

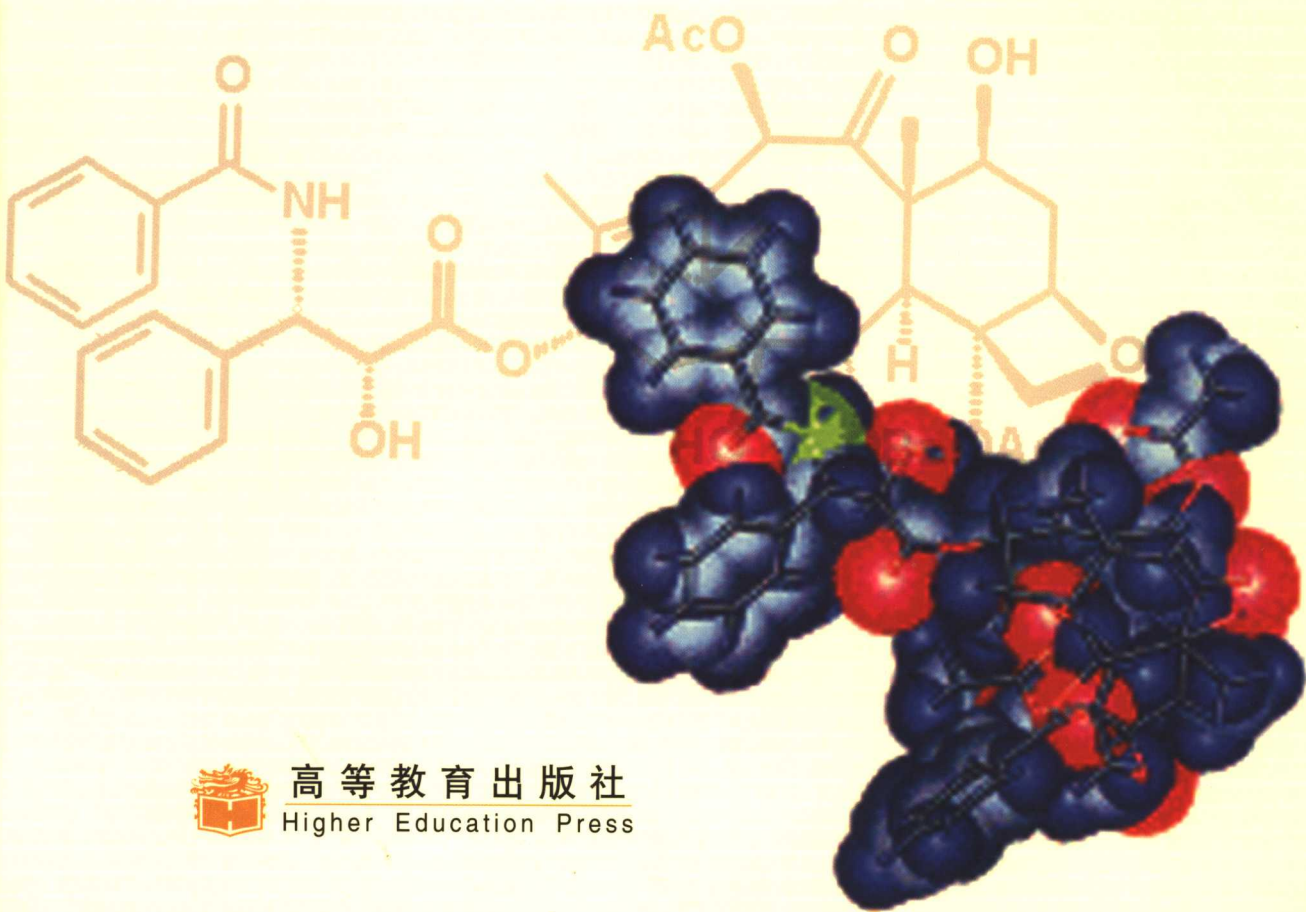


普通高等教育“十五”国家级规划教材

基础有机化学

(第三版) 下册

邢其毅 裴伟伟
徐瑞秋 裴 坚



高等教育出版社
Higher Education Press

要點容內

普通高等学校“十五”国家级规划教材

基础有机化学

(第三版)下册

邢其毅 裴伟伟
徐瑞秋 裴 坚

ISBN 7-04-017725-3

ISBN 7-04-017725-3

ISBN 7-04-017725-3

ISBN 7-04-017725-3

ISBN 7-04-017725-3

010-26281118
800-810-0298
http://www.hep.edu.cn
http://www.hep.com.cn
http://www.landinfo.com.cn
http://www.landinfo.com.cn
http://www.wjbedu.com

010-26281118
800-810-0298
100011
010-26281100
北京海淀区德胜门内大街10号
100011
010-26281100

2002年12月第3版
2002年12月第1次印刷
23.00元(含光盘)

