

有机合成反应手册

(第一卷)

J. 馬蒂歐 A. 阿萊士著 吳鈞和 刘鑄晋等譯

上海科学技术出版社

81.12
445

有机合成反应手册

第一卷

J. 馬蒂欧 A. 阿萊士 著
吳鈞和 刘鑄晋 等 譯

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书根据有机反应的各种类型系统地叙述其原理与方法,内容很完整。全套共 12 卷,本书是第一卷——结构的形成,包括在脂链上引入一个具有功能团的碳原子与在芳核上引入一个具有功能团的碳原子两个部分。每一部分都附有反应一覽,从反应寻到有关反应类型、原料及所拟合成的基团,就可在书內查到需要的資料,故很便查閱。可供大专化学专业师生、有机合成研究工作者与生产工作者参考。

CAHIERS DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

Volume 1

Jean Mathieu, André Allais

Masson et Cie Éditeurs

有机合成反应手册

第 一 卷

吴钧和 刘铸晋等 译

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

上海洪兴印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印张 7 16/32 排版字数 195,000

1965 年 6 月第 1 版 1966 年 3 月第 2 次印刷

印数 5,001—6,400

统一书号 13119·633 定价(科六) 1.10 元

譯 序

原书是一部法文版的有机化学工具书,全套共十二卷,到出版这本第一卷中譯本时,已出了十一卷。本书内容丰富,系统地叙述了各种类型的反应,文献收集全面,目前尚无类似著作。本书能使化学工作者迅速、方便地寻找所需要的反应及原始文献,又能启发独立思考的能力,对于化学工作者,尤其是研究工作者来说,确是一部常备的书籍;因此,各国化学家都给予本书以好评。

本书的查阅方法很简单,只要先在反应一览中寻得有关反应类型,所用原料以及所拟合成的基团,由此查得编号及页数,然后即可在本书中寻到所需要的资料。每章末的表中附有各类反应的具体例子及其产率和原始文献等,也可加以利用。此外,还可用总索引表查得所需要的化合物。

原书名应译“有机合成手册”。该书虽有上述特点,但作为一部完整手册来说,有关资料、数据尚显不足。故译名改为“有机合成反应手册”似更符合实际。

对于这部书的翻译工作,各方面要求较迫切,所以我们的主观愿望是尽一切可能把它搞得好一点,不过限于水平和翻译经验,不妥之处在所难免,敬希读者大力帮助,提出宝贵意见,以便我们在再版时加以修改。

譯 者

目 录

譯序

1. 在脂鏈上引入一个具有功能团的碳原子

反应一覽	1
原理	5
具有一个单价功能团的甲基的引入	5
硝甲基、二或三卤甲基及重氮甲基的引入	7
甲酰化	8
羧基化	8
氰基化	10
間接法	12
反应机理	14
应用	21
反应	30
表	109

2. 在芳核上引入一个具有功能团的碳原子

反应一覽	151
原理	152
具有一个单价功能团的甲基的引入	152
甲酰化	153
羧基化	153
氰基化	154
間接法	154
反应机理	157
应用	162
反应	163
表	198

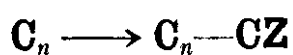
附注	218
----------	-----

参考文献	220
------------	-----

縮写符号	227
------------	-----

索引	228
----------	-----

反 应 一 覽



$-CZ$	C_n	$C_n - CZ$	編 号 及 頁 数	
$-CH_2X$	>CH	$\text{>C}-CH_2X$	1-A1	30
	$-COX$	$-CO-CH_2X$	1-A2	30
$-CH_2OH$ 和 $-CH_2OR$	>CH	$\text{>C}-CH_2OH$	1-B1	31
	>C=C<	$\begin{array}{c} \quad \\ H-C-C-CH_2OH \\ \quad \end{array}$	1-B2	34
	>C=C<	$\begin{array}{c} \quad \\ Z-C-C-CH_2OH \\ \quad \end{array}$	1-B3	35
	$-C\equiv CH$	$-C\equiv C-CH_2OH$	1-B4	36
	>CX	$\text{>C}-CH_2OH$	1-B5	37
	$-CO_2H$	$-CO-CH_2OH$	1-B6	39
	>CH	$\text{>C}-CH_2OR$	1-B7	39
	>C=C<	$\begin{array}{c} \quad \\ Z-C-C-CH_2OR \\ \quad \end{array}$	1-B8	40
	$-C\equiv CH$	$-C\equiv C-CH_2OR$	1-B9	41
	>CX	$\text{>C}-CH_2OR$	1-B10	41
$-CH_2SR$	>CH	$\text{>C}-CH_2SR$	1-C1	42
$-CH_2NR_2$	>CH	$\text{>C}-CH_2NR_2$	1-D1	42
	>C=C<	$\begin{array}{c} \quad \\ Z-C-C-CH_2NR_2 \\ \quad \end{array}$	1-D2	46
	$-C\equiv CH$	$-C\equiv C-CH_2NR_2$	1-D3	46
	>CX	$\text{>C}-CH_2NR_2$	1-D4	47

