

有机合成反应

上册

王葆仁 著

科学出版社

有机合成反应

上册

王葆仁 著

科学出版社

1981

内 容 简 介

本书着重介绍本世纪五十年代以来,有机合成重要经典反应的新进展,以及新出现的、有较大应用前景的合成反应,希望能使读者尽量接触和利用有机合成化学的新成果、新方法。本书分八个部分,每一部分挑选几类重要反应,分列八到十章进行讨论。每一章可以作为某一类反应的独立的总结,同时各章之间也有一定的相互联系。每一类反应的撰写内容,包括历史简介、反应机理、应用范围、实验操作、反应示例、参考文献等。

本书分上、下两册出版,上册包括氧化反应、还原反应、烯键炔键的形成、加成反应四个部分;下册包括取代反应、缩合反应、元素有机化合物在有机合成中的应用以及一些有机合成反应中间体和用于合成的试剂四个部分。

有 机 合 成 反 应

上 册

王 葆 仁 著

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年1月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1981年1月第一次印刷 印张:34 1/4

印数:精1—4,930 插页:精2

平1—4,300 字数:863,000

统一书号:13031·1258

本社书号:1751·13—4

定 价: 精装本 6.10 元
平装本 5.20 元

前 言

本书对本世纪五十年代以来,有机合成重要经典反应的新进展,以及新出现的、有较大应用前景的合成反应,有重点地予以介绍。希望能使读者尽量接触和利用有机合成化学的新成果、新方法。本书共分八个部分。每一部分挑选几类重要反应,分列八到十章进行讨论。每一章可以作为某一类反应的独立的总结,同时各章之间也有一定的联系。

每一类反应的撰写内容,包括历史简介、反应机理、应用范围、实验操作、反应示例、参考文献等几个方面。

在反应机理方面,讨论那些与原料的取舍、反应条件的选择、产品的优劣与产品结构等有关系的论点。对于那些纯理论的讨论,以及论据不足仍有争议的见解,均不予引用。在应用范围这一部分,说明这一反应的主要用途和它的局限性。有时也说明反应能应用或不能应用的原因,以及改进与克服其缺点的方法。在实验操作一节里,叙述应用这一反应的一般实验操作方法,包括仪器、试剂、反应条件、产物分离纯化等应注意事项。在反应示例一节中,挑选这一反应在各类有机化合物制备方面的一些例子。大部分只列反应式和产率。其中一些比较有代表性的操作方法,以及产品比较重要的例子,挑选比较可靠的制备方法予以介绍,供读者合成该化合物或类似化合物时,作为参考。这些例子,按照有机化合物分类法排列先后,编号并注出参考文献,以供查考。参考文献有两种,一种是有关这一反应比较重要的总结性文章,另一种是重要的工作论文,包括创始人的最初报道。文献不求齐全,但求重要者不被遗漏。不能用作合成方法的反应,当然不包括在“示例”之列。

国际上有关有机合成的书籍,有两套书受到普遍的欢迎:一是《有机合成》(“Organic Syntheses”),另一是《有机反应》(“Organic Reactions”)。本书以这两套书为借鉴,并按有机化学分类,注意系统性和完整性。供大专院校与化学有关的高年级学生和研究生以及从事化学和相关学科的教学工作和科技工作者参考之用。

作 者

目 录 (上册)

第一部分 氧化反应	1
第一章 高锰酸盐氧化	1
第二章 铬酸氧化	13
第三章 四醋酸铅氧化	28
第四章 二氧化硒氧化	46
第五章 有机过酸氧化	53
第六章 催化氧化	70
第七章 电解氧化	81
第八章 二甲亚砷氧化	94
第二部分 还原反应	102
第九章 金属与供质子剂还原	102
第十章 碱金属氨溶液还原	118
第十一章 锌汞齐盐酸还原	132
第十二章 金属氢化物还原	138
第十三章 催化氢化	164
第十四章 电解还原	191
第十五章 醇铝催化还原和氧化	212
第十六章 联氨还原	230
第三部分 烯键炔键的形成	251
第十七章 多键形成的各种方法	251
第十八章 醇的脱水	260
第十九章 卤代烃脱卤化氢	268
第二十章 全甲基化反应	284
第二十一章 羧酸酯的裂解	298
第二十二章 黄酸酯的裂解	309
第二十三章 羰基烯化(一)	319
第二十四章 羰基烯化(二)	347
第四部分 加成反应	357
第二十五章 离子型加成反应	357
第二十六章 自由基型加成	368
第二十七章 烯键环丙烷化	382
第二十八章 1:2-环化加成	400
第二十九章 1:3-偶极加成	418
第三十章 1:4-双烯合成	453
第三十一章 环戊二烯酮在双烯合成上的应用	503
第三十二章 逆双烯合成	515
索引(上册)	531
简写	542

图 次 (上册)

图 1	邓-斯塔特分水器	31
图 2	镍铬丝式搅拌棒	34
图 3	旋转片分馏柱	62
图 4	几种电解池示意图	82
图 5	同心圆电解池	91
图 6	连续抽提装置	146
图 7	瑞乃镍洗涤装置	168
图 8	搅棒气密衬套	168
图 9	低压氢化装置	170
图 10	连续抽提装置	172
图 11	较完备的电解装置	193
图 12	四个电解池串联装置	203
图 13	低温电解装置	206
图 14	可控电解池	208
图 15	部分冷凝管	214
图 16	韦得迈尔分馏柱	265
图 17	低温分馏柱	277
图 18	旋转蒸发器	292
图 19	羧酸酯裂解器示意图	302
图 20	希兰克反应管	332
图 21	光照反应器	411
图 22	有导气管(带计泡器)的三颈瓶装置	465
图 23	环己烯热裂解装置	519

第一部分 氧化反应

氧化反应是在有机合成研究和工业中最常用的反应之一。有机化合物的氧化，表现为在分子中氧原子的增加或氢原子的减少。因此脱氢也是一种氧化反应。至于卤化、硝化、磺化等反应，虽然也使有机化合物分子中氢原子减少，但一般不包括在氧化反应以内。

氧化剂是亲电试剂。氧化反应是氧化剂从有机化合物中取得电子。氧化剂攻击有机分子中电子云密度较大的地方。

有些氧化剂可以氧化多种基团，它们的氧化能力强，但选择性差。它们可称为通用氧化剂。高锰酸盐、铬酸等属于这一类。有些氧化剂只能有选择地氧化某些基团，对于其它可氧化基团不进行反应或进行得很慢。如二氧化硒、四醋酸铅等，可称为专用氧化剂。

