

# 基础有机化学反应

叶文法 孙喜龙 主编

华中师范大学出版社



20706775/78

# 基础有机化学反应

主编 叶文法 孙喜龙

编写 孙喜龙 叶文法 陈光辉  
胡先文 申建军



华中师范大学出版社

## 内 容 简 介

本书按官能团分章编写。全书共分十六章,收入了基础有机化学反应共约一万条(一般有机化学教材中所涉及的有机化学反应在一千到二千条)。重要的反应类型有的还作了理论阐述,附有目前公认的反应机理。每章末引有大量文献,可供查阅。

本书具有收集反应较多,简明扼要,查阅方便等特点。可供化学化工专业的科研人员,教师、研究生和大专、中专学生使用,也可供其它有关专业的人员参考。

## (鄂)新登字 11 号

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学反应/叶文法、孙喜龙 编著

一、武汉:华中师范大学出版社,1996.10

ISBN 7-5622-1671-1

I. 基...

II. 叶...

III. 有机化学—基础反应—教学参考

IV. O621.3

## 基础有机化学反应

©叶文法 孙喜龙 编著

华中师范大学出版社出版发行

(武昌桂子山 邮编:430070)

新华书店湖北发行所经销

华中师范大学印刷厂印刷

责任编辑:郁曙

封面设计:曹世木

责任校对:闻发

开本:787×1092 1/16

印张:23 字数:570千字

版次:1996年10月第1版

1996年10月第1次印刷

ISBN 7-5622-1671-1/O·111

印数:1—1000册

定价:26.00元

本书如有印装质量问题,可向承印厂调换。

## 前 言

有机化学发展到今天,积累了广博的知识材料,其中基础有机化学反应方面的知识材料也极为丰富。但是目前国内缺少编入较多基础有机化学反应的书籍,故此编写此书以飨读者。

本书是为让化学化工专业的大学生、研究生能扩大和延伸基础有机化学知识面,方便化学化工专业的教师、研究人员、生产工作者们的工作而编写的。为达此目的,本书的章节是对应于一般有机化学教材的章节编排的;书中收集了较多的基础有机化学反应,对很常见的反应只编入了较少典型代表,相反在一般《有机化学》中没有的,而又有一定价值的反应,尽量编入;同时很多反应注明了文献(同处多个反应来自同一篇文献时,则只引一次),以便深入研究者查阅;本书编目较为详细,目的也是为了方便读者查阅。

本书由叶文法、孙喜龙主编。参加本书编写的人员:(按人名姓氏笔划为顺序)叶文法、申建军、孙喜龙、陈光辉、胡先文。

本书编写出版得到了武汉大学博士导师秦金贵教授、湖北化学研究所喻宗元研究员和华中师范大学出版社的大力支持和帮助;四川大学艾克蕙、马赞祥教授、河北大学张能芳、韩文炎教授等审阅了书稿,并提出不少宝贵意见,杜志、陈坚、陈嵘等同志在资料整理等方面做了不少工作,谨在此一并表示衷心的感谢。

由于水平有限、囿于篇幅,难免有更好的反应未被编入和存在其它不足及错误,请提出批评指正。

编者

1994年6月

# 目 录

第一章 烷烃 环烷烃..... 1	或磺酰氯 11. 加 $S_2Cl_2$ 、 $RSCl$ 12. 加酸式硫酸盐 13. 加醇、酚 14. 加羧酸 15. 加卤代烷 16. 加烃类(烷、环烷、烯、苯等) 17. 加卡宾等 18. 加醛 19. 羰基化反应 20. 加氰化物、腈 21. 加甲酰胺 22. 加酯类 23. 加碱金属和烷基金属化合物 24. 加硼烷 25. 加铝、硅化合物 26. 加磷化合物 27. 加氢化物 28. 羟汞化-脱汞反应 29. 催化加氢 30. 联亚胺和硼氢化钠加氢 31. 其他还原方法
1—1 烷烃..... 1	二、氧化反应..... 31
一、卤代反应 ..... 1	1. $KMnO_4$ 氧化 2. 过氧化物氧化 3. 四氧化钨氧化 4. 二氧化硒氧化 5. 催化氧化 6. 臭氧氧化 7. 铬酰氯、铬酐氧化 8. $Tl^{3+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Hg^{2+}$ 氧化 9. 电解氧化 10. 维尔格罗特反应 11. 脱氢反应
1. 氟代物的生成 2. 碘代物的生成	三、取代反应..... 36
3. 氯代物和溴代物的生成	1. $\alpha$ -碳上的取代反应 2. 不饱和碳上的取代反应
二、硝化反应 ..... 3	四、异构化反应..... 37
三、磺化反应和氯磺化反应 ..... 4	五、聚合反应——自身的加成反应 ..... 37
1. 磺化反应 2. 氯磺化反应-里德氯磺化反应	六、环己烯的一些特殊反应..... 38
四、酰氯化 and 氯磷酰化反应 ..... 4	2—2 二烯烃 ..... 38
1. 酰氯化反应 2. 氯磷酰化反应	一、共轭二烯烃..... 38
五、氧化和羧基化反应 ..... 5	1. 加成反应 2. 氧化反应 3. 聚合反应
1. 氟化反应 2. 羧基化反应	二、环戊二烯..... 41
六、异构化反应 ..... 5	1. 与金属反应 2. 与格氏试剂或烷基锂反应 3. 与醛酮反应 4. 加成反应
七、氧化和脱氢反应 ..... 5	三、累积二烯烃..... 42
八、裂解反应 ..... 6	参考文献 ..... 43
1—2 环烷烃..... 7	第三章 炔烃 ..... 47
一、取代反应 ..... 7	3—1 单炔烃 ..... 47
1. 卤代反应 2. 氯磷酰化和碳酰化反应 3. 羧基化反应 4. 硝化和氨基化反应	一、加成反应..... 47
二、加成反应 ..... 9	1. 加卤素 2. 加卤化氢 3. 加次卤酸 4. 加硝酸或硝基烷类 5. 加氧化氮、硝酰氯和亚硝酰氯 6. 加氨(胺) 7. 加硫酸 8. 加水 9. 加 $H_2S$ 、 $RSH$ 、 $HSCH_2COOH$ 、 $CH_3COSH$ 10. 加磺酰氯
1. 催化加氢 2. 加卤素 3. 加卤化氢 4. 加硫酸 5. 加羧酸	
三、氧化反应 ..... 9	
四、异构化和芳构化反应..... 10	
1. 异构化反应 2. 芳构化反应	
参考文献 ..... 10	
第二章 单烯烃 二烯烃 ..... 13	
2—1 单烯烃 ..... 13	
一、加成反应..... 13	

