

北京大学院士文库

张 滂 文 集

张 滂 著

北 京 大 学 出 版 社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

张滂文集/张滂著. —北京: 北京大学出版社, 2000. 8

(北京大学院士文库)

ISBN 7-301-04467-4

I. 张… II. 张… III. ①张滂-文集②化学-文集 IV. 06-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 02081 号

书 名: 张滂文集

著作责任者: 张 滂

责 任 编 辑: 赵学范

标 准 书 号: ISBN 7-301-04467-4/O · 458

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn/cbs.htm>

电 话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752021

电 子 信 箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达激光照排中心

印 刷 者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 24.625 印张 420 千字

2000 年 8 月第 1 版 2000 年 8 月第 1 次印刷

定 价: 45.00 元



张滂院士



张滂院士与夫人严杜教授

《北京大学院士文库》编委会名单

主 任：陈佳洱

副主任：王义道

委 员：（按姓氏笔画为序）

王 选 甘子钊 巩运明

侯仁之 赵亨利 姜伯驹

徐光宪 翟中和

北京大学资源集团出版基金资助出版

谨以此书献给北京大学校庆 100 周年

序

最近,北京大学出版社告诉我,北京大学资源集团设立出版基金,资助出版一套《北京大学院士文库》,为北京大学的中科院院士和工程院院士每人出一本学术专著或学术论文集,以记载他们为祖国的科学技术事业所作出的贡献。北大出版社邀我为这套书写个序。

考虑到我较长时间在中国科学院工作,为科学家树碑立传,把他们的伟业记载下来并留传给后人,自然是我应该大力支持的事情。同时,我也曾在北大学过,这些院士中有的就是我过去的老师,他们对我精心培育的情景,使我终生难忘;有的曾是我的同学或同事,我们之间有着非常深厚的友谊,他们为科学事业无私奉献的精神,给我留下了极为深刻的印象,至今历历在目。无论从工作上考虑还是从师生、同事情义出发,我都愿意为这本书写个序。

我认为,北京大学出版社出版《北京大学院士文库》这套书,是一件非常有意义的事。

首先,《北京大学院士文库》将为我国科学技术文献宝库增添新的内容。北京大学是我国一所著名的高等学府,也是世界上所有影响的大学。它不仅为国家培养了大批栋梁之材,而且为国家提供了大批重要的科技成果,成为我国一个重要的科学中心。在这所大学里聚集了一批我国最著名的专家和学者,其中仅就自然科学而言,就有中科院院士和工程院院士 30 人。他们中既有学识渊博、造诣精深、蜚声中外的老专家、学者,也有一批成绩卓著,近年来为祖国科学技术事业作出过重大贡献的中年学者。他们在我国科学技术发展史上占有重要的地位,是我国科技大军中的中坚力量。现在,北大出版社把他们的科学技术著作收集起来,集中出版,无论是他们当年成名之作,还是新发表的学术专著和学术论文,都将为我国科学技术文献宝库增添重要的内容。

其次,《北京大学院士文库》还将为我国科学技术事业的发展提供宝贵的经验。这套学术文库不仅完整地记载了这些学术大师的发明和

创造,而且还生动地描绘了他们在不同历史时期为科学事业奋斗的历程。他们以亲身的经历,丰富的史料,独特的见解,深奥的思想,总结了科学技术发展的规律。例如,科学家最需要什么样的支持,在什么样的条件下最容易出成果等。这里既有成功的经验,也有失败的教训;既有成功的喜悦,也有受挫的苦恼。有的院士还从他们的切身感受出发,对我国科技人才的培养,科技体制的改革提出了很好的建议。这些都为我们科技管理部门和科技管理工作,特别是为我国制定有关的科技政策,提供了很好的经验和借鉴。

第三,《北京大学院士文库》不仅是一套科学技术著作,而且是一套富有教育意义的人生教科书。这套文库详细地记载了这 30 位科学家的学术成就,也如实地记载了他们的人生经历。他们不仅学问好,而且人品好。他们的一生是在爱国主义旗帜下,为科学事业奋斗的一生。他们通过自己的勤奋努力,走了一条成功之路。他们的成功经验无论对年轻人,还是对一切有志于献身科学事业的人,都有极好的教育意义。

