

有机化合物的反应及其研究方法

第 四 册

科 学 出 版 社

有机化合物的反应及其研究方法

第 四 册

B. M. 罗吉翁諾夫 等主編

戴 乾 圖 等 譯

科 学 出 版 社

1 9 5 9

**В. М. РОДИОНОВ, Б. А. КАЗАНСКИЙ,
И. Л. КНУНЯНЦА, М. М. ШЕМЯКИН, Н. Н. МЕЛЬНИКОВ**
РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ГОСХИМИЗДАТ, 1956

內 容 簡 介

本书是关于有机化学中重要反应和研究方法的总结性论文集, 不论在理论阐述和资料整理方面都有许多优点, 特别注意介绍苏联化学派的研究成果。许多苏联著名学者都亲自参与了本文集的若干评论的写作。

本册包括两种重要有机化学反应及其研究方法的总结性评论, 即:

1. 别尔格尔德: 纳茨奇反应;
2. 达尼洛夫: 分子重排反应及分子内的氧化还原作用。

有机化合物的反应及其研究方法 (四)

В. М. 罗吉翁诺夫 等主编

戴乾圆等译

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经销

1959 年 11 月第一版

1959 年 11 月第一次印刷

(京) 0081—4,500

书号: 1952 字数: 270,000

开本: 850×1168 1/32

印张: 10 5/16

定价: 1.50 元

編者序言

有机化学的科学基础大約在十九世紀中叶便已奠定；而近数十年来，標誌着有机化学的巨大成就。

有机合成的成就，促成了許多工业部門的迅速发展和各种各样有机化合物及有机材料的广泛應用；与之有关的有：人造液体燃料、合成纖維、塑料、杀虫杀菌剂、染料、藥物、維生素、抗生素、激素等等。有机合成的应用范围，不断地扩展，至今已累积了数量庞大的实验資料。在有机化合物研究方法的发展上，同样也取得了极大的成就。

但是，全部已有的报导分散在各种不同的原始文献篇幅中；主要是分散在数目巨大的科学杂志中。当化学研究者准备和进行一种实验工作时，总是需要钻研这些原始資料，以便选择他們有兴趣的反应或研究方法的有关資料。文献資料的蒐集及其深究和系統化，一般并非輕而易举的事，并也需要許多時間。使用闡明着有机化学个别問題的評价性論文，將減輕这种工作。这类評論，对于工厂实验室的工作者、研究生、高等学校的教师和学生是特別有价值的；无疑地对于在苏联許多科学研究机关进行科学工作的有机实验者們，也是特別有价值的。

有鉴于此，乃着手出版总称为“有机化合物的反应及其研究方法”的文集。文集是由涉及有机化学中最重要和最有兴趣的評价性专题論文所組成。

发行中的文集，不与总称为“有机反应”而問世的翻譯出版物重复。不过，編者認為：上述出版物中，某些对苏联讀者非常有趣的題材，也可列入我們汇集的題目綱要中。同时，將特別重視祖國化学家的工作；因为这些工作往往在外国的出版物中闡明得十分不够。

