

科技用書

有機化學反應指南

Guide to Organic Reactions

Howard D. Weiss

藍福良 譯

大行出版社印行

科技用書

有機化學反應指南

Guide to Organic Reactions

Howard D. Weiss

藍福良 譯

大行出版社印行

原 著 序

研習有機化學的學生們必須利用短期間內去澈底了解一大堆實際的物質。由於近代有機化學之突飛猛進，反映出目前課程著重於理論和物理的觀念。然而，學者對反應和合成的精通，一直乃是被視為有機化學智識之基石，有機化學之此一部份最難於學習，且極易為人所遺忘。

寫此書之主旨在對肄學者提供一般重要且較常用有機反應一項簡明、清晰、扼要的指南。且希望幫助學者們能更了解有機反應和各類有機化合物相互間之關係。本書之理想是在有機化學傳統教學上，使用於較完整及有價值的參考及複習指南。

本書共分成四十八個單元，每一單元有關之反應均使用於各個類別化合物之合成，一些重要且廣泛使用之化學反應及一些較不重要之方法均包括其內。通常反應皆以其一般式寫出。隨後對其合成法及範圍均有適切的詮譯，每一反應均附有例題，以資說明。例題大部份皆從權威有機合成叢書中摘錄而出。每章前摘要列出該類化合物一般反應之圖表，使學者更能一目瞭然。

筆者很感謝西北大學 Frederick G. Bordwell 教授的鼓勵及對全書之籌劃提供寶貴的資料來源及指導，也感謝明尼蘇達大學 Richard Borch 教授與加州大學 David Evans 教授對原稿細心校閱和提供許多寶貴的建議，使本書更臻完善。

Howard D. Weiss
Chicago, Illinois
March, 1969

譯 者 序

化學合成反應在有機化學領域裏，佔著重要的一環又其範圍包羅廣泛，初學者常不易得其要領，致使混淆不清，譯者見 **Howard D. Weiss: Guide To Organic Reactions** 原本書其內容敘述簡明，扼要，各類反應均作有系統的詳細介紹，研讀後深感其對有機化學讀者能提供一重要之指南，乃萌發譯此書之念，以分享讀者。譯書又何嘗不是從其中去學習一些。本書內部分反應之說明過於簡潔，譯者亦從有機化學參考書裏，摘列出些資料加入，以佐說明。姓氏反應 (Name reaction) 亦均參考 Merck Index 中之有機姓氏反應資料，補述之。美中不足的是反應機構 (Mechanism) 的遺缺，然亦非譯者能力所及，關於此部分就請參閱專書。

譯者才學疏淺，校正匆促，錯誤疏忽之處，實屬難免，尙祈賢者諸君，時賜教言，感激不盡。最後感謝黃雪枝小姐及吳天賞、劉景隆、郭泗濱、陳建智、葉志隆諸兄給予本書之協助和所提供之建議及指正，更感謝大行出版社王敦品先生鼎力支持，始能順利付梓。

本書謹贈與成功大學化學系田憲儒教授及嘉南藥專林忠男副教授，感恩他們之教誨。

譯者 藍 福 良 謹識

62.10.19

- 參考書籍：
1. Morrison and Boyd: "Organic Chemistry"
 2. "William E. Pasham.": Synthesis and Reaction In Organic Chemistry.
 3. Merck Index "Organic Name Reaction"
 4. Rodge W. Griffin Jr.: Modern Organic Chemistry.

— 目 錄 —

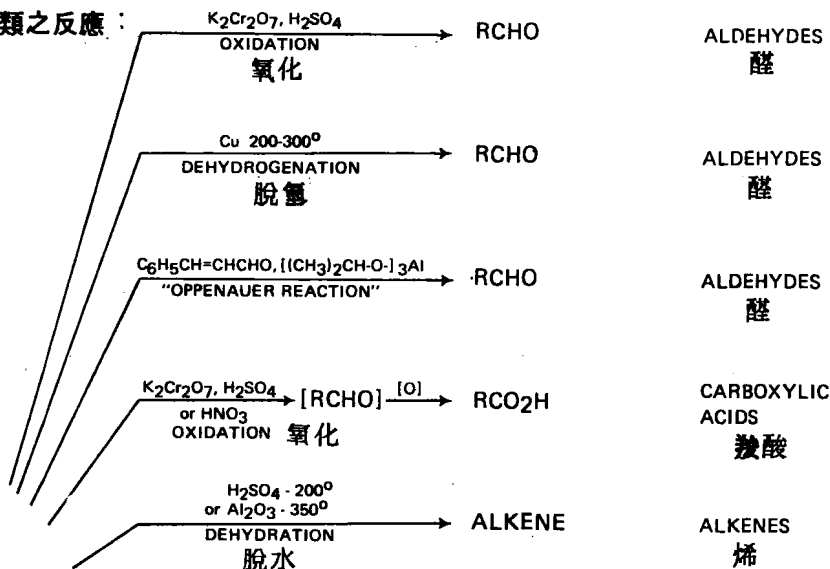
一、脂肪族化合物 (Aliphatic Compounds)

