

国外优秀化学著作译丛

有机合成

——概念与方法

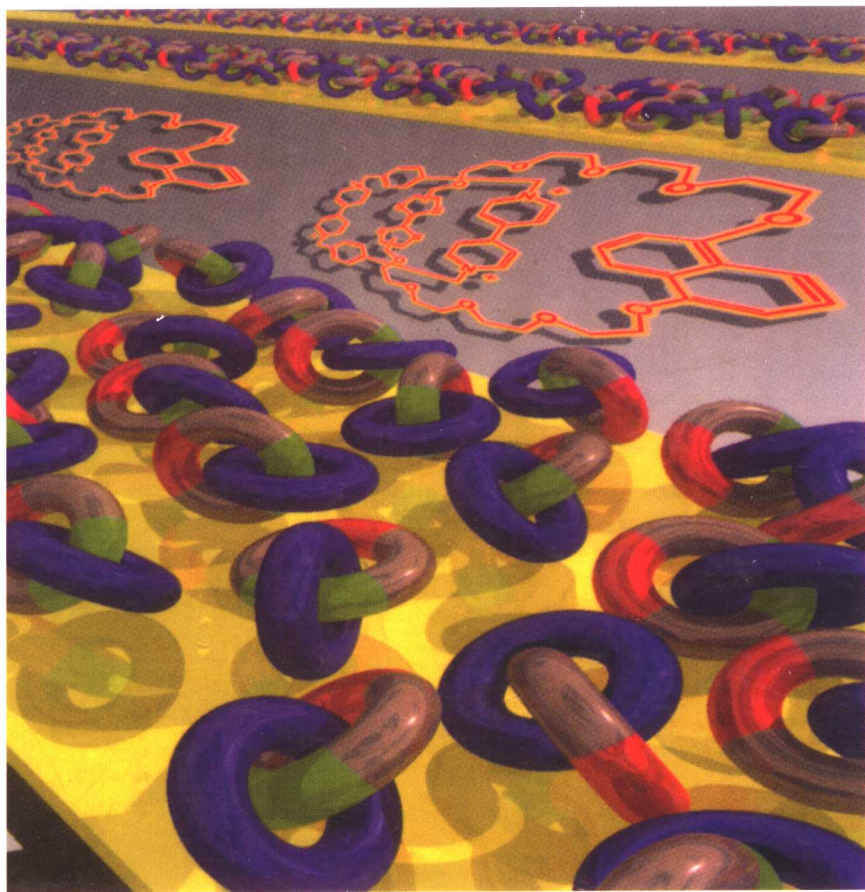
(原著第三版)

Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Guangtao Li 编

E. J. Corey 作序

张书圣 温永红 李英 等译

Organic Synthesis
Concepts and Methods



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

国外优秀化学著作译丛

有机合成 ——概念与方法

(原著第三版)

Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Guangtao Li 编

E. J. Corey 作序

张书圣 温永红 李 英 等译



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

有机合成——概念与方法: 第3版 / 富尔霍普(Fuhrhop J.-H.), 李(Li G. T.) 编;
张书圣等译. —北京: 化学工业出版社, 2006.4

(国外优秀化学著作译丛)

书名原文: Organic Synthesis Concepts and Methods, Third Edition

ISBN 7-5025-8150-2

I. 有… II. ①富… ②李… ③张… III. 有机合成 IV. 0621.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第000302号

Organic Synthesis Concepts and Methods, Third Edition / by Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Guangtao Li
ISBN 3-527-30273-5

Copyright©2003 by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

本书中文简体字版由 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-6125

国外优秀化学著作译丛

有机合成

——概念与方法

(原著第三版)

Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Guangtao Li 编

E. J. Corey 作序

张书圣 温永红 李英 等译

责任编辑: 梁虹

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 陈静 边涛

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 28 $\frac{3}{4}$ 字数 575 千字

2006年5月第1版 2006年5月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8150-2

定价: 68.00 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

原版书作者

Prof. J. -H. Fuhrhop

Department of Chemistry/Organic Chemistry

Free University of Berlin

Takustraße 3

14195 Berlin

Germany

Dr. Guangtao Li

Department of Chemistry/Organic Chemistry

Free University of Berlin

Takustraße 3

14195 Berlin

Germany

原版书封面介绍

封面为聚硅表面上索烃单层分子线模型。钛通过阴影罩蒸镀在电极顶上，形成分子线的第二层，且与聚硅索烃线垂直。电位的变化会使索烃环运动，引起流过分子线的电流发生变化。这样就形成了纳米级的分子基器件（见 7.8 节，原图由 Stoddart J.F.提供）。该图给出了现代有机合成化学中“同时操作法”的有效实例。

序 言

100 多年来，有机合成化学已经取得了长足的进展。然而，有机合成化学将继续在功能及应用领域不断发展，并以惊人的速度开辟新的研究方向。尤其是在过去的 50 年里，有机合成在以上领域取得了令人满意的成果，但同时也出现了许多挑战性问题。挑战之一就是要寻找更新更好的方法来组织、应用并传授这些复杂且有吸引力的知识。新的有机合成优秀教材（及评论）肯定是向下一代化学家传授合成原理的主要工具。Fuhrhop 和 Li 编著的《有机合成》是一本很有价值的有机合成指导书。书中讨论了大量的合成主题，并介绍了重要且有趣的现代化学知识，合成化学专业中高年级的学生可以从本书学到很多知识。

E. J. Corey

原著第三版前言

本书是为化学专业高年级学生和化学研究工作者编写的。目的是说明现代有机合成的概念、方法和目标分子。每章的开始都概述了一些重要的概念，其中包括：

- 系统评价了官能团在碳链、碳环及杂环中的排列；
- 在碳-碳键形成和官能团转换过程中获得区域选择性和立体选择性的方法；
- 特殊试剂、分子内反应及反应条件会促使热力学不利的产物生成，且产率较高；
- 生物高分子和多组分混合物的固相合成；
- “同时操作法”中，同时优化了合成、超分子结构和官能度。

本书所描述的合成方法是根据适用性、简易性、理论价值和展望选择出来的。适用性是指这些方法已经多次应用于复杂合成之中；简易性意味着这些方法不太费时且不需要昂贵的合成仪器；在理论意义方面阐述了选择性控制的原理；本书展望了一些重要化合物的合成工作，这些化合物在纳米级计算机元件、电荷分离的卟啉自组装和自优化组合反应体系等方面具有潜在的应用价值，当然有些体系可能是不成功的。本书从介绍 Corey 合成子开始，最后在逆合成分析的内容中介绍了一些新合成方法。

我们感谢 The Free University of Berlin 所有给予帮助和建议的学生和同事。在本书写作及出版的整个过程中，VCH 编辑部给予了大力支持，尤其要感谢 Regina Stiick 女士，是她尽最大努力使这些难懂的正文内容和参考文献简单易懂，是她的无私奉献和娴熟的技能才使本书得以问世。

Jürgen-Hinrich Fuhrhop

Guangtao Li

2002 年 12 月

译 序

有机合成化学是一门核心学科，所有有机化学专业的学生都必须掌握有机合成知识。有机合成的任务是运用化学方法来形成碳-碳键，从而将合成子连接起来。全书共 10 章，内容涵盖合成化学的各个研究领域，主要内容包括碳链的形成，官能团的转换，杂环和芳烃化合物，生物高分子和树枝状聚合物，组合混合物及选择，纳米级的骨架与单元，逆合成分析、合成设计、串联反应和绿色化学，并对网络与资源问题进行了评价。本书主要内容及翻译工作具体分工如下。

缩略语由温永红副教授译。

第 1 章碳链的形成，由李雪梅博士译。本章主要介绍了一些经典的碳链合成反应，通过这些反应可以将碳负离子和电正性碳原子连接起来。同时介绍了钯催化下两个烯烃分子之间自发的电子流动，这种方法在现代“合成”中可用于合成一些大的复杂分子。并对非极性反应、极性反应和催化反应的条件进行了总结。