編者估計到书中可能有着某些缺点和錯誤，因此对于书中疏漏之处的一切意見和指教，將怀着深深的謝意予以接受。

目 录

編者序言.....	i
1. 別尔格尔遜: 約茨奇反应.....	1
2. 达尼洛夫: 分子重排反应及分子內的氧化还原作用.....	155

約茨奇反应

Л. А. 别尔格尔遜

1. 概述	3
2. 約茨奇試剂的制备和性质	4
3. 炔烴的制备	12
約茨奇試剂与烴卤素衍生物的相互作用	13
約茨奇試剂与硫酸二烴酯和磺酸烴酯的相互作用	15
多炔烴的制备	16
4. 炔烴卤化物的制备	18
5. 炔腈的制备	20
6. 炔醇的制备	21
第一炔醇的制备	23
約茨奇試剂与甲醛的相互作用	23
約茨奇試剂与 α -氧化物的相互作用	23
第二炔醇的制备	25
約茨奇試剂与醛的相互作用	25
約茨奇試剂与甲酸酯的相互作用	29
第三炔醇的制备	30
約茨奇試剂与酮的相互作用	30
約茨奇試剂与酯及酸的其他衍生物的相互作用	39
不对称的炔 γ -二醇的制备	40
炔醇衍生物的制备	42
7. 炔醛的制备	46
8. 炔酮的制备	46
9. 炔酸的制备	47
10. 炔醚的制备	49
約茨奇試剂与卤代醚的相互作用	49
約茨奇試剂与缩醚的相互作用	52
11. 进行約茨奇合成的实例	52
二溴鎂乙炔的制备	53
一溴鎂乙炔的制备	53
乙基乙炔一溴鎂的制备	54
苯基乙炔溴鎂的制备	54
乙烯基乙炔溴鎂的制备	54
乙氧基乙炔溴鎂的制备	55
辛炔-3的制备	55
甲基苯基乙炔基甲醇的制备	55
三甲基苯丁炔二醇的制备	56
α, β -丁炔醛二乙缩醛的制备	57
(正丁基丙炔)-甲醛的制备	58
己炔-3-醇-1的制备	58
辛炔-3-酮-2的制备	58
庚炔-2-酸的制备	59
12. 关于应用約茨奇反应的文献资料一覽表	60
曾用于約茨奇反应的乙炔化合物索引	136
参考文献	144

1. 概 述

半世紀以前,阿列克塞·叶弗格拉福維奇·法沃尔斯基(Алексей Евграфович Фаворский)的出色門生之一,热沃因·伊里奇·約茨奇(Живонн Ильич Юич),在当时的彼得堡大学实验室内,曾經确定炔烴能够和乙溴鎂反应。他曾于俄历 1902 年二月七日(即公历廿日)和三月七日(即公历廿日)在物理化学学会化学分会上报告过的簡报中叙述过:乙炔、苯乙炔、戊基乙炔与乙溴鎂的相互作用;以及用这种方法制得的炔鎂化物与醛、酮、酯和二氧化碳的縮合^[1-4]。

約茨奇也曾发现了一元取代的炔烴与鈣有机化合物^[5]和鋅有机化合物^[1]反应的性能。即按通式:



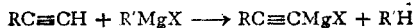
鑑于鈣有机化合物和鋅有机化合物进行武茲(Würtz)反应的傾向,而在制备方面,並沒有提供巨大的兴趣;为約茨奇制得的炔鎂衍生物,則发现是合成各种各样类型的有机化合物的方便途径。炔鎂衍生物的醚化物以后我們將称之为約茨奇試剂。

約茨奇試剂易于进行鎂有机衍生物的許多特征反应,并且有某些特点而与其他鎂有机化合物不同。

約茨奇曾經証明他所发现反应有着广泛制备可能性的許許多多例子。經過短短的时间,他和他的同工作者們(大半是大学生們)合成了 100 种以上新的炔属化合物,并創制了制取炔烴、鹵衍生物、醇、炔醚、醛、酮和酸的新途径。以后,約茨奇反应的应用曾被为数众多的化学家——而首推扎尔金德(Ю. С. Залькинд), 格里納尔(V. Grignard)和納扎罗夫(И. Н. Назаров)等——所发展。現在,这个反应是有机制备化学的重要反应之一,并成功地应用于复杂天然化合物的合成。

2. 約茨奇試剂的制备和性质

炔化物的鎂衍生物可借乙炔或一元取代的炔烴与烷基-和芳基-鎂有机化合物的反应,或者可用烷基-、芳基-鎂有机化合物或金属鎂与炔烴的卤衍生物作用制得:



上述方法中,仅第一种有制备价值,因为 $\text{RC}\equiv\text{CX}$ 型的卤化物比較难于制得。

在与鎂有机化合物互相作用时,乙炔及其一元取代物儼如一很弱的酸似地反应。約茨奇試剂的反应速度和制备条件与 R 取代基的本性有关。电子的接受体增强乙炔殘基的酸性而应促进反应;在电子給予者的取代基存在时,与鎂有机衍生物的置換反应应較难进行些,因为在这种場合下乙炔基的氢原子活动性被降低了。