787×1092 1/16
38.25
920.000

高等教育出版社

ISBN 7-04-017725-3

ISBN 7-04-017725-3

内容提要

本书是普通高等教育“十五”国家级规划教材。也是高等教育百门精品课程教材建设计划的精品项目。

本书是在1993年出版的《基础有机化学》(第二版)的基础上修订而成的。全书共27章,分上下两册,上册13章,下册14章。与第二版相比,在书的框架结构和内容上有较大的变动。全书分为基础知识和专章两部分。在基础知识部分,体系上将采用按官能团分章和按基本反应机理分章相结合的编排方式。在内容上,命名、四大光谱分别单独设章,立体化学将包括构象和构型两部分,脂肪族亲核取代反应和 β -消除反应合并为一章,羧醛缩合和酯缩合并为一章。其它按官能团和重点反应相结合的方法分章,以便更加强调知识的完整性和连贯性;更加合理处理个性和共性的关系及更加注意各知识点之间的关联。专章部分将介绍有机化学和相关学科发展的新成就。基础知识部分每章末附有习题、复习本章的指导提纲和英汉对照词汇。

本书可作为综合性大学化学专业的教材,也可供其他院校有关专业和对有机化学有兴趣的读者选用。

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学. 下册 / 邢其毅等. —3版. —北京:
高等教育出版社, 2005. 12
ISBN 7-04-017755-2

I. 基... II. 邢... III. 有机化学-高等学校-
教材 IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第123314号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 秦凤英 封面设计 于文燕 责任绘图 尹文军
版式设计 马静如 责任校对 殷然 责任印制 韩刚

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总机 010-58581000

经销 蓝色畅想图书发行有限公司
印刷 高等教育出版社印刷厂

开本 787×1092 1/16
印张 38.75
字数 950 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landrac.com>
<http://www.landrac.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版次 1983年9月第1版
2005年12月第3版
印次 2005年12月第1次印刷
定价 53.00元(含光盘)

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 17755-00

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

第 14 章 羧酸衍生物 酰基碳上的亲核取代反应	599
14.1 羧酸衍生物的结构	599
14.2 羧酸衍生物的物理性质	600
羧酸衍生物的反应	602
14.3 酰基碳上的亲核取代反应	602
14.3.1 酰基碳上亲核取代反应的概述	602
14.3.2 羧酸衍生物的水解——形成羧酸	604
14.3.3 羧酸衍生物的醇解——形成酯	609
14.3.4 羧酸衍生物的氨(胺)解——形成酰胺	612
14.4 羧酸衍生物与有机金属化合物的反应	615
14.5 羧酸衍生物的还原	617
14.5.1 用催化氢化法还原	617
14.5.2 用金属氢化物还原	618
14.5.3 酯用金属钠还原	620
14.6 酰卤的 α 氢卤代	623
14.7 酰亚胺的酸性	623
14.8 烯酮的反应	625
14.9 Reformatsky 反应	627
14.10 酯的热裂	628
14.10.1 酯的热裂	628
14.10.2 黄原酸酯的热裂	630
羧酸衍生物的制备	631
14.11 酰卤的制备	631
14.12 酸酐和烯酮的制备	632
14.12.1 酸酐的制备	632
14.12.2 烯酮的制备	633
14.13 酯的制备	634
14.14 酰胺和脲的制备	635
油脂 蜡 碳酸的衍生物	636
14.15 油脂	636
14.15.1 脂肪酸	637
14.15.2 脂肪酸和脂肪醇的来源	638
14.15.3 油脂硬化,干性油	639
14.15.4 肥皂和合成洗涤剂	640
14.15.5 磷脂和生物膜(细胞膜)	641
14.16 蜡	642
14.17 碳酸的衍生物	642
14.17.1 光气	643
14.17.2 尿素(脲)	643
复习本章的指导提纲	648
英汉对照词汇	648
第 15 章 碳负离子 缩合反应	650
15.1 氢碳酸的概念和 α 氢的酸性	650
15.1.1 α 氢的酸性	650
15.1.2 羰基化合物 α 氢的活性分析	652
15.2 酮式和烯醇式的互变异构	654
15.2.1 酮式和烯醇式的存在	654
15.2.2 烯醇化的反应机理	656
15.2.3 烯醇负离子的两位反应性能	657
15.2.4 不对称酮的烯醇化反应	658
缩合反应	660
15.3 缩合反应简述	660
15.4 羟醛缩合反应	661
15.4.1 羟醛缩合反应的机理	661
15.4.2 羟醛缩合反应分类	662
15.5 胺甲基化反应	669
15.6 Robinson 增环反应	672
15.7 酯缩合反应	675
15.7.1 酯缩合反应	675
15.7.2 混合酯缩合反应	677
15.7.3 分子内的酯缩合反应	679
15.7.4 酮与酯的缩合反应	681
15.8 碳负离子的烃基化、酰基化反应	683
15.8.1 酯的烃基化、酰基化反应	683
15.8.2 酮的烃基化、酰基化反应	684
15.8.3 醛的烃基化反应	690

