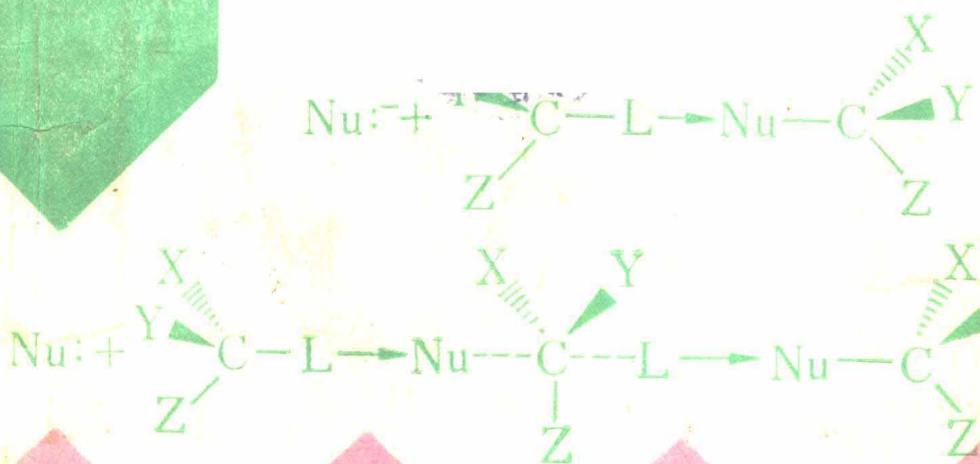


基础有机化学

人名反应 111 例

● 齐立权 编著



● 辽宁大学出版社

基础有机化学人名反应100例

齐立权 编著

辽宁大学出版社

一九九〇年·沈阳

责任编辑 马 静
封面设计 邹本忠
责任校对 依 人

基础有机化学人名反应100例

齐立权 编著

辽宁大学出版社出版 (沈阳市崇山西路3段4号)
辽宁省新华书店发行 朝阳市新华印刷厂分厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 16.31 字数: 410千

1990年8月第1版 1990年8月第1次印刷

印数: 1—2,000

ISBN 7-5610-0899-6

○·25 定价: 6.50元

内 容 提 要

本书是为各类学习基础有机化学的学生编写的一本具有手册性质的重要参考资料。也可供教师和其他有关人员参考。

本书筛选了各类基础有机化学教科书中经常出现的人名反应 (name reaction) 100例进行了解析。解析层次清楚、内容简明扼要、文字通俗易懂。同时在解析中还介绍了一些著名有机化学家的传略。本书能与各类基础有机化学教材配套使用。因此, 本书具有普及性、科学性、趣味性, 它是各类学生学习基础有机化学的一本重要辅助教材。

书后还附有13个总结性的附录。

序

辽宁大学化学系齐立权同志多年从事基础有机化学教学工作，编写了“基础有机化学人名反应100例”一书，作为初学有机化学者的一种辅助资料。同类的书籍国外已编写了多种，但据序者所知，在国内编写的尚屈指可数。用人名命名有机反应，目前还有不同意见。因为一个人名，有时可以有几个以他命名的反应，还有姓同而名不同的命名反应，往往容易混淆，因此这一问题，尚待进一步研究。但在基础有机化学中已沿用惯习的人名反应，都同意无再作更改的必要。本书所搜集的100例，是学生应当掌握的常见反应。除此外，作者还为大多数的反应发现者的简历作了介绍，使学生初步接触一点化学史的资料，这对将来进一步学习，是非常有益的。目前多数化学系没有设置化学史课程，序者认为，这是一个缺陷。学习任何一门科学，有关的历史知识，是完全必要的。还有应当在此提出的，就是在教科书中，对某一反应的使用范围不可能作很多的介绍，本书对此，作了适当的补充，搜集了不少有代表性的范例，对学习以及将来进行研究工作，也是很有帮助的。

我国目前已出版的基础有机化学教材仅有为数不多的几本，至于辅助教材，则更为缺乏，而初学者们对这类补充的资料，往往是很需要的。本书可以作为基础有机化学教材辅助读物建设的一部分。序者希望本书出版后，在教学第一线的同志们，对辅助教学资料，努力钻研，有所创新，编写更多的书籍，为提高我们的教学质量，作出贡献。

