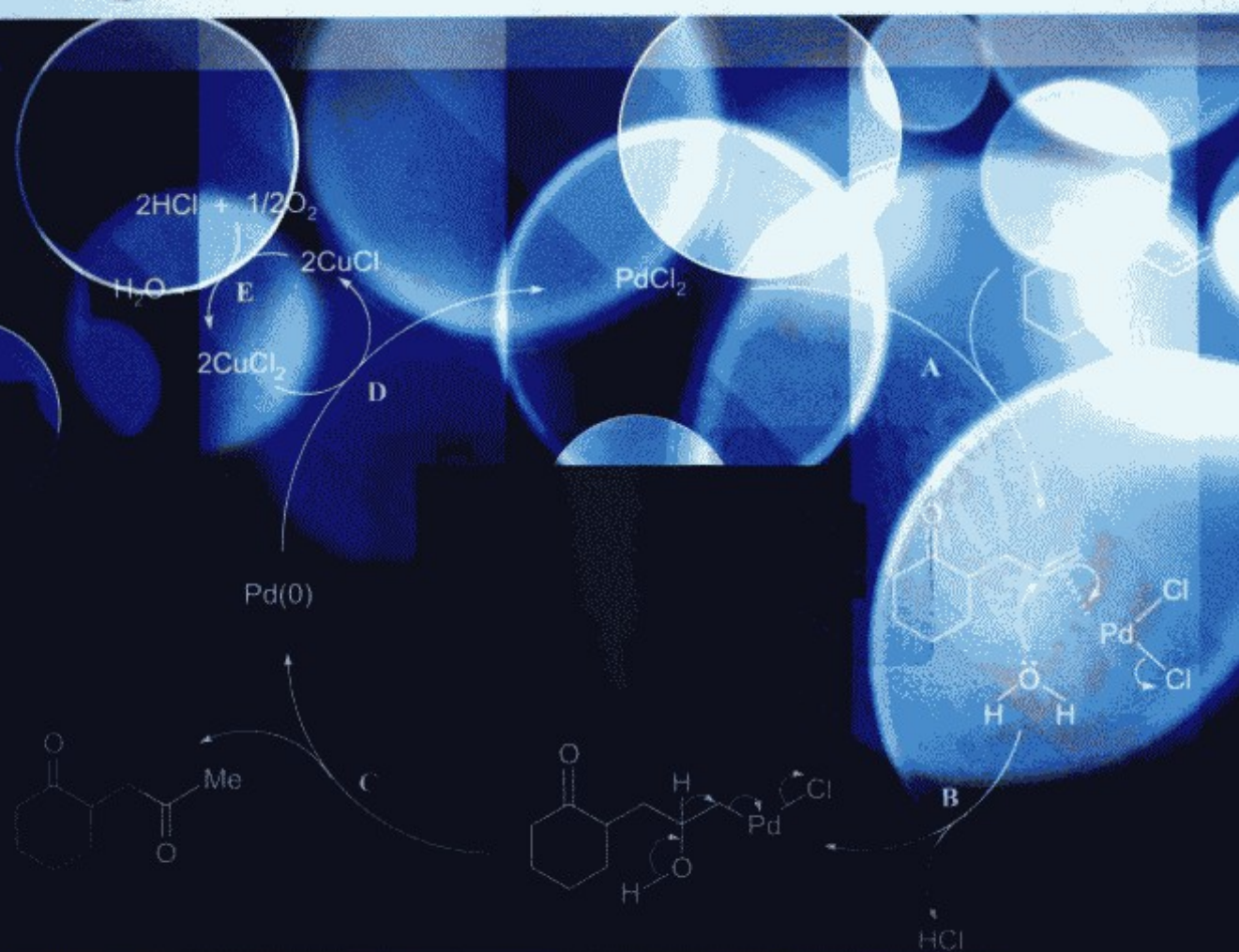


周德军 编著

# MECHANISMS OF ORGANIC REACTIONS 有机化学反应机理



化学工业出版社

# MECHANISMS OF ORGANIC REACTIONS 有机化学反应机理

周德军 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

**图书在版编目 (CIP) 数据**

有机化学反应机理/周德军编著. —北京: 化学工业出版社, 2011.3

ISBN 978-7-122-10388-8

I. 有… II. 周… III. 有机化学-反应机理 IV. O621

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 004903 号

---

责任编辑: 傅聪智

装帧设计: 王晓宇

责任校对: 陶燕华

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

710mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 276 千字 2011 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

## FOREWORD

有机化学的发展对于医药、农药和材料化学的发展起着非常重要的作用，近几年我国的有机化学研究随着国力的增强也有了突飞猛进的发展，无论从科研人数、国家投入还是学术成果上都有了很明显的进步，逐步拉近了与发达国家的差距。在有机化学研究领域，反应机理的研究是基础性的但又是非常重要的。通过反应机理的研究可以了解和掌握化学反应的规律，从而设计出新的合成反应，合成新的化合物，或者对已有合成反应进行改进，提高产率，降低成本，减少污染。因此，有机化学反应机理研究具有重要的理论和实际意义。再者，从教学角度考虑，有机化学反应机理的研究也是必不可少的。在有机化学教学中经常会遇到一个反应在不同的条件下会得到不同的产物，其中会涉及一些立体选择性。如果只是让学生死记硬背，学生很难记住，即使记住了也是知其然不知其所以然。如果把这些反应的反应机理介绍清楚，学生会觉得豁然开朗，事半功倍。

本书中所选的反应实例都是从世界知名文献中收集的具体的实验。同一个人名反应在不同的反应底物和反应条件中可能会有稍稍不同的反应机理，所以编者提倡不同反应有不同的机理，具体问题具体解决。书中所列反应的机理解答中每一步都会给出详细的电子转移过程，同时对每一个反应都给出了机理说明，既方便于初学者学习有机反应机理也有利于有机化学研究者了解当今的学术前沿。

本书从世界知名的有机合成化学杂志中一共收集了 244 个反应，以反应类型为分章标准，共编写了 8 章，其中有：氧化反应、还原反应、卤化反应、环化反应、延长碳链的反应、重排反应、自由基反应、官能团转换反应。这些反应中不仅包含了有机合成历史上知名的反应，还包含了当代最新的合成反应研究成果。编者对这些反应的每一步都进行了详细的机理分析，并规范化书写了每一步反应的电子转移路线。另外，在附录 1 中收集了一些有机合成中经常用到的有机试剂缩写，同时给出了试剂结构式和中英文名称；在附录 2 中收集了一部分常用到的有机化合物中氢的酸度，它们也是书写很多反应机理时的重要依据。

在编写过程中，我校张动天老师、缪娟老师、李飞飞老师、王元老师和胡精超老师在资料收集方面给予了很大帮助，另外杨瑞雪老师在本书的编排中也给予了很大帮助，在此表示衷心的感谢。

由于水平所限，书中难免存在不当甚至错误之处，殷切希望广大读者多提宝贵意见，以利于进一步改进与提高。

编者

2010 年 10 月于河南理工大学

# 目 录

## CONTENTS

第 1 章 氧化反应 .....	1
1.1 合成醛酮 .....	1
1.1.1 醇被氧化生成酮 .....	1
1.1.2 末端醇被氧化生成醛 .....	2
1.1.3 末端烯被氧化生成甲基酮 .....	4
1.1.4 烯被臭氧氧化生成醛酮 .....	4
1.1.5 环己二烯被氧化生成酮 .....	7
1.1.6 邻二醇被氧化裂解生成醛 .....	7
1.2 氧化缩短碳链 .....	8
1.2.1 邻羟基苯甲醛被氧化生成邻二酚 .....	8
1.2.2 氧化脱羧生成烯 .....	9
1.3 其他氧化反应 .....	10
1.3.1 环酮被氧化生成内酯 .....	10
1.3.2 烯丙基被氧化生成末端醇 .....	10
1.3.3 醛酮被氧化生成不饱和醛酮 .....	11
1.3.4 环己二烯被氧化生成不饱和环氧乙烷 .....	12
1.3.5 由 $\beta$ 酮酯合成 $\alpha$ -重氮酯 .....	13
1.3.6 DDQ 氧化脱 PMB .....	13
1.3.7 Tamao 氧化脱硅基 .....	14
第 2 章 还原反应 .....	15
2.1 羰基被还原成亚甲基 .....	15
2.2 酮或酯被还原成醇 .....	16
2.2.1 酮被还原成醇 .....	16
2.2.2 酯被还原成醇 .....	16
2.3 苯环被还原 .....	17
2.3.1 苯环被还原成二烯 .....	17
2.3.2 苯环被还原成 $\alpha, \beta$ -不饱和酮 .....	18
2.4 碳碳双键被还原成碳碳单键 .....	19
2.5 脱杂原子形成碳碳双键 .....	19
2.5.1 由环氧乙烷合成碳碳双键 .....	19

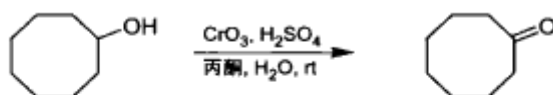
# 第 1 章

## 氧化反应

### 1.1 合成醛酮

#### 1.1.1 醇被氧化生成酮

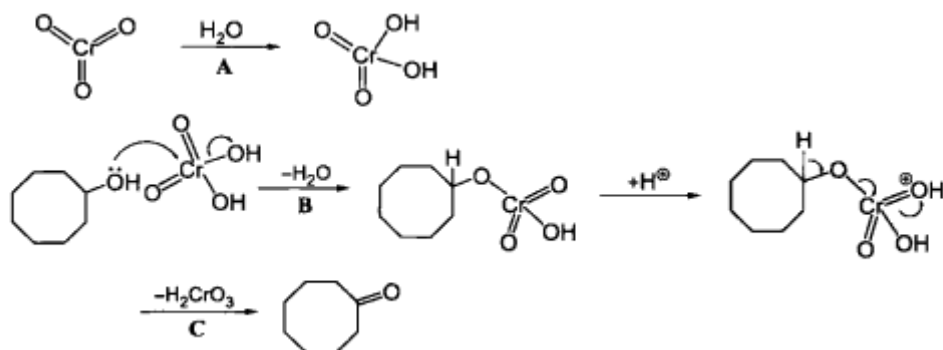
##### 反应实例 1



Eisenbraun, E. J. *Org. Synth.*, Coll. Vol. V 1973, 310.

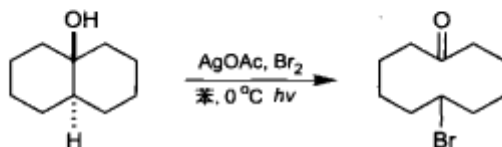
**【反应说明】** Jones 氧化反应，Jones 试剂是一种较强的氧化剂，它能将伯醇氧化为羧酸，将仲醇氧化为酮。

**【反应机理】**



**A:** 首先三氧化铬在酸性条件下与水反应形成 Jones 试剂。**B:** 醇的孤对电子进攻 Jones 试剂，脱掉一分子水。**C:** 酸性条件下，脱掉一分子  $\text{H}_2\text{CrO}_3$  生成了酮（铬也由原来的六价还原为四价）。

##### 反应实例 2

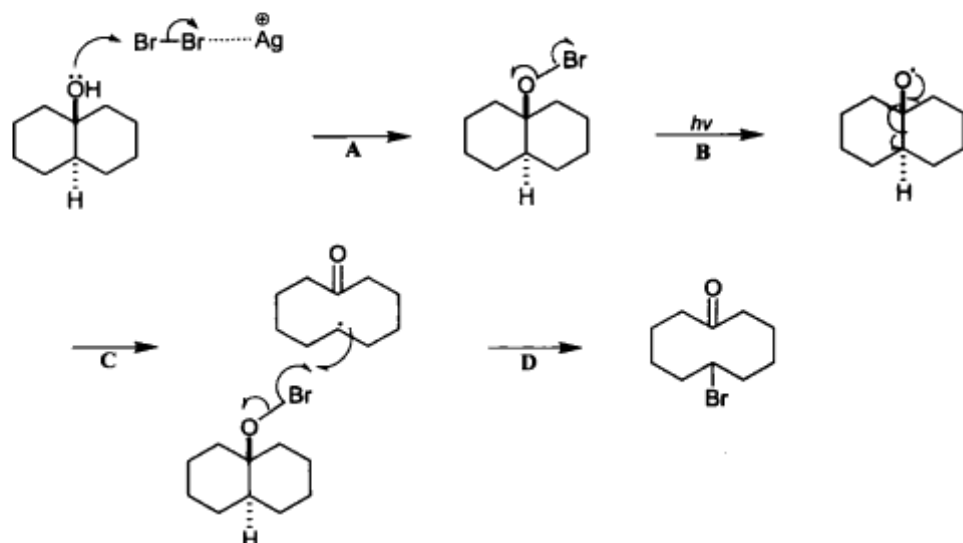


Beckwith, A. L.; Kazlauskas, R. J.; Syner-Lyons, M. R. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 4718.

**【反应说明】** 该反应是光诱导均裂反应。



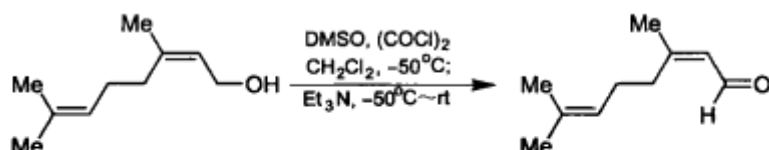
### 【反应机理】



**A:** 在银离子的帮助下，醇与溴分子反应形成次溴酸酯。**B:** 光诱导均裂反应产生自由基。**C:** 碳碳键裂解形成较稳定的仲碳自由基。**D:** 溴原子迁移得到产物，同时又生成了新的自由基能够使反应继续下去。

## 1.1.2 末端醇被氧化生成醛

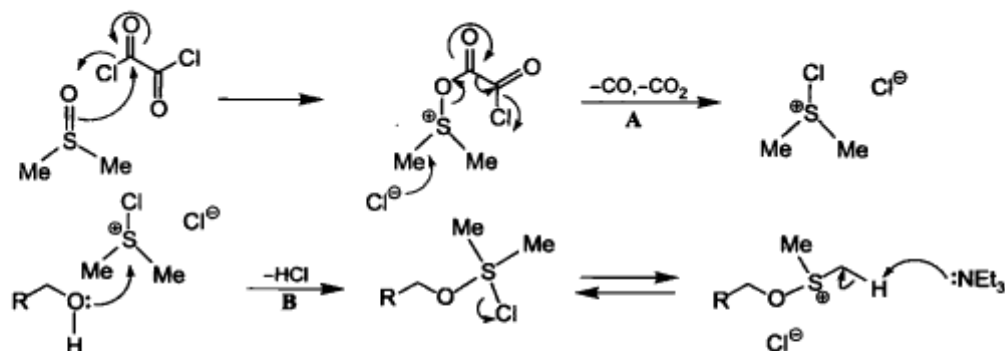
### 反应实例 1

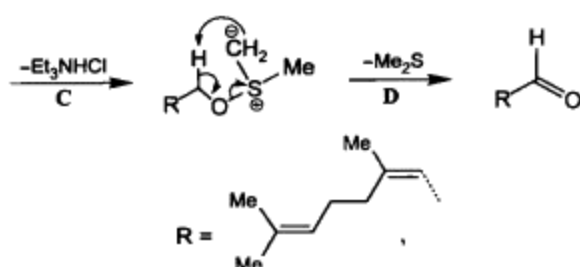


Leopold, E. J. *Org. Synth.*, Coll. Vol. **1990**, 258.

**【反应说明】** 该反应为 Swern 氧化反应，是有机合成中经常用到的选择性较好的氧化反应。它能将伯醇氧化到醛而不氧化到羧酸，同时它也可以将仲醇氧化到酮。反应后处理也较简单，一般不用纯化。

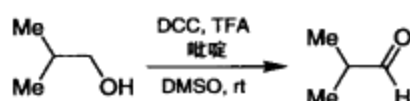
### 【反应机理】





**A:** 二甲亚砷进攻草酰氯形成氯硫离子, 同时脱掉一分子的一氧化碳和二氧化碳。  
**B:** 醇进攻氯硫离子, 脱掉一分子氯化氢。**C:** 三乙胺夺去甲基上的一个氢形成硫叶立德。**D:** 消去一分子二甲硫醚生成了醛。

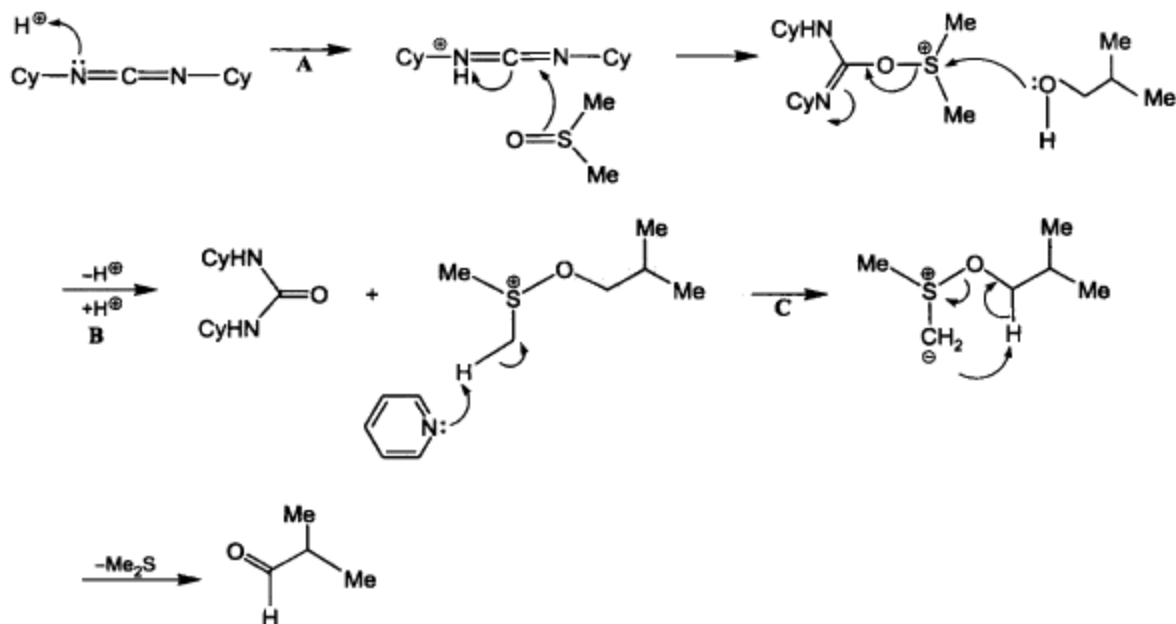
## 反应实例 2



Tidwell, T. T. *Org. React.* **1990**, **39**, 297.

**【反应说明】** 该反应为 Pfitzner-Moffatt 氧化反应, 是将醇氧化到醛酮的反应。反应机理可以和 Swern 氧化对照来了解。

### 【反应机理】

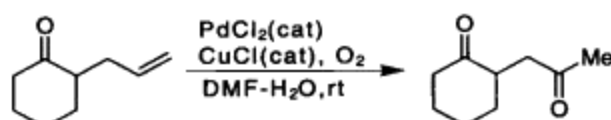


**A:** DCC(1,3-双环己基碳二亚胺) 得到一个质子活化。**B:** 醇氧孤对电子进攻硫原子发生亲核取代反应。**C:** 先形成一个硫叶立德然后再发生分子内  $\beta$ -消去一分子二甲硫醚得到产物。



### 1.1.3 末端烯被氧化生成甲基酮

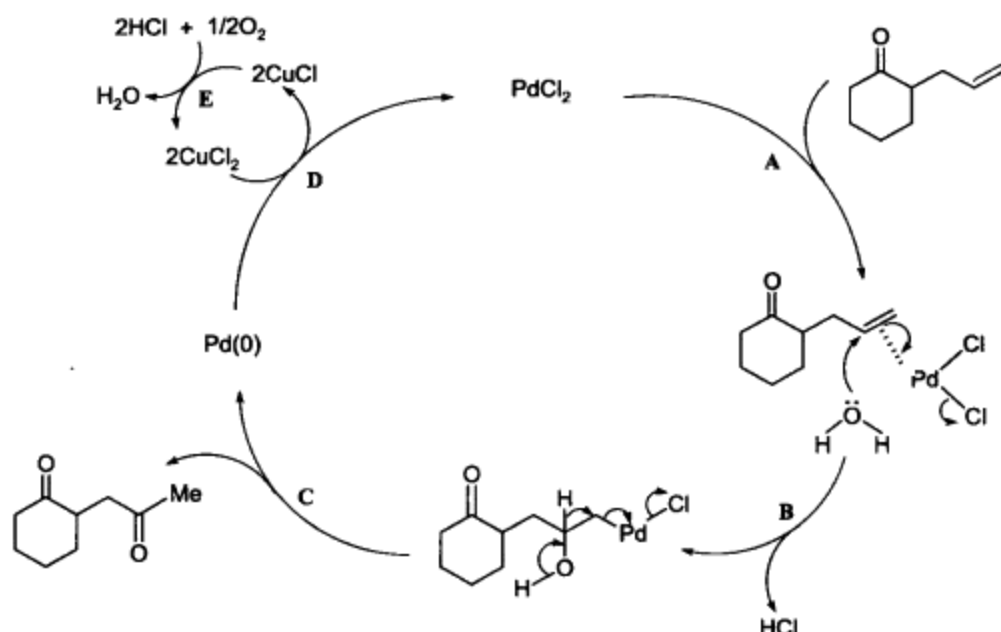
#### 反应实例



Tsuji, J.; Shimizu, I.; Yamamoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 34, 2975.

【反应说明】该反应为 Wacker 氧化反应，是将末端烯氧化成甲基酮的反应。

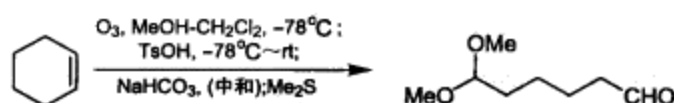
#### 【反应机理】



A: 烯与钯络合。B: 配体交换。C: 氢原子迁移得到产物。D: 零价钯被氯化铜氧化成氯化钯。E: 氧气再把氯化亚铜氧化成氯化铜。

### 1.1.4 烯被臭氧氧化生成醛酮

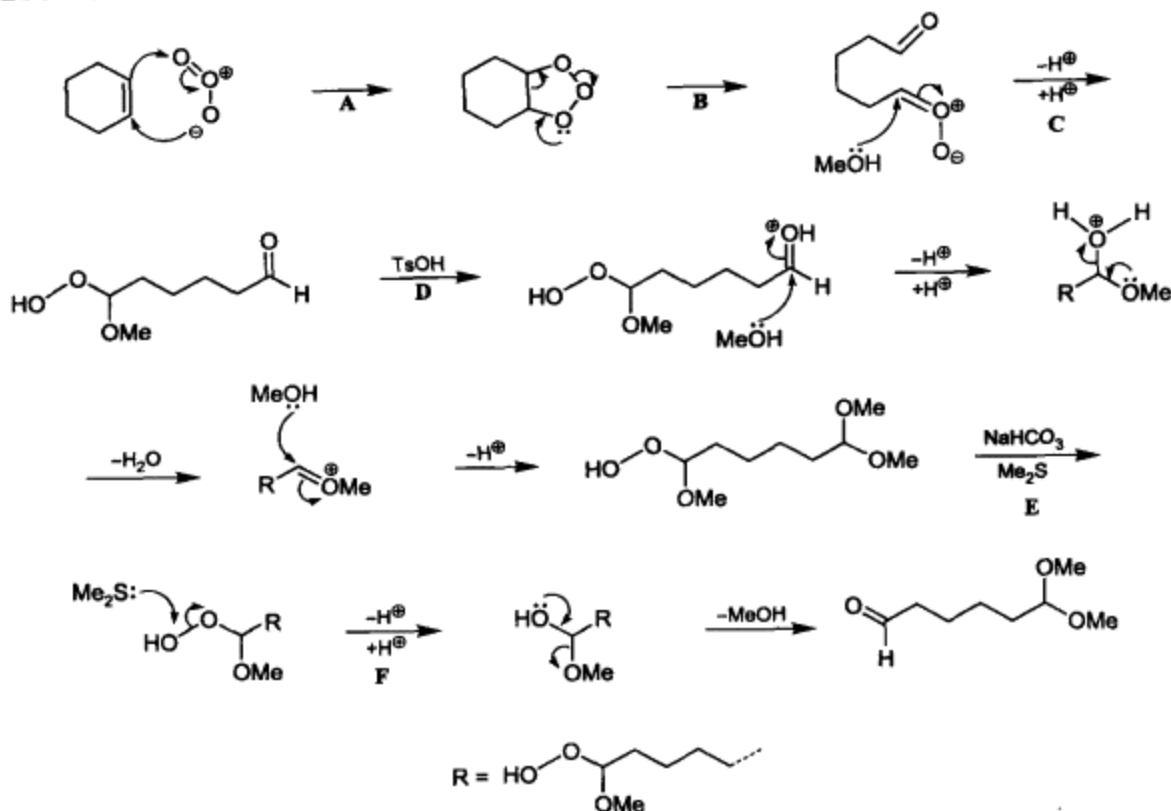
#### 反应实例 1



Claus, R. E.; Schreiber, S. L. *Org. Synth., Coll. Vol.* **1990**, 168.

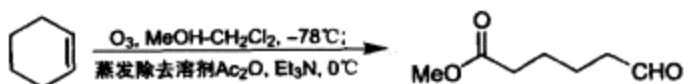
【反应说明】该反应是环烯烃被臭氧氧化开环形成醛酮的反应。

## 【反应机理】



A: 臭氧 1,3-偶极环化。B: 杂环裂解。C: 用甲醇处理偶极化合物。D: 酸性条件下形成缩醛。E: 中和甲磺酸。F: 过氧化物被二甲硫醚还原成醛。

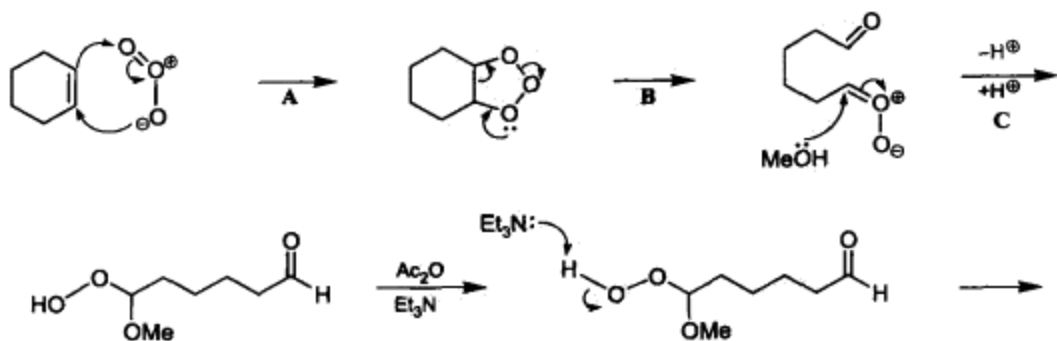
## 反应实例 2

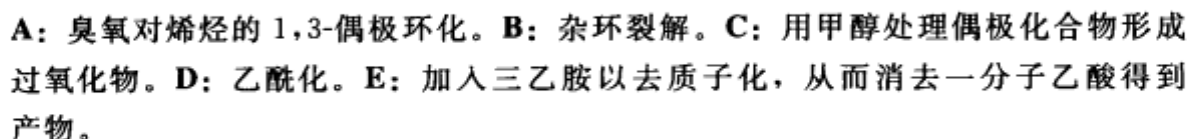


Claus, R. E.; Schreiber, S. L. *Org. Synth.*, Coll. Vol. **VI** 1990, 168.

【反应说明】 该反应是环烯烃被臭氧氧化开环生成一端是醛一端是酯的反应。

## 【反应机理】




$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}(\text{OBn})\text{C}_{10}\text{H}_{21} \xrightarrow[\text{Me}_2\text{S, rt}]{\text{O}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2, -78^\circ\text{C}} \text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}(\text{OBn})\text{C}_{10}\text{H}_{21}$$

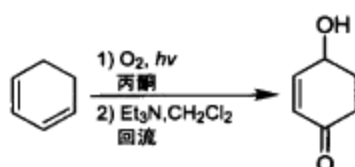
**【反应说明】** 该反应是链式烯烃被臭氧氧化裂解生成醛酮的反应。

The reaction scheme illustrates the synthesis of a cyclic acetal. The starting material is a substituted alkene with a  $C_{10}H_{12}$  group and a  $OBn$  group. This reacts with a cyclic acetal (a five-membered ring with two oxygen atoms and a  $R$  group). The reaction proceeds through several steps, labeled A, B, C, and D, involving various intermediates and reagents like  $Me_2S$  and  $DMSO$ . The final product is a cyclic acetal with a  $C_{10}H_{12}$  group and a  $DMSO$  group. The structure of  $R$  is defined as a  $C_{10}H_{12}$  group with a  $OBn$  group.

6

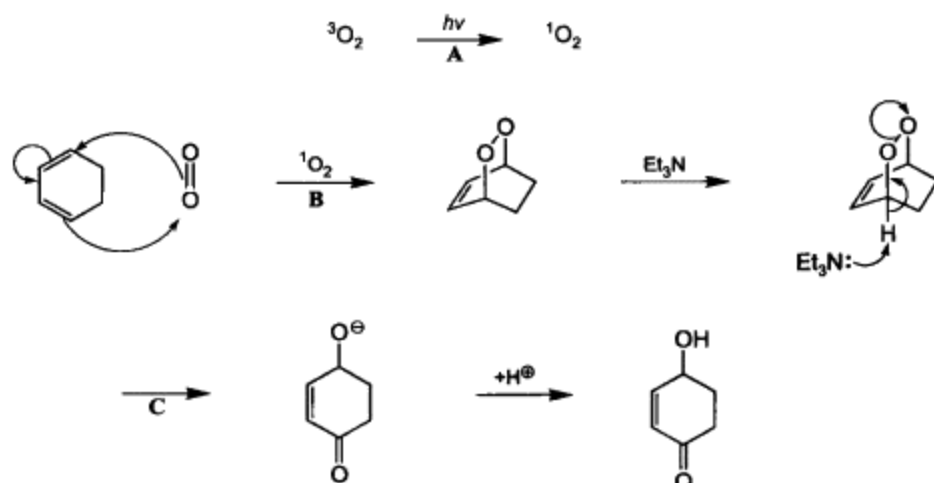
## 1.1.5 环己二烯被氧化生成酮

## 反应实例

Balci, M. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 91.

**【反应说明】** 该反应首先氧气被光照活化形成单个氧气分子，然后与环己二烯发生 Diels-Alder 反应，最后用碱性较强的三乙胺处理开环得到产物。

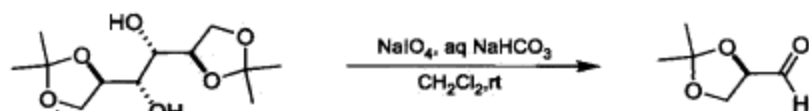
## 【反应机理】



A: 光照产生单线态氧。B: 发生 Diels-Alder 反应。C: 碱诱导下过氧化物的断裂。

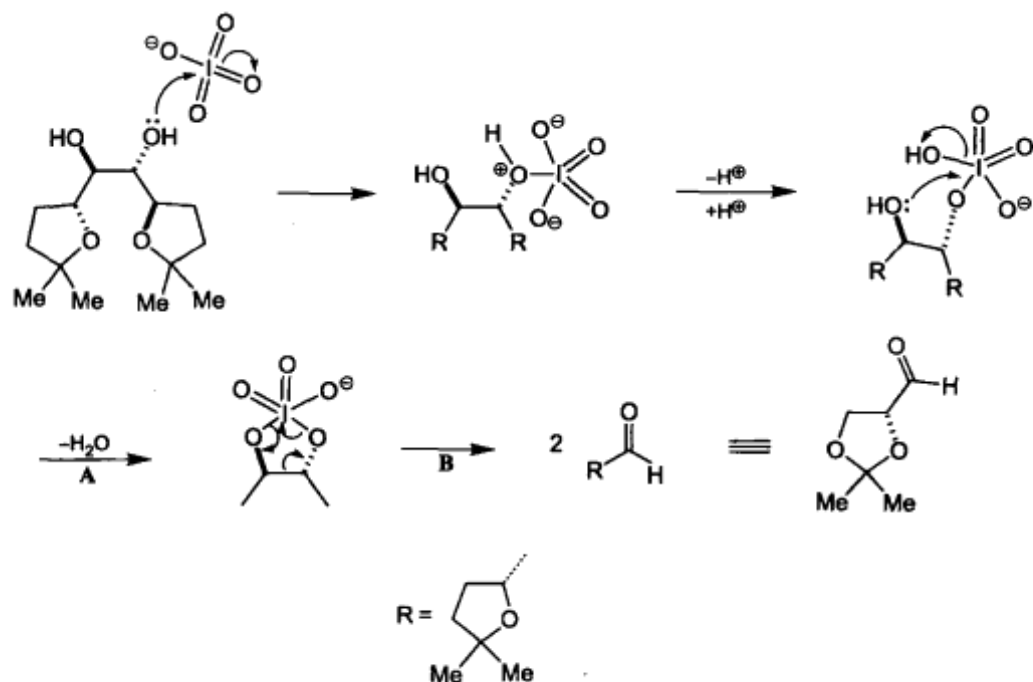
## 1.1.6 邻二醇被氧化裂解生成醛

## 反应实例

Schmid, C. R.; Bryant, J. D. *Org. Synth., Coll. Vol.* **1995**, 450.

**【反应说明】** 该反应是顺式邻二醇被高碘酸氧化裂解生成醛酮的反应。

【反应机理】

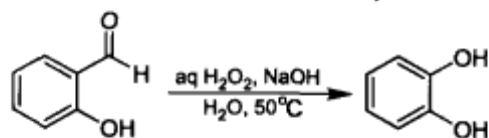


A: 脱去一分子水形成关键的环式中间体。B: 碳碳键裂解形成两分子醛。

## 1.2 氧化缩短碳链

### 1.2.1 邻羟基苯甲醛被氧化生成邻二酚

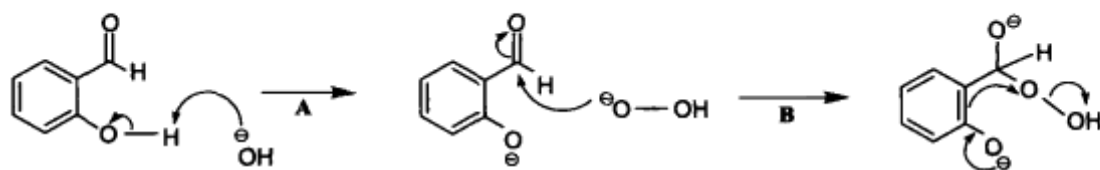
反应实例

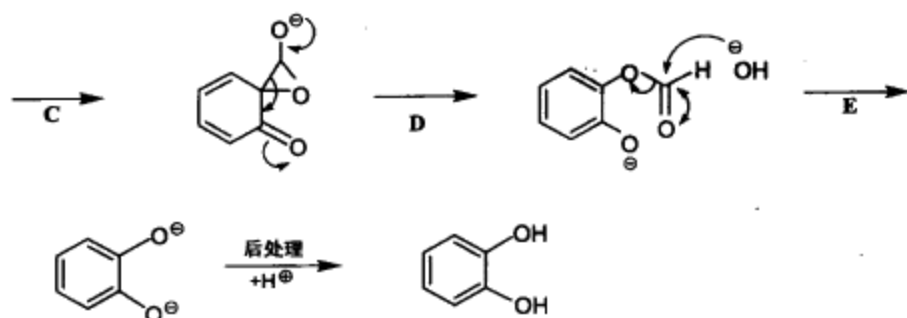


Dakin. H. D. *Org. Synth.*, *Coll. Vol. I* **1941**, 149.

【反应说明】 该反应为 Dakin 氧化反应，是芳香醛或芳香酮被过氧化物氧化断开碳碳键生成酚的反应。可用该反应脱掉苯环上的碳。

【反应机理】



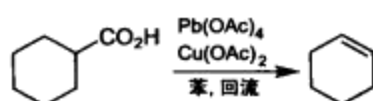


A: 酚在碱性条件下首先脱掉一个质子 [ $pK_a(\text{PhOH})=10$ ,  $pK_a(\text{H}_2\text{O})=15.7$ ]。

B: 双氧水负离子在醛羰基上加成。C: 富电子的芳香环进攻过氧原子使 O—O 键断裂形成环氧乙烷。D: 环氧乙烷断裂恢复芳香性。E: 甲酸酯水解。

## 1.2.2 氧化脱羧生成烯

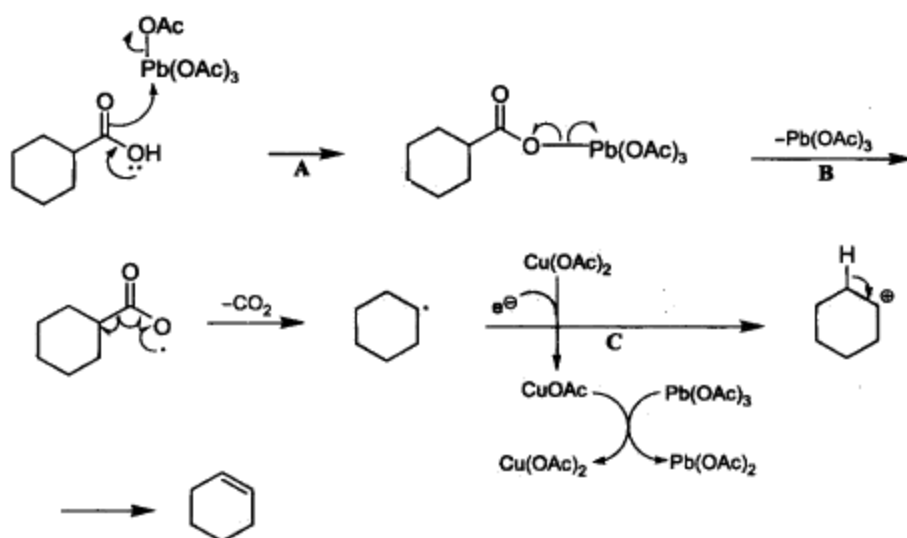
### 反应实例



Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1811.

【反应说明】 该反应为 Kochi 反应，是羧酸在醋酸铅与醋酸铜的作用下均裂脱羧生成烯烃的反应。

### 【反应机理】

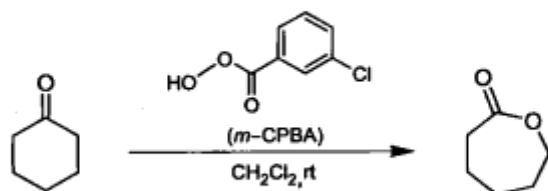


A: 形成混合铅的羧酸盐。B: 均裂脱羧形成仲碳自由基。C: 自由基被醋酸铜氧化夺走一个电子形成碳正离子，然后脱掉一个质子得到产物。

## 1.3 其他氧化反应

### 1.3.1 环酮被氧化生成内酯

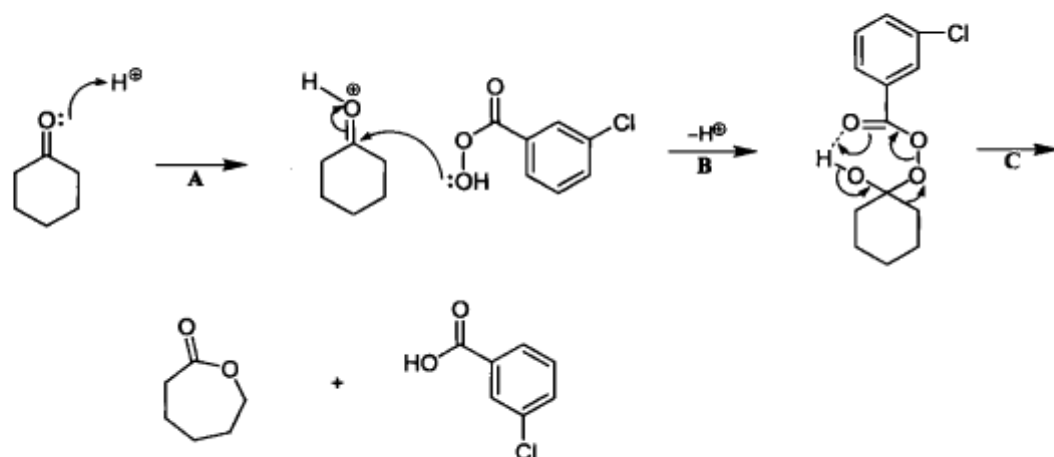
#### 反应实例



Krow, G. R. *Org. Reactl.* **1993**, 43, 251.

**【反应说明】** 该反应为 Baeyer-Villiger 氧化重排反应，是酮被氧化重排形成酯的反应，重排式的优先顺序是叔碳 > 仲碳 > 芳香碳 > 伯碳 > 甲基。

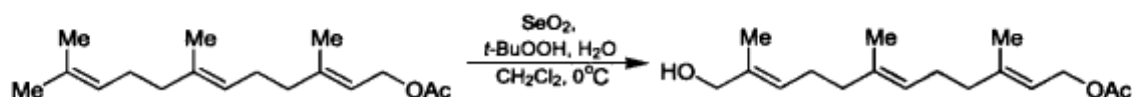
#### 【反应机理】



**A:** 酮羰基得到一个质子活化。**B:** 间氯过氧苯甲酸加成到活化了的羰基上。**C:** 在氧的孤对电子推动下发生 1,2-烷基迁移形成内酯。

### 1.3.2 烯丙基被氧化生成末端醇

#### 反应实例

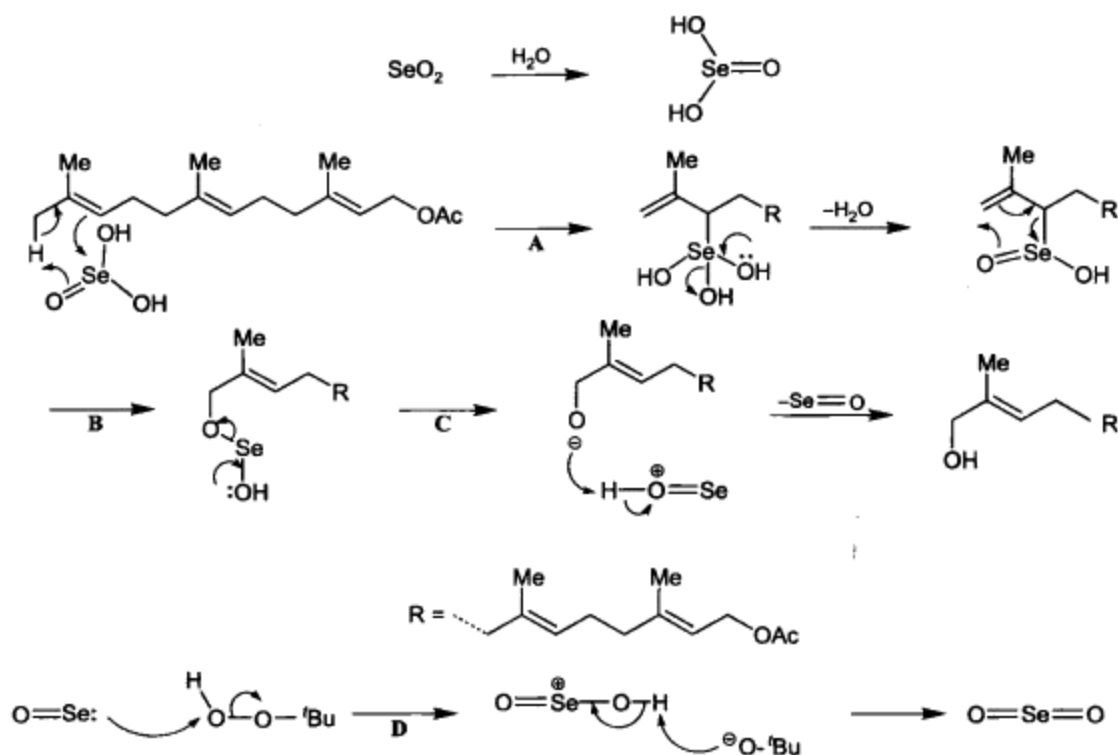


Umbreit, M. A.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5526.

**【反应说明】** 该反应为 Ene 反应的衍生反应，该反应可以用来合成末端醇。



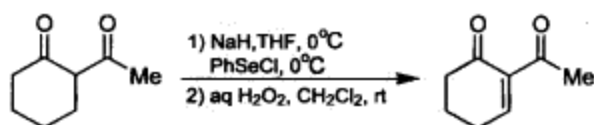
## 【反应机理】



**A:** 亚硒酸的硒氧双键与空间位阻较小的双键发生 Ene 加成。**B:** [2,3] 迁移反应。  
**C:** 消去氧负离子, 然后质子化得到产物。**D:** 用叔丁基过氧化氢把一氧化硒氧化回二氧化硒, 重复利用。

## 1.3.3 醛酮被氧化生成不饱和醛酮

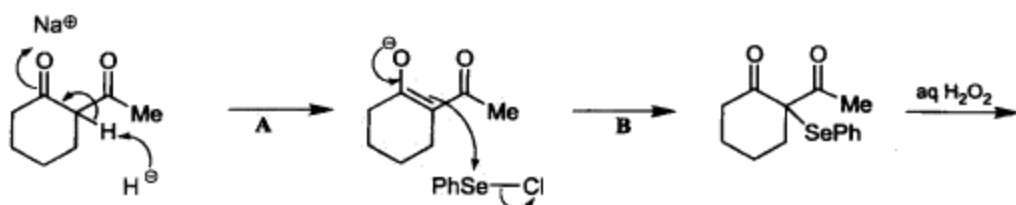
## 反应实例

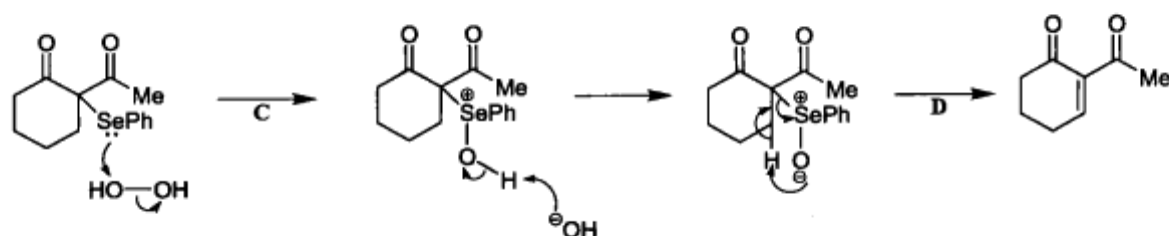


Renga, J. M.; Reich, H. J. *Org. Synth., Coll. Vol. VI* 1988, 23.

**【反应说明】** 该反应是醛酮被氧化脱氢生成  $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮的反应。

## 【反应机理】

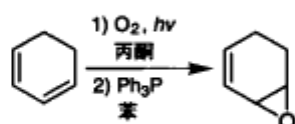




A:  $\beta$ -二酮被碱夺去一个  $\alpha$ -氢形成烯醇盐 [ $pK_a(RCOCH_2COR)=9$ ,  $pK_a(H_2)=35$ ]  
 B: 在烯醇的  $\alpha$  位硒化。C: 将二价硒氧化成四价硒。D:  $\beta$ -消去一分子苯基氧化硒得到产物。

### 1.3.4 环己二烯被氧化生成不饱和环氧乙烷

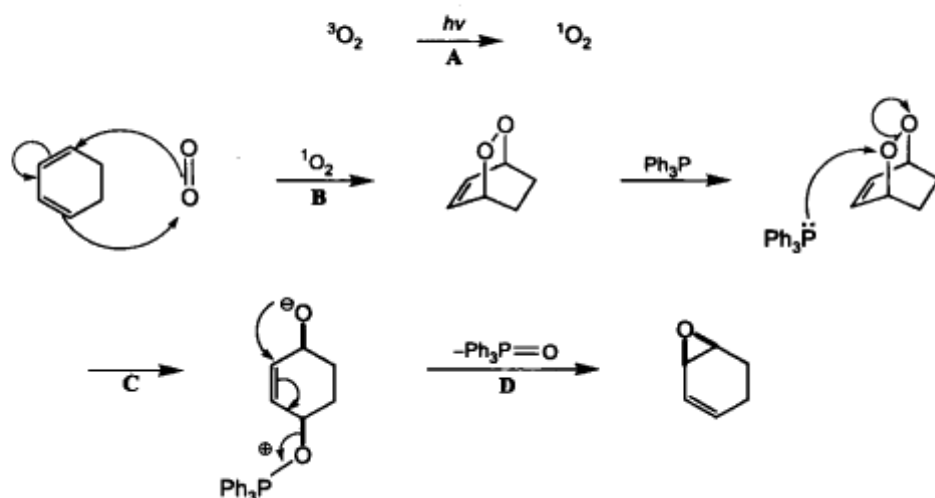
#### 反应实例



Balci, M. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 91.

【反应说明】 该反应是氧气与环己二烯发生 Diels-Alder 反应形成桥环化合物，然后用亲核性较强的三苯基磷处理，开环得到环氧乙烷的反应。

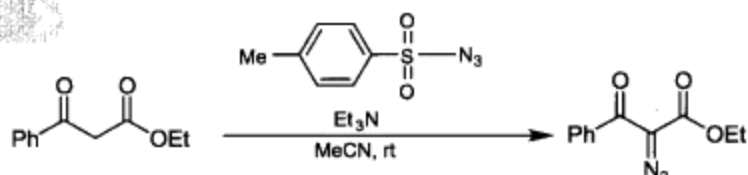
#### 【反应机理】



A: 光照形成单线态氧。B: 发生 Diels-Alder 反应。C: 三苯基磷作为亲核试剂进攻过氧化物使氧氧键断裂。D: 分子内亲核加成脱掉一分子三苯基氧磷形成环氧乙烷。

1.3.5 由 $\beta$ -酮酯合成 $\alpha$ -重氮酯

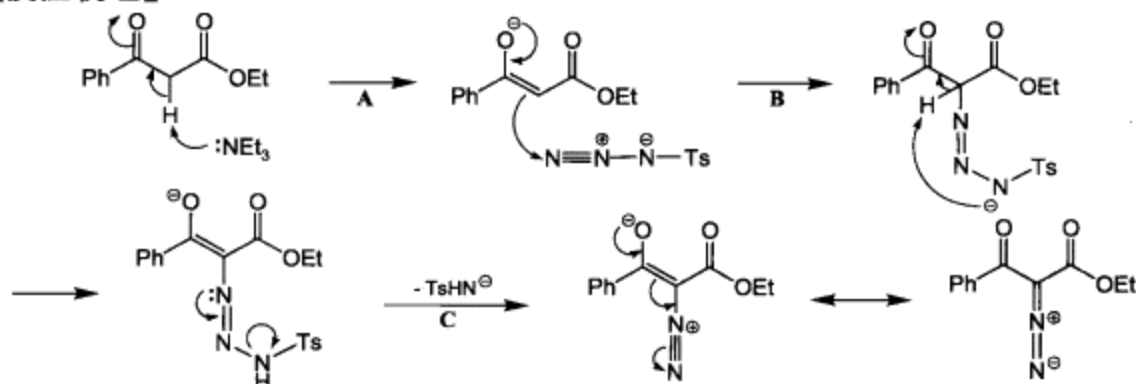
## 反应实例



Lall, M. S.; Ramtohol, Y. K.; James, M. N. G.; Vederas, J. C. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1536.