最后,我向这 30 位院士为祖国科技事业作出的贡献表示衷心的感谢!对《北京大学院士文库》的出版表示热烈的祝贺!也希望能有更多的科学家的学术著作和传记问世,因为科学是推动我们社会发展的强大动力。

中国科学院院长

周光召

1996 年 10 月

序

北京大学出版社决定编辑出版《北京大学院士文库》，这件事情很有意义，我非常赞成。

从世界高等教育的发展看，教师是大学的核心，他们构成学校的基调。世界一流大学都具有很强的教师阵容，拥有一批世界公认的学术权威和知名学者。正是他们能够培养出世界公认的优秀人才。其中一部分毕业生能够成为当代世界政治、经济、文化、科学领域里的杰出代表。同时，他们能够取得重大的科研成果，特别是在基础研究方面，能取得具有划时代意义的科研成果。

在中国科技、教育界，院士是最高学术水平的象征。他们对国家科学技术的发展起着相当重要的作用。北大是拥有院士最多的大学，北大人一直为此而自豪。北大的几十位院士可分为两部分，一部分是老院士，他们在中国科学院成立之初就因为各自取得的成就而成为最早的一批院士（当时称学部委员）。这些老院士德高望重、学风严谨、蜚声国内外，为北大乃至中国的科学技术和文化事业的发展作出了奠基性贡献。他们当中有理科的王竹溪、叶企孙、江泽涵、许宝騄、周培源、胡宁、段学复、饶毓泰、黄昆、张青莲、黄子卿、傅鹰、汤佩松、李继侗、张景钺、陈桢、乐森瑀等教授。北大的盛名，在很大程度上是与这些堪称大师的第一代院士的名字联系在一起。这一长串院士名单，奠定了北大在中国学术界、科学界的地位。谈起他们，像我这样的后辈无不怀有敬仰之情。他们像一块块强力磁铁，吸引着一代代中华学子到燕园求学，在他们的教诲、指导、影响下，新中国急需的大批优秀人才源源不断地从北大培养出来，成为社会主义建设的栋梁之材。当院士文库推出的时候，这些老院士当中已不少人离开了我们，但他们为北大、为国家建立的功勋，他们的英名将永远为人们铭记！

北大的学术生命是长青的，继第一批院士之后，80年代、90年代，北大又一批理科教师，其中许多是建国以后培养出来的，成为中国科

学院院士和中国工程院院士,他们可以说是北大那些与新中国风雨同舟、不畏清贫、不怕艰险、为教育和科学事业执着奉献的中年教师的代表,是今日北大的骨干依靠力量、学术中坚。

人类就要进入 21 世纪,北大也即将迎来建校 100 周年,当此世纪交替之际,北大雄心勃勃地提出:到 21 世纪初叶建成世界一流的社会主义大学。这是一个需要为之付出极其艰苦努力的、振奋人心的目标。以院士为代表的一流教师队伍是我们实现这一目标在学术上的最重要依托。有这样一支老年、中年教师队伍,再加上我们正在迅速成长起来的生气蓬勃、富有想像力和创造力、奋发向上、成为北大未来希望所在的青年教师,我们的目标是一定能够达到的。

院士们的工作成就,有很多都是在相当困难的条件下取得的,他们的奋斗精神和他们的成果一样,都是我们建设世界一流大学的宝贵财富和源泉。为院士出版文集,将他们的代表性学术成果或成名之作结集出版,是对院士们成就的肯定,也将使人们从他们的奋斗足迹中,得到某种启迪和鼓舞。院士文库将为我校的学术宝库增添重要的内容,成为哺育青年学生成长的极好教材。

北大出版社的决定得到了北大资源集团的热情支持,他们出资建立北大资源集团出版基金,资助院士文库的出版。我作为北大校长和一个院士、一个教师,要向北大出版社和北大资源集团为学术专著的出版和学校建设所作的努力表示敬意!

