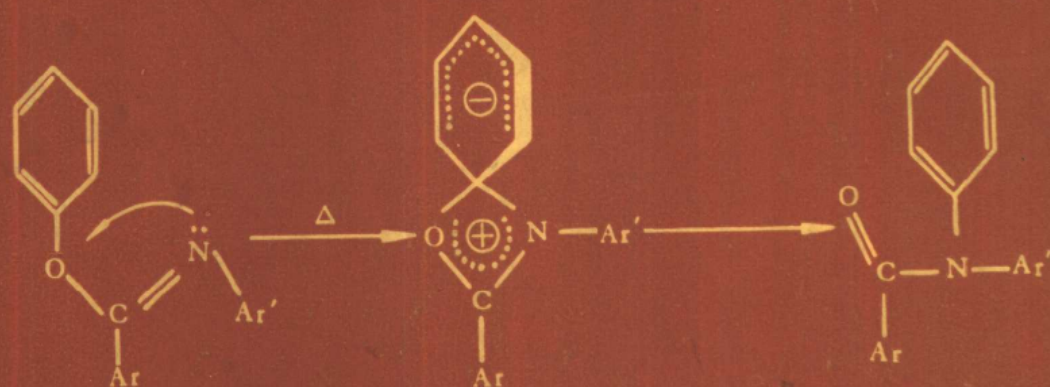
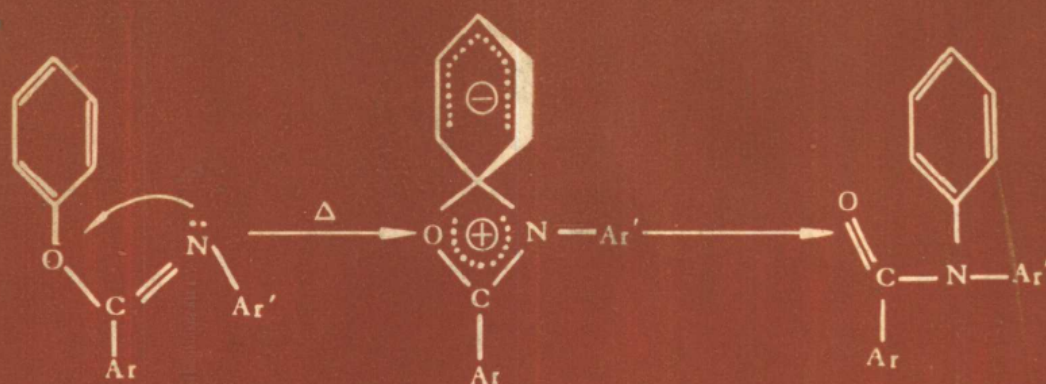


俞凌翀 编



有机化学中的 人名反应

科学出版社

有机化学中的人名反应

俞凌翀 编

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书介绍了有机化学中的 661 个人名反应, 其中除经典的有机人名反应外, 亦介绍了新的有机人名反应, 例如卡米它尼-福库马吐逆质谱合成, 柯诺莱斯-霍纳过渡金属络合催化不对称合成等。

对于比较重要的有机人名反应除了介绍基本内容和有关文献外, 并对反应历程等进行了讨论。

本书可供高等院校化学专业师生、从事生产和科研工作的有关人员参考。

有机化学中的人名反应

俞凌翀 编

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京朝阳区门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 5 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32
1984 年 5 月第一次印刷 印张: 36
精 1—4, 700 插页: 精 2
印数: 平 1—4, 250 字数: 821, 000

统一书号: 13031·2541

本社书号: 3482·13—4

定价: 布脊精装 6.50 元
平 装 5.50 元

目 录

三 画

1 门西尔 (Mentzer) 羟基色酮和羟基香豆素合成	1
2 门克 (Menke) 硝化作用	2
3 马兰巴得 (Malaprade) 二醇高碘酸裂解	3
4 马可尼可夫 (Марковников) 烯烃的水化作用	4
5 马托克斯-肯德尔 (Mattox-Kendall) α, β -不饱和酮合成	5
6 马克瓦路德 (Marckwald) 不对称合成	6
7 马克达路德-费希尔 (MacDonald-Fischer) 单糖降解	6
8 马蒂内特 (Martinet) 二羟基吲哚合成	6
9 马路马格润 (Malmgren) β -羟基酮合成	7
10 马德隆 (Madelung) 吲哚合成	7

四 画

11 韦尔曼 (Weerman) 吲哚合成	9
12 韦尔曼 (Weerman) 糖醛酰胺降解	9
13 韦包-阿阮斯 (Wibaut-Arens) 吡啶烷基化作用	10
14 韦安德-娄文费德 (Weyand-Löwenfeld) 糖苷降解作用	10
15 韦吉克维斯特 (Wideqvist) 环丙烷衍生物的合成	11
16 韦利节 (Welde) 烷基二黄原酸酯的制备	12
17 韦勒 (Wöhler) 尿素合成	12
18 韦登哈根 (Weidenhagen) 咪唑合成	13
19 韦斯特尔贝格 (Vesterberg) 脱氢芳构化作用	13
20 韦塞来 (Wessely) 酚类氧化为乙酰氧基醌	13
21 韦塞来-莫斯尔 (Wessely-Moser) 羟基迁移作用	14
22 扎拜特尔-梅利 (Sabatier-Mailhe) 脂肪族羧酸还原为醛	15
23 扎拜特尔-森德 (Sabatier-Senderens) 催化氧化作用	15
24 尤利也夫 (Юрьев) 杂环化合物相互转变	16
25 瓦格纳 (Wagner) 烯类的羟基化作用	17
26 瓦格纳-梅尔魏因 (Wagner-Meerwein) 反羧酮重排	17
27 瓦格纳-耀雷格 (Wagner-Jauregg) 芳基萘的合成	19
28 瓦斯曼 (Wasserman) 烯胺光氧化制备酮类	20
29 瓦瑞特普 (Varrentrapp) 油酸裂解	20
30 贝沙朴 (Béchamp) 磺酸化作用	21
31 贝沙朴 (Béchamp) 硝基芳烃的还原	22
32 贝克-文卡塔拉曼 (Baker-Venkataraman) 酮的分子内重排	22
33 贝克-奥利斯 (Baker-Ollis) 异黄酮合成	23

34	贝杜基安 (Bedoukian) α -卤代醛酮的合成	25
35	贝利 (Bailey) 肽的合成	24
36	贝耶尔 (Bayer) 吡喃酮转化为吡啶	25
37	贝耶尔 (Bayer) 羟吡啶合成	26
38	贝耶尔-菲林格 (Bayer-Villiger) 醛酮氧化成酯	26
39	贝耶尔-德维森 (Bayer-Drewsen) 喹啉合成	29
40	贝耶尔-德维森 (Bayer-Drewsen) 靛蓝合成	29
41	贝特 (Betti) 氨基苯甲基化作用	30
42	冈伯格 (Gomberg) 三苯甲基游离基	30
43	冈伯格 (Gomberg) 联芳基合成	32
44	冈伯格-巴克曼 (Gomberg-Bachmann) 邻二叔醇 (频哪醇) 合成	33
45	内夫 (Nef) 酮乙炔化作用	34
46	内夫 (Nef) 酸式硝基烷的裂解	35
47	内本 (Neber) 脞重排为氨基甲基酮	36
48	内本-博斯尔 (Neber-Bossel) 3-羟基-1,2-二氮杂萘合成	37
49	毛雷尔-德雷法尔 (Maurer-Drefahl) 一级醇氧化为羧酸	38
50	乌尔曼 (Ullmann) 二芳基醚合成	38
51	乌尔曼 (Ullmann) 苯基邻氨基苯甲酸合成	39
52	乌尔曼 (Ullmann) 联芳烃合成	39
53	乌尔曼-弗特文价 (Ullmann-Fetvadjan) 二氮杂菲环合成	41
54	乌吉 (Ugi) 亚胺盐和异腈反应	41
55	乌瑞赫 (Urech) 乙内酰脲合成	42
56	乌瑞赫 (Urech) 偕醇脲合成	43
57	乌路蒂 (Ultee) 偕醇脲合成	43
58	巴比尔-威兰 (Barbier-Wieland) 羧酸降解 (双键氧化裂解)	44
59	巴伦德-罗森 (Behrend-Roosen) 嘌呤的合成	45
60	巴给林尼 (Bargellini) 香豆素合成	45
61	巴顿 (Barton) 氧化氮重排	46
62	巴尔特 (Bart) 肼酸化作用	47
63	巴路松 (Balsohn) 苯与烯加成作用	48
64	巴德汗-桑古塔 (Bardhan-Sengupta) 菲合成	48
65	巴德利 (Buddleley) 脂肪芳香酮异构化作用	49
66	比尔肯巴赫-古博-沃特斯 (Birkenbach-Goubeau-Waters) 芳香化合物的卤化作用	49
67	比克曼 (Beckmann) 脞重排为酰胺	50
68	比彻姆 (Becham) 甲苯磺酰基 α -氨基酸酰氯裂解成酮	53

五 画

69	冯布劳恩 (Von Braun) 二级胺降解	54
70	冯布劳恩 (Von Braun) 三级胺降解	54
71	汉茨施 (Hantzsch) 吡咯合成	55
72	汉茨施 (Hantzsch) 吡啶合成	56
73	汉茨施 (Hantzsch) 噻唑合成	57

74	兰登贝格 (Ladenburg) 二胺环化作用	58
75	兰登贝格 (Ladenburg) 吡啶烷基化作用	58
76	兰登贝格 (Ladenburg) 苯并噻唑的合成	59
77	吉尔德-雅各比斯 (Gould-Jacobs) 羟基喹啉合成	60
78	吉特克内希特 (Gutknecht) 对二氮杂苯(吡嗪)合成	61
79	古斯塔夫桑 (Густавсон) 二卤代烷的环化作用	61
80	布兰克 (Blanc) 环酮合成	62
81	布兰克 (Blanc) 氯甲基化作用	62
82	布尔德 (Boord) 烯合成	63
83	布列克波特 (Breckpot) 内酰胺的合成	64
84	布伦纳 (Brunner) 羟基吡啶合成	64
85	布克尔 (Bucherer) 萘酚-萘胺相互转化反应	65
86	布克尔 (Bucherer) 9-氮杂芴(咪唑)合成	67
87	布克尔-伯格斯 (Bucherer Berge) 乙内酰脲合成	68
88	布克纳 (Buchner) 脂肪族重氮化合物与碳-碳重键的加成	68
89	布克纳-柯蒂斯-施洛特贝尔克 (Buchner-Gurtius-Schlotterbeck) 醛酮的亚甲基化作用	69
90	布洛姆奎斯特 (Blomquist) 大环酮合成	71
91	布朗 (Brown) 氢硼化作用	72
92	布朗 (Brown) 催化还原	75
93	布朗-瓦尔克尔 (Brown-Walker) 电解法合成二元羧酸酯	75
94	布莱斯 (Blaise) 环化作用	76
95	布莱斯 (Blaise) β -酮酯合成	76
96	布莱斯 (Blaise) 酮合成	77
97	布莱斯-古瑞 (Blaise-Guerin) α -羟基酸降解为醛	77
98	布鲁克内路 (Bruckner) 异喹啉合成	77
99	布雷德舍 (Bradsher) 环化作用制备稠环芳烃	79
100	布雷德舍 (Bradsher) 直接环化作用合成噻英鎓盐 (pyrylium salt) 和硫代噻英鎓盐 (thiopyrylium salt)	80
101	艾立契柯夫 (Эльтеков) 利用卤代烃和烯烃制备卤代烃的反应	80
102	艾因霍恩 (Einhorn) 酰基化	82
103	艾因霍恩 (Einhorn) 酰胺甲基化作用	82
104	艾因霍恩 (Einhorn) 酰胺羟甲基化作用	83
105	艾因霍恩-布伦纳 (Einhorn-Brunner) 三氮杂茂合成	84
106	艾伦 (Allen) 磷酸酯的合成	84
107	艾瑟顿-托德 (Atherton-Todd) 磷酸化作用	85
108	卡瓦 (Cava) 环重氮酮的合成	86
109	卡卢扎 (Kaluza) 硫代异氰酸酯的合成	87
110	卡尼查罗 (Cannizzaro) 醛歧化反应	87
111	卡米它尼-福库马吐 (Kametani-Fukumoto) 逆质谱合成	90
112	卡拉希-格里雅德 (Kharasch-Grignard) 游离基重排	91
113	卡罗尔 (Carroll) 亚甲基加成	92
114	卡迪特-乔德克维奇 (Cadiot-Chodkiewicz) 不对称多炔的合成	94

115	卡莲-林赛 (Carbani-Lindsey) 吡嗪(邻二氮苯)的合成	94
116	卢克斯 (Lukes) 还原作用	95
117	史蒂文斯 (Stevens) 鏻内盐 (ylide) 重排为胺类	96
118	史蒂芬 (Stephen) 硝还原为醛	97
119	代尔斯 (Diels) 脱氢作用	98
120	代尔斯-里斯 (Diels-Reese) 二苯胂加成	98
121	代尔斯-奥尔德 (Diels-Ald) 双烯合成	99
122	瓜尔埃舍-索普 (Guareschi-Thorpe) 吡啶合成	103
123	加布里埃尔 (Gabriel) 邻苯二甲酰亚胺的裂解	103
124	加布里埃尔 (Gabriel) 氮环丙烷环化作用	105
125	加布里埃尔-科路曼 (Gabriel-Colman) 异喹啉合成	105
126	加拉格尔-霍兰德 (Gallagher-Hollander) 羧酸降解作用	106
127	加特曼 (Gattermann) 甲酰化反应	106
128	加特曼 (Gattermann) 重氮基取代作用	108
129	加特曼-科克 (Gattermann-Koch) 甲酰化作用	108
130	加特曼-斯基塔 (Gattermann-Skita) 吡啶合成	109
131	加斯塔丁 (Gastaldi) 对二氮杂苯(吡嗪)环化作用	109
132	尼门图维斯基 (Niemcewowski) 1,3-二氮杂萘-4-酮 (quinazolone) 合成	110
133	尼门图维斯基 (Niemcewowski) 喹啉合成	111
134	尼兰德 (Nieuwland) 羟基的酰基化作用	112
135	尼阮斯坦 (Nierenstein) 卤甲基酮的合成	112
136	皮克太特-加姆斯 (Pictet-Gams) 异喹啉合成	113
137	皮克太特-休伯特 (Pictet-Hubert) 氮杂菲 [菲啶 (phenanthridine)] 合成	113
138	皮克太特-斯彭格勒 (Pictet-Spengler) 四氢异喹啉及其有关化合物的合成	114
139	皮纳 (Pinner) 三氮杂苯 [三嗪 (triazine)] 合成	116
140	皮纳 (Pinner) 亚氨基脲氨解作用	116
141	皮纳 (Pinner) 腈醇解作用	117
142	皮洛蒂 (Piloty) 卤代亚硝基烷的合成	117
143	皮洛蒂 (Piloty) 咯嗪 (alloxazine) 合成	118
144	皮洛蒂-罗宾森 (Piloty-Robinson) 吡咯合成	118
145	皮特润口-科瑞特森口 (Petrenko-Kritschenko) 氮环己酮 [哌啶 (piperidone)] 合成	119
146	皮绕 (Piria) 还原磺化作用	120
147	弗兰史门特 (Franchimont) 羧酸二聚作用	121
148	弗兰克兰 (Frankland) 烷基锌合成	121
149	弗里奇-克林 (Fritsch-Kling) 脂肪族甲基酮的氯化作用	122
150	弗里奇-伯顿伯格-维切路 (Fritsch-Buttenberg-Wiechell) 二芳基卤代乙烯重排	122
151	弗里德兰德 (Friedländer) 喹啉环化作用	124
152	弗里德尔-克拉夫斯 (Friedel-Crafts) 芳基化反应 [肖勒 (Scholl) 反应]	125
153	弗里德尔-克拉夫斯 (Friedel-Crafts) 烷基化反应	125
154	弗里德尔-克拉夫斯 (Friedel-Crafts) 酰基化反应	129
155	弗里德曼-多克 (Freedman-Dnak) 由重氮盐合成芳基磷酸	131
156	弗瑞登哈根 (Fredenhagen) 芳香化合物硝化作用	132

157	弗赖斯 (Fries) 酚酯重排为羟基酮	132
158	弗赖斯-洛曼 (Fries-Lohmann) 二氨基联苯合成	134

六 画

159	安尔 (Ando) 芳烃的 α -羟乙酸化作用	135
160	安叔特兹 (Anschütz) 香豆素合成	135
161	安叔特兹 (Anschütz) 蒽合成	135
162	许尼希 (Hünig) 脂肪酸碳链的延长	136
163	齐宁 (Зинич) 硝基芳香烃还原作用	138
164	齐申科 (Типченко) 醛合成酯(负离子移变)	140
165	齐齐巴宾 (Чичибабин) 甲酰化作用	141
166	齐齐巴宾 (Чичибабин) 吡啶合成	142
167	齐齐巴宾 (Чичибабин) 吡啶氨基化作用	143
168	齐格勒 (Ziegler) 二腈环化作用	143
169	齐格勒 (Ziegler) 三烷基乙酸合成	145
170	齐格勒 (Ziegler) 三烷基铝的氧化作用	145
171	齐格勒 (Ziegler) 烷基化作用	146
172	齐格勒 (Ziegler) 常压聚合作用	146
173	米诺那克 (Mignolas) 羰基化合物还原氨基化作用	146
174	米勒-孔拉第 (Müller-Cunradi) 不饱和醛合成	147
175	米勒-罗抄夫 (Müller-Rochow) 由卤代烷合成硅烷	147
176	米勒-普洛色 (Miller-Plöchl) 吡咯合成	147
177	米斯尔 (Miescher) 羧酸降解	148
178	刘包夫-色书科夫 (Львов-Шешуков) 氯化作用	149
179	达夫 (Duff) 醛合成	149
180	达则斯 (Darzens) 四氢化萘环化作用	150
181	达则斯 (Darzens) 由醇类合成卤代烷	151
182	达则斯 (Darzens) 缩水甘油酸酯的合成	151
183	达金 (Dakin) 醛基转变为酚羟基作用	153
184	达金-韦斯特 (Dakin-West) α -酰氨基酮合成	154
185	迈克 (Michael) 亲核亚甲基加成	155
186	迈拉斯 (Milas) 烯类氧化为 α -二醇	157
187	迈耶 (Meyer) 亚锡酸盐烷基化作用	158
188	迈耶 (Meyer) 磷基烷烃合成	158
189	迈耶 (Meyer) 溴化作用	159
190	迈耶-莫尔 (Meyer-Mohr) 二氢吡啶合成	160
191	迈耶-舒斯特 (Meyer-Schuster) 乙炔基甲醇重排为酮	160
192	迈森海梅 (Meisenheimer) 三级胺 N-氧化物重排	161
193	迈森海梅 (Meisenheimer) 喹啉的氯化作用	162
194	亚当斯 (Adams) 脱羧作用	163
195	吉日聂耳 (Кижнер) 邻二氮杂环戊烯[吡啶啉 (pyrazoline)] 裂解反应	163
196	吉路曼-内路逊 (Gilman-Nelson) 酮合成	163

197	西莫尼尼 (Simonini) 银盐降解作用	164
198	西莫尼斯 (Simonis) 色酮合成	165
199	西莫斯-史密斯 (Simmons-Smith) 环丙烷合成	165
200	西蒙斯 (Simons) 电化学氟化作用	167
201	麦克法迪恩-史蒂文 (McFadyen-Stevens) 羧酸还原作用	168
202	麦克拉夫勒太 (McLafferty) γ -氢原子迁移的分子离子重排	168
203	麦克默里-弗莱明 (McMurry-Fleming) 烯合成	169
204	托尔戈夫 (Торгов) 缩合作用	170
205	列佛尔曼斯基 (Реформатский) β 羟基羧酸合成	171
206	光-伯奇 (photo-Birch) 还原作用	174
207	光-弗赖斯 (photo-Fries) 重排	174
208	伍尔兹 (Wurtz) 烷烃合成	175
209	伍尔兹-菲特格 (Wurtz-Fittig) 烷基芳香烃的合成	176
210	伍德-沃尔曼 (Wood-Werkmann) 丙酮酸 β -羧基化作用	177
211	伍德沃德 (Woodward) 顺式羟基化作用	177
212	伦纳德-约翰逊 (Leonard-Johnson) 亚砷合成	178
213	伊万诺夫 (Ivanoff) 羟基羧酸合成	179
214	伊伯恩 (Eaborn) 三烷基碘代硅烷合成	179
215	伊思贝尔-谢弗 (Isbell-Schaffer) 醛糖的缩合作用	180
216	朱利亚-约翰逊 (Julia-Johnson) 环丙基甲醇裂解成烯	180
217	乔丹-厄尔曼-戈尔德贝格 (Jordan-Ullmann-Goldberg) 吡啶酮 acridone 合成	181
218	多布歇尔 (Doebner) γ 噁啉甲酸合成	182
219	多布歇尔 (Doebner) 醇醛缩合作用	182
220	多布歇尔-米勒尔 (Doebner-Miller) 噁啉合成	183
221	多林 (Doering) 丙二烯合成	185
222	多诺-秦伊德尔 (Dornow-Theidel) 胺类酰基化作用	185
223	那杂罗夫 (Назапов) 茚满酮合成	186
224	阮米尔兹 (Ramirez) 不对称磷酸二酯合成	187
225	阮得采汪斯基 (Radziewanowski) 烷基化作用和芳基化作用	187
226	阮得采色斯基 (Radziszewski) 酰胺合成	188
227	阮普森 (Rapson) 三亚苯合成	188
228	阮斯柴格 (Raschig) N-取代脍合成	189
229	阮斯柴格 (Raschig) 酚合成	189
230	毕史勒 (Bischler) 吡啶合成	190
231	毕史勒-那皮拉斯开 (Bischler Napieralski) 异噁啉环化反应	190
232	约格-艾尔 (Joung-Eyre) 噻二唑合成	192

七 画

233	沃尔 (Wohl) 糖脂降解作用	194
234	沃尔-马克瓦德 (Wohl-Marekwski) 咪唑的合成	194
235	沃尔-齐格勒 (Wohl-Ziegler) 烯丙溴化反应	195
236	沃尔-奥 (Wohl-Aue) 二氮苝[吩嗪 (Phenazine)] 的合成	196

237	沃尔夫 (Wolff) 重氮酮重排为烯酮	196
238	沃尔夫-吉日曼耳 (Wolff-Kilner) 羰基还原为亚甲基反应	198
239	沃尔夫斯廷-包特尔斯 (Wolfenstein-Böters) 苯的羟基硝化作用	199
240	沃尔夫罗姆-卡拉比昂 (Wolfrom-Karabinos) 由羧酸酯类合成醛类	199
241	沃尔登 (Walden) 构型反转	200
242	沃伊特 (Voigt) 安息香氨基化作用	204
243	沃利赫 (Wallach) 环缩小	204
244	沃利赫 (Wallach) 咪唑合成	205
245	沃利赫 (Wallach) 氧化偶氮苯重排	205
246	沃利赫 (Wallach) 胺烷基化作用	206
247	沃纳 (Werner) 芳基硫代异氰酸酯的合成	207
248	沃哈德-艾尔德曼 (Volhard-Erdmann) 噻吩合成	207
249	沃顿 (Wharton) α , β -环氧基酮的还原	207
250	亨贝斯特 (Henbest) 还原作用	208
251	亨克尔 (Henkel) 邻苯二甲酸重排为对苯二甲酸	209
252	亨利 (Henry) 卤代醚合成	210
253	亨利 (Henry) 醇醛加成	211
254	库切洛夫 (Кучеров) 炔烃水化作用	211
255	库兹泽 (Kuzer) 脒基硫脲的氧化环化作用	212
256	库恩-罗特 (Kuhn-Roth) C-甲基氧化	212
257	库恩-温特施太因 (Kuhn-Winterstein) 1,2-乙二醇裂解为烯	213
258	克劳森-卡斯 (Clason-Kaas) 由四氢呋喃合成吡咯	213
259	克里泰-朗诺 (Chretien-Longi) 亚硝基化作用	214
260	克里格 (Criegee) 乙二醇氧化裂解	215
261	克里格 (Criegee) 过氧化氢酯重排	216
262	克拉夫特 (Kraft) 羧酸降解	216
263	克莱-金尼尔-佩林 (Clay-Kinnear-Perren) 烷基磷酰氯合成	217
264	克莱门森 (Clemmensen) 羰基还原为亚甲基反应	217
265	克莱莫 (Clemo) 喹诺里啉 (Quinolizine) 合成	220
266	克莱森 (Claisen) 烯丙基甲基烷基醚重排	220
267	克莱森 (Claisen) O-烯丙基重排为 C-烯丙基	221
268	克莱森 (Claisen) 肉桂酸酯合成	223
269	克莱森 (Claisen) 酯缩合作用	224
270	克莱森-施密特 (Claisen-Schmidt) 苯丙烯腈苯缩合作用	225
271	克莱森-谢德韦勒 (Claisen-Shadwell) 靛红合成	225
272	克勒恩克 (Kröhnke) 醛合成	226
273	克雷格 (Craig) 溴代反应	226
274	贡贝斯 (Combes) 喹啉合成	227
275	坎普斯 (Camps) 羟基喹啉合成	228
276	芬克施泰因 (Finkelstein) 卤素交换作用	229
277	芬顿 (Fenton) 试剂氧化作用	229
278	李比捷夫 (Лебедев) 丁二烯合成	230

279	李姆斯太特-塔那赛斯 (Lehnstedt-Tănăsescu) 吡啶酮合成	231
280	李维 (Levy) 碳-氮键合成	231
281	吕特林豪斯 (Lüttringhaus) 二芳基醚重排为邻芳基酚	232
282	里克特 (Richter) 1,2-二氮杂萘[喹啉 (Cinnoline)] 合成	233
283	里克特 (Richter) 硝基苯羧化作用	234
284	里姆 (Rimm) 喹啉合成	235
285	里姆施奈 (Riemschneider) 硫氰酸酯水化作用	236
286	里特 (Ritter) 腈和碳正离子的加成	236
287	里歇 (Rieche) 甲酰化作用	237
288	里德 (Reed) 光化学氯磺化作用	238
289	肖尔 (Pschorr) 重氮环化作用	239
290	肖尔-霍佩 (Pschorr-Hoppe) 吡啶合成	241
291	肖特 鲍曼 (Schotten-Baumann) 酰基化作用	241
292	肖勒 (Scholl) 芳基化反应	242
293	怀特 (White) 由脂肪族胺合成酯	242
294	怀特 (White) 脱氨基作用	243
295	伯古尼里 (Biginelli) 间二氮杂苯[嘧啶 (Pyrimidine)] 合成	243
296	伯阿利-索木来特 (Behal-Sommelet) β -羟基醚重排为醛	243
297	伯奇 (Birch) 还原作用	244
298	伯资肯-巴柳 (Böeseken-Ballio) 由芳香醛合成酯	245
299	伯格曼 (Bergmann) 1,3-氧氮杂环戊烯酮裂解	245
300	伯格曼 (Bergmann) 多肽降解	246
301	伯格曼-蔡瓦斯 (Bergmann-Zervas) 苯酯基化作用	246
302	伯斯内克 (Böessneck) 醛合成	247
303	伯特 (Berti) 烯合成	248
304	利本 (Lieben) 碘仿试验	248
305	利普 (Lipp) 吡啶合成	249
306	希夫 (Schiff) 醛亚胺合成	249
307	希伯特 (Hibbert) 由二级或三级醇合成烯类	250
308	希伯特-里斯特 (Hilbert-Rist) 核苷合成	251
309	希思科克 (Heathcock) 三环[4, 4, 0, 0 ^{1,2}]癸烷体系的合成	252
310	邵恩贝格 (Schönberg) 邻苯醌光化学加成	252
311	邵恩贝格 (Schönberg) 硫代碳酸酯重排	253
312	阿卡包瑞 (Akabori) 还原作用	254
313	阿卡包瑞 (Akabori) 缩合作用	255
314	阿尔布左夫 (Арбузов) 二芳基游离基的形成	255
315	阿尔布左夫 (Арбузов) 三烷基亚磷酸酯重排	255
316	阿尔格-弗林-欧牙马达 (Algar-Flynn-Oyamada) 氧化环化作用	259
317	阿皮路-罗宾森 (Appel-Robinson) 儿茶酸重排为花青素	260
318	阿伦斯-范多普 (Arens-Van Dorp) α , β 不饱和醛的合成	261
319	阿辛格尔 (Asinger) 噻唑啉合成	262
320	阿伯拉莫夫 (Абрамов) 磷酸化作用	262

321	阿河曼德-斯特朗 (Ahmad-Strong) 不饱和酸的合成	263
322	阿恩特-艾斯特 (Arndt-Eistert) 同系列羧酸的合成	263
323	阿得金斯-皮特森 (Adkins-Peterson) 甲醇氧化成甲醛	266
324	纳米特金 (Паметкин) 反频哪酮重排	266
325	纽曼-克瓦特 (Newman-Kwart) 硫代氨基甲酸酯重排	267

八 画

326	法伊斯特 (Feist) 吡咯 3-羧酸合成	269
327	法伊斯特-本那瑞 (Feist-Benary) 咪唑环化作用	269
328	法沃斯基 (Фаворский) 卤代酮重排	269
329	法沃斯基 (Фаворский) 炔烃异构化作用	272
330	法沃斯基-巴贝扬 (Фаворский-Бабаян) 酮炔化作用	272
331	泽韦林-亚当 (Severin-Adam) 烯二酮合成	273
332	泽林斯基-斯坦德尼科夫 (Зелинский-Стандников) 氨基腈合成	274
333	波罗诺夫斯基 (Polonovski) 脱甲基化作用	274
334	波梅兰-弗里奇 (Pomeranz-Fritsch) 异喹啉合成	275
335	庞兹 (Ponzi) 脞硝化作用	276
336	迪克曼 (Dieckmann) 分子内酯缩合	277
337	迪克曼-迈泽尔 (Dieckmann-Meisler) 异香豆素合成	278
338	迪姆罗特 (Dimroth) 脞基重排	279
339	青克 (Zincke) 二硫化物裂解	280
340	青克 (Zincke) 山胺类合成 N-芳基和 N-(芳烷基)吡啶盐	281
341	青克 (Zincke) 卤代酚硝化作用	282
342	青克 (Zincke) 吡啶盐裂解	282
343	青克-祖尔 (Zincke-Suhl) 酚重排为二烯酮	283
344	拉夫 (Rupe) 丁炔-3-醇重排	283
345	拉夫 (Rupe) 按烯酸重排为葛让酸	284
346	拉贝 (Rabe) 醛类和 β -二羰基化合物缩合作用	285
347	拉姆贝格-巴克卢德 (Ramberg-Bäcklund) 由酮合成烯	285
348	拉普 (Rap) 苯并咪唑合成	286
349	范斯莱克 (Van Slyke) 一级胺测定	287
350	英霍芬 (Inhoffen) 不饱和醛合成	287
351	欧瑞西 (Norrish) 羰基化合物的光化学裂解	288
352	帕塞林 (Passerini) 酰氧基酰胺合成	289
353	帕路-诺尔 (Paal-Knorr) 吡咯合成	290
354	罗韦 (Rowe) 2,3-二氮杂萘酮重排作用	291
355	罗比夫 (Робев) 芳香脞重排为脞	291
356	罗吉诺夫 (Родионов) β -氨基酸合成	292
357	罗宾森-加布里埃尔 (Robinson-Gabriel) 1,3-氧氮杂茂(噁唑)合成	292
358	罗宾森-罗宾森 (Robinson-Robinson) 高级脂肪族酮酸合成	293
359	罗宾森-舍普夫 (Robinson-Schöpf) 颠茄酮合成	294

360	罗宾森-曼尼赫 (Robinson-Mannich) 双环-不饱和酮合成	294
361	罗斯曼得 (Rosenmund) 腈酸化作用	296
362	罗斯曼得 (Rosenmund) 酰氯还原为醛类	296
363	罗斯曼得-布朗 (Rosenmund-Braun) 芳香腈合成	297
364	佩利杂瑞 (Pellizzari) 三氮杂茂合成	298
365	佩奇曼 (Pechmann) 邻二氮杂茂(吡嗪)合成	299
366	佩奇曼 (Pechmann) 香豆素环化作用	299
367	佩恩-史密斯 (Payne-Smith) 环酮氧化为环烷羧酸	301
368	佩特诺-比希 (Paterno-Büchi) 氧环丁烷合成	302
369	佩鲁兹 (Pelouze) 腈合成	303
370	欣斯贝格 (Hinsberg) 苯醌亚磺酸加成	303
371	欣斯贝格 (Hinsberg) 胺磺酰化作用	304
372	欣斯贝格 (Hinsberg) 2-羟基吲哚合成	304
373	牧姆-贺斯 (Mumm-Hesse) N, N'-二芳酰基苯胺合成	305
374	金德勒 (Kindler) 氧化还原酰胺化作用	305
375	舍勒 (Schöller) 木材糖化作用	306
376	舍瑞金-文克莱 (Schorigin-Wanklyn) 有机钠加成作用	306
377	居贝特 (Guerbet) 醇缩合作用	307

九 画

378	洪赛迪克尔 (Hunsdiecker) 酮环化作用	308
379	洪赛迪克尔-博罗丁 (Hunsdiecker-Borodin) 银盐脱羧溴化作用	308
380	洛伊克斯 (Leuchs) 噁唑烷二酮合成	309
381	洛森 (Lossen) 氧肟酸降解为异氰酸酯	310
382	施米特 (Schmidt) 羰基化合物的降解反应	311
383	施米特-鲁茨 (Schmidt-Rutz) 硝基烯的形成	313
384	施米德林-伯格曼-威尔斯莫尔 (Schmidlin-Bergman-Wilsmore) 烯酮的生成	313
385	施利特-米勒 (Schlitter-Müller) 异喹啉合成	314
386	施拉克-孔普夫 (Schlack-Kumpf) 肽降解	315
387	施罗特 (Schroeter) 腈重排	315
388	施特劳 (Straus) 乙炔二聚作用	316
389	施特德尔-吕格海梅尔 (Staedel-Rügheimer) 对二氮杂苯(吡嗪)合成	317
390	施陶丁格尔 (Staudinger) 环酮合成	317
391	施蒂格利茨 (Stieglitz) 三苯基甲基羟基胺重排	318
392	珀金 (Perkin) 环烷合成	319
393	珀金 (Perkin) 苯并吡喃降解为苯并呋喃	320
394	珀金 (Perkin) 醇醛缩合反应(肉桂酸合成)	320
395	查依采夫 (Zaitsev) 消除反应	323
396	查特韦 (Chattaway) 酚类的乙酰基化作用	323
397	查特韦 (Chattaway) 酰基苯胺重排为氨基酮	324
398	查普曼 (Chapman) 亚胺酸酯重排为酰胺	324
399	柯尼希-诺尔 (Koenigs-Knorr) 酰基葡萄糖苷的合成	325

400	柯诺瓦诺格 (Knoevenagel) 取代反应	325
401	柯诺瓦诺格 (Knoevenagel) 重氮化作用	326
402	柯诺瓦诺格 (Knoevenagel) 醇醛缩合作用	326
403	柯诺莱斯-霍纳 (Knowles-Horner) 过渡金属络合催化不对称合成	328
404	柯蒂斯 (Curtius) 由 α -二酮合成炔	329
405	柯蒂斯 (Curtius) 酰基叠氮化物降解为胺反应	330
406	柳卡尔特 (Leuckart) 胺烷基化反应	331
407	柳卡尔特 (Leuckart) 黄原酸酯水解	333
408	威兰 (Wieland) 三苯甲基过氧化物重排	333
409	威兰 (Wieland) 芳香化合物的三苯甲基化作用	334
410	威尔格罗特 (Willgerodt) 氧化还原酰胺化反应	334
411	威克切林 (Wichterle) 环酮的环化作用	335
412	威特 (Witt) 重氮化作用	336
413	威斯利森奴斯 (Wislicenus) 硝化作用	336
414	威蒂西 (Wittig) 二硫[3,3]间环共轭多烯 (dithia [3,3] metacyclopentane) 的重排	337
415	威蒂西 (Wittig) 菲合成	338
416	威蒂西 (Wittig) 羧基成烯作用	339
417	威蒂西 (Wittig) 醚重排	341
418	威蒂西-威特 (Wittig-Witt) 锂卤素交换作用	342
419	威蒂西-霍尔纳 (Wittig-Horner) 羧基成烯反应	343
420	威廉森 (Williamson) 醚合成	345
421	威德曼-斯陶门 (Widman-Stoermer) 1,2-二氮杂萘(噌啉)合成	345
422	胡克 (Hooker) 侧链缩短	346
423	拜则荪 (Berntsen) 氮杂蒽[吡啶(acridine)]合成	347
424	哈米克 (Hamrick) 吡啶羧酸脱羧反应	348
425	哈里斯 (Harries) 臭氧化作用	349
426	哈勒-鲍尔 (Haller-Bauer) 烷基化降解	351
427	哈斯 (Hass) 气相硝化作用	353
428	哈斯-本德 (Hass-Bender) 醛合成	353
429	科尔贝 (Kolbe) 脂肪酸电解	354
430	科尔贝 (Kolbe) 腈的制备	355
431	科尔贝-施米特 (Kolbe-Schmitt) 水杨酸合成	356
432	科里 (Corey) 环氧化合物的合成	357
433	科里 (Corey) 环酮的甲酯基化作用	359
434	科里-温特 (Corey-Winter) 烯炔的合成	359
435	科奇 (Kochi) 羧酸脱羧卤化作用	360
436	科恩布卢姆 (Kornblum) 醛合成	361
437	科普 (Cope) 重排	361
438	科普 (Cope) 氧化胺裂解	364
439	科斯坦基-罗宾森 (Kostanecki-Robinson) 色酮合成	364
440	科赫-哈夫 (Koch-Haaf) 羧基化作用	366
441	费希尔 (Fischer) 吡啶合成	367

442	费希尔 (Fischer) 1,3-氧氮杂茂[噁唑 (Oxazole)] 合成	369
443	费希尔 (Fischer) 缩醛的合成	369
444	费希尔-特罗普斯 (Fischer-Tropsch) 液体燃料合成	369
445	费希尔-斯派尔 (Fischer-Speier) 酯化作用	370
446	费希尔-策韦克 (Fischer-Zerweck) 吡咯的甲酰基化作用	370
447	费希尔-赫普 (Fischer-Herr) 亚硝基胺重排	371
448	费拉里奥-阿克曼 (Ferrario-Ackermann) 夹氧硫杂蒽环化作用	372
449	费非拉克托夫 (Феофилактов) α -氨基酸合成	372
450	姚次奇 (Июшч) 利用块镁化合物合成炔类化合物	373

十 画

451	涅斯米扬诺夫 (Несмеянов) 金属化反应	376
452	海阿希 (Hayashi) 邻苯甲酰苯甲酸重排	377
453	诺尔 (Knorr) 吡咯合成	378
454	诺尔 (Knorr) 邻二氮杂茂(吡唑)合成	379
455	诺尔 (Knorr) 羟基喹啉合成	380
456	诺曼特 (Normant) 试剂	381
457	诺普-厄斯特林 (Knoop-Oesterlin) α -酮酸氨基化作用	382
458	席曼 (Schiemann) 芳香核氟化作用	382
459	泰勒 (Tyler) 苯的磺化作用	383
460	泰勒-麦克基利普 (Taylor-McKillop) 烷基化(或酰基化)作用	384
461	班伯格 (Bamberger) 三嗪合成	385
462	班伯格 (Bamberger) 芳基羟胺重排为对氨基酚	386
463	班伯格 (Bamberger) 芳基硝基胺类重排为硝基苯胺	386
464	班伯格-海 (Bamberger-Hey) 联芳烃合成	387
465	班福德-史蒂文 (Bamford-Stevens) 对甲苯磺酰脲分解反应	387
466	贾普 (Japp) 1,3-氧氮杂茂(噁唑)环化作用	389
467	贾普-克林曼 (Japp-Klingemann) 芳香脲的形成	389
468	贾普-默里 (Japp-Murray) 吡嗪合成	390
469	埃尔贝斯 (Elbs) 酚的过硫酸盐氧化作用	391
470	埃尔贝斯 (Elbs) 蒽环化反应	391
471	埃尔利希-萨克斯 (Ehrlich-Sachs) 希夫碱合成	394
472	埃伦迈尔-弗吕施蒂克 (Erlenmeyer-Früstück) β -芳基丝氨酸合成	395
473	埃伦迈尔-普勒 (Erlenmeyer-Plöchl) 氧氮杂茂脲缩合作用	395
474	埃克曼 (Eijkman) 芳基加成作用	396
475	埃姆 (Emde) 季铵盐降解	397
476	埃施韦勒-克拉克 (Eschweiler-Clarke) 胺甲基化作用	397
477	埃塔得 (Étard) 芳基甲烷氧化作用	398
478	埃默特 (Emmert) 吡啶烷基化作用	399
479	埃德曼 (Edman) 多肽降解	399
480	格伦德曼 (Grundmann) 醛合成	400
481	格里西克维茨-特罗西莫夫斯基-麦库比 (Gryszkiewicz-Trochimowski-McCombie) 卤代羧酸酯	

的氟代作用.....	401
482 格里斯 (Gries) 重氮化作用.....	401
483 格里雅德 (Grignard) 有机镁化合物.....	402
484 格拉克奥克斯 (Grakauskas) 硝基烷的氟化作用.....	404
485 格拉纳彻 (Gränacher) 醛-绕丹宁缩合作用.....	404
486 格拉泽 (Glaser) 多炔合成.....	405
487 格罗文斯坦-齐默尔曼 (Grovenstein-Zimmerman) 苯基迁移.....	406
488 格雷韦 (Grewe) 吗啡合成.....	406
489 格雷贝-乌尔曼 (Graebe-Ullmann) 咪唑合成.....	407
490 聂尼特蔡斯克 (Nenitzescu) 咪唑合成.....	408
491 聂尼特蔡斯克 (Nenitzescu) 羟基咪唑合成.....	408
492 聂尼特蔡斯克 (Nenitzescu) 酰基化作用.....	409
493 索木来特 (Sommelet) 醛合成.....	410
494 索木来特-郝斯 (Sommelet-Hauser) 苯甲基季铵盐重排.....	411
495 索列森 (Sørensen) α -氨基酸合成.....	412
496 索恩-米勒 (Sonn-Müller) 醛合成.....	413
497 索登-费希尔 (Sowden-Fischer) 单糖升级.....	414
498 索普 (Thorpe) 腈加成反应.....	414
499 莱特斯 (Letts) 腈合成.....	415
500 莫兰 (Moreland) 酰氧基化作用.....	415
501 莫洛-米诺那克 (Mourcu-Mignonac) 醇类氧化成醛酮.....	416
502 特劳布 (Traube) 尿酸合成.....	416
503 特姆利特 (Kamlet) 羟醛加成反应.....	417
504 特威切尔 (Twitchell) 脂肪水解作用.....	417
505 特梅尔 (Ter Meer) 偕二硝基烷合成.....	418
506 桑格 (Sanger) 多肽降解.....	419
507 桑德迈耶 (Sandmeyer) 异亚硝基乙酰苯胺合成.....	419
508 桑德迈耶 (Sandmeyer) 重氮基被卤素取代反应.....	420
509 桑德迈耶 (Sandmeyer) 靛红(咪唑满二酮)合成.....	420
510 陶贝尔 (Tauber) 咪唑(氮芴)合成.....	421
511 陶伦斯 (Tollens) 醇醛加成作用.....	422

十 一 画

512 康达科夫 (Кондаков) 烯炔酰基化作用.....	423
513 康拉德-林帕赫 (Conrad-Limpach) 4-羟基喹啉合成.....	424
514 康福思 (Cornforth) 山氯醇合成烯类.....	424
515 康福思 (Cornforth) 酮类氧化为羧酸.....	425
516 盖尔阿特-埃利昂 (Galat-Elion) 酰基化作用.....	425
517 菲利普-兰登贝格 (Phillips-Ladenburg) 苯并咪唑合成.....	426
518 菲特格 (Fittig) 仲康酸合成.....	426
519 菲特格 (Fittig) 联芳香烃合成.....	427
520 菲蔡纳-莫法特 (Pfitzner-Mofatt) 醇羟基氧化作用.....	427

521	萨米散-登斯它德 (Ciamician-Dennstedt) 吡咯扩环为吡啶	428
522	萨雷特 (Sarett) 甾类引入 17 α -羟基	429
523	勒米厄 (Lemieux) 烯类氧化裂解	429
524	勒米厄-约翰逊 (Lemieux-Johnson) 烯类氧化裂解为羰基化合物	430
525	勒伦 (Roelen) 烯炔醛化作用	431
526	梅尔魏因 (Meerwein) 芳基化作用	431
527	梅尔魏因-庞多夫-维尔米 (Meerwein-Ponndorf-Verley) 羰基还原	432
528	梅里菲尔德 (Merrifield) 多肽固相合成	434
529	梅奥 (Mayo) 光化学加成合成二酮	434
530	基里恩-费希尔 (Kiliani-Fischer) 借醇脎合成	435
531	曼-波普 (Mann-Bope) 苯磺酰亚胺的合成	436
532	曼尼赫 (Mannich) 胺甲基化反应	436
533	得勒宾那 (Delépine) 胺合成	439
534	得勒宾那 (Delépine) 醛氧化作用	440
535	符雷德 (Wrede) 1,3-氧氮杂茂(噁唑)合成	440
536	维斯特 (Wuyts) 醛合成	441
537	维路斯梅尔 (Vilsmeier) 甲酰化作用	441

十 二 画

538	温克尔 (Wenker) 氮环丙烷合成	444
539	富吉莫托-贝尔奥 (Fujimoto-Belleau) 环状 α, β -不饱和酮合成	444
540	富克斯 (Fuchs) 噁唑烷二酮-2,5 合成	445
541	谢尔 (Scheller) 腈酸化作用	445
542	谢尔林-布拉斯 (Scherlin-Bras) 由芳基肼制备芳香氧化砷	446
543	普兰迟 (Plancher) 3-氮茚重排	446
544	普沃斯 (Prévost) 羟基化作用	447
545	普利列热也夫 (Прилежаев) 环氧化作用	447
546	普林斯 (Prins) 甲醛-烯加成作用	449
547	普梅雷尔 (Pummerer) 亚砷重排	450
548	普梅雷尔 (Pummerer) 四羟基联苯合成	452
549	普福-普拉特纳 (Pfaü-Plattner) 1,2-二氢化茚扩环为茚并芳庚 (azulene)	453
550	普福特齐格 (Pfitzinger) 喹啉合成	453
551	普瑞第-依文 (Purdie-Irvine) 糖的甲基化作用	454
552	普瑞鲁格-斯托尔 (Prelog-Stoll) 安息香缩合反应	455
553	普雷 (Prey) 芳基烷基醚裂解	456
554	琼斯 (Jones) 吡嗪(对二氮苯)合成	456
555	琼斯-威登 (Jones-Weedon) 共轭炔烯醛(或酮)的合成	457
556	惠廷 (Whiting) 炔二醇还原作用	457
557	惠特莫尔 (Whitmore) 负离子移变重排	458
558	博比特 (Bobbitt) 异喹啉合成	459
559	博尔希-德雷克塞尔 (Borsche-Drechsel) 9-氮杂茚合成	460
560	博伊兰-西姆斯 (Boylard-Sims) 氨基酚合成	461

561	博高路勒 (Bougault) 茛菪酸酯合成	461
562	博格特-库克 (Bogert-Cook) 菲合成	462
563	博格特-赫雷拉 (Bogert-Herreira) 噻吩合成	463
564	博恩-施米特 (Bohn-Schmidt) 蒽醌羟基化作用	463
565	博特 (Bott) 取代乙酸的合成	464
566	博维奥勒 (Bouveault) 甲酰化作用	464
567	博维奥勒 (Bouveault) 羧酸的制备	465
568	博维奥勒-布兰克 (Bouveault-Blanc) 酯还原作用	465
569	博维奥勒-洛克奎因 (Bouveault-Locquin) α -羟基酮的合成	466
570	博维奥勒-洛克奎因 (Bouveault-Locquin) α -酮酯的合成	467
571	博路顿-卡特利斯基 (Boulton-Katritzky) 硝基苯并呋喃重排	467
572	博德绕斯 (Bodroux) 酯酰胺化作用	468
573	捷茵诺夫 (Демьянов) 环重排反应	468
574	塔费尔 (Tafel) 乙酰乙酸乙酯电解还原作用	470
575	蒂芬欧 (Tiffeneau) 环扩大反应	471
576	蒂芬欧 (Tiffeneau) 芳甲基镁化卤重排	472
577	蒂芬欧 (Tiffeneau) α -碘代醇重排为酮	472
578	蒂施勒 (Tishler) 核黄素(维生素 B ₂) 合成	473
579	蒂特克 (Tiedtke) 吡啶酮(氮蒽酮)合成	474
580	蒂勒-温特尔 (Thiele-Winter) 醌的乙硫氧基化作用	474
581	蒂曼 (Tiemann) 偕胺脒重排为脲	476
582	蒂曼 (Tiemann) 偕醇腈氮化作用	477
583	斯米特 (Smidt) 甲基酮合成	477
584	斯米路诺夫-杂马克夫 (Смирнов Замков) 二甲基乙炔二聚作用	478
585	斯迈尔斯 (Smiles) 芳基移位	478
586	斯托尔 (Stolle) 2-羟基吲哚合成	480
587	斯托布 (Stobbe) 丁二酸酯缩合作用	481
588	斯沃特 (Swarts) 氟化作用	483
589	斯克劳普 (Skraup) 喹啉合成	484
590	斯特尔克 (Stork) 酮类的烷基化和酰基化作用	485
591	斯特鲁科夫 (Strukov) 芳基二(2,3-环氧丙基)胺合成	487
592	斯特雷克 (Strecker) 亚硫酸盐烷基化作用	487
593	斯特雷克 (Strecker) 氧化脱氨基作用	487
594	斯特雷克 (Strecker) 氨基酸合成	489
595	斯蒂来斯-赛斯提 (Stiles-Sisti) 醛酮合成	490
596	斯彭格勒-普法南施蒂尔 (Spengler-Pfannenstiel) 糖降解	490
597	雅各布森 (Jacobson) 吲哚合成	490
598	雅各布森 (Jacobson) 苯并噻唑合成	491
599	雅各布森-贝尔特森 (Jacobson-Berthsen) 苯并噻二唑合成	492
600	雅各布森 (Jacobson) 烷基移位反应	493
601	黑尔-福尔哈德-泽林斯基 (Hell-Volhard-Zelinsky) α -卤代作用	495
602	鲁夫 (Ruff) 氯硅烷移转卤化作用	495

603	鲁夫-芬顿 (Ruff-Fenton) 糖降解	496
604	鲁齐卡 (Ruzicka) 环化作用	496
605	奥尔德-瑞克尔特 (Alder-Rickert) 芳构化规则	497
606	奥弗伯杰-隆巴迪诺 (Overberger-Lombardino) 二苯基亚硝基胺转变为联苯	498
607	奥托利瓦-金 (Ortoleva-King) N-酮基烷基化作用	498
608	奥多 (Oddo) 酰基化作用	499
609	奥顿 (Orton) 卤素重排作用	499
610	奥勒 (Ohle) 己糖裂解	500
611	奥彭奥尔 (Oppenauer) 醇脱氢作用	501

十 三 画

612	福尔兹-鲁宾逊 (Foulds-Robinson) 吡啶合成	502
613	福斯特 (Forster) 环状重氮酮合成	502
614	瑞培 (Reppe) 乙烯化作用	503
615	瑞培 (Reppe) 丁二烯合成	504
616	瑞培 (Reppe) 炔化作用	505
617	瑞培 (Reppe) 环化聚合作用	506
618	瑞培 (Reppe) 羰基化作用	507
619	瑞斯尔特 (Reisert) 吡啶合成	508
620	瑞斯尔特-格柔西特兹-费希尔 (Reisert-Grosheintz-Fischer) 醛合成	509
621	瑟阮尼 (Serini) 乙二醇重排	509
622	雷韦尔丁 (Reverdin) 碘移位作用	511
623	雷姆弗里-赫尔 (Remfry-Hull) 嘧啶(间二氮苯)合成	511
624	雷德林 (Reddlien) 吡啶合成	512
625	楚加耶夫 (Чураев) 黄原酸酯热分解	512
626	赖因迪斯-林格 (Reinders-Ringer) 烷氧基取代芳香族硝基胍的硝基	513
627	赖克特-尼兰德 (Reichert-Nieuwland) 芳烃和炔烃的加成	514
628	赖利 (Riley) 二氧化硒氧化作用	514
629	赖登 (Rydon) 卤代烷合成	516
630	赖默-蒂曼 (Reimer-Tiemann) 醛合成	516
631	鲍尔-古德温-莫顿 (Ball-Gouldwin-Morton) α , β -不饱和醛或酮的合成	518
632	鲍迪施 (Baudisch) 氧化亚硝化作用	519
633	鲍姆加坦 (Baumgarten) α -氨基酮的合成	520
634	鲍曼 (Bowman) 酮合成	520
635	鲍曼-弗罗姆 (Baumann-Fronum) 噻吩合成	521

十 四 画

636	豪克-索尔 (Howk-Sauer) 炔基缩醛合成	522
637	蔡姆普伦 (Zemplén) 甲醇钠裂解	522
638	蔡塞尔 (Zeisel) 醚类裂解	523
639	赫布斯特-恩格 (Herbst-Engel) 氨基转移作用	523
640	赫尔希贝格 (Hershberg) 醛合成	524

641	赫施 (Hoesch) 醛基化反应	524
642	赫茨 (Herz) 邻氨基硫脲合成	526
643	赫勒曼-纽曼 (Hellerman-Newman) 由重氮烷合成有机汞化合物	527
644	赫德-莫里 (Hurd-Mori) 噻二唑合成	527
645	桑克菲尔-迪特默尔 (Sückfüll-Dittmer) 不对称偶氮化合物的合成	528

十 五 画

646	德布斯 (Debus) 咪唑(1,3-二氮杂茂)合成	530
647	德尼若 (Deniges) 烯烃氧化为羰基化合物	530
648	德科尔-福斯特 (Decker-Forster) 一级胺烷基化反应	531

十 六 画

649	霍夫曼 (Hofmann) 异脞反应	532
650	霍夫曼 (Hofmann) 彻底甲基化作用	532
651	霍夫曼 (Hofmann) 氮的烷基化作用	534
652	霍夫曼 (Hofmann) 酰胺重排为胺类	535
653	霍夫曼-马齐乌斯 (Hofmann-Martius) N-烷基苯胺重排为 C-烷基苯胺	536
654	霍夫曼-洛夫勒 (Hofmann-Löffler) 四氢化吡咯环化作用	537
655	霍夫曼-赞德 (Hofmann-Sand) 烯烃汞化作用	538
656	霍本-费希尔 (Houben Fischer) 直接氟化作用	539
657	霍伊曼 (Heumann) 靛蓝合成	540
658	霍沃斯 (Haworth) 菲合成	540
659	霍克-兰 (Hock-Laue) 酚合成	541
660	霍赫-坎贝尔 (Hoch-Campbell) 氮环丙烷环化作用	542

十 七 画

661	戴维森 (Davidson) 酮醇(偶姻)合成 1,3-氧氮杂茂	544
	西文(英、德、法等)人名索引	545
	俄文人名索引	550
	物名索引	551

序

在有机化学中经常用人名来命名化学反应,而忽略了化学反应的内容,因而使初学有机化学的人感到困难,即不能把人名和反应内容联系在一起。

有机化学中的人名反应是一个历史上遗留下来的问题。在国际上很多学者主张对有机化学中的人名反应采用适当的命名方法,但尚无结论。本书介绍了有机化学中 661 个人名反应。本书另一目的是将人名反应尽可能和反应内容联系起来,例如加特曼甲酰化反应和曼尼赫胺甲基化反应等。

许多人名的译法差别很大,为了取得统一,本书中的人名译名主要根据辛华编:《英语姓名译名手册》(1973 年)和《德语姓名译名手册》(1973 年),商务印书馆出版;化学名词主要根据《英汉化学化工词汇》(1961 年),科学出版社出版。

本书编写过程中受到陈光旭教授的鼓励。陈光旭教授审阅了稿件并提了宝贵意见,梁晓天教授审阅了全稿并提供宝贵意见,特此敬致谢意。

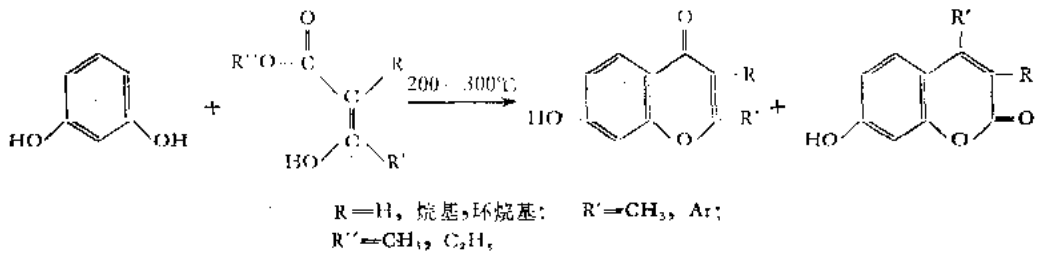
限于编者的水平,本书会有很多缺点和错误,希望专家和读者指正并提出宝贵意见,以求改进。

俞凌翀

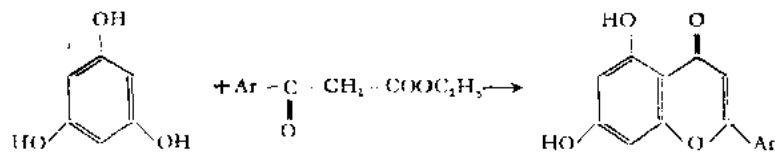
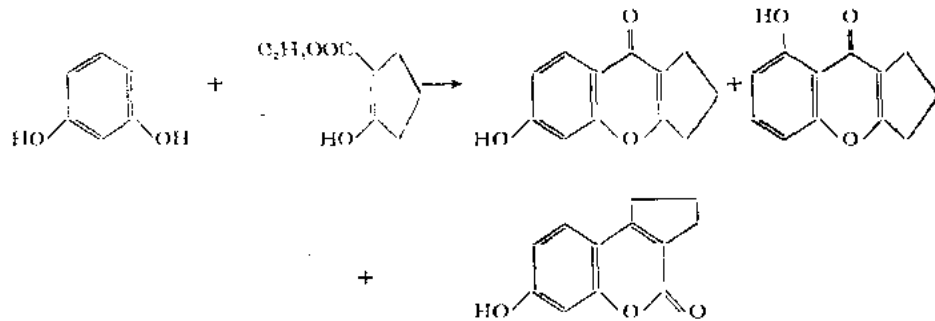
1981 年 2 月北京

1 门西尔(Mentzer)羟基色酮和羟基香豆素合成^[1,2]

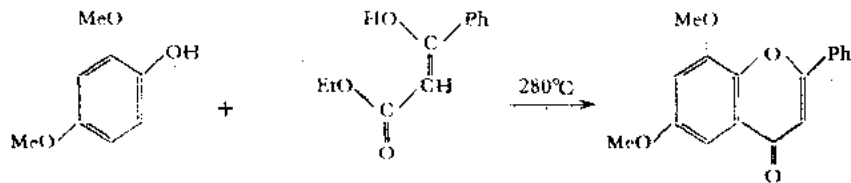
多元酚类和β-酮酯发生热环化缩合作用得到羟基色酮和羟基香豆素。



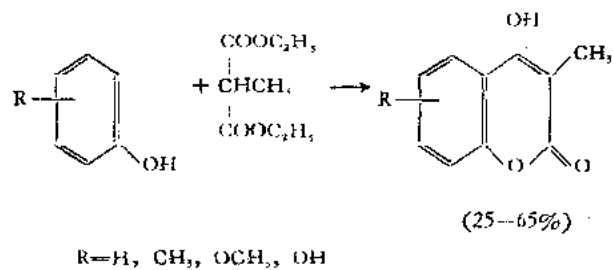
各种多元酚类和β-酮酯都能发生此反应。例如：



2,4-二甲氧基苯酚与苯甲酰基乙酸乙酯在 280°C 加热 8 小时得 6,8-二甲氧基黄酮^[3]。



可用丙二酸酯代替β-酮酯，当丙二酸酯和酚类缩合时只形成羟基香豆素，例如：



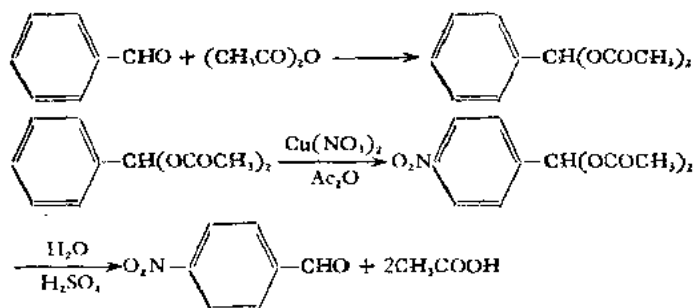
参 考 文 献

- [1] C. Mentzer, D. Molho, P. Vercier, *Bull. Soc. Chim., France*, 1949, 749.
 [2] D. Pillon, *Bull. Soc. Chim. France*, 1952 324; 1955, 39.
 [3] J. E. Gowan, S. P. MacGiolla Riogh, G. J. McMahon, B. B. O'Farrell, S. O'Cleirigh, E. M. Philbin and T. S. Wheeler, *Chem. Ind.*, 1953, 1672, 1673.

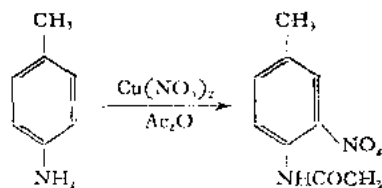
2 门克 (Menke) 硝化作用

芳香族化合物或乙酰乙酸乙酯用无机硝酸盐(硝酸铁及硝酸铜)及乙酸酐(或乙酰氯)的混合物进行的硝化反应称为门克硝化作用^[1]。这个方法可用于芳香醛类及酮类、苯胺、苯酚和乙酰乙酸乙酯的硝化。强烈的反应可用冰醋酸稀释以使其和缓。

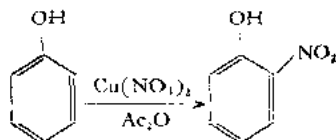
例如苯甲醛和乙酸酐在搅拌下加入少许浓硫酸,搅拌 15 分钟后加入硝酸铜,将反应混合物温热到 65℃,发生猛烈反应,当温度下降到 80℃ 时,加入稀硫酸,令反应混合物放置过夜,得到对硝基亚苄二乙酸酯^[3],水解得对硝基苯甲醛^[4]。



芳香胺可用此法硝化,例如对甲苯胺用硝酸铜及乙酸酐处理,得到 3-硝基-对乙酰替甲苯胺^[2]。



苯酚用此法进行硝化得到邻硝基苯酚。

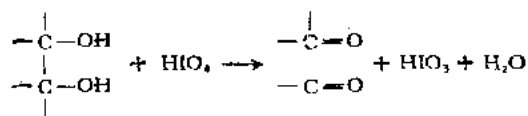


参 考 文 献

- [1] J. B. Menke, *Rec. trav. Chim.*, 44, 141, 269(1925); *Chem. Zentr.*, 1925, I, 2633.
 [2] G. Bacharach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1522(1927).
 [3] W. Davey, J. R. Gwilt, *J. Chem. Soc.*, 1950, 204, 3348.
 [4] *Org. Syn.*, II, p. 441 (1943).

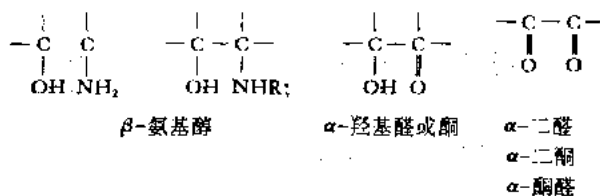
3 马兰巴得(Malaprade)二醇高碘酸裂解^[1,4-8]

1,2-二醇用高碘酸在温和条件下氧化得到良好产率的两分子醛或两分子酮或一分子醛和一分子酮,决定于连在两个碳原子上的原子团。

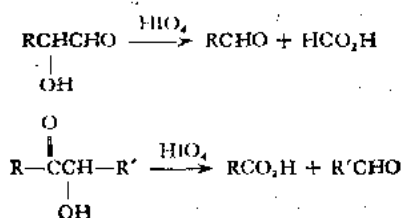


通常用的溶剂为水,但亦可用甲醇、二氧杂环己烷或冰醋酸作为溶剂。这个反应在 pH3—5 时发生得更迅速,顺式二醇比反式二醇反应快^[2]。

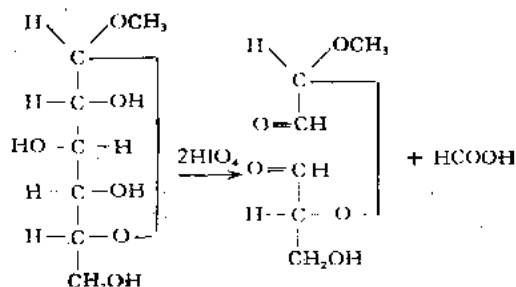
具有下列结构的化合物亦能被高碘酸所氧化:



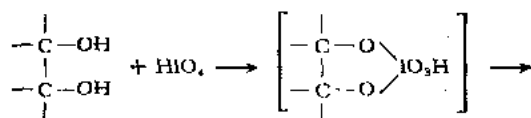
例如:

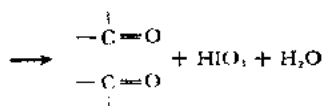


这个反应在制备上应用不多,主要用于糖化学中结构的鉴定,例如用来确定葡萄糖苷中环的大小。 α -甲基葡萄糖吡喃苷和高碘酸作用时,消耗两分子高碘酸,得到一分子甲酸和一分子二醛,故确定分子中含有六员环。



这个反应的历程还不清楚,可能经过环状的中间体^[3]。





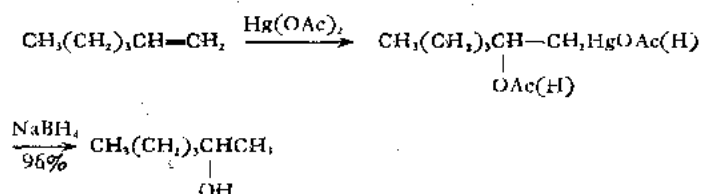
参 考 文 献

- [1] E. L. Jackson, *Org. Reactions*, **2**, 341--375(1944).
 [2] R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Krueck, F. Marktscheffel and H. Schellenberger, *Ann.*, **599**, 81(1956).
 [3] G. J. Buist, C. A. Bunton and J. H. Miles, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 743; G. J. Buist, et al., *J. Chem. Soc.*, **B1971**, 2117, 2128.
 [4] L. Malaprade, *Bull. Soc. Chim., France*, (4), **43**, 683(1928); *Compt. rend.*, **186**, 382, (1928).
 [5] C. A. Bunton and V. J. Shine, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1593.
 [6] J. M. Bobbitt, *Advances in Carbohydrate Chem.*, **11**, 1 (1956).
 [7] G. J. Buist, C. A. Bunton and J. H. Miles, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4567, 4575, 4580.
 [8] P. Fleury, *Bull. Soc. Chim., France*, **1955**, 1126.

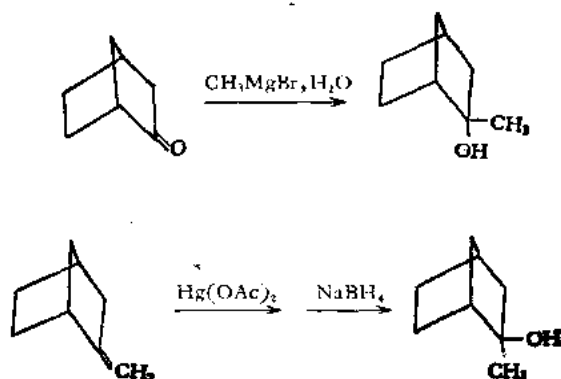
4 马可尼可夫 (Марковников) 烯烃的水化作用

布朗和盖根 (Brown-Geoghegan) 报道^[1]烯烃的水化作用可用氧汞化作用 (Oxymercuration) 很简单地完成,用乙酸汞处理后,再用硼氢化钠脱汞化作用。

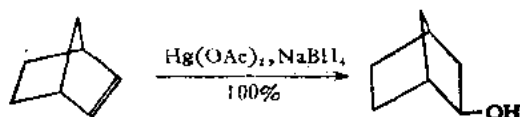
例如 10.0 毫克分子的乙酸汞, 10 毫升水和 10 毫升四氢呋喃的混合物在小瓶子中于搅拌下加入 10 毫克分子的己烯-1, 混合物在 25°C 搅拌 10 分钟,使氧汞化作用完全。然后加入 10 毫升 3M 氢氧化钠, 再加入 10 毫升 0.5M 硼氢化钠在 3M 氢氧化钠中的溶液。还原作用立即发生。让汞沉下,加入氯化钠使水层饱和, 分出上层四氢呋喃,其中含有接近定量产率的己醇-2。



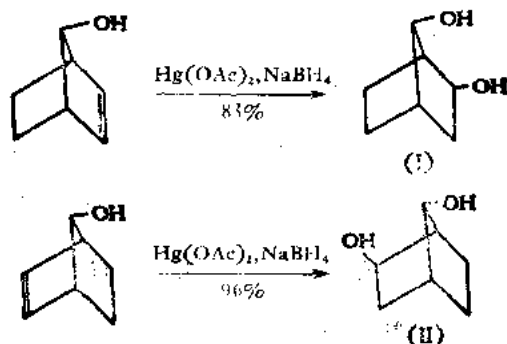
这个两步反应用于环烯和双环烯的水化作用,用这个方法得到的醇和用相应的酮与格氏试剂加成得到的醇为差向异构体^[2]。因为含汞的中间体的水化作用主要发生在空间阻碍小的一侧。



这个方法的另一个优点是不涉及碳正离子中间体的重排作用^[1],例如原冰片烯 (norbornene) 几乎定量的转变为外向-原冰片 (exo-norborneol) (纯度 > 99.8%)。



具有顺-和反-取代基的原冰片烯的反应为立体专一性的。例如由顺羟基原冰片烯得到外向, 顺-2,7-二羟基原冰片烷 (I) (exo, syn-2, 7-dihydroxy-norbornane), 产率 83%, 由反羟基原冰片烯得到外向, 反-2,7-二羟基原冰片烷(II), 产率 96%^[4]。

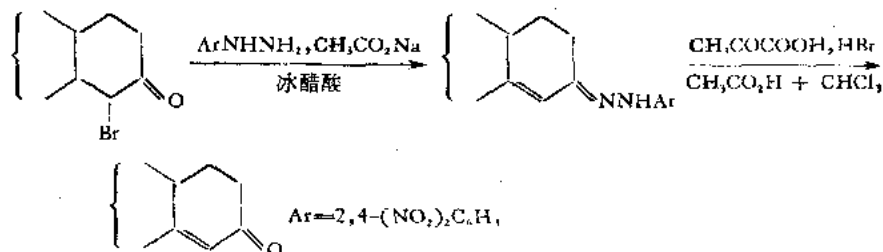


参 考 文 献

- [1] H. C. Brown, P. Geoghegan, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1522(1967).
- [2] H. C. Brown, W. J. Hammer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1524(1967).
- [3] H. C. Brown, J. H. Kawakami and S. Ikegami, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1525(1967).
- [4] W. C. Baird, Jr. M. Buza, *J. Org. Chem.*, **33**, 4105(1968).

5 马托克斯-肯德尔(Mattox-Kendall) α, β -不饱和酮合成^[1-4]

α -溴代酮类和 2,4-二硝基苯肼作用, 形成的二硝基苯腙进一步和丙酮酸反应, 得到 α, β -不饱和酮类, 产率非常好, 几乎是定量的。反应在氮气流或二氧化碳中进行。可用戊隔酮酸 [$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$] 代替丙酮酸。



这个在酮类分子中引入双键的方法用于甾类化学。

参 考 文 献

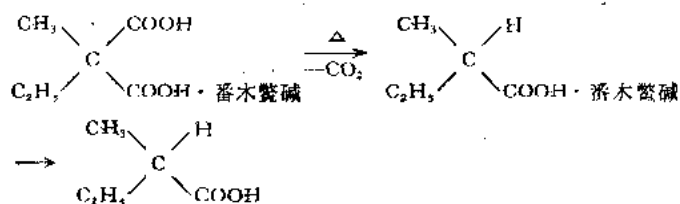
- [1] V. R. Mattox, E. C. Kendall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 882(1948); *J. Biol. Chem.*, **188**, 287

(1951).

- [2] C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1003(1949)
[3] J. J. Beereboom, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3500(1953).
[4] H. Hofmeister, et al., *Chem. Ber.*, **106**, 2263—2267 (1973).

6 马克瓦路德 (Marckwald) 不对称合成^[1,2]

α -甲基- α -乙基丙二酸·番木鳖碱盐热分解得到光学活性 α -甲基丁酸(异戊酸).



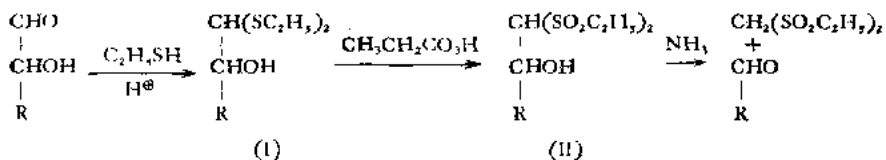
α -甲基- α -乙基丙二酸·番木鳖碱盐加热到 160—180℃, 放出二氧化碳, 在二小时内反应完全. 经加工纯化后得到大约 10% 光学活性的异戊酸.

参 考 文 献

- [1] W. Marckwald, *Ber.*, **37**, 349, 1368(1904).
[2] J. Kenyon, W. A. Ross, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3407; **1952**, 2307.

7 马克达路德-费希尔(MacDonald-Fischer)单糖降解^[1,2]

醛糖和乙硫醇缩合得到硫代缩醛(I), 硫代缩醛(I)用过丙酸氧化为二砒(II), 用氨的水溶液处理二砒则得到低一级的醛糖和双乙硫砒甲烷.



这个反应的产率为 50—70%.

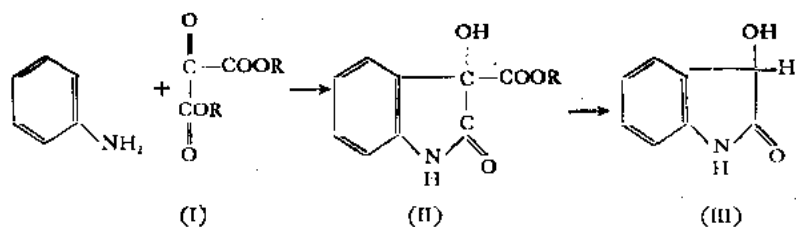
酮糖的硫代缩醛的碳链减少两个碳原子.

参 考 文 献

- [1] D. L. MacDonald, H. O. L. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2087 (1952); *Biochim. Biophys. Acta*, **12**, 203(1953); *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4348(1955).
[2] L. Hough, A. C. Richardson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5561.

8 马蒂内特 (Martinet) 二羟基吡啶合成^[1,2]

芳香胺和丙酮二酸酯 (mesoxalic ester) (I) 作用, 首先生成 2,3-二羟基吡啶-3-羧酸酯 (II), 它在无氧存在条件下水解和脱羧得到二羟基吡啶 (III).



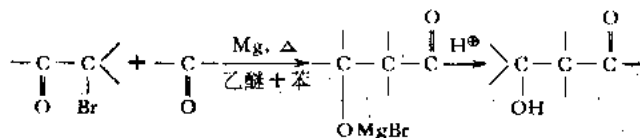
用这个方法亦能合成苯并-2,3-二羟基咪唑。在这个反应过程中若不排除氧,则产物为靛红衍生物。

参 考 文 献

- [1] A. Guyot, J. Martinet, *Compt. Rend.*, **156**, 1625(1913).
 [2] W. C. Sumpter, *Chem. Rev.*, **37**, 472(1945).

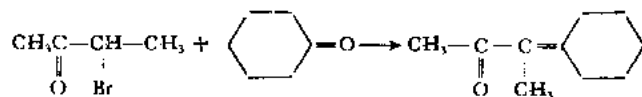
9 马路马格润 (Malmgren) β -羟基酮合成^[1-3]

α -溴代酮和羰基化合物在镁存在下发生缩合作用,将形成的化合物水解得到 β -羟基酮。



各种不同的脂肪族羰基化合物能发生此反应。

用脂环酮一般得到不饱和酮。



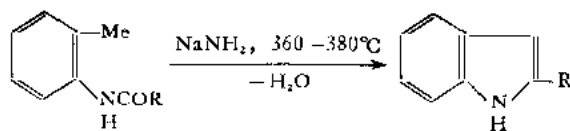
这个反应和列佛尔曼斯基 (Реформатский) 反应的类型相似。

参 考 文 献

- [1] S. Malmgren, *Ber.*, **36**, 2608(1903).
 [2] J. Colonge, S. Grenet, *Bull. Soc. Chim., France*, **1954**, 1304.
 [3] J. E. Du Bois, P. Maroni, D. Ditzler, *Compt. rend.*, **240**, 1993(1955)..

10 马德隆 (Madelung) 咪唑合成^[1,2]

N-酰基邻甲苯胺与强碱(氨基钠或叔丁醇钾)在高温共热,则发生分子内环化作用得到 α -烷基取代咪唑^[3,4]。



如果 N-甲酰基邻甲苯胺发生分子内环化得到咪唑 (R=H)。

亦可得到 5,7 位有烷基取代基的吲哚^[5], 这个方法不能用于制备硝基取代^[6]和卤素取代^[7]吲哚。

这个方法可用来合成 2-(N, N-二甲基氨基甲基)吲哚^[8]。在合成这个化合物时发现氨基钠作为碱时, 得到好的产率, 而用其它碱时则得到较差产率^[8a]后来的工作亦发现所用碱的性质对反应结果有显著影响^[9]。并发现叔丁醇钾能得到最好产率, 特别是含有 N-乙酰基的邻甲基苯胺^[9], 这一结果和以前的报道^[8a]相反。但用其它碱如甲醇钠、乙醇钠、氨基钠、氨基锂或正丁基锂时, 环化产物的产率都很低, 产物发生分解。当 N-酰基邻甲苯胺在苯中或叔丁醇中与 4—8 当量的碱共同回流一个短时间, 能得到好的产率。

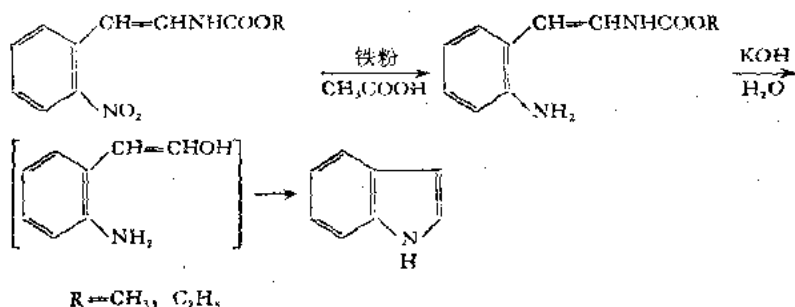
环化反应的温度决定于 N-酰基邻甲苯胺分子中取代基的性质, 如果反应温度过高, 则发生分解, 一般讲, 加热温度高于 N-酰基邻甲苯胺的熔点 5—10°C 以上能得到满意的结果^[9]。

参 考 文 献

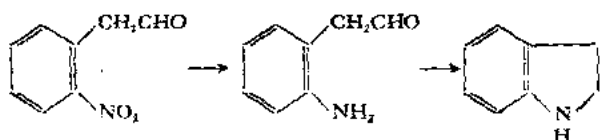
- [1] W. Madelung, *Ber.*, **45**, 1128(1912).
- [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **3**, 16, John Wiley and Sons, New York, 1952.
- [3] G. Gasnati, M. R. Langella, F. Piozzi, A. Ricca and A. Umani-Ronchi, *Gazz. Chim. Ital.*, **94**, 1221 (1964).
- [4] E. Walton, C. H. Stammer, R. F. Nutt, S. R. Jenkins and F. W. Holly, *J. Med. Chem.*, **8**, 204(1965).
- [5] R. J. Sundberg, *The Chemistry of Indoles*, Academic Press, New York, 189, 176, 182, 1970.
- [6] W. E. Noland, L. R. Smith and K. R. Rush, *J. Org. Chem.*, **30**, 3457(1965) footnote 15.
- [7] W. E. Noland, C. Reich, *J. Org. Chem.*, **32**, 828(1967).
- [8] (a) E. C. Kornfeld, *J. Org. Chem.*, **16**, 806(1951).
(b) F. Yoneda, T. Miyamae and Yi Nitta, *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 8(1967).
- [9] R. L. Augustine, A. J. Gustavsen, S. F. Wanat, I. C. Pattison, K. S. Houghton and G. Koletar, *J. Org. Chem.*, **38**, 3004—3011(1973).

11 韦尔曼 (Weerman) 吲哚合成^[1,2]

邻硝基苯乙烯基氨基甲酸酯用乙酸及铁粉还原为相应的邻氨基苯乙烯基氨基甲酸酯,然后用氢氧化钾处理则发生环化作用,得到吲哚。



邻硝基苯基乙醛能发生类似反应。



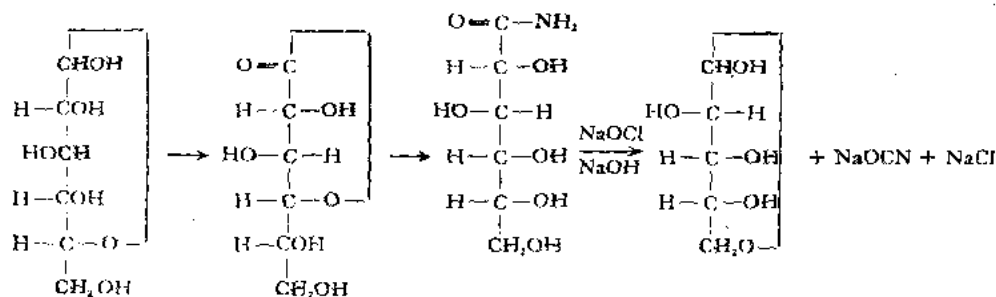
这个方法由于产率低,没有实用价值。

参 考 文 献

- [1] R. A. Weerman, *Trav. Chim.*, **29**, 18(1910). *Ann.*, **401**, 1(1913).
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **3**, 36, John Wiley and Sons, New York, 1952.

12 韦尔曼 (Weerman) 糖醛酰胺降解^[1-6]

单糖醛酸的酰胺用次卤酸钠的水溶液处理时,得到比原来的糖少一个碳原子的醛糖。例如由葡萄糖醛酰胺得到 50% 产率的阿拉伯糖。糖醛酰胺由相应的醛糖用标准的方法制备,醛糖先氧化为糖醛酸内酯,再用氨的醇溶液处理糖醛酸内酯则得到糖醛酰胺。



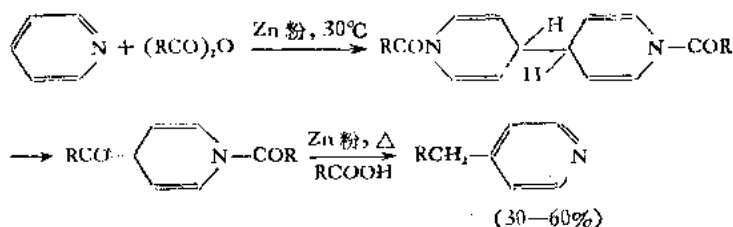
这个降解作用一般适用于 α -羟基羧酸, 例如由苯乙醇酰胺能制备苯甲醛。这个反应类似于羧酸酰胺降解为胺类的反应。

参 考 文 献

- [1] R. A. Weerman, *Rec. trav. Chim.*, **37**, 16(1918).
- [2] E. S. Wallis, J. F. Lane, *Org. Reactions*, **3**, 275(1946).
- [3] R. G. Ault, W. N. Haworth and E. L. Hirst, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1722.
- [4] W. N. Haworth, et al., *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1975.
- [5] C. D. Mason, F. F. Nerd, *J. Org. Chem.*, **16**, 1869(1951).
- [6] C. L. Arcus, B. S. Prydal, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4018.

13 韦包-阿阮斯 (Wibaut-Arens) 吡啶烷基化作用^[1-5]

吡啶用乙酸酐和锌粉或铁粉处理, 继而后用锌粉在相应的羧酸中还原得到 γ -烷基吡啶。



这个反应通过形成离子游离基阶段。

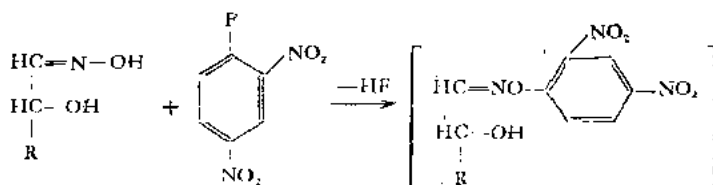
烷基吡啶的产率随 R 的加大而降低。 α -取代吡啶的烷基化作用产率极低或完全不能发生反应。

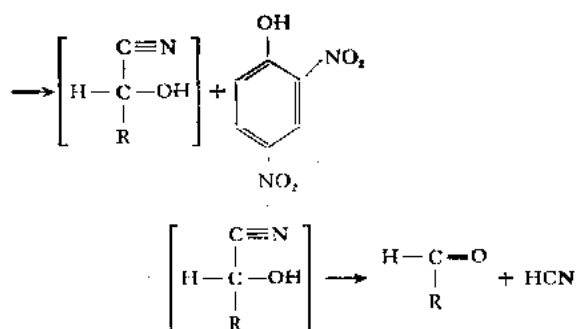
参 考 文 献

- [1] J. P. Wibaut, J. F. Arens, *Rec. trav. Chim.*, **60**, 119(1941), **61**, 59(1942).
- [2] W. Solomon, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 934.
- [3] J. P. Wibaut, *Rec. trav. Chim.*, **66**, 236(1947).
- [4] I. P. Kutney, T. Tabata, *Can. J. Chem.*, **41**, 695(1963).
- [5] A. K. Шейнман, С. И. Суминов, А. Н. Кост, *Усп. химии*, **42**, 1415-1450 (1973).

14 韦安德-娄文弗德 (Weygand-Löwenfeld) 糖脎降解作用^[1-3]

糖脎用 2,4-二硝基氟苯在碳酸氢钠溶液中处理时得到较低一级的糖, 在反应过程中消除一分子 2,4-二硝基酚和氟化氢。这个方法曾用于由相应的高一级糖制备阿拉伯糖、来苏糖、5-硫甲基阿拉伯糖及 2-脱氧-木糖。





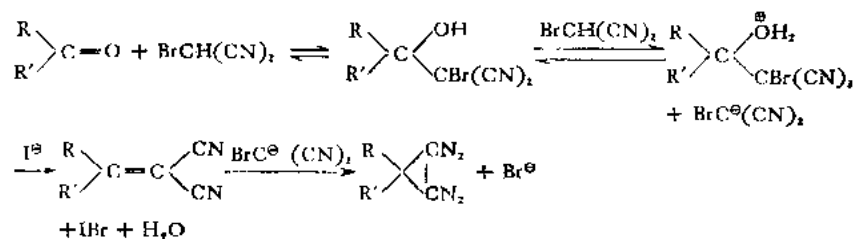
用二氧化碳将生成的氰化氢从反应混合物中带走, 收集并使其转变为氰化银. 称重, 以确定降解反应的进度.

参 考 文 献

- [1] F. Weygand and R. Löwenfeld, *Ber.*, **83**, 559(1950).
 [2] F. Weygand, O. Trauth and R. Löwenfeld, *Ber.*, **83**, 563(1950).
 [3] F. Weygand and H. Woltz, *Ber.*, **85**, 256(1952).

15 韦吉克维斯特 (Wideqvist) 环丙烷衍生物的合成^[1,3,4]

酮或醛类和溴代丙二腈 (bromomalononitrile) 在碘化钾作用下发生分子间缩合作用, 并进一步环化形成四氰基环丙烷衍生物.

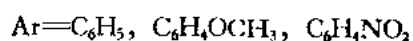
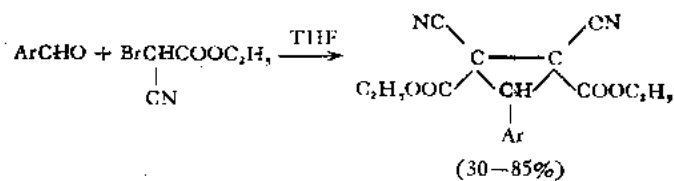


环酮类亦能发生此反应得到螺环化合物^[2],



大环酮(10个碳以上)不能发生此反应.

芳香醛类和溴代氰基乙酸乙酯作用得到取代环丙烷衍生物.



同时形成 10—30% 副产物 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CCOCOC}_2\text{H}_5$.

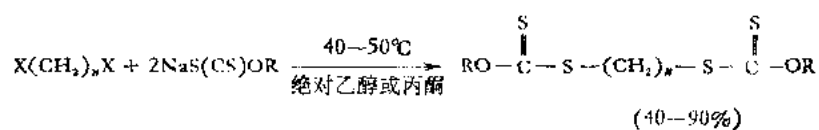


参 考 文 献

- [1] S. Wideqvist, *Ark. Kemi.*, **20B** (4), 8 (1945).
 [2] H. Hast, F. Freeman, *J. Org. Chem.*, **28**, 1220 (1963).
 [3] Н. С. Вульфсон, Ф. Г. Журина, Л. Б. Сенявина, *ДАН СССР*, **157**, 603 (1964).
 [4] Ф. Г. Журина, Н. С. Вульфсон, *Ж. орг. хим.*, **3**, 504 (1967).

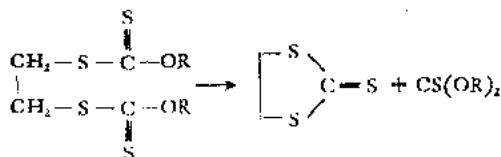
16 韦利节 (Welde) 烷基二黄原酸酯的制备^[1-2]

ω -二卤代烷和烷基黄原酸钠作用得到烷基二黄原酸酯。



R = 异-C₂H₅, C₆H₅CH₂-; X = Cl, Br; n = 2, 3, 4

当温度升高时则发生副反应:

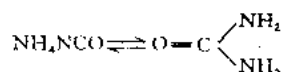


参 考 文 献

- [1] H. Welde, *J. Prakt. Chem.*, **15**, 43 (1877).
 [2] D. Lefort, G. Hugel, *Bull. Soc. Chim.*, France, 1952, 172.

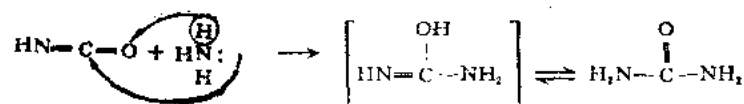
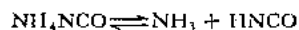
17 韦勒 (Wöhler) 尿素合成^[1-3]

异氰酸钾和硫酸铵的水溶液蒸发时, 首先形成异氰酸铵, 它再重排为尿素。



这个反应为可逆反应, 在溶液中大约含有 5% 的异氰酸铵。

这个重排反应历程还不清楚, 可能为下列过程:



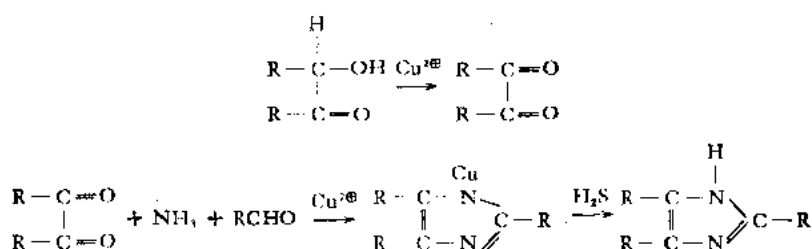
尿素是由无机化合物合成的第一个有机化合物(1828年), 这一合成对于打破当时阻碍化学发展的生命力学说起了重要的作用。

参 考 文 献

- [1] F. Wöbler, *Pogg. Ann.*, **12**, 253 (1828).
 [2] В. И. Кучерявый, *ЖПХ*, **45**, 76 (1972).
 [3] Д. М. Горюковский, *ЖПХ*, **47**, 229—230 (1974).

18 韦登哈根 (Weidenhagen) 咪唑合成^[1]

酮醇类和氨在甲醛或其它脂肪族醛或芳香族醛以及等克分子比的乙酸铜的存在条件下,发生缩合作用得到咪唑, α -羟基羰基化合物在铜离子存在下氧化为 1,2-二酮,它在碱性介质中立即和醛及氨反应得到咪唑衍生物.



用硫化氢处理生成的铜盐能得到游离的咪唑衍生物.

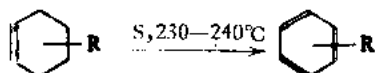
这个方法用于咪唑的合成,例如由安息香及 3-羟基丁酮-2 与甲醛,苯甲醛及呋喃醛作用得到咪唑.

参 考 文 献

- [1] R. Weidenhagen, et al., *Ber.*, **68**, 1953(1935); **70**, 570(1937).

19 韦斯特尔贝格 (Vesterberg) 脱氢芳构化作用^[1,2]

环己烯衍生物和硫共热则发生脱氢作用而形成芳香环.



各种含有环己烯的稠环化合物亦能发生此反应.

和用硒脱氢的方法比较,这个方法得到较低产率的产物.这个反应用于确定高分子脂环化合物的结构,特别是多萜结构的确定.

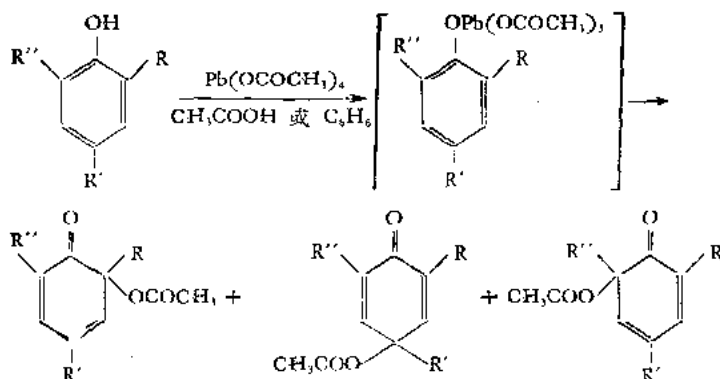
参 考 文 献

- [1] A. Vesterberg, *Ber.*, **36**, 4200(1903).
 [2] I. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, **5**, 345(1922).

20 韦塞来 (Wessely) 酚类氧化为乙酰氧基醌^[1-3]

取代酚类用四乙酸铅的饱和溶液处理,则在发生氧化作用的同时发生乙酰氧基化

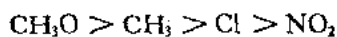
作用。



R=CH₃, C₆H₅, Cl, Br, OCOCH₃, CHO, CN, COOR; R', R''=H, CH₃, C₆H₅, Br

邻和对苯醌乙酸酯的比例决定于取代基的性质，但通常是邻位异构体占优势。副反应产物为二乙酰氧基苯醌及对苯醌。

萘酚发生类似反应。3,5-二取代酚的反应速度决定于取代基的性质，按下列顺序减小：

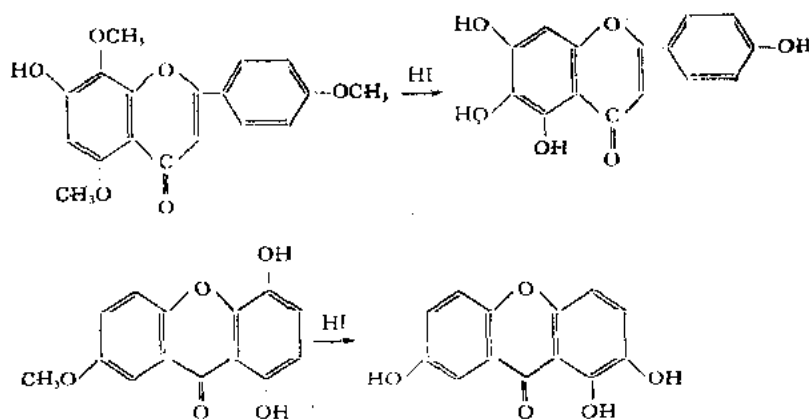


参 考 文 献

- [1] F. Wessely, *Monatsh.*, **81** 811(1950).
- [2] F. Wessely, J. Swoboda, V. Guth, *Monatsh.*, **95**, 649(1964).
- [3] W. A. Bubb, S. Sternbell, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 4499.

21 韦塞来-莫斯尔 (Wessely-Moser) 羟基迁移作用^[1-4]

当黄酮类、氧杂蒽酮类化合物及有关化合物用碘氢酸处理时，得到稳定的异构体。各种化合物的甲醚用碘氢酸脱甲基化时，都观察到这种羟基重排反应。



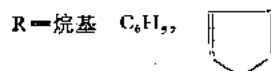
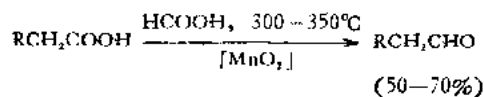
参 考 文 献

- [1] F. Wessely and G. H. Moser, *Monatsh.*, **56**, 97(1930).
- [2] D. M. X. Donnelly, E. M. Philbin, T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4409.
- [3] E. M. Philbin, J. S. Wirski and T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4455.

[4] D. M. X. Donnelly, et al., *Chem. & Ind.*, 1958, 892.

22 扎拜特尔-梅利 (Sabatier-Mailhe) 脂肪族羧酸还原为醛^[1,2]

脂肪族羧酸在金属氧化物 (MnO_2 , Ti_2O_3 , Na_2TiO_3) 存在下用甲酸还原为醛类。



二苯基和烯基乙酸能发生类似还原作用。

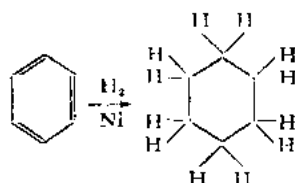
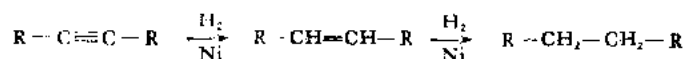
参 考 文 献

[1] P. Sabatier, A. Mailhe, *Compt. rend.*, 154, 561 (1912).

[2] H. Moureau, P. Chovin, M. Brunet, *Bull. Soc. Chim., France*, 15, 96 (1948).

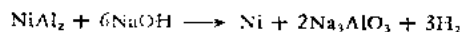
23 扎拜特尔-森德 (Sabatier-Senderens) 催化氢化作用^[1,2]

将不饱和化合物的蒸气和氢气的混合物通过热的高度分散镍粉, 则不饱和化合物被还原。



氧化镍在燃烧管中于 300°C 用氢气流还原为游离金属, 这个催化剂最好是在临用前制备, 并在同一个仪器中进行氢化作用。镍催化剂的效力大小在很大程度上决定于它的分散度, 如果将其散布在载体上, 这样的催化剂常常比纯金属形式更活泼。

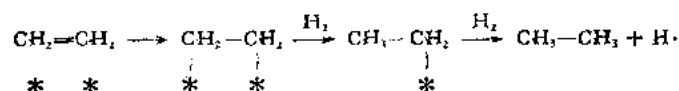
更有效的镍催化剂称为阮尼 (Raney) 镍^[3], 阮尼镍是用含有等量镍和铝的合金, 用氢氧化钠将铝溶掉而得到的高度分散的镍, 用水洗涤后保存在水或醇或其它适宜的溶剂下边备用。阮尼镍比分布在载体上的镍还活泼, 一般在较低温度下应用, 常常是在室温下进行催化还原。阮尼镍催化剂 W-2 是用氢氧化钠处理镍铝合金 (大约 50%) 而得^[4]。



阮尼镍对于酚类化合物如苯酚、间苯二酚邻苯二酚等的氢化作用特别有用。在阮尼镍存在下, 反应温度为 $120-150^\circ\text{C}$, 得到产率高的相应的羟基环己烷。

关于烯烃的催化氢化作用的反应历程, 因为难于研究, 所以还没有完全了解^[5]。通常的两相反应历程^[6]认为是烯烃吸附于金属的表面, 关于这种键连的本质还不清楚^[7], 虽然有许多人企图说明它^[8]。金属通常用星号来表示, 第二步是 H_2 提供一个质子和电子, 形成

烷基游离基, 仍和催化剂以一个键相连, 这一步的另一个产物为 $H\cdot$, $H\cdot$ 再进攻第二个络合物。最后烷基游离基和另一个氢分子反应得到还原产物, 而离开催化剂表面, 同时还生成游离基 $H\cdot$ 。

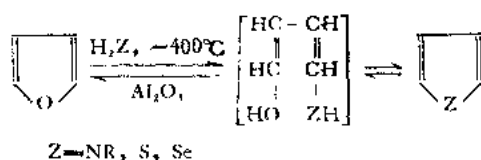


参 考 文 献

- [1] P. Sabatier, J. B. Senderens, *Compt. rend.*, **128**, 1173(1899); **132**, 1254(1907); *Chem. Zentr.* **1899**, I, 1270; *Ann. Chimie* [8], **4**, 344, 355, 367, 415(1905).
 [2] G. Schiller, in *Houben-Weyl-Müller*, **4**, II, 284(1955).
 [3] R. Schröter, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York, vol. I, pp. 61-101, 1948.
 [4] *Org. Syn.*, **III**, 181(1955).
 [5] G. C. Bond, *Quart. Rev. (London)*, **8**, 279-307(1954); H. E. Hoelscher, W. G. Poynter and E. Weger, *Chem. Rev.*, **54**, 575-592(1954); R. L. Burwell, Jr. *Chem. Eng. News*, **44**(34), 56-67 (Aug. 22, 1966).
 [6] I. Horinti and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 1164(1934).
 [7] R. L. Burwell, Jr., K. Schrage, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5234(1965).
 [8] D. W. McKee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1109(1962).

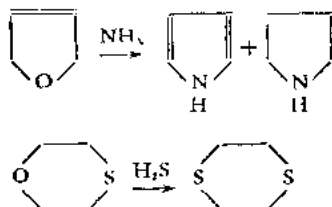
24 尤利也夫 (Юрьев) 杂环化合物相互转变^[1]

当呋喃与氨(或一级胺类)、硫化氢或硒化氢在三氧化铝存在下于气相反应时, 则转变为吡咯、噻吩或硒吩。



呋喃与其它杂环彼此相互转变的产率为~40%, 最低产率~2%。

α -烷基呋喃亦能发生此转变, 六员杂环, 具有一个或两个杂原子的部分或全部氢化的五员及六员杂环化合物亦能发生此反应, 例如:



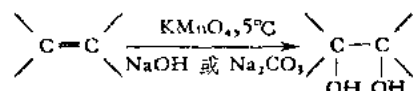
完全氢化的杂环能在较温和条件下转变, 产率可达90%。这个反应能制备难于得到的杂环化合物。

参 考 文 献

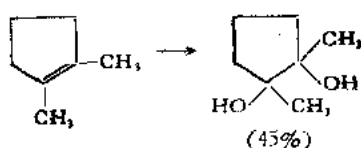
- [1] Ю. К. Юрьев, *ЖОХ.*, **6**, 972, 1669 (1936); **20**, 171, 1493 (1950); **22**, 513 (1952).

25 瓦格纳 (Варнер) 烯类的羟基化作用^[1,2]

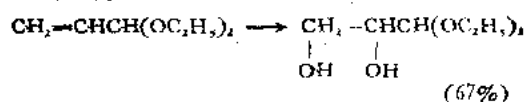
烯类在碱性介质中用高锰酸钾处理则氧化为顺式 α -二醇(羟基化作用):



反应通常在水-有机溶液(丙酮,乙醇,甲基环己烷)中进行,各种各样的烯类化合物能发生羟基化作用,其中包括环烯类,糖类,萜类,甾类等,例如:



不饱和醛类以缩醛形式进行氧化作用。



具有隔离式双键的二烯的氧化形成二乙二醇。

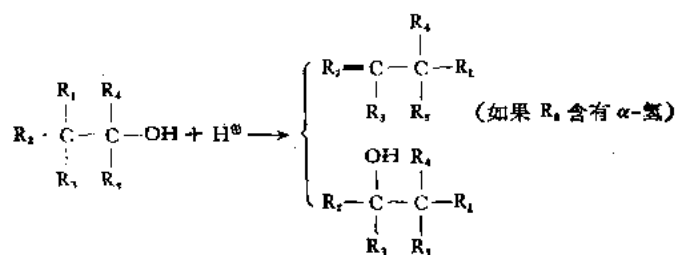
这个方法广泛用于各种化合物结构的研究,亦用于不饱和酸的定性测定。

参 考 文 献

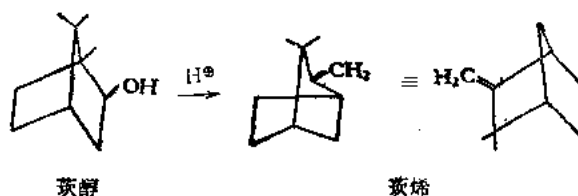
- [1] E. E. Варнер, *ЖРФХО.*, **20**, 72 (1888).
 [2] J. W. Ladburg, C. F. Cullis, *Chem. Rev.*, **58**, 403 (1958).

26 瓦格纳-梅尔魏因 (Варнер-Meerwein) 反频哪酮重排^[1-6]

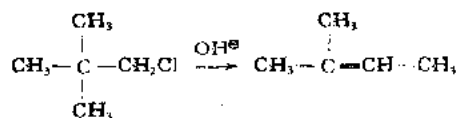
当醇类用酸处理时,生成的产物一般可用简单的取代作用或消除反应来说明,但当在 β -碳原子上有二个或三个烷基或芳基时,则产物经常是经重排得到的。这些重排称为瓦格纳-梅尔魏因反频哪酮重排。



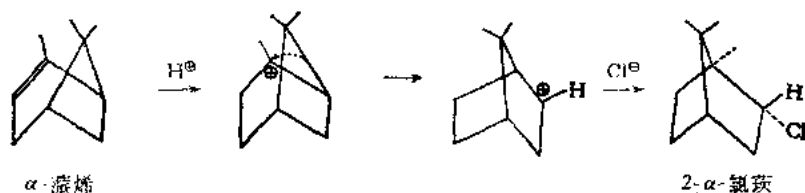
这个重排反应是在研究**莰醇**转变为**莰烯**时发现的^[1]。



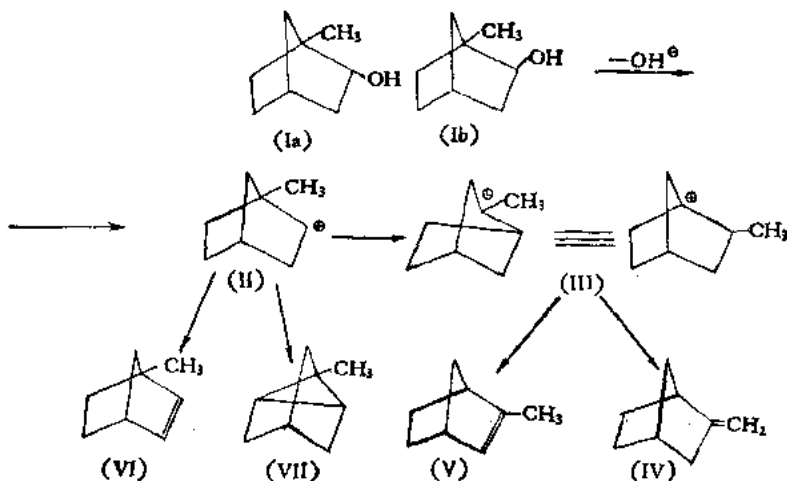
这个重排可用比较简单的体系来表明:



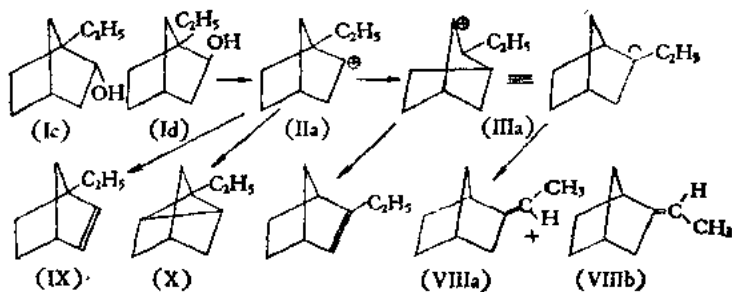
在萜烯类中许多异构化作用都是按这种类型重排进行的, 例如由 α -蒎烯经水化作用得到蒎醇和小茴香醇的反应, 由 α -蒎烯和氯化氢作用生成 2- α -氯蒎都是经过瓦格纳-梅尔魏因反频哪酮重排进行的.



1-甲基-双环庚醇-2 及 1-乙基-双环庚醇-2 用脱水剂 (I_2 , KHSO_4 , 对甲苯磺酰氯) 处理, 得到产物的成分和所用脱水剂的性质及醇的结构有关. 例如由 (Ia, Ib) 脱水得到 2-亚甲基-双环-[2,2,1]-庚烷 (IV), 同时得到不超过 4% 和 25% 的 (VI) 和 (VII)^[7]



当 1-乙基-双环庚醇-2 (Ic 和 Id) 用脱水剂处理时, 实际上只得到 2-亚乙基-双环-[2,2,1]-庚烷 (为顺式及反式异构体的混合物) (VIIIa 和 VIIIb), 同时得到不超过 2% 及 1.5% 的烃类 IX 和 X^[7].

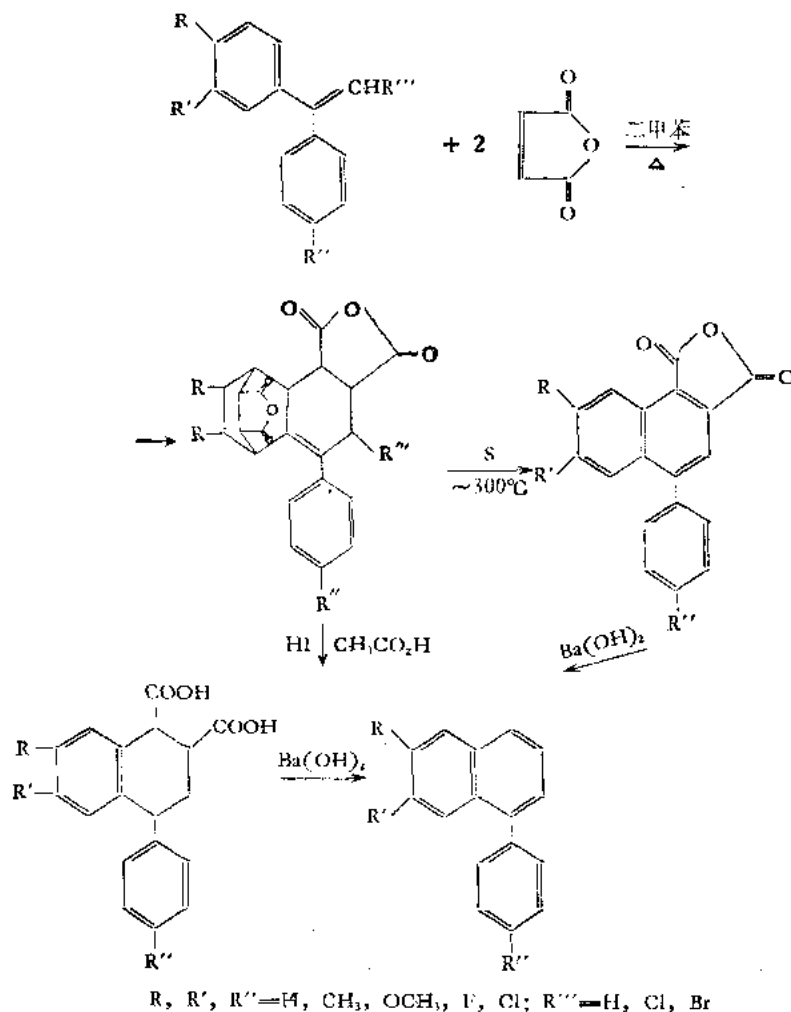


参 考 文 献

- [1] E. E. Wagner, *ЖРХО*, **31**, 680(1899); E. E. Wagner, V. Brinkner, *Ber.*, **32**, 2302 (1899).
- [2] H. Meerwein, et al., *Ann.*, **405**, 129(1914); **417**, 255(1918); **435**, 174(1923); **453**, 16(1927); *J. Prakt. Chem.*, (2), **104**, 289(1922).
- [3] P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*. Interscience Publishers, Inc., New York, vol. 1, pp. 6—15, 1963.
- [4] F. D. Popp, W. E. McEwen, *Chem. Rev.*, **58**, 375(1958).
- [5] D. V. Banthorpe, D. Whittaker, *Quart. Rev. (London)*, **20**, 373(1966).
- [6] C. K. Johnson, C. J. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2514—2523(1974).
- [7] A. A. Бобылева, *Ж. орг. химии*, **10**, 1885—1892 (1974).

27 瓦格纳-耀雷格 (Wagner-Jauregg) 芳基萘的合成^[1,2,4]

顺丁烯二酸酐和 1,1-二芳基乙烯发生 1,4-加成反应,形成的加成化合物在脱氢试剂的作用下发生芳构化作用而形成 1-芳基萘。



当 $R=OCH_3$ 时,顺丁烯二酸酐以较快的速度加成。

1-萘基-1-萘基乙烯能发生类似的反应,形成加成物的产率为 16%,此加成物能转变

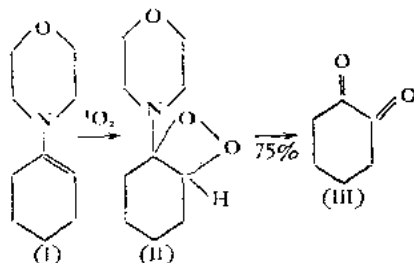
为 1,1-联二萘^[3]。

参 考 文 献

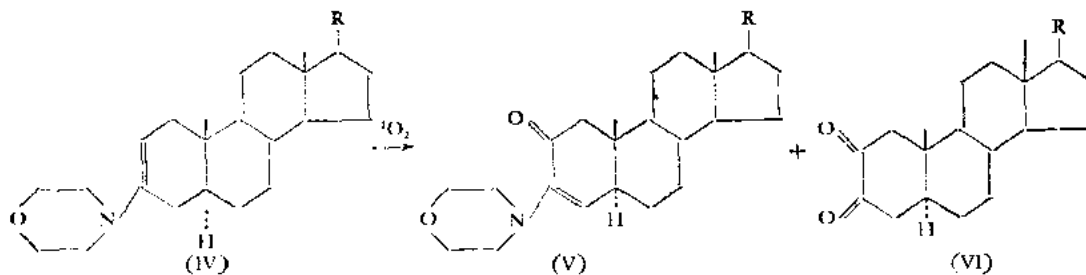
- [1] Wagner-Jauregg T. *Ber.*, **63**, 3213(1930); *Ann.*, **491**, 1(1931).
 [2] F. Bergmann, J. Szmuszkowicz, G. Fawuz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1773(1947).
 [3] F. Bergmann, J. Szmuszkowicz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1777, 1779(1947).
 [4] M. C. Kloetzel. *Org. Reactions*, **4**, 33(1948).

28 瓦斯曼 (Wasserman) 烯胺光氧化制备酮类^[1]

环酮的烯胺类在甲醇溶液中于室温进行光氧化作用得到 α -二酮类, 如果反应在 -78°C 进行, 则能离析中间体环过氧乙烷 (dioxetane), 例如 N-环己烯基吗啉(I)在 25°C 进行光氧化作用得到环己二酮-1, 2(III)。当反应在二甲醚中于 -78°C 进行光氧化作用时, 能离析中间体环过氧乙烷(II), 产率 55%。



3-吗啉基-2-胆甾烯(IV)在 -78°C 进行光氧化作用, 得到 3-吗啉基-3-胆甾烯-2-酮(V)和胆甾二酮-2,3 (VI)的 1:1 混合物。



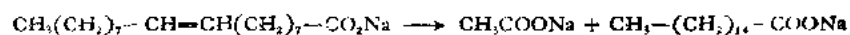
开链酮类的烯胺在此种反应条件下进行光氧化作用, 主要裂解为酰胺和酮。

参 考 文 献

- [1] H. H. Wasserman, S. Terao, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 1735.

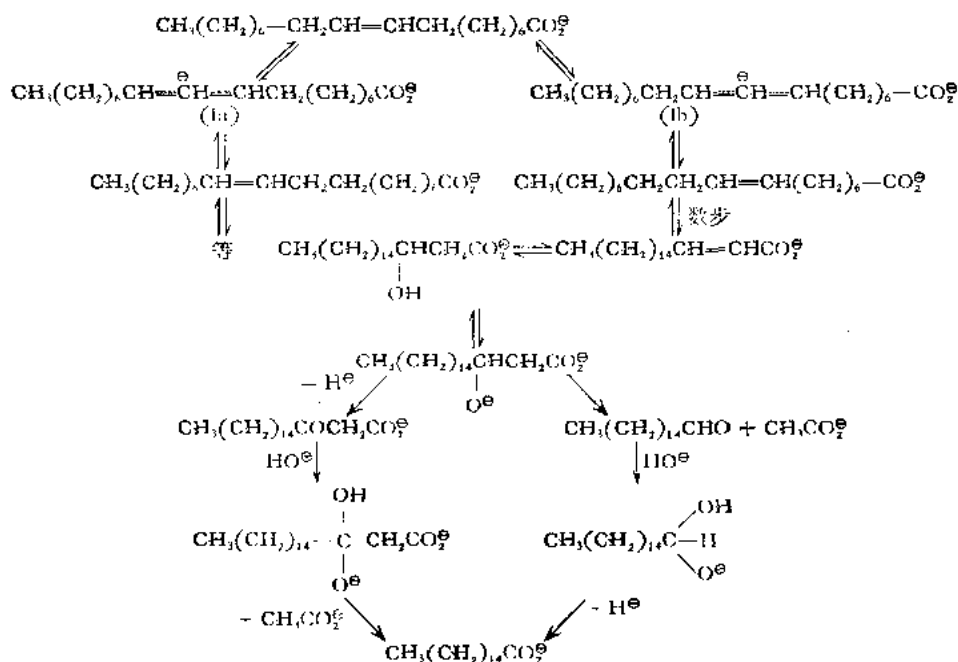
29 瓦瑞特普 (Varrentrapp) 油酸裂解^[1-5]

油酸和碱在 300°C 熔融则裂解为软脂酸及乙酸。



如果 10-十一烯-1-羧酸用碱水溶液在温和条件下处理, 则发生双键的逐步迁移, 而得到各种十一烯-1-羧酸的异构体。

关于这个反应历程的合理解释^[6]为双键能沿脂肪酸链自由迁移, 或移向羧基或离开羧基。当按逆醇醛缩合或逆克莱森类型反应发生裂解时, 则形成 α, β -烯酸。



这个历程第一步是氢氧离子首先从油酸盐的“烯丙基”位置上夺取一个氢原子, 而形成双负离子 (I_a 和 I_b)。 (I_a) 和 (I_b) 再分别按两种途径进行反应。

当用 KOD 进行碱熔融时, 利用核磁共振及质谱鉴定氧化降解产物, 由裂解产物的氧化式样表明在裂解过程中不饱和官能团逐步地迁移^[7]。

参 考 文 献

[1] F. Varrentrapp, *Ann.*, **35**, 196(1840).
 [2] R. G. Ackman, P. Linstead, B. J. Wakefield and B. C. L. Weedon, *Tetrahedron*, **8**, 221(1960).
 [3] A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.*, **63**, 244(1951).
 [4] A. Lüttringhaus, W. Reif, *Angew. Chem.*, **69**, 137(1957); *Ann.*, **618**, 221(1958).
 [5] J. J. A. Blekkingh, H. J. J. Janssen and J. G. Keppler, *Rec. trav. Chim.*, **76**, 35(1957).
 [6] R. G. Ackman, Sir Patrick Linstead, B. J. Wakefield and B. C. L. Weedon, *Tetrahedron*, **8**, 221(1960).
 [7] M. F. Ansell, A. N. Radziwill and B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Ser. C*, **1971**, 1851.

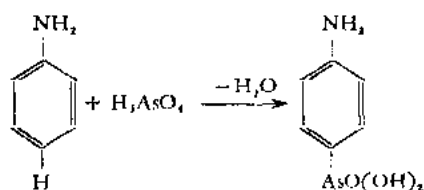
30 贝沙朴 (Béchamp) 砷酸化作用^[1-4]

当芳香族胺类或酚类以及它们的衍生物, 用砷酸处理时, 得到对氨基或对羟基苯砷酸。这个反应称为贝沙朴砷酸化作用。砷酸化作用类似于磺化作用, 但不象磺化作用应用那样普遍, 因为它需要活泼氢原子。

除了苯系外, 这个反应仅能制备一个萘的衍生物, 1-氨基-2-萘砷酸。邻位的甲基使

产率降低。

除了对位取代作用外,亦能发生少量邻位砷酸化作用的副反应。

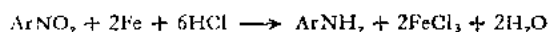


参 考 文 献

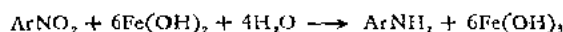
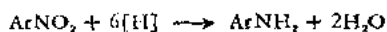
- [1] A. J. Béchamp, *Compt. rend.*, 56, 1172(1863).
- [2] C. S. Hamilton, J. F. Morgan, *Org. Reactions*, 2, 428(1944).
- [3] P. Ehrlich, A. Bertheim, *Ber.*, 40, 3292(1907).
- [4] H. P. Brown, C. S. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 151(1934).

31 贝沙朴 (Béchamp) 硝基芳烃的还原^[1,2]

芳香族硝基化合物用铁及氯化亚铁及稀酸还原为相应的芳香胺。实际操作时,是将铁屑、水和少量的盐酸(理论量的 1/40)和芳香族硝基化合物共热。



这个还原作用的反应历程还不清楚,可能为下列过程:



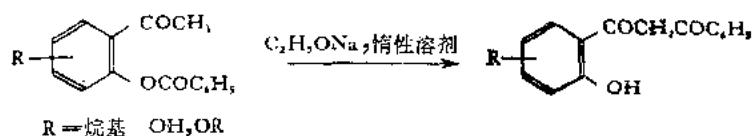
用这个方法还原了结构极不同的芳香族硝基化合物。此还原方法因简单而经济,所以常用于工业上。贝沙朴还原法有时亦用于脂肪族硝基化合物的还原。

参 考 文 献

- [1] A. J. Béchamp, *J. Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 136(1854); *Ann.*, 92, 401(1854).
- [2] *Org. Syn.*, II, 160, 471(1943).

32 贝克-文卡特拉曼 (Baker-Venkataraman) 酯的分子内重排^[1-7]

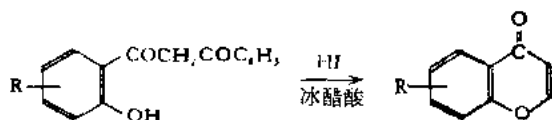
2-苯酰氧基芳基甲基酮在碱的作用下重排为 2-羟基芳基苯酰甲基甲酮。



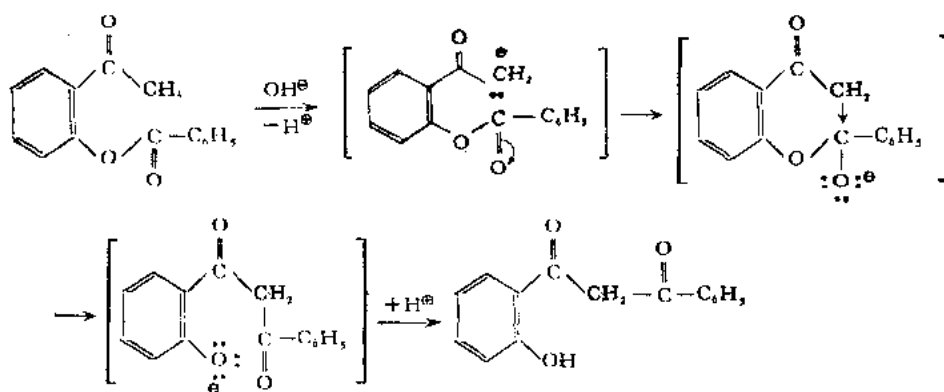
通常用的碱有乙醇钠,碳酸钾, NaNH₂, Na 及氢氧化钠。

这个反应可视为分子内的酯缩合作用。当 R=NO₂ 时不发生重排作用。这个反应除了苯甲酸酯外,亦可利用甲氧基苯甲酸、3,4-二甲氧基苯甲酸以及 α 和 β-萘酸的酯。

这个反应的重要合成意义为 2-羟基芳基苯酰甲基甲酮容易发生环化得到对氧萘酮(色酮)。



反应历程如下:

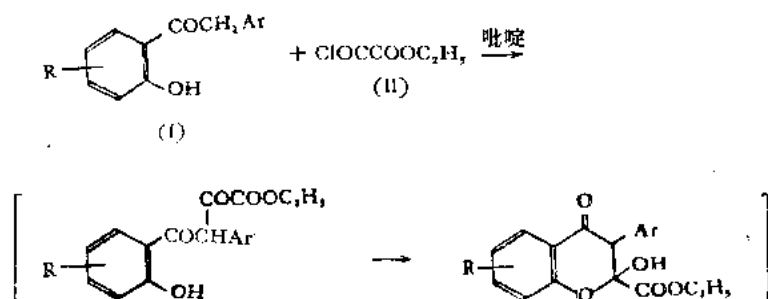


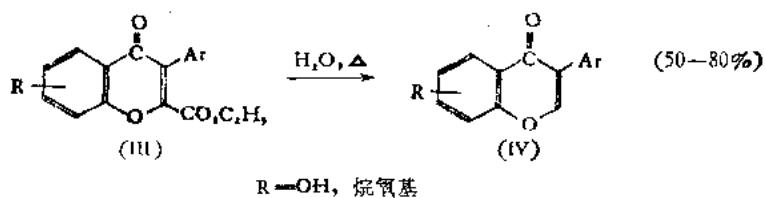
参 考 文 献

- [1] W. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1381; 1934, 1953.
- [2] H. S. Mahal, K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1767; 1935, 868.
- [3] R. Levine, W. C. Fernelius, *Chem. Rev.*, 54, 493(1954).
- [4] W. Rahman, K. T. Nasim, *J. Org. Chem.*, 27, 4215(1962).
- [5] A. V. R. Rao, S. A. Telang, P. M. Nair, *Indian J. Chem.*, 2, 431(1964).
- [6] M. Hautoville, M. Chadenson, J. Chorin, *Compt. rend., Ser. C*, 278, 471—473(1974).
- [7] H. Henecka, in *Houben-Weyl-Müller*, 8, 580(1952).

33 贝克-奥利斯 (Baker-Ollis) 异黄酮合成^[1-3]

邻羟基芳基芳甲基甲酮(I)和乙氧基草酰氯(II)在吡啶存在条件下反应得到化合物(III), 化合物(III)进一步水解脱羧得到异黄酮(IV)。





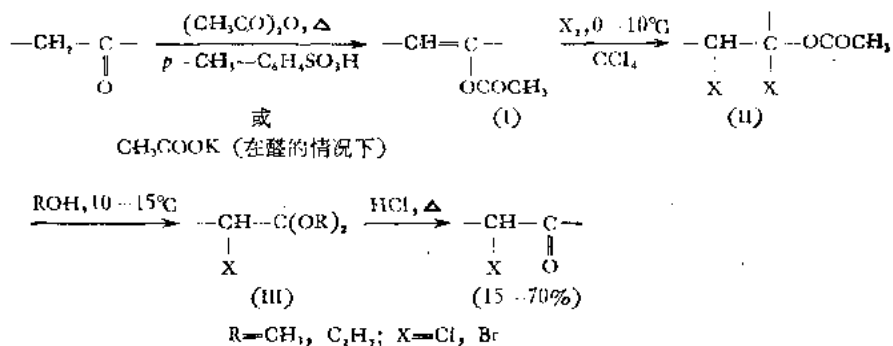
这个方法特别适于制备多羟基取代的和部分烷氧基化的异黄酮。因此可以制备一系列天然的异黄酮。

参 考 文 献

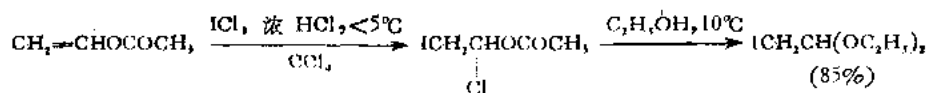
- [1] W. Baker, W. D. Ollis, *Nature* (London), **169**, 706(1952).
 [2] W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1852.
 [3] W. K. Warburton, *Quart. Rev.*, **8**, 79(1954).

34 贝杜基安 (Bedoukian) α -卤代醛酮的合成^[1,2]

酮或醛类和乙酸酐共热 (在对甲苯磺酸或乙酸钾存在条件下) 得到乙酸烯醇酯 (I), (I) 在 CCl_4 中进行卤化转变为 (II), (II) 经醇解得化合物 (III), (III) 经水解得到卤代酮或醛类。



反应停止在醇解阶段, 可得到~70%产率的缩醛。碘代缩醛可借乙酸烯醇酯和氯化碘作用得到

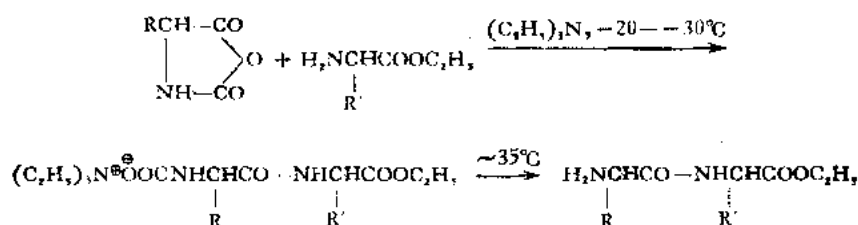


参 考 文 献

- [1] P. Z. Bedoukian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 651 (1944).
 [2] Реакции и методы исследования органических соединений, **14**, 335, Госхимиздат, Москва, 1963.

35 贝利 (Bailey) 肽的合成^[1,2]

氨基酸的N-羧基酐用氨基酸酯在碱存在下进行氨解, 继而脱羧得到肽类。



这个反应可以实现具有一定氨基酸顺序的肽类合成。

改进的方法是将反应在水溶液中 (pH10.2) 于 0°C 进行^[1]。利用游离的氨基酸则肽链的增长不分出中间产物。

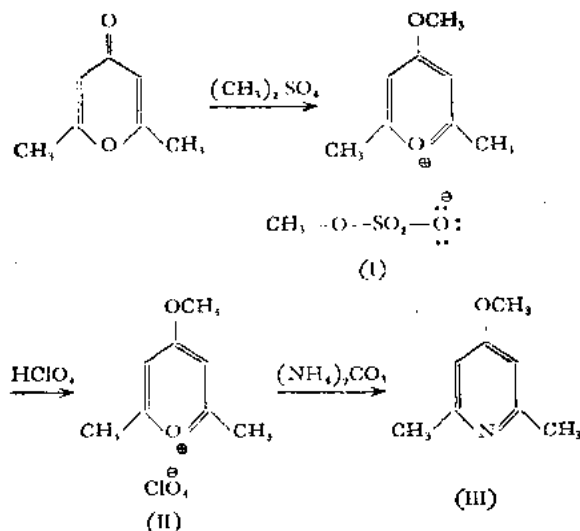
N-羧基酸酐可直接用氨基酸和光气作用得到。

参 考 文 献

- [1] J. L. Bailey, *Nature*, **164**, 889(1949).
 [2] J. L. Bailey, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3461.
 [3] R. G. Denkewalter, *J. Org. Chem.*, **32**, 3415(1967).

36 贝耶尔 (Baeyer) 吡喃酮转化为吡啶^[1-3]

γ -吡喃酮和硫酸二甲酯作用得到产物 (I)，(I) 用高氯酸处理得到 (II)，(II) 用碳酸铵水溶液处理得到 2,6-二甲基-4-甲氧基吡啶 (III)。经过一系列反应由 2,6-二甲基吡喃酮转变为 2,6-二甲基-4-甲氧基吡啶。



许多烷基及芳基噁英鎓盐 (pyrylium salt) 可用此方法转变为相应吡啶盐的衍生物，而这些化合物用其它方法常是极难制备。这个反应容易进行并能得到定量的产率。如果用一级胺及芳香胺处理噁英鎓盐，则得到相应的 N-烷基或 N-芳基吡啶。

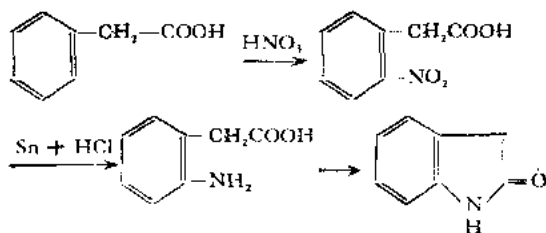
参 考 文 献

- [1] Von Baeyer, A., *Ber.*, **43**, 2337(1910).

- [2] Von Baeyer, A., J. Picard, *Ann.*, **304**, 298(1911); **407**, 332(1914).
 [3] L. F. Cavalieri, *Chem. Rev.*, **41**, 525(1947).

37 贝耶尔 (Baeyer) 羟吡啶合成^[1,2]

苯基乙酸硝化得到邻硝基苯乙酸,用锡及盐酸还原为相应的氨基化合物,邻氨基苯乙酸随即发生环化作用而形成羟吡啶。



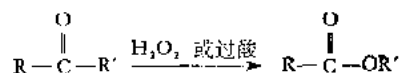
这个方法不能制备 N-烃基羟吡啶。

参 考 文 献

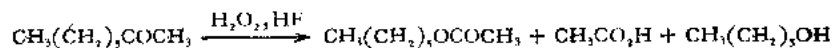
- [1] Von Baeyer, A., *Ber.*, **11**, 582(1878).
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **3**, 133(1952).

38 贝耶尔-菲林格 (Baeyer-Villiger) 醛酮氧化成酯^[14,15]

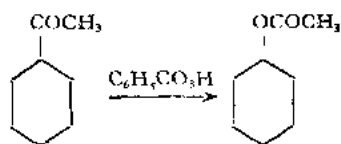
各种不同的醛类或酮类用过氧化氢或过酸在不同介质中进行氧化作用称为贝耶尔-菲林格醛酮氧化成酯作用。



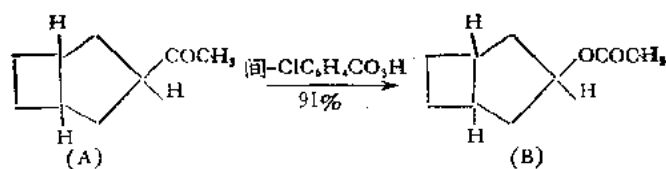
关于饱和脂肪族酮类, $\text{RCH}_2\text{COCH}_2\text{R}'$ 类型的简单酮只有一个例子即甲基正己基酮用过氧化氢及氢氟酸处理得乙酸正己酯和其水解产物^[1]。



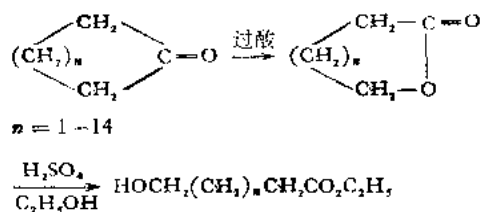
当酮类的羰基最少和一个二级碳原子相连时,用过酸处理时形成酯类。关于脂环甲基酮由甲基环丁基酮到甲基环庚基酮,用过苯甲酸氧化时得到乙酸酯的产率从 58% 到 78%^[2]。



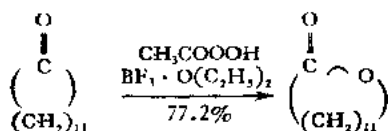
甲基酮(A)用间氯过苯甲酸氧化得到 91% 产率的乙酸酯(B)^[16]。



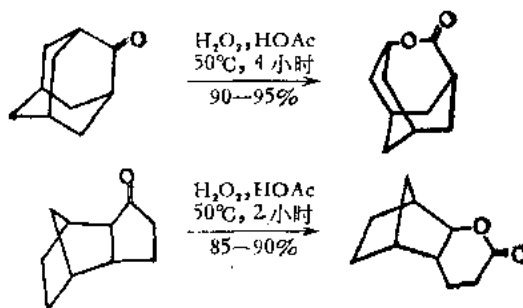
脂环酮中由环丁酮到环十七酮 ($n = 14$)^[3-5] 能被过酸氧化得内酯。



例如在三氟化硼乙醚存在下用过乙酸氧化大环酮得到好产率的内酯^[17]。



印度化学家^[18]发现过氧化氢在乙酸中的这种较便宜的试剂作为贝耶尔-菲林格醛酮氧化成酯的氧化试剂是符合要求的。特别用于多环酮类如金刚烷酮 (adamantanone) 和三环[5,2,1,0^{2,6}]癸酮-3 的氧化。

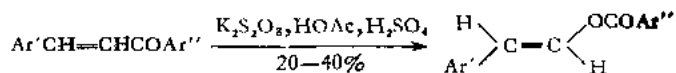


二芳基酮用过酸氧化时形成酯类或其水解产物,虽然这个反应具有较小制备价值,但它对于确定多取代二苯甲酮和烷基芳基酮的结构提供了方便的方法^[6]。

α, β -不饱和酮生成烯醇酯,例如苯亚甲基丙酮用过乙酸氧化主要得到烯醇酯。



又例如查耳酮 (Chalcone) 用过硫酸钾(在乙酸中)氧化能发生正常的贝耶尔-菲林格氧化作用,产物的双键具有反式构型^[20]。

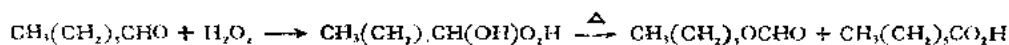


当 α, β -不饱和酮在碱性溶液中用过氧化氢处理时,生成环氧酮^[7-9]。

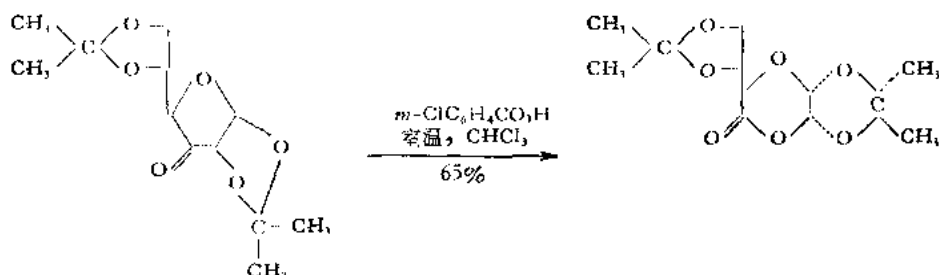
二酮类在惰性溶剂中反应时得到酸酐。但在碱性或酸性介质中一般得到好产率的羧

酸.

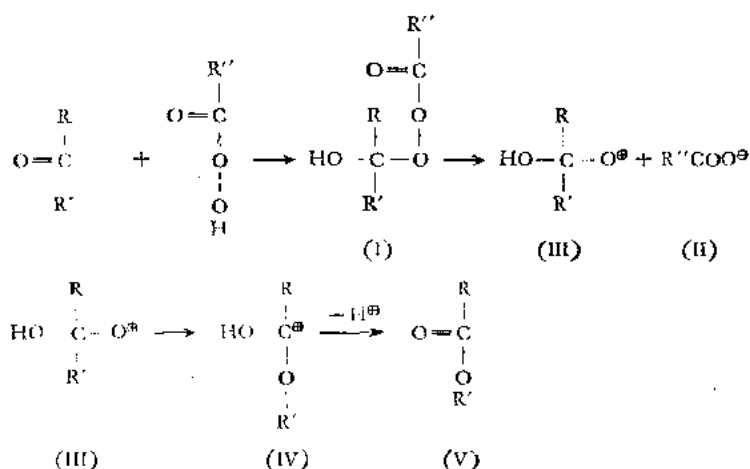
脂肪族和芳香族醛类用过酸处理时,一般得到羧酸^[10-13]. 脂肪族醛类在中性介质中用过氧化氢处理时,得到羟基化过氧化物 (hydroxyhydroperoxide), 这个过氧化物受热很容易重排为相应的羧酸和低一级醇的甲酸酯的混合物.



糖类能用间氯过苯甲酸氧化^[19], 例如:



关于贝耶尔-菲林格醛酮氧化成酯的反应历程可能是过酸在酸催化作用下和羰基双键加成生成(I), 过氧化物(I)分解为羧酸的负离子(II)和正离子(III), 正离子(III)重排为碳正离子(IV), 碳正离子(IV)失去一个质子而得到酯(V).



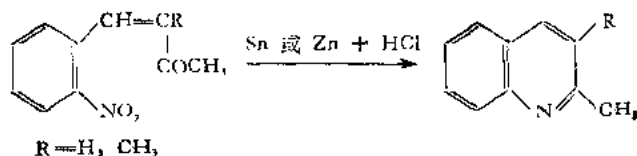
参 考 文 献

- [1] M. Hudlický, *Chem. Listy.*, **45**, 380—386(1950). *C. A.*, **47**, 8012(1953).
- [2] S. L. Friess, Rex Pinson Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1302(1952).
- [3] S. L. Friess, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2571(1949).
- [4] S. L. Friess, P. E. Frankenburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2679(1952).
- [5] L. Ruzicka, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, **11**, 1159(1928).
- [6] A. Ballo, L. Almirante, *Ann. Chim. (Rome)*, **41**, 421—4(1951); *C. A.*, **46**, 2518(1952).
- [7] E. P. Kohler, N. K. Richtmeyer and W. P. Hester, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 213(1931).
- [8] L. F. Fieser, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 3216(1939); **62**, 2866(1940).
- [9] L. B. Barkley, W. S. Knowles, M. W. Farrar and H. Roffelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4110(1953).
- [10] J. D'Aus, A. Kneip, *Ber.*, **48**, 1136(1915).
- [11] H. Wieland, D. Richter, *Ann.*, **495**, 284(1932).
- [12] G. D. Lubarsky, M. J. Kagan, *J. Phys. Chem.*, **39**, 847(1935).

- [13] J. Ross, A. I. Gebhart and J. F. Gerecht, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1275(1945).
 [14] C. H. Nassall, *Org. Reactions*, **9**, 73—106(1957).
 [15] В. Н. Белов, Л. А. Хейфиц, С. И. Вирезуб, Реакция и методы Исследования Органических Соединений, **12**, Госхимиздат Москва, 7, 1961.
 [16] J. Meinwald, J. J. Tufaricello and J. J. Hurst, *J. Org. Chem.*, **29**, 2914(1964).
 [17] B. D. Mookherjee, R. W. Trenkle and R. R. Patel, *J. Org. Chem.*, **37**, 3846(1972).
 [18] G. Mehta, P. N. Pandey, *Synthesis*, **1975**, 404.
 [19] P. Köll, B. Dürrfeld, U. Wolfmeier and K. Hcyus, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 5081.
 [20] D. N. Dhar, R. C. Munjal, *Synthesis*, **1973**, 542.

39 贝耶尔-德维森 (Baeyer-Drewsen) 喹啉合成^[1,2]

邻硝基苯乙烯基甲基酮用锡或锌及盐酸还原,则发生环化作用而形成喹啉。



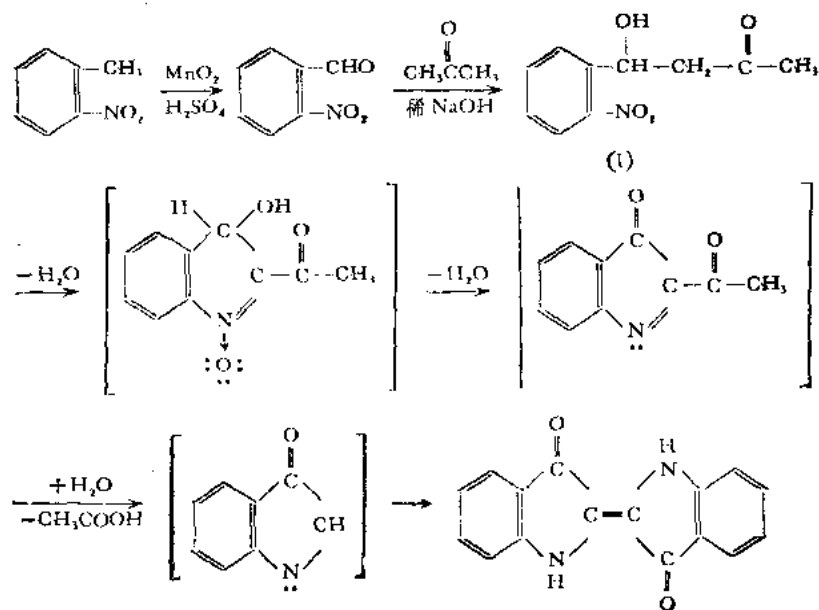
邻硝基亚苄基丙酮酸还原得到喹啉甲酸-2。

参 考 文 献

- [1] Von Baeyer, V. Drewsen, *Ber.*, **15**, 2682(1882).
 [2] R. H. Manske, *Chem. Rev.*, **30**, 130(1942).

40 贝耶尔-德维森 (Baeyer-Drewsen) 靛蓝合成^[1,2]

邻硝基苯甲醛和丙酮用稀氢氧化钠水溶液处理得到醇醛缩合产物 (I), (I) 在碱的水溶液中加热则转变为靛蓝。这个方法过去曾暂时用于工业生产,但因价格昂贵而停止使用。然而迄今仍用作邻硝基苯甲醛的鉴定方法。

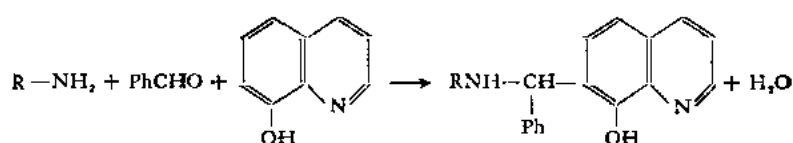


参 考 文 献

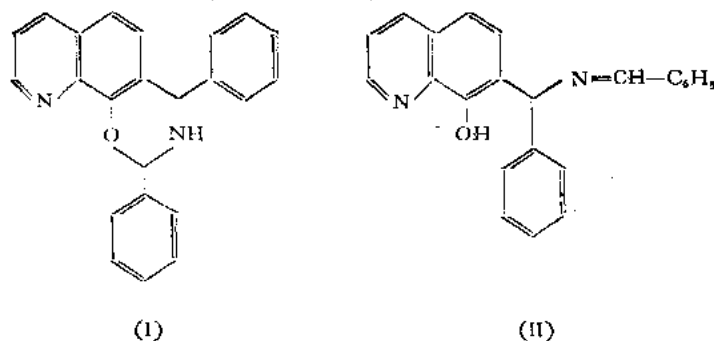
- [1] Von Baeyer, A., V. Drowsen, *Ber.*, 15, 2856(1882).
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 3, 254(1952).

41 贝特 (Betti) 氨基苯甲基化作用^[1-4]

酚类和芳香醛及一级胺作用得到 α -氨基苯甲酚类的反应称为贝特氨基苯甲基化作用。这个反应为氨甲基化作用的一种特殊情况。从形式上来看和醇醛加成相同，酚和萘酚代表酸性的 C-H 亚甲基组分，醛或醛和胺代表羰基组分。这个反应亦能应用于杂环体系，例如苯胺和苯甲醛与 8-羟基喹啉反应得到 7-(α -苯胺基苯甲基)-8-羟基喹啉。



8-羟基喹啉与苯甲醛和氨的贝特反应没得到二氢化氧氮杂苝 (dihydrooxazine) (I)，而是得到羟基亚胺的衍生物^[5](II)。

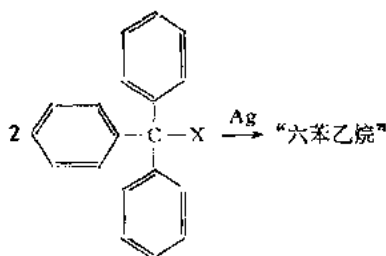


参 考 文 献

- [1] M. Betti, *Gazz. Chim. Ital.*, 30, II, 301(1900); 31, II, 170, 191(1901); 33, II, 2, 17, 27(1903); 36, II, 392(1906).
 [2] J. P. Phillips, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 4306(1953); 77, 5504(1955); *J. Org. Chem.*, 19, 907(1954); 21, 692(1956).
 [3] J. P. Phillips, *Chem. Rev.*, 56, 286(1956).
 [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 4, 144(1952).
 [5] H. Möhrle, Ch. Müller, D. Wendisch, *Chem. Ber.*, 107, 2675—2682(1974).

42 冈伯格 (Gomberg) 三苯甲基游离基^[1,2]

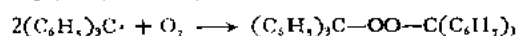
卤代三芳基甲烷在苯或类似的惰性有机溶剂中用银或汞等金属处理得到“六苯乙烷”。



“六苯乙烷”在溶液中部分离解为游离基，例如“六苯乙烷”的苯溶液呈显黄色，若迅速地振荡，则由于和空气接触而颜色消失，过几秒钟后黄颜色又出现，再振荡时黄颜色又消失，这样消失又出现反复多次。并从溶液中分出三苯甲基的过氧化物，熔点 185°C，由这个实验我们得到这样一个结论，即“六苯乙烷”在溶液中仅部分地离解为游离基，并且为可逆过程。



当溶液中的游离基和空气中的 O_2 作用时，则形成过氧化物：



有多少“六苯乙烷”离解为游离基，则形成相应量的过氧化物，当将这个溶液放置时，则“六苯乙烷”又部分离解为游离基，并达到平衡，而颜色又出现。

当将“六苯乙烷”溶液冷却到 -190°C 时，则黄颜色消失，并且在此温度下不能和空气中的氧作用。

“六苯乙烷”离解为游离基的程度主要决定于芳基的性质，一般随价电子云的分散可能性增大而加大。例如六对硝基苯乙烷在 0.1M 苯溶液中在 25°C 有 63% 离解。这是由于硝基的存在使游离基上未成对电子云分散的可能性显著地增大。当“六苯乙烷”的苯核上有取代基时，不管是吸引电子或排斥电子的原子或原子团都使离解度增大，见表 1。

“六苯乙烷”离解为游离基的程度亦决定于温度和浓度。例如“六苯乙烷”的 1% 苯溶液在 20°C 仅有 2—3% 离解为三苯甲基游离基，但在 80°C 有 25—30% 离解为游离基。

表 1 邻、间、对取代基对“六苯乙烷”离解度的影响(在 0.1M 苯溶液中, 25°C)

X	$[\text{CX}_3]_t$
C_6H_5-	2.8
对-F- C_6H_4	5.2
对- NO_2 - C_6H_4	63
对- CH_3O - C_6H_4	42.5
间- CH_3O C_6H_4	8.5

关于三苯甲基游离基的二聚体结构不是像冈伯格所提出的六苯乙烷结构，经核磁共振谱研究表明，为醌式结构^[3-6]：



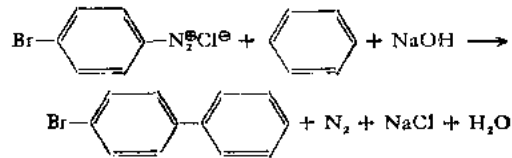
由三苯甲基游离基的构型很容易看出，两个巨大的游离基很难彼此接近而形成六苯乙烷，而是以较小空间要求的方式形成醌式二聚体。

参 考 文 献

- [1] M. Gomberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **22**, 757(1900).
 [2] В. Д. Шоале, Э. Г. Розанцев, *УСН. хими*, **42**, 2176 (1973).
 [3] H. Lankamp, W. Th. Nauta and C. MacLean, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 249.
 [4] H. Volz, W. Lotsch and H. W. Schnell, *Tetrahedron*, **26**, 5343(1970).
 [5] J. M. McBride, *Tetrahedron*, **30**, 2009(1974).
 [6] H. Takeuchi, T. Nagai and N. Tokuya, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **44**, 753—(1971).

43 冈伯格 (Gomberg) 联芳基合成

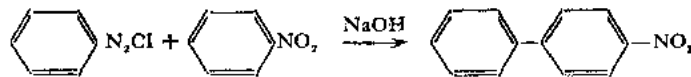
当重氮盐的酸性溶液用氢氧化钠或乙酸钠的水溶液处理时, 则发生芳香基的偶联反应, 这个反应称为冈伯格联芳基合成^[7-8].



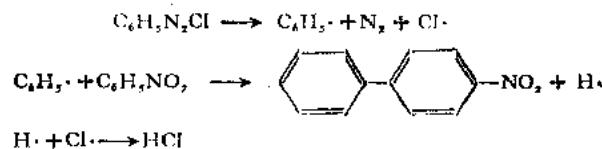
这个反应的一般操作是滴加 15—40% 氢氧化钠水溶液于充分搅拌的重氮盐和芳香烃液体的冷混合物中.

这个反应能应用于各种类型芳香环, 包括二茂铁^[3]和醌类. 由于重氮盐能发生许多副反应, 所以产率不高, 通常低于 40%.

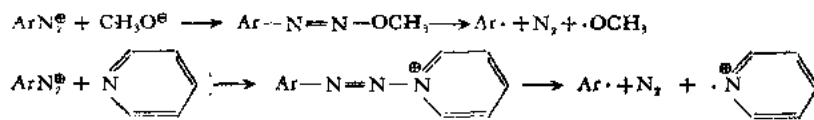
氯代重氮苯当用硝基苯处理时得到对硝基联苯:



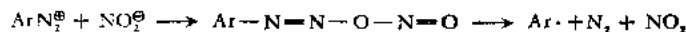
这个反应认为是游离基反应历程:



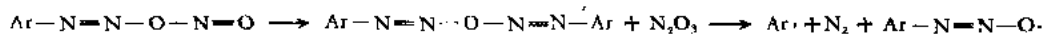
例如有人提出芳香重氮盐在甲醇^[6]或吡啶^[9]中发生均裂分解.



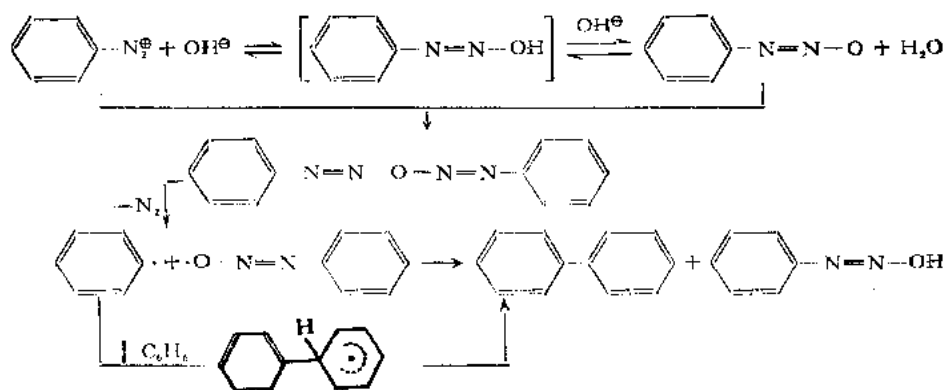
当芳香重氮盐溶液加入亚硝酸钠的二甲亚砷溶液中时, 则重氮盐立即分解放出氮, 亦提出为均裂历程^[10].



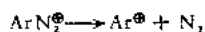
或



芳香重氮盐在非质子极性溶剂(二甲亚砷)中加入季铵碱, 发现亦为均裂历程.



但亦有人认为不是均裂历程,为异裂历程。芳香重氮盐在非质子极性溶剂中分解放出氮,在动力学研究的基础上提出形成芳基正离子中间体^[11,12]。



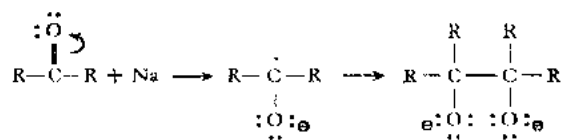
参 考 文 献

- [1] W. E. Bachmann, R. A. Hoffman, *Org. Reactions*, **2**, 224—261(1944).
- [2] O. C. Dermer, M. T. Edmison, *Chem. Rev.*, **57**, 77—122(1957).
- [3] D. F. DeTar, *Org. Reactions*, **9**, 411(1957).
- [4] E. Bamberger, *Ber.*, **28**, 403(1895); **30**, 366(1897).
- [5] M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 2339(1924).
- [6] M. Gomberg, J. C. Fernert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1372(1926).
- [7] D. H. Hey, W. A. Waters, *Chem. Rev.*, **21**, 178(1937).
- [8] D. F. DeTar, M. N. Turetzky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1745(1955); **78**, 3925(1956).
- [9] R. A. Abramovitch, J. G. Saha, *Tetrahedron*, **21**, 3297(1965).
- [10] M. Kobayashi, H. Minato, N. Kobori and E. Yamada, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **44**, 3152(1971).
- [11] K. Ishida, N. Kobori, et al., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 285(1970).
- [12] M. Kobayash, H. Minato, et al., *ibid.*, **43**, 215(1970).

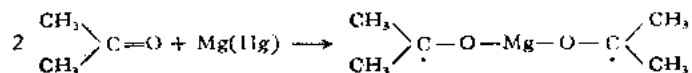
44 冈伯格-巴克曼 (Gomberg-Bachmann)

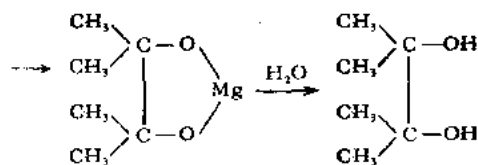
邻二叔醇 (频哪醇) 合成^[6]

醛类和酮类用活泼金属如钠、镁或铝还原可合成邻二叔醇,芳香族酮类比脂肪族酮类得到较好的产率。亦可用其它还原试剂还原,包括电化学和光化学方法。用 Mg-MgI₂ 混合物进行还原称为冈伯格-巴克曼邻二叔醇合成。有许多反应能用钠还原,发生电子的直接转移,酮或醛转变为酮负离子游离基 (ketyl), 它再偶联:



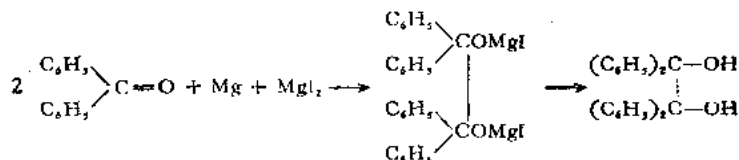
干燥的丙酮用镁汞齐还原得到 2,3-二甲基丁二醇-[2,3],产率 50%。



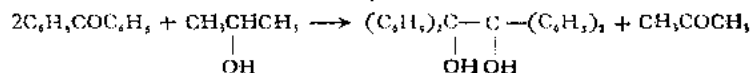


后经改进用普通丙酮代替干燥化合物^[1]。其它脂肪族酮亦能得到邻二叔醇，但产率一般不好。

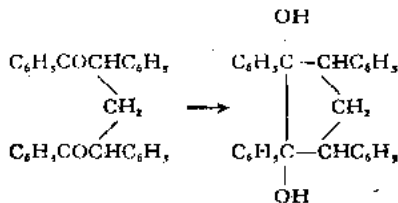
芳香族酮类更容易被还原，例如二苯甲酮的还原：



已经证明在酮负离子游离基系列中形成双游离基^[2]。许多芳香酮类曾用异丙醇还原为相应的频哪醇，这个还原反应是将酮和醇的溶液暴露于日光来实现^[3]。例如用这个方法得到95%产率的苯频哪醇^[4]。



适当结构的二酮能得到环状频哪醇，例如1,3-二苯甲酰基-1,3-二苯基丙烷用锌及乙酸还原^[5]。

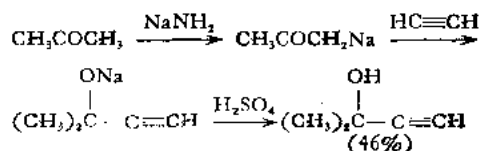


参 考 文 献

- [1] J. E. Weber, A. D. Boggs, *J. Chem. Education*, **29**, 363(1952).
- [2] N. Hirota, S. I. Wiessman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3533(1961).
- [3] V. Franzen, *Ann.*, **633**, 1(1960).
- [4] *Org. Syn.*, **II**, 71(1943).
- [5] N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. I. Becker and P. E. Spoerri, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2283(1953).
- [6] M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 236(1927).

45 内夫 (Nef) 酮乙炔化作用

乙炔钠和羰基双键加成生成炔醇的反应称为内夫酮乙炔化作用^[1-4]。例如丙酮的烯醇式钠盐和等克分子的乙炔作用^[2]。



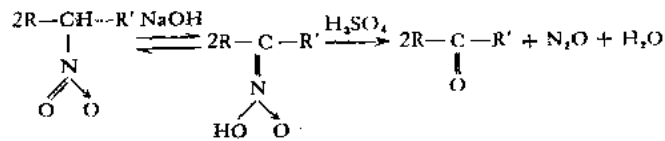
苯乙酮和苯基乙炔钠在醚溶液中发生类似的反应。

参 考 文 献

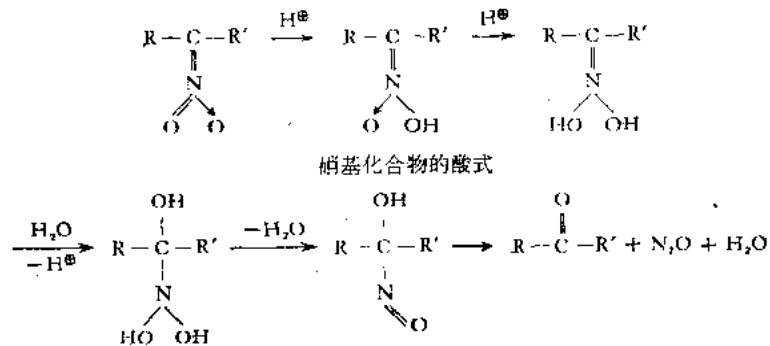
- [1] J. U. Nef, *Ann.*, **308**, 281(1899).
 [2] *Org. Syn.*, **III**, 320(1955).
 [3] C. D. Hurd, W. D. McPhee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 239(1947).
 [4] W. Grosschuh, A. O. Mebane, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2062(1949).

46 内夫 (Nef) 酸式硝基烷的裂解

一级或二级脂肪族硝基化合物的盐用硫酸处理分别得到醛或酮, 这个反应称为内夫酸式硝基烷裂解^[1,2,5-11].

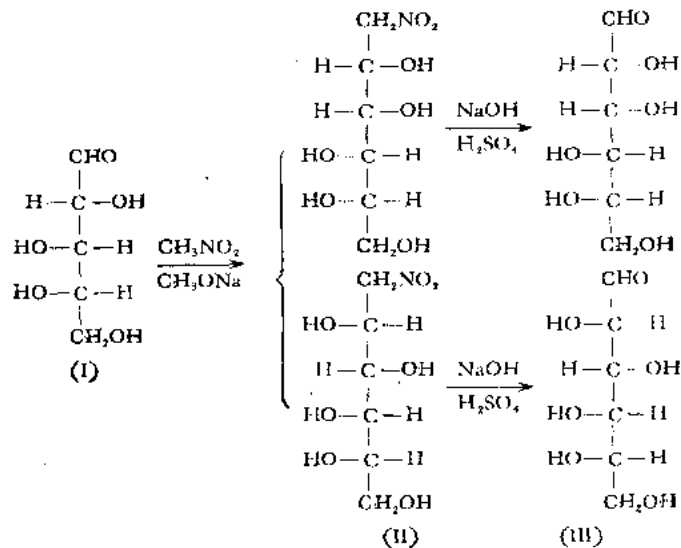


三级脂肪族硝基化合物不能发生这个反应, 因为它不能转变为酸式硝基。这个反应历程可能如下^[3]:

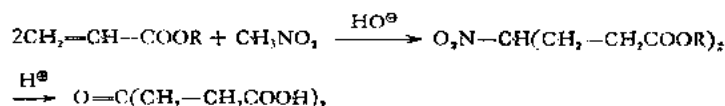


动力学研究表明水进攻质子化的酸式可能是慢步骤。

已发现这个方法在糖的领域有特殊的用途^[12]。例如由戊糖转变为己糖, 戊糖首先和硝基甲烷作用得到 (I), 用硫酸处理这个加成产物的钠盐得到己糖 (III)。



利用这个反应可以合成 γ -酮酸.



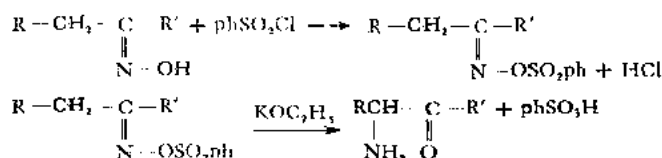
用 KMnO_4 处理脂肪族硝基化合物的酸式盐能使内夫酸式硝基烷的裂解得到较好的产率^[4].

参 考 文 献

- [1] W. E. Noland, *Chem. Rev.*, **55**, 137—155(1955).
 [2] J. U. Nef, *Ann.*, **280**, 263(1894).
 [3] M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2510(1957).
 [4] H. Shochter, F. T. Williams, Jr., *J. Org. Chem.*, **27**, 3699(1962).
 [5] K. Johnson, E. F. Degering, *J. Org. Chem.*, **8**, 10(1943).
 [6] H. B. Hass, E. F. Riley, *Chem. Rev.*, **32**, 398(1943).
 [7] J. C. Sowden, H. O. L. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1312(1944); **67**, 1713(1945); **69**, 1963(1947).
 [8] Von Schickh, O., *Angew. Chem.*, **62**, 555(1950).
 [9] Von Tamelen, E. F., R. J. Thiede, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2615(1952).
 [10] F. Boberg, A. Kieso, *Ann.*, **626**, 71(1959).
 [11] F. Boberg, G. R. Schultze, *Ber.* **90**, 1215(1959).
 [12] M. B. Perry, et al., *Can. J. Chem.*, **51**, 3039—3043(1973).

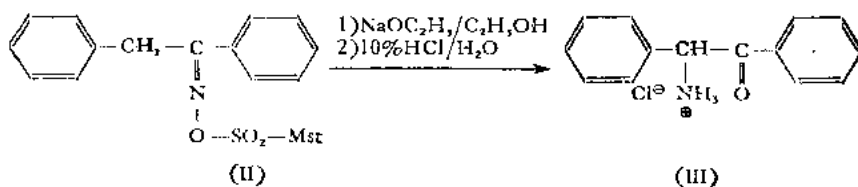
47 内本 (Neber) 脞重排为氨基甲基酮

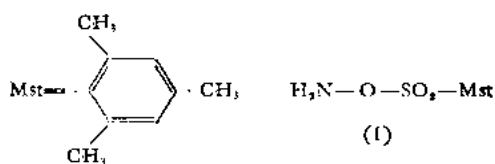
酮脞的对甲苯磺酸酯用乙醇钾或吡啶处理得到 α -氨基酮, 这个反应称为内本脞重排为氨基甲基酮^[21].



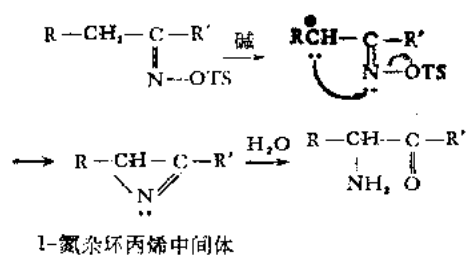
R 通常为芳香基, 但 R 为烷基或氢时也能发生反应. R' 可以是芳香基或烷基但不能是氢原子. 这个反应的副反应为比克曼脞重排为酰胺.

当酮类与 O-1,3,5-三甲基苯磺酰基羟胺 (I) 在二氯甲烷中于室温反应得到 O-1,3,5-三甲基苯磺酰脞 (II)^[6], 化合物 (II) 悬浮于绝对乙醇中, 加入乙醇钠的醇溶液, 在 0℃ 猛烈搅拌, 然后用 10% 盐酸处理, 得到内本重排产物 (III)^[21]. 例如:





内本脞重排为氨基甲基酮的反应历程如下:



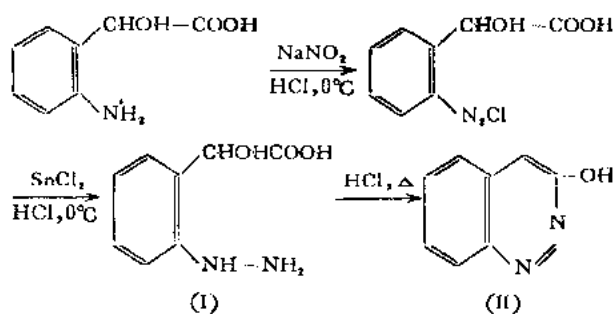
这个反应历程的最好证明是中间体1-氮杂环丙烯的分离^[4]。这个重排反应和比克曼重排不同，是无立体性的差别的^[5]，顺式脞和反式脞都得到同样产品。上述反应历程共有三步，最后一步为亚胺的水解。

参 考 文 献

- [1] P. W. Neber, A. Friedolsheim, *Ann.*, **449**, 109(1926).
- [2] C. O'Brien, *Chem. Rev.*, **64**, 81—89(1964).
- [3] D. J. Cram, M. J. Hatch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 33(1953); M. J. Hatch, D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 38(1953).
- [4] P. W. Neber, A. Burgard, *Ann.*, **493**, 281(1932); R. F. Parcell, *Chem. Ind. (London)*, **1963**, 1396.
- [5] H. O. House, W. F. Berkowitz, *J. Org. Chem.*, **28**, 2271(1963).
- [6] L. A. Carpino, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3133(1960).
- [7] Y. Tamura, H. Fujiwara, K. Sumoto, M. Ikeda and Y. Kita, *Synthesis*, **1973**, 215—216.

48 内本-博斯尔 (Neber-Bossel) 3-羟基-1,2-二氮杂萘合成^[1-3]

邻氨基-苯乙醇酸的钠盐水溶液经重氮化作用后得重氮盐,用氯化亚锡还原重氮盐得到邻肼基苯乙醇酸(I), (I)在酸溶液中煮沸则发生环化作用得到 3-羟基-1,2-二氮杂萘(II)。



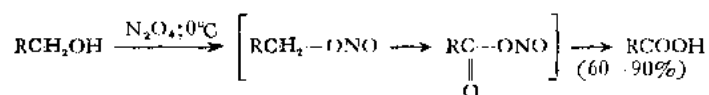
参 考 文 献

- [1] P. W. Neber, G. Knöllner, K. Herbst and A. Trissler, *Ann.*, **471**, 113, 127(1929).

- [2] E. J. Alford, K. Schofield, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2102.
 [3] H. E. Baumgarten, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 3977(1960).

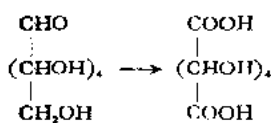
49 毛雷尔-德雷法尔 (Maurer-Drefahl) 一级醇氧化为羧酸^[1,2]

一级醇用四氧化氮氧化为羧酸。



R = 七个碳以上的烷基

二元醇类氧化得到二元羧酸, 产率 80—95%。这个反应亦用于糖类的氧化作用, 例如:



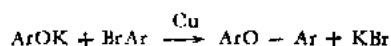
主要副反应形成醛类, 特别是苄醇类的情况下。

参 考 文 献

- [1] K. Maurer, G. Drefahl, *Ber.*, 75, 1489(1942).
 [2] W. Lagenbeck, M. Richter, *Ber.*, 89, 202(1956).

50 乌尔曼 (Ullmann) 二芳基醚合成

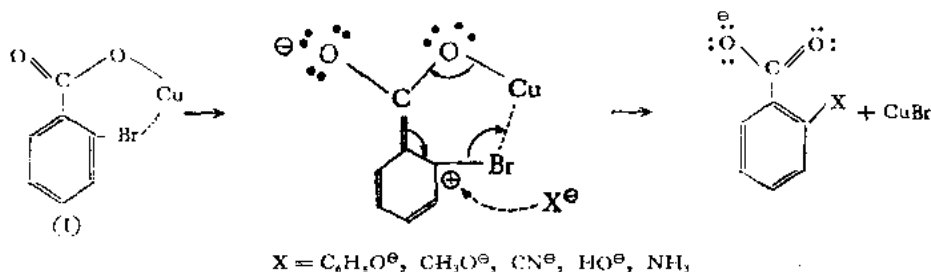
酚的碱金属盐和芳香卤化物在铜存在下共热得到二芳基醚, 这个反应称为乌尔曼二芳基醚合成^[1-7]。



这个反应的应用范围很广, 可用不同的酚盐和不同的芳香卤化物作用制取二芳基醚。

用这个方法可由相应的取代邻溴苯甲酸合成脱氢鞣酸。这表明卤素位于羧基的邻位时特别容易被苯氧基取代。

有人提出在这个反应过程中形成了铜螯合络合物(I)中间体, 在这个中间体分子中溴化亚铜容易消除, 由于金属的吸引电子效应和羧基的电子效应都导致邻位碳原子的正电荷加大, 利于亲核取代反应。

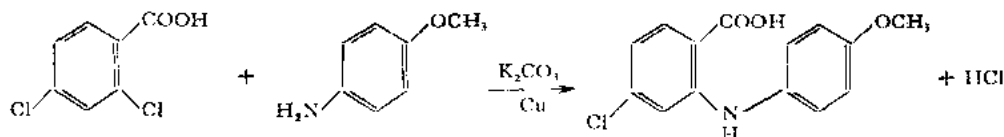


参 考 文 献

- [1] F. Ullmann, P. Spouagel, *Ber.*, **38**, 2211(1905); *Ann.*, **350**, 85(1906).
- [2] F. Ullmann, A. Stein, *Ber.*, **39**, 623(1906).
- [3] H. E. Ungnade, *Chem. Rev.*, **38**, 407(1946).
- [4] S. P. Massie, P. K. Kadaba, *J. Org. Chem.*, **21**, 347(1956).
- [5] H. Weingarten, *J. Org. Chem.*, **29**, 977(1964).
- [6] R. G. R. Bacon, A. O. Hill, *Quart. Rev.*, **19**, 122(1965).
- [7] P. E. Fanta, *Synthesis*, **1974**, 9-21.

51 乌尔曼 (Ullmann) 苯基邻氨基苯甲酸合成^[1-6]

邻氯苯甲酸与芳香胺在无水碳酸钾及催化剂量的铜存在下共热, 得到 N-苯基邻氨基苯甲酸. 这个反应称为乌尔曼苯基邻氨基苯甲酸合成. 两种反应物都能带有取代基.



碳酸钾用来中和反应释放出的酸.

这个反应可能是芳香胺的氮原子对于羧基邻位被氯原子取代的碳原子的亲核进攻, 反应的结果是氯原子被氨基取代. 因此邻氯苯甲酸的亲电性和芳香胺的亲核性对于这个反应都很重要. 位于邻氯苯甲酸的氯原子的邻位及对位的取代基能增加它的反应性能, 并能促进反应. 但减低氨基氮原子碱性的取代基则制止反应的进行.

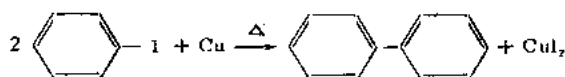
N-苯基邻氨基苯甲酸是合成 10-氮杂蒽的中间体. 除了芳香胺外, 酚类及硫酚亦能和邻氯苯甲酸发生缩合反应.

参 考 文 献

- [1] F. Ullmann, *Ber.*, **36**, 2382(1903); **37**, 2001(1904).
- [2] F. Ullmann, H. Kipper, *Ber.*, **38**, 2120(1905).
- [3] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **49**, 392(1951).
- [4] N. Tuttle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1906(1923).
- [5] K. Lehstedt, K. Schrader, *Ber.*, **70**, 838(1937).
- [6] W. G. Dauben, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2420(1948).

52 乌尔曼 (Ullmann) 联芳烃合成

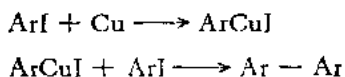
芳香卤化物与铜共热发生偶联反应, 例如碘苯与铜共热得到联苯. 这个反应称为乌尔曼联芳烃合成^[1-6]. 这个反应的应用范围广泛, 可用来合成许多对称和不对称的联芳基化合物. 当用两种不同的芳香卤化物的混合物时, 则有三种可能产物, 但常常只得到其中一种. 例如 2,4,6-三硝基氯苯和碘苯作用时仅得到 2,4,6-三硝基联苯^[7].



这个反应最常用的为芳香碘化物, 但溴化物和氯化物甚至硫氰酸酯都可以应用.

环上其它取代基对这个反应的影响很特殊,例如硝基能大大活化这个反应,但仅是硝基位于邻位时才有活化作用,位于间位和对位的硝基则无活化作用^[8]. R 和 OR 原子团在所有的位上都有活化作用. 有些取代基有相反的影响,它们制止反应的进行,例如 OH, NH₂, NHR, NHCOR, COOH, SO₂NH₂ 等原子团的存在,由于副反应的发生使反应不能进行完全,降低了产率.

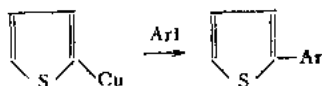
反应历程还不肯定^[9],可能历程如下:



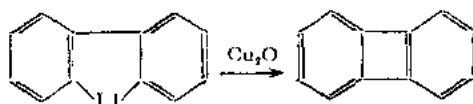
第二步反应的另一可能性为:



有机铜化物用有机碱靠配位将其捕获^[10]. 此外制取了2-噻吩铜,它用芳香碘化物处理时得到2-芳基噻吩^[11].

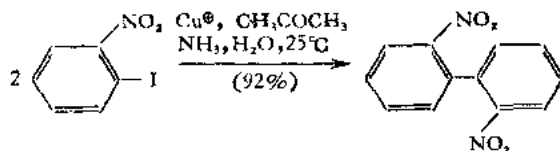


分子内亦可发生乌尔曼联芳基缩合作用而闭环^[12],例如2,2'-二碘代联苯和铜作用:

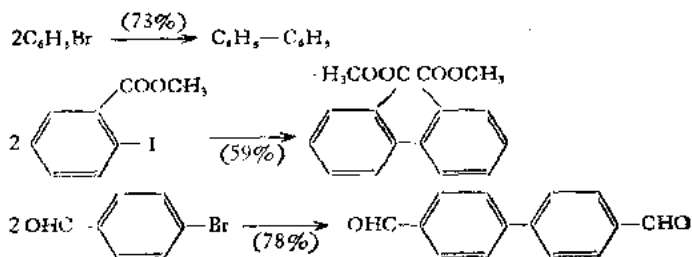


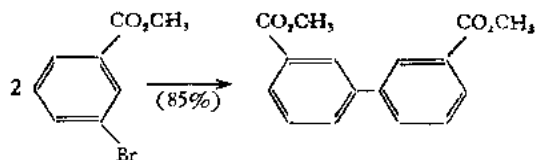
铜本身不能引起这个缩合作用,用 Cu₂O 才能发生反应.

当邻硝基碘苯在室温下用三氟甲磺酸亚铜(cuprous triflate)(CF₃SO₃Cu)的丙酮溶液(含有5%氨水)处理时,得到2,2'-二硝基联苯,产率92%^[13]. 如果没有氨,则在回流溶剂中加热24小时不发生反应,当用铜粉或氧化亚铜代替三氟甲磺酸亚铜时,在室温下不发生反应.



除铜外发现镍亦能使芳香卤化物偶联^[14]. 例如双(1,5-环辛二烯)镍(0)及四(三苯基膦)镍(0)为芳香卤化物的偶联试剂. 这些零价镍络合物不易制备并且对水气特别敏感. 用这类试剂的联芳烃产率为60—80%. 具有两个邻位取代基的芳香卤化物不能发生偶联反应.



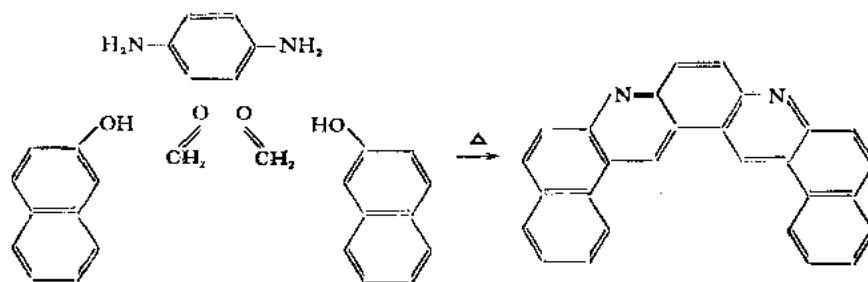


参 考 文 献

- [1] F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber.*, **34**, 2174(1901).
- [2] F. Ullmann, *Ann.*, **332**, 38(1904).
- [3] P. E. Fanta, *Chem. Rev.*, **38**, 139(1946); *Synthesis*, 1974, 9--21.
- [4] H. E. Ungnade, *Chem. Rev.*, **38**, 407(1946).
- [5] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **49**, 392(1951).
- [6] R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, *Quart. Rev.* (London), **19**, 95--125(1965), pp. 101--107.
- [7] H. G. Rule, F. R. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1096.
- [8] J. Forrest, *J. Chem. Soc.*, 1960, 592.
- [9] J. Forrest, *J. Chem. Soc.*, 1960, 594.
- [10] A. H. Lewin, T. Cohen, *Tetrahedron Letters*, 1965, 4531.
- [11] M. Nilsson, *Tetrahedron Letters*, 1966, 675.
- [12] P. E. Fanta, *Chem. Rev.*, **64**, 613--632(1964), p. 623.
- [13] T. Cohen, J. G. Tirpak, *Tetrahedron Letters*, 1975, 143.
- [14] A. S. Kende, L. S. Liebeskind, D. M. Braitsch, *Tetrahedron Letters*, 1975, 3375.

53 乌尔曼-弗特文价 (Ullmann-Fetvadjian) 二氮杂菲环合成^[1,2]

芳香胺或二胺与萘酚在醛存在下共热,加入少量三氧杂环己烷(trioxan)于二胺及萘酚的熔融混合物中,有强烈的蒸气放出,发生缩合反应。例如对苯二胺和 β -萘酚及甲醛缩合得到二萘并[1,2-b;2',1'-j]-4,7-二氮杂菲。

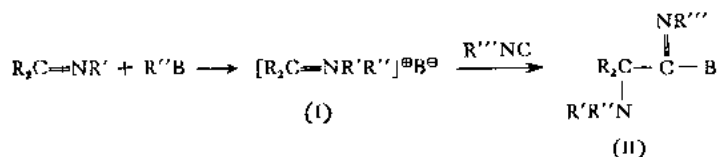


参 考 文 献

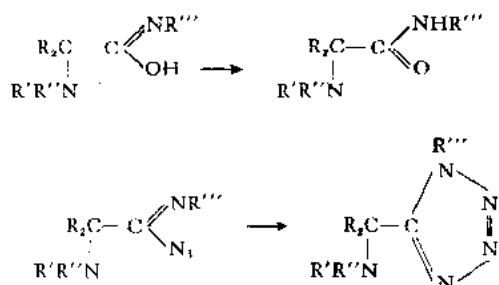
- [1] F. Ullmann, A. Fetvadjian, *Ber.*, **36**, 1027(1903).
- [2] N. P. Bui-Hoi, P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim., France, Mém* **11**, 406(1944).

54 乌吉 (Ugi) 亚胺盐和异脒反应^[1-3]

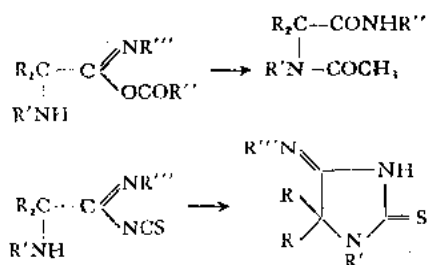
亚胺的盐类(I)和异脒反应得到加成产物(II),加成产物(II)的进一步转变决定于负离子的性质。



如果 $B = OH, ScH, S_2O_5, N_3$, 则进一步的转变只涉及分子的碳部分。



如果 $B = NCO, SCN, OCOR$, 则发生分子内 N-乙酰基化作用。



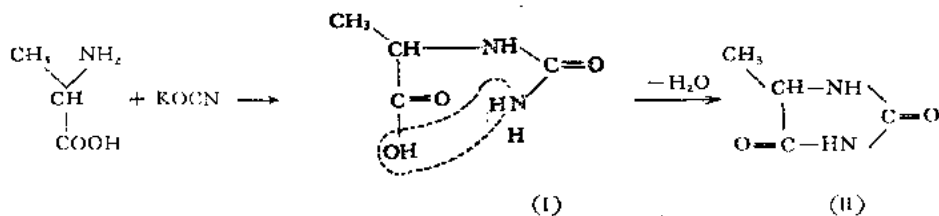
反应在温和条件下进行并且得到产率高的 α -氨基酸, 多肽, β -内酰胺, 氨基甲酸酯, 四唑(四氮杂茂), 乙内酰脲等的衍生物。

参 考 文 献

- [1] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.*, **72**, 267(1960); *Chem. Ber.*, **94**, 734, 2802(1961).
 [2] H. Gmmer, *Linn.*, **1973**(11), 1789—1796.
 [3] A. И. Полякова, *Изв. АН СССР Сер. хим.*, **1974** (7), 1597—1599.

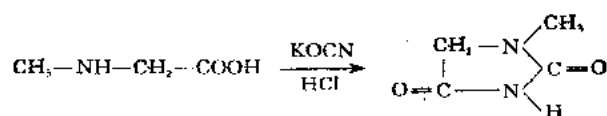
55 乌瑞赫 (Urech) 乙内酰脲合成^[1-6]

α -氨基酸用氰酸钾的水溶液处理, 首先得到相应的脲基乙酸盐 (I), 脲基乙酸和25%盐酸共热时容易转变为环状内酰胺, 即乙内酰脲 (II)。

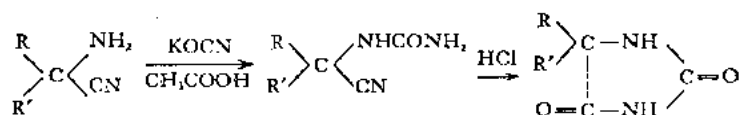


α -氨基酸的 α -碳原子变为乙内酰脲环的 C-5。如果在原来的 α -氨基酸的 α -碳原子上有取代基时, 则得到在 5-位有取代基的乙内酰脲。而 N-取代氨基酸则生成 1-取代乙

内酰胺。



很多氨基酸,有时它们的酰胺及腈类能按这种方法环化。



如果用硫氰酸盐代替氰酸盐,则得到 2-硫代乙内酰胺。

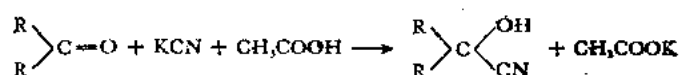
这个方法亦用于分离蛋白质水解得到的氨基酸混合物。特别是简单的一元氨基一元羧酸,因为它们在水中的溶解性使它们难于分离,可将它们转变为乙内酰胺,由于乙内酰胺在水中溶解度小得多,能够用分步结晶将其分离。乙内酰胺水解又得到原来的氨基酸。但发生消旋作用。

参 考 文 献

- [1] F. Urech, *Ann.*, **165**, 99(1873).
- [2] E. Ware, *Chem. Rev.*, **46**, 407(1950).
- [3] C. Harries, M. Weiss, *Ber.*, **33**, 3418(1900); *Ann.*, **327**, 355(1903).
- [4] T. B. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **35**, 780(1913).
- [5] W. T. Read, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 1746(1922).
- [6] W. J. Boyd, *Biochem. J.* **27**, 1838(1933); **29**, 542, 546, 2256(1935).

56 乌瑞赫 (Urech) 偕醇腈合成^[1-6]

碱金属氰化物在乙酸存在条件下和醛类及酮类的羰基双键加成。碱金属氰化物的水溶液的酸化作用就地生成氰化氢。由丙酮得到 78% 产率的偕醇腈^[3]。



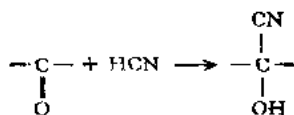
参 考 文 献

- [1] F. Urech, *Ann.*, **164**, 255(1872).
- [2] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, **42**, 231(1948).
- [3] *Org. Syn.*, **II**, 7(1943).
- [4] A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, **83**, 998(1903); **85**, 1214(1904); **91**, 694(1907).
- [5] K. N. Welch, G. R. Clemo, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2629.
- [6] P. Kurtz, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 274(1952).

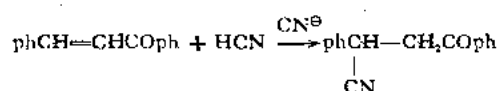
57 乌路蒂 (Ultee) 偕醇腈合成^[1,2]

无水氰化氢和醛类及酮类加成得到偕醇腈,这是一个平衡反应,对于醛类和脂肪族酮平衡移向右边,因此这个反应容易进行。而酮类 ArCOR 和 HCN 反应的产率低, ArCOAr

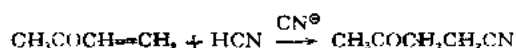
不能发生这个反应,因为平衡主要移向左边.



α, β -不饱和醛及酮与 HCN 反应时,同时有 1,4-加成和羰基加成竞争. 例如苯叉苯乙酮和 HCN 作用得到 96% 产率的 α -苯基- β -苯甲酰基丙腈^[1].



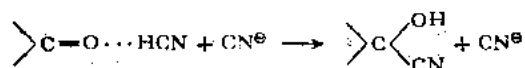
α, β -不饱和羰基化合物和 HCN 加成时,亦可以得到羟基腈,例如甲基乙烯基甲酮和 HCN 在 15—80°C 加成得到乙酰基丙腈. 但在较低的温度则得到偕醇腈.



用这个方法得到的偕醇腈的离析和纯化非常简单,因为仅有微量水及无机盐存在. 由于偕醇腈对热不稳定,采用较低的温度有利于偕醇腈的生成. 由上述反应可看到温度对反应的影响. 有人建议加入稳定剂例如正磷酸或有机酸.

这个反应是亲核加成,真正的亲核试剂为 CN^\ominus ,因此加入碱能增加反应速度,例如在反应混合物中加入几滴 KOH 溶液作为碱性催化剂,有利于反应的进行.

这个加成反应可能是 CN^\ominus 进攻羰基化合物和质子给予体(例如 HCN)形成的络合物^[4].

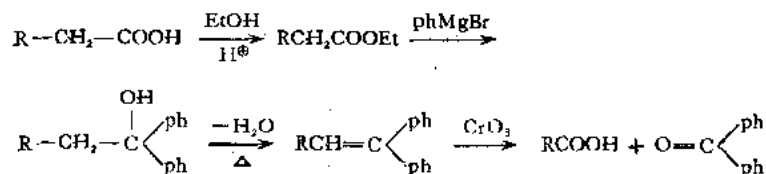


参 考 文 献

- [1] A. J. Ultee, *Rec. trav. Chim.*, **28**, 1, 248, 257(1909); *Ber.*, **39**, 1856(1906).
- [2] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, **42**, 231—240(1948).
- [3] *Org. Syn.*, **II**, 498(1943).
- [4] H. H. Hustedt, E. Pfeil, *Ann.*, **640**, 15(1961)

58 巴比尔-威兰 (Barbier-Wieland) 羧酸降解 (双键氧化裂解)^[1-5]

羧酸酯和苯基镁化溴作用得到一个三级醇,此三级醇用乙酸酐脱水得到烯,用铬酸氧化生成的不饱和化合物得到比原来少一个碳原子的羧酸的反应称为巴比尔-威兰羧酸降解^[1,2].



氧化反应历程在许多情况中可能首先形成二醇(最少是形成环酯), 二醇再进一步氧化得到羧酸和酮。

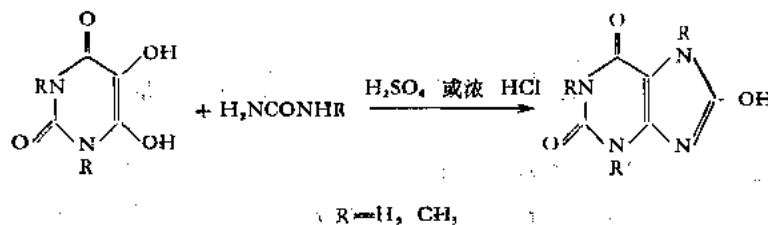
这个方法用于天然化合物的结构与合成的研究。

参 考 文 献

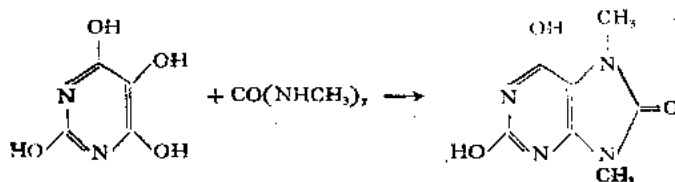
- [1] H. Wieland, *Ber.*, **45**, 484(1912).
- [2] P. Barbier, R. Loquin, *Compt. rend.*, **156**, 1443(1913).
- [3] C. W. Shoppee, R. J. Stephenson, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2230.
- [4] D. E. Evans, A. C. Paulet, C. W. Shoppee and F. Winternitz, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1451.
- [5] W. Baker, R. F. Curtis, J. F. W. McOrmie, L. W. Oliol and V. Rogers, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1007.

59 贝伦德-罗森 (Behrend-Roosen) 嘌呤的合成^[1]

异-4-羟基丙二酰缩脲和尿素在硫酸作用下发生环化缩合作用得到嘌呤。



当异-4-羟基丙二酰缩脲和 N,N'-二甲基脲作用则形成 7,9-二甲基尿酸。



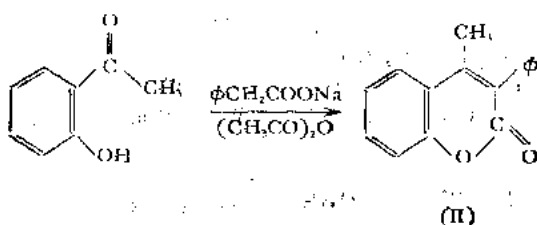
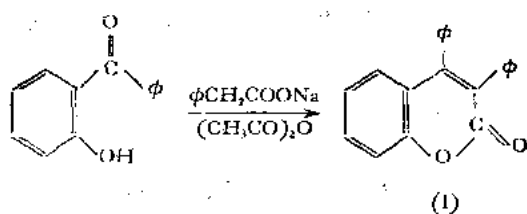
这个反应具有历史意义,为尿酸的最早合成方法之一。

参 考 文 献

- [1] R. Behrend, O. Roosen, *Ber.*, **21**, 999(1888).

60 巴给林尼 (Bargellini) 香豆素合成^[1]

邻羟基苯甲醛或酮和苯基乙酸钠在乙酸酐存在条件下共热, 发生缩合反应生成香豆素衍生物。例如邻羟基二苯甲酮和苯基乙酸钠在乙酸酐存在下共热得到 3,4-二苯基香豆素 (I), 邻-羟基苯乙酮和苯基乙酸钠作用得到 3-苯基-4-甲基香豆素 (II)。色酮是这个反应的副产物。

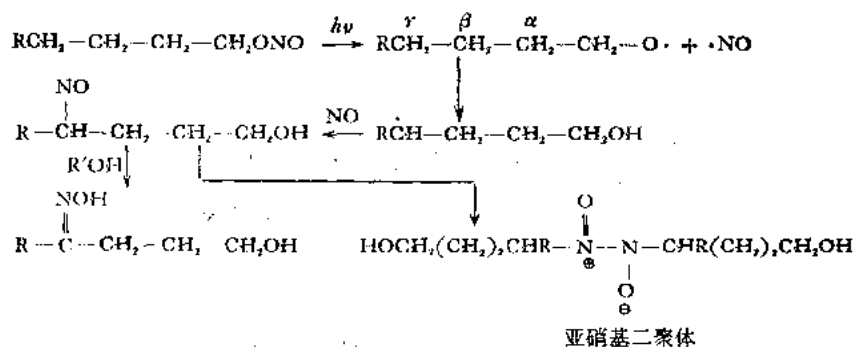


参 考 文 献

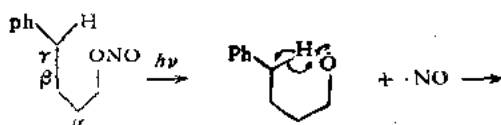
[1] G. Bargellini, *Gazz. Chim. Ital.*, 55, 945(1925).

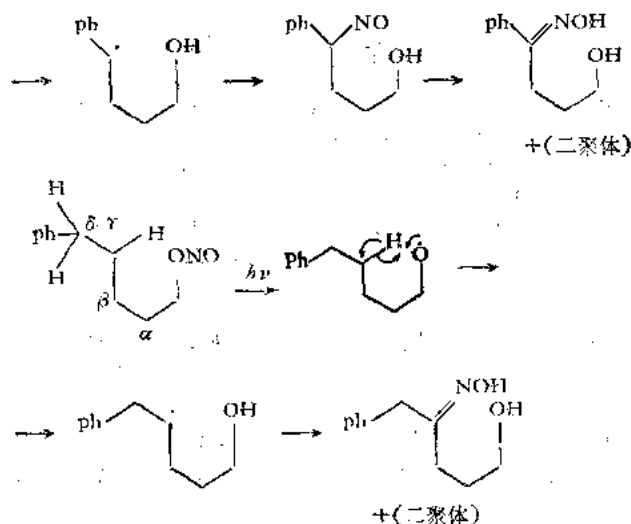
61 巴顿 (Barton) 氧化氮重排^[1-4]

涉及氧化氮的分子内迁移称为巴顿氧化氮重排。这个反应提供了一种有用的方法，使取代作用发生在氧官能团的 γ 位。这个反应对于有可利用的 γ -氢原子的一级和二级脂肪族亚硝酸酯是十分普遍的。

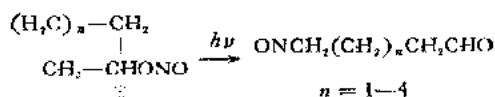


分子内的氢原子转移到烷氧基游离基涉及六员环状过渡状态，如一系列 ω -苯基烷基亚硝酸酯类的光解。人们可能预期亚硝酸 3-苯基丙酯和亚硝酸 5-苯基戊酯的光解分别经五员环和七员环状过渡状态，而使苯基上的氢转移到烷氧基游离基。但实际上不是这样，对于亚硝酸 ω -苯基丁酯和亚硝酸 ω -苯基戊酯的 γ -氢原子转移是通过六员环过渡状态。





脂肪族、脂肪芳香族及脂环族化合物以及含有各种官能团（卤素，OR 等）的化合物都能发生此反应。



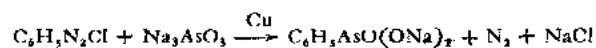
这个反应受到人们很大的注意，在甾类合成中很有用，例如能将官能团引入分子中的不活泼位置。

参 考 文 献

- [1] D. H. R. Barton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2640 (1960).
- [2] D. H. R. Barton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4076 (1961).
- [3] J. Jones, et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1973(11), 1143.
- [4] J. M. Coxon, B. Halton, *Organic Photochemistry*, pp. 180-181 (1974).

62 巴尔特 (Bart) 砷酸化作用^[1-6]

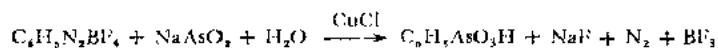
用亚砷酸钠处理芳香族重氮盐(在铜盐或铜粉或银粉存在条件下),得到芳香族砷酸。



这个反应可借加重氮盐的溶液于含有催化剂(如铜盐等)的亚砷酸钠的碱性溶液中来完成。令反应混合物放置或温热直到没有氮气放出为止,然后加酸酸化使产品沉淀。

关于巴尔特反应有很多改进,这个反应可在中性溶液没有催化剂下进行或在有催化剂的缓冲溶液中进行。适宜的反应条件因芳香核上的取代基的位置和性质不同而定。

氟化硼重氮盐用亚砷酸钠处理证明为有用的巴尔特改良方法^[2],其法为加氟化硼重氮盐的悬浮物于偏亚砷酸钠的水溶液中(在少量氯化亚铜存在下):

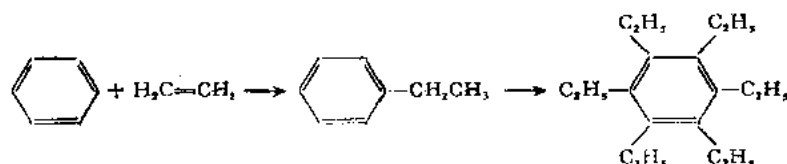


参 考 文 献

- [1] H. Bart, Ger. Patent. 250,264, 254,092, 264,924(1910); 268,172(1912).
- [2] A. W. Ruddy et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 828(1942).
- [3] C. S. Hamilton, J. F. Morgan, *Org. Reactions*, **2**, 415(1944).
- [4] H. Schmidt, *Ann.*, **421**, 159(1920).
- [5] A. W. Ruddy, E. B. Sturkey, *Org. Syn.*, **26**, 60(1946); **III**, 665(1955).
- [6] W. A. Cowdry, D. S. Davies, *Quart. Rev. (London)*, **6**, 363—364(1952).

63 巴路松 (Balsohn) 苯与烯加成作用^[1-5]

苯与烯烃在酸性催化剂存在下作用得到烷基苯，最有效的催化剂为金属卤化物。硫酸及氢氟酸亦可用作这个反应的催化剂。苯与乙烯加成首先得到乙基苯，但乙基苯能进一步反应得到六乙基苯。这个反应在工业上用于合成苯乙烯。



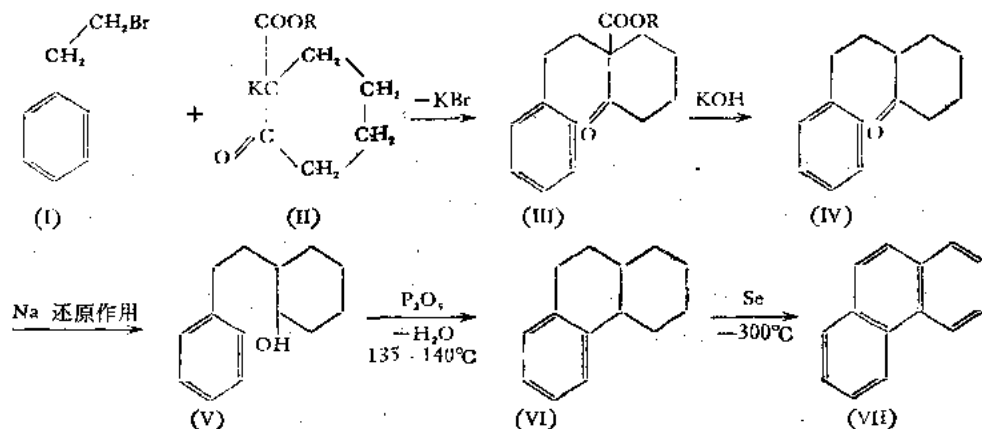
参 考 文 献

- [1] M. Balsohn, *Bull. Soc. Chim., France* [2], **31**, 539(1879).
- [2] A. V. Grose, V. N. Ipatieff, *J. Org. Chem.*, **1**, 559(1936).
- [3] J. H. Simons, S. Archer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 986(1938); **61**, 1521, 1821(1939).
- [4] C. C. Price, J. M. Ciskowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 2499(1938).
- [5] W. M. Potts, L. L. Carpenter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 663(1939).

64 巴德汗-桑古塔 (Bardhan-Sengupta) 菲合成^[1]

2-(β-苯乙基)环己醇(V)衍生物与 P₂O₅ 在真空中共热得到八氢化菲(VI)，(VI)用硒脱氢得到菲(VII)。

在工业上菲本身的合成是用 β-苯基溴乙烷(I)与环己酮-2-羧酸酯的钾衍生物(II)缩合得到(III)，中间产物(III)用碱水解则脱羧形成环酮(IV)，(IV)用金属钠及湿乙醚还原为 2-(β-苯乙基)环己醇(V)。

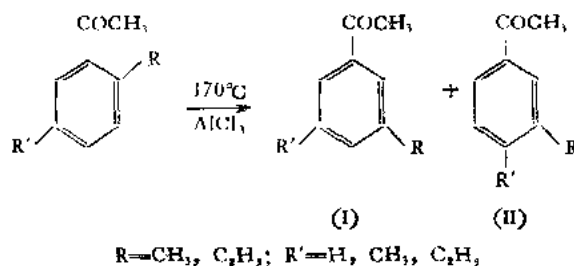


参 考 文 献

[1] J. C. Bardhan, S. C. Sengupta, *J. Chem. Soc.*, 1932, 2520, 2798.

65 巴德利 (Baddeley) 脂肪芳香酮异构化作用^[1,2]

2,5-二烷基苯乙酮在三氯化铝存在条件下转变为 3,5-和 3,4-二烷基苯乙酮。



反应产物主要为化合物 (I)，一般产率为~70%。当 R' = H 时则得到~85% 产率的 4-烷基苯乙酮。其它脂肪芳香酮能发生类似异构化作用。

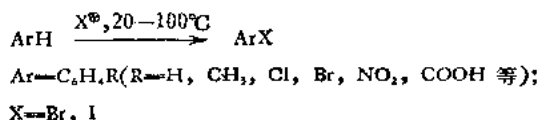
参 考 文 献

[1] G. Baddeley, *J. Chem. Soc.*, 1944, 232.

[2] D. E. Pearson, J. D. Brenton, *J. Org. Chem.*, 19, 957(1954).

66 比尔肯巴赫-古博-沃特斯 (Birckenbach-Goubeau-Waters) 芳香化合物的卤化作用^[1-3]

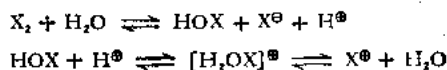
用卤素正离子直接卤化芳香化合物，



多取代苯及萘衍生物亦能发生此反应。

关于卤素正离子可用各种不同方法得到：

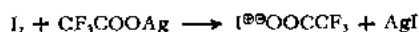
(1) 在银盐或汞盐(为了和 X[⊖] 负离子结合)及强酸存在下卤素和水作用：



(2) 卤素和高氯酸银作用：



(3) 碘与三氟代乙酸银作用：



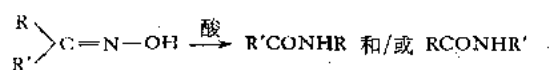
方法 (2) 对于溴特别适用。利用碘及三氟代乙酸银进行碘化作用时，得到较好的结果，因为反应混合物为均相，并且产物容易离析。

参 考 文 献

- [1] L. Birckenbach, J. Goubeau, *Ber.*, **65**, 395(1932); **66**, 1280(1933).
 [2] D. H. Derbyshire, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 564, 573, 3694.
 [3] D. E. Janssen, J. VanAllen and C. V. Wilson, *J. Org. Chem.*, **20**, 1328(1955).

67 比克曼 (Beckmann) 脞重排为酰胺

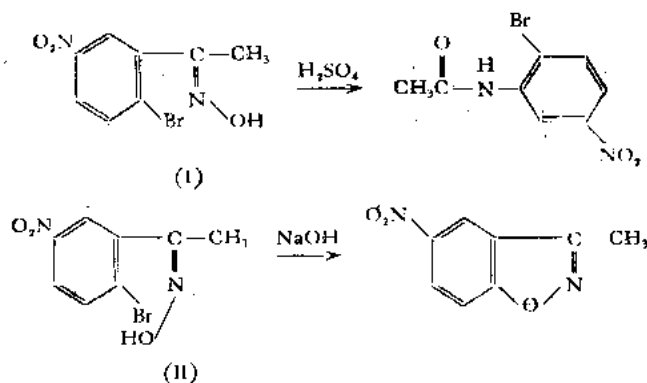
比克曼在1886年发现脞在五氯化磷的影响下重排为取代酰胺^[1,7-10]。



R 和 R'—H, 芳香族烃基, 羟基

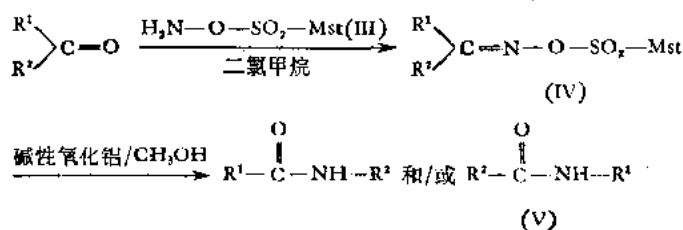
这个重排反应最常用的酸为浓硫酸, 五氯化磷和比克曼混合试剂(氯化氢在乙酸和乙酸酐混合物中的溶液)。

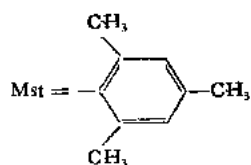
由实验证明, 脞在酸性催化剂的影响下, 脞分子中的羟基和处于它的反式位置的 R (烷基或芳香烃基) 相互易位。当 2-溴-5-硝基苯乙脞的 α -脞用氢氧化钠处理时不发生反应, 而 β -脞在浓氢氧化钠的影响下环化形成 3-甲基-5-硝基苯并异恶唑^[2-4]; 因此 α -脞为顺式甲基异构体 (I), 而 β -脞为反式甲基异构体 (II), 当 α -脞用五氯化磷或硫酸处理时发生比克曼分子重排而得到 N-取代乙酰胺, 这就证明了羟基和处于它的反式位置的原子团发生相互易位。同时也确定了脞的构型。



近年发现在碱性氧化铝作用下脞能发生比克曼重排反应^[13]。

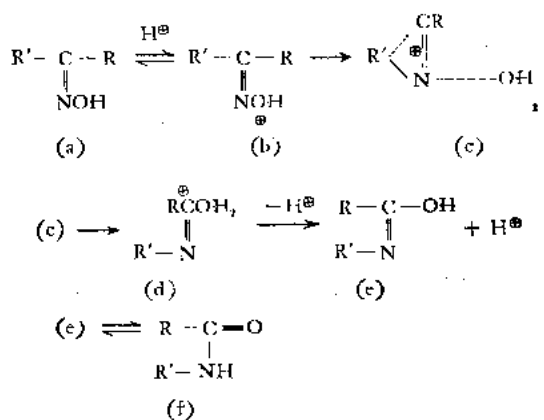
脞类与 O-1, 3, 5-三甲基苯磺酰基羟胺 (III) 在二氯甲烷中在室温为稍放热反应, 得到 O-1, 3, 5-三甲基苯磺酰脞 (IV), 产率为定量的^[14]。将化合物 (IV) 吸附于碱性氧化铝柱, 用甲醇洗提得到高产率的酰胺 (V) (内酰胺)^[13]。





例如由 3,5,5-三甲基环己烯-2-酮-1(异佛尔酮) (isophorone) 与 (III) 作用得到顺-及反-O-1,3,5-三甲基苯磺酰肼的混合物, 比例为 1:1. 在上述比克曼重排条件下顺式异构体重排为 6-氨基-3,5,5-三甲己烯-2-酸的内酰胺, 而反式异构体不反应^[45].

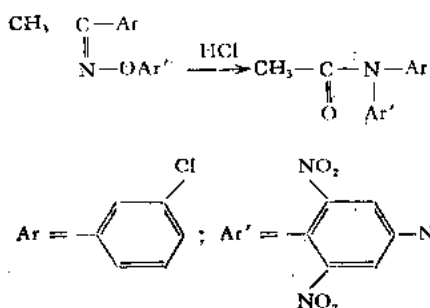
关于比克曼分子重排的反应历程, 包括在酸性催化剂影响下, 肟的氮-氧键部分离子化形成缺乏电子的氮原子, 同时位于羟基反式位置的原子团 (R 或 R') 发生分子内转移而形成过渡状态碳正离子 (C), 当 R' 以一个手性中心碳原子和羰基的碳原子相连时, 重排产品保留光学活性^[5,6], 即 R' 保持原来的构型, 而没有发生外消旋化. 重排反应的最初产物为亚胺衍生物 (d 或 e), 此亚胺衍生物迅速重排为相应的酰胺 (f).



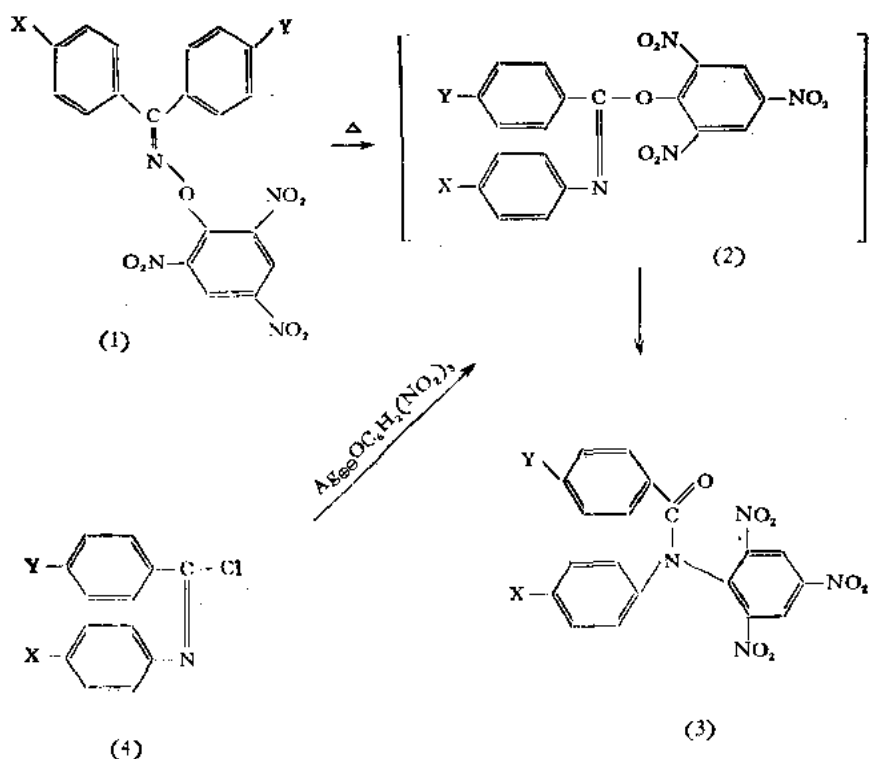
有人发现在某些情况中肟于反应条件下在发生原子团的迁移之前发生异构化作用^[41].

比克曼重排反应很重要, 它不但能将一个酮类转变为酰胺, 而且能确定酮的结构, 将重排反应生成的酰胺水解得到酸和胺, 由酸和胺的结构可以推测酮的结构.

肟的醚和酯类能发生类似重排, 称为比克曼-查普曼 (Chapman) 重排, 例如:



肟的 2,4,6-三硝基苯基醚在固态能发生比克曼-查普曼重排^[42], 例如:



a: X=Y=H; b: X=H; Y=Br; c: X=Br, Y=H

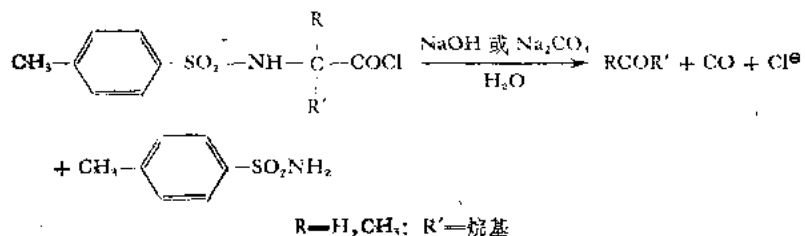
二苯甲酮肟的 2,4,6-三硝基苯基醚 (1a-c) 以及顺和反-对溴衍生物, 能发生比克曼-查普曼重排, 得到 N-2,4,6-三硝基苯基苯酰胺 (3a-c)。在每一情况中都是原来分子中的和 2,4,6-三硝基苯基处于反式位置的芳香环发生迁移。

参 考 文 献

- [1] E. Beckmann, *Ber.*, **19**, 988(1886); **20**, 1507(1887).
- [2] J. Meisenheimer, *Ber.*, **54**, 3206(1921).
- [3] J. Meisenheimer, et al., *Ann.*, **446**, 205(1926).
- [4] O. L. Brady, G. Bishop, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1857(1925).
- [5] J. Kenyon, A. Campbell, *J. Chem. Soc.*, **1916**, 25.
- [6] J. Kenyon, D. P. Young, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 263.
- [7] J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, 2nd ed., pp. 338—340, McGraw-Hill Book Company, Inc. 1962.
- [8] W. Z. Heldt, *Org. Reactions*, **11**, 1—156(1960).
- [9] 有机化合物的反应及其研究方法, 第三册, 科学出版社, 157—270, 1958.
- [10] И. Л. Кнуняни, Б. И. Фабричный, *Усп. химии*, **18**, 633 (1949).
- [11] P. T. Lansburg, N. R. Mancuso, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2445.
- [12] J. D. McCullough, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 874(1972).
- [13] Y. Tamura, H. Fujiwara, K. Sumoto, M. Ikeda and Y. Kita, *Synthesis*, **1973**, 215—216.
- [14] L. A. Carpino, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3133(1960).
- [15] Y. Tamura, Y. Kita, M. Terashima, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 529(1971).

68 比彻姆 (Beecham) 甲苯磺酰基 α -氨基酸酰氯裂解成酮^[1,2]

N-对甲苯磺酰基 α -氨基酸的酰氯在碱的水溶液作用下裂解而形成酮类:



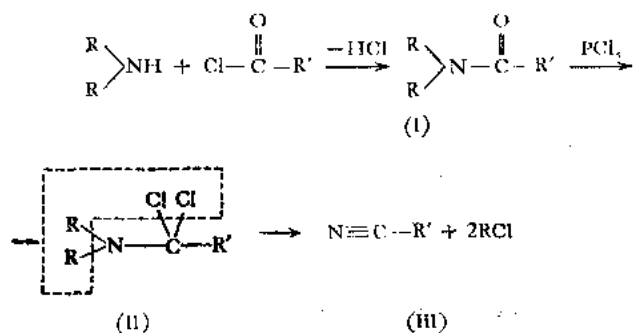
N-对甲苯磺酰基 α -氨基酸的叠氮化合物发生类似的裂解反应。在这种条件下 N-对甲苯磺酰氨基乙酰氯不发生裂解。碳酸氢钠不能引起此裂解，而在氨的作用下酰氯转变为酰胺。

参 考 文 献

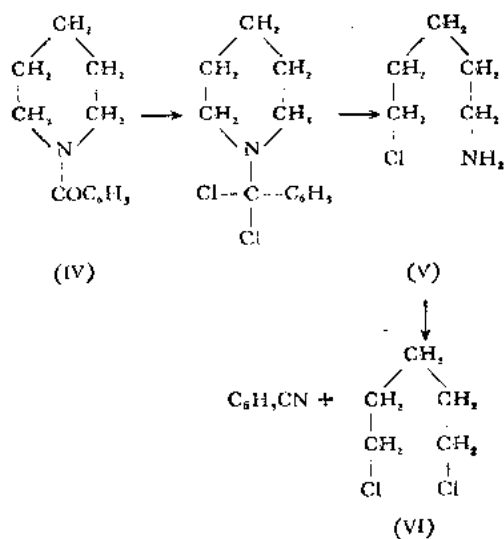
- [1] A. F. Beecham, *Chem. Ind.*, 36, 1120(1955); *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3257, 3262(1957).
 [2] M. Lempert-Sreter, K. Lempert, *Acta Chim. Hungar.*, 21, 89(1959).

69 冯布劳恩 (Von Braun) 二级胺降解^[1-3]

二级胺和酰氯作用生成酰胺 (I), 再用五氯化磷处理转变为二氯胺 (II), 二氯胺 (II) 容易失去两分子卤代烷得到腈 (III)。



这个方法可用于环状二级胺的开环, 例如由苯甲酰基六氢吡啶 (IV) 得到 ϵ -氯代戊胺或 1,5-二氯代戊烷 (VI)。



光学活性化合物在反应中保持构型。

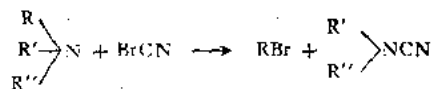
参 考 文 献

- [1] Von Braun, J., *Ber.*, **37**, 2678, 2812, 3210, 3583(1904).
 [2] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, **42**, 259(1948).
 [3] N. J. Leonard, E. W. Nommensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2808(1949).

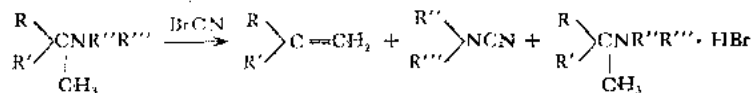
70 冯布劳恩 (Von Braun) 三级胺降解^[1-4]

三级胺和溴化氰作用得到溴代烷和二取代氨基氰 (cyanamide) 的反应称为冯布劳恩

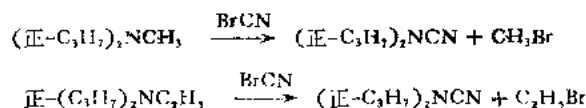
三级胺降解作用.



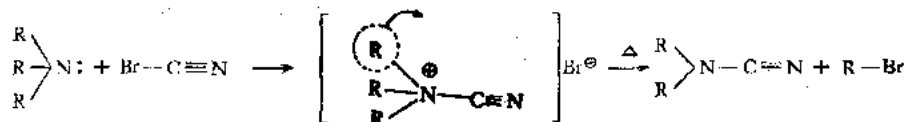
如果胺类分子中有一个二级或三级烷基存在, 则有助于形成烯烃.



在胺类分子中和氮原子相连的烃基的性质对于胺类的反应性能有相当大的影响. 脂肪族胺反应最迅速; 烃基越小则反应越猛烈. 苯基降低胺类的反应性能, 当氮原子上连有两个或更多个苯基取代基时, 则不能和溴化氰反应. 当氮原子上连有几种不同的取代基时, 作为规律永远是最小的取代基被消除. 如下列:



这个反应的第一步为溴化氰和三级胺作用(亲电加成)得到季铵盐, 所以降低胺的亲核性会阻碍加成化合物的形成. 由于烃基的碳原子和氮原子间的键不稳定, 受热分解为



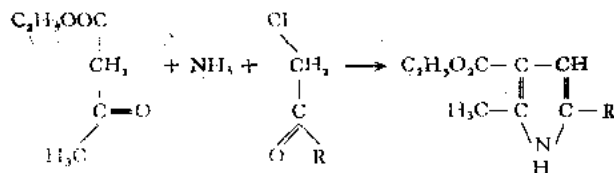
溴代烷和二取代氨基氰.