第 2 章碳环，由温永红副教授译。本章介绍了碳环化学的主要研究内容：环丙烷和环丁烷衍生物中的小角度张力会导致热力学不稳定，有时会使分子内反应不易生成张力碳环；环戊烷衍生物环的假旋转使生成的产物溶解度很高，难于结晶；环己烷的椅式构象、手性中心、直立取代基与环碳原子间的排斥作用对立体选择性合成及邻位效应的影响等。

第 3 章官能团的转换 (FGI)，由张晓茹副教授译。本章介绍了官能团转换的原因、任务、方法、要求及注意事项；官能团转换过程中官能团保护、脱保护的主要方法及要求。主要介绍了合成上“实用的”官能团之间区域选择性转换或立体选择性转换的任务，官能团转换时必须具有选择性的原因，官能团转换过程中所选试剂在反应活性、体积大小及溶解性等方面的要求，并介绍了官能团转换、保护、脱保护的重要性。

第 4 章杂环和芳烃化合物，由李英老师译。芳烃和杂环化学是有机化学的重要组成部分，学科涵盖范围很广。本章只介绍其中的几种体系，概述了生成含氮杂环、氮取代芳烃、内酯和内酰胺、卟啉以及生物碱等化合物的缩合反应。为介绍复杂的含氧杂环化合物，本章涉及了一小部分关于单糖化合物和区域选择性保护的内容。

第 5 章生物高分子和树枝状聚合物，由张书圣教授译。结构单元的连接是合成复杂分子的最简单的方法之一，在结构单元中所有的官能团和非对称中心都是预制的。本章分别列举了在溶液中和固体珠粒表面上寡聚核苷酸、肽和寡糖的标准合成方法。随后又将球形的树枝状聚合物作为非生物的均相寡聚物的例子进行了讨论。

第 6 章组合混合物及选择，由李雪梅博士译。本章描述了以下几点内容：制备

一系列结构类似化合物的两种不同方法，即收敛合成法和发散合成法；制备混合物的方法，在这些混合物中每种可能的化合物的量非常接近；一些包含特殊产物的载体珠、反应器或碎片位点的化学和非化学“编码”；一些具有潜在应用价值的化合物库的制备方法、概念及相应的筛选方法。

第7章纳米级的骨架与单元，由张书圣教授译。本章介绍了纳米骨架和纳米单元的概念及其典型实例，如转子、阀门、开关或程序。从生物反应体系中叶绿体和线粒体功能部分间的距离、计算机或显示器中的半导体或光激发元件中的微米器件等方面的内容，说明了现代有机合成要缩短微米组装体与纳米组装体之间的大小差距的主要目的和人们希望制备分子组装体的原因。最后介绍了人们试图了解这些构建原理并将其应用于由弱相互作用力形成的“超分子”体系的合成。

第8章网络与资源，由丁彩凤博士译。本章对传统的化学图书馆及检索工具与现代网络资源进行了比较，指出了其优缺点。介绍了网络资源的使用方法及重要性，以 <http://pubs.acs.org> 为例说明了文献检索和有机合成中起始原料的查阅方法。并对化学资源问题做了简单的讨论，为年轻的化学家提出了一个挑战性的问题：如何用可再生的碳水化合物资源来取代石油。

第9章逆合成分析、合成设计、串联反应和绿色化学，由温永红副教授译。本章介绍了逆合成分析的概念及复杂分子的分拆方法，由浅入深地列举并分析了一些合成设计的新实例，描述了文献的应用技巧及课题的设计思路。同时介绍了串联反应和绿色化学在有机合成中的地位和重要性。

第10章七十七个结论，由丁彩凤博士译。本章列出了77个有关有机合成的结论，并试图不用结构式而只用简单的文字阐述每个结论的重点内容。

参考文献，由李英老师译。

索引由丁彩凤博士和瞿斌副教授译。

全书由张书圣教授统稿。

译者在翻译过程中力图忠实于原著而对于个别天然有机化合物名称未进行翻译。本书取材新颖，内容丰富，适合有机化学、生物有机化学、金属有机化学、催化化学及材料化学等领域的研究人员使用，也可作为相关专业研究生、本科生的教学参考书。