15.8.4 β -二羰基化合物的烃基化、 酰基化反应	690	17.13 含氮化合物的还原	774
15.9 β -二羰基化合物在有机合成中 的应用	693	17.14 醛、酮的还原氨(胺)化	776
15.10 Perkin 反应	699	17.15 从羧酸及其衍生物制胺	778
15.11 Knoevenagel 反应	700	复习本章的指导提纲	783
15.12 Darzen 反应	702	英汉对照词汇	784
15.13 安息香缩合反应	704	第 18 章 含氮芳香化合物 芳香亲核 取代反应	785
复习本章的指导提纲	709	(一) 芳香硝基化合物	785
英汉对照词汇	710	18.1 芳香硝基化合物的结构	785
第 16 章 周环反应	712	18.2 芳香硝基化合物的物理性质	785
16.1 周环反应和分子轨道对称守恒 原理	712	18.3 芳香硝基化合物的重要化学性质	786
16.2 前线轨道理论	713	18.3.1 还原反应	786
16.2.1 前线轨道理论的概念和中心 思想	713	18.3.2 芳香亲核取代反应(I) S_N2Ar 机理	788
16.2.2 电环化反应	714	18.4 芳香硝基化合物的制备和用途	792
16.2.3 环加成反应	720	(二) 芳香胺	793
16.2.4 σ 迁移反应	731	18.5 芳香胺的氧化	793
16.3 能量相关理论	739	18.6 芳香胺芳环上的亲电取代反应	794
16.4 芳香过渡态理论	741	18.7 联苯胺重排	797
复习本章的指导提纲	746	18.8 重氮化反应	799
英汉对照词汇	746	18.9 重氮盐芳环上的取代反应	800
第 17 章 胺	748	18.9.1 Sandmeyer 反应和 Gattermann 反应 芳香自由基取代反应 (I)	800
17.1 胺的分类	748	18.9.2 重氮盐的水解 芳香亲核取代反应 (II) S_N1Ar 机理	802
17.2 胺的结构	749	18.9.3 Schiemann 反应 S_N1Ar 机理	803
17.3 胺的物理性质	750	18.9.4 芳香化合物的芳基化 芳香自由 基取代反应(II)	805
胺的反应	752	18.10 重氮盐的还原	807
17.4 胺的成盐反应 四级铵盐的应用	752	18.11 重氮盐的偶联反应	809
17.4.1 胺的碱性	752	(三) 苯炔	813
17.4.2 胺与酸的成盐反应	756	18.12 苯炔的结构	813
17.4.3 四级铵盐及其相转移催化作用	756	18.13 苯炔的制备	814
17.5 四级铵碱和 Hofmann 消除反应	758	18.14 苯炔的反应	815
17.6 胺的酰化 Hinsberg 反应	763	18.15 芳香亲核取代反应(III) 苯炔中间 体机理	816
17.7 胺的氧化和 Cope 消除	764	复习本章的指导提纲	822
17.8 胺与亚硝酸的反应	766	英汉对照词汇	823
17.9 重氮甲烷	768	第 19 章 酚和醌	824
胺的制备	771	(一) 酚	824
17.10 氨或胺的烷基化	771		
17.11 Gabriel 合成法	772		
17.12 用醇制备	773		

19.1 酚的结构	824	20.2.1 杂环母核的命名	872
19.2 酚的物理性质	825	20.2.2 杂环母核的编号	873
酚及其衍生物的反应	827	杂环化合物的结构和性质	875
19.3 酸性	827	20.3 咪喃、噻吩、吡咯的结构和物理 性质	875
19.4 成醚反应和 Claisen 重排	830	20.3.1 结构	875
19.5 成酯反应和 Fries 重排	833	20.3.2 物理性质	876
19.6 酚芳环上的一般亲电取代反应	835	20.4 咪喃、噻吩、吡咯的反应	877
19.6.1 卤化	835	20.4.1 质子化反应	877
19.6.2 磺化	837	20.4.2 芳香亲电取代反应	878
19.6.3 硝化	837	20.4.3 加成反应	883
19.6.4 亚硝基化	839	20.5 吡啶的结构和物理性质	889
19.6.5 Friedel-Crafts 反应	840	20.6 吡啶的反应	889
19.7 Reimer-Tiemann 反应	842	20.6.1 芳香亲电取代反应	889
19.8 Kolbe-Schmitt 反应	843	20.6.2 芳香亲核取代反应	892
19.9 芳香醚的 Birch 还原	845	20.6.3 氧化反应	894
19.10 苯酚与甲醛的缩合——酚醛 树脂	846	20.6.4 还原反应	895
19.11 三氯化铁试验	849	20.6.5 侧链 α -H 的反应	895
19.12 Bucherer 反应	849	20.7 吡啶 N-氧化物的反应	896
19.13 间苯二酚和间苯三酚的特殊 反应	850	20.8 唑的结构和物理性质	899
酚的制备	852	20.9 唑的反应	900
19.14 一元酚的制备	852	20.9.1 碱性	900
19.15 多元酚的制备	855	20.9.2 芳香亲电取代反应	901
(二) 醌	857	20.10 二噁的反应	906
19.16 醌的结构	857	20.10.1 氮上的质子化和烷基化反应	906
对苯醌及其衍生物的反应	859	20.10.2 芳香亲电取代反应	906
19.17 加成反应	859	20.10.3 芳香亲核取代反应	907
19.17.1 羰基的亲核加成	859	20.10.4 氧化	908
19.17.2 与碳碳双键的亲电加成	860	20.10.5 侧链 α -H 的反应	908
19.17.3 对苯醌的 1,4-加成反应	861	20.11 五元杂环苯并体系的芳香亲电 取代反应	911
19.17.4 与双烯体的环加成反应	863	20.12 六元杂环苯并体系的反应	914
19.18 对苯醌的还原	864	20.12.1 碱性	914
19.19 醌的取代反应	866	20.12.2 氧化反应	914
醌的制备	866	20.12.3 芳香亲电取代反应	915
19.20 醌的制备	866	20.12.4 芳香亲核取代反应	916
复习本章的指导提纲	869	20.12.5 侧链 α -H 反应	917
英汉对照词汇	870	20.12.6 还原	918
第 20 章 杂环化合物	871	杂环化合物的制备	918
20.1 杂环化合物的分类	871	20.13 咪喃、噻吩、吡咯环系的制备	918
20.2 杂环化合物的命名	872	20.14 吡啶环系的合成	920