邢其毅

1988年7月于北京大学

目 录

- 一、魏勒 (F. Wöhler) 尿素合成——生命力学说的破
产..... 1
- 二、库切洛夫 (M. Kucherov) 反应——炔属烃类的
水化..... 7
- 三、狄尔斯—阿尔德 (O. Diels-K. Alder) 反应——双
烯合成..... 12
- 四、付瑞德—克拉佛兹 (C. Friedel-J. M. Crafts) 反
应——烷基化和酰基化..... 24
- 五、格林尼亚 (V. Grignard) 反应——有机镁化合物生
成..... 34
- 六、武兹 (C. A. Wurtz) 反应——高级对称烷烃合
成..... 46
- 七、武兹—费特息 (C. A. Wurtz-R. Fittig) 反应
——烷基芳香烃合成..... 49
- 八、威廉森 (A. W. Williamson) 反应——醚的合
成..... 52
- 九、康尼查罗 (S. Cannizzaro) 反应——无 α -H醛的
歧化..... 58
- 十、齐申科 (V. Tischenko) 反应——醛歧化后成
酯..... 64
- 十一、克莱门森 (E. Clemmensen) 还原法——在酸性
介质中羰基变为亚甲基..... 68
- 十二、乌尔夫—凯惜纳 (L. Wolff-N. M. Kishner) —
黄鸣龙 (Huang Minlon) 还原法——在碱性介

质中羰基变为亚甲基	71
十三、蒲尔金 (W. H. Perkin) 缩合反应—— α 、 β 不 饱和酸的生成	76
十四、斯陶柏 (H. Stobbe) 反应——醛酮与丁二酸酯羟 醛型缩合	84
十五、克脑文格 (E. Knoevenagel) 反应——在有机碱 催化下羟醛型缩合	87
十六、加特曼—科克 (L. Gattermann-J. A. Koch) 反应——芳环上的甲酰化	92
十七、加特曼 (L. Gattermann) 芳醛合成法, 加特曼 —亚当斯 (L. Gattermann-R. Adams) 芳醛 合成法——芳环甲酰化	95
十八、赫尔—乌尔哈—泽林斯基 (C. Hell-J. Volhard-N. D. Zelinsky) 反应—— α -卤代酸的制备	99
十九、达参 (G. Darzens) 反应—缩水甘油酸酯合 成	103
二十、克莱森 (R. L. Claisen) 酯缩合反应——乙酰乙 酸乙酯类合成	107
二十一、瑞佛尔马斯基 (S. Reformatsky) 反应—— β - 醇酸酯制备	112
二十二、克莱森—斯密特 (L. Claisen—J. G. Schmidt) 反应—— α 、 β 不饱和羰基化合物生成	118
二十三、盖布瑞尔 (S. Gabriel) 反应——伯胺合成 法	124
二十四、霍夫曼 (A. W. Hofmann) 酰胺降解反应 (重 排) ——伯胺制备法	131
二十五、克尔提斯 (T. Curtius) 反应 (重排) ——伯 胺生成	139
二十六、希米特 (K. F. Schmidt) 反应 (重排) ——羧	

酸降解制一级胺	144
二十七、桑德迈尔 (T. Sandmeyer) 反应——重氨基 被卤素取代	148
二十八、齐齐巴宾 (A. E. Chichibabin) 反应——吡 啶氨基化作用	155
二十九、席曼 (G. R. A. Schiemann) 反应——芳香 氟化合物制备	15
三十、麦尔外因—彭杜尔夫—维兰 (H. Meerwein-W. Ponndorf-A. Verley) 羰基还原反应——异 丙醇铝的应用	160
三十一、布兰克 (G. L. Blanc) 反应——芳环氯甲基 化	164
三十二、柯尔伯 (H. Kolbe) 反应——脂肪酸电解	168
三十三、柯尔伯—施密特 (H. Kolbe-R. Schmitt) 反 应——酚酸合成	172
三十四、狄克曼 (W. Dieckmann) 酯缩合反应——环 酮生成	176
三十五、瑞穆尔—蒂曼 (K. Reimer-F. Tiemann) 反 应——酚醛合成	180
三十六、费歇尔 (E. Fischer) 吡啶合成反应——吡啶 环系重要合成法	186
三十七、弗里斯 (K. Fries) 重排——酚酯转变为酚 酮	192
三十八、克莱森 (R. L. Claisen) 重排——乙烯基烯丙 基醚 [3,3] σ 迁移反应	198
三十九、乌尔夫 (L. Wolff) 重排——阿尔登特—艾司特 尔特 (F. Arndt—B. Eistert) 反应——高 级羧酸制备	204
四十、法沃斯基 (A. J. Favorsky) 反应 (重排) ——	

