

50

0621.3

H78

新编有机合成化学

黄 宪 王彦广 陈振初 编著

化学工业出版社
教材出版中心
·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

新编有机合成化学/黄宪、王彦广、陈振初编著. —北京: 化学工业出版社, 2002. 11
ISBN 7-5025-3923-9

I. 新… II. ①黄… ②王… ③陈… III. 有机合成-有机化学 IV. 0621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 066415 号

新编有机合成化学

黄 宪 王彦广 陈振初 编著

责任编辑: 何曙霓

责任校对: 顾淑云

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 42 $\frac{3}{4}$ 字数 1059 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3923-9/G · 1074

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

有机合成是有机化学的中心，有机合成的基础是各种各样的基元合成反应，因此发展新反应，采用新试剂和创新合成技术已成为发展有机合成的主要途径。

二十年前我们根据当时有机合成发展现状，撰写了《有机合成化学》（黄宪，陈振初编著，北京：化学工业出版社，1983）。该书出版后，曾被许多高等院校和研究单位作为高年级有机合成教材或研究工作者参考书，深受读者好评。

近二十年来，有机合成正处于日新月异、一日千里的发展时期，其重要特征是新反应、新试剂不断涌现；高选择性新反应更如雨后春笋与日俱增。许多读者致信作者和出版社，希望能对该书修订再版。考虑到二十年来有机合成飞速发展的现状，我们认为只有对该书进行重编，才能满足当前教学和科研的需要。

原书共分两篇。由于当时文革刚结束，处于万事待兴的时期。有机化学新教材尚未问世，仍沿用文革前的教材，其内容与当时学科发展现状有较大差距。为此，本书第一篇叙述各类合成反应机理，其目的在于弥补这一差距，供读者能顺利阅读第二篇内容。原书第二篇是全书的主要内容，叙述各类有机化合物的合成方法以及它们的特点和应用范围。近年来有机化学新教材不断涌现，新内容得到充分反映，原书第一篇的主要内容在当今有机化学教材中均有论述，同时考虑到二十年来有机合成方法学发展极为迅速，这些新内容必须在本书第二篇中得到充实。限于本书篇幅，因此重编版删去第一篇，以保证原书第二篇内容能得到增新补充。

重编版仍保持原书体系和撰写风格，采用官能团体系分章，以反应类型分节，再以有机方法分成小节进行叙述，介绍各种方法的特点和应用范围，并对所列的各种方法均注明原始文献，便于读者进一步阅读。我们认为对那些经典的和经过改进的合成方法仍需论述，并补充近年来的新文献，对近二十年发展起来的各种新方法更应详细介绍。本书共分17章，约500余个合成法，列参考文献3000余篇。我们充分认识到重编该书工作量浩大，必须依靠集体力量。参加本书撰写的有黄宪、王彦广、陈振初、吴金龙、杜敬星、吴露玲、马成、余明新、陶兰、钱浩、夏敏、施建峰、赵建奎。初稿写成后分别由王彦广、黄宪统稿，最后由黄宪定稿。

有机合成化学不仅内容丰富，而且发展迅速，但囿于作者的业务水平和时间所限，在编写上可能还有不少缺点和错误，恳切希望读者指出。

编著者

2002年8月于杭州

目 录

第 1 章 烷烃与芳烃	1
1.1 还原反应	1
1.1.1 法 醛、酮的还原(Clemmensen 反应, Wolff-kishner-黄鸣龙反应)	1
1.1.2 法 醇、酚的还原	5
1.1.3 法 烯烃、芳烃的还原	7
1.1.4 法 卤代烃的还原	9
1.2 烷基化反应.....	13
1.2.1 法 芳烃的烷基化(Friedel-Crafts 反应)	13
1.2.2 法 烷基苯的重排(Jacobsen 反应)	15
1.2.3 法 邻甲基二芳基酮的环化(Elbs 反应)	16
1.2.4 法 邻酰基二芳基甲烷的环化(Bradsher 反应)	16
1.3 偶联反应.....	17
1.3.1 法 有机金属化合物与卤代烃的偶联	17
1.3.2 法 有机金属化合物与硫酸酯、磺酸酯、磷酸酯的偶联	21
1.3.3 法 芳卤的偶联(Ullmann 反应)	23
1.3.4 法 三烷基硼烷的偶联	25
1.3.5 法 重氮化合物与芳烃的偶联(Gomberg-Bachmann 反应)	26
1.3.6 法 羧酸盐的电解偶联(Kolbe 反应)	27
1.4 取代反应.....	28
1.4.1 法 重氮基被氢取代	29
1.4.2 法 磺酸基被氢取代	30
1.4.3 法 有机金属化合物的水解	30
1.5 环化反应.....	31
1.5.1 法 环丙烷化反应	31
1.5.2 法 双烯环加成	34
1.5.3 法 丙烯基负离子的环加成	37
1.5.4 法 炔烃三聚成环	38
1.6 脱氢反应.....	39
第 2 章 烯烃	40
2.1 消除反应.....	40
2.1.1 法 卤代烃脱卤化氢	40
2.1.2 法 醇的脱水	42
2.1.3 法 β -卤醇消除次卤酸	44
2.1.4 法 二卤化物脱卤	45
2.1.5 法 季铵盐及其碱的热解(Hofmann 裂解)	47

