

有机合成化学

顾可权 编著

0

上海科学技术出版社

有机合成化学

顧可权編著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

有机化学的主要方向是合成,有机合成化学現已成为一門重要的、独立的科学。

本书緒論中扼要地討論了关于布特列洛夫結構学說对有机合成发展的主导作用,有机合成的发展方向、类型及研究方法等。全书按照单元操作方法分成氧化和脱氢、还原和氫化、消除反应、卤化、硝化、胺化和酰胺化、重氮化和偶联反应、磺化、羧基化、羧基化、烷基化、酰基化、酯化、格林尼亚合成及縮合等十五章。每章詳細地討論了各种方法的类型、特征、应用范围、实例以及有关中外文献等。

本书可作为大学合成化学教材,或供有机化学教师及研究有机合成化学的工作者参考。

有 机 合 成 化 学

顧可叙 編著

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

新华书店上海发行所发行

上海市印刷五厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 14 22/32 字数 377,000

1961年11月第1版 1961年11月第1次印刷

印数 1—5,000

統一书号: 13119·422

定 价: (十四) 2.45 元

目 录

緒 論	1
一、布特列洛夫結構学說对有机合成发展的主导作用	1
有机合成发展簡史	
二、有机合成化学的发展方向	9
1. 基本有机合成化学	9
2. 高分子化合物化学	10
3. 天然有机化合物化学	11
4. 元素有机化合物化学	11
三、有机合成化学的类型和研究方法	25
1. 从基本原料出发研究	25
2. 按照有机合成工业門类研究	28
3. 按照有机化合物类型研究	28
4. 按照著名有机合成方法研究	30
5. 按照鍵的切断及形成法研究	30
6. 按照单元操作(工艺方法)方法研究	32
第 一 章 氧化和脱氢	39
一、概論	39
氧化的涵义	
氧化反应的类型	
1. 碳原子上結合原子或原子团的移动	39
2. 碳—碳鍵因氧化而断裂	41
3. 碳原子上含氧、氮、硫原子的原子团的氧化	41
二、氧化剂的类型和选择	42
三、各种氧化剂的特征和应用范围	45
1. 氧(空气)、臭氧、过氧化氢的氧化	45
2. 含高价原子的无机化合物的氧化	52

(一)含 Mn 的化合物	52
(1) 高錳酸鉀	52
(2) 二氧化錳	56
(二)含 Cr 的化合物	57
(1) 鉻酐和重鉻酸盐	57
(2) 氯化鉻酐	60
(三)含 N 的化合物	61
(1) 硝酸	61
(2) 亚硝酸	63
(四)含 Se、S、Os 的化合物	64
(1) 氧化硒	64
(2) 硫酸、发烟硫酸、卡罗氏酸、过二硫酸盐	66
(3) 四氧化鉻	69
(五)含 Cu、Ag、Pb、Fe 的化合物	69
(1) 氧化銅和銅盐	69
(2) 氧化銀和銀盐	71
(3) 过氧化鉛	72
(4) 氯化鉄和赤血盐	72
3. 卤素和含卤素化合物的氧化	73
(一)氯和溴	73
(二)次氯酸盐	74
(三)过碘酸和它的盐类	75
4. 有机氧化剂的氧化	76
(一)硝基苯	76
(二)有机过氧酸	77
(三)四乙酸鉛	78
(四)叔丁醇鉛	79
四、脱氢	79
1. 脱氢的意义	79
2. 脱氢的类型	79
(一)碳氢化合物的脱氢	81
(1) 环烷烃的脱氢	81
(2) 芳香族化合物的脱氢縮合	82

(3) 芳烴的側鏈脫氫	
(4) 開鏈烴的脫氫	83
(二) 含氧化合物的脫氫	85
(三) 含氮化合物的脫氫	86
数种重要氧化剂的应用表	87
第二章 还原和氫化	94
一、概論	94
涵义	
按結構分类	
1. 碳原子上結合物的移动	94
(一) 阴性原子或原子团被氫的置換	94
(二) 不飽和鍵(双鍵、叁鍵、羰基)上的加氫——催化氫化	94
2. 碳原子上結合物(特别是含硫、氮原子团)的还原	95
按还原方法分类	
1. 用无机还原剂的还原	95
2. 用有机还原剂的还原	96
3. 电解还原	96
4. 生物学的还原	96
二、用活潑氫还原(催化氫化)	97
催化氫化的发展簡史	
催化氫化的特征	
催化氫化的类型	
1. 羰基的氫化	100
2. 不飽和 $\begin{pmatrix} \diagup \end{pmatrix} \text{C}=\text{C} \begin{pmatrix} \diagdown \end{pmatrix}$ 鍵的氫化	101
3. 破坏氫化反应	101
4. 酯类的氫化	102
催化氫化的历程	
Pt 及 Ni 催化剂的制法及应用	
1. 鉑催化剂	103
2. 鎳催化剂	105
三、用活潑金属及正、負离子还原	107
1. 鈉	107