虽然有机化合物氧化反应的研究和应用的历史已很久远，但反应机理有些至今还不完全明了。各种氧化剂的氧化反应难于互相比较；因此选用氧化剂和氧化条件往往还凭经验。不但氧化剂和被氧化物种类不同时反应机理不同；介质的性质，如溶解性能、酸碱度、介电性质等等，也影响氧化反应过程。

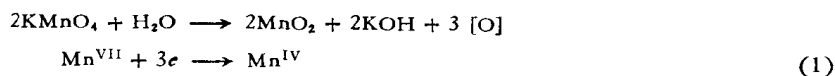
这一部分讨论几种通用氧化剂和几种专用氧化剂。

第一章 高锰酸盐氧化

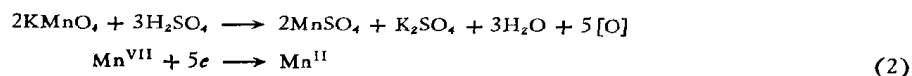
1. 高锰酸盐氧化^[1-3]，是常用的氧化反应之一。高锰酸盐对各种可以被氧化的基团都能进行氧化，是一种通用氧化剂。

由于高锰酸很不稳定，高锰酸钠容易潮解，一般都用高锰酸钾为氧化剂。

高锰酸钾在中性或碱性介质中进行氧化时，锰原子由正七价降为正四价，生成二氧化锰，不溶解而沉淀出来：

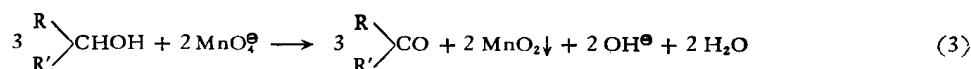


在强酸性介质中进行氧化时，锰原子由正七价降到正二价：

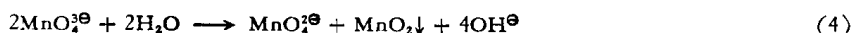


虽然反应(2)比反应(1)多放出两个氧原子，但这并不表示高锰酸根在酸性液中氧化性能比在碱性液中强；实际上，有些反应在碱性液中氧化性能反而较强，反应速度也较快。同时，反应(2)只在强酸(如浓度大于25%的硫酸)中才能发生，这样的条件是不常用的。在稀酸或弱酸(如醋酸)中，反应仍按反应(1)那样进行。

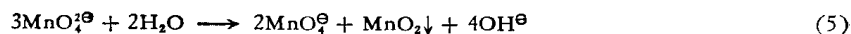
2. 高锰酸盐的氧化反应机理比较复杂。以反应(3)为例：



当一个高锰酸根和一个仲醇分子相碰撞时,一个高锰酸根可以吸收三个电子,但一个仲醇分子只能供给两个电子,此时锰只能从 Mn^{VII} 降为 Mn^{V} ,即只能变为次锰酸根 (MnO_3^{2-} , hypomanganate),这是一种很不稳定的状态,它可以通过下列歧化反应成为锰酸根 (MnO_4^{2-} , manganate) 和二氧化锰:



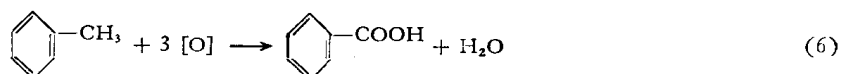
这个锰酸根在 OH^- 浓度小于 1M 时仍不稳定,又可以发生歧化,部分回到高锰酸根,部分成为二氧化锰沉淀:



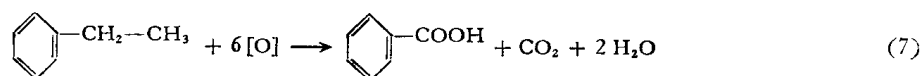
因此高锰酸盐在弱酸性、中性或碱性溶液中对仲醇的氧化,不仅是高锰酸根的作用,还有次锰酸根和锰酸根的作用,反应很复杂.因此反应机理,至今还没有定论.对于其它有机物的高锰酸盐氧化,机理也不完全清楚.

3. 高锰酸钾晶体不含结晶水,分子量为 158.按照反应(1),在中性、碱性和弱酸性介质中,两个高锰酸钾分子可以给出三个氧原子,因此高锰酸钾的氧化克当量是 $158 \text{ 克} \times \frac{1}{3} = 52.7 \text{ 克}$.在与仲醇反应时,每一个仲醇分子需要一个氧原子,就是说仲醇的还原当量是 2,每一克分子的仲醇需要 $\frac{2}{3}$ 克分子的高锰酸钾,即 105.4 克高锰酸钾.实验时往往需要稍稍过量.

又如反应(6),每一个甲苯分子需要三个氧原子,即是每一克分子甲苯需要两个克分子的高锰酸钾:



至于反应(7),每一克分子的乙苯需要四个克分子的高锰酸钾:



比较反应(6)和(7)可知侧链上每多一个 $-\text{CH}_2-$,就要多加两个克分子的高锰酸钾,才能氧化成为羧基.

4. 高锰酸钾不能在一般有机溶剂中溶解,多在水中进行反应.有时可加一些乳化剂或悬浮剂,使有机物在乳液状态或悬浮状态进行氧化.新方法是有机溶剂,比如二氯甲烷,溶解被氧化物,与高锰酸钾的水溶液形成两相,加入少量界面迁移剂(如 $\text{PhCH}_2\text{N}^{\oplus}\text{Et}_3\text{Cl}^{\ominus}$ 或 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}^{\oplus}\text{Bu}_3\text{Br}^{\ominus}$),在搅拌下进行氧化[见反应(22)].

高锰酸钾比较溶于丙酮、醋酸、叔丁醇等,可以在这些溶剂或是它们和水的混合溶剂中进行氧化.乙醇也可以用,但要在很低温度(如 -40° 以下),否则乙醇将被氧化.

如果反应要在一定酸碱度进行,可加入氢离子调节剂.比如加入硫酸镁可使反应维持在近中性的弱碱溶液中进行.