20.15 1,2-唑和 1,3-唑环系的合成	922	21.18 淀粉和糖原	967
20.16 二嗪环系的合成	923	21.19 葡聚糖	969
20.17 吡啶环系的合成	926	21.20 糖类的代谢举例	970
20.18 喹啉和异喹啉环系的合成	927	复习本章的指导提纲	975
20.19 嘌呤和嘧啶环系的合成	929	英汉对照词汇	976
复习本章的指导提纲	932	第 22 章 氨基酸 多肽 蛋白质	
英汉对照词汇	933	酶和核酸	978
第 21 章 单糖、寡糖和多糖	935	(一) 氨基酸	978
(一) 单糖	935	22.1 氨基酸的结构、名称及其物理性质	978
21.1 单糖的结构和命名	935	氨基酸的反应	979
21.1.1 单糖的分类、链式结构和命名	935	22.2 氨基酸的性质	981
21.1.2 葡萄糖的变旋现象、某些性质及环形结构	937	22.2.1 酸碱性和等电点	981
单糖的反应	941	22.2.2 与茚三酮反应	983
21.2 糖的递增反应	941	22.2.3 形成氨基酸金属盐	984
21.3 糖的递减反应	942	氨基酸的制备	985
21.3.1 Wohl 递降法	942	22.3 氨基酸的合成	985
21.3.2 Ruff 递降法	943	22.3.1 Strecker 法	985
21.4 单糖的差向异构化	944	22.3.2 Hell-Volhard-Zelinski α -溴化法	985
21.5 形成糖脎	944	22.3.3 Gabriel 法	986
21.6 单糖的氧化	946	22.3.4 丙二酸酯法	986
21.6.1 用 Fehling 试剂、Tollens 试剂和 Benedict 试剂氧化	946	(二) 多肽	988
21.6.2 用溴水氧化——形成糖酸	946	22.4 多肽的命名和结构	988
21.6.3 电解氧化	946	22.5 多肽合成	990
21.6.4 用硝酸氧化	947	22.5.1 氨基的保护	990
21.6.5 用高碘酸氧化	948	22.5.2 羧基的保护	992
21.7 单糖的还原	948	22.5.3 侧链的保护	992
21.8 形成糖苷	948	22.5.4 接肽的方法	993
葡萄糖结构的测定	950	22.6 多肽结构的测定	997
21.9 葡萄糖碳架的测定	950	(三) 蛋白质	1001
21.10 葡萄糖立体结构的测定	951	22.7 蛋白质的分子形状	1001
21.11 葡萄糖环形结构的测定	953	(四) 酶	1004
21.12 葡萄糖的构象分析	954	22.8 酶的命名、分类和组成	1004
21.13 一些重要的单糖	955	22.9 酶的催化功能	1008
(二) 寡糖	960	22.9.1 酶催化的专一性和酶的活性中心	1008
21.14 双糖	960	22.9.2 在酶催化下的蛋白质分解及氨基酸代谢	1010
21.15 棉子糖	963	(五) 核酸	1014
21.16 环状糊精	963	22.10 核酸的组成和结构	1014
(三) 多糖	965		
21.17 纤维素和半纤维素	965		