2.1.6 法	羧酸酯的热解	48
2.1.7 法	黄原酸酯的热解(чыраев 反应)	49
2.1.8 法	氧化胺的热解(Cope 反应)	50
2.1.9 法	亚砷及砷的热解	51
2.1.10 法	环氧乙烷的脱氧	54
2.1.11 法	α -二醇消除羟基	55
2.1.12 法	邻位二羧酸的氧化脱羧	57
2.1.13 法	β -羟基酸的脱羧脱水	58
2.1.14 法	其他化合物的消除反应生成烯烃	59
2.2	还原反应	61
2.2.1 法	炔烃的部分还原	61
2.2.2 法	芳烃的部分还原(Birch 反应)	63
2.2.3 法	烯胺的还原	64
2.2.4 法	烯醇醚及烯醇酯的还原	64
2.2.5 法	羰基化合物的还原偶合	65
2.3	偶联反应	66
2.3.1 法	有机镁化合物与多卤甲烷偶联	67
2.3.2 法	有机镁化合物与不饱和卤代烃偶联	67
2.3.3 法	有机锂化合物与卤代烃偶联	69
2.3.4 法	有机铜化合物与卤代烃偶联	70
2.3.5 法	有机镍化合物与卤代烃偶联	72
2.4	缩合反应	72
2.4.1 法	磷叶立德与羰基化合物缩合(Wittig 反应)	73
2.4.2 法	膦酸酯与羰基化合物缩合(Wittig-Horner 反应)	74
2.4.3 法	苯甲硫醚与羰基化合物缩合	75
2.4.4 法	砷与羰基化合物缩合	76
2.4.5 法	硅烷与羰基化合物缩合	77
2.5	加成反应	78
2.5.1 法	烯烃的 Ziegler 型催化加成	79
2.5.2 法	烯烃的负离子加成	79
2.5.3 法	有机硼烷与炔化物加成	80
2.5.4 法	有机硼烷与炔基锂加成	82
2.6	环加成反应	82
2.6.1 法	共轭二烯与烯、炔烃的环加成(Diels-Alder 反应)	82
2.6.2 法	烯、炔烃的光催化环加成	84
2.6.3 法	卡宾与炔烃的环加成	86
2.7	异构化及重排反应	87
2.7.1 法	烯烃的双键转移	87
2.7.2 法	烯烃的顺反异构	91
2.7.3 法	小环化合物的重排	92

第3章 炔烃	94
3.1 消除反应	94
3.1.1 法 二卤化物及卤代乙烯脱卤化氢	94
3.1.2 法 四卤化物脱卤素	97
3.1.3 法 乙烯醚脱醇	97
3.1.4 法 β -氯代醚的消除	98
3.1.5 法 α -二酮及烯二醇的脱氧	99
3.1.6 法 酮的间接脱水	100
3.1.7 法 酰基叶立德的热分解	101
3.2 炔化反应	102
3.2.1 法 炔钠、炔锂与卤代烃的炔化	102
3.2.2 法 炔铜与卤代烃的炔化	104
3.2.3 法 炔铝与卤代烃的炔化	104
3.2.4 法 炔锂与有机硼烷的作用	105
3.2.5 法 其他炔基金属化合物的炔化	106
3.2.6 法 过渡金属催化下炔烃的炔化	107
3.2.7 法 炔基碘盐与亲核试剂的炔化	111
3.3 偶联反应	111
3.3.1 法 炔烃的氧化偶联(Glaser 反应)	111
3.3.2 法 炔烃与卤代炔烃的偶联(Cadiet-Chodkiewicz 反应)	113
3.4 重排反应	114
3.4.1 法 炔烃的异构化	114
3.4.2 法 重氮烯的重排	114
3.4.3 法 α, α -二氯砜及 α, α -二溴酮的脱卤化氢重排	115
第4章 卤代烃	117
4.1 碳—氢键的氢原子的卤代反应	117
4.1.1 法 烷烃的卤代	117
4.1.2 法 丙烯及烷基芳烃的 α -卤代(Wohl-Ziegler 反应)	119
4.1.3 法 醛、酮的 α -卤代	121
4.1.4 法 羧酸及其酯的 α -卤代(Hell-Volhard-Зелинский 法)	123
4.1.5 法 芳烃的卤代	124
4.1.6 法 酚及酚醚的卤代	126
4.1.7 法 苯胺的卤代	128
4.1.8 法 具有吸电子取代基的芳烃的卤代	129
4.1.9 法 芳烃的氯甲基化	131
4.2 官能团的卤代反应	132
4.2.1 法 醇的氯代	132
4.2.2 法 醇的溴代	134
4.2.3 法 醇的碘代	136
4.2.4 法 卤代烃的卤素交换(包括 Finkelstein 反应)	137

