

大學用書

有機化學反應與合成

Syntheses and Reactions in
Organic Chemistry

Parham 著 陳世華 譯

正文書局印行

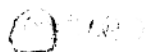
754187

46.14

有機化學反應與合成

syntheses and reactions in
ORGANIC CHEMISTRY

Parham 著 陳世華 譯



正文書局印行

中華民國六十七年四月一日出版

有機化學反應與合成

精裝本定價
平裝本定價



2250

著者：P. S. H. H. H.

譯者：陳世華

發行人：黃開禮

發行所：正文書局有限公司

印刷者：正文書局有限公司

版權所有
翻印必究

台北市和平東路二段三五五號

郵撥：五九六一 電話：七〇八一四〇六

七〇七二〇九三

經銷者：全省各大書局

本書局登記證字號：行政院新聞局版台業字第六一八號

原序

爲了能夠熟用，瞭解及切記合成上步驟，每個學有機化學的學者必須對這些反應的來龍去脈，作一番真正的了解。因此書中有些無關的反應亦被提到。因爲大多數的有機反應可能試出幾種反應機構。甚至於在某一特定條件下就可設計一種反應機構，同時必須注意到的就是結構式或條件稍有改變就可能導致反應機構上很大之不同（換句話說，活化能稍有改變在反應速率上可能有大改變）。

本書的目的在使學生能分析一些新的有機反應，以及一些最合理的反應途徑，真正能活用此反應。有些反應機構過於簡略可能有錯。總之考慮反應，首先要先尋找已知的反應與未知反應之關係，再創出新的方法。

另一點：爲了不使篇幅太大與過於冗長，作者有些並不十分嚴密。例如，許多反應只是部份帶電荷物質而看成陽碳離子的中間產物。同樣，許多反應要一步一步詳細敘述才更合邏輯。作者對於少數不夠嚴密的地方深致抱歉，雖然對整本書而言只是一小部份。

本文是學有機化學者進修不可或缺的一本書，內容次序之篇排是按照 R. C. Fuson 的書（“Reactions of Organic Compounds,” John Wiley and Sons, Inc., New York N. Y., (1962)）。

本文用來自修最爲適合，它提供了一些學生平常不易瞭解的問題，而且材數包含很廣，對於各程度之學生都適合。同時各章後面的習題最好能做，如此才能融會貫通，尤其是有機反應機構不很熟悉的同學。

作者特別感謝 Dorothy McDougall 的打字以及 Christopher Roosevelt 的校稿與參考資料之校對。

譯序

有機合成爲有機化學的骨幹，而反應則爲合成的組成因素，故學習有機化學必須熟習反應與合成。本書以進階式的一個個問題向讀者提供了學習有機合成的方法與步驟，尤其是平常不易瞭解的問題敘述得很透澈。誠如作者所說本書是學習有機化學者不可缺少的一本書，看完教科書再看本書會使您融會貫通。譯者有鑒於國內有關有機合成化學的書（中文本）很缺少，而有機合成對於學者、學生以及國內發展中的石油化學有密切關係，故譯成此書。譯者雖力求達意流暢，仍難免有掛一漏萬之處，尙望先進專家、學者多予求正，不勝感激。

譯者謹識於新竹

65.3

2017.12

下列爲參考資料之作者與縮寫：

- | | |
|--------|--|
| Brown | H. C. Brown, "Hydroboration," w.A. Benjamin, Inc., New York, N. Y., 1962 |
| Fieser | L. F. Fieser and M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis," John Wiley and Sons, Inc., New York, |
| Fuson | R. C. Fuson, "Reactions of Organic Compounds," John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1962 |
| Gould | E. S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry," Henry Holt and Co., Inc., New York, N. Y., 1959 |
| House | H. O. House, "Modern Synthetic Reactions," A. Benjamin, Inc., New York, N. Y., 1965 |
| March | J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure," McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, N. Y., 1968 |
| Newman | M. S. Newman, "Steric Effects in Organic Chemistry," John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1956 |
| Royals | E. E. Royals, "Advanced Organic Chemistry," Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1959 |
| JACS | Journal of the American Chemical Society, (J. Amer Chem. Soc.) |
| JOC | Journal of Organic Chemistry, (J. Org. Chem.) |