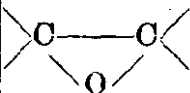
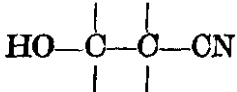
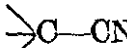
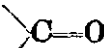
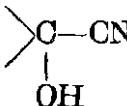
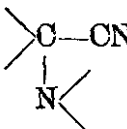
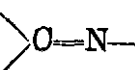
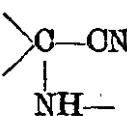
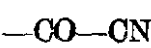
(續)

$-\text{CZ}$	C_n	C_n-CZ	編 号 及 頁 数	
$-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	>CH	$\text{>C}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	1-E1	47
$-\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{>C}=\text{C}<$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \quad \end{array}$	1-F1	48
	$\text{>C}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{>C}-\text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1-F2	48
	$\text{>C}=\text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{>C}-\text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ \text{NH}- \end{array}$	1-F3	50
	$\text{>C}=\text{O}$	$\text{>C}=\text{CHNO}_2$	1-F4	51
$-\text{CHX}_2$	$\text{>C}=\text{C}<$	$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{C}-\text{CHX}_2 \\ \quad \end{array}$	1-G1	52
$-\text{CX}_3$	$\text{>C}=\text{C}<$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{CX}_3 \\ \quad \end{array}$	1-H1	53
	$\text{>C}=\text{C}<$	$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{C}-\text{CX}_3 \\ \quad \end{array}$	1-H2	54
	$\text{>C}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{>C}-\text{CX}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1-H3	55
$-\text{CHN}_2$	$-\text{COCl}$	$-\text{CO}-\text{CHN}_2$	1-I1	56
$-\text{CHO}$	>CH	$\text{>C}-\text{CHO}$	1-J1	57
	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}-\text{CHO} \\ \quad \end{array}$	1-J2	61
	$\text{>C}=\text{C}<$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{CHO} \\ \quad \end{array}$	1-J3	62
	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$	1-J4	63
	>CX	$\text{>C}-\text{CHO}$	1-J5	64

(續)

$-CZ$	C_n	C_n-CZ	編 号 及 頁 数	
$-CO_2H$	$\begin{array}{c} \text{>CH} \\ \\ -C=C-H \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{>C-CO}_2H \\ \\ -C=C-CO_2H \\ \quad \end{array}$	1-K1	66
	$\begin{array}{c} \text{>C=C<} \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} H-C-C-CO_2H \\ \quad \end{array}$	1-K2	72
	$\begin{array}{c} \text{>C=C<} \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} HO_2C-C-C-CO_2H \\ \quad \end{array}$	1-K3	72
	$-C\equiv CH$	$-C\equiv C-CO_2H$	1-K4	74
	$-C\equiv C-$	$\begin{array}{c} H-C-C-CO_2H \\ \quad \end{array}$	1-K5	75
	>CX	>C-CO_2H	1-K6	75
	>C-OH	>C-CO_2H	1-K7	76
	>C-OR	>C-CO_2H	1-K8	79
	>C=O	>C-CO_2H	1-K9	80
	>C=O	$\begin{array}{c} \text{>C-CO}_2H \\ \\ OH \end{array}$	1-K10	80
	>C=O	$\begin{array}{c} \text{>C-CO}_2H \\ \\ N< \end{array}$	1-K11	81
$-CN$	>CH	>C-CN	1-L1	82
	$\begin{array}{c} \text{>C=C<} \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} H-C-C-CN \\ \quad \end{array}$	1-L2	83
	$-C\equiv C-$	$\begin{array}{c} H-C=C-CN \\ \quad \end{array}$	1-L3	86
	>OX	>C-CN	1-L4	86
	>C-O-SO_2-	>C-CN	1-L5	94
	$\begin{array}{c} O=C-O< \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} HO_2C-C-CN \\ \end{array}$	1-L6	95

(續)

-CZ	C_n	C_n -CZ	編 号 及 頁 数	
-CN			1-L7	96
			1-L8	97
			1-L9	99
			1-L10	104
			1-L11	107
			1-L12	108

在脂族里,只有当分子結構呈現一种反应誘力时,才易于引入一个具有功能团的碳原子。

以 C—H 鍵的情况來說,当其近旁有羰基、乙酯基、氰基、硝基等功能团时,这些功能团所导致的活化作用能使 C—H 鍵易于发生許多縮合作用。

卤素衍生物通过直接轉变只能生成腈类;假如把它們制成有机金属中間体,便可能实现許多化合物的合成。在类似的条件下,亦可使用由末端炔烃所制得的有机金属化合物,但其活潑性較差。