(一) 一級醇 (1° Alcohols)	1
(二) 二級醇 (2° Alcohols)	9
(三) 三級醇 (3° Alcohols)	16
(四) 醛 (Aldehydes)	20
(五) 烷 (烴) (Alkanes)	36
(六) 烯 (Alkenes)	44
(七) 鹵化烷 (Alkyl Halides)	53
(八) 炔 (Alkynes)	63
(九) 一級胺 (1°-Amines)	66
(十) 二級胺 (2°-Amines)	77
(十一) 三級胺 (3°-Amines)	81
(十二) α -氨基酸 (α -Amino Acids)	84
(十三) 羧酸 (Carboxylic Acids)	91
(十四) 羧酸酯 (Carboxylic Esters)	106
(十五) 酸酐 (Acid Anhydrides)	116
(十六) 酸鹵化物 (Acid Halides, Acid Chlorides)	120
(十七) 醯胺 (Amides)	124
(十八) 環氧乙烷 (環氧類) (Epoxide)	131
(十九) 醚 (Ethers)	135
(二十) 1,2-二元醇 (1,2-Glycol)	139
(二十一) 鹵醇 (Halo Hydrines)	143
(二十二) 縮醛及縮酮 (Acetals & Ketals)	146

(酮) (Ketone)	149
(羰基化合物衍生物) (Carbonyl Compound Derivatives)	171
(腈) (Nitriles)	175
(氰醇) (Cyanohydrins)	180
(硝基烷類) (Nitroalkanes)	182
(有機金屬物) (Organometallic Compounds)	186
(硫醚) (硫化物) (Thiol-Ethers, Sulfides)	190
(烷磺酸) (Alkane Sulfonic Acids)	192
(硫醇) (Thiol)	194
二、(脂環族化合物) (Alicyclic Compounds)	198
三、(芳香族化合物) (Aromatic Compounds)	
(芳香核苯) (Aromatic Nucleus)	212
(烷基苯) (Alkyl Benzenes)	217
(聯苯) (Biphenyls)	227
(芳香醛) (Aromatic Aldehydes)	230
(芳香胺) (Aryl Amines)	240
(芳香羧酸) (Aromatic Carboxylic Acids)	245
(芳香鹵化物) (Aryl Halides)	249
(芳香酮) (Aromatic Ketones)	253
(芳香腈) (Aromatic Nitriles)	256
(芳香硝基化合物) (Aromatic Nitro-Compounds)	258
(酚) (Phenols)	260
(酚醚) (Phenol-Ethers)	266
(芳香磺酸) (Aromatic Sulfonic Acids)	268
(芳香亞磺酸) (Aromatic Sulfinic Acids)	271
(芳香氯化磺醯) (Aromatic Sulfonyl Chlorides)	273
(硫酚) (Thiophenols)	276
索引 (Index)	278

