



March

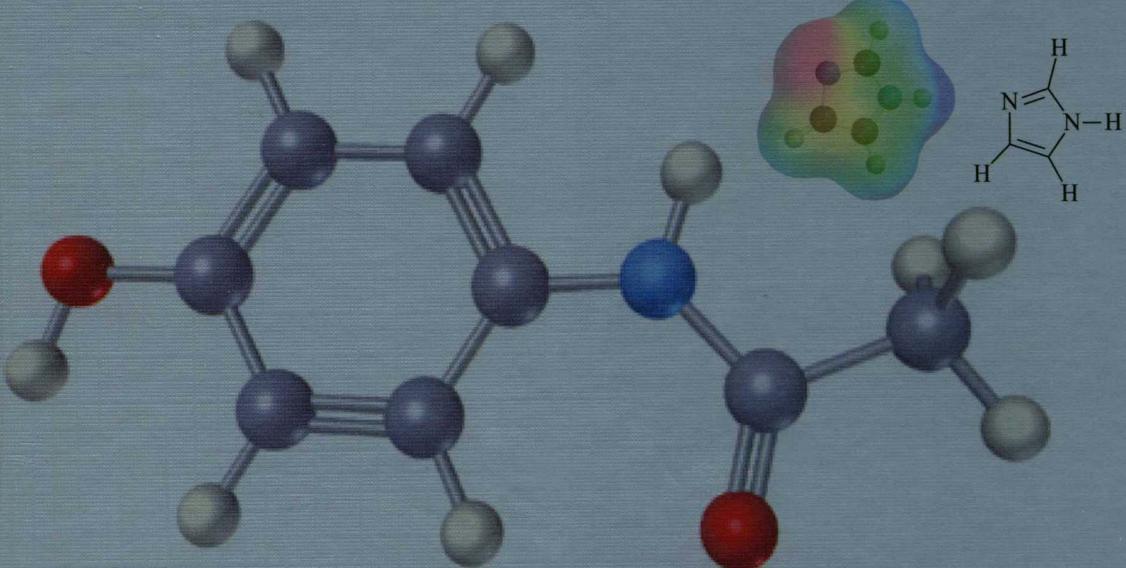
高等有机化学 ——反应、机理与结构

原著第七版

[美] 迈克尔 B. 史密斯 (Michael B. Smith) 编著

李艳梅 黄志平 译

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



化学工业出版社

March

高等有机化学

——反应、机理与结构

原著第七版

[美] 迈克尔 B. 史密斯 (Michael B. Smith) 编著

李艳梅 黄志平 译

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



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是 Michael B Smith 教授编著的《March's Advanced Organic Chemistry》第 7 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（原著第 7 版） /
(美) 迈克尔 B. 史密斯 (Michael B. Smith) 编著；李艳梅，
黄志平译. —北京：化学工业出版社，2018.1

书名原文：March's Advanced Organic Chemistry

ISBN 978-7-122-29675-7

I. ①M… II. ①迈…②李…③黄… III. ①有机化学
IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 101049 号

March's Advanced Organic Chemistry, 7thed/by Michael B. Smith
ISBN 978-0-470-46259-1

Copyright © 2013 by John Wiley & Sons. All rights reserved.
This translation published under license.

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。
未粘贴防伪标签销售的图书视为非法图书。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2016-6349

责任编辑：李晓红

装帧设计：王晓宇

责任校对：宋 夏

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：三河市延风印装有限公司

装 订：三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 77 1/2 字数 2473 千字 2018 年 3 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：298.00 元

版权所有 违者必究

译者前言

几年前，我有幸翻译了《March 高等有机化学》这本书的第五版和第六版。译著出版后受到了广大读者的喜爱和好评。然而，近年来，有机化学领域进展迅速，各种新的发现层出不穷，微波、离子液体、固相反应等各种新技术、新手段在有机反应中的应用日益增多。《March 高等有机化学》顺应学术潮流推出了第七版，对第六版之后几年的有机化学领域新进展进行了全面的更新，增补了大量新的内容，删去了部分老旧内容，更新了参考文献和索引。原著第七版的整体结构也按照有机反应机理的实质做了不少调整，结构编排和反应归类更加合理清晰。为了向读者全面展示新的内容和进展，我们推出了《March 高等有机化学》第七版的译本。

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，旨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，从而更详细地理解这些主题。

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最新发展，在本书的引导下一窥现代有机化学的门径，不断增强学习兴趣和研究创新；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及反应的参考书。

《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，能有幸再次翻译这本书是我的荣幸！在此，还要感谢陈永湘、任丽君、周蕾、徐彩霞和戴智非等老师的热心帮助！感谢化学工业出版社李晓红编辑的鼓励和耐心！

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。

李艳梅
2018 年 1 月

前 言

《March 高等有机化学》第七版对 2005 年至 2010 年间的有机化学领域新进展进行了全面的更新。第六版中保留的每个主题都更新到了那个领域在此五年间的最新进展。该书的变化还包括对书进行了很大程度的重新编写，增补了自 2005 年以来发表的 5500 多篇参考文献。如同第六版一样，为给新的文献腾出空间，删除了相对比较老的文献，对于主要作者相同的一系列工作的文献，只保留了最新的文献，其它的文献都被删除了。更早的文献可以参阅本书中新文献的引文。许多关于分子轨道的图形都更新到了 20 世纪 60 年代。在所有可能的情况下，分子轨道都用 Wavefunction 公司的 Spartan 软件绘制（Spartan software from Wavefunction, Inc.）。第七版中的基本框架结构与前几版相同。

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、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。研究生在一年级的学习中使用本书有助于其掌握基本知识。希望本书能引导学生去查阅各个主题所引用的许多优秀书籍或综述文章，从而更详细地理解这些主题。事实上，这些主题中的许多主题所包含的内容十分丰富，本书并不能对其进行完全地阐释。

本书依据反应的类型来组织内容，通过少数的原理就足以解释几乎所有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 10~19 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，介绍基本的反应机理，以及反应活性和反应方向。第二部分则由数个编号的小节组成，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。编号的小节被设置成粗体，用于讨论各个反应。由于某些类别化合物（如酮、腈等）的制备方法可能并不在同一处介绍，我们在附录 B 中提供了一个更新和修订的索引，通过这个索引可以查到一些种类的化合物合成方法。必须指出的是，第七版中每个反应的序号很多与第一版至第五版不同，但与第六版一致。

上篇中，第 1~5 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。该部分首先讨论了化学键（第 1 章），最后讨论了立体化学（第 4 章）。此后两章（第 6、7 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（第 8、9 章）的篇幅介绍了有关反应机理的更多背景知识。

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。

附录 A 介绍有机化学文献。

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。我们力图能让读者得以了解本书所涵盖领域的一级文献。为此目的，本书共计引用了 20000 多篇原始论文，以及综述、书籍和专著等二级文献资源。附录 A 还简要介绍了基于计算机的文献搜索引擎（例如，Reaxys® 和 SciFinder®）。

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一年的无机化学和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。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，而如果这些知识容易获取，当他们回顾时，往往使他们受益匪浅。如果将这本书用于课程，前九章，特别是第 1、2、4、6 和 8 章中的知识会有助于学生回顾这些知识。

本书最具价值之处在于其文献资料的及时更新。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和大量反应的介绍，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。