4. 加硫酸、亚硫酸氢钠	5. 加水	6. 加醇、酚	7. 加氨、胺、酰胺	8. 加羧酸、酰卤、酸酐	9. 加HCN	10. 卡拉希反应	11. 加含硼化合物	12. 加重金属盐	13. 加硅烷	14. 加RSH、RSCl	15. 羧基化	16. 加卡宾	17. 加有机铝试剂	18. 瑞克特-纽兰德反应	19. 双烯合成	二、氧化还原反应	54	
1. 氧化反应	2. 还原反应																	
三、异构化反应	55																	
四、 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 的反应	56																	
1. 金属炔化物的生成	2. 炔镁化合物的生成	3. $\equiv\text{C}-\text{H}$ 的取代反应	4. $\equiv\text{C}-\text{H}$ 与羰基的加成	5. 偶联反应														
五、 $\alpha-\text{H}$ 的取代反应	59																	
六、聚合反应	59																	
1. 二分子聚合	2. 斯米尔诺夫-扎姆科夫二甲基乙炔二聚反应	3. 三分子聚合	4. 四分子聚合															
3-2. 共轭炔烃——丁二炔	60																	
参考文献	60																	
<b>第四章 芳香烃</b>	63																	
4-1 苯环上的反应	63																	
一、取代反应	63																	
1. 卤代反应	2. 磺化和卤磺化反应	3. 硝化反应	4. 弗-克烷基化反应	5. 弗-克酰基化反应	6. 甲酰化反应	7. 卤烷基化反应	8. 氰化和硫氰化反应	9. 亲电金属化反应	10. 芳烃的重氢交换反应	11. 芳烃的 $\alpha$ -羟基乙酸化反应	12. 用弗-克反应制备含磷、硫等化合物	13. 苯与叠氮甲酸酯反应	14. 与 $\text{I}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BX}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{OOCF}_3)_4$ 、 $n\text{-BuLi}$ 反应	15. 自由基型氨基取代反应				
二、加成反应	77																	
1. 加氢	2. 加卤素	3. 加重氮化合物																
三、偶联、异构化和裂解反应	78																	
1. 偶联	2. 异构化	3. 苯的裂解																
四、氧化反应	78																	
1. 非破环氧化	2. 破环氧化	3. 生物氧化																
4-2 侧链上的反应	80																	
一、取代反应	80																	
1. 卤代	2. 硝化	3. 氯磺化	4. 酰基化	5. 侧链 $\alpha$ -氢被烷基取代	6. 侧链的去除与偶联													
二、氧化反应	81																	
1. $\text{KMnO}_4$ 氧化	2. 铬酸氧化	3. $\text{SeO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化	4. 稀硝酸氧化	5. 催化氧化	6. 氨氧化	7. 侧链脱氢	8. 电解氧化											
4-3 多环芳烃	83																	
一、联苯	83																	
二、二苯甲烷	85																	
三、三苯甲烷	85																	
1. 酸性	2. 卤代	3. 氧化																
4-4 稠环芳烃	86																	
一、萘	86																	
1. 卤代	2. 硝化、磺化	3. 弗-克反应	4. 氧化	5. 氢化														
二、蒽	89																	
1. 卤代	2. 弗-克反应	3. 硝化	4. 磺化	5. 氧化	6. 加成反应	7. 氧化反应	8. 还原反应											
三、菲	92																	
参考文献	93																	
<b>第五章 卤代烃</b>	98																	
5-1 脂肪族卤代烃	98																	
一、取代反应	98																	
1. 水解	2. 醇解、酚解	3. 氨(胺)解	4. 氰基取代卤原子	5. C-S键的形成	6. 与硫酸盐等反应	7. 与磺酸盐等反应	8. 与硝酸盐、亚硝酸盐反应	9. 与磷、磷化物反应	10. 与羧酸及其盐反应	11. 与CO及羰基化合物反应	12. 与亚锡酸盐等反应	13. 与含有 $\alpha$ -活泼氢的化合物反应	14. 与元素反应	15. 卤素原子互换反应	16. 卤代烷与氧化银的反应	17. 卤代烷与醛、酮反应		
二、消除反应	107																	
三、氧化还原反应	108																	
1. 氧化反应	2. 还原反应																	