北京大学校长
中科院院士

陈佳洱

1997 年 1 月

张 滂 传 略

张滂,中国有机化学家、教授。1917年8月25日出生于江苏省南京市。1937年“七七”事变前夕毕业于天津南开中学。抗战期间,先后就读于前燕京大学和北大、清华和南开三大学在战时合组的昆明西南联合大学化学系。于1942年毕业。1942年至1945年间在前中央研究院化学研究所任助理研究员,师从吴学周研究员从事紫外光谱研究。1945年初,考取英国赠予中国而由国民党教育部以之公开招考的研究生,同年经印度到达英国。在Leeds大学补修有机化学实验课半年,转入剑桥大学化学系从事有机合成和天然产物的研究,论文课题为碳水化合物和核苷的合成。1949年获博士学位,随即返国。在前燕京大学化学系任讲师和副教授。1952年院系调整后转入北京大学化学系,1956年升任教授至今,并于1991年被选为中国科学院院士。

张滂多年讲授基础有机化学,并曾为解放军防化兵部队授课。院系调整后主讲有机合成专业课,曾译出费塞尔夫妇合著的第三版《有机化学》,该书是一部格调新颖的大部头有机化学教科书,备受国内外的推奖和欢迎。1981年他又参加国家教委主办的《基础有机化学示范教学》,为主讲者之一。

高等院校的研究生工作始于1953年,张滂始终其事,先后培养了建立学位制前的研究生9人,其后硕士12人,博士、博士后12人和教师5人,发表论文近60篇。研究领域始终为有机合成和天然产物,其成果较著者为:

一是天然产物和相关化合物的合成,包括D-核糖的合成,木糖核苷的合成,5-羟基嘧啶的合成,5-去氧-2,3-内醚戊呋喃糖苷的合成,维生素B₆的合成和天然茚醌的合成,均有一些新意。以天然茚醌的合成为例:天然茚醌是一小类有生理活性的真菌代谢产物。1980年在我国云南省分离的竹红菌素是一种有光疗作用的天然茚醌。过去对天然茚

醌的合成探索均未能成功。张滂等以模型物为对象经 18 步反应建立了第一个合成路线,不久为后继者引用合成了第一个天然茚醌。

二是揭示了三个新的有机反应。其一为发现了 1,3-二甲氧基丙酮重排为丙酮醛二甲缩醛反应,阐明了重排机制和发展成为一普遍性的 3-取代丙酮醛二甲缩醛的合成方法。其二为发现 4-羟基苯乙酮及其某些 3,5-二取代衍生物后不成乙二醇缩酮的特异行为而发生裂解,并进而二聚为一多环的化合物。其三为氧化双偶合生成茚醌的反应。

三为建立合成的新方法和新型化合物的合成,包括通过烯胺合成 2,3-不饱和酮的方法;3-氧杂环丁醇的合成;含有呋喃酮环系的菁类染料的合成和油水双溶性碳二亚胺的合成等。

张滂院士曾任国家教委化学中心顾问、国家教委化学系课程结构研究小组组长,多次主持该小组举办的全国化学系参加的研究会议;1982 年又被邀请参加在青岛举办的有机化学示范教学会上任讲员之一。他曾任中国化学会常务理事,中国化学会有机化学学术组组长,多次主持全国性有机合成学术报告会和有机合成专题报告会,并主编了由十位教授执笔的《有机合成进展》(科学出版社,1991)。他是北京市化学会和化学教育研究会的理事长。为协调和开展北京市各院校和研究单位的化学学术活动多有建树。他在就任全国自然科学名词审定委员会所属化学名词审定委员会委员和有机化学名词命名小组组长期间,为修订有机化学名词作出了贡献。