IUPAC 规定能量的单位为焦耳 (J)，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 (cal) 作为单位。本书中几乎所有的能量都同时采用了卡路里和焦耳为单位进行表示。虽然 IUPAC 并未推荐 Å 为键长单位，而是使用皮米 (pm)，但在文献中，大量的键长单位是 Å，因此这本书使用 Å 为键长单位。

在此谨向那些 March 教授在前四版中提到并致谢的化学家们、以及我在第五版和第六版中致谢的化学家们做出的贡献表示感谢。没有他们的工作就不会有本书的出版。对于第七版，感谢 Lou Allinger 指出了超共轭部分的不足并帮助我在此新版中撰写了新的内容。感谢 Warren Hehre 在使用 Spartan 计算和描述分子轨道方面给予的宝贵帮助。同时要感谢 Adrian Shell (Elsevier) 为附录 A 中介绍的 Reaxys 程序的相关资料提供便利。感谢许多人对第六版给予评论或指出谬误，这些在第七版的编写过程中是弥足珍贵的。感谢 CA Irvine Wavefunction 公司 (www.wavefun.com) 的 Warren Hehre 和 Sean Ohlinger 提供 Spartan 10 Macintosh (v. 1.0.1)，使得一些分子和中间体可以使用 Spartan 模型。书中所有的结构式和线条都是用 ChemDraw Ultra 11.0.1 (350440) 完成的，感谢 MA Cambridge 的 CambridgeSoft 公司 (www.cambridgesoft.com) 提供的画图软件。

特别感谢 John Wiley & Sons 出版社的交叉学科部门，特别感谢 Jonathan Rose。还要特别感谢 Wiley 公司的编辑 Kristen Parrish 和 Amanda Amanullah，他们为此书从初稿到最后成书以及转化为 Sanchari Sil Thomson 数字出版付出了细致辛勤的劳动。也感谢 Jeanette Stiefel 为初稿的复制编排做了优秀的工作。

感谢 Jerry March 的工作，在他工作的基础上，此书新版才得以成功，他对本书涉及的概念负责，并在前四个非常成功的版本中体现。我作为学生时就使用 Jerry 的书，并且很荣幸继承这一传统。

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

我的电子邮箱是 michael.smith@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

2012 年 5 月

目 录

上 篇

第1章 定域化学键	2	第3章 比共价键弱的作用	58
1.1 共价键	2	3.1 氢键	58
1.2 多价态	3	3.2 π - π 相互作用	60
1.3 杂化	4	3.3 加合化合物	61
1.4 多重键	5	3.3.1 电子供体-受体 (EDA) 复合物	61
1.5 光电子能谱	6	3.3.2 冠醚复合物和穴状化合物	62
1.6 分子的电子结构	7	3.3.3 包含化合物	64
1.7 电负性	8	3.3.4 环糊精	65
1.8 偶极矩	9	3.4 索烃和轮烷	66
1.9 诱导效应和场效应	9	3.5 葫芦[n]脲基陀螺烷	67
1.10 键长	10	参考文献	67
1.11 键角	12		
1.12 键能	13		
参考文献	14		
第2章 离域化学键	18	第4章 立体化学	74
2.1 分子轨道	18	4.1 光学活性与手性	74
2.2 含离域键化合物的键能和键长	20	4.1.1 旋光度与测量条件的关系	75
2.3 含有离域键分子的种类	20	4.2 什么样的分子具有光学活性	75
2.4 交叉共轭	23	4.3 Fischer 投影式	79
2.5 共振规则	23	4.4 绝对构型	80
2.6 共振效应	24	4.4.1 Cahn-Ingold-Prelog 体系	80
2.7 共振的位阻效应和张力影响	24	4.4.2 测定构型的方法	82
2.8 $p\pi-d\pi$ 键：内𬭩盐	26	4.5 光学活性的产生	83
2.9 芳香性	26	4.6 含有不止一个手性中心的分子	84
2.9.1 六元环	28	4.7 不对称合成	85
2.9.2 五元、七元和八元环	29	4.8 拆分的方法	87
2.9.3 其它含有芳香六隅体的体系	31	4.9 光学纯度	89
2.10 交替的和非交替的烃	32	4.10 顺反异构	90
2.11 电子数不是 6 的芳香体系	33	4.10.1 由双键引起的顺反异构	90
2.11.1 双电子体系	33	4.10.2 单环化合物的顺反异构	91
2.11.2 四电子体系：反芳香性	34	4.10.3 稠环和桥环系的顺反异构	92
2.11.3 八电子体系	35	4.11 外-内异构	93
2.11.4 十电子体系	35	4.12 对映异位和非对映异位的原子、	
2.11.5 超过 10 个电子的体系：		基团和面	93
$4n+2$ 电子	36	4.13 立体专一性和立体选择性合成	95
2.11.6 超过 10 个电子的体系：		4.14 构象分析	95
$4n$ 电子	38	4.14.1 开链体系构象	96
2.12 其它芳香化合物	40	4.14.2 六元环构象	98
2.13 超共轭	41	4.14.3 含杂原子的六元环构象	100
2.14 互变异构	42	4.14.4 其它环构象	101
2.14.1 酮-烯醇互变异构	43	4.15 分子力学	101
2.14.2 其它质子迁移互变异构	44	4.16 张力	102
参考文献	45	4.16.1 小环中的张力	103
		4.16.2 其它环中的张力	105
		4.16.3 不饱和环	106
		4.16.4 无法避免拥挤所导致的张力	107

参考文献	109	6.10.7 同位素效应.....	166
第 5 章 碳正离子、碳负离子、自由基、卡宾和氮烯	124	参考文献	168
5.1 碳正离子	124	第 7 章 有机化学中的辐射过程	172
5.1.1 命名	124	7.1 光化学	172
5.1.2 碳正离子的稳定性和结构	124	7.1.1 激发态和基态	172
5.1.3 碳正离子的产生和湮灭	128	7.1.2 单线态和三线态：“禁阻”跃迁.....	173
5.2 碳负离子	129	7.1.3 激发类型	173
5.2.1 稳定性和结构	129	7.1.4 激发态的命名和性质	174
5.2.2 金属有机化合物的结构	132	7.1.5 光解	175
5.2.3 碳负离子的产生和湮灭	134	7.1.6 激发态分子的猝灭：物理过程	175
5.3 自由基	134	7.1.7 激发态分子的猝灭：化学过程	177
5.3.1 稳定性和结构	134	7.1.8 光化学反应机理的确定	179
5.3.2 自由基的产生和湮灭	138	7.2 声化学	180
5.3.3 自由基离子	140	7.3 微波化学	180
5.4 卡宾	140	参考文献	181
5.4.1 稳定性和结构	140	第 8 章 酸和碱	186
5.4.2 卡宾的产生和湮灭	141	8.1 Brønsted 理论	186
5.5 氮烯	143	8.1.1 Brønsted 酸	186
参考文献	144	8.1.2 Brønsted 碱	189
第 6 章 机理及其测定方法	156	8.2 质子转移反应的机理	190
6.1 反应机理的类型	156	8.3 溶剂酸性的测量	190
6.2 反应类型	156	8.4 酸碱催化	192
6.3 反应的热力学要求	158	8.5 Lewis 酸和碱	193
6.4 反应的动力学要求	158	8.5.1 软硬酸碱	193
6.5 关环反应的 Baldwin 规则	160	8.6 结构对酸碱强度的影响	194
6.6 动力学和热力学控制	161	8.7 介质对酸碱强度的影响	198
6.7 Hammond 假说	161	参考文献	199
6.8 微观可逆性	161	第 9 章 结构和介质对反应性的影响	207
6.9 Marcus 理论	161	9.1 共振效应和场效应	207
6.10 确定机理的方法	162	9.2 位阻效应	208
6.10.1 产物的鉴定	162	9.3 结构对反应性影响的定量计算	209
6.10.2 确定中间体的存在	162	9.4 介质对反应性和反应速率的影响	213
6.10.3 催化的研究	163	9.4.1 高压	213
6.10.4 同位素标记	163	9.4.2 水溶液及其它非有机溶剂	213
6.10.5 立体化学证据	163	9.4.3 离子溶剂	214
6.10.6 动力学证据	163	9.4.4 无溶剂反应	214