由于译者水平所限，译文中不当之处在所难免，敬请同行和读者批评指正。

译者

2005年8月

缩 略 语

η^3	ligand with a coordination number 3	配位数为 3 的配体
Acm	acetamidomethyl	乙酰氨基
Adoc	adamantyloxycarbonyl	金刚烷氧羰基
6-APA	6-amino-penicillanic acid	6-氨基-青霉烷酸
7-ACA	7-amino-cephalosporanic acid	7-氨基-头孢烷酸
9-BBN	9-borabicyclo-3.3.1-nonane	9-硼杂双环[3.3.1]壬烷
a^2	acceptor-synthron active at C2	在 C2 受体-合成子活性
Ac	acetyl	乙酰基
ACS	American Chemical Society	美国化学会
AD	asymmetric dihydroxylation	不对称二羟基化
AIBN	α, α' -azoisobutyronitrile	α, α' -偶氮二异丁腈
Am	amyl, pentyl	戊基
ANA	3-amino-nocardicinic acid	3-氨基诺卡菌素酸
Ar	aryl	芳基
BINAP	2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl	2,2'-二羟基-1,1'-联萘
Boc	tert-butoxycarbonyl	叔丁氧羰基
BSP	1-benzenesulfinic piperidine	1-苯亚磺酰哌啶
Btea	benzyltriethylammonium	苄基三乙基铵
Bu	butyl	丁基
Bz	benzoyl	苯甲酰基
Bn	benzyl	苄基
C_{60}	fullerene	富勒烯
CAE	capillary array electrophoresis	毛细阵列电泳
CAS	Chemical Abstract Service	化学文摘服务系统
CboCl	carbobenzoxy chloride = benzyl chloroformate	苄氧羰基氯
Cbz	benzyloxycarbonyl	苄氧羰基
CC	column chromatography	柱色谱法
COD	cyclooctadiene	环辛二烯
COT	cyclooctatriene	环辛三烯
cp	cyclopentadienyl	环戊二烯基
Δ	heat	加热
d^2	donor-synthron active at C2	在 C2 供体-合成子活性
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane	1,4-二氮双环[2.2.2]辛烷
DAST	diethylamino sulfur trifluoride	二乙氨基三氟化硫

dba	bisbenzylidene acetone	双亚苄基丙酮
DNB	diazabicyclo[4.3.0]-non-5-ene	二氮双环[4.3.0]壬-5-烯
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene	1,8-二氮双环[5.4.0]-十一-7-烯
DCC	<i>N, N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide	<i>N, N'</i> -二环己基碳二亚胺
DCE	1,2-dichloroethane	1,2-二氯乙烷
DCL	dynamic combinatorial library	动力学组合库
DCU	dicyclohexylurea	二环己基脲
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano benzoquinone	2,3-二氯-5,6-二氰基苯二醌
DET	diethyl (+)-or(-)-tartrates	(+)-或(-)-酒石酸二乙酯
DHP	dihydropyran	二氢吡喃
DHQ	dihydroquinine	二氢奎宁
DHQD	dihydroquinidine	二氢奎尼啉
DIBALH	diisobutylaluminum hydride	二异丁基氢化铝
diphos	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂	1,2-亚乙基双(二苯基)膦
DIPT	diisopropyl(+)-or(-)-tartrates	(+)-或(-)-酒石酸二异丙酯
DISIAB	diisoamylborane	二异戊基硼烷
DMAP	4-(dimethylamino)pyridine	4-(二甲氨基)吡啶
DME	dimethoxyethane, glyme	二甲氧基乙烷
DMF	<i>N, N</i> -dimethylformamide	<i>N, N</i> -二甲基甲酰胺
DMPES	isopropyltrimethylsilyl	异丙基三甲硅基
DMPO	5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide	5,5-二甲基-1-吡咯啉-氮-氧化物
DMSO	dimethylsulfoxide	二甲基亚砷
DMT	(+)-or(-)-dimethyltartrate	(+)-或(-)-酒石酸二甲酯
DMTr	dimethoxytrityl	二甲氧基三苯基基
Dnp	dinitrophenyl	二硝基苯基
DNPH	dinitrophenylhydrazine	二硝基肼
DODAC	dimethyldioctadecylammonium chloride	氯化双十二烷基二甲基铵
DOPA	3,4-dioxyphenylalanine	3,4-二氧苯丙氨酸
Ec	ethylcarbamoyl	<i>N</i> -乙基氨基甲酰基
EDA	ethylenediamine	乙二胺
EDCI	1-ethyl-3-[3-(diethylamino)propyl] carbodiimide	1-乙基-3-[3-(二乙氨基)丙基] 碳二亚胺
EDTA	ethylenediamine tetra- <i>N</i> -acetic acid	乙二胺四乙酸
e.e.	enantiomeric excess	对映异构体的超过量
EG	ethyleneglycol	乙二醇
en	ethylenediamine	乙二胺
Et	ethyl	乙基
EWG	electron withdrawing group	吸电子基团
FGI	functional group inversion	官能团转换