比較各种炔烴的鎂衍生物的制备条件以后,事实上可以指出,愈容易进行的反应,取代基 R 的接受性能也表現得愈强。取代基的接受性能以順序表示:



据此,乙氧基乙炔^[6]、对-氯苯乙炔和甲基丙炔醚^[6a]最容易反应。它們与乙溴鎂互相作用时放出大量的热。乙溴鎂与苯乙炔的反应放热較少些,并仅在加热时才完成^[7]。乙烯基乙炔^[8]大致也同样地进行。

高級烷基乙炔反应比上述化合物要緩慢些。在这种場合下,当量試剂間的反应不能进行到底,而为了使它进行必需大量过剩的烷基乙炔。在沸騰乙醚中的高級烷基乙炔与鎂有机化合物完全不进行相互作用,而仅在沸騰的二丁醚^[9]中才得以实现反应。

乙溴鎂与乙炔、甲基乙炔和乙基乙炔的相互作用所需要的時間,例如,比它与戊基乙炔反应所需要的時間长。这种例外可以这样地解释:上述的低級炔烴是气态的,而反应一般是将其通过鎂有机化合

物的溶液而进行。在压力下进行相似的反应时，乙炔比烷基乙炔的反应要快得多^[10]。

甲碘鎂、乙溴鎂和乙氯鎂或苯溴鎂用作原料鎂有机化合物。除某些特殊的、将于以下研討的情况外，最可取者是乙溴鎂，因它与炔族化合物互相作用进行得相当的快，得到高的終产品产率，并且在大多数的場合下无副反应发生。同样在应用苯溴鎂时也得到不坏的结果。但是与苯溴鎂比較，乙溴鎂的巨大优点在于它在作用的同时放出气态的乙烷，根据乙烷的数量可以判断反应的进程。

炔属的溴鎂-和碘鎂-衍生物是重的液体。氯鎂衍生物通常是白色的結晶物质。某些約茨奇試剂，例如二溴二鎂乙炔和乙炔甲溴鎂在长期的靜置时結晶。約茨奇試剂与其他炔化物有別，在空气中不燃烧，而且不因撞击而爆炸。在封閉的器皿中，它們可以长期的貯藏。

生成約茨奇試剂的反应，常常在乙炔化合物逐漸地加到乙溴鎂的乙醚溶液中时就已发生。在乙炔的場合，随反应条件而定可以生成主要含二鎂衍生物的混合物，或者生成主要含一鎂衍生物的混合物。奥多 (Oddo)^[11]首先指出了制取乙炔溴一鎂的可能，但是发现他所叙述的試驗不能重复。如約茨奇証明，如果将乙炔通入已制得的饱和鎂有机化合物(乙溴鎂)中，并将混合物放置于乙炔的气氛里，而然然后在乙炔的不断通过下进行乙炔絡合物与酮、醛或其他化合物的互相反应时，是可以合成含乙炔基的化合物的^[12]。

但就是在这样的場合下也生成乙炔的一取代-和二取代衍生物。

扎尔金德和罗成菲尔德 (A. Розенфельд)^[13]曾經改变了条件，乃能制得主要为一溴鎂乙炔，并从而制得其相应的一取代衍生物。

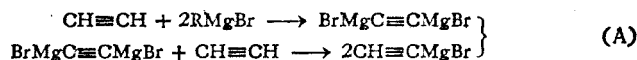
升高乙炔的压力，尤其能促进溴一鎂衍生物的生成^[10]。

后一个情况說明，生成一-和二-取代的反应不是并行地和彼此独立地进行，而是連續的过程，同时有着平衡：

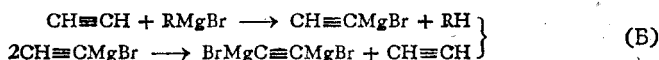


关于两个乙炔的鎂衍生物中，那一个是反应的第一个产物的問題，曾根据反应动力学的研究而闡明了^[14]。如果生成二溴二鎂乙炔

作为第一个产物,则两个反应都应该按双分子的机构进行:

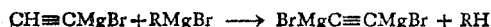


如果首先生成一溴鎂乙炔,則將发生两个連續的反应,而总的速度取决于其中第二个反应的速度(单分子的).



