

JIE JACK LI 原著

有机人名反应 及机理

荣国斌 译
朱士正 校

Corey-Bakshi-Shibata
(CBS) 还原反应

Heck 反应

Swern 氧化反应

Wittig 反应

Wolff-Kishner-黄鸣龙还原反应

Mitsunobu 反应

Suzuki 偶联反应

Brown 硼氢化反应

Friedel-Crafts 反应

Diels-Alder 反应



华东理工大学出版社

本书为德国 Springer-Verlag GmbH & Co. KG 出版公司授权的独家简体中文译本,翻印必究。

图书在版编目(CIP)数据

有机人名反应及机理/(美)李杰(Jie Jack Li)著;荣国斌译.

上海:华东理工大学出版社,2003.9

书名原文:Name Reactions

ISBN 7-5628-1432-5

I. 有... II. ①李... ②荣... III. 有机化合物-化学反应 IV. O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 080130 号

著作权合同登记号:“图字:09-2003-385 号”

Translation from the English language edition:

Name Reactions by Jie Jack Li

Copyright©Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002,2003

Springer-Verlag is a company in the BertelsmannSpringer publishing group

All Rights Reserved

有机人名反应及机理

Name Reactions

Jie Jack Li 原著

荣国斌 译

朱士正 校

出版 华东理工大学出版社	开本 787×960 1/16
社址 上海市梅陇路 130 号	印张 31.5 插页 2
邮编 200237 电话(021)64250306	字数 546 千字
网址 www.hdlgpress.com.cn	版次 2003 年 9 月第 1 版
发行 新华书店上海发行所	印次 2003 年 9 月第 1 次
印刷 常熟华通印刷有限公司	印数 1-3000 册
ISBN 7-5628-1432-5/O·90	定价:48.00 元

内 容 提 要

本书精选了 331 个有机人名反应。每个反应均给出一步一步详尽的电子转移机理过程和相关原始的及最新含 2003 年度在内的参考文献。全书列出的 2740 多篇参考文献中有相当部分是综述类论文,以帮助读者更好地理解 and 认识有机反应,同时为深入应用有机反应提供了方便。

本中译本是根据 2003 年出版的第 2 版翻译的,可供大学院校师生和有关科研工作者参考使用。

第二版前言

第二版有五个方面的改进:1)增加了16个人名反应。2)改正了初版中的打印错误和几个有疑点的机理。我想感谢 Massachusetts Institute of Technology 的 **Danheiser R. L.** 教授和 Michigan State University 的 **Lian Y.** 先生,他们提出了极富价值的评论和建议。我还要向 California Institute of Technology 的 **Stoltz B. M.** 教授及他的学生 **Ashley E. , Behenna D. , Caspi D. , Garg N. , Greene B. , May J. , Spessad S. , Tambar U. , Trend R** 和 **Zeidan R.** 致意,他们对第二版的最终稿样进行了校对。3)参考文献得到增加并更为及时。4)提供了更详尽的索引使读者能更方便地检索书本。5)作为一种记忆法,对每个所给出的人名反应作一小段论述看来无论对初学者还是有经验的专业人员来讲都是有益的,因此,大部分反应都有了评述。最后,我很感谢得到允许在内封上使用邮票,而这些邮票的版权仍然是归各个邮政当局所拥有的。

Jack Li

Ann Arbor, Michigan, 2003年5月

译校者的话

有机化学是一门富有个人特色和高度竞争性的学科,化学家们已经发现了难以计数的各类化学反应,其中有相当数量的有机反应是以一个或几个科学家的姓名来归类 and 予以命名的,有机人名反应可以说是有机化学的一大特色,它们占有有机反应的核心地位。许多有机人名反应的发现者都得到过诺贝尔化学奖。