下 篇

II.1 对不同转化的 IUPAC 命名法	220	10.3.1 借助 π 键和 σ 键的邻基参与：非经典 碳正离子	233
II.2 IUPAC 制定的表示机理的符号	221	10.4 S _N i 机理	239
II.3 有机合成参考条目	222	10.5 烯丙位碳上的亲核取代：烯丙位重排	239
参考文献	222	10.6 三角形脂肪碳上的亲核取代：四面 体机理	241
第 10 章 脂肪族亲核取代反应和金属 有机反应	224	10.7 反应性	243
10.1 机理	224	10.7.1 底物结构的影响	243
10.1.1 S _N 2 机理	224	10.7.2 亲核试剂的影响	246
10.1.2 S _N 1 机理	226	10.7.3 离去基团的影响	249
10.1.3 S _N 1 机理中的离子对	228	10.7.4 反应介质的影响	250
10.1.4 混合 S _N 1 和 S _N 2 机理	230	10.7.5 相转移催化	253
10.2 SET 机理	231	10.7.6 影响反应性的外部手段	254
10.3 邻基参与机理	232		

10. 7. 7	两可亲核试剂：区域选择性	255
10. 7. 8	两可底物	256
10. 8	反应	257
10. 8. 1	氧亲核试剂	257
10. 8. 1. 1	OH 进攻烷基碳	257
10-1	卤代烷的水解	257
10-2	偕二卤代物的水解	257
10-3	1,1,1-三卤化物的水解	257
10-4	无机酸烷基酯的水解	258
10-5	重氮酮的水解	258
10-6	缩醛、烯醇酯及类似化合物的水解	258
10-7	环氧化物的水解	260
10. 8. 1. 2	OR 进攻烷基碳	260
10-8	利用卤代烃的烷基化：Williamson 反应	260
10-9	形成环氧化物（分子内 Williamson 酰合成）	261
10-10	使用无机酯的烷基化反应	261
10-11	用重氮化合物烷基化	261
10-12	醇的脱水	261
10-13	醚交换反应	262
10-14	环氧化物的醇解	262
10-15	使用氧𬭩盐烷基化	263
10-16	硅烷的羟基化	263
10. 8. 1. 3	OCOR 进攻烷基碳	263
10-17	羧酸盐的烷基化反应	263
10-18	酸酐或酰卤分解醚	264
10-19	用重氯化物烷基化羧酸	264
10. 8. 1. 4	其它氧亲核试剂	264
10-20	氧𬭩盐的形成	264
10-21	过氧化物和氢过氧化物的制备	265
10-22	无机酯的制备	265
10-23	胺转化成醇	266
10-24	肟的烷基化	266
10. 8. 2	硫亲核试剂	266
10-25	SH 进攻烷基碳：硫醇的形成	266
10-26	S 进攻烷基碳：硫醚的形成	266
10-27	二硫化物的生成	267
10-28	Bunte 盐的生成	267
10-29	亚磺酸盐的烷基化	267
10-30	烷基硫酸盐的生成	268
10. 8. 3	氮亲核试剂	268
10. 8. 3. 1	NH ₂ 、NHR 或 NR ₂ 进攻烷基碳	268
10-31	胺的烷基化	268
10-32	氨基取代羟基或烷氧基的反应	269
10-33	转氨基反应	270
10-34	重氮化合物将胺烷基化	270
10-35	环氧化物与氮试剂反应	270
10-36	由环氧化物生成吖丙啶	271
10-37	氧杂环丁烷的胺化	271
10-38	吖丙啶的胺化	271
10-39	烷烃的胺化	271
10-40	异腈的合成	272
10. 8. 3. 2	NHCOR 进攻	272
10-41	酰胺及酰亚胺的 N-烷基化或 N-芳基化	272
10. 8. 3. 3	其它氮亲核试剂	273
10-42	硝基化合物的生成	273
10-43	叠氮化物的形成	273
10-44	异氰酸酯和异硫氰酸酯的形成	274
10-45	氧化偶氮化合物的形成	274
10. 8. 4	卤素亲核试剂	274
10-46	卤素交换	274
10-47	由硫酸酯和磷酸酯生成卤代烷	274
10-48	由醇形成卤代烷	274
10-49	由醚形成卤代烷	276
10-50	环氧化物形成卤代醇	277
10-51	碘化锂裂解羧酸酯	277
10-52	重氮酮到 α-卤代酮的转化	277
10-53	胺到卤化物的转化	278
10-54	三级胺到氨基胺的转化：von Braun 反应	278
10. 8. 5	碳亲核试剂	278
10-55	与硅烷偶联	278
10-56	卤代烷的偶联：Wurtz 反应	279
10-57	卤代烷和磷酸酯与第 1 族 (IA) 和第 2 族 (IIB) 有机金属试剂的反应	280
10-58	卤代烷和磷酸酯与有机铜试剂的反应	282
10-59	卤代烷和磷酸酯与其它金属有机试剂的反应	283
10-60	金属有机试剂与羧酸酯的偶联	284
10-61	金属有机试剂与硫酸酯、亚砜、砜、硝基化合物和缩醛的偶联	285
10-62	Braylants 反应	286
10-63	醇的偶联	286
10-64	金属有机试剂与含醚键化合物的偶联	286
10-65	金属有机试剂与环氧化物的反应	287
10-66	金属有机化合物与吖丙啶的反应	288
10-67	有一个活泼 H 的碳的烷基化	288
10-68	酮、醛、腈和羧酸酯的烷基化	290
10-69	Stork 烯胺反应	293
10-70	羧酸盐的烷基化	293
10-71	杂原子 α 位的烷基化	294
10-72	二氢-1,3-噁唑的烷基化：醛、酮和羧酸的 Meyers 合成	295
10-73	用硼烷、硼酸和硼酸酯烷基化	296
10-74	炔基碳上的烷基化	297
10-75	腈的制备	297
10-76	卤代烷直接转化为醛酮	298
10-77	卤代烷、醇或烷烃的羰基化	299
参考文献		300
第 11 章	芳香亲电取代反应	345
11. 1	机理	345
11. 1. 1	芳基正离子机理	345
11. 1. 2	S _E 1 机理	348

11.2 定位和反应性	348	11-31 卤原子的迁移：Orton 重排	374
11.2.1 单取代苯环的定位效应和反应性	348	11-32 烷基的迁移	374
11.2.2 邻/对位产物比率	350	11.6.3 其它离去基团	374
11.2.3 本位进攻	350	11.6.3.1 碳离去基团	375
11.2.4 多取代苯环的定位效应	351	11-33 Friedel-Crafts 烷基化的逆反应	375
11.2.5 其它环体系的定位效应	351	11-34 芳醛的脱羰基化	375
11.3 底物反应性的定量处理	352	11-35 芳酸的脱羧基化	376
11.4 亲电试剂反应性的定量处理：选择性	353	11-36 Jacobsen 反应	376
关系	353	11.6.3.2 氧离去基团	376
11.5 离去基团的影响	355	11-37 脱氧	376
11.6 反应	355	11.6.3.3 硫离去基团	377
11.6.1 氢在简单取代反应中作为离去基团	355	11-38 脱碘化或脱碘化氢化	377
11.6.1.1 氢作为亲电试剂	355	11.6.3.4 卤原子离去基团	377
11-1 氢氘交换或氘代	355	11-39 脱卤化或者脱卤加氢	377
11.6.1.2 氮亲电试剂	355	11-40 有机金属化合物的形成	377
11-2 硝化或脱氢硝化	355	11.6.3.5 金属离去基团	377
11-3 亚硝基化或脱氢亚硝基化	357	11-41 有机金属化合物的水解	377
11-4 重氮盐偶联反应	357	参考文献	377
11-5 直接引入重氨基	357		
11-6 胺化或胺化脱氢	358		
11.6.1.3 硫亲电试剂	358		
11-7 碘化或脱氢碘化	358		
11-8 卤碘化或脱氯碘化	359		
11-9 碘酰化	359		
11.6.1.4 卤素亲电试剂	359		
11-10 卤化	359		
11.6.1.5 碳亲电试剂	361		
11-11 Friedel-Crafts 烷基化反应	362		
11-12 羟烷基化或脱氢羟烷基化	364		
11-13 含羰基化合物的成环脱水	365		
11-14 卤烷化或者脱氢卤烷化	366		
11-15 Friedel-Crafts 芳基化反应：			
Scholl 反应	366		
11-16 金属芳基对芳香化合物的芳基化反应	366		
11-17 Friedel-Crafts 酰基化反应	366		
11-18 甲酰化	368		
11-19 用碳酸酰卤羧化	370		
11-20 用 CO₂ 羧化：Kolbe-Schmitt 反应	370		
11-21 酰胺化	370		
11-22 氨烷基化	371		
11-23 硫烷基化	371		
11-24 用腈酰基化：Hoesch 反应	371		
11-25 氯化或脱氢氯化	371		
11.6.1.6 氧亲电试剂	372		
11-26 羟基化或脱氢羟基化	372		
11.6.1.7 金属亲电试剂	372		
11.6.2 氢在重排反应中作为离去基团	372		
11.6.2.1 从氧离去的基团	372		
11-27 Fries 重排	372		
11.6.2.2 从氮离去的基团	373		
11-28 硝基的迁移	373		
11-29 亚硝基的迁移：Fischer-Hepp 重排	374		
11-30 芳基偶氮基的迁移	374		

第 12 章 烷基、烯基和炔基的取代反应

(亲电取代反应和金属有机反应)	393
12.1 反应机理	393
12.1.1 双分子反应机理：S _E 2 和 S _E i	393
12.1.2 S _E 1 机理	395
12.1.3 伴随双键迁移的亲电取代	396
12.1.4 其它机理	397
12.2 反应性	397
12.3 反应	398
12.3.1 氢作为离去基团	398
12.3.1.1 氢作为亲电试剂	398
12-1 氢交换	398
12-2 双键的迁移	398
12-3 酮-烯醇异构化	400
12.3.1.2 卤原子亲电试剂	401
12-4 醛和酮的卤代	401
12-5 羧酸和酰卤的卤代反应	403
12-6 亚砜和砜的卤代反应	403
12.3.1.3 氮亲电试剂	404
12-7 脂肪重氮盐偶联反应	404
12-8 含活泼氢碳上的亚硝化反应	404
12-9 烷烃的硝化	405
12-10 重氮化合物的直接形成	405
12-11 将酰胺转化为 α-叠氮酰胺	405
12-12 活化位点的直接胺化	406
12-13 氮烯的插入反应	406
12.3.1.4 硫亲电试剂	406
12-14 酮和酯的亚磺酰化、磺化和硒化	406
12.3.1.5 碳亲电试剂	407
12-15 烯烃的烷基化和烯基化	407
12-16 脂肪碳的酰化	408
12-17 烯醇盐转化为烯醇硅醚、烯醇酯和 烯醇磷酸酯	409
12-18 醛转化为 β-羰基酯或酮	409
12-19 氰化	410

12-20	烷烃的烷基化	410
12-21	卡宾的插入反应	411
12. 3. 1. 6	金属亲电试剂	412
12-22	利用有机金属化合物的金属化作用	412
12-23	利用金属和强碱的金属化作用	413
12. 3. 2	金属作为离去基	413
12. 3. 2. 1	氢作为亲电试剂	413
12-24	金属被氢置换	413
12. 3. 2. 2	氧亲电试剂	414
12-25	金属有机试剂与氧的反应	414
12-26	金属有机试剂与过氧化物的反应	414
12-27	三烷基硼烷氧化为硼酸酯	414
12-28	硼酸酯和硼酸的制备	414
12-29	金属有机试剂及其它底物氧化成 O-酯及相关化合物	415
12. 3. 2. 3	硫亲电试剂	415
12-30	金属有机试剂转变为硫化合物	415
12. 3. 2. 4	卤素亲电试剂	415
12-31	卤素-去-金属化	415
12. 3. 2. 5	氮亲电试剂	416
12-32	金属有机化合物转变为胺	416
12. 3. 2. 6	碳亲电试剂	417
12-33	金属有机化合物转变为酮、醛、羧酸 酯或酰胺	417
12-34	氨基-去-金属化	417
12. 3. 2. 7	金属亲电试剂	418
12-35	金属置换金属	418
12-36	用金属卤化物进行金属置换	418
12-37	用金属有机化合物进行金属置换	418
12. 3. 3	卤原子作为离去基团	419
12-38	金属-去-卤化	419
12-39	金属有机化合物中的金属置换卤原子	420
12. 3. 4	碳离去基团	420
12. 3. 4. 1	碳碳键断裂的同时形成羰基	421
12-40	脂肪酸的脱羧	421
12-41	醇盐的裂解	422
12-42	羧基被酰基置换	422
12. 3. 4. 2	酰基断裂	422
12-43	β -酮酸酯和 β -二酮的碱性断裂	422
12-44	卤仿反应	423
12-45	不能烯醇化的酮的断裂	423
12-46	Haller-Bauer 反应	423
12. 3. 4. 3	其它断裂	424
12-47	烷烃的断裂	424
12-48	脱氟化或氢-去-氟基化	424
12. 3. 5	氮上的亲电取代反应	424
12-49	肼转化为叠氮化物	424
12-50	N-亚硝基化	424
12-51	亚硝基化合物转化为氧化偶氮 化合物	425
12-52	N-卤化	425
12-53	胺和 CO 或 CO ₂ 的反应	425
参考文献		426

第 13 章	芳香族化合物的取代反应 (亲核 取代反应和金属有机反应)	444
13. 1	反应机理	444
13. 1. 1	S _N Ar 机理	444
13. 1. 2	S _N 1 机理	445
13. 1. 3	苯炔机理	446
13. 1. 4	S _{RN} 1 机理	447
13. 1. 5	其它机理	447
13. 2	反应活性	448
13. 2. 1	底物结构的影响	448
13. 2. 2	离去基团的影响	449
13. 2. 3	亲核试剂的影响	449
13. 3	反应	449
13. 3. 1	所有离去基团 (不包括氢和 N ₂ ⁺)	449
13. 3. 1. 1	氧亲核试剂	449
13-1	芳香化合物的羟基化	449
13-2	磺酸盐的碱熔融	450
13-3	被 OR 或者 OAr 取代	450
13. 3. 1. 2	硫亲核试剂	451
13-4	被 SH 或 SR 取代	451
13. 3. 1. 3	氮亲核试剂	451
13-5	卤原子被 NH ₂ 、NHR 或 NR ₂ 取代	451
13-6	氨基取代羟基的反应	453
13. 3. 1. 4	卤素亲核试剂	453
13-7	卤原子的引入	453
13. 3. 1. 5	碳亲核试剂	454
13-8	芳香环氟化反应	454
13-9	芳基和烷基金属有机化合物与官能团 化芳基化合物的偶联反应	454
13-10	烯烃的芳基化和烷基化	456
13-11	芳基卤化物的自偶联: Ullmann 反应	457
13-12	芳基化合物与芳基硼酸衍生物的 偶联	458
13-13	芳基-炔基偶联反应	459
13-14	含有活泼氢碳原子的芳基化	460
13-15	芳基转化为羧酸、羧酸衍生物、 醛和酮	461
13-16	硅烷的芳基化	462
13. 3. 2	氢作为离去基团	462
13-17	烷基化和芳基化	462
13-18	含氮杂环化合物的胺化	463
13. 3. 3	氮作为离去基团	464
13-19	重氮化	464
13-20	芳香重氮盐的羟基化	465
13-21	被含硫基团取代	465
13-22	重氮基被碘原子取代	465
13-23	Schiemann 反应	465
13-24	胺转化为偶氮化合物	466
13-25	重氮盐的甲基化、乙烯化和芳基化	466
13-26	活化烯烃被重氮盐芳化: Meerwein 芳基化	466
13-27	用重氮盐芳基化芳香族化合物	466
13-28	重氮盐的芳基二聚	467

13-29	硝基的取代反应	467	14-24	Grignard 试剂的偶联	508
13. 3. 4	重排反应	468	14-25	其它金属有机试剂的偶联	508
13-30	von Richter 重排	468	14-26	硼烷的偶联	509
13-31	Sommelet-Hauser 重排反应	468	14. 3. 4	卤原子作为离去基	509
13-32	芳基羟胺的重排	469	14. 3. 5	硫作为离去基	509
13-33	Smiles 重排	469	14-27	脱硫	509
参考文献		470	14-28	硫化物转变为有机锂化合物	509
第 14 章	自由基取代	490	14. 3. 6	碳作为离去基	509
14. 1	机理	490	14-29	脱羧二聚; Kolbe 反应	509
14. 1. 1	自由基机理概述	490	14-30	Hunsdiecker 反应	510
14. 1. 2	自由基取代机理	492	14-31	脱羧基烯丙基化作用	511
14. 1. 3	芳香底物取代的机理	492	14-32	醛和酰卤的脱羰基化	511
14. 1. 4	自由基反应中的邻基促进	493	参考文献		511
14. 2	反应性	494	第 15 章	不饱和碳-碳键的加成反应	523
14. 2. 1	脂肪族底物的反应性	494	15. 1	反应机理	523
14. 2. 2	桥头碳的反应性	496	15. 1. 1	亲电加成反应	523
14. 2. 3	芳香底物的反应性	496	15. 1. 2	亲核加成反应	525
14. 2. 4	自由基的反应性	497	15. 1. 3	自由基加成反应	526
14. 2. 5	溶剂对反应性的影响	497	15. 1. 4	环状机理	527
14. 3	反应	497	15. 1. 5	共轭体系的加成反应	527
14. 3. 1	氢作为离去基团	497	15. 2	定位与反应性	528
14. 3. 1. 1	被卤原子取代	497	15. 2. 1	反应性	528
14-1	烷基碳上的卤代	497	15. 2. 2	定位	529
14-2	硅烷的卤代	499	15. 2. 3	立体化学取向	531
14-3	烯丙位和苄基位的卤代	499	15. 2. 4	环丙烷的加成	531
14-4	醛的卤代	501	15. 3	反应	532
14. 3. 1. 2	被氧取代	501	15. 3. 1	双键和叁键的异构化	532
14-5	在芳香碳上羟基化	501	15-1	异构化	532
14-6	环醚的形成	501	15. 3. 2	氢加到一端的反应	533
14-7	氢过氧化物的形成	501	15. 3. 2. 1	卤原子加到另一端	533
14-8	过氧化物的形成	503	15-2	卤化氢加成	533
14-9	酰氧化	503	15. 3. 2. 2	氧加成到另一端	534
14. 3. 1. 3	被硫取代	503	15-3	双键上的水合反应	534
14-10	氯碘化	503	15-4	叁键上的水合反应	535
14. 3. 1. 4	被氮取代	504	15-5	加成醇和酚	536
14-11	醛直接转变为酰胺	504	15-6	与羧酸加成形成酯	537
14-12	烷烃碳的酰胺化和胺化	504	15. 3. 2. 3	硫加到另一端	537
14-13	被硝基取代	504	15-7	加成 H ₂ S 和硫醇	537
14. 3. 1. 5	被碳取代	504	15. 3. 2. 4	氮或磷加成到另一端	538
14-14	在敏感位点的简单偶联	504	15-8	加成氨、胺、膦及相应化合物	538
14-15	通过硅烷在敏感位点上的偶联	505	15-9	加成酰胺	539
14-16	炔的偶联	505	15-10	加成叠氮酸	540
14-17	过氧化物烷基化和芳基化芳香族 化合物	506	15. 3. 2. 5	氢加在两侧	540
14-18	芳香族化合物的光化学芳基化	506	15-11	双键和叁键的氯化反应	540
14-19	含氮杂环的烷基化、酰基化和烷氧 羰基化	506	15-12	双键和叁键的其它还原反应	543
14. 3. 2	N ₂ 作为离去基	507	15-13	芳环的氢化	544
14-20	重氮基被氯或溴置换	507	15-14	与羰基、氨基、硝基等共轭双键和 叁键的还原	546
14-21	重氮基被硝基置换	507	15-15	环丙烷的还原开链	547
14-22	重氮基被含硫基团置换	508	15. 3. 2. 6	金属进攻另一侧	547
14-23	重氮盐转变为醛、酮或羧酸	508	15-16	硼氢化反应	547
14. 3. 3	金属作为离去基	508	15-17	其它氢金属化反应	549
			15. 3. 2. 7	碳或硅进攻另一侧	550

15-18	加成烷烃	550	15-60	Diels-Alder 反应	584
15-19	加成硅烷	550	15-61	含杂原子的 Diels-Alder 反应	590
15-20	烯烃和/或炔烃加成到烯烃和/或炔烃	551	15-62	二烯烃的光氧化（加成氧、氧）	591
15-21	有机金属化合物和与碳基共轭的 双键和叁键的加成	553	15-63	[2+2]环加成	592
15-22	两个烷基加成到炔烃上	554	15-64	卡宾和类卡宾与双键和叁键的加成	595
15-23	单烯加成	555	15-65	炔烃的三聚和四聚	598
15-24	Michael 反应	555	15-66	其它环加成反应	600
15-25	金属有机化合物与活泼双键的 1,4-加成反应	557	参考文献		601
15-26	Sakurai 反应	560	第 16 章 与碳-杂原子多重键的加成	659	
15-27	硼烷与活泼双键的加成	560	16.1 机理和反应性	659	
15-28	活泼双键的自由基加成	561	16.1.1 三角形脂肪碳上的亲核取代：四面 体机理	660	
15-29	不活泼双键的自由基加成	561	16.2 反应	662	
15-30	自由基环化反应	562	16.2.1 氢或金属离子加成到杂原子上的 反应	663	
15-31	杂原子亲核试剂的共轭加成	563	16.2.1.1 OH 的进攻（加成 H ₂ O）	663	
15-32	活泼双键和叁键的酰化反应	564	16-1 水加成到醛和酮上：形成水合物	663	
15-33	加成醇、胺、羧酸酯和醛等	565	16-2 碳-氮双键的水解	663	
15-34	加成醛	565	16-3 脂肪族硝基化合物的水解	664	
15-35	氢羧基化反应	566	16-4 胍的水解	664	
15-36	双键和叁键的碳基化、烷氧基碳 基化和氨基碳基化反应	567	16.2.1.2 OR 的进攻（加成 ROH）	665	
15-37	氢甲酰化反应	568	16-5 醇和硫醇加成到醛和酮上	665	
15-38	加成 HCN	569	16-6 醛和酮的酰化	666	
15.3.3	没有氢原子加成的反应	569	16-7 醇的还原烷基化	666	
15.3.3.1	卤原子加成在一侧或两侧	569	16-8 醇加成到异氰酸酯	666	
15-39	双键和叁键的卤化（加成卤素）	569	16-9 胍的醇解	667	
15-40	次卤酸和次卤酸盐的加成 (加成卤素、氧)	571	16-10 碳酸酯和黄原酸盐的生成	667	
15-41	卤内酯化和卤内酰胺化	571	16.2.1.3 硫亲核试剂	667	
15-42	加成硫化物（加成氢、硫）	572	16-11 H ₂ S 和硫醇加成到碳基化合物上	667	
15-43	加成卤原子和氨基（加成卤素、氮）	572	16-12 亚硫酸根加成产物的形成	668	
15-44	加成 NOX 和 NO ₂ X (加成卤素、氮)	572	16.2.1.4 被 NH ₂ 、NHR 或 NR ₂ 进攻 (NH ₃ 、 RNH ₂ 或 R ₂ NH 的加成)	668	
15-45	加成 XN ₃ (加成卤素、氮)	573	16-13 胍与醛、酮的加成	668	
15-46	加成烷基卤化物（加成卤素、碳）	573	16-14 肽衍生物与碳基化合物的加成	669	
15-47	加成酰卤（加成卤素、碳）	573	16-15 肪的形成	670	
15.3.3.2	氧、氮或硫加成在一侧或两侧	574	16-16 醛转化为腈	670	
15-48	二羟基化和二烷氧基化 (加成氧、氧)	574	16-17 氨或胺的还原烷基化	671	
15-49	芳香环的二羟基化	576	16-18 酰胺与醛加成	672	
15-50	环氧化（加成氧、氧）	576	16-19 Mannich 反应	672	
15-51	羟基亚磺酰化（加成氧、硫）	578	16-20 胍与异氰酸酯的加成	673	
15-52	羟胺化（加成氧、氮）	579	16-21 氨或胺与腈的加成	673	
15-53	二胺化（加成氮、氮）	579	16-22 胍与二硫化碳和二氧化碳的加成	674	
15-54	生成氮丙啶（加成氮、氮）	580	16.2.1.5 卤素亲核试剂	674	
15-55	氨基亚磺酰基化（加成氮、硫）	580	16-23 从醛和酮形成偕二卤化物	674	
15-56	酰基酰氧基化和酰基胺化 (加成氧、碳；或氮、碳)	581	16.2.1.6 碳被金属有机化合物进攻	675	
15-57	烯烃或炔烃转化为内酯（加成 氧、碳）	581	16-24 格氏试剂和有机锂试剂与醛和 酮的加成	675	
15.3.4	环加成反应	581	16-25 其它有机金属与醛和酮的加成	677	
15-58	1,3-偶极加成（加成氧、氮和碳）	581	16-26 三烷基烯丙基硅烷与醛和酮的加成	681	
15-59	全碳原子体系的[3+2]环加成反应	583	16-27 共轭烯烃与醛的加成： Baylis-Hillman 反应	681	
			16-28 Reformatsky 反应	682	
			16-29 有机金属化合物将羧酸盐转化为酮	683	

