

有机合成 原理和技术

李良助 林珪 宋艳玲 袁晋芳 汤卡罗 编著



高等教育出版社

有机合成原理和技术

李良助 林垚 宋艳玲
袁晋芳 汤卡罗

编著

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是巩固、提高有机合成技能的一本教材。许多内容都是比较新的或其他书涉及不多的,如硼氢化反应、羰基反应性的翻转、光化学反应、臭氧化反应、不对称合成、脂肪族重氮化合物的制备及反应、有机过酸及其应用、无水无氧操作技术等。全书共分21章,每章前面详细地介绍了实验所涉及的反应原理和应用,每章后附参考文献,便于读者学习和参考。

本书可供高等学校化学专业高年级学生作选修课教材使用,也可供有关教学、科技人员参考和选用。

(京)112号

有机合成原理和技术

李良助 林焱 宋艳玲
袁晋芳 汤卡罗 编著

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 16 字数 360 000

1992 年 5 月第 1 版 1992 年 5 月第 1 次印刷

印数 0 001—3 151

ISBN7-04-002992-8/O·938

定价8.60元

前 言

本书试图作为综合性大学化学系有机化学专业学生在普通有机化学(理论与实验)教学的基础上着重提高有机合成技能的一本教材。我们尽量选取有代表性、有特色、反映当前较新方向的合成反应为内容,理论联系实际,让读者去实践一些效率较高的合成技术,提高分析问题、解决问题的能力,进而加深对有机化学的理解,为今后从事教学和科研打下必要的基础。

本书基本上是按照反应类型编排的。首先扼要地介绍将要进行的实验所涉及到的反应原理和应用范围等,使读者对每一个实验有一个较全面的了解,在实际操作时能够细细品味它们的意义。在每一章后面列出了主要的参考文献,供有疑问或深入研究时查阅。

有机合成实际上是综合运用多种反应。而一个反应或单元操作也只有在合成中得到运用,才能反映出它的真实意义。因此,我们所选用的实验内容,尽量使它们可以组成一个或几个有意义的多步合成,以便能综合运用几个反应完成一项合成工作。我们认为这样有利于增进读者对有机反应的理解,提高有机合成工作的能力。

本书由李良助任主编。参加编写的有林珪、宋艳玲、袁晋芳、汤卡罗和李良助。本书在内容的选择上,张滂教授进行了指导。本书大部分内容经过我们有机专门化实验课和研究生实验课四年多的实践,同学们做了很多有益的改进,我们的同事们也提供过不少宝贵的意见。室主任金声教授对本书的编写工作给予了热情的鼓励和支持,在此一并表示衷心的感谢。

编 者

1989年4月于北京大学化学系

目 录

第一章 绪论	1	实验 5-3 Wieland-Mischer 酮的合成	46
第二章 化学还原	13	实验 5-4 2-甲基-1,3-环己二酮的另一合成法	48
实验 2-1 1,4,5,8-四氢合萘的制备	16	实验 5-5 1,1-二苯基-2-(2'-吡啶基)乙烯的合	49
实验 2-2 三环[4.4.1.0 ^{1,6}]-3,8-十一碳二烯	18	成	49
的合成	18	参考文献	49
实验 2-3 八氢合萘的合成	18	第六章 通过烯胺进行的合成	51
实验 2-4 间硝基苯甲醛的还原	19	实验 6-1 环己酮吗啉烯胺的合成	55
实验 2-5 硬脂酸乙酯的还原	19	实验 6-2 1,3-二羰基化合物的合成及其转变成	55
实验 2-6 苯甲酰胺的还原	19	杂环	55
实验 2-7 由己二酸二乙酯合成己二醇	20	实验 6-3 α, β -不饱和酮的合成	56
参考文献	20	实验 6-4 9-甲基十氢合萘-2-酮的合成	57
第三章 硼氢化反应及其应用	22	参考文献	59
实验 3-1 己烯转变成己烷	27	第七章 羰基反应性的翻转	60
实验 3-2 环己醇的合成	27	实验 7-1 三甲基硅脲的制备	64
实验 3-3 从八氢合萘混合物中分离 $\Delta^{9,10}$ -八氢	28	实验 7-2 α -三甲基硅氧基脲的制备	64
合萘	28	实验 7-3 正丁基锂的制备	66
实验 3-4 三环己基甲醇的合成	28	实验 7-4 烷基化及水解反应	67
实验 3-5 二环己基甲酮的合成	29	实验 7-5 2,5-十一烷二酮的合成	68
参考文献	30	实验 7-6 无水和无水无氧溶剂的处理	68
第四章 催化氢化反应	31	参考文献	70
实验 4-1 1-乙酰基-2-(<i>N</i> -吗啉基)环己烯的	35	第八章 金属有机化合物及其在合成中的	
氢化	35	应用	71
实验 4-2 二(环戊二烯)的氢化	35	实验 8-1 二茂铁及其衍生物的制备	78
实验 4-3 间苯二酚的氢化	35	实验 8-2 丁基锂的制备及定性、定量分析	80
实验 4-4 1,1-二苯基-2-(2'-吡啶基)乙烯的氢	36	实验 8-3 苯基锂的制备	82
化	36	实验 8-4 2-甲基-3-正丁基-1-庚烯-3-醇的	83
实验 4-5 肉桂酸的氢化反应	38	合成	83
实验 4-6 三(三苯基膦)氯化铑的制备	39	实验 8-5 二甲基铜锂的制备	83
实验 4-7 巴豆醛的均相催化氢化反应	39	实验 8-6 (对氨基苯基)二苯基甲醇的制备	84
参考文献	39	参考文献	85
第五章 活泼亚甲基的反应及其在合成上的		第九章 维悌希反应	86
应用	41	实验 9-1 溴化乙基三苯磷的合成	88
实验 5-1 分子内的活泼亚甲基与羰基的加成——	44	实验 9-2 1,1-二苯基-1-丙烯的合成	89
二氢茉莉酮的合成	44	实验 9-3 反,反-1,4-二苯基-1,3-丁二烯的合	90
实验 5-2 甲基乙烯基酮的合成	45	成	90