有机反应被冠以人名,首先是为了纪念首次发现这个(类)反应或是对这个(类)反应作出深入研究取得突出成就的科学家。二是为了方便学习、记忆和运用这个(类)反应。现代有机化学在 19 世纪开始发展起来后,人名反应也就随之产生并一直在不断增加。有机反应能否冠以人名并无严格标准,但通常是与反应的新颖性、重要性、应用性,推广性密切相关的。迄今为止,尽管难以确切统计,但大概已有上千个人名反应曾被提及或应用过,为人们广为熟知的也有几百个。有些人名反应随着时间的推移因种种原因失去其应用价值后逐渐为人们所淡忘,有些人名反应则由于后人的不断改进而更趋完美,所冠的人名也有变化或增加。毫无疑问的是,要学好有机化学,熟悉人名反应是一个基本要求,要做好有机化学,掌握更多的人名反应是一个素质要求。

由 Li J. J. 编著的《Name Reactions A Collection of Detailed Reaction Mechanisms》是由德国的 Springer 公司 2002 年出版发行的,2003 年 8 月又出了第 2 版。本中译本就是根据第 2 版翻译而成的。国内外涉及有机人名反应的著作也有一些,但本书是颇有特色的一种。它并不追求齐全,但富有时代感,着眼于反应是否创新及有应用价值。全书收集了 331 个有机人名反应(少数几个是人名试剂,个别的是俗称而非人名)。其中发现于 19 世纪的有 60 多个,最早的一个是 1838 年由现代有机化学的开拓者 Liebig J. 所发表的二苯乙醇酸重排反应(Benzilic acid rearrangement)。20 世纪前半叶的有近 120 个,20 世纪 80 年代以后发表的有 40 多个,最新的一个是 2000 年发表的烷基硼酸和硫醇酯在 Pd 催化下偶联成酮的反应(Liebesskind-Srogl coupling)。每个反应均给出详尽而又完整的一步一步电子转移的机理过程。同时,全书还列出了 2740 多篇参考文献。每个反应基本上都附有原始发表的论文,其余的则是最近的进展和研究性、综述性论文,不少文献是近年包括 2003 年才发表的。这样的编写方式对读者深入了解和

应用某个(类)反应是很有帮助并极富参考价值的。译校工作对英文原著中的一些编校差错作了改正,英文人名未作翻译。我们希望本书中文版能成为我国有机化学工作者和学习者身边常备常用和不可或缺的一本工具参考书。

荣国斌(华东理工大学 ronggb@online.sh.cn)

朱士正(中国科学院上海有机化学研究所 zhusz@mail.sioc.ac.cn)

于上海.2003年8月

前 言

什么是名字？我们叫做玫瑰的一种花，要是换了个名字，它的香味还是同样地芬芳¹⁾。然而，与莎士比亚所下的定义不同，有机化学中的人名反应及其机理就其深远的应用内容及对有机反应的影响来说都是极其迷人的。而理解这些机理更可大大增强我们解决复杂化学问题的能力。事实上，某些人名反应，如 **Barton-McCombie** 反应²⁾，也就是较好地理解了反应机理后的直接结果。另外，认识反应是怎样进行的有助于判断反应不能给出所需产物或导致副反应、副产物的过程，机理可以提供反应在哪里出了偏差的线索。

当我还是一个研究生时我就已经开始搜集人名的和非人名的有机反应及其机理信息。我也想到，我的许多同事也在做着同样的事情，这些努力可以更方便地通过一个列出有意义的及有用的人名反应机理的专题来做到。到目前为止，我已经收集到最近的当代人名反应并增加了更及时的参考文献，特别是那些最新的综述论文。为反映出不对称合成的进展，该领域的人名反应已经全部收集起来。书中描绘的大部分机理细节是不喻自明的，因此不再给予详细的文字叙述，但在某些重要的转化类型中必需的专用术语还是着重提及。某些反应给出了一些简短的易记的注释，但它们并非是精确的定义。参考文献中的第一篇一般是原始论文，其余的是文章或综述论文。对人名反应有更多兴趣的读者可以参阅这些参考文献和有关书籍³⁻⁷⁾。