羰基、亚氨基、乙烯基的双鍵以及炔烃的三鍵都能与各种試剂加成。

尽管酰氯类的卤素有相当大的活潑性,但它們仍很少应用。

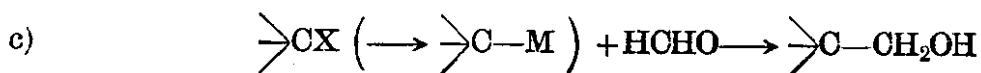
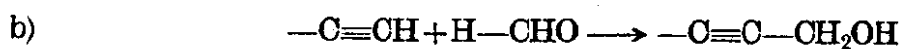
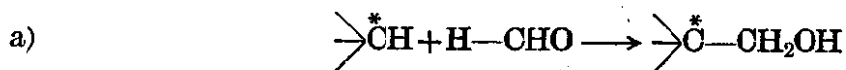
最后,在饱和烃的領域中,虽然不存在活化作用,但还是可以实现几种縮合作用。

原 理

具有一个单价功能团的甲基的引入

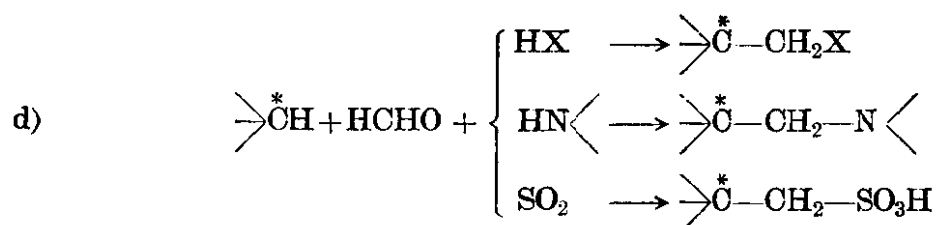
应用二級氧化試剂^①,如甲醛或它的衍生物,可引入卤甲基、羟甲基、烷氧甲基或烷硫甲基。

羟甲基化作用是通过甲醛在活化碳原子上(a)、在末端炔烃上(b)、或在由卤素衍生物制成的有机金属化合物上(c)的縮合而成。

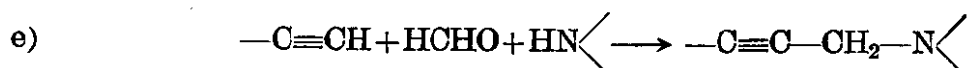


① 見附注(第 218 頁)

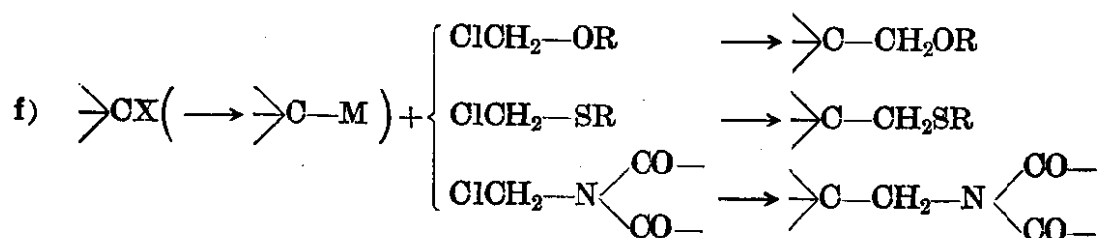
通过对活化碳原子的反应——在氢卤酸、胺或二氧化硫的存在下——可实现卤甲基化作用、氮甲基化作用或磺甲基化作用(d)。



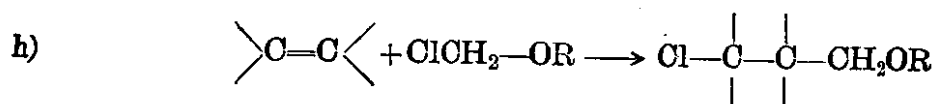
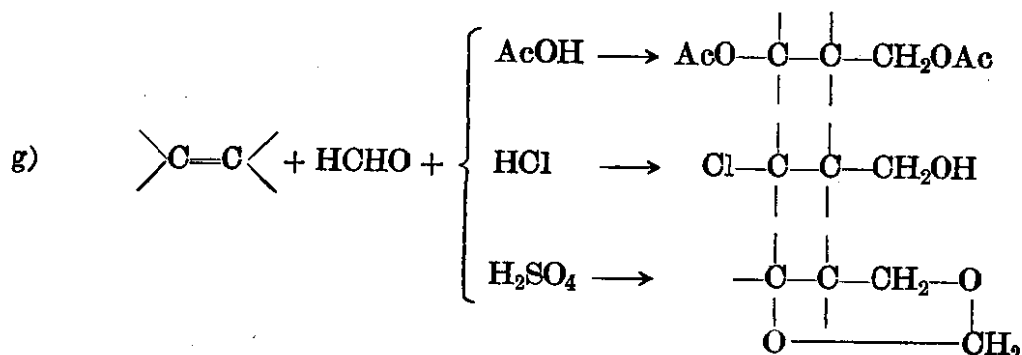
氮甲基化作用更可应用于末端炔烃(e)。



