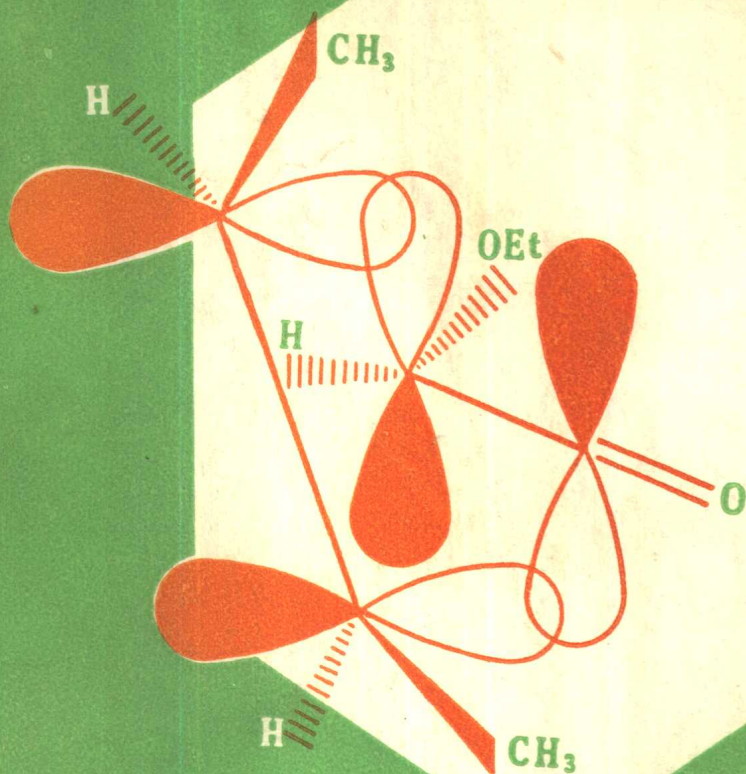


[美] R. M. 莫里厄蒂 C. W. 杰福特著

沈雨生等译



有机反应历程

习题与解答

人民教育出版社

有机反应历程

习题与解答

[美] R. M. 莫里厄蒂 C. W. 杰福特著
沈雨生 等译

人民教育出版社

本书主要介绍有机反应历程方面的问题,是按反应活性中间体分类的。对于每一大类中间体先概括地介绍它的产生、结构、稳定性和反应 再通过习题和解答来说明如何应用这些知识。

本书原为研究生所写,也可供有机化学教师及化学系高年级学生参考。

ORGANIC CHEMISTRY

A Problems Approach

R. M. Moriarty

C. W. Jefford

W. A. Benjamin, Inc. 1975

有机反应历程

习题与解答

【美】R. M. 莫里厄蒂 C. W. 杰福特著

沈雨生 等译

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 17 字数 400,000

1980年9月第1版 1981年7月第1次印刷

印数 00,001—17,500

书号 13012·0519 定价 1.50 元

译者前言

在多年的教学工作中我们常常有这样的感受：教了学生很多知识，学生也好象都学会了，但是真到要用的时候，他们又不知从何着手。这使我们深深地感到不能单纯地传授知识，还要教会学生如何运用这些知识去分析和解决实际问题。过去在有机反应机理方面出版过不少很好的著作，但大都着眼于介绍这方面的成就而很少注意怎样运用它们。这本书正好在一定程度上弥补了这一缺陷。因此我们将它译出以介绍给对有机化学反应历程有兴趣的读者参考。

本书是按反应活性中间体来分类的。对于每一大类中间体先概括地介绍它的产生、结构、稳定性和反应。再通过习题和解答来说明如何应用这些知识。但是，对于游离基这一大类活性中间体，本书基本上没有涉及。

本书原是为研究生写的，因此解答是启发式的，而不予细致地分析。有时文字也过于简略，可能使人读起来感到费力。但是为了尊重原著，我们除在个别地方略添几个字以便更好地表达原意之外，都未加以改动。

原书中有一些错误，凡是发现了的都一一加以订正。对于明显的笔误就直接改正过来而不作说明，其余的则加脚注。原书作者的注释除一处(已注明)外都放在参考文献一起。其余脚注全部是我们加的。