我要感谢 Wayne State University 的 **Brian J. Myers** 博士，Indiana University 的 **Jeffery J. Johnson** 教授和 Bernard College 的 **Christian M. Rojas** 教授，他们阅读了样稿并且提供了许多有价值的评论和意见。特别感谢 Dartmouth College 的 **Gordon W. Gribble** 教授、Colorado State University 的 **Louis S. Hegedus** 教授和 University of Minnesota 的 **Thomas R. Hoye** 教授，他们对草稿提出了评议。此外，我非常感激 **Nadia M. Ahmad**、**John (Jack) Hodges**、**Michael D Kaufman**、**Peter L. Toogood** 和 **Kim E. Werner** 等人，他们进行了校对样稿的工作。当然，本书的任何差错，都是由我而造成的。我还想要感谢 Merck & Co., Inc. 的 **Ann Smith** 小姐，她给予了有益的讨论和交流。最后但同样重要的是，我要感激我的妻子 **Sherry Cun-hua Cai**，她对本书的整个编写工作表达了理解和支持。

Jie Jack Li. Ph. D
Pfizer Global Research and Development
Chemistry Department
2800 Plymouth Road
48105 Ann Arbor, Michigan
U. S. A
November, 2001
e-mail: Jack. Li@pfizer.com

参 考 文 献

1. William Shakespeare, "*Romeo and Juliet*" Act II, Scene ii, **1594-1595**
2. Derek H. R. Barton, "*Some Recollections of Gap Jumping*" American Chemical Society, Washington, DC, **1991**.
3. Mundy, B. R.; Eller, M. G. *Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis* John Wiley & Sons, New York, **1988**.
4. Laue, T.; Plagens, A. *Named Organic Reactions* John Wiley & Sons, New York, **1999**.
5. "*Organic Name Reactions*" section, *The Merck Index* (13th edition), **2001**.
6. Smith, M. B.; March, J. "*Advanced Organic Chemistry*" (5th edition), Wiley, New York, **2001**.
7. Hassner, A.; Stumer, C. *Organic Synthesis Based on Named Reactions* Pergamon, **2002**.

缩写词和首字母缩写词

Ac	(乙酰基)
AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile (偶氮双异丁腈)
Alpine-borane [®]	<i>B</i> -isopinocampheyl-9-borabicyclo[3. 3. 1]-nonane (<i>B</i> -3 α -蒎烯-9-BBN) (水溶液)
B	(碱)
9-BBN	9-borabicyclo[3. 3. 1]nonane (9-硼-双环[3. 3. 1])壬烷
BINAP	2,2-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (2,2'-双二苯膦-1'1-联萘)
Boc	<i>tert</i> -butyloxycarbonyl (叔丁氧羰基)
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl (叔丁基)
Cat	催化(剂)
Cbz	benzyloxycarbonyl (苄氧羰基)
conc	(浓)
<i>m</i> -CPBA	<i>m</i> -chloroperoxybenzoic acid (间氯过氧苯甲酸)
CuTC	copper thiophene-2-carboxylate (噻吩-2-甲酸铜)
DABCO	1,4-diazabicyclo[2. 2. 2]octane (1,4-二氮双环[2. 2. 2]辛烷)
dba	dibenzylideneacetone (二亚苄基丙酮)
DBU	1,8-diazabicyclo[5. 4. 0.]undec-7-ene (1,8-二氮双环[5. 4. 0]十一碳-7)-烯
DCC	1,3-dicyclohexylcarbodiimide (1,3-双环己基碳二亚胺)
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (2,3-二氯-5,6-二氰-1,4-苯醌)
DEAD	diethyl azodicarboxylate (偶氮二甲酸二乙酯)
Δ	(回流下加热)
(DHQ) ₂ -PHAL	1,4-bis(9- <i>O</i> -dihydroquinine)-phthalazine (1,4-双(9- <i>O</i> -二氢奎宁)-2,3-二氮杂萘)
(DHQD) ₂ -PHAL	1,4-bis(9- <i>O</i> -dihydroquinidine)-phthalazine (1,4-双(9- <i>O</i> -二氢奎尼啉)-2,3-二氮杂萘)
DIBAL	diisobutylaluminum hydride (二异丁基氢化铝)
DMA	<i>N,N</i> -dimethylacetamide (<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺)