22.11 DNA 的合成和遗传的关系	1020	复习本章的指导提纲	1090
22.12 RNA 与蛋白质的生物合成	1020	英汉对照词汇	1090
复习本章的指导提纲	1022	第 25 章 新型有机合成方法	1091
英汉对照词汇	1022	25.1 Heck 反应	1091
第 23 章 萜类化合物、甾族化合物和		25.2 Bergman 环化反应	1094
生物碱	1025	25.3 Myers-Saito 环化反应	1096
(一) 萜类化合物	1025	25.4 McMurry 反应	1097
23.1 萜类化合物的生物合成	1025	25.5 Sharpless 环氧化反应、双羟基化	
23.2 萜类化合物的结构组成和分类	1028	反应和不对称氨基基化反应	1100
23.3 萜类化合物的实例	1029	25.5.1 Sharpless 环氧化反应	1100
23.3.1 单萜	1029	25.5.2 Sharpless 烯烃不对称双羟基化	
23.3.2 倍半萜	1033	反应	1101
23.3.3 双萜、三萜和四萜	1033	25.5.3 Sharpless 烯烃不对称氨基基化	
(二) 甾族化合物	1035	反应	1102
23.4 甾族化合物的基本骨架和构		25.6 Suzuki-Miyaura 反应	1103
象式	1035	25.7 Sonogashira 反应	1105
23.5 甾族化合物的实例	1036	25.8 Takai 反应	1107
23.5.1 胆固醇	1036	25.9 Corey-Bakshi-Shibata 反应或	
23.5.2 麦角固醇及维生素 D	1038	Corey-Bakshi-Shibata 体系	1108
23.5.3 甾族性激素	1039	25.10 烯烃复分解反应	1109
23.5.4 其它具有生理作用的甾族		25.11 组合化学	1111
化合物	1040	25.11.1 组合化学	1111
(三) 生物碱	1042	25.11.2 组合化学研究的核心思想和基本	
23.6 生物碱的涵义、来源及结构测定	1042	原理	1112
23.7 生物碱的命名、分类及简介	1044	25.11.3 组合化学技术	1113
23.7.1 苯乙胺体系生物碱	1044	25.11.4 组合化学的应用	1113
23.7.2 四氢吡咯及六氢吡啶环系		25.11.5 组合化学的发展与展望	1114
生物碱	1044	第 26 章 有机材料、合成高分子和超	
23.7.3 吡啶环系生物碱	1047	分子	1116
23.7.4 喹啉、异喹啉环系生物碱	1049	26.1 有机共轭材料	1116
23.7.5 嘌呤环系生物碱	1053	26.1.1 导电高分子材料	1116
复习本章的指导提纲	1055	26.1.2 有机电致发光二极管	1120
英汉对照词汇	1055	26.1.3 有机太阳能电池	1123
第 24 章 有机合成基础	1057	26.1.4 基于共轭聚合物的化学传	
24.1 有机合成的要求和驱动力	1058	感器	1129
24.1.1 有机合成的要求	1058	26.2 超分子体系	1131
24.1.2 有机合成的驱动力	1058	第 27 章 期刊、文献和网络检索	1134
24.2 有机合成设计的基本概念	1062	27.1 期刊	1134
24.3 逆合成分析的基本思路和实例		27.1.1 原始性期刊	1134
分析	1068	27.1.2 综述性期刊	1137
24.4 天然产物全合成实例简介	1084	27.1.3 新闻动态期刊	1137

27.2 书籍	1137
27.2.1 百科全书与大型参考书	1137
27.2.2 丛书	1138
27.2.3 教科书、专著、字典与手册	1139
27.3 Beilstein 有机化学大全	1139
27.4 文摘索引期刊	1140
27.5 网络检索	1141
27.5.1 期刊	1141
27.5.2 SCI(Science Citation Index 1995—)	

——科学引文索引网络版 Web of Science	1143
27.5.3 专利网站	1145
27.5.4 Beilstein Crossfire 和 CA 网络版 (SciFinder Scholar)	1147
推荐参考书目	1163
索引	1164

酯的结构也可以表示如下:

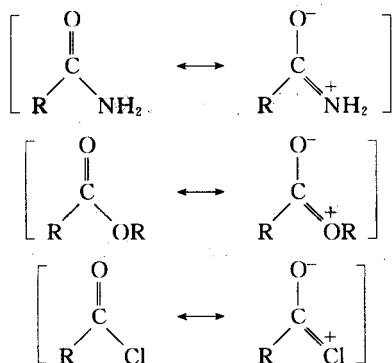


酰氯中 C—Cl 键并不比氯代烷中的 C—Cl 键短, 这从比较酰氯和氯代烷的键长中可以看到:



这是因为氯有较强的电负性, 在酰氯中主要表现为强的吸电子诱导效应, 而与羰基的共轭效应很弱的缘故。

酰胺、酯、酰氯的共振式写法如下式所示:



从酰胺、酯、酰氯中 C—N, C—O, C—Cl 键的键长以及其它实验数据判断, 在酰胺中这种具有相反电荷的偶极结构(dipolar structure)是主要的, 酯中次之, 而在酰氯中这种偶极结构很少。

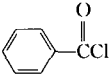
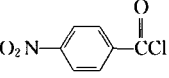
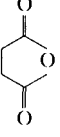
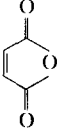
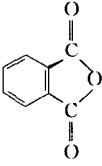
14.2 羧酸衍生物的物理性质

低级酰氯与酸酐是有刺鼻气味的液体, 高级的为固体。低级酯具有芳香的气味, 存在于水果中, 可用作香料。十四碳酸以下的甲酯、乙酯均为液体。酰胺除甲酰胺外, 均是固体, 这是因为分子中形成氢键(hydrogen bond), 如果氮上的氢逐个被取代, 则氢键缔合减少, 因此脂肪族的 N-取代酰胺常为液体。酰氯和酯的沸点因分子中没有缔合, 比相应的羧酸低, 酸酐与酰胺的沸点比相应的羧酸高。

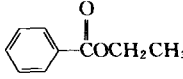
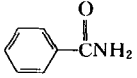
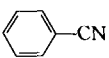
酰氯与酸酐不溶于水, 低级的遇水分解; 酯在水中溶解度很小; 低级的酰胺可溶于水, N, N-二甲基甲酰胺和 N, N-二甲基乙酰胺是很好的非质子极性溶剂(polar solvent), 可与水以任何比例混合。这些羧酸衍生物都可溶于有机溶剂, 而乙酸乙酯是很好的有机溶剂, 大量用于油漆工业。