2. 鎂	111
3. 錫	112
4. 鉄	114
5. 鋅	117
(一) 中性及微碱性还原	118
(二) 酸性还原	118
(三) 碱性还原	120
6. 含硫还原剂	121
(一) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	121
(二) Na_2S 、 NaHS 、 Na_2S_x	121
(三) NaHSO_3 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	123
7. 含鋁还原剂	126
(一) $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	126
(二) $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	126
(三) LiAlH_4	127
四、用有机还原剂还原及电解还原	129
几种重要还原剂的应用表	131
第 三 章 消除反应	136
一、概論	136
类型及一般反应	
二、脱水反应	137
1. 醇类脱水反应	137
一般方法	
反应历程	
查依采夫定則	
瓦格聶尔重排反应	
2. 酸类脱水反应	143
3. 酰胺类脱水反应	144
4. 銨盐类脱水反应	146
三、脱羧反应	146
降級方法	
合成上的应用	
四、脱卤化氫反应	151

1. 烯类的制取	151
查依采夫定則	
瓦格聶尔重排反应	
2. 炔类的制取	155
3. 环状化合物的制取	156
五、脫卤素反应	156
1. 合成方面的应用	157
2. 精制和分离方面的应用	159
六、脫氮及脫胺反应	160
实际意义	
郝夫曼彻底甲基化法	
第 四 章 卤 化	165
一、概論	165
重要性	
涵义及类型	
卤化剂	
卤化方法	
1. 化合物中原子或原子团被卤素取代或置换	170
2. 卤素或卤化氫在不飽和鍵上的加成	171
3. 包含氧化的卤化反应(卤仿反应)	171
二、氯化	171
1. 氯气的氯化	172
(一)氯气的加成	172
(二)氯气的取代	174
(1) 烷烴类的氯代反应	174
(2) 烯炔烴类的氯代	174
(3) 脂肪酸的 α -氯代	175
(4) 芳烴的氯代	175
(5) 酮的氯代	178
(6) 醚的氯代	178
2. 氯化物的氯化	178
(一)不飽和化合物与氯化物的加成	178
(二)氯化物的取代反应	180

3. 氟化物与醇、羧酸、磷酸的羟基置换反应	180
4. 重氮基的氯置换反应	182
三、溴化	183
1. 溴素的溴化	184
(一) 溴素的加成	184
(二) 溴素的取代	184
2. 溴化物的溴化	186
(一) HBr	186
(二) HOBr 的溴代	187
(三) 溴化磷的溴化	187
(四) N-溴-丁二酰亚胺(NBS)的溴代	187
3. 重氮基的溴素置换	189
四、碘化	190
1. 脂肪族化合物	190
(一) 加成反应	190
(二) 置换反应	190
2. 芳香族化合物	191
3. 杂环化合物	193
五、氟化反应	193
間接方法	
希門方法	
第 五 章 硝 化	199
一、概論	199
硝化的目的	
硝化的方法	
1. 間接硝化法	202
2. 直接硝化法	202
3. 氧硝化法	202
二、間接硝化法	202
1. 卤素的置换硝化法	202
迈耶尔方法	
柯尔柏方法	
2. 磺酸基的置换硝化法	204

3. 重氮基的置換硝化法	205
三、直接硝化法	206
1. 稀硝酸硝化法	206
康諾瓦諾夫硝化法	
赫斯氣相硝化法	
2. 濃硝酸硝化法	209
3. 混酸硝化法	211
優點	
濃度(硫酸脫水值 D. V. S.)表示法	
反應歷程	
各種類型芳香族化合物的硝化	
四、氧硝化法	219
第 六 章 胺化和酰胺化	222
一、概論	222
胺化的涵義及主要方法	
胺類在自然界的分布及重要性	
酰胺化的重要方法	
用作醫藥品的胺及酰胺	223
二、含氮化合物還原法	225
三、雙鍵、叁鍵結構加成法	223
1. 雙鍵加成	228
2. 叁鍵加成	229
四、負性基置換法	229
1. 鹵素的氨基置換	230
烏爾門反應	
蓋布瑞爾伯胺合成法	
2. 羥基的置換和勃契勒反應	232
3. 磺酸基的置換	233
4. 吡啶核氨基直接引入法	234
齊齊巴索反應	
五、加水分解法	235
六、分子重排法	236
1. 柏克曼重排	236

