

高等学校试用教材

有机化学教程

张黯 主编



上册

高等教育出版社

高等学校试用教材

有机化学教程

上册

张 黯 主编

高等教育出版社

高等学校试用教材

有机化学教程

下 册

张 黯 主编

高等教育出版社

高等学校试用教材

有机化学教程

上册

张 路 主编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷二厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 34 字数 780 000

1990 年 3 月第 1 版 1990 年 3 月第 1 次印刷

印数 0001-1 200

ISBN7-04-002547-7/O·849

定价 5.85 元

内 容 提 要

本书是按照官能团体系,采用脂肪族化合物和芳香族化合物分编的方式编写的;重点讲述官能团的典型反应,将结构、历程及反应有机地结合在一起。本书比较多地用共轭、共振解释有机反应。书中各章都附有较多的习题,习题分为巩固概念的,扩大知识的,加深理解的,以及灵活运用的,习题形式不拘一格。本书文字叙述较简洁、通畅,重点、难点的阐述较为详尽,联系实际较紧密。全书共23章,分上、下两册出版。

本书可供高等学校应用化学专业用作教材,也可作为其它专业(讲课约110学时)有机化学课程的教材或参考书。

高等学校试用教材

有机化学教程

下 册

张 路 主编

*

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 18 字数 410 000

1990 年10月第1版 1990 年10月第1次印刷

印数 0 001—1 240

ISBN7-04-003132-9/O·967

定价 3.25 元

前 言

本书是为高等学校应用化学专业有机化学课程编写的教材。本书的内容是以北京化工学院、清华大学、天津大学和华东石油大学应用化学专业开设的有机化学课程的讲稿为基础,经过认真讨论、研究之后确定的。全书分为上、下两册。上册 14 章,约占全书的 2/3;下册 9 章,约占 1/3。

本书是按照官能团体系,采用脂肪族化合物和芳香族化合物分编的方式编写的。

有机化学的内容总的来讲可以分为结构、历程(或机理)和反应三部分。本书重点讲述官能团的典型反应,也有一定的篇幅讲述分子结构和反应历程。对于反应(包括合成),除了试图把反应条件讲得具体些外,还尽可能地讨论反应的应用范围和限制。这样可以使学生对有机反应的认识更具体些、更深入些,有利于培养学生分析问题和解决问题的能力。碳正离子和缺电子重排是重要的重排。本书比较详细地介绍了几类重要的、典型的碳正离子和缺电子重排的反应历程,并从结构上分析了重排的“推动力”。这就使学生不仅知道重排的结果,而且能了解重排的原因。对于分子结构,除了讲述共轭理论外,还介绍了共振论,以及用共振论解释反应历程和反应结果的某些内容。此外,本书还介绍了几类重要的、典型的有机反应历程,其中饱和碳原子上的亲核取代是作为反应历程的一个典型例子讲述的。

本书各章都附有较多的习题。这些习题分为巩固概念的,扩大知识的,加深理解的,以及灵活运用的,可供参考选用。

在讲授有机反应时,因涉及到反应的立体化学,所以在编排时把“对映异构”和“脂环烃”提前到第三章和第四章中介绍。

本书可供高等学校应用化学专业用作教材,也可用作其它专业(讲课约 110 学时)有机化学课程的教材或参考书。

参加本书编写的同志是:张黯(北京化工学院)——第一~七、九、十、十五章和第十八章的芳酸及其衍生物部分;李永德(清华大学)——第八章和第十三章的有机合成部分;齐欣(天津大学)——第十一章和第十八章的醌、芳醛和芳酮部分;苏贻勋(华东石油大学)——第十二、十四、十六和十七章;刘庄(清华大学)——第十三章的 β -二羰基化合物部分和第二十二章;高鸿宾(天津大学)——第十八章的酚和芳醇部分和第二十三章;聂玉敏(天津大学)——第十九章;杨增家(清华大学)——第二十章;赵俊滋(天津大学)——第二十一章。全书最后由张黯统一、修改、定稿。

