



March

高等有机化学

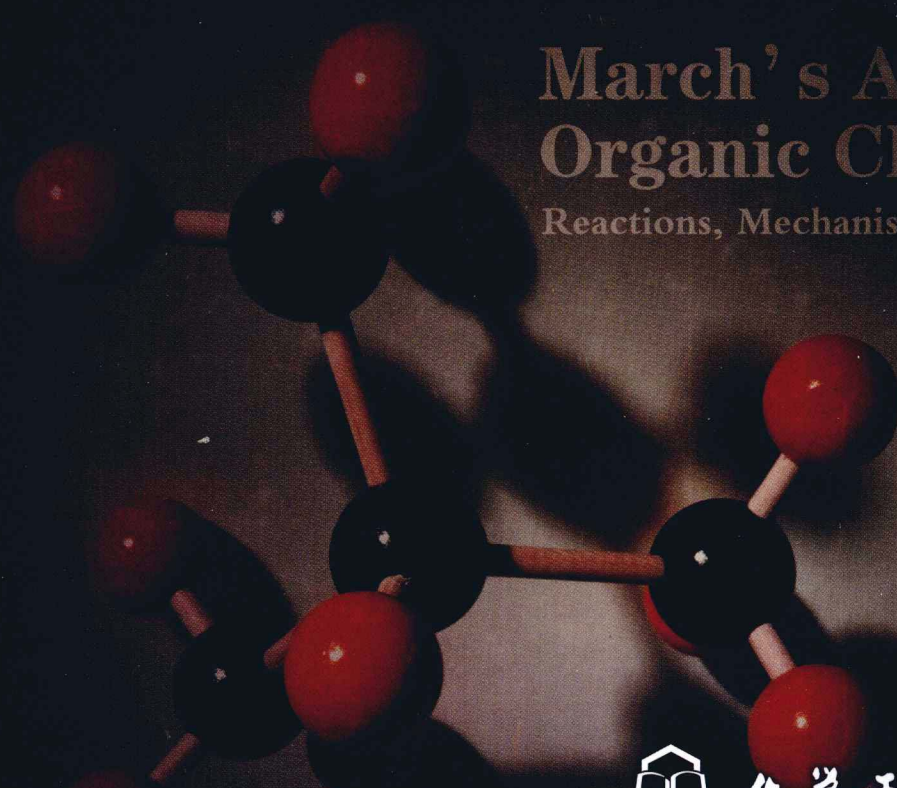
— 反应、机理与结构

Michael B. Smith Jerry March 编著

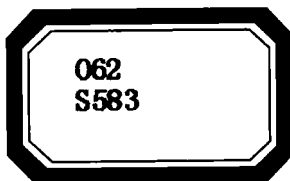
李艳梅 译

March's Advanced
Organic Chemistry
Reactions, Mechanisms, and Structure

原著第五版(修订)



化学工业出版社



March

高等有机化学

——反应、机理与结构

原著第五版 (修订)

Michael B. Smith Jerry March 编著

李榕梅 译

062

S583



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是 Michael B Smith 教授和 Jerry March 教授编著的《March's Advanced Organic Chemistry》第五版的修订版，是高等有机化学的经典教材。该书内容全面，条理清晰，通过有机化学日益发展的新方法、新技术系统地讲述有机化学的基本理论、并讲述如何运用新理论、新方法来解释有机化学反应中的新现象。书中根据反应类型给出了大量的反应并收集了大量的文献。本书适合作为高年级和研究生有机化学教材，低年级基础有机化学课程的教师用书，以及有机化学工具书。

图书在版编目 (CIP) 数据

March 高等有机化学——反应、机理与结构/ [美] 史密斯 (Smith, M. B.), 马奇 (March, J.) 编著; 李艳梅译.
—北京: 化学工业出版社, 2009.6

书名原文: March's Advanced Organic Chemistry

ISBN 978-7-122-05331-2

I. March... II. ①史...②马...③李... III. 有机化学
IV.062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 060279 号

March's Advanced Organic Chemistry, 5thed/by Michael B. Smith and Jerry March
ISBN 0-471-58589-0

Copyright©2001 by John Wiley & Sons. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons.

本书中文简体字版由 John Wiley & Sons 授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2005-0875

责任编辑: 李晓红 梁虹
责任校对: 陶燕华

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 化学工业出版社印刷厂

装订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 56¼ 字数 1631 千字 2010 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 168.00 元

版权所有 违者必究

译 序

翻译这本教材的想法始于3、4年前，其时《March 高等有机化学》这本书还只有第五版。在这段时间里，有机化学领域进展迅速，各种新的发现层出不穷。与此同时，这本教材也顺应学术界潮流推出了第六版，增补了大量的内容，整体结构也做了不少调整来反映新的发展。为了向读者更全面地展示新的内容和进展，我们的译本也在第六版的基础上做出了许多调整，也因此姗姗来迟。

正如本书原作者所言，本书注重有机化学学习中的三个基本方面：反应、机理和结构，旨在为学生提供现代有机化学领域的基础知识，并促使学生形成直接参考和理解文献的能力。而本书的结构也切实地反映了作者的想法，以反应类型来划分章节，意在以少量的化学原理来带动读者掌握大量的有机化学反应，形成符合现代化学研究思路的思维习惯和方法。而对于一些有机化学的特殊领域，本书只是略加叙述，希望进一步学习和了解的读者可以参考相关领域的专著和文献。

本书的内容，可以作为低年级研究生或者具有有机化学、物理化学基础知识的高年级本科生的教材，帮助他们比较全面地了解有机化学领域的知识和新近的发展，在本书的引导下一窥现代有机化学的门径；对于有经验的研究者，本书也可以作为一本系统归纳有机化学机理的参考书。

《March 高等有机化学》是一本经典的有机化学教材，她影响了几代人，能有幸翻译这本书是我的荣幸！在此，我要感谢我的学生和助理的帮助，尤其是陈媚莎、胡笛、陈光林、刘倩和许丽！还要感谢化学工业出版社编辑的鼓励和耐心！

最后，谨祝本书的读者能够在各自的学习和研究中取得更好的成绩。

译 者
2009 年 11 月

前 言

有机化学的知识在多个前沿领域不断地蓬勃发展。新的期刊不断涌现，老期刊则加快了发行频率或增加了刊登论文的数量。为了反映这一趋势，我们对这本书进行了彻底改编，对第四版中保留的每个专题都进行了更新，第五版全书的每一页都或多或少地进行了修改。同时还增补了 2800 余篇新参考文献，删去了少数相比较老的文献。对于主要作者相同的一系列工作的文献，我们只保留了较新的，更早的文献读者可以参阅本书中新文献的引文。第五版的结构与前面的版本基本上相同，在内容组织上作了少量的修改。第五版增加了 41 节新的内容，删去了 54 节旧的内容。被删除章节中的内容基本上被合并或者移到其它章节。新的章节反映了有机化学新的进展。典型的例子包括：**10-20**（硅烷的羟基化），**15-36**（自由基环化），**15-47**（芳环上的双羟基化），以及 **19-15**（亚甲基氧化为 OH，O₂CR 或者 OR）。有的原有章节被拆开以反映新的发展。例如：Diels-Alder 反应被分为一般的反应（**15-58**）和杂原子 Diels-Alder 反应（**15-59**）；羧醛缩合反应被分为常规的羧醛缩合反应（**16-38**）和 Mukaiyama 羧醛缩合反应（**16-39**）；卤代烃与金属有机化合物的反应部分被拆分为卤代烃与第 I 族与 II 族金属组成的金属有机化合物试剂的反应（**10-94**），卤代烷与有机铜试剂的反应（**10-95**），卤代烷与其它金属有机化合物的反应（**10-96**）。与此前出版的四版一样，这一版本也定位为具有大学本科水平的有机化学与物理化学知识的学生选修的高等有机化学课程的教材。