α -卤代酮的重排	210
四十一、拜克曼 (E. O. Beckmann) 重排——酮肟重排	214
四十二、洛森 (W. C. Losson) 重排——异羟肟酸降解为异氰酸酯	222
四十三、史蒂文斯 (T. S. Stevens) 重排——鎧内盐 (ylide) 重排	226
四十四、满尼赫 (C. Mannich) 反应——胺甲基化反应	230
四十五、麦克尔 (A. Michael) 反应——共轭加成反应	239
四十六、鲁滨逊 (R. Robinson) 关环反应——双环不饱和酮合成	248
四十七、魏梯锡 (G. Wittig) 反应——羰基成烯作用	253
四十八、布朗 (H. C. Brown) 硼氢化反应——由硼烷到有机硼烷	267
四十九、瓦尔登 (P. Walden) 转化—— S_N2 反应的标志	275
五十、格里斯 (P. Gries) 重氮化反应——重氮盐的制备	280
五十一、欧芬脑尔 (R. V. Oppenauer) 氧化法——麦尔外因—彭杜尔夫—维兰 (H. Meerwein—W. Ponndorf—A. Verley) 反应的逆反应	286
五十二、斯克劳普 (Z. H. Skraup) 反应——喹啉合成法	290
五十三、楚加耶夫 (L. Chugaev) 反应——黄原酸酯热分解	297
五十四、艾尔柏斯 (K. Elbs) 反应——多环芳烃的合	

成	302
五十五、鲍维特—勃朗克 (L. Bouveault—G. Blanc) 反应——酯还原为一级醇	306
五十六、刘卡特 (R. Leuckart) 反应——从羰基化合物制备胺类	309
五十七、阿尔登特—艾司特尔特 (F. Arndt—B. Eistert) 反应——高一級羧酸合成法	314
五十八、刚穆伯 (M. Gomberg) 反应或刚穆伯—巴赫曼 (M. Gomberg—W. E. Bachmann) 反应 或刚穆伯—巴赫曼—海曼 (M. Gomberg—W. E. Bachmann—D. H. Hey) 反应——芳核上的 芳基化	319
五十九、普朔尔 (R. Pschorr) 反应——多环化合物合 成法	324
六十、布赫尔 (H. Th. Bucherer) 反应——萘酚转 变为萘胺的简便方法	329
六十一、达金 (H. D. Dakin) 反应——多元酚类的制 备	332
六十二、毕歇尔—纳皮尔拉斯基 (A. Bischler—B. Napieralski) 合成法——1—取代异喹啉的合 成	336
六十三、赫施 (K. Hoesch) 合成法——酚的酰基化反 应	340
六十四、科普 (A. C. Cope) 反应——叔胺氧化物受 热分解	343
六十五、科普 (A. C. Cope) 重排——1,5—二烯 的 [3,3]- σ 迁移反应	346
六十六、拜耶尔—魏立格 (A. Baeyer—V. Villiger) 反 应——醛或酮氧化重排为酸或酯	349