本书承蒙北京化工学院有机化学教研室师树简教授审阅,提出许多宝贵意见,谨致谢意。

限于编者水平,书中难免存在错误及不妥之处,恳请读者批评指正。

张 黯

1989 年 4 月于北京化工学院

上册目录

第一章 绪论 结构和反应.....1

§ 1.1 有机化合物和有机化学1

§ 1.2 有机化合物的古典结构理论1

§ 1.3 结构式的表示法3

§ 1.4 有机化合物的分类5

1. 按碳骨架分类5

2. 按官能团分类6

§ 1.5 碳原子四面体结构6

§ 1.6 Lewis 结构7

§ 1.7 共价键的形成——价键法和分子轨道法9

1. 价键法9

2. 分子轨道法10

§ 1.8 轨道杂化11

1. 甲烷(CH_4)分子的正四面体结构—— sp^3 杂化轨道11

2. 乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)分子的平面形结构—— sp^2 杂化轨道13

3. 乙炔($\text{CH}\equiv\text{CH}$)分子的直线形结构—— sp 杂化轨道15

§ 1.9 共价键的性质17

1. 键长17

2. 键角18

3. 键能(平均键能)18

4. 键离解能20

§ 1.10 轨道杂化对共价键的性质和原子电负性的影响21

§ 1.11 有机化合物分子中原子或基团的电子效应和立体效应22

1. 电子效应22

(1) 诱导效应22

(2) 共轭效应或共振效应24

2. 立体效应——van der Waals 半径24

§ 1.12 有机反应的类型和试剂的类型25

§ 1.13 有机反应中的活性中间体27

§ 1.14 化学平衡28

§ 1.15 化学反应速度 活化能30

1. Arrhenius 方程 活化能30

2. 能量-反应进程图 过渡态31

§ 1.16 Brønsted 酸碱的质子理论32

§ 1.17 Lewis 酸碱35

第二章 烷烃 自由基取代37

§ 2.1 烷烃的通式和构造异构37

§ 2.2 烷烃的命名法38

1. 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子38

2. 烷基39

3. 烷烃的命名法39

(1) 普通命名法40

(2) 衍生命名法41

(3) 系统命名法41

§ 2.3 烷烃的构象43

1. 乙烷的构象 扭转张力(Pitzer 张力)43

2. 正丁烷的构象 立体张力(van der Waals 斥力)45

3. 直链烷烃最稳定的构象——碳链平面锯齿形47

§ 2.4 烷烃的物理性质48

§ 2.5 烷烃的化学性质51

1. 氯化51

(1) 甲烷的氯化51

(2) 烷烃氯化的反应历程52

(3) 其它烷烃的氯化56

(4) 活性和选择性59

2. 硝化62

3. 氯磺酰化63

4. 氧化和燃烧64

5. 异构化65

6. 裂化、裂解和脱氢66

§ 2.6 烷烃的来源67

§ 2.7 烷烃的制备67

1. 烯烃的催化加氢67

2. 卤烷的还原	68
3. Corey-House 合成	69
习题	70
第三章 对映异构	73
§ 3.1 物质的旋光性和比旋光度	73
1. 偏光和偏光振动平面	73
2. 旋光物质和不旋光物质	73
3. 比旋光度	74
§ 3.2 分子的手性和旋光性	75
1. 乳酸的旋光现象和碳原子四面体结构	75
(1) 乳酸的旋光现象	75
(2) van't Hoff 碳原子四面体结构理论	76
2. 手性和旋光性	78
§ 3.3 含有一个手性碳原子的开链化合物的对映异构	79
1. 乳酸和甘油醛的对映异构	79
2. 对映体和外消旋体的性质	80
3. 构型的表示方法——模型、透视式和 Fischer 平面投影式	80
4. 相对构型和绝对构型	84
5. 构型的命名法——D/L 命名法和 R/S 命名法	85
§ 3.4 含有两个手性碳原子的开链化合物的对映异构	89
1. 两个不相同的手性碳原子	89
2. 两个相同的手性碳原子	91
§ 3.5 外消旋体的拆分、旋光纯度和外消旋化	93
1. 外消旋体的拆分	93
2. 旋光纯度	93
3. 外消旋化	93
§ 3.6 构象对映体和构象非对映体	94
§ 3.7 手性和对称因素	95
1. 对称轴	95
2. 对称面	96
3. 对称中心	96
4. 更替对称轴	96
习题	97
第四章 脂环烃	101
§ 4.1 环烷烃的分类和命名	102
1. 单环环烷烃	102
2. 二环环烷烃	102

(1) 螺环烷烃	102
(2) 稠环烷烃和桥环烷烃	102
§ 4.2 环烷烃的性质	104
1. 物理性质	104
2. 化学性质	104
§ 4.3 Baeyer 张力理论——环的大小和环的稳定性	105
§ 4.4 燃烧热和环烷烃的相对稳定性	107
§ 4.5 环己烷的构象	108
1. 环己烷的椅式构象	108
2. 环己烷的船式构象	109
3. 环己烷的其它构象——扭船式构象和半椅式构象	110
4. 椅式环己烷分子中的 α 键和 e 键	111
§ 4.6 一取代环己烷的构象	112
§ 4.7 环丙烷分子的形状以及环丁烷和环戊烷的构象	113
§ 4.8 二取代环丙烷的立体异构——顺反异构和对映异构	114
§ 4.9 二取代环己烷的构象	116
§ 4.10 二环烷烃的立体异构——顺十氢萘和反十氢萘	118
§ 4.11 异构体的分类	120
习题	122