表 14-1 列出了羧酸衍生物的名称及物理性质。

表 14-1 一些常见羧酸衍生物的名称及物理性质

化合物	普通命名法	IUPAC 命名法	熔点/°C	沸点/°C
乙酰氯 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCl}$	acetyl chloride	acetyl chloride	-112	51
乙酰溴 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CBr}$	acetyl bromide	acetyl bromide		76.7
丙酰氯 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCl}$	propionyl chloride	propanoyl chloride	-94	80
正丁酰氯 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCl}$	butyryl chloride	butanoyl chloride	-89	102
苯甲酰氯 	benzoyl chloride	benzoyl chloride	-1	197
对硝基苯甲酰氯 	<i>p</i> -nitrobenzoyl chloride	4-nitrobenzoyl chloride	72	154/ 2 kPa
乙酸酐 $(\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})_2\text{O}$	acetic anhydride	acetic anhydride acetic acid anhydride(CA)	-73	140
丙酸酐 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})_2\text{O}$	propionic anhydride	propanoic anhydride propanoic acid anhydride(CA)	-45	169
丁二酸酐 	succinic anhydride	butanedioic anhydride dihydro-2,5-furandione(CA)	119.6	261
顺丁烯二酸酐 	maleic anhydride	(<i>Z</i>)-2-butenedioic anhydride 2,5-furandione(CA)	53	202
苯甲酸酐 $\left[\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C} \right]_2\text{O}$	benzoic anhydride	benzoic anhydride benzoic acid anhydride(CA)	42	360
邻苯二甲酸酐 	phthalic anhydride	1,2-benzenedicarboxylic anhydride 2,3-benzofurandione(CA)	132	284.5
甲酸甲酯 HCOCH_3	methyl formate	methyl formate formic acid methyl ester(CA)	-100	32
甲酸乙酯 $\text{HCOCH}_2\text{CH}_3$	ethyl formate	ethyl formate formic acid ethyl ester(CA)	-80	54
乙酸乙酯 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_2\text{CH}_3$	ethyl acetate	ethyl acetate acetic acid ethyl ester(CA)	-83	77

续表

化合物	普通命名法	IUPAC 命名法	熔点/°C	沸点/°C
乙酸戊酯 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	amyl acetate	pentyl acetate acetic acid pentyl ester(CA)	-78	142
苯甲酸乙酯 	ethyl benzoate	ethyl benzoate benzoic acid ethyl ester(CA)	-34	213
甲基丙烯酸甲酯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	methyl methacrylate	methyl 2-methylpropenoate 2-methyl propenoate acid methyl ester(CA)	-50	100
甲酰胺 HCNH_2	formamide	formamide	2.5	200 分解
乙酰胺 CH_3CNH_2	acetamide	acetamide	81	222
丙酰胺 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CNH}_2$	propionamide	propanamide	79	213
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2$	<i>N,N</i> -dimethyl formamide	<i>N,N</i> -dimethyl formamide		153
苯甲酰胺 	benzamide	benzamide	130	290
乙腈 CH_3CN	acetonitrile	acetonitrile		81
苯甲腈 	benzonitrile	benzonitrile	-10	70

羧酸衍生物的反应

羧酸衍生物的反应有很多共同之处,其反应机理也大致相同,只是在反应活性上有所差别,下面首先讨论一些共有的性质,然后分别讨论各自独特的反应。关于酯缩合的内容参见 15.7。

14.3 酰基碳上的亲核取代反应

14.3.1 酰基碳上亲核取代反应的概述

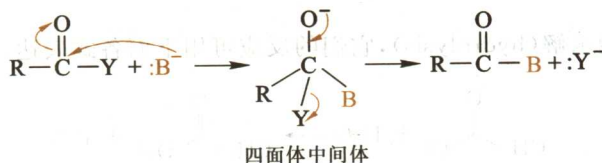
羧酸衍生物的亲核取代反应可表达如下:



反应的结果是酰基碳上的一个基团被亲核试剂所取代,因此这类反应称之为酰基碳(acyl

carbon)上的亲核取代反应。

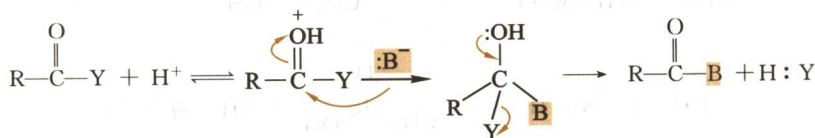
此类亲核取代可以在碱催化的条件下进行。碱催化下的反应机理如下所示：



反应分两步进行,首先是亲核试剂在羰基碳上发生亲核加成,形成四面体中间体(tetrahedral intermediate),然后再消除一个负离子,总的结果是取代。由于第一步反应是亲核加成,而形成的是一个带负电荷的四面体中间体,因此原料中羰基碳的正电性越大,其周围的空间位阻越少,越有利于反应的进行。第二步消除反应决定于离去基团的性质,越易离去的基团,反应越易发生。在羧酸衍生物中,基团离去能力的次序是