参 考 文 献

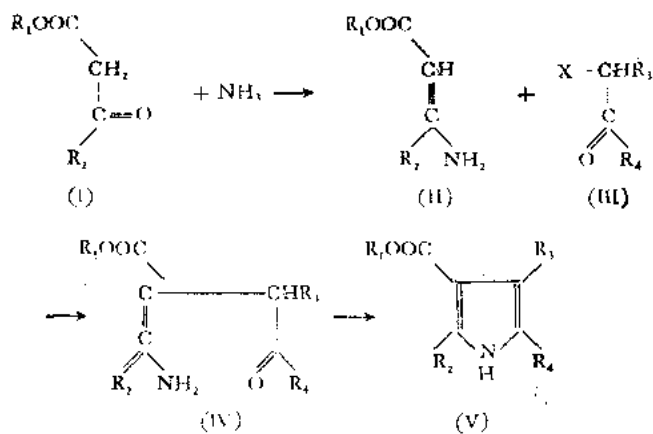
- [1] Von Braun, J., *Ber.*, **33**, 1438(1900); **42**, 2035(1909); **42**, 2219(1909); **44**, 1252(1911).
- [2] H. A. Hageman, *Org. Reactions*, **7**, 198—262(1953).
- [3] S. Peterson, H. F. Pipenbrink, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 118, 124, 174(1952).
- [4] Von Braun, J., *Ber.*, **35**, 1279(1902); *Ann.*, **382**, 1(1911); **445**, 201(1925).

71 汉茨施 (Hantzsch) 吡咯合成^[1-4]

当氯甲基酮和β-酮羧酸酯及一级胺或氨缩合时, 得到吡咯羧酸酯, 这个反应称为汉茨施吡咯合成. 在缩合过程中同时分出 HCl 和水.



汉茨施吡咯合成的反应历程, 可能是β-酮羧酸酯(I)与氨作用首先生成中间体烯胺(II), 它再与α-卤代酮(III)作用形成化合物(IV), (IV)进一步环化得到吡咯衍生物(V)^[5].

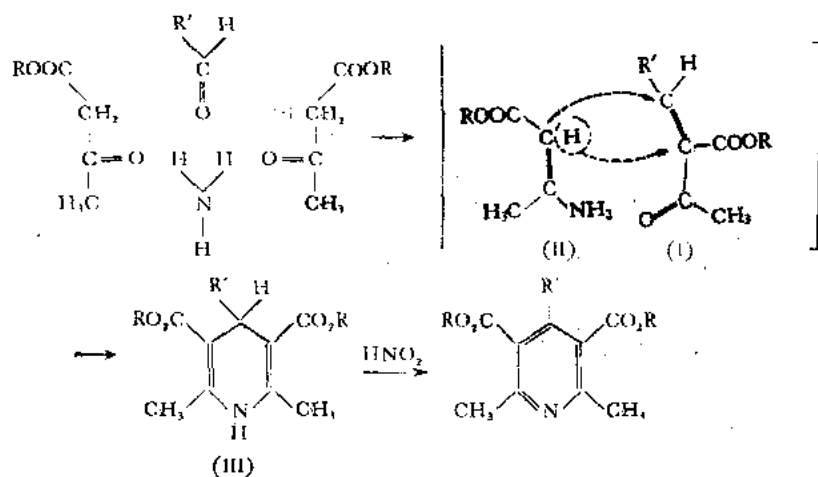


参 考 文 献

- [1] A. Hantzsch, *Ber.*, 23, 1474(1890).
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 1, 132, 290(1950).
 [3] W. C. Agosta, *J. Org. Chem.*, 26, 1724(1961).
 [4] M. W. Roomi, S. P. MacDonald, *Can. J. Chem.*, 48, 1689(1970).

72 汉茨施 (Hantzsch) 吡啶合成^[1-7]

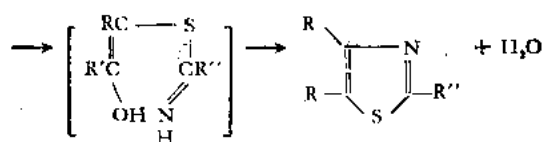
两个分子的 β -羧基羧酸酯和一分子的醛及一分子的氨缩合, 得到二氢吡啶衍生物, 用亚硝酸氧化得到吡啶衍生物, 这个反应称为汉茨施吡啶合成, 是一个很普遍的反应, 应用范围广泛, 为合成吡啶同系物的最重要方法。



这个反应可能是醛和 β -羧基羧酸酯的活泼亚甲基缩合得到 (I); 而氨和另一分子 β -羧基羧酸酯反应生成 β -氨基烯酸酯 (II) (I) 和 (II) 再发生迈克尔 (Michael) 加成, 进一步失去一分子水而环化得到二氢吡啶衍生物 (III), 它很容易脱氢而芳构化。例如用亚硝酸或铁氰化钾氧化得到吡啶衍生物。

利用不同的醛和 β -羧基羧酸酯可得到各种不同的取代吡啶。

有人研究了取代基对汉茨施吡啶合成的影响^[4]。

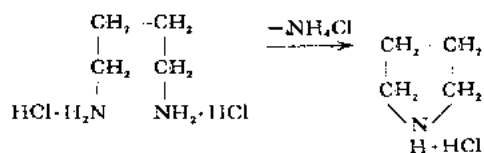


参 考 文 献

- [1] A. Hantzsch, *Ann.*, **249**, 1(1888).
 [2] R. H. Wiley, *Org. Reactions*, **6**, 367—409(1951).

74 兰登贝格 (Ladenburg) 二胺环化作用^[1-3]

丁二胺-[1, 4]或戊二胺-[1, 5]的盐酸盐干馏时消除一分子氯化铵分别得到四氢化吡咯或六氢化吡啶。



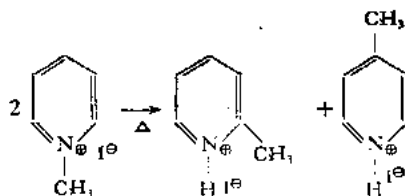
由于二胺类化合物难于制备,所以这个反应没有制备意义。

参 考 文 献

- [1] A. Ladenburg, *Ber.*, **17**, 388, 513(1884); **18**, 3100(1885); **20**, 422(1887); *Ann.*, **247**, 1(1888).
 [2] A. Ladenburg, J. Sieber, *Ber.*, **23**, 2727(1890).
 [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **1**, 650(1950).

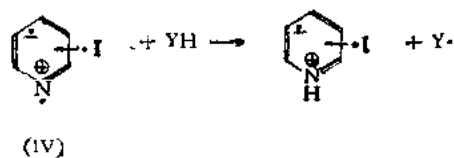
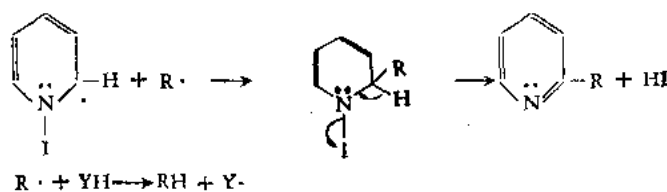
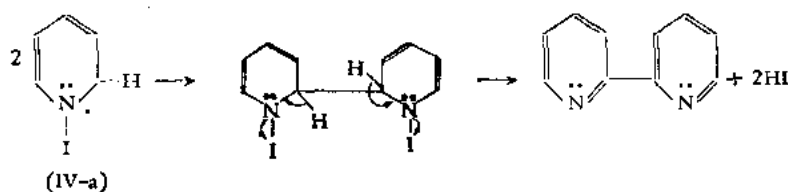
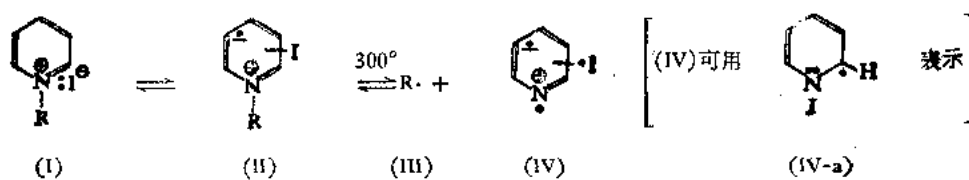
75 兰登贝格 (Ladenburg) 吡啶烷基化作用^[1,2]

吡啶的卤代烷盐在密闭管中加热到 290—300℃ 时,则烷基由氮原子迁移到吡啶环的 2-或 4-位。这个重排反应称为兰登贝格烷基化作用。



当烷基为正丙基时,则重排时发生异构化作用,而得到异丙基吡啶。若加热的温度过高则造成环的破裂。

实际上吡啶的卤代烷盐在密闭管中加热到 300℃ 时,除得到吡啶的烷基衍生物外,还得到原来吡啶碱的碘氢酸盐及二吡啶、烷基二吡啶以及和卤代烷相应的烷类。并认为这个反应为游离基历程^[3]。



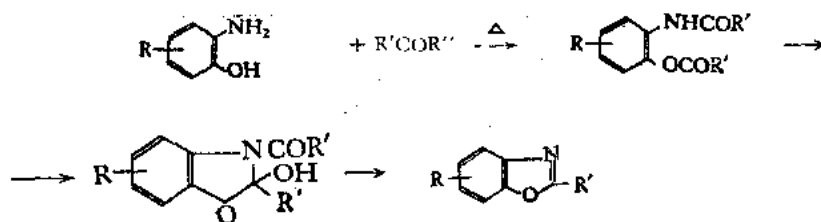
YH 代表任何具有能被夺取氢原子的化合物

参 考 文 献

- [1] A. Ladenburg, *Ber.*, **16**, 1410, 2059(1883); *Ann.*, **247**, 1(1888).
 [2] J. H. Brewster, E. L. Eliel, *Org. Reactions*, **7**, 135(1953).
 [3] P. A. Claret, G. H. Williams, *J. Chem. Soc. (c)*, **1969**, 146.

76 兰登贝格 (Ladenburg) 苯并咪唑的合成^[1]

邻氨基酚类和羧酸衍生物或醛类发生环化缩合作用得到取代苯并咪唑(1,3-氧氮杂印)。



R=H, NO₂; R'—烷基, 芳基; R''=H, Cl, NHNHCO₂H,

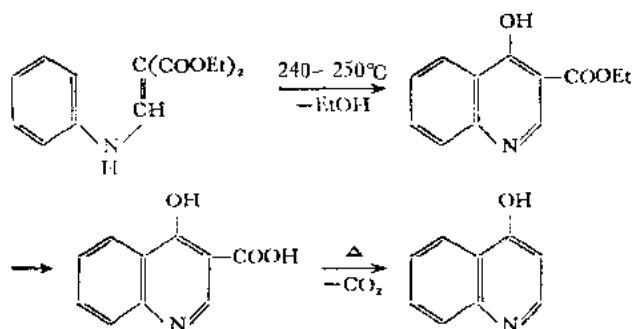
α, β -氨基萘酚能发生类似反应, 关于羧酸衍生物亦可用酸酐、腈、偕氯代亚胺和脒类等。

参 考 文 献

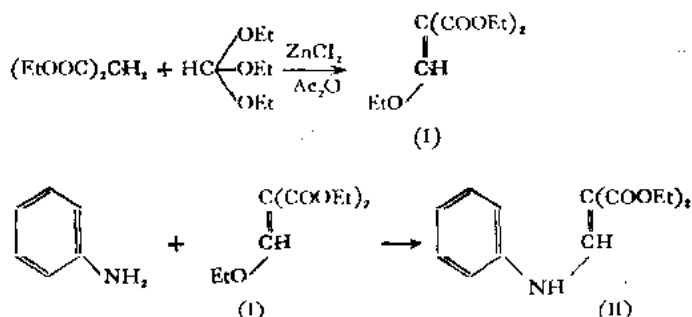
- [1] A. Ladenburg, *Ber.*, **9**, 1524(1876).

77 古尔德-雅各比斯 (Gould-Jacobs) 羟基喹啉合成^[1-6]

苯胺基亚甲基丙二酸乙酯和矿物油共热,则环化生成 4-羟基喹啉-3-羧酸酯,然后水解脱羧得到 4-羟基喹啉。这个反应称为古尔德-雅各比斯羟基喹啉合成。

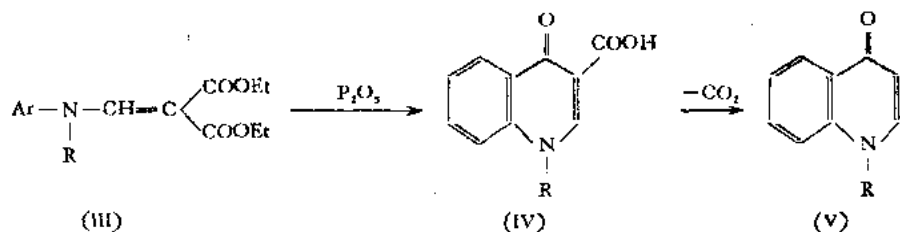


苯胺基亚甲基丙二酸乙酯可由丙二酸乙酯和原甲酸酯缩合得到乙氧基亚甲基丙二酸二乙酯 (I), 乙氧基亚甲基丙二酸二乙酯再和芳香胺(如苯胺)作用得到苯胺基亚甲基丙二酸乙酯 (II)。



几乎所有的芳香胺都能用于这个环化反应得到 4-羟基喹啉的衍生物,在苯环上含有氯、氟、三氟甲基、甲氧基、乙酰基、硝基、氨基、氢硫基等芳香胺都能发生此反应。

近年来有人对古尔德-雅各比斯反应作了改进^[7,8],将氨基亚甲基丙二酸乙酯 (III) (粗产品)和等量的五氧化二磷的混合物加热到 130℃,为放热反应,温度升到 190℃ 左右,加水于冷混合物中,温热后得到化合物 (IV)。另一方法是将等量的氨基亚甲基丙二酸乙酯和五氧化二磷悬浮于硝基苯中,加热混合物到 120—140℃ 左右,放热反应开始温度升到 160—190℃ 左右。稍冷加入少量水,用间接水蒸汽蒸馏将硝基苯赶走,得到化合物 (IV),产率 76—96%^[8]。



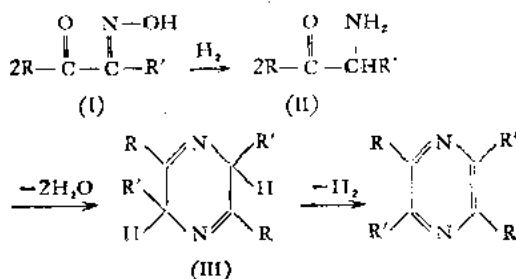
将化合物 (IV) 加热到 320℃ 左右,则脱羧得到化合物 (V)。

参 考 文 献

- [1] R. G. Gould, W. A. Jacobs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2890(1939).
- [2] R. H. Reitsema, *Chem. Rev.*, **43**, 53(1948).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 38—39(1952).
- [4] C. C. Price, R. M. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1204, 1255(1946).
- [5] C. C. Price, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 374, 855(1947).
- [6] *Org. Syn.* **28**, 38(1948).
- [7] H. Agui, T. Mitani, M. Nakashita and T. Nakagome, *J. Heterocycl. Chemistry*, **8**, 357(1971).
- [8] D. G. Markees, L. S. Schwab, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1319—1326(1972).

78 古特克内希特 (Gutknecht) 对二氮杂苯(吡嗪)合成^[1]

用亚硝酸处理含有活泼亚甲基的酮得到异亚硝基酮(I), 然后还原为 α -氨基酮(II)^[2], 再脱水环化得到二氢对二氮杂苯(III), 由于强的芳构化趋势很容易脱氢转变为对二氮杂苯. 这个反应称为古特克内希特对二氮杂苯合成^[2,3].



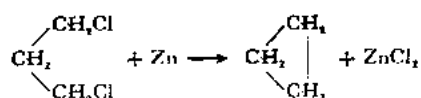
二氢化对二氮杂苯可用氯化汞氧化得到对二氮杂苯^[4].

参 考 文 献

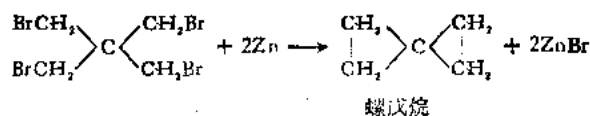
- [1] G. H. Cleland, C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 841(1949) (关于 α -氨基酮的合成).
- [2] H. Gutknecht, *Ber.*, **12**, 2290(1879); *Ber.*, **13**, 1116(1880).
- [3] I. J. Krems, P. E. Spoerri, *Chem. Ber.*, **40**, 291(1947).
- [4] J. W. Cornforth, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1174.
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **6**, 379, 385(1957).

79 古斯塔夫桑 (Густавсон) 二卤代烷的环化作用^[1-5]

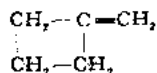
α, ω -二卤代烷用锌处理则发生闭环反应得到环烷烃, 这个反应称为古斯塔夫桑二卤代烷环化作用^[1]. 这个方法主要用于制备环丙烷衍生物. 但也能制备四员、五员和六员环烷烃.



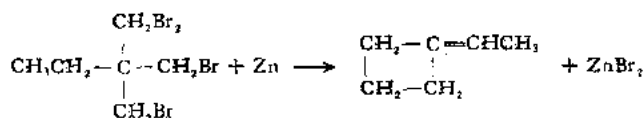
在工业上是 1,3-二氯丙烷在碘化钠和碳酸钠存在条件下用锌处理得到环丙烷. 螺戊烷可用季戊四醇的溴化物和锌作用来制备.



这个反应的主要产物为亚甲基环丁烷(70%)。



根据这个反应有人提出用 1,1,1-三(溴代甲基)烷烃和锌作用制备亚烷基环丁烷, 例如亚乙基环丁烷的合成^[2]。



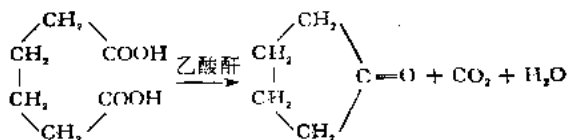
芳香族化合物的卤甲基衍生物特别容易发生偶联反应, 提供了合成对称 1,2-二芳基乙烷的很好方法。

参 考 文 献

- [1] G. Gustavson, *J. Prakt. Chem.*, [2]. 36, 300(1887).
 [2] J. M. Derfer, K. W. Greenlee and C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 175(1949).
 [3] J. D. Bartleson, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2513(1946).
 [4] E. Vogel, *Angew. Chem.*, 72, 4(1960).
 [5] C. E. Boord, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 946(1948); 74, 287(1952); 77, 1751(1955).

80 布兰克 (Blanc) 环酮合成^[1-4]

二元羧酸与乙酸酐共热, 然后在 300°C 蒸馏(或直接在 300°C 蒸馏), 1,6-二元羧酸及 1,7-二元羧酸(己二酸及庚二酸)得环酮; 而 1,4-及 1,5-二元羧酸(丁二酸及戊二酸)生成环状酸酐, 称为布兰克规则。



当碳链上有烷基特别是双甲基取代基存在时, 增加二元羧酸的闭环趋势。

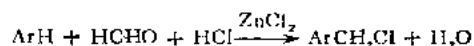
参 考 文 献

- [1] H. G. Blanc, *Compt. rend.*, 144, 1356(1907); *C. A.* 1, 2561(1907); *Bull. Soc. Chim. France*, 3, 778(1908).
 [2] A. Windaus, W. Hüchel and G. Revercy, *Ber.*, 56, 91(1923).
 [3] F. Voelke, *Ann.*, 508, 1(1934).
 [4] E. Bachmann, N. C. Deno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 3540(1949).

81 布兰克 (Blanc) 氯甲基化作用^[1-6]

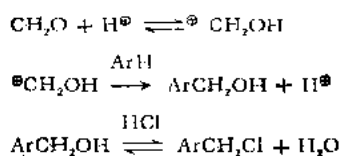
当某些芳香化合物用甲醛和氯化氢处理时, 在环中引入 CH_2Cl 原子团的反应称为

布兰克氯甲基化作用。



这个反应是在缩合剂氯化锌、氯化铝、硫酸或磷酸存在下进行。苯、萘、蒽、菲、联苯和它们的许多衍生物都能发生氯甲基化作用。当环上有排斥电子原子团(如烷基、烷氧基等)存在时,有利于氯甲基化反应,而吸引电子的原子团的存在则阻碍反应的进行。例如硝基苯和1-硝基萘进行氯甲基化时得到低的产率,而间二硝基苯及1,3,5-三硝基苯以及邻和对氯硝基苯不能发生氯甲基化反应。胺类和酚类如我们所预期的那样,氯甲基化反应是如此容易进行,以致得到聚合物。但酚醚和酚酯类能成功地发生此反应。活性较小的化合物常用氯甲基甲醚($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$),双氯甲基醚($(\text{ClCH}_2)_2\text{O}$ [7],或1-氯-4-(氯甲氧基)丁烷 [8]进行氯甲基化作用。亦可用其它醛类及 HBr 、 HI 进行反应,在这种情况下则称为卤烷基化作用。

氯甲基化的反应历程如下:



当芳香环上具有排斥电子原子团时有利于氯甲基化反应的进行,而吸引电子的原子团则阻碍此反应的进行,是这个反应历程的一个证明。

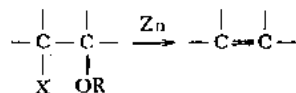
在环中引入氯甲基原子团是很有用的,因为氯甲基容易转变为其它原子团,如 CH_3 , CH_2OH , CHO , CH_2CN 等。

参 考 文 献

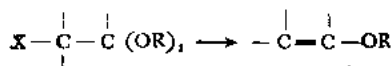
- [1] R. C. Fuson, C. H. McKeever, *Org. Reactions*, **1**, 63—90(1942).
- [2] G. Grassi, C. Maselli *Gazz. Chim. Ital.*, **23**, 477(1898).
- [3] G. Blanc, *Bull. Soc. Chim., France* (4), **33**, 313(1923).
- [4] *Org. Syn.*, **24**, 30(1944); **30**, 68(1950); *Org. Syn.*, **III**, 195(1955).
- [5] I. L. Finar, K. E. Godfrey, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2293.
- [6] Y. Ogata, M. Okane, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5423(1956).
- [7] H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 3299(1970).
- [8] G. A. Olah, D. A. Beal, S. H. Yu and J. A. Olah, *Synthesis*, **1974**, 560.

82 布尔德 (Boord) 烯合成^[1-8]

β -卤代醚消除烷氧基和卤素生成烯的反应称为布尔德反应。



这个反应可利用锌、镁或钠来完成,此反应产率高、应用范围广泛。 β -卤代缩醛得到乙烯基醚:



除了 β -卤代醚外,具有 $\text{X}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Z}$ 类型的化合物,当 X 为卤素, Z 为 OCOR , $\text{OTs}^{[1]}$, $\text{NR}_2^{[2]}$ 或 $\text{SR}^{[3]}$ 时亦可发生布尔德消除反应, Z 亦可为 OH , 但此时 X 仅限于 Br 和 I.

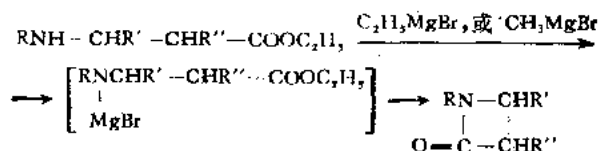
这个消除反应历程证明为 E1 而不是 $\text{E2}^{[4]}$.

参 考 文 献

- [1] S. J. Cristol, L. E. Rademacher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1600(1959).
- [2] H. Gurien, *J. Org. Chem.*, **28**, 878(1963).
- [3] E. D. Amstutz, *J. Org. Chem.*, **9**, 310 (1944).
- [4] H. O. House, R. S. RO, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 182(1958).
- [5] L. C. Swallen, C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 651(1930); **53**, 1505(1931); **55**, 3293(1933).
- [6] H. B. Dykstra, J. F. Lewis and C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 3396(1930).
- [7] P. Baudart, *Bull. Soc. Chim. France*, **11**, 336(1944).
- [8] L. Crombie, *Quart. Rev. (London)*, **6**, 131(1952).

83 布列克波特 (Breckpot) 内酰胺的合成^[1,4]

β -氨基酸酯用格氏试剂处理则环化形成取代的 β -内酰胺.



式中 R, R', R''=H, 烷基, C_6H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 等.

这个反应的产率随形成的 β -内酰胺环上的取代基数目的减少而显著降低, 例如具有两个、一个和没有取代基的 β -内酰胺的产率如下所示:

化合物	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO}$	CH_3-CO	CH_3-CO	CH_2-CO
	$\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CH}-\text{NC}_2\text{H}_5$	CH_2-NCH_3	CH_2-NH
产率(%)	94	40	11	0.76

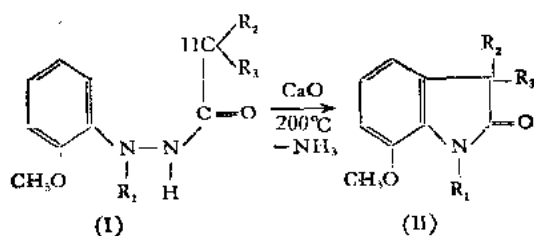
这个方法特别适用于只含有脂肪族取代基的 β -内酰胺的制备. 利用这个方法合成了许多单环 β -内酰胺^[2-3].

参 考 文 献

- [1] R. Breckpot, *Bull. Soc. Chim., Belg.*, **32**, 412(1923).
- [2] R. W. Holley, A. D. Holley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2124(1949).
- [3] R. W. Holley, A. D. Holley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2129(1949).
- [4] J. C. Sheehan, *Org. Reactions*, **9**, 338-408(1957).

84 布伦纳 (Brunner) 羟基吡啶合成^[1,2]

酰基苯胺 (I) 和碱性试剂(氧化钙)共热,则消除氨分子同时闭环得到羟基吡啶 (II).



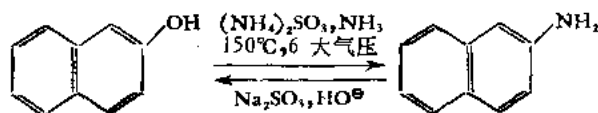
如果用酰基苯肼的碱金属衍生物在喹啉或萘等惰性溶剂中进行环化作用，则可降低反应所需要的温度。用这个方法能合成很多羟基喹啉。

参 考 文 献

- [1] K. Brunner, *Monatsh.*, 17, 267, 479(1896); 18, 95(1897); 27, 1183(1906); 61, 15(1932); Ger. Patent, 218,477; 218,727; C. A. 4, 2028(1910).
 [2] P. L. Julian, E. W. Meyer and H. C. Printy, in *Elderfield*, 3, 141(1952).

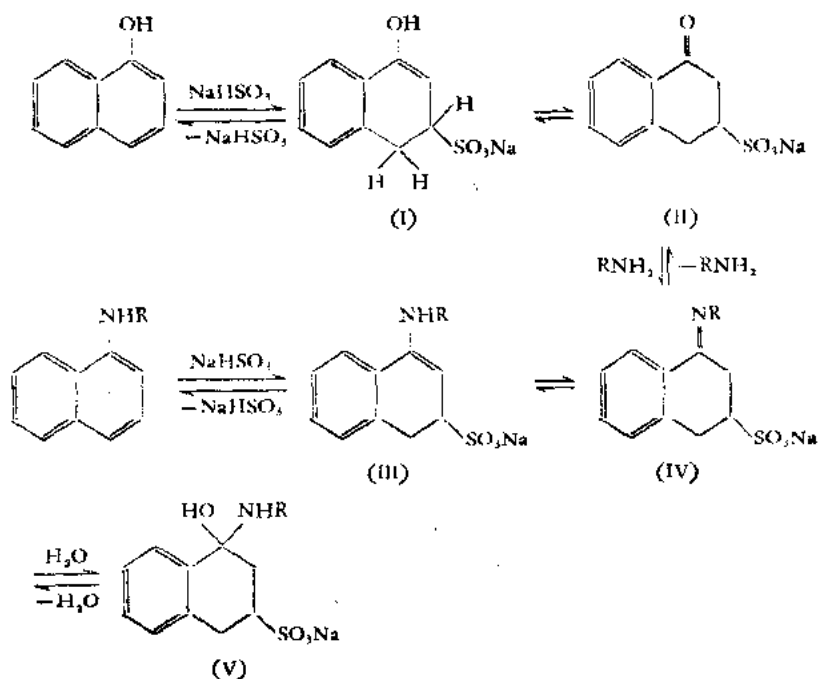
85 布克尔 (Bucherer) 萘酚-萘胺相互转化反应^[6,10]

布克尔反应^[1]为在亚硫酸或亚硫酸氢盐的水溶液存在下萘酚和萘胺间的可逆转变。



这个反应证明在合成萘的衍生物方面很有意义，特别是在合成染料中间体方面。

布克尔反应历程为加成消除过程^[7]，反应的第一步，(无论从哪个方向开始)都是 NaHSO₃ 加于环的双键上，得到烯醇 (I) 或烯胺 (III)，它们再进一步互变异构为酮 (II) 或亚胺 (IV)。(II) 的离析^[8]为这个历程的证明。



如果用 β -萘酚进行反应,则中间产物为 2-酮-4-磺酸化合物,即在两种情况下亚硫酸氢钠的硫原子都进攻 OH 或 NH_2 原子团的间位^[9].

羟基被氨基取代或氨基被羟基取代,实际上只局限于萘的衍生物和间苯二酚.含有一个羟基或一个氨基的苯衍生物比类似的萘衍生物的活泼性小很多,反应很慢或发生副反应.

萘的二羟基或二氨基衍生物当取代基位于不同的环时,通常两个原子团仅有一个发生取代;而第二个原子团虽然被取代,但局限于一定的程度.例如 1,5-二氨基萘,在回流条件下和亚硫酸氢钠共热,慢慢地转变为加成产物,当破坏了过量的亚硫酸氢盐以后,可盐析出加成产物.加成产物与碱共热转变为 1-氨基-5-萘酚.同时有少量 1,5-二羟基萘的加成产物生成,这个加成产物也同样可以盐析出来(它比前边提到的加成产物更不易溶).

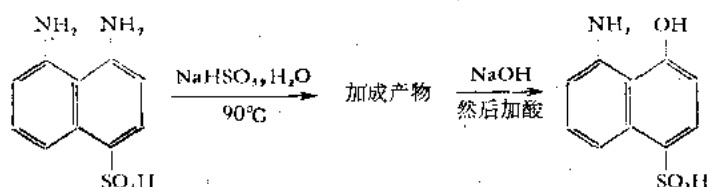
胺类转变为羟基化合物

一级胺类的反应, α -和 β -萘胺两者实际上能定量地转变为萘酚.

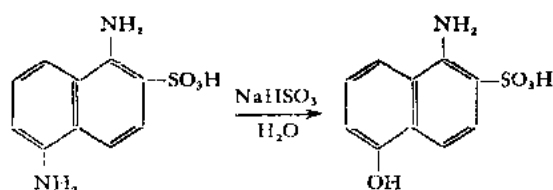
磺酸基对于氨基被羟基取代的影响可概述于下:

- (1) 氨基和磺酸基位于 1,4-相对位置时促进反应.
- (2) 氨基和磺酸基位于 1,2-1,3-或 2,3-相对位置时阻碍反应.
- (3) 此两种原子团位于不同环时,则它们的相对关系对于此反应发生的难易影响小.

关于磺酸基的位置对于氨基的活泼性的影响,可用 1,8-二氨基萘-4-磺酸容易转变为 8-氨基-1-萘酚-4-磺酸来说明.



在 1,5-二氨基-2-磺酸的反应中看到磺酸基对于邻位的氨基被取代的阻碍效应,产物为 1-氨基-5-萘酚-2-磺酸.



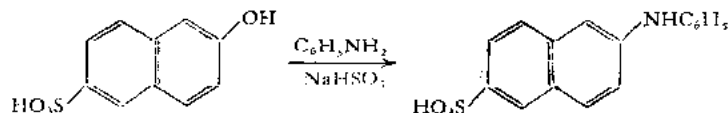
二级胺和三级胺类的反应 萘胺的 N-烷基和 N,N-二烷基衍生物可用亚硫酸氢钠水溶液处理转变为萘酚^[2]. 这些反应时常比一级胺类还容易发生.

羟基化合物转变为胺类

一级胺的制备 1-和 2-萘酚及其衍生物可用氨及亚硫酸铵或用氨作用于它们的亚硫酸氢盐的加成产物^[3]而转变为一级胺. 关于取代基对于取代反应的影响和上述的情况一样. 2,8-二羟基萘-6-磺酸("G 酸"),可转变为 2-氨基-8-萘酚-6-磺酸,产率 80%. 1,5-二羟基萘-7-磺酸得到 1-氨基-5-萘酚-7-磺酸. 在这些例子中由于磺酸基的空间阻碍效应使反应发生在另一个环中.

二级胺的制备 萘酚转变为 N-烃基-或 N,N-二烃基-氨基萘,比用氨和亚硫酸铵制备一级胺需要更为猛烈的条件,例如 1-萘酚-4-磺酸的氨基化作用在 90°C 能平稳的进行,但是用甲胺代替氨时,则此反应需要在高压釜中于 150°C 进行^[2]。

1-萘酚-4-磺酸在 100°C 时和苯胺及亚硫酸氢钠不发生反应,但 β-萘酚容易发生反应引入芳氨基^[4],例如 2-萘酚-6-磺酸在此温度能顺利地反应,得到 2-苯氨基萘酚-6-磺酸。



芳香胺类发生这个反应的趋势是很不同的,下边列出一些普通胺类,按其对于 β-萘酚的活泼性的增加排列成序。

在布克尔氨基化操作中某些芳香胺类的活泼性:

相当不活泼的胺类: 联苯胺, β-萘胺, 氨基萘, 二甲基苯胺, 邻和对甲苯胺, 苯胺。

中等活性的胺类: 氨基苯乙醚, 对氨基苯磺酸, 间氨基苯磺酸。

极活泼的胺类: 对氨基苯酚, 对苯二胺。

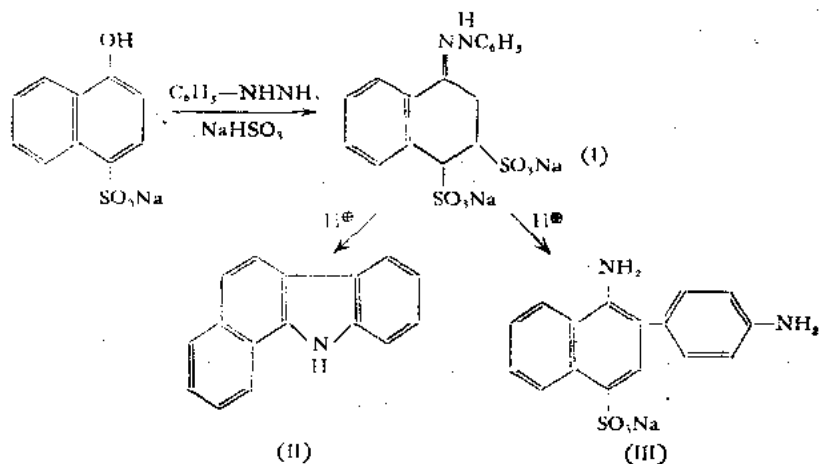
后来的工作表明^[5]在特殊条件下芳氨基化作用可扩展到 1-萘酚。

参 考 文 献

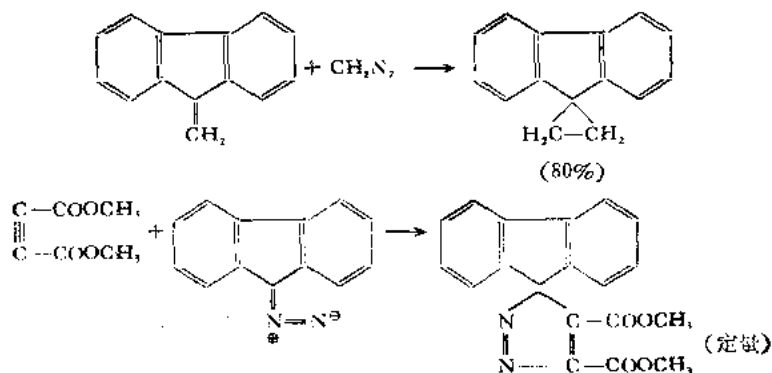
- [1] H. T. Bucherer, *J. Prakt. Chem.* (2), 69, 49(1904).
- [2] H. T. Bucherer, *J. Prakt. Chem.* (2), 70, 345(1904).
- [3] H. T. Bucherer, *J. Prakt. Chem.* (2), 75, 249(1907).
- [4] H. T. Bucherer, *J. Prakt. Chem.* (2), 71, 433(1905).
- [5] U. S. Patent, 2,059,466, [*C. A.*, 31, 418(1937)].
- [6] N. L. Drake, *Org. Reactions*, 1, 105(1942).
- [7] A. Rieche, H. Seeboth, *Ann.*, 638, 66(1960).
- [8] A. Rieche, H. Seeboth, *Ann.*, 638, 43(1960).
- [9] A. Rieche, H. Seeboth, *Ann.*, 638, 76(1960).
- [10] H. Seeboth, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, 6, 307—317(1967).

86 布克尔(Bucherer) 9-氮杂蒽(咪唑)合成^[1—3]

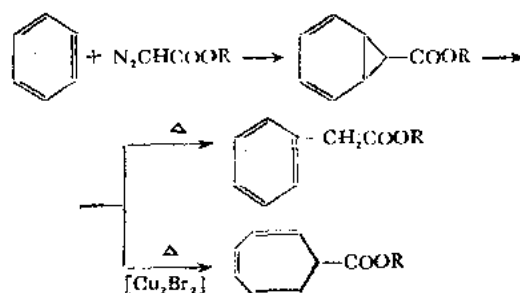
芳基肼及亚硫酸氢钠和萘酚或萘胺共热,得到四氢化萘酮-1 的苯胺 (I), (I) 与无机酸共热转变为苯并 9-氮杂蒽 (II) 或二氨基化合物 (III)。



α, β -不饱和酮类、不饱和酸的酯类和芳基取代的烯类等能发生类似的反应, 例如:



苯亦能发生此反应:



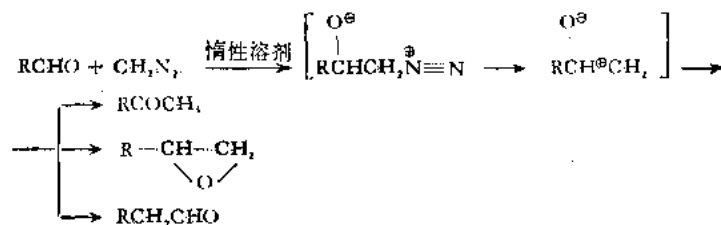
在 α, β -不饱和酮或酯的情况下, RCH -原子团加在 β -碳原子上。共轭二烯和重氮化合物加成在 1,2 位。

参 考 文 献

- [1] E. Buchner, Th. Curtius, *Ber.* 18, 2377(1885).
- [2] R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 75, 614(1963).
- [3] E. Müller, *Ann.*, 675, 63(1964).

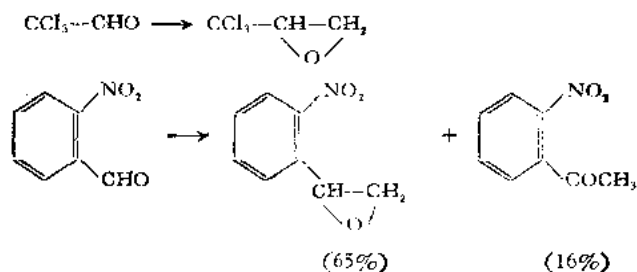
89 布克纳-柯蒂斯-施洛特尔贝克 (Buchner-Curtius-Schlotterbeck) 醛酮的亚甲基化作用^[1-3]

醛类用重氮甲烷进行亚甲基化作用得到甲基酮、环氧化物及醛类, 这些化合物比原来的醛多一个 CH_2 原子团。

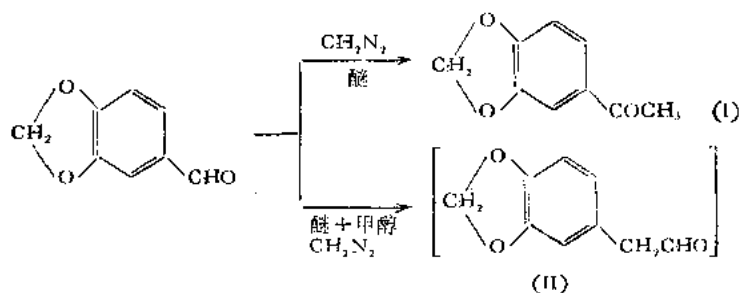


脂肪族, 芳香族及杂环醛都能发生此反应。反应方向决定于 R 的性质, 通常形成三种产物的混合物, 存在吸引电子的取代基时则有利于环氧化物的形成, 即环氧化物的产率增

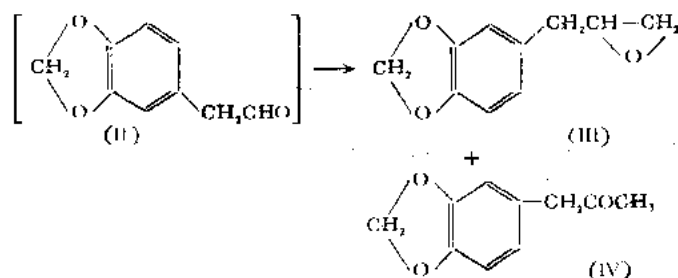
加,而形成较少的酮.



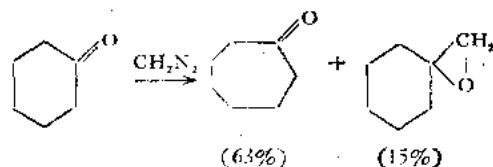
排斥电子的取代基则有利于羰基化合物的同系物的形成,例如 3,4-亚甲二氧基苯甲醛(胡椒醛)主要形成甲基酮或醛,反应方向又决定于反应条件. 当无甲醇存在时主要得



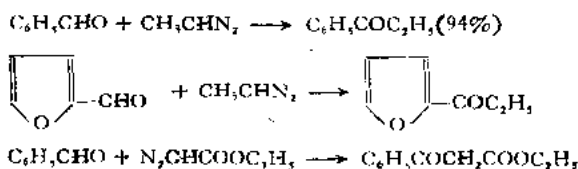
到甲基酮 (I), 而当有甲醇存在时主要形成醛 (II) 但此化合物没能离析, 因为它进一步反应形成环氧化物 (III) 和酮 (IV)^[1].



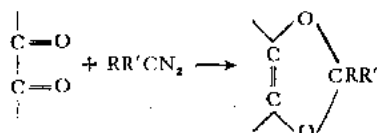
酮类亦能发生此反应,主要形成环氧化物,酮的产率很低,特别是当一个 R 或两个 R 含有吸引电子的原子团时. 脂环酮的主要反应是发生环的扩大,例如:



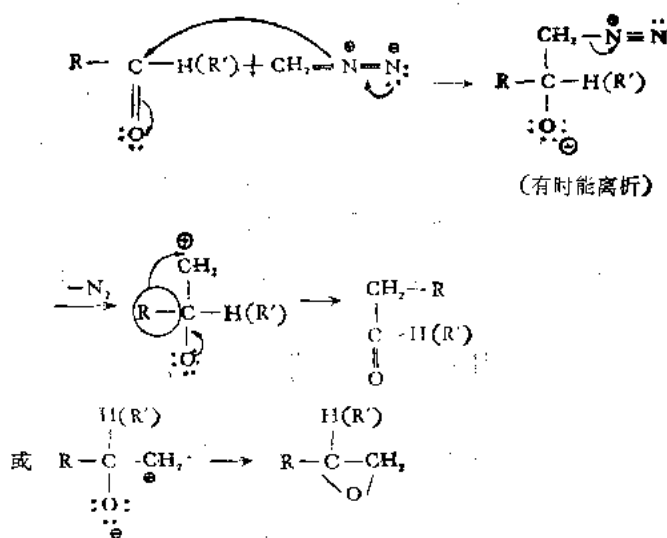
重氮烷 (RCHN_2 和 R_2CN_2)^[4,5] 和重氮乙酸酯能发生和重氮甲烷类似的反应.



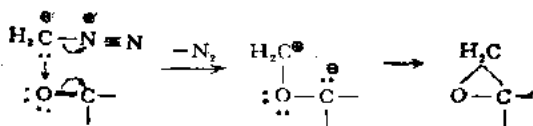
α, β -不饱和醛和酮类和重氮甲烷作用时, 重氮甲烷和 $C=C$ 键加成而形成吡唑啉 [参阅布克纳 (Buchner) 脂肪族重氮化合物与碳—碳重键的加成反应]。而 α -二羰基化合物则转变为环状二醚。



这个反应虽然从表面上看和卡宾插入 $C-H$ 键类似, 但其反应历程不同, 这个反应为真正的重排反应, 而不涉及游离的卡宾。这个反应的第一步是重氮甲烷和醛或酮的 $C=O$ 双键加成:



有人认为环氧化物的形成为下述历程^[6]。



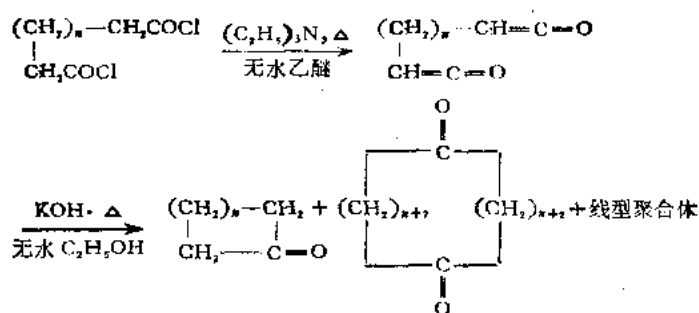
参 考 文 献

- [1] E. Buchner, T. Curtius, *Ber.*, **18**, 2373(1885).
- [2] F. Schlotterbeck, *Ber.*, **40**, 479(1907); *Ber.*, **42** 2559(1909).
- [3] C. D. Gutsche, *Org. Reactions*, **8**, 364—429 (1954).
- [4] R. F. Smith, *J. Org. Chem.*, **25**, 453(1960).
- [5] C. R. Warner, E. J. Walsh, Jr., and R. F. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1232.
- [6] J. N. Bradley, G. W. Cowell and A. Ledwith, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4334.

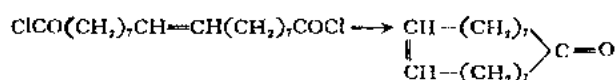
90 布洛姆奎斯特 (Blomquist) 大环酮合成^[1]

脂肪族二烯酮用碱处理发生分子内缩合作用而形成大环酮。二烯酮是由二元羧酸的

酰氯脱氯化氢而得。



不饱和酸的酰氯亦能发生此反应。



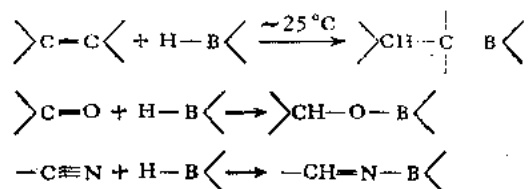
这个反应的副产物为线型聚合体 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n-[\text{CO}(\text{CH}_2)_m]_x\text{COOH}$ 和二酮(由于分子间缩合形成)。当反应在极稀条件下进行时,则分子间的反应被抑制。

参 考 文 献

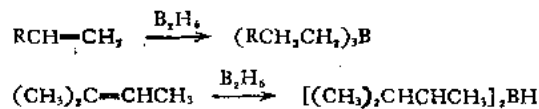
[1] A. T. Blomquist, R. D. Spencer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 472(1947); **70**, 30, 34(1948).

91 布朗 (Brown) 氢硼化作用^[1-5]

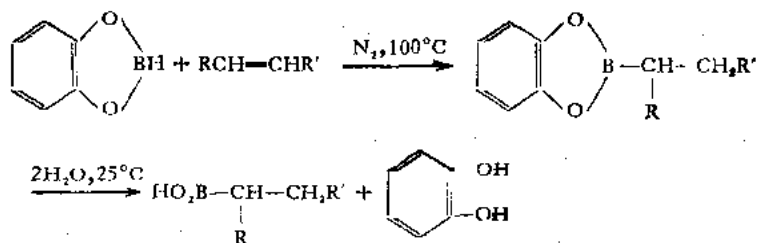
硼氢化合物或二硼烷在温和的条件下与重键 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$) 加成时, $\text{B}-\text{H}$ 键断裂(氢硼化作用)。

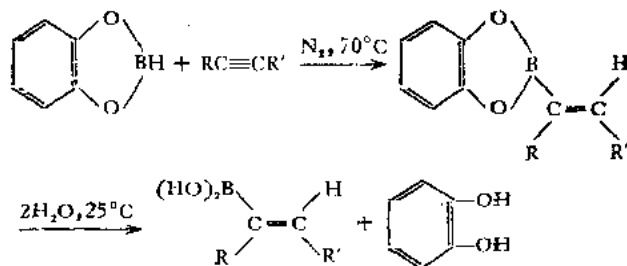


烯烃和炔烃的氢硼化作用,氢加到含氢少的碳原子上,即违反马可尼可夫定则。

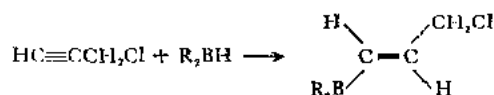


氢硼化作用为立体选择性的(顺式加成),硼原子在空间阻碍小的一面加成^[6]。

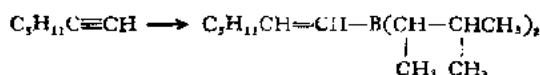




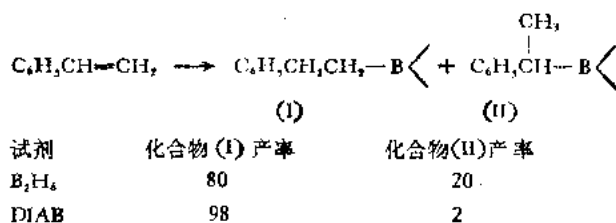
当 3-氯丙炔-1 用二烷基硼烷在四氢呋喃中进行氢硼化作用时，硼主要加在三键的末端^[7]。



氢硼化的产率主要决定于氢硼化试剂的性质。例如庚炔-1 用 NaBH_4 进行氢硼化作用时，产物的产率为 12%，而当利用双-仲-异戊基硼烷（DIAB）进行氢硼化作用时则产率为定量的。

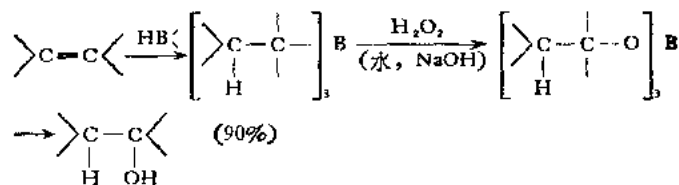


双-仲-异戊基硼烷常用于选择氢硼化作用。例如苯乙烯可能形成两种氢硼化产物：

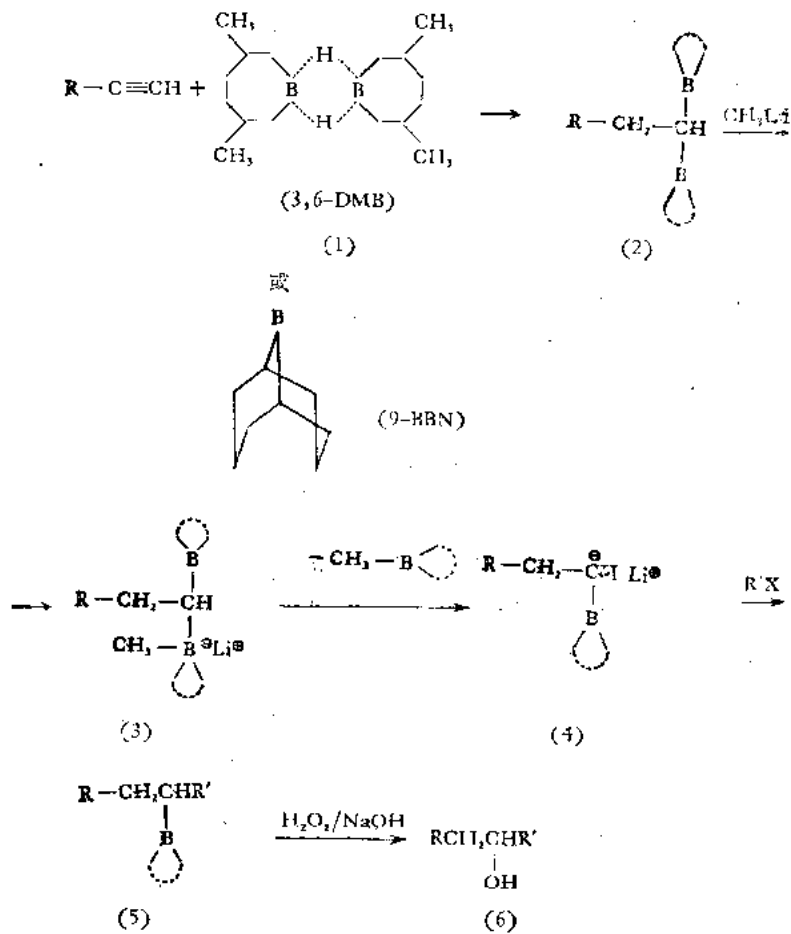


这个反应得到广泛的应用：

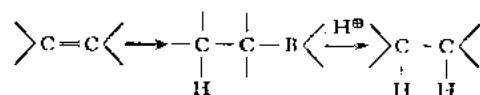
(1) 由烯或炔合成二级醇：氢硼化作用继而在碱性溶液中用 H_2O_2 氧化(顺式水化作用)。



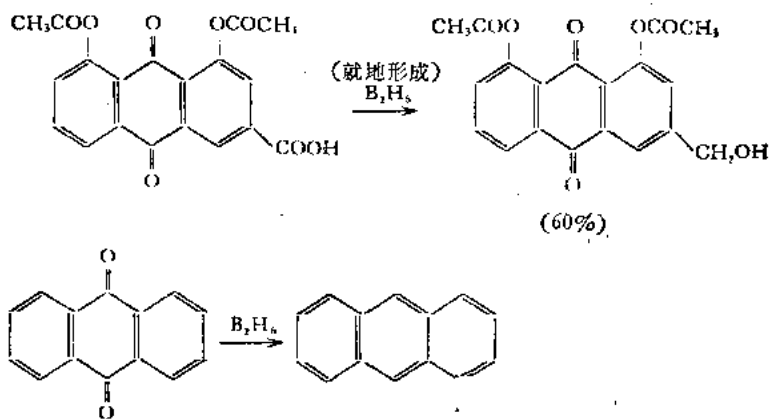
炔烃用双(3,6-二甲基)硼庚烷(3,6-DMB) [Bis(3,6-dimethyl) borepane] 或 9-硼双环壬烷-[3,3,1](9-BBN) [9-Borabicyclo-[3,3,1] nonane] 在室温进行氢硼化作用，得到 1,1-二硼烷烃(2)，在 0—5℃ 用甲基锂处理得到化合物(3)，化合物(3)经重排作用转变为化合物(4)，然后加入过量 100% 的卤代烷，则形成二级有机硼烷(5)，它用碱性过氧化氢进行氧化作用，得到二级醇(6)，产率 70—80%^[8,9]。



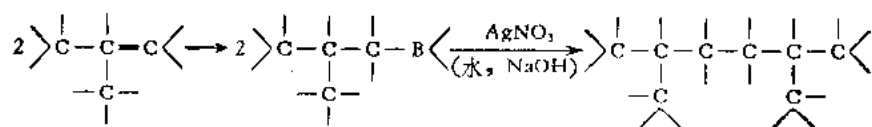
(2) 重键的还原：氢硼化作用继而质子化作用。



改变反应条件可以进行选择还原：



(3) 形成新的 C—C 键：氢硼化作用然后在碱溶液中用 AgNO_3 处理。

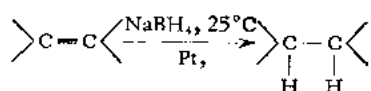


参 考 文 献

- [1] H. C. Brown, B. S. Subba Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6423(1959).
 [2] A. M. Kruhiner, *J. Org. Chem.*, **33**, 1715(1968).
 [3] H. C. Brown, Hydrogenation, New York, p. 290, 1962.
 [4] W. G. Filby, K. Günther, *J. Labelled Comp.*, **9**(2), 321-324(1973).
 [5] *Org. Reactions*, **13**, 1-54(1963).
 [6] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 5249(1975).
 [7] G. Zweifel, A. Horng, *Synthesis*, **1973**, 672.
 [8] H. C. Brown, E. Negishi, *J. Organometal. Chem.*, **28**, C1(1971).
 [9] R. P. Zweifel, A. Horng, *Synthesis*, **1973**, 37.

92 布朗 (Brown) 催化还原^[1,2]

碳-碳双键用硼氢化钠在新还原的铂存在下进行催化还原。



这个催化氢化反应选择还原双键而不涉及其它官能团,亦能还原 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键。布朗-布朗催化剂可在反应混合物中直接用硼氢化钠还原 H_2PtCl_6 来制备。布朗-布朗催化剂比亚当斯 (Adams) 催化剂活泼得多。

这个反应可用来定量测定烯类。

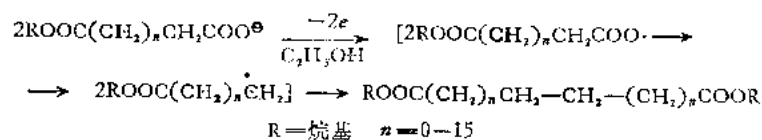
参 考 文 献

- [1] C. A. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5901(1969).
 [2] H. C. Brown, C. A. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1495, 2827, 2829(1962); *J. Org. Chem.*, **31**, 3989(1966).

93 布朗-瓦尔克尔 (Brown-Walker)

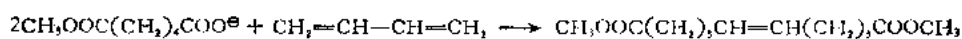
电解法合成二元羧酸酯^[1,2]

二元羧酸单酯盐在阳极发生缩合作用,得到高级二元羧酸酯。



当 $n=3-6$ 时,酯类的产率最高为 50-70%。在 α -位有取代基时阻碍反应的进行。分子内存在和羰基原子团不共轭的 $\text{C}=\text{C}$ 键不妨碍反应的进行。产物的产率决定于电流密度,溶液的 pH 值和温度等。

在有丁二烯-1,3 存在条件下进行电解时,则形成高级不饱和酸的酯,

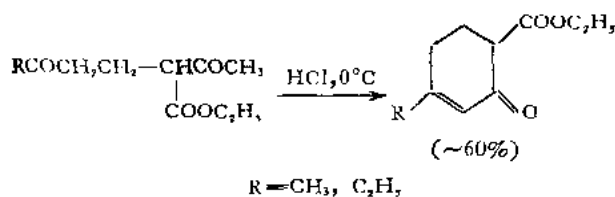


参 考 文 献

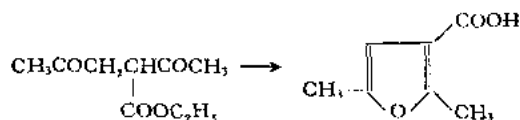
- [1] A. C. Brown, J. Walker, *Ann.*, **261**, 107(1891); *Ann.*, **274**, 41(1893).
 [2] B. C. L. Weedon, *Quart. Rev. (London)*, **6**, 380(1952).

94 布莱斯 (Blaise) 环化作用^[1-4]

2,6-二酮类用氯化氢处理,则发生环化作用而形成环己烯酮。



在此条件下 2,7-二酮类发生环化作用而形成七员环状化合物,而 2,5-二酮类则形成咪唑的衍生物,例如:

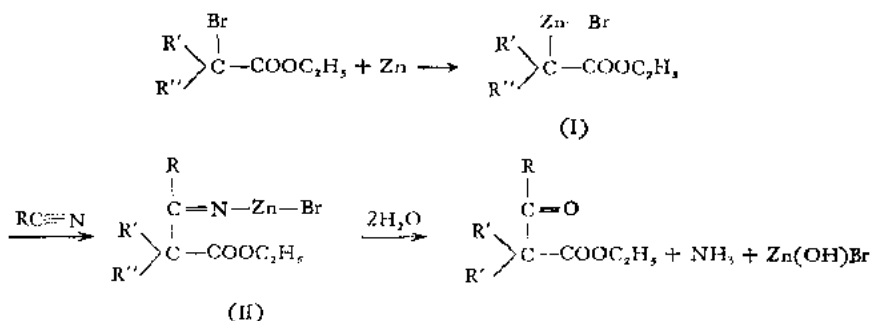


参 考 文 献

- [1] E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chem., France*, **3**, 413(1908).
 [2] H. Henecka, *Ber.*, **81**, 179(1948).
 [3] O. Dann, H. Dister, H. Merkel, *Ber.*, **85**, 457(1952).
 [4] H. Jäger, R. Keymer, *Arch. Pharm.*, **293**, 896(1960).

95 布莱斯 (Blaise) β -酮酯合成

α -溴代羧酸酯在锌粉存在条件下和腈类发生类似列佛尔曼斯基 β -羟基羧酸合成反应称为布莱斯 β -酮酯合成^[1,2]。



这个反应过程通过酯的有机锌化合物 (I), 有机锌化合物 (I) 和腈反应的产物 (II) 用 30% 氢氧化钾水解得 β -酮基羧酸酯。这个反应对于脂肪族腈, 对位取代的环腈类,

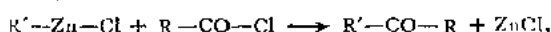
苯基氰 (benzonitriles) 和苯乙腈能顺利地发生布莱斯 β -酮酯合成, 而邻位取代环腈类仅得到微量酮酯。

参 考 文 献

- [1] E. E. Blaise, *Compt. rend.*, **132**, 478(1901); *Chem. Zentr.*, **1901**, I, 724.
 [2] J. Cason, K. L. Rinehart and S. D. Thornton, *J. Org. Chem.*, **18**, 1594(1953).

96 布莱斯 (Blaise) 酮合成^[1-5]

有机锌化合物和酰氯作用得到酮类。



这个方法主要用于脂肪族较高级二元羧酸的酰氯转变为二酮, 烷基锌化碘不能和酯类作用, 二元羧酸单酯的酰氯和有机锌化合物作用得到相应的酮酯^[6]。

芳香族酰氯的产率较低。

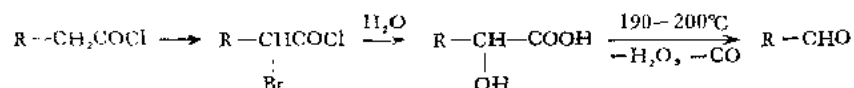
有机锌化合物的反应停止在羧基化合物阶段, 不能进一步反应生成三级醇。

参 考 文 献

- [1] E. E. Blaise, A. Koehler, *Bull. Soc. Chim., France* (4), **7**, 215(1910).
 [2] E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chim., France*(4), **8**, I-XXIV(1911).
 [3] E. E. Blaise, M. Maire, *Compt. rend.*, **145**, 73(1907); *Chem. Zentr.*, **1907**, II, 891, **1909**, I, 637.
 [4] J. Cason, *Chem. Rev.*, **40**, 17(1947).
 [5] D. A. Shirley, *Org. Reactions*, **8**, 33-35(1954).
 [6] H. Klein, H. Neff, *Angew. Chem.*, **68**, 681(1956).

97 布莱斯-古瑞 (Blaise-Guerin) α -羟基酸降解为醛^[1,2]

这个反应由酰氯开始, 首先溴化得到 α -溴代酰氯, 再用氢氧化钠的水或醇溶液水解转变为羟基酸, 在 190—200°C 加热则消除水和 CO 得到比原来羧酸少一个碳原子的醛。



含有五个和更多碳原子的脂肪族羧酸产率可达 90%。

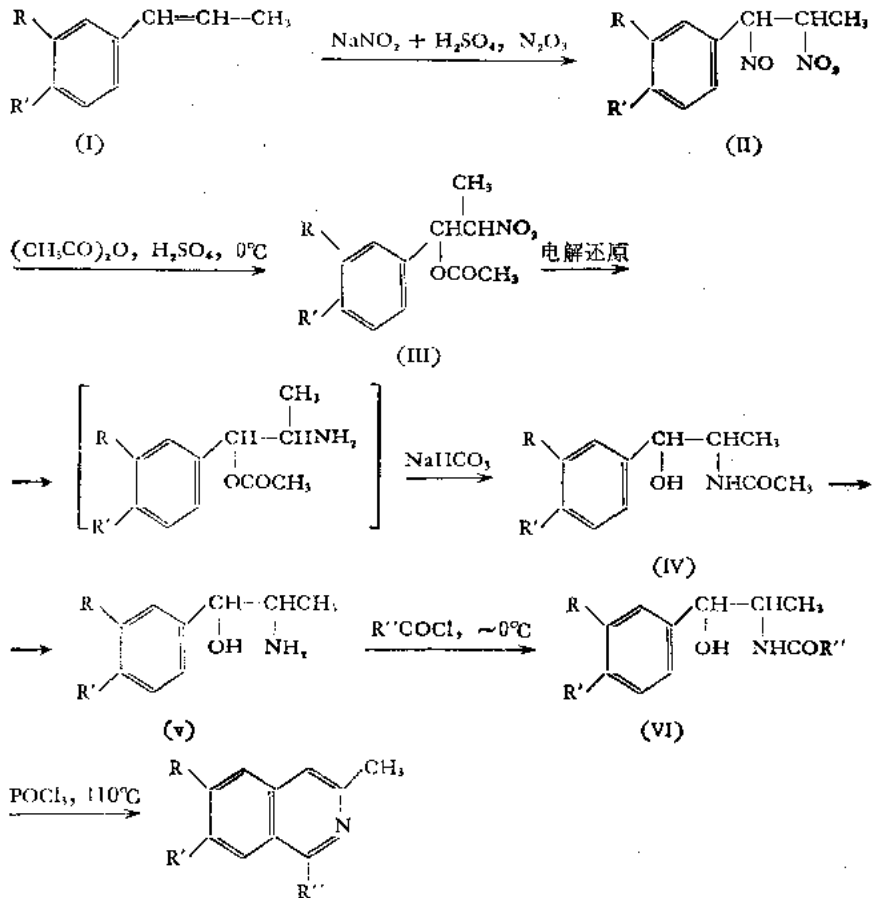
参 考 文 献

- [1] E. E. Blaise, *Compt. rend.*, **138**, 697(1904).
 [2] R. R. Davies, H. H. Hodgson, *J. Soc. Chem. Ind.*, **62**, 128(1943); *Chem. Zentr.*, **1944**, II, 410.

98 布鲁克内路 (Bruckner) 异喹啉合成^[1-3]

这个方法是由 1-芳基丙烯合成 3-甲基取代异喹啉, 1-芳基丙烯 (I) 首先转变为 1-芳基-1-亚硝基-2-硝基丙烷 (II), 化合物 (II) 用乙酸酐和硫酸处理得到乙酰氧基硝基衍生物 (III), 化合物 (III) 经电解还原为 1-芳基-1-羟基-2-乙酰氨基丙烷 (IV), 化合物

(IV) 经脱乙酰基化作用得 1-芳基-1-羟基-2-氨基丙烷 (V), 化合物 (V) 再酰基化后, 经皮克太特-加姆斯 (Pictet-Gams) 异喹啉合成环化得到异喹啉 (VI).

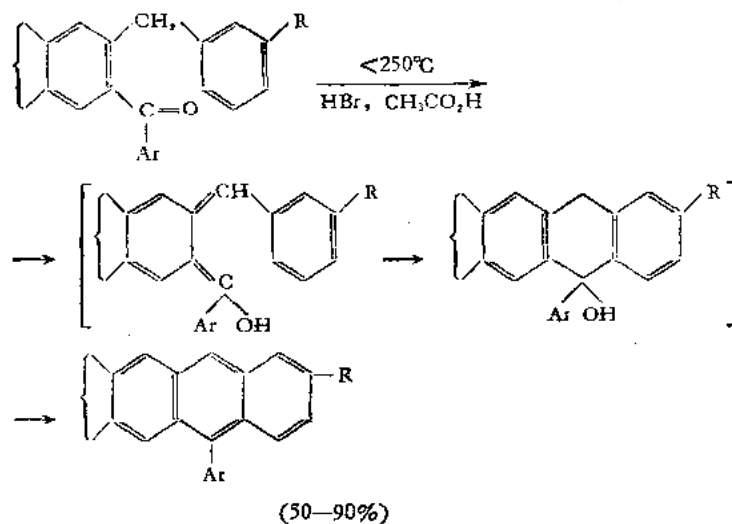


R, R' = H, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC(CH₂)₆H₅;
R'' = CH₃, CH₂C₆H₅, Ar

2-芳基-N-芳基酰基环己基胺 (VII) 用磁融气处理 发生环化反应得到此产物

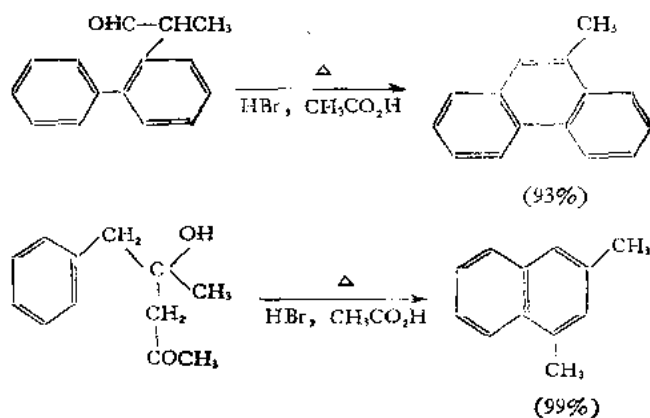
99 布雷德舍 (Bradsher) 环化作用制备稠环芳烃^[1-5]

在羰基的邻位含有芳基亚甲基原子团的二芳基酮类，在酸催化剂的存在下发生环化脱水作用而形成稠环芳香体系。

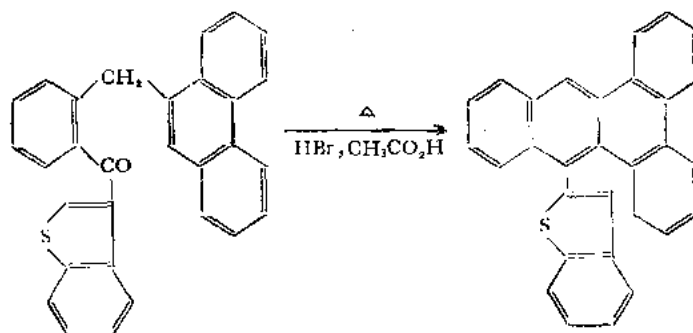


当 R 为斥电子基团时，则反应容易进行。

脂肪芳香族酮和醛类能发生类似反应，例如：



这个方法亦能制备含有杂环的稠环体系。



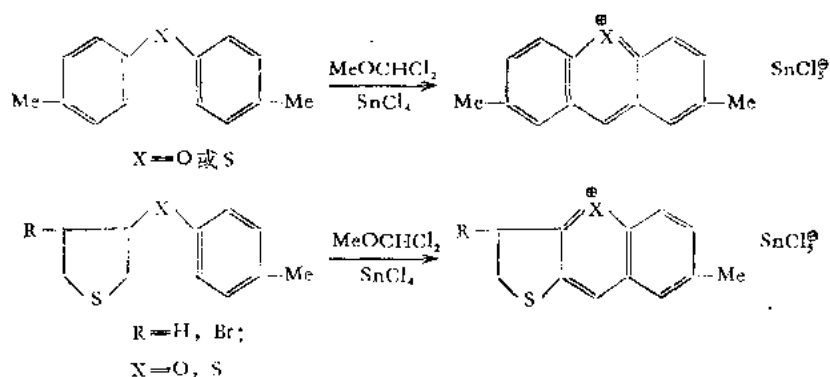
这个方法和埃尔贝斯 (Elbs) 环化作用及肖尔 (Pschorr) 重氮环化作用比较,其优点为不发生分子重排并且产率高。

参 考 文 献

- [1] C. K. Bradsher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 486(1940); *Chem. Rev.*, **38**, 447(1946).
 [2] C. D. Saraf, F. A. Vingiello. *Synthesis*, **1970**, 655.
 [3] M. Ahmed et al., *J. Chem. Soc.*, Ser. D. **1970**, 1094.
 [4] M. Ahmed et al., *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans., **1**, **1973**, 1099—1103.
 [5] J. Ashby, M. Ayad and O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans., **1**, **1973**, 1104—1107.

100 布雷德舍 (Bradsher) 直接环化作用合成噁英鎓盐 (pyrylium salt) 和硫代噁英鎓盐 (thiopyrylium salt)^[1]

二氯甲基甲基醚与四氯化锡和各种二芳基硫化物及二芳基醚作用,得到相应的噁英鎓盐和硫代噁英鎓盐^[2],产率常比较高。例如:

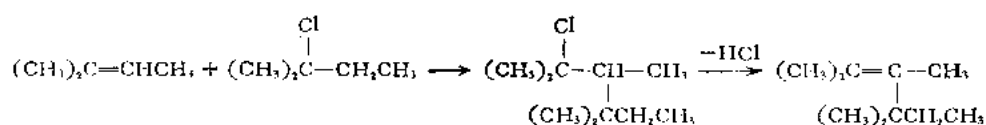


参 考 文 献

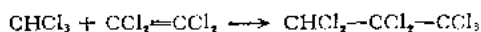
- [1] J. Ashby, M. Ayad and O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. **1**, **1973**, 1104—1107.
 [2] C. K. Bradsher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 486(1940).

101 艾立契柯夫 (Эльтеков) 利用卤代烃和烯烃制备卤代烃的反应^[15]

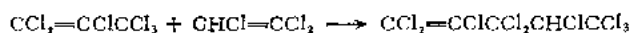
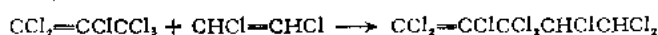
艾立契柯夫 1877 年发现当碘甲烷和戊烯在氧化铅存在下发生反应生成己烯(四甲基代乙烯)和庚烯(2,3,3-三甲基丁烯-[1])^[1]。康达科夫 (Кондаков) 发现^[2]在催化剂氯化锌影响下,氯代叔戊烷与三甲基乙烯加成,主要产物为 2,3,4,4-四甲基-己烯-[2],同时还生成饱和的卤素衍生物。该衍生物容易失去 HCl 而生成 2,3,4,4-四甲基-己烯-[2]。



后来又发现在无水氯化铝催化下氯仿和四氯代乙烯加成得七氯代丙烷^[3]。

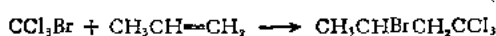
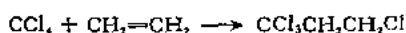
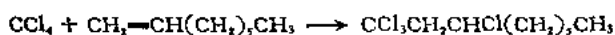
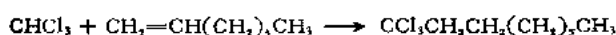


有人指出不饱和多卤代物和另一不饱和的卤素衍生物发生加成反应^[4,5]。

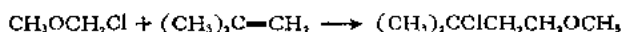


但没发现饱和烃的一卤代或二卤代物和烯烃卤代衍生物的加成反应，例如在氯化铝存在下，一氯甲烷和二氯甲烷不和卤代烯烃发生反应^[4]。

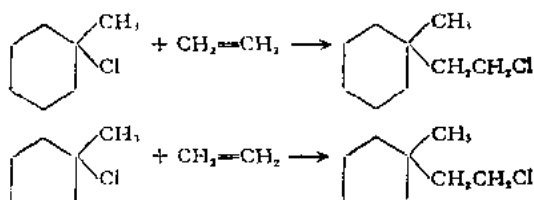
烷烃的多卤代物和烯烃在过氧化物(过氧化二苯甲酰，过氧化二乙酰)的催化作用下发生另一种类型的加成反应^[6-10]。



烷烃的卤素衍生物和烯烃的加成作用，得到一个新的卤素衍生物，这类反应的应用范围后来扩展到很多化合物，例如在氯化汞(升汞)或氯化锌存在下一氯代二甲醚能和某些烯烃起加成反应^[11]。



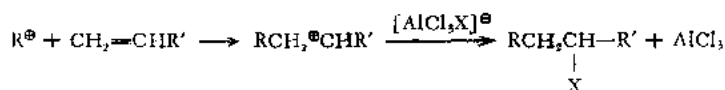
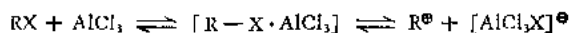
环烷烃的卤素衍生物也能与烯烃起加成作用^[12]。



卤代羧酸的酯类也能和烯烃发生加成反应^[13]。

烷烃的多卤代衍生物如氯仿、溴仿、三氯乙烷、四氯化碳、四溴化碳等特别容易和烯烃起加成反应，氯代甲烷及溴代甲烷和烯烃较难发生加成反应。在卤代烃的分子中引入活化卤素的各种原子团，能增加其对双键起加成反应的活性(例如 α -卤代醚和 α -卤代羧酸的酯的加成反应)。当用氯化铝为催化剂时应注意某些卤代烃能发生歧化作用和异构化作用^[14,15]。

卤素衍生物在氯化铝一类催化剂的影响下和烯烃的加成反应历程和弗里德尔-克拉夫斯(Friedel-Crafts)反应相似。卤代烃首先和氯化铝形成络合物中间产物：

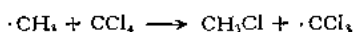


卤素衍生物和烯烃的加成反应在过氧化物或光的影响下，按游离基反应历程进行^[6]。

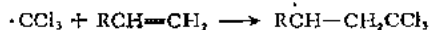
过氧化物首先分解为游离基：



形成的游离基和多卤化合物反应生成另一游离基：



新生成的游离基和烯烃加成得到新的游离基:



此游离基与多卤代衍生物作用时,又生成游离基 $\cdot\text{CCl}_3$.

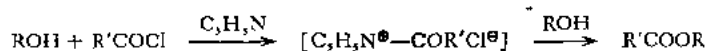


参 考 文 献

- [1] A. Эмлеков, *Журнал Русского физико-химического общества часть химическая*, **10**, 86 (1878).
 [2] И. Кондаков. *Там же*, **24**, 313 (1892); **28**, 794 (1896).
 [3] J. Böeseken, H. J. Prins, *K. Akad. Wetenschappen*, **13**, 635(1911).
 [4] H. J. Prins. *Rec. trav. Chim.*, **51**, 1065(1932).
 [5] H. J. Prins, *Rec. trav. Chim.*, **51**, 1068(1932).
 [6] M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *Science*, **102**, 128(1945); *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1864(1945).
 [7] M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1100(1947).
 [8] M. S. Kharasch, W. H. Urry, E. V. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1626((1945).
 [9] M. S. Kharasch, O. Reimuth, W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1105(1947).
 [10] M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 154(1946).
 [11] Von F. Straus, *W. Thiel Ann.*, **525**, 174(1936).
 [12] L. Schmerling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 698(1949).
 [13] M. S. Kharasch, P. S. Skell. P. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1058(1948).
 [14] L. Schmerling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1852(1946).
 [15] 有机化合物的反应及其研究方法,第二册,1—48页,科学出版社,1954.

102 艾因霍恩 (Einhorn) 酰基化^[1-3]

醇及酚类在过量吡啶存在下,用酰氯进行酰基化作用得到酯类.



被酰化的物质溶于过量5—10倍的吡啶中,冷却,然后慢慢加入 $\text{R}'\text{COCl}$,放置数小时,用水或酸稀释.

关于胺类的酰基化作用亦可利用酰氯,它是在反应混合物中由 $\text{R}'\text{COOH}$ 和 SOCl_2 直接得到.有时用其它三级胺类例如 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_5$ 等代替吡啶.

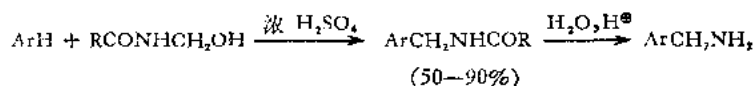
这个方法为肖特-鲍曼 (Schotten-Baumann) 反应的改进,由于反应条件和缓以及吡啶盐的酰基化能力高,所以应用范围广泛.

参 考 文 献

- [1] A. Einhorn, F. Hollandt, *Ann.*, **301**, 95(1898).
 [2] J. A. Mills, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2332.
 [3] H. Suter, H. Zutter, H. Widler, *Ann.*, **576**, 223(1952).

103 艾因霍恩 (Einhorn) 酰胺甲基化作用^[1,2]

芳香化合物和 N-羟甲基酰胺在强酸存在条件下发生酰胺甲基化作用.

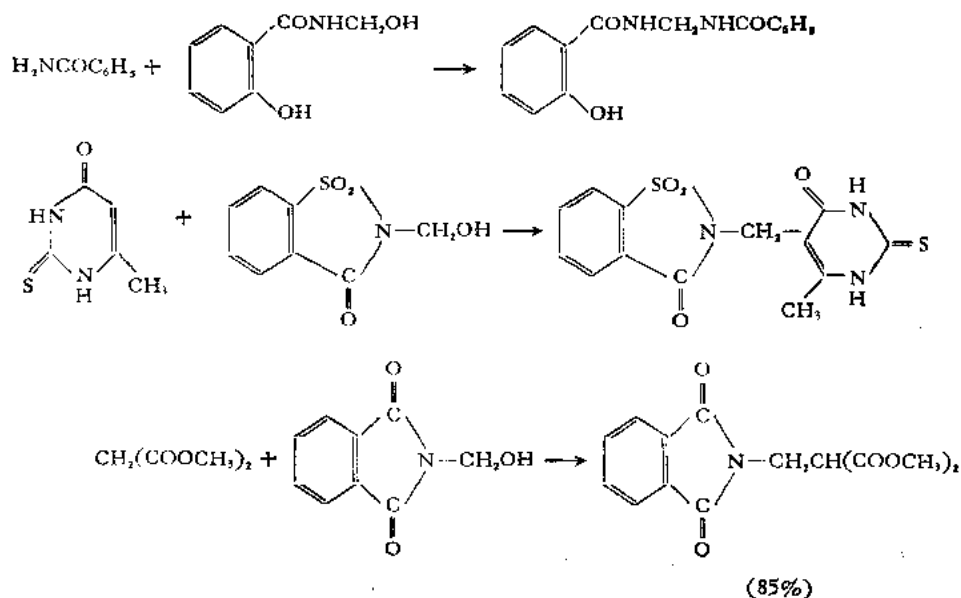


R—羟基, CH₂Cl, CCl₃, C₆H₅, 等

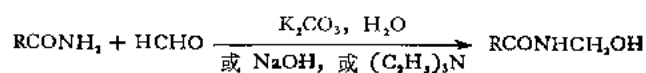
通常所用的强酸为硫酸, HCl (在甲醇中), BF₃ 及 H₃PO₄.

尿素的二羟甲基衍生物, 丁二酸酰胺等能发生类似的酰胺甲基化作用.

苯、萘、蒽等芳香化合物, 杂环化合物, 胺类、酰胺类以及具有活泼 CH₂ 原子团的化合物都能发生酰胺甲基化作用. 例如:



N-羟甲基酰胺是用酰胺和甲醛在碱存在下进行羟甲基化作用得到.

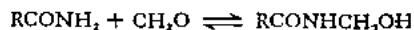


参 考 文 献

- [1] A. Einhorn, *Ann.*, **343**, 207(1905).
- [2] H. Hellmann, *Angew. Chem.* **69**, 463(1957).
- [3] H. E. Zaugg, et al., *J. Org. Chem.*, **34**, 14(1969).

104 艾因霍恩 (Einhorn) 酰胺羟甲基化作用^[1,2]

酰胺和甲醛在碱或酸^[3]的催化作用下缩合得到 N-羟甲基酰胺.



这个反应为可逆反应, 升高温度有利于离解反应, 因此产物的离析在接近室温下进行^[4,5], 利用重结晶纯化时要尽可能少加热.

酰胺和甲醛的缩合作用在中性或碱性条件下进行较好, 因为酸性催化剂常常导致 N-羟甲基酰胺进一步转变为相应的醚类 (RCONHCH₂)₂O 或亚甲基双酰胺 (RCONH)₂CH₂.

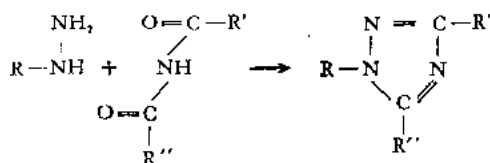
早期的工作认为这个反应只限于一级酰胺^[6], 后来的工作表明 N-烷基酰胺和甲醛的反应性能比过去推测的要大^[7-9], 虽然反应不能进行完全及产物不能以晶体形式离析, 但许多 N-羟甲基-N-烷基酰胺能以粗油形式离析和应用.

参 考 文 献

- [1] A. Einhorn, *Ann.*, **343**, 207(1905).
- [2] H. Z. Zaugg, W. B. Martin, *Org. Reactions*, **14**, 52—269(1965), pp. 91—95, 104—112.
- [3] J. Ugelstad, J. de Jonge, *Rec. trav. Chim.*, **76**, 919(1957).
- [4] S. R. Bue, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 254(1947).
- [5] Von. O. Moldenhauer, W. Irion and H. Marwitz, *Ann.*, **583**, 37(1953).
- [6] A. Einhorn, *Ann.* **361**, 113(1908).
- [7] H. Böhme, A. Dick and G. Driesen, *Ber.*, **94**, 1879(1961).
- [8] S. L. Vail, C. M. Moran and H. B. Moore, *J. Org. Chem.*, **27**, 2067(1962).
- [9] J. P. Chupp, A. J. Speziale, *J. Org. Chem.*, **28**, 2592(1963).

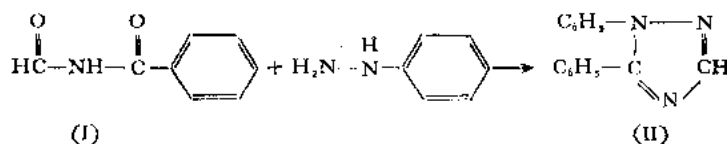
105 艾因霍恩-布伦纳 (Einhorn-Brunner) 三氮杂茂合成^[1-3,7]

胍类或氨基脒与二酰基胺类缩合得到三氮杂茂(三唑)衍生物。例如氨基脒盐酸盐和二乙酰基胺缩合得到2,5-二甲基-1,3,4-三氮杂茂。



如果 R' 和 R'' 为不同原子团,则得到两个三氮杂茂的异构体。

由苯胍和 N-甲酰基苯甲酰胺 (I) 缩合得到 1,5-二苯基-1,2,4-三氮杂茂 (II)^[4-6]。反应在乙酸水溶液中进行,或在其它酸催化剂存在下进行。N-乙酰基丙酰胺及 N-乙酰基苯甲酰胺和苯胍作用亦得到相应的三氮杂茂。

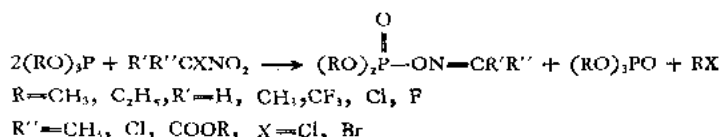


参 考 文 献

- [1] A. Einhorn et al., *Ann.*, **343**, 229(1905).
- [2] K. Brunner, *Ber.*, **47**, 2671(1914); *Monatsh.*, **36**, 509(1915).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **7**, 438—439(1961).
- [4] A. Einhorn. et al., *Ann.*, **343**, 227(1905).
- [5] M. R. Atkinson, J. B. Polya, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3418.
- [6] Q. E. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5914(1951).
- [7] K. T. Potts, *Chem. Rev.*, **61**, 103(1961).

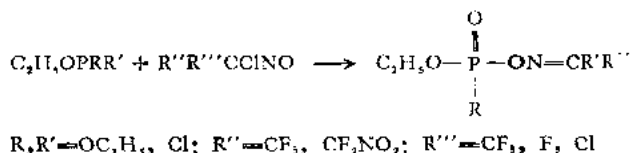
106 艾伦 (Allen) 磷酸胍酯的合成^[1-3]

亚磷酸三烷基酯和 α-卤代硝基化合物作用得到五价磷酸的胍酯。

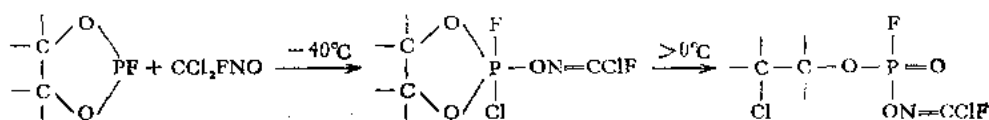


同时发生亚磷酸三烷基酯氧化为磷酸三烷基酯。

亚磷酸三烷基酯, 亚磷酸二烷基卤代酯及亚磷酸烷基二卤代酯和 α -卤代亚硝基烷发生类似的反应。例如:

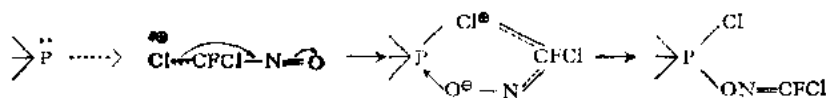


亚磷酸环状酯类亦能发生此反应。



采用亚硝基化合物的优点是不发生氧化副反应。

关于艾伦磷酸胍酯合成反应历程, 由二氯氟代硝基甲烷与一系列三价磷化合物的反应的研究表明, 可能是磷原子首先亲核进攻硝基烷类分子中荷部分正电的氯原子^[1]。

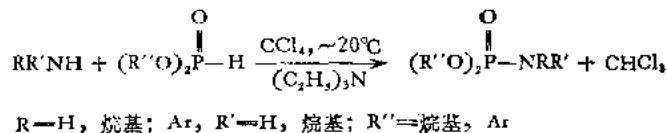


参 考 文 献

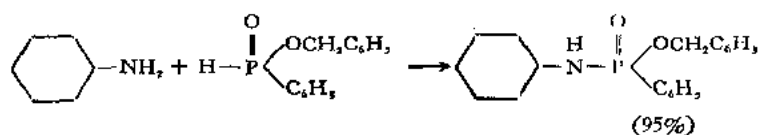
- [1] J. F. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3071 (1957).
 [2] И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, Н. Ф. Перевезенцева, *ЖОХ*, **37**, 1125, 1130, 1132 (1967).
 [3] С. И. Малекин, В. И. Якутин, М. А. Соколовский, Ю. Л. Кругляк, И. В. Мартынов, *ЖОХ*, **42**, 807 (1972).

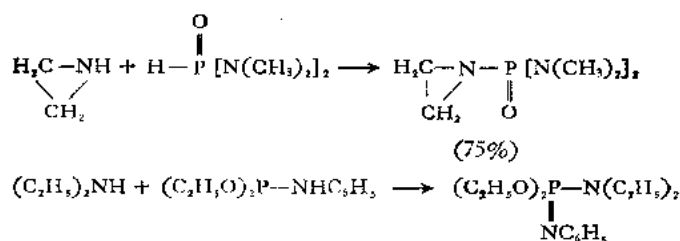
107 艾瑟顿-托德 (Atherton-Todd) 磷酸化作用^[1-3]

亚磷酸二烷基酯 $[(\text{RO})_2\text{P}-\text{H}]$ 和胺类在四氯化碳(或六氯乙烷或五氯乙烷)及碱 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, 2,6\text{-二甲基六氢吡啶}, \text{Na}_2\text{CO}_3]$ 存在下, 则胺类发生磷酸化作用得到氨基磷酸二烷基酯(dialkyl aminophosphonate)。

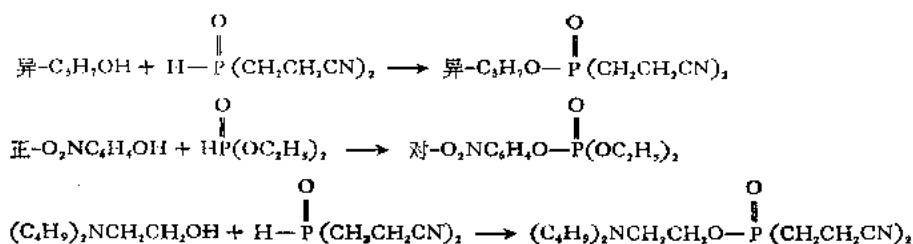


烷基亚磷酸酯, 亚磷酸酰胺等亦能发生类似的磷酸化作用。例如:



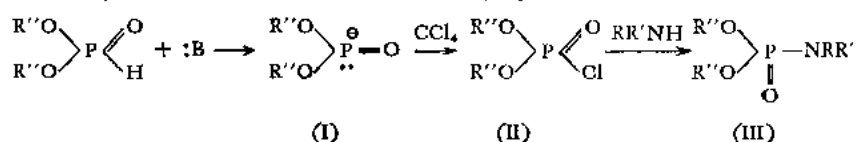


各种醇类能发生类似于胺类的磷酸化作用得到相应的酯类。例如：



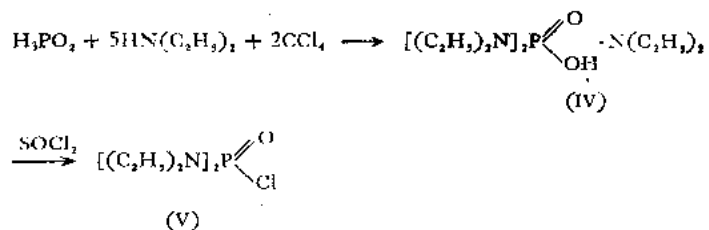
这个反应是合成五价磷的酰胺和不对称酯类的最方便的方法之一。

关于艾瑟顿-托德磷酸化作用的反应历程，可能是亚磷酸二烷基酯在碱的作用下失去质子形成负离子(I)，它与 CCl_4 作用进一步转变为五价磷的酰氯(II)，生成的磷酰氯再与亲核试剂(胺类等)作用得到氨基磷酸二烷基酯(III)^[4]。



近年来发现三价磷酸亦能发生艾瑟顿-托德磷酸化作用，为胺类、醇和水的氧化磷酸化作用提供了一个新的合成方法。

胺类用三价磷酸进行磷酸化反应的结果不好，经常伴随树脂状物质生成。一般是首先将形成的盐(IV)转变为四乙基二胺磷酸的酰氯(V)才能成功^[4]。

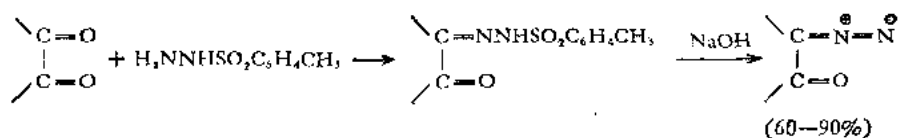


参 考 文 献

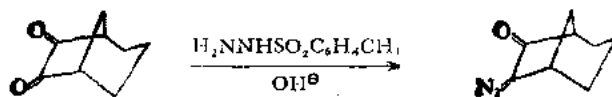
- [1] F. R. Atherton, H. T. Openshaw and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1945, 382, 660.
 [2] F. R. Atherton, H. T. Howard and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1106.
 [3] Э. Е. Нифантьев, *ЖОХ*, 41, 2011 (1971).
 [4] Э. Е. Нифантьев, *ЖОХ*, 44, 108 (1974).

108 卡瓦 (Cava) 环重氮酮的合成^[1-3]

α -二酮和对甲苯磺酰肼缩合得到对甲苯磺酰腙，再用碱水解则形成环重氮酮类。



例如双环-[3, 2, 1]辛二酮-6, 7 与对甲苯磺酰肼缩合形成对甲苯磺酰脲, 再用碱水解得到 7-重氮-双环-[3, 2, 1]辛酮-6, 产率 83%^[4].



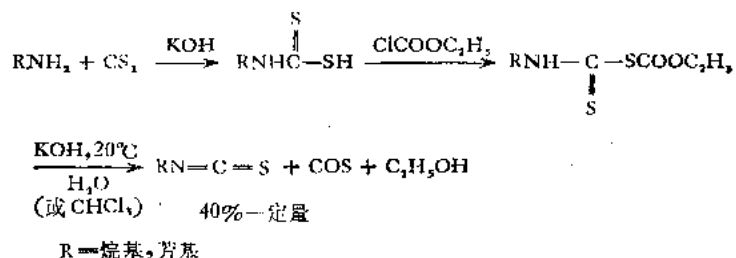
这个反应主要用于多环二酮的转变, 例如茚醌, 菲醌等.

参 考 文 献

- [1] M. P. Cava, R. L. Litle. *Chem. Ind.*, 1957, 367.
 [2] M. P. Cava, R. L. Litle and D. E. Napier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 2257(1958).
 [3] O. Süs, H. Steppan and J. Rochlitz, *Ann.*, 639, 93(1961).
 [4] K. B. Wiberg, B. A. Hess. *J. Org. Chem.*, 31, 2250(1966).

109 卡卢扎 (Kaluzza) 硫代异氰酸酯的合成^[1-4]

N-取代乙酯基二硫代氨基甲酸酯用碱处理则分解为异硫氰酸酯(硫代异氰酸酯).



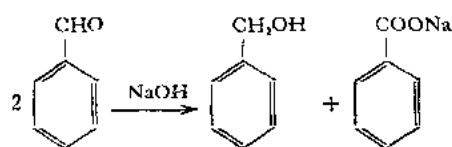
可用三乙胺代替氢氧化钾, 当加热到 100°C 时在没有碱存在条件下亦能发生分解. 各种不同芳香族和脂肪族胺类能发生此反应. 烯羟基胺类形成具有反式构型的异硫氰酸酯. 含有 NO₂ 或 CN 原子团的芳香胺在这个反应条件下不发生反应.

参 考 文 献

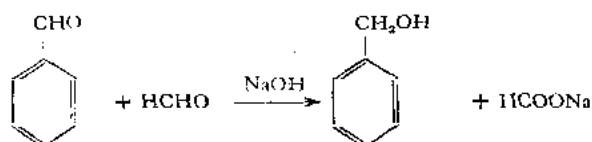
- [1] L. Kaluzza, *Monatsh.*, 33, 964(1912).
 [2] J. E. Hodgkins, M. G. Ettliger, *J. Org. Chem.*, 21, 404(1956).
 [3] D. L. Garmaise, R. Schwartz and A. F. McKay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 3332(1958).
 [4] J. E. Hodgkins, *J. Org. Chem.*, 29, 3098(1964).

110 卡尼查罗 (Cannizzaro) 醛歧化反应^[6]

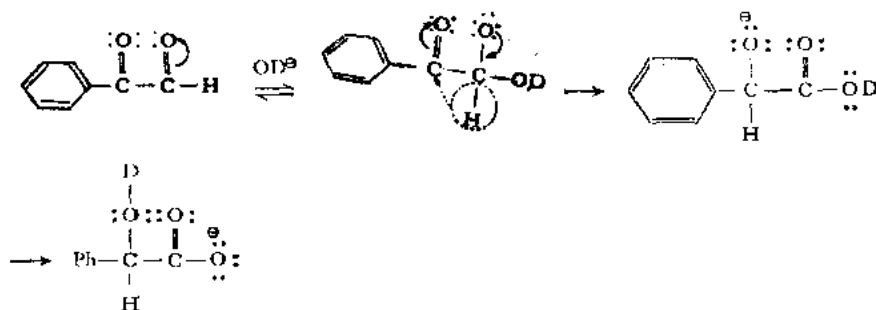
芳香醛和没有 α-氢原子的脂肪醛当用氢氧化钠或其它强碱处理时, 醛类彼此发生氧化还原作用, 一分子醛被氧化成酸, 而另一分子醛则被还原为一级醇^[5]. 含有 α-氢原子的



醛不发生此反应,因为这些化合物当用碱处理时,醇醛缩合反应进行得更迅速.当用甲醛和其它醛类发生卡尼查罗醛歧化反应时,甲醛将其它醛类还原为醇类,甲醛本身被氧化为甲酸,这类反应称为横交卡尼查罗醛歧化反应.

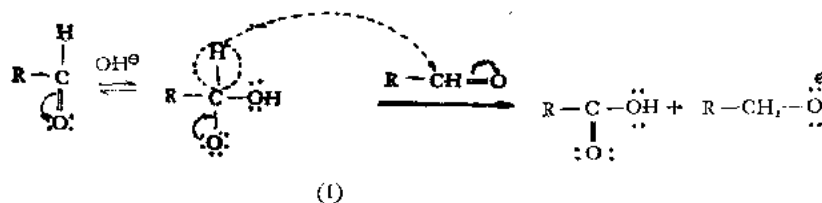


当用苯基乙二醛进行分子内卡尼查罗醛歧化反应时,用富有氘氧化钡的氢氧化钡进行反应时,发现得到的苯乙醇酸中没有氘直接连于碳原子上^[1],此反应可用下式表示:



OD^\ominus 的进攻引起一系列电子云转移,同时伴随着氢负离子移位到邻近的碳原子上.

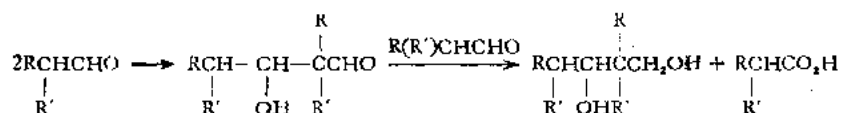
有人提出卡尼查罗反应中醛首先和 OH^\ominus 加成得到负离子(I),然后一个氢负离子转移到另一分子醛(双分子反应)的羰基^[2].



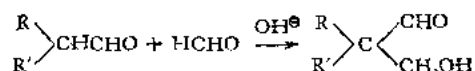
当此反应在重水中进行时,得到的醇的 α -碳原子上不含重氢,表明这些 α -氢原子是由另一分子醛得到的而不是来自反应介质^[3].

卡尼查罗醛歧化反应一般是指 α -碳原子上没有氢原子的醛,如芳香族醛类和许多杂环醛以及甲醛和不含 α -氢原子的其它脂肪族醛类等用浓碱处理时,发生的反应.脂肪族醛乙醛以正常方式发生歧化反应得到乙醇酸和草酸, α -酮基醛和乙二醛能发生分子内歧化反应.较高级的脂肪族醛容易发生卡尼查罗歧化反应,反应进行的程度取决于连于 α -碳原子上的原子团的性质.

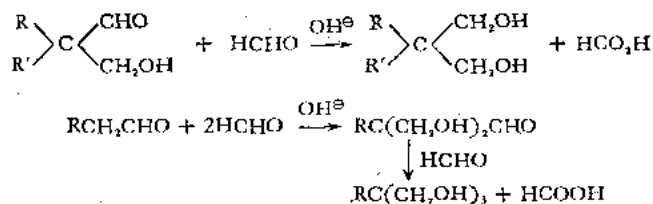
具有 α -氢原子的醛,如 $\text{RR}'\text{CHCHO}$ 类型的醛,在适当条件下能顺利地缩合成醇醛,然后此生成的醇醛和原来的醛之间发生横交卡尼查罗歧化反应,反应如下式:



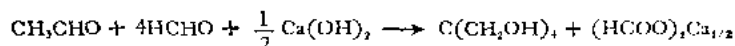
具有 α -氢原子的醛可在甲醛存在下发生歧化反应,例如:



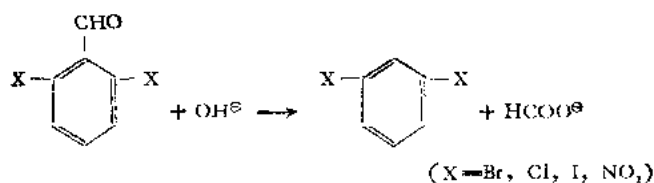
得到的 β -羟基醛能进一步与甲醛发生横交卡尼查罗反应.



由乙醛制备季戊四醇^[4]是大家熟悉的方法.



关于芳香族醛类,除苯甲醛外,含有一个取代基[如甲氧基, 卤素(Cl, Br, I) 硝基和羟基]的苯甲醛能发生卡尼查罗歧化反应^[6]. 二取代苯甲醛当有一个邻位空着时能发生正常歧化反应^[6](除了 2, 4-二硝基苯甲醛外). 当醛基的两个邻位被卤素或硝基取代时,这类醛和碱作用时,醛基被氢原子取代而以甲酸除去,但 2-硝基-4-卤代和 2-卤代-4-硝基苯甲醛能发生正常的歧化反应.



呋喃甲醛, α -萘酚甲醛和 α -吡啶甲醛发生正常的卡尼查罗醛歧化反应,并得到预期的产物.

利用卡尼查罗醛歧化反应制备醇(或酸),每克分子的原料仅得到半克分子的产品.利用横交卡尼查罗醛歧化反应时,能得到一克分子的醇.

卡尼查罗醛歧化反应的特点为用最少的时间,不需要复杂的设备和特殊的试剂,对于价钱便宜和容易得到的醛类的还原是适宜的.

参 考 文 献

- [1] W. V. E. Doering, T. I. Taylor, and E. F. Schoenewaldt, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 455(1948).
- [2] L. P. Hammett, *Physical organic chemistry*, McGraw-Hill Book Coy., pp. 350—352, 1940.
- [3] H. Fredenhagen, K. F. Bonhoeffer, *Z. Physik. Chem.*, **181A**, 379(1938).
- [4] *Org. Syn.*, **I**, 425(1932).
- [5] S. Cannizzaro, *Ann.*, **88**, 129(1853).
- [6] T. A. Geissman, *Org. Reactions*, **2**, 104, 106(1944).

111 卡米它尼-福库马吐 (Kametani-Fukumoto) 逆质谱合成^[1]

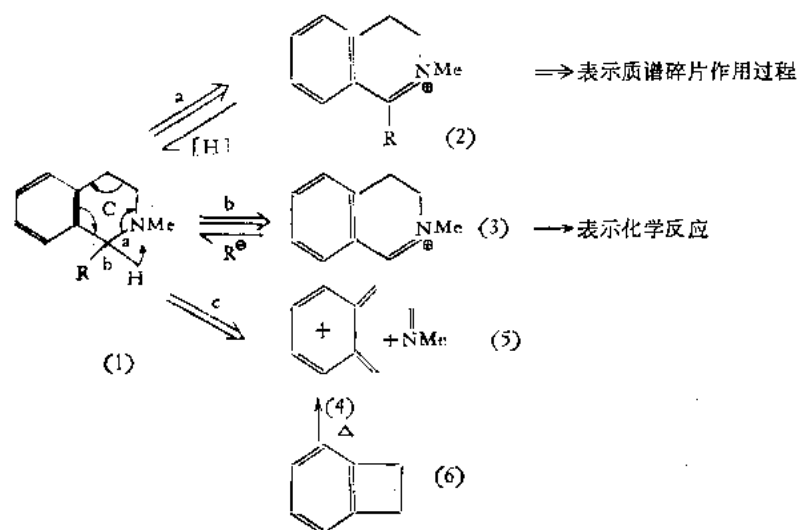
关于天然化合物的结构可利用系统的化学反应和光谱来确定。然而关于天然产物的合成却一直没有一种肯定的方法。

有机化合物的质谱通常提供两种类型的知识，一是关于分子量以及基于分子离子的分子式，第二为在碎片基础上确定分子结构。因为碎片作用是由于化学键断裂而引起的化学过程，所以在质谱中某一化合物的碎片有时与化学降解反应非常类似。例如环己烯产生丁二烯离子游离基和乙烯碎片，这一过程在化学反应中亦观察到。另一方面，环己烯能由丁二烯及乙烯衍生物通过代尔斯-奥尔德 (Diels-Alder) 反应得到。这些事实表明某些质谱碎片是和化学降解过程平行，因此亦与有机化合物合成反应的逆过程平行，所以提出逆质谱合成作为设计合成路线分析的有效方法。

一系列 1-取代-1, 2, 3, 4 四氢-2-甲基异喹啉 (1) 在质谱^[2]中借失去 C-1 取代基或 C-1 氢而形成碎片离子 (2) 和 (3)，此外 $M^{\oplus}-43$ 离子 (4) 是由 (1) 经逆代尔斯-奥尔德反应衍生来的。

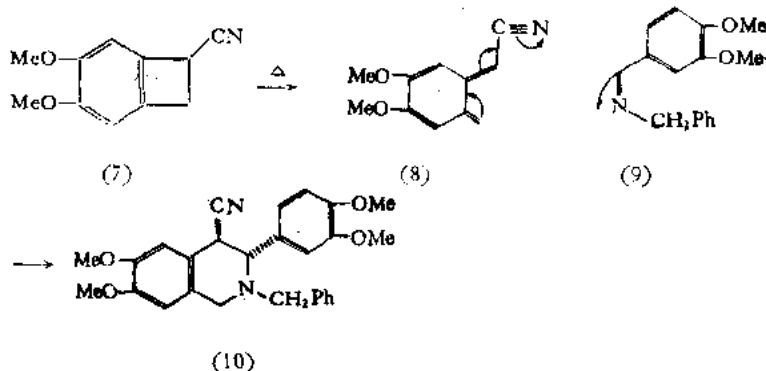
1-取代-3, 4-二氢异喹啉 (2) 的还原作用为 1-取代-1, 2, 3, 4-四氢异喹啉衍生物 (1) 的最一般合成方法^[3,4]。其它方法为 1-无取代基的 3, 4-二氢异喹啉 (3) 与由格氏试剂衍生来的烷基负离子的烷基化作用。

将这些合成方法与异喹啉的质谱对照，还原作用相当于由分子离子 (1) 形成 3, 4-二氢化异喹啉离子 (2) 的逆反应，而烷基化作用方法相当于在质谱中由 (1) 形成离子 (3) 的逆反应。在质谱中这种碎片过程提供了逆合成的有效方法。



下边让我们讨论相当于由分子离子 (1) 借逆代尔斯-奥尔德反应形成的离子 (4) 和碎片 (5) 的化合物来合成 1, 2, 3, 4-四氢异喹啉的反应。已知苯并环丁烯加热能形成活泼邻醌二甲烷^[5] (*o*-quinodimethane)，我们选择苯并环丁烯 (7) 作为化学上相当于离子 (4) 的化合物，(7) 与相当于离子 (5) 的希夫 (Schiff) 碱 (9) 在无溶剂条件下于 150—160°C 加热得 45% 产率的 1, 2, 3, 4-四氢异喹啉 (10)，这个反应相当于邻醌二甲烷 (8) 和希夫碱 (9) 的

部位专一性和立体专一性的环加成反应^[6]。



因此卡米它尼-福库马吐成功地发展了一种 1, 2, 3, 4-四氢异喹啉的新合成方法——逆质谱合成方法。

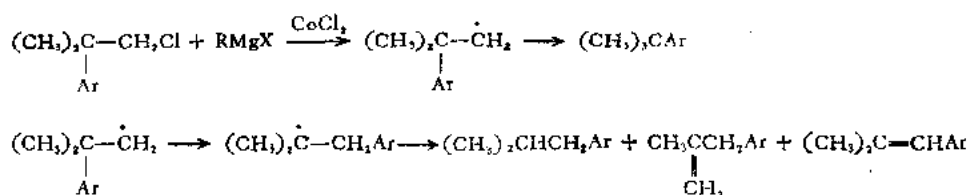
利用逆质谱合成方法合成了原小檗碱 (protoberberine) 苯酞异喹啉生物碱; 螺苈基异喹啉生物碱及育亨宾碱 (yohimbine) 等。

参 考 文 献

- [1] T. Kametani, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 319(1976).
- [2] H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. 1, 1964.
- [3] T. Kametani, *The chemistry of the Isoquinoline Alkaloids*, Vol. 2, Japan, 1974.
- [4] M. Shamma, *The Isoquinoline Alkaloids, Chemistry and Pharmacology*, 1972.
- [5] I. L. Klundt, *Chem. Rev.*, **70**, 471(1970).
- [6] T. Kametani, T. Takahashi, K. Ogasawara and K. Fukumoto, *Tetrahedron*, **30**, 1047(1974).

112 卡拉希-格里雅德 (Kharasch-Grignard) 游离基重排^[1-4]

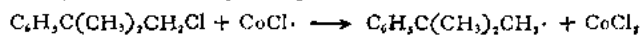
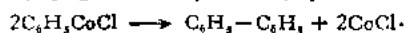
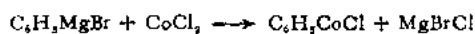
含有芳基的卤代烃与格氏试剂在氯化钴存在下得到游离基, 该游离基进一步发生重排。



R=烷基, C₆H₅,

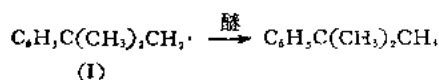
Ar=C₆H₅, C₆H₄Cl, C₆H₄F, C₆H₄CH₃, C₆H₄OCH₃

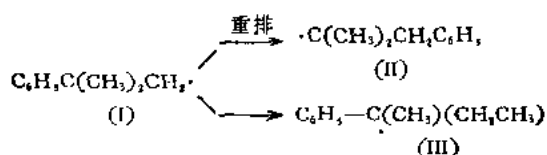
关于此反应的历程可能如下^[2]:



(1)

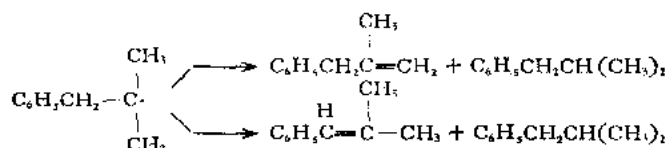
游离基 (1) 进一步发生下列反应:





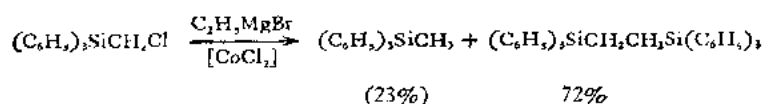
形成产物 (II) 或 (III) 决定于是苯基迁移还是甲基迁移。

α, α -二甲基苯基乙基游离基 (II) 发生下述反应:



近年来又有人讨论了这个反应历程^[6,7], 对铁盐催化的反应进行了研究, 发现催化剂对反应速度的影响。对卤化物的浓度为一级, 而与格氏试剂的浓度无关^[7]。

在含有卤代烷基硅烷的情况下生成的游离基不发生重排^[5], 例如:

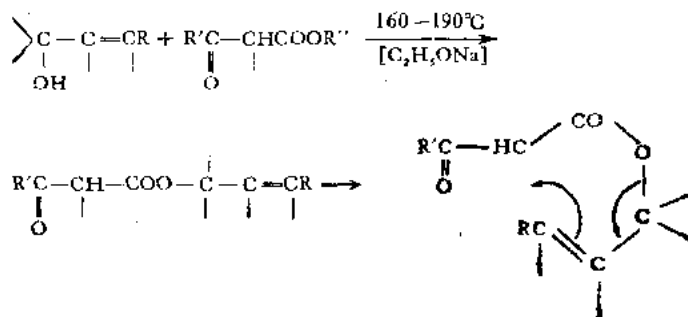


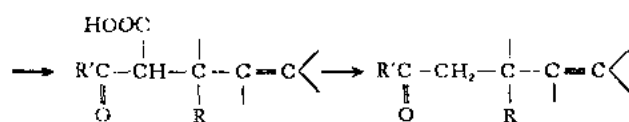
参 考 文 献

- [1] M. S. Kharasch, E. K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2316(1941).
- [2] W. H. Urry, M. S. Kharasch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1438(1944).
- [3] C. Reuchardt, H. Trautwein, *Chem. Ber.*, **96**, 160(1963).
- [4] M. H. Abraham, M. J. Hogarth, *J. Organomet. Chem.*, **12**, 497(1968).
- [5] J. W. Wilt, O. Kolewe, J. F. Kraemer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2624(1969).
- [6] R. B. Allen, R. G. Lawler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 1692(1973).
- [7] M. Tamura, J. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, **31**, 289(1971).

113 卡罗尔 (Carroll) 亚甲基加成^[1-4]

β, γ -不饱和醇和 β -酮酸的酯发生缩合作用得到 γ, δ -不饱和酮的反应称为卡罗尔亚甲基加成。这个反应通常在少量乙醇钠、甲醇钠 (催化剂) 存在下于 160—190°C 反应。



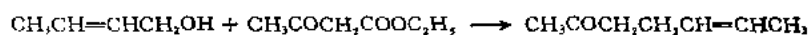


R=H, 烷基; R'=烷基, 芳香基;

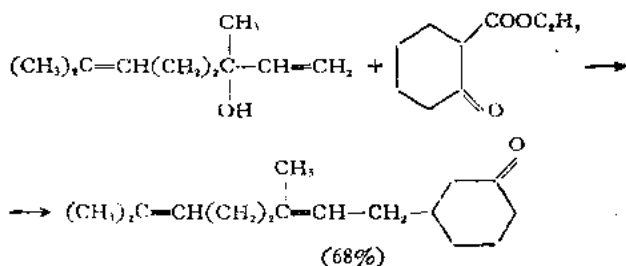
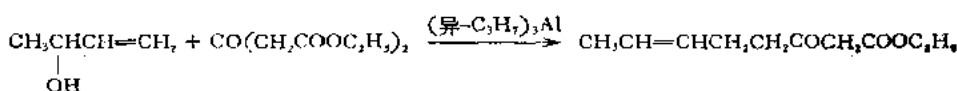
γ, δ -不饱和酮的产率为 30—80%

脂肪族醇, 脂环族及脂肪芳香族醇都能发生此反应。

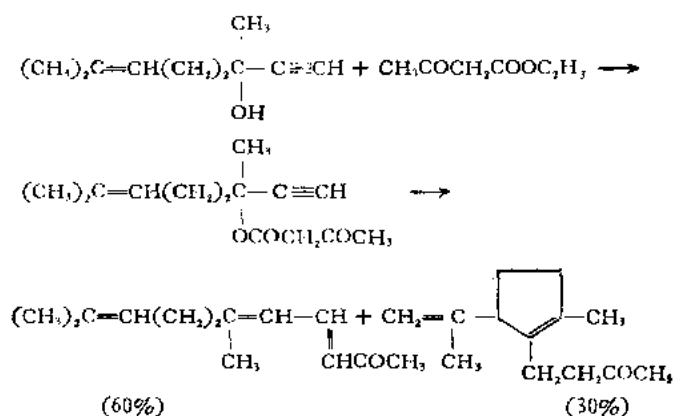
一级脂肪族醇不发生双键的迁移, 例如:



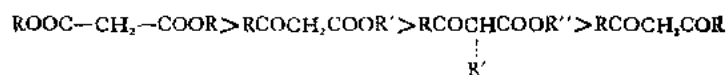
这个反应可应用各种不同的 β -酮酸的酯, 例如:



在炔醇的情况下, 形成含有共轭二烯的酮, 同时伴随环化作用, 例如:



亚甲基组分的活泼性按下列顺序降低:

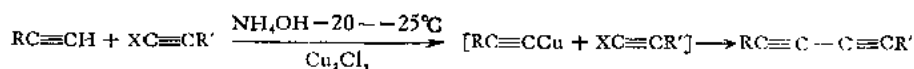


参 考 文 献

- [1] M. F. Carroll, *J. Chem. Soc.*, 1940, 704, 1266; 1941, 507.
- [2] W. Kimmel, A. C. Core, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1992(1943).
- [3] Л. А. Яновская, Реакции и методы исследования органических соединений, 12, 259, Госхимиздат, Москва (1963).
- [4] N. Wakabayashi, et al., *Tetrahedron Letters*, 1969, 3259.

114 卡迪特-乔德克维奇 (Cadiot-Chodkiewicz) 不对称多炔的合成^[1-5]

一取代乙炔和卤代乙炔在氯化亚铜及碱存在下发生缩合, 得到不对称二炔类。



R, R' = 烷基, 芳基; X = Br (一般), I

亦可用 RNH₂ 或 C₂H₅N 代替 NH₄OH, 反应在甲醇、乙醇、HCON(CH₃)₂、THF 或水中进行。为了防止 Cu₂Cl₂ 的氧化作用可在反应混合物中加入 NH₄OH·HCl。

具有各种不同官能团的化合物能发生此反应。RC≡CH 的反应性能随着它的铜衍生物的溶解度的增加而加大; 再者, 当取代基(R)使和三键相连的氢原子活性加大的, RC≡CH 的反应性能亦加大。副反应形成对称二炔类, 当升高温度时容易发生副反应。

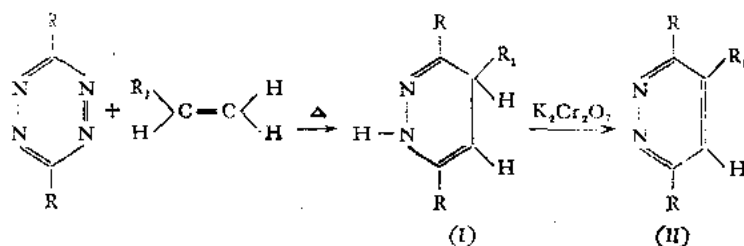
这个反应用于天然高度不饱和不对称多炔类的合成和其结构的证明。

参 考 文 献

- [1] W. Chodkiewicz, P. Cadiot. *Compt. rend.*, **241**, 1055 (1955).
 [2] O. M. Behr, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1147.
 [3] Г. Эглингов, В. Макаев, *Усп. орг. химии*, **4**, 267 (1966).
 [4] Р. Н. Мясникова, *Изв АН СССР ОХН*, **1970**, 1906.
 [5] A. G. Fallis *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1973**(7), 746—749.

115 卡蓬-林赛 (Carboni-Lindsey) 哒嗪(邻二氮苯)的合成^[1,2]

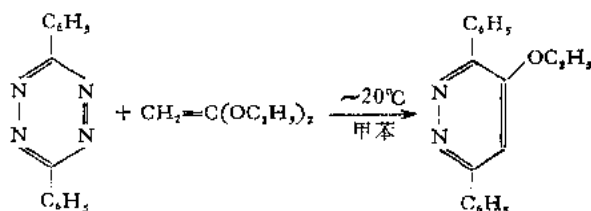
取代四嗪(1, 2, 4, 5-四氮杂苯)和不饱和化合物作用得到取代哒嗪(邻二氮苯)。



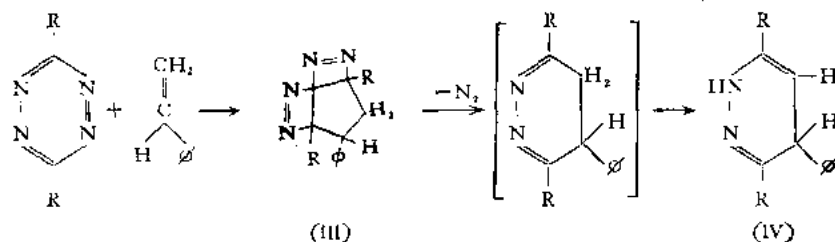
R = -CHFCF₃, C₆H₅, CH₃COO, 等

反应在惰性溶剂二甲基甲酰胺或醚和戊烷的混合溶剂中进行。

二烯类, 炔类, 脂肪族和脂环族烯, 丙二烯类, 苯乙烯类以及烯醇的醚及酯类, 烯胺, 烯酮的缩醛等, 都能发生此反应。例如:



通常具 $R'CH=CH_2$ 类型的烯类比 $R'CH=CHR'$ 类型的烯更易起反应。当四嗪存在吸引电子的取代基时和在饱和化合物存在有排斥电子的取代基时，则使反应容易进行。含有数个吸引电子的取代基的烯类，例如顺丁烯二酸，四氰基乙烯等不能发生此反应。这个反应的反应历程可能是烯烃双键和四嗪首先发生代尔斯-奥尔德 (Diels-Alder) 反应，形成中间产物 (III)，再失去一分子氮而得化合物 (IV)^[2]。



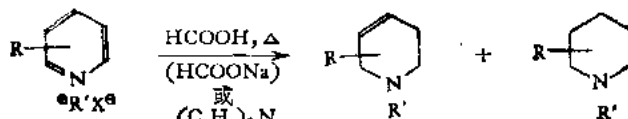
参 考 文 献

[1] R. A. Carboni, R. V. Lindsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 4342(1959).

[2] J. Sauer, G. Heinrichs, *Tetrahedron Letters*, 1966, 4979.

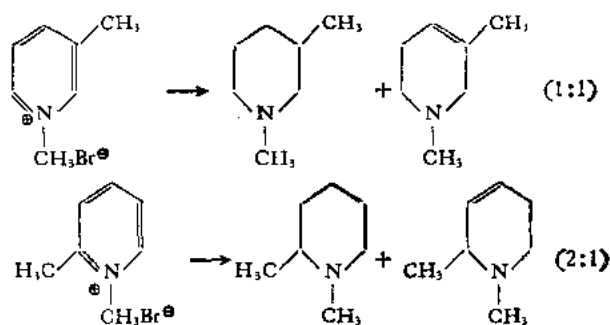
116 卢克斯 (Lukes) 还原作用^[1-3]

吡啶盐用甲酸还原时得到相应的六氢吡啶和四氢吡啶衍生物的混合物。

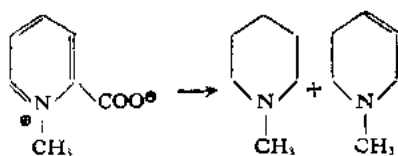


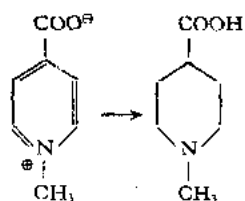
$R=H$, 烷基, $R'=CH_3, C_6H_5$, $X=Cl, Br$

反应产物的比例决定于取代基的位置。

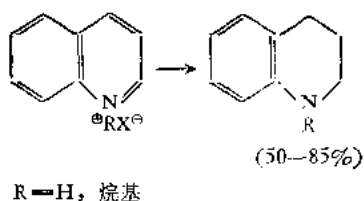


当相应的甜菜碱还原时发生脱羧作用或形成六氢吡啶羧酸。

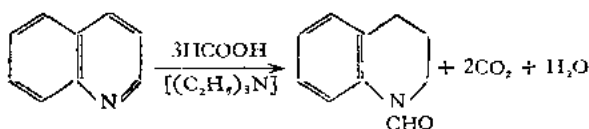




喹啉, 异喹啉和吡啶(氮蒽)的季铵盐亦能发生此反应, 例如:



吡啶本身不发生此反应, 而喹啉则在发生还原作用的同时发生 N-甲酰基化作用^[2].

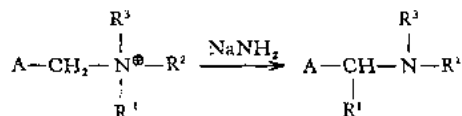


参 考 文 献

- [1] R. Lukes, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **10**, 66(1938).
- [2] A. H. Кост, Л. Г. Юдин, *ЖОХ.*, **25**, 1947 (1955).
- [3] O. Cervinka, *Chem. Listy*, **59**, 1058(1965).

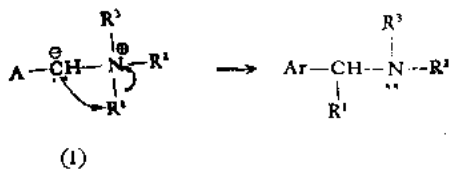
117 史蒂文斯 (Stevens) 鎓内盐(ylide)重排为胺类^[1-5]

季铵盐分子中连于氮原子的碳原子上具有吸引电子的原子团 A 时, 当它用强碱(例如 NaNH_2) 处理时, 得到一个重排的三级胺, 这个反应称为史蒂文斯鎓内盐重排为胺。A 原子团为 RCO , ROOC , 苯基等。最常见的移位原子团为烯丙基、二苯甲基 (Benzhydryl), 9-芴基 (9-fluorenyl)、3-苯基丙炔基和苯甲酰甲基。

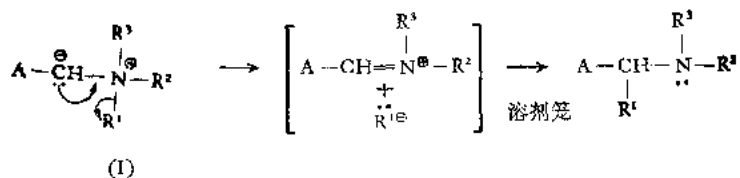


这个反应历程为分子内的, 例如将两个类似的化合物同时同一溶液中进行重排, 无交互产品生成。反应的第一步是酸性质子的转移形成鎓内盐 (I), 然后此鎓内盐发生重排, 重排的方式有两种可能, 转移的原子团带着一对成键电子转移或遗留下一对成键电子而转移:

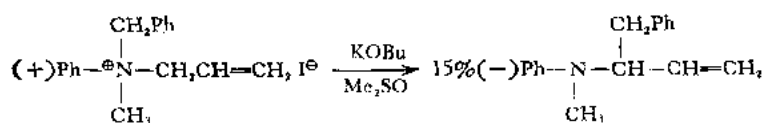
反应历程(1):



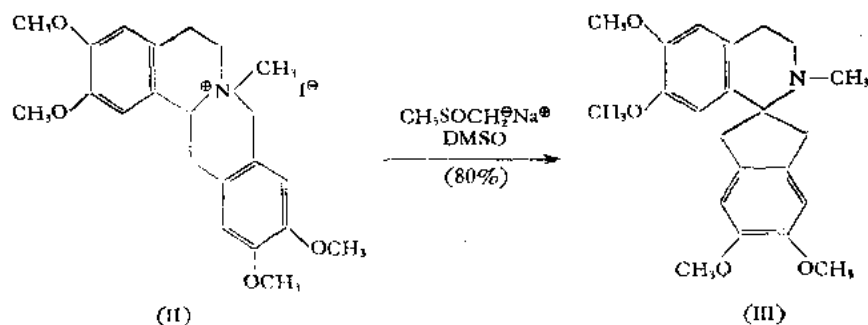
反应历程(2)



在反应历程(2)中两个离子并不漂移分开,这是因为它们在溶剂笼中保持在一起。一个有趣的发现为光学活性的烯丙基苄基甲基苯基铵的碘化物(allylbenzylmethylphenylammmonium iodide)适合于两种反应历程,得到光学活性的产物^[5]



下述反应进一步说明史蒂文斯铵内盐重排为胺是分子内反应。N-甲基四氢化原小檗碱化碘(II)在DMSO中用 $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^\ominus\text{Na}^\oplus$ 处理转变为1-螺异喹啉(III)产率80%^[7]。



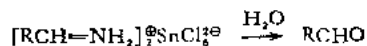
参 考 文 献

- [1] S. H. Pine, *Org. Reactions*, 18, 403—464(1970).
- [2] H. Gilman, *Org. Reactions*, 8, 271(1954).
- [3] T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1928, 3193; 1932, 1932.
- [4] A. R. Lepley, A. G. Giumanini, *Mech. Mol. Migr.*, 3, 297—440(1971).
- [5] T. S. Stevens, *Prog. Org. Chem.*, 7, 48—74(1968).
- [6] R. K. Hill, T. Chan *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 866(1966).
- [7] S. Kano, T. Yokomatsu, E. Komiyama, S. Tokita, Y. Takahagi and S. Shibuya, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, 23, 1171(1975).

118 史蒂芬 (Stephen) 腈还原为醛^[1,2]

腈用盐酸处理形成 $\text{RC}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2\text{Cl}^\ominus$, 再用无水氯化亚锡将其还原为 $\text{R}-\text{CH}=\text{NH}_2$,

它与 SnCl_4 形成络合物而沉淀,进一步水解得到醛。



这个还原反应称为史蒂芬腈还原为醛。

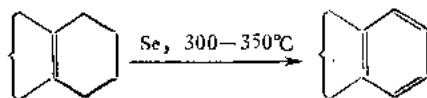
当R为芳香基时这个还原最成功,脂肪族腓和某些杂环腓亦能发生此还原反应。 α,β -不饱和腓,例如壬烯-2-腓不能转变为醛^[3]。

参 考 文 献

- [1] H. Stephen, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1874(1925).
 [2] F. Moseetting, *Org. Reactions*, **8**, 246(1954).
 [3] Von Braun, J., W. Rudolph, *Ber.*, **67**, 269(1934).

119 代尔斯 (Diels) 脱氢作用^[1]

多环化合物分子中的环己烯环或环己烷环和硒共热时,发生脱氢作用而形成芳香化合物。



脱氢作用通常伴随着部分分解作用。

这个方法和其它脱氢作用的方法比较,其优点是副产物量小。这个反应用于甾类结构的确定。

参 考 文 献

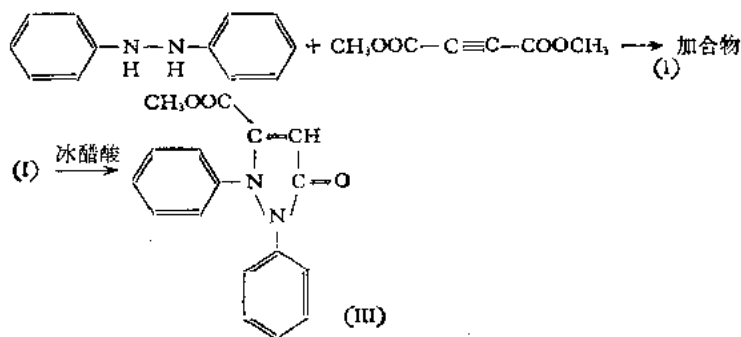
- [1] O. Diels, A. Karstens, *Ann.*, **478**, 129(1930); *Ber.*, **69A**, 159(1936).

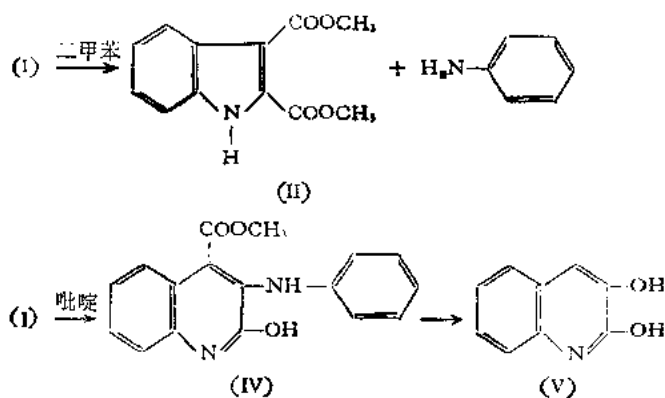
120 代尔斯-里斯 (Diels-Reese) 二苯胍加成^[1,2]

二苯胍和乙炔二羧酸酯作用生成 1:1 克分子比的加合物 (I), 这个反应是在热甲醇中进行。

加合物 (I) 在适当条件下能转变为三种不同类型的杂环化合物,即吡唑,吡啶和喹啉的衍生物。例如在冰醋酸中得到 1,2-二苯基-3-甲氧羰基-吡唑酮-5 (III); 在二甲苯中得到吡啶-2,3-二羧酸酯 (II); 而在吡啶或二甲苯胺中得到 2-羟基-3-苯胺基喹啉-4-羧酸酯 (IV)。

许多取代二苯胍亦能生成加合物,并能转变为三种不同类型的杂环化合物。化合物 (IV) 的游离酸脱羧并用沸盐酸将苯胺基水解掉得到 2,3-二羟基喹啉 (V)。





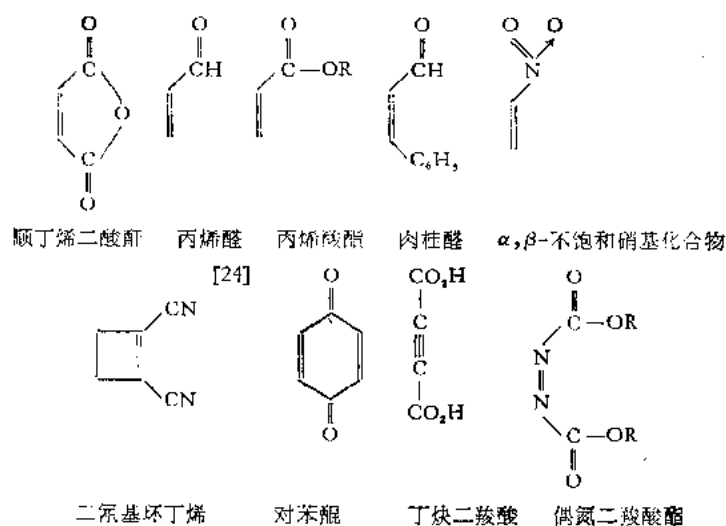
参 考 文 献

- [1] O. Diels, J. Reese, *Ann.*, 511, 168(1934); 519, 147(1935).
 [2] E. H. Huntress, J. Bornstein and W. M. Hearon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 2225(1956).

121 代尔斯-奥尔德 (Diels-Alders) 双烯合成^[9-21]

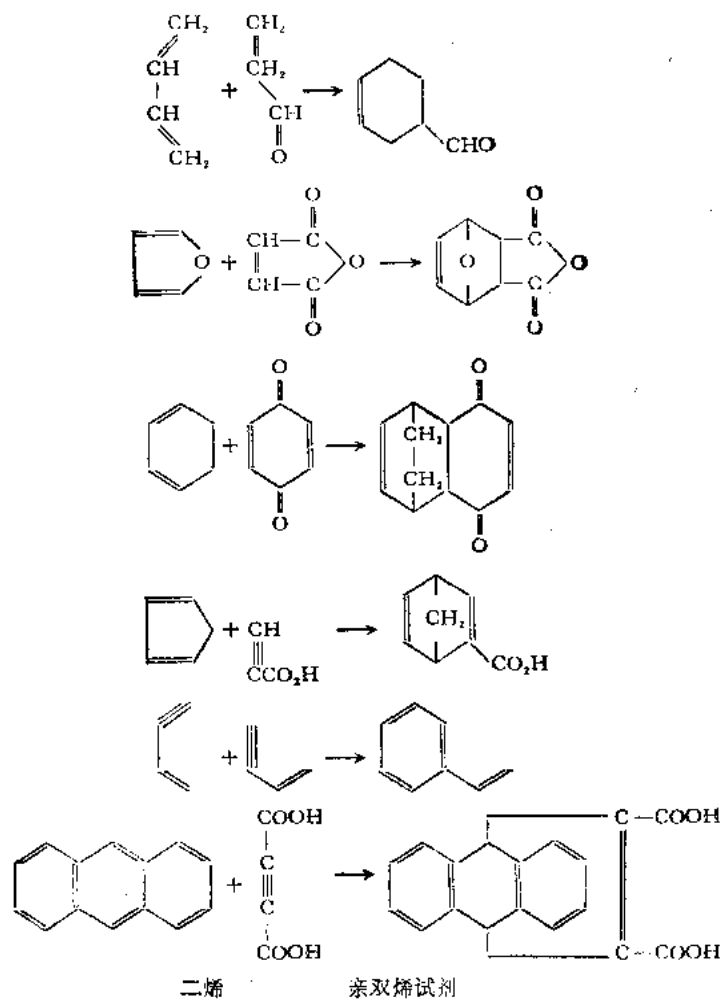
含有一个活泼的双键或叁键的烯或炔类和二烯或多烯共轭体系发生 1,4-加成, 产物通常为六员环状化合物, 这个反应称为代尔斯-奥尔德双烯合成. 这个反应极易进行并且反应速度快, 应用范围极广泛, 是合成环状化合物的一个非常重要的方法.

和双烯发生 1,4-加成反应生成环状化合物的烯或炔类称为亲双烯试剂 (dienophile). 最重要的亲双烯试剂为下列各种类型化合物的衍生物:

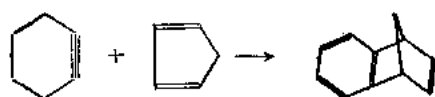


最活泼亲双烯试剂一般含有 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 体系, 其它不饱和原子团如 CN , NO_2 或 SO_2 能促进此加成反应.

发生双烯合成的二烯化合物包括开键和脂环 1,3-二烯, 具有易变动电子体系的芳香族化合物(如葱、呋喃和多取代噻吩), 二烯中的一个 $\text{C}=\text{C}$ 双键被 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 取代的化合物亦可用作二烯发生双烯合成.

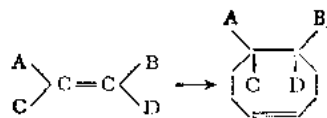


苯炔 (Benzyne) 虽然没能离析, 亦可作为亲双烯试剂, 它可被二烯所捕获^[1-3,24]。例如:



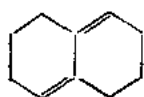
关于代尔斯-奥尔德双烯合成的立体化学^[4]可归纳为以下几点:

①从亲双烯试剂来考虑, 加成一般为顺式, 到目前还没发现例外, 这就是说在亲双烯试剂中处于顺式的原子团在生成的环己烯中仍为顺式。



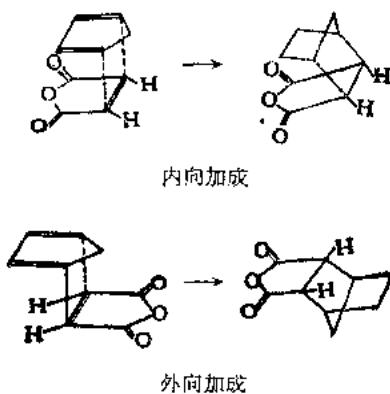
②对于 1,4-二取代二烯, 这个反应看来似乎也是立体选择性的, 为顺式加成。

③二烯必须是顺式构型, 如果二烯固定为反式构型, 则不能发生代尔斯-奥尔德双烯合成反应。如:



二烯必须固定为顺式构型或在反应过程中能成为顺式构型。

④当二烯为环状化合物时,若亲双烯试剂是不对称的,则有两种加成的可能性。亲双烯试剂的较大的一端可位于环下[内向加成 (endo addition)] 或较小的一端位于环下[外向加成 (exo addition)]。



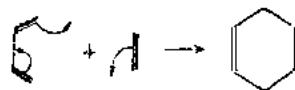
但反应主要生成内向加成化合物,然而也有例外,在许多情况中得到内向加成和外向加成产物的混合物^[5,6]。

在二烯中具有给电子的原子团时可加速反应;而吸引电子的原子团使反应速度减慢。在亲双烯试剂分子中具有吸引电子的原子团可加速反应;而排斥电子的原子团使反应速度减慢。

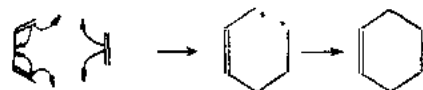
代尔斯-奥尔德双烯合成反应一般进行得比较顺利,产率高,不需要催化剂,虽然发现路易斯酸能催化某些代尔斯-奥尔德双烯合成^[7,8]。这个反应一般为可逆反应,故可用来“保护”双键。

关于代尔斯-奥尔德双烯合成的反应历程还没完全确定,广义地讲有两种可能历程;反应历程(1)为环状六中心过渡状态,没有中间体,这个反应视为一步过程。

历程(1)



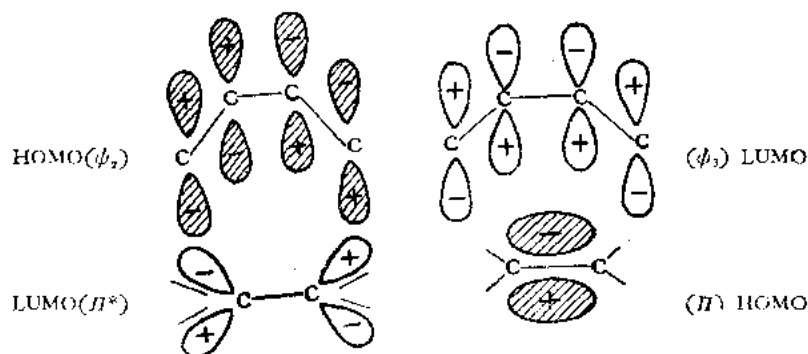
历程(2)



在反应历程(2)中二烯的一端首先和亲双烯试剂的一端连接在一起,然后另外一端再彼此连在一起,反应历程(2)的提出者,通常没有叙述最初的键连(随后的键连)是靠游离基过程形成,如上边描述的,此过程的中间体为双游离基。或为离子过程,在这种情况下中间产物为双离子。如果为双游离基,则它必定为单线态,即两个没配对电子必定具有

相反的自旋。但一般认为代尔斯-奥尔德反应为协同历程,即为历程(1)。

众所周知代尔斯-奥尔德双烯合成可在加热条件下发生,一般不被可见光或紫外光所加速。用分子轨道对称性守恒原理^[22,23]来讨论这个协同反应是很容易明了的。丁二烯的最高占据轨道(HOMO)为 ψ_2 ,亲双烯(乙烯型化合物)的最低空轨道(LUMO)是 Π^* ,由下图可以看出在基态(加热时)电子可从 ψ_2 流向 Π^* 形成两个 σ 键,同样电子也可以从乙烯的最高占据轨道 Π 轨道流向丁二烯的最低空轨道 ψ_3 ,即是说这种协同反应是对称允许的。

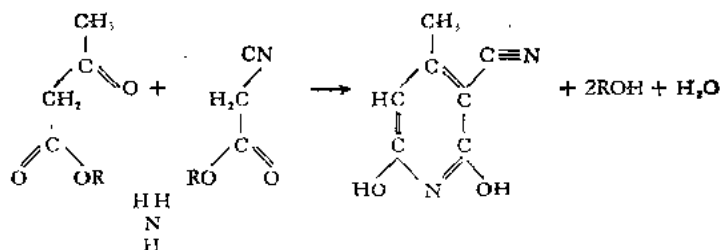


参 考 文 献

- [1] G. Wittig, L. Pohmer, *Ber.*, **89**, 1334(1956).
- [2] G. Wittig, E. Knauss, *Ber.*, **91**, 895(1958).
- [3] G. Wittig, H. Dürr, *Ann.*, **672**, 55(1964).
- [4] J. G. Martin, R. K. Hill, *Chem. Rev.*, **61**, 537—562(1961).
- [5] K. Alder, W. Güüzl, *Ber.*, **93**, 809(1960).
- [6] H. Stockmann, *J. Org. Chem.*, **26**, 2025(1961).
- [7] P. Yates, P. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4436(1960).
- [8] G. I. Fray, R. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 249(1961).
- [9] 袁开基, 理论有机化学, 上册, 上海科学技术出版社 229—234 (1963).
- [10] A. Wasserman, *Diels-Alder Reactions*, New York, 1965.
- [11] J. Sauer, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **5**, 211—230(1966); **6**, 16—33(1967).
- [12] H. L. Holmes, *Org. Reactions*, **4**, 60—173(1948) (关于烯及炔类亲双烯试剂的代尔斯-奥尔德双烯合成的综述).
- [13] M. C. Kloetzel, *Org. Reactions*, **4**, 1—59(1948) (关于顺丁烯二酸酐的代尔斯-奥尔德双烯合成的综述).
- [14] L. W. Butz, A. W. Rytina, *Org. Reactions*, **5**, 136—192. (1949) (关于醌类的代尔斯-奥尔德双烯合成的综述).
- [15] П. А. Бункус, *Усп. химии*, **31**, 559—580 (1962), (关于丙烯腈的代尔斯-奥尔德双烯合成的综述).
- [16] С. С. Новиков, *Усп. химии*, **29**, 187—219 (1960), (关于硝基化合物的代尔斯-奥尔德双烯合成的综述).
- [17] S. B. Needleman, M. C. Chang Kuo, *Chem. Rev.*, **62**, 405—431(1962) (关于二烯和具有杂原子亲双烯试剂的反应的综述).
- [18] C. F. H. Allen, *Chem. Rev.*, **62**, 653—664(1962) (关于环戊二烯酮的代尔斯-奥尔德双烯合成的综述).
- [19] G. Desimoni, G. Taccioni, *Chem. Rev.*, **75**, 651—652(1975).
- [20] H. Kwart, K. King, *Chem. Rev.*, **68**, 416—447(1968).
- [21] Ю. А. Титов, *Усп. химии*, **31**, 529—558 (1962), (关于双烯合成的产物结构的方向性综述).
- [22] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **8**, 781(1969).
- [23] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 395(1965).
- [24] K. L. Shepard, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 3371.

122 瓜尔埃舍-索普 (Guareschi-Thorpe) 吡啶合成

β -酮酯(例如乙酰乙酸乙酯)和氰基乙酸酯在氨或一级胺存在条件下合成吡啶衍生物的反应称为瓜尔埃舍-索普吡啶合成^[1-3]。



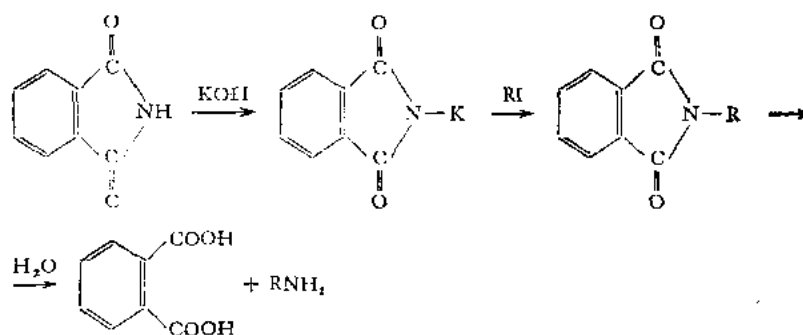
在闭环的过程中消除两分子醇和一分子水, 在这个反应过程中氨亦用作碱性缩合试剂. 这个方法可用来合成正烷基和分支烷基、烯丙基、苯甲基吡啶. 这方法为汉茨施吡啶合成的改进.

参 考 文 献

- [1] J. Guareschi, *Mem. Reale Accad. Sci. Torino*, II, 46, 7, 11, 25(1896); 55, 19, 287(1905); *Chem. Zentr.*, 1905, II, 684.
- [2] J. F. Thorpe, et al., *J. Chem. Soc.*, 115, 686(1919); 121, 1765, 1821(1922).
- [3] B. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, I, 466(1950).

123 加布里埃尔 (Gabriel) 邻苯二甲酰亚胺的裂解^[1-5]

邻苯二甲酰亚胺和氢氧化钾的乙醇溶液作用转变为邻苯二甲酰亚胺钾盐, 此盐和卤代烷反应生成 N-烷基邻苯二甲酰亚胺. 再在加压下用 20% 盐酸水解(或和氢氧化钾溶液回流)得到邻苯二甲酸和一级胺. 这个反应称为加布里埃尔邻苯二甲酰亚胺的裂解^[1,6].

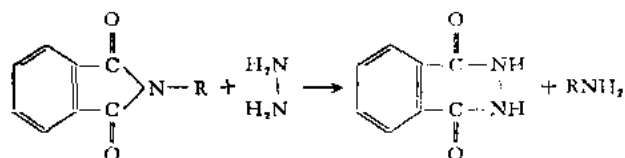


关于邻苯二甲酰亚胺钾盐与有机卤化物的缩合作用是在无溶剂条件下或在非极性高沸点溶剂(例如二甲苯)中, 在比较高的温度(100—150℃)、加热长时间(2—24 小时). 这是因为邻苯二甲酰亚胺钾盐在这种条件下不溶解, 妨碍反应的进行, 结果是产率低, 产物不纯^[4].

邻苯二甲酰亚胺钾盐与有机卤化物的缩合作用在二甲基甲酰胺中进行时, 则反应顺

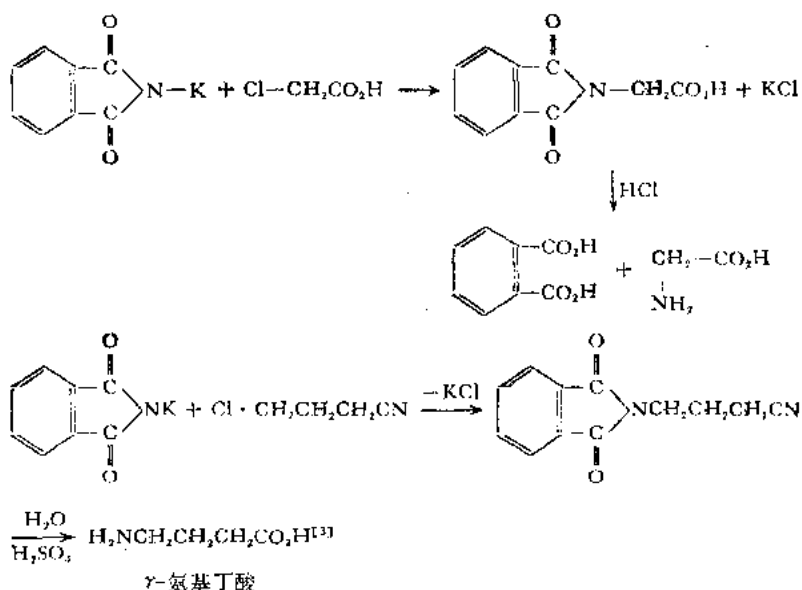
利。因为邻苯二甲酰亚胺钾盐在二甲基甲酰胺中能溶解，并且这个反应在室温能自动开始，为和缓的放热反应，对于活泼的卤化物大约十分钟反应基本完成。反应的产率高，可达90%，并且产物纯度高^[4]。

如果水解困难，则可用胍处理 N-烷基邻苯二甲酰亚胺。

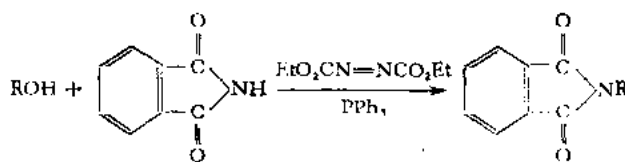


后来发现用甲胺水溶液处理 N-烷基邻苯二甲酰亚胺（室温 48 小时）容易得到游离氨基化合物^[6]。

这个合成方法非常有用，因为得到纯一级胺。这个合成反应可用于氨基酸的合成，例如：



近年来发现邻苯二甲酰亚胺可直接将醇类转变为胺类^[7]。



参 考 文 献

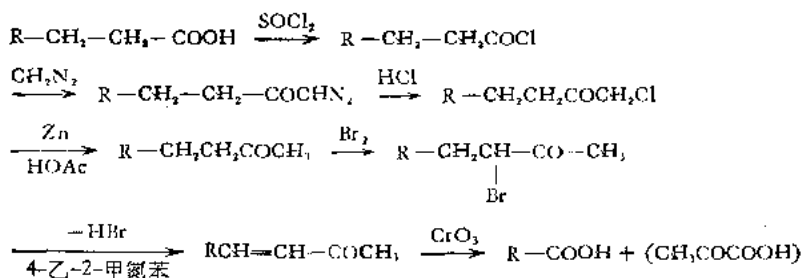
- [1] S. Gabriel, *Ber.*, **20**, 2224(1887).
- [2] G. Spielberger, in *Houben-Weyl-Müller*, **11**, I, 79(1957).
- [3] *Org. Syn.*, **II**, 25(1943).
- [4] J. C. Sheehan, W. A. Bolhofer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2786(1950).
- [5] F. Chambert, D. Joly, *Bull. Soc. Chim., France*, **1974**, 1023.
- [6] M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **7**, 919(1968).
- [7] O. Mitsunobu, M. Wada and T. Sano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 679(1972).
- [8] S. Wolfe, S. K. Hasan, *Can. J. Chem.*, **48**, 3572(1970).

参 考 文 献

- [1] S. Gabriel, J. Colman, *Ber.*, **33**, 980, 996, 2630(1900); **35**, 2421(1902).
 [2] C. F. H. Allen, *Chem. Rev.* **47**, 284(1950).
 [3] J. H. M. Hill, *J. Org. Chem.*, **30**, 620(1965).

126 加拉格尔-霍兰德 (Gallagher-Hollander) 羧酸降解作用^[1]

脂肪族羧酸首先转变为酰氯, 酰氯和重氮甲烷作用转变为重氮酮, 通过这两步反应碳链增加一个碳原子. 消除氮原子后进行氢化作用, 再卤化得到 α -卤代酮, 用 4-乙-2-甲氮苯 (collidine) 脱卤化氢得 α, β -不饱和酮, 再用三氧化铬将双键氧化破裂, 得到比原来羧酸少两个碳原子的羧酸.



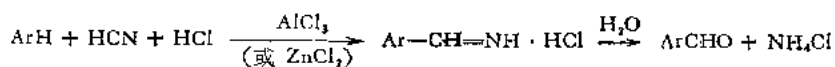
这个反应称为加拉格尔-霍兰德羧酸降解作用.

参 考 文 献

- [1] V. P. Hollander, T. F. Gallagher, *J. Biol. Chem.*, **162**, 549(1946).

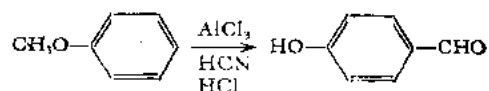
127 加特曼 (Gattermann) 甲酰化反应

芳香烃在催化剂(三氯化铝或氯化锌)的存在下和液态无水氰化氢及氯化氢作用生成芳香醛的反应称为加特曼甲酰化反应^[1].



加特曼甲酰化反应可在氯苯、邻二氯苯或四氯乙烷中于 60—100°C 进行, 并且用氰化钠代替液态氰化氢, 比用液态氯化氢方便得多. 亦可用 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 和 HCl 代替 HCN 和 ZnCl_2 , 这样可以避免使用 HCN , 并且反应进行更为顺利.

加特曼甲酰化反应能成功地应用于酚类和酚醚类以及许多杂环化合物如吡咯、吲哚、咪唑和噻吩等. 当酚醚类发生加特曼甲酰化反应时, 产率为 80—100%^[1-3]. 醛基一般进入醚基的对位, 当对位被占据时则进入醚基的邻位. 当用三氯化铝作催化剂时, 经常发生脱甲基作用. 例如:

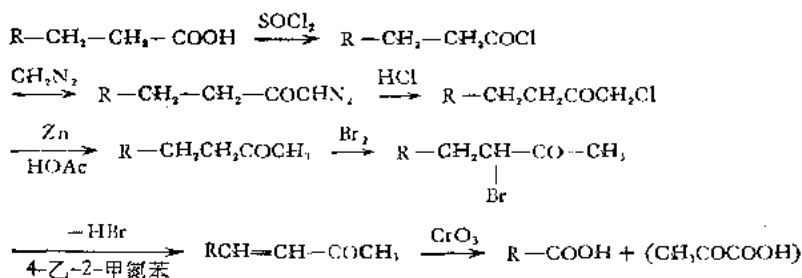


参 考 文 献

- [1] S. Gabriel, J. Colman, *Ber.*, **33**, 980, 996, 2630(1900); **35**, 2421(1902).
 [2] C. F. H. Allen, *Chem. Rev.* **47**, 284(1950).
 [3] J. H. M. Hill, *J. Org. Chem.*, **30**, 620(1965).

126 加拉格尔-霍兰德 (Gallagher-Hollander) 羧酸降解作用^[1]

脂肪族羧酸首先转变为酰氯, 酰氯和重氮甲烷作用转变为重氮酮, 通过这两步反应碳链增加一个碳原子. 消除氮原子后进行氢化作用, 再卤化得到 α -卤代酮, 用 4-乙-2-甲氮苯 (collidine) 脱卤化氢得 α, β -不饱和酮, 再用三氧化铬将双键氧化破裂, 得到比原来羧酸少两个碳原子的羧酸.



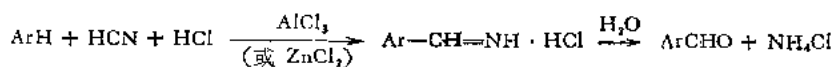
这个反应称为加拉格尔-霍兰德羧酸降解作用.

参 考 文 献

- [1] V. P. Hollander, T. F. Gallagher, *J. Biol. Chem.*, **162**, 549(1946).

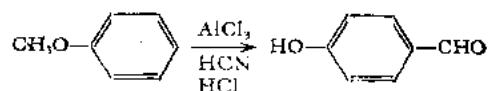
127 加特曼 (Gattermann) 甲酰化反应

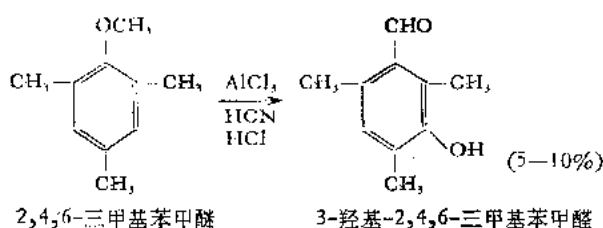
芳香烃在催化剂(三氯化铝或氯化锌)的存在下和液态无水氰化氢及氯化氢作用生成芳香醛的反应称为加特曼甲酰化反应^[1].



加特曼甲酰化反应可在氯苯、邻二氯苯或四氯乙烷中于 60—100°C 进行, 并且用氰化钠代替液态氰化氢, 比用液态氯化氢方便得多. 亦可用 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 和 HCl 代替 HCN 和 ZnCl_2 , 这样可以避免使用 HCN , 并且反应进行更为顺利.

加特曼甲酰化反应能成功地应用于酚类和酚醚类以及许多杂环化合物如吡咯、吲哚、咪唑和噻吩等. 当酚醚类发生加特曼甲酰化反应时, 产率为 80—100%^[1-3]. 醛基一般进入醚基的对位, 当对位被占据时则进入醚基的邻位. 当用三氯化铝作催化剂时, 经常发生脱甲基作用. 例如:



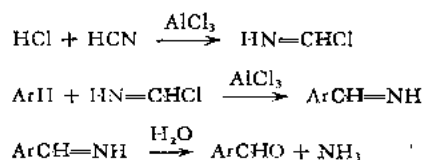


酚类在苯溶液中用 HCN 处理(反应混合物用冰盐浴冷却),慢慢加入粉状三氯化铝,当温度达到 40°C 时,导入无水 HCl. 产率随酚的结构不同而异,苯酚(30%),邻甲苯酚(35—40%),间-甲苯酚,2,3-二甲苯酚(60%),2,5-二甲苯酚(80%),3,5-二甲苯酚(定量). 多元酚类如间苯二酚,间苯三酚和 1,2-,1,3-和 2,7-萘二酚等用 HCN 和 HCl 处理,在 AlCl₃ 存在条件下得到很好的产率. 吡咯和吡啶的加特曼甲酰化反应是如此容易进行,经常不需要催化剂^[4-7]. 呋喃用无水 HCN 和 HCl 处理,在没有催化剂的条件下得到呋喃甲醛(35%)^[8],当呋喃环带有羧基时不能引入醛基^[9]. 噻吩仅在三氯化铝存在条件下才能发生加特曼甲酰化反应^[6],产率很差.

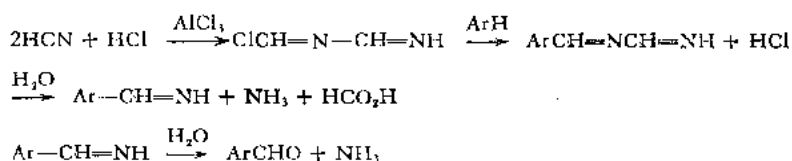
在标准的加特曼甲酰化反应条件下芳香烃不能引入醛基,但 1,2,3,4-四氢化萘为例外,得到 33% 产率的 3,4-四亚甲基苯甲醛. 事实上加特曼甲酰化反应常常用苯和其它芳香烃作为反应的溶剂. 用三克分子三氯化铝可使苯发生加特曼甲酰化反应,得到产率 40% 的苯甲醛.

芳香胺类一般不能发生加特曼甲酰化反应.

加特曼甲酰化反应历程研究得不很多,有人提出这个反应首先形成中间体亚氨基甲酰氯, (iminofornyl chloride) 它再进一步和芳香烃作用.



有人提出另一种反应历程,认为首先生成中间体氯亚甲基甲脒,它进一步和芳香烃作用得到芳香基亚甲基甲脒.



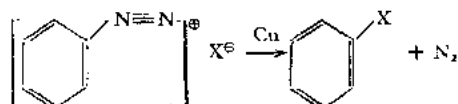
这两种历程都有实验证明,但第一个反应历程更广泛地被接受.

参 考 文 献

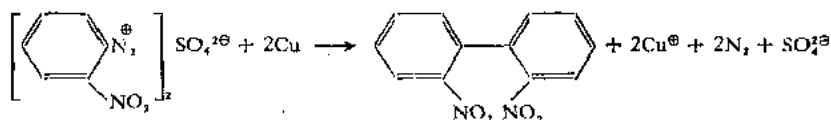
- [1] L. Gattermann, *Ber.*, **31**, 1149(1898).
- [2] L. Gattermann, *Ann.*, **357**, 318(1907).
- [3] L. E. Hinkel, et al., *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2793.
- [4] H. Fischer, H. Anmann, *Ber.*, **56B**, 2319(1923).
- [5] H. Fischer, W. Zerweck, *Ber.*, **56B**, 519(1923).
- [6] Von T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 349(1930).
- [7] R. Seka, *Ber.*, **56B**, 2058(1923).
- [8] Von T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 345(1930).

128 加特曼 (Gattermann) 重氮基取代作用

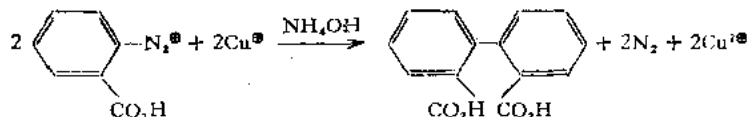
当重氮盐用氯化氢或溴化氢和铜粉(新制备的)处理得到芳香氯化物或溴化物的反应称为加特曼重氮基取代作用^[1-8].



取代基对这个反应的影响很大,例如当重氮盐的芳香核上带有吸引电子的原子团(如硝基等)时,则反应的主要产物为联芳基化合物.例如邻硝基苯胺的重氮盐用很好分散的铜粉处理时,得到2,2'-二硝基联苯.



另一个例子为邻氨基苯甲酸的重氮盐用亚铜盐的氨溶液处理,得到高产率的2,2'-二羧基联苯^[3].

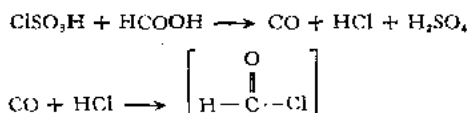


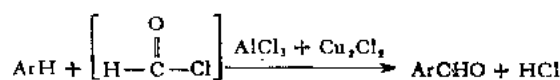
参 考 文 献

- [1] L. Gattermann, *Ber.*, **23**, 1218(1890).
- [2] H. H. Hodgson, *Chem. Rev.*, **40**, 251(1947).
- [3] *Org. Syn.*, **I**, 222(1932).
- [4] H. H. Hodgson, et al., *J. Chem. Soc.*, 1941, 770; 1942, 720; 1944, 18, 22, 393.
- [5] W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1942, 266.
- [6] *Org. Syn.*, **II**, 130(1943).
- [7] E. Pfeil, *Angew. Chem.*, **65**, 155(1953).
- [8] E. Pfeil, O. Velten, *Ann.*, **562**, 163(1949); **565**, 183(1949).

129 加特曼-科克 (Gattermann-Koch) 甲酰化作用^[1-7]

芳香烃在催化剂(三氯化铝及载体氯化亚铜)的存在下和一氧化碳及氯化氢作用生成芳香醛的反应叫做加特曼-科克甲酰化作用^[3].一氧化碳和等克分子量的氯化氢混合物可由滴加氯磺酸于甲酸中来制备.一氧化碳可能先与氯化氢作用生成不稳定的中间体甲酰氯,它再和芳香烃发生类似弗里德尔-克拉夫斯酰基化反应.





这个反应如果在常压下进行，大多数反应的产率为 30—50%，在加压下（50—70 大气压）进行，反应时间可缩短一半，而且不需要载体，产率可达 80—90%。

这个反应主要用于一步合成苯甲醛和一烷基和多烷基苯甲醛，一烷基苯发生反应时，醛基几乎只进入烷基的对位，氯苯及联苯也能发生此反应。联苯得到对苯基苯甲醛^[1,2]。酚和酚醚以及芳香环上具有间位定向基团的化合物都不能发生此反应。

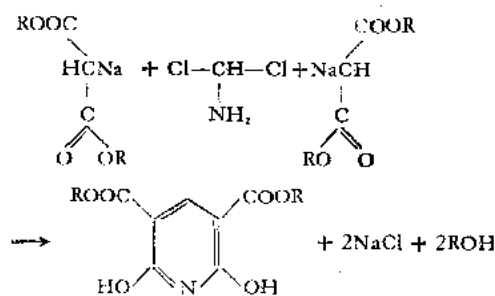
对于加特曼-科克甲酰化作用的反应历程未进行广泛的研究，可能以离子对 $\text{HCO}^\oplus \text{AlCl}_2^\ominus$ 进攻芳香烃， AlCl_3 和 HCl 作用生成 $\text{H}^\oplus \text{AlCl}_2^\ominus$ ，它再转移一个质子给 CO 而形成 HCO^\oplus 和 AlCl_2^\ominus 。

参 考 文 献

- [1] L. Gattermann, *Ann.*, **347**, 347(1906).
- [2] D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2476.
- [3] N. N. Crouse, *Org. Reactions*, **5**, 290—300(1949).
- [4] L. Gattermann, J. A. Koch, *Ber.*, **30**, 1622(1897).
- [5] G. H. Coleman, D. Craig, *Org. Syn.*, **II**, 583(1943).
- [6] P. H. Gore, *Chem. Rev.* **55**, 235(1955).
- [7] W. E. Truce, *Org. Reactions*, **9**, 37(1957).

130 加特曼-斯基塔 (Gattermann-Skita) 吡啶合成^[1,2]

当两分子丙二酸酯钠盐和二氯代甲胺缩合时，得到吡啶衍生物，同时分出醇和氯化钠。



这个缩合反应称为加特曼-斯基塔吡啶合成。

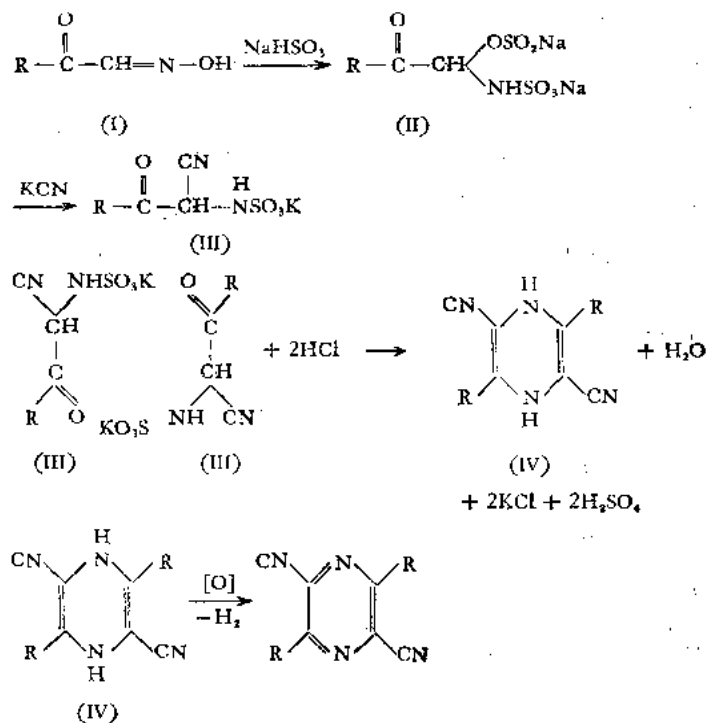
参 考 文 献

- [1] L. Gattermann, A. Skita, *Ber.*, **49**, 494(1916).
- [2] H. S. Mosher, in *Elderfield* **1**, 462(1950).

131 加斯塔丁 (Gastaldi) 对二氮杂苯(吡嗪)环化作用^[1-4]

羟基亚氨基甲基酮 (I) 用亚硫酸氢钠处理得到亚硫酸氢盐化合物 (II)，它再用氰化钾处理则形成氨基氰基甲基酮 (III)。当氨基氰基甲基酮和盐酸共热时发生环化作用形成

2,5-二烷基-3,6-二氰基二氢对二氮杂苯(IV), 它甚至在大气中氧的作用下, 脱氢而芳构化得到对二氮杂苯的衍生物. 这个反应称为加斯塔丁对二氮杂苯环化作用.



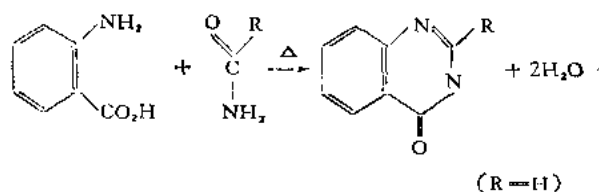
参 考 文 献

- [1] G. Gastaldi, *Gazz. Chim. Ital.*, 51, 233(1921); *C. A.*, 16, 101(1922).
 [2] I. J. Krebs, P. E. Spoerri, *Chem. Rev.*, 40, 301(1947).
 [3] Y. T. Pratt, in *Elderfield*, 6, 397(1957).
 [4] E. Golombok, F. S. Spring, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1364.

132 尼门图维斯基 (Niementowski)

1,3-二氮杂萘-4-酮 (quinazolone) 合成^[1,2]

邻氨基苯甲酸和过量的甲酰胺共热到 120°C, 则消除水而得到 1,3-二氮杂萘-4-酮[喹唑酮]



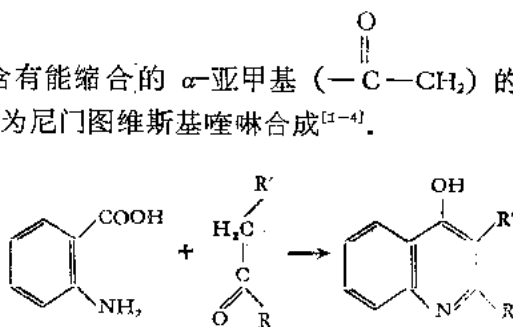
许多邻氨基苯甲酸的取代衍生物能发生这个反应得到芳香核上有取代基的 1,3-二氮杂萘-4-酮, 但需要较高温度或较长的反应时间. 亦可用其它的脂肪族酰胺, 得到的产物在 2-位有烷基取代基. 此外亦可用二芳基甲脒 (diaryl formamidine) 或乙脒 (CH₂C—NH₂) 代替甲酰胺.

参 考 文 献

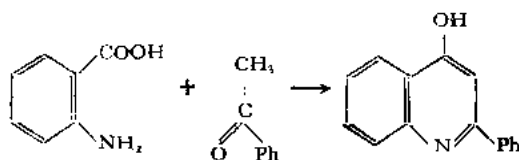
- [1] Von Niementowski, St., *J. Prakt. Chim.* (2), 51, 564(1895).
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 6, 331(1957).

133 尼门图维斯基 (Niementowski) 喹啉合成

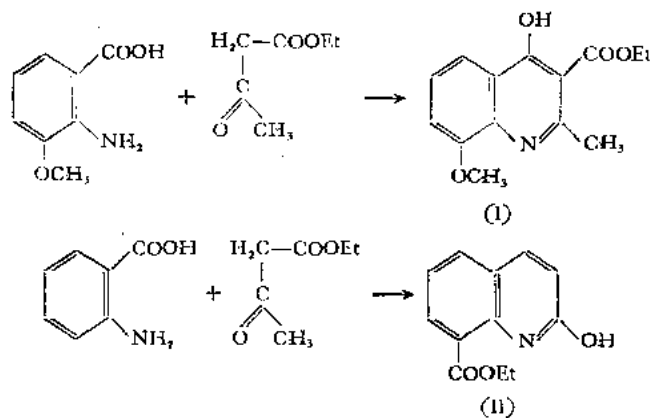
邻氨基苯甲酸和含有能缩合的 α -亚甲基 (—C(=O)—CH_2) 的羰基化合物作用得到喹啉衍生物, 这个反应称为尼门图维斯基喹啉合成^[1-4].



邻氨基苯甲酸和苯乙酮缩合得到 2-苯基-4-羟基喹啉.



邻氨基苯甲酸的氨基的邻位被其它原子团占据时(例如甲氧基)和乙酰乙酸乙酯缩合得到 2-甲基-3-乙氧羰基-4-羟基-8-甲氧基喹啉 (I), 而乙酰乙酸乙酯和邻氨基苯甲酸缩合则得到 8-乙氧羰基-2-羟基喹啉 (II).

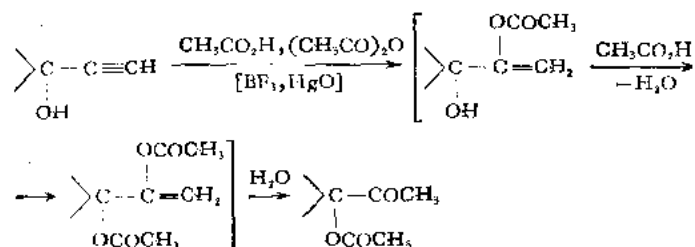


参 考 文 献

- [1] Von Niementowski, St., *Ber.*, 27, 1394(1894); 38, 2044, (1905); 40, 4285(1907).
 [2] Von Niementowski, St., B. Orzechowski, *Ber.*, 28, 2809(1895).
 [3] R. H. Manske, *Chem. Rev.*, 30, 127(1942).
 [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 4, 56(1952).

134 尼兰德 (Nieuwland) 羟基的酰基化作用^[1-3]

炔醇用乙酸和乙酸酐的混合物及三氟化硼和氧化汞处理, 得到 α -乙酰氧基酮类。



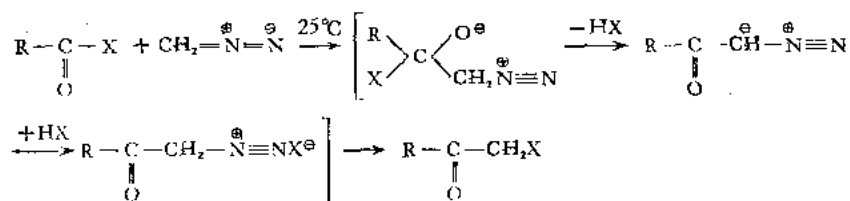
没有氧化汞反应亦能进行。由于反应条件温和, 这个方法能应用于甙类中反应性能小的羟基的乙酰化作用。

参 考 文 献

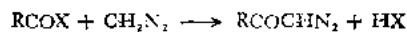
- [1] J. A. Nieuwland, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2858(1933); **56**, 1130(1934).
 [2] H. H. Baer, F. Kienzle, F. Rajaballee, *Can. J. Chem.*, **46**, 80(1968).
 [3] C. W. Shoppee, D. A. Prins, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 201(1943).

135 尼阮斯坦 (Nierenstein) 卤甲基酮的合成^[1,2-4]

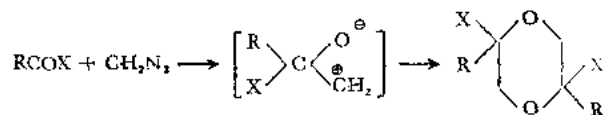
酰卤和重氮甲烷在乙醚或苯中反应得到脂肪族或脂肪芳香族卤甲基酮类。



如果加试剂的顺序相反 (RCOX 加入重氮甲烷溶液中) 时, 则形成重氮酮。



当 RCOX 的活泼性小时, 则形成二卤代二氧杂环己烷^[3]。

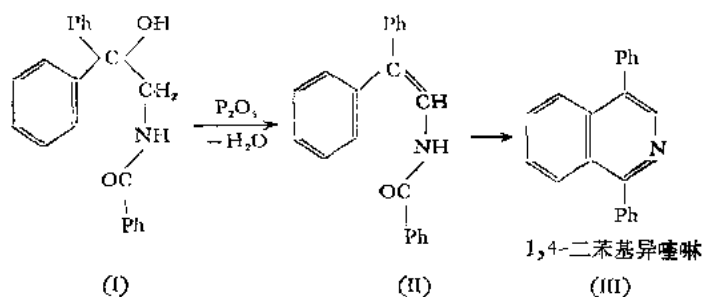


参 考 文 献

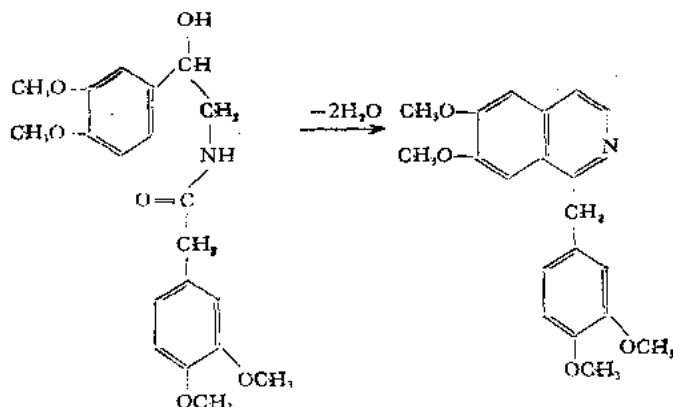
- [1] D. Clibbens, M. Nierenstein, *J. Chem. Soc.*, **107**, 1491(1915).
 [2] M. Nierenstein, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 2551(1924).
 [3] H. H. Lewis, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1782(1925).
 [4] И. Л. Клуныани, *Изв. АН СССР ОХН*, **1956**, 337.

136 皮克太特-加姆斯 (Pictet-Gams) 异喹啉合成^[1-6]

这个方法是毕史勒-那皮拉斯开 (Bischler-Napieralski) 异喹啉合成方法的改进, 使反应最后阶段不需要脱氢作用而直接得到芳香产物。这个方法是利用 β -羟基苯乙基酰胺代替 β -苯乙基酰胺, 用五氧化二磷(在沸腾甲苯中)脱水, 得到中间产物 N-酰基乙烯基胺 (II), 进一步环化生成异喹啉环 (III)。



这个合成方法的典型例子为生物碱(罂粟碱)的合成。

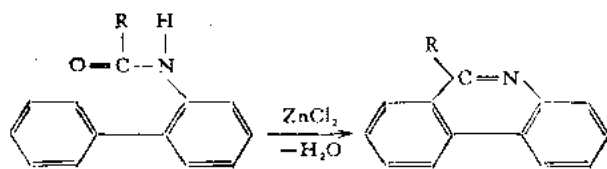


参 考 文 献

- [1] A. Pictet, A. Gams, *Ber.*, **42**, 2943(1909); **43**, 2384(1910).
- [2] F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.*, **35**, 220(1944).
- [3] W. M. Whaley, T. R. Govindachari, *Org. Reactions* **6**, 76(1951).
- [4] V. Bruckner, et al., *Ann.*, **518**, 226(1935); *Ber.*, **71**, 541(1938); **76**, 466(1943); *J. Prakt. Chem.*, [2] **145**, 291(1936); **151**, 17(1938); *J. Chem. Soc.*, **1943**, 885.
- [5] W. Herz, L. Tsai, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3529(1955).
- [6] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 361(1952).

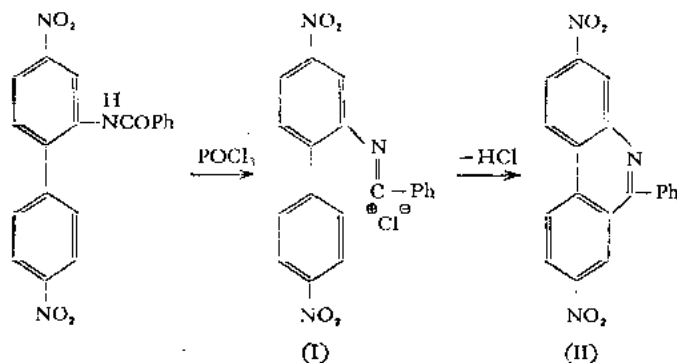
137 皮克太特-休伯特 (Pictet-Hubert) 氮杂菲 [菲啉 (phenanthridine)] 合成

2-酰基氨基联苯和氯化锌共热到 250—300℃, 则发生脱水环化作用得到氮杂菲。这个反应称为皮克太特-休伯特氮杂菲合成^[1-3,5]。



可以用磷酰氯代替氯化锌作为脱水剂^[2], 反应在硝基苯溶液中进行, 使这个方法得到较好的产率. 环化反应的难易决定于环上的取代基的性质和酰基的类型.

反应历程可能如下:



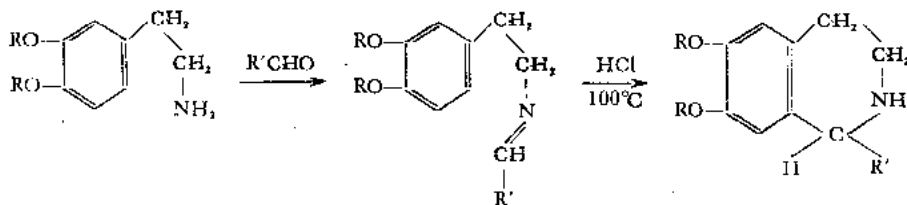
偕氯代亚胺 (I) 的离析^[4]是这个反应历程的有力证明. 亦证明了无机催化剂如氯化铁, 磷酰氯或三氯化铝是环化反应所需要的. 这个环化反应可视为分子内的弗里德尔-克拉夫斯 (Friedel-Crafts) 烷基化反应. 催化剂除去一个氯离子而得到碳正离子, 然后发生亲电进攻而闭环.

参 考 文 献

- [1] A. Pietet, A. Hubert, *Ber.*, **29**, 1182(1896).
- [2] R. S. Theobald, K. Schofield, *Chem. Rev.* **46**, 175(1950).
- [3] G. T. Morgan, L. P. Walls, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2447; **1932**, 2225.
- [4] H. J. Barber, et al., *J. Soc. Chem. Ind.*, **69**, 82(1950).
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 574(1952).

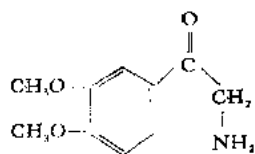
138 皮克太特-斯彭格勒 (Pictet-Spengler) 四氢异喹啉及其有关化合物的合成^[1-10]

β -芳基乙胺和羰基化合物缩合得到四氢异喹啉, 是曼尼赫 (Mannich) 胺甲基化作用的特殊例子. 这个反应是在大过量盐酸存在于下于 100°C 进行.



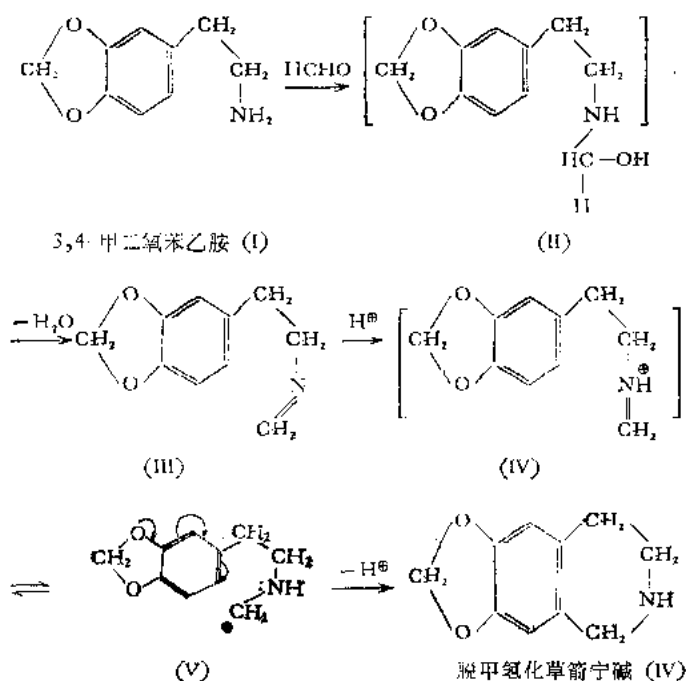
在某些情况中能够离析中间产物亚氨基化合物.

芳基乙胺的芳香核的反应性能和羰基化合物的性质对于皮克太特-斯彭格勒四氢异喹啉合成反应是否能进行有很大的影响。例如芳香核的闭环位置上电子云密度的增加有利于反应的进行,若有原子团使此位置的电子云密度降低则不利于此反应,例如邻二甲氧基 ω -氨基苯乙酮在通常条件下不能发生环化作用。



邻二甲氧基 ω -氨基苯乙酮

最常用的羰基化合物为甲醛、甲醛缩二甲醇, 甲醛在许多例子中得到较好的产率。皮克太特-斯彭格勒四氢异喹啉合成的反应历程可能如下:



3,4-甲二氧苯乙胺 (I) (homopiperonylamine) 首先和甲醛作用生成羟甲基衍生物 (II), 它脱水生成亚氨基化合物 (III), 在酸的催化作用下发生闭环作用得到四氢异喹啉的衍生物脱甲氢化草箭宁碱 (VI) (norhydrohydrastinine)。

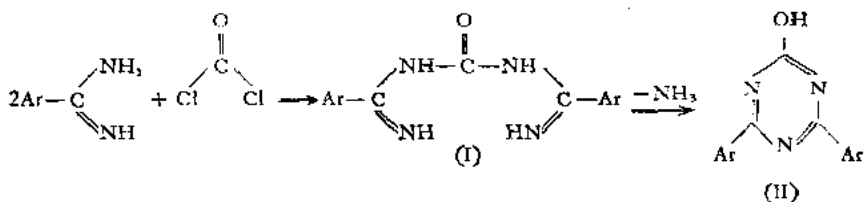
参 考 文 献

- [1] W. M. Whaley, T. R. Govindachari, *Org. Reactions*, **6**, 151—190(1951).
- [2] B. S. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **54**, 1036(1954).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 353(1952).
- [4] A. Pietet, T. Spengler, *Ber.*, **44**, 2030(1911).
- [5] H. Decler, P. Becker, *Ann.*, **395**, 342(1913).
- [6] C. Schöpf, H. Bayerle, *Ann.*, **513**, 190(1934).
- [7] C. Schöpf, W. Salzer, *Ann.*, **544**, 1(1940).
- [8] R. Grewe, et al., *Ann.*, **581**, 85(1953).
- [9] R. Baltzly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6038(1953).

[10] H. Henecka, in Houben-Weyl-Müller, 4, II, 33(1955).

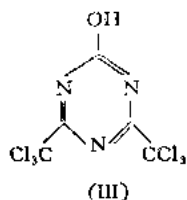
139 皮纳 (Pinner) 三氮杂苯[三嗪 (triazine)] 合成^[1-3]

两分子芳香脒和一分子光气作用, 反应分两个阶段进行, 首先生成 N, N'-双(芳亚氨基)脒 (I), 反应的第二阶段是此化合物加热到它的熔点以上, 则发生闭环作用得到 2, 4-二芳基-6-羟基-均三氮杂苯 (II).



在闭环过程中消除一分子氨。

α -氯代脒亦能发生此反应, 因此使这个反应的应用范围扩展到脂肪族化合物。例如用光气处理三氯乙脒得到 6-羟基-2, 4-双-(三氯甲基)-均三氮杂苯 (III)。

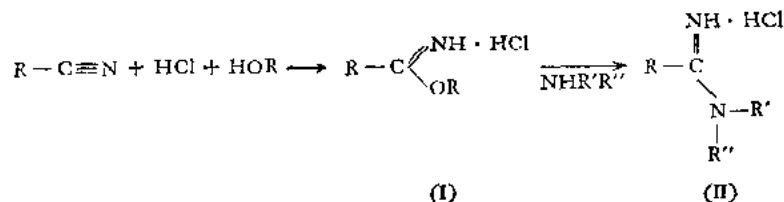


参 考 文 献

- [1] A. Pinner, *Ber.*, 23, 2919(1890); *Ber.*, 28, 473(1895).
- [2] T. Rapoport, *Ber.*, 34, 1990(1901).
- [3] H. Schroeder, C. Grundmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 2447(1956).

140 皮纳 (Pinner) 亚氨醚氨解作用^[1-4]

腈类用无水乙醇及过量干燥氯化氢处理得到亚氨醚(亚氨基酯)的盐酸盐 (I)。 (I) 和氨或一级或二级胺作用得到脒 (II)。



乙醇可用其它醇代替, 氯化氢可用溴化氢代替。除了脂肪族及芳香族一腈和二腈外, 醛类和酮类的偕醇腈亦能发生此反应。

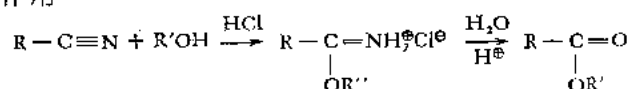
参 考 文 献

- [1] A. Pinner, F. Klein, *Ber.*, 10, 1889(1877); 11, 4, 1475(1878).

- [2] A. Pinner, *Ber.*, **16**, 357, 1655(1883); **17**, 179(1884).
 [3] R. L. Shriner, F. W. Neumann, *Chem. Rev.*, **35**, 354, 363, 372(1944).
 [4] H. Henneke, P. Kurtz, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 697, 702(1952).

141 皮纳 (Pinner) 腈醇解作用

腈和醇的混合物用干燥 HCl 处理, 在无水条件下得到亚氨基酯的盐酸盐。这个反应称为皮纳腈醇解作用^[1,2,4]

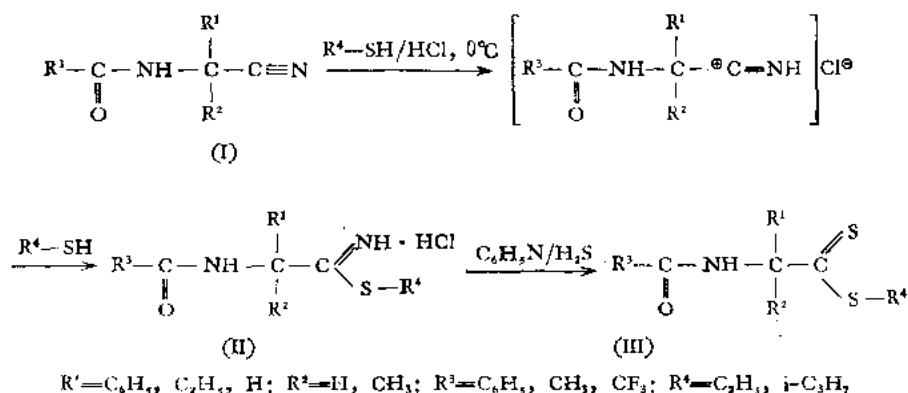


这个盐用弱碱(例如碳酸氢钠)处理则转变为游离亚氨基酯, 用水及酸催化剂水解时得到相应的羧酸酯。

由腈类用碱性催化剂亦可得到亚氨基酯^[3]。

含有一个羧基的腈类能用这个方法合成二元羧酸单酯, 在产物中不混有二酯或二元羧酸。

N-酰基 α -氨基腈 (I) 亦能发生皮纳反应, 例如在 HCl 存在下和硫醇作用, 得到皮纳反应预期的产物亚氨基硫代酯 (II), (II) 用硫化氢处理则得到相应的二硫代酯 (III)^[5]。



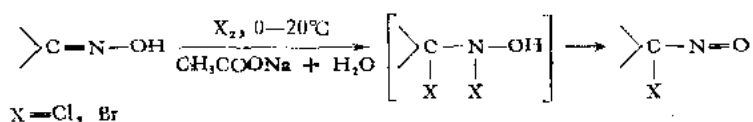
这个反应的应用范围广泛, 可应用于脂肪族、芳香族和杂环化合物。

参 考 文 献

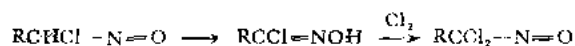
- [1] A. Pinner, F. Klein, *Ber.*, **11**, 1825(1878).
 [2] E. H. Зильберман, *Усп. химии*, **31**, 1324(1962).
 [3] F. C. Schaefer, G. A. Peters, *J. Org. Chem.*, **26**, 412(1961).
 [4] R. L. Shriner, F. W. Neumann, *Chem. Rev.*, **35**, 354(1944).
 [5] J. Poupaert, A. Bruylants and P. Crooy, *Synthesis*, **1972**, 622-624.

142 皮洛蒂 (Piloty) 卤代亚硝基烷的合成^[1,2]

醛或酮类的腈用卤素处理得到 α -氯代-或 α -溴代亚硝基烷类。



α -氯代亚硝基烷类容易异构化为氧肟酸(异羟肟酸)的酰氯,因此这个反应可用于氧肟酸的衍生物以及 α, α -二氯亚硝基烷的制备。

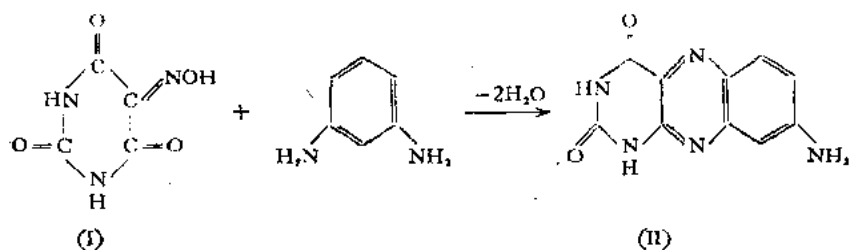


参 考 文 献

- [1] O. Piloty, *Ber.*, **31**, 454(1898).
 [2] J. G. Aston, D. F. Menard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1920(1935).

143 皮洛蒂 (Piloty) 咯嗪 (alloxazine) 合成

紫尿酸(violuric acid) (I) 和间苯二胺缩合得到 7-氨基咯嗪 (7-aminoalloxazine) (II)。这个反应称为皮洛蒂咯嗪合成^[1,2]。这个反应是在沸腾的氢氧化钠水溶液中进行。



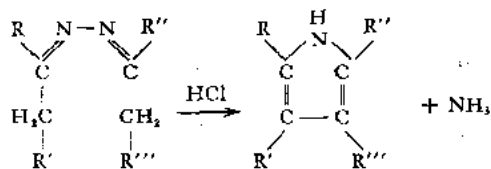
紫尿酸(脲基丙二酰脲)可用它的 1, 3-二甲基衍生物代替。如果用 N-二级-N'-三级-间苯二胺代替间苯二胺,则得到 7-二烷基氨基异咯嗪。由 N-甲基-间苯二胺和紫尿酸得到咯嗪和异咯嗪的混合物。间苯二胺分子中发生缩合作用的氨基的邻位必须是被活化的。

参 考 文 献

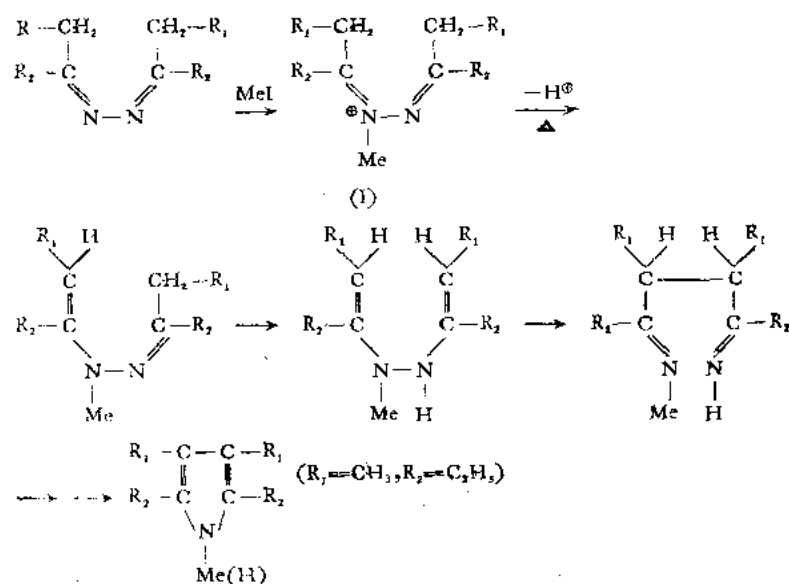
- [1] O. Piloty, *Ann.*, **333**, 44(1904).
 [2] F. E. King, et al., *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1926.

144 皮洛蒂-罗宾森 (Piloty-Robinson) 吡咯合成^[1-4]

吡嗪 (azine) 用酸处理得到吡咯衍生物,例如脱氧安息香 (deoxybenzoin) 的吡嗪用 HCl 在 180°C 处理得到 2, 3, 4, 5-四苯基吡咯。



酮吡嗪用碘甲烷处理得到 N-甲基酮吡嗪碘化物 (I), N-甲基酮吡嗪碘化物在丙醇-1 中回流加热则转变为吡咯衍生物^[2]。

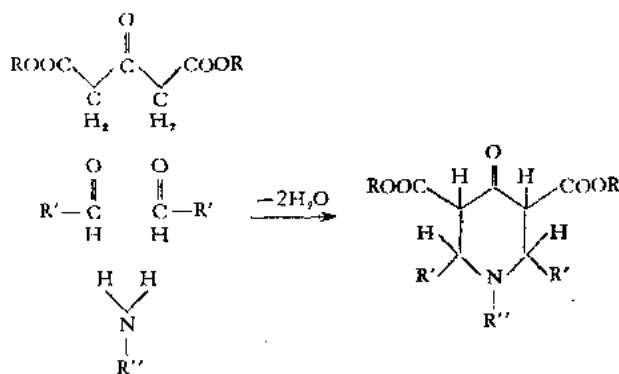


参 考 文 献

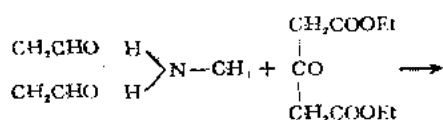
- [1] O. Piloty, *Ber.*, **43**, 489(1910).
 [2] G. M. Robinson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **113**, 639(1918).
 [3] E. Fischer, *Ann.*, **236**, 126(1886).
 [4] R. Robinson, *Chem. Rev.*, **63**, 397(1963).
 [5] H. Posvic, et al., *J. Org. Chem.*, **39**, 2575(1974).

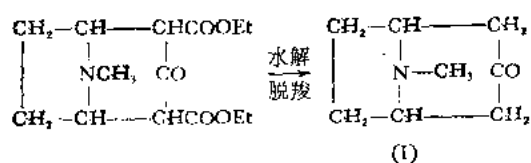
145 皮特润口-科瑞特森口 (Petrenko-Kritschenko) 氮环己酮[哌啶 (piperidone)] 合成^[1-7]

两分子醛，一分子氨或一级胺和一分子丙酮二羧酸酯作用，缩合得到氮环己酮的衍生物。



苯甲醛、乙醛或甲醛可用作醛的组分，乙酰乙酸乙酯或简单酮类在乙酸中的溶液可用来代替丙酮二羧酸酯，用丁二醛、甲胺和丙酮二羧酸酯合成了颠茄酮 (tropinone)(1)^[2]。



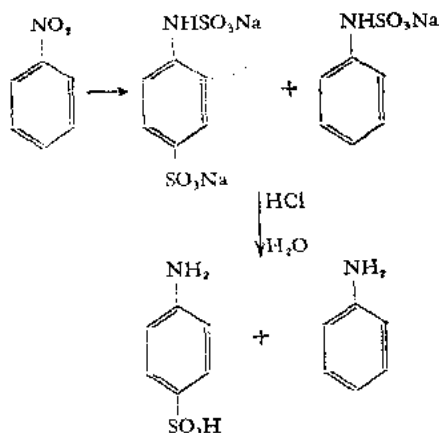


参 考 文 献

- [1] P. Petrenko-Kritachenko, et al., *Ber.*, **39**, 1358(1906); **40**, 2882(1907); **41**, 1692(1908); **42**, 2020, 3683(1909).
- [2] R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **111**, 762, 876(1917).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **1**, 659(1950).
- [4] C. Mannich, P. Mohs, *Ber.*, **63**, 608(1930).
- [5] C. Mannich, F. Voit, *Ber.*, **68**, 506(1935).
- [6] C. Mannich, and P. Schumann, *Ber.*, **69**, 2299(1936).
- [7] C. Mannich, O. Hieronimus, *Ber.*, **75**, 49(1942).

146 皮绕 (Piria) 还原磺化作用^[1-8]

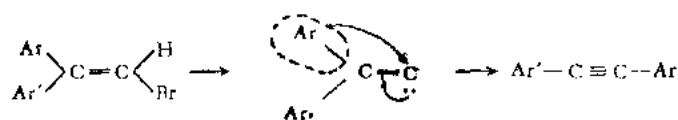
芳香族硝基化合物用亚硫酸钠处理后再与无机酸共沸,得到氨基磺酸,通常为相应胺和它的核取代磺酸盐的衍生物,这两个化合物都以 N-芳基磺酰胺形式生成。用热无机酸处理 N-芳基磺酰胺,则使磺酰胺基水解掉。



在某些情况中,特别是在萘系和其它稠环体系中,能发生二或多磺化作用。磺酸基一般取代在氨基的邻位或对位。

参 考 文 献

- [1] R. Piria, *Ann.*, **78**, 31(1851).
- [2] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **49**, 398(1951).
- [3] W. H. Hunter, M. M. Sprung, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1432, 1443(1931).
- [4] W. M. Lauer, M. M. Sprung and C. M. Langkammerer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 225(1936).
- [5] K. B. Goldblum, R. E. Montonna, *J. Org. Chem.*, **13**, 179(1948).
- [6] M. Giua, W. Rostagno, *Ann. Chimica*, **43**, 766(1953); *C. A.*, **49**, 1676(1955).
- [7] F. Muth, in *Houben-Weyl-Müller*, **9**, 521(1951).
- [8] R. Schröter, in *Houben-Weyl-Müller*, **11**, I, 457(1957).



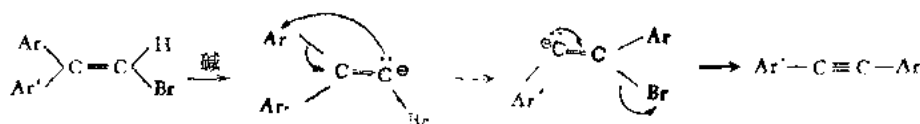
然而很多事实 and 这个历程相矛盾,例如这个反应是立体选择性的,即优先移位的原子团和卤素处于反式。这个实验是选用具有两个不同芳香基,并将烯烃双键的一个碳原子用 ^{14}C 标记^[4]。游离的卡宾必定为对称的,则无论那个原子团移位都一样^[5]。

另一个和这个卡宾反应历程不一致的事实,为没发现卡宾的加成或插入反应的产品。如果我们抛弃卡宾历程,有两种大的可能性,芳香基原子团带着成键电子[历程(1)]或不带着成键电子[历程(2)]移位。

历程(1)

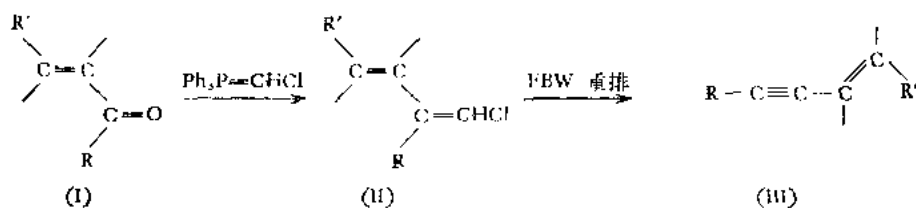


历程(2)



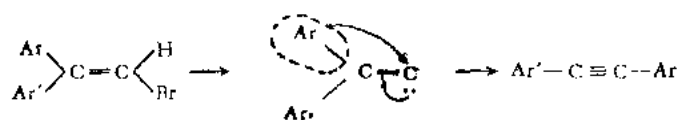
由于移位的原子团带有排斥电子的取代基(位于邻位或对位)时有利于它的移位,这个结果和反应历程(1)相符合^[6]。即这个重排反应按反应历程(1)进行。

最近有人利用这个重排反应合成了烯基炔类。其法是将 α, β -不饱和酮 (I) 通过威蒂西 (Wittig) 羰基成烯反应得到化合物 (II), 化合物 (II) 为 1-氯丁二烯-1, 3 经弗里奇-伯顿伯格-维切路二芳基卤代乙烯重排得到烯基炔类 (III)^[7]。



参 考 文 献

- [1] P. Fritsch, *Ann.*, **279**, 319(1894); W. P. Buttenberg, *Ann.*, **279**, 327(1894); H. Wischell, *Ann.*, **279**, 337(1894).
- [2] G. Köbrich, *Angew. Chem.*, Int. Ed., Engl., **4**, 49—68(1965).
- [3] J. G. Pritchard, A. A. Bothner-By, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1271(1960).
- [4] D. Y. Curtin, E. W. Flynn and R. F. Nystrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4599(1958); A. A. Bothner-By, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3293(1955).
- [5] W. Tadros, A. B. Sakla, M. S. Ishak and M. S. Armanious, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4218.
- [6] G. Köbrich, H. Trapp, *Z. Naturforsch.*, **18b** 1125(1963), *Chem. Ber.*, **99**, 680 (1966); W. M. Jones, R. Damico, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2273(1963); G. Köbrich, H. Trapp and I. Hornke, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1131.
- [7] H. Fienemann, G. Köbrich, *Chem. Ber.*, **107**, 2797—2803(1974).



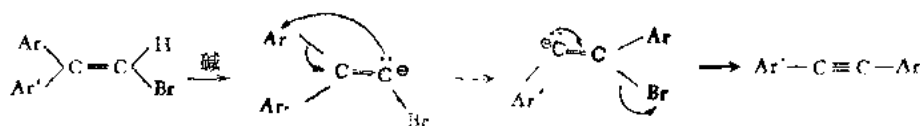
然而很多事实 and 这个历程相矛盾,例如这个反应是立体选择性的,即优先移位的原子团和卤素处于反式。这个实验是选用具有两个不同芳香基,并将烯烃双键的一个碳原子用 ^{14}C 标记^[4]。游离的卡宾必定为对称的,则无论那个原子团移位都一样^[5]。

另一个和这个卡宾反应历程不一致的事实,为未发现卡宾的加成或插入反应的产品。如果我们抛弃卡宾历程,有两种大的可能性,芳香基原子团带着成键电子[历程(1)]或不带着成键电子[历程(2)]移位。

历程(1)

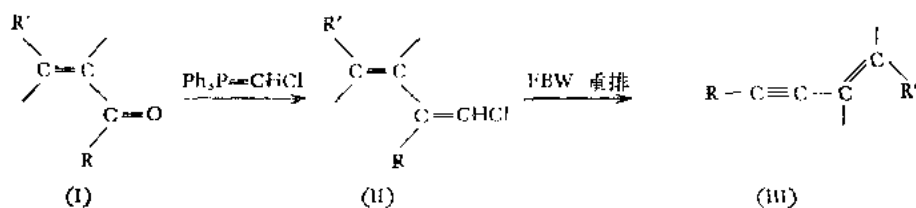


历程(2)



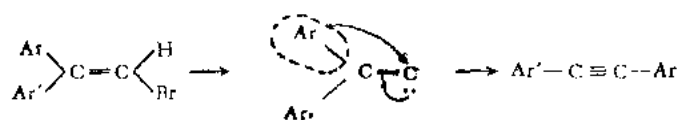
由于移位的原子团带有排斥电子的取代基(位于邻位或对位)时有利于它的移位,这个结果和反应历程(1)相符合^[6]。即这个重排反应按反应历程(1)进行。

最近有人利用这个重排反应合成了烯基炔类。其法是将 α, β -不饱和酮 (I) 通过威蒂西 (Wittig) 羰基成烯反应得到化合物 (II), 化合物 (II) 为 1-氯丁二烯-1, 3 经弗里奇-伯顿伯格-维切路二芳基卤代乙烯重排得到烯基炔类 (III)^[7]。



参 考 文 献

- [1] P. Fritsch, *Ann.*, **279**, 319(1894); W. P. Buttenberg, *Ann.*, **279**, 327(1894); H. Wischell, *Ann.*, **279**, 337(1894).
- [2] G. Köbrich, *Angew. Chem.*, Int. Ed., Engl., **4**, 49—68(1965).
- [3] J. G. Pritchard, A. A. Bothner-By, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1271(1960).
- [4] D. Y. Curtin, E. W. Flynn and R. F. Nystrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4599(1958); A. A. Bothner-By, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3293(1955).
- [5] W. Tadros, A. B. Sakla, M. S. Ishak and M. S. Armanious, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4218.
- [6] G. Köbrich, H. Trapp, *Z. Naturforsch.*, **18b** 1125(1963), *Chem. Ber.*, **99**, 680 (1966); W. M. Jones, R. Damico, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2273(1963); G. Köbrich, H. Trapp and I. Hornke, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1137.
- [7] H. Fienemann, G. Köbrich, *Chem. Ber.*, **107**, 2797—2803(1974).



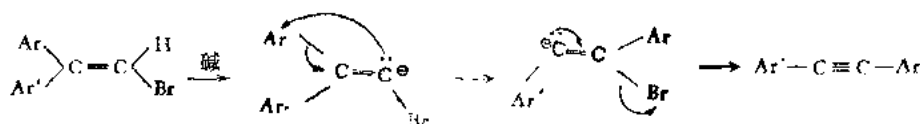
然而很多事实 and 这个历程相矛盾,例如这个反应是立体选择性的,即优先移位的原子团和卤素处于反式。这个实验是选用具有两个不同芳香基,并将烯烃双键的一个碳原子用 ^{14}C 标记^[4]。游离的卡宾必定为对称的,则无论那个原子团移位都一样^[5]。

另一个和这个卡宾反应历程不一致的事实,为未发现卡宾的加成或插入反应的产品。如果我们抛弃卡宾历程,有两种大的可能性,芳香基原子团带着成键电子[历程(1)]或不带着成键电子[历程(2)]移位。

历程(1)

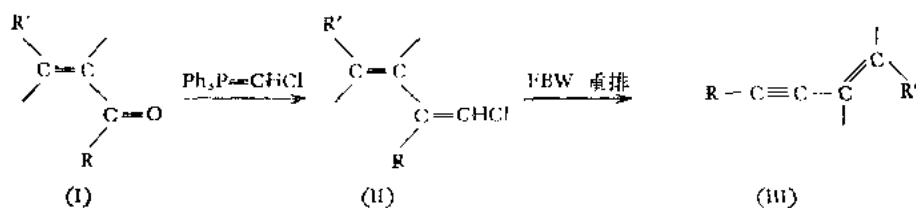


历程(2)



由于移位的原子团带有排斥电子的取代基(位于邻位或对位)时有利于它的移位,这个结果和反应历程(1)相符合^[6]。即这个重排反应按反应历程(1)进行。

最近有人利用这个重排反应合成了烯基炔类。其法是将 α, β -不饱和酮 (I) 通过威蒂西 (Wittig) 羰基成烯反应得到化合物 (II), 化合物 (II) 为 1-氯丁二烯-1, 3 经弗里奇-伯顿伯格-维切路二芳基卤代乙烯重排得到烯基炔类 (III)^[7]。

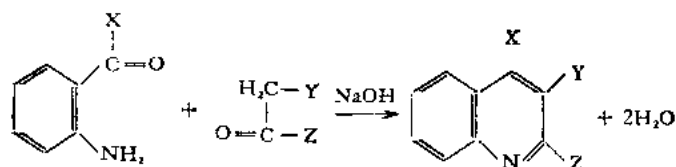


参 考 文 献

- [1] P. Fritsch, *Ann.*, **279**, 319(1894); W. P. Bittenberg, *Ann.*, **279**, 327(1894); H. Wischell, *Ann.*, **279**, 337(1894).
- [2] G. Köbrich, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **4**, 49—68(1965).
- [3] J. G. Pritchard, A. A. Bothner-By, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1271(1960).
- [4] D. Y. Curtin, E. W. Flynn and R. F. Nystrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4599(1958); A. A. Bothner-By, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3293(1955).
- [5] W. Tadros, A. B. Sakla, M. S. Ishak and M. S. Armanious, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4218.
- [6] G. Köbrich, H. Trapp, *Z. Naturforsch.*, **18b** 1125(1963), *Chem. Ber.*, **99**, 680 (1966); W. M. Jones, R. Damico, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2273(1963); G. Köbrich, H. Trapp and I. Hornke, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1131.
- [7] H. Fienemann, G. Köbrich, *Chem. Ber.*, **107**, 2797—2803(1974).

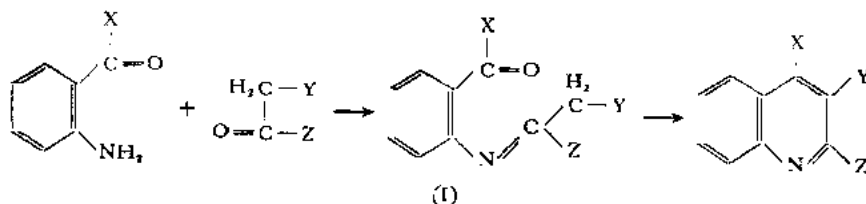
151 弗里德兰德 (Friedländer) 喹啉环化作用^[1-8]

邻氨基苯甲醛或酮和任何含有一 CH_2CO —原子团的脂肪族醛或酮缩合生成喹啉衍生物的反应称为弗里德兰德喹啉环化作用。



例如 X 为 CH_3 , Y 为 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Z 为 CH_3 , 即化合物 YCH_2COZ 为乙酰乙酸乙酯, 产物为 2, 4-二甲基喹啉-3-羧酸酯。

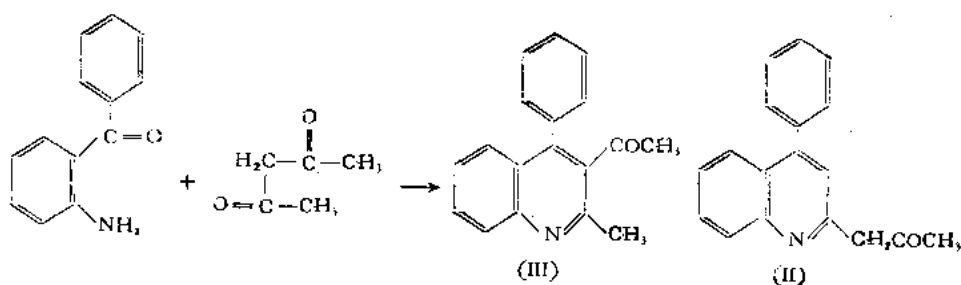
这个反应首先是羰基(醛或酮)和氨基反应生成亚胺(I), 然后邻氨基苯甲醛(酮)的羰基和活泼亚甲基缩合生成喹啉环。



这个反应的产率不是很高, 但应用范围广泛。一般仅得到在吡啶核上带有取代基的喹啉衍生物。

这个方法对于制备 C-3 有取代基的喹啉具有特殊的价值, 因为这类化合物极难用其它方法制备。

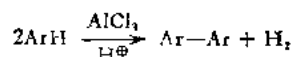
邻氨基二苯甲酮与乙酰基丙酮缩合最初认为是化合物 (II)^[6], 后来工作证明为化合物 (III)^[7] 即 2-甲基-3-乙酰基-4-苯基喹啉。



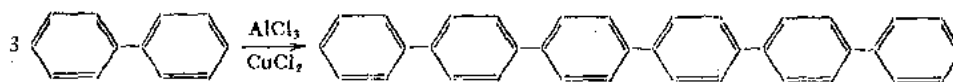
参 考 文 献

- [1] P. Friedländer, *Ber.* 15, 2572(1882).
- [2] P. Friedländer, C. F. Gohring, *Ber.*, 16, 1833(1883).
- [3] F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.*, 35, 151(1944).
- [4] R. H. Manske, *Chem. Rev.*, 30, 124(1942).
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 4, 45(1952).
- [6] W. Borsche, F. Sinn, *Ann.*, 538, 283(1939).
- [7] E. A. Fehnel, D. E. Cohn, *J. Org. Chem.*, 31, 3852(1966).

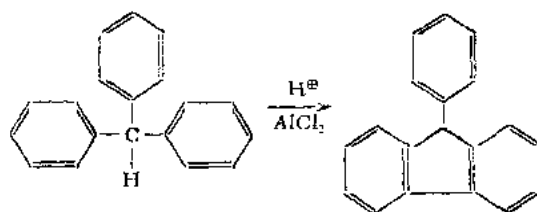
152 弗里德尔-克拉夫斯 (Friedel-Crafts) 芳基化反应[肖勒 (Scholl) 反应]^[6]



两个芳香族化合物的分子在路易斯酸和质子酸的作用下发生偶联反应，称为肖勒 (Scholl) 反应，这个反应产率低，在合成上很少应用。由于需要高温和强酸作催化剂，因此在这种反应条件下被破坏的芳香族化合物不能发生这类反应。这个反应的重要用途是合成多环芳香烃，例如萘在弗里德尔-克拉夫斯反应条件下得到联萘 (binaphthyl)，加入氯化铜或三氯化铁等盐类可提高产率，氯化铜和三氯化铁作为氧化剂^[1-4]。联苯用三氯化铝和氯化铜在80℃处理得到50%产率的六联苯^[5]。

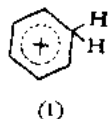


三苯甲烷用三氯化铝处理得到苯基取代的芴 (fluorene) 为分子内肖勒反应。



分子内肖勒反应比分子间的肖勒反应更有用。

关于弗里德尔-克拉夫斯芳基化反应的反应历程还不清楚，可能是质子首先进攻芳香环而生成正离子 (I)，(I) 再亲电进攻其它芳香环。

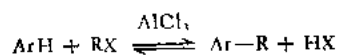


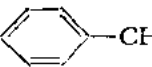
参 考 文 献

- [1] P. Kovacic, F. W. Koch Jr., *J. Org. Chem.*, **28**, 1864(1963).
- [2] P. Kovacic, F. W. Koch Jr., *J. Org. Chem.*, **30**, 3176(1965).
- [3] P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 454(1963).
- [4] P. Kovacic, C. Wu, *J. Org. Chem.*, **26**, 759, 762(1961).
- [5] P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.*, **29**, 2416(1964).
- [6] R. Scholl, C. Seer, *Ann.*, **394**, 111(1912); *Monatsh*, **33**, 1(1912); *Ber.*, **55**, 109(1922).