【反应说明】该反应通过叠氮迁移，形成新的碳氮键生成 $\alpha$ -重氮酯的反应。

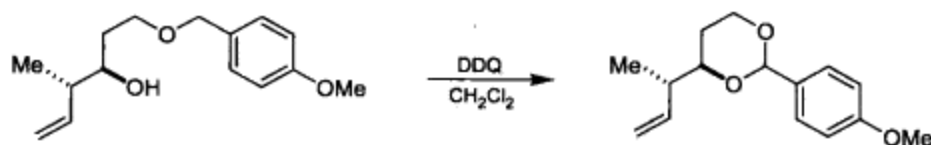
## 【反应机理】



A:  $pK_a(\text{RCOCH}_2\text{CO}_2\text{R}) = 11$ ,  $pK_a(\text{HNEt}_3^+) = 10.7$ 。在碱性条件下，酮烯醇化。B: 烯醇进攻位阻较小的氮。C:  $pK_a(\text{PhSO}_2\text{NH}_2) = 8.5$ 。脱掉一个磺酰胺负离子得到产物。

## 1.3.6 DDQ 氧化脱 PMB

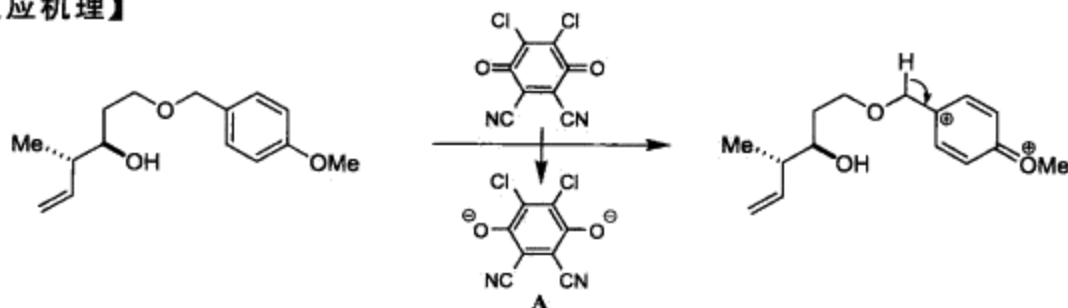
## 反应实例

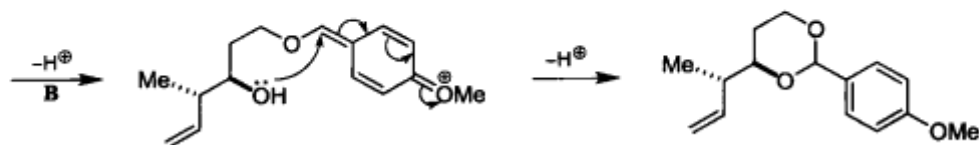


Crimmins, M. T.; Siliphaivanh, P. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4641.

【反应说明】DDQ 氧化，DDQ 是一种常备用来脱氧原子上的保护基 PMB 的试剂。该反应由于分子内含有一个羟基，所以分子内反应优先形成了缩醛。

## 【反应机理】

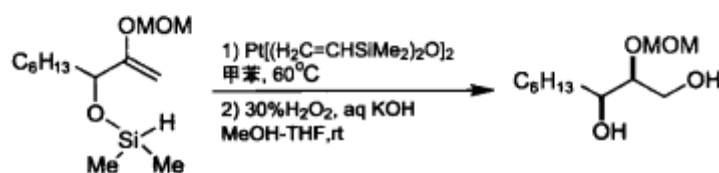




**A:** 从反应底物向 DDQ 转移两个电子形成电荷转移混合物。**B:** 脱掉一个质子后形成醌的甲基化物, 分子内加成生产物缩醛。

### 1.3.7 Tamao 氧化脱硅基

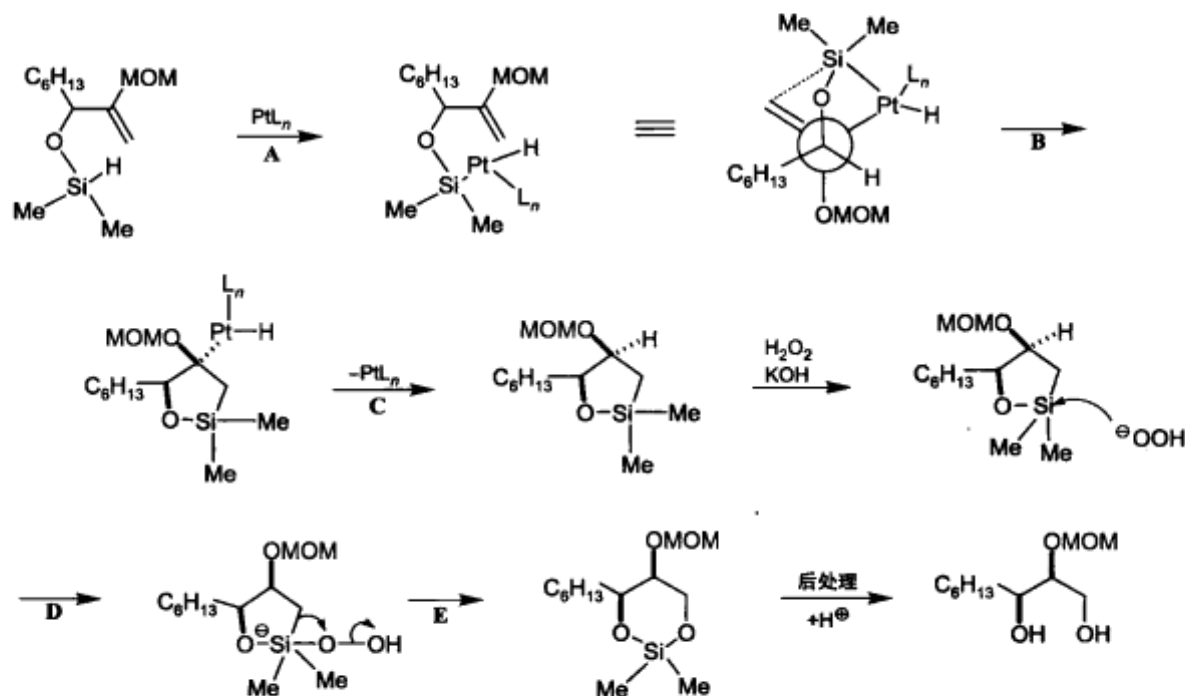
#### 反应实例



Tamao, K.; Nakagawa, Y.; Arai, H.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3712.

**【反应说明】** 该反应是 Tamao 氧化的衍生反应。

**【反应机理】**



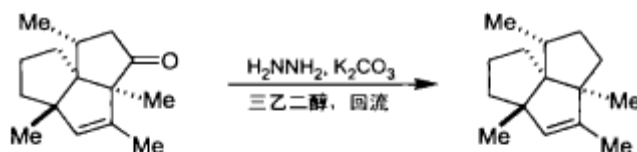
**A:** 催化剂铂在硅氢键上氧化加成。**B:** 分子内金属硅在烯烃上非对映选择性加成。  
**C:** 还原消去。**D:** 形成硅负离子。**E:** 硅碳键迁移脱掉一个氢氧负离子形成硅缩酮, 然后酸性后处理得到产物。

# 第2章

## 还原反应

### 2.1 羰基被还原成亚甲基

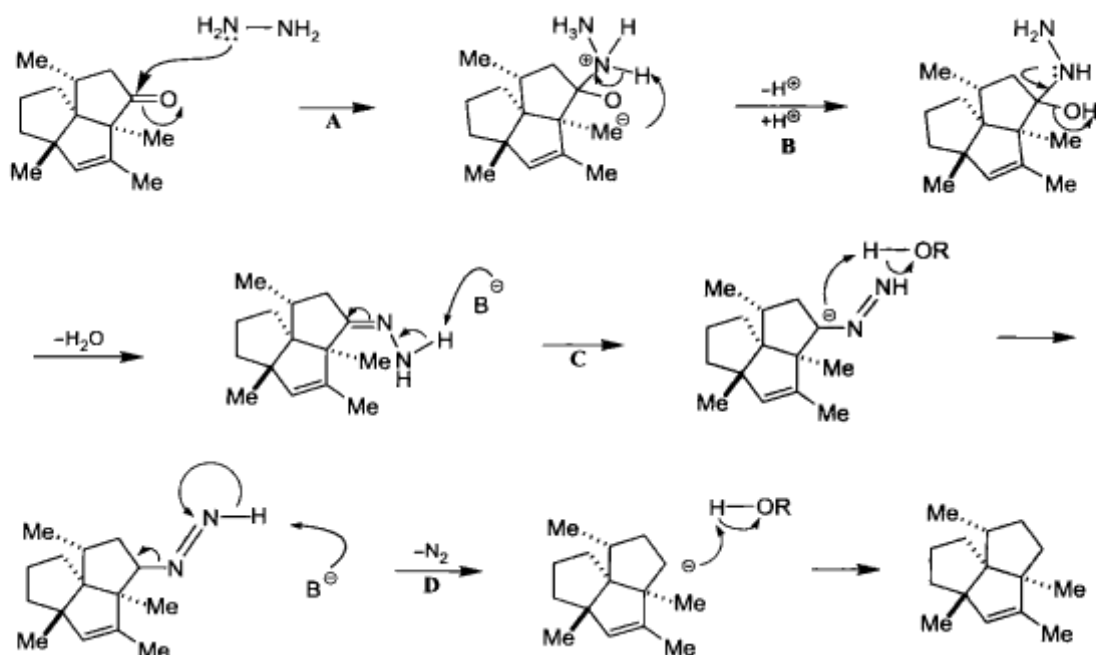
#### 反应实例



Paquette, L. A.; Han, Y. K. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4014

**【反应说明】** 该反应为 Wolff-Kishner 还原反应，反应条件是黄鸣龙改良后的反应条件。该反应是把醛酮在碱性条件下还原生成亚甲基的反应。

#### 【反应机理】

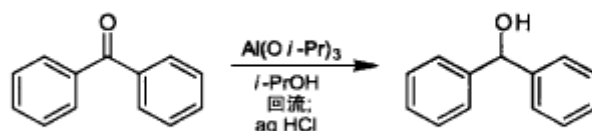


**A:** 肼在酮羰基上加成。**B:** 质子转移随后消去一个氢氧根负离子形成了腙。  
**C:** 在碱性条件下腙去质子化。**D:** 消去一分子氮气。

## 2.2 酮或酯被还原成醇

### 2.2.1 酮被还原成醇

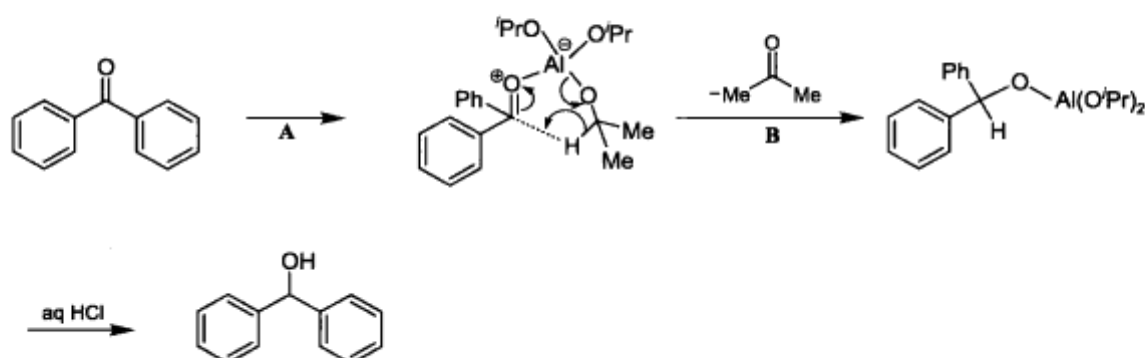
#### 反应实例



Wilds, A. L. *Org. React.* **1944**, 2, 178.

**【反应说明】** 该反应为 Meerwein-Ponndorf-Verley 还原反应，该反应是在异丙醇作为溶剂的反应体系中三异丙氧铝将醛酮还原到醇的常用反应。如果在丙酮溶剂中三异丙氧铝也可以将醇氧化到醛酮，参考 Oppenauer 氧化反应。

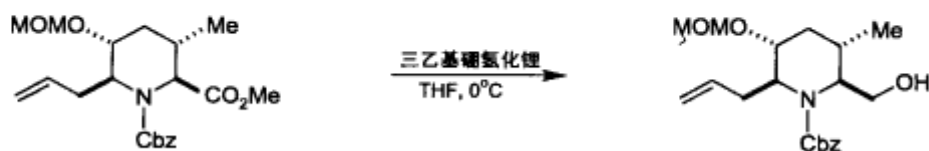
#### 【反应机理】



**A**: 三异丙氧铝作为路易斯酸与底物酮反应形成盐。**B**: 经过一个六元环过渡态发生氢负离子迁移同时脱掉一分子丙酮。

### 2.2.2 酯被还原成醇

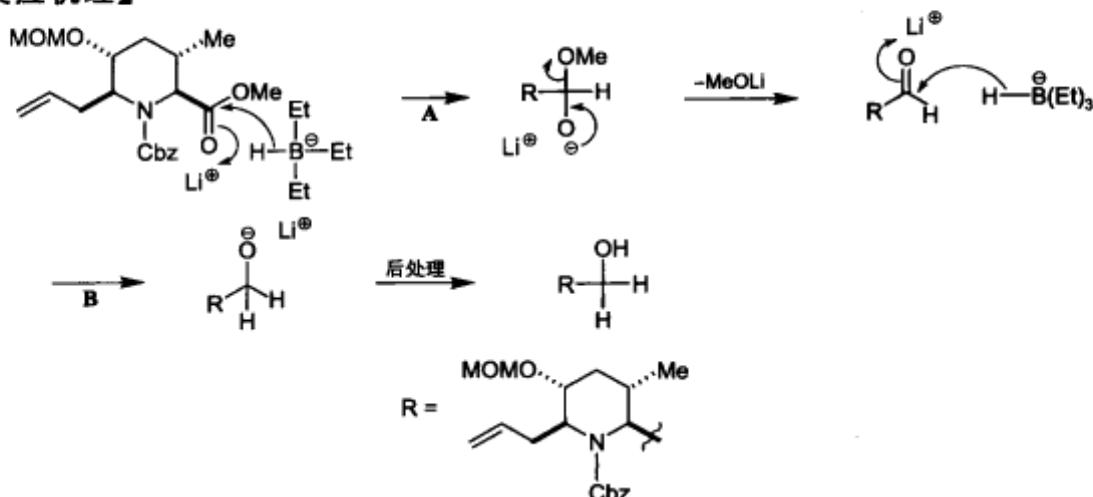
#### 反应实例



Toyooka, N.; Zhou, D. J.; Nemoto, H.; et al. *Synlett*, **2008**, No. 1, 61.

**【反应说明】** 该反应是三乙基硼氢化锂将羧酸酯选择性地还原到醇而不还原乌拉他 (urethane) 的反应。

## 【反应机理】

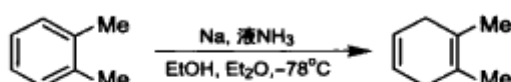


A: 羧酸酯被三乙基硼氢化锂加成还原得到四面体中间体，然后脱掉一分子甲氧基锂得到醛。B: 醛进一步被加成还原得到相应的醇。

## 2.3 苯环被还原

## 2.3.1 苯环被还原成二烯

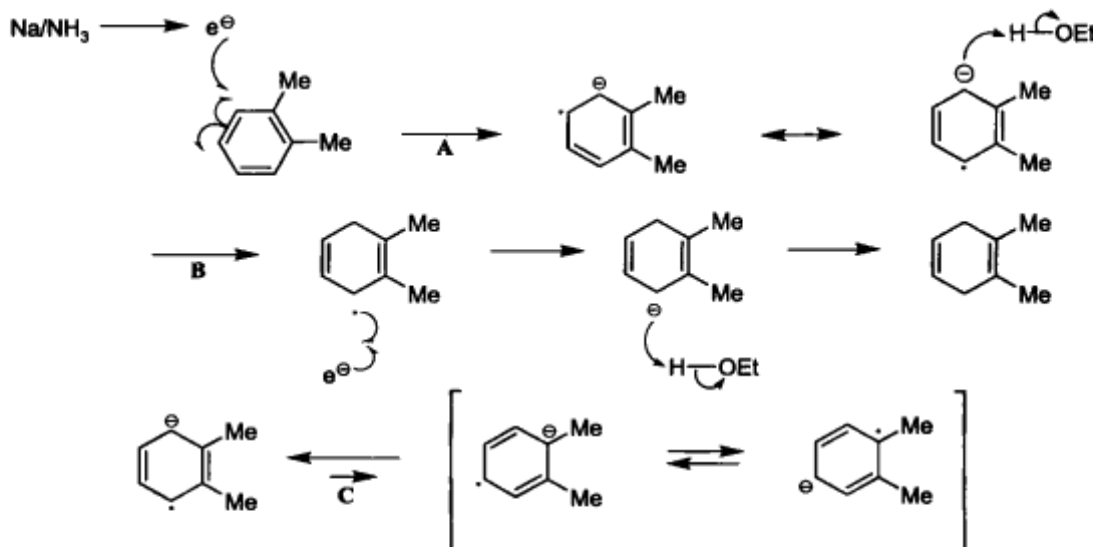
## 反应实例



Paquette, L. A.; Barrett, J. H. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 467.

【反应说明】 该反应为 Birch 反应，是苯环被金属钠还原生成二烯的反应。

## 【反应机理】

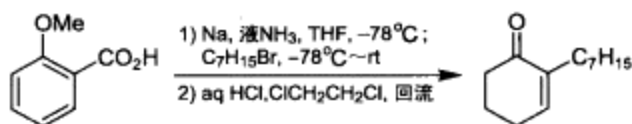




**A:** 从钠原子上转移一个电子到芳香环上形成一个自由基负离子。**B:** 质子化。**C:** 烷基取代会使碳负离子更不稳定, 所以形成较稳定的烯丙基负离子。

## 2.3.2 苯环被还原成 $\alpha, \beta$ -不饱和酮

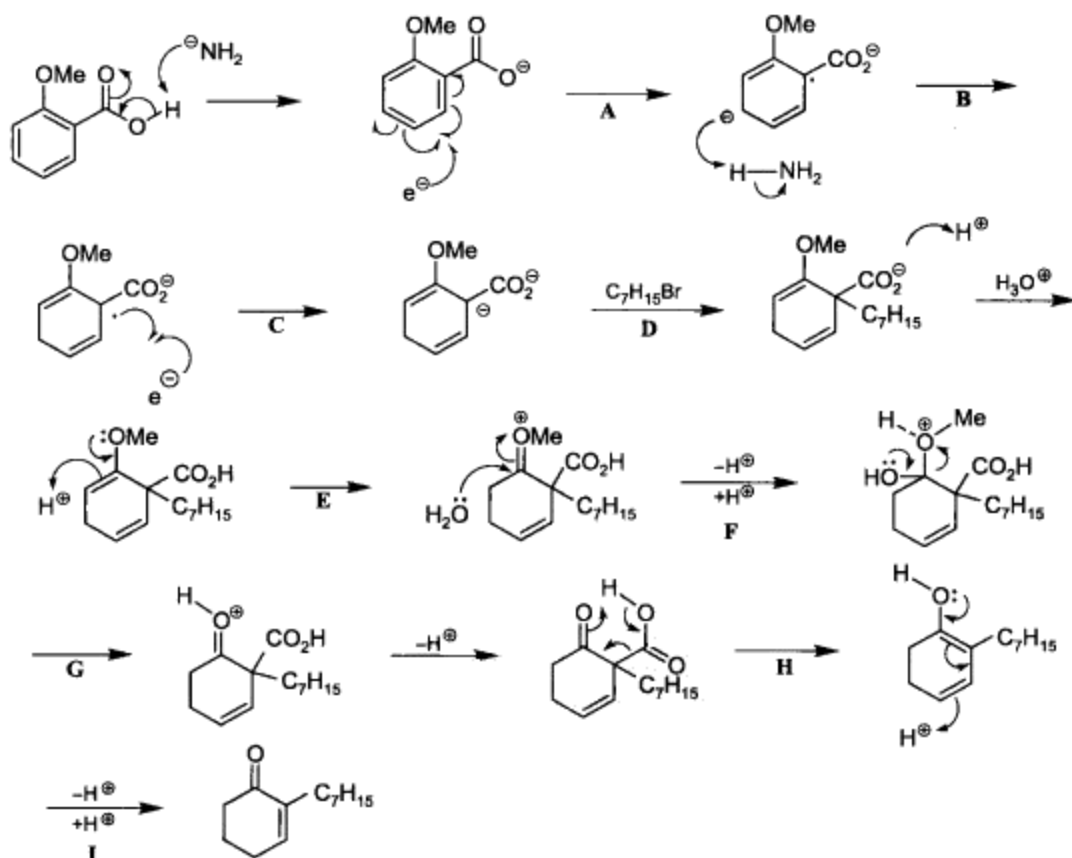
### 反应实例



Taber, D. F.; Gunn, B. P.; Chiu, I.-C. *Org. Synth., Coll. Vol.* **1983**, 249.

**【反应说明】** 该反应是 Birch 还原的衍生反应。

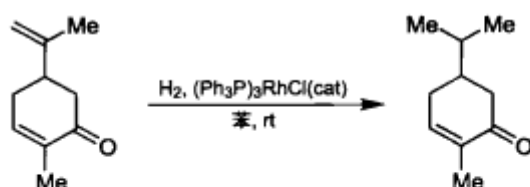
**【反应机理】**



**A:** 单电子转移形成较稳定的自由基。**B:** 自由基负离子质子化。**C:** 又一次单电子转移形成双负离子。**D:** 烷基化。**E:** 烯醇醚质子化。**F:** 一分子水加成, 然后质子转移。**G:** 消去一分子甲醇。**H:** 六元环电子转移脱去一分子二氧化碳。**I:** 异构化。

## 2.4 碳碳双键被还原成碳碳单键

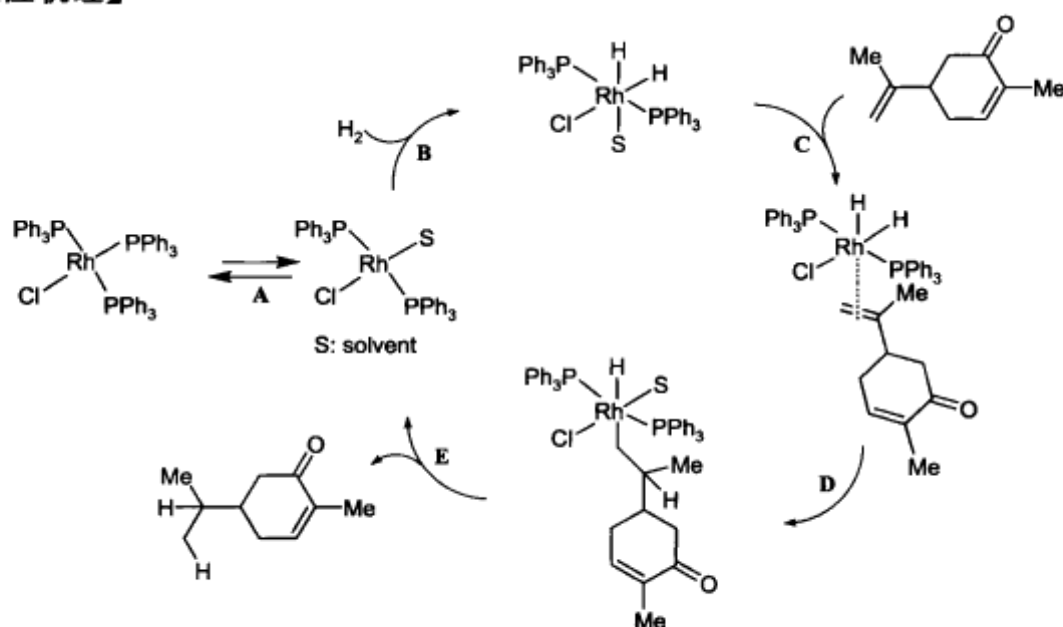
### 反应实例



Ireland, R. E.; Bey, P. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1988, 459.

【反应说明】 该反应是 Wilkinson 络合物均相催化选择性加氢的反应。

【反应机理】

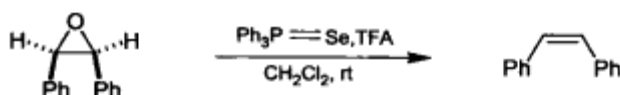


A: 配体交换。B: 在金属铑上氧化加氢。C: 催化剂与烯形成配合物。D: 氢金属化反应。E: 还原消去产物, 同时催化剂复原。

## 2.5 脱杂原子形成碳碳双键

### 2.5.1 由环氧乙烷合成碳碳双键

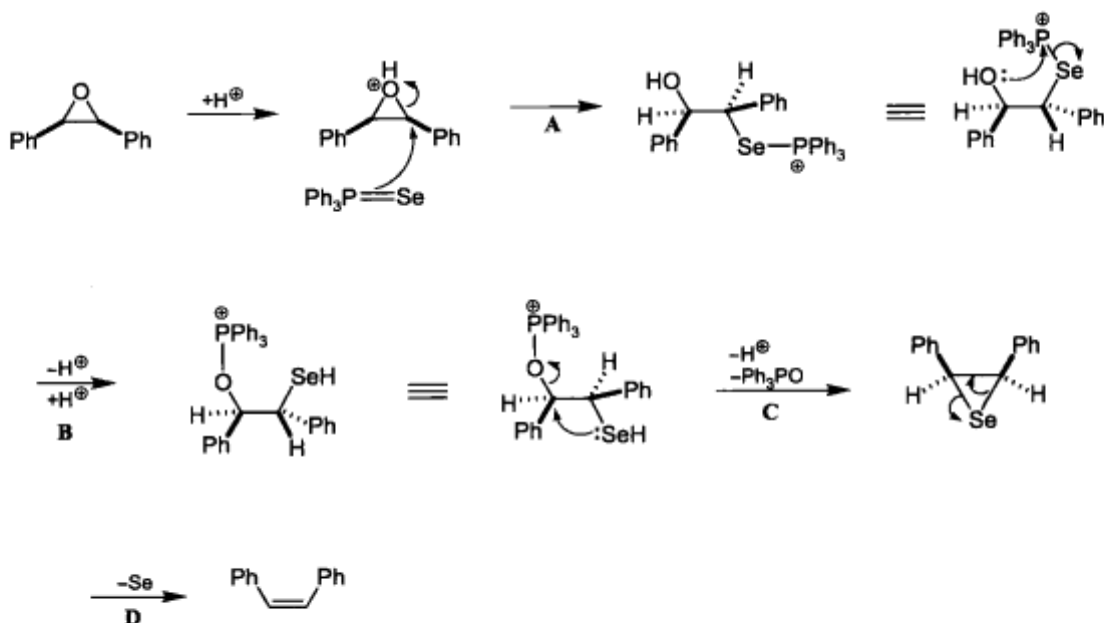
#### 反应实例 1



Clive, D. L. J.; Denyer, C. V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 253.

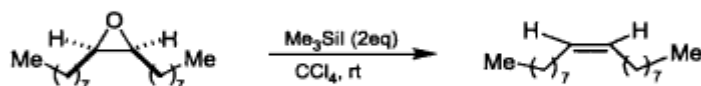
【反应说明】 该反应是环氧乙烷与硒叶立德反应生成顺式烯烃的反应。

【反应机理】



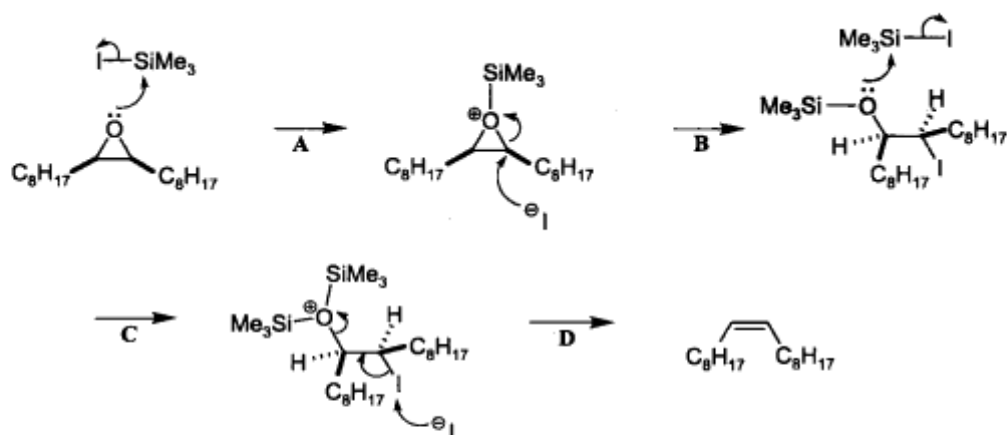
**A:** 在酸催化作用下, 环氧乙烷开环同时构型发生翻转。**B:** 三苯基磷迁移。**C:** 分子内  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应伴随着构型翻转形成顺式环硒乙烷。**D:** 自发脱掉一个硒原子得到产物。

## 反应实例 2



【反应说明】 该反应是环氧乙烷与三甲基碘硅烷反应经过一个硅醚中间体生成顺式烯烃的反应。

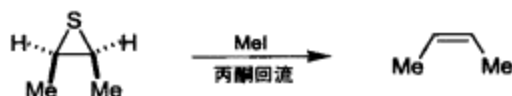
【反应机理】



**A:** 环氧乙烷硅烷化。**B:**  $S_N2$  亲核取代反应, 构型发生翻转。**C:** 硅醚再进行硅烷基化。**D:** E2 消去得到产物。

## 2.5.2 由环硫乙烷合成碳碳双键

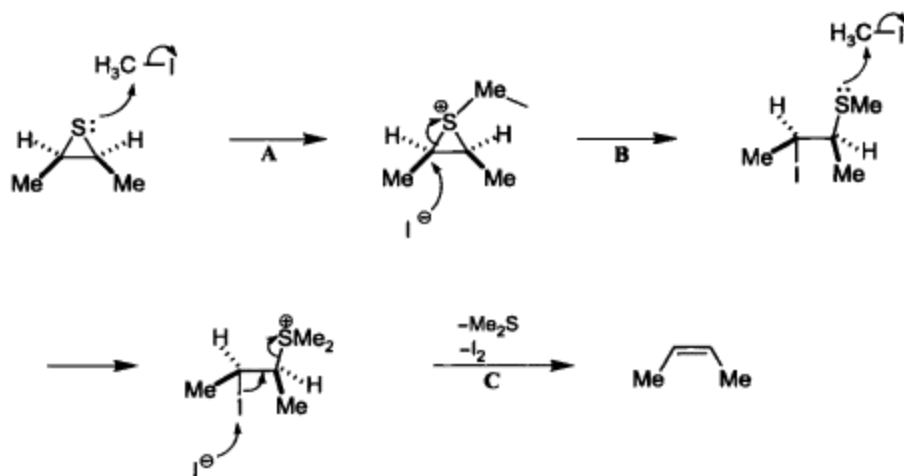
### 反应实例



Helmkamp, G. K.; Pettitt, D. J. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1754.

**【反应说明】** 该反应是环硫乙烷与碘甲烷反应脱硫生成顺式烯烃的反应。

**【反应机理】**

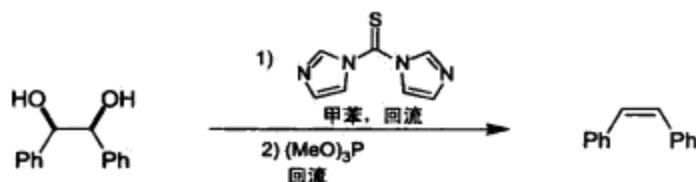


**A:** 环硫化物甲基化。**B:** 碳硫键断裂同时构型发生翻转。**C:** E2 消去一分子二甲硫醚, 生成顺式烯烃。

## 2.6 脱羟基生成碳碳双键

### 2.6.1 脱邻二羟基形成碳碳双键

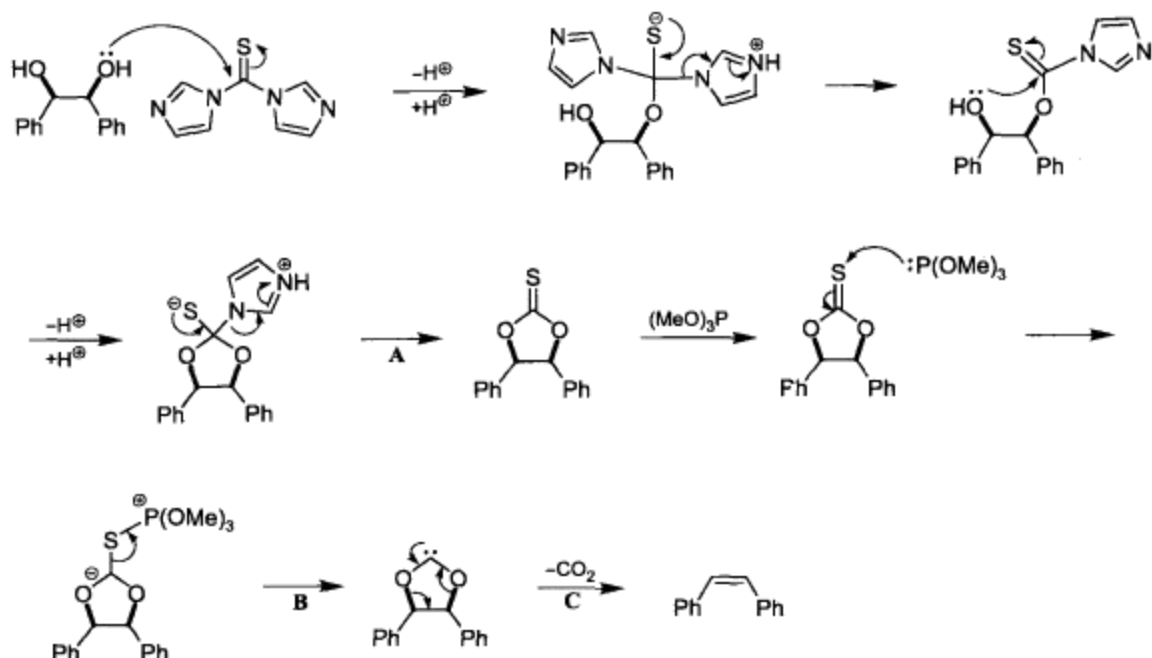
#### 反应实例



Corey, E. J.; Winter, R. A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2677.

**【反应说明】** 该反应为 Corey-Winter 烯烃合成反应，是顺式邻二醇被羰基二咪唑还原生成顺式烯烃的反应。

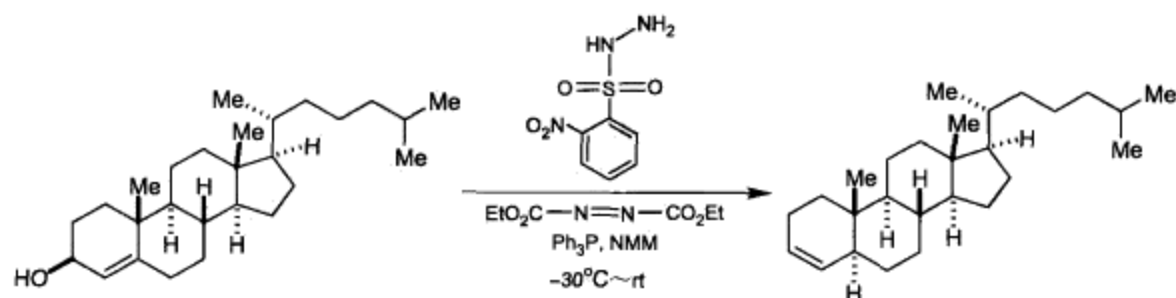
**【反应机理】**



**A:** 邻二醇与硫代羰基二咪唑反应形成硫代碳酸酯。**B:** 还原脱硫形成卡宾。**C:** 分子内电子转移脱掉一分子二氧化碳得到顺式烯烃。

## 2.6.2 脱羟基形成碳碳双键

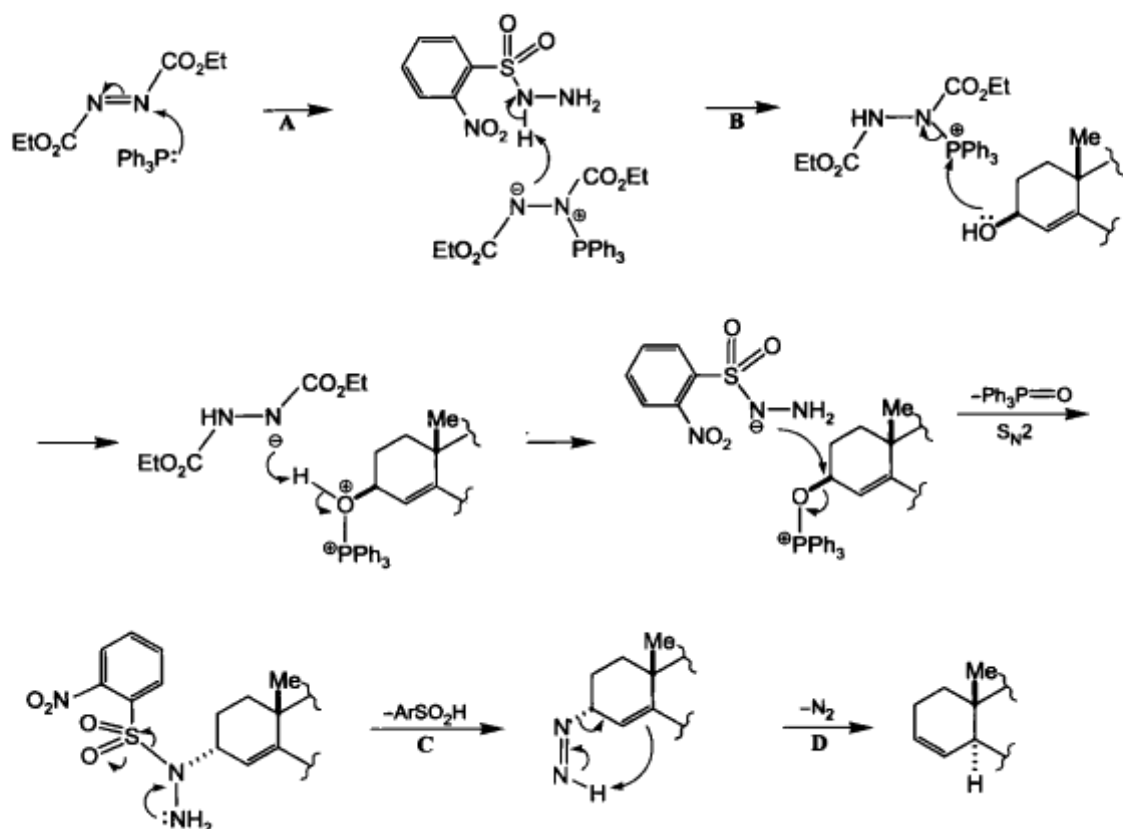
### 反应实例



Myers, A. G.; Zheng, B. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4841.

**【反应说明】** 该反应分两步，第一步为 Mitsunobu 反应，第二步先消去一分子亚磺酸再分子内环化脱掉一分子氮气形成烯。

## 【反应机理】

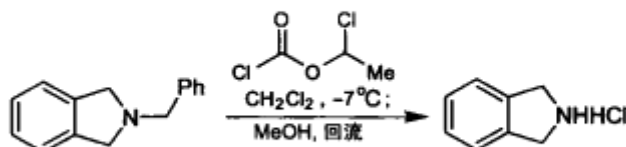


A: Mitsunobu 反应。B: 脱掉一个酸性较强的质子。C: 消去一分子亚磺酸。D: 消去一分子氮气生成产物。

## 2.7 氮原子上保护基的脱离

### 2.7.1 脱苄基

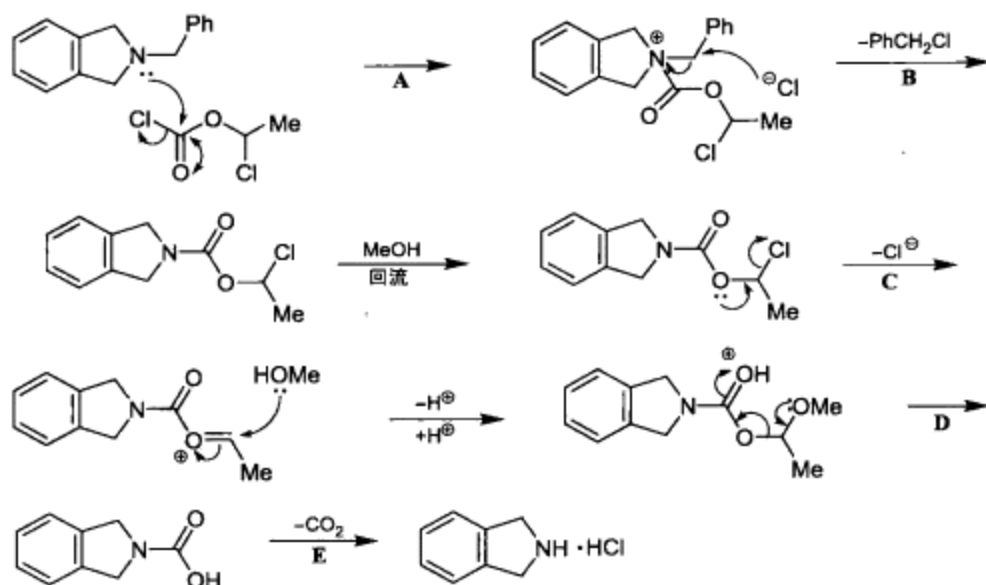
#### 反应实例



Yang, B. V.; O'Rourke, D.; Li, J. *Synlett* **1993**, 195.

【反应说明】该反应是化学方法脱苄的反应。钯炭作催化剂加氢还原是有机合成中常用的脱苄基的方法，但如果化合物中含有对加氢还原不稳定的基团，可以采用该反应来脱苄基。

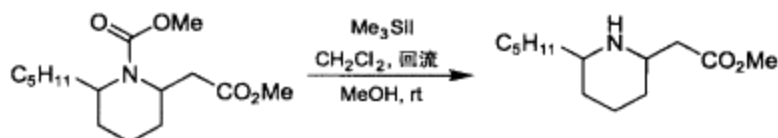
# 【反应机理】



**A:** 叔胺与酰氯反应生成季铵盐。**B:** 氯离子进攻苄基脱掉一分子苄氯。**C:** E1 消去一个氯负离子后, 进行甲醇加成。**D:** 在甲氧基氧原子孤对电子的推动下脱掉一个 Carbamic 酸。**E:** 脱羧得到产物。

## 2.7.2 脱烷氧酰基

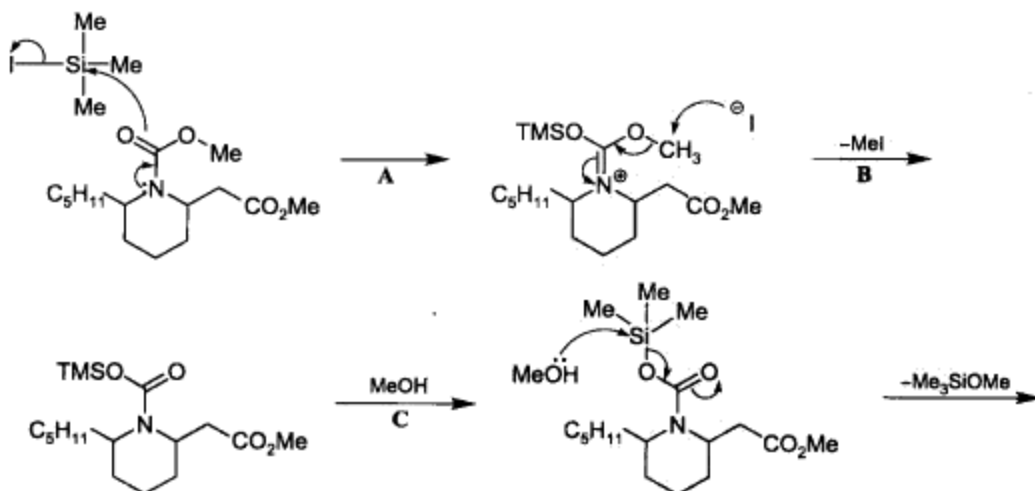
### 反应实例 1



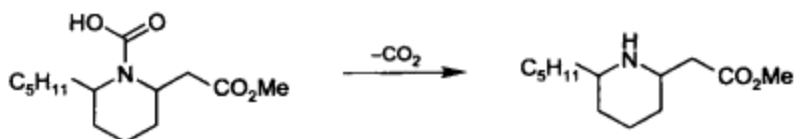
Laurent, P.; Braekman, J. C.; Daloze, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2057.

**【反应说明】** 该反应是用三甲基碘硅脱去氮原子上甲酸酯保护基的反应。

### 【反应机理】

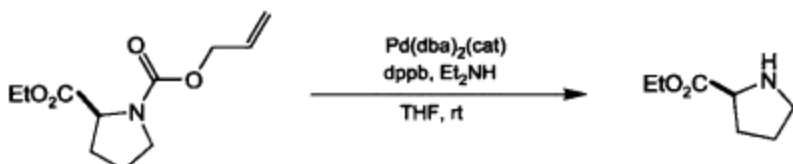






**A:** 氨基甲酸酯上富电子的氧原子与三甲基碘硅甲烷发生亲核取代反应。**B:**  $S_N2$  反应脱掉一个甲基。**C:** 氨基甲酸硅酯与甲醇反应脱掉一分子三甲基甲氧基硅甲烷, 然后脱羧得到产物。

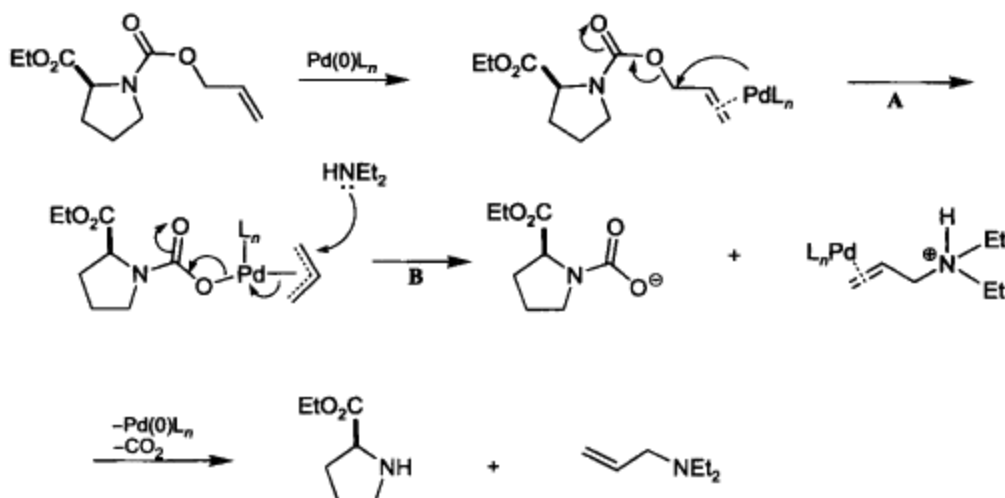
### 反应实例 2



Genet, J. P.; Blart, E.; Savignac, M.; et al. *Synlett* **1993**, 680.

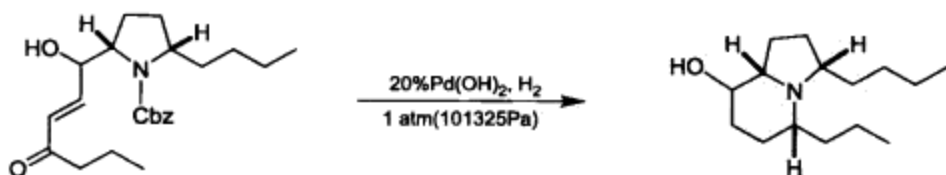
**【反应说明】** 该反应是用催化剂脱掉氮原子上的甲酸烯丙酯保护基的反应。

**【反应机理】**



**A:** 烯丙基的  $\pi$  原子轨道与钯进行络合。**B:** 二乙胺进攻烯丙基络合物使钯氧键断裂。

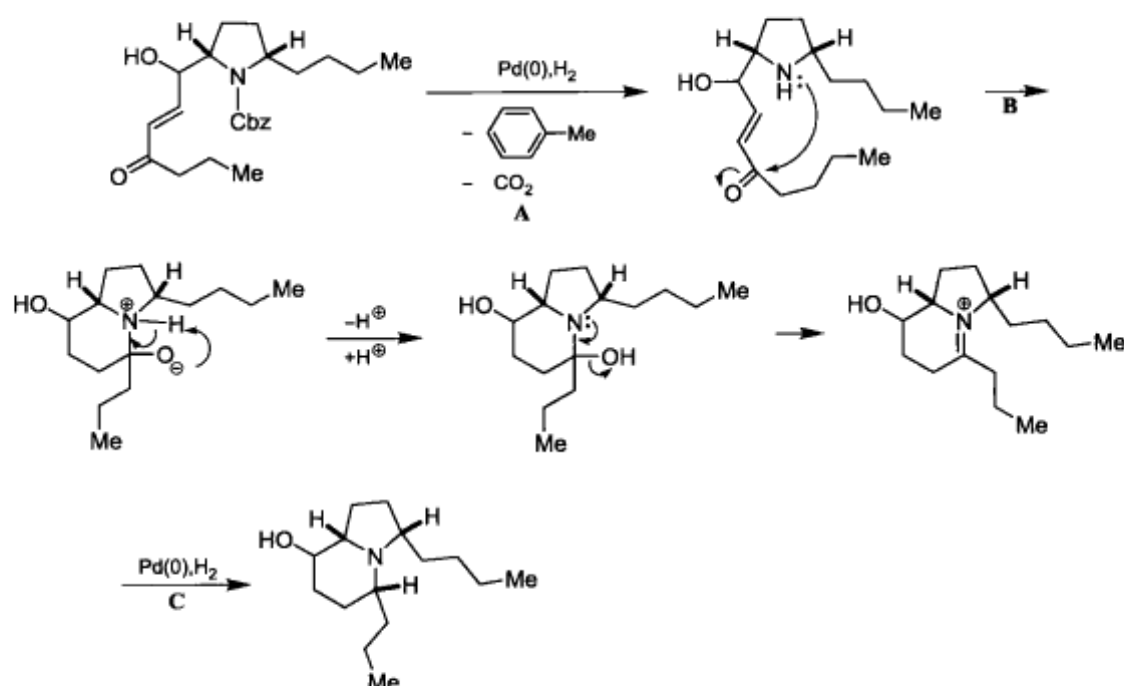
### 反应实例 3



Toyooka, N.; Zhou, D. J.; Nemoto, H.; et al. *Synlett*, **2008**, No. 12, 1894.

