

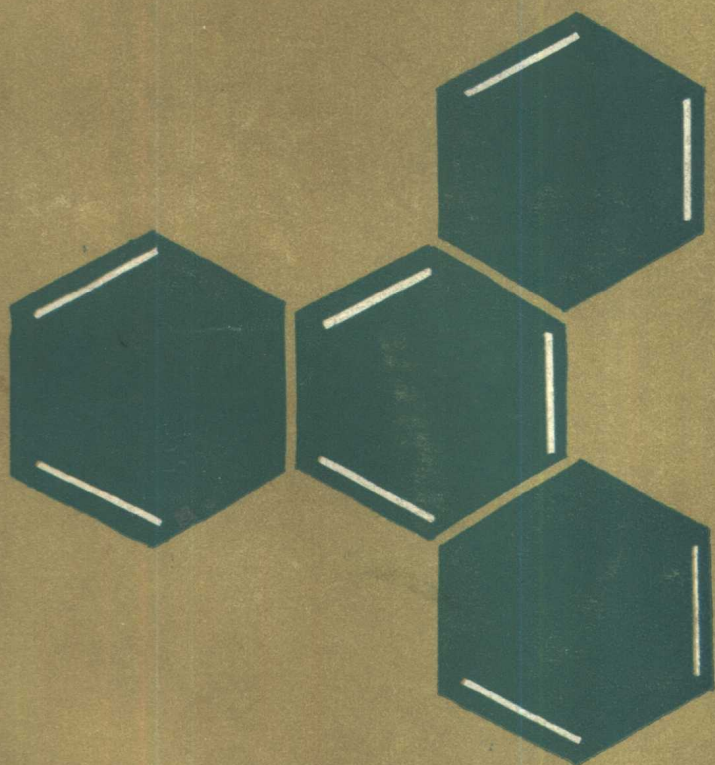
高等有机化学

反应、机理和结构

下 册

[美] J. 马奇 著

陶慎熹 译



高等教育出版社

高等有机化学

反应、机理和结构

下 册

[美] J. 马奇 著

陶慎熹 译

任友达、袁履冰 校

高等教育出版社

本书是根据美国 J. 马奇著《高等有机化学反应、机理和结构》(1977)译出的。中译本分上下两册出版,上册包括基础理论和取代反应,下册包括碳-碳重键的加成、碳-杂重键的加成、消去反应、重排反应、氧化和还原反应以及附录。书中全面地介绍了有机化学的反应、机理及其结构,文献较为齐全。

本书(下册)由陶慎熹翻译,任友达、袁履冰等校订。

本书可供高等学校化学及化工类专业高年级学生、研究生、教师及有关科技工作者参考。

ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY REACTIONS, MECHANISMS AND STRUCTURE

Jerry March

McGraw-Hill Inc. 2nd ed. 1977

高等有机化学

反应、机理和结构

下 册

[美] J. 马奇 著

陶慎熹 译

任友达、袁履冰 校

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
景山学校印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 30 字数 680 000

1990年7月第1版 1990年7月第1次印刷

印数 00 001—1 670

ISBN7-04-001982-5/0·721

定价 6.95 元

目 录

(下 册)

第十五章 碳-碳重键的加成1	(七) 双键的定位.....216
机理.....1	(八) 双键的空间定位.....219
(一) 亲电加成.....1	反应性.....220
(二) 亲核加成.....5	(一) 底物结构的影响.....221
(三) 自由基加成.....7	(二) 进攻碱的影响.....222
(四) 环式机理.....9	(三) 离去基的影响.....222
(五) 共轭体系上的加成.....9	(四) 介质的影响.....223
定位和反应性.....11	热消去的机理和定位.....223
(一) 反应性.....11	(一) 机理.....223
(二) 定位作用.....13	(二) 热消去的定位.....226
(三) 立体化学定位.....15	(三) 1,4 共轭消去.....227
(四) 环丙烷环的加成.....16	反应.....227
反应.....18	(一) 形成 C=C 和 C≡C 键的反应.....227
(一) 氢加在一端的反应.....18	(二) 碎裂反应.....244
(二) 氢不加在两端的反应.....50	(三) 形成 C≡N 或 C=N 键的反应.....248
参考文献.....94	(四) 形成 C=O 键的反应.....251
第十六章 碳-杂重键的加成118	(五) 形成 N=N 键的反应.....252
机理和反应性.....118	(六) 挤出反应.....253
反应.....120	参考文献.....257
(一) 氢或金属离子与杂原子加成的反应.....120	第十八章 重排反应268
(二) 碳与杂原子加成的反应.....179	机理.....269
(三) 与异腈加成.....188	(一) 亲核重排.....269
参考文献.....192	(二) 迁移的实际特征.....270
第十七章 消去反应206	(三) 迁移倾向.....273
机理和定位.....206	(四) 记忆效应.....275
(一) E2 机理.....206	(五) 较长距离的亲核重排.....276
(二) E2 消去的重叠效应.....211	(六) 自由基重排.....277
(三) E1 机理.....212	(七) 亲电重排.....280
(四) E1cB 机理.....213	反应.....280
(五) E1-E2-E1cB 系列.....215	(一) 1,2 重排.....280
(六) E2C 机理.....216	(二) 非 1,2 重排.....314
	参考文献.....351

第十九章 氧化和还原.....	368	(二) 还原: 选择性.....	399
机理.....	368	(三) 有机底物的氧化和还原反应.....	416
反应.....	371	参考文献.....	419
(一) 氧化.....	371	附录.....	431