4.2.5 法	金属有机化合物与卤素作用	139
4.2.6 法	磺酸酯与卤化钠作用	141
4.2.7 法	醚的裂解(包括 Zeisel 法)	142
4.2.8 法	醛、酮与五氯化磷作用	143
4.2.9 法	羧酸及其盐与卤素作用(Hunsdiecker 反应, Barton 反应, Kochi 反应)	144
4.2.10 法	重氮基被卤素取代(Sandmeyer 反应, Gattermann 反应, Schiemann 反应)	146
4.2.11 法	卤代烃的碘甲基化	148
4.3	加成反应	149
4.3.1 法	烯烃与卤素的加成	149
4.3.2 法	烯烃与卤化氢的加成	152
4.3.3 法	烯烃与次卤酸的加成	154
4.3.4 法	烯烃的硼氢化-卤化	155
4.3.5 法	1-三甲硅基-1-炔与溴化氢的加成	157
4.3.6 法	环氧乙烷与卤化氢的加成	157
4.3.7 法	烯烃与多卤代甲烷的加成	158
4.3.8 法	卤代卡宾与烯烃的加成	159
4.4	缩合反应	160
4.4.1 法	醛、酮与 α -卤代磷叶立德的缩合(Wittig 反应)	160
4.4.2 法	醛、酮与二氯甲基锂的缩合	161
第5章	醇和酚	163
5.1	还原反应	163
5.1.1 法	醛、酮的催化氢化	163
5.1.2 法	醛、酮的还原	164
5.1.3 法	醛、酮被醇铝还原(Meerwein-Ponndorf-Verley 反应)	170
5.1.4 法	醛分子间氧化还原(Cannizzaro 反应)	172
5.1.5 法	羰基化合物及酯的双分子还原偶联	173
5.1.6 法	环氧化合物的还原	175
5.1.7 法	羧酸及其衍生物的还原(包括 Bouveault-Blanc 反应)	177
5.1.8 法	酚的还原	180
5.1.9 法	醌的还原	181
5.2	加成反应	181
5.2.1 法	有机金属化合物与氧的加成	182
5.2.2 法	有机金属化合物与羰基化合物的加成	183
5.2.3 法	有机金属化合物与酯的加成	185
5.2.4 法	有机金属化合物与环氧化物反应	186
5.2.5 法	羰基化合物与亚硫酸氢钠加成	187
5.2.6 法	羰基化合物与氰化氢的加成	187
5.2.7 法	羰基化合物与硝基烷烃的加成	188
5.2.8 法	金属促进的羰基化合物与卤代烃的加成	189

5.2.9 法	烯烃加水	191
5.2.10 法	烯烃的硼氢化-氧化(Brown 反应)	192
5.2.11 法	烯烃借氧汞化-脱汞的加水	194
5.2.12 法	烯烃与羰基化合物加成(Prins 反应)	195
5.3	取代反应	196
5.3.1 法	卤代烃水解	197
5.3.2 法	酯水解	198
5.3.3 法	环氧化合物的水解	199
5.3.4 法	磺酸基被羟基取代	202
5.3.5 法	重氨基被羟基取代	202
5.3.6 法	氨基被羟基取代(Bucherer 反应)	203
5.3.7 法	醚的裂解(包括 Zeisel 法)	203
5.4	氧化反应	205
5.4.1 法	烃的氧化	206
5.4.2 法	烯烃的氧化	208
5.4.3 法	丙烯的 α -位氧化	211
5.4.4 法	酚的氧化(Elbs 反应)	212
5.4.5 法	取代苯甲醛氧化裂解	213
5.5	羰基化反应	213
5.5.1 法	烯烃与一氧化碳、氢的氢甲酰化反应	213
5.5.2 法	三烷基硼烷与一氧化碳作用	214
5.6	缩合反应	215
5.6.1 法	羟醛缩合	215
5.6.2 法	安息香缩合	216
5.6.3 法	芳烃与环氧乙烷缩合	217
5.7	重排反应	218
5.7.1 法	羟胺重排	218
5.7.2 法	烯丙基芳基醚重排(Claisen 重排)	218
第 6 章	醚和环氧化物	220
6.1	O-烃化反应	220
6.1.1 法	脂肪族卤代烃与醇钠、酚钠作用(Williamson 反应)	220
6.1.2 法	芳卤与酚钠作用(Ullmann 反应)	222
6.1.3 法	硫酸酯或磺酸酯与醇钠、酚钠作用	225
6.1.4 法	醇、酚与铀盐作用	227
6.1.5 法	醇、酚的脱水	227
6.1.6 法	乙酸乙烯酯与醇作用	228
6.1.7 法	醛的卤烷基化	229
6.1.8 法	醇、酚与重氮烷作用	229
6.1.9 法	Mitsunobu 偶联反应	230
6.2	加成反应	231