实验 9-4	亚甲基环己烷的合成	91
实验 9-5	β, β -二氯对二甲胺基苯乙烯的合成	92
实验 9-6	二苯乙烯的合成	93
实验 9-7	肉桂酸乙酯的合成	93
实验 9-8	亚环己基乙醛的合成	93
参考文献		95
第十章	卡宾及苯炔的应用	96
实验 10-1	2-氯苯的合成	101
实验 10-2	11,11-二氯三环[4.4.1.0 ^{1,6}]十一碳-3,8-二烯的制备	102
实验 10-3	降莰烷(二环[4.1.0]庚烷)的制备	104
实验 10-4	7,7-二溴降莰烷的制备	105
实验 10-5	环庚三烯的制备	105
实验 10-6	氟硼酸草锡盐的制备	106
实验 10-7	9,10-(邻亚苯基)-9,10-二氢蒽(三蝶烯)的合成	107
参考文献		107
第十一章	光化学反应	109
实验 11-1	敏化光氧化反应——从(一)- α -蒎烯合成松香芹醇	116
实验 11-2	苯频哪醇的光合成	116
实验 11-3	光加成反应——4,4-二苯基-3-氧杂三环[4.2.1.0 ^{2,5}]烷的合成	117
实验 11-4	用单线态氧氧化 2,3-二甲基-2-丁烯	117
实验 11-5	笼状化合物五环[6.2.1.0.2 ⁷ 0.4 ¹⁰ 5 ⁹]十一碳-3,6-二酮的合成	118
实验 11-6	三环[4.4.2.0]-9-癸烯-2,3,6,7-四羧酸酐的合成	119
参考文献		119
第十二章	二氯二氟基苯醌的合成及其在合成中的应用	120
实验 12-1	对苯醌的合成	126
实验 12-2	2,3-二氟基-1,4-苯二酚的合成	127
实验 12-3	DDQ的合成	127
实验 12-4	1,2-二甲基萘的制备	128
实验 12-5	1,6-亚甲基[10]轮烯的合成	128
实验 12-6	反-4,4'-二甲氧基芪的合成	129
实验 12-7	2,3-二氟基-5,6-二氯-1,4-苯二酚氧化成DDQ	129

参考文献		129
第十三章	四醋酸铅的氧化脱氢作用	131
实验 13-1	四醋酸铅的制备及含量测定	138
实验 13-2	α -吡啶甲醛的制备	139
实验 13-3	乙醛酐丁酯的制备	139
实验 13-4	1-乙氧羰基[2.2.2]双环-2-辛烯的制备	139
实验 13-5	2,3-二甲基萘醌的制备	140
参考文献		140
第十四章	臭氧化反应	142
实验 14-1	仪器安装及臭氧的发生	145
实验 14-2	己二醛的制备	151
实验 14-3	己二酸的制备	151
实验 14-4	油酸的臭氧化及其产物	152
实验 14-5	2'-甲酰基-2-联苯甲酸的制备	152
参考文献		153
第十五章	Diels-Alder 反应	154
实验 15-1	环戊二烯的制取	160
实验 15-2	双环[2.2.1]-2-庚烯-6-基甲醛的制备	160
实验 15-3	降冰片烯-顺-5,6-二羧酸酐的制备	160
实验 15-4	9,10-二氢-1,4-二氧代-5,8-桥亚甲基萘的制备	161
实验 15-5	环戊二烯与对苯醌的反应	161
实验 15-6	4,5-二甲基-1,2,3,6-四氢苯二甲酸酐的制备	162
实验 15-7	3,6-内氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸酐的制备	162
参考文献		162
第十六章	重排反应	164
实验 16-1	频哪醇的制备	175
实验 16-2	频哪酮的制备	176
实验 16-3	β -萘胺的制备	176
实验 16-4	金刚烷的制备	176
实验 16-5	邻丁香酚的合成	177
参考文献		177
第十七章	不对称合成	179
实验 17-1	苯基乙酰基甲醇的合成	187
实验 17-2	D-(一)-去甲麻黄素盐酸盐的合成	187

实验 17-3	(<i>S</i>)-8 α -甲基-3,4,8,8 α -四氢-1,6-(2H,7H) 萘二酮的制备	188
实验 17-4	手性均相催化剂的手性配位基——2,3- <i>O</i> -异亚丙基-1,4-二(二苯膦基)丁烷(D10P)的制备	189
实验 17-5	(<i>R</i>)- <i>N</i> -乙酰基酪氨酸的合成	192
参考文献		193
第十八章 脂肪族重氮化合物的制备及应用		
实验 18-1	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -甲基脒的制备	201
实验 18-2	由亚硝基甲基脒制备重氮甲烷	203
实验 18-3	<i>N</i> -亚硝基甲胺基甲酸乙酯的制备	203
实验 18-4	由 <i>N</i> -亚硝基甲胺基甲酸乙酯制备重氮甲烷溶液	204
实验 18-5	由 <i>N</i> -亚硝基对甲苯磺酰甲胺制备重氮甲烷	205
实验 18-6	重氮乙酸乙酯的制备	206
实验 18-7	重氮环戊二烯的制备	207
实验 18-8	二苯基重氮甲烷的制备	208
实验 18-9	双氢胆固醇甲醚的制备	208
实验 18-10	2-丙酰呋喃的制备	209
实验 18-11	2-苯基环庚酮的制备	209
实验 18-12	α -萘基重氮甲基酮和 α -萘乙酸的制备	210
实验 18-13	α -萘乙酸乙酯的制备	210

实验 18-14	对甲氧基苯乙酰胺的合成	211
实验 18-15	1-亚硝基-5-苯基二氢吡唑的制备	211
实验 18-16	2-苯基环丙烷甲酸乙酯的制备	211
参考文献		212

第十九章 有机过酸及其应用

实验 19-1	过醋酸的制备	219
实验 19-2	过间氯苯甲酸的制备	220
实验 19-3	单过樟脑酸的制备	220
实验 19-4	过酸含量的测定	221
实验 19-5	氧化苯乙烯的制备	221
实验 19-6	9,10-环氧硬脂酸的制备	221
实验 19-7	反-1,2-环己二醇的制备	221
实验 19-8	对硝基苯甲酸苯酚酯的制备	222
实验 19-9	邻苯二酚的制备	222
实验 19-10	2,6-二氯硝基苯的制备	222
实验 19-11	甲基苯基亚砷的制备	223
参考文献		223

第二十章 无氧无水实验操作技术

一、惰性气体的纯化	227
二、无氧无水溶剂,试剂的处理	231
三、惰性气氛下进行反应的技术	234
四、反应产物的分离技术	237
五、产物的纯化技术	238
六、产物的分析技术	243
参考文献	249

第一章 绪 论

(一)

从有机化学约 200 年的发展历史来看,其核心是合成。通过合成可以制造有生命力的物质——有机化合物(Organic Compounds)。近几十年来,尽管有机化学,包括理论有机、元素有机、生物有机、新反应、新试剂和新技术等各个方面都得到很大的发展,但是,有机化学的核心仍然是合成。由合成归纳成理论,用合成验证认识,通过合成来创造各种各样的新物质。有机合成还是人类进行物质生产的不可缺少的手段,在我国四化建设中所发挥的巨大作用是不言而喻的。因此,要把握有机化学这门科学,并志愿运用这一学科为人类造福,就必须牢固掌握和灵活运用有机合成的原理和技术。

(二)

从事任何一门科学,包括自然科学和社会科学都有它自身所固有的冒险性。因为科学是研究未知的世界,探索者在未知的世界中前进是难免有风险的,但胜利是属于勇敢者。

化学同样有它的风险。两次诺贝尔奖金获得者居里夫人就是在未知的世界中进行探索的勇士,她经受了多次风险,首次发现了放射现象及放射性元素,并进行研究,著有“放射性通论”等,对原子核科学的发展起了不少推动作用。由于她对人类的贡献人们永远不会忘记她。

诺贝尔是另一位化学上的勇士,同我们一样知道炸药的危险性。但是他一生都在从事这一领域的探索。无数次试验,受到无数次烧伤炸伤,从不畏惧,直到临终前还在津津有味地鉴赏一种新炸药的诞生。

1866 年的一个秋天,诺贝尔进行雷汞炸药的试验,突然爆炸,室内顶棚,墙壁倒塌,柜子,书架,桌子,板凳,仪器,药品等炸成乱七八糟,浓烟滚滚,一片惨状。正在人们叹惜“诺贝尔完了,诺贝尔完了”的时候,他从烟雾弥漫的乱堆中爬了出来,灰尘满身,鲜血淋漓,却热泪盈眶,高兴地欢呼“我成功了,我成功了”。这样的幸福是常人难于理解和享受到的。

诺贝尔在探索中所遇到的风险和打击还不局限在实验室内。炸药在当时是不可思议的,又是极危险的。起初不仅不能取得旁人的帮助,反而受到种种非议,控告。社会的舆论压力、政府的取缔禁令,甚至亲弟弟被炸死等等,这些沉重打击都没有动摇这位勇士的意志。他不能在固定的实验室内试验,就租了船到湖面上去进行试验。坚持就能胜利,终于取得了巨大成就,并得到了政府和公众的承认,成为炸药大王,奠定了现代军事工业和爆炸技术的基础,最后,他拥有 355 项发明专利权。但他质朴无华,从不炫耀自己,辛勤一生,耗尽了毕生的精力,于 1896 年 12 月 10

日去世(享年 63 岁)。这个日子也就成为每年颁发诺贝尔奖金的日子。

诺贝尔临终遗嘱将所有的财产用于学术上和人造上。他用毕生的精力发展科学技术,还用其劳动所获得的财产设置奖金,鼓励后人在科学、文学及和平等项事业上的努力。他的精神世代颂扬,将鼓励着人们不断探索。

从事科学是有风险的,但又是迷人的。对于立志献身于科学、为国争光、为民造福的有机化学工作者在他们美妙的征途上,担些风险,或有某些意外,只是一些花絮,甚至是更美好的点缀。在总结他们一生时,显得更加美丽动人,诺贝尔不正是这样吗?——这就是科学工作者崇高的思想境界。

(三)

如上所述,从事科学工作可能有风险,可能有事故。但是,事故不是不可避免的。总结我们以往的教训,很多事故本来是不应该发生的。之所以发生,是因为违背了科学态度去从事科学工作的结果。因此,我们必须规定如下几点:

1. 必须具有基本的化学知识和实验室常识才能进实验室进行试验,否则很危险。

2. 要有良好的实验秩序。实验室是进行实验、学习、探索、研究的场所。这种工作性质要求实验室清洁、整齐、井井有条、气氛严肃。不允许打打闹闹,又唱又跳等。

3. 精神不好、身体欠佳不要进实验室。化学实验既是辛苦的体力劳动,又是繁重的脑力劳动,需要智力和体力的有机配合,才能进行有效的实验。否则,精神不好,思想不集中,不仅不能取得好的试验结果,一旦疏忽,反而有出事故的危险。

4. 不要在实验室内吃东西。这是实验室秩序的要求。并且,实验室内药品很杂,有的知道有毒,有的还不知道是否有毒。毒物有可能沾污桌面、板凳、各种用具,书籍、纸张、衣服、皮肤、手指等,随着饮食有可能将毒物带进体内,造成中毒。实验告一段落需要饮食时,必须脱掉工作服,并洗脸、洗手。

5. 正确地进行试验

(1) 充分进行实验前的准备。深入、细致地分析、理解所从事的实验。估计可能出现的问题,如何解决及应急措施等。

(2) 了解、熟悉所使用的仪器,药品的性能。

(3) 不要抢时间,赶任务。急急忙忙容易出事故。

(4) 试验应从小量开始。无论是已知的,还是未知的实验,第一次都必须从小量开始。从小量试验取得经验,在此基础上再进行较大量的试验,就能比较有把握,可以避免可能发生的各种问题。因为量小,各种事态的发展程度和范围都会比较小,即使发生意外,也不致于造成严重的事故。并且,量小具有处理简单,速度快,物料省等好处。

(5) 严格按基本操作规程进行试验。如加热要注意不同的热源,与其相应的加热方式;回流不要忘记加沸石,冷凝器。蒸馏需要沸石,或搅拌,或毛细管等,切忌形成封闭体系。低温操作要防止冻伤,玻璃仪器炸裂等等。

(6) 要特别注意易燃、易爆、极毒物品的使用。

(四)

实验室的事故包括仪器损坏、药品损失、着火、爆炸、中毒等,造成时间和物资的浪费,造成人身损伤,甚至死亡。为了防止不幸事件的发生和扩大,必须研究事故发生的原因,防患于未然。其实,很多事故发生的因果关系就是化学问题。因此,研究事故的发生、防止和救护也是我们学习的内容。其中更应该注意的是失火、爆炸和中毒。

一、中毒

化学物质引起人身中毒及损伤通常只有两个途径:吸入和接触。只要有效地阻断这两个途径,就能有效地防止中毒和损伤。要做到这一点就需要事先了解我们将要遇到的各种化合物的化学和物理性质。例如只有挥发性的物质(包括粉尘)有可能吸入。因此,如果没有挥发性的极毒化合物氰化钾(除误服之外),就不会通过呼吸进入体内而产生氰化钾中毒,若皮肤完好,接触也无危险。如果是氰化氢,沸点 26°C ,在室温下有很大的挥发性,就有吸入的危险。因此,有关氰化氢的实验应在通风柜中进行。

绝大多数化学物品或多或少都有毒性,尽管在程度上有很大差别,有的还不完全清楚,因此应尽量少接触,尽量少吸入。然而,从事这一领域的工作,接触和吸入还是难免的,但是有一个数量的限度。据我们了解,在正常的化学实验室中工作,确定无疑是由化学物质引起严重的中毒者为数不多。对于大量使用有害物质的工场、车间,又没有相应的措施者另当别论。

二、爆炸

爆炸是突然发生的。一旦引起是无法挽回的,只能防患于未然。究其原因通常有下列几个方面:

1. 密封体系。真空,高压超过容器的承受力,发生爆炸。必须在密闭体系中试验时,就必须在该体系所能承受的范围内进行。超负荷进行是极其危险的。不应在密闭体系中进行的实验,如加热回流、蒸馏、反应等,在加热之前就必须检查是否与大气相通,气体的通路是否堵塞等,防止密闭体系的形成。

2. 化学反应剧烈,瞬间释放大热或气体。这样的反应在小量试验中就能察觉。因此,试验必须从小量开始。进行较大量操作时就可采取相应的措施,予以防止。

爆炸一经发生无法阻止,但应注意防止因爆炸震倒、击毁周围的仪器和药品,及由此可能引起的二次事故的发生。

三、失火

首先是防。防止可能的着火。不幸着火,就要毫不迟疑地抢救。着火通常有三个要素:可燃物质,温度和空气。抢救就要针对这三个要素。去掉或减少可燃物品,降低温度和隔绝空气就能灭火。往往排除其中一个要素即能达到目的。

对于着火还应进行具体分析,不能一概用水、灭火器或搬用救火车等来救火。首先弄清起因、火源、火势大小、周围环境、可能的扩大等等,再采取相应的灭火措施。例如:

1. 小口上着火。瓶口、管口着火,一般可用一块湿布一盖,隔绝空气、降低温度即能灭火,切忌用嘴吹、水浇等,以免火势扩大。但是小口着火是一个严重警告。警告你操作上有了问题,必须立即调整,以免发生大的事故。

2. 在广口,或较大面积上乙醚、石油醚、二硫化碳等着火,迅速又猛烈,难于扑灭。这时主要是防止火势的扩大,和人身安全。水溶性溶剂或物品着火可用水浇灭;与水不相混溶的物品,如乙醚、苯、汽油等着火,若用水不仅不能灭火,反而会使火势扩大。用沙子或石棉布覆盖是比较有效的方法。

3. 火势较大时必须呼救同伴。让周围的人都知道,但不能混乱。冷静分析起因、火源和周围环境,使用适当的灭火手段。尽可能去除上述着火三要素,并密切注意火势会不会进一步扩大,决定报警。

对任何事故的发生,首先是镇定,再认真考虑抢救措施。由于意外事故的发生,很突然,造成意外的损失,因而容易使人慌张。在慌张之下,没有了主意,不仅会错过抢救的机会,还会因错误的举动招致事故的扩大,造成更大的损失。在这样紧急情况下,必须抛弃个人的得失,强制自己镇定下来,以一个崇高的科学工作者应有的责任感,采取各种有效措施。

几种常用的灭火器材:

1. 水。水受热蒸发成水蒸气吸收大量热(2255kJ)。具有很好的冷却作用。同时一公斤水能生成1000多升的蒸气,水蒸气不会燃烧,在燃烧区稀释可燃性气体的浓度,阻止空气中氧的供给。因此,水是一种既方便、经济、又有效的灭火材料。但在有电的地方,与水会发生剧烈反应的物品和与水不相混溶的液体着火时不能使用。

2. 泡沫灭火器。内中分别装有碳酸氢钠和硫酸铝(或硫酸)水溶液以及适量的泡沫剂,互不接触。使用时将灭火器倒转,使之混合,即发生化学反应产生二氧化碳气体的泡沫,从喷嘴中喷出,覆盖在燃烧物上,隔绝空气,阻止燃烧。因其中含有水,不能用于有电及有与水发生剧烈反应物品的地方。

3. 二氧化碳灭火器。内装液态二氧化碳,20°C时钢瓶内压力为20 kg。二氧化碳从瓶嘴喷出,呈白色雪花状,又称干冰。其温度-78.5°C,能够冷却燃烧物,隔绝空气。但不能用于金属钾、钠、锂、镁等的场所。

4. 四氯化碳。遇热挥发成比重较大的蒸气,隔断空气以灭火。但本身有毒,需注意安全使用。

5. 1211灭火剂。即二氯一溴一氟甲烷(CFBrCl_2),液体,易挥发,不导电。适用于高电压火灾及油类等有机物品着火。灭火能力比二氧化碳高四倍,空气中浓度达到6.75%就能抑制燃烧。

6. 干粉灭火器。由碳酸氢钠、硬脂酸、云母粉、滑石粉、石英粉混合配成干粉,并装有液态二氧化碳以作为喷射的动力。喷出的干粉覆盖在燃烧物上形成隔离层,同时受热即部分分解,释放出不燃性气体,冲稀燃烧区含氧量。对不宜用水扑灭的火灾效果较好。

(五)

易燃、易爆物品繁多,举不胜举。也难于一一记住。但是可以根据我们的化学常识,根据化合物的结构来进行粗略的判断。当在具体接触使用时有针对性地查阅有关资料。

高反应性的化学物质,强酸、强碱、高活性金属、高活性非金属、强氧化剂、强还原剂及强吸水剂等都可能构成易燃、易爆的物品,并会损伤人体。因为人体是由各种敏感的化学物质构成的有机整体,与高反应性物质接触就会发生变化,小量受到损伤,大量就会危及生命。因此使用高反应性物质时必须小心谨慎。

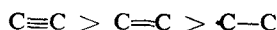
多数有机化合物都能着火,易燃的通常有如下特点(但是也有例外)。

1. 分子量小,沸点低,比重轻,挥发性大。如乙醚、石油醚、低级烃类化合物、二硫化碳、四氢呋喃、丙酮、甲醇、乙醇等。

2. 着火危险性:醚>醛>酮>醇>羧酸。

3. 芳香族化合物,随芳香核上取代基(如羟基、氨基、卤素)增多,危险性下降。但硝基是例外,越多越危险。

4. 不饱和程度越高,燃烧能力越强。例如:



还有一些易燃物品与空气以一定比例组成爆鸣气,在明火或催化剂作用下即发生爆鸣,来势很猛,声响巨大。

爆鸣气有:

乙炔	3—80%	汽油	1.26—6.8%
氢	7—75%	甲苯	~7%
一氧化碳	13—75%	二硫化碳	>1.6%
甲烷	13—16%	甲醇	6.0—36%
苯	1.5—8%	乙醚	>1.8%

因此,要防止这些物质在空气中的释放。室内有了这些物品蒸气就要及时排放(通风);有形成这些爆鸣气的环境里不能有明火和各种催化剂的存在。

从化合物结构分析,具有下列结构的物质常有分解、爆炸的可能性:

- O—O— 臭氧, 过氧化物
- O—Cl— 氯酸, 过氯酸化合物
- N=O 亚硝基化合物
- N—C— 雷酸盐
- C≡C— 炔化合物

在不能确定一种物品的危险性,一时又查不到有关资料时,应做尽可能小量的燃、爆试验,以掌握它的性能,便于安全使用。例如金属钾、钠、锂的性质的试验。取一块米粒大小的金属暴露在空气中就会发现钾会自燃;将它们分别投入到盛有水的大烧杯中反应,燃烧程度,钾>钠>锂;

把它们投入到乙醇中,钾、钠的反应还是相当剧烈的。这些简单易行的试验对于我们正确使用这些金属是很有启发的。结论是①钠、锂在大气中比较安全,在大气下可以切割;而钾就不能在空气中操作;②这些金属不能与水接触;若要处理残存的金属不能用水直接分解。须用乙醇小量、小心地处理(具体使用请见实验操作部分的介绍)。

(六)

我们从事自然科学是探索自然的奥秘,揭示客观存在的规律,以已有的认识为基础进一步认识自然,改造自然。周而复始,不断前进。这一根本的目标要求每一个科学工作者必须实事求是,来不得半点虚假。任何虚假在科学界是毫无地位的,将会遭到普遍的谴责。

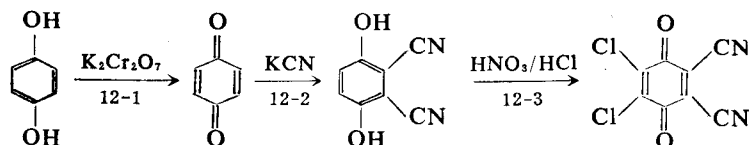
自然科学的不断发展是历代自然科学工作者共同努力的结果。绝不会有这样一个科学工作者,与其他科学工作者毫无任何关系而能独自建筑起一座科学大厦。他们必须是相互信任,相互借鉴,相互促进,在前人或同时代人取得的认识基础上方能作出自己的一分贡献。科学工作者之间的这种关系,可以说是超越国界的。这种广泛的关系是建立在每个科学工作者自觉的实事求是精神的基础上的,没有这种实事求是精神也就不可能有这种关系,也就不可能有科学的飞跃的发展。

(七)

书中的实验基本上是按照反应类型编排的。在选定实验课内容时,可根据本书的内容组成若干个多步反应。我们提出如下几个方案,供参考:

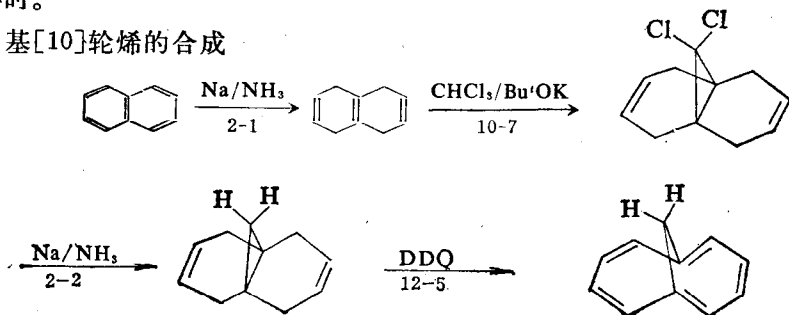
方案一 总学时数 110

1. DDQ 的合成



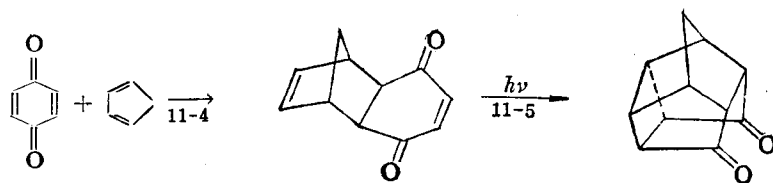
约需 30 个学时。

2. 1,6-亚甲基[10]轮烯的合成



约需 60 个学时。

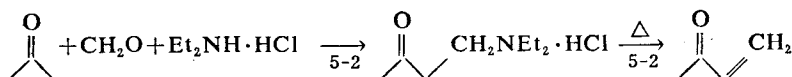
3. 笼状化合物的合成



约需 20 个学时。

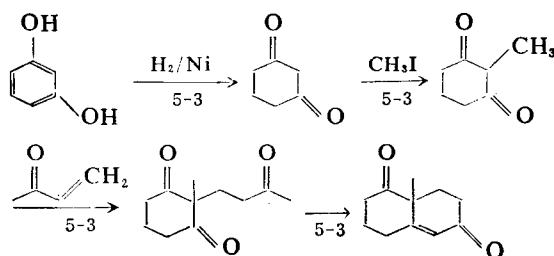
方案二 总学时数 130

1. 甲基乙烯基酮的合成



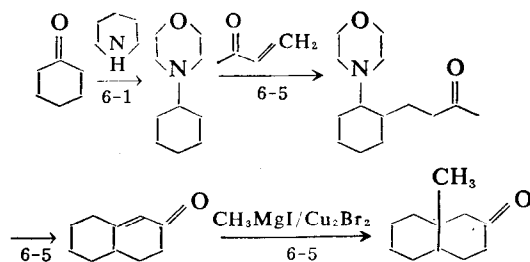
约需 20 个学时。

2. Wieland 酮的合成



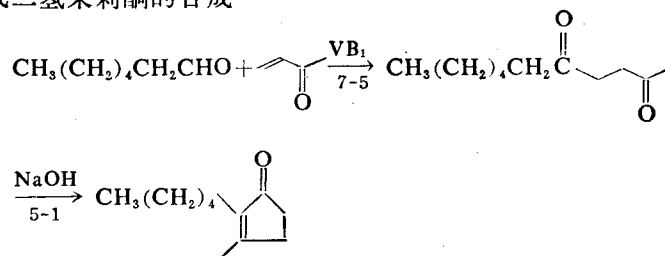
约需 30 个学时。

3. 10-甲基十氢合萘-2-酮的合成



约需 50 个学时。

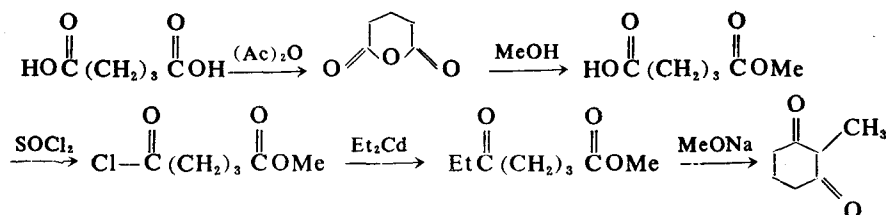
4. 1,4-二酮或二氢茉莉酮的合成



约需 30 个学时。

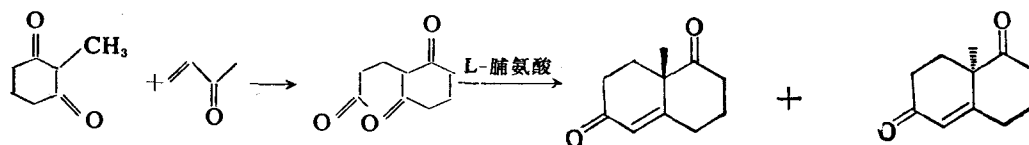
方案三 总学时约 110

1. 2-甲基-1,3-环己二酮的合成(5-4)



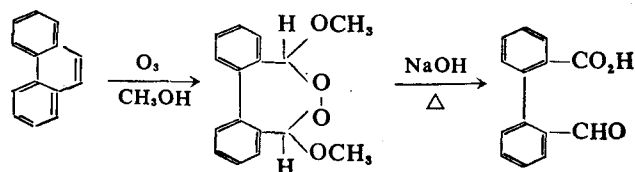
约需 40 个学时。

2. 手性 Weiland 酮(+)-(S)-8a-甲基-3, 4, 8, 8a-四氢-1, 6-(2H, 7H)-萘二酮的合成(17-3)



约需要 60 个学时。

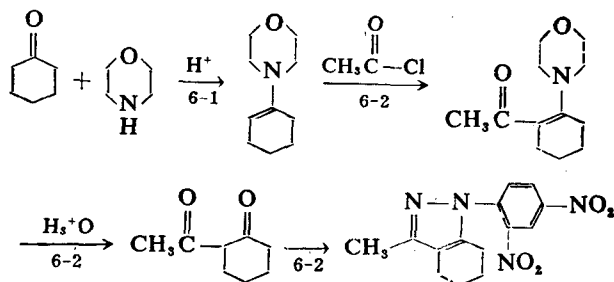
3. 2'-甲酰基-2-联苯甲酸的制备(14-5)



约需要 10 个学时。

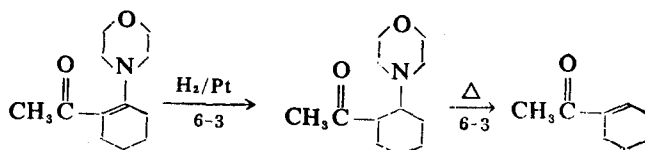
方案四 总学时数 100

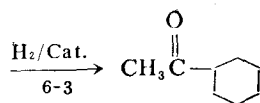
1. 1,3-二酮的合成



约需要 20 个学时。

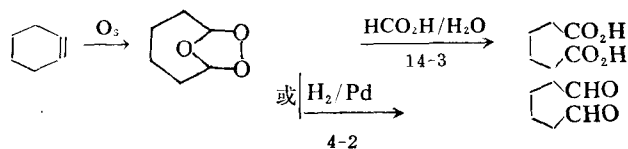
2. α, β -不饱和酮及饱和酮的合成





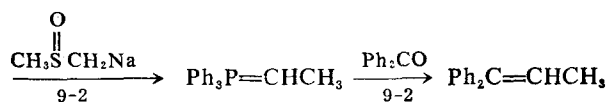
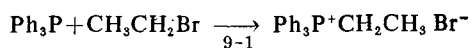
约需 20 个学时。

3. 臭氧化反应(14-2)



约需要 10 个学时。

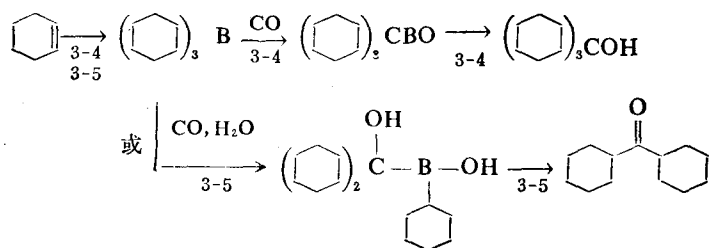
4. Wittig 反应



约需 50 个学时。

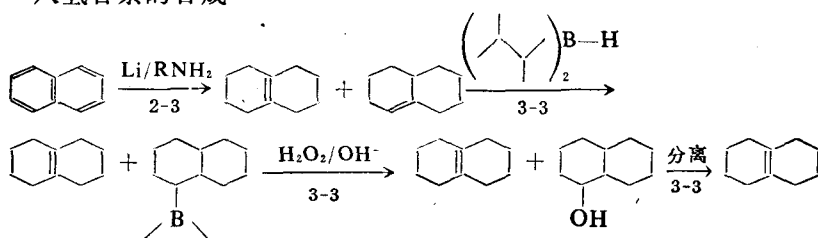
方案五 总学时数 110

1. 硼氢化反应



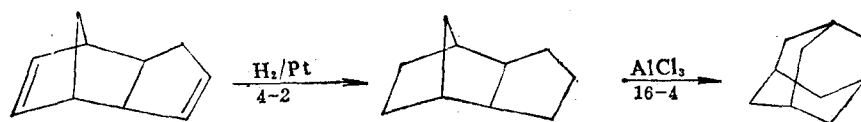
约需 20 个学时。

2. $\Delta^{9,10}$ -八氢合萘的合成



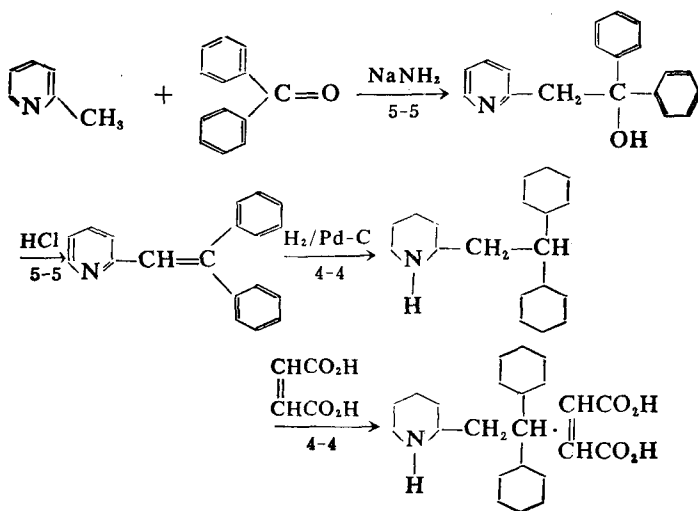
约需 40 个学时。

3. 常压催化氢化及金刚烷的合成



约需 20 个学时。

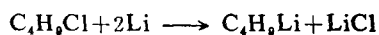
4. 高压氢化及 1,1-二环己基-2-哌啶基乙烷马来酸盐的合成



约需 30 个学时。

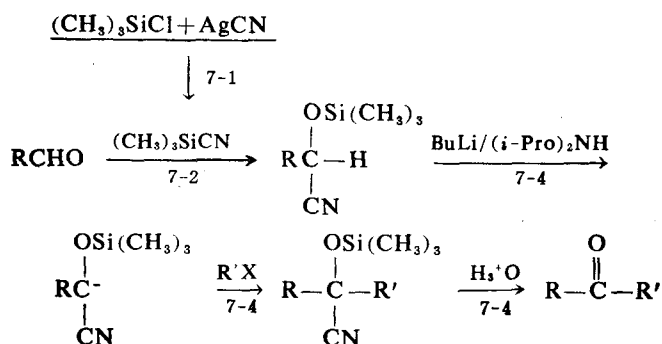
方案六 总学时数 150

1. 丁基锂的制备及含量的测定(8-2)



约需 20 学时。

2. 羰基反应性翻转实验(7-2)



约需 60 个学时。

3. 二苯基(对氨基苯基)甲醇的合成(8-6)