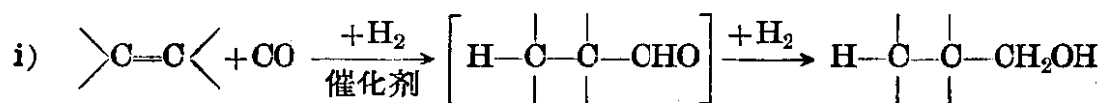
对于有机金属衍生物大多使用含氯甲基的醚、硫醚及酰亚胺等化合物(f),这些试剂对于活化碳原子或末端炔烃是同样有用的。



起加成作用的烯烃在加成一个含有功能团的碳原子的同时,还能加成一个与介质有关的基团。例如烯烃与甲醛在有机羧酸介质中进行反应时,可分离出二元醇-[1,3]的二酯;在盐酸介质中进行时,可分离出氯醇-[1,3];在硫酸介质中进行时,可分离出一个由于环化作用而生成的间-二氧陆圆(g)。氯甲基醚及其他一些试剂对烯烃亦可同样发生加成作用(h)。



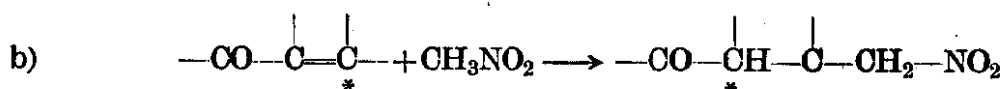
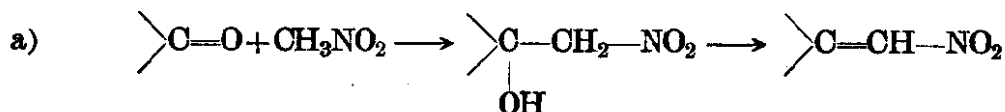
最后,一氧化碳在羰基金属化合物的存在下进行氢化,可使烯烃通过醛中间体而进行羟甲基化(i)(見 1-B2 及 1-J3)。



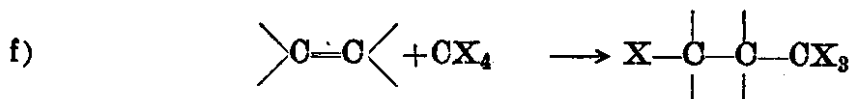
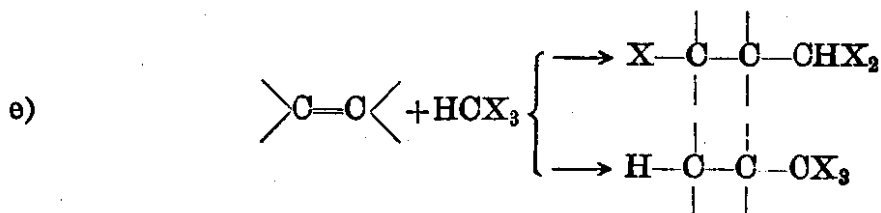
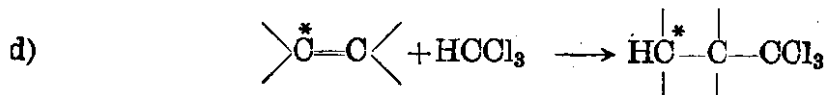
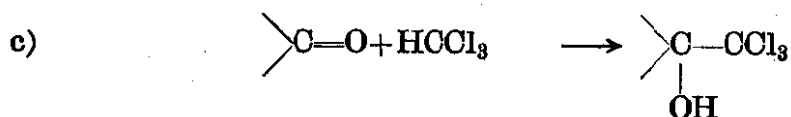
硝甲基、二或三卤甲基及重氮甲基的引入

硝基甲烷、氯仿及重氮甲烷对于羰基或被活化的双键表现着不同程度的亲和力。

硝基甲烷与羰基衍生物反应形成相应的易于脱水的 β -硝基醇(a),并与不饱和酮产生 γ -硝基酮(b)。



活泼性小得多的氯仿能连接到各种羰基化合物上(c),且能较困难地连接到被活化的双键上(d)。在各种不同的条件下,烯烃一般易于与三卤及四卤甲烷按照(e)及(f)进行加成。

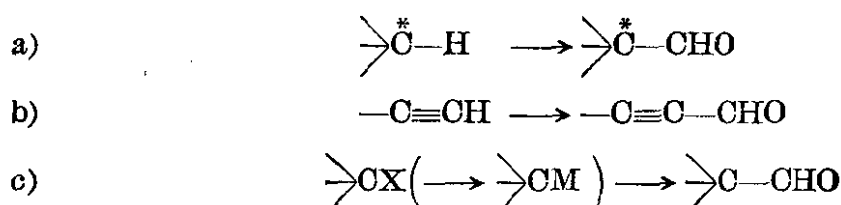


过于活泼的重氮甲烷很少用来与羰基化合物进行反应,因为会产生由于进一步的分子重排或缩合反应而生成的混合物。当重氮甲烷作用于酰氯时,生成的产物是本身具有高度活泼性的重氮酮(g),并且产率是良好的。