6.2.1 法	α -卤醚对烯烃加成	231
6.2.2 法	醇与环氧化物反应	231
6.2.3 法	醇对缺电子烯烃或炔烃加成	232
6.2.4 法	醇、酚对烯烃加成	233
6.3	还原反应	234
6.3.1 法	缩醛(酮)的还原	234
6.3.2 法	酮或醛与醇的还原加成	235
6.4	环化反应	235
6.4.1 法	卤醇消去反应	235
6.4.2 法	烯与过氧化物作用	236
6.4.3 法	不对称环氧化反应	238
6.4.4 法	双分子醛的半还原环化	240
6.4.5 法	羰基化合物与重氮烷作用	241
6.4.6 法	羰基化合物与含硫叶立德作用	242
6.4.7 法	羰基化合物与 α -卤代酸酯缩合反应(Darzens 反应)	243
第7章	醛	246
7.1	氧化反应	246
7.1.1 法	伯醇的氧化	246
7.1.2 法	伯醇被酮氧化(Oppenauer 反应)	250
7.1.3 法	伯醇的脱氢及催化氧化	251
7.1.4 法	α -二醇的氧化	252
7.1.5 法	烯的臭氧化及其类似反应	253
7.1.6 法	伯卤代烃被含氮试剂氧化(Sommelet 反应, Krohnke 反应)	255
7.1.7 法	伯卤代烃被其他氧化剂氧化	257
7.1.8 法	芳烃的侧链氧化(包括 Etard 反应)	258
7.1.9 法	芳基甲基酮的甲基氧化	259
7.1.10 法	烯烃的氧化	259
7.2	还原反应	260
7.2.1 法	酰卤的还原(Rosenmund 还原)	260
7.2.2 法	酯、酰胺、羧酸的还原	261
7.2.3 法	腈的还原	262
7.2.4 法	腈衍生物的还原水解(包括 Stephen 反应)	263
7.3	甲酰化反应	264
7.3.1 法	芳烃用一氧化碳甲酰化(Gattermann-Koch 反应)	265
7.3.2 法	芳烃用氰化氢甲酰化(Gattermann 反应)	265
7.3.3 法	芳烃或烯用甲酰胺甲酰化(Vilsmeier 反应)	266
7.3.4 法	酚或活化亚甲基化合物用富电子烯烃酰化	267
7.3.5 法	芳烃用二氯甲基烷基醚甲酰化(Rieche 反应)	268
7.3.6 法	芳烃用六亚甲基四胺甲酰化(Duff 反应)	268
7.3.7 法	酚用氰仿甲酰化(Reimer-Tiemann 反应)	269

7.3.8 法	重氮盐用甲醛肟甲酰化	269
7.3.9 法	有机金属化合物用甲酸衍生物甲酰化	270
7.3.10 法	卤代烷与金属羰基化合物的甲酰化	271
7.3.11 法	烯烃用一氧化碳和氢的氢甲酰化(Oxo 反应)	272
7.3.12 法	有机硼烷与一氧化碳及金属氢化物的甲酰化	272
7.4	炔化反应	273
7.4.1 法	烯胺的炔化	273
7.4.2 法	二氢-1,3-噁嗪的炔化	274
7.4.3 法	2-噁唑啉的炔化	276
7.4.4 法	1,3-二硫六环的炔化	276
7.4.5 法	异腈的炔化	277
7.4.6 法	1,3-二氧环戊烷的光炔化	278
7.5	缩合反应	278
7.5.1 法	酮与甲酸酯的缩合 (Claisen 反应)	278
7.5.2 法	醛的醇醛缩合反应	279
7.5.3 法	醛与酮的直接醇醛缩合	280
7.5.4 法	醛、酮与 α -烷氧基磷叶立德的缩合 (Wittig 反应)	281
7.6	水解及水化反应	282
7.6.1 法	积二卤化物的水解	282
7.6.2 法	炔化合物的直接水化	282
7.6.3 法	炔化合物的间接水化 (Brown 反应)	283
7.7	重排反应	283
7.7.1 法	频哪醇的重排	283
7.7.2 法	环氧乙烷衍生物的重排	284
7.7.3 法	乙烯基烯丙基醚的重排 (Claisen 重排)	285
7.7.4 法	不饱和醇的重排	286
第 8 章	酮	287
8.1	氧化反应	287
8.1.1 法	仲醇的氧化	287
8.1.2 法	仲醇被酮氧化 (Oppenauer 氧化)	291
8.1.3 法	仲醇的催化脱氢	292
8.1.4 法	1,2-二醇的氧化	292
8.1.5 法	烯烃的臭氧化及类似的氧化	293
8.1.6 法	烯、炔的硼氢化-氧化 (Brown 反应)	294
8.1.7 法	取代芳烃的亚甲基氧化	295
8.1.8 法	丙烯的亚甲基氧化	296
8.1.9 法	酮的亚甲基氧化	297
8.1.10 法	炔烃的氧化	297
8.1.11 法	烯烃的氧化 (Wacker 反应)	298
8.1.12 法	硝基烷的氧化	299