(一) 製造一級醇之反應 1

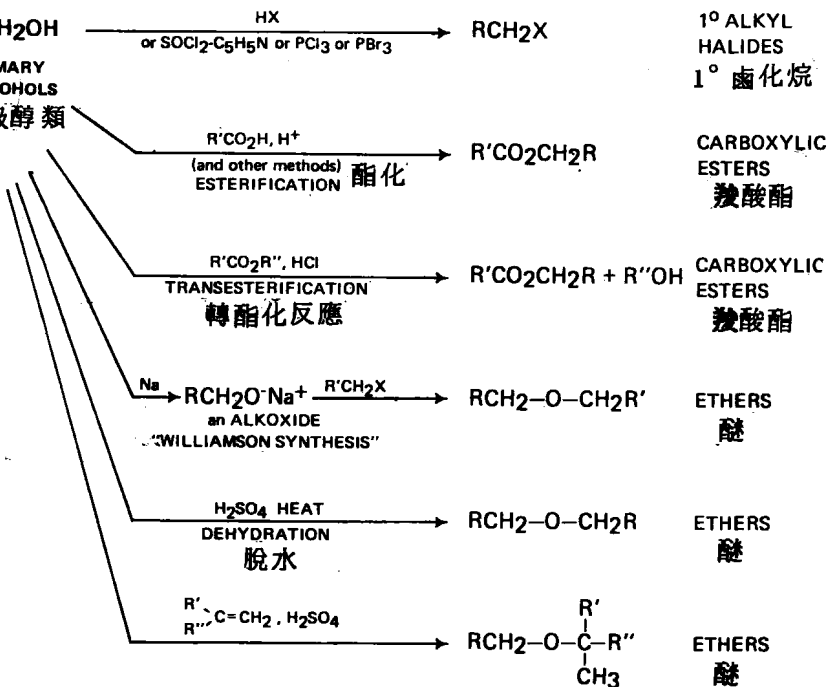
一級醇類之反應：



RCH_2OH

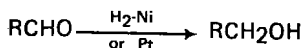
PRIMARY ALCOHOLS

一級醇類



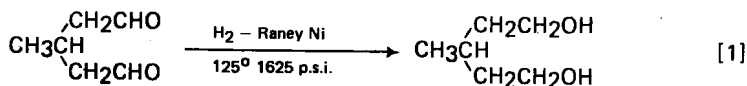
(一) 製造一級醇之反應 (Reaction That Yield Primary Alcohols)

(1) 醛類之觸媒接觸氫化反應 (CATALYTIC HYDROGENATION)

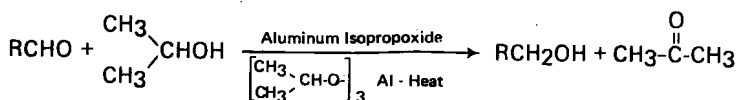


醛之觸媒接觸氫化反應，呈非選擇性，分子內若有其他取代基團如 $-\text{NO}_2$ 或 >C=C< ，亦同樣被還原。此法廣泛用於還原醛類成為一級醇

例：

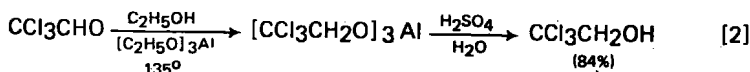


(2) MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY 反應 (Alum Alkoxide reduction)

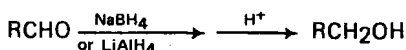


醛和酮類與一鋁醇烷 (Alum Alkoxide) 反應還原成相對應之一、二級醇類，此稱為 Merrwein-ponndorf-Verley 反應。此反應常用於製取不易製得之醇類，反應條件緩和。雙鍵、硝基 ($-\text{NO}_2$)，酯類及鹵化物 (Halide) 均不受影響。通常選用異丙醇 ($\text{CH}_3\text{-CH-OH}$) 當作還原劑，其終產物之羰基化合物 (丙酮 $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{-CH}_3$) 的沸點比其他反應物低，藉蒸餾餾出羰基化合物而促使反應完全。酮和醛一樣亦能被此法還原 (參看二級醇)。本反應呈可逆性，故醇經脫氫反應可得一羰基化合物 (參看 Oppenauer 反應)。

例：

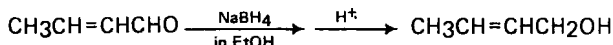


(3) 醛類之還原 (REDUCTION OF ALDEHYDES)

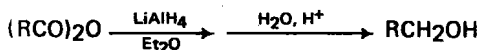
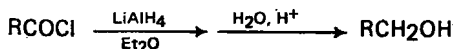
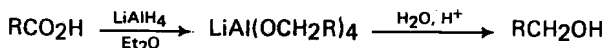
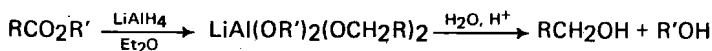