与前几版的目的一致的是，本书仍将同时注重有机化学学习中的三个基本方面：反应、机理和结构。以本书为基础完成高等有机化学课程学习的学生应该具有现代基础有机化学的基础知识，从而具备直接参考文献的能力。对于有机化学的一些主要的特殊领域（如萜类、糖、蛋白质、许多金属有机试剂、组合化学、聚合反应与电化学反应、类固醇等），有些在本书中只作简单介绍，有些则未加赘述。我赞同 March 教授的观点，认为有关上述领域的课程应该在研究生一年级以后，在学生选修相关课程之后，或者直接在阅读其它优秀书籍或综述中，掌握了化学的基本原理的情况下开设。此外，这些领域所包含的内容十分丰富，已经超出本书的涵盖范围。

本书依据反应的类型来组织内容，以使得学生们能够通过少数的原理掌握数量庞大的有机化学反应。因此本书的反应机理部分（下篇）被分为十章（第 10 章至第 19 章），每章都介绍了一种不同类型的反应。在每一章的第一部分中，介绍反应活性和反应方向，以及基本的反应机理。第二部分则由数个小节组成，每个小节对应相应的反应，在每个小节中对每个反应的适用范围和反应机理加以讨论，各节的编号可用于替代反应名称。由于某些类别化合物（如醛，酮）的制备方法可能并不在同一处介绍，我们还在附录 B 中给出了一些种类的化合物合成方法索引。每一个反应后面都尽可能列出相应的 *Organic Syntheses* 中的参考文献。因此对于大多数反应而言，学生都能从 *Organic Syntheses* 中获取实际反应的例子。需要提醒读者的是，各版的反应编号并不相同，第五版的许多部分和第四版也并不完全对应。例如，第四版的硼氢化反应编号为 **15-12**，而在第五版中为 **15-16**。

上篇中，前五章主要讨论有机化合物的结构，为后面反应机理的理解提供了必要的基础知识，同时本身也是十分重要的部分。此后两章主要介绍反应机理概论，其中一章介绍常规化学反应机理，另一章介绍光化学反应机理。最后还利用另外两章的篇幅介绍了有关反应机理的更多背景知识。

除了对反应、机理和结构的学习，学生还应该对有机化学文献有一定的了解。在附录 A 中，用一章的篇幅对这一方面进行了介绍。当然，可能很多教师希望在课程开始的时候介绍这部分知识。

这本书包括了从第三版开始介绍的 IUPAC 有机转化命名法。由于第三版出版后，相应的命名法为了能够涵盖新的反应类型而有所扩展，我们在本版中更多地使用了新的命名法。此外，IUPAC 发布了一个新的描述反应机理的命名系统，同时一些较简单的描述方法也被列出。

有机化学涉及基本结构、反应和反应机理，编写有机化学这样丰富内容的学科的教材，显然不可能在包罗万象的同时也做到内容深入。即使能够做到，恐怕也没有必要这样做。然而，学生经常希望自己对某一专题进行深究。因此我们也力图能让读者得以了解 1965 年以来各方面的综述文献或书籍。

出于这个目的，我们希望本书同时能够成为它所涵盖的领域内二级文献的（1965年以来）索引。而且，在研究生课程中，学生们也应该被鼓励去查阅一些原始文献。为此目的，本书共计引用了12000篇文章。

我们将这本书定位为具有研究生水平的学生为期一年的课程采用的教材。然而对于在至少修过一年的基础有机化学以及最好修过物理化学的高年级本科学生中开设的高等有机化学课程，本书也是适用的。本书也可以省去其中大部分内容，缩为一个学期的课程。当然，即使对于一年的课程来说，本书所涵盖的内容仍多于讲授所需要的，忽略其中的一些章节不会丧失其连贯性。

读者会发现，本书包含了研究生一年级的有机化学和物理化学课程的资料。在大多数情况下本书更深入地加以讨论，并列出了相关的引用文献，这些是一年级教材中所没有的。根据我的经验，结束一年课程学习的学生对这些知识的印象难免变得模糊，而在另一体系之下对这些知识进行回顾往往使他们受益匪浅。笔者希望本书根据反应和机理对知识的组织能够为学生对知识的记忆和理解略尽绵力。在任何课程中，由于学生已经学习过相关领域，或者学生所选修的其它课程涵盖了本书的一部分，教师完全可以忽略本书中的一些章节。第1、4、7章属于这种类型。

尽管这是一本教科书，我们也希望它具有一定的参考价值。学生在准备资格考试或者进行有机化学实验过程中可能会发现，本书下篇中包括了反应机理相关材料的归纳，以及约580个反应的介绍。这些材料按照反应类型，以及反应中破坏和形成键的种类编号排列。本书具有参考价值的还包括前面提到的按照化合物种类编制的合成方法索引（附录B）以及每个反应的所有 *Organic Syntheses* 中的参考文献。

任何一位编写此类书的人都会面临如何选择单位制的问题，因为国际单位制往往和参考文献中习惯使用的不一致。其中两个情况就是能量的单位和键长的单位。IUPAC规定能量的单位为焦耳，这一单位也被广大期刊所接受。然而在美国期刊上，有些有机化学家发表论文时习惯使用卡路里作为单位，近期这一现象并没有改变的迹象。由于此书的前版在美国内外都被广泛使用，我决定采取两种单位并用的办法。键长的问题相对就比较容易了，虽然IUPAC并未推荐Å为长度单位，除了少数论文使用了pm作为键长长度单位，全世界无论是有机化学还是晶体学杂志中键长几乎都以Å为单位。本书于是仅使用Å作为单位。

在此谨向那些 March 教授在前四版中提到并致谢的化学家们做出的贡献表示感谢。

同时要特别感谢 John Wiley & Sons 出版社的 STM 部门、Darla Henderson 博士、Shirley Thomas 与 Jeannette Stiefel 以及 Wiley 公司的其他编辑，他们为在此书从初稿到最后成书的过程中付出了细致辛勤的劳动。我还要特别感谢曾与 March 教授合作的 Ted Hoffman 编辑，没有他的工作就不会有本书的第五版。同样感谢写信给 March 教授指出前面数版书中的谬误或者提出其它建议的读者。我们也非常欢迎这样的来信。

在此我衷心地希望本书的读者能够直接和我联系，指出本书中的谬误，对本书进行评论，以为下一版的编写做准备。我希望第五版将保持 March 教授从第一版开始就建立的传统风格。

我的电子邮箱是 smith@nucleus.chem.uconn.edu，主页是 <http://orgchem.chem.uconn.edu/home/mbs-home.html>。