Fmoc	9-fluorenylmethoxycarbonyl	9-苄基甲氧羰基
GC	gas chromatography	气相色谱法
GMF	5-(glucosylmethyl)furan	5-(葡萄糖基甲基)呋喃
Hal	halide	卤化物
HPLC	high pressure liquid chromatography	高压液相色谱法
HBT	1-hydroxy-1 <i>H</i> -benzotriazole	1-羟基-1 <i>H</i> -苯并三唑
HMPTA	hexamethylphosphoric triamide	六甲基磷酰三胺
IIDQ	1-isobutyloxycarbonyl-2-isobutyloxy-1,2-dihydroquinoline	1-异丁基氧羰基-2-异丁基氧基-1,2-二氢喹啉
Ipc ₂ BCl	chlorodiisopinocampheylboran	二异松莧基氯化硼
Im	imidazole	咪唑
Ipc	isopinocampheyl	异松莧基
i-Pr	isopropyl	异丙基
KAPA	potassium 3 (aminopropyl)-amide	3-氨基丙基胺基钾
L (1)	large	大
L	ligand	配体
LAH	lithium aluminum hydride	氢化铝锂
LDA	lithium diisopropylamide	二异丙基胺基锂
LNA	locked DNA	锁定 DNA
L-Selectride	lithium tri- <i>sec</i> -butylhydroborate	三仲丁基硼氢化锂
m	medium	介质
M (m)	middle	中
M	metal	金属
MCPBA	<i>m</i> -chloroperbenzoic acid	间氯过苯甲酸
Me	methyl	甲基
MEM	2-methoxyethoxy-methyl	2-甲氧基乙氧基甲基
MsT	1-mesitylenesulfonyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole	1-苯基磺酰基-1 <i>H</i> -1,2,4-三唑
MTBE	<i>tert</i> -butyl methylether	甲基叔丁基醚
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide	<i>N</i> -溴丁二酰亚胺
<i>p</i> -NBSA	<i>p</i> -nitrobenzenesulfonylazide	对硝基苯磺酰叠氮
NIS	<i>N</i> -iodosuccinimide	<i>N</i> -碘丁二酰亚胺
NMO	methylmorpholine N-oxide	甲基吗啉氮氧化物
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidinone	<i>N</i> -甲基-2-四氢吡咯酮
Non	nonyl	壬基
Nu	nucleophile	亲核试剂
Oct	octyl	辛基
Oac	acetate	乙酸盐(根)
Ox	oxazolinones	噁唑啉酮
pbp	diphenylbutadiene	二辛基丁二烯

PCR	polymerase chain reaction	聚合酶链反应
dppf	diphenylphosphinoferrocene	二苯基膦二茂铁
PEG	polyethyleneglycol	聚乙二醇
PFG	pulse field gradient	脉冲场梯度
PG	prostaglandin, letters correspond to double bond arrangements	前列腺素
Ph	phenyl	苯基
PHAL	phthalazine, connected to DHQ (Sharpless osmylation)	2,3-二氮杂蒽, 与 DHQ 相连 (Sharpless 钨化)
Phth	phthaloyl	邻苯二甲酰
pin	pinanyl	蒎烷基
PMB	<i>p</i> -methoxybenzoic acid	对甲氧基苯甲酸
PMHS	polymethylhydrogen siloxane	聚甲基硅氧烷
PMRI	partially modified retro-inverso peptides	部分改良反-逆肽
PNA	peptide nucleic acids	肽核酸
p-NBSA	nitrobenzenesulfonylazide	对硝基苯磺酰肼
PPY	4-(pyrrolidine-1-yl)pyridine	4-(吡咯烷-1-基)吡啶
Pr	propyl	丙基
PPA	polyphosphoric acid	多(聚)磷酸
prot.	Protected	保护的
PS	polystyrene	聚苯乙烯
PxCl	9-chloro-9-phenyl-9 <i>H</i> -xanthene = pixyl chloride	9-氯-9-苯基-9 <i>H</i> -咕吨
PYR	pyrimidine, connected to DHQ (Sharpless osmylation)	嘧啶, 与 DHQ 相连 (Sharpless 钨化)
r	radical reaction site	自由基反应部位
RCM	ring closing metathesis	关环易位
ROM	ring opening metathesis	开环易位
ROMP	ring opening metathetic polymerization	开环易位聚合
S (s)	small	小
SAD	Sharpless asymmetric dihydroxylation	Sharpless 不对称二羟基化
SCAL	safety catch amide linker	安全俘获酰胺链
SFS	sodium formaldehyde sulfoxylate	甲醛合次硫酸氢钠
stien	stilbene diamine	芪二胺
TBDMS, TBS	<i>tert</i> -butyl-dimethylsilyl ether	叔丁基二甲基硅醚
Tbeoc	2,2,2-tribromoethoxycarbonyl	2,2,2-三溴乙氧羰基
TCA	trichloroacetonitrile	三氯乙腈
Tceoc	2,2,2-trichloroethoxycarbonyl	2,2,2-三氯乙氧羰基
TEMPO	1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine	1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶
TESCl	triethylchlorosilane	三乙基氯硅烷

TET	triethyl silyl ethers	三乙基硅醚
TFA	trifluoroacetic acid	三氟乙酸
Tfac	trifluoroacetyl	三氟乙酸基
Tfmes	trifluormethanesulfonyl	三氟甲磺酰基
TG	Tentagel®	一类固相合成树脂产品的商标
Th	thienyl=thiophenolaten	噻吩基
Thex	1,1,2-trimethylpropyl	1,1,2-三甲基丙基
THF	tetrahydrofuran	四氢呋喃
Thp	tetrahydropyranyl ethers	四氢吡喃醚
TLC	thin layer chromatography	薄层色谱法
TMAD	<i>N,N,N',N''</i> -tetramethylazodicarboxamide	<i>N,N,N',N''</i> -四甲基偶氮二甲酰胺
TMEDA	tetramethylethylene diamine	四甲基乙二胺
TMOF	trimethylorthoformate	原甲酸三甲基酯
TMS	trimethyl silyl	三甲硅基
TMSDEA	<i>N,N</i> -diethyltrimethylsilylamine	<i>N,N</i> -二乙基三甲硅基胺
Tos	tosylate = <i>p</i> -toluene sulfonate	对甲苯磺酸酯
TosMIC	tosylmethyl isocyanide	对甲苯磺酰甲基异腈酯
TPP	<i>meso</i> -tetraphenylporphyrin	<i>meso</i> -四苯基卟啉
TpsCl	triisopropylbenzensulfonyl chloride	三异丙基苯磺酰氯
Tpte	4-tritylphenylthio-ethyl	4-三苯甲基苯硫基-乙基
Trit	yrityl, triphenylmethyl	三苯甲基
TTN	thallium(III)trinitrate	硝酸铊(III)
und	undecyl	十一烷基
X	halides or pseudo-halides (Tos, N ₃)	卤素或拟卤素 (Tos, N ₃)

内 容 提 要

本书译自著名化学家 J.-H. 富尔霍普和李广涛编的《有机合成——概念与方法（第三版）》一书。全书共 10 章，内容覆盖合成化学的各个研究领域，主要包括碳链的形成，官能团的转换，杂环和芳烃化合物，生物高分子和树枝状聚合物，组合混合物及选择，纳米级的骨架与单元，逆合成分析、合成设计、串联反应和绿色化学，并对网络与资源问题进行了评价。

本书取材新颖，内容丰富。适合有机化学、生物有机化学、金属有机化学、催化化学及材料化学等领域的人员使用，也可作为相关专业研究生、本科生的教学参考书。

目 录

第1章 碳链的形成	1	3.2.4 氮化合物的还原	133
1.1 引言	1	3.2.5 碳-杂原子键和杂原子- 氧键的还原断裂	135
1.2 官能团的排布	3	3.3 氧化	137
1.3 极反转	4	3.3.1 总论	137
1.4 醇	6	3.3.2 非官能团碳原子的氧化	140
1.5 烯烃的合成及其偶联反应	10	3.3.3 碳-碳多键中碳原子的氧化	144
1.6 醛、酮、羧酸	30	3.3.4 醇氧化为醛、酮和羧酸	156
1.7 1,2-双官能团化合物	33	3.3.5 酮和醛的氧化重排与断裂	159
1.8 1,3-双官能团化合物	36	3.3.6 用脱氢或其他消除 反应合成烯烃	161
1.9 1,4-双官能团化合物	46	3.4 羧酸衍生物的合成	165
1.10 1,5-双官能团化合物	53	3.5 醚	169
1.11 1,6-双官能团化合物	54	3.6 磷酸酯	172
第2章 碳环	58	3.7 硫化物和磺酸盐	172
2.1 引言	58	3.8 卤代烃	173
2.2 自由基	58	3.9 官能团的保护	175
2.3 关环易位	61	3.9.1 活泼碳-氢键和碳-碳键	175
2.4 大环化作用	63	3.9.2 醇羟基	178
2.5 环丙烷和环丙烷衍生物	68	3.9.3 氨基和硫醇	183
2.6 环丁烷衍生物	73	3.9.4 羧基	186
2.7 环戊烷衍生物	76	3.9.5 醛基和酮基	186
2.7.1 前列腺素	88	3.9.6 磷酸酯基	188
2.8 环己烷和环己烷衍生物	93	第4章 杂环和芳烃化合物	189
2.8.1 甾族化合物	103	4.1 引言	189
2.9 桥联碳环	112	4.2 药物中的含氮杂环 化合物和芳烃	189
第3章 官能团的转换 (FGI)	115	4.3 内酯(氧杂环丁酮)和内酰胺 (β -丙内酰胺)	212
3.1 引言	115	4.4 卟啉、叶绿素 a、咕啉	226
3.2 还原	115		
3.2.1 总论	115		
3.2.2 碳-碳重键和环丙烷的氢化	116		
3.2.3 醛、酮和羧酸衍生物 的还原	125		

4.5 生物碱	245
4.6 手性自复制	253
4.7 单糖及其保护的衍生物	253
第5章 生物高分子和树枝状聚合物	261
5.1 引言	261
5.2 寡聚核酸	261
5.3 肽	275
5.3.1 肽合成的步骤	276
5.4 二糖和寡糖的合成	292
5.5 树枝状聚合物	302
第6章 组合混合物及选择	305
6.1 引言	305
6.2 裂分法及多组分反应	306
6.3 编码	309
6.4 化合物库的应用	311
6.4.1 金属离子的配体	312
6.4.2 催化剂	313
6.4.3 蛋白质	316
6.4.4 核酸	323
6.4.5 杂环	324
6.4.6 碳环	328
6.4.7 手性化合物	329
第7章 纳米级的骨架与单元	331
7.1 引言	331
7.2 核酸	331
7.2.1 具有以特定位点共价键合诱变剂的 DNA	332
7.2.2 阳离子寡核酸	333
7.2.3 特定序列 DNA 裂解的合成剪切	334
7.2.4 己糖寡核酸	334
7.2.5 具有中心铜 (I) 离子线的 DNA 螺旋结构	335
7.3 Kemp 酸: 酶空穴和自复制模型	336