第五章 烯烃 碳-碳双键的亲电加成和自由基加成

§ 5.1 烯烃的命名法	124
§ 5.2 烯烃的顺反异构	126
1. 顺反异构	126
2. 顺反异构体的命名法——顺/反命名法和 Z/E 命名法	127
§ 5.3 烯烃的物理性质	128
§ 5.4 烯烃的化学性质	129
1. 加成	129
(1) 催化加氢	130
(2) 加卤化氢——Markovnikov 规则	131
(3) 加硫酸	135
(4) 加水	136
(5) 加卤素	137
(6) 加次卤酸	141
(7) 加烷烃	142

2. 羟汞化-脱汞制备醇	143
3. 硼氢化-氧化制备醇	145
4. 自由基加成——反-Markovnikov 规则	147
5. 亲核加成	151
6. 聚合	152
7. 氧化	153
(1) 顺式羟基化	153
(2) 氧化裂解	154
8. 臭氧解	155
9. α -氢原子的取代	156
§ 5.5 烯烃的工业来源	158
1. 炼厂气	158
2. 石油裂解气	158
§ 5.6 烯烃的制备	159
1. 卤烷消去卤化氢	159
2. 醇消去水	160
3. 连二卤烷消去卤素	161
§ 5.7 几个重要的烯烃	162
1. 乙烯	162
2. 丙烯	162
3. 丁烯	162
§ 5.8 聚乙烯和聚丙烯	162
1. 聚乙烯	162
2. 聚丙烯	163
习题	164
第六章 炔烃	167
§ 6.1 炔烃的命名法	167
§ 6.2 乙炔	168
§ 6.3 炔烃的物理性质	169
§ 6.4 炔烃的化学性质	170
1. 加成	170
(1) 催化加氢和还原	170
(2) 加卤素	172
(3) 加卤化氢	173
(4) 加水	174
(5) 硼氢化	175
(6) 加醇	177
(7) 加醋酸	177
2. 聚合	177
3. 氧化	178
4. 炔氢的反应	179

(1) $C_{(sp)}$ -H 键的酸性	179
(2) 乙炔的烷基化——炔烃的制备	180
(3) 炔银和炔亚铜的生成——末端炔烃的鉴定	181
(4) 氧化偶联	181
5. 炔烃的碱催化异构化	182
§ 6.5 炔烃的制备	183
1. 乙炔的烷基化	183
2. 二卤烷消去卤化氢	183
习题	185
第七章 二烯烃 共轭和共振	188
§ 7.1 二烯烃的分类和命名法	188
§ 7.2 1, 3-丁二烯分子的结构——共轭 π 键和共轭效应	189
1. 1, 3-丁二烯分子的结构——共轭 π 键	189
2. 共轭 π 键的类型	190
(1) 正常共轭 π 键	190
(2) 多电子共轭 π 键	191
(3) 缺电子共轭 π 键	191
(4) 超共轭	191
3. 共轭效应	193
(1) 共轭能	193
(2) 键长	195
4. 拉电子共轭效应和推电子共轭效应	195
§ 7.3 共振——共振结构、共振杂化体和共振能	197
1. 烯烃的稳定性	199
2. 烷基正离子的稳定性	200
3. 烷基自由基的稳定性	200
4. 炔烃的碱催化异构化反应历程	201
§ 7.4 共轭二烯烃的化学性质	203
1. 加成	203
(1) 催化加氢和还原	203
(2) 加卤素	203
(3) 加卤化氢	204
2. Diels-Alder 反应——共轭二烯烃的 1, 4-环加成	205
3. 聚合	207
§ 7.5 重要的二烯烃	207
1. 1, 3-丁二烯	207
2. 2-甲基-1, 3-丁二烯	208

3. 2-氯-1,3-丁二烯	208
§ 7.6 天然橡胶与合成橡胶	209
1. 天然橡胶	209
2. 合成橡胶	209
§ 7.7 丙二烯类化合物和螺环化合物的对映异构	210
§ 7.8 萜类化合物	212
习题	213
第八章 有机化合物的波谱分析	216
§ 8.1 电磁波谱	216
§ 8.2 紫外光谱	217
1. 有机化合物中的电子跃迁	218
2. 紫外光谱图的解析	220
§ 8.3 红外光谱	224
1. 分子振动	224
2. 有机化合物官能团的特征吸收	227
3. 红外光谱图的解析	229
§ 8.4 核磁共振谱	233
1. 核磁共振及核磁共振谱仪	233
2. 化学位移	235
3. 同类质子数目与峰面积	239
4. 自旋-自旋偶合与峰的裂分	239
5. 核磁共振谱图的解析	242
§ 8.5 质谱	245
1. 质谱仪和质谱图	245
2. 质谱图的解析 分子离子峰的确定	246
习题	248
第九章 卤代烃 饱和碳上的亲核取代消除	253
卤代烃	253
§ 9.1 卤烷的命名法	253
1. 习惯命名法	253
2. 系统命名法	253
§ 9.2 卤烷的物理性质和波谱性质	254
1. 物理性质	254
2. 波谱性质	255
(1) 红外光谱	255
(2) 核磁共振谱	255
§ 9.3 卤烷的化学性质	257
1. 取代	257
(1) 水解	257

(2) 醇解	257
(3) 氨解	257
(4) 氮解	257
(5) 与硝酸银-乙醇溶液反应	258
(6) 与碘化钠-丙酮溶液反应	258
2. 消除	258
3. 还原	259
4. 与金属反应	259
(1) 与镁反应——Grignard 试剂的生成	260
(2) 与锂反应——有机锂化合物的生成	261
§ 9.4 卤烷的制备	262
1. 从醇制备	262
2. 从脂肪烃制备	263
3. 卤素交换	264
§ 9.5 一些重要的卤代脂肪烃	265
1. 氯甲烷	265
2. 二氯甲烷	265
3. 三氯甲烷	265
4. 四氯化碳	265
5. 1,2-二氯乙烷	265
6. 氯乙烯和聚氯乙烯	265
7. 3-氯丙烯	267
8. 二氟二氯甲烷	267
9. 四氟乙烯和聚四氟乙烯	267
习题	268
饱和碳上的亲核取代	270
§ 9.6 饱和碳上的亲核取代	270
§ 9.7 S_N 反应的历程—— S_N2 和 S_N1	272
1. S_N2 历程	272
2. S_N1 历程	274
§ 9.8 S_N 反应的动力学	275
§ 9.9 S_N 反应的立体化学	277
1. S_N2 历程	277
2. S_N1 历程	278
§ 9.10 烃基的构造对 S_N 反应的影响	279
1. 伯、仲、叔卤烷的活性	279
2. $C=C$ 双键对卤代烃活性的影响	281
3. 桥头碳原子上卤原子的不活泼性	282
§ 9.11 离去基对 S_N 反应的影响	283
§ 9.12 亲核试剂对 S_N 反应的影响	285
1. S_N1 历程	285
2. S_N2 历程	286

§ 9.13 溶剂对 S_N 反应的影响	287	5. 醛、酮、羧酸和酯的还原	326
1. 溶剂的分类	287	§ 10.5 碳正离子重排	328
2. 溶剂对 S_N 反应的影响	289	1. 碳正离子的反应	328
§ 9.14 Winstein 溶剂解离子对历程——溶剂解中的离子对	292	2. Wagner-Meerwein 重排	330
§ 9.15 相转移催化	293	(1) 新戊基重排	330
习题	295	(2) 频哪醇-频哪酮重排	333
消除	296	§ 10.6 几个重要的醇	335
§ 9.16 消除反应的历程——E2 和 E1	297	1. 甲醇	335
§ 9.17 E2 历程	297	2. 乙醇	336
1. E2 历程的取向——Zaitsev 规则	298	3. 异丙醇	336
2. E2 历程的立体化学——反式消除	299	4. 正丁醇	336
§ 9.18 E1 历程	303	5. 烯丙醇	336
§ 9.19 影响 E1/E2 和 E/ S_N 反应的因素	304	6. 乙二醇	337
1. 卤烷的构造	304	7. 丙三醇	338
2. 离去基	305	8. 季戊四醇	339
3. 进攻试剂	305	§ 10.7 无机酸酯	339
4. 溶剂	305	1. 硝酸酯	339
5. 温度	306	2. 硫酸酯	339
习题	307	3. 磷酸酯	339
§ 9.20 碳烯	308	习题	340
第十章 醇和醚 硫醇和硫醚	311	醚	343
醇	311	§ 10.8 醚的命名法	343
§ 10.1 醇的命名法	311	§ 10.9 醚的物理性质和波谱性质	344
§ 10.2 醇的物理性质和波谱性质	312	1. 物理性质	344
1. 物理性质	312	2. 波谱性质	345
2. 波谱性质	316	§ 10.10 醚的化学性质	346
(1) 红外光谱	316	1. 锌盐的生成	346
(2) 核磁共振谱	317	2. 醚键的断裂	347
§ 10.3 醇的化学性质	319	(1) 甲基伯烷基醚或甲基仲烷基醚	348
1. 酸碱性	319	(2) 甲基叔丁基醚	348
2. 生成卤烷	321	§ 10.11 醚的制备	348
3. 生成醚和烯烃	321	1. 醇消去水	348
4. 生成羧酸酯	321	2. Williamson 合成	349
5. 生成无机酸酯	322	3. 烯烃的烷氧汞化-脱汞	349
6. 氧化与脱氢	322	4. 醇的烷基化制备叔丁基醚	350
§ 10.4 醇的制备	324	§ 10.12 乙醚	351
1. 烯烃的水化	324	§ 10.13 环氧化物	352
2. 烯烃的羟汞化-脱汞	324	1. 制备	352
3. 烯烃的硼氢化-氧化	324	2. 性质	353
4. Grignard 合成	325	§ 10.14 环氧乙烷	356
		1. 与水反应	356

2. 与醇反应	357
3. 与氨反应	357
4. 与 Grignard 试剂反应	358
§ 10.15 冠醚	358
§ 10.16 四氢呋喃和 1,4-二氧六环	360
1. 四氢呋喃	360
2. 1,4-二氧六环	360
硫醇和硫醚	360
§ 10.17 硫醇	360
1. 性质	361
2. 制备	361
§ 10.18 硫醚	361
习题	362
第十一章 醛和酮 羰基的亲核加成	365
§ 11.1 醛和酮的命名法	365
1. 习惯命名法	365
2. 系统命名法	366
§ 11.2 多官能团有机化合物的命名法	368
§ 11.3 醛和酮的物理性质和波谱性质	369
1. 物理性质	369
2. 波谱性质	370
(1) 红外光谱	370
(2) 核磁共振谱	371
§ 11.4 醛和酮的化学性质	374
1. 加成反应	375
(1) 加亚硫酸氢钠	375
(2) 加氢氰酸	376
(3) 与 Grignard 试剂和有机锂试剂加成	378
(4) Reformatsky 反应	379
(5) 与炔基负离子加成	380
(6) Wittig 反应	380
(7) 加水	382
(8) 加醇	382
2. 与氨的衍生物缩合	384
3. 氧化	386
(1) Tollens 试剂和 Fehling 试剂氧化	386
(2) Baeyer-Villiger 反应	387
4. 还原	388
(1) 催化还原	388
(2) 金属还原	389
(3) 络合金属氢化物还原	389

(4) Meerwein-Ponndorf-Verley 还原	391
(5) Wolff-Kishner 反应	391
(6) Clemmensen 还原	392
5. 歧化反应	393
6. α -氢的反应	393
(1) α -氢的酸性	393
(2) 羟醛缩合	395
(3) 卤化和卤仿反应	399
§ 11.5 羰基的极性反转	402
§ 11.6 醛和酮的制备	403
1. 从烯烃制备	403
2. 从醇制备	404
3. 从酰氯制备	404
§ 11.7 几个重要的醛和酮	405
1. 甲醛	405
2. 乙醛	407
3. 丙酮	408
4. 乙烯酮	408
习题	409
第十二章 脂肪族羧酸及其衍生物	412
羧酸	412
§ 12.1 羧酸的命名法	412
§ 12.2 羧酸的物理性质和波谱性质	413
1. 物理性质	413
2. 波谱性质	415
(1) 红外光谱	415
(2) 核磁共振谱	416
§ 12.3 羧酸的化学性质	417
1. 弱酸性	417
2. 羧酸衍生物的生成	418
(1) 酰氯的生成	419
(2) 酸酐的生成	419
(3) 酯的生成	419
(4) 酰胺的生成	421
3. 还原	421
4. 脱羧	422
5. α -氢的反应	423
§ 12.4 羧酸的制备	424
1. 伯醇或醛的氧化	424
2. 腈的水解	425
3. 由 Grignard 试剂制备	425

§ 12.5 重要的羧酸	426
1. 甲酸	426
2. 乙酸	427
3. 高级脂肪酸	427
4. 乙二酸	428
5. 己二酸	428
羧酸衍生物 酰基碳上的亲核取代	429
§ 12.6 羧酸衍生物的命名法	430
§ 12.7 羧酸衍生物的物理性质和波谱性质	431
1. 物理性质	431
2. 波谱性质	432
(1) 红外光谱	432
(2) 核磁共振谱	435
§ 12.8 酰基碳上的亲核取代	436
§ 12.9 酰卤	437
1. 酰氯的制备	437
2. 酰氯的化学性质	438
(1) 生成羧酸及其衍生物——水解、醇解和 氨解	438
(2) 与金属有机化合物反应	439
(3) 还原	439
§ 12.10 酸酐	439
1. 酸酐的制备	439
2. 酸酐的化学性质	440
§ 12.11 酯	441
1. 酯的制备	441
(1) 羧酸和醇直接酯化	441
(2) 酰氯或酸酐与醇反应	441
(3) 酯交换	441
2. 酯的化学性质	441
(1) 生成羧酸及其衍生物——水解、醇解和 氨解	441
(2) 与 Grignard 试剂反应	442
(3) 还原	442
§ 12.12 酯水解的反应历程	443
1. 碱催化酰氧键断裂双分子历程—— $B_{AC}2$	443
2. 酸催化酰氧键断裂双分子历程—— $A_{AC}2$	444
§ 12.13 酰胺	445
1. 酰胺的制备	445
(1) 羧酸铵盐的热解	445
(2) 酰氯、酸酐或酯与氨反应	445
(3) 脂的水解	445