反应速度的测量証明,二溴二鎂乙炔的生成速度符合于单分子机构,因此,反应按方程式(B)进行.

也还可以提出第三种机构,即基于一溴鎂乙炔与乙溴鎂的相互作用:



显然,在这种場合下似乎同样也应该发生双分子的反应. 因此,基本的机构为方程式(B)所反映.

所以,反应的第一个产物是一溴鎂乙炔,然后它歧化并生成二取代衍生物和乙炔. 因而在約茨奇合成时一取代物的产率不仅与制取乙炔鎂衍生物的条件有关,而且頗大的程度上也与进行第二阶段合成的条件有关.

为了以高产率制取乙炔的一取代物,約茨奇合成必需在便于平衡



始終是移向左方的条件下进行. 因此应以大量过剩的二溴二鎂乙炔,或者在有过剩乙炔的存在下进行合成*.

按照上述两个途径中的头一种进行反应时,一取代产物的产率一般不超过 20%,此外并永远生成相当大量的二取代物^[15-19]. 一取代物产率低的原因,显然在于反应是在乙醚中进行,而乙炔的鎂衍生物在其中难于溶解之故. 因此在乙醚中进行反应时,平衡向左方移动是困难的. 当与約茨奇試剂互相作用的化合物具有活性氢原子(例

* 最近出現了一系列关于約茨奇試剂反应机构的理論研究,証明与飽和鎂有机化合物一致,符合于 Schlenk 平衡(例如見 Dessy, JACS. 358 1957)——譯者注.

如, 酮醇), 反应得以差不多完全指向生成一取代衍生物的一方面。在这种情况下, 反应的第一阶段乃是活性氫原子与二溴二鎂乙炔的互相作用并生成一溴鎂衍生物, 它然后才进行以后的反应^[20]。

如切切林(В. И. Тетерин)和依万諾夫(А. П. Иванов)^[13]指出, 在任何具有活泼氫原子的化合物(例如醇)的存在下, 进行約茨奇合成的第二阶段, 也可以达到同样的結果。此时由于二鎂衍生物与含活泼氫的化合物互相作用之故, 而生成一溴鎂乙炔。

在有过剩乙炔的存在下制取乙炔化合物时, 反应在乙炔的气氛中于压力下(高压釜中)进行。如格里納尔^[10]确定过, 甚至在 0.5 大气压时, 二溴鎂乙炔和一溴鎂乙炔間的平衡移到一取代物的一方面, 达 80%。在乙炔的压力为 2—3 大气压时, 混合物中实际上唯一只有一溴鎂乙炔存在(用苯或甲苯作溶剂促进平衡移动)。

在压力下制取一溴鎂乙炔时, 可以由制就的二溴二鎂乙炔或者就在压力下进行約茨奇試剂的制备反应作出发点。在第二种場合下, 反应最好不用乙溴鎂, 而用苯溴鎂进行, 因为析离的乙烷难于造成必需的乙炔压力。在升高温度时, 乙炔在乙醚或者苯中的溶解度减小。所以在其他条件相同时, 降低温度促进一鎂衍生物的生成*。建議在温度自 -20° 至 -30° 进行一溴鎂乙炔的制取反应。

为了使平衡始終是移向乙炔溴一鎂的一方面, 合成的第二阶段同样应该在乙炔的压力下进行, 即, 在特殊的仪器中进行。但是在所有場合下, 利用乙炔溴乙鎂在低温时轉化成为二鎂衍生物进行颇为緩慢, 当約茨奇反应进行得不太慢和在冷却下完成时, 合成的第二阶段可以在常压(乙炔气氛中)下进行**。