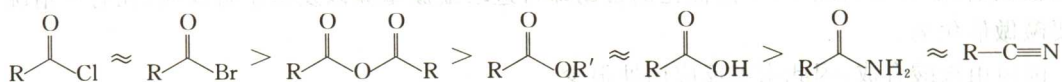


此类亲核取代反应也可以在酸催化下进行,酸催化下的反应机理表述如下：



首先是羰基氧的质子化(protonation)。羧酸衍生物的羰基氧具有碱性,酸的作用就是通过羰基氧的质子化,使氧带有正电荷,从而吸引羰基碳上的电子,使碳更具正电性。接着,亲核试剂对活化的羰基进行亲核加成,得到四面体中间体。最后发生消除反应生成产物。

绝大多数羧酸衍生物,是按上述机理进行亲核取代反应的。综合亲核加成及消除二步,不管是酸催化还是碱催化的机理,羧酸衍生物亲核取代的反应性顺序是：

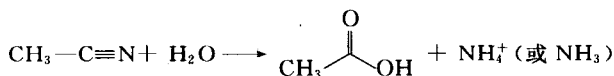
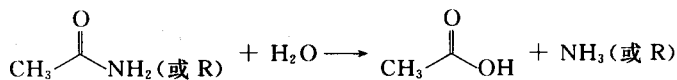
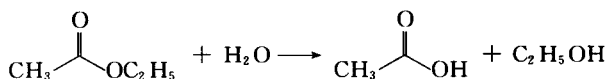
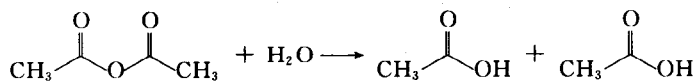
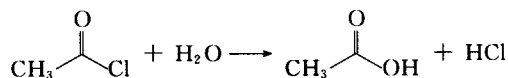


习题 14-1 根据下面提供的数据,将下列化合物按碱性强弱排列成序,并通过对其结构的分析来阐明排序的合理性。

化合物	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$
共轭酸的 $\text{p}K_a$	0	-6.1	-6.5	-7.2	≈ -8	≈ -9

14.3.2 羧酸衍生物的水解——形成羧酸

羧酸的衍生物都能水解(hydrolysis), 它们的反应可用下面各式表达。



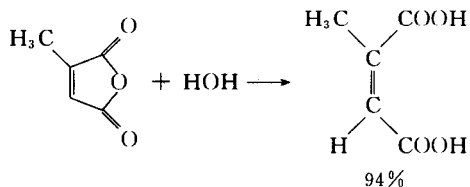
1. 酰卤的水解

在羧酸衍生物中, 酰卤水解速率很快, 低分子酰卤水解很猛烈, 如乙酰氯在湿空气中会发烟, 这是因为乙酰氯水解产生盐酸之故。相对分子质量较大的酰卤, 在水中溶解度较小, 反应速率很慢, 如果加入使酰卤与水都能溶的溶剂, 反应就能顺利进行, 因为卤离子是很好的离去基团, 水作为亲核试剂, 在多数情况下, 不需催化剂帮助即可进攻酰基碳以发生水解反应, 在有些情况下, 需要碱做催化剂。

酰卤由羧酸合成, 因此水解反应用处很少。

2. 酸酐的水解

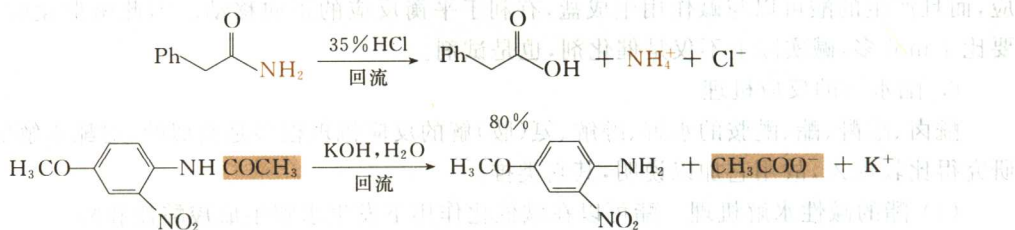
酸酐可以在中性、酸性、碱性溶液中水解, 酸酐不溶于水, 在室温水解很慢, 如果选择一合适的溶剂使成均相, 或加热使成均相, 不用酸碱催化, 水解也能进行, 如甲基丁烯二酸酐用理论量水加热至均相, 放置、固化, 得 2-甲基顺丁烯二酸:



3. 酰胺的水解

酰胺在酸或碱催化下可以水解为酸和氨(或胺), 反应条件比其它羧酸衍生物的强烈, 需要强

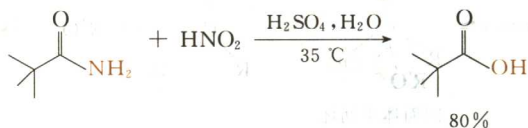
酸或强碱以及比较长时间的加热回流：



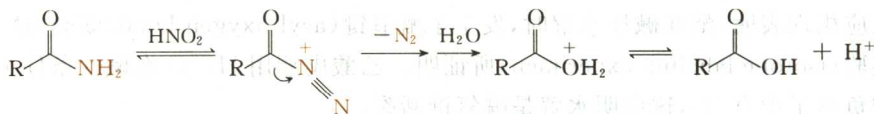
酸催化时，酸的作用除使酰胺的羰基质子化外，还可以中和平衡体系中产生的氨或胺，使它们成为铵盐，这样可使平衡向水解方向移动。碱催化是 OH^- 进攻羰基碳，同时将形成的羧酸中和成盐。