氫硼化鈉 (Sodium Borohydride, NaBH_4) 之反應活性比氫鋁化鋰 (Lithium Aluminum Hydride, LiAlH_4) 弱。其他易被 LiAlH_4 作用之基團與醛基同時存在時，如 $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{X}$, and $-\text{CONH}_2$ ，則選用 NaBH_4 來將醛基 ($-\text{CHO}$ 基) 還原。通常二者對碳-碳雙鍵 (>C=C<) 均不作用。可利用以還原不飽和羰基化合物，成不飽和醇類。

例：



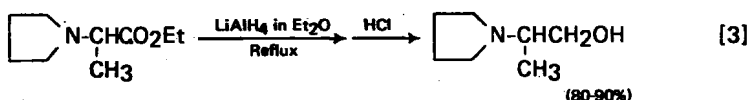
(4) 還原 (REDUCTION) —— 酯 (Ester), 羧酸 (Carboxylic Acid),
 酸氯化物 (Acid Chloride) 或酸酐 (Acid Anhydride)
 之還原



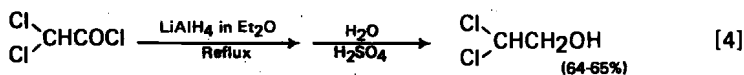
還原游離羧酸類製取一級醇，通常比其他相對應之酯類或酸氯化物 (RCOCl) 之還原來得困難。 LiAlH_4 ，係少數能將羧酸還原之試劑，且收率極高，對 >C=C< 雙鍵不作用，但能還原分子內之活性基團，如 >C=O ，或 $-\text{CHO}$ 基團。

4 有機化學反應指南

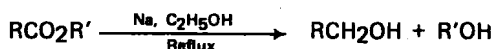
例 1 :



例 2 :

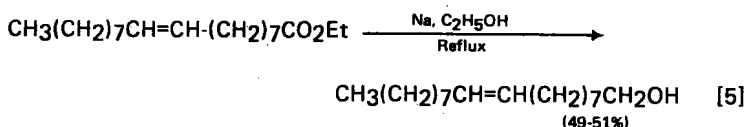


(5) Bouveault-Blanc 還原反應 (BOUVEAULT-BLANC REDUCTION)

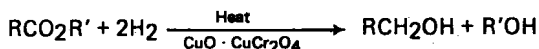


利用金屬鈉及醇與酯類起化學還原反應 (Chemical Reduction) 可得一級醇類，此稱之 Bouveault-Blanc 還原反應。通常使用 LiAlH_4 還原酯類製取一級醇類比 Bouveault-Blanc 還原法更為有用。

例 :

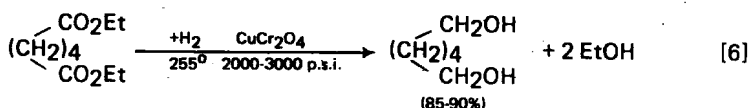


(6) 酯類之觸媒接觸氫化反應 (CATALYTIC HYDROGENATION)

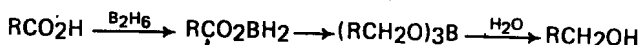


酯的氫解 (hydrogenolysis 被氫分解) 比單純的碳-碳雙鍵之氫化反應 (氫之加成) 需更多劇烈條件，如高溫、高壓，最常用之催化劑為亞鉻酸銅 ($\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$) 之氧化混合物。因氫化的作用條件劇烈，其他不飽和基，如 >C=C< ， >C=O ，及 $-\text{NO}_2$ 基亦能被還原。此法雖可得高產量之一級醇，但並不是常用之反應。

例：



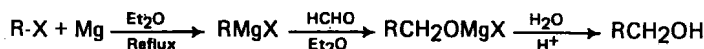
(7) 羧酸之還原 (REDUCTION)



羧酸很容易進行此反應。酮基、酯基、過氧基 (Epoxide) 同時存在時，乙硼烷 (Diborane B_2H_6) 能選擇性的還原羰基 ($=\text{C}=\text{O}$) 成羧基 (Carboxyl Group - COOH)。 B_2H_6 能迅速與碳-碳雙鍵 ($\text{C}=\text{C}$) 起反應，為一種很有用之合成反應，(參閱一級和二級醇類之“烯類之氫硼化反應”)。

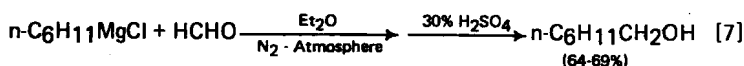
(8) 葛里納合成法 (GRIGNARD SYNTHESIS)