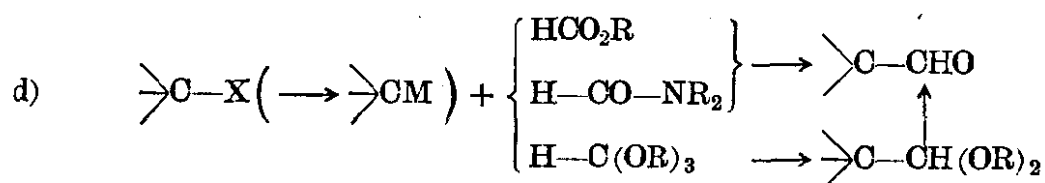


甲酰化

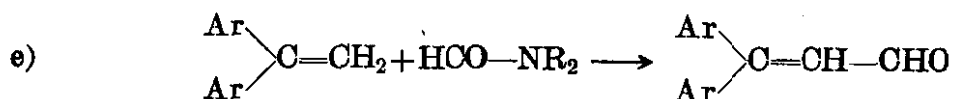
使用三級氧化試劑^①,可使活化碳原子(a)、末端炔烴(b)、及得自鹵素衍生物的有机金属化合物(c)进行甲酰化作用。



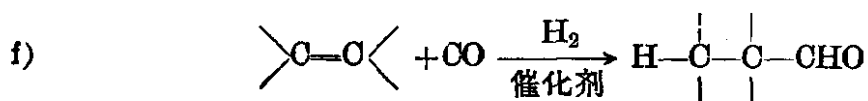
例如对于有机金属化合物來說,可使用甲酸酯、二取代甲酰胺、或更好地使用原甲酸酯。后者与有机金属化合物反应生成不易起作用的縮醛;这个縮醛經酸性水解后,即生成相应的醛(d)。



在酸性催化剂的存在下,甲酰胺能引起在稳定双鍵上的取代作用,可以不对称二芳基乙烯类为例(e)。



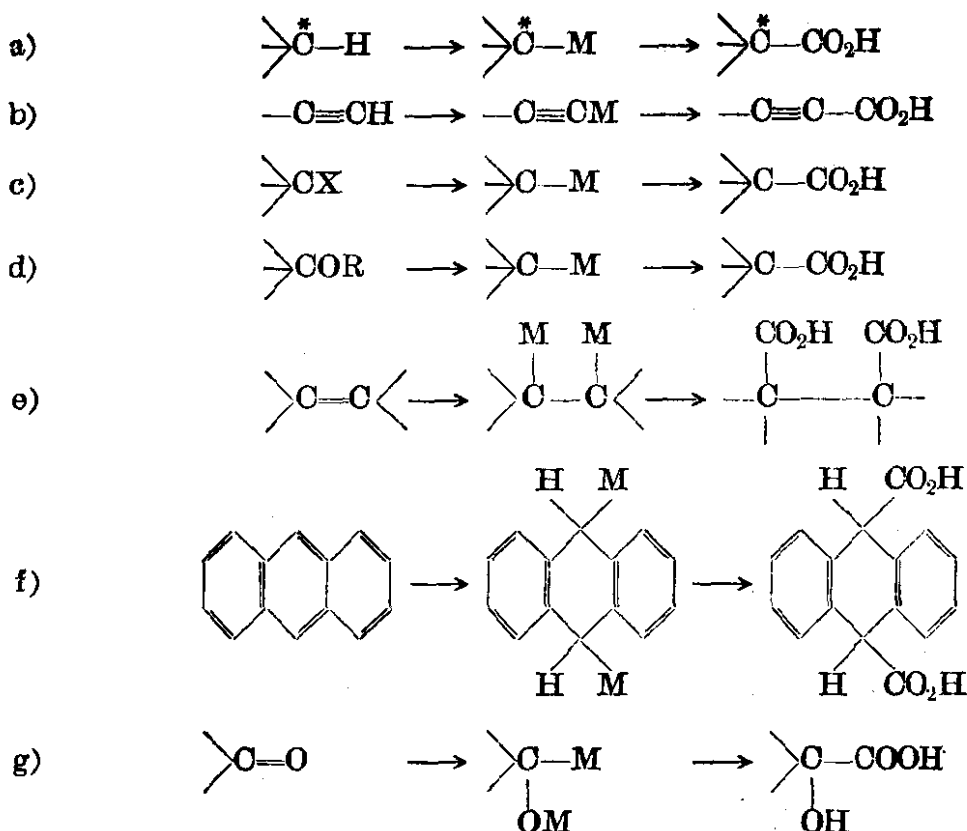
在羰基金属化合物的影响下,可在双鍵上引进一氧化碳及氫(f),这是烯烴所具有的一个特殊反应,称为羰基化反应。