一般实验方法是把要氧化的有机物和水一道加热回流.高锰酸钾用量比计算值超过十分之一,分若干份加入.每加一份后,搅拌煮沸到紫色褪尽再加下一份.搅拌要有效以

防止暴沸。加完后如紫色不能保持,就要再加一些高锰酸钾继续回流,一直到紫色维持不褪。这时可加少量甲醇或草酸以除掉紫色。

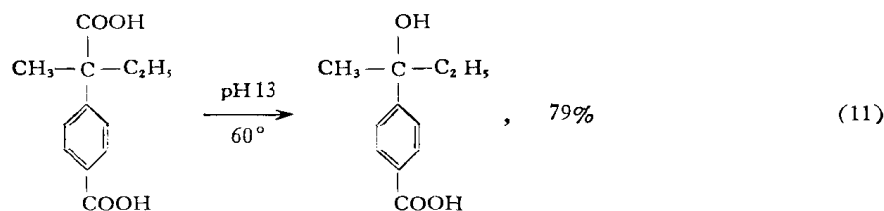
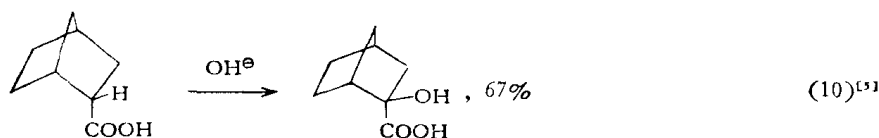
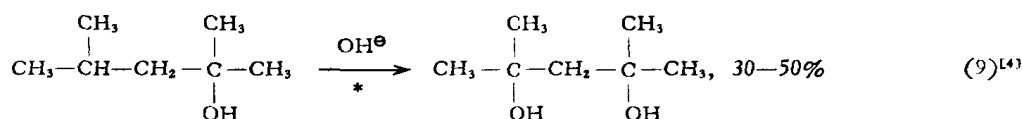
氧化完毕后,如氧化物溶于水,可以滤去二氧化锰。滤液酸化后产物沉淀出来,或是用有机溶剂抽提出来。如产物不溶于水,可以同二氧化锰一道滤出,再从滤饼中抽提有机物。比较方便的办法是把反应液酸化后通入二氧化硫或加入亚硫酸氢钠以溶去二氧化锰,再行分离产物:



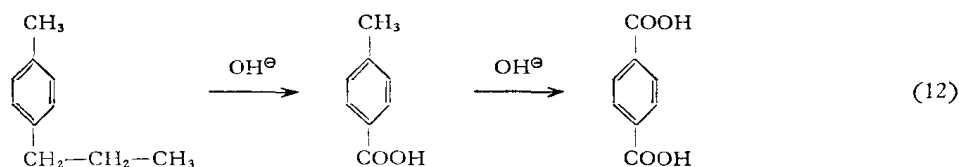
5. 反应示例.

A. 烷烃和烷基

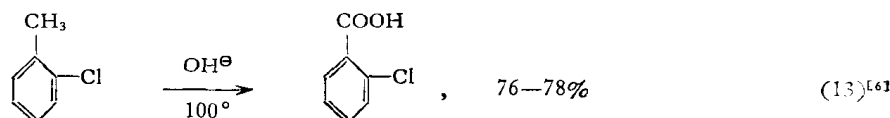
烷烃不溶于水,一般不能被高锰酸盐氧化。但如果分子中存在有亲水性基团,也可以被氧化。如 2,4-二甲基戊烷不被氧化,但 2,4-二甲基戊醇(2) 就可以被氧化,氧化的地方是叔碳原子处,那里的电子云密度较大:



苯核不易被氧化,侧链可被氧化成羧基,如反应(6),(7)。侧链不论长短都被氧化成一个羧基。下列反应显示较长的侧链比甲基更容易被氧化:



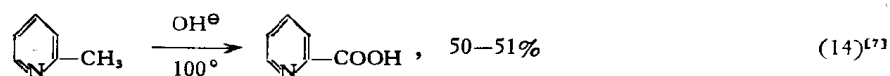
氧化侧链成酸是高锰酸盐氧化的主要应用之一。



* 反应式中省去高锰酸钾,下同。

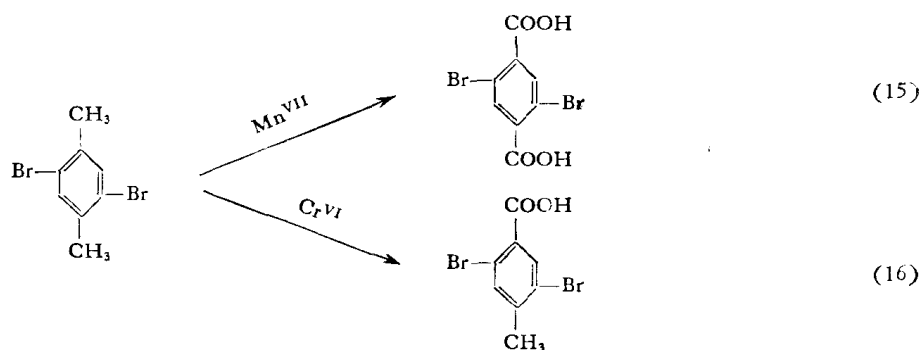
邻-氯代苯甲酸的制备^[6] 在装有回流冷凝管和电动搅拌器的 1.5 升三颈瓶中，放置 60 克高锰酸钾，700 毫升水和 20 克邻-氯甲苯，缓缓加热沸腾同时搅拌直到紫色褪尽。把回流冷凝管改装为向下蒸馏形式。在搅拌下加热蒸馏，直到油状物除尽（油状物是邻-氯甲苯，约回收 2—3 克）。将反应物进行吸滤。滤饼用沸水洗涤两次，每次用 50 毫升。浓缩滤液洗液到约 350 毫升。此时如不清晰可加 1 克活性炭搅拌过滤。滤液在搅拌下乘热加入 25 毫升浓盐酸（1.19）。冷却后滤出邻-氯苯甲酸粗制品，并用冷水洗涤。干燥后产物重 16.3—16.7 克。熔点为 137—8°。如有必要，可以从甲苯再结晶，熔点，139—140°。