8.1.13 法	卤代烷的氧化	300
8.2	还原反应	301
8.2.1 法	α, β -不饱和酮的选择还原	301
8.2.2 法	酚醚及芳胺的还原 (Birch 还原)	302
8.2.3 法	硝基乙烯化合物的还原	303
8.3	烃化反应	304
8.3.1 法	β -酮酸酯及 β -二酮的烃化	304
8.3.2 法	β -羰基亚砷的烃化	305
8.3.3 法	β -酮酸酯及 β -二酮的 γ -烃化	306
8.3.4 法	酮的烃化	306
8.3.5 法	烯胺的烃化	308
8.3.6 法	α -溴代酮与有机硼烷的烃化	310
8.3.7 法	α -溴代酮与二烷基铜锂的烃化	311
8.3.8 法	二氢-1,3-噁嗪的烃化	312
8.3.9 法	极性反转的酰基负离子的烃化	313
8.4	1,4-加成反应	315
8.4.1 法	酮与亲电烯的 1,4-加成 (Michael 反应)	315
8.4.2 法	烯胺与亲电烯的 1,4-加成	316
8.4.3 法	有机金属试剂与 α, β -不饱和酮的 1,4-加成	317
8.4.4 法	极性反转的酰基负离子与 α, β -不饱和羰基化合物的 1,4-加成	319
8.4.5 法	烷基硼烷与 α, β -不饱和酮的 1,4-加成	320
8.4.6 法	烯丙基三甲基硅烷与 α, β -不饱和酮的 1,4-加成	321
8.5	芳香族化合物及烯、炔化合物的酰化反应	321
8.5.1 法	芳香族化合物的酰化 (Friedel-Crafts 反应)	322
8.5.2 法	酚和苯胺的酰化	323
8.5.3 法	酚酯和芳酰胺的重排 (Fries 重排)	324
8.5.4 法	芳基三烷基硼化锂的酰化	325
8.5.5 法	烯、炔化合物的酰化	326
8.6	有机金属化合物的酰化及羰化反应	328
8.6.1 法	有机金属化合物与酰卤反应	328
8.6.2 法	有机金属化合物与腈反应	330
8.6.3 法	有机金属化合物与酯反应	330
8.6.4 法	有机金属化合物与酰胺反应	332
8.6.5 法	有机金属化合物与酸酐反应	333
8.6.6 法	有机金属化合物与羧酸反应	334
8.6.7 法	烷基硼烷与一氧化碳反应	335
8.6.8 法	烷基硼烷与 α, α -二氯甲基醚反应	336
8.6.9 法	氯代烷基硼烷与醛亚胺锂盐反应	337
8.6.10 法	金属羰基化合物与卤代烃、酰卤反应	337
8.7	活性甲基、亚甲基化合物的酰化反应	338