DMAP	<i>N,N</i> -dimethylaminopyridine (<i>N,N</i> -二甲胺基吡啶)
DME	1,2-dimethoxyethane (1,2-二甲氧基乙烷)
DMF	dimethylformamide (二甲基甲酰胺)
DMS	dimethylsulfide (二甲基硫醚)
DMSO	dimethylsulfoxide (二甲亚砜)
DMSY	dimethylsulfoxonium methylide (二甲基氧化硫亚甲基)
DMT	dimethoxytrityl (二甲氧基三苯甲基自由基)
dppb	1,4-bis(diphenylphosphino)butane (1,4-双〈二苯基磷〉丁烷)
dppe	1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (1,2-双〈二苯基磷〉乙烷)
dppf	1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (1,1'-双〈二苯基磷〉二茂铁)
dppp	1,3-bis(diphenylphosphino)propane (1,3-双〈二苯基磷〉丙烷)
E1	(单分子消除)
E1cb	(碱诱导下经碳负离子而进行的二步的 β -消除反应)
E2	(双分子消除)
ee	(对映过量)
endo	(内向)
Eq	(等当量的)
exo	(外向)
HMPA	hexamethylphosphoric triamide (六甲基磷酰三胺)
Imd	imidazole (咪唑)
LAH	lithium aluminum-hydride (锂铝氢)
LDA	lithium diisopropylamide (二异丙基锂铵)
LHMDS	lithium hexamethyldisilazane (六甲基二硅胺锂)
LTMP	lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (2,2,6,6-四甲基哌啶锂)
Mes	mestyl (甲磺酰基)
MVK	methyl vinyl ketone (甲基乙烯基酮)
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide (<i>N</i> -溴代丁二酰亚胺)
NCS	<i>N</i> -chlorosuccinimide (<i>N</i> -氯代丁二酰亚胺)
NIS	<i>N</i> -iodosuccinimide (<i>N</i> -碘代丁二酰亚胺)

NMP	1-methyl-2-pyrrolidinone (1-甲基-2-吡咯酮)
Nu	(亲核物种)
PCC	pyridinium chlorochromate (氯铬酸吡啶鎓盐)
PDC	pyridinium dichromate (吡啶重铬酸吡啶鎓盐)
Py	(pyridine) (吡啶)
ref	(回流)
SET	single electron transfer (单电子转移)
S _N Ar	nucleophilic substitution on an aromatic ring (芳香环上的亲核取代)
S _N 1	(单分子亲核取代)
S _N 2	(双分子亲核取代)
solv	(溶剂)
TBAF	tetrabutylammonium fluoride (四丁基氟化铵)
TBDMS	<i>tert</i> -butyldimethylsilyl (叔丁基二甲基硅基)
TBS	<i>tert</i> -butyldimethylsilyl (叔丁基二甲基硅基)
Tf	trifluoromethanesulfonyl(triflyl) (三氟甲磺酰基)
TFA	trifluoroacetic acid (三氟乙酸)
TFAA	trifluoroacetic anhydride (三氟乙酸酐)
TFP	tri- <i>o</i> -furylphosphine (三(2-呋喃基)膦)
THF	tetrahydrofuran (四氢呋喃)
TIPS	triisopropylsilyl (三异丙基硅基)
TMEDA	<i>N, N, N', N'</i> -tetramethylethylenediamine (<i>N, N, N', N'</i> -四甲基乙二胺)
TMP	tetramethylpiperidine (四甲基哌啶)
TMS	trimethylsilyl (三甲基硅基)
Tol	toluene or tolyl (甲苯或甲苯基(CH ₃ C ₆ H ₄ -))
Tol-BINAP	2,2'-bis(di- <i>p</i> -tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl (2,2'-双(二对甲苯基膦)-1,1'-联萘)
Ts(tosyl)	tosylate(对甲苯磺酰基)