侧链氧化成羧酸也适用于制备杂环羧酸。



吡啶-2-羧酸盐的制备 在有回流和搅拌装置的 1 升三颈瓶中，放进 500 毫升水，10 克 2-甲基吡啶和 18 克高锰酸钾。搅拌煮沸到紫色褪尽。再加入 18 克高锰酸钾和 100 毫升水，搅拌煮沸到紫色褪尽。反应物稍冷后过滤，并用沸水洗涤滤饼。将滤液浓缩到 30—40 毫升。如不清可以用活性炭处理。浓缩液中加入盐酸到刚果红试纸变蓝。减压蒸发到干。产物用 50 毫升乙醇回流抽提一小时，过滤。不溶物再用 30 毫升乙醇抽提一次。合并抽提液，在冰盐浴中冷到 10°，通入干燥氯化氢气直到饱和。滤出吡啶-2-甲酸盐晶体，在空气中干燥，重 8.5—8.8 克。如要进一步纯化，可以用无水乙醇加热溶解后加入无水乙醚沉淀出晶体，熔点为 210—212°。

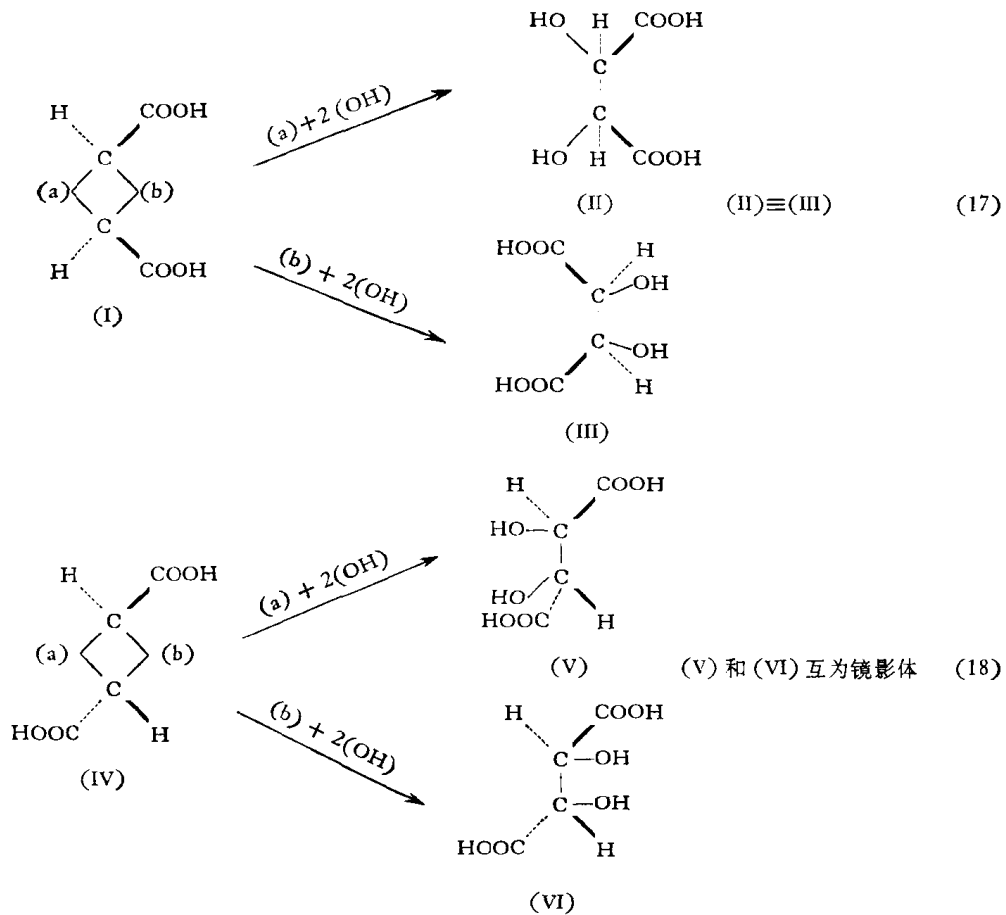
从下列反应可以看出高锰酸盐氧化性能比铬酸为强：



B. 烯烃及烯基

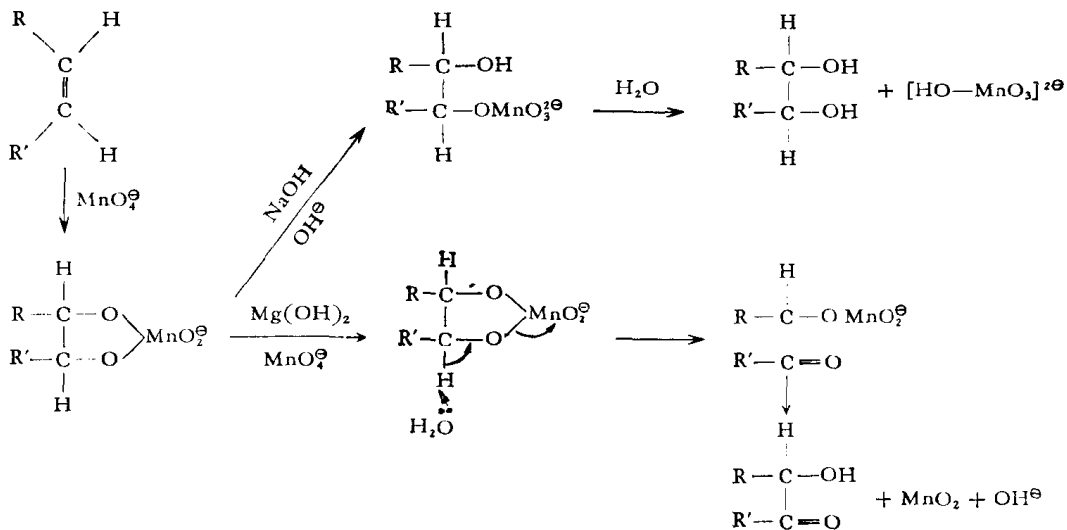
高锰酸盐对烯烃有三种反应： a. 水合氧化加成，就是在双键的两个碳原子上各加一个羟基；也可以进一步氧化成羟基酮或二酮。 b. 裂解，就是在双键处断链，一般形成两个酸。 c. 环氧化，形成杂氧三元环。

a. 水合氧化加成,在较强的碱性溶液中进行,得到的产物是邻-二醇。和四氧化铕氧化相似,都是同侧加成。如顺丁烯二酸(I)经高锰酸钾氧化成内消旋酒石酸,而反丁烯二酸(IV)就氧化成外消旋酒石酸。这是同侧加成的确证。