8.7.1 法	酮的酰化	338
8.7.2 法	烯胺的酰化	339
8.7.3 法	活性亚甲基化合物的酰化	340
8.7.4 法	活性亚甲基化合物的 γ -酰化	341
8.7.5 法	二甲基亚砷、二甲基砷或 N,N -二甲基甲烷磺酰胺的酰化	342
8.7.6 法	磷叶立德的酰化	342
8.8	水化及水解反应	343
8.8.1 法	炔烃的水化	343
8.8.2 法	β -酮酸酯的水解	344
8.8.3 法	乙烯卤化物、乙烯硫醚、乙烯醚、乙烯胺及烯醇硅醚的水解	345
8.8.4 法	酮衍生物的水解	346
8.9	重排反应	348
8.9.1 法	频哪醇重排	349
8.9.2 法	α -氨基醇重排	350
8.9.3 法	环氧化合物重排	350
8.9.4 法	二氯乙醇与强碱反应	352
8.9.5 法	2-羟基硫醚的重排	352
8.9.6 法	醛、酮与重氮烷反应	353
8.9.7 法	炔丙醇(醚)、烯丙醇(醚)的重排	354
第9章	羧酸	356
9.1	氧化反应	356
9.1.1 法	伯醇及醛的氧化	356
9.1.2 法	烯、炔烃的氧化	359
9.1.3 法	芳烃的侧链氧化	362
9.1.4 法	醛分子间的氧化还原(Cannizzaro 反应)	364
9.1.5 法	环酮的光催化氧化	365
9.1.6 法	环酮的裂解氧化	367
9.1.7 法	甲基酮的卤仿反应	370
9.1.8 法	α -二醇的氧化	371
9.1.9 法	其他有机物的氧化	373
9.2	水解反应	374
9.2.1 法	酰卤和酸酐的水解	374
9.2.2 法	酯的水解	375
9.2.3 法	酰胺的水解	380
9.2.4 法	腈的水解	382
9.2.5 法	三卤化物的水解	383
9.2.6 法	丙二酸酯的水解脱羧	385
9.2.7 法	α -氰乙酸酯的水解脱羧	386
9.2.8 法	β -酮酸酯的碱性裂解(乙酰乙酸乙酯合成法)	387
9.2.9 法	长链不饱和酸的碱裂解(Varrentrapp 反应)	388

9.3 羧化及羰化反应	389
9.3.1 法 有机金属化合物与二氧化碳的羧化	389
9.3.2 法 活性亚甲基化合物与二氧化碳的羧化	393
9.3.3 法 芳烃的直接羧化 (Friedel-Crafts 反应)	394
9.3.4 法 酚或芳酸与二氧化碳的羧化 (Kolbe 反应、Henkel 反应)	395
9.3.5 法 卤代烃与一氧化碳的羰化	397
9.3.6 法 醇与一氧化碳的羰化	398
9.3.7 法 叔烷烃的羰化 (Koch-Haff 反应)	400
9.3.8 法 烯烃的氢羧基化 (Reppé 反应)	400
9.4 炔化反应	402
9.4.1 法 羧酸盐的直接炔化	402
9.4.2 法 芳烃的炔化 (Friedel-Crafts 反应)	405
9.4.3 法 1,1-二氯乙烯的炔化 (Bott 反应)	406
9.4.4 法 2-取代咪唑啉的炔化	407
9.4.5 法 烯烃与羧酸的光加成	408
9.5 酰化反应	410
9.5.1 法 芳香族化合物与二元酸酐的酰化 (Friedel-Crafts 反应)	410
9.5.2 法 噻吩的酰化	411
9.5.3 法 烯胺的酰化	412
9.6 缩合反应	413
9.6.1 法 羰基化合物与酸酐缩合 (Perkin 反应)	413
9.6.2 法 羰基化合物与丙二酸缩合 (Doebner 反应)	414
9.6.3 法 羰基化合物与 α -锂化的乙酸衍生物反应	415
9.6.4 法 羰基化合物与“隐蔽”羰基化合物的缩合	416
9.7 重排反应	418
9.7.1 法 重氮酮的重排 (Arndt-Eistert-Wolff 反应)	418
9.7.2 法 α -卤代环酮的重排 (Favorski 重排)	419
9.7.3 法 烯丙酯的重排 (Claisen 重排)	420
第 10 章 羧酸酯	422
10.1 O-酰化及 O-烃化反应	422
10.1.1 法 羧酸与醇、酚的酯化	422
10.1.2 法 醇、酚用酰卤酰化 (包括 Schotten-Baumann 反应)	426
10.1.3 法 醇、酚用酸酐酯化	427
10.1.4 法 醇用烯酮酰化	430
10.1.5 法 腈的醇解	431
10.1.6 法 酯的醇解 (酯交换反应)	432
10.1.7 法 酯的羧酸解	434
10.1.8 法 羧酸或羧酸盐与卤代烃的 O-烃化	434
10.1.9 法 羧酸或羧酸盐与其他烃化剂的 O-烃化	436
10.1.10 法 羧酸与重氮烷的 O-烃化	438

10.1.11 法	羧酸对烯、炔的加成	439
10.2	C-烃化反应	441
10.2.1 法	羧酸酯的直接烃化	441
10.2.2 法	丙二酸酯的烃化	443
10.2.3 法	2-甲基咪唑啉的烃化	444
10.2.4 法	2-甲硫基-1,3-二硫六环的烃化	444
10.2.5 法	有机硼烷与 α -卤代酯或 α -重氮酸酯的作用	445
10.2.6 法	有机金属化合物与 α -卤代酸酯的作用	445
10.2.7 法	有机金属化合物与 α,β -不饱和酸酯的加成	446
10.3	缩合反应	448
10.3.1 法	一元酸酯的缩合 (Claisen 反应)	448
10.3.2 法	二元酸酯的缩合 (Dieckmann 反应)	449
10.3.3 法	丁二酸酯与羰基化合物缩合 (Stobbe 反应)	451
10.3.4 法	丙二酸酯及其衍生物与羰基化合物缩合 (Knoevenagel 反应)	451
10.3.5 法	α -含磷、硫、硅基团的羧酸酯与羰基化合物缩合 (Wittig-Horner 反应)	452
10.3.6 法	α -溴代酯与羰基化合物的缩合 (Darzens 反应)	454
10.3.7 法	有机锌或有机锂试剂与羰基化合物缩合	455
10.4	氧化及还原反应	458
10.4.1 法	醛分子间的氧化-还原 (Тищинко 反应)	458
10.4.2 法	伯醇的氧化酯化	459
10.4.3 法	醛、酮被过氧酸氧化 (Baeyer-Villiger 反应)	460
10.4.4 法	醚的氧化	462
10.4.5 法	烃的酰氧基化	463
10.4.6 法	不饱和酯的选择还原	465
10.5	烷氧羰基化反应	466
10.5.1 法	卤代烃与一氧化碳及醇的烷氧羰基化	466
10.5.2 法	烯、炔烃与一氧化碳及醇的烷氧羰基化	468
10.5.3 法	有机金属化合物与碳酸酯的烷氧羰基化	468
10.6	重排反应	469
10.6.1 法	重氮酮的重排 (Arndt-Eistert-Wolff 反应)	469
10.6.2 法	α -卤代酮的重排 (Фаворский 反应)	470
第 11 章	酰胺和酰亚胺	472
11.1	N-酰化及 N-烃化反应	472
11.1.1 法	氨或胺与羧酸的酰化反应	472
11.1.2 法	氨或胺与酰卤的酰化反应 (Schotten-Baumann 反应)	475
11.1.3 法	氨或胺与酸酐的酰化反应	477
11.1.4 法	氨或胺与酯的酰化反应	478
11.1.5 法	氨或胺与酰胺的酰化反应	481
11.1.6 法	氨或胺与酰叠氮的酰化反应	482

11.1.7 法	氨或胺与乙烯酮的酰化反应	482
11.1.8 法	胺与一氧化碳的羰化反应	483
11.1.9 法	酰胺及酰亚胺的 N-烃化反应	484
11.2	C-酰化反应	487
11.2.1 法	芳烃与氨基甲酰氯的酰化反应	487
11.2.2 法	甲酰胺及其衍生物与金属有机化合物的酰化反应	488
11.2.3 法	芳烃或烯烃与异氰酸酯的酰化反应	489
11.3	加成反应	490
11.3.1 法	腈的水解	490
11.3.2 法	有机金属化合物与异氰酸酯的加成	492
11.3.3 法	酰胺与醛的加成	493
11.3.4 法	烯烃与腈的加成水解 (Ritter 反应)	494
11.3.5 法	烯烃与甲酰胺的加成	496
11.4	氧化及还原反应	496
11.4.1 法	胺的氧化	496
11.4.2 法	亚胺的氧化	498
11.4.3 法	酮或烯、炔与多硫化铵作用 (Willgerodt 反应)	498
11.4.4 法	异羟肟酸的还原	499
11.4.5 法	酰叠氮的还原	500
11.5	重排反应	500
11.5.1 法	肟的重排 (Beckmann 重排)	500
11.5.2 法	羰基化合物与叠氮酸作用 (Schmidt 重排)	502
11.5.3 法	重氮酮的氨解重排 (Arndt-Eistert 反应)	503
第 12 章	腈	505
12.1	氧化及还原反应	505
12.1.1 法	胺的氧化	505
12.1.2 法	炔、醇及醛的氨氧化	506
12.1.3 法	不饱和腈的选择还原	507
12.1.4 法	硝基化合物及其他含氮化合物的还原及氧化	508
12.2	消除反应	510
12.2.1 法	酰胺的脱水	510
12.2.2 法	醛肟的脱水	512
12.2.3 法	酸与磺酰胺、五氯化磷作用	516
12.2.4 法	醛与叠氮酸作用	516
12.2.5 法	磷盐的分解	517
12.2.6 法	羰基的反插入反应	517
12.3	取代反应	518
12.3.1 法	卤代烃与金属氰化物作用	518
12.3.2 法	硫酸酯或磺酸酯与金属氰化物作用	520
12.3.3 法	磺酸钠与氰化钠共融	521