四、烯丙式卤代烃 .....	108	排	
五、乙烯式卤代烃 .....	109	十一、格贝特醇缩合反应 .....	127
六、一些多卤代烯烃的反应 .....	110	十二、无机盐络合物的形成	
1. 四氯乙烯 2. 四氯乙烯 3. 三氯乙烯		.....	127
4. 三氟氯乙烯 5. 1,1-二氯乙烯		6-2 多元醇 .....	128
5-2 卤代苯 .....	111	一、乙二醇 .....	128
一、苯环上的取代反应 .....	111	二、丙三醇 .....	128
二、C-X 的反应 .....	112	6-3 烯丙醇、苜醇(芳醇) .....	129
1. 水解 2. 氰代和氨(胺)代反应 3. 醇		一、烯丙醇 .....	129
解、酚解 4. 武兹-费蒂希反应 5. 乌尔		1. 羟基的反应 2. 双键的反应	
曼反应 6. 与金属及其化合物反应 7.		二、苜醇(芳醇) .....	130
与 CO、CO <sub>2</sub> 反应 8. C-S 键的生成		参考文献 .....	130
9. 被羧烷基取代 10. 被 H 取代		<b>第七章 酚 醌</b> .....	133
5-3 苜基卤 .....	113	7-1 苯酚、萘酚羟基的反应 .....	133
一、苯环上的取代反应 .....	113	一、酸性 .....	133
二、侧链 C-X 键的反应 .....	114	1. 与金属反应 2. 与强碱反应	
参考文献 .....	115	3. 与盐反应	
<b>第六章 醇</b> .....	117	二、成醚反应 .....	135
6-1 一元醇 .....	117	1. 与卤代烃反应 2. 与硫酸烷基酯反应	
一、酸性 .....	117	3. 与重氮烷反应 4. 与环氧化物加成	
二、羟基被卤素取代 .....	117	5. 酚与醇或酚分子间脱水 6. 与烯加成	
三、羟基被氨(胺)基取代 .....	119	7. 与镉盐作用	
四、与含硫化物反应 .....	120	三、成酯反应 .....	137
五、成酯反应 .....	120	四、羟基被取代的反应 .....	138
1. 无机酸酯 2. 有机酸酯		1. 卤代 2. 被氨基取代 3. 被氢取代-羟	
六、成醚反应 .....	122	基的脱去	
七、醇与 CO 或 HCOOH 反应		五、萘酚羟基的反应 .....	139
.....	123	1. $\alpha$ -萘酚 2. $\beta$ -萘酚	
八、脱水反应 .....	124	7-2 苯酚、萘酚环上的反应 .....	140
九、氧化还原反应 .....	124	一、卤代反应 .....	140
1. KMnO <sub>4</sub> 氧化 2. 铬酸氧化 3. 二氧化		二、磺化反应 .....	142
化硒氧化 4. 醋酸铅氧化 5. 钒氧化剂		三、硝化与亚硝化反应 .....	142
氧化 6. Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -硅藻土氧化 7. 奥彭		1. 硝化反应 2. 亚硝化反应	
脑尔反应 8. 硝酸类氧化 9. 二甲亚砷		四、弗里德尔-克拉夫茨反应	
氧化 10. 碘酸氧化 11. 次卤酸盐氧化		.....	144
12. 催化氧化 13. 脱氢反应 14. 还原反		1. 烷基化反应 2. 酰基化反应	
应		五、甲酰化和羧基化反应 .....	146
十、重排反应 .....	127	1. 甲酰化的反应 2. 羧基化反应	
1. 瓦格纳-梅尔魏因重排 2. 吡喃醇重		六、与醛酮反应 .....	147
排 3. 伯哈利-索木来特重排 4. 拉普重		七、与重氮盐的偶联反应 .....	148

八、与 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 反应	148	四、异构化反应	170
九、苯环的氢化与氧化	149	8-5 四氢呋喃	171
十、萘酚环上的反应	149	参考文献	172
7-3 二元酚	151	<b>第九章 醛 酮</b>	173
一、邻-苯二酚	151	9-1 饱和脂肪醛酮	173
二、间-苯二酚	152	一、加成反应	173
三、对-苯二酚	153	1. 加 $\text{HCN}$ 2. 加 $\text{NaHSO}_3$ 3. 加水 4.	
7-4 三元酚	154	加醇 5. 加硫化物 6. 加金属化合物	
7-5 苯醌	155	7. 加氨(胺) 8. 加羟胺 9. 与肼反应	
一、羰基上的反应	155	10. 与氨基脲及吉拉试剂反应 11. 与脲	
1. 取代 2. 还原 3. 斯恩贝格反应 4.		胺反应 12. 与其它含胺基试剂反应	
与格氏试剂反应		13. 与 $\text{HN}_3$ 及重氮烷反应 14. 与硝基烷	
二、环上的反应	156	反应 15. 安吉利-里米尼反应 16. 与	
7-6 萘醌	157	$\text{B-H}$ 、 $\text{P-H}$ 、 $\text{CO}$ 反应 17. 科南特反应	
7-7 蒽醌、菲醌	158	18. 与卤代烷、烯烃及芳烃反应 19. 与	
一、蒽醌	158	维蒂希试剂反应	
二、菲醌	160	二、缩合反应	183
参考文献	161	1. 羟醛缩合 2. 米勒-孔拉迪缩合 3. 维	
<b>第八章 醚 环氧烷</b>	164	德奎菲斯特反应 4. 达占缩合 5. 马尔	
8-1 饱和脂肪醚	164	姆格恩缩合 6. 迈耶-莫尔缩合 7. 克莱	
一、锌盐的形成	164	森缩合 8. 毕吉内利缩合 9. 拉贝缩合	
二、烷氧键的断裂	164	10. 罗迪诺夫缩合 11. 格拉纳彻缩合	
1. 氢化 2. 被氢卤酸分解 3. 被钠分解		12. 费蒂希缩合 13. 施托贝缩合 14. 克	
4. 氨解		脑文盖尔缩合 15. 科里反应	
三、与硫化物反应	165	三、氧化还原反应	188
四、与 $\text{CO}$ 反应—瑞珀羰基化作用	165	1. $\text{SeO}_2$ 氧化 2. $\text{KMnO}_4$ 氧化 3. 过氧	
五、 $\alpha$ -H 的取代反应	166	化物氧化 4. 卡罗酸( $\text{H}_2\text{SO}_3$ )氧化 5.	
六、氧化反应	166	康福施酮类氧化 6. 托伦试剂氧化 7.	
1. 过氧化物的形成 2. 氧化成酯		斐林试剂氧化 8. 本尼迪试剂氧化 9.	
七、重排反应	166	歧化反应 10. 硝酸、亚硝酸氧化 11.	
8-2 不饱和脂肪醚	166	醛的氨氧化反应 12. 脱氢裂解反应	
8-3 芳香醚	167	13. 克雷门逊还原 14. 氢化物还原 15.	
8-4 环氧乙烷和取代环氧乙烷	169	沃尔夫-开希聂尔还原 16. 沃尔弗罗姆-	
一、加成反应	169	卡拉宾诺斯还原 17. 梅尔魏因-庞多夫-	
二、去氧反应	170	维兰还原 18. 科普还原 19. 催化还原	
三、氧化反应	170	20. 双分子还原 21. 醛与席夫试剂显色	
		反应	
		四、聚合与偶合反应	193
		五、达尼洛夫重排反应	193
		六、羰基被取代的反应	194
		1. 卤代反应 2. 氧交换反应	
		七、 $\alpha$ -卤化反应	194