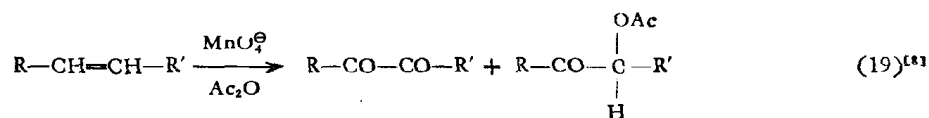


如果碱性较弱,比如在溶液中加入硫酸镁时,氧化产物是酮醇。反应过程可以表示如下:

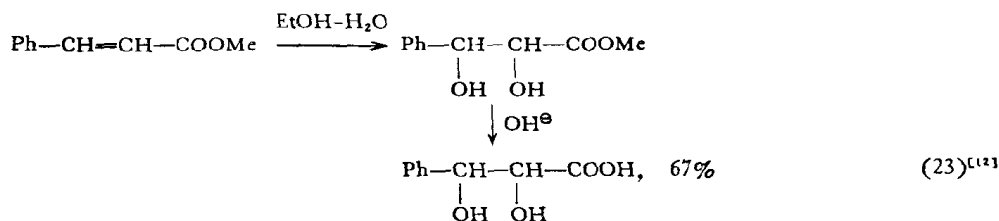
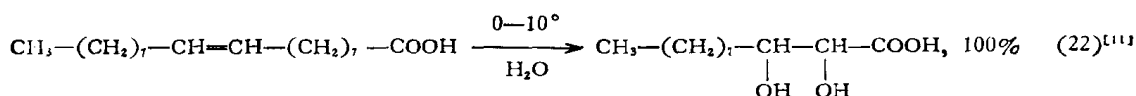
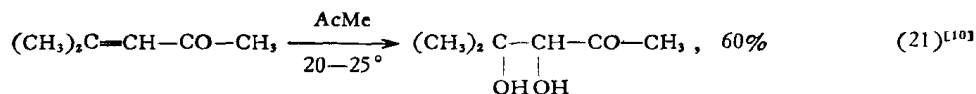
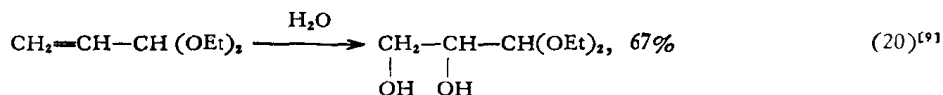
下:



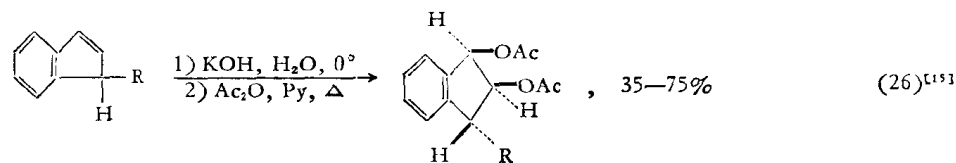
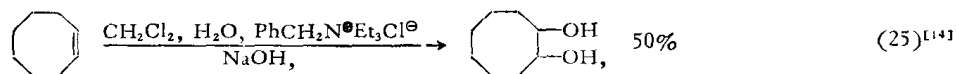
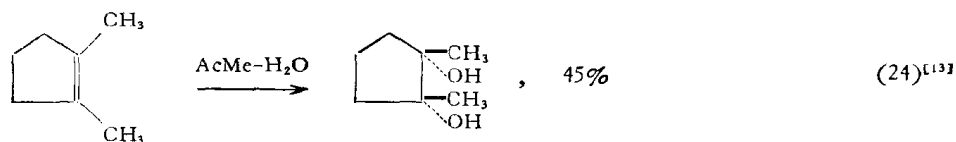
在醋酸酐溶液中,产物是酮醇的醋酸酯和 α -二酮:



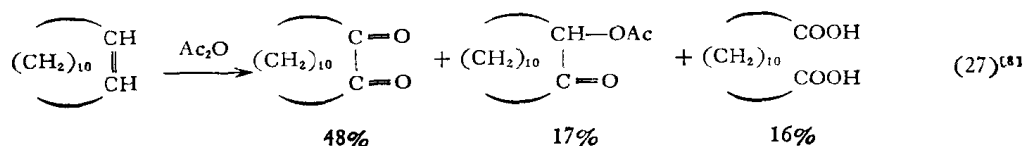
水合氧化加成也是高锰酸盐氧化的一个重要应用方面。

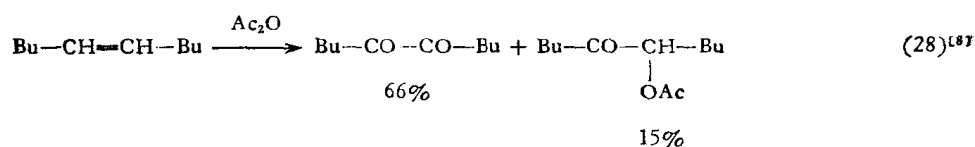


苯基甘油酸的制备^[12] 肉桂酸甲酯 20 克，溶在 1200 毫升乙醇中，冷却在 -40° ，加入 24 克高锰酸钾在 80 毫升水中的溶液。剧烈搅拌四小时，滤去二氧化锰。滤液浓缩到 200 毫升。加入 24 克固体氢氧化钾，搅拌到全溶。放置几小时到皂化完全。加稀硫酸酸化到刚果红试纸变蓝。用 1500 毫升乙醚分多次抽提。蒸去乙醚，得苯基甘油酸粗产品 16 克。可以从乙醚重结晶，熔点 112° 。