2. 酰胺的化学性质	445
(1) 酸碱性	445
(2) 水解	446
(3) 脱水	446
(4) Hofmann 酰胺降级反应	446
§ 12.14 Beckmann 重排	446
§ 12.15 几个重要的羧酸衍生物	447
1. 乙酸酐	447
2. α -甲基丙烯酸甲酯	448
3. 乙酸乙烯酯	449
4. <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	450
5. 己内酰胺	450
§ 12.16 碳酸衍生物	451
1. 碳酰氯	452
2. 脲	452
§ 12.17 油脂、蜡和磷脂	454
1. 油脂的组成和构造	454
2. 油脂的性质和用途	455
3. 蜡	457
4. 磷酸酯、磷脂和细胞膜	458
习题	460

第十三章 β -二羰基化合物 有机合成 463

β -二羰基化合物	463
§ 13.1 β -二羰基化合物的构造	463
§ 13.2 互变异构	463
§ 13.3 β -酮酸酯的合成——Claisen 酯缩合	464
1. Claisen 酯缩合及其反应历程	464
2. 交叉的 Claisen 酯缩合	466
3. 分子内的酯缩合——Dieckmann 缩合	468
4. 其它碳负离子的酰基化	469
§ 13.4 乙酰乙酸乙酯合成法——取代丙酮的 合成	470
§ 13.5 丙二酸二乙酯合成法——取代乙酸的 合成	475
§ 13.6 Knoevenagel 缩合	477
§ 13.7 Michael 反应	478
习题	481
有机合成	483
§ 13.8 有机合成路线选择	484
§ 13.9 碳链骨架的生成	486
1. 碳链的增长	486

(1) 含碳亲核试剂取代·····	486
(2) 碳负离子对羰基的加成·····	487
2. 碳链的缩短·····	488
3. 碳链的重排·····	488
4. 成环反应·····	489
§ 13.10 官能团的引入·····	490
1. 官能团的保护·····	490
2. 官能团之间的相互转变·····	492
3. 选择性反应·····	493
§ 13.11 立体构型的控制·····	493
1. 碳-碳重键的加成·····	493
2. 烯烃的氧化——羟基化·····	494
3. 消除反应·····	494
4. 手性合成·····	494
§ 13.12 有机合成举例·····	495
1. 叶醇(Leaf alcohol)的合成·····	496
2. 卡黎酸(Cascarillic acid)的合成·····	496
3. 保幼酮(Juvabione)的合成·····	497
4. 烟霉醇(Fumagillol)的合成·····	497
§ 13.13 工业有机合成·····	499
习题·····	500
第十四章 脂肪族含氮化合物·····	502
硝基化合物·····	502
§ 14.1 硝基化合物的性质·····	502
1. 物理性质·····	503
2. 化学性质·····	503
(1) 还原·····	503
(2) 酸性·····	503
(3) 与羰基化合物反应·····	504
§ 14.2 硝基化合物的制备·····	504
1. 烷烃气相硝化·····	504
2. 卤烷与亚硝酸钠反应·····	504
胺·····	505
§ 14.3 胺的结构、分类和命名法·····	505
1. 胺的结构·····	505
2. 胺的分类·····	506
3. 胺的命名法·····	506
§ 14.4 胺的物理性质和波谱性质·····	507
1. 物理性质·····	507

2. 波谱性质·····	508
(1) 红外光谱·····	508
(2) 核磁共振谱·····	509
§ 14.5 胺的化学性质·····	509
1. 弱碱性·····	509
2. 烷基化·····	511
3. 酰基化·····	512
4. 磺酰化·····	512
5. 与亚硝酸反应·····	513
6. 氧化·····	514
§ 14.6 胺的制备·····	514
1. 卤烷与氨或胺反应·····	514
2. Gabriel 合成·····	515
3. Hofmann 酰胺降级反应·····	515
4. Curtius 反应和 Schmidt 反应·····	516
5. 不饱和含氮化合物的还原·····	517
6. 还原胺化·····	518
§ 14.7 季铵盐和季铵碱 Hofmann 消除·····	519
§ 14.8 几个重要的胺·····	522
1. 甲胺、二甲胺和三甲胺·····	522
2. 乙二胺·····	523
3. 己二胺·····	523
脒和异脒·····	524
§ 14.9 脒·····	524
1. 脒的命名法·····	524
2. 脒的物理性质·····	524
3. 脒的化学性质·····	524
(1) 水解·····	524
(2) 醇解·····	525
(3) 还原·····	525
4. 脒的制备·····	525
(1) 卤烷与氰化钠反应·····	525
(2) 酰胺脱水·····	525
(3) 醛肟脱水·····	525
§ 14.10 丙烯脒·····	526
§ 14.11 异脒·····	526
重氮化合物·····	527
§ 14.12 重氮甲烷·····	527
习题·····	528