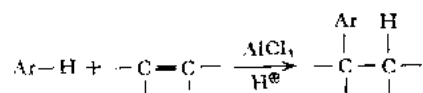
153 弗里德尔-克拉夫斯 (Friedel-Crafts) 烷基化反应^[11-13]

将卤代烃、醇或烯类在催化剂(如三氯化铝、三氯化铁、五氯化锑、硫酸、磷酸、三氯化硼、HF等)存在下，发生芳香环的烷基化反应称为弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应。



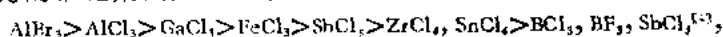
当用卤代烃作烷基化试剂时，各种卤代烃的活泼顺序为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 。例如 $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和苯反应时得到  (用 BF_3 作催化剂)。二卤化物和三卤化物当其卤素都相同时，一般能和一分子以上的芳香化合物反应。例如苯与 CH_2Cl_2 反应得到 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ 而不是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ，即反应通常不可能停止在第一步。苯和氯仿作用得 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ ，苯与四氯化碳作用得到 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ ，反应停止在这一步。

烯烃是极好的烷基化试剂，这类反应可视为 ArH 加于碳-碳双键：



乙炔和两分子芳香族化合物反应得 1,1-二芳基乙烷，但其它炔类反应很差。醇类比卤代烃更活泼，当用路易斯酸作催化剂时，醇类需要较多的催化剂，因为催化剂和“OH”原子团发生络合作用。用醇作烷基化试剂时，常用质子酸特别是硫酸作为烷基化反应的催化剂。当用酯类作烷基化试剂时，则烷基化反应和酰基化反应发生竞争，可借选择催化剂来控制竞争反应。酯类不经常用于弗里德尔-克拉夫斯反应。其它烷基化试剂有醚类、硫醇类、硫化物、硫氰化物、硫酸盐、磺酸盐、炔类及环炔类。各种类型的烷基化试剂的活泼顺序为：烯丙基类型 > 苄基 > 第三级 > 第二级 > 第一级。

不管用哪类化合物作烷基化试剂，一般都需要催化剂，最常用的为无水三氯化铝。对于活泼卤化物，微量的不活泼催化剂例如 ZnCl_2 就足够了。对于不活泼的卤化物，如氯甲烷，则需要强有力的催化剂例如 AlCl_3 ，而且用量也大。催化剂的活泼顺序如下：



但此活泼顺序和芳香族化合物、烷基化试剂的性质和反应条件也有关系。弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应最常用的溶剂为二硫化碳。

弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应在芳香环中引入一个烷基后，由于烷基使环的活性增高，因此时常观察到二和多烷基化反应。

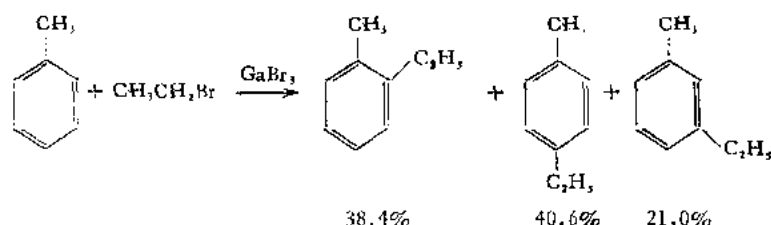
芳香核上 OH、OR 和 NH_2 等原子团的存在不利于弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应的进行，因为催化剂和这些原子团发生配位作用。

萘类的弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应的产率非常低，因为它能和催化剂反应。杂环化合物的产率一般也很低。呋喃、噁吩和吡啶一般不能发生弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应。

在许多情况中，间位定向团使芳香环的活性降低甚至不能发生弗里德尔-克拉夫斯反应。例如硝基苯就不能发生弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应。关于在芳香环上有吸引电子的原子团存在时能发生弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应的例子很少^[2]。

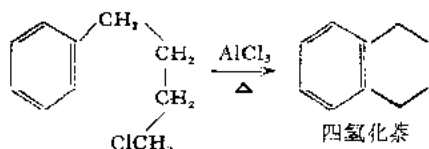
弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应在合成上应用的最大限制是经常发生烷基化试剂的异构化作用。例如，当苯用溴代正丙烷处理时主要得到异丙基苯和少量的正丙基苯。但可选择适当的反应条件来减少异构化作用。例如当苯在室温时用氯代正丙烷处理时，主要得到正丙基苯，直链醇类当用 AlCl_3 作催化剂时一般不发生异构化作用。但当用 BF_3 或 H_2SO_4 ^[9] 作催化剂时则发生异构化作用。

因为弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应经常伴随着异构化作用,所以正烷基苯常利用苯的酰基化反应,然后再用克莱门森羰基还原为亚甲基反应或沃尔夫-吉日聂耳羰基还原为亚甲基的反应将羰基还原为亚甲基。另外烷基化反应得到各种异构体的混合物,而酰基化反应则主要得到一种产物,例如甲苯和溴乙烷在 GaBr_3 的催化作用下得三种异构体,而酰基化反应得 97.6% 的对甲基苯乙酮^[6]。



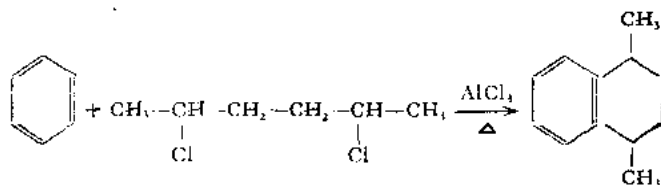
由上述这个例子我们可以看出为什么人们宁可首先酰基化再还原也不愿意分离异构体的混合物。

弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应的重要用途之一是合成环状化合物^[7],闭环反应的最



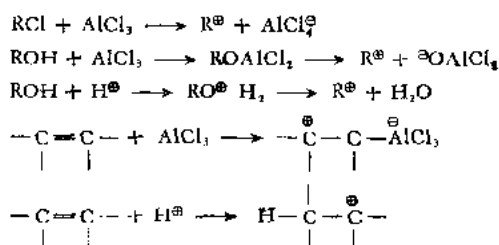
普通方法是具有位于适当位置的卤素、羟基或烯烃双键的芳香族化合物和无水三氯化铝共热,例如四氢化喹的合成。

另一种利用弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应合成环状化合物的方法是用含有两个原子团的烷基化试剂,例如:



这个反应用来制备六员环状化合物非常成功^[8],五员环和七员环状化合物也能用此法合成。

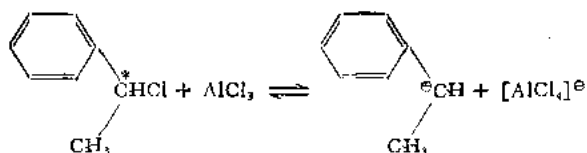
关于弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应的反应历程,许多实验证明卤代烃、醇和烯等与催化剂三氯化铝作用首先形成一个正离子:



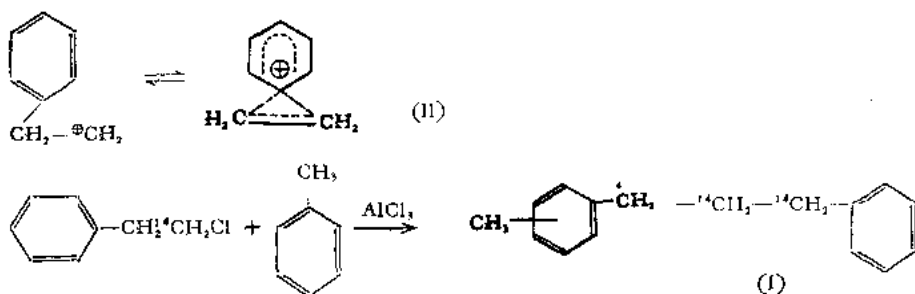
催化剂的作用已用实验证明,例如三氯化铝的卤代烃溶液能导电,同时铝向阳极转

移,这证明在溶液中有离子存在.

若用具有旋光性的卤代烃和芳香烃作用时,则在催化剂的影响下发生外消旋化作用.

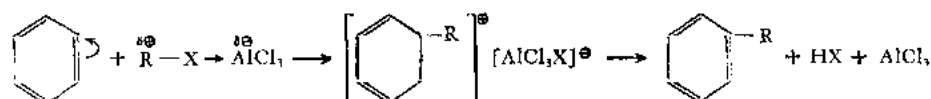


另一证明是用标记化合物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^{\text{14C}}\text{CH}_2\text{Cl}$ 作为烷基化试剂,当它和甲苯反应时,得到产物(I),在两个乙基碳原子中标记碳原子各占 50%^[9],这表明有 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^{\oplus}\text{CH}_2$ 离子形成,它能转变为非经典碳正离子(II)而稳定.

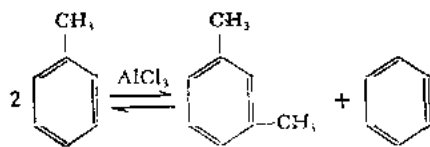


容易形成稳定碳正离子的化合物如三苯基氯甲烷和酚或胺类进行烷基化反应时不需要催化剂或溶剂^[10].因为这种稳定碳正离子的活泼性较小(比其它碳正离子)所以通常仅能和活泼的芳香族化合物反应.

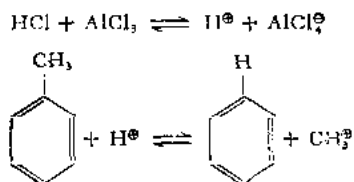
三氯化铝可能和卤代烃作用形成加成物,增加了烷基化试剂卤代烃的碳-卤键的极性,结果增加了碳原子的碳正离子性质,增强了它的亲电性能,使亲电取代反应容易进行.

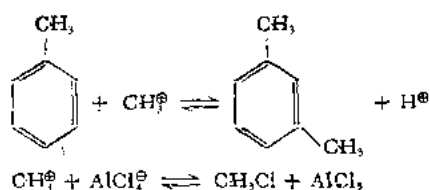


弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应为可逆反应,例如当回流加热甲苯和无水三氯化铝(经常含有少量氯化氢)时,得到苯和 1,3-二甲苯.



这个现象可用下述过程来说明.





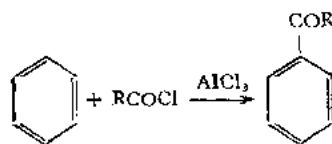
关于为什么得到 1, 3-二甲苯而不是 1, 2-或 1, 4-二甲苯, 这可能由于烷基化反应为可逆的, 而平衡有利于生成间位异构体, 虽然第一个烷基的存在有利于邻、对位异构体的生成, 在反应初期这些邻、对位异构体可能多些, 但最终反应结果还是以间位异构体为主要产物, 这也是由于时间和反应温度都有利于间位异构体的生成^[11]。

参 考 文 献

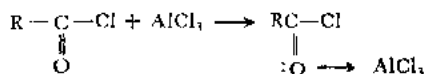
- [1] G. A. Olah, S. I. Kuhn, *J. Org. Chem.*, **29**, 2317(1964).
- [2] G. A. Russell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4834(1959).
- [3] N. B. Campbell Jr., E. C. Spaeth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5933(1959).
- [4] A. Streitwieser, Jr., D. P. Stevenson and W. D. Shaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1110, 1113(1959).
- [5] Б. В. Иоффе, Ян Цзань-Си, *ЖОХ.*, **33**, 2196 (1963).
- [6] L. M. Stock, H. C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1**, 46—47(1963).
- [7] G. A. Olah, *Friedel Crafts and Related Reactions*, Interscience Publishers Inc., New York, Vol. 2, pp. 785—977(1963—1965).
- [8] A. A. Khalaf, R. M. Roberts, *J. Org. Chem.*, **31**, 89(1966).
- [9] M. A. McMahon, S. C. Bunce, *J. Org. Chem.*, **29**, 1515(1964).
- [10] G. Chuchani, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 325. H. Hart, F. A. Cassis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1634(1954); G. Chuchani, J. Zabicky, *J. Chem. Soc.*, (c), **1966**, 297.
- [11] C. C. Price, *Org. Reactions*, **3**, 1—82(1946).
- [12] G. Baddeley, *Quart. Rev. (London)*, **8**, 355—379(1954).
- [13] G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1973.

154 弗里德尔-克拉夫斯(Friedel-Crafts)酰基化反应^[6,11]

弗里德尔-克拉夫斯酰基化反应是制备芳香酮类的最重要的方法之一, 这个反应的应用范围很广, 酰基化试剂可用酰卤、羧酸、酸酐和烯酮等。在酰基化反应中没有发现羟基



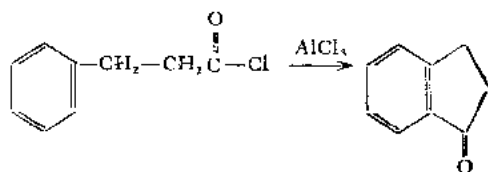
的重排, 不论 R 是直链的或分支的。酰氟、酰氯、酰溴和酰碘都能用作酰基化试剂, 其中最常用的为酰氯, 其活泼顺序通常为 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ ^[1]。催化剂和弗里德尔-克拉夫斯烷基化反应的催化剂一样为路易斯酸。当用酰氯作酰化剂时, 催化剂用量稍微超过一克分子, 当用酸酐作酰化剂时, 催化剂用量须超过两克分子。这是由于 AlCl_3 和酰基化试剂的氧原子发生配位作用^[2]。



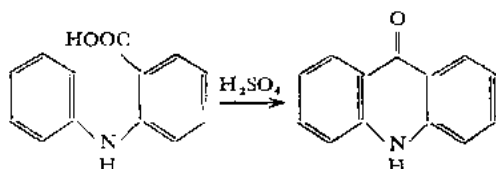
这类反应对许多类型的芳香族化合物包括稠环化合物都是十分成功的。含有邻、对位定向团如羟基、羟基、炔氧基、卤素和乙酰氨基等的芳香族化合物都容易发生酰基化反应，而且主要产物为对位产品，这可能由于酰基原子团比较大的关系。但是芳香胺的酰基化的产率很低，这可能是由于芳香族胺类和酚类同时有 N-或 O-酰基化的竞争反应存在的关系，然而 O-酰基化酚类可借弗赖斯重排反应转变为 C-酰基化酚类。许多杂环化合物如咪唑、噻吩、嘧啶和吡咯能发生酰基化反应，并得到很好的产率，吡啶和喹啉不能很好的发生酰基化反应。

当我们利用混酐 $\text{RCOOCOR}'$ 进行酰基化时，可能得到两种产物 ArCOR 和 ArCOR' ，而这两种产物何者为主要的则取决于两种因素：如果 R 中有吸引电子的原子团存在则主要生成 ArCOR' 但若这种因素在 R 和 R' 中接近相等时，则这时主要形成具有较大 R 原子团的酮^[5]，例如甲酸的混酐 HCOOCOR 不能在芳香环上发生甲酰基化反应。

弗里德尔-克拉夫斯酰基化反应的重要用途是合成环状化合物，当有酰基、酸酐或酸的原子团存在于合适的位置时，能发生闭环反应，例如：

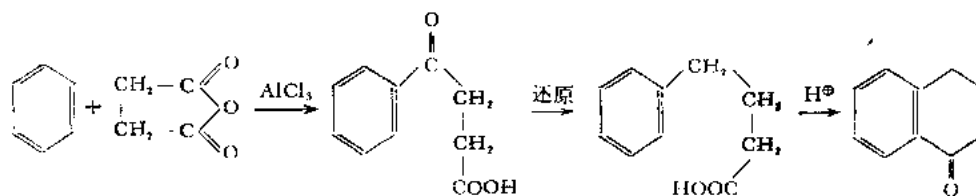


这个反应主要用来合成六员环，但也能合成五员^[2a,13]或七员环。利用高度稀释技术甚至能合成大环^[4]。亦可利用含有一个酰基的适当芳香族化合物合成叁环和大环体系，例如吡啶酮 (acridone) 的合成。利用这种方法可以合成许多稠环化合物。如果桥原子团为



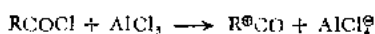
CO，则产物为酞类。分子内的弗里德尔-克拉夫斯酰基化反应最常用的一种催化剂为多聚磷酸^[5]。但是 AlCl_3 、 H_2SO_4 和其它路易斯酸和质子酸亦可用作催化剂。

弗里德尔-克拉夫斯酰基化反应常用环状酸酐来进行酰化反应^[6]，在这种情况下产物的侧链仍含有一个羧基。例如当用丁二酸酐为酰化试剂时，产物为 $\text{ArCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。此产物可还原为 $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，再借分子内的弗里德尔-克拉夫斯酰基化闭环，这整个过程称为霍沃斯 (Haworth) 反应。



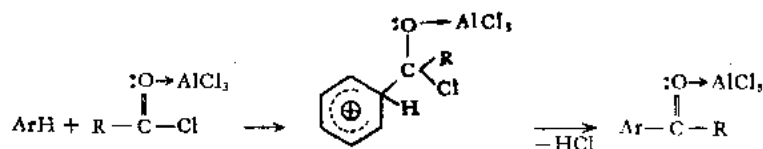
关于弗里德尔-克拉夫斯酰基化反应的历程还没完全搞清楚，因反应条件不同最少有

两种历程。在许多情况中进攻试剂为酰基正离子，它以游离状态或离子对形式存在。发



现在两分钟后 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 和 $\text{Al}(^{36}\text{Cl})_3$ 之间交换完全^[7]。

然而有些实验表明在某些情况中 1:1 络合物为进攻试剂。



关于乙酰氯和三氯化铝之间的液态络合物存在 $\text{CH}_3\text{CO}^{\oplus}$ ，已用红外光谱检出^[8-10]。

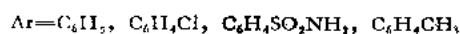
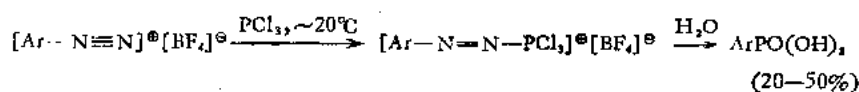
参 考 文 献

- [1] Y. Yamase, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **34**, 480(1961). R. Corriu, *Bull. Soc. Chim., France*, 1965, 821.
- [2] S. E. Rasmussen, N. C. Broch, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1351(1966).
- [3] W. R. Edward Jr., E. G. Sibelle, *J. Org. Chem.*, **28**, 674(1963).
- [4] W. M. Schubert, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5462(1954).
- [5] F. Uhlig, H. R. Snyder, *Adv. Org. Chem.*, **1**, 35—81(1960).
- [6] E. Berliner, *Org. Reactions*, **5**, 229—289(1949).
- [7] G. Oulevey, P. B. Susz, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1828(1964).
- [8] Y. Yamase, *Bull. Chem. Soc., Japon*, **34**, 484(1961).
- [9] P. H. Gore, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **35**, 1627(1962).
- [10] D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, 1961, 5404.
- [11] P. H. Gore, *Chem. Rev.*, **55**, 229—281(1955).
- [12] R. E. Harmou, M. Mazharuddin and S. K. Gupta, *J. Chem. Soc. Perkim, J.*, **1973**, 1160.
- [13] S. Wagatsuma, S. Higuchi, H. Ito, T. Nakano, Y. Naoi, K. Sakai, T. Matsui, Y. Takahashi, A. Nishi and S. Sano, *Org. Prep. Proc. Int.*, **5**, 65(1973).

155 弗里德曼-多克 (Freedman-Doak)

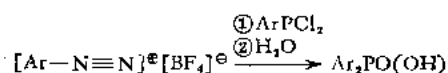
由重氮盐合成芳基磷酸^[1-3]

芳基重氮氟硼盐与三氯化磷在铜催化剂 (CuCl_2 , Cu_2Br_2 , Cu) 存在下反应得到芳



基磷酸。反应在二氧杂环己烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯或乙酸异丙酯等介质中进行^[1a]。亦可用 PBr_3 代替 PCl_3 。

由芳基重氮氟硼盐与芳基二氯化磷作用得到二芳基磷酸。



参 考 文 献

- [1] G. O. Doak, L. D. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, (a) **73**, 5658(1951); (b) **74**, 753(1952);

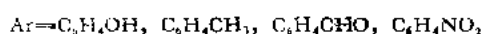
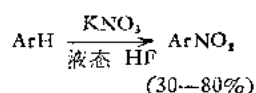
(c) 75, 683(1953).

[2] G. M. Kosolapoff, J. J. Duncan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2419(1955).

[3] L. D. Freedman, G. O. Doak, *Chem. Rev.*, **57**, 482(1957).

156 弗瑞登哈根 (Fredenhagen) 芳香化合物硝化作用^[1]

芳香化合物在液态氯化氢中用硝酸钾进行硝化作用:



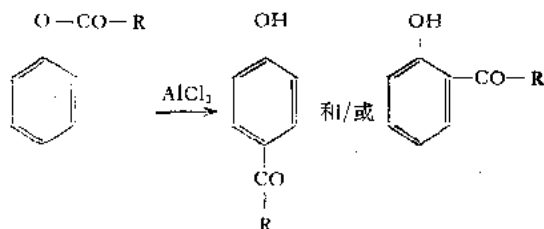
萘系化合物能发生此反应, 蒽醌及喹啉亦能发生此反应. 用这个方法没能得到硝基吡啶.

参 考 文 献

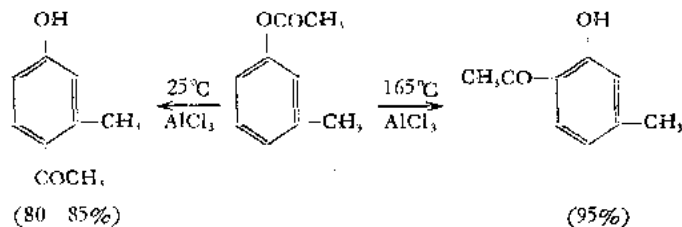
[1] K. Fredenhagen, *C. A.*, **25**, 5175(1931); Ger. Patent, 529,538, Aug. 2(1930).

157 弗赖斯 (Fries) 酚酯重排为羟基酮

弗赖斯酚酯类转变为羟基酮的反应是指酚的脂肪和芳香羧酸的酯类在等克分子量的三氯化铝存在下受热重排为邻和对羟基酮^[1].



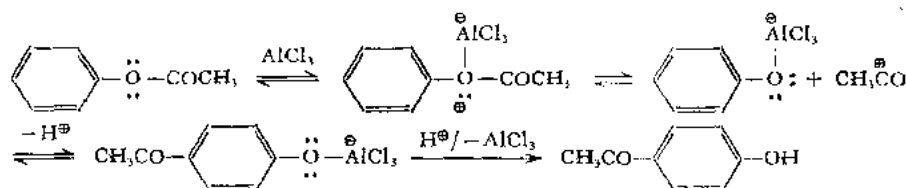
这个反应是制备羟基酮的好方法, 在一般情况下产物为对位和邻位的混合物, 但能选择适当的条件使其中一种产品 (对位或邻位) 占优势. 弗赖斯重排亦发现能生成间位产物^[2]. 在低温(100°C 以下)主要得到对位化合物, 而在较高温度一般得到邻位化合物. 例如乙酸间甲苯酚酯和三氯化铝在 25°C 反应主要得到对羟基酮(80%), 当在 165°C 反应时则主要形成邻羟基酮(95%).



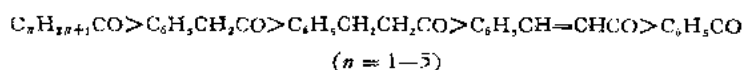
催化剂除了三氯化铝以外, 有时用三氟化硼, 氯化锌, 氯化铁和氯化钛. 在没有催化剂的条件下亦能发生弗赖斯重排反应, 但需要有紫外光的存在^[3-6].

关于弗赖斯重排反应历程迄今仍未完全清楚,看来可能有时为分子间的反应,有时为分子内的反应. 确定酚酯的重排为羟基酮的反应为分子间或分子内重排的方法之一是在另外一种芳香化合物(例如甲苯)的存在下进行重排. 如果有些甲苯被酰基化,则可以说此反应最少有一部分为分子间的反应;如果甲苯没被酰基化,则可假设此重排为分子内的. 可是这也不能完全肯定为分子内重排,因为甲苯的活性可能不如其它的芳香化合物活泼,即酰基不进攻甲苯^[7].

下列反应历程为分子间重排,假设三氯化铝先与酯作用.



苯酯的酰基可以是脂肪族的或芳香族的. 硬脂酸的酯能进行弗赖斯重排反应. 某些酚类的脂肪酸酯随着酰基的加大有利于形成邻羟基酮. 卤代酸的酯,烃基和羟氧基、卤代芳香酸的酯能发生弗赖斯重排. 不同的酰基有不同的反应速度. 以 3-甲基-[6]-异丙基酚-[1]的不同酯的弗赖斯重排的相对反应速度为例:

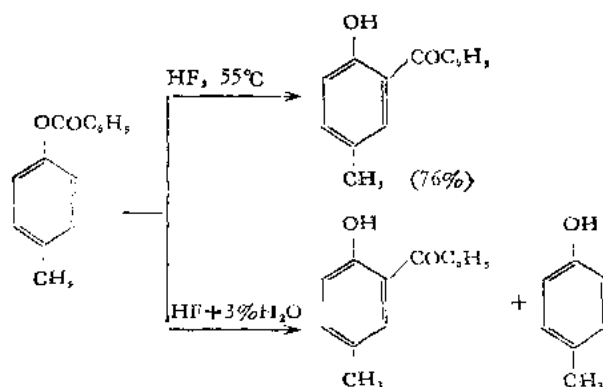


一般讲脂肪族苯酯的弗赖斯重排比芳香族苯酯的重排容易进行.

关于酯的酚组分的结构是决定弗赖斯重排是否发生的重要因素,也是决定重排产物是对位或邻位的主要因素. 当酚组分的芳香环上有间位定向团存在时,一般阻碍弗赖斯重排发生. 例如在酚组分的芳香核上带有硝基或苯甲酰基(不论在邻位或对位)时,都不能发生弗赖斯重排反应.

如果苯酯在酚的环中仅有一个烷基时,则烷基的取代位置对于产物的性质有深远的影响. 例如,邻甲苯酚的酯主要得到对羟基酮,间甲苯酚的酯主要得到邻羟基酮,对甲苯酚的酯仅得到邻羟基酮.

弗赖斯重排可用液态氟化氢作为有效的催化剂^[8,9],例如苯甲酸对甲苯酯,当与 HF 在 55°C 振荡 4-6 小时可转变为 2-羟基-5-甲基二苯甲酮. 如果有微量水存在,则水解反应成为竞争反应.

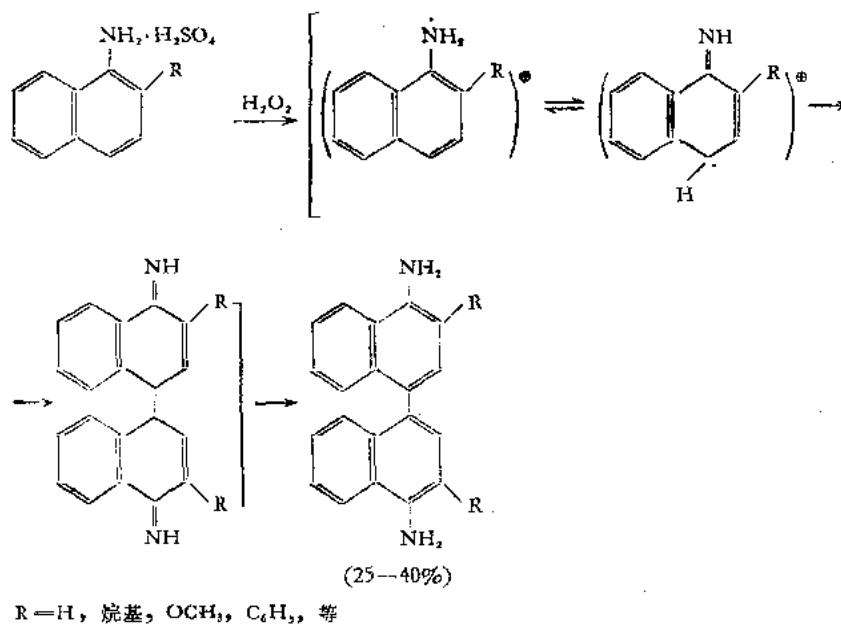


参 考 文 献

- [1] K. Fries, G. Finck, *Ber.* 41, 4271(1908).
- [2] P. Da. Re, L. Cimattoribus, *J. Org. Chem.*, 26, 3650(1961).
- [3] H. Kobsa, *J. Org. Chem.*, 27, 2293(1962).
- [4] J. C. Anderson, C. B. Reese, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1781.
- [5] D. Taub, C. H. Kuo, H. J. Slates, N. L. Wendler, *Tetrahedron*, 19, 1(1963).
- [6] R. A. Finnegan, J. J. Matice, *Tetrahedron*, 21, 1015(1965).
- [7] A. M. El-Abbady, F. G. Baddar, A. Labib, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1083.
- [8] M. J. S. Dewar, L. S. Hart, *Tetrahedron*, 26, 973(1970).
- [9] J. B. Norell, *J. Org. Chem.*, 38, 1924(1973).

158 弗赖斯-洛曼 (Fries-Lohmann) 二氨基联萘合成^[1,2]

α -萘胺的硫酸盐在乙酸中用过氧化氢进行氧化作用得到 4, 4'-二氨基-1, 1'-联萘。



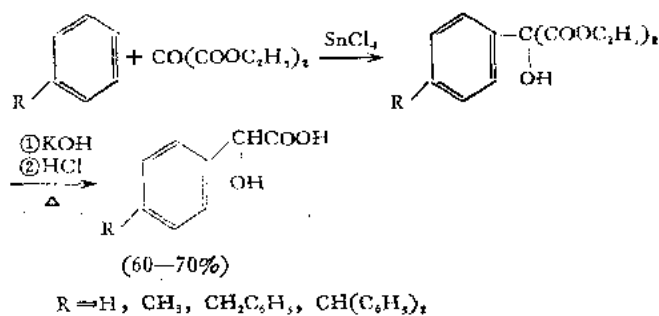
这个反应亦是制备 3, 3'-二取代-4, 4'-二氨基-1, 1'-联萘的方便方法。

参 考 文 献

- [1] K. Fries, W. Lohmann, *Ber.* 54, 2912(1921).
- [2] R. Belcher, S. J. Lyle, W. I. Stephen, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3243.

159 安东 (Ando) 芳烃的 α -羟乙酸化作用^[1,2]

由芳香烃及丙酮二酸二乙酯在氯化锡的作用下得到的产物经水解和脱羧作用, 最后得到取代苦杏仁酸.



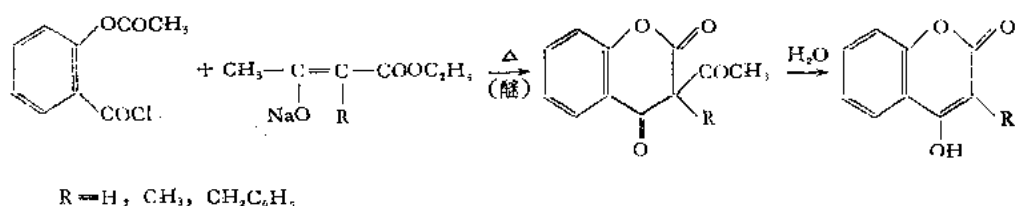
邻及对位二甲苯以及萘和蒽等发生类似的反应.

参 考 文 献

- [1] T. Ando, *J. Chem. Soc., Japan*, 56, 745(1935); *C. A.*, 29, 7980(1935).
[2] J. L. Riebsomer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2080(1942).

160 安叔特兹 (Anschütz) 香豆素合成^[1,2]

邻乙酰氧基苯甲酰氯和 α -烷基乙酰乙酸乙酯的钠盐作用(在醚中加热), 将得到的缩合产物用酸水解则生成取代的 4-羟基-香豆素.



丙二酸乙酯和氯基乙酸酯的钠衍生物能发生类似的反应.

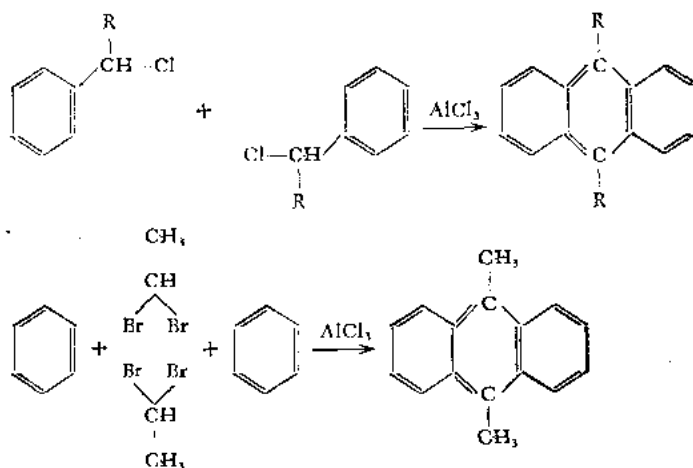
参 考 文 献

- [1] R. Anschütz, *Ber.*, 36, 463(1903); *Ann.*, 367, 169, 219(1909).
[2] I. M. Heilbron, D. W. Hill, *J. Chem. Soc.*, 1927, 1705.

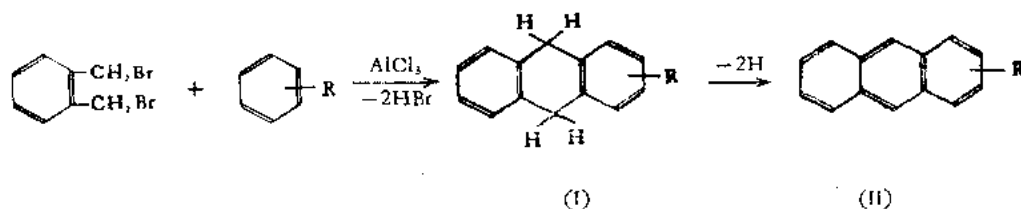
161 安叔特兹 (Anschütz) 蒽合成^[1-3]

取代氯苯用三氯化铝处理或 1, 1-二氯(溴)乙烷及苯用三氯化铝处理, 则发生环化缩

合作用而得到取代蒽。这个反应可能经过 9, 10-二氢化物。



邻苯二甲基溴和苯在三氯化铝存在下发生缩合反应得到预期的产物 9, 10-二氢蒽 (I)，它在三氯化铝存在条件下容易脱氢而转变为蒽 (II)^[1]。

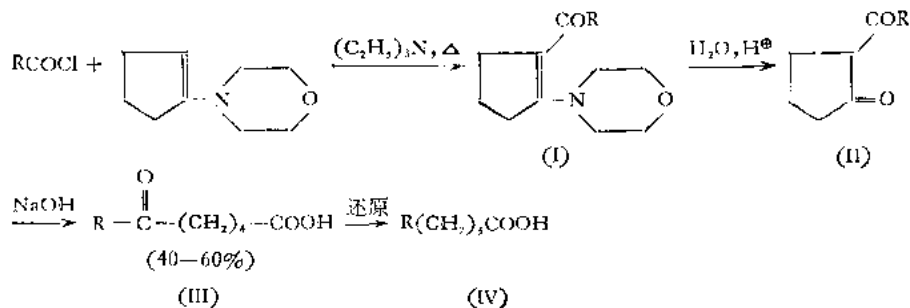


参 考 文 献

- [1] R. Anschütz, A. Angelbis, *Ber.*, **17**, 165(1884).
- [2] R. Anschütz, E. Römig, *Ber.*, **18**, 662(1885).
- [3] R. Anschütz, *Ann.*, **235**, 305(1886).
- [4] K. Sisido, *J. Org. Chem.*, **26**, 1368(1961).

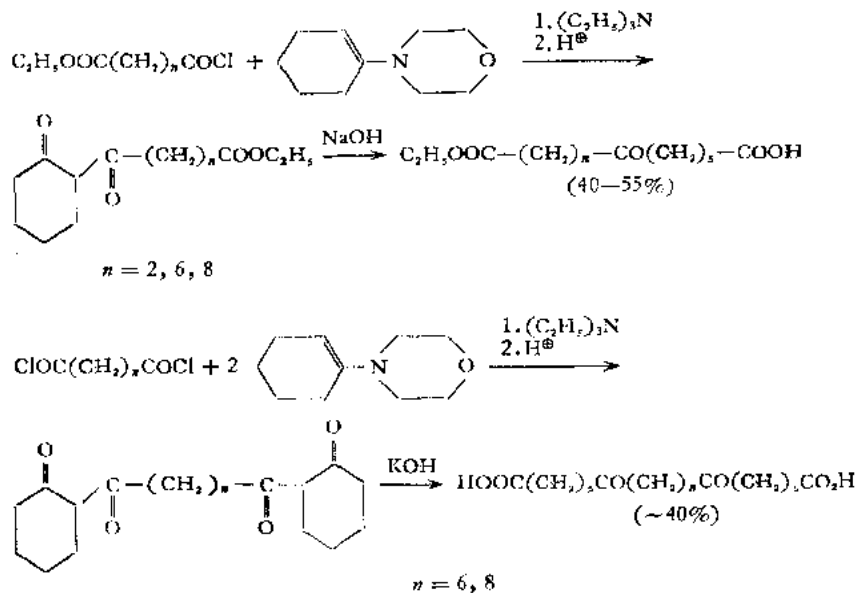
162 许尼希 (Hünig) 脂肪酸碳链的延长^[1-5]

脂肪族羧酸的酰氯用 N-环戊烯-1-吗啉处理，得化合物 (I)，(I) 经水解转变为化合物 (II)，化合物 (II) 用碱水解则环裂解得到酮酸 (III)，酮酸 (III) 容易用沃尔夫-吉日聂耳 (Wolff-Кижнер) 反应还原为羧酸 (IV)，得到的羧酸比原来的羧酸延长五个碳原子^[1]。

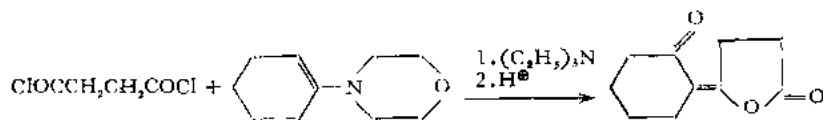


R = 烷基 (C ≥ 3)

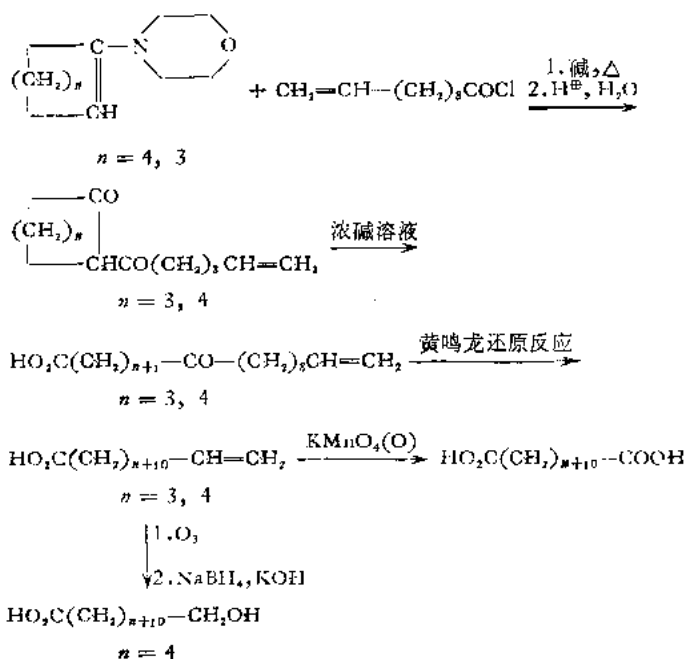
二元羧酸的一酰氯和二酰氯能发生类似的反应,例如:



七个碳原子以下的二元羧酸的二酰氯和烯胺的反应产物发生分子内酰化作用,例如:



利用此反应能合成 α, ω -二元羧酸及 ω -羟基酸^[2],例如:



参 考 文 献

- [1] S. Hüinig, *Chem. Ber.*, **90**, 2833(1957); **93**, 909, 913(1960).
[2] M. S. R. Nair, *Tetrahedron*, **19**, 905(1963).
[3] Д. Ж. Шмушкоев, *Усп. орг. химии*, **4**, 57 (1966).
[4] S. Hüinig, M. Salzwedel, *Chem. Ber.*, **99**, 823(1966).
[5] A. G. Cook, *Enamines. Synthesis, Structure and Reactions*, New York-London, 387(1969).

163 齐宁 (Зинин) 硝基芳香烃还原作用^[9]

硝基芳香烃用负二价硫(二硫化物, 氢硫化物和多硫化物)的还原作用称为齐宁还原。这个反应能用于标准的实验室设备, 亦能应用于工厂规模来制备芳香胺类(当某些敏感的化合物能被其它还原介质破坏或形成不必要的副反应时)。

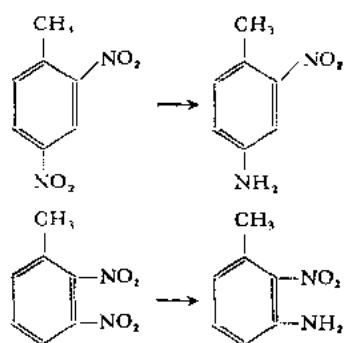
这个反应是齐宁首先用来由硝基苯制备苯胺^[1]。为制备芳香胺的重要方法之一, 但人们很少用于实验室的制备, 近代出版的有机化学实验教科书也常没有叙述这个制备胺类的简单操作手续。

这个还原反应可叫做硫化物还原方法或氢硫化物还原法或多硫化物还原法。

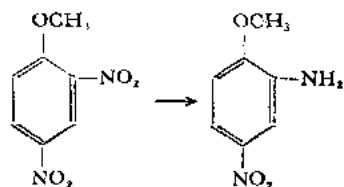
这个还原方法一般用于还原一硝基和多硝基芳香烃为相应的胺类和硝基胺类, 但亦能用来还原亚硝基化合物和偶氮化合物为胺类, 亦能用适当的硝基化合物制备某些羟胺类和苯并三氮杂茂 (benzotriazole)。

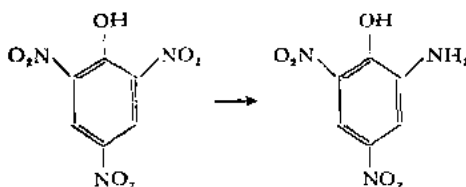
通常用的还原剂为硫化铵、硫化钠、硫化钾、氢硫化物或多硫化物。硫化亚锰^[2]和硫化亚铁^[3]亦曾用作还原剂。

取代基的位置在还原反应过程中起很大作用, 例如取代的二硝基和三硝基苯还原时, 空间阻碍最小的硝基优先被还原。



二硝基和三硝基酚和它们的醚类还原时, 位于羟基或烷氧基邻位的硝基优先被还原。

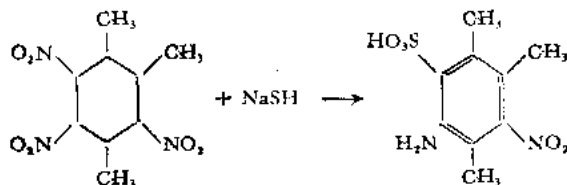




齐宁硝基芳香烃还原为胺类的实验室常规操作手续较其它还原方法优越，催化氢化需要特殊的设备，如果同时考虑到催化剂的制备则操作技术较困难，此外还有催化剂中毒和其它原子团被还原的危险。用铁还原不是一般常规实验室方法，它常用于大规模工业生产。

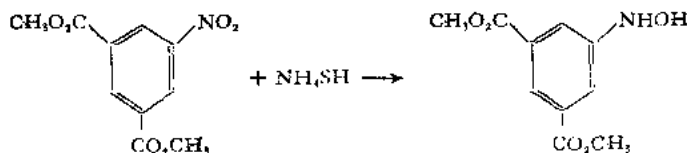
齐宁还原的主要副反应简述如下：

硝基被磺酸基取代形成磺酸，已知的例子有三个。例如 1, 2, 4-三甲基-3, 5, 6-三硝基苯还原为 1, 2, 4-三甲基-5-氨基-3-硝基苯-6-磺酸。产率 40%^[4]。

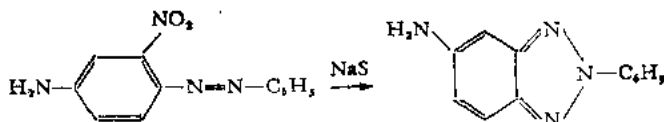


2, 3, 5-三硝基-1, 4-二甲苯转变为 3-氨基-5-硝基-1, 4-二甲苯-2-磺酸^[5]和 2, 5-二甲基-3, 4, 6-三硝基苯甲醚转变为 2, 5-二甲基-4-氨基-6-硝基苯甲醚-3-磺酸^[6]。关于这个反应的历程还不了解。

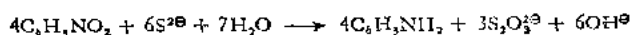
人们认为羟基胺是齐宁还原反应的中间体，但仅有四个例子离析了羟基胺。硝基对苯二甲酸二甲酯还原为羟基胺对苯二甲酸二甲酯；N-(邻硝基甲苯基)-邻甲苯酰胺转变为 N-(邻羟基胺苯甲基)-邻甲苯酰胺；5-硝基间苯二甲酸二甲酯转变为 5-(羟基胺)间苯二甲酸二甲酯^[7]。



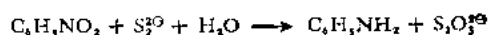
邻硝基偶氮苯化合物的齐宁还原提供了一个制备苯并三氮杂茂的方法，在已报道的四个例子中产率都好。这个反应在醇介质中用硫化铵或硫化钠还原，这个反应要求在偶氮苯分子中偶氮基的邻位为硝基。例如 3-硝基-4-偶氮苯基苯胺转变为 5-氨基-2-苯基-2H 苯并三氮杂茂^[8]。



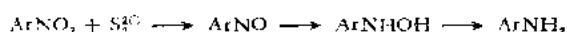
硝基苯用硫化铵水溶液的还原作用可用下式表示：



如果还原剂为二硫化物，反应式类似：



反应速度的决定步骤是二硫化物离子对硝基的进攻，最初的产物可能为亚硝基化合物，它迅速还原为羟基胺，然后再还原为胺：

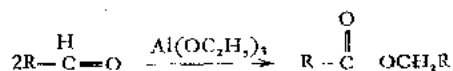


参 考 文 献

- [1] N. Zinin, *J. Prakt. Chem.*, [1], **27**, 149(1842).
- [2] *C. A.*, **24**, 4051(1930); U. S. Patent, 1,765,660(1930).
- [3] R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, Interscience Encyclopedia, New York, 701, 1947.
- [4] J. J. Blanksma, *Rec. Trav. Pays. Bas*, **34**, 17(1915).
- [5] J. J. Blanksma, *Rec. Trav. Pays. Bas*, **24**, 49(1905).
- [6] J. J. Blanksma, *Rec. Trav. Pays. Bas*, **24**, 50(1905).
- [7] J. B. Cohen, et al., *J. Chem. Soc.*, **87** 1269(1905).
- [8] B. Chakrabarty, K. K. Borat, *J. Indian Chem. Soc.*, **5**, 558(1928).
- [9] H. K. Porter, *Org. Reactions*, **20**, 455—481. (1973).

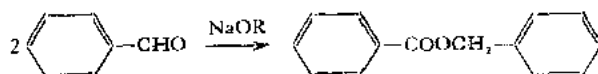
164 齐申科 (Тищенко) 醛合成酯(负离子移变)^[1-10]

醛类用烷氧基铝 [Al(OR)₃] 或醇钠处理时，则发生类似卡尼查罗歧化反应，一分子醛还原成醇，而另一分子醛氧化为酸，形成的醇和酸结合成酯，这个反应称为齐申科醛合成酯(负离子移变)^[1]。

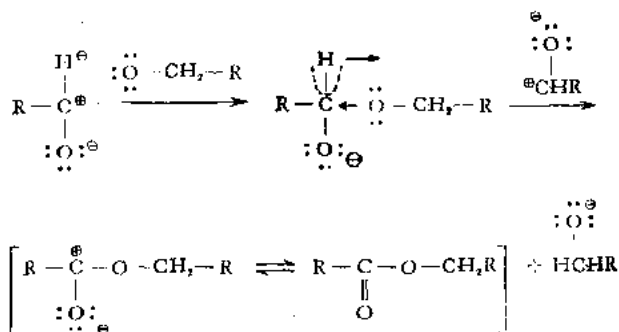


工业上利用这个方法制备乙酸乙酯，产率 85%。

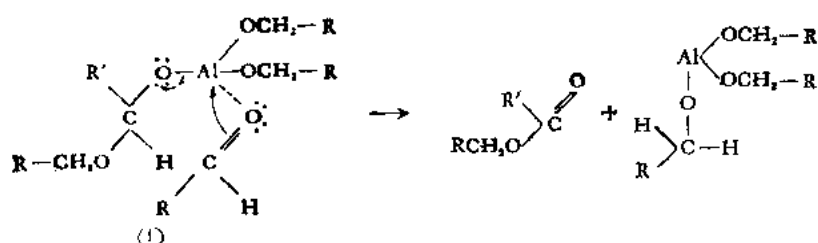
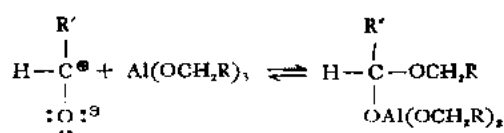
苯甲醛用这个方法可转变为苯甲酸苄酯，产率高达 90—93%。



当用醇钠作催化剂时，其反应历程可能和醛的歧化反应历程类似，烷氧基负离子首先在醛的极化羰基的碳正离子上，然后一个氢负离子由这个络合物迁移到一个新的醛分子上。



当用烷氧基铝为催化剂时其反应历程如下：



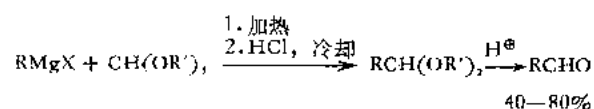
这个反应历程类似于梅尔魏因-庞多夫-维尔来 (Meerwein-Ponndorf-Verley) 羰基还原的氢负离子移位。这个反应历程可能经过加成络合物中间体 (I)，它的空间排列有利于氢负离子移位。

参 考 文 献

- [1] W. Tishchenko, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **33**, 355, 482, 540, 547(1906); *Chem. Zentr.*, **1906**, II, 1309, 1552, 1555, 1556.
- [2] A. Lachman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 2356(1923).
- [3] W. C. Child, H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 3013(1923).
- [4] M. S. Kharasch, M. Foy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1510(1935).
- [5] O. Kamm, W. F. Kamm, *Org. Syn.*, **I**, 104(1932).
- [6] R. B. Woodward, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1425(1945).
- [7] E. Pfeil, *Ber.*, **84**, 299(1951).
- [8] I. Lin, A. R. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5133(1952).
- [9] E. G. E. Hawkins, et al., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1462.
- [10] F. N. Bennett, et al., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2628.

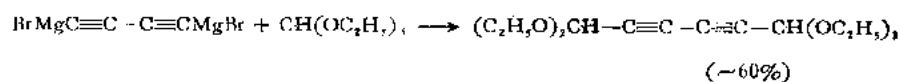
165 齐齐巴宾 (Чицибабин) 甲酰化作用^[1-3]

格氏试剂和原甲酸酯作用得到脂肪族及芳香族缩醛，将形成的缩醛水解则得到醛类。



X = Br, I; R = 烷基, 芳香烃基; R' = CH₃, C₂H₅

不饱和的有机镁化合物亦能发生此反应:



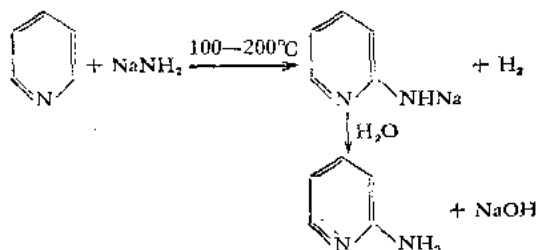
在更强烈的条件下原甲酸酯的两个或三个烷氧基被取代, 形成相应的醚或烃类。这个反应用于各种芳香族化合物的甲酰化作用。

参 考 文 献


- [1] A. E. Чицибабин, *ЖРФХО*, **35**, 1284 (1903).

167 齐齐巴宾 (Чичибабин) 吡啶氨基化作用^[1]

吡啶及其它含氮杂环化合物用氨基钠处理时,发生氨基化作用得到 2-氨基吡啶。

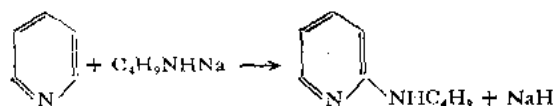


这个反应称为齐齐巴宾吡啶氨基化作用。氨基一般进入氮原子的邻位,如果两个邻位已被占据,则进入氮原子的对位。

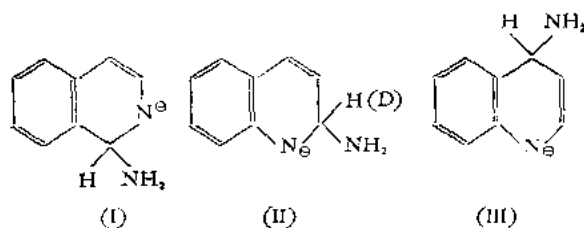
取代碱金属氮化物亦能用于这个反应,例如  :N:Na, 游离胺类能发生此反应,但需要有 KOH 等碱性物质的存在^[2]。在这些情况中很可能氮化物离子是真正亲核试剂。

除了吡啶外,喹啉以及它们的衍生物能发生此反应。

由一级胺类制备的碱金属氮化物能和吡啶等化合物在沸腾的甲苯中发生氨基化作用,例如 2-正丁氨基吡啶的制备^[3]。



齐齐巴宾吡啶氨基化作用经过负离子 σ 络合物,最近用核磁共振光谱证明了负离子 σ 络合物的存在^[4]。氨基钠和异喹啉及喹啉加成形成了负离子 σ 络合物 (I)–(III)。



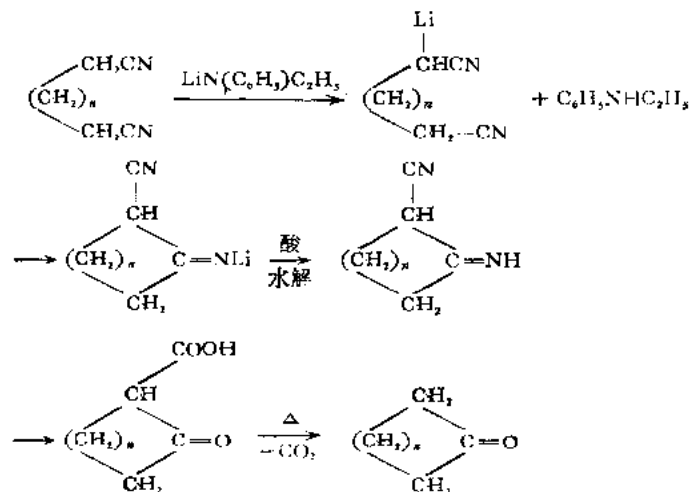
参 考 文 献

- [1] M. T. Leffler, *Org. Reactions*, **1**, 91–104(1942).
- [2] W. Bradley, F. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 360.
- [3] T. Vajda, K. Kovács, *Rec. trav. Chim.*, **80**, 47(1961).
- [4] J. A. Zoltewicz, *J. Org. Chem.*, **38**, 1947(1973).

168 齐格勒 (Ziegler) 二腈环化作用^[1–8]

齐格勒根据高度稀释的原则,即为了成环,就需避免分子间反应的机会,最好的方法

是在高度稀释的溶液中进行环化作用。在此情况下,减少了分子间反应的机会,因而增加了分子内的反应。齐格勒利用索普(Thorpe)反应,将 α, ω -直链脂肪族二腈在二级胺锂衍生物存在条件下,使二腈发生分子内缩合反应,得到环状亚氨基腈,水解后得环酮^[1]。

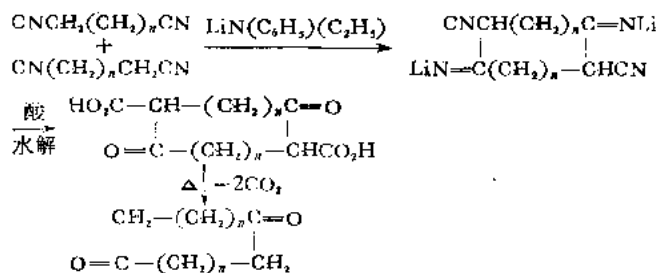


高度稀释技术所用仪器应用比较麻烦的汞控制加入系统,最近有人将此仪器简化,用一特殊加入漏斗代替汞控制加入系统^[2]。

高度稀释溶液是借极缓慢地加 α, ω -二腈的稀醚溶液于二级胺锂的醚溶液中来达到。这个反应的缩合剂可用二级胺锂或二级胺钠。乙醚、二正丙醚、二异丙醚可用作溶剂。这个反应的产率随环的不同而异,5,6,7员环得到100%产率,8员环得到好的产率,9—12员环产率低,更大的环产率又增高(C_{13} 15%, C_{14-25} 约60%)。

这个方法合成大环酮比鲁齐卡环化作用优越。其缺点是在极稀浓度下操作,加入试剂需要很长的时间。

这个方法除得到环状一元酮外亦得到环状二元酮,其反应过程可能如下:

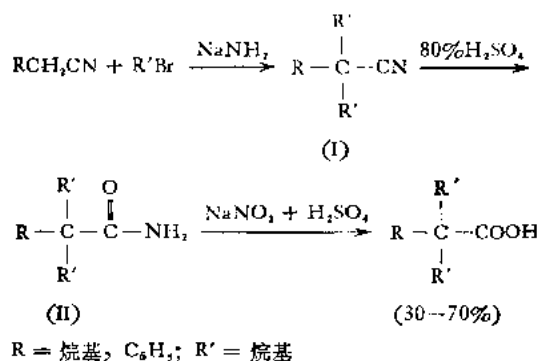


参 考 文 献

- [1] K. Ziegler, H. Emde and H. Ohlinger, *Ann.*, **504**, 94(1933).
- [2] K. Ziegler, A. Lüttringhaus, *Ann.*, **511**, 1(1934).
- [3] K. Ziegler, R. Aurnhammer, *Ann.*, **513**, 43(1934).
- [4] K. Ziegler, *Ber.*, **67**, A, 139(1934).
- [5] K. Ziegler, K. Weber, *Ann.*, **512**, 164(1934).
- [6] K. Ziegler, W. Hechelhammer, *Ann.*, **528**, 114(1937).
- [7] K. Ziegler, H. Holl, *Ann.*, **528**, 143(1937).
- [8] K. Ziegler, in Ilouben-Weyl-Müller, **4**, 11, 758(1955).
- [9] M. S. Newman, T. G. Barbee, Jr., C. N. Blakesley, Zia nd Din, et al., *J. Org. Chem.*, **40**, 2863(1975).

169 齐格勒 (Ziegler) 三烷基乙酸合成^[1-3]

羧酸的腈类用溴代烷进行烷基化作用,得到三烷基乙腈(I),三烷基乙腈(I)用酸水解转变为酰胺(II),酰胺(II)再进一步水解得到三烷基乙酸.



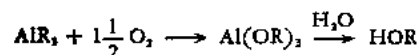
这个方法用于制备含有高级烷基的三烷基乙酸.

参 考 文 献

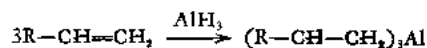
- [1] K. Ziegler, *Ann.*, **495**, 84(1932).
 [2] N. Sperber, D. Papa and E. Schwenk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3091(1948).
 [3] J. Cason, G. Sumrell and B. Mitchell, *J. Org. Chem.*, **15**, 850(1950).

170 齐格勒 (Ziegler) 三烷基铝的氧化作用^[1-4]

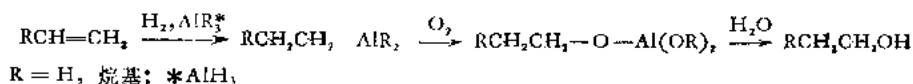
三烷基铝用空气氧化为烷氧化物,烷氧化物水解生成醇类及纯的氧化铝.



具有端基双键的烯类才能和氯化铝发生加成作用,得到的三烷基铝氧化仅能生成一级醇.双键不位于端基的烯类不能用这个方法进行“水化作用”,因为这类烯不能和氯化铝发生反应.



这个反应有较大的制备价值,并且广泛应用于工业.例如以这个反应为基础制订了由烯类合成一级醇的方法.

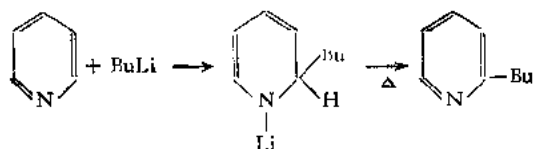


参 考 文 献

- [1] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **64**, 323, 325(1952); **67**, 424(1955).
 [2] K. Ziegler, *Brennstoff-Chem.*, **35**, 321 (1954).
 [3] K. Ziegler, *Ann.*, **589**, 91(1954).
 [4] M. Julia, *Compt. rend.*, **245**, 70(1957).

171 齐格勒 (Ziegler) 烷基化作用

含氮杂环化合物用烷基锂处理发生烷基化作用, 这个反应称为齐格勒烷基化作用^[1]。



这个反应为加成-消除历程, 加成产物可以离析, 加成产物受热时则消除 LiH, 得到烷基化产物。

芳基锂发生芳基化作用。

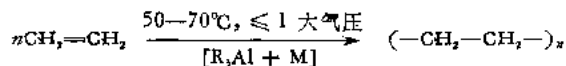
参 考 文 献

- [1] K. Ziegler, H. Zeiser, *Ber.*, **63**, 1847(1930); *Ann.*, **485**, 174(1931).

172 齐格勒 (Ziegler) 常压聚合作用^[1-4]

乙烯在烷基铝如三乙基铝、三异丁基铝等催化剂的作用下能发生聚合作用。

后来齐格勒又发现将 II、III 族金属的烷基化合物与 IV、V 及 VI 族过渡元素的化合物作用, 得到有色的不溶解物质, 这类物质能使乙烯在常压下聚合。例如将四氯化钛与三乙基铝在低沸点溶剂 (如二甲苯、汽油等) 中的溶液相混合, 能得到很有效的催化剂。(要防止这种催化剂和空气或水接触, 以免发生爆炸。) 乙烯在这种催化剂的作用下于常压迅速发生聚合作用。



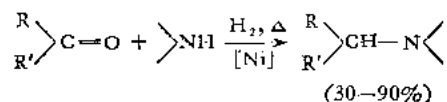
聚合物的分子量可借催化剂的选择、催化剂的浓度及制备方法来控制, 分子量在 10,000 到 3,000,000 之间。聚合作用在一个大气压或小于一个大气压下进行。得到的聚合物主要为直线型, 但亦有小量的不饱和键和支链。

参 考 文 献

- [1] K. Ziegler, et al, *Angew. Chem.*, **67**, 426, 541(1955).
 [2] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **71**, 623(1959); **72**, 829(1960).
 [3] G. Bier, *Angew. Chem.*, **73**, 186(1961).
 [4] M. Farina, M. Peraldo and G. Natta, *Angew. Chem.*, **77**, 149(1965).

173 米诺那克 (Mignonac) 羰基化合物还原氨基化作用^[1,2]

羰基化合物在催化剂存在条件下和胺(或氨)及氢作用时, 发生还原氨基化作用。



R = H, 烷基, 芳基; R' = 烷基, 芳基

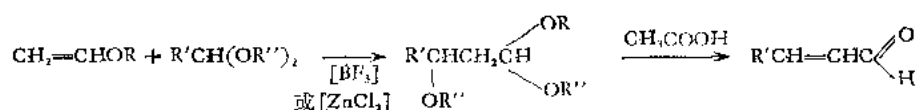
反应是在加压下进行,常用的催化剂为 Ni, Pt, Pd 和 PtO 等。当羰基化合物和氨反应时得到一级和二级胺的混合物。芳香族的醛和酮比脂肪族的容易起反应。

参 考 文 献

- [1] M. G. Mignone, *Compt. rend.*, **172**, 223(1921).
 [2] E. J. Schwoegler, H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61** 3499(1939).

174 米勒-孔拉第 (Müller-Cunradi) 不饱和醛合成^[1-3]

乙烯基醚和缩醛在三氟化硼存在条件下,发生缩合作用形成 α, β -不饱和醛。



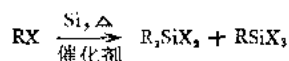
缩合反应在低温下进行,利用烯丙基醚进行反应时,可使醛的碳链增加三个碳原子。这个反应用于类胡萝卜素和维生素 A 的醛系列的合成。

参 考 文 献

- [1] M. Müller-Cunradi, K. Pieroh, U. S. Patent, 2,165,962 (1936); *C. A.*, **33**, 8210² (1939).
 [2] С. М. Макин, И. Н. Рожков, *ЖОХ.*, **31**, 3214 (1961).
 [3] О. Ислер, П. Шузел, *Усп. орг. хим.*, **4**, 137 (1966).

175 米勒-罗钐夫 (Müller-Rochow) 由卤代烷合成硅烷^[1-3]

烷基或芳基卤代烷与元素硅在金属催化剂 (Cu^[3], Ag, Ni, Sn, Sb, Mn) 的存在下作用得到烷基或芳基卤代硅烷。



R = 烷基, 芳基; X = Cl, Br

卤代硅烷的总产率为 50—70%。亦可用硅与铜的合金或其它金属的合金作为催化剂。卤代烷类在 250—300°C 进行反应; 而芳基卤化物则需在 400—500°C 进行反应。副产物为 R₃SiCl, R₄Si, SiCl₄。

这个方法在工业上用于制备二甲基二氯硅烷及甲基三氯硅烷。

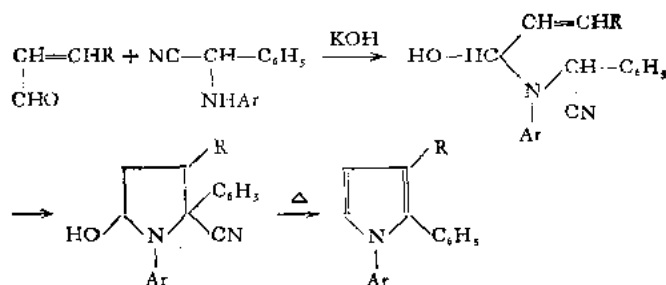
参 考 文 献

- [1] R. Müller, *Z. Elektrochem.*, **47**, 327(1941).
 [2] E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 963(1945).
 [3] D. T. Hurd, E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1057(1945).

176 米勒-普洛色 (Miller-Plöchl) 吡咯合成^[1-3]

不饱和醛和 α -芳氨基苯基乙腈在碱作用下缩合,将形成的吡咯烷加热则发生芳构化

作用,得到吡咯.



R = H, CH₃, C₆H₅, -C₆H₄NO₂-P; Ar = C₆H₅, C₆H₄CH₃-P

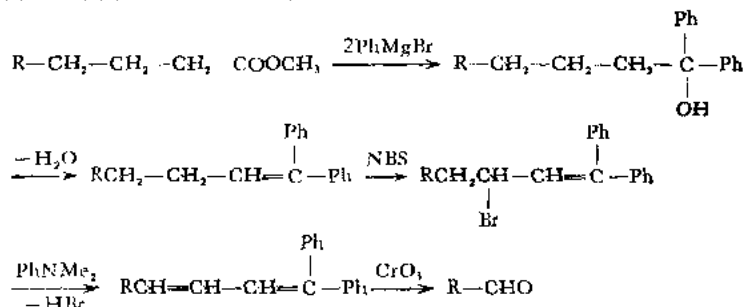
α-烷基氨基乙腈得到极低产率的吡咯.

参 考 文 献

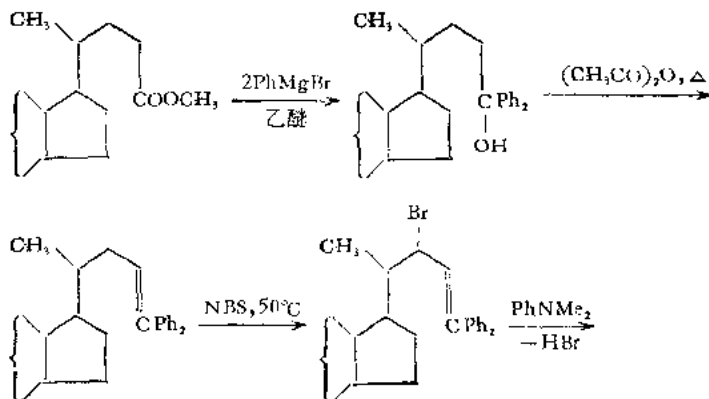
- [1] J. Müller, J. Plöchl, *Ber.*, **31**, 2699(1898).
 [2] A. Treibs, R. Derra, *Ann.*, **589**, 176(1954).
 [3] A. Treibs, *Angew. Chem.*, **64**, 615(1952).

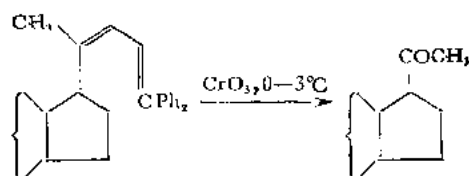
177 米斯尔 (Miescher) 羧酸降解^[1,2]

羧酸甲酯和苯基镁化溴作用转变为三级醇, 三级醇用乙酸酐脱水得到烯类, 然后用 N-溴代丁二酰亚胺进行溴化, 则双键的 α-位被溴化, 再脱溴化氢引入第二个双键得到二烯, 再用铬酸氧化二烯得到比原来羧酸少三个碳原子的醛或酮.



巴比尔-威兰 (Barbier-Wieland) 羧酸降解每次只能减少一个碳原子, 而这个方法一次就能减少三个碳原子, 缩短了羧酸降解的步骤. 这个方法首先用于胆汁酸的侧链降解为甲基酮阶段, 反应如下:



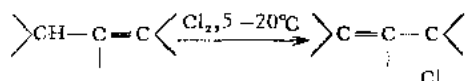


参 考 文 献

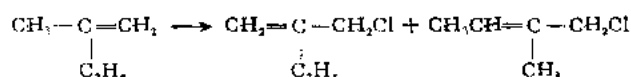
- [1] C. Meyster, H. Frey, A. Wettstein and K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 1815(1944).
 [2] B. Zepfer, *Ber.*, **100**, 9(1967).

178 刘包夫-色书科夫 (Львов-Шешуков) 氯化作用^[1-3]

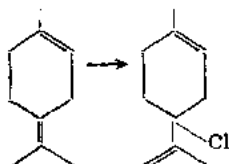
当烯丙型烯类发生氯化作用时, 在双键的 α -位发生氯化作用的同时, 双键发生烯丙基迁移。



不对称取代烯类形成异构体混合物, 例如:



萜烯类的氯化作用亦伴随着烯丙基重排, 例如:



副反应产物有两种: 形成氯代烯烃, 其氯原子连于反应产物的烯丙基重排的 $\text{C}=\text{C}$ 键上, 另一副产物为 HCl 与 $\text{C}=\text{C}$ 键加成形成的化合物。加入碳酸钠或碳酸钾容易抑制后一反应。

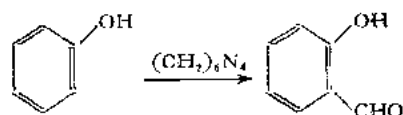
反应产物容易发生水解, 得到不饱和醇, 不饱和醇用于合成相应的羰基化合物。

参 考 文 献

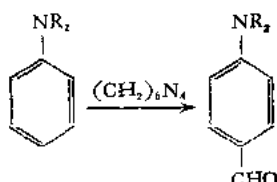
- [1] М. И. Шешуков, *ЖРХО*, **15**, 129, 355 (1883).
 [2] Д. М. Львов, *ЖРХО*, **16**, 469, 472 (1884).
 [3] Д. Тищенко, *ЖОХ*, **20**, 1003 (1950).

179 达夫 (Duff) 醛合成^[1-7]

这个方法和赖默-蒂曼 (Reimer-Tiemann) 醛合成相似, 用六亚甲基四胺代替氯仿。将酚类和六亚甲基四胺、硼酸及甘油的混合物共热, 得到的反应混合物用硫酸酸化后, 进行水蒸汽蒸馏得到醛类。

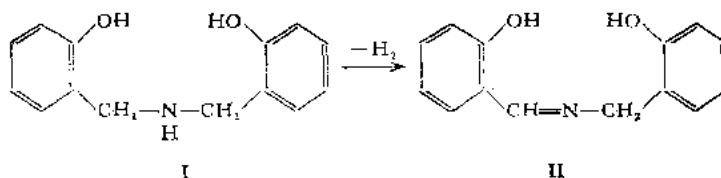


这个反应称为达夫醛合成^[2,2], 适用于醛类和胺类. 例如二烷基苯胺可利用此方法转变为相应的二烷基氨基苯甲醛, 一般得到对位产物.



这个反应的产率较低(15—20%), 但此合成方法简单迅速, 产物为纯芳香醛.

这个反应可能形成二级胺二苄基胺(I), 它再脱氢得醛亚胺(II), 醛亚胺用稀硫酸水解得到醛.

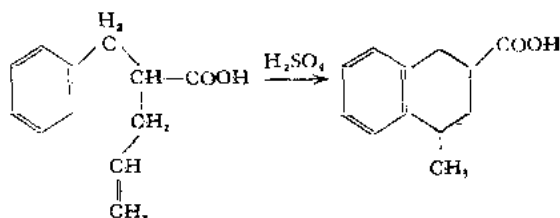


参 考 文 献

- [1] J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.*, 1932, 1987, 1934, 1305.
- [2] J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, 1941, 547; 1945, 276.
- [3] L. N. Ferguson, *Chem. Rev.*, 38, 230(1946).
- [4] C. F. H. Allen, G. W. Leubner, *Org. Syn.*, 31, 92(1951).
- [5] J. C. Duff, V. I. Furness, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1512; 1952, 1159.
- [6] A. Zinke, et al., *Monatsh.*, 78, 311(1948); 80, 148(1949).
- [7] O. Bayer, in *Houben-Weyl-Müller*, 7, I, 43, 198(1954).

180 达则斯 (Darzens) 四氢化萘环化作用^[1,2]

α -苯甲基 α -烯丙基乙酸用浓硫酸(80%)在不高的温度(45°C 以下)处理时, 首先环化得到甲基四氢化萘羧酸. 它很容易转变为 α -甲基萘.



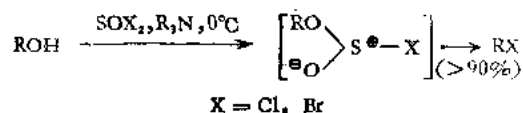
这个方法能普遍应用. 其原料可由烯丙基溴化物和苯甲基卤化物经丙二酸乙酯合成容易得到.

参 考 文 献

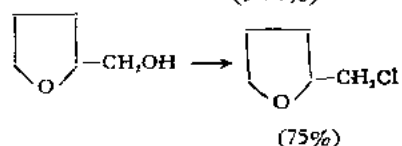
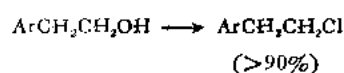
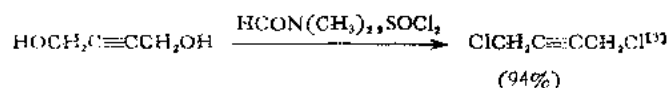
- [1] G. Darzens, *Compt. rend.*, 183, 748(1926); *Chem. Zentr.*, 1927, 279; *C. A.*, 21, 581(1927).
 [2] E. Bergmann, *Chem. Rev.*, 29, 536(1941).

181 达则斯 (Darzens) 由醇类合成卤代烷^[1,2,4]

醇类和亚硫酸氯或亚硫酸溴及三级胺(通常为吡啶)作用得到卤代烷。



一级、二级醇以及炔醇都能发生此反应, 三级醇发生脱水作用。含有各种官能团(RO, C=O, 芳基等)的醇类亦能发生此反应。



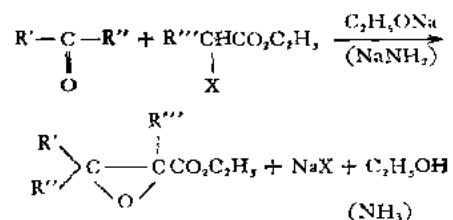
这个方法不发生异构化作用,并能应用于对 HX 不稳定的羟基化合物。

参 考 文 献

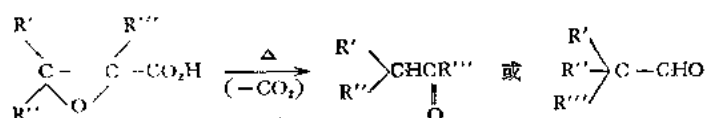
- [1] G. Darzens, *Compt. rend.*, 152, 1314(1911).
 [2] M. S. Newman, J. H. Wotiz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1292(1949).
 [3] *C. A.*, 57, 16396d(1962).
 [4] W. Gerrard, H. R. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1059.

182 达则斯 (Darzens) 缩水甘油酸酯的合成^[1-4]

醛类和酮类在碱存在条件下和 α -卤代酯缩合得 α, β -环氧酯, 称为缩水甘油酸酯。这个反应叫做达则斯缩水甘油酸酯的合成。

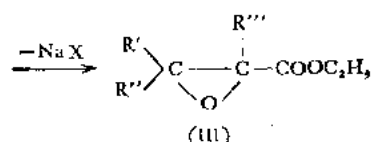
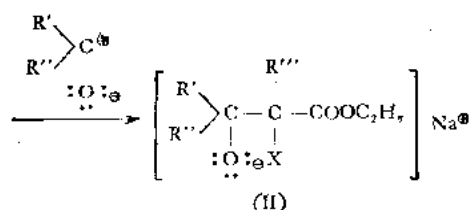
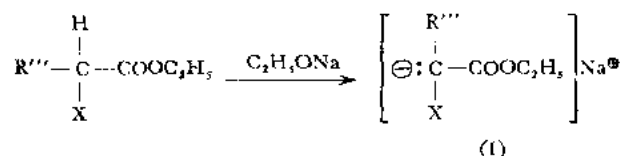


缩水甘油酸酯能转变为比原来的醛和酮含碳多的醛和酮。这个转变在缩水甘油酸酯和缓水解成环氧酸后,环氧酸脱羧得酮;或脱羧的同时发生重排生成醛。



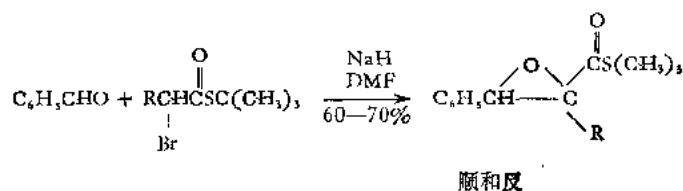
脂肪族醛类产率低,常用的碱为乙醇钠,有时用其它碱如氨基钠.

卤代酯首先和乙醇钠或氨基钠作用生成碳负离子(I),它再和醛或酮反应形成新的碳-碳键,中间产物(II)经闭环得到缩水甘油酸酯(III).



标准达则斯缩水甘油酸酯的合成,即 α -卤代酯用醇钠作碱并用相应的醇作溶剂,这

一反应条件不适用于硫代酯 $\text{C}=\text{O}-\text{SR}$.但当用氢化钠或双(三甲基硅基)胺基锂[Lithium bis(trimethylsilyl)amide]作为碱,并用DMF或THF(极性,非质子)作为溶剂时,能制备硫代缩水甘油酸酯^[5].用 α -溴代硫代酯而不用 α -氯代硫代酯^[6],得到的产物为顺反异构体的混合物.关于控制立体化学结果的因素还不清楚.

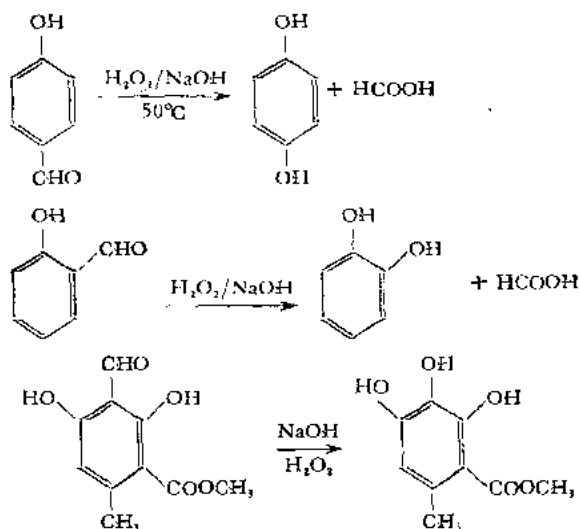


参 考 文 献

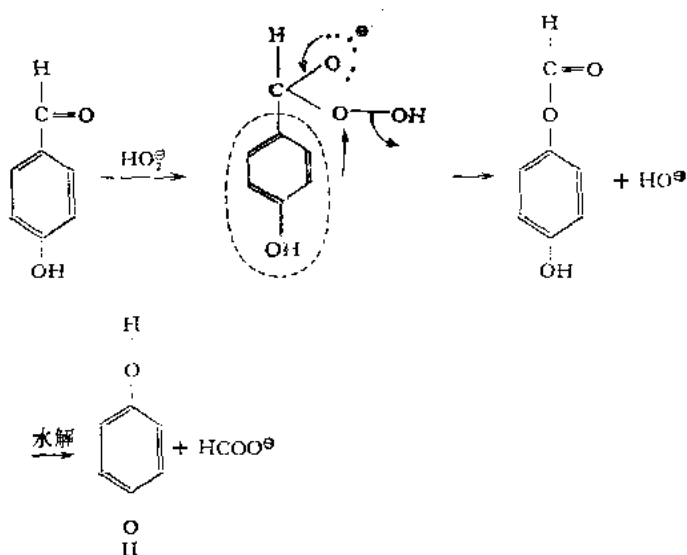
- [1] M. S. Newman, B. J. Muegerlein, *Org. Reactions*, **5**, 413—440(1949).
- [2] M. Ballester, *Chem. Rev.*, **55**, 283—300(1955)
(达则斯及其有关缩合反应的历程)
- [3] G. Darzens, *Compt. rend.*, **139**, 1214(1904); *Chem. Zentr.*, **1**, 346(1905); **141**, 766(1905);
Chem. Zentr., **1**, 22(1906); **142**, 241(1906); *Chem. Zentr.*, **1**, 669(1906).
- [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic compounds*, **1**, 14(1950).
- [5] D. J. Dagli, J. Wemple, *J. Org. Chem.*, **39**, 2938(1974).
- [6] R. F. Borch, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 3761.

183 达金 (Dakin) 醛基转变为酚羟基作用^[1-5]

芳香族羟基醛用过氧化氢碱溶液处理时, 醛基转变为酚羟基。这个反应的要求是芳香醛基的邻或对位必须有羟基或氨基 (NH₂-)。这个反应称为达金醛基转变为酚羟基作用。

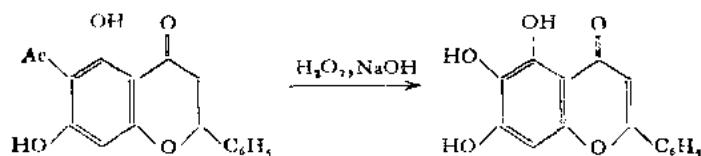


甲酸是由醛基氧化生成的, 它能进一步被过量的过氧化氢氧化为二氧化碳。这个反应历程可能为过氧化物首先加于极化的羰基, 然后再重排。



邻或对羟基苯乙酮的 C=O 原子团亦能被 OH 取代得到邻苯二酚和对苯二酚。

6-乙酰基 5,7-二羟基黄酮经达金氧化作用, 酰基转变为羟基得到 5,6,7-三羟基黄酮^[6]。

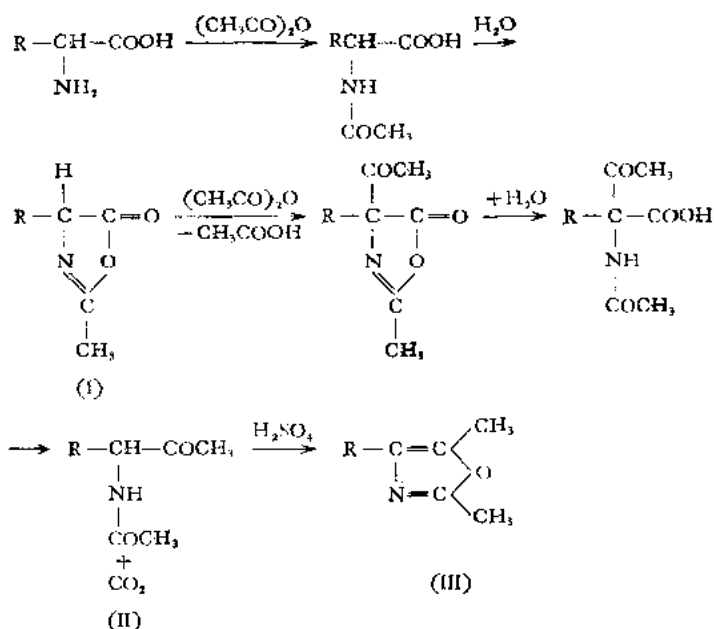


参 考 文 献

- [1] H. D. Dakin, *Amer. Chem. J.*, **42**, 4177(1909).
 [2] O. Bayer, in Houben-Weyl-Müller, **7**, I 489(1954).
 [3] R. Criegee, *Ann.*, **560**, 127(1948).
 [4] S. L. Friess, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2571(1949).
 [5] N. Campbell, T. G. Halsall and J. W. Cornforth, *Ann. Repts. on Progr. Chem.* [Chem. Soc. (London)], **50**, 195(1953).
 [6] Y. S. Agasimundin, S. Siddappa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., I*, 503(1973).

184 达金-韦斯特 (Dakin-West) α -酰氨基酮合成^[1-5]

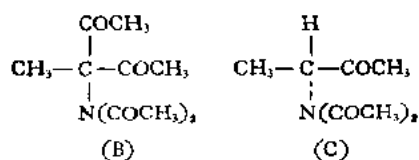
α -氨基酸用乙酸酐(在吡啶或其它碱存在下)处理,氨基被酰化后进一步反应得到环状酸酐——氮杂内酯 (azlactone)(I)。它的活泼 CH 原子团在碱的影响下失去质子,碳原子成为碳负离子,它再和酸酐作用形成新的 C—C 键。水解脱羧得到 α -酰氨基酮 (II)。



α -酰氨基酮 (II) 能进一步脱水生成 1,3-氧氮杂茂 (III)。

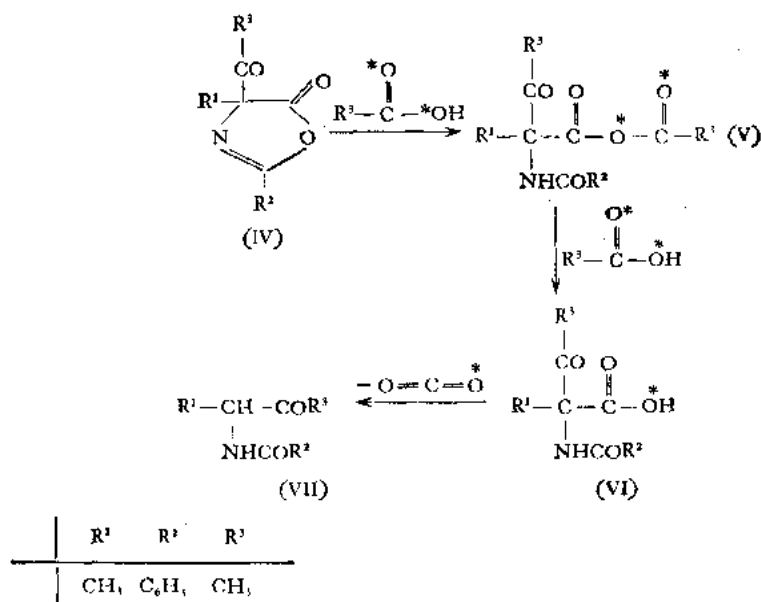
丙酸酐、丁酸酐和苯甲酸酐亦能发生这个反应。

最近研究了温度对于这个反应的影响^[6],发现丙氨酸和乙酸酐、吡啶在回流温度加热六小时(达金-韦斯特反应通常用蒸汽浴加热),除得到正常的达金-韦斯特反应的产物 3-乙酰氨基丁酮-2(A)外,同时还得到另外两种化合物 (B) 和 (C),化合物 (B) 的熔点 88—90°C,经质谱、核磁共振、红外光谱及元素分析证明为 3-乙酰基-二乙酰氨基丁酮-2 (B), (C) 为 3-二乙酰基氨基丁酮-2。



这三种化合物的含量为 (A):(B):(C) = 47:49:4.

关于达金-韦斯特 α -酰氨基酮合成的反应历程^[6], 用¹⁸O 标记化合物证明为羧酸进攻氮杂内酯 (IV) 的羰基, 首先形成混合酸酐 (V), 再进一步转变为 β -酮酸 (VI), 脱羧得 α -酰氨基酮 (VII).



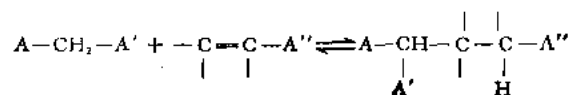
最近又有人对这个反应的动力学和反应历程进行了研究^[7].

参 考 文 献

- [1] H. D. Dakin, R. West, *J. Biol. Chem.*, **78**, 91, 745, 757(1928).
- [2] R. H. Wiley, *J. Org. Chem.*, **12**, 43(1947); *Science*, **111**, 259(1950).
- [3] G. H. Cleland, C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 841(1949).
- [4] J. W. Cornforth, D. F. Elliott, *Science*, **112**, 534(1950).
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **5**, 345(1957).
- [6] G. Höfle, *Chem. Ber.*, **105**, 1718—1725(1972).
- [7] N. L. Allinger, G. L. Wang, B. B. Dewhurst, *J. Org. Chem.*, **39**(12), 1730—1735 (1974).
- [8] 梁晓天, 赵知中, 王琳, 北京化学会 1979 年年会论文.

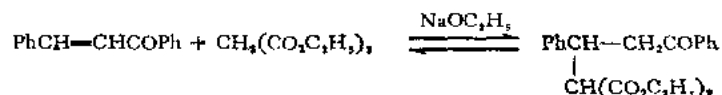
185 迈克 (Michael) 亲核亚甲基加成^[7]

活泼的 CH₂ 原子团在碱催化作用下和 α, β -不饱和酮、酯或腈的活泼碳—碳双键的加成称为迈克亲核亚甲基加成^[4,5].

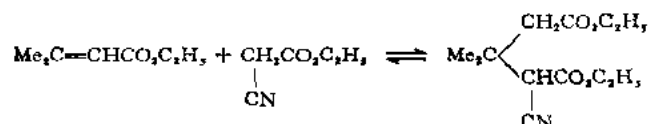


A为吸引电子的原子团,如 CHO, COR, COOR, CONH₂, CN, NO₂, SOR, SO₂R等原子团.

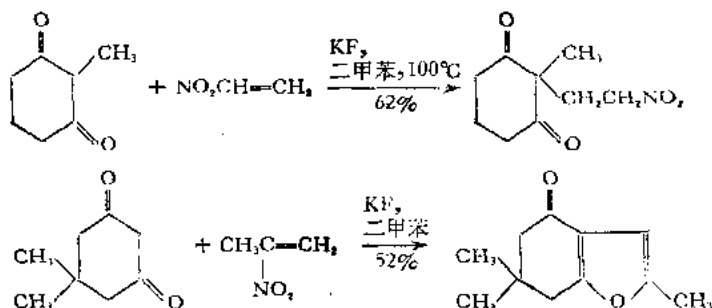
例如丙二酸乙酯和苯丙烯酰苯(chalcone)在乙醇钠存在条件下加成反应.



另一个例子为氰基乙酸乙酯和 β , β -二甲基丙烯酸乙酯的加成反应.

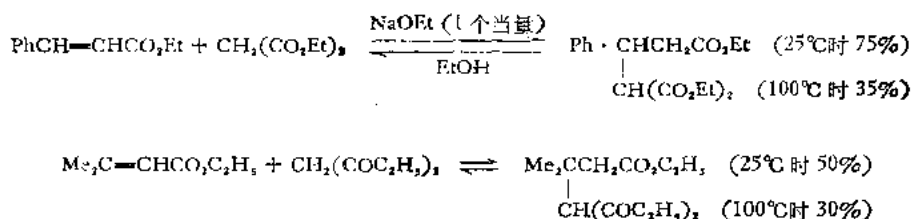


氟化钾能催化1,3-二酮类与简单硝基烯类的迈克加成反应^[6],在某些情况中最初的加成产物能发生进一步的转变,例如下边第二反应.

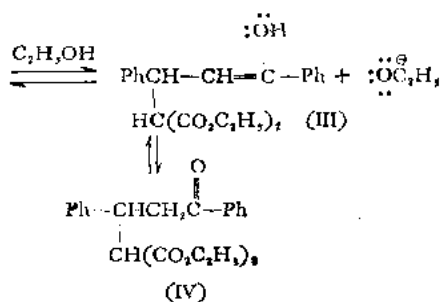
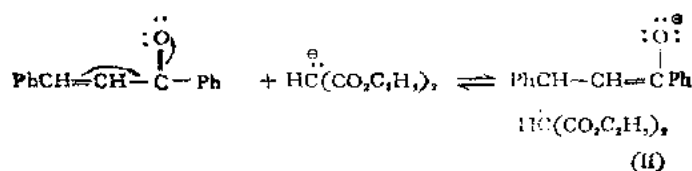
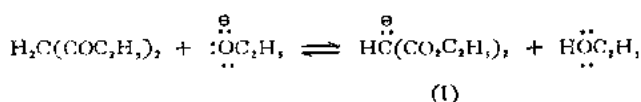


这个加成的方向通常如上边的反应所示,活泼亚甲基的负离子部分加在 α , β -碳—碳双键的 β -端.

迈克亲核亚甲基加成反应是可逆的^[1-3],许多迈克加成反应为放热反应,所以在较低温度能得到较好的产率.升高温度反而导致较低的产率,这可能是由于温度升高有利于逆反应之故.例如:



迈克亲核亚甲基加成的反应历程,首先是碱作用于活泼亚甲基化合物,生成碳负离子(I),此碳负离子(I)进攻 α , β -不饱和化合物的 α , β -碳—碳双键的带有部分正电荷的一端(通常为 β 端),生成一个新的负离子(II),负离子(II)由醇得到一个质子而形成烯醇化合物(III),同时释放出催化剂 $:\ddot{\text{O}}^\ominus\text{C}_2\text{H}_5$, (III)最后互变异构化为(IV).另外有些人认为是负离子(II)由未离解的亚甲基化合物得到质子.

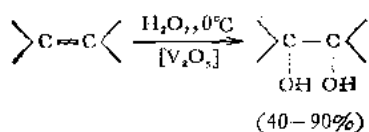


参 考 文 献

- [1] D. Vorländer, *Ber.*, **33**, 3185(1900).
 [2] C. K. Ingold, W. J. Powell, *J. Chem. Soc.*, **119**, 1976(1921).
 [3] C. K. Ingold, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1414(1922).
 [4] E. D. Bergmann, *Org. Reactions*, **10**, 179—555(1959).
 [5] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd ed., 1016 (1969).
 [6] Y. Yanami, M. Kato, A. Yoshikoshi, *J. Chem. Soc. Comm.*, 727(1975).
 [7] A. Michael, *J. Prakt. Chem.*, **35**, 349 (1887); **43**, 390 (1891).

186 迈拉斯 (Milas) 烯类氧化为 α -二醇^[1,2]

烯类在金属氧化物催化剂存在下用过氧化氢处理, 则发生催化羟基化作用而形成 α -二醇。



常用的催化剂为各种金属氧化物如 V_2O_5 , MoO_3 , CrO_3 , SeO_2 , OsO_4 等。反应在叔丁醇、乙醚、丙酮、水-甲醇和乙酸等介质中进行。

当用 OsO_4 作催化剂时发生顺式羟基化作用, 其余的金属氧化物促进反式羟基化作用, 可用叔丁过酸代替 H_2O_2 。

多烯用迈拉斯试剂 (OsO_4 在叔丁醇中) 氧化时常常为选择性的, 可用于 β -胡萝卜素氧化为相应的醛类。

参 考 文 献

- [1] N. A. Milas, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1302 (1936).
 [2] Ф. Д. Ганстон, *Усп. орг. химии.*, **1**, 128 (1963).

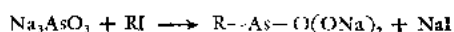
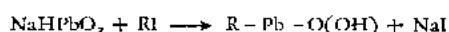
187 迈耶 (Meyer) 亚锡酸盐烷基化作用^[1,2]

碘化烷用亚锡酸钾碱性醇溶液处理得到烷基锡酸钾。



除了甲基锡酸外可以用适当的碘代烷制备乙基、正丙基和异丙基锡酸等,在较低温度可以制备烯丙基和二氯甲基锡酸。

这个方法亦能应用于铅及砷,铅酸钠或亚砷酸钠用卤代烷处理可分别转变为烷基铅酸或烷基胂酸。



参 考 文 献

[1] G. Meyer, *Ber.*, 16, 1442(1883).

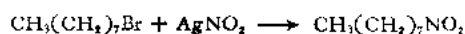
[2] E. G. Rochow, D. T. Hurd and R. N. Lewis *Chemistry of Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, p. 59, 1957.

188 迈耶 (Meyer) 硝基烷烃合成^[1]

碘代异戊烷和亚硝酸银回流加热得到硝基戊烷和亚硝酸异戊酯的混合物,由于这两个化合物的沸点相差很大,所以这个混合物容易分离。碘代甲烷、乙烷、正丙烷及碘代异丙烷都容易发生此反应,高级卤代烷有副反应。

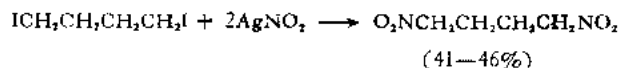


一级溴化物和碘化物在0℃开始反应,并令其在室温进行完全,则副反应可完全制止^[2]。这是制备纯一级硝基化合物的好方法。例如由1-溴-辛烷得到80%产率的1-硝基-辛烷,由1-碘代庚烷得到82%产率的1-硝基庚烷^[2],而一级氯化物在室温不和亚硝酸银作用。



有分支的一级溴化物和碘化物亦能得到好产率的硝基烷烃,如果支链位于连有卤素的碳原子的β-位时,例如溴代和碘代异戊烷分别得到72%和78%产率的3-甲基-1-硝基丁烷。但当支链位于连有卤素的碳原子的α-位时,则对反应有不利的影晌。例如溴代异丁烷用亚硝酸银处理,甚至放置五天后天仅有37%溴化物发生反应,碘代新戊烷和亚硝酸银在室温放置三天没有显著的反应。

用这个方法合成了一些α,ω-二硝基化合物,典型的例子为1,4-二硝基丁烷的合成^[3]。



二级卤代物和亚硝酸银的反应,虽然反应温度控制在0℃到25℃,仍然得到低产率的纯硝基烷^[4],平均产率约15%。这是由于二级卤代物和亚硝酸银反应主要生成亚硝酸酯,同时伴随脱卤化氢等副反应。

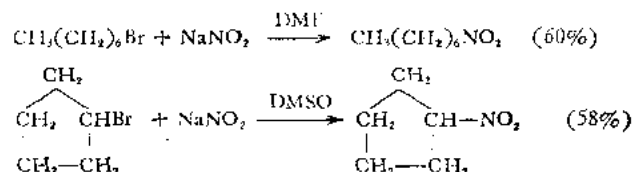
三级卤代物和亚硝酸银的反应没有合成三级硝基烷的价值,三级硝基烷的最好产率

为 5%，一般分离不出三级硝基烷。

很久以来认为亚硝酸碱金属盐和卤代烷作用得到亚硝酸酯，仅有少量或没有硝基化合物生成，后来证明这是错误的^[5]。实际上硝基化合物和亚硝酸酯两者同时生成，而且硝基化合物为主要产物，所以这个反应为制备脂肪和脂环硝基化合物的简单有效的方法。



这个反应能进行的关键是亚硝酸碱金属盐和卤代烷都有一定量溶解在溶剂中，常用的溶剂为二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砜 (DMSO)。

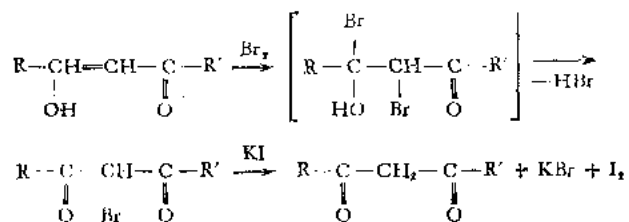


参 考 文 献

- [1] N. Kornblum, *Org. Reactions*, **12**, 101—156(1962); V. Meyer, O. Stüber, *Ber.*, **5**, 203(1872); V. Meyer, *Ann.*, **171**, 43(1874).
- [2] N. Kornblum, B. Taub and H. E. Ungnade, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3209(1954).
- [3] H. Feuer, G. Leston, *Org. Syn.*, **34**, 37(1954).
- [4] N. Kornblum, R. A. Smiley, H. E. Ungnade, A. M. White, B. Taub and S. A. Herbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5528(1955).
- [5] N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto and G. E. Graham, *Chem. & Ind. (London)*, **1955**, 443; *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1497(1956).

189 迈耶 (Meyer) 溴化作用^[1,2]

β -二羰基化合物的烯醇式在乙醇中用过溴进行溴化作用，紧跟着脱去溴化氢并形成 α -溴代酮。



溴与烯醇式迅速反应(约 15 秒)，而反应过程中生成的 HBr 来不及将更多的酮式转变为烯醇式。当这个反应用于羰基化合物中烯醇式含量的测定时，则加入 β -萘酚以破坏过剩的溴。在反应混合物中加入 KI，它与 α -溴代酮反应生成碘，并用硫代硫酸钠滴定生成的碘。

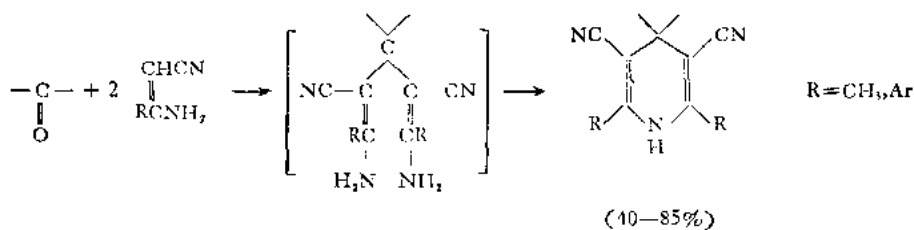
此法用于含有少量和中等含量烯醇式的化合物的测定。

参 考 文 献

- [1] K. H. Meyer, *Ber.*, **44**, 2720(1911); *Ber.*, **54**, 577(1921).
- [2] H. Mauser, B. Nickel, *Chem. Ber.*, **97**, 1745(1964).

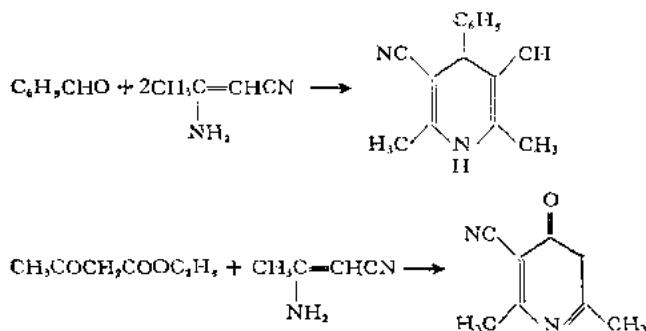
190 迈耶—莫尔 (Meyer-Mohr) 二氢吡啶合成^[1-5]

醛类或酮类和不饱和 β -氨基酸的腈发生环化缩合作用, 得到取代的二氢吡啶。

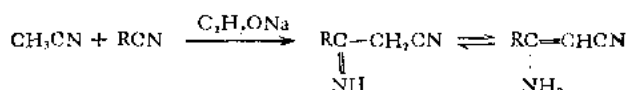


得到的二氢吡啶容易被 CrO_3 氧化为相应的吡啶。

各种脂肪族, 脂环及芳香族的醛类和酮类, β -酮酯等都能发生此反应。



不饱和 β -氨基酸的腈可由乙腈的二聚作用得到或由乙腈和其它腈类在碱的作用下得到。

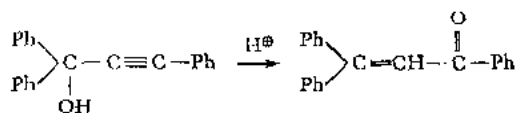


参 考 文 献

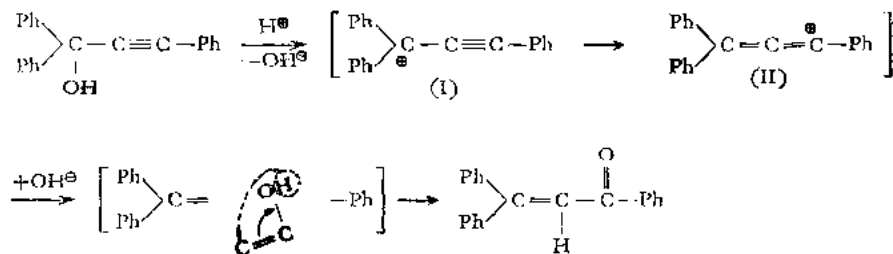
- [1] E. Meyer, *J. Prakt. Chem.*, **52**, 81(1895).
- [2] E. Mohr, *J. Prakt. Chem.*, **56**, 124(1897).
- [3] E. Meyer, *J. Prakt. Chem.*, **90**, 29(1914).
- [4] N. Palit, *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 71, 667(1950).
- [5] A. Courts, V. Petrow, *J. Chem. Soc.*, 1952, 334.

191 迈耶-舒斯特 (Meyer-Schuster) 乙炔基甲醇重排为酮^[1,2,5]

芳基取代乙炔基甲醇在酸性催化剂影响下极易重排为 α, β -不饱和酮。例如由1,1,3-三苯基丙炔-2-醇-1 在酸性催化剂作用下重排得到 2,2-二苯基乙烯基苯基甲酮。



这个反应历程可能是首先消除 OH^\ominus 离子, 生成的碳正离子 (I) 重排后再和 OH^\ominus 作用, 进一步重排为 α, β -不饱和酮。



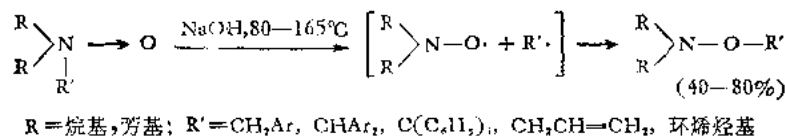
关于碳正离子 (I) 已用核磁共振和紫外光谱证明其存在^[3]。当某些反应在乙酸中进行时得到了丙二烯乙酸酯为有丙二烯正离子 (II) 存在的证明^[4]。

参 考 文 献

- [1] K. H. Meyer, K. Schuster, *Ber.*, 55, 819(1922).
 [2] H. Henecka, in *Houben-Weyl-Müller*, 4, II, 54(1955).
 [3] H. G. Riehey, Jr., J. C. Philips and L. E. Rennick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1381(1965).
 [4] M. Apparus, R. Glenat, *Bull. Soc., Chim. France*, 1113(1968).
 [5] S. Swaminathan, K. V. Narayanan, *Chem. Rev.*, 71, 429(1971).

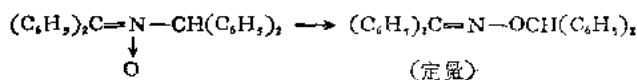
192 迈森海梅 (Meisenheimer) 三级胺 N-氧化物重排^[1-4]

三级胺类的 N-氧化物在氮气和碱共热时, 发生分子重排得到二取代羟基胺的 O-酯。

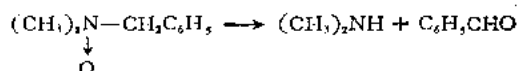


反应在水, 乙醇, 苯或戊烷等介质中进行。

亚胺的 N-氧化物亦能发生分子重排。



副反应为中间体游离基的二聚作用、胺氧化物的水化作用(特别是当 R = 烷基时)、科普 (Cope) 消除作用、氧化还原裂解作用。

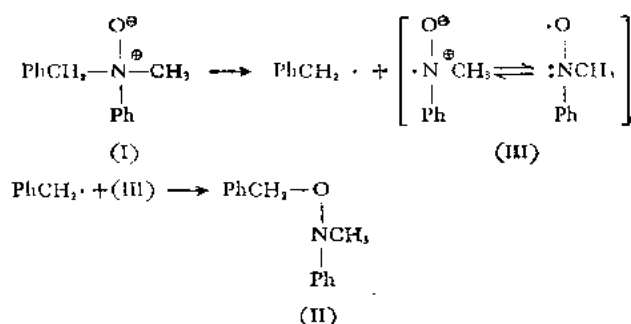


胺类的 N-氧化物容易由胺类用过氧化氢或过苯酸氧化得到。

这个反应能用来制备二取代羟基胺类。

关于这个反应的历程有很多人进行过研究^[5-10], 证明为游离基历程。例如下列三级胺的 N-氧化物 (I), 当重排反应在氧 $\geq 1\text{atm}$ 时, 重排产物 (II) 的产率下降到 31%。而在纯氮气中进行这个重排反应时, 重排产物 (II) 的产率为 89%。氧为游离基的清除剂,

这证明为游离基历程。反应物均裂为游离基，保持在溶剂笼中，然后再结合为重排产物^[10]。

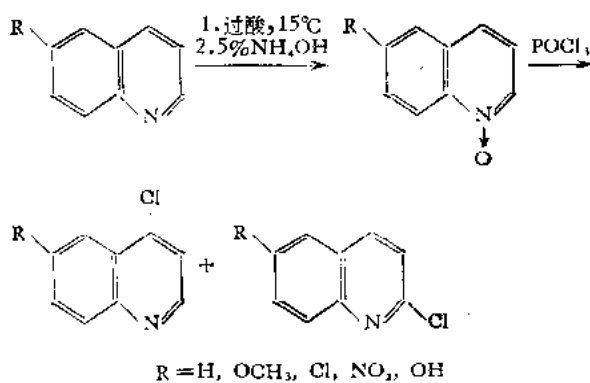


参 考 文 献

- [1] J. Meisenheimer, *Ber.*, **52**, 1667(1919).
- [2] A. C. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3423(1949).
- [3] N. Castagnoli, *Tetrahedron*, **26**, 4319(1970).
- [4] V. Rautenstrauch, *Helv. Chim. Acta*, **56**(7), 2492—2508(1973).
- [5] R. F. Kleinschmidt, A. C. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1929(1944).
- [6] A. C. Cope, P. H. Towle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3423(1949).
- [7] I. Tabushi, et al., *Tetrahedron Letters*, **1963**, 5581.
- [8] M. Moriwaki, et al., *Chem. Commun.*, **1970**, 419.
- [9] R. A. W. Johnstone, *Mechanism of Molecular Migration*, New York, Vol. 2, 249, 1969.
- [10] J. P. Lorand, et al., *J. Org. Chem.*, **38**, 1813(1973).

193 迈森海梅 (Meisenheimer) 喹啉的氯化作用^[1-3]

喹啉用过酸氧化形成 N-氧化物，再用 POCl₃ 或 SO₂Cl₂ 进行氯化作用得到氯代喹啉。



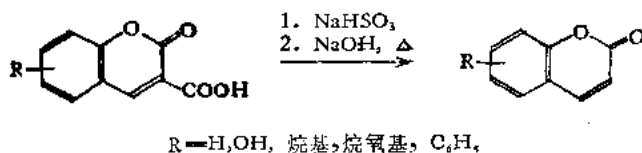
氯化作用主要发生在 4-位，取代基位于 8-位的喹啉不发生反应。

参 考 文 献

- [1] J. Meisenheimer, *Ber.*, **59**, 1848(1926).
- [2] N. Castagnoli, *Tetrahedron*, **26**, 4319(1970).
- [3] D. J. Pokorny, W. W. Paudler, *J. Heterocycl Chem.*, **9**(5), 1151—1153(1972).

194 亚当斯 (Adams) 脱羧作用^[1-3]

3-羧基香豆素及其衍生物在亚硫酸氢钠的作用下发生脱羧作用而形成香豆素。



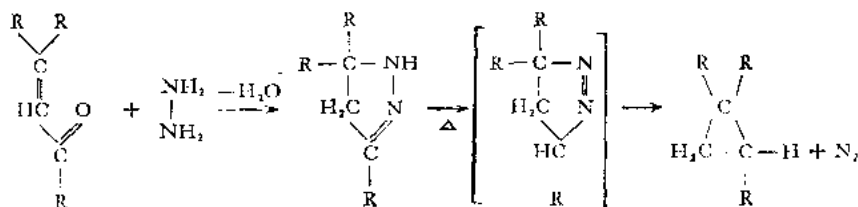
这个方法的优点为在脱羧作用中没有环破裂的可能性, 并且比用其它方法得到较高产率的香豆素。

参 考 文 献

- [1] R. Adams, J. Mathien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2120(1948).
 [2] R. Adams, T. E. Bookstahler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5346(1952).
 [3] F. Cramer, H. Windel, *Chem. Ber.*, **89**, 354(1956).

195 吉日聂耳 (Кижнер) 邻二氮杂环戊烯 [吡唑啉 (pyrazoline)] 裂解反应^[1,2]

当 α, β -不饱和酮类用肼处理时, 肼的两个氮原子同时和 α, β -不饱和酮加成, 得到邻二氮杂环戊烯的衍生物, 它在载铂磁片存在下和固体 KOH 共热, 则邻二氮杂环戊烯的衍生物分解放出氮(可能在分解前双键发生迁移), 使环缩小而得到环丙烷的衍生物。



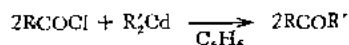
这个反应称为吉日聂耳邻二氮杂环戊烯裂解反应。

参 考 文 献

- [1] Н. Кижнер, *ЖРФХО*, **43**, 1132 (1911); **44**, 165, 849(1912); **45**, 949, 957, 987 (1913); *Chem. Zentbl.*, **1912**, I, 2025; **1912**, II, 1925. *C.A.*, **6**, 854, 1431, 2915 (1912).
 [2] R. O. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **5**, 109(1957).

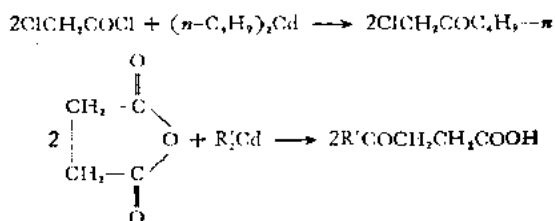
196 吉路曼-内路逊 (Gilman-Nelson) 酮合成^[1-5]

有机镉化合物和酰氯作用得到酮类。



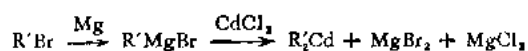
R—烷基, 芳基; R'—第一级烷基, 芳基

脂肪族酰氯最容易起反应,当应用含有二级和三级烷基的二烷基镉时,则除了二异丙基镉以外,酮类的产率一般都低,酸酐及含有其它官能团的酰氯亦能发生此反应,例如:



副反应为二烷基镉和生成的酮作用形成三级醇.这个方法比布莱斯酮合成的方法产率高.

有机镉化合物可由格氏试剂制备.

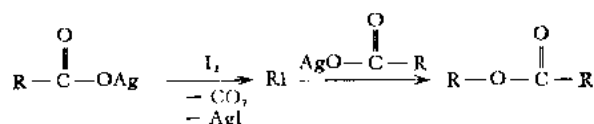


参 考 文 献

- [1] H. Gilman, J. E. Nelson, *Rec. trav.Chim.*, **55**, 518(1936).
- [2] J. Cason, *Chem. Rev.*, **40**, 15(1947).
- [3] J. Cason, F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.*, **28**, 555(1963).
- [4] R. M. Schisla, W. C. Hammann, *J. Org. Chem.*, **35**, 3224(1970).
- [5] D. A. Shirley, *Org. Reactions*, **8**, 35, 44(1954).

197 西莫尼尼 (Simonini) 银盐降解作用

羧酸银盐和碱作用时,反应的克分子比是很重要的,比例不同则产物不同.当羧酸银盐和碘的比例为 1:1 时,则得到碘代烷;当比例为 2:1 时则得到酯类 RCOOR .这个反应称为西莫尼尼银盐降解作用^[1-4,6-8]



在许多情况的反应过程中形成结构未知的络合物中间体,这些络合物有时能离析,有人提出为下列分子式: $[(\text{RCOO})_2\text{Ag}]^{\ominus}\text{I}^{\oplus}$ 和 $\text{RCOOAg} \cdot \text{RCOOI}$.

这个反应为离子历程,可能经过两个阶段.

当用脂肪酸的银盐时得到满意的产率.

西莫尼尼反应亦可用羧酸的铅盐进行反应^[9].

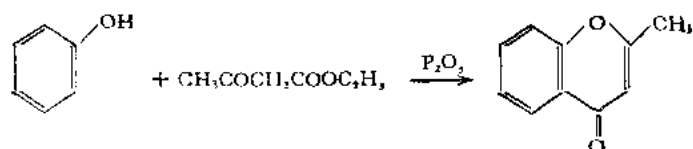
参 考 文 献

- [1] A. Simonini, *Monatsh.*, **13**, 320(1892); **14**, 81(1893).
- [2] J. Kleinberg, *Chem. Rev.*, **40**, 381(1947).
- [3] R. G. Johnson, R. K. Ingham, *Chem. Rev.*, **56**, 259(1956).
- [4] C. V. Wilson, *Org. Reactions*, **9**, 348(1957).
- [5] G. B. Baehmann, J. W. Wittman, *J. Org. Chem.*, **28**, 65(1963); G. B. Baehmann, et al., *J. Org. Chem.*, **35**, 3167(1970).

- [6] Bryce-Smith, D., P. Clarke, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2264.
 [7] R. N. Haszeldine, A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.*, 1952, 993.
 [8] J. D. Roberts, H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 5487(1951).

198 西莫尼斯 (Simonis) 色酮合成

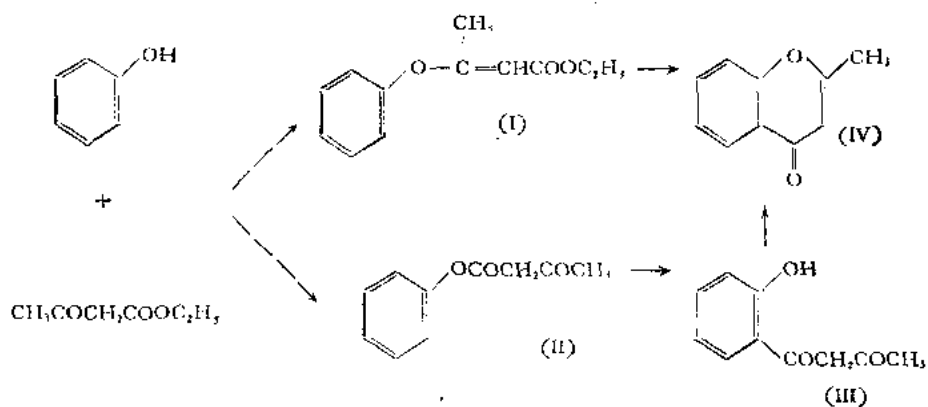
酚类和 β -酮酯在五氧化二磷存在条件下发生闭环缩合反应, 得到色酮. 这个反应称为西莫尼斯色酮合成^[1-7].



亦可得到香豆素, 参看佩奇曼 (Pechmann) 香豆素合成.

卤素及硝基取代基增加了惰性酚类的活性, 硫酚得到硫代色酮.

当酚类和 β -酮酯作用时, 首先生成两种产物, 一个为 β -苯氧基丙烯酸衍生物 (I); 另一个产物为在酚羟基发生酯基转移作用而得到的乙酰乙酸苯酯 (II), 乙酰乙酸苯酯重排为 2-乙酰乙酰基苯酚 (III). β -苯氧基丙烯酸衍生物 (I) 和 2-乙酰乙酰基苯酚 (III) 都环化得到色酮 (IV).



参 考 文 献

- [1] H. Simonis, C. B. A. Lehmann, *Ber.*, 47, 692(1914).
 [2] H. Simonis, P. Remmert, *Ber.*, 47, 2229(1914).
 [3] S. Sethna, R. Phadke, *Org. Reactions*, 7, 2(1953).
 [4] S. Sethna, N. M. Shah, *Chem. Rev.*, 36, 14(1945).
 [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 2, 85, 251(1951).
 [6] R. N. Lacey, *J. Chem. Soc.*, 1954, 854.
 [7] O. Dann, G. Illing, *Ann.*, 605, 158(1957).

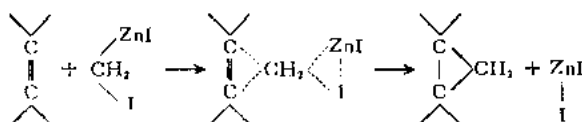
199 西莫斯-史密斯 (Simmons-Smith) 环丙烷合成^[1-4]

烯类或炔类用二碘甲烷和锌-铜偶处理得到环丙烷衍生物, 因此这个反应提供了合成环丙烷衍生物的方便方法.

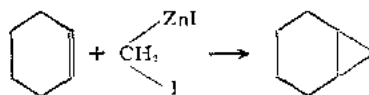
用于与二碘甲烷作用的锌-铜偶可利用各种不同方法制备,例如用硫酸铜的水溶液和被活化(HCl)锌制备^[5],用乙酸铜的乙酸溶液制备^[6],用卤化亚铜和锌粉制备^[11]。这个反应的产率在很大程度上决定于所采用的操作手续和所用原料烯类的结构。

简单烯类得到令人满意产率的环丙烷衍生物,而共轭烯类,例如 α, β -不饱和酮类^[12],酯类^[13],或醛类^[12],由酮类衍生的烯胺^[14],烯醇醚^[15]或烯醇酯^[15]等则情况比较复杂,环丙烷衍生物的产率一般比较低。

关于这个反应的真正进攻试剂可能为有机锌中间体 $(\text{ICH}_2)_2\text{Zn} \cdot \text{ZnI}_2$ ^[7]。这个加成为顺式加成,反应历程可能为^[8]:



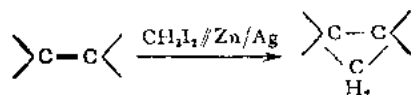
二碘甲烷和锌-铜偶在绝对乙醚中生成碘甲基锌碘化物 (ICH_2ZnI) ,碘甲基锌碘化物可视为亚甲基和碘化锌的络合物,它的结构为 $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{I} \\ \vdots \\ \text{ZnI} \end{matrix}$ 或 $\text{CH}_2 \rightarrow \text{ZnI}_2$,由此推测碘甲基锌碘化物中的碳原子类似卡宾中的碳原子,显示出高的亲电性能,在乙醚溶液中 ICH_2ZnI 和环己烯作用得到产率48%的纯二环[4,1,0]庚烷证实了这个推测。



脂肪族和芳香族的单烯烃和二碘甲烷及锌-铜偶作用得到环丙烷衍生物,非共轭二烯亦能发生这个反应,环烯烃得到二环烃,产率一般为30—50%,在某些情况下可达70%。用过量的二碘甲烷和锌-铜偶可提高产率。在双键附近有电负性原子团存在时,一般使产率降低,当电负性原子团远离双键时,则对环丙烷衍生物的产率没有显著地影响,醚官能团的存在对反应常常有利^[15]。

共轭二烯发生1,2-加成^[9]。

有人对这个反应加以改进^[10],使反应的产率有所增加,特别是对于具有官能团取代基的烯类。这个改进方法是用锌-银偶代替锌-铜偶。



反应最后加入胺类(例如吡啶)以除去锌盐。

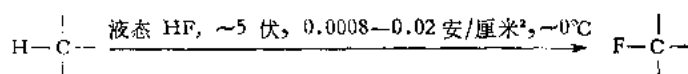
参 考 文 献

- [1] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5323(1958).
- [2] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4256(1959).
- [3] H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick and C. M. Hoiness, *Org. Reactions*, **20**, 1—131(1973).
- [4] J. Furukawa, N. Kawabata, *Adv. Organomet. Chem.*, **12**, 83—134(1974), pp. 84—103.
- [5] R. S. Shank, H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **24**, 1825(1959).
- [6] E. LeGoff, *J. Org. Chem.*, **29**, 2048(1964).

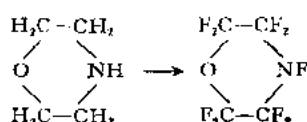
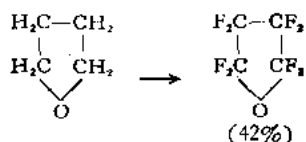
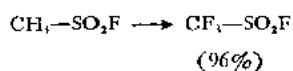
- [7] E. P. Blanchard, H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1337(1964).
 [8] H. E. Simmons, E. P. Blanchard and R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1347(1964).
 [9] C. G. Overberger, G. W. Halek, *J. Org. Chem.*, **28**, 867(1963).
 [10] J. M. Denis, C. Girard and M. Conia, *Synthesis*, **1972**, 549.
 [11] R. J. Rawson, I. T. Harrison, *J. Org. Chem.*, **35**, 2057(1970).
 [12] J. C. Limasset, P. Amice, J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim., France*, **1969**, 3981.
 [13] S. Sawada, K. Takekawa, Y. Inouye, *J. Org. Chem.*, **33**, 1767(1968).
 [14] E. P. Blanchard, H. E. Simmons and J. S. Taylor, *J. Org. Chem.*, **30**, 4321(1965)
 [15] 俞凌翀, 彭承欣, 未发表工作, 1963.

200 西蒙斯 (Simons) 电化学氟化作用^[1,2]

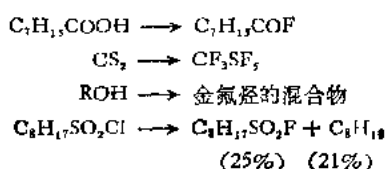
有机化合物在无水氟化氢中进行电化学氟化作用。



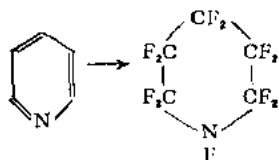
在通常情况下所有的氢原子都被氟取代而形成全氟化合物, 例如:



在氟化作用过程中通常涉及某些官能团。



不饱和化合物发生氟对重键的加成, 例如:



由于烃类和卤代烷在液态 HF 中溶解度小, 所以氟化作用仅在碱金属氟化物存在下使溶液的导电性增加才能进行。

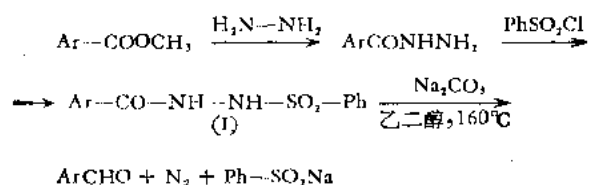
这个方法的优点是仪器设备简单, 氟的来源便宜。

参 考 文 献

- [1] J. Simons, *J. Electrochem. Soc.*, **95**, 47(1949).
 [2] И.Н. Рожков, А.В. Бухтияров, И.Л. Кнунянц, *ИЗВ. АН СССР ОХН*, **1972**, 1130.

201 麦克法迪恩-史蒂文 (McFadyen-Stevens) 羧酸还原作用^[1-3]

芳香羧酸酯和肼作用转变为酰肼 (hydrazide), 酰肼再用苯磺酰氯处理得到 N-芳酰基-N'-苯磺酰基肼 (I), 这个化合物和碳酸钠在 160°C 共热(在乙二醇中)则分解为氮, 苯基亚磺酸和所需要的醛。例如苯酰肼大约得到 60% 产率的苯甲醛。



用乙二醇作为反应介质, 是因为它具有以下优点:

(1)沸点较高(197.2°C); (2)能溶解碱金属碳酸盐; (3)和水互溶, 有利于产物的分离。

这个方法亦可用于制备杂环醛, 如吡啶-2-醛、吡啶-3-醛和喹啉醛, 但产率有些低。这个方法不能应用于纯脂肪族羧酸。

后来有人将此法加以改进, 用软玻璃粉催化芳酰基芳磺酰基肼的碱分解^[4]。

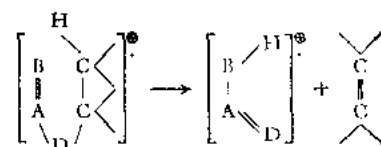
后来发现不含 α -氢的脂肪族醛如三甲基乙醛等亦能用这个反应来制备^[5]。

参 考 文 献

- [1] J. S. McFadyen, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1936, 584.
- [2] L. N. Ferguson, *Chem. Rev.*, 38, 244(1946).
- [3] E. Mosettig *Org. Reactions*, 8, 232(1954).
- [4] M. S. Newman, E. G. Caffisch, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 862(1958).
- [5] M. Sprecher, M. Feldkimmel and M. Wilehek, *J. Org. Chem.*, 26, 3664(1961).

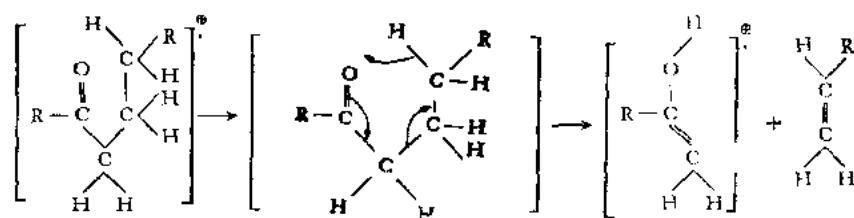
202 麦克拉夫勒太 (McLafferty) γ - 氢原子迁移的分子离子重排^[1,2]

质谱测定中的 γ -氢原子迁移的分子离子重排继而形成新的分子离子和烯烃。



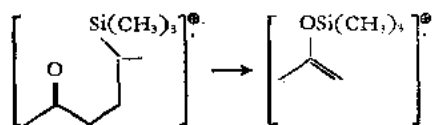
在一般情况下重排经过六员环过渡状态。这个反应具有一般性, 各种不同类型有机化合物: 羰基化合物, 酰胺, 烷基苯, 烷基杂环化合物, 芳香醚, 乙烯醚和烯烃等都能发生此反应。

关于羰基化合物的这个反应过程研究得最详细。



R=烷基, OR, H, OH

二级氢原子比一级氢原子迁移快。在 α , β -或 β , γ -位有双键存在时, 使重排反应困难。 α -羟基酮重排困难, 当不存在 γ -氢原子时重排反应困难, 但可能重排, 例如^[3]:

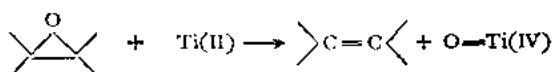


参 考 文 献

- [1] F. W. McLafferty, *Anal. Chem.*, **28**, 306(1956); **31**, 82(1959).
- [2] D. G. I. Kingston, J. T. Bursey and M. M. Bursey, *Chem. Rev.*, **74**, 215—242(1974).
- [3] W. P. Weber, R. A. Felix and A. K. Willard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 1420(1970).

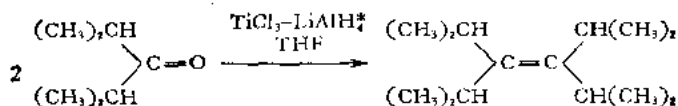
203 麦克默里-弗莱明 (McMurry-Fleming) 烯合成

环氧化物用 $TiCl_3$ 和 $LiAlH_4$ 在 THF 中进行还原, 得到 40—75% 产率的烯。



这个反应不是立体专一性的, 例如不论顺或反癸烯-5 的环氧化物都得到反和顺癸烯的 4:1 混合物^[1]。

最近用还原偶连反应由 2,4-二甲基-戊酮-3 合成了拥挤的烯烃四异丙基乙烯^[2,3]。产率 6% 和 12%, NMR 表明这个烯烃的异丙基不是等同的。



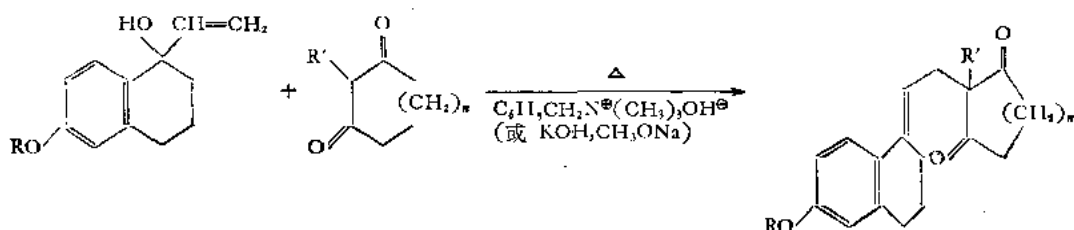
参 考 文 献

- [1] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Org. Chem.*, **40**, 2555(1975).
- [2] R. F. Langler, T. T. Tidwell, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 777.
- [3] D. S. Bomse, T. H. Morton, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 781.

* $TiCl_3$ 在 THF 中用四个当量的 $LiAlH_4$ 还原得到 $Ti(II)$ 的细黑悬浮物。

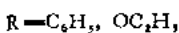
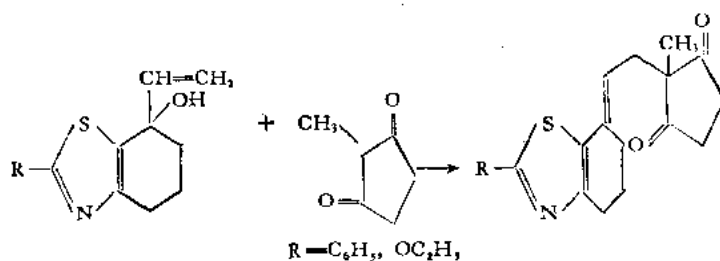
204 托尔戈夫 (Торгов) 缩合作用^[1,2,4]

α -羟基 α -乙烯基 1, 2, 3, 4-四氢化萘和 1, 3-环二酮在碱存在下发生缩合作用。

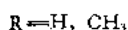
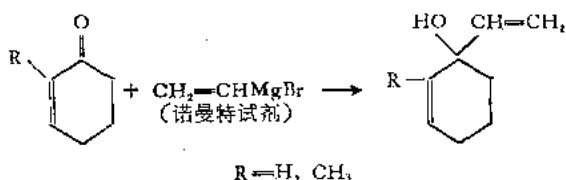


反应在二甲苯, 甲醇或叔丁醇等介质中进行. 产率为 30—90%.

乙烯基环己烯能发生此反应, 此外含有杂环的类似化合物亦能发生此反应, 例如:



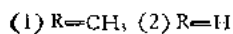
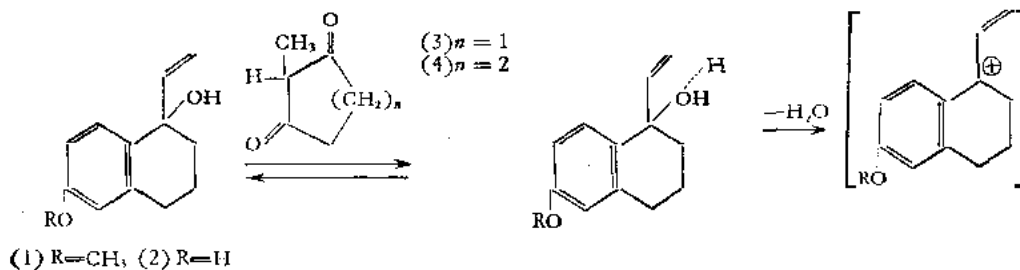
α -羟基- α -乙烯基-1, 2, 3, 4-四氢化萘由相应的不饱和酮和诺曼特 (Normant) 试剂作用得到, 例如:

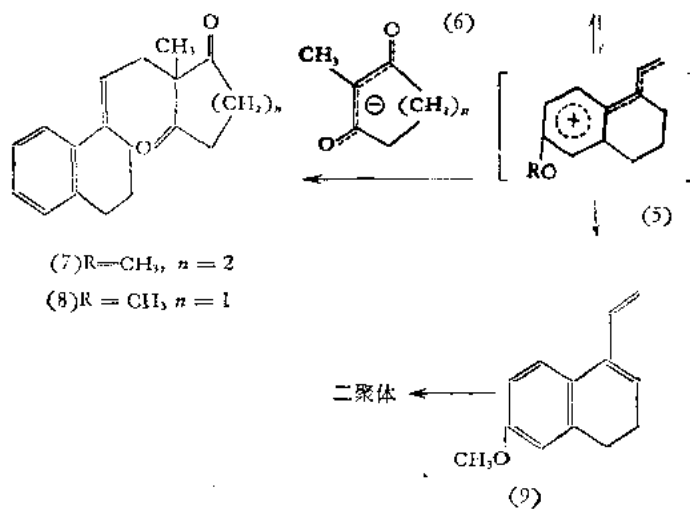


反应产物在 P_2O_5 作用下容易发生环化作用, 形成多环酮, 这个反应广泛用于雌酮的全合成。

关于托尔戈夫缩合作用的可能历程^[3], 首先 β -二酮作为弱酸将 α -羟基 α -乙烯基 1, 2, 3, 4-四氢化萘(1)质子化, 然后失一分子水而形成正离子(5), 它与 β -二酮烯醇负离子(6)反应得到缩合产物(7)或(8)。

β -二酮的酸性大则反应速度快, 这一事实证明醇的质子化作用。关于正离子中间体(5)作为中间体存在的有力证明是 1-乙烯基-6-甲氧基-3, 4-二氢化萘(9)的离析, 并得到(9)的二聚物。





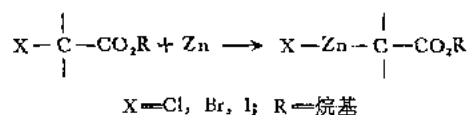
参 考 文 献

- [1] С.Н. Ананченко, И.В. Торгов, *ДАН СССР*, **127**, 553 (1959).
 [2] И.Н. Назаров, С.Н. Ананченко, И.В. Торгов, *ИЗВ. АН. СССР ОХН*, **1959**, 103.
 [3] A.V. Zakhar'chev, D.R. Lagidze and S.N. Ananchenko, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 803.
 [4] J. Weill-Raynal, *Bull. Soc. Chim., France*, **1969**, 4561.

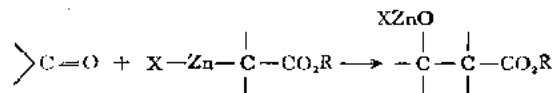
205 列佛尔曼斯基 (Реформатский) β-羟基羧酸合成

α-卤代酸酯(通常用溴代酸酯),在锌粉存在条件下和醛,酮或酯作用,生成的有机锌化合物水解后得到β-羟基羧酸酯的反应称为列佛尔曼斯基β-羟基羧酸合成^[1-6]。

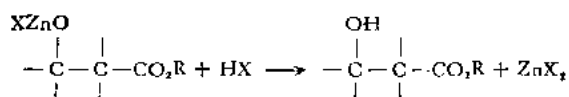
(1) 有机锌卤化物的形成:



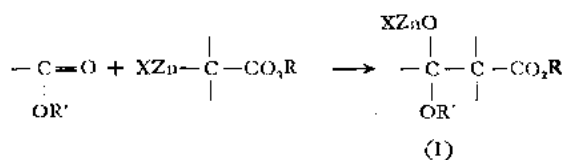
(2) 有机锌卤化物和醛或酮的羰基加成:



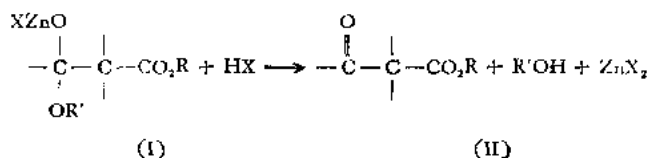
(3) 用烯酸分解:



由于β-羟基酸酯容易失水,所以反应产物中经常混有不饱和酸酯。当用酯类代替醛或酮与有机锌卤化物加成时,则得到产物(I)。



如果加成产物 (I) 是稳定的, 则反应混合物水解后得到 β -酮酯 (II)。



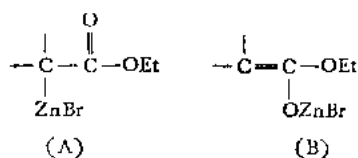
如果加成产物自动分解则 β -酮酯 (II) 为最终产物。

如果生成的酮酯的羰基是活泼的, 同时有过量的有机锌卤化物存在, 则可进一步发生加成反应。

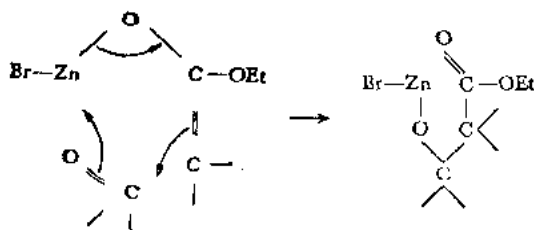
在列佛尔曼斯基反应中羰基化合物的相对活泼性为 $\text{RCHO} > \text{R}_2\text{CO} > \text{RCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, α -卤代酸酯的相对活泼性为 $\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 > \text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 > \text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 。由于 α -氯代酸酯反应缓慢或完全不反应, 而 α -碘代酸酯不容易得到, 所以通常用 α -溴代酸酯进行列佛尔曼斯基反应。

列佛尔曼斯基反应通常为一步法, 即将 α -卤代酸酯、羰基化合物和金属锌在溶剂中进行反应。后来有人改为两步法, 首先形成列佛尔曼斯基试剂是可能的^[7,8], 这个改进使人们能详细地研究这个试剂。

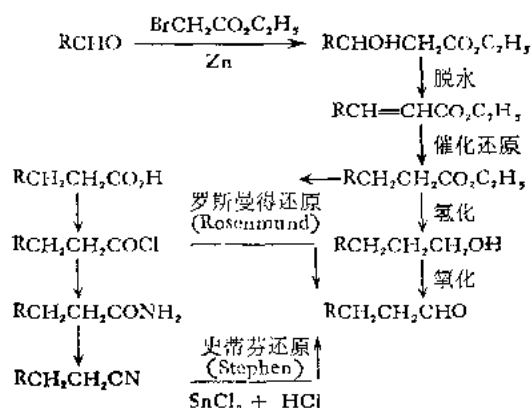
关于列佛尔曼斯基试剂的结构有人提出为锌-碳键 (A), 并有实验证明^[9], 但更多的实验证明为锌-氧键 (B)^[10], 即烯醇式结构。



根据烯醇式结构 (B) 提出周环反应历程^[11]:

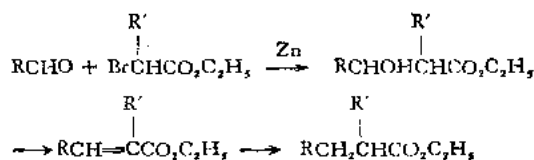


列佛尔曼斯基反应不仅用于 β -羟基酸以及相应的不饱和酯或酸的合成, 亦用于延长碳链 (增加两个碳原子)。延长的碳链可不具支链或在 α 、 β -碳原子上具有支链。例如:

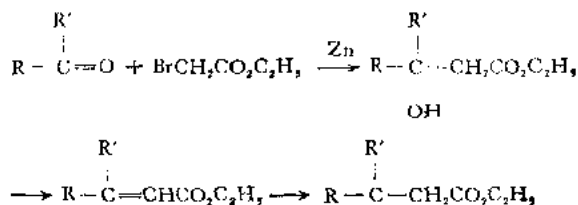


重复上述反应过程可得到 $\text{R}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$.

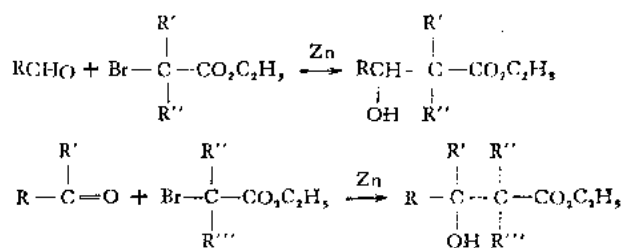
延长的碳链在 α -碳原子上有支链.



延长的碳链在 β -碳原子上有支链.



延长的碳链在 α -碳原子上具有两个支链.



α -卤代腈^[1]和 α -卤代 N, N -二取代酰胺亦曾用于列佛尔曼斯基反应.

InCl_3 用金属钾在回流二甲苯中还原可以得到活性铟, 此种活性铟可用于羰基化合物与溴代乙酸乙酯的列佛尔曼斯基反应, 当用过羰基化合物时, 可得到高产率^[2].

参 考 文 献

- [1] S. Reformatsky, *Ber.*, **20**, 1210(1887); *J. Prakt. Chem.*, **54**, 469(1896); *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **22**, 44(1890).
- [2] R. L. Shriner, *Org. Reactions*, **1**, 1-37(1942).
- [3] Л. X. Виноград, и Н. С. Вульфсон, *ЖОХ*, **29**, 245-247 (1959).
- [4] D. G. M. Diaper, A. Kuksis, *Chem. Rev.*, **59**, 89(1959).
- [5] M. Gaudemar, *Organometal. Chem. Rev.*, A, **8**, 183(1972).

- [6] M. W. Rathke, *Org. Reactions*, **22**, 423—460(1975).
 [7] A. Siegel, H. Koekeis, *Monatsh. Chem.*, **84**, 910(1953).
 [8] C. A. Grob, P. Brenneisen *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1184(1958).
 [9] J. Canceill, J. Gabard and J. Jacques, *Bull. Soc. Chim., France*, **1968**, 231.
 [10] W. R. Vaughan, S. C. Bernstein and M. E. Lorber, *J. Org. Chem.*, **30**, 1790(1965). W. R. Vaughan, et al., *J. Org. Chem.* **35**, 2394(1970); T. Matsumoto, et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3378(1971); **45**, 3156(1972).
 [11] J. P. Guetté, J. Capillon and M. Guetté, *Tetrahedron*, **29**, 3659(1973); A. Balsamo, et al., *Tetrahedron Letters*, **1974**, 1005.
 [12] L.-C. Chao, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.*, **40**, 2253(1975).

206 光-伯奇 (photo-Birch) 还原作用^[1]

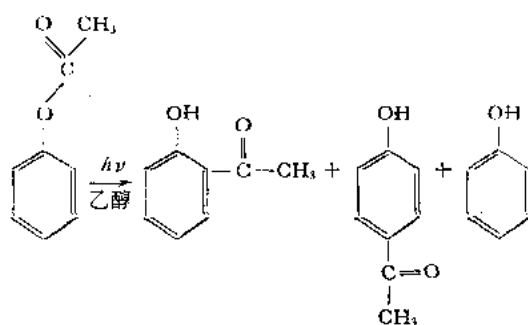
芳香烃在乙腈水溶液中,在硼氢化钠及 1,2-, 1,3-或 1,4-二氰基苯存在条件下,用高压水银弧光照射,则还原为二氢衍生物. 例如由菲还原为 9,10-二氢菲(71%), 蒽还原为 9,10-二氢蒽(70%), 萘还原为 1,4-二氢萘(30%). 当没有二氰基苯存在时光还原缓慢,当用 D₂O 代替 H₂O 时,发现有氘加入,说明此反应有水参与. 这个反应的历程还不肯定.

参 考 文 献

- [1] K. Mizuno, H. Okamoto, C. Pac and H. Sakurai, *J. Chem. Soc.*, **1975**, 839.

207 光-弗赖斯 (photo-Fries) 重排

光-弗赖斯重排是 1960 年发现的^[1], 简单的例子为乙酸苯酯在乙醇中重排为邻和对羟基苯乙酮及苯酚.



从光-弗赖斯重排发现以后有很多人对于这个重排反应的范围和历程进行了研究,发现许多酚类的衍生物能发生此重排反应,例如酚酯^[2-4], 碳酸芳基烷基酯类^[5,6], 乙酸苯酯类^[7]及肉桂酸羟苯酯类^[8]等. 近年来又发表了关于光-弗赖斯重排的综述文章^[9,10].

关于光-弗赖斯重排已确定为分子内反应^[2,3], 对于活泼激发态曾引起争论, 活泼状态证明不是三线态. 因为企图用三线态淬灭剂(如萘、乙酰乙酸铁^[11]及 1,3-环己二烯^[12])来淬灭这种重排反应都没有成功. 企图用敏化剂苯乙酮进行敏化作用亦没有成功^[11b,13].

光-弗赖斯重排提出了以下两种历程: 第一种历程认为被激发的分子在 ArO—COR 键处发生均裂, 形成的游离基对仍保留在溶剂笼中, 直到它们再结合为重排产物和原来

的化合物。或离子对被拉开,并且苯氧基游离基夺取一个氢原子而形成苯酚^[2]。

第二种历程认为被激发的分子在重排的整个过程中苯基和乙酰基之间保持键连,根据这种历程形成酚和重排产物为竞争的去激发途径。

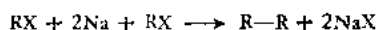
最近证明光-弗赖斯重排是经过被激发的单线态^[14]。

参 考 文 献

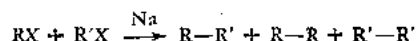
- [1] J. C. Anderson, C. B. Reese, *Proc. Chem. Soc., London*, 217(1960).
- [2] H. Kobas, *J. Org. Chem.*, **27**, 2293(1962).
- [3] J. C. Anderson, C. B. Reese, *Proc. Chem. Soc., London*, 1781(1963).
- [4] R. A. Finnegan, J. J. Mattice, *Tetrahedron*, **21**, 1015(1965).
- [5] C. Pac, S. Tsutomi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1392(1964).
- [6] E. A. Carass, I. E. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, **36**, 769(1971).
- [7] D. P. Kelley, J. T. Pinhey, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3427.
- [8] H. Obara, H. Takahashi and H. Hirano, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42**, 560(1969).
- [9] D. Belius, *Adv. Photochem.*, **8**, 109(1971).
- [10] J. Houser, M. C. Chen, *Chem. Commun.*, **1970**, 1447.
- [11] (a) D. A. Plank, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 4365.
(b) M. R. Sandner, E. Hedaya and D. J. Trecker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 7249(1968).
- [12] H. J. Hagaman, *Tetrahedron*, **25**, 6015(1969).
- [13] M. R. Sandner, D. J. Trecker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5725(1967).
- [14] C. E. Kalmus, D. M. Hercules, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 449(1974).

208 伍尔兹 (Wurtz) 烷烃合成

当卤代烷(通常为溴代烷或碘代烷)用金属钠处理时,两个烷基连在一起得到烷烃,这个反应称为伍尔兹烷烃合成^[1]。



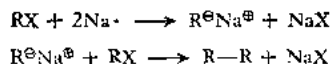
这个反应对于高分子量的含偶数碳的烷烃产率好,这个反应一般对于三级卤代烷不能成功。当用两个不同的卤代烷时,可得到三种不同的烷烃。有时还能得到不饱和烃。



这种混合物的分离是很困难的。因此这种合成方法仅用于制备对称烷烃。

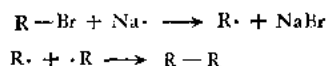
关于伍尔兹烷烃合成反应提出了游离基反应历程和有机金属化合物中间体历程。

(1) 形成有机金属化合物历程:

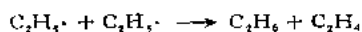


溴代异丁烷和金属钠的反应混合物和二氧化碳作用得到异戊酸这一反应事实支持上述反应历程,三苯基氯甲烷用钠汞齐处理得到三苯基甲基钠也支持上述反应历程^[2]。

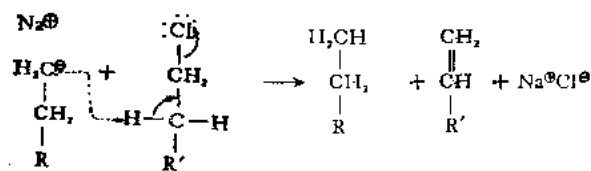
(2) 形成游离基中间体:



游离基的性质之一是歧化作用,即分子间的氢化作用,例如:



形成有机金属化合物中间体历程也能说明发生歧化作用的现象^[3]。

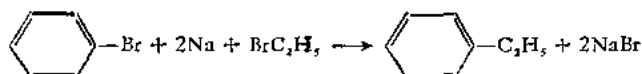


参 考 文 献

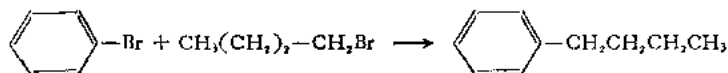
- [1] A. Wurtz, *Ann. Chimie*, [3] 44, 275(1855); *Ann.* 96, 364(1855).
 [2] *Org. Syn.* II, 607(1943).
 [3] A. A. Morton, J. B. Davidson and H. A. Nowey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2240(1942).

209 伍尔兹-菲特格 (Wurtz-Fittig) 烷基芳香烃的合成^[1-15]

当卤代烷和卤代芳香烃用金属钠处理时, 烷基和芳香烃基连在一起, 得到烷基芳香烃, 这个反应称为伍尔兹-菲特格烷基芳香烃的合成^[1,2]。例如溴乙烷和溴苯用金属钠处理时, 除得到乙苯外, 同时生成副产物联苯、正丁烷和一些其它化合物。

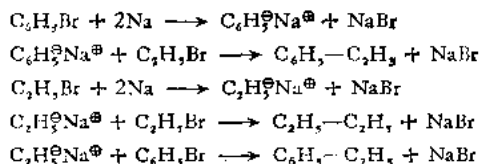


这个方法能用来合成长直链烷基芳香烃, 例如溴苯和溴代正丁烷的等克分子混合物用金属钠处理时得到正丁基苯^[3]。

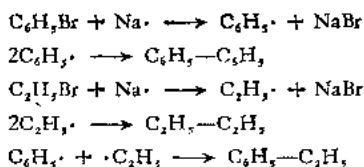


这个反应提出了两种历程:

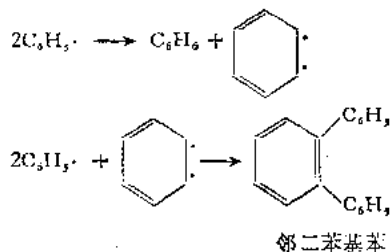
(1) 形成有机金属化合物中间体历程:

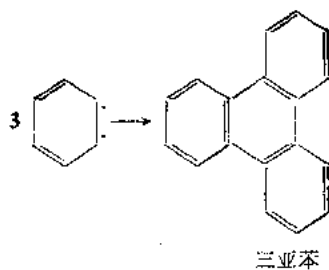


(2) 形成游离基中间体历程:



除得到副产物联苯外, 还得到邻二苯基苯和三亚苯 (triphenylene)。这些副产物的形成能用游离基历程说明, 游离基发生下列歧化作用。



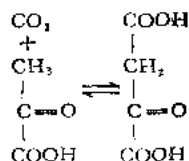


参 考 文 献

- [1] B. Tollens, R. Fittig, *Ann.*, **131**, 303(1864).
- [2] R. Fittig, J. König, *Ann.*, **144**, 277(1867).
- [3] *Org. Syn.*, **III**, 157(1955).
- [4] F. C. Whitmore, H. D. Zook, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1783(1942)
- [5] N. G. Brink, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 943(1943).
- [6] R. L. Letsinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 406(1948).
- [7] M. Tuot, *Bull. Soc. Chim. Franco* [5], **1948**, 291.
- [8] H. W. Davis, et al., *J. Chem. Educ.*, **26**, 606(1949).
- [9] J. F. Lane, S. E. Ulrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5132(1950).
- [10] R. L. Letsinger, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2373(1951).
- [11] A. A. Morton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4363(1951).
- [12] H. G. Emblem, et al., *Chem. & Ind.*, **1955**, 905.
- [13] E. Müller, G. Röscheison, *Ber.*, **90**, 543(1957).
- [14] E. LeGoff, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 622(1958).
- [15] E. Müller, W. Kiedaisch, *Ann.*, **632**, 28(1960).

210 伍德-沃尔曼 (Wood-Werkmann) 丙酮酸 β -羧基化作用^[1, 2]

在草酰基乙酸脱羧酶的存在下丙酮酸和二氧化碳作用得到草酰基乙酸。这是生物二氧化碳固定的第一个例子,是植物体内二氧化碳的同化作用的模型反应,所有柠檬酸循环的组分都是由这点得到的。在没有羧化酶的存在条件下通过此循环借还原作用形成苹果酸,或以正常的方向经草酰基乙酸和柠檬酸降解为 α -酮戊二酸或相反的方向得到丁二酸。



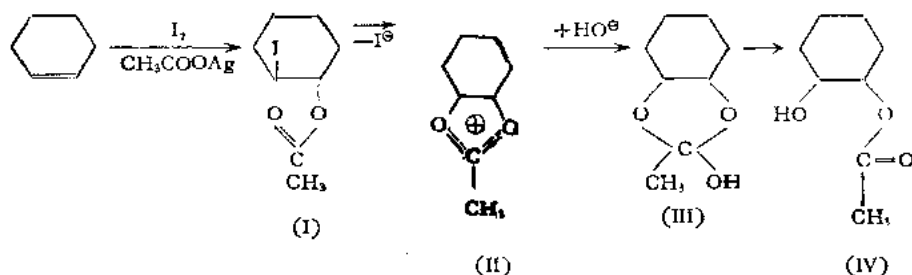
参 考 文 献

- [1] H. G. Wood, C. H. Werkman, *J. Bacteriol.*, **30**, 332(1935).
- [2] H. G. Wood, C. H. Werkman, A. Hemingway, and A. O. Nier, *J. Biol. Chem.*, **139**, 365, 377(1941).

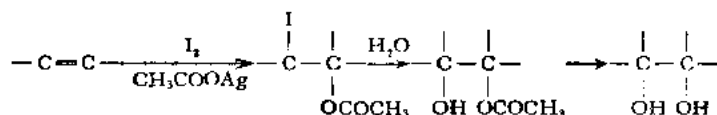
211 伍德沃德 (Woodward) 顺式羟基化作用^[1-4]

烯类用碘及乙酸银在乙酸水溶液中处理得到顺式二醇,反应在无水乙酸中进行时得

到反式化合物。将物质溶于冰醋酸中在猛烈搅拌下加入乙酸银,然后加入碘。首先得到反式碘代乙酰氧基衍生物 (I),它再和一分子乙酸银作用消除碘而形成环状碳正离子 (II),在氢氧离子存在下 (II) 转变为原酸酯 (III),它进一步转变为顺-乙酸酯 (IV), (IV) 用碳酸钾丙酮溶液水解得到 75% 产率的顺二醇。



有人提出这个反应历程为正常的 S_N2 过程,因此一乙酸酯为顺式,水解得到顺式二醇。



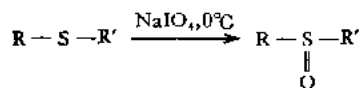
用伍德沃德方法得到的顺式二醇产物可能不同于用 OsO_4 或 KMnO_4 得到的顺式二醇。因为伍德沃德的顺式加成发生在双键的空间阻碍较大的一边;而用 OsO_4 或碱性 KMnO_4 时两个 OH 原子团加在双键的空间阻碍较小的一边。

参 考 文 献

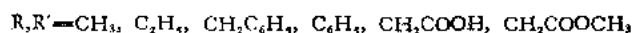
- [1] R. B. Woodward, U. S. Patent, 2,687,435 (1954).
- [2] G. W. Kenner, *Ann. Repts. on Progr. Chem.*, (*Chem. Soc., London*) 51, 178 (1954).
- [3] F. D. Gunstone, L. J. Morris, *J. Chem. Soc.*, 1957, 487.
- [4] R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 209 (1958).

212 伦纳德-约翰逊 (Leonard-Johnson) 亚砷合成^[1-3]

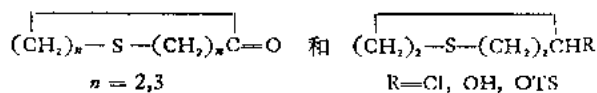
硫醚在水-醇溶液中用高碘酸钠氧化为亚砷。



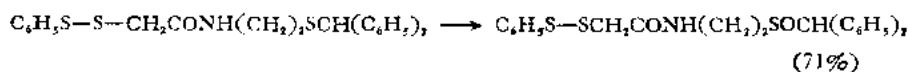
(65% — 定量)



环状硫醚亦能发生此反应,例如:



在此反应条件下二硫基保持不变,例如:

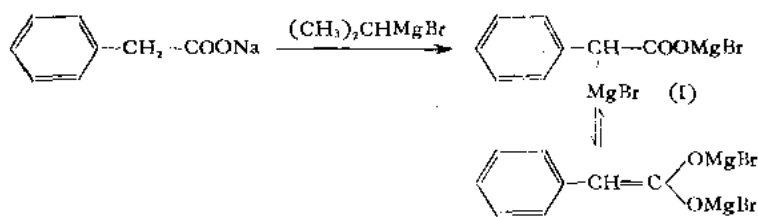


参 考 文 献

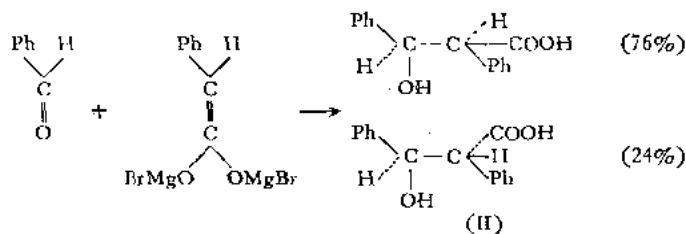
- [1] N. J. Leonard, C. R. Johnson, *J. Org. Chem.*, **27**, 282(1962).
 [2] L. I. Replogle, J. R. Maynard, *J. Org. Chem.*, **32**, 1909(1967).
 [3] R. G. Hiskey, M. A. Harpold, *J. Org. Chem.*, **32**, 3191(1967).

213 伊万诺夫 (Ivanoff) 羟基羧酸合成^[1-6]

苯乙酸钠用稍过量的异丙基镁化卤的醚溶液处理得到苯乙酸的有机镁化合物(I),它可能以烯醇式的盐存在。



化合物(I)和醛类或不对称取代酮作用得到羟基羧酸。例如和苯甲醛作用生成2,3-二苯基3-羟基丙酸(II),分离了这个羟基酸的两个非对映立体异构物。

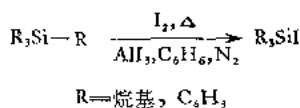


参 考 文 献

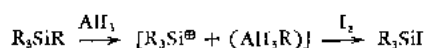
- [1] D. Ivanoff, A. Spassoff, *Bull. Soc. Chim.*, France [4], **49**, 19, 371, 375, 377(1931).
 [2] D. Ivanoff, N. I. Iieoleff, *Bull. Soc. Chim.*, France [4], **51**, 1325(1932).
 [3] D. Ivanoff, M. Mihova and T. Christova, *Bull. Soc. Chim.*, France [4], **51**, 1321(1932).
 [4] A. W. Weston, De Net, K. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4221(1951).
 [5] F. F. Blicke, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1730(1952); **77**, 4849, 5168, 5399, 5401, 6247(1955).
 [6] H. E. Zimmermann, M. D. Traxler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1920(1957).

214 伊伯恩 (Eaborn) 三烷基碘代硅烷合成^[1-3]

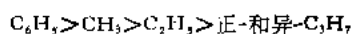
四烷基硅烷在碘化铝存在下用碘处理得到三烷基碘代硅烷。



反应历程可能如下:



烷基取代的容易程度按下列顺序减小:



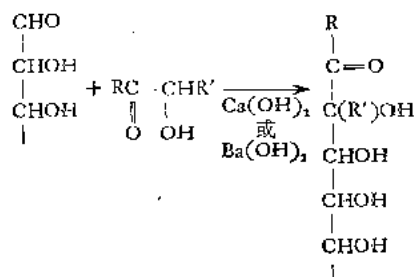
第二个碘原子的取代相当慢,而进一步的取代实际上不可能发生。

参 考 文 献

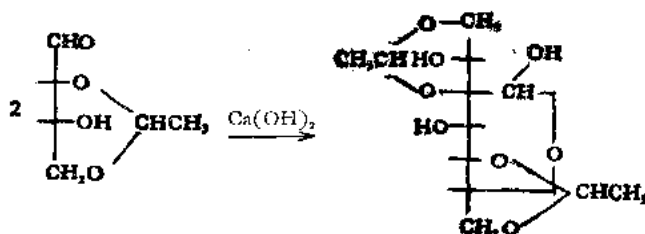
- [1] C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2755.
 [2] H. H. Anderson, D. L. Seaton, R. P. T. Rudnicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 2144(1951).
 [3] C. Eaborn, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, 1960, 179.

215 伊思贝尔-谢弗 (Isbell-Schaffer) 醛糖的缩合作用^[1]

单糖的醛基和酮醇缩合得到高级酮糖。



通常具有游离醛基的醛糖的次烷基(烷叉)衍生物能发生缩合作用。

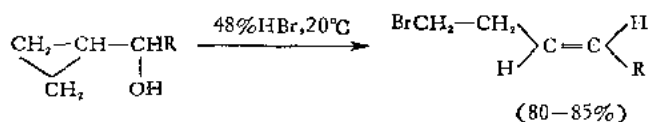


参 考 文 献

- [1] R. Schaffer, H. S. Isbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2178(1959).

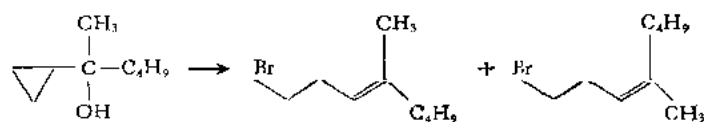
216 朱利亚-约翰逊 (Julia-Johnson) 环丙基甲醇裂解成烯^[1,3]

环丙基烷基甲醇用氢溴酸处理时发生立体选择性的裂解,形成反-β-溴代烯烃。

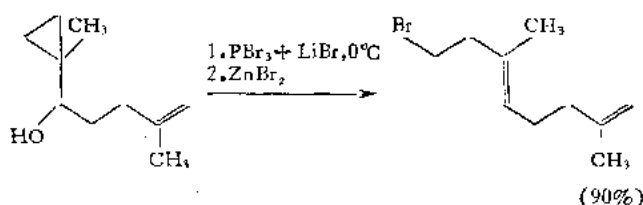


R=烷基

三级醇类形成顺-和反-高烯丙基溴 (homoallyl bromide), 其比例为 3:1。



用 PBr_3 和 LiBr 混合物代替 HBr , 然后用 ZnBr_2 处理, 则主要形成反式异构体^[2], 例如:



这个反应用于甾类合成.

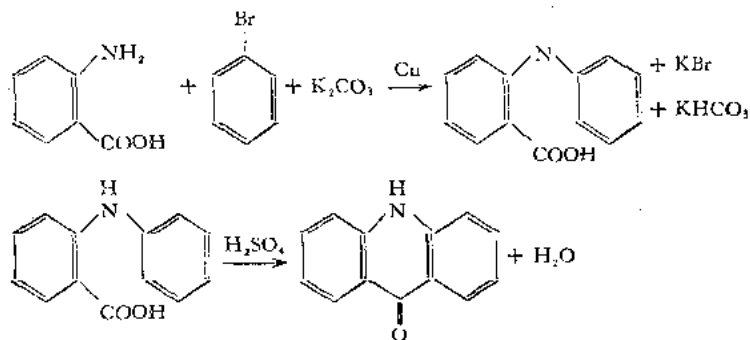
参 考 文 献

- [1] M. Julia, S. Julia and S. Y. Tchen, *Bull. Soc. Chim., France*, 1961, 1849.
 [2] S. F. Brady, M. A. Ilton and W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2882(1968).
 [3] I. Reucroft, P. G. Sammes, *Quart. Rev.*, 1, 159(1971).

217 乔丹-厄尔曼-戈尔德贝格 (Jourdan-Ullmann-Goldberg) 吡啶酮^[1,2](acridone) 合成

二苯胺邻羧酸用硫酸或多聚磷酸或磷酰氯处理, 发生环化作用生成吡啶酮的反应称为乔丹-厄尔曼-戈尔德贝格吡啶酮合成, 是合成吡啶酮的好方法.

二苯胺邻羧酸是用邻氨基苯甲酸在铜和碳酸钾存在下和溴苯缩合而得.



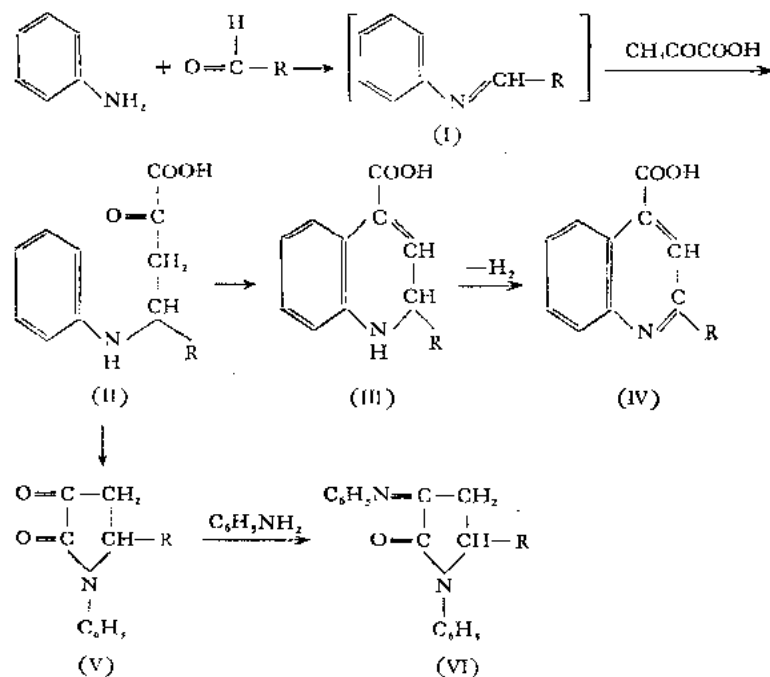
用邻溴苯甲酸处理苯胺亦可得到二苯胺邻羧酸. 用类似的方式能合成一系列吡啶酮的衍生物.

参 考 文 献

- [1] F. Jourdan, *Ber.*, 18, 1444(1885).
 [2] I. Goldberg, F. Ullmann, *Ger. Patent*, 173,523(1906); *Chem. Zentr.*, 1906, II, 931.

218 多布额尔 (Doebner) γ -喹啉甲酸合成^[1-7]

苯胺与脂肪或芳香族醛及丙酮酸发生缩合作用, 得到喹啉衍生物. 反应物在醇中或乙酸中共热亦可发生反应, 这个方法产率经常是低的, 但可利用纯的丙酮酸来提高产率. 此反应经中间产物 (II), 可能由最初形成的醛亚胺化合物 (I) 得到. 中间产物 (II) 能按两种不同的方向发生环化作用, 得到二氢 γ -喹啉甲酸 (III) 或四氢化吡咯二酮 (V).



化合物 (III) 脱氢得到 γ -喹啉甲酸 (IV) (此处 $\text{R} = \text{H}$), 氢转移给化合物 (III) 的第二个分子使它转变为四氢化喹啉(歧化作用); 或将氢转移给醛亚胺化合物 (I), 使它还原为二级胺.

四氢化吡咯二酮 (V) 能进一步和胺组分作用得到化合物 (VI).

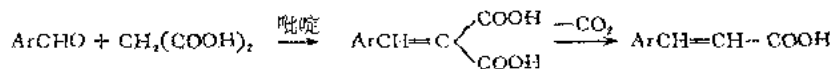
参 考 文 献

- [1] O. Doebner, *Ann.*, **242**, 265(1887); *Ber.*, **20**, 277(1887); **27**, 352, 2020(1894).
- [2] F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.*, **35**, 156(1944).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 25-26(1952).
- [4] N. Gallo, *Gazz. Chim. Ital.*, **84**, 573(1954).
- [5] R. E. Lutz, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1813(1946).
- [6] G. Carrara, *Gazz. Chim. Ital.*, **58**, 309(1928); **61**, 623(1931).
- [7] R. Ciusa, L. Musajo, *Gazz. Chim. Ital.*, **59**, 796(1929).

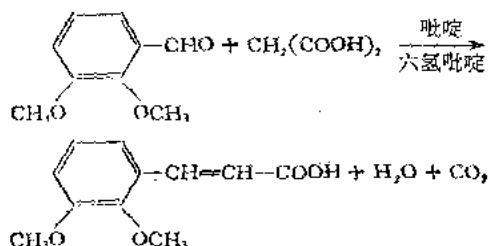
219 多布额尔 (Doebner) 醇醛缩合作用^[1,2]

脂肪族或芳香族醛类和丙二酸在水浴上温热, 则醛的羰基与丙二酸的亚甲基发生缩合作用, 吡啶用作这个反应的溶剂和缩合剂, 通常加入一些六氢吡啶. 生成的 1, 1-二羧

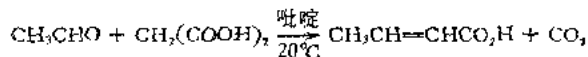
酸借和缓加热使其脱羧得到一元羧酸。



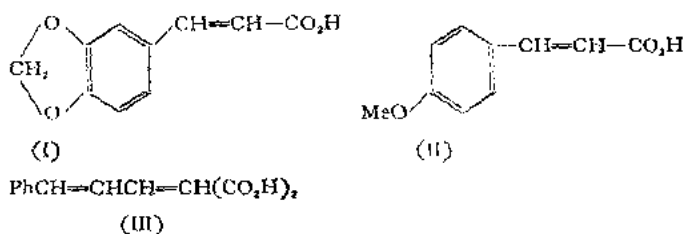
这个反应产率好，例如丙二酸与呋喃甲醛在六氢吡啶存在条件下缩合得到呋喃基丙烯酸，产率 92%^[1]；由 2, 3-二甲氧基苯甲醛和丙二酸得到 2, 3-二甲氧基肉桂酸^[4]，产率 98%。



乙醛和丙二酸作用得到 60% 产率的丁烯酸^[5]。



改进多布额尔醇醛缩合作用，是用醛类[如胡椒醛(3, 4-亚甲二氧基苯甲醛)，对甲氧基苯甲醛及肉桂醛]与丙二酰氯的亚甲基缩合，然后用湿的醚处理反应混合物，得不饱和酸(I)(II)和(III)^[6]。



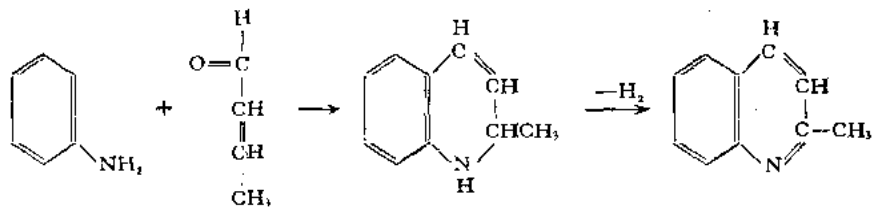
用这种方法比用常规的多布额尔操作手续能更迅速地形成 α, β -不饱和酸。例如由肉桂醛及丙二酰氯反应，用 25 分钟得 47% 产率的不饱和酸(III)^[6]，而由肉桂醛与丙二酸作用时得到同样产率的不饱和酸(III)则需要 7--9 小时。

参 考 文 献

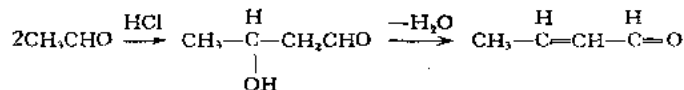
- [1] O. Doebner, *Ber.*, **33**, 2140(1900); **35**, 1137(1902).
 [2] J. R. Johnson, *Org. Reactions*, **1**, 226, 233(1942).
 [3] *Org. Syn.*, **III**, 425(1955).
 [4] *Org. Syn.*, **31**, 35(1951).
 [5] Von Auwers, K., et al., *Ann.*, **432**, 46(1923).
 [6] S. J. Davis, J. A. Elhidge, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3550.

220 多布额尔-米勒尔 (Doebner-Miller) 喹啉合成

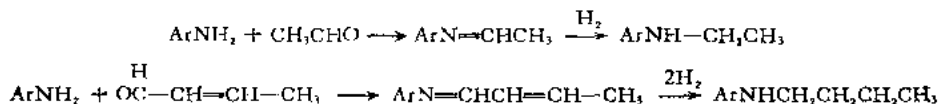
芳香胺类和不饱和醛类或酮类在浓盐酸或氯化锌存在条件下发生反应生成二氢喹啉，再脱氢得喹啉衍生物，这个反应称为多布额尔-米勒尔喹啉合成^[1-3]。



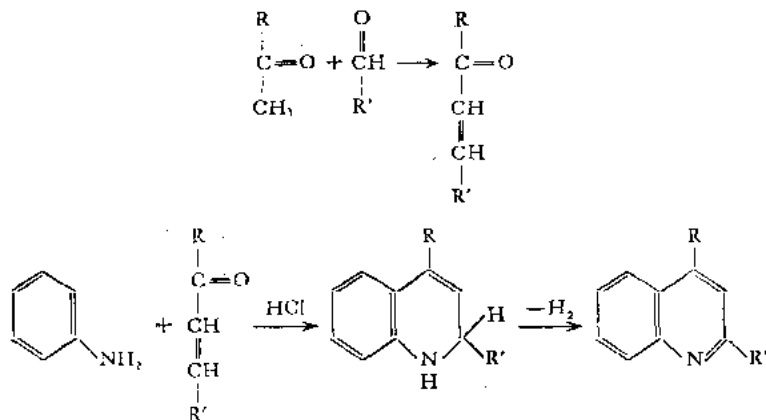
不饱和醛类是由相应的两分子醛在反应过程中首先缩合得到羟基醛,再失水得不饱和醛。



生成的不饱和醛和芳香胺加成后再环化得二氢喹啉,最后二氢喹啉脱氢得喹啉衍生物,在这个反应中不需要另外加入氧化剂来脱氢,芳香胺和醛类或不饱和醛缩合得到的希夫碱可用作此反应的脱氢剂,因此在反应产物中总分离出烷基芳香胺。



如果用甲基酮代替第二分子醛,则得到2,4-二取代喹啉。此外用甲基乙烯基酮和苯胺作用得到4-甲基喹啉^[4]。



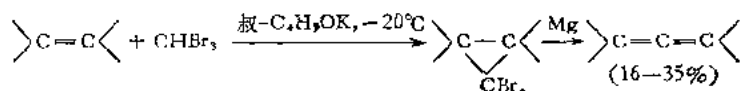
多布额尔-米勒尔喹啉合成应用范围极为普遍,可用来合成各种喹啉衍生物,是合成喹啉的很有用的方法。

参 考 文 献

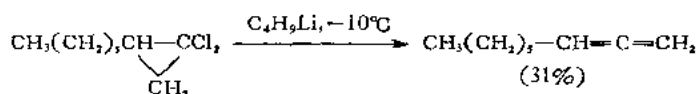
- [1] O. Doebner, W. Miller, *Ber.*, 14, 2812(1881).
- [2] O. Doebner, W. Miller, *Ber.*, 16, 2464, 1664(1883).
- [3] O. Doebner, W. Miller, *Ber.*, 17, 1712(1884).
- [4] K. N. Campbell, I. J. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 86(1945).
- [5] F. W. Bergström, *Chem. Rev.*, 35, 153(1944).
- [6] R. C. Eldrefield, *Heterocyclic Compounds*, 4, 10(1952).
- [7] E. Roberts, E. E. Turnor, *J. Chem. Soc.*, 1927, 1832.
- [8] C. Boyer, *Ber.*, 20, 1767(1887); *J. Prakt. Chem.*, 33, 393, 423(1886).

221 多林 (Doering) 丙二烯合成^[1,2]

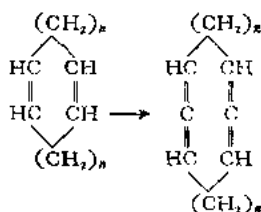
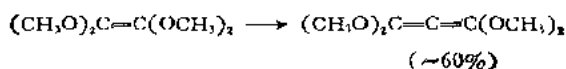
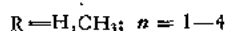
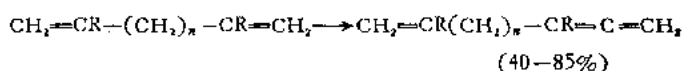
烯类和二溴卡宾(由溴仿得到)作用形成偕二溴环丙烷,用镁处理形成的偕二溴环丙烷则发生裂解得到丙二烯烃。



用甲基锂或丁基锂代替镁使偕二溴环丙烷发生裂解时,在大多数情况中丙二烯的产率大大的提高,丁基锂更易起反应,甚至二氯环丙烷都能发生裂解作用。

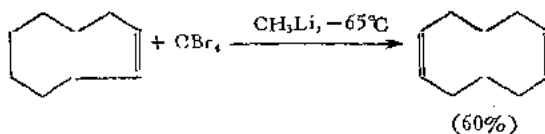


各种非环和环状烯类及二烯都能发生此反应,例如:



这个方法的优点是反应条件温和,不发生异构化作用。

昂查 (Untch) 改良法^[3]是用 CBr_4 和甲基锂的混合物与烯类作用,丙二烯的产率比用 CHBr_3 和丁基锂增加两倍,环烯和 CBr_4 及甲基锂的反应亦称为昂查环的扩大。



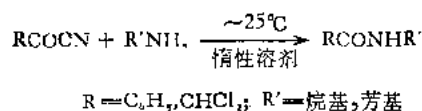
昂查改良法是将原来的两个反应合并为一步,使操作简化。

参 考 文 献

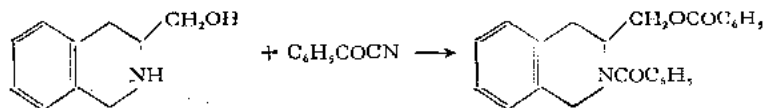
- [1] W. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6162(1954).
 [2] W. E. Doering, P. M. La Flamme, *Tetrahedron*, **2**, 75(1958).
 [3] K. G. Untch, D. J. Martin, N. T. Castellucci, *J. Org. Chem.*, **30**, 3572(1965).

222 多诺-泰伊德尔 (Dornow-Theidel) 胺类酰基化作用^[1,2]

胺类和 α -酮腈作用发生酰基化作用,形成羧酸的酰胺。



二级胺类亦能发生酰基化作用，氨基醇甚至在过量 α -酮腈存在下只是在氮上发生反应，有一些例外，例如：



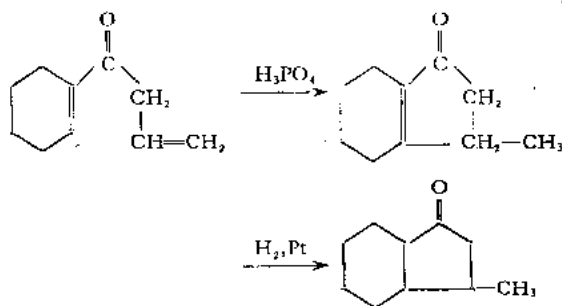
这个方法的优点是在水、酸和碱介质中不稳定的胺类发生酰基化的可能性。

参 考 文 献

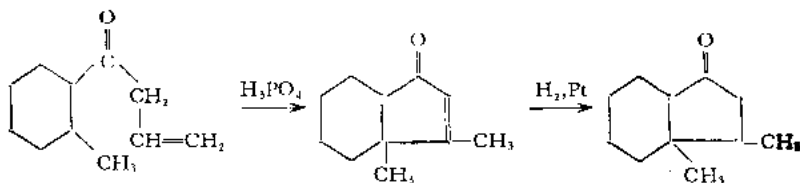
- [1] A. Dornow, H. Theidel, *Angew. Chem.*, **66**, 605(1954); *Chem. Ber.*, **88**, 1267(1955).
 [2] J. Thesing, D. Witzel, A. Brehm, *Angew. Chem.*, **68**, 425(1956).

223 那杂罗夫 (Назаров) 茛满酮合成

烯丙基乙基甲酮在中等强度的无机酸作用下发生环化生成取代茛满酮。例如用磷酸及甲酸处理烯丙基环己烯基甲酮得到 4, 5, 6, 7-四氢化-3-甲基茛满酮，经催化氢化得 1-甲基六氢化茛满酮^[1]。



由烯丙基-2-甲基- Δ^1 -环己烯基甲酮用类似的方法合成了 1, 8-二甲基六氢化茛满酮^[2]。



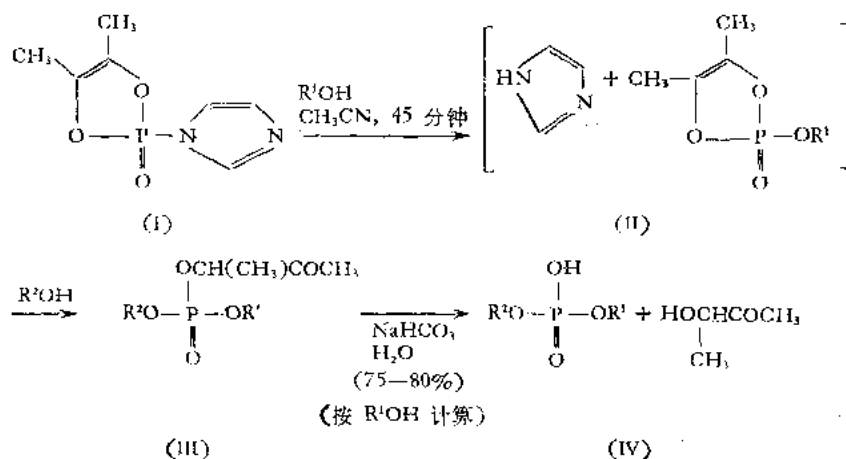
参 考 文 献

- [1] И.Н. Назаров, *ИЗВ. АН СССР ОХН*, **1946**, 633—646; **1947**, 205—212.
 [2] И.Н. Назаров, *ЖОХ*, **20**, 1431, 2009, 2021, 2073 (1950).

224 阮米尔兹 (Ramirez) 不对称磷酸二酯合成^[1,2]

最近提出一种关于不对称磷酸二酯 ($R^2O-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-OR^1$) 的高产率的一瓶煮合成方法 (one-flash synthesis).

这个方法是利用 N-(1,2-二甲基次乙氧基磷酰基) 咪唑 [N-(1,2-Dimethylethylene dioxiphoxphoryl) imidazole] (I) 与醇 (R^1OH) 在室温反应 45 分钟, 然后加入另一种醇 (R^2OH), 经过一定时间形成化合物 (III), (III) 进一步水解得到磷酸二酯 (IV). 在反应过程中形成的咪唑为 R^1OH 和 R^2OH 两种醇反应时的催化剂.



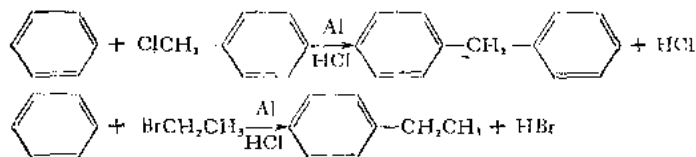
参 考 文 献

- [1] F. Ramirez, H. Okazaki and J. F. Marecek, *Synthesis*, 1975, 637.
[2] F. Ramirez, J. F. Marecek and H. Okazaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 7181 (1975).

225 阮得采汪斯基 (Radziewanowski)

烷基化作用和芳基化作用^[1-4]

芳香族有机化合物和卤代烷或芳基卤化物在铝屑及盐酸存在条件下作用, 分别发生烷基化作用或芳基化作用. 这个方法曾用于二苯基甲烷, 乙基苯和异丙基苯的制备. 这个反应亦可采用铝屑和氯化汞.



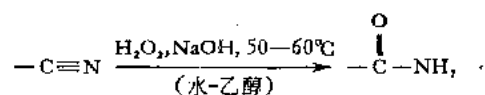
参 考 文 献

- [1] C. Radziewanowski, *Ber.*, 28, 1135 (1895).

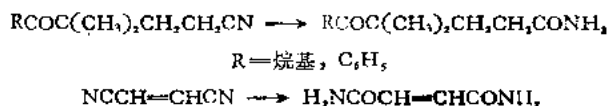
- [2] W. Gulewitsch, *Ber.*, **37**, 1560(1904).
 [3] J. N. Ray, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1335(1920).
 [4] B. N. Dolgow, *C. A.*, **45**, 566, 3346(1951).

226 阮得采色斯基 (Radziszewski) 酰胺合成^[1-4]

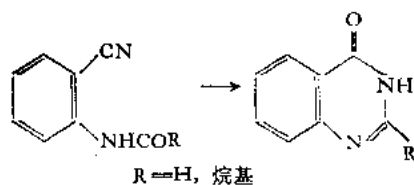
腈类在碱性介质中与过氧化氢作用得到酰胺。



各种脂肪族和芳香族腈类能发生此反应。脂肪族酰胺的产率一般为 50—60%，而芳香族酰胺的产率一般为 80—90%。在腈类分子中存在其它官能团和重键不妨碍反应的进行，例如：



在某些情况下同时发生环化作用，例如：

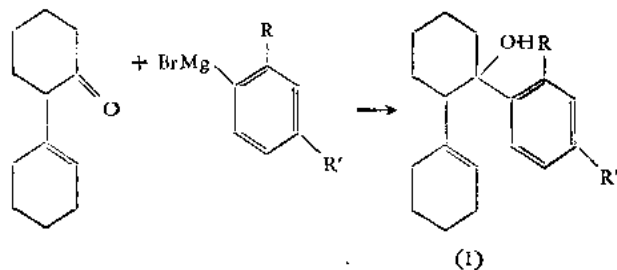


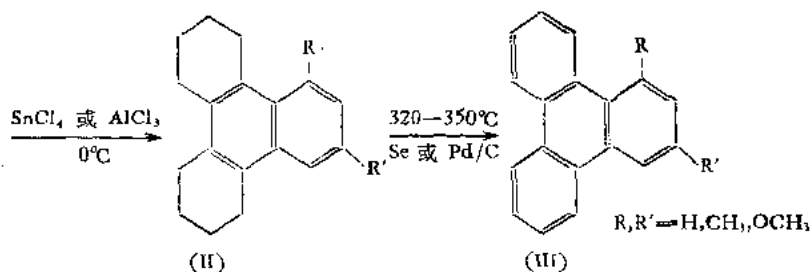
参 考 文 献

- [1] B. Radziszewski, *Ber.*, **18**, 355 (1885).
 [2] I.Z. Siemion, *Wiadom. Chem.*, **19**, (4), 275 (1965).
 [3] Ю.А. Жданов, Ю.Е. Алексеев, Х.А. Курданов, *ЖОХ*, **42**, 481(1972).
 [4] Т.А. Фаворская, Б.Н. Самусик, *Ж. орг. хим.*, **3**, 219(1967).

227 阮普森 (Rapson) 三亚苯合成^[1-3]

2-环己烯基环己酮与芳基镁化卤缩合首先形成化合物 (I)，化合物 (I) 再用氯化锡或 AlCl_3 处理则发生环化作用得到八氢化三亚苯 (octahydrotriphenylene) (II)，八氢化三亚苯 (II) 经脱氢作用得到三亚苯 (III)。





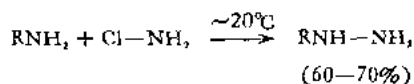
当环化反应阶段应用混合催化剂 $CaO + Al_2O_3 + ThO_2$ 时, 得到最好的结果, 产率 $\sim 30\%$, 当 R 和 R' 都为 CH_3 时, 反应的产率低(2—3%)。

参 考 文 献

- [1] W. S. Rapson, *J. Chem. Soc.*, 1941, 15.
- [2] C. C. Barker, R. G. Emmerson and J. D. Periam, *J. Chem. Soc.*, 1955, 4482.
- [3] C. M. Buess, D. D. Lawson, *Chem. Rev.*, 60, 315(1960).

228 阮斯柴格 (Raschig) N-取代肼合成^[1-3]

氯胺和无水一级胺作用得到 N-取代肼。



R = 烷基, $CH_2CH=CH_2$, C_6H_5 , OH , C_2H_5 , NH_2 , 环己基, 吗啉

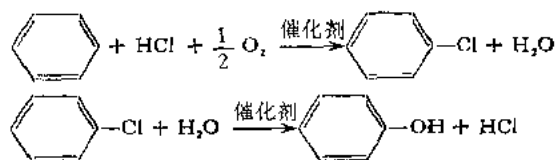
RNH_2 和 NH_2Cl 的比例为 8:1, 反应在明胶存在下进行, 明胶是为了将存在于反应体系中的金属去活化。二级胺类能发生类似的反应得到 R_2NNH_2 。

参 考 文 献

- [1] F. Raschig, *Ber.*, 40, 4587(1907).
- [2] L. F. Audrieth, R. A. Rowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 563(1956).
- [3] G. M. Omiethanski, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 3874(1956).

229 阮斯柴格 (Raschig) 酚合成^[1-4]

苯与氯化氢和氧在催化剂存在条件下作用转变为氯苯, 氯苯再用水蒸气催化水解为苯酚。反应在转化器中进行, 在水解过程中氯化氢再生。



苯与 HCl 反应的催化剂为活性 Al_2O_3 , $AlCl_3$, $Al_2(PO_4)_3$, Na_2CO_3 , $CaCO_3$, ZnO , SnO_2 , TiO_2 及 SiO_2 等。

氯苯水解的催化剂为 $Ca_3(PO_4)_2$, 活化的铜盐以及 Co, Ni, Ag 或 Pt 等。

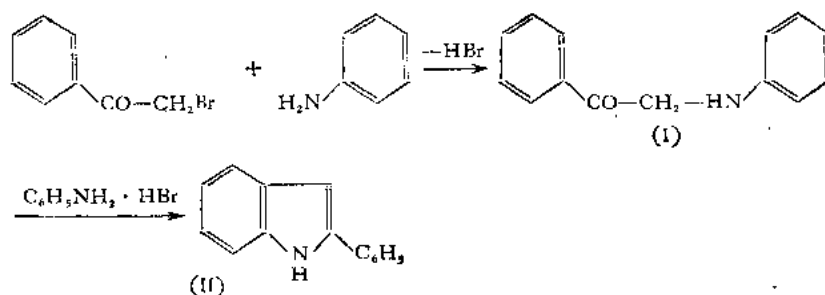
反应的副产物为多氯代苯。

参 考 文 献

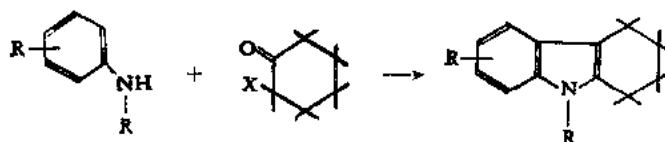
- [1] F. Raschig, French Patent, 698,341(1930); *Chem. Zentr.*, 1931, II, 1491.
 [2] W. Mathes, *Angew. Chem.*, **52**, 591(1939).
 [3] T. R. Olive, *Chem. Metallurg. Eng.*, Nov., 1940, 789.
 [4] W. T. Reichle, *J. Catal.*, **17**, 297(1970).

230 毕史勒 (Bischler) 吡啶合成^[1,2]

ω -卤代酮或 ω -羟基酮和过量的苯胺共热, 首先形成 α -芳基氨基酮 (I), (I) 进一步环化生成吡啶。例如 ω -溴代苯乙酮和过量苯胺共热得到 2-苯基吡啶 (II)。甲基苯胺, 乙基苯胺及二甲苯胺, 甲苯胺及萘胺可用来代替苯胺。这个合成的反应历程还不十分清楚, 例如不能由化合物 (I) 直接环化得到 2-苯基吡啶。



2-氯环己酮和芳香胺在溶剂(乙二醇-乙醚)中, 于碳酸钠及少量喹啉或吡啶存在下首先形成 2-芳基氨基环己酮, 并进一步环化得到四氢喹啉(9-氮杂蒈)^[3]。

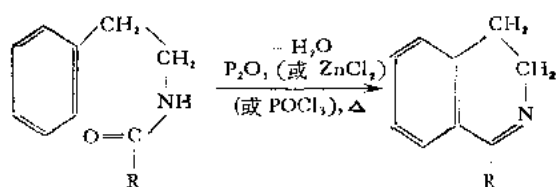


参 考 文 献

- [1] A. Bischler, et al., *Ber.*, **25**, 2860(1892); **26**, 1336(1893).
 [2] P. L. Julian, L. W. Meyer and H. C. Printy, in *Elderfield*, **3**, 22(1952).
 [3] V. E. Campaigne, R. Lake, *J. Org. Chem.*, **24**, 478(1959).

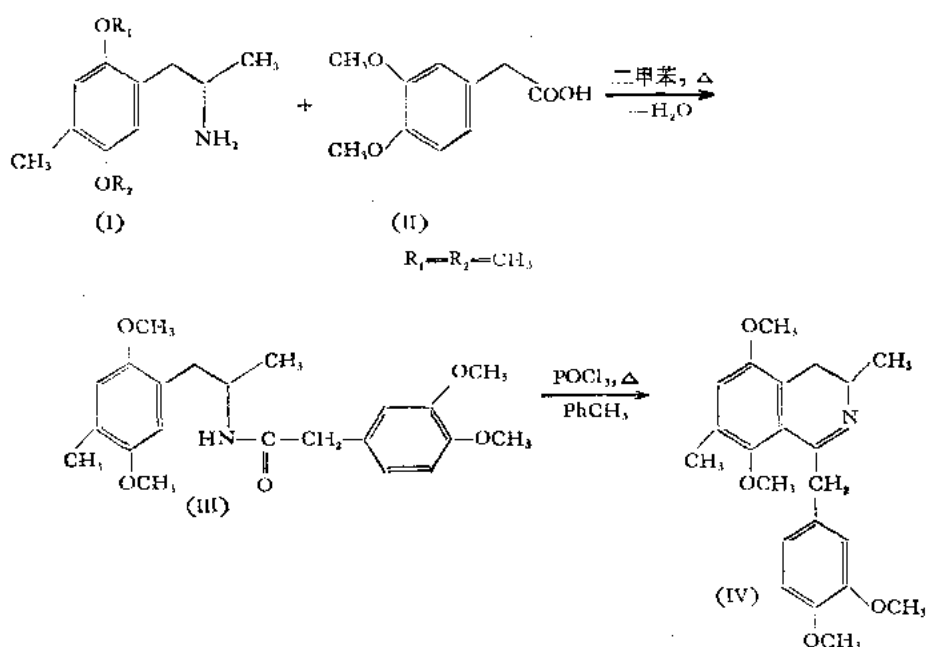
231 毕史勒-那皮拉斯开 (Bischler-Napieralski) 异喹啉环化反应

β -苯乙酰胺在高温下与五氧化二磷、无水氯化锌或磷酰氯 (POCl_3) 共热则发生脱水环化作用得到 3, 4-二氢异喹啉。这个反应称为毕史勒-那皮拉斯开异喹啉环化反应^[1-3]。

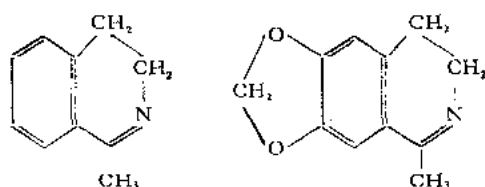


这个反应的缺点是产率低,后来有人改进了这个反应,使它成为更经常用于异喹啉合成的方法。

由胺类 (I) 和 3,4-二甲氧基苯基乙酸 (II) 在二甲苯中作用得到酰胺 (III)^[6], 酰胺 (III) 在回流甲苯中用磷酰氯处理则发生环化作用得到 3,4-二氢化异喹啉 (IV), 产率可达 56.6%^[7]。

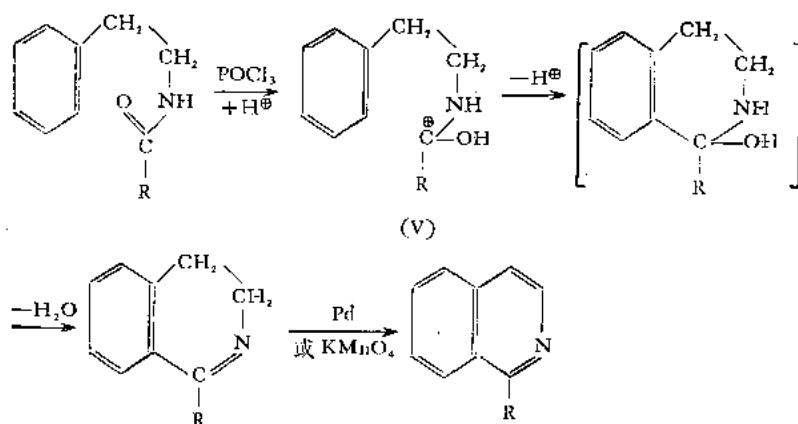


芳香核上若有排斥电子的原子团存在,有利于毕史勒-那皮拉斯开异喹啉环化反应。例如在相同反应条件下,1-甲基-6,7-亚甲二氧基-3,4-二氢异喹啉的产率比1-甲基-3,4-二氢异喹啉的产率高很多。

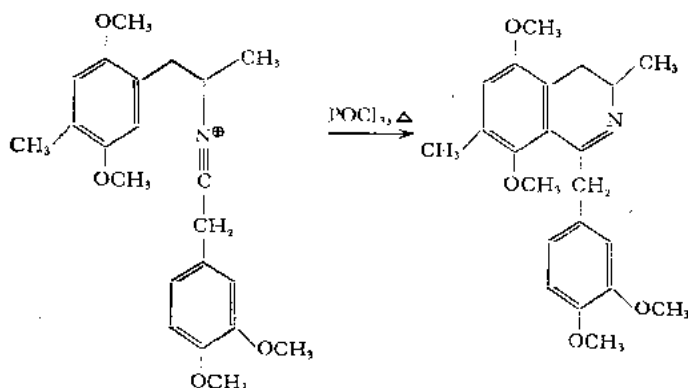


当芳香核上带有吸引电子的原子团时,例如苯乙胺的酰基衍生物,则不容易环化,间位定向团如硝基亦阻碍环化反应。

这个反应是在无水惰性溶剂(如氯仿、苯、甲苯、二甲苯、硝基苯或四氢萘)中进行。这个反应可能是碳正离子 (V) 发生分子内亲电进攻芳香核,因而环化得到 3,4-二氢异喹啉。



近年对于毕史勒-那皮拉斯开异喹啉环化反应的反应历程进行了研究,表明发生环化作用的中间体为腈基正离子 (nitrilium ion)^[6], 它经环化作用得到 3, 4-二氢异喹啉。



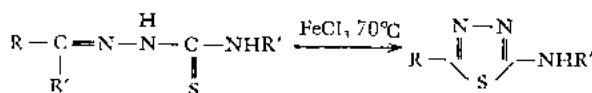
这个反应广泛用于生物碱的合成。

参 考 文 献

- [1] A. Bischler, B. Napieralski, *Ber.*, **26**, 1903(1893).
- [2] R. H. Manske, *Chem. Rev.*, **30**, 146(1942).
- [3] F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.*, **35**, 218(1944).
- [4] W. M. Whaley, *Org. Reactions*, **6**, 75—150(1951).
- [5] B. S. Thyagarajan, *Chem. Rev.* **54**, 1033(1954).
- [6] C. Reby, J. Gardent, *Bull. Soc. Chim. France*, **1972**, 1574.
- [7] J. Gal. et al., *J. Org. Chem.*, **39**, 418—421(1974).
- [8] G. Podor, J. Gal and B. A. Phillips, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **11**, 919(1972).

232 约格-艾尔 (Joung-Eyre) 噻二唑合成^[1,2]

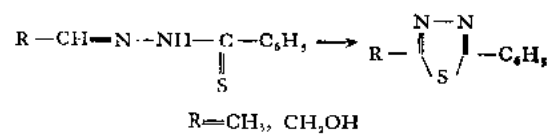
醛类的硫代缩氨基脲在三氯化铁作用下发生环化作用得到 1, 3, 4-噻二唑。



$\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3, \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p; \text{R}''=\text{H}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CHOHC}_6\text{H}_5, \text{COOH}$

糖类的硫代缩氨基脲亦能发生此反应。N-亚烷基硫代苯酰基脲发生类似的环化作

用形成 1, 3, 4-噻二唑。

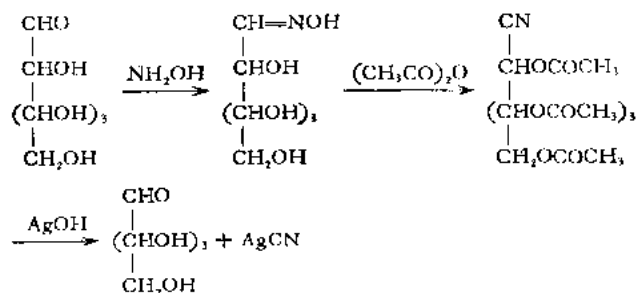


参 考 文 献

- [1] G. Joung, W. Eyre, *J. Chem. Soc.*, 79, 54(1901).
- [2] B. Holmberg, *Ark. Kemi.*, 9, 65(1955).

233 沃尔 (Wohl) 糖脎降解作用^[1-4]

醛糖首先和羟胺作用转变成脎,脎与乙酸酐共热则失水形成腈,同时乙酸酐将糖分子中的羟基乙酰基化。得到的乙酰基衍生物用硝酸银的氨溶液处理时,则将乙酰基水解掉



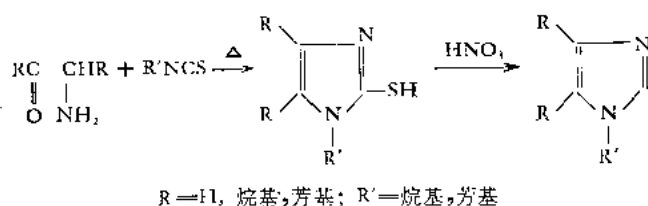
并消除一分子氰化氢得到低一级的醛糖。例如由葡萄糖得到阿拉伯糖。

参 考 文 献

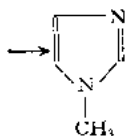
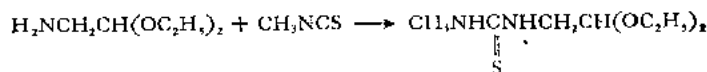
- [1] A. Wohl, *Ber.*, **26**, 730(1893); **30**, 3101(1897); **32**, 3666(1899).
 [2] H. S. Isbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1579(1949).
 [3] R. C. Hoekett, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1840(1950).
 [4] R. Allerton, W. G. Overend, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 35.

234 沃尔-马克瓦德 (Wohl-Marckwald) 咪唑的合成^[1,2]

α -氨基酮(或 α -氨基醛)和异硫氰酸酯的缩合产物,经氧化得到咪唑。



氨基缩醛能发生类似反应:



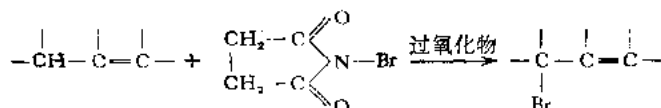
这个方法由于 α -氨基酮或醛不易得到,而受到限制。

参 考 文 献

- [1] A. Wohl, W. Marekwald, *Ber.*, **22**, 568, 1353(1889).
 [2] R. Burtles, F. L. Pyman and J. Roylance, *J. Chem. Soc.*, **1925**, 581.

235 沃尔-齐格勒 (Wohl-Ziegler) 烯丙溴化反应

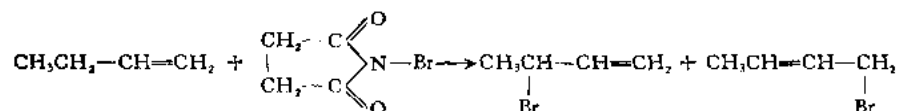
当烯烃化合物和 N-溴代丁二酰亚胺共热时, 烯丙基的氢被溴取代, 而烯烃双键不受



影响, 这个反应称为沃尔-齐格勒烯丙溴化反应^[1-4]。

其他 N-溴代胺如 N-溴代乙内酰脲和 N-溴代己内酰胺^[5] (N-bromocaprolactam), N-溴代叔丁胺^[6]等曾用作溴化剂。用任何试剂都需要引发剂, 一般用过氧化物, 有时用紫外光。

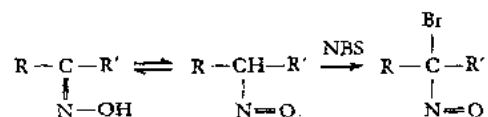
这个反应一般仅发生在烯丙位置, 并且产率好。如果烯丙游离基中间体是不对称的, 则能发生烯丙基迁移, 而得到两种可能产物的混合物, 例如:



当双键具有两个不同的 α -位置 (例如化合物 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 则第二级碳原子上的氢原子比第一级碳原子上的氢更容易被取代。关于烯丙的第三级氢原子的相对反应性能还不清楚, 虽然有许多取代反应发生在烯丙的第三级位置上。

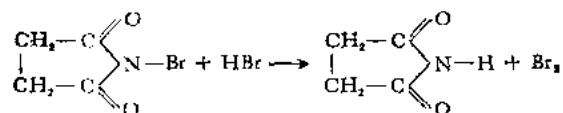
NBS* 亦为羰基和碳-碳叁键的 α -位置溴化反应的高专属性溴化试剂。当分子中同时有双键和叁键存在时, 则反应优先发生在叁键的 α -位^[7]。

肟亦能和 NBS 反应发生烯丙溴化作用, 在反应过程中肟互变异构为亚硝基化合物后再发生溴化作用。

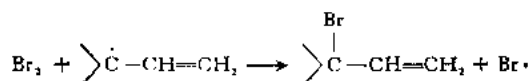
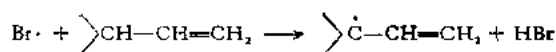


这个反应历程为游离基类型, 对游离基引发剂非常敏感, 微量引发剂即能使这个反应发生。后来的工作表明, 真正夺取氢原子的为溴原子。

N-溴代丁二酰亚胺提供低浓度的溴分子, 这个反应被少量的 $\text{Br}\cdot$ 所引发。



* NBS 为 N-溴代丁二酰亚胺的缩写。

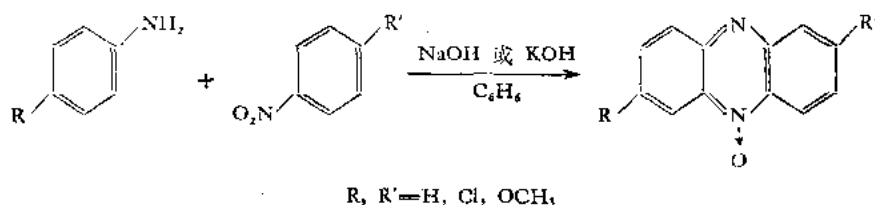


参 考 文 献

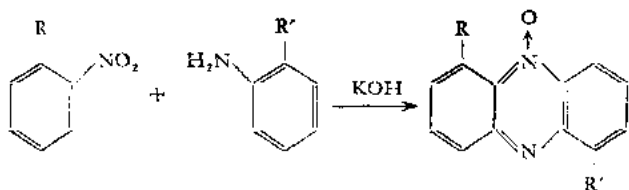
- [1] A. Wohl, *Ber.*, **52**, 51(1919); A. Wohl, K. Jaschinowski, *Ber.*, **54**, 476(1921).
 [2] K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann and E. Winkelmann, *Ann.*, **551**, 80(1942).
 [3] C. Djerassi, *Chem. Rev.*, **43**, 271—317(1948).
 [4] С. С. Новиков, В. В. Севостьянова, *Усп. химии*, **31**, 1417—1436 (1962), pp. 1423—1424.
 [5] B. Taub, J. B. Hino, *J. Org. Chem.*, **25**, 263(1960).
 [6] C. E. Boozer, J. W. Moncrief, *J. Org. Chem.*, **27**, 623(1962).
 [7] G. Peiffer, *Bull. Soc. Chim., France*, **1963**, 537.

236 沃尔-奥 (Wohl-Aue) 二氮蒽[吩嗪 (Phenazine)]的合成^[1-4]

对位取代的苯胺和对位取代的硝基苯在碱 (NaOH 或 KOH) 的作用下, 发生分子间的缩合作用得到 3, 8-二取代的二氮蒽的 N-氧化物。



邻位取代的苯胺和邻位取代的硝基苯发生分子间的缩合作用得到 1, 6-二取代二氮蒽。

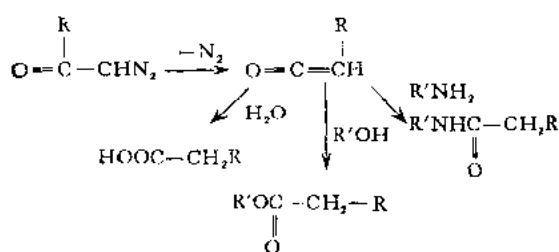


参 考 文 献

- [1] A. Wohl, W. Aue, *Ber.*, **34**, 2442(1901).
 [2] I. J. Pachter, M. C. Kloetzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4958(1951), **74**, 971, (1952).
 [3] I. Yoshioka, R. Ashikawa, *Pharm. Bull. (Tokyo)*, **5**, 81—83(1957); *C. A.*, **51**, 17933d(1957).
 [4] D. B. Paul, *Austr. J. Chem.*, **1972**(10), 2283—2288.

237 沃尔夫 (Wolff) 重氮酮重排为烯酮^[1-10]

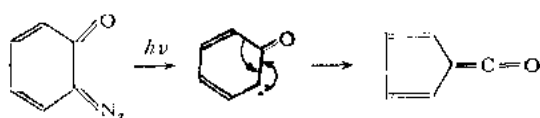
重氮酮在银、银盐或铜存在条件下, 或用光照射或热分解都消除氮分子而重排为烯酮, 生成的烯酮进一步与羟基或胺类化合物作用得到酯类或酰胺或游离羧酸。



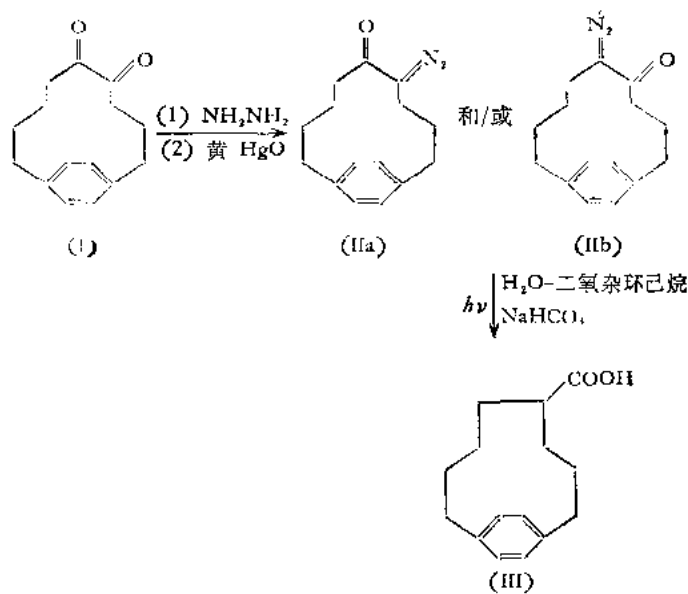
例如重氮苯乙酮用氧化银及氨的热醇溶液处理得到苯基乙酰苯胺^[2]。



这个重排反应所需的能量亦可由紫外光照射来提供，例如邻重氮酮在紫外光照射下的重排反应^[4]。

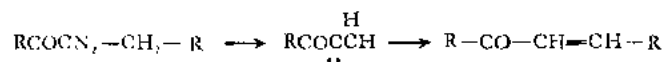


例如二酮(I)用肼处理转变为重氮酮(II)，重氮酮(II)用光照射得到环缩小的产物(III)^[11,12]。



如果和带有重氮基的碳原子邻近的碳原子上具有氢原子时(即—C(=O)—CN₂—CH₂—R

类型的化合物)，这个氢原子亦能迁移而生成 α, β -不饱和酮。



参 考 文 献

- [1] L. Wolff, *Ann.*, **394**, 25(1912).
- [2] W. E. Bachmann, W. S. Struve, *Org. Reactions*, **1**, 39(1942).
- [3] *Org. Syn.*, **I**, 41(1932).
- [4] O. Süs, *Ann.*, **556**, 65(1941).

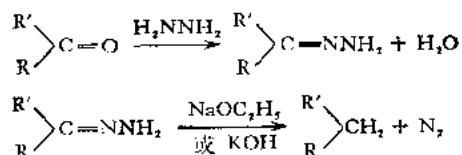
- [5] J. F. Lane, E. S. Wallis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1674, (1941); *J. Org. Chem.*, **6**, 443(1941).
 [6] L. Horner, et al., *Ann.*, **573**, 17(1951).
 [7] K. B. Wiberg, T. W. Hutton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1640(1956).
 [8] V. Franzen, *Ann.*, **602**, 199(1957).
 [9] P. Yates, J. Fugger, *Chem. & Ind.*, **1957**, 1511.
 [10] J. M. Coxon, B. Halton, *Organic Photochemistry*, Cambridge university Press, 189, 1974.
 [11] T. J. Walter, N. L. Allinger and M. G. Newton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 5652(1973).
 [12] N. L. Allinger, T. J. Walter and M. G. Newton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 4588(1974).

238 沃尔夫-吉日聂耳 (Wolff-Кижнер) 羰基还原为亚甲基反应^[4,5]

醛和酮的羰基的氧原子经过脞、缩氨脞等,在碱性催化剂存在下分解被氢取代的反应称为沃尔夫-吉日聂耳反应。

吉日聂耳^[1]于 1911 年发现把脞滴加到热催化剂 (KOH + Pt) 上得到相应的烃类。沃尔夫^[2]于 1912 年发现在封闭管中加热缩氨脞或脞,用乙醇钠作催化剂亦得到相应的烃类。

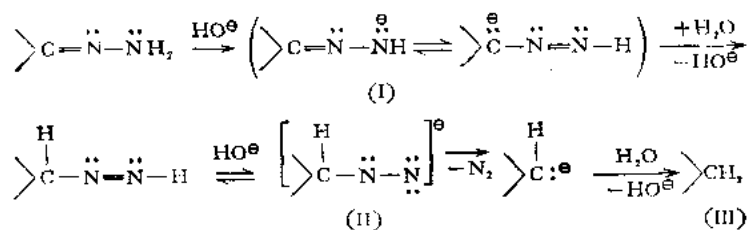
这些还原反应可用下列反应式表示:



这两个人提出的方法都有缺点,一个是需要铂作催化剂,另一个在封闭管中进行操作不方便,后来有很多人作了改进,但仍存在一些缺点,需要用 100% 的水合肼,应用大量溶剂和甲醇钠和加热的时间太长(70—100 小时或更长时间)。我国化学家黄鸣龙^[3]对此反应进行了改进,消除了上述的缺点,并大大简化了反应过程,应用范围更加广泛。其法是将醛或酮和 85% 水合肼及 3 当量氢氧化钾或氢氧化钠在高沸点溶剂如乙二醇、丙二醇-1,3 中回流加热,得到产率很高的烃。

这个反应在二甲亚砜中用叔丁醇钾作为碱性催化剂时可在室温条件下进行^[6,7]。

这个反应的历程可用形成不稳定的二亚胺 (diimide) 来解释,在碱催化剂的影响下引起质子的可逆加成和质子的消除形成偶氮化合物的负离子 (II),此负离子在高温下分裂出氮并加上质子而形成亚甲基化合物 (III)。



虽然克莱门森 (Clemmensen) 还原方法是还原醛类和酮类为相应的烃类很普通的方法,但它不适用于对酸敏感的化合物,例如吡咯和呋喃衍生物;也不适用于难溶解的高分子化合物。而沃尔夫-吉日聂耳反应对上述化合物一般能适用。

近年来有人利用薄层进行沃尔夫-吉日聂耳还原反应,其法是将羰基化合物和乙醇、水合肼(95%)及乙二醇置于保干器中,将薄板放入后在150℃烘箱中加热2小时,还原产物的产率极低,大部分酮未反应^[8]。

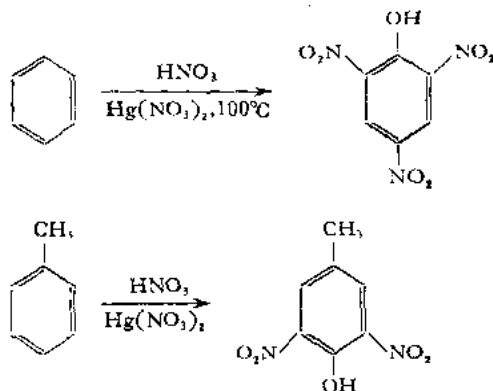
参 考 文 献

- [1] Н. Кижнер, *ЖРФХО*, **43**, 582 (1911), *C.A.* **6**, 347 (1912).
 [2] L. Wolff, *Ann.*, **394**, 86(1912).
 [3] 黄鸣龙, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2487(1946).
 [4] D. Todd, *Org. Reactions*, **4**, 378(1948)
 [5] 有机化合物的反应及其研究方法,第一册,科学出版社,1,1951.
 [6] D. J. Cram, M. R. V. Sahyuni and G. B. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1734(1962).
 [7] M. F. Grundon, H. B. Henbest and M. D. Scott, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1855.
 [8] A. M. Osman, M. El-Garby, Younes and F. M. Ata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **47**, 2056—2058 (1974).

239 沃尔夫斯廷-包特尔斯 (Wolfenstein-Böters)

苯的羟基硝化作用^[1-3]

苯用硝酸及硝酸汞催化剂处理得到苦味酸,其它芳香化合物亦能发生同时的氧化作用及硝化作用而得到硝基酚类。例如甲苯及萘能发生羟基硝化作用。



汞催化剂价格高,在工业上可重复使用。

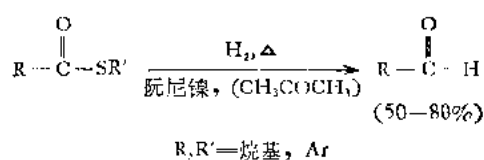
参 考 文 献

- [1] O. Böters, R. Wolfenstein, U. S. Patent, 923,761(1909); *C. A.*, **3**, 2227(1909); *Ber.*, **46**, 586 (1913).
 [2] M. Carmack, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 785(1947).
 [3] E. E. Aristoff, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1281(1948).

240 沃尔夫罗姆-卡拉比昂 (Wolfrom-Karabinos)

由巯酸酯类合成醛类^[1-5]

巯酸酯 (thiol ester) 在阮尼镍存在下发生还原去硫作用得到醛类。



仅当所用催化剂在丙酮中煮沸部分去活化的情况下才能生成醛(催化剂与羧酸酯的比例为 10:1)。采用标准阮尼镍并增加催化剂与羧酸酯的比例到 20:1, 则形成相应的醇类。

羧酸酯是利用硫醇与酰氯在吡啶存在下形成。所以通过这个方法能将羧酸经羧酸酯转变为醛类。

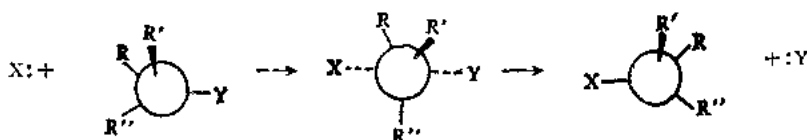
利用这个方法由相应的羧酸酯合成了丙醛、苯甲醛和醛-D-核糖^[1]等。

参 考 文 献

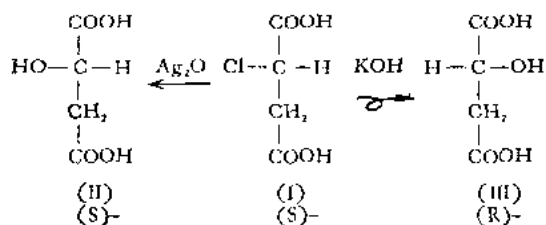
- [1] M. L. Wolfrom, J. V. Karabinos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 724, 1455(1946).
- [2] G. B. Spero, A. V. McIntosh and R. H. Levin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1907(1948).
- [3] A. V. McIntosh, E. M. Meinzer and R. H. Levin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2955(1948).
- [4] A. V. McIntosh, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3317(1949).
- [5] E. Mossetig, *Org. Reactions*, **8**, 229—230(1954).

241 沃尔登 (Walden) 构型反转^[1,2]

和手性中心直接相连的一个原子或原子团(Y)被另一个原子或原子团(X)取代时, 在某些反应中手性中心的构型发生转变, 得到它的对映异构体。即由 R 变为 S 或由 S 变为 R。这种现象称为沃尔登构型反转^[1,2]。



例如用湿的氧化银处理左旋氯代丁二酸(I)时得到左旋苹果酸(II), 构型没发生反转, 而用氢氧化钾处理左旋氯代丁二酸时则得到右旋苹果酸(III)伴随着构型的反转。



和手性中心直接相连的一个取代基被取代时是否发生构型反转决定于试剂的性质和反应条件, 例如溶剂等。

饱和碳原子上的 S_N2 取代反应总是伴随着构型的反转, 换句话说, 完全的沃尔登构型反转也可以视为 S_N2 取代反应的标志。

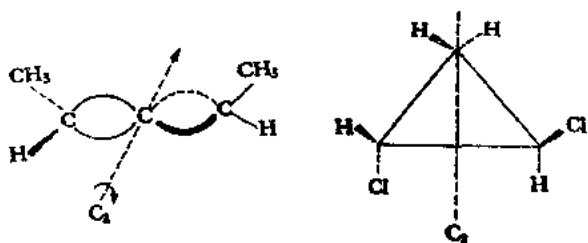
符号 \rightarrow 表示这个反应发生沃尔登构型转化。

参 考 文 献

- [1] P. Walden, *Ber.*, **28**, 1287, 2766(1895); **29**, 133(1896); **30**, 2795, 3146(1897); **32**, 1833, 1855 (1899).
 [2] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 2d ed., McGraw-Hill Book Company 267—268, 1977.