**【反应说明】** 该反应是先用氢氧化钯催化还原脱去 Cbz, 再通过胺与酮反应关环形成亚胺正离子, 最后选择性还原加氢生成吡啶里西丁的反应。

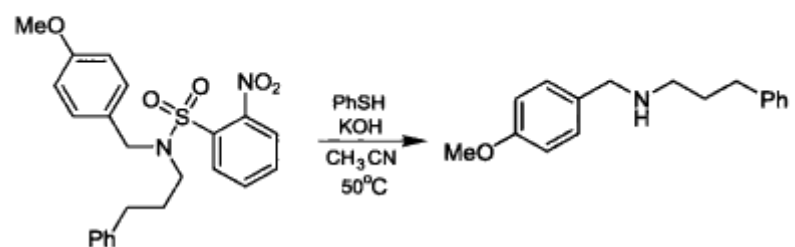
【反应机理】



A: 还原脱去一分子甲苯和一分子二氧化碳得到相应的胺。B: 胺在酮羰基上加成，然后脱去一分子水得到亚胺正离子。C: 最后立体选择性地加氢还原得到叔胺产物。

2.7.3 脱磺酰基

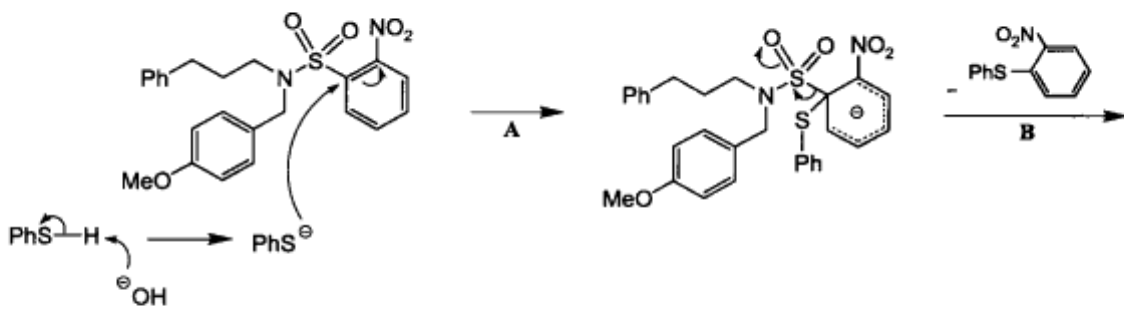
反应实例

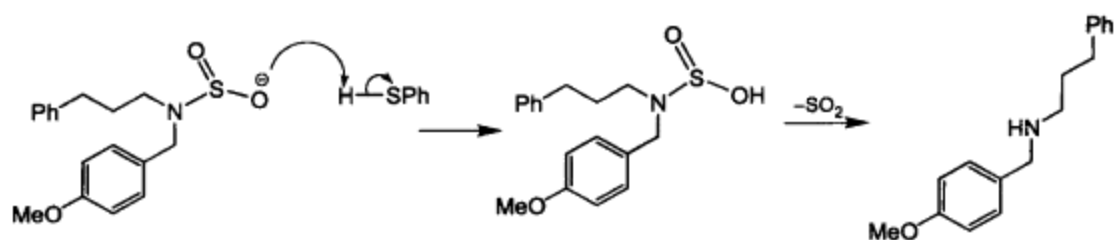


Kurosawa, W.; Kan, T.; Fukuyama, T. *Org. Synth., Coll. Vol. X* 2004, 482.

【反应说明】 该反应是用硫酚作为亲核试剂来脱掉氮上的磺酰基保护基的反应。

【反应机理】





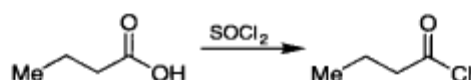
**A:** 硫负离子进攻芳香环上电子缺少的部分形成 Meisenheimer 络合物。**B:** 生成一个胺基亚硫酸盐负离子，然后质子化后，脱掉一分子二氧化硫得到产物。

# 第3章

## 卤代反应

### 3.1 合成酰卤

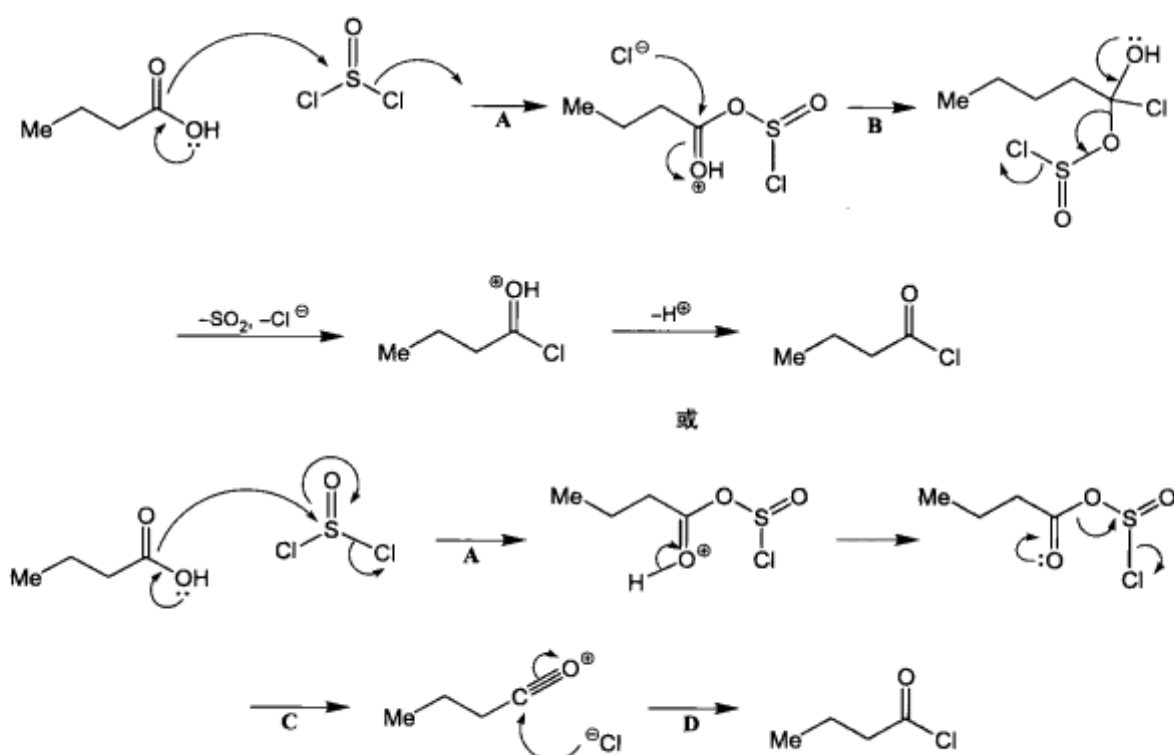
#### 反应实例



Helferich, B.; Schaefer, W. *Org. Synth., Coll. Vol. I* 1941, 147.

**【反应说明】** 该反应是羧酸在二氯亚砷中回流生成酰氯的反应。

**【反应机理】**

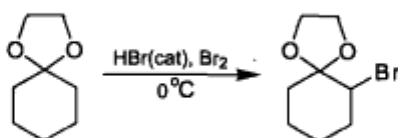


**A:** 羧酸的羰基进攻二氯亚砷生成一个混合酸酐。**B:** 脱下去的氯离子来进攻羰基形成一个四面体的中间体。**C:** 在氧原子的孤对电子推动下脱去一分子的二氧化硫和一个氯离子形成一个酰基阳离子。**D:** 氯离子进攻酰基阳离子生成了酰氯。

## 3.2 合成 $\alpha$ -卤代醛酮

### 3.2.1 合成 $\alpha$ -溴代缩酮

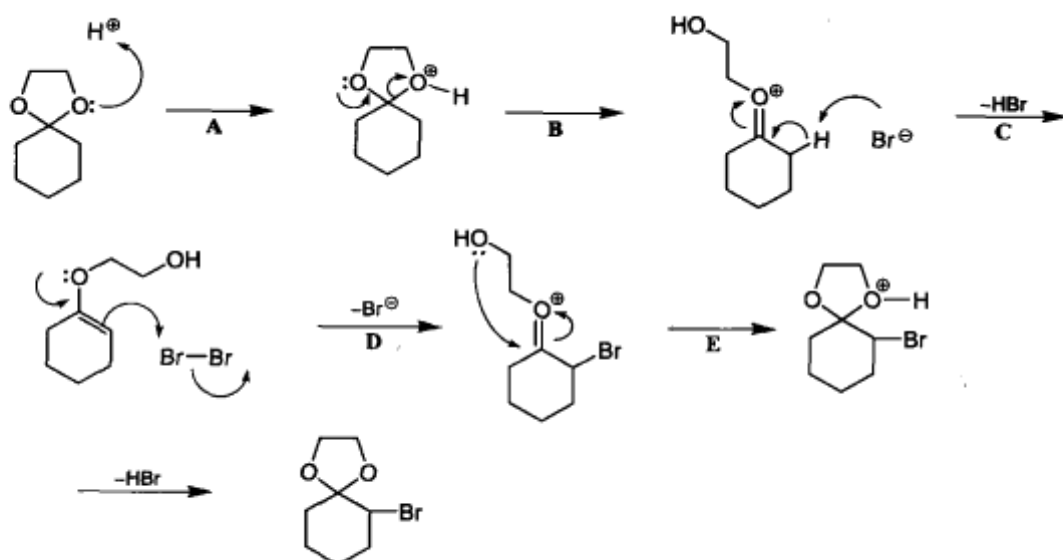
#### 反应实例



Aben, R. W. M.; Hanneman, E. J. M.; Scheeren, J. M. *Syn. Commun.* **1980**, 10, 821.

【反应说明】 该反应是在缩酮的 $\alpha$ 位进行溴代的反应。

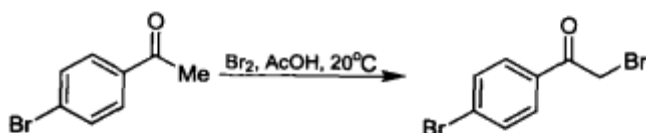
#### 【反应机理】



**A:** 首先缩醛在酸性条件下得到一个质子活化。**B:** 在另一个氧原子的孤对电子推动下开环。**C:** 脱去一个质子形成烯醇醚。**D:** 富电子的烯醇醚进攻溴分子得到 $\alpha$ -溴代物。**E:** 分子内羟基加成又形成了缩酮。由于受到 $\alpha$ -溴原子的吸电子作用缩酮产物更不容易开环, 有利于反应向正反应方向进行。

### 3.2.2 酮进行 $\alpha$ -溴代

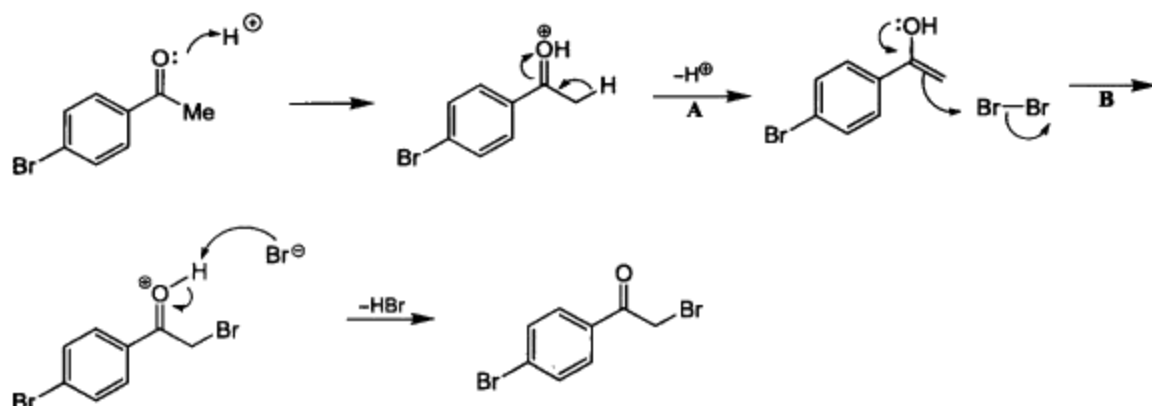
#### 反应实例



Langley, W. D. *Org. Synth., Coll. Vol. I* **1941**, 127.

【反应说明】 该反应是在酸性条件下酮的  $\alpha$  位进行溴代的反应。

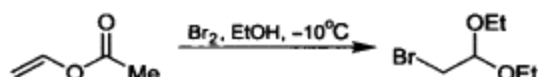
【反应机理】



A: 酸催化酮变为烯醇。B: 富电子的烯醇的溴化。

### 3.2.3 合成 $\alpha$ -溴代缩醛

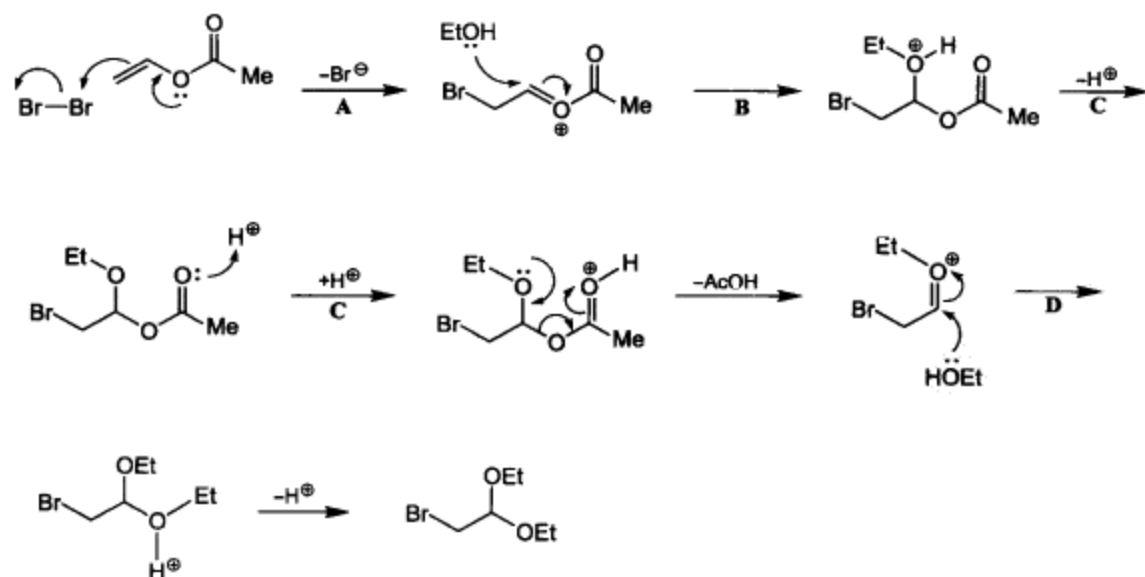
#### 反应实例



McElvain, S. M.; Kundiger, D. *Org. Synth.*, *Coll. Vol.* III 1955, 123.

【反应说明】 该反应是乙酸乙烯酯与溴反应生成  $\alpha$ -溴代缩醛的反应。

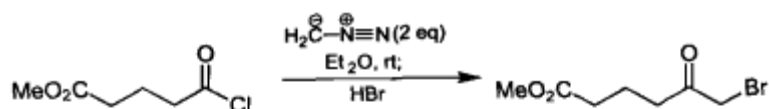
【反应机理】



A: 富电子的烯醇酯进攻溴分子进行溴代。B: 乙醇加成。C: 质子移动然后消去一分子乙酸。D: 又一分子乙醇加成, 然后脱掉一个质子生成缩醛。

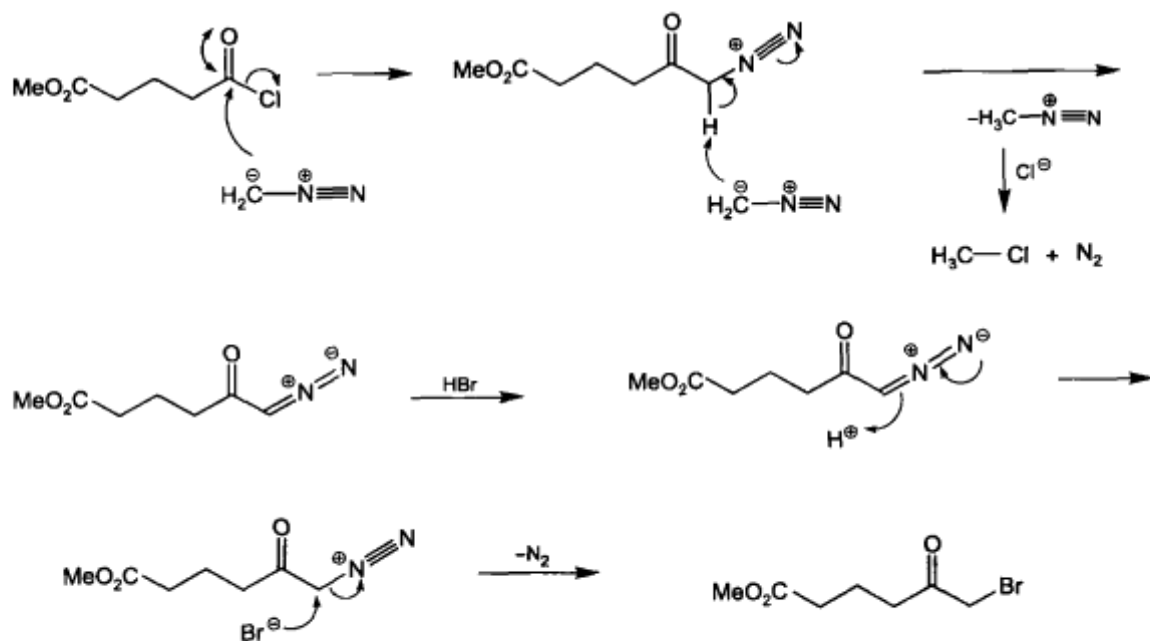
3.2.4 由酰氯合成  $\alpha$ -溴代酮

## 反应实例

Nair, V.; Jahnke, T. S. *Tetrahedron*. **1987**, 43, 4257.

【反应说明】 该反应是酰氯与重氮甲烷反应形成重氮酮，然后用氢溴酸处理生成  $\alpha$ -溴代酮的反应。

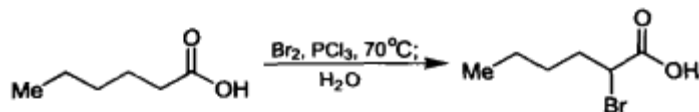
## 【反应机理】



注：反应需要过量的重氮甲烷来清除反应副产物  $\text{HCl}$ 。

3.3 合成  $\alpha$ -卤代羧酸3.3.1 合成  $\alpha$ -溴代羧酸

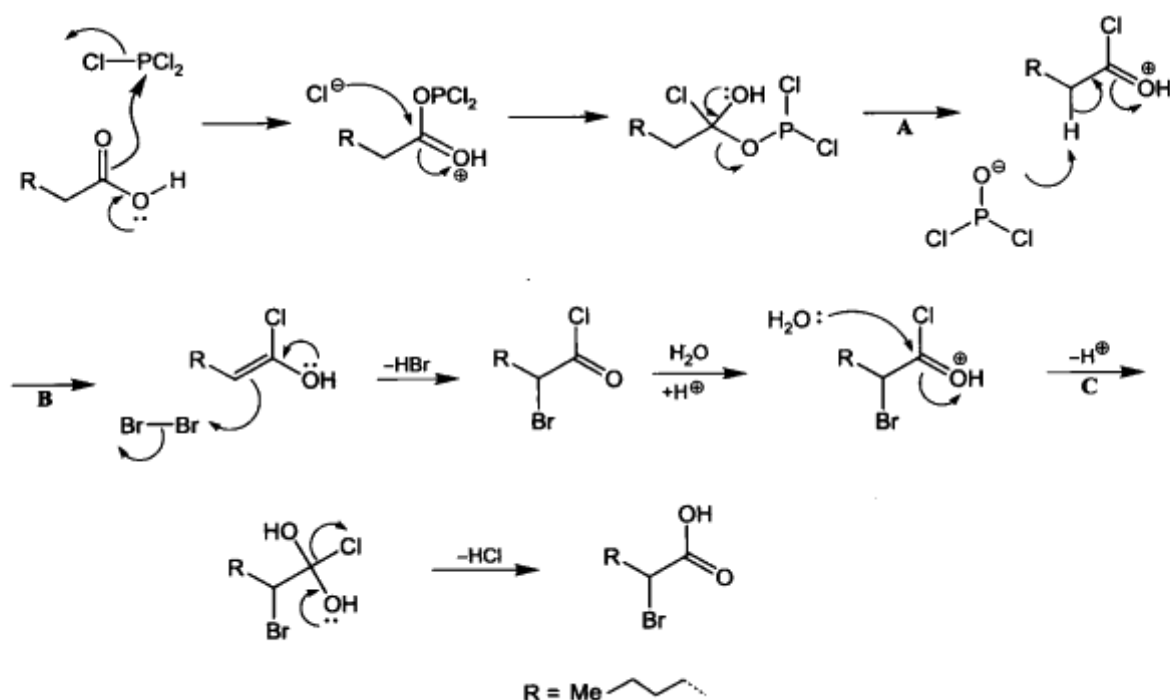
## 反应实例

Clarke, H. T.; Taylor, E. R. *Org. Synth.*, Coll. Vol. I **1941**, 115.



**【反应说明】** 该反应为 Hell-Volhard-Zelinsky 反应，是羧酸在路易斯酸的催化下在羧酸的  $\alpha$  位进行溴代的反应。

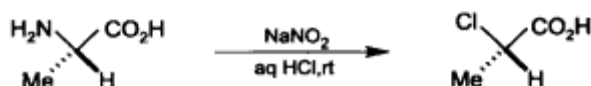
**【反应机理】**



**A:** 在三氯化磷的帮助下，羧酸变为酰氯。**B:**  $pK_a(\text{CH}_3\text{COCl}) = 16$ ,  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOR}) = 24$ 。酰氯在酸性条件下，变为烯醇，然后进行溴代反应。**C:** 酰氯水解变为羧酸。

### 3.3.2 由氨基酸合成 $\alpha$ -氯代羧酸

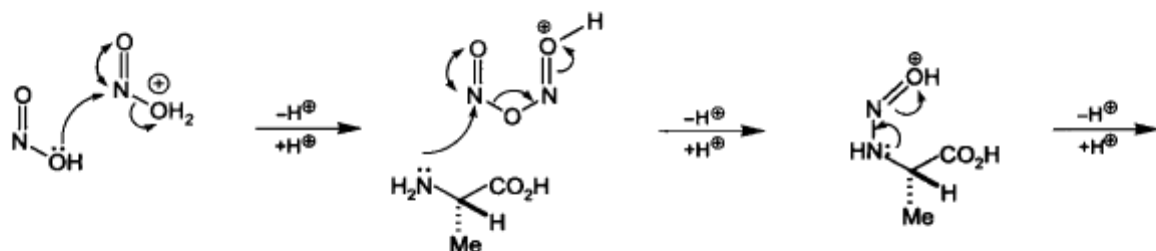
#### 反应实例

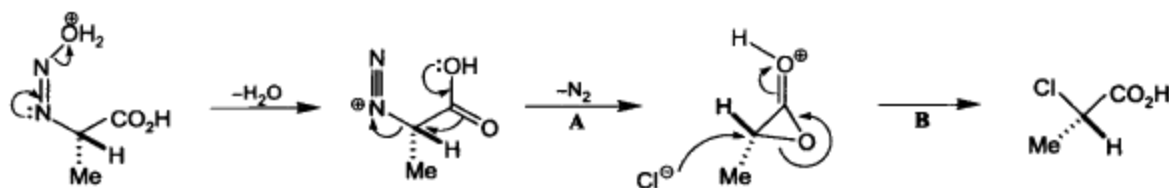


Koppenhoefer, B.; Schurig, V. *Org. Synth., Coll. Vol.* **1993**, 119.

**【反应说明】** 该反应是氨基酸在亚硝酸的作用下氨基被氯取代的反应。同时氨基酸的立体构型保持不变。

**【反应机理】**



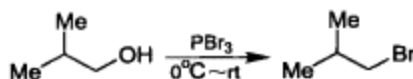


**A:** 通过重氮盐形成反应性很强的内酯。**B:** 氯负离子进攻内酯使内酯开环。 $\alpha$  位的立体中心经过两次翻转所以构型保持不变。

## 3.4 合成 $\alpha$ -卤代烃

### 3.4.1 醇转变为溴代烃

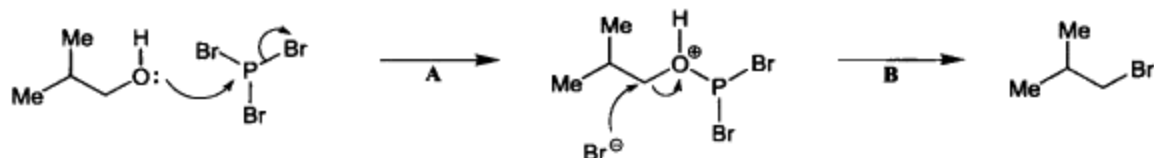
#### 反应实例



Noller, C. R.; Dinsmore, R. *Org. Synth., Coll. Vol.* // 1943, 358.

**【反应说明】** 该反应是醇与三溴化磷反应生成溴代烃的反应。

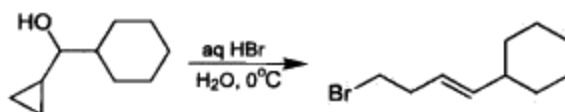
**【反应机理】**



**A:** 醇的孤对电子进攻三溴化磷脱掉一个溴负离子。**B:** 脱掉的溴负离子进攻羟基碳进行  $S_N2$  反应。

### 3.4.2 合成末端溴代烃

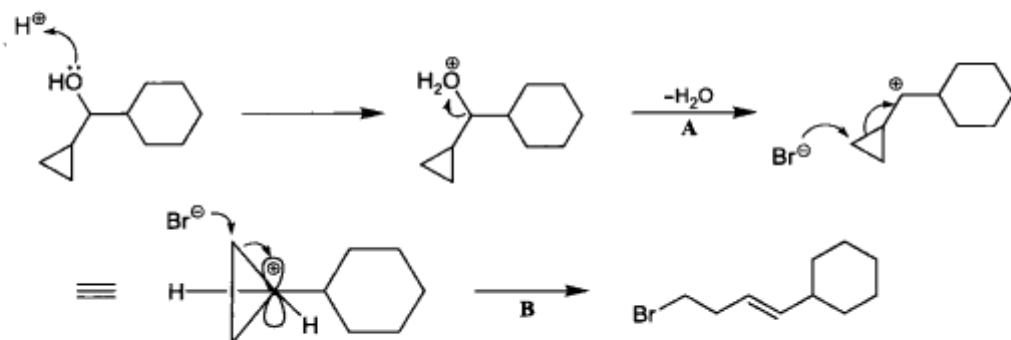
#### 反应实例



Ferreri, C.; Ambrosone, M. *Syn. Commun.* 1995, 25, 3351.

**【反应说明】** 该反应是  $\alpha$ -羟基环丙烷在氢溴酸的作用下开环生成溴代烯烃的反应。

【反应机理】



**A:** 脱掉一分子水形成碳正离子。**B:** 环丙烷开环生成立体位阻较小的反式烯烃。

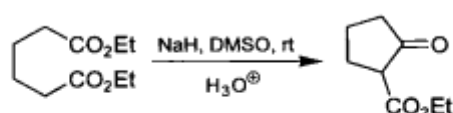
# 第4章

## 环化反应

### 4.1 合成五元环

#### 4.1.1 合成环戊酮

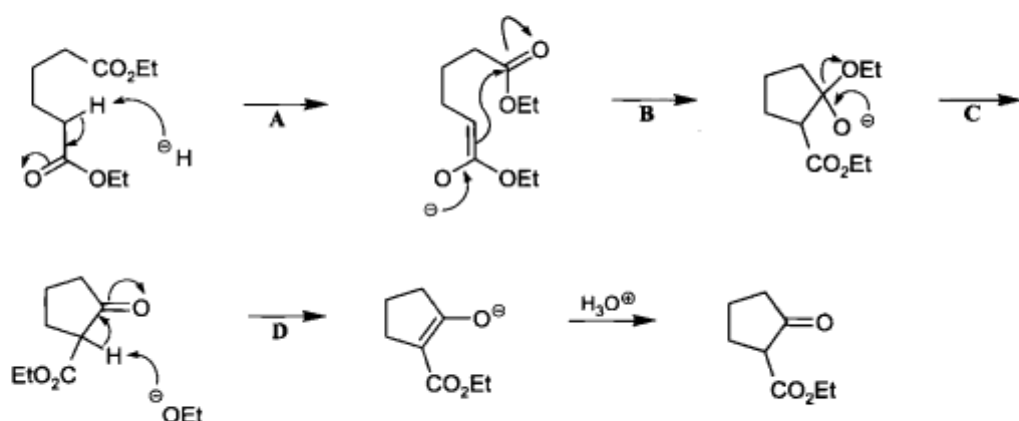
##### 反应实例 1



Schaefer, J. P.; Bloomfield, J. J. *Org. React.* **1967**, 15, 1.

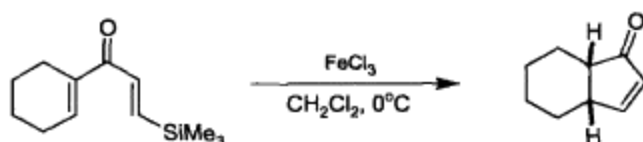
**【反应说明】** 该反应为 Dieckmann 缩合反应，与 Claisen 缩合反应相类似，Claisen 缩合是两分子酯进行分子间缩合生成  $\beta$  酮酯的反应，而 Dieckmann 缩合是含两个酯基的化合物进行分子内缩合生成环  $\beta$  酮酯的反应。

##### 【反应机理】



**A:** 酯的一个  $\alpha$ -氢被碱夺去形成烯醇负离子。**B:** 烯醇负离子进攻分子内的另一个酯羰基。**C:** 消去一个乙氧基。**D:**  $pK_a(\text{RCOCH}_2\text{CO}_2\text{R}) = 10.7$ ,  $pK_a(\text{EtOH}) = 16$ 。在碱性条件下，酮转变为烯醇盐，直到最后酸性处理才能形成环  $\beta$  酮酯。

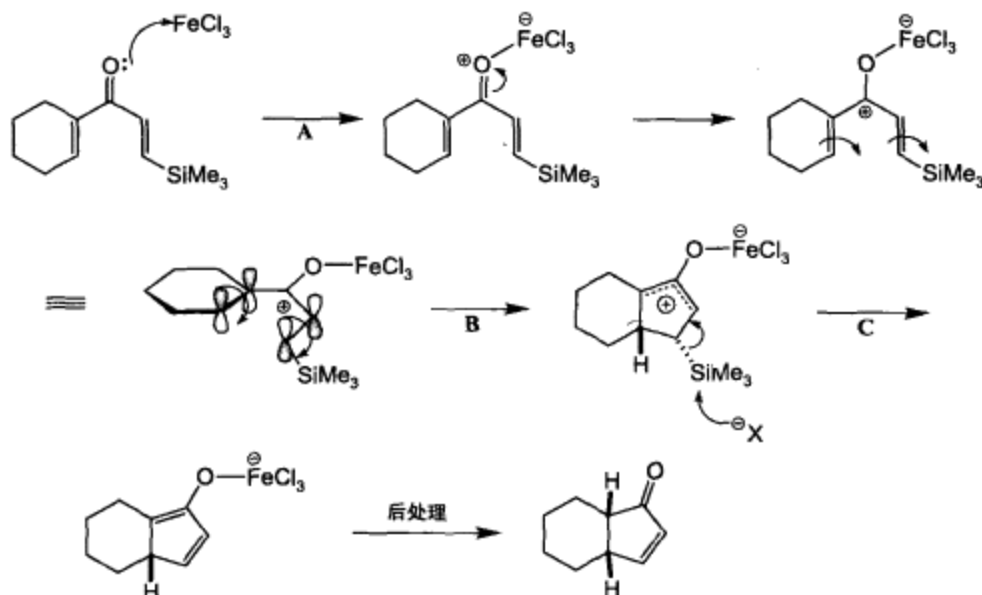
## 反应实例 2



Jones, T. K.; Denmark, S. E. *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 2397.

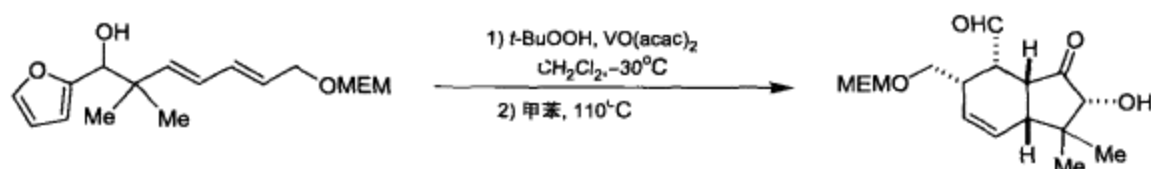
**【反应说明】** 该反应为 Nazarov 环化反应，是二烯酮在三氯化铁的催化作用下生成不饱和环酮的反应。

**【反应机理】**



**A:** 酮羰基与路易斯酸三氯化铁结合使羰基活化。**B:** 4 电子顺旋电环化关环反应。**C:** 脱三甲基硅形成区域稳定的烯醇盐，然后酸化处理得到产物。

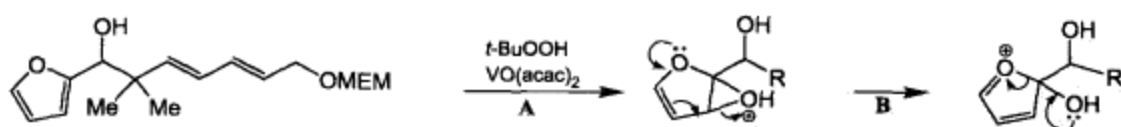
## 反应实例 3

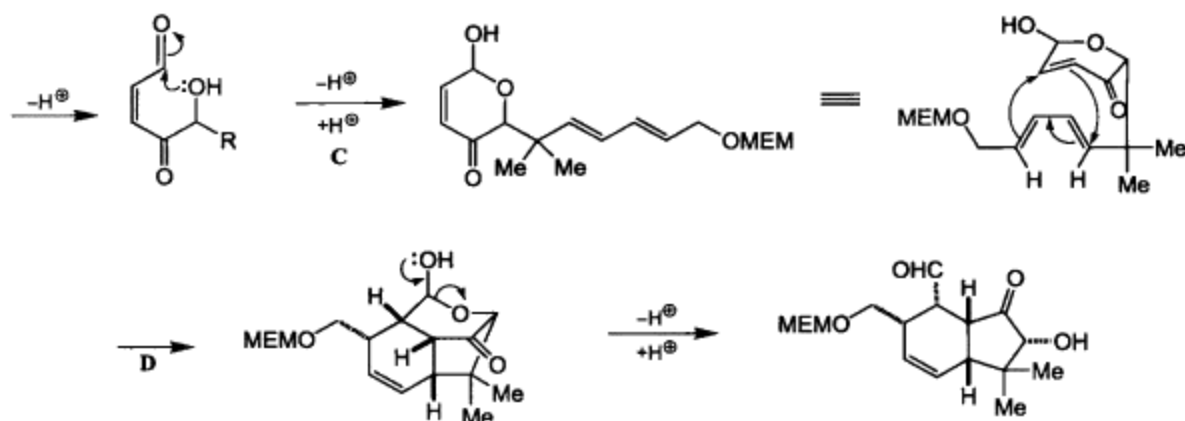


Richter, F.; Maichle-Mossmer, C.; Maier, M. E. *Synlett* **2002**, 1097.

**【反应说明】** 该反应为 Achmatowicz 反应，是合成五元六元并环的反应。该反应的反应机理比较复杂，可以为有机研究者解释未知反应提供一种新的思路。

**【反应机理】**

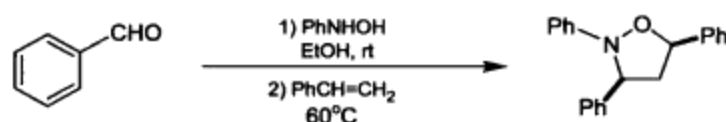




A: 在羟基的帮助下, 形成环氧乙烷。B: 环氧乙烷裂解后, 五元环也开环形成顺式烯醛。C: 分子内环化形成内缩醛。D: 发生分子内 Diels-Alder 反应得到产物

### 4.1.2 合成五元杂环

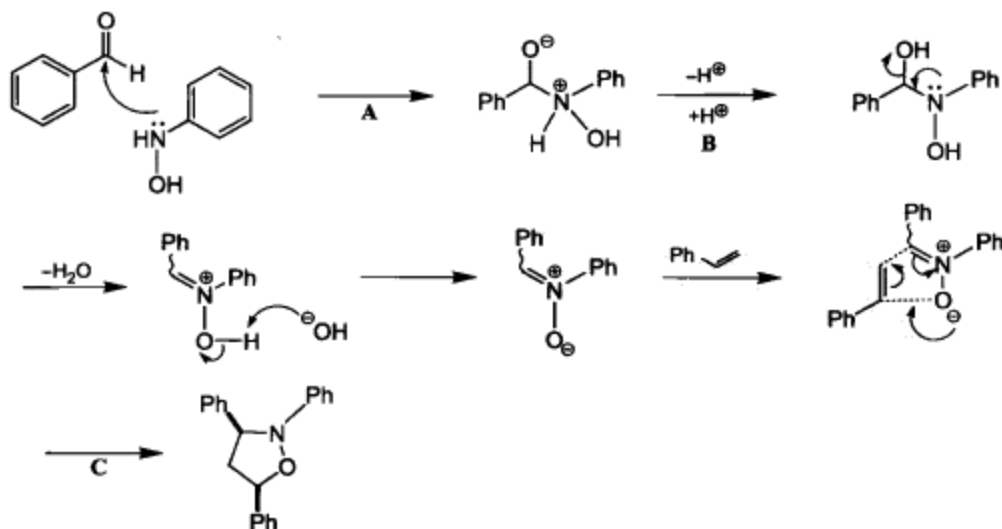
#### 反应实例 1



Brüning, I. Grashey, R.; Hauck, H.; Huisgen, R.; Seidl, H.  
*Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 1124.

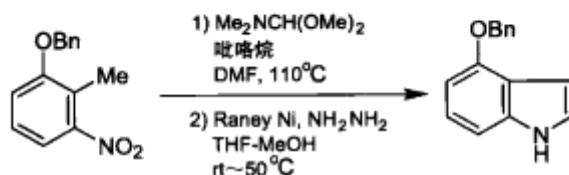
【反应说明】 该反应为首先由羟胺与醛反应形成肟, 然后再与碳碳双键发生 1,3-二偶极环化反应生成五元氮氧杂环的反应。

#### 【反应机理】



A: 羟胺在醛上加成。B: 交换质子消去一分子水得到肟。C: 肟与苯乙烯发生 1,3-偶极环加成反应得到产物。

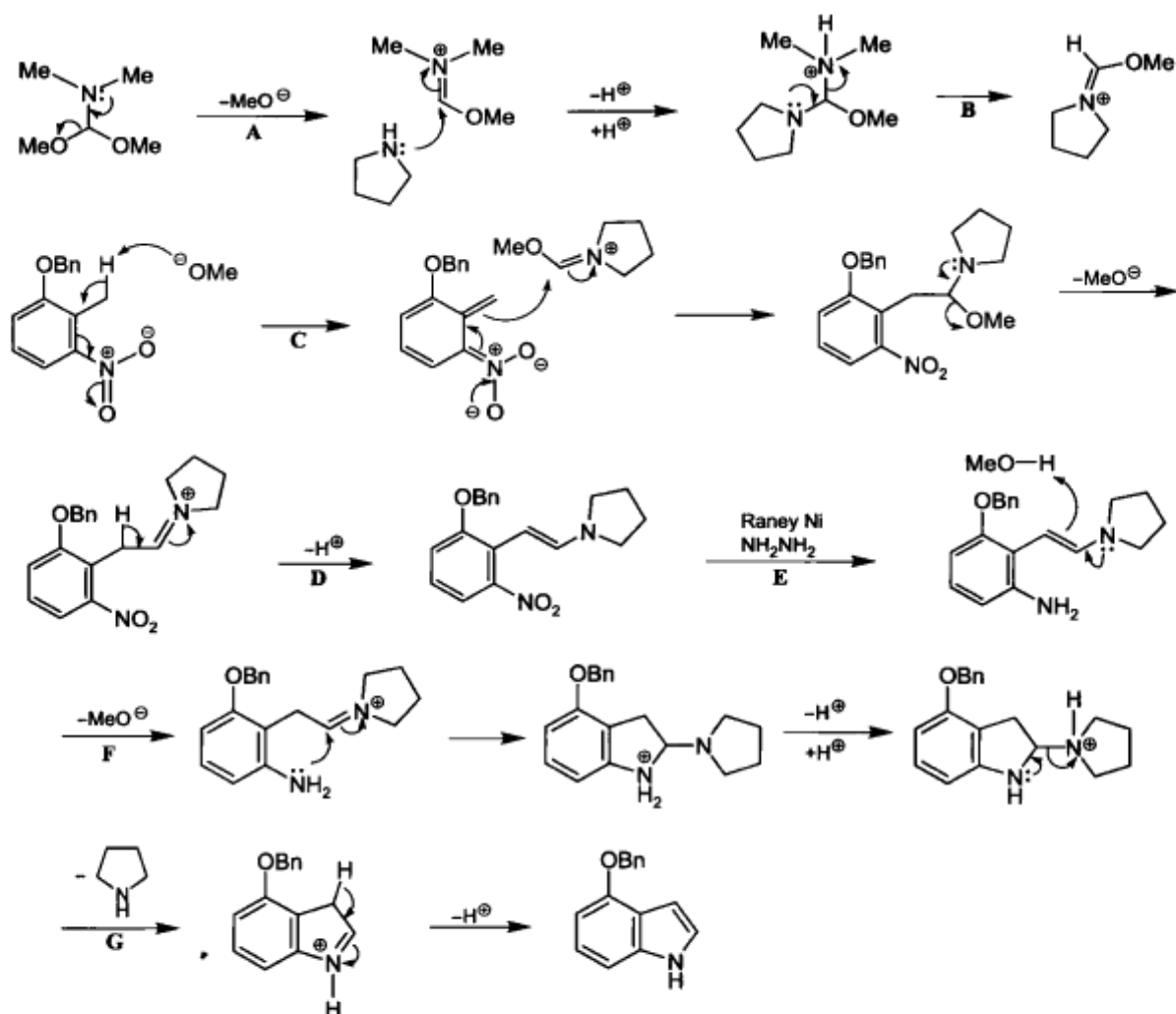
## 反应实例 2



Batcho, A. D.; Leimgruber, W. *Org. Synth., Coll. Vol.* **1990**, 34.

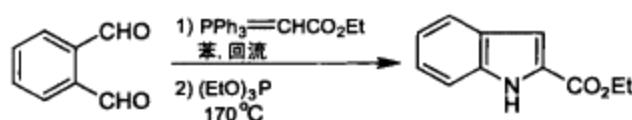
**【反应说明】** 该反应为 Leimgruber-Batcho 吲哚合成反应，是用邻硝基甲苯合成吲哚的反应。

### 【反应机理】



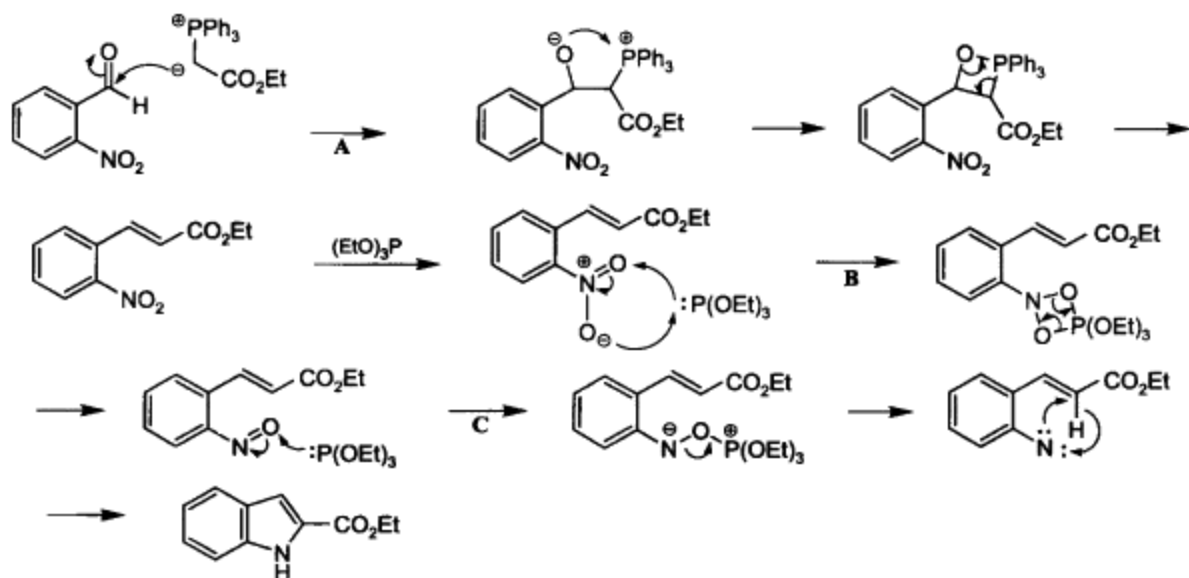
**A:** 在加热条件下，形成亚胺正离子。**B:** 二甲胺被四氢吡咯取代。**C:** 形成苄碳负离子，邻位的硝基能使苄碳负离子稳定化。**D:** 形成烯胺。**E:** 硝基被还原成氨基。**F:** 烯胺质子化形成亚胺正离子。**G:** 在氮原子孤对电子的帮助下消去一分子四氢吡咯得到产物。

## 反应实例 3

Mali, R. S.; Yadav, V. J. *Synthesis*, 1984, 862.

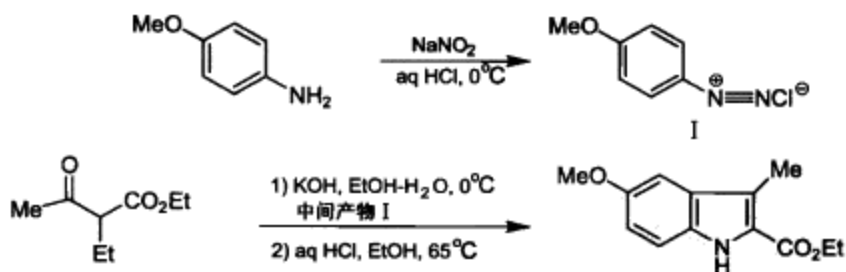
【反应说明】该反应是用邻苯二醛合成吲哚的反应。

【反应机理】



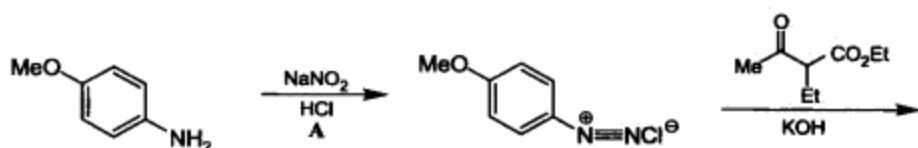
A: 发生 Wittig 反应。B: [4+2] 螯合反应, 然后消去一分子磷酸酯形成亚硝基中间体。C: 亚硝基化合物脱氧形成氮烯。

## 反应实例 4

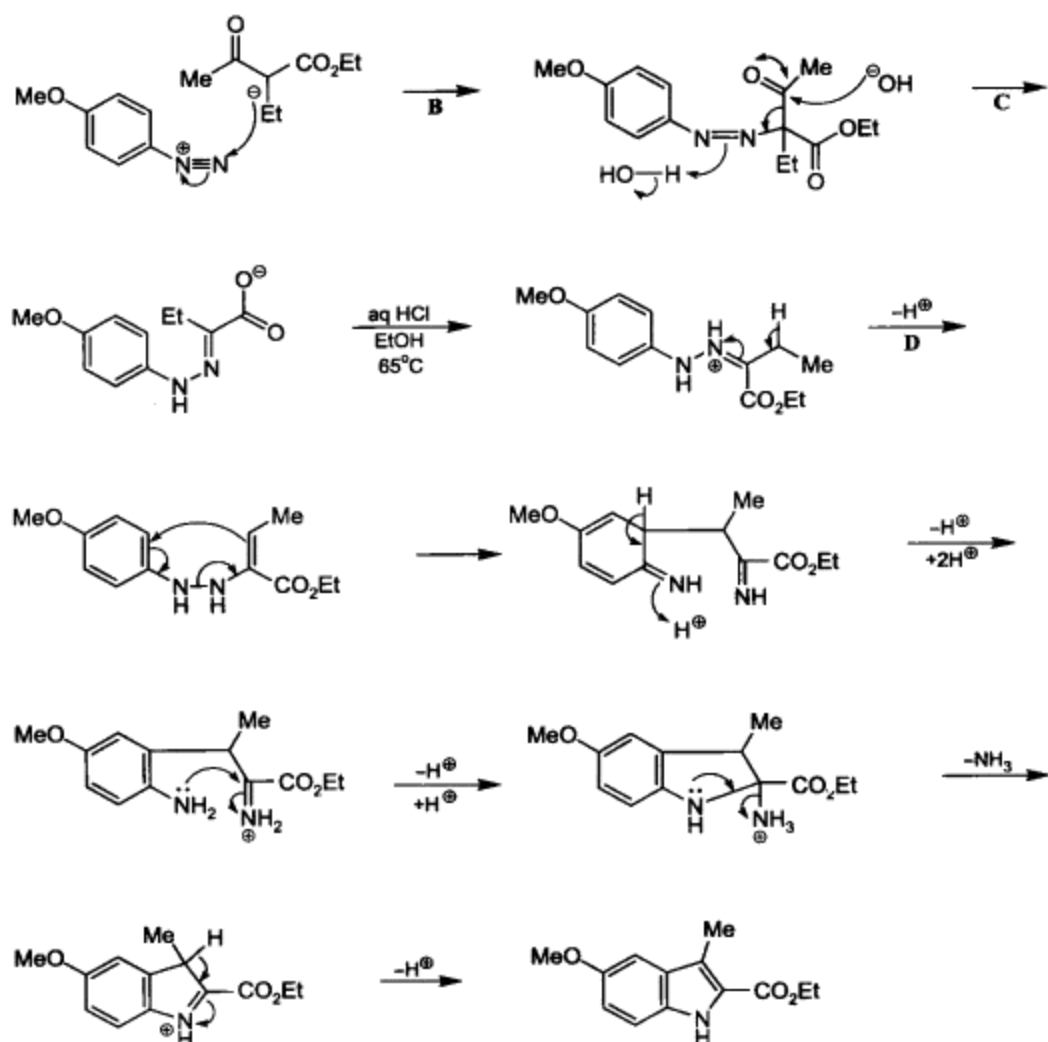
Zhao, S.; Liao, X.; Wang, T.; et al. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 6279.