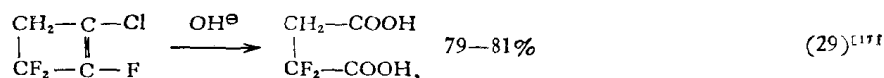


这是目前制备顺二羟基反烷基二氢茚的唯一方法。



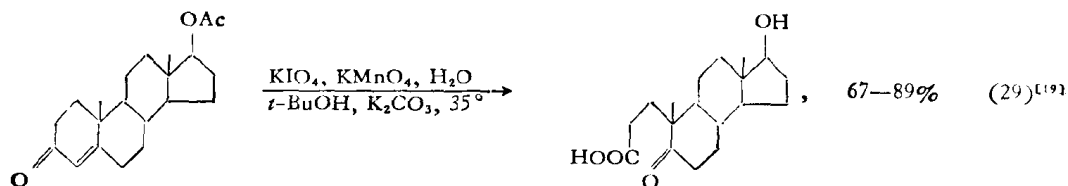
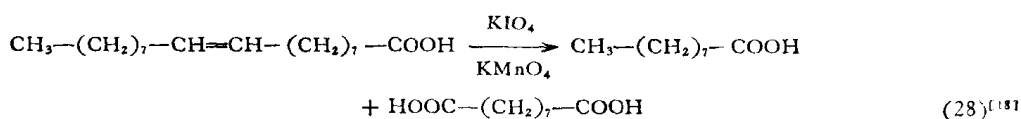


b. 在高锰酸钾过量和较高温度时，烯烃可以被裂解成为两个酮，两个羧酸或一个酮一个羧酸。氟代烯烃特别容易裂解^[16]。

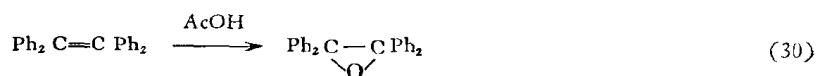


α, α -二氟丁二酸的制备^[17] 在有回流、搅拌、滴液装置的一升三颈瓶中，放入 16 克氢氧化钠，400 毫升水和 31.6 克高锰酸钾。搅拌溶解后，用冰盐浴冷到 15—20°。维持在这个温度，搅拌，把 21.4 克 1-氯代-2, 3, 3-三氟环丁烯* 从滴液漏斗慢慢滴入，时间约需半小时。加完后再搅拌一到二小时到紫色褪尽。滤过，二氧化锰滤饼用 200 毫升水分三次洗涤。滤液在水浴上蒸发到体积约为 100 毫升。冷却，在搅拌下慢慢加入 17 毫升浓硫酸。冷到室温后，用乙醚抽提四次，每次用 50 毫升。抽提液用无水硫酸镁干燥，蒸去乙醚。得 α, α -二氟丁二酸粗产品 18—19.5 克。可以从硝基甲烷重结晶。熔点，144—146°。

裂解双键的有效方法是用过碘酸钾和微量的高锰酸钾在中性溶液中进行。这里，高锰酸盐使双键转化为邻二醇，过碘酸根进一步裂解。过碘酸根还可氧化低价锰化物回复成为高锰酸根，使它能反复使用。此法不但用于合成，也用于双键位置和含量的测定。



c. 环氧化反应，只有少数烯类可以用高锰酸根来进行，如：



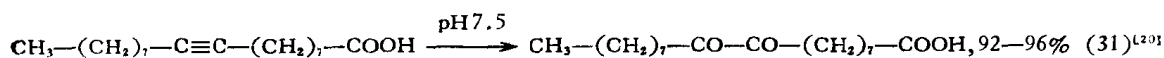
烯烃环氧化的主要方法是过酸氧化，见第五章。

某些烯类由于位阻关系，不能和高锰酸盐发生反应，如 $(\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}_2-)_2\text{C}=\text{CH}_2$ 。

C. 炔烃和炔基

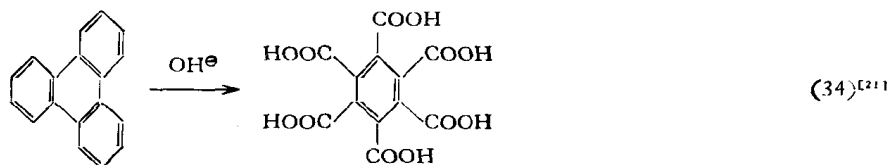
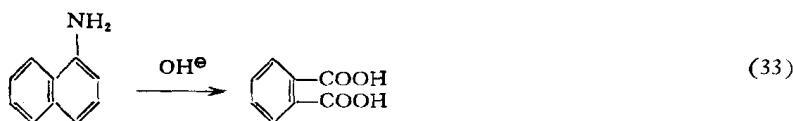
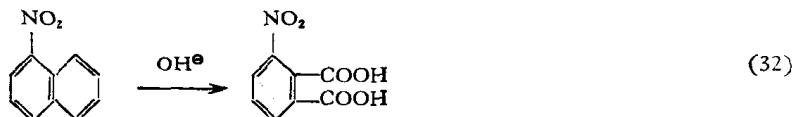
炔类对于高锰酸盐氧化反应比烯类为慢。氧化结果可形成邻二酮，或发生裂解。

* 制备法见 [17]。

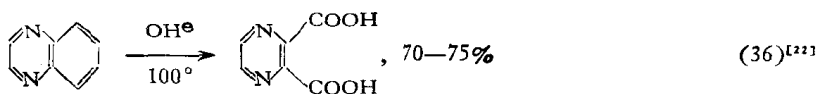
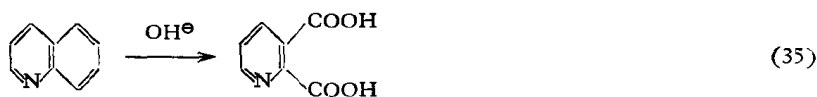


D. 芳环

芳环在一般情形下不易被高锰酸盐所氧化。硝基的存在更增加芳环的稳定性，氨基或羟基使芳环易被破坏。多环芳烃比较容易被氧化。

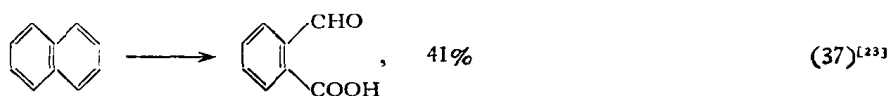


一些杂环对于高锰酸盐的氧化比苯环更为稳定。



对-二嗪-2, 3-二羧酸的制备^[22] 在有回流、搅拌、滴液装置的 1 升三颈瓶中，加入 400 毫升热水(90°)和 14.5 克苯并二嗪*。用 105 克高锰酸钾做成饱和水溶液，从滴液漏斗滴入，同时搅拌。滴入速度应使反应液维持缓慢沸腾。加完后回流到紫色褪尽。趁热吸气过滤。滤饼移到一烧杯里，加 100 毫升沸水调成糊状，再吸气过滤。照这样再重复一次。三次滤液合并，浓缩到约 300 毫升。在搅拌下小心滴入 55 毫升的浓盐酸。在蒸气浴上减压浓缩到全干并尽量抽去盐酸蒸气。加入 20 毫升蒸馏水调匀，再加 200 毫升丙酮回流 15 分钟，冷到室温，吸滤。不溶物再用 10 毫升水和 100 毫升丙酮按照上法抽提两次。丙酮在蒸气浴上浓缩到干。再用 100 毫升丙酮煮沸溶解，加活性炭脱色，过滤。滤液蒸干，得粗产物 14—14.5 克。可再用少量水重结晶，熔点为 183—185°。