手性与顺序规则^[1-4]

光学活性物质的基本条件为实物和它的镜像不同,过去习惯上把这种条件称为不对称,但这个术语不够严格,因为有些化合物的分子虽然和其镜像不同,但仍有旋转对称轴,例如丙二烯类化合物和环丙烷衍生物等具有二重对称轴,因而提出手性概念。



手 性

实物和它的镜像不同的性质称为手性 (chirality), 某实物如具有给定的构型或构象的分子, 当它和其镜像不相同, 称为手性的 (chiral); 当它和其镜像相同时, 则称为非手性的 (achiral)。

手性等于左右手的关系, 这个名词是由希腊语 *χερς* (手) 衍生来的。所有手性的分子都是具有光学活性的化合物, 同时所有光学活性化合物的分子都是手性的, 手性和光学活性间的对应关系为 1:1。

手性的分子有两种对映异构体存在, 这两种形式如何区别并加以标记, 过去用相对构型, 然而 D 和 L (或 α , β) 符号不能用于所有化学中遇到的光学活性问题, 因为这些方法需要把一个化合物转变为另一个化合物, 直到构型已知的化合物为止。在某些情况中这些转变是困难的, 或根本没有一般可利用的转变方法, 这就提出一种要求, 希望有一种方法确定构型而不需依赖于某一相对标准, 因此才提出手性和顺序规则, 并作为国际化学命名规则的一部分^[1]。

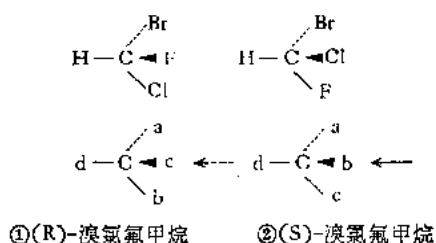
顺 序 规 则

利用顺序规则能很简单而迅速地确定某一手性因素的构型的类型, 下面作一扼要的介绍。

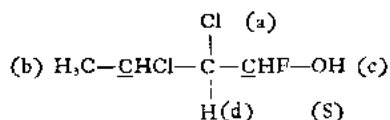
第一步注意一个模型中它所含的每个手性因素的性质和位置。手性因素共有三种类型, 即手性中心、手性轴和手性平面。手性中心为最常遇到的一种形式, 我们重点介绍这种手性因素。可用不对称碳原子的配位体的四面体排列为例, 这四个配位体为完全不同的原子或原子团, 并按四面体排列, 例如 CHFClBr , 四个配位体的排列先后次序是用顺序规则来排列的。配位体的排列顺序是按照原子序数的减少的顺序排列。在上述情况中:



则这个化合物将有两种形式(对映异构体):



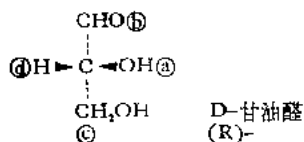
顺序规则规定从原子序数最小的配位体④的对面观察模型,由②到③到①的顺序为顺时针方向的标记为“R”(拉丁字 *rectus* 右)①式;为逆时针顺序的记为“S”(拉丁字 *Sinister* 左)②式。



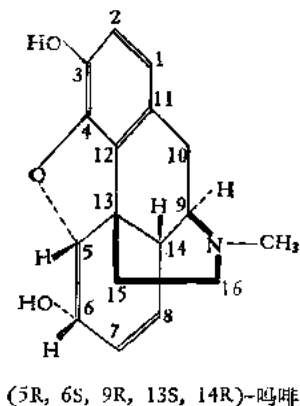
对于这样一个化合物立即建立的优先顺序为: ③Cl > (b, c)CC > ④H, 然后再决定两个C的顺序, 首先按优先顺序排列连于它们上边的原子, 得 CC(Cl, C, H) (位于左边) 和 C(F, O, H) (位于右边), 然后比较一组中的最优原子(即 Cl) 和另外一组中最优原子 (F), 得 Cl > F, 所以此式中的顺序为 ③Cl > C(Cl, C, H) > C(F, O, H) > ④H, 手性符号为 S。从而可由三度空间模型决定手性的符号。

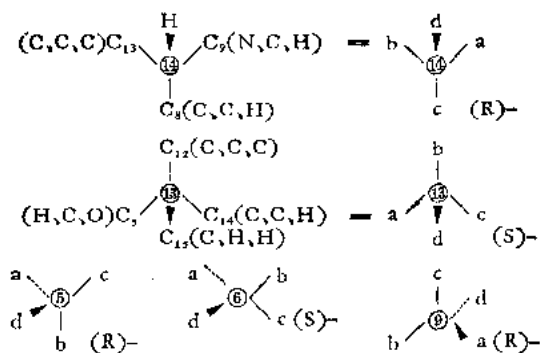
为了防止关于键的本性在理论上的争论, 采用了简单的经典形式, 双键和叁键分别分为两个或三个键, 例如原子团 >C=O 处理为 $\text{>C}-\text{O}$ 此处 (O) 和 (C) 在双键的另外一端重复

表示。 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 处理为 $\text{-C}-\text{N}$ 在甘油醛中, -CHO 原子团可处理为 C(O, O, H), 比 CH_2OH 原子团 C(O, H, H) 优先考虑。

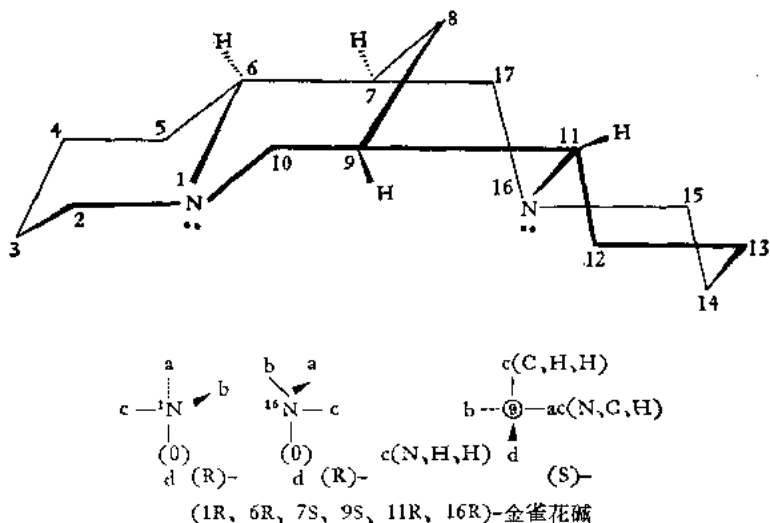


环状化合物的处理方法和分支链一样, 只用此简单的程序就能处理复杂的结构。例如天然产物吗啡的结构式的分析。





如果原子价键数不是4,可加上原子序数为零的“假想原子”使之成为4,假想原子的顺序排在最后,关于此点有很多用途.例如在 α -异金雀花碱中,可把氮原子的未共享电子对视为假想原子.

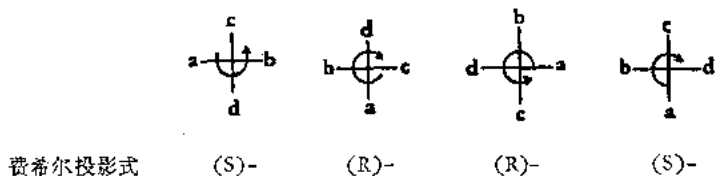


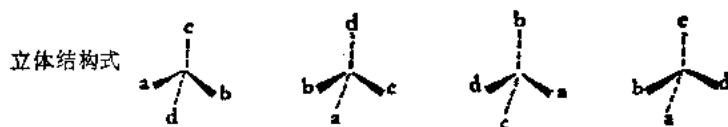
当指定亚砷类化合物的手性符号时同样可应用假想原子.

在化合物命名时,R和S的符号和它的定位编号连在一起置于括号里,通常放在名称前边.

由上述的一些例子可以看出利用顺序规则可简单而迅速地确定手性的符号,但需要三度空间模型.下边介绍一种由费希尔(Fischer)投影式直接确定手性的构型的方法.根据这个方法不需要写出立体结构式,较为简单.

例如和手性中心相连的四个原子或原子团用a、b、c、d表示,在费希尔投影式中若d位于竖向位置(不管在上或下),当由a到b到c的顺序为顺时针方向时,则为(R)-构型;若为逆时针方向时,则为(S)-构型.如果d位于横向位置时(不管在左或右),当由a到b到c为顺时针方向时,则为(S)-构型;反之则为(R)-构型.





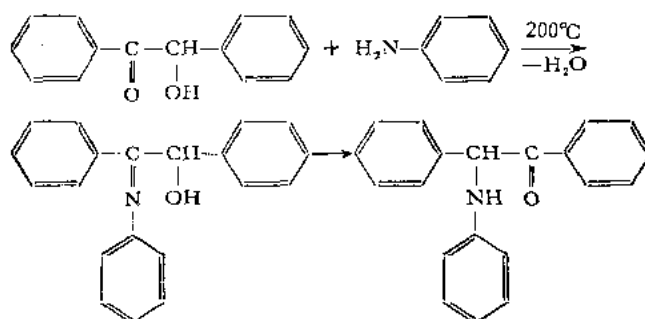
应当指出这个方法适用于手性中心和手性轴,但不适用于手性平面。

参 考 文 献

- [1] *Pure and Appl. Chem.*, 45(1), 13—30(1976).
- [2] C. K. Ingold, et al., *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, 5, 385(1966).
- [3] R. S. Cahn, *J. Chem. Educ.*, 41, 116(1964).
- [4] R. S. Cahn, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc., (London)*, 612(1951).

242 沃伊特 (Voigt) 安息香氨基化作用^[1-6]

芳香胺和安息香共热则缩合得到脱氧氨基安息香。如果用五氧化二磷或盐酸作催化剂时,则脂肪族胺类亦能发生这个反应。这个氨基化作用可能经过安息香的缩苯胺,它再重排为苯胺基苯甲基苯基甲酮。

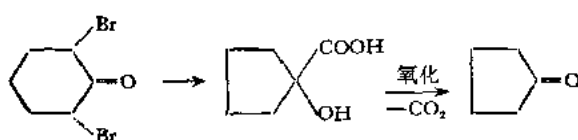


参 考 文 献

- [1] K. Voigt, *J. Prakt. Chem.*, 34, 1(1886).
- [2] P. L. Julian, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1203(1945).
- [3] R. E. Lutz, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 2016(1948).
- [4] R. M. Cowper, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1940, 347.
- [5] J. Iwao, et al., *J. Pharmac. Soc., Japan*, 74, 551(1954).
- [6] L. A. Kaye, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 746(1953).

243 沃利赫 (Wallach) 环缩小^[1]

二溴代环己酮用碱处理时,则消除两个卤原子,同时重排为五员环衍生物,1-羟基环戊烷-1-羧酸常常以中间体生成,它用 PbO_2 氧化时,容易脱羧转变为环戊酮。

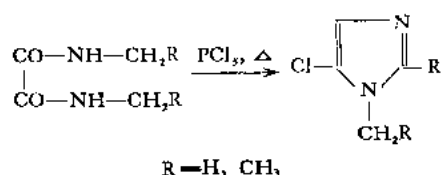


参 考 文 献

- [1] O. Wallach, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl., Fachgr. III.* 1915, 244; *Chem. Zentr.*, 1916, I, 365; *Ann.* 414, 296(1918).

244 沃利赫 (Wallach) 咪唑合成^[1,2]

草酸的 N, N'-二烷基酰胺用五氯化磷处理, 在氯化作用的同时发生环化作用, 形成 5-氯代咪唑^[3].



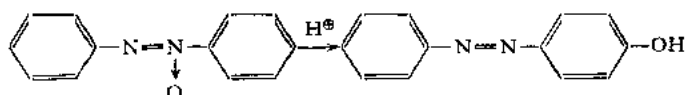
如果烷基 (R) 含有两个以上的碳原子时, 则不发生环化作用或环化作用的产率极低。亦可用五溴化磷代替五氯化磷。

参 考 文 献

- [1] O. Wallach, *Ann.*, 184, 33(1876).
 [2] K. Hofmann, *Imidazole and its derivatives*, Pt. 1, New York-London, 119, 1953.
 [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 5, 213(1957).

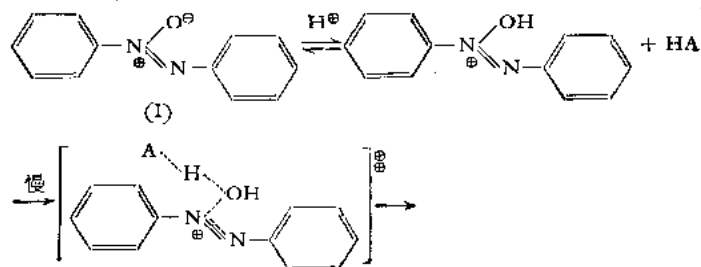
245 沃利赫 (Wallach) 氧化偶氮苯重排

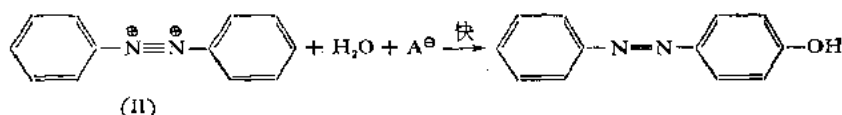
氧化偶氮化合物用酸(浓硫酸)处理时, 重排为对羟基偶氮化合物, 有时为邻羟基异构体。这个反应称为沃利赫氧化偶氮苯重排^[1,2,8-10]。



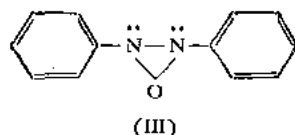
当氧化偶氮苯与乙酸酐在 200℃ 共热时, 则主要产物为邻羟基偶氮苯。

关于沃利赫重排最少提出了三种不同的反应历程^[11-13,15]。由同位素取代作用的研究证明: (1) 产物的 OH 原子团是由溶剂得来的; (2) OH 原子团出现在任一对位; (3) 在反应条件下未反应的化合物 (I) 不发生氧的交换或迁移到其它氮原子上。下述反应历程^[13] (一般酸催化) 符合上述要求。形成的双正离子中间体(II), 然后此双正离子(II)受到 H₂O 或 HSO₄⁻ 的亲核进攻得到对羟基偶氮苯。

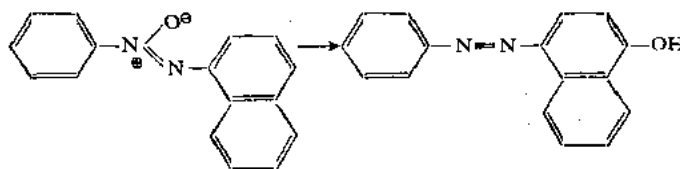




当用 N—O 键中的氮为 ^{15}N 的氧化偶氮苯进行重排反应时, 得到的产物中两个氮的 ^{15}N 相等^[3,4], 表明中间体为对称的, 即为双正离子中间体 (II)^[5,6,11]. 但亦有人认为此对称中间体为环状的 (III)^[3,4], 同时也有实验证明^[7]. 动力学的研究表明氧化偶氮苯在它发生反应之前先二质子化^[11,15].



这个反应推广到含萘基的氧化偶氮化合物^[14]. 例如:

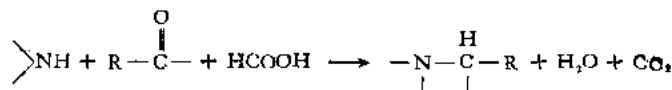


参 考 文 献

- [1] O. Wallach, L. Belli, *Ber.*, **13**, 525(1880).
- [2] H. E. Bigelow, *Chem. Rev.*, **9**, 139(1931).
- [3] M. M. Shemyakin, V. I. Maiminā and B. K. Vaichunaite, *Chem. Ind.*, (London), **1958**, 755.
- [4] L. C. Behr, E. C. Hendley, *J. Org. Chem.*, **31**, 2715(1966).
- [5] P. H. Gore, *Chem. Ind.*, (London), **1959**, 191.
- [6] E. Bunce, B. T. Lawton, *Can. J. Chem.*, **43**, 862(1965) (证明双正离子中间体的存在).
- [7] M. M. Shemyakin, V. I. Maiminā and Ts. E. Agadzhanyan, *Chem. Ind.*, (London), **1961**, 1223 (证明环状中间体的存在).
- [8] R. A. Cox, E. Bunce, in Patai, *The Chemistry of the Hydrazo Azo and Azoxy Groups*, Pt 2, John Wiley & Sons, Inc., New York 808—837, 1975.
- [9] E. Bunce, *Mechanisms of Molecular Migrations*, **1**, 61—119, 1968.
- [10] H. J. Shine, *Aromatic Rearrangements*, New York, 272—284, 1967.
- [11] C. S. Hahn, K. W. Lee and H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4975(1967).
- [12] D. Duffey, E. C. Hendley, *J. Org. Chem.*, **33**, 1918(1968).
- [13] E. Bunce, W. M. J. Strachan, *Can. J. Chem.*, **48**, 377(1970).
- [14] A. Dolenko, E. Bunce, *Can. J. Chem.*, **52**, 623(1974).
- [15] R. A. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 1059—1063(1974).

246 沃利赫 (Wallach) 胺烷基化作用^[1—5]

一级胺或二级胺可用醛或酮及甲酸处理, 则发生还原烷基化作用, 得到各种不同烷基化产物的混合物.



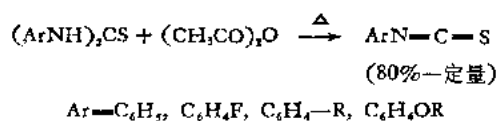
如果采用甲酸盐及无水酸, 则可用脂肪族醛及酮进行胺的还原烷基化. 在这种情况下这个反应在较低温度下发生并且进行得更均匀.

参 考 文 献

- [1] O. Wallach, *Ann.*, **343**, 54(1905).
 [2] E. Staple, E. C. Wagner, *J. Org. Chem.*, **14**, 559(1949).
 [3] P. A. S. Smith, A. J. MacDonald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1037(1950).
 [4] de Benneville, P. L. and J. H. Macartney, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3073(1950).
 [5] R. Baltzly, O. Kauder, *J. Org. Chem.*, **16**, 173(1951).

247 沃纳 (Werner) 芳基硫代异氰酸酯的合成^[1,2]

对称二芳基硫脲和乙酸酐作用得到芳基硫代异氰酸酯。



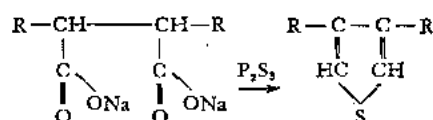
类似的方法可以得到二甲苯基硫代异氰酸酯。

参 考 文 献

- [1] E. A. Werner, *J. Chem. Soc.*, **59**, 396(1891).
 [2] N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong and N. H. Nam, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1573.

248 沃哈德-艾尔德曼 (Volhard-Erdmann) 噻吩合成^[1,2]

丁二酸的二钠盐和硫化磷共热,得到噻吩。这个方法可用来合成芳基及烷基噻吩,取代基位于3-位或3,4-位。产率约为25—50%。例如由一烷基取代丁二酸合成了3-甲基



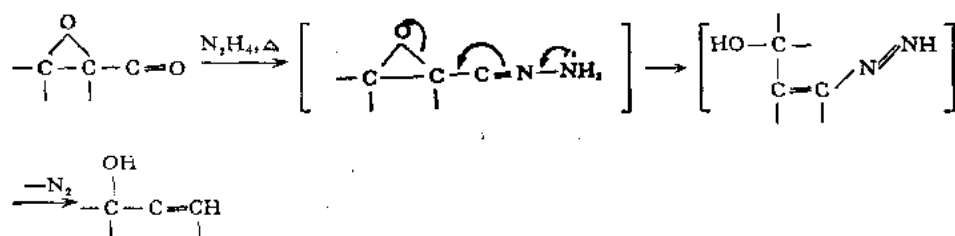
噻吩(30%)^[1,3], 3-乙基噻吩(40—50%), 3-异丙基噻吩(40%)^[4]等; 由二取代丁二酸盐合成了3,4-二甲基噻吩(43%)^[3]和3,4-二乙基噻吩(40%)。

参 考 文 献

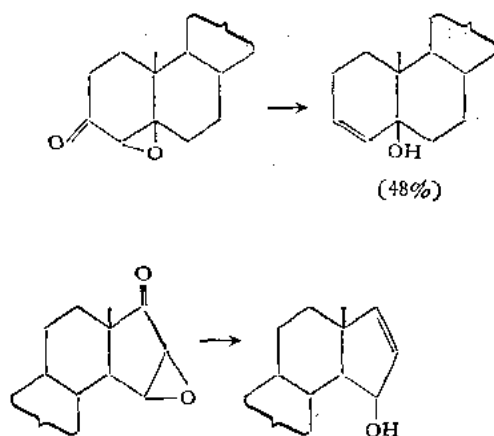
- [1] J. Volhard H. Erdmann, *Ber.*, **18**, 454(1885)
 [2] D. E. Wolf, K. Folkers, *Org. Reactions*, **6**, 410(1951).
 [3] R. P. Linstead, E. G. Noble and J. M. Wright, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 911.
 [4] H. Scheibler and M. Schmidt, *Ber.*, **54**, 139(1921).

249 沃顿 (Wharton) α, β -环氧基酮的还原

α, β -环氧基酮在醇溶液中用肼还原为丙烯醇类^[1-3]。



这个反应为立体专一性的，在反应过程中保持构型。这个方法广泛应用于甾类化学中，例如：

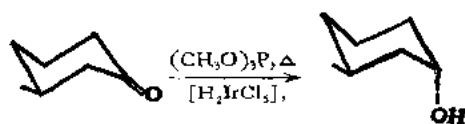


参 考 文 献

- [1] P. S. Wharton, D. H. Rohlen, *J. Org. Chem.*, **26**, 3615(1961).
 [2] C. Dierassi, D. H. Williams and B. Berkor, *J. Org. Chem.*, **27**, 2205(1962).
 [3] D. L. Coffen, D. G. Korzan, *J. Org. Chem.*, **36**, 390(1971).

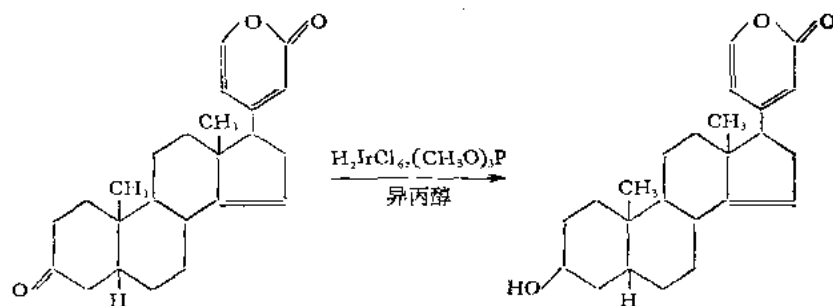
250 亨贝斯特 (Henbest) 还原作用^[1-4]

环酮类用异丙醇及三甲基亚磷酸酯及水的混合物在 H_2IrCl_3 或 IrCl_3 , K_2IrCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 等的存在下,还原为直立羟基。

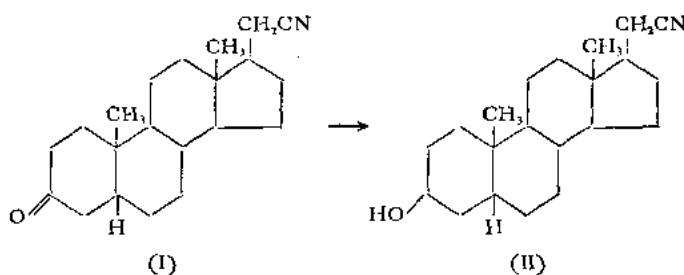


例如 3, 3, 5-三甲基环己酮及 3-叔丁基环己酮以及胆甾烷酮的还原。

5β -3 酮基甾类可用此法还原, 例如 14-脱水蟾蜍酮 (14-anhydrobufalone) 能用氯铱酸, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ 和异丙醇还原为脱水蟾蜍灵 (anhydrobufalin) (直立 3-OH), 产率 85%^[3]。



又例如酮 (I) 可用此法还原, 得直立 3β -醇 (II), 产率 73%^[4].



当这种还原方法应用于甾族化合物的还原时, 只有酮基处于 3-位的甾族化合物才能被还原, 而任何其他位置的酮基不能用此法还原。

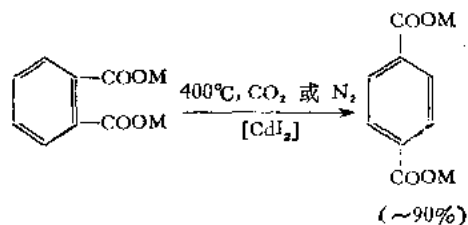
这个方法的优点为高立体选择性和醇类的产率非常高。

参 考 文 献

- [1] J. M. J. Haddad, H. B. Henbest and J. Husbands, *J. Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 361.
- [2] R. A. Brown, D. N. Kirk, *J. Chem. Soc.*, **1969**, e 1653.
- [3] W. Haede, W. Fritsch, K. Radscheit and U. Staehle, *Ann.*, **1973**(1), 5.
- [4] G. R. Pettit, J. R. Dias, *J. Org. Chem.*, **36**, 3207(1974).

251 亨克尔 (Henkel) 邻苯二甲酸重排为对苯二甲酸

芳香族 1, 2-二元羧酸盐与催化剂量的镉离子共热则发生重排, 这个重排反应是在二氧化碳或氮的大气压下进行, 形成 1, 4-二元羧酸盐^[1-6]。常用的催化剂为 CdCl_2 , CdI_2 , ZnI_2 , ZnCl_2 , CdF_2 , CdCO_3 , ZnCO_3 等。

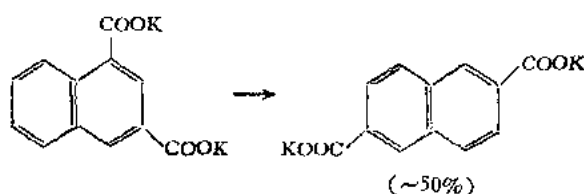


苯甲酸钾与镉盐共热发生歧化作用得到苯及对苯二甲酸。

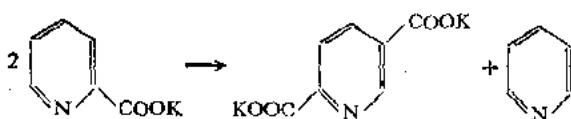
这个反应为 $\text{S}_{\text{E}}1$ 历程^[7,8]。对苯二甲酸为这个重排反应的主要产物, 因为它由反应混合物中结晶分出, 使平衡向这个方向移动^[9]。

这个反应成功的必要条件是不能有水气、氧和酸存在。

萘的各种二元羧酸(1, 3-, 1, 6-, 2, 7-及 1, 8-)能发生类似的重排, 在所有的情况中都得到 2, 6-萘二羧酸。



杂环一元羧酸在类似反应条件下发生歧化作用形成二元羧酸盐, 和苯甲酸的反应情况类似。

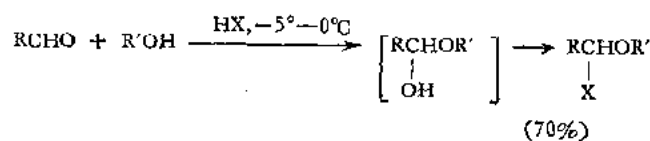


参 考 文 献

- [1] B. Racke, *Angew. Chem.*, **70**, 1(1958).
- [2] O. Riedel, H. Kicnitz, *Angew. Chem.*, **72**, 738(1960).
- [3] Y. Ogata, M. Hojo and M. Morikawa, *J. Org. Chem.*, **25**, 2082(1960).
- [4] E. McNelis, *J. Org. Chem.*, **30**, 1209(1965).
- [5] Y. Ogata, K. Nakajima, *Tetrahedron*, **21**, 2393(1965).
- [6] J. Ratuský, F. Sorm, *Chem. Ind.*, (London), 1798(1966).
- [7] J. Ratuský, R. Tykva and F. Sorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 1719(1967).
- [8] J. Ratuský, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 2504(1967); **37**, 2436(1972); **38**, 74, 87(1973).
- [9] J. Ratuský, *Chem. Ind.* (London), 1967, 1093; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 2346(1968).

252 亨利 (Henry) 卤代醚合成^[1,2]

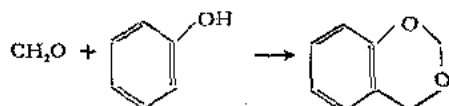
用卤化氢处理醛和醇的等克分子混合物得到 α -卤代醚的反应称为亨利卤代醚合成。



R=H, 烷基, R'=烷基; X=Cl, Br, I

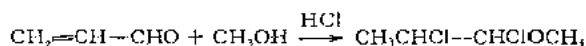
芳香族及脂肪族(包括不饱和的及多元的)醇能发生此反应, 以及含有对于卤化氢呈显惰性的各种官能团取代基的醇类也能发生此反应。酮类发生和醛类相似的反应, 但生成的卤代醚极不稳定。

和酚类的反应不正常。



主要的副反应是形成缩醛, 脱卤化氢作用及聚合作用。

在不饱和醛的情况下,同时发生 HX 和双键的加成,例如:

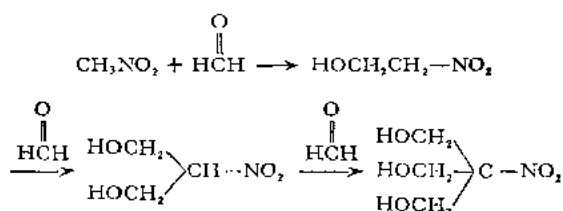


参 考 文 献

- [1] L. Henry, *Bull. Acad. Roy. Belg.* [3], 25, 439—440(1893).
 [2] C. M. Blair, H. R. Henze, *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 399(1932).

253 亨利 (Henry) 醇醛加成

一级或二级硝基烷的活泼 α -亚甲基的氢原子和醛的羰基在微量碱(催化剂)存在条件下作用得到硝基醇, 这个反应称为亨利醇醛加成^[1,2].



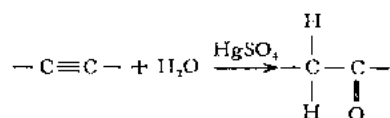
位于 α -位置的三个氢原子都能发生亨利醇醛加成,如上式所示.

参 考 文 献

- [1] L. Henry, *Compt. rend.*, 120, 1265(1895).
 [2] H. B. Hass, E. F. Riley, *Chem. Rev.*, 32, 406(1943).

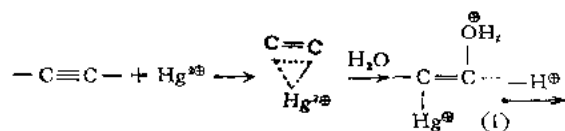
254 库切洛夫 (Кучеров) 炔烃水化作用

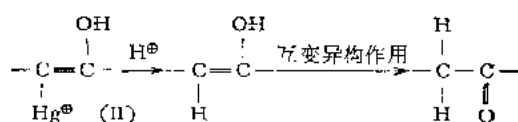
炔类用硫酸汞作催化剂能发生水化作用^[1,2]因为这个加成遵从马可尼可夫规则,所以只有乙炔得到醛类,所有其它的叁键化合物都生成酮类.



具有 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 的炔烃仅得到甲基酮,而具有 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ 结构的炔烃通常得到两种可能的产物. 如果 R 为一级烷基, R' 为二级或三级烷基, 则生成的羰基邻近二级或三级碳原子^[2].

这个反应历程的第一步可能是形成络合物,因为 Hg^{2+} 离子能和炔生成络合物,水以 $\text{S}_{\text{N}}2$ 类型过程进攻得中间体(I),它失去一个质子得到(II), (II) 水解形成烯醇,它互变异构为最终产物^[3].





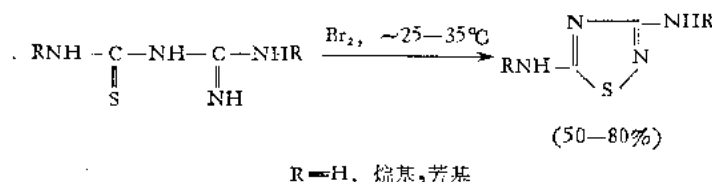
但另一些实验证明反应历程比上述历程要复杂,例如在溶液中观察到黄色,证明是由于 Hg^{2+} 离子和两个乙炔分子形成络合物之故^[4]。中间体(I)和(II)若能离析为上述历程的有力证明,但这些中间体没能离析,仅是离析了烯炔用汞盐处理得到的类似中间体。

参 考 文 献

- [1] M. Mioque, N. M. Hung and V. Q. Yen, *Ann. Chim. (Paris)*, [13], 8, 157—174(1963).
- [2] Б. С. Кушн, А. А. Петров, *ЖОХ*, 33 3860—3863 (1963).
- [3] E. G. Rochow, D. T. Hurd and R. N. Lewis, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 109—112, 1957.
- [4] W. L. Budde, R. E. Dessy, *Tetrahedron Letters*, 1963, 651; *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 3964(1963).
- [5] М. Г. Куцеров, *ЖРФХО*, 13, 533, 542 (1981).

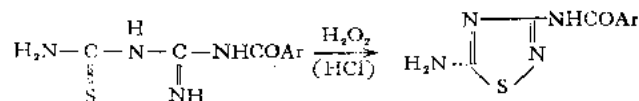
255 库兹泽 (Kurzer) 脘基硫脲的氧化环化作用^[1]

脘基硫脲经氧化环化作用得到 3, 5-二氨基-1, 2, 4-噻二唑。



除用溴进行氧化作用外,亦可用 H_2O_2 (在稀无机酸中)作为氧化剂,反应在氯仿或醇-水溶液中进行。

硫脲的其它衍生物能发生类似的环化作用;例如:



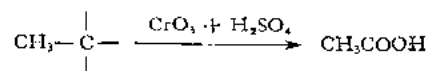
有时用芳基磺酰氯(在吡啶中)作为氧化剂,副反应为脘基硫脲的脱硫作用形成脘基脲。

参 考 文 献

- [1] F. Kurzer, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1, 2288; 1956, 2345, 4524; 1957, 2999.

256 库恩-罗特 (Kuhn-Roth) C-甲基氧化^[1,2]

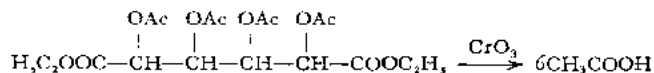
有机化合物中的 C-甲基用铬酸及硫酸处理时,发生氧化裂解作用形成乙酸。



这个方法用于 C-甲基的定性和定量测定。

这个方法亦用于含氮杂环化合物[例如六氢吡啶,吡嗪(对二氮苯),吡咯等]衍生物中C-甲基的测定(吡啶衍生物除外)。这个方法不能应用于高级脂肪酸中甲基以及连于芳香核的甲基的测定。

借助这个方法能够测定乙氧基和乙酰基。例如半乳糖二酸二乙酯的四乙酰基衍生物氧化得六分子的乙酸(两分子由乙氧基得到,四分子由乙酰基得到)。



甲氧基在这个反应条件下氧化为 CO_2 。

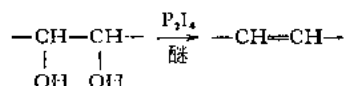
参 考 文 献

- [1] R. Kuhn, H. Roth, *Ber.*, **66**, 1274(1933).
 [2] B. Franck, J. Knoke, *Chem. Ber.*, **95**, 579(1962).

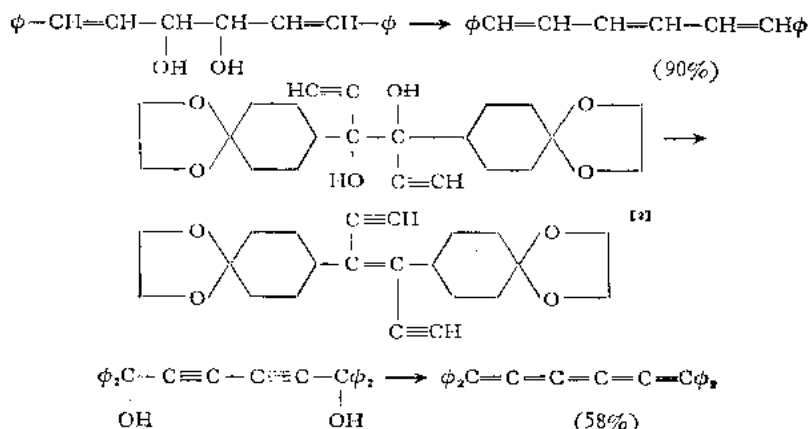
257 库恩-温特施太因 (Kuhn-Winterstein)

1,2-乙二醇裂解为烯^[1,3]

1,2-乙二醇用二碘化磷处理时转变为烯类:



这个反应用于制备各种多烯或聚积式烯类,例如:

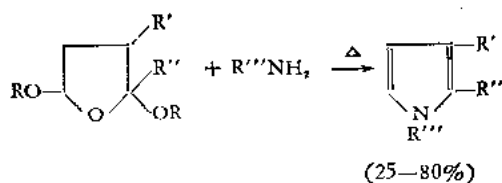


参 考 文 献

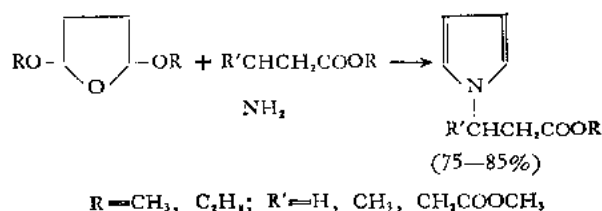
- [1] R. Kuhn, A. Winterstein, *Helv. Chim. Acta*, **11**, 106(1928).
 [2] H. H. Inhoffen, *Ann.*, **684**, 24(1965).
 [3] H. Kessler, W. Ott, *Tetrahedron Letters*, **1974**, (15), 1383—1386.

258 克劳森-卡斯 (Clauson-Kaas) 由四氢呋喃合成吡咯^[1-6]

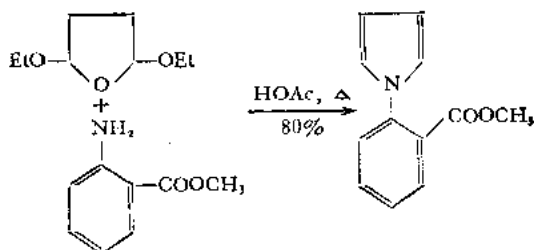
2,5-二烷氧基取代四氢呋喃在乙酸中用氨(或一级胺)处理,转变为N-取代吡咯。



R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇; R' = H, 异-C₃H₇; R'' = H, CH₃, CH₂NHCOCH₃; R''' = H, 烷基, 芳基
β-氨基羧酸酯能发生类似反应。



四氢呋喃由呋喃经电化学还原合成。
芳香胺亦能发生此反应^[4]：

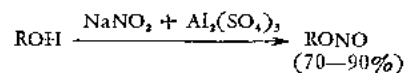


参 考 文 献

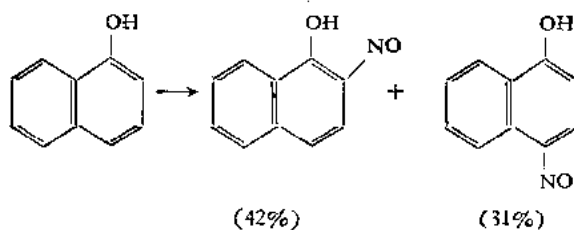
- [1] N. Clauson-Kaas, Z. Tyle, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 667(1952).
- [2] N. Elming, N. Clauson-Kaas, *Acta Chem. Scand.*, **6** 867(1952).
- [3] A. П. Терентьев, Л. А. Яновская, *Усп. химии*, **23**, 697 (1954).
- [4] A. D. Josey, E. L. Jenner, *J. Org. Chem.*, **27**, 2466(1962).
- [5] H. Gross, *Chem. Ber.*, **95**, 2270(1962).
- [6] *Org. Syn.*, **47**, 81(1967).

259 克里秦-朗诺 (Chretien-Longi) 亚硝基化作用^[1,2]

脂肪族醇类用亚硝酸钠和硫酸铝的混合物处理得到 O-亚硝基化合物。



酚类在这个反应条件下形成 C-亚硝基衍生物。例如：

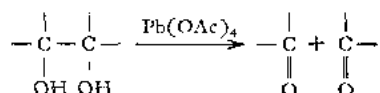


参 考 文 献

- [1] A. Chretien, Y. Longi, *Compt. rend.*, 220, 746(1945).
 [2] P. Bevilard, J. Choueroun, *Bull. Soc. Chim., France*, 1957, 337.

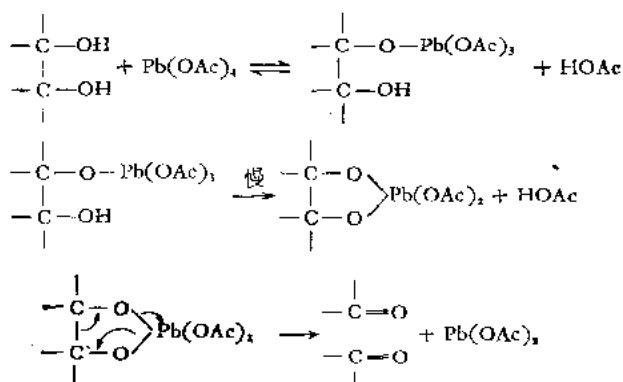
260 克里格 (Criegee) 乙二醇氧化裂解^[1-7]

1, 2-乙二醇用四乙酸铅的氧化裂解反应能在极温和条件下进行, 例如在稀乙酸或苯溶液中于室温得到定量产率的醛和酮。



反应产物为两分子醛或两分子酮, 或一分子醛和一分子酮, 取决于连在两个碳原子上的原子团的性质。

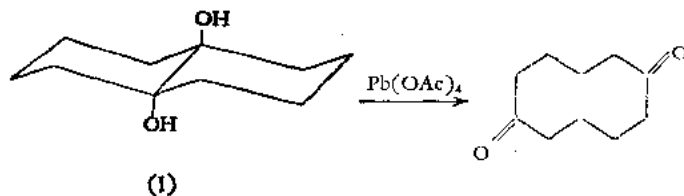
反应历程可能如下所示^[2]:



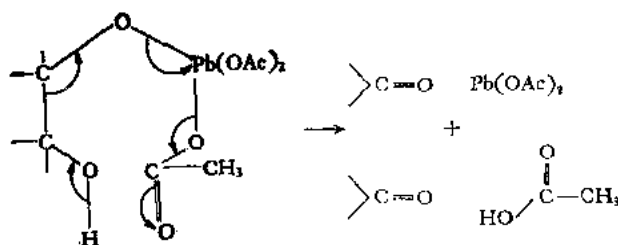
以下事实支持上述反应历程:

- (1) 为动力学二级反应, 对于每个反应物为一级反应;
- (2) 加入乙酸阻碍反应的进行, 即使平衡移向左边;
- (3) 顺式乙二醇比反式乙二醇容易发生反应^[3]。

然而此环状中间体历程不能说明所有的乙二醇氧化裂解。有些乙二醇不能生成这种中间体但仍然能裂解, 例如化合物 (I)。



为了解释这些现象则又提出了环状过渡状态^[3]:

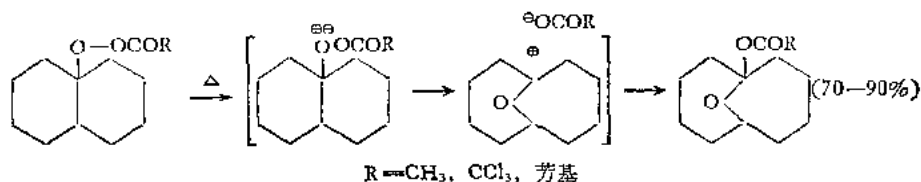


参 考 文 献

- [1] R. Criegee, *Ber.*, **64**, 260(1931); **65**, 1770(1932).
- [2] R. Criegee, L. Kraft and B. Rank, *Ann.*, **507**, 159(1933).
- [3] R. Criegee, et al., *Ann.* **599**, 81(1956).
- [4] J. M. Grosheintz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 3379(1939).
- [5] R. Criegee, *Angew. Chem.*, **53**, 391(1940); **70**, 173(1958).
- [6] W. A. Waters, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 184(1946).
- [7] R. P. Bell, V. G. Rivlin and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1696.

261 克里格 (Criegee) 过氧化氢酯重排^[1-5]

9-过氧化氢基十氢化萘的酯加热重排为 1-羟基-1,6-环氧基环癸烷的酯类。



反应在甲醇、苯、 CCl_4 、乙酸或吡啶介质中进行。

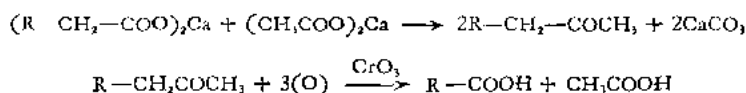
8-过氧化氢基茚满的酯能发生类似反应。当 $\text{R} = \text{Ar}$ 时,在芳香环中具有吸引电子的取代基时使重排反应加速,而排斥电子的取代基使重排减慢。这个反应为 C—C 键裂解的例子。

参 考 文 献

- [1] R. Criegee, *Ber.*, **77**, 722(1944).
- [2] R. Criegee, *Ann.*, **560**, 127(1948).
- [3] P. D. Bartlett, J. L. Kice, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5591(1953).
- [4] H. L. Goering, A. C. Olson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5853(1953).
- [5] D. B. Denney, D. G. Denney, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4806(1957).

262 克拉夫特 (Krafft) 羧酸降解

当脂肪族羧酸的钙盐和乙酸钙共热得到甲基酮,此甲基酮再用铬酸氧化则得到比原来羧酸少一个亚甲基的羧酸,这个反应称为克拉夫特羧酸降解^[1]。



重复此操作可将羧酸的碳链逐步缩短。

在第二步操作中是基于不对称酮氧化时，羰基总是和较小的烷基一起断裂的一般规律。

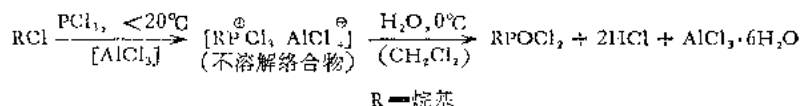
自然界存在的脂肪酸大多数为偶数碳原子，很少含有奇数碳原子的脂肪酸。这个方法提供了由自然界存在的偶数碳原子脂肪酸合成奇数碳脂肪酸的方法。

参 考 文 献

[1] F. Krafft, *Ber.*, **12**, 1664(1879).

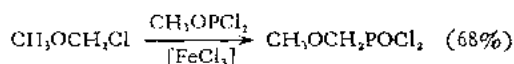
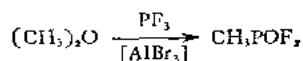
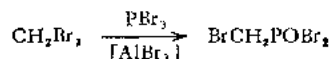
263 克莱-金尼尔-佩林 (Clay-Kinnear-Perren) 烷基磷酰氯合成^[1-4]

卤代烷和三氯化磷在三氯化铝存在条件下作用得络合物，然后用等克分量的水分解形成的络合物得到烷基磷酰氯 (RPOCl₂)



用镁或铝在氯化钾存在下还原中间络合物得到烷基二氯化磷。

溴代烷和氟代烷，多卤化物，脂肪族醚类及卤素衍生物都能发生类似反应。可用 PBr₃, PF₃ 或 CH₃OPOCl₂ 代替 PCl₃。例如：



副反应为卤代烷的异构化作用，这个副反应为此法的主要限制。这个反应目前很少应用。

参 考 文 献

[1] J. P. Clay, *J. Org. Chem.*, **16**, 892(1951).

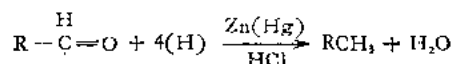
[2] A. M. Kinnear, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3437.

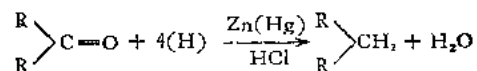
[3] L. D. Freedman, G. O. Doak, *Chem., Rev.*, **57**, 483(1957).

[4] R. A. Pawar, *J. Prakt. Chem.*, **316**(3), 507—510(1974).

264 克莱门森 (Clemmensen) 羰基还原为亚甲基反应^[10-18]

克莱门森于 1913 年首先用锌汞齐和盐酸还原醛或酮分子中的羰基为亚甲基^[1]。



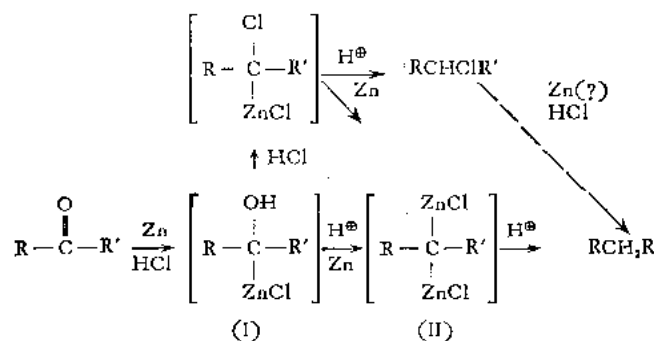


这个反应特别有价值，因为几乎所有其它还原剂都将醛和酮类转变为相应的醇类或频哪醇类，而不是形成烃类。完成相同的转变的另外方法为催化氢化作用或用沃尔夫-吉日聂耳反应还原。

典型方法是将被基化合物和 40% 盐酸水溶液，锌汞齐及不溶于水的有机潜溶剂 (cosolvent) 和甲苯共同回流加热数小时。因为反应条件猛烈，所以关于多元酮的克莱门森反应的成功报道很少见。然而较温和的条件，利用干燥氯化氢和锌粉在有机溶剂(醚、四氢呋喃，乙酸酐和苯)中还原，能用来还原对酸和热敏感的化合物，而且得到高的产率^[3-8]。

关于克莱门森还原反应历程了解得很少，1959 年波特斯马 (Poutsma) 等人用气相色谱表明苯乙酮还原时经过醇、氯化物再进一步转变为烃。这种经过醇中间体的历程，由于醇一般不能在克莱门森还原条件下还原而被排除^[8,9]。

这个反应的可能历程是锌和氯离子进攻羰基，随即迅速地质子化得到 α -羟基烷基锌氯化物 (I)，任何进一步中间体的性质都是高度推测性的。



一种可能性是中间体 (I) 的碳-氧键经酸催化还原为二 (氯锌) 烷 (II)，它再进一步受酸的作用转变为烷。

克莱门森还原仅能应用于某些醛类，低分子量的脂肪族酮和脂环酮类能顺利地还原，但较高分子量的脂肪族酮和脂环酮反应缓慢。某些酮类显然有少量的不饱和化合物作为副产物形成。例如丙酮的克莱门森还原作用的产物中有丙烯和频哪醇^[2]。

脂肪族或脂环 α -二酮不能用克莱门森还原反应还原，但某些 β -二酮能被还原。

含有一级^[3]、二级^[4]或三级^[5]羟基的脂肪族酮类，当用 Zn-Hg/HCl 还原时，羰基被还原而醇羟基没有发生变化，这些现象和醇类能用作克莱门森还原的溶剂的事实表明醇羟基通常不被锌汞齐和盐酸所还原。关于 1,2-二醇类的还原作用，在某些甾类衍生物中观察到^[6]，可能是由于首先脱氢成酮，酮再按通常的方式进行反应。

这个还原反应几乎可应用于所有的脂肪-芳香酮类，许多脂肪-芳香酮类正常反应。 γ -芳基丁酸，用环化方法得到的环酮类亦能容易用克莱门森还原转变为烃类。

在芳香核上有羧基存在时，常常使克莱门森还原反应更容易进行，并得到良好的产率。这可能是由于羧基的存在增加了羰基化合物的溶解度，提高了它在酸混合物中的浓度。

在芳香环上含有一个、两个或三个羟基或甲氧基的脂肪-芳香酮的还原作用特别好。

较低级的成员得到定量的产率,甚至较高级的同系物产率也很好. 反应进行迅速.

许多脂肪-芳香酮类的还原作用伴随着副反应,在一些情况下形成相当量的树脂状产物. 由苯乙酮制备乙基苯曾离析出苯乙烯、苯乙烯的聚合物,苯乙酮的频哪酮(由频哪醇重排形成)等副产物. 在2,6-二羟基苯戊酮和锌汞齐及盐酸的反应中观察到酮的破裂,但在醇溶液中还原作用良好.

芳香酮类,如二苯甲酮和其同系物,用锌汞齐和盐酸还原结果不好,形成树脂状产物. 但对羟基二苯甲酮以定量的产率转变为对羟基二苯基甲烷. 2,4-二羟基和2,4,6-三羟基二苯甲酮得到预期的产物,但产率有些不够满意. 联苯甲酰(二苯乙二酮)或二苯乙酮醇都能被锌汞齐盐酸水溶液还原为二苯基乙烷,产率好. 但是二苯乙酮在乙醇存在下还原得到产率较好的二苯乙烯.

克莱门森还原将 α -酮酸还原为 α -羟基衍生物. β -酮酸如乙酰乙酸乙酯被还原为丁酸乙酯. 苯甲酰基乙酸乙酯被还原为氢化肉桂酸乙酯^[9]. 产率59%. γ -酮酸用克莱门森方法还原时结果令人满意,虽然在某些情况下有树脂生成.

关于 α , β -不饱和羰基化合物用克莱门森方法还原的报道不多. β -芳酰基丙烯酸类型^[7]的不饱和酸的羰基和烯基双键两者都能被还原. 2,3-二苯基环戊烯-2-酮-1被还原

为2,3-二苯基环戊烷^[8]. 由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 得到50%产率的正丁基苯,由

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$ 得到的主要产物为双分子还原产物,1,3,4,6-四苯基己烷-1,6-二酮. 孤独的烯基双键不受锌汞齐和盐酸的影响. 不饱和环酮用克莱门森方法还原时发生重排.

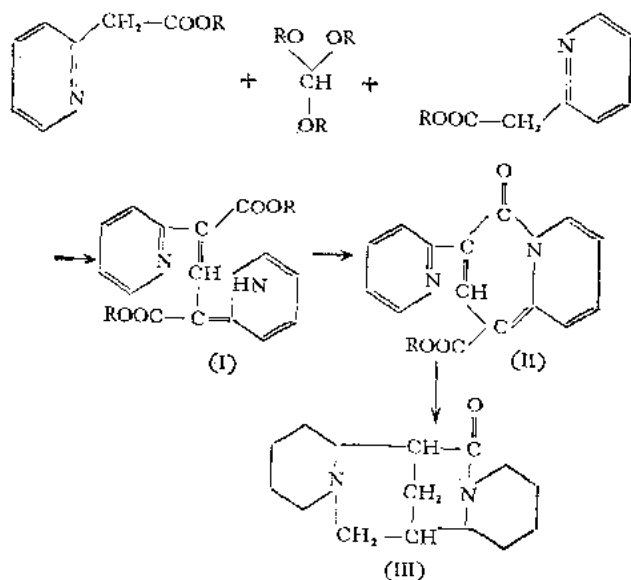
参 考 文 献

- [1] E. Clemmensen, *Ber.*, **46**, 1837(1913).
- [2] S. Yamamura, S. Ueda and Y. Hirata, *Chem. Commun.*, **1967**, 1049.
- [3] S. Yamamura, Y. Hirata, *J. Chem. Soc., C*, **1968**, 2887.
- [4] S. Yamamura, *Chem. Commun.*, **1968**, 1494.
- [5] S. Yamamura, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 3361.
- [6] M. Toda, Y. Hirata and S. Yamamura, *Chem. Commun.*, **1969**, 919.
- [7] M. Toda, Y. Hirata, H. Irikawa and S. Yamamura, *Nippon Kagaku Zasshi*, **91**, 103(1970); *C. A.*, **73**, 22137j(1970).
- [8] M. Toda, M. Hayashi, Y. Hirata and S. Yamamura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **45**, 264(1972).
- [9] D. Staschewski, *Angew. Chem.*, **71**, 726(1959).
- [10] T. Nakabayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3900, 3906, 3909(1960).
- [11] E. Clemmensen, *Ber.*, **47**, 681(1914).
- [12] R. E. Marker, E. J. Lawson, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 852(1939).
- [13] R. E. Lutz, L. Small, *J. Org. Chem.*, **4**, 220(1939).
- [14] R. E. Marker, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1067(1938).
- [15] H. Burton, C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 567.
- [16] E. L. Martin, *Org. Reactions*, **1**, 155(1942).
- [17] B. R. Davis, P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5943; B. R. Davis, P. D. Woodgate, *Chem. Commun.*, **1966**, 65.
- [18] E. Vedejs, *Org. Reactions*, **22**, 401-422(1975).

265 克莱莫 (Clemo) 喹诺里嗪 (Quinolizine) 合成^[1-3]

原甲酸酯和两分子的 α -吡啶基乙酸乙酯的 α -亚甲基发生酯缩合作用得到化合物 (I), (I) 进一步环化得到黄色晶体喹诺里嗪衍生物, 1-乙氧羰基-4-氧-3-(2'-吡啶基) 喹诺里嗪 (II).

(II) 经氢化作用, 酯基的还原, 溴化作用及环化得到 *dl*-含氧金雀花碱 (III). 因此这个方法提供了合成金雀花碱的方法.

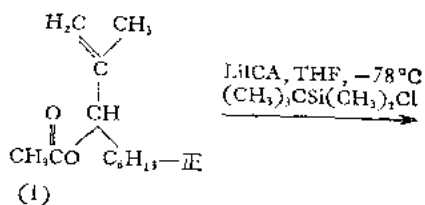


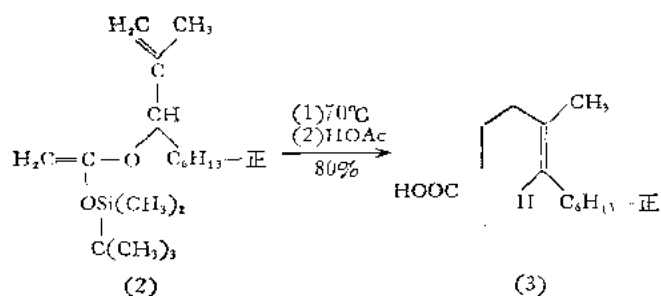
参 考 文 献

- [1] G. R. Clemo, G. C. Leitch *J. Chem. Soc.*, 1928, 1811.
- [2] G. R. Clemo, W. Morgan and R. Raper, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1025.
- [3] F. Galinovsky, G. Kainz, *Monatsh.* 77, 137(1947).

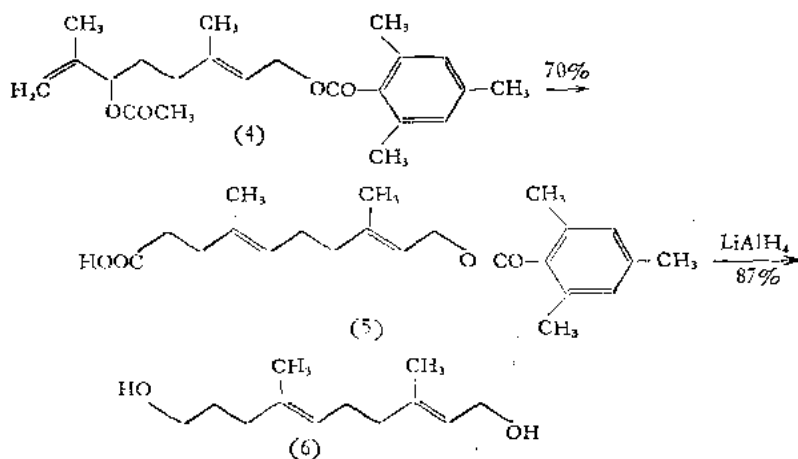
266 克莱森 (Claisen) 烯丙基甲硅烷基醚重排^[1,2]

烯丙基乙酸酯的甲硅烷基醚重排为 γ, δ -不饱和酸, 在此酸中含有一个三取代的双键^[1]. 3-乙酰氧基-2-甲基-1-壬烯-(1) 在 THF 中于 -78°C 用 *N*-异丙环己基酰胺锂 (LiICA) 处理, 然后用叔丁基二甲基氯硅烷处理得到叔丁基二甲基甲硅烷氧基乙烯基醚 (*t*-butyldimethylsiloxyvinyl ether) (2), 此化合物在 70°C 温热 2 小时, 用乙酸水解, 得到 *E*-酸(3), 产率 80%, 并具高度立体选择性 ($>98\%$).





这个方法用于信息剂二醇的高度立体选择性合成。关键步骤包括乙酸酯(4)的重排为酸(5), (5)用氢化锂铝还原得二醇(6)。

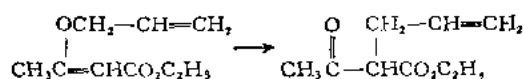


参 考 文 献

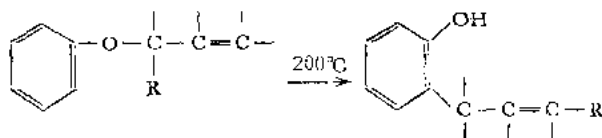
- [1] J. A. Katzenellenbogen, K. J. Christy, *J. Org. Chem.*, **39**, 3315(1974).
 [2] M. Fieser, L. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, A. Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, Vol. 6, 79, 1977.

267 克莱森 (Claisen) O-烯丙基重排为 C-烯丙基^[6-8]

烯醇和酚的烯丙基醚当加热到足够高的温度时发生重排而形成 C-烯丙基衍生物。例如 O-烯丙基乙酰乙酸乙酯在大气压于三氯化铝存在下进行蒸馏时发生重排^[1,2]：



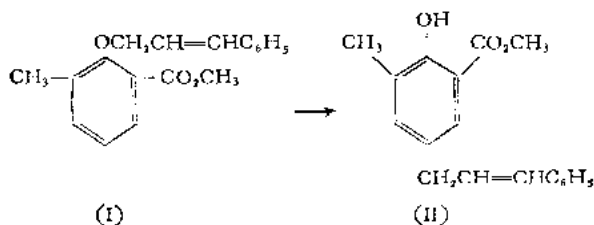
苯酚的烯丙基醚在大约 200°C 没有催化剂时能顺利地重排。如果醚具有没取代的邻位, 则产物为邻烯丙基苯酚。和芳香核相连的碳原子不是连于醚的氧原子上的碳原子, 而



是与氧原子相互处于 γ -位的碳原子。

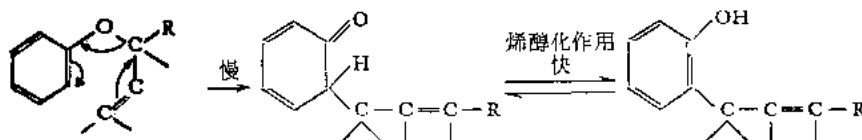
两个邻位都被占据的苯酚的烯丙基醚重排为相应的对烯丙基苯酚。值得注意的是对位

重排一般不伴随着烯丙基的反转。例如肉桂基-2-羧甲基-6-甲苯醚(I)重排时,烯丙基不发生反转而得到肉桂基衍生物(II)。

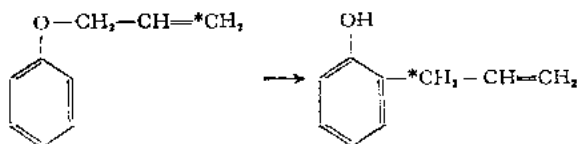


甚至有时醚基的一个邻位或两个邻位没被占据,也会得到某些对位产品^[3]。当两个邻位和对位都被占据时,则不能发生克莱森重排反应。

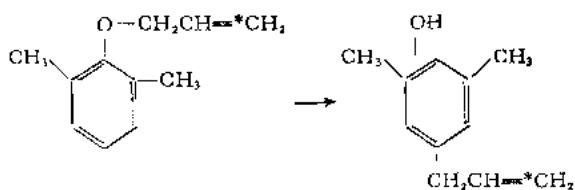
重排到邻位的克莱森重排为一级反应,并且此重排过程不需要用酸和碱催化。此重排为分子内的,因为醚的混合物(例如烯丙基β-萘醚和肉桂基苯醚)的重排没有得到由分子间的重排而形成的产物。这个重排的历程可用环状过渡状态来表示,碳氧键的断裂和γ-碳原子连接于环的邻位必须是同时发生,而且此步为



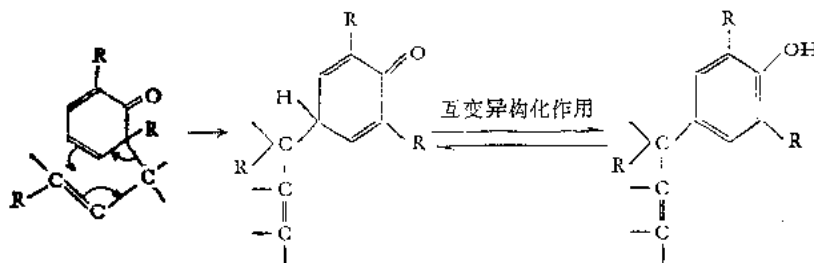
决定反应速度的步骤。环状历程说明了烯丙基在重排过程中反转。有人用¹⁴C标记的γ-碳原子的烯丙基醚进行重排^[4],重排的产物是标记碳原子连于苯核上。



他也用带有标记原子的2,6-二甲基苯烯丙基醚进行克莱森重排,表明对位重排不发生烯丙基的反转^[4]。

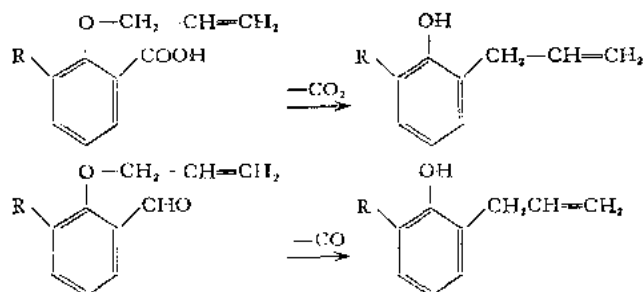


关于对位重排的两步历程,每一步都包括一个环状过渡状态,所有的事实都能用这种历程说明。



虽然克莱森重排首先在烯醇烯丙醚中观察到，但此反应在芳香族化合物中更为有用和重要。因为烯丙基芳香醚，如苯基烯丙基醚，制备容易产率高，能容易转变为 2-烯丙基苯酚，产率好，这个反应提供了在不同酚类化合物的分子中引入烯丙基的方便方法。

在应用此反应时要注意在某些情况中，邻位取代基发生消除作用^[5]。例如：

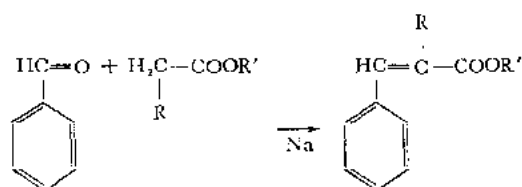


参 考 文 献

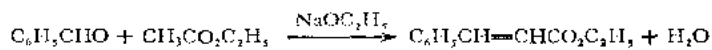
- [1] L. Claisen, *Ber.*, 45, 3157(1912).
- [2] L. Claisen, Beilstein, Supplementary Vol. III—IV, p. 256(1929).
- [3] J. Borgulya, et al., *Helv. Chim. Acta*, 46, 2444(1963).
- [4] K. Schmid, et al., *Experientia*, 9, 414(1953); *Helv. Chim. Acta*, 36, 489, 687(1953).
- [5] L. Claisen, *Ann.*, 401, 79(1913).
- [6] D. S. Tarbell, *Org. Reactions*, 2, 1—48(1944).
- [7] S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. Reactions*, 22, 1—252(1975).
- [8] G. G. Smith, F. W. Kelly, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 8, 75—234(1971).

268 克莱森 (Claisen) 肉桂酸酯合成^[1—3]

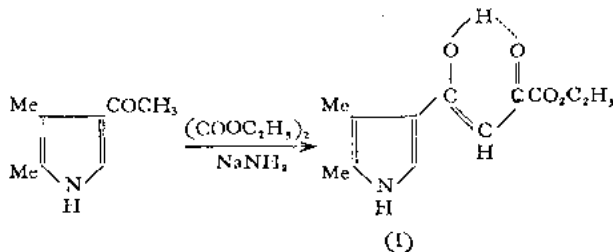
芳香醛及羧酸酯用金属钠处理得到 α, β -不饱和酸。这个反应不能离析醇醛缩合产物。最好用羧酸甲酯。将钠丝加于酯中，然后在冷却和搅拌下滴入醛。



例如由苯甲醛及乙酸乙酯在乙醇钠存在下作用得到肉桂酸乙酯，产率 74%。



杂环化合物如吡咯衍生物亦能发生此反应，例如 4-乙酰基-2,3-二甲基吡咯在二氧杂环己烷中在氨基钠存在条件下和草酸乙酯作用得到化合物 (1)^[4]。

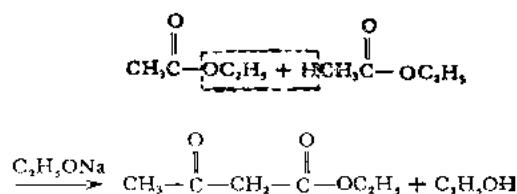


参 考 文 献

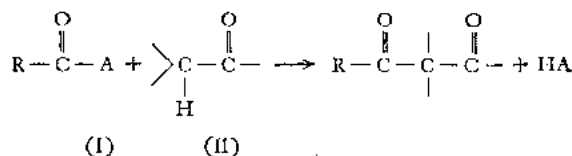
- [1] L. Claisen, *Ber.*, **23**, 976(1890).
 [2] H. Henecke, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 514(1952); **4**, II, 25(1955).
 [3] T. Posner, *J. Prakt. Chem.*, **82**(2), 435(1910).
 [4] T. T. Hawarth, et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans., I*, 1974, 490—501.

269 克莱森 (Claisen) 酯缩合作用^[1,2,4-7]

含有 α -氢的酯在金属钠或醇钠等碱性缩合剂作用下发生缩合作用, 失去一分子醇得到酮酯。这是一个极普遍的反应, 称为克莱森酯缩合作用。

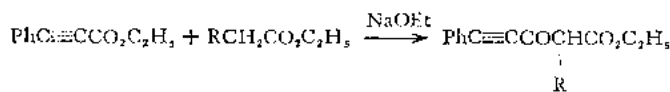


这个反应不限于酯类自身的缩合, 一般讲, 这个反应可用下列通式表示:



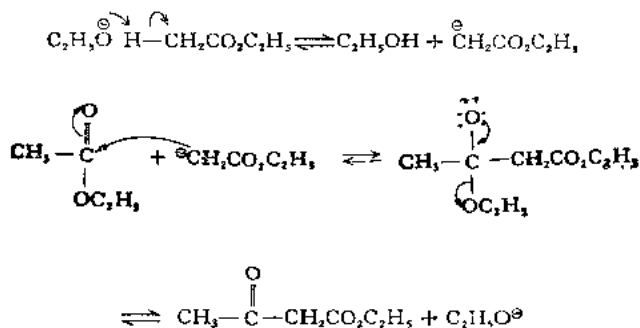
(I) 可以是酯或酸酐或酰氯, (II) 为酯或酮, (II) 的分子中必须含有一个 α -氢原子, 在反应过程中失去醇、酸或氯化氢。这个反应可广泛地用来合成多羰基化合物。

不饱和羧酸如苯基丙炔酸乙酯和苯基乙酸乙酯在乙醇钠存在条件下缩合, 得到 α -取代 β -(苯基乙炔基)酮酯^[8]。



a: R=Ph; b: R=*p*-Me-C₆H₄-; c: R=*p*-CH₃O-C₆H₄-; d: R=*p*-Cl-C₆H₄-; e: R= α -萘基

这个反应历程以乙酸乙酯缩合得到乙酰乙酸乙酯为例来说明^[5]:

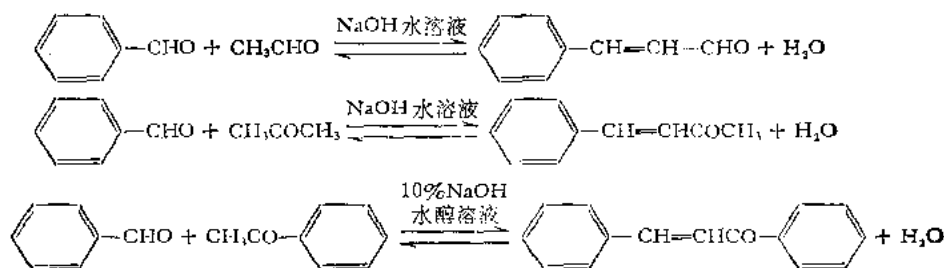


参 考 文 献

- [1] L. Claisen, *Ber.*, **20**, 655, 2178, 2188(1887).
- [2] A. Geuther, *Arch. Pharm.*, **106**, 97(1863).
- [3] C. R. Hauser, W. B. Renfrow, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1823(1937).
- [4] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in organic Chemistry*, 2d ed., 1170—1178, 1969.
- [5] C. R. Hauser, B. E. Hudson, *Org. Reactions*, **1**, 266(1942).
- [6] C. R. Hauser, F. W. Swamer and J. T. Adams, *Org. Reactions*, **8**, 61(1954).
- [7] R. Levine, W. C. Fernelius, *Chem. Rev.*, **54**, 490(1954).
- [8] H. N. Al-Jallo, F. H. Al-Hajjar, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 2056.

270 克莱森-施密特 (Claisen-Schmidt) 苯丙烯酰苯缩合作用^[1-5]

不具有 α -氢原子的醛类(例如苯甲醛)和脂肪醛或烷基酮在稀氢氧化钠水溶液存在下发生缩合反应,失去水得到 α, β -不饱和羰基化合物。这个反应称为克莱森-施密特苯丙烯酰苯缩合作用。

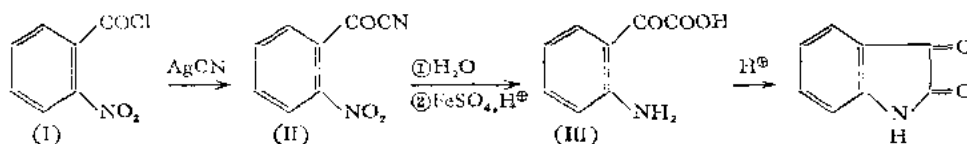


参 考 文 献

- [1] L. Claisen, A. Claparède, *Ber.*, **14**, 2460(1881).
- [2] L. Claisen, A. C. Ponder, *Ann.*, **223**, 137(1884).
- [3] J. G. Schmidt, *Ber.*, **14**, 1459(1881).
- [4] E. P. Kohler, H. M. Chadwell, *Org. Syn.* **I**, 71(1941).
- [5] H. Henecka, in *Houben-Weyl-Müller*, **4**, **II**, 28(1955).

271 克莱森-谢德韦勒 (Claisen-Shadwell) 靛红合成^[1-4]

邻硝基苯甲酰氯和氰化银作用得到邻硝基苯酰氰(II), 腈水解为羧基, 硝基用硫酸亚铁还原为氨基则(II)转变为邻氨基苯基乙醛酸(III), 将邻氨基苯基乙醛酸盐的溶液进行酸化得到靛红。



参 考 文 献

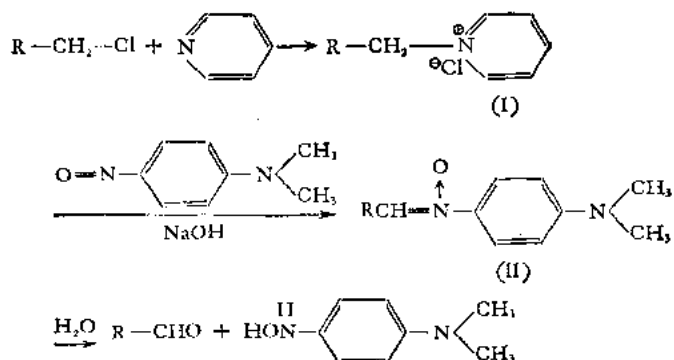
- [1] L. Claisen, J. Shadwell, *Ber.*, **12**, 350(1879).
- [2] P. L. Julian, E. W. Meyer and H. C. Printy, in *Elderfield*, **3**, 205(1952).

[3] Von Braun, J., G. Hahn, *Ber.*, 56, 2943(1923).

[4] W. Finkeldey, *Ber.*, 38, 3542(1905).

272 克勒恩克 (Kröhnke) 醛合成^[1-4]

有机卤化物首先用吡啶处理生成吡啶季铵盐 (I), 这个化合物的亚甲基是如此的活泼, 它容易和芳香族亚硝基化合物缩合得到 N-亚烷基胺-N-氧化物 (nitron)(II), 这些化合物为黄到红色, 容易被酸分解为醛类和取代羟基胺。



具有下列通式的有机卤化物能发生上述反应, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{X}$, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$ 和 $\text{R}-\text{COCH}_2-\text{X}$, 得到相应的醛类。这个方法不能用来合成饱和脂肪族醛类^[4]。

参 考 文 献

[1] F. Kröhnke, E. Börner, *Ber.*, 69, 2006(1936).

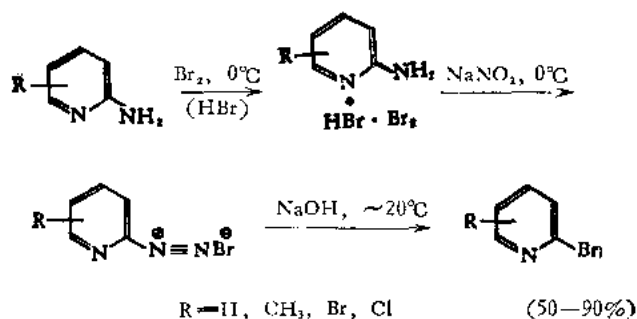
[2] F. Kröhnke, *Ber.*, 71, 2583(1938); Ger. Patent, 755,943(1938); *Angew. Chem.*, 65, 613(1953).

[3] F. Kröhnke, *Ber.*, 72, 440(1939).

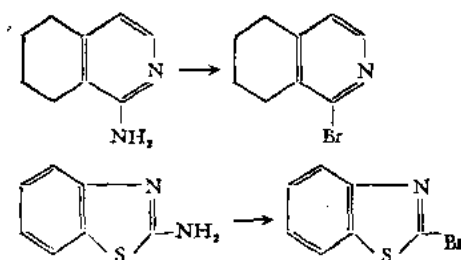
[4] S. J. Angyal, *Org. Reactions*, 8, 203(1954).

273 克雷格 (Craig) 溴代反应^[1]

α -氨基吡啶在含有过量溴的氢溴酸溶液中进行重氮化时, 则氨基被溴取代。



其它含氧的杂环化合物的氨基衍生物能发生类似的反应。



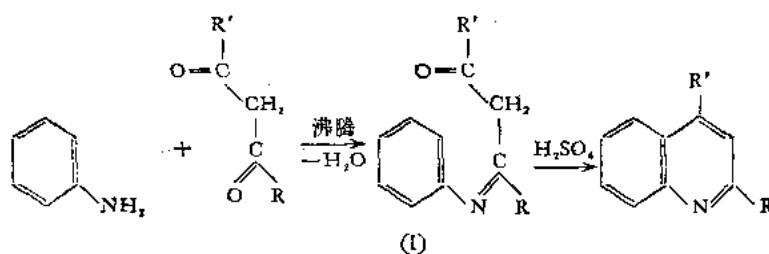
这个方法可用于制备溴代杂环化合物，而在桑德迈耶 (Sandmeyer) 的一般反应条件下，例如 α -氨基吡啶不发生重氮化作用。这个方法不适用于氨基被氯或碘取代。

参 考 文 献

[1] L. C. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 231(1934).

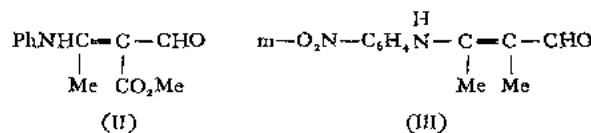
274 贡贝斯 (Combes) 喹啉合成^[1-3]

芳香胺类与 β -二酮缩合得到 2, 4-二取代喹啉。R 通常为烷基，R' 可以是烷基或芳基，或取代芳基。在缩苯胺的氮原子的间位有强的邻、对位定向取代基存在时，则闭环反应容易发生；但强邻、对位定向取代基存在于氮原子的对位时，则阻碍闭环作用。



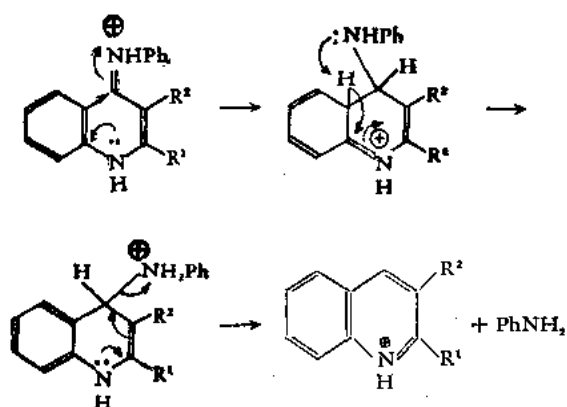
这个反应通过中间体缩苯胺 (I)，此环化作用不能只靠加热来完成，必须与浓硫酸共同温热才能环化。

近年来发现当 β -氯乙醛和一级芳香胺的溶液在室温容易形成亚胺-烯胺盐酸盐，并且为一般反应，很少有不能形成亚胺-烯胺盐酸盐的例子。3-氯-2-甲酰基丁烯-2-酸甲酯和苯胺，间硝基苯胺和 3-氯-2-甲基丁烯-2-醛反应分别得到 (II) 和 (III)



(III) 不能和另一分子胺进行反应，可能由于间硝基苯胺的低亲核性，关于 (II) 不能和第二个分子苯胺反应还无解释。

当亚胺-烯胺盐酸盐在乙酸或类似沸点的醇(如正丁醇)中回流加热时，得到喹啉，产率良好^[4]。



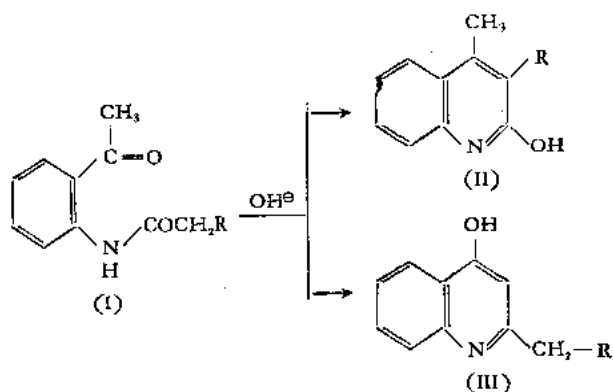
这个反应和经典的由 β -二酮与一级芳香胺缩合制备喹啉的贡贝斯方法极类似。

参 考 文 献

- [1] A. Combes, *Compt. rend.*, **106**, 142, 1536(1887); *Bull. Soc. Chim., France*, **49**[2], 89(1888).
 [2] F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.*, **35**, 156(1944).
 [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic compounds*, **4**, 36—37(1952).
 [4] J. M. F. Gagan, D. Lloyd, *J. Chem. Soc., Ser. C*, **1970**, 2488.

275 坎普斯 (Camps) 羟基喹啉合成^[1-7]

邻酰氨基苯乙酮用氢氧化钠醇溶液或用氨的醇溶液处理, 则得到羟基喹啉。这个反应得到两个异构体 (II) 和 (III), 它们的相对比例主要决定于氨基氮原子上的酰基性质, 如果 R 原子团的电负性增加(例如 R=苯基), 则亚甲基变得更活泼, 使 α -羟基喹啉的产率增加; 而甲酰及草酰氨基苯乙酮仅得到相应的 4-羟基喹啉 (III)。



这两个异构体容易分开, 因为 4-羟基喹啉在酸中有较大的溶解性。

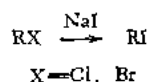
参 考 文 献

- [1] R. Camps, *Ber.*, **32**, 3228(1899); *Arch. Pharm.*, **237**, 659(1899); **239**, 591(1901); **240**, 135(1902).
 [2] R. H. F. Manske, *Chem. Rev.*, **30**, 127(1942).
 [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 60—61(1952).

- [4] J. Bornstein, W. J. Reid and D. J. Torres, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2760(1954).
 [5] B. Witkop, J. B. Patrick and M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2641(1951).
 [6] C. F. Koelsch, F. J. Lucht, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3556(1949).
 [7] E. Wehlich, *Arch. Pharm.*, **251**, 526(1913).

276 芬克施泰因 (Finkelstein) 卤素交换作用^[1,2]

有机化合物中的氯和溴当用碘化钠处理时,则氯或溴被碘取代。



亦可用 KI, CaI₂, AlI₃ 代替 NaI. 反应在丙酮或乙醇或水中进行。

溴代物比氯代物容易发生取代反应, 卤代烷的卤素交换作用的难易按下列顺序减慢: 一级 > 二级 > 三级. 在卤素的 α-位含有原子团 COOH, CO, C=C, C₆H₅ 的化合物反应性能特别高. 芳香核上的卤素只有当存在吸引电子的取代基时才能发生卤素交换作用。

1, 2-二卤代物在这种反应条件下转变为烯类。

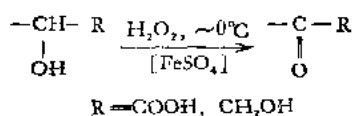
主要副反应为 RX 与溶剂的交换反应, 形成 R-R。

参 考 文 献

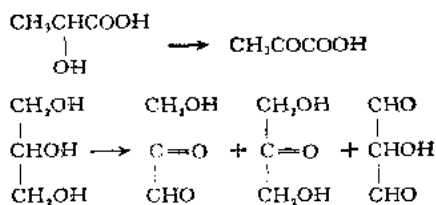
- [1] H. Finkelstein, *Ber.*, **43**, 1528(1910).
 [2] W. Treibs, J. Herrmann and G. Zimmermann, *Chem. Ber.*, **93**, 2198(1960).

277 芬顿 (Fenton) 试剂氧化作用^[1,4]

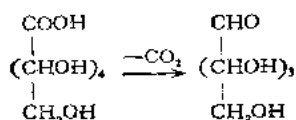
α-羟基酸或 α-二醇的羟基在亚铁盐存在条件下用过氧化氢氧化为羰基。



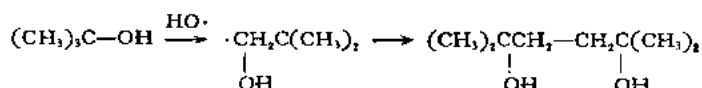
过氧化氢和硫酸亚铁混合物称为芬顿试剂. 各种不同的 α-羟基酸, α-二醇类及多元醇能发生此氧化反应, 例如:



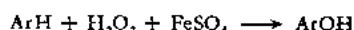
这个反应为游离基历程, 在此反应条件下一级醇不受氧化作用, 糖类发生氧化裂解作用, 例如:



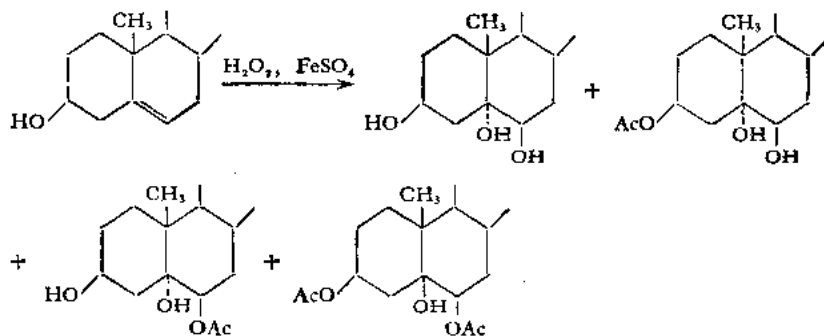
三级醇类受产生羟基游离基的芬顿试剂的作用,发生二聚作用,例如:



芬顿试剂能将芳香环羟基化^[2],但产率不高。



芬顿试剂在乙酸中能将胆甾醇氧化^[3],产物如下式所示:



参 考 文 献

- [1] H. I. H. Fenton, *J. Chem., Soc.*, 65, 899(1894).
 [2] O. C. Dermer, M. T. Edmison, *Chem. Rev.*, 57, 77—122(1957).
 [3] M. Kimura, M. Tohma and T. Tomita, *Chem. Pharm. Bull., Japan*, 20, 2185(1972).
 [4] C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, 8, 125—131(1975).

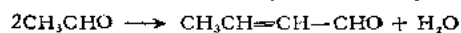
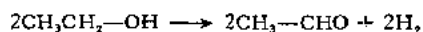
278 李比捷夫 (Лебедев) 丁二烯合成^[1-3]

乙醇蒸气通过氧化铝和氧化锌混合催化剂(420—470℃)则脱氢和脱水得丁二烯-1, 3)

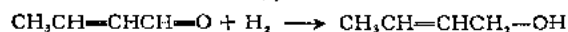


由于这个反应生成许多副产物如乙酸, 乙酸乙酯和醚, 醛类, 酮类, 戊烷, 己烷, 己烯, 己二烯, 甲苯, 二甲苯, 丁醇以及甲烷, 乙烯和丁烯等, 所以产率低, 仅得到 20% 丁二烯-1, 3.

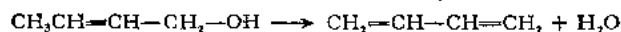
这个反应过程可能如下:



(I)



(II)



乙醇首先脱氢生成乙醛, 两分子乙醛缩合形成丁烯醛 (I), 它被乙醇生成乙醛时放出的氢所还原得到丁烯-2-醇-1 (II), (II) 进一步脱水得到丁二烯-1, 3.

参 考 文 献

- [1] С. В. Лебедев, *ЖОХ*, 3, 698 (1933); *C.A.*, 28, 3050 (1934).

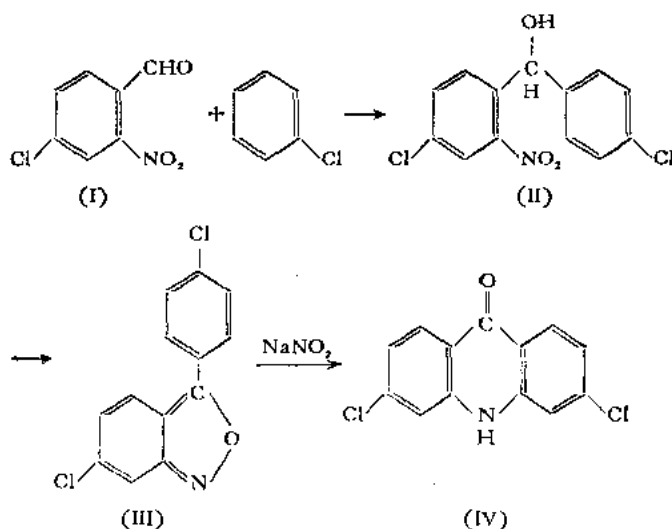
[2] K. Wimmer, in *Houben-Weyl-Müller*, 4, II, 216(1955).

[3] G. Egloff, G. Hulla, *Chem. Rev.*, 36, 67(1945).

279 李姆斯太特-塔那赛斯 (Lehmstedt-Tănăsescu)

吡啶酮合成^[1-6]

2-硝基苯甲醛 (I) 及芳香化合物在浓硫酸存在下缩合得到 2-硝基二苯基甲醇 (II), (II) 还原得到 3-苯基苯邻甲内酰胺 (III), 当 (III) 强热或与亚硝酸钠在室温共同放置数天, 则重排为吡啶酮 (IV), 产率 40—53%.

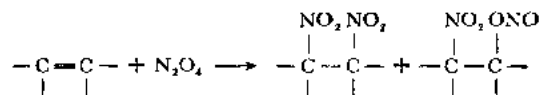


参 考 文 献

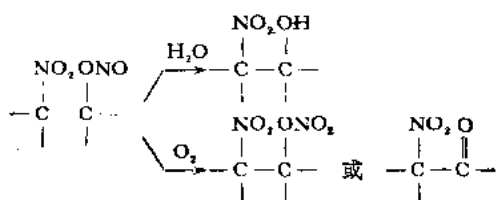
- [1] I. Tănăsescu, *Bull. Soc. Chim., France*, (4) 41, 528(1927); 53, 381(1933).
 [2] I. Tănăsescu, et al., *Bull. Soc. Chim., France*, (4) 49, 1295(1931); (5)6, 486(1939).
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 4, 535(1952).
 [4] D. P. Spalding, G. W. Moersch, H. S. Mosher and F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1596(1946).
 [5] K. Lehmstedt, *Ber.*, 65, 834 999(1932); 67, 336(1934).
 [6] A. Kliegl, *Ber.*, 41, 1845(1908); 42, 591(1909).

280 李维 (Levy) 碳-氮键合成^[1-6]

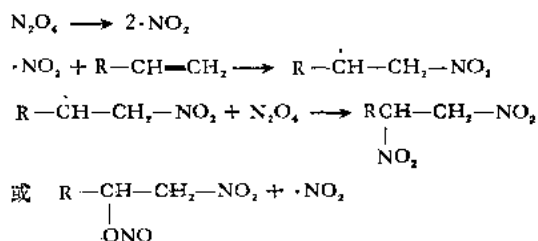
当烯烃用四氧化二氮 (N_2O_4) 的醚或酯溶液处理时, 得到近-二硝基化合物和 β -硝基烷基亚硝酸酯。这个反应能成功的应用于烯烃和炔烃。一般得到两种产物。



二硝基化物一般是稳定的, 但酯类活泼。 β -硝基烷基亚硝酸酯用水或醇处理则发生水解生成 β -硝基醇。如果和氧作用则氧化得到 β -硝基烷基硝酸酯或 α -硝基醛或酮。



这个反应历程可能为游离基型^[7], NO₂ 首先进攻烯烃得到中间产物 $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C} - \text{C}-\text{NO}_2 \\ | \quad | \end{array}$.

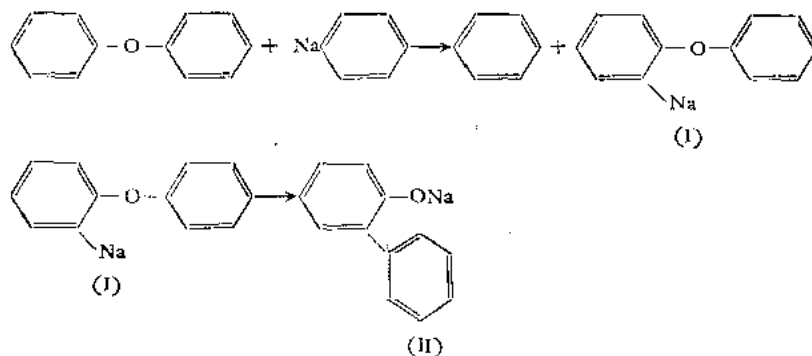


参 考 文 献

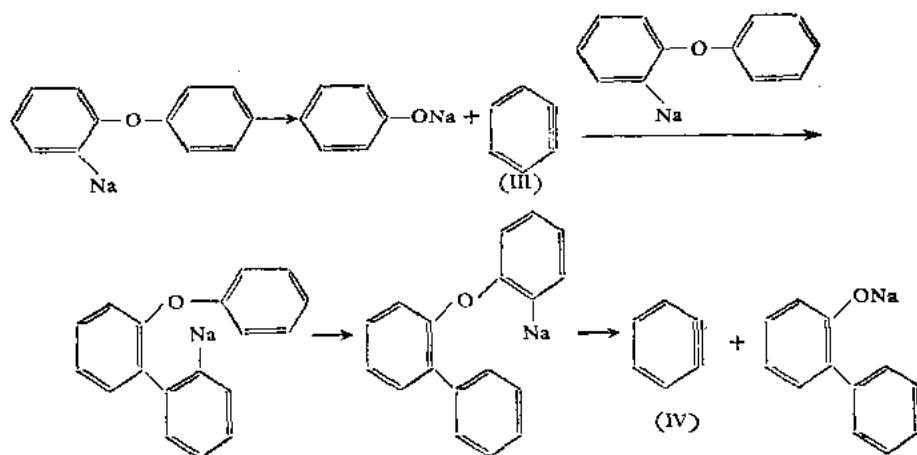
- [1] N. Levy, C. W. Scaife, *J. Chem. Soc.*, 1946, 1093, 1096, 1100.
- [2] N. Levy, C. W. Scaife and A. E. Wilder-Smith *J. Chem. Soc.*, 1948, 52.
- [3] N. Levy, J. D. Rose. *Quart. Rev.* (London), 1, 358(1947).
- [4] F. W. Stacey, J. F. Harris, Jr., *Org. Reactions*, 13, 150—376(1963). pp. 224—229, 361—367.
- [5] H. Shechter, *Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.)*, 25, 55—76(1964).
- [6] P. Noble Jr., F. G. Borgardt and W. L. Reed, *Chem. Rev.*, 64, 20—22(1964).
- [7] H. Shechter, J. J. Gardikes and A. H. Pagano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 5420(1959).

281 吕特林豪斯 (Lüttringhaus) 二芳基醚重排为邻芳基酚^[1-4]

当二芳基醚用苯基钠处理时, 邻位的氢原子被钠取代得到化合物 (I), (I) 重排为邻芳基酚 (II).



这个重排反应为芳香醚类的一般反应, 它提供了制备某些难得到的酚类的有价值的方法. 苯炔 (benzyne) III, 为这个反应的中间体, 曾用三苯基甲基钠捕获转变为四苯基甲烷.

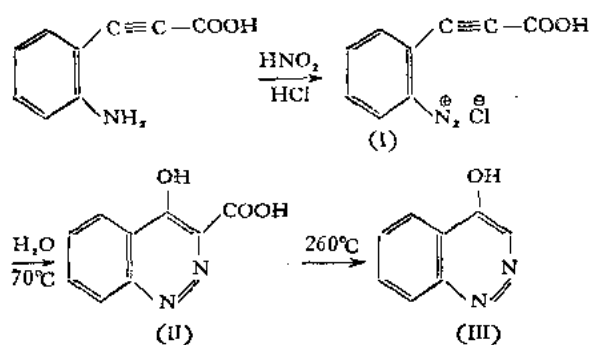


参 考 文 献

- [1] A. Lüttringhaus, Von Säaf and G. *Ann.*, **542**, 241(1939); **557**, 55(1944); *Angew. Chem.*, **51**, 915(1938).
 [2] A. Lüttringhaus, K. Shubert, *Naturwissenschaften*, **42**, 17(1955).
 [3] A. Lüttringhaus, H. Shuster, *Angew. Chem.*, **70**, 438(1958).
 [4] R. Huisgen, J. Sauer, *Angew. Chem.*, **72**, 96(1960).

282 里克特 (Richter) 1, 2-二氮杂萘啉 (Cinnoline)] 合成^[1,2]

邻氨基苯基丙炔酸进行重氮化作用得到邻重氮苯基丙炔酸 (I), 此重氮盐在水溶液中加热到 70°C, 则发生水化和环化作用而生成 4-羟基 1, 2-二氮杂萘-3-羧酸 (II), 化合物 (II) 加热到它的熔点以上容易脱羧得到 4-羟基-1, 2-二氮杂萘 (III)。



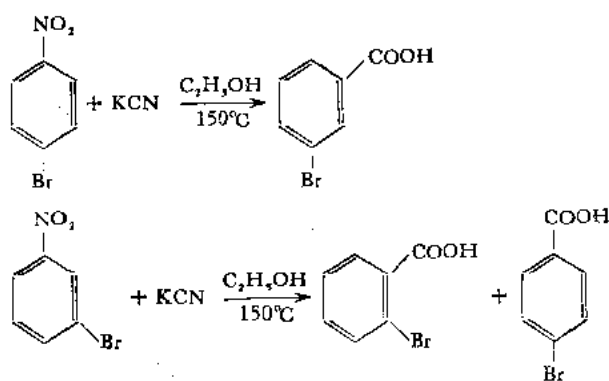
这个方法可用来制备在苯环中有取代基的 1, 2-二氮杂萘(啉)衍生物。此外邻氨基芳基乙炔和二苯乙炔能发生类似的环化作用。

参 考 文 献

- [1] Von Richter, *V. Ber.*, **16**, 677(1883).
 [2] N. J. Leonard, *Chem. Rev.*, **37**, 270(1945).

283 里克特 (Richter) 硝基苯羧化作用^[1-10]

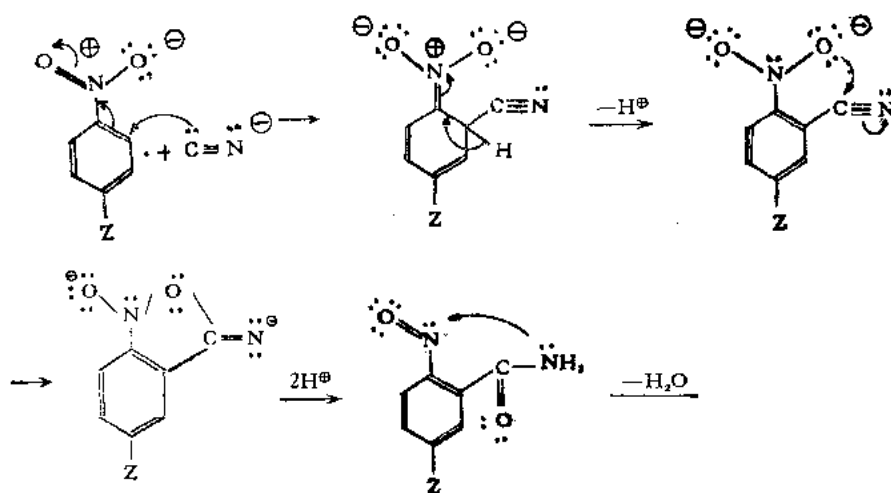
溴代硝基苯用氰化钾乙醇溶液在 120—270°C 处理得到溴代苯甲酸。羧基不是取代在硝基离去的位置,而是取代在原来硝基的邻位,对硝基溴苯通过此反应得到 22% 产率的间溴代苯甲酸,而间硝基溴苯得到邻及对溴代苯甲酸的混合物。

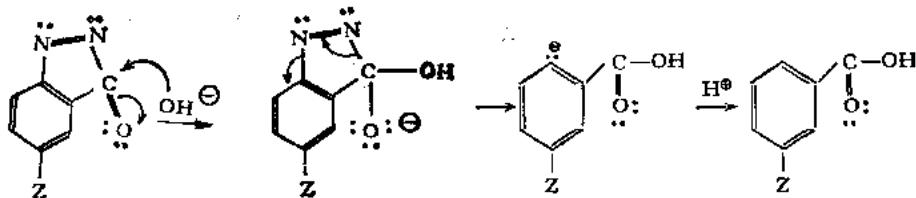


如果邻位被占据,则羧化作用不能发生。氯、碘或甲氧基取代的硝基苯和溴代硝基苯一样,亦能发生这个反应。这个反应为伴随着重排的芳香族取代作用。

许多年来一直认为芳基腈是这个反应的中间体,因为腈容易水解为羧酸。有人将对氯苯腈在正常里克特反应条件下水解得到对氯苯甲酸,然而后来许多事实证明此种看法不对,例如在相同条件下用 1-氰基萘进行水解时没得到 1-萘甲酸^[6],虽然在同样条件下 2-硝基萘能得到 13% 萘甲酸。这就证明了 2-硝基萘不是经过 1-氰基萘的途径而转变为 1-萘甲酸。即在此情况中腈不是中间体。

后来又发现在此反应中有大量氮生成^[9],过去认为在反应过程中所有氮都转变为氨,这是和假设生成中间体腈相符合的,因为腈水解得到氨。氮的生成表明在反应过程中有氮-氮键形成,提出以下反应历程^[9]。



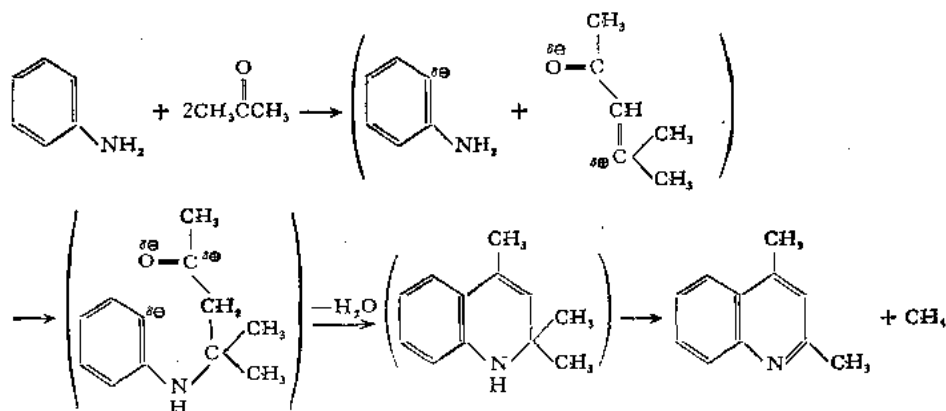


参 考 文 献

- [1] Von Richter, V., *Ber.*, 4, 21, 459, 553(1871); 7, 1145(1874); 8, 1418(1875).
 [2] J. F. Bunnett, *Quart. Rev.* (London), 12, 15(1958).
 [3] M. Holleman, *Rec. trav. Chim.*, 24, 194(1905).
 [4] J. F. Bunnett, J. E. Cormack and F. C. McKay, *J. Org. Chem.*, 15, 481(1950).
 [5] J. F. Bunnett, M. M. Raubut, D. Knutson and G. E. Bussel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 5755 (1954).
 [6] J. F. Bunnett, M. M. Raubut, *J. Org. Chem.*, 21, 934, 939, 944(1956).
 [7] D. Samuel, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1318.
 [8] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 72, 314(1960).
 [9] M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 3796(1960).
 [10] M. Holleman, *Rec. trav. Chim.* 24, 194(1905).

284 里姆 (Riehm) 喹啉合成^[1-7]

芳香胺的盐酸盐和酮类在三氯化铝或五氯化磷的存在下长时间(数天)加热, 缩合得到喹啉衍生物。不用缩合剂这个反应也能发生。例如由苯胺和丙酮得到2,4-二甲基喹啉。当发生闭环作用时, 一个碳-碳键断裂释出一分子甲烷。



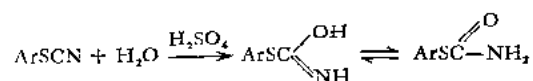
这个反应可能经过二氢化喹啉阶段, 芳构化的趋势可能是消除甲烷的原因。

参 考 文 献

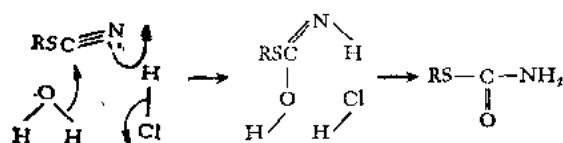
- [1] C. Engler, P. Riehm, *Ber.*, 18, 2245(1885).
 [2] J. Levin, P. Riehm, *Ber.*, 19, 1394(1886).
 [3] P. Riehm, *Ann.*, 238, 9(1887).
 [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds* 4, 16(1952).
 [5] E. Knoevenagel, et al., *Ber.*, 55, 1923, 1934(1922); 56, 2414(1923).
 [6] D. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1458(1938).
 [7] R. C. Elderfield, J. R. McCarthy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 975(1951).

285 里姆施奈 (Riemschneider) 硫氰酸酯水化作用

芳基硫氰酸酯用 95% 硫酸长时间处理后再用冰水水解得到硫代氨基甲酸酯。这个反应称为里姆施奈硫氰酸酯水化作用^[1,2]。



硫氰酸酯在盐酸存在下和水作用的反应历程可能如下^[3]：

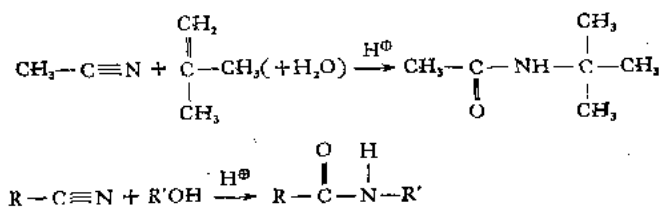


参 考 文 献

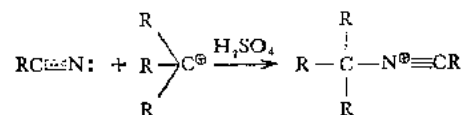
- [1] R. Riemschneider, F. Wojahn and G. Orlick. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5905(1951); *Angew. Chem.*, **64**, 420(1952).
 [2] R. Riemschneider, G. Orlick, *Monatsh.*, **84**, 316(1953).
 [3] E. И. Зильберман, А. Я. Лазарис. *ЖОХ*, **33**, 1023—1026 (1963).

286 里特 (Ritter) 腈和碳正离子的加成

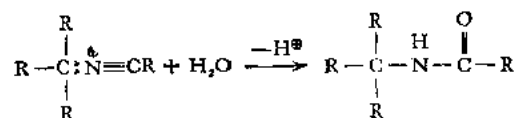
腈和容易生成碳正离子的化合物(如烯、醇、羧酸、酯和酮等)在强酸存在条件下作用得到 N-取代酰胺的反应称为里特腈和碳正离子的加成^[1-3]。



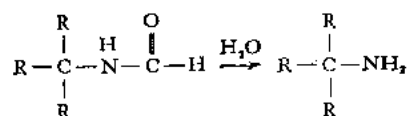
这个反应的最一般形式为腈对碳正离子的亲核加成(在硫酸存在下)。



用水稀释得到酰胺。



当用氰化氢作为腈类参加反应时,则得到 N-烷基甲酰胺,容易水解为相应的胺。



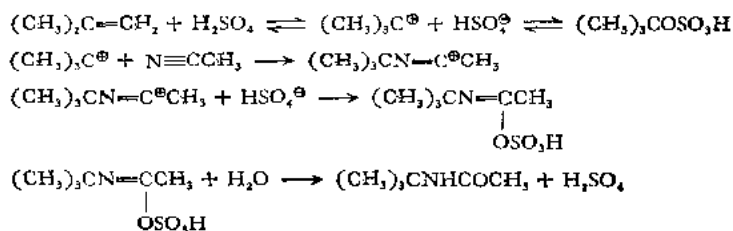
例如三级丁胺的合成:



不仅氰化氢和脂肪族腈能发生此反应,许多芳香腈和不饱和腈、二腈,偕醇腈、腈酸及其酯类等都能发生这个反应。

除了烯和醇可作为碳正离子的来源外,烷烃^[4]、二烯^[5]、脂环醇^[6]、氯代烷^[7]、二元醇,醛^[8]、氯代醇,醚^[9]、羧酸^[10]、酯,酮^[11]和酮肟^[11,12]等亦能发生这个反应。

这个反应历程如下:

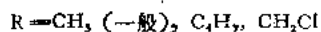
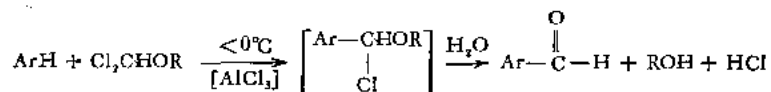


参 考 文 献

- [1] J. J. Ritter, P. P. Minieri, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 4045, 4048(1948).
- [2] L. I. Krimen, D. J. Cota, *Org. Reactions*, **17**, 213—325(1969).
- [3] E. H. Зильберман, *Усп. химии*, **29**, 709 (1960).
- [4] W. Haaf, *Chem. Ber.*, **97**, 3234(1964).
- [5] T. Clarke, J. Devine and D. W. Dieker, *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, **41**, 78; *C. A.*, **60**, 6733h (1964).
- [6] R. Jaquier, H. Christol, *Bull. Soc. Chim., France*, 556(1954); 596(1957).
- [7] E. E. Magat, U. S. Patent, 2,628,217; *C. A.*, **47**, 5129g(1953).
- [8] *C. A.*, **54**, 16418h(1960).
- [9] E. E. Magat, U. S. Patent, 2,518,156; *C. A.*, **45**, 661a(1951).
- [10] W. Haaf, *Ber.*, **96**, 3359(1963).
- [11] R. T. Conley, *J. Org. Chem.*, **28**, 278(1963).
- [12] R. K. Hill, O. T. Chortyk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1064(1962).

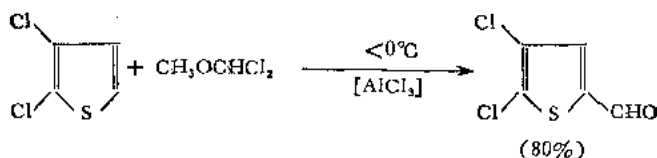
287 里歇 (Rieche) 甲酰化作用^[1-4]

芳香族化合物在三氯化铝(或 TiCl_4 , SnCl_4 , ZnCl_2) 存在条件下和二氯甲基烷基醚作用,经水解则在芳香族化合物分子中引入甲酰基。



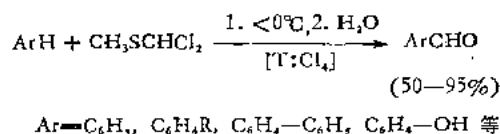
反应在 CH_2Cl_2 或 CS_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 中进行。

芳香烃类,酚和酚醚,萘和杂环化合物能发生此反应,例如:



邻位取代酚类甲酰基进入对位，苯酚得到对和邻异构体的混合物，邻位异构体占优势。

二氯甲基硫醚能发生此反应^[2b]。

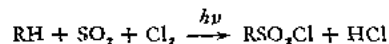


参 考 文 献

- [1] A. Rieche, H. Gross and E. Höft, *Chem. Ber.*, **93**, 88(1960).
 [2] (a) H. Gross, A. Rieche and G. Maffhey, *Chem. Ber.*, **96**, 308(1963); (b) 97, 2606(1964).
 [3] H. Gross, E. Hoefft, *Z. Chem.*, **4**, 401(1964).
 [4] L. Chardonnens, F. Noël, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 280—284(1973).

288 里德 (Reed) 光化学氯磺化作用

饱和烃和环烷烃与二氧化硫及氯混合用紫外光照射，则发生氯磺化作用，这个反应称为里德光化学氯磺化作用^[1-4]。



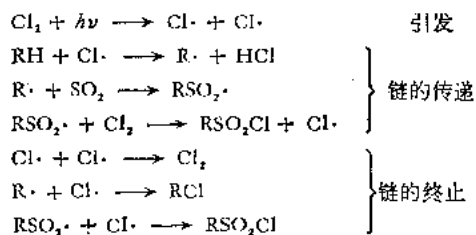
烷烃分子由于引入了活泼的氯磺基而破除了它的情性，为合成许多重要工业原料开辟了一条途径。磺酰氯可水解转变磺酸或砒，碱熔融转变为烯，醇解转变为磺酸酯，氨解转变为磺酰胺或硫酰亚胺 (sulfimide)，还原则转变为亚磺酸或硫醇。

氯磺化作用一般在 20—30°C 进行，伴随着主要反应，亦发生简单的氯化作用：



所以有副产物氯代烷形成。这个氯化作用可用过量的二氧化硫 (1:1.2 克分子) 来制止。

光化学氯磺化作用为游离基反应。



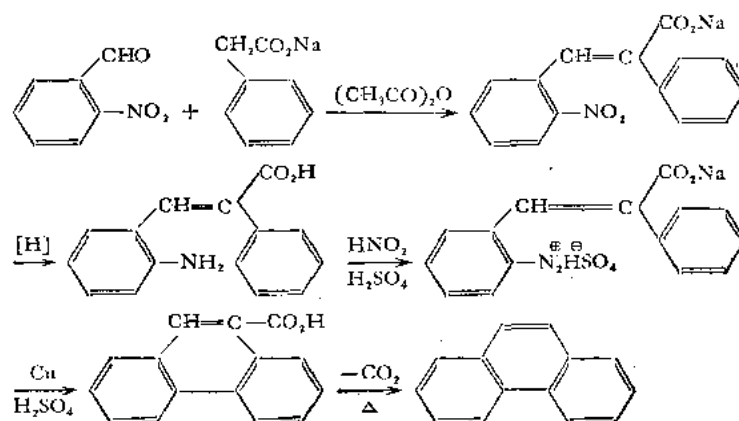
这个反应亦可用化学催化剂(过氧化物)来引发，化学催化剂容易生成游离基。

参 考 文 献

- [1] C. F. Reed, *U. S. patent* 2,046,090(1936); *C. A.*, **30**, 5593(1936); *Chem. Zentr.*, 1937, I, 720.
 [2] C. Walling, *Free Radicals in Solutions*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 393—396, 1957.
 [3] E. E. Gilbert, *Sulfonation and Related Reactions*, Interscience Publishers, Inc. New York 126—131, 1965.
 [4] H. Eekoldt, in *Houben-Weyl-Müller*, **9**, 407(1955).

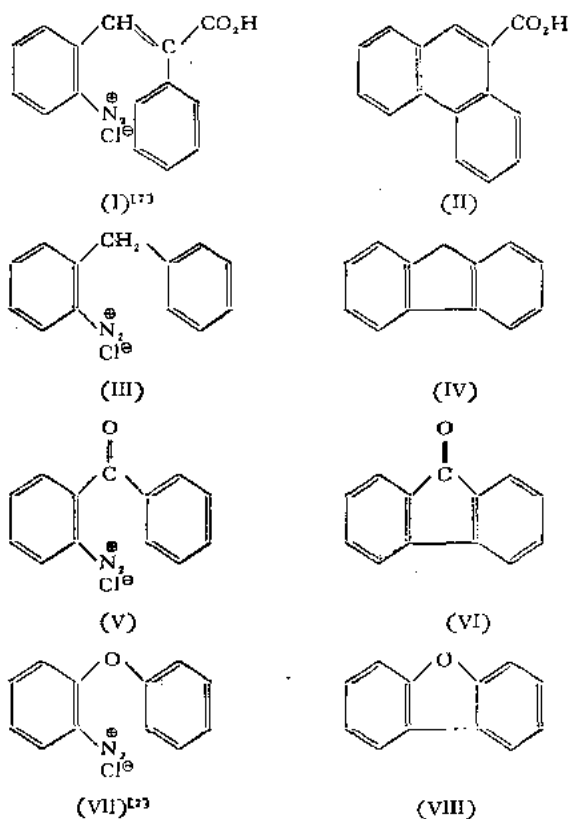
289 肖尔 (Pschorr) 重氮环化作用^[10,11]

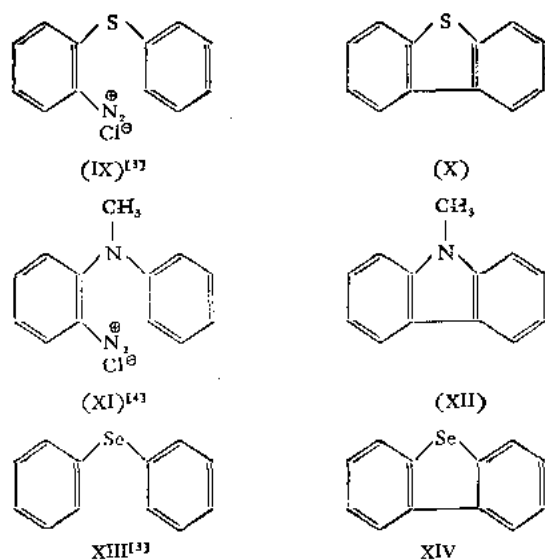
加热邻硝基苯甲醛和 β -苯乙酸钠及乙酸酐发生珀金 (Perkin) 反应, 生成 α -苯基邻硝基肉桂酸, 将硝基还原再把还原得到的 α -苯基邻氨基肉桂酸重氮化, 重氮盐用硫酸及铜粉处理, 则失去氮而得到菲-9-羧酸, 菲-9-羧酸再经强烈加热脱羧而得到菲的反应称为肖尔重氮环化作用^[12]。



在某些条件下将重氮盐加入铜粉时能自动闭环。

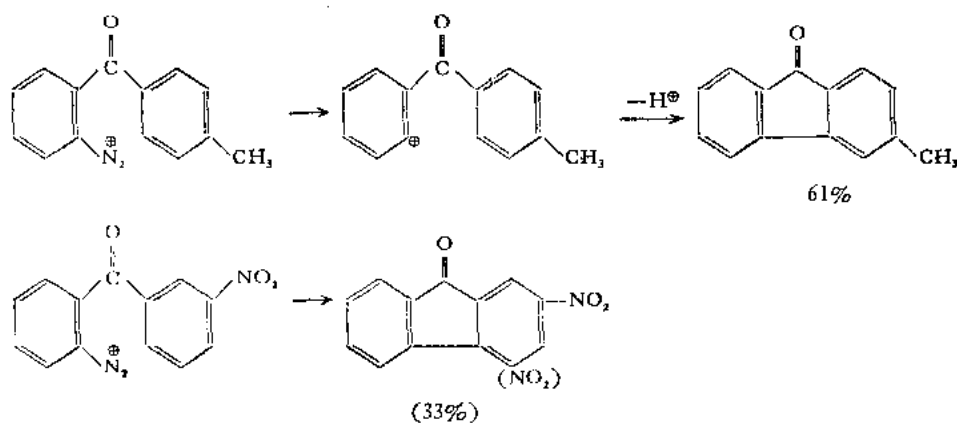
发生肖尔重氮环化的各种不同类型的化合物和产物:



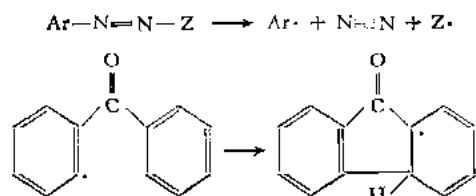


肖尔重氮环化作用提供了合成在指定位置含有取代基的非类。由于这个反应是两个环之间环化作用,因此两个芳香环必须处于顺式位置才能环化,而当两个芳香环位于反式时则不能发生闭环作用。

关于肖尔重氮环化反应历程的初步工作^[2,5-8]指出茚酮的合成通常为离子历程,甲基取代基增加芳香基的亲核反应性能;而硝基减低芳香基的亲核反应性能,故甲基使茚酮的产率增加,而硝基使茚酮的产率降低。



当反应在中性或碱性溶液中进行时,重氮离子转变为共价化合物,此共价化合物分裂得到游离基^[9]。



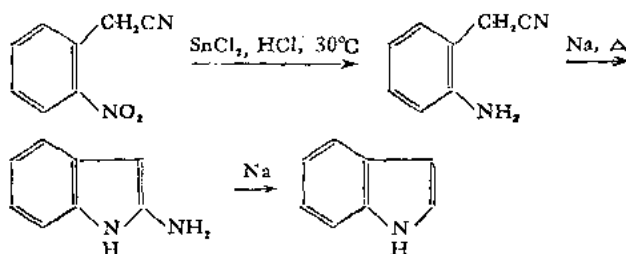
游离基加在分子内的另一芳香环而得到一个新的游离基,这个反应比分子间的反应更容易进行,这个新生成的游离基失去一个氢原子得到茚酮。

参 考 文 献

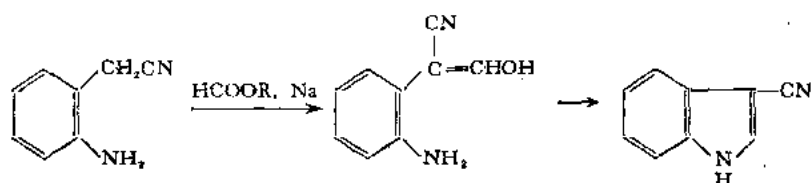
- [1] R. Pschorr, *Ber.*, **29**, 496(1896).
 [2] D. F. De Tar, S. V. Sagmanli, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 965(1950).
 [3] N. M. Cullinane, A. G. Rees, and C. A. J. Plummer, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 151.
 [4] D. H. Hey, R. D. Mulley, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2276.
 [5] D. F. De Tar, D. I. Relyea, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1680(1954).
 [6] D. F. De Tar, Y. W. Chu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1686(1954).
 [7] D. I. Relyea, D. F. De Tar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1202(1954).
 [8] D. F. De Tar and D. I. Relyea, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4302(1956).
 [9] C. Rüchardt, E. Merz, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2431.
 [10] P. H. Leake, *Chem. Rev.*, **56**, 27(1956).
 [11] F. De Tar *Org. Reactions*, **9**, 409—462(1957).

290 肖尔-霍佩 (Pschorr-Hoppe) 吲哚合成^[1-3]

邻硝基苯基乙腈用 SnCl_2 及 HCl 还原为邻氨基衍生物, 然后在乙醇中用金属钠处理得到吲哚。



邻氨基苯基乙腈用金属钠和甲酸戊酯处理时(在乙醚中)则发生环化作用得到 3-氰基吲哚。



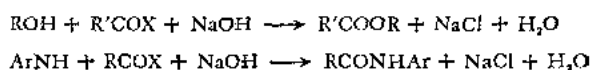
这个方法由于产率低没有实用价值, 近年来这个反应用于合成 2-氨基吲哚, 是用邻氨基苯基乙腈用 HCl 处理发生环化作用得到 2-氨基吲哚。

参 考 文 献

- [1] R. Pschorr, G. Hoppe, *Ber.*, **43**, 2543(1910).
 [2] J. Kebrle, K. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 116(1956).
 [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **3**, 39, 51(1952).

291 肖特-鲍曼 (Schotten-Baumann) 酰基化作用

醇类、酚类和胺类等含有活泼氢的化合物, 在稀碱存在条件下和酰卤作用得到羧酸酯和酰胺的反应称为肖特-鲍曼酰基化作用^[1,2]。



被酰化的物质在 10% 氢氧化钠水溶液中与酰卤(例如苯甲酰氯或硝基苯甲酰氯)共同振荡直到反应完全为止,为了尽可能得到接近定量产率可用大过量的碱及酰卤(例如 1:7:5),对碱不稳定的化合物(如多元酚类)可用弱碱如碳酸盐或碳酸氢钠或吡啶或用更稀的氢氧化钠。

这个反应是制备酯类最好的通法^[3],也是制备酰胺的一般的方法^[4]。

参 考 文 献

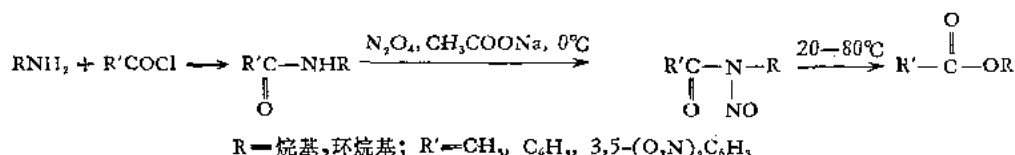
- [1] C. Schotten, *Ber.*, **17**, 2544(1884).
- [2] E. Baumann, *Ber.*, **19**, 3218(1886).
- [3] N. O. V. Sonntag, *Chem. Rev.*, **52**, 312—324(1953).
- [4] N. O. V. Sonntag, *Chem. Rev.*, **52**, 258—294(1953).

292 肖勒 (Scholl) 芳基化反应

见弗里德尔-克拉夫斯芳基化反应。

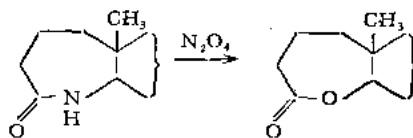
293 怀特 (White) 由脂肪族胺合成酯^[1-3]

一级脂肪族胺类首先和酰氯作用转变为酰胺,将得到的酰胺进行亚硝基化作用,再将生成的 N-亚硝基酰胺加热分解得到羧酸酯。



这个反应保持构型。一级胺类的产率一般为 70—80%,二级胺类的产率通常为 40—60%,而三级胺类的产率极低。产率低的原因是由于存在从 N-亚硝基酰胺消除氮而形成烯和羧酸的竞争反应。

内酰胺发生类似的转变得到内酯,例如:



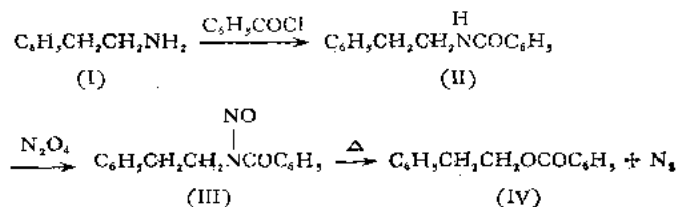
这个反应广泛应用于甾类化学。

参 考 文 献

- [1] E. H. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6008, 6011, 6014(1955).
- [2] Y. Sato, H. G. Latham, *J. Org. Chem.*, **22**, 981(1957).
- [3] R. Stevenson, *J. Org. Chem.*, **28**, 188(1963).

294 怀特 (White) 脱氨基作用^[1]

2-苯基乙胺 (I) 用苯甲酰氯进行苯甲酰化作用得到产物 (II), 化合物 (II) 与四氧化二氮反应得到化合物 (III), (III) 在 77°C 热分解为苯甲酸 2-苯基乙酯 (IV) (2-phenylethyl benzoate).

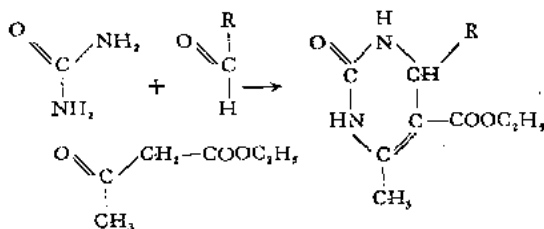


参 考 文 献

[1] E. H. White, *Org. Syn.*, **47**, 44(1967).

295 伯古尼里 (Biginelli) 间二氮杂苯[嘧啶(Pyrimidine)]合成^[1]

尿素、醛及 β -酮酸酯在醇溶液中作用得到四氢化间二氮杂苯。例如由尿素和苯甲醛与乙酰乙酸乙酯反应得到 2-氧-4-苯基-5-乙氧羰基-6-甲基-1, 2, 3, 4-四氢化间二氮杂苯。



如果用 O-烷基异脲^[2]或苯基氨基脲^[3]代替尿素则分别得到 2-烷氧基二氮杂苯或 1-苯胺基二氮杂苯。

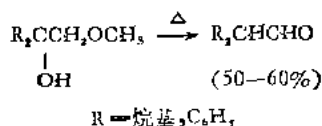
1973 年有人提出了这个反应的反应历程^[4]。

参 考 文 献

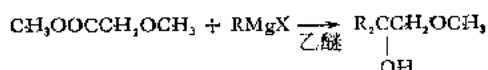
- [1] P. Biginelli, *Ber.*, **24**, 1317(1891); *Gazz. Chim. Ital.*, **23**, 360(1893).
 [2] S. Basterfield, A. E. Baughen and I. Bergsteinsson, *Trans. Roy. Soc. Can.*, **III**, **33**, 115(1936); *C. A.*, **31**, 1770⁷(1937); S. Basterfield, F. B. S. Redman and J. W. Tomeclo, *Can. J. Research*, **17B**, 390(1939); *C. A.*, **34**, 3241¹(1940).
 [3] M. Busch, F. Pöhlmann, *Arch. Pharm.*, **272**, 190(1934); *C. A.*, **28**, 4041⁴(1934).
 [4] F. Eweat, J. D. Fissekis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 8741—8749(1973).

296 伯阿利-索木来特 (Behal-Sommelet) β -羟基醚重排为醛^[1,2]

β -羟基烷基甲基醚在羧酸(草酸或甲酸)存在条件下重排为醛类。



β -羟基醚可由甲氧基乙酸甲酯和格氏试剂作用得到。

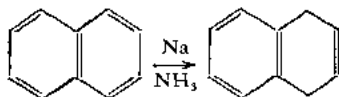


参 考 文 献

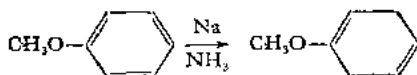
- [1] M. M. A. Behal, M. Sommelet, *Bull. Soc. Chim., France.* 31, 300(1904).
 [2] Houben-Weyl, *Methoden der organischen chemie*, Bd7/1 104, 233(1954).

297 伯奇 (Birch) 还原作用

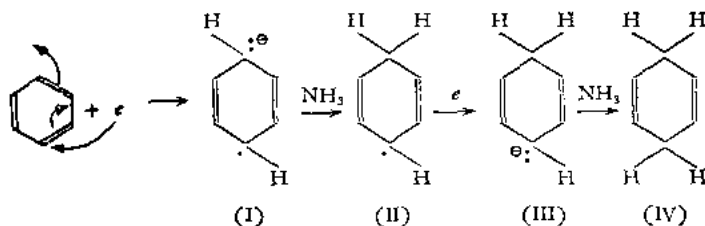
不饱和化合物和芳香化合物在液氨中用钠(或钾或锂)还原称为伯奇还原作用^[1-3]。欲还原的化合物溶解于醚中,加入液氨,然后加入金属钠,钠溶解于氨中得蓝色溶液,有时用醇代替醚作为溶剂。这个还原作用为 1.4 加成,生成非共轭环己二烯。例如苯甲醚经



伯奇还原得 1-甲氧基-1,4-环己二烯而不是 1-甲氧基-2,5-环己二烯。



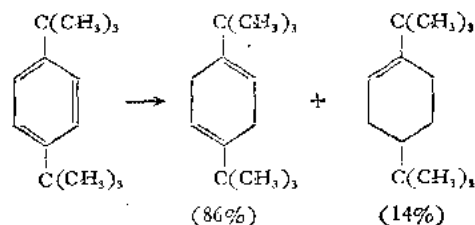
这个还原反应历程包括由金属直接转移电子^[4]。



金属钠将电子转移给环而被氧化为 Na^{\oplus} , 生成负离子游离基 (I), 负离子游离基 (I) 从溶剂接受一个质子而转变为游离基 (II), 此游离基被第二个电子进一步还原为碳负离子 (III), 最后碳负离子 (III) 接受另外一个质子得到 (IV)。当环上具有吸引电子的原子团时能加速还原反应, 而环上具有排斥电子的原子团时则阻碍还原反应的进行。普通的烯类一般不受这种还原的影响, 当双键不和芳香环共轭时不被还原。然而苯代烯、炔类和共轭烯(含有 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}=\text{O}$) 能在这些条件还原。

后来有人对伯奇还原反应作了改进^[5,6], 用锂, 甲胺和醇还原苯甲醚及烷基苯, 并详细研究了 this 改良伯奇还原反应, 发现对位取代的苯甲醚的还原程度和所用锂的量成比例。关于胺和醇的结构看来对于还原的程度影响小或无影响。

1,4-二叔丁基苯用锂-乙胺-乙醇进行还原得到1,4-二叔丁基-1,4-环己二烯,产率86%,同时得到少量的1,4-二叔丁基环己烯。

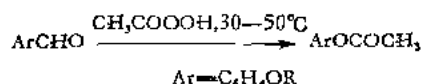


参 考 文 献

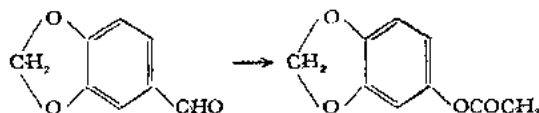
- [1] A. J. Birch, *Quart. Rev. (London)*, **4**, 69—93(1950).
- [2] A. J. Birch, and H. Smith *Quart. Rev. (London)*, **12**, 17—33(1958).
- [3] A. J. Birch, Subba Rao, *Adv. Org. Chem.*, **8**, 1—65(1972).
- [4] A. J. Birch, D. Nasipuri, *Tetrahedron*, **6**, 148(1959).
- [5] R. A. Benkoser, M. L. Burrous, et al., *J. Org. Chem.*, **28**, 1094(1963).
- [6] H. Kwart, R. A. Conley, *J. Org. Chem.*, **38**, 2011(1973).

298 伯资肯-巴柳 (Böeseken-Ballio) 由芳香醛合成酯^[1,2]

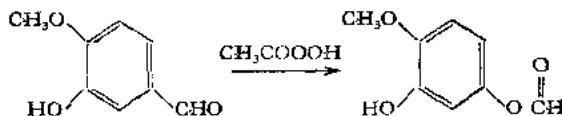
芳香族醛用过乙酸处理(在对甲苯磺酸存在下)得到乙酸芳基酯类。



这个方法只应用于含有烷氧基的醛类,例如下列化合物容易发生反应。



在无催化剂存在条件下形成甲酸的酯,例如3-羟基-4-甲氧基苯甲醛在乙酸乙酯中用过乙酸氧化得到3-羟基-4-甲氧基苯基甲酸酯^[3]产率74%。



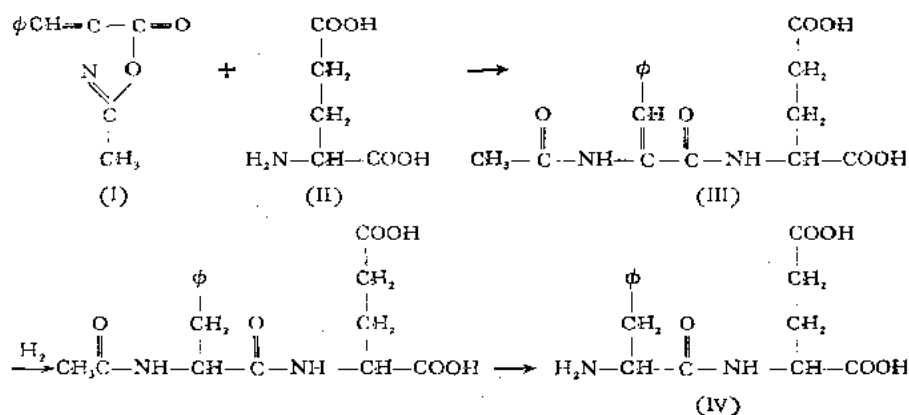
参 考 文 献

- [1] J. Böeseken, J. Jacobs, *Rec. trav. Chim.*, **55**, 786—815(1936).
- [2] J. Böeseken, J. Greup, *Rec. trav. Chim.*, **58**, 528(1939).
- [3] D. G. Crasby, *J. Org. Chem.*, **26**, 1215(1961).

299 伯格曼 (Bergmann) 1,3-氧氮杂环戊烯酮裂解^[1-7]

醛与乙酰基化氨基酸作用得到具有—CH=侧链的1,3-氧氮杂环戊烯酮(I)^[3], (I)与

另一氨基酸 (II) 作用则开环得到乙酰基化的不饱和二肽 (III)。催化氢化并用盐酸除去乙酰基原子团, 得到二肽 (IV)。

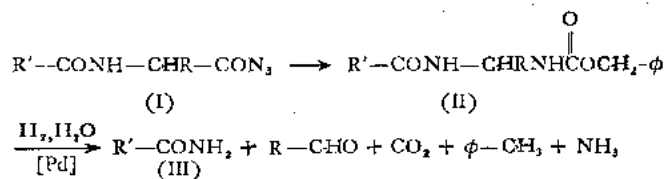


参 考 文 献

- [1] M. Bergmann, F. Stern and C. Witte, *Ann.*, **449**, 277(1926).
 [2] M. Bergmann, L. Zervas and V. Vigneaud, *Ber.*, **62**, 1905(1929).
 [3] H. E. Carter, *Org. Reactions*, **3**, 200(1946).
 [4] E. Baltazzi, *Quart. Rev.* (London), **9**, 155(1955).
 [5] H. D. Springall, H. D. Law, *Quart. Rev.* (London), **10**, 235(1956).
 [6] Wieland, Th., *Angew. Chem.*, **63**, 13(1951).
 [7] R. Pflieger, J. Pelz, *Ber.*, **90**, 1489(1957).

300 伯格曼 (Bergmann) 多肽降解^[1,2]

首先将多肽的游离氨基进行苯甲酰基化作用, 把它保护起来, 再经酯及酰肼转变为叠氮化物 (I), (I) 与苯甲醇共热, 则消除氮而重排为异氰酸酯, 它与醇作用立即得到苯酯基化合物 (II)。 (II) 经催化氢化作用及水解则得到醛及少一个氨基酸分子的多肽的酰胺 (III)。将得到的醛加以鉴定则可确定裂解下来的氨基酸的结构。重复上述一系列反应, 可将多肽中的氨基酸依次以醛的形式裂解下来而加以鉴定, 由此可确定多肽分子中各氨基酸的顺序。



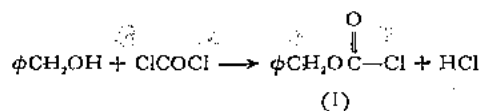
参 考 文 献

- [1] M. Bergmann, *Science*, **79**, 439(1934).
 [2] M. Bergmann, L. Zervas, *J. Biol. Chem.* **113**, 341(1936).

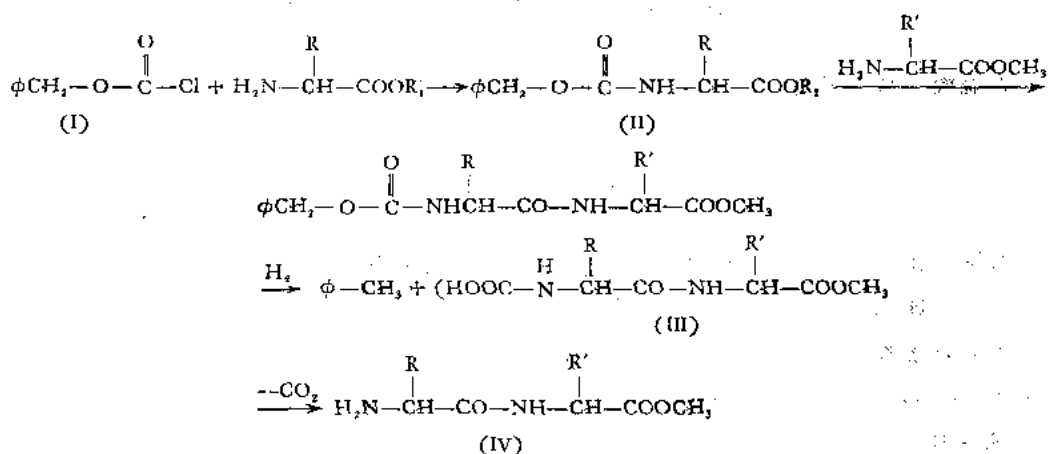
301 伯格曼-蔡瓦斯 (Bergmann-Zervas) 苯酯基化作用^[1-4]

利用苯甲氧酰基先将氨基保护起来, 等缩合反应完毕后, 再用催化氢化将这个原子团

除去。苯甲氧酰氯是利用苯甲醇和光气在甲苯溶液中合成。



氨基酸用苯甲氧酰氯处理得到苯酯基氨基酸(II)(苯甲基氨基甲酸酯的衍生物)。这个化合物再用一般的合成方法形成肽键。



由于苯核对邻近的C=O双键的活化作用，苯酯基中的苯甲基在室温进行氢化时则以甲苯被除去而不影响肽键。避免了水解反应，因水解时不仅可以将保护基团除去，有时亦将肽键断裂，这是这个方法的主要优点。

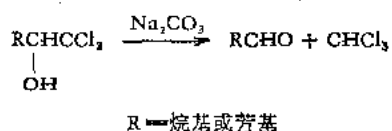
具有光学活性的氨基酸在这个合成过程中没发生消旋化作用。

参 考 文 献

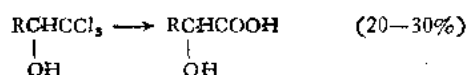
- [1] M. Bergmann, L. Zervas, *Ber.*, **65**, 1192(1932).
- [2] M. Bergmann, L. Zervas and L. Salzmann, *Ber.*, **66**, 1288(1933).
- [3] M. Bergmann, L. Zervas and W. Ross, *J. Biol. Chem.*, **111**, 245(1935).
- [4] H. D. Springall, H. D. Law, *Quart. Rev. (London)*, **10**, 234(1956).

302 伯斯内克 (Böessneck) 醛合成^[1-3]

含有α-三氯甲基的醇类在碱(Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH 和 KOH)的作用下发生裂解形成醛类。



同时发生 CCl₃ 原子团的水解而形成α-羟基酸。



生成的α-羟基酸和二氧化铅作用容易转变为醛类。

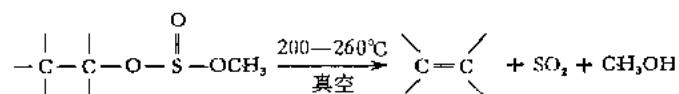
α -三氯甲基醇可由三氯乙醛和镁有机化合物作用得到。

参 考 文 献

- [1] P. Büessneck, *Ber.* 18, 1516(1885).
 [2] P. Hebert, *Bull. Soc., Chim., France*, 27, 45(1920).
 [3] K. Bodendorf, J. Mildner, T. Lehmann, *Ann.*, 563, 6(1949).

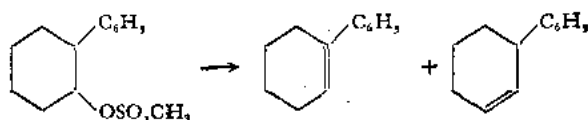
303 伯蒂 (Berti) 烯合成^[1]

亚硫酸甲基烷基酯在真空条件下蒸馏时得到烯类。



脂肪族和脂环族醇的亚硫酸甲酯能发生此反应, 不管原来化合物的构型为顺或反式, 都不只发生顺式消除作用而且发生反式消除作用。

当脂环族醇的亚硫酸甲酯具有芳香基取代基时, 主要生成 C=C 双键和芳香环共轭的烯类, 在这种情况下异构体的产率决定于亚硫酸酯中取代基的构型。例如顺式异构体的 1-苯基和 3-苯基环己烯-1, 分别为 78% 和 22%, 而反式异构体 1-苯基和 3-苯基环己烯-1 分别为 65% 和 35%。



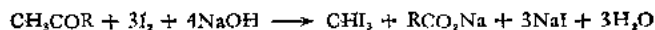
当反应用惰性非极性物质硅油稀释时, 则有利于顺式消除, 使 1-苯基环己烯的产率提高^[2]。

参 考 文 献

- [1] G. Berti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1213(1954).
 [2] L. S. McNamara, C. C. Price, *J. Org. Chem.*, 27, 1230(1962).

304 利本 (Lieben) 碘仿试验

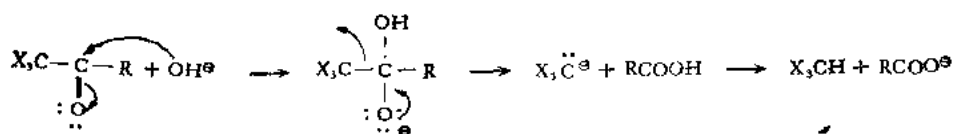
所有含乙酰基的酮类当用次碘酸(碘加氢氧化钠)处理时生成黄色微溶于水的碘仿, 称为利本碘仿试验^[1-6]。碘仿可由它的特殊气味来鉴别。



醛类只有乙醛能发生碘仿反应, 一级和二级甲基甲醇亦能发生碘仿反应, 因为它们能被氧化成甲基酮。甲基酮比相应的醇反应快得多^[3]。

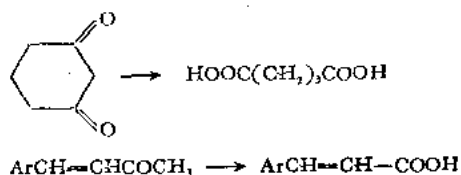
氯和溴亦能发生此种类型的反应, 故这类反应又称卤仿反应。

反应历程是在碱性条件下甲基酮的甲基首先被卤化成三卤甲基, 生成的三卤代酮受氢氧离子的进攻。



除了上述的一些化合物能发生卤仿反应外,有人指出许多其它化合物如某些醌类,醌醇类(quinols)和间二酚类等亦能发生卤仿反应。

这个反应亦可用来合成某些酸类,例如:

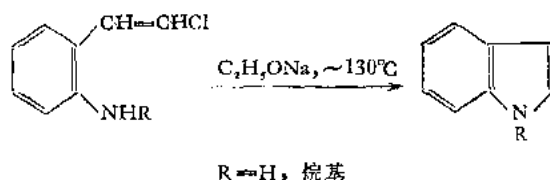


参 考 文 献

- [1] A. Lieben, *Ann.* (Suppl.), 7, 218, 377(1870).
- [2] R. C. Fuson, B. A. Bull, *Chem. Rev.*, 15, 275(1934).
- [3] R. N. Seelye, T. A. Turney, *J. Chem. Educ.*, 36, 572(1959).
- [4] H. Persiel, in *Houben-Weyl-Müller*, 2, 939(1953).
- [5] de Wolff, C. I., *Pharm. Weekblad*, 89, 40(1954).
- [6] I. M. Korenman, *Z. Anal. Chem.*, 93,335(1933).

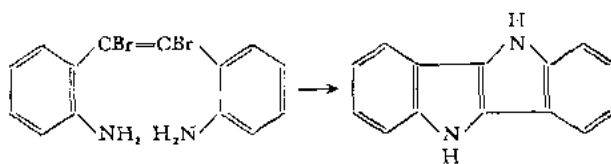
305 利普 (Lipp) 吡啶合成^[1,2]

邻氨基- ω -氯代苯乙烯用碱处理时发生环化作用得到吡啶。



通常用的碱性试剂为乙醇钠的乙醇溶液或30%氢氧化钾醇溶液。

下列化合物能形成二吡啶。



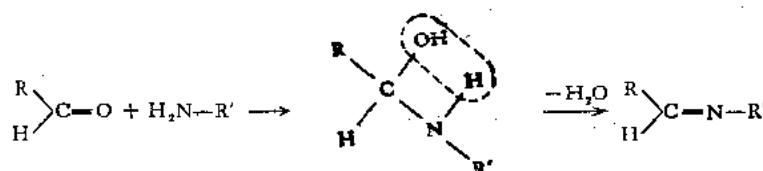
参 考 文 献

- [1] A. Lipp, *Ber.*, 17, 1067, 2507(1884).
- [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 3, 36(1952).

306 希夫 (Schiff) 醛亚胺合成^[1,2,5,6]

醛类和一级胺类在碱存在的条件下形成醛亚胺(一般称为希夫碱)。这个反应可能是

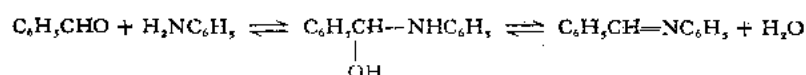
羧基化合物和一级胺首先生成加成产物,它再自动失水而转变为亚胺。



脂肪族醛类和一级脂肪族胺形成的醛亚胺为活泼的不饱和化合物,它有聚合的趋势,它容易和氯化氢,水,亚硫酸盐,HCN等加成,并能转变为杂环化合物(例如吡啶,2-甲基喹啉)。它们亦能被初生态氢或催化氢化或有机金属化合物等氢化为相应的二级胺类。

醛亚胺的稳定性决定于它的结构,若C=N双键能和C=C双键共轭,则它们极稳定。通常它们能分解为原来的组分,因此许多较高级的胺类的醛亚胺能用于鉴定或纯化。

芳香族胺类和芳香族醛类反应制备希夫碱时能得到满意的结果,例如苯胺和苯甲醛作用得到87%产率的苯甲醛缩苯胺^[3]。



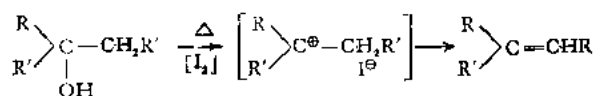
苯甲醛和间甲苯胺得到苯甲醛缩间甲苯胺^[4]。

参 考 文 献

- [1] H. Schiff, *Ann.* (Suppl), **3**, 343(1864); *Ann.*, **140**, 93(1867); **148**, 330(1868); **201**, 355(1880); **210**, 114(1881); *Ber.*, **25**, 1936(1892).
- [2] M. M. Sprung, *Chem. Rev.*, **26**, 297(1940).
- [3] *Org. Syn.*, **I**, 80(1932).
- [4] *Org. Syn.*, **III**, 827(1955).
- [5] O. Bayer, in *Houben-Weyl-Müller*, **7**, I, 453(1954).
- [6] G. Reddellien, H. Danilof, *Ber.*, **54**, 3132(1921).

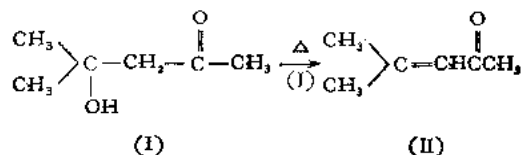
307 希伯特 (Hibbert) 由二级或三级醇合成烯类^[1]

三级和二级脂肪族醇在微量碘存在下进行蒸馏,则失水形成烯类。

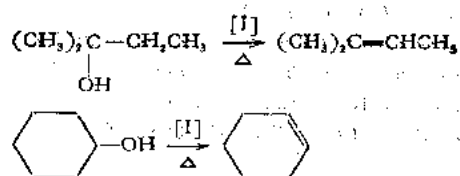


R=烷基; R'=H, 烷基

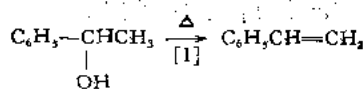
例如700克二丙酮醇(I)与0.5克碘混合后进行蒸馏,得到97.8%产率的异丙叉丙酮(II)^[1]



含有二级和三级羟基的各种不同类型的化合物都能发生此反应,例如环己醇,四甲基乙二醇,酮醇等。



苯基甲基甲醇与少量碘加热蒸馏得到 60.5% 产率的苯乙烯^[2]。

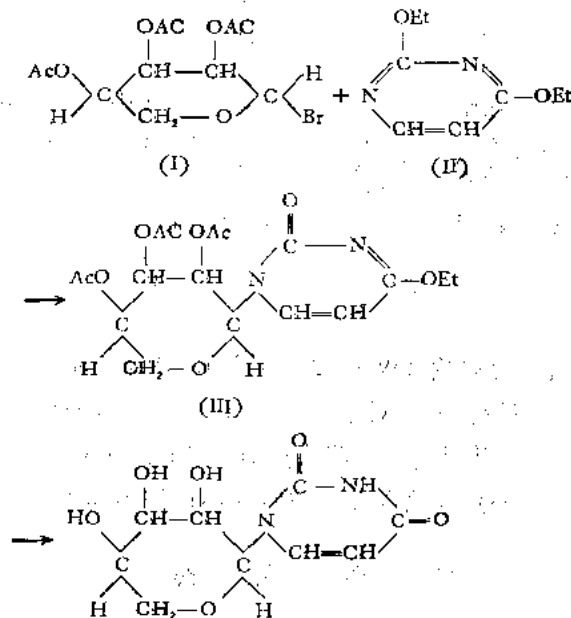


参 考 文 献

- [1] H. Hibbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 1755(1915).
 [2] A. J. Castro, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5311(1950).

308 希伯特-里斯特 (Hilbert-Rist) 核苷合成^[1-8]

乙酰基溴代 D-核糖 (I) 和 2,4-二乙氧基-间二氮杂苯 (II) 作用得到三乙酰基核糖苷 (III)。然后用盐酸醇溶液脱烷基和脱乙酰基得 1-D-核糖基-2,6-二羟基-1,3-二氮杂苯 (IV)。



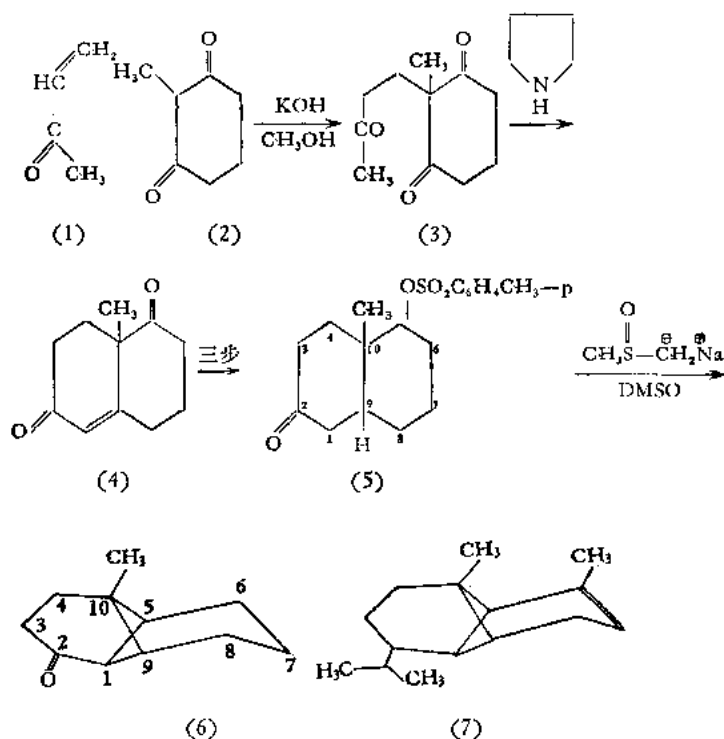
如果用乙酰基溴代葡萄糖，则得到葡萄糖苷——1-葡萄糖基-2,6-二羟基-1,3-二氮杂苯。

参 考 文 献

- [1] G. E. Hilbert, T. B. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 4489(1930).
 [2] G. E. Hilbert, E. F. Jansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 60(1936).
 [3] G. E. Hilbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 330(1937).

- [4] G. E. Hilbert, C. E. Rist, *J. Biol. Chem.*, **117**, 371(1937).
 [5] P. Newmark, I. Goodman, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 6446(1957).
 [6] G. A. Howard, B. Lythgoe and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1052.
 [7] D. W. Visser, I. Goodman and K. Dittmer *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1926(1948)
 [8] J. J. Fox, I. Goodman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3256(1951).

309 希思科克 (Heathcock) 三环^[4,4,0,0,2,1]癸烷体系的合成^[1]



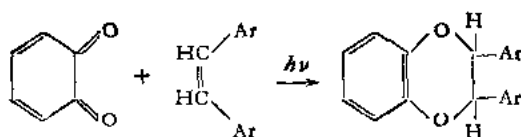
这个合成的关键中间体为威兰 (Wieland)-米舍尔 (Miescher) 酮(4)^[2], 是通过两步反应得到的^[3]. 酮(4)经过三步转变为对甲苯磺酮 (tosyloxyketone)(5), (5)用二甲亚砷钠 (dimethylsodium) 处理时发生对甲苯磺酸盐消除作用, 在 1 和 5 位键连而环化, 产率70%. 在倍半萜(±)珞吧烯 (copaene) 的总合成中类似的环化作用为关键步骤^[4].

参 考 文 献

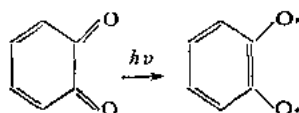
- [1] C. H. Heathcock, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 2043.
 [2] P. Wiel, K. Mieschler, *Helv. Chem. Acta*, **33** 2215(1950).
 [3] S. Ramachandran, M. S. Newman, *Org. Syn.*, **41**, 38(1961).
 [4] C. H. Heathcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4110(1966).

310 邵恩贝格 (Schönberg) 邻苯醌光化学加成^[1]

邻苯醌在光的作用下和烯烃双键加成得到二氧杂环己烷的衍生物.



这个加成过程可能经过苯醌的双游离基异构体。



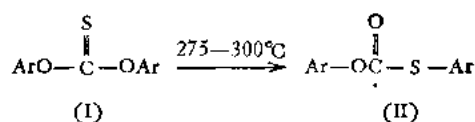
芳基取代的乙烯(苯乙烯, 均二苯代乙烯, 三苯基乙烯)和非醌在苯溶液中反应进行的特别好。使用适宜的滤光器, 则脂肪族烯烃亦能发生此加成反应。烯烃组分的活化作用导致副反应。

参 考 文 献

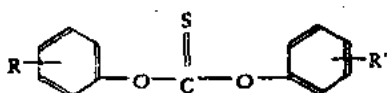
[1] A. Schönberg, A. Mustafa, *Nature*, **153**, 195(1944); *J. Chem. Soc.*, 1944, 337.

311 邵恩贝格 (Schönberg) 硫代碳酸酯重排^[1]

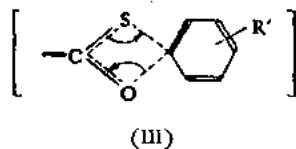
二-O-芳基硫代碳酸酯 (di-O-arylthiocarbonate) (I) 经热解重排为 O-芳基-S-芳基硫代碳酸酯 (II)^[1], 产率一般为 50—80%。



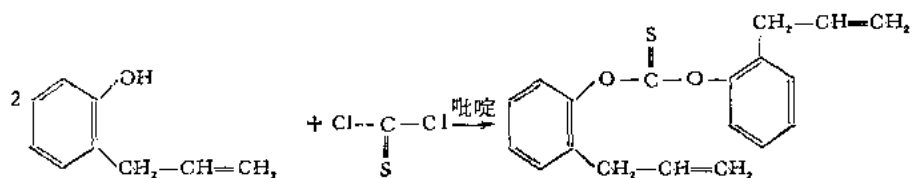
动力学数据表明这个重排反应为一级反应^[2]。当 R 与 R' 为吸引电子的取代基时使反



应加速。当取代基不同时, 实验结果表明是具有吸引电子能力最强的取代基的环首先发生重排。这个重排反应的动力为硫原子对碳原子的亲核取代的性质和具有高电负性的氧原子的离去趋势。可用四员环过渡状态 (III) 来表示^[3]。

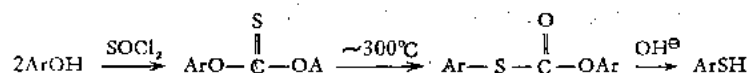


双-(O-丙烯基苯基)硫代碳酸酯可按类似里文尔 (Rivier) 方法^[4]由邻烯丙基苯酚来制备^[3]。

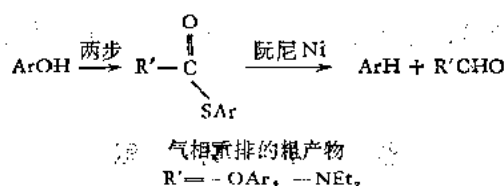


纯的双-(O-烯丙基苯基)硫代碳酸酯在封闭管中于 200°C 加热,得到 40% 产率的重排产物。但当这个重排反应在蒸气相进行热解时,重排产物的产率可提高到 84%^[1]。

由 O-芳基-S-芳基硫代碳酸酯水解能得到接近定量产率的硫酚。因此可利用此反应将酚类转变为硫酚^[3,5]。



亦可利用此反应使酚类转变为相应的烃类,比用锌粉蒸馏的方法方便。其法是将硫代碳酸酯的蒸气相热解的粗产品利用阮尼(Raney)镍催化氢化得到脱氧化合物。当然



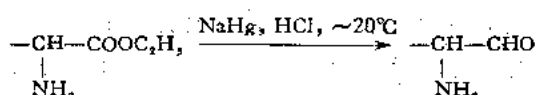
在被作用物的分子中的其它取代基须不受阮尼镍催化氢化的影响,这个反应才能顺利进行^[2]。

参 考 文 献

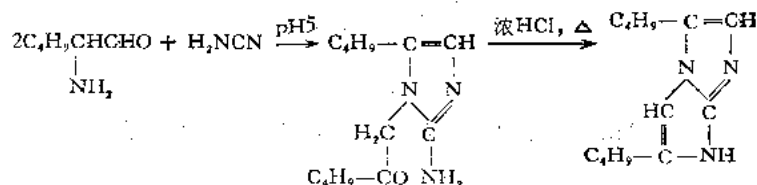
- [1] A. Schönberg, *Ann.*, **483**, 107(1930).
- [2] D. H. Powers, D. S. Tarbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 70(1956).
- [3] H. Kwart, E. R. Evans, *J. Org. Chem.*, **31**, 410(1966).
- [4] H. Rivier, *Bull. Soc. Chim., France* [3], **35**, 837(1906).
- [5] M. S. Newman, H. A. Karnes, *J. Org. Chem.*, **31**, 3980(1966).

312 阿卡包瑞 (Akabori) 还原作用^[1-3]

α -氨基酸及其酯类在醇溶液中于无机酸存在下用钠汞齐还原为 α -氨基醛。



这个反应的产物极活泼,广泛应用于有机合成,例如制备杂环化合物。

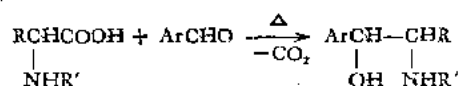


参 考 文 献

- [1] S. Akabori, *J. Chem. Soc., Japan*, **52**, 844(1931); *C. A.*, **26**, 5076(1932).
- [2] S. Akabori, *Ber.* **66**, 151(1933).
- [3] A. Lawson, *J. Chem. Soc.*, 1956, 307.

313 阿卡包瑞 (Akabori) 缩合作用^[1,2]

氨基酸与芳香醛缩合得到的缩合产物进一步脱羧得到氨基醇。



在 R'=H 的情况下, 同时有 ArCH₂NH₂ 和 RCHO 形成。具有三级氨基的氨基酸, 氨基位于芳香核的氨基酸, 以及酰基氨基氨基酸都不发生此反应。

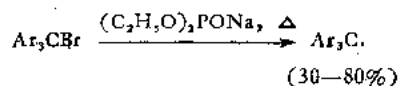
苏联学者对此反应历程进行了研究^[3]。

参 考 文 献

- [1] S. Akabori, K. Momotani, *J. Chem. Soc., Japan*, **64**, 608(1943); *C. A.* **41**, 3774(1947).
 [2] K. Dose, *Chem. Ber.*, **90**, 1251(1957).
 [3] В. М. Беликов, *Изв. АН СССР ОХН*, 2536 (1969).

314 阿尔布左夫 (Арбузов) 三芳基游离基的形成^[1]

由三芳基溴甲烷和亚磷酸二乙酯钠盐在醚溶液中共热形成三芳基甲基游离基。



这个反应在氮气流中进行。

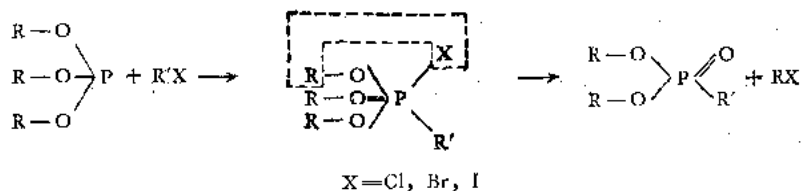
芳基氧杂蒽和芳基取代的环戊二烯的溴及氯衍生物用类似的方法能得到游离基。

参 考 文 献

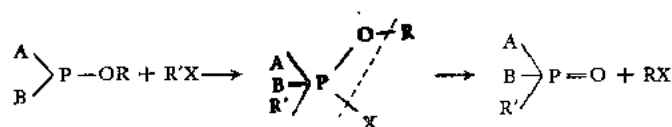
- [1] А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, *ЖРФХО*, **61**, 4929 (1923).

315 阿尔布左夫 (Арбузов) 三烷基亚磷酸酯重排^[29-33]

三价磷化合物在卤代烷的影响下, 转变成五价磷化合物的阿尔布左夫重排反应是首先形成五价磷的加成中间产物, 再进一步分解为一烷基磷酸酯^[1]。



不仅中性的亚磷酸酯, 而且烷基亚磷酸二烷基酯 R'P(OR)₂ 和二烷基单磷酸烷基酯 R₂POR 类型的化合物都具有这种重排性能^[2]。所以阿尔布左夫重排反应可用下述通式表示:



A和B为直接或通过氧原子与磷相连的烷基和芳基。当A和B为R, RO或Ar时, 形成不稳定的中间产物, 当A和B为ArO时, 则生成的中间产物十分稳定。前一种类型的物质在室温就会自动分解, 后一种类型的物质在高温条件下或在碱性化合物的影响下才能分解^[3]。

一级卤代烷, 从溴甲烷和碘甲烷开始, 直到溴代十四烷止^[4,5], 和含 $\begin{array}{c} \text{A} \\ \diagdown \\ \text{P}-\text{OR} \\ \diagup \\ \text{B} \end{array}$ 原子团的有机衍生物作用时, 都会引起阿尔布左夫重排。

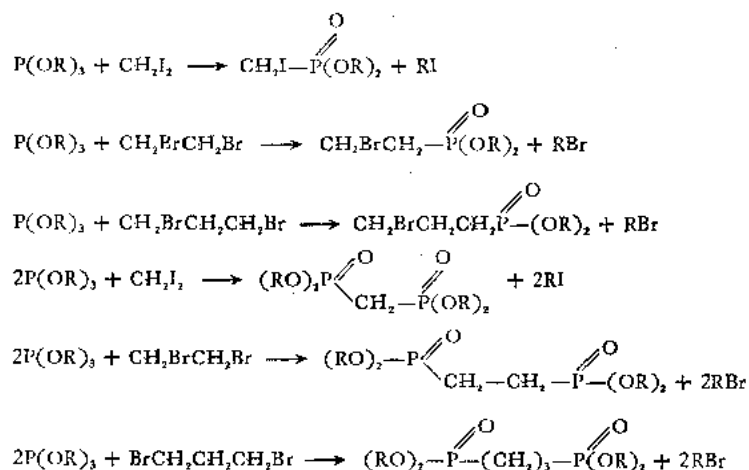
二级卤代衍生物不发生重排作用。如亚磷酸三乙酯和溴代环己烷或2-溴代辛烷加热到160°C也未发生重排反应^[4]。

三级卤代烷中, 只有三苯氯甲烷(亚磷酸三甲酯的情况下)和三苯溴甲烷^[6]及其衍生物^[7]才能和亚磷酸酯, 二苯次膦酸酯^[6,8], 焦亚磷酸酯^[9]反应。

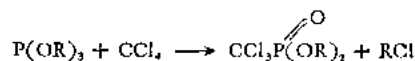
卤素直接连在苯环上的芳香族卤代衍生物不能引起亚磷酸酯的重排反应。例如碘苯和亚磷酸三苯酯在200°C加热14小时, 然后在270°C加热4小时, 未观察到发生重排反应。

关于二卤代衍生物, 同时含有一级卤原子和二级卤原子的化合物, 则只一级卤原子发生反应, 二级卤原子以卤化氢的形式分裂出去而形成双键。

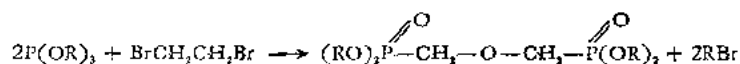
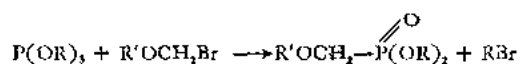
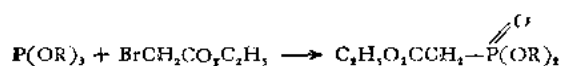
若二卤衍生物的两个卤原子皆为一级卤原子时, 则随反应条件的不同而形成卤代烷基膦酸酯^[4,10-12]或多亚甲基二膦酸酯^[4]。



关于三卤代衍生物和亚磷酸酯重排反应没有报道过。但四氯化碳^[13,14]易和亚磷酸酯发生反应, 生成三氯甲基膦酸酯类。



含有其它官能团的卤素衍生物和卤代酸酯^[15], 卤代醚^[16-18]也能和亚磷酸三烷基酯类发生重排反应, 生成膦酸酯类和烷氧基膦酸酯类:

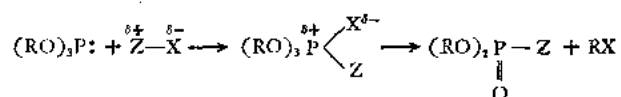


此外卤代酮^[20]某些含有杂环的卤素衍生物^[14,20]也能和亚磷酸酯类发生重排反应。

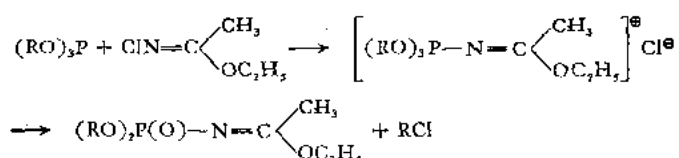
上述的经典阿尔布左夫重排反应是合成 P—C 键化合物的重要方法之一，在大多数情况下产率较好。关于 P—C 键化合物方面的研究^[21,22]已较完善。

后来亦发展了非经典的阿尔布左夫重排反应，实验结果表明含有卤素的或不带卤素的各亲电试剂都能与亚磷酸酯发生反应，而形成各式各样的五价磷（主要包括 P—N，P—S 和 P—O 键）的衍生物。非经典阿尔布左夫重排可分为三类：

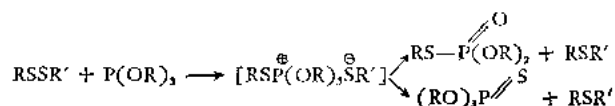
(1) 在非共轭体系作用下的重排反应：



N，N'-二烷基氯胺，烃硫基氯和次氯酸烷基酯容易与亚磷酸三烷基酯反应，生成相应的五价磷衍生物。N-氯乙基乙酰亚胺和亚磷酸酯在 60—70°C 长时间加热才能释出 RX^[23]：

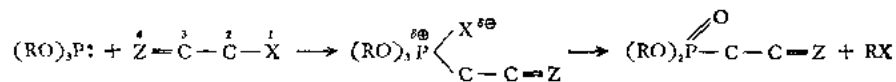


亚磷酸三烷基酯与有机二硫化化合物的反应^[24]为非经典的阿尔布左夫重排。

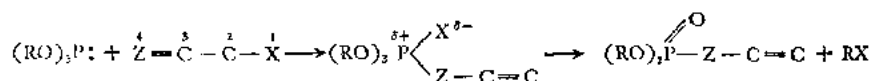


(2) 和 σ ， π -共轭体系作用的重排

反应发生在共轭体系的 1, 2 位上：



或按另一形式进行反应，反应发生在共轭体系的 1, 4 位上：



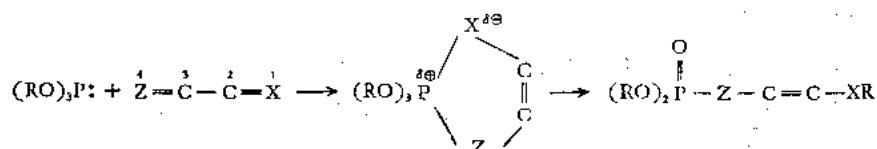
这类反应包括 α -卤代醛、 α -卤代酮、 α -卤代羧酸酯、 α -卤代二羰基化合物、 α -卤代酰卤、 α -卤代硝基烷等和亚磷酸酯的反应。

一般讲增高温度有利于正常(经典)的阿尔布左夫重排,而降低温度则导致“反常”的阿尔布左夫重排(即 Perkow 反应)。随卤素原子电负性的减小(由氯到碘)具有和增高温度一样的影响;随着 α -碳原子上卤素原子的增加则按后一形式进行反应的趋势加大。

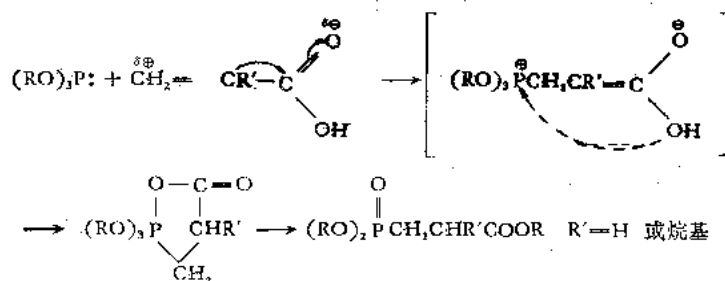
α -卤代羰基化合物和亚磷酸酯的反应为制备各种卤代不饱和磷酸酯及其衍生物的主要方法。利用这类反应得到了具有生理活性的物质特别是高效杀虫剂。

(3) 和 π, π 共轭体系作用的重排

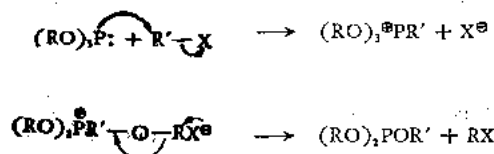
这类反应通常发生在共轭体系的 1, 4 位:



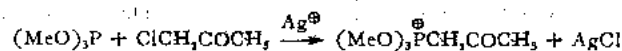
例如丙烯酸和亚磷酸酯的反应得到了 σ -膦丙烯酸酯。



一般认为此反应是分两个阶段进行的,第一阶段为三价磷原子对于卤化物的亲核进攻,生成中间产物磷盐(phosphenium salt)是磷取代卤离子的双分子取代反应^[25],卤化物的结构不同具有不同的活性吸引电子的原子团降低磷化物的活性。一级卤化物为动力学二级反应^[26]。



在正常反应条件下作为中间产物的磷盐不能离析出来。但在特殊条件下能得到烷基磷盐晶体^[27] $(PhO)_3PcPh_3BF_4^{\ominus}$ 或在溶液中用 $(MeO)_3P$ 和 α -卤代酮在过氯酸银苯溶液存在条件下生成三甲氧基 β -酮基磷盐^[28]。



用红外光谱证明了这个磷盐的存在。这些工作证明形成中间产物磷盐。反应的第二阶段是不稳定的中间产物磷盐进一步分解脱去烷基,而得到最终产物烷基膦酸酯。

参 考 文 献

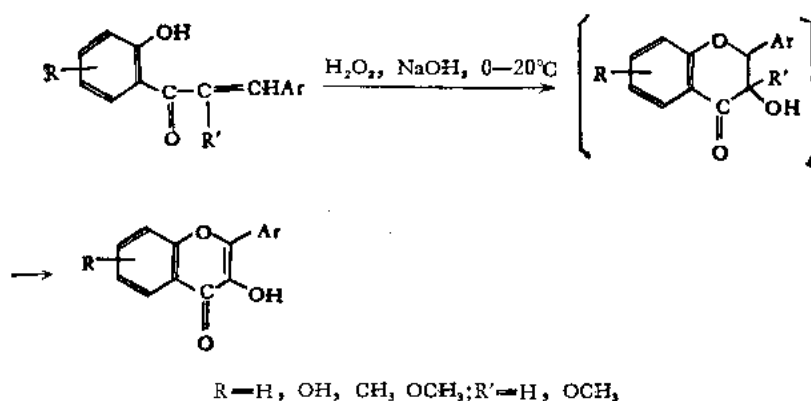
- [1] A. E. Арбузов, ЖРХО, 33, 687 (1906).
 [2] A. E. Арбузов, ЖРХО, 42, 395 (1910).
 [3] G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, 122, 188, 191, 196, 203(1950).

- [4] A. H. Ford-Moore, J. H. Williams. *J. Chem. Soc.*, 1947, 1465
 [5] G. M. Kosolapoff. *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1181(1945).
 [6] А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов *ЖРХО*, 61, 232 (1929).
 [7] А. Е. Арбузов, К. В. Никоноров. *ЖОХ*, 17, 2139 (1947).
 [8] А. Е. Арбузов, К. В. Никоноров, *ЖОХ*, 18, 2008 (1948).
 [9] А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, *ЖОХ*, 2, 363 (1932).
 [10] А. Е. Арбузов, Н. П. Кушкова, *ЖОХ*, 6, 284 (1936).
 [11] G. M. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1972(1948).
 [12] G. M. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1511(1944).
 [13] Г. Х. Камай, Л. П. Егорова, *ЖОХ*, 16, 1522 (1946).
 [14] G. M. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1002(1947).
 [15] А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, *ЖРХО*, 61, 1603 (1929).
 [16] В. С. Абрамов, Г. В. Сергеева, И. В. Челпанова, *ЖОХ*, 14, 1030 (1944).
 [17] В. С. Абрамов, Н. Ф. Трипичина. *ЖОХ*, 19, 929 (1949).
 [18] В. С. Абрамов, М. М. Азановская, *ЖОХ*, 12, 270 (1942).
 [19] А. И. Разумов, А. Е. Арбузов, *ЖОХ*, 4, 838 (1934).
 [20] Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, *ЖОХ*, 21, 1869 (1951).
 [21] P. C. Crofts, *Quart. Rev.*, 16, 208(1962).
 [22] A. W. Frank, *Chem. Rev.*, 61, 390(1961).
 [23] К. А. Петров, *ЖОХ*, 31, 516 (1961).
 [24] R. G. Harvey, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1618(1963).
 [25] W. A. Henderson, S. A. Buckler. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5794(1960).
 [26] G. Aksnes, D. Aksnes. *Acta Chem. Scand.*, 18, 38(1964).
 [27] K. Dimroth, A. Nürrenbach, *Chem. Ber.*, 93, 1649(1960).
 [28] P. A. Chopard, V. M. Clark, R. F. Hudson and A. J. Kirby, *Tetrahedron*, 21, 1961(1965).
 [29] 王文清, 化学通报, 1965(10), 577,
 [30] 有机化合物的反应及其研究方法, 第三册, 科学出版社, 1—94 页, 1958.
 [31] В. А. Кухтин, *Усп. хим.*, 28, 96 (1959).
 [32] Л. В. Хестеров, Химия и применение фосфорорганических соединений, 1, Изд. АН. СССР, 42 (1957).
 [33] A. J. Kirby, *The organic chemistry of Phosphorus* pp. 37—131, 1967.

316 阿尔格-弗林-欧牙马达 (Algar-Flynn-Oyamada)

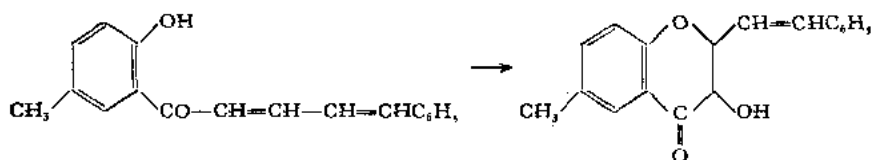
氧化环化作用^[1—5]

2'-羟基查耳酮在碱性介质中用过氧化氢处理时, 则发生氧化环化作用而得到黄酮醇。

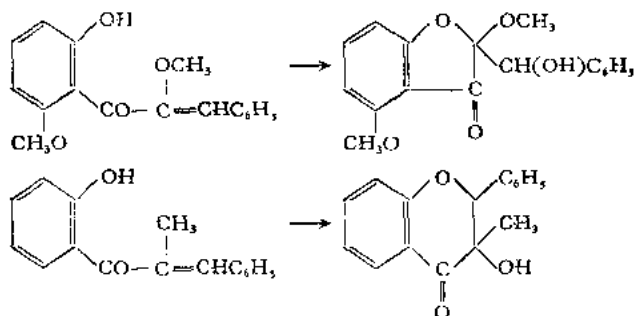


二黄烷酮, 多甲氧基黄烷酮, α -呋喃叉-邻-羟基苯乙酮, α -肉桂叉-邻-羟基苯乙酮, 葡萄糖苷查耳酮都可作为这个反应的起始物质。查尔酮的插烯化合物亦能发生此反应,

例如



2'-羟基-6'-甲氧基查耳酮的反应产物为2-芳基香豆满-3-酮^[6],当 R'=CH₃ 时,则生成3-羟基3-甲基黄烷酮.例如:



这个反应为黄烷酮类合成的基本方法,副反应是反应物的分解.

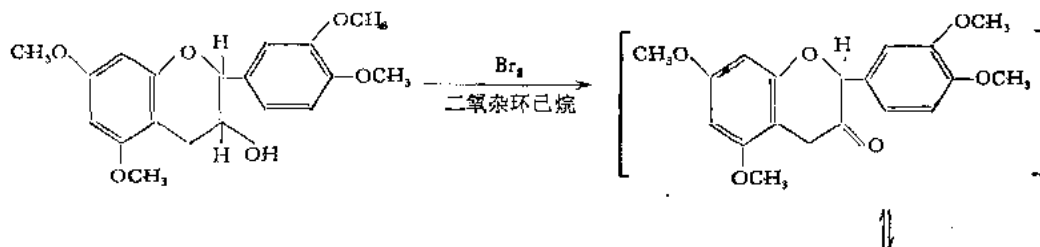
原料2'-羟基查耳酮通常借2-羟基苯乙酮和相应的芳香醛在乙醇水溶液中用NaOH处理来得到.

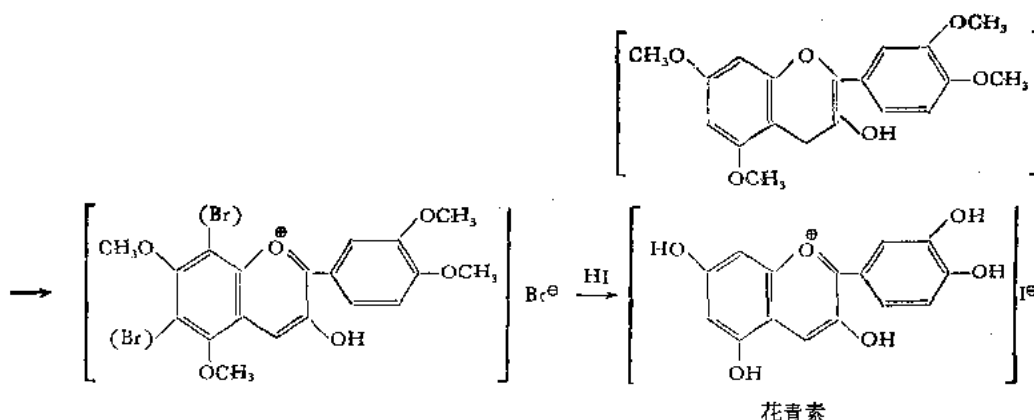
参 考 文 献

- [1] J. Algar, J. P. Flynn, *Proc. Roy. Irish. Acad.*, **42B**, 1(1934); *C. A.*, **29**, 161(1935).
- [2] T. Oyamada, *J. Chem. Soc., Japan*, **55**, 1256(1934); *C. A.*, **29**, 4358(1935).
- [3] F. M. Dean, Verapong Polimuang, *J. Chem. Soc.*, 1965, 3978.
- [4] M. A. Smith, R. M. Neumann and R. A. Webb, *J. Heterocyclic chem.*, **5**, 425(1968).
- [5] W. R. Cullen, D. M. X Donnelly and A. K. Keenan *J. Chem. Soc., Ser., C*, **1971**, 2848.
- [6] T. B. Gormley, W. I. O'sullivan, *Tetrahedron*, **29**(2), 369—373(1973).

317 阿皮路-罗宾森 (Appel-Robinson) 儿茶酸重排为花青素^[1-3]

用溴的二氧杂环己烷(工业品)溶液处理D-儿茶酸的四甲基醚(如用纯二氧杂环己烷则需加过氧化苯甲酰),则发生氧化作用,反应的最后阶段用碘氢酸脱甲基,同时将在反应过程中取代的溴消除掉而得花青素. 纯二氧杂环己烷不能用作这个反应的溶剂,这一事实表明,在二氧杂环己烷的工业品中含有过氧化物,而此过氧化物起着进攻吡喃环的作用.





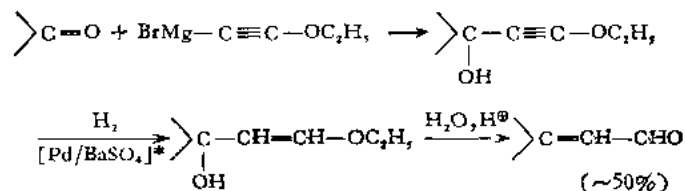
参 考 文 献

- [1] H. Appel, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1935, 426.
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic compounds*, 2, 282 (1951).
 [3] A. K. Ganguli, T. R. Seshadri and P. Subramanian, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 46, 25 (1957).

318 阿伦斯-范多普 (Arens-Van Dorp)

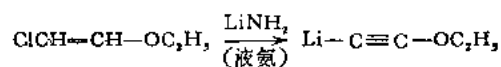
α, β -不饱和醛的合成^[1,2]

酮类或醛类和乙氧基乙炔镁化溴作用,得到炔醇的衍生物,利用林德拉尔 (Lindlar) 催化剂部分氢化,然后水解得到 α, β -不饱和醛类。

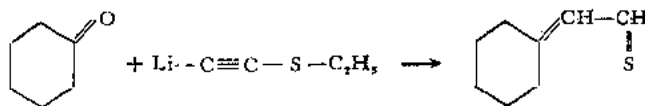


* Pd/CaCO₃ 加少量吡啶, Pd-CaCO₃-PbO (林德拉尔催化剂)。

脂肪族, 脂肪芳香族及脂环族酮^[3]能发生此反应。利用乙氧基乙炔锂代替乙氧基乙炔镁化溴则反应进行极顺利。乙氧基乙炔锂可利用下列反应得到。



由相应的硫醚可以得到硫醛,例如:



这个反应使原来的羰基化合物的碳链延长两个碳原子,故可用于醛类的合成,例如类胡萝卜素的合成。

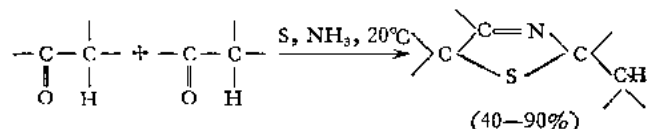
参 考 文 献

- [1] Van Dorp, D. A., J. F. Arens, *Nature (London)*, 160, 189 (1947).

- [2] Н. А. Преображенский, В. В. Шокина, *ЖОХ*, **23**, 710 (1953).
 [3] O. Isler, *Helv. Chim. Acta.* **39**, 259(1956).

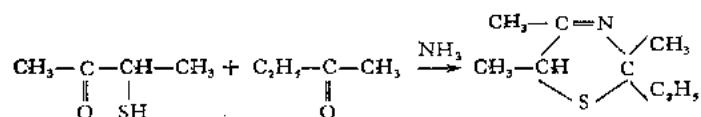
319 阿辛格尔 (Asinger) 噻唑啉合成^[1-3]

在硫及氨的作用下酮类发生分子间的环化作用生成取代的 Δ^3 -噻唑啉。

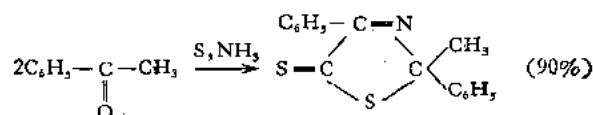


各种脂肪族，脂环族及杂环酮类在它们的羰基的 α -位最少含有一个氢原子时，能发生此反应。醛类亦能发生这种反应，但 Δ^3 -噻唑啉的产率极低($< 10\%$)。

酮类和 α -巯基酮或 α -巯基醛类发生类似反应，例如：



芳基甲基酮在一般条件下得到低产率的 Δ^3 -噻唑啉，但在大过量硫存在下得到 Δ^3 -噻唑啉-5-硫代。

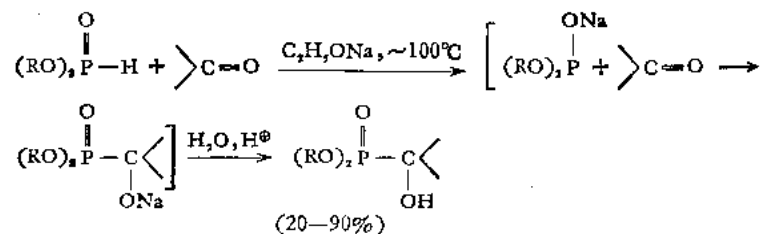


参 考 文 献

- [1] F. Asinger, *Angew. Chem.*, **68**, 377, 419(1956).
 [2] R. E. Lyle, R. Munk, L. Lodd, *J. Org. Chem.*, **30**, 293(1965).
 [3] F. Asinger, H. Offermanns, *Angew. Chem.*, **79**, 953(1967).

320 阿伯拉莫夫 (Абрамов) 磷酸化作用^[1-4]

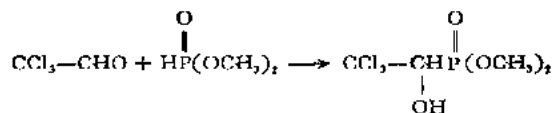
亚磷酸二烷基酯在醇钠存在下和醛或酮加成，得到O，O-二烷基- α -羟基烷基膦酸酯。



脂肪族，脂环族和芳香族羰基化合物都能发生此反应，如果有吸引电子的原子团存在则有利于反应的进行。在 $(C_2H_5)_3N$ 存在条件下糖以类似的形式发生磷酸化作用。

在工业上用来合成著名的杀虫剂——敌百虫(O，O-二甲基-1-羟基-2,2,2-三氯

乙基磷酸酯)

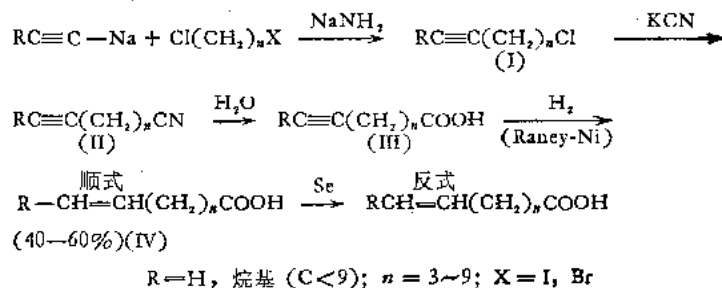


参 考 文 献

- [1] В. С. Абрамов, ДАН, **73**, 487 (1950).
 [2] В. С. Абрамов, Н. А. Семенова, ЖОХ, **28**, 3056 (1958).
 [3] Н. Paulsen, W. Greve and Н. Kohnе, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2109.
 [4] Э. Е. Чифантьев, Химия фосфорорганических соединений М., Изд. МГУ, 239 (1971).

321 阿河曼德-斯特朗 (Ahmad-Strong) 不饱和酸的合成^[1-4]

炷钠和 α, ω -二卤代烷作用得到卤化物 (I), (I) 和 KCN 反应转变为腈化物 (II) 水解得炷酸 (III), 进一步部分催化氢化为烯酸 (IV).



氢化作用得到顺式化合物, 它和硒共热则转变为反式异构体. 这个方法可用来合成十八烯酸^[1,5,6]及其它不饱和的直链脂肪族羧酸^[7-10]. 例如十六炷-7-酸^[8](棕榈脑酸 *Palmitoleic acid*) 和廿碳烯酸^[6] (*gadoleic acid*) 等.

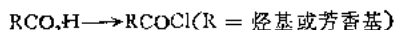
参 考 文 献

- [1] K. Ahmad, F. M. Bumpus and F. M. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3391(1948).
 [2] K. Ahmad, F. M. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1699(1948).
 [3] W. J. Gensler, *Chem. Rev.*, **57**, 214(1957).
 [4] D. R. Howton, R. Stein, *J. Lipid. Res.*, **10**(6), 631(1969).
 [5] S. A. Fusari, K. W. Greenlee and J. B. Brown, *J. Amer. Oil. Chemists' Soc.*, **28**, 416(1951).
 [6] W. F. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2730(1951).
 [7] D. R. Howton, R. H. Davis, *J. Org. Chem.*, **16**, 1405(1951).
 [8] R. SenGupta, A. Grollman and S. C. Niyogy, *Proc. Natl. Inst. Sci. India*, **19** 519(1953); *C. A.*, **48**, 4859(1954).
 [9] W. R. Taylor, F. M. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4263(1950).
 [10] J. H. Wotiz, E. S. Hudak, *J. Org. Chem.*, **19**, 1580(1954).

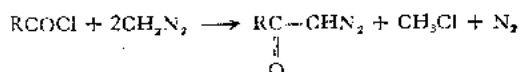
322 阿恩特-艾斯特 (Arndt-Eistert) 同系列羧酸的合成^[9]

阿恩特-艾斯特合成是将一个酸转变成它的高一级同系物或转变成同系列酸的衍生物, 例如酯或酰胺. 这个合成能应用于脂肪族酸和芳香族酸, 包括下列三个步骤.

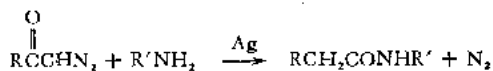
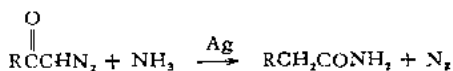
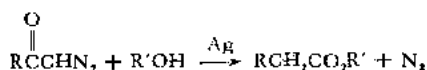
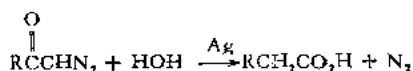
(1) 酰氯的形成



(2) 酰氯和重氮甲烷作用生成重氮酮。

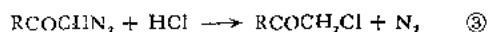
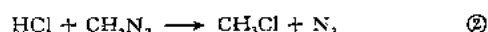
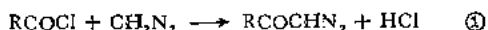


(3) 在适当的试剂和催化剂(胶态银、铂、铜)存在条件下,重氮酮重排同时失去氮。有水存在时得到酸,有醇存在时得到酯,当有氨或胺存在时则生成酰胺。



沃尔夫 (Wolff)^[1] 发现重氮酮能转变成酸的衍生物,此反应称为沃尔夫重排,例如沃尔夫发现 ω -重氮苯乙酮 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHN}_2$) 用乙醇氨和氧化银处理得到苯基乙酰胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}_2$, 产率很好,在当时这个反应没有合成上的价值,因为重氮酮需通过一系列复杂的反应来制备。等到发现了制备重氮酮的方便方法后,沃尔夫重排反应才实际用于合成。

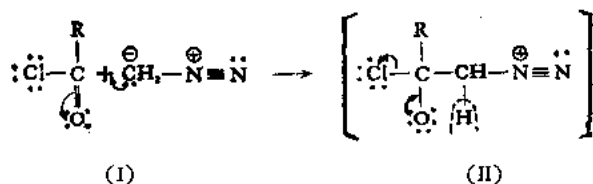
阿恩特和其共同合作者^[2-4]指出当酰氯慢慢加入过量的重氮甲烷溶液时,得到几乎定量产率的重氮酮。他们认为发生了下列反应。

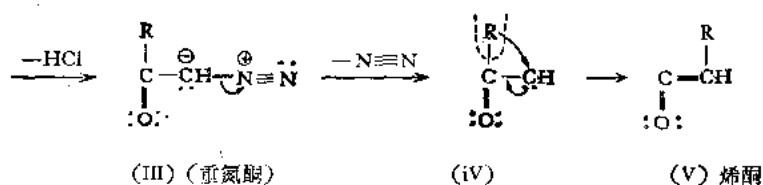


最初的反应是形成重氮酮,同时放出氯化氢①,氯化氢和第二分子重氮甲烷作用形成氯甲烷②,若仍有一些氯化氢没在这种反应中销毁,则和重氮酮作用得到 ω -氯甲酮③。一般讲起来,重氮甲烷经常保持过量,则反应③被限制到很小程度,因为过量的重氮甲烷几乎随着氯化氢的生成立即与它反应。

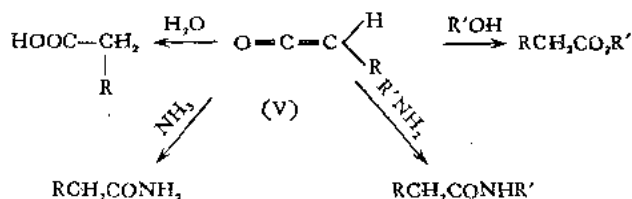
阿恩特和艾斯特^[5]研究了沃尔夫重排指出这个反应非常通用。并指出联合由酰氯形成重氮酮和沃尔夫重排这两个反应构成了增长碳链的新方法(增加一个亚甲基)。

这个反应可能是重氮甲烷首先亲核进攻羰基的碳原子形成不稳定的中间产物(II),自动除去 HCl 得到重氮酮(III)(一般情况下能分离出来)。

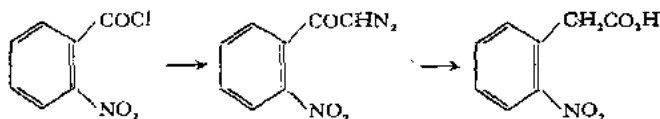




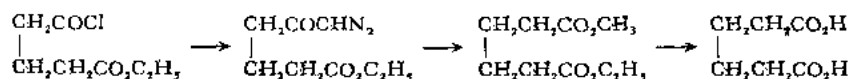
重氮酮迅速放出氮,同时或随即发生R(带着它的一对电子)的重排得到烯酮(V)(烯酮在某些情况下能分离出来)。烯酮和反应混合物中的水、醇、氨、或胺反应得到相应的酸及其衍生物。反应的最终结果是在原来酸的羧基和 α -碳原子之间加入一个 $-\text{CH}_2-$ 原子团。



这个合成方法是将一个酸经过三步反应转变为高一级的同系物。整个产率通常为50—80%，这个合成方法不包括强烈还原步骤，因此可以用来制备对还原剂敏感的化合物。例如硝基苯基乙酸能由硝基苯甲酰氯制备^[5]产率很好。

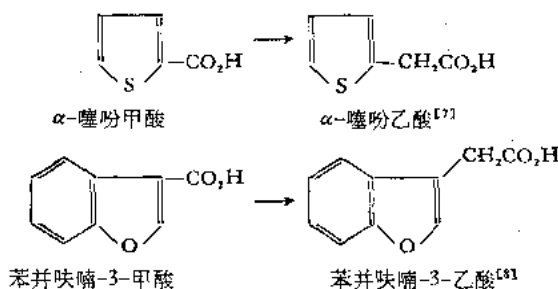


二元酸可通过它的酸性酯转变为高一级的同系物,而用其它方法难于完成这个合成。例如戊二酸通过中间化合物酯酰氯转变为己二酸。

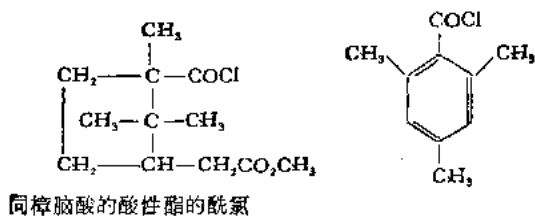


这个合成方法在较低温度下进行,因此参加反应的物质分解的机会不象其它合成中那样大,所以应用于合成复杂分子是很理想的。例如性激素的合成^[6]。

阿恩特-艾斯特合成亦能应用于杂环化合物。例如:



具有空间阻碍的酸的酰氯不能和重氮甲烷作用,例如同樟脑酸的酸性酯的酰氯,在这个化合物中酰氯基连于第三级碳原子上。另一个例子为2,4,6-三甲基苯甲酰氯。



某些官能团如酚羟基,醛基,活泼亚甲基及 α, β -不饱和羰基能和重氮甲烷作用,因此这些官能团在合成中会发生干扰。

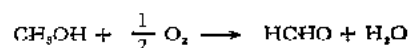
参 考 文 献

- [1] A. Wolff, *Ann.*, **394**, 25(1912).
 [2] F. Arndt, B. Eistert and W. Partale, *Ber.*, **60**, 1364(1927).
 [3] F. Arndt, J. Amende, *Ber.*, **61** 1122(1928).
 [4] F. Arndt, B. Eistert and J. Amende, *Ber.*, **61**, 1949(1928).
 [5] F. Arndt, B. Eistert, *Ber.*, **68**, 200(1935).
 [6] W. E. Bachmann, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 824(1940).
 [7] F. F. Blicke, M. F. Zienty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2945(1941).
 [8] V. Titoff, H. Muller, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 883(1937).
 [9] W. E. Bachmann, W. S. Struve, *Org. Reactions*, **1**, 38(1942).

323 阿得金斯-皮特森 (Adkins-Peterson)

甲醇氧化成甲醛^[1]

将甲醇蒸气和空气的混合物在250—360℃通过银或铜催化剂,则将甲醇氧化为甲醛。必须小心地控制甲醇蒸气和空气的量(甲醇蒸气占混合物的5—8%)否则甲醛能进一步氧化为甲酸。将蒸气冷却,冷凝液为甲醛,甲醇和水的混合物,蒸馏除去过量的甲醇,得到40%甲醛水溶液,含有8%甲醇和52%水。



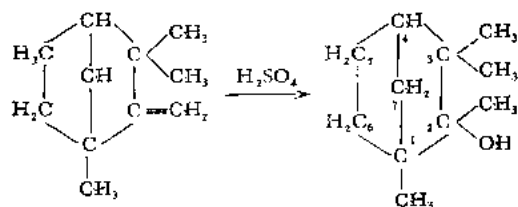
这个氧化反应所放出的热足以保持反应所需要的温度^[2]。

参 考 文 献

- [1] H. Adkins, W. R. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1512(1931).
 [2] R. N. Hader, R. D. Wallace and R. W. McKinney, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1508(1952).

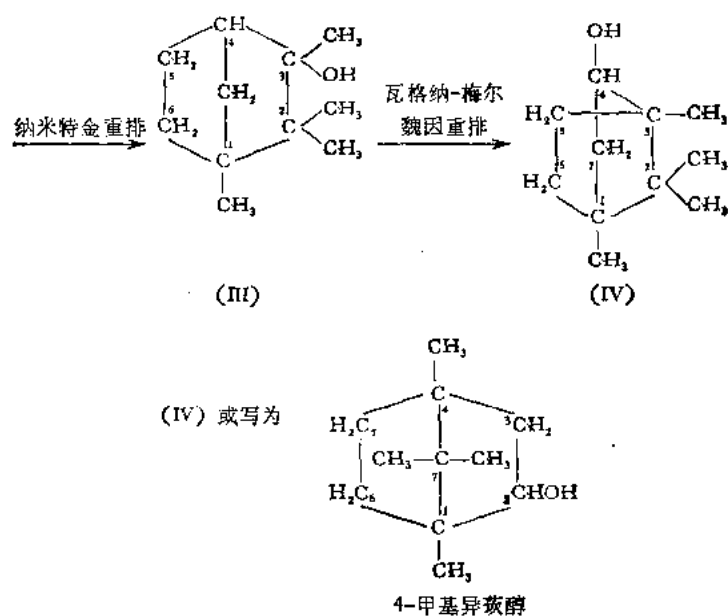
324 纳米特金 (Наметкин) 反频哪酮重排

在研究 α -甲基萜烯和4-甲基异萜醇的相互转变时,发现了这个比瓦格纳-梅尔魏因(Wagner-Meerwein)反频哪酮重排更为复杂的重排,在这个重排反应中桥上的甲基移位而环不变更,这个重排称为纳米特金反频哪酮重排^[1-3]。



(I) α -甲基萜烯

(II)



在纳米特金重排中桥上的甲基移位,而环的骨架不变,原来标记为 2 的碳原子成为桥原子,按照双环系统的一般标号方式应标记为 7,结果位于碳原子-3 的甲基成为头部,这种重排决定了在萜烯体系中发生消旋过程。

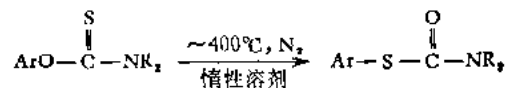
纳米特金重排在萜类化合物中广泛发生。

参 考 文 献

- [1] С. С. Наметкин, Л. Я. Брюсова, *ЖРХО*, **60**, 265(1928); *J. Prakt. Chem.*, **124**, 144(1930); **135**, 155 (1932); *Ann.*, **459**, 144(1927).
- [2] Н. Немека, in *Houben-Weyl-Müller*, **4**, II, 16(1955).
- [3] С. С. Наметкин, *Ber.*, **66**, 511(1933).

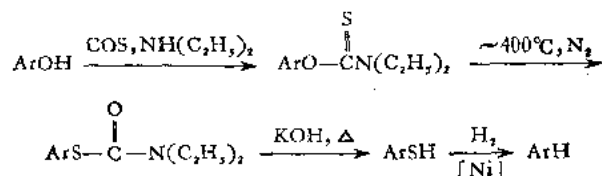
325 纽曼-克瓦特 (Newman-Kwart) 硫代氨基甲酸酯重排^[1,3]

O-芳基硫代氨基甲酸酯热重排为 S-芳基硫代氨基甲酸酯。



S-芳基硫代氨基甲酸酯碱水解为硫酚(定量产率)。对于某些硫酚这个反应为唯一的制备方法。

对于某些不能用直接氢化作用还原的酚类可利用此法氢化。



利用这个反应能将酚类转变为相应的烃类。

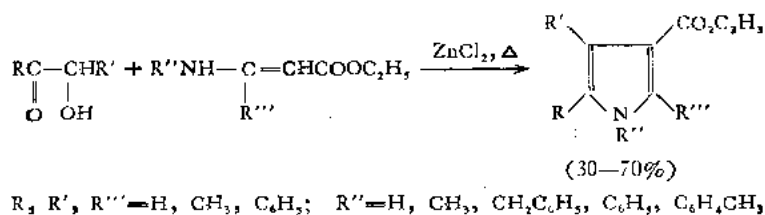
这个重排反应可能与硫的亲核性和氧原子的较大电负性有关，并提出了四员环过渡状态历程^[1]

参 考 文 献

- [1] H. Kwast, E. R. Evans, *J. Org. Chem.*, **31**, 410(1966).
- [2] M. S. Newman, *J. Org. Chem.*, **31**, 3980(1966).
- [3] H. M. Relles, G. Pizzolato, *J. Org. Chem.*, **33**, 2249(1968).

326 法伊斯特 (Feist) 吡咯-3-羧酸合成^[1,2]

酮醇与 β -氨基 α, β -不饱和羧酸的酯类在氯化锌存在下回流加热, 则发生缩合作用而形成吡咯-3-羧酸酯。



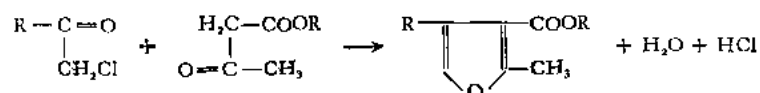
反应在乙醇中进行, 亦可用 KHSO_4 代替 ZnCl_2 。

参 考 文 献

- [1] F. Feist, *Ber.*, **35**, 1558(1902).
 [2] D. M. McKinnon, *Can. J. Chem.*, **43**, 2628(1965).

327 法伊斯特-本那瑞 (Feist-Benary) 呋喃环化作用^[1-3]

α -卤代酮作为羰基组分和 1, 3-二羰基化合物 (作为亚甲基组分) 在缩合剂吡啶或氨的存在下发生缩合形成呋喃衍生物的反应称为法伊斯特-本那瑞呋喃环化作用。相应的卤代醚亦能发生这个反应。



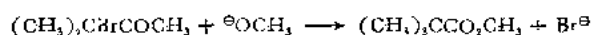
这个反应的产率不是很高。当用氨作缩合剂时总是有吡咯衍生物生成。

参 考 文 献

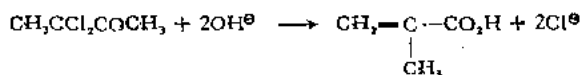
- [1] F. Feist, *Ber.*, **35**, 1539, 1547(1902).
 [2] R. C. Elderfield, T. N. Dodd, in *Elderfield*, **1**, 132(1950).
 [3] E. Benary, *Ber.*, **44**, 489, 493 (1911).

328 法沃斯基 (Фаворский) 卤代酮重排^[1-12]

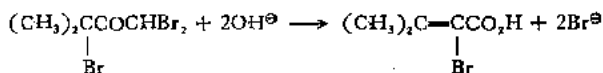
α -卤代酮在某些亲核碱如氢氧化物、烷基氧化物或胺类存在的条件下, 发生重排得到羧酸盐或酯类或酰胺的反应称为法沃斯基卤代酮重排^[3-5]。一卤代酮类得到具有相同碳原子数的饱和羧酸的衍生物。



以类似的方式,适当的二卤代酮生成 α, β -不饱和羧酸.

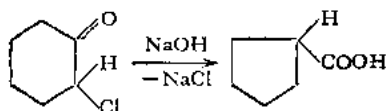


三卤代酮发生类似的重排得到 α, β -不饱和卤代酸.

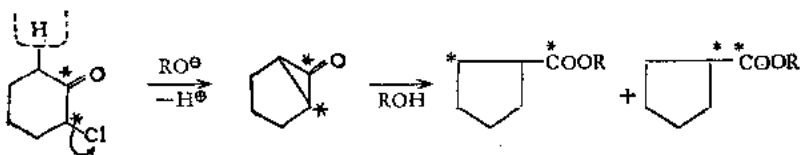


这个重排反应可用来合成高分支的开链羧酸.

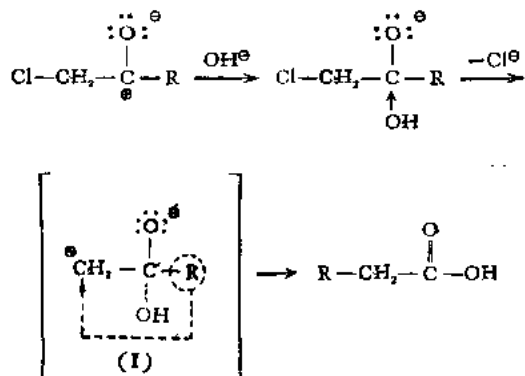
环状 α -卤代酮亦能发生法沃斯基重排得到环缩小的羧酸,通常还有副产物环氧醚和羟基缩酮生成.



当 α -卤代酮的 α' 位置具有氢原子时,则此反应经过一个环丙烷中间产物. 如果卤代酮的 1, 2-位为 ^{14}C , 得到环烷酸酯在 α -碳原子和 β -碳原子具有同等程度的放射活性^[1,2].

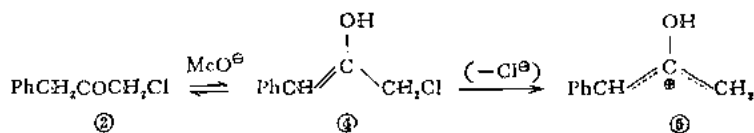


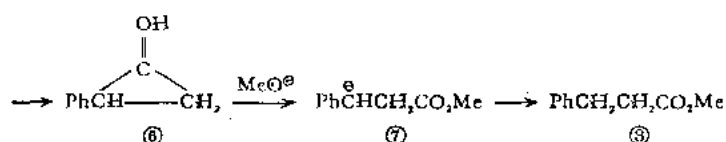
当 α' -碳原子上没有氢原子时,则其反应历程假设为羟基负离子加于极化的羰基碳原子上,然后消除卤素得到中间产物(I), R 原子团带着成键电子移位得到最终产物.



后来有人对法沃斯基卤代酮重排反应历程进行了比较全面的研究,对过去提出的各种历程提出不同看法. 例如他认为 PhCHClCOCH_3 ① 和 $\text{PhCH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ ② 不存在异构化作用,即①与②不能彼此互变,所以排除了产生共同产物 $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ③,这就排除了不对称的历程(三种不对称历程^[1-4]).

关于烯醇历程^[13,14]:





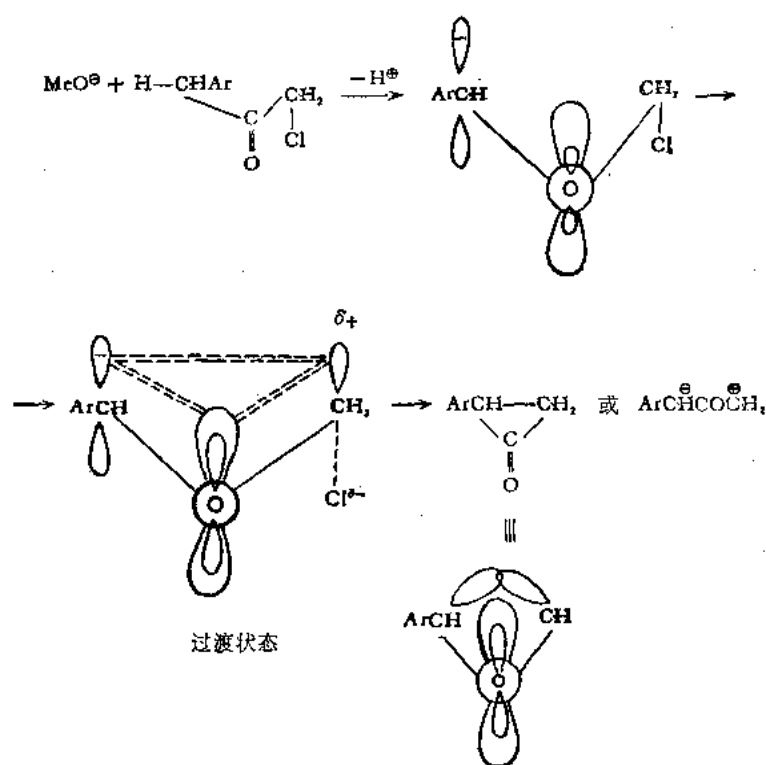
由这个历程应预期卤素的失去对于 MeO^\ominus 的浓度应为零级，但实际观察到的为一级，所以排除了这种烯醇历程的可能性。

关于协同历程，在②的重排过程中存在广泛的氘交换，表明碳负离子的形成是可逆的。这与协同历程相抵触^[15]。

此外对卡宾历程亦提出异议^[16]。

认为最可能的历程为卤离子失去历程。

卤离子失去历程——离子化作用- π -参予历程：



在此历程中卤素的离去受邻近的烯醇离子原子团的 α -参予，而使氯离子容易由烯醇离子 $\text{ArCHClCOCH}_2^\ominus$ 释放出来^[17]。

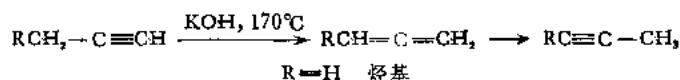
参 考 文 献

- [1] R. Loftfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4707(1951).
- [2] R. Loftfield, L. Schaad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 35(1954).
- [3] Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, 714, Государственное Научно-техническое издательство химической литературы ленинград, 1962.
- [4] A. S. Kende, *Org. Reactions*, **11**, 261—316(1960).
- [5] F. S. Fawcett, *Chem. Rev.*, **44**, 239(1950).
- [6] A. Favorskii, et al., *J. Prakt. Chem.*, **51**, 533(1895); **88**, 658(1913).
- [7] A. Favorskii, V. N. Bozhovskii, *J. Phys. Chem. Soc.*, (U. S. S. R), **46**, 1097(1914); *C. A.*, **9**, 1900(1915).

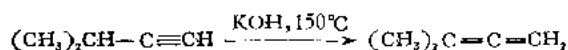
- [8] B. Tchoubar, O. Sackur, *Compt. rend.*, **208**, 1020(1939).
 [9] R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim., France*, D 35-45(1950).
 [10] G. Hesse, F. Urbanek, *Ber.*, **91**, 2733(1958).
 [11] J. G. Burr, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1201.
 [12] J. Romo, Romo de Vivar A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1118(1957).
 [13] W. D. McPhee, E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1132(1944).
 [14] H. O. House, W. F. Gilmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3980(1961).
 [15] F. G. Bordwell, R. R. Frame, R. G. Seamehorn, J. G. Strong and S. Meyerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 6704(1967).
 [16] F. G. Bordwell, R. G. Seamehorn and W. R. Springer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2090-2091(1969).
 [17] F. G. Bordwell, R. G. Seamehorn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6751(1968).

329 法沃斯基 (Фаворский) 炔烃异构化作用^[1-3]

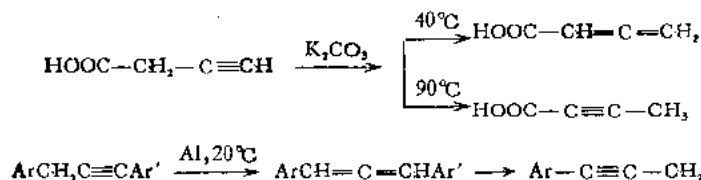
炔烃在碱的作用下发生异构化作用(炔-二烯重排)。



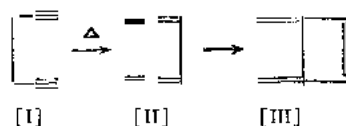
这个重排反应为可逆的,利用这个反应在较低的温度可得到相应的二烯类,例如:



当炔类的分子存在 Ar 或 COOH 原子团时,则使异构化作用容易发生。例如:



当 1, 5-二炔 [I] 加热时则转变为 3, 4-二亚甲基环丁烯^[4](III)。首先生成 1, 2-双二烯(II), 经极迅速的电环反应而形成 3, 4-二亚甲基环丁烯。



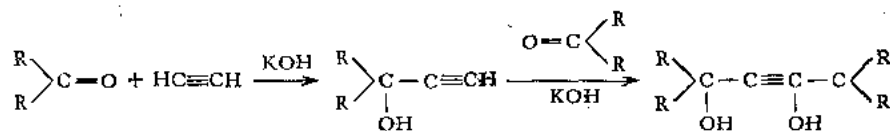
参 考 文 献

- [1] A. E. Фаворский, *ЖРФХО*, **19**, 414 (1887).
 [2] W. J. Bailey, C. R. Pfeifer, *J. Org. Chem.*, **20**, 95(1955).
 [3] S. A. Wartanjan, S. O. Badanjan, *Angew. Chem.*, **75**, 1034(1963).
 [4] W. D. Huntsman, *Intra. Sci. Chem. Rep.*, **6**, 151-159(1972).

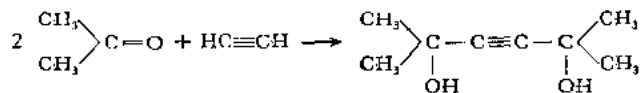
330 法沃斯基-巴贝扬 (Фаворский-Бабалян)

酮炔化作用^[1-8]

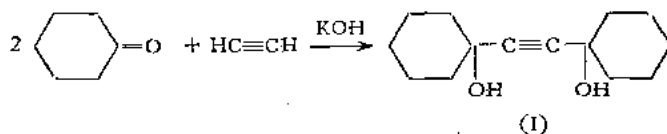
羰基化合物和乙炔在强碱性催化剂(无水氢氧化钾或氨基钠等)作用下发生缩合反应,得到炔醇。醚、液氮、乙二醇醚、四氢呋喃、二甲亚砜及二甲苯等可用作这个反应的溶剂。



例如丙酮和乙炔在甲醛缩二甲醇溶液中，在氢氧化钾存在下于5°C反应得到95%产量的2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇^[3]。



环己酮与乙炔发生类似的缩合反应得到炔-γ-二醇(I)，这个反应是将环己酮加入碳化钙、氢氧化钾及苯的混合物中，产率52%^[4]。

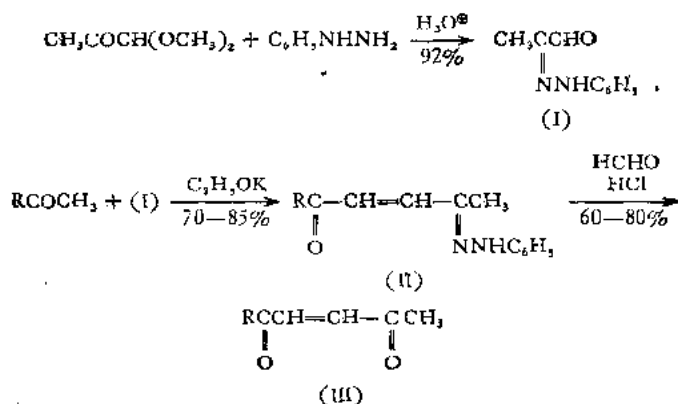


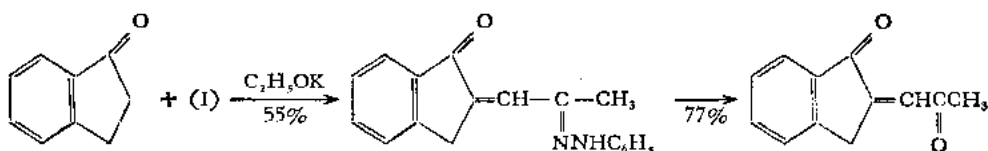
参 考 文 献

- [1] A. E. Фаворский, *ЖРФХО*, **37**, 643 (1905); *Chem. Zentr.*, 1905, II, 1018; *Bull. Soc. Chem., France* [4], **2**, 1087 (1907).
 [2] A. Бабаян, *ЖОХ*, **9**, 1631 (1939); *Chem. Zentr.*, **1940**, II, 1568; **1941**, II, 182; *C. A.*, **34**, 2788 (1940).
 [3] H. Richet, *Ann. Chim.* [12], **3**, 317 (1948).
 [4] *Org. Syn.*, **32**, 70 (1951).
 [5] F. Moulin, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 2416 (1951).
 [6] A. D. Petrov, L. D. Karlik, *C. A.*, **37**, 4049 (1943).
 [7] A. D. Petrov, E. V. Mitrofanova, *C. A.*, **43**, 569 (1949); *C. A.*, **44**, 6388 (1950).
 [8] I. M. Gverdsiteli, Sh. G. Mikadze, *C. A.*, **48**, 5794 (1954).