鎂炔化合物比烷基-和芳基-鎂衍生物更不活泼得多, 这时約茨奇合成往往需要长久地加热, 而饱和鎂有机化合物的类似反应甚至

* 在温度 65° 和乙炔压力为 0.5 大气压时, 80% 的二溴二鎂乙炔轉化为一取代衍生物长达 4 小时, 而在 45° 时为 50 分钟, 在 10° 时不足半小时^[22]。

** 近来的研究表明, 用四氫呋喃作溶剂, 可得良好产率的-溴鎂乙炔(Jones 等 J. C. S. 1956, 4765)。——譯者注。

在低温即已进行。芳基乙炔的镁衍生物比烷基乙炔衍生物更容易反应，而居于烷基衍生物及饱和镁有机化合物间的中间位置^[23]。

关于取代基 R 对约茨奇试剂反应性能的影响，可以比较各种乙炔镁化合物与同一试剂的反应进程而判断。但是在这里也难于确定一定的关系，因为反应的进程在相当的程度上也还被其他一些因素（首先是乙炔的镁衍生物之溶解度）所制约。比较各种炔烃的溴镁衍生物在乙醚溶液中和丙酮反应时所得的结果，还是说明了存在着某些规律性。

约茨奇反应	醇的产率*, %
第三- $C_4H_9C \equiv CMgBr^{174}$	81
正- $C_6H_{11}C \equiv CMgBr^{1, 22}$	80
$C_2H_5C \equiv CMgBr^{28}$	75
$CH_3C \equiv CMgBr^{22}$	57
$CH_2=C(CH_3)C \equiv CMgBr^8$	58
$CH_2=CHC \equiv CMgBr^{8, 24, 25}$	32

因此，约茨奇试剂的反应性能，随取代基 R 的授予影响的衰退而减小。所以，这里发现的规律性，与存在于一系列饱和镁有机化合物 $RMgX$ 中者相反，该处反应性能随取代基 R 的授予影响的增长而减小。在离子反应的情况下，这个事实显然是由于生成的炔阴离子可以发生电子向取代基一方面的移动 $R-C \equiv C$ ，而使末端碳原子上的电子密度减少，因此整个阴离子的反应性能也减小了**、显然，取代基 R 的授予影响愈小，那末电子转移就表现得愈强。

同样也可以用炔阴离子中电子的转移来解释，约茨奇试剂的反应能力较饱和镁有机化合物为小（在离子反应时）。

由于这个性质，炔镁衍生物比许多普通的镁有机化合物更稳定得多。所以在约茨奇合成时，即或反应要进行几昼夜，通常也用不着担心氧化，而仅在高度不饱和化合物的情况下，合成才必需在氮的气氛中进行。约茨奇试剂的惰性，同样也能够实现借饱和镁有机化合

* 以炔烃计。

** 在碱性介质中（即在炔阴离子存在的条件时）永远发生相似的转移。

物不能进行的許多合成，因为后者与反应产物的相互作用太快（例如，由酰氯合成乙炔酮，見 46 頁；以原甲酸三乙酯制取縮醛，見 45 頁；等等）。

就是到現在为止用約茨奇試剂进行的絕大部分合成，都是在絕对乙醚中进行的；大家知道，以通常的鎂有机化合物操作时，乙醚得到最好的結果。但是在約茨奇合成的場合下，乙醚往往远非进行反应的理想介質。正如扎尔金德和拉布卓夫^[26] (С. М. Лабузов) 在二溴鎂乙炔与羰基化合物的縮合之例子中証明，在乙醚中約茨奇合成照例不能进行到底，当达到一定的范围乃停止。如果取当量的二溴鎂乙炔和羰基化合物，則視后者的結構而定，总共仅 50—65% 的約茨奇試剂参与反应。这个极限頗为迅速地达到（大約过一小时），此后反应停止。