2. 郝夫曼重排	236
3. 庫尔提斯反应	237
4. 卢孙重排	237
七、含氮杂环合成法	239
1. 斯克劳普喹啉合成法	239
2. 多布納-密勒喹啉合成法	239
3. 別契勒-納廢拉爾斯基异喹啉合成法	239
4. 費歇尔吲哚类合成法	239
5. 汉秋希吡啶类合成法	240
6. 納尔吡啶类合成法	240
7. 噻啶类合成法	240
8. 嘧啶合成法	240
八、酰胺制取法	241
1. 酯、酰卤、酸酐氨解法	241
2. 羧酸鉍盐加热脫水法	242
3. 腈水解法	243
4. 柏克曼重排法	243
5. 异氰酸酯和羧酸的加成法	244
第 七 章 重氮化和偶联反应	246
一、概論	246
重氮盐的三种典型反应	
1. 重氮基置换	
2. 还原	
3. 偶联反应	
二、重氮化反应历程	247
1. 勃隆斯脫兰特-汉秋希学說	247
2. 貝聶格学說	247
三、重氮化反应的条件及影响重氮化反应的諸因素	249
1. 矿酸	249
2. 温度	249
3. 亚硝酸鈉	250
4. 芳伯胺的結構及类型	250
(一) 强碱性氨基化合物	250

(二) 含有負性基的氨基化合物	250
(三) 弱碱性氨基化合物	251
(四) 含 SO_3H 、 COOH 等負性基的氨基化合物	251
(五) 二氨基化合物	252
四、重氮盐和重氮物的結構及其互变异构和反应历程	253
1. 离子反应	254
2. 游基反应	254
(一) 重氮化合物和醇的反应	254
(二) 桑德迈尔反应	255
(三) 重氮基被 H 置換	255
五、偶联反应	256
1. 偶联反应的理論	257
2. 偶联反应的定位定則	258
(一) 苯系	258
(二) 萘系	258
3. 影响偶联的諸因素	260
(一) 取代基的影响	260
(二) pH 值的影响	261
(三) 濃度的影响	261
(四) 温度的影响	261
第 八 章 磺 化	262
一、概論	262
磺化的主要目的	
1. 通过磺酸以合成其他化合物	262
(一) OH 基置換	262
(二) NH_2 基、 NO_2 基、 Cl 基、 CN 基等置換	263
(三) 阻塞目的	264
2. 分离异构物	265
3. 改进染料的品质(增加溶解度及酸性)	266
4. 增加药物的溶解度	267
5. 制取清淨剂或去垢剂	268
主要的磺化剂	
磺化反应的可逆性	

影响磺化的因素

1. 温度的影响270
 2. 浓度的影响271
 3. 催化剂对定位的影响272
- ## 二、磺化反应历程和磺酸的分离方法273

反应历程

磺酸的分离方法

- 第一法: 稀释法(或冲淡法)274
 - 第二法: 中和法274
 - 第三法: 盐析法274
 - 第四法: 游离磺酸分离法275
- ## 三、主要磺化法275