331 泽韦林-亚当 (Severin-Adam) 烯二酮合成^[1]

α-甲基或α-亚甲基酮和2-苯基脲丙醛(I) $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCHO} \\ || \\ \text{NNHC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$ 在乙醇钾存在条件下缩合得到2-苯基脲亚丙基的衍生物(II)。(II)水解得到烯二酮类(III)，用Zn和盐酸还原则得到相应的饱和1,4-二酮类。



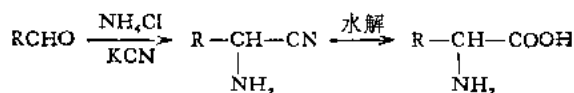


参 考 文 献

- [1] T. Severin, R. Adam, *Chem. Ber.*, 108, 88(1975).

332 泽林斯基-斯坦德尼科夫 (Зелинский-Стадников) 氨基腈合成^[1-5]

碱金属氰化物在氯化铵存在下和醛类的羰基双键加成得到氨基腈, 氨基腈水解得到 α -氨基酸. 这种氰化物加成合成氨基酸的方式因为它简单, 所以在实验室操作中常用此方法. 产率一般为30和50%.

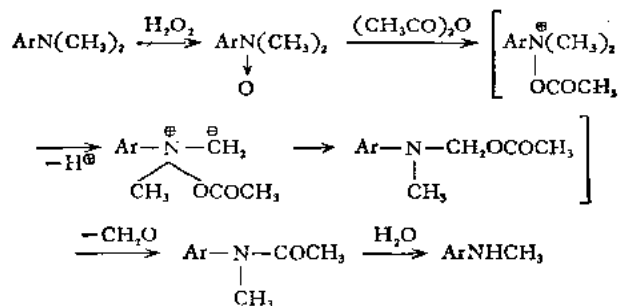


参 考 文 献

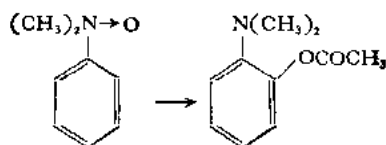
- [1] N. Zelinskii, G. Stadnikov, *Ber.*, 39, 1722(1906).
 [2] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, 42, 237(1948).
 [3] G. Stadnikov, *Ber.*, 40, 1014(1907); 41, 2061(1908).
 [4] R. E. Steiger, *Org. Syn.*, 22, 13, 23(1942); 24, 9(1944).
 [5] P. Kurtz, in *Houben-Weyl-Müller*, 8, 280(1952).

333 波罗诺夫斯基 (Polonovski) 脱甲基化作用^[1-5]

N,N-二甲基芳香胺用过氧化氢处理转变为N-氧化物, 然后在醇溶液中用乙酸酐处理则发生脱甲基化作用, 这个反应为鎓内盐 (ylide) 历程^[6].



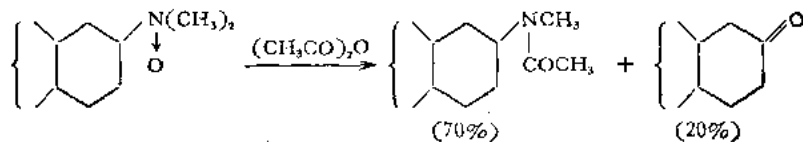
这个反应被碱所催化, 通常过量的胺类起着催化剂的作用. 副反应是形成邻乙酰氧基衍生物.



当反应在中性介质中进行时,则乙酰氧基衍生物为主要产物。

脱甲基化作用对于杂环胺类特别成功。

非芳香胺类的氧化物在脱甲基化作用的同时发生氧化脱氨基作用。



当应用三氟乙酸酐时可得到相应的酮类,产率 50—80%。

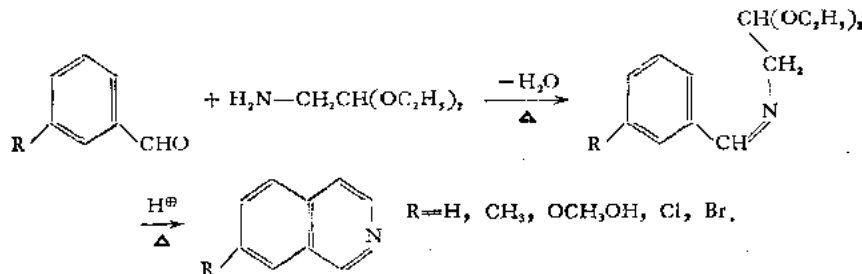
参 考 文 献

- [1] M. Polonovski, *Bull. Soc. Chim., France*, 41, 1190(1927).
- [2] R. Huisgen, F. Bayerlein and W. Heydkamp, *Chem. Ber.* 92, 3223(1959).
- [3] S. C. Bell, P. H. L. Wei, *J. Org. Chem.*, 30, 3576(1965).
- [4] A. Cave, *Tetrahedron*, 23, 4681(1967).
- [5] A. Ahond, *Bull. Soc. Chim., France*, 1970, 2707.
- [6] Y. Hayashi, *Tetrahedron Letters*, 1974(14), 1299—1302.

334 波梅兰-弗里奇 (Pomeranz-Fritsch)

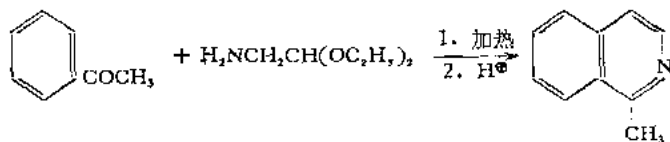
异喹啉合成^[1-8]

芳香醛与氨基乙醛缩二乙醇缩合得到苯亚甲基氨基乙醛缩二乙醇,它在酸存在条件下进一步环化得异喹啉,这个反应称为波梅兰-弗里奇异喹啉合成。



第一步反应进行得比较顺利,一般产率也比较高,但第二步反应即闭环反应产率变化很大,这是由于有水解副反应存在。这个方法用来合成用毕史勒-那皮拉斯开 (Bischler Napieralski) 方法及皮克太特-斯彭格勒 (Pictet-Spengler) 方法有困难的取代异喹啉,即波梅兰-弗里奇合成为其它两种异喹啉合成方法的补充。

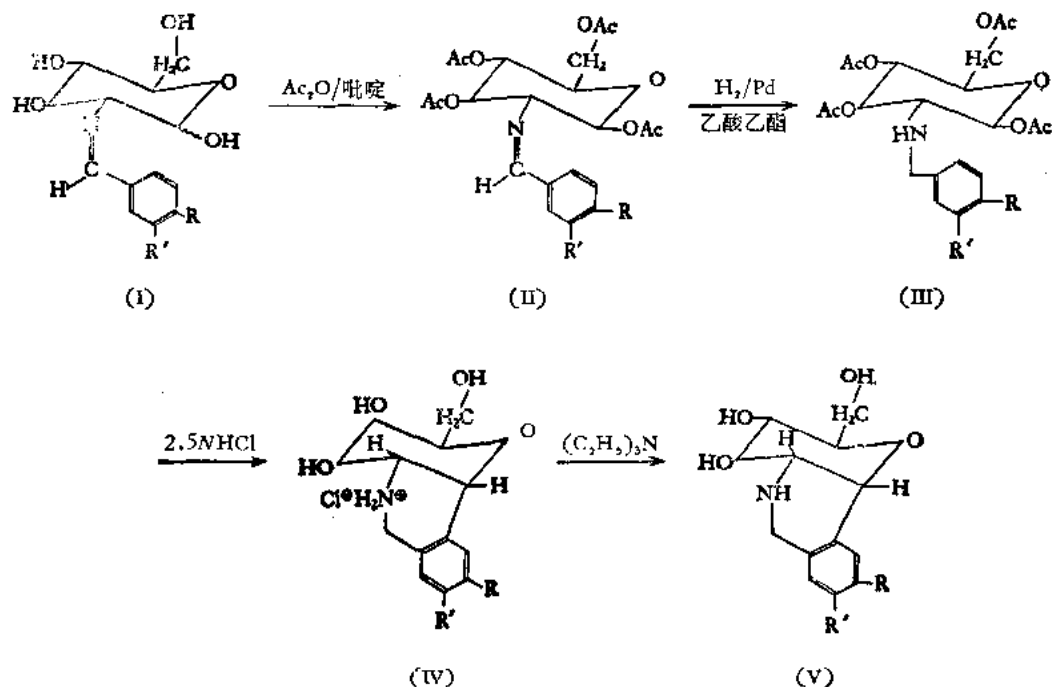
如果用芳香酮代替芳香醛则得到 1-取代异喹啉。



间烷氧基和间羟基衍生物能在相对和缓地条件下进行反应,并且得到较好的产率,而邻或对烷氧基或羟基衍生物产率低或不能得到最终产物。苯甲醛和卤代醛需要较高温度和较强的酸才能发生闭环反应。硝基苯亚甲基氨基乙醛缩二乙醇根本不发生反应,这些

都说明了是亲电取代过程，例如间烷氧基和间羟基使其对位的碳原子上的电子云密度增高，有利于亲电取代反应的进行，所以能在较和缓的条件下进行。关于环化过程的详情还不了解。

由 D-葡萄糖胺和醛类在碱性介质中作用得到希夫碱 (I)，(I) 在吡啶中用乙酸酐处理得到全乙酰化的希夫碱 (II)，然后在钯催化作用下进行氢化得到 N-苄基 D-葡萄糖胺 (III)，化合物(III)和 2.5 N HCl 煮沸 7 小时，得到化合物(IV)，化合物 (IV) 用三乙胺处理得到四氢化异喹啉衍生物(V)^[9]。此反应为制备 1, 2, 3, 4-四氢化异喹啉的新方法。



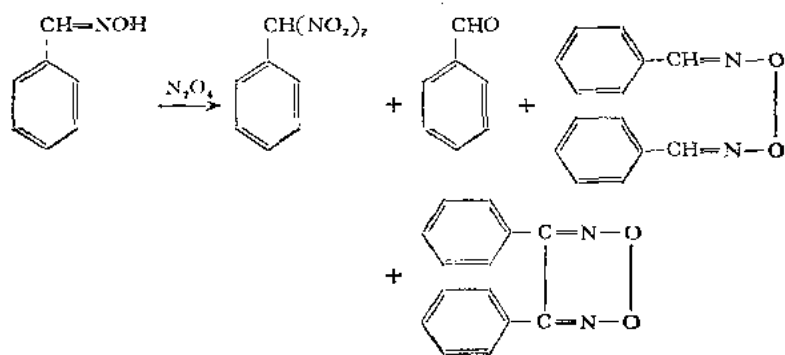
参 考 文 献

- [1] W. J. Gensler, *Org. Reactions*, 6, 191—260(1951).
- [2] C. K. Bradsher, *Chem. Rev.*, 38, 447(1946).
- [3] C. Pomeranz, *Monatsh.*, 14, 116(1893); 15, 299(1894); 18, 1(1897).
- [4] P. Fritsch, *Ber.*, 26, 419(1893); *Ann.*, 286, 1(1895).
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 4, 368(1952).
- [6] E. Schlittler, J. Müller, *Helv. Chim. Acta*, 31, 914, 1119(1948).
- [7] W. Herz, L. Tsai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 5122(1953); 77, 6355(1955).
- [8] F. D. Popp, W. E. McEwen, *Chem. Rev.*, 58, 328(1958).
- [9] O. Wacker, H. Fritz, *Helv. Chim. Acta*, 50, 2481(1967).

335 庞兹 (Ponzo) 脞硝化作用^[1-3]

脞类在醚溶液中用四氧化二氮处理得到苯基二硝基甲烷，随反应条件的不同生成一定量的副产物如脞过氧化氧化物及脞类等。

对甲基苯甲脞，对甲氧基苯甲脞，二苯甲脞，苯乙脞以及苯甲脞都能发生此反应。



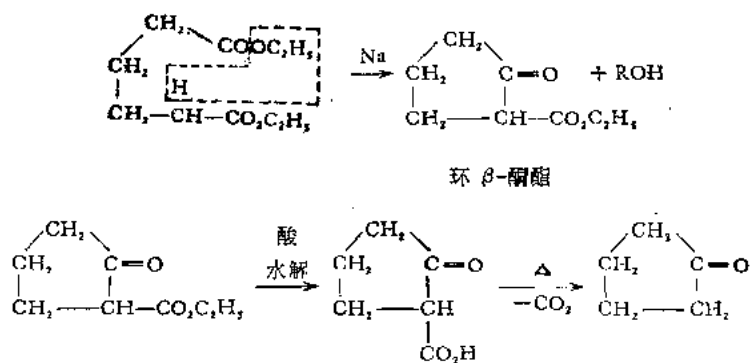
由于形成副产物,所以产率不高于 40%.

参 考 文 献

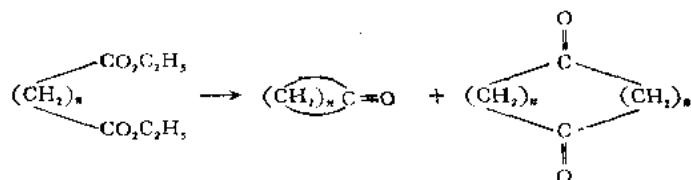
- [1] G. Ponzio, *Gazz. Chim. Ital.*, **27**, I, 171(1897); *Chem. Zentr.*, 1897, I, 857; **36** II, 287(1906).
J. Prakt. Chem. [2], **73**, 494(1906).
 [2] J. L. Richsomer, *Chem. Rev.*, **36**, 183(1945).
 [3] L. F. Fieser, W. v. E. Doering, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2252(1946).

336 迪克曼 (Dieckmann) 分子内酯缩合^[1,2]

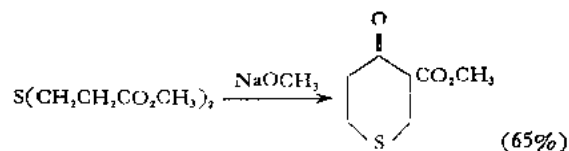
己二酸、庚二酸和辛二酸酯用金属钠处理时,发生分子内乙酰乙酸乙酯缩合(克莱森酯缩合)分别得到 5, 6, 7 员环化合物,这个反应称为迪克曼分子内酯缩合^[1]. 例如由己二酸二乙酯得到环戊酮.



迪克曼分子内酯缩合对于合成 5, 6, 7 员环状化合物是很成功的,但 9-12 员环产率极低或根本不反应. 在高度稀释条件下 α, ω -二元酸酯在甲苯中用叔丁醇钾处理得到一元和二元环酮, $n = 6-14$.

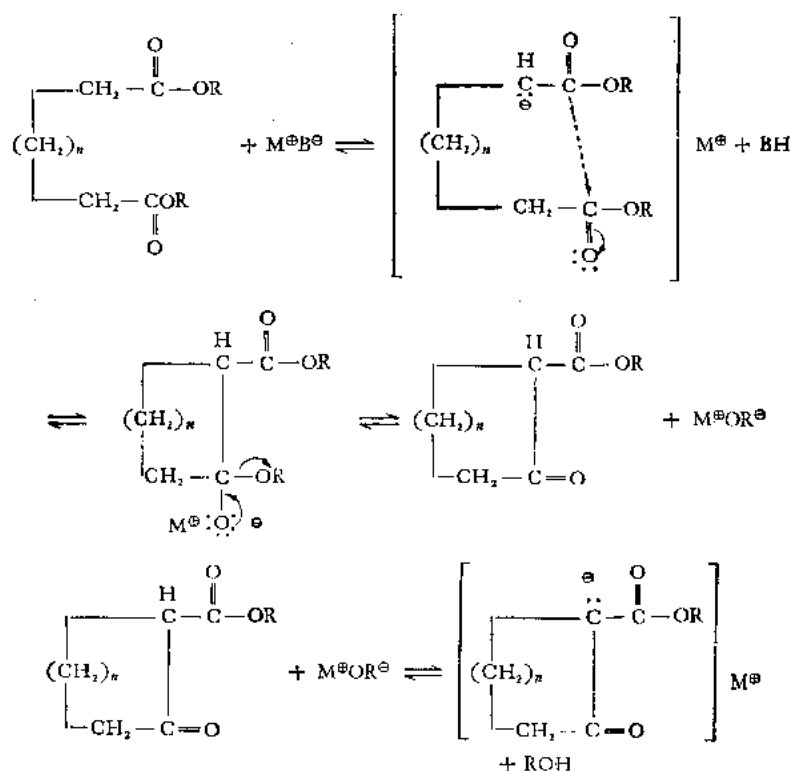


含有杂原子的二元羧酸酯亦能发生迪克曼分子内酯缩合,例如含硫原子时得到氢化硫杂茛酮的衍生物^[3].



关于迪克曼分子内酯缩合反应历程和克莱森酯缩合反应历程相似。酯在金属烷氧化物作用下首先形成酯的烯醇盐离子。后来的研究表明当用金属烷氧化物为催化剂时，有效的催化剂为离子对 $\text{M}^\oplus\text{B}^\ominus$ ，而不是游离碱 B^\ominus [4]。

用 ^{14}C 标记化合物的研究表明，反应速度的决定步骤为成环一步 [5]，即烯醇盐离子进攻酯官能团。形成的加成物迅速失去烷氧离子，继而形成 β -酮酯的烯醇盐而使反应完成。



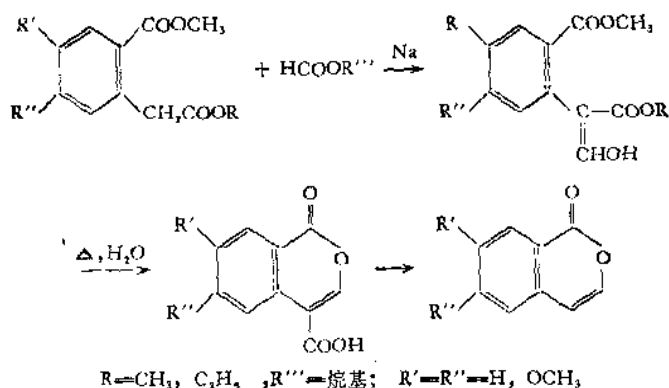
参 考 文 献

- [1] J. P. Schaefer, J. J. Bloomfield, *Org. Reactions*, **15**, 1—203 (1967).
 [2] C. R. Hauser, B. E. Hudson, *Org. Reactions*, **1**, 274 (1942).
 [3] E. Adlerová, M. Protiva, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **24**, 1268 (1959); *C. A.*, **53**, 14101d (1959).
 [4] Arne Brändström, *Arkiv. Kemi.*, **11**, 527 (1957); *C. A.*, **52**, 10049c (1958).
 [5] W. L. Carriek, A. Fry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4381 (1955).

337 迪克曼-迈泽尔 (Dieckmann-Meiser)

异香豆素合成 [1,2]

邻羧苯基乙酸酯和烷基甲酸酯在钠存在下发生分子间的缩合作用，缩合产物进一步环化得到取代的异香豆素。



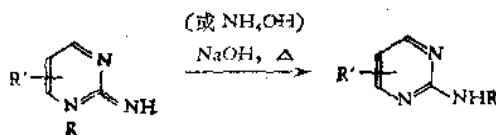
用烷基草酸酯代替烷基甲酸酯则得到 3-羧基异香豆素, 产率 50%。

参 考 文 献

- [1] W. Dieckmann, W. Meiser, *Ber.*, 41, 3253(1908).
 [2] A. Kamal, A. Robertson and E. Tittensor, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3375.

338 迪姆罗特 (Dimroth) 脘基重排^[1-4]

1-取代-1, 2-二氢-2-亚氨基嘧啶(间二氮苯)用碱处理, 发生异构化作用转变为 2-取代氨基嘧啶(间二氮苯)(脘基重排)。

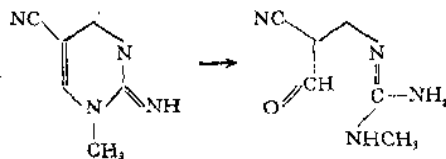


$R = \text{烷基}, \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5; \text{R}' = \text{烷基}, \text{卤素}, \text{NO}_2, (\text{CH}_3)_2\text{N}, \text{CONH}_2, \text{等}$

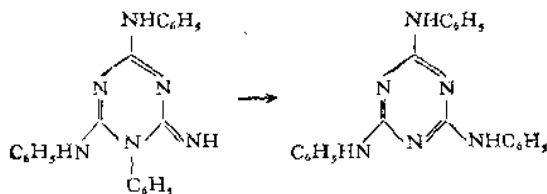
嘧啶环中的吸引电子的原子团使重排反应加速。取代基 R 按下列顺序增加反应速度:

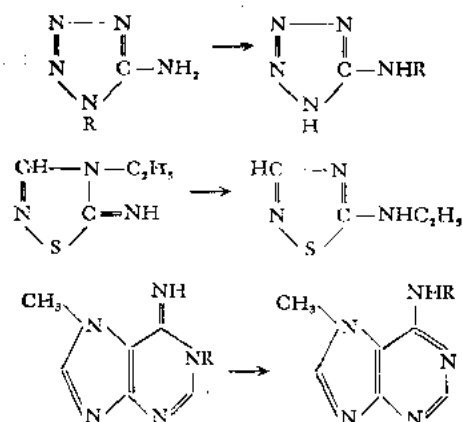
$\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_4 < \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 < \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 - \text{P}$

在非水介质中重排作用显著减慢。当 $\text{R}' = \text{CN}$ 时则观察到反常的反应过程:



这个重排反应具有一般性, 在一系列杂环体系中观察到这种重排, 特别是三嗪(三氮杂苯)、四唑、噁二唑及腺嘌呤等, 例如:



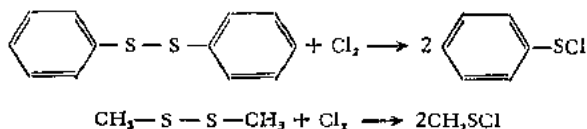


参 考 文 献

- [1] O. Dimroth, *Ann.*, **364**, 183(1909).
 [2] M. Wohren, *Z. Chem.*, **9**(6-7), 241(1969).
 [3] R. Jacquier, H. Lopez and G. Maury, *J. Heterocyclic Chim.*, **10**, 755—762(1973).
 [4] M. Shakil, S. Siddiqui and M. F. G. Stevens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1974(5), 609—610, 615—620.

339 青克 (Zincke) 二硫化物裂解^[1-3]

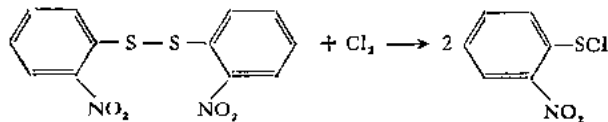
芳香或脂肪族二硫化物用氯或溴处理, 得到脂肪族或芳香族硫基卤。这个反应用四氯化碳、氯仿、1, 2-二氯乙烷或苯作溶剂, 在无水条件下于较低温度下进行。



氯进攻二硫键的能力比溴强得多, 不能用这个方法制备硫基碘。这个方法的另一缺点是同时发生芳香环及脂肪链的卤化作用, 只有当卤化作用比二硫键的断裂慢很多时才能成功地用于硫基卤的制备。

由于这些原因, 这个反应在低温和不见光的条件进行。脂肪族硫基卤的制备很困难(—15°C到—20°C), 因为烷基极易发生卤化作用副反应。

含有邻和对硝基的芳香二硫化物制止卤代作用, 因此能得到好的产率。例如: 二邻硝基苯基二硫化物和氯作用得到接近定量产率的邻硝基苯硫基氯^[4]。



氨基则须用乙酰化作用保护后才能进行此反应。

参 考 文 献

- [1] T. Zincke, *Ber.*, **44**, 769(1911).
 [2] T. Zincke, et al., *Ann.*, **391**, 55, 57(1912); **400**, 1(1913); **406**, 103(1914); **416**, 86(1918); *Ber.*,

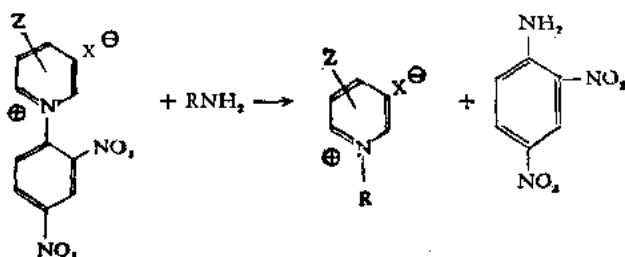
45, 471, 3457, 3468 (1912); 50, 116(1917); 51, 352, 751(1918).

[3] N. Kharasch, S. J. Potempa and H. L. Wehrmeister, *Chem. Rev.*, 39, 283(1946).

[4] M. H. Hubacher, *Org. Syn.*, II, 455(1943).

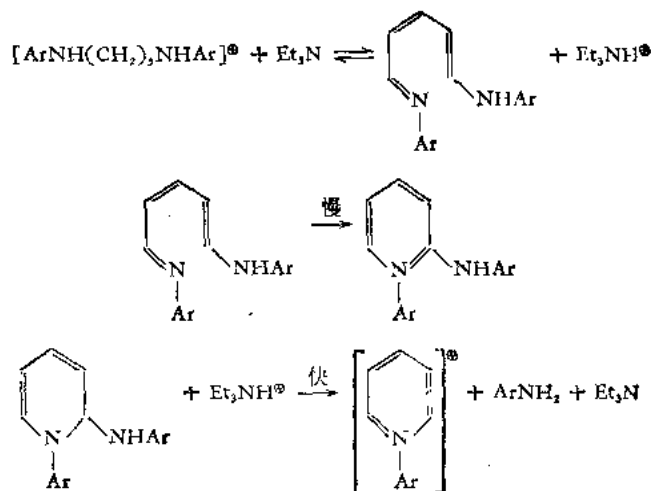
340 青克 (Zincke) 由胺类合成 N-芳基和 N-(芳烷基)吡啶盐^[1-3,11]

这个反应是一级胺与 N-(2, 4-二硝基苯基)-吡啶离子在酸或碱存在下作用, 得到 N-芳基及 N-(芳烷基)吡啶盐.



用这个方法合成了没有取代基的吡啶盐^[2-4], 以及 3-CONH₂^[5-9], 4-CONH₂^[9] 及 3-CSNH₂^[7] 的环取代吡啶盐.

关于此反应提出下列反应历程^[4,10]:

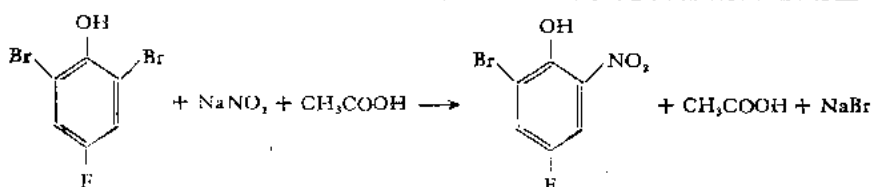


参 考 文 献

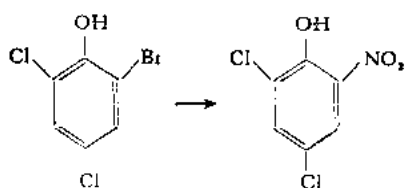
- [1] T. Zincke, *Ann.*, 330, 361(1903).
- [2] T. Zincker, G. Heuser and W. Möller. *Ann.*, 333, 296(1904).
- [3] T. Zincke, *Ann.*, 341, 369(1905).
- [4] E. N. Marvell, I. Shahidi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 5646(1970).
- [5] S. Shifrin, *Biochim. Biophys. Acta*, 96, 173(1965).
- [6] J. A. Secrist, N. J. Leonard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1702(1972).
- [7] S. Shifrin, *Ann. New York Acad. Sci.*, 158, 148(1969).
- [8] H. Lettré, W. Haede and E. Ruhbaum, *Ann.*, 579, 123(1953).
- [9] H. E. Bosshard, Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich, 1970.
- [10] E. Van den Dungen, J. Nasielski and P. Van Laer, *Bull. Soc. Chim., belges*, 66, 661(1957).
- [11] A. J. de Gee, et al., *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1974, 676.

341 青克 (Zincke) 卤代酚硝化作用^[1-3]

卤代酚用亚硝酸或亚硝酸钠及乙酸处理, 则邻或对位的溴或碘原子被硝基取代。



氟或氯原子不能被取代。



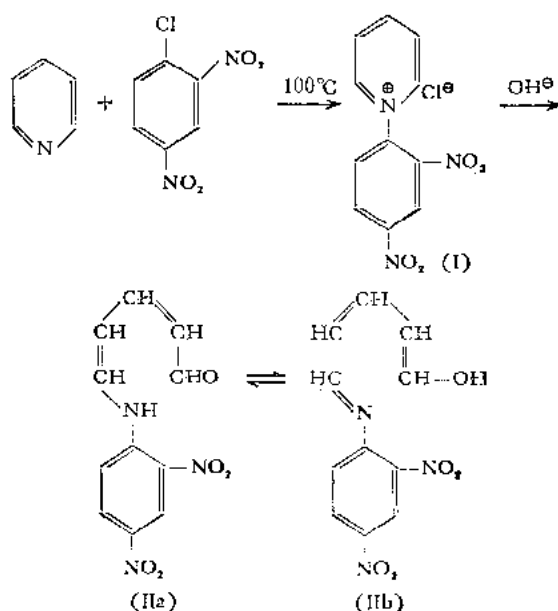
如果邻及对位都含有溴, 则得到邻及对硝基溴酚的混合物。

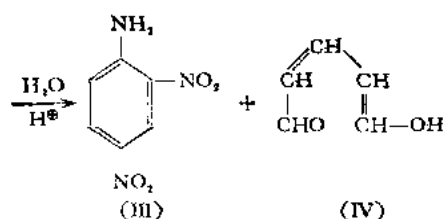
参 考 文 献

- [1] T. Zincke, *J. Prakt. Chem.*, **61**, 561 (1900).
- [2] H. H. Hodgson, J. Nixon, *J. Chem. Soc.*, 1932, 273.
- [3] L. C. Raiford, et al, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2125(1933); **66**, 1872(1944).

342 青克 (Zincke) 吡啶盐裂解^[1-6]

2, 4-二硝基苯基吡啶盐用碱水溶液处理, 立即产生红色, 这可能是由于醛的烯醇式 (IIb) 所致. (II) 用稀酸水解则分解为 2, 4-二硝基苯胺 (III) 及戊烯二醛 (IV), 戊烯二醛不稳定, 但可加入苯胺将其转变为缩苯胺而离析, 产率 70%.





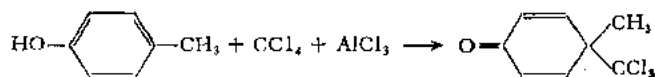
季铵盐 (I) 可由 2, 4-二硝基氯苯与吡啶在水浴上温热来制取, 产率 89%。

参 考 文 献

- [1] T. Zincke, *Ann.*, **330**, 367(1904).
 [2] T. Zincke, G. Heuser and W. Möller, *Ann.*, **333**, 296(1904).
 [3] T. Zincke, W. Wäcker, *Ann.*, **338**, 107(1905).
 [4] W. König, *J. Prakt. Chem.*, **2**; **69**, 105(1904); **70**, 19(1904).
 [5] W. König, G. A. Becker, *J. Prakt. Chem.*, **2**, **85**, 353(1912).
 [6] K. Hafner, H. Kaiser, *Ann.*, **618**, 140(1958).

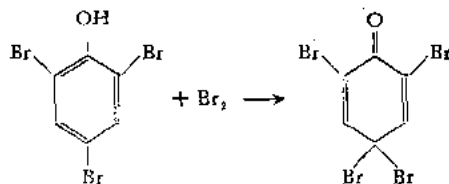
343 青克-祖尔 (Zincke-Suhl) 酚重排为二烯酮^[1,2]

对甲苯酚在三氯化铝存在条件下和四氯化碳作用得到 4-甲基-4-三氯甲基环己二烯-2, 5 酮-1。



如果用过量三氯化铝并用二硫化碳作溶剂可得到 60% 产率。

三溴代酚用溴处理亦发生类似的反应。

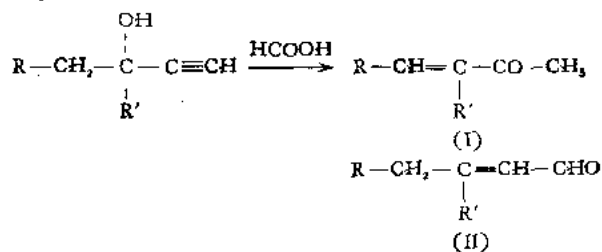


参 考 文 献

- [1] T. Zincke, R. Suhl, *Ber.*, **39**, 4148(1906).
 [2] В. В. Ершов, А. А. Володькин и Г. Н. Богданов, *Усп. химии*, **32**, 154-194(1963).

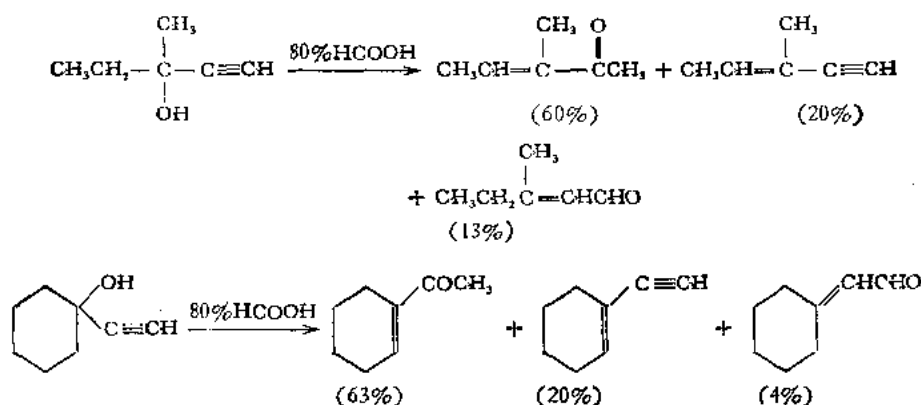
344 拉夫 (Rupe) 丁炔-3-醇重排^[1-5]

丁炔-3-醇与甲酸共沸则重排为乙烯基甲基甲酮 (I), 具有下述结构的炔类化合物才能发生这个重排反应, 即必须含有甲川 ($\equiv \text{C}-\text{H}$) 原子团, 同时在醇羟基相邻的碳原子上最少要有一个氢原子。

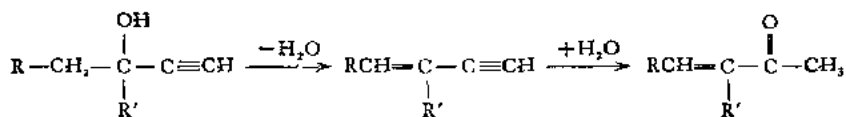


有时亦生成小量的 α, β -不饱和醛(II), 但在许多情况中未发现它的生成. 这个重排反应亦可在苯溶液中与五氧化二磷共沸来进行.

关于这个反应近年来的研究表明, 当 α -炔基甲醇与甲酸按1:5的比例回流加热二小时, 能得到最满意的结果^[6].



这个反应的过程可能是炔醇首先脱水生成烯基乙炔, 三键经水化作用而转变为甲基酮.



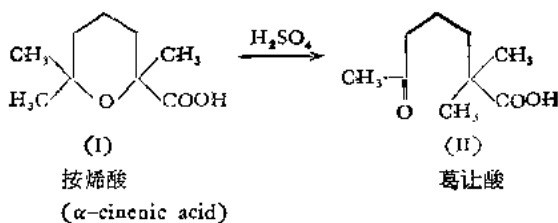
参 考 文 献

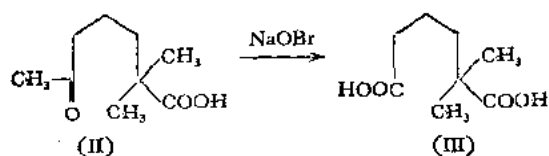
- [1] H. Rupe, et al., *Helv. Chim. Acta*, **9**, 672(1926); **11**, 449(1928); **14**, 708(1931).
- [2] Paul De Mayo, *Molecular Rearrangements*, Interscience Publishers, New York, London, **1**, 89 (1963).
- [3] S. Swaminathan, K. V. Narayana, *Chem. Rev.*, **71**, 429(1971).
- [4] J. H. Saunders, *Org. Syn.*, **29**, 1(1949).
- [5] L. E. Coles, et al., *J. Chem. Soc.*, 1954, 2617.
- [6] R. W. Hasbrouck, A. D. A. Kiessling, *J. Org. Chem.*, **38**, 2103(1973).

345 拉夫 (Rupe) 按烯酸重排为葛让酸^[1-3]

按烯酸(I)用浓硫酸处理时, 从形式来看, 吡喃环中的甲基由2-位迁移到6-位, 并生成酮酸葛让酸 (geronic acid) (II) (δ -乙酰基- α -二甲基-正-戊酸), 用次溴酸钠将这个产物降解为 α, α -二甲基己二酸确定了这个产物的结构.

亦注意到羧基向相反的方向迁移也得到化合物(II).





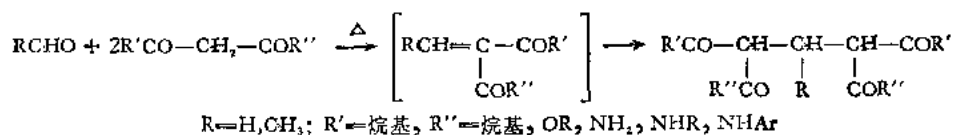
参 考 文 献

- [1] H. Rupe, C. Liechtenhan, *Ber.*, **41**, 1278(1908).
 [2] J. Meinwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1617(1955).
 [3] R. W. Hasbrouch, A. D. Andersen, *J. Org. Chem.*, **38**, 2103—2106(1973).

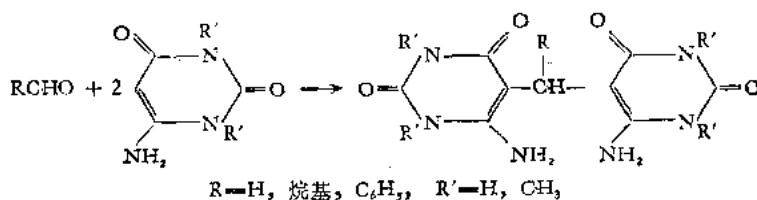
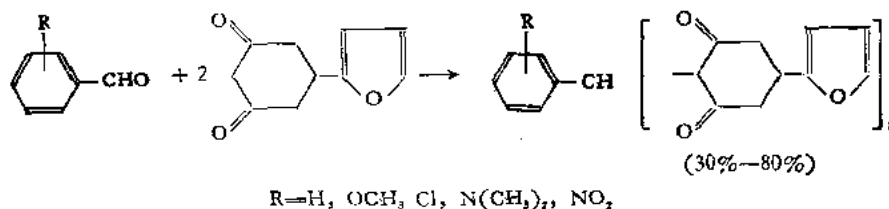
346 拉贝 (Rabe) 醛类和 β -二羰基化合物

缩合作用^[1-4]

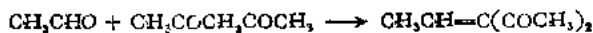
醛类和两分子 β -二羰基化合物在乙醇-水溶液中加热时,发生缩合作用。



环状和杂环 β -二酮能发生类似反应,例如:



亦能只加一分子 β -二酮,例如:

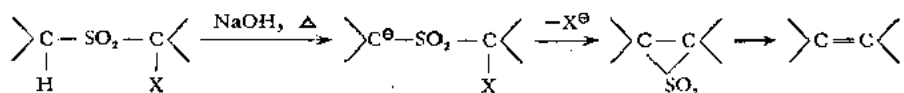


参 考 文 献

- [1] P. Rabe, *Ann.*, **332**, 1(1904).
 [2] B. D. Wilson, *J. Org. Chem.*, **28**, 314(1963).
 [3] W. Pfeleiderer, F. Sagi, L. Grözinger, *Chem. Ber.*, **99**, 3530(1966).
 [4] G. Langer, H. J. Rofn, *Archiv. Pharm.*, **302**, 75(1969).

347 拉姆贝格-巴克卢德(Ramberg-Bäcklund)由砷合成烯^[1-5,7]

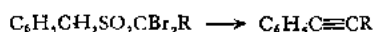
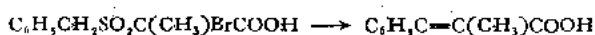
α -卤代砷类用强碱处理得到烯烃。



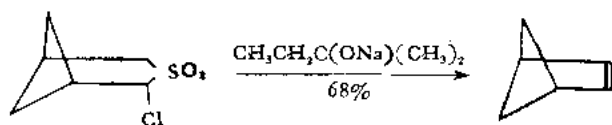
常用的强碱有 NaOH (在水中), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ (在苯中), NaOH (在 1, 4-二氧杂环己烷一水中), $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (在乙醇中)等。

脂肪族和脂肪芳香族 α -卤代砜类能发生此反应。主要产物为顺式烯类, 取代基加大则反式异构体的量增加。

具有 COOH 原子团的卤代砜形成不饱和酸, α, α' -二卤代砜得到二烯类, 而 α, α' -二卤代砜则得到炔类。



2-甲基丁醇钠可用作由 α -卤代砜合成烯反应的碱性试剂^[6], 例如。

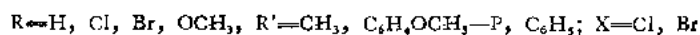
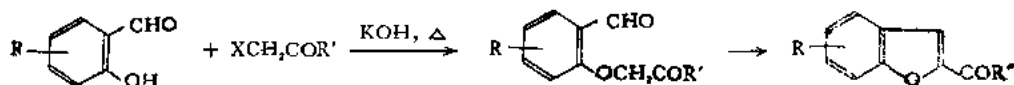


参 考 文 献

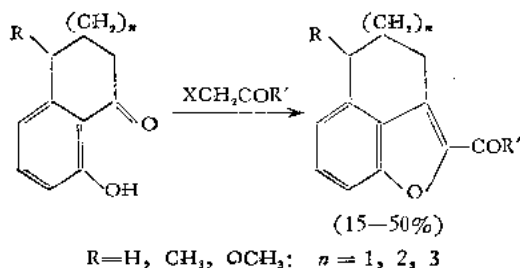
- [1] L. Ramberg, B. Bäcklund, *Ark. Kemi.*, **A13**(27), 1(1940).
- [2] E. J. Corey, E. Block, *J. Org. Chem.*, **34**, 1233(1969).
- [3] L. A. Paquette, J. Philips, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4516(1971).
- [4] S. E. Potter, I. O. Sutherland, *J. Org. Chem. Comm.*, **1973**, (15), 520.
- [5] F. G. Bordwell, E. Doomes, *J. Org. Chem.*, **39**, 2526—2531(1974).
- [6] R. G. Carlson, K. D. May, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 947.
- [7] L. A. Paquette, *Org. Reactions*, **25**, 1(1977).

348 拉普 (Rap) 苯并呋喃合成^[1-4]

水杨醛和卤甲基酮在氢氧化钾作用下发生缩合作用得到 2-酰基苯并呋喃。



环状近位羟基羰基化合物能发生类似反应, 例如:

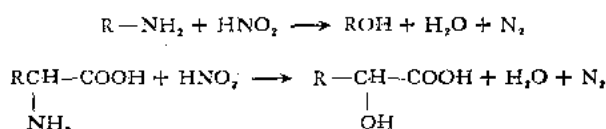


参 考 文 献

- [1] E. Rap. *Gazzetta*, 25, Pt 2, 285(1895).
 [2] R. Stoermer, *Ann.*, 312, 331(1900).
 [3] N. P. Buu-Hoi, *J. Chem. Soc.*, 1957, 2593.
 [4] R. Royer, *Bull. Soc. Chim.*, France, 1964, 2112.

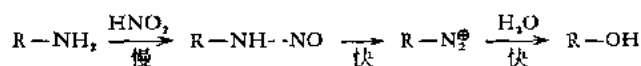
349 范斯莱克 (Van Slyke) 一级胺测定^[1-4]

脂肪族一级胺及 α -氨基酸用亚硝酸处理,并用量气管测量释放出的氮气。



用碱性高锰酸钾溶液吸收氮的氧化物。当用胺类进行反应时,是用冰醋酸处理亚硝酸钠来产生亚硝酸,如果用氨基酸进行反应时,则使用亚硝酸的乙酸溶液。

这个反应的決定速度步骤为胺的亚硝化作用,再进一步生成脂肪族重氮化物离子它非常不稳定,迅速发生取代反应得到最后产物。



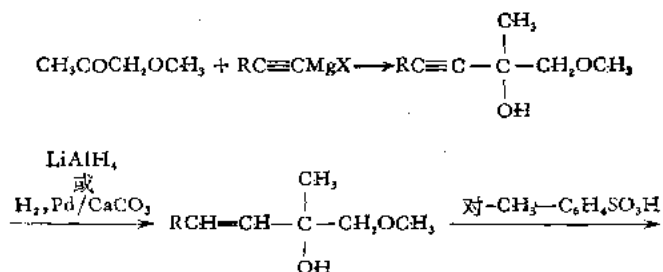
反应的最后一步为亲核取代反应。

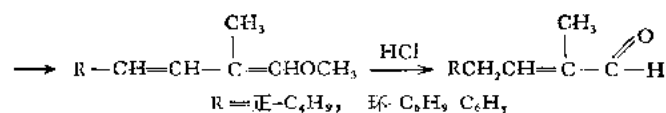
参 考 文 献

- [1] Van Slyke, D. D., *Ber.*, 43, 3170(1910); *J. Biol. Chem.*, 9, 185(1910); 10, 15(1911); 12, 275, 301(1912); 16, 121, 126, 531(1913); 22, 281(1915).
 [2] Van Slyke, D. D. *J. Biol. Chem.*, 83, 425(1929).
 [3] H. Roth, Von. Hulle, E. et al., in Houben-Weyl-Müller, 2, 674, 689(1953).
 [4] K. A. Connors, *Reaction Mechanisms in Organic Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 325, 1973.

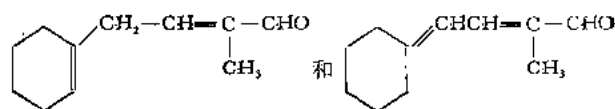
350 英霍芬 (Inhoffen), 不饱和醛合成^[1-3]

甲氧基丙酮和姚次奇 (Iotsich) 试剂作用,得到的产物经部分还原 (Pd/CaCO₃, H₂ 或 LiAlH₄) 使三键转变为双键,再用对甲苯磺酸脱水,最后用酸水解得到 α -取代的 α, β -不饱和醛。

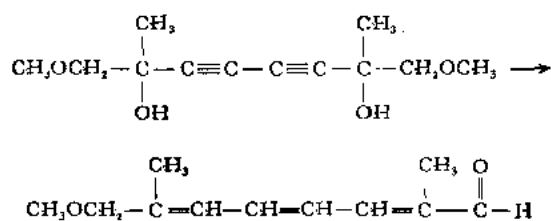




当 R = 环-C₆H₅ 时则形成醛的混合物。



这个反应可用来制备三烯醛类。

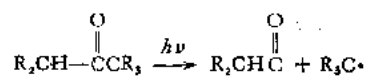


参 考 文 献

- [1] H. H. Inhoffen, *Ann.*, **570**, 54(1950).
- [2] H. H. Inhoffen, G. Leibner, *Ann.*, **575**, 105(1951).
- [3] R. Ahmad, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2125.

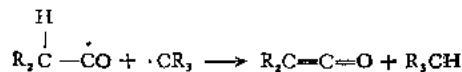
351 欧瑞西 (Norrish) 羰基化合物的光化学裂解^[1,2,4]

饱和非环羰基化合物的光化学反应过程有两种类型, 即通常所说的欧瑞西类型 I 和欧瑞西类型 II。欧瑞西类型 I 的特点是羰基-碳键首先断裂得到酰基和烷基游离基:

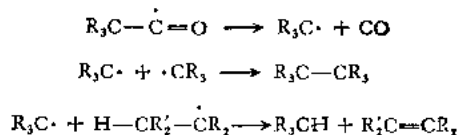


然后它们再按 (i) — (iii) 的任一途径而稳定。

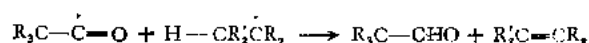
(i) 烷基游离基夺取 α -氢而形成烯酮和烷烃。用光谱的方法证明了烯酮的存在, 在水或甲醇存在下, 烯酮被捕获而得到羧酸或酯类的衍生物。



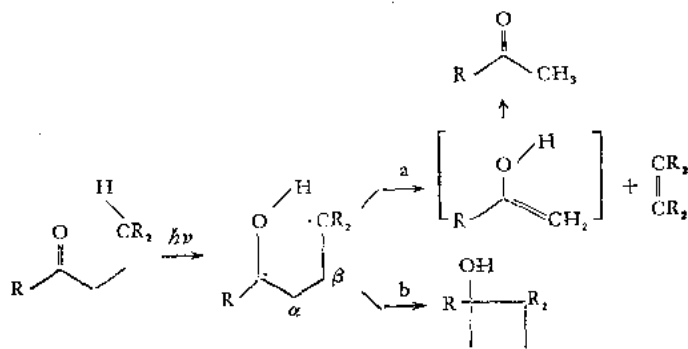
(ii) 酰基游离基经脱羰基作用得到一氧化碳及烷基游离基, 此游离基彼此结合得到烷烃或发生分子间夺氢作用(歧化作用)而形成烯烃和烷烃。



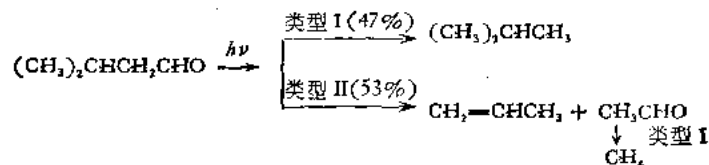
(iii) 酰基游离基由烷基游离基夺取氢而形成醛和烯。



欧瑞西类型II过程的特点为 γ -氢原子经分子内移位到羰基的氧原子上,通常由于 α , β -碳-碳键的破裂而形成甲基酮和烯烃(途径 a), 或分子内游离基的再结合而形成环丁醇(途径 b)^[3].



在某些情况中,例如异戊醛在气相光解时,同时观察到两种类型的转变.

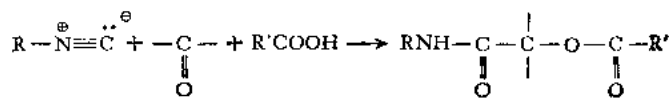


参 考 文 献

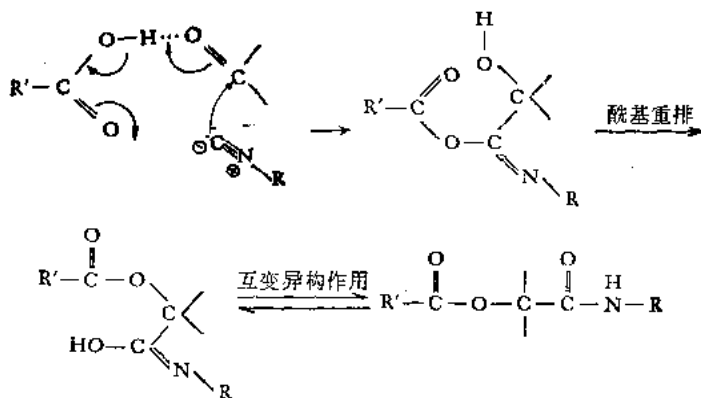
- [1] R. G. W. Norrish, *Trans. Farad. Soc.*, 27, 378(1931).
- [2] J. C. Dalton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 7213—7221(1971).
- [3] F. D. Lewis, T. A. Hilliard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 3852—3858(1972).
- [4] R. J. Bishop, *J. Chem. Soc. Comm.*, 1972(23), 1288—1289.

352 帕塞林 (Passerini) 酰氧基酰胺合成

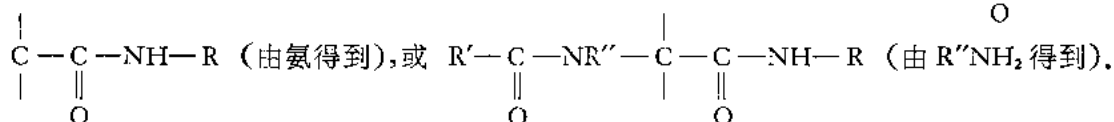
当异腈用羧酸和醛或酮处理时得到 α -酰氧基酰胺, 这个反应称为帕塞林酰氧基酰胺合成^[1-4].



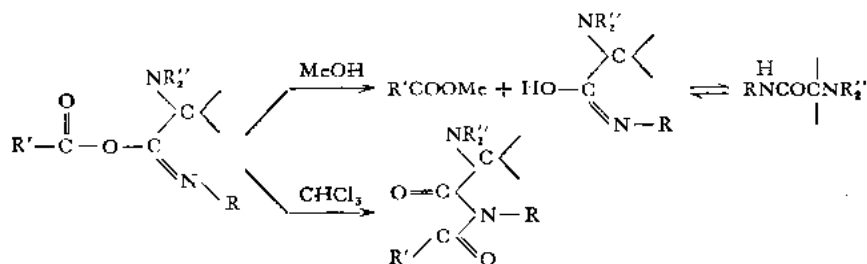
提出了下列反应历程:



如果在反应混合物中同时亦加入氨或一级胺,则产物为相应的双酰胺 $R'-C(=O)-NH-$



这个产物可能是醛或酮先和氨或一级胺作用生成亚胺化合物,亚胺再和羧酸及异腈作用而得到的。当加入二级胺($R'_2\text{NH}$)时,则最初的加成产物不能发生同类型的酰基重排。在甲醇中酰基裂解产物为 α -氨基酰氨,在氯仿中时酰基迁移到另外的氮原子上。



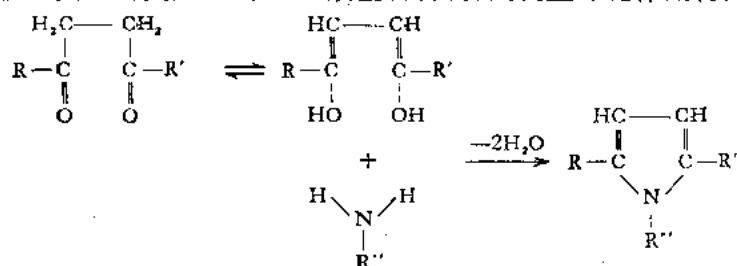
产物为含有三级胺官能团的酰胺。

参 考 文 献

- [1] I. Ugi, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **1**, 8-21(1962).
- [2] M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, **51**, 126(1921); *C. A.*, **16**, 555, 556(1922); **53**, 410(1932); **54**, 529(1924).
- [3] R. H. Baker, L. E. Linn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3721(1948).
- [4] P. Kurtz, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 355(1952).

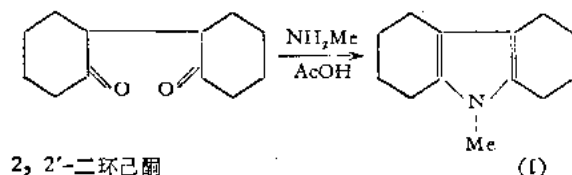
353 帕路-诺尔 (Paal-Knorr) 吡咯合成^[1,2,4-8]

用氨或一级胺类或肼类处理 1,4-二羰基化合物,则发生环化作用得到吡咯衍生物。



这个反应是将二酮和氨的醇溶液在密闭管中共热。如果 1,4-二羰基化合物为丁二醛,则得到吡咯本身。乙酰基丙酮得到 2,5-二甲基吡咯。一级胺、羟基胺、氨基乙酸、肼或苯肼亦能发生此反应。

利用帕路-诺尔吡咯合成方法由 2,2'-二环己酮和甲胺作用合成了 9-甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化-9-氮杂蒽(I)^[3]。

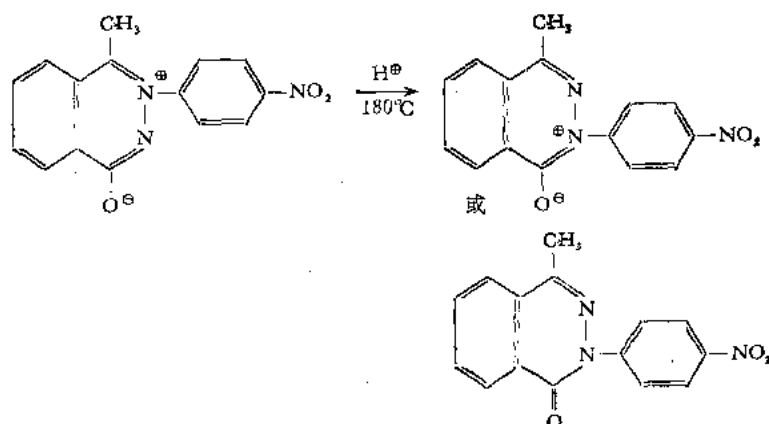


参 考 文 献

- [1] C. Paal, *Ber.*, **18**, 367, 2254(1885).
- [2] L. Knorr, *Ber.*, **18**, 299, 1568(1885); *Ann.*, **236**, 290(1886).
- [3] S. G. P. Plant, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 1595.
- [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **1**, 290(1950).
- [5] Buu-Loi, N. P., *J. Org. Chem.*, **20**, 639, 850(1955).
- [6] D. M. Young, C. F. H. Allen, *Org. Syn.*, **16**, 25(1936).
- [7] G. Ciamician, P. Silber, *Ber.*, **45**, 1543(1912).
- [8] C. Harries, *Ber.*, **34**, 1488(1901).

354 罗韦(Rowe) 2,3-二氮杂萘酮重排作用^[1-3]

假 2,3-二氮杂萘酮 (pseudo-phthalazone) 在稀酸存在条件下于 180°C 加热 9 小时, 得到 2,3-二氮杂萘酮. 例如由 3-(对硝基苯基)-4-甲基-2,3-二氮杂萘酮得到 2-(对硝基苯基)-4-甲基-2,3-二氮杂萘酮.

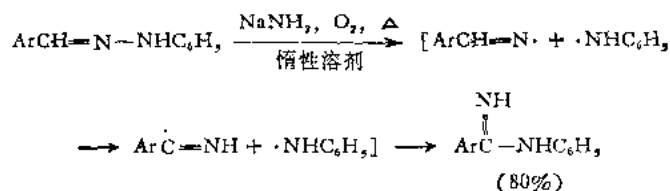


参 考 文 献

- [1] F. M. Rowe, E. Levin, A. C. Burns, J. S. H. Davies and W. Tepper, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 690.
- [2] F. M. Rowe, D. A. W. Adams, A. T. Peters and A. E. Gillam, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 90.
- [3] W. R. Vaughan, *Chem. Rev.*, **43**, 487(1948).

355 罗比夫 (Робер) 芳香腭重排为脒^[1-4]

芳香醛的苯腭在氧化剂(有机过氧化物)存在下和氨基钠(或 KNH₂, LiNH₂, C₆H₅Li, RMgX) 作用, 发生分子重排得到 N-苯基脒.



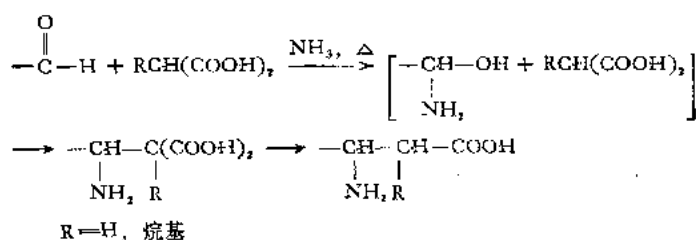
某些杂环醛的苯腭亦能发生此反应.

参 考 文 献

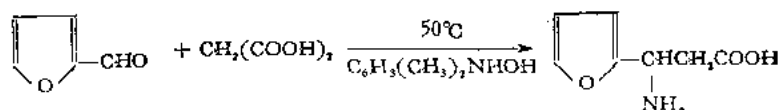
- [1] С. Робев, Докл. болг.АН, 7, 37(1954); 13, 159(1960).
 [2] С. Робев, ДАН.СССР, 101, 277(1955).
 [3] И. И. Грандберг, Ю. А. Наумов, А.Н.Кост, Ж. орг. химии, 1, 805(1965).
 [4] Ю. А. Наумов, И.И. Грандберг, усп. химии, 35, 21(1966).

356 罗吉诺夫 (Родионов) β -氨基酸合成^[1,2]

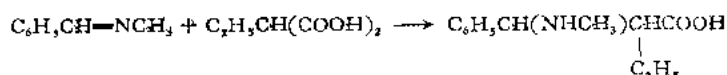
醛类与丙二酸及氨在醇溶液中发生缩合作用得到 β -氨基酸.



某些杂环醛亦能发生此反应,例如:



可用一级胺类代替氨,亦可用醛亚胺进行反应.



当用丙二酸酯代替丙二酸时,则得到 β -氨基酸酯,产率~40%.

副反应是形成 α, β -不饱和酸.

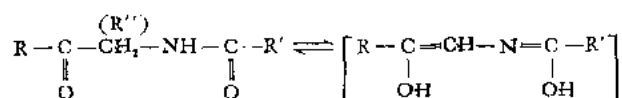
这个反应是合成 β -氨基酸的方便及应用广泛的方法之一.

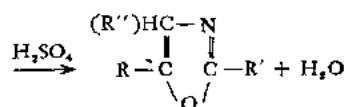
参 考 文 献

- [1] W. M. Rodionov, E. Th. Malewinskaja, Ber., 59, 2952(1926).
 [2] T. Johnson, J. Ebans. J. Amer. Chem. Soc., 52, 4993(1930).

357 罗宾森-加布里埃尔 (Robinson-Gabriel) 1,3- 氧氮杂茂(噁唑)合成^[1-4]

α -酰基氨基甲基酮用浓硫酸处理,在室温则发生闭环作用而生成 1,3-氧氮杂茂. 或与等克分子比的五氯化磷共热亦能发生此闭环反应. 产物为 2,5-二取代-1,3-氧氮杂茂. 如果亚甲基上的一个氢被 R' 取代,则产物为三取代-1,3-氧氮杂茂.

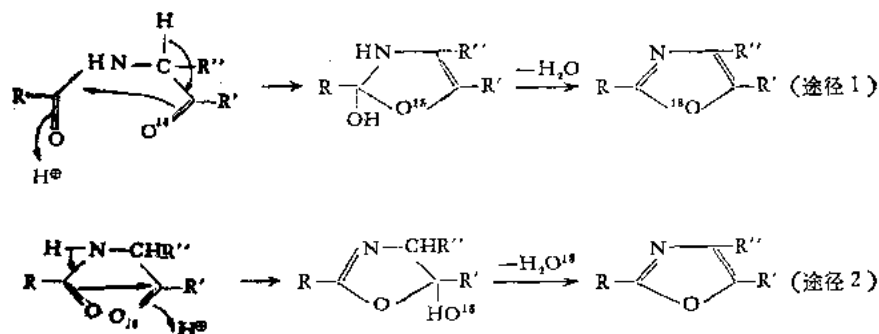




由 ω -甲酰氨基苯乙酮则得到一取代的 1, 3-氧氮杂茂-5-苯基-1, 3-氧氮杂茂。

关于脂肪族取代的 1, 3-氧氮杂茂的合成仅在某些情况中成功。

关于罗宾森-加布里埃尔合成的反应历程, 提出下列两种可能途径:



根据 ^{18}O 标记化合物的实验证明为途径 2, 而不是途径 1, 即酰胺的氧原子保留在产物中^[5]。

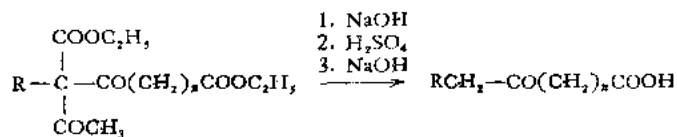
参 考 文 献

- [1] R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **95**, 2167(1909).
- [2] S. Gabriel, *Ber.*, **43**, 134, 1283(1910).
- [3] R. H. Wiley, *Chem. Rev.*, **37**, 403(1945).
- [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **5**, 302(1957).
- [5] H. H. Wasserman, F. J. Vinick, *J. Org. Chem.*, **38**, 2407(1973).

358 罗宾森-罗宾森 (Robinson-Robinson)

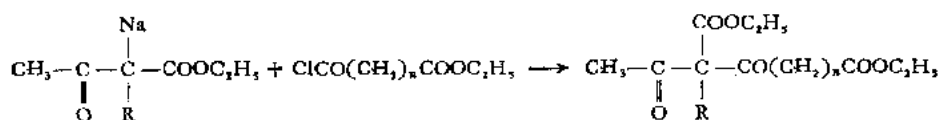
高级脂肪族酮酸合成^[1-3]

酰基烷基乙酰乙酸乙酯依次用碱和酸处理, 发生裂解得到高级脂肪族酮酸。



R—烷基 (C₂—C₁₁); n = 2—8

如果在烷基中存在官能团则可得相应的取代酮酸。这个反应的副产物为二元羧酸。由于产品分离困难和产率低, 所以这个方法应用不广泛。酰基烷基乙酰乙酸乙酯可按下式制备:

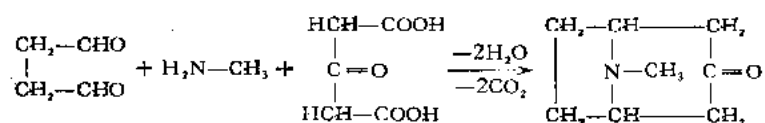


参 考 文 献

- [1] G. M. Robinson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **127**, 175(1925).
 [2] G. M. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **132**, 745(1930).
 [3] D. E. Ames, R. E. Bowman and R. G. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 174.

359 罗宾森-舍普夫 (Robinson-Schöpf) 颠茄酮合成^[1,4-6]

丁二醛和甲胺及丙酮二羧酸在碱性溶液中缩合得到颠茄酮。

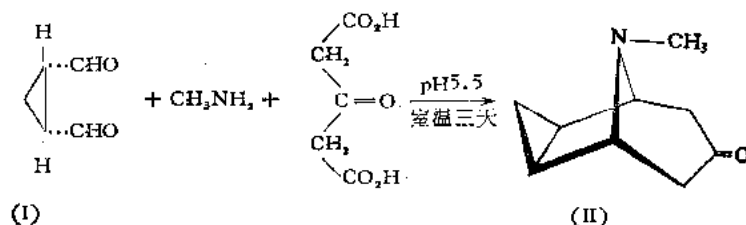


丙酮亦能发生这个缩合反应,但产率不好。若用丙酮二羧酸的甲酯得到较好的产率,得到的二酯再经水解脱羧生成颠茄酮。

丁二醛,丙酮二羧酸和甲胺盐酸盐的水溶液在 pH7 时于室温放置三天得到 78% 产率的颠茄酮^[2]。这种条件能存在于植物的组织中。

用乙胺,异丙胺,苯甲胺, β -羟基乙胺等代替甲胺,则可得到产率为 30—72% 的 N-取代颠茄酮^[3]。

利用顺式环丙烷-1,2-二醛基 (I) 和甲胺及丙酮二羧酸进行反应,得到氨基酮 (II)^[7],产率 72%。

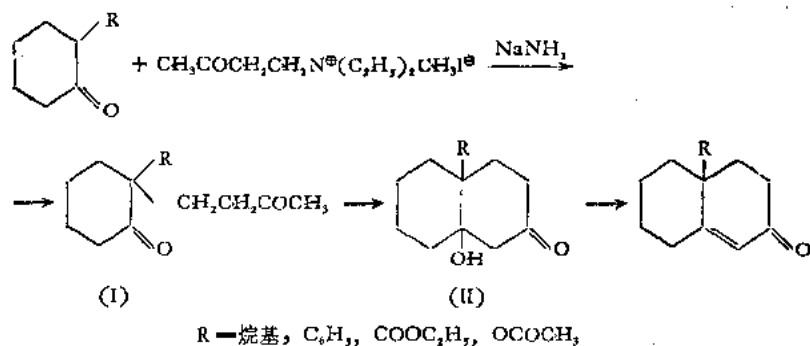


参 考 文 献

- [1] R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **111**, 762, 876(1917).
 [2] C. Schöpf, G. Lehmann, *Ann.*, **518**, 5(1935).
 [3] L. C. Keagle, W. H. Hartung, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1608(1946).
 [4] B. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **1**, 661(1950).
 [5] C. Schöpf, *Angew. Chem.*, **50**, 779, 797(1937).
 [6] K. Alder, H. Wurtz, *Ann.*, **601**, 147(1956).
 [7] O. L. Chapman, R. A. Fugiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 215(1969).

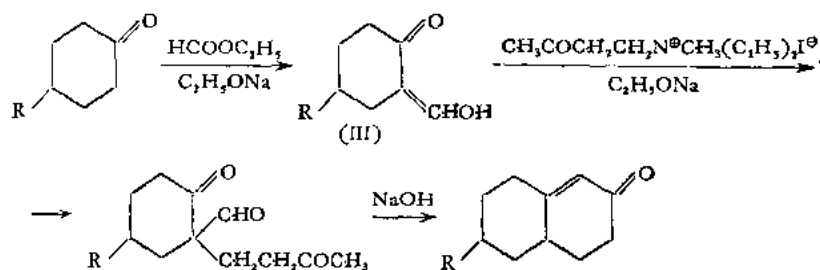
360 罗宾森-曼尼赫 (Robinson-Mannich) 双环-不饱和酮合成^[1-6]

环酮与 β -氨基酮的季铵盐在碱存在下发生烷基化作用,得到环酮 (I),环酮 (I) 进一步发生分子内醇醛缩合得到双环化合物 (II),化合物 (II) 失水得双环 α, β -不饱和酮。

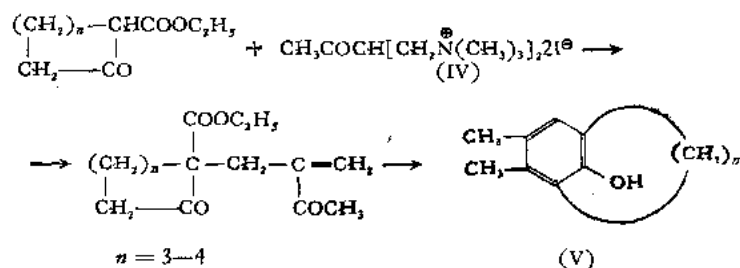


烷基化反应所用的碱性试剂除 NaNH₂ 外, 亦可用 RONa, 叔-C₄H₉OK 或 NaOH 等.

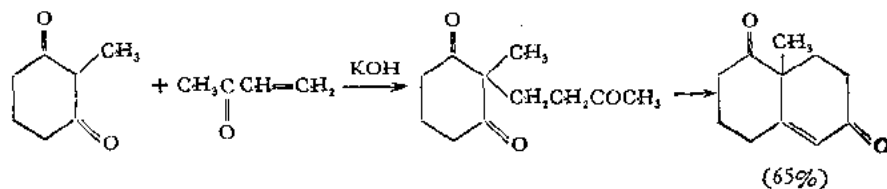
其它环酮 (C₇—C₁₅) 都能发生此反应. 如果环酮先和甲酸乙酯作用将其转变为 α-羟基亚甲基酮 (III), 使罗宾森-曼尼赫反应容易进行.



当应用双-曼尼赫碱 (IV) 时则得到碳桥化合物 (V).



环状 β-二酮与 α, β-不饱和酮发生迈克加成, 得到的加成产物进一步发生分子内醇醛缩合、脱水得 α, β-不饱和酮.

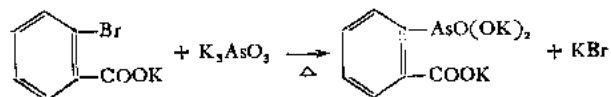


参 考 文 献

- [1] E. C. DuFeu, F. J. McQuilin and R. Robinson. *J. Chem. Soc.*, 1937, 53.
- [2] C. Mannich, W. Koch and F. Borowsky, *Ber.*, 70, 355(1937).
- [3] R. Levine, W. C. Fernelius, *Chem. Rev.*, 54, 506(1954).
- [4] W. S. Johnson, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 614(1960).
- [5] T. A. Spencer, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 3785(1963).
- [6] K. Balasubramanian, et al., *Synthesis*, 1974, 51—53.

361 罗斯曼得 (Rosenmund) 砷酸化作用^[1-5]

用亚砷酸钠或亚砷酸钾处理芳香卤化物时得到芳香砷酸。罗斯曼得由溴苯和邻溴苯甲酸利用此反应分别得到苯砷酸和邻羧基苯砷酸。



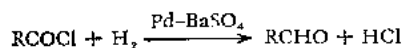
这个反应是将等克分子量的芳香卤化物与亚砷酸盐在醇水溶液中加热来进行。

参 考 文 献

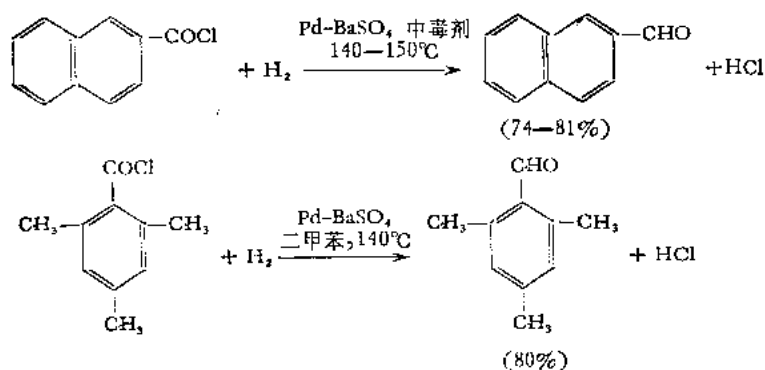
- [1] K. W. Rosenmund, *Ber.*, 54, 438(1921).
- [2] G. Meyer, *Ber.*, 16, 1439(1883).
- [3] C. S. Hamilton, *Org. Reactions*, 2, 431(1944).
- [4] C. S. Hamilton, C. G. Ludeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 3284(1930).
- [5] H. J. Barber, *J. Chem. Soc.*, 1929, 2333.

362 罗斯曼得 (Rosenmund) 酰氯还原为醛类^[8]

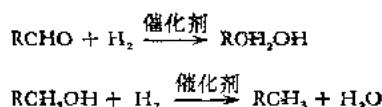
酰氯在适当的催化剂通常为 Pd-BaSO₄ 存在下选择还原为醛类, 这个反应叫做罗斯曼得还原。



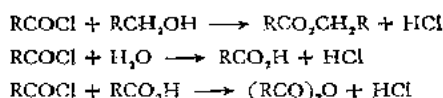
这个还原反应是通氢气于悬浮有催化剂的酰氯溶液中进行。这是还原酸为醛类的最普通方法, 因为酸类的还原作用不能停止在醛的阶段。有时需要使催化剂“中毒”以防止进一步的还原作用, 虽然有许多反应可以不使催化剂“中毒”能成功地进行作用。最常用的中毒剂为“喹啉-硫”(是用硫在喹啉中回流来制备)和硫脲。小心地控制温度也能达到同样效果。



这个还原方法的成功决定于防止醛类的进一步还原, 因为这个方法是在催化剂存在下用氢气来还原, 所以生成的醛类能进一步还原为相应的醇和烃类。



形成的醇及水进一步和酰氯作用生成酯和酸酐。



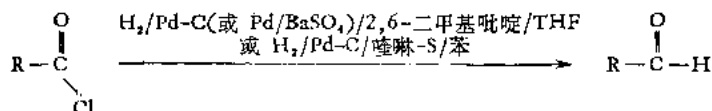
罗斯曼得还原一般应用于制备一元脂肪醛和一元芳香醛。

二元羧酸的酰氯通常不能得到较好产率的二醛，例如琥珀酰氯大部分转变为丁内酯^[1]，邻苯二甲酰氯生成苯酐（phthalide）^[2,3]。

这个还原反应亦可用 $\text{Bu}_3\text{SnH}^{[4,5]}$ 来进行或在氢给予体存在条件下^[6]用光照射来还原。在这两种情况中为游离基反应历程。也可用(叔-BuO)₃LiAlH 将酰氯还原为醛^[7]。

较方便的氢化方法是用 Pd—C 作为催化剂，用乙基二异丙胺接受释放出的 HCl，用丙酮作为溶剂^[8]，但这个方法只局限于脂肪和脂环族酰氯的还原。后来有人用在甲苯中的乙酸钠作为碱，用喹啉-硫中毒的钯催化剂^[9]，应用普遍但反应速度慢并需要温热，当用活泼酰氯时会形成混合酸酐。

近年来发现在 2,6-二甲吡啶及酰氯的四氢呋喃的稀溶液 (<0.25M) 中进行还原^[10]，为迅速而良好的方法，特别适用于敏感的醛类，氢化作用在室温或更低温度于 1—2 小时完成，反应时间的长短决定于催化剂的用量及其活性，但芳香酰氯需要较高温度，用烃类(苯)作溶剂和用喹啉-硫中毒的催化剂。

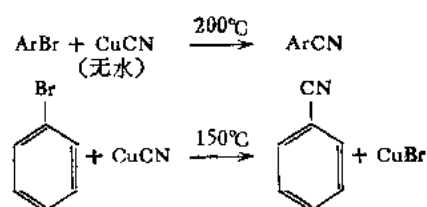


参 考 文 献

- [1] N. Fröschl, A. Maier and A. Heuberger, *Monatsh.*, **59**, 256—274(1932).
- [2] K. W. Rosenmund, F. Zetzsche, et al., *Ber.*, **54**, 2888(1921).
- [3] F. Zetzsche, et al., *Helv. Chim. Acta*, **9**, 182(1926).
- [4] H. Kuivila, *J. Org. Chem.*, **25**, 284(1960).
- [5] H. Kuivila, E. J. Walsh, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 571(1966).
- [6] U. Schmidt, *Angew. Chem.*, Int. Ed., Engl., **4**, 146(1965).
- [7] H. C. Brown, R. F. McFarlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5372(1958).
- [8] E. Mosettig, R. Mozingo, *Org. Reactions*, **4**, 362—377(1948).
- [9] J. A. Peters, Van Bekkum, H., *Recl., Trav. Chim., Pays-Bas*, **90**, 1323(1971).
- [10] A. I. Rachlin, H. Gurion and D. P. Wagner, *Org. Syn.*, **51**, 8(1971).
- [11] A. W. Burgstahler, L. O. Weigel and C. G. Shaefer, *Synthesis*, **1976**, 767—768.

363 罗斯曼得-布朗 (Rosenmund-Braun) 芳香腈合成^[1-8]

芳香族卤化物和氰化亚铜作用得到芳香腈，这个反应称为罗斯曼得-布朗芳香腈合成。用稍过量的氰化物可得到好的产率。这个反应为自催化反应，加入少量的甲苯基氰或硫酸铜可加快反应速度，而氢醌妨碍这个反应的进行。



芳香族邻二溴化合物和乙酸亚铜作用得到酞花青 (phthalocyanin) 而不是得到预期的二腈化合物。

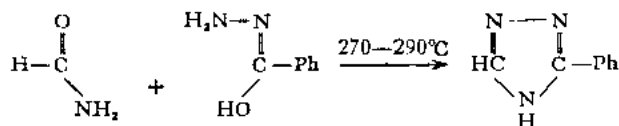
这个反应的历程还不确定,但不是亲核取代反应,可能是铜与卤素络合,让 CN^\ominus 进攻被作用物。其他氰化物例如 KCN 及 NaCN 不和芳香族卤化物发生反应。

参 考 文 献

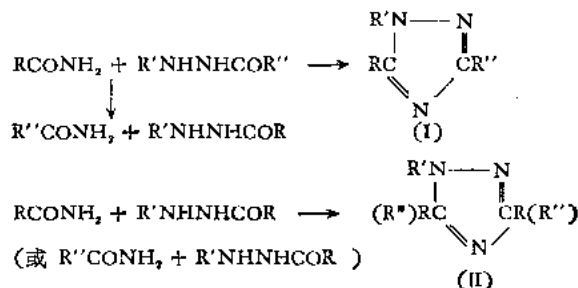
- [1] K. W. Rosenmund, E. Struck, *Ber.*, **52**, 1749(1919).
- [2] Von Braun, J., G. Manz, *Ann.*, **488**, 111(1931).
- [3] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, **42**, 207—209(1948).
- [4] de Diesbach, H., Von der Weid, E., *Helv. Chim. Acta*, **10**, 886(1927).
- [5] C. F. Koelsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1328(1936).
- [6] C. F. Koelsch, A. G. Whitney, *J. Org. Chem.*, **6**, 795(1941).
- [7] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **49**, 392(1951).
- [8] P. Kurtz, in Houben-Weyl-Müller, **8**, 302(1952).

364 佩利杂瑞 (Pellizzari) 三氮杂茂合成^[1,2]

将酰肼 (hydrazide) 和酰胺的混合物进行蒸馏时,发生缩合作用得到 1, 2, 4,-三氮杂茂(三唑)。如果酰胺和酰肼的酰基不同时,则得到异构的三氮杂茂的混合物。



酰胺和酰肼间的酰基交换使产品的鉴定复杂化。乙酰胺和1-苯基-2-丙酰基肼共热时,温度直到 210°C 仍没发生酰基交换作用。在这个温度以下仅得到一种产物为 1-苯基-3-乙基-5-甲基-1, 2, 4-三氮杂茂 (I) ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$);而在较高温度则得到显著量的 1-苯基-3, 5-二甲基-1, 2, 4-三氮杂茂 (II)^[3] ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$)。由苯酰胺和 1-苯基-2-乙酰基肼除得到预期的产物 1, 5-二苯基-3-甲基-1, 2, 4-三氮杂茂 (I) ($\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{CH}_3$) 外还得到 1-苯基-3, 5-二甲基-1, 2, 4-三氮杂茂 (II) ($\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{CH}_3$)^[3]。

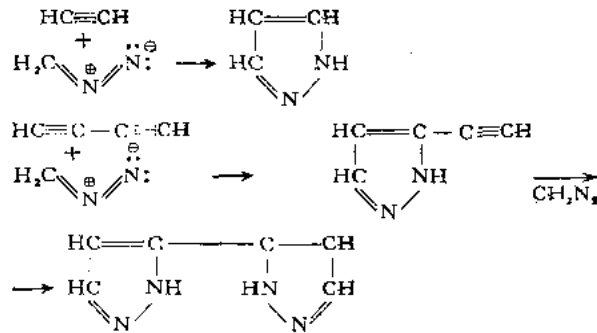


参 考 文 献

- [1] G. Pellizzari, *Gazz. Chim. Ital.*, 41, II, 20(1911); *Chem. Zentr.*, 1911, II, 1936.
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 7, 440(1961).
 [3] M. R. Atkinson, J. B. Polya, *J. Chem. Soc.*, 1952, 3418.

365 佩奇曼 (Pechmann) 邻二氮杂茂(吡唑)合成^[1-3]

乙炔和重氮甲烷加成得到邻二氮杂茂,丁二炔-(1, 3)和一分子重氮甲烷加成得到 3-乙炔基邻二氮杂茂,和两分子的重氮甲烷加成则得到 3, 3'-二邻二氮杂茂。



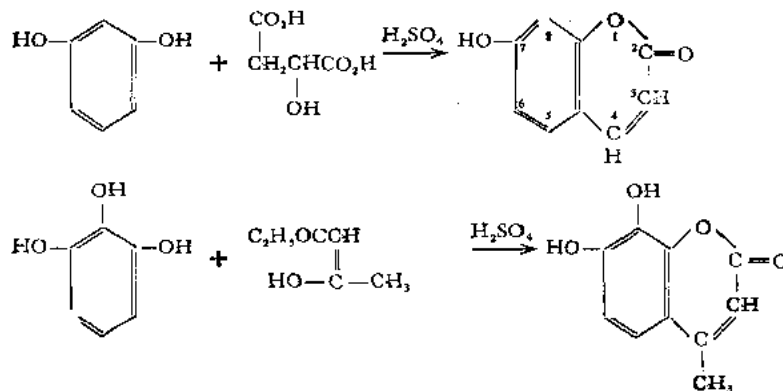
重氮乙酸酯亦能和炔烃的叁键加成,得到邻二氮杂茂羧酸衍生物。

参 考 文 献

- [1] Von Pechmann, H., *Ber.*, 31, 2950(1898).
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 5, 70(1957).
 [3] R. Kuhn, K. Henkel, *Ann.*, 549, 279(1941).

366 佩奇曼 (Pechmann) 香豆素环化作用

羟基丁二酸或 β -酮酯在浓硫酸存在条件下和酚类缩合得到香豆素衍生物的反应称为佩奇曼香豆素环化作用^[13,14]。



一元酚,二元酚和三元酚都能发生佩奇曼香豆素环化作用,其中以间苯二酚反应活性最大,它能和许多取代的和环状的 β -酮酯发生缩合. 苯三酚-[1,3,5]、 α -萘酚和连苯三酚的反应性能几乎相等. 苯酚、对苯二酚和 β -萘酚一般得到低产率. 取代酚的反应性能决定于酚中取代基的性质和其位置. 烃基取代基一般具有较小的不利于反应的效应,卤素对反应显示较大的不利的影响. 当有硝基及羧基取代基存在时,则不能发生佩奇曼香豆素环化作用^[4,2]. 此外反应性能亦和取代基的位置有关,例如间甲酚能很容易地和乙酰乙酸乙酯及许多其它 β -酮酯缩合^[3,4],对甲酚反应性能稍差一些,而邻甲酚根本不能反应^[5]. 间和对氯苯酚能和乙酰乙酸乙酯作用,但邻氯苯酚则不能反应^[7]. 4-位酰基酚类不能发生反应.

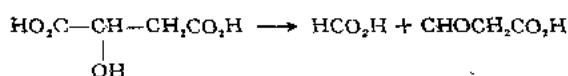
羟基丁二酸和许多取代酚类不能发生缩合作用,当它发生缩合作用时产率一般低,得到焦油状产品. 羟基丁二酸仅在硫酸存在下发生缩合作用,其他缩合剂不能使其发生缩合反应.

在硫酸存在下顺丁烯二酸和反丁烯二酸能和对甲酚缩合得到很好产率的6-甲基香豆素^[6,7].

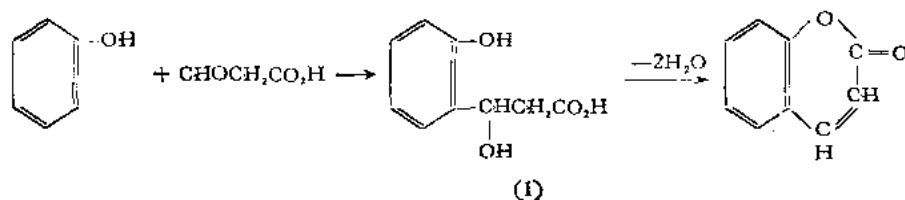
乙酰乙酸乙酯可能以它的烯醇式和酚类缩合,当 β -酮酯的取代基能增加它的烯醇式的稳定性,并使其烯醇化作用加强的,则比乙酰乙酸乙酯具有较高的反应活性;反之如果取代基减少烯醇式的稳定性并使其烯醇化作用减弱,则此 β -酮酯的反应活性较小. α -氯代乙酰乙酸乙酯能和许多酚类缩合得到3-氯代香豆素^[8,9]. α -烷基和 α -芳香基取代的乙酰乙酸乙酯的反应性能随 α -取代基性质的不同而有很大的变化. 例如 α -乙基乙酰乙酸乙酯和间甲酚反应的产率比 α -甲基乙酰乙酸乙酯和间甲酚反应的产率低; α -丙基和 α -苯基乙酰乙酸乙酯则不能和间甲酚作用^[3,4]. α -烯丙基乙酰乙酸乙酯容易和间甲酚反应^[10], β -萘酚不能和 α -乙基, α -丙基或 α -异丙基乙酰乙酸乙酯反应^[11].

佩奇曼香豆素环化反应所用的缩合剂的作用是很重要的,例如不同的缩合剂对反应的产率影响很显著,常用的缩合剂为硫酸,五氧化二磷,氯化磷酰和无水三氯化铝,后来发现多聚磷酸为更有效的缩合剂.

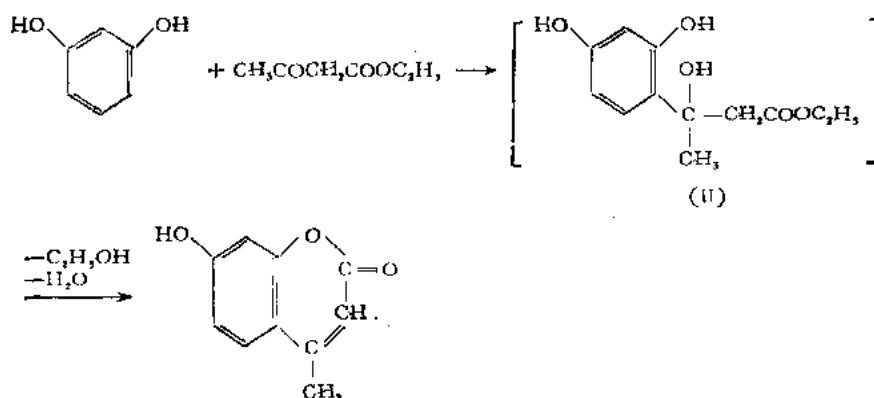
羟基丁二酸和酚类的缩合反应历程可能是羟基丁二酸首先转变为丙醛酸和甲酸,甲酸分解为水和一氧化碳.



丙醛酸和酚类形成不稳定的加成产物(I),它再进一步失去两分子水得到香豆素衍生物.



关于 β -酮酯和酚类的缩合反应历程,可能是酚羟基邻位的活泼氢和 β -酮酯的羰基加成得到中间产物羟基酯(II),然后它失去一分子醇和水而闭环得香豆素.



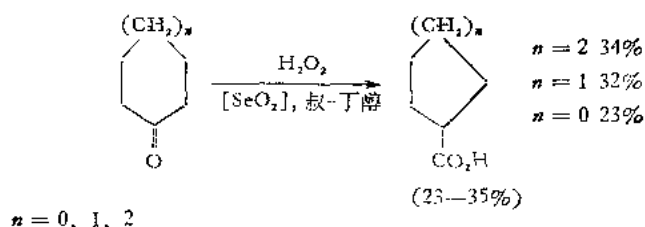
位于酚羟基间位的排斥电子的原子团如 CH_3 , OH , OCH_3 , NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 使酚容易发生佩奇曼香豆素环化反应, 但是位于酚羟基间位的吸引电子的原子团如 NO_2 , SO_3H , CO_2H , CO_2CH_3 , COCH_3 , CN 和 CHO 使酚类的佩奇曼反应难于进行或几乎不能进行^[12]。

参 考 文 献

- [1] A. Clayton, *J. Chem. Soc.*, **93**, 2016(1908).
- [2] B. B. Dey, *J. Chem. Soc.*, **107**, 1606(1915).
- [3] K. Fries, W. Klostermann, *Ann.*, **362**, 1—29(1908).
- [4] K. Fries, W. Klostermann, *Ber.*, **39**, 871(1906).
- [5] D. Chakravarti, *J. Indian Chem. Soc.*, **9**, 31(1932).
- [6] W. Ponderoff, Ger. Patent, 338, 737(1921); [*C. A.*, **16**, 3488(1922)].
- [7] T. J. Thompson, R. H. Edee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 2556(1925).
- [8] S. M. Sethna, R. C. Shah, *J. Indian Chem. Soc.*, **17**, 37(1940).
- [9] D. Chakravarti, et al., *J. Indian Chem. Soc.*, **13**, 619(1936).
- [10] K. G. Naik, R. D. Desai, et al., *J. Indian Chem. Soc.*, **6**, 83(1929).
- [11] D. Chakravarti, *J. Indian Chem. Soc.*, **9**, 389(1932).
- [12] R. D. Desai, M. Ekhlis, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **8A**, 567(1938); *C. A.*, **33**, 3356(1939).
- [13] S. Sethna, R. Phadke, *Org. Reactions*, **7**, 3—58(1953).
- [14] S. M. Sethna, N. M. Shah, *Chem. Rev.*, **36**, 10(1945).

367 佩恩-史密斯 (Payne-Smith) 环酮氧化为环烷羧酸^[1,2]

环烷酮在二氧化硒的催化作用下用过氧化氢氧化时, 转变为环烷羧酸, 同时发生环的缩小。



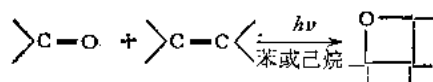
过氧化茚满酮和萘烷酮发生类似的氧化作用得到具有顺式-和反式-构型的羧酸混合物。

参 考 文 献

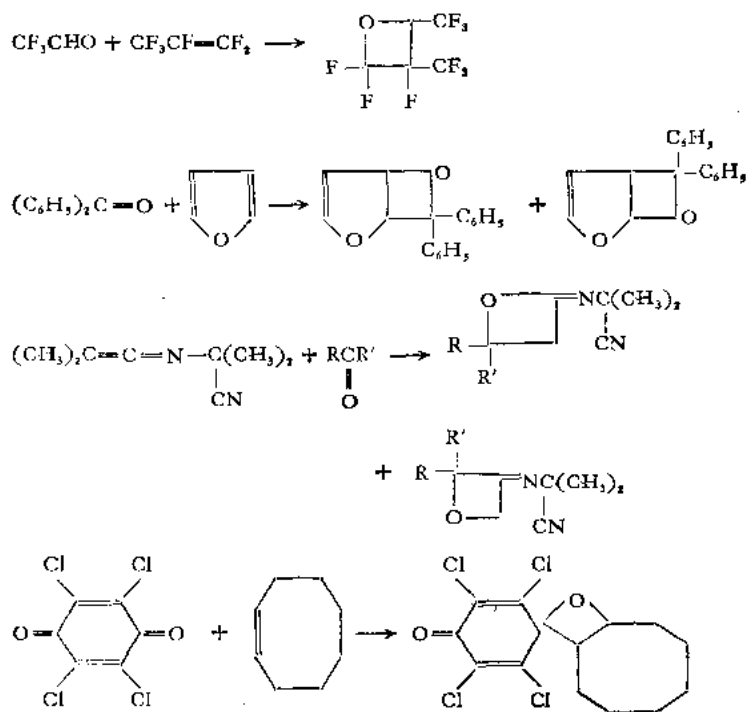
- [1] G. B. Payne, C. W. Smith, *J. Org. Chem.*, **22**, 1680 (1957).
 [2] R. Granger, J. P. Girard and J. Boussinesq, *Compt. rend.*, **263**, 1317 (1966); **265**, 578 (1967).

368 佩特诺-比希 (Paterno-Büchi) 氧环丁烷合成^[1-4]

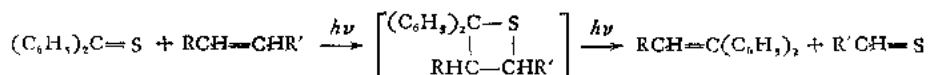
醛类或酮类与烯类发生光化学环加成形成氧环丁烷, 这是第一个研究的光环化加成反应。



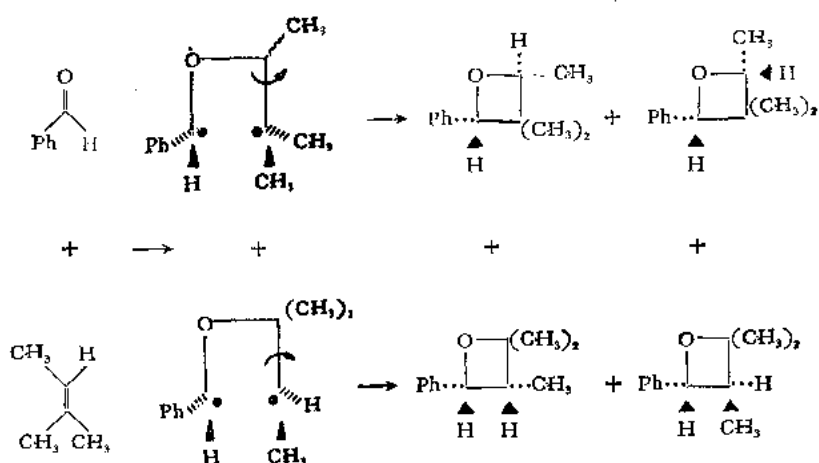
脂肪族及芳香族醛类或酮类能发生此反应, 酮类例如四氯代对苯醌亦能发生此反应。含有官能团的各种不同烯类, 脂环烯类, 杂环和烯酮类等都发生此反应。例如:



硫酮能发生类似的反应形成不稳定的硫环丁烷。



这个反应的产物可视为三线态羰基和烯类加成形成 1, 4-双游离基, 然后它再转变为氧环丁烷, 这个反应为非协同过程^[5]。



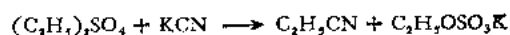
但某些醛类和酮类与烯类的反应并没有这种可预言的中间体立体化学现象，故这种双游离基中间体不能最后确定。

参 考 文 献

- [1] E. Paterno, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.*, **39**, 341(1909).
- [2] G. Büchi, C. G. Inman and E. S. Lipinski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4327(1954).
- [3] N. C. Yang, R. Loeschen and D. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5465(1967).
- [4] N. J. Turro, P. A. Wriede, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 320(1970).
- [5] J. M. Coxon, B. Halton, *Organic Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge London, pp. 123—127, 1974.

369 佩鲁兹 (Pelouze) 腈合成^[1-3]

烷基硫酸酯和氰化钾作用得到腈。



特别是较低级的脂肪族腈(例如乙腈和丙腈)可用这个方法制备。一般是用硫酸甲酯或乙酯处理碱金属氰化物的水溶液。由于氰化氢的互变异构作用得到相应的副产物异腈。

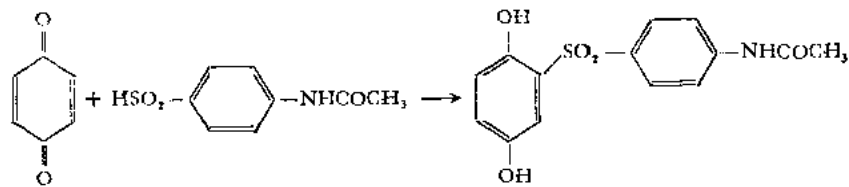
烷基磷酸酯可代替烷基硫酸酯。

参 考 文 献

- [1] J. Pelouze, *Ann.*, **10**, 249(1834).
- [2] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, **42**, 192(1948).
- [3] P. Kutz, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 306(1952).

370 欣斯贝格 (Hinsberg) 苯醌亚磺酸加成^[1,2]

将苯醌溶于热水中，用对乙酰氨基苯亚磺酸钠的含有盐酸的温水溶液处理，醌的颜色迅速消失，得到沉淀即为产物氢醌砞⁽¹⁾ (hydroquinone sulfone)。



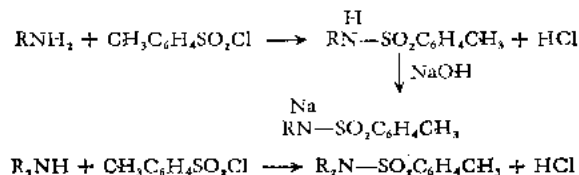
苯醌的衍生物如 α -和 β -萘醌只要醌型环上连有可取代的氢就能和亚磺酸加成。

参 考 文 献

- [1] O. Hinsberg, *Ber.*, **27**, 3259(1894); **28**, 1315(1895).
 [2] J. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1945, 630.

371 欣斯贝格 (Hinsberg) 胺磺酰化作用^[1-3]

一级胺、二级胺和苯磺酰氯或对-甲苯磺酰氯发生磺酰化作用，而三级胺不能发生此反应。一级胺和苯磺酰氯作用后在氮原子上还有一个氢原子，它受磺酰基的强诱导效应使它具有酸性，所以一级胺的磺酰胺可溶于碱并生成盐；二级胺的磺酰胺不溶于碱，而三级胺则完全不能酰化。因此可利用此反应鉴别和分离一级、二级和三级胺。



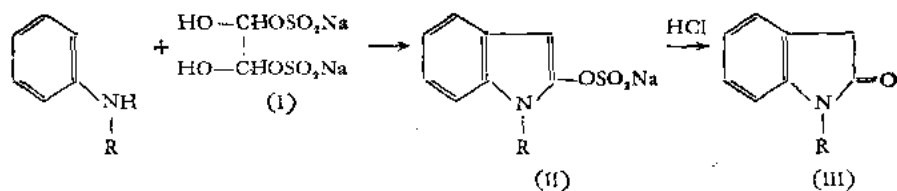
反应混合物用碱处理，一级胺的磺酰胺转变成盐而溶解，然后进行水蒸汽蒸馏，将三级胺蒸出。水蒸汽蒸馏的残留溶液过滤，滤液为一级胺的磺酰胺盐，酸化后得游离的磺酰胺；滤渣为二级胺的磺酰胺。将这两个磺酰胺分别用酸进行水解得到原来的一级胺和二级胺。然而这个方法有局限性，因为 N-烷基磺酰胺中的烷基具有六个或更多的碳原子时，虽然它们具有酸性氢原子也不能溶于碱^[4]。

参 考 文 献

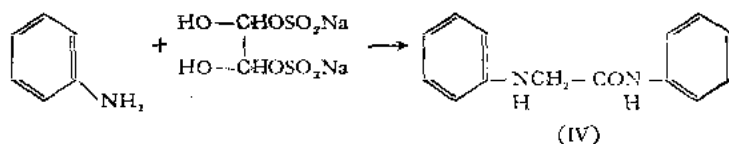
- [1] O. Hinsberg, *Ber.*, **23**, 2962(1890); **33**, 3526(1900).
 [2] O. Hinsberg, J. Kessler, *Ber.*, **38**, 906(1905).
 [3] H. Roth, Von Hulle, E., et al., in *Houben-Weyl-Müller*, **2**, 649(1953).
 [4] P. E. Fanta, C. S. Wang, *J. Chem. Educ.*, **41**, 280(1964).

372 欣斯贝格 (Hinsberg) 2-羟基吡啶合成^[1]

烷基芳基胺和乙二醛的亚硫酸氢钠的加成产物共热得到 2-吡啶基亚硫酸氢钠 (II)，用酸水解得 2-羟基吡啶 (III)。



这个合成反应的另一可能产物为苯胺基乙酰苯胺 (IV), 一般讲, 一级胺类得到苯胺基乙酰苯胺类化合物, 二级胺得到 2-羟基吲哚衍生物.

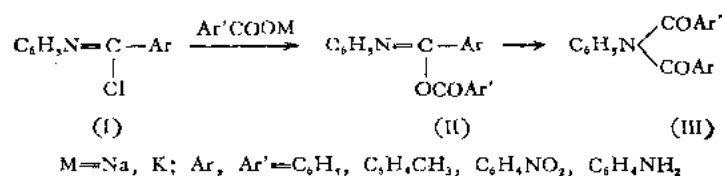


参 考 文 献

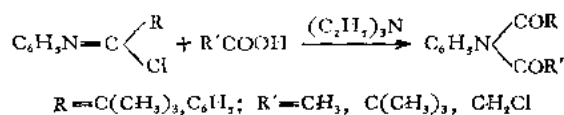
- [1] O. Hinsberg, *Ber.*, **21**, 110(1888); **25**, 2545(1892); **41**, 1367(1908).
O. Hinsberg, J. Rosenzweig, *Ber.*, **27**, 3253(1894).

373 牧姆-贺斯 (Mumm-Hesse) N, N'-二芳酰基苯胺合成^[1-3]

芳香族偕卤代亚胺 (I) 与羧酸盐作用, 形成的亚氨基酸酐 (II) 进一步发生分子内重排, 得到 N, N'-二芳酰基苯胺 (III).



亦可用游离羧酸及三乙胺代替羧酸盐.



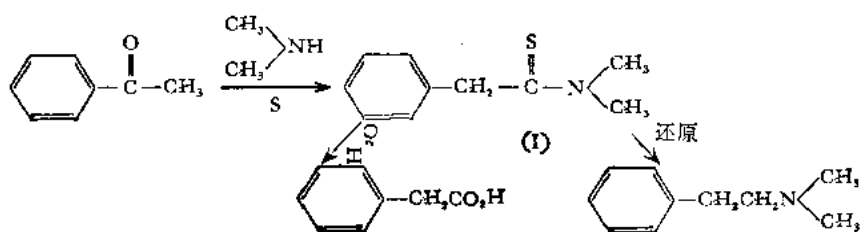
所用偕氯代亚胺可由五氯化磷与相应的酰基苯胺作用得到.

参 考 文 献

- [1] O. Mumm, H. Hesse, *Ber.*, **43**, 2505(1910).
[2] O. Mumm, H. Hesse and H. Volquartz, *Ber.*, **48**, 379(1915).
[3] F. Cramer, K. Baer, *Chem. Ber.*, **93**, 1231(1960).

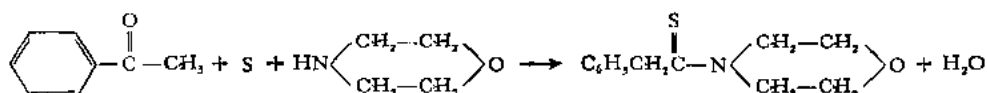
374 金德勒 (Kindler) 氧化还原酰胺化作用^[1-7]

加热大约等克分子量的酮和干燥的胺及硫得到硫代酰胺的反应称为金德勒氧化还原酰胺化作用, 为威尔格罗特 (Willgerodt) 反应的改良法. 用酸或碱水解硫代酰胺 (I) 得到羧酸, 产率好.



硫代酰胺亦可用电解还原为胺类。

当加热苯乙酮，硫和吗啉的混合物时，得到硫代酰替吗啉 (thiomorpholide)，产率极好。



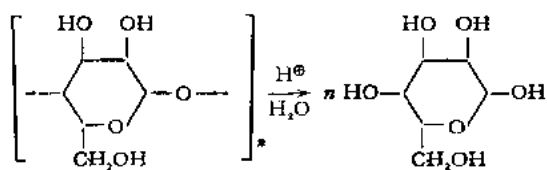
这个反应不仅适用于酮类，此外醛、醇、烯、炔亦可发生金德勒氧化还原酰胺化作用。例如当苯乙烯和硫及吗啉共热时得到苯基硫代乙酰替吗啉 (phenylthioacetomorpholide)。将此酰替吗啉水解得到苯乙酸，全部产率为 84%。

参 考 文 献

- [1] F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus and H. Triem, *Angew. Chem.*, Int. Ed., Engl., **3**, 19—28(1964).
- [2] K. Kindler, *Ann.*, **431**, 193, 222(1923); *Ger. Patent*, 405,675(1924); *Chem. Zentr.*, 1925, I, 1529; *Arch. Pharmaz.* **265**, 389(1927).
- [3] E. Schwenk, E. Bloch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 3051(1942).
- [4] M. Carmack, *Org. Reactions*, **3**, 85(1946).
- [5] B. Milligan, J. M. Swan, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2969.
- [6] H. Henecka, P. Kurtz, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 667(1952).
- [7] B. Milligan, et al., *J. Chem. Soc.*, 1959, 2969.

375 舍勒 (Scholler) 木材糖化作用^[1,2]

木材在加压滤器中用 0.2—0.8% 硫酸于 160—190℃ 及 12—14 大气压下处理，得到大约 4% 的糖溶液，将此糖溶液进行发酵得到醇。

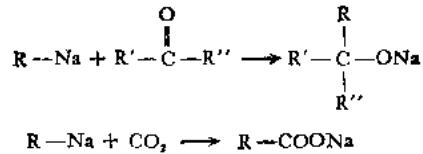


参 考 文 献

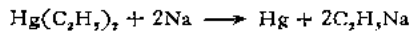
- [1] H. Scholler, *French Patent*, 706,678(1930); *C. A.*, **26**, 302(1932).
- [2] E. E. Harris, *Advances in Carbohydrate Chem.*, **4**, 157(1949).

376 舍瑞金-文克莱 (Schorigin-Wanklyn) 有机钠加成作用^[1,2]

烷基钠和醛类、酮类、羧酸酯的羰基双键及二氧化碳加成。



纯烷基钠的合成常常是十分困难,可用钠处理二烷基汞来制备烷基钠。



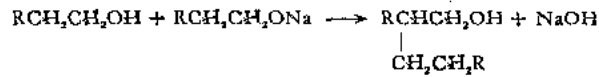
这个合成反应提供了用钠代替更普遍应用的镁的可能性,不幸的是人们习惯于使用有机镁化合物,而对于有机钠的加成反应很少研究。

参 考 文 献

- [1] J. A. Wanklyn, *Ann.*, **107**, 125(1858); **108**, 67(1858).
 [2] P. Schorigin, *Ber.*, **40**, 3111(1907); **41**, 2711, 2717, 2723(1908); **43**, 1931, 1938(1910).

377 居贝特 (Guerbet)醇缩合作用^[1]

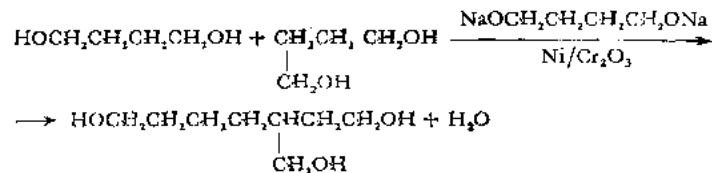
一级醇在高温(约 200℃)和高压下用钠或铜处理,形成具有支链的一级醇,这个反应称为居贝特醇缩合作用。



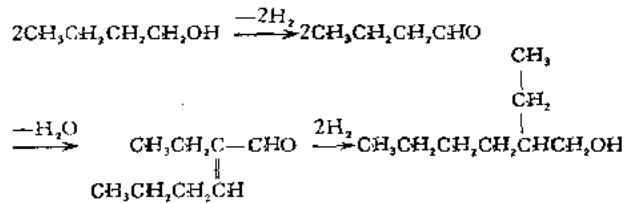
由靠近甲醇基的亚甲基上消除一个氢原子而和另一个分子醇相连。

这个反应的产率大约为 30—50%^[2]。

这个反应亦可用于二元醇的缩合作用,例如 1,4-丁二醇用金属钠及催化剂 $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 处理,得到3-羟甲基-1,7-庚二醇^[3]。



这个反应过程可能包括醇的脱氢作用,将醇类转变为醛,醛再发生醇醛缩合,最后还原为醇^[4]。

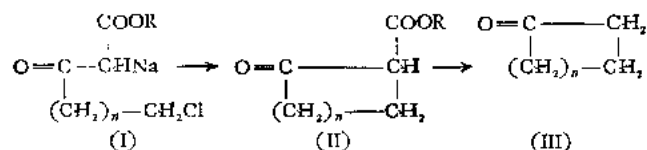


参 考 文 献

- [1] M. Guerbert. *Compt. rend.*, **128**, 511(1899); **146**, 300, 1405(1908); **149**, 129(1909), **150**, 183(1910); **154**, 222, 713, 1957(1912); **155**, 1156(1912).
 [2] CH. Weizmann *Chem. Ind.*, (London), **56**, 587(1937); CH. Weizmann, et al., *J. Org. Chem.*, **15**, 54(1950).
 [3] Л. А. Слесарева, В. И. Любомиллов, *Ж. орг. химии*, **9**, 2025—2028 (1973).
 [4] M. N. Dvornikoff, M. W. Farrar, *J. Org. Chem.*, **22**, 540(1957).

378 洪赛迪克尔 (Hunsdiecker) 酮环化作用^[2]

分子内乙酰乙酸酯缩合作用得到大的碳环化合物。用 ω -卤代酰基乙酸酯 [I] 的碱金属化合物为原料进行环烷基化作用，则闭环得到环 β -酮酯 [II]，水解脱羧得到环酮 [III] 的反应称为洪赛迪克尔酮环化作用^[1]。



这个环化作用是在极稀的溶液中进行，以减少分子间缩合的可能性。

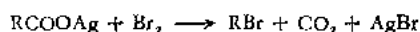
这个反应的最初原料为 ω -卤代酸，它和乙酰乙酸酯缩合得 ω -卤代酰基乙酰乙酸酯，它经和缓水解转变为 ω -卤代酰基乙酸酯 [I]。这个环化方法曾用于合成香猫酮和麝香酮 (muscone) 等

参 考 文 献

- [1] H. Hunsdiecker, *Ber.*, **75**, 1190, 1197(1942); **76**, 142(1943); **77**, 185(1944).
 [2] K. Ziegler, in *Houben-Weyl-Müller*, **4**, II, 754, 770(1955).

379 洪赛迪克尔-博罗丁 (Hunsdiecker-Borodin) 银盐脱羧溴化作用

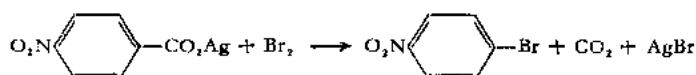
脂肪族羧酸的银盐和溴作用得到溴代烷的反应称为洪赛迪克尔-博罗丁银盐脱羧溴化作用^[1-4,15]。其它羧酸金属盐也能反应，但银盐产率好，用氯代替溴时，氯代烷的产率低。



得到的溴代烷比原来的羧酸少一个碳原子。

这个反应的应用范围广泛，对于 2—18 碳原子的直链烷基和许多分支烷基得到好的产率，卤代烷的产率是一级 > 二级 > 三级。

芳香族羧酸银盐也能发生此反应，例如由苯甲酸银盐和溴作用得到溴苯，具有吸引电子的原子团的苯甲酸衍生物得到好产率的卤代苯，例如对硝基苯甲酸的银盐和溴作用得到高产率的对硝基溴苯。



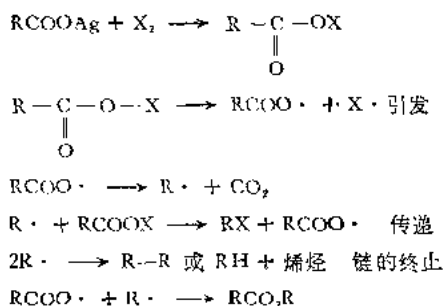
卤代苯的产率受反应温度的影响^[5,6]。

当烃基中含有不饱和原子团时，则很少得到好的产率。

这个反应的更方便方法是用羧酸和氧化汞的混合物代替羧酸盐，因为银盐必须纯而干燥，而纯的银盐常常不易制备^[7,8]。另一个方法是用四乙酸铅和卤离子(氯化物、溴化物

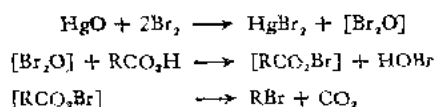
或碘化物)处理羧酸^[9,10]。用四乙酸铅和碘在紫外光存在下处理羧酸可制备碘化物^[11]。

洪赛迪克尔-博罗丁银盐脱羧溴化反应历程^[12]如下:



这个反应历程的证明为光学活性的R在反应后失去光学活性。

关于利用羧酸和氧化汞的混合物代替羧酸盐(洪赛迪克尔-博罗丁改良方法)的反应历程,有人提出首先氧化汞和溴作用形成 Br_2O ,它再与羧酸作用得次溴酸酯(acyl hypobromite),此物质可视为经典洪赛迪克尔反应的中间体,它进一步转变为溴代烷^[13]。



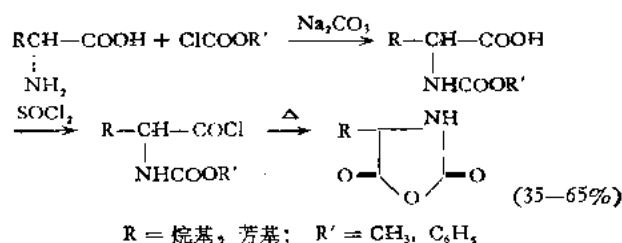
根据这些式子,三种反应物的比例应为 $\text{HgO}:2\text{Br}_2:\text{RCO}_2\text{H}$,这与一般的操作手续中溴与羧酸大约为等克分子比,以及稍多于0.5克分子比的 HgO 不一致。即上述观点不符合实际情况。后来发现无论由预先制成的汞盐或用羧酸及 HgO ,如果反应在沸腾的四氯化碳中进行时,得到同样的产率^[14]。

参 考 文 献

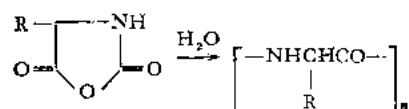
- [1] A. Borodin, *Ann.*, **119**, 121(1861).
- [2] H. Hunsdiecker, *Ber.*, **75**, 291(1942).
- [3] C. V. Wilson, *Org. Reactions*, **9**, 332—388(1957).
- [4] R. G. Johnson, R. K. Ingham, *Chem. Rev.*, **56**, 219—269(1956).
- [5] A. Lüttringhaus, *Ber.*, **74**, 1565(1941).
- [6] J. W. H. Oldham, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 100.
- [7] S. J. Cristol, W. C. Firth, *J. Org. Chem.*, **26**, 280(1961).
- [8] J. A. Davis, et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 415(1965).
- [9] J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2500(1965).
- [10] J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **30**, 3265(1965).
- [11] D. H. R. Barton, H. P. Faro, E. P. Serebryakov and N. F. Woolsey, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2438.
- [12] K. Herwig, C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, **105**, 363(1972).
- [13] P. W. Jennings, T. D. Ziebarth, *J. Org. Chem.*, **34**, 3216(1969).
- [14] J. Cason, D. M. Walba, *J. Org. Chem.*, **37**, 669(1972).
- [15] R. A. Sheldon, J. K. Koch, *Org. Reactions*, **19**, 326—334(1972).

380 洛伊克斯 (Leuchs) 噁唑烷二酮合成^[1—5]

N-羧酯基 α -氨基酸用亚硫酸氯处理,形成的产物在真空中加热则发生环化作用得到噁唑烷二酮-2, 5(1, 3-氧氮杂环戊烷二酮-2, 5)。



噁唑烷二酮-2,5为合成多肽类的原料。

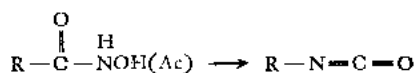


参 考 文 献

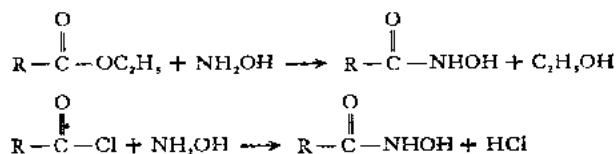
- [1] H. Leuchs, *Ber.* **39**, 857(1906).
- [2] R. B. Woodward, C. H. Schramm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1351(1947).
- [3] A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3213.
- [4] E. M. Petri, A. J. Staverman, *Rec. Trav. Chem.*, **71**, 385(1952).
- [5] P.D. Bartlett, R. H. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2153(1957).

381 洛森 (Lossen) 氧肟酸降解为异氰酸酯^[1,5]

氧肟酸 (hydroxamic acid)^[4] 或它的酰基衍生物当其和碱共热(或用强酸处理), 有时甚至自身加热就能得到异氰酸酯。



洛森反应与霍夫曼酰胺重排为胺类的反应相似, 不同点是霍夫曼反应是以酰胺为原料, 而洛森反应是以氧肟酸为起始物。氧肟酸可用酰氯和羟胺或用酯与羟胺作用得到, 而酰氯和酯又都是羧酸的衍生物, 所以洛森氧肟酸降解为异氰酸酯的反应, 也是由羧酸类合成一级胺类的方法。



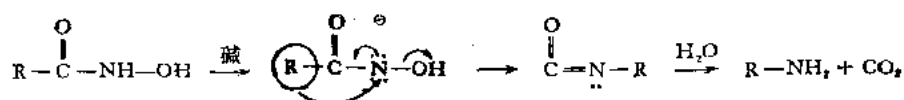
氧肟酸和三氯化铁溶液显红色, 这表明它具有烯醇结构。

洛森反应比霍夫曼反应、柯蒂斯 (Curtius) 反应及施米特 (Schmidt) 反应等应用得少。这个方法无显著优点。

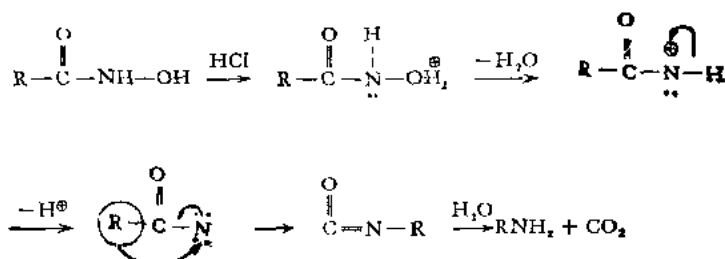
1964年有人发现芳香羧酸和硝基甲烷在多聚磷酸中加热可一步转变为芳香胺。氧肟酸为此反应的中间产物, 所以这个反应实际上也为洛森反应^[2]。

洛森氧肟酸降解为异氰酸酯的反应历程与霍夫曼反应、柯蒂斯反应以及施米特反应等的反应历程类似。

用碱处理时的反应历程:



用强酸处理时的反应历程:



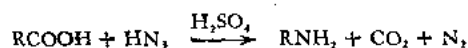
参 考 文 献

- [1] H. L. Yale, *Chem. Rev.*, **33**, 209(1948).
 [2] G. B. Bachman, J. E. Goldmacher, *J. Org. Chem.*, **29**, 2576(1964).
 [3] W. Lossen, *Ann.*, **161**, 347(1872).
 [4] L. Bauer, O. Exner, *Angew. Chem.*, Int. Ed., Engl., **13**, 376—384(1974).

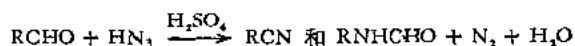
382 施米特 (Schmidt) 羰基化合物的降解反应^[11]

施米特羰基化合物的降解反应实际上包括三类反应:

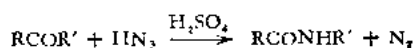
(1) 羧酸和叠氮酸 (hydrazoic acid) 在硫酸或刘易斯酸的催化作用下, 得到比原来羧酸少一个碳原子的一级胺。



(2) 醛类和叠氮酸在硫酸的催化作用下生成腈类和胺类的甲酰基衍生物。

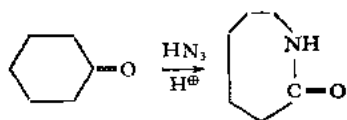


(3) 酮类和叠氮酸在硫酸的催化作用下生成酰胺。

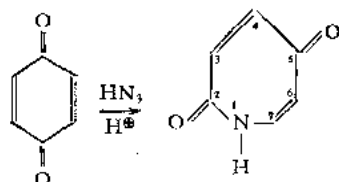


其中以羧酸和叠氮酸的反应为最普遍的反应, 当 R 为直链烃基时, 胺的产率一般随碳链的增长而增加^[1,2], 例如己酸得 70% 产率的戊胺^[1], 硬脂酸得到 96% 的十七碳胺^[2]。这个规律不包括更复杂的结构。关于芳香羧酸中环上的取代基的位置和类型对于反应速度和胺类的产率有显著的影响^[3-5], 对甲基苯甲酸得到 70% 的对甲基苯胺, 但间甲基苯甲酸仅得到 24% 间甲基苯胺^[3]。

关于酮类的反应, 酮类的两个 R 可以一个或两个皆为芳香烃基, 一般讲二脂肪烃基酮类和环酮类比脂肪芳香酮反应迅速, 而两者又都比二芳香基酮反应快。环酮和叠氮酸反应得到内酰胺。



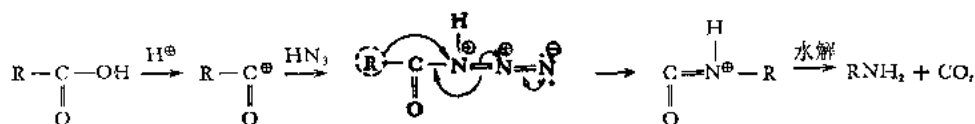
对苯醌和叠氮酸反应生成 2, 5H-2, 5-吡庚因二酮 (azepindione)^[6-8], 利用这个反应容易得到七员环化合物, 而且产率高。



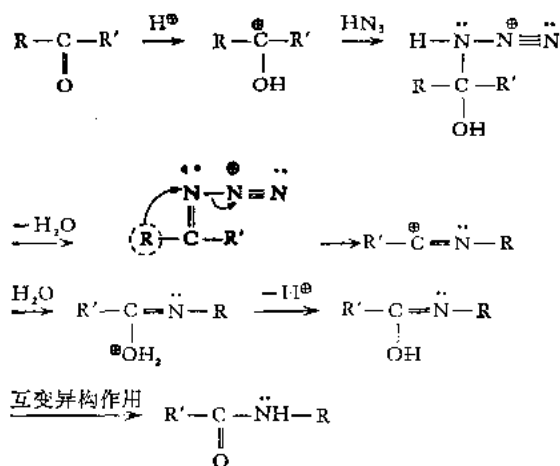
羧酸与叠氮酸的反应为由羧酸制备一级胺的方法, 这个反应和霍夫曼酰胺重排为胺, 洛森脱羧酸降解为异氰酸酯及柯蒂斯羧酸叠氮化物降解为胺等反应非常相似。而施米特羰基化合物的降解反应比其它相似反应具有以下两个优点:

- (1) 一步反应, 不需要分离中间产物;
- (2) 产量较高。

羧酸和叠氮酸的反应历程和柯蒂斯羧酸叠氮化物降解为胺的反应历程相似。



关于酮类和叠氮酸的反应历程如下^[9,10]



施米特羰基化合物降解的三类反应的产物和反应历程本质上类似。

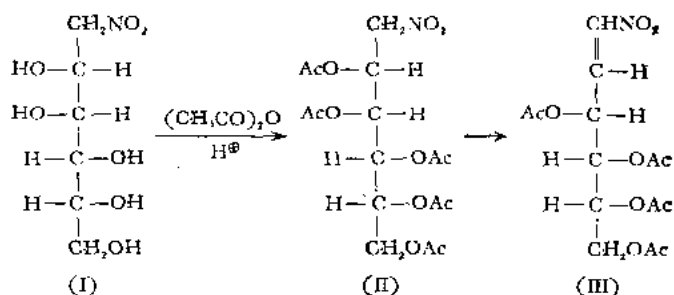
参 考 文 献

- [1] D. W. Adamson, J. Kenner, *J. Chem. Soc.*, 1934 838.
- [2] V. Braun, *Ann.*, 490, 100(1931).
- [3] L. H. Briggs, G. C. De Ath and S. R. Ellis, *J. Chem. Soc.*, 1942, 61.
- [4] L. H. Briggs, J. W. Lyttleton, *J. Chem. Soc.*, 1943, 421.
- [5] M. Oesterlin, *Angew. Chem.*, 45, 536(1932).

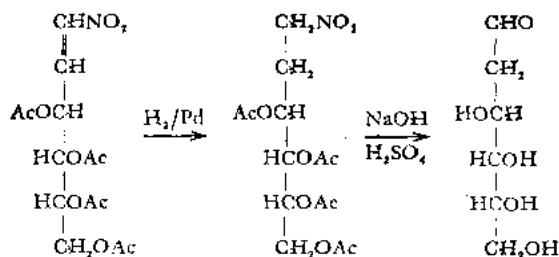
- [6] D. Miti, et al., *Tetrahedron*, **22**, 1201(1966).
 [7] R. W. Rickards, R. M. Smith, *Tetrahedron Letters*, 1956, 2361.
 [8] G. R. Bedford, G. Jones and B. R. Webster, *Tetrahedron Letters*, 1966, 2367.
 [9] P. A. S. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 320(1948).
 [10] P. A. S. Smith, E. P. Antoniadou, *Tetrahedron*, **9**, 210(1960).
 [11] H. Wolff, *Org. Reactions*, **3**, 307—336(1946).

383 施米特-鲁茨 (Schmidt-Rutz) 硝基烯的形成^[1-4]

硝基多元醇的全乙酰化物(II)用弱碱(例如碳酸氢钠)处理, 则得到很好产率的乙酰基化的硝基烯(III), 这个化合物通常为结晶状物质. 硝基多元醇(I)是用含有微量硫酸的乙酸酐进行乙酰基化.



这个方法用于制备 2-脱氧醛糖, 硝基烯的双键可以选择还原, 还原产物脱乙酰基化, 然后用稀硫酸处理则经酸式转变为 2-脱氧醛糖.



例如由 1-硝基-1-脱氧-D-甘露糖醇(II)的五乙酸酯得到 D-阿拉伯-四乙酰氧基-1-硝基-1-己烯(III). 由 6-硝基-6-脱氧山梨糖醇得到硝基烯 L-木糖-四乙酰氧基-1-硝基-1-己烯, 产率为 87%. 由硝基阿糖醇(arabitol)得到 D-赤-三乙酰氧基-1-硝基-1-戊烯.

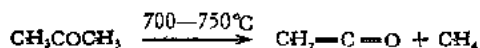
参 考 文 献

- [1] E. Schmidt, G. Rutz, *Ber.*, **61**, 2142(1928).
 [2] J. C. Sowden, in W. W. Pigman, *The Carbohydrates*, Academic Press, New York, p. 131, 1957.
 [3] J. C. Sowden and R. Schaffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4662(1951).
 [4] J. C. Sowden, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1827(1949); **72**, 808(1950).

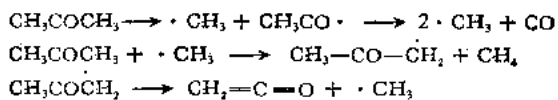
384 施米德林-伯格曼-维路斯莫尔 (Schmidlin-Bergman-Wilsmore) 烯酮的生成^[1-6]

丙酮蒸气通过用电加热到 700—750°C 的镍铬合金(80% 镍和 20% 铬)的金属细丝,

则热解为烯酮,热解的另一个产物为甲烷,产率一般在 90-95%。



丙酮的热分解反应已证明为游离基反应历程,关于这个反应历程的详细情节还不肯定,有人提出了下列历程:



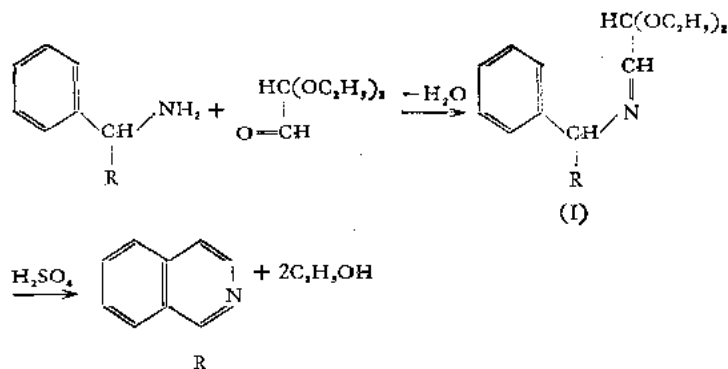
烯酮在工业上是将丙酮蒸气通过 700—850℃ 的铜管来制取。

参 考 文 献

- [1] N. T. M. Wilshire, A. W. Stewart, *Proc. Chem. Soc.*, **23**, 229(1907); *Ber.*, **41**, 1025(1907).
 [2] N. T. M. Wilshire, *J. Chem. Soc.*, **91**, 1938(1907).
 [3] J. Schmidlin, M. Bergman, *Ber.*, **43**, 2821(1910).
 [4] W. E. Hanford, J. C. Sauer, *Org. Reactions*, **3**, 109, 132(1946).
 [5] J. W. Williams, C. D. Hurd, *J. Org. Chem.*, **5**, 122(1940).
 [6] G. Quadbeck, *Angew. Chem.*, **68**, 361(1956).

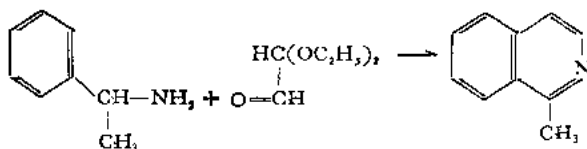
385 施利特-米勒 (Schlitter-Müller) 异喹啉合成^[1-3]

苯胺和乙二醛的单缩醛缩合形成苯氨基亚胺缩醛 (I), 得到的苯氨基亚胺缩醛 (I) 在 180℃ 用浓硫酸处理, 则闭环生成异喹啉。



这个方法和波梅兰-弗里奇 (Pomerang—Fritsch) 异喹啉合成方法的不同处仅是亚胺缩醛的制备方法不同,波梅兰-弗里奇方法是利用芳香醛和氨基缩醛缩合得到亚胺基缩醛。

施米特-米勒方法适用于合成在 1-位有取代基的异喹啉,例如 1-甲基异喹啉的合成。



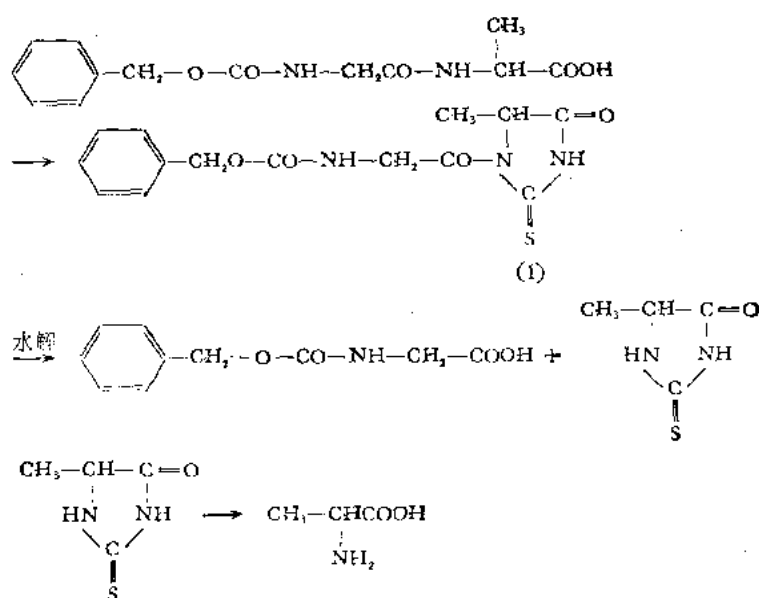
1-取代异喹啉很难或不可能由酮类及氨基缩醛利用波梅兰-弗里奇方法得到。

参 考 文 献

- [1] E. Schlitter, J. Müller, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 914, 1119(1948).
 [2] W. J. Gensler, *Org. Reactions*, **6**, 192, 197(1951).
 [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 369(1952).

386 施拉克-孔普夫 (Schlack-Kumpf) 肽降解^[1-5]

肽用乙酸酐及硫氰酸铵处理转变为酰基硫代乙内酰脲 (acylthiohydrantoin) (I), 这个反应是肽的端基羧基缩合为乙内酰脲体系。酰基硫代乙内酰脲用碱水解时, 分子破裂为肽残基和硫代乙内酰脲。硫代乙内酰脲通常进一步分解为氨基酸, 可用色谱鉴定。



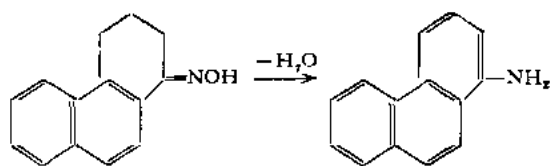
利用施拉克-孔普夫肽降解反应, 肽能由它的链的羧基一端逐步降解, 因此利用此反应可以测定肽分子内氨基酸的结合顺序。

参 考 文 献

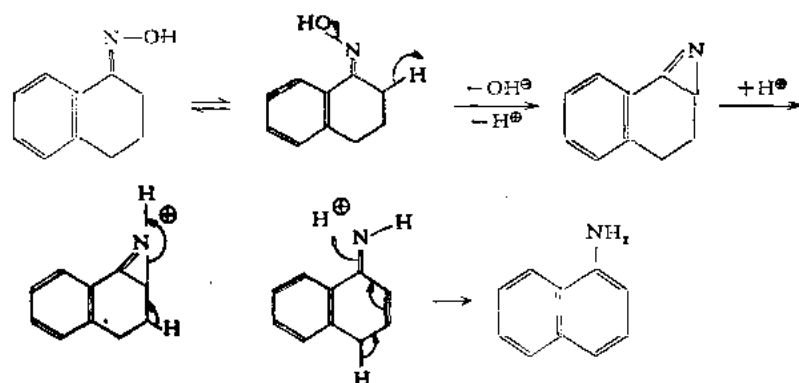
- [1] P. Schlack, W. Kumpf, *Z. Physiol. Chem.*, **154**, 125(1926).
 [2] H. G. Khorana, *Quart. Rev. (London)*, **6**, 349, 353(1952).
 [3] S. G. Wailey, J. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2394.
 [4] G. W. Kenner, H. G. Khorana and R. J. Sedman, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 673.
 [5] J. Tibbs, *Nature*, **168**, 910(1951).

387 施罗特尔 (Schroeter) 脞重排^[1,2]

氢化芳香酮的脞用乙酸、乙酸酐(用氯化氢饱和)处理时, 则消除一分子水同时氢化芳香环发生芳构化作用。例如 1-氧-2, 3, 4-四氢化菲的脞重排得到 1-氨基菲。α-四氢化萘酮能发生类似的反应。



施罗特尔胥重排的反应历程可能如下^[3]:

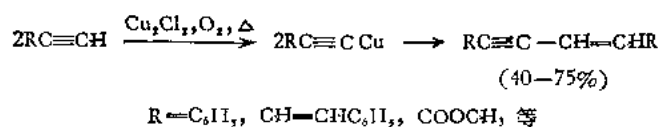


参 考 文 献

- [1] G. Schroeter, *Ber.*, **63**, 1308(1930).
- [2] W. Langenbeck, K. Weissenborn, *Ber.*, **72**, 725(1939).
- [3] A. J. Nunn, F. J. Rowell, *J. Chem. Soc., Perkin, I*, 1973, 2679—2703.

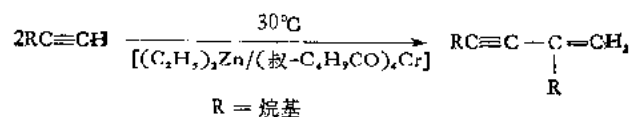
388 施特劳斯 (Straus) 乙炔二聚作用^[1-3]

—取代乙炔在氯化亚铜和空气中的氧作用下,发生二聚作用形成乙烯基乙炔。



这个反应在乙酸介质中进行,得到的产物为顺式和反式异构体的混合物。在某些情况下反应能在没有氧的存在条件下进行。

—取代乙炔的二聚作用仅在特殊催化剂的存在下才能形成其它结构的产物^[3]。



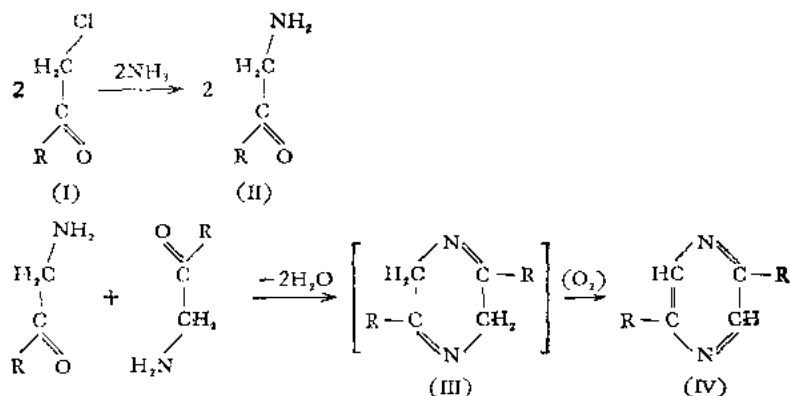
参 考 文 献

- [1] F. Straus, *Ann.*, **342**, 201(1905).
- [2] M. Akhtar, B. C. L. Weedon, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, 303.
- [3] N. Hagihara, et al., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **34**, 892(1961).

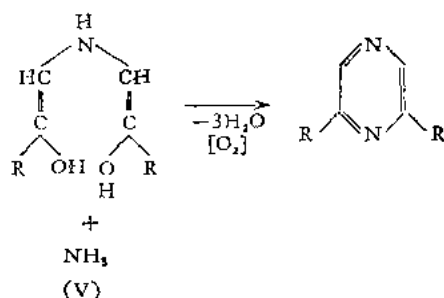
389 施特德尔-吕格海梅尔 (Staedel-Rügheimer)

对二氮杂苯(吡嗪)合成^[1-5]

α -卤代甲基酮和氨在高压釜中于高温进行反应时, 卤素首先被氨基取代得到 α -氨基酮 (II), α -氨基酮进一步缩合闭环得到二氢化对二氮杂苯 (III), 它被空气中的氧化为稳定的对二氮杂苯 (IV).



通常两分子 α -氨基甲酮迅速发生闭环作用, 而抑制了 $\text{HN}(\text{CH}_2-\text{COR})_2$ 和 $\text{N}(\text{CH}_2-\text{COR})_3$ 类型的二级胺和三级胺衍生物的生成. 然而有时得到在 2-和 6-位有取代基的对二氮杂苯, 这表明有二级胺衍生物 (V) 生成, 它进一步和氨反应得到 2, 6-取代的对二氮杂苯 (VI).



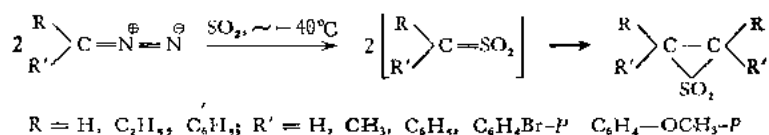
曾试图用卤代乙醛和氨作用合成对二氮杂苯本身, 但产率很低.

参 考 文 献

- [1] W. Staedel, L. Rügheimer, *Ber.*, **9**, 563(1876).
- [2] I. J. Krems, P. E. Spoorri, *Chem. Rev.*, **40**, 295(1947).
- [3] E. Kolshorn, *Ber.*, **37**, 2478(1904).
- [4] F. Tutin, *J. Chem. Soc.*, **97**, 2495(1910).
- [5] A. E. Chichibabin, et al., *Ber.*, **62**, 1675(1929).

390 施陶丁格尔 (Staudinger) 环砜合成^[1-4]

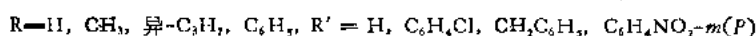
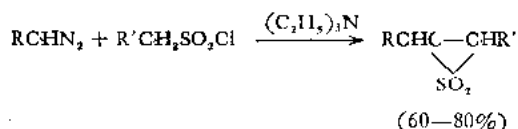
由脂肪族重氮化合物与二氧化硫作用得到环砜.



反应在醚、戊烷、己烷或 CS₂ 等介质中进行。

这个反应得到的产物为顺反异构体的混合物，并且顺式异构体的量随溶剂极性的增加而加大。

当重氮烷类与磺酰氯作用时得到不对称的环磺。



反应的副产物为叉连氮类 (Ketazine) 化合物等。

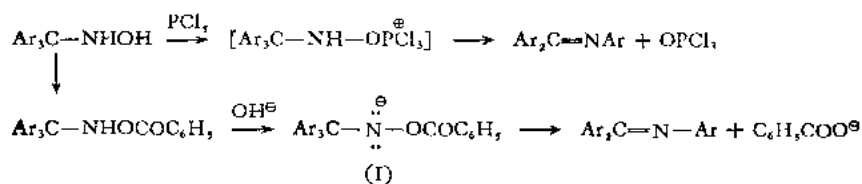
环磺类当加热或与碱作用时则分解形成烯类，实际上这个反应主要用来合成高取代乙烯^[4]。

参 考 文 献

- [1] H. Staudinger, F. Pfenninger, *Ber.*, **49**, 1941(1916).
- [2] L. V. Vargha, E. Kovács, *Ber.*, **75**, 794(1942).
- [3] G. Hesse, E. Reichold and S. Majunder, *Chem. Ber.*, **90**, 2106(1957).
- [4] H. H. Inhoffen, *Ann.*, **694**, 19(1966).

391 施蒂格利茨 (Stieglitz) 三苯基甲基羟基胺重排^[1-10]

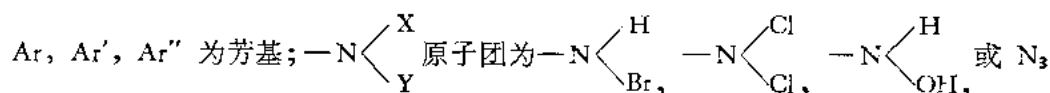
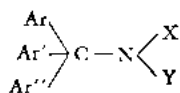
三苯基甲基羟基胺在醚溶液中与五氯化磷共同温热，则几乎定量地重排为二苯甲酮缩苯胺。



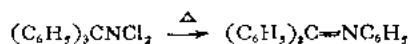
这个重排反应亦可以用碱石灰处理三苯基甲基羟基胺的苯甲酰基衍生物来完成。在这种情况下，可能首先生成负离子 (I)，它在重排过程中失去 C₆H₅COO[⊖]。

关于烷基或芳烷基羟基胺的施蒂格利茨重排未见报道。

卤代胺类及叠氮化物在酸及碱存在下亦能发生类似的重排。能发生这个重排的化合物可用下列通式来表示：



例如 N, N-二氯三苯基甲胺受热则重排为二苯甲酮缩苯胺^[10]。



N-溴代三苯基甲胺用碱处理则重排为二苯甲酮缩苯胺^[10]。

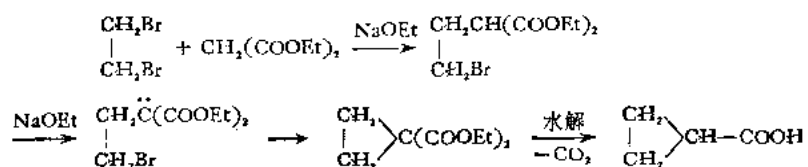


参 考 文 献

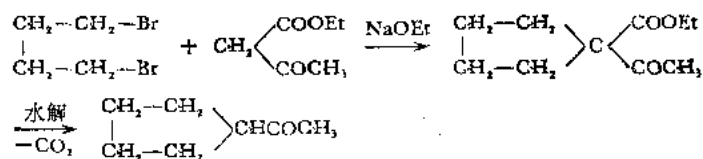
- [1] J. Stieglitz, I. Vosburgh, *Ber.*, **46**, 2151(1913).
 [2] J. Stieglitz, P. N. Leech, *Ber.*, **46**, 2147(1913); *J. Amer. Chem. Soc.*, **36**, 272(1914).
 [3] J. Stieglitz, J. K. Senior, *J. Amer. Chem. Soc.*, **33**, 2727(1916).
 [4] P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, **1**, 479(1963).
 [5] I. Vosburgh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 2081(1916).
 [6] J. K. Senior, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 2718(1916).
 [7] L. A. Pinck, G. E. Hilbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 8(1937).
 [8] S. S. Berg, V. Petrov, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3713.
 [9] M. S. Newman, P. M. Hay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2322(1953).
 [10] P. Kovacic, K. M. Lowery and K. W. Field, *Chem. Rev.*, **70**, 664(1970).

392 珀金 (Perkin) 环烷合成^[1-4]

含有活泼亚甲基的化合物,例如丙二酸二乙酯用适当的二卤化物处理,则发生闭环作用。例如二溴化乙烯在乙醇钠存在条件下和丙二酸二乙酯作用,得到 1, 1-环丙烷二羧酸二乙酯,经水解脱羧得环丙烷羧酸。

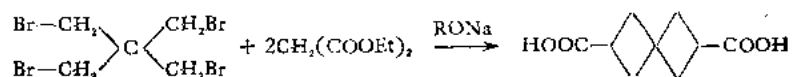


这个方法亦可用来合成四员、五员、六员和七员环化合物。乙酰乙酸乙酯亦可用作活泼亚甲基化合物,经环化、水解、脱酸作用得到环烷基甲基酮。例如 1, 4-二溴丁烷在乙醇



钠存在条件下和乙酰乙酸乙酯作用得到甲基环戊基甲酮。

季戊四溴代烷和丙二酸乙酯在乙醇钠存在条件下,发生缩合反应得到螺环[3,3]-庚烷的衍生物^[5]。



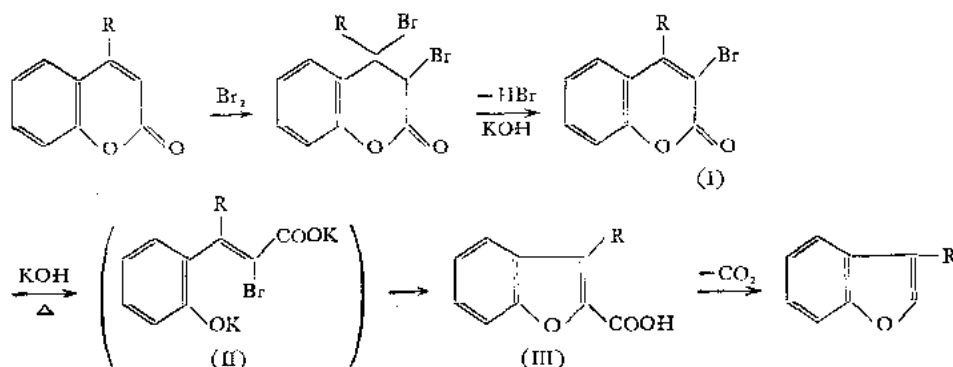
参 考 文 献

- [1] W. H. Perkin, *Ber.*, **16**, 1793(1883); *J. Chem. Soc.*, **47**, 801(1885); **1929**, 1347.
 [2] C. A. Kerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 614(1929).

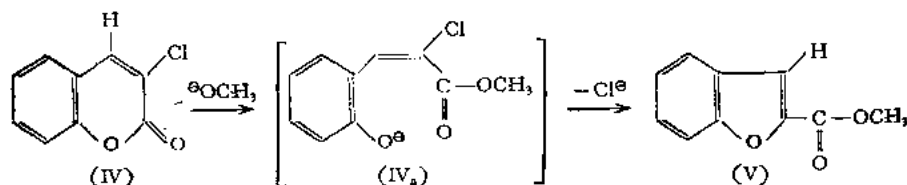
- [3] L. J. Goldsworthy, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 377.
 [4] Van Heyningen, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2241(1954).
 [5] L. M. Rice, C. H. Grogan, *J. Org. Chem.*, **26**, 54(1961).

393 珀金 (Perkin) 苯并吡喃降解为苯并呋喃^[1-5]

苯并吡喃 (benzopyran) 用溴和碱处理转变为苯并呋喃的反应称为珀金苯并吡喃降解为苯并呋喃^[1]。这个反应首先生成 3-溴代香豆素 (I)，在热碱作用下杂环开环得到邻羟基- α -溴代肉桂酸(II)，(II) 再进一步环化生成香豆基酸 (Coumarilic acid) (III)，脱羧得到苯并呋喃(香豆酮 Coumarone)。



3-氯香豆素 (3-chlorocoumarin) (IV) 在甲醇中用甲醇钠处理得到好产率的苯并呋喃



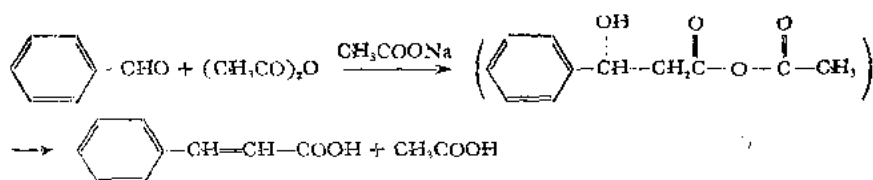
衍生物 (V)^[6]。曾提出 $\ominus\text{OCH}_3$ 进攻化合物(IV)的羰基形成酚氧基负离子 (IV_a)，(IV_a) 失去一个氯离子环化得到(V)。

参 考 文 献

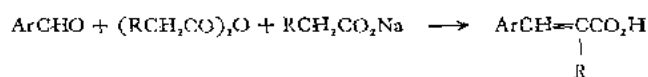
- [1] W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, **23**, 368(1870).
 [2] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **2**, 2, 5(1951).
 [3] Von Pechmann, H., E. Hanke, *Ber.*, **34**, 354(1901).
 [4] F. Peters, H. Simonis, *Ber.*, **41**, 830(1908).
 [5] G. W. Hojton, G. Parker and A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2049.
 [6] M. S. Newman, C. K. Dalton, *J. Org. Chem.*, **30**, 4126(1965).

394 珀金 (Perkin) 醇醛缩合反应(肉桂酸合成)

芳香醛和酸酐在相同羧酸的碱金属盐存在下,发生类似醇醛缩合反应得到 α, β -不饱和芳香酸。这个反应用于合成肉桂酸及其同系物,称为珀金醇醛缩合反应^[1,5,6]。例如苯甲醛与乙酸酐和乙酸钠在 170—180℃ 沸腾加热 5 小时得到肉桂酸。

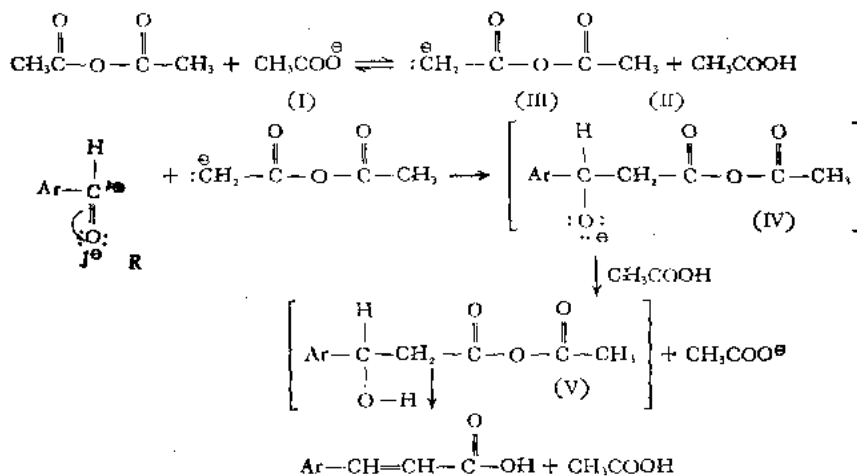


这类反应可用下列通式来表示:

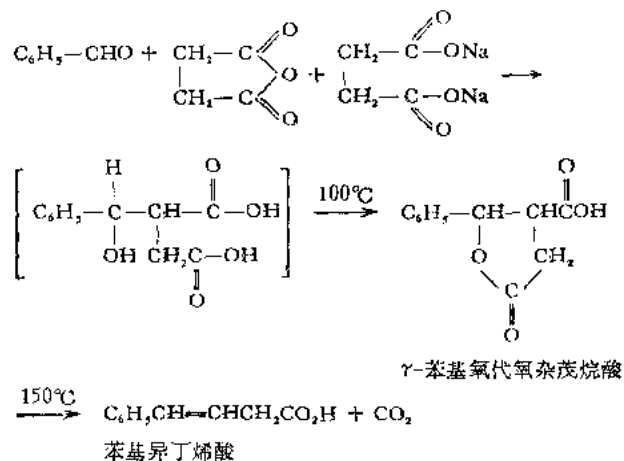


R: 脂肪族或芳香族烃基

许多实验结果表明,酸的组分的 α -亚甲基的酸性愈大,则缩合反应愈容易发生,例如丙二酸>氰基乙酸>苯基乙酸>脂肪族羧酸. 这个反应为酸碱催化醇醛缩合反应的一种特殊情况. 羧酸盐的负离子(I)作为质子接受者,并转变为酸(II),同时生成一个酸酐的负离子(III),然后和醛发生亲核加成,生成中间产物 β -羟基酸酐(V). 酸(II)作为质子授体和脱水的催化剂,使中间产物 β -羟基酸酐再脱水和水解得到不饱和酸,同时再生成第一步所需的催化剂负离子.

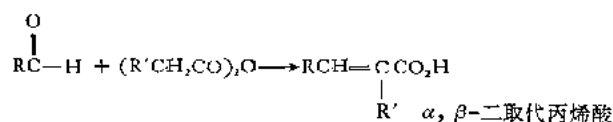


关于形成醇醛缩合类型的中间产物可用苯甲醛和丁二酸酐(或乙酸酐)与丁二酸钠在100℃反应时得 γ -苯基氧代氧杂茂烷酸^[2](γ -phenylparaconic acid)来证明,而此 γ -苯基氧代氧杂茂烷酸为醇醛缩合产物 β -羟基酸经过分子内酯化作用而形成的.



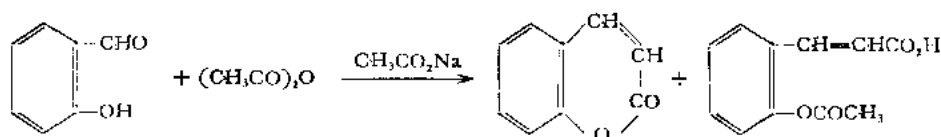
当加热到 150°C 时, γ -苯基氧代氧杂茂烷酸则脱二氧化碳得到 β, γ -不饱和酸, 苯基异丁烯酸。

在珀金醇醛缩合反应中形成的丙烯酸, 其参加反应的羰基组分中的取代基位于 β -位, 而原来酸组分中的取代基位于 α -位。

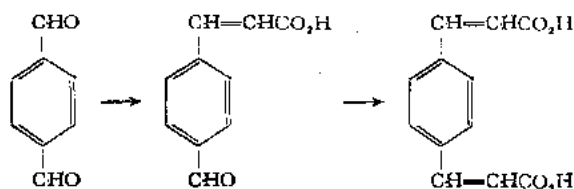


羰基化合物 这个反应通常局限于芳香族醛类, 某些杂环醛例如, 呋喃甲醛^[3]能发生珀金醇醛缩合反应。2-噁吩甲醛^[4]亦容易发生珀金反应。关于取代苯甲醛在珀金反应中的活泼性和取代基的性质以及取代基的位置有关。卤素或硝基等吸引电子的原子团, 无论在苯核的任何位置都增加反应的速度和产率, 这个效应按下列顺序减小: 邻>间>对。当甲氧基位于羰基的邻位时则稍对反应有利, 但当甲氧基位于对位时, 则对反应速度和产率都有一定不利的影响。

在醛基的间位或对位有羟基的苯甲醛得到满意的反应结果。邻位羟基苯甲醛(水杨醛)得到邻羟基肉桂酸的顺式的内酯(香豆素), 同时还得到反式的乙酰基衍生物。



含有两个醛基的芳香醛, 如邻苯二甲醛、间苯二甲醛和对苯二甲醛能发生珀金反应转变为相应的苯二丙烯酸。



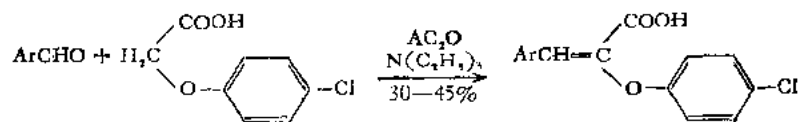
脂肪族醛类亦能发生珀金反应, 但反应进行不顺利, 产率极低。这是由于脂肪族醛的活性低和副反应的影响, 而较高级的同系物由戊醛开始又增加了链长所引起的空间阻碍^[4]。

二芳基酮和芳基烷基酮仅能和含有强活泼亚甲基的化合物如苯乙酸发生珀金反应。

羧酸 珀金反应实际只局限于乙酸和一取代乙酸, 即在 α -碳原子上有两个氢原子的羧酸。具有一直链烷基取代基的烷基乙酸能十分容易地和苯甲醛反应得到满意产率的 α -烷基肉桂酸。例如软脂酸酐和软脂酸钠和苯甲醛反应得到 55% 产率的 α -正十四烷基肉桂酸。

苯基乙酸和它的 α -芳基乙酸和芳香醛容易发生反应得到 α -芳基肉桂酸。有人指出苯基乙酸钠和乙酸酐与苯甲醛作用得 α -苯基肉桂酸, 只生成微量的肉桂酸, 利用芳基乙酸得到好的产率, 无疑是由于 α -芳基使活泼亚甲基的活性增高^[5]。4'-氯苯氧基乙酸在沸腾乙酸酐和三乙胺的混合物中与苯甲醛缩合, 得到 30—45% 的 α (4'-氯苯氧基)肉桂

酸^[7]。



苯基乙酸的同系物如 β -苯基丙酸和 γ -苯基丁酸比苯基乙酸的活性小很多。

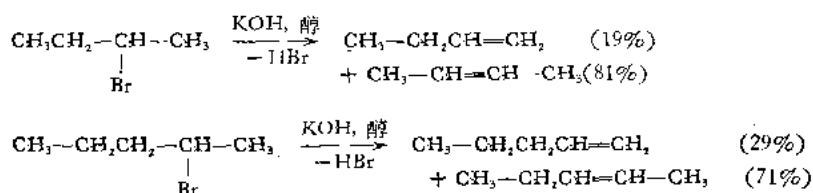
丙二酸由于在同一个碳原子上有两个羧基的强有力的活化效应，所以它能和脂肪醛和芳香醛在极和缓的条件下反应。

参 考 文 献

- [1] W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, **21**, 53, 181(1868).
- [2] R. Fittig, H. W. Jayne, *Ann.*, **216**, 100(1883).
- [3] J. R. Johnson, *Org. Syn.*, **20**, 55(1940).
- [4] M. Crawford and W. T. Little, *J. Chem. Soc.*, 1959, 722, 732,
- [5] J. R. Johnson, *Org. Reactions*, **1**, 210—265(1942).
- [6] P. H. Leake, *Chem. Rev.*, **56**, 27(1956).
- [7] M. Flammang, C. G. Wermuth and J. Schreiber, *Bull. Soc. Chim.*, 4619(1972),

395 查依采夫 (Зайцев) 消除反应^[1]

由二级及三级卤代烷消除卤化氢或二级及三级醇用酸催化脱水成烯时，氢原子从含氢最少的碳原子上消除，而得到在不饱和碳原子上联有烃基数目最多的烯烃，通常称为查依采夫定则。



烷基取代基增加消除反应的速度。

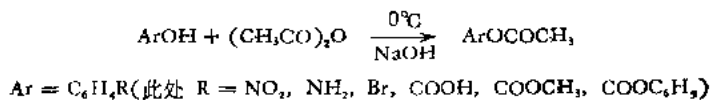
关于查依采夫定则的最一般的解释为超共轭效应作用。

参 考 文 献

- [1] A. Зайцев, *Ann.*, **179**, 296 (1875); *ЖРХО*, **7**, 289 (1875).

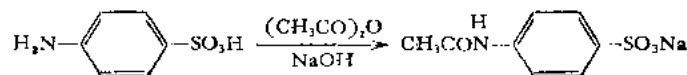
396 查特韦 (Chattaway) 酚类的乙酰基化作用^[1-3]

酚类与乙酸酐在碱性介质中进行反应，发生酚类的乙酰基化作用。



α 及 β -萘酚能发生类似反应，多元酚类在这种反应条件下能形成二和三乙酰基衍生

物。这个方法亦用于胺类的乙酰基化作用,例如:

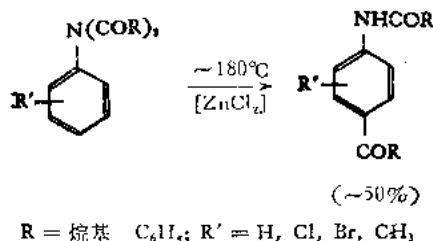


参 考 文 献

- [1] F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.*, 1931, 2495.
 [2] E. R. Marshall, J. A. Luck and R. G. Elderfield, *J. Org. Chem.*, 7, 451(1942).
 [3] S. S. Israelstam, I. D. Simpson, *J. S. Africa Chem. Inst.*, 9, 92(1956).

397 查特韦 (Chattaway) 酰基苯胺重排为氨基酮^[1-3]

N, N-二酰基苯胺在氯化锌存在条件下发生重排作用,得到 N-酰基氨基芳香酮类。



所用氯化锌为新熔融过的^[1]。

这个重排反应为分子内的^[2]。

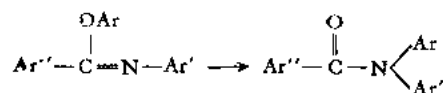
对位取代的苯胺能形成氨基酮,产率 5—15%。N-甲基-N-乙酰基苯胺不能发生重排反应。

参 考 文 献

- [1] D. F. Chattaway, *J. Chem. Soc.*, 85, 386(1904).
 [2] C. G. Derick, J. H. Bornmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 35, 1269(1913).
 [3] J. F. J. Dippy, V. Moss, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2205.

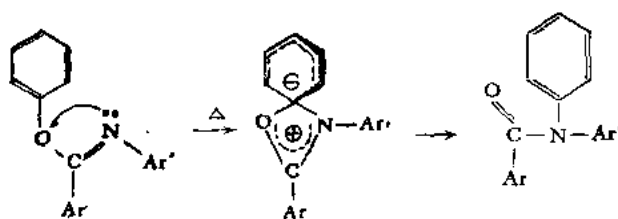
398 查普曼 (Chapman) 亚胺酸酯重排为酰胺

芳基亚胺酸酯加热时重排得到 N, N-二芳基酰胺的反应称为查普曼重排^[1,2]。



芳香环可存在各种不同原子团,例如烷基、卤素、OR、CN、COOR 等原子团。当芳香基含有吸引电子的原子团时,则此芳香基容易移位,但当吸引电子的原子团位于 Ar' 或 Ar'' 的环上时,则使反应活性降低。N, N-二芳基酰胺能水解为二芳基胺类,所以查普曼重排反应为制备二芳基胺类的方法。

查普曼亚胺酸酯重排反应为分子内反应,用标记碳原子化合物实验得到证明^[3]。反应历程经过四员环过渡状态,涉及分子内亲核芳香取代作用^[4]。



关于查普曼亚胺酸酯重排为酰胺是分子内重排,除用标记原子的方法得到证明外,利用加热苯基 N-苯基亚胺酸苯酯和对氯苯基 N-(对氯苯基)亚胺酸苯酯的混合物亦证明为分子内重排反应^[5],反应混合物的红外光谱和 X 光粉末衍射图谱表明得到的重排产物和分别加热两种化合物时得到的产品相同,这就证明了为分子内重排。

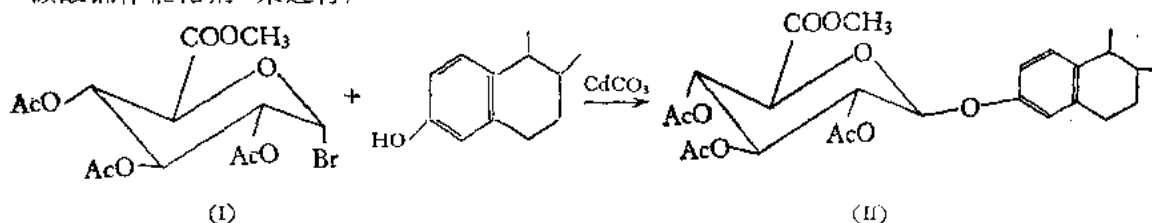
参 考 文 献

- [1] J. W. Schulenberg, S. Archer, *Org. Reactions*, **14**, 1—51 (1965).
 [2] A. W. Chapman, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1992 (1925); **1926**, 2296; **1927**, 1743; **1930**, 2462.
 [3] O. H. Wheeler, F. Roman and O. Rosado, *J. Org. Chem.*, **34**, 966 (1969).
 [4] H. M. Relles, *J. Org. Chem.*, **33**, 2245 (1968).
 [5] K. B. Wieberg, B. I. Rowland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2205 (1955).

399 柯尼希-诺尔 (Koenigs-Knorr) 酰基葡萄糖苷的合成^[1,2]

溴代酰基葡萄糖在过量碳酸银或氧化银存在下,用醇或酚处理得到酰基葡萄糖苷。

雄酮, 17 β -雌二醇 (estradiol), 雌三醇 (estriol) 及马奈雌酮 (equilenin) 的葡萄糖醛酸苷,可用酚类甾族化合物和溴代糖(1)的反应来制备,产率良好。反应在甲苯中用碳酸镉作催化剂^[1]来进行。



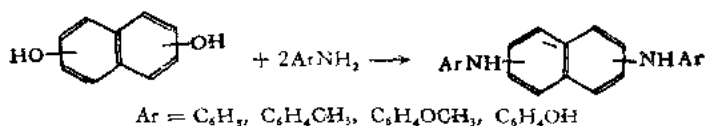
若用柯尼希-诺尔反应通常用的碳酸银催化剂^[2],大约得到 7% 产率的 (II)。

参 考 文 献

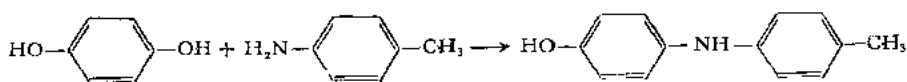
- [1] R. B. Conrow, S. Bernstein, *J. Org. Chem.*, **36**, 863 (1971).
 [2] W. Koenigs, E. Knorr, *Ber.*, **34**, 957 (1901).

400 柯诺瓦诺格 (Knoevenagel) 取代反应^[1-3]

二羟萘和芳香胺在碘存在下加热时,则羟基被芳氨基取代:



苯胺及杂环胺亦能发生此反应。α-及β-萘酚, 间苯二酚, 间苯三酚能发生类似的反应。邻, 及对苯二酚基本上取代一个羟基:



参 考 文 献

- [1] E. Knoevenagel, *J. Prakt. Chem.*, **89**, (1914).
 [2] N. P. Bun. Hoi, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4346.
 [3] H. D. Sauerland, M. Zander and W. H. Franke, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 455—456.

401 柯诺瓦诺格 (Knoevenagel) 重氮化作用^[1]

芳香一级胺用烷基亚硝酸酯及酸处理发生重氮化作用, 这个重氮化作用特别适用于不溶于水的胺类或为了离析固体的重氮盐。为了分离固体的重氮盐, 将胺盐在醇溶液中使用亚硝酸戊酯处理, 用醚沉淀生成的重氮盐。



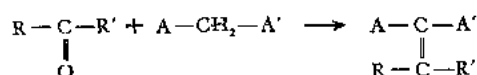
亚硝酸酰氯有时可用来代替烷基亚硝酸酯。

参 考 文 献

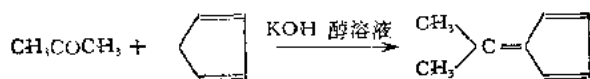
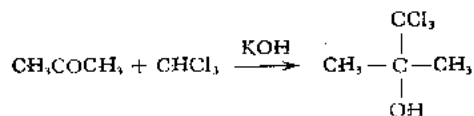
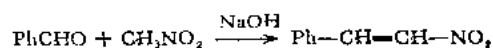
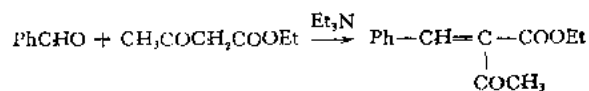
- [1] E. Knoevenagel, *Ber.*, **23**, 2994(1890).

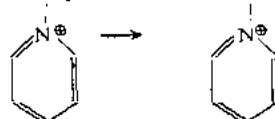
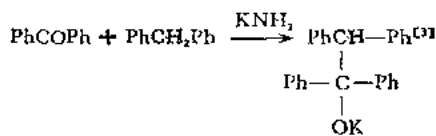
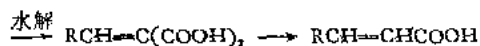
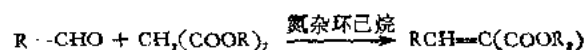
402 柯诺瓦诺格 (Knoevenagel) 醇醛缩合作用^[1,2]

醛类或酮类(一般不含有α-氢原子)和 A—CH₂—A' 或 A—CHR—A' 类型的活泼亚甲基化合物在少量弱碱性催化剂(氨, 一级或二级胺, 吡啶和氮杂环己烷或喹啉)存在下缩合得到 α, β-不饱和酸或酯等化合物的反应称为柯诺瓦诺格醇醛缩合作用。

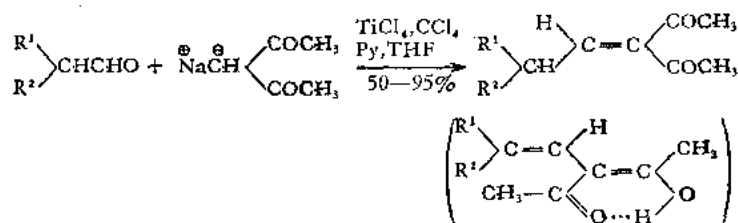


A 和 A' 为 CHO, COR, COOR, CN, NO₂, SOR, SO₂R, SO₂OR 或类似的原子团。其它活泼氢化合物, 如 CHCl₃, 2-甲基吡啶, 端基炔, 环戊二烯等化合物, 事实上任何含有能被碱除去氢原子的 C—H 键的化合物都能发生此反应。例如:



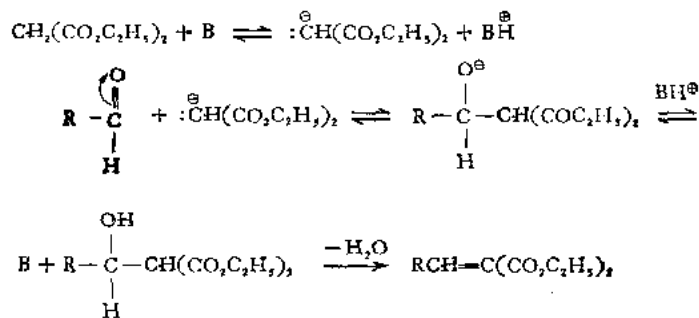


醛类和乙酰基丙酮钠盐在 $TiCl_4$ 存在下得到3-次烷基-2,4-戊二酮,产率50—95%。产物以螯合物形式存在^[5]。

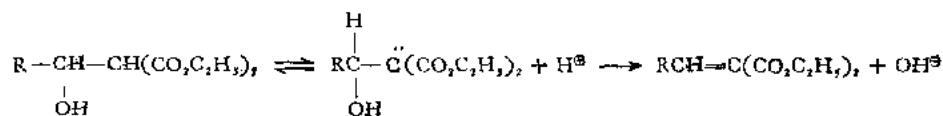


柯诺瓦诺格醇醛缩合作用一般不能分离出醇,如果在适宜的位置有氢原子则只得到烯。然而在某些情况下醇为主要产物。

这个反应历程如下,碱作为质子接受者,生成碳负离子,它进攻极化的羰基碳原子。



后来有人提出最后一步是按下列式子进行:



参 考 文 献

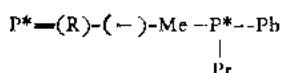
- [1] E. Knoevenagel, *Ber.* 29, 172(1896); *Ber.*, 31, 735, 2598(1898); *Ber.*, 37, 4461(1904).
- [2] G. Jones, *Org. Reactions*, 15, 204—599(1967).
- [3] P. J. Hamrick, Jr., G. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2096, 3144(1959).
- [4] F. Kröhnke, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 2, 225—237(1963).
- [5] W. Lehnert, *Synthesis*, 1974, 667.

403 柯诺莱斯-霍纳 (Knowles-Horner)

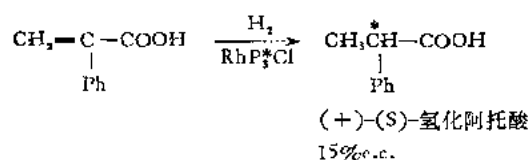
过渡金属络合催化不对称合成^[1-4]

过渡金属络合催化不对称合成是近年来发展起来的合成旋光异构体的新化学方法, 这个方法和酶催化不对称合成相似, 能得到相当高的旋光产率. 而只消耗少量旋光性试剂. 这个方法不只在理论上具有重大意义, 而且在合成上也具有重要意义, 例如用这个方法可以合成旋光性的氨基酸, 香料, 特别是药物.

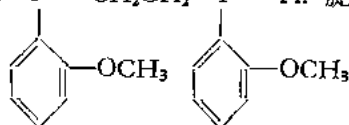
柯诺莱斯用 RhP_3^*Cl 作为催化剂^[5], 其中旋光性膦为



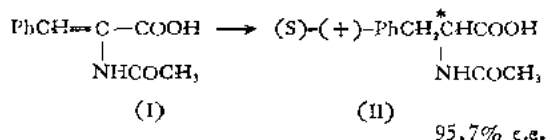
他用此催化剂进行下列反应得到 (+)-(S)-氢化阿托酸, 旋光产率为 15%.



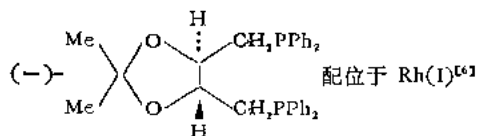
后来他用 (---)-Ph-P*---CH₂CH₂---P*---Ph 旋光膦配位于 Rh(I) 作催化剂, 用此催



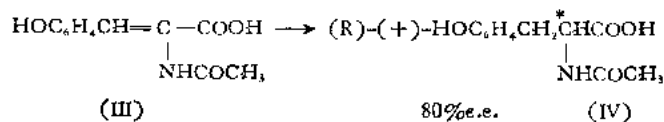
化剂将化合物 (I) 进行催化氢化得到化合物 (II), 旋光产率高达 95.7%^[5].



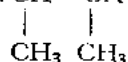
法国人卡冈 (Kagan) 利用另一种类型的旋光膦:



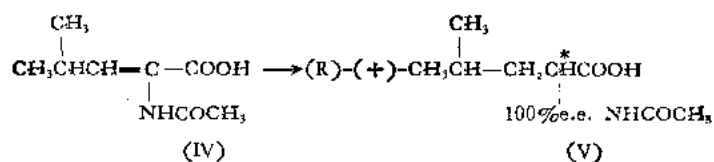
卡冈利用这种催化剂将化合物 (III) 催化氢化为化合物 (IV), 旋光产率 80%^[6].



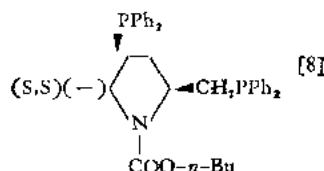
最近用旋光膦 (S·S)-(---)-Ph₂-P*---CH---CH*---P---Ph₂ 配位于 Rh(I)^[7], 用此催化剂



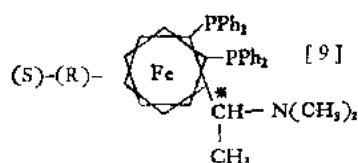
将化合物 (V) 催化氢化为化合物 (VI), 旋光产率高达 100%^[7].



日本人提出用旋光膦



及



分别与 Rh(I) 配位, 这两个催化剂的旋光产率分别为 91% 和 93%。

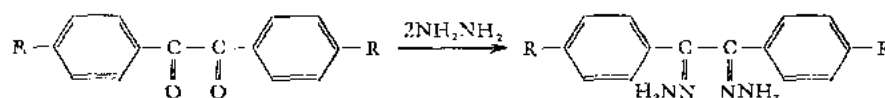
这个方法的缺点是催化剂昂贵, 并且不能回收再用。为了解决这个问题, 把旋光性膦连到经过改性的高分子链上, 做成高分子催化剂^[10,11], 反应时间比较长, 旋光产率和均相催化剂相差不大, 最高的可达 86%。若在氮气下将催化剂滤出, 则催化剂可重复使用, 如果在空气中过滤, 则由于催化剂受空气中氧的氧化, 旋光产率随使用次数的增加而逐渐降低。

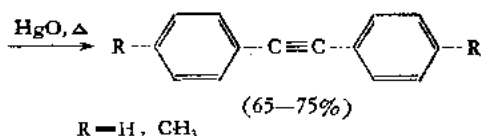
参 考 文 献

- [1] H. B. Kagan, *Pure and Appl. Chem.* **43**, 401(1975).
- [2] 王广昌, 化学通报, **1979**(1), 16.
- [3] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.*, **1968**, 1445.
- [4] L. Horner, et al., *Tetrahedron Letters*, **1968**, 4023; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 942 (1968).
- [5] W. S. Knowles, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2567(1975).
- [6] H. B. Kagan, T. P. Dang, *Chem. Commun.*, **1971**, 481; *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 6429(1972).
- [7] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 6262(1977).
- [8] Kazuo Achiwa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 8265(1976).
- [9] Tamio Hayashi, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 1139.
- [10] H. B. Kagan, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 8295(1973).
- [11] Naotake Takaishi, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 5400(1976).

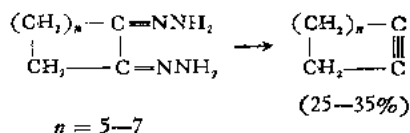
404 柯蒂斯 (Curtius) 由 α -二酮合成炔^[1,2]

α -二酮和肼发生缩合作用形成 α -二酮的腙, 用氧化汞处理 α -二酮的腙得到二芳基乙炔。

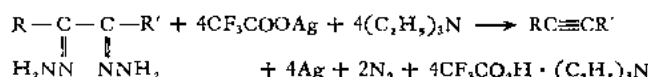




利用这个方法可由环状二酮得到环炔。



用 CF_3COOAg 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 混合物代替 HgO 时,二芳基炔的产率达85%^[3]。

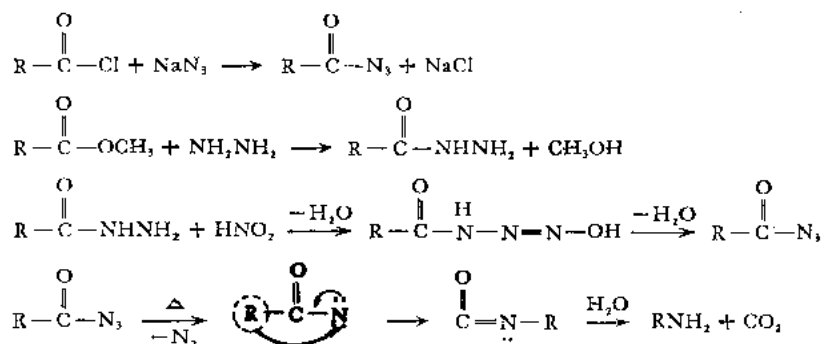


参 考 文 献

- [1] T. Curtius, K. Thun, *J. Prakt. Chem.*, **44**, 161, 168(1891).
 [2] W. Schlenk, E. Bergmann, *Ann.*, **463**, 76(1928).
 [3] M. S. Newman, D. E. Reid, *J. Org. Chem.*, **23**, 665(1958).

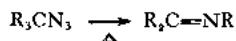
405 柯蒂斯 (Curtius) 酰基叠氮化物降解为胺反应^[1-3]

酰基叠氮化物在惰性溶剂中加热分解为异氰酸酯的反应称为柯蒂斯酰基叠氮化物降解为胺反应。这个反应因为没有水存在使异氰酸酯水解为胺,故得到较好产率的异氰酸酯。当然它能进一步水解为胺,实际上这个反应可在水中或醇中进行,在此情况中产物为胺类、氨基甲酸酯或酰基脲。这是一个极普遍的反应,几乎可用于任何羧酸,如脂肪、芳香、脂环、杂环及不饱和羧酸以及含有许多官能团的羧酸。酰基叠氮化物可由酰氯与叠氮化钠作用或用亚硝酸处理酰肼(acylhydrazine)来制备。酰肼可用酯和肼反应得到,而酰氯和酯都是羧酸的衍生物,所以柯蒂斯酰基叠氮化物降解为胺的反应亦为由羧酸合成一级胺类的方法。



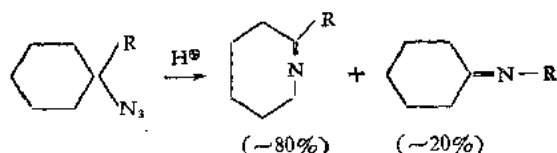
这个反应历程类似于霍夫曼(Hofmann)酰胺重排为胺类的反应历程。

烷基叠氮化物可发生类似的热解反应得到亚胺。

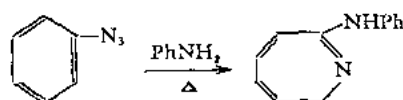


这个反应历程没疑问是和上述柯蒂斯反应历程一样。

环烷基叠氮化物当加热时使环扩大^[4]。



芳香叠氮化物在加热时亦使环扩大^[5]。



关于叔烷基叠氮化物的热解证明为游离烷基亚氮 (alkyl nitrene) 中间体过程^[6]。

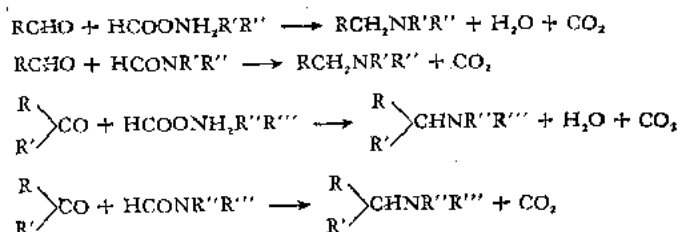
参 考 文 献

- [1] T. Curtius, *Ber.*, **23**, 3023(1890); *J. Prakt. Chem.* (2), **50**, 275(1894).
- [2] T. Curtius, et al., *J. Prakt. Chem.* (2), **105**, 289(1923); **125**, 63(1930).
- [3] Peter A. S. Smith, *Org. Reactions*, **3**, 337-449(1946).
- [4] P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, New York, **1**, 474(1963).
- [5] R. Huisgen, D. Vossius and M. Appl *Chem. Ber.*, **91**, **1**, 12(1958).
- [6] R. A. Abramovitch, E. P. Kyba, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 480(1974).

406 柳卡尔特 (Leuckart) 胺烷基化反应^[4,5]

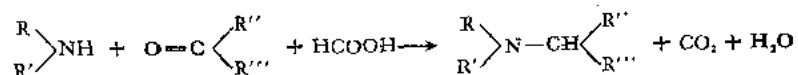
柳卡尔特反应是借加热羰基化合物、胺类和甲酸、(甲酸铵、甲酰胺)的混合物来制备一级、二级和三级胺。

这个反应可用下列通式表示:

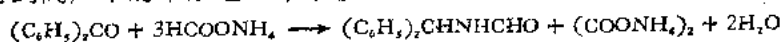


式中 R, R', R'', R''' 代表氢原子, 脂肪族或芳香族烃基。

柳卡尔特反应可视为胺的烷基化作用(在醛、酮和甲酸的还原作用下); 也可视为由羰基化合物制备胺类, 可用下面总的通式来表示:



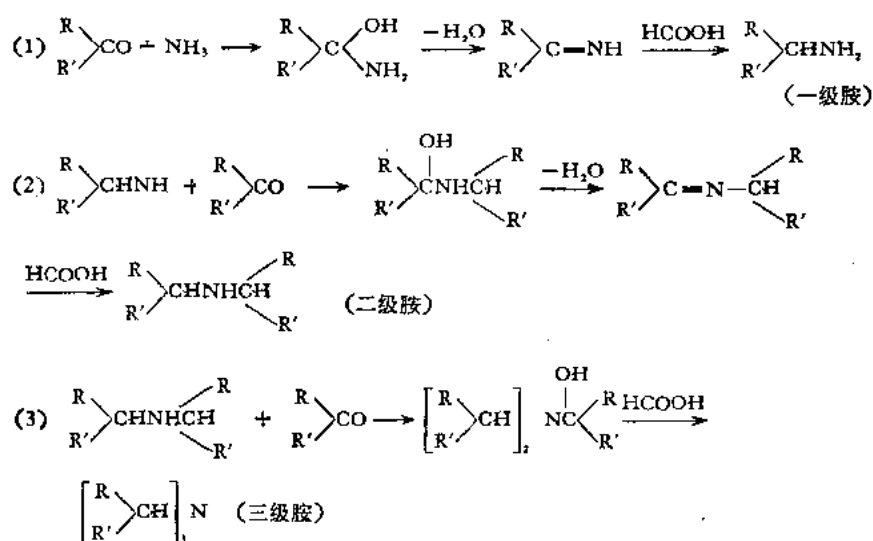
柳卡尔特首先研究了苯甲醛和甲酰胺的反应^[1], 反应产物为苯甲胺, 甲酰基苯甲胺, 二苯甲胺和甲酰基二苯甲胺和三苯甲胺。他又进一步将这个反应推广到酮类, 使此反应能制备更多种类的一级胺。例如将二苯甲酮和甲酸胺在密闭管中于 220—230°C 加热 4—5 小时, 得到高产率的甲酰基二苯甲胺^[2]。



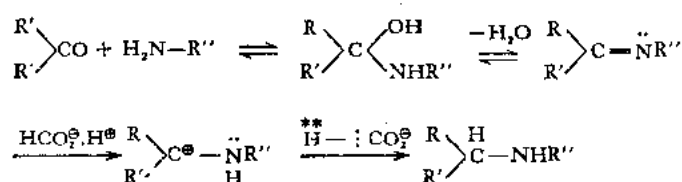
柳卡尔特反应具有以下特点: 所用原料容易得到, 操作简便, 对于高沸点的脂肪族和芳香族的醛及酮类产率为 40—90%; 低分子量的脂肪族醛和酮类产率低。

这个反应不限于甲酸铵或甲酰胺。取代甲酸铵如甲酸甲基或二甲胺亦能很好的反应, 得到混合类型的二级胺和三级胺, 而这些胺类不容易用其它方法制备。例如甲酸甲基-, 乙基-, 和丁基铵和苯乙酮作用^[3]得到 60—70% 产率的 α -苯基乙胺的 N-甲基, N-乙基和 N-丁基的衍生物。

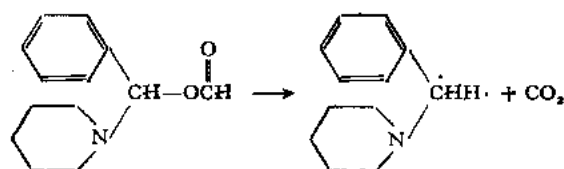
下列反应式可以充分地解释柳卡尔特反应同时存在一级胺、二级胺和三级胺混合物的事实



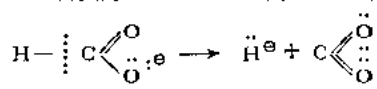
一般认为柳卡尔特反应的最初产物为希夫碱, 希夫碱被甲酸所质子化转变为碳正离子, 氢化物负离子 $\text{H}^{\ominus*}$ 作用于此碳正离子完成了希夫碱的“还原作用”。



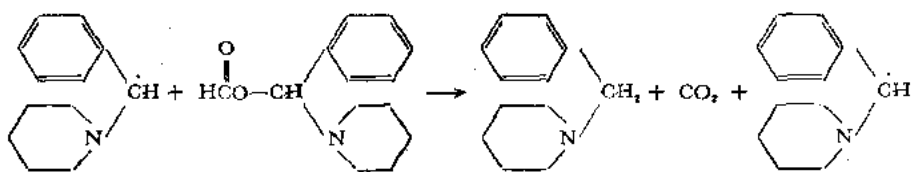
1963 年有人对柳卡尔特胺烷基化反应历程进行了讨论和研究, 认为是 α -氨基醇的甲酸酯经过游离基反应历程转变为胺^[7]。



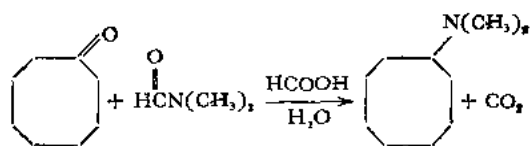
* 氢化物负离子 $\text{H}^{\ominus*}$ 由甲酸离子衍生而来:



** 用氘标记的甲酸 DCOOH 进行还原时, 发现和甲胺的碳原子相连接的氘和亚胺的 α -碳原子相连^[6]。



利用此反应合成三级胺发现有一定限制,例如由酮类及二烷基甲酰胺得到六种三级胺,产率21%到54%,但这个反应如果没有氯化镁作催化剂,则不能得到三级胺类^[6]。后来有人用环辛酮与二甲基甲酰胺及甲酸在高压釜中于190℃加热,得到N,N-二甲基-环辛基胺,产率75%^[9]。

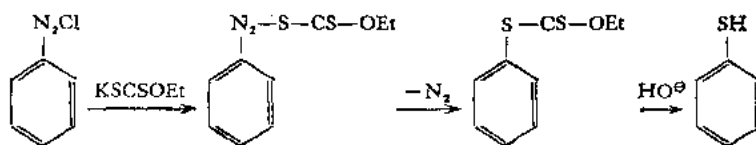


参 考 文 献

- [1] R. Leuckart, et al., *Ber.*, 18, 2341(1885).
- [2] R. Leuckart, *Ber.*, 19, 2129(1886).
- [3] A. Novelli, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 520(1939).
- [4] M. L. Moore, *Org. Reactions*, 5, 301(1949).
- [5] 有机化合物的反应及其研究方法,第三册,科学出版社,271页,1958.
- [6] N. J. Leonard, R. R. Sauers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 6210(1957).
- [7] A. Lukasiewicz, *Tetrahedron*, 19, 1789(1963).
- [8] J. F. Bunnett, J. L. Marka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1587(1949).
- [9] R. D. Bach, *J. Org. Chem.*, 33, 1647(1968).

407 柳卡尔特 (Leuckart) 黄原酸酯水解^[1,2]

芳香胺的重氮盐用乙基黄原酸钾处理得到相应的芳香黄原酸酯,用氢氧化钾醇溶液处理得到硫酚,产率可达80%。

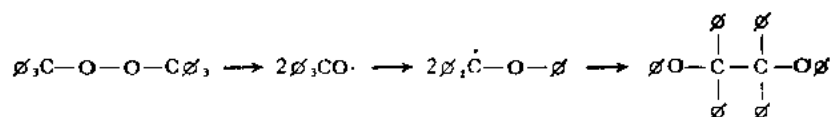


参 考 文 献

- [1] R. Leuckart, *J. Prakt. Chem.* (2), 41, 187(1890).
- [2] A. Schöberl, A. Wagner, in *Houben-Weyl-Müller*, 9, 12(1955).

408 威兰 (Wieland) 三苯甲基过氧化物重排^[1-4]

三苯甲基过氧化物热分解为游离基时,芳基迁移到氧原子上,形成的碳游离基随即发生二聚作用。



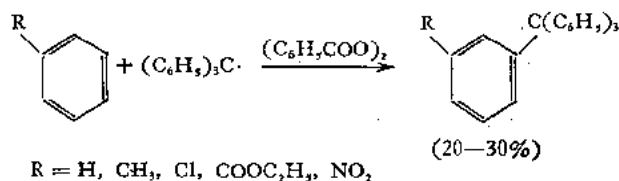
对硝基苯基二苯基甲基过氧化氢热分解时相信亦发生类似的重排, 并证明对硝基原子团优先于苯基重排^[2]. 有人研究了一系列三芳基甲基叔丁基过氧化物中不同芳基的迁移倾向^[3].

参 考 文 献

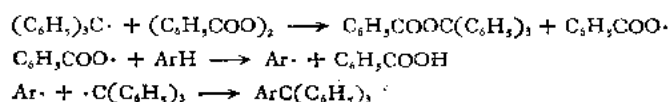
- [1] H. Wieland, *Ber.*, **44**, 2553(1911).
 [2] P. D. Bartlett, J. D. Cotman, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3095(1950).
 [3] M. S. Kharasch, A. C. Poskus, A. Fono and W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **16**, 1458(1951).
 [4] J. E. Leffer, *Chem. Res.*, **45**, 387(1949).

409 威兰 (Wieland) 芳香化合物的三苯甲基化作用^[1-3]

芳香族化合物在过氧化苯甲酰存在下和三苯甲基游离基作用发生三苯甲基化作用.



反应产物是由于相应的游离基的再化合:



苯胺的三苯甲基化作用发生在对位. 硝基苯不发生此反应^[4]. 可利用三(对甲苯)甲基游离基代替三苯甲基游离基.

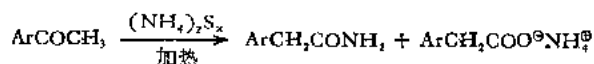
三芳基甲基游离基是由相应的氯化物和银在氯苯中反应得到.

参 考 文 献

- [1] H. Wieland, A. Meyer, *Ann.*, **551**, 249(1942).
 [2] G. S. Hammond, J. T. Rudesill and F. J. Modie, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3929(1951).
 [3] R. A. Benkeser, E. B. Gosnell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4914(1956).
 [4] R. A. Benkeser, R. B. Gosnell and W. Schroeder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2339(1957).

410 威尔格罗特 (Willgerodt) 氧化还原酰胺化反应^[4-6]

当羟基芳香酮和多硫化铵共热时得到具有相同碳数的酰胺的反应叫作威尔格罗特氧化还原酰胺化反应. 将羟基芳香酮和多硫化铵的水溶液于密闭系统中在 150—200°C 共

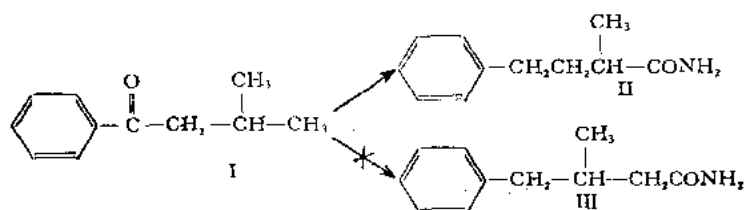


热, 得到酰胺和少量的相应的羧基的铵盐. 产物的羰基通常位于链的末端. 例如

ArCOCH₂CH₃ 得到 ArCH₂CH₂COOH 的酰胺和铵盐, ArCOCH₂CH₂CH₃ 得到 ArCH₂CH₂-CH₂COOH 的酰胺和铵盐. 产率随碳链的增长而明显地下降. 脂肪族酮亦能发生威尔格罗特氧化还原酰胺化反应, 但产率一般是低的. 用硫和干燥一级胺或二级胺 (或氨) 作为试剂的反应称为威尔格罗特反应的金德勒 (Kindler) 改良法^[1]. 在此条件下产物为 Ar(CH₂)_nCSNR₂.

某些官能团如氨基、硝基和甲酰基在威尔格罗特条件下能被氧化或还原而得到副产物, 而另一些反应性能较小的原子团如烃基、羟基和卤素等在此反应中不受影响.

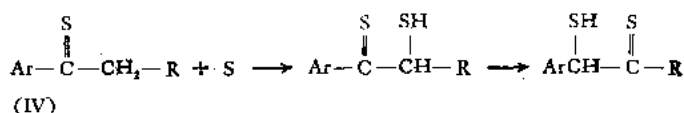
威尔格罗特反应的反应历程还不完全清楚, 某些假想的反应历程可用已知的事实加以排除, 例如有人提出在威尔格罗特反应过程中, 烃基完全和环分离, 然后再以另一端和环连结. 下述实验事实排除了这种可能性, 当苯基异丁基酮 (I) 进行威尔格罗特反应时, 产物为 (II) 而不是以烃基的另一端和环相连的产物 (III)^[2].



另一实验事实为氧原子位于烃基中的不同位置但得到相同的产物, 例如: C₆H₅COCH₂-CH₃, C₆H₅CH₂COCH₃ 和 C₆H₅CH₂CH₂CHO 都得到 C₆H₅CH₂CH₂CONH₂. 所有的实验事实都表明这个反应的历程包括沿链的连续氧化还原作用, 有人提出首先还原为烃类, 这种假设可以排除, 因为烃基苯不能发生威尔格罗特反应. 当苯乙酮用丁胺和硫处理时 (金德勒改良方法), 可分离出亚胺 C₆H₅C=NCH₂CH₂CH₂CH₃, 此亚胺再转变为正常产物, 这表



明反应的第一步生成亚胺^[3], 反应历程的关键步骤为下述形式.



(IV) 可由酮类直接生成, 或由预先形成的亚胺生成.

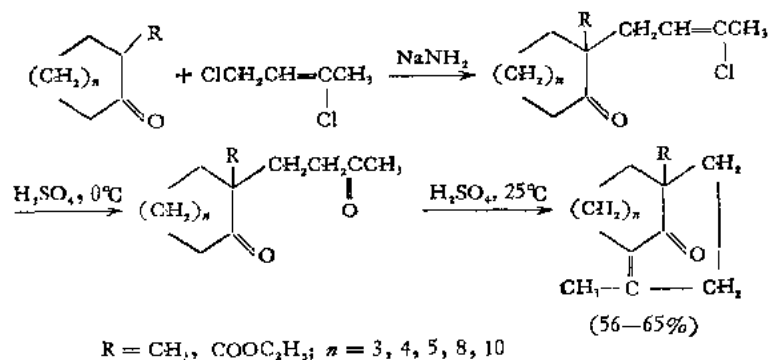
参 考 文 献

- [1] F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus and H. Triem, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **3**, 19-28(1964).
- [2] J. A. King, F. H. McMillan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 632(1946).
- [3] F. Asinger, K. Halcour, *Monatsh.*, **95**, 24(1964).
- [4] M. Carmack, M. A. Spielman, *Org. Reactions*, **3**, 83-107(1946).
- [5] E. Wolf, K. Folkers, *Org. Reactions*, **6**, 439(1951).
- [6] E. V. Brown, *Synthesis*, 1975, 358-375.

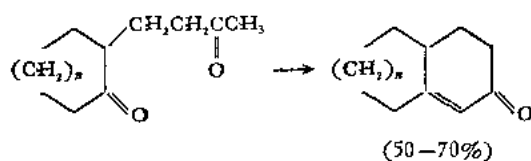
411 威克切林 (Wichterle) 环酮的环化作用^[1-3]

环酮类和 1, 3-二氯代顺丁烯-2 发生缩合反应得到二酮, 用硫酸处理得到的二酮则

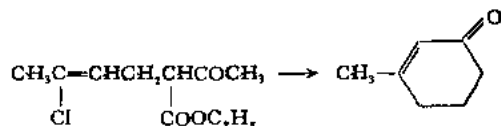
发生环化作用。



当 R=H, n=1, 2 时, 则侧链的甲基参加环化作用。



不饱和脂肪族酮能发生类似的环化作用, 例如:

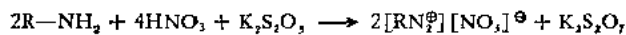


参 考 文 献

- [1] O. Wiehterle et al., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 13, 300(1948).
 [2] J. A. Marshall, D. J. Schaeffer, *J. Org. Chem.*, 30, 3642(1965).
 [3] A. T. Nielson, W. J. Halihan, *Org. Reactions*, 16, 55(1968).

412 威特 (Witt) 重氮化作用^[1,2]

芳香胺类用浓硝酸及重亚硫酸钾 (K₂S₂O₅) (它将一部分硝酸还原为亚硝酸) 处理时, 发生重氮化作用。这种重氮化方法和正规的重氮化作用不同, 可用于弱碱性的及难溶的胺类, 例如 2, 4-二硝基苯胺, 3, 5-二氯氨基苯基砷酸, 及 2, 6-二氯-4-硝基苯胺等的重氮化作用, 而这些化合物用正规的重氮化方法难于重氮化。



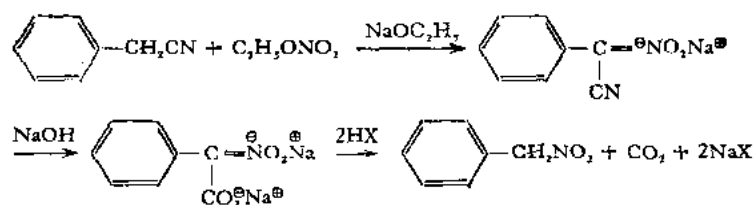
参 考 文 献

- [1] O. N. Witt, *Ber.*, 42, 2953(1909).
 [2] P. Griess, *Ann.*, 106, 123(1858); 121, 257(1862); 137, 39(1866).

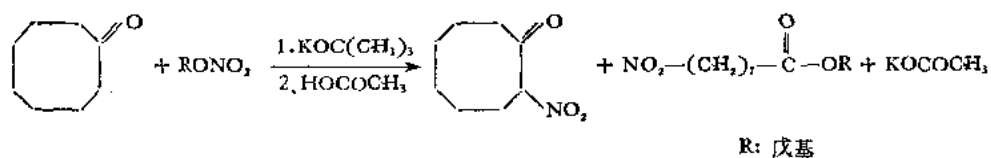
413 威斯利森奴斯 (Wislicenus) 硝化作用^[1,2]

这个反应可能为在碱性条件下制备硝基化合物的唯一方法(碳骨架不发生强烈的改

变)。活泼亚甲基化合物在氢氧化钠存在条件下与硝酸乙酯缩合，得到硝基化合物的酸式。例如苯基乙腈转变为硝基衍生物，它脱羧得到苯基硝基甲烷。



后来的研究工作表明这个反应的应用范围广泛。反应过程亦较复杂，例如酮的一硝化产物伴随有裂解产物，环辛酮和硝酸戊酯在叔丁醇钾的存在条件下作用得到 2-硝基环辛酮及 8-硝基辛酸戊酯^[2]。

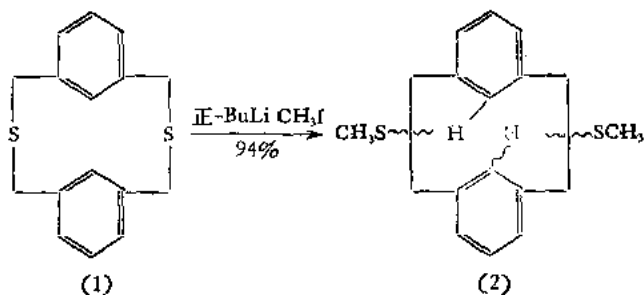


参 考 文 献

- [1] W. Wislicenus, A. Endress, *Ber.*, **35**, 1755(1902); **41**, 3334(1908).
 [2] H. Feuer, P. M. Pivawer, *J. Org. Chem.*, **31**, 3152(1966).

414 威蒂西 (Wittig) 二硫[3,3]间环共轭多烯 (dithia [3,3] metacyclophane) 的重排^[1]

伯克尔海德 (Boekelheide) 等人发现用威蒂西重排比用史蒂文斯重排在合成环共轭多烯时得到较高的产率。例如用过量的正丁基锂(在己烷中)或用二异丙基酰胺锂(在己烷-THF 中)于 0°C 时处理，然后将中间体硫醇盐 (thiolate) 用 CH_3I 进行甲基化作用，得到 94% 产率的(2)。(70 反/30 顺的混合物)。(2)经脱硫作用得到[2, 2]-间环共轭多烯。

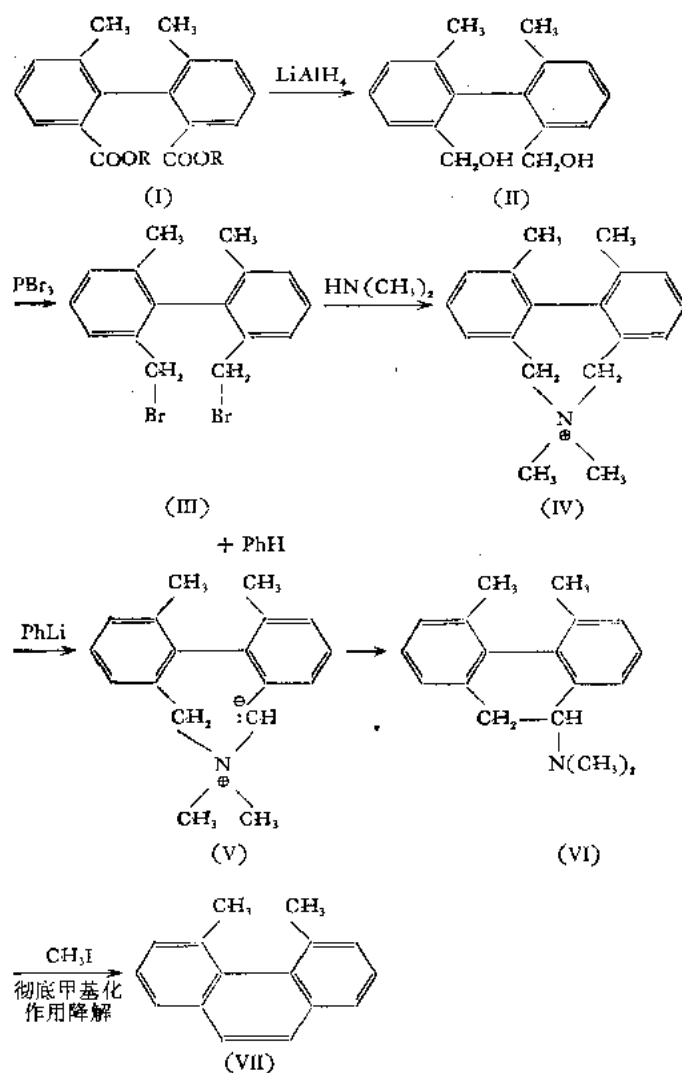


参 考 文 献

- [1] R. H. Mitchell, R. Otsubo and V. Boekelheide, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 219.

415 威蒂西 (Wittig) 菲合成^[1,2]

二甲基联苯酸酯 (I) 用氢化锂铝还原为二醇 (II), 再用三溴化磷处理得到的二醇 (II) 使其转变为相应的二溴化物 (III), (III) 和二甲胺作用得到环状季铵盐 (IV). 环状季铵盐在醚中用苯基锂处理或在液氨中用氨基钠处理, 则得到二氢菲衍生物 (VI), (VI) 经彻底甲基化作用降解为 4, 5-二甲基菲. 这个重排反应经过鏽内盐 (V), 此鏽内盐分子中的一个苯甲基的碳原子以碳正离子迁移到被苯基锂夺去质子后而形成的碳负离子上.



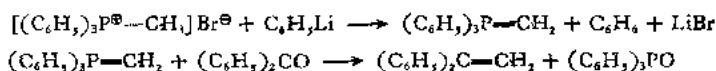
用类似的方法能合成菲本身. 此合成的脱氢为烃类这一步可利用氨基钠及液氨来完成.

参 考 文 献

- [1] G. Wittig, H. Zimmermann, *Ber.*, **86**, 629(1953).
 [2] G. Wittig, *Angew. Chem.*, **66**, 15(1954).

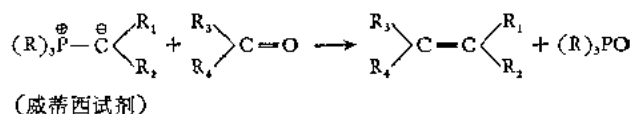
416 威蒂西 (Wittig) 羰基成烯作用

1953年威蒂西等人^[1]发现二苯甲酮和亚甲基三苯基磷作用得到接近定量产率的1,1-二苯基乙烯和三苯氧磷。



这个方法是磷鎓内盐 (phosphorus ylide) 和羰基化合物的反应,在近年来广泛应用于烯类的合成。关于此类反应的应用范围、反应历程和它的立体化学已有详细的研究,见于许多文献^[2-17],综述的文章有数篇^[7,18-20]。

这类反应可用下列通式表示:



R: 烷基、芳基、烷氧基、嘧啶基、吗啉基等;

R₁, R₂, R₃, R₄: 氢、烷基、烯基、芳基、含有各种官能团的芳基和烷基等

利用这类反应合成烯类具有以下特点:

(1) 这个反应的特点是羰基被碳-碳双键代替形成立体专一性的烯类,如顺式^[15-17,21,22],顺式和反式异构体的比例达到98:2^[22]。最近发现用威蒂西反应合成手性的烯类化合物^[13],在所有情况中没观察到外消旋化作用。甚至于第三级不对称碳原子位于双键的α-位也没发现外消旋化作用,这一事实使威蒂西反应成为合成手性烯类的极有用方法。

(2) 和α-不饱和醛或酮反应,一般不发生1,4-加成,可利用此性质来合成共轭多烯化合物,如叶红素、维生素A等的合成,昆虫性外激素蚕蛾醇的合成^[21]。

(3) 合成的双键能位于在能量不利的位置,例如在环外。

我们通常称 $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\overset{\ominus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ 为威蒂西试剂。应用威蒂西试剂一类含磷化合物进行的

合成叫威蒂西反应。后来发现了和威蒂西试剂结构类似的含硫、砷和锑等元素的化合物^[23],这类化合物统称为鎓内盐,但仍以磷鎓内盐研究为多,而含磷的威蒂西试剂,又以R为苯基的研究较多。

由于用威蒂西试剂合成烯类有某些限制,例如不能用通常的方式和环己酮作用,因而

需要进行改进,后来有人利用碳负离子 $(\text{RO})_2\text{P}^{\ominus}\overset{\text{O}}{\uparrow}\text{CHR}_1$ 代替威蒂西试剂^[24],此处R为烷基或苯基,R₁为能使邻近的负离子稳定的原子团。此碳负离子比威蒂西试剂有以下的优点:

(1) 一般讲比类似的威蒂西试剂活泼,例如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\overset{\ominus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ 和苯甲醛在THF

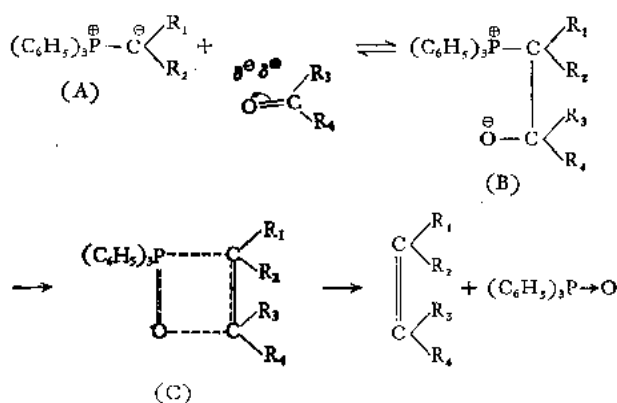
中回流30小时才能反应^[25],而 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}^{\ominus}\overset{\text{O}}{\uparrow}\text{CHCOC}_6\text{H}_5$ 和苯甲醛在室温为放热反应^[26]。

- (2) 形成水溶性的磷酸盐离子,使烯类易由反应混合物分离。
- (3) 碳负离子容易由阿尔布左夫反应得到^[26,27];并较威蒂西试剂便宜。
- (4) 对所用的碱及对空气中的氧敏感性小。

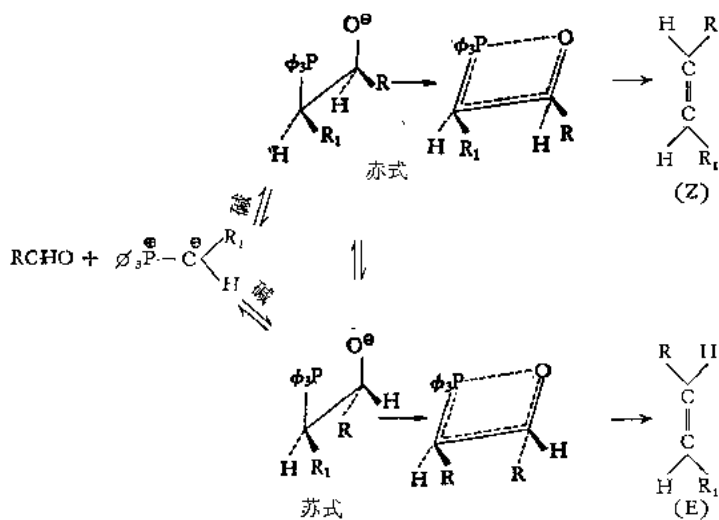
这类反应不仅应用于烯类化合物的合成,亦应用于脂环烃、芳烃、炔类衍生物、亚胺基化合物、偶氮化合物、杂环化合物和酮类等的合成。

这类反应在天然有机化合物的合成方面具有很多优点,应用于萜类化合物、甾类化合物和维生素D的合成、长链不饱和脂肪酸的合成,最近关于具有立体专一性的昆虫性外激素的合成^[17,22]。

一般认为威蒂西反应分两步进行^[18], 第一步为可逆过程, $P^{\ominus}-C^{\ominus}$ 的碳负离子亲核进攻极化了的羰基碳原子, 得中间产物磷内盐 (B), 内盐 (B) 进一步发生不可逆的分解,



把氧转移给磷原子而形成烯。通常认为由内盐 (B) 到烯经过一个四员环的过渡状态 (C) 的顺式消除作用。



一般认为^[26,29]在这个反应中主要形成反式烯类,这是由于赤式内盐和苏式内盐的形成和相互转变和它们分解为烯类的热力学控制的结果。

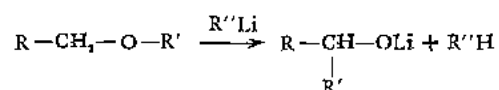
增加中间产物的稳定性,则降低了中间产物分解为原始物质的速度和赤式内盐与苏式内盐相互转变的速度,因此可以预期形成相当量的顺式烯类^[15]。

参 考 文 献

- [1] G. Wittig, G. Geissler, *Ann.*, **580**, 44(1953).
 [2] J. Levisalles, *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, 1021.
 [3] S. Trippett, *Adv. Org. Chem.*, **1**, 83(1960).
 [4] S. Trippett, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **17**, 406(1963).
 [5] S. Trippett, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 255(1964).
 [6] L. D. Bergelson, M. M. Shemyakin, *ibid.*, **9**, 271(1964).
 [7] A. Maereker, *Org. Reactions*, **14**, 270(1965).
 [8] R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorous Chemistry*, Academic Press, New York, N. Y., Chapter 7, 1965.
 [9] M. E. Jones, S. Trippett, *J. Chem. Soc., C*, 1966, 1090.
 [10] L. D. Bergelson, L. I. Barsukov and M. M. Shemyakin, *Tetrahedron*, **23**, 2709(1967).
 [11] A. J. Kirby, S. G. Warrer, *The Organic Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, Chapter 6, 1967.
 [12] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **703**, 1(1967).
 [13] P. Salvadori, S. Bertozzi and R. Lazzaroni, *Tetrahedron Letters*, 1977, 195—198.
 [14] A. J. Speziale, D. E. Bissing, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1888, 3878(1963).
 [15] Eli Brener, Dov M. Bannet, *Tetrahedron Letters*, 1977, 1141—1144.
 [16] B. Deschamps, J. P. Lampin, *ibid.*, 1977, 1137.
 [17] A. C. Ковалева, В. М. Булина, *Ж. орг. химии*, том X (4), 696 (1974).
 [18] J. Bontagy, R. Thomas, *Chem. Rev.*, **74**, 87(1974).
 [19] 顾杜新, 化学通报, 1956, (12), 21.
 [20] 徐福培, 化学通报, 1965(9), 16.
 [21] H. J. Bestmann, *Tetrahedron Letters*, 1977(1), 121—4.
 [22] H. J. Bestmann, *Ber.*, **109**, 1694—1700(1976).
 [23] 陈振初, 黄光, 化学通报, 1965, 513—528.
 [24] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1733(1961).
 [25] F. Ramirey, *J. Org. Chem.*, **22**, 41(1957).
 [26] G. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds*, Wiley, New York, Chapter 7, 1950.
 [27] P. C. Crofts, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **12**, 341(1958).
 [28] G. Lefebvre, J. Seyden-Penne, *Chem. Comm.*, 1970, 1308.
 [29] G. Durrant, J. K. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1972, 2582.

417 威蒂西 (Wittig) 醚重排

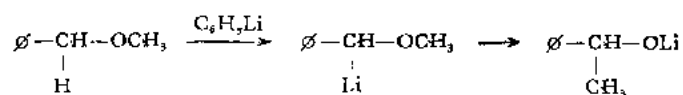
醚类和烷基锂作用重排为醇类的反应称为威蒂西醚重排^[1,2,6-9]。



R 和 R' 可以是烷基或芳基, 其中一个氢亦可为烷基或芳基, 在此种情况下重排产物为三级醇的盐。这些原子团迁移的趋向是烯丙基, 苯甲基 > 甲基, 乙基, 对硝基苯基 > 苯基^[3]。

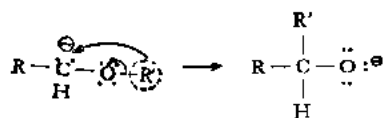
这个反应需要较强的碱, 例如: 苯基锂, 氨基钠或氨基钾。

用苯基锂处理苯甲基甲醚时得到 1-苯基乙醇。

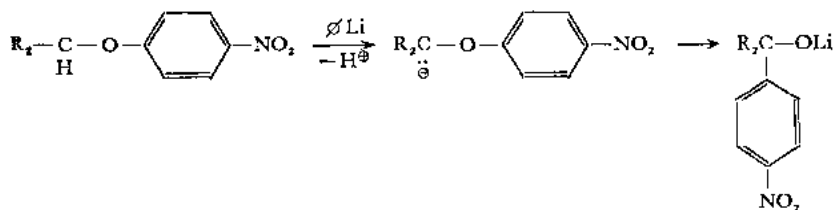


这个反应的第一步是锂取代 α-碳原子上的活泼氢原子, 这时溶液转变为橙色。然后

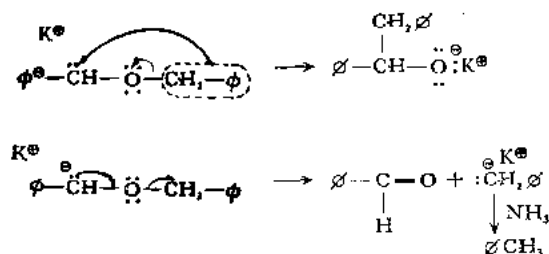
烷基正离子由氧迁移到碳负离子。



这个重排作用的动力可能是 α -碳原子的负离子化作用。具有适当取代基的苯醚类，例如硝基苯醚类，由于硝基原子团的影响使对位碳原子极化而带部分正电荷，有利于重排反应的进行。



二苯甲醚在液氨中用氨基钾处理时除得到主要产物 1,2-二苯基乙醇外，还得到少量的苯甲醛和甲苯^[1,2]。分子内的重排得到 1,2-二苯基乙醇，和这个反应相竞争的为形成苯甲醛和甲苯的消除反应。

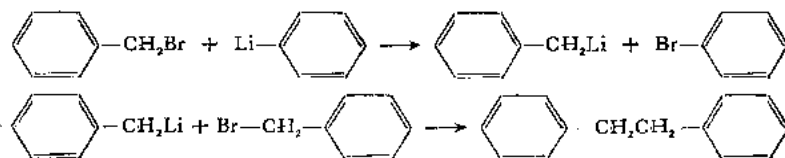


参 考 文 献

- [1] G. Wittig, et al., *Ann.*, **550**, 260(1942); **557**, 205(1947); **562**, 192(1949).
- [2] G. Wittig, P. Davis and G. Koenig, *Ber.*, **84**, 630(1951).
- [3] G. Wittig, *Angew. Chem.*, **66**, 10(1954).
- [4] C. R. Hauser, S. W. Kantor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1437(1951).
- [5] J. Cast, T. S. Stevens, J. Holmes; *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3521.
- [6] C. W. Schoppee, *Chem. & Ind.*, **1954**, 759.
- [7] G. Wittig, R. Clausnizer, *Ann.*, **588**, 145(1954).
- [8] G. Wittig, E. Stahnecker, *Ann.*, **605**, 69(1957).
- [9] J. J. Eisch, et al., *J. Organometal Chem.*, **63**, 289—301(1974).

