

CHAOCANG HUAXUE JIANGZUO · YOUJI HUAXUE

有机化学 II

〔日〕井本英二著
孙云鸿 张振权 高连奎 译

朝仓化学讲座第19卷

上海教育出版社

[日] 井本英二 著

朝仓化学讲座19

有机化学 II

孙云鸿 张振权 高连奎 译



上海教育出版社

井本英二 著
朝倉化学講座 19
有機化学II
朝倉書店出版 1976年2月第3版

〔日〕井本英二 著
朝倉化学講座 19
有机化学II
孙云鸿 张振权 高连奎 译
上海教育出版社出版
(上海永福路 123 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 8.75 字数 195,000
1981年10月第1版 1981年10月第1次印刷
印数 1—10,000 本

统一书号: 7150·2513 定价: 0.86 元

代 序

鲍林(Linus Pauling)是活跃于本世纪前半期到后半期的最伟大的科学家之一。他真正开始钻研化学,可以看做是在加利福尼亚工科大学的诺易斯(A. A. Noyes)指导下那段时间。这位前途有为的青年,在这里最初的任务是解答诺易斯和薛利尔的名著《化学原理》(Noyes and Sherill "Chemical Principles")中的习题。该书的特点是解说少、习题多。据鲍林回忆,他在1922年夏,每晚都从事这项工作,才解答完了所布置的全部习题。该书的习题都是经过精选的,这些演算对他本身的提高也是很大的。

化学方法论只靠读书是学不到手的。只有动手才能得到真正的深入理解。1920年前后鲍林的情况似乎也能证实这一点。

英国著名的有机化学家鲁宾逊(Sir Robert Robinson)曾说,从前的化学是叙述性的科学,是靠记忆的学问。现在,它已发展成为有完整体系的严密科学。所以,化学也同物理一样,解题是重要的。但是化学应该有与物理不同形式的习题,尤其是有机化学的习题更有独特的风格。

特别重视解题是本讲座的特点。但本讲座里的习题不是象一般习题集里见到的那样,单纯培养计算技能,或者只为了整理教科书上的知识。化学的基本方法论,目的是掌握最有用的方法论,来学习迅速发展的化学科学。

本讲座是活跃于日本化学界第一线的代表性的各位科学家们提出来的各专业领域里最重要的化学见解和研究方法。用头脑记忆的知识容易遗忘，而通过亲身体验过的知识才能长期保存下去。希望各位读者利用这个讲座真正地学好化学。

编者

1971年2月

内 容 简 介

全书共两册，分别是朝仓化学讲座的第 18、19 卷。有机化学 I 介绍有机化合物的结构和静态性质，内容分为六章：第一章碳原子的性质，第二、三、四章共价键的生成和有机化合物的性质，第五章立体化学，第六章介绍以分子间作用力为中心的有关问题。

有机化学 II 讲有机化学反应，内容分为十二章，包括烷、烯、炔、卤代烃、醇和醚、碳正离子、醛和酮、羧酸及其衍生物、碳负离子、含氮化合物、芳香族化合物、杂环化合物等有关反应以及周环反应。

本书可供高等院校化学专业师生、有关科技工作者阅读参考。

序

本书是讲解有机化学反应的。一般说来，讲解有机化学反应时，在选材和编排上有下列三种方法。

第一种方法是把有机化合物分成烷、烯、炔、醇等，分别叙述它们的制法和反应。

第二种方法是按官能团的反应进行叙述的。

第三种方法是把反应进行分类，分别叙述它的反应机理、适用范围和特点等。

这三种结构方式中哪一种合适，将因学习有机化学反应者的学习经历而不同。对于初学有机化学想要掌握其概要的人来讲，大概第一种方式最为合适。第二种方式可能也适合于初学者。与此相反，对于学习了有机化学概要，想用自己的力量建立有机化学反应体系的人来讲，第三种方式大概比较合适。本书采取了其中第二种方式作为表面上的纲目。在大学里，有的是在基础课中学习有机化学概要，在专门化课中学习反应机理，但是在我国的大部分大学里，似乎还是在讲授有机化学期间学习反应机理的居多。本书沿用了这种作法。就是在有机化学的讲授过程中逐步讲解较难的反应。因此毫不涉及官能团的制法。例如，对于初学有机化学的人，即使讲了可以用格林尼亚试剂和水作用来制取烷烃，恐怕也只能是死记硬背而毫无兴趣的事情。但是，在这方面本书的选材和编排上有缺点也是事实。