六十七、马兰巴得 (M. Malaprade) 反应——二醇高碘酸裂解	355
六十八、伯奇 (A. J. Birch) 还原反应——1,4-环己二烯类生成	358
六十九、蔡塞尔 (S. Zeisel) 醚类裂解——甲氧基测定法	362
七十、李本 (A. Lieben) 碘仿试验——含有 CH_3CO -和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ -结构的鉴定	366
七十一、霍夫曼 (A. W. Hofmann) 彻底甲基化——测定结构未知的胺类	369
七十二、霍夫曼-赞德 (K. A. Hofmann-J. Sand) 反应——烯烃汞化作用	373
七十三、埃斯韦勒-克拉克 (W. Eschweiler-H. T. Clarke) 反应——含有甲基的 3° 胺制备	376
七十四、霍纳尔 (L. Horner) 反应——Wittig 反应的重要改良法	379
七十五、威尔斯麦尔 (A. Vilsmeier) 反应——芳香化合物甲酰化	382
七十六、小蒲尔金 (W. H. Perkin, Jr) 反应——普通环系合成法	385
七十七、索普 (Y. F. Thorpe) 反应——通过腈制得酮和环酮	389
七十八、普林斯 (H. J. Prins) 反应——烯烃和醛的缩合	393
七十九、普梅雷尔 (R. Pummerer) 反应—— α -酰氧基硫醚的生成	397
八十、帕尔-克诺尔 (C. Paal-L. Knorr) 合成法——含硫或含氮五元杂环类的合成	400
八十一、赫立斯 (C. Harries) 臭氧化反应——碳碳双	

键位置的确定	403
八十二、范斯莱克 (D. D. Van Slyke) 1° 胺测定—— 氨基酸与亚硝酸的反应	407
八十三、阿尔布佐夫 (A. E. Arbuzov) 反应——由醇 制卤代烷	409
八十四、柯齐 (J. K. Kochi) 反应——羧酸脱羧卤 化	412
八十五、汉斯狄克 (H. Hunsdiecker) 反应——羧酸银 盐降解	414
八十六、科瑞—郝思 (E. J. Corey-H. House) 反应 ——应用二烷基铜锂制备烷烃	417
八十七、瑞丕 (W. Reppe) 环辛四烯合成法——实验室 珍品的突破	419
八十八、松德海穆 (F. Sondheimer) 炔烯合成法—— 末端二炔烃的应用	422
八十九、卢卡 (Lucas) 试验—— 1° 、 2° 、 3° 醇的鉴定反 应	425
九十、吐伦 (B. Tollens) 试验——醛的定性反应	426
九十一、斐林 (Fehling) 试验——脂肪醛的定性鉴 定	428
九十二、科恩布伦 (N. Kornblum) 反应——对酸碱不 稳定的醛制备	430
九十三、罗森孟德 (K. W. Rosenmund) 还原反应—— 酰氯转变为醛	432
九十四、兴斯堡 (O. Hinsberg) 反应—— 1° 、 2° 、 3° 胺鉴 定反应	435
九十五、莫利施 (Molisch) 反应——糖类化合物的定性 反应	438
九十六、克利安尼 (H. Kiliani) 合成法——低级醛糖变	

为高级醛糖	440
九十七、佛尔 (A. Wohl) 糖递降反应——高级醛糖变 为低级醛糖	442
九十八、芦福 (O. Ruff) 糖递降法——高级糖转变为低 级糖	444
九十九、哈武斯 (R. D. Haworth) 反应——芳环上四 个碳原子的引入	445
一百、刚穆伯 (M. Gomberg) 三苯甲基游离基发现 ——证明自由基的存在	447
附录1 基础有机化学人名反应100例索引 (按英文字母 顺序编排)	449
附录2 基础有机化学中常用的符号和缩写	454
附录3 基础有机化学中的电子效应	458
附录4 基础有机化学中的异构现象	460
附录5 基础有机化学中的重要规律或规则	462
附录6 脂肪族化合物主要性质导学图	466
附录7 芳香族化合物主要性质导学图	467
附录8 Grignrd试剂和芳香族重氮盐主要性质导学 图	468
附录9 有机合成艺术的基础训练	469
附录10 诺贝尔 (A. Nobel) 传略及诺贝尔奖金	493
附录11 历届获诺贝尔 (A. Nobel) 化学奖名单	496
附录12 有机化学史中重要大事年表	504
附录13 近年来国内出版的主要基础有机化学教材及参考 书	508