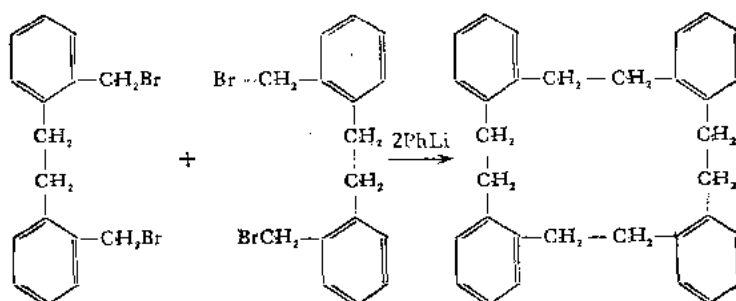
418 威蒂西-威特 (Wittig-Witt) 锂卤素交换作用^[1,2]

溴苄(或氯苄)用苯基锂处理得到溴苯及联苄基。这个反应先形成中间产物苄基锂，苄基锂的存在可由短暂的柠檬黄色表明。苄基锂和未反应的溴苄作用得到联苄基。



二苯甲基溴和苯基锂作用得到四苯基乙烷。

这个方法亦可用适当的溴甲基化合物合成大环化合物。例如：

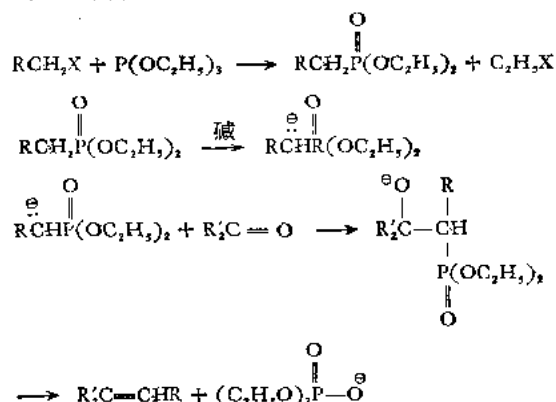


参 考 文 献

- [1] G. Wittig, H. Witt, *Ber.*, **74**, 1475, 1484 (1941).
 [2] R. G. Jones, H. Gilman, *Org. Reactions*, **6**, 340 (1951).

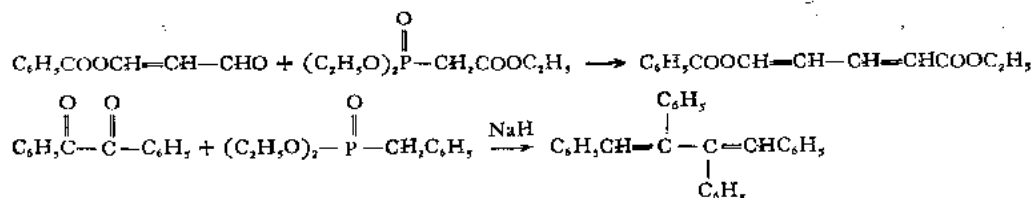
419 威蒂西-霍尔纳 (Wittig-Horner) 羰基成烯反应^[1,2]

威蒂西-霍尔纳羰基成烯反应为威蒂西反应的重要改良方法。这个方法利用磷酸酯和羰基化合物在碱存在下成烯,而不是用磷盐。



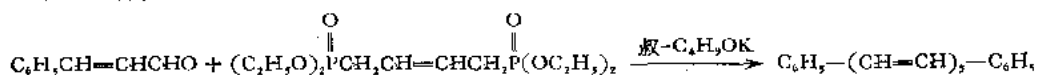
常用的碱为 NaNH_2 , KNH_2 , 叔- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 及 NaH 等, 反应在惰性溶剂如二氧杂环己环, 1, 2-二甲氧基乙烷, 二甲基甲酰胺, 四氢呋喃等中进行。

各种不同的羰基化合物能发生此反应, 例如二酮及烯酮等:



具有空间阻碍的酮类不能发生此反应。

利用含有两个磷酸酯基的试剂可以一次引入两个 $\text{C}=\text{C}$ 键。例如:



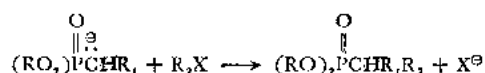
这个改良方法比常规的威蒂西反应具有以下一些优点:

(1) 磷酸酯碳负离子比磷鎓内盐的亲核性强^[3,4], 磷酸酯碳负离子能与各种不同的醛

酮在温和条件下进行反应, 例如: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCH}_2\text{COPh}$ 与醛类为放热反应^[5]; 而磷鎓内盐 $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\overset{\ominus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{COPh} \end{matrix}$ 与醛类只有在 THF 中长时间回流加热才能反应。

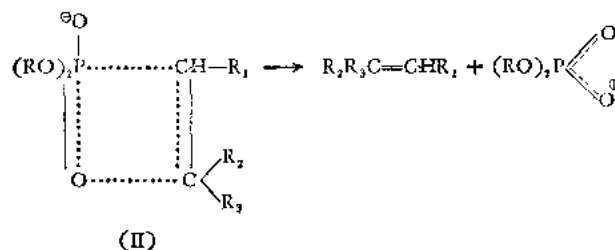
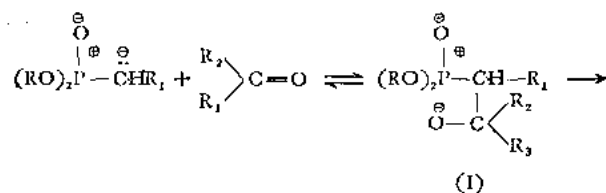
(2) 由磷酸酯形成水溶性磷酸盐离子, 所以容易由反应混合物中将烯分离。

(3) 磷酸盐碳负离子活性的增高, 使 α -碳能发生烷基化作用, 而磷鎓内盐一般不发生此种烷基化作用^[3]。



(4) 磷酸酯容易利用阿尔布左夫反应制备^[5], 并且比磷鎓内盐价廉。

关于由磷酸酯碳负离子形成烯的反应历程和常规的威蒂西反应历程相似^[3,6]。磷酸酯碳负离子与羰基化合物形成中间体氧负离子(I), 这一步为可逆反应, 氧负离子(I)将氧转移给磷发生不可逆的分解得到烯类及磷酸二烷基酯的离子。由氧负离子(I)可能经过一个四员环状过渡状态(II), 它经顺式消除得到烯类。



在磷酸酯 $\text{RCH}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 中 R 为苯基, 酰基, 烷氧基羰基 (alkoxycarbonyl) 等原子团有助于碳负离子的稳定作用^[2], 当 R 为简单烃基时则发生加成反应, 但此加合产物对消除作用稳定^[7]。当 R 为吸引电子的原子团时, 则高度有利于形成反式烯^[8]。

参 考 文 献

- [1] L. Horner, et al., *Chem. Ber.*, **91**, 61(1958).
- [2] J. Baulagy, R. Thomas, *Chem. Rev.*, **74**, 87(1974).
- [3] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1733(1961).
- [4] L. Horner, W. Klink and H. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **96**, 3133(1963).
- [5] P. C. Crofts, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **12**, 341(1958).
- [6] M. Schlosser, *Top. Stereochem.*, **5**, 1(1970).
- [7] E. J. Corey, G. T. Kwiatkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5654(1966).
- [8] D. H. Wadsworth, O. E. Schupp, III, E. J. Seus and J. A. Ford, Jr., *J. Org. Chem.*, **30**, 630(1965).

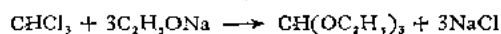
420 威廉森 (Williamson) 醚合成^[1,2,7]

卤代烷用醇盐或酚盐处理得到醚类,是合成醚键的通法,这个反应虽然早在 1852 年就发现了,但到今天仍为合成不对称醚类的最好的一般方法。

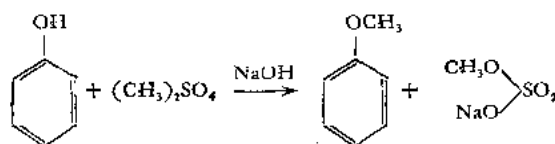


这个反应的副产物为烯类。例如三级烷基卤化物不能很好地进行此反应,因为发生消除反应而生成烯。二级烷基卤化物一般得到较低的产率。三级醇盐(即 R' 为三级烷基)反应极慢。活泼的卤化物,例如: Ar₃CX 可直接和醇作用,而不需要用更强的亲核试剂 RO[⊖]。

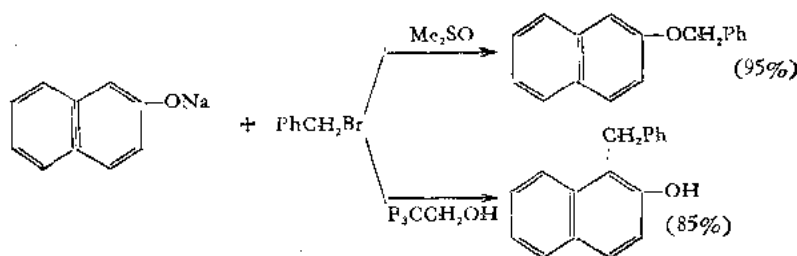
1, 1-二卤化物及 1, 1, 1-三卤化物分别得到缩醛及原酸酯。例如氯仿和乙醇钠作用得到原甲酸乙酯^[3],产率 45%。



酚盐亦能和卤代烷作用生成醚,但有时发生 C-烷基化的副反应。卤代烷可用硫酸二烷基酯代替,特别是苯甲醚及苯乙醚的合成。



有人指出溶剂对酚盐和卤代烷的反应方向有很大的影响,例如: β-萘酚钠和溴苄在二甲亚砜中反应时得到 95% O-烷基化产物;但在 2, 2, 2-三氟乙醇中作用时却得到 85% 的 C-烷基化产物^[4-6]。



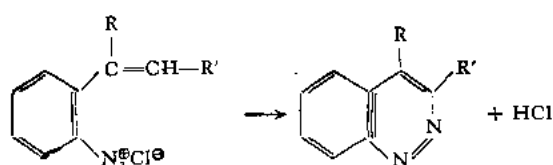
参 考 文 献

- [1] A. W. Williamson, *J. Chem. Soc.*, 4, 229(1852).
- [2] O. C. Dermer, *Chem. Rev.* 14, 409(1934).
- [3] *Org. Syn.*, I, 258(1932).
- [4] N. Kornblum, P. J. Berrigan and W. J. le Noble, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1141(1963).
- [5] N. Kornblum, R. Seltzer and P. Haberfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1148(1963).
- [6] W. J. le Noble and J. E. Puerta, *Tetrahedron Letters*, 1966, 1087.
- [7] R. H. Baker, W. B. Martin, *J. Org. Chem.*, 25, 1496(1960).

421 威德曼-斯陶门 (Widman-Stoermer)

1,2-二氮杂萘(噌啉)合成^[1-4]

邻氨基芳基烯在室温进行重氮化作用,则环化得到 1, 2-二氮杂萘。



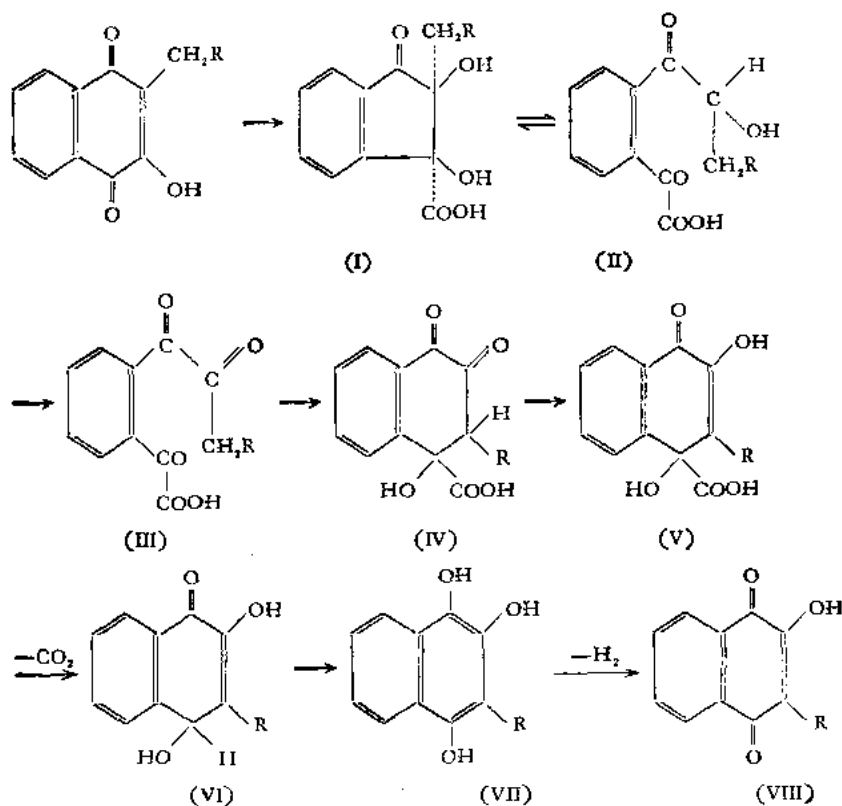
当R为芳基或甲基时反应极易发生，当R为吡啶基时反应亦能发生。当R为H或羧基时则反应不能进行。当R为苯基或取代苯基时，R'可以是氢、芳基或烷基。当R为甲基时比R为苯基时环化作用慢。

参 考 文 献

- [1] O. Widman, *Ber.*, 17, 722(1884); 42, 4216(1909).
- [2] R. Stoermer, O. Gaus, *Ber.*, 45, 3104(1912).
- [3] R. Stoermer, H. Fineke, *Ber.*, 42, 3115(1909).
- [4] N. J. Leonard, *Chem. Rev.*, 37, 270(1945).

422 胡克 (Hooker) 侧链缩短^[1-3]

β -烷基(以亚甲基和环相连)羟基萘醌在氧化剂(碱性高锰酸盐)作用下，首先转变为 α, β -二羟基蒽满酮 β -羧酸(I)，这个化合物可分离出来。它进一步以酮式(II)氧化为化合物(III)，(III)的活泼亚甲基进行醇醛缩合得到(IV)，异构化为烯醇式， β -酮酸的插烯化合物(V)，它容易脱羧得到(VI)，(VI)发生芳构化转变为(VII)，(VII)再进一步脱氢得到醌(VIII)，整个过程的产率为80—90%。

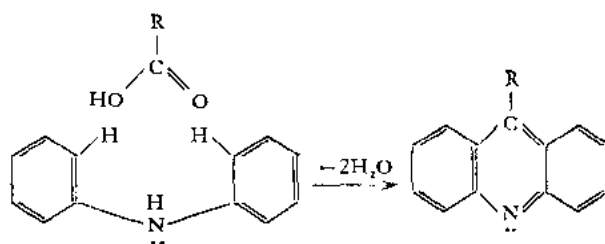


参 考 文 献

- [1] S. C. Hooker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1168, 1174(1936).
 [2] S. C. Hooker, A. Steyermark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1179(1936).
 [3] Л. А. Шукина, *ЖОХ*, **26**, 1701 (1956); *C. A.*, **51**, 1921 (1957).

423 拜则荪 (Berntsen) 氮杂蒽[吡啶 (acridine)] 合成^[1-4]

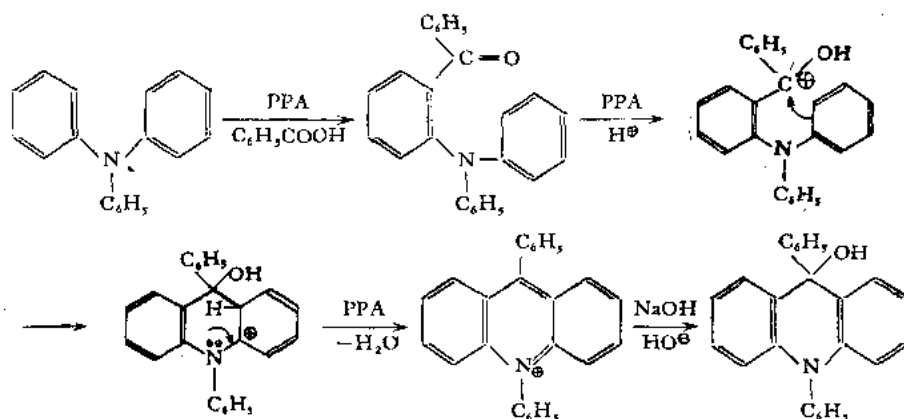
二芳基胺在氯化锌或多聚磷酸存在条件下和羧酸共热形成氮杂蒽的反应称为拜则荪氮杂蒽合成。



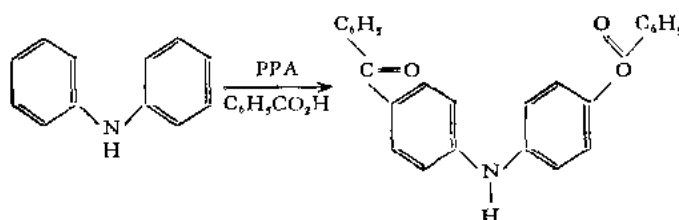
除去两分子水的羧酸的羰基碳原子构成氮杂蒽的骨架。

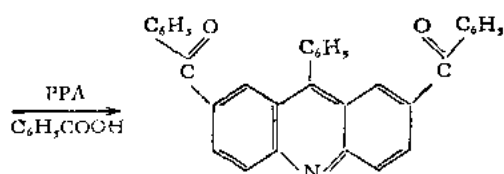
如果用甲酸和二芳基胺作用则得到氮杂蒽本身，用其它羧酸时则得到在中心碳原子(C-9)带有取代基的氮杂蒽衍生物。例如二苯胺和苯甲酸反应得到 9-苯基氮杂蒽。

关于拜则荪氮杂蒽合成的反应历程如下^[5]：



用多聚磷酸处理二苯胺和苯甲酸，得到 9-苯基氮杂蒽和 4, 4'-二苯甲酰基二苯胺。





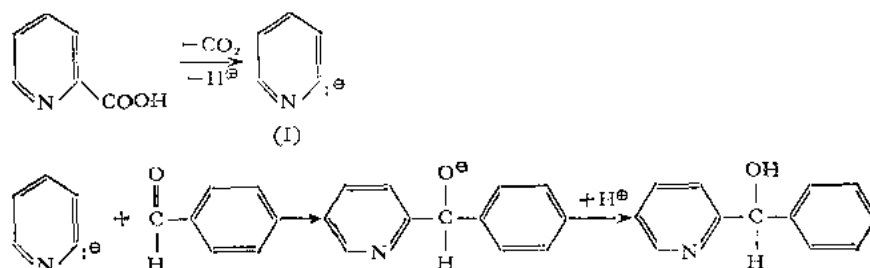
关于上述反应用等克分子比的反应物得到证实,但当用过量苯甲酸时则主要得到一个化合物的2,7-二苯甲酰基氮杂蒽,并伴随着一定量的9-苯基氮杂蒽。

参 考 文 献

- [1] A. Bernthsen, *Ann.*, **192**, 1(1878); **224**, 1(1884).
- [2] N. P. Bun-Hoi, R. Royer, and M. Hubert-Habert, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1982.
- [3] N. P. Bun-Hoi, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1146.
- [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 4 496(1952).
- [5] B. Staskun, *J. Org. Chem.* **29**, 2856(1964).

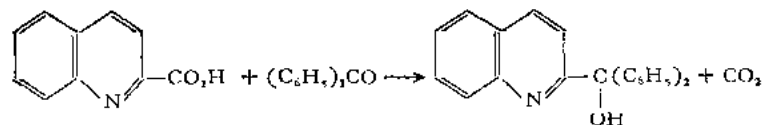
424 哈米克 (Hammick) 吡啶羧酸脱羧反应

当羧基位于吡啶环的2-,和4-位时比位于3-位的羧基容易脱羧,在羧基化合物如苯甲醛和苯乙酮、二苯甲酮等的存在下,某些吡啶羧酸能热解脱羧得到甲醇衍生物,这个反应称为哈米克吡啶羧酸脱羧反应^[1-6]。例如 α -吡啶羧酸和苯甲醛作用得到吡啶基苯基甲醇。



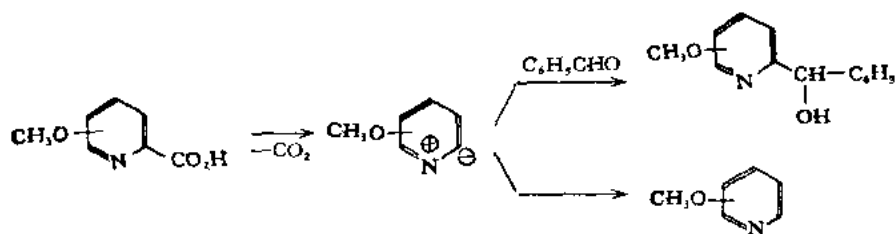
这个反应可能首先是吡啶羧酸生成负离子(I),它再进攻羧基化合物的羰基带部分正电荷的碳原子。

当喹啉 α -羧酸和大过量的二苯甲酮在175°C加热二小时,得到二苯基-2-喹啉基甲醇^[2]。



当吡啶的多元羧酸脱羧时,则得到吡啶羧酸-[3](菸酸)或其衍生物。例如当吡啶-2,3-二羧酸(quinolinic acid)和环己醇共沸时,得到90%产率的菸酸。

甲氧基吡啶羧酸-2在苯甲醛存在下热解脱羧,得到相应的甲氧基吡啶基-2-苯基甲醇和甲氧基吡啶^[7]。



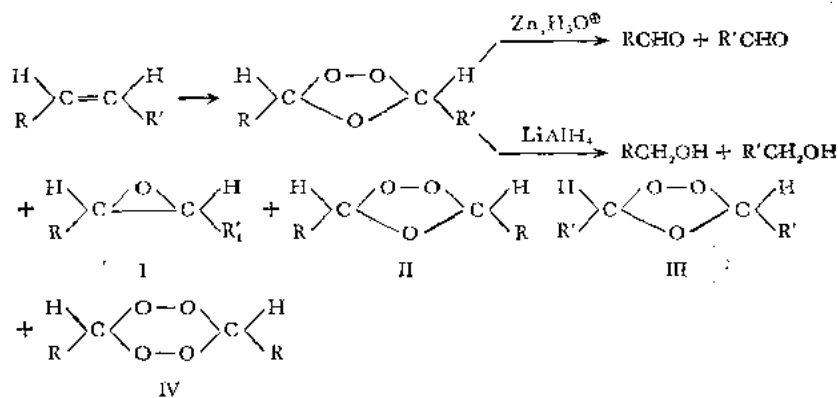
参 考 文 献

- [1] P. Dyson, D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1724.
- [2] M. R. F. Ashworth, R. P. Daffern and D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.*, 1939, 809.
- [3] K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2559(1947).
- [4] B. R. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2577.
- [5] B. R. Brown, D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.* 1949, 659.
- [6] N. H. Cantwell, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1489(1953).
- [7] E. V. Brown, M. B. Shambhu, *J. Org. Chem.*, 36, 2002(1971).

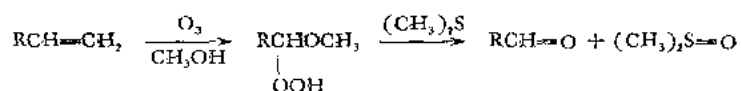
425 哈里斯 (Harries) 臭氧化作用^[1]

含有碳—碳双键的化合物用臭氧处理时,得到臭氧化物,臭氧化物能离析,在游离状态下为爆炸性物质,所以通常不将其分离而直接在溶液中进行下一步反应。

臭氧化物可用锌和酸或氢化物分别裂解为两个羰基化合物或两个醇类。这个反应的副产物为环氧化物 (I)、横交臭氧化物 (II) 和 (III) 以及双过氧化物 (IV)。



当希望得到的产物为羰基化合物时,则臭氧化作用最好在甲醇中进行,形成 α -甲氧基烷基过氧化氢(α -methoxy alkyl hydroperoxide),再用二甲硫醚处理反应混合物,它将过氧化氢还原并得到好产率的羰基化合物^[2]。这个手续防止了羰基化合物特别是醛类被反应过程中形成的过氧化物所氧化。



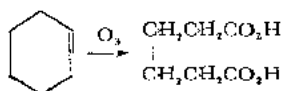
当臭氧化物用 $LiAlH_4$ 或 $NaBH_4$ 还原时得到两分子的醇^[3]。臭氧化物亦可用氨、氢和催化剂处理得到相应的胺类^[4-6]。

当臭氧化作用在过量的过氧化氢存在条件下进行时,保证将醛基完全氧化而得到好

产率的羧酸。

臭氧化作用是确定未知物的双键位置的很有用的方法。

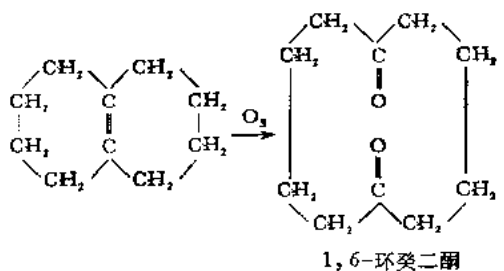
很多烯烃都能发生臭氧化作用，当环烯烃和臭氧作用时得到双官能团产物。例如环己烯和臭氧作用得到的臭氧化物再用乙酸和过氧化氢混合物处理得到己二酸(60%)。



在工业上用油酸经臭氧化作用得到壬酸和壬二酸。

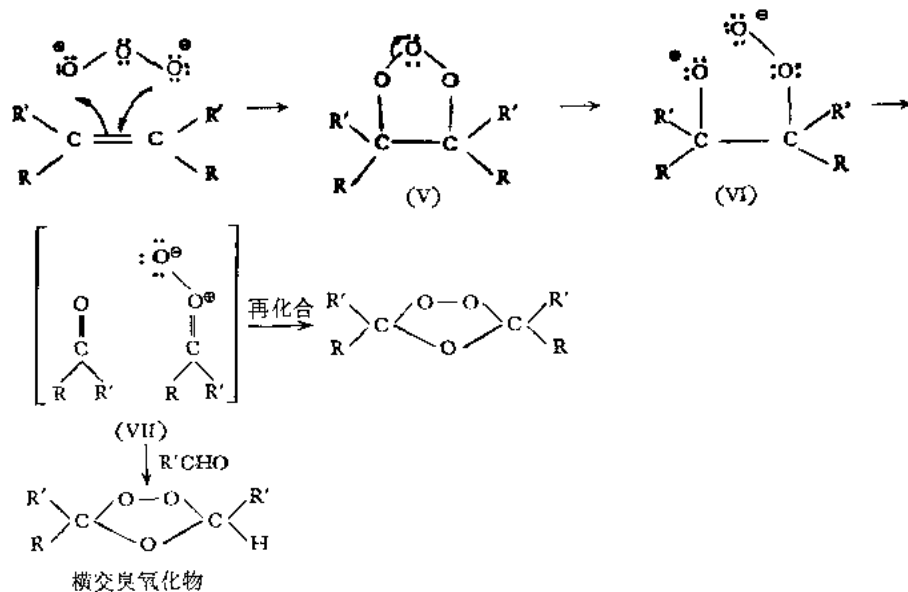


当 $\Delta^{9,10}$ -八氢化萘用臭氧处理时，得到1,6-环癸二酮^[7]。



含有一个以上双键的化合物发生臭氧化作用时，一般所有双键都裂解。

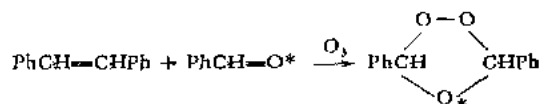
关于烯类的臭氧化作用的反应历程虽然有很多人进行了研究，但到目前还未完全搞清楚。最近提出的反应历程^[10,11]认为臭氧和烯烃双键首先发生了1,3-偶极加成，得到初



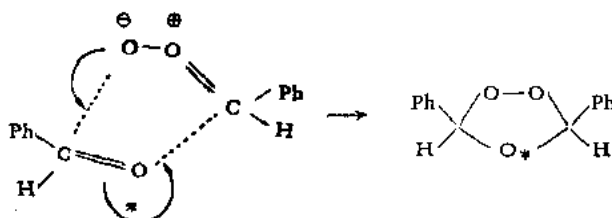
级臭氧化物(V)。这个物质不稳定，发生开环作用而得到两性离子(VI)，此两性离子(VI)进一步裂解为醛或酮和另一个过氧化物两性离子(VII)，两性离子(VII)与羰基化合物再化合得到臭氧化物或横交臭氧化物。目前已普遍接受了这种裂解-再化合历程。

当反应混合物中有羰基化合物存在时，它能捕获两性离子而形成横交臭氧化物。例如，当顺-二苯乙烯在¹⁸O标记的苯甲醛存在下进行臭氧化作用时，标记的氧原子位于臭

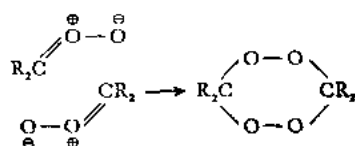
氧化物的醚的位置,而不是位于过氧化物部分。



这个实验结果与横交臭氧化物是经裂解-再化合历程而形成的过程相符合^[3]。



双过氧化物可能是由两性离子的二聚作用形成:

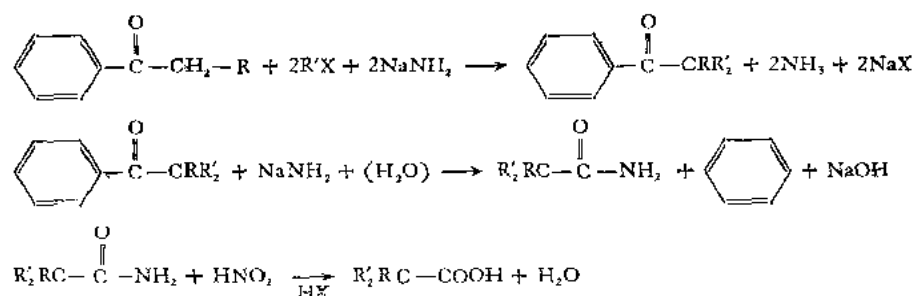


参 考 文 献

- [1] P. S. Bailey, *Chem. Rev.*, **58**, 925—1010(1958).
- [2] J. J. Pappas, W. P. Keaveney, E. Gancher and M. Berger, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4273.
- [3] J. A. Sousa, A. L. Bluhm, *J. Org. Chem.*, **25**, 108(1960). D. G. H. Diaper, D. L. Mitchell, *Can. J. Chem.*, **38**, 1976(1960).
- [4] D. G. M. Diaper, D. L. Mitchell, *Can. J. Chem.*, **40**, 1189(1962).
- [5] F. L. Benton, A. A. Kiess, *J. Org. Chem.*, **25**, 470(1960).
- [6] K. A. Pollart, R. E. Miller, *J. Org. Chem.*, **27**, 2392(1962).
- [7] W. Hückel, R. Danneel, A. Schwartz and A. Gerecke, *Ann.*, **474**, 121(1929).
- [8] P. B. Story, E. A. Whited and J. A. Alford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2143(1972).
- [9] S. Fliszár, J. Carles, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2637(1969).
- [10] R. Criegee, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **14** 745—752(1975).

426 哈勒-鲍尔 (Haller-Bauer) 烷基化降解

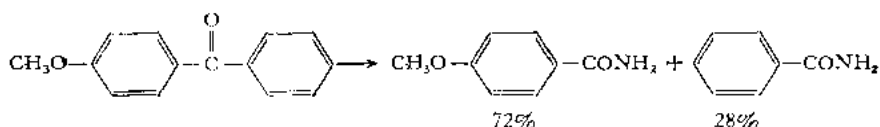
苯基烷基酮用氨基钠裂解形成三烷基乙酸的反应称为哈勒-鲍尔烷基化降解^[1,2]。羰基化合物的烷基化是用卤代烷和氨基钠来完成的。这个降解反应首先生成三烷基乙酰胺,它再和亚硝酸作用得到三烷基乙酸。



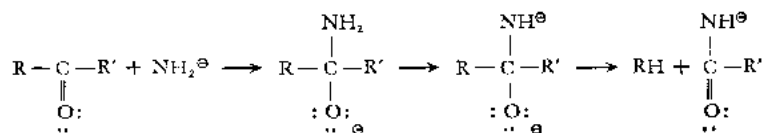
简单结构的羧酸得到好的产率,但较高级同系物则遇到困难。

哈勒-鲍尔烷基化降解,应用于许多不能烯醇化的酮。这个反应主要用于脂肪或脂环苯基酮类的裂解,脂肪族酮也能发生此反应,例如六甲基丙酮用这个方法可以得到很好产率的三甲基乙酰胺 (pivalamide)^[5]。

二芳基酮亦容易受氨基钠的作用,如果二芳基酮为对称的结构,则仅得到一个酰胺和一个烃类。不对称的二芳基酮,则具有强排斥电子的原子团的芳香核的部分生成的酰胺占优势^[3],例如:



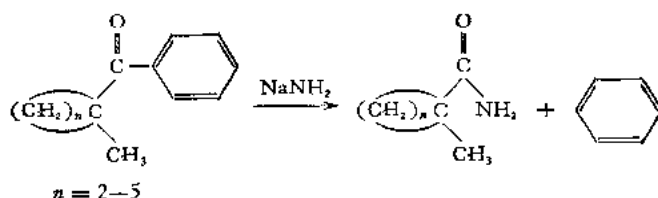
这个反应历程可如下表示:



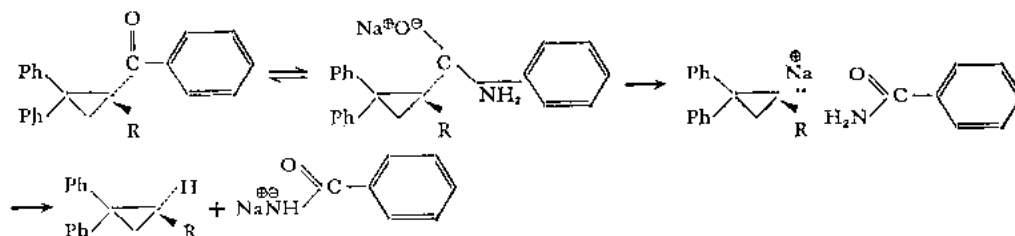
NH_2^- 原子团在 R 裂解之前失去质子^[4]。

这个裂解反应的方向决定于 R 和 R' 的相对电负性。如果在酮 RCOR' 中 R' 比 R 为较强排斥电子原子团,则主要产物为 $\text{R}'\text{CONH}_2$ 。

当 1-烷基环己基苯基甲酮^[6], 1-烷基环戊基苯基甲酮^[6], 1-烷基环丁基苯基甲酮^[6]和 1-烷基环丙基苯基甲酮^[7]用氨基钠处理时,主要形成 1-烷基环烷基羧酸酰胺和苯。



某些 2-取代的环丙基酮类例如 1-甲基-2, 2-二苯基环丙基苯基甲酮^[8]和 Z-2-苯基环丙基苯基甲酮^[9]裂解的主要方式和上述方式相反^[8,10]:



立体效应和电子效应都有利于这种方式裂解^[11],例如当 R 为 Cl 或 F 及甲氧基时,它们的诱导效应有利于碳负离子的形成,环丙基碳负离子为角锥形结构^[12]。

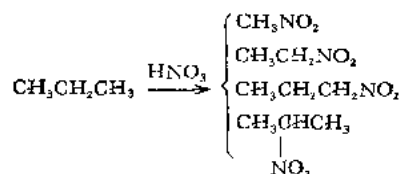
参 考 文 献

[1] A. Haller, E. Bauer, *Compt. rend.*, **148**, 70, 127(1909); **149**, 5(1909); *C. A.*, **3**, 1161(1909).

- [2] K. E. Hamlin, A. W. Weston, *Org. Reactions*, **9**, 1—36(1957).
 [3] De Ceuster, *Natuurw. Tijdschr. Belg.*, **14**(3—6), 188(1932); *C. A.*, **26**, 4323(1932); *Chem. Zentr.*, **1932**, II, 1296.
 [4] J. F. Bunnett, B. F. Hrutfiord, *J. Org. Chem.*, **27**, 4152(1962).
 [5] A. Haller, E. Bauer, *Compt. rend.*, **150**, 664(1910).
 [6] K. E. Hamlin, V. Biermacher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6376(1955).
 [7] F. J. Piehl, W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5023(1953); C. L. Bumgardner *J. Org. Chem.*, **29**, 787(1964).
 [8] (a) F. J. Impastato, H. M. Walborsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4838(1962).
 (b) H. M. Walborsky, F. J. Impastato, *Chem. Ind. (London)*, **1958**, 1690.
 [9] C. L. Bumgardner, K. G. McDaniel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6821(1969).
 [10] H. M. Walborsky, L. E. Aller, H. J. Tracnekner and E. J. Powers, *J. Org. Chem.*, **36**, 2937(1971).
 [11] (a) J. Hinc, L. G. Mahone and C. L. Liotta, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5911(1967).
 (b) A. Streitwieser, Jr., F. Mares, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2444(1968).
 [12] H. M. Walboraky, J. M. Motes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2445(1970).

427 哈斯 (Hass) 气相硝化作用^[1,3]

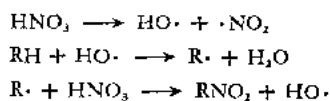
烷烃和硝酸在气相进行硝化时(150—475°C)得到各种硝基化合物的混合物,在硝化过程中发生碳链的断裂,得到碳原子数目较少的硝基化合物的混合物。例如丙烷和硝酸在420°C进行气相硝化时得到硝基甲烷,硝基乙烷,1-硝基丙烷和2-硝基丙烷的混合物。



丁烷和硝酸进行气相硝化时得到硝基甲烷,硝基乙烷,1-硝基丙烷,1-硝基丁烷和2-硝基丁烷的混合物。

这个硝化反应的活泼顺序为三级氢原子>二级氢原子>一级氢原子。

甲烷的气相硝化作用对硝酸为一级反应^[2]。引发这一步为不可逆的,是反应速度决定步骤。



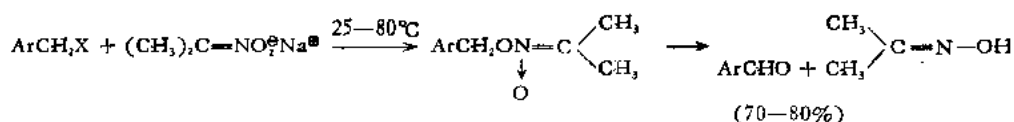
这个图解只表示主要步骤。

参 考 文 献

- [1] H. B. Hass, E. B. Hodge and B. M. Vanderbilt, U. S. Patent, 1,967,667(1934); *C. A.*, **82**, 5830(1934). H. B. Hass, E. B. Hodge, U. S. Patent, 2,071,122; *C. A.*, **31**, 2619(1937).
 [2] H. B. Hass, E. F. Riley, *Chem. Rev.*, **32**, 373(1943).
 [3] C. K. Ingold, et al., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1063.

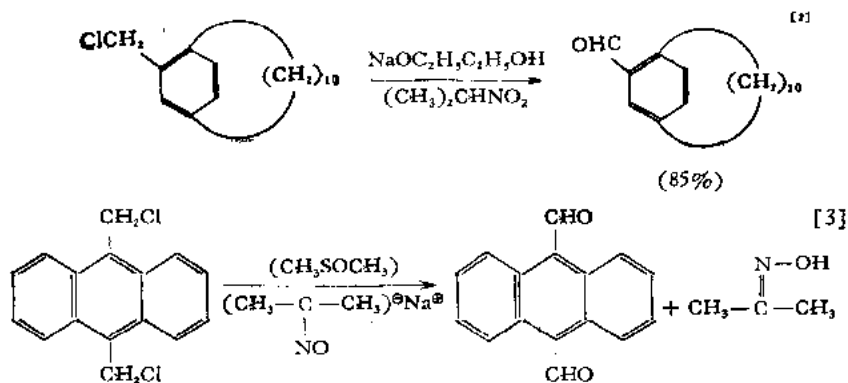
428 哈斯-本德 (Hass-Bender) 醛合成^[1—3]

茴苄与2-硝基丙烷和乙醇钠在无水乙醇中反应得到芳香醛。



Ar=C₆H₅, C₆H₄CH₃, C₆H₄COCH₃, C₆H₄COOCH₃, C₆H₄CF₃, C₆H₄CN, C₆H₄Br; X=Cl, Br, I

多环化合物亦能发生此反应, 例如:



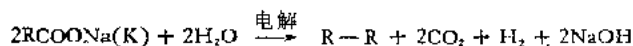
这个方法不能用来制备硝基苯甲醛及某些多取代醛类.

参 考 文 献

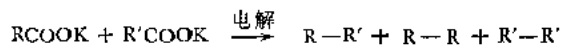
- [1] H. B. Hass, M. L. Bender, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1767(1949).
 [2] A. T. Blomquist, R. E. Stahl, Y. C. Meinwald and B. H. Smith, *J. Org. Chem.*, **26**, 1687(1961).
 [3] B. H. Klanderma, *J. Org. Chem.*, **31**, 2618(1966).

429 科尔贝 (Kolbe) 脂肪酸电解

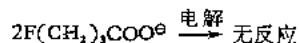
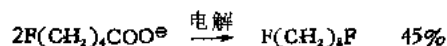
脂肪酸钠盐或钾盐的浓溶液进行电解则羧酸脱羧, 而两个烃基相连得到烃类.



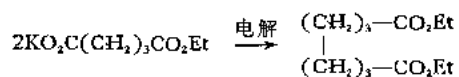
这个反应称为科尔贝脂肪酸电解^[1-10]. 如果用脂肪酸的混合物进行电解时, 则得到烃类的混合物.



含有 2—18 碳原子的直链羧酸得到 50—90% 产率的烃类. 当 α -位有烃基时使烃类的产率降低. 若 R 为芳香基则反应不能进行. 官能团的位置不同对反应有不同的影响, 例如:

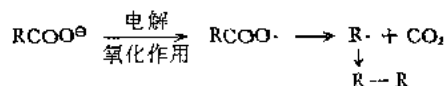


这个方法对于二元羧酸的制备非常有用, 例如戊二酸单乙酯的钾盐电解时得到辛二酸二乙酯:



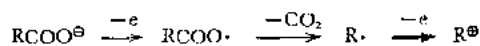
当用二甲基甲酰胺作为电解时的溶剂时能使烃类的产率增加^[2].

这个反应为游离基反应历程:

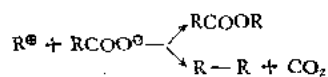


这个氧化作用和许多其它有机氧化作用不同,在电解过程中真失去一个电子.

关于科尔贝电解有人认为经过碳正离子中间体^[8,9],即 RCOO^\ominus 在阳极氧化为碳正离子.



形成的碳正离子 R^\oplus 然后与 RCOO^\ominus 反应.



或与水反应得到醇类.

当酸或 R 具有低的电离势时易形成碳正离子,并且形成的离子被溶剂化所稳定.

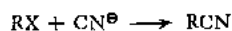
最近有人提出游离基和碳正离子两种途径间的竞争^[10].

参 考 文 献

- [1] B. C. L. Weedon, *Quart. Rev. (London)*, **6**, 380—398(1952).
- [2] M. Finkelstein, R. C. Petersen, *J. Org. Chem.*, **25**, 136(1960).
- [3] H. Gilde, *Methods Free-Radical Chem.*, **3**, 1—82(1972).
- [4] H. Kolbe, *Ann.*, **69**, 257(1849).
- [5] H. Henecka, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 500(1952).
- [6] S. Glasstone, A. Lickling, *Chem. Rev.* **25**, 425(1939).
- [7] A. K. Vijh, B. E. Conway, *Chem. Rev.*, **67**, 623(1967).
- [8] L. Ebersson, K. Nyberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1686(1966).
- [9] F. F. Rawings, et al., *J. Electrochem. Tech.*, **2**, 217(1964).
- [10] J. P. Coleman, et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **II**, **1974**, 1064—1069.

430 科尔贝 (Kolbe) 腈的制备

氰离子和卤代烷作用为制备腈类的方便方法^[1,7]. 一级卤代烷得到腈的产率好, 二级卤代烷产率低. 三级卤代烷不能发生此反应, 它在这个反应条件下发生消除作用而生成烯.

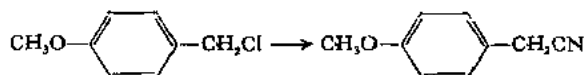


这个反应是碳链增加一个碳原子的重要方法, 因为腈容易水解为羧酸.

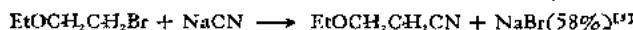
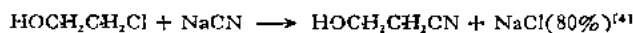
由于氰化氢的互变异构作用, 所以得到副产物异腈, 可用稀无机酸在室温将其除去. 异腈生成的量决定于所用金属氰化物的性质, 例如重金属氰化物, 氰化银得到 100% 异腈, 氰化亚铜~56% 异腈, 氰化镉~11% 异腈, 氰化锌~2.6% 异腈, 而氰化钾和氰化钠仅生成少量异腈. 例如溴代正丁烷和氰化钠作用得到正戊腈和大约 1% 的异腈, 此反应在二甲亚砜 (DMSO) 中进行得到 93% 产率^[8].



这个反应对于氯苯和类似化合物特别有价值, 这些化合物容易由氯甲基化反应得到, 并且极活泼, 例如苯基乙腈(90% 产率)^[2], 对甲氧基氯苯在干燥丙酮中和氰化钾反应(在碘化钠存在下)得到 81% 产率的对甲氧基苯基乙腈^[3].

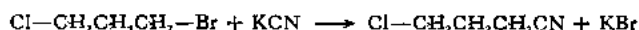


β -羟基和烷氧基不干扰这个反应,例如:

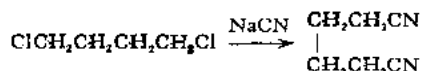


β -乙氧基丙腈

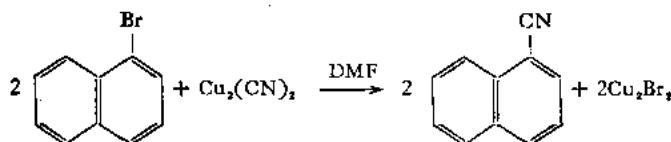
3-氯-1-溴-丙烷由于两个卤原子的活泼性不同,而得到 γ -氯代丁腈(产率 70%)^[6].



1,4-二氯丁烷和氰化钠作用得到己二腈.



关于芳香卤化物通常多用 $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ 而不用 KCN 或 NaCN , 转变为腈, 反应在 $\text{DMF}^{[9]}$ 中或 N -甲基吡咯烷酮^[10] (N -methylpyrrolidone) 中进行. 例如:

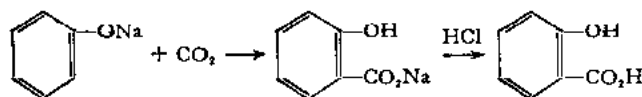


参 考 文 献

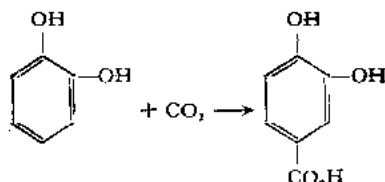
- [1] D. T. Mowry. *Chem. Rev.*, **42**, 189—283(1948).
- [2] *Org. Syn.*, **I**, 107(1932).
- [3] *Org. Syn.*, **36**, 50(1956).
- [4] *Org. Syn.*, **I**, 256(1932).
- [5] *Org. Syn.*, **III**, 372(1955).
- [6] *Org. Syn.*, **I**, 156(1941).
- [7] P. Kurtz, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 290(1952).
- [8] L. Friedman, H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **25**, 877(1960).
- [9] L. Friedman, H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **26**, 2522(1961).
- [10] M. S. Newman, H. Boden. *J. Org. Chem.*, **26**, 2525(1961).

431 科尔贝-施米特 (Kolbe-Schmitt) 水杨酸合成^[1,4-6]

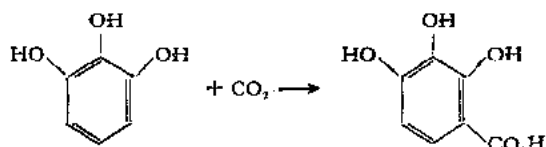
酚钠和二氧化碳在加压(4—7 大气压)下于 120—140°C 加热, 得到水杨酸, 同时有少量对位衍生物. 这个反应称为科尔贝-施米特水杨酸合成.



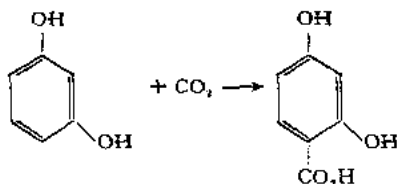
邻苯二酚或对苯二酚容易发生科尔贝-施米特反应. 例如邻苯二酚和碳酸铵水溶液共热, 则得到 3,4-二羟基苯甲酸.



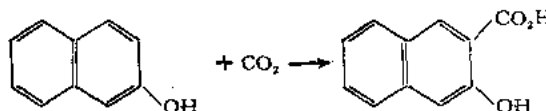
苯三酚-[1,2,3]得到连三羟基苯甲酸。



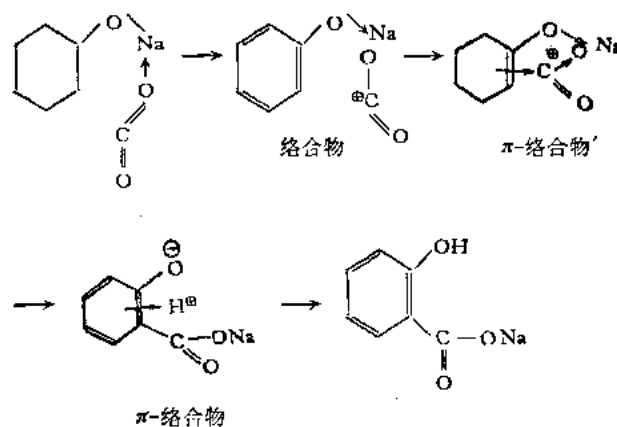
间苯二酚钠盐的沸腾水溶液通入二氧化碳气，得到60%产率的2,4-二羟基苯甲酸^[2]，这个反应在30分钟内就能完成。



β -萘酚钠盐于120—145°C在加压下和二氧化碳作用得到3-羟基-1-萘羧酸；在280到290°C得到3-羟基-2-萘羧酸。



这个反应的历程还不清楚，可能经过络合物中间体^[3]，如下式所示。

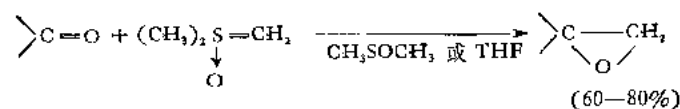
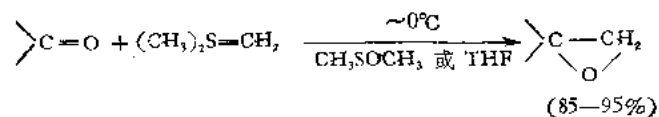


参 考 文 献

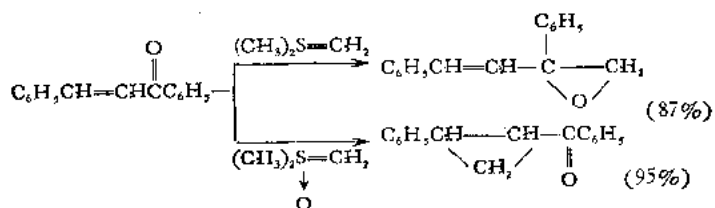
- [1] A. S. Lindsey, H. Jeskey, *Chem. Rev.*, 57, 583—620(1957).
- [2] *Org. Syn.* II, 557(1943).
- [3] J. L. Hales, J. I. Jones and A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3145.
- [4] H. Kolbe, *Ann.*, 113, 125(1860); *J. Prakt. Chem.* [2], 10, 89(1874); 11, 24(1875).
- [5] H. Kolbe, E. Lautemann, *Ann.*, 113, 125(1860); 115, 157, 178, 201(1860).
- [6] R. Schmitt, *J. Prakt. Chem.* [2] 31, 397(1885); *Ber.*, 20, 2702(1887).

432 科里 (Corey) 环氧化合物的合成^[1]

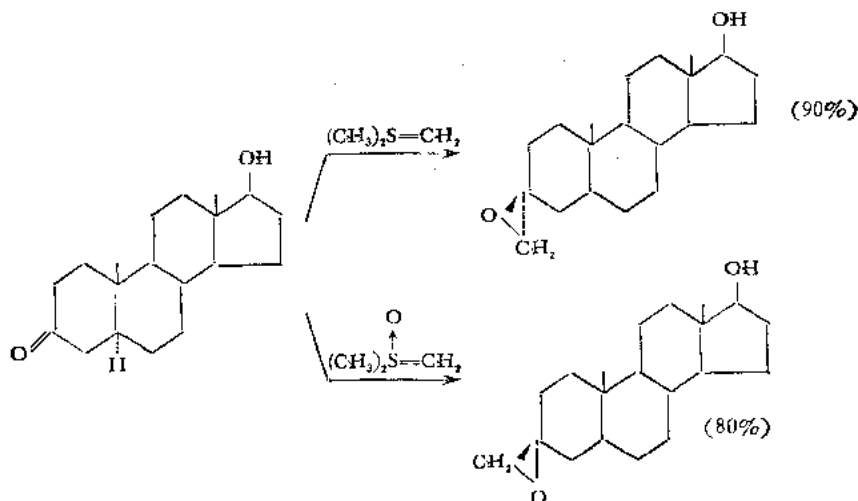
酮类和二甲基亚甲基硫或二甲基亚甲基亚砷作用得到环氧化合物。



各种不同芳香醛和酮类，脂环及 α, β -不饱和酮等都能发生此反应。 α, β -不饱和酮只当它和二甲基亚甲基硫反应时形成环氧化物，而和二甲基亚甲基亚砷作用时得到环丙烷基酮类。

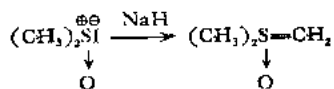
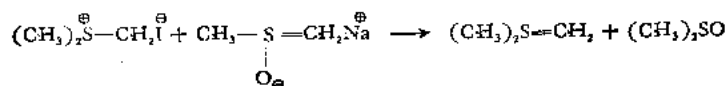


得到氧环的空间位置亦决定于所用试剂的性质^[2]，例如：



二甲基亚甲基硫比二甲基亚甲基亚砷稳定，不易起反应。

亚甲基化合物用下列方法得到：

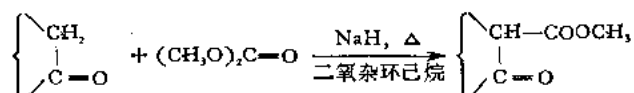


参 考 文 献

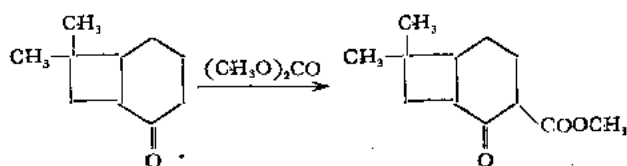
- [1] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 867, 3782(1962).
 [2] C. E. Cook, R. C. Corley and M. E. Wall, *Tetrahedron Letters*, 1965, 891.

433 科里 (Corey) 环酮的甲酯基化作用^[1,2]

环酮和碳酸二甲酯及氢化钠作用发生 α -甲酯基化作用。



这个反应可用于各种不同二及多环酮的甲酯基化作用,例如:



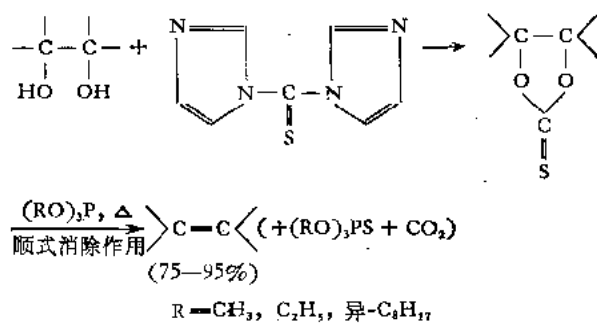
光学活性化合物保持构型。这个方法比用草酸酯和酮类缩合后再脱羧引入烷酯基的两步方法的产率高很多。

参 考 文 献

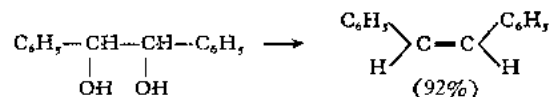
- {1] E. J. Corey, R. B. Mitra and H. Udo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 485(1964).
 {2] E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.*, **32**, 3010(1967).

434 科里-温特 (Corey-Winter) 烯烃的合成^[1,3]

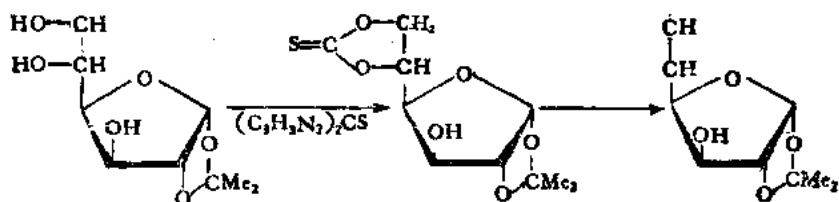
N, N-二咪唑硫酮和 1, 2-二醇作用, 形成环状硫代碳酸酯, 它用三烷基亚磷酸酯处理得到烯类。



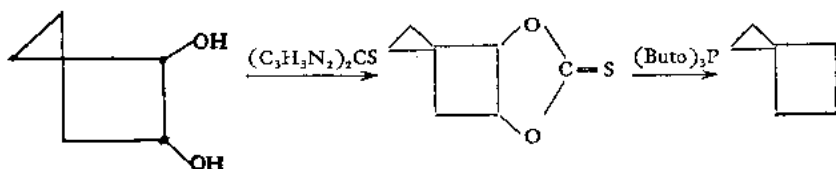
各种脂肪族和脂环 1, 2-二醇都能发生此反应, 这个反应为立体专一性的, 能得到纯顺-和纯反-烯类化合物。例如:



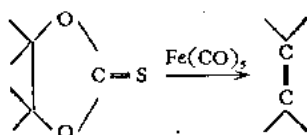
这个方法可用来制备单糖的不饱和衍生物。例如将糖分子中顺二醇或端基二醇转变为烯双键^[2]。



最近有人用这个方法合成了螺己烯-4^[4].



用五羰基铁代替三甲基亚磷酸酯得到满意的产率^[5].

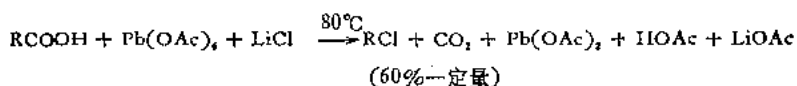


参 考 文 献

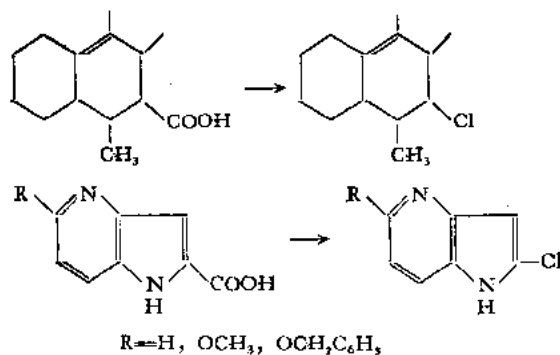
- [1] E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2677(1963).
- [2] D. Horton, W. N. Turner, *Tetrahedron Letters*, 1964, 2531.
- [3] E. J. Corey, F. A. Carey and R. A. E. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 934(1965).
- [4] W. Hartmann, *Ber.*, **106**(4), 1076—1082(1973).
- [5] J. Daub. V. Trautz and U. Erhardt, *Tetrahedron Letters*, 1973, 447.

435 科奇 (Kochi) 羧酸脱羧氯化作用^[1—3]

羧酸用四乙酸铅和氯化锂处理,发生脱羧氯化作用得到氯代烷.



这个反应提出了游离基反应历程^[2]. 三级和二级脂肪族羧酸最容易反应,而一级脂肪族羧酸较差. 芳香族羧酸脱羧氯化作用的产率低. 脂环和杂环羧酸亦能发生此反应^[4],例如:



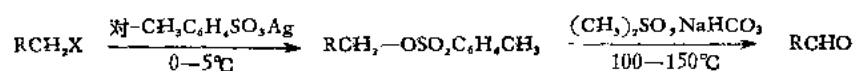
脂环羧酸形成顺-和反-异构体的混合物。副反应是由 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 形成氯甲烷。用 LiBr 或 LiI 代替 LiCl 则得到相应的卤代烷类。近年有人研究了 this 反应的立体选择性^[3]。

参 考 文 献

- [1] J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **30**, 3265 (1965).
 [2] J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2500 (1965).
 [3] B. Frydman, *J. Org. Chem.*, **33**, 3762 (1968).
 [4] H. Christol, D. Moërs, Y. Pietrasanta, *Bull. Soc. Chim., France*, **1969**, 962.
 [5] R. D. Stolow, Th. W. Giants, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3536 (1971).

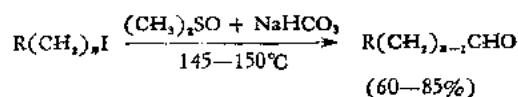
436 科恩布卢姆 (Kornblum) 醛合成^[1]

一级卤代烷用对甲苯磺酸银处理得到对甲苯磺酸酯，再用二甲亚砷氧化得到醛类。



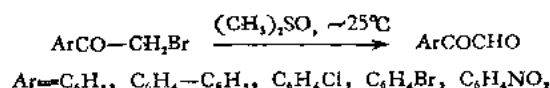
$\text{R}=\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n, \text{CH}_3, \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3, \text{对-C}_6\text{H}_4\text{-Br}, \text{对-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3, \text{对-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$

碘代烷可直接用二甲亚砷氧化得到醛类^[2]。

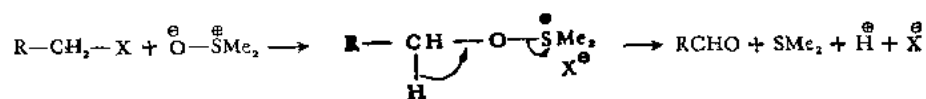


$\text{R}=\text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{CH}; n=5, 6, 7, 11$

由对位取代溴甲基芳香酮形成相应的芳基 α -二羰基化合物。



这个氧化反应历程可视为首先发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代作用，然后再消除一个质子和二甲硫醚而得到醛^[2]。

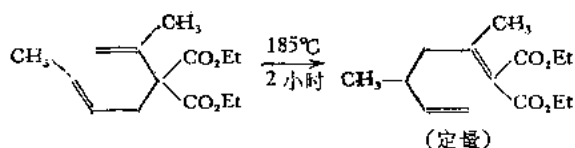


参 考 文 献

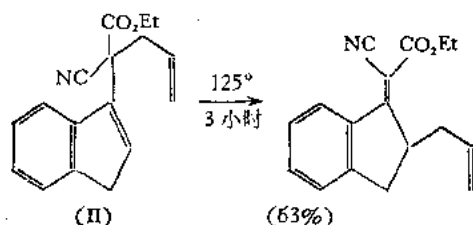
- [1] N. Kornblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 6562 (1957); **81**, 4113 (1959).
 [2] A. P. Jolmsor, A. Pelter, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 520.

437 科普 (Cope) 重排

1,5-二烯当受热时发生类似于克莱森 (Claisen) O-烯丙基重排为 C-烯丙基的重排反应应称为科普 (Cope) 重排^[1-3]，这个反应 30 多年来引起人们广泛的注意。1,5-二烯在 150—200°C 单独加热短时间就容易发生重排，并且产率非常好。例如丙二酸乙酯衍生物 (I) 的重排反应：

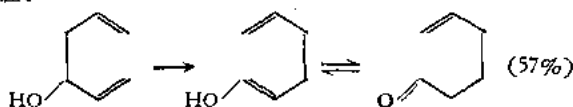


乙烯基烯丙基丙二酸的衍生物的乙烯双键可为茚衍生物分子 (II) 中环的一部分:



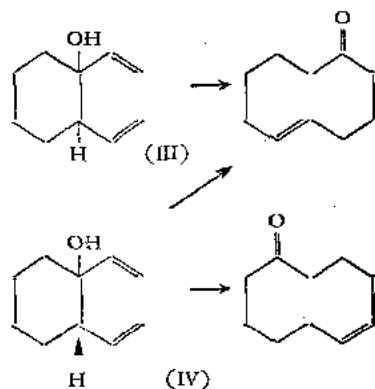
但当乙烯基为苯和萘环的一部分时,则不能发生此种重排反应。

这个重排反应很明显地为可逆反应,但 3-羟基 1,5-二烯的重排反应是不可逆的,因为产物异构化为酮或醛:

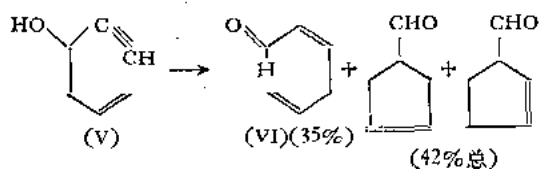


这个反应称为氧-科普 (oxy-Cope) 重排^[4,5],是制备 δ, ϵ -不饱和羰基化合物的有用方法。

有人研究了顺式和反式 1,2-二乙烯基环己醇的加热重排反应^[6],发现反式 1,2-二乙烯基环己醇 (III) 在溶液中于 220°C 加热重排为单一的产物反式环癸烯-5-酮-1,产率好。而顺式异构体 (IV) 在同样条件下得到反式和顺式环癸烯-5-酮-1 的混合物(产率 50%,反:顺为 3:2)。

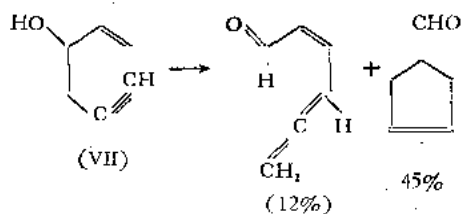


当用叁键代替烯丙基乙烯基甲醇的双键时,例如己烯-5-炔-1醇-3 (V) 在 370°C 热解时得到科普重排产物 (VI),同时还得到两个环状化合物^[7]。

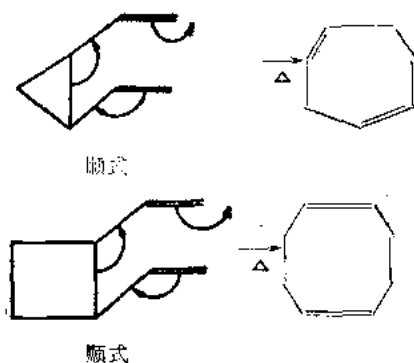


而炔丙基乙烯基甲醇 (VII) 在同样条件下热解时,得到 12% 产率的科普重排产品^[8],而

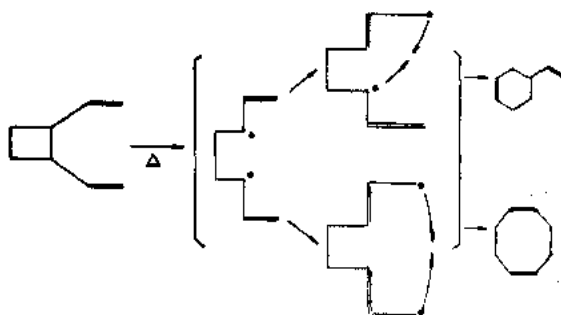
主要产物为环戊烯-3-醛-1.



当环丙烷和环丁烷上连有两个乙烯基时，经科普重排为大环化合物 1,4-环庚二烯和



1,5-环辛二烯。而反式-二乙烯基环丁烷经科普重排的主要产物为 4-乙烯基环己烯同时也生成 1,5-环辛二烯。



这个反应为双游离基历程^[9]。

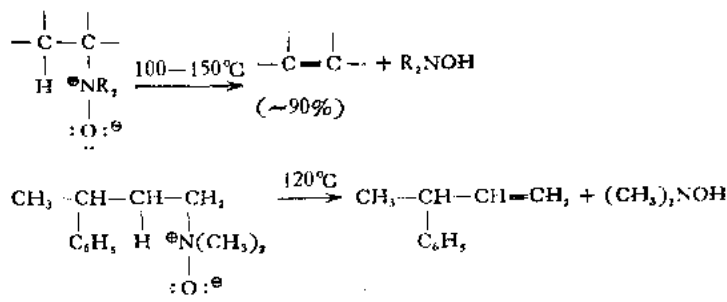
而通常的科普重排反应历程为简单的六中心过程，和克莱森 O-烯丙基重排为 C-烯丙基的反应历程相似。

参 考 文 献

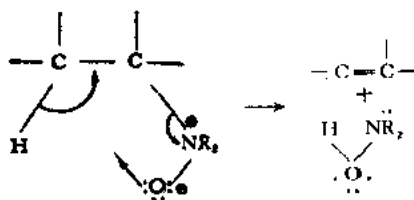
- [1] E. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **2**, 1—11(1963).
- [2] W. Von E. Doering, W. R. Roth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 115—122(1963).
- [3] S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. Reactions*, **22**, 1—252(1975).
- [4] J. A. Berson, M. Jones Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5017, 5019(1964).
- [5] A. Viola, L. A. Levasseur, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1150(1965).
- [6] E. N. Marvell, W. Whalley, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 509.
- [7] A. Viola, J. H. MacMillan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2404(1970).
- [8] A. Viola, J. H. MacMillan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6141(1968).
- [9] G. S. Hammond, C. D. De Boer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2620(1965).

438 科普 (Cope) 氧化胺裂解^[1-6]

氧化胺裂解得到烯烃, 这个反应在低温进行, 产率好. 例如在干燥二甲亚砜或四氢呋喃中这个反应可在室温发生^[1]. 由于反应条件温和, 所以烯类一般不发生重排. 这个反应可用来制备许多烯类. 在反应过程中邻近的碳原子保持构型, 例如光学活性的1-(N, N-二甲氨基)-3-苯基丁烷的氧化胺在120°C加热得到光学活性的3-苯基丁烯-1, 产率接近定量.



科普氧化胺裂解为五员环消除历程:

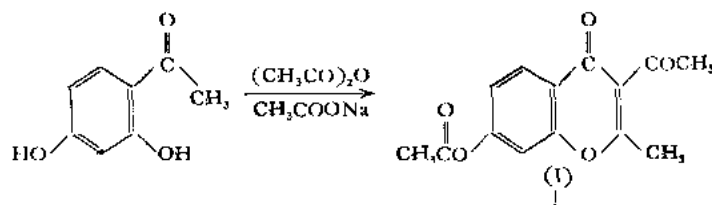


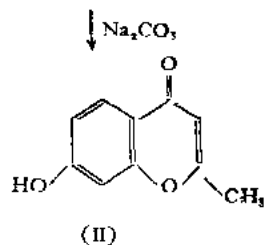
参 考 文 献

- [1] A. C. Cope, T. T. Foster, P. H. Towle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3929(1949).
- [2] A. C. Cope, R. A. Pike, C. F. Spencer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3212(1953).
- [3] D. J. Cram, M. R. V. Sahyun, G. R. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1734(1962).
- [4] D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2137(1952).
- [5] D. J. Cram, J. E. McCarty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5740(1954).
- [6] D. J. Cram, in M. S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, p. 310, 1956.

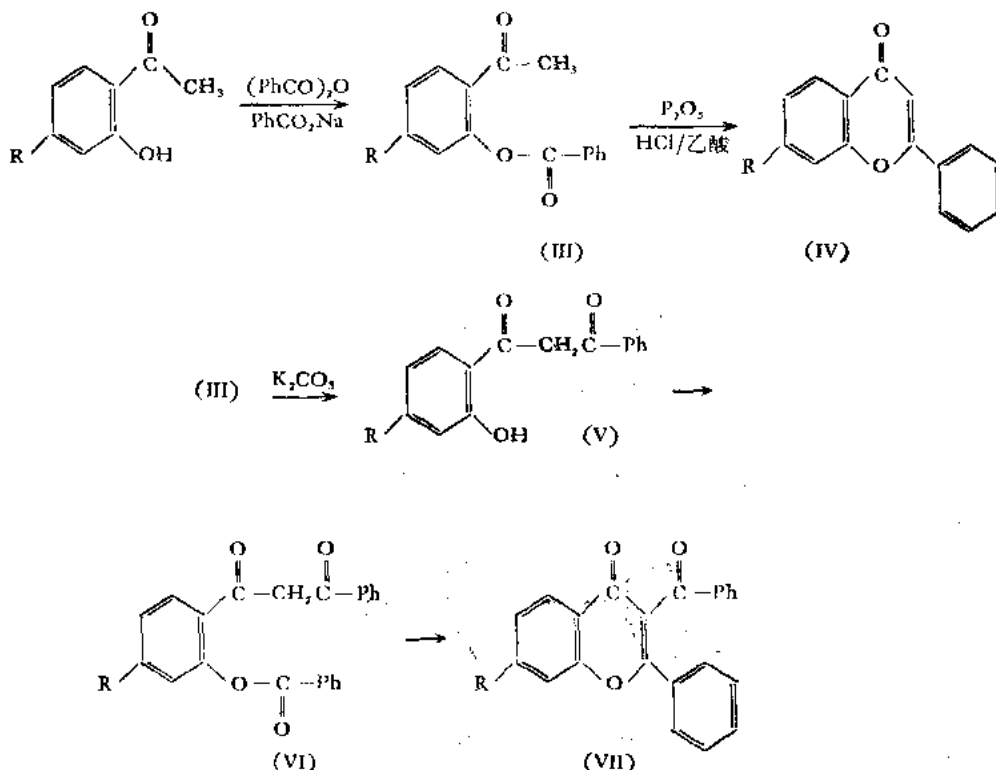
439 科斯坦基-罗宾森 (Kostanecki-Robinson) 色酮合成^[1,4-6]

邻羟基芳香酮及脂肪酸酐和相应的羧酸钠盐共热生成2-烷基色酮^[2], 例如2,4-二羟基-苯乙酮和乙酸酐及乙酸钠共热得到3-乙酰基-7-乙酰氧基-2-甲基色酮(I), 用碱水解除去酰基得到2-甲基-7-羟基色酮(II).



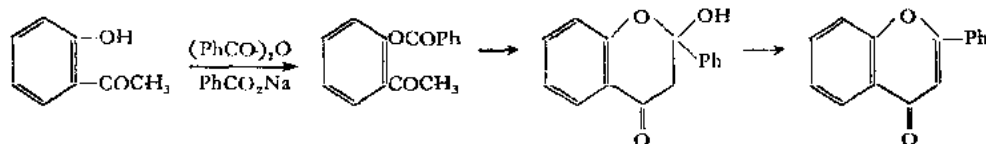


如果用芳香族羧酸酐和其钠盐与邻羟基芳香酮作用则得到 2-苯基苯并对氧杂芑酮 (黄酮)^[1]。



反应的第一步可能为酚羟基的乙酰基化作用，生成化合物 (III)，它或立即环化得到色酮(黄酮) (IV)；(III) 或重排为邻羟基苯甲酰基苯乙酮 (V)，(V) 酰基化得到酯 (VI)，(VI) 环化生成黄酮 (VII)。

反应历程还不清楚可能如下所示：



芳香族羧酸酐及其钠盐和邻羟基芳香酮的反应亦称为阿伦-罗宾森 (Allan-Robinson) 黄酮缩合作用。

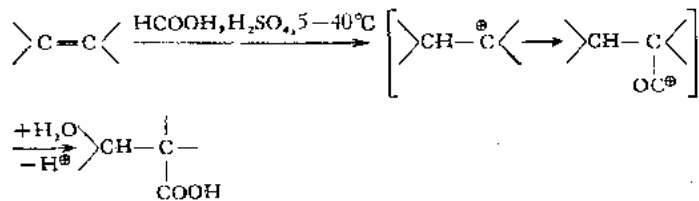
参 考 文 献

[1] S. M. Sethua, N. M. Shah, *Chem. Rev.*, **36**, 8(1945).

- [2] Von Kostanecki, S. et al., *Ber.*, **34**, 102, 2942(1901).
 [3] J. Allan, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **125**, 2192(1924); **1926**, 2334.
 [4] C. R. Hauser, F. W. Swamer and J. T. Adams, *Org. Reactions*, **8**, 90, 91, 128(1954).
 [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **2**, 176, 234(1951).
 [6] D. N. Shah, N. M. Shah, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1699(1955).

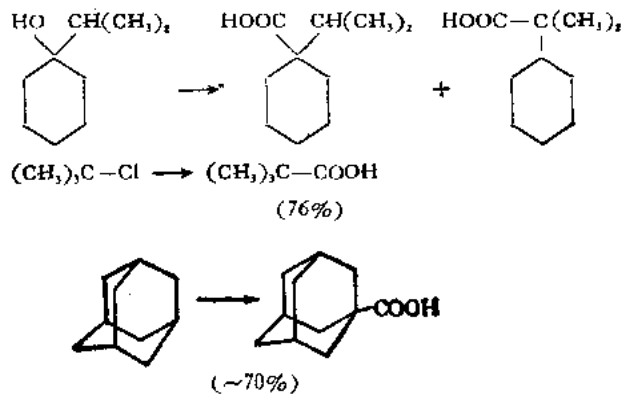
440 科赫-哈夫 (Koch-Haff) 羧基化作用^[1-5]

烯类用甲酸及浓硫酸的混合物处理,则烯类发生羧基化作用得到三级羧酸。

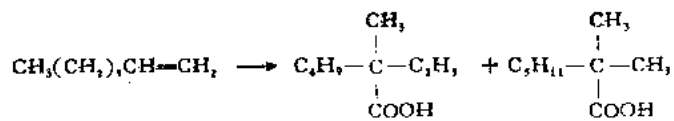


这个反应经过形成碳正离子阶段,羧酸的产率决定于碳正离子的稳定性。

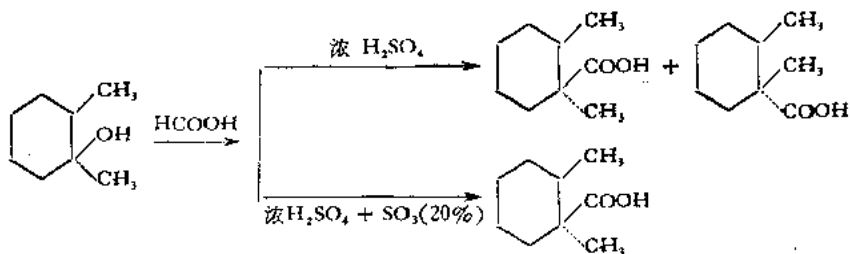
醇类^[5],氯代烷,醚和第三级碳原子含有氢的烃类等亦能发生此反应,例如:



这个反应常常伴随着碳骨架的重排,例如:



这个反应不是立体专一性的,生成哪种异构体或其混合物决定于反应条件。



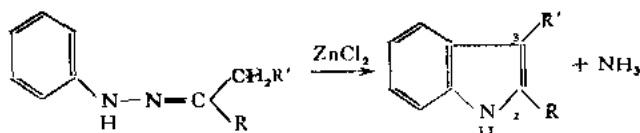
参 考 文 献

- [1] H. Koch, W. Haaf, *Ann.*, **618**, 251(1958).

- [2] H. Christol, G. Solladie, *Bull. Soc. Chim., France*, 1966, 3193.
 [3] J. A. Peters, H. Bekkum, *Rec. Trav. Chim.*, 90, 65(1971).
 [4] D. R. Kell, F. J. McQuillin, *J. Chem., Soc., Perkin Trans., Pt. 1*, 1972, 2096.
 [5] S. A. Godleski, *Chem. Ber.*, 107(4), 1257—1264(1974).

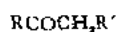
441 费希尔 (Fischer) 吡啶合成^[1-5]

醛或酮的苯胺和氯化锌(催化剂)共热时,则失去一分子氨而得到吡啶,这个反应称为费希尔吡啶合成。这是合成吡啶衍生物的很重要方法。



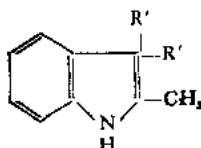
其它金属卤化物,质子酸及刘易斯酸等亦可用作催化剂。

为了得到吡啶,醛和酮必须具备下列结构:

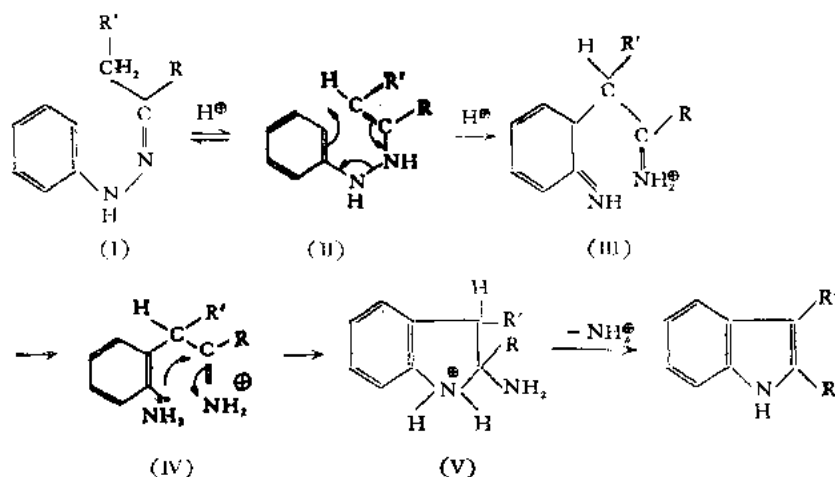


R — 烷基,芳香基或氢

当羰基化合物的结构为 $\text{CH}_3\text{COCHR}'_2$ ($\text{R}' \neq \text{H}$) 时,则得到下列产物:



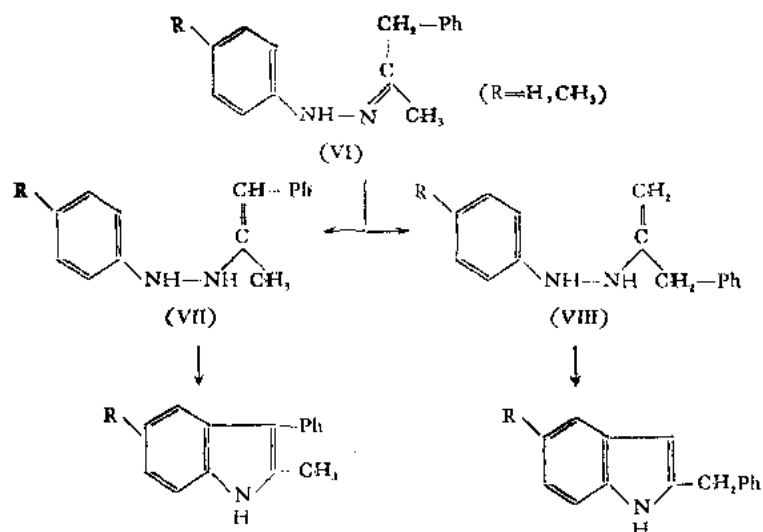
这个反应历程如下:



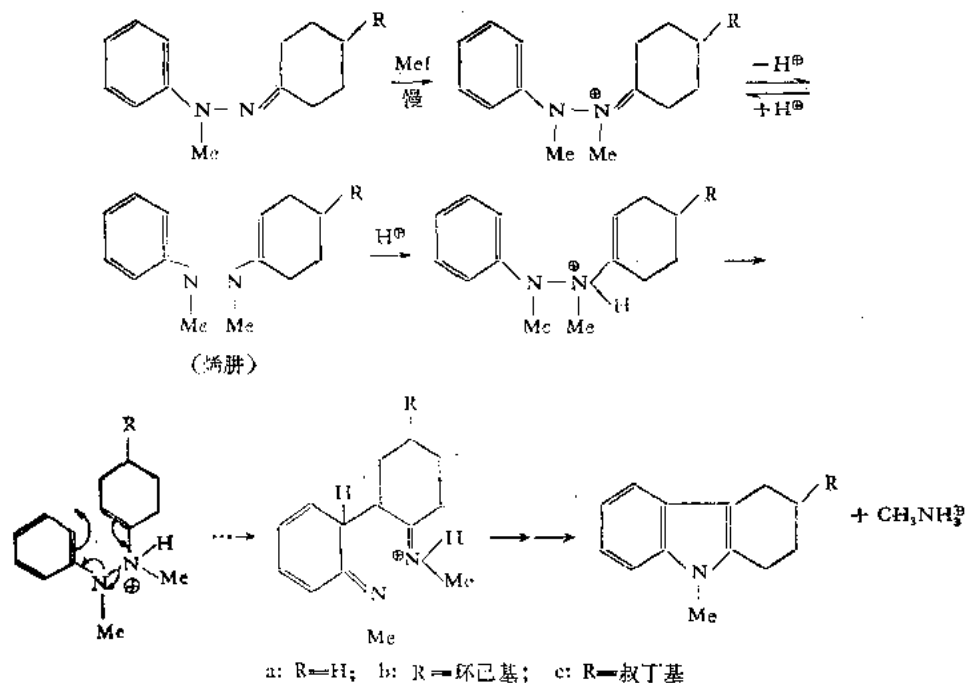
利用示踪原子¹⁵N实验表明远离苯环的氮原子以氨的形式消除^[2]。

催化剂的作用看来是加速了由 (I) 到 (II) 的转变。这个反应在没有催化剂存在条件下亦能发生。

苯胺 (VI) 在催化剂作用下转变为互变异构体,当用氯化锌时形成 (VII), 当用三氟化硼及氯化氢时(在乙酸中)则形成 (VIII)^[6]。



N-甲基苯胺用碘甲烷处理能转变为吲哚，并离析了中间产物烯胺。烯胺的N'-质子化作用有利于闭环作用^[8]。



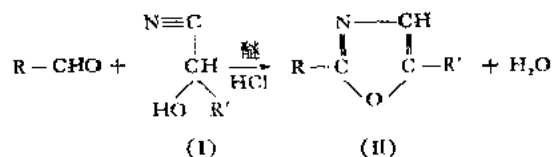
关于费希尔吲哚环化反应的方向问题，最近有综述文章^[7]。

参 考 文 献

- [1] B. Robinson, *Chem. Rev.*, **63**, 373—401(1963).
- [2] K. Clusius, H. R. Weissner, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 400(1952).
- [3] E. Fischer, *F. Jourdan, Ber.*, **16**, 2241(1883).
- [4] E. Fischer, O. Hess, *Ber.*, **17**, 559(1884).
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **3**, 8. 14(1952).
- [6] N. P. Вuu-Hoi, P. Jacquignon, O. Perin-Roussel. *Bull. Soc. Chim., France* **32**, 2894(1965).
- [7] И. И. Грандберг, В. И. Сорокин, *Усп. химии*, **43**, 266—293 (1974).
- [8] H. Posvic, et al., *J. Org. Chem.*, **39**, 2575(1974).

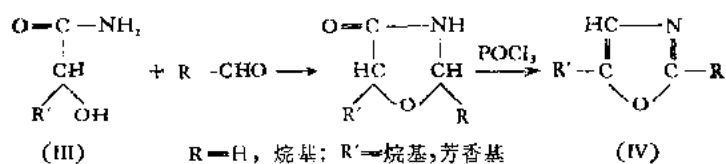
442 费希尔 (Fischer) 1, 3-氧氮杂茂 [噁唑 (Oxazole)] 合成^[1-4]

芳香醛和醛偕醇腈 (I) 等克分子溶于无水醚中, 通入干燥的氯化氢, 则得到 1, 3-氧氮杂茂 (II).



这个反应条件仅适用于芳香族化合物, 总是得到 2, 5-二芳基-1, 3-氧氮杂茂.

如果醛类和 α -羟基酰胺 (III) 缩合, 亦能得到一些脂肪族取代基的 1, 3-氧氮杂茂 (IV).

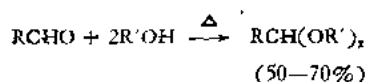


参 考 文 献

- [1] E. Fischer, *Ber.*, **29**, 205(1896).
 [2] R. H. Wiley, *Chem. Rev.*, **37**, 410(1945).
 [3] J. W. Cornforth, in *Elderfield*, **5**, 309(1957).
 [4] J. W. Cornforth and R. H. Cornforth, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1028.

443 费希尔 (Fischer) 缩醛的合成^[1,2]

醛类在氯化氢的催化作用下与醇类缩合得到缩醛. 缩醛为不稳定的 1, 1-二醇类的二醚, 缩醛与原来的 1, 1-二醇不同为稳定化合物. 缩醛对碱稳定, 但用酸处理则又转变为醛.



$\text{R}=\text{H}$, 烷基 C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ -对 $\text{R}'=\text{CH}_3$, C_2H_5 ,

亦可用 NiCl_2 , ZnCl_2 , CaCl_2 ^[3] 及 FeCl_3 ^[1] 代替氯化氢作催化剂.

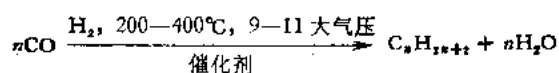
缩醛可用来保护醛基以防止醛基在碱性氧化剂中被氧化.

参 考 文 献

- [1] E. Fischer, G. Giebe, *Ber.*, **30**, 3058(1897).
 [2] B. Helfenich, F. A. Fries, *Ber.*, **58**, 1246(1925).
 [3] E. W. Adams, H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1358(1925).

444 费希尔-特罗普斯 (Fischer-Tropsch) 液体燃料合成^[1-4]

一氧化碳在加压条件下进行催化氢化作用形成烃类的混合物.



这个反应所用的催化剂为 Co-Th-Mg, Ni, Ru 等。

这个反应为强烈放热反应。一氧化碳和氢的混合物要经过纯化除去含硫, 含氮的杂质以及芳香化合物。生成的烷类(主要为直链)含有少量烯类。

当这个反应采用铁催化剂时, 则最终形成烯类(60—70%), 这些烯类一般具有一个侧链。



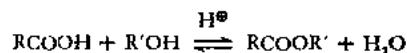
这个反应在工业上用来生产代替汽油的合成液体燃料。

参 考 文 献

- [1] F. Fischer, H. Tropsch. *Brennstoff-Chem.*, 4, 193(1923); 13, 62(1932); 16, 1(1935).
- [2] H. Kölbl, F. Engelhardt, *Angew. Chem.*, 64, 54(1952).
- [3] Я. Т. Эйдыс, *Усп. химии*, 8, 824 (1967).
- [4] M. E. Dry, T. Schingies, L. J. Boshoff, *J. Catalysis*, 25, 99(1972).

445 费希尔-斯派尔 (Fischer-Speier) 酯化作用^[1,4]

羧酸和醇类在无机酸存在下作用得到酯类。



这个酯化反应为可逆反应, 为了让平衡反应向右进行: (1)可加入一种过量反应物质, 例如加入过量醇类; (2)或借蒸馏除去反应中形成的酯或水; (3)用分子筛^[2]或脱水剂将形成的水除去。例如当 R' 为甲基时, 通常是加入过量甲醇使平衡反应向右进行, 当 R' 为乙基时, 可借蒸馏将水除去^[3]。最常用的催化剂为 H₂SO₄ 和 TsOH, 有些活泼酸类如甲酸不需要催化剂。除了甲基、乙基以外, R' 可为其它一级或二级烷基, 但三级醇一般发生消除作用。

各种不同脂肪族和芳香族羧酸都能发生此反应。

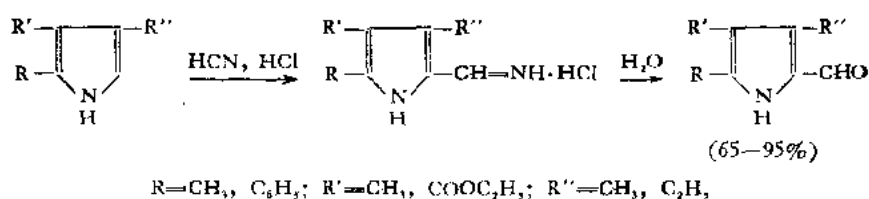
反应中心附近的取代基的空间效应对酯化反应速度有显著的影响, 例如苯甲酸的羧基的两个邻位都有取代基时, 则酯化困难, 而邻, 邻'-二, 取代的苯乙酸则容易酯化, 由这两个反应可看出邻位取代基的空间效应。

参 考 文 献

- [1] E. Fischer, A. Speier, *Ber.*, 28, 3252(1895).
- [2] H. R. Harrison, W. M. Haynes, P. Arthur and E. J. Eisenbraun, *Chem. Ind. (London)*, 1968, 1568.
- [3] M. S. Newman, *An Advanced Organic Laboratory Course*, New York, pp. 8—10, 1972.
- [4] M. L. Bender, *Chem. Rev.*, 60, 53(1960).

446 费希尔-策韦克 (Fischer-Zerweck) 吡咯的甲酰基化作用^[1,2]

吡咯用氰化氢及氯化氢处理, 然后水解则在吡咯的 α-位发生甲酰基化作用。



亦可用 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 代替 HCN 。

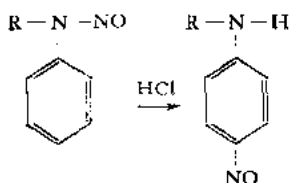
如果吡咯的 α -位被占据, 则发生 β -甲酰基化作用, 在这种反应条件下不能形成二醛类。

参 考 文 献

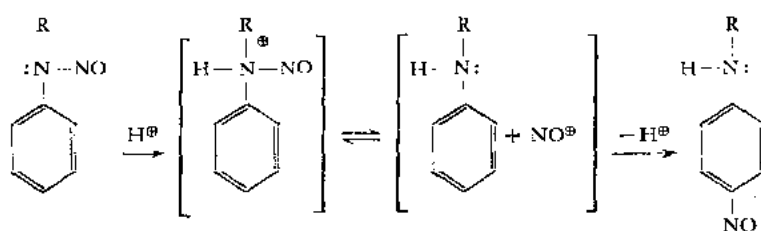
- [1] H. Fischer, W. Zerweck, *Ber.*, 56, 519(1923).
 [2] S. F. McDonald, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4184.

447 费希尔-赫普 (Fischer-Hepp) 亚硝基胺重排^[1-4]

N-烷基或芳基取代苯胺的 N-亚硝基衍生物和盐酸或氢溴酸的醇溶液共热时, 亚硝基移位到苯环的对位, 得到对亚硝基二级芳香胺, 这个反应称为费希尔-赫普亚硝基胺重排。

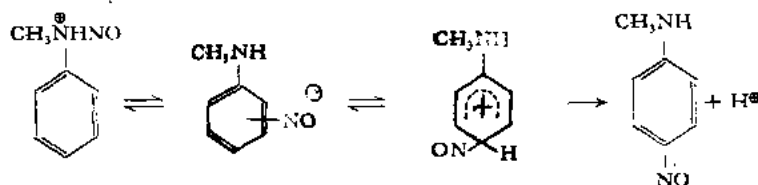


这个反应重要, 因为对亚硝基二级芳香胺不能直接由二级芳香胺的 C-亚硝基化反应来制备。这个反应的历程如下:



亚硝基以亚硝酰离子 (NO^\oplus) 分离出去, NO^\oplus 进攻苯环的对位得到对亚硝基二级芳香胺。

最近有人提出此重排反应涉及两种中间体 σ -络合物及 α -络合物的形成^[5,6]。



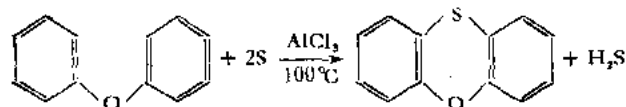
参 考 文 献

- [1] O. Fischer, E. Hepp. *Ber.*, **19**, 2991(1886); **20**, 1247, 2471(1887).
 [2] H. Heneka, in *Houben-Weyl-Müller*, **4**, II, 57(1955).
 [3] F. Müller, in *Houben-Weyl-Müller*, **11**, I, 834(1957).
 [4] J. Willenz, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1877.
 [5] T. D. B. Morgan, D. L. H. Williams and J. A. Wilson. *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.*, **II**, **1973**, 473.
 [6] D. L. H. Williams, J. A. Wilson, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.*, **II**, **1974**, 13—17.

448 费拉里奥-阿克曼 (Ferrario-Ackermann)

夹氧硫杂蒽环化作用

当二苯醚和硫粉在三氯化铝存在条件下共热时, 则两个苯核以硫桥相结合而得到夹氧硫杂蒽[吩噻啉 (Phenoxthine)], 这个反应称为费拉里奥-阿克曼夹氧硫杂蒽环化作用^[1,2].



实际操作取大约 1.3 克分子二苯醚, 1 克分子硫粉和 0.5 克分子三氯化铝共同在水浴上加热, 直到停止放出硫化氢为止, 共约需 4 小时^[1].

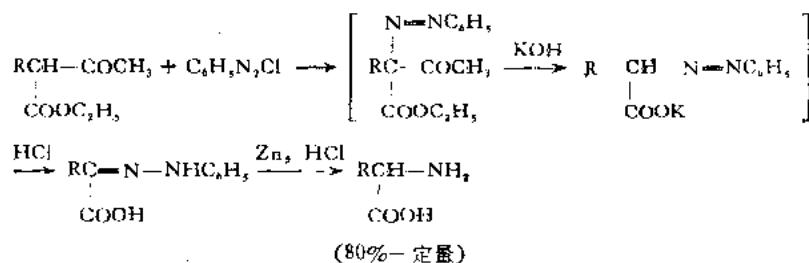
对甲苯基苯醚和硫粉及三氯化铝作用得到 3-甲基夹氧硫杂蒽和相应的 3-氯夹氧硫杂蒽.

参 考 文 献

- [1] E. Ferrario. *Bull. Soc. Chim.*, France[4], **9**, 536(1911).
 [2] F. Ackermann, Ger. Patent, 234,743; *Chem. Zentr.*, **1911**, I, 1768; *C. A.*, **5**, 2912(1911).
 [3] *Org. Syn.*, **II**, 485(1943).

449 费菲拉克托夫 (Феофилактов) α -氨基酸合成^[1]

烷基乙酰基乙酸乙酯和重氮盐作用, 得到 α -酮酸苯腈, 它用 Zn 和 HCl 还原得到 α -氨基酸.



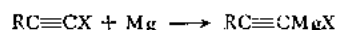
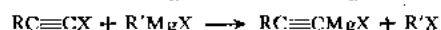
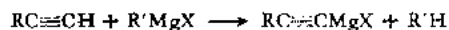
这个方法用来制备含有各种不同取代基(卤素, OH, Ar 等)的 α -氨基酸.

参 考 文 献

[1] В. В. Феофилактов, ДАН, 24,255(1939); ИЗВ. АН СССР ОХН, 1941, 521; ЖОХ, 10, 247 (1940).

450 姚次奇 (Иоцич) 利用炔镁化合物合成炔类化合物

姚次奇于1902年发现乙炔、苯乙炔、戊基乙炔和乙基镁化溴作用得到炔镁化合物,并
利用炔化物和醛、酮及二氧化碳反应^[1].

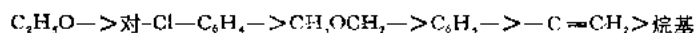


R₁R': 烷基或芳香烃基

在上述炔化物的镁衍生物的三种制法中,仅第一种有实用意义,后两种方法因 RC≡CX 不易得到,故实用意义不大.

乙炔及其一烷基衍生物和镁有机化合物反应时,反应的难易和炔烃分子中 R 取代基的结构有关,吸引电子的原子团增高≡CH 的酸性,因而有利于反应的进行;反之排斥电子的原子团降低了≡CH 的酸性,不利于反应的进行.

由实验结果得知乙氧基乙炔^[2],对氯苯乙炔和甲基丙炔醚^[3]最容易发生反应,它们与乙基镁化溴作用时放出大量的热,而苯乙炔、乙烯基乙炔和乙基镁化溴的反应仅在加热时才能完成. 这些取代基吸引电子的能力顺序为:

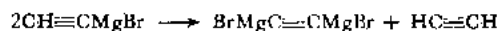
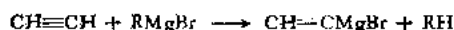


高级烷基乙炔和镁有机化合物的反应比上述化合物要缓慢些,在沸腾的二丁醚中反应才能进行.

关于镁有机化合物可采用甲基镁化碘、乙基镁化溴和乙基镁化氯或苯基镁化溴,其中以乙基镁化溴为最好,因为它和炔化物反应相当快并且产率高,在一般情况下无副反应. 另一优点是它在反应时放出气态乙烷,根据放出乙烷的数量可以判断反应的进程.

炔的溴镁和碘镁衍生物为液体,炔的氯镁衍生物一般为白色晶体. 在空气中不燃烧,撞击不爆炸,在密闭器中它们可以长期保存.

乙炔本身和烷基镁化溴反应时,随反应条件不同能生成一镁衍生物或二镁衍生物为主的混合物,

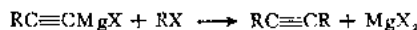
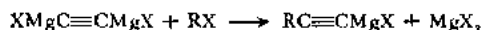
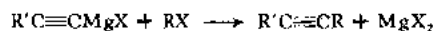


反应的第一阶段生成一溴镁乙炔,然后它发生歧化反应转变为二溴二镁乙炔和乙炔.

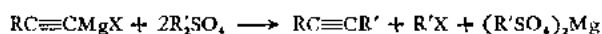
利用姚次奇反应可以合成很多种炔类化合物,今举例如下:

(1) 炔烃的合成

姚次奇试剂能和含有活泼卤素的 RX 型化合物作用生成炔烃^[4]:

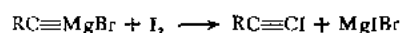


硫酸二羟基酯和姚次奇试剂作用亦生成相应的炔烃^[5].



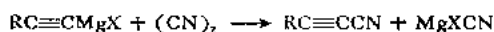
(2) 炔烃卤化物的合成

溴镁乙炔和等克分子量的溴或碘作用,得到 $\text{RC}\equiv\text{CX}$ 型的乙炔卤素衍生物^[6,7].



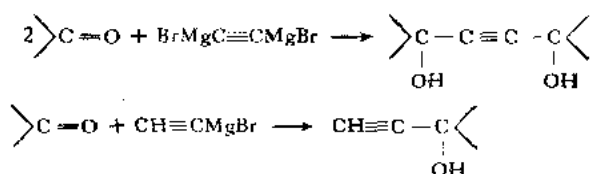
(3) 炔腈的合成

姚次奇试剂和二氰^[8]或氯氰^[9]作用得到炔腈.



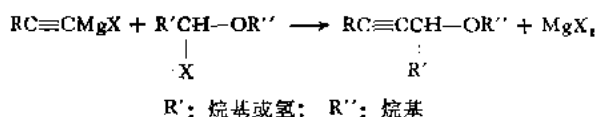
(4) 炔醇的合成

姚次奇试剂能和羰基化合物发生加成反应,水解后得到炔醇,一般产率较高^[10].



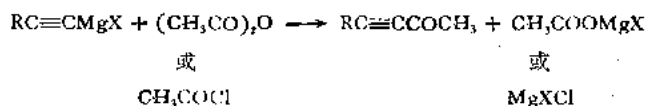
(5) 炔醚的合成

姚次奇试剂和 α -卤代醚作用得到炔醚^[11].



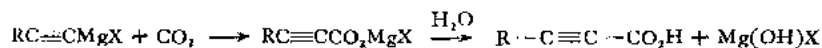
(6) 炔酮的合成

姚次奇试剂和乙酰氯^[12]或乙酸酐作用得到炔酮.



(7) 炔酸的合成

姚次奇试剂和二氧化碳作用可以合成炔酸^[13,14].



姚次奇试剂除了合成炔烃、炔烃卤化物、炔腈、炔醇、炔醚、炔酮和炔酸等化合物外,并成功地应用于复杂的天然化合物的合成,例如维生素 A 和其同类物质的合成,女性激素雌甾酚酮类似物的合成等.

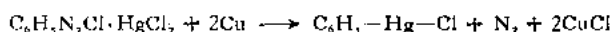
参 考 文 献

- [1] Ж. И. Юнич, *ЖРХО*, **34**, 100, 241—243 (1902).
- [2] Н. А. Преображенский, В. В. Шокина, *ЖОХ*, **15**, 65 (1945).
- [3] J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth and R. E. Dessy, *J. Org. Chem.*, **20**, 1545 (1955).
- [4] 周发歧, 国立北平研究院, 化学研究所丛刊, **1**, 127 (1934).
- [5] V. Grignard, 周发歧, *Compt. rend.*, **187**, 517 (1928).
- [6] А. Е. Фаворский, А. Н. Морев, *ЖРХО*, **50**, 571 (1920).
- [7] Ж. И. Юнич, *ЖРХО*, **35**, 1274 (1903).
- [8] V. Grignard, *Bull. Soc. Chim.*, France, **1915**, 228.

- [9] V. Grignard, *Ann. Chim.* [10], 5, 5(1926).
- [10] 有机化合物的反应及其研究方法(四), 科学出版社, 21—46 页, 1959.
- [11] Ж. И. Ющич, Б. П. Орелкин, *ЖРХО*, 42, 373 (1910).
- [12] J. W. Croeger, J. A. Nieuwland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1861(1936).
- [13] L. J. Haynes, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1946, 503.
- [14] R. A. Raphael, F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, 1950, 115, 120.

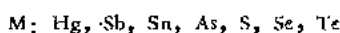
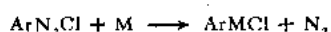
451 涅斯米扬诺夫 (Несмеянов) 金属化反应^[14,15]

卤化芳香重氮盐和卤化汞的络合物,用金属粉(Cu, Fe)处理时,分解生成卤化芳基汞^[1,2].

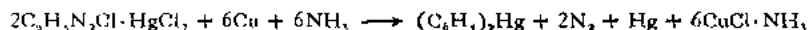


这个反应为制备芳香族汞有机化合物的方法,它亦能用于制备锡^[3]、铅^[4]、砷^[5]、铊^[6]、铋^[7,8]和铊^[9]等金属有机化合物.

用游离的金属和非金属与卤化芳香重氮盐作用也能生成金属有机化合物.



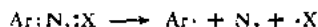
氯化芳香重氮盐与卤化汞的络合物在氨和过量的铜存在下分解形成完全取代的汞有机化合物.



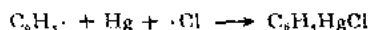
涅斯米扬诺夫反应提供了合成各种类型的汞有机化合物的广泛可能性,应用这些汞有机化合物,可以合成铟、锡、铝、铊和铅的金属有机化合物.

利用涅斯米扬诺夫方法合成芳香金属有机化合物比其它方法具有很多优点,例如原料芳香胺容易得到,操作手续简单而方便,能制备在芳香核上带有反应活性的取代基的化合物,而这些化合物一般不可能用镁或锂有机金属化合物间接制备.

涅斯米扬诺夫反应是由重氮盐的络合物分解来制备金属有机化合物,其过程为均裂过程形成游离基:



例如氯化重氮苯溶液直接作用于金属或非金属时,生成芳香族游离基^[10-12]再进一步和金属反应:



重氮盐在含氯的溶剂例如四氯化碳中分解时,形成的游离基苯基生成氯苯,同时形成游离基 $\cdot \text{CCl}_3$,相互结合生成六氯乙烷,证明生成了游离基苯基.另外重氮盐在不饱和化合物的溶剂中分解时,得到的产物不服从马可尼可夫规则^[12],这也是生成游离基的一个证明.

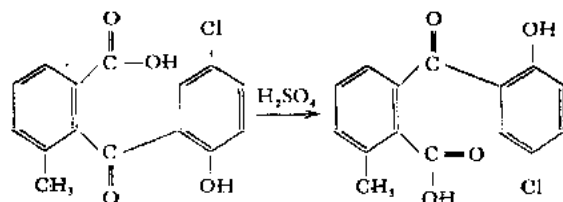
参 考 文 献

- [1] A. H. Несмеянов, *ЖРХО*, **61**, 1393 (1929); *Ber.*, **62**, 1010 (1929).
- [2] A. H. Несмеянов, *Z. anorg. allgem. chemie.*, **178**, 300 (1929).
- [3] A. H. Несмеянов, *ЖОХ*, **6**, 167 (1936); *Ber.*, **68**, 1877 (1935).
- [4] K. A. Кочешков, A. H. Несмеянов, *ЖОХ*, **6**, 172 (1936).
- [5] A. H. Несмеянов, *Усп. хим.*, **14**, 261 (1945).
- [6] K. A. Кочешков, A. H. Несмеянов, *Изв. АН. СССР ОХИ*, **1944**, 416.
- [7] T. K. Козминская, M. M. Надь, K. A. Кочешков, *ЖОХ*, **16**, 891 (1946).
- [8] T. K. Козминская, M. M. Надь, K. A. Кочешков, *ЖОХ*, **16**, 897 (1946).
- [9] A. H. Несмеянов, Л. Г. Макарова, *ДАН*, **87**, 417 (1952).
- [10] W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 113, 2007, 2014.
- [11] F. B. Makin, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 843, 1077.
- [12] W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 864, 1792, 1736, 1805.

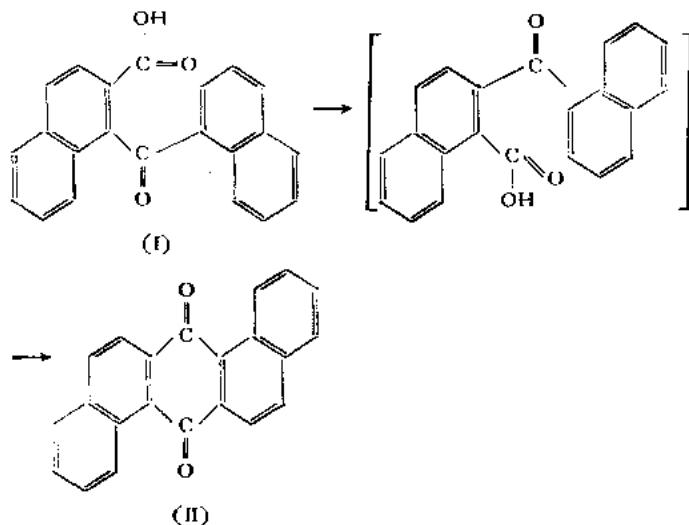
- [13] C. F. Koepsch, V. Bockelheide, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 412 (1944).
 [14] 有机化合物的反应及其研究方法(三), 科学出版社, 95—156 页, 1958.
 [15] Г. И. Темникова, Курс Теоретических основ органической Химии, Государственное Научно-Техническое издательство Химической Литературы Ленинград, Стр. 895—896, 1962.

452 海阿希 (Hayashi) 邻苯甲酰苯甲酸重排^[1-4]

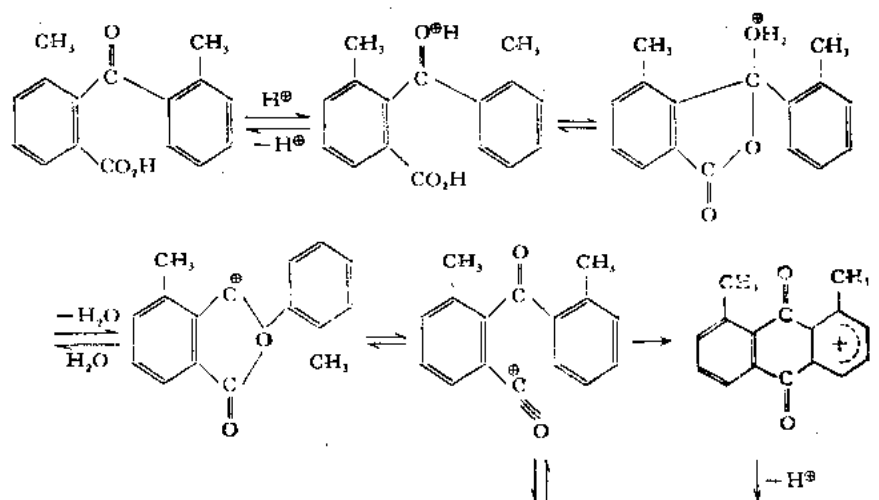
当邻苯甲酰苯甲酸用浓硫酸或五氧化二磷处理时, 则发生分子内重排, 例如:

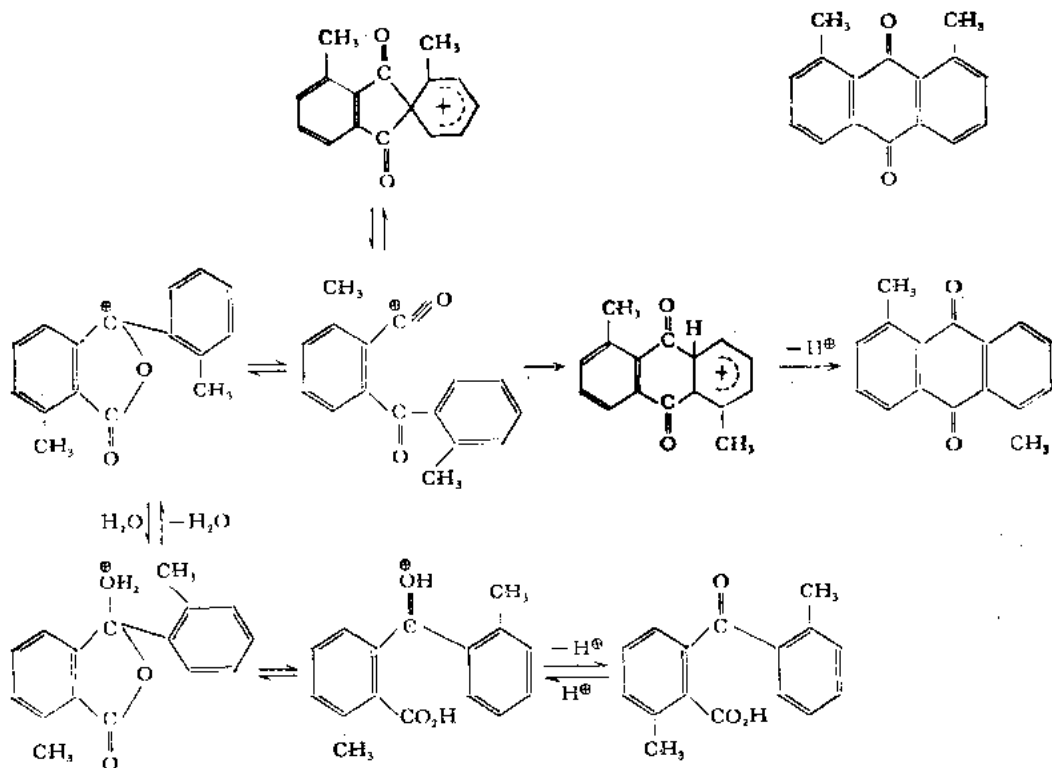


萘的同系物亦发生类似的反应, 例如 1-(α -萘酰基)-2-萘甲酸 (I) 用硫酸处理时, 不是得到预期的二苯并-[a, f]-蒽醌, 而是得到二苯并-[a, d]-蒽醌 (II).



关于海阿希重排反应历程如下^[4-6]:



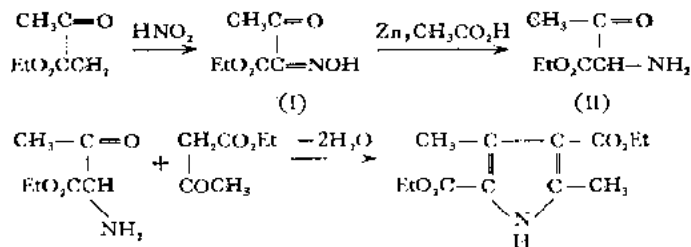


参 考 文 献

- [1] M. Hayashi, *J. Chem. Soc.*, 1927, 2516; 1930, 1513, 1520, 1524.
 [2] J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1932, 1472.
 [3] R. Goncalves, M. R. Kegelman and E. V. Brown, *J. Org. Chem.*, 17, 705(1952).
 [4] R. B. Sandin, R. Melby, R. Cranford and D. McGreer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 3817(1956).
 [5] M. S. Newman, K. G. Ihman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 3652(1958).
 [6] S. J. Cristol, M. L. Caspar, *J. Org. Chem.*, 33, 2020(1968).

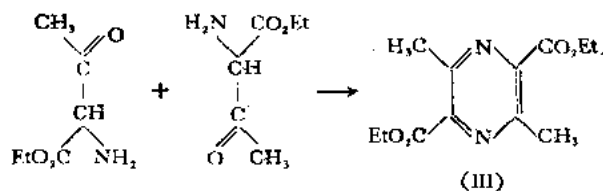
453 诺尔 (Knorr) 吡咯合成^[1-8]

这个方法是合成吡咯很一般的方法，它是用 α -氨基酮和 β -二酮或 β -酮酯缩合得到吡咯衍生物。例如 3,5-二甲基吡咯-2,4-二羧酸酯可由乙酰乙酸乙酯制备。

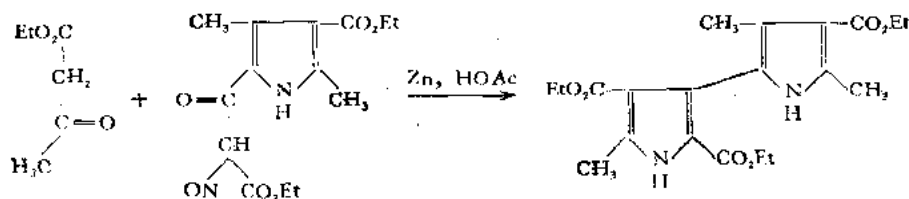


乙酰乙酸乙酯先和亚硝酸作用生成异亚硝基酮 (I)，它用 Zn 和乙酸还原为 α -氨基酮 (II)，再和另一分子乙酰乙酸乙酯缩合得到吡咯衍生物。

由于 α -氨基酮有发生自缩合的趋势，生成副产物对二氮杂苯 (III)，因而使这个反应的应用范围受到某些限制。



利用这个反应合成了 2, 3'-二吡咯, 例如由 2-亚硝基-3-氯代-3-(3, 5-二甲基-4-乙氧羰基吡咯基)-2-丙酸酯与乙酰乙酸乙酯及锌和乙酸作用, 得到 2, 3'-二吡咯的衍生物 [2-(2, 4-二乙氧羰基-5-甲基吡咯基-3)-3, 5-二甲基-4-乙氧羰基吡咯]^[8].

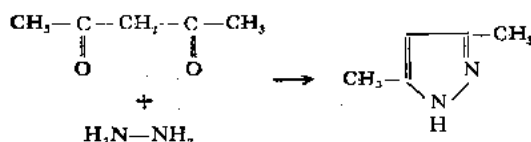


参 考 文 献

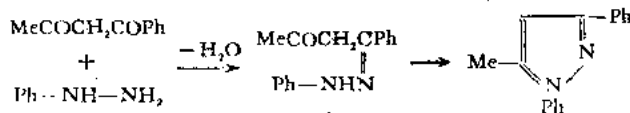
- [1] L. Knorr, *Ber.*, **17**, 1635(1884). *Ann.*, 236, 290(1886).
- [2] L. Knorr, P. Rabe, *Ber.*, **33**, 3801(1900).
- [3] L. Knorr, H. Lange, *Ber.*, **35**, 2998(1902).
- [4] A. Albert, *Heterocyclic chemistry* (London), 179(1959). Butterworths scientific Publications.
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic compounds*, **1**, 287(1950).
- [6] H. Fischer, *Org. Syn.*, **3**, 573(1955).
- [7] S. F. MacDonald, R. J. Stedman, *Canada J. Chem.*, **32**, 812(1954).
- [8] A. J. Castro, D. D. Giannin and W. F. Greenlee, *J. Org. Chem.*, **35**, 2815(1970).

454 诺尔 (Knorr) 邻二氮杂茂(吡唑)合成^[1-6]

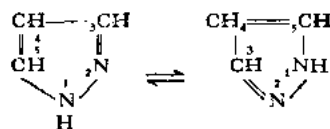
1, 3-二羰基化合物和肼作用生成邻二氮杂茂, 例如乙酰基丙酮用水合肼处理得到 3, 5-二甲基邻二氮杂茂.



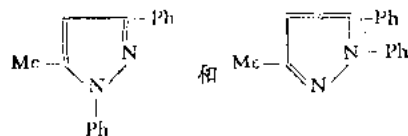
烷基和芳基取代肼, 酰肼, 氨基脲和氨基胍等亦能和 1, 3-二羰基化合物作用生成邻二氮杂茂衍生物. 例如:



不对称的取代 β -二酮没有得到结构异构的邻二氮杂茂. 只要亚氨基氢原子没有被取代, 邻二氮杂茂分子中的 3-和 5-位是相等的



当亚氨基氢被取代后,则这种平衡消失,而得到两种结构异构邻二氮杂茂。例如:

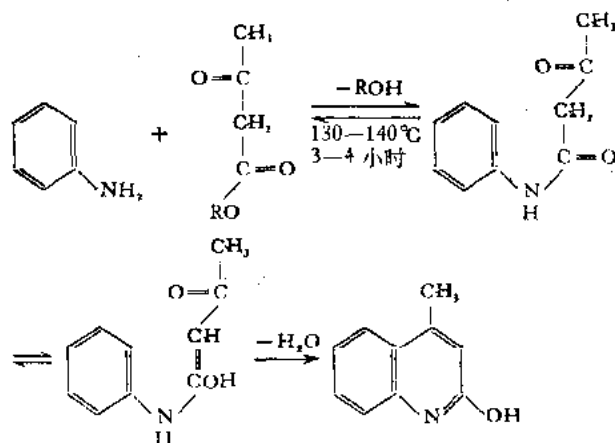


参 考 文 献

- [1] L. Knorr, Ger. Patent, 26,429. *Ber.*, 16, 2597(1883).
- [2] L. Knorr, A. Blank, *Ber.*, 18, 311(1885).
- [3] L. Knorr, *Ann.*, 238, 137(1887); 279, 232(1894).
- [4] L. Knorr, B. Oettinger, *Ann.*, 279, 247(1894).
- [5] E. H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds*, IV^a, 246(1957).
- [6] R. C. Elderfield, *Heterocyclic compounds*, 5, 46(1957).

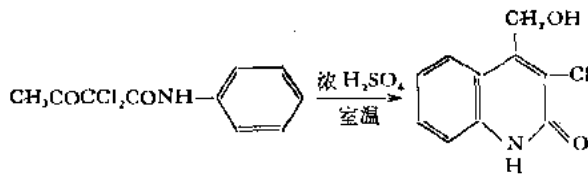
455 诺尔 (Knorr) 羟基喹啉合成^[1-3]

芳香胺和β-酮酯共热首先形成酰胺,再进一步脱水环化(在浓硫酸作用下)生成2-羟基喹啉。

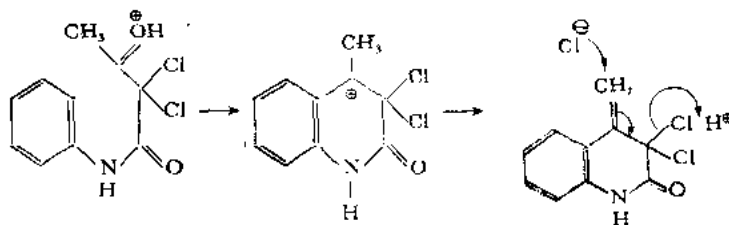


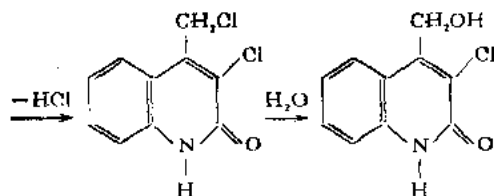
例如:乙酰基乙酰苯胺经脱水环化得到4-甲基-2-羟基喹啉(α-lepidone)。

有人用2,2-二氯乙酰基乙酰苯胺与浓硫酸在室温(大约20℃)放置放出氯化氢得到3-氯-4-羟甲基-2-羟基喹啉^[4]。



并提出可能的历程如下:



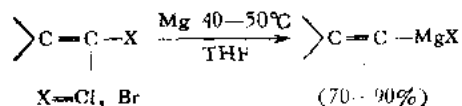


参 考 文 献

- [1] L. Knorr, *Ann.*, **236**, 69(1886); **245**, 357, 378(1888).
 [2] F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.*, **35**, 157(1944).
 [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 30(1952).
 [4] A. J. Hodgkinson, B. Staskun, *J. Org. Chem.*, **34**, 1709(1969).

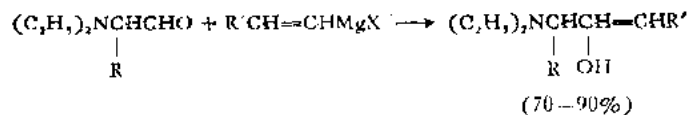
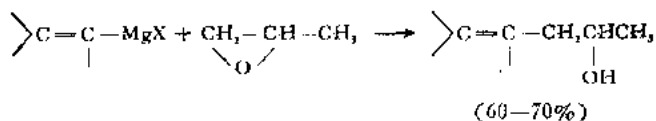
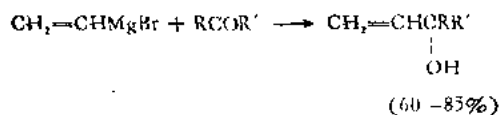
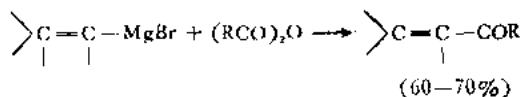
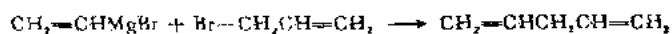
456 诺曼特 (Normant) 试剂^[1-3]

当卤乙烯在四氢呋喃中用镁处理时,得到烯基-1-镁化卤(诺曼特试剂)。



这个反应在四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃, $(C_2H_5OCH_2)_2$ 和 $(C_4H_9OCH_2)_2$ 等介质中进行。

当用 $CH_2=CHX$ 进行反应时产率可达 95—98%。诺曼特试剂广泛用于不饱和化合物的合成,例如:二烯类,不饱和酮、醇和 α -氨基醇等。



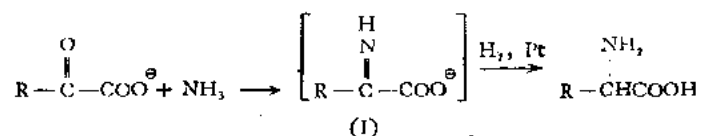
利用诺曼特试剂进行乙烯基化作用可用来合成不饱和醛,丙烯酸以及含有 Sn, Ge, Si, P, As, Sb 的不饱和元素有机化合物。

参 考 文 献

- [1] H. Normant, *Compt. rend.*, **239**, 1510 (1954).
 [2] С. Т. Иффе, *Усп. химии*, **27**, 1010 (1958).
 [3] Г. Норман, *Усп. орг. химии*, **2**, 5 (1964).

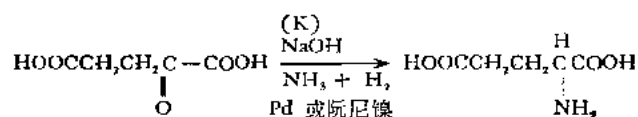
457 诺普-厄斯特林 (Knoop-Oesterlin) α -酮酸氨基化作用^[1-4]

α -酮酸在氨水中借催化氢化作用转变为 α -氨基酸, 这个反应为由 α -氧化戊二酸生物合成谷氨酸的模型. 这个反应可能经过不稳定的亚氨基羧酸盐离子 (I).



阮尼镍和铂及钯一样可用作此反应的催化剂. 由丙酮酸得到 87% 产率的 α -氨基丙酸.

α -酮基戊二酸溶解于水中, 用氢氧化钠(钾)中和, 加入氨后在加压下用氢及氢化作用催化剂还原^[5-7], 得到谷氨酸.



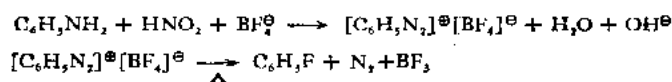
据报道产率有的高达 94%, 但平均产率 80—85%.

参 考 文 献

- [1] F. Knoop, H. Oesterlin, *Z. Physiol. Chem.*, **148**, 294(1925).
- [2] H. R. V. Arnstein, R. Bentley, *Quart. Rev. (London)*, **4**, 186(1950).
- [3] Th. Wieland, et al., in *Houben-Weyl-Müller*, **11**, II, 311, 482(1958).
- [4] C. W. Huffman, W. G. Skelly, *Chem. Rev.*, **63**, 632(1963).
- [5] G. Noyori, *Japanese Patent Publication*, 37—10766(1962).
- [6] J. Kato, et al., *C. A.*, **52**, 11909(1958).
- [7] D. E. Floyd, U. S. Patent, 2,610,212; *C. A.*, **48**, 1432(1954).

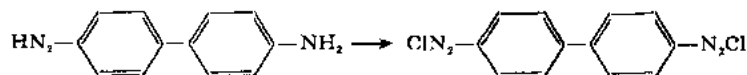
458 席曼 (Schiemann) 芳香核氟化作用^[1-3,5-7]

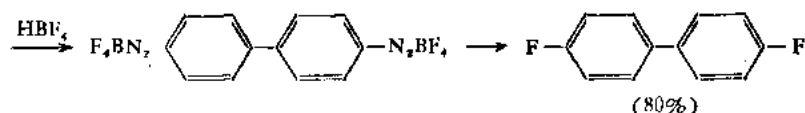
这个反应包括两步: 第一步是干燥的氟硼酸重氮盐的制备和离析; 第二步是氟硼酸重氮盐加热分解得到芳香氟化物、氮及三氟化硼.



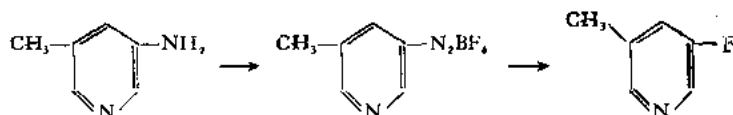
这个方法是用氟离子取代重氮基, 这个方法所以令人满意是由于氟硼酸重氮盐稳定, 能够安全地操作.

单环及多环芳香胺(萘, 菲, 葱, 联苯等)以及吡啶和喹啉等都能用这个方法进行氟化作用. 二胺类如苯二胺及联苯胺的两个氨基能都被氟取代. 例如联苯胺能转变为 4, 4'-二氟联苯^[4].





由 5-氨基-3-甲基吡啶合成了 5-氟-3-甲基吡啶。



芳香环上的取代基影响这个反应，特别是改变氟硼酸重氮盐的溶解性。例如硝基，烷氧基及氨基取代基减少芳基氟化物的产率。

这个反应如果用四氢呋喃作溶剂能得到较好的产率^[5]。

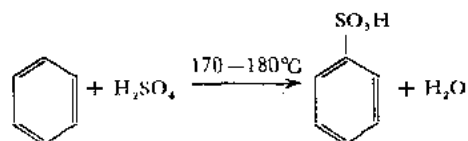
改进的席曼方法^[8]是将亚硝酸钠水溶液加入搅拌的氨基化合物(例如 2-氨基嘌呤)及 48% 氟硼酸的混合物中，在 -10°C 到 0°C 搅拌 15 分钟，然后用 50% 氢氧化钠溶液中和。但此改进方法一般只限于合成 2-氟嘌呤。后来用改进的席曼方法合成了 6-氟嘌呤^[9]。

参 考 文 献

- [1] G. Balz, G. Schiemann, *Ber.*, **60**, 1186(1927).
- [2] G. Schiemann, *Chemiker-Ztg.*, **52**, 754(1928).
- [3] A. Roe, *Org. Reactions*, **5**, 193(1940).
- [4] *Org. Syn.*, **II**, 188(1943).
- [5] T. L. Fletcher, M. J. Namkung, *Chem. and Ind.*, **1961**, 179.
- [6] H. Susechitsky, *Advances in Fluorine Chemistry*, **4**, Butterworth, Washington(1965).
- [7] A. E. Pavlath, A. J. Leffler, *Aromatic Fluorine Compounds*, New York, **1965**.
- [8] J. A. Montgomery, K. Hewson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4559(1957).
- [9] J. A. Montgomery, K. Hewson, *J. Org. Chem.*, **34**, 1396(1969).

459 泰尔 (Tyrrer) 苯的磺化作用^[1,2]

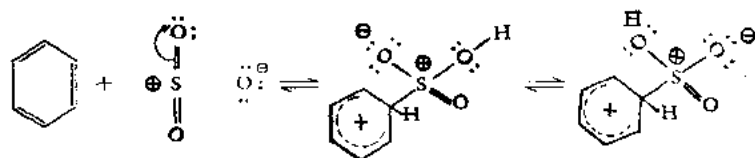
苯与硫酸在 170—180°C 进行磺化反应，在反应过程中将苯蒸气通过反应器，以便把反应生成的水和苯共沸蒸出，产率约为 95%，大约有 2% 左右的副产物二苯砜形成。

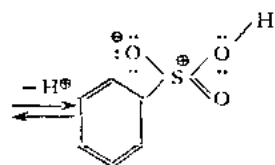


这个方法是工业生产苯磺酸的方法。

芳香烃的磺化试剂除了浓硫酸外亦可用发烟硫酸，SO₃ 及 ClSO₃OH 等其它试剂，SO₃ 与苯反应比硫酸快的多，几乎是瞬间的。

芳香烃的磺化反应为亲电取代反应历程，SO₃ 是进攻试剂。





以下的事实证明 SO_3 为进攻试剂:

(1) 可逆反应的研究^[3]表明脱磺化的真正产物为 ArSO_2O^- 而不是酸本身, 根据微观可逆性原理*, SO_3 必定是进攻试剂而不是 SO_3H^- .

(2) 在 D_2SO_4 中 DSO_3^- 比 HSO_3^- 在 H_2SO_4 中要更多, 因此如果 HSO_3^- 是磺化作用的真正进攻试剂, 则磺化反应在 D_2SO_4 中应该更快, 但事实上较慢^[4].

(3) SO_3 的反应速度比 H_2SO_4 大的多, 事实上反应速度和 SO_3 浓度成正比(从 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 到 $\text{SO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ 的很广泛的组成范围内^[4].)

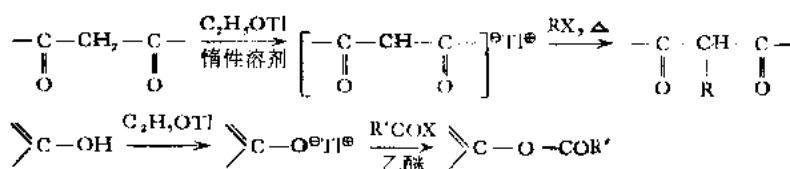
这个反应历程不象硝化及卤化作用那样肯定.

参 考 文 献

- [1] D. Tyrer, U. S. Patent, 1,210,725 (1917); *C. A.*, 11, 689 (1917).
 [2] C. M. Suter, A. W. Weston, *Org. Reactions*, 3, 143 (1946).
 [3] V. Gold, D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1635.
 [4] J. C. D. Brand, A. W. P. Jarvie and W. C. Horning, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3844.

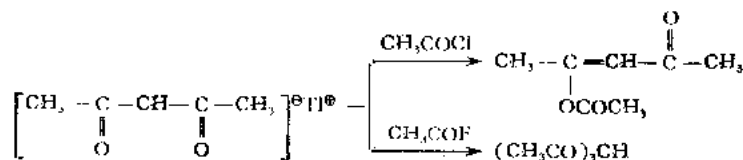
460 泰勒-麦克基利普 (Taylor-Mckillop) 烷基化(或酰基化)作用^[1,2]

β -二羰基化合物的烷基化作用和酰基化作用, 羧酸和酚类的酰基化作用, 可利用它们的铯盐和卤代烷或酰卤作用来完成.



R—烷基; R'—烷基, 芳基

烷基化作用的产物通常得到定量产率. β -二羰基化合物的烷基化作用总是得到 C-烷基衍生物. 碘代烷的反应最容易进行. β -二羰基化合物的酰基化作用随反应条件不同而得到 O-或 C-衍生物. 例如:

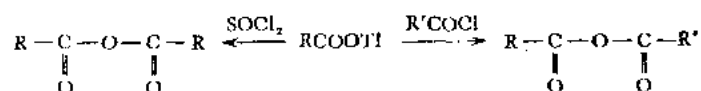


微观可逆性原理

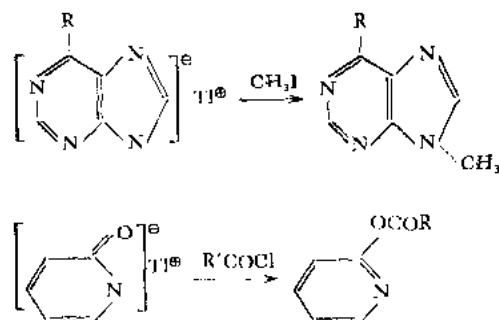
一个基元反应的逆反应也必是基元反应, 而且正逆反应一定沿着同一条反应途径相间进行, 即对应着同一个活化态, 爬越同一座能垒. 这个原理的实质为能量最低原理, 在化学动力学中被认为是必然成立的, 不用证明.

正逆反应(在相同的条件下)必具有相同的反应历程, 例如某一可逆反应由 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 经过中间体 C, 则 C 一定是逆反应由 $\text{B} \rightarrow \text{A}$ 的中间体. 这一原理称为微观可逆性原理.

酚类和酰卤或芳基磺酰卤作用时，酚类发生酰基化作用形成相应的酯类。由羧酸可以得到混合或对称酸酐。



这个反应亦能用于杂环化合物。嘌呤的烷基化作用总是发生在 9-位；内酰胺的烷基化作用发生在氮原子上，而当其进行酰基化作用时，则形成 O-酰基衍生物。

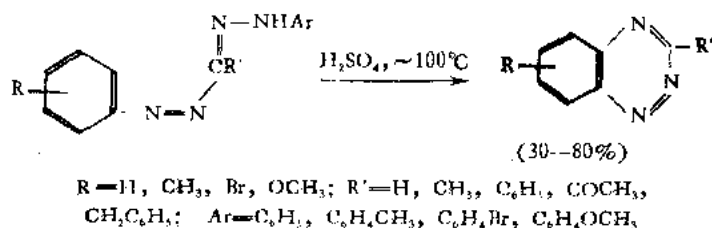


参 考 文 献

- [1] E. C. Taylor, A. McKillop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2421, 2422 (1968).
 [2] E. C. Taylor, A. McKillop, *J. Org. Chem.*, **35**, 1672 (1970).

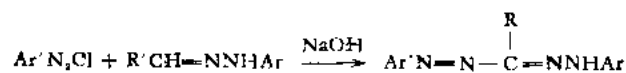
461 班伯格 (Bamberger) 三嗪合成^[1-3]

1, 5-二芳基甲腈 (1, 5-diarylformazane) 用酸处理则发生环化作用而形成苯并-1, 2, 4-三嗪。



当 R 为对-OCH₃ 时环化作用的产率低，当 R' 为 C₆H₅ 时环化作用容易发生，副反应形成二氮蒽(吩嗪)。

1, 5-二芳基甲腈是由相应的重氮盐和苯腈得到。

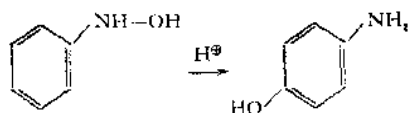


参 考 文 献

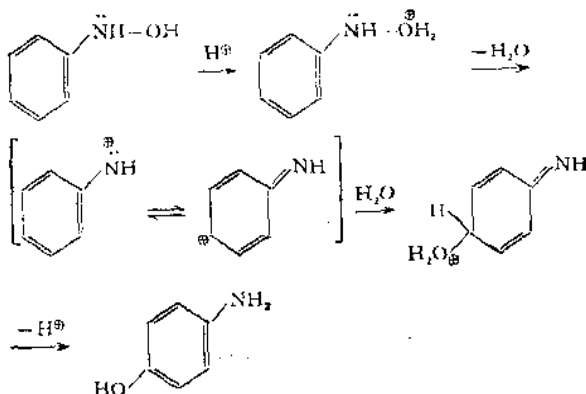
- [1] E. Bamberger, E. Wheelwright, *Ber.*, **25**, 3201 (1892).
 [2] E. Bamberger, R. Padova and E. Ormerod, *Ann.*, **446**, 260 (1925).
 [3] R. A. Abramovitch, K. Schoffeld, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2326.

462 班伯格 (Bamberger) 芳基羟胺重排为对氨基酚^[1-4]

芳基羟胺用酸处理则重排为氨基酚, 这个反应为分子间的重排反应。



其反应历程如下:



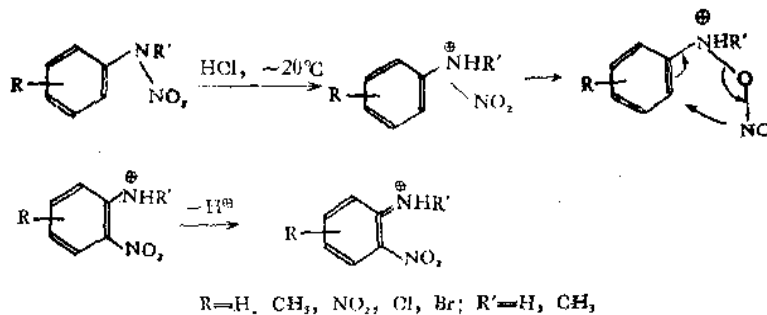
如果有不同的亲核试剂存在, 则形成不同的产物。例如在水溶液中生成对氨基酚, 在甲醇或乙醇中则得到邻及对氨基酚的甲醚或乙醚。当用盐酸作催化剂时, 得到邻及对氯苯胺。这些事实都说明这个反应为亲核反应历程。

参 考 文 献

- [1] E. Bamberger, *Ber.*, **27**, 1347, 1548(1894); *Ann.*, **424**, 233, 297(1921); **441**, 297(1925).
- [2] E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Quart. Rev. (London)*, **6**, 45(1952).
- [3] Y. Yukawa, *J. Chem. Soc., Japan*, **71**, 603(1950).
- [4] H. E. Heller, E. D. Hughes and C. K. Ingold, *Nature*, **168**, 909(1951).

463 班伯格 (Bamberger) 芳基硝基胺类重排为硝基苯胺^[1,2]

芳基硝基胺类用酸处理则重排为邻硝基苯胺。



酸可用 H₂SO₄, HCOOH, CH₃COOH, C₆H₅SO₃H 及 HCl, 反应可在水, 乙醇, 乙酸和

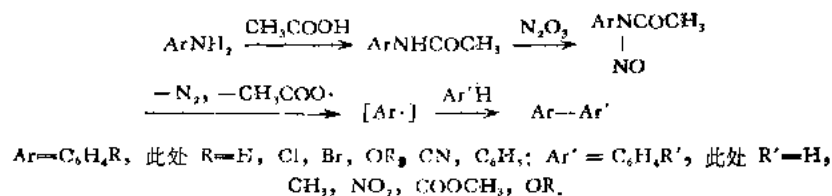
乙醚中进行。这个反应在得到邻硝基苯胺的同时形成小量的对位异构体。

参 考 文 献

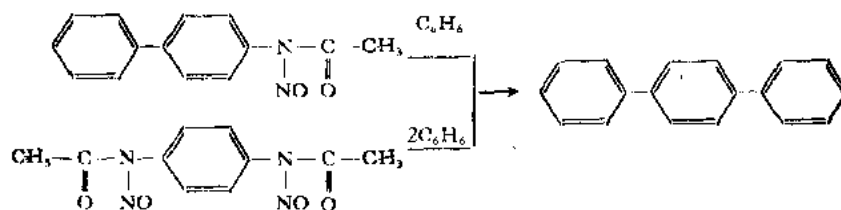
- [1] E. Bamberger, K. Landsteiner, *Ber.*, **26**, 482(1893).
 [2] E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Quart. Rev. Chem. Soc.* (London), **6**, 48—51(1952).

464 班伯格-海 (Bamberger-Hey) 联芳烃合成^[1-4]

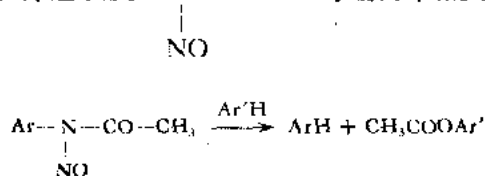
芳香胺类首先进行酰基化作用转变为乙酰基芳胺,再进行亚硝基化作用引入亚硝基,得到 N-亚硝基乙酰基芳胺,它和过量的芳香化合物作用得到联芳烃。



所用烃类应为液态,因为当采用溶剂(CCl₄, CHCl₃)时,则使产量显著下降。这个反应用来合成不对称联芳烃特别有意义,亦可用于制备多芳烃,例如:



副反应是形成线型多芳烃以及—N—CO—CH₃ 原子团的还原:

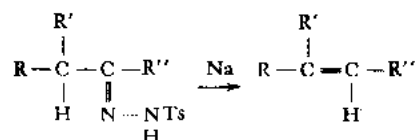


参 考 文 献

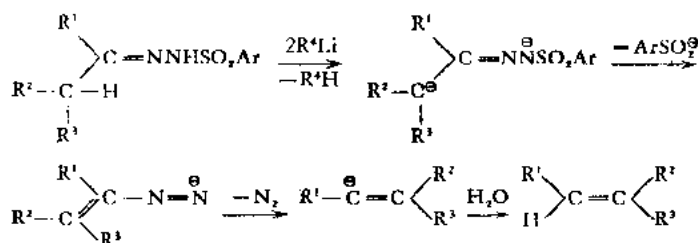
- [1] E. Bamberger, *Ber.*, **30**, 366(1897).
 [2] W. S. M. Grieve, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1797.
 [3] R. Huisgen, *Ann.*, **574**, 184(1951).
 [4] D. R. Augood, G. H. W. Williams, *Chem. Rev.*, **57**, 129(1957).

465 班福德-史蒂文 (Bamford-Stevens) 对甲苯磺酰脲分解反应

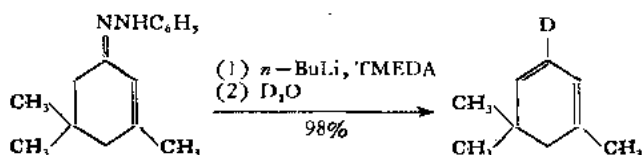
当醛或酮的甲苯磺酰脲在乙二醇中用金属钠处理时生成烯的反应称为班福德-史蒂文对甲苯磺酰脲分解反应^[1]。



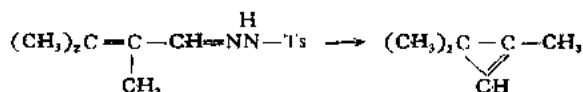
这个反应历程如下式所示^[2,3]:



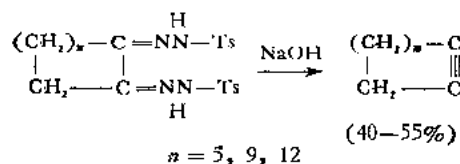
如果反应在 N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (TMEDA) (此反应的优良溶剂) 中进行时, 则乙烯基负离子中间体可用亲电试剂(如 D₂O) 捕获。



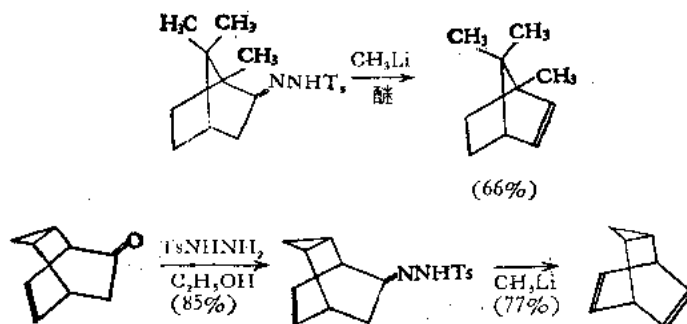
α, β -不饱和醛类的对甲苯磺酰肼得环丙烯:



由环状 α -二酮类的对甲苯磺酰肼得到相应的炔烃。



在醚或己烷中用甲基锂处理具有 α -甲基或 α -亚甲基的对甲苯磺酰肼可以合成烯类^[4], 例如:



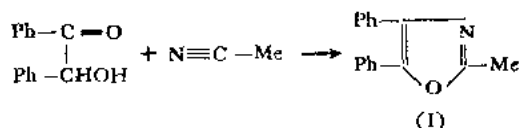
参 考 文 献

- [1] W. R. Bamford, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4735.

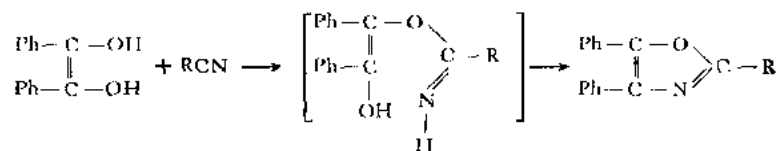
- [2] R. H. Shapiro, M. F. Lipton, K. J. Kolonko, R. L. Buswell, L. A. Capuano, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1811.
 [3] J. E. Stenke, F. T. Bond, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1815.
 [4] P. K. Freeman, D. M. Balls and D. J. Brown, *J. Org. Chem.*, 33, 2211(1968).
 [5] R. H. Shapiro, *Org. Reactions*, 23, 405—507(1976).

466 贾普 (Japp) 1,3-氧氮杂茂(噁唑)环化作用^[1-4]

二苯乙醇酮 (benzoin) 和腈在浓硫酸存在条件下作用得到 4,5-二苯基-1,3-氧氮杂茂 (I)。



HCN 得到 30% 4,5-二苯基-1,3-氧氮杂茂。乙腈, 丙腈和苯腈得到相近似产率的 1,3-氧氮杂茂衍生物。这个反应可能是以二苯乙醇酮的烯醇式进行反应, 加于碳-氮叁键, 再脱水环化:

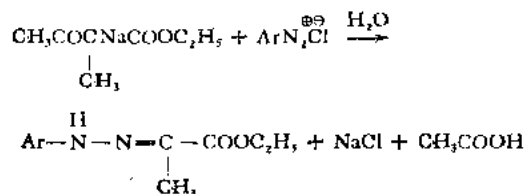


参 考 文 献

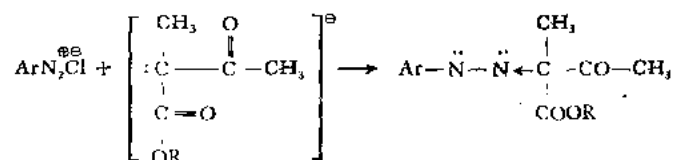
- [1] F. R. Japp, T. S. Murray, *J. Chem. Soc.*, 63, 469(1893).
 [2] R. H. Wiley, *Chem. Rev.*, 37, 420(1945).
 [3] H. Bredereck, R. Gompper, *Ber.*, 87, 726(1954).
 [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 5, 313(1957).

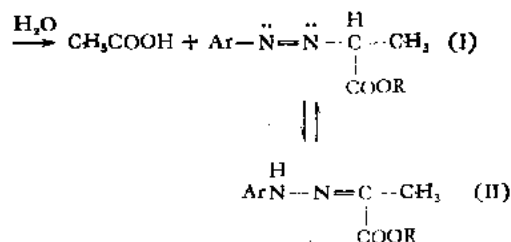
467 贾普-克林曼 (Japp-Klingemann) 芳香腭的形成^[1-4]

1,3-二羰基化合物或 β -酮酸酯在碱性溶液中与重氮化合物反应生成芳香腭。



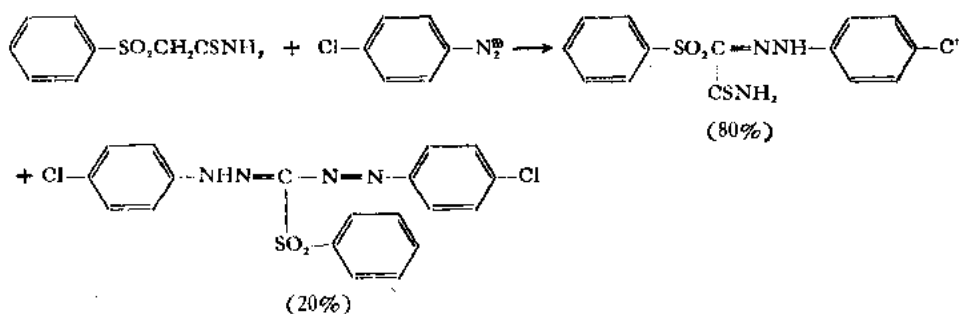
贾普-克林曼芳香腭形成的反应历程可能如下所示:





反应发生在活泼亚甲基上，首先生成偶氮化合物 (I)，(I) 立即重排为稳定的芳香腙 (II)。

芳香砒基硫代乙酰胺亦能和芳香重氮化合物发生贾普-克林曼反应形成芳香腙^[5]，例如：

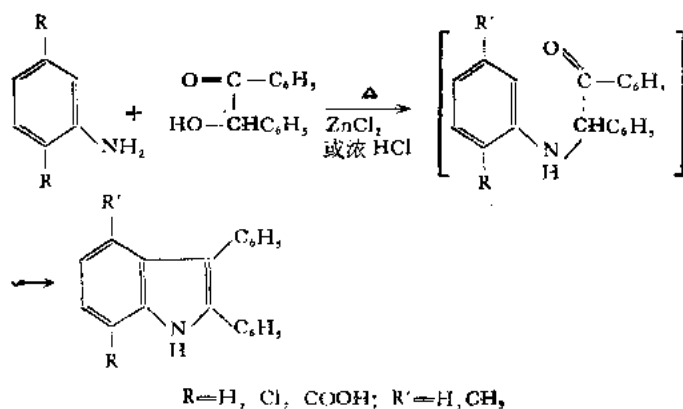


参 考 文 献

- [1] F. R. Japp, F. Klingemann, *Ber.*, **20**, 2942, 3284, 3398(1887); **21**, 549(1888); *Ann.*, **247**, 190 (1888).
- [2] Th. Wieland, et al., in *Houben-Weyl-Müller*, **11**, **11**, 312(1958).
- [3] R. R. Phillips, *Org. Reactions*, **10**, 143—178(1959).
- [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **3** 11(1952).
- [5] В. М. Неплюев, М. Г. Лекарь, Р. Г. Дубенко, П. С. Пелькис, *Ж. орг. химии*, **10**, 2172 (1974).

468 贾普-默里 (Japp-Murray) 吡啶合成^[1,3]

芳香胺类与二苯乙醇酮在酸性催化剂存在下发生分子间缩合得到取代吡啶。例如由 2-氯-5-甲基苯胺与二苯乙醇酮在氯化锌存在下缩合得到 7-氯-4-甲基-2,3-二苯基吡啶^[2]。



萘胺能发生类似反应,邻氯苯胺不能发生此反应。

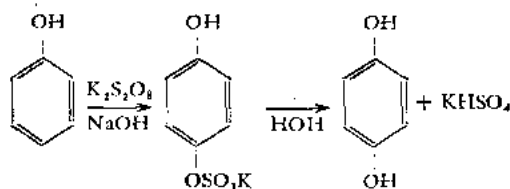
这个反应没有合成的价值,因为吡嗪产率低,可用来合成2,3-二芳基吡嗪。当应用脂肪族 α -羟基酮类或脂环族羟基酮类时,得到相应的吡嗪产率低。

参 考 文 献

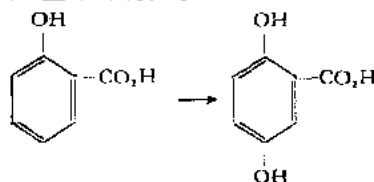
- [1] F. R. Japp, T. S. Murray, *J. Chem. Soc.*, **65**, 889(1894).
 [2] M. W. G. Goldham, J. W. Lewis and S. G. P. Plant, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4528.
 [3] Е. Е. Барони, К. А. Ковырзина, *ЖОХ*, **29**, 3815 (1959).

469 埃尔贝斯 (Elbs) 酚的过硫酸盐氧化作用^[1-3]

酚类在碱性溶液中用过硫酸钾氧化,则在羟基的对位引入一个羟基,即由一元酚转变为二元酚。在苯环中具有吸引电子的原子团使反应的产率增加。



由水杨酸合成了2,5-二羟基苯甲酸^[4]。



如果对位被占据,则得到邻苯二酚。

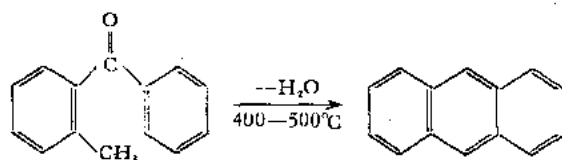
一元酚亦可用过硫酸铵(在乙二醇四乙酸及苯丙烯存在条件下)氧化得到苯基对苯二酚,龙胆醛(gentisaldehyde)及6-羟基二氢香豆素^[5]。

参 考 文 献

- [1] K. Elbs, *J. Prakt. Chemie*, **48**, 179(1893).
 [2] S. M. Sethna, *Chem. Rev.*, **49**, 91(1951).
 [3] O. C. Dermer, M. T. Edminson, *Chem. Rev.*, **57**, 103(1957).
 [4] R. U. Schock, Jr., D. L. Tabern, *J. Org. Chem.*, **16**, 1772(1951).
 [5] H. Bader, E. G. Jahngen, Jr., U. S. Patent, 3,652,597; *C. A.*, **77**, 5175k(1972).

470 埃尔贝斯 (Elbs) 蒽环化反应^[7]

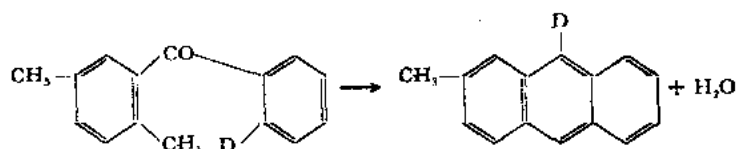
二芳基酮的羰基的邻位有甲基或亚甲基时,当其热解时经常发生环化脱氢作用,而生成一定量的相应蒽衍生物。



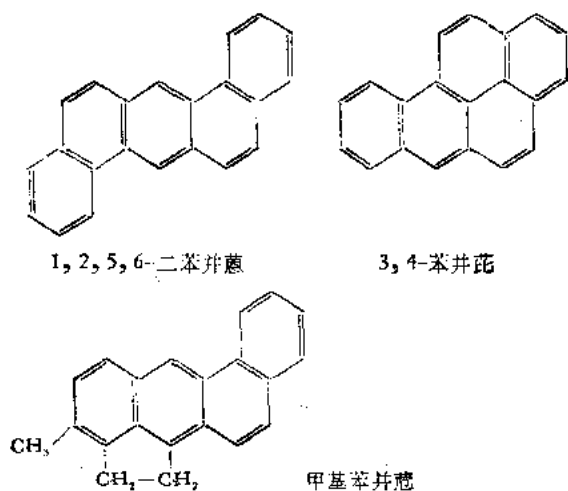
埃尔贝斯等人^[3,2]研究了各种不同的多烷基二苯甲酮，发现某些这类物质不能缩合，而另一些虽能生成蒽同系物，但产率不高(20—25%)。故有人认为这个方法价值不大，特别是当所涉及的烃能用邻苯二甲酸酐合成蒽醌，进行还原得到时。但有的例子这个反应进行顺利，并且提供了得到重要烃类的好方法，这个反应亦发现能合成用别的方法不易得到的烃类时有重大的用途。由于原料酮容易得到，则抵销了产率低的缺点。

这个反应通常是在回馏温度或在 400—450°C 温度范围加热酮，不用催化剂和溶剂，直到没有水放出为止。由于环闭合需要高温，而使相当量的化合物碳化，一部分原料酮被释放出的水所裂解、烃基取代基的消除或降解以及分子重排等副反应的发生是造成这个反应产率不高的原因。同时也造成了反应产物纯化的困难。

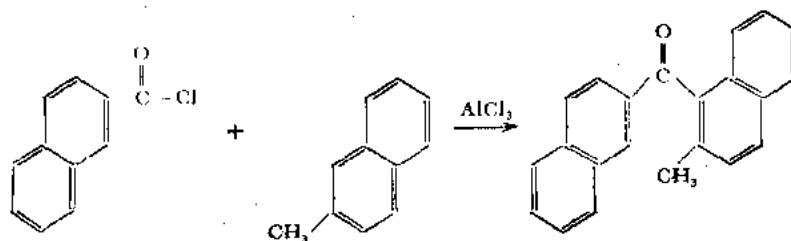
关于埃尔贝斯反应的历程还不清楚，根据巴杰尔 (Badger) 等人的意见，这个反应通过游离基进行。赫德 (Hurd) 等人用氘作示踪原子表明蒽分子中 9-位的氢不是来自邻位原子团甲基，而是来自苯环的邻位氢。

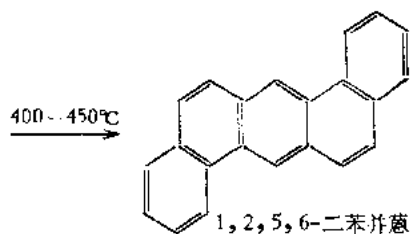


这个反应在研究致癌烃类很有价值，因为这些致癌烃类除了用埃尔贝斯反应合成外很难用其他方法合成。例如 1, 2, 5, 6-二苯并蒽，3, 4-苯并芘和甲基苯并蒽都是引起癌症的化合物。

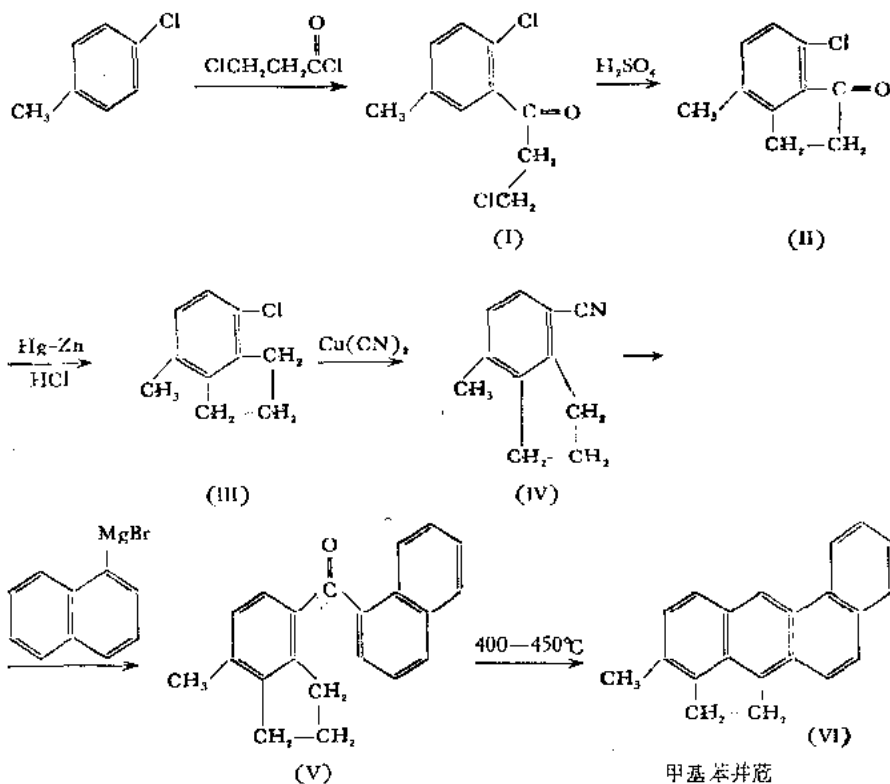


1, 2, 5, 6-二苯并蒽可用 β-萘酮和 β-萘甲酰氯作用生成 2'-甲基-2, 1'-二萘基酮，再进一步热解得到 1, 2, 5, 6-二苯并蒽^[3,4]。

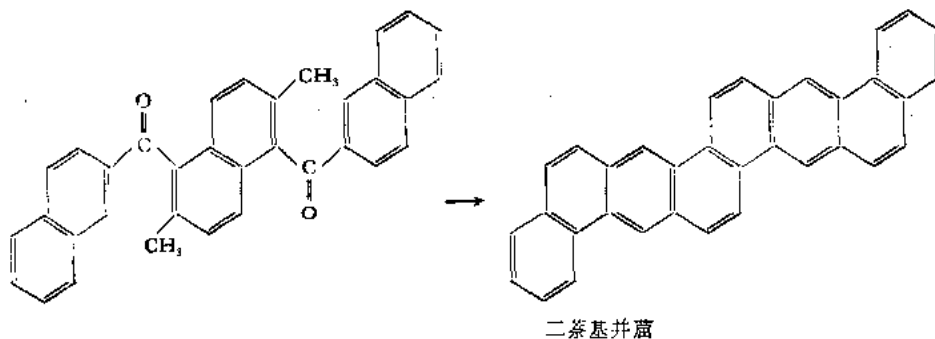




甲基苯并蒽可用对氯甲苯和 β -氯代丙酰氯作用得到酮 (I)，用硫酸处理酮 (I) 发生环化作用得到茛酮的衍生物 (II)，将酮基用 Hg-Zn/HCl 还原得产物 (III)，(III) 和 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 作用得到腈 (IV)，腈 (IV) 和 α -萘基镁化溴作用得酮 (V)，再经埃尔贝斯反应得到甲基苯并蒽^[5](VI)。

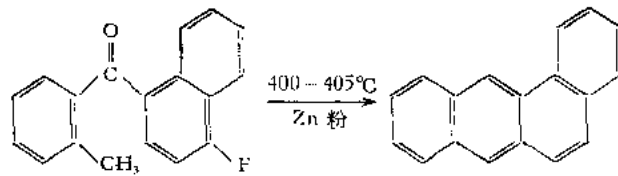


加热二酮类可以合成二萘基并蒽^[6]。产率 52%。



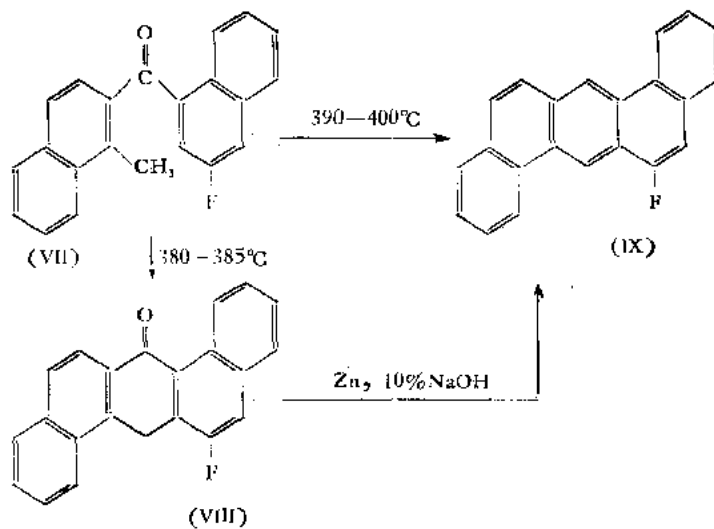
含有一个氟原子的二芳基酮亦能发生埃尔贝斯反应，当氟原子位于羰基的对位时，则在发生环化过程中消除卤素原子。如果卤素位于羰基的邻位，则埃尔贝斯反应的产物有

时保留卤素有时失去卤素^[8]。例如：1-氟-4-(邻甲苯酰基)萘与锌粉在400—405℃加热



二小时,得到,1,2-苯并蒽。

3-氟-1'-甲基-1,2'-二萘基酮(VII)在390—400℃时加热半小时,得到4'-氟-1,2,5,6-二苯并蒽(IX)。但当酮(VII)在380—385℃时加热15分钟则首先形成化合物(VIII), (VIII)经还原作用亦得到(IX)。

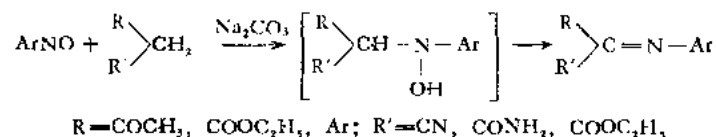


参 考 文 献

- [1] K. Elbs, *Ber.*, **17**, 2847(1884).
- [2] K. Elbs, *J. Prakt. Chem.*, **33**, 180(1886); **35**, 465(1887).
- [3] E. Clar, *Ber.*, **62**, 350, 1378(1929).
- [4] J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 487.
- [5] L. F. Fieser, A. M. Seligman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 942(1935).
- [6] L. F. Fieser and E. M. Dietz, *Ber.*, **62**, 1827(1929).
- [7] L. F. Fieser, *Org. Reactions*, **1**, 129(1942).
- [8] E. D. Bergman, J. Blum., *J. Org. Chem.*, **26**, 3214(1961).

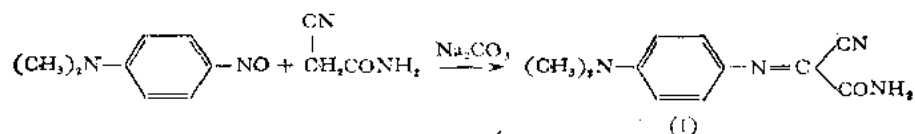
471 埃尔利希-萨克斯 (Ehrlich-Sachs) 希夫碱合成^[1,3,4]

芳香族亚硝基化合物与含有活泼亚甲基的化合物在碱的存在下,发生缩合作用形成希夫碱。



反应在乙醇或甲醇中进行,碱性试剂可用碳酸钠,碳酸钾,氢氧化钠或乙醇钠等。

例如加碳酸钠水溶液于氰基乙酰胺和 N, N-二甲基对亚硝基苯胺的乙醇混和物中得到化合物 (I)^[2].



在某些情况下形成亚胺的氧化物 ($\text{RR}'\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-\text{Ar}$) 这可能是反应物 ArNO 的羟胺衍生物的氧化作用产物。

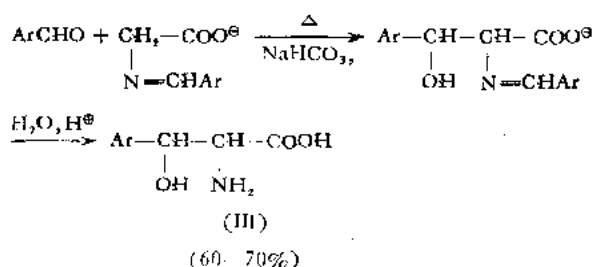
参 考 文 献

- [1] P. Ehrlich, F. Sachs, *Ber.*, **32**, 2341(1899).
 [2] F. Bell, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 516.
 [3] D. M. W. Anderson, F. Bell, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3708.
 [4] F. Kröhnke, H. H. Steuernagel, *Chem. Ber.*, **96**, 486(1963).

472 埃伦迈尔-弗吕施蒂克 (Erlenmeyer-Früstück)

β -芳基丝氨酸合成^[1,2]

取代苯甲醛与取代 N-亚苄基氨基乙酸 (I) 发生缩合反应, 得到化合物 (II), 化合物 (II) 用酸水解得到 β -芳基丝氨酸 (III)



当 Ar 为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 时, 则仅在碱土金属氢氧化物如新沉淀的氢氧化钙的作用下才能发生缩合作用^[3]. 当制取羟基衍生物时则利用苄基保护, 然后再用催化氢化 (H_2/Pd) 将其除掉^[2].

参 考 文 献

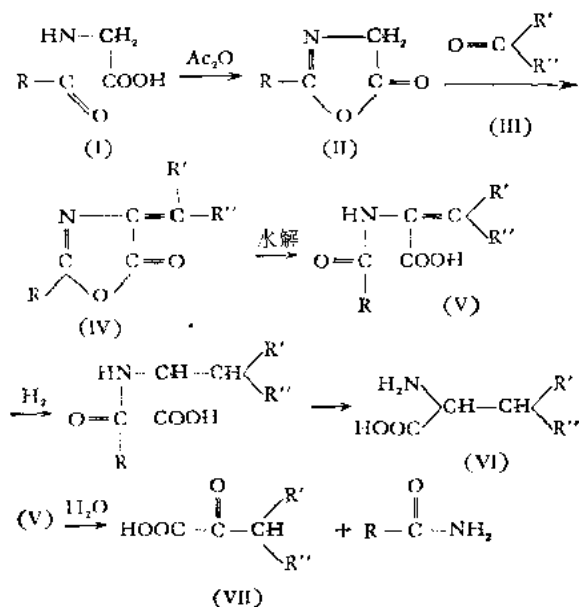
- [1] F. Erlenmeyer, E. Früstück, *Ann.*, **284**, 36(1895).
 [2] G. Ehrhart, I. Hennig, *Chem. Ber.*, **87**, 892(1954).
 [3] G. Ehrhart, *Chem. Ber.*, **86**, 483(1953).

473 埃伦迈尔-普勒 (Erlenmeyer-Plöchl)

氧氮杂茂酮缩合作用^[1-5]

羰基化合物 (III) 与活泼亚甲基化合物酰基甘氨酸 (I) 在缩合剂乙酸酐存在下发生

缩合反应得到 4-亚烷基-4(5)-氧氮杂茂酮(噁唑酮) (IV)。这个醇醛缩合作用的温和条件表明, 首先由酰基甘氨酸形成简单的氧氮杂茂酮 (II), 它具有特别活泼的亚甲基, 能和羰基化合物作用。



氧氮杂茂酮 (IV) 水解得到不饱和 α -酰基氨基酸 (V), (V) 还原得到氨基酸 (VI); 不饱和 α -酰基氨基酸进一步猛烈水解得到 α -酮酸 (VII)。氧氮杂茂酮仅作为合成其他化合物的中间体形式存在可以说是一个规律。

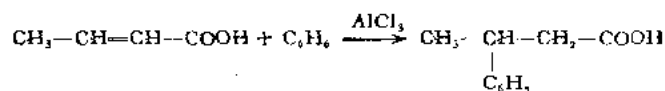
羰基化合物是这个反应的关键反应物, 一般的芳香醛及 α, β -不饱和醛可用于此反应。在芳香醛的芳香核上可具有烷基, 卤素, 羟基, 烷氧基, 酰氧基及硝基等原子团, 除了许多芳香醛外, 杂环化合物例如, 呋喃, 噻吩和吡咯甲醛等亦能发生此反应。脂肪族饱和醛仅得到低产率的氧氮杂茂酮。

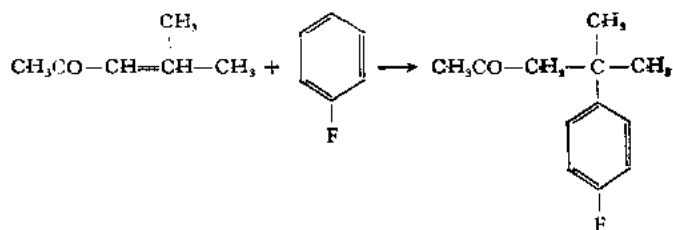
参 考 文 献

- [1] J. Piöchl *Ber.*, **16**, 2815(1883); **17**, 1616(1884).
- [2] E. Erlenmeyer, *Ann.*, **275**, 1(1893).
- [3] E. Erlenmeyer, et al. *Ann.*, **284**, 36(1895); **307**, 138(1899); **316**, 145(1901); **337**, 271, 283, 294(1904); *Ber.*, **30**, 2981(1897); **35**, 384(1902).
- [4] H. E. Carter, *Org. Reactions*, **3**, 198(1946).
- [5] E. Baltazzi, *Quart. Rev.* (London), **9**, 150(1955).

474 埃克曼 (Eijkman) 芳基加成作用^[1-4]

芳香烃(苯及甲苯等)在三氯化铝存在下和 α, β -不饱和酸及酮的碳—碳双键加成。例如苯和丁烯酸加成得到 3-甲基苯丙酸; 氟苯和 4-甲基戊烯-3-酮-2 加成得到 4-(对氟苯基)-4-甲基-戊酮-2。



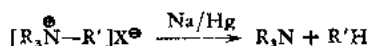


参 考 文 献

- [1] J. F. Eijkman, *Chem. Weekbl.*, **5**, 655(1908); *Chem. Zentr.*, 1908, II, 1100.
 [2] A. J. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 2542(1929).
 [3] L. I. Smith and Chien-Pen Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2215(1948).
 [4] J. Colonge and L. Pichat, *Bull. Soc., Chim. France*, 1949, 177.

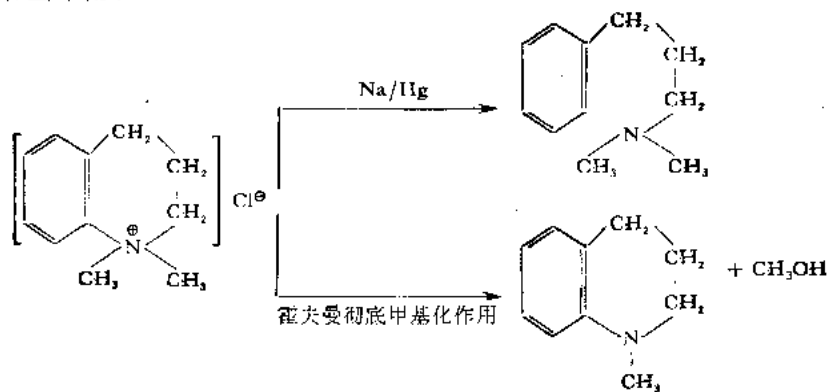
475 埃姆 (Emde) 季铵盐降解^[1-3]

季铵盐用钠汞齐处理时,则碳-氮键发生还原裂解得到三级胺。这个降解反应是季铵盐用彻底甲基化[霍夫曼 (Hofmann)] 降解测定生物碱结构方法的有价值补充。



当有C=C键和C-N键共轭时,反应容易进行。

某些环状化合物不能用霍夫曼彻底甲基化方法降解,却能用埃姆法降解。例如四氢化二甲基喹啉氯化物,用钠汞齐处理得到γ-二甲基氨基丙苯,但用霍夫曼彻底甲基化方法则仅分解出甲醇。

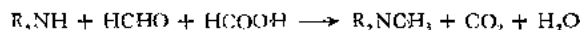


参 考 文 献

- [1] H. Emde, *Ber.*, **42**, 2590(1909); *Ann.*, **391**, 88(1912).
 [2] H. Emde, et al., *Arch. Pharmaz.*, **247**, 369, 385(1909); **249**, 106, 113, 116, 118(1911); **272**, 469(1934); **274**, 173(1936); *Helv. Chim. Acta*, **15**, 1330(1932).
 [3] J. H. Brewster, et al., *Org. Reactions*, **7**, 143(1953); W. H. Hartung, et al., *Org. Reactions*, **7**, 278(1953).

476 埃施韦勒-克拉克 (Eschweiler-Clarke) 胺甲基化作用^[3]

胺类用甲醛及甲酸处理,则氨基上的氢原子被甲基取代。

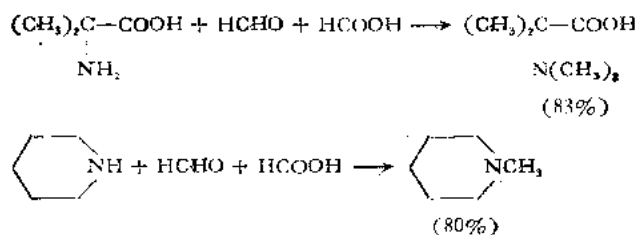


这个反应在蒸汽浴上进行。

最初埃施韦勒仅用甲醛进行氨的甲基化作用^[1],后来克拉克将此反应加以改进,用甲醛及过量甲酸和胺类反应进行甲基化作用^[2],得到较好的产率(80%)。

利用此反应一级胺和二级胺能发生甲基化作用得到三级胺。例如乙胺,对二氮己环(哌嗪)苯甲胺,苯乙胺,甲氧基苯乙胺能得到几乎理论产率的相应三级胺。二级胺和一级胺一样容易反应得到甲基衍生物,例如二苄胺得到甲基二苄胺,产率(75%)。

氨基酸及杂环胺类亦能发生此反应,例如:

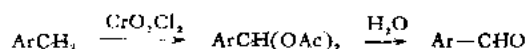


参 考 文 献

- [1] W. Eschweiler. *Ber.*, **38**, 880(1905).
 [2] H. T. Clarke, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4571(1933).
 [3] M. L. Moore, *Org. Reactions*, **5**, 307—308(1949).

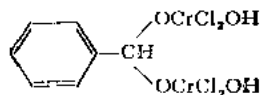
477 埃塔得 (Étard) 芳基甲烷氧化作用

芳香烃分子中的甲基可用铬酰氯氧化为醛基,产率高,这个反应称为埃塔得芳基甲烷氧化作用^[1-3]。另一氧化剂为 CrO_3 和 Ac_2O 的混合物。



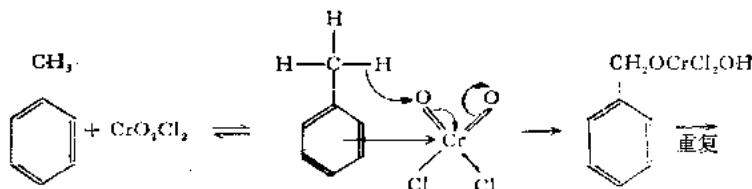
这个氧化反应所以能停止在醛阶段,是因为最初产物为 $ArCH(OAc)_2$ (酰化醛),它能抵抗进一步的氧化作用,它水解得到醛类。

埃塔得芳基甲烷氧化作用的反应历程还没完全了解,在反应过程中形成不溶的络合物,它水解得到醛。关于络合物的结构还没完全肯定,可能为酰化醛 (acylal) 类型的化合物。磁化率测定^[4]表明甲苯和铬酰氯形成下列结构的络合物:

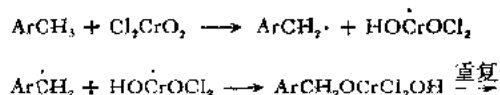


关于这个络合物如何形成,提出了以下两种可能性:

离子过程^[5]



游离基过程^[6]:



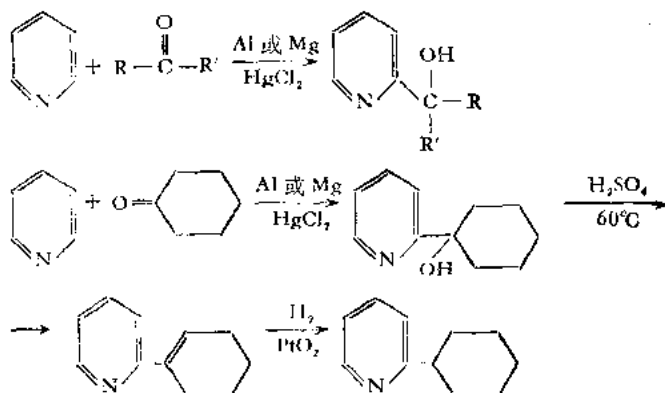
关于芳香醛与无水铬酰氯形成 1:3 和 1:2 络合物已制备成功, 其红外光谱表明是通过羰基氧进行络合^[7].

参 考 文 献

- [1] A. L. Étard, *Compt. rend.*, **84**, 127(1877); **90**, 534(1880); *Bull. Soc. Chim., France* [1], **27**, 249(1877); *Ber.*, **14**, 848(1881).
 [2] N. L. Ferguson, *Chem. Rev.*, **38**, 237(1946).
 [3] W. H. Hartford, M. Darrin, *Chem. Rec.*, **58**, 25—53(1958).
 [4] D. H. Wheeler, *Can. J. Chem.*, **38**, 2137(1960).
 [5] R. A. Stairs, *Can. J. Chem.*, **42**, 550(1964).
 [6] K. B. Wiberg, R. Eisenhal, *Tetrahedron*, **20**, 1151(1964).
 [7] H. C. Duffin, R. B. Tucker, *Tetrahedron*, **24**, 6999(1968).

478 埃默特 (Emmert) 吡啶烷基化作用^[1-4]

吡啶与醛或酮在铝或镁及氯化汞存在条件下发生缩合作用, 得到含有 α -吡啶基的三级醇.



开链的脂肪族酮和芳香酮以及环酮如环戊酮, 环己酮, 蒽酮-2(樟脑)等都能发生此反应. 但二酮类及酮酯不能发生此反应. 用硫酸于 60°C 处理生成的三级醇, 则消除一分子水而形成双键, 再用催化氢化方法将双键还原得到烷基或环烷基吡啶.

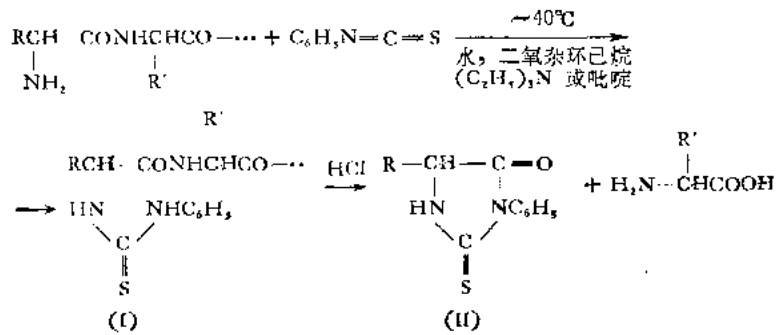
参 考 文 献

- [1] B. Emmert, E. Asendorf, *Ber.*, **72**, A, 1188(1939).
 [2] B. Emmert, E. Piro, *Ber.*, **74**, 714(1941).
 [3] C. H. Tilford, R. S. Shelton and Van Campen, M. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 4001(1948).
 [4] G. B. Bachmann, et al., *J. Org. Chem.*, **22**, 1296(1957).

479 埃德曼 (Edman) 多肽降解^[1-4]

硫代异氰酸苯酯与多肽作用形成硫脲的衍生物 (I), 硫脲的衍生物 (I) 在硝基甲烷

中用氯化氢处理，则 N-端基的氨基酸以苯基硫代乙内酰脲 (II) 的形式裂解下去，并得到比原来的多肽少一个氨基酸残基的多肽。



苯基硫代乙内酰脲在酸性介质中比较稳定，可以分离和鉴定。在某些情况中苯基硫代乙内酰脲可用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 处理并鉴定形成的氨基酸。

因此对于多肽可以实现多次连续处理，在大多数情况下能成功地确定 N-端基残基的顺序到十三个残基或更多的残基。

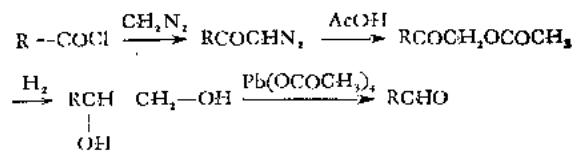
关于苯基硫代乙内酰脲的鉴定的方法不断改进和完善，现在采用色谱和质谱方法。

参 考 文 献

- [1] P. Edman, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 288(1950).
- [2] E. O. Томпсон, *Усп. орг. Химии.*, **1**, 237 (1963).
- [3] C. Birr, et al, *Ann.*, **736**, 88(1970).
- [4] M. Waterfield, E. Haber, *Biochemistry*, **9**, 832(1970).

480 格伦德曼 (Grundman) 醛合成^[1-4]

酰氯和重氮甲烷作用生成重氮酮，它再和冰醋酸反应得到乙酰氧基酮。用异丙醇铝还原酮基并水解得到二元醇，再用四乙酸铅将其裂解为和原来酰氯的碳链一样长的醛。



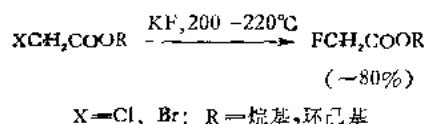
这个反应称为格伦德曼醛合成。

参 考 文 献

- [1] Ch. Grundmann, *Ann.*, **524**, 31(1936).
- [2] E. Mosettig, *Org. Reactions*, **8**, 225(1954).
- [3] O. Baeyer, in *Houben-Weyl-Müller* **7**, I, 239(1954).
- [4] H. K. Mangold, *J. Org. Chem.*, **24**, 405(1959).

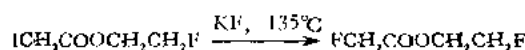
481 格里西克维茨-特罗西莫夫斯基-麦库比 (Gryszkiewicz-Trochimowski-McCombie) 卤代羧酸酯的氟代作用^[1-4]

卤代乙酸酯和氟化钾作用则氯或溴被氟取代。



反应在高压釜中进行。当反应在乙酰胺或硝基苯等溶剂中进行时, 反应可在正常压力下发生, 并且产率增高。高级卤代羧酸和高级醇的卤代物的酯亦能发生此反应(在~140°C)。

氟代醇的酯中的碘能被氟取代:

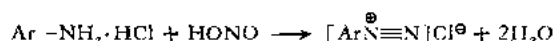


参 考 文 献

- [1] E. Gryszkiewicz-Trochimowski, A. Sporzynski, J. Wnuk, *Rec. trav. Chim.*, **66**, 413(1947).
 [2] H. McCombie, B. C. Saunders, *Nature*, **158**, 382(1947).
 [3] И. Л. Квунянц, О. В. Кильдишева, Э. М. Быховская, *ЖОХ*, **19**, 101 (1949).
 [4] E. D. Bergmann, I. Blanc, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3786.

482 格里斯 (Gries) 重氮化作用

当一级芳香胺用亚硝酸处理时, 得到重氮盐, 称为格里斯重氮化作用^[1,2,8]。



脂肪族一级胺也能发生此反应, 但产物极不稳定。芳香族重氮盐较稳定, 有些重氮盐相当稳定, 例如在苯环上带有硝基或磺酸基的芳香胺, 可在较高的温度发生重氮化作用。

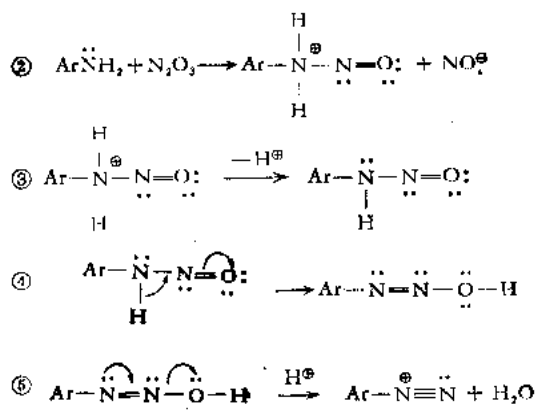
在氯化重氮苯分子中 C—N 键长为 1.42 Å, N—N 键长为 1.11 Å, 这个数据更符合单键和叁键的结构^[3]。

芳香族重氮盐仅在低温稳定, 一般低于 5°C, 有些相当稳定, 例如对氨基苯磺酸的重氮盐, 如果需要的话可以制成固体重氮盐^[4,5]。

这个反应是芳香胺的重要反应, 应用范围广泛, 卤素、硝基、烷基、醛基、磺酸基等原子团都不干扰重氮化作用。但当苯核上具有多个间位定向团或卤素取代基时, 则不能用一般的重氮化方法进行重氮化。

虽然反应是在酸性溶液中进行, 但真正起反应的不是胺盐(除非在极高的酸性), 而是小量存在的游离胺^[6]。在稀酸中真正的进攻试剂为 N₂O₃, 它作为 NO[⊕] 的载体。关于这种提法的证明是反应对亚硝酸为二级反应, 在足够低的酸性下胺类不表现对反应速度的影响^[7]。在这种条件下反应历程为:





其他进攻试剂可为 NOCl , $\text{H}_2\text{NO}_2^{\oplus}$, 在酸性高时甚至为 NO^{\oplus} 本身。

重氮盐的制备一般是在水溶液中进行, 将芳香胺溶于过量的稀盐酸中冷却到 $0-5^{\circ}\text{C}$ 后, 加入亚硝酸钠溶液, 反应完成后溶液中应有过量亚硝酸存在, 碘化钾-淀粉试纸显蓝色。

重氮盐极易溶于水, 不溶于乙醚, 在干燥条件下很不稳定(固态), 是爆炸性物质, 所以通常都不将重氮盐分离出来。重氮盐溶于乙醇, 若在乙醇溶液中加入过量的醚, 重氮盐就以晶体析出。

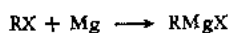
重氮盐是极有用的合成试剂, 以它为起点能合成很多芳香族化合物, 染料和药物。

参 考 文 献

- [1] J. H. Ridd, *Quart. Rev. (London)*, **15**, 418—441(1961)
 [2] P. Griess, *Ann.*, **106**, 123(1858); **121**, 257(1862); **137**, 39(1866).
 [3] C. Rönning, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1260 (1959).
 [4] H. H. Hodgson, A. P. Mahadevan, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 325.
 [5] M. R. Piercey, E. R. Ward, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3841.
 [6] B. C. Challis, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5197, 5208; B. C. Challis, L. F. Larkworth and J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5203.
 [7] E. D. Hughes, C. K. Ingold and J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 58, 65, 77, 88; E. D. Hughes, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 70, 82.
 [8] A. R. Butler, *Chem. Rev.*, **75**, 241—245(1975).

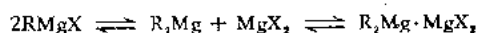
483 格里雅德 (Grignard) 有机镁化合物

卤代烷和金属镁在无水乙醚中作用得到烷基镁化卤——格里雅德试剂^{[1]*}。这个试



剂在实验室有机合成中非常有用。

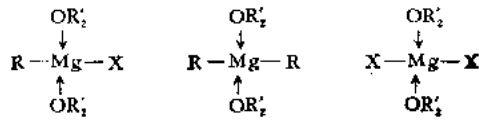
在格氏试剂中的 $\text{C}-\text{Mg}$ 键十分肯定为共价键而不是离子键。关于格氏试剂在溶液中的真实结构引起多年的争论^[2]。一般认为格氏试剂的组成为下列平衡, 称为史伦克 (Schlenk) 平衡。



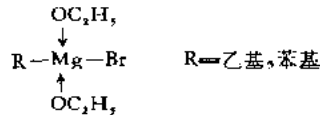
近年来关于格氏试剂的结构似乎逐渐清楚, 多年来已知道格氏试剂溶液中的镁不管

* 简称格氏试剂。

是以 RMgX , R_2Mg 或 MgX_2 存在,都和两分子的醚配位结合.



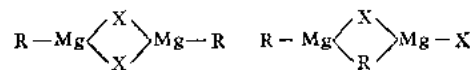
朗德尔 (Rundle) 等人用 X 光衍射研究固态苯基镁化溴二乙醚化合物和乙基镁化溴二乙醚化合物, 这些固态格氏试剂是借冷却通常的格氏试剂的乙醚溶液直到出现固体结晶为止^[3,4]. 他们发现为单体结构:



这些固体仍含有乙醚. 当由溴甲烷, 氯甲烷和氯乙烷及溴乙烷制备的一般格氏试剂乙醚溶液, 在真空下于 100°C 蒸发, 则得到的固体不含乙醚, X 光衍射分析表明没有 RMgX 存在, 而为 R_2Mg 和 MgX_2 的混合物^[5]. 这些结果表明当有乙醚存在时其结构为 $\text{RMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, 当失去乙醚时, 则使史伦克平衡移向 $\text{R}_2\text{Mg} + \text{MgX}_2$. 然而由研究固态物质得到的结论不一定能应用于格氏试剂在溶液中的结构.

史伦克平衡主要移向左边, 最少对于乙基镁化溴乙醚溶液是这样, 有人混合 Et_2Mg 和 MgBr_2 的 0.1M 乙醚溶液, 发现它们间发生反应, 每分子 Et_2Mg 放出 3.6KCal 的热, 并表明产物为单体(由沸点升高测量)^[6], 许多实验结果表明格氏试剂最少在某些情况下大部分为 RMgX (和溶剂配位结合), 当将所有醚蒸掉或加入二氧杂环己烷都使平衡移向 R_2Mg .

然而当由溴代烷或碘代烷在醚中制备的格氏试剂为高浓度(0.5 到 1M)时, 则为二聚体^[7] $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$, 其结构如下所示:

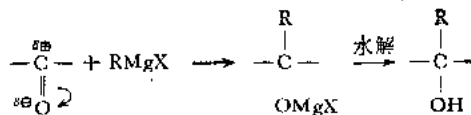


在这种情况下每个镁原子仅能和一个醚分子配位结合.

格氏试剂的反应一般可分为两大类:

(1) 格氏试剂和羰基双键或其他极性双键或叁键(如 $-\text{C} \equiv \text{N}$, $> \text{C} = \text{S}$, $-\text{N} = \text{O}$, $-\text{N} \equiv \text{C}$, $> \text{S} = \text{O}$) 的加成反应:

例如和羰基的加成



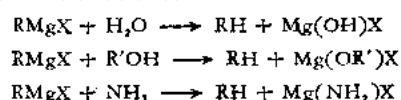
在每种加成情况中都是 RMgX 中的烷基加到极性双键中带部分正电荷的原子上, 而 MgX 则加到带部分负电荷的原子上. 甲醛和格氏试剂反应得一级醇, 其他醛类得二级醇, 酮类得三级醇. 这个反应的应用范围非常广泛, 用这个方法合成了几百个醇类.

格氏试剂和羧酸酯、酰氯、酸酐反应得到三级醇, 和原甲酸酯作用得到醛类, 和腈类作

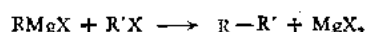
用得到酮类。格氏试剂和二氧化碳作用得到羧酸,和亚硝基化合物作用得到羟基胺。

(2) 格氏试剂和含有活泼氢原子或活泼卤原子的化合物发生复分解反应。

格氏试剂和含有活泼氢原子的化合物作用,则格氏试剂的烷基转变为烷烃。



水、醇、硫醇、酚、羧酸、酰胺、亚胺、氨、胺、脞、乙炔等都是含有活泼氢原子的化合物,有机卤化物和格氏试剂亦发生类似的反应。

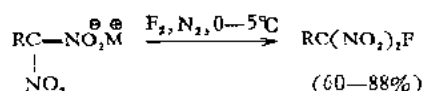


参 考 文 献

- [1] V. Grignard, *Compt. rend.*, **130**, 1322(1900); *Chem., Zentr.*, 1900, II, 33.
 [2] E. C. Ashby, *Quart. Rev. (London)*, **21**, 259—285(1967).
 [3] G. Stucky, R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4363(1964).
 [4] L. J. Guggenberger, R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5344(1964).
 [5] E. Weiss, *Chem. Ber.*, **98**, 2805(1965).
 [6] M. B. Smith, W. E. Becker, *Tetrahedron*, **22**, 3027(1966).
 [7] E. C. Ashby, M. B. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4363(1964).

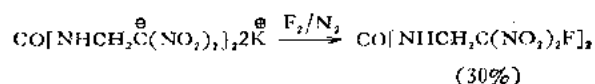
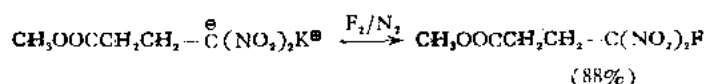
484 格拉克奥克斯 (Grakauskas) 硝基烷的氟化作用^[1,3]

多硝基烷类的碱金属盐在水介质中用氟处理则发生氟化作用,得到 α -氟代硝基烷。



R—H, 烷基, —COOEt, —CH₂CH₂COOMe, —CH₂OCH₃; M—Na, K

含有各种不同官能团取代基的硝基化合物亦能发生此反应^[2],例如



一硝基烷的氟化作用产率低(5—15%)。

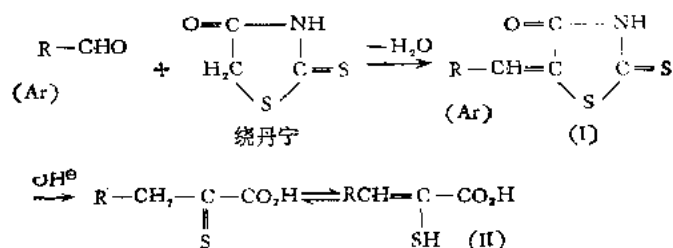
参 考 文 献

- [1] V. Grakauskas, K. Baum, *J. Org. Chem.*, **33**(8), 3080(1968).
 [2] M. J. Kamlet, H. G. Adolph, *J. Org. Chem.*, **33**, 3073(1968).
 [3] Л. Г. Еременко, *ИЗВ. АН СССР ОХН*, 2556 (1970).

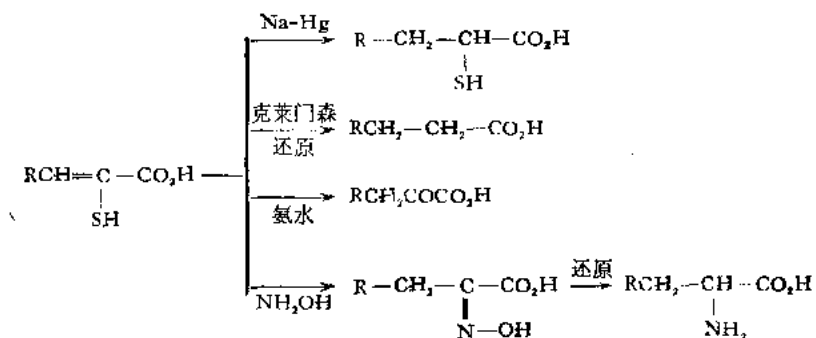
485 格拉纳彻 (Gränacher) 醛-绕丹宁缩合作用

绕丹宁的活泼亚甲基能和醛类缩合得到5-亚芳基绕丹宁(I)(5-Arylidenerhodanine),用稀碱水解5-亚芳基绕丹宁(I)得到 α -巯基羧酸(II)。这个反应称为格拉纳彻醛-绕丹

宁缩合作用^[1-3].



α -巯基羧酸 (II) 能进一步反应, 随反应条件不同而得到氨基酸, 酮酸等化合物.



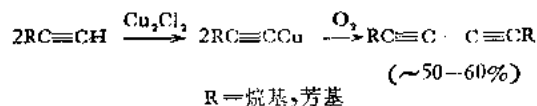
特殊的亚芳基衍生物可得到其它杂环化合物, 例如 5-邻硝基苯亚甲基绕丹宁还原时得到吡啶-2-羧酸^[2].

参 考 文 献

- [1] Ch. Gränacher, *Helv. Chim. Acta*, 5, 610(1922); 6, 458,467(1923).
- [2] A. Schöberl, A. Wagner, in *Houben-Weyl-Müller*, 9, 38(1955).
- [3] Ch. Gränacher, *Helv. Chim. Acta*, 7, 579(1924); 8, 883(1925).
- [4] I. Helbron, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2099.
- [5] M. Girard, *Ann. Chimie* [11], 16, 326(1941).
- [6] R. Gandry, R. A. McIvor, *Can. J. Chem.*, 29, 427(1951); *Chem. Zentr.*, 1952, I, 674.
- [7] H. E. Fisher, H. Hibbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1208(1947).

486 格拉泽 (Glaser) 多炔合成^[1,3,4]

乙炔铜在氨的醇溶液中与空气中的氧作用, 发生氧化缩合作用得到二炔类化合物.



亦可用 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, CuCl_2 及 $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$ 进行氧化.

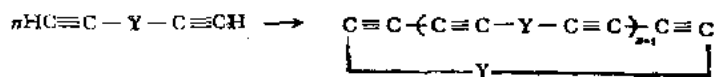
含有各种不同官能团的炔类亦能发生此反应. 亦可利用银盐或有机镁化合物代替铜盐. 利用这个反应能制备不对称炔类化合物, 但产率低.

萨尔金得 (Salkind) 改良法为一步过程, 反应在 NH_4Cl 水溶液中进行, 利用 Cu_2Cl_2 进行缩合反应, 产率达 90%.

弗兰克-迈斯特尔-海 (Franke-Meister-Hay) 改良法是在过量的有机溶液中用催化剂

量的 Cu_2Cl_2 -氨(吡啶, N, N, N', N'-四甲基乙二胺等)络合物。

埃格林顿 (Eglinton) 改良法^[2]是利用 $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$ 和吡啶, 这个方法能得到线型和环状多炔类化合物。



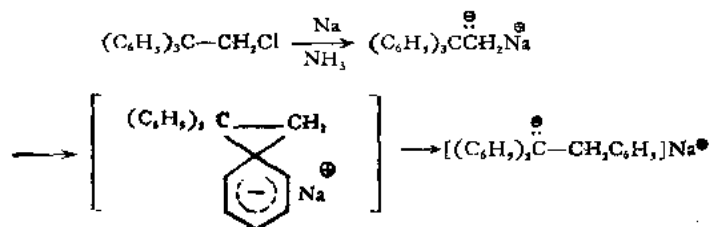
Y 为含有官能团的脂肪族或芳香族原子团。

参 考 文 献

- [1] C. Glaser, *Ann.*, 154, 159(1870); 2, 422(1869).
 [2] G. Eglinton, A. Galbreith, *Chem. Ind.*, 1956, 783.
 [3] W. J. Gensler, *Chem. Rev.*, 57, 215(1957).
 [4] Г. Эглитон, В. Макрае, *Усп. орг. Химии.*, 4, 239, 242, 310 (1966).

487 格罗文斯坦-齐默尔曼(Grovenstein-Zimmerman) 苯基迁移^[1-4]

1, 1, 1-三苯基乙烷的金属衍生物发生分子重排, 苯基迁移到相邻的碳原子上。



反应在沸腾醚中进行, 亦可用 K, Mg, Li 代替 Na。

有机金属衍生物的反应活泼性顺序为:



2, 2-二苯基丙烷及 1, 1-二苯基-1-对甲苯基乙烷的金属衍生物亦能发生类似的苯基迁移。

当有质子给予体 (NH_3 , 叔- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) 存在时则不发生重排, 因为中间体碳负离子发生质子化作用。

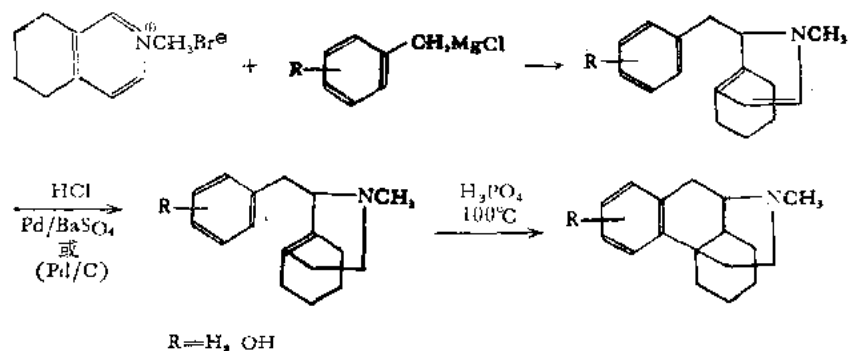
参 考 文 献

- [1] E. Grovenstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 4985(1957).
 [2] H. E. Zimmerman, F. J. Smentowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 5455(1957).
 [3] E. Grovenstein, L. C. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 854(1964).
 [4] P. De Mayo, *Molecular Rearrangements*, part one, Interscience Publishers, Inc., New York, 391, 1963.

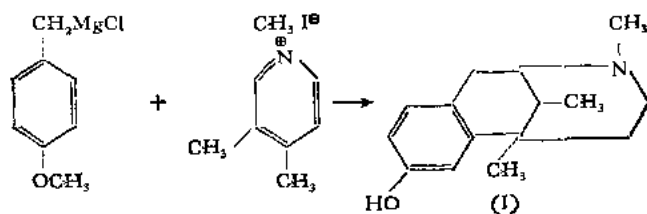
488 格雷韦 (Grewe) 吗啡合成^[1,2]

四氢化异喹啉的盐类和苯甲基氯化镁反应, 得到的二烯胺类经催化还原作用将其中

一个双键选择还原,再用磷酸处理发生环化作用得到 N-甲基吗啡及其同系物。



吡啶盐和苯甲基氯化镁作用发生类似反应得到化合物 (I)^[2]。



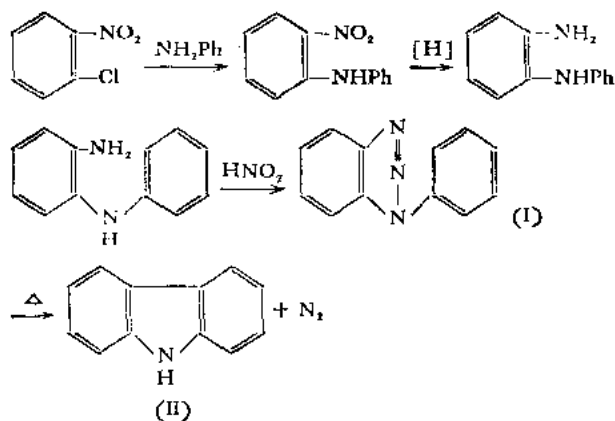
这个反应的产物具有麻醉作用。

参 考 文 献

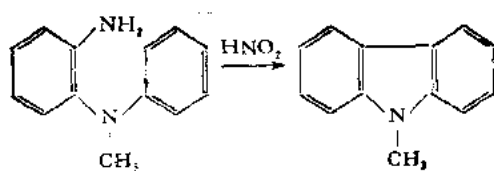
- [1] R. Grewe, A. Mondon, *Chem. Ber.*, **81**, 279 (1948).
- [2] O. Schneider, A. Grüssner, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 821 (1949).
- [3] E. L. May, J. H. Ager, *J. Org. Chem.*, **24**, 1432 (1959).

489 格雷贝-乌尔曼 (Graebe-Ullmann) 咪唑合成^[1-3]

由邻氨基二苯胺重氮化得到苯并-1, 2, 3-三唑的衍生物 (I), 当加热 1-苯基苯并-1, 2, 3-三唑 (I) 时, 则失去氮而定量的转变为咪唑 (II), 这个反应称为格雷贝-乌尔曼咪唑合成。



由邻氨基二芳香烃基胺可得到 N-取代的咪唑^[3]

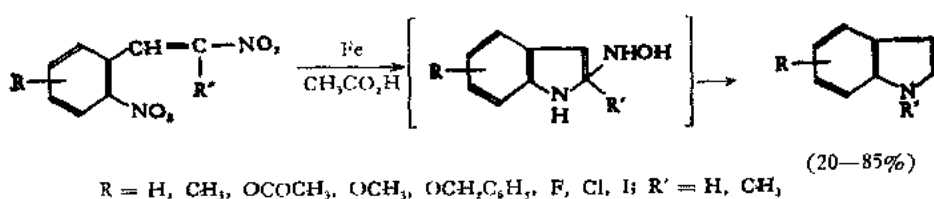


参 考 文 献

- [1] C. Graebe, F. Ullmann, *Ann.*, **291**, 16(1896); F. Ullmann, *Ann.*, **332**, 82(1904).
- [2] N. Campbell, B. Barclay, *Chem. Rev.*, **40**, 360(1948).
- [3] D. H. Hey, R. D. Mulley, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2276.
- [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic compounds*, **3**, 298(1952).
- [5] B. W. Ashton, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4559.
- [6] C. C. Colser, S. G. P. Plant and P. B. Turner, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 110.
- [7] S. H. Tucker, R. W. G. Preston and J. M. L. Cameron, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 500.
- [8] E. Späth, K. Eiter, *Ber.*, **73**, 719(1940).

490 聂尼特蔡斯克 (Nenitzescu) 吡啶合成^[1-3]

2, β -二硝基苯乙烯当用铁屑及乙酸处理时, 在还原的同时发生环化作用得到吡啶。



在乙醇-乙酸混合物中二硝基苯乙烯在催化剂 Pd/C 作用下催化氢化时, 得到较好产率的吡啶。

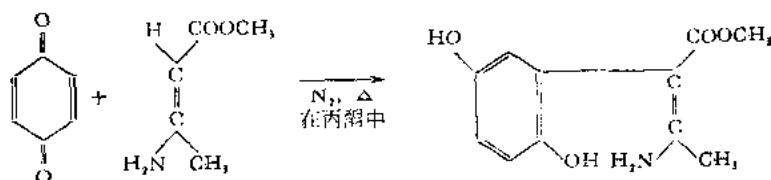
二硝基苯乙烯通常由邻硝基苯甲醛在碱存在条件下和硝基甲烷或硝基乙烷缩合得到, 亦可由 β -硝基苯乙烯硝化得到。

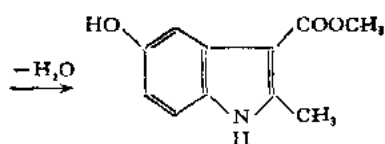
参 考 文 献

- [1] C. D. Nenitzescu, *Ber.*, **58**, 1063(1925).
- [2] C. F. Huebner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5887(1953).
- [3] F. Eiden, U. Kueklaender, *Arch. Pharm.*, **306**(6), 446-449(1973).

491 聂尼特蔡斯克 (Nenitzescu) 羟基吡啶合成^[1-3]

对苯醌和 β -氨基丁烯酸酯作用得到 5-羟基吡啶-3-羧酸酯。





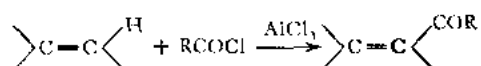
丁烯酸的其它氮衍生物和取代苯醌能发生上述反应。

参 考 文 献

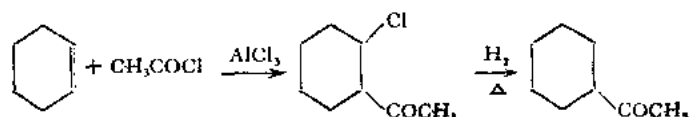
- [1] C. D. Nenitzescu, *Bull. Soc. Chim., Rumanie*, 11, 37(1929); *Chem. Zentr.*, 1929, II, 2331.
 [2] R. J. S. Beer, H. F. Davenport, K. Clarke and A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2029.
 [3] R. J. S. Beer, et al., *J. Chem. Soc.*, 1953, 1262.

492 聂尼特蔡斯克 (Nenitzescu) 酰基化作用

烯烃和酰卤在三氯化铝存在条件下发生酰基化作用，这个反应可视为脂肪族碳原子的弗里德尔-克拉夫斯酰基化反应。称为聂尼特蔡斯克酰基化作用^[1,2]。

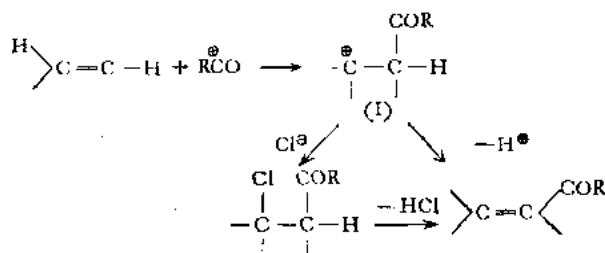


例如环己烯和乙酰氯在三氯化铝存在下，反应的第一步在-10°C 到-15°C 烯烃转变为β-氯代酮，β-氯代酮在环己烷存在条件下温热，得到饱和酮(环己烷作为氢的给予体)。



环戊烯和环己烯的衍生物在反应过程中不发生环大小的改变，而环庚烯则得到环己烷的甲基衍生物。

反应历程可能是酰基正离子 $\text{R}^{\oplus}\text{CO}$ 首先进攻烯烃得到碳正离子(I)，碳正离子(I)或失去一个质子得到不饱和酮，或和氯结合生成β-氯代酮，这个化合物能离析，其反应结果为双键的加成，它失去 HCl 亦得到不饱和酮。

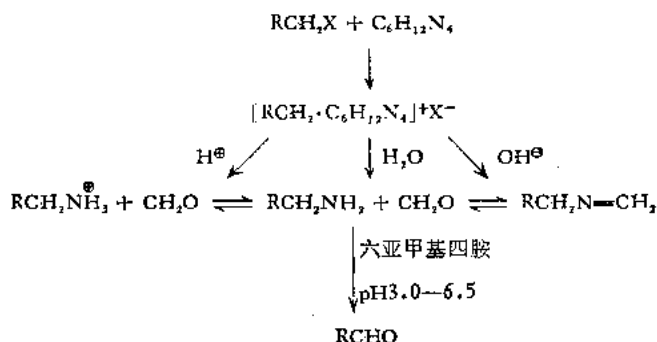


参 考 文 献

- [1] C. D. Nenitzescu, J. P. Cantunari, *Ann.*, 510, 269(1934); C. D. Nenitzescu, E. Gioranescu, *Ber.*, 69B, 1820(1936).
 [2] C. D. Nenitzescu, in Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, 3, Interscience Publishers, Inc. New York, pp. 1033-1152, 1964.

493 索木来特 (Sommelet) 醛合成^[1,3-7]

卤代烃和六亚甲基四胺作用得到季铵盐, 这个盐在水介质中水解得到产品的性质决定于溶液的 pH 值, 在强酸条件下得到一级胺的盐, 在碱性条件下得到相应的亚甲基胺, 当 pH 介于两者之间时得到两种产物的平衡混和物, 特别是 pH 在 3.0—6.5 时, 这个混和物和六亚甲基四胺作用得到醛。这个反应可用下列反应来表示:

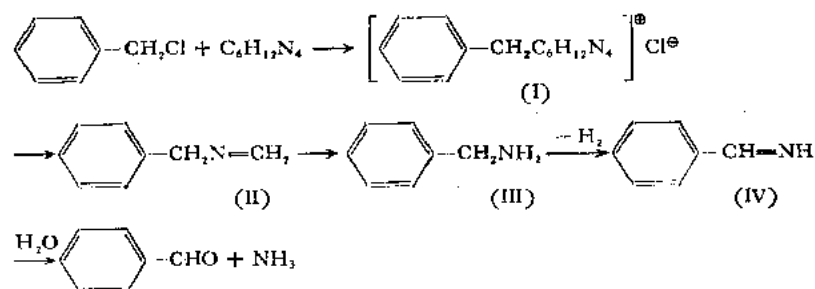


索木来特醛合成当由卤代烃开始时, 反应分为三步进行: (1) 卤代烃和六亚甲基四胺作用生成季铵盐; (2) 季铵盐水解为胺及亚甲基衍生物; (3) 醛的生成。

卤代烃和六亚甲基四胺在水溶液或醇水溶液中沸腾回流加热通常能得到较好产率的醛, 一般说不需要分离中间产物。

这个反应主要限于卤苄类, 这个反应很少能应用于脂肪族卤代烷类。

反应过程可假设如下: 首先卤代烃和六亚甲基四胺作用生成季铵盐 (I), 这个盐 (I) 水解得到亚甲基苄胺 (II), 然后转变为相应的取代甲基胺 (III), (III) 再脱氢得到亚胺 (IV), 亚胺 (IV) 水解生成醛。



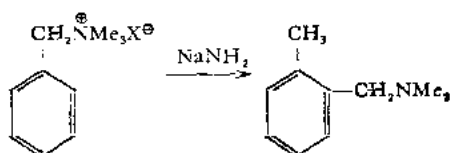
一级胺类 (包括脂肪族胺 RCH_2NH_2) 亦能被二苯甲酮和紫外光氧化为亚胺^[2], 此亚胺再水解为醛或酮。

参 考 文 献

- [1] M. Sommelet, *Compt. rend.*, 157, 852(1913); *C. A.*, 8, 660(1914).
- [2] S. G. Cohen, R. J. Baumgarten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 2996(1965).
- [3] S. J. Angyal, *Org. Reactions*, 8, 197—217(1954).
- [4] S. J. Angyal, et al., *Nature*, 161, 723(1948); *J. Chem. Soc.*, 1949, 2700, 2704.
- [5] C. W. Shoppe, *Nature*, 162, 619(1948).
- [6] F. L. Finar, K. E. Godfrey, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2294.
- [7] E. R. Snyder, J. R. Demuth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1981(1956).

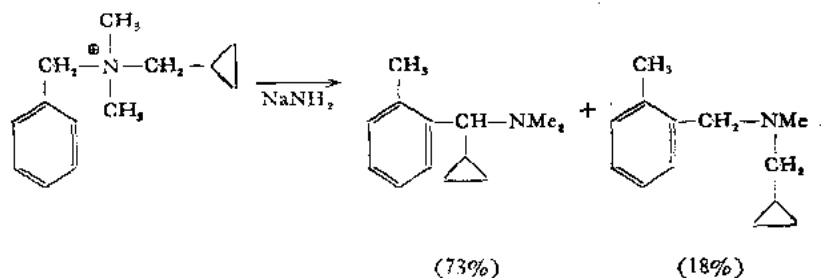
494 索木来特-郝斯 (Sommelet-Hauser) 苯甲基季铵盐重排

苯甲基季铵盐当用氨基钠(或钾)处理时得到苯甲基三级胺,这个反应称为索木来特-郝斯苯甲基季铵盐重排^[1,2,9-13]。这个重排反应有时称为郝斯重排,也有人叫它索木来特重排。但不要和索木来特醛合成搞混。

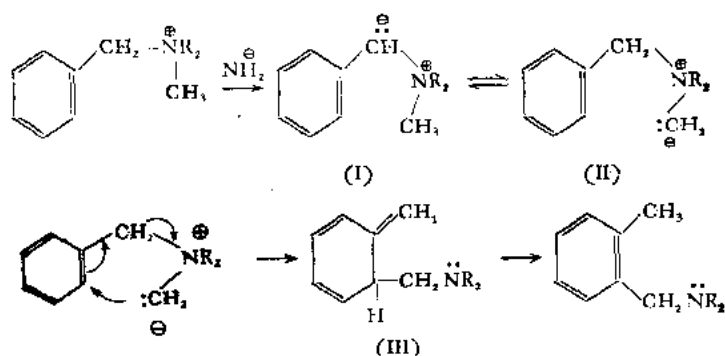


因为产物为苯甲基三级胺,能进一步烷基化,得到的产物可再发生索木来特-郝斯苯甲基季铵盐重排。这个重排反应可以沿着环进行直到邻位被占据为止^[3]。

这个重排反应产率高,当芳香环上有各种不同原子团时,反应仍能进行^[4-6]。这个重排反应最常用的是在氮原子上有三个甲基的季铵盐,但其它原子团亦也能发生此反应。当三个原子团不同时,则得到不同产物,例如^[1]:

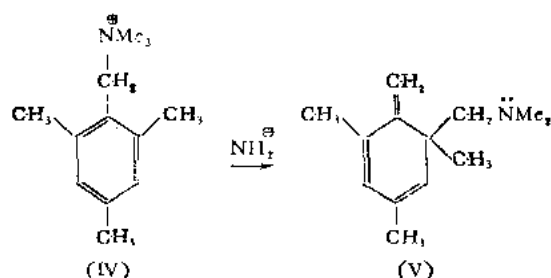


反应历程如下:

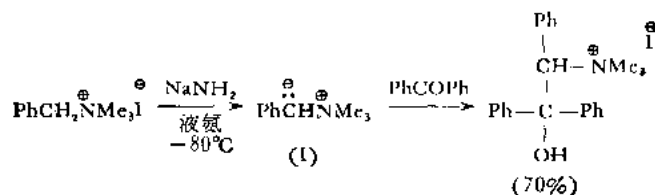


由于苯甲基上的氢原子活泼,首先失去一个质子得到(I),同时有少量(II)存在,(II)发生重排使平衡向右移动。

当苯甲基的 α -位用¹⁴C标记的苯甲基三甲胺进行索木来特-郝斯苯甲基季铵盐重排时,得到的重排产物是连在环上的甲基为标记碳原子。中间产物(III)的被离析进一步证明了环历程的正确性。例如从化合物(IV)的反应产物中离析出化合物V^[7]。因为化合物(IV)的两个邻位都被取代,它不可能得到正常的重排产物,但反应历程的第一步仍然发生。



在 -80°C 用二苯甲酮捕获了中间体 (I)^[8].

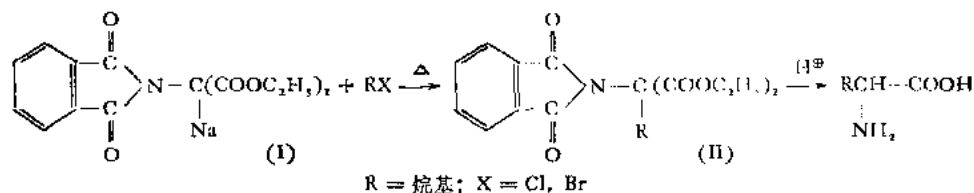


参 考 文 献

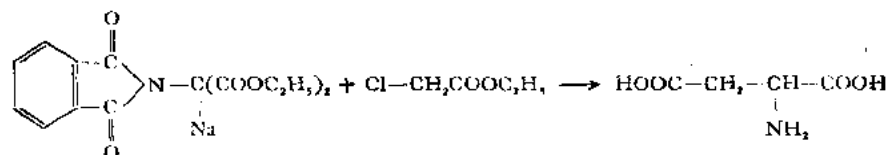
- [1] C. L. Bumgardner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 73(1963).
- [2] H. E. Zimmerman, in Mayo, *Molecular Rearrangement*, Interscience Publishers, Inc., New York, pp. 382—391, 1963.
- [3] W. Q. Beard, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **25**, 334(1960).
- [4] W. Q. Beard, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **26**, 371(1961).
- [5] R. L. Vaulx, G. C. Jones, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **27**, 4385(1962).
- [6] G. C. Jones, W. Q. Beard, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **28**, 199(1963).
- [7] C. R. Hauser, Van Eenam, D. N., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5512(1957).
- [8] W. H. Puterbaugh, C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1105(1964).
- [9] M. Soumelet, *Compt. rend.*, **205**, 56(1937).
- [10] C. R. Hauser, S. W. Kantor and W. R. Brasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2660(1953).
- [11] J. F. Bunnett, *Quart. Rev. (London)*, **12**, 15(1958).
- [12] R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **72**, 315(1960).
- [13] S. H. Pine, *Org. Reactions*, **18**, 403—464(1970).