下册目录

第十五章 单环芳烃 苯环上的亲电

取代	531
§ 15.1 苯分子的结构	531
§ 15.2 单环芳烃的命名法	534
§ 15.3 单环芳烃的物理性质和波谱性质	536
1. 物理性质	536
2. 波谱性质	536
(1) 红外光谱	536
(2) 核磁共振谱	538
§ 15.4 单环芳烃的化学性质	540
1. 取代	540
(1) 氘交换—— π 络合物和 σ 络合物	540
(2) 硝化	542
(3) 卤化	544
(4) 磺化	544
(5) Friedel-Crafts 反应	545
2. 氧化	549
3. 加成	550
(1) 加氢	550
(2) 加氯	551
§ 15.5 苯环上亲电取代定位规律	552
1. 取代基的定位效应和相对反应活性	552
(1) 定位效应及其测定	552
(2) 相对反应活性及其测定	552
2. 两类取代基——邻对位定位基和间位定位基	553
3. 定位规律的解释——取代基 Y 的电子效应	554
4. 取代基 Y 的立体效应和邻位/对位异构体比	561
5. 分速度因数	562
6. 二取代苯的定位规律	564
7. 定位规律的应用	565
§ 15.6 芳烃的来源	569
1. 从焦炉气和煤焦油中分离	569

2. 芳构化	570
§ 15.7 几个重要的单环芳烃	570
1. 苯	570
2. 甲苯	570
3. 二甲苯	571
4. 苯乙烯及其聚合物	571
§ 15.8 芳香性	571
1. Hückel $4n+2$ 规则——芳香性的一种判据	571
(1) 苯的 π 分子轨道和能级	571
(2) Hückel $4n+2$ 规则	573
2. 非苯芳烃	573
习题	576
第十六章 芳香族含氮化合物	580
芳香族硝基化合物	580
§ 16.1 芳香族硝基化合物的物理性质和波谱性质	580
§ 16.2 芳香族硝基化合物的化学性质	582
1. 还原	582
2. 环上亲电取代	584
§ 16.3 芳香族硝基化合物的制法	585
芳胺	586
§ 16.4 芳胺的物理性质和波谱性质	587
§ 16.5 芳胺的化学性质	589
1. 弱碱性	589
2. 烷基化和芳基化	591
3. 酰化	592
4. 磺酰化	592
5. 与亚硝酸反应	593
6. 氧化	593
7. 环上亲电取代	594
(1) 硝化	594
(2) 卤化	594
(3) 磺化和氯磺化	595
§ 16.6 芳胺的制法	595