目 录

缩写词和首字母缩写词

异常 Claisen 重排	1
Alder 烯反应	2
Aldol 缩合	3
Allan-Robinson 反应	4
Alper 羰基化(反应)	6
Amadori 葡糖胺重排	8
Angeli-Rimini 异羟肟酸合成	9
ANRORC 机理	10
Arndt-Eistert 同系化(反应)	11
Auwers 反应	13
Baeyer-Drewson 靛蓝合成	14
Baeyer-Villiger 氧化	16
Baker-Venkataraman 重排	17
Bamberger 重排	18
Bamford-Stevens 反应	19
Bargellini 反应	20
Bartoli 吲哚合成	21
Barton 去羰基反应	22
Barton-McCombie 去氧反应	23
Barton 亚硝酸酯光解	24
Baylis-Hillman 反应	26
Beckmann 重排	28
Beirut 反应	29
二苯乙醇酸重排	31
安息香(苯偶姻)缩合	32
Bergman 环化	33
Biginelli 嘧啶酮合成	34
Birch 还原	36
Bischler-Möhlau 吲哚合成	38
Bischler-Napieralski 反应	39

Blaise 反应	40
Blanc 氯甲基化反应	41
Boekelheide 反应	42
Boger 吡啶合成	43
Boord 反应	44
Borsche-Drechsel 环化反应	45
Boulton-Kartritzky 重排	46
Bouveault 醛合成	47
Bouveault-Blanc 还原	48
Boyland-Sims 氧化(反应)	49
Bradsher 反应	51
Brook 重排	52
Brown 硼氢化反应	53
Bucherer 咪唑合成	54
Bucherer 反应	56
Bucherer-Bergs 反应	57
Buchner-Curtius-Schlotterbeck 反应	58
Buchner 扩环法	59
Buchwald-Hartwig C—N 键和 C—O 键生成反应	60
Burgess 脱水剂	61
Cadiot-Chodkiewicz 偶联(反应)	62
Cannizzaro 歧化反应	63
Carroll 重排	65
Castro-Stephens 偶联(反应)	66
Chapman 重排	67
Chichibabin 胺基化反应	68
Chichibabin 吡啶合成	69
Chugaev 消除	71
Ciamician-Dennsted 重排	72
Claisen 缩合(反应)	73
Claisen, Eschenmoser-Claisen, Johnson-Claisen, 和 Ireland-Claisen 重排	74
Clark-Eschweiler 胺的还原烷基化	76
Clemmensen 还原(反应)	77

Combes 喹啉合成	79
Conrad-Lipach 反应	81
Cook-Heilbron 噻唑合成	82
Cope 消除	83
Cope, 含氧的 Cope 和负离子含氧 Cope 重排	84
Corey-Bakshi-Shibata (CBS) 还原(反应)	86
Corey-Chaykovsky 反应	88
Corey-Fuchs 反应	90
Corey-Kim 氧化(反应)	92
Corey-Winter oldefin 烯炔合成	93
Cornforth 重排	95
Criegee 邻二醇裂解(反应)	96
Criegee 臭氧化过程	97
Curtius 重排	98
Dakin 反应	99
Dakin-West 反应	100
Danheiser 成环反应	102
Darzens 缩水甘油酸酯缩合(反应)	103
Davis 手性氮氧环丙烷试剂	104
de Mayo 反应	105
Demjanov 重排	107
Dess-Martin 过碘酸酯氧化(反应)	109
Dieckmann 缩合(反应)	110
Diels-Alder 反应	111
Dienone-phenol rearrangement 二烯酮-酚重排	113
二- π -甲烷重排	114
Doebner 反应	115
Doebner-von Miller 反应	117
Doering -LaFlamme 丙二烯合成	119
Dornow-Wiehler 异噻唑合成	120
Dötz 反应	122
Dowd 扩环反应	123
Dutt-Wormall 反应	125
Eglinton 反应	126