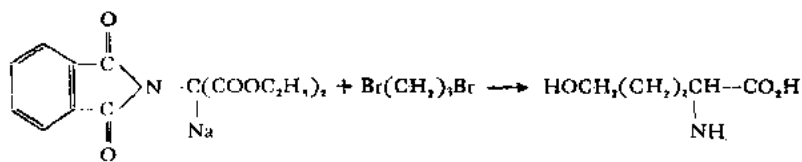
495 索列芬 (Sørensen) α -氨基酸合成^[1,2]

邻苯二甲酰亚胺钾盐与丙二酸乙酯的缩合产物的钠盐 (I) 与卤代烷作用, 引入烷基得到化合物 (II), 化合物 (II) 用酸水解得到 α -氨基酸.



这个反应实际上为加布里埃尔邻苯二甲酰亚胺的裂解反应的发展. 用来合成各种不同 α -氨基酸. 例如:



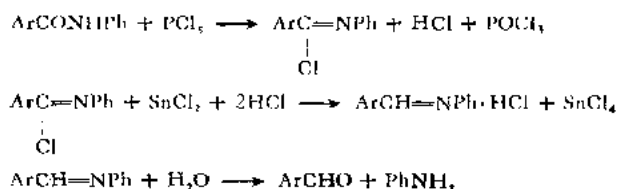


参 考 文 献

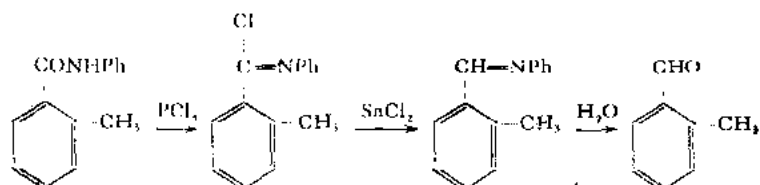
- [1] S. P. L. Sørensen, *Compt. rend.*, **6**, 1(1903).
 [2] J. C. Sheehan, W. A. Bolhofer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2786(1950).

496 索恩-米勒 (Sonn-Müller) 醛合成

酰基苯胺在苯溶液中用五氯化磷处理得到偕氯代亚胺 (imide chloride) $(\text{RC}=\text{NPh})$,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$
 减压蒸掉磷酰氯和溶剂,然后用氯化亚锡还原偕氯代亚胺[史蒂芬 (Stephen) 腈还原为醛的方法],得到醛。这个方法称为索恩-米勒醛合成^[1,2],是史蒂芬腈还原为醛方法的改进。这个合成方法可用下式来表示:

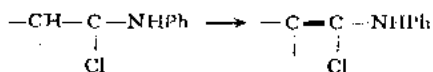


下面以邻甲基苯甲酰基苯胺为原料合成邻甲基苯甲醛为例说明这个反应。



全部过程产率为 70%^[3]。

这个方法不能应用于脂肪族醛的合成,饱和脂肪族醛的偕氯代亚胺不稳定,能自动分解,分解的第一步生成相应的烯胺 (enamine)^[4,5]。



由 α, β -不饱和酰基苯胺得到的偕氯代亚胺较稳定,所以能用这个方法合成 α, β -不饱和醛,但需要用较强的还原剂氯化亚铬代替氯化亚锡。由肉桂酰基苯胺 (Cinnamanilide) 得到 92% 产率的肉桂醛^[1]。由 2-己烯酰基邻甲苯胺亦得到 50% 产率的 α, β -不饱和醛^[6]。

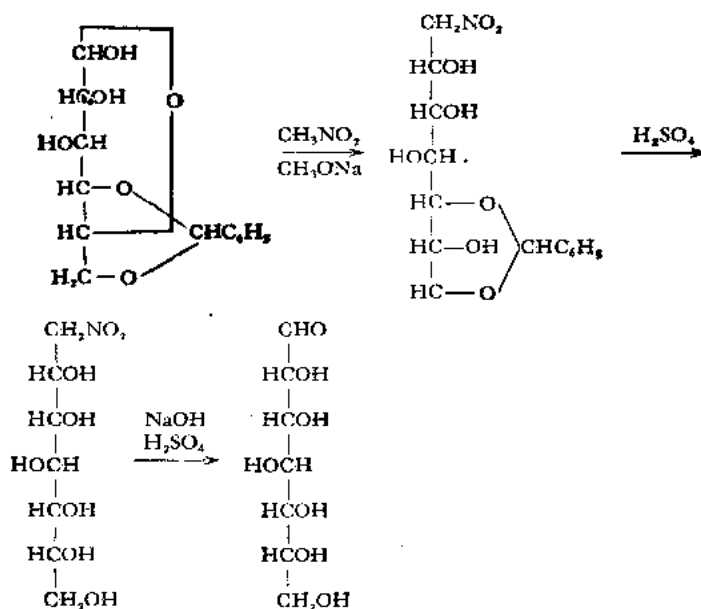
参 考 文 献

- [1] A. Sonn, E. Müller, *Ber.*, **52**, 1929(1919).
 [2] E. Mosettig, *Org. Reactions*, **8**, 240(1954).

- [3] *Org. Syn.*, III, 818(1955).
 [4] Von Braun, J., *Ber.*, 60, 92(1927).
 [5] Von Braun, J., *Ann.*, 453, 113(1927).
 [6] Von Braun, J., W. Rudolph, *Ber.*, 67, 269(1934).

497 索登-费希尔 (Sowden-Fischer) 单糖升级^[1-3]

4, 6-苯亚甲基醛糖和硝基甲烷在碱的影响下发生缩合作用, 将得到的缩合产物水解得 1-硝基-1-脱氧醛糖, 再用硫酸处理其钠盐得到碳链增长一个碳原子的醛糖。



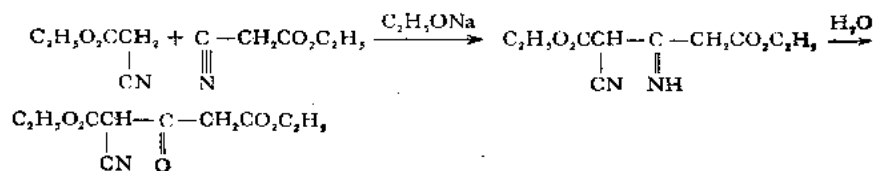
糖类和 CH_3NO_2 反应时形成的差向异构体, 容易用分步结晶法分离, 并能顺利地用内夫反应转变为醛糖。醛糖和 2-硝基乙醇的酸式钠盐发生缩合作用, 可以一次增长两个碳原子。

参 考 文 献

- [1] J. C. Sowden, H. O. L. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1511(1946).
 [2] H. H. Sephton, N. K. Richtmyer, *J. Org. Chem.*, 28, 1691(1963).
 [3] J. Kovar, H. H. Baer, *Can. J. Chem.*, 48, 2377(1970).

498 索普 (Thorpe) 腈加成反应

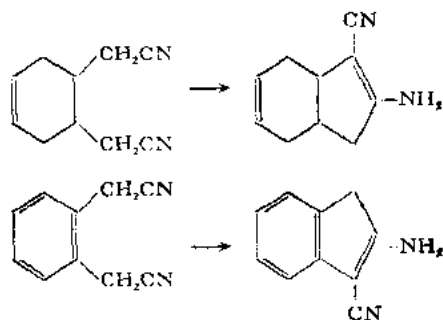
腈分子的 α -碳原子加在另一分子腈的 CN 原子团的碳原子上, 得到的 $\text{C}=\text{NH}$ 键水解生成 β -酮腈的反应称为索普腈加成^[1-3]。



腈的 α -碳原子上最少要有一个氢原子才能发生索普腈加成反应。

适当的二腈可以发生分子内索普腈加成反应，称为索普-齐格勒（Thorpe-Ziegler）腈环化反应^[4]。这是合成大环化合物的有用方法，5—8员环产率高，9—13员环的产率接近为零。当利用高度稀释技术时，14员环和更大的环产率又变高。

索普-齐格勒腈加成反应的产物不是亚胺，而为亚胺的互变异构体烯胺



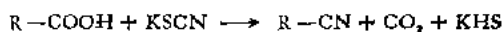
并研究了邻位取代基对上述闭环反应的立体效应^[5]。

参 考 文 献

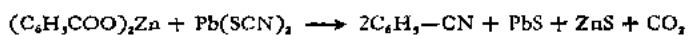
- [1] J. F. Thorpe, et al., *J. Chem. Soc.*, 85, 1726(1904).
- [2] J. F. Thorpe, et al., *J. Chem. Soc.*, 91, 578(1907).
- [3] J. F. Thorpe, et al., *J. Chem. Soc.*, 91, 1004, 1282, 1687(1907).
- [4] J. P. Schaefer, J. J. Bloomfield, *Org. Reactions*, 15, 1—203(1937).
- [5] R. Helmers, *Ann.*, 1973, 181—189.

499 莱特斯 (Letts) 腈合成^[1,2]

芳香族羧酸与硫氰酸钾共热可得到腈类。



用硫氰酸铅可得到较高产率的腈，最高的产率可达90%。例如将苯甲酸锌和过量20%的硫氰酸铅的混和物共同进行干馏得到91%产率的苯腈。



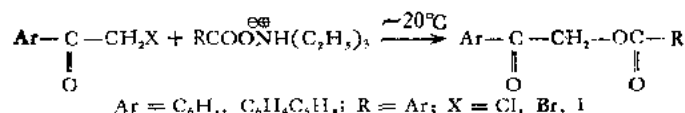
在芳香羧酸的分子中含有氨基，硝基或羟基取代基时阻止反应的发生。脂肪族羧酸一般得到较低的产率。乙酸锰和乙酸锌用硫氰酸铅处理分别得到70%和46—57%产率的乙腈^[3]。

参 考 文 献

- [1] E. A. Letts, *Ber.*, 5, 669(1872).
- [2] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, 42, 264(1948).
- [3] Van Epps, G. D., E. E. Reid., *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 2120(1916).

500 莫兰 (Moreland) 酰氧基化作用^[1]

α -卤代酮和有机酸的三乙铵盐作用时，则卤素被酰氧基取代。



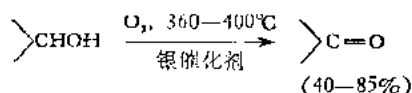
含有活泼卤素的其它化合物如 *p*-NO₂-C₆H₄CH₂Cl 能发生类似的反应。加入催化剂的 NaI 并加热,能使反应加速。这个反应用于甾类化学^[2]。

参 考 文 献

- [1] W. T. Moreland, *J. Org. Chem.*, **21**, 820(1956).
 [2] E. S., Rothman, T. Perlstein and M. E. Wall. *J. Org. Chem.*, **25**, 1966(1960)

501 莫洛-米诺那克 (Moureu-Mignonac) 醇类氧化成醛酮^[1,2]

脂肪族醇类在银催化剂存在下于氧气流中加热时,则发生催化氧化作用得到醛(或酮)类。



各种一级和二级醇类能发生此反应。

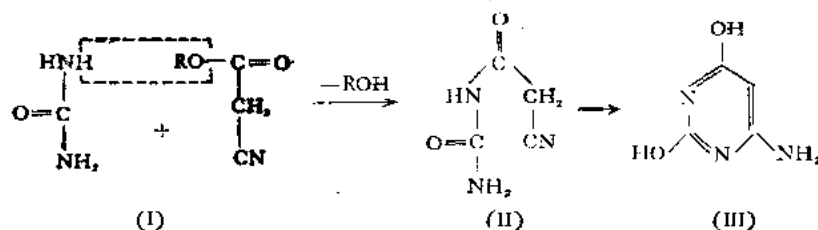
当反应在减压(20—40mm.)下,于230—300°C进行反应时,产率有很大提高。例如,在减压条件下由 PhCH=CHCH₂OH 得到80—90%产率的 PhCH=CHCHO, (常压下产率为60%)由 C₆H₁₃CH(OH)Me 得到70—80%产率的 C₆H₁₃COMe, 由牻牛儿醇得到牻牛儿醛而不发生分解。

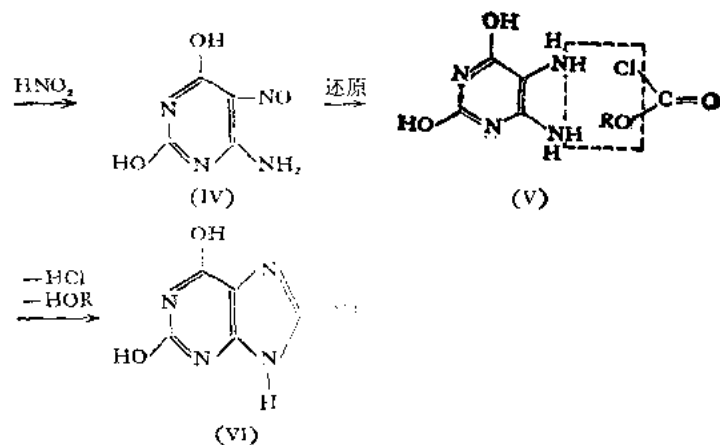
参 考 文 献

- [1] C. Moureu, G. Mignonac, *Compt. rend.*, **171**, 652(1920); *Bull. Soc. Chim., France*, **29**, 88 (1921); *C. A.*, **15**, 235, 1136(1921).
 [2] H. Moureau, P. Chevin and M. Brunet. *Bull. Soc. Chim., France*, **15**, 96(1948).

502 特劳布 (Traube) 尿酸合成^[1,2]

氰基乙酸酯(I)和脲缩合得到氰基乙酰脲(II),氰基乙酰脲用碱处理时,发生异构化作用并闭环得到4-氨基-2,6-二羟基-1,3-二氮杂苯(III),(III)和亚硝酸反应生成亚硝基氨基-2,6-二羟基-1,3-二氮杂苯(IV),(IV)容易被还原为4,5-二氨基-2,6-二羟基-1,3-二氮杂苯(V),4,5-二氨基-2,6-二羟基-1,3-二氮杂苯(V)再和氯甲酸酯作用得到尿酸(VI)。





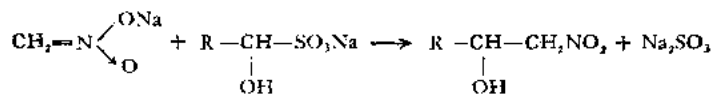
由于二氨基-2,6-二羟基-1,3-二氮杂苯比较容易合成,并且有改变不同原料的可能性,所以这个方法广泛应用于嘌呤衍生物的合成[例如黄嘌呤,6-羟基嘌呤,6-氨基嘌呤(腺嘌呤),鸟嘌呤(guanine),可可碱,茶叶碱,咖啡碱]。

参 考 文 献

- [1] W. Traube, *Ber.*, **33**, 1371, 3035(1900); *Ann.*, **331**, 64(1904).
 [2] A. R. Katritsky, *Quart. Rev. (London)*, **10**, 397(1956).

503 特姆利特 (Kamlet) 羟醛加成反应^[1,2]

醛类的亚硫酸氢钠加成产物和硝基烷的酸式钠盐在微量碱或酸的催化剂存在条件下发生羟醛加成作用,反应进行极迅速,这个反应称为特姆利特羟醛加成反应。看来是亚硫酸氢钠由酸式硝基化合物的钠盐释放出酸式硝基化合物,而没形成过高浓度的氢离子,过高浓度的氢离子会导致酸式硝基烷的水解。

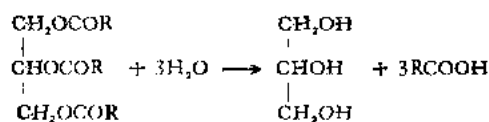


参 考 文 献

- [1] J. Kamlet, U. S. Patent, 2,151,517(1939); *C. A.*, **33**, 5003(1939); *Chem. Zentr.*, 1939, **11**, 3451.
 [2] H. B. Hass, E. F. Riley, *Chem. Rev.*, **32**, 406(1943).

504 特威切尔 (Twitchell) 脂肪水解作用^[1,2]

脂肪用30%硫酸及少量(0.5—1.0%)的磺化脂肪酸(蓖麻油)萘混合物进行水解。这个乳化剂使脂肪的水解能在水的悬浮物中于100℃左右进行。水解反应的产物为游离脂肪酸及甘油。

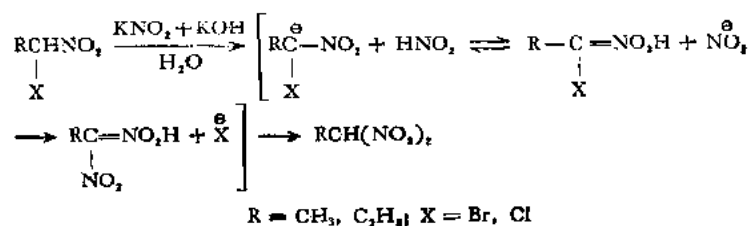


参 考 文 献

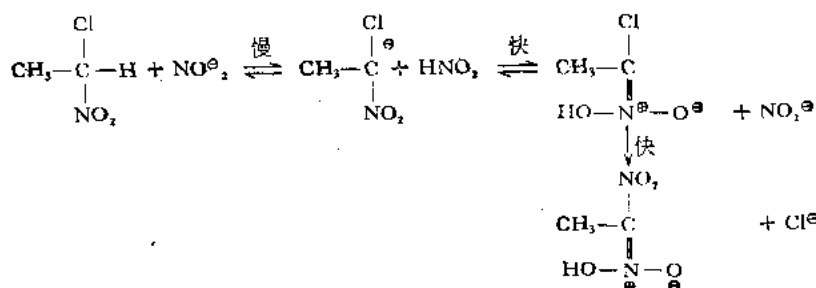
- [1] E. Twitchell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **22**, 22(1900); **28**, 196(1906); U. S. Patent, 601,603(1897); 628,503 1,170,468(1916); *C. A.*, **10**, 979(1916); *Chem. Zentr.*, 1921, II, 79; 1923, II, 487, 537; *Ger. Patent.*, 385,522, 385,074.
 [2] V. Mills, H. K. McClain, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1982(1949).

505 特梅尔 (Ter Meer) 偕二硝基烷合成

α -卤代硝基烷在碱性介质中与亚硝酸钾作用得到偕二硝基烷类^[1]。

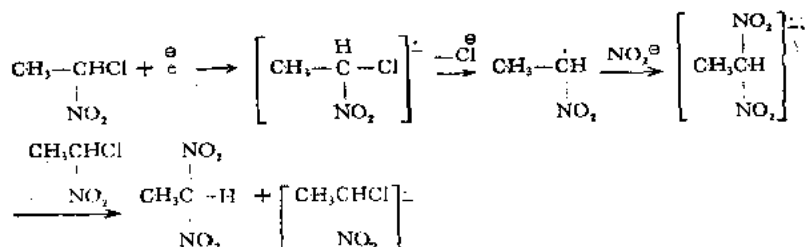


Hawthorne 根据同位素效应认为特梅尔反应的决定反应速度的慢步骤为 α -卤代硝基烷在 NO_2^\ominus 的催化作用下的电离作用,并提出了下列反应历程^[2]:



α -卤代硝基烷和亚硝酸钾(钠)发生亲核取代作用,即氯被 NO_2^\ominus 亲核取代。

1971年有人对特梅尔的反应历程又进行了研究,实验是在恒温器中进行的,所用光的波长 $\lambda = 380-400\text{nm}$, 当在反应介质中加入过氧化氢(1×10^{-3} 克分子/升)则反应没有诱导期,而加入二苯胺或氢醌(1×10^{-3} 克分子/升)则反应完全被抑制,故提出特梅尔反应为负离子游离基连锁反应历程^[3]:

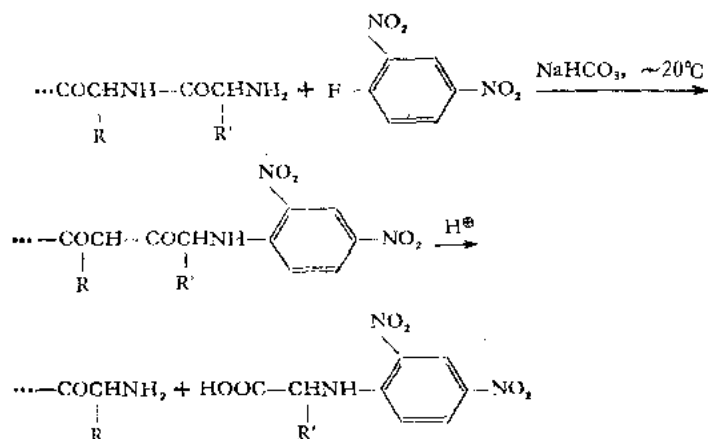


参 考 文 献

- [1] E. Ter Meer, *Ann.*, **181**, 1(1876).
 [2] M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4980(1956).
 [3] Б. В. Гиласпов, И. В. Целинский, А. Г. Базанова, *Ж. орг. химии*, **7**, 1303 (1971).

506 桑格 (Sanger) 多肽降解^[1-3]

多肽用 2,4-二硝基氟苯处理，然后用酸水解，则发生 N-端氨基酸的选择裂解而得到二硝基苯基衍生物。



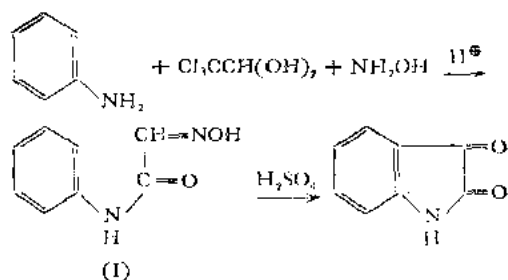
氨基酸的二硝基苯基衍生物的产率为定量的，这个方法成功地用于天然多肽的结构研究。

参 考 文 献

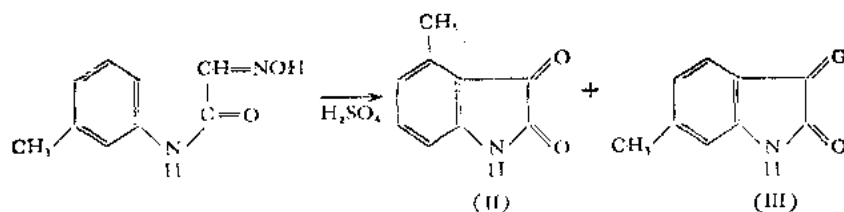
- [1] F. Sanger, *Biochem. J.*, **39**, 507 (1945).
- [2] R. R. Porter, F. Sanger, *Biochem. J.*, **42**, 287 (1948).
- [3] И. Л. Клуянци, Ф. Я. Перлова, *Усп. Химии*, **1955**, 661.

507 桑德迈耶 (Sandmeyer) 异亚硝基乙酰苯胺合成

苯胺与水合三氯乙醛及羟胺在酸溶液中作用得到异亚硝基乙酰苯胺 (I)，异亚硝基乙酰苯胺用硫酸处理则闭环得到靛红^[1,2]。



这个合成靛红的方法比桑德迈耶合成靛红的方法应用范围广泛，许多不同的芳香胺都能应用于这个反应^[3-7]，间位取代的芳香胺得到两种预期的产物，例如间甲苯胺得到 4-甲基靛红 (II) 和 6-甲基靛红 (III)^[8]。但有些芳香胺如硝基苯胺和水合三氯乙醛及羟胺反应生成的异亚硝基乙酰苯胺不能发生闭环作用^[9,10]。此外对氨基苯甲醚及对氨基苯乙醚亦不能用这个方法转变为相应的靛红^[11]。

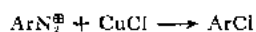


参 考 文 献

- [1] T. Sandmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **2**, 234(1919).
- [2] C. S. Marvel, G. S. Hiers, *Org. Syn.*, **I**, 327(1932).
- [3] M. Rassy, A. P. Ortadoesu, *Bull. Soc. Chim., France* [4], **32**, 637(1923); [4], **33**, 1297(1923); *C. A.*, **18**, 261(1924).
- [4] V. Braun, *J. Ann.*, **451**, 1(1926).
- [5] K. Morsch, *Monatsh.*, **55**, 144(1930); *C. A.*, **24**, 3226(1930).
- [6] S. Inagaki, *J. Pharm. Soc., Japan*, **58**, 961(1938).
- [7] N. P. Bau-HOI, D. Guettier, *Bull. Soc. Chim., France*, **1946**, 586.
- [8] E. Mayer, R. Schulze, *Ber.*, **58**, 1465(1925).
- [9] H. Rupe and L. Kersten, *Helv. Chim. Acta*, **9**, 578(1926).
- [10] W. Borsche, H. Weussmann and A. Fritzsche, *Ber.*, **57B**, 1149(1924); *C. A.*, **19**, 65(1925).
- [11] J. Halberkann, *Ber.*, **54B**, 3079(1921); *C. A.*, **16**, 1771(1922).

508 桑德迈耶 (Sandmeyer) 重氮基被卤素取代反应^[5,6]

用氯化亚铜或溴化亚铜处理重氮盐得到芳香氯化物或溴化物的反应称为桑德迈耶反应^[1],这个反应亦可用铜和 HCl 或 HBr 来实现,在这种情况下称为加特曼 (Gattermann) 反应^[2]. 桑德迈耶反应不能用于制备氟化物,但对溴化物和氯化物应用范围广泛,并且可能是在芳香核中引入溴或氯的最好方法,产率一般是高的.

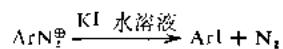


这个反应的历程还没确实知道,但相信是按下列过程进行^[3,4]:



反应的第一步是重氮离子被亚铜离子还原形成芳香游离基,第二步芳香游离基由卤化铜夺取一个卤原子,又生成卤化亚铜. 故卤化亚铜为真实催化剂.

碘化物的制备不用铜催化剂,用碘化钾即可.



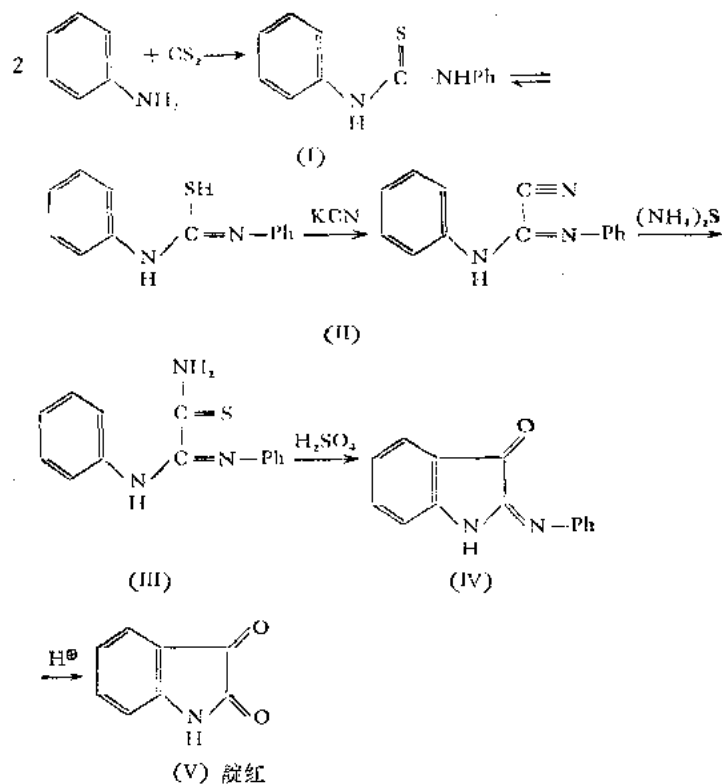
参 考 文 献

- [1] T. Sandmeyer, *Ber.*, **17**, 1633(1884).
- [2] L. Gattermann, *Ber.*, **23**, 1218(1890).
- [3] S. C. Dickerman, K. Weiss and A. K. Ingberman, *J. Org. Chem.*, **21**, 380(1956).
- [4] S. C. Dickerman, K. Weiss and A. K. Ingberman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1904(1958).
- [5] H. H. Hodgson, *Chem. Rev.*, **40**, 251(1947).
- [6] W. A. Cowdrey, D. S. Davies, *Quart. Rev.*, **6**, 358(1952).

509 桑德迈耶 (Sandmeyer) 靛红(吡啶满二酮)合成^[1-4]

苯胺与二硫化碳作用得到对称二苯基硫脲 (I), (I) 用氰化钾及碳酸铅处理时则硫

基被氨基取代而得到氨基甲脒 (II), 用硫化铵还原氨基甲脒 (II) 得到硫代酰胺 (III), 硫代酰胺用浓硫酸处理则闭环生成靛红 2-缩苯胺 (IV), (IV) 用酸水解得到靛红 (V).



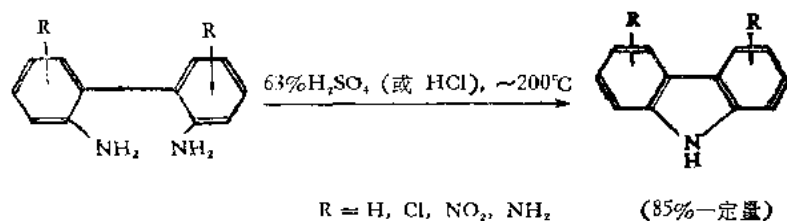
氨基甲脒 (II) 在苯或二硫化碳中用三氯化铝处理时能环化直接得到靛红。

参 考 文 献

- [1] T. Sandmeyer, *Z. Farb. Textil. Chim.*, **2**, 129(1903).
- [2] E. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **3**, 258,259(1952).
- [3] A. Reissert, *Ber.*, **37**, 3708(1904).
- [4] G. Schultz, G. Rhode and G. Herzog, *J. Prakt. Chem.* [2], **74**, 74, 76(1906).

510 陶贝尔 (Tauber) 咪唑(氮茛)合成

2, 2'-二氨基联苯和无机酸作用, 则发生环化作用得到咪唑(氮茛)。

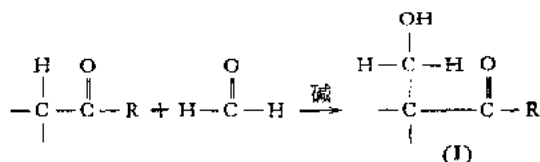


参 考 文 献

- [1] E. Täuber, *Ber.*, **23**, 9266(1890); **24**, 200(1891).
- [2] H. Leditschke, *Chem. Ber.*, **86**, 522(1953).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **3**, 297(1952).

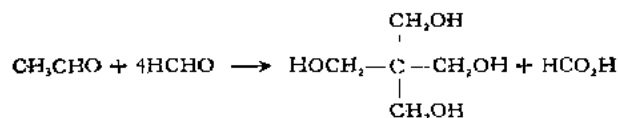
511 陶伦斯 (Tollens) 醇醛加成作用^[1-3,6-7]

含有 α -氢的醛或酮在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或类似的弱碱存在下用甲醛处理, 反应的第一步为混合醇醛缩合, 醛或酮的 α -氢原子加在甲醛的羰基碳原子上。

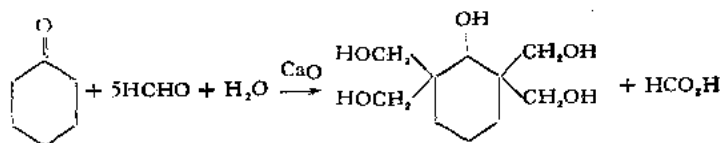


反应可以停止在这一步, 但常常是第二分子甲醛将此新生成的醇醛还原为 1,3-二醇(横交卡尼查罗反应)。

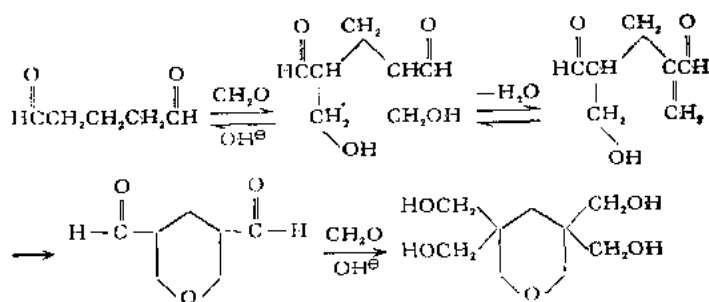
如果醛或酮分子中含有数个 α -氢原子时, 则可以同时发生反应, 这个反应的重要用途之一是由乙醛和甲醛合成季戊四醇^[4], 产率 57%。



环己酮和甲醛作用得到环己醇的四甲醇衍生物^[5], 产率 85%。



戊二醛与甲醛在碱存在下发生缩合反应得到吡喃衍生物^[6]。

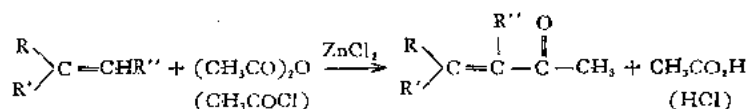


参 考 文 献

- [1] B. Tollens, P. Wigand, *Ann.*, **265**, 316(1891).
- [2] M. Apel, B. Tollens, *Ber.*, **27**, 1087(1894); *Ann.*, **289**, 46(1896).
- [3] B. Tollens, Van Martel, C. M., *Ber.*, **36**, 1342(1903).
- [4] *Org. Syn.*, **I**, 425(1932).
- [5] *Org. Syn.*, **31**, 101(1951).
- [6] S. Olson, A. Henriksen and R. Brauer, *Ann.*, **628**, 1(1959).
- [7] O. Bayer, in *Houben-Weyl-Müller*, **7**, I, 89(1954).
- [8] T. J. Prosser, *J. Org. Chem.*, **26**, 242(1961).

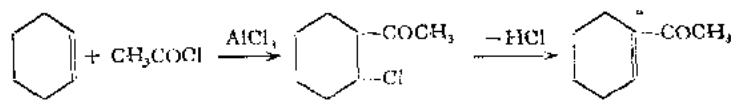
512 康达科夫 (Кондаков) 烯炔酰基化作用^[1-7]

单烯烃在无水氯化锌等催化剂存在条件下和乙酸酐或乙酰氯作用，则双键上的氢原子被乙酰基取代得到 α, β - 不饱和酮。



这个反应提供了由不饱和烃转变为相应不饱和酮的制备方法。此方法可用于脂肪族及脂环不饱和烃。

环烯在三氯化铝或 SnCl_4 存在条件下和酰氯作用得到不饱和酮。这个反应在二硫化碳中于 0°C 以下进行，首先生成氯代饱和酮，温度稍高则失去 HCl (或用适当的碱例如二甲基苯胺处理亦能使其脱 HCl) 得到不饱和酮。例如环己烯和乙酰氯作用得到 1-乙酰基环己烯。



这个反应可用不同的催化剂，例如三甲基乙烯和丙酰氯在不同的催化剂作用下得到不同产率的 2,3-二甲基-己烯-2-酮-4^[5]。

催化剂	不饱和酮的产率
氯化汞	0
三氯化铝	13
氯化锌	16
氯化钛	40
氯化锡	60

以氯化锡用作催化剂时产率最高。

有的文献或书把这个反应称为达则斯 (Darzens) 烯炔酰化作用。

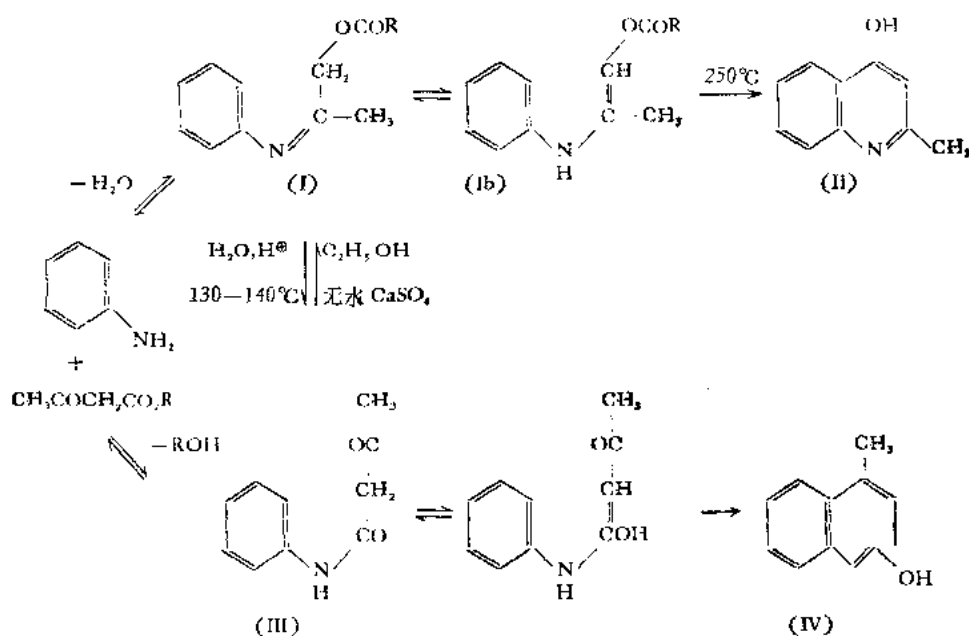
参 考 文 献

- [1] И. Л. Кондаков, *ЖРХО*, **24**, 309 (1892).
- [2] И. Л. Кондаков, *Bull. Soc. Chim., France*, **7**, 576 (1892).
- [3] G. Darzens, *Compt. rend.*, **150**, 707 (1910); *Chem. Zentr.*, **1910**, 1785; *C. A.*, **4**, 2093 (1910).
- [4] В. Н. Белов, Т. А. Рудольфи, Реакция и методы исследования органических соединений, Госхимиздат Москва, **7**, стр. 255, 1958.
- [5] H. Wieland, L. Bettag, *Ber.*, **55**, 2246 (1922).
- [6] C. D. Nenitzescu, E. Ciocanescu, *Ber.*, **69**, 1820 (1936).
- [7] C. A. Thomas, *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New York, p. 757, 1941.

513 康拉德-林帕赫 (Conrad-Limpach) 4-羟基喹啉合成^[1-4]

β -酮酸酯和芳香胺反应的第一步为缩苯胺缩合作用发生于 100°C 以下, 得到缩苯胺 (I) 或它的互变异构体 β -苯胺基丁烯酸酯 (Ib), 在惰性溶剂例如石蜡油中加热到 240—250°C, 则发生闭环作用得到 4-羟基喹啉 (II), 产率 95%。从前这个环化作用是用浓硫酸处理或与盐酸共沸来完成, 一般得到较低的产率。

芳香胺与 β -酮酸酯的反应有两种可能的方式。经过缩苯胺 (即丁烯酸酯) 生成 4-羟基喹啉 (II); 另一反应方式是缩合作用发生在羰基组分的另一端, 经酰基苯胺 (III) 得到 2-羟基喹啉衍生物 (IV)。这两个反应都是可逆的, 因此缩合反应的方向决定于水和醇的相对挥发性。

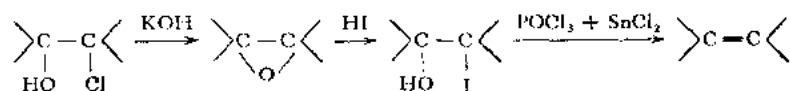


参 考 文 献

- [1] M. Conrad, L. Limpach, *Ber.*, **20**, 944, 948(1887); **24**, 2990(1891).
- [2] R. H. Reitsema, *Chem. Rev.*, **43**, 43(1948).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 30-31(1952).
- [4] A. M. Spivey, F. H. S. Curd, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2656.

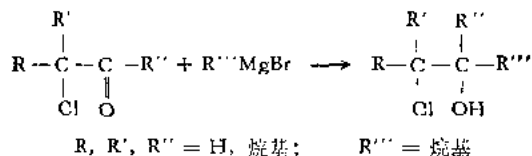
514 康福思 (Cornforth) 由氯醇合成烯类^[1,2]

氯醇用碱处理转变为环氧化物, 环氧化物用氢碘酸裂解得到碘醇, 再用磷酰氯和氯化亚锡的混合物还原 (在吡啶中) 则得到立体专一性的顺式或反式烯烃。



环氧化物在乙酸和丙酸的混合物中用 NaI 和 CH₃COONa 处理能有效的发生裂解。

所需氯醇可由 α -氯代酮或 α -氯代醛和格氏试剂作用得到。

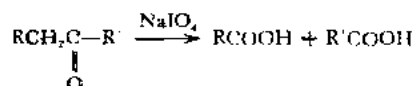


参 考 文 献

- [1] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth. *J. Chem. Soc.*, 1959, 112.
 [2] S. F. Brady, M. A. Ilton and W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2882(1968).

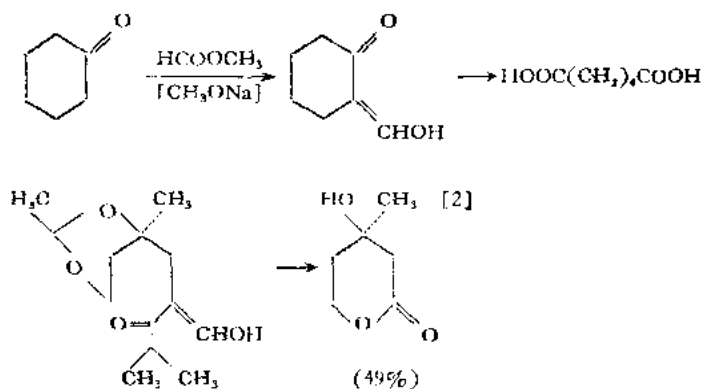
515 康福思 (Cornforth) 酮类氧化为羧酸^[1]

含有活泼亚甲基的羰基化合物用高碘酸钠的水溶液处理, 则发生氧化裂解得到羧酸。



反应在甲醇或水中进行。

为了使酮类容易发生裂解, 可预先将其转变为 α -羟亚甲基衍生物, 例如:

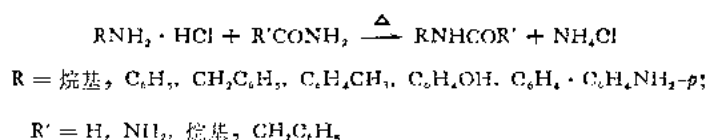


参 考 文 献

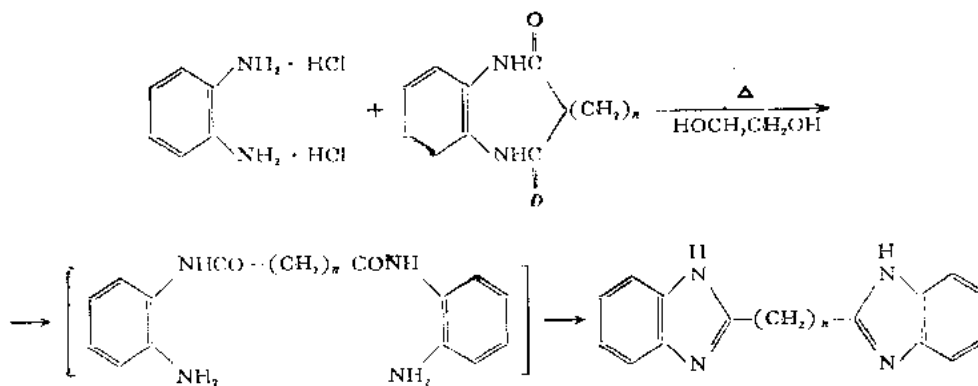
- [1] C. F. Huebner, S. R. Ames and E. C. Buhl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1621(1946).
 [2] R. H. Cornforth, J. W. Cornforth and G. Popjak, *Tetrahedron*, 18, 1351(1962).

516 盖尔阿特-埃利昂 (Galat-Elion) 酰基化作用^[1,2]

胺盐用酰胺进行酰基化作用:



邻苯二胺能发生类似的反应:

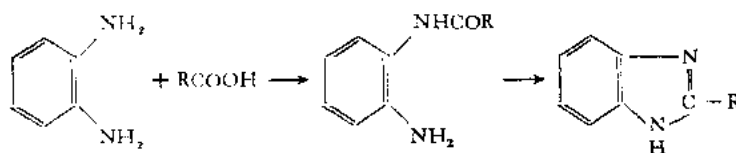


参 考 文 献

- [1] A. Galat, G. Elion, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 1566(1943).
 [2] E. S. Lane, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1079.

517 菲利普-兰登贝格 (Phillips-Ladenburg) 苯并咪唑合成

邻苯二胺和脂肪族羧酸在稀无机酸存在条件下共热, 得到 2-烷基苯并咪唑。这个反应称为菲利普-兰登贝格苯并咪唑合成^[1,2,4]。



一取代或二取代 N-酰基-邻苯二胺亦能发生此反应。

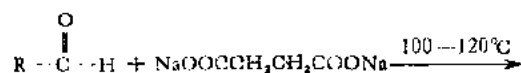
简单脂肪羧酸或取代羧酸(除氨基酸外)都能发生此反应。芳香羧酸亦能发生此反应, 例如苯丙酸与邻苯二胺在密闭管中与 20% 盐酸共热一小时, 得到苯并咪唑, 产率高达 97%^[3]。

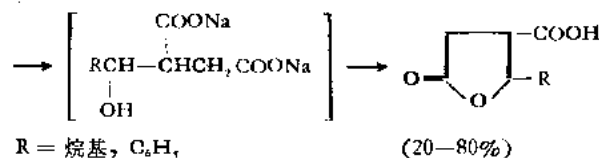
参 考 文 献

- [1] A. Ladenburg, *Ber.*, **8**, 677(1875), **10**, 1123(1877).
 [2] M. A. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 172, 2393, **1929**, 2820.
 [3] Б. А. Порай-Кошниц, Л. С. Эфрос, и О. Ф. Гинзбург, *ЖОХ*, **19**, 1545—1552 (1949).
 [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **5**, 276(1957).

518 菲特格 (Fittig) 仲康酸合成^[1]

无水丁二酸钠盐在乙酸中和醛类发生环化缩合作用得到仲康酸。





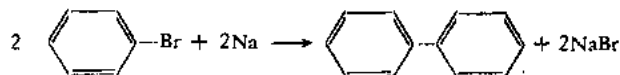
甲基丁二酸盐能发生类似反应,得到 2-和 3-甲基取代的烷基仲康酸的混合物.

参 考 文 献

[1] R. Fittig, *Ann.*, **255**, 1(1889).

519 菲特格 (Fittig) 联芳香烃合成

卤代芳香烃用金属钠处理发生类似伍兹烷烃合成的反应,两个芳香基连在一起得到联芳香烃化合物. 这个反应称为菲特格联芳香烃合成^[1,2].



这个反应的产率通常是低的,例如由溴苯仅得到 5% 产率的联苯. 这个反应在合成上的应用价值虽然很有限. 但这个反应的副产物的离析引起人们很大的兴趣,例如金属钠和氯苯作用得到苯,联苯,邻-联三苯 (*o*-terphenyl) 对-联三苯,三亚苯和 2,2'-二苯基联苯.

有人研究了溶剂对菲特格反应的影响,发现碘苯和金属钠反应生成联苯的产率在苯溶剂中最高,在乙醚和四氢呋喃中次之,而在二甲氧基乙烷中最低^[3]. 并认为溶剂的分子参予电子的转移过程^[3].

参 考 文 献

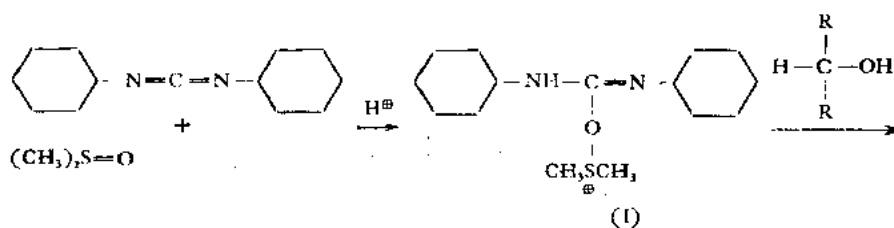
[1] B. Tollens, R. Fittig, *Ann.*, **131**, 303(1864).

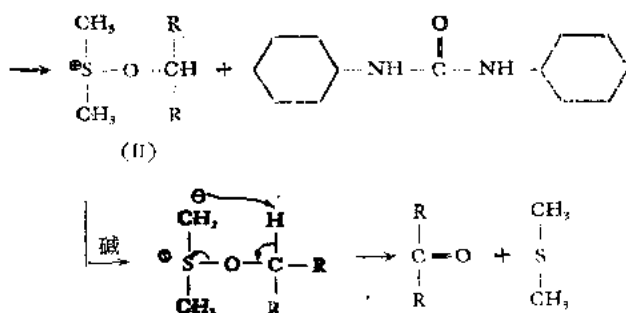
[2] R. Fittig, J. König, *Ann.*, **144**, 277(1867).

[3] Л. Ф. Касухин, И. П. Грагеров, *Ж. орг. химии*, **7**, 2009 (1971).

520 菲蔡纳-莫法特 (Pfitzner-Moffatt) 醇羟基氧化作用^[1-4]

一级醇类 (或二级醇) 用二甲亚砜及双环己基氮叉碳 (carbodiimid) 和磷酸处理时氧化得到醛类 (或酮类). 磷酸可用 NCCH₂CO₂H, C₅H₅N · CF₃CO₂H, C₅H₅N · HCl, C₅H₅N · H₃PO₄ 代替. 反应历程如下^[5-7]:

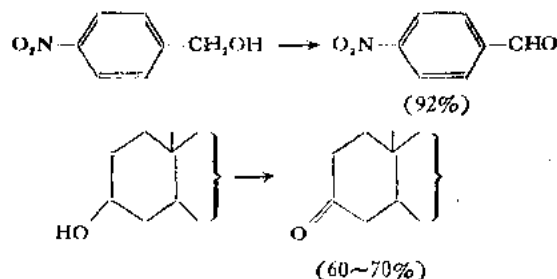




莫法特等人用同位素实验证明 DMSO 和双环己基氮叉碳进行氧化作用时，首先生成的中间体为加成产物 (I)^[6]，并认为 (I) 和醇作用形成二环己基尿素和烷氧基磺盐 (alkoxysulfonium salt) (II)，(II) 失去一个质子得到甲硫醚和羰基化合物。

在这个反应中磷酸及三氟乙酸吡啶盐作为质子源。此氧化反应可用于一级醇或二级醇的氧化作用。

这个方法成功地应用于脂肪族和脂肪芳香化合物、糖类、甾类、肽类、核苷及生物碱的醇羟基的氧化作用，例如：



三级醇、硫醇和胺类在此反应条件下不反应。

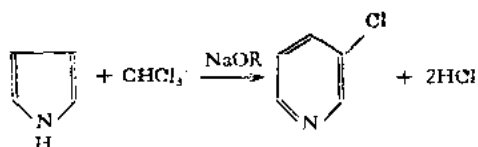
参 考 文 献

- [1] K. E. Pfitzner, J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3027(1963).
- [2] W. W. Epstein F. W. Sweat, *Chem. Rev.*, **67**, 247(1967).
- [3] J. S. Roberts, C. Thomson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1972**, Pt. 2, No. 14, 2129—2140.
- [4] J. A. Monthgomery, A. G. Laseter and K. Hewson, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**(2), 211—218(1974).
- [5] J. D. Albright, L. Goldman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4214(1965).
- [6] K. E. Pfitzner, J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5661(1965).
- [7] K. E. Pfitzner, J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5670(1965).
- [8] A. H. Fenslau, J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1762(1966).

521 萨米散-登斯它德 (Ciamician-Dennstedt)

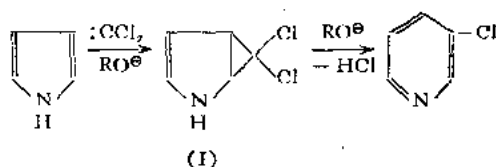
吡咯扩环为吡啶^[1,2]

吡咯在碱性溶液中和氯仿共热，得到 3-氯吡啶。



其它卤素衍生物如溴仿,二氯甲基苯,二碘甲烷,亦能发生这种反应,卤素总是位于吡啶环的 3-位.

氯仿碱水解为中间体二氯卡宾: :CCl_2 ,它和吡咯加成形成不稳定的二氯环丙烷(I),(I)立即重排为氯代吡啶.

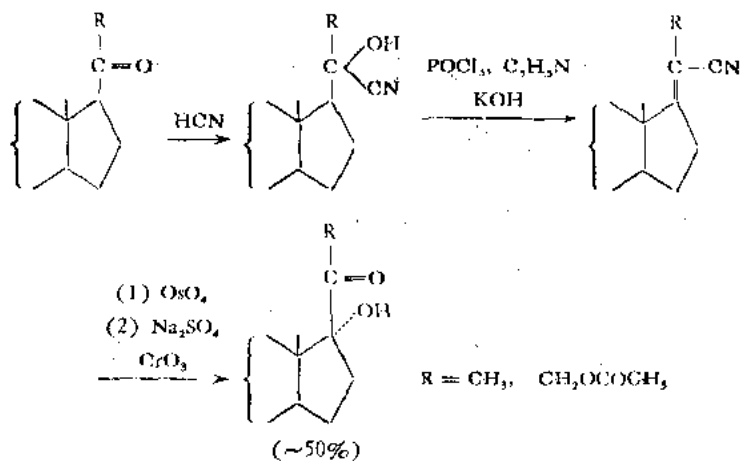


参 考 文 献

- [1] G. J. Ciamician, M. Dennstedt, *Ber.*, **14**, 1153(1881).
 [2] A. H. Corwin, H. S. Mosher, in *Elderfield*, **1**, 309, 475(1950).

522 萨雷特 (Sarett) 甾类引入 17 α -羟基^[1,2]

在 20 位具有酮基原子团的甾类分子和 HCN 作用得到氰醇, 氰醇失水转变为不饱和腈, 然后用四氧化锇处理, 继而亚硫酸钠裂解则在 17 α -位引入羟基原子团.



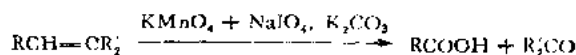
这个方法一般用于引入 17 α -羟基原子团,特别是用于皮质酮的合成.

参 考 文 献

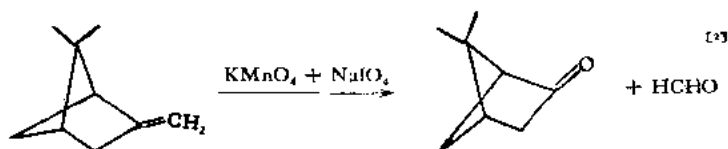
- [1] L. H. Sarett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1454(1948).
 [2] J. Heer, K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 359(1951).

523 勒米厄 (Lemieux) 烯类氧化裂解^[1-3]

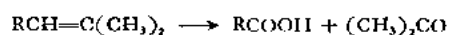
烯类用高锰酸钾和高碘酸盐的水溶液处理,发生氧化裂解作用.



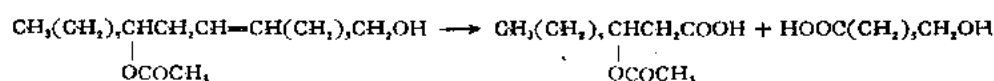
反应在水、水-二氧杂环己烷、吡啶或叔-丁醇等介质中，用催化剂量的 KMnO_4 和 NaIO_4 进行氧化。具有端基 $\text{C}=\text{C}$ 键的烯类形成高产率的甲醛。



含有端基异丙叉基化合物发生氧化裂解时形成定量产率的丙酮。



二取代烯类形成酸的混合物，例如：



这个反应用于确定不饱和天然化合物的结构。

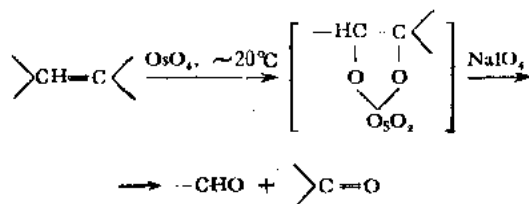
参 考 文 献

- [1] B. U. Lemieux, E. Rudloff, *Can. J. Chem.*, **33**, 1701, 1710(1955).
- [2] J. Meinwald, P. G. Gassman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2857(1960).
- [3] J. W. Apsimon, *Can. J. Chem.*, **45**, 1439(1967).

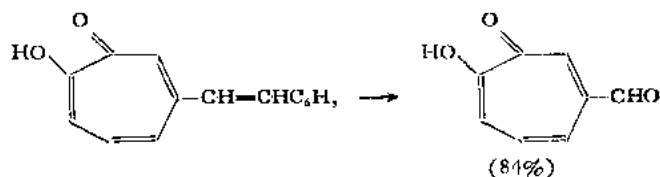
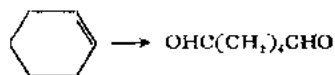
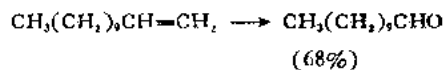
524 勒米厄-约翰逊 (Lemieux-Johnson)

烯类氧化裂解为羰基化合物^[1,2]

烯类依次用四氧化锇及高碘酸钠处理，发生氧化裂解形成羰基化合物。反应在水-二氧杂环己烷或水-醚或 8% 乙酸介质中进行。



各种不同的烯类能发生此反应，例如：



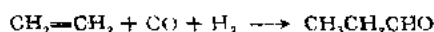
具有空间阻碍的烯类反应进行极慢。这个方法的优点是氧化条件温和，能够回收四氧化钼(催化剂量)。这个反应用于甾类化学。

参 考 文 献

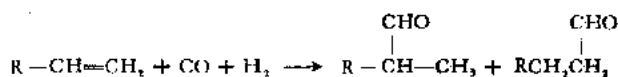
- [1] R. Pappo, D. S. Allen and R. U. Lemieux *J. Org. Chem.*, **21**, 478(1956).
 [2] K. H. Baggeley, *Tetrahedron*, **24**, 3445(1969).

525 勒伦 (Roelen) 烯炔醛化作用^[1,3-6]

烯炔与一氧化碳及氢在八羰基二钴的催化作用下得到饱和醛。例如由乙烯得到丙醛。

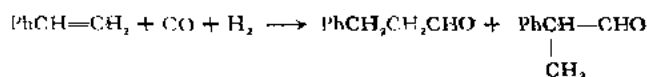


双键位于端基的直链烯炔得到两种可能的产物。



这个反应在 100—200°C 及 20 到 300 大气压下进行。

苯乙烯得到 α - 及 β - 苯基丙醛的衍生物^[2]。



这个反应一般称为氧化 (OXO) 合成。许多烯炔和二烯炔以及其它一些不饱和化合物都能发生这个反应,但高度空间阻碍的化合物不能发生此反应。

这个反应如果用过量的氢则可直接得到醇类,当有氨存在时得到胺类。

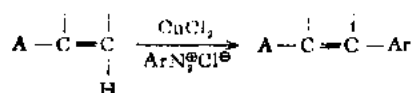
关于烯炔醛化作用的反应历程可能为一氧化碳和烷基羰基钴 $[\text{RCo}(\text{CO})_2]$ 的可逆加成。

参 考 文 献

- [1] O. Roelen (Rubr-Chemie), Ger. Patent, 849,548(1938); French Patent, 860,289; U. S. Patent, 2,327,066; *Angew. Chem.*, **60**, 62, 213(1948).
 [2] L. A. Wetzel, C. H. McKeever and C. L. Levesque, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4939(1950).
 [3] O. Klopfer *Angew. Chem.* **61**, 266(1949).
 [4] Lo Cicero, J. C., R. T. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2094(1952).
 [5] T. Asahara, H. Shiguchi and C. Kimura, *J. Soc. Org. Synthetic Chem., Japan*, **10**, 538(1952); *C. A.*, **47**, 11123(1953).
 [6] O. Bayer, in Houbert-Weyl-Müller, **7**, I, 55(1954).
 [7] R. F. Heck, *Organotransition Metal Chemistry*, pp. 215—224(1974).

526 梅尔魏因 (Meerwein) 芳基化作用

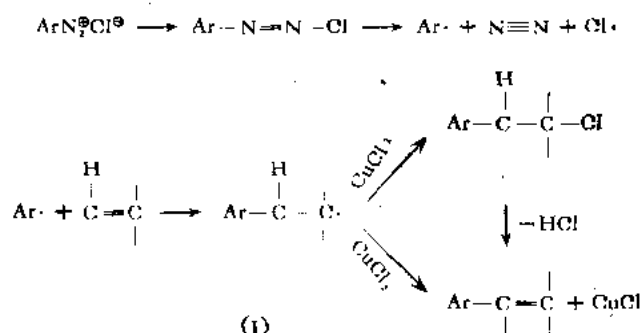
被吸引电子的原子团活化的烯炔,用重氮盐和氯化铜催化剂处理能发生芳基化。这个反应称为梅尔魏因芳基化作用^[1,5]。



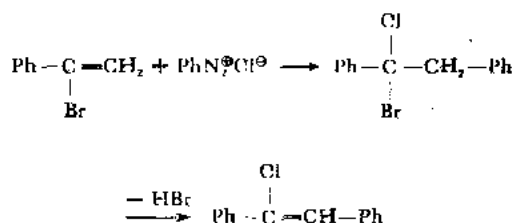
吸引电子的原子团 A 为 C=C, 卤素, C=O, Ar 和 CN 等.

醛类, 肉桂酸衍生物和其它活泼烯类能得到很好的结果, 没有催化剂时这个反应也能进行但产率低.

这个反应可能为游离基历程^[2,3], 重氮盐离子转变为共价化合物, 然后再分解为游离基 Ar·, 游离基再和烯类作用形成游离基 (I). 游离基 (I) 和氯化铜按两种不同方式反应,



一个为加成反应, 另一个方式为取代反应. 加成反应生成的产物仍然进一步发生消除反应, 消除 HCl 仍得到取代的产物^[4]. α -溴代苯乙烯和氯化重氮盐反应时, 取代产物很明确是由加成-消除作用得到, 因为产物为 α -氯代二苯乙烯.

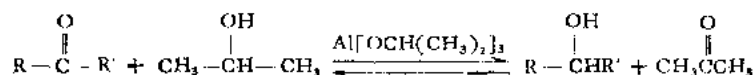


参 考 文 献

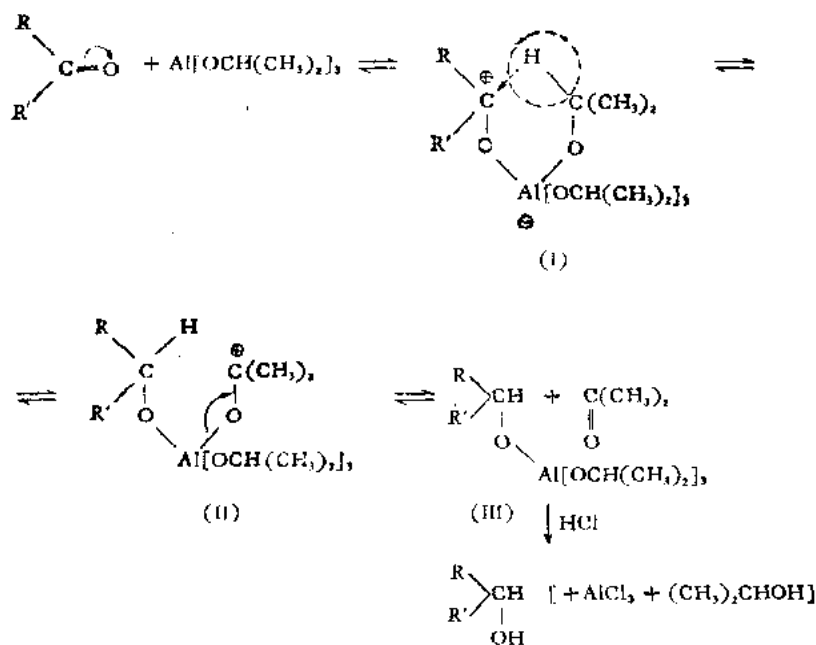
- [1] C. S. Rondestvedt, *Org. Reactions*, 11, 189—260(1960).
- [2] S. C. Dickerman, G. B. Vermont, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4150(1962).
- [3] R. T. Morrison, J. Cazes, N. Samkoff and C. A. Howe *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4152(1962).
- [4] H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York, 162—165, 1961.
- [5] H. Meerwein, E. Büchner and Van Emster, K., *J. Prakt. Chem.* (2), 152, 237(1939).

527 梅尔魏因-庞多夫-维尔来 (Meerwein-Ponndorf-Verley) 羰基还原^[1-3,10]

将醛和酮等羰基化合物和异丙醇铝在异丙醇中的溶液共热时, 可以还原得到对应的醇, 同时将异丙醇氧化成为丙酮, 生成的丙酮由平衡混合物慢慢蒸出, 使反应向右进行. 这个还原方法称为梅尔魏因-庞多夫-维尔来还原.



从前有人假设异丙醇铝在还原反应中作为催化剂，但后来的工作表明异丙醇铝与被还原的醛或酮的羰基生成配位键得到络合物(I)，络合物(I)发生分子内氢负离子移位，得到一个新的醇-酮络合物(II)，此络合物进一步裂解为丙酮和新的醇的铝衍生物(III)，(III)被无机酸分解得到醇。



下列一些现象支持以上的历程^[1-6]：

(1) 异丙醇铝本身或在惰性溶剂(如烃类)中都能使反应进行，当用一克分子比的异丙醇铝时反应迅速，这些表明异丙醇铝为还原剂而不是催化剂；

(2) 异丙醇铝等烷氧基铝为共价化合物而不是离子化合物，RO[⊖]不存在的事实是很清楚的，因为在这个还原反应中硝基和氯原子不受 RO[⊖] 的进攻；

(3) 光学活性的物质在此还原反应中保留其光学活性；

(4) 氘标记化合物的研究证明氘来自 >Al—OCD(CH₃)₂^[7]。

关于哪一步是决定反应速度的步骤是有争论的，一些人认为是氢负离子移位为决定步骤^[8]，而另一些人则主张下步反应即烷氧化物的水解为决定步骤^[9]。

梅尔魏因-庞多夫-维尔来还原作用适用于脂肪族和芳香族醛类和酮类。这个还原方法是有选择性的，其它一些容易被还原的原子团不受这个方法的影响，例如碳-碳双键(包括位于羰基的 α, β 位的)，羧酸酯，硝基和活泼的卤素(有某些例外)不为这种方法所还原。

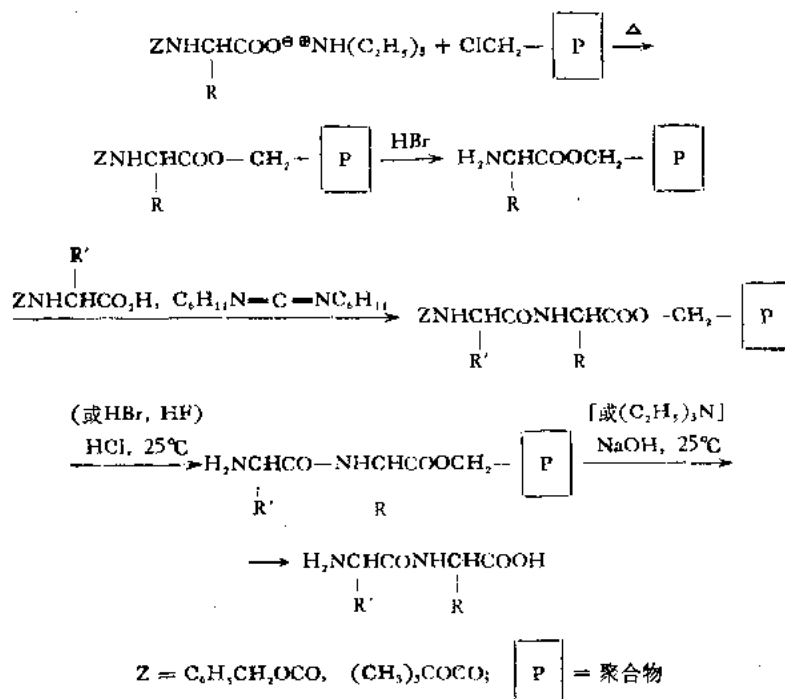
参 考 文 献

- [1] H. Meerwein, R. Schmidt, *Ann.*, **444**, 221(1925).
- [2] A. Verley, *Bull. Soc. Chim.* [4], **37**, 537,871(1925); **41**, 788(1927).
- [3] W. Ponndorf, *Angew. Chem.*, **39**, 138(1926).
- [4] R. H. Baker, L. E. Linn, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1399(1949).
- [5] L. M. Jackman, J. A. Mills, *Nature*, **164**, 789(1949).
- [6] J. C. McGowan, *Chem. and Ind.*, **1951**, 601.

- [7] E. D. Williams, K. A. Krieger, A. R. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2404 (1953).
 [8] V. J. Shiner, D. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 23181 (1963); **85**, 2337 (1963).
 [9] B. J. Yager and C. K. Hancock, *J. Org. Chem.*, **30**, 1174 (1965).
 [10] A. L. Wilds, *Org. Reactions*, **2**, 178-223 (1944)

528 梅里菲尔德 (Merrifield) 多肽固相合成^[1-3]

N-取代氨基酸和氨基酸或多肽(以共价键和高分子连结)缩合得到多肽(固相合成)。



通常用的聚合物为苯乙烯和每个苯环含有 1.03 硝基的二乙烯基苯的氯甲基化共聚物。

这个方法用于制备具有生物活性的多肽。这个方法的优点是产率高，简单，副产物和过剩的试剂容易分离，有可能成为标准化和自动化的合成过程。

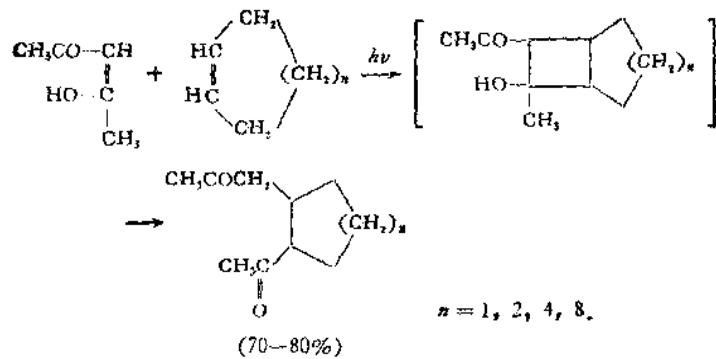
这个方法通常需要猛烈的条件才能将多肽从高聚合物支持体释放出来^[4]。最近报道可用温和条件将多肽裂解下来，在合成的最后，用溴化脒处理多肽-树脂将多肽释放出来。

参 考 文 献

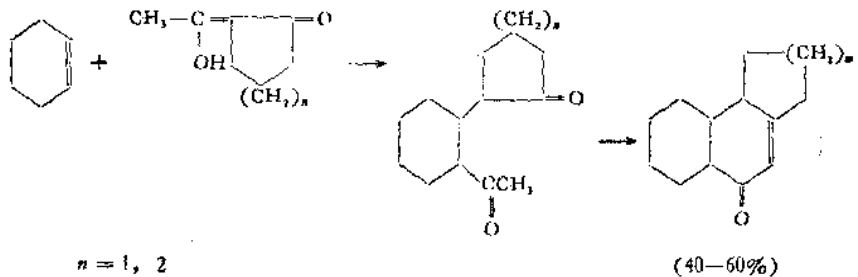
- [1] R. B. Merrifield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2149 (1963); **86**, 304 (1964).
 [2] A. Marglin, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3145.
 [3] C. C. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 65 (1974).
 (关于聚合物作为有机合成的保护基)
 [4] W. S. Hancock, G. R. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 7488 (1975).

529 梅奥 (Mayo) 光化学加成合成二酮^[1,2]

环烯类和乙酰基丙酮发生光化学加成形成二酮类。



利用 2-乙酰基环烷酮得到多环酮^[3]。例如：



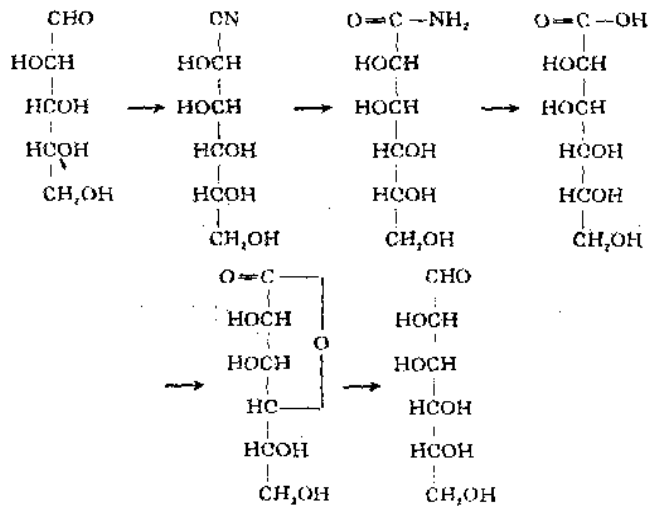
参 考 文 献

- [1] P. Mayo, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 119.
- [2] P. Mayo, H. Takosita, *Can. J. Chem.*, 41, 440(1963).
- [3] H. Nozaki, *Tetrahedron*, 24, 1821(1968).

530 基里恩-费希尔 (Kiliani-Fischer)

偕醇脎合成^[1-8]

糖的羰基在酸性或弱碱性介质中,于少量氨的存在下与氰化氢加成得到偕醇脎,它经水解得到相应的糖醛酸,此糖醛酸极易转变为内酯,将此内酯在弱酸性溶液中用钠汞齐还原,则转变为比原来的糖多一个碳原子的醛糖。



内酯还原时为了得到高产率, pH 值必须保持在 3—3.5.

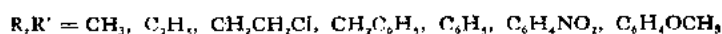
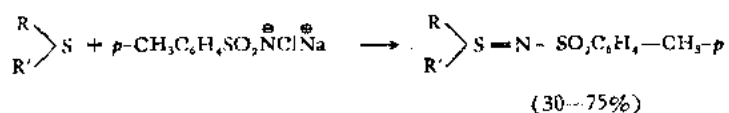
经过这个反应, 分子中又增加了一个不对称碳原子, 因此得到的醛糖为两个差向异构体的混合物, 它们的相对比例决定于反应条件. 酸的差向异构体可用分步结晶法分离.

参 考 文 献

- [1] H. Kiliani, *Ber.*, **18**, 3066(1885); **19**, 221, 767, 1128, 3033(1886); **20**, 282, 339(1887); **21**, 916 (1888); **22**, 521(1889); **64**, 2018(1931).
 [2] T. Mowry, *Chem. Rev.*, **42**, 239(1948).
 [3] J. C. Sowden, in W. W. Pigman, *The Carbohydrates*, Academic Press, New York, **106**, 1957.
 [4] E. Fischer, *Ber.*, **22**, 2204(1889).
 [5] R. Kuhn, P. Klesse, *Ber.*, **91**, 1989(1958).
 [6] M. L. Wolfrom, H. B. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2933(1951).
 [7] V. L. Framten, et al., *J. Amal. Chem.*, **23**, 1244(1951).
 [8] C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4498(1951).

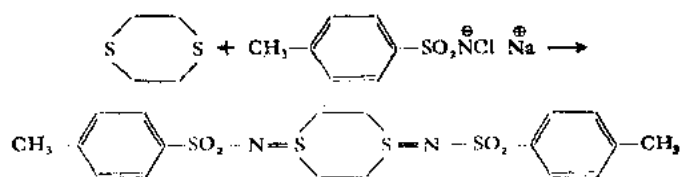
531 曼-波普 (Mann-Pope) 苯磺酰亚胺的合成^[1-3]

二烷基或烷基芳基硫醚和氯胺 T (氯替对甲苯磺酰胺钠) 作用得到苯磺酰亚胺.



这个反应通常在冷却条件下进行, 二芳基硫醚的转变只有当加热时才能发生. 在二芳基硫醚分子中存在排斥电子的取代基时, 使反应容易进行; 而 $(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ 通常不发生此反应.

二硫醚形成相应的双-苯磺酰基亚胺, 例如:

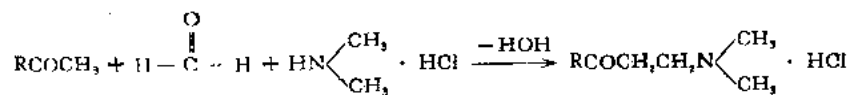


参 考 文 献

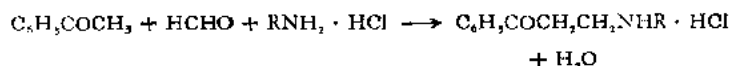
- [1] F. G. Mann, W. Pope, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1051(1922).
 [2] A. Kuesman, I. Kapovits and M. Balla, *Tetrahedron*, **18**, 75(1962).
 [3] A. Kuesman, I. Kapovits and B. Tanaes, *Tetrahedron*, **18**, 79(1962).

532 曼尼赫 (Mannich) 胺甲基化反应^[1,5,6,9-12]

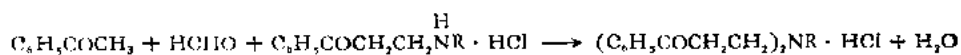
曼尼赫胺甲基化反应是指一个含有活泼氢原子的化合物和甲醛及胺 (一级胺或二级胺或氨) 的缩合作用, 反应结果是活泼氢原子被胺甲基所取代, 得到 β -氨基酮 (常称为曼尼赫碱).



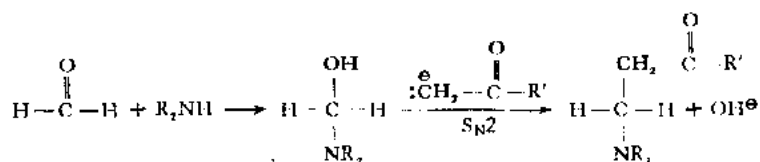
如果用一级胺或它的盐进行曼尼赫反应,产物为二级胺。



在许多情况中形成的二级胺进一步反应得到三级胺。

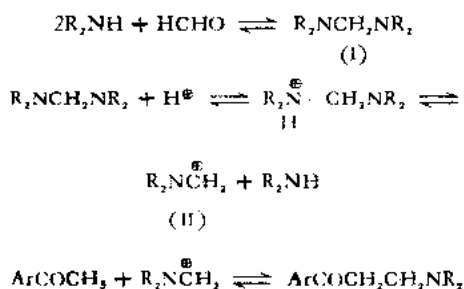


关于曼尼赫反应历程许多年来一直有争论,特别是醛首先和含有活泼氢的化合物作用还是首先和氨(或胺)反应的问题。一般认为是首先和胺类作用。这个反应的动力学研究提出了下列反应历程^[7]:



实验证明在碱性介质中遭受亲核取代的中间体为 $\text{H}_2\text{C}(\text{NR}_2)_2$, 而不是 $\text{HO}-\text{CH}-\text{NR}_2$ 。

如果反应的催化剂为酸,其反应历程是甲醛先和两分子胺发生缩合反应生成亚甲基二胺(I), (I)经酸的催化作用而转变为碳正离子(II),此碳正离子(II)进一步取代活泼氢原子^[8]。



这个反应的应用范围如下:

含有活泼氢原子的组分:

(1) 几乎任何含有 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}$ 原子团的化合物都能发生曼尼赫胺甲基化反应,例如丙酮、苯乙酮及环己酮等。

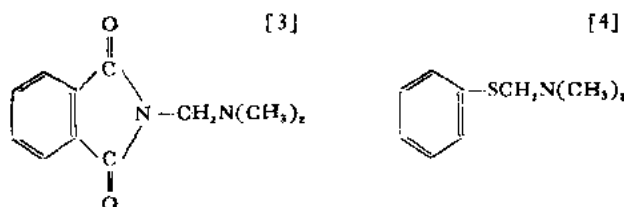
(2) 酸类,特别是乙酰乙酸和丙二酸类型,是极活泼的。在这些情况中可用游离胺而不用胺盐,因为这些活泼的酸提供质子作催化剂用。

(3) 上述类型酸的酯类广泛应用于曼尼赫胺甲基化反应。

(4) 酚类亦能发生曼尼赫胺甲基化反应,碱性原子团($-\text{CH}_2\text{NR}_2$)进入酚羟基的邻位和对位。

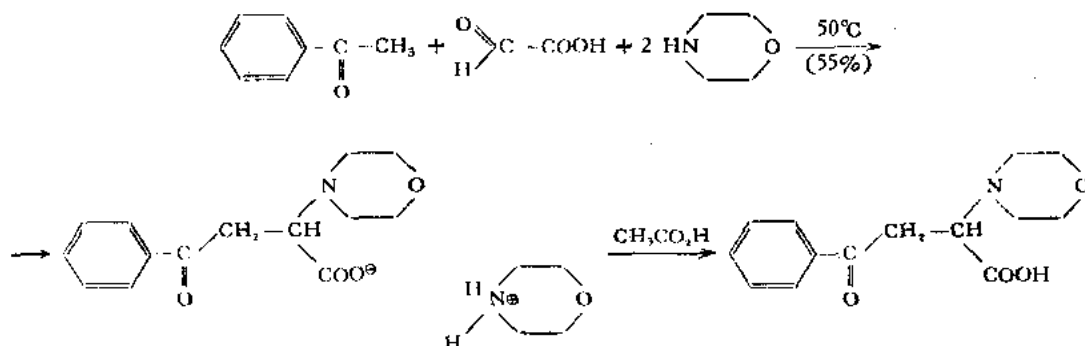
(5) 硝基烷烃、炔类、吡啶、 α -甲基吡啶和喹啉——所有这些化合物都含有活泼次甲基 CH 原子团,能发生曼尼赫胺甲基化反应。

不仅碳原子上的活泼氢原子能发生曼尼赫胺甲基化反应,氮、硫、氧等原子上的活泼氢原子都能被胺甲基所取代,下述曼尼赫碱为明显的例子。



胺类组分: 一级胺,二级胺以及氨都能发生曼尼赫反应,但因一级胺的氮上有两个氢原子,氨的氮上有三个氢原子,因此引起的反应比预期的更为复杂. 所以最方便的胺为二级胺类,因为它在氮原子上只有一个可取代的氢原子. 例如 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, 六氢吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$) 和吗啉等。

可利用乙醛酸 ($\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$) 代替甲醛^[6], 但需用二个当量的二级胺. 可以形成 N-取代 γ -酮基- α -氨基酸. 例如:

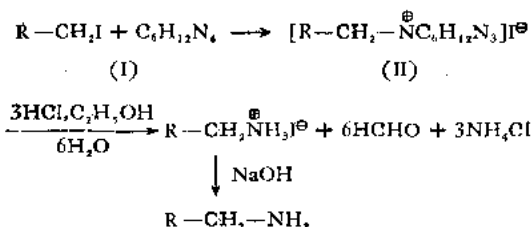


参 考 文 献

- [1] C. Mannich, *Arch. Pharm.*, **250**, 647(1912); **264**, 65, 741(1926).
C. Mannich, *Ber.*, **55**, 356, 3486(1922); **63**, 608(1930); **68**, 506(1935); **69**, 2299(1936).
- [2] S. V. Lieberman, E. C. Wagner, *J. Org. Chem.*, **14**, 1001(1949).
- [3] H. Hellmann, I. Löschmann, *Ber.*, **87**, 1684(1954).
- [4] G. F. Grillet, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3969(1954).
- [5] F. F. Blicke, *Org. Reactions*, **1**, 303(1942).
- [6] 穆汝运, 化学通报, 271-280 (1958).
- [7] T. F. Cumming, J. R. Shelton, *J. Org. Chem.*, **25**, 419(1960).
- [8] J. Schreiber, C. G. Wermuth and A. Meyer, *Bull. Soc. Chim.*, 625(1973).
- [9] H. H. Baer, *The Chemistry of the Nitro and Nitroso groups*, Interscience Publishers, New York, 117-130, 1970.
- [10] H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2d ed., 654-660(1972).
- [11] M. Tramontini, *Synthesis*, **1973**, 703-775.
- [12] Л. Н. Яхонтов, *Ж. орг. химии*, **10**, 868-873 (1974).

533 得勒宾那 (Delépine) 胺合成^[1,2,11]

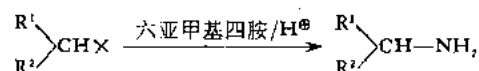
烯丙基碘或氯苄等活泼有机卤化物和六亚甲基四胺作用得到六亚甲基四胺的季铵盐(II)，季铵盐(II)用95%乙醇及稀盐酸水解得到一级胺的盐。这个方法可用来制备纯一级胺。



卤代烷加入六亚甲基四胺的氯仿溶液中。碘代烷一般比溴化物及氯化物反应迅速的多，因此事前最好将溴化物及氯化物用碘化钠丙酮溶液转变为相应的碘化物。这个方法亦可制备各种 α -氨基酸。

这个方法的优点是：(1)试剂便宜，(2)反应条件和仪器简单，(3)反应时间短。

在下表中列举了一些得勒宾那胺合成的例子。



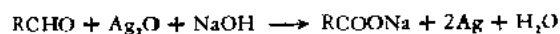
R ¹	R ²	X	产率(%)	文献
	H	Br	100	[3]
	H	Cl	74	[4]
	H	Br	74	[5]
	H	Cl	93	[6]
	H	Cl	94	[7]
	COOH	Cl	94	[7]
	COOH	Br	58-93	[7]
	C ₆ H ₅	Br	87	[8]
	C ₆ H ₅	Br	100	[8]
	H	Cl	66	[9,10]
	H	Cl	50-71	[10]

参 考 文 献

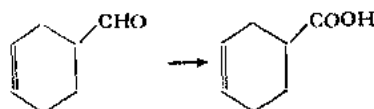
- [1] M. Delépine, *Compt. rend.*, **120**, 501(1895); **124**, 292(1897); *Chem. Zentr.*, **1895**, I, 740; **1897**, I, 539; *Bull. Soc. Chim.*, France, **13**, 355(1895); **17**, 290(1897); **31**, 108(1922).
- [2] S. J. Angyal, *Org. Reactions*, **8**, 197(1954).
- [3] B. Reichert, W. Dornis, *Arch. Pharm.*, **282**, 100(1944).
- [4] J. Graymore, D. R. Davies, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 293.
- [5] G. M. Long, D. H. Troutman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2469, 2473(1949).
- [6] A. E. Nodiff, J. M. Hulsizer and K. Tanabe, *Chem. Ind. (London)*, **1974**, 962.
- [7] G. Hillman, A. Hillman, *Z. Physiol. Chem.*, **283**, 71(1948).
- [8] F. Kajfež, T. Kovaž, M. Mihačić, B. Belin and V. Šunjić, *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 561(1976).
- [9] Y. Besace, I. Marszak, *C. R. Acad. Sci., Paris, C* **270**, 1605(1970).
- [10] Y. Besace, A. Marszak-Fleury and I. Marszak, *Bull. Soc. Chim., France*, **4**, 1468(1971).
- [11] N. Blažević, D. Kolbah, B. Belin, V. Šunjić and F. Kajfež, *Synthesis*, **1979**, 163—164.

534 得勒宾那 (Delépine) 醛氧化作用^[1-4]

将氧化银加入醛的水溶液中,然后在搅拌下慢慢滴加氢氧化钾(钠或钡)。



这个反应的产率极高,这个反应曾用于己-2-烯-1-醛,丁烯醛,庚醛,十一醛,十四醛十六醛和四氢化萘甲醛的氧化作用得到相应的酸。

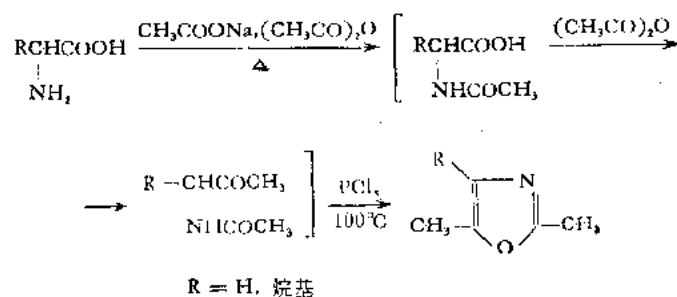


参 考 文 献

- [1] M. Delépine, P. Bonnet, *Bull. Soc. Chim., France* [4], **5**, 879(1909); *Chem. Zentr.*, **1909**, II, 589.
- [2] T. Curtius, H. Franzen, *Ann.*, **390**, 100(1912).
- [3] H. Walbaum, A. Rosenthal, *J. Prakt. Chem.*, **124**, 58(1929).
- [4] H. Fiesselmann, *Ber.*, **75**, 884(1942).

535 符雷德 (Wrede) 1,3-氧氮杂茂(噁唑)合成^[1-3]

α -氨基酸和乙酸酐及乙酸钠共热,然后在 100°C 用五氯化磷处理则发生环化作用得到 2,5-二甲基噁唑(1,3-氧氮杂茂)。



这个方法实际上是由两个反应组合成的：即由达金-韦斯特 α - 酰氨基酮合成和罗宾森-加布里埃尔 1,3- 氧氮杂茂合成两个反应组合而成。

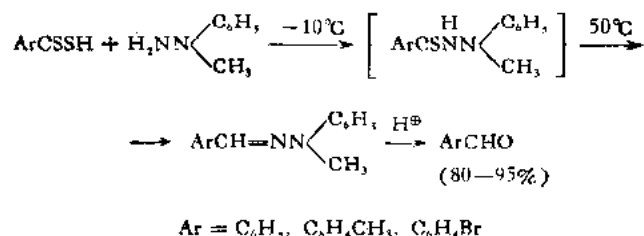
这个方法由于产率低,所以没有实用价值。

参 考 文 献

- [1] F. Wrede, G. Feuerrlegel, *Z. Physiol. Chem.*, **205**, 198(1932); **206**, 146(1933).
 [2] R. H. Wiley, *Chem. Rev.*, **37**, 401—442(1945).
 (关于咪唑的化学)
 [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **5**, 305(1957).

536 维特斯 (Wuyts) 醛合成^[1-4]

芳香族二硫酸盐和 N,N- 甲基苯基胍作用,形成的产物经水解得到芳香醛。



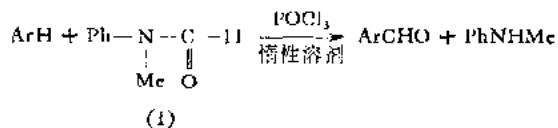
苯的二硫酸盐能发生类似的反应。可利用氨基脲或羟胺代替 N, N- 甲基苯基胍。脂肪族二硫酸盐在此反应条件下转变为腈类。

参 考 文 献

- [1] H. Wuyts, M. Goldstein, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **40**, 497(1931).
 [2] H. Wuyts, A. Berman and A. Laeourt, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **40**, 665(1931).
 [3] H. Wuyts, H. Koeck, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **41**, 196(1932).
 [4] L. I. Smith, J. Nichols, *J. Org. Chem.*, **6**, 489(1941)

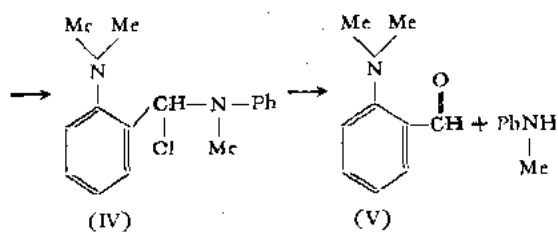
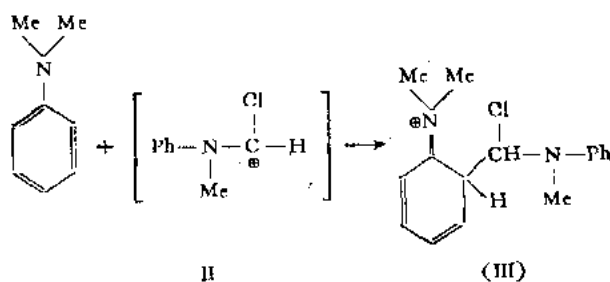
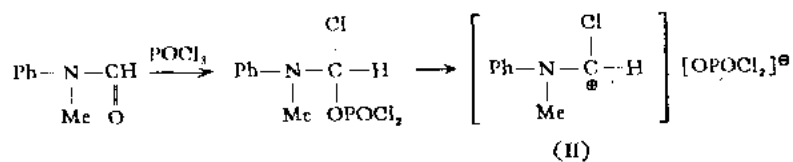
537 维路斯梅尔 (Vilsmeier) 甲酰化作用^[1-3]

芳香化合物,杂环化合物及活泼烯烃化合物用二取代甲酰胺及磷酰氯处理得到醛类。这个反应称为维路斯梅尔甲酰化作用,或叫做维路斯梅尔-哈克(Haack)甲酰化反应。是目前芳香环的甲酰化作用的最普通的方法。



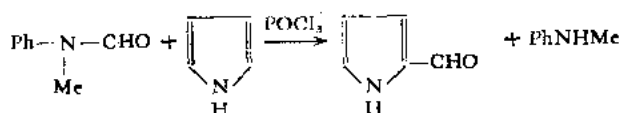
N- 苯基 -N- 甲基甲酰胺 (I) 为最常用的甲酰化试剂,但二甲基甲酰胺和甲酰基氮己烷亦可用作甲酰化试剂。在某些情况中可用气光代替磷酰氯。烷基苯胺用等克分子的 N- 苯基 -N- 甲基甲酰胺和磷酰氯的混合物处理,则得到烷基氨基苯甲醛。N- 苯基 -N- 甲基甲酰胺和磷酰氯形成络合物(II)它可能为真正的进攻实体,核磁共振及其它方法证明

了络合物(II)的存在^[4,5]。络合物(II)和被甲酰化的化合物的双键加成,得到(III), (III)脱质子芳构化而转变为(IV), (IV)不稳定并容易水解得到醛(V)。

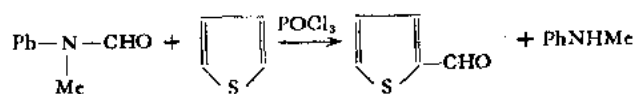


这个方法可用于胺类和酚类等活泼化合物,此外葱、嵌二萘、吡咯、噻吩、吲哚、9-氮杂蒽等都能发生此反应,但苯、萘、菲等不能发生此反应。

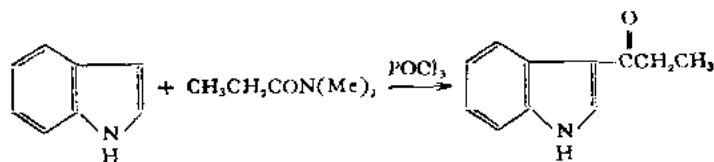
吡咯用N-苯基-N-甲基甲酰胺及磷酰氯处理得到吡咯-2-甲醛,产率79%^[6]。



噻吩与N-苯基-N-甲基甲酰胺及磷酰氯共热得到噻吩-2-甲醛,产率74%^[7]。



吲哚与N,N-二甲基丙酰胺及磷酰氯作用得到85%产率的3-丙酰基吲哚^[8]。



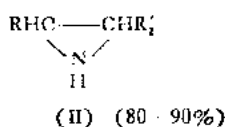
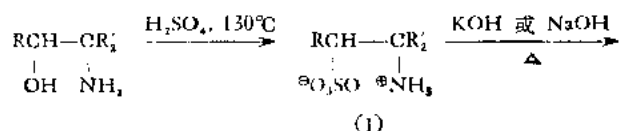
维路斯梅尔-哈克试剂,即N,N-二甲酰胺与无机酰卤(如POCl₃及SOCl₂等)组成的活泼试剂,除用作甲酰化试剂外,亦可用作卤化试剂^[9]。

参 考 文 献

- [1] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber.*, **60**, 121(1927).
- [2] L. N. Ferguson, *Chem. Rev.*, **38**, 230(1946).
- [3] M. de Maheas, *Bull. Soc. Chim., France*, **1962**, 1989—1999.
- [4] Z. Arnold, A. Hoř, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2886(1962).
- [5] G. J. Martin, M. Martin, *Bull. Soc. Chim., France*, **1963**, 1637.
- [6] *Org. Syn.*, **36**, 74(1956).
- [7] *Org. Syn.*, **31**, 108(1951).
- [8] W. C. Anthony, *J. Org. Chem.*, **25**, 2049(1960).
- [9] K. Kikugawa, M. Ichino, *J. Org. Chem.*, **37**, 284(1972).

538 温克尔 (Wenker) 氮环丙烷合成^[1-3]

β -氨基醇用硫酸处理时首先生成 β -氨基烷基磺酸(I), β -氨基烷基磺酸与碱 (KOH 或 NaOH) 共热则发生环化作用, 生成氮环丙烷.



R = H, C₆H₅; R' = H, 烷基

由 N-苯基乙醇胺得到 N-苯基氮环丙烷, 产率 80%. 在工业上利用此反应制备氮环丙烷.

有人将温克尔反应的操作手续加以改进, 得到较高产率^[2].

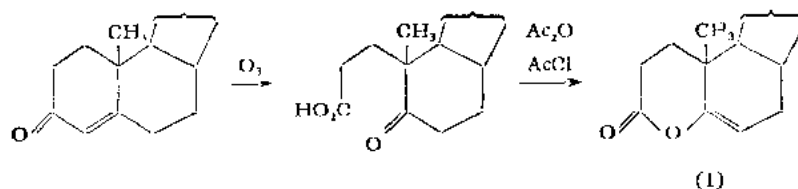
参 考 文 献

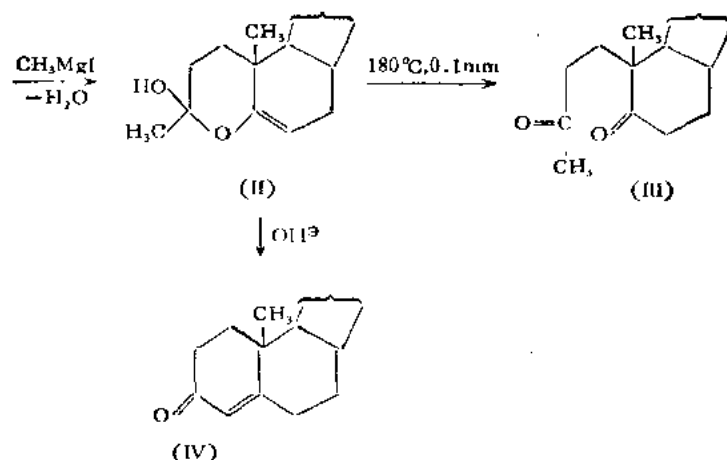
- [1] H. Wenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2328 (1935).
 [2] P. A. Leighton, W. A. Perkins and M. L. Remquist, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1540 (1947).
 [3] S. J. Brois, *J. Org. Chem.*, **27**, 3532 (1962).

539 富吉莫托-贝尔奥 (Fujimoto-Belleau)

环状 α, β -不饱和酮合成^[1-3]

δ -烯醇内酯 (I) 与格氏试剂作用, 得到中间产物烯醇的邻位羟基内酯 (enol lactol) (II), 这个中间产物能离析. 当中间产物(II)进行减压蒸馏(180°C, 0.1mm)时, 则异构化为二酮(III). (II)用盐或碱处理或热解时, 则直接转变为环状 α, β -不饱和酮类[胆甾烯酮 (Cholestenone)](IV).





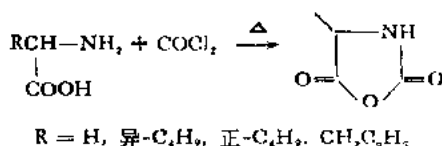
这个反应的整个过程产率很好,广泛应用于甾类化学。

参 考 文 献

- [1] G. I. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1856(1951).
 [2] R. D. H. Heard, P. Ziegler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4036(1951)
 [3] B. Belleau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5441(1951).

540 富克斯 (Fuchs) 咪唑烷二酮-2,5合成^[1-3]

光气与 α -氨基酸作用得到咪唑烷二酮-2,5。



反应在甲苯介质中或无溶剂条件下进行。

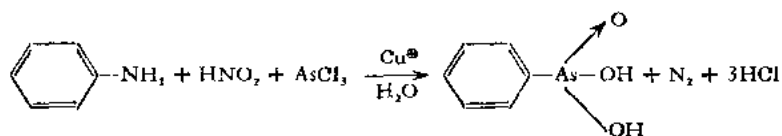
这个方法比洛伊克斯方法简单,并且产率较好,但需要用很纯的氨基酸。

参 考 文 献

- [1] F. Fuchs, *Ber.*, **55**, 2943(1922).
 [2] A. L. Levy, *Nature*, **165**, 152(1950).
 [3] E. M. Petri, A. J. Staverman, *Rec. trav. Chim.*, **71**, 385(1952).

541 谢尔 (Scheller) 砷酸化作用^[1-3]

一级芳香胺的甲醇或乙酸溶液在三氯化亚砷和微量氯化亚铜的存在条件下进行重氮化作用后,除去溶剂甲醇或乙酸再加入水及亚硫酸氢钠,则得到预期的芳基砷酸。



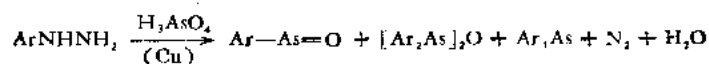
在某些情况中，特别是当芳香胺分子中具有间位定向基取代基时能得到比巴尔特 (Bart) 方法较好的产率。

参 考 文 献

- [1] E. Scheller, *Brit. Patent*, 261,026(1925); *C. A.*, 21, 3371(1927).
 [2] C. F. Hamilton, J. F. Morgan, *Org. Reactions*, 2, 418(1944).
 [3] W. A. Cowdry, D. S. Davies, *Quart. Rev. (London)*, 6, 364(1952).

542 谢尔林-布拉斯 (Scherlin-Bras) 由芳基肼制备芳香氧化砷^[1,2]

芳基肼与砷酸在铜存在下反应得到芳基氧化砷:



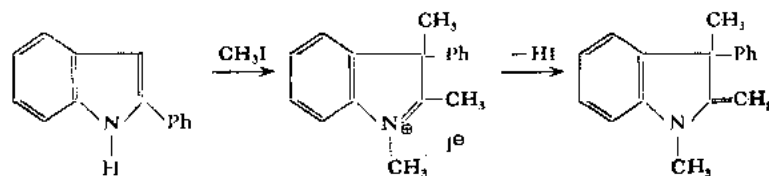
除芳基氧化砷外同时还形成二芳基氧化砷及三芳基砷^[2]。

参 考 文 献

- [1] O. A. Seide, S. M. Scherlin and G. J. Bras, *J. Prakt. Chem.*, 138, 225(1933).
 [2] A. Б. Брыкер, *ЖОХ*, 18, 1297 (1948).

543 普兰迟 (Plancher) 3-氮茛重排^[1-5]

2-取代吲哚用碘甲烷进行甲基化作用时，2-烷基或2-芳基取代基移位到第3位。例如2-苯基吲哚和碘甲烷作用得到1,2,3-三甲基-3-苯基吲哚的碘化物，这个化合物在碱性介质中消除碘化氢而得到1,3-二甲基-2-亚甲基-3-苯基二氢吲哚(1,3-dimethyl-2-methylene-3-phenylindoline)。

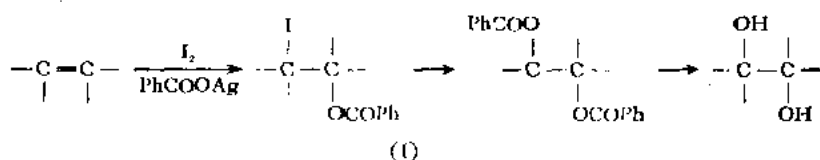


参 考 文 献

- [1] G. Plancher, *Ber.*, 31, 1496(1898); *Gazz. Chim. Ital.*, 28, 374(1898).
 [2] Boyd-Barrett, H. S. *J. Chem. Soc.*, 1932, 321.
 [3] B. Witkop, J. B. Partick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1562(1951).
 [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 3, 102(1952).
 [5] M. Nakazaki, et al., *Bull. Chem. Soc., Japan*, 33, 466, 472(1960).

544 普沃斯 (Prévost) 羟基化作用^[1-3,7]

烯烃用碘及苯甲酸银(克分子比 1:2)处理时,首先发生反式加成,生成 β - 卤代苯甲酸酯(I),这个化合物可以离析。然而在正常反应条件下碘被第二个 PhCOO 原子团取代,这是一个亲核取代反应,生成的二苯甲酸酯水解得二醇。



这个酯的水解不改变它的构型。

这个反应是在苯或醚溶液中进行,除了苯甲酸银外,乙酸银^[2]、丙酸银^[5]或丁酸银^[4,3]也能用于这个反应;亦可用溴或氯代替碘^[5,6],但反应最好在四氯化碳溶液中进行。

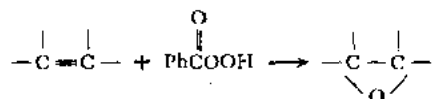
用乙酸铯(I)和苯甲酸铯(I)代替苯甲酸银得到高产率^[3]。

参 考 文 献

- [1] C. Prévost, *Compt. rend.*, **196**, 1129(1933); **197**, 1661(1934); *Chem. Zentre*, **1933**, I, 3696; C. Prévost, R. Lutz, *Compt. rend.*, **198**, 2264(1934); C. Prévost, J. Wiemann, *Compt. rend.*, **204**, 700,989(1937).
- [2] C. V. Wilson, *Org. Reactions*, **9**, 350—352(1957).
- [3] R. G. Johnson, R. K. Ingham, *Chem. Rev.*, **56**, 261(1956).
- [4] Von Bockemüller, W., F. W. Hoffmann, *Ann.*, **519**, 165(1935).
- [5] M. I. Uschakow, W. O. Chistow, *Ber.*, **68**, 824(1935).
- [6] D. C. Abbott, C. L. Arcus, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1515.
- [7] J. Kleinberg, *Chem. Rev.*, **40**, 381(1947).
- [8] R. C. Cumbie, R. C. Hayward, J. L. Roberts and P. S. Rutledge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1974, 1858.

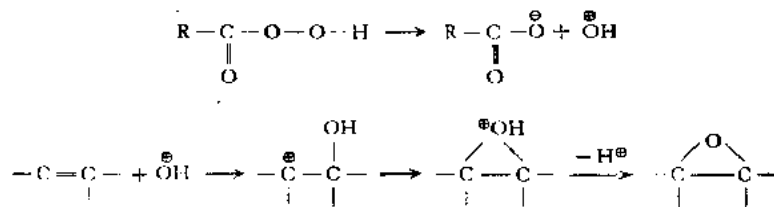
545 普利列热也夫 (Прилежаев) 环氧化作用

烯烃双键能被许多有机过酸如过苯甲酸氧化为环氧化物,这个反应称为普利列热也夫环氧化作用^[1,2,3]。

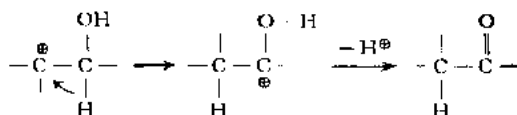


这个反应的应用范围广泛,烷基、芳基、羟基、酯基以及其它原子团(除了氨基外)的存在都不影响这个反应的发生。当 α , β - 不饱和酯发生此反应时,产物为缩水甘油酸酯(glycidic esters)^[3]。排斥电子的原子团使反应速度加快,四烷基烯($R_2C=CR_2$)的反应特别迅速,羧基和羰基等吸引电子的原子团有相反的影响,例如 α , β - 不饱和酮反应极慢或完全不反应。这个反应条件温和、产率高。其它过酸如过乙酸、三氟过乙酸亦能应用于此反应。反应副产物有二醇和二醇酯类。

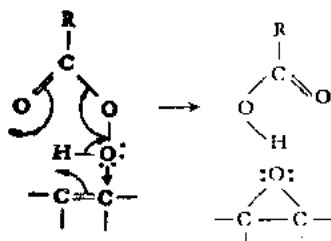
反应历程可能是过酸离解为 OH^\oplus ，它再进攻烯烃双键^[4]。



这个历程解释了为何酮经常作为副产物生成^[5]。

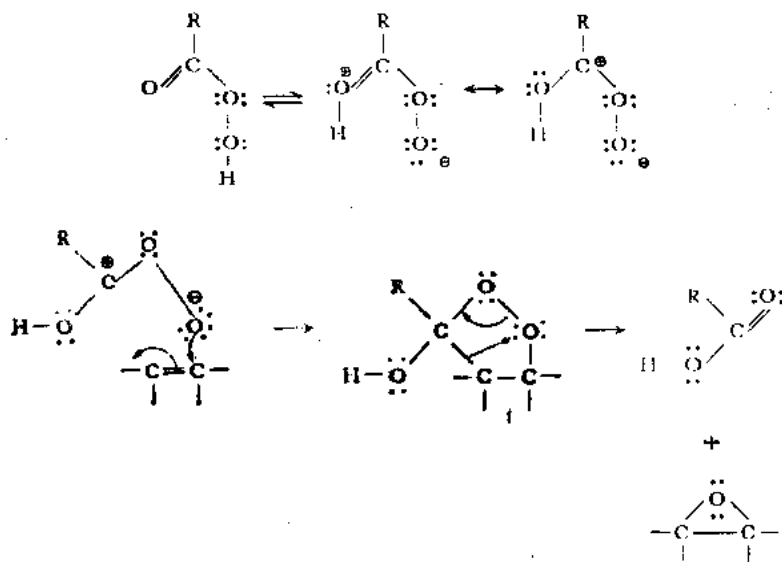


然而更为广泛接受的反应历程是上述四步同时发生^[6]：



后一历程的证明是^[7]：(1)反应为二级反应，如果过酸的离子化作用为反应速度决定步骤，则对过酸应为一级反应；(2)这个反应在非极性溶剂中容易发生，而非极性溶剂对于离子的形成是不利的；(3)这个加成为立体专一性的，即反式烯烃得到反式环氧化物而顺式烯烃得到顺式环氧化物。

1966年提出的另一种反应历程亦符合上述一些事实^[8]：



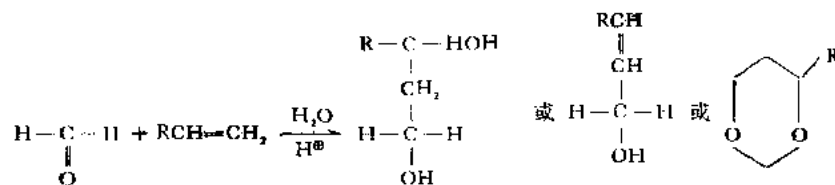
这个反应历程的关键步骤为过酸的互变异构体的 1,3-偶极加成，形成的五员环加成产物进一步重排为最后产物。

参 考 文 献

- [1] N. Prilezhaev, *Ber.*, **42**, 4811(1909); *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 1387(1910); *C. A.*, **6**, 348(1912); *C. A.*, **6**, 2407(1912).
- [2] D. Swern, *Org. Reactions*, **7**, 378—433(1953).
- [3] D. L. MacPeck, P. S. Starcher and B. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 680(1959).
- [4] F. L. Weisenbon, D. Taub, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1329(1952).
- [5] R. Filler, B. R. Camara and S. M. Naqvi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 658(1959).
- [6] P. D. Bartlett, *Record Chem. Progr.* (Kresge-Hooker Sci. Lib.), **18**, 111(1957).
- [7] Y. Ogata, I. Tabushi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3440(1961).
- [8] M. Kwart, D. M. Hoffmann, *J. Org. Chem.*, **31**, 419(1966).
- [9] Д. И. Метелла, *Усп. химии*, **41**, 1737—1765 (1972).

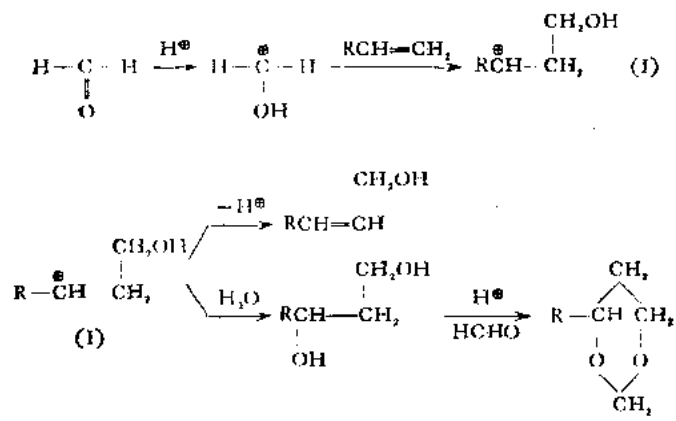
546 普林斯 (Prins) 甲醛-烯加成作用

在无机酸催化剂存在条件下甲醛和烯烃加成得到 1, 3- 二醇, 1, 3- 二醇和甲醛进一步反应生成环状缩醛, 亦可得到不饱和醇。这个反应称为普林斯甲醛-烯加成作用^[1,2]。

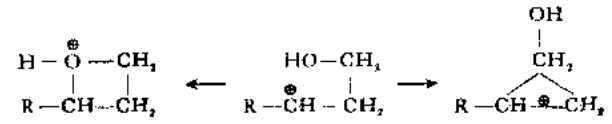


这三种产物何者为主要的决定于烯的结构和反应条件。

这个反应历程^[3]是 H^{\oplus} 首先和 $\text{C}=\text{O}$ 作用生成碳正离子, 这个碳正离子再进攻 $\text{C}=\text{C}$ 键得到碳正离子 (I), 碳正离子 (I) 进一步失去 H^{\oplus} 得到烯或和水作用得到二醇。碳正

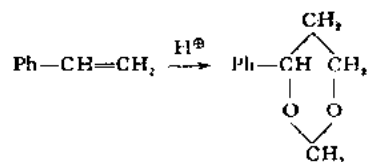


离子(I)可能和邻近的原子团作用而稳定, 例如和氧^[3]或碳^[4,5,9]作用。



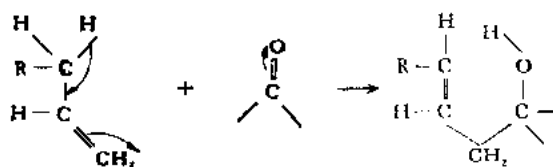
这种稳定作用的假设解释了环己烯发生反式加成的事实。
稀硫酸是很好的催化剂, 磷酸及三氟化硼亦可用作催化剂。

不对称取代的烯烃如丙烯或丁烯极易反应,由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、烯丙基苯、对烯丙基苯甲醚得到 1,3-二氧杂环己烷。芳香族烯烃和甲醛加成得到苯基-1,3-二氧杂环己烷。



关于 1,3-二氧杂环己烷的生成过程可能是 1,3-二醇进一步和甲醛作用或碳正离子(I)和甲醛作用或烯类和甲醛二聚体 $(\text{HOCH}_2\text{OCH}_2^{\oplus})^{[6]}$ 作用而形成。

其它活泼的醛类及酮类例如水合三氯乙醛及乙酰乙酸酯类和烯类共热^[7] (不需要催化剂)时亦能发生此反应。在这种情况下产物为 β -羟基烯,其反应历程可能如下:



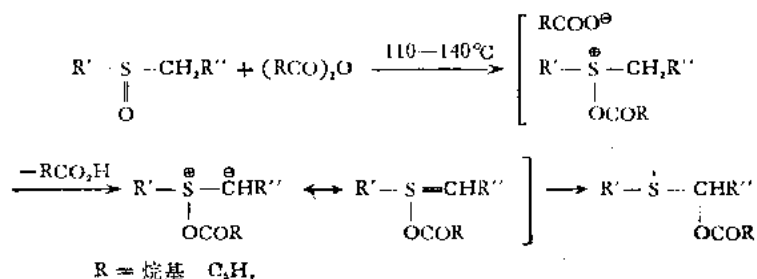
这个反应为可逆反应,即适当的 β -羟基烯受热裂解为烯烃和羰基化合物。

参 考 文 献

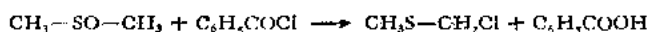
- [1] H. Prins, *J. Chem. Weekblad*, **14**, 627, 933(1917); **16**, 1072(1919); *C. A.*, **13**, 3155(1919).
- [2] E. Arundale, L. A. Mikeska, *Chem. Rev.*, **51**, 505(1952).
- [3] A. T. Blomquist, J. Wolinsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 6025(1957).
- [4] L. J. Dolby, C. N. Lieske, D. R. Rosenerantz and M. J. Schwarz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 47(1963).
- [5] L. J. Dolby, M. J. Schwarz, *J. Org. Chem.*, **23**, 1456(1963).
- [6] E. E. Smisson, R. A. Schnettler and P. S. Portoghese, *J. Org. Chem.*, **30**, 797(1965).
- [7] R. T. Arnold, P. Veeravagu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5411(1960).
- [8] Б. Н. Бобылев, *Кинетика и катализ*, **9**, 998 (1968).
- [9] М. Г. Сафаров, *Ж. орг. химии*, **10**, 1365 (1974).

547 普梅雷尔 (Pummerer) 亚砷重排^[1-10]

在 α -位含有亚甲基的亚砷用羧酸酐处理,则发生分子重排得到 α -酰氧基硫醚。

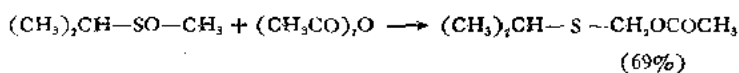


除酸酐能使亚砷发生重排外, 酰氯、异氰酸酯、无机卤化物如 SiCl_4 , PCl_3 , SO_2Cl_2 等亦能使亚砷发生重排反应, 例如:

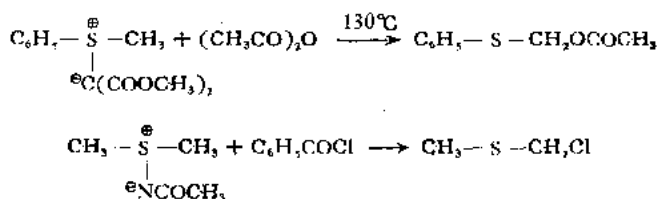


在二元羧酸(丁二酸, 丙二酸)的酸酐作用下不能发生重排作用。

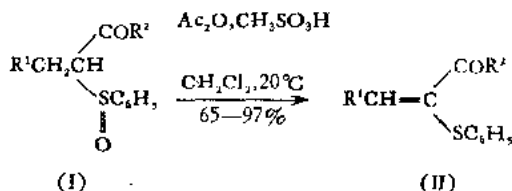
具有脂肪族和芳香族取代基的亚砷及 β -二亚砷能发生此反应。当有 β -酮基或 β -羧基存在时, 反应显著容易。不对称的亚砷酰氧基连在最小取代基的 α -碳原子上。



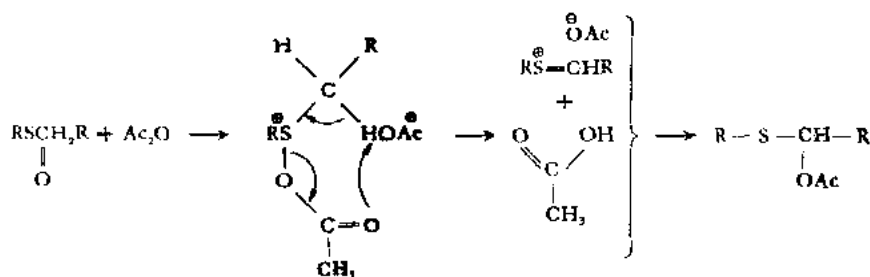
含有半极性键 $\overset{\oplus}{\text{S}}-\overset{\ominus}{\text{Y}}$ 的化合物, 发生同样类型的重排反应, 例如:



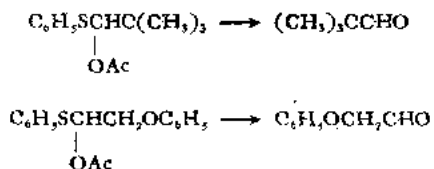
2-苯基亚砷酮 (I)^[6] 用乙酸酐及催化剂的甲磺酸在 CH_2Cl_2 中于 20°C 反应能转变为化合物 (II)^[7], 这个重排反应提供了合成 α -苯硫基- α, β -不饱和酮类 (II) 的一般方法。



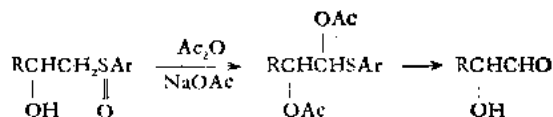
帕勒姆 (Parham) 和埃德沃德 (Edward) 提出下列反应历程^[8]。



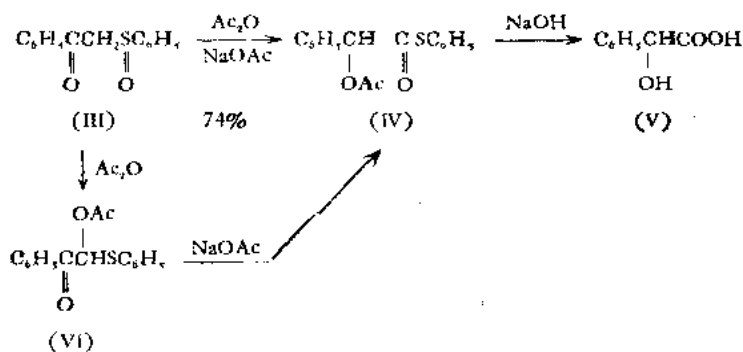
重排产物用酸或碱水解转变为醛类, 但这个反应主要用于结构的确定。



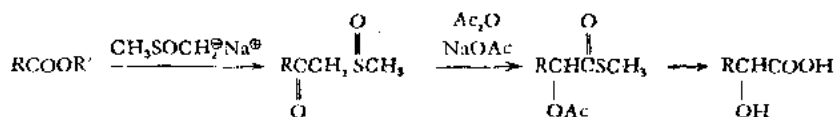
日本的化学家^[9] 报道如果加入乙酸钠则使 β -羟基酮能发生普梅雷尔反应而得到 α, β -二乙酰氧基硫醚, α, β -二乙酰氧基硫醚为 α -羟基醛类的保护形式。



β -羟基亚砷重排为 α -羟基醛类的衍生物的反应扩展到 β -酮基亚砷的重排^[10]。化合物(III)在甲苯中与乙酸酐-乙酸钠在回流条件下加热得到S-芳基硫酯(IV),产率74%。这个酯用碱水解得 α -羟基苯乙酸(V)。在没有乙酸钠存在时,得到普梅雷尔重排反应的正常产物(VI),(VI)用乙酸钠或吡啶处理则转变为(IV)。



酯类和二甲亚砷钠(dimethylsodium)作用容易得到 β -酮基亚砷。因此这个反应提供了由酯类制备多一个碳原子的 α -羟基酸类的方法。

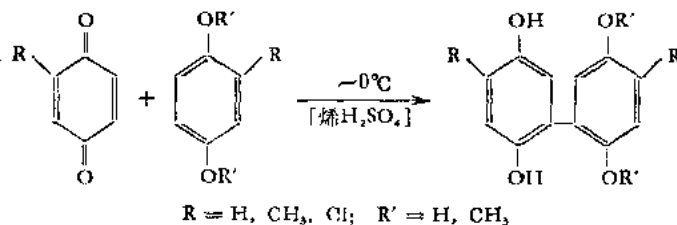


参 考 文 献

- [1] R. Pummerer, *Ber.*, **42**, 2282(1909); *Ber.*, **43**, 1401(1910),
- [2] S. Oae, *Tetrahedron*, **19**, 817, 1783(1963).
- [3] J. Kuzmann, P. Sohar and G. Horvath, *Tetrahedron*, **27**, 5055(1971).
- [4] G. E. Wilson, E. Albert, *J. Org. Chem.*, **38**(12), 2160—2164(1973).
- [5] Г. М. Прохоров, *Ж. орг. химии*, **10**, 1852—1856 (1974).
- [6] H. J. Monteiro, J. P. de Souza, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 921.
- [7] H. J. Monteiro, A. L. Genal, *Synthesis*, **1975**, 437.
- [8] W. E. Parham, L. D. Edward, *J. Org. Chem.*, **33**, 4150(1968).
- [9] S. Iruichijima, K. Maniwa and G. Tsuchihashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 4280(1974).
- [10] S. Iruichijima, K. Maniwa and G. Tsuchihashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 596(1975).

548 普梅雷尔 (Pummerer) 四羟基联苯合成^[1,2]

苯醌和二元酚类(或二元酚醚)在酸催化剂存在条件下作用得到四羟基联苯。



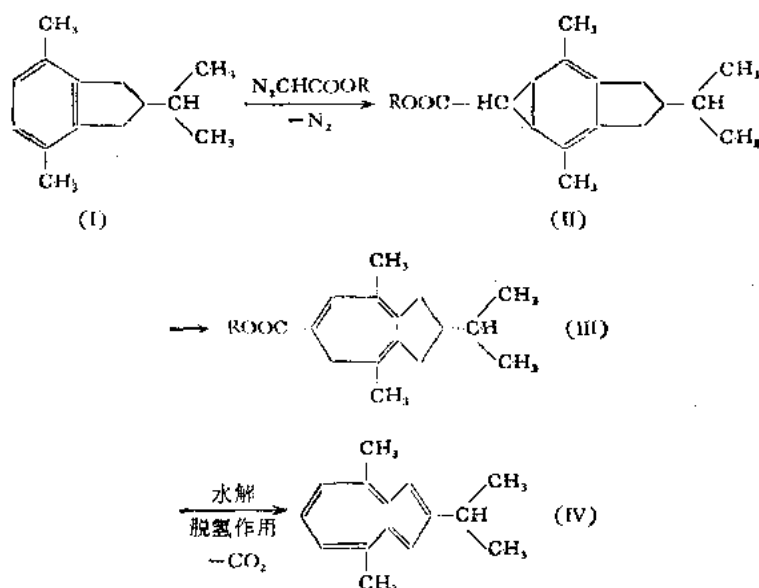
通常用的酸性催化剂为稀硫酸或三氯化铝,反应在乙酸或 CS_2 中进行。
 α -萘醌、邻苯二酚、 α -萘酚能发生类似反应。

参 考 文 献

- [1] R. Pummerer, G. Huppman, *Ber.*, **60B**, 1442(1927).
 [2] T. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 525(1948).

549 普福-普拉特纳 (Pfau-Plattner) 1,2-二氢化茛 扩环为茛并芳庚 (azulene)^[1-6]

2-异丙基-4,7-二甲基-1,2-二氢化茛和重氮乙酸酯共热,则这个化合物的苯环扩环为七员环,水解脱氢再脱羧得到歪惕瓦茛并芳庚 (vetivazulene) (IV) 和天然产物相同。三环酯(II)和双环酯(III)为中间产物。



许多茛并芳庚类化合物能用这个方法合成。

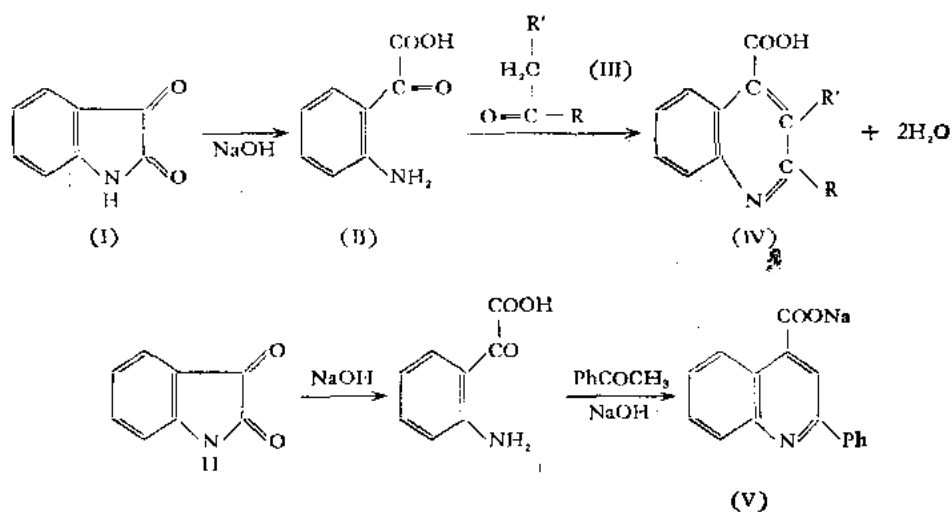
参 考 文 献

- [1] A. S. Pfau, P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta*, **22**, 202(1939).
 [2] P. A. Plattner, J. Wyss, *Helv. Chim. Acta*, **23**, 907(1940); **24**, 483(1941).
 [3] P. A. Plattner, H. Roniger, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 590(1942).
 [4] T. Wagner-Jauregg, H. Arnold, F. Hüter and J. Schmidt, *Ber.*, **74**, 1522(1941).
 [5] J. B. Nunn, W. S. Rapson, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 825.
 [6] H. Pommer, *Angew. Chem.*, **62**, 283(1950).

550 普福特齐格 (Pfitzinger) 喹啉合成^[1-3,5-11]

这个方法是弗里德兰德合成喹啉方法的改进,邻氨基芳香酮是用氢氧化钠作用于喹啉满二酮 [靛红 (isatin)] 得到,邻氨基芳香酮 (II) 再和含有羰基和活泼亚甲基的化合物

(III)缩合,当闭环时这两个原子团提供喹啉环体系的2-,3-位碳原子。例如由吡啶满二酮和苯乙酮作用得到2-苯基喹啉-4-羧酸^[4](V)。

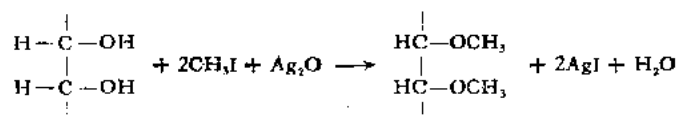


参 考 文 献

- [1] W. Pfitzinger, *J. Prakt. Chem.*, **33**, 100(1886); **38**, 582(1888).
- [2] R. H. Manske, *Chem. Rev.*, **30**, 126(1942).
- [3] F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.*, **35**, 152(1944).
- [4] W. Pfitzinger, *J. Prakt. Chem.*, **66**, 263(1902) [ii].
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 47(1952).
- [6] J. Halberkann, *Ber.*, **54**, 3090(1921).
- [7] H. R. Henze, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1355, 2730(1939); **64**, 1897(1942); **66**, 2096(1944); **70**, 2622(1948).
- [8] P. K. Calaway, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1893(1944); **70**, 226(1948).
- [9] Buu-Hoi, N. P. et al., *J. Chem. Soc.*, **1946**, 795; **1948**, 106; *J. Org. Chem.*, **18**, 1209(1953); **21**, 138(1956).
- [10] G. P. Mueller, R. E. Stobaugh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1598(1950).
- [11] C. G. Skinner, H. R. Henze, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3810(1955).

551 普瑞第-依文 (Purdie-Irvine) 糖的甲基化作用^[1-5]

糖类与过量碘甲烷在氧化银存在下共沸则发生甲基化作用。



这个方法的缺点为单糖在碘甲烷中不能很好溶解,反应为非均相的,有时需要将此反应重复数次。

单糖分子中的还原性原子团需加以保护以防止在反应过程中被氧化。

后来有人将此方法加以改进^[3,4],单糖在二甲基甲酰胺中用碘甲烷及氧化银处理,反应在均相中进行,反应进行顺利,甲基化糖类的产率提高。

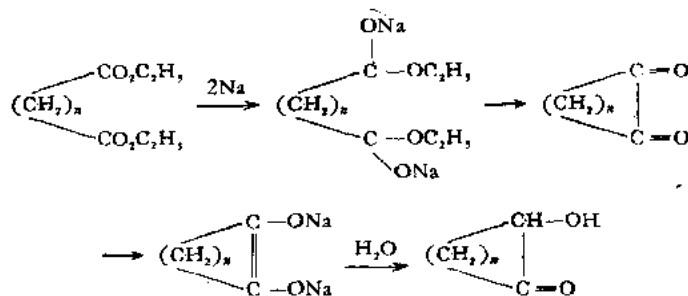
参 考 文 献

- [1] T. Purdie, J. C. Irvine, *J. Chem. Soc.*, 83, 1031(1903).
- [2] E. J. Bourne, S. Peat, *Advances in Carbohydrate Chem.*, 5, 146(1950).
- [3] R. Kuhn, H. Trischmann and I. Löw, *Angew. Chem.*, 67, 32(1955).
- [4] R. Kuhn, H. H. Baer, *Ber.*, 88, 1537(1955).
- [5] K. Wallenfels, et al., *Angew. Chem.*, 75, 1014(1963).

552 普瑞鲁格-斯托尔 (Prelog-Stoll)

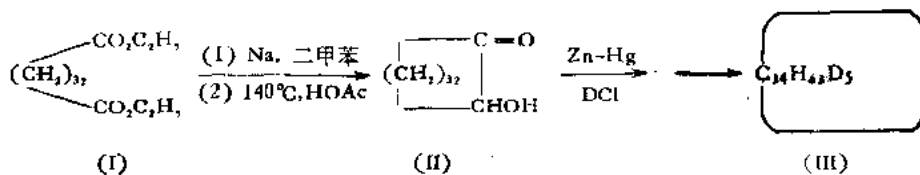
安息香缩合反应^[1-12]

α, ω -二元羧酸酯在二甲苯溶液中和金属钠共热时, 闭环生成环状的安息香(acyloin), 这个反应称为普瑞鲁格-斯托尔安息香缩合反应^[1,2], 可能反应过程如下^[3]:

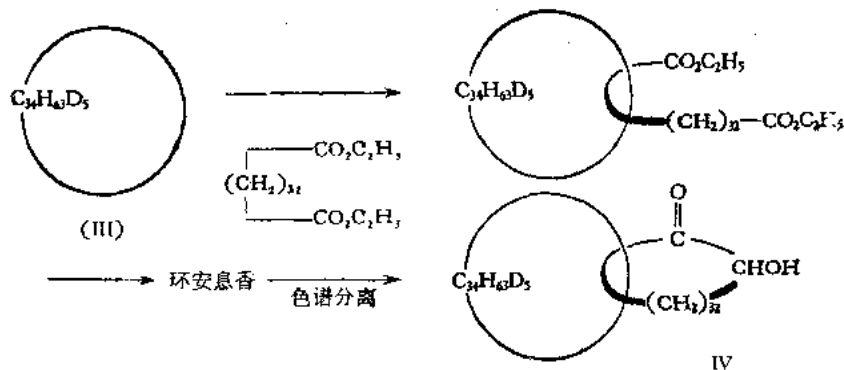


这个反应可不在高度稀释下操作, 并且产率高。

利用安息香缩合巧妙地合成了链环烃 (Catenane) 化合物, 两个环不是靠任何价键结合在一起, 而像锁链一样连结在一起。链环化合物的制法是利用 C_{34} 二元羧酸的二乙酯 (I) 经安息香缩合得到环状安息香 (II), 环状安息香 (II) 用克莱门森还原将羰基还原为亚甲基 (用 DCl 和 D_2O 代替 HCl 和 H_2O), 因此得到含有氘的 C_{34} 环烷烃 (III)^[4], 在环烷烃 (III) 中每个分子大约含五个氘原子。



重复安息香缩合应用二甲苯和环烷烃 (III) 1:1 的混合物作为溶剂, 可预期有些 C_{34} 二元羧酸酯的分子在它们闭环以前穿入环烷烃 (III)。



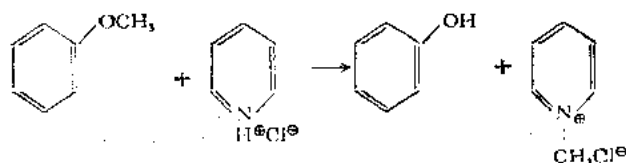
再经安息香缩合形成链环化合物(IV)。再借色谱分离除去单环化合物。

参 考 文 献

- [1] V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt and P. Barman, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1741(1947).
 [2] M. Stoll, et al., *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1815, 1822, 1837(1947); **31**, 544(1948).
 [3] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2d ed., 218(1969).
 [4] E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4433(1960).
 [5] D. J. Cram, H. Daenicke, *Org. Reactions*, **4**, 262(1948).
 [6] V. L. Hansley, *U. S. Patent*, 2,228,268(1941); *Chem. Zentr.*, **1941**, II, 1449; *C. A.*, **35**, 2534(1941).
 [7] V. Prelog, et al., *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1937(1950).
 [8] J. C. Sheehan, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3376(1950).
 [9] J. D. Knight, D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4136(1951).
 [10] H. Steinberg, D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5691(1951); **74**, 5388(1952).
 [11] N. J. Leonard, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2743(1954).
 [12] K. Ziegler, in *Houben-Weyl-Müller*, **4**, II, 755(1955).

553 普雷 (Prey) 芳基烷基醚裂解^[1,2]

芳基烷基醚和无水吡啶盐酸盐在 180—200℃ 长时间加热则发生裂解,脱烷基而生成酚类。其它吡啶的含卤素的加成物,特别是吡啶—酰氯络合物,在此反应条件下显示脱烷基的性质,有些甚至比简单的盐酸盐更有效。醚化了的多元酚类,可部分或全部地脱烷基,产率大约为 70—97%。二苯醚类不发生此反应。

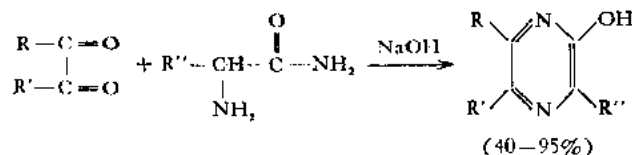


参 考 文 献

- [1] V. Prey, *Ber.*, **74**, 1219(1941); **75**, 350, 445, 537(1942).
 [2] R. L. Burwell, *Chem. Rev.*, **54**, 635(1954).

554 琼斯 (Jones) 吡嗪(对二氮苯)合成^[1-3]

α -氨基酸的酰胺和 α -二羰基化合物在氢氧化钠的作用下,于低温发生环缩合作用,得到取代的羟基吡嗪(对二氮苯),在许多情况中产率良好。



R, R' = H, CH₃, C₂H₅; R'' = H, 烷基, C₆H₅, CONH₂, CH₂CH₂SCH₃, *p*-HOC₆H₄CH₃,

反应在水或甲醇中进行。

当 $R = H, R'$ 及 $R'' =$ 烷基或芳基时, 仅分离出两种可能异构体的一种——3,5-二取代羟基吡嗪。

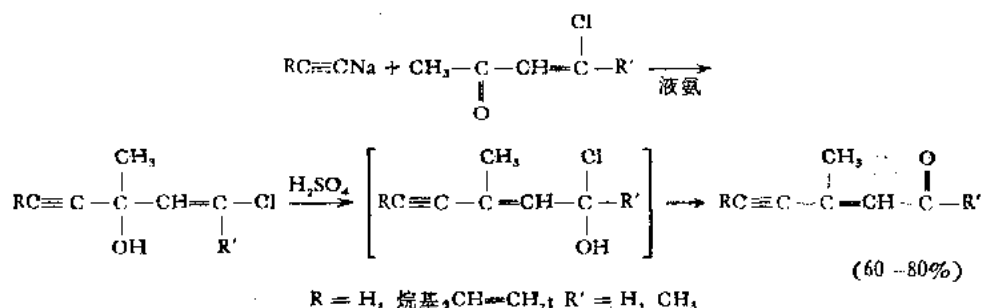
参 考 文 献

- [1] R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 78(1949).
- [2] G. Karmas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1580(1952).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 6, 392(1957).

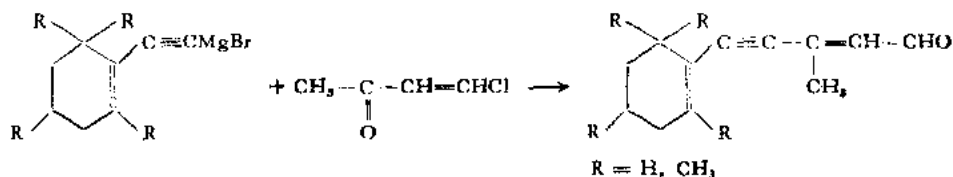
555 琼斯-威登 (Jones-Weedon) 共轭炔

烯醛(或酮)的合成^[1-3]

乙炔钠和 β -氯乙基甲基酮加成生成的不饱和醇, 在硫酸作用下发生重排作用, 转变为含有和羰基共轭的 $-C \equiv C - C = C$ 原子团的醛或酮类。



可利用姚次奇试剂代替 $RC \equiv CNa$, 例如:



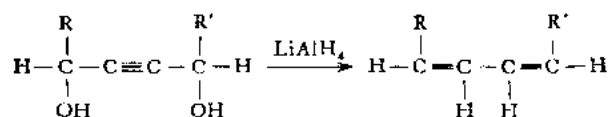
这个方法用于维生素及类胡萝卜素化学。

参 考 文 献

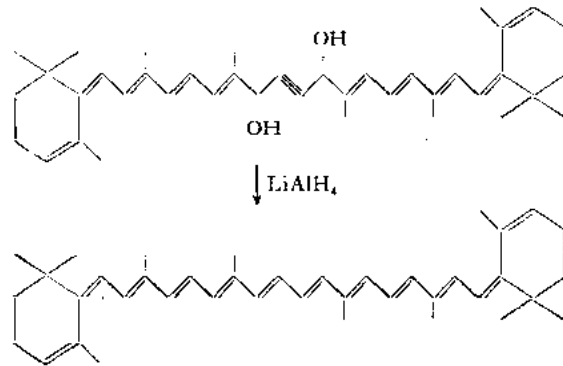
- [1] E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1946, 937.
- [2] J. B. Toogood, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1949, 3123.
- [3] M. Julia, *Ann. Chim.*, 5, 595(1950).

556 惠廷 (Whiting) 炔二醇还原作用^[1]

炔二醇用氢化锂铝还原为二烯。



由 C_{40} 二醇用三克分子的 $LiAlH_4$ 在二乙基苯胺中于 $60^\circ C$ 处理时, 则转变为 7,7-二氢-3-胡萝卜素, 产率 80%。



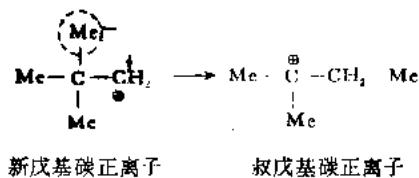
用这个方法曾合成了其它类胡萝卜素烃类, 这个方法亦提供了一个合成 β -胡萝卜素的新方法。

参 考 文 献

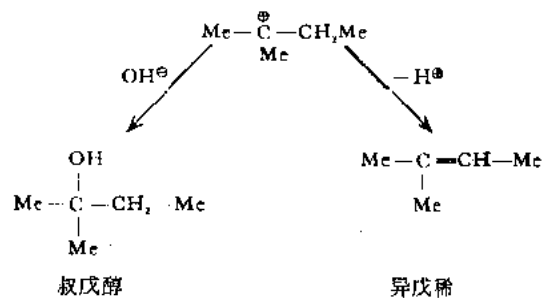
[1] P. Naylor, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1954, 4006.

557 惠特莫尔 (Whitmore) 负离子移变重排^[1-3]

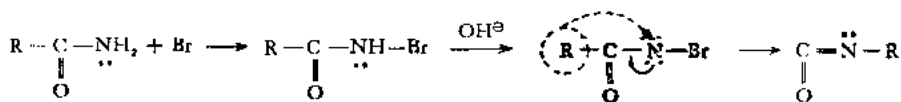
惠特莫尔发现如果新戊基以碳正离子形式存在, 则发生重排而生成叔戊基化合物和戊烯。重排结果表明甲基带着它的成键电子迁移到邻近的碳正离子, 而形成一个新的碳



正离子。生成的叔戊基碳正离子能按两种不同的方式反应。它能和任何负离子 (例如 OH^\ominus) 作用得到叔戊基化合物 (例如叔戊醇), 或失去一个质子得到异戊烯。



酰胺重排为胺类的反应亦属于负离子移变重排。

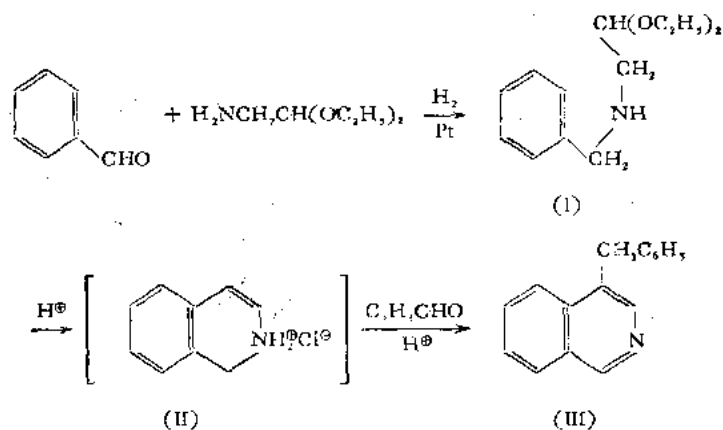


参 考 文 献

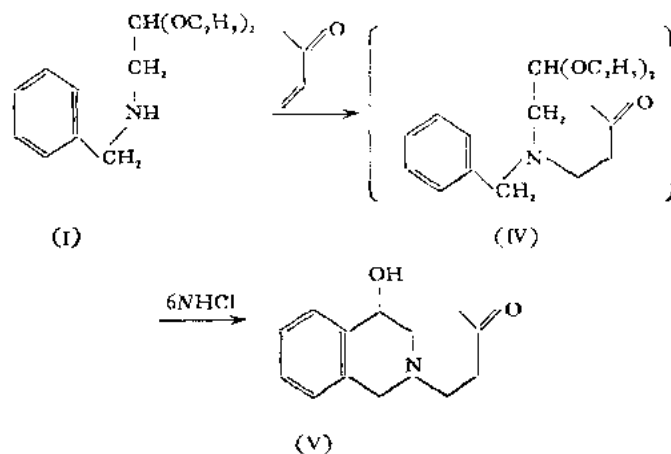
- [1] F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 3274(1932).
 [2] E. S. Wallis, W. W. Moyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2598(1933).
 [3] C. J. Collins, W. A. Bonner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 92(1955).

558 博比特 (Bobbitt) 异喹啉合成^[1,2]

芳香醛和氨基乙醛缩二乙醇在铂催化剂存在下于常压下进行氢化作用得到还原希夫碱(I), 化合物(I)与芳香醛的酸性乙醇溶液共热, 则发生环化缩合作用而形成 4-取代异喹啉^[3].



苯甲氨基乙醛缩二乙醇 (benzalaminoacetaldehyde acetal) (I) 与甲基乙烯基酮反应得到加成产物 (IV), 这个加成产物用 6NHCl 处理, 则发生环化作用得到 N-取代-4-羟基-1,2,3,4-四氢化异喹啉(V)^[3].



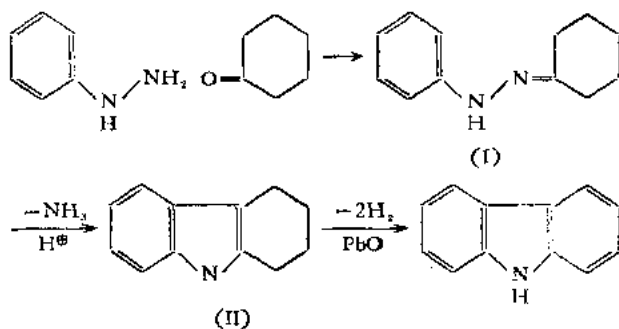
这个方法的优点是能制备4-取代异喹啉, 而用其它方法不易得到此类化合物。

参 考 文 献

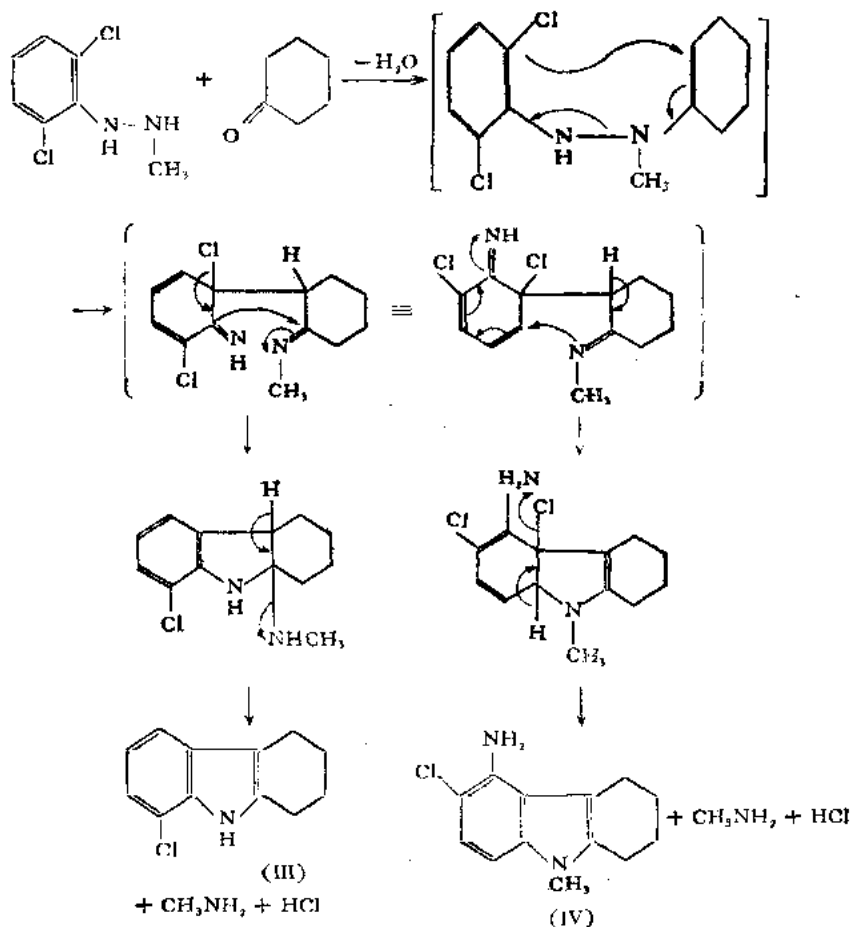
- [1] J. M. Bobbitt, D. P. Winter and J. M. Kiely, *J. Org. Chem.*, **30**, 2459(1965).
 [2] W. J. Geusler, K. T. Shamasundar, S. Marbury, *J. Org. Chem.*, **33**, 2861(1968).
 [3] J. M. Bobbitt, T. E. Moore, *J. Org. Chem.*, **33**, 2958(1968).

559 博尔希-德雷克塞尔(Borsche-Drechsel) 9-氮杂茚合成^[1-4]

醛或酮的苯腙(I)用氯化锌或稀硫酸处理,得到四氢化9-氮杂茚(II),用氧化铅脱氢得到9-氮杂茚[咪唑(Carbazole)]及其衍生物。



环己酮与2,6-二氯-N'-甲基苯肼在室温缩合,得到产物(III)和(IV),并提出下列反应历程^[5,6]。



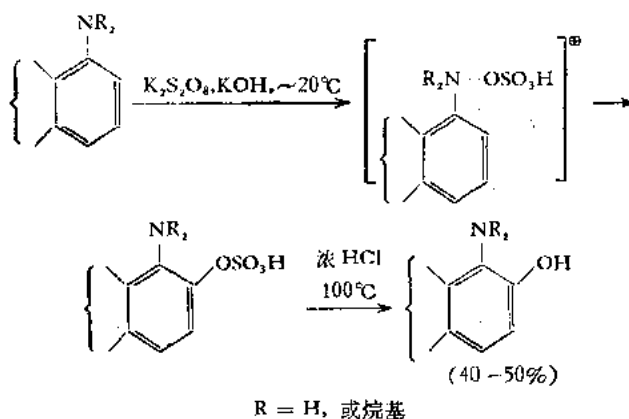
参 考 文 献

- [1] E. Drechsel, *J. Prakt. Chem.* [2], 38, 69(1888).
 [2] W. Borsche, M. Feise, *Ber.*, 40, 378(1904).

- [3] W. Borsche, A. Witte and W. Bothe, *Ann.*, **359**, 52(1908).
 [4] N. Campbell, B. M. Barclay, *Chem. Rev.*, **40**, 361(1947).
 [5] F. P. Robinson, R. K. Brown, *Can. J. Chem.*, **42**, 1940(1964).
 [6] Б. Робансов, *Усп. химии*, **40**, 1434 (1971).

560 博伊兰-西姆斯 (Boyland-Sims) 氨基酚合成^[1-3]

芳香族胺类在碱性介质中用过二硫酸钾氧化得到邻氨基酚类。



一级、二级和三级芳香族胺类能发生此反应, 如果两个邻位被占据, 则形成对位氨基酚类。氨基吡啶及吲哚亦能发生类似反应。

副反应形成硝基化合物、偶氮及氧化偶氮衍生物和聚合产物——腐植酸。

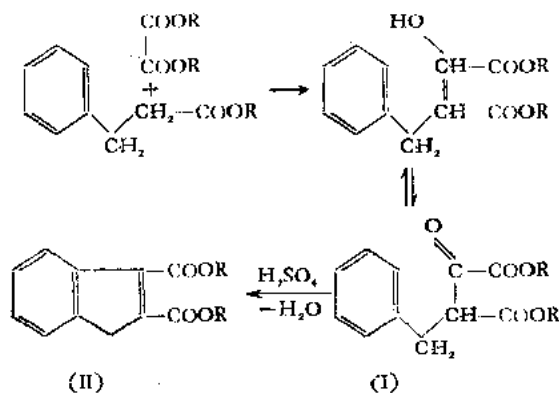
这个反应除了具有制备的价值外, 人们对它有较大的兴趣是由于它和生化氧化过程相似。

参 考 文 献

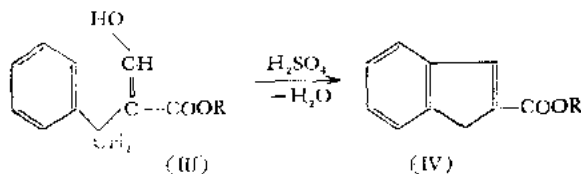
- [1] E. Boyland, D. Manson and P. Sims, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3623.
 [2] E. Boyland, P. Sims, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4198.
 [3] E. J. Behrman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2424(1967).

561 博高路勒 (Bougault) 茛羧酸酯合成^[1,2]

β -苯基丙酸酯与草酸酯缩合得到酮酯(I), (I)用浓硫酸处理则形成茛- α , β -二羧酸二酯(II)。



如果用 α - (羟基亚甲基) 二氯化肉桂酸酯(III) 进行闭环则得到 β - 羧酸酯(IV)。

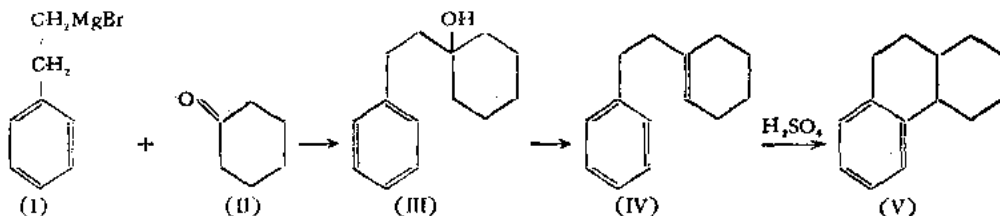


参 考 文 献

- [1] J. Bougault, *Compt. rend.*, **159**, 745(1915).
 [2] E. C. Horning, J. C. Koo and G. N. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5826(1951).

562 博格特-库克 (Bogert-Cook) 菲合成^[1-3]

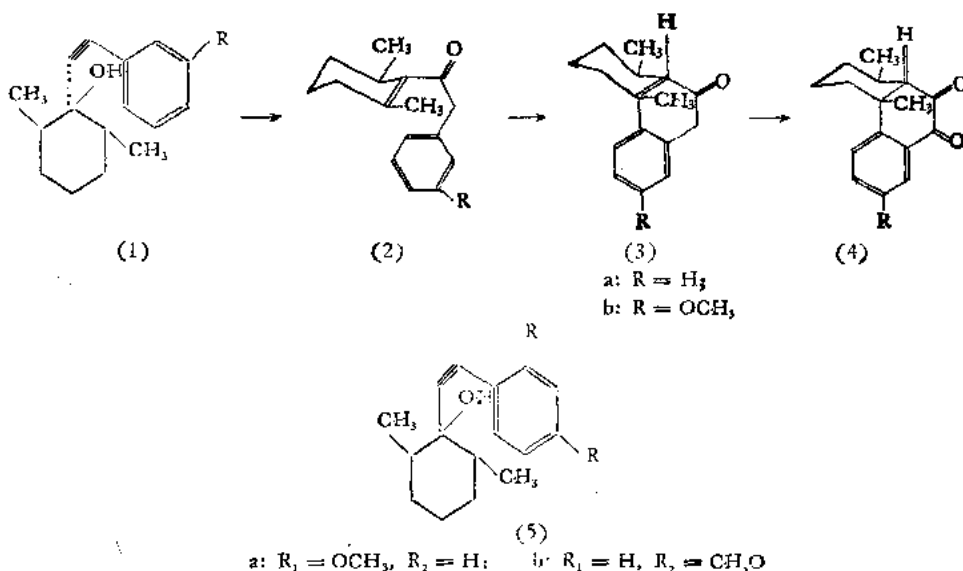
β - 苯乙基氯化镁(I)和环己酮缩合得到三级醇——1-(β - 苯乙基) 环己-1- 醇(III)，(III) 用浓硫酸处理则生成八氢菲衍生物 (V)。这个环化作用分两个阶段进行，第一步(III)用 50% 硫酸或碘处理得到不饱和烃 (IV)，(IV) 再用硫酸或氯化铝处理则发生分子内环化作用得菲环。这个菲合成方法简单并能普遍应用。



近年研究了改进的博格特-库克环化作用^[4]的应用范围和其限制,发现只应用于没有取代的和间位取代的化合物。

具有适宜取代基的苯基乙炔钠和 2, 6- 二甲基环己酮在液氨中加成, 得到炔醇 1a 和 1b, 5a 及 5b。此炔醇 1a 和 1b 经重排反应得到不饱和酮类 2a 和 2b, 产率 60%。

不饱和酮 2a 和 2b 在多聚磷酸中发生环化作用得到三环产物 3a, 产率 90%, 而 2b 在多聚磷酸中发生环化作用得到单酮 3b 和二酮 4b 的混合物^[5]。

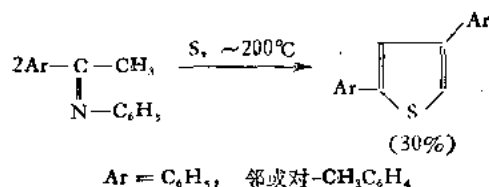


参 考 文 献

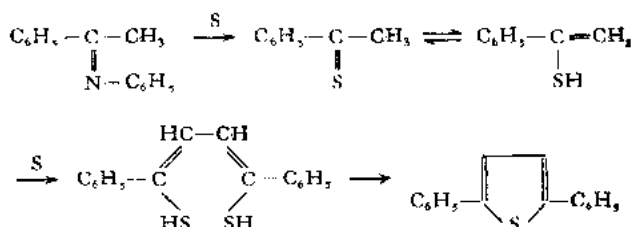
- [1] M. T. Bogert, *Science*, **77**, 289(1933).
 [2] J. M. Cook, C. L. Hewett, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1098; *Chem. & Ind.*, **52**, 451,603(1933).
 [3] M. T. Bogert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 151(1935).
 [4] C. Schmidt, J. Thazhuthaveetil, *Tetrahedron Letters*, **31**, 2653(1970).
 [5] C. Schmidt, J. Thazhuthaveetil, *Can. J. Chem.*, **51**, 3620—3625(1973).

563 博格特-赫雷拉 (Bogert-Herrera) 噻吩合成^[1,2]

芳香基甲基酮的缩苯胺用硫处理得到 2,4-二芳基噻吩。



副反应是形成 2,5-异构体, 例如:



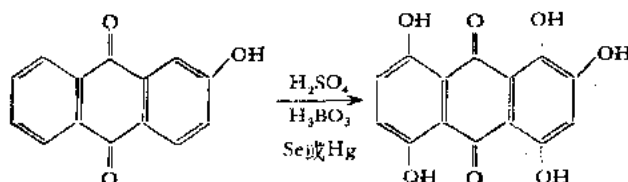
当芳香基甲基酮的烃叉胺基和硒共热时, 则得到相应硒杂茂。硒的脱氢能力较小, 因此不能形成 2,5-二芳基取代异构体。

参 考 文 献

- [1] M. T. Bogert, P. P. Herrera, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 298(1923).
 [2] P. Demerseman, et al., *J. Chem. Soc.*, 1954, 2720.

564 博恩-施米特 (Bohn-Schmidt) 蒽醌羟基化作用^[1-4]

p-羟基蒽醌用发烟硫酸及硫磺或硫酸及硼酸处理, 微量的汞或硒作为催化剂, 硼酸可能和羟基蒽醌的羟基形成酯, 以防止任何进一步氧化的可能性, 可以一次引入数个羟基, 通常两个羟基相互位于对位。这个反应为亲核取代反应。硝基蒽醌亦能发生羟基化作用。

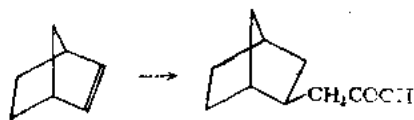
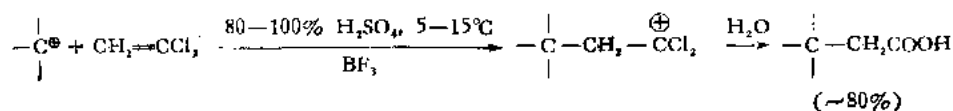


参 考 文 献

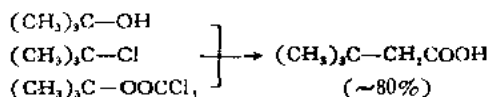
- [1] R. Bohn, *Ger. Patent*, 46,654(1889).
 [2] R. E. Schmidt, *Ger. Patent*, 60,855(1891).
 [3] M. Phillips, *Chem. Rev.*, 6, 168(1929).
 [4] K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 825, 1952

565 博特 (Bott) 取代乙酸的合成^[1-3]

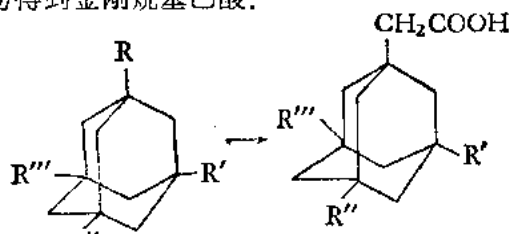
1,1-二氯乙烯在硫酸及三氟化硼存在下和能够形成碳正离子的化合物(烯类, 二级及三级醇类或醚类)作用得到取代乙酸。



(79%)



用类似的反应很容易得到金刚烷基乙酸。



(80-95%)

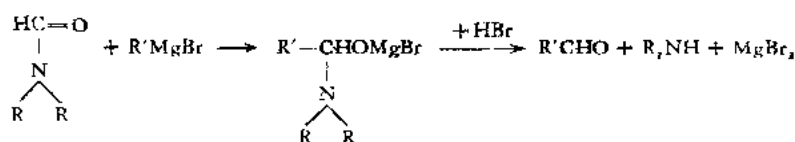
R = Br, OH, OCOCH₃; R', R'', R''' = H, CH₃

参 考 文 献

- [1] K. Bott, *Angew. Chem.*, 77, 967(1965).
 [2] K. Bott, H. Hellmann, *Angew. Chem.*, 78, 932(1966).
 [3] D. J. Rober, *Tetrahedron*, 27, 3(1971).

566 博维奥勒 (Bouveault) 甲酰化作用^[1-3]

二取代甲酰胺和格氏试剂作用得到醛类。氮己环基甲酰胺或甲基-, 乙基-或苯基甲酰苯胺可用于这个反应, 没有取代基的甲酰胺不能得到醛类。用醚作为溶剂, 生成的醛以亚硫酸氢盐化合物离析和纯化。



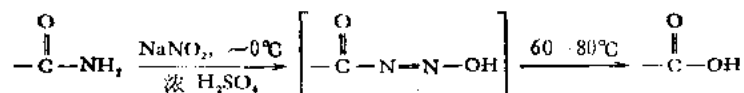
胺类和烃类为这个反应的副产物,特别是用二烷基甲酰胺时, 醛的产率大约为 40—80%.

参 考 文 献

- [1] L. Bouveault, *Compt. rend.*, 137, 987(1903); *Chem. Zentr.*, 1904, I, 257; *Bull. Soc. Chim., France*, (3)31, 1306, 1322(1904).
 [2] O. Bayer, in *Houben-Weyl-Müller*, 7, I, 66(1954).
 [3] L. I. Smith, et al., *J. Org. Chem.*, 6, 437,489(1941).

567 博维奥勒 (Bouveault) 羧酸的制备^[1,2]

酰胺用亚硝酸处理得到羧酸.



这个方法能将各种各样的酰胺转变成羧酸, 产率好. 特别适用于具有空间阻碍难于水解的酰胺. 这个方法的限制是亚硝酸的亚硝化作用.

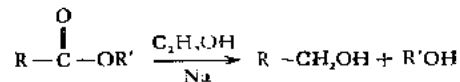
参 考 文 献

- [1] L. Bouveault, *Bull. Soc. Chim., France*, 9, 368(1893); *Ber.*, 26, 773(1893).
 [2] F. J. Kezdy, I. Jaz and A. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 67, 687(1958).

568 博维奥勒-布兰克 (Bouveault-Blanc)

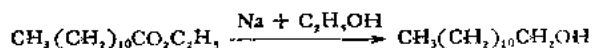
酯还原作用^[1,2]

酯类用金属钠及醇还原得一级醇, 仅脂肪族羧酸酯容易还原; α, β - 不饱和酯还原得相应的饱和醇.

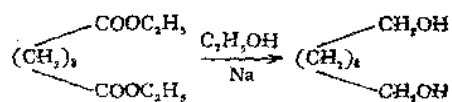


通常用的溶剂为乙醇, 但为了得到较高的温度, 可用丁醇作溶剂. 由于 LiAlH_4 的发现, 这个方法的应用价值减小.

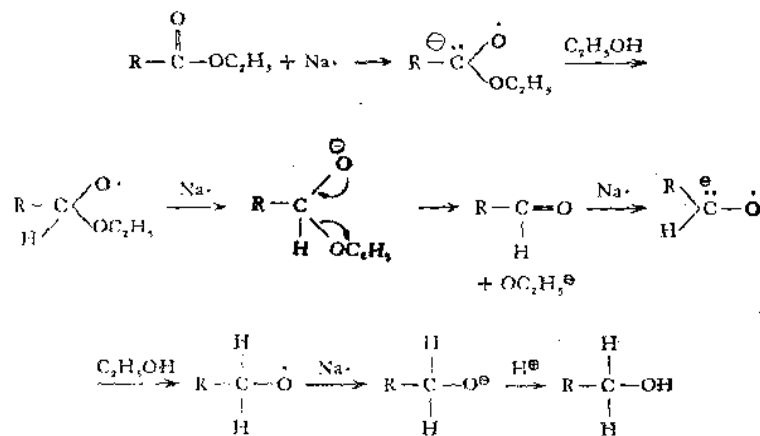
由月桂酸乙酯还原得到月桂醇^[3], 产率 75%.



这个方法常用于二元羧酸酯的还原, 例如由癸二酸二乙酯得到 1, 10- 癸二醇^[4], 产率 75%.



这个还原反应历程可能是酯类经单电子还原为负离子游离基^[5]。



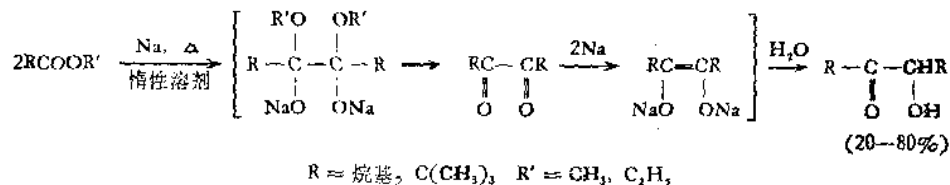
参 考 文 献

- [1] L. Bouveault, G. Blanc, *Compt. rend.*, **136**, 1676(1903); **137**, 60,328(1903); *Chem. Zentr.*, **1903**, II, 418; *Bull. Soc. Chim., France*, **29**, 787(1903); **31**, 666, 1203(1904); **35**, 629(1906).
 [2] L. Bouveault, R. Locquin, *Compt. rend.*, **140**, 1593, 1669(1905).
 [3] *Org. Syn.*, **II**, 372(1943).
 [4] *Org. Syn.*, **II**, 154(1943).
 [5] N. S. Isaacs, *Reactive Intermediate in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 370, 1974.

569 博维奥勒-洛克奎因 (Bouveault-Locquin)

α -羟基酮的合成^[1,3]

脂肪族羧酸酯在惰性溶剂中用金属钠处理，则还原得到 α -羟基酮类(酮醇缩合作用)。



不饱和羧酸的酯类亦能发生此反应^[2]，二元羧酸的酯类则形成环状酮醇。副反应是形成 α -二酮。

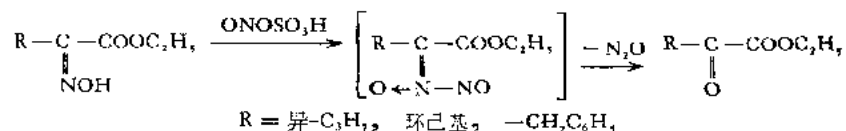
参 考 文 献

- [1] L. Bouveault, R. Locquin, *Comp. rend.*, **140**, 1593(1905).
 [2] J. W. Lynn, J. English, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4284(1951).
 [3] S. M. McElvain, *Org. Reactions*, **4**, 256(1948).

570 博维奥勒-洛克奎因 (Bouveault-Locquin)

α -酮酯的合成^[1,2]

α -异亚硝基(肟基)酯类用亚硝酰基硫酸 (ONOSO₃H)处理转变为 α -酮酯。



α -异亚硝基酯类由烷基乙酰乙酸酯或烷基丙二酸酯在乙醇钠的溶液中和烷基亚硝酸酯作用得到。

α -异亚硝基酯在 HCl 醇溶液中用过量甲醛处理亦容易分解为 α -酮酯, 产率 30—80%。

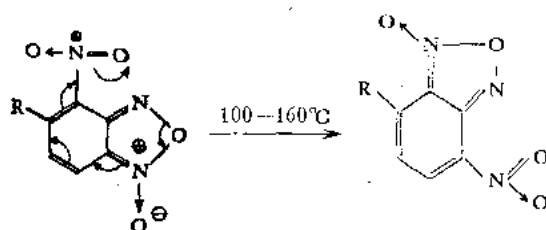
参 考 文 献

- [1] L. Bouveault, R. Locquin, *Comp. rend.*, **135**, 179(1902).
 [2] R. Fischer, Th. Wieland, *Chem. Ber.*, **93**, 1387(1960).

571 博路顿-卡特利斯基 (Boulton-Katritzky)

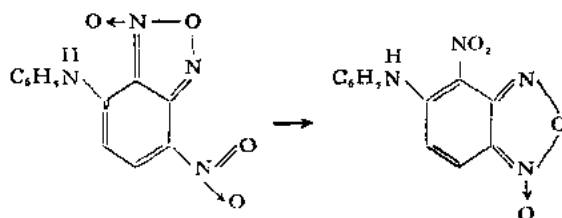
硝基苯并呋咱重排^[1,2]

5-取代 4-硝基苯并氧二氮茂(苯并呋咱) (Benzofurazan) 在冰醋酸中加热时重排为 7-取代物。



R = 烷基, C₆H₅, Cl

在 ~20°C 亦能慢慢发生重排作用, 排斥电子的取代基使反应明显加速。在很少的情况下发生反重排作用。

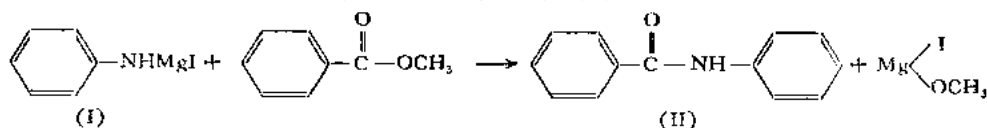


参 考 文 献

- [1] A. J. Boulton, A. R. Katritzky, *Rev. Chim. (Romania)*, **7**, 691(1962).
 [2] P. B. Ghosh, *J. Chem. Soc., Ser. B.* **1968**, 334

572 博德绕斯 (Bodroux) 酯酰胺化作用^[1,2]

芳氨基镁化卤(I)和羧酸酯作用得到取代酰胺(II)。



等克分子的酯及卤化物形成络合物中间体,此中间体被第二分子芳氨基镁化卤分解,因此这个反应常需要两个当量的卤化物。

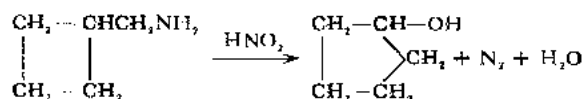
利用这个反应能制备整个系列的取代酰胺。例如由己酸酯和苯胺得到己酰苯胺;由苯甲酸甲酯及苯胺得到苯甲酰基苯胺。

参 考 文 献

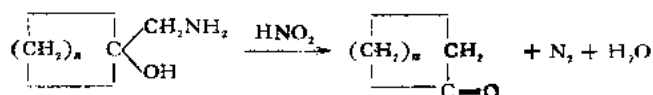
- [1] F. Bodroux, *Bull. Soc. Chim., France.* 33, 831(1905); 35, 519(1906); *Compt. rend.*, 138, 1427(1904); 140, 1108(1905); 142, 401(1906).
 [2] H. L. Bassett, C. R. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1188.

573 捷苗诺夫 (Демьянов) 环重排反应^[1,6,7]

当氨基甲基环烷烃类用亚硝酸处理时得到的环烷醇比原来的环多一个碳原子,这个反应称为捷苗诺夫环重排反应。例如由环丁基甲胺和亚硝酸作用得到环戊醇^[1],同时有烯烃等其它产物伴随醇类生成。



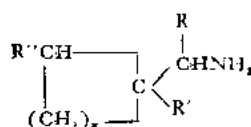
1-氨基甲基环烷醇用亚硝酸处理时得到环扩大的酮类^[2]。



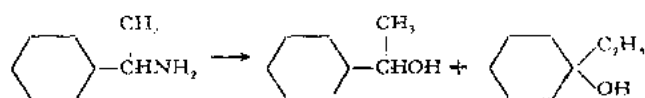
这个反应适用于环丙烷到环辛烷,得到比原来环胺的环多一个碳原子的环醇和与原来环胺的碳骨架相同的醇之间的比例:环丙基甲胺为1:1,环丁基甲胺和环戊基甲胺的比例为>3:1,环辛基甲胺的比例为2:3。环上的取代基能改变这个比例。实验表明,捷苗诺夫环重排反应对于五员、六员和七员环的制备最有用,而对于较小或较大的环的制备应用价值相当小。

关于烃基和芳香基取代的环胺类可分为三种情况:

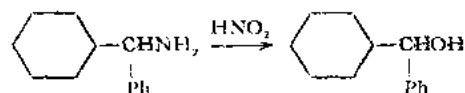
- (1) 取代基位于氨基甲基碳原子上(R);
- (2) 取代基位于和氨基甲基相连的环中碳原子上(R'),
- (3) 取代基位于环的其它碳原子上(R'')。



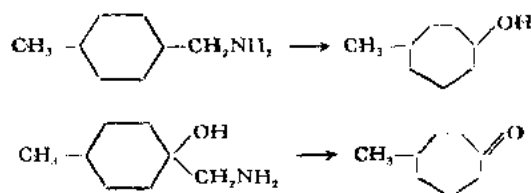
烷基或芳香基取代基位于氨基甲基侧链时 (R), 总是阻碍捷苗诺夫环扩大反应, 例如 α -环己基乙胺没得到环庚烷的衍生物^[3,4].



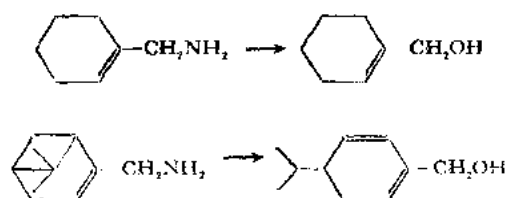
苯基对于环的扩大具有更大的阻碍作用, 例如当 α -环戊基^[4] 或 α -环己基苄胺^[5] 用亚硝酸处理时, 仅得到没重排的醇. 但在氨基甲基侧链上具有芳香基的五员环能扩大成六员环.



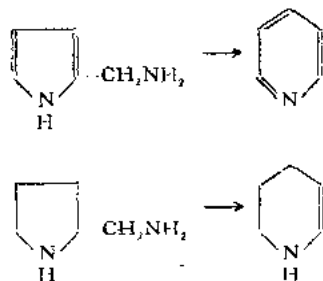
当取代基位于和氨基甲基相连的环中碳原子上时 (R'), 有利于环扩大反应. 例如 α -(1-苯基环戊基)乙胺发生环的扩大而没有可估计量的副反应发生. 当取代基位于1-位以外的环中其它位置时, 对于环的扩大反应没有重要的影响. 如果取代基处于对称位置上, 例如 4-甲基环己基甲胺和 4-甲基-1-羟基环己基甲胺分别得到好产率的 4-甲基环庚醇和 4-甲基环庚酮.



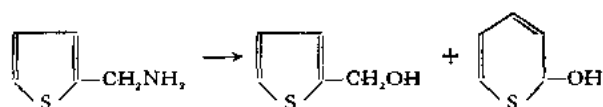
不饱和环胺如环己烯-1-甲胺仅生成没重排的醇, 氨基松节油 (aminoterebenthen) 发生烯丙基重排而不是环的扩大反应.



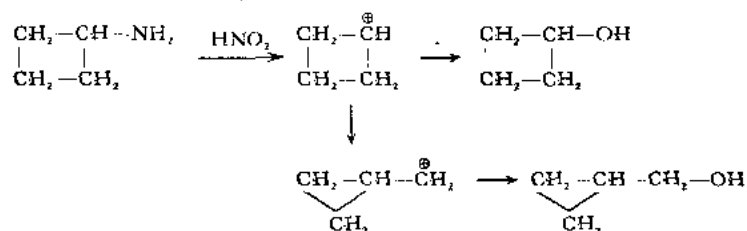
某些杂环化合物亦能发生捷苗诺夫环重排反应, 例如 2-氨基甲基吡咯和 2-氨基甲基四氢吡咯分别得到低产率的吡啶和四氢吡啶.



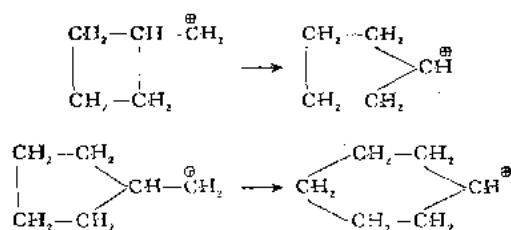
2-氨基甲基噁吩和 2-氨基甲基咪喃分别得到没重排的醇和少量的扩环产物.



关于捷苗诺夫环重排作用,例如由四员环扩大为五员环,不能用消除张力来解释,因为没有张力的六员环也能发生扩环作用得七员环,而且同时还伴随着环的缩小,例如当环丁胺用亚硝酸处理时得到环丁醇和环丙基甲醇的混合物。



一般认为捷苗诺夫环重排作用是经过碳正离子过程,例如四员环扩大为五员环或五员环扩大为六员环等都是由一个一级碳正离子重排为比较稳定的二级碳正离子,当然张力的抵消也可能是扩环的因素之一。

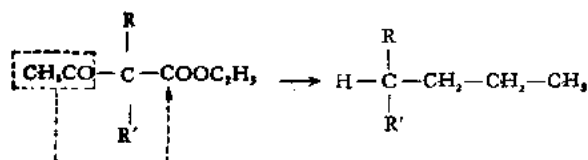


参 考 文 献

- [1] Н. Я. Демьянов, *ЖРХО*, **35**, 26 (1903).
- [2] M. Tiffeneau, P. Weill and B. Tchoubar, *Compt. rend.*, **205**, 54(1937).
- [3] F. Ramirez, S. Stafiej, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 134(1955).
- [4] A. S. Smith, D. B. Baer and S. N. Ege, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4564(1954).
- [5] I. Elphimoff-Felkin, B. Tchoubar, *Compt. rend.*, **233**, 199(1951).
- [6] A. S. Smith, D. R. Baer, *Org. Reactions*, **11**, 157—188(1960).
- [7] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2d. ed., 734—738, 1969.

574 塔费尔 (Tafel) 乙酰乙酸乙酯电解还原作用^[1-4]

乙酰乙酸乙酯进行电解还原时同时发生重排作用,得到含碳原子数相同的饱和烃。通过电解还原作用羰基和羧基的全部氧原子都被氢置换,这个反应在铅阴极发生。在还原过程中观察到同时发生碳骨架重排,这可用酰基迁移到原来羧基的碳原子上来解释。

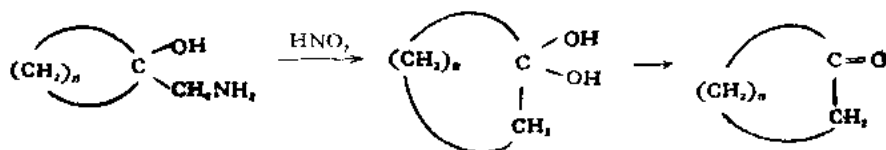


参 考 文 献

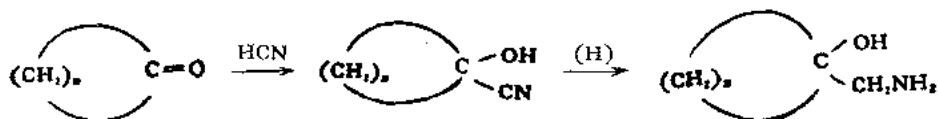
- [1] J. Tafel, H. Hahl, *Ber.*, **40**, 3312(1907).
 [2] J. Tafel, W. Jürgen, *Ber.*, **42**, 2548(1909).
 [3] J. Tafel, *Ber.*, **45**, 437(1912).
 [4] H. Stenzl, F. Fichter, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 669(1934); **20**, 846(1937)

575 蒂芬欧 (Tiffeneau) 环扩大反应^[1-3]

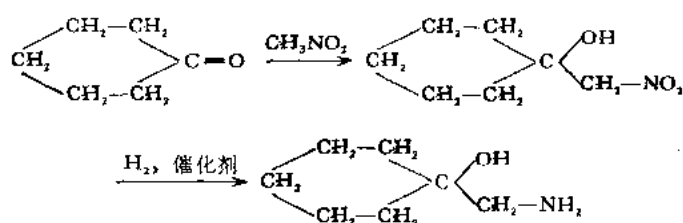
1-氨基甲基环烷醇用亚硝酸处理时,得到环烷酮。



重复这个反应可以将环酮逐步扩大。将得到的环酮和氰化氢作用得到偕醇腈,再进一步氢化转变为相应的氨基醇,此氨基醇再用亚硝酸处理时,环进一步扩大得到新的环烷酮。



随着环的加大偕醇腈反应的产率降低,但这种限制可借加入硝基甲烷来克服。



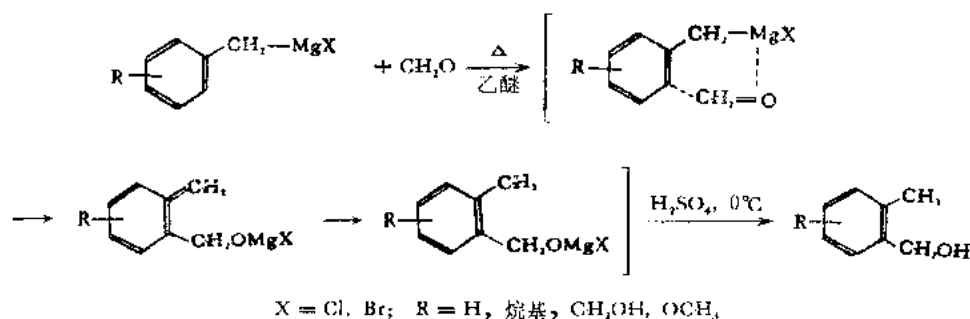
如果所用的酮为不对称的,则蒂芬欧环扩大反应得到两种可能的产物,即亚甲基进入原来羰基的相邻的两个不同位置^[9]。

参 考 文 献

- [1] M. Tiffeneau, P. Weill and B. Tchoubar, *Compt. rend.*, **205**, 54(1937).
 [2] K. Ziegler, in Houben-Weyl-Müller, **4**, II, 793(1955).
 [3] B. Tchoubar, *Compt. rend.*, **212**, 195(1941).
 [4] L. Ruzicka, P. A. Platner and H. Wild, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1631(1943).
 [5] H. J. Dauben, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2359(1951).
 [6] T. F. Wood, R. J. Cadorin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5504(1951).
 [7] F. F. Blicke, N. J. Doorenbos and R. H. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2924(1952).
 [8] P. A. S. Smith, D. R. Baer, *Org. Reactions*, **11**, 157(1960).
 [9] J. D. Ballantine, J. P. Ritchie and P. J. Sykes, *J. Chem. Soc., Ser. C*, 1970, 736.

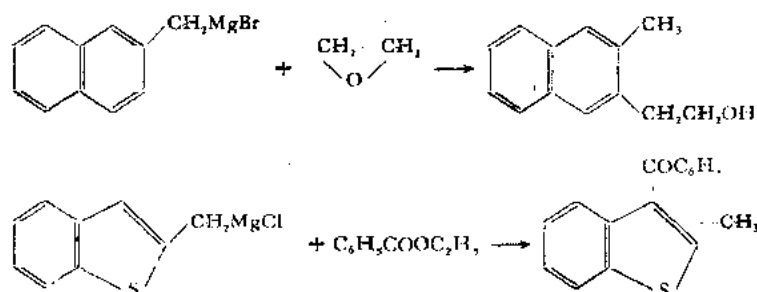
576 蒂芬欧 (Tiffeneau) 芳甲基镁化卤重排^[1-4]

芳甲基镁卤化和甲醛作用得到邻甲基芳基甲醇。



在反应过程中发生烯丙基重排, 反应中心沿共轭体系发生转移。

苯甲醛, 苯甲酸乙酯, 酰氯和酸酐能发生类似甲醛的反应, 除了苄基镁化卤外其它含有 $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Mg}-\text{X}$ 的芳香化合物亦能发生类似转变, 例如:



参 考 文 献

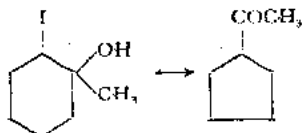
- [1] M. Tiffeneau. *Compt. rend.*, 137, 573(1903).
 [2] H. Gilman, J. E. Kirby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 345(1932).
 [3] L. I. Smith, L. J. Spillane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2639(1940).
 [4] S. O. Lawesson. *Acta Chem. Scand.*, 12, 1(1958).

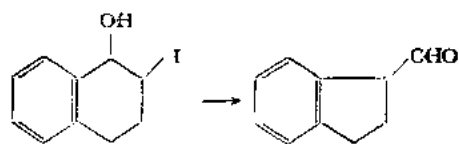
577 蒂芬欧 (Tiffeneau) α -碘代醇重排为酮^[1-3]

α -碘代醇用硝酸银处理, 在脱碘化氢作用时, 碳骨架发生重排得到酮类。



在脱碘化氢重排过程中, 只芳基取代基发生迁移。当脂环族碘代醇重排时发生环的缩小, 而在氯化芳香化合物的情况下形成醛类, 例如:



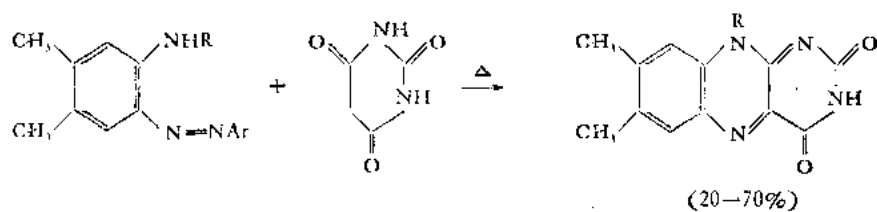


参 考 文 献

- [1] M. Tiffeneau, *Compt. rend.*, **145**, 593(1907).
 [2] M. Tiffeneau, *Bull. Soc. Chim., France*, **49**, 1806(1931).
 [3] L. Schotte, G. Bergson, *Svensk. Kem. Tidskr.*, **66**, 179(1954); *C. A.*, **49**, 13891(1955).

578 蒂施勒 (Tishler) 核黄素(维生素 B₂)合成^[1-3]

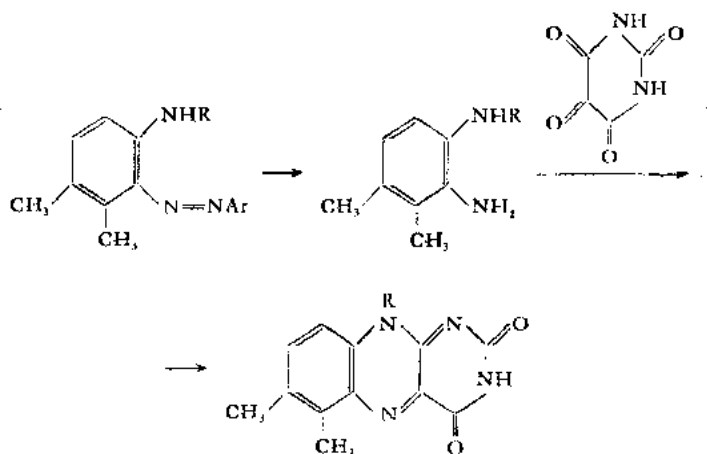
芳香 1,2-氨基偶氮化合物和巴比土酸(丙二酰缩脲)在乙酸存在条件下缩合得到核黄素(维生素 B₂)。



R = CH₃, D-核糖醇基, D-阿糖醇基, 四乙酰基和 5-脱氧-D-核糖醇基;
 Ar = C₆H₅, C₆H₄CH₃, C₆H₄COOH, C₆H₄Cl, C₆H₄NO₂

这个方法的优点是简单。

邻氨基偶氮化合物是由芳基重氮盐和相应的胺类作用得到。此时得到 4,5 和 3,4-二甲基-1,2-氨基偶氮化合物的混合物,后者不能和巴比土酸发生反应,但能还原为邻苯二胺,然后转变为异核黄素或和丙酮二酰脲发生类似的反应。

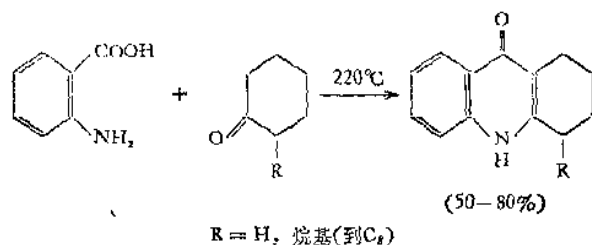


参 考 文 献

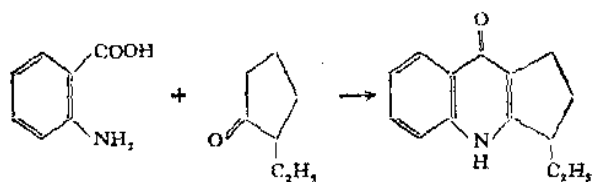
- [1] M. Tishler, K. Peister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1487(1947).
 [2] P. Hemmerich, S. Fallab and H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1242(1956).
 [3] F. Korte, G. Ludwig, *Ann.*, **615**, 94(1958).

579 蒂特克 (Tiedtke) 吡啶酮(氮蒽酮)合成^[1-3]

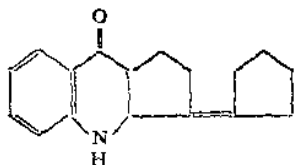
邻氨基苯甲酸和 2-烷基环己酮缩合得到 4-烷基-1,2,3,4-四氢吡啶酮(氮蒽酮)-9。



邻氨基苯甲酸和 2-乙基环戊酮发生类似的反应。



没有取代基的环戊酮得不正常的加成产物。

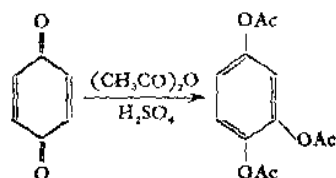


参 考 文 献

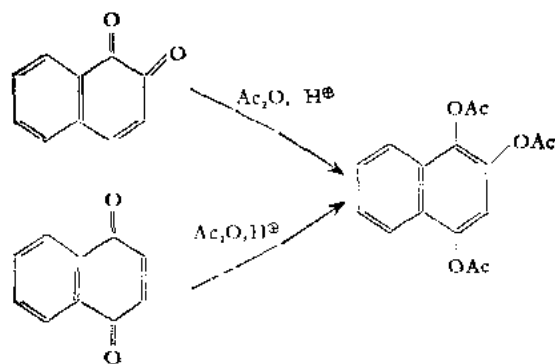
- [1] H. Tiedtke, *Ber.*, **42**, 621 (1909).
- [2] R. A. Reed, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 186.
- [3] N. P. Bui-Hoi, T. B. Loc and N. Dat Xuong, *Bull. Soc. Chim., France*, **1958**, 174.

580 蒂勒-温特尔 (Thiele-Winter) 醌的乙 酰氧基化作用^[2,7]

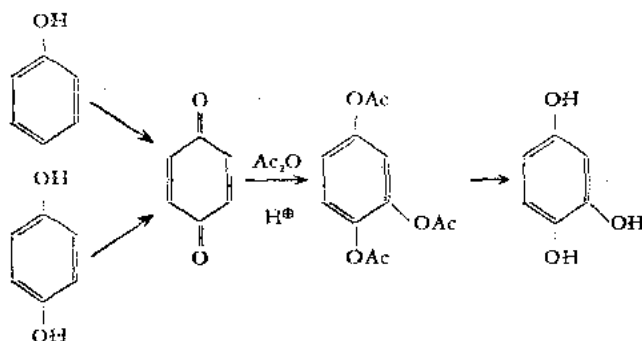
对苯醌和乙酸酐在少量浓硫酸存在下作用得到 80% 产率的 1,2,4-三乙酰氧基苯^[2]。



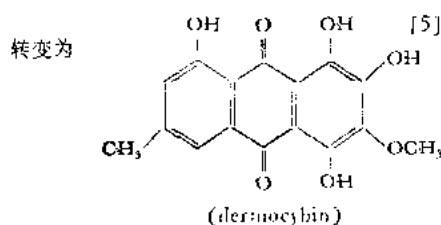
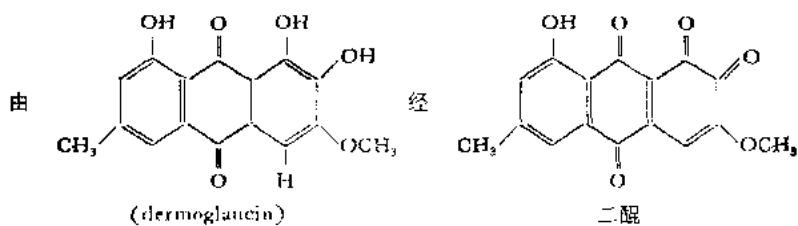
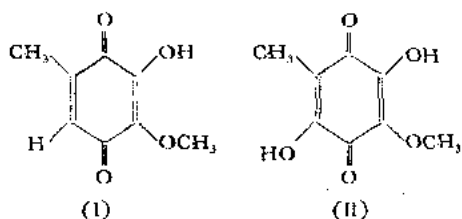
1,2-和 1,4-萘醌和乙酸酐及少量浓硫酸作用得到 1,2,4-三乙酰氧基萘。



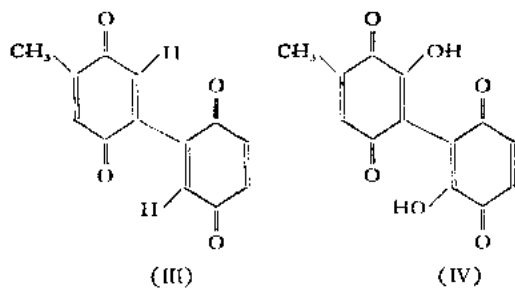
由于酚类容易被亚硝基二磺酸钾 (potassium nitrosodisulfonate) (Fremy 盐) 氧化为醌类^[3],再经蒂勒-温特尔乙酰氧化作用转变为三乙酰氧基苯,再水解得三元酚,即由一元酚经过三步转变为三元酚。



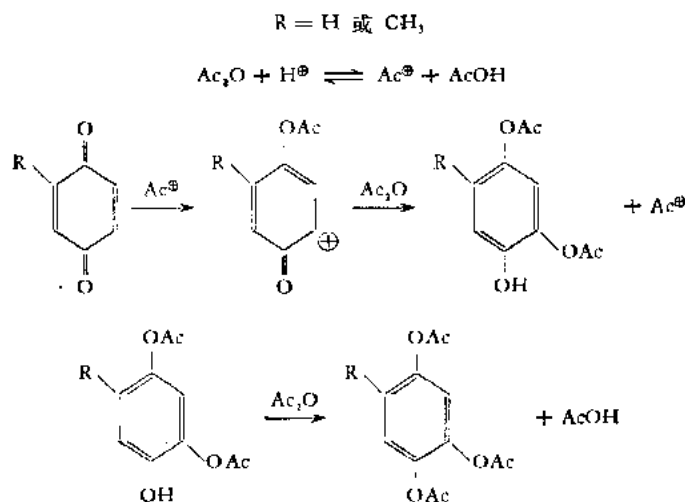
蒂勒-温特尔反应亦曾用于天然产物的相关结构的验证,例如 2-羟基-3-甲氧基-6-甲苯醌-[1,4] (fumigatin) (I) 分子中的氢转变为 OH 而得到 (II)^[4]。



由二醌(III)合成了羟基醌(IV)^[6].



蒂勒-温特尔醌的乙酰氧基化反应历程可能如下所示:

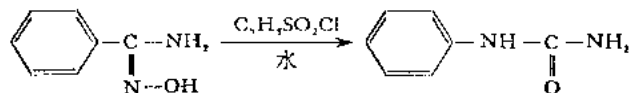


参 考 文 献

- [1] J. Thiele, *Ber.*, **31**, 1247(1898).
- [2] J. Thiele, E. Winter, *Ann.*, **311**, 341(1900).
- [3] H. J. Teuber, et al., *Ber.*, **100**, 2918(1967).
- [4] W. K. Anslow, H. Raistrick, *Biochem. J.*, **32**, 687(1938).
- [5] W. Steglich, W. Lösel and V. Austel, *Ber.*, **102**, 4104(1969).
- [6] T. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1326(1938).
- [7] J. F. W. Meemie, *Org. Reactions*, **19**, 199—278(1972).

581 蒂曼 (Tiemann) 偕胺肟重排为脲

偕胺肟先用苯磺酰氯处理, 然后用水处理则得到不对称取代脲。这个反应称为蒂曼偕胺肟重排为脲^[1,3,4]。



这个反应只有理论上的意义, 但亦用于某些羧酸的降解作用, 当这些羧酸能转变为脒, 并用羟胺处理时容易转变为偕胺肟。

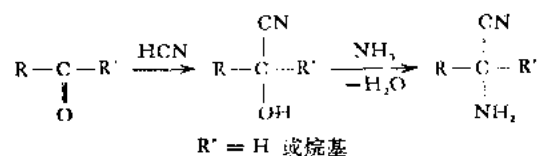
皮诺夫 (Pinnow) 同时亦发现了这个反应^[2]。

参 考 文 献

- [1] F. Tiemann, *Ber.*, **24**, 4162(1891).
 [2] J. Pinnow, *Ber.*, **24**, 4167(1891); **26**, 604(1893).
 [3] P. A. S. Smith, *Org. Reactions*, **3**, 366(1946).
 [4] P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, **1**, 564(1963).

582 蒂曼 (Tiemann) 偕醇腈氨化作用^[1-4]

偕醇腈用氨或一级或二级胺类处理时, 转变为 α -氨基腈, 用一级或二级胺类时则得到相应的 N-取代 α -氨基腈。



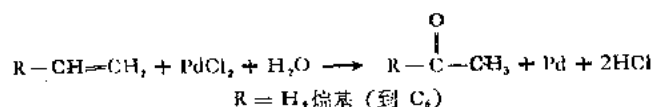
用这个方法可由醛或酮类制备 α -氨基酸。这个方法和斯特雷克 (Strecker) 氨基酸合成仅是反应步骤的顺序不同。

参 考 文 献

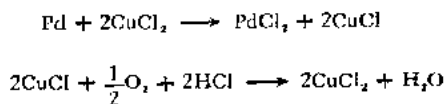
- [1] F. Tiemann, *Ber.*, **13**, 381(1880).
 [2] F. Tiemann, L. Friedländer and K. Piest, *Ber.*, **14**, 1967, 1982(1881); **15**, 2029(1882).
 [3] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, **42**, 236(1948).
 [4] P. Kurtz, in *Houben-Weyl-Müller*, **8**, 280(1952).

583 斯米特 (Smidt) 甲基酮合成^[1-3]

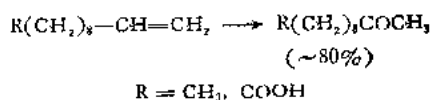
烯烃 -1 用氯化钯水溶液处理, 则发生氧化作用得到甲基酮。



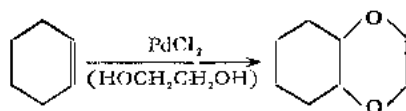
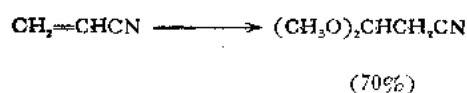
可利用氧(在 CuCl₂ 存在下), 过氧化氢或对苯醌使 PdCl₂ 再生。



高级烯烃的氧化作用在水-二甲基甲酰胺 (~10% H₂O) 中进行较顺利。



烯类用 PdCl₂ 的醇溶液处理, 则形成缩醛或缩酮, 例如:



1,1 和 1,2- 二取代烯类不发生此反应。

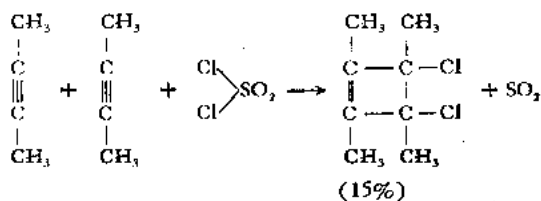
参 考 文 献

- [1] J. Smidt, et al., *Angew. Chem.*, **71**, 176(1959).
 [2] W. H. Clement, C. M. Selwitz, *J. Org. Chem.*, **29**, 241(1964).
 [3] R. Stewart, *Oxidation mechanism*, New York, W. A. Benjamin Inc., 86, 1964.

584 斯米路诺夫-杂马克夫 (Смирнов-Замков)

二甲基乙炔二聚作用^[1-3]

二甲基乙炔与硫酰氯作用时,在发生环二聚作用的同时发生氯化作用,得到 3, 4- 二氯 -1, 2, 3, 4- 四甲基环丁烯 -1.



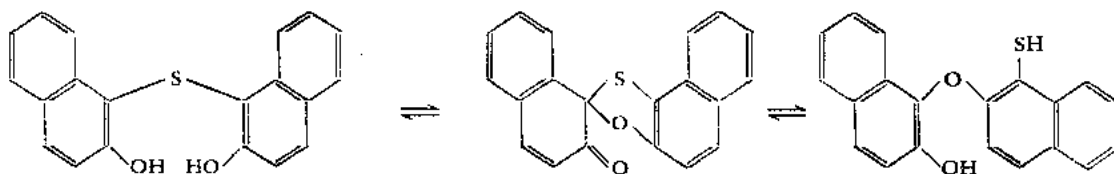
用三氟硼酯和氯的混合物代替 SO_2Cl_2 能使产率提高到 45%。这个反应为游离基历程,加入有机过氧化物能使反应显著加速。在这种反应条件下其它炔类不能发生二聚作用。这个反应的副反应为 SO_2Cl_2 与二甲基乙炔加成形成 2, 3- 二氯丁烯 -2。

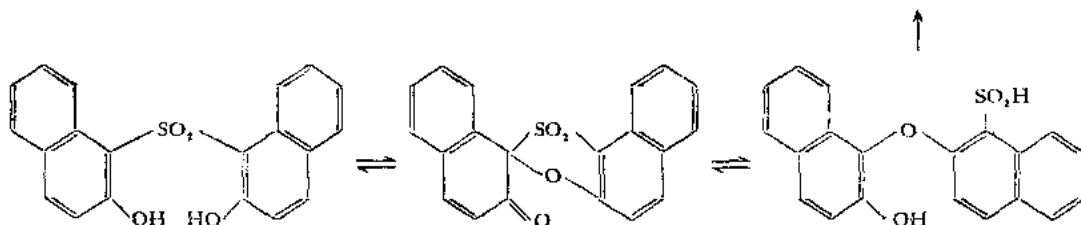
参 考 文 献

- [1] И. В. Смирнов-Замков, *ДАН СССР*, **83**, 869(1952).
 [2] И. В. Смирнов-Замков, Н. А. Костромина, *Укр. Хим. Ж.*, **21**, 233(1955).
 [3] R. Criegee, A. Muschel, *Chem. Ber.*, **92**, 2181(1959).

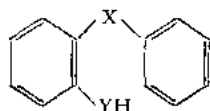
585 斯迈尔斯 (Smiles) 芳基移位^[1-13]

双-(2-羟基-1-萘基)硫用碱性氰化铁处理发生分子内亲核取代,生成二萘基醚。双-(2-羟基-1-萘基)砷能发生类似的重排。这个反应称为斯迈尔斯芳基移位。



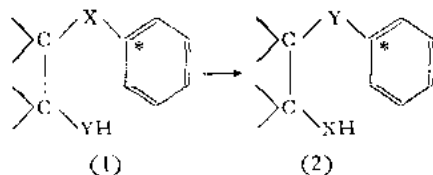


凡具有下列结构的化合物都能发生这种类型的分子内亲核取代。



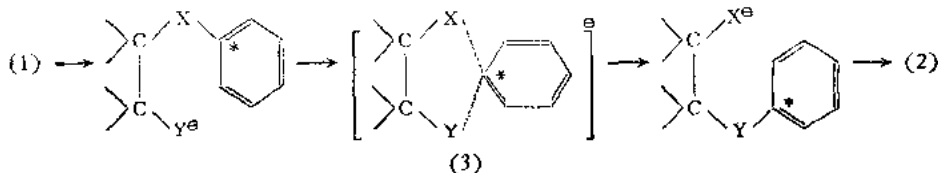
X 为二芳基醚,二芳基硫,二芳基亚砷,二芳基砷等化合物中的电负性桥原子, YH 为位于桥的邻位的羟基,氨基,氢硫基或乙酰氨基等原子团。这类化合物在碱溶液中温热时,原来的桥断裂,在其邻位形成新的桥,这个反应可视为分子内亲核芳香取代作用。

这个重排反应历程如下:

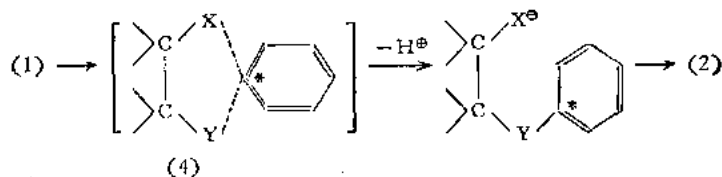


连接原子团 X 和 Y 的两个碳原子可以是脂肪族的或芳香环的一部分。

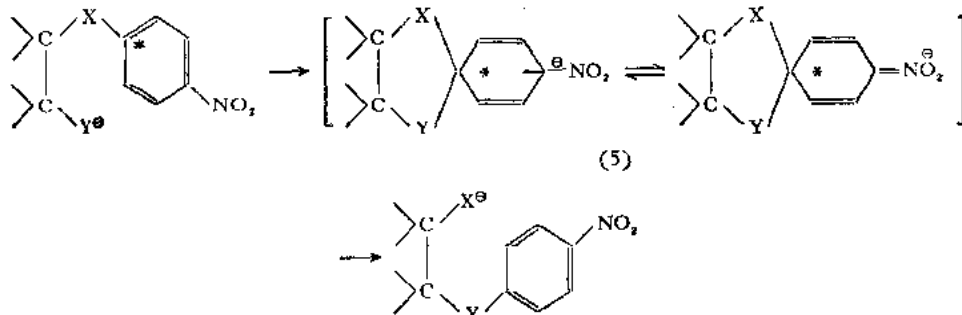
由 (1) 到 (2) 的转变有几种可能途径,例如亲核官能团 YH 离子化,并经过渡状态 (3) 发生取代:



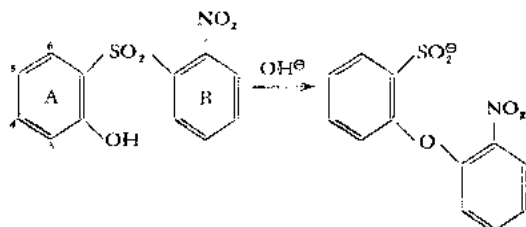
另一方面可能不经常需要预先的离子化作用,此重排可通过协同的方式,经过渡状态 (4) 重排。



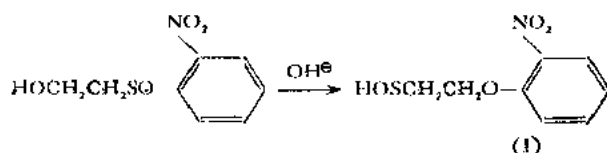
在某些体系中亦有一种可能,重排是通过稳定的中间体如(5)。



位于A环(进攻环)上第6位置的取代基由于空间效应的原故使反应速度加快,例如在下列化合物A环的6-位有甲基,氯或溴等取代基时比相同的取代基在4-位的反应速度约快 10^5 倍^[6].



斯迈尔斯重排通常是含有两个芳香环的化合物发生的反应. 但连接X和Y的两个碳原子可以是脂肪族的,例如^[7]:



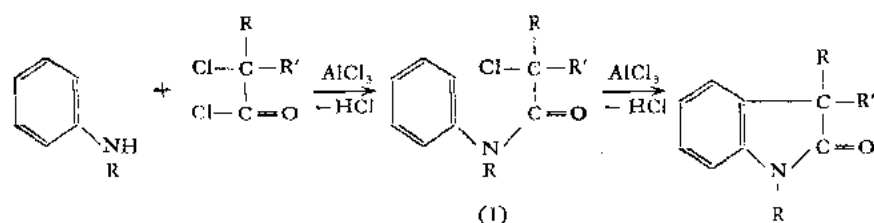
在此情况中次磺酸(I)是不稳定的,分离得到的真实产物为相应的亚磺酸(RSO_2H)和二硫化物(R_2S_2).

参 考 文 献

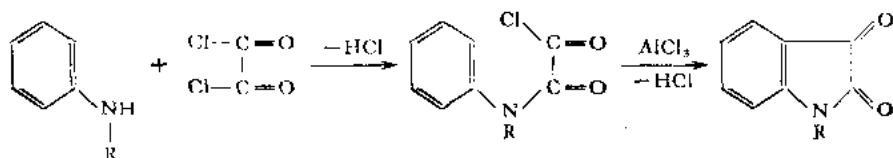
- [1] L. A. Warren, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 956, 1327.
- [2] A. A. Levy, H. C. Rains and S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 3264.
- [3] W. J. Evans, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 181, **1936**, 329.
- [4] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **49**, 273—412(1951)
- [5] W. E. Truce, A. M. Murphy, *Chem. Rev.*, **48**, 69—124(1951).
- [6] J. F. Bunnett, T. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5363(1956).
- [7] B. A. Kent, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 422.
- [8] W. E. Truce, E. M. Kreider and W. W. Brand, *Org. Reactions*, **18**, 99—216(1970).
- [9] F. Muth, in *Houben-Weyl-Müller*, **9**, 330(1955).
- [10] R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **72**, 314(1960).
- [11] W. E. Truce, W. J. Ray, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 481, 484(1959).
- [12] W. Mayer, H. Scheuerwapp, *Angew. Chem.*, **71**, 382(1959).
- [13] В. Н. Дрозд, О. И. Трифонова, *Ж. орг. химии*, **7**, 1926 (1971).

586 斯托尔 (Stollé) 2-羟基吡啶合成^[1,2]

苯胺与 α -卤代乙酰氯和无水三氯化铝共热则消除氯化氢得到 α -卤代乙酰苯胺(I), (I)再消除一分子氯化氢而闭环形成羟基吡啶,这个合成的应用范围广泛,例如苯胺可用邻和对甲苯胺^[3],对氨基苯甲醚^[4]和对二甲代苯胺(*p*-xylylene)^[5]等一级苯胺代替;二级胺如甲基苯胺^[6-8],乙基苯胺^[6,9],二苯基苯胺^[6,9], β -苯基乙基苯胺^[10],N-甲基-对氨基甲醚^[11],N-甲基-对氨基苯乙醚^[12,13]和二 β -萘基胺^[14]等也能代替苯胺发生此合成.除了氯代乙酰氯外,丙酸的 α -氯代或 α -溴代酰卤^[7,11]以及丁酸^[5]及异丁酸^[7]的 α -氯代或 α -溴代酰卤亦能发生此反应得到3-烷基-2-羟基吡啶.



N-烷基或N-芳基苯胺和草酰氯在无水三氯化铝存在条件下缩合则得到靛红。



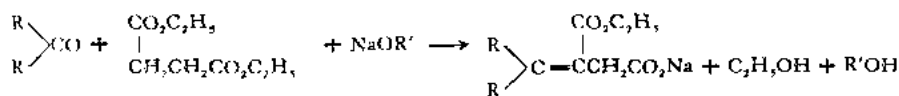
这个反应是在惰性溶剂如二硫化碳中进行。

参 考 文 献

- [1] R. Stollé, *Ber.*, **46**, 3915(1913); *J. Prakt. Chem.*, **105**, 137(1923).
- [2] W. C. Sumpter, *Chem. Rev.*, **34**, 396(1944); **37**, 446(1945).
- [3] R. Stollé, et al., *J. Prakt. Chem.* [2], **128**, 1(1930).
- [4] E. Giovannini, P. Portmann, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1381(1948).
- [5] V. Livoschi, *Compt. rend.*, **201**, 217(1935).
- [6] Ger. Patent, 335, 673[C. A., **17**, 1802(1921)].
- [7] P. L. Julian, J. Pikel, D. Boggess, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1797(1934).
- [8] E. C. Horning, M. W. Rutenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3534(1950); M. W. Rutenberg, E. C. Horning *Org. Syn.*, **30**, 62(1950).
- [9] R. Stollé, *Ber.*, **47**, 2120(1914).
- [10] S. Keimatsu, S. Sugasawa and N. Lee, *J. Pharm. Soc., Japan*, **57**, 294(1937).
- [11] J. C. Porter, Sir., R. Robinson and M. Wyler, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 620.
- [12] P. L. Julian, J. Pikel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 563(1935).
- [13] P. L. Julian, J. Pikel and F. E. Wantz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2026(1935).
- [14] R. Stollé, et al., *J. Prakt. Chem.* [2], **135**, 345(1932).

587 斯托布 (Stobbe) 丁二酸酯缩合作用^[4-12]

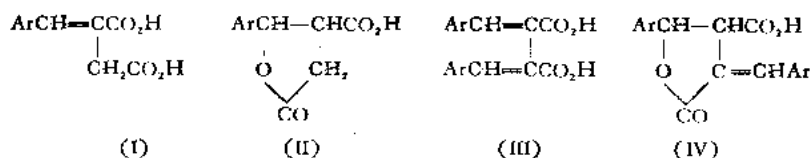
丁二酸酯在碱类(如乙醇钠、氢化钠或叔丁醇钾)的存在下与醛或酮缩合,这个反应称为斯托布丁二酸酯缩合作用,一个酯基有时两个酯基在反应过程中被水解。



发生斯托布丁二酸酯缩合的羰基化合物有脂肪,芳香和 α,β -不饱和醛;脂肪,脂环和芳香酮;二酮类;酮酯;氰基酮。丁二酸酯可用丁二酸二乙酯、二甲酯和二叔丁酯,亦可用 α -取代丁二酸酯。

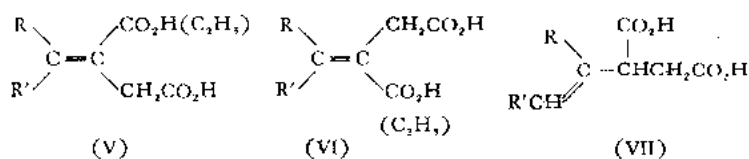
异丁醛和丁二酸二乙酯在乙醇钠存在下缩合得到异亚丁基丁二酸 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$,产率低,当用叔丁醇钾代替乙醇钠时,缩合产物的产率为85%^[11],癸醛(40%),十二醛(58%),庚醛(59%)^[12]。

许多不同的芳香醛可用于斯托布丁二酸酯缩合作用，产物为预期的芳亚甲基丁二酸(I)，同时有芳基仲康酸(II) (arylpараconic acid)。二分子醛与一分子酯缩合的产物为二芳亚甲基丁二酸(III)及相应的内酯酸(IV)。



酮类 RCOR' 和丁二酸酯发生斯托布丁二酸酯缩合作用时可得到一种或多种异构体，主要决定于酮分子中的 R 和 R' 的性质。

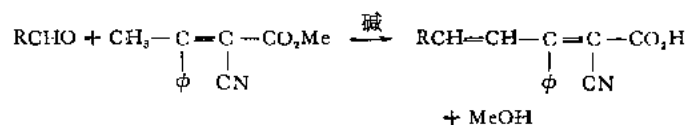
不含有 α - 氢原子的对称酮只得到一种产物亚烷基丁二酸酯 (V) (alkylidenesuccinic acid ester) ($R=R'$)，不含 α - 氢原子的不对称酮一般得到亚烷基丁二酸的两种立体异构体 (V) 和 (VI)。



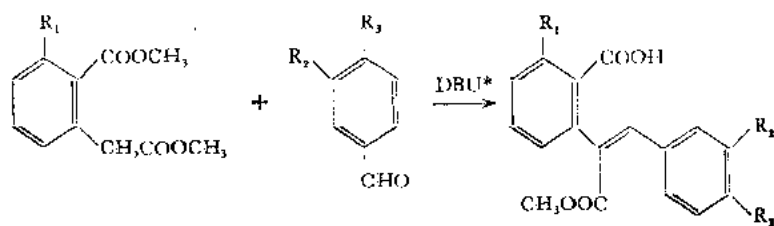
含有一个或多个 α - 氢原子的对称酮仅得到一种亚烷基丁二酸酯，但亦生成双键位于羧基的 β, γ - 位置的亚烷基丁二酸酯(VII)。

含有一个或多个 α - 氢原子的不对称酮得三种缩合产物，两种亚烷基丁二酸酯的立体异构体(V)和(VI)，和双键位于羧基 β, γ - 位置的亚烷基丁二酸酯(VII)。

除了丁二酸酯外，戊二酸的二叔丁基酯亦能发生斯托布反应^[3]。近年发现亚烷基氨基乙酸酯和羰基化合物在碱存在下亦能发生缩合作用，为合成在同一个不饱和碳原子上连有两个活泼原子团的二烯类和三烯类的新途径^[13]。例如：

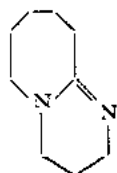


邻羧苯基乙酸的二酯和醛类在 DBU 的催化作用下，发生类似斯托布缩合作用^[14]：



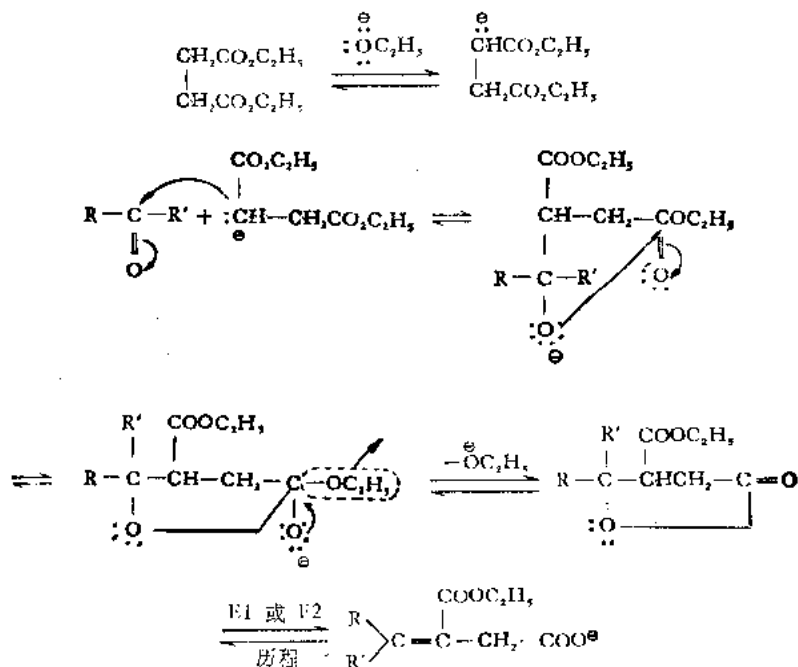
但用氢氧化钠或醇钠不能得到上述肉桂酸酯产物。

* DBU 为 1,5-二氮双环[5,4,0]十一烯-5。



DBU (1,5-diazabicyclo [5,4,0] undecene-5)

下述反应历程说明了：(1) 为什么丁二酸酯最容易发生斯托布丁二酸酯缩合作用；(2) 为什么在反应过程中经常有一个酯基水解掉；(3) 为什么产物是烯而不是醇。另外已从反应混合物中离析了中间产物内酯^[2]。

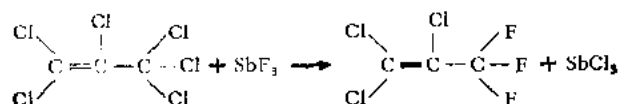


参 考 文 献

- [1] C. G. Overberger, C. W. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3618(1949).
- [2] Sir R. Robinson, E. Scijs, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 582.
- [3] W. H. Puterbaugh, *J. Org. Chem.*, **27**, 4010(1962).
- [4] H. Stobbe, *Ber.*, **26**, 2312(1893); *Ann.*, **282**, 280(1894).
- [5] N. Campbell, *Ann. Repts. on Progr. Chem.* (Chem. Soc. London), **44**, 136(1947).
- [6] G. H. Daub, W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 418(1948).
- [7] D. Billet, *Bull. Soc. Chim., France* [5], **16**, D297(1949).
- [8] W. S. Johnson, G. H. Daub, *Org. Reactions*, **6**, 1(1951).
- [9] D. A. Shirley, *Org. Reactions*, **8**, 67(1954).
- [10] G. W. Stacey, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1451(1957).
- [11] D. Jeffery, A. Fry, *J. Org. Chem.*, **22**, 735(1957).
- [12] E. D. Bergmann, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2775(1959).
- [13] J. Martell, D. Danion and R. Carrie, *Tetrahedron*, **30**, 3063(1974).
- [14] Y. Naoi, H. Ito, T. Nakano, S. Higuchi, K. Sakai, T. Matsui, S. Wagatsuma, Y. Takakashi, A. Nishi and S. Sano, *Org. Prep. Proc., Int.*, **5**, 81(1973).

588 斯沃特 (Swarts) 氟化作用^[1-3]

有机多卤化物在微量五价锑盐(作为氟化物载体)存在下和三氟化锑(或氟化铈或氟化汞)作用则发生卤素交换。例如等克分子量的六氯丙烯和三氟化锑在回流下加热,则得到定量产率的三氟化物^[4]。



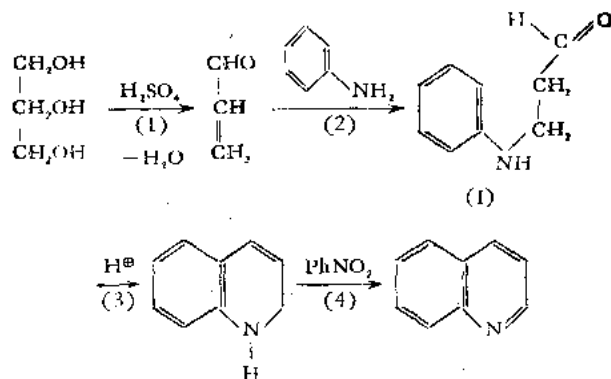
除这个化合物外,一般的碘、溴或氯被氟交换的反应很少能进行完全。
氟交换反应的难易决定于所用氟化试剂及多卤化物的性质,碘和溴比氯容易被置换。

参 考 文 献

- [1] F. Swarts, *Acad. roy. Belg.*, 24, 309(1892).
[2] A. L. Henne, *Org. Reactions*, 2, 49—93(1944).
[3] R. Stephens, J. C. Tatlow, *Quart. Rev. (London)*, 16, 44—70(1962).
[4] A. L. Henne, A. M. Whaley, J. K. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 3478(1941).

589 斯克劳普 (Skraup) 喹啉合成^[8]

芳香族一级胺用甘油,硫酸和芳香族硝基化合物(通常为硝基苯)处理,得到喹啉的反应称为斯克劳普喹啉合成^[9]。这个反应可分为四步,如下所示:



反应的第一步为甘油受硫酸的作用脱水生成丙烯醛,第二步为氨基和丙烯醛的双键发生加成反应,生成 β -苯氨基丙醛(I),第三步为分子内弗里德尔-克拉夫斯闭环反应生成二氢喹啉,第四步为氧化芳构化作用(硝基苯为氧化剂),失去一分子氢而得喹啉。中间产物芳基氨基丙醛(I)已由反应混合物离析^[12],并指出在这些条件下得到喹啉^[9]。后来又有人指出氧化作用能发生在环化作用步骤之前^[4]。

斯克劳普喹啉合成能应用于许多芳香胺类,但是某些具有取代基的芳香胺由于它太活泼以致于不能经受强烈的反应条件,因而不能应用于斯克劳普喹啉合成。这些取代基为乙酰基、氰基、甲氧基和氟。例如对氨基苯乙酮,2-氰基-5-甲基苯胺^[5],对甲氧基苯胺^[6],3-硝基-4,5-二甲氧基苯胺^[7],2-硝基-4-甲氧基-5-氟苯胺^[12]等不能得到相应的喹啉衍生物,因为这些取代基或降解或受热水解。

因为斯克劳普喹啉合成的第一步为甘油受硫酸的作用脱水生成丙烯醛,因此可以预期其它 α,β -不饱和醛类和酮类亦能发生斯克劳普喹啉合成。事实上能发生反应,这种反应叫做多布额尔-米勒(Doebner-Miller)喹啉合成。

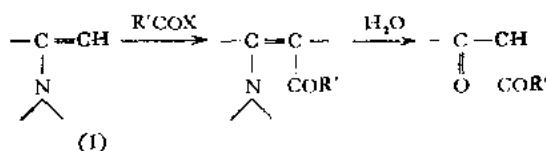
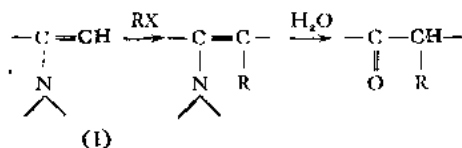
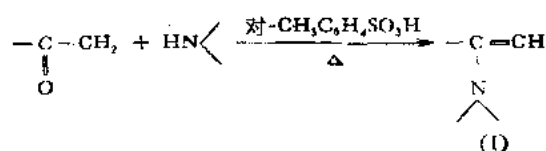
参 考 文 献

- [1] G. M. Badger, H. P. Crocker, B. C. Ennis, J. A. Gayler, W. E. Matthews, W. G. C. Raper and T. M. Spotswood, *Australian J. Chem.*, 16, 814(1963).
[2] G. M. Badger, H. P. Crocker and B. C. Ennis, *Australian J. Chem.*, 16, 840(1963).

- [3] G. M. Badger, B. C. Ennis and W. E. Matthews, *Australian, J. Chem.*, **16**, 828(1963).
 [4] Y. Ogata, A. Kawasaki and S. Suyama, *J. Chem., Soc. B.* **1969**, 805; *Tetrahedron*, **25**, 1361(1969).
 [5] V. Jakubowski, *Ber.*, **43**, 3026(1910).
 [6] C. E. Kaslow, S. Raymond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1102(1946).
 [7] B. C. Elderfield, W. J. Gensler, T. A. Williamson, J. M. Griffing, S. M. Kupchan, J. T. Maynard, F. J. Kreysa and J. B. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1584(1946).
 [8] R. H. F. Manske and M. Kulka, *Org. Reactions*, **7**, 59—98(1953).
 [9] Z. H. Skraup, *Ber.*, **13**, 2086(1880); **15**, 897(1882).

590 斯特尔克 (Stork) 酮类的烷基化和酰基化作用^[1,4]

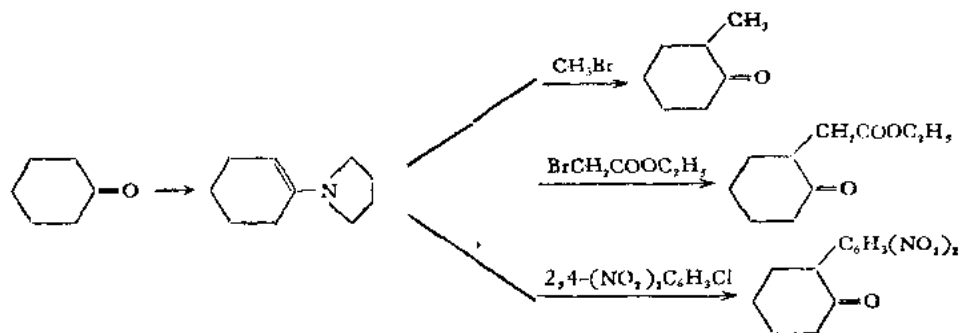
酮类和二级胺类的缩合作用产物烯胺 (I), 能进一步与卤代烷或酰卤发生烷基化或酰基化作用, 反应在苯、甲苯或二甲苯中进行。



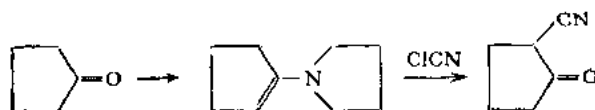
R = 烷基, R' = 烷基, 芳香基

常应用六氢吡啶, 吗啉, 四氢化吡咯等制备烯胺。

当烯胺和卤代烷作用时在发生 C-烷基化的同时亦发生 N-烷基化作用。在亲电的卤化物情况下 N-烷基化作用不显著。当应用烯丙基卤、苄基、炔丙基卤化物及 α -卤代酯类时, 酮类的 C-烷基化产率为 50—70%, 基本上形成一烷基化产物。



用类似反应可得到 α -酮基腈:

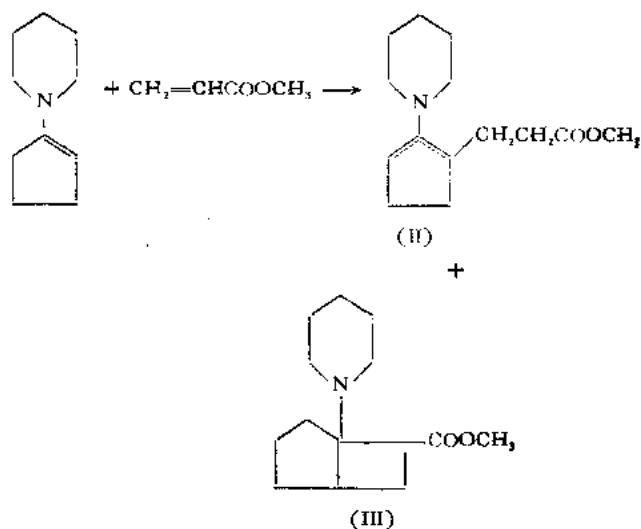


含有亲电取代基的烯类容易使烯胺烷基化, 这时 C-烷基化的产率比较高 (65—85%)。

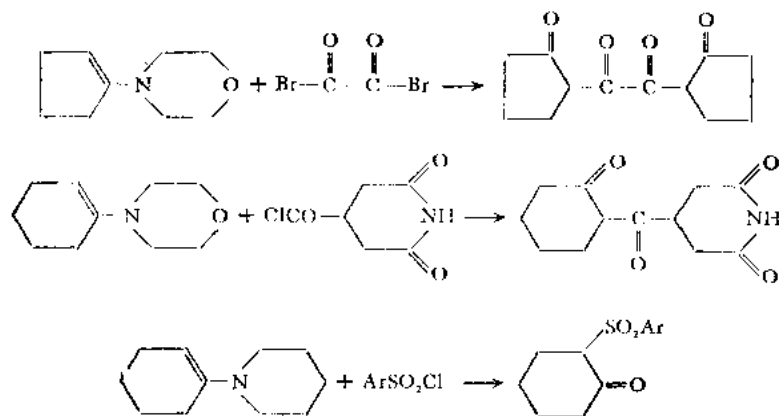
α, β - 不饱和腈、酯类、醛类和酮类及硝基化合物可用作烷基化试剂。

当烯胺用烯类进行烷基化作用时, 在反应过程中形成的产物常发生环化作用。

例如环戊酮与六氢吡啶形成的烯胺与丙烯酸甲酯在乙腈中进行反应时, 得到 68% 产率的斯特尔克烷基化产物 (II)^[1] (不控制反应温度时)。当反应混合物保持在 30°C 以下时, 用核磁共振及红外光谱证明除产物(II)外还含有环加成产物(III)^[2]。



烯胺的酰基化作用通常发生在碳原子上。应用吗啉的衍生物最为顺利。反应是在等克分子量的三乙胺存在下进行, 三乙胺是用来除去反应中释放出的 HX。为了进行酰基化作用采用高级羧酸的酰氯, 亦可应用各种不同的脂肪族、芳香族和杂环羧酸的酰氯或酰溴。



羰基化合物通过烯胺进行烷基化作用和酰基化作用, 能成功地应用于有机合成的不同领域, 特别是用于制备环状化合物, 如甾类化学等。

参 考 文 献

- [1] G. Stork, R. Terrell and J. Szumskovicz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2029—2030 (1954).
 [2] K. C. Brannock, R. D. Buppitt, V. W. Goodlett and J. G. Thweatt, *J. Org. Chem.*, **29**, 813, 818

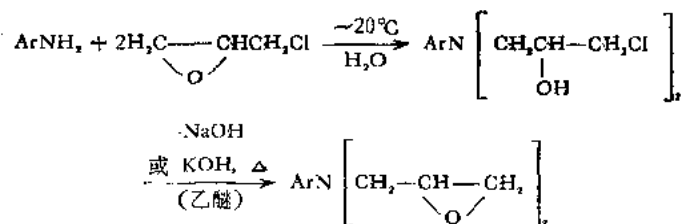
(1964).

[3] G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkowicz and B. Terrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 207(1963).

[4] A. G. Cook, *Enamines: Synthesis, Structure and Reactions*, New York-London, 1969.

591 斯特鲁科夫 (Strukov) 芳基-二(2,3-环氧丙基)胺合成^[1,2]

芳香胺类和 3-氯-1,2-环氧丙烷作用得到芳基-二(2,3-环氧丙基)胺类。



紫外光照射可加速反应。对氯苯胺, 甲苯胺, 甲氧基苯胺能发生此反应。副反应产物为一取代芳基胺类。

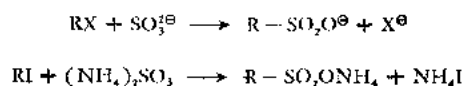
参 考 文 献

[1] I. T. Strukov, *Khim. Farm. Prom.*, 1934(2), 11; *C. A.*, 28, 5421(1934).

[2] R. F. Homer, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3690.

592 斯特雷克 (Strecker) 亚硫酸盐烷基化作用^[1,2]

一级或二级卤代烷用亚硫酸离子(碱金属亚硫酸盐或亚硫酸胺)处理时, 得到烷基磺酸盐。三级卤代烷亦能发生此反应, 但产率低。



碘甲烷, 碘乙烷, 氯仿, 1,2-二溴乙烷, 氯苯, 氯代苯醌都能用于此反应, 直链卤代烷的产率为 70—90%; 卤素连于第二级碳原子上的化合物产率一般低于 25%。较高级的烷基磺酸盐, 例如十二烷基-, 十六烷基-, 十四烷基-和十八烷基-磺酸盐有较好的产率(60—70%)。

参 考 文 献

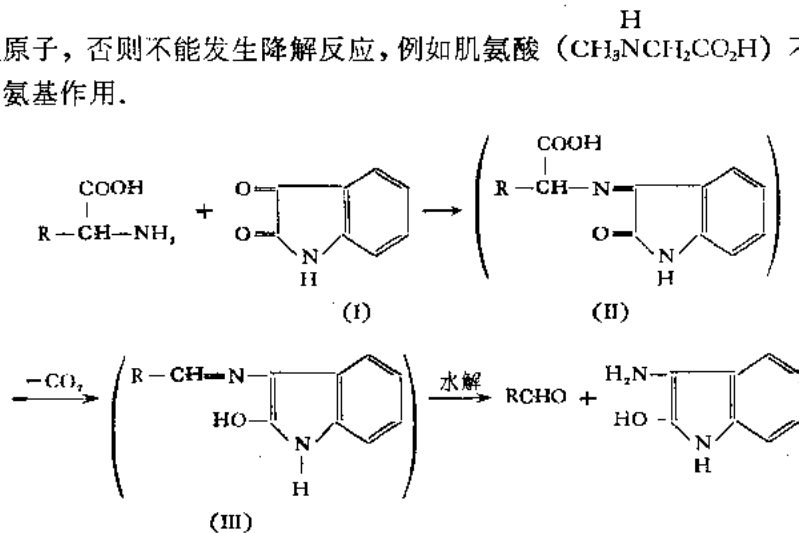
[1] A. Strecker, *Ann.*, 148, 90(1868).

[2] M. Quaedvlieg, in *Houben-Weyl-Müller*, 9, 372(1955).

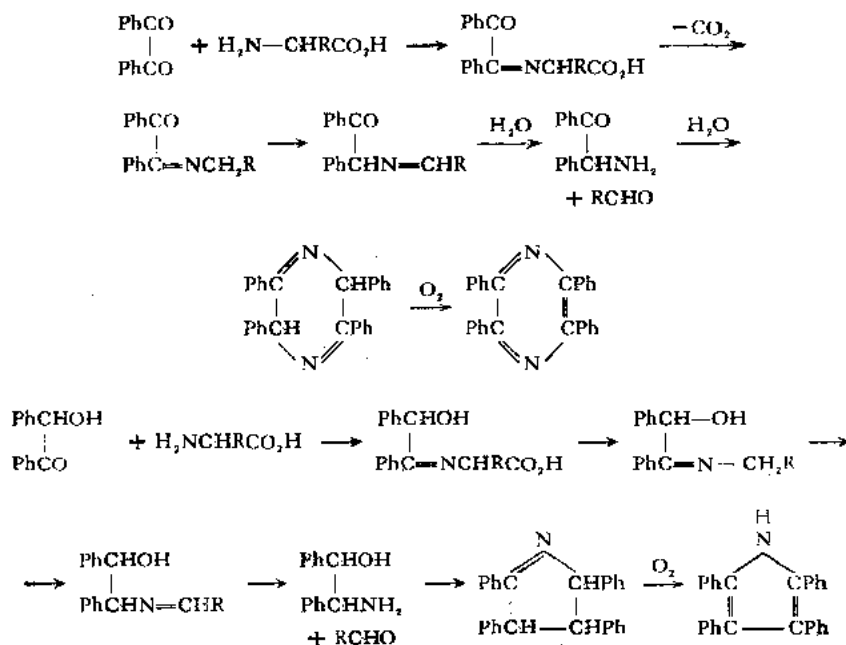
593 斯特雷克 (Strecker) 氧化脱氨基作用^[1—11]

α -氨基酸用 2-氧代丙二酰脲作氧化剂进行氧化作用得到醛及酮类。通常用的氧化剂为二酮及三酮类以及 α -酮醛及 α -酮酸, 过氧酸, N-溴代丁二酰亚胺和无机氧化剂如氧化银, 次卤酸盐。

α -氨基酸用靛红(I)作氧化剂时,可能首先和 α -氨基酸形成亚氨基酸(II),它脱羧得到亚胺(III),亚胺(III)进一步水解生成醛。当用羰基化合物作为氧化剂降解时,氨基上必须有二个氢原子,否则不能发生降解反应,例如肌氨酸($\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$)不能发生斯特雷克氧化脱氨基作用。



利用 α -氨基酸与二苯乙二酮或二苯乙醇酮的斯特雷克降解反应,除得到醛类外还合成了2,3,5,6-四苯基对二氮杂苯(吡嗪)和2,3,4,5-四苯基吡咯^[12]。



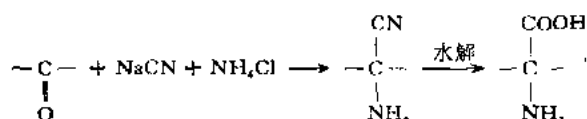
参 考 文 献

- [1] A. Strecker, *Ann.*, **123**, 363(1862).
- [2] A. Schönberg, R. Moubasher, *Chem. Rev.*, **50**, 261(1952).
- [3] Wieland, Th., et al., in *Houben-Weyl-Müller*, **11**, **I**, 322(1958).
- [4] H. Wieland, F. Bergel, *Ann.*, **439**, 196(1924).
- [5] W. Longenbeck, *Ber.*, **61**, 942(1928).
- [6] W. Franke, *Biochem. Z.*, **258**, 280(1933).
- [7] Wieland, Th., *Angew. Chem.*, **55**, 147(1942).
- [8] Wieland, Th., et al., *Ann.*, **561**, 116(1948).

- [9] A. Schönberg, et al., *J. Chem. Soc.*, 1948, 176.
 [10] D. L. Hammick, et al., *J. Chem. Soc.*, 1953, 3825.
 [11] S. Akerfeldt, *Arch. Chem.*, 7, 75(1954); *C. A.*, 49, 6169(1955).
 [12] A. F. Al-Sayyab, A. T. Atto and F. Y. Sarah, *J. Chem. Soc.*, Ser. C, 1971, 3260.

594 斯特雷克 (Strecker) 氨基酸合成

醛或酮用氰化钠及氯化铵处理可以一步得到 α -氨基腈, α -氨基腈水解生成 α -氨基酸。这个反应称为斯特雷克氨基酸合成^[1-8], 是制备 α -氨基酸的方便方法。

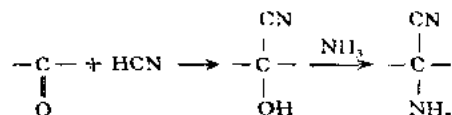


这个反应亦可用 $\text{NH}_3 + \text{HCN}$ 和用 NH_4CN 来完成。用一级和二级胺盐代替 NH_4^+ 时则得到 N-取代和 N, N-二取代 α -氨基腈。

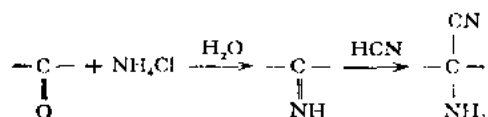
这个反应对脂肪族酮和芳香族酮都适用。

这个方法的缺点是氰化物有毒。

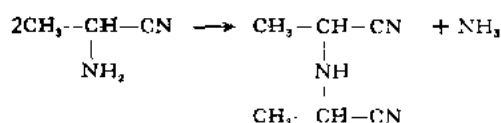
这个反应的过程可能有两种途径: 一种可能是首先生成羟基腈, 再进一步发生亲核取代反应, 羟基被氨基取代;



另一种可能是氨或胺首先加成得到亚胺, 再和 HCN 加成:



这个反应可能生成副产物二(氰甲基)胺及三(氰甲基)胺以及相应的羧酸。

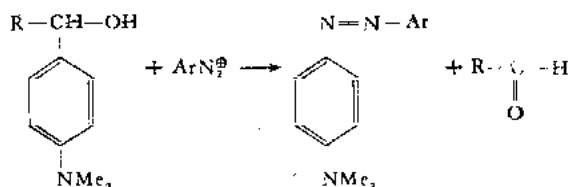


参 考 文 献

- [1] A. Strecker, *Ann.*, 75, 27(1850); 91, 349(1854).
 [2] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, 42, 236(1948).
 [3] Wieland, Th., et al., in *Houben-Weyl-Müller*, 11, II, 305(1958).
 [4] E. Erlenmeyer, S. C. Passavant, *Ann.*, 200, 120(1880).
 [5] G. Stadnikoff, *Ber.*, 40, 1014(1907).
 [6] H. T. Clarke, H. J. Bean, *Org. Syn.*, 11, 4(1931).
 [7] T. D. Stewart, Li, C. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 2782(1938).
 [8] C. B. Pollard, L. J. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 40(1955).

595 斯蒂来斯-赛斯提 (Stiles-Sisti) 醛酮合成

当 α -羟基烷基的对位有二烷基氨基存在时,这类化合物用重氮盐处理时,则 α -羟基烷基被偶氮基取代,这个反应和重氮盐偶合反应相似,只是被取代的不是氢原子而是 α -羟基烷基.



这个反应可用来制备醛类^[1]和酮类^[2].

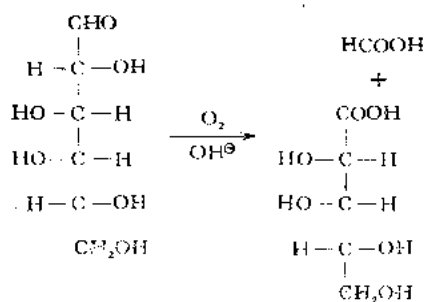
参 考 文 献

- [1] M. Stiles, A. J. Sisti, *J. Org. Chem.*, **25**, 1691(1960); A. J. Sisti, J. Burgmaster and M. Fudim, *J. Org. Chem.*, **27**, 279(1962).
 [2] A. J. Sisti, J. Sawinski and R. Stout, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 108(1964).

596 斯彭格勒-普法南施蒂尔 (Spengler-Pfannenstiel) 糖降解^[1,2]

醛糖在碱溶液中用分子氧将其氧化为少一个碳原子的糖醛酸和甲酸. 二糖,例如纤维二糖,麦芽糖或乳糖亦可用这个方法进行降解.

这个方法操作手续简单,可用来制备糖醛酸,这些糖醛酸用其它方法不容易制备.

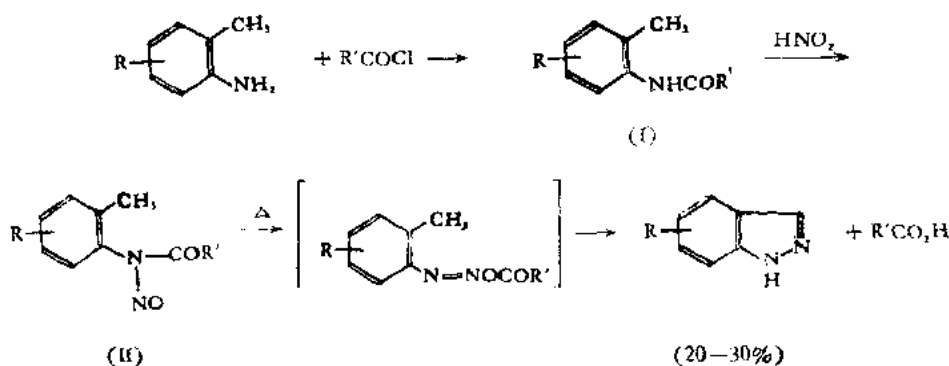


参 考 文 献

- [1] O. Spengler, A. Pfannenstiel, Ger. Patent, 618,164; *Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie*, **85**, 546(1935).
 [2] W. W. Pigman, *The Carbohydrates*, Academic Press, New York, 122, 1957.

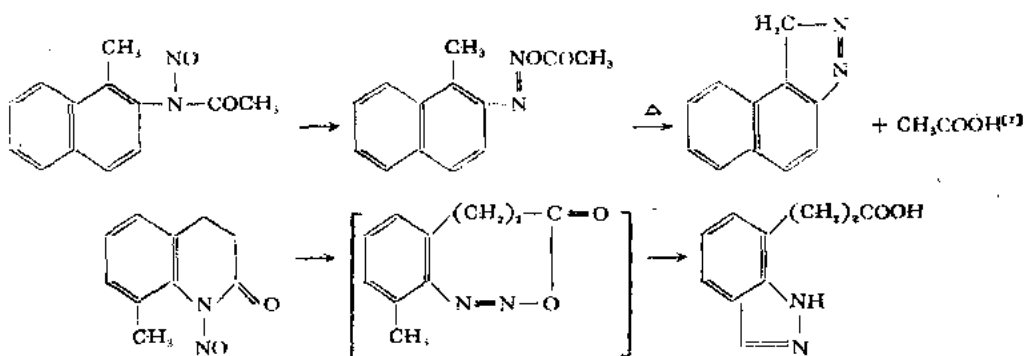
597 雅各布森 (Jacobson) 吡啶合成^[1-3]

邻甲苯胺首先和酰氯作用转变为 N-酰基衍生物 (I), 化合物 (I) 经亚硝化反应得到 N-亚硝基化合物 (II), N-亚硝基化合物 (II) 在苯介质中加热, 则发生闭环作用得到吡啶.

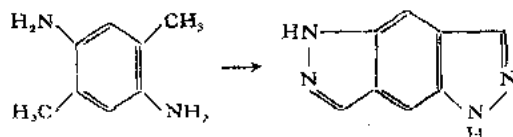


$R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}; R' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

萘胺及N-亚硝基二氢-2-羟基喹啉亦能发生此反应。



对苯二胺的衍生物能形成两个吡啶环。

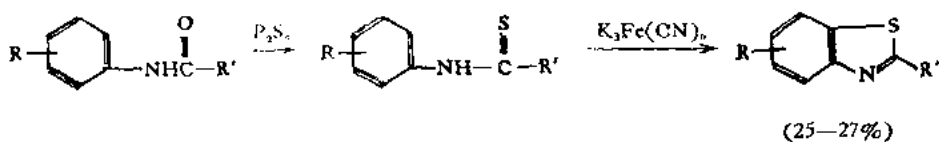


参 考 文 献

- [1] P. Jacobson, L. Luber, *Ber.*, **41**, 660(1908).
 [2] R. Huisgen, H. Nakaten, *Ann.*, **586**, 84(1954).
 [3] D. Gordon, L. Fryl and H. Sheffer, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 3577(1969).

598 雅各布森 (Jacobson) 苯并噻唑合成^[1]

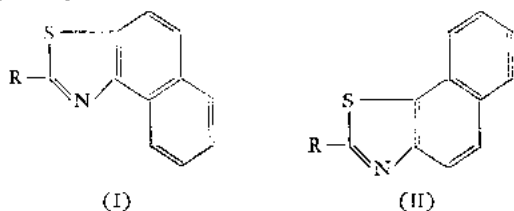
取代酰基苯胺用 P_2S_5 处理转变为取代硫代酰基苯胺, 硫代酰基苯胺在碱水溶液用铁氰化钾处理, 则发生环化作用得到苯并噻唑。



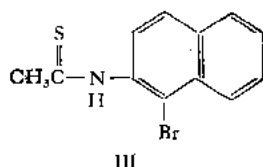
$R' = \text{烷基}^{[1-3]}, \text{OR}^{[2,3]}, \text{COOH}, \text{COOC}_2\text{H}_5^{[2-3]}$
 $R = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2$

当 R' 为氨基^[2] 或氢^[3] 时,不能发生闭环作用。

1- 和 2- 硫代酰氨基萘在雅各布森反应条件下能顺利反应,分别得到萘并[1,2]噻唑(I)和萘并[2,1]噻唑(II)^[2,5,7]。



但 2- 硫代酰氨基萘,如果萘的 1 位被占据,如化合物(III)则不能发生闭环作用。



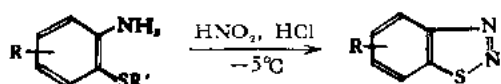
参 考 文 献

- [1] P. Jacobson, *Ber.*, **19**, 1067, 1811(1886).
- [2] P. Jacobson, *Ber.*, **20**, 1895(1887); **22**, 90+(1889); **26**, 2363(1893).
- [3] П. Л. Кнузянц З. В. Беневоленская, *ЖОХ*, **7**, 2471—2477 (1937).
- [4] H. Rivier, J. Zeltner, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 691(1937).
- [5] R. F. Hunter, et al., *J. Chem. Soc.*, **1930**, 125,941; **1935**, 1755; **1936**, 1668.
- [6] A. Reissert, et al., *Ber.*, **37**, 3708(1904); **39**, 3298(1906); **44**, 3027(1911); **57B**, 981(1924).
- [7] W. A. Boggust, et al., *J. Chem. Soc.*, **1950**, 680.
- [8] M. L. Mercury, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1594(1946).

599 雅各布森-贝尔特森 (Jacobson-Berntsen)

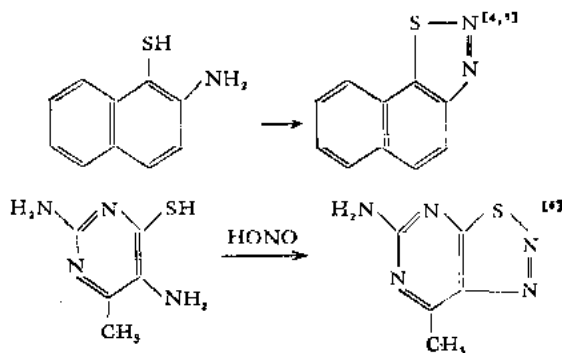
苯并噻二唑合成^[1-3]

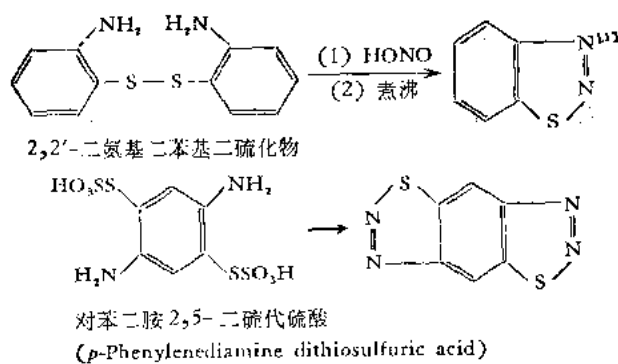
邻氨基硫酚或邻氨基硫酚的醚类在重氮化作用的条件下得到 1, 2, 3- 苯并噻二唑。



R = H, CH₃, Cl, NO₂, COOH, COOCH₃; R' = H, CH₂C₆H₅

含有 NH₂ 与 SR' 原子团彼此处于邻位的萘及其它芳香化合物以及杂环芳香化合物亦能发生此反应,例如:





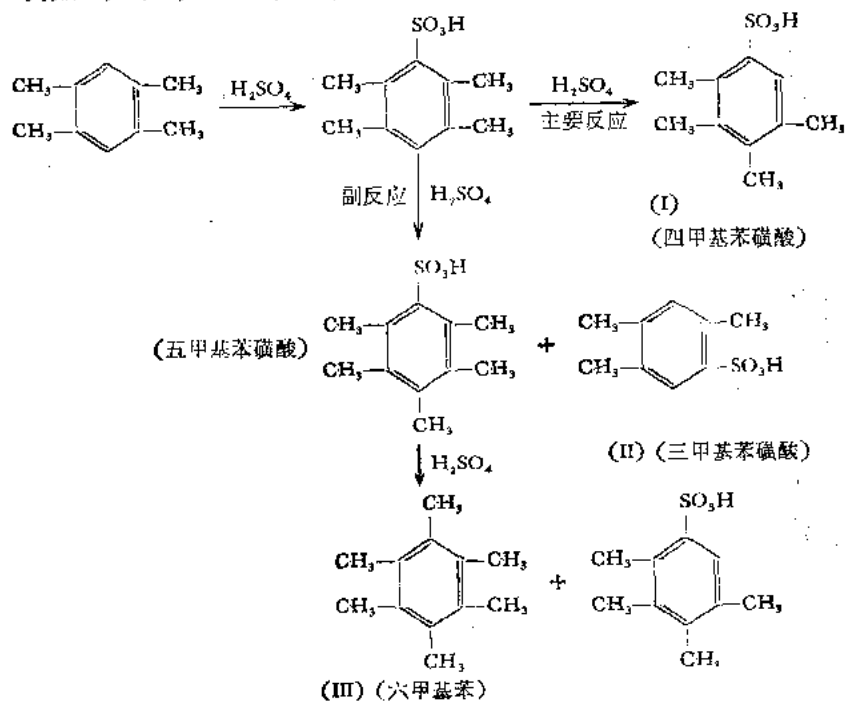
参 考 文 献

- [1] P. Jacobson, *Ber.*, **21**, 3104(1888).
- [2] A. Bernthsen, *Ann.*, **251**, 1(1889).
- [3] H. H. Hodgson, D. P. Dodgson, *J. Soc. Dyers, a Colourists*, **64**, 65(1948).
- [4] P. Jacobson, *Ber.*, **22**, 904(1889).
- [5] P. Jacobson, *Ann.*, **277**, 209(1893).
- [6] F. L. Rose, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3448.

600 雅各布森 (Jacobsen) 烷基移位反应

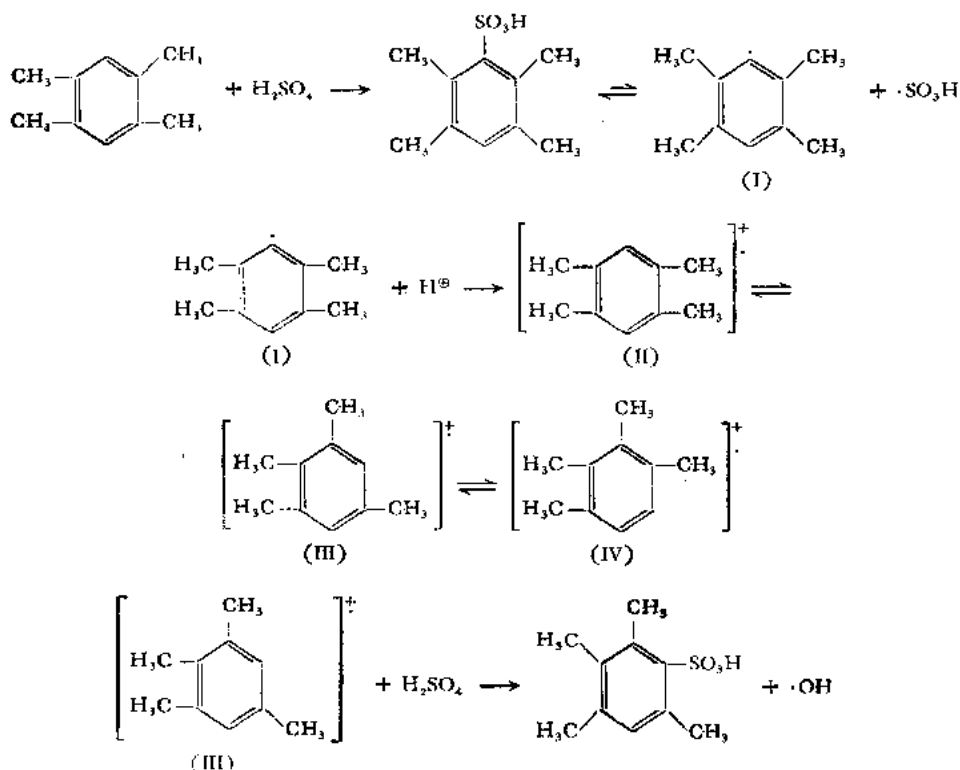
多烷基苯、卤代多烷基苯或多卤代苯在硫酸中烷基或卤原子的移位称为雅各布森烷基移位反应^[1,2]。

雅各布森移位反应可分为两种一般类型：(1) 分子内的，在同一分子中移位的原子团由一个位置迁移到另一个位置；(2) 分子间的，一个或多个原子团由一个分子转移到另一个分子。在许多情况中，两种类型的移位同时发生。这个反应的重要特点为烷基移位到近位。例如 1, 2, 4, 5-四甲基苯的磺化作用为一个典型的例子。



这个反应得到 70% (I) 和极少量的 (II) 和 (III)，同时还得到二氧化硫、二氧化碳和大约 30% 的褐色非晶形物质^[2]。

初看起来这个反应历程好像比较清楚，即 SO_3 进攻烷基在环中所占的位置，而游离下来的烷基经分子间或分子内移位到其它位置^[3]。但标记实验表明事情并不如此简单^[4]。对称中间体或是一组迅速平衡的中间体可能是需要的，曾提出下述反应历程^[4]。



在上述反应历程中 (II)、(III)、(IV) 代表一组迅速平衡的中间体，它们其中任何一个都能像 (III) 一样和硫酸反应。这些中间体为含有五个电子的芳香体系正离子游离基，但迄今这种想法还没有确证。

这个反应一般只限于多烷基(甲基和乙基)苯，卤代多烷基苯和苯的卤代衍生物，实验表明能移位的取代基有甲基、乙基、I、Br、Cl 和 SO_3H ，环上的异丙基或叔丁基以烯烃分裂出去。含有氨基、硝基、甲氧基或羧基的化合物不能发生雅各布森烷基移位反应。

重排发生的难易决定于连在苯环上的原子团的性质和数目。如果仅有卤素存在，甚至当苯环仅有一个取代基时也发生重排。如果苯环上同时连有卤素和烷基，则烷基的数目愈多则愈容易发生重排(但最少要有一个没被取代的位置)。如果仅有烷基存在，则只有四和五烷基衍生物能发生重排。例如三烷基苯，1,2,3-三甲苯^[5]，1,2,4-三甲苯^[2]，1,3,5-三甲苯^[2]，1,2,4-三乙苯^[6] 和 1,3,5-三乙苯^[6] 的磺酸衍生物对于硫酸是稳定的。

雅各布森烷基移位反应在有机合成中的应用是由非近位的取代基制备重要的近位取代衍生物。

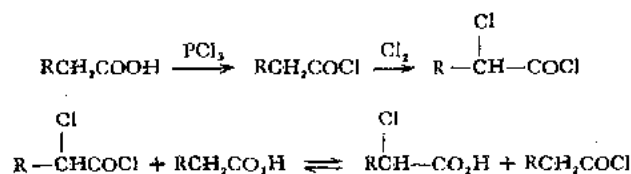
参 考 文 献

[1] O. Jacobsen, *Ber.*, **19**, 1209(1886).

- [2] L. I. Smith, O. W. Cass, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1614(1932).
 [3] H. Suzuki, *Bull. Chim. Soc., Japan*, **36**, 1642(1963).
 [4] F. Bohlmann, J. Riemann, *Ber.*, **97**, 1515(1964).
 [5] L. I. Smith, C. L. Moyle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1(1936).
 [6] L. I. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2631(1940).
 [7] L. I. Smith, *Org. Reactions*, **1**, 370(1942).

601 黑尔-福尔哈德-泽林斯基 (Hell-Volhard-Zelinsky) α -卤代作用

脂肪族羧酸的 α -氢原子和游离的卤素(溴或氯)在三卤化磷存在条件下作用被卤素取代,这个反应称为黑尔-福尔哈德-泽林斯基 α -卤代作用^[1-7].



这个反应不能应用于碘和氟。

当有两个 α -氢原子时,一个或两个 α -氢原子可被卤素取代,时常难于停止在一卤代阶段。

这个反应当用溴时可应用于二元羧酸和多元羧酸,如果有足够的溴时所有 α -位的氢都能被取代。

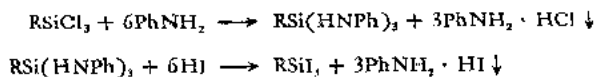
这个反应是羧酸首先和催化剂(三卤化磷)作用形成酰卤,所以酰卤本身进行 α -卤代时不需要催化剂。

参 考 文 献

- [1] C. Hell, *Ber.*, **14**, 891(1881).
 [2] J. Volhard, *Ann.*, **242**, 141(1887).
 [3] N. Zelinsky, *Ber.*, **20**, 2026(1887).
 [4] H. J. Harwood, *Chem. Rev.*, **62**, 99-154(1962).
 [5] N. O. V. Sonntag, *Chem. Rev.*, **52**, 237-416(1953), pp. 358-364.
 [6] H. B. Watson, *Chem. Rev.*, **7**, 180(1930).
 [7] E. H. Charlesworth, H. J. Andersen, *Can. J. Res., Sect. B*, **28**, 1(1950).

602 鲁夫 (Ruff) 氯硅烷移转卤化作用^[1-3]

氯硅烷首先在苯溶液中用苯胺处理得到三苯胺基烷基硅烷,这个化合物再用碘化氢裂解为烷基三碘硅烷及苯胺碘氢酸盐。可用氨代替苯胺。

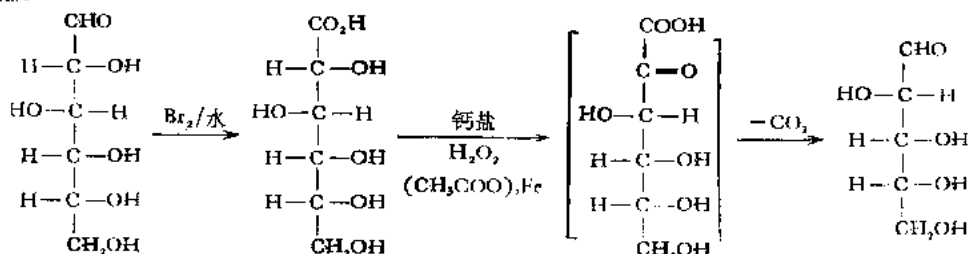


参 考 文 献

- [1] O. Ruff, *Ber.*, **41**, 3738(1908).
 [2] H. H. Anderson, D. L. Séaton, and R. P. T. Rudnicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2144(1951).
 [3] H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2351(1951).

603 鲁夫-芬顿 (Ruff-Fenton) 糖降解^[1-6]

己醛糖用溴-水(或电极氧化)氧化为相应的己糖酸,这个己糖酸的钙盐用过氧化氢及乙酸铁(芬顿试剂)氧化,可能首先转变为中间体 α -酮酸,再进一步失去二氧化碳而得到醛戊糖.



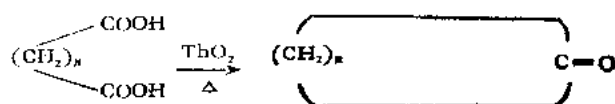
这个反应称为鲁夫-芬顿糖降解. 重复这个反应,单糖可逐步地降解变成低级的单糖. 其它可溶性糖醛酸的盐,例如锑盐亦可用于这个反应.

参 考 文 献

- [1] H. J. H. Fenton, *Proc. Chem. Soc.*, (London), **9**, 113(1883).
 [2] O. Ruff, *Ber.*, **31**, 1573(1898); **32**, 550, 3672(1899); **34**, 1362(1901).
 [3] O. Ruff, G. Ollendorff, *Ber.*, **33**, 1798(1900).
 [4] R. C. Hockett, C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1632(1934).
 [5] H. G. Fletcher, H. W. Diehl and C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4546(1950).
 [6] G. N. Richards, *Chem. & Ind.*, 1035(1953).

604 鲁齐卡 (Ruzicka) 环化作用

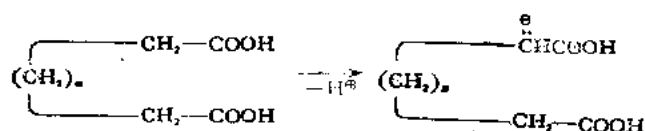
α, ω -二元羧酸与氧化钍(ThO_2)共热,发生闭环作用得到环酮. 这个反应称为鲁齐卡环化作用^[2,4-7].

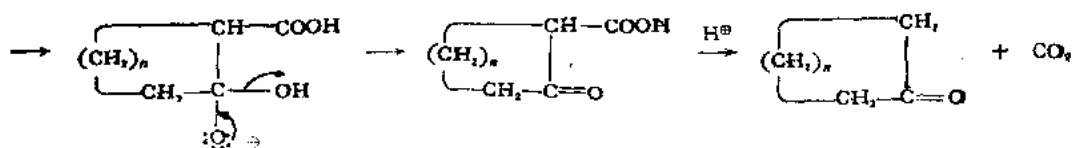


这个方法最初是蒸馏 α, ω -二元羧酸的钙盐时仅限于制备环戊酮,环己酮和环庚酮,产率都很低. 后来鲁齐卡等人对此方法加以改进,借真空蒸馏二元羧酸的钍盐,钷盐和铈盐及铜粉(帮助热传导)得到大环酮,最大的环达到34个碳原子. 五员和六员环产率大约为80%, C_9-C_{15} 产率低,约为0.5%,更大的环产率稍高(约为5-6%).

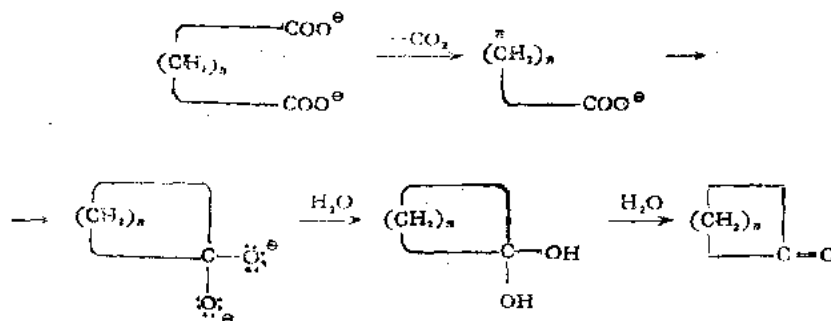
关于这个反应历程的研究工作不多,在 ^{14}C 标记化合物实验基础上提出了以下两种可能历程:一种情况为有 α -氢存在,另一种情况为没有 α -氢存在^[3].

有 α -氢存在:





没有 α - 氢存在:



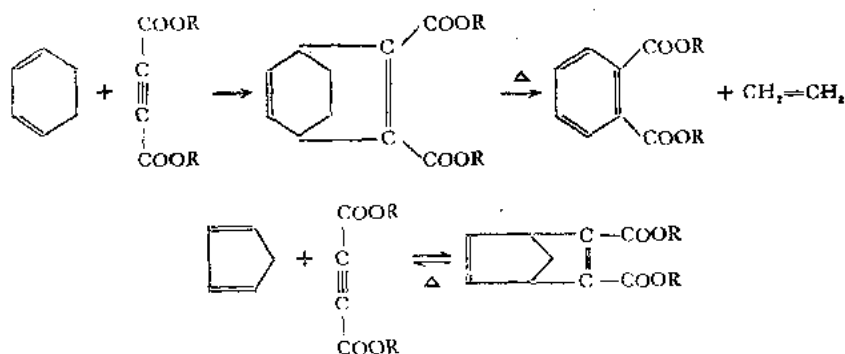
参 考 文 献

- [1] L. Ruzicka, M. Stoll and H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, **9**, 249(1926).
- [2] L. Ruzicka, et al., *Helv. Chim. Acta*, **9**, 339, 389, 399, 499, 715, 1008(1926); **10**, 695(1927); **11**, 496, 670, 686, 1159, 1174(1928).
- [3] L. Öivos, L. Noszkó, *Tetrahedron Letters*, **1960**(2), 19.
- [4] W. H. Carothers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 2556(1929).
- [5] L. Ruzicka, *Chem. & Ind.*, **54**, 2(1935).
- [6] O. Neunhoffer, P. Paschke, *Ber.*, **72**, E, 919(1939).
- [7] K. Ziegler, in *Houben-Weyl-Müller*, **4**, II, 754(1955).

605 奥尔德-瑞克尔特 (Alder-Rickert)

芳构化规则^[1-3]

乙炔二羧酸酯和环己二烯衍生物的 1,4- 加成加合物受热分解为苯的衍生物和乙烯，而乙炔二羧酸酯和环戊二烯的 1,4- 加成加合物受热时则又分解为原来的化合物。



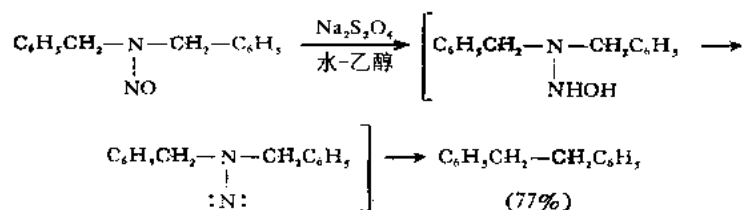
参 考 文 献

- [1] K. Alder, G. Stein, *Ber.*, **62**, 2344(1929).
- [2] K. Alder, O. Diels, *Ann.*, **490**, 236(1931).
- [3] K. Alder, H. F. Rickert, *Ann.*, **524**, 180(1936); *Ber.*, **70**, 1354(1937).

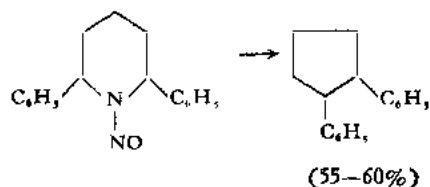
606 奥弗伯杰-隆巴迪诺 (Overberger-Lombardino)

二苄基亚硝基胺转变为联苄^[1,2]

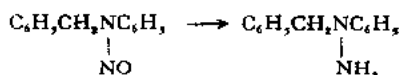
二苄基亚硝基胺用保险粉(连二亚硫酸钠)处理转变为联苄。



N-亚硝基-2,6-二苄基六氢吡啶亦能发生此反应。



苄基苯基亚硝基胺, 苄基烷基亚硝基胺, 二烷基亚硝基胺在这个反应条件下还原为肼类, 例如:



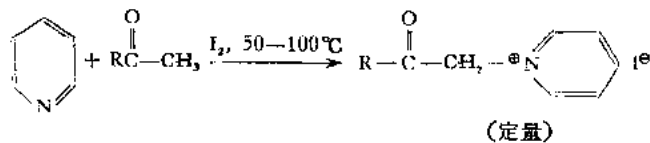
参 考 文 献

- [1] G. G. Overberger, J. G. Lombardino and R. G. Hiskey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 6430(1957); **80**, 3009(1958).
 [2] R. A. Abramovitch, B. A. Davis, *Chem. Rev.*, **64**, 149(1964).

607 奥托利瓦-金 (Ortoleva-King)

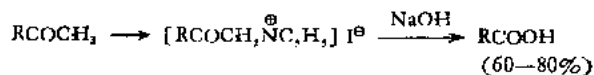
N-酮基烷基化作用^[1-4]

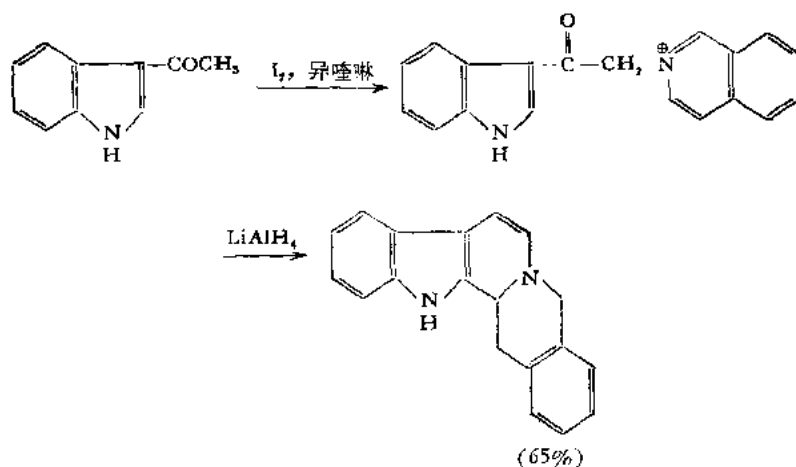
吡啶用甲基酮和碘处理时形成吡啶盐, 并发生 N-酮基烷基化作用。



脂肪族, 芳香族, 杂环和 α, β -不饱和甲基酮能发生此反应, 含有容易起反应的亚甲基及甲基的化合物如 2,4-二硝基甲苯等能发生类似反应。

除吡啶外, 甲基吡啶, 喹啉, 异喹啉和烟酰胺等能发生此反应。有时可以用溴代替碘。这个反应广泛用于有机合成, 制备羧酸和杂环化合物。



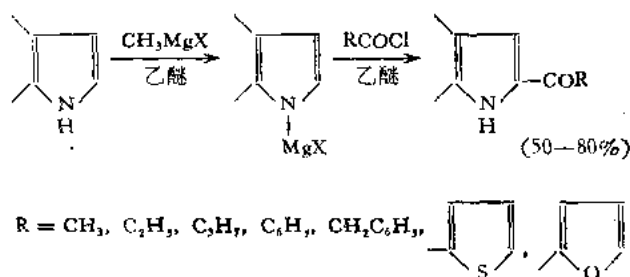


参 考 文 献

- [1] G. Ortoleva, *Gazz. Chim. Ital.*, **29**, 503(1899); **30**, 509(1900)
- [2] L. C. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 894, 1612(1944).
- [3] F. Kröhnke, *Angew. Chem.*, **75**, 189(1963).
- [4] J. Hamer, A. Macaluso, *Chem. Rev.*, **64**, 481(1964).

608 奥多 (Oddo) 酰基化作用^[1-4]

吡咯首先转变为吡咯的镁化卤衍生物, 它和酰氯反应发生酰基化作用, 吡啶亦能发生此反应。



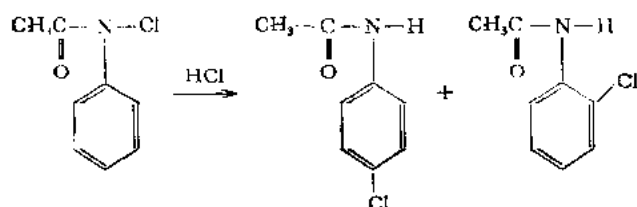
吡啶发生此反应时, 酰基取代在 3- 位, 芳香羧酸的酰氯具有大的反应性能, 这个方法广泛用于吡啶酮酸的合成, 然后还原为吡啶烷基羧酸。

参 考 文 献

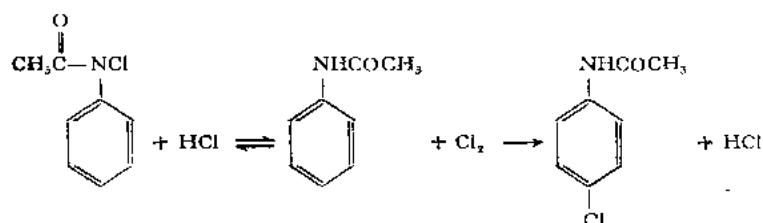
- [1] B. Oddo, *Ber.*, **43**, 1012(1910).
- [2] B. Oddo, *Gazz. Chim. Ital.*, **40**, pt. 2, 353(1910).
- [3] N. P. Bun-Hoi, N. Hoan, *Rec. Trav. Chim.*, **68**, 11(1949).
- [4] A. H. Kocr, *ЖОХ*, **34**, 2989 (1964).

609 奥顿 (Orton) 卤素重排作用

芳香胺的氨基氮上的卤素迁移到芳香环的反应称为奥顿卤素重排作用^[1]。



用卤氢酸作催化剂时, 这个重排反应为分子间的反应历程.



在重排过程中由反应溶液中分离出乙酰苯胺和氯是这个历程的有力证明, 此外由 N-氯代乙酰苯胺和盐酸作用得到的对和邻氯化物的比例和由乙酰苯胺与氯作用得到的对和邻氯化物的比例一样^[2]. 当用含有放射性的氯原子的盐酸时, 发现在产物氯代乙酰苯胺中含有放射性的氯.

苯甲醚用 4-取代的 N-氯代乙酰苯胺 [4-X-C₆H₄-NClAc (X = Me, H 及 CN)], 及羧酸 [R-COOH, R = CF₃, CH₂Cl, CCl₃ 及 CH₃] 进行氯化作用, 得到 2- 和 4- 氯代苯甲醚, 这两种异构体的比例决定于所用酸催化剂的强度, 而不决定于 N-氯代乙酰苯胺的结构^[3].

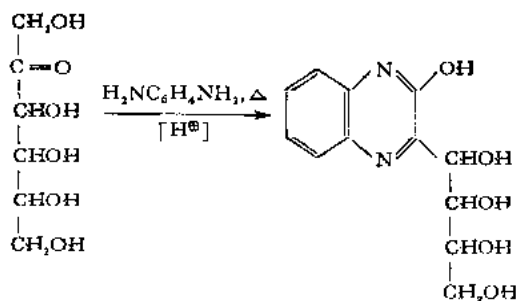
当这个重排反应是由光化学引起时, 则此反应历程可能为游离基类型. 这个反应在没有光存在条件下能受过氧化苯甲酰的作用而发生重排, 因此在这种情况下这个重排反应为分子间的均裂氯化作用.

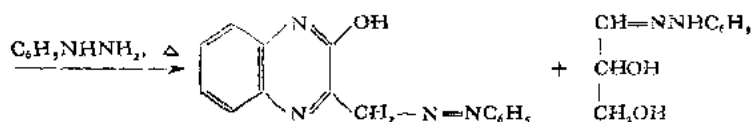
参 考 文 献

- [1] K. J. P. Orton, W. J. Jones, *Proc. Chem. Soc.*, **1909**, 25, 196, 233, 305; *J. Chem. Soc.*, **95**, 1456 (1909); K. J. P. Orton, *J. Chem. Soc.*, **99**, 1185 (1911).
- [2] K. J. P. Orton, A. E. Bradfield, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 986.
- [3] J. M. W. Scott, J. G. Martin, *Can. J. Chem.*, **44**, 2901 (1966).

610 奥勒 (Ohle) 己糖裂解^[1-4]

己糖和邻苯二胺发生缩合作用, 形成喹啉(1, 4-二氮茶), 它与过量苯肼作用时在 C₃-C₄ 键发生裂解.



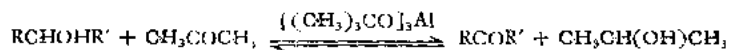


参 考 文 献

- [1] H. Ohle, *Ber.*, **67**, 155(1934).
 [2] H. Ohle, M. Hielscher and G. Noetzel, *Ber.*, **76**, 1051(1943).
 [3] D. Horton, M. J. Miller, *J. Org. Chem.*, **30**, 2457(1965).
 [4] W. W. Pigman, *The Carbohydrates*, New York, Acad. Press, 414, 1957.

611 奥彭奥尔 (Oppenauer) 醇脱氢作用^[1-3]

奥彭奥尔醇脱氢作用是利用梅尔魏因-庞多夫-维尔来可逆反应的逆反应,以完成氧化的目的,即利用烷氧基铝使二级醇氧化为酮类。常用的烷氧基铝为叔丁醇铝 $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_3\text{Al}$,同时利用大量的丙酮促使平衡向右进行,以达到氧化目的。



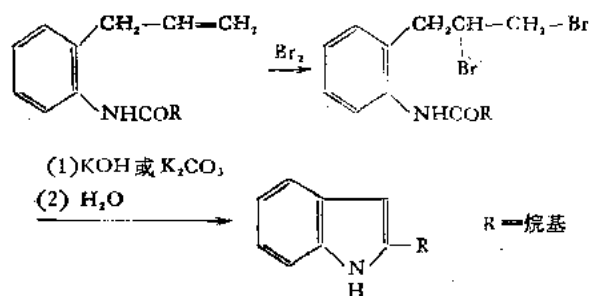
奥彭奥尔醇脱氢作用采用叔丁醇铝而不用异丙醇铝,其目的是为了防止生成的醇进一步氧化。这个反应对于不饱和醇常发生双键的移位,这个方法最常用于天然产物如生物碱和甾类化合物的制备。

参 考 文 献

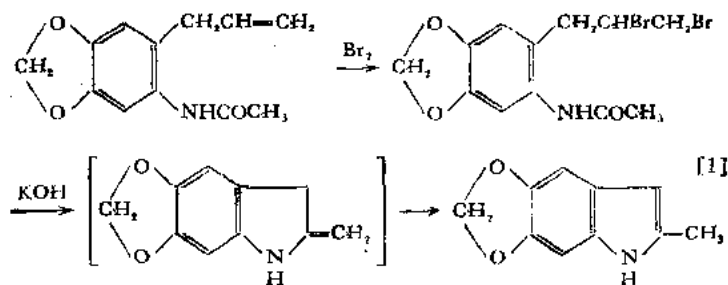
- [1] R. V. Oppenauer, *Rec. trav. Chim.*, **56**, 137(1937).
 [2] C. Djerassi, S. A. Syntex, Mexico City, D. F., *Org. Reactions*, **6**, 267—272(1951).

612 福尔兹-鲁宾逊 (Foulds-Robinson) 吲哚合成^[1,2]

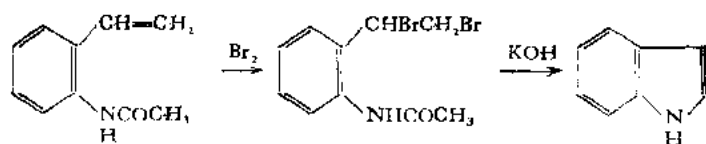
N-酰基-2-烯丙基苯胺在氯仿介质中与溴作用,溴加在烯丙基的双键上得到二溴化物,将得到的二溴化物用碱(KOH或K₂CO₃)的乙醇溶液处理,则发生环化作用形成2-甲基吲哚。



例如:



N-酰基-2-乙烯基苯胺亦能用此反应转变为吲哚^[2]。

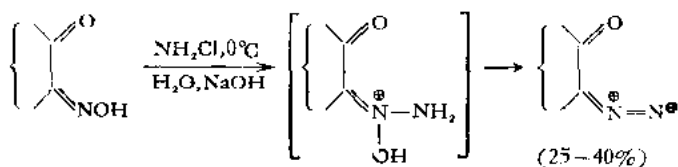


参 考 文 献

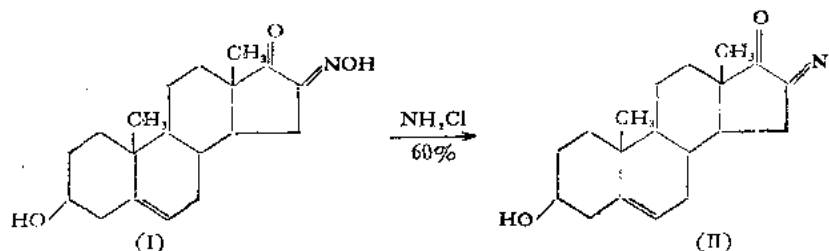
- [1] R. P. Foulds, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 105, 1963, 1968(1914).
[2] T. W. J. Taylor, P. M. Hobson, *J. Chem. Soc.*, 1936, 181.

613 福斯特 (Forster) 环状重氮酮合成^[1,3,4]

α -环二酮的单肟与氯胺作用得到环状重氮酮类^[1]。



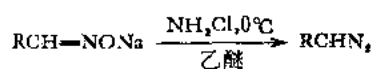
例如 α -二酮单脞(I)用 NH_2Cl 处理得到 60% 产率的 α -重氮酮(II)^[2].



利用此反应能制备各种不同环状重氮酮,例如重氮樟脑,重氮茛菪酮等.

将 NaOCl 溶液滴加于脞与 NH_4OH 混合物的碱溶液中,令析出的氯胺立即反应,则重氮酮的产率可提高到 60%. 可用羟胺磺酸代替氯胺.

脂肪族脞与氯胺作用得到重氮化合物.



重氮甲烷的产率 74%.

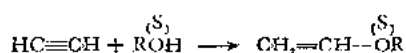
参 考 文 献

- [1] M. O. Forster, *J. Org. Chem.*, **107**, 260(1915).
- [2] M. Fieser, L. F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, **3**, 45(1972).
- [3] L. Horner, K. Muth, G. Schmelzer, *Chem. Ber.*, **92**, 2953(1959).
- [4] W. Rundel, *Angew. Chem.*, **74**, 469(1962).

614 瑞培 (Reppe) 乙炔化作用^[1-3]

乙炔和含有活泼氢原子的化合物(如醇类、胺类、亚胺、羧酸及酰胺等)在催化剂影响下缩合生成含有乙烯基的化合物的反应称为瑞培乙炔化作用.

各种有机羟基化合物,如醇、苯酚、萘酚、脂环羟基化合物(如环己醇)和乙炔发生乙炔化作用得到乙烯基醚. 硫醇和硫酚得到乙烯基硫醚.

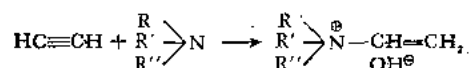
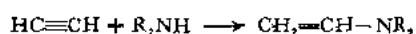
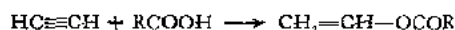


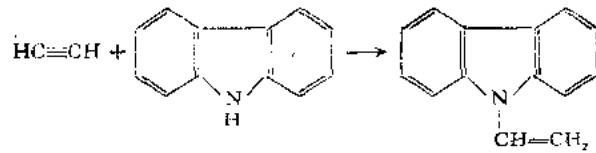
羧酸经乙炔化作用得到乙烯基酯.

二级芳香胺和环状胺类(如二苯胺)得到乙烯基胺. 一级和二级脂肪族胺生成极不稳定的乙烯基衍生物.

三级胺得到乙烯基季胺化合物,例如三甲胺经乙炔化作用得到乙烯基三甲基季铵碱(neurine) ($\text{CH}_2=\text{CHN}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$).

含有氮的杂环化合物[吡咯, 咪唑, 咪唑(9-氮杂蒽), 咪唑(2,3-二氮杂茂)]的乙炔化作用得到 N-乙烯基化合物.





酰胺、磺酰胺的乙烯化作用的产物为 N- 乙烯基酰胺。

这个反应所用的催化剂为碱性催化剂，如炔氧基钾，氢氧化钾和强碱性盐如氰化钾(钠)，在合成乙烯基酯的情况下可用羧酸的锌或镉盐作为催化剂。这个反应一般在150—200°C和不同压力下进行。

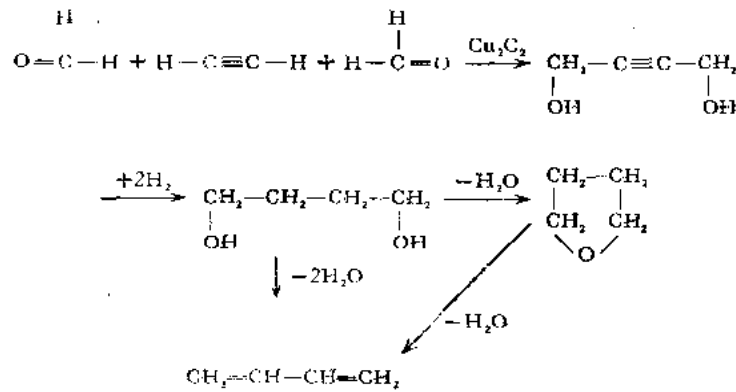
这个反应为塑料工业提供了大量的原料。

参 考 文 献

- [1] W. Reppe, *Experientia*, 5, 98(1949); *Chem.-Ing.-Techn.*, 22, 361(1950).
 [2] W. Reppe, et al., *Ann.*, 601, 81(1956).
 [3] H. Kröper, in *Houben-Weyl-Müller*, 4, II, 407(1955).

615 瑞培 (Reppe) 丁二烯合成^[1-4]

乙炔和两分子甲醛在乙炔亚铜的催化作用下发生炔化作用得到 1,4- 丁炔二醇，经氢化得到丁二醇-1,4。丁二醇-1,4 可直接脱水得到了二烯-1,3；或先转变为四氢呋喃，再脱水成丁二烯-1,3。



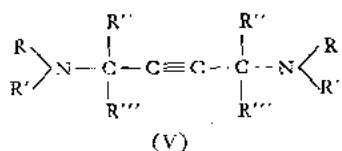
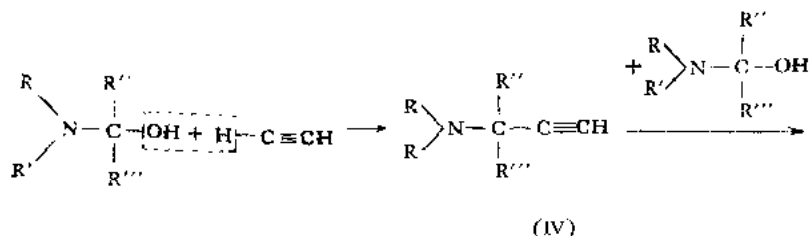
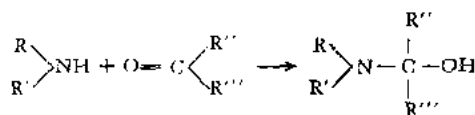
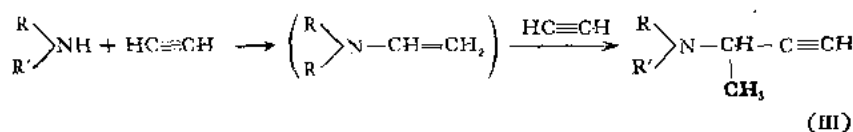
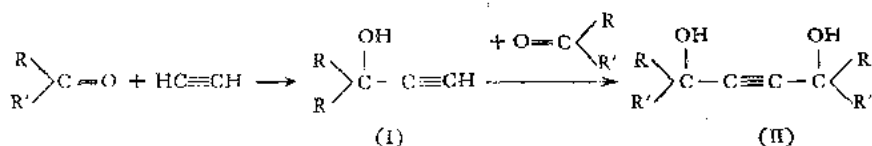
这个方法比李比捷夫丁二烯合成的老方法优越，因为丁二烯分子中四个碳原子中只有两个碳原子是由比较贵的乙炔衍生来的，其余两个碳原子是由较便宜的一氧化碳提供的。即这个合成方法比较经济。

参 考 文 献

- [1] W. Reppe, E. Keyssner, *Ger. Patent*, 725,326(1937); 728,466(1938).
 [2] W. Reppe, *Experientia*, 5, 98(1949).
 [3] W. Reppe, *Chem.-Ing.-Tech.*, 22, 363, 527(1950).
 [4] W. Reppe, *Ann.*, 596, 1(1955).

616 瑞培 (Repe) 炔化作用^[1-3]

乙炔或一取代乙炔在适当催化剂存在下能与醛、酮、胺和羟基烷基胺缩合。和醛酮反应时,和三键相连的氢原子加到醛或酮的羰基氧原子上;与胺类反应时和三键相连的氢原子加在中间产物乙烯胺的碳—碳双键上;当和羟基烷基胺作用时,炔键氢和活泼的羟基作用消除一分子水。

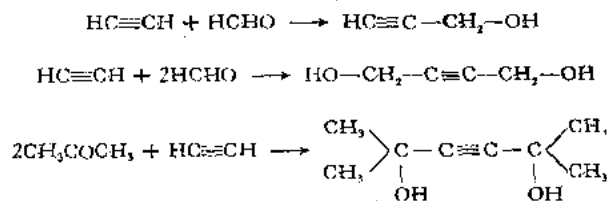


在整个反应过程中乙炔的三键保留不变,同时生成一个新的碳—碳单键。如果分子中含有数个炔氢,则炔化作用可在这数个位置上发生。乙炔本身的两个氢原子都能发生炔化作用如上述反应所示。

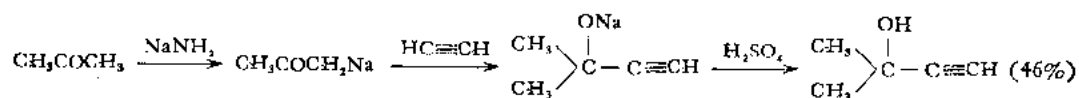
由醛及酮可得到炔醇(I)和炔二醇(II),由胺类得到氨基丁炔(III),由羟基烷基胺得到氨基丙炔(IV)或二氨基丁炔(V)。

这个反应所用的催化剂为乙炔重金属盐(如铜、银、金及汞等),反应一般在 100℃ 范围及 5—20 大气压下进行。

这个反应可用来合成 2-丁炔-1,4-二醇、丙炔醇及 2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇:



乙炔和等克分子比的丙酮缩合,可得到甲基丁炔醇^[4].

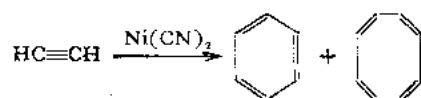


参 考 文 献

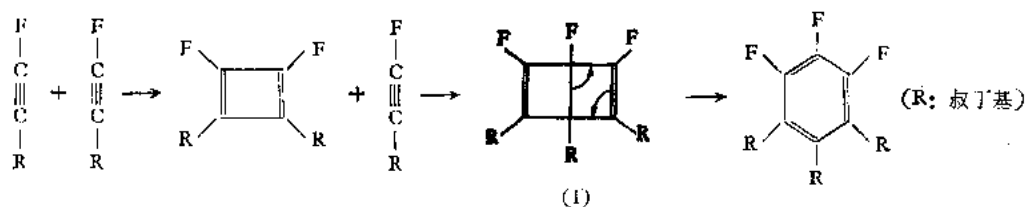
- [1] W. Reppe, *Experientia*, 5, 98(1949).
 [2] W. Reppe, et al., *Ann.*, 596, 1, 12, 25, 38, 80, 158(1955).
 [3] H. Kröper, in *Houben-Weyl-Müller*, 4, II, 413(1955).
 [4] *Org. Syn.*, III, 320(1955).

617 瑞培 (Reppe) 环化聚合作用^[1-4]

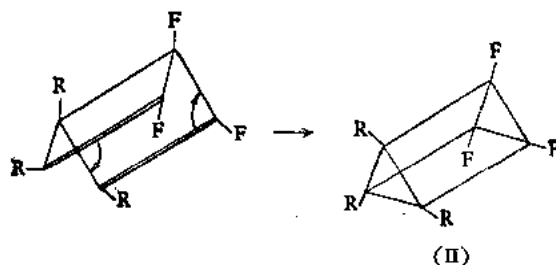
乙炔与氰化镍或三苯基磷羰基镍的络合物 $[\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ 等催化剂共热时,得到苯及环辛四烯^[5].



取代乙炔得到相应的苯衍生物^[6],例如由丙炔醇聚合得到1,3,5-三(羟甲基)苯.这个反应可用来合成一些过去未知的化合物,例如某些非常拥挤的分子的合成,由二异丙基乙炔在 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 及 $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ 的催化作用下发生三聚作用得到六异丙基苯^[7-9],这六个异丙基都不能自由旋转而垂直于苯环的平面.更为有趣的是叔-BuC≡CF 能自动聚合(没有催化剂)得1,2,3-三叔丁基-4,5,6-三氟代苯.这个产物说明聚合为头-头相连.



化合物双环 [2, 2, 0] 环己二烯 (I) 的离析支持上述反应过程.亦离析了棱柱烷 (prismane) 的衍生物 (II), 这化合物的生成进一步证明了上述反应过程, 其形成过程如下:



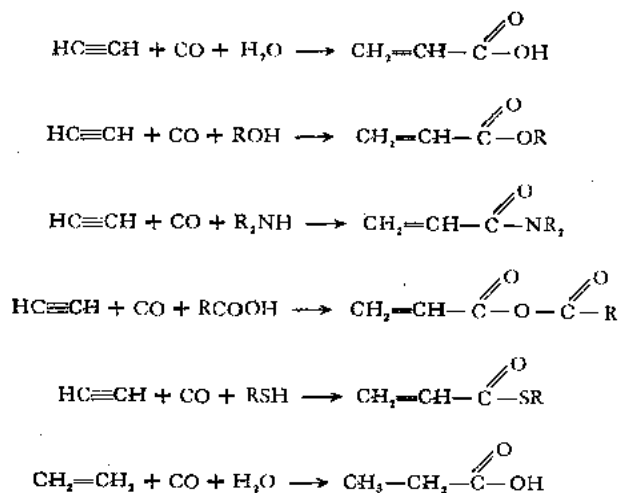
双环 [2, 2, 0] 环己二烯 (I) 和棱柱烷 (II) 为苯的价键异构体. 这些化合物在 19 世纪曾作为苯的结构提出, 即迪瓦 (Dewar) 式——双环 [2, 2, 0] 环己二烯 (I) 和兰登贝格 (Ladenburg) 式——棱柱烷 (II).

参 考 文 献

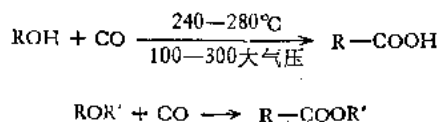
- [1] W. Reppe, W. Toepe, Ger. Patent, 68,579(1940).
 [2] W. Reppe, W. Schweckendiek, A. Magin and K. Klager, Ger. Patent, 805,642(1948).
 [3] W. Reppe, et al., *Ann.*, **560**, 1, 93, 104(1948).
 [4] W. Reppe, *Experientia*, **5**, 104(1949); *Chem.-Ing.-Technik*, **22**, 369(1950).
 [5] G. N. Schrauzer, P. Glockner and S. Eichler, *Angew. Chem.*, Int. Ed., Engl., **3**, 185—191(1964).
 [6] B. Franzus, P. J. Canterino and R. A. Wickliffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1514(1959).
 [7] E. M. Arnett, J. M. Bollinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4729(1964).
 [8] H. Hopff, *Chimia*, **18**, 140(1964).
 [9] H. Hopff, A. Gati, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 509(1965).

618 瑞培 (Reppe) 羰基化作用^[1-4]

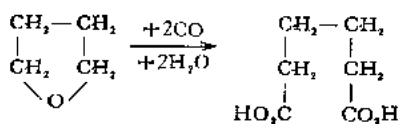
炔烃或烯烃与一氧化碳及含有酸性氢原子的化合物(如水、醇、氨或胺类及羧酸等)在羰基镍(或钴)的催化作用下,一氧化碳及酸性化合物的负离子部分加到碳—碳双键或三键的一个碳原子上,而质子则加在另一个碳原子上。例如由乙炔,一氧化碳及水得到羧酸(丙烯酸),由烯,一氧化碳及水得到饱和酸(丙酸)或它的衍生物。在工业上由烯及水煤气合成较高级脂肪酸。



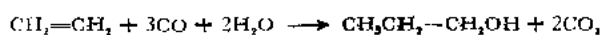
酸性氢化物为水时得到羧酸,醇生成酯,氨或胺生成酰胺,羧酸生成酸酐。醇类,开链醚及酯发生羰基化作用时得到羧酸。



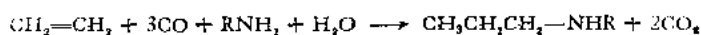
环状醚类经羰基化作用得到二元羧酸,例如由四氢化呋喃得到己二酸。



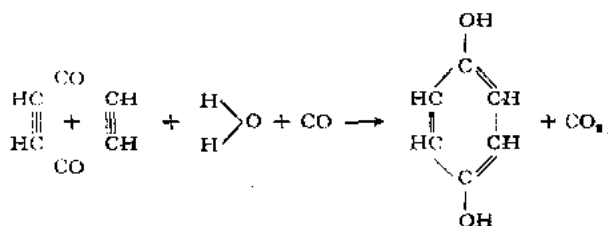
用羰基铁的氢化物 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$ 作为催化剂时, 使这个反应的应用范围得到扩大, 例如烯烃在水存在条件下得到一级醇.



烯在水和氨或胺类存在条件下得到烷基胺.



乙炔或乙炔衍生物和水的羰基化作用分别得到氢醌或取代氢醌.

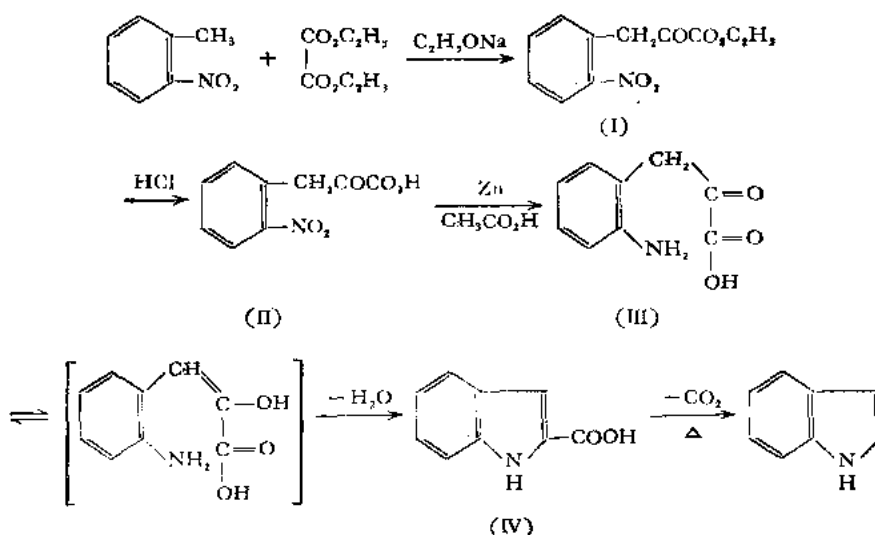


参 考 文 献

- [1] W. Reppe, *Experientia*, 5, 108(1949); *Chem.-Ing.-Tech.*, 22, 371(1950).
 [2] W. Reppe, et al., *Ann.*, 582, 1, 38, 72, 87, 116, 133(1953).
 [3] H. W. Sternberg, B. A. Friedel, R. Markby and I. Wender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 3621(1956).
 [4] N. V. Kutepov, H. Kindler, *Angew. Chem.*, 72, 802(1960).

619 瑞斯尔特 (Reissert) 吡啶合成^[1-7]

邻硝基甲苯和草酸乙酯在乙醇钠存在条件下发生缩合作用得到邻硝基苯基丙酮酸酯(I), 用盐酸水解得到邻硝基苯基丙酮酸(II), 硝基用锌和乙酸还原为胺, 得到邻氨基苯基丙酮酸(III), 它进一步脱水环化得到吡啶-2-羧酸(IV), 此酸再进一步受热(在熔点以上)脱羧得到吡啶.



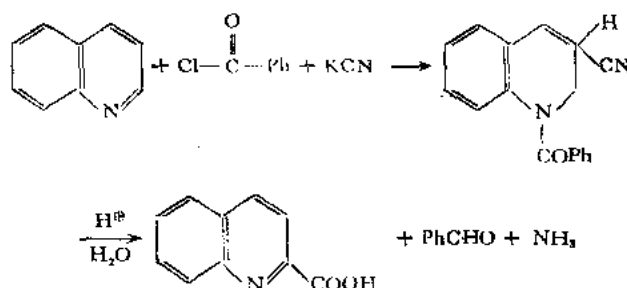
这个方法能用来制备取代吡啶.

参 考 文 献

- [1] A. Reissert, *Ber.*, **30**, 1030(1897).
 [2] P. C. Julian, E. W. Meyer and H. C. Printy, in *Elderfield*, **3**, 18(1952).
 [3] W. Wislicenus, E. Thoma, *Ann.*, **436**, 42(1934).
 [4] R. H. Cornforth, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 680.
 [5] H. B. Snyder, H. R. Boilfuss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4921(1953).
 [6] T. Wieland, O. Unger, *Ber.*, **96**, 253(1963).
 [7] I. Knabe, A. Frie, *Arch. Pharm.*, **306**, 648—658(1973).

620 瑞斯尔特-格柔西特兹-费希尔 (Reissert-Grosheintz-Fischer) 醛合成^[1-12]

喹啉在氰化钾存在条件下用酰氯处理得到 1-酰基-1,2-二氢-2-氰基喹啉(瑞斯尔特化合物),产率非常高,可达 94%。为了防止酰氯分解,这个反应是在无水条件下进行,可在苯中或液态 SO₂ 中进行,用无水氰化物。除了喹啉外异喹啉及氮杂菲(菲啶)亦能发生这个反应,脂肪族和芳香族酰氯都能用于这个反应。



得到的喹啉衍生物可用酸水解为相应的喹啉酸及醛,提供了一个制备脂肪族和芳香族醛类的方法。例如由苯甲酰氯,喹啉及氰化钾得到的瑞斯尔特化合物经酸水解得到几乎定量产率的苯甲醛。

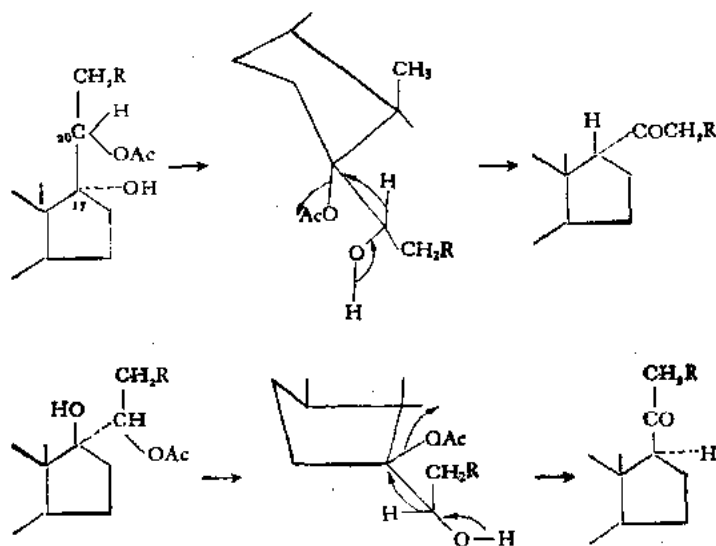
参 考 文 献

- [1] A. Reissert, *Ber.*, **38**, 1610, 3415(1905); *Ger. Patent*, 280,973(1913).
 [2] J. M. Grosheintz, H. O. L. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2021(1941).
 [3] E. Mosettig, *Org. Reactions*, **8**, 220(1954).
 [4] S. Sugawara, T. Tsuda, *J. Pharm. Soc., Japan*, **56**, 103(1936).
 [5] A. Gassmann, H. Rupo, *Helv. Chim. Acta*, **22**, 1242(1939).
 [6] R. E. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1626(1940).
 [7] G. Wittig, et al., *Ann.*, **577**, 1(1952).
 [8] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **4**, 202(1952).
 [9] O. Bayer, in *Houben-Weyl-Müller*, **7**, **1**, 291(1954).
 [10] R. L. Cobb, W. E. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5042(1955).
 [11] R. F. Collins, T. Henshall, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1881.
 [12] J. W. Davis, *J. Org. Chem.*, **24**, 1691(1959).

621 瑟阮尼 (Serini) 乙二醇重排^[1,9]

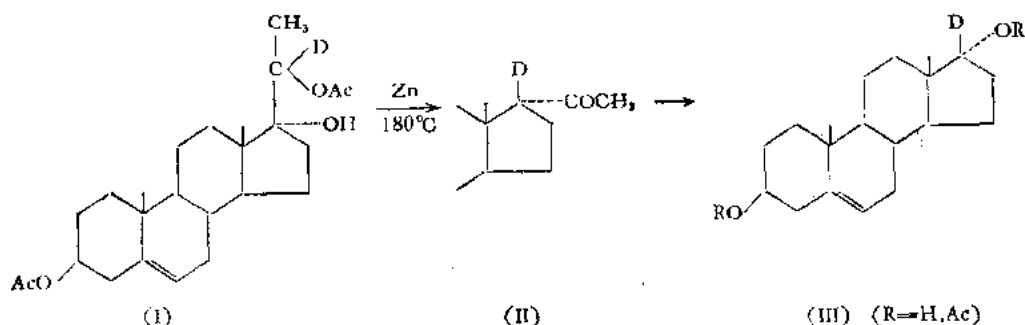
乙二醇一乙酸酯和锌粉在甲苯中回流加热时,则消除一分子乙酸同时发生构型反

转^[2-6]。这个反应主要发生在甾类。例如 17,20- 二醇 20- 一乙酸酯在甲苯中和锌粉回流加热时, 酰基由 C₂₀ 迁移到 C₁₇, 然后发生频哪醇重排, 脱去酰基及氢原子由 C₂₀ 有立体选择性地迁移到 C₁₇ 而得到酮。



这个重排反应决定于 C₂₀ 的构型。

这个重排反应历程是用在 C₂₀ 位置为氘的化合物进行反应得到证实的^[7,8]。经重排



反应后氘位于 17 β 位置。(II)再用过酸处理得到(III),(III)和真实的 17 β -H 样品比较得到证实。

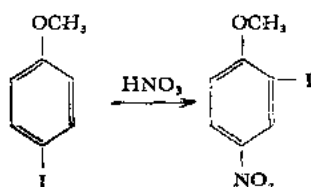
后来又有人利用标记化合物研究了 this 反应历程^[10]。

参 考 文 献

- [1] A. Scrinzi, W. Logemann and W. Hildebrand, *Ber.*, **72**, 391(1939).
- [2] C. W. Shoppee, T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, **23**, 729(1940).
- [3] M. Sorkin, T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 875(1945).
- [4] C. W. Shoppee, *Experientia*, **4**, 418(1948).
- [5] L. F. Fieser, Huang-Minlon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1840(1949).
- [6] C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.*, (London), 1949, 1671.
- [7] N. L. Wendler, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, 422.
- [8] T. Goto and L. F. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 251(1961).
- [9] P. De Mayo, *Molecular Rearrangement*, **2**, 1039-1040(1964).
- [10] E. Ghera, *J. Org. Chem.*, **35**, 660(1970).

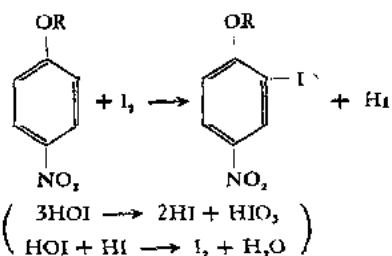
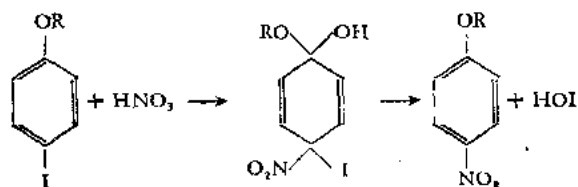
622 雷韦尔丁 (Reverdin) 碘移位作用^[1,3]

碘代苯醚进行硝化作用时,碘原子发生移位,例如对碘代苯甲醚发生硝化作用时得到 2-碘代-4-硝基苯甲醚,即碘原子由原来的甲氧基的对位移位到甲氧基的邻位。



溴或氯化物的这类反应进行得格外慢。

有人提出下列反应历程,硝基首先取代碘原子,然后碘再结合在邻位^[2]。



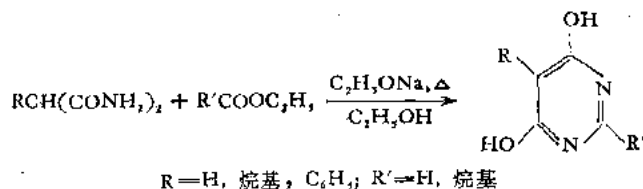
参 考 文 献

- [1] F. Reverdin, *Ber.*, 29, 997, 2595(1896); *Bull. Soc. Chim., France* [4], 1, 618(1907)
 [2] G. M. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 109, 1078(1916).
 [3] D. V. Nightingale, *Chem. Rev.*, 40, 128(1947).

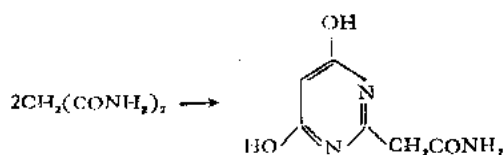
623 雷姆弗里-赫尔 (Remfry-Hull) 嘧啶

(间二氮苯)合成^[1-3]

丙二酸的二酰胺和脂肪族羧酸酯类在乙醇钠作用下发生缩合作用,闭环得到嘧啶(间二氮苯)。



副反应为二酰胺的自身缩合作用:

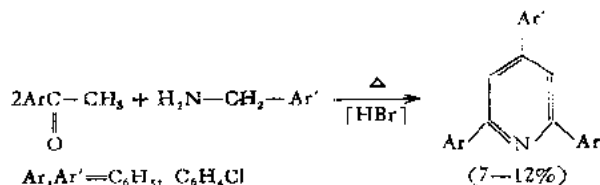


参 考 文 献

- [1] F. G. P. Remfry, *J. Chem. Soc.*, 99, 610(1911).
 [2] R. Hull, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2214.
 [3] D. J. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2312.

624 雷德林 (Reddelien) 吡啶合成^[1,2]

苯乙酮和苯胺在微量溴化氢存在下发生缩合环化作用得到取代吡啶。



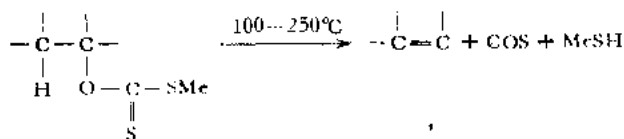
形成的产品的结构证明了我们所进行的合成。副产物为苯甲醛, 二苯胺和氨。

参 考 文 献

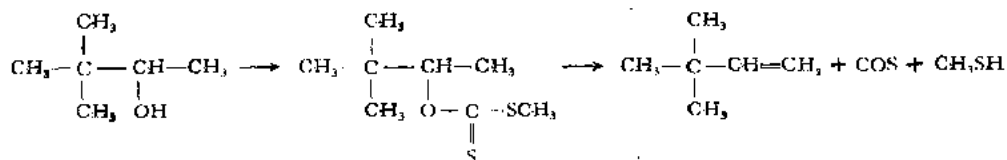
- [1] G. Reddelien, *Ber.*, 53, 334(1920).
 [2] L. Amorosa-Marin, R. B. Carlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 733(1959).

625 楚加耶夫 (Чугаев) 黄原酸酯热分解

黄原酸酯的热分解是将醇类变为烯的特殊反应, 因为黄原酸甲酯是由醇类用氢氧化钠和二硫化碳处理生成 ROCS-SNa, 然后再用碘甲烷处理得到黄原酸酯。黄原酸酯热分解称为楚加耶夫黄原酸酯热分解^[1-10]。



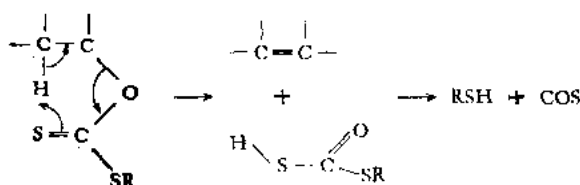
这个由醇制备烯的方法和其它脱水制备烯的方法比较, 这个方法的特点是醇类脱水时, 碳骨架没有改变, 也就是说某些醇在用一般脱水方法发生重排时, 通过这一方法得到的烯就不致发生碳骨架重排。例如从 3,3-二甲基丁醇-2 可以得到 3,3-二甲丁烯-1, 而不是四甲基乙烯。



一级、二级脂肪族开链醇和脂环醇类，三级脂肪族开链醇和脂环醇，二元醇及二卤代烃类曾用来制备黄原酸酯，再热解形成烯。最常用的为S-甲基黄原酸酯，但较高级的S-烷基和S-苯甲基和取代S-苯甲基黄原酸酯亦用于热解制备烯。

关于某些三级醇制备烯类可利用黄原酸钾盐热解的改良楚加耶夫反应。并且产率高，一般可达71—83%，而用相应三级醇的黄原酸酯热解得到烯类的产率只为46—68%。

楚加耶夫黄原酸酯热分解为E1历程，在一个时期人们怀疑是哪一硫原子发生闭环，但现在已有很多证明，包括³⁴S和¹³C同位素效应的研究，表明为C=S原子团的硫发生闭环作用^[2]。



很明显地这个消除反应为顺式消除。

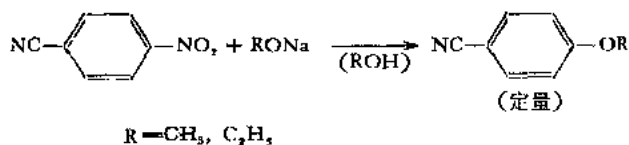
参 考 文 献

- [1] H. R. Nace, *Org. Reactions*, **12**, 57—100(1962).
- [2] R. F. W. Bader, A. N. Bourns, *Can. J. Chem.*, **39**, 348(1961).
- [3] L. Chugaev, *Ber.*, **32**, 3332(1899).
- [4] I. M. McAlpine, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1114.
- [5] F. C. Whitmore, C. T. Simpson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 3809(1933).
- [6] P. G. Stevens, J. H. Richmond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3132(1941).
- [7] E. R. Alexander, A. Mudrak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1810(1950); **73**, 59(1951).
- [8] G. L. O'Connor, H. R. Nace, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5454(1952); **75**, 2118(1953).
- [9] L. Crombie *Quart. Rev. (London)*, **6**, 132(1952).
- [10] C. H. Depuy, R. W. King, *Chem. Rev.*, **60**, 444—448(1960).

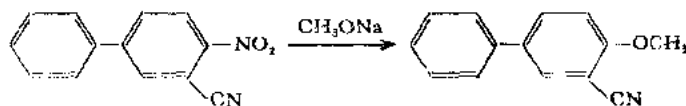
626 赖因迪斯-林格 (Reinders-Ringer) 烷氧基

取代芳香族硝基胍的硝基^[1,2]

对硝基苯胍用醇钠处理时，硝基被烷氧基取代得到对烷氧基苯胍。



在邻位含有氰基的硝基化合物能发生类似的反应。



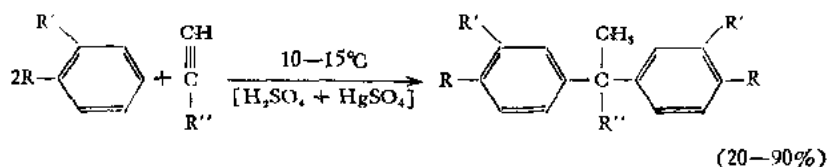
参 考 文 献

- [1] W. Reinders, W. E. Ringer, *Rec. Trav. Chim.*, **18**, 326(1899).
- [2] Ch. K. Bradsher, F. C. Brown and H. K. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3357(1954).

627 赖克特-尼兰德 (Reichert-Nieuwland)

芳烃和炔烃的加成^[1-3]

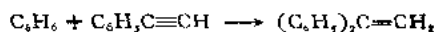
芳香烃和炔烃在酸催化剂存在下发生加成作用得到 1,1-二芳基乙烷。



R = H, 烷基; C₆H₁₁, Cl, F, OCH₃;

R' = H, CH₃, Cl; R'' = H, CH₃

1,3,5-三甲苯, 1,2,3-和 1,2,4-三氯苯能发生此反应。萘不能发生反应。苯乙炔仅能加一分子炔。

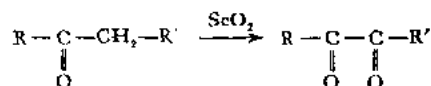


参 考 文 献

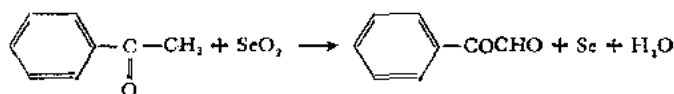
- [1] J. S. Reichert, J. A. Nieuwland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 3090(1923).
 [2] И. П. Цукервэник, К. Ю. Юлашев, *ЖОХ*, **33**, 3497 (1963).
 [3] D. S. Hoffenberg, E. M. Stolin and K. Matsuda, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 104(1964).

628 赖利 (Riley) 二氧化硒氧化作用^[1,2]

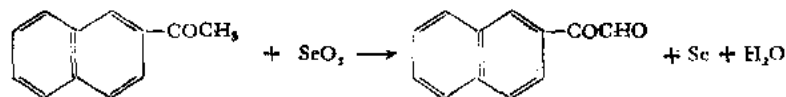
位于羰基的 α - 位的活泼甲基或亚甲基能被二氧化硒氧化为 α - 二羰基化合物。例如



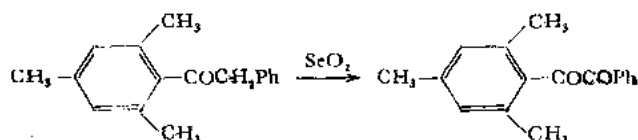
苯乙酮用等克分子的二氧化硒在沸腾的二氧杂环己烷中处理 4 小时得到 72% 产率的苯基乙二醛^[3]。



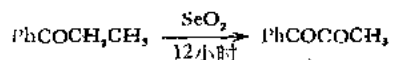
β - 萘乙酮得到同样产率的 β - 萘基乙二醛。



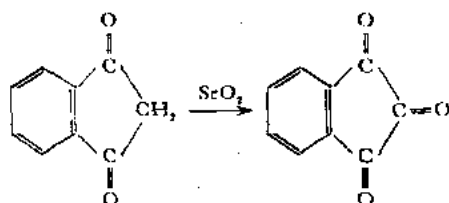
这个方法对于合成不对称的联苯酮特别有用, 例如由苯甲基 2,4,6-三甲苯基甲酮用二氧化硒氧化时得到 83% 产率的 2,4,6-三甲苯基苯基乙二酮。



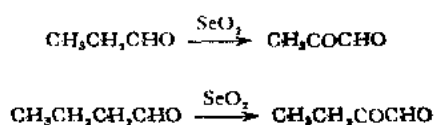
由乙基苯基甲酮用二氧化硒处理 12 小时得到 50% 产率的甲基苯基乙二酮。



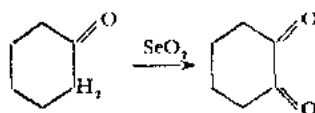
1,3- 茛满二酮用二氧化硒氧化得到 35% 产率的茛满三酮 (ninhydrin)^[4]。



值得注意的是二氧化硒通常不氧化醛基，例如乙醛在高压釜中用二氧化硒处理得到乙二醛。由丙醛和丁醛得到丙酮醛和乙基乙二醛，产率分别为 30% 和 40%。

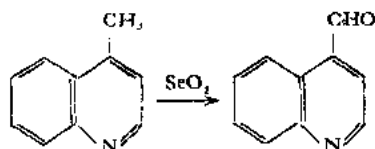


脂环酮亦能被二氧化硒氧化，例如环己酮

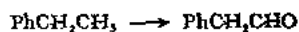


氧化得到 1,2- 环己二酮，产率 63%^[5]。

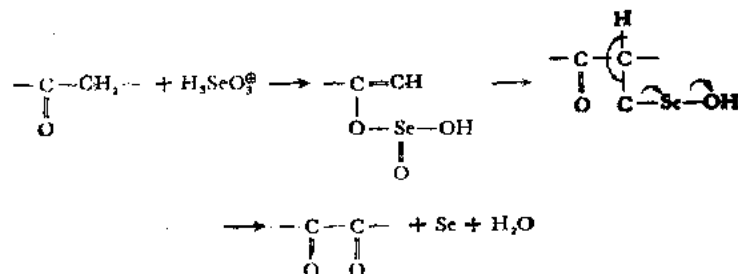
甲基喹啉及对甲基吡啶的甲基亦能被二氧化硒氧化为醛基。



除了羰基外其它不饱和原子团，例如双键、三键和芳香环亦能活化亚甲基。芳基烷烃氧化作用有时发生在 β - 碳，例如乙苯得到苯乙醛。



这个反应适用的溶剂有醇类，冰醋酸，乙酸酐，苯，二甲苯，二氧杂环己烷和水。二氧化硒的氧化作用的反应历程可能经过烯醇的硒酸酯^[6]。

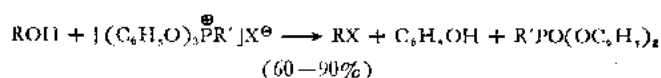


参 考 文 献

- [1] H. L. Riley, J. E. Morley and A. C. Friend, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1875.
 [2] N. Rabjohn, *Org. Reactions*, **5**, 331—386(1949).
 [3] *Org. Syn.*, **II**, 509(1943).
 [4] W. O. Teeters, R. L. Shriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 3026(1933).
 [5] *Org. Syn.* **32**, 35(1951).
 [6] E. J. Corey, J. P. Schaefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 918(1960).

629 赖登 (Rydon) 卤代烷合成^[1,2]

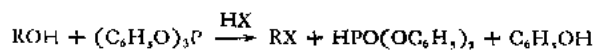
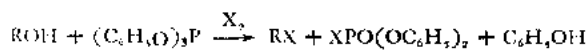
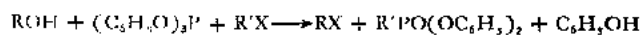
醇类和烷基三苯氧磷卤化物作用得到卤代烷。



R=烷基; R'=烷基(一般为 CH₃); X=Cl, Br, I

脂环醇及乙炔基醇,乙二醇,甾醇等都能发生此反应。

三苯基亚磷酸酯可以不必预先转变为磷化合物,反应亦能进行。



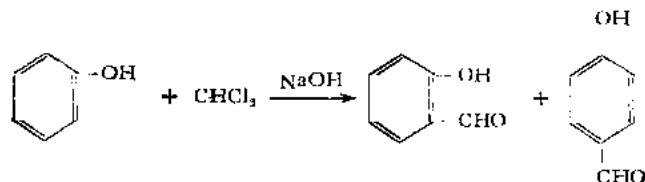
不饱和醇在吡啶中与 $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}^{\oplus}]\text{Br}^{\ominus}$ 作用能很顺利地转变为溴代烷。

参 考 文 献

- [1] S. R. Landauer, H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2224.
 [2] J. P. Forsman, D. Lipkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3145(1953).

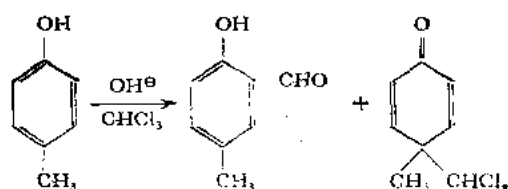
630 赖默-蒂曼 (Reimer-Tiemann) 醛合成^[1—12]

回流氯仿和苯酚的碱溶液,在酚羟基的邻位或对位引入一个醛基的反应称为赖默-蒂曼醛合成。醛基一般引入酚羟基的邻位,混有少量对位产物。

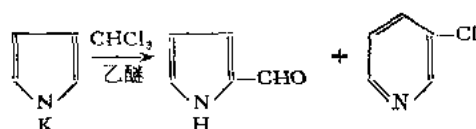


如果两个邻位被占据则进入对位,这个方法仅适用于酚类和某些杂环化合物,如吡咯和吲哚。

这个反应有时形成副产物,例如对甲苯酚除生成间甲基水杨醛外,还有副产物 4-甲基-4-二氯甲基环己二烯-2,5-酮-1。

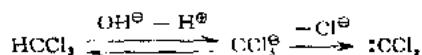


吡咯得到环扩大的副产物吡啶的衍生物。

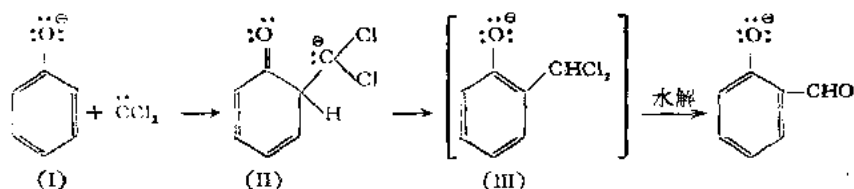


美国专利报道了改进方法^[13],合成羟基苯甲醛。改进法采用的反应介质为10—75%甲醇-水溶液,产率高,对羟基苯甲醛的产率亦提高。

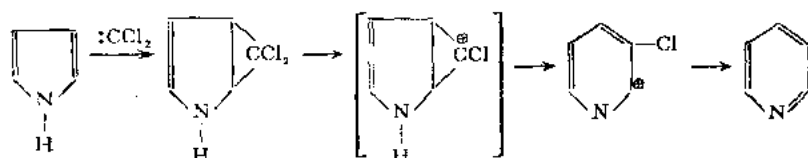
氯仿碱水解得到中间体二氯卡宾。氯仿首先失去一个质子得 CCl_2^- ,再失去一个 Cl^- 得二氯卡宾。它为亲电试剂,进攻酚的负离子(I),得到(II),(II)发生质子移位得到中间体



(III),(III)水解得到醛^[2,3]。



在没有大过量强亲核试剂 (ArO^- 和 OH^-) 存在下,二氯卡宾和双键加成,例如:



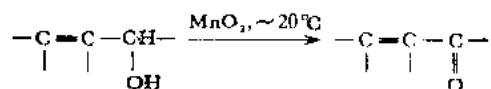
参 考 文 献

- [1] H. Wynberg, *Chem. Rev.*, **60**, 169—184(1960).
- [2] E. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1663.
- [3] J. Hine, J. M. Van der Veen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6446(1959).
- [4] K. Reimer, *Ber.*, **9**, 423(1876).
- [5] K. Reimer, F. Tiemann, *Ber.*, **9**, 834, 1285(1876).
- [6] L. N. Ferguson, *Chem. Rev.*, **38**, 229(1946).
- [7] W. E. Truce, *Org. Reactions*, **9**, 37(1957).
- [8] O. Bayer, in *Houben-Weyl-Müller*, **7**, I, 36(1954).
- [9] H. Wynberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4998(1954).
- [10] R. M. Dodson, W. P. Webb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2767(1951).
- [11] J. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2438(1950).
- [12] F. Bell, W. H. Hunter, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2903.
- [13] D. F. Pontz, U. S. Patent, 3,365,500(1968).

631 鲍尔-古德温-莫顿 (Ball-Goodwin-Morton)

α, β -不饱和醛或酮的合成^[1,2]

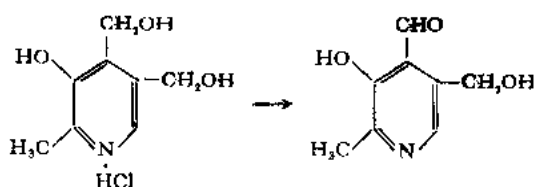
一级或二级 α, β - 不饱和醇用二氧化锰氧化得到 α, β - 不饱和醛类或酮类。



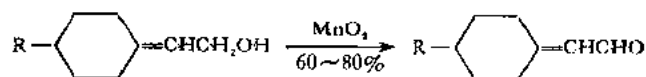
反应在石油醚、四氯化碳、丙酮、苯、二氯甲烷等溶剂中进行。

---C=C---C---OH 可为芳香族化合物、杂环化合物和甾类的环状体系中的一部分。例

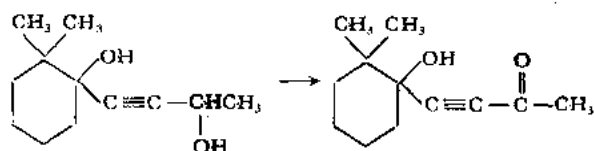
如：



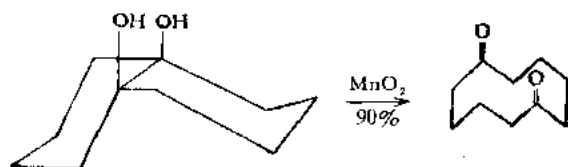
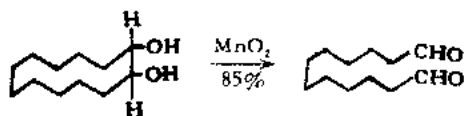
亚环己基乙醇用二氧化锰(在石油醚中)氧化得亚环己基乙醛^[3]。

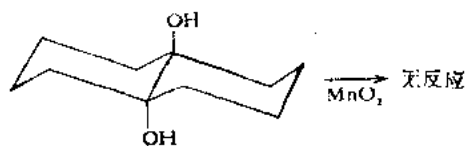


相应的炔醇能发生类似的氧化作用。



近位二醇 (vic-diol) 亦能被活性二氧化锰氧化为羰基化合物^[4]。顺二醇在 CH_2Cl_2 中在室温用活性二氧化锰氧化时, 得到二羰基化合物。





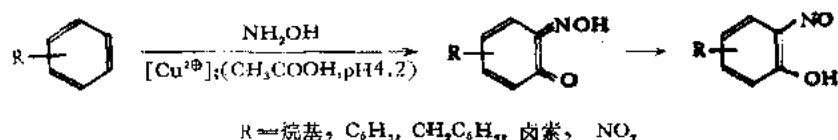
这个方法用于多官能团化合物的选择氧化作用。

参 考 文 献

- [1] S. Ball, T. W. Goodwin and R. A. Morton, *J. Biochem.*, **42**, 516(1948).
- [2] R. M. Evans, *Quart. Rev.*, **13**, 61(1959).
- [3] M. Brink, *Synthesis*, 815(1974).
- [4] G. Ohloff, W. Giersch, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **12**, 401(1973).

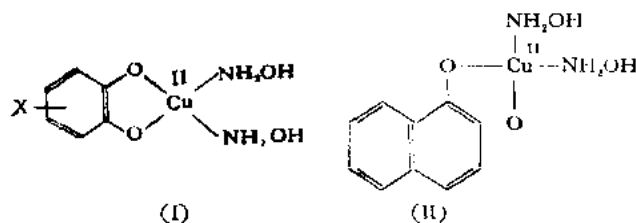
632 鲍迪施 (Baudisch) 氧化亚硝化作用^[1-5]

芳香化合物在氧化剂及铜盐存在条件下和羟胺作用发生氧化亚硝化作用而得到邻亚硝基酚类。



亚硝基化作用在亚硝酰基游离基 ($\cdot\text{NOH}$) 的作用下来实现, 亚硝酰基游离基可利用空气中的氧或过氧化氢氧化 NH_2OH 来得到。重金属盐使游离基稳定, 并阻碍形成对亚硝基酚。

鲍迪施氧化亚硝化作用能应用于 1-和 2-萘酚, 在这两个反应中只得到 2-亚硝基-1-萘酚。从新研究了由酚类得到的产物, 亦发现在某些情况中亚硝基取代了羟基, 而羟基重新引入亚硝基的邻位。这些结果表明, 酚的反应中间体可能为铜(II)-羟胺-邻苯二酚络合物, 这个络合物的形成看来为酚类反应的速度决定步骤。邻苯二酚容易转变为络合物(I), 当萘酚反应时络合物(II)作为一般中间体形成。这就解释了为什么由 1-和 2-萘酚都得到 2-亚硝基-1-萘酚^[6]。



在酚类的反应中酚羟基形成的铜-羟胺络合物起很重要的作用^[6]。

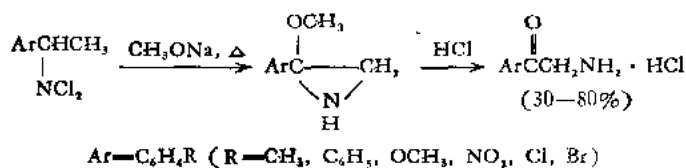
参 考 文 献

- [1] O. Baudisch, *Naturwiss.*, **27**, 768(1939).
- [2] G. Cronheim, *J. Org. Chem.*, **12**, 1, 7, 20(1947).

- [3] K. Maruyama, I. Tanimoto and R. Goto, *J. Org. Chem.*, **32**, 2516(1967).
 [4] I. Tanimoto, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 1182(1970).
 [5] K. Maruyama, I. Tanimoto, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **44**, 3120(1971).
 [6] K. Maruyama, I. Tanimoto and R. Goto, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 139(1970).

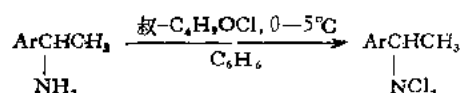
633 鲍姆加坦 (Baumgarten) α -氨基酮的合成^[1,2]

二级 N, N- 二卤胺类首先用甲醇钠处理, 再和氯化氢作用则得到 α -氨基酮类盐酸盐。

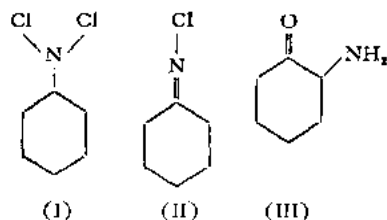


由某些脂肪族和脂环族的 N, N- 二卤胺类可以得到 α -氨基酮类。

N, N- 二卤胺类可利用相应的胺类和次氯酸叔丁酯作用来制备。



关于鲍姆加坦 α -氨基酮的合成反应历程, 认为关键中间体为 N, N- 二氯胺类的脱卤化氢形成 N- 氯亚胺。例如用乙酸钾处理 N, N- 二氯环己胺 (I), 得到 N- 氯环己亚胺 (II), 用红外光谱和元素分析证明了它的结构, 当 (II) 用稀酸水解时得到环己酮。当 (II) 用一克分子的甲醇钠处理时, 得到良好产率的 2-氨基环己酮 (III), 这表明 N- 氯亚胺 (II) 为反应中间体^[3]。

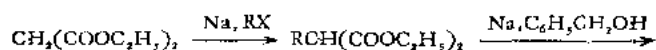


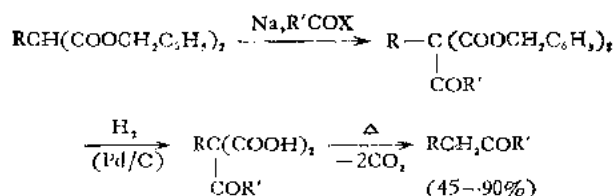
参 考 文 献


- [1] H. E. Baumgarten, F. A. Bower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4561(1954).
 [2] H. E. Baumgarten, J. M. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 459(1960).
 [3] G. H. Alt, W. S. Knowles, *J. Org. Chem.*, **25**, 2047 (1960).

634 鲍曼 (Bowman) 酮合成^[1,3,4]

丙二酸乙酯首先引入烷基, 再转变为烷基丙二酸苯甲酯, 再用酰卤和金属钠处理引入酰基, 经催化还原及脱羧作用得到酮类。

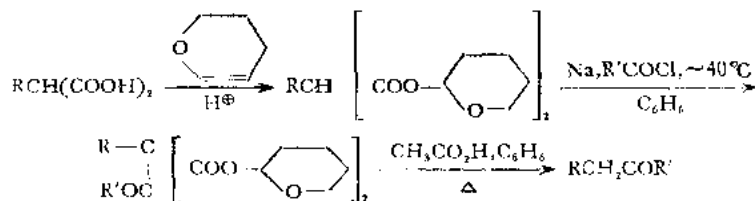




R—烷基, C₆H₅, CH₂C₆H₄, CH₂-; R'—H, 烷基, C₆H₅

亦可以用乙酸酐进行乙酰化作用。

当分子中有对氢化作用不稳定的原子团存在时, 则可利用相应的四氢吡喃酯裂解来消除此困难^[2]。其法是将所需的丙二酸分为数份加入二氢吡喃的苯溶液中(在二氢吡喃溶液中加入一滴硫酸), 反应完了用固体氢氧化钾除去游离酸, 减压蒸馏除去溶剂和过量二氢吡喃, 残余物溶于苯中并加入钠沙和苯的混合物中, 当金属钠完全溶解后, 加入酰氯的苯溶液, 在室温放置半小时后, 加入乙酸并将溶液在回流条件下加热沸腾直到停止放出二氧化碳为止。



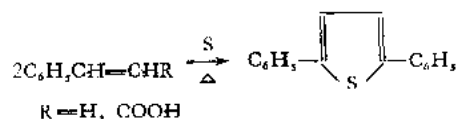
这个方法用于制备高级脂肪族酮类, 二酮类, 羟基酮, 酮酸, β-酮酯和酮醇[偶姻(acyloin)]等。

参 考 文 献

- [1] R. E. Bowman, *Nature*, (London), **162**, 111(1948).
- [2] R. E. Bowman, W. D. Fordham, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2753, 2758; **1952**, 3945.
- [3] G. S. Fonken, W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 831(1952).
- [4] K. I. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3982(1960).

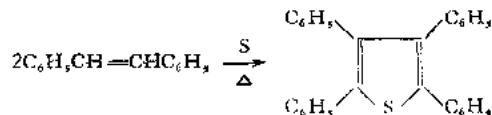
635 鲍曼-弗罗姆 (Baumann-Fromm) 噻吩合成^[1-3]

苯乙烯或肉桂酸和硫作用得到 2,5-二苯基噻吩。



副产物为 2,4-二芳基噻吩

由二苯乙烯用类似方法可得到四苯基噻吩:

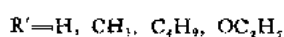
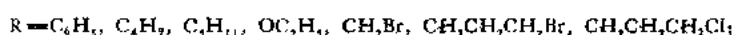
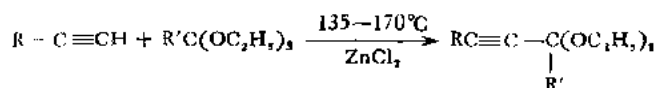


参 考 文 献

- [1] E. Baumann, E. Fromm, *Ber.*, **28**, 890(1895).
- [2] P. Demerseman, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2720.

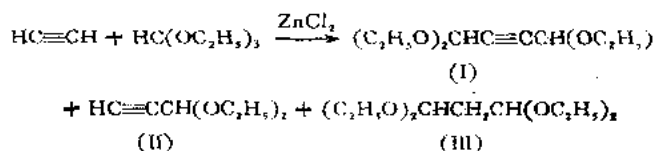
636 豪克-索尔 (Howk-Sauer) 炔基缩醛合成^[1,2]

—取代炔类与原酸酯在氯化锌的催化作用下发生缩合反应得到炔基缩醛，产率 15—80%。

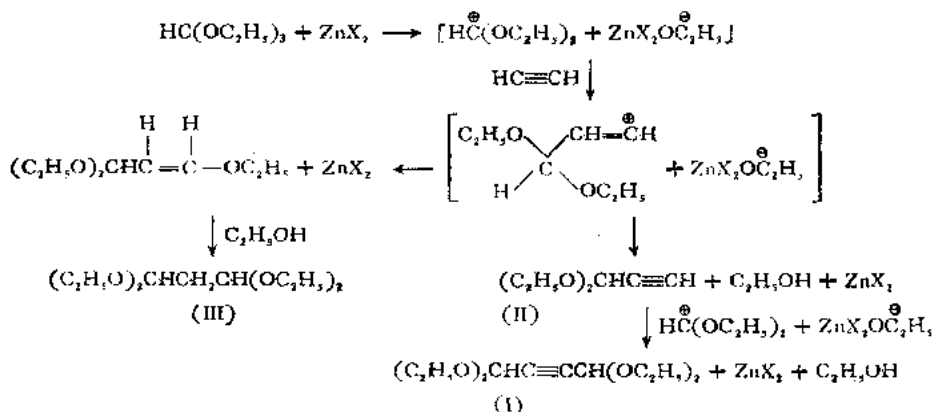


除 ZnCl₂ 外, ZnI₂, Zn(NO₂)₂ 或 CdI₂ 亦能用作催化剂。

乙炔在加压下与原甲酸三乙酯作用, 主要得到化合物 (I), 产率 48%, 同时有很少量的丙炔醛的二乙缩醛 (II), 此外还得到 28% 产率的副产物丙二醛双 (二乙缩醛) (III)。



这些产物的生成可用下列离子历程来说明:



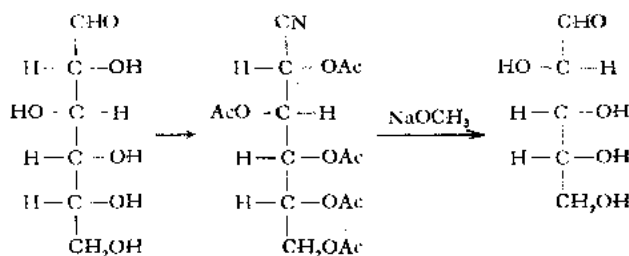
参 考 文 献

- [1] B. W. Howk, J. C. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4607(1958).
 [2] R. Epsztein, I. Marszak, *Bull. Soc. Chim., France*, **1968**, 313.

637 蔡姆普伦 (Zemplén) 甲醇钠裂解^[1,2]

乙酰基化糖腈用甲醇钠的无水氯仿/甲醇溶液处理消除氯化氢, 则得到比原来的糖腈少一个碳原子的醛糖。和糖腈用氧化银降解(沃尔糖腈降解)的情况一样, 醛糖先经脛转

变为乙酰基腈,用甲醇钠处理乙酰基腈,则消除一分子氰化氢同时将乙酰基水解掉得到低一级的醛糖。



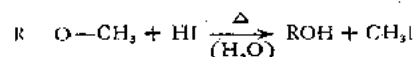
这个方法能用于二糖的降解,沃尔糖腈降解则不能用于二糖的降解。

参 考 文 献

- [1] G. Zemplén, *Ber.*, **59**, 1254, 2402(1926).
 [2] G. Zemplén, D. Kiss, *Ber.*, **60**, 165(1927).

638 蔡塞尔 (Zeisel) 醚类裂解^[1-3]

甲基烷基醚用碘氢酸处理时,分子发生裂解,得到碘甲烷和醇。



如果为不对称醚,则能得到两种不同的碘代烷。这两种碘代烷的比例决定于连于两个碳原子上取代基的相对活泼性^[4]。当其中一个原子团为甲基时,而另一个原子团为取代比较多的烷基,则主要产物为碘甲烷。

形成的碘甲烷借蒸馏从反应混合物中分出,并用重量法或滴定法测定。

这个方法虽然能用于测定比较高级的烷氧基,但主要用于测定甲氧基。

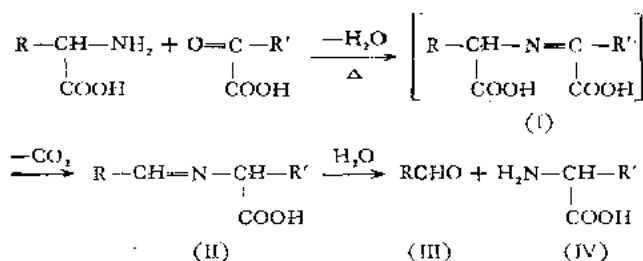
N-烷基可用类似方法测定,但需要热解来产生碘甲烷^[5]。

参 考 文 献

- [1] S. Zeisel, *Monatsh.*, **6**, 989(1885); **7**, 406(1886).
 [2] H. Stone, I. Shechter, *J. Org. Chem.*, **15**, 491(1950).
 [3] J. Schole, *Z. Analyt. Chem.*, **193**, 321(1963).
 [4] K. A. Connors, *Reaction Mechanisms in Organic Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, pp. 318—319, 1973.
 [5] N. D. Cheronis, T. S. Ma, *Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods*, Wiley (Interscience), New York, p. 223, 1964.

639 赫布斯特-恩格 (Herbst-Engel) 氨基转移作用^[1,2]

当 α -氨基酸和 α -酮酸共热时,首先生成亚胺化合物(I),氨基酸的残基部分进一步脱羧得到化合物(II),它再进一步水解为醛(III)和一个新的 α -氨基酸(IV)。这个反应称为赫布斯特-恩格氨基转移作用。

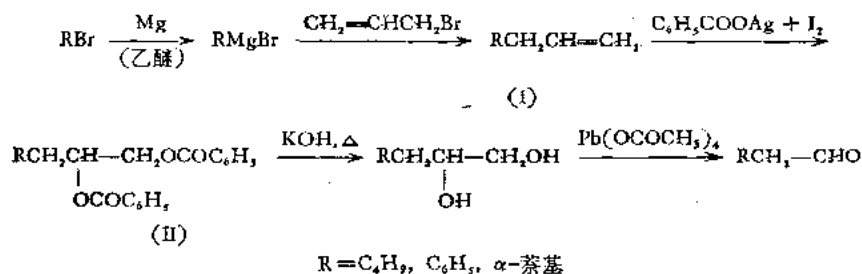


参 考 文 献

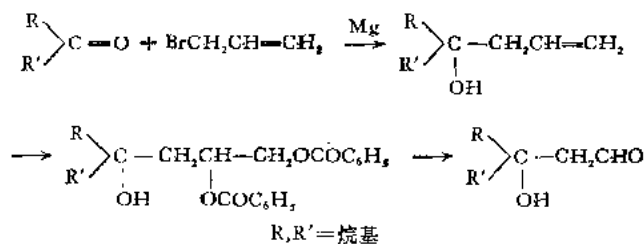
- [1] R. M. Herbst, L. L. Engel, *J. Biol. Chem.*, 107, 147(1934); R. M. Herbst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 2239(1936); *Advances in Enzymol.*, 4, 75(1946).
 [2] Th. Wieland, et al., in Houben-Weyl-Müller, 11, II, 325(1958).

640 赫尔希贝格 (Hershberg) 醛合成^[1,2]

卤代烷首先合成格氏试剂,形成的格氏试剂与烯丙基卤作用,在卤代烷的原来烷基上引入烯丙基(I),再用 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$ 和碘处理得到化合物(II),(II)经碱性水解转变为乙二醇类,最后用四乙酸铅氧化得到的乙二醇而得到醛类。



这个方法是已知反应如普沃斯羟基化作用与克里格乙二醇氧化裂解反应的结合,用来制备比原来卤代烷多两个碳原子的醛类。这个方法由于复杂和操作步骤多,因此应用不广泛。但这个方法作某些改变对于合成不稳定的醛类及 β -羟基醛是有价值的。



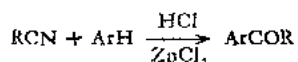
参 考 文 献

- [1] E. B. Hershberg, *Helv. Chim. Acta*, 17, 351(1934).
 [2] E. Mosettig, *Org. Reactions*, 8, 225-226(1954).

641 赫施 (Hoesch) 酰基化反应^[3,4]

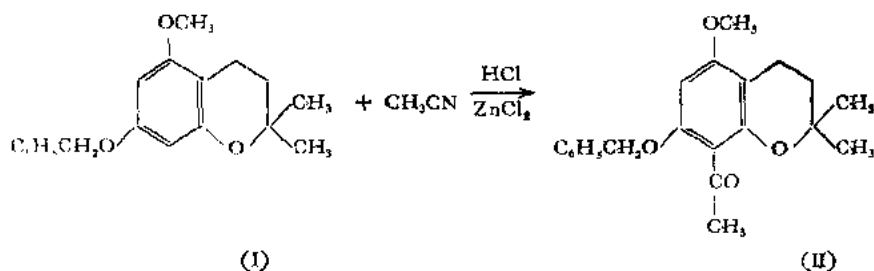
用腈和 HCl 进行的弗里德尔-克拉夫斯酰基化反应称为赫施酰基化反应^[5,6]。在许

多情况中需要刘易斯酸作催化剂,最普通的为氯化锌. 这个反应仅对酚类和酚醚类有用,某些杂环化合物如吡咯也能发生赫施反应.

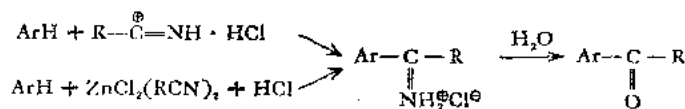


脂肪族腈和芳香族腈都能发生赫施酰基化反应,芳香腈如首先用 HCl 和 ZnCl₂ 处理,然后在 0°C 加入酚类能得到好的产率^[1]. 事实上这个方法对于任何腈都能增加产率.

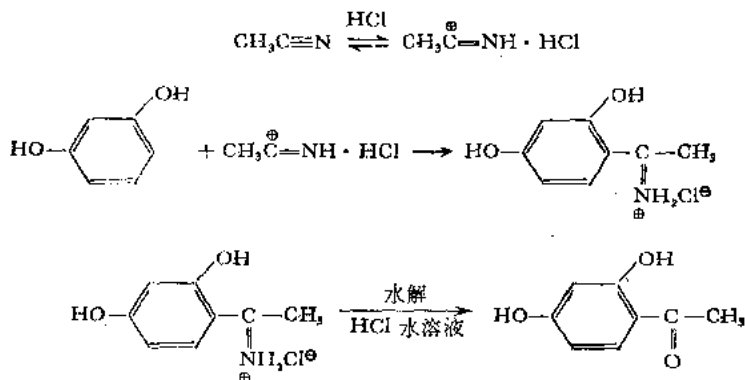
赫施酰基化反应亦能应用于色满(chroman)衍生物的酰基化作用,例如 7-苯甲氧基-5-甲氧基-2,2-二甲基色满(I) 在无水氯化锌存在下,用乙腈及 HCl 处理(在无水乙醚中)则得到 8-乙酰基-7-苯甲氧基-5-甲氧基-2,2-二甲基色满^[2](II).



赫施酰基化反应历程复杂,还没完全确定^[2]反应的第一步为腈及 HCl 以及刘易斯酸(如果存在的话)进攻被作用物(酚类及酚醚等化合物)生成亚胺盐.



反应第二步为亚胺盐水解得到产物. 例如乙腈和间苯二酚的反应.

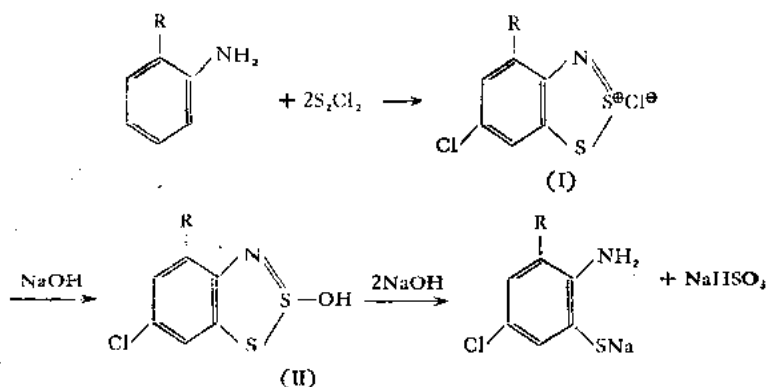


参 考 文 献

- [1] E. H. Зильберман, ЖОХ, 30, 1992—1996 (1960).
- [2] E. A. Jeffery, D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc. (B)*, 1966, 579.
- [3] P. E. Spierri, A. S. Du Bois, *Org. Reactions*, 5, 387—412 (1949).
- [4] E. H. Зильберман *Усп. Химии*, 31, 1338 (1962).
- [5] J. Houben, E. Schmidt, *Ber.*, 46, 2447, 3618 (1913).
- [6] K. Hoesch, *Ber.*, 48, 1122 (1915); *Ber.*, 60, 389, 2537 (1927); J. Houben, *Ber.*, 59, 2880 (1926); *Ber.*, 60, 1554 (1927); *Ber.*, 61, 1597 (1928).
- [7] F. N. Lahey, R. V. Stiek, *Austr. J. Chem.*, 25(10), 2291 (1973).

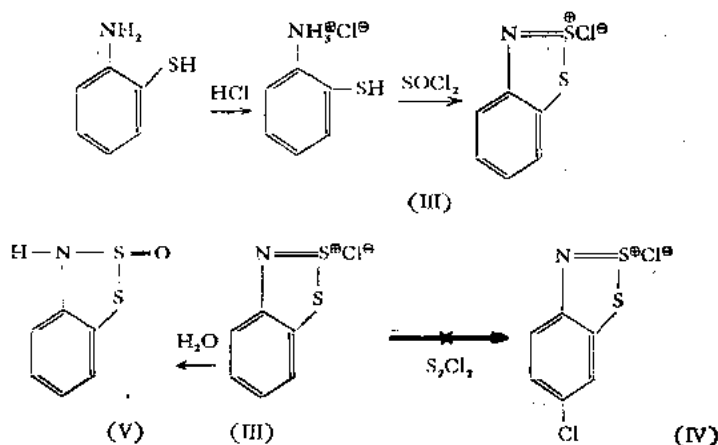
642 赫茨 (Herz) 邻氨基硫酚合成^[1-4]

当芳香胺的盐酸盐和过量一氯化硫(S_2Cl_2)共热到 50—75°C 时,首先放出氯化氢形成卤化硫噻唑 (thiazothionium halide) (I),称为赫茨化合物.用稀碱处理得到氢氧化硫噻唑 (thiazothionium hydroxide) (II),然后五员杂环破裂得到邻氨基硫酚.



如果氨基的对位没有取代基,则在反应过程中此位置被氯取代.然而当对位有取代基时亦能发生被氯取代的现象,例如硝基或羧基能被氯原子所取代.

改变赫茨反应条件企图得到不伴随核氯代的杂环体系没有成功^[5,6],后来有人合成了母体赫茨化合物^[7] (III),并利用此化合物和一氯化硫作用,没能得到预期的氯代产物 (IV),只得到水解产物 (V).



根据这个实验可初步肯定化合物(III)不是赫茨反应的中间体.

赫茨化合物亦可用芳香胺的冰醋酸溶液加入冷的一氯化硫(新蒸馏)中,将此混合物在室温搅拌三小时,然后在 70—80°C 加热三小时,冷却到室温后加入苯(用 $CaCl_2$ 干燥过的)搅拌并过滤,在真空下干燥得产物^[7].

这个反应在硫化染料生产上很重要,因为邻氨基硫酚是合成硫靛蓝染料的关键物质.

参 考 文 献

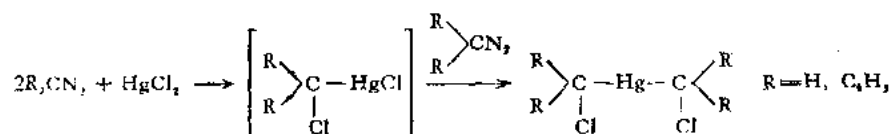
[1] R. Herz. U. S. Patent, 1,637,023(1928); *C. A.*, **22**, 1365(1928); R. Herz, U. S. Patent, 1,699,432

(1929): *C. A.*, **23**, 1140(1929).

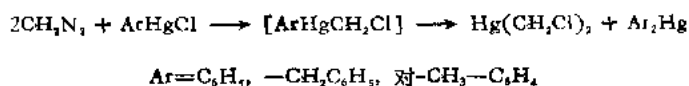
- [2] W. K. Warburton, *Chem. Rev.*, **57**, 1011(1957).
 [3] A. Schöberl, A. Wagner, in *Houben-Weyl-Müller*, **9**, 40(1955).
 [4] *C. A.*, **42**, 6807(1948).
 [5] K. J. Farrington, W. K. Warburton, *Australian J. Chem.*, **8**, 545(1955).
 [6] K. J. Farrington, W. K. Warburton, *Australian J. Chem.*, **9**, 480(1956).
 [7] L. D. Huestis, M. L. Walsh and N. Hahn, *J. Org. Chem.*, **30**, 2763(1965).

643 赫勒曼-纽曼 (Hellerman-Newman) 由重氮 烷合成有机汞化合物^[1]

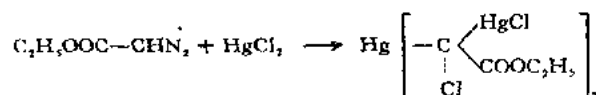
重氮烷类与氯化汞作用得到有机汞化合物。



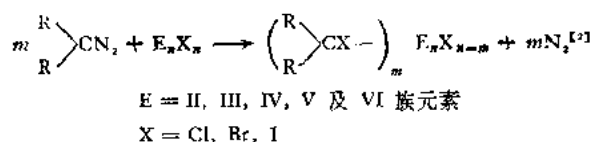
重氮烷与芳基氯化汞能发生类似反应^[2], 例如:



重氮基乙酸酯与氯化汞按下列方式进行反应。



这个反应是利用重氮烷类合成元素有机化合物的一般方法^[2]的个别情况。

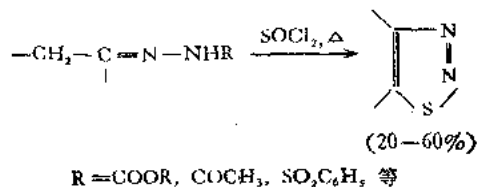


参 考 文 献

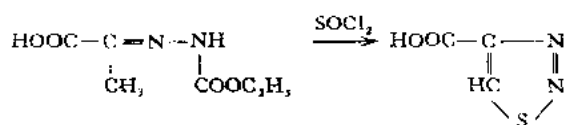
- [1] L. Hellerman, M. D. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2859(1932).
 [2] А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, *Усп. химии*, **20**, 735 (1951).

644 赫德-莫里 (Hurd-Mori) 噻二唑合成^[1-3]

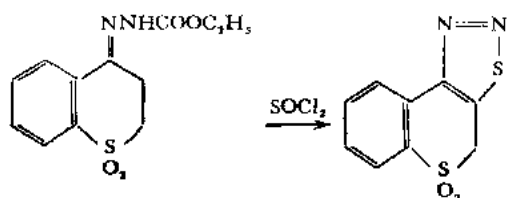
含有 α-亚甲基的 N-取代酮脎与亚硫酸氯共热得到 1,2,3-噻二唑, 产率良好。



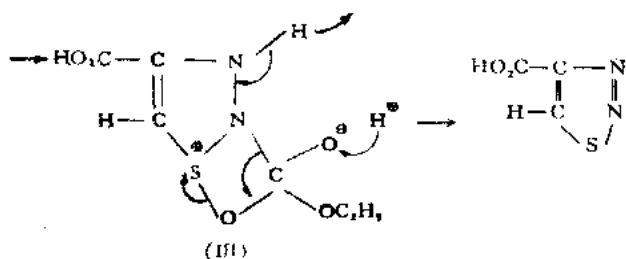
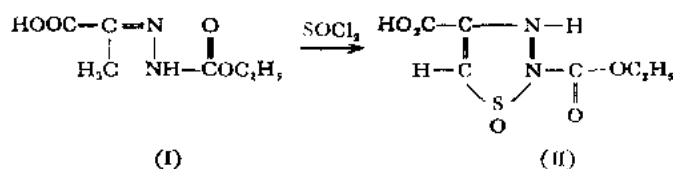
例如 α -乙酰基丙酮酸的腙与亚硫酰氯在 60°C 共热一小时, 得到 1, 2, 3-噻二唑-4-羧酸, 产率 53%^[1].



脂肪族、脂环族、脂肪芳香族以及某些杂环酮的腙能发生此反应, 例如:



这个反应历程可能是 α -亚甲基-N-取代酮腙 (I) 首先与 SOCl_2 作用形成环状中间体 (II), (II) 再通过环化步骤 (III) 得到产物噻二唑^[3].



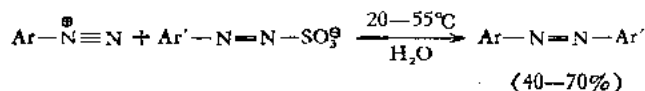
参 考 文 献

- [1] C. D. Hurd, R. I. Mori, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5350(1955).
- [2] M. Regitz, *Angew. Chem.*, **79**, 786(1967).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **7**, 545(1961).

645 聚克菲尔-迪特默尔 (Sückfüll-Dittmer)

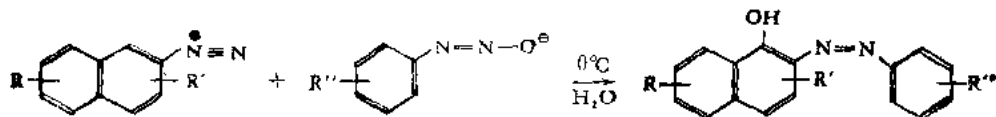
不对称偶氮化合物的合成^[1,2]

重氮盐和重氮磺酸盐在水溶液中作用得到不对称芳香偶氮化合物.



当两个组分为萘系衍生物 (取代基: SO_3Na , NO_2 , OH 等) 这个反应进行最顺利. $\text{Ar}=\text{RC}_6\text{H}_4$ 时, 则只有当 R 为排斥电子的原子团时反应才能进行; 当 $\text{R}=\text{NO}_2$ 反应不能发生. 副反应是形成对称偶氮化合物.

重氮盐和重氮酸盐在水溶液中作用得到邻羟基偶氮化合物。



R 和 R' = H, SO₃Na, OSO₂C₆H₅ 等;
R'' = C₆H₅, CONH, NO₂, Cl, OCH₃, SO₃Na 等

萘系的重氮酸盐和 NaO₂S—C₆H₄—N=N—C₆H₄—N=N—O[⊖] 类型的重氮酸盐亦能发生此反应。

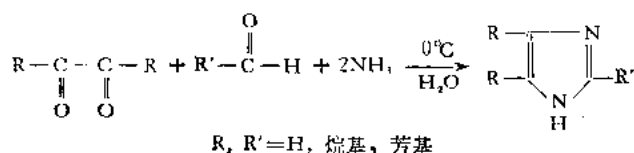
这个方法用于制备利用其它合成方法难于得到的偶氮化合物。

参 考 文 献

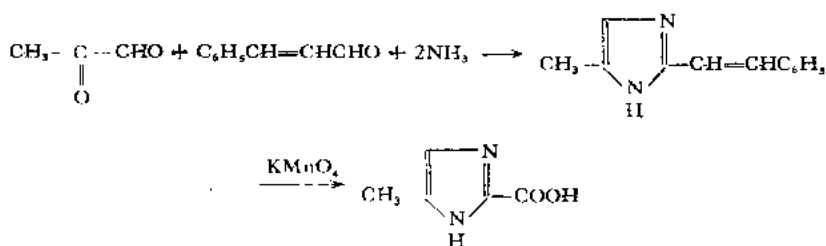
- [1] F. Sückfüll, H. Dittmer, *Chimia*, 15, 137(1961).
- [2] M. Christen, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1376(1966).

646 德布斯 (Debus) 咪唑(1,3-二氮杂茂)合成^[1,2,5]

α -二羰基化合物和醛类及氨发生缩合作用, 闭环形成咪唑衍生物。

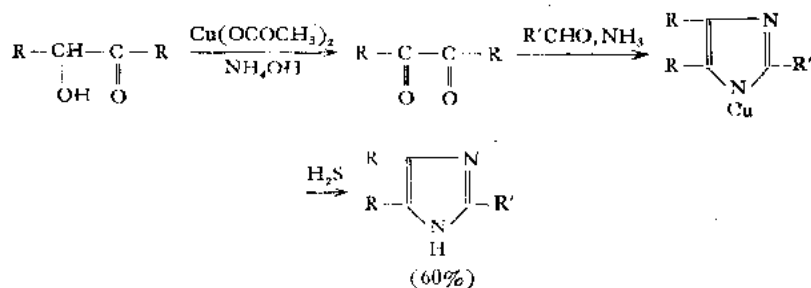


不饱和醛亦能发生此反应, 得到的缩合产物经氧化得 2-羧基咪唑^[3]。



用胺类代替氨则得到 N-取代的咪唑。

韦登哈根 (Weidenhagen) 改良法^[4]是酮醇类和氨及甲醛或其它脂肪族或芳香族醛在乙酸铜存在下共热, 首先铜盐将酮醇氧化为 α -二羰基化合物, 二羰基化合物与氨及醛进一步缩合得到咪唑, 这个方法产率较高。

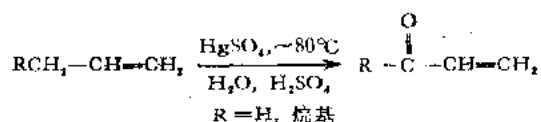


参 考 文 献

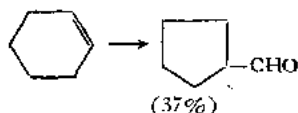
- [1] H. Debus, *Ann.*, **107**, 204 (1858).
- [2] B. Radziszewski, *Ber.*, **15**, 2706 (1882).
- [3] W. John, *Ber.*, **68**, 2283 (1935).
- [4] (a) R. Weidenhagen, R. Herrmann, *Ber.*, **68**, 1953 (1935);
(b) R. Weidenhagen, R. Herrmann and H. Wegner, *Ber.*, **70**, 570 (1937);
(c) R. Weidenhagen, H. Wegner, *C. A.*, **32**, 8416 (1938).
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **5**, 209 (1957).

647 德尼若 (Deniges) 烯烃氧化为羰基化合物^[1,2]

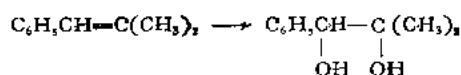
烯烃用二价汞盐(在强酸溶液中)氧化为羰基化合物。



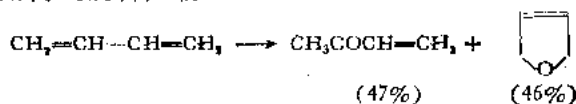
二价汞盐可用 HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. 这个反应得到副产物 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 和 $\text{RCH}_2\text{COCH}_3$. 例如由丙烯得到 88% 产率的丙烯醛. 不具有端基 CH_2 原子团的烯烃则转变为饱和羰基化合物, 而环烯在氧化作用的同时伴随着环的缩小, 例如:



含有 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=C}$ 原子团的化合物, 在此反应条件下发生羟基化作用.



二烯烃的氧化作用得到混合产物.

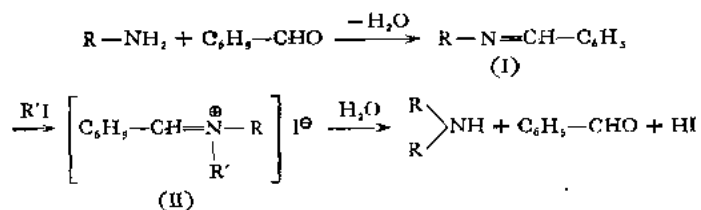


参 考 文 献

- [1] G. Deniges, *Compt. rend.*, **126**, 868, 1048, 1276(1898).
 [2] H. Arzoumanian, J. Metzger, *Synthesis*, **1971**, 527.

648 德科尔-福斯特 (Decker-Forster) 一级胺烷基化反应^[1-4]

一级胺和醛 (通常为苯甲醛) 缩合得亚胺化合物 (I), (I) 和卤代烷加成生成化合物 (II), (II) 水解得到二级胺, 卤化氢及醛.



这个方法用于制备二级脂肪及脂肪芳香胺.

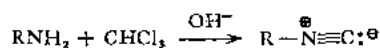
用碘甲烷虽然容易把甲基加在亚胺化合物 (II) 上, 但较大的烷基加成有某些困难. 硫酸二甲酯可用来代替碘甲烷. 卤代烷的加成是在完全没有水气条件下加热进行.

参 考 文 献

- [1] M. O. Forster, *J. Chem. Soc.*, **75**, 934(1899).
 [2] H. Decker, P. Becker, *Ann.*, **395**, 362(1913).
 [3] H. Glaser, in *Houben-Weyl-Müller*, **11**, **1**, 108(1957).
 [4] F. Möller, in *Houben-Weyl-Müller*, **11**, **1**, 956(1957).

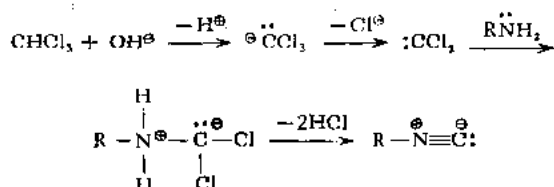
649 霍夫曼 (Hofmann) 异腈反应^[1-6]

一级胺和氯仿在碱性条件下生成异腈的反应为鉴别一级胺的方法，异腈具有强烈恶臭并有毒性。

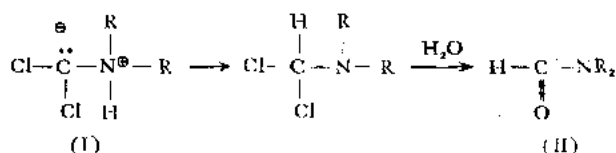


鉴定的方法是将胺类样品一滴溶于少量乙醇中，样品溶解后取出一滴放入试管中加一滴氯仿和 2 毫升 10% 氢氧化钠，将此混合物用小火微热，放出恶臭时表明样品为一级胺。

这个反应的历程可能先生成二氯卡宾中间体。



如果为二级胺时则加成产物(I)中只含有一个氢原子，不可能消除两分子 HCl，所以它的水解产物为 N,N-二取代甲酰胺(II)^[3]。

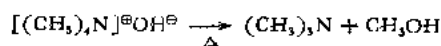


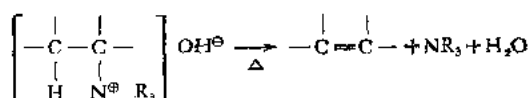
参 考 文 献

- [1] A. W. Hofmann, *Ann.*, 146, 107(1868); *Ber.*, 3, 767(1870).
- [2] H. Roth, E. V. Hulle, et al., in *Houben-Weyl-Müller*, 2, 643(1953).
- [3] M. Saunders, R. W. Murray, *Tetrahedron*, 6, 88(1959); M. B. Frankel, H. Feuer and J. Bank, *Tetrahedron Letters*, 1959(7), 5.
- [4] P. A. S. Smith, N. W. Kalenda, *J. Org. Chem.*, 23, 1599(1958).
- [5] H. Lindemann, L. Wiegreb, *Ber.*, 63, 1650(1930).
- [6] H. C. Bidale, *Ann.*, 310, 1(1900).

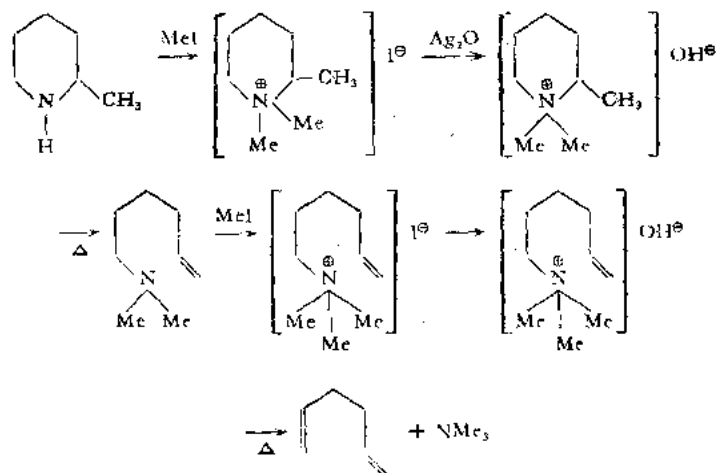
650 霍夫曼 (Hofmann) 彻底甲基化作用

一级胺、二级胺或三级胺用足够的碘甲烷处理转变为季铵碘化物，用氢氧化银处理时，得到季铵碱，季铵碱受热则分子发生破裂，当季铵碱的四个烷基都是甲基时，分解得到甲醇和三甲胺；如果季铵碱的烷基不同，总是得到含有取代烷基最少的烯和三级胺。这个反应称为霍夫曼彻底甲基化作用^[5]。

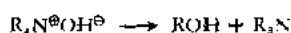




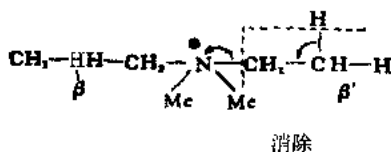
这个反应很少用于合成烯，虽然某些环状烯能很好地用这个方法合成。这个反应主要用来测定结构未知的胺类，特别是在生物碱领域。许多这类化合物的氮原子位于环内，在这种情况下得到的烯仍含有氮原子，需要再重复此步骤以除去氮原子，例如：



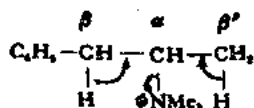
同时亦有亲核取代副反应得到醇。当四个烷基都不含有 β - 氢原子时，则只能发生取代反应。



霍夫曼彻底甲基化反应历程一般为 E2，因此遵守霍夫曼规则，即生成含有取代烷基最少的烯。这是由于正电荷的强有力的诱导效应起主导作用，此诱导效应在两个 β - 碳原子上是等同的，但连在 β - 碳原子上的烷基的排斥电子作用，部分地抵消了正电荷的吸引电子的诱导效应，即阻碍了连于 β - 碳原子上的氢原子的质子化，而在 β' - 碳原子上因无烷基存在则没有此影响，故 β' - 碳原子上的净吸引电子的诱导效应大于 β - 碳原子，即连于 β' - 碳原子上的氢原子容易质子化^[1]。

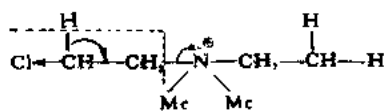


若 β - 碳原子上连有强有力的吸引电子的原子团时，则共轭效应起主导作用，遵从查依采夫规则，即得到含有取代烷基多的烯。例如：



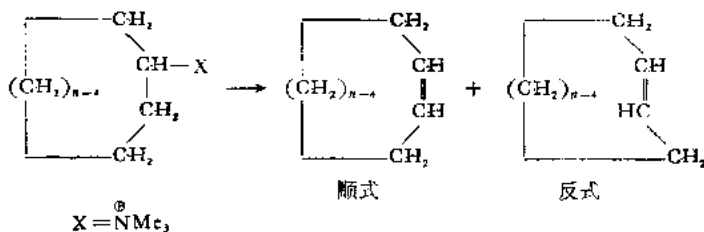
这个化合物分子中连于 β - 碳原子上的苯基使 β - 碳原子上的氢原子更容易质子化，此外形成的烯分子中苯基和双键共轭，故主要得到产物为 $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ 。如果在此

化合物的苯核的对位上带有硝基时,则消除反应容易发生在 β -位.另一例子为 β -碳原子上连有氯原子^[1]时.



消除

可用标记原子的方法鉴别这个反应历程是否为E2历程,例如用在 β -碳原子上带有重氢的季铵碱 $R_2CDCH_2NMe_3^+OH^-$ 进行反应时,氘的命运可表示反应历程,如果为E2历程,则生成的三甲胺必不含氘,氘仅在水中发现.较简单的化合物,其反应历程为E2,这可由得到的胺中不含氘来证明^[2].在消除反应中得到中等环(8到14员环)的情况下,季铵盐借E2历程得到顺式环烯,而借E1历程得到反式环烯^[3,4].



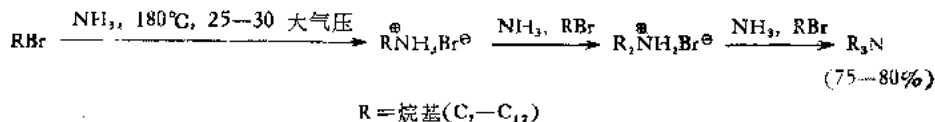
最近利用质谱发现,当离去原子或原子团具有反式共平面关系时,最有利于消除反应^[6].

参 考 文 献

- [1] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* 2d ed., 660, 1969.
- [2] A. C. Cope, A. S. Methu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** 1949(1963).
- [3] J. Sicher, J. Závada and J. Krupička, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1619.
- [4] J. Závada, S. Svoboda and J. Sicher, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1627.
- [5] A. C. Cope, *Org. Reactions*, **11**, 317—493(1960).
- [6] P. J. Smith, *Can. J. Chem.*, **52**, 365—370(1974).

651 霍夫曼 (Hofmann) 氨的烷基化作用^[1]

氨在加压下用溴代烷处理则发生烷基化作用得到三级脂肪族胺类.



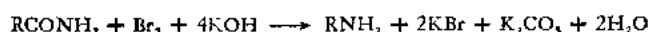
低级溴代烷得到复杂的混合物,副反应为形成一级、二级胺以及季铵盐.这个反应用于高级脂肪族胺类的半工业合成.

参 考 文 献

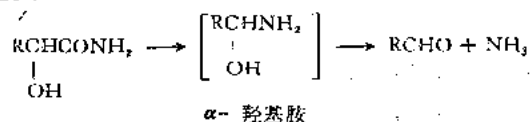
- [1] A. W. Hofmann, *Ann.*, **73**, 91(1850); **79**, 16(1861).

652 霍夫曼 (Hofmann) 酰胺重排为胺类^[1]

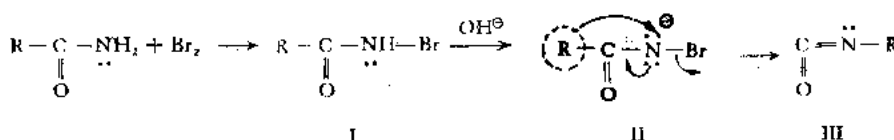
酰胺用溴(或氯)和碱处理转变为少一个碳原子的一级胺的反应称为霍夫曼酰胺重排。



反应的真实产物为异氰酸酯,但这个化合物很少能离析,因为在这个反应条件下异氰酸酯一般都发生水解。R为烷基或芳香烃基,如果烷基的碳原子超过八个时则产率低,但用溴和NaOMe代替溴和氢氧化钠可得较好产率,在此条件下得到的不是异氰酸酯而是氨基甲酸酯RNHCOOMe,这个化合物容易离析或水解为胺。当所用碱为氢氧化钠时,则有RCONH₂和RNCO加成生成RCONHC(=O)NR的副反应,但当用溴、甲醇钠甲醇溶液代替溴和氢氧化钠的水溶液时可制止此副反应。酰亚胺经霍夫曼酰胺重排为胺的反应得到氨基酸,例如邻苯二甲酰亚胺经霍夫曼重排得到邻氨基苯甲酸。α-羟基酰胺当用次氯酸钠水溶液处理时得到醛类。

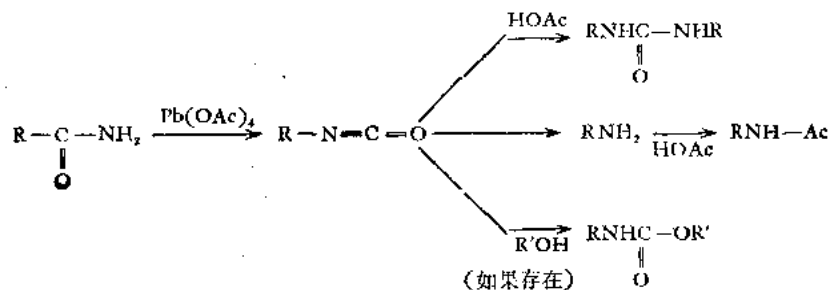


霍夫曼酰胺重排为胺类的反应历程如下:



酰胺在碱性溶液中为溴(或氯)所取代而得N-溴代酰胺(I),第二步为N-溴代酰胺在碱的作用下失去一个质子而得到(II),N-溴代酰胺为酸性的,因为在氮原子上有两个吸引电子的原子团(酰基和卤素)。负离子(II)中的R带着成键电子一起重排到氮原子上而得到异氰酸酯(III)。

酰胺用四乙酸铅处理发生类似霍夫曼重排反应^[2-4],在这些条件中最初生成的异氰酸酯和胺类与由四乙酸铅释放出的乙酸作用,分别得到脲和酰胺类。如果反应在有醇存在条件下进行,则形成氨基甲酸酯。



参 考 文 献

- [1] E. S. Wallis, J. F. Lane, *Org. Reactions*, 3, 267—306(1946).
[2] B. Acott, A. L. J. Beckwith, *Chem. Commun.*, 1965, 161.

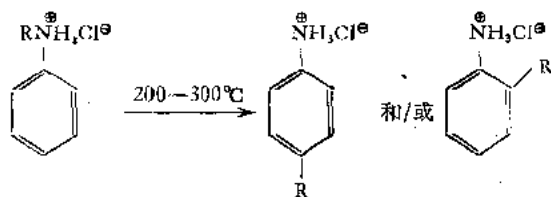
[3] H. E. Baumgarten, A. Staklis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1141 (1965).

[4] B. Acott, A. L. J. Beckwith, A. Hassanali and J. W. Redmond, *Tetrahedron Letters*, 1965, 4039.

653 霍夫曼-马齐乌斯 (Hofmann-Martius) N-烷

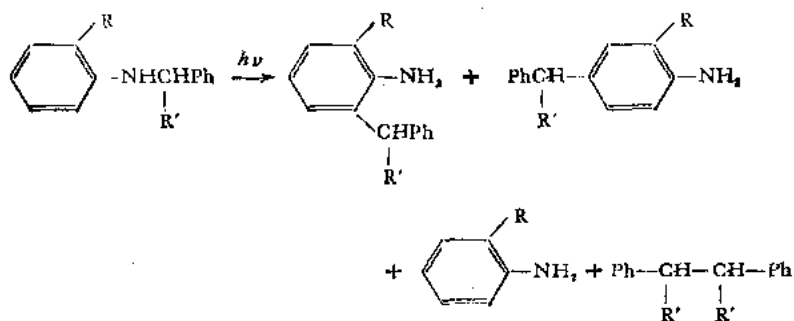
基苯胺重排为 C-烷基苯胺^[1-3]

当 N-烷基苯胺盐酸盐 (或溴酸盐) 在密闭管中加热到 200—300°C, 则重排为对烷基一级胺和/或二级胺, 同时生成少量邻烷基胺。



当苯环的对位已有取代基时, 则烷基主要移位到邻位。有时发生烷基的异构化作用以及生成游离的卤代烷等副反应。

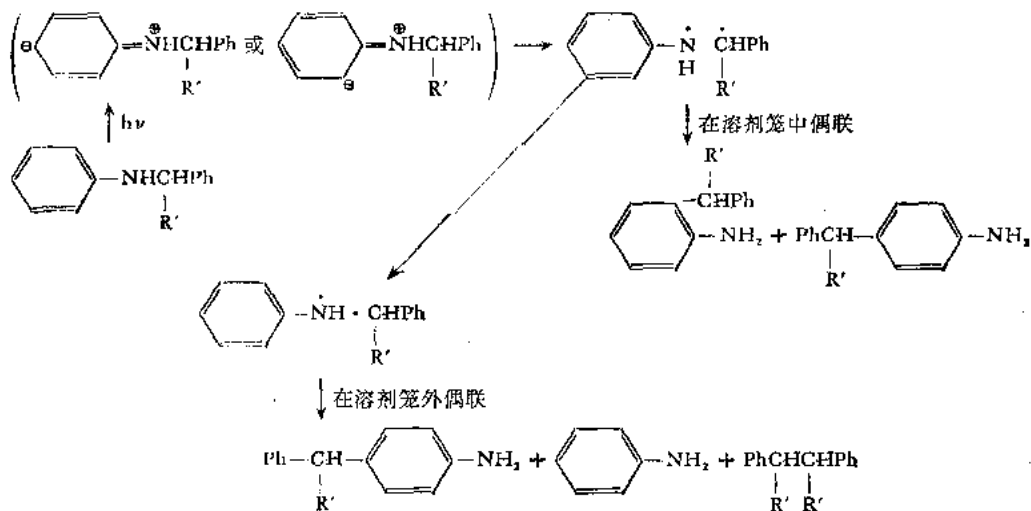
N-苯基苄胺(I)和 N-α-苯乙基苯胺(II) 在各种不同溶剂中用紫外光照射时, 得到邻和对烷基苯胺, 产率 5.5—42.5%, 同时还得到苯胺及烷基游离基的偶联产物^[4]。



(I): R=R'=H;

(II): R=H, R'=CH₃

并提出下列历程^[4]:



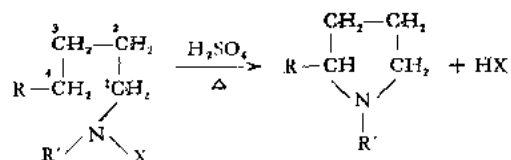
参 考 文 献

- [1] A. W. Hofmann, C. A. Martius, *Ber.*, **4**, 742(1871).
- [2] E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Quart. Rev.* (London), **6**, 45(1952).
- [3] J. Thesing, H. Mayer, *Ber.*, **87**, 1084(1954).
- [4] Y. Ogata, K. Takagi, *J. Org. Chem.*, **35**, 1642(1970).

654 霍夫曼-洛夫勒 (Hofmann-Löffler)

四氢化吡咯环化作用^[4]

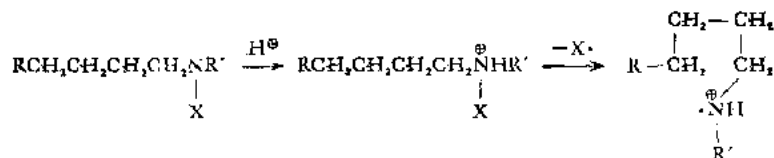
N-溴代或 N-氯代二烷基胺 [其中一个烷基在 4-位(或 5-位)有一个氢原子] 和浓硫酸共热时,消除一分子卤化氢生成 N-烷基四氢化吡咯(或六氢吡啶), 这个反应称为霍夫曼-洛夫勒四氢化吡咯环化作用^[1,2].



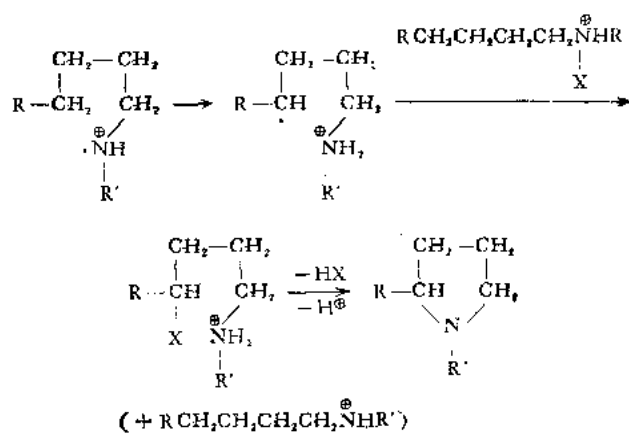
R' 通常为烷基, R'=H 时亦能发生此反应^[3].

这个反应的第一步为重排作用, 卤素由氮原子移位到烷基的第 4 位(或第 5 位). 第二步为闭环反应. 虽然这个反应通常是靠加热来引起反应, 但亦可用光照射或化学引发剂(例如过氧化物)来引起反应. 这个反应为游离基反应历程:

链的引发:



传递:



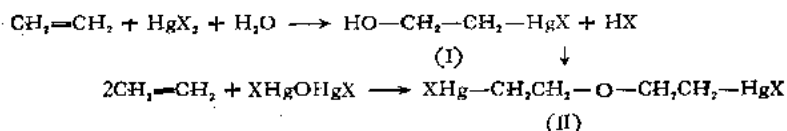
参 考 文 献

- [1] K. Löffler, C. Kreytag, *Ber.*, **42**, 3427(1909); *Ber.*, **43**, 2035(1910).
- [2] M. E. Wolff, *Chem. Rev.*, **63**, 55-64(1963).

- [3] E. Schmitz, D. Murawski, *Chem. Ber.*, **99**, 1493(1966).
 [4] P. Kovacic, et al., *Chem. Rev.*, **70**(6), 660(1970).

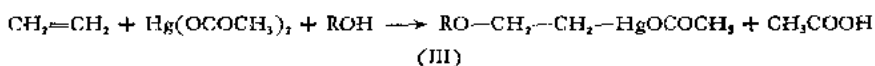
655 霍夫曼-赞德 (Hofmann-Sand) 烯烃汞化作用^[1-6]

汞盐和烯烃双键加成,称为霍夫曼-赞德烯烃汞化作用。卤化汞、乙酸汞、硝酸汞或硫酸汞都能在水溶液中反应。乙烯和汞盐(卤化汞等)反应生成羟基乙汞盐(I),它进一步反应得到 β, β' -汞化卤基乙醚 [ethyleneoxyethylbis (mercuric salt)](II)。



丙烯、异丁烯和高级烯类与汞盐加成得到相应的化合物。如果为非对称烯,例如丙烯和异丁烯与汞盐加成时,按照马可尼可夫规则进行,即汞原子加到含氢较多的碳原子上。

如果反应是在醇溶液中进行,则反应进行较快,得到烷氧基烷基化合物(III)。



烯烃的结构对反应速度有明显的影响,例如反式烯烃在通常条件下比其顺式异构体反应速度慢,反丁烯二酸和甲基反丁烯二酸在水介质中不和汞盐生成加成产物,可是顺丁烯二酸及甲基顺丁烯二酸和汞盐都能发生正常的加成反应。当双键的邻近有吸引电子的原子团存在时使加成反应困难。

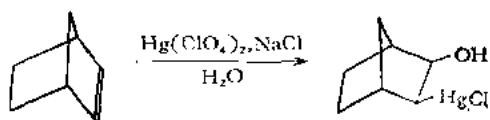
共轭二烯和 α, β -不饱和酮和汞盐仅发生1, 2-加成,还没发现1, 4-加成。

汞盐的性质对加成反应的方向及反应速度有明显的影响,例如硝酸盐和乙酸盐加成反应速度快,并且副产物少。

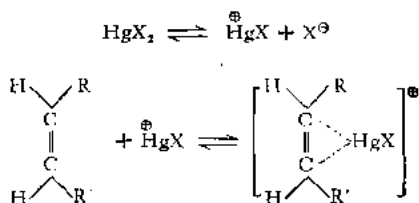
汞盐的加成反应在室温下进行最为顺利,升高温度则导致汞盐的还原并生成某些副产物。

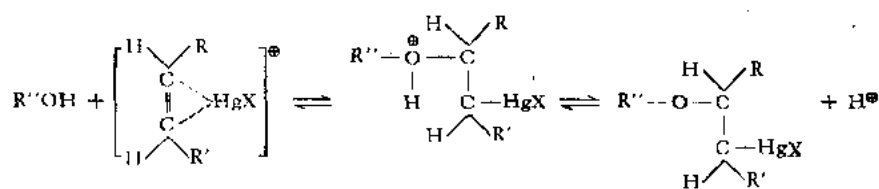
汞盐和烯烃在非水溶剂中的加成能被许多催化剂所加速,例如 HgX_2 和烯烃在甲醇中加成,能被硝酸、三氟化硼的醚化物,过氧化物等显著加速。

一般发生反式加成,然而在有张力的体系,如原冰片烯则为顺式加成。



汞盐和烯烃加成反应历程可能如下。





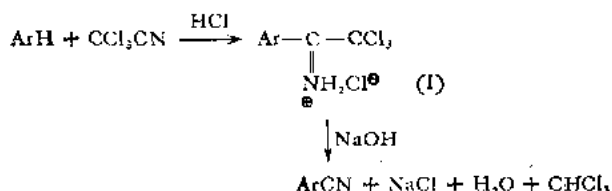
这个反应历程说明了汞盐和烯烃的加成反应为反式加成，溶剂(水、醇和 R_2NiI)参加反应，能电离的汞盐(如乙酸汞和硝酸汞等)反应进行更迅速。

参 考 文 献

- [1] K. A. Hofmann, *J. Sand, Ber.*, **33**, 1340, 1353(1900).
- [2] J. Sand, *Ber.*, **34**, 1385, 2906, 2910(1901); *Ann.*, **329**, 135(1903).
- [3] J. Chatt, *Chem. Rev.* **48**, 7(1951).
- [4] L. E. Mills, R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1842(1923).
- [5] E. B. Middleton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 2763(1923).
- [6] H. J. Lucas, F. R. Hepner and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 3102(1939).

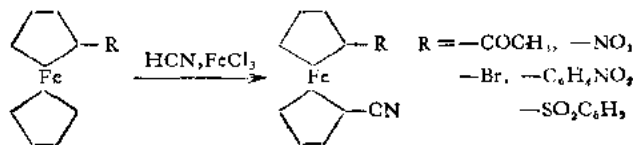
656 霍本-费希尔 (Houben-Fischer) 直接氰化作用

芳香烃、酚类和酚醚类能用三氯化腈, BrCN 或雷酸汞 $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ 等氰基化^[1-3]。这个反应称为霍本-费希尔直接氰化作用。在三氯化腈情况下真正进攻试剂可能为 $\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{NH}$ ，是由质子加在氰基的氮原子上而成。这个反应首先生成酮亚胺盐酸盐(I)，用



NaOH 处理时分裂出卤仿得到腈，产率很好。

二茂铁能用 HCN 和 FeCl_3 氰基化，但这个反应为芳香族的亲核取代反应，因为 FeCl_3 将二茂铁氧化为正离子，它再被 CN^{\ominus} 进攻^[4]。

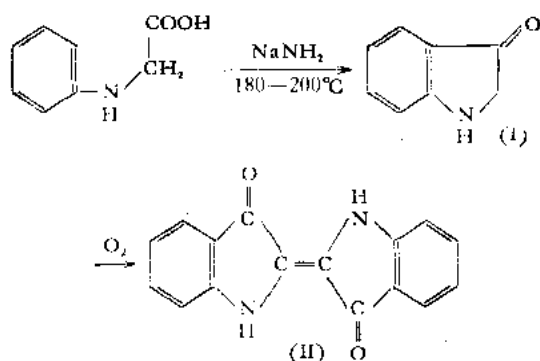


参 考 文 献

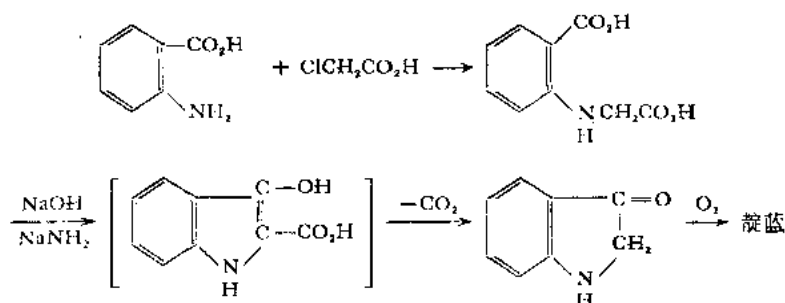
- [1] J. Houben, W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* [2], **123**, 313(1929); *Ber.*, **63**, 2464(1930); **64**, 2645(1931); **66**, 341(1933).
- [2] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, **42**, 221(1948).
- [3] G. Hesse, in *Houben-Weyl-Müller*, **4**, 11, 103(1955).
- [4] А. И. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Л. П. Юрьева и К. И. Грандберг, *Изв. АН СССР отд. хим. Н.*, **1962**, 1772-1777.
- [5] P. E. Spierri, Du Bois, A. S., *Org. Reactions*, **5**, 390(1949).

657 霍伊曼 (Heumann) 靛蓝合成^[1,2]

苯基氨基乙酸和氢氧化钠或氨基钠共热得到吲哚酚-(3) (I)，它在碱性溶液中用空气的氧将其氧化为靛蓝 (II)。用氢氧化钠时需要在 300℃ 的高温才能环化，由于高温引起产品的部分分解而使产率降低。当用氨基钠作缩合剂时，在 180—200℃ 即可环化。



由邻氨基苯甲酸和氯乙酸作用得到苯基氨基乙酸邻羧酸，它和氢氧化钠或氨基钠共热得到 3-羟基-2-吲哚羧酸(indoxylic acid)，再经脱羧转变为吲哚酚-(3)，暴露于空气则氧化为靛蓝。邻氨基苯甲酸可由萘氧化为邻苯二甲酸酐，和氨作用转变为邻苯二甲酰亚胺，再和氢氧化钠水溶液及次氯酸钠作用得到邻氨基苯甲酸。

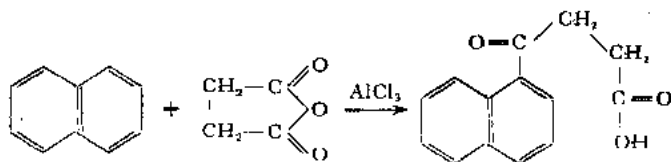


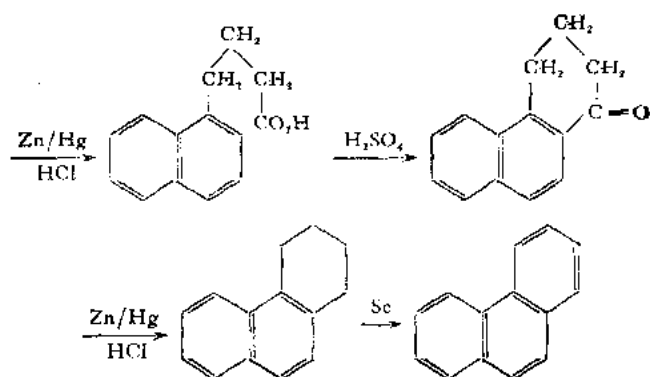
参 考 文 献

- [1] K. Heumann, *Ber.*, **23**, 3043, 3431(1890).
 [2] E. H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds*, IV^B, 1085—1087(1959).

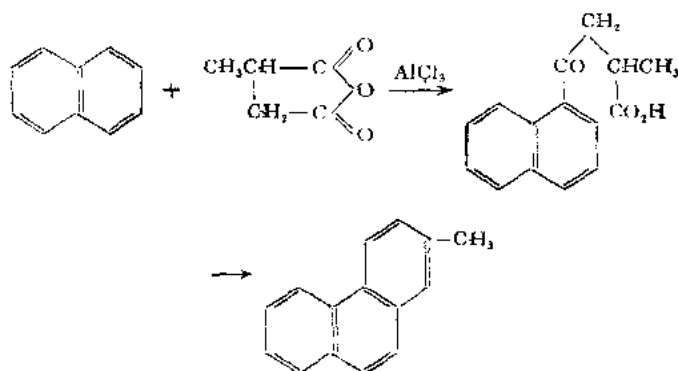
658 霍沃斯 (Haworth) 菲合成

当萘和丁二酸酐发生弗里德尔-克拉夫斯反应时，得到菲和菲的衍生物。称为霍沃斯菲合成^[1,2]，和霍沃斯萘合成是相似的。

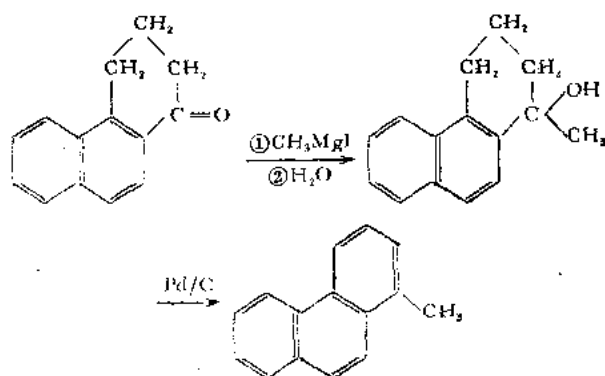




芳香族化合物首先用脂肪族二元羧酸酐(丁二酸酐)在无水三氯化铝存在条件下发生酰基化作用得到 β -芳酰基丙酸, 羰基用克莱门森法还原为亚甲基得到 γ -芳基丁酸, 它再用 85% 硫酸环化得到环酮, 羰基用克莱门森法还原为亚甲基得四氢化菲, 用硒脱氢得菲, 用取代的丁二酸酐可得到取代菲, 例如甲基丁二酸酐和萘反应得到 2-甲基菲,



1-甲基菲可利用甲基镁化碘和酮作用得到,



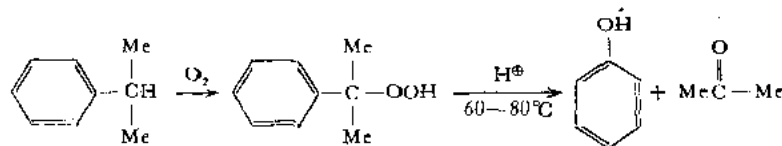
参 考 文 献

- [1] R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.*, 1932, 1125, 2717, 1932, 1784, 2248, 2720; 1934, 454.
 [2] E. Berliner, *Org. Reactions.*, 5, 229(1949).

659 霍克-兰 (Hock-Lang) 酚合成^[1-4]

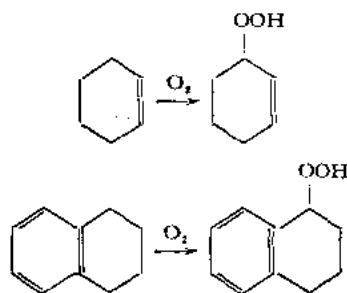
苯和丙烯在三氯化铝存在条件下反应得到异丙基苯(弗里德尔-克拉夫斯反应), 它在

液态用空气中的氧氧化得到过氧化物,再用酸分解为苯酚和丙酮. 这个反应称为霍克-兰酚合成.



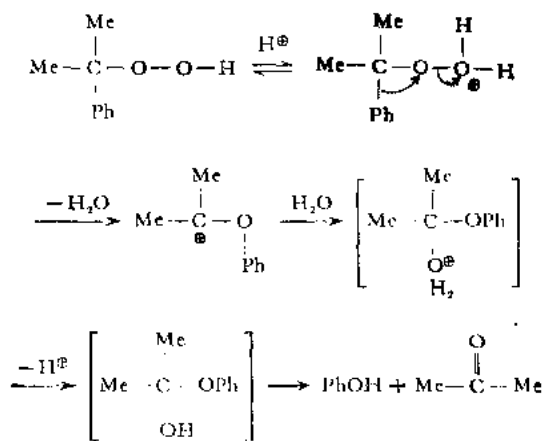
这个反应温度为 110—120°C, 压力 4—5 公斤/厘米², 氧化液的 pH 值 3—4. C—H 键被空气中的氧氧化为 C—O—O—H 的反应称为自氧化作用.

除了位于三级碳原子的氢能发生自氧化作用外, 烯丙基和苯甲基上的 C—H 键亦能发生自氧化作用. 例如:



自氧化作用为游离基历程.

异丙基苯过氧化物用酸分解为苯酚和丙酮的反应历程可能如下所示:



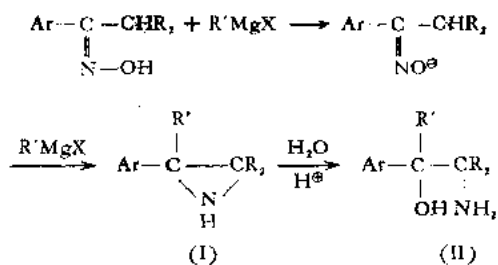
参 考 文 献

- [1] H. Hoek, S. Lang, *Ber.*, 77, 257(1944).
- [2] H. Hoek, H. Kropf, *Angew. Chem.*, 69, 313—321(1957).
- [3] G. H. Twigg, *Chem. Ind. (London)*, 1962, 4—11.
- [4] G. Schiller, in *Houben-Weyl-Müller*, 4, II, 352(1955).

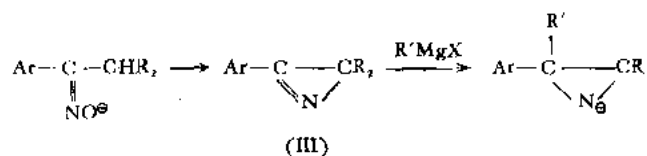
660 霍赫-坎贝尔 (Hoch-Campbell) 氮环 丙烷环化作用^[1,2]

芳基烷基酮肟(含有 α -氢原子)和两分子格氏试剂作用,得到氮环丙烷的衍生物(I),

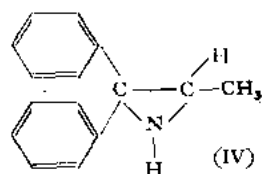
它用稀酸水解得 α -氨基醇类(II)^[1,2].



这个反应历程可能首先形成 1-氮环丙烯中间体(III)^[3].



例如苯基乙基甲酮肟和苯基镁化溴作用得到 2-甲基-3,3-二苯基氮环丙烷. 用稀酸水解得到 α -氨基醇.



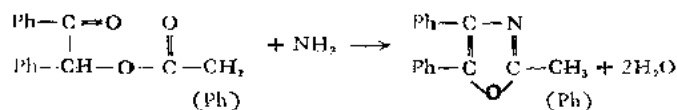
这个反应亦可应用于脂肪族格氏试剂, 反应可在较低温度(95—100°C)下进行. 例如苯乙酮和乙基镁化溴作用得到相应的氮环丙烷的衍生物, 产率 20—60%.

参 考 文 献

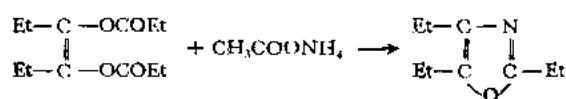
- [1] J. Hoch. *Compt. rend.*, **198**, 1865(1934).
 [2] K. N. Campbell, et al., *J. Org. Chem.*, **4**, 198(1939); **8**, 99, 103(1943); **9**, 184(1944).
 [3] S. Eguchi, Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **36**, 1434(1963).

661 戴维森 (Davidson) 酮醇(偶姻)合成 1,3-氧氮杂茂^[1-6]

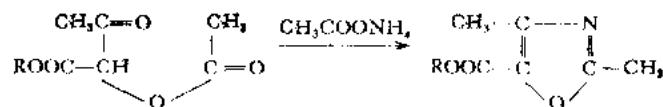
苯酮醇乙酸酯 (benzoin acetat) 或苯酮醇苯甲酸酯用乙酸铵的冰醋酸溶液处理得到 2-甲基-4,5-二苯基-1,3-氧氮杂茂或 2,4,5-三苯基-1,3-氧氮杂茂[噁唑(oxazole)].



2,4,5-三烷基-1,3-氧氮杂茂可用类似的方法合成,例如由脂肪族酮醇的 O-酰基衍生物或由脂肪族烯二醇的二酯类和乙酸铵作用.



这个反应的应用范围扩展到 α -乙酰氧基乙酰乙酸酯和 α -氯代乙酰乙酸酯,它们和乙酸铵作用得到 2,4-二甲基-1,3-氧氮杂茂-5-羧酸酯.



参 考 文 献

- [1] D. Davidson, M. Weiss and M. Jelling, *J. Org. Chem.*, **2**, 319, 328(1937).
- [2] R. H. Wiley, *Chem. Rev.*, **37**, 408, 415(1945).
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **5**, 312(1957).
- [4] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 93.
- [5] G. Theilig, *Ber.*, **86**, 96(1953).
- [6] H. Bredereck, R. Gompper, *Ber.*, **87**, 700(1954).

西文(英、德、法等)人名索引*

A

Ackermann 448
 Adams 194
 Adkins-Peterson 323
 Ahmad-Strong 321
 Akabori 312, 313
 Alder 121, 605
 Alder-Rickert 605
 Algar-Flynn-Oyamada 316
 Allen 106
 Ando 159
 Anschütz 160, 161
 Appel-Robinson 317
 Arens 13, 318
 Arens-Van Dorp 318
 Arndt-Eistert 322
 Asinger 319
 Atherton-Todd 107
 Aue 236

B

Bachmann 44
 Baddeley 65
 Baeyer 36, 37
 Baeyer-Drewsen 39, 40
 Baeyer-Villiger 38
 Bailey 35
 Baker-Ollis 33
 Baker-Venkataraman 32
 Ball-Goodwin-Morton 631
 Ballio 298
 Balsohn 63
 Bamberger 461, 462, 463
 Bamberger-Hey 464
 Bamford-Stevens 465
 Barbier-Wieland 58
 Bardhan-Sengupta 64
 Bargellini 60
 Barr 62
 Barton 61
 Baudisch 632
 Bauer 426
 Baumann-Fromm 635
 Baumgarten 633
 Béchamp 30, 31
 Beckmann 67

Bedoukian 34
 Beecham 68
 Behal-Sommelet 296
 Behrend-Roosen 59
 Bender 428
 Benary 327
 Bergmann 299, 300
 Bergmann-Zervas 301
 Bernthsen 423, 599
 Berti 303
 Betti 41
 Biginelli 295
 Birch 206, 297
 Birckenbach-Goubeau-Waters 65
 Bischler 230
 Bischler-Napieralski 231
 Elaise 94, 95, 96
 Blaise-Guerin 97
 Blanc 80, 81, 568
 Blomquist 90
 Bobbitt 558
 Bodtroux 572
 Böeseken-Ballio 298
 Böessneck 302
 Bogert-Cook 562
 Bogert-Herrera 563
 Bohn-Schmidt 564
 Boord 82
 Borodin 379
 Bötters 239
 Borsche-Drechsel 559
 Bott 565
 Bossel 48
 Bougault 561
 Boulton-Katritzky 571
 Bouveault 566, 567
 Bouveault-Blanc 568
 Bouveault-Locquin 569, 570
 Bowman 634
 Boyland-Sims 560
 Bradsher 99, 100
 Von Braun 69, 70
 Braun 363
 Breckpot 83
 Brown 91, 92
 Brown-Walker 93
 Bruckner 98

Brunner 84, 105
 Bucherer 85, 86
 Bucherer-Bergs 87
 Büchi 368
 Buchner 88
 Buchner-Curtius-Schlotterbeck 89
 Buttenberg 150

C

Cadiot-Chodkiewicz 114
 Campbell 660
 Camps 275
 Cannizzaro 110
 Carboni-Lindsey 115
 Carroll 113
 Cava 108
 Chapman 67, 398
 Chattaway 396, 397
 Chodkiewicz 114
 Chretien-Longi 259
 Ciamician-Dennstedt 521
 Claisen 266, 267, 268, 269
 Claisen-Schmidt 270
 Claisen-Shadwell 271
 Clarke 476
 Clauson-Kaas 258
 Clay-Kinnear-Perren 263
 Clemmensen 264
 Clemo 265
 Colman 125
 Combes 274
 Conrad-Limpach 513
 Cook 562
 Cope 437, 438
 Corey 432, 433
 Corey-Winter 434
 Cornforth 514, 515
 Craft 152, 153, 154
 Craig 273
 Criegee 260, 261
 Cunradi 174
 Curtius 89, 404, 405

D

Dakin 183, 184
 Dakin-West 184
 Darzens 180, 181, 182
 Davidson 661

* 索引中右边数码是反应编号数,不是页码。请读者查阅时注意。

Debus 646
 Decker-Forster 648
 Delépine 533, 534
 Deniges 647
 Dennstedt 521
 Dieckmann 336
 Dieckmann-Meiser 337
 Diels 119
 Diels-Alder 121
 Diels-Reese 120
 Dimroth 338
 Doak 155
 Doebner 218, 219
 Doebner-Miller 220
 Doering 221
 Dornow-Theidel 222
 Drewsen 39, 40
 Duff 179

E

Eaborn 214
 Edman 479
 Ehrlich-Sachs 471
 Eijkman 474
 Einhorn 102, 103, 104
 Einhorn-Brunner 105
 Eistert 322
 Elbs 469, 470
 Elion 516
 Emde 475
 Emmert 478
 Engel 639
 Erdmann 248
 Erlenmeyer-Früstich 472
 Erlenmeyer-Plöchl 473
 Eschweiler-Clarke 476
 Étard 477

F

Feist 326
 Feist-Benary 327
 Fenton 277, 603
 Ferrario-Ackermann 448
 Fetvadjian 53
 Finkelstein 276
 Fischer 7, 441, 442, 443, 444, 445,
 446, 447, 497, 530, 620, 656
 Fischer-Hepp 447
 Fischer-Speier 445
 Fischer-Tropsch 444
 Fischer-Zerweck 446
 Fittig 209, 518, 519
 Flynn 316
 Forster 613, 648
 Foulds-Robinson 612
 Franchimont 147
 Frankland 148

Fredenhagen 156
 Freedman-Doak 155
 Friedel-Crafts 152, 153, 154
 Friedländer 151
 Fries 157, 158, 207
 Fries-Lohmann 158
 Fritsch-Buttenberg-Wiechell 150
 Fritsch-Kling 149
 Fromm 635
 Fuchs 540
 Fujimoto-Belleau 539
 Fukumoto 111

G

Gabriel 123, 124, 125, 357
 Gabriel-Colman 125
 Galat-Elion 516
 Gallagher-Hollander 126
 Gams 136
 Gastaldi 131
 Gattermann 127, 128
 Gattermann-Koch 129
 Gattermann-Skita 130
 Gilman-Nelson 196
 Glaser 486
 Goldberg 217
 Gomberg 42, 43, 44
 Gomberg-Brachmann 44
 Goodwin 631
 Gould-Jacobs 77
 Graebe-Ullmann 489
 Grakauskas 484
 Gränacher 485
 Grewe 488
 Gries 482
 Grignard 112, 483
 Grovenstein-Zimmerman 487
 Grosheintz 620
 Grundmann 480
 Gryszkiewicz-Trochimowski-
 McCombie 481
 Guareschi-Thorpe 122
 Guerbet 377
 Guerin 97
 Gutknecht 78

II

Haff 440
 Haller-Bauer 426
 Hammick 424
 Hantzsch 71, 72, 73
 Harries 425
 Hass 427, 428
 Hass-Bender 428
 Hauser 494
 Haworth 658
 Hayashi 452

Heathcock 309
 Hell-Volhard-Zelinsky 601
 Hellerman-Newman 643
 Henbest 250
 Henkel 251
 Henry 252, 253
 Hepp 447
 Herbst-Engel 639
 Herrera 563
 Hersbberg 640
 Herz 642
 Hesse 373
 Heumann 657
 Hey 464
 Hibbert 307, 308
 Hilbert-Rist 308
 Hinsberg 370, 371, 372
 Hoch-Campbell 660
 Hock-Lang 659
 Hoesch 641
 Hofmann 649, 650, 651, 652,
 653, 654, 655
 Hofmann-Löffler 654
 Hofmann-Martius 653
 Hofmann-Sand 655
 Hollander 126
 Hooker 422
 Horner 403, 419
 Houben-Fischer 656
 Howk-Sauer 636
 Hubert 137
 Hull 623
 Hünig 162
 Hunsdiecker 378, 379.
 Hunsdiecker-Borodin 379
 Hurd-Mori 644

I

Inhoffen 350
 Isbell-Schaffer 215
 Ivanoff 213

J

Jacobs 77
 Jacobsen 600
 Jacobson 597, 598, 599
 Jacobson-Berthsen 599
 Japp 466, 467, 468
 Japp-Klingemann 467
 Japp-Murray 468
 Jauregg 27
 Johnson 212, 524
 Jones 554, 555
 Jones-Weedon 555
 Joung-Eyre 232
 Jourdan-Ullmann-Goldberg 217
 Julia-Johnson 216

K

Kaas 258
 Kaluza 109
 Kametani-Fukumoto 111
 Kamlet 503
 Karabinos 240
 Kartitzky 571
 Kharasch-Grignard 112
 Kiliani-Fischer 530
 Kindler 374
 Kinnear 263
 Kling 149
 Knoevenagel 400, 401, 402
 Knoop-Oesterlin 457
 Knorr 353, 399, 453, 454, 455
 Knowles-Horner 403
 Koch 129, 440
 Koch-Haff 440
 Kochi 435
 Koenigs-Knorr 399
 Kolbe 429, 430, 431
 Kolbe-Schmidt 431
 Kornblum 436
 Kostanecki-Robinson 439
 Krafft 262
 Kröhnke 272
 Kuhn-Roth 256
 Kuhn-Winterstein 257
 Kumpf 386
 Kurzer 255
 Kwart 325

L

Ladenburg 74, 75, 76, 517
 Lang 659
 Lehmstedt-Tănăsescu 279
 Lamieux 523
 Lemieux-Johnson 524
 Leonard-Johnson 212
 Letts 499
 Leuchs 380
 Leuckart 406, 407
 Levy 280
 Lieben 304
 Limpach 513
 Lindsey 115
 Lipp 305
 Locquin 569, 570
 Löffler 654
 Lombardino 606
 Lossen 381
 Löwenfeld 14
 Lükes 116
 Lüttringhaus 281

M

MacDonald-Fischer 7
 Madejung 10
 Mailhe 22
 Malaprade 3
 Malmgren 9
 Mann-Pope 531
 Mannich 360, 532
 Marckwald 6, 234
 Martinet 8
 Martius 653
 Mattox-Kendall 5
 Maurer-Drefahl 49
 Mayo 529
 McCombie 481
 McFadyen-Stevens 201
 Mckillop 460
 McLafferty 202
 McMurry-Fleming 203
 Meerwein 526
 Meerwein-Ponndorf-Verley 527
 Meisenheimer 192, 193
 Meiser 337
 Menke 2
 Mentzer 1
 Merrifield 528
 Meyer 187, 189, 190, 191
 Meyer-Mohr 190
 Meyer-Schuster 191
 Michael 185
 Miescher 177
 Mignonac 173, 501
 Milas 186
 Miller 176
 Miller-Plöchl 176
 Mohr 190
 Moreland 500
 Morton 631
 Moser 21
 Moureu-Mignonac 501
 Müller 174, 175, 385, 496
 Müller-Gunradi 174
 Müller-Rochow 175
 Mumm-Hesse 373
 Murray 468

N

Napieralski 231
 Neber 47
 Neben-Bossel 48
 Nef 45, 46
 Nelson 196
 Nenitzescu 490, 491, 492
 Newman 325, 643
 Newman-Kwart 325
 Nientowski 132, 133
 Nierenstein 135
 Nicuwlund 134, 627

Normont 456
 Norrish 351

O

Oddo 608
 Oestetlin 457
 Ohle 610
 Ollis 33
 Oppenauer 611
 Ortoleva-King 607
 Orton 609
 Overberger-Lombardino 606
 Ovamada 316

P

Paal-Knorr 353
 Passerini 352
 Paterno-Büchi 368
 Payne-Smith 367
 Pechmann 365, 366
 Pellizzari 364
 Pelouze 369
 Perkin 392, 393, 394
 Peterson 323
 Petrenko-Kritschenko 145
 Pfau-Plattner 549
 Pfitzinger 550
 Pfitzner-Moffatt 520
 Phillips-Ladenburg 517
 Phöchl 176
 Pictet-Gams 136
 Pictet-Hubert 137
 Pictet-Spengler 138
 Piloty 142, 143
 Piloty-Robinson 144
 Pinner 139, 140, 141
 Piria 146
 Plancher 543
 Plattner 549
 Plöchl 473
 Polonovski 333
 Pomeranz-Fritsch 334
 Ponzio 335
 Ponndorf 527
 Prelog-Stoll 552
 Prévost 544
 Prey 553
 Prins 546
 Pschorr 289
 Pschorr-Hoppe 290
 Pummerer 547, 548
 Purdie-Irvine 551

R

Rabe 346
 Radziewanowski 225
 Radziszewski 226

Ramberg-Bäcklund 347
 Ramirez 224
 Rap 348
 Rapson 227
 Raschig 228, 229
 Reddelien 624
 Reed 288
 Reese 120
 Reichert-Nieuwland 627
 Reimer-Tiemann 630
 Reinders-Ringer 626
 Reissert 619
 Reissert-Groscheintz-Fischer 620
 Remfry-Hull 623
 Reppe 614, 615, 616, 617, 618
 Reverdin 622
 Rickert 605
 Richter 282, 283
 Rieche 287
 Richm 284
 Riemschneider 285
 Riley 628
 Rist 308
 Ritter 286
 Robev 355
 Robinson 144, 317, 357, 358,
 359, 360, 439, 612
 Robinson-Gabriel 357
 Robinson-Mannich 360
 Robinsor-Robinson 358
 Robinson-Schöpf 359
 Rochow 175
 Roelen 525
 Roosen 59
 Rosenmund 361, 362
 Rosenmund-Braun 363
 Roth 256
 Rowe 354
 Ruff 602
 Ruff-Fenton 603
 Rupe 344, 345
 Ruzicka 604
 Rydon 629

S

Sabatier-Mailhe 22
 Sabatier-Sendrens 23
 Sachs 471
 Sandmeyer 507, 508, 509
 Sanger 506
 Sarett 522
 Sauer 636
 Schaffer 215
 Scheller 514
 Scherlin-Bras 542
 Schiemann 458
 Schiff 306

Schlack-Kumpf 386
 Schlitter-Müller 385
 Schlotterbeck 89
 Schmidlin-Bergmann-Wilsmore
 384
 Schmidt 270, 382, 564
 Schmidt-Rutz 383
 Scholl 292
 Scholler 375
 Schönberg 310, 311
 Schöpf 359
 Schorigin-Wanklyn 376
 Schotten-Baumann 291
 Schroeter 387
 Sengupta 64
 Serini 621
 Severin-Adam 331
 Shadwell 271
 Simmons-Smith 199
 Simonini 197
 Simonis 198
 Simons 200
 Sims 560
 Sisti 595
 Skita 130
 Skraup 589
 Smidt 583
 Smiles 585
 Smith 199, 367
 Sommelet 296, 493, 494
 Sommelet-Hauser 494
 Sonn-Müller 496
 Sørensen 495
 Sowden-Fisoher 497
 Spengler 138, 596
 Spengler-Pfannenstiel 596
 Speier 445
 Staedel-Rügheimer 389
 Staudinger 390
 Stephen 118
 Stevens 117, 201, 465
 Stieglitz 391
 Stiles-Sisti 595
 Stobbe 587
 Stoermer 421
 Stolle 586
 Stork 590
 Straus 388
 Streckler 592, 593, 594
 Strong 321
 Strukov 591
 Stückfüll-Dittmer 645
 Suhlt 343
 Swarts 588

T

Tafel 574

Tănăsescu 279
 Täuber 510
 Taylor-Mckillop 460
 Ter-Meer 505
 Theidel 222
 Thiele-Winter 580
 Thorpe 122, 498
 Tiedtke 579
 Tiemann 581, 582, 630
 Tiffeneau 575, 576, 577
 Tishler 578
 Todd 107
 Tollens 511
 Traube 502
 Tropsch 444
 Twitchell 504
 Tyrer 459

U

Ugi 54
 Ullmann 50, 51, 52, 217, 489
 Ullmann-Fetvadjan 53
 Ultee 57
 Urech 55, 56

V

Van Slyke 349
 Varrentrapp 29
 Venkataraman 32
 Verley 527
 Vesterberg 19
 Villiger 38
 Vilsmeier 537
 Voigt 242
 Volhard-Erdmann 248

W

Wagner-Jauregg 27
 Walden 241
 Wallach 243, 244, 245, 246
 Wanklyn 376
 Wasserman 28
 Waters 66
 Weerman 11, 12
 Weidenhagen 18
 Welde 16
 Wenker 538
 Werkmann 210
 Werner 247
 Wessely 20
 Wessely-Moser 21
 West 184
 Weygand-Löwenfeld 14
 Wharton 249
 White 293, 294
 Whiting 556
 Whitmore 557
 Wibaut-Arens 13

Wichterle' 411
Wideqvist 15
Widman-Stoermer 421
Wiechell 150
Wieland 58, 408, 409
Willgerodt 410
Williamson 420
Wilmote 384
Winter 434, 580
Wislicenus 413
Witt 412, 418
Wittig 414, 415, 416, 417
Wittig-Horner 419

Wittig-Witt 418
Wohl 233
Wohl-Aue 236
Wohl-Marckwald 234
Wohl-Ziegler 235
Wöhler 17
Wolff 237, 238
Wolffenstein-Böters 239
Wolfrom-Karabinos 240
Wood-Werkmann 210
Woodward 211
Wrede 535
Wurtz 208, 209

Wurtz-Fittig 209
Wuyts 536

Z

Zeisel 638
Zelinsky 601
Zemplén 637
Zervas 301
Ziegler 168, 169, 170, 171, 172,
235
Zimmerman 487
Zincke 339, 340, 341, 342, 343
Zincke-Suhl 343

俄文人名索引

- | | | |
|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| Абрамов 320 | Кондаков 512 | Смирнов-Замков 584 |
| Арбузов 314, 315 | Кучеров 254 | Сталников 332 |
| Бабаян 330 | Лебдев 278 | Тищенко 164 |
| Вагнер 25, 26 | Львов-Пешуков 178 | Торгов 204 |
| Густавсов 78 | Марковников 4 | Фаворский 328, 329, 330 |
| Демьянов 573 | Назаров 223 | Фософилактов 449 |
| Зайцев 395 | Наметкин 324 | Чичибабин 165, 166, 167 |
| Замков 584 | Несмелнов 451 | Чугасв 625 |
| Зелинский-Сталников 332 | Прилежасв 545 | Шешуков 178 |
| Зинин 163 | Робев 355 | Эльтеков 101 |
| Иоцич 450 | Реформатский 205 | Юрьев 24 |
| Кижнер 195, 238 | Родинов 356 | |

物 名 索 引

一画

一级卤代烷 315
一级胺 349, 648
一级醇 49
乙二醇 257, 260, 621
乙内酰胺 55, 87
乙炔二羧酸酯 605
乙炔二聚作用 388
乙炔化作用 45
乙炔基甲醇重排作用 191
乙氧基乙炔氯化溴 318
乙烯化作用 614
乙酰乙酸乙酯 574
乙酰基化作用 396
乙酰氧基化作用 580
乙酰氧基酐 20
乙炔 565

二画

二元羧酸 93
二甲苯 159
二甲基乙炔二聚作用 584
二芳基卤代乙烯 150
二芳基醚 50, 281
二苄基亚硝基胺转变为联苄 606
二卤代烷 79
二级胺 69
二苯肼加成 120
二氢吡啶合成 190
二氢化茚扩环为茚并芳庚 549
二氨基联苯 158
二氧化硒氧化作用 628
二胺环化作用 74
二硫[3,3]间环共轭多烯 414
二硫化物裂解 339
二烯酮 343
二氮杂苯 78, 131, 295, 389
二氮杂茂 646
二氮杂菲 53
二氮杂萘 282, 325, 421
二氮杂萘酮 132, 354
二氮虑 236
二腈环化作用 186
二酮 90, 404, 529
 α -二醇 186
二醇高碘酸裂解 3
二聚作用 147, 388, 584
丁二酸酯缩合作用 587
丁二烯合成 278, 615

丁炔-3-醇重排 344
儿茶酸 317

三画

三级胺 70
三级胺氮氧化物重排 192
三芳基游离基 42, 314
三环[4, 4, 0, 0]癸烷 309
三亚苯合成 227
三苯甲基化作用 409
三苯甲基过氧化物 408
三苯甲基羟基胺 391
三苯氯甲烷 315
三苯溴甲烷 315
三唑 105, 364
三烷基亚磷酸酯 315
三烷基碘代硅烷 214
三烷基乙酸合成 169
三烷基铝氧化作用 170
三氮杂茂 105, 364
三氮杂苯合成 139
三唑 139, 461
己糖裂解 610

四画

内酰胺 83
木材糖化作用 375
手性 241
反频哪酮重排 26, 324
水化作用 4, 254
水杨酸合成 431
双环不饱和酮合成 360
双烯合成 121
不对称合成 6, 403
不对称偶氮化合物的合成 645
不对称磷酸二酯合成 224
 α, β -不饱和醇 631
不饱和醛 174, 350, 631
 α, β -不饱和醛 318, 620, 630, 631
 α, β -不饱和酮 5, 38, 539, 631
不饱和酸 321

五画

四氢化吡咯 654
四氢化萘 180
四氢咪喃 258
四氢异噻唑 138
四羟基联苯 548
甲基化作用 551
甲基酮 149, 583

甲酰化作用 127, 129, 165, 287, 446, 537, 566
甲醛 323
甲醛-烯加成 546
甲酯基化作用 433
甲醇 323
甲醇钠 637
加成作用 63, 88, 185, 286, 370, 434, 474, 503, 546, 627
丙二烯 221
丙二酸乙酯 160
丙烯溴化作用 235
丙酮酸 210
电化学氟化作用 200
电解还原 574
对甲苯磺酰胺分解反应 465
丝氨酸 472

六画

异亚硝基乙酰胺 507
异构化作用 65, 329
异香豆素 337
异黄酮 33
异噻唑 98, 125, 136, 138, 231, 334, 385, 558
异腈 54, 649
异氰酸酯 381
共轭炔烯醛(酮) 555
安息香 242, 552
亚甲基 264
亚甲基化作用 89, 259
亚甲基加成 113, 185
亚胺盐 54
亚氨基氨解作用 140
亚硝化作用 259, 632
亚硝基胺 447
亚硫酸盐烷基化作用 592
亚锡酸烷基化作用 187
亚砷 212, 547
亚磷酸二烷基酯 107, 320
亚磷酸三烷基酯 106
多炔 114, 300, 486
多肽 300, 479, 506, 528
肉桂酸酯 268
仲康酸 518
光化学氧化 28, 529
光化学氯磺化作用 288
光化学加成 310, 529
有机汞化合物 643
有机钠加成作用 376

有机镁化合物 483
过氧化氢酯 261
过渡金属络合催化不对称合成 403
夹氧硫杂蒽 448
吗啡 488
色酮 198, 439
负离子移变 164, 557
杂环化合物相互转变 24
吡啶 423
吡啶酮 217, 279, 579

七画

彻底甲基化作用 650
近位二醇 631
还原作用 22, 31, 92, 116, 118, 163, 201, 206, 238, 249, 250, 264, 297, 312, 362, 527, 556, 568, 574
还原氨基化作用 173
还原磺化作用 146
芳烃 159
芳烃和炔烃的加成 627
芳香腈制备芳香氧化砷 542
芳香氧化砷 542
芳香腺 355, 467
芳香腺重排为腺 355
芳香核氟化作用 458
芳香腈 363
芳香醛 298, 313
芳香镁化卤重排 576
芳构化作用 19, 605
芳基-(2,3-环氧丙基)胺合成 591
芳基化反应 152, 225, 292, 526
芳基加成 474
芳基甲烷 477
 β -芳基丝氨酸 472
芳基移位 585
芳基氧杂蒽 314
芳基萘合成 27
芳基硫代异氰酸酯 247
芳基烷氧基醚裂解 553
芳酰基苯胺 373
吡啶 6, 7, 9, 10, 11, 230, 290, 305, 441, 468, 490, 491, 612, 619
吡啶 597
吡咯 71, 144, 176, 258, 326, 353, 446, 453, 521, 654
吡啶 365, 454
吡啶 10, 13, 36, 72, 75, 122, 130, 166, 340, 342, 478, 624, 625
吡喃酮 36
吡嗪 78, 131, 389, 554
尿素 17, 295
尿酸 59, 502
脲 47, 67, 387
脲重排为氨基甲基酮 47

脲硝化作用 335
邻-乙酰氧基苯甲酰氯 160
邻二叔醇 44
邻二氮杂茂 365, 608
邻二氮苯 115
邻二氮杂环戊烯 195
邻苯二甲基溴 161
邻苯二甲酰亚胺 123
邻苯二甲酰苯甲酸 452
邻苯二甲酸 251, 452
邻苯醌光化学加成 310
邻芳基酚 281
希夫碱 471
汞化作用 655
花青素 317
咪唑 571
咪唑 258, 327, 348
歧化反应 110
卤化作用 66, 435, 601, 602
卤代烷 101, 181, 252, 315, 629
卤甲基酮合成 135
卤代亚硝基烷合成 142
卤代硝基化合物 106
卤代酮 328
卤代醛酮 34
卤代酚 341
卤素交换作用 276, 419
卤素重排 609
吩嗪 236

八画

环己二烯 605
环化作用 74, 79, 94, 99, 124, 131, 151, 289, 327, 366, 378, 411, 466, 470, 604, 654, 660
环化聚合作用 617
环丙烷 15, 199
环丙基甲醇 216
环重氮酮 108, 613
环氧化作用 545
环氧化合物 432
环氧基酮 249
环烷合成 199, 392
环酮 80, 90, 411, 433
环酮氧化为环烷羧酸 367
环醚 390
环缩小 243
环扩大反应 575
构型反转 241
苯丙烯酰苯缩合作用 270
苯甲基化作用 41
苯甲基季铵盐重排 494
苯并咪唑 348, 393
苯并咪唑降为苯并咪唑 393
苯并咪唑合成 517
苯并噁唑 76
苯并噁唑 598
苯并噻二唑 599

苯的磺化作用 459
苯基邻氨基苯甲酸 51
苯基迁移 487
苯酯基化作用 301
苯磺酰亚胺合成 531
苯磺亚磺酸加成 370
茂并芳庚 549
甾类引入 17 α -羟基 522
油酸 29
按烯酸重排为葛让酸 345
炔二醇 556
炔化作用 330, 616
炔烃 254, 271, 329, 404, 450, 636
炔烃水化作用 254
炔钠 321
炔醚 450
炔酮 450
炔醇 450, 631
炔腈 450
炔镁化合物 450
炔酸 321, 450
固相合成 528
肽 35, 386, 528
茚满酮合成 223
茚羧酸酯 561
苦杏仁酸 159
侧链缩短 422
季铵盐 475, 494
单糖升级 497
单糖降解 7
取代作用 128, 400
N-取代腈合成 228
咪唑 489, 510
金属化反应 451
腈 228

九画

逆质谱合成 111
咕嗪 115
绕丹宁 485
氢化作用 23
 γ -氢原子迁移的分子离子重排 202
氢硼化作用 91
降解反应 7, 12, 14, 177, 197, 233, 262, 381, 382, 386, 393, 426, 506, 596, 603
咪唑 18, 234, 244, 646
氟化作用 200, 458, 481, 484, 588
香豆素 1, 60, 160, 194, 366
腈酸化作用 30, 62, 361, 541
重排 26, 32, 47, 61, 67, 112, 117, 150, 157, 191, 192, 202, 207, 237, 245, 251, 261, 266, 267, 281, 296, 315, 324, 328, 338, 343, 344, 345, 351, 354, 355, 387, 391, 397, 398, 408, 414, 417, 437, 447, 452, 462, 463, 494, 543, 547, 557, 573,

576, 577, 581, 609, 621, 652, 653

重氮化作用 401, 412, 482
重氮化合物 88
重氮甲烷 322
重氮环化作用 289
重氮苯乙酮 322
重氮基 128
重氮基被卤素取代 508
重氮酮 108, 237
亲核亚甲基加成 185
咯嗪合成 143
查耳酮 38, 316

十画

氨基化作用 167, 242, 582
氨基甲基酮 47
氨基酚 462, 560
氨基腈 332
氨基酮 397, 633
氨基醛 312
氨基醇 313
氨基磺酸 642
氨基酸 312, 313, 356, 449, 495, 594
氨基转移作用 639
胺 222, 246, 373, 533, 652
胺甲基化作用 476, 532
胺烃基化反应 406
胺磺酰化作用 371
氧化 20, 28, 38, 49, 170, 178, 186, 256, 277, 367, 469, 477, 501, 515, 520, 523, 524, 534, 628, 647
氧化还原酰胺化作用 374, 410
氧化环化作用 255, 316
氧化胺 438
氧化脱氨基作用 593
氧化偶氮苯 245
氧化裂解 523, 524
氧化氮 61
氧酮酸 381
氧环丁烷合成 368
氧氮杂茂 357, 442, 466, 535, 661
氧氮杂茂酮 473
氧氮杂环戊烯酮 299
敌百虫 320
咪基 338
咪基硫脲 255
核苷 308
核黄素合成 578
臭氧化作用 425
脂肪水解作用 504
脂肪族酮酸合成 358
脂肪族羧酸 22
脂肪酸电解 429
消除反应 395

十一画

烯 4, 25, 63, 82, 101, 186, 203, 257, 303, 307, 347, 416, 434, 512, 514, 523, 524, 525, 647, 655
烯二酮合成 331
烯丙基甲硅烷基醚 266
烯丙基醚 267
烯胺 28
烯酮 237, 384
烯酸 321
烷烃 208
烷基化反应 13, 75, 153, 171, 187, 225, 246, 460, 478, 590, 592, 607, 648, 651
烷基移位 600
烷基芳香烃 209
烷基磷酸盐合成 263
烷基锌 148
烷氧基取代芳香族硝基基的硝基 626
脱甲基化作用 333
脱氢作用 19, 119
脱氨基化作用 294
脱羧作用 194, 424
黄原酸酯 16, 407, 625
黄烷酮 316
黄酮醇 316
萘 158
萘胺 85
萘酚 85
菲 64, 415, 562, 658
菲啉 137
酚 20, 229, 343, 469, 659
脲 581
常压聚合作用 172
液体燃料 444
偕二硝基烷 505
偕胺脒 581
偕醇脒 56, 57, 530, 582
羧乙酰胺化作用 159
羟基化作用 25, 211, 544, 564
羟基迁移 21
羟基色酮 1
羟基硝化作用 239
羟基科普重排 437
羟基酮 7, 157, 569
羟基香豆素 1
羟基喹啉 77, 275, 455, 513
羟羧酸 205, 213
羟醛加成 503
银盐降解作用 197
硅烷 175

十二画

游离基 42, 112, 314
喹啉 39, 133, 151, 193, 220, 274, 284, 550, 589

γ -喹啉甲酸 218
喹诺里啉 265
硝化作用 2, 156, 341, 413, 427
硝基芳香烃还原作用 163
硝基苯胺 463
硝基苯胺化作用 283
硝基烷 46, 188, 484
硝基烯 383
腈 118, 363, 369, 430, 498, 499
腈和碳正离子的加成 286
腈醇解作用 141
氯化作用 149, 178, 193
氯甲基化作用 81
氯醇 514
氯硅烷转移卤化作用 602
硫代异氰酸酯 109, 247
硫代氨基甲酸酯重排 325
硫代噁英鎊盐 100
硫代碳酸酯重排 311
硫酸酯水化作用 285
氯化作用 656
裂解反应 3, 29, 46, 68, 123, 195, 216, 257, 260, 299, 339, 342, 438, 465, 523, 524, 553, 610, 637, 638
联苯 606
联芳烃 43, 52, 464, 519
氮环己酮合成 145
氮杂蒽 86, 510, 559
氮杂菲 137
氮杂萘 48
氮杂蒽 423
氮环丙烷 124, 538, 660
3-氮茛重排 543

十三画

酰氨基酮 184
酰基化作用 102, 134, 154, 222, 291, 492, 512, 516, 590, 608
酰基葡萄糖苷 399
酰基叠氮化物 405
酰氧基化作用 500
酰氧基酰胺合成 352
酰胺 67, 177, 226, 398, 652
酰胺化作用 572
酰胺甲基化作用 101
酰胺羟甲基化作用 104
酰氯 362
羧基化作用 210, 440
羧酸 49, 58, 126, 162, 177, 262, 322, 515, 567
羧酸酯 58, 481
酯 32, 38, 93, 293, 298, 445, 568,
酯缩合作用 269, 336
酮 28, 65, 68, 90, 96, 196, 319, 320, 330, 378, 577, 590, 634
酮乙炔化作用 45
酮基烷基化作用 607

酮酯 95, 570
α-酮酸氨基化作用 457
酮醇 661
萘 159, 161, 470
萘醌 564
稠环芳烃 99
溴化反应 189, 235, 273, 379
噻英鎊盐 36, 100
噻唑 76, 357, 442, 466, 535
噻唑烷二酮 380, 540
碘代醇 577
碘仿试验 304
碘移位作用 622
催化氢化作用 23
催化还原 92
微观可逆性 459
流酸酐 240

十四画

嘌呤 59
碳-氮键合成 280
羧合成烯 347
酸式硝基烷裂解 46
噻啶 295, 623
缩水甘油酸酯缩合作用 182
缩合作用 53, 182, 204, 313, 377
502, 552, 587
蒽苯胺 563

缩醛 443, 636
噻林 282, 421

十五画

醇 181
醇氧化成醛酮 501
醇羟基氧化作用 520
醇脱氢作用 611
醇醛加成作用 253, 511
醇醛缩合作用 219, 253, 394, 402
醇缩合作用 377
羰基 173, 238, 264, 416, 527,
647
羰基化作用 618
羰基化合物的光化学裂解 351
羰基化合物的降解反应 382
羰基成烯作用 416, 419
羰基还原为亚甲基 238
酮 580
鎊内盐 117, 416

十六画

醚 417, 420, 638
磷酸 155
磷酸化作用 320
醛 22, 38, 97, 118, 179, 240,
272, 296, 302, 320, 346, 350,
362, 428, 436, 480, 493, 496,

534, 536, 620, 630, 640
醚化作用 525, 641
醚合成酯 164
醚亚胺合成 306
醚歧化反应 110
醚类和 β-二羰基化合物缩合作用
346
醚基转变为酚羟基 183
醚酐合成 595
醚糖的缩合作用 215
噻二唑 232, 644
噻吩 248, 563, 635
噻唑 73
噻唑啉 319
磺化作用 459
铜茄酮合成 359
靛蓝 40, 657
靛红 8, 271, 509
糖化作用 310
糖的甲基化作用 551
糖醇降解 14
糖醇降解作用 233
糖降解 14, 233, 596, 603
糖醛酰胺 12

十七画

磷酸酯 106
磷酸化作用 107