八、与金属反应 .....	195
九、酰化反应 .....	195
十、磺化反应 .....	195
9-2 不饱和脂肪醛酮 .....	195
一、丙烯醛 .....	195
1. 双键上的反应 2. 羰基上的反应 3. 丙烯醛的特殊反应 4. 米勒-普洛柴尔反应 5. 迈克尔反应	
二、2-丁烯醛 .....	197
三、乙烯酮和二聚乙烯酮 .....	198
四、甲基乙烯基酮 .....	199
9-3 二元醛酮 .....	199
一、乙二醛 .....	199
二、丁二醛 .....	199
三、乙酰丙酮 .....	200
9-4 脂肪环酮 .....	200
一、环戊酮 .....	200
1. 加成反应 2. 缩合反应 3. 氧化还原反应	
二、环己酮 .....	201
1. 加成反应 2. 缩合反应 3. 取代反应 4. 氧化还原反应	
9-5 单环芳香醛酮 .....	203
一、加成反应 .....	203
1. 缩醛、酮的生成 2. 与格氏试剂反应 3. 与氨及其衍生物反应 4. 瑞夫尔马斯基反应 5. 与P-H的加成反应 6. 与磷、硫叶立德反应 7. 与叠氮化合物反应	
二、缩合反应 .....	205
1. 达占缩合 2. 安息香缩合 3. 克莱森-施密特缩合 4. 克脑文盖尔缩合 5. 施托贝缩合 6. 曼尼赫缩合 7. 柏金反应 8. 伊万诺夫反应 9. 卡托缩合 10. 其它缩合反应	
三、氧化还原反应 .....	208
1. 康尼查罗反应 2. 季申科反应 3. SeO <sub>2</sub> 氧化 4. KMnO <sub>4</sub> 氧化 5. 过氧化物氧化 6. 托伦试剂氧化 7. 碘仿反应 8. 维尔格罗德反应 9. LiAlH <sub>4</sub> 、Zn-Hg/HCl还原 10. 双分子氧化还原	

四、羰基的取代反应 .....	209
1. 被卤素取代 2. 柳卡尔特胺烷基化反应	
五、酮 $\alpha$ -碳上的反应 .....	209
六、苯环上的取代反应 .....	209
9-6 二苯酮、肉桂醛、二苯乙二酮 .....	210
一、二苯酮 .....	210
二、肉桂醛 .....	211
三、二苯乙二酮 .....	211
参考文献 .....	212
第十章 羧酸及其衍生物 .....	217
10-1 一元酸 .....	217
一、酸性 .....	217
二、羧酸衍生物的形成 .....	217
1. 酰卤的形成 2. 酸酐的形成 3. 酯的形成 4. 酰胺的形成	
三、脱羧(降级)反应 .....	221
1. 甲酸脱羧 2. 桑代朗反应 3. 汉斯迪克、西莫尼尼反应 4. 科奇反应 5. 巴顿反应 6. 莱茨反应 7. 巴比尔-威兰反应 8. 加拉格尔-霍兰德反应 9. 施密特反应 10. 达金反应 11. 克拉夫特反应	
四、脱水反应 .....	223
五、碳链的取代或芳环的取代 .....	224
六、氧化还原反应 .....	224
10-2 二元酸 .....	225
一、乙二酸 .....	225
二、丙二酸 .....	226
三、丁二酸 .....	226
四、邻苯二甲酸和对苯二甲酸 .....	227
10-3 不饱和酸 .....	227
一、丙烯酸 .....	227
二、肉桂酸 .....	227
10-4 酰卤 .....	228
一、转变成其它衍生物的反应 .....	228
1. 水解 2. 醇(酚)、硫醇解 3. 氨(胺)解	

4. 与羧酸反应 5. 与酯反应	
二、卤素间互换 .....	229
三、与氰化物、重氮化物反应	
.....	229
1. 与氰化物反应 2. 与重氮烷反应	
四、与金属化合物反应 .....	230
五、与叠氮化钠反应 .....	231
六、氧化还原反应 .....	231
1. 还原反应 2. 氧化反应	
七、取代反应 .....	231
八、与不饱和化合物的加成反应	
.....	231
九、与芳烃的弗-克反应 .....	232
十、与异硫代氨基脲的缩合反应	
.....	232
十一、与磷、硫叶立德反应 .....	232
十二、许尼希羧酸碳链增长反应	
.....	232
10-5 酸酐 .....	232
一、转变成酸和酸的衍生物 ..	232
1. 水解生成羧酸 2. 醇(酚)解生成酯	
3. 氨(胺)解生成酰胺 4. 酸解	
二、取代反应 .....	234
1. 羰基的取代 2. 芳环上的取代 3. 酐	
与芳烃的亲电取代反应	
三、氧化还原反应 .....	234
1. 还原反应 2. 氧化反应	
四、与醛、酮、醌反应及其脱水	
作用 .....	235
五、与酰胺或亚胺反应 .....	235
10-6 酯 .....	235
一、转变成羧酸及其衍生物的	
反应 .....	235
1. 水解 2. 醇解 3. 与羧酸反应 4. 氨	
(胺)解 5. 硫醇解 6. 与羟胺、肼、氨的	
衍生物等反应	
二、克莱森缩合反应 .....	236
三、氧化还原反应 .....	236
1. 金属还原 2. 与 RLi、RMgX 或 RZnI	
反应 3. 催化氢化 4. 金属氢化物还原	
四、分解反应 .....	237
五、弗瑞斯重排反应 .....	238
六、与路易斯酸络合反应 .....	238
七、丙二酸二乙酯在有机合成	
中的应用 .....	238
1. 合成一取代一元羧酸 2. 合成二取代	
一元羧酸 3. 合成二元羧酸 4. 合成	
脂环羧酸 5. 合成酮酸酯 6. 合成酮	
7. 合成 $\beta$ -酮酸 8. 与氯乙酸酯反应 9.	
合成 $\alpha$ -氨基酸 10. 与甲醛的反应 11.	
与醛、酮及原酸酯的缩合反应 12. 与脲	
缩合成环	
八、乙酰乙酸乙酯在有机合成	
中的应用 .....	240
1. 合成亚甲基氢被取代的产物 2. 合成	
酮 3. 合成二酮 4. 合成增碳双官能团	
化合物 5. 烯醇式 O 及 C=C 上的反应	
6. 合成杂环化合物 7. 羰基的加成反	
应 8. 合成二元羧酸	
10-7 酰胺 .....	244
一、转变成其它衍生物 .....	244
1. 水解 2. 醇解 3. 与氨(胺)反应 4.	
与羟胺反应	
二、合成杂环化合物 .....	245
三、取代反应 .....	245
1. 酰基上的取代反应 2. 氨(胺)基上的	
取代反应 3. 酰基 $\alpha$ -碳上的取代	
四、霍夫曼重排 .....	246
五、脱水与加水反应 .....	247
六、还原反应 .....	247
参考文献 .....	248
第十一章 取代酸 .....	251
11-1 卤代酸 .....	251
一、卤素的反应 .....	251
1. 水解反应 2. 氨(胺)代反应 3. 被氰	
基取代 4. 与醇(酚)钠反应 5. 卤素互	
换反应 6. 与硫代硫酸钠反应	
二、羧基上的反应 .....	252
三、弗兰史门特反应 .....	252
四、维斯列策努斯反应 .....	252
五、分解反应 .....	252