【反应说明】该反应分两步, 第一步发生 Japp-Klingemann 反应合成脞, 第二步发生 Fischer 反应合成吲哚。

【反应机理】







A: 形成重氮盐。B: 烯醇盐加成到重氮盐上。C: 酮裂解形成脒。D: Fischer 吲哚合成法得到产物。

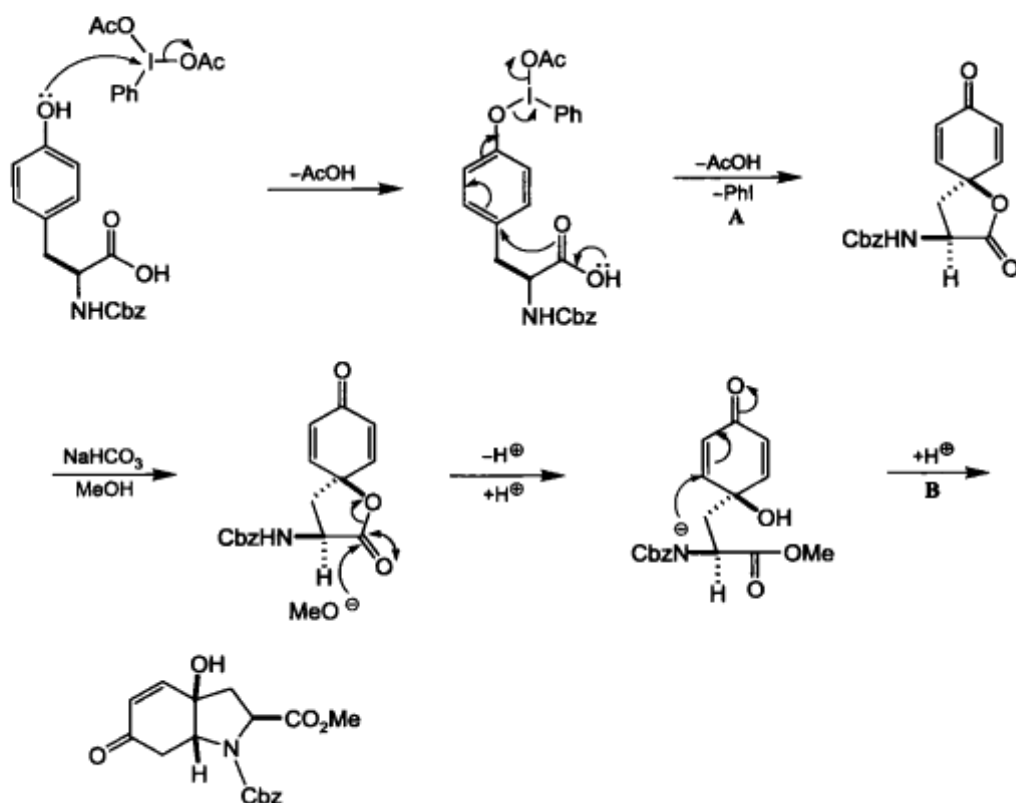
### 反应实例 5



Wipf, P.; Li, W. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4576.

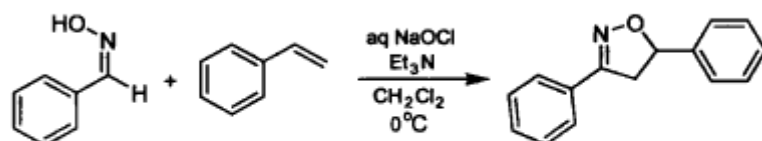
**【反应说明】** 该反应是酚被  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  氧化形成  $\alpha, \beta$ -不饱和环酮，同时分子内环化形成含氮杂环化合物的反应。

## 【反应机理】



**A:** N-Cbz 酪氨酸分子内环化形成内酯。**B:** 分子内 Michael 加成得到产物。

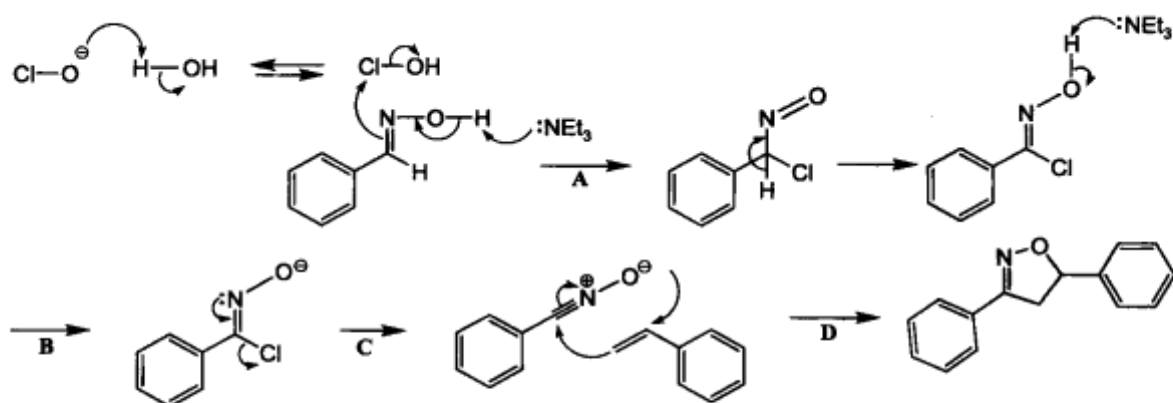
## 反应实例 6



Lee, G. A. *Synthesis*, 1982, 508.

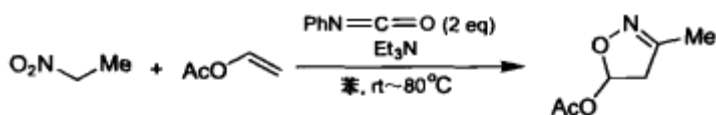
**【反应说明】** 该反应是肟与烯烃在次氯酸的作用下发生 1,3-偶极环化反应生成异噁唑的反应。

## 【反应机理】



A: 肟发生氯代反应。B: 形成肟负离子, 有利于脱掉一个氯离子。C: 脱掉一个氯离子形成氧化腈。D: 发生 1,3-偶极环化得到产物。

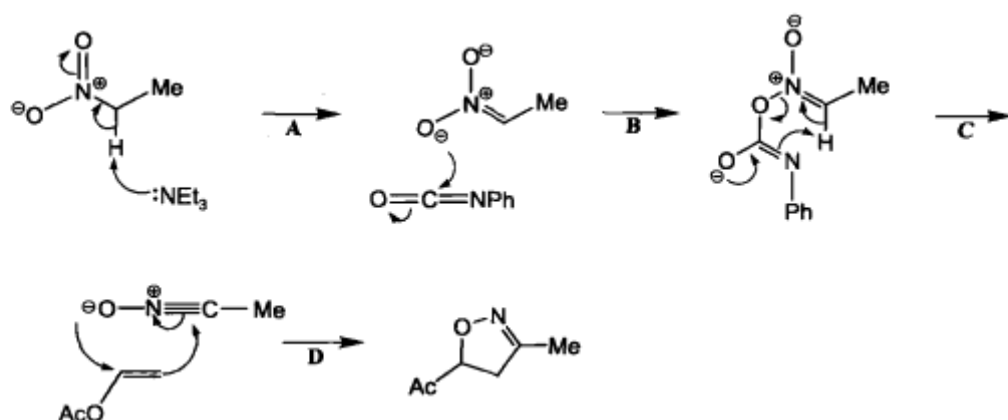
### 反应实例 7



Mukaiyama, T.; Hoshino, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5339.

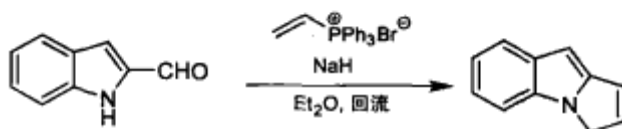
【反应说明】该反应是硝基化合物与烯烃在异氰酸酯的作用下反应生成异噁唑的反应。

#### 【反应机理】



A:  $pK_a(\text{CH}_3\text{NO}_2) = 10.2$ ,  $pK_a(\text{HNEt}_3^+) = 10.7$ 。硝基的  $\alpha$ -氢被夺去形成氮酸盐。B: 氮酸盐与异氰酸酯发生加成反应。C: 可能通过顺式消去一个氨基甲酸负离子形成了氧化腈。D: 发生 1,3-偶极环化生成了产物异噁唑。

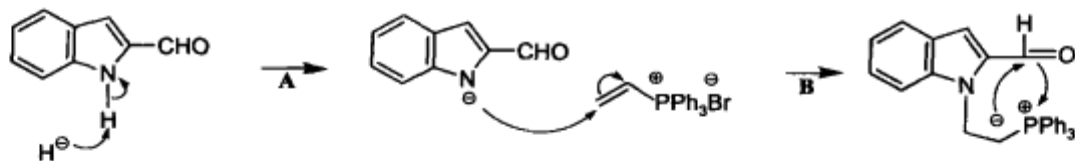
### 反应实例 8

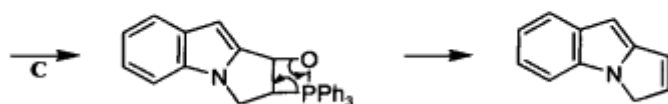


Schweizer, E. E.; Light, K. K. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 870.

【反应说明】该反应是 Wittig 反应的衍生反应, 首先由吲哚在碱性条件下与磷叶立德发生加成反应, 然后进行分子内 Wittig 反应生成含氮五元环的反应。

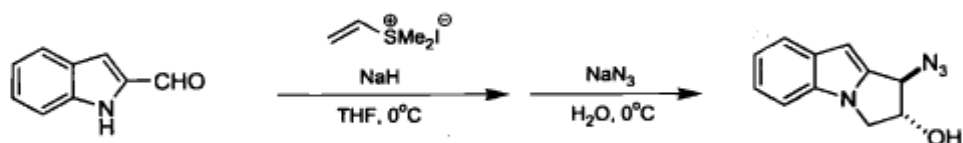
#### 【反应机理】





**A:** 吡啶的氢被夺去形成吡啶负离子。**B:** 吡啶负离子在乙烯基磷盐上加成形成磷叶立德。**C:** 分子内发生 Wittig 反应得到产物。

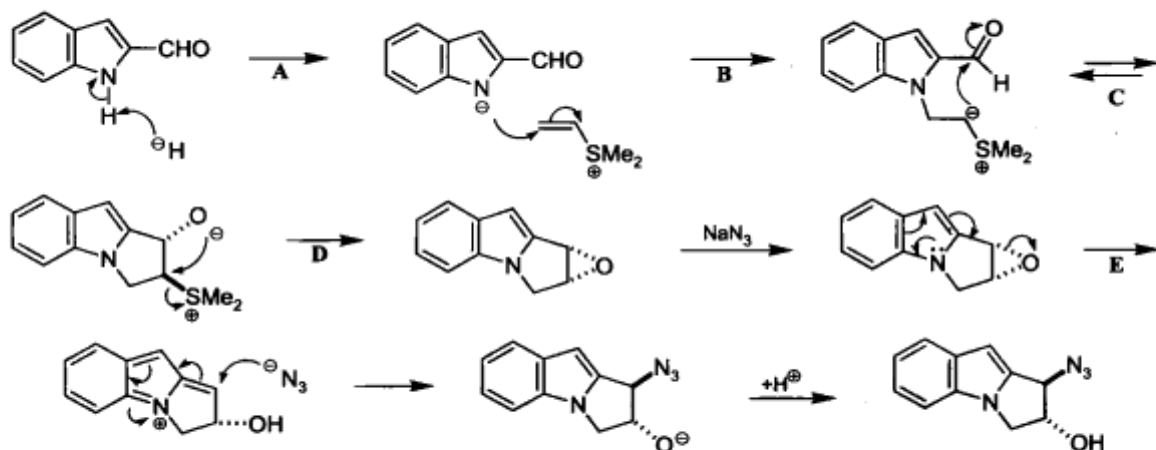
### 反应实例 9



Wang, Y.; Zhang, W.; Colandrea, V. J.; Jimenez, L. S. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 10659.

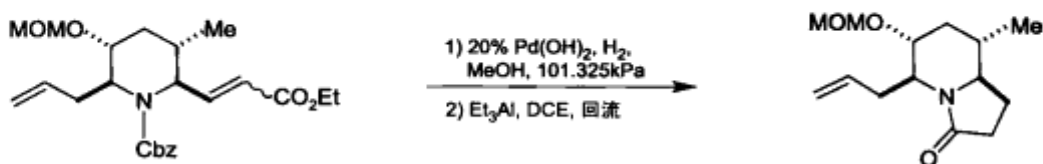
**【反应说明】** 该反应是吡啶醛与乙烯基硫盐反应形成硫叶立德，再进行分子内 Wittig 反应生成含氮五元环的反应。

**【反应机理】**



**A:**  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{NH})=17, \text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2)=35$ 。在强碱作用下形成氮负离子。**B:** 氮负离子在乙烯基硫盐上加成形成硫叶立德。**C:** 分子内叶立德在醛基上加成。**D:** 分子内  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应形成环氧乙烷。**E:** 在氮原子孤对电子的推动下环氧乙烷开环，然后叠氮负离子加成得到产物。

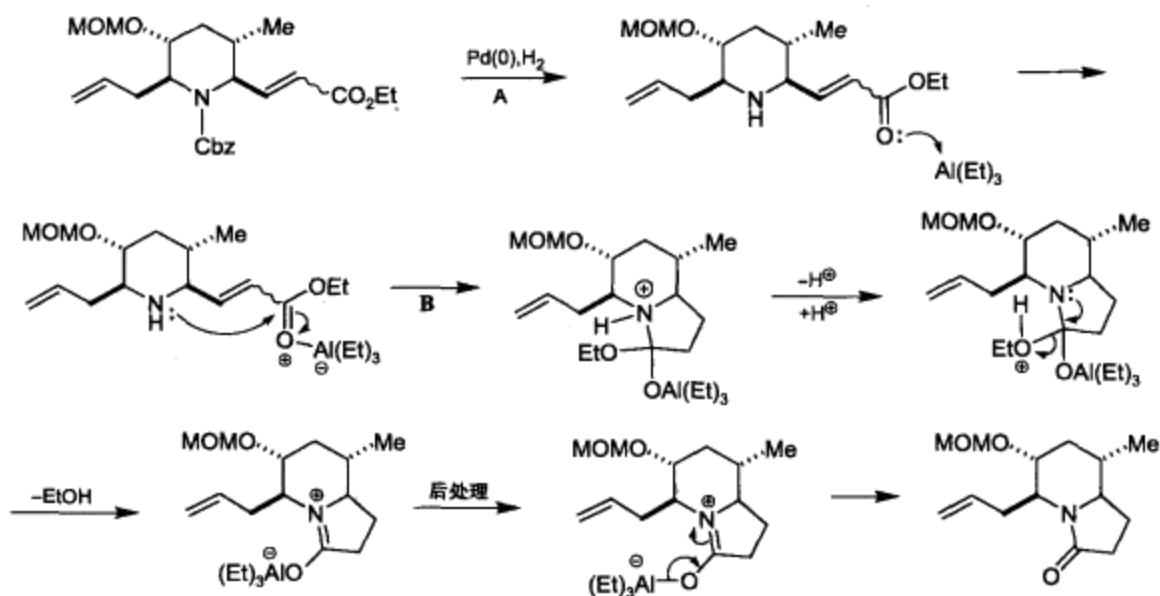
### 反应实例 10



Toyooka, N.; Zhou, D. J.; Nemoto, H.; et al. *Synlett*, **2008**, No. 1, 61.

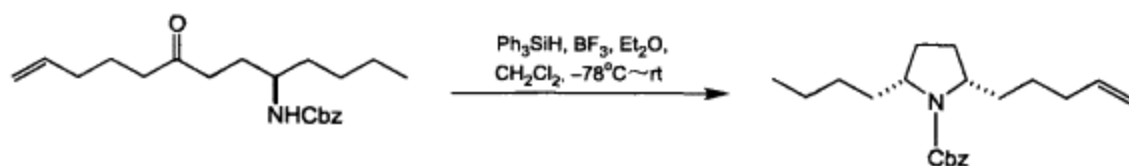
**【反应说明】** 该反应是首先原料被还原脱去 Cbz，再通过路易斯酸三乙基铝的催化作用分子内进行 weinreb 酰胺化的反应。

【反应机理】



A: Cbz 被催化剂氢氧化钯还原消去形成胺。B: 胺加成到被三乙基铝活化了的羰基上形成一个四面体的中间体。

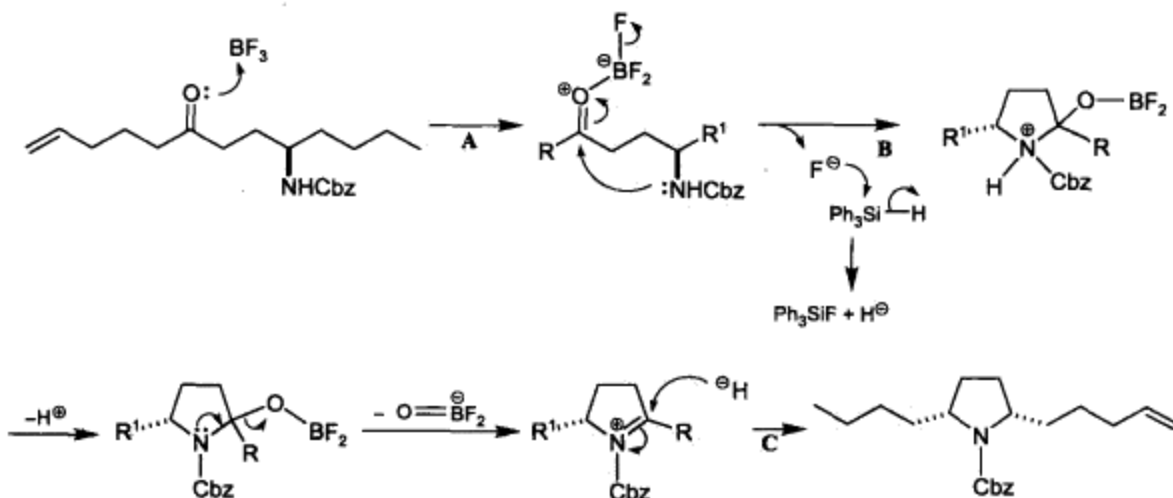
反应实例 11



Toyooka, N.; Zhou, D. J.; Nemoto, H. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4575.

【反应说明】 该反应是胺与酮在路易斯酸三氟化硼存在下反应形成一个五元环亚胺中间体，然后被选择性还原得到含氮五元环的反应（主副产物比为 20 : 1）。

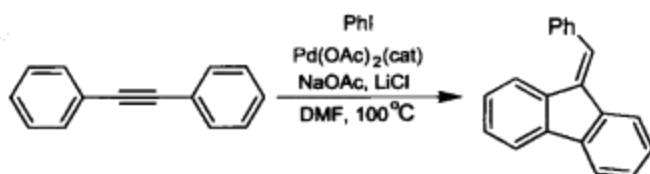
【反应机理】



A: 羰基被路易斯酸三氟化硼活化。B: 胺加成到活化了了的羰基上形成一个四面体中间体。C: 氢负离子从位阻较小的一侧优先进攻亚胺正离子 (立体选择性氢化) 得到产物。

### 4.1.3 合成五元碳环

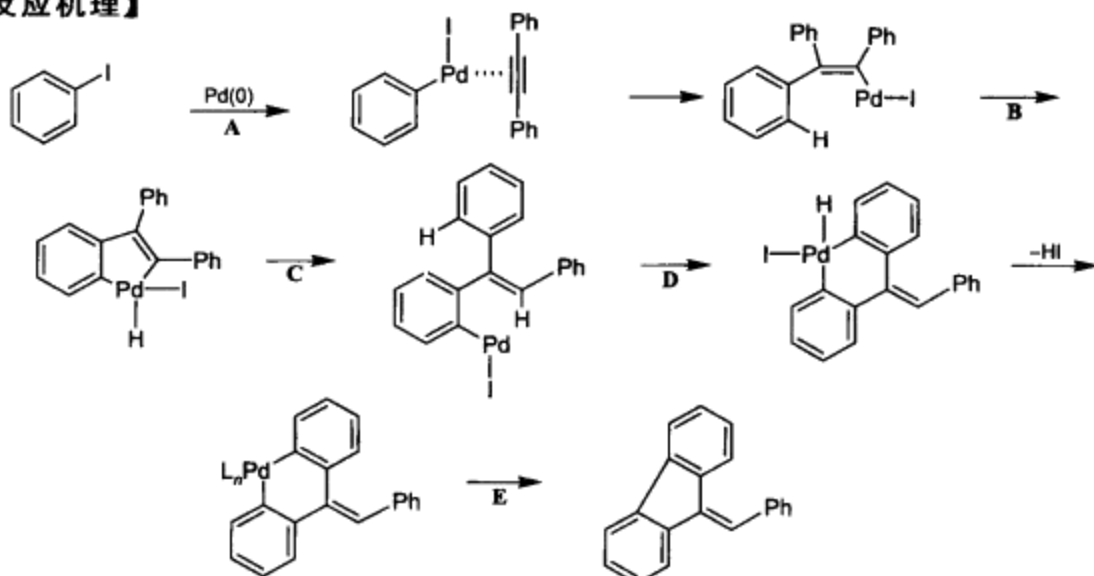
#### 反应实例



Larock, R. C.; Tian, Q. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7372.

【反应说明】 该反应是碘苯与二苯乙炔在催化剂钯的作用下, 发生加成反应然后继续催化偶联形成五元环的反应。

#### 【反应机理】

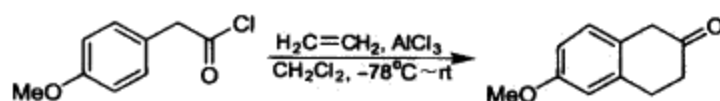


A: 氧化加成, 然后钯再和炔进行加成反应形成烯。B: 芳香碳氢键进行氧化加成。C: 还原消去。D: 另一个碳氢键进行氧化加成。E: 还原消去形成碳碳键。

## 4.2 合成六元环

### 4.2.1 合成环己酮

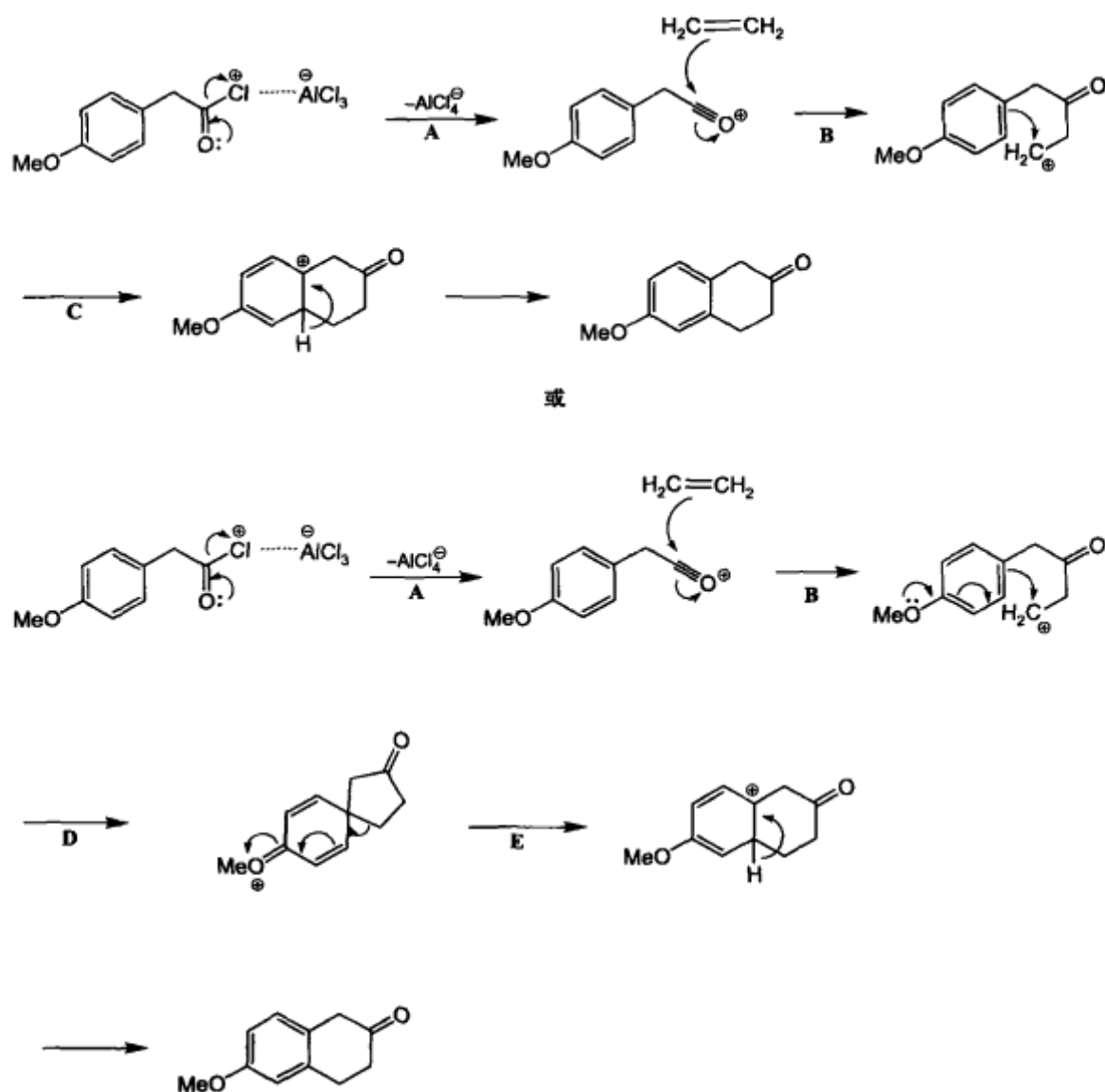
#### 反应实例 1



Sims, J. J.; Selman, L. H.; Cadogan, M. *Org. Synth., Coll. Vol.* **1988**, *744*.

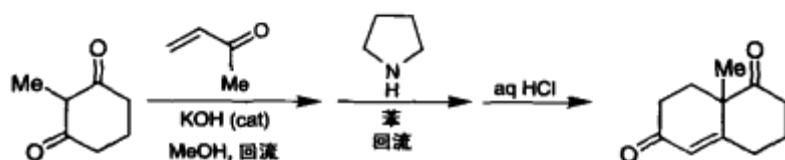
【反应说明】 该反应是分子内傅克酰基化反应。可能有两种反应机理。

【反应机理】



A: 酰氯在三氯化铝的作用下形成酰基阳离子。B: 乙烯加成到酰基阳离子上。C: 芳香环进攻前面形成的碳正离子, 然后再脱掉一个质子得到产物。D: 在对位甲氧基的推动下, 芳香环进攻碳正离子。E: 1,2-烷基迁移。

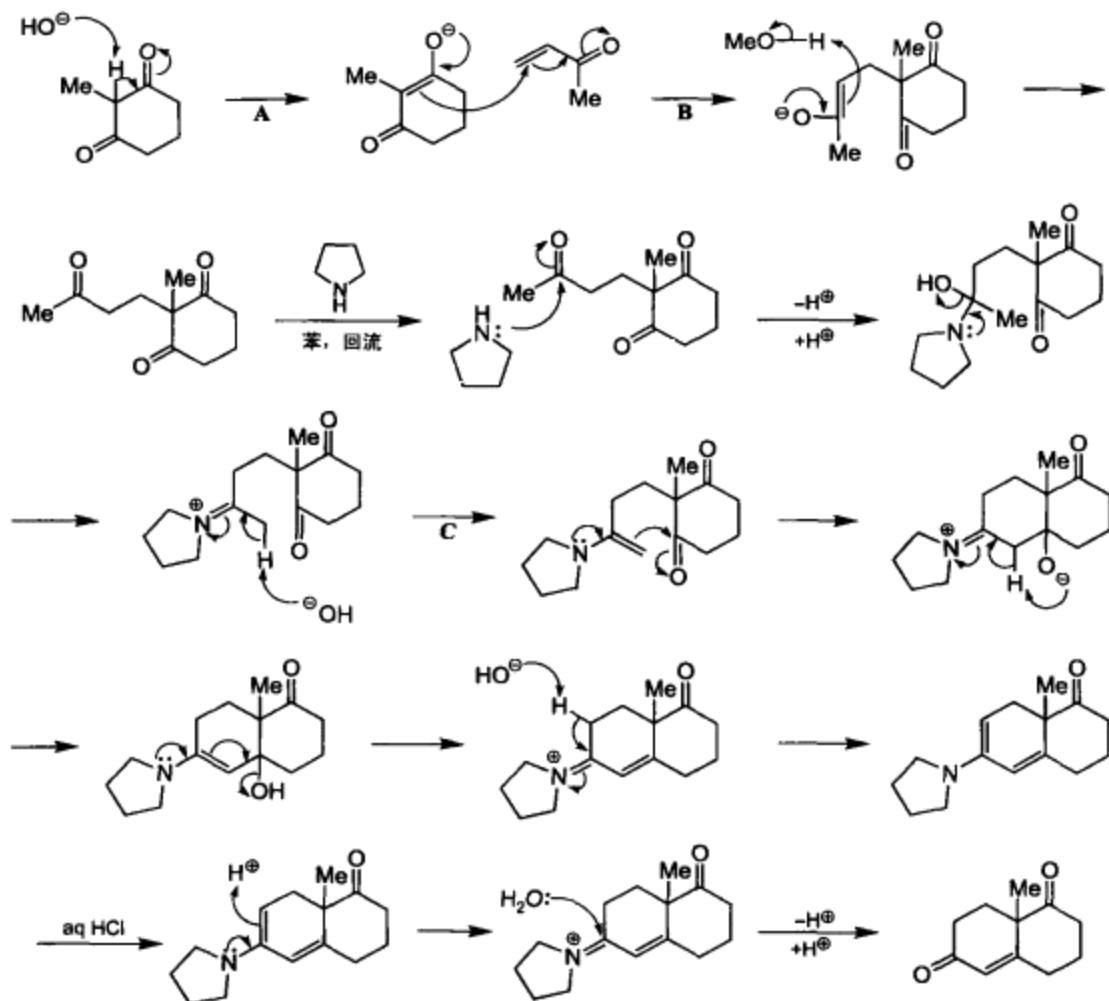
## 反应实例 2



Ramachandran, S.; Newman, M. S. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 486.

**【反应说明】** 该反应为 Robison 环化反应，是环己酮与甲基乙烯基酮发生 Michael 加成，然后进行分子内羟醛缩合反应生成六元环  $\alpha, \beta$ -不饱和酮的反应。

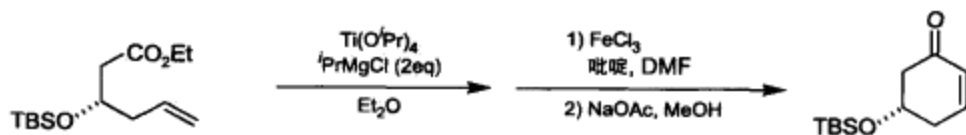
**【反应机理】**



A:  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{RCOCH}_2\text{COR}) = 9$ ,  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O}) = 15.7$ 。酮的  $\alpha$ -氢被夺去形成烯醇盐。

B: 烯醇盐与甲基乙烯基酮发生 Michael 加成反应。C: 形成烯胺后与酮发生分子内加成反应形成六元环。

**反应实例 3**

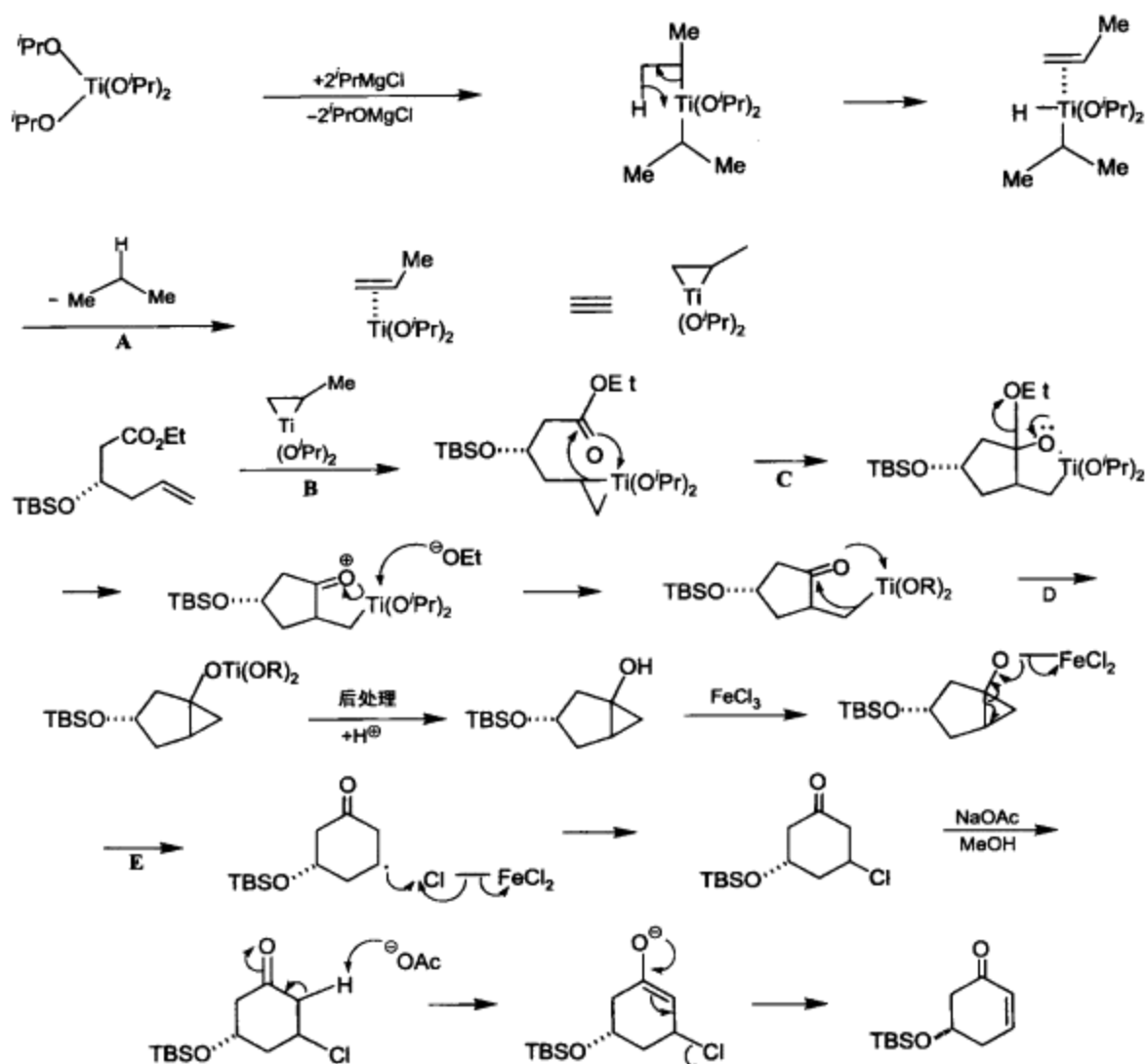


Hanazawa, T.; Okamoto, S.; Sato, F. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5455.

**【反应说明】** 该反应是碳碳双键与钛形成配合物，然后与羰基发生加成反应生成环烯酮的反应。

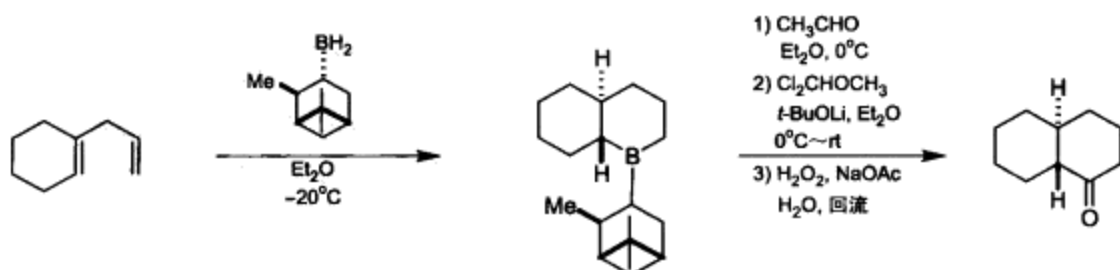


【反应机理】



A: 形成丙烯-钛配合物或钛环丙烷。B: 烯烃交换。C: 羰基分子内插入到钛配合物中。D: 形成环丙烷。E: 环丙烷被氧化裂解。

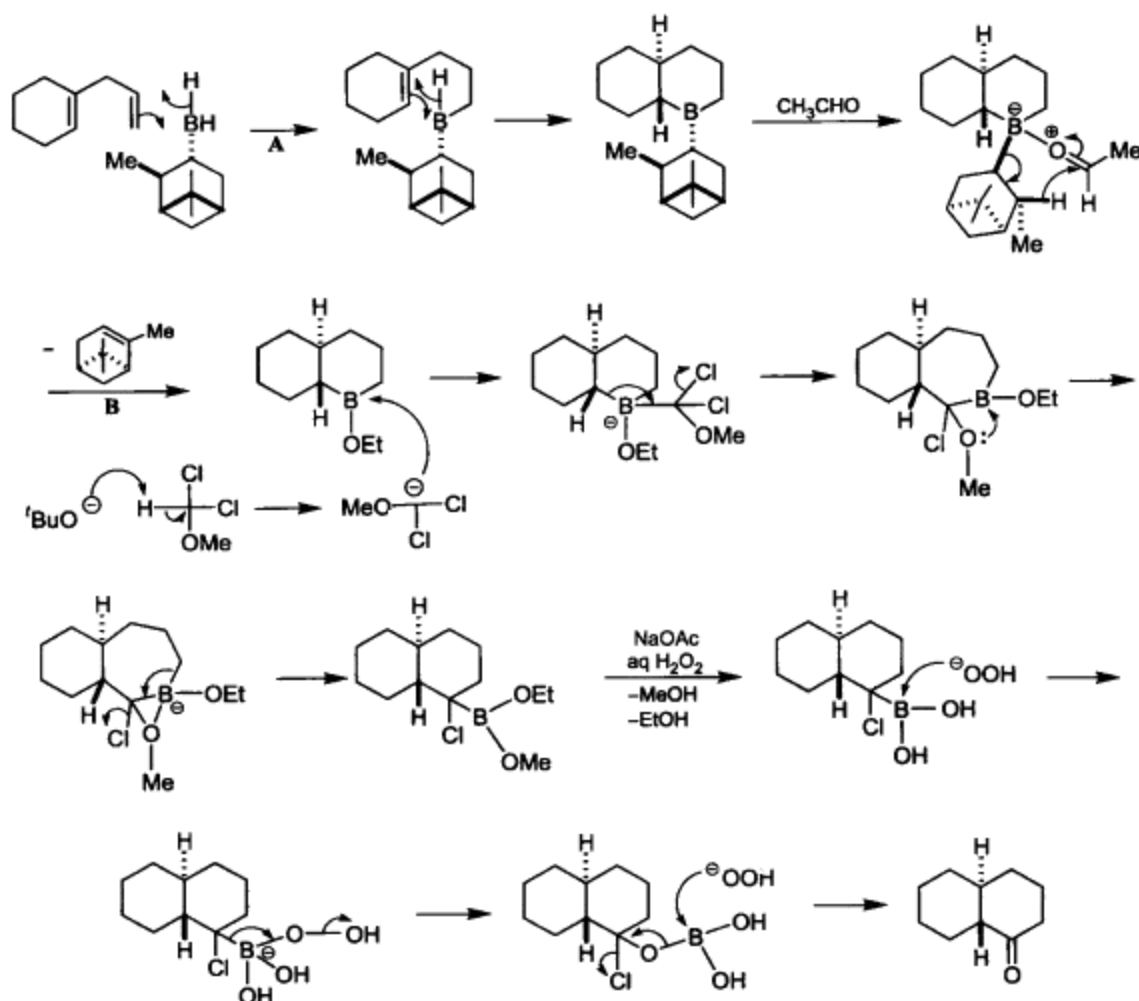
反应实例 4



Brown, H. C.; Mahindroo, V. K.; Dhokte, U. P. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1906.

【反应说明】 该反应是用 1,4-二烯来合成环己酮的反应。

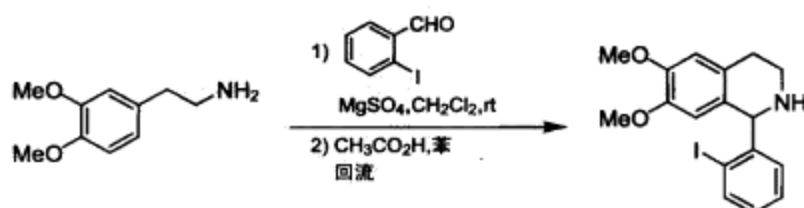
## 【反应机理】



A: 连续两次硼氢化反应形成三取代硼烷。B: 通过六元环过渡态发生氢迁移 (参考 2.2.1 Meerwein-Ponndorf-Verley 还原反应)。

## 4.2.2 合成六元杂环

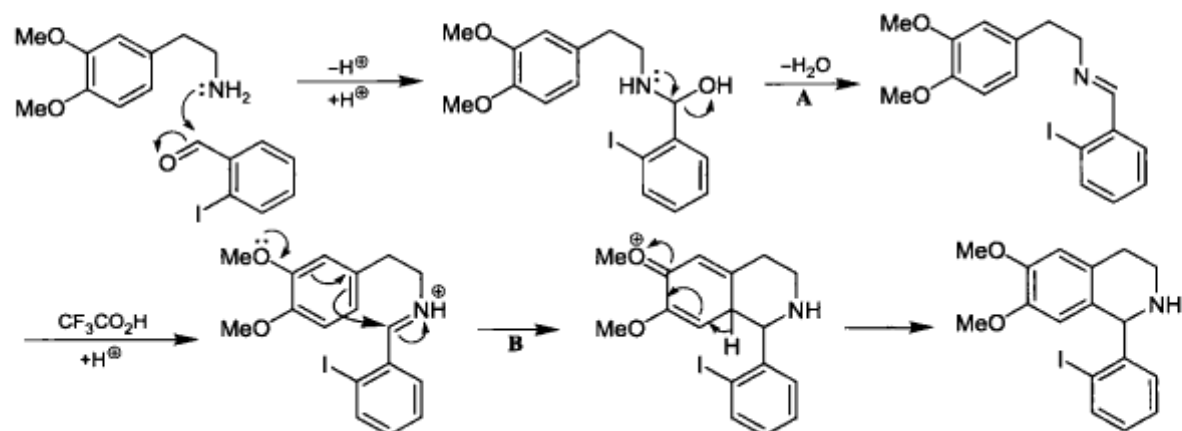
## 反应实例 1



Whaley, W. M.; Govindachari, T. R. *Org. React.* **1951**, 6, 151.

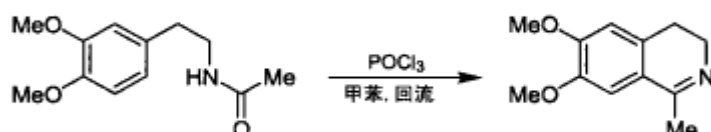
【反应说明】 该反应为 Pictet-Spengler 反应, 是用苯乙胺来合成四氢异喹啉的反应。

### 【反应机理】



**A:** 胺与醛反应生成亚胺。**B:** 富电子的芳香环进攻亚胺正离子，然后再芳构化重排。

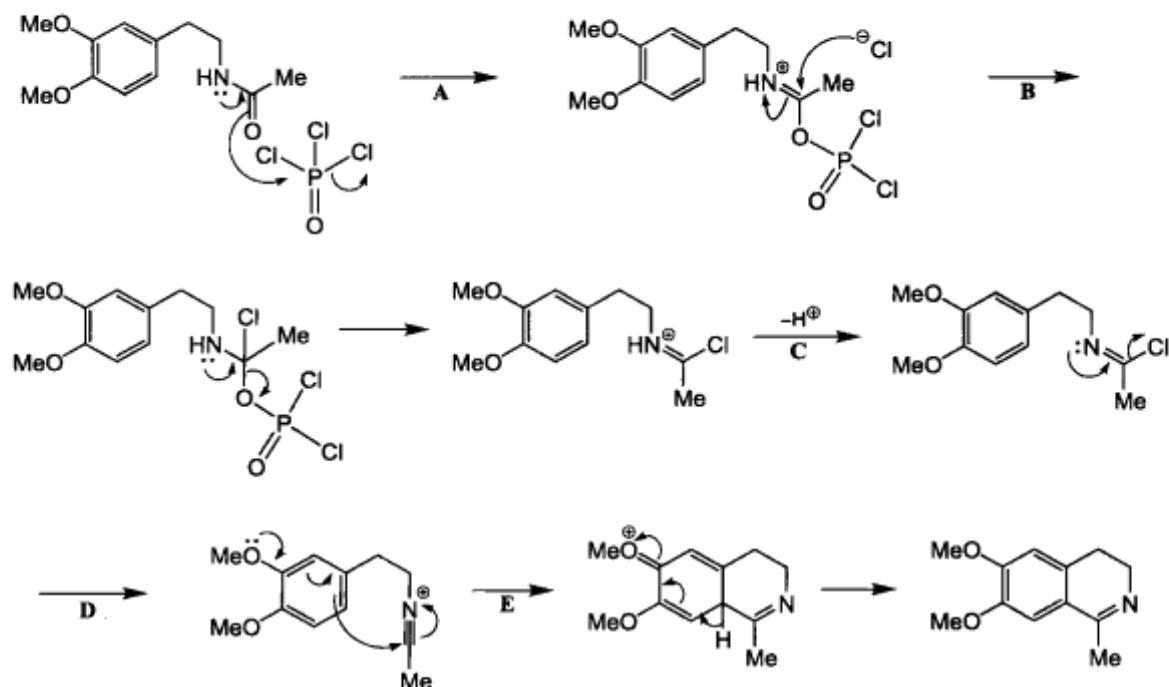
### 反应实例 2



Brossi, A.; Dolan, L. A.; Teitel, S. *Org. Synth., Coll. Vol. VI* **1988**, 1.

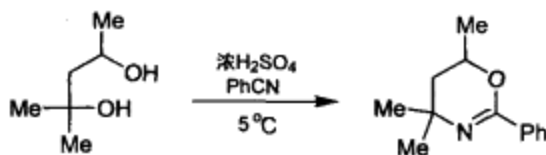
**【反应说明】** 该反应为 Bischler-Napieralski 反应，提供了一种合成 3,4-二氢异喹啉的方法。

### 【反应机理】



**A:** 酰胺氧的孤对电子进攻三氯氧磷形成亚胺正离子。**B:** 氯离子进攻亚胺正离子, 然后再消去一个二氯氧磷负离子。**C:** 脱掉一个质子。**D:** 脱掉一个氯离子形成腈离子。**E:** 富电子的芳香环进攻腈离子形成 3,4-二氢异喹啉环。

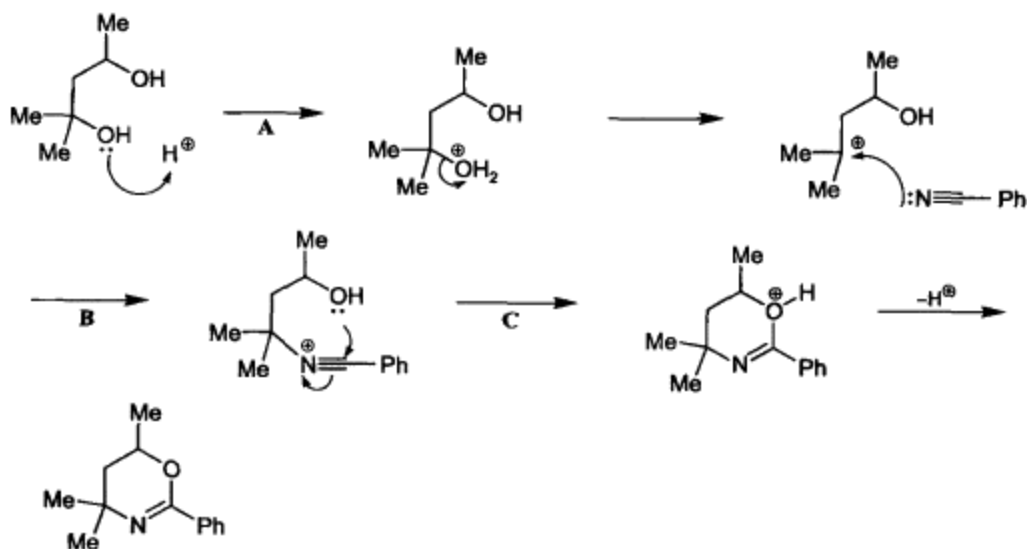
### 反应实例 3



Tillmanns, E.-J.; Ritter, J. J. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 839.