这个現象似可以解释为：反应是可逆的。但是扎尔金德和拉布卓夫曾經証明，在增加羰基化合物时参与反应的約茨奇試剂之量并不增长；甚至前者十倍过剩时也仅有 50—65% 的二溴鎂乙炔进行反应。如果同样取二至四倍过剩的約茨奇試剂进行合成，那末全部所取用的酮（或者醛）完全进入反应。

反应的这种特征，想必是由于在当量的乙炔鎂衍生物的存在下，反应停止并不是由于达到平衡，而是由于在乙醚中不溶解的約茨奇試剂被反应結果中所生成的同样不溶的鎂絡合物所遮蔽着了。羰基化合物不够时，反应混合物中老是存在着相当份量的“游离”鎂有机衍生物而使反应进行到底。

上述的观察无疑同样也可以推广到鹵鎂乙炔和其他化合物的反应中；显然，与許多研究者的实践相反，当在乙醚中約茨奇試剂的溶解度不良时，合成的第二个阶段不是在乙醚中进行較好，而是在苯中或甲苯中較好，在其中乙炔的鎂衍生物甚易溶解。假如反应产物不是很易揮发的，則最好利用甲苯，乃能在更广泛的温度区間中操作。

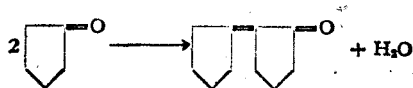
假如由于某些原因而在乙醚中进行反应，則必需用相当过量（二至四倍）的約茨奇試剂，但并非总是可用过量的鎂乙炔試剂进行

反应。这特别是对于反应产物可以与约茨奇试剂继续进行作用的所有场合。

例如，为了制取乙炔卤衍生物，而使乙炔镁化合物卤化时，约茨奇试剂过量，则导向不企望的武兹反应（参看 18 页）。在有过剩约茨奇试剂存在下合成乙炔酮时，醇作为副产品生成（参看 46 页），而在合成乙炔缩醛时生成醚。

与其他以镁有机化合物合成时一样，卤素的本性对反应的进程和产物的产率有相当大的影响。通常只有用溴衍生物才得到令人满意的结果。碘衍生物的反应比溴化物剧烈些，但是在这种情况下制取约茨奇试剂常同时发生副反应。众所周知，在格里纳尔合成时应应用碘衍生物，则促进武兹反应。此外，碘衍生物常发生还原作用。在制取特易脱水倾向的第三乙炔醇时，应用碘衍生物可以导致醇的脱水。在碘衍生物的影响下类似的脱水作用，经常同时发生反应产物爆炸似的聚合和分解。

在约茨奇试剂与环酮互相作用时，碘衍生物促进两个分子环酮的 α, β -烯酮缩合的副反应。例如，在环戊酮与二碘镁乙炔反应时生成相当大量的环亚戊基环戊酮：



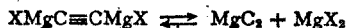
因此，炔二醇的产率不超过 40%^[27]。用溴衍生物代替二碘镁乙炔时，几乎不发生相似的缩合，而二醇的产率达到 80%。

用氯衍生物比用溴和碘化合物的反应都进行得缓慢得多。此外，在应用氯化物时，平衡



移向右边——即是移向生成二(烷基乙炔)镁的一方面。

在二镁取代的乙炔之场合下^[28]，镁有机化合物和碳化物之间建立着相似的平衡：



在室温时，平衡建立得慢而约茨奇试剂有由液体状态过渡到结晶状

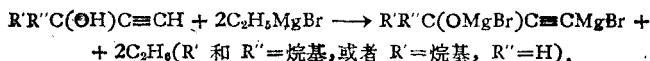
态的特征。在升高温度时，建立的平衡強烈地移向右方，并大大加速。此转变速度依次序减小：



室温时二溴鎂乙炔在 3—4 星期之后即轉变成結晶的形态^[32]。但据約茨奇証明二碘鎂乙炔在普通玻璃器皿中貯藏时，虽經数年也不致改变^[29]。

約茨奇試剂不仅可由炔烴制得，而且也可由許多其他的炔化合物制得。

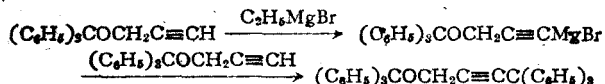
正如扎尔金德^[30,31]和許多其他的著者^[32-36]所証明，約茨奇試剂易于从炔醇与二当量的乙溴鎂互相作用时制得



