

日本化学会编

实验化学讲座

有机合成—— 醛、酮、醌

程志明 徐逸楣 张一宾 译
丁新腾 校



上海科学技术文献出版社

日本化学会编

有机合成 醛·酮·醌

程志明 徐逸楣 张一宾 译
丁新腾 校

上海科学技术文献出版社

日本化学会编实验化学讲座

有机合成醛·酮·醌

程志明 徐逸楣 张一宾 译 丁新腾 校

*

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路2号 邮政编码200031)

全国新华书店经销

上海教育学院印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张16.5 字数384 000

1997年4月第1版 1997年4月第1次印刷

印数: 1-1 000

ISBN7-5439-0911-1/T·429

定价: 34.00元

《科技新书目》400-319

发 刊 词

为了促进化学的发展,我们曾将“实验化学讲座”以新的形式即“新实验化学讲座”继续发行,至今已经十几年过去了。其间化学研究在理论和实验两方面都有惊人的进步。特别是围绕着各种物质的合成、激光、利用电子学的仪器,以及电子计算机的发展,都正在对化学将来的动向起着显著的影响。

抓住这一时机,为了完成编写从 20 世纪向 21 世纪过渡的有用的化学实验指导书,日本化学会计划再次出版“实验化学讲座”,这就促进了本书的编写。鉴于化学以多种物质为研究对象,因此编写化学实验书的难处在于:如何在限定的篇幅内调节好总论(基本概念)及对于各类化合物的分述之间的关系。所幸我们得到日本全国第一线研究工作者的全面协助,终于克服了困难,使集成 30 卷的本讲座得以发行。

现今,在建立学科体系中,已经进入以地球规模或宇宙规模对学科本身进行研究的时代了。构成其基础的领域之一是情报工作、电子学、新物质的开发等,没有这些话,恐怕就会受限制而难以发展。至于对解决地球的环境问题,化学所要完成的任务在此也毋庸赘述。

由此可见,化学是基础科学中有着极其重要任务的学科领域,是在具体推动研究的物质分析、合成、结构剖析以及物化常数测定等各个基于小型实验上累积起来的极有意义的领域。有鉴于此,将其汇集成全卷。此“第 4 版实验化学讲座”如对这些领域的发展起到作用的话,将是对担任参与出版的 700 余名工作

者的努力的回报。但愿本书对实际工作者有所裨益。

1990 年夏

編集委员长 井口洋夫

第4版实验化学讲座編集委員会

編集委員長

井口洋夫 分子科学研究所

編集委員

秋叶欣哉 広島大学理学部

荒田洋治 东京大学药学部

饭岛孝夫 学习院大学理学部

稻津孝彦 九州大学理学部

井上祥平 东京大学工学部

大野惇吉 京都大学化学研究所

大桥裕二 东京工业大学理学部

小尾欣一 东京工业大学理学部

金丸文一 大阪大学产业科学研究所

木田茂夫 九州大学理学部

木下 實 东京大学物性研究所

楠本正一 大阪大学理学部

黑田晴雄 东京大学理学部

桑嶋 功 东京工业大学理学部

清水刚夫 京都大学工学部

铃木信男 东北大学理学部

铃木仁美 京都大学理学部

徂徠道夫 大阪大学理学部

* 田隅三生 东京大学理学部

富永 健 东京大学理学部
* 中村 晃 大阪大学理学部
* 藤嶋 昭 东京大学工学部
* 丸山和博 京都大学理学部
* 诸熊奎治 分子科学研究所
山本 尚 名古屋大学工学部
山本嘉则 东北大学理学部
吉原经太郎 分子科学研究所

(按五十音顺序排列, * 为編集干事)
(1990 年 9 月)

执笔者

宇野英满	爱媛大学机器分析センター
大久保正夫	佐贺大学理工学部
大须贺笃弘	京都大学理学部
小野 昇	爱媛大学理学部
谷利陆平	立命馆大学理工学部
成田吉徳	京都大学理学部
丸山和博	京都大学理学部
吉田 弘	静岡大学工学部

(按五十音顺序排列)

(1990 年 12 月)

前 言

有机合成(Ⅲ)所载内容有醛、酮、醌、烯酮及有机过氧化物的合成法。醛和酮本身就是一类重要的有机化合物,由于它们的反应活性较高,作为各种有用化合物合成的起始原料便大有价值。所以有关醛、酮的合成约占本卷篇幅的85%。特别是醛的新合成法的开发更是非常惊人。本卷所收集的范围大致选择收率在80%以上者为准。因此着重收取对实验人员有较大利用价值的合成法。实验举例也尽量加以充实,使其为实际应用带来方便。