这个反应与酯一样，亦可用于鉴定酰胺，即通过酰胺水解，根据所得羧酸及氨(或胺)，来判断酰胺的结构。

有些酰胺有空间位阻，较难水解，如果用亚硝酸处理，可以在室温水解得到羧酸，产率较高：

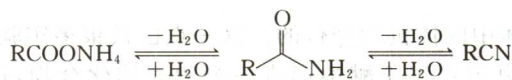


反应过程首先由 HONO 中的 NO^+ 与 $-\text{NH}_2$ 反应得 $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ (参看 17.8/1, 18.8.1)，然后 N_2 离去，酰基正离子与 H_2O 结合，再失去质子得羧酸：



4. 脞的水解

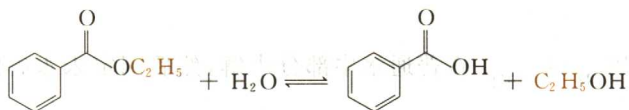
脞在酸或碱作用下加热，可水解为羧酸(参看 14.3.2)。酰胺加一分子水成为羧酸的铵盐，失一分子水即变为脞，它们之间的关系为



小心控制反应条件，可使脞水解为酰胺。

5. 酯的水解

酯水解产生一分子羧酸和一分子醇：



这是酯化反应的逆反应，因此酯水解反应最后也达到平衡。酯的水解比酰氯、酸酐困难，故需要

酸或碱催化,一般常用碱作催化剂,因为 OH^- 是较强的亲核试剂,容易与酯羰基碳发生亲核反应,而且产生的酸可以与碱作用生成盐,有利于平衡反应的正向移动。因此碱催化时,碱的用量要比1 mol多,碱实际上不仅是催化剂,也是试剂。

6. 酯水解的反应机理

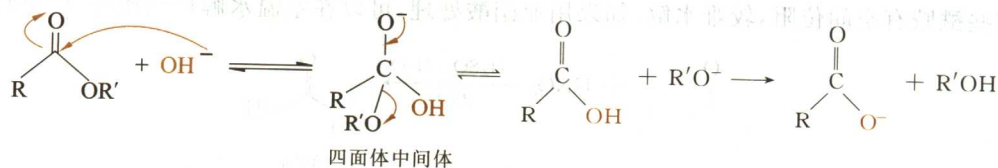
酰卤、酸酐、酯、酰胺的水解、醇解、氨(胺)解的反应机理很多是类似的,对酯水解的反应机理研究得比较深入,故用它加以说明,其它类推。

(1) 酯的碱性水解机理 酯可以在碱催化作用下发生水解生成羧酸盐和醇。



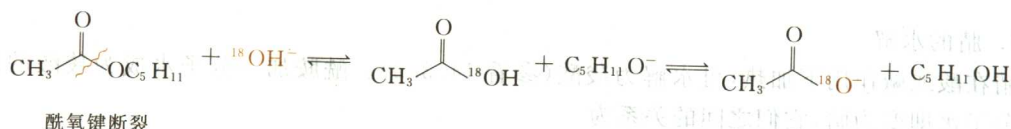
油脂在碱性条件下水解,生成脂肪酸(fatty acid)的钠(或钾)盐及甘油。日常用的肥皂就是高级脂肪酸的钠盐(参见 14.15.4),所以油脂的碱性水解也称为皂化反应(saponification)。

酯的碱性水解是通过亲核加成-消除机理(nucleophilic addition-elimination mechanism)完成的,具体过程如下:

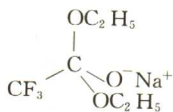


OH^- 先进攻酯羰基碳发生亲核加成,形成四面体中间体,然后消除 $^- \text{OR}'$,这两步反应均是可逆的,在四面体中间体上消除 OH^- ,得回原来的酯;消除 $^- \text{OR}'$,可以得羧酸。但由于该反应是在碱性条件下进行的,生成的羧酸可以和碱发生中和反应,从而移动了平衡。

上述反应机理表明,酯在碱性水解时,发生了酰氧键(acyl-oxygen bond)断裂,这一点已被同位素标记实验(isotope labeling experimen)所证明。乙酸戊酯用 H_2^{18}O 在碱性条件下水解,结果得到的羧酸负离子中有 ^{18}O ,这说明水解是酰氧键断裂:



酯的碱性水解也是按四面体中间体机理进行的。这一点已被很多实验证明。其中一个证据是三氟代乙酸乙酯与乙氧基负离子在正丁醚中形成一个四面体化合物,这已从红外光谱中得到了证实。



另外一个证据是用 $\text{R}-\overset{18}\text{O}=\text{C}-\text{OR}'$ 在普通水中部分水解,然后测定未水解酯中 ^{18}O 的含量,发现

酯中 ^{18}O 含量减少,即存在没有 ^{18}O 的酯。这个现象,可以从形成四面体中间体来解释: