	典型 产物	<i>E</i> 型烯烃
----------	----	----------	-----------------------------------	-----------	---------	----------	--------------