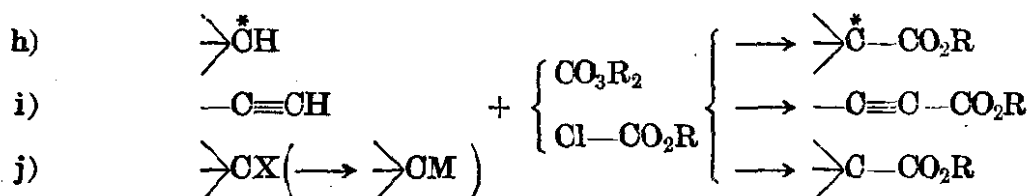
羧基化

将二氧化碳作用于由活化碳原子(a)、末端炔烴(b)、及由鹵代烷所制得的有机金属化合物(c)时,可引入一个羧基。对于由碱金属作用于某些醚(d)、烯鍵(e)、駢苯类(f)或不能烯醇化的羰基(g)而衍生物,亦可用这个方法引入羧基,但使用得較少。

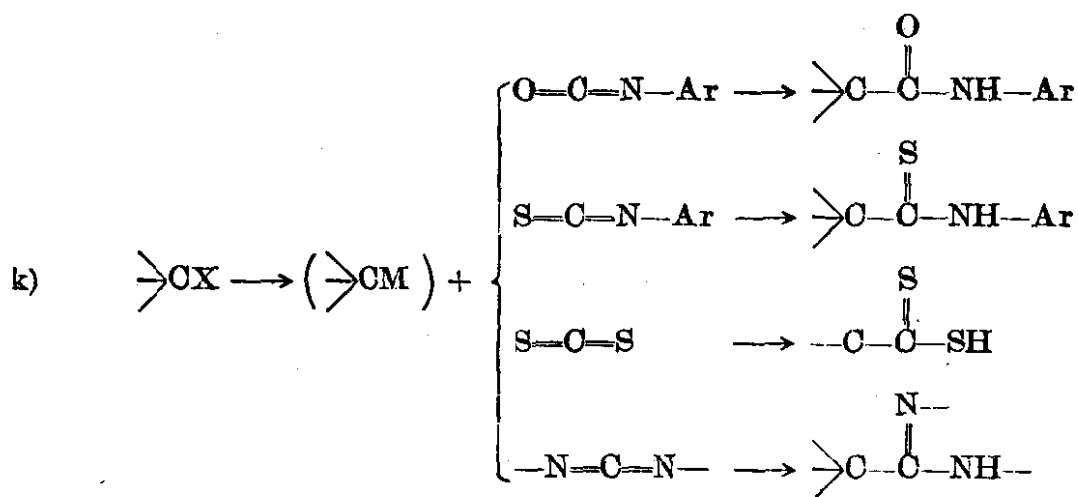
① 見附注(第 218 頁)



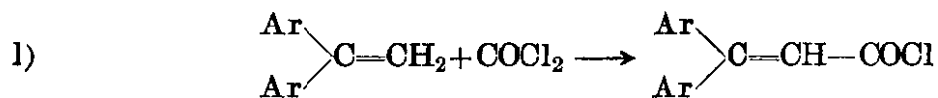
在上述的縮合作用中, 若以碳酸酯或氯甲酸酯代替二氧化碳, 則可直接形成羧酸酯(h, i, j)。



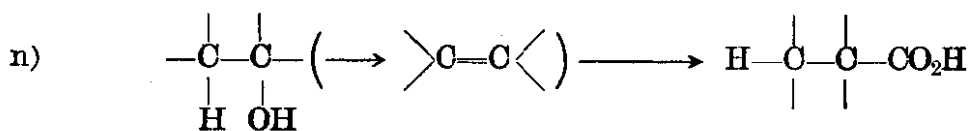
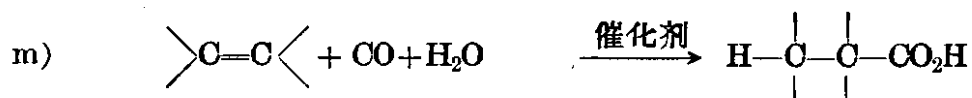
以有机金属化合物作用于异氰酸芳酯或异硫氰酸芳酯, 或作用于二硫化碳或碳化二亚胺可得酰胺或硫酰胺, 以及二硫羧酸或脒类(k)。