所幸的是终于达到了编集的初衷,希望本书成为读者便于使用的实验书。如有斧正之处,务请指出,敬此搁笔。

1990年11月

丸山和博

译者的话

本书系日本化学会编的第四版《实验化学讲座》系列丛书中的第21卷—有机合成Ⅲ 醛·酮·醌。该书经《实验化学讲座》編集委員、日本京都大学理学部丸山和博教授允诺,现译后介绍给我国广大从事有机化学工作的科研、生产和管理人员。

系列丛书共分30卷,包括:(1)基本操作Ⅰ;(2)基本操作Ⅱ;(3)基本操作Ⅲ(计算机);(4)热、压力;(5)核磁共振;(6)分光Ⅰ;(7)分光Ⅱ;(8)分光Ⅲ;(9)电学、磁场;(10)衍射;(11)反应和速度;(12)物质的功能性;(13)表面、界面;(14)核、放射线;(15)分析;(16)无机化合物;(17)无机配位体、螯合配位体;(18)有机金属配位体;(19)有机合成Ⅰ—烃类、卤代化合物;(20)有机合成Ⅱ—醇、胺;(21)有机合成Ⅲ—醛、酮、醌;(22)有机合成Ⅳ—酸、氨基酸、肽;(23)有机合成Ⅴ—氧化反应;(24)有机合成Ⅵ—杂元素、典型金属元素化合物;(25)有机合成Ⅶ—用有机金属试剂合成;(26)有机合成Ⅷ—不对称合成、还原、糖、标记化合物;(27)生物有机;(28)高分子合成;(29)高分子材料;(30)总索引。

本书详细地介绍了醛、酮、醌、乙烯酮、有机过氧化物的合成方法。文中对每类化合物除有一综合介绍外,还有实例评价,并附有参考文献。从哪类化合物出发合成哪类化合物,查阅方便,使用得心应手,在日本深受广大读者欢迎。现第4版再版,又增添了不少最新的合成方法和文献,参考文献收集至1990年。我们相信本书的出版将对我国从事有机合成的化学工作者有极大

的参考价值。是一本具有新颖性、实用性的很好工具书。

译者将陆续翻译《实验化学讲座》系列丛书中的其它卷,奉献给广大读者。鉴于译者水平有限,不妥之处或有什么意见望请来函指正,不胜感谢。

最后译者对支持本书出版的广东中山精细化工实业有限公司和上海东风农药厂表示衷心的感谢。

译者 1993 年 11 月

缩略语

9-BBN	9-硼二环[3,3,1]壬烷
BPCC	氯铬酸二吡啶
BTAF	三甲基苄基氟化铵
CAN	硝酸铯(Ⅳ)铵
CAS	硫酸铯(Ⅳ)铵
Cp	环戊二烯
DABCO	1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷
DBU	1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一烷基-7-烯
DCC	二环己羰二亚氨
DDQ	2,3-二氯-5,6-二氰基·对苯醌
DIBAL	二异丁基氢化铝
DMAPO	对-二甲氨基吡啶-N-氧化物
DME	1,2-二甲氧基乙烷
DMF	N,N-二甲基甲酰胺
DMS	二甲基硫化物
DMSO	二甲基亚砷
FAMSO	(甲酰胺)二甲基二硫代乙缩醛-S-氧化物
HMPA	六甲基磷酸三胺

HMT	六甲撑四胺
IM	咪唑
LAH	氢化锂铝
LDA	二异丙胺基锂
LTBA	三叔丁氧基氢化锂铝
MCPBA	间氯过安息香酸
MFA	N-甲酰替苯胺
NBA	N-溴代乙酰替苯胺
NBS	N-溴代丁二酰亚胺
NCS	N-氯代丁二酰亚胺
NIS	N-碘代丁二酰亚胺
PCC	氯铬酸吡啶
PDC	二铬酸吡啶
PFC	氟铬酸吡啶
SBMEA	二(2-甲氧乙氧基)氢化铝钠
TFA	三氟醋酸
TFAA	三氟醋酐
TFOP	2-(三氟甲磺酰氧)吡啶
THF	四氢呋喃
TOMAC	三辛基甲基氯化铵
TMEDA	N,N,N',N'-四甲基乙撑二胺
TPAP	四丙基过钙酸铵盐
TTN	硝酸钛(Ⅲ)

参考文献

[1] "Organic Syntheses", Coll. vol. 2, John Wiley (1943), p. 123, $\diamond$ Org. Synth., I, 123 (1943).

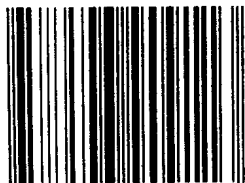
[2] "Organic Reactions", vol. 6, John Wiley (1951), p. 456, Φ Org. React. , 6, 456 (1951).