六、碳链上的取代反应 .....	253	1. 硝基上的反应 2. 不饱和键上的反应	
11-2 羧基酸 .....	253	12-2 芳香族硝基化合物 .....	268
一、羟基上的反应 .....	253	一、芳环上的反应 .....	268
二、脱水和脱羧反应 .....	253	1. 亲电取代反应 2. 自由基取代 3. 硝基对芳环上邻、对位取代基的影响	
1. 脱水反应 2. 脱羧反应		二、硝基的还原反应 .....	269
三、氧化反应 .....	254	1. 还原成胺 2. 还原成苯胺 3. 还原成偶氮苯 4. 二硝基苯的部分还原	
1. 芬顿氧化反应 2. 硝酸氧化		12-3 脂肪族腈和异腈 .....	271
3. $\text{KMnO}_4$ 氧化		一、腈 .....	271
四、水杨酸的反应 .....	254	1. 水解和醇解 2. 氨解生成咪类 3. 斐扑反应 4. 与卤代烃反应 5. 与烯烃反应 6. 形成杂环的反应 7. 氧化还原反应 8. $\alpha$ -氢的卤代反应	
1. 环上反应 2. 羟基的反应 3. 羧基的反应 4. 魏尔反应 5. 羟基和羧基同时反应		二、异腈(肟) .....	272
11-3 羧基酸 .....	256	三、丙烯腈在有机合成中的应用 .....	273
一、羧基的反应 .....	256	1. 腈基水解、醇解 2. 氢化及羰基化	
二、羧基的反应 .....	256	3. 卤化反应 4. O-氰乙基化 5. S-氰乙基化 6. C-氰乙基化 7. N-氰乙基化 8. 缩合反应 9. 双烯合成	
三、伍德-沃尔克曼丙酮酸 $\beta$ -羧基化反应 .....	257	12-4 芳香族腈和异腈 .....	274
11-4 氨基酸 .....	257	一、苯甲腈 .....	274
一、成盐反应 .....	257	二、苯异腈 .....	274
二、氨基上的反应 .....	257	三、异氰酸苯酯 .....	274
1. 范斯莱克氨基测定法 2. 与卤代烷反应 3. 被卤素取代 4. 与酰卤反应 5. 与酸酐反应 6. 乌瑞赫反应 7. 与桑格尔试剂反应 8. 与异硫氰酸苯酯、异氰酸苯酯、萘磺酰氯及甲醛反应 9. 付克斯反应 10. 贝格曼-洛伊克斯反应 11. 赤堀反应 12. 与茛三酮显色反应 13. 斯特雷克反应 14. 脱水及脱羧反应 15. 洛伊克斯反应		12-5 重氮烷 .....	275
三、羧基上的反应 .....	260	一、与含有活泼氢的化合物反应 .....	275
参考文献 .....	261	二、施陶丁格反应 .....	275
第十二章 含氮化合物 .....	263	三、与酰卤反应 .....	275
12-1 脂肪族硝基化合物 .....	263	四、赫勒曼-纽曼反应 .....	276
一、硝基烷类的反应 .....	263	五、与不饱和键反应 .....	276
1. 硝基烷类的酸性 2. 与重氮甲烷反应 3. 与醛酮的缩合 4. 迈克尔反应 5. 曼尼赫反应 6. 与无机酸反应 7. 与浓强碱作用 8. 硝基烷的卤代 9. 氧化还原反应		六、与醛酮的反应 .....	276
二、不饱和硝基化合物的反应 .....	265	七、单键的插入反应 .....	276
		12-6 脂肪族胺 .....	277
		一、碱性 .....	277
		二、与卤代烷反应 .....	277
		三、与 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{BrCN}$ 、 $\text{NH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ 反应 .....	278
		1. 博廷格-米夏埃利斯反应 2. 布朗反应	