一 魏勒(F. Wöhler) 尿素合成 ——生命力学说的破产

A. 反应概述

魏勒(F. Wöhler, 1800—1882) 德国化学家, 柏则里(J. J. Berzelius, 1779—1848) 的学生, 哥廷根(Göttingen) 大学教授。

大致与英国著名化学家道尔顿(J. Dalton, 1766—1844) 提出原子论同时, 享有盛名的瑞典化学家柏则里在1806年为“有机物”下了最初的定义。他把所有可燃物质都叫有机物, 因为它们都是直接或间接地来自活的机体。原子论建立以后, 化学在研究无机化合物的同时, 也开始了对有机物的研究, 柏则里在1817年指出: “所有的有机物质都是复合基的氧化物, 植物物质的基一般含有碳和氢, 动物物质的基一般含有碳、氢、氮”。但是柏则里和其他化学家一样, 当时却都还在沿袭着流行的“活力论”的传统观念, 认为有机物是神秘的“生命力的产物”, 只有具有“生命力”的生物活体才有制造有机物的能力, 试图用化学方法从无机物中制取有机物是徒劳的。这样便在有机物和无机物之间设下了一条不可逾越的鸿沟。

但是柏则里的学生, 年轻的德国化学家魏勒却从对同分异构现象的实验研究中找到了一条把有机化学同无机化学联系起来的道路, 第一次打破了有机化学和无机化学之间的森严界限。

1824年魏勒在研究氰酸铵的同分异构物的时候, 用氰酸(HOCN)和氨水(NH₃OH)相作用, 得到了氰酸铵和水, 氰酸、氨水、氰酸铵都是公认的无机化合物。可是当他蒸发氰酸铵的水溶液时, 却发现氰酸铵受热以后形成了一种白色结晶物质, 特别使他惊异的是这种白色结晶物的性质竟显示它是在

有机物——尿素。最初魏勒自己也不敢相信这一结果，但他经过反复实验和4年的研究，最终证明由无机物 NH_4OCN 得到的白色结晶确实就是动物肾脏的代谢物尿素（事实上尿素即氰酸铵的同分异构物）。这样，魏勒才于1828年发表了他的著名论文“论尿素的人工合成”。28岁的魏勒正式公布这一发现开创了有机化学人工合成的新纪元，宣告“生命力”学说开始破产。

魏勒曾把这一发现告诉他的老师柏则里。用魏勒的话说是这样的：“我应当告诉您，我制造出尿素，而且不求助于肾或动物——无论是人或犬”。这一发现当时并没有得到他的老师“生命力”学说创始人柏则里和一些化学家的承认。柏则里曾经挖苦地说，谁只要一踏上以尿取得不朽名望的道路必然走进死胡同。尽管他15年后还坚持有机物的产生必须靠某种“神秘的、不知道的、抗拒任何理论解释的生命作用在进行干预”。然而魏勒所开创的道路——由无机物进行有机物的人工合成却取得了一系列进展并加速了有机合成的进程。如1845年德国化学家柯尔贝（A. W. H. Kolbe, 1818—1884）从氯化硫制取醋酸，在有机化学文献中第一次使用“合成”的概念宣布：“以前只知道醋酸是有机物氧化的产物，现在醋酸几乎可以马上从其元素合成出来”。1854年德国化学家柏赛罗（M. Berthelot, 1827—1907）合成脂肪并在1860年出版了一部讨论有机合成的专著。1861年俄国化学家布特列洛夫（A. M. Butlerov, 1828—1886）合成己糖。1887年德国化学家费歇尔（E. Fischer, 1852—1919）合成葡萄糖和果糖，1884至1906年间他还合成了几种嘌呤类化合物和多肽。我国于1953年开始了人工合成胰岛素的研究工作，经过5年多的时间就完成了牛胰岛素的全合成。这是当时世界上第一次用人工方法合成的与天然产物完全相同的分子量最大的多肽。从无机物合成有机物的功绩正如恩格斯在“自然辩证法”一书中所说：“一个