在特殊条件下，萘可以氧化为醛酸：



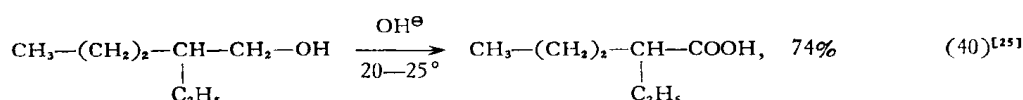
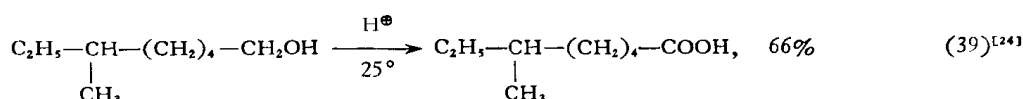
* 苯并二嗪制备法见 [22]。

E. 醇类

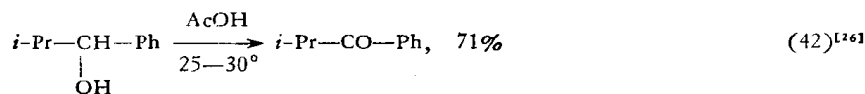
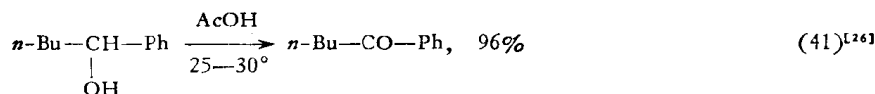
叔醇不易氧化，但在酸性介质中加热，叔醇可失水成烯，并进一步裂解。邻双叔醇可以氧化断裂成两个酮：



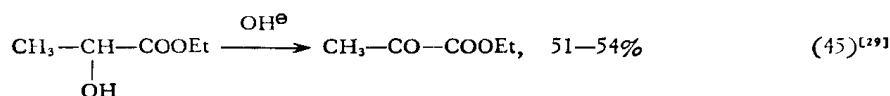
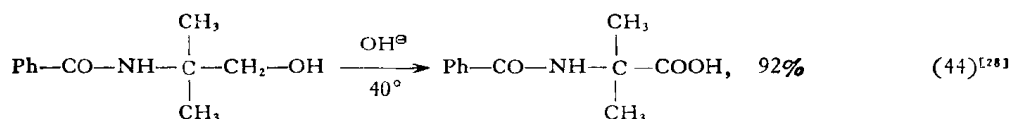
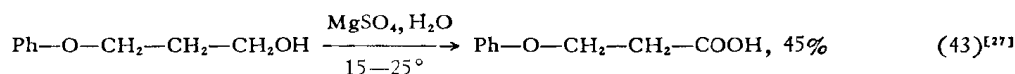
伯醇和仲醇在酸性液中氧化较在碱性液中慢些。但是伯醇在酸性液中氧化成醛后随即继续氧化成为羧酸。在碱性液中可在醛的阶段停留一个时候，最后仍氧化成羧酸，并伴有裂解。仲醇在酸性液中氧化可以停留在酮的阶段；在碱液中得到的酮，通过烯醇化又可进一步被裂解。

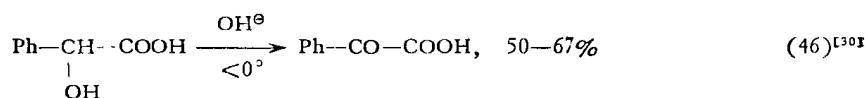


α -乙基戊酸的制备^[25] 溶 30 克氢氧化钠于 200 毫升水中，冷到室温，加入 130 克 α -乙基戊醇。搅拌，把 340 克高锰酸钾在 3 升水中的溶液滴入，不断搅拌。并在室温搅拌十二小时。用稀硫酸酸化到刚果红试纸变蓝。通入二氧化硫气体，同时搅拌，到二氧化锰全部溶解。清液用乙醚抽提多次。蒸去乙醚，余液为 α -乙基戊酸。减压蒸馏进行纯化。沸点：119—121°/14 mm。



异丙基苯基甲酮的制备^[26] 溶 14.2 克高锰酸钾于 400 毫升冰醋酸和 125 毫升水的混合液里，把这个溶液滴到搅拌着的 21.4 克异丙基苯基甲醇在 50 毫升冰醋酸和 15 毫升水的溶液中。加料时间约为三小时，温度维持在 25—30°。加完后再搅拌三十分钟。反应液用水汽蒸馏，分出馏液中的油层，进行减压蒸馏，可得异丙基苯基甲酮 14.6 克。沸点：95—98°/10 mm。



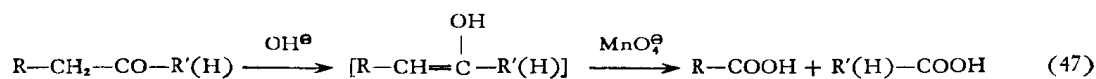


苯基乙酮酸的制备^[30] 在一升烧瓶中放 37.5 克苯基乙羟酸(苦杏仁酸)和 50 毫升水。搅拌,加入 11.0 克氢氧化钠在 50 毫升水的冷溶液和 200 克碎冰。瓶外用冰盐浴冷却。27.5 克高锰酸钾磨成细粉,分若干份在半小时内逐次加入,时时加入碎冰,保持温度在 -2° 到 -4°。继续搅拌一小时。取一滴反应液放在滤纸上,看渗出液是否有紫色。如无紫色,还须再加一些高锰酸钾继续反应。如有紫色,可加入少量甲醛水溶液到过量的高锰酸钾除尽。停止搅拌,放置一小时。吸气过滤。滤饼和 100 毫升水调成糊状再吸气过滤。两次滤液合并,蒸发到约 250 毫升。搅拌,慢慢滴入 20 毫升 1:1 盐酸。放置后滤去分出的苯甲酸。滤液中加入 7.5 克氢氧化钠使成碱性,再蒸发到 80—100 毫升。加入 28—30 毫升浓硫酸。冷却到室温。用 150 毫升乙醚分七、八次抽提。抽提液蒸去乙醚,加入 10 毫升甲苯再蒸干以除去产物中的水分。残余物加等体积的二硫化碳并在冰盐浴中冷却,得苯基乙酮酸 19—25 克。熔点: 58—61°。