- OR Organic Reactions, John Wiley and Sons, Inc., New
 N. Y., Annual Volumes
- OS Organic Syntheses, John Wiley and Sons, New York,
 N. Y., Annual Volumes 1-47, Collected Volumes I-IV

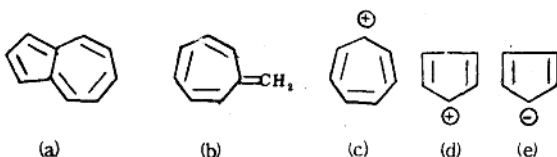
目錄

第一章	芳香族取代反應 (一)	1
第二章	芳香族取代反應 (二)	17
第三章	脂肪族化合物親電子反應	41
第四章	有關氮與氧之分子重排。氧化反應。	101
第五章	脂肪族的親核性反應。減成反應。	163
第六章	親核性取代反應	215
第七章	親核性加成反應。有機金屬化合物	255
第八章	碳基化合物與烯醇類及酚類之反應	329
第九章	類似碳基化合物的氮還原作用。自由基	379
第十章	有機鹵化合物。自動氧化作用。分子反應。光化學	443

第一章 芳香族取代反應(一)

問題 1:

下列何者的穩定性較高(具芳香性)?



【註解】

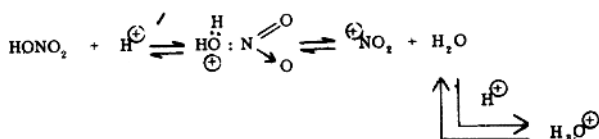
a (10 個 π 電子), *c* (6 個 π 電子), *e* (6 個 π 電子): 共軛環類的量子力學理論預測具芳香性的平面環類必須有 $4n + 2$ 個 π 電子 [Hückle 法則, 請參考 R. Breslow, "Organic Reaction Mechanisms," W. A. Benjamin Inc. New York, N. Y. 1965, 20 ~ 31 頁。並可複習: A. Streitwieser, Jr. "Molecular Orbital Theory for Organic chemists", John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1961, 第 10 章; M. E. Volpin, "Non-benzoid Aromatic Compounds and the Concept of Aromaticity," Russian Chemical Reviews, 1960, 129 頁]。

問題 2:

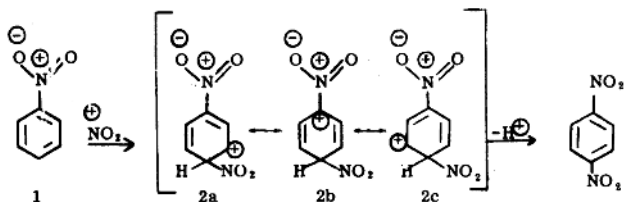
以激發狀態的共振來解釋為何 NO_2 , CO , $\text{C}\equiv\text{N}$ 等基對芳香族親電子取代反應都產生在間位 (meta)。以硝化作用為代表。