3. 莱斯柴格反应 4. 卡卢查反应 5. 与 $\text{BCl}_3$ 反应	七、分解反应 .....	302
四、胺的酰化反应 .....	13-2 硫醚 .....	302
五、磺酰化反应 .....	一、铊盐的形成 .....	302
六、与醛、酮反应 .....	二、青克卤代反应 .....	302
七、与醇及环氧烷反应 .....	三、曼-波普反应 .....	303
八、仲胺与含磷化合物反应 ..	四、加斯曼反应 .....	303
九、氨基的取代反应 .....	五、氧化还原反应 .....	303
1. 氨基氢的卤代反应 2. 氨基被取代的反应	六、分解反应 .....	303
十、与异腈酸及其酯反应 .....	13-3 硫酚 .....	304
十一、与亚硝酸反应 .....	13-4 砷和亚砷 .....	304
十二、氧化与脱氢 .....	一、砷 .....	304
12-7 芳香胺 .....	二、亚砷 .....	305
一、氨(胺)基上的反应 .....	13-5 苯磺酸 .....	306
1. 成盐反应 2. 酰化反应 3. 磺酰化反应 4. 与 $\text{CS}_2$ 反应 5. 烃基化反应 6. 与 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{NH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{PhSCH}_3$ 等反应 7. 合成杂环化合物的反应 8. 与 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{RSiCl}_3$ 、 $\text{Se}-(\text{AcNH}_2)_2\text{Hg}$ 、 $\text{ArNO}$ 等反应 9. 氧化反应 10. 与磷化合物反应 11. 重氮盐的生成及其反应	一、芳环上的反应 .....	306
二、苯环上的反应 .....	二、磺酸基上的反应 .....	306
1. 卤代反应 2. 硝化和磺化反应 3. 腈酸化反应 4. 与光气、草酰氯反应 5. 硫氰化反应 6. 甲酰化反应 7. 赫茨邻氨基硫酚合成 8. N-烷基重排	1. 成盐反应 2. 羟基的取代反应 3. 磺酸基的取代反应 4. 脱水反应 5. 磺酰氯的反应 6. 磺酸盐的反应 7. 其它反应	
三、二苯胺的反应 .....	参考文献 .....	308
四、偶氮苯和氧化偶氮苯的反应 .....	第十四章 金属有机化合物 .....	310
参考文献 .....	14-1 烃基钠 .....	310
第十三章 含硫化合物 .....	一、与含有活泼氢的化合物反应 .....	310
13-1 硫醇 .....	二、与烃反应 .....	310
一、酸性 .....	三、与醚和环醚反应 .....	310
二、与醛酮、卤代烃、烯烃、炔烃的反应 .....	四、与醛、酮反应 .....	310
三、二硫化物的生成 .....	五、与酯类反应 .....	311
四、酯化反应 .....	六、与酰卤反应 .....	311
五、氧化反应 .....	七、与卤代烃反应 .....	311
六、青克卤代反应 .....	八、与腈类反应 .....	311
	九、与 $\text{CO}_2$ 反应 .....	311
	十、环戊二烯基钠在有机合成中的应用 .....	311
	14-2 烃基锂 .....	312
	一、与含有活泼氢的化合物反应 .....	312
	二、与卤代烃反应 .....	312
	三、与醛、酮、酸、酯的加成 .....	313

四、与芳烃反应 .....	313	二、氧化还原反应 .....	325
五、与环醚、CO <sub>2</sub> 反应 .....	314	1. 溴水氧化 2. 硝酸氧化 3. 托伦试剂	
六、与烯烃、卤代烯烃反应 .....	314	氧化 4. 本尼迪试剂或斐林试剂氧化	
七、与金属化合物反应 .....	314	5. 高碘酸氧化 6. 氧化汞氧化 7. 还原	
八、与季磷盐、季铵盐反应 .....	314	三、成醚、成苷、成酯反应 .....	327
14-3 烷基铝 .....	315	四、增链和降解反应 .....	327
14-4 烷基锌 .....	315	1. 基里恩-费希尔增链反应 2. 索登-费	
一、与醛、酮反应 .....	315	希尔增链和内夫增链反应 3. 伊斯贝尔-	
二、与酰卤、酯反应 .....	315	谢菲尔反应 4. 科克特科夫-德米特里叶	
三、与含有活泼氢的化合物反应		夫反应 5. 蔡姆普伦降解反应 6. 鲁夫-	
.....	316	芬顿降解反应 7. 沃赫降解反应 8. 韦	
四、与卤代烷反应 .....	316	安德-娄文费德降解反应 9. 欧勒己糖降	
五、与无机卤化物反应 .....	316	解 10. 马克东莱尔德-费希尔降解反应	
六、与有机金属化合物反应 .....	316	五、缩醛或缩酮化反应 .....	330
七、与钠、钾、铯等金属反应 .....	316	六、单糖的显色反应 .....	330
14-5 有机镁(格氏试剂) .....	316	1. 莫立许反应 2. 西里瓦诺夫反应	
一、与含有活泼氢的化合物反应		15-2 二糖的反应 .....	330
.....	317	一、水解反应 .....	330
二、与卤代烃反应 .....	317	二、还原型糖的氧化反应和	
三、与羰基化合物反应 .....	317	成脎反应 .....	331
四、与羧酸及其衍生物反应 .....	318	三、成醚反应 .....	331
五、与无机酸酯、异氰酸酯反应		参考文献 .....	331
.....	319	<b>第十六章 杂环化合物</b> .....	333
六、与氟、腈类反应 .....	320	16-1 呋喃、糠醛 .....	333
七、与 CO <sub>2</sub> 、CO、CS <sub>2</sub> 、SO <sub>2</sub> 反应		一、取代反应 .....	333
.....	320	1. 硝化 2. 磺化 3. 卤代 4. 弗-克反应	
八、与醚、环醚反应 .....	320	二、加成反应 .....	334
九、与硝基或亚硝基化合物反应		1. 加氢 2. 加卡宾 3. 环加成	
.....	320	三、破坏和转换成其它杂环化合	
十、与无机卤化物反应 .....	321	物的反应 .....	335
十一、与有机元素化合物反应		四、糠醛的反应 .....	335
.....	321	16-2 噻吩 .....	336
十二、与活泼金属反应 .....	321	一、取代反应 .....	336
十三、与非金属单质等反应 .....	321	1. 卤代 2. 硝化 3. 磺化 4. 弗-克反应	
十四、苯基卤化镁的反应 .....	322	5. 汞化 6. 与醛、酮、甲酰胺反应	
参考文献 .....	322	二、加成反应 .....	338
<b>第十五章 糖</b> .....	324	16-3 吡咯 .....	338
15-1 单糖 .....	324	一、取代反应 .....	338
一、与羰基试剂反应 .....	324	1. N-H 的取代 2. 环上取代	
		二、加成反应 .....	340