学习有机化学反应，不单单是为了停留于官能团反应的记忆及其应用上，更重要的是为了培养在官能团的具体反应中找出规律性，把已知反应进行新的展开的能力。根据这种观点，本书虽然在形式上采取第二种方式，但实质上是努力采取第三种方式。著者的这种意图，由于著者学疏才浅，恐尚未充分做到，恳请诸位多加指正。另外，本书中未能收辑含磷和含硫有机化合物化学、有机金属化合物的反应以及光反应等。著者对于这一点也很不满意，但由于篇幅的限制也只好如此，请予谅解。

最后，在本书汇总时曾蒙关川百合子小姐协助誊清，对此表示衷心感谢。

著 者

1973年2月

译者的话

七十年代以来,日本朝仓书店出版了一套化学讲座,内容包括化学的各个领域,其中第18卷和第19卷是《有机化学(I、II)》,《有机化学I》主要讨论有机化合物的结构和静态性质,特别是用了大量篇幅讨论有机化合物的立体化学,《有机化学II》按官能团顺序广泛地讨论了各类有机反应及其机理,包括周环反应。

本书主要强调从理论上去认识有机化合物的性质和解释有机反应,内容比较精炼,取材比较新颖,阐述得比较清晰,作为一本教科书基本上反映出有机化学的近貌,而且便于自学。此外,每章都有习题,并在书末附有题解,对于理解和运用书中的概念和方法很有帮助。本书对于初步学过有机化学而要进一步从理论上提高的同志,值得一读。

参加本书翻译的,《有机化学I》有陈耀亭、刘景福、梁慧姝、郝雷、刘勤同志,《有机化学II》有孙云鸿、张振权、高连奎同志,全书由孙云鸿同志负责校订。由于我们的水平所限,译文中不当之处在所难免,望读者指正。

目 录

第 1 章 烷烃	1
§ 1. 键能和键离解能	1
§ 2. 卤化	3
2.1 反应机理	3
2.2 卤化反应的速度决定步骤	4
2.3 由碳的种类引起的 C—H 反应性的不同	4
2.4 溴化和碘化	6
§ 3. 硝化	6
§ 4. 烷自由基反应	7
练习题	11
第 2 章 烯烃和炔烃	12
§ 5. 酸和碱	12
§ 6. 碳正离子的稳定性	13
6.1 烷基正离子的稳定性	13
6.2 共轭和共振	14
§ 7. 乙烯氢和烯丙氢	16
§ 8. 烯烃的亲电加成反应	17
8.1 加卤化氢	17
8.2 加卤素	19
8.3 亲电加成反应的立体化学	21

8.4 其他亲电加成反应	22
§ 9. 经有机金属络合物的烯烃加成	29
9.1 碳碳复键的还原	29
9.2 烯烃的聚合	31
9.3 生成烯烃齐聚物的反应	31
9.4 1,3-二烯的低聚和高聚	32
9.5 溴化烯丙基和卤代烷的交叉偶联	33
9.6 烯交换	33
9.7 羰基合成	34
9.8 羧基化	35
§ 10. 烯烃的氧化	36
10.1 氧化数	36
10.2 脱氢	37
10.3 烯丙氢的氧化	38
10.4 乙烯氢的氧化	41
10.5 氧化成 1,2-二醇类	42
10.6 臭氧氧化	43
§ 11. 炔烃	45
11.1 炔化物	45
11.2 炔丙氢的性质	46
11.3 亲电试剂的加成	47
11.4 亲核试剂的加成	47
11.5 乙炔化合物的偶合	48
练习题	49
第 3 章 卤代烷	51
§ 12. 电负性	51
§ 13. 酸、碱的硬度和软度	53
§ 14. 溶剂的作用	55
§ 15. 脂肪族亲核取代反应	58

15.1	卤代烷的亲核取代反应	58
15.2	亲核取代反应的离去基团	60
15.3	决定 S_N1 和 S_N2 的因素	62
15.4	决定 S_N1 反应速度的因素	62
15.5	亲核试剂的反应性	64
15.6	影响 S_N2 反应速度的因素	67
§ 16.	由卤代烷生成烯烃	69
16.1	$E1$ 反应	69
16.2	$E1cB$ 反应	71
16.3	$E2$ 反应	72
§ 17.	各种 β -消去反应	75
17.1	由连二卤化物生成烯	75
17.2	由 α -卤代醇或环氧化合物形成双键	76
17.3	氯乙烯的工业制法	76
17.4	叁键的形成	77
§ 18.	β -消去反应以外的消去反应	77
§ 19.	由卤代烷生成烷基金属	79
§ 20.	连接在 sp^2 和 sp 杂化轨道碳原子上的卤素的性质	80
	练习题	81
第 4 章 醇和醚		83
§ 21.	醇的酸性	84
§ 22.	羟基作为亲核试剂的反应	84
§ 23.	直接连接羟基的碳原子的亲电反应	85
§ 24.	醇氧化成羰基化合物	86
§ 25.	1, 2-二醇类的断链氧化	87
§ 26.	醚	88
26.1	醚键的断裂	88
26.2	环氧化合物的反应	89