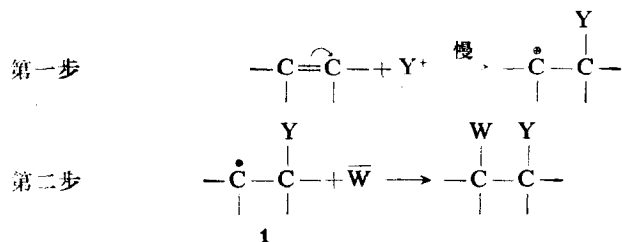
第十五章 碳-碳重键的加成

双键或叁键能发生的加成方法基本上有四种,其中三种为两步过程,首先是亲核试剂、亲电试剂或自由基进攻,第二步为所产生的中间体分别和阳性物种、阴性物种或中性本体化合。第四种机理为进攻双键或叁键的两个碳原子是同时的。在任何给定的情况中,这四种机理究竟哪一种机理起作用,则由底物的性质、试剂和反应条件所决定。在本章中所讲到的某些反应,都可以按这四种机理发生。

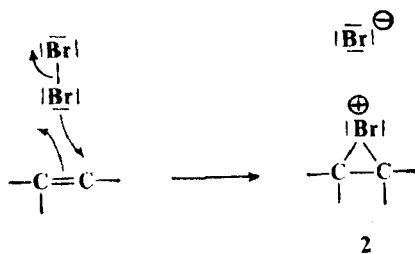
机 理

(一) 亲电加成^[1]

在亲电加成机理中,阳性物种首先接近双键或叁键,第一步是由 π 电子对转变成 σ 电子对的方式形成一个键:



和亲电取代一样,实际上 Y 不必是阳离子,也可以是偶极或诱导偶极的阳性一端,其阴性部分的断裂,或是在反应的第一步期间,或是在其后不久。总之,在 **1** 的另一个碳上有阳电荷。因此,第二步是 **1** 与带有电子对的、以及通常带有阴电荷的物种结合,这一步和 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理的第二步相同。有证据表明, **1** 并不是在所有的亲电加成中都是真实的中间体离子,例如,在许多溴化作用中,确实形成了 **1**,但它非常迅速地环化生成溴鎓离子 (**2**):

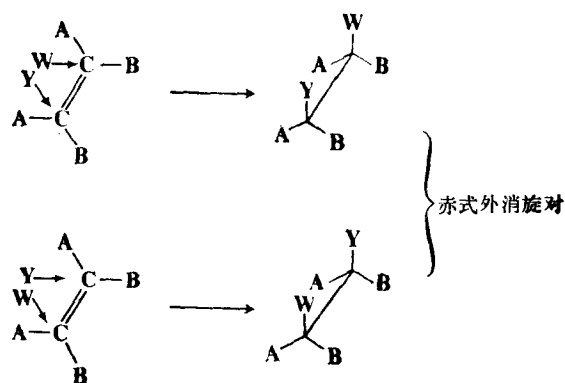


这个中间体类似于亲核取代中邻基机理所遇到的中间体,而其他潜在邻基也很可能形成类

似的中间体。 \bar{W} 进攻象 2 一类的中间体是亲核取代。与亲电取代的情况类似,已经推测出亲电试剂和烯可能形成初期 π 络合物^[2],而后该络合物破裂生成开链阳碳离子 1 或象 2 一样的环状中间体。在某些情况中,已经发现了这种 π 络合物的证据^[3]。

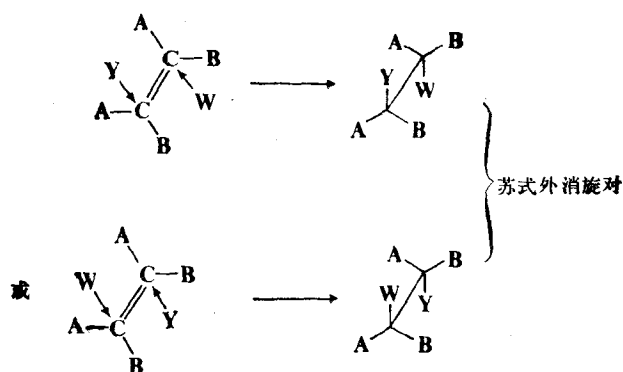
在研究双键加成的机理中,可以获得的最有用的一类信息或许是反应的立体化学^[4]。双键的两个碳原子和与其直接相连的四个原子全在一个平面上,这样,加成就有三种可能性。Y 和 W 可以从双键平面的同侧进入,在这种情况下加成是立体专一的(或立体定向的, stereospecific), 并且为同向加成;另一种是 Y 和 W 可以从平面的两侧进入,成为立体专一的对向加成;第三种可能性是反应可以是非立体专一的。在一定的反应中,为了确定这三种可能性究竟是哪种在起作用,往往要做下面类型的实验: YW 与 ABC=CBA 型烯的顺、反异构体加成。我们可以用顺式烯作为例子。若加成是同向的,其产物将是赤式外消旋对,因为每个碳被 Y 进攻的机会为 50%:

同向加成



另一方面,若加成是对向的,则会形成苏式外消旋对:

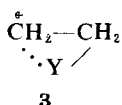
对向加成



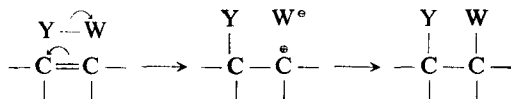
当然,对于反式异构体,同向加成时生成苏式对,而对向加成时则生成赤式对。正如在第十章机理(五)中所讨论的类似实验一样,这个实验不用旋光仪,而且不产生旋光性,因为起始物没有一个是旋光的。苏式和赤式异构体的物理性质并不相同。在 $Y=W$ (例如 Br_2 的加成)的特殊情况

下,“赤式对”变成内消旋化合物。在 $AC\equiv CA$ 这种类型的叁键化合物的加成中,其同向加成产生顺式烯,而对向加成产生反式烯。根据第四章顺反异构(七)中的规定,与叁键加成不会是立体专一的,可是这种加成反应可能是、而且往往是立体选择性的(stereoselective)。

可以很容易地看出,在涉及象 2 一类的环状中间体的反应中,加成必须是对向的,因为反应的第二步是从背面进攻。预测涉及 1 的反应的立体化学不是那样容易的。若 1 具有比较长的寿命,则这种加成应当是非立体专一的,因为单键能发生自由旋转。另一方面,也可能存在保持构型的某些因素,在这种情况下,W 就可能从同侧或从反侧进入,这取决于环境。例如,阳碳离子可以依靠一个不形成完全键的 Y 的吸引而变得稳定:

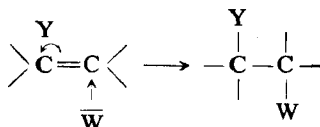


然后,第二个基团则由反面进入。有利于同向加成的环境,可能是在 Y 的加成之后形成离子对^[5]:



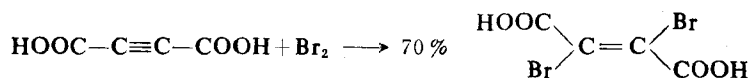
既然 W 和 Y 一样已经在平面的同侧,所以离子对的瓦解会导致同向加成。可能影响对向加成的另一个因素是底物的扭变。前面已经说过,乙烯的激发态不再是平面的。也有人认为,对向加成可能是底物的这种扭变或振动扭变的结果^[6]。

另一种可能性是,对向加成至少在某种情况下是由 Y 和 W 基本上是同时的但从反面来进攻的机理所引起的^[7]:



这种机理叫做 Ad3 机理(三分子加成),它的不利之处是,在过渡态里三个分子必须汇集在一起。然而,对于消去反应来说,它是 E2 机理的逆过程,已知消去反应的过渡态具有这种形式。

有许多事实证明,由 Br^+ 进攻(或 Br^+ 的载体)时,溴鎓离子 2 往往是中间体,并且为对向加成。早在 1912 年,McKenzie 就证明了用溴处理顺丁烯二酸产生 2,3-二溴丁二酸的外消旋对,而处理反丁烯二酸(反式异构体)则得到内消旋化合物^[8]。以后,又进行了许多类似的实验,并获得类似的结果。对叁键的加成来说,证明是立体选择性的对向加成甚至更早。例如,丁炔二酸的溴化产生 70% 的反式异构体^[9]:

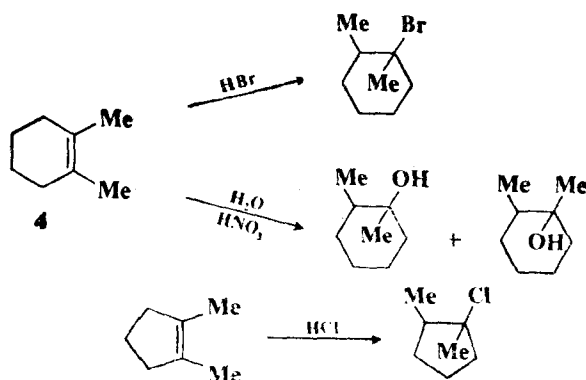


还有其他事实支持中间体 2 的机理。我们已经说过,在涉及溴作邻基的亲核取代反应中,在稳定的溶液里已经离析出溴鎓离子。在涉及阳离子 Br^+ 与双键的加成反应中,也已经离析出这样

的离子^[10]。下面是更进一步的证据:若两个溴原子从反面接近双键,则这两个溴原子不可能是来自同一个溴分子。这就是说,若反应是在亲核试剂存在下完成时,在加成反应的第二步,其亲核试剂中的某些部分将与从溴分子释出的溴离子发生竞争。的确已经发现,在氯离子存在下,乙烯与溴反应时得到 1-氯-2-溴乙烷和 1,2-二溴乙烷^[11]。当反应在硝酸根离子和水存在时,也发现有类似结果。

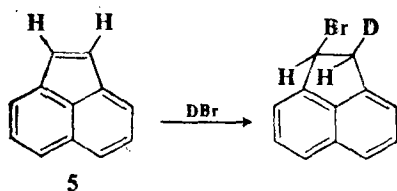
但是,已经发现,在溴加成的许多例子中,并不是立体专一的对向加成。例如,在 CCl_4 中, Br_2 与顺-和反-1-苯基丙烯的加成是非立体专一的^[12]。而且,溴与 1,2-二苯乙烯加成的立体专一性还取决于溶剂的介电常数。在低的介电常数的溶剂里,加成是 90—100% 对向的,但是随着介电常数的增大,反应的立体专一性就较差,直到介电常数约为 35 时,加成完全变成非立体专一的^[13]。叁键的加成也是这样,例如在 3-己炔的溴化中,发现了立体选择性的对向加成,而当苯乙炔溴化时,得到顺式和反式两种产物^[14]。这些结果表明,开链的阳离子能以其他方式稳定时(例如, Br^+ 与 1-苯基丙烯加成,产生的阳离子 $\text{Ph}\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ ①是比较稳定的苄式阳离子),不形成溴鎓离子;而且在形成全部的溴鎓离子(2,不转动)和形成全部的开链阳离子(1,自由转动)之间,大概还存在着一系列的机理,其中有部分桥式的溴鎓离子(3,限制转动)^[15]。我们可能会想起以前所见到的情况:阳离子因为它们自身的不稳定,而需要由外面的帮助才变得比较稳定。

对于亲电试剂不是 Br^+ 或 Br^+ 的载体的亲电加成来说,已经报导了不同的结果。由于 I^+ 和 RS^+ 的进攻常涉及环状中间体^[16],因此是对向加成^[17]。有证据表明,碘鎓离子^[18]和环硫丙鎓(thiiranium)离子^[19]与其开链阳离子的竞争小于溴鎓离子。当亲电试剂为质子时,不可能产生环状中间体。人们已经知道 HX 占优势的同向加成、对向加成以及非立体选择性加成的一些例子。例如,发现 1,2-二甲基环己烯(4)用 HBr 处理时和 1,2-二甲基环戊烯用 HCl 处理时主要得到对向加成产物^[20],而水与 4 的加成得到等量的顺式和反式醇^[21]:



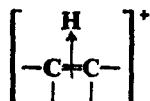
另一方面, DBr 与萜烯(5)和 DBr 与茛及 1-苯基丙烯的加成,则以同向加成产物为主^[22]:

① 原文为 $\text{Ph}\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ ——译注。



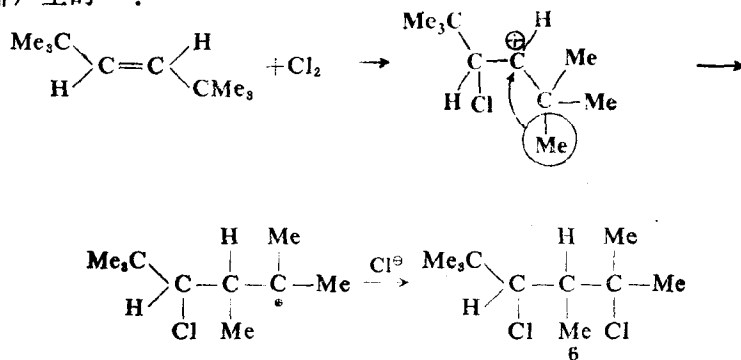
事实表明,改变反应条件能控制 HCl 加成的立体选择性。例如,在 -98°C 、在 CH_2Cl_2 里, HCl 与 4 的加成主要是同向加成,而在 0°C 、在乙醚里,主要是对向加成^[23]。

当进攻由质子引起时,为了解释对向加成,采用了一种起始络合物^[2]:



接着是决定速率的开链阳离子的形成^[24]。但也有许多证据反对这种理论^[25],包括 H^+ 与双键的加成是一般酸催化的而不是特殊酸催化的事实,这就是说,决定速率的是质子从酸向双键的转移。就 H_2O 的加成来说,若出现游离的阳碳离子中间体,则形成该离子不会是可逆的,因为未起反应的烯用 D_2SO_4 处理之后被恢复时并不包含(或很少)氘^[26]。这就使某些研究人员怀疑水合过程涉及游离的阳碳离子^[26]。

然而,为了表明游离的阳碳离子中间体至少在某些反应中是形成的,我们可以引用反-1,2-二叔丁基乙烯和氯的反应结果,产物并不是所期望的单纯加成的产物,而是 6, 6 是起初形成的阳碳离子经过重排产生的^[27]:

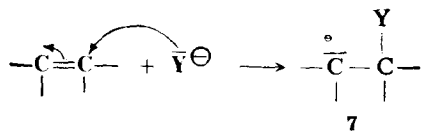


在所有的这些反应中(Ad3 机理除外),我们假定中间体(1, 2 或 3)的形成都是慢步骤,而由亲核试剂进攻中间体则为快步骤,这大概适合于多数情况。可是,也已发现第二步是决定速率的某些加成反应^[28]。

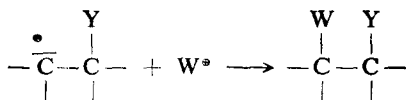
(二) 亲核加成^[29]

在亲核加成的第一步中,亲核试剂带着它的电子对进攻双键或叁键上的一个碳原子,迫使 π 电子集中在另一碳原子上,产生一个阴碳离子。第二步则是该阴碳离子与阳性物种的结合:

第一步

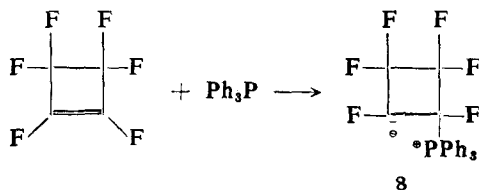


第二步

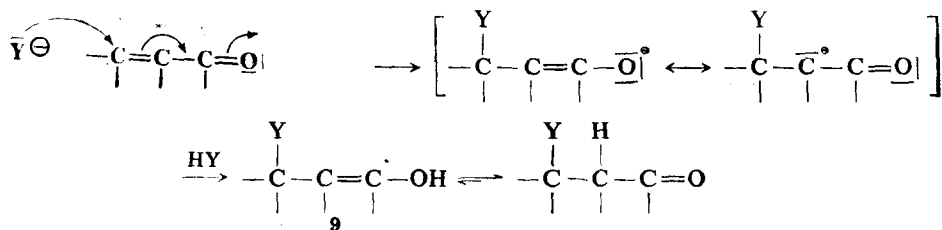


这种机理，除了电荷相反外，和前面所说的简单亲电加成机理一样。当烯包含有好的离去基时（离去基和亲核取代所规定的一样），其副反应则是取代（这是乙烯基底物上的亲核取代）。象 7 一类的中间体，可以发生的副反应至少有另外的五类^[30]。

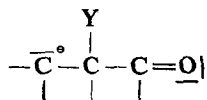
在某些情况下，中间体阴碳离子 7 已被离析。内磷盐 8 就是一个例子，当全氟环丁烯用三苯磷处理时^[31]，离析出 8 为白色固体。在这个反应中，因为没有可利用的亲电试剂，所以 8 不会发生正常的第二步反应。



在 HY 与 >C=C-Z 类的底物发生加成的特殊情况中，式中 Z=CHO, COR (包括醌在内^[32])、COOR、CONH₂、CN、NO₂、SOR、SO₂R 等，加成几乎总是遵循亲核机理，即 Y⁻ 与远离 Z 基的碳成键，例如：



在烯醇式离子中，因为氧的电负性大于碳，故质子化主要在氧上，生成产物烯醇 9，它以互变异构体的平衡存在。因此，虽然反应的净结果是与碳-碳双键发生加成，但机理却是对 C=C-C=O (或类似的) 体系的 1,4 亲核加成，所以机理类似于与碳-氧双键这类重键的加成(见第十六章)。当 Z 是 CN 或 C=O 时，也能使 Y⁻ 进攻这种基团中的碳，有时这种反应与之竞争，发生这种反应时叫做 1,2 加成。在这些底物上的 1,4 加成也称为共轭加成。Y⁻ 决不进攻 3 位，因为所产生的阴碳离子缺少共振稳定作用：



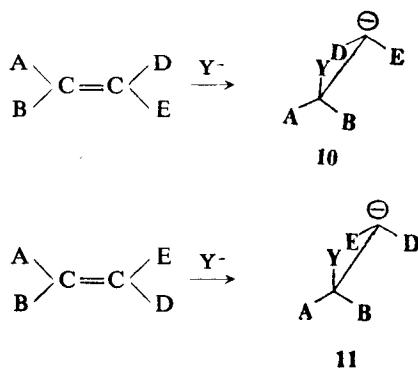
这类底物中最重要的大概是丙烯腈，与它发生 1,4 加成时，Y 被氰乙基化了，所以叫做

氰乙基化反应^[33]:



对于任何底物来说,当 Y 是 $\text{Z}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{R}_2$ (Z 按上面规定, R 可以是烷基、芳基、氢或另一个 Z 基) 离子时,该反应叫做 Michael 反应(见反应 5-1)。本书将把遵循这个机理的所有其他反应也都叫做 Michael 型加成。在 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{Z}$ 的体系中,可能发生 1,2、1,4 或 1,6 加成^[34]。用合适的底物,甚至出现 1,8 加成。Michael 型反应是可逆的, $\text{YCH}_2\text{CH}_2\text{Z}$ 类化合物在碱存在或不存在下受热时都能分解成 YH 和 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ 。

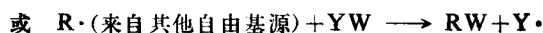
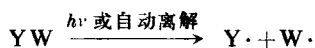
若亲核加成机理是前面概述的单纯阴碳离子机理,这种加成应该非立体专一的,可是也能发生立体选择性加成[关于这两者的不同,请看第四章顺反异构(七)]。例如烯 $\text{ABC}=\text{CDE}$ 的顺式和反式异构体分别产生 10 和 11:



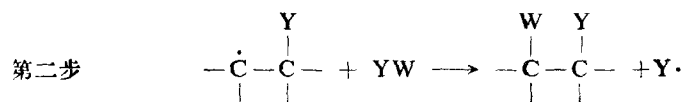
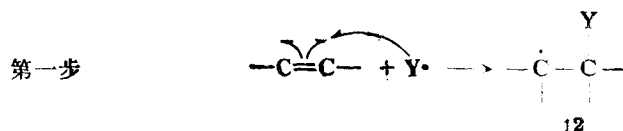
若阴碳离子寿命很短,则在 W 进攻以前,10 和 11 为最有利的构象。这对两种化合物当然都一样。而当 W 进攻时,它们产生同样的产物,为两个可能的非对映体之一,所以这个反应是立体选择性的;但因这种顺、反异构体不产生不同的异构体,因而反应不是立体专一的。遗憾的是,这种推测未曾在开链烯上试验过。除了 Michael 型底物,只在环系上研究过双键亲核加成的立体化学,环系只存在顺式异构体。在反应是立体选择性的这种情况下,有时是同向加成^[35],有时是对向加成^[36]。当反应发生在 Michael 型底物 $\text{C}=\text{C}-\text{Z}$ 上时,氢并不直接加到碳上,而只是通过一种互变异构平衡使氢移到碳上。反应产物自然会采取热力学最稳定的一种构型,而与 Y 原先进攻的方向无关。与叁键加成显然不会是立体专一的^[37]。如同亲电加成一样,与叁键的亲核加成通常是立体选择性的,并且为对向加成^[38],可是也报导有同向加成^[39]和非立体选择性加成^[40]。

(三) 自由基加成^[41]

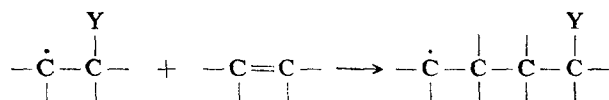
自由基加成的机理遵循第十四章所讨论的模式。自由基是按照下面方式产生的:



然后按照下面的方式使链增长:

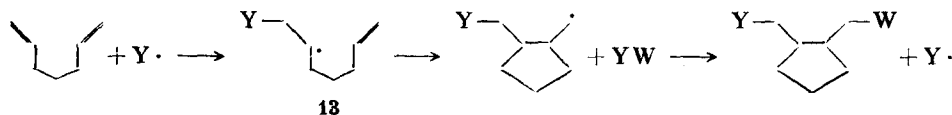


第二步是提取，W 几乎总是一价的，不是氢就是卤素。按照第十四章所讨论的那些方法中的任何一种可使链终止。若 12 与另一分子烯加成，



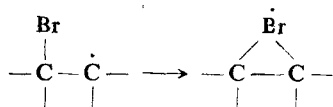
则生成二聚体。这种二聚体仍能与另一分子烯加成，可能构成或长或短的链。这就是自由基聚合的机理。这样形成的短链聚合物分子(叫做调聚物)，在自由基加成反应中常常是一种讨厌的副产物。

当自由基与 1,5-二烯或 1,6-二烯加成时，起初形成的自由基可以和分子中的另一双键发生分子内加成，得到环状产物，例如^[42]：



用其他方法产生的 13 型自由基，也经历这些环化过程，当发生这些反应时，也都能形成五员环和六员环。

从上面概述的这种自由基加成机理预料到：自由基 12 的寿命是极短的，加成应当是非立体专一的。可是，这些反应也可能是立体选择性的，其理由类似于前面讨论的亲核加成^[43]。已经发现有许多(但不是全部)自由基加成是立体选择性的。例如，HBr 与 1-溴环己烯加成只产生顺-1,2-二溴环己烷，没有得到反式异构体(对向加成)^[44]；而丙炔(在 -78 到 -60°C)只产生顺-1-溴丙烯(对向加成)^[45]。然而，只在少数反应中发现有立体专一性。这些反应中最重要的是，在 -80°C、在自由基条件下，HBr 与 2-溴-2-丁烯的加成。在上述条件下，顺式 2-溴-2-丁烯产生 92% 的内消旋加成产物，而反式异构体却主要产生外消旋对^[46]。在室温时这种立体专一性消失，此时两种烯都产生相同产物的混合物(大约 78% 外消旋对和 22% 内消旋化合物)，因此在室温下这种加成仍然是立体选择性的，而不再是立体专一性的。在低温时所以为立体专一性的，大概是由于中间体自由基形成在第十四章机理(四)中所说的那类桥式溴自由基而稳定：

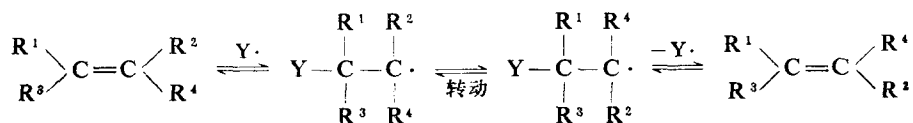


这种自由基类似于溴鎓离子，该离子是造成亲电加成机理中立体专一的对向加成的主要原因。在 77K 下 Br· 与烯加成时所产生的物种的 esr 谱符合桥式结构进一步证明了这种桥式自由基存

在^[47]。有证据表明,碘可以形成类似的桥:在 -42°C I_2 的自由基加成是立体专一的,并且是对向加成^[48]。然而, RSH 与烯的加成,甚至在 -78°C 也不是立体专一的,而是立体选择性的^[49]。

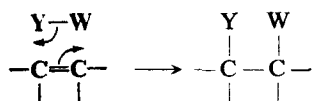
如前所述,在 -78 至 -60°C , HBr 与叁键的加成是对向加成^[46]。可是,在室温下,不论是在液相还是在气相,都可以进行这个反应,并且加成是非立体选择性的。这只是表面现象,已经发现反应仍然是立体选择性的,但在生成起始产物之后发生了异构化^[50]。已经证实,1-溴丙炔和 HBr 发生反应时,出现了立体选择性的同向加成^[51]。

对许多自由基来说,步骤 1 ($\text{C}=\text{C} + \text{Y}\cdot \rightarrow \cdot\text{C}-\text{C}-\text{Y}$) 是可逆的。在这种情况下,自由基可以引起双键的顺 \rightarrow 反异构,其途径是^[52]:



(四) 环式机理

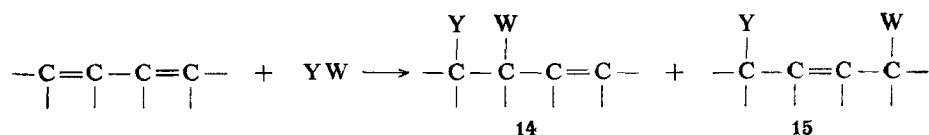
有一些加成反应,起初进攻不是在双键的一个碳上,而是同时进攻两个碳。其中的某些反应为四中心机理,该机理的模式是:



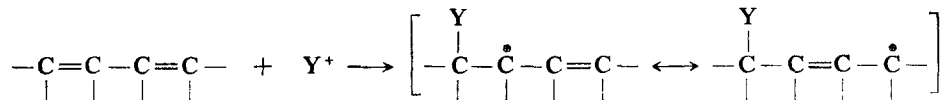
其他的过渡态有的是五员环,有的是六员环。在这些情况下,与双键或叁键的加成必定是同向加成,这类反应中最重要的是 Diels-Alder 反应 (5-51)。

(五) 共轭体系上的加成

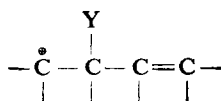
当有两个双键共轭的化合物发生亲电加成时,常得到 1,2 加成产物 (14),但在大多数情况下得到 1,4 加成产物 (15) 的产率更多一些:



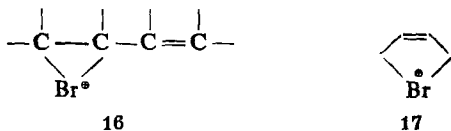
若二烯是不对称的,则可能有两种 1,2 加成产物。因为被 Y^+ 进攻产生的阳碳离子是共振杂化体,即在 2 位和 4 位上带部分阳电荷,所以 1,2 和 1,4 加成有竞争现象:



W^- 可以进攻两处中的任何一处。 Y^+ 起初总是进攻共轭体系的一端,因为进攻中间碳会产生共振不稳定的阳碳离子:



要是象 Br^+ 一类的亲电试剂,也能形成环状中间体。因为出现象 **16** 一类中间体,所以 1,2 和 1,4 这两种加成产物都被认为是合理的。通过 $\bar{\text{W}}$ 的直接的亲核进攻产生 1,2 加成产物,而按照 $\text{S}_{\text{N}}2'$ 型机理,进攻 4 位则生成 1,4 加成产物。对于 Br 和 Cl 来说,观察丁二烯的氯化或溴化,发现有反式 1,4 加成产物,因而象 **17** 一类中间体已被明确否定^[53]。

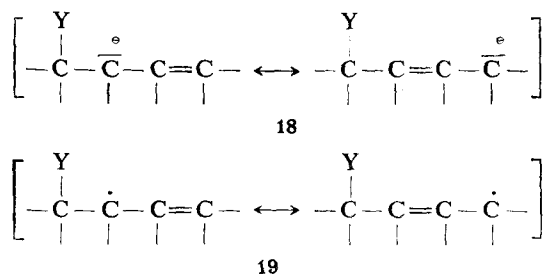


若中间体是 **17** 一类离子,则 1,4 加成产物必定是顺式构型。

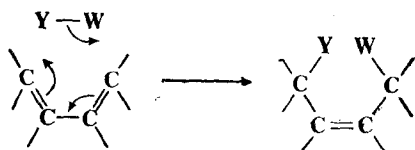
在大多数情况下,得到 1,4 加成产物比 1,2 加成产物多。这可能是产物的热力学控制的而不是动力学控制的结果。在反应条件下,多数是 **14** 转变成 **14** 和 **15** 的混合物,而混合物里 **15** 较多。就是说,两种异构体中的任何一种给出两种产物的相同混合物,而混合物里含有较多的 **15**。在低温时,丁二烯和 HCl 反应,发现只有 20—25% 的 1,4 加成产物,而在高温时(在此温度更可能达到平衡),则混合物里有 75% 的 1,4 加成产物^[54]。

1,4 加成的立体化学的另一方面,除了新双键的构型(顺式或反式)以外,就是 Y 和 W 这两个基团是从平面(共轭体系的)的同侧,还是从平面的反侧进入的问题。这只有对 $\text{XZC}=\text{CR}-\text{CR}=\text{CUV}$ (式中 X 可以和 U 一样, Z 可以和 V 一样,但 $\text{X} \neq \text{Z}$ 和 $\text{U} \neq \text{V}$) 类的二烯可以确定。这类体系的亲电溴化和氯化证明,加成主要是同向的,溴或氯主要是从平面的同侧进入的^[55]。

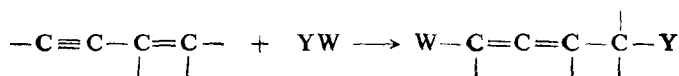
共轭体系的加成还可以通过其他三种机理中的任何一种来完成。就每种机理讲,都有 1,2 和 1,4 加成的竞争现象。在亲核的或自由基的进攻情况下^[56],中间体(**18** 和 **19**)是共振杂化体,



类似于由亲电进攻反应生成的中间体。二烯通过环式机理给出 1,4 加成的方式是



其余的共轭体系,包括三烯、烯炔、二炔等,研究过的就更少,但其行为类似^[57]。和烯炔的 1,4 加成是制造丙二烯类的一种重要方法^[58]。



定位和反应性

(一) 反应性

如同芳香族亲电取代(第十一章)一样,供电基增大双键上亲电加成的反应性,而吸电基降低双键上亲电加成的反应性。表1和表2说明了这种情况^[59]。为了更进一步说明,我们可以列出一组烯类对于亲电加成的反应性增大的顺序: $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2 < \text{Cl}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2 < \text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 < \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ^[60]。对于亲核加成,其顺序相反。这些反应在含有三个或四个吸电基的底物中最容易发生,其中常见的两种烯是 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ ^[61] 和 $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ ^[62]。取代基的效应如此之大,以致于可能形成这样的概念: 简单烯烃不发生亲核机理反应,而多卤烯和多氰烯一般不发生亲电机理反应^[63]。有一些试剂,例如氨,只以亲核试剂进攻,并且这些试剂只和对亲核进攻敏感的底物加成。另外一些试剂只有亲电试剂的作用,因此这些试剂同 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ 不发生加成。另外,有时同一种试剂和简单的烯烃是亲电加成,而和多卤烯则是亲核加成。例如, Cl_2 和 HF 是通常的亲电试剂,但有报导说, Cl_2 对 $(\text{CN})_2\text{C}=\text{CHCN}$ 加成起初进攻是用 Cl^- ^[64], 而 HF 对 $\text{F}_2\text{C}=\text{CClF}$ 加成起初进攻是用 F^- ^[65]。有一个双键和 Z 基(Z按前面的规定)共轭的化合物,几乎总是以亲核机理起反应。按照前面的讨论,这些加成实际上是 1,4 加成。已经对各种 Z 基的相对活化能力进行了许多研究^[66]。根据这些研究,列出下面的活化能力减小的顺序: $\text{Z}=\text{NO}_2, \text{COAr}, \text{CHO}, \text{COR}, \text{SO}_2\text{Ar}, \text{CN}, \text{COOR}, \text{SOAr}, \text{CONH}_2, \text{CONHR}$ ^[67]。当在 $\text{ZCH}=\text{CHZ}'$ 上发生 Michael 型反应时,通常较活泼的 Z 控制进攻的位置^[68], 所以, $\text{PhCOCH}=\text{CHCN}$ 受到进攻的碳是和 CN 相连的碳^[69]。然而,也有例外的情况。

表 1 在 24°C, 在乙酸中某些烯对溴的相对反应性^[59]

烯	相对速率
$\text{PhCH}=\text{CH}_2$	很快
$\text{PhCH}=\text{CHPh}$	18
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	1.6
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	1.0
$\text{PhCH}=\text{CHBr}$	0.11
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	0.0011

表 2 在甲醇中某些烯对溴的相对反应性⁵⁹

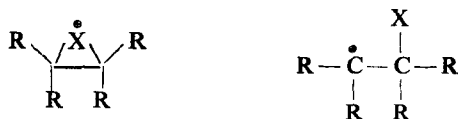
烯	相对速率
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	3.0×10^0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	2.9×10^3
顺- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1.3×10^5
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	2.8×10^7

看来很明显,因为吸电基使双键上的电子密度降低,所以吸电基促进亲核取代,而抑制亲电取代。这可能符合实际情况,然而类似的理由不适合于用来比较双键和叁键的性质^[70]。叁键碳之间的电子密度比双键中的电子密度高,可是,叁键发生的亲电进攻比双键少,而发生的亲核进攻则比双键多^[71]。这种说法并不普遍正确,但在大多数情况下,它还是适用的。在包含有双键和叁键的化合物(非共轭的)中,亲电试剂溴总是和双键加成^[72]。另一方面,卤化氢的加成不是单一的产物。在某些情况下(共轭的和非共轭的),亲电的 H^+ 以进攻双键为主,而在另一些情况下又以进攻叁键为主^[73]。究竟进攻哪个键,似乎取决于烷基化的状态。在烯炔类化合物中,当叁键为 $CH\equiv C-$ 时, H^+ 唯一地或主要地进攻的正是这个叁键,但内部的叁键的性质却并非如此突出。至于共轭烯炔常得到混合物。例如乙烯基乙炔的溴化产生各种可能的二溴化物^[72]。双键和叁键的相对反应性也取决于溶剂。在气相和在非极性溶剂中,已经表明双键加溴比叁键活泼得多(速率比约为 10^5),但在水中这种差别消失,速率大约相等^[74]。

尽管如此,实际情况是,通常叁键对亲核进攻较双键敏感,虽然叁键的电子密度较高,而对亲电进攻却比双键差。对于这种现象的一种解释是:因为叁键的碳-碳键长较短,把电子抓得较紧,所以对于进攻的亲电试剂来说,给出一对电子显得较难。通过远紫外光谱的研究,显然支持这个结论^[75]。另一种可能解释的事实是,亲电试剂与碳-碳叁键加成产生乙烯基阳离子,而乙烯基阳离子不及相应的烷基阳离子稳定^[76]。另一方面,亲核试剂的加成产生乙烯基阴离子,这些阴离子比相应的烷基阴离子稳定。在包含桥式离子作中间体的亲电加成反应中,产生于叁键的桥式离子 **20** 的张力比对应的 **21** 大些,并且是反芳香体系,而 **21** 不是反芳香体系,这可能就是象 Br、I、SR 等亲电试剂发生亲电加成时进攻叁键比双键慢的原因^[77]。可以预料,与 Z 基相连的叁键($C\equiv C-Z$)发生亲核加成非常顺利^[78]。



虽然烷基通常增大亲电加成的速率,但其方式是不同的,这取决于中间体是桥式离子,还是开链阳碳离子^[79]。对于前者,烷基在 $CH_2=CH_2$ 上的取代使速率加速是累积的,直到四个氢全被烷基取代为止,因为每个烷基对稳定阳电荷都有帮助^[80]。开链离子的这种效应不是累积的。一个碳上两个氢被置换,使速率显著增加(伯 \rightarrow 仲 \rightarrow 叔阳碳离子),但在其他碳原子上增加取代基时使反应速度加快的效应是很小的^[81]。



自由基加成在任何类型的底物上都可能出现,决定的因素是进攻的自由基物种的存在。某些试剂如 HBr 和 RSH,如果没有引发剂存在,是以离子机理进攻的,但在自由基引发剂的存在下,机理改变了,而加成是自由基型的。亲核自由基如环丙基,其作用与亲核试剂相似,即在底物中由于吸电基的存在使其速率变大^[82]。对于亲电自由基,则情况相反^[83]。