16-4 吡啶及其衍生物 .....	340
一、环上的亲电取代反应 .....	341
1. 卤代 2. 硝化与磺化	
二、吡啶盐的生成 .....	341
三、环上的亲核取代 .....	342
四、偶联与裂解 .....	343
五、氧化还原反应 .....	343
六、甲基吡啶的特性反应 .....	344
七、烟酸的反应 .....	345
16-5 嘧啶 .....	345
16-6 咪唑 .....	346
一、酸性 .....	346

二、环上的取代反应 .....	346
三、氧化还原反应 .....	347
16-7、喹啉 异喹啉 .....	347
一、喹啉 .....	347
1. 碱性 2. 环上的亲电取代反应	
3. 环上的亲核取代反应 4. 氧化还原反	
应 5. 侧链 $\alpha$ -H 的反应	
二、异喹啉 .....	349
三、8-羟基喹啉的几种特殊	
反应 .....	350
参考文献 .....	351

# 第一章 烷烃 环烷烃

## 1-1 烷 烃

烷烃很稳定,与强酸、强碱及常用的氧化剂、还原剂都不反应。这是因该类化合物的键能(C—C键能  $347\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , C—H键能  $435\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )很高,并且分子中电子云分布均匀,局部的电子云密度较大或较小的情形不明显,所以不论对亲核或亲电试剂都没有特殊的亲和力。但是,反应性还取决于所采用的条件,若在特定的条件(光、高温等)下,烷烃几乎都可通过自由基中间体进行反应,本章讨论的烷烃反应主要属于此类。

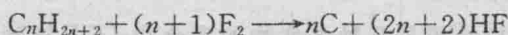
### 一、卤代反应

卤代反应是烷烃的一类最重要的反应,是典型的自由基型取代反应。常用的卤代剂有:卤素、卤化物、硫酸氯、多卤代烷等,这些卤化剂在光照、加热或引发剂的存在下产生卤素自由基,进攻烷烃得到卤代烷。

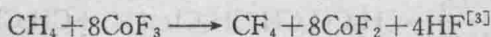
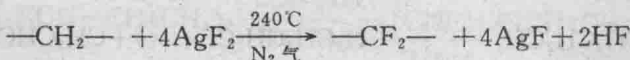
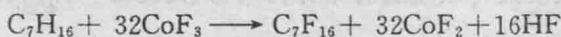
最常见的卤代剂是卤素,不同的卤素反应活性为: $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$  [1]。

#### 1. 氟代物的生成

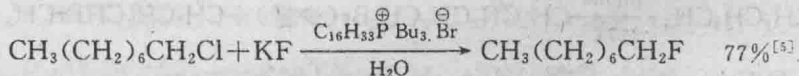
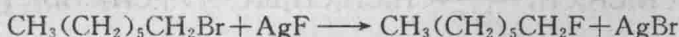
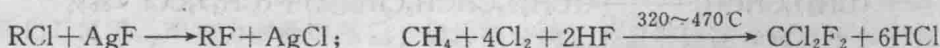
氟最活泼,与烷烃自动发生反应,甚至在 $-80^\circ\text{C}$ 时也能进行反应,一般条件下氟与烷烃反应非常猛烈,甚至引起爆炸,是一个难以控制的破坏性反应,生成碳和氟化氢 [2]。



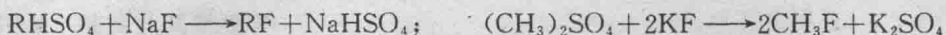
所以直接氟代不易制得氟代烷,若要制氟代烷则需采用间接的方法或用其它氟代试剂(如 $\text{AgF}$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SbF}_3$ )进行氟代,一般产物为全氟代烷 [3]。



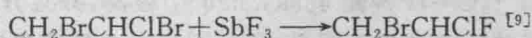
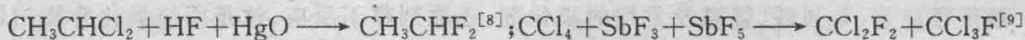
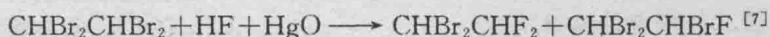
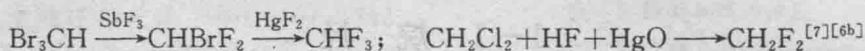
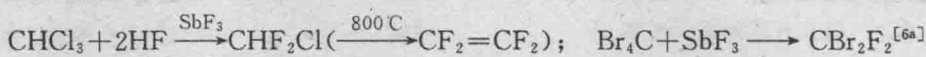
间接氟代通常采用卤素间的互换反应 [4]。



杜马斯(Dumas)法采用硫酸酯与氟化钠(钾)反应 [5]。

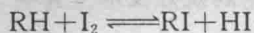


斯瓦茨(Swartz)反应:多卤化物与 HF 在  $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{SbF}_3$  等存在下反应生成氟代物<sup>[3]</sup>。