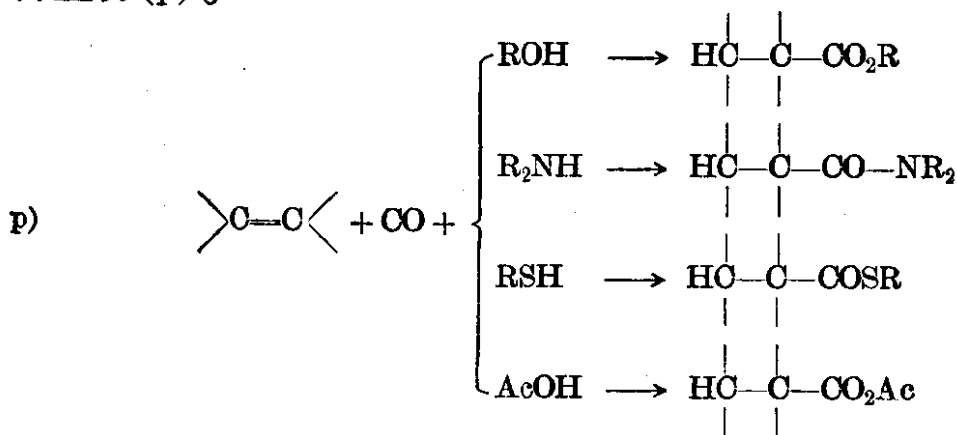
在酸性催化剂的存在下,被共振所稳定的双键,如不对称二芳基乙烯,可与光气作用而起取代反应(1)。



在羰基金属化合物的影响下,一氧化碳与水的混合物所产生的甲酸成分可添加到孤立的烯键上(m)。这个反应可应用于醇类。醇在反应条件下脱水成烯烃中间物(n),或应用于炔烃而使生成不饱和羧酸(o)。



用醇、胺、硫醇或酸代替水,可分离出相应于这些试剂的羧酸衍生物(p)。

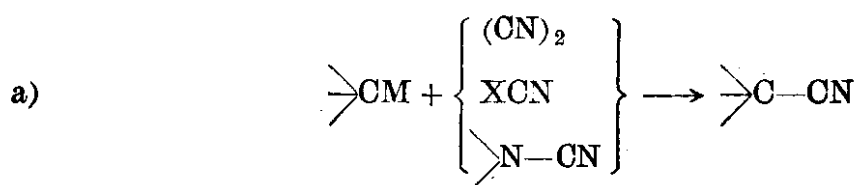


最后,在特殊条件下,有时可使完全不活化的石蜡烃羧基化;例如:乙二酰氯的光化缩合作用。

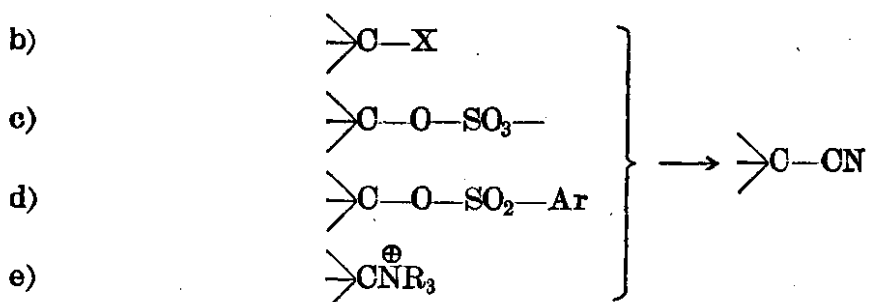
氰基化

只有用四級氧化试剂①,如氰、卤化氰或 N-氰基衍生物,才能在活化碳原子和与金属相連的碳原子上引入一个氰基(三級氧化功能团)(a)。

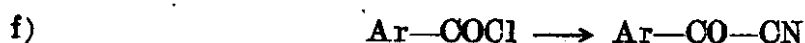
① 見附注(第 218 頁)



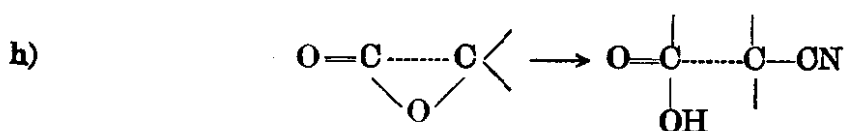
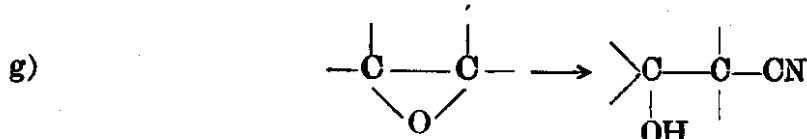
此缩合作用通常是很困难的，所以一般宁肯用碱金属氰化物或其他金属氰化物（三級試剂）作用于脂肪族鏈上的一級功能团。在这些功能团中，用得不多的是卤素(b)，但亦可用无机酸的酯、硫酸酯或甲苯磺酸酯(c)(d)，有时甚至用季铵盐(e)。