7.3.1 具有收敛官能团的酶空穴模型	336
7.3.2 合成自复制体系	337
7.4 共价和非共价卟啉组装	338
7.5 两亲化合物的分子组装	340
7.5.1 泡状膜	340
7.5.2 螺旋胶束纤维	342
7.6 胶囊	343
7.7 富勒烯和碳棒	345
7.8 轮烷和索烃	347
第8章 网络与资源	350
8.1 引言	350
8.2 起始原料	350
8.3 文献检索	353
8.3.1 Science Finder Scholar (化学文摘服务系统, CAS)	353
8.3.2 美国化学会 (ACS)	354
8.3.3 欧洲期刊	355
8.3.4 有机化学手册	355
8.4 资源	357
第9章 逆合成分析、合成设计、串联反应和绿色化学	360
9.1 引言	360
9.2 基本的逆合成分析	360
9.2.1 开链化合物	363
9.2.2 单环和双环目标分子	373
9.2.3 桥状多环分子	376
9.2.4 简单分子的反合成分析总结	378
9.3 从文献中学习	378
9.4 串联反应	384
9.5 绿色化学	386
第10章 七十七个结论	388
10.1 引言	388
10.2 结论	388
参考文献	395
索引	431

第 1 章 碳链的形成

1.1 引言

有机合成的任务是运用已知的或可能的化学方法来形成 C-C 键,从而将两个分子或离子(合成子)连接起来(Corey, 1967A; Seebach, 1979)。合成反应是通过官能团转换(FGI)使分子变大(缩合)、改变杂原子(取代或加成-消去)、增加或减少碳原子的氧化数(氧化还原)等方法完成的。化学实验中就像“烹调”,会占用大量时间。可以从 Aldrich、Sigma、Merck 等试剂公司购买主要的原料,我们只需尽可能通过缩合反应、—OH 取代—NH₂、引入同位素标记分子等方法将它们组合在一起就可以完成反应。当然也有一些反应需要把一个小的碳链连接到 1,4-雄(甾)二烯-3,17-二酮上,或者通过 C-C 键将两个大分子连接起来。本章介绍了一些经典的反应,通过这些反应可以将碳负离子和电正性羰基碳原子连接起来。同时介绍了钯催化下两个烯烃分子之间自发的电子流动,这种方法在现代“合成”中可用于生成一些大的复杂分子。为突出这些方法的简易性,我们对最近一些实验进行了总结,结果表明非极性反应通常可以采用“一锅法”进行,而极性反应则需分步进行,且每一步都要经过分离。这是因为极性反应的条件通常比较苛刻(无水、惰性气体保护、强酸或强碱),而非极性反应的条件要温和得多。

最普遍的合成反应是极性反应:一个合成子中电负性的碳原子(电子供体, D)与另一个合成子中电正性的碳原子(电子受体, A)结合。供电子合成子通常是碳负离子,能够向受电子合成子提供一对电子;受电子合成子通常为电中性的羰基。通常根据供电子合成子的制备选择反应条件,如试剂、溶剂、无水、惰性气体、酸性、中性或碱性条件及温度等。电子供体也决定着反应途径、终产物的产率及结构。极性反应速度很快,最适用于相对分子质量约 200 的小分子跟底物的加成。如果两个反应物都很大,反应时间将会延长,副反应(消去、氧化还原等)也很难控制。极性加成反应通常产生一个或两个手性中心(*),且立体选择性非常高,从而避免了非对映体和对映体繁琐的分离过程。

