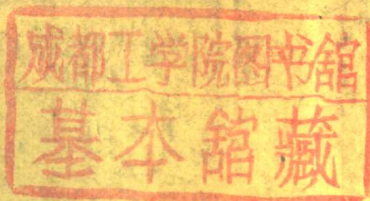


280782



有机化合物的反应及其研究方法

第一册



科学出版社

344

5/604

T.1

280782

V

5/60480

有机化合物的反应及其研究方法

第一册

C. C. 納繆特金 B. M. 罗吉昂諾夫

H. M. 梅尔尼柯夫 主編

任友达 譯

科学出版社

1961

АКАД. С. С. НАМЕТКИН, АКАД В. М. РОДИОНОВ

ПРОФ. Н. Н. МЕЛЬНИКОВ

РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

КНИГА ПЕРВАЯ

ГОСХИМИЗДАТ, 1951

內 容 簡 介

本书系根据苏联国立化学科技出版社 1951 年出版的 С. С. 納繆特金院士等主編的“有机化合物的反应及其研究方法”第一册譯出。

本册包括三种有机化学反应及其研究方法的总结性評述, 即: 吉日聶耳反应; 二氧化硒在有机化学中的氧化作用; 有机化学中的英維特(色层)法。每章末都附有研究結果总结表与文献索引。本书不論在理論的闡述或資料的整理方面既簡明而又全面, 对于进行研究工作与实际生产都具有重要的参考价值。

有机化合物的反应及其研究方法 (一)

С. С. 納繆特金 В. М. 罗吉昂諾夫

Н. М. 梅尔尼柯夫 主編

任 友 达 譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可證出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1961 年 4 月第 一 版

书号: 2332 字数: 239,000

1961 年 4 月第一次印刷

开本: 850×1168 1/32

(京) 00001—11,500

印张: 9 1/3

定价: 1.35 元

原书編者序言

最近的数十年标志着有机化学的巨大成就，而其科学基础則大約在十九世紀中叶即已奠定。

在化学这門科学中特別重大的貢獻是由俄罗斯学者所作成的；在有机化学領域中，他們对于一系列最重要問題的探討，起了主导作用。有机化合物結構理論是伟大的俄罗斯学者，亚历山大·米哈依洛維奇·布特列洛夫所創立的。我們卓越的研究者：A. A. 沃斯克雷辛斯基，H. H. 齐宁，B. B. 馬尔柯夫尼可夫，A. M. 扎依采夫，M. H. 康諾瓦洛夫，E. E. 瓦格涅尔，H. A. 門舒特金，M. Г. 庫切洛夫，A. E. 法伏尔斯基，H. Д. 泽林斯基等等的宏伟工作，得到了举世公認。人数众多的苏維埃有机化学家集体繼承着有机化学奠基者們的光榮传统。

有机合成的成就促进了許多工业部門的迅速发展，以及各式各样有机化合物和有机材料在工业、运输、建筑、医药等方面的广泛应用；与此有关的有：人造液体燃料、合成纖維、塑料、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，至今已积累了庞大数量的实验資料。在有机化合物研究方法的发展上，同样也取得了伟大的成就。

但是，所有現有的知識分散在各种各样的原始文献篇幅中，主要分散在为数众多的科学杂志中。当准备和进行一种实验工作时，化学研究者时常需要钻研这些原始資料，以便选择他們有兴趣的反应和研究方法的有关資料。文献資料的蒐集，对它們細緻的研究及系統化常常不是一件容易的事，并且需要很多時間。这种繁重的工作常借利用那些闡明有机化学个别問題的总结性論文而得以減輕。这类总结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；以及无疑地，对于在苏联許多科学研究机关进行科学

8AP. 89. 7. 6

工作的有机化学实验者们,也是特别有价值的。

有鉴于此,乃着手出版以“有机化合物的反应及其研究方法”为总称的文集。此文集由许多涉及有机化学中最重要和最有兴趣问题的总结性论文所组成。

拟每年出版两册到三册文集,每册有十至十五印张的内容。

本文集不与性质相似的以“有机反应”为总称而流行的翻译刊物相重复。但编者认为:上述刊物中对于苏联读者非常有兴趣的论文题目,为了重新阐述相应的问题以及必要的完备性,也可以列入本文集中。为此,对于祖国化学家的工作将给予特殊的重视,因为在外国的刊物中往往对这些工作阐述得很不充分。