【註解】

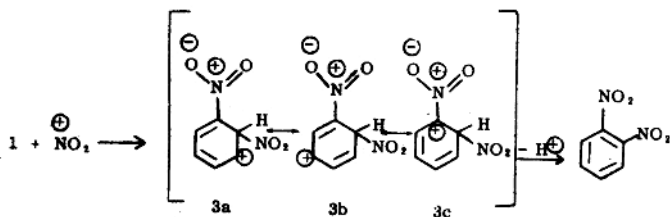
首先形成親電子的離子（常要加入 H_2SO_4 ）



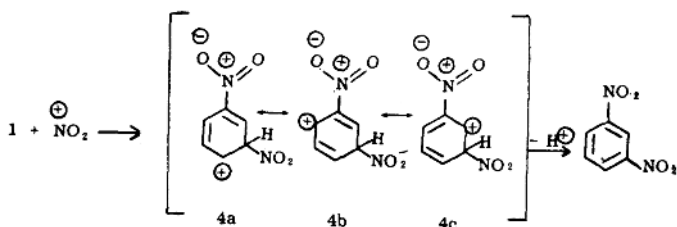
a. 對位取代



b. 鄰位取代

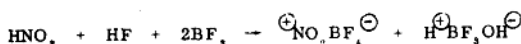


c. 間位取代

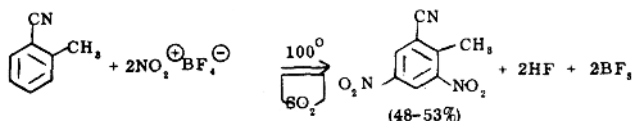


由親電子的 NO_2^+ 離子作用後中間產物或激發狀態趨向於最低能量。讓我們檢查(2,3,4)各狀態,可發覺2與3之間設有能量差別;而4的能量較低。而2b與3c有兩個相同的正電荷相鄰接,將使離子的能量升高。

芳香族硝化作用可用硝化四氟硼酸(5)反應得到高產量。[S. J. Kuhn and G. A. Olah, JACS, 83, 4564 (1961); G. Olah, S. Kuhn and A. Mlinko, J. Chem. Soc., 4257 (1956)]。



5



[G. A. Olah and S. J. Kuhn, OS, 47, 56 (1967)]

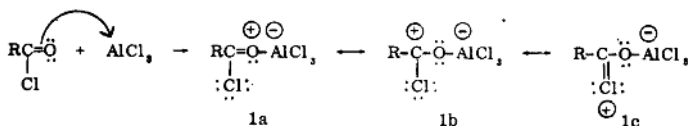
[G.A.Olah and S.J. Kuhn, OS, 47, 56(1967)]

這個反應常被使用,已經有五十種芳香族,鹵化芳香化合物,硝化芳香化合物,芳香酯類,芳香族碳基鹵化物,芳香碳基腈類等使用此劑來合成。這個方法對於硝化芳香化合物易水解者特別有效。

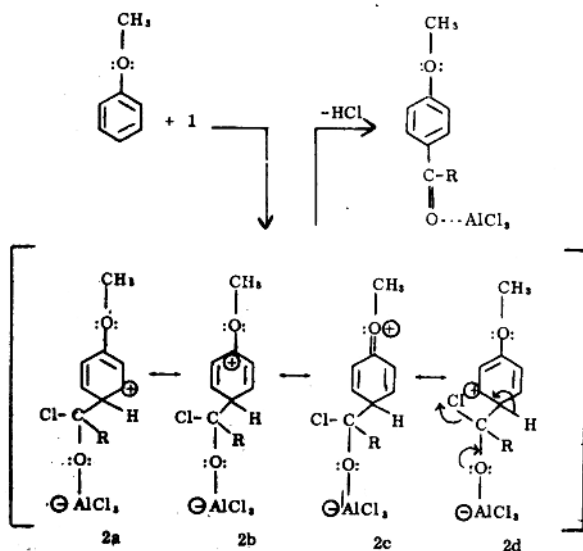
問題3:

解釋為何 $-\ddot{\text{O}}\text{R}$, $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$, $-\ddot{\text{X}}$ 等基在芳香族親電子取代反應 (electrophilic aromatic substitution) 都發生在對位 (para) 或鄰位 (ortho) 而不發生在間位 (meta)。以 Friedel-Craft 酰化作用 (acylation) 為例。