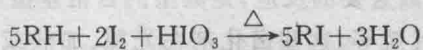


## 2. 碘代物的生成

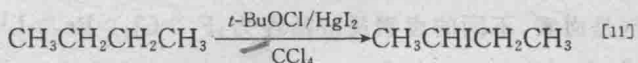
碘最不活泼,与烷烃反应很困难,另一种原因是反应的可逆性强。



若在反应中加入氧化剂,使生成的碘化氢被氧化除去,碘代反应能顺利进行<sup>[10]</sup>。常用的碘代剂是碘酸和碘。



另外还可用次碘酸叔丁酯作碘化试剂,次碘酸叔丁酯由次氯酸丁酯与碘化汞制得。

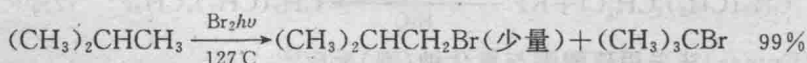
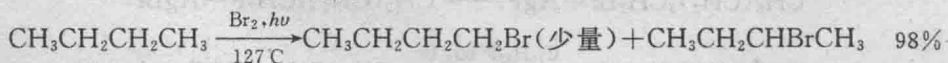
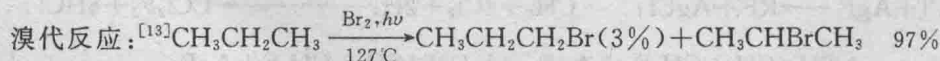
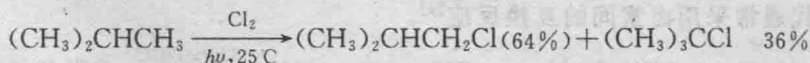
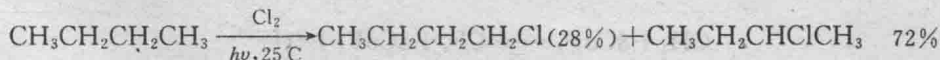
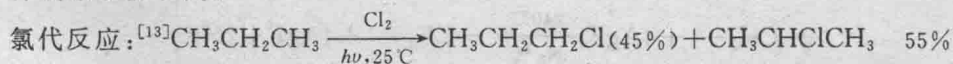


## 3. 氯代物和溴代物的生成

烷烃卤代一般是指烷烃的氯代和溴代,对烷烃的氯代和溴代研究最多,其应用也最广泛。

甲烷的氯代反应,反应结果是几种卤代物的混合物,不易得到单一的卤代物,其原因是此类反应是按自由基型反应机制进行<sup>[12]</sup>。

甲烷的溴代也是按上述机理进行,但比氯代困难一些。这是因为氯原子与甲烷反应只要较低的活化能( $16.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )就可以形成过渡态,而溴与甲烷反应则需要较高的活化能( $75.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。多碳烷烃可以生成若干异构产物,究竟哪一种产物为主,这取决于烷烃中哪一种氢原子被取代。



从上面的例子来看,各种异构体的相对数量随所用卤素的不同而改变,这是由于溴原子比氯原子反应活性低,选择性高,达到过渡态时需要活化能高,表现出自由基性质较多<sup>[13]</sup>。

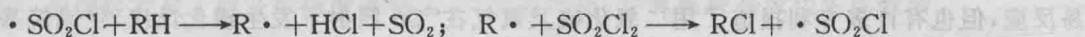
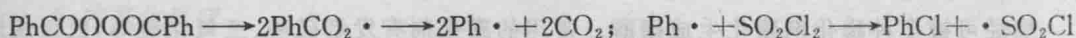
要预测某个烷烃的卤代产物比例,还要注意取代各类氢原子的几率因素。例如,丙烷的氯代,从能量因素看有利于2-氯丙烷异构体的生成。但是若从被取代几率因素考虑( $1^\circ\text{H}:2^\circ\text{H}=3:1$ ),则有利于1-氯丙烷异构体的生成。那么究竟哪种产物为主呢?实验证明:由伯氢与仲氢反应活性的比值乘以伯氢与仲氢原子个数比值来决定。又实验表明:室温氯化,对叔、仲、伯氢原子的相对活性分别为5.0、3.8和1.0。所以有:

$$\frac{1\text{-氯丙烷}}{2\text{-氯丙烷}} = \frac{1^\circ\text{H 数目}}{2^\circ\text{H 数目}} \times \frac{1^\circ\text{H 反应活性}}{2^\circ\text{H 反应活性}} = \frac{6}{2} \times \frac{1.0}{3.8} = \frac{6.0}{7.6} = \frac{1}{1.3}$$

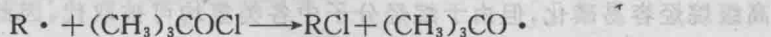
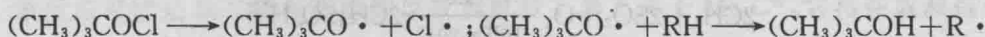
溴代反应在127°C时,叔、仲、伯氢原子的相对反应活性是分别为1600、82和1,反应活性差别很大,这里能量因素起决定作用<sup>[13]</sup>。

氯代和溴代反应除用氯和溴分子作试剂外,硫酰氯、次氯酸叔丁酯、三氯溴甲烷等都能作卤代试剂。

用硫酰氯作氯化试剂时,用过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈作引发剂,也可用光照,对烷烃进行氯代,这种方法氯代比用分子氯选择性高,反应机理如下:<sup>[14,15]</sup>



用次氯酸叔丁酯氯化,选择性也高,其反应机理是:<sup>[15]</sup>

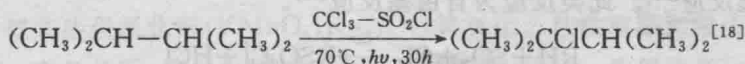
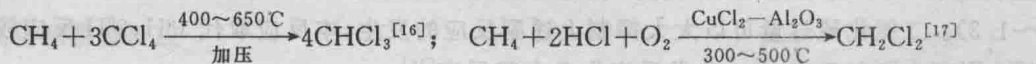


叔丁氧化基对于各种碳原子的活性比例为:  $1^\circ\text{C}:2^\circ\text{C}:3^\circ\text{C}=1:8:44$  所以主要进攻叔碳原子。

三氯溴甲烷是很好的溴化试剂,在光照条件下,溴化反应过程是:<sup>[15]</sup>



其次还有一些氯代试剂也能够使烷烃氯代。



## 二、硝化反应

烷烃硝化反应也是自由基型反应,一般是气相硝化,常用的硝化试剂有:硝酸、二氧化氮、四氧化二氮等。产物为多种硝基化合物的混合物。并且有时还伴随有碳链断裂。

反应过程大致如下:<sup>[21]</sup>