由丙炔醇 $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ 同样容易制得相似的鎂乙炔衍生的鎂醇化物^[37]。类似的醇化物可以用于各种各样的合成。例如，不对称乙炔 γ -二醇的制取主要就是应用这些化合物（見 40 頁）。

約茨奇試剂也曾經由乙炔醇醚、首先是由丙炔醇甲醚 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 制得^[38-39]。

在丙炔醇醚中，三苯甲丙炔醚占一特別的地位，其中之 $\text{C}-\text{O}$ 鍵由于存在三个苯取代基之故，而显著地削弱。在制取这种乙炔醚之鎂衍生物时，所生成的約茨奇試剂与第二个醚分子进行互相作用^[37]：



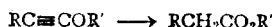
根据这个原因，三苯甲丙炔醚不可以用于約茨奇合成。

法沃尔斯基 (А. Е. Фаворский) 和苏金娜 (М. Н. Шукина) 由乙烯醚出发而制得的新类型的乙炔化合物——烷氧基乙炔的鎂衍生物



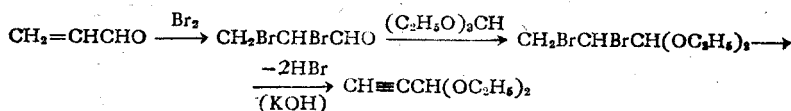
近来同样也得到了广泛的运用^[37,39]。

烷氧基乙炔水化时，容易轉化为酸酐；



所以用烷氧基乙炔的約茨奇反应是制取多种多样羧酸酯(特别是 α , β -不饱和酸酯)的簡便方法。近来,乙氧基乙炔的鎂衍生物已特別成功地用于合成維生素A和其他天然物质^{[5, 40-44]*}。

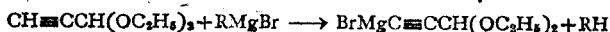
乙炔的羰基化合物不能直接用来制取約茨奇試剂, 因为乙溴鎂会加成到羰基上去。假如不是用羰基化合物, 而是用它的縮醛乙鎂来作用, 这个困难是可以避免的, 其中如: 易由丙烯醛和原甲酸三乙酯制得之丙炔醛縮二乙醇:



丙炔醛的縮醛与两分子的溴化烷鎂在沸騰的乙醚中互相作用时生成乙炔第二醇醚的鎂衍生物, 它与上述的乙基丙炔醚一样, 可以用于各式各样的合成^[45]。



对于鎂有机化合物, 乙炔中的氫原子比縮醛中的乙氧基更易移动。因此, 如果以当量的縮醛和鎂有机化合物于冷时进行合成, 則实际上乙炔縮醛的鎂衍生物是反应的唯一产物^[45, 46]。



丙炔醛縮醛的鎂衍生物基本上也与一般的約茨奇試剂一样地进行, 在以氯化銨的饱和溶液小心的水解加入第二个組份后生成的絡合物时, 乃分离出乙炔縮醛 $RC\equiv CCH(OC_2H_5)_2$ 。如果用酸(最好是草酸)并在加热时进行水解, 則生成相应的炔醛 $RC\equiv CCHO$ 。

3. 炔烃的制备

炔的鎂鹵衍生物, 可与含活动基X的RX型化合物进行互相作

* 由于近来发现多炔系化合物, 广泛存在于自然界中(例如見, В. И. ГОЛЬМОВ 等, *усп. хим* 785—6 1958 等), 約茨奇試剂作为炔烃的重要合成手段之一, 在这些天然物的合成上, 也得到許多应用(例如, 見上述評論, 或 Bohlmann, *Chem. Ber*, 1631, 1958; Inhoffen 等, *Chem. Ber*, 1661, 1957)——譯者注。