目 录

A Study of the Scission of Ethylene Oxide Ring in α -Methyl 2,3-Anhydro-4,6-benzylidene- <i>D</i> -allopyranoside by Sodium Benzylate	(1)
β -苯甲基 2,3-内醚- <i>D</i> -同侧酤配酤物及其与苯甲醇钠的反应	(10)
Anhydro Sugars. Part III. Methyl 2,3-Anhydro- α - <i>L</i> -lyxomethyloside	(18)
内醚糖的研究 V. 2,3-内醚-5-去羟- β - <i>D</i> -核糖甲基酤	(28)
Anhydro Sugars. Part VI. Experimental Evidence Concerning the Transformation of 2,3-Anhydro- <i>D</i> -allopyranoside to 3,6-Anhydro- <i>D</i> -glucopyranoside	(35)
5-Hydroxypyrimidines. Part I. Synthesis of 2-Substituted 4,5,6-Trihydroxypyrimidines	(45)
5-Hydroxypyrimidines. Part II. Synthesis of 2-Substituted 5,6(4)-Dihydroxypyrimidines	(63)
羟基丙二酸的合成	(74)
硝基乙酸乙酯 Родионов 合成法的改进	(77)
甲基6- <i>O</i> -三苯甲基- α - <i>D</i> -葡萄吡喃苷在混合溶剂中的 高碘酸盐氧化的区选性	(81)
2-取代-1,3-二氧六环-5-醇和1,3-二- <i>O</i> -烷基甘油的对 甲苯磺酸酯的 Finkelstein 反应	(89)
1,3-二烷氧基丙酮的 C-酰基化	(101)
3-羟基氧杂环丁烷的合成及其对甲苯磺酸酯与碘化钠的交换	(109)
5-(2,3-二羟丙基)嘧啶的合成及其高碘酸盐氧化	(117)
5-羟基嘧啶 V. 1,3-二甲氧基乙酰丙酮与胍和硫脲的缩合	(124)
1,3-二烷氧基乙酰丙酮和1,3-二烷氧基丙酮的[1,3] σ 键迁移重排 ...	(128)

<i>p</i> -Trimethylammonium Chloridobenzyloxycarbonyl as a Water-soluble Amino-protecting Group	(138)
Synthesis of α,β -Unsaturated Ketones via Enamines	(150)
Synthesis of Some Neutral, Water-soluble Carbodiimides and Their Use in the Formation of Peptide Bonds	(157)
Synthesis of Some Novel Oxygen-containing Cyanine Dyes	(173)
几个烯胺的邻硝基苯甲酰化和在酸水解中发生的重排, 自 β -二酮合成4-吡喃酮和1,3,5-三酮	(187)
γ -卤-对羟基苯丁酮和相关化合物在形成乙二醇缩酮中 的不同行为	(195)
A Study of Rearrangement of Some 1,3-Dimethoxyalkan-2-ones ...	(205)
Synthesis of 1-Acyl-1,3-dimethoxyacetones	(220)
Kinetic and Mechanistic Studies on the Rearrangement of 1-(substituted phenyl)-1,3-dimethoxy-2-propanones	(228)
A Study of Acylation of an Enamine and a Novel Synthesis of 4-Pyrones	(240)
A Novel Scission of Alkyl-Carbonyl C—C Bond by Alkyl <i>p</i> -Hydroxyphenyl Ketones	(243)
Some Synthetic Studies Related to Perylenequinones	(248)
An Alternate Synthesis of 4,6-Dihydroxyquinazoline	(270)
A Facile Synthesis of Some Substituted 1,2-Naphthoquinones	(274)
巴豆醛和3-羟基丁醛与梅仲酸的缩合反应	(283)
A Novel Scission of Alkyl-Carbonyl C—C Bond by 3-Halogeno-4-hydroxyacetophenines	(288)
3,5-二甲氧基苯乙醛和丙二酸单乙酯的 Knoevenagel 缩合	(292)
A Study on Cycloacylation Related to Synthesis of Perylenequinones	(298)
Formation of Pyrrolidin-1-ylcyclopentadienes via Cyclization of Alkyl 2-Dimethoxyacetyl- and 2-Ethoxalyl-4-oxopentanoates	(303)
Substituent Effect in Mukaiyama Condensation	(314)
Further Report on A Novel Scission of Alkyl Carbonyl C—C Bond by Substituted 4-Hydroxyacetophenones	(321)

A Facile Synthesis of Dallacker's Bislactone	(325)
天然茛醌合成的初步研究	(330)
一个改进的 Dallacker 双内酯的合成.....	(336)
有机化学和诺贝尔奖	(345)
非经典碳正离子问题	(361)