**【反应说明】** 该反应为 Ritter 反应, 是叔醇在酸性条件下脱去羟基形成碳正离子, 然后与腈反应形成腈鎓离子, 最后与分子内的仲醇发生加成反应生成六元杂环的反应。

#### 【反应机理】



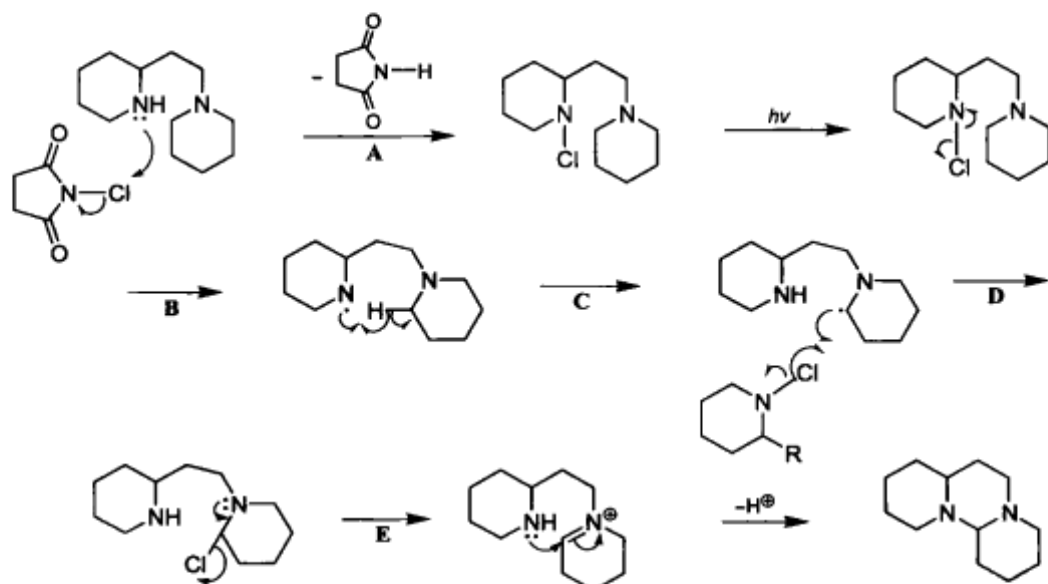
### 反应实例 4



Caló, V.; Lopez, L.; Mincuzzi, A.; Pesce, G. *Synthesis* **1976**, 200.

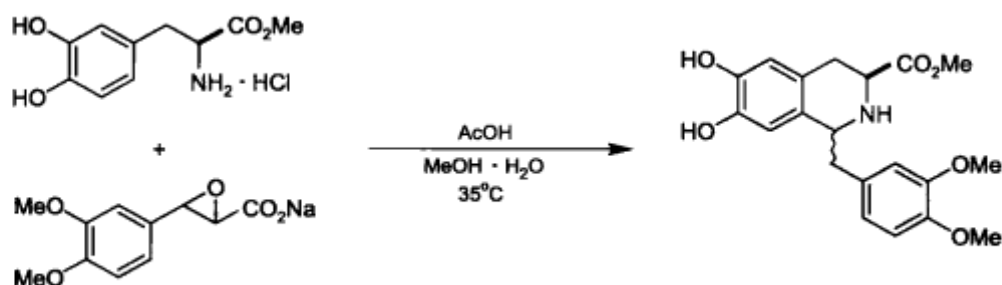
**【反应说明】** 该反应为 Hofmann-Löffler-Freytag 反应, 是通过自由基反应来合成二氮六元环的反应。

【反应机理】



A: 胺与 NCS 反应形成氯代胺。B: 光照活化使氮氯键发生均裂形成氮自由基。  
C: 分子内氢原子迁移形成较稳定的自由基。D: 碳自由基从另一分子上得到一个氯原子使反应能够继续进行。E: 脱掉一个氯负离子形成亚胺正离子, 然后分子内环化得到产物。

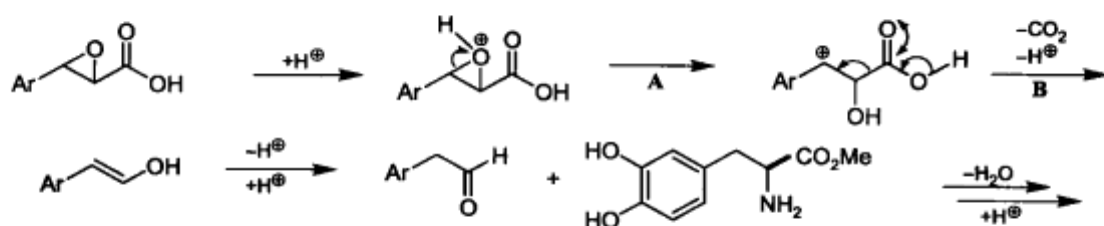
反应实例 5

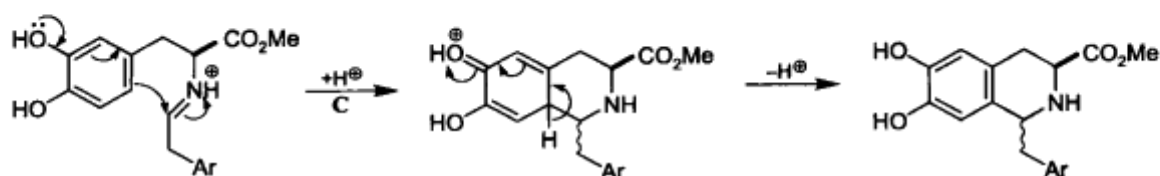


Konda, M.; Shioiri, T.; Yamada, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1975**, 23, 1025.

【反应说明】 该反应分两步, 第一步  $\alpha, \beta$ -环氧乙烷羧酸在酸性条件下脱羧形成醛。第二步醛与胺反应形成亚胺离子, 然后再发生 Pictet-Spengler 反应生成产物。

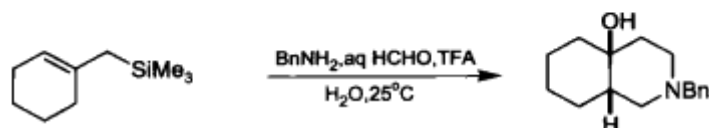
【反应机理】





**A:** 在酸性条件下形成较稳定的苄基碳正离子。**B:** 脱羧形成烯醇，然后重排生成醛。**C:** 发生 Pictet-Spengler 反应得到产物。

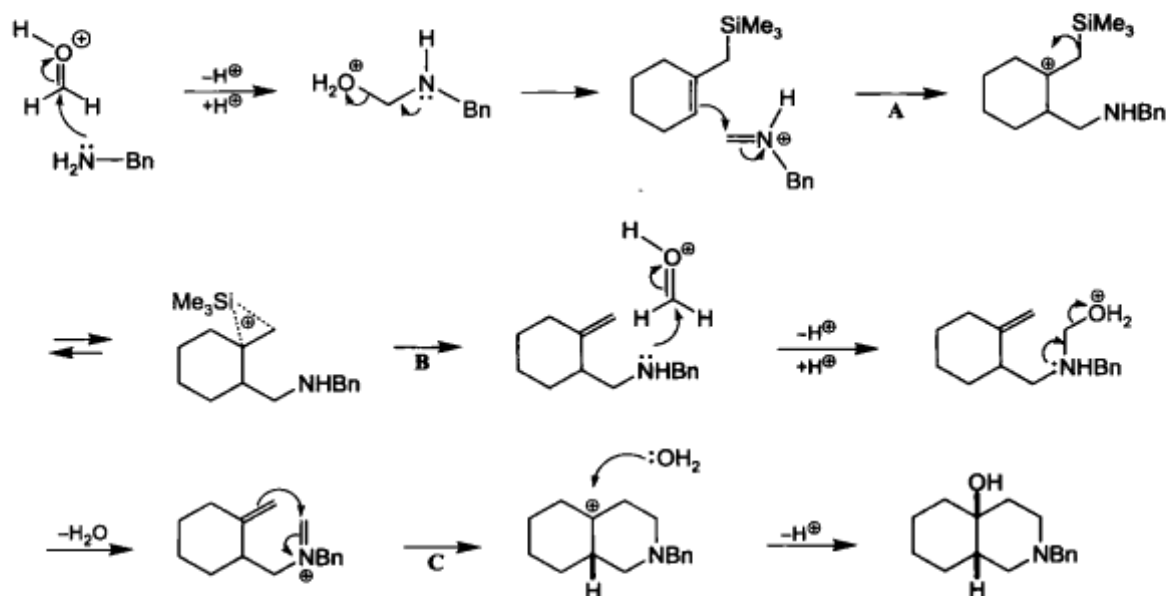
### 反应实例 6



Larsen, S. D.; Grieco, P. A.; Fobare, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3512.

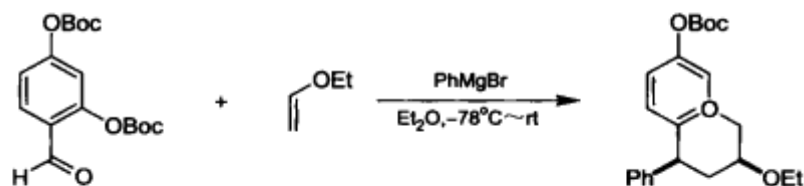
**【反应说明】** 该反应提供了一种由烯烃合成含氮六元杂环的方法。

**【反应机理】**



**A:** 烯丙基硅加成到亚胺正离子上（硅基能够使  $\beta$ -碳正离子稳定化）。**B:** 脱掉三甲基硅形成烯。**C:** 分子内环化形成稳定的叔碳正离子。

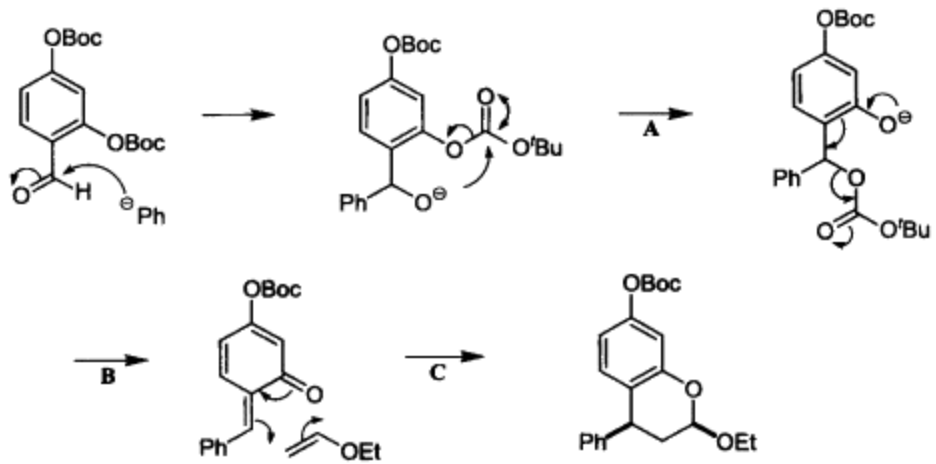
### 反应实例 7



Jones, R. M.; Selenski, C.; Pettus, T. R. R. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6911.

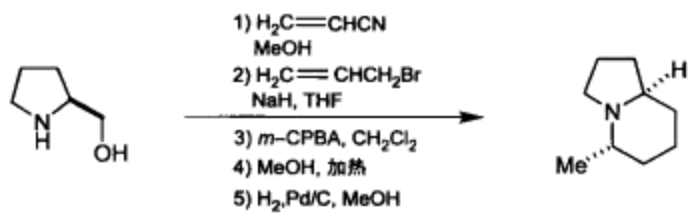
**【反应说明】** 该反应是通过杂原子 Diels-Alder 反应来合成杂原子六元环的反应。  
在天然化合物合成中有很重要的应用价值。

**【反应机理】**



**A:** 分子内酰基迁移 [ $pK_a(\text{PhOH})=10$ ,  $pK_a(t\text{-BuOH})=19$ ]. **B:** 形成邻醌甲烷。  
**C:** 通过 Hetero-Diels-Alder 反应形成 *endo*-加成产物。

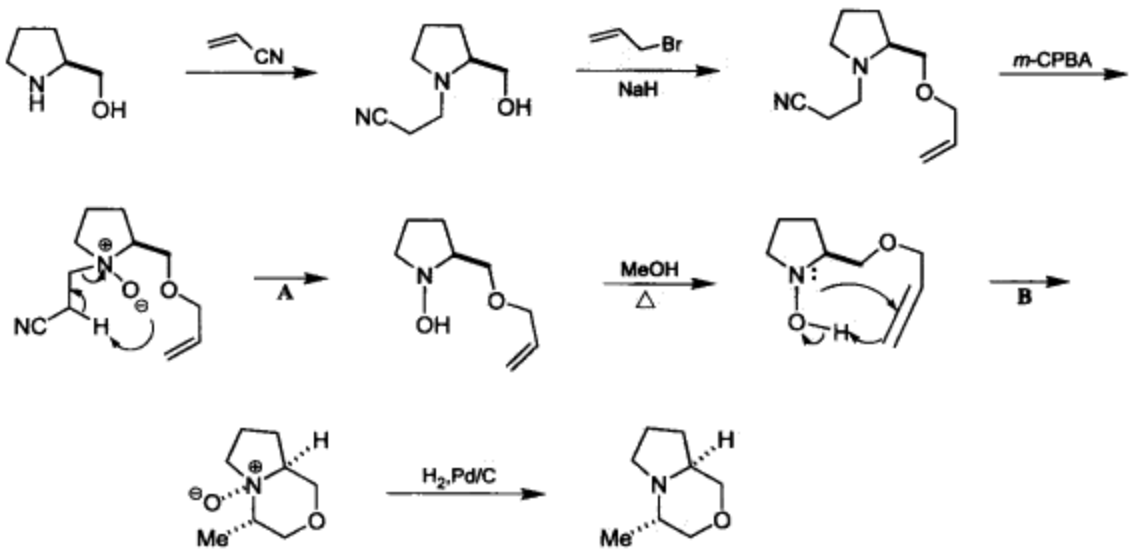
### 反应实例 8



O'Neil, I. A.; Cleator, E.; Ramos, V. E.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3655.

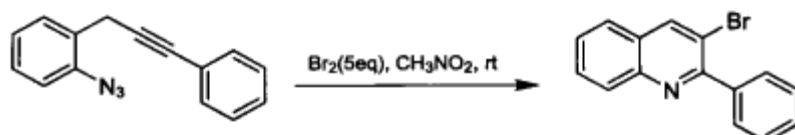
**【反应说明】** 该反应是 Cope 消去反应。

**【反应机理】**



A: Cope 消去。B: 逆 Cope 消去反应。

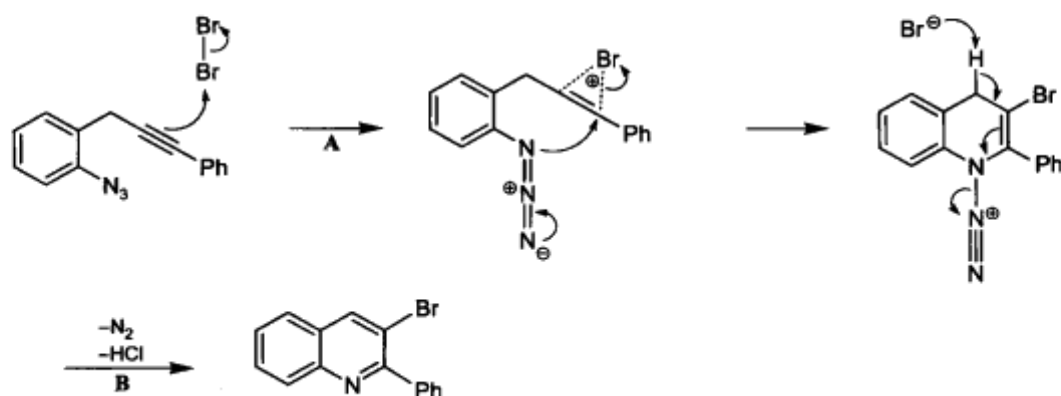
### 反应实例 9



Huo, Z.; Gridnev, I. D.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1266.

【反应说明】 该反应是一种合成喹啉的新型反应。

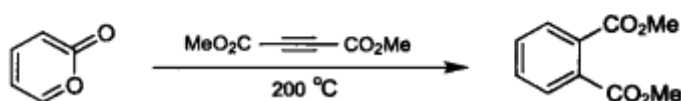
【反应机理】



A: 富电子的炔进攻溴分子进行溴化反应。B: 脱掉一分子氮气和一分子氯化氢进行芳构化得到产物。

## 4.2.3 合成六元碳环

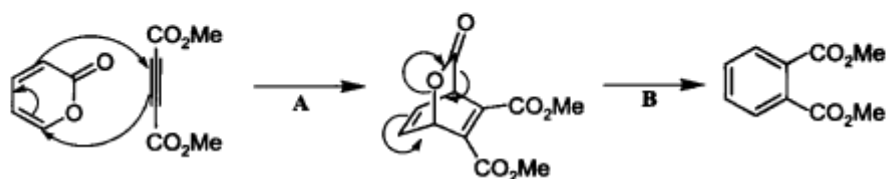
### 反应实例 1



Ziegler, T.; Layh, M.; Effenberger, F. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1374.

【反应说明】 Diels-Alder 反应，该反应也称  $[2+4]$  环加成反应。

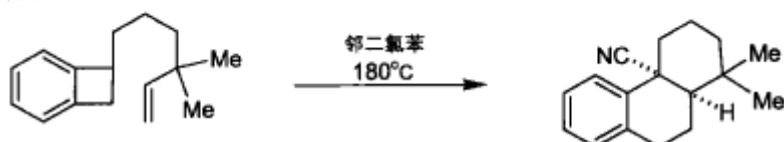
【反应机理】



A: 二烯与炔发生 Diels-Alder 反应。B: 进行逆 Diels-Alder 反应形成邻苯二甲酸甲酯。



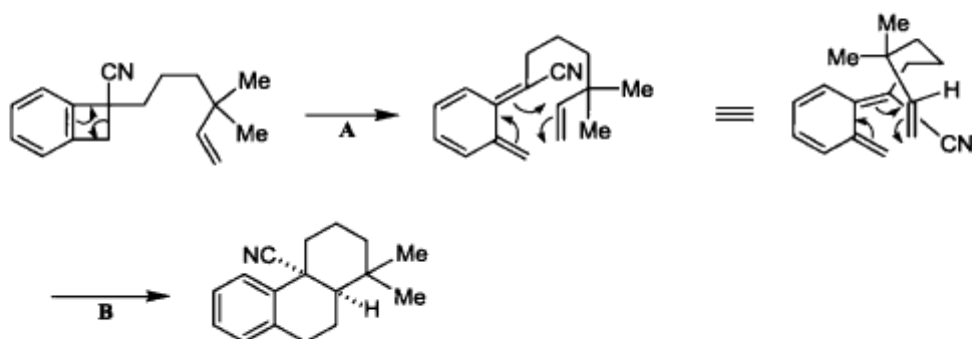
## 反应实例 2



Kametani, T.; Kondoh, H.; Tsubuki, M.; Honda, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 5.

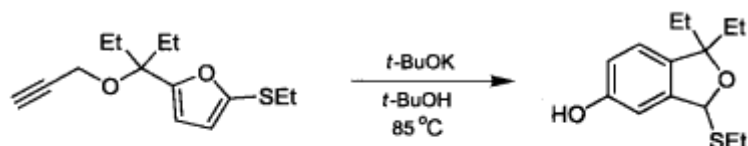
**【反应说明】** 该反应为电环化反应，是链型共轭体系的两个尾端碳原子之间的  $\pi$  电子通过旋转环化反应形成  $\sigma$  单键的单分子反应或其逆反应。

**【反应机理】**



**A**: 4 电子顺旋电环化开环反应。**B**: 发生分子内 Diels-Alder 反应。

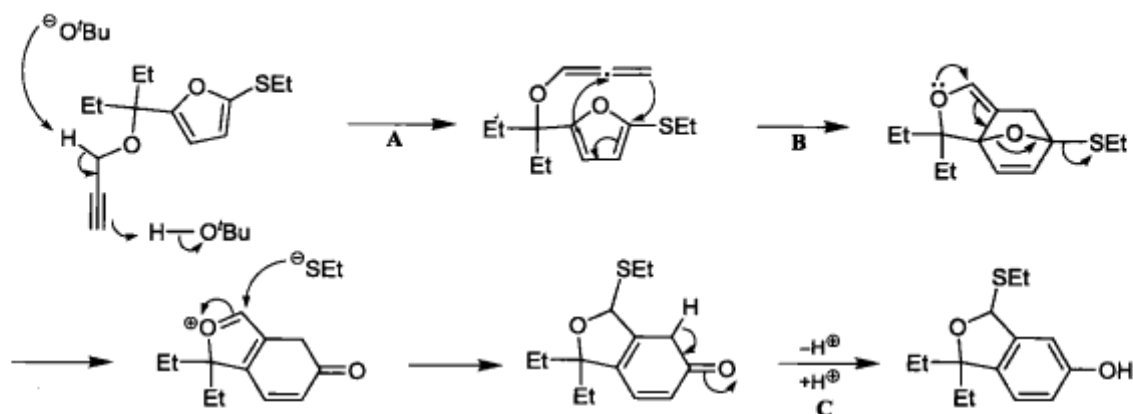
## 反应实例 3



Wu, H.-J.; Yen, C.-H.; Chuang, C.-T. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5064.

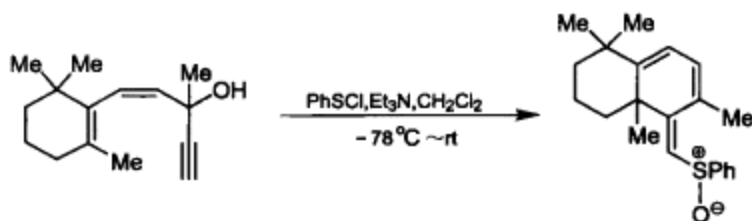
**【反应说明】** 该反应是 Diels-Alder 衍生反应。

**【反应机理】**



**A**: 异构化形成丙二烯。**B**: 发生分子内 Diels-Alder 反应。**C**: 芳香化异构。

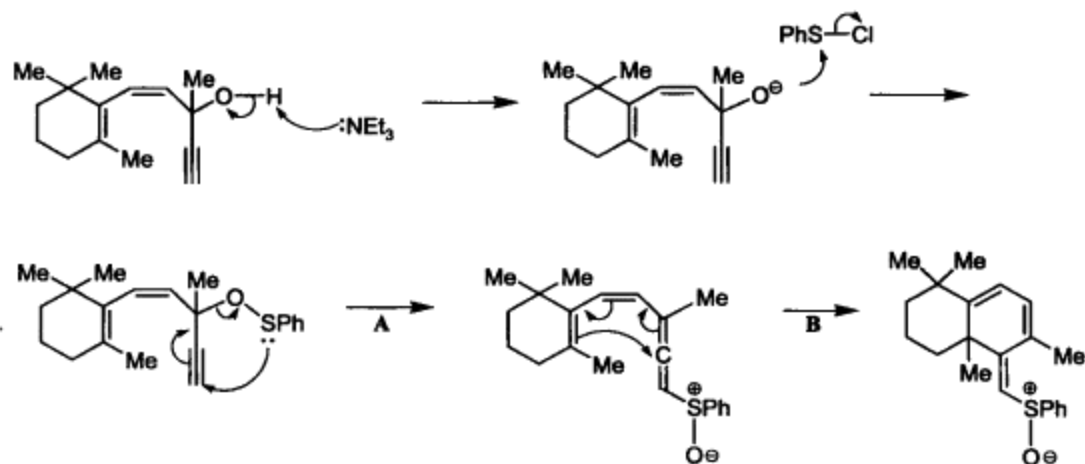
## 反应实例 4



Okamura, W. H.; Peter, R.; Reischl, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1034.

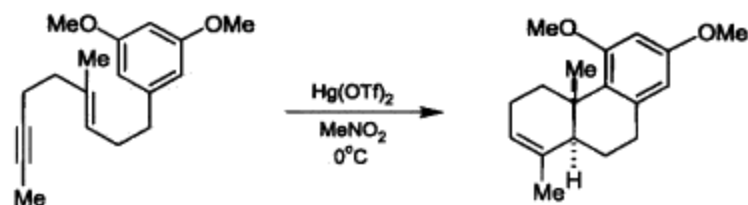
【反应说明】 该反应是电环化反应。

【反应机理】



A: [2,3] 炔丙基亚磺酸酯  $\sigma$ -重排。B: 6 电子对旋电环化反应。

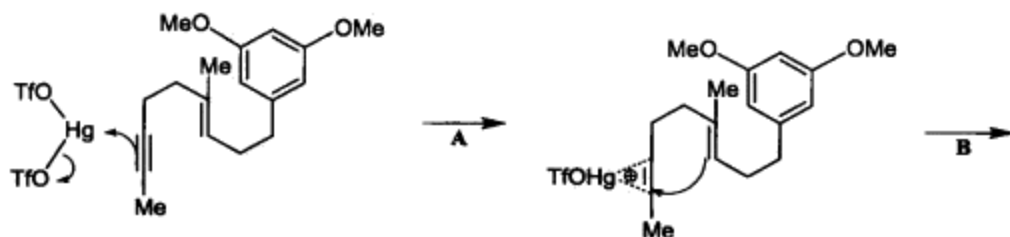
## 反应实例 5

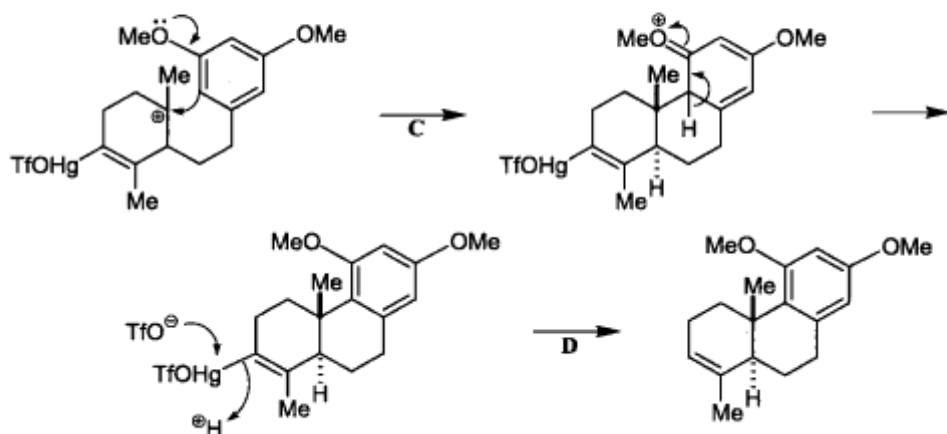


Imagawa, H.; Iyenaga, T.; Nishizawa, M. *Org. Lett.* **2005**, 7, 451.

【反应说明】 该反应是汞催化的闭环反应。

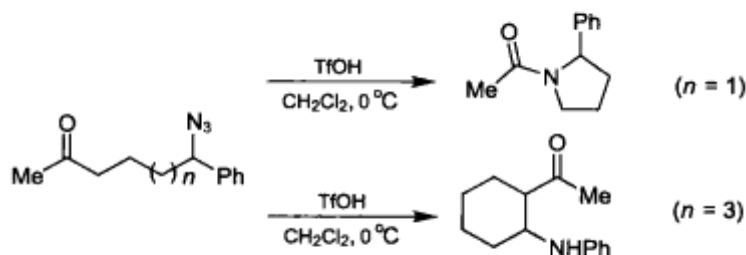
【反应机理】





**A:** 炔与汞络合使碳碳三键活化。**B:** 6-endo-dig 碳正离子环化形成较稳定的叔碳正离子。**C:** 富电子的芳香环进攻碳正离子。**D:** 碳汞键质子分解得到产物，同时伴随着催化剂再生。

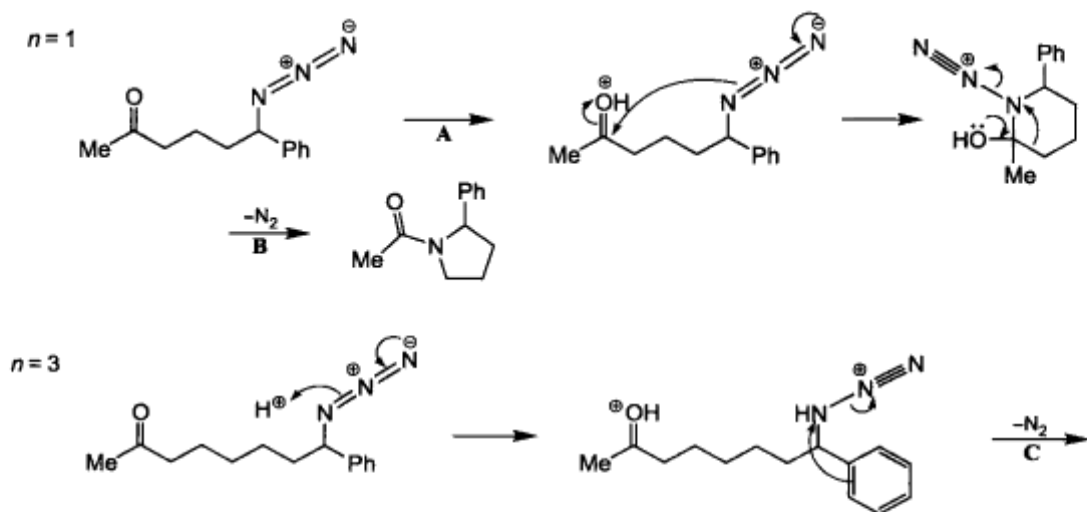
### 反应实例 6

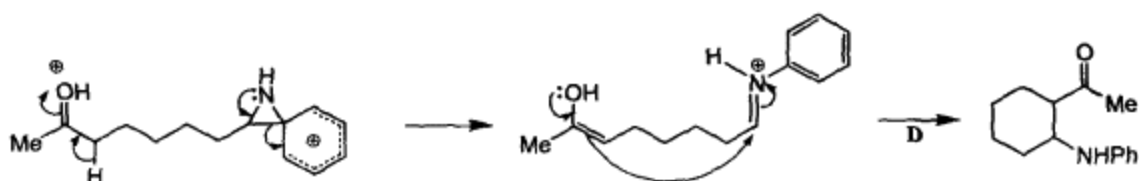


Wroblewski, A.; Aubé, J. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 886.

**【反应说明】** 该反应是分子内 Schmidt 反应。

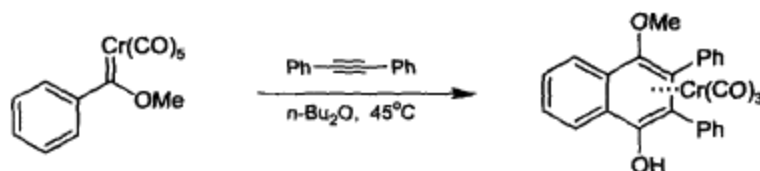
**【反应机理】**





**A:** 羰基得到一个质子活化, 容易形成六元环。**B:** 脱掉一分子氮气缩环得到产物。**C:** 脱掉一分子氮气形成环氮乙烷, 容易形成八元环。**D:** 分子内 Mannich 加成得到产物。

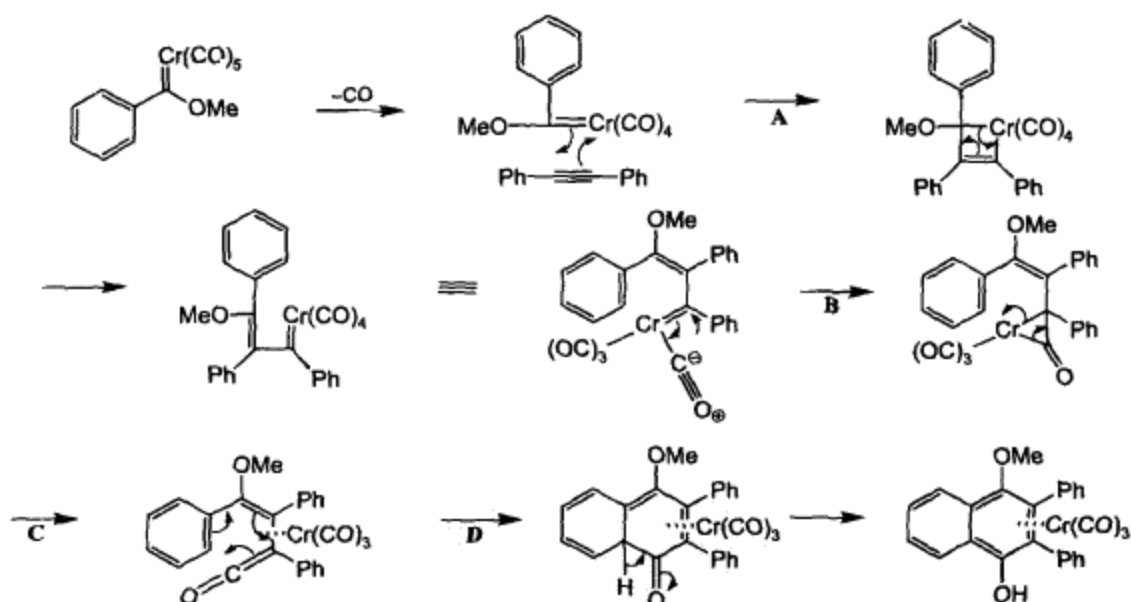
### 反应实例 7



Dötz, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 644.

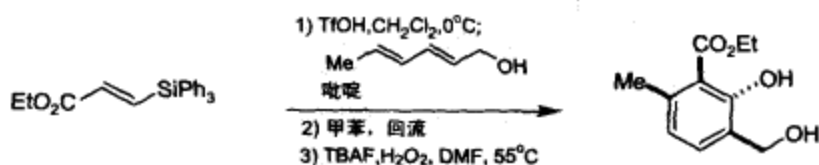
**【反应说明】** 该反应是 Dötz 反应。

**【反应机理】**



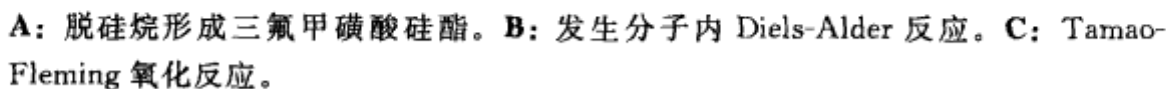
**A:** 菲舍尔卡宾与炔进行复分解反应。**B:** 插入一分子一氧化碳。**C:** 还原消去铬形成烯酮。**D:** 6 电子环化芳香化复原得到产物。

### 反应实例 8

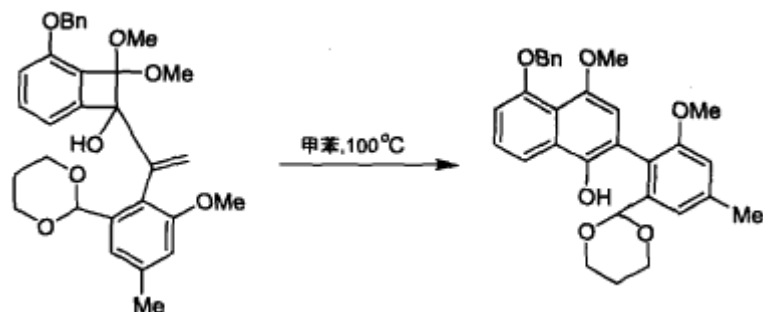


Sieburth, S. M; Lang, J. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1780.

### 【反应机理】

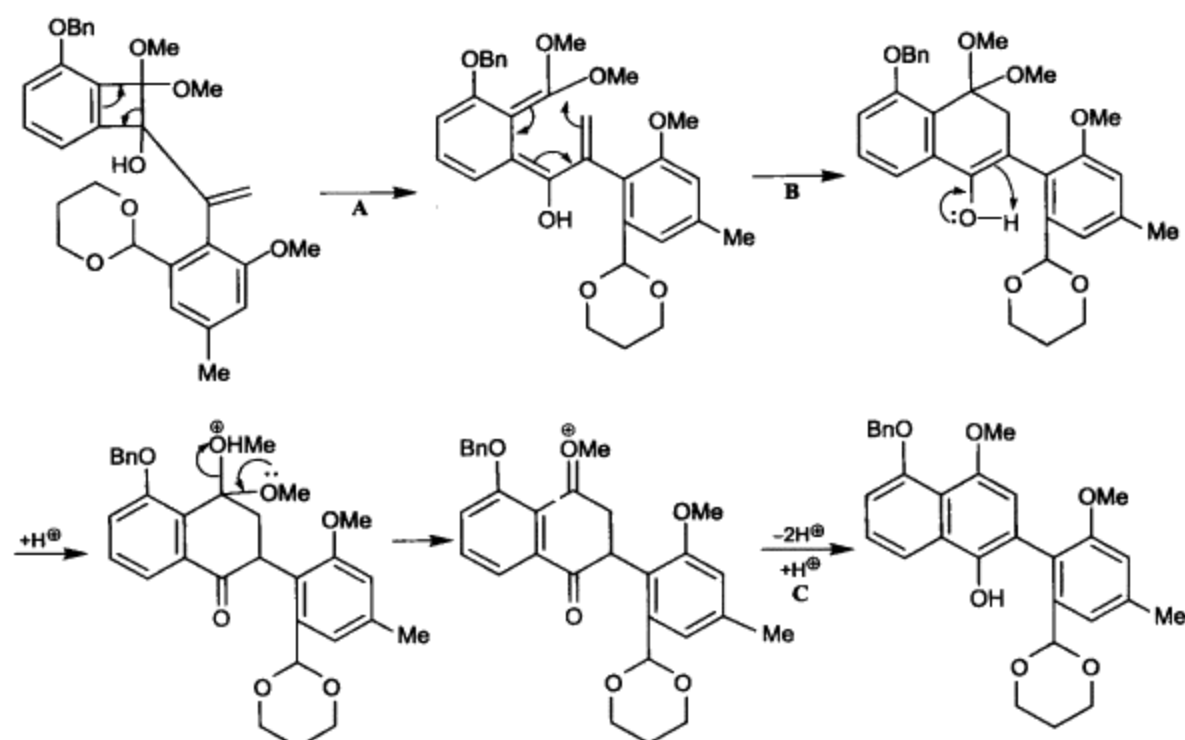


### 反应实例 9



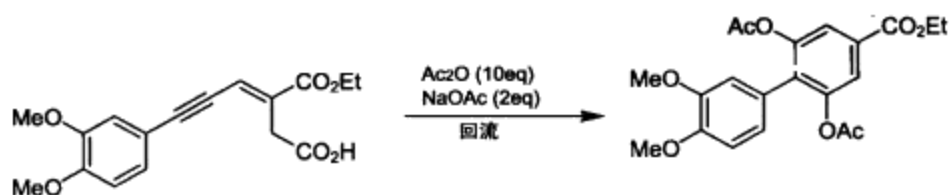
**【反应说明】** 该反应是电环化反应。

## 【反应机理】



A: 4 电子开环反应。B: 6 电子电环化反应。C: 芳构化。

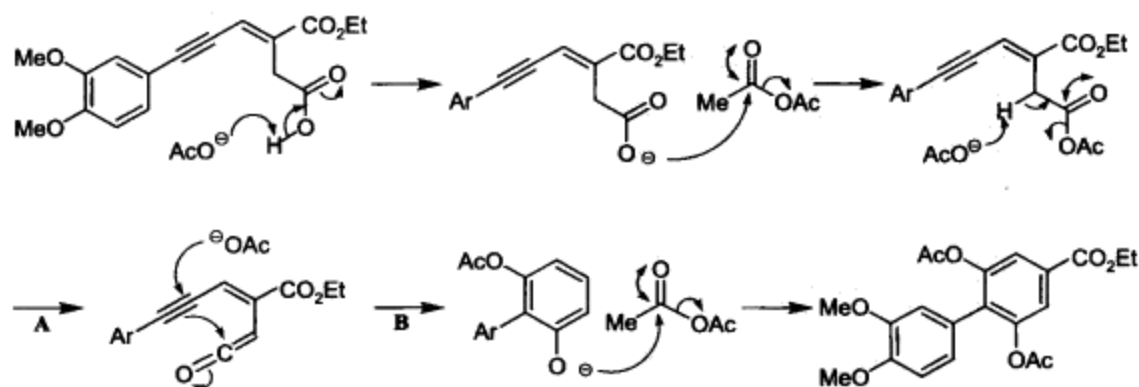
## 【反应实例 10】



Serra, S.; Fuganti, C. *Synlett* **2002**, 1661.

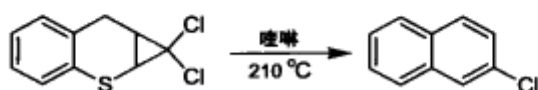
【反应说明】 该反应是由炔烯来合成苯环的反应。

## 【反应机理】



A: 经过混合酸酐形成烯酮。B: 形成苯环。

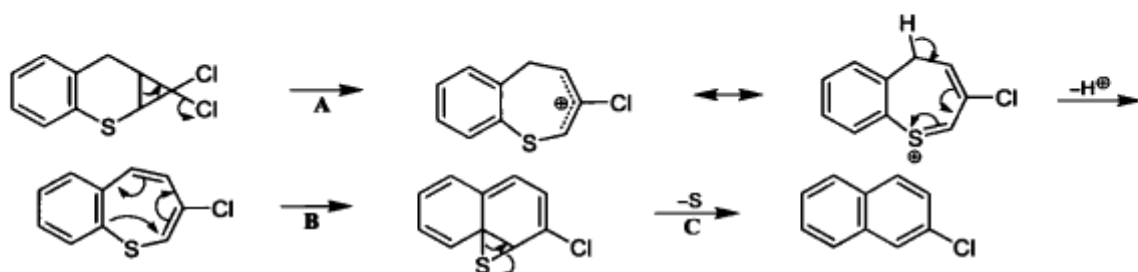
## 反应实例 11



Parham, W. E.; Koncos, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4034.

【反应说明】 该反应提供了一种合成萘的方法。

【反应机理】

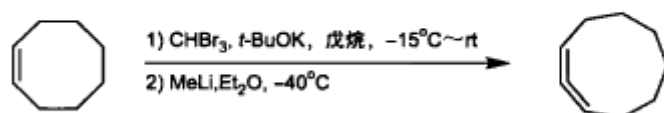


A: 2 电子电环化反应。B: 6 电子对旋电环化反应。C: 自发性地脱掉一个硫原子得到产物。

## 4.3 合成大环化合物

### 4.3.1 合成碳环化合物

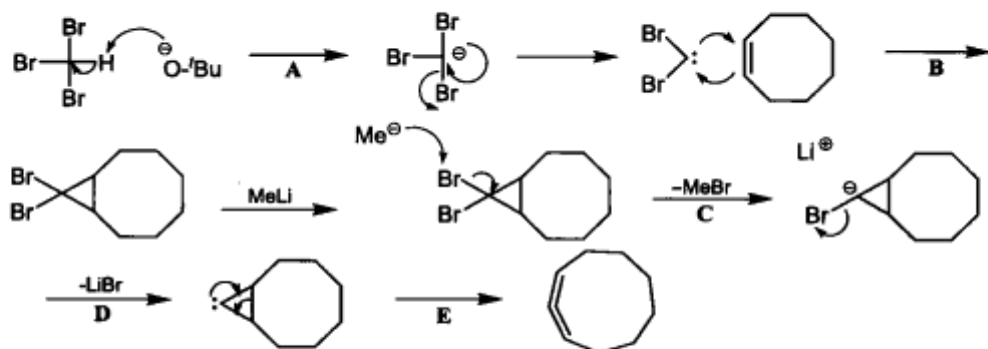
#### 反应实例 1



Skattebøl, L.; Solomon, S. *Org. Synth., Coll. Vol. V* **1973**, 306.

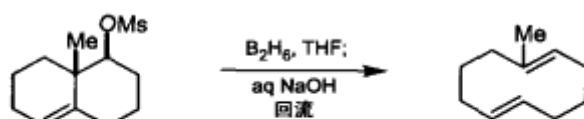
【反应说明】 该反应是烯在碱性条件下与三溴甲烷反应形成二溴代环丙烷，再与甲基锂反应生成环内丙二烯的反应。可用该反应扩环。

【反应机理】



**A:** 三溴甲烷在碱性条件下消去一分子溴化氢形成二溴卡宾。**B:** 卡宾与烯反应生成环丙烷。**C:** 二溴代环丙烷与甲基锂反应溴与锂交换形成碳负离子。**D:** 脱去一分子溴化锂形成卡宾。**E:** 卡宾插入到碳碳键内形成丙二烯得到产物。

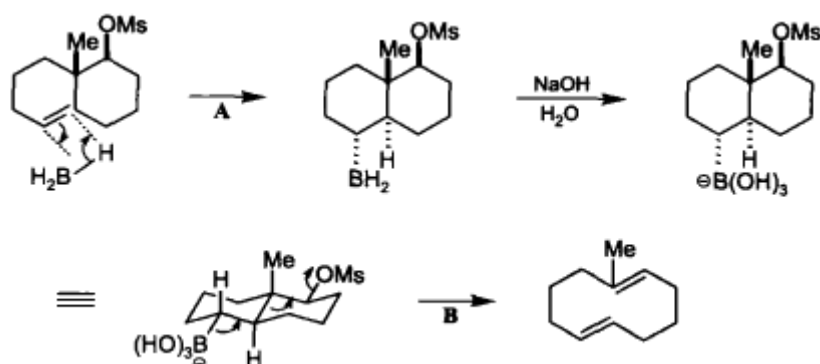
### 反应实例 2



Marshall, J. A.; Bundy, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4291.

**【反应说明】** 该反应是 Grob 裂解的衍生反应。

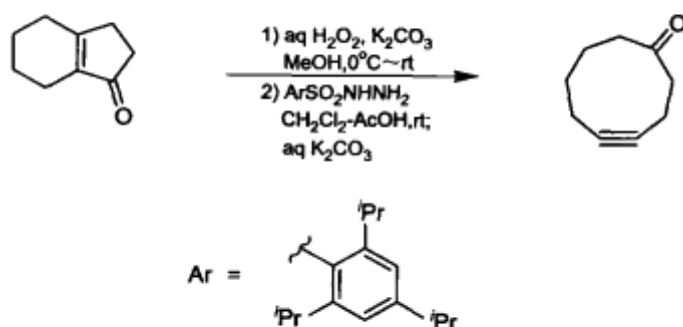
**【反应机理】**



**A:** 在位阻较小的一侧进行硼氢化反应。**B:** Grob 裂解得到产物。

## 4.3.2 合成环酮化合物

### 反应实例 1

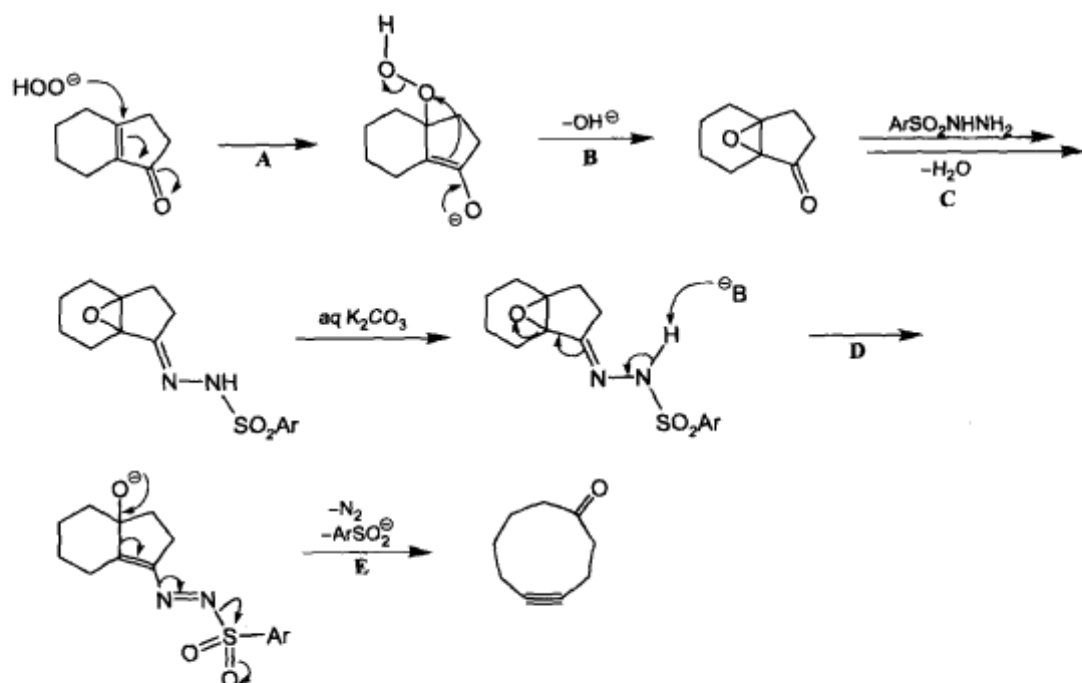


Reese, C. B.; Sanders, H. P. *Synthesis* **1981**, 276.

**【反应说明】** 该反应为 Eschenmoser 裂解反应，反应首先是  $\alpha, \beta$ -不饱和酮被双氧水氧化生成  $\alpha, \beta$ -环氧乙烷酮；然后酮羰基与肼反应生成腙，最后加热发生 Eschenmoser 裂解反应得到产物。该反应可用于大环化合物的合成。

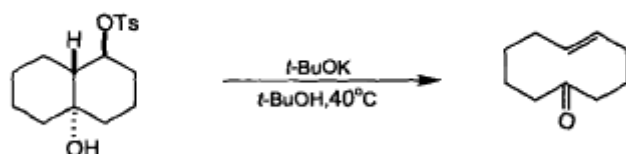


# 【反应机理】



**A:** 过氧水与  $\alpha,\beta$ -不饱和酮发生 Michael 加成。**B:** 脱去一个氢氧根形成  $\alpha,\beta$ -环氧乙烷酮。**C:** 酮与肼反应形成腙。**D:** 碳酸钾为碱夺去腙上的氢使环氧乙烷开环。 $pK_a(\text{HCO}_3^-)=10.3$ ,  $pK_a(\text{ArSO}_2\text{NH}_2)=8.5$ 。**E:** 伴随着脱掉一分子氮气和一亚硫酸负离子碳桥裂解生成九元环化合物。

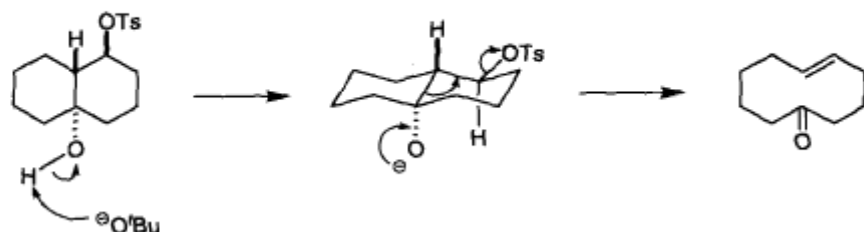
## 反应实例 2



Wharton, P. S.; Hiegel, G. A. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3254.