(a) Grignard 試劑 + 甲醛 (Formaldehyde)

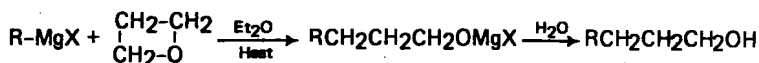
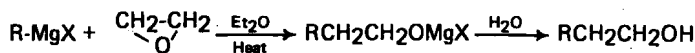


Grignard 試劑之最重要用途之一為與醛和酮作用產生醇類，為一種有價值之合成工具。此法係製取一級醇和增加碳鏈的重要合成法，且收率良好。

例：



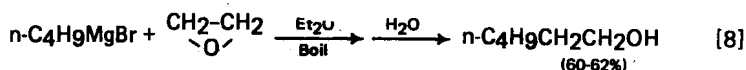
(b) Grignard 試劑 (RMgX) + 環氧乙烷 (Ethylene Oxide)



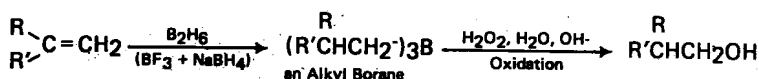
6 有機化學反應指南

Grignard 試劑與環氧乙烷 (Ethylene Oxide) 之反應，係製取一級醇類且增長兩個碳原子之標準法，其特徵為碳鏈加長，且收率良好。RMgX 亦能與含三個或四個碳數之環氧烷類反應，大環氧烷類則不發生此反應。

例：

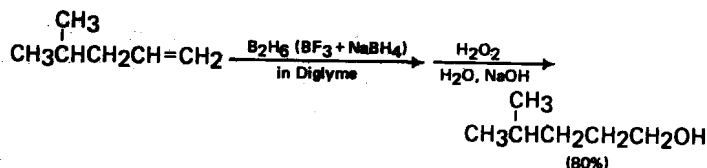


(9) 末端烯類之氫硼化反應 (HYDROBORATION OF TERMINAL ALKENE)

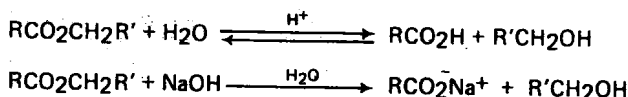


末端烯類與乙硼烷 (Diborane B_2H_6) 進行氫硼化反應，產生一烷化硼 (Alkyl Borane R_3B)， R_3B 繼之氧化成醇類。硼原子主加成於烯類之末端碳原子上，烷化硼於鹼性下氧化可得收率良好之一級醇。非末端烯類 (Non-terminal Alkene) 亦能發生此反應。在此反應中不發生分子重排 (參看二級醇)。

例：



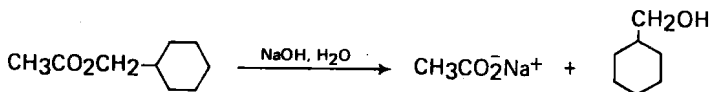
(10) 酯類之水解 (HYDROLYSIS OF ESTERS)



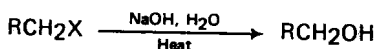
酯與酸或鹽基之水溶液共熱，水解產生羧酸及醇。酸性水解呈可逆反應，加入過量的水能使平衡趨向水解產物。實驗室中酯通常採用

鹼性水解，呈不可逆性，使反應趨於完全。醇之製備上，酯類之水解較少價值，因通常酯可從相對應之醇製得。

例：

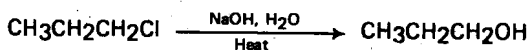


(11) 一級鹵化烷類之水解 (HYDROLYSIS OF PRIMARY ALKYL HALIDE)

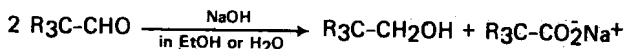


鹵化烷類水解合成醇類之方法有嚴格限制，因醇類平常比相對應之鹵化烷更易獲得， 1° 鹵化烷類 (RX) 之水解比 2° ， 3° 鹵化烷之反應性弱。取代反應比脫去反應佔優勢，鹵化烷易發生脫去反應，生成烯類之副產物。通常鹽基性水溶液中，有利於取代反應，醇性鹽基有利於脫去反應。

例：



(12) 自一氧化一還原反應 (CANNIZZARO REACTION)