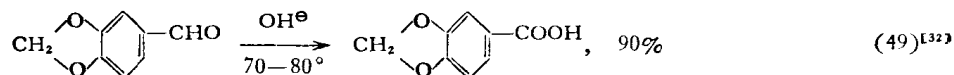
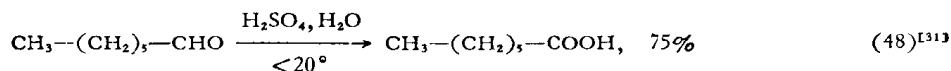
酚类在中性、酸性或碱性液中都被高锰酸盐氧化,苯环被破坏。硝基酚也不例外。

F. 醛酮

醛类很容易被高锰酸盐氧化成酸,在碱性液中还可以经过烯醇化发生裂解。酮比较不易氧化,但在碱性液中也能通过烯醇化发生裂解。



这些裂解反应,一般不用于合成。



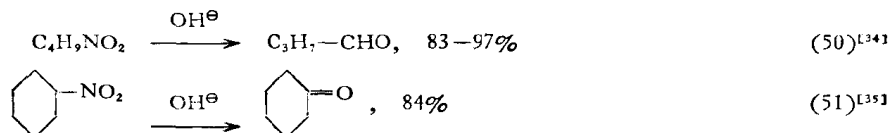
3,4-亚甲二氧代苯甲酸(胡椒酸)的制备^[32] 12 克 3,4-亚甲二氧代苯甲醛(胡椒醛)和 300 毫升水放在二升三颈瓶中。加热到 70—80°, 剧烈搅拌。18 克高锰酸钾溶在 360 毫升水中,约在半小时内滴入。继续加热搅拌到紫色褪尽。加入氢氧化钾水溶液到反应液呈碱性。趁热吸气过滤。滤饼用沸水洗涤三次,每次用 40 毫升。滤液冷却到室温,如不清可再滤一次。加入盐酸酸化到沉淀完全。冷却后过滤,用水洗到无氯离子。干燥,产物重 12—13 克,熔点为 224—225°。

G. 酸类

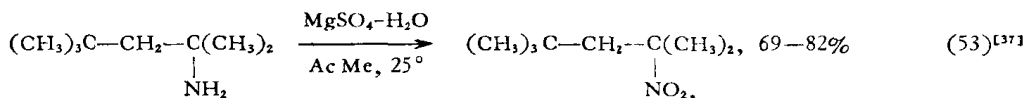
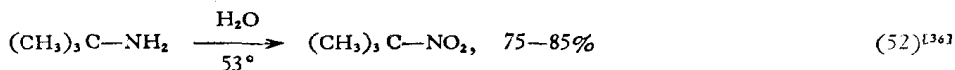
除甲酸、草酸外,一般羧酸对高锰酸盐都比较稳定。条件剧烈时会发生降解。在合成上很少应用。高锰酸钾和草酸能形成氧化还原体系,可以引发丙烯腈的聚合^[33]。

H. 其它化合物

芳族硝基化合物对高锰酸盐稳定，脂族硝基化合物在弱碱液中可以被高锰酸盐氧化成醛或酮，产率很高。由于这种原料不易得到，这类反应，目前还没有多大实际应用。

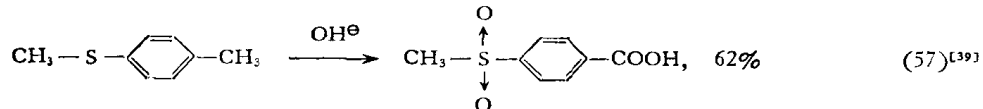
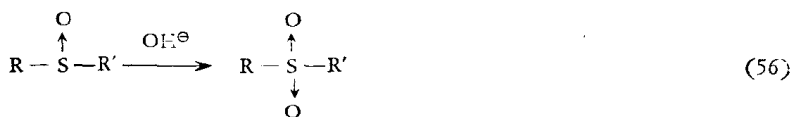
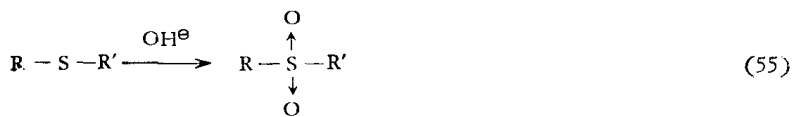


芳胺在高锰酸盐氧化下，发生完全分解。脂族胺氧化也很复杂。但是氨基如果是连接在叔碳原子上，在与高锰酸盐反应时，可以被氧化为硝基，产率很好。



2-硝基-2,4,4-三甲基戊烷的制备^[37] 在一升三颈瓶上装一快速搅拌器和一温度计。溶30克硫酸镁于125毫升水，放入瓶内，再加25.8克2-氨基-2,4,4-三甲基戊烷和500毫升丙酮。剧烈搅拌，分小量加入190克粉状高锰酸钾，温度维持在25—30°。加完后仍在这温度范围搅拌四十八小时。在继续搅拌下，用水泵减压蒸馏，在30°时除去绝大部分丙酮。余物用水汽蒸馏到约蒸出500毫升馏液。用戊烷抽提馏液。抽提液用无水硫酸钠干燥。蒸去戊烷。减压分馏，取53—54°/3 mm 沸程部分为产物。重22—26克。

硫醇可被高锰酸盐氧化成磺酸，硫醚和亚砷可以被氧化成砷。这些都可以作为制备方法。



对-甲砷基苯甲酸的制备^[39] 20克对-甲硫基甲苯，100克高锰酸钾，800毫升水，10毫升氢氧化钠溶液一同搅拌回流二小时。冷却，用浓硫酸酸化。在搅拌下加入固体亚硫酸氢钠直到沉淀呈微黄色。滤出沉淀，洗净。溶于2N氢氧化钠水溶液中，用活性炭脱色后，用稀硫酸酸化。放置，滤出晶体。从冰醋酸中重结晶。产物重18克；熔点，264—265°。

下列化合物，ω-樟脑磺酰氯，由于磺酰氯基团与—CH₂—连接的化学键易于断裂，可以被高锰酸盐氧化为羧酸：