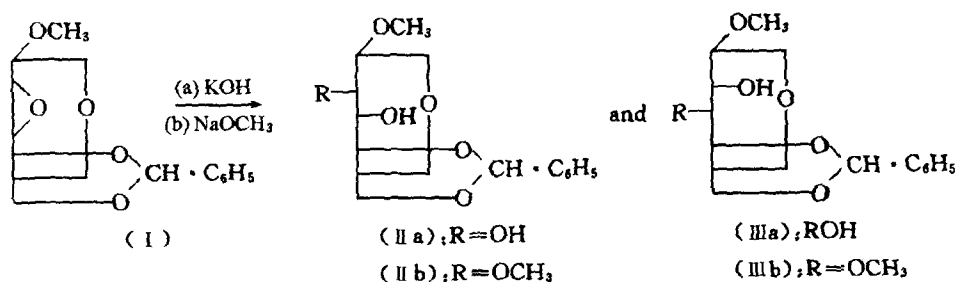
A Study of the Scission of Ethylene Oxide Ring in α -Methyl 2,3-Anhydro-4,6-benzylidene-*D*- allopyranoside by Sodium Benzylate^①

The anhydro sugars^[1], as a group of substances, can be divided into three types according to their size of oxide ring; they are (a) ethylene oxide type, (b) butylene oxide type and (c) glycosan type. They behave quite differently towards hydrolyzing reagents and among them, the anhydro sugars of the ethylene oxide type react with both acid and alkaline hydrolyzing reagents. They are useful in synthetic works.

α -Methyl 2,3-anhydro-4,6-benzylidene-*D*-allopyranoside (I), probably one of the earliest prepared anhydro sugars of the ethylene oxide type, was first obtained by Robertson and Griffith^[2] through a series of reactions starting from glucose. Robertson and Whitehead^[3] then observed that the action of potassium hydroxide opened its ethylene oxide ring to give α -methyl 4,6-benzylidene-*D*-altropyranoside (IIa). This reaction was repeated by Richtmeyer and Hudson^[4], who found that the yield of (IIa) was 84%, together with a 7% yield of another sugar which was proved to be α -methyl 4,6-benzylidene-*D*-glucopyranoside (IIIa). The product of its reaction with sodium methoxide^[2] was an 87% yield of α -methyl 2-methyl-4,6-benzylidene-*D*-altropyranoside (IIb), but the respective 3-methyl *D*-glucoside was not isolated. Furthermore, ammonia^[5] and sodium thiomethoxide^[6] reacted with (I) to give also the corresponding *D*-altrosides in predominant quantities (IIa) (R=NH₂ and R=SCH₃ respectively).

It is therefore possible to transform one sugar to another through the formation of an anhydro sugar followed by its scission with an alkaline or

① Co-worker; Basil Lythgoe (Cambridge University, England); Reprinted from: Acta Scientia Sinica, 1953, No. 2, 68~74.



acid hydrolyzing reagent.

The above reaction products show that the opening of the oxide ring by potassium or sodium hydroxide generates two hydroxyl groups, whilst the action of sodium methoxide produces one hydroxyl and one methoxy group (as with regards to the direction of the opening of the ring and its accompanied Walden inversion, see[1]). In the latter reaction the methyl residue in the methoxy group produced can function as a protecting group, but, unfortunately, it has not been possible to remove the methyl residue from the methoxy group in a sugar without affecting the molecule as a whole.

It has been observed that the benzyl ethers can be split by catalytic hydrogenation into a molecule of alcohol or phenol and a molecule of toluene^[7]. Freudenberg and his co-workers^[8] showed that the benzylidene residue in a sugar, e. g. like (I) can be removed as toluene by catalytic hydrogenolysis. It is the purpose of the present work to investigate whether sodium benzylate can be substituted for sodium methoxide so that the scission of the ethylene oxide ring should give rise to one hydroxyl and one benzyloxy group, the latter of which should be expected to split by catalytic hydrogenation to yield a free hydroxyl group and a molecule of toluene.

The experimental results showed that the sodium benzylate reacted in the same manner as sodium methoxide and the benzyloxy group formed could be easily split by catalytic hydrogenation at room temperature.

The easily accessible α -methyl 2,3-anhydro-4,6-benzylidene-*D*-altropyranoside (I), which can be prepared from α -methyl *D*-glucoside in three stages of reactions^[2], was used in the experiment. Using benzyl alcohol as