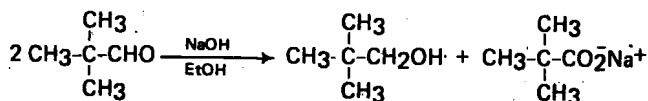


本反應醛之 α - 碳原子上必須不含有氫原子，反之，若氫原子存在時，則會發生醛醇縮合反應 (Aldol Condensation) 取代 “ Cannizzaro 反應 ”。

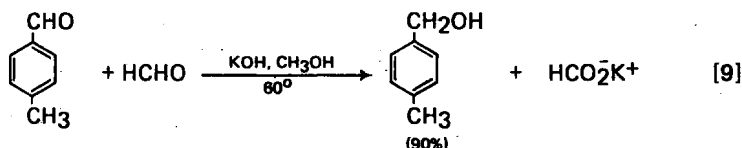
在濃鹼下，不含 α - 氫之醛類進行自一氧化一還原反應，產生羧酸鹽 (Formate) 和醇之混合物，此反應稱 Cannizzaro 反應。芳香族或三級 α - 脂肪醛容易進行此反應。甲醛 (Formaldehyde) 和其他不含 α - 氫醛類傾向於發生交叉一自動氧化一還原反應 (Cross

Cannizzaro Reaction)。(參看例 2)

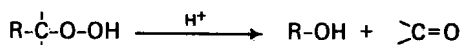
例 1 :



例 2 : (交叉 Cannizzaro 反應) Cross Cannizzaro reaction

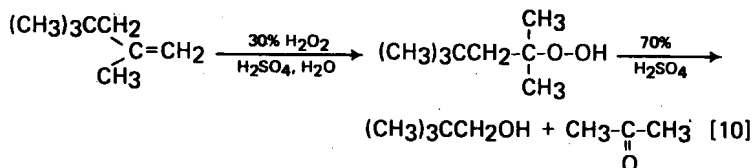


(13) 氫過氧化物重排 (REARRANGEMENT OF HYDROPEROXIDE)



烷基氫過氧化物 (Alkyl Hydroperoxide) 重排反應, 係工業上製取羰基 (Carbonyl) 和羥基 (Hydroxy) 化物的重要方法。氫過氧化物 (Hydroperoxide) 能直接藉空氣氧化生成碳氫化物 (Hydrocarbon) 或利用 H_2SO_4 誘導將 H_2O_2 加入 $\text{C}=\text{C}$ 製得。

例 :