最后，我还要感谢我的妻子 Sarah 和儿子 Steven，他们的耐心和理解使我得以完成此书。没有他们的支持，这项工作不可能完成。

Michael B. Smith
写于 Storrs, Connecticut

目 录

上 篇

第 1 章 定域化学键	2	第 3 章 比共价键弱的作用	47
1.1 共价成键	2	3.1 氢键	47
1.2 多价态	3	3.2 π - π 相互作用	49
1.3 杂化	3	3.3 加合化合物	49
1.4 多重键	4	3.3.1 电子供体-受体 (EDA) 复合物	50
1.5 光电子能谱	5	3.3.2 冠醚复合物和穴状化合物	51
1.6 分子电子结构	6	3.3.3 包含化合物	52
1.7 电负性	7	3.3.4 环糊精	53
1.8 偶极矩	8	3.3.5 索烃和轮烷	54
1.9 诱导效应和场效应	9	3.3.6 葫芦 [n] 脲基陀螺烷	55
1.10 键长	10	参考文献	55
1.11 键角	11	第 4 章 立体化学	60
1.12 键能	11	4.1 光学活性与手性	60
参考文献	13	4.1.1 旋光度与测量条件的关系	61
第 2 章 离域化学键	16	4.1.2 什么样的分子具有光学活性?	61
2.1 离域键	17	4.1.3 手性中心的产生	65
2.1.1 含离域键化合物的键能和键长	17	4.1.4 Fischer 投影式	65
2.1.2 含有离域键分子的种类	18	4.1.5 绝对构型	66
2.1.3 交叉共轭	19	4.2 Cahn-Ingold-Prelog 体系	66
2.1.4 共振规则	20	4.3 测定构型的方法	67
2.1.5 共振效应	21	4.3.1 光学活性的产生	69
2.1.6 共振的位阻效应和张力的影响	21	4.3.2 含有不止一个手性中心的分子	70
2.1.7 $p\pi$ - $d\pi$ 键: 内络盐	22	4.3.3 不对称合成	71
2.2 芳香性	23	4.3.4 拆分的方法	73
2.2.1 六元环	24	4.3.5 光学纯度	75
2.2.2 五元、七元和八元环	25	4.4 顺反异构	75
2.2.3 其它含有芳香六隅体的体系	27	4.4.1 由双键引起的顺反异构	76
2.2.4 交替的和非交替的烃	27	4.4.2 单环化合物的顺反异构	77
2.2.5 电子数不是六的芳香体系	28	4.4.3 稠环和桥环系的顺反异构	78
2.2.6 双电子体系	28	4.4.4 外-内异构	78
2.2.7 四电子体系: 反芳香性	29	4.4.5 对映异位和非对映异位的原子、 基团和面	79
2.2.8 八电子体系	30	4.4.6 立体专一性和立体选择性合成	80
2.2.9 十电子体系	31	4.5 构象分析	80
2.2.10 超过十个电子的体系: $4n+2$ 电子	31	4.5.1 开链体系构象	81
2.2.11 超过十个电子的体系: $4n$ 电子	33	4.5.2 六元环构象	83
2.2.12 其它芳香化合物	35	4.5.3 含杂原子的六元环构象	85
2.3 超共轭	35	4.5.4 其它环构象	85
2.4 互变异构	36	4.6 分子力学	86
2.4.1 酮-烯醇互变异构	36	4.7 张力	87
2.4.2 其它质子迁移互变异构	37	4.7.1 小环中的张力	87
2.4.3 原子价互变异构	38	4.7.2 其它环中的张力	89
参考文献	38		

4.7.3 不饱和环	90	6.2.4 同位素标记	137
4.7.4 无法避免拥挤所导致的张力	91	6.2.5 立体化学证据	137
参考文献	93	6.2.6 动力学证据	137
第5章 碳正离子、碳负离子、自由基、卡宾和氮烯	104	6.2.7 同位素效应	140
5.1 碳正离子	104	参考文献	142
5.1.1 命名	104	第7章 有机化学中的辐射过程	145
5.1.2 稳定性和结构	104	7.1 光化学	145
5.1.3 非典型碳正离子	107	7.1.1 激发态和基态	145
5.1.4 碳正离子的产生和湮灭	107	7.1.2 单线态和三线态：“禁阻”跃迁	146
5.2 碳负离子	108	7.1.3 激发类型	146
5.2.1 稳定性和结构	108	7.1.4 激发态的命名和性质	147
5.2.2 金属有机化合物的结构	111	7.1.5 光解	148
5.2.3 碳负离子的产生和湮灭	113	7.1.6 激发态分子的猝灭：物理过程	148
5.3 自由基	114	7.1.7 激发态分子的猝灭：化学过程	150
5.3.1 稳定性和结构	114	7.1.8 光化学反应机理的确定	152
5.3.2 自由基的产生和湮灭	117	7.2 声化学	152
5.3.3 自由基离子	118	7.3 微波化学	153
5.4 卡宾	118	参考文献	154
5.4.1 稳定性和结构	118	第8章 酸和碱	158
5.4.2 卡宾的产生和湮灭	119	8.1 Bronsted理论	158
5.5 氮烯	121	8.2 质子转移反应的机理	161
参考文献	121	8.3 溶剂酸性的测量	162
第6章 机理及其测定方法	130	8.4 酸碱催化	163
6.1 机理	130	8.5 Lewis酸和碱：软硬酸碱理论	164
6.1.1 反应机理的类型	130	8.6 结构对酸碱强度的影响	165
6.1.2 反应类型	130	8.7 介质对酸碱强度的影响	169
6.1.3 反应的热力学要求	131	参考文献	170
6.1.4 反应的动力学要求	132	第9章 结构和介质对反应性的影响	175
6.1.5 关环反应的Baldwin规则	133	9.1 共振效应和场效应	175
6.1.6 动力学和热力学控制	134	9.2 位阻效应	176
6.1.7 Hammond假说	134	9.3 结构对反应性影响的定量计算	177
6.1.8 微观可逆性	135	9.4 介质对反应性和反应速率的影响	181
6.1.9 Marcus理论	135	9.4.1 高压	181
6.2 确定机理的方法	136	9.4.2 水溶液及其它非有机溶剂	181
6.2.1 产物的鉴定	136	9.4.3 离子溶剂	182
6.2.2 确定中间体的存在	136	9.4.4 无溶剂反应	182
6.2.3 催化的研究	137	参考文献	182

下 篇

1 对不同转化的IUPAC命名法	188	10.1.7 借助 π 键和 σ 键的邻基参与：非经典碳正离子	200
2 IUPAC制定的表示机理的符号	189	10.1.8 S_Ni 机理	206
3 有机合成参考条目	190	10.1.9 烯丙位碳上的亲核取代：烯丙位重排	206
参考文献	190	10.1.10 三角形脂肪碳上的亲核取代：四面体机理	207
第10章 脂肪族亲核取代反应	191	10.1.11 在双键碳上的亲核取代	209
10.1 机理	191	10.2 反应性	211
10.1.1 S_N2 机理	191	10.2.1 底物结构的影响	211
10.1.2 S_N1 机理	193	10.2.2 亲核试剂的影响	215
10.1.3 S_N1 机理中的离子对	195	10.2.3 离去基团的影响	217
10.1.4 混合 S_N1 和 S_N2 机理	196		
10.1.5 SET机理	197		
10.1.6 邻基参与机理	198		

10.2.4	反应介质的影响	220	10.3.2	硫亲核试剂	242
10.2.5	相转移催化	222	10-37	SH 进攻烷基碳: 硫醇的形成	242
10.2.6	影响反应性的外部手段	223	10-38	S 进攻烷基碳: 硫醚的形成	242
10.2.7	两可亲核试剂: 区域选择性	224	10-39	SH 或 SR 进攻酰基碳	243
10.2.8	两可底物	225	10-40	二硫化物的生成	243
10.3	反应	226	10-41	Bunte 盐的生成	244
10.3.1	氧亲核试剂	226	10-42	亚磺酸盐的烷基化	244
10.3.1.1	OH 进攻烷基碳	226	10-43	烷基硫氰酸酯的生成	244
10-1	卤代烷的水解	226	10.3.3	氮亲核试剂	244
10-2	偕二卤代物的水解	226	10.3.3.1	NH ₂ 、NHR 或 NR ₂ 进攻烷	
10-3	1,1,1-三卤化物的水解	226	基碳	244	
10-4	无机酸烷基酯的水解	227	10-44	胺的烷基化	244
10-5	重氮酮的水解	227	10-45	胺的 N-芳基化	245
10-6	缩醛、烯醇酯及类似化合物的水解	227	10-46	氨基取代烷基的反应	245
10-7	环氧化物的水解	229	10-47	转氨基反应	246
10.3.1.2	OH 进攻酰基碳	229	10-48	转酰胺反应	246
10-8	酰卤的水解	229	10-49	重氮化合物将胺烷基化	246
10-9	酸酐的水解	229	10-50	环氧化物的胺化	246
10-10	羧酸酯的水解	229	10-51	氧杂环丁烷的胺化	247
10-11	酰胺的水解	232	10-52	吡丙啶的胺化	247
10.3.1.3	OR 进攻烷基碳	234	10-53	烷烃的胺化	247
10-12	利用卤代烃的烷基化: Williamson 反应	234	10-54	异腈的合成	247
10-13	形成环氧化物 (分子内 Williamson 醚合成)	234	10.3.3.2	酰基碳被 NH ₂ 、NHR 或 NR ₂ 进攻	247
10-14	使用无机酯的烷基化反应	234	10-55	酰卤对胺的酰基化	247
10-15	用重氮化合物烷基化	235	10-56	酐对胺的酰基化	248
10-16	醇的脱水	235	10-57	羧酸对胺的酰基化	248
10-17	醚交换反应	235	10-58	羧酸酯对胺的酰基化	249
10-18	环氧化物的醇解	236	10-59	用酰胺酰基化胺	250
10-19	使用氧镧盐烷基化	236	10-60	用其它羧酸衍生物酰基化胺	250
10-20	硅烷的羧基化	236	10.3.3.3	NHCOR 进攻	250
10.3.1.4	OR 进攻酰基碳	236	10-61	酰胺及酰亚胺的 N-烷基化或 N-芳基化	250
10-21	酰卤的醇解	236	10-62	酰胺和酰亚胺的 N-酰基化	251
10-22	酸酐的醇解	237	10.3.3.4	其它氮亲核试剂	251
10-23	羧酸的酯化	237	10-63	由环氧化物生成吡丙啶	251
10-24	羧酸酯的醇解: 酯交换反应	238	10-64	硝基化合物的生成	251
10-25	酰胺的醇解	239	10-65	叠氮化物的形成	252
10.3.1.5	OCOR 进攻烷基碳	239	10-66	异氰酸酯和异硫氰酸酯的形成	252
10-26	羧酸盐的烷基化	239	10-67	氧化偶氮化合物的形成	252
10-27	用酸酐裂解醚	240	10.3.4	卤素亲核试剂	252
10-28	用重氮化物烷基化羧酸	240	10.3.4.1	进攻烷基碳	252
10.3.1.6	OCOR 进攻羰基碳	240	10-68	卤素交换	252
10-29	用酰卤酰基化羧酸	240	10-69	由硫酸酯和磺酸酯生成卤代烷	253
10-30	用羧酸酰基化羧酸	240	10-70	由醇形成卤代烷	253
10.3.1.7	其它氧亲核试剂	241	10-71	由醚形成卤代烷	254
10-31	氧镧盐的形成	241	10-72	环氧化物形成卤代醇	254
10-32	过氧化物和氢过氧化物的制备	241	10-73	碘化锂裂解羧酸酯	255
10-33	无机酯的制备	241	10-74	重氮酮到 α -卤代酮的转化	255
10-34	胺转化成醇	242	10-75	胺到卤化物的转化	255
10-35	有机无机酸混合酸酐的制备	242	10-76	三级胺到氰基胺的转化: von Braun 反应	255
10-36	肟的烷基化	242			

10.3.4.2 进攻羰基碳	255	衍生物	276
10-77 由羧酸形成酰卤	255	10.3.6.2 进攻酰基碳	277
10-78 由羧酸衍生物生成酰卤	255	10-114 有机金属化合物将酰卤转化为酮	277
10.3.5 氢亲核试剂	256	10-115 有机金属化合物将酸酐、羧酸酯或 酰胺转化为酮	278
10.3.5.1 进攻羰基碳	256	10-116 酰卤的偶联	278
10-79 卤代烷的还原	256	10-117 含有活泼氢碳的酰化	278
10-80 甲基磺酸酯及类似化合物的还原	257	10-118 由羧酸酯酰化羧酸酯: Claisen 和 Dieckmann 缩合	279
10-81 醇的氢解	257	10-119 羧酸酯酰化酮和腈	280
10-82 酯的氢解 (Barton-McCombie 反应)	258	10-120 羧酸盐的酰化	280
10-83 腈的氢解	258	10-121 酰基氰的制备	280
10-84 氢取代烷氧基	258	10-122 重氮酮的制备	280
10-85 环氧化物的还原	258	10-123 脱羧成酮反应	280
10-86 羧酸酯的还原裂解	258	10.3.7 对磺酰基硫原子的亲核取代	281
10-87 C—N 键的还原	259	10-124 被 OH 进攻: 磺酸衍生物的水解	281
10-88 脱硫反应	259	10-125 被 OR 进攻: 磺酸酯的形成	281
10.3.5.2 进攻酰基碳	260	10-126 被氮进攻: 磺胺的形成	282
10-89 酰卤的还原	260	10-127 被卤素进攻: 磺酰卤的形成	282
10-90 将羧酸、酯和酐还原为醛	260	10-128 被氢进攻: 磺酰氯的还原	282
10-91 将酰胺还原为醛	260	10-129 被碳进攻: 砷的制备	282
10.3.6 碳亲核试剂	261	参考文献	282
10.3.6.1 进攻烷基碳	261	第 11 章 芳香亲电取代反应	322
10-92 与硅烷偶联	261	11.1 机理	322
10-93 卤代烷的偶联: Wurtz 反应	261	11.1.1 芳基正离子机理	322
10-94 卤代烷和磺酸酯与第 1 族 (I A) 和第 2 族 (II A) 有机金属试剂的反应	262	11.1.2 S_E1 机理	325
10-95 卤代烷和磺酸酯与有机铜试剂的 反应	263	11.2 定位和反应性	325
10-96 卤代烷和磺酸酯与其它金属有机 试剂的反应	264	11.2.1 单取代苯环的定位效应和反应性	325
10-97 以卤化物为底物的烯丙基和炔丙基 偶联	265	11.2.2 邻/对位产物比率	326
10-98 金属有机试剂与硫酸酯、磺酸、亚 砷和砷的偶联	266	11.2.3 ipso 进攻	327
10-99 醇的偶联	266	11.2.4 多取代苯环的定位效应	327
10-100 金属有机试剂与羧酸酯的偶联	266	11.2.5 其它环体系的定位效应	328
10-101 金属有机试剂与含醚键化合物的 偶联	267	11.2.6 底物反应性的定量处理	329
10-102 金属有机试剂与环氧化物的反应	267	11.2.7 亲电试剂反应性的定量处理: 选择 性关系	330
10-103 金属有机化合物与吡啶的反应	268	11.2.8 离去基团的影响	331
10-104 有一个活泼 H 的 α -C 的烷基化	268	11.3 反应	332
10-105 酮、醛、腈和羧酸酯的烷基化	270	11.3.1 氢在简单取代反应中作为离去 基团	332
10-106 羧酸盐的烷基化	272	11.3.1.1 氢作为亲电试剂	332
10-107 杂原子 α 位的烷基化: 1,3-二噻烷的 烷基化	272	11-1 氢氘交换或氘代	332
10-108 二氢-1,3-噻的烷基化: 醛、酮和羧 酸的 Meyers 合成	273	11.3.1.2 氮亲电试剂	332
10-109 用三烷基硼烷烷基化	274	11-2 硝化或脱氢硝化	332
10-110 炔基碳上的烷基化	274	11-3 亚硝基化或脱氢亚硝化	333
10-111 腈的制备	275	11-4 重氮盐偶联反应	334
10-112 卤代烷直接转化为醛酮	275	11-5 直接引入重氮基	334
10-113 卤代烷、醇、烷烃转化为羧酸及其 衍生物	276	11-6 胺化或胺化脱氢	334

11.3.1.4 卤素亲电试剂	336	12.1 反应机理	361
11-11 卤化	336	12.1.1 双分子反应机理: S_E2 和 S_Ei	361
11.3.1.5 碳亲电试剂	338	12.1.2 S_E1 机理	363
11-12 Friedel-Crafts 烷基化反应	338	12.1.3 伴随双键迁移的亲电取代	364
11-13 Friedel-Crafts 芳基化反应: Scholl 反应	340	12.1.4 其它机理	365
11-14 Friedel-Crafts 酰基化反应	340	12.2 反应性	365
11-15 用二取代甲酰胺甲酰化	341	12.3 反应	366
11-16 用氰化锌和 HCl 甲酰化: Gatterman 反应	342	12.3.1 氢作为离去基团	366
11-17 用氯仿甲酰化: Reimer-Tiemann 反应	342	12.3.1.1 氢作为亲电试剂	366
11-18 甲酰化反应	343	12-1 氢交换	366
11-19 用碳酸酐卤羧化	343	12-2 双键的迁移	366
11-20 用 CO_2 羧化: Kolbe-Schmitt 反应	343	12-3 酮-烯醇异构化	368
11-21 酰胺化	343	12.3.1.2 卤原子亲电试剂	369
11-22 羟烷基化或脱氢羟烷基化	344	12-4 醛和酮的卤代	369
11-23 含羰基化合物的成环脱水	344	12-5 羧酸和酰卤的卤代反应	370
11-24 卤烷化或者脱氢卤烷化	344	12-6 亚砷和砷的卤代反应	371
11-25 氢烷基化	345	12.3.1.3 氮亲电试剂	371
11-26 硫烷基化	345	12-7 脂肪重氮盐偶联反应	371
11-27 用腈酰基化: Hoesch 反应	345	12-8 含活泼氢碳上的亚硝化反应	371
11-28 氧化或脱氢氧化	345	12-9 重氮化合物的直接形成	372
11.3.1.6 氧亲电试剂	346	12-10 将酰胺转化为 α -叠氮酰胺	372
11-29 羟基化或脱氢羟基化	346	12-11 活化位点的直接胺化	372
11.3.1.7 金属亲电试剂	346	12-12 氮烯的插入反应	373
11.3.2 氢在重排反应中作为离去基团	346	12.3.1.4 硫亲电试剂	373
11.3.2.1 从氧离去的基团	346	12-13 酮和酯的亚磺酰化、磺化和硒化	373
11-30 Fries 重排	346	12.3.1.5 碳亲电试剂	374
11.3.2.2 从氮离去的基团	347	12-14 脂肪碳的酰化	374
11-31 硝基的迁移	347	12-15 将醛转化为 β -碳基酯或酮	374
11-32 亚硝基的迁移: Fischer-Hepp 重排	347	12-16 氰化作用	374
11-33 芳基偶氮基的迁移	348	12-17 烷烃的烷基化	375
11-34 卤原子的迁移: Orton 重排	348	12-18 Stork 烯胺反应	375
11-35 烷基的迁移	348	12-19 卡宾的插入反应	376
11.3.3 其它离去基团	348	12.3.1.6 金属亲电试剂	377
11.3.3.1 碳离去基团	348	12-20 利用有机金属化合物的金属化 作用	377
11-36 Friedel-Crafts 烷基化的逆反应	348	12-21 利用金属和强碱的金属化作用	378
11-37 芳醛的脱羧	349	12-22 从烯醇盐到烯醇硅醚的转化	379
11-38 芳酸的脱羧	349	12.3.2 金属作为离去基	379
11-39 Jacobsen 反应	350	12.3.2.1 氢作为亲电试剂	379
11.3.3.2 氧离去基团	350	12-23 金属被氢置换	379
11-40 脱氧	350	12.3.2.2 氧亲电试剂	379
11.3.3.3 硫离去基团	350	12-24 有机金属试剂与氧的反应	379
11-41 脱磺化或脱磺化氢化	350	12-25 有机金属试剂与过氧化物的反应	380
11.3.3.4 卤原子离去基	351	12-26 三烷基硼烷氧化为硼酸酯	380
11-42 脱卤化或者脱卤加氢	351	12.3.2.3 硫亲电试剂	380
11-43 有机金属化合物的形成	351	12-27 格氏试剂转变为硫化物	380
11.3.3.5 金属离去基团	351	12.3.2.4 卤素亲电试剂	380
11-44 有机金属化合物的水解	351	12-28 卤素去金属化	380
参考文献	351	12.3.2.5 氮亲电试剂	381
第 12 章 烷基、烯基和炔基的取代反应 (亲电的和金属有机的反应)	361	12-29 有机金属化合物转变为胺	381
		12.3.2.6 碳亲电试剂	382
		12-30 有机金属化合物转变为酮、醛、羧	

酸酯或酰胺	382	13-1 氢氧根取代卤原子	409
12-31 腈-去金属化	382	13-2 磺酸盐的碱熔融	410
12.3.2.7 金属亲电试剂	383	13-3 被 OR 或者 OAr 取代	410
12-32 金属置换金属	383	13.3.1.2 硫亲核试剂	410
12-33 用金属卤化物进行金属置换	383	13-4 被 SH 或 SR 取代	410
12-34 用有机金属化合物进行金属置换	383	13.3.1.3 氮亲核试剂	411
12.3.3 卤原子作为离去基团	384	13-5 被 NH ₂ 、NHR 或 NR ₂ 取代	411
12.3.3.1 氢作为亲电试剂	384	13-6 氨基取代羟基的反应	411
12-35 卤代烷的还原	384	13.3.1.4 卤素亲核试剂	412
12.3.3.2 金属亲电试剂	384	13-7 卤原子的引入	412
12-36 金属-去卤化	384	13.3.1.5 氢作为亲核试剂	412
12-37 金属有机化合物中的金属置换卤 原子	385	13-8 苯酚和其它苯烷基化合物的还原	412
12.3.4 碳离去基团	385	13-9 卤化物以及硝基化物的还原	412
12.3.4.1 碳碳键断裂的同时形成羰基	385	13.3.1.6 碳亲核试剂	412
12-38 脂肪酸的脱羧	386	13-10 Rosenmund-von Braun 反应	412
12-39 醇盐的裂解	387	13-11 金属有机化合物与芳基卤化物、芳基 醚以及羧酸酯的偶联反应	413
12-40 羧基被酰基的置换	387	13-12 含有活泼氢碳原子的芳基化	413
12.3.4.2 酰基断裂	387	13-13 芳基转化为羧酸、羧酸衍生物、醛 和酮	414
12-41 β-酮酸酯和 β-二酮的碱性断裂	387	13-14 Ullmann 反应	414
12-42 卤仿反应	388	13.3.2 氢作为离去基团	415
12-43 不能烯醇化的酮的断裂	388	13-15 烷基化和芳基化	415
12-44 Haller-Bauer 反应	388	13-16 含氮杂环化合物的胺化	415
12.3.4.3 其它断裂	388	13.3.3 氮作为离去基团	416
12-45 烷烃的断裂	388	13-17 羟基取代重氮基	416
12-46 脱氰化	388	13-18 被含硫基团取代	416
12.3.5 氮上的亲电取代反应	389	13-19 碘原子取代重氮基团	416
12-47 重氮化	389	13-20 Schiemann 反应	416
12-48 肼转化为叠氮化物	390	13-21 硝基的取代反应	417
12-49 N-亚硝基化	390	13.3.4 重排反应	417
12-50 胺转化为偶氮化合物	390	13-22 von Richter 重排	417
12-51 亚硝基化合物转化为氧化偶氮化 合物	390	13-23 Sommelet-Hauser 重排反应	418
12-52 N-卤化	391	13-24 芳基羟胺的重排	418
12-53 胺和 CO 或 CO ₂ 的反应	391	13-25 Smiles 重排	418
参考文献	391	参考文献	419
第 13 章 芳香族化合物的取代反应(亲核 的反应和金属有机的反应)	404	第 14 章 自由基取代	426
13.1 反应机理	404	14.1 机理	426
13.1.1 S _N Ar 机理	404	14.1.1 自由基机理概述	426
13.1.2 S _N 1 机理	405	14.1.2 自由基取代机理	427
13.1.3 苯炔机理	406	14.1.3 芳香底物取代的机理	427
13.1.4 S _{RN} 1 机理	407	14.1.4 自由基反应中的邻基促进	428
13.1.5 其它机理	407	14.2 反应性	428
13.2 反应活性	407	14.2.1 脂肪族底物的反应性	428
13.2.1 底物结构的影响	407	14.2.2 桥头碳的反应性	430
13.2.2 离去基团的影响	409	14.2.3 芳香底物的反应性	431
13.2.3 亲核试剂的影响	409	14.2.4 自由基的反应性	431
13.3 反应	409	14.2.5 溶剂对反应性的影响	432
13.3.1 所有离去基团(不包括氢 和 N ₂ ⁺)	409	14.3 反应	432
13.3.1.1 氧亲核试剂	409	14.3.1 氢作为离去基团	432
		14.3.1.1 被卤原子取代	432
		14-1 烷基碳上的卤代	432

14-2 烯丙位和苄位的卤代	434	参考文献	450
14-3 醛的卤代	435	第 15 章 不饱和碳-碳键的加成反应	461
14.3.1.2 被氧取代	435	15.1 反应机理	461
14-4 脂肪碳上羟基化	435	15.1.1 亲电加成反应	461
14-5 在芳香碳上羟基化	436	15.1.2 亲核加成反应	463
14-6 醛被氧化为羧酸	436	15.1.3 自由基加成反应	464
14-7 环醚的形成	437	15.1.4 环状机理	465
14-8 氢过氧化物的形成	438	15.1.5 共轭体系的加成反应	465
14-9 过氧化物的形成	439	15.2 定位与反应性	466
14-10 酰氧化	439	15.2.1 反应性	466
14.3.1.3 被硫取代	440	15.2.2 定位	468
14-11 氯磺化	440	15.2.3 立体化学取向	469
14.3.1.4 被氮取代	440	15.2.4 环丙烷的加成	470
14-12 烷烃的硝化	440	15.3 反应	471
14-13 醛直接转变为酰胺	440	15.3.1 双键和叁键的异构化	471
14-14 烷烃碳的酰胺化和胺化	440	15-1 异构化	471
14.3.1.5 被碳取代	440	15.3.2 氢加到一端的反应	471
14-15 在敏感位点的简单偶联	441	15.3.2.1 卤原子加到另一端	471
14-16 炔的偶联	441	15-2 卤化氢加成	471
14-17 用重氮盐芳基化芳香族化合物	442	15.3.2.2 氧加成到另一端	472
14-18 活化烯烃被重氮盐芳基化; Meerwein 芳基化	442	15-3 双键上的水合反应	472
14-19 有机钯化合物对烯烃的芳基化和烷 基化; Heck 反应	443	15-4 叁键上的水合反应	473
14-20 利用乙烯锡烷基化和芳基化烯烃; Stille 反应	443	15-5 加成醇和酚	474
14-21 过氧化物烷基化和芳基化芳香族 化合物	444	15-6 与羧酸加成形成酯	474
14-22 芳香族化合物的光化学芳基化	444	15.3.2.3 硫加到另一端	475
14-23 含氮杂环的烷基化、酰基化和烷 氧烷基化	444	15-7 加成 H ₂ S 和硫醇	475
14.3.2 N ₂ 作为离去基	445	15.3.2.4 氮或磷加成到另一端	475
14-24 重氮基被氢置换	445	15-8 加成氨、胺、膦及相应化合物	475
14-25 重氮基被氯或溴置换	445	15-9 加成酰胺	477
14-26 重氮基被硝基置换	446	15-10 加成叠氮酸	477
14-27 重氮基被含硫基团置换	446	15.3.2.5 氢加在两侧	477
14-28 重氮盐的芳基二聚	446	15-11 双键和叁键的氢化反应	477
14-29 重氮盐的甲基化、乙烯化和芳基化	446	15-12 双键和叁键的其它还原反应	480
14-30 重氮盐转变为醛、酮或羧酸	446	15-13 共轭双键和叁键的还原	480
14.3.3 金属作为离去基	446	15-14 芳环的氢化	481
14-31 Grignard 试剂的偶联	446	15-15 环丙烷的还原开链	483
14-32 硼烷的偶联	447	15.3.2.6 金属进攻另一侧	483
14-33 其它有机金属试剂的偶联	447	15-16 硼氢化反应	483
14.3.4 卤原子作为离去基	447	15-17 其它氢金属化反应	485
14.3.5 硫作为离去基	447	15.3.2.7 碳进攻另一侧	485
14-34 脱硫	447	15-18 加成烷烃	485
14-35 硫化物转变为有机锂化合物	448	15-19 烯烃和/或炔烃加成到烯烃和/或 炔烃	486
14.3.6 碳作为离去基	448	15-20 单烯加成	487
14-36 脱羧二聚; Kolbe 反应	448	15-21 Michael 反应	488
14-37 Hunsdiecker 反应	448	15-22 有机金属化合物和与羰基未共轭的 双键和叁键的加成	489
14-38 脱羧基烯丙基化作用	449	15-23 两个烷基加成到炔烃上	490
14-39 醛和酰卤的脱羧	449	15-24 金属有机化合物与活泼双键的 1,4-加 成反应	490
		15-25 硼烷与活泼双键的加成	492
		15-26 锡和汞的氢化物与活泼双键的加成	493

15-27	活泼双键和叁键的酰化反应	493	16.2	反应	563
15-28	加成醇、胺、羧酸酯和醛等	494	16.2.1	氢或金属离子加成到杂原子上的 反应	563
15-29	双键和叁键的羰基化反应	495	16.2.1.1	OH 的进攻 (加成 H ₂ O)	563
15-30a	氢羧基化反应	496	16-1	水加成到醛和酮上: 形成水合物	563
15-30b	氢甲酰化反应	497	16-2	碳-氮双键的水解	564
15-31	杂原子亲核试剂的共轭加成	498	16-3	脂肪族硝基化合物的水解	565
15-32	加成醛	498	16-4	腓的水解	565
15-33	加成 HCN	499	16.2.1.2	OR 的进攻 (加成 ROH)	566
15-34	加成硅烷	499	16-5	醇和硫醇加成到醛和酮上	566
15-35	自由基加成	499	16-6	醇的还原烷基化	567
15-36	自由基环化反应	500	16-7	醇加成到异氰酸酯	567
15.3.3	没有氢原子加成的反应	501	16-8	腓的醇解	567
15.3.3.1	卤原子加成在一侧或两侧	501	16-9	黄原酸盐的生成	567
15-37	双键和叁键的卤化 (加成卤素)	501	16.2.1.3	硫亲核试剂	567
15-38	卤内酯化和卤内酰胺化	502	16-10	H ₂ S 和硫醇加成到羰基化合物上	567
15-39	次卤酸和次卤酸盐的加成 (加成卤 素、氧)	502	16-11	亚硫酸根加成产物的形成	568
15-40	加成硫化物 (加成氢、硫)	503	16.2.1.4	被 NH ₂ 、NHR 或 NR ₂ 进攻 (加 成 NH ₃ 、RNH ₂ 或 R ₂ NH)	568
15-41	加成卤原子和氨基 (加成卤 素、氮)	503	16-12	胺与醛、酮的加成	568
15-42	加成 NOX 和 NO ₂ X (加成卤素、 氮)	503	16-13	酰胺与醛加成	569
15-43	加成 XN ₃ (加成卤素、氮)	504	16-14	氨或胺的还原烷基化	569
15-44	加成烷基卤化物 (加成卤素、碳)	504	16-15	Mannich 反应	570
15-45	加成酰卤 (加成卤素、碳)	504	16-16	胺与异氰酸酯的加成	571
15.3.3.2	氧、氮或硫加成在一侧或 两侧	505	16-17	氨或胺与腓的加成	571
15-46	羟基化 (加成氧、氧)	505	16-18	胺与二硫化碳和二氧化碳的加成	571
15-47	芳香环的二羟基化	506	16.2.1.5	其它氮亲核试剂	571
15-48	环氧化 (加成氧、氧)	506	16-19	胍衍生物与羰基化合物的加成	571
15-49	二烯烃的光氧化 (加成氧、氧)	508	16-20	脞的形成	572
15-50	羟基亚磺酰化 (加成氧、硫)	508	16-21	醛转化为腓	573
15-51	羟胺化 (加成氧、氮)	508	16.2.1.6	卤素亲核试剂	573
15-52	二胺化 (加成氮、氮)	509	16-22	从醛和酮形成偕二卤化物	573
15-53	生成氮丙啶 (加成氮、氮)	509	16.2.1.7	被氢进攻	573
15-54	氨基亚磺酰基化 (加成氮、硫)	510	16-23	醛和酮被还原为醇	573
15-55	酰基酰氧基化和酰基胺化 (加成氧、 碳; 或氮、碳)	510	16-24	碳-氮双键的还原	576
15-56	烯烃转化为 γ -内酯 (加成氧、碳)	510	16-25	腓还原成胺	577
15-57	1,3-偶极加成 (加成氧、氮和碳)	510	16-26	腓还原成醛	577
15.3.3.3	碳原子加在两侧	512	16.2.1.8	碳被金属有机化合物进攻	577
15-58	Diels-Alder 反应	512	16-27	Grignard 试剂和有机锂试剂与醛和 酮的加成	577
15-59	含杂原子的 Diels-Alder 反应	518	16-28	其它有机金属与醛和酮的加成	579
15-60	全碳原子体系的[3+2]环加成 反应	518	16-29	三烷基烯丙基硅烷与醛和酮的加成	581
15-61	烯烃的二聚	519	16-30	共轭烯烃与醛的加成; Baylis-Hillman 反应	581
15-62	卡宾和类卡宾与双键和叁键的加成	522	16-31	Reformatsky 反应	581
15-63	炔烃的三聚和四聚	525	16-32	有机金属化合物将羧酸盐转化为酮	582
15-64	其它环加成反应	526	16-33	Grignard 试剂与羧酸衍生物的加成	582
参考文献		527	16-34	有机金属化合物与 CO ₂ 和 CS ₂ 的 加成	582
第 16 章	与碳-杂原子多重键的加成	562	16-35	有机金属化合物与含 C=N 键化合 物的加成	583
16.1	机理和反应性	562	16-36	卡宾和重氮烷与含 C=N 键化合物的	

加成	583	17.1.6 双键的定位(消去方向)	627
16-37 Grignard 试剂与腈和异氰酸酯的		17.1.7 双键的空间定位	629
加成	583	17.2 反应性	629
16.2.1.9 碳被含活性氢化合物进攻	584	17.2.1 底物结构的影响	629
16-38 羟醛缩合反应	584	17.2.2 进攻碱的影响	630
16-39 Mukaiyama 羟醛反应及相关反应	586	17.2.3 离去基的影响	630
16-40 羧酸酯或酰胺与醛或酮之间的类羟		17.2.4 介质的影响	631
醛缩合反应	587	17.3 热消去的机理和消去方向	631
16-41 Knoevenagel 反应	587	17.3.1 机理	631
16-42 Peterson 烯化反应	589	17.3.2 热消去的定位(消去方向)	632
16-43 活泼氢化合物与 CO₂ 和 CS₂ 的		17.3.3 1,4-共轭消去	633
加成	589	17.4 反应	633
16-44 Perkin 反应	590	17.4.1 形成 C=C 和 C≡C 键的反应	633
16-45 Darzens 缩水甘油酸酯缩合	590	17.4.1.1 从一侧移去氢的反应	633
16-46 Tollens 反应	590	17-1 醇的脱水	633
16-47 Wittig 反应	591	17-2 醚的裂解生成烯	634
16-48 Tebbe, Petasis 和交替的烯基化	594	17-3 羧酸和羧酸酯的热解	634
16-49 Thorpe 反应	594	17-4 Chugaev 反应	634
16.2.1.10 其它碳亲核试剂	594	17-5 其它酯的分解	635
16-50 硅烷的加成	594	17-6 季铵碱的裂解	635
16-51 氰醇的生成	595	17-7 用强碱使季铵盐裂解	636
16-52 HCN 与 C=N 和 C≡N 键的加成	595	17-8 氧化胺的裂解	636
16-53 Prins 反应	595	17-9 酮-内鎓盐的热解	636
16-54 安息香缩合	596	17-10 对甲苯磺酰胺的分解	636
16-55 自由基与 C=O、C=S、C=N 化		17-11 亚砷、硒氧化物和砷的裂解	637
合物的加成	597	17-12 卤代烷的脱卤化氢	637
16.2.2 碳加成到杂原子上的反应	597	17-13 酰卤和磺酰卤的脱卤化氢	638
16.2.2.1 氧加成到碳上	597	17-14 硼烷的消去	638
16-56 Ritter 反应	597	17-15 从烯烃到炔烃的转变	639
16-57 醛和酮的酰化	597	17-16 酰卤的脱羰	639
16-58 醛与醛的加成	597	17.4.1.2 非氢原子离去基的反应	639
16.2.2.2 氮加成到碳上	598	17-17 邻二醇的脱羟基	639
16-59 异氰酸酯与异氰酸酯的加成(形成		17-18 环硫代碳酸酯的裂解	639
碳二亚胺)	598	17-19 环氧化物和环硫化物转变为烯烃	639
16-60 羧酸盐转化为腈	598	17-20 Ramberg-Bäcklund 反应	640
16.2.2.3 碳加成到碳上	598	17-21 氮丙啶转变成烯烃	641
16-61 从醛和酮形成环氧化物	598	17-22 邻二卤化物的脱卤反应	641
16-62 环硫化物和环砷的形成	599	17-23 α-卤代酰卤的脱卤反应	641
16-63 β-内酯和环氧烷的形成	599	17-24 卤素和含杂原子基团的消去	641
16-64 β-内酰胺的形成	600	17.4.2 断链反应	642
16.2.3 与异腈的加成	600	17-25 γ-氨基卤化物和 γ-羟基卤化物的断链	
16-65 水与异腈的加成	600	反应	642
16-66 Passerini 和 Ugi 反应	600	17-26 1,3-二醇的断链反应	642
16-67 金属醛亚胺的形成	601	17-27 β-羧基酸和 β-内酯的脱羧	642
参考文献	601	17-28 α,β-环氧胺的开环反应	642
第 17 章 消去反应	620	17-29 从桥二环化合物中消去 CO 和 CO₂	643
17.1 机理和消去方向	620	17.4.3 形成 C≡N 或 C=N 键的反应	643
17.1.1 E2 机理	620	17-30 醛肟及类似化合物的脱水	643
17.1.2 E1 的机理	623	17-31 酮肟转变成腈	643
17.1.3 E1cB 机理	624	17-32 无取代酰胺的脱水	644
17.1.4 E1-E2-E1cB 系列	626	17-33 N-烷基甲酰胺转变为异腈	644
17.1.5 E2C 机理	626	17.4.4 形成 C=O 键的反应	644