1. 硫酸磺化法275
 - (一) 稀硫酸磺化法275
 - (二) 浓硫酸磺化法275
 - (三) 发烟硫酸磺化法275

优缺点

发烟硫酸的分析

2. 氯磺酸磺化法277

优缺点及应用

3. 亚硫酸盐的置换及还原磺化法279

斯脱利格合成

皮里亚反应

4. 焙烘磺化法281

方法及优点

第九章 羟基化284

- ### 一、概論284

羟基化合物的主要类型

实例及其应用

重要羟基化方法

- ### 二、氧化法285

烷烃氧化

烯烃氧化

芳香族化合物的羧基化	
1. 拉希克苯酚合成法	
2. 爱而勃斯方法	
3. 达恩方法	
4. 波恩-希密特方法	
5. 异丙苯制苯酚法	
三、还原法	288
醛、酮还原法	
羧酸还原法	
1. 直接还原法	288
2. 间接还原法	288
蒲维尔脱-布兰克法	
阿特金斯-福尔格斯法	
四、不饱和化合物水化法	288
烯炔水化法	
间接水化法	
直接水化法	
烯醇水化反应	
炔炔水化法(庫切洛夫反应)	
五、卤代物水解(皂化)法	291
芳香族卤代物的水解	
六、碱熔融法	293
碱熔融法引起的反应	
磺酸盐的碱熔融法	
七、从伯胺类合成法	297
芳伯胺重氮盐的水解	
勃契勒方法及历程	
八、格氏反应及雷福尔馬特斯基反应等	298
格氏反应	
法伏尔斯基炔醇类合成法	
雷柏乙炔反应	
雷福尔馬特斯基 β -羧基酸酯合成法	

第 十 章 羧基化	301
一、概論	301
羧酸的主要来源	
羧酸的用途	
羧酸的数种重要衍生物	
二、羧酸衍生物水解法	303
腈的制取、水解及历程	
三、氧化法	307
醇、醛氧化法	
烯烴氧化法	
烷烴氧化法	
側鏈芳烴氧化法	
脂环烴、芳烴、杂环化合物的氧化	
四、以 CO 、 CO_2 等为原料的合成法	312
CO 和 NaOH 合成甲酸及草酸	
CO 和乙炔等反应合成羧酸及其衍生物	
CO_2 和烷基鈉的反应	
CO_2 和格氏試剂的反应	
柯尔伯-希密特酤酸合成法	
来默尔-蒂曼合成法	
五、几种特殊合成法	315
1. α, β -不飽和酸的合成法	315
柏琴反应	
克拿維納盖尔反应	
多布納反应	
2. α, β -不飽和酸酯的合成法	316
克兰孙合成法	
3. β -羥基酸酯的合成	316
雷福尔馬特斯基反应	
4. 乙酰乙酸乙酯合成法	317
5. 丙二酸二乙酯合成法	319
鏈状、环状羧酸的合成	
6. 从低級羧酸制取高級羧酸的方法	320

蒲維爾脫-布蘭克還原法

丙二酸二乙酯合成法

克里門孫還原法

阿特脫-愛斯泰脫方法

數種方法的关系图解

第十一章 烷基化324

一、概論324

三種最主要的烷基化

數種藥用烷基化合物

各種不同类型的烷基化合物

二、主要烷基化剂的性能及应用326

1. 卤代烷(及芳基卤代烷)326

O、N、C 烷基化

2. 硫酸烷酯328

硫酸二甲酯、硫酸二乙酯的制取

O、N 的烷基化

3. 磺酸烷基酯329

对-甲苯磺酸酯的制取及应用

4. 重氮甲烷330

反应历程及制取

5. 醇类332

N-烷基化的历程

6. 烷基金属333

7. 烯烴333

三、几种具有重要意义的烷基化反应333

1. 烷基与氧的連結(醚)333

三类主要的烷基化剂

脂醚、纖維素醚、酚醚的制取

嗎啡的甲基化

2. 烷基与三价氮相連結336

主要烷基化剂

米妥尔的制取

3. 烷基与季氮相連結337

季銨类化合物的制取	
4. 烷基与碳相連結	337
乙苯、异丙苯、烷基化混合物的制取	
5. 烷基与金属相連結	338
四乙基鉛的制取	
6. 烷基与其他元素相連結	339
S—C 鍵、Si—C 鍵的形成	
第十二章 酰基化	342
一、概論	342
重要的酰基	
三种酰基化方法	
1. 将羧酸和醇或胺直接加热	343
2. 将酸酐和醇或胺作用	344
3. 将酰卤和醇或胺作用	344
引入酰基的目的	
1. 引入暂时性的酰基	344
2. 引入永久性的酰基	346
二、乙酰化	347
1. 醋酸法	347
2. 乙酐法	347
3. 乙酰氯法	350
(一) 酸性酰化法	350
(二) 碱性酰化法	350
(三) 斯博索夫乙酰化法	351
4. 其他方法	351
(一) CH_3COSH (乙硫羧酸) 乙酰化法	351
(二) $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 乙酰化法	351
(三) 乙烯酮乙酰化法	352
三、苯甲酰化	352
常用的苯甲酰化剂	
苯甲酰化方法	
1. 苯甲酸的酰化	352
2. 苯甲酸酐的酰化	353