[3] Justus Liebigs Ann. Chem. , Φ Ann.

责任编辑：徐翔飞

封面设计：徐 利

ISBN 7-5439-0911-1



9 787543 909113 >

ISBN 7-5439-0911-1/T · 429

科技新书目：400-319 定 价：34.00元

目 录

译者的话	(1)
缩略语	(2)
1. 醛	(1)
1.1 由醇合成 [小野 昇]	(2)
1.2 自卤化物合成 [小野 昇]	(27)
1.3 自甲基烷烃合成 [小野 昇]	(53)
1.4 自烯烃(包括芳环)合成 [小野 昇]	(62)
1.5 自炔烃合成 [小野 昇]	(81)
1.6 自胺合成 [小野 昇]	(83)
1.7 自羧酸及其衍生物合成 [宇野英满]	(88)
1.8 自醚及环氧化物合成 [宇野英满]	(119)
1.9 自硝基化合物合成 [宇野英满]	(127)
1.10 由 Friedel-Crafts 反应合成芳香族醛 [宇野英满]	(131)
1.11 自醛及酮合成 [小野 昇]	(152)
1.12 利用合成子(Synthon)的合成 [小野 昇] ...	(175)
1.13 其它合成法 [小野 昇]	(179)
2. 酮	(182)
2.1 从烯烃合成 [吉田 弘]	(182)
2.2 由炔烃出发合成 [吉田 弘]	(196)
2.3 从活性亚甲基化合物出发的合成 [大须贺笃弘]	(204)

2.4 从卤化物合成 [大须贺笃弘]	(218)
2.5 从醇合成 [大须贺笃弘]	(239)
2.6 从醚或环氧化合物合成 [大久保正夫]	(291)
2.7 自醛合成 [大久保正夫]	(315)
2.8 自酰卤、羧酸、酸酐合成 [大久保正夫]	(334)
2.9 自酯及腈合成 [谷利陆平]	(354)
2.10 由其它酮出发合成 [谷利陆平]	(365)
2.11 从硝基化合物、胺、酰胺出发的合成 [谷利陆平]	(407)
2.12 其它 [谷利陆平]	(416)
2.13 环庚三烯酮、环庚三烯酚酮 [谷利陆平]	(428)
3. 醌 [成田吉德]	(433)
3.1 由氧化反应合成	(433)
3.2 由环化反应合成	(447)
3.3 由缩合和环化反应合成	(455)
4. 烯酮和烯酮二聚物 [成田吉德]	(457)
4.1 由热分解或光分解合成	(457)
4.2 由脱卤素或脱卤化氢合成	(467)
5. 有机过氧化物 [丸山和博]	(471)
5.1 总论	(471)
5.2 氢过氧化物	(478)
5.3 过氧化物和过氧丁环	(492)
5.4 过酸和过酸酯	(499)
5.5 过氧化二酰	(502)

1. 醛

由于醛分子中有反应活性较强的羰基,可利用它制成各种有用化合物,醛的合成便显得非常重要。用于合成醛的反应有氧化反应、还原反应、缩合反应及消除反应等。其中用得最多的是伯醇氧化法,而最常用的氧化剂是铬酸或活性二甲基亚砷(DMSO)。此外也可由酯、酰胺、腈及酰氯还原而制得醛。由此可见,醛的氧化状态处于醇与羧酸之间。在用氧化反应及还原反应合成醛时,应选择恰当的条件,防止过度氧化或还原,务必使反应停留在醛的阶段。至于芳香醛及杂环醛,利用 Friedel-Crafts 型反应(Gaffermann 反应、Vilsmeier 反应)及有机金属(Li、Mg)化合物的甲酰化加以合成也是很重要的。在本章中,根据起始原料,按下列次序叙述醛的合成法:

- 1.1 醇($\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCHO}$)
- 1.2 卤代烷($\text{RCH}_2\text{X} \rightarrow \text{RCHO}$, $\text{RX} \rightarrow \text{RCHO}$)
- 1.3 甲基烷烃($\text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCHO}$)
- 1.4 烯烃($\text{RCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{RCHO}$)
- 1.5 炔烃($\text{RC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{RCHO}$)
- 1.6 胺($\text{RCH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{RCHO}$)
- 1.7 羧酸衍生物(RCO_2R , RCOCl , $\text{RCN} \rightarrow \text{RCHO}$)
- 1.8 醚、环氧化物($\text{ROR} \rightarrow \text{RCHO}$)
- 1.9 硝基化合物($\text{RCH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{RCHO}$)
- 1.10 Friedel-Craft 型反应($\text{ArH} \rightarrow \text{ArCHO}$)
- 1.11 醛、酮($\text{RCHO} \rightarrow \text{RCH}_2\text{CHO}$)