17-34	β -羟基烯烃的热解	644	18-24	硼烷转变为一级醇、醛或羧酸	680
17.4.5	形成 N=N 键的反应	645	18-25	烯丙基硼烷转变为烯烃	680
17-35	消去生成重氮烷	645	18-26	从硼烷和炔化物合成炔烃、烯烃和酮	680
17.4.6	挤出反应	645	18.2.2	非-1,2-重排	681
17-36	从吡啶、吡啶和三唑啉中挤出 N_2	645	18.2.2.1	电环化重排	681
17-37	CO 或 CO_2 的挤出	646	18-27	环丁烯和 1,3-环己二烯的电环化重排	681
17-38	SO_2 的挤出	646	18-28	均二苯代乙烯转变成非	685
17-39	Story 合成	646	18.2.2.2	σ 迁移重排	686
17-40	通过 Twofold 挤出反应合成烯	646	18-29	氢[1, j] σ 迁移	686
参考文献		647	18-30	碳[1, j] σ 迁移	688
第 18 章 重排反应		656	18-31	乙烯基环丙烷转变为环戊烷	689
18.1	机理	656	18-32	Cope 重排	689
18.1.1	亲核重排	656	18-33	Claisen 重排	692
18.1.2	迁移的本质	657	18-34	Fischer 吲哚合成	694
18.1.3	迁移能力	659	18-35	[2,3] σ 迁移重排	694
18.1.4	记忆效应	660	18-36	联苯胺重排	695
18.1.5	长程亲核重排	661	18.2.2.3	其它环状重排	696
18.1.6	自由基重排	662	18-37	烯烃复分解反应	696
18.1.7	卡宾(碳烯)重排	663	18-38	金属离子催化的 σ 键重排	697
18.1.8	亲电重排	663	18-39	二- π -甲烷和相关的重排	698
18.2	反应	663	18-40	Hofmann-Löffler 反应以及相关反应	698
18.2.1	1,2-重排	664	18.2.2.4	非环重排	699
18.2.1.1	R、H 和 Ar 的碳-碳迁移	664	18-41	氢迁移	699
18-1	Wagner-Meerwein 以及相关反应	664	18-42	Chapman 重排	699
18-2	频哪醇重排	665	18-43	Wallach 重排	699
18-3	扩环和缩环反应	667	18-44	侧路重排	700
18-4	醛和酮的酸催化重排反应	668	参考文献		701
18-5	二烯酮-苯酚重排	668	第 19 章 氧化还原反应		717
18-6	偶苯酰-二苯乙醇酸重排	668	19.1	机理	717
18-7	Favorskii 重排	669	19.2	反应	718
18-8	Arndt-Eistert 合成反应	670	19.2.1	氧化	719
18-9	醛和酮的升级	671	19.2.1.1	消去氢	719
18.2.1.2	其它基团的碳-碳迁移	672	19-1	六元环的芳构化	719
18-10	卤素、羟基、氨基等的迁移	672	19-2	脱氢产生碳-碳双键	719
18-11	硼的迁移	672	19-3	醇氧化或脱氢生成醛和酮	720
18-12	Neber 重排	672	19-4	苯酚和芳胺被氧化成醌	722
18.2.1.3	R 和 Ar 的碳-氮迁移	673	19-5	胺的脱氢反应	723
18-13	Hofmann 重排	673	19-6	肼、胺和羧胺的氧化	723
18-14	Curtius 重排	674	19.2.1.2	导致 C—C 键断裂的氧化	723
18-15	Lossen 重排	674	19-7	邻二醇及相关化合物的氧化裂解	723
18-16	Schmidt 反应	674	19-8	酮、醛和醇的氧化裂解	724
18-17	Beckmann 重排	675	19-9	臭氧化	725
18-18	Stieglitz 重排及相关的重排	676	19-10	双键及芳环的氧化裂解	727
18.2.1.4	R 和 Ar 的碳-氧迁移	676	19-11	芳基侧链的氧化	727
18-19	Baeyer-Villiger 重排	676	19-12	氧化脱羧	728
18-20	氢过氧化物的重排	677	19-13	双脱羧反应	729
18.2.1.5	氮-碳, 氧-碳和硫-碳迁移	677	19.2.1.3	氢被氧置换的反应	729
18-21	Steven 重排	677	19-14	亚甲基被氧化成羰基	729
18-22	Wittig 重排	678	19-15	亚甲基氧化成 OH、 O_2CR 或 OR	730
18.2.1.6	硼-碳迁移	679			
18-23	硼烷转变为醇	679			

19-16	芳基甲烷的氧化	730	19-40	环氧化物的彻底还原	739
19-17	醚氧化成酯及其相关反应	731	19-41	硝基化合物还原成胺	740
19-18	芳烃氧化为醌	731	19-42	硝基化合物还原成羟胺	740
19-19	伯卤代烷和伯醇的酯被氧化成醛	731	19-43	亚硝基化合物和羟胺还原成胺	741
19-20	胺或硝基化合物氧化成醛、酮或二 卤化物	732	19-44	肟还原成一级胺或氮丙啶	741
19-21	伯醇氧化成羧酸或羧酸酯	732	19-45	叠氮化物还原成一级胺	741
19-22	烯炔氧化成醛或酮	732	19-46	各种含氮化合物的还原	741
19-23	胺氧化成亚硝基化合物和羟胺	733	19-47	磺酰卤和磺酸还原成硫醇	742
19-24	一级胺、肟、叠氮化物、异氰酸酯及 亚硝基化合物氧化成硝基化合物	733	19.2.2.2	从底物中除去氧的反应	742
19-25	硫醇及其它含硫化物氧化成磺酸	733	19-48	氧化胺和氧化偶氮化合物的还原	742
19.2.1.4	氧与底物加成的反应	734	19-49	亚砷和砷的还原	742
19-26	炔烃氧化成 α -二酮	734	19-50	氢过氧化物和过氧化物的还原	742
19-27	三级胺氧化成氧化胺	734	19-51	脂肪族硝基化合物还原成肟或腈	742
19-28	硫醚氧化成亚砷和砷	734	19.2.2.3	裂解还原	743
19-29	羧酸氧化成过酸	734	19-52	胺和酰胺的脱烷基	743
19.2.1.5	氧化偶联反应	734	19-53	偶氮、氧化偶氮和氢化偶氮化合物 还原成胺	743
19-30	涉及碳负离子的偶联	734	19-54	二硫化物还原成硫醇	743
19-31	甲硅基烯醇醚或烯醇锂的二聚	735	19.2.2.4	还原偶联	743
19-32	硫醇氧化成二硫化物	735	19-55	醛和酮双分子还原成1,2-二醇	743
19.2.2	还原: 选择性	735	19-56	醛或酮双分子还原成烯	744
19.2.2.1	氧被氢取代的反应	737	19-57	酮醇缩合	744
19-33	醛和酮的羰基被还原成亚甲基	737	19-58	硝基化合物还原成氧化偶氮化合物	745
19-34	羧酸还原成醇	738	19-59	硝基化合物还原成偶氮化合物	745
19-35	酰胺还原成胺	738	19.2.3	底物既被氧化又被还原	745
19-36	羧酸酯还原成醚	738	19-60	Cannizzaro 反应	745
19-37	环酐还原成内酯, 羧酸衍生物还原 成醇	738	19-61	Tishchenko 反应	746
19-38	羧酸酯还原成醇	739	19-62	Pummerer 重排	746
19-39	羧酸或羧酸酯还原成烷烃	739	19-63	Willgerodt 反应	747
			参考文献	747	

附录 A

附录 B

主题索引