[1] Org. Synth. coll. vol. 4 660

[2] Org. Synth. coll. vol. 2 598

[3] Org. Synth. coll. vol. 4 834

[4] Org. Synth. coll. vol. 4 271

[5] Org. Synth. coll. vol. 3 671

[6] Org. Synth. coll. vol. 2 325

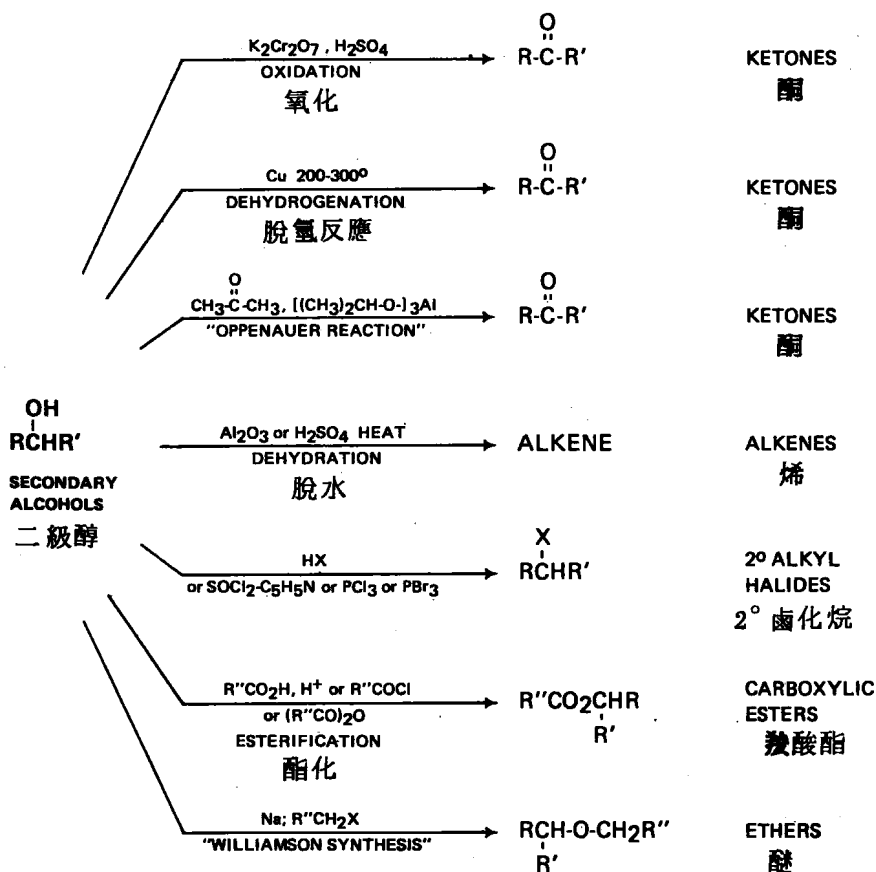
[7] Org. Synth. coll. vol. 1 188

[8] Org. Synth. coll. vol. 1 306

[9] Org. Synth. coll. vol. 2 590

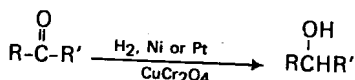
[10] Org. Synth. 40 76

二級醇類之反應：



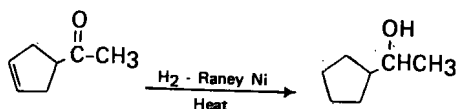
(二) 製造二級醇類之反應 (Reaction That Yield Secondary Alcohol)

(1) 酮類之觸媒接觸氫化反應 (CATALYTIC HYDROGENATION)

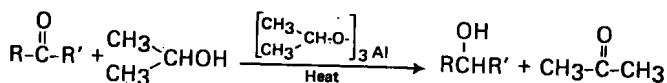


酮之觸媒接觸氫化反應不具選擇性，酮分子上之置換基如 $-\text{NO}_2$ 或 $>\text{C}=\text{C}<$ ，同樣亦被還原。

例：

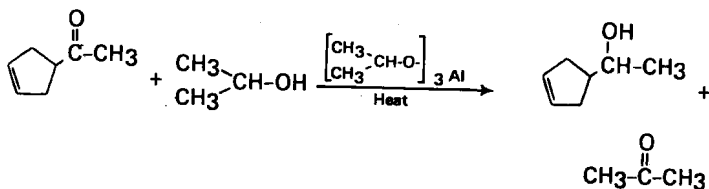


(2) MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY 反應 (Aluminum Alkoxide 還原反應)

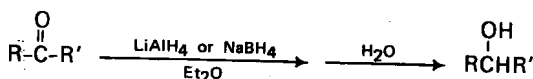


醛和酮類與一鋁醇烷 (Alum Alkoxide) 反應還原成相對應之一、二級醇類，此稱為Merrwein-ponndorf-Verley 反應。此反應常用於製取不易製得之醇類，反應條件緩和。雙鍵 ($>\text{C}=\text{C}<$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、酯類及鹵化物 (Halide) 均不受影響。酮和醛一樣亦能被此法還原 (參看一級醇)。本反應呈可逆性，故醇經脫氫反應可得一羰基化物 (參看 Oppenauer 反應)。

例：

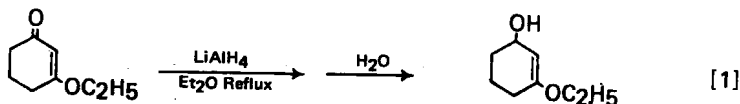


(3) 酮類之還原 (REDUCTION)

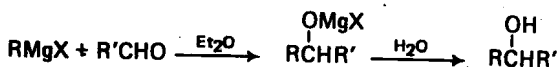


氫硼化鈉 (NaBH_4) 之反應活性比氫鋁化鋰 (LiAlH_4) 為弱，前者能選擇性地還原羰基 (>C=O)，即使與後者能反應的取代基，如 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 X 和 $-\text{CONH}_2$ 等基存在下。通常二者對碳—碳雙鍵 (>C=C<) 均不作用，可用以還原羰基化合物成不飽和醇類。

例：



(4) 葛里納合成法 (GRIGNARD SYNTHESIS) —— Grignard 試劑 + 醛



本法係製取二級醇類及增長碳鏈之重要合成法。

例：