当此第一册出版之际,编者估计到书中可能有的缺点和错误,因此所有对于本书疏忽之处提出的意见和指正,将以感激的心情予以接受。

目 录

吉日聶耳反应	B. M. 罗吉昂諾夫 H. F. 雅尔采娃	1
二氧化硒在有机化学中的氧化作用	H. H. 梅尔尼柯夫	87
有机化学中的茨維特(色层)法	H. A. 傅克司	169
引証原始文献的縮写名称		281

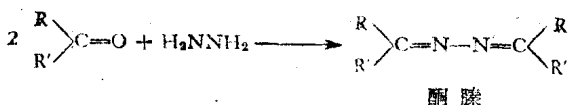
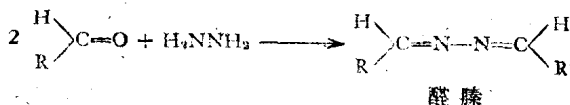
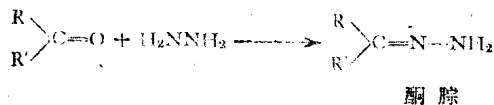
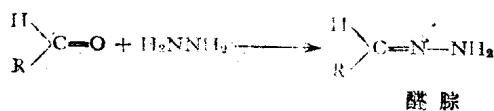
吉 日 聶 耳 反 应

B. M. 羅 吉 昂 諾 夫 H. Γ. 雅 尔 采 娃

1. 緒論	3
2. 反应机理	6
3. 反应的催化劑	8
4. 反应的正常状态和它的背离	10
5. 反应的应用范围	18
6. 实际反应的进行	22
7. 吉日聶耳法还原的例子	24
1-甲基-2-氧茂基环丙烷的制备	24
1,1,2-三甲基环丙烷的制备	25
正丙基环丁烷的制备	26
2,2-二甲基去甲莢的制备	27
螺-[4,4]-壬烷的制备	27
8. 吉日聶耳法的改进	28
9. 依照修改过的吉日聶耳法还原的例子	33
由苯乙酮制备乙苯	33
对,对'-四甲二氨基二苯甲烷的制备	33
环萸烯的制备	34
从环烯的制备	34
正二十六烷的制备	35
1-苯基二十烷的制备	35
γ -(对-苯氧基苯基)-丁酸的制备	36
10. 吉日聶耳反应的应用的文献資料一覽表	37
参考文献	78

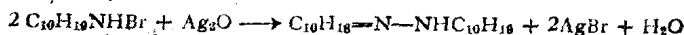
1. 緒 論

在发现肼(H_2NNH_2)之后,迅速地确定了^[1]它易与醛和酮发生反应,按照互相作用的试剂的量生成腰(гидразон)或醛腰(альдазин)和酮腰(кетазин):

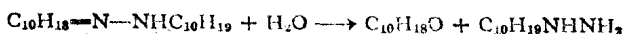


直到上世紀的九十年代取代腰的轉變是很少研究的,只制得为数不多的腰和腰(азин)的代表物^[2-6].

Н. М. 吉日聶耳(Николай Матвеевич Кижнер)在研究氧化銀与溴胺的时候,发现反应的产物总是得到相应的腰.例如溴萘胺生成 N-萘基萘酮腰.



生成的产物用盐酸水解轉變为萘肼(ментил-гидразин):



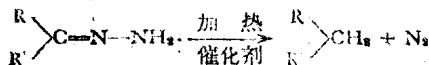
反应进行的很順利,可以用来作为制备取代腰的一般的方法.

吉日聶耳所研究的另外一种反应——用赤血盐氧化取代腰——也是同一类型的反应.氧化乙基萘腰以后,吉日聶耳得到了萘类萘.