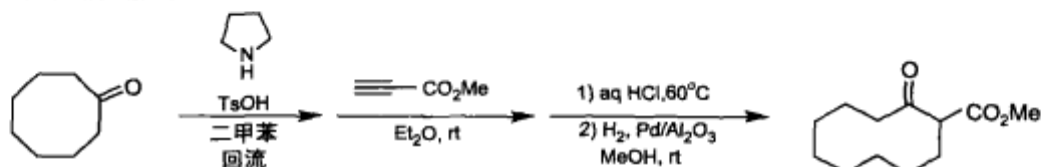
**【反应说明】** 该反应是 Grob 裂解反应。

### 【反应机理】



注：当将要断开的 C—C  $\sigma$  键与 C—OTs  $\sigma^*$  反键在一个平面内时就能够发生 Grob 裂解反应。

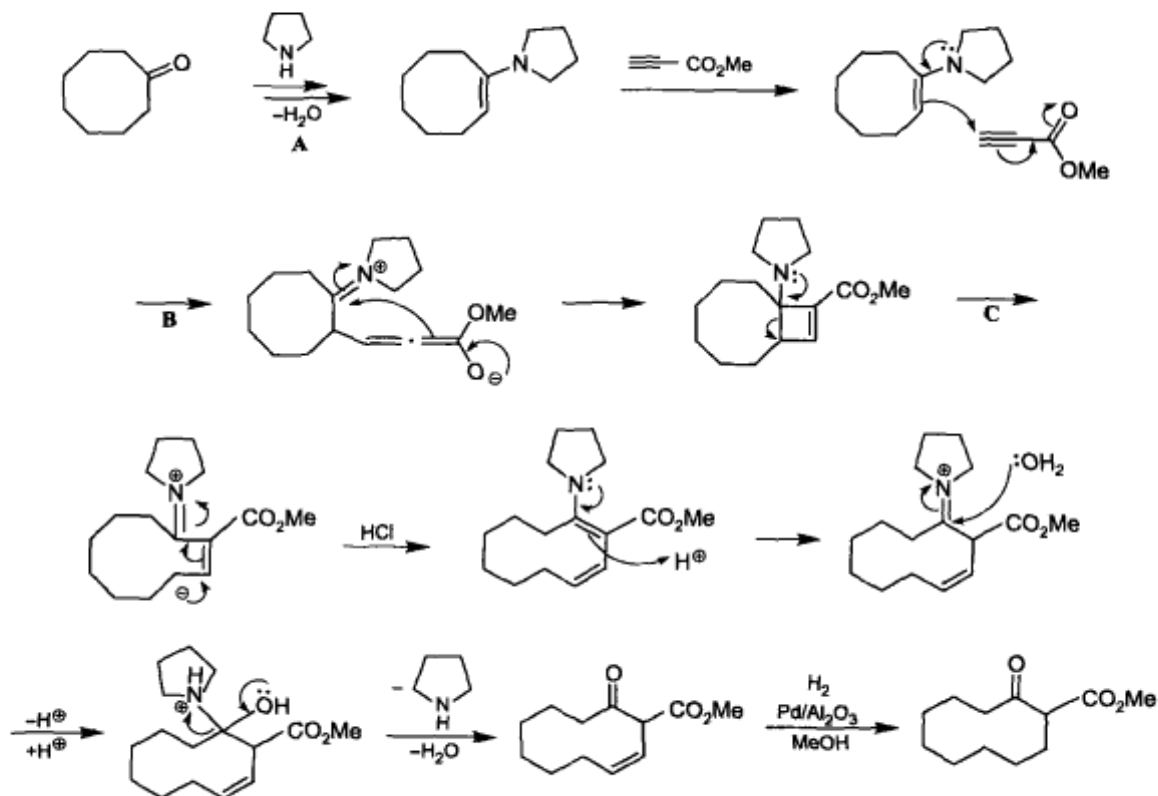
## 反应实例 3



Burpitt, R. D.; Thweatt, J. G. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 277.

【反应说明】 该反应是环辛酮被扩环生成环癸酮的反应。

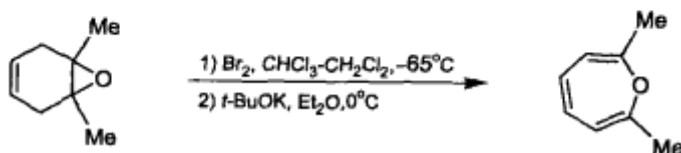
【反应机理】



A: 形成烯胺。B: Michael 加成, 然后分子内加成形成四元环。C: 四元环开环释放环张力。

## 4.3.3 合成杂环化合物

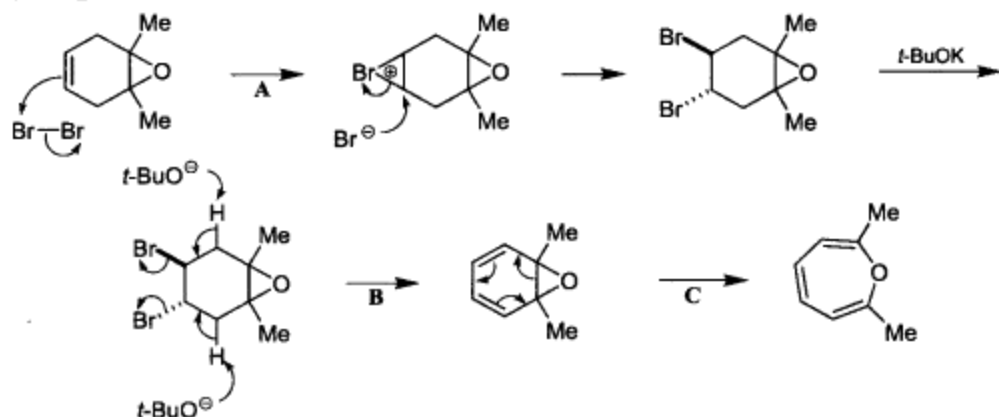
## 反应实例 1



Paquette, L. A.; Barrett, J. H. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 467.

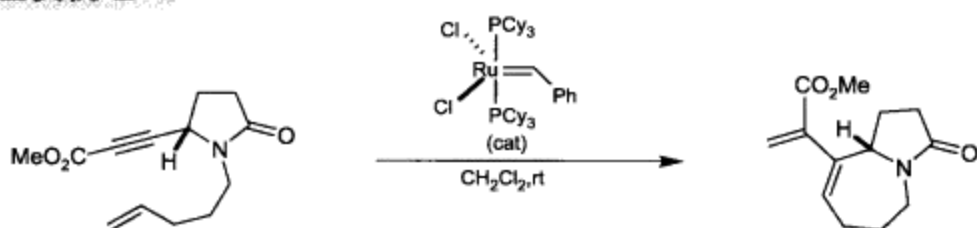
**【反应说明】** 该反应是电环化扩环反应。

**【反应机理】**



**A:** 碳碳双键溴化。**B:** 脱掉两分子溴化氢形成二烯。**C:** 6 电子对旋电环化反应 (价异构)。

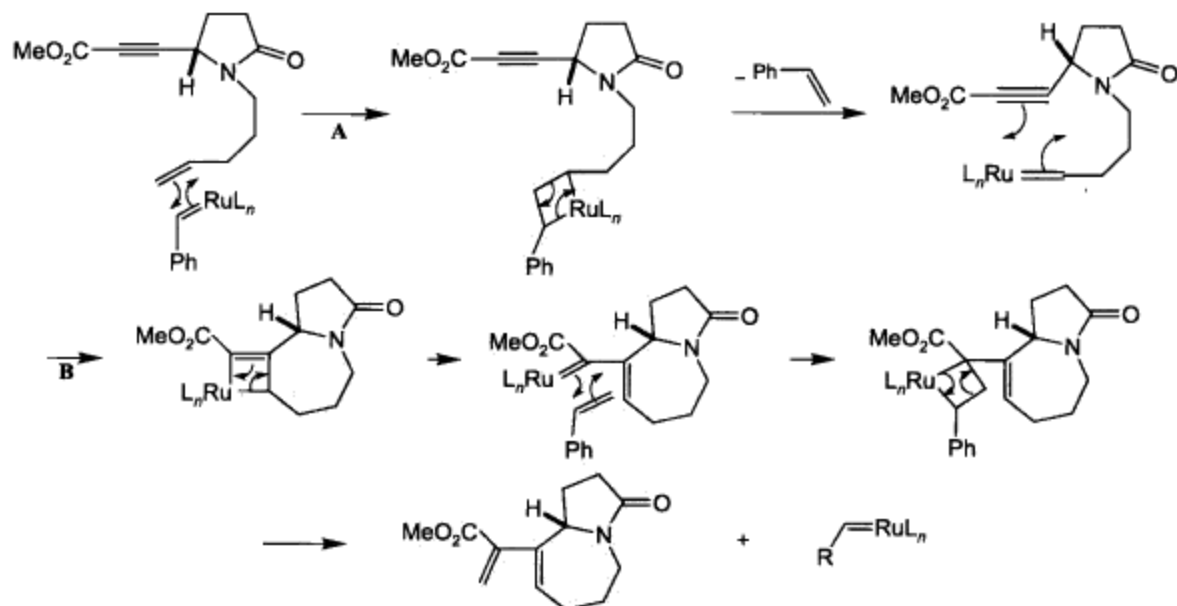
## 反应实例 2



Kinoshita, A.; Mori, M. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8356.

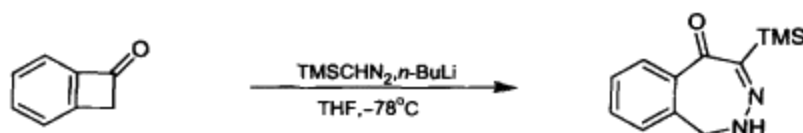
**【反应说明】** 该反应是分子内烯炔复分解反应。

**【反应机理】**



**A:** 分子间烯炔复分解反应。**B:** 分子内烯炔复分解反应。

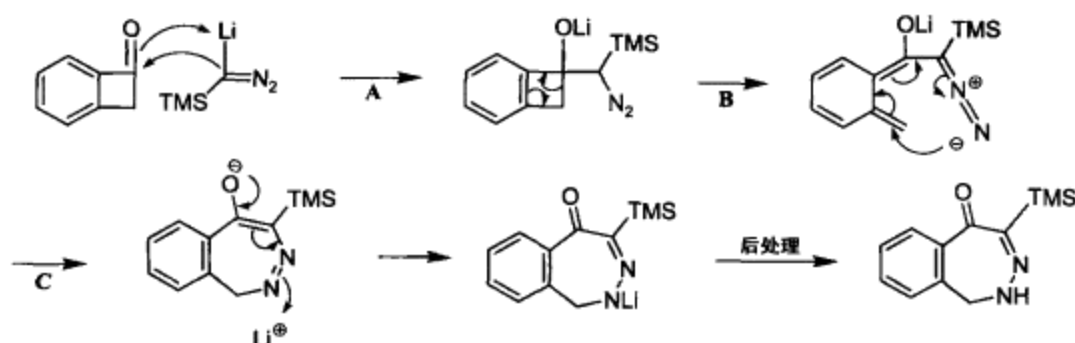
## 反应实例 3



Matsuya, Y.; Ohsawa, N. and Nemoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13072.

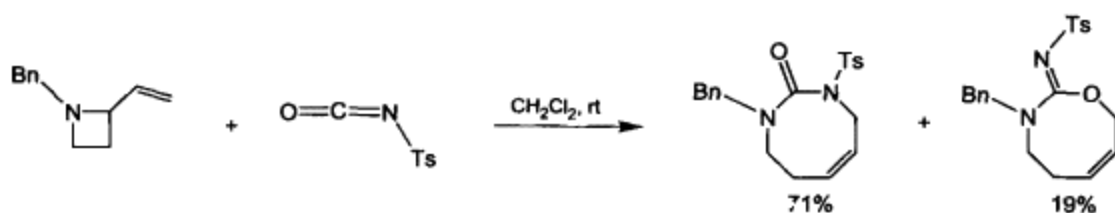
**【反应说明】** 该反应是以苯并环丁酮为原料通过电环化反应生成七元杂环的新型反应。

**【反应机理】**



**A:** 亲核加成形成醇锂盐。**B:** 电环化开环。**C:**  $8\pi$  电子环化反应。

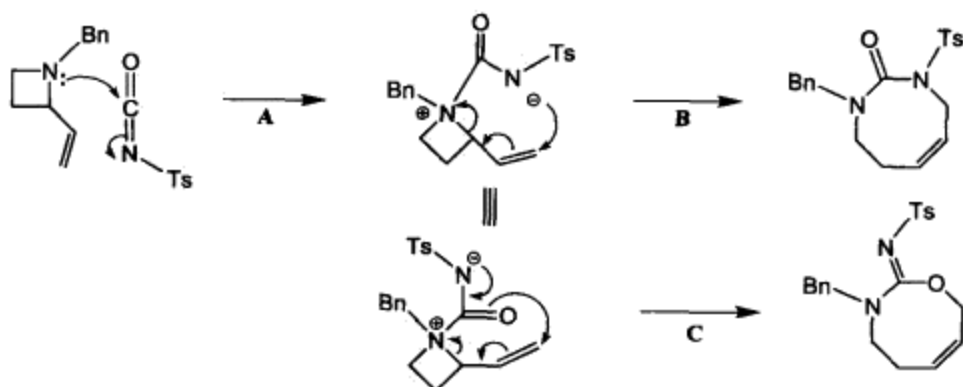
## 反应实例 4



Koya, S.; Yamanoi, K.; Yamasaki, R.; et al. *Org. Lett.* **2009**, *11*, No. 23, 5438.

**【反应说明】** 含氮的杂环化合物在天然化合物和生物蛋白中有着广泛的分布。但合成这类杂环化合物一直是有机研究者的难题。该反应是一种合成八元杂环的新型方法。

**【反应机理】**

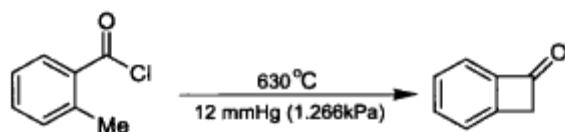


**A:** 氮原子亲核加成到异氰酸酯的碳原子上。**B:** 分子内环化反应形成八元环产物。

## 4.4 合成小环化合物

### 4.4.1 合成四元环

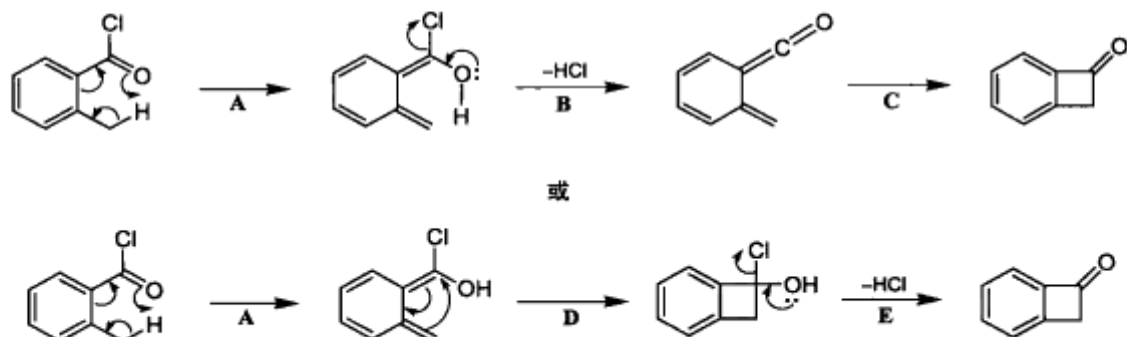
#### 反应实例 1



Schiess, P.; Barve, P. V.; Dussy, F. E.; Pfiffner, A. *Org. Synth., Coll. Vol.* **IX** 1998, 28.

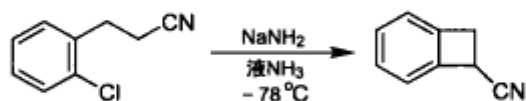
**【反应说明】** 该反应是邻甲基苯甲酰氯在中压加热条件下异构化形成烯酮，然后再发生电环化反应生成环丁酮的反应。

**【反应机理】**



**A:** 邻甲基苯甲酸异构化形成氯代烯醇。**B:** 消去一分子氯化氢得到烯酮。**C:** 电环化反应得到环丁酮。**D:** 4 电子电环化反应生成环丁烷。**E:** 消去一分子氯化氢得到产物环丁酮。

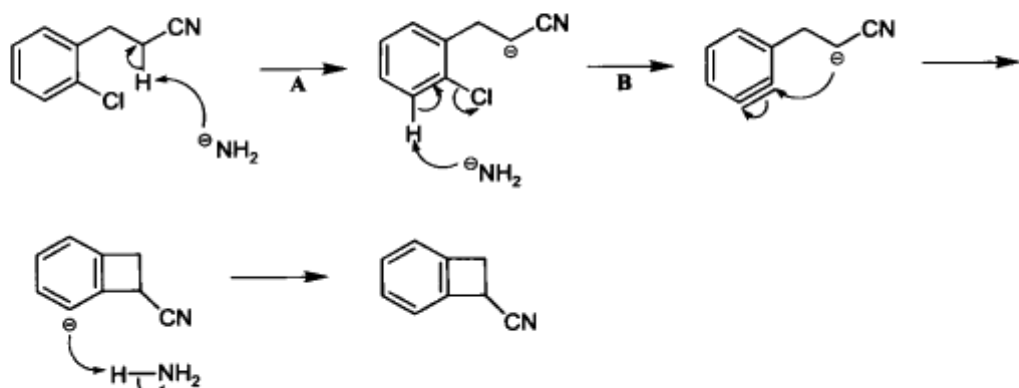
#### 反应实例 2



Skorcz, J. A.; Kaminski, F. E. *Org. Synth., Coll. Vol.* **V** 1973, 263.

**【反应说明】** 该反应是芳卤在碱性条件下脱掉一分子卤化氢形成关键中间体苯炔，然后苯炔和亲核试剂发生加成反应延长碳链的反应。用该方法可以在苯环上引入新的取代基。

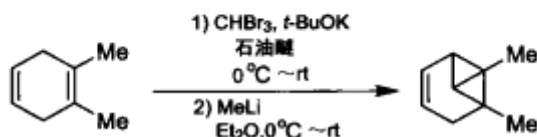
## 【反应机理】



A:  $pK_a(\text{CH}_3\text{CN}) = 25$ ,  $pK_a(\text{NH}_3) = 35$ 。腈的  $\alpha$ -氢被碱夺去形成腈负离子。  
 B: 苯环上脱掉一分子氯化氢形成关键中间体苯炔, 然后发生分子内亲核加成反应得到产物。

## 4.4.2 合成三元环

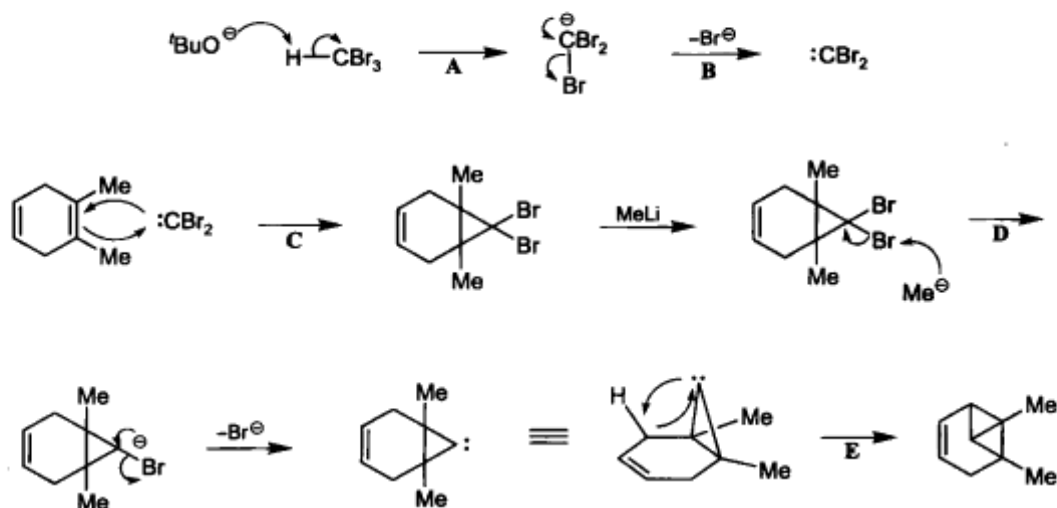
## 反应实例 1



Taylor, R. T.; Paquette, L. A. *Org. Synth.*, Coll. Vol. VII 1990, 200.

【反应说明】 该反应是用三溴甲烷在碱性条件下与环烯反应生成张力较大的三元桥环化合物的反应。

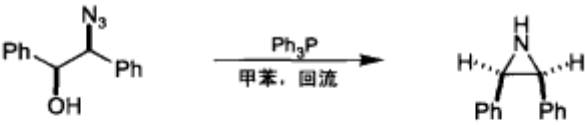
## 【反应机理】



A:  $pK_a(\text{CHCl}_3) = 13.6$ 。溴仿的酸性较强, 和氯仿相近。B: 消去一个溴负离子形成二溴卡宾。C: 卡宾与电子较富裕的四取代双键发生环化反应形成环丙烷。

D: 溴与锂交换, 然后消去一个溴负离子形成卡宾。E: 卡宾插入到 C—H 键中得到产物 (由于张力作用没有形成丙二烯)。

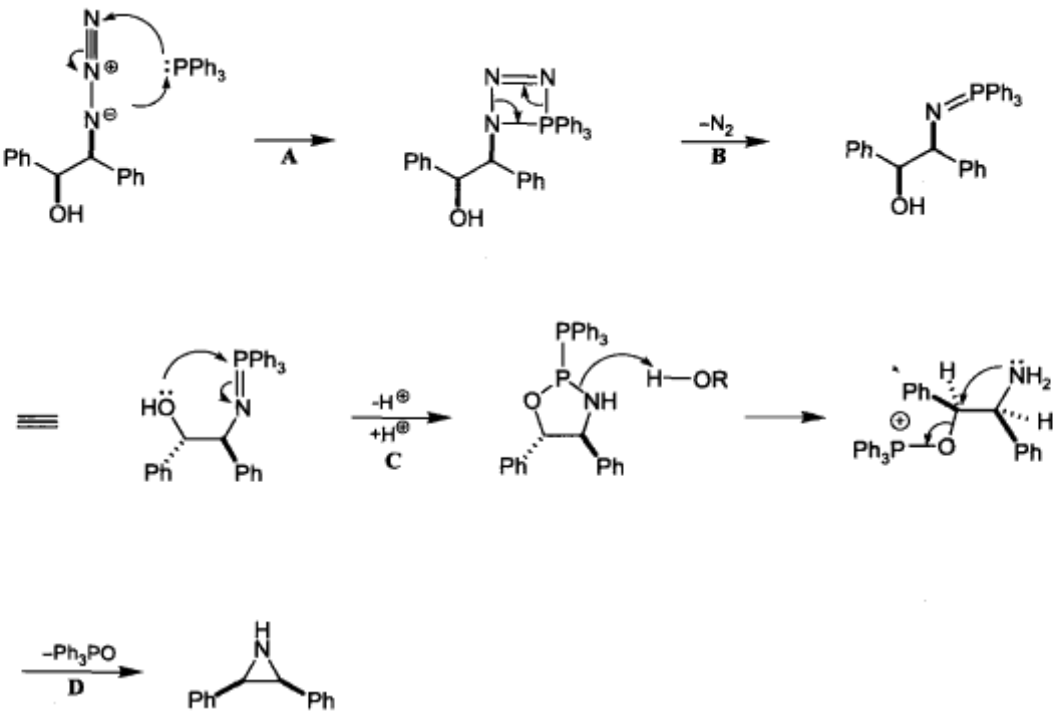
反应实例 2



Pöchlauer, P.; Müller, E. P.; Peringer, P. *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1238.

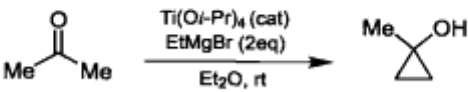
【反应说明】 该反应为 Staudinger 反应, 是由邻羟基叠氮化物制备环氮乙烷的反应。

【反应机理】



A: 螯合反应。B: 分子内四元环化形成磷亚胺。C: 三苯基磷从氮原子迁移到氧原子上。D: 分子内  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应脱掉一分子三苯基氧磷得到产物。

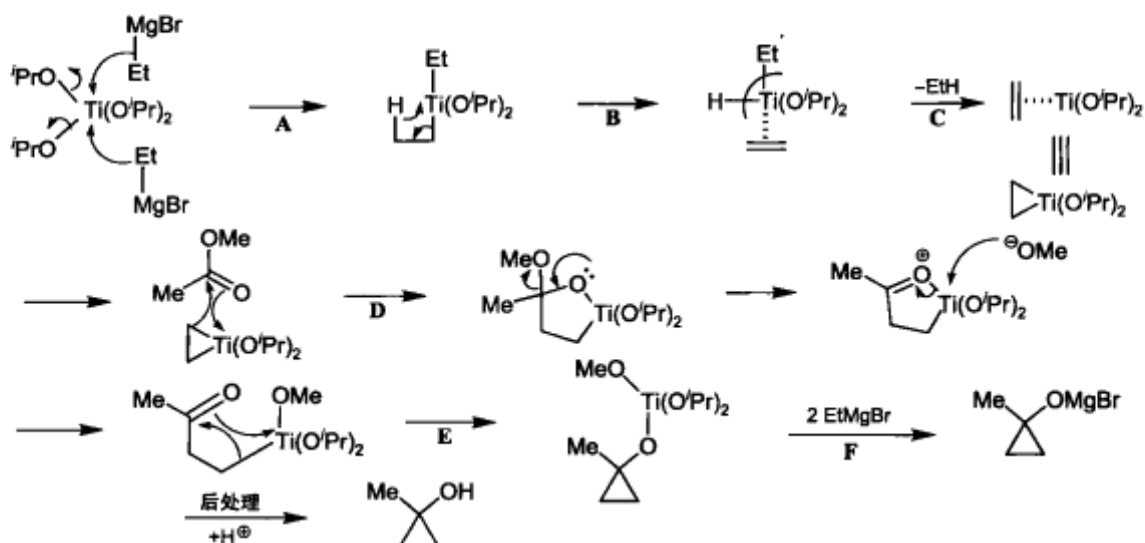
反应实例 3



Kulinkovich, O. G.; Sviridov, S. V.; Vasilevski, D. A. *Synthesis* **1991**, 234.

【反应说明】 该反应为 Kulinkovich 反应, 是在钛催化作用下丙酮与格氏试剂反应合成环丙烷的反应。

## 【反应机理】

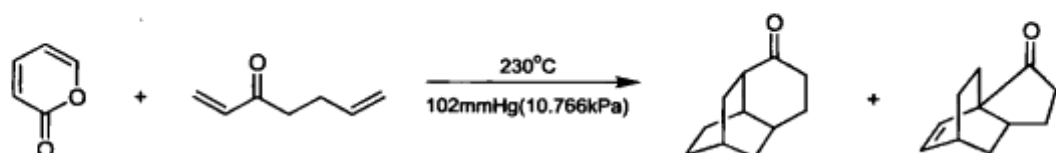


A: 格氏试剂与异丙氧基置换。B:  $\beta$ 消去。C: 还原消去一分子乙烷形成钛乙烯络合物 (或钛环丙烷)。D: 钛环丙烷与酯羰基加成。E: 形成环丙烷。F: 再进行置换。

## 4.5 合成桥环化合物

## 4.5.1 合成不含杂原子的桥环化合物

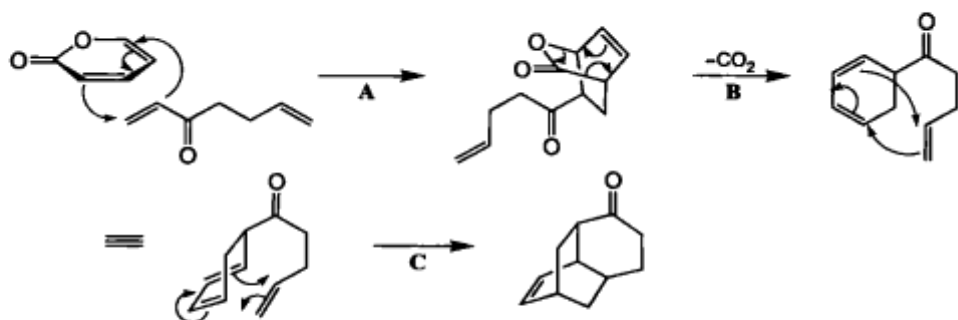
## 反应实例 1



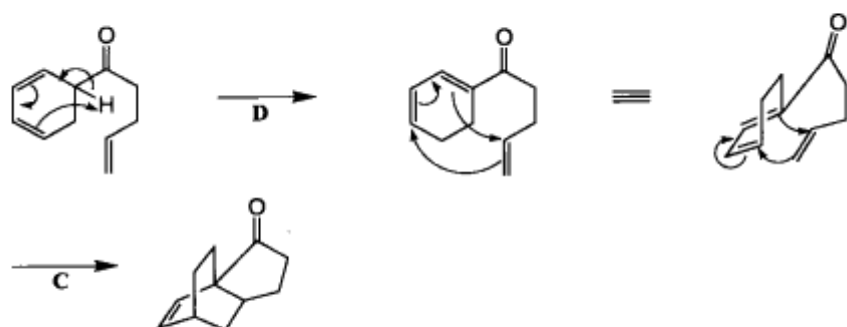
Krantz, A.; Lin, C. Y. *Chem. Commun.* **1971**, 1287.

【反应说明】 该反应是 Diels-Alder 衍生反应。

## 【反应机理】

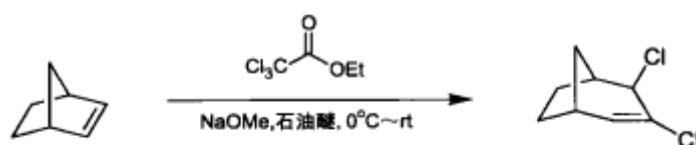






**A:** Diels-Alder 反应。**B:** 逆 Diels-Alder 反应。**C:** 分子内 Diels-Alder 反应。**D:** 热允许同侧 [1,5] 氢迁移。

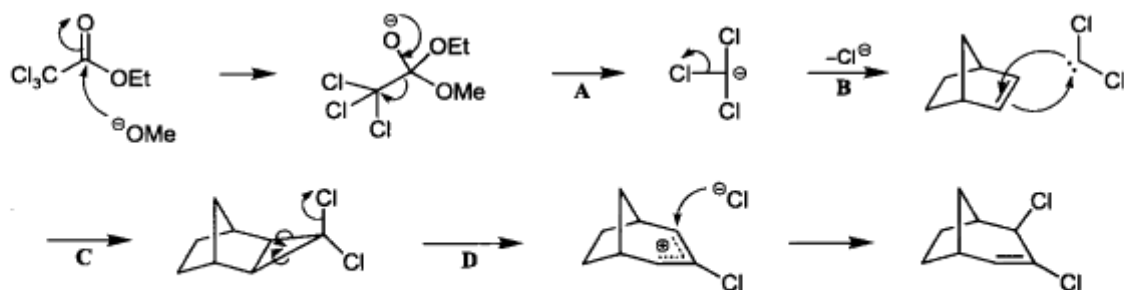
## 反应实例 2



Jefford, C. W.; Gunsher, J.; Hill, D. T.; et al. *Org. Synth., Coll. Vol. VI* **1988**, 142.

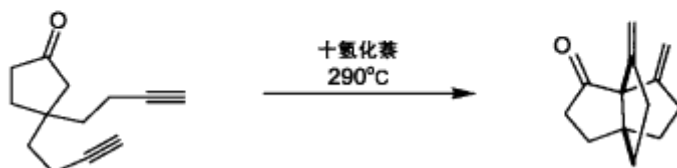
**【反应说明】** 该反应是将卡宾插入到碳碳双键中，然后环丙烷开环来扩环的反应。

**【反应机理】**



**A:**  $pK_a(\text{CHCl}_3)=13.6$ 。形成氯仿负离子。**B:** 氯仿负离子脱掉一个氯离子形成二氯卡宾。**C:** 在碳碳双键位阻小的一端与卡宾环化形成环丙烷。**D:**  $2e$  对旋电环化开环形成烯丙基正离子。

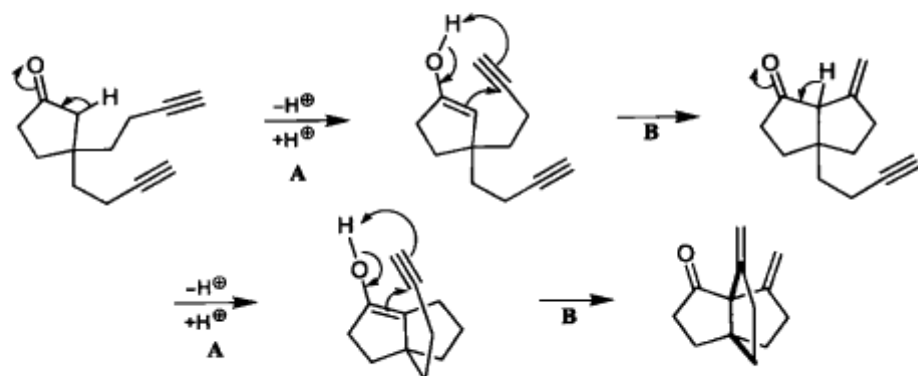
## 反应实例 3



Drouin, J.; Leyendecker, F.; Conia, J. M. *Tetrahedron*. **1980**, 36, 1203.

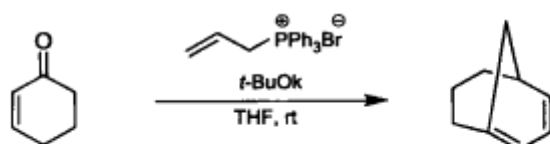
**【反应说明】** 该反应是分子内环化生成桥环化合物的反应。

## 【反应机理】



A: 酮互变为烯醇。B: 氧烯反应。

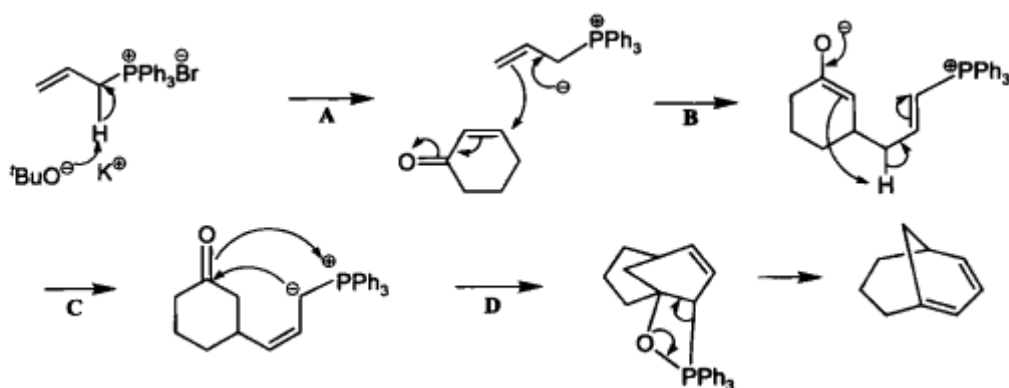
## 反应实例 4



Dauben, W. G.; Ipaktschi, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5088.

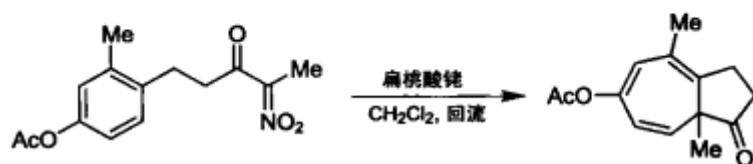
【反应说明】 该反应是 Wittig 反应的衍生反应。

## 【反应机理】



A: Wittig 试剂在碱性条件下形成叶立德。B: Michael 加成反应。C: 分子内磷叶立德再生。D: 发生分子内 Wittig 反应 (不可逆)。

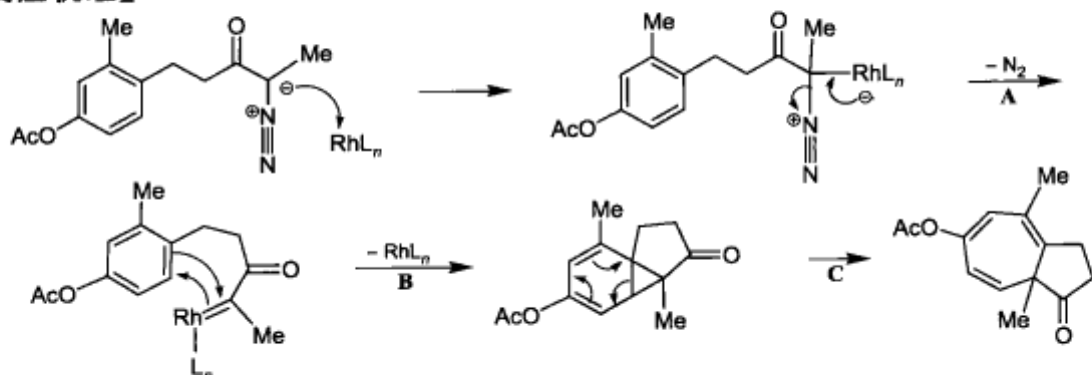
## 反应实例 5



Kennedy, M.; Mckerverey, M. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2565.

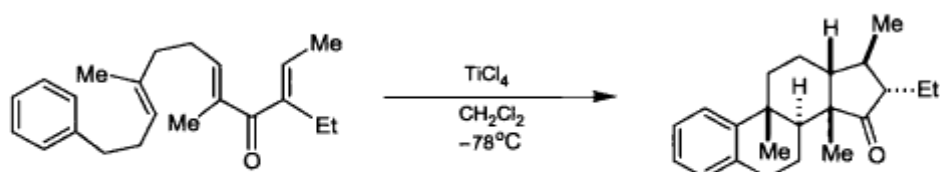
【反应说明】 该反应是在铈催化剂的作用下苯扩环形成七元环的反应。

【反应机理】



**A:** 脱掉一分子氮气形成铑碳烯。**B:** 脱掉铑催化剂芳香环形成环丙烷。**C:** 发生 6 电子对旋电环化反应得到产物。

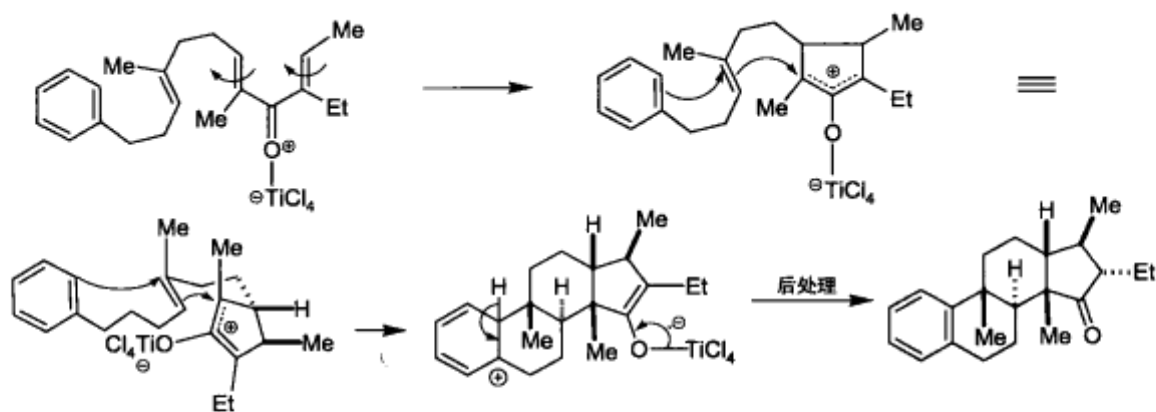
反应实例 6



Bender, J. A.; Arif, A. M.; West, F. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7443.

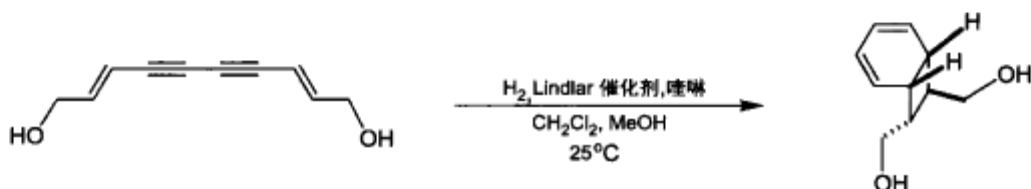
【反应说明】 该反应是 Nazarov 反应的衍生反应。

【反应机理】



反应机理参考第 4 章 4.1.1 反应实例 2。

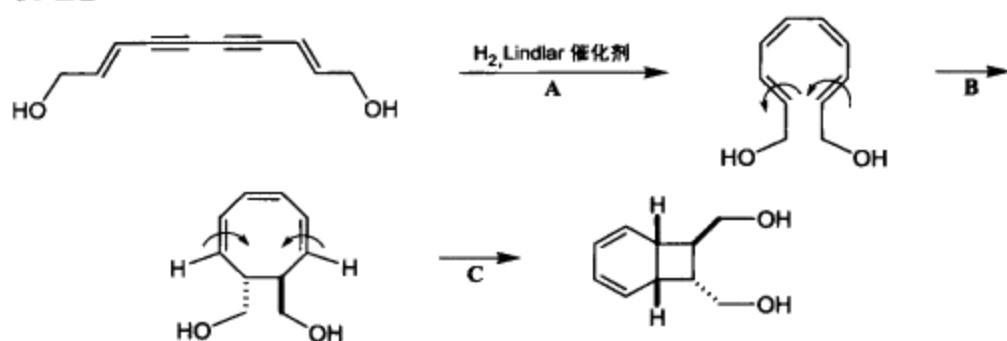
反应实例 7



Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A.; Zipkin, R. E.; Uenishi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5555.

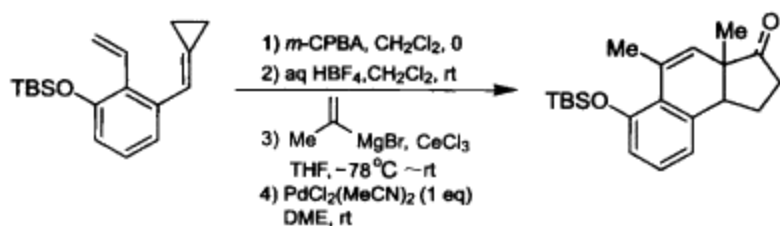
**【反应说明】** 该反应是运用 Lindlar 催化剂选择性还原的特点将炔还原到烯，再通过电环化反应闭环生成六元四元并环化合物的反应。

**【反应机理】**



**A:** 运用 Lindlar 催化剂选择性地将炔还原到烯，形成四烯。**B:** 8 电子顺旋关环反应。**C:** 6 电子对旋关环反应。

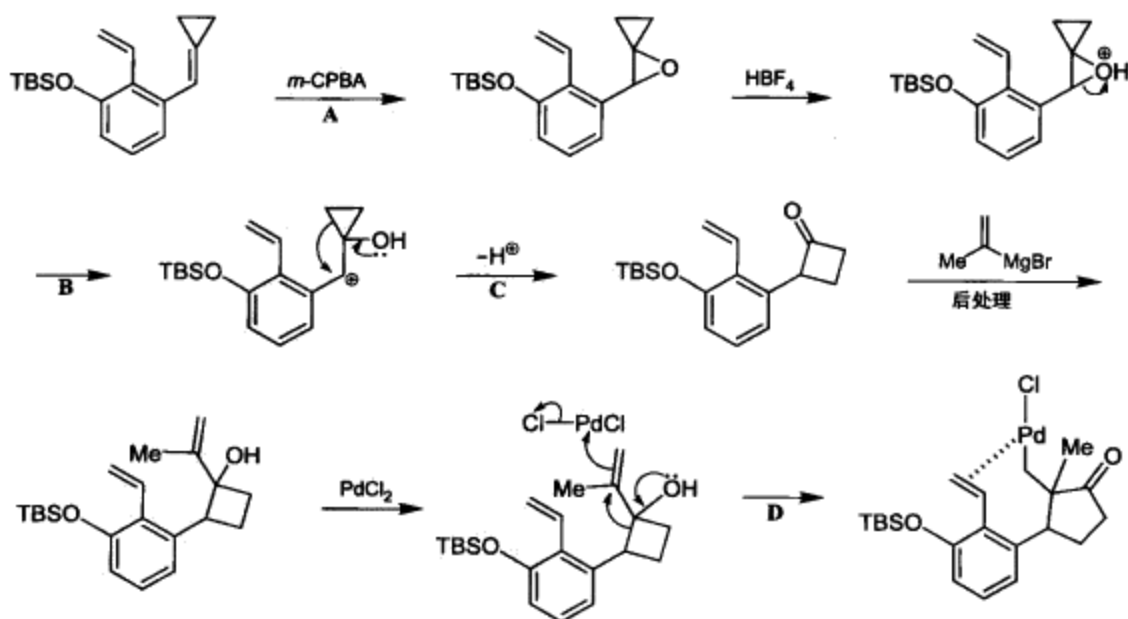
### 反应实例 8

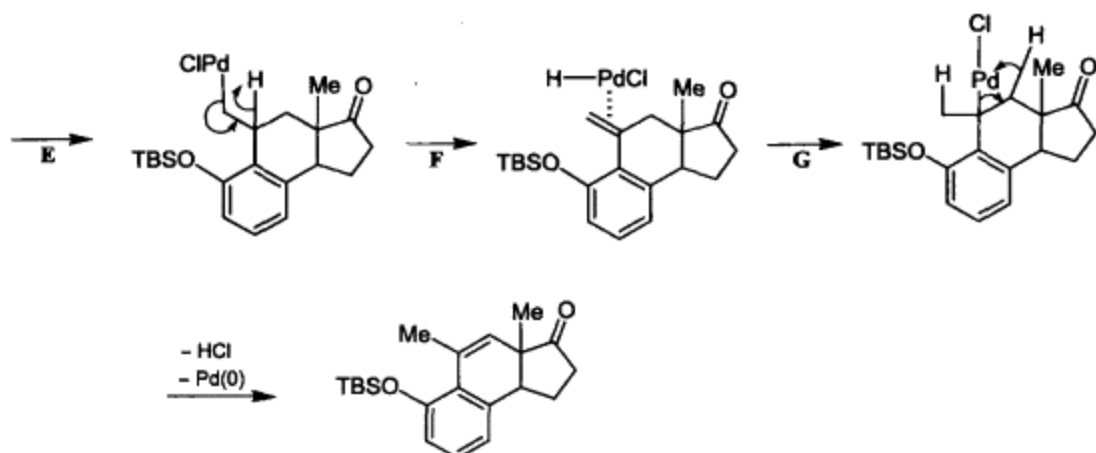


Nemoto, H.; Miyata, J.; Yoshida, M.; et al. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7850.

**【反应说明】** 该反应提供了一种新的合成多环化合物的方法。该反应在多环化合物的合成中是非常重要的反应。

**【反应机理】**

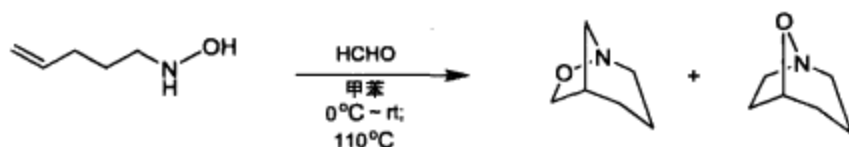




A: 烯进行过氧化形成环氧乙烷。B: 环氧乙烷开环形成一个稳定的苺基碳正离子。C: 1,2-烷基迁移形成环丁酮。D: 烯在二氯化钯氧化的引导下四元环扩为五元环。E: 分子内碳钯结合。F:  $\beta$ 消去。G: 催化剂复原, 同时  $\beta$ 消去一分子氯化氢得到更加稳定的环烯产物。

## 4.5.2 合成含杂原子的桥环化合物

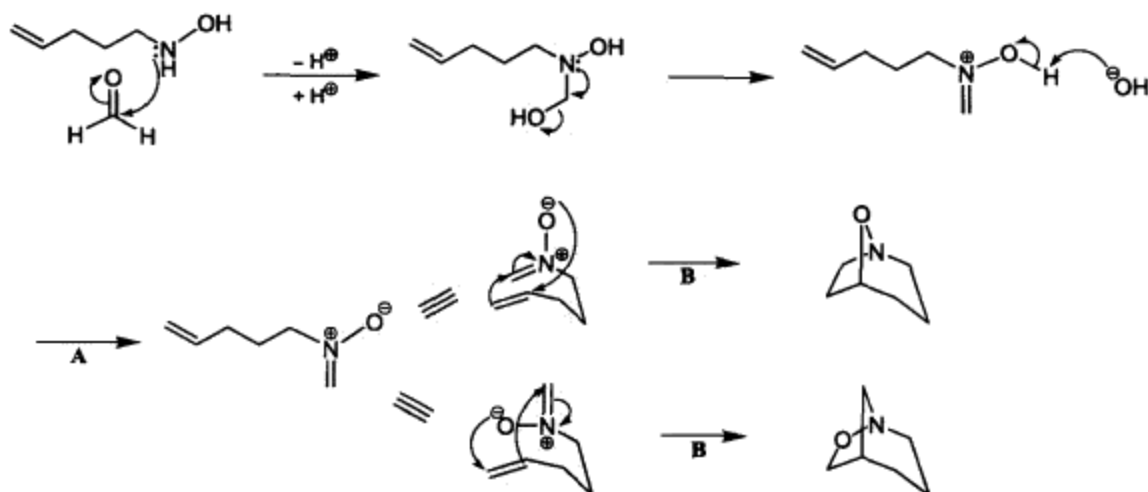
### 反应实例 1



Oppolzer, W.; Siles, S.; Snowden, R. L.; et al. *Tetrahedron*. **1985**, 41, 3497

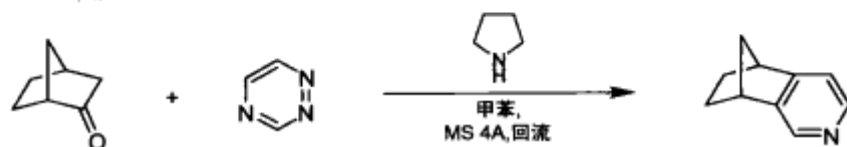
【反应说明】 该反应是 1,3-偶极环加成反应。

【反应机理】



A: 形成硝酮。B: 分子内 1,3-偶极环加成反应。

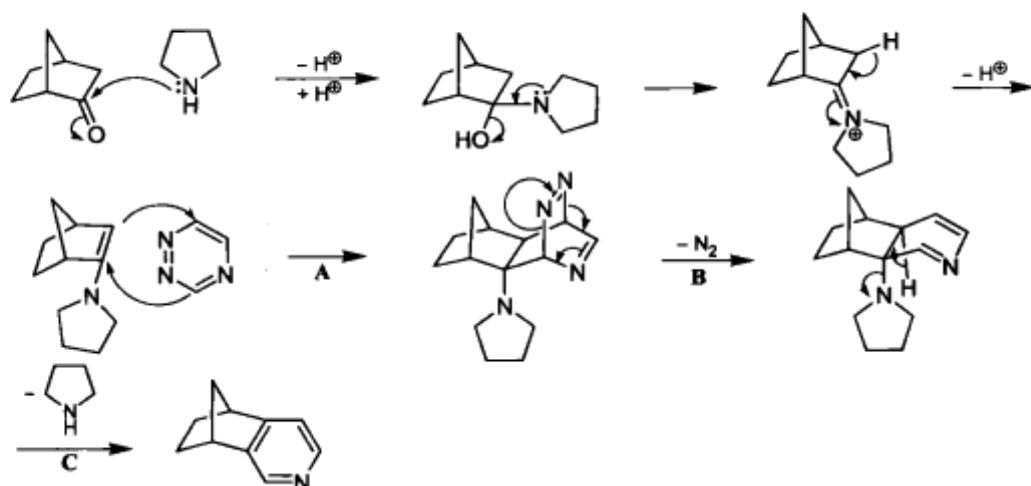
## 反应实例 2



Golka, A.; Keyte, P. J.; Paddon-Row, M. N. *Tetrahedron*. **1992**, 48, 7663.