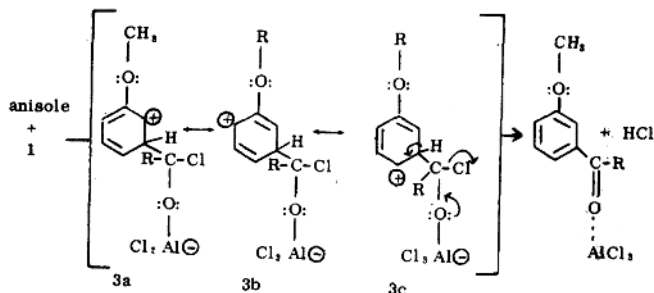
【註解】



a. 對位取代



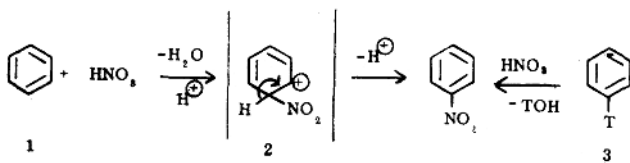
b. 間位取代 苯甲醚(anisole)



當取代作用發生在對位或鄰位，而取代物上有未共用的電子對（如 CH_3 ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{Cl}$ ）將會使激發狀態趨於穩定（最低能量）。但在間位時，就沒有這種作用。這個影響對於鄰位及對位取代有利。

問題 4:

解釋下列反應中的1與3的硝化並沒有同位素影響（也就是以同樣速率進行反應），化合物3中的T是氚（Tritium）。[L. Melander, *Nature*, 163, 599(1949); Gould, P.192]。



【註解】（參閱問題2有關反應機溝的討論）

由結果我們可預測此反應的速率決定步驟（並非所有硝化反應皆如此）並不是 $\text{C}-\text{H}$ 或 $\text{C}-\text{T}$ 的斷鍵，如果是的話硝化一定較慢。因此速率決定步驟是 NO_2^+ 加在苯上的反應。

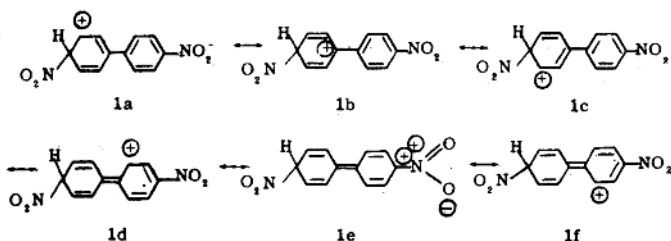
問題 5:

說明 3-及 4-硝基聯苯 (3-, 4- nitrobiphenyl) 的硝化作用發生在那個位置 (W. A. Waters, Chem. Rev., 7, 407 (1930))。那個化合物易硝化? 說明理由?

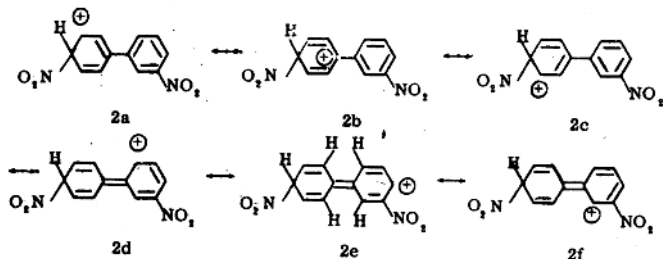
【註解】

先考慮中間產物

a. 4-硝基聯苯



b. 3-硝基聯苯



(1) 苯基鄰位及對位定向 (參考中間產物的共振穩定性)

[參看 R. D Brown JACS, 75, 4077 (1953)]。

(2) 一個有取代物的苯基對另一苯環的影響, 不因此取代物的位置而有不同。因此 3-, 4-硝基聯苯都產生 4 的衍生物。

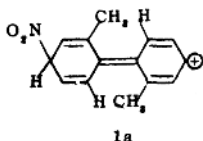
- (3) 1d, 1e, 1f 及 2d-2f 等結構產生的比例不大，因為鄰位取代物（即氫原子）的影響而不易共平面如 2e 所示，由中間產物或激發狀態可以看出正電荷分散在兩個環，由此可解釋 3-，4-硝基聯苯的硝化作用在 4' 位置。
- (4) 由 1e 我們可判斷 4-硝基聯苯的硝化作用比 3-硝基聯苯慢（參看問題 2，兩鄰接正電荷的作用）
- (5) 如果硝化作用產生在 3' 位置，則其硝化苯基無法使激發狀態趨於穩定。