重氮和偶氮化合物.....	596	(1) 直接氯化.....	617
§ 16.7 重氮盐的制备——重氮化反应.....	596	(2) 环上氯甲基化.....	617
§ 16.8 重氮盐的反应及其在合成上的应用.....	597	芳磺酸.....	618
1. 失去氮的反应.....	597	§ 17.5 芳磺酸的性质.....	618
(1) 重氮基被卤素取代.....	597	1. 物理性质.....	618
(2) 重氮基被氰基取代.....	598	2. 化学性质.....	619
(3) 重氮基被羟基取代.....	598	(1) 水解.....	619
(4) 重氮基被氢原子取代.....	599	(2) 碱熔.....	619
2. 保留氮的反应.....	599	(3) 磺酰氯的生成.....	619
(1) 还原.....	599	§ 17.6 芳磺酸的制法.....	620
(2) 偶联.....	599	§ 17.7 磺胺药物.....	621
§ 16.9 异氰酸酯.....	602	§ 17.8 表面活性剂.....	622
§ 16.10 染料.....	603	1. 表面活性剂的定义及其构造特征.....	622
1. 颜色与分子结构的关系.....	604	2. 表面活性剂的分类及几种常见的表面活	
2. 染料的分类.....	605	性剂.....	623
(1) 直接染料.....	605	(1) 离子型表面活性剂.....	623
(2) 媒染料.....	605	(2) 非离子型表面活性剂.....	623
(3) 瓮染料.....	605	§ 17.9 离子交换树脂.....	624
(4) 后生染料.....	605	1. 阳离子交换树脂.....	624
(5) 活性染料.....	606	2. 阴离子交换树脂.....	625
第十七章 卤代芳烃和芳磺酸芳香亲		习题.....	626
核取代.....	607	第十八章 芳香族含氧化合物.....	628
卤代芳烃.....	607	酚和芳醇.....	628
§ 17.1 卤代芳烃的物理性质和波谱性质.....	608	§ 18.1 酚的物理性质和波谱性质.....	629
§ 17.2 卤代芳烃的化学性质.....	610	§ 18.2 酚的化学性质.....	632
1. 碳-卤键的亲核取代.....	610	1. 弱酸性.....	632
2. 与金属镁、锂和铜反应.....	611	2. 醚和酯的生成.....	633
(1) 与金属镁反应.....	611	(1) 醚的生成.....	633
(2) 与金属锂反应.....	611	(2) 酯的生成.....	635
(3) 与金属铜反应.....	611	3. 与氯化铁的显色反应.....	636
3. 环上亲电取代.....	611	4. 环上亲电取代.....	636
§ 17.3 芳香亲核取代的反应历程.....	612	(1) 卤化.....	636
1. 加成-消除历程.....	612	(2) 硝化.....	637
2. 消除-加成历程——苯炔历程.....	613	(3) 亚硝化.....	638
(1) 苯炔的结构.....	613	(4) 磺化.....	638
(2) 消除-加成历程.....	614	(5) Friedel-Crafts 反应.....	638
§ 17.4 卤代芳烃的制法.....	616	(6) 与重氮盐偶联.....	639
1. 卤素连在苯环上.....	616	(7) Kolbe 反应.....	640
(1) 直接卤化.....	616	(8) Reimer-Tiemann 反应.....	640
(2) 从重氮盐制备.....	616	5. 氧化.....	641
2. 卤素连在侧链上.....	617	§ 18.3 酚的制法.....	642

1. 从异丙苯制备	642
2. 氯苯水解	643
3. 苯磺酸钠碱熔	643
§ 18.4 几个重要的酚	644
1. 苯酚	644
2. 对苯二酚	644
3. 双酚 A	644
§ 18.5 酚醛树脂	645
§ 18.6 环氧树脂	646
§ 18.7 芳醇	647
醌	648
§ 18.8 对苯醌	649
1. 加成	649
2. 还原	651
芳醛和芳酮	652
§ 18.9 芳醛和芳酮的物理性质 和波谱性质	653
§ 18.10 芳醛和芳酮的化学性质	656
1. 加成	656
2. 与氨的衍生物缩合	656
3. 氧化	657
4. 还原	657
5. Cannizzaro 反应	658
6. Claisen-Schmidt 缩合	658
7. Perkin 反应	659
8. 安息香缩合	659
9. 环上取代	660
§ 18.11 芳醛和芳酮的制备	660
1. 芳烃侧链氧化	660
2. Gattermann-Koch 反应	661
3. Vilsmeier 反应	661
4. 同碳二卤化物的水解	662
5. Friedel-Crafts 酰基化	663
§ 18.12 苯甲醛和苯乙酮	664
1. 苯甲醛	664
2. 苯乙酮	665
芳酸及其衍生物	666
§ 18.13 芳酸	666
1. 芳酸的物理性质和波谱性质	666
2. 芳酸的化学性质	669
3. 芳酸的制法	671

§ 18.14 几个重要的芳酸及其衍生物	672
1. 苯甲酸及其衍生物	672
2. 水杨酸及其衍生物	673
3. 邻苯二甲酸及其衍生物	674
4. 对苯二甲酸及其衍生物	675
习题	676

第十九章 多环芳烃及其衍生物

§ 19.1 多苯烷烃	681
§ 19.2 联苯	682
§ 19.3 萘	684
1. 物理性质	685
2. 化学性质	685
(1) 取代	685
(2) 氧化	689
(3) 还原	690
§ 19.4 萘胺和萘酚	691
1. α -萘胺	691
2. β -萘胺	691
3. α -萘酚	691
4. β -萘酚	691
§ 19.5 蒽和菲	692
1. 物理性质	693
2. 化学性质	693
(1) 氧化	693
(2) 还原	693
(3) 取代	693
§ 19.6 蒽醌	694
§ 19.7 闭环法合成稠环化合物——Haworth 合成	695
§ 19.8 致癌芳烃	697
§ 19.9 甾族化合物	698
习题	699

第二十章 杂环化合物

§ 20.1 分类和命名法	701
1. 分类	701
2. 命名法	702
§ 20.2 五元杂环化合物	705
1. 呋喃、吡咯和噻吩的结构	705
2. 呋喃、吡咯和噻吩的性质	705
(1) 呋喃	705
(2) 吡咯	707