跟一个地从无机物制造出所谓有机化合物，从而扫除了这些所谓有机化合物的神秘性的残余”。

这里还要说明，虽然柏则里与魏勒在后来学术问题上有分歧，但他们师生的关系并没有由于学术上的观点不同而完结。请看下面史实。

柏则里是瑞典斯德哥尔摩（Stockholm）医学院化学兼医学教授。对化学上的贡献极多，如测定当时已知各元素的原子量，并发现硒元素、铈土，又分离取得硅、钍和锆三元素。他一生献身科学事业，到了57岁的晚年才结婚。1836年1月29日他写给魏勒的信中说：“是的，亲爱的朋友——魏勒，我现在是一位新婚后才6个星期的新郎。我已经开始知道另一方面的生活，这种生活我以前只有错误的概念或者根本没有概念。”新娘比柏则里小30多岁，可是他们婚后生活十分幸福。从上面的信可以看出柏则里和魏勒关系的密切。魏勒也是一个很细心的人，他和老师每月都通信，柏则里始终是他心目中最敬爱的人，他将柏则里给他的信都保存起来。1848年柏则里逝世，魏勒把全部书信都交给了瑞典科学院，共有几百封之多，可见魏勒对他的老师崇敬之情，并为柏则里写过纪念文章。

关于魏勒的生平与贡献已载入了化学史册。

魏勒1800年7月31日生于美因河畔法兰克福（Frankfurt）附近的埃歇海姆村（Eschschheim）。他父亲是个富绅，急公好义。幼年时常跟他父亲学美术，他在小学时并无特别过人的地方。他喜欢作油画和蚀刻，还爱吟诵德国著名诗歌。到了20岁他父亲送他到马尔堡（Marburg）大学学医，一年后（1821年），慕化学家格美林（L. Gmelin）之名转学到海德堡（Heidelberg），1823年9月2日获外科和产科医学博士，并经Gmelin介绍去瑞典从师柏则里。1824年回国后不久即在柏林工艺学校（Gewerbeschule）从教6年，共发表

论文 22 篇，曾先后分离出 Al, Be, B, Si 等。1832 年他和李比希 (J. Von Liebig, 1803—1873) 在合作中曾发现许多有机物有一个共同的基团，从而提出了有机物由基团组成的基团理论。他和李比希还有著名的尿酸研究。1862 年他发现 CaC_2 ，1865 年他指出有机化合物中 Si 和 C 类似。从 1836 年起，魏勒在哥廷根 (Göttingen) 担任化学教授一直到 1882 年 9 月 23 日逝世，共有 46 年，若连在柏林和在卡塞尔 (Cassel) 而论，几乎过了 60 年的教学与科研生涯，他的学生至少也有几万，从各国来的学生都有，尤其是美国来的更多。他以良师著名。他有许多“高足”如 H. Kolbe, Fittig, Beilstein 等。

魏勒是一位多才多艺的德国化学家。他一生所得荣誉纪念共有 317 种，据英国皇家学会的科学目录，他个人的论文有 270 余篇，与李比希或他人合作的有 40 余篇，目录所未载的也还有些。他的主要著作有：“无机化学之基础” (1831)，共 15 版；“有机化学之基础” (1840)，有 6 版；“化学分析中的实际练习” (1853)，此书主要讲他矿物研究的结果，1861 年再版时，改名为“矿物分析之实例”。他还翻译过柏则里的教科书和年报，又与李比希合编“化学词典”并和李比希一样做过“化学配药杂志”的编辑者。魏勒生平知足常乐。工作乐，居家乐，交友乐，然而他终身乐趣，几乎无日不在化学之中，他不是学化学，就是教化学，研究化学。

最后还要说一下魏勒与李比希的关系。魏勒与李比希同是德国化学大家，同是有机化学的创造者，他们二人的历史，至少有一部分是分不开的但是二人的个性迥然不同，李比希是个激烈的、爽快的，辩论时不免急躁，对人家稍有错误的地方，不肯宽恕，有时不免批评得过火。但人家还是敬他爱他，他常以改革为其职志。而魏勒是个温柔的、耐心的，遇到别人的恶意攻击，仍保持不动声色的态度，对于每一个问题必详加思索