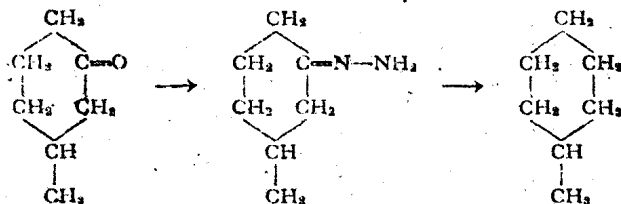
所以吉日聶耳首先实现了这种轉變:

腭 → 取代腭 → 炔

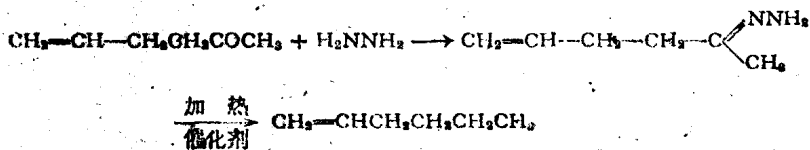
进一步研究取代腭的转变, 吉日聶耳在 1911 年发现: 腭或者如他所叫的亚烷基腭在蒸馏时是稳定的; 在固体苛性钾存在下加热时腭仍易于分解, 放出氮气, 生成相应的炔类:



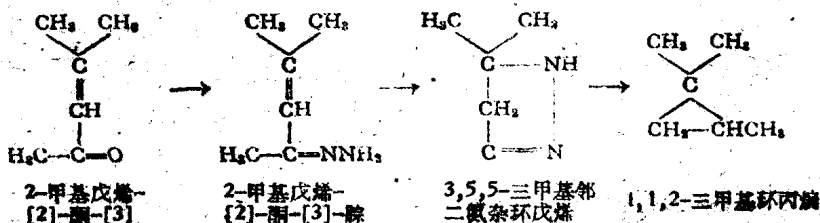
这种氮取代羰基氧的方法开辟了由醛和酮制备炔类新的有机化学方法。例如由甲基环乙酮转变为甲基环乙炔表示如下^[7]:

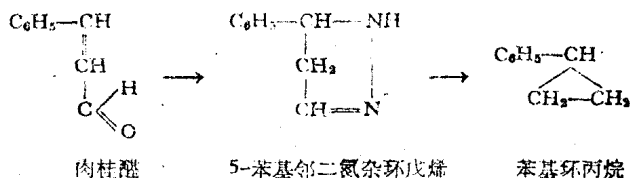


后来认识到在某些情况下应用这个方法, 可以由不饱和的羰基化合物制备不饱和的炔类。但是只有当双键距离羰基较远时, 反应才能正常地进行; 首先生成腭, 而后分解得到不饱和炔^[8]:



假若双键和羰基是共轭的, 例如 2-甲基戊烯-[2]-酮-[3], 则腭的氨基先发生加成反应, 而后在双键处形成邻二氮杂戊环; 接着在催化分解条件下, 邻二氮杂环戊烯碱去氮, 生成具有三碳环的炔类^[9-11]:





在吉日聶耳的研究工作发表一年以后,发表了伍尔夫(Wolff)的工作^[12],也是关于脞催化分解的反应。大家知道伍尔夫本人在給吉日聶耳私人通信中承认了俄国学者的优先权^[13]。不顧这种事实,在国外的化学文献中,醛和酮的羰基经过脞、醛脞、酮脞及缩氨脞的分解被氢取代的反应被称为“吉日聶耳-伍尔夫还原法”(甚至叫做“伍尔夫-吉日聶耳法”)。

另外,这个反应在工业应用上吉日聶耳法比伍尔夫方法好。吉日聶耳法通常把*催化剂(KOH+Pt)放在真空蒸馏的烧瓶中,把脞滴到加热的催化剂上,反应不受容器体积的限制,因为生成的产品立刻可从反应器中蒸馏出来;可是伍尔夫法只能在封閉管中进行,用的催化剂是乙醇鈉。

两种不同的方法能够合成产率很高的各系純烴以及容易制得以前很难得到的很多化合物,甚至制备許多新的、直到現在尚未明了的烴类的代表物以及它們的衍生物。

后来,其他的学者們对原来吉日聶耳和伍尔夫的方法作了許多改进。改变了进行反应的操作手續,把它放在高沸点的溶剂中,这样可以在常压下进行,避免了在封閉管中或在高压釜中一些不必要的操作。还提出了一些其它的催化剂,关于这些催化剂将在后面討論。

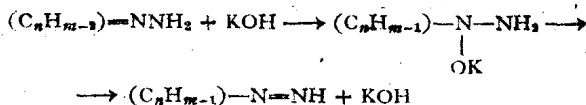
脞和邻二氮杂戊环烯的催化分解法給予了广闊的实驗資料,开辟了合成有机化学中許多領域的可能性,这些新的領域現在尚未完結。

* 例外的情况,参考 23 頁。

2. 反应机理

如上所述,脛在蒸馏时一般是稳定的,但当有碱存在加热时则发生分解,这个分解反应往往不需要继续加热,它可以自动地进行下去,甚至有时能以爆炸的速度进行。但必须在分解反应之先加入碱,这种分解反应才易于发生。

吉日聶耳认为:在碱的影响下,由于碱依次起加成反应及脱去氯化钾的反应,稳定的脛转变为不稳定的互变异构体:

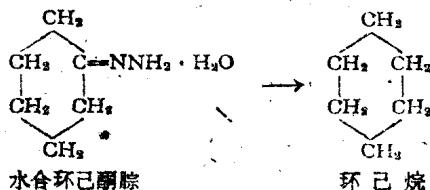


然后不稳定的产物分解放出氮气,生成炔:



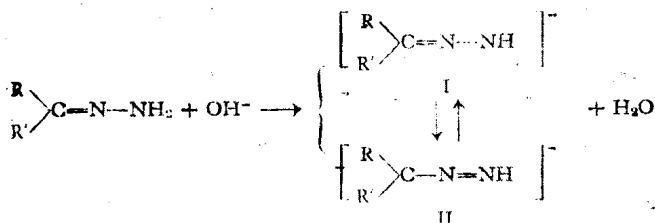
苯肼类化合物甚至在常温下碱溶液中氧化的条件下生成炔类以及生成中间产物重氮化合物的性能,表明了这种方式进行反应的可能性。这种重氮化合物 $(C_nH_{m-1})-N=NH$ 可用下列事实证明:第一,苯肼硫酸盐小心氧化时得到硫酸重氮苯;第二,乙肼磷酸钾 $C_2H_5NHNH_2SO_3K$ 氧化时制得乙基重氮磷酸钾 $C_2H_5N=NSO_3K$, 只有高温时才重排为不稳定的化合物,此时经过此中间产物发生分解。在较低温时不能发生互变异构的转变。

吉日聶耳关于脛分解反应生成中间产物的假说,为水合环己酮脛的分解反应的动力学研究所证实^[14]:



已经证明:事实上反应经过形成中间产物的阶段;并且测定了这种很快消失的物质的生成和分解的速度常数。

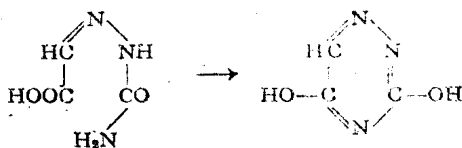
稍后一些时期沙衣柏特(Seibert)^[45]发展了吉日聶耳的反应机理即经过二亚胺单取代物的概念。假定脲象脲、烯醇、羧酸等一样具有活泼氢离子的话,则能够分离出质子。他认为吉日聶耳反应的第一阶段正是放出质子生成阴离子,这种阴离子有两种形式参与反应:



式II类似一烷基二亚胺的衍生物,如大家所知,它在普通条件下是不能存在的,易于失去氮,这也说明了为什么这个反应非常容易进行的理由。

类似的情况,沙衣柏特又假定脲能够形成金属盐。以前就已发现^[16],后来又用苯甲醛脲的实验实际证明了这个假设。

按照沙衣柏特的概念,在 α -位具有羰基和羧基的脲,可以设想更容易分解些。事实上这一类脲在水或碱的醇溶液或水合肼用迴流冷凝管煮沸的条件下就可以发生分解。这已被丁二酮和二苯己二酮等的一脲(моногогидразон)实验所证明。缩脲脲在这种沸腾的条件下連結成环状的三氮苯化合物:



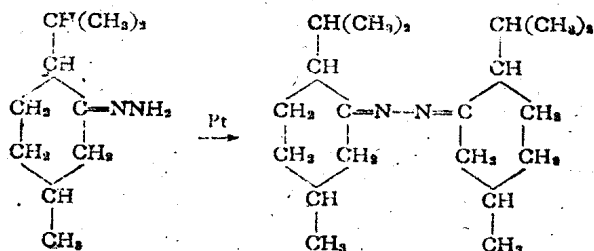
饱和一元酮和醛的脲在这种条件下不发生分解,例如,庚醛脲煮沸50小时不起变化,以及右旋樟脑脲甚至长时间加热至 150° 仍然是稳定的。