练习题	91
第5章 碳烯鎓离子	93
§ 27. 碳烯鎓离子的制备方法	94
27.1 中性分子的电离	94
27.2 路易斯酸对不饱和键的加成	96
27.3 自由基的氧化	96
§ 28. 碳烯鎓离子的反应	97
§ 29. 碳鎓离子(非经典碳鎓离子)	100
§ 30. 碳烯	105
30.1 电子状态	105
30.2 制法	106
30.3 反应	107
30.4 亲核性碳烯	110
练习题	111
第6章 醛和酮	112
§ 31. 酮-烯醇互变异构	112
§ 32. 亲电试剂对羰基化合物的加成	113
32.1 聚甲醛	113
32.2 半缩醛和缩醛的生成	113
32.3 卤化, 卤仿反应	114
32.4 酸性羟醛缩合	115
§ 33. 羰基化合物和亲核试剂的反应	116
33.1 加氰氢酸	116
33.2 加亚硫酸氢钠	116
33.3 和胺类反应	117
33.4 亲核试剂的 β 加成	117
§ 34. 碳质酸, 酸化基	117

§ 35. 活性亚甲基化合物的烷基化	121
§ 36. 碱性羟醛缩合	123
§ 37. 羰基化合物的其它缩合反应	125
§ 38. 羰基化合物的氧化和还原	129
38.1 由金属氢化物使羰基化合物还原成醇	129
38.2 坎尼札罗反应	132
38.3 武尔夫-开息纳尔反应	132
38.4 梅尔外英-彭道尔夫-威尔赖还原	132
38.5 拜尔-维利格氧化	133
38.6 里赖氧化	133
练习题	135
第7章 羧酸及其衍生物	136
§ 39. 羧酸的酸性	136
§ 40. 酰卤	137
§ 41. 羧酸酯的生成和水解	138
§ 42. 羧酸衍生物间的转变	140
§ 43. 活性酰化剂	142
§ 44. 脱羧反应	143
§ 45. 羧酸烷基酯的热解	145
§ 46. 羧酸及其衍生物的还原	146
练习题	146
第8章 碳负离子	148
§ 47. 由碳质酸生成碳负离子	148
47.1 被酸化基所稳定的碳负离子	149
47.2 被 $2p-3d$ 轨道共轭所稳定的碳负离子	151
§ 48. 内盐	152

48.1 内磷盐	153
48.2 内硫盐	154
§ 49. 有机碱金属	155
§ 50. 格林尼亚试剂	156
§ 51. 经由碳负离子的重排反应	159
51.1 史蒂文斯重排	159
51.2 桑姆莱特-豪塞尔重排	160
51.3 法伏尔斯基反应	160
51.4 普麦尔重排	161
§ 52. 烯胺	161
练习题	164
第 9 章 含氮化合物	166
§ 53. 含氮的基本无机化合物和基本有机化合物	166
§ 54. 胺	167
54.1 胺的碱性	167
54.2 胺的亲核反应	168
54.3 胺的酸性	168
§ 55. 由分子内重排反应生成胺	169
§ 56. 重氮甲烷	171
§ 57. 硝基化合物	174
§ 58. 氮烯	175
§ 59. 不稳定的反应中间体	177
练习题	177
第 10 章 芳香族化合物	179
§ 60. 芳香族化合物亲电核取代反应	179
60.1 反应机理	179

60.2	取代基的定向性和对反应的活化作用	184
60.3	亲电核取代反应实例	187
60.4	分速度因数	190
60.5	稠芳环的亲电核取代反应	191
§ 61.	通过重排进行的亲电核取代反应	193
§ 62.	芳香环的亲核取代反应	195
62.1	ArS _N 2型反应	195
62.2	以重氮盐为中间体的芳香族的亲核取代反应	197
§ 63.	苯炔	200
§ 64.	芳香环上取代基的反应特性	203
§ 65.	哈默特规则	205
§ 66.	醌	208
	练习题	210
第 11 章	芳香杂环化合物	212
§ 67.	吡啶型芳香杂环的反应特性	213
§ 68.	呋喃型芳香杂环的反应特性	215
	练习题	217
第 12 章	周环反应	219
§ 69.	共轭多烯的分子轨道	219
§ 70.	σ 迁移反应	223
§ 71.	电环化反应	227
§ 72.	环化加成和环裂解反应	229
72.1	狄尔斯-阿德耳反应	230
72.2	1,3-偶极加成	232
72.3	其它环化加成反应	235
72.4	环化加成的选择定则	235

§ 73. 芳香性	236
练习题	242
参考书	244
练习题答案	247
本书中的缩写字和缩写符号	258