本书所有名词均根据《英汉化学化工词汇》(1962年再版本，科学出版社)及其补编，以及《英汉生物硷词汇》(1975，科学出版社)。这些词汇中没有的名词则由我们自己试订译名。这些自订

的以及一些较为少见的名词在首次出现时均附英文原名以便查考。

参加本书翻译工作的有张惠祥、杨乃峰(第一章)、刘永新(第二章及第一章一部分)、李明阳(第三章)、王宗睦、刘福安、沈雨生和赵英英(第四章)。由沈雨生任校对。人民教育出版社给我们的翻译工作提供了种种方便,我们表示衷心的感谢。

我们的翻译能力和业务水平都不高,谬误之处在所难免。希望读者不吝指正。

译 者

1979年5月

序 言

在美国，有机化学研究生教育中独特的一部分就是机理问题解答会。一般是一组研究生和有关教师一起讨论并解答来自文献的机理问题。

当我俩在 **Strasbourg** 大学休假的时候，**Guy Ourisson** 教授要我们组织一个问题解答会。我们照办了。此外，由于我们深信这是在有机化学中传授概念的极为有效的方法，所以我们决定尝试把这种方法的某些精神体现在一本书中。本书就是这一成果。

我们感谢 **Ourisson** 教授鼓励我们的这种努力。我们也感谢 **Carl Dettman** 绘制了插图；并感谢 **Dennis Awang** 博士、**Mostyn Laffer** 博士和 **Patricia Gurny** 女士帮助完成手稿。

R. M. 莫里厄蒂

C. W. 杰福特

导 言

本书的目的是要用方程式表示各种各样有机化学变化的反应历程以说明有机化学的主要内容和原理。在本书中，我们把反应历程看成是连结反应物和产物而能量最低的合理途径。至于合理途径，我们的意思是指所建议的步骤是以业已确定的先例为基础而且不违反任何基本规则。此外，历程还必须符合所有的事实，例如试剂的本性、产物的组成和立体化学进程。而且它还必须满足反应的条件，例如催化剂的作用、化学计量关系及温度。

要构成本书所要求类型的假想反应历程，有两点是基本的。首先涉及到认识方面，那就是学生必须提高识别指定的反应属于哪一类的能力。认识表面上毫不相干的各种反应之间的联系的能力来自实践。本书的习题和解答是精心选择并编排的，其目的在于显示历程之间的相似性并揭示其共同的本质。由此所得的一般原理使我们能够构成假想的反应历程来合乎逻辑地把产物和反应物联系起来。这种观点在本书中始终得到发展和强调。

第二个要点是必须把反应物、中间物和产物看成是三维的。因此，习题中有很多本质上是立体化学问题。这些习题的目的是要说明反应物的三维构造而不单是它们的化学结构是多么强烈地影响着反应性能。因而在本书中必要时都使用透视式，并建议学生同时使用分子模型以加强立体概念。

我们研究反应历程的核心点在于整个转化过程中各步之间的反应中间物。这样，反应历程问题就变成了阐明产物和反应物之间所有中间物的结构。因此，对于每一类基本的中间物——碳正

离子(碳鎓离子 carbonium ion 与碳𧰨离子 carbenium ion^{*})、碳负离子、游离基——都简要地说明了它们的产生、结构、稳定性、立体化学和反应。象氮宾(nitrene)和卡宾(carbene)之类的反应中间物则单独加以处理,并归入缺电子氮、碳、氧的重排反应一类。

有很多反应并不生成中间物;反应物通过键的连续重新组合而直接生成产物。这种协同过程可由轨道拓扑学控制来理解。实际上,有中间物的反应,其每一组成步骤也还是协同的。还有,一个给定的反应,其轨道拓扑学控制操作,始终紧密地依赖于和过渡状态有关的电子在几何与组态上的要求。因此,影响本书全部习题的第二个特点就在于空间电子控制(stereoelectronic control)。空间电子控制这个词,我们指的是构象、空间强制性(steric constraint)和最小变动原理合起来以满足由起反应轨道所要求的分子几何形态的方式。因而我们奉献了第四章来说明支配环加成与电环化反应的指导原理(特别是应用它们的预言能力)。

作者深信,这些关键章节再加上有机化学基础课的内容应该已使学生具有足够的知识来处理并解答所提出的绝大部分习题。

现在谈一谈解答历程习题的程序。虽然我们已尽可能按照基本章节来选择并编排习题,但是个别的习题可能反映一类或一章以上的特点。从简单到高级的习题之间难度有个距离。虽然有的读者可能把一些简单的习题看成是儿童游戏而不屑一顾。但是这些习题在选题上是稳妥的,其目的是要促进向难度更大的多步习题冲击。对每个习题都提出了一个或一个以上的解答。学生应该

^{*}鎓离子(onium ion)现在都指配位数超过其正常配位数的正离子。因此,只有配位数为四或五的碳正离子才称为碳鎓离子(carbonium ion),而将配位数为三的碳正离子称为 carbenium ion,特译为碳𧰨离子。二者合称为碳正离子(carboncation)。但实际上本书并未深入讨论碳鎓离子,而且仍常按旧习惯将配位数为三的称为 carbonium ion。这时我们均译为碳正离子。

设计历程，然后将它与本书中的解答进行比较。作者仔细地解释了列出每步反应式或选择最终途径的理由，学生应该特别注意对整个过程的这种逐步展开法。

有一些例子所给出的是原作者所提的历程。在别的例子中则提出了另外的历程。当现有的数据还不足以在各种可能的历程中作出明确的选择时，常常还建议了进一步的实验。作者当然鼓励大胆的设想，但要在积极的意义上；那就是说，永远要严格地尊重已知的事实，还要衡量一个假想途径与其所依据的实验事实之间的相符程度。

最后，我们还试图把每一个例子都放到更为广阔的机理有机化学体系中来考察。在可能的地方都列出相关的反应表，同时引用适当的文献。

目 录

导言	1
第一章 碳正离子	1
产生	1
反应物的解离	1
亲电试剂与不饱和烃加成	4
其它方法	10
结构和稳定性	11
结构	11
在正离子碳上反应的立体化学	19
反应	23
同亲核试剂结合	23
发生断裂与碎裂的消除反应	24
重排	26
习题及解题指南	36
解答	49
第二章 碳负离子	140
产生	140
碳氢酸的脱质子作用	140
亲核试剂对活性烯烃的加成作用	142
活性烯烃亲核加成反应的逆反应	143
还原型金属化作用	144
金属-卤化物交换	145
金属-金属交换	145
溶解金属还原重键	145
结构和稳定性	146
结构	146
稳定性	148
反应	149

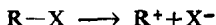
亲核置换	149
加成反应	150
共轭加成	151
碳负离子转化成卡宾	152
碳负离子重排	152
碳负离子的氧化	155
形成烯烃	155
不饱和中心上的碳负离子置换反应	156
参考文献	159
习题及解题指南	160
解答	170
第三章 除碳正离子以外的缺电子物种	227
前言	227
卡宾	227
产生	227
反应	232
结构和稳定性	236
氮宾	237
产生	237
反应	242
结构和稳定性	245
缺电子氧	246
前言	246
氧游离基	247
产生	247
反应	250
氧正离子	253
产生和反应	253
氧宾结构	255
产生	255
习题及解题指南	256
解答	261
第四章 协同反应	299

协同反应的轨道控制和立体控制.....	299
引言.....	299
Woodward-Hoffmann 规则.....	300
Dewar-Zimmerman 规则.....	306
芳香性过渡状态.....	307
协同的环状反应.....	310
环状迁移.....	310
环状迁移的例子.....	318
环闭合与开环.....	326
环丙基衍生物的开环.....	333
环加成.....	338
“非允许”过程的金属催化.....	339
参考文献.....	340
电环化基团转移习题及其解题指南.....	347
解答.....	354
环加成反应：理论简介和原理.....	401
环加成反应的分类.....	407
一个新 σ 键.....	407
两个新 σ 键.....	415
参考文献.....	433
环加成习题及解题指南.....	437
解答.....	449

第一章 碳正离子

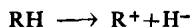
产 生

反应物的解离



在溶液中简单的异裂就能生成碳正离子。反应物 RX 可以是中性分子、正离子, 或卡宾(比较少见)。 X 可以是负离子或中性分子(当 RX 为正离子时)。通常, 当要生成仲的、叔的或为共振所稳定的碳正离子时, 异裂最容易发生。在使用特殊的溶剂, 例如以 SO_2ClF 为稀释剂的 FSO_3H 与 SbF_5 的混合物(“魔酸”, “magic acid”)时, 或 X 是特别优越的离核基团*时, 则能生成伯正离子或甚至是降冰片基型(norbornyl-type)的桥头正离子。影响碳正离子相对稳定性的各种因素将在以后讨论。

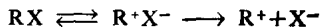
(a) $X=H$



烃很少自动失去氢负离子, 只有在强亲电试剂如路易斯酸(Lewis acid)或其它稳定正离子的要求下才能发生这一反应。

(b) $X=F, Cl, Br$ 或 I

这就是 S_N1 型异裂反应。反应物在溶剂分解时首先生成紧密离子对, 最后生成溶剂化的离子:

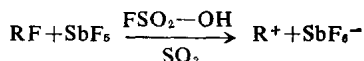


路易斯酸可加速这种电离作用:



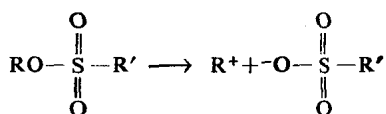
* 异裂时, 带着成键电子对离去的基团称为离核基团(nucleofuge)。

魔酸能使很强的碳-氟键电离:



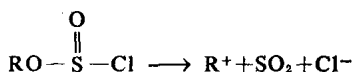
(c) $\text{X} = \text{ROH}$ 的酯类衍生物, 如 $\text{OSO}_2\text{R}'$ 。其中 $\text{R}' = \text{H}$ 、烷基、芳基或 $-\text{CF}_3$ 。

电离的推动力来自离去的负离子固有的稳定性:



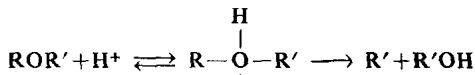
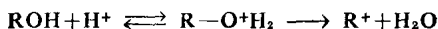
(d) $\text{X} = \text{ROH}$ 的混合失水物, 如 $\text{OCO}-\text{Z}$, 其中 $\text{Z} = \text{Cl}$ 、 Br 、或 I 。

其推动力是由于形成二氧化碳、负离子 Z 和溶剂化的碳正离子(见方法 g)。氯亚磺酸酯*, $\text{X} = \text{OSOCl}$ 也属于这一类。其推动力是由于排出二氧化硫:



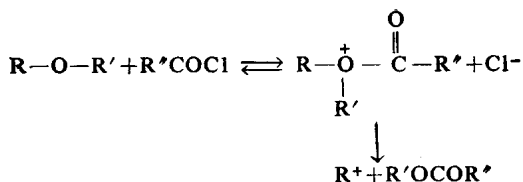
(e) $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{R}'\text{OH}$

断裂是由醇 ROH 或醚 ROR' 氧原子的质子化引起的:



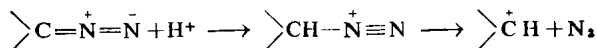
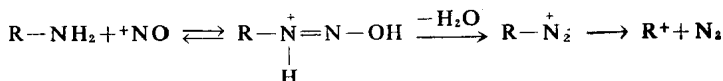
除质子外, 其它比较不常见的亲电试剂, 如甲基正离子或正的卤素也有效。同样, 醚可以为酰氯所裂解:

* 原文为 chlorosulfate esters。今据结构式改正。



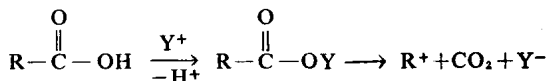
(f) $\text{X} = \text{N}_2^+$

亚硝酸和伯胺的反应是生成重氮离子的常用方法。另一条途径是重氮化合物的质子化。它很容易分解成碳正离子，因为推动力是由于形成分子氮：



(g) $\text{X} = \text{CO}_2$

羧酸能氧化脱羧而成碳正离子：



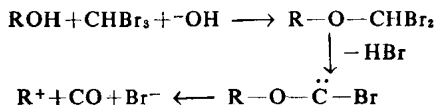
$\text{Y}^+ = \text{Pb}(\text{OAc})_3, \text{Br}, \text{Cl}$ 或 I 。

(h) $\text{X} = \text{CO}$

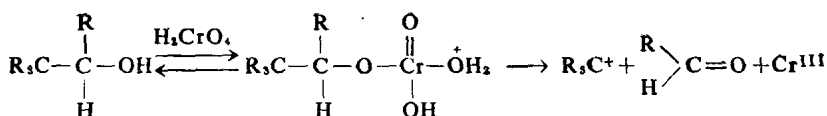
当相应的正离子稳定的时候，某些羧酸先质子化然后脱去羧基：



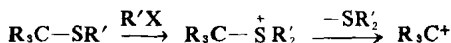
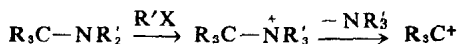
醇通过卡宾的脱氧反应是不常见的，但有与此有关的过程：



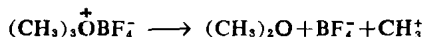
(i) 在铬酸与仲醇的某些反应中，氧化碎裂会生成碳正离子：



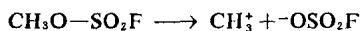
(j) 已有证据说明由季铵和叔铈盐分解而生成碳正离子:



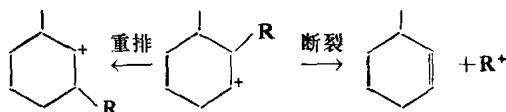
类此, 在接受剂存在下氟硼酸三甲基铯盐是甲基碳铈离子的易得来源:



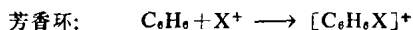
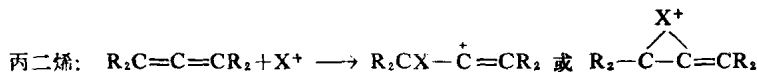
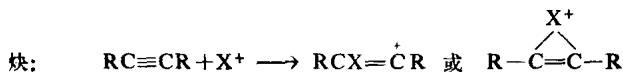
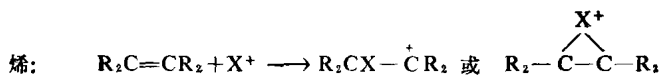
强的甲基化试剂, “魔甲基”, 也是甲基碳铈离子的来源:



(k) 现有的正离子断裂及重排能生成新的碳正离子:



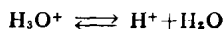
亲电试剂与不饱和烃加成

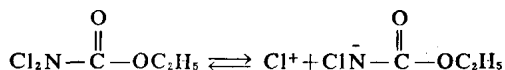
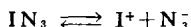
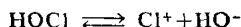
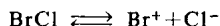


亲电试剂 X 与烯加成

(a) $\text{X} = \text{H}^+$

质子酸解离生成质子, 质子与烯加成产生最稳定的正离子:




$$\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}^+ + \text{Br}^-$$

$$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{X}^+ \longrightarrow \text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{X}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{R}_2 \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{C}^+ \end{array} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array} + \text{X}^+ \longrightarrow \text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{X}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array} \longrightarrow \text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{C}^+ \end{array} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array} \longleftrightarrow \text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^* \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array} \end{array}$$

(c) $X = {}^+OH$

$$\begin{array}{c}
 \text{HO}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\
 \uparrow \\
 \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2
 \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{R}_2\text{C}-\text{O}^+-\text{CR}_2 \\
 \updownarrow \\
 \text{HO} \\
 | \\
 \text{R}_2\text{C}-\text{CR}_2^+
 \end{array}
 + \text{O}^--\text{C}(=\text{O})-\text{R}$$

原图该分子式有误,而且未能表示氧原子对碳正离子的稳定作用,所以加以改正。