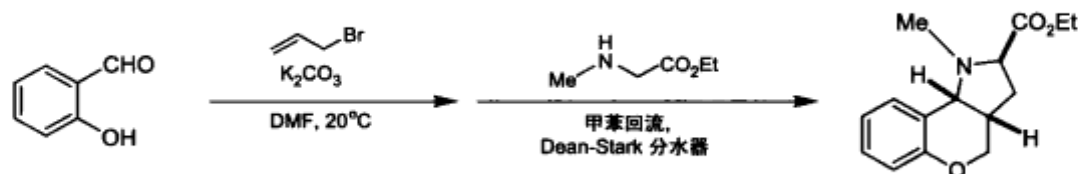
【反应说明】 该反应是 Diels-Alder 反应的衍生反应。

【反应机理】



A: 逆电子 Diels-Alder 反应。B: 逆 Diels-Alder 反应。C: 芳构化。

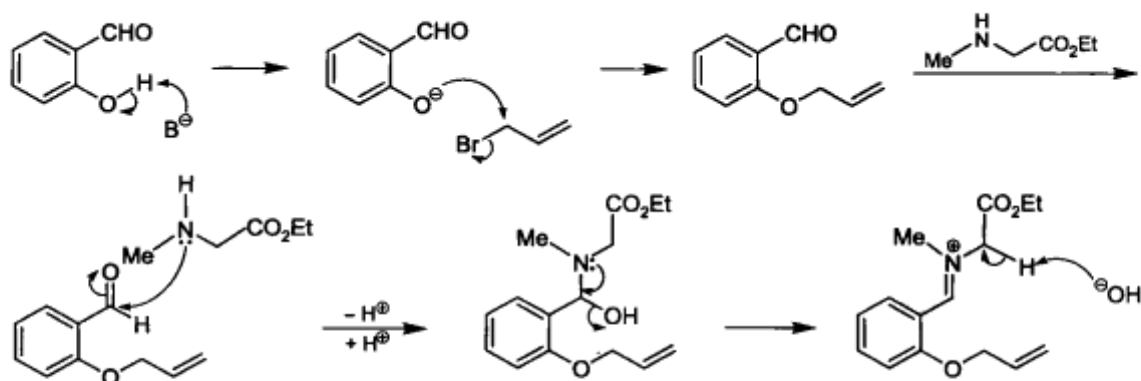
## 反应实例 3

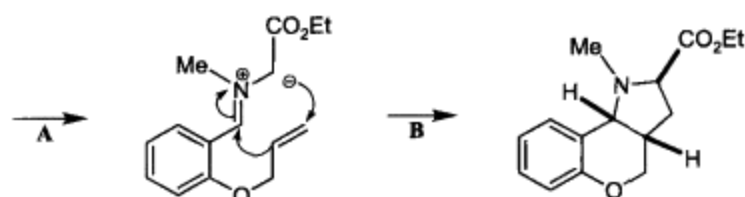


Bashiardes, G.; Safir, I.; Mohamed, A. S.; et al. *J. Org. Chem.* **2003**, 5, 4915.

【反应说明】 该反应是用邻羟基苯甲醛合成杂环化合物的反应。

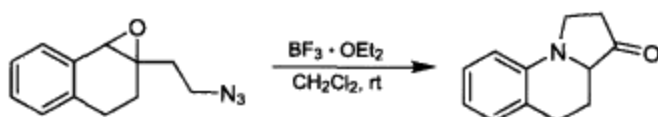
【反应机理】





**A:** 形成亚胺叶立德。**B:** 分子内 1,3-偶极环化得到产物。

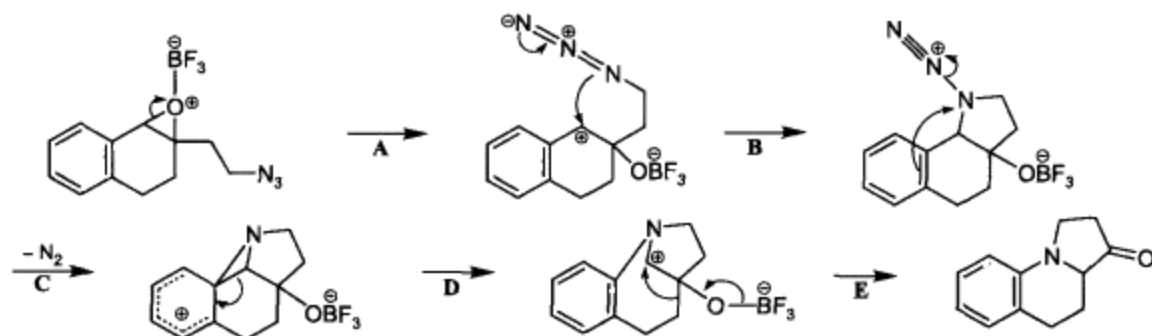
#### 反应实例 4



Lang, S.; Kennedy, A. R.; Murphy, J. A.; Payne, A. H. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3655.

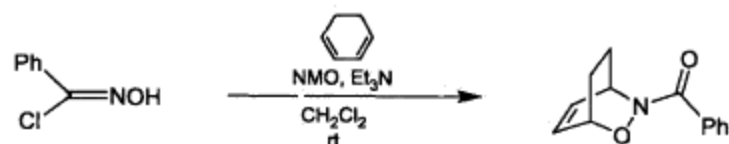
**【反应说明】** 该反应为路易斯酸催化生成含氮杂环的反应。

**【反应机理】**



**A:** 三氟化硼催化，形成苄碳正离子。**B:** 分子内叠氮加成，增加一个五元环。**C:** 脱掉一分子氮气形成环氮乙烷。**D:** 芳香化复原。**E:** 1,2-烷基迁移得到产物。

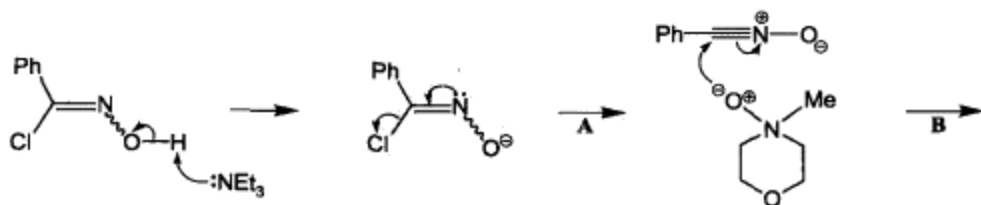
#### 反应实例 5

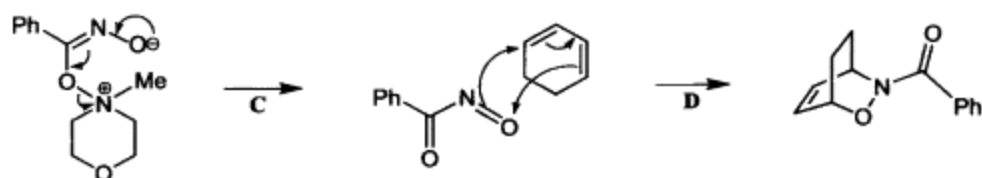


Quadrelli, P.; Mella, M.; Invernizzi, A. G.; Caramella, P. *Tetrahedron* **1999**, 55, 10497.

**【反应说明】** 该反应是杂原子 Diels-Alder 反应。

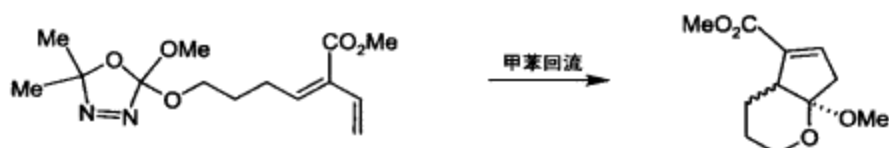
**【反应机理】**





**A:** 在胍负离子的推动下消去一个氯负离子。**B:** NMO 加成到氧化腈上。**C:** 形成酰亚硝基化合物。**D:** 杂原子 Diels-Alder 反应得到产物。

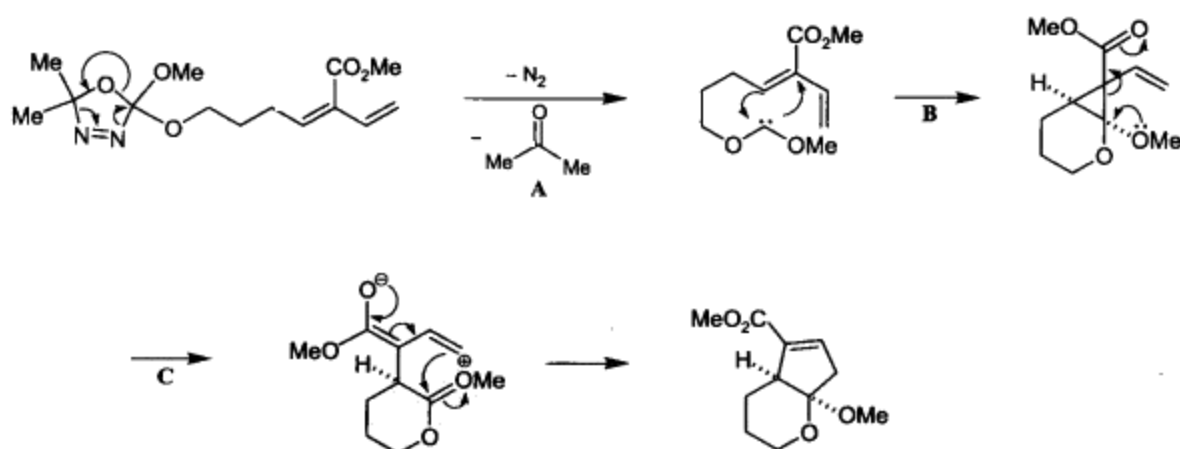
### 反应实例 6



Spino, C.; Rezaei, H.; Dupont-Gaudet, K.; Bélanger, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9926.

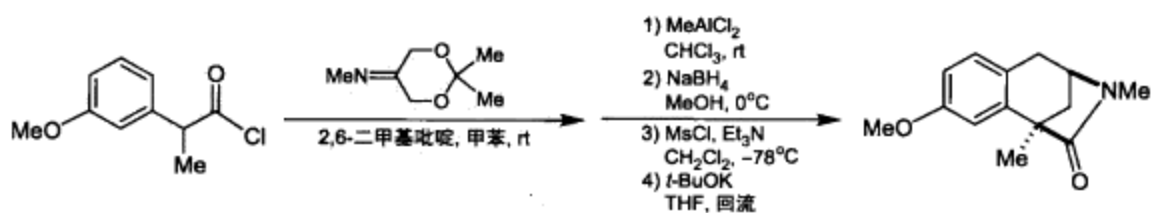
**【反应说明】** 该反应提供了一种合成五元六元并环化合物的方法。

**【反应机理】**



**A:** 分解脱掉一分子氮气和一分子丙酮形成二烷氧基卡宾。**B:** 形成环丙烷。**C:** 环丙烷裂解。

### 反应实例 7

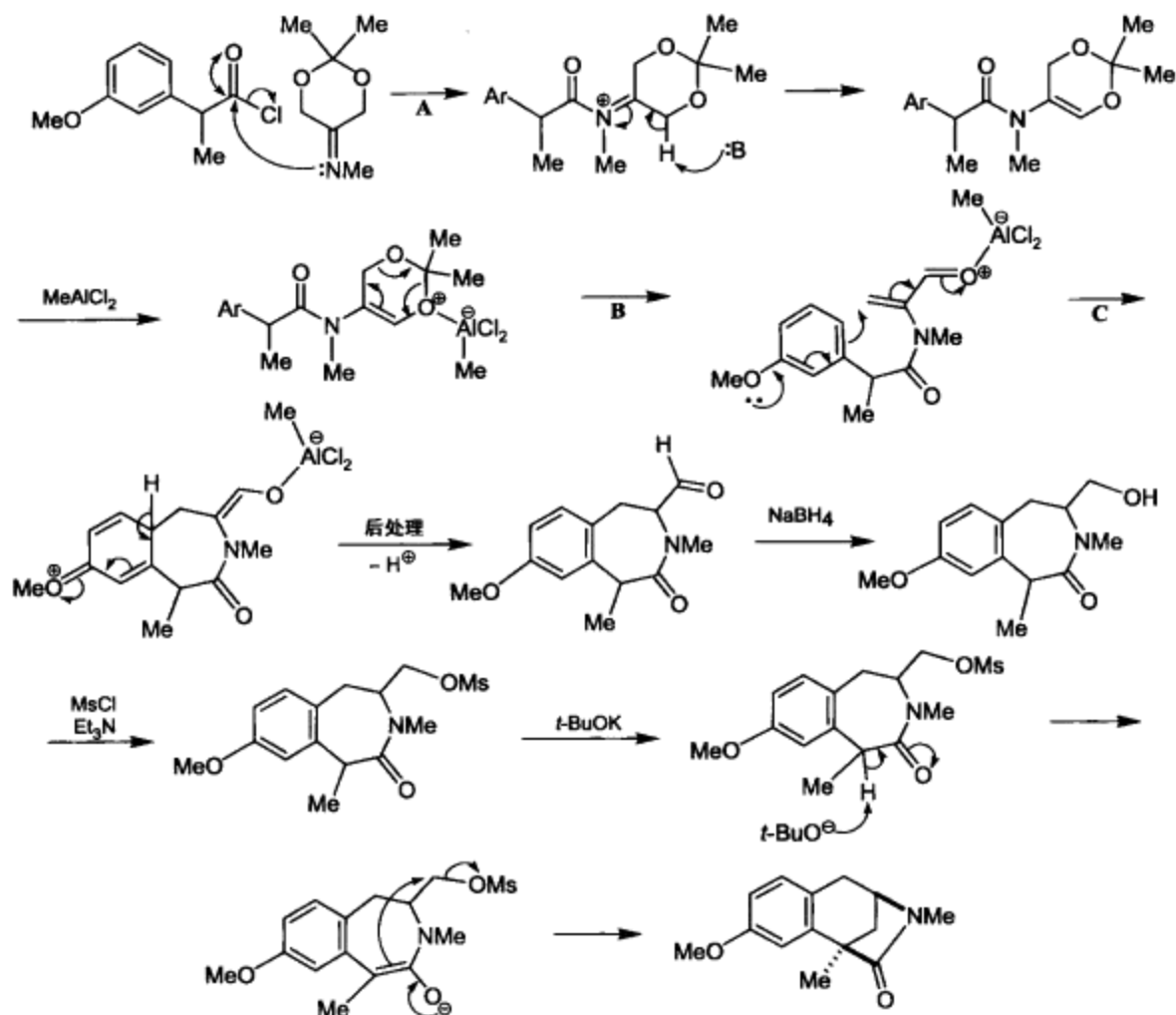


Fuchs, J. R.; Funk, R. L. *Org. Lett.*, **2001**, 3, 3923.

**【反应说明】** 该反应提供了一种新的合成七元内酰胺的方法。



【反应机理】



A: 亚胺酰化形成烯胺。B: 逆环加成反应形成  $\alpha$ -丙烯醛酰胺。C: 芳香环进攻丙烯醛酰胺进行共轭加成。

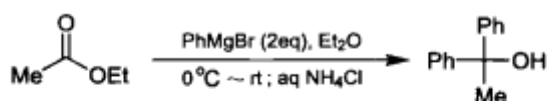
# 第5章

## 延长碳链的反应

### 5.1 格氏试剂亲核加成

#### 5.1.1 格氏试剂与羧酸酯加成反应

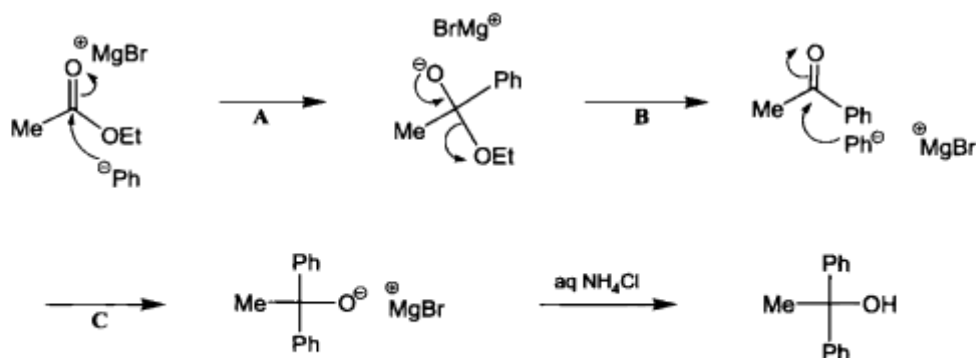
##### 反应实例



Allen, C. F. H.; Converse, S. *Org. Synth.*, *Coll. Vol.* I 1941, 226.

【反应说明】 该反应是格氏试剂与羧酸酯反应生成叔醇的反应。

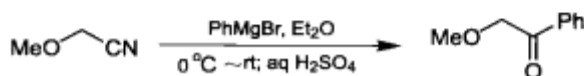
【反应机理】



A: 格氏试剂进攻酯羰基形成一个四面体的中间体。B: 在氧负离子的推动下脱去一个乙氧基生成酮。C: 又一分子的格氏试剂与羰基发生亲核加成生成氧负离子。

#### 5.1.2 格氏试剂与腈基亲核加成

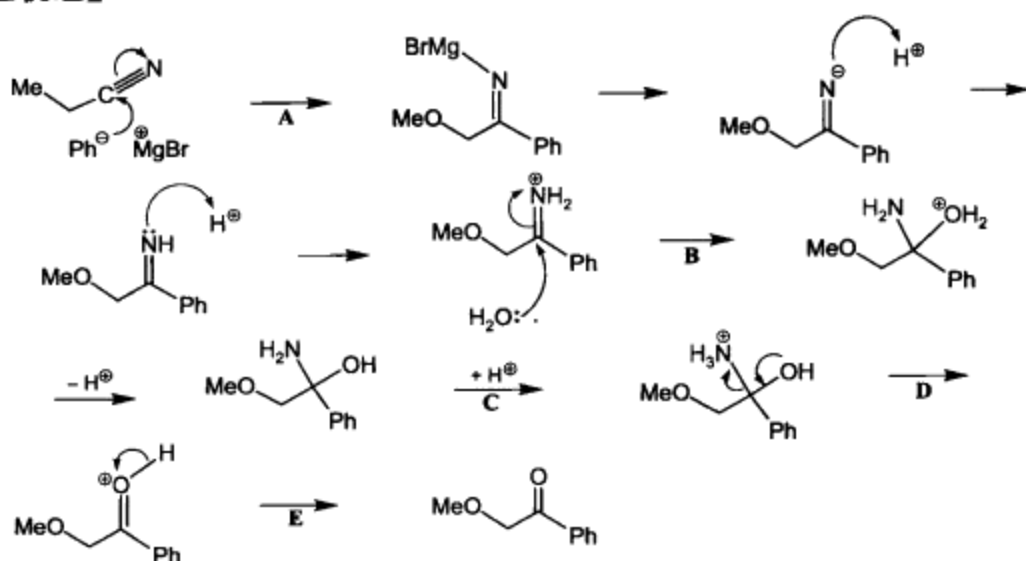
##### 反应实例



Moffett, R. B.; Shriner, R. L. *Org. Synth.*, *Coll. Vol.* III 1955, 562.

【反应说明】 该反应是格氏试剂与腈反应生成酮的反应。

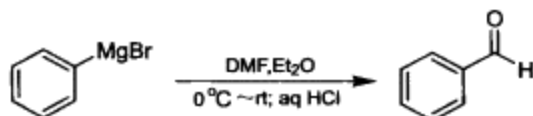
### 【反应机理】



**A:** 格氏试剂在羰基上加成形成亚胺负离子。**B:** 水分子与亚胺正离子发生加成反应生成半酰胺。**C:**  $pK_a(H_3O^+) = -1.7$ ,  $pK_a(EtNH_3^+) = 10.6$ 。质子迁移到碱性更强的氮原子上。**D:** 在氧原子的推动下脱去一分子氨。**E:** 脱去一个质子得到产物。

## 5.1.3 格氏试剂与酰胺亲核加成

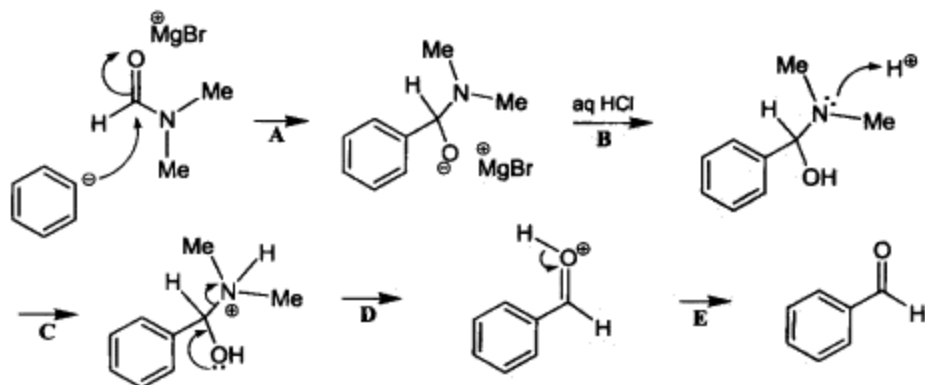
### 反应实例 1



Olah, G. A.; Surya Prakash, G. K.; Arvanaghi, M. *Synthesis* **1984**, 228.

**【反应说明】** 该反应是格氏试剂与 *N,N*-二甲基甲酰胺反应生成醛的反应。

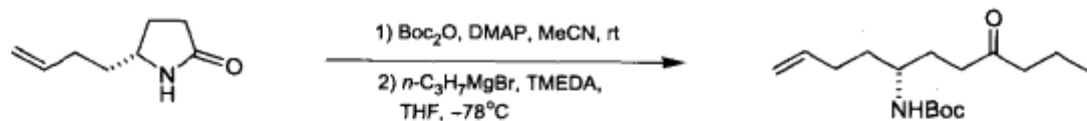
### 【反应机理】



**A:** 格氏试剂与 DMF 发生加成反应形成一个相对稳定的四面体中间体 [ $pK_a(i-PrOH) = 1.7$ ,  $pK_a(Et_2NH) = 36$ ]. **B:** 酸化处理。**C:** 胺的碱性强于醇，所以

胺优先得到一个质子 [ $pK_a(H_3O^+) = -1.7$ ,  $pK_a(EtNH_3^+) = 10.6$ ]。D: 在羟基氧的孤对电子推动下脱去一分子二甲胺。E: 脱去一个质子。

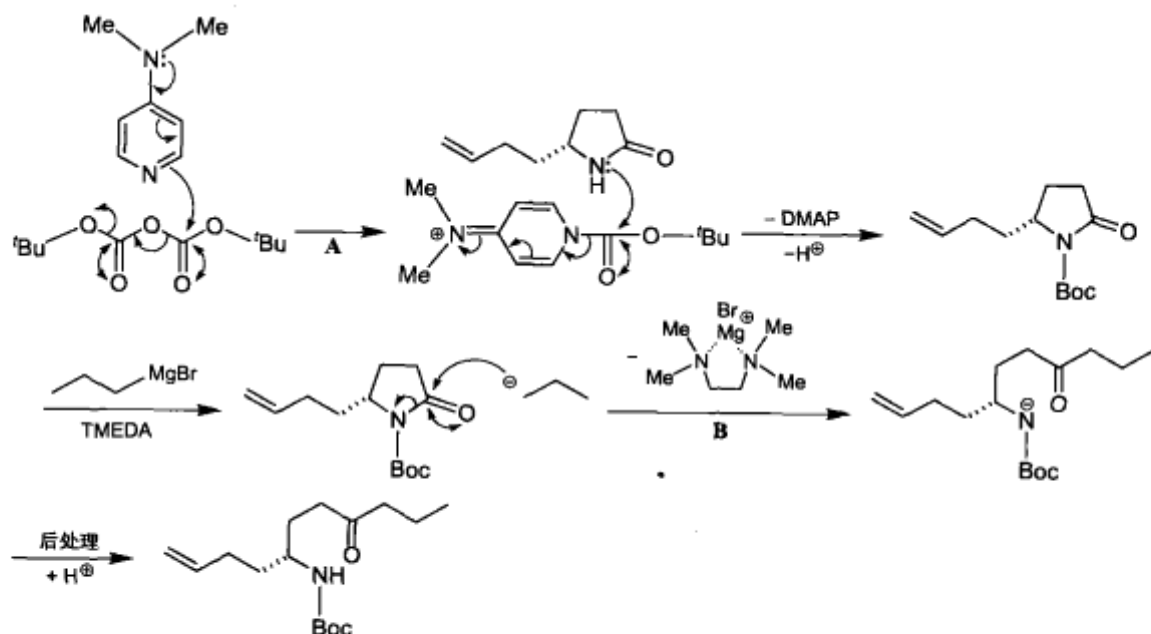
### 反应实例 2



Toyooka, N.; Zhou, D. J.; Nemoto, H.; *et al.* *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6789.

**【反应说明】** 该反应是首先内酰胺的氮用 Boc 保护, 然后再进行格氏试剂亲核加成反应开环的反应。

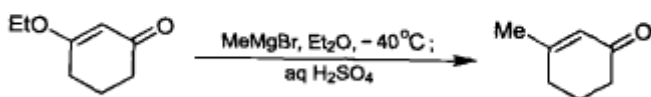
### 【反应机理】



**A:** *N,N*-4-二甲基氨基吡啶进攻酸酐形成乌拉他 (urethane)。**B:** 格氏试剂进攻内酰胺的羰基, 同时伴随着开环。

## 5.1.4 格氏试剂与醛酮亲核加成

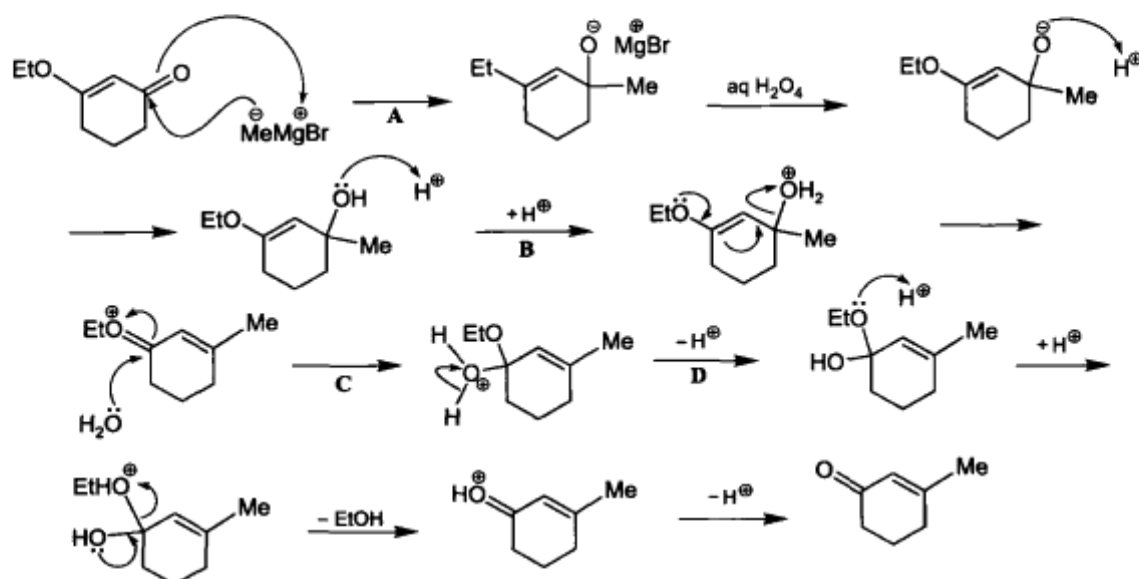
### 反应实例 1



Wood s, G. F.; Griswold, P. H., Jr.; Armbrecht, B. H.; *et al.*  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2028.

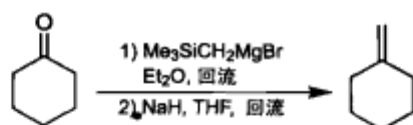
**【反应说明】** 该反应是运用格氏试剂来延长碳链的反应, 例中的甲基可以用其他烷基来代替。反应中格氏试剂进行的是 1,2-加成而不是 1,4-加成。

# 【反应机理】



**A:** 甲基格氏试剂在羰基上进行 1,2-加成。**B:** 得到一个质子后, 在乙氧基孤对电子的推动下消去一分子水。**C:** 一分子水加成。**D:** 得到一个质子后, 消去一分子乙醇。

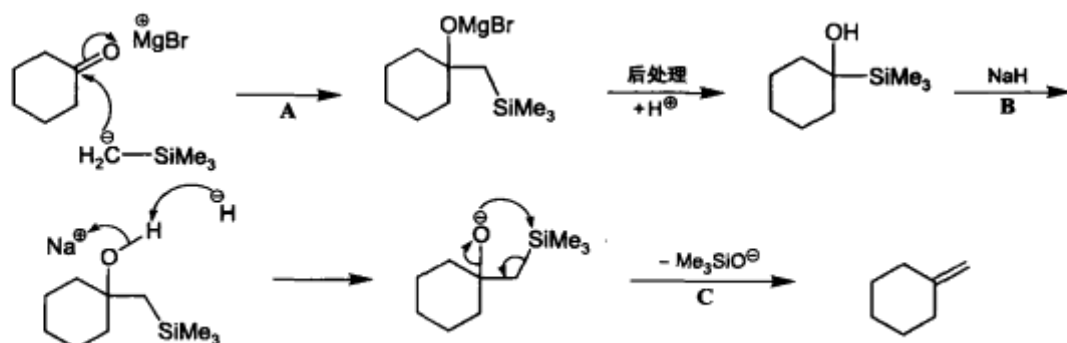
## 反应实例 2



Ager, D. J. *Org. React.* **1990**, 38, 1.

**【反应说明】** 该反应为 Peterson 反应, 该反应与 Wittig 反应类似, 也是将醛酮延长碳链转变为烯烃的反应。

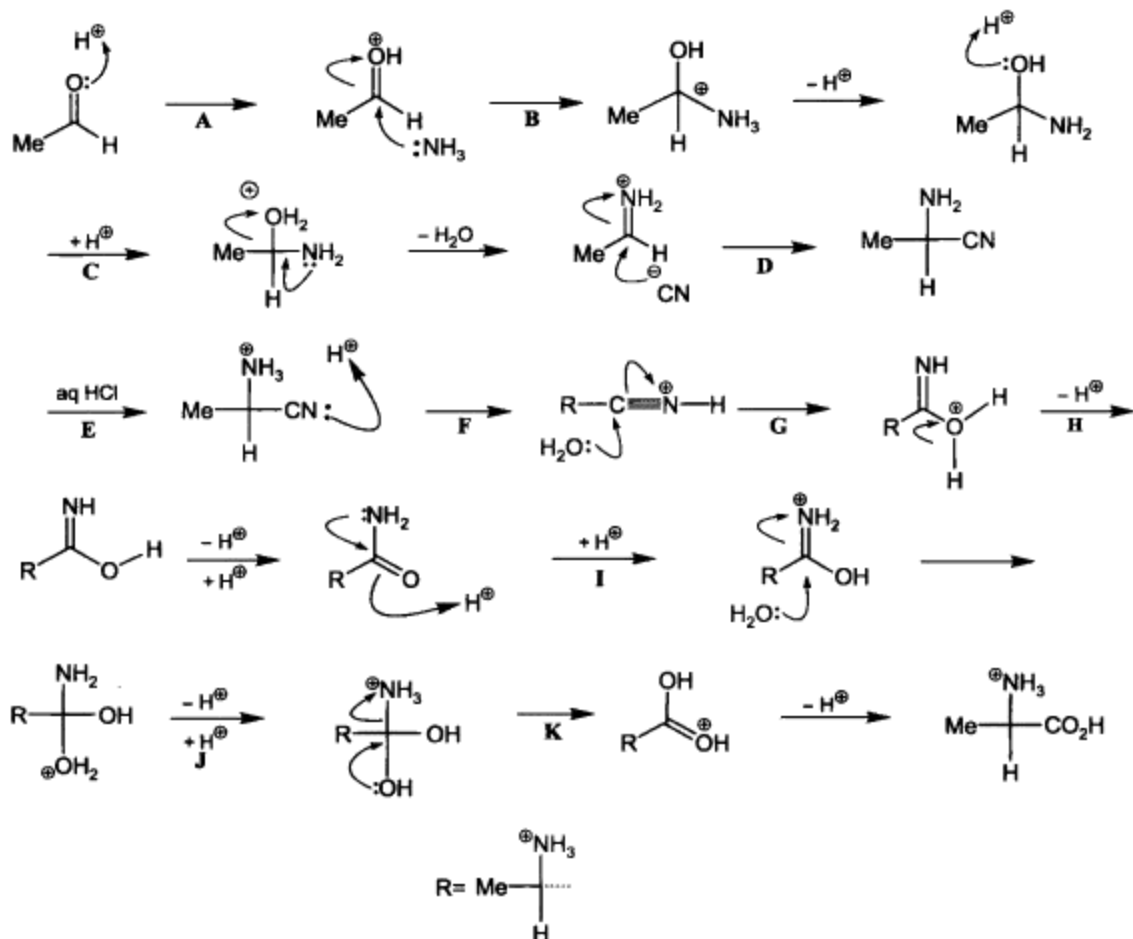
# 【反应机理】



**A:** 格氏试剂在酮羰基上加成, 然后后处理得到醇。**B:** 醇被强碱夺去一个质子形成醇盐。**C:** 经过一个四元环交换消去一个三甲基硅氧负离子得到烯。



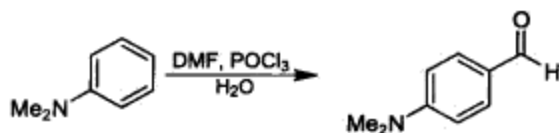
## 【反应机理】



**A:** 醛基质子化。**B:** 氨分子与活化了的醛基加成, 然后脱去一个质子生成半酰胺。**C:** 羟基氧质子化, 然后在氮原子的帮助下消去一分子水形成亚胺正离子。**D:** 氰负离子与亚胺正离子加成形成  $\alpha$ -氨基腈。**E:** 酸性处理, 首先氨基得到一个质子。**F:** 氰基也得到一个质子活化。**G:** 一分子水在活化了的氰基上加成。**H:** 脱去一个质子后互变异构。**I:** 酰胺也质子化, 然后一分子水加成。**J:** 质子交换。**K:** 消去一分子氨, 再脱去一个质子得到  $\alpha$ -氨基酸。

## 5.2.2 苯环与亚胺正离子加成

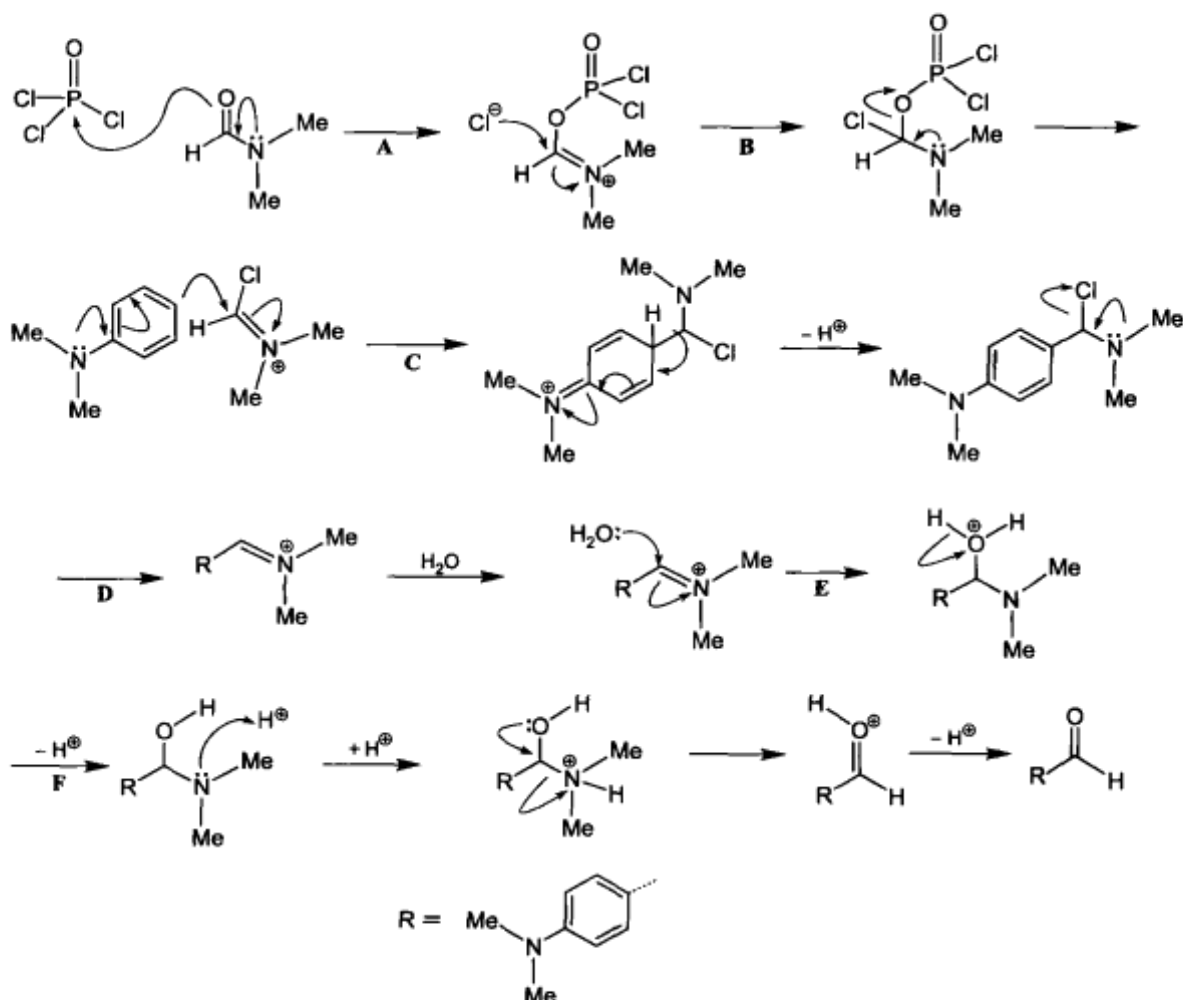
## 反应实例



Campaigne, E.; Archer, W. L. *Org. Synth., Coll. Vol.* IV 1963, 331.

**【反应说明】** 该反应为 Vilsmeier 反应, 是在带有推电子基团的苯环上进行甲酰化的反应, 也称 Vilsmeier-Haack 甲酰化反应。

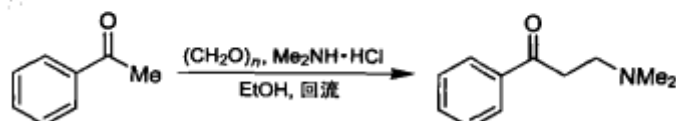
## 【反应机理】



**A:** DMF 的氧原子进攻亲电试剂  $\text{POCl}_3$ , 脱掉一个氯离子。**B:** 氯离子加成, 然后在氮原子的孤对电子推动下消去一个二氯磷酸负离子, 形成了 Vilsmeier 试剂。**C:** 富电子的芳香环在 Vilsmeier 试剂上加成, 然后芳香化重排。**D:** 在氮原子的孤对电子推动下脱去一个氯离子生成了亚胺正离子。**E:** 一分子水在亚胺离子上加成。**F:** 质子迁移, 然后消去一分子二甲胺得到产物。

## 5.2.3 烯醇与亚胺正离子加成

## 反应实例 1

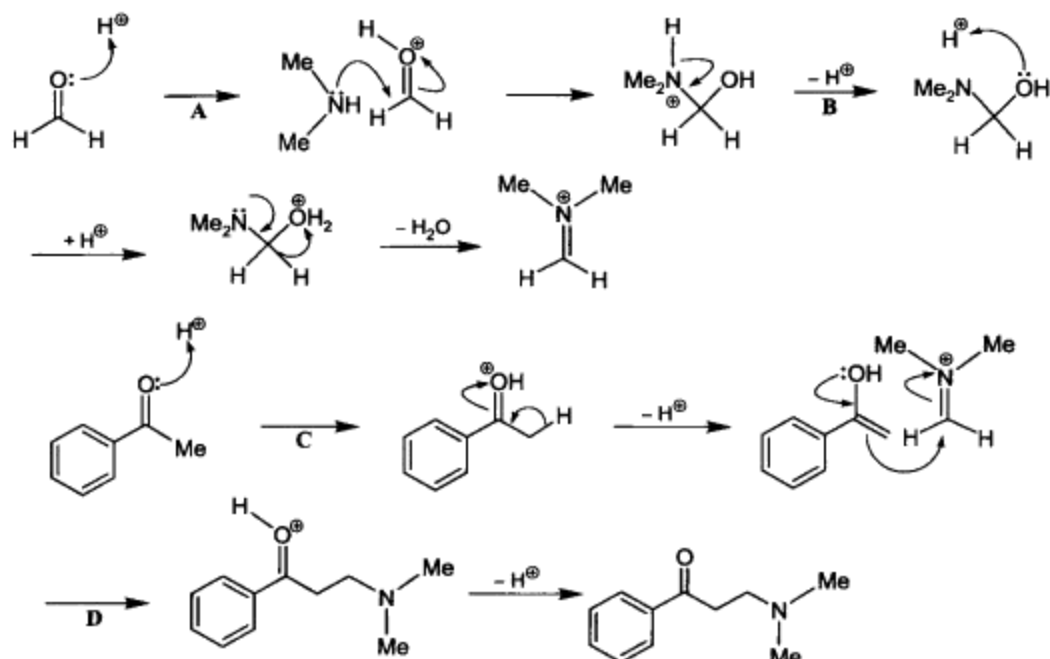


Maxwell, C. E. *Org. Synth., Coll. Vol. III* 1955, 305.

**【反应说明】** 该反应为 Mannich 反应, 是在酮羰基或酯羰基的  $\alpha$ -碳上延长碳链生成一个  $\beta$ -氨基取代的酮或酯的反应。

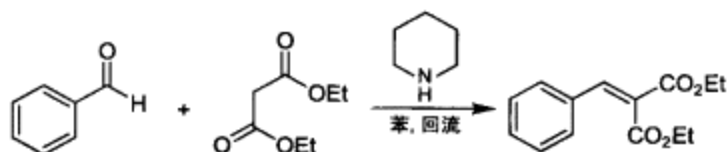


# 【反应机理】



**A:** 甲醛得到一个质子活化，然后二甲胺加成到活化了了的甲醛上。**B:** 质子迁移交换，然后消去一分子水形成亚胺正离子。**C:** 酮互变异构形成烯醇。**D:** 烯醇进攻亚胺正离子，然后脱去一个质子得到产物。

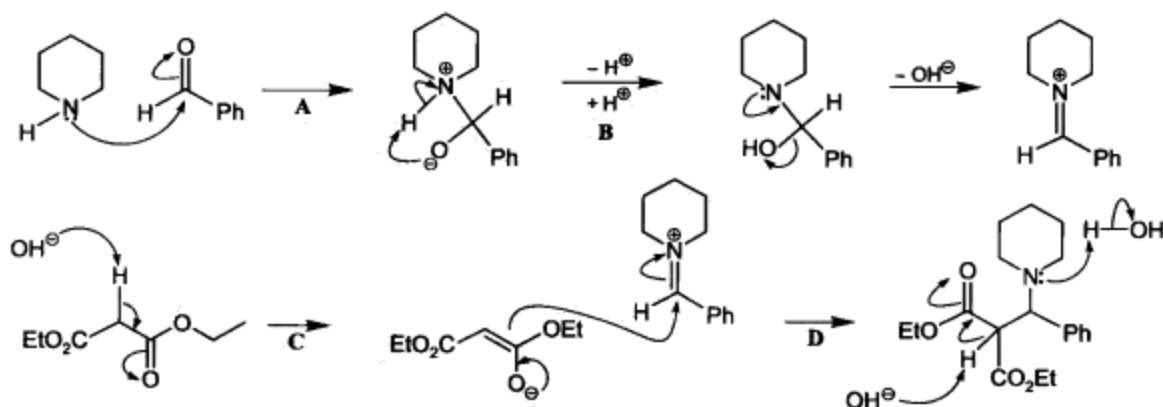
## 反应实例 2

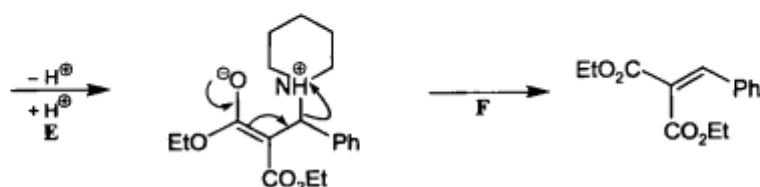


Allen, C. F. H. ; Spangler, F. W. *Org. Synth.*, Coll. Vol. III 1955, 377.

**【反应说明】** 该反应为 Knoevenagel 缩合反应，是丙二酸二乙酯与醛酮在碱性条件下生成  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酯的反应。

# 【反应机理】



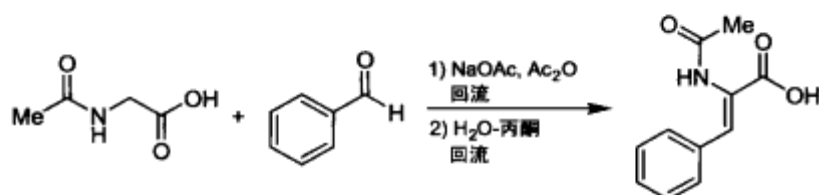


A: 哌啶在醛羰基上加成。B: 质子移动, 然后消去一个氢氧根负离子形成了亚胺正离子。C: 丙二酸二乙酯被氢氧根夺去一个质子形成了烯醇负离子 [ $pK_a(\text{RO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{R})=13, pK_a(\text{H}_2\text{O})=15.7$ ]。D: 富电子的烯醇负离子进攻亚胺正离子。E: 质子迁移。F: 脱掉一分子哌啶生成了产物。

## 5.3 烯醇作为亲核试剂

### 5.3.1 烯醇与醛加成

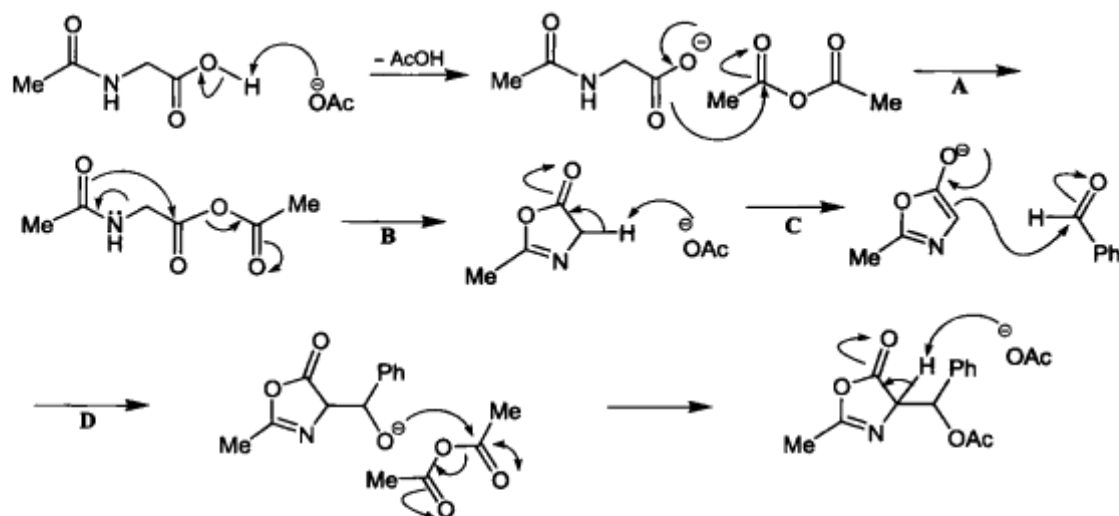
#### 反应实例 1

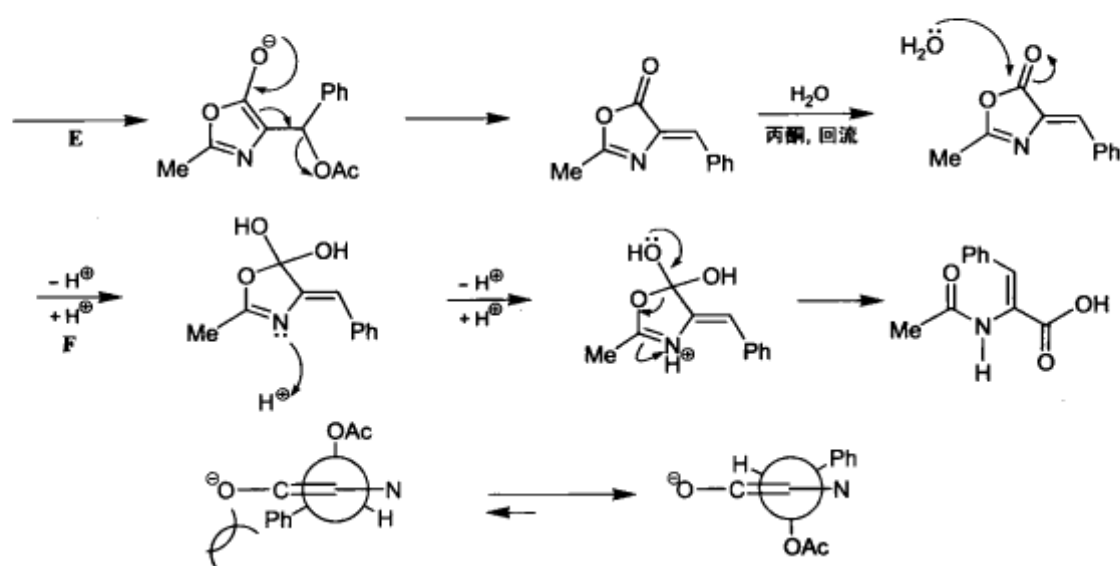


Herbst, R. M.; Shemin, D. *Org. Synth., Coll. Vol.* II 1943, 1.