12.3.4 法	季铵盐或某些叔胺与氰化钠作用	521
12.3.5 法	重氮盐与金属氰化物作用 (Sandmeyer 反应)	522
12.3.6 法	芳烃的氰化	522
12.3.7 法	脂肪烃的氰化	524
12.3.8 法	羧基被氰基取代	525
12.3.9 法	三烷基硼烷与重氮乙腈反应	527
12.3.10 法	醇羟基被氰基取代	528
12.3.11 法	格氏试剂与氰基正离子的反应	529
12.4	加成反应	530
12.4.1 法	不饱和烃与氰化氢的加成	530
12.4.2 法	羰基化合物与氰化氢加成	532
12.4.3 法	羰基化合物与氰化氢、氨的反应 (Strecker 反应)	535
12.4.4 法	环氧化合物与氰化氢加成	535
12.4.5 法	活泼氢化合物的氰乙基化反应	536
第 13 章	硝基化合物	538
13.1	取代反应	538
13.1.1 法	脂肪烃的硝化	538
13.1.2 法	芳烃的硝化	539
13.1.3 法	卤代烃与亚硝酸盐作用 (Victor-Meyer 反应)	542
13.1.4 法	重氮基被硝基取代 (Sandmeyer 反应)	544
13.1.5 法	磺酸基及其他基团被硝基取代	545
13.2	加成反应和烃化反应	546
13.2.1 法	硝基烷的烃化	546
13.2.2 法	硝基烷与醛、酮的缩合 (Henry 缩合)	547
13.2.3 法	硝基烷与亲电烯的 Michael 加成	548
13.2.4 法	硝酰化合物与烯烃的加成	550
13.3	氧化反应	552
13.3.1 法	胺的氧化	552
13.3.2 法	肟的氧化	554
第 14 章	胺	556
14.1	还原反应	556
14.1.1 法	硝基化合物的还原	556
14.1.2 法	肟的还原	562
14.1.3 法	腈的还原	563
14.1.4 法	酰胺的还原	565
14.1.5 法	迭氮化合物的还原	567
14.1.6 法	偶氮化合物及胍的还原	570
14.1.7 法	羰基化合物与氨或胺的还原氨化反应	571
14.1.8 法	用甲酸作还原剂的羰基化合物与氨的还原氨化反应 (Leuckart 反应)	573

14.1.9 法	亚胺的还原	574
14.1.10 法	氧化胺的还原	577
14.2	N-烃化反应	579
14.2.1 法	卤代烃的胺解	579
14.2.2 法	卤代烷与六亚甲基四胺反应	582
14.2.3 法	醇的氨解	583
14.2.4 法	醚的氨解	584
14.2.5 法	磺酸酯的氨解	585
14.2.6 法	酚与氨作用	587
14.2.7 法	芳环上的直接氨化 (包括 Чичбабин 反应)	587
14.3	水解反应	588
14.3.1 法	异氰酸酯、脲、氨基甲酸酯及硫代异氰酸酯的水解	588
14.3.2 法	N-取代酰亚胺的水解 (Gabrial 反应)	590
14.3.3 法	N-取代酰胺、N-取代磺酰胺水解	592
14.3.4 法	氰酰胺水解	594
14.3.5 法	对亚硝基 N, N-二烃基芳胺水解	595
14.3.6 法	季亚铵盐水解	596
14.4	加成反应	596
14.4.1 法	不饱和化合物与胺反应	596
14.4.2 法	环氧乙烷或氮杂环丙烷与胺 (包括氨) 的反应	600
14.4.3 法	氨甲基化反应 (Mannich 反应)	601
14.4.4 法	醇的氨基化反应	604
14.4.5 法	Grignard 试剂与 Schiff 碱的加成反应	605
14.5	重排反应	606
14.5.1 法	酰胺的重排 (Hofmann 重排)	606
14.5.2 法	酰基迭氮的重排 (Curtius 反应)	608
14.5.3 法	羧酐的重排 (Lossen 重排)	609
14.5.4 法	羧酸与叠氮酸作用 (Schmidt 反应)	610
14.5.5 法	联苯重排	611
14.5.6 法	其他重排	612
第 15 章	硫醇、硫酚、硫醚、二硫化物	614
15.1	硫醇和硫酚	614
15.1.1 法	硫氢化钠 (钾) 的烃化	614
15.1.2 法	硫脲的烃化水解	615
15.1.3 法	硫醇酯的水解	616
15.1.4 法	黄原酸酯水解	617
15.1.5 法	烯烃与硫化氢加成	619
15.1.6 法	金属有机化合物与硫作用	619
15.1.7 法	二硫化物还原	620
15.1.8 法	磺酰氯的还原	622