沙衣柏特从一烷基和一芳基脲制得了某些化合物,这些化合物

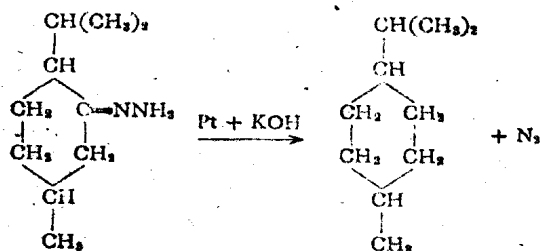
的生成也可以用他的假說来解释^[13]。

3. 反应的催化剂

腺分解时不需要大量的碱，无疑地碱起着催化的作用。不仅在碱的影响下而且在于粉状铂的存在下大大加速了反应的进行。例如薄荷酮腺的分解明显地说明了两种催化剂的作用。当这种腺只用一种催化剂铂加热时生成了薄荷酮腭：



只有苛性钾存在时仅仅放出少量的氮以及生成萘，而大部分在蒸馏时不发生分解。同时采用两种催化剂时，薄荷酮腺发生正常的放氮反应，生成萘的产率达 89%：



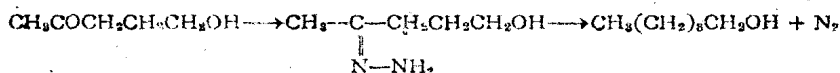
后来，在上面提到的催化剂中的一种或者取它们各种比例的混合物存在下，测定环己酮腺水合物分解时的活化能^[14]。

吉日聶耳在他最初的研究中，只采用苛性钾为催化剂，没有用铂。以后的科学家也只注意到了苛性钾在腺和缩氨脲分解时催化的作用。如以粉状苛性钾由相当的缩氨脲加热制得了反-双环辛烷^[15]；应用同样的催化剂，使 4-甲基苯乙酮，2,6-二氯苯甲醛，萘醛的腺

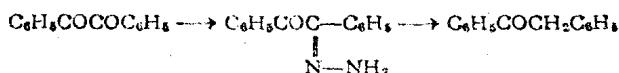
和其它脞^[21]的分解,以及制备 3,5-二甲氧基正戊苯^[22]。

在稍后几年,有时采用了其它的催化剂,例如为了制备反-双环-[0,3,3]-辛烷,把脞和含有醇鈉的醇溶液煮沸,以及用附在硫酸鋇上的鈇作催化剂^[21]。脞类的产率是 60%。应用附在碳酸鈣上的鈇作催化剂也是很成功的^[22]。

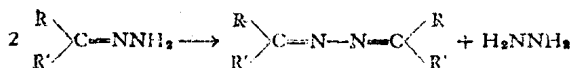
虽然通常认为在吉日聶耳反应中碱催化是必需的,但吉日聶耳本人以及后来的学者們屡次发现脞和邻二氮杂环戊烯碱的分解甚至不需要催化剂。吉日聶耳观察到^[23]: 1-羟基戊酮-[4]的脞在真空蒸馏时很容易分解,放出氮以及轉变为正戊醇*。



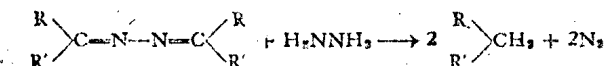
邻二氮杂环戊烯碱 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{N}-\text{NH}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 由二苯亚甲基丙酮^[21]得到,它和同一类碱中其余的非常稳定的碱不同,不用催化剂也易于分解。同样地証实了蒸馏二苯乙二酮的一脞时得到近于定量的去氧安息香:



斯图丁格尔(Staudinger)和庫普弗耳(Kupfer)提出假設^[26]: 所有的脞加热时都分解生成脞和肼**:



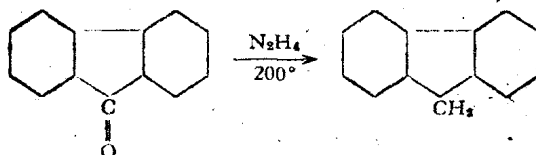
脞和肼繼續加热时轉变为甲烷的衍生物:



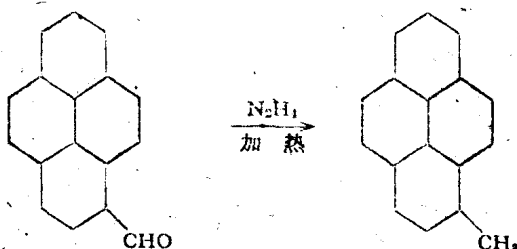
* 值得注意,从葡萄糖制备相应的五个碳原子的醇没有成功,反应进行得非常猛烈,生成了碳化物质。