【反应说明】 该反应也是一个在醛羰基上加成延长碳链的反应。反应机理是通过一个五元环消去一个乙酸负离子形成了顺式优先的烯。

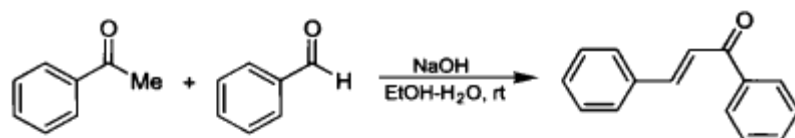
#### 【反应机理】





**A:** 在碱性条件下, 形成的羧酸负离子与乙酸酐反应生成了混合酸酐。**B:** 分子内酰胺氧进攻酸酐形成了噁唑酮。**C:** 脱去一个质子芳构化。**D:** 烯醇负离子进攻醛, 然后再乙酰化。**E:** 脱去一个质子, 然后消去一个乙酸负离子。**F:** 噁唑酮加水分解。

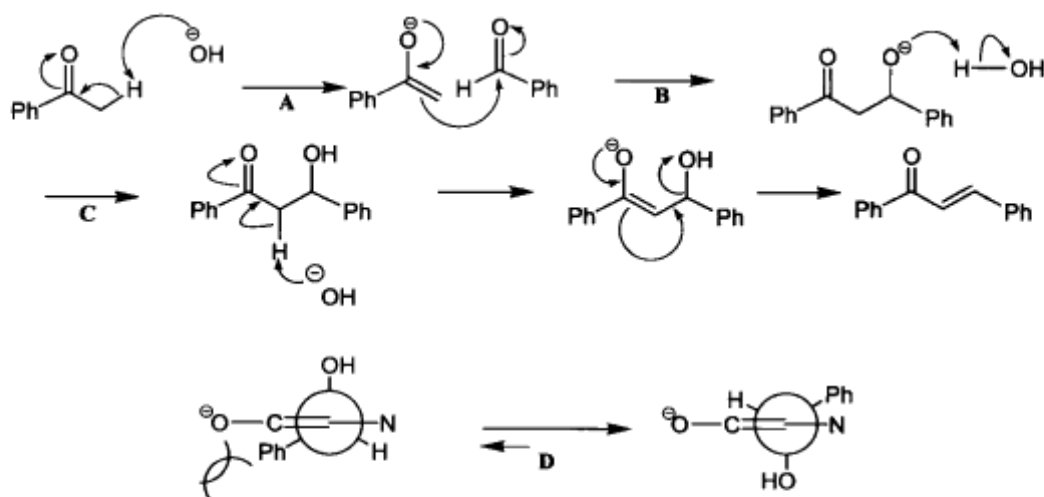
## 反应实例 2



Kohler, E. P.; Chadwell, H. M. *Org. Synth., Coll. Vol. I* 1941, 78.

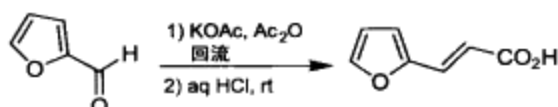
**【反应说明】** 该反应为羟醛缩合反应, 是在碱性条件下酮转变为烯醇盐, 然后与醛反应生成  $\alpha, \beta$ -不饱和酮。

**【反应机理】**



**A:** 酮的一个  $\alpha$ -氢被碱夺去变为烯醇负离子。**B:** 烯醇负离子进攻醛。**C:** 质子转移, 然后脱掉一个氢氧根负离子。**D:** 通过纽曼投影式可解释生成的双键以反式为主。

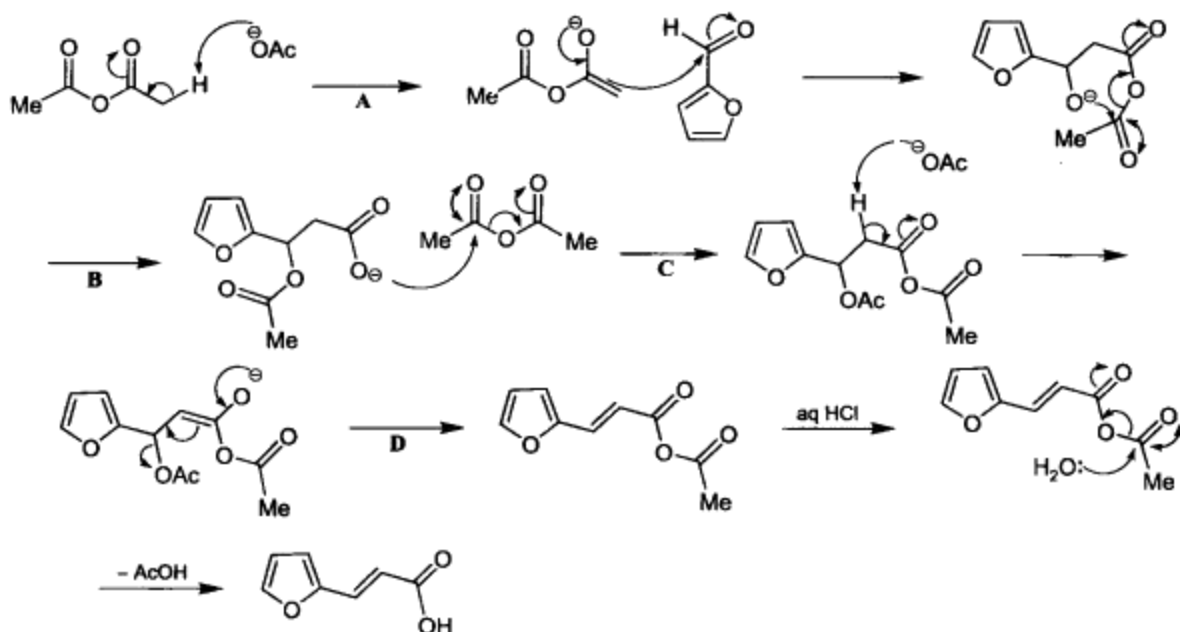
### 反应实例 3



Rajagopalan, S.; Raman, P. V. A. *Org. Synth., Coll. Vol.* III 1955, 425.

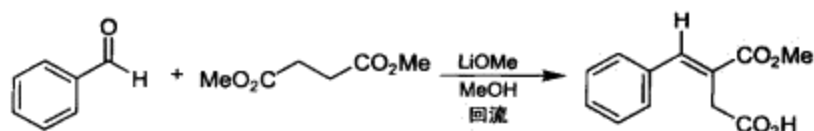
**【反应说明】** 该反应为 Perkin 反应, 是乙酸酐与醛反应生成  $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸的反应。

### 【反应机理】



**A:**  $pK_a(\text{CH}_3\text{CO})_2 = 13.5$ ,  $pK_a(\text{AcOH}) = 4.8$ 。形成少量的乙酸酐负离子。**B:** 分子内乙酰基迁移。**C:** 形成酸酐。**D:** 脱掉一个乙酸负离子形成  $\alpha, \beta$ -不饱和酸酐, 最后酸性后处理得到产物。

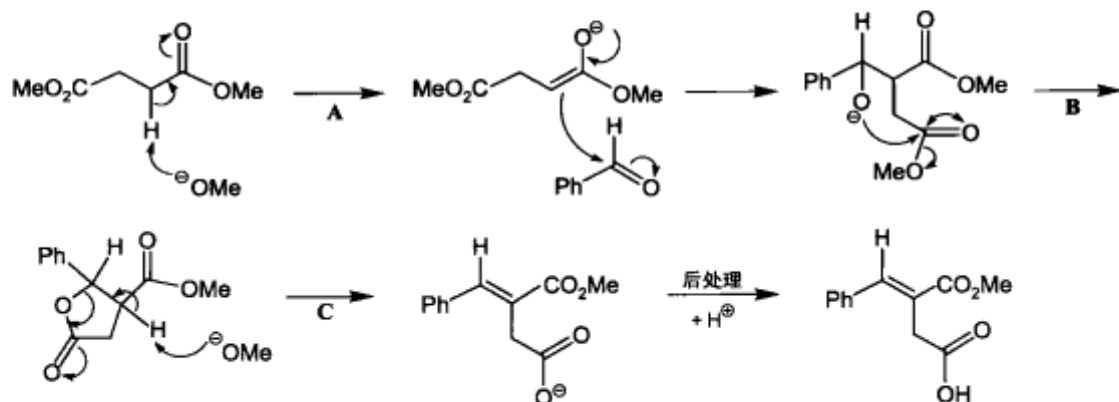
### 反应实例 4



Johnson, W. S.; Daub, G. H. *Org. React.* 1951, 6, 1.

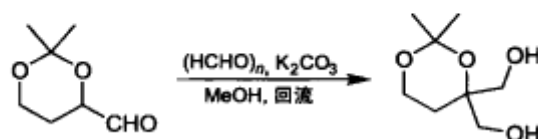
**【反应说明】** 该反应是丁二酸二甲酯与醛酮在碱性条件下缩合生成  $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸酯的反应。

【反应机理】



**A:**  $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R})=24$ ,  $pK_a(\text{MeOH})=15.5$ 。丁二酸二甲酯被碱夺去一个  $\alpha$ -氢形成烯醇盐。**B:** 分子内取代反应形成五元环内酯。**C:** 酸性较强的一个  $\alpha$ -氢被碱夺去开环形成空间位阻较小的反式烯。

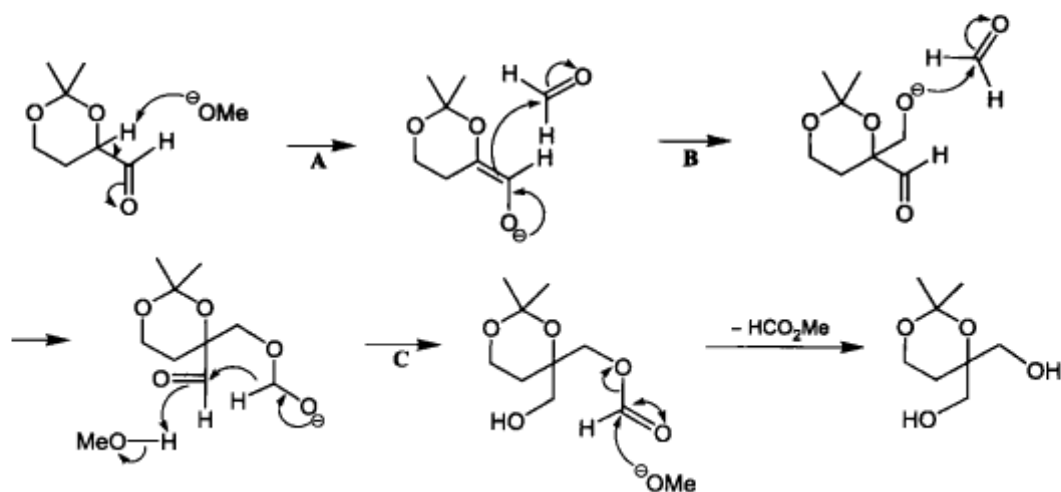
反应实例 5



Shimada, K.; Kaburagi, Y.; Fukuyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4048.

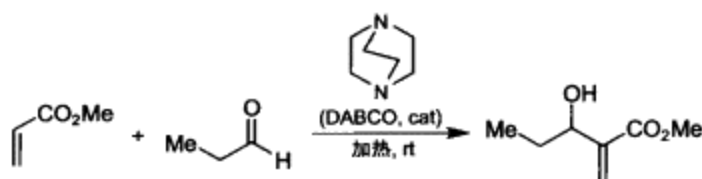
【反应说明】 该反应是首先在碱性条件下醇与醛发生羟醛缩合反应，然后进行分子内 Cannizzaro 反应。

【反应机理】



**A:**  $pK_a(\text{MeOH})=15.5$ ,  $pK_a(\text{CH}_3\text{CHO})=16.7$ 。碱性条件下，醛烯醇化。**B:** 羟醛缩合。**C:** 分子内氢迁移 (Cannizzaro 反应)。

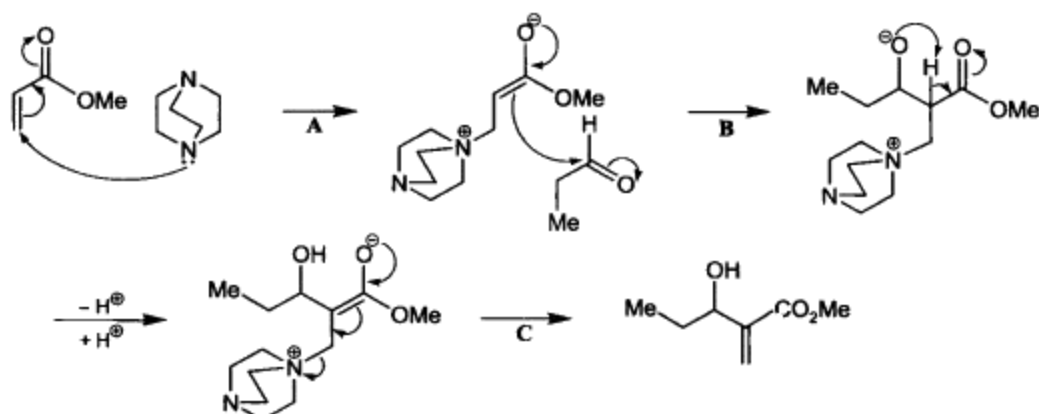
## 反应实例 6



Brown, J. M.; Evans, P. L.; James, A. P. *Org. Synth., Coll. Vol.* 1993, 420.

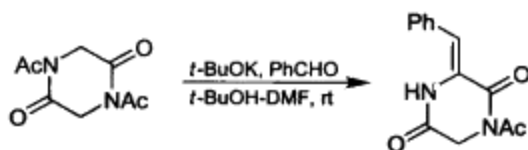
**【反应说明】** 该反应是 Morita-Baylis-Hillman 反应，也被称为 Rauhut-Currier 反应。

**【反应机理】**



**A:** DABCO 催化 Michael 加成反应。**B:** 羟醛缩合反应。**C:** 消去一分子 DABCO (催化剂还原)。

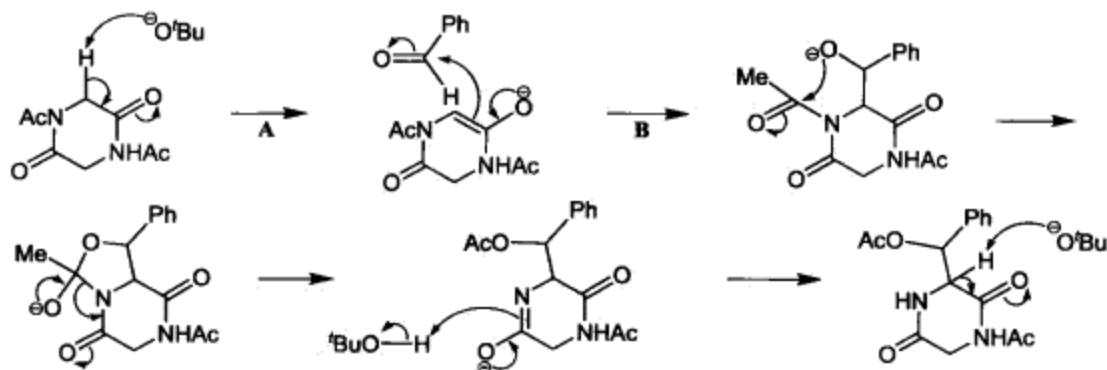
## 反应实例 7

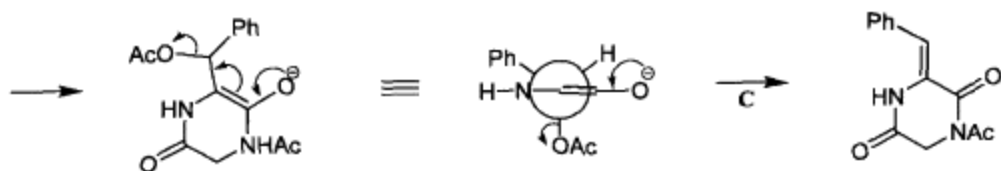


Gallina, C.; Liberatori, A. *Tetrahedron Lett.* 1973, 1135.

**【反应说明】** 该反应是在羰基的  $\alpha$ -碳上延长碳链的反应。

**【反应机理】**

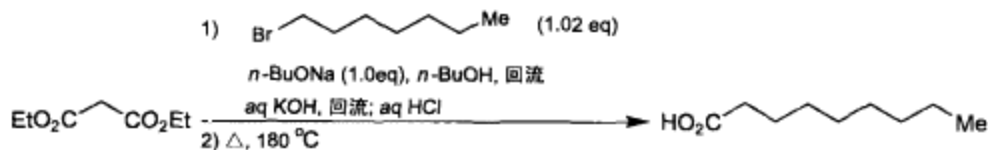




A: 酰胺被碱夺去一个  $\alpha$ -氢形成烯醇盐。B: 羧醛缩合, 然后经过一个五元环分子内乙酰基转移。C: 消去一个乙酰氧基得到产物。

### 5.3.2 烯醇与卤代烃的取代反应

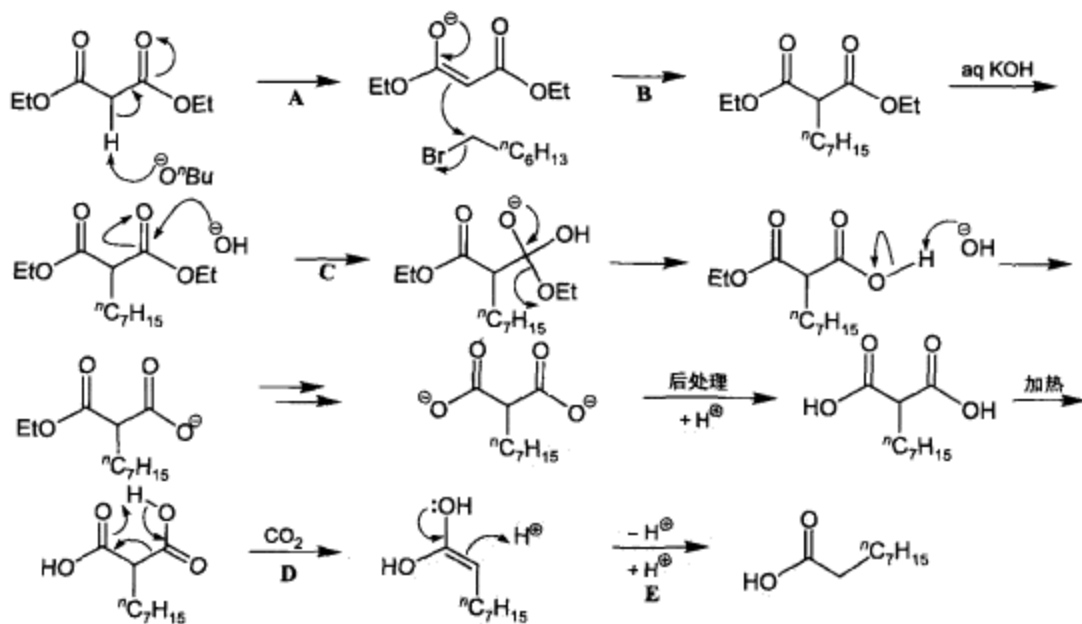
#### 反应实例



Reid, E. E.; Ruhoff, J. R. *Org. Synth., Coll. Vol. II* 1943, 474.

**【反应说明】** 该反应是丙二酸二乙酯在碱性条件下形成烯醇盐, 然后与卤代烃发生亲核取代的反应。

#### 【反应机理】

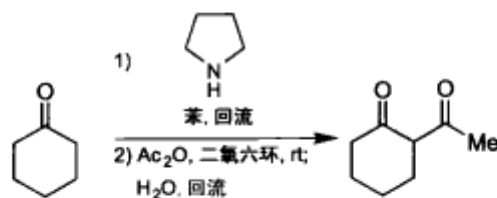


A: 丙二酸脱去一个质子形成烯醇盐 [ $\text{p}K_{\text{a}}(\text{ROH})=16$ ,  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{RO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{R})=13$ ]。

B: 烯醇负离子进攻卤代烃进行烷基化。C: 强碱条件下, 酯水解形成羧酸盐。D: 通过一个六元环过渡态脱去一分子二氧化碳。E: 构型互变为羧酸。

## 5.3.3 烯胺与酸酐反应

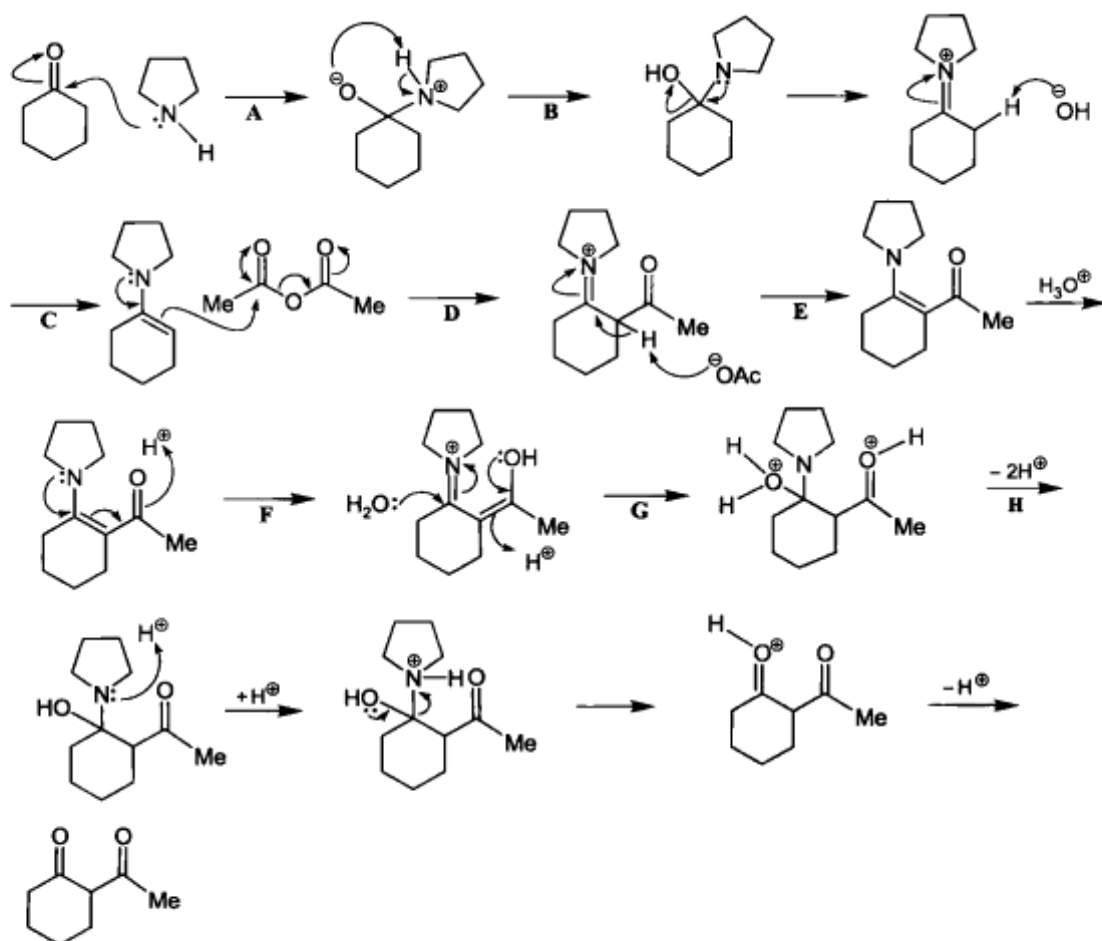
## 反应实例



Stork, G.; Brizzolara, A.; Landesman, H.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 207.

**【反应说明】** 该反应为 Stork 烯胺反应，是醛或酮与胺反应形成烯胺，然后与酸酐反应生成  $\beta$ -二酮的反应。

## 【反应机理】

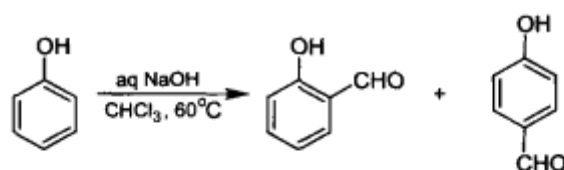


**A:** 吡咯烷的孤对电子进攻酮羰基。**B:** 质子移动，然后消去一个氢氧根。**C:** 脱掉一个质子形成烯胺。**D:** 烯胺进攻乙酸酐脱掉一个乙酸负离子。**E:** 脱掉一个质子形成了烯胺。**F:** 酸性处理，羰基氧质子化。**G:** 一分子水加成到亚胺正离子上。**H:** 质子转移，然后脱掉一个吡咯烷。



### 5.3.4 烯醇与卡宾反应

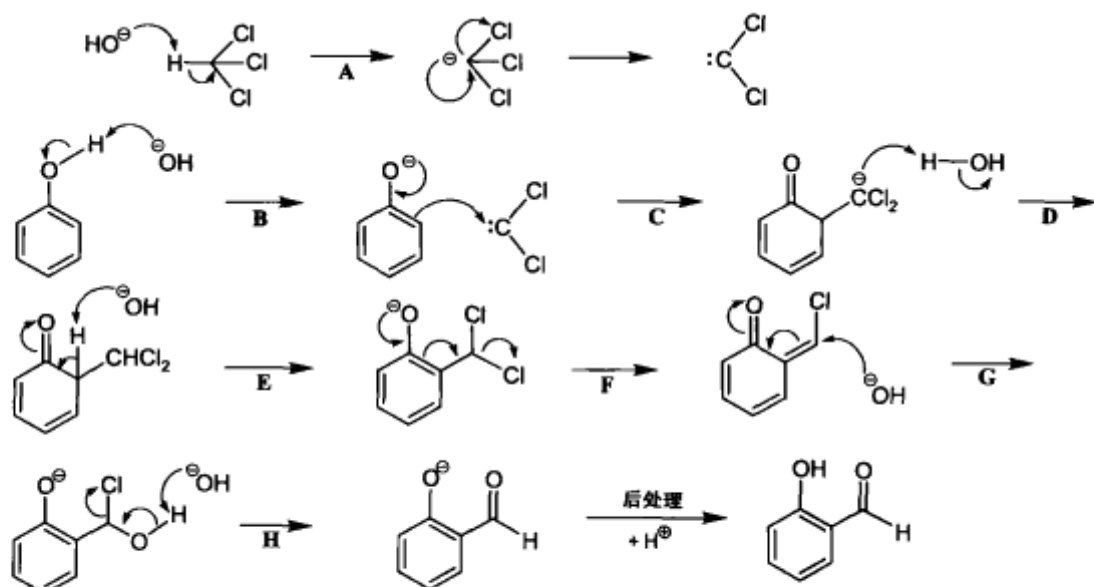
#### 反应实例



Wynberg, H.; Meijer, E. W. *Org. React.* **1982**, 28, 1.

**【反应说明】** 该反应为 Reimer-Tiemann 反应，是酚在碱性条件下与氯仿反应，在酚羟基的对位或邻位上一个醛基的反应。

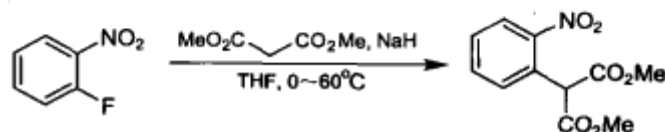
#### 【反应机理】



**A:** 氯仿脱掉一个质子，然后再脱掉一个氯负离子形成二氯卡宾 [ $pK_a(\text{CHCl}_3) = 13.6$ ,  $pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 15.7$ ]。 **B:** 在碱性条件下，酚形成酚氧负离子。 **C:** 酚氧负离子进攻二氯卡宾。 **D:** 得到一个质子。 **E:** 芳构化。 **F:** 在氧负离子的推动下脱掉一个氯负离子。 **G:** 氢氧负离子共轭加成。 **H:** 消去一个氯离子。

### 5.3.5 烯醇与邻氟硝基苯反应

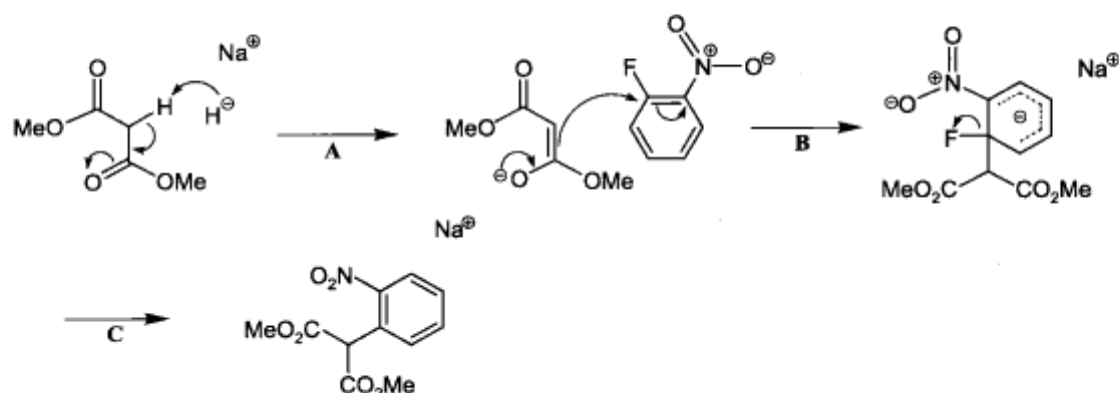
#### 反应实例



Selvakumar, N.; Reddy, B. Y.; Azhagan, A. M.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7065.

**【反应说明】** 该反应是邻位或对位卤代硝基苯与亲核试剂反应在苯环上引入碳链的反应。

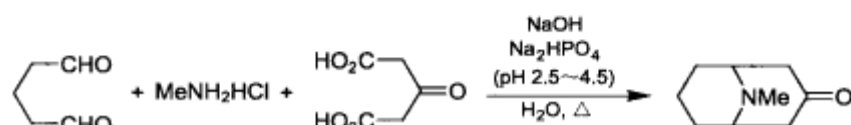
## 【反应机理】



**A:** 丙二酸二甲酯被碱夺去一个氢形成烯醇盐 [ $pK_a(\text{RO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{R})=13$ ,  $pK_a(\text{H}_2)=35$ ]. **B:** 烯醇盐亲核加成到缺电子的芳香环上. **C:** 脱掉一个氟离子生成产物.

## 5.3.6 烯醇与亚胺正离子加成

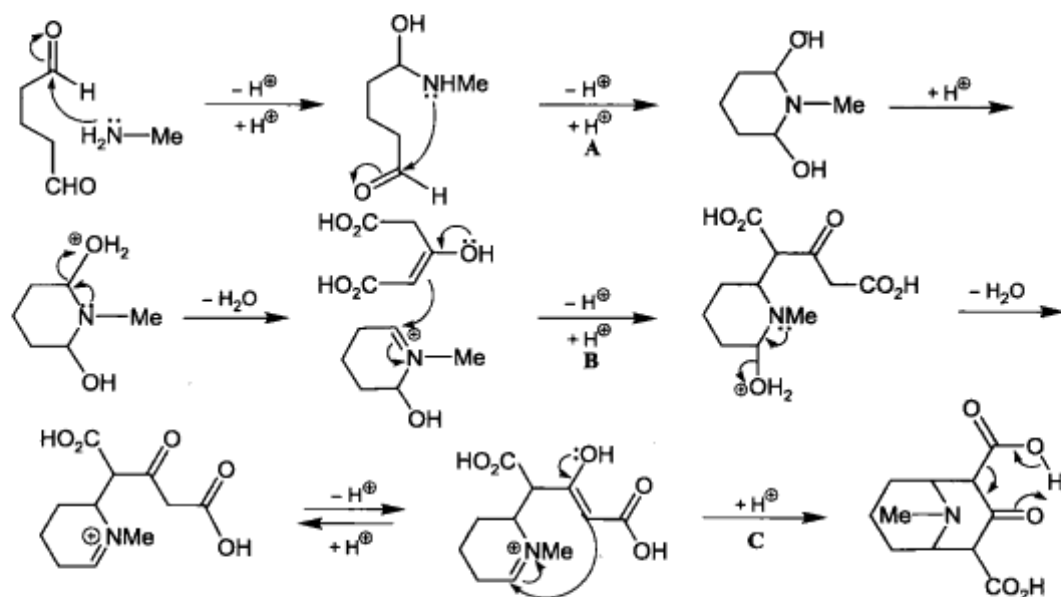
## 反应实例

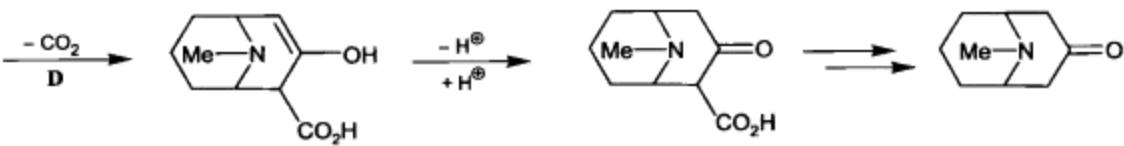


Cope, A. C.; Dryden, H. L.; Howell, C. F. *Org. Synth., Coll. Vol. IV* 1963, 816.

**【反应说明】** 该反应为 Robinson-Schöpf 反应, 是将二醛、甲胺和丙酮二羧酸缩合生成桥环化合物的反应。机理参照 Mannich 反应。

## 【反应机理】



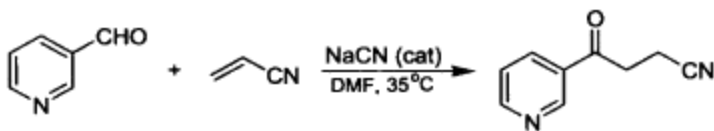


A: 甲胺与二醛反应形成半酰胺。B: 烯酮与亚胺离子发生加成 (Mannich 反应)。  
C: 发生分子内 Mannich 反应。D: 经过一个六元环过渡态脱羧。

## 5.4 碳负离子作为亲核试剂

### 5.4.1 碳负离子与 $\alpha,\beta$ -不饱和腈加成

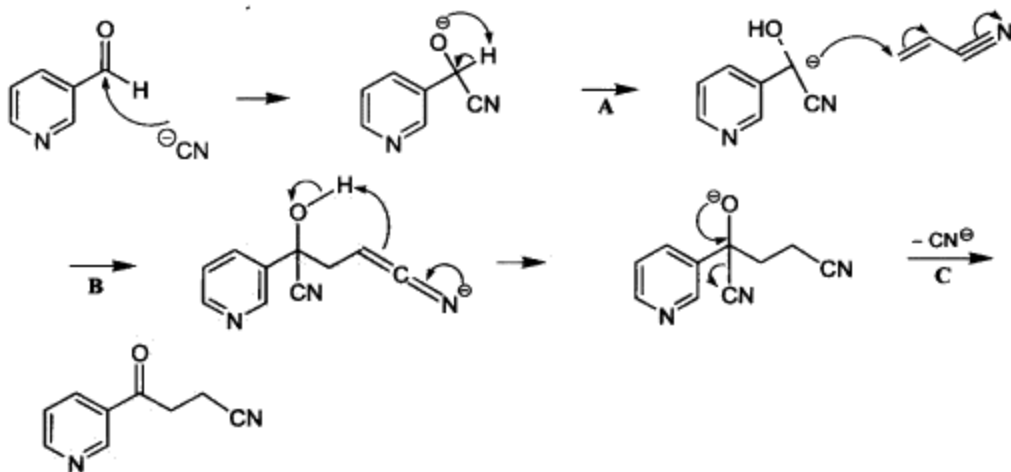
#### 反应实例



Stetter, H.; Kuhlmann, H.; Lorenz, G. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1988, 866.

【反应说明】 该反应为 Stetter 反应，是氰化钠作为催化剂醛与丙烯腈加成反应生成  $\beta$ -氰基酮的反应。

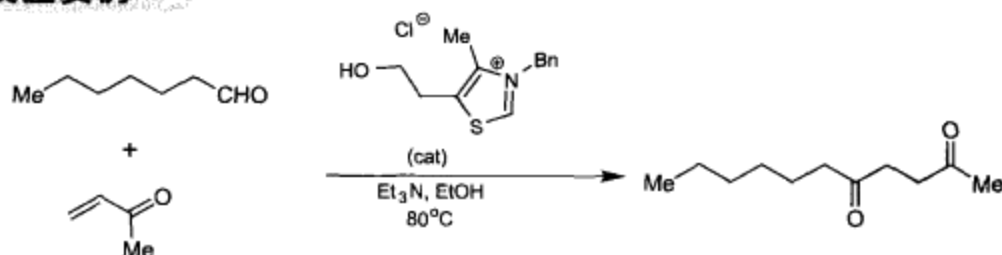
#### 【反应机理】



A: 形成不太稳定的氰醇碳负离子。B: 碳负离子与丙烯腈发生 Michael 加成。C: 脱掉一个氰负离子生成产物。

5.4.2 碳负离子与 $\alpha,\beta$ -不饱和酮加成

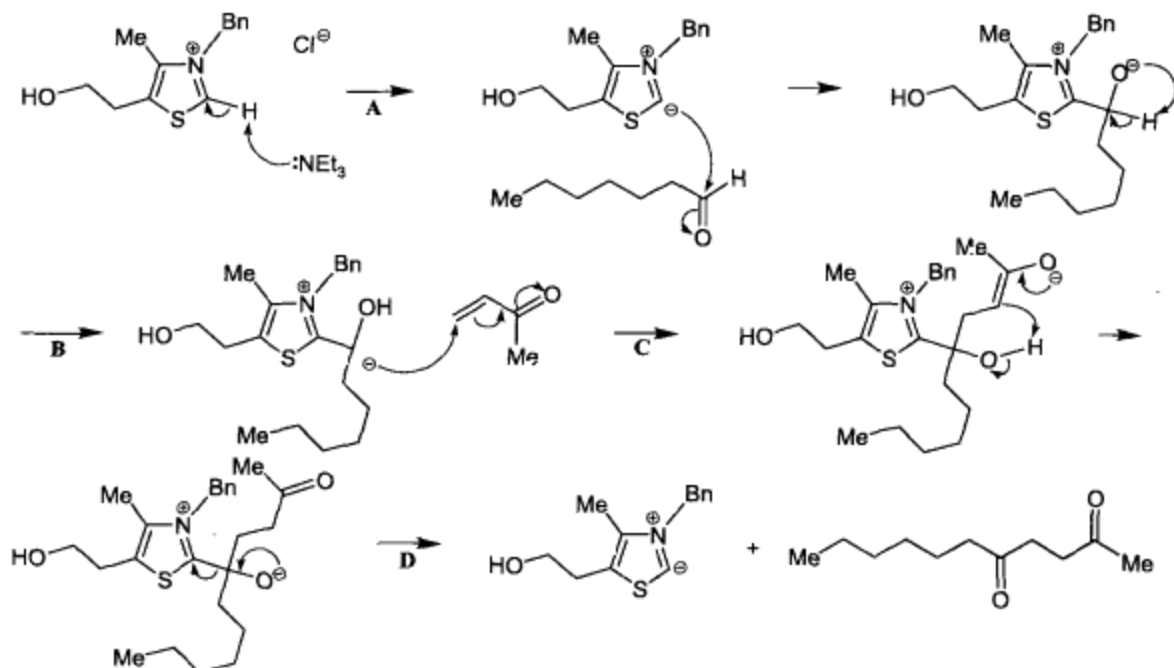
## 反应实例



Stetter, H.; Kuhlmann, H.; Haese, W. *Org. Synth., Coll. Vol.* 1993, 620.

**【反应说明】** 该反应为 Stetter 衍生反应，是用噻唑作为催化剂使醛与 $\alpha,\beta$ -不饱和酮缩合生成 1,4-二酮化合物的反应。

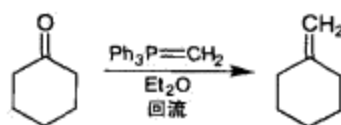
## 【反应机理】



**A:** 形成噻唑盐 [pK<sub>a</sub>(噻唑啉离子)=10, pK<sub>a</sub>(HNEt<sub>3</sub><sup>+</sup>)=10.7]。 **B:** 形成较稳定的碳负离子。 **C:** 发生 Michael 加成反应。 **D:** 脱掉一个噻唑负离子生成了  $\gamma$ -二酮。

## 5.4.3 碳负离子与醛酮加成

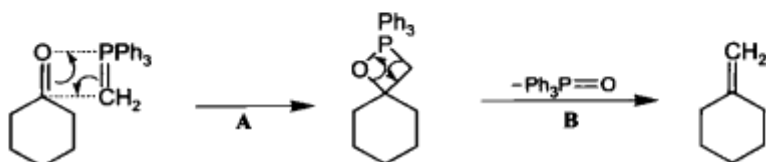
## 反应实例 1



Wittig, G.; Schoellkopf, U. *Org. Synth., Coll. Vol.* V 1973, 751.

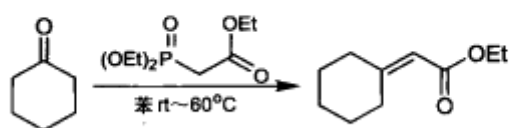
**【反应说明】** 该反应为 Wittig 反应，是将醛酮与磷叶立德反应生成烯的反应。

【反应机理】



A: 磷叶立德在酮羰基上加成形成氧磷烷。B: 不可逆消去一分子三苯氧磷得到产物。

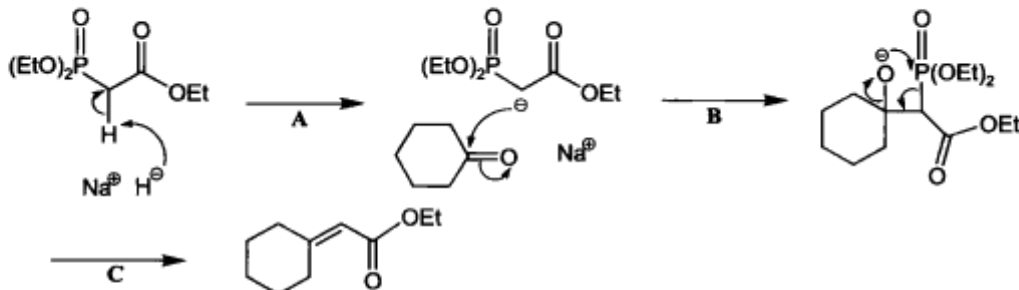
反应实例 2



Wadsworth, W. S. Jr.; Emmons, W. D. *Org. Synth.*, Coll. Vol. V 1973, 547.

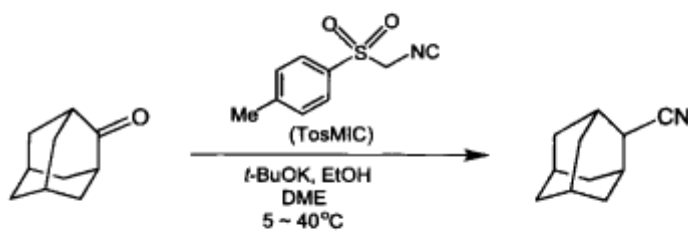
【反应说明】 该反应为 Homer-Wadsworth-Emmons 反应，是醛酮与磷酸酯反应生成  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酯的反应。

【反应机理】



A: 磷酸酯被碱夺去一个质子。B: 磷酸盐负离子在酮羰基上加成。C: 氧负离子进攻磷酸酯，然后消去一分子磷酸盐负离子生成烯。

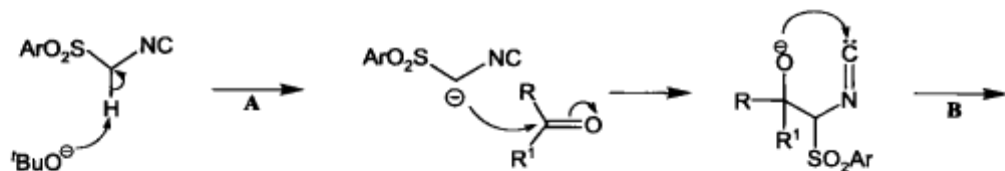
反应实例 3

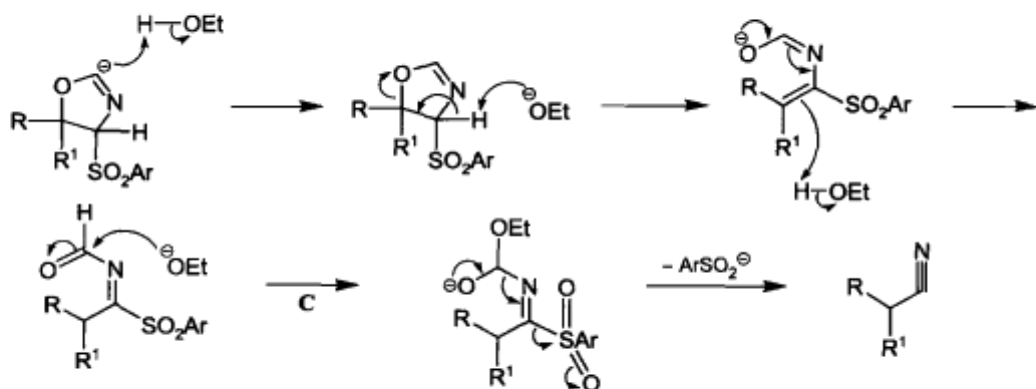


Oldenzil, O. H.; Wildeman, J; van Leusen, A. M. *Org. Synth.*, Coll. Vol. VII 1988, 41.

【反应说明】 该反应是酮与 TosMIC 在碱性条件下反应转变为腈的反应。

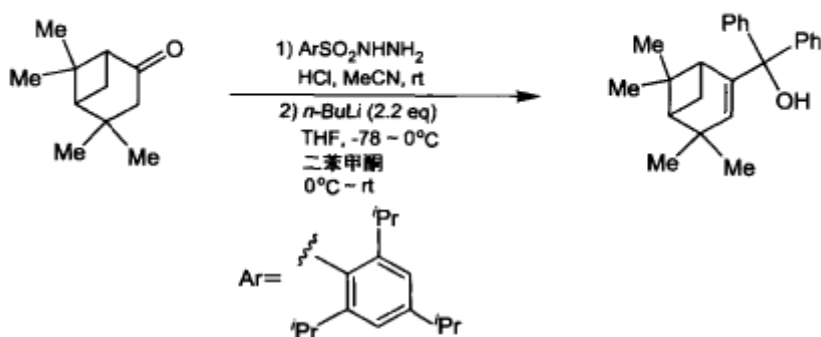
【反应机理】





**A:** 亚甲基脱掉一个质子形成碳负离子。**B:** 氧负离子在异腈上发生分子内加成形成噁唑啉负离子。**C:** 脱掉一分子甲酸酯，同时消去一个对甲苯亚磺酸负离子得到产物 [ $pK_a(\text{PhSO}_2\text{H})=1.5$ ]。

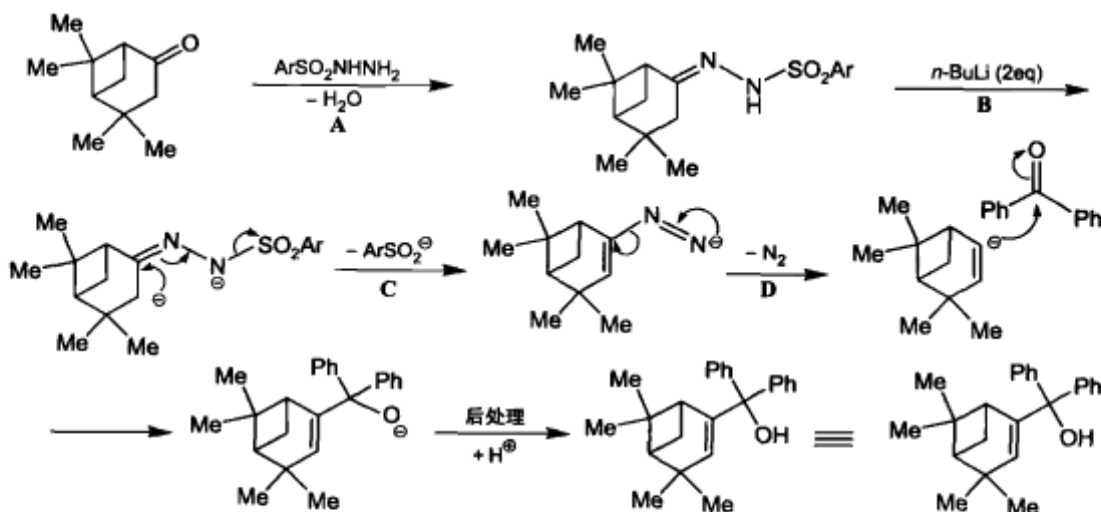
#### 反应实例 4



Rupert, K. C.; Liu, C. C.; Nguyen, T. T.; Whitener, M. A. *Organometallics* **2002**, 21, 144.

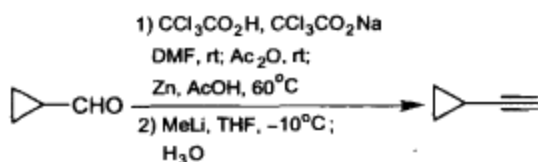
**【反应说明】** 该反应为 Shapiro 反应，是首先酮与肼反应生成腙；然后腙与正丁基锂反应生成烯的反应。

#### 【反应机理】



**A:** 酮与肼反应形成腙。**B:** 被正丁基锂夺去两个氢形成腙负离子 [ $pK_a(\text{RSO}_2\text{H}) = 1.5$ ]。**C:** 消去一个亚硫酸负离子。**D:** 脱掉一分子氮气形成烯碳负离子, 然后与酮发生亲核加成生成产物。