16-30	有机金属化合物与 CO ₂ 和 CS ₂ 的加成	683
16-31	有机金属化合物与含 C=N 键化合物的加成	683
16-32	卡宾和重氮烷与含 C=N 键化合物的加成	685
16-33	格氏试剂与腈和异氰酸酯的加成	686
16.2.1.7	碳被含活性氢化合物进攻	686
16-34	羟醛缩合反应	687
16-35	Mukaiyama 羟醛反应及相关反应	690
16-36	羧酸衍生物与醛或酮之间的类羟醛缩合反应	691
16-37	Henry 反应	692
16-38	Knoevenagel 反应	692
16-39	Perkin 反应	693
16-40	Darzen's 缩水甘油酸酯缩合	694
16-41	Peterson 烯化反应	694
16-42	活泼氢化合物与 CO ₂ 和 CS ₂ 的加成	695
16-43	Tollen's 反应	695
16-44	Wittig 反应	695
16-45	Tebbe、Petasis 和交替的烯烃化	699
16-46	从醛和酮形成环氧化物	699
16-47	从亚胺形成氮丙啶	700
16-48	环硫化物和环砜的形成	700
16-49	共轭羰基化合物的环丙烷化	700
16-50	Thorpe 反应	701
16.2.1.8	其它碳亲核试剂	701
16-51	硅烷的加成	701
16-52	氰醇的生成	701
16-53	HCN 与 C=N 和 C≡N 键的加成	702
16-54	Prins 反应	702
16-55	安息香缩合	703
16-56	自由基与 C=O、C=S、C=N 化合物的加成	704
16.2.2	酰基取代反应	704
16.2.2.1	O、N 和 S 亲核试剂	704
16-57	酰卤的水解	704
16-58	酸酐的水解	705
16-59	羧酸酯的水解	705
16-60	酰胺的水解	708
16.2.2.2	OR 进攻酰基碳	709
16-61	酰卤的醇解	709
16-62	酸酐的醇解	710
16-63	羧酸的酯化	710
16-64	羧酸酯的醇解：酯交换反应	712
16-65	酰胺的醇解	712
16.2.2.3	OCOR 进攻酰基碳	712
16-66	用酰卤酰基化羧酸	712
16-67	用羧酸酰基化羧酸	713
16-68	有机无机混合酸酐的制备	713
16-69	SH 或 SR 进攻酰基碳	713
16-70	转酰胺反应	713
16.2.2.4	被卤素进攻	714
16-71	羧酸转化为卤化物	714
16.2.2.5	酰基碳被氮进攻	714
16-72	酰卤对胺的酰基化	714
16-73	酐对胺的酰基化	714
16-74	羧酸对胺的酰基化	715
16-75	羧酸酯对胺的酰基化	716
16-76	用酰胺酰基化胺	717
16-77	用其它羧酸衍生物酰基化胺	717
16-78	叠氮化物的酰基化	718
16.2.2.6	卤素进攻酰基碳	718
16-79	由羧酸形成酰卤	718
16-80	由羧酸衍生物生成酰卤	718
16.2.2.7	碳进攻酰基碳	718
16-81	金属有机化合物将酰卤转化为酮	718
16-82	有机金属化合物将酸酐、羧酸酯或酰胺转化为酮	719
16-83	酰卤的偶联	721
16-84	含有活泼氢碳的酰化	721
16-85	由羧酸酯酰化羧酸酯：Claisen 和 Dieckmann 缩合	721
16-86	羧酸酯酰化酮和腈	722
16-87	羧酸盐的酰化	723
16-88	酰基腈的制备	723
16-89	重氮酮的制备	723
16-90	脱羧成酮反应	723
16.2.3	碳加成到杂原子上的反应	724
16.2.3.1	氧加成到碳上	724
16-91	Ritter 反应	724
16-92	醛与醛的加成	724
16.2.3.2	氮加成到碳上	724
16-93	异氰酸酯与异氰酸酯的加成（形成碳二亚胺）	724
16-94	羧酸盐转化为腈	725
16.2.3.3	碳加成到碳上	725
16-95	β-内酯和环氧烷的形成	725
16-96	β-内酰胺的形成	725
16.2.4	与异腈的加成	726
16-97	水与异腈的加成	726
16-98	Passerini 和 Ugi 反应	726
16-99	金属醛亚胺的形成	727
16.2.5	对磺酰基硫原子的亲核取代	727
16-100	被 OH 进攻：磺酸衍生物的水解	728
16-101	被 OR 进攻：磺酸酯的形成	728
16-102	被 N 进攻：磺胺的形成	728
16-103	被卤素进攻：磺酰卤的形成	728
16-104	被 H 进攻：磺酰氯的还原	729
16-105	被 C 进攻：砜的制备	729
参考文献		729
第 17 章 消除反应		780
17.1	机理和消除方向	780
17.1.1	E2 机理	780
17.1.2	E1 的机理	783
17.1.3	E1cB 机理	784

17. 1. 4 E1-E2-E1cB 系列	786	17. 6. 5 形成 N=N 键的反应	806
17. 1. 5 E2C 机理	787	17-33 消除生成重氮烷	806
17. 2 双键的定位 (消除方向)	787	17. 6. 6 挤出反应	806
17. 3 双键的空间定位	789	17-34 从吡唑啉、吡唑和三唑啉中 挤出 N ₂	806
17. 4 反应性	789	17-35 CO 或 CO ₂ 的挤出	806
17. 4. 1 底物结构的影响	789	17-36 SO ₂ 的挤出	807
17. 4. 2 进攻碱的影响	790	17-37 Story 合成	807
17. 4. 3 离去基的影响	790	17-38 通过 Twofold 挤出反应合成烯	807
17. 4. 4 介质的影响	791	参考文献	807
17. 5 热消除的机理和消除方向	791	第 18 章 重排反应	820
17. 5. 1 机理	791	18. 1 机理	820
17. 5. 2 热消除的定位 (消除方向)	792	18. 1. 1 亲核重排	820
17. 5. 3 1,4-共轭消除	793	18. 1. 2 迁移的本质	821
17. 6 反应	793	18. 1. 3 迁移能力	823
17. 6. 1 形成 C=C 和 C≡C 键的反应	793	18. 1. 4 记忆效应	824
17. 6. 1. 1 从一侧移去氢的反应	793	18. 2 长程亲核重排	825
17. 6. 2 醇的脱水	793	18. 3 自由基重排	826
17. 6. 3 醚的裂解生成烯	794	18. 4 卡宾 (碳烯) 重排	827
17. 6. 4 环氧化物和环硫化物转变为烯烃	794	18. 5 亲电重排	827
17. 6. 5 羧酸和羧酸酯的热解	795	18. 6 反应	828
17. 6. 6 Chugaev 反应	795	18. 6. 1 1,2-重排	828
17. 6. 7 其它酯的分解	795	18. 6. 1. 1 R、H 和 Ar 的碳-碳迁移	828
17. 6. 8 季铵碱的裂解	796	18-1 Wagner-Meerwein 及相关反应	828
17. 6. 9 用强碱使季铵盐裂解	796	18-2 频哪醇重排	830
17. 6. 10 氧化胺的裂解	797	18-3 扩环和缩环反应	831
17. 6. 11 酮-内𬭩盐的热解	797	18-4 醛和酮的酸催化重排反应	832
17. 6. 12 对甲苯磺酰脲的分解	797	18-5 二烯酮-苯酚重排	833
17. 6. 13 亚砜、硒亚砜和砜的裂解	798	18-6 偶苯酰-二苯乙醇酸重排	833
17. 6. 14 卤代烷的脱卤化氢	798	18-7 Favorskii 重排	833
17. 6. 15 酰卤和磺酰卤的脱卤化氢	799	18-8 Arndt-Eistert 合成反应	834
17. 6. 16 硼烷的消除	799	18-9 醛和酮的升级	835
17. 6. 17 从烯烃到炔烃的转变	800	18. 6. 1. 2 其它基团的碳-碳迁移	836
17. 6. 18 酰卤的脱羰	800	18-10 卤素、羟基、氨基等的迁移	836
17. 6. 1. 2. 1 非氢原子离去基的反应	800	18-11 硼的迁移	837
17. 6. 19 邻二醇的脱羟基	800	18-12 Neber 重排	837
17. 6. 20 环硫代碳酸酯的裂解	800	18. 6. 1. 3 R 和 Ar 的碳-氮迁移	837
17. 6. 21 Ramberg-Bäcklund 反应	801	18-13 Hofmann 重排	838
17. 6. 22 氨丙啶转变成烯烃	801	18-14 Curtius 重排	838
17. 6. 23 邻二卤化物的脱卤反应	802	18-15 Lossen 重排	839
17. 6. 24 α-卤代酰卤的脱卤反应	802	18-16 Schmidt 反应	839
17. 6. 25 卤素和含杂原子基团的消除	802	18-17 Beckmann 重排	840
17. 6. 2. 1 断链反应	802	18-18 Stieglitz 重排及相关的重排	841
17. 6. 26 γ-氨基卤化物, γ-羟基卤化物及 1,3-二醇的 1,3-断链反应	803	18. 6. 1. 4 R 和 Ar 的碳-氧迁移	841
17. 6. 27 β-羟基酸和 β-内酯的脱羧	803	18-19 Baeyer-Villiger 重排	841
17. 6. 28 α,β-环氧腙的开环反应	803	18-20 氢过氧化物的重排	842
17. 6. 29 从桥二环化合物中消除 CO 和 CO ₂	804	18. 6. 1. 5 氮-碳, 氧-碳和硫-碳迁移	842
17. 6. 3. 1 形成 C≡N 或 C=N 键的反应	804	18-21 Steven 重排	842
17. 6. 30 醛肟及类似化合物的脱水	804	18-22 Wittig 重排	843
17. 6. 31 无取代酰胺的脱水	805	18. 6. 1. 6 硼-碳迁移	844
17. 6. 32 N-烷基甲酰胺转变为异腈	805	18-23 硼烷转变为醇	844
17. 6. 4. 1 形成 C=O 键的反应	805	18-24 硼烷转变为一级醇、醛或羧酸	845
17. 6. 4. 2 β-羟基烯烃的热解	805	18-25 乙烯基硼烷转变为烯烃	845