Eschenmoser 偶联反应	127
Eschenmoser-Tanabe 碎片化(反应)	128
Étard 反应	129
Evans aldol 反应	130
Favorskii 重排和 Quasi-Favorskii 重排	132
Feist-Bénary 呋喃合成	134
Ferrier 重排	135
Finkelstein 反应	136
Fischer-Hepp 重排	137
Fischer 吲哚合成	138
Fischer-Speier 酯化(反应)	139
Fleming 氧化(反应)	140
Forster 反应	142
Frater-Seebach 烷基化(反应)	144
Friedel-Crafts 反应	145
Friedländer 合成	147
Fries 重排	149
Fritsch-Buttenberg-Wiechell 重排	151
Fujimoto-Belleau 反应	152
Fukuyama 胺合成	153
Gabriel 合成	155
Gassman 吲哚合成	156
Gatermann-Koch 反应	157
Gewald 胺基噻吩合成	158
Glaser 偶联	160
Gomberg-Bachmann 反应	161
Gribble 吲哚还原	162
Gribble 二芳基酮还原	163
Grignard 反应	164
Grob 碎裂化	166
Guareschi-Thorpe 缩合	168
Hajos-Wiechert 反应	169
Haller-Bauer 反应	171
Hantzsch 吡啶合成	172

Hantzsch 吡咯合成	174
Haworth 反应	175
Hayashi 重排	177
Heck 反应	179
Hegedus 吲哚合成	181
Hell-Volhardt-Zelinsky 反应	182
Henry (硝醇)反应	183
Herz 反应	184
杂芳基 Heck 反应	186
Hiyama 交叉偶联反应	187
Hoch-Campbell 氮杂环丙烷合成	189
Hodges-Vedejs 噻唑金属化作用	191
Hofmann 重排(Hofmann 降解反应)	192
Hofmann-Löffler-Freytag 反应	193
Hofmann-Martius 反应	194
Hooker 氧化	196
Horner-Wadsworth-Emmons 反应	198
Houben-Hoesch 反应	200
Hunsdiecker 反应	202
Ing-Manske 过程	203
Jacobsen-Katsuki 环氧化	204
Jacobsen 重排	206
Japp-Klingemann 脞合成	208
Julia-Lythgoe 成烯(反应)	209
Kahne 苷化作用	211
Keck 立体选择性烯丙基化(反应)	213
Keck 大环内酯化(反应)	215
Kemp 消除(反应)	217
Kennedy 氧化周环反应	218
Kharasch 加成反应	219
Knoevenagel 缩合(反应)	220
Knorr 吡咯合成	222
Koch 羰基化反应(Koch-Haaf 羰基化反应)	223
Koenig-Knorr 苷化(反应)	225

Kolbe 电解偶联	226
Kolbe-Schmitt 反应	227
Kostanecki 反应	228
Krapcho 脱羧反应	230
Kröhnke 反应(吡啶合成)	231
Kumada 交叉偶联反应	233
Larock 吲哚合成	235
Lawesson (硫羰基化)试剂	236
Leuckart-Wallach 反应	237
Lieben 卤仿反应	238
Liebeskind-Srogl 偶联(反应)	239
Lossen 重排	240
Luche 还原	241
McFadyen-Stevens 还原(反应)	242
McLafferty 碎片化(反应)	243
McMurry 偶联(反应)	244
Madelung 吲哚合成	245
Mannich 反应	246
Marshall 硼化物碎片化(反应)	248
Martin 硫化物脱水剂	249
Masamune-Roush 条件	251
Meerwein 芳基化(反应)	253
Meerwein-Ponndorf-Verley 还原	254
Meinwald 重排	255
Meisenheimer 络合物	256
Meisenheimer 重排	258
Meyer-Schuster 重排	259
Michael 加成(反应)	260
Michaelis-Arbuzov 膦酸酯合成	261
Midland 还原(反应)	262
Miller-Snyder 芳氰合成	263
Mislow-Evans 重排	264
Mitsunobu 反应	265
Miyaura 硼化反应	266