** 以前就已发现加热时脞轉变为脞^[27]。

从而可以得出结论：把羰基转变为亚甲基没有必要分出游离的腈和腈，只要羰基化合物和过量的水合肼在高温保持一定时就足够了。实际上，把蒽酮和水合肼在 200° 加热六小时，即得到蒽：



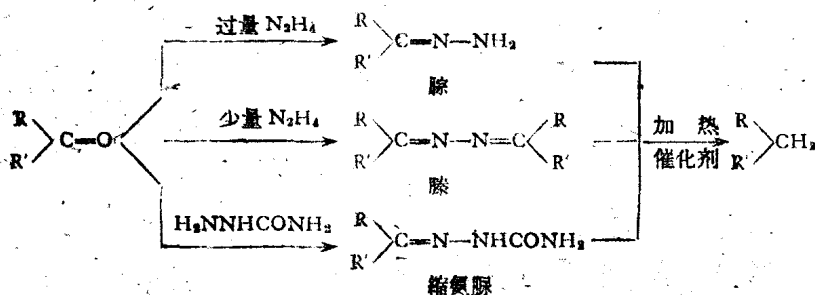
用同样方法处理米席勒酮(кетон Михлера)、二苯甲酮、苯甲酮得到高产率的相应的烃类。近来由芘醛-[3]制得产率为90%的3-甲基芘^[28]：



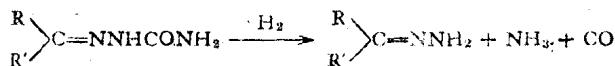
另外一些资料^[29]说明：正如苯甲酰肼^[30]与水合肼加热在 230° 很易于被还原一样，蒽酮也不需要催化剂。

4. 反应的正常状态和它的背离

如上所述，依据吉日聶耳法经过腈的衍生物把羰基化合物变为烃类。这些概念可以用图解的方式表示如下：

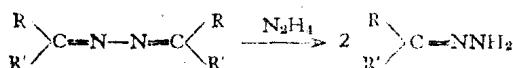


按照伍尔夫的意见,缩氨脲还原的第一阶段是转变为腈:



事实上,在缩氨脲还原时假若温度不是过高的话,从反应混合物中可以分离出腈来。通常同一个羰基化合物^[12]的腈和缩氨脲还原时,烃类的产量相差不大。

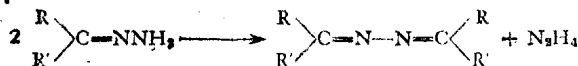
对于腈来说,虽然它们也能够还原为烃,但是在这种情况下必需预先在碱存在下用过量的水合肼处理,结果腈转为腈:



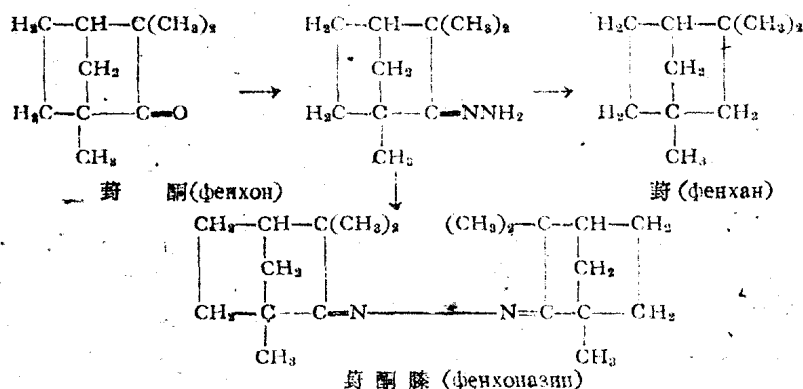
因此,羰基化合物经过缩氨脲和腈转变为烃类,归结于经过腈的过程。

应该提出某些很有意思的副反应,这些副反应随着正常反应同时发生,而又背离了它。

1. 通常苯腈的分解,反应是顺利的,85%的碱转变为烃,但是少量腈生成腈:



吉日聶耳从葑酮制葑时观察到生成付产物葑腈:



* 这里不讨论羰基化合物和取代腈类的相互作用。个别工作中稍为谈到这个问题。

[81-87]