18-26	从硼烷和炔化物合成炔烃、 烯烃和酮	846	19-17	亚甲基被氧化成羰基	907
18. 6. 2	非-1,2-重排	846	19-18	芳基甲烷氧化成醛	908
18. 6. 2. 1	电环化重排.....	846	19-19	芳烃氧化为醌	908
18-27	环丁烯和1,3-环己二烯的电环化 重排	846	19-20	伯卤代烷和伯醇的酯被氧化成醛	908
18-28	一个芳香化合物转变成另一个芳香化 合物	851	19-21	胺或硝基化合物氧化成醛、酮或 二卤化物	909
18. 6. 2. 2	σ 迁移重排	852	19-22	伯醇氧化成羧酸或羧酸酯	909
18-29	氢[1, j] σ 迁移	852	19-23	醛被氧化为羧酸、羧酸酯及相关 化合物	909
18-30	碳[1, j] σ 迁移	853	19-24	羧酸氧化成过酸	911
18-31	乙烯基环丙烷转变为环戊烯	855	19. 2. 1. 4	氧与底物加成的反应	911
18-32	Cope 重排	855	19-25	烯烃氧化成醛或酮	911
18-33	Claisen 重排	858	19-26	炔烃氧化成 α -二酮	911
18-34	Fischer 呋噪合成	860	19-27	胺氧化成亚硝基化合物和羟胺	912
18-35	[2, 3] σ 迁移重排.....	860	19-28	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	912
18-36	联苯胺重排	861	19-29	三级胺氧化成氧化胺	912
18. 6. 2. 3	其它环状重排.....	862	19-30	硫醇及其它含硫化合物氧化成磺酸	912
18-37	烯烃复分解反应	862	19-31	硫醚氧化成亚砜和砜	913
18-38	金属离子催化的 σ 键重排	864	19. 2. 1. 5	氧化偶联反应	913
18-39	二- π -甲烷和相关的重排	864	19-32	涉及碳负离子的偶联	913
18-40	Hofmann-Löffler 反应以及相关 反应	865	19-33	甲硅基烯醇醚或烯醇锂的二聚	913
18. 6. 2. 4	非环重排.....	866	19-34	硫醇氧化成二硫化物	914
18-41	氢迁移	866	19. 2. 2	还原	914
18-42	Chapman 重排	866	19. 2. 2. 1	还原：选择性	914
18-43	Wallach 重排.....	866	19. 2. 2. 2	进攻 C—O 和 C=O 碳的反应	916
18-44	双位移重排	867	19-35	环氧化物的还原	916
参考文献	867	19-36	醛和酮被还原为醇	916
第 19 章 氧化还原反应	891	19. 2. 2. 3	不对称还原	919
19. 1	机理	891	19-37	羧酸还原成醇	920
19. 2	反应	892	19-38	羧酸酯还原成醇	920
19. 2. 1	氧化	892	19-39	酰卤的还原	921
19. 2. 1. 1	氢的消除	893	19-40	将羧酸、酯和酐还原为醛	921
19-1	六元环的芳构化	893	19-41	将酰胺还原为醛	921
19-2	脱氢产生碳-碳双键	893	19. 2. 2. 4	进攻非羰基多重键的杂原子	922
19-3	醇氧化或脱氢生成醛和酮	894	19-42	碳-氮双键的还原	922
19-4	苯酚和芳胺被氧化成醌	897	19-43	腈还原成胺	922
19-5	胺的脱氢反应	897	19-44	腈还原成醛	923
19-6	肼、腙和羟胺的氧化	898	19-45	硝基化合物还原成胺	923
19. 2. 1. 2	导致 C—C 键断裂的氧化	898	19-46	硝基化合物还原成羟胺	924
19-7	邻二醇及相关化合物的氧化裂解	898	19-47	亚硝基化合物和羟胺还原成胺	924
19-8	酮、醛和醇的氧化裂解	899	19-48	肟还原成一级胺或氮丙啶	924
19-9	臭氧化	899	19-49	脂肪族硝基化合物还原成肟或腈	924
19-10	双键及芳环的氧化裂解	901	19-50	叠氮化物还原成一级胺	925
19-11	芳基侧链的氧化	902	19-51	各种含氮化合物的还原	925
19-12	氧化脱羧	903	19. 2. 2. 5	杂原子从底物中脱除的反应	925
19-13	双脱羧反应	904	19-52	硅烷还原成亚甲基化合物	925
19. 2. 1. 3	氢被杂原子置换的反应	904	19-53	卤代烷的还原	925
19-14	脂肪碳上羟基化	904	19-54	醇的还原	927
19-15	亚甲基氧化成 OH、O ₂ CR 或 OR	905	19-55	苯酚和其它芳香羟基化合物的还原	927
19-16	亚甲基氧化成除氧或羰基之外的 杂原子官能团	906	19-56	氢取代烷氧基	927
			19-57	甲苯磺酸酯及类似化合物的还原	928
			19-58	酯的氢解 (Barton-McCombie 反应)	928

19-59	羧酸酯的还原裂解	928	19-75	二硫化物还原成硫醇	934
19-60	氢过氧化物和过氧化物的还原	928	19. 2. 2. 7	还原偶联	934
19-61	醛和酮的羰基被还原成亚甲基	928	19-76	醛和酮双分子还原成1,2-二醇及 亚胺还原成1,2-二胺	934
19-62	羧酸酯还原成醚	930	19-77	醛或酮双分子还原成烯	935
19-63	环酐还原成内酯, 羧酸衍生物 还原成醇	930	19-78	酮醇缩合	936
19-64	酰胺还原成胺	930	19-79	硝基化合物还原成氧化偶氮化合物	936
19-65	羧酸或羧酸酯还原成烷烃	931	19-80	硝基化合物还原成偶氮化合物	937
19-66	腈的氢解	931	19. 2. 2. 8	有机底物既被氧化又被还原	937
19-67	C—N 键的还原	931	19-81	Cannizzaro 反应	937
19-68	氧化胺和氧化偶氮化合物的还原	932	19-82	Tishchenko 反应	938
19-69	重氮基被氢置换	932	19-83	Pummerer 重排	938
19-70	脱硫反应	933	19-84	Willgerodt 反应	938
19-71	磺酰卤和磺酸还原成硫醇或 二硫化物	933	参考文献		939
19-72	亚砜和砜的还原	933	附录 A 有机化学文献		979
19. 2. 2. 6	裂解还原	933	参考文献		1004
19-73	胺和酰胺的去烷基化	933	附录 B 反应分类		1006
19-74	偶氮、氧化偶氮和氢化偶氮化合物 还原成胺	934	主题词索引		1027