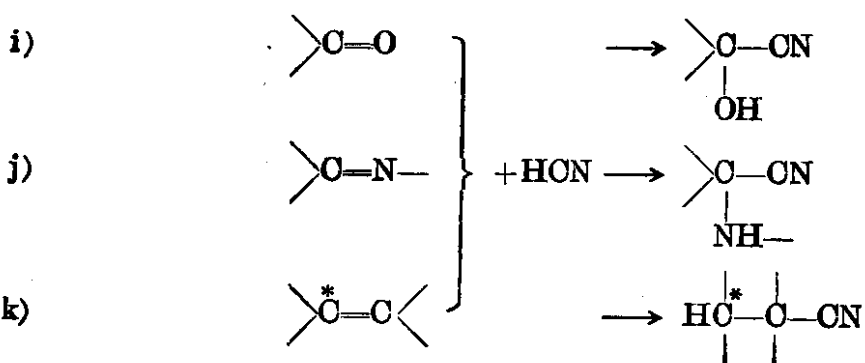
以酰氯为代表的特殊卤化物，可用来制取某些 α -酮腈，尤其是在芳香族中(f)。



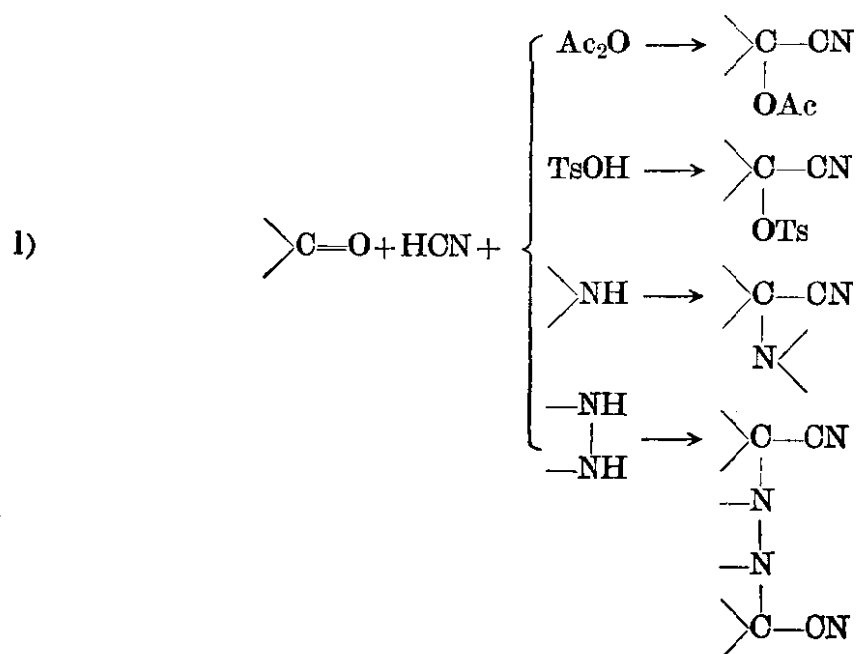
环氧化物及内酯能在氰离子的作用下开环，并生成 β -羟腈与氰基酸(g)(h)。



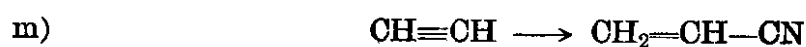
对于羰基、亚胺及被活化的双键，氰离子表现出强大的亲和力；氢氰酸能毫无困难地加到这些功能团上(i)(j)(k)。



对于羰基衍生物,随着反应时所用介质的不同,还可能得到在 α 位置上有乙酰氧基、甲苯磺酰氧基、氨基及胍基取代的腈(1)。



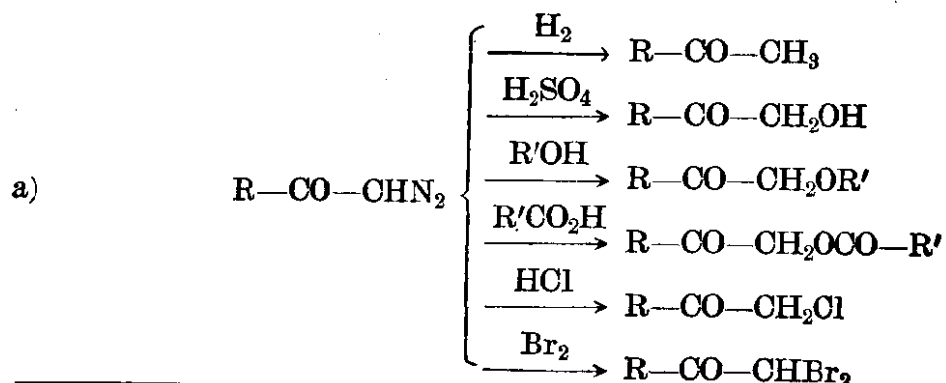
最后,氢氰酸可加到炔烃的叁键上,但这一类型的反应只限于乙炔(m)。



間接法^[*]

为了引入某些含有功能团的碳原子,間接法有时是一个有利的途径。

首先应特别提出的是通过重氮酮类来进行的反应。通过它們可得到各种类型的取代酮(a);根据 Arndt 及 Eistert^[1],通过轉位,可得到各种羧基衍生物(b)。



[*] 間接法的反应机理的研究将在本书另章中討論。

[1] 参考 W. E. Bachmann et W. S. Struve, *Org. React.*, I, 38 (1947).