問題 6：

為何 2, 2' 二甲基聯苯比聯苯不易硝化？(Fuson, P. 26]

【註解】

由激發狀態的共振穩定性，就可明白為何苯基是鄰位或對位定向，如 1a 所示。然而此類的共振型式以兩苯環共軸或共平面時最穩定。而兩個甲基之作用力比兩個氫原子為大，所以 2, 2' = 甲基聯苯比聯苯不易硝化。

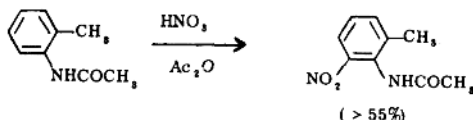


問題 7：

用乙酐硝酸 (acetyl nitrate) (或 $\text{HNO}_3 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) 來硝化作用的位置在那裡？及其主要原因？

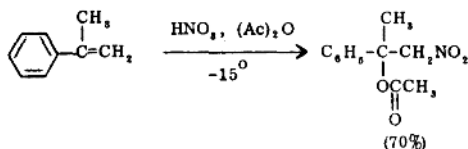
【註解】

此試劑的取代反應發生在鄰位比對位有利，其理由仍未確定。



[J. C. Howard, O.S. 35, 3(1955)]

乙醯硝酸在乙酐(acetic anhydride)溶液中亦可與許多烯類(alkenes)反應產生硝基烯類(nitroalkenes), β -硝基硝酸(β -nitro nitrates), 及 β -硝基乙酸(β -nitro acetates)的混合物。[F.G. Bordwell and E.W. Garbisch, Jr., JACS, 82, 3588(1960); F.G. Bordwell and F.W. Garbisch, Jr. JOC, 27, 2322(1962)]。

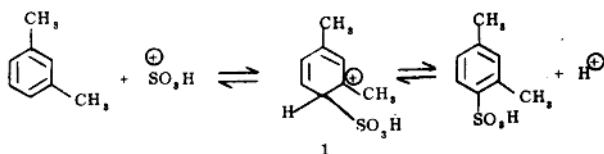


問題 8 :

試解釋：間位與對位一二甲苯可以用硫酸化—去硫酸化(sulfonation-desulfonation)的方法來分離。[Royals, P. 462; Fuson, P. 42]。

【註解】

反應機構



- 間位一二甲苯(meta-xylene) 硫酸化比對位一二甲苯快(1)的兩個甲基因極性共軛(hyperconjugation)使得過度狀態趨向穩定。
- 硫酸化是可逆反應,所以同(a)的理由,去硫酸化也是間位比對位來的容易。
- 去硫酸化通常在稀硫酸(熱的,約 135°)中進行。
- 因此利用硫酸化與去硫酸化反應速率的不同而可以分離間位與對位。

問題 9 :

試解釋為何烷基苯類(alkylbenzene)的鹼化比硝化作用得到更多的對位取代。[C. A. Thomas, "Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry," Reinhold Publishing Corp, New York, N. Y. 1941, P. 206; J. C. Butler, L. L. Ferstandig and R. D. Clark, JACS, 76, 1906(1954); Fuson, Chapter 4; Royals, pp. 481-495]。

【註解】

問題 3 中的鹼化劑 1 活性較低(穩定性較高, $1a \rightleftharpoons 1c$) 所以比 NO_2^+ 較具選擇性。同時因位阻需求(steric demands) 所以鹼化時對位較佔優勢。

問題 10 :

試解釋: 1,2,4,5-四甲苯(durene)與兩moles的氯化乙醯(acetyl chloride)在氯化鋁(AlCl_3)的存在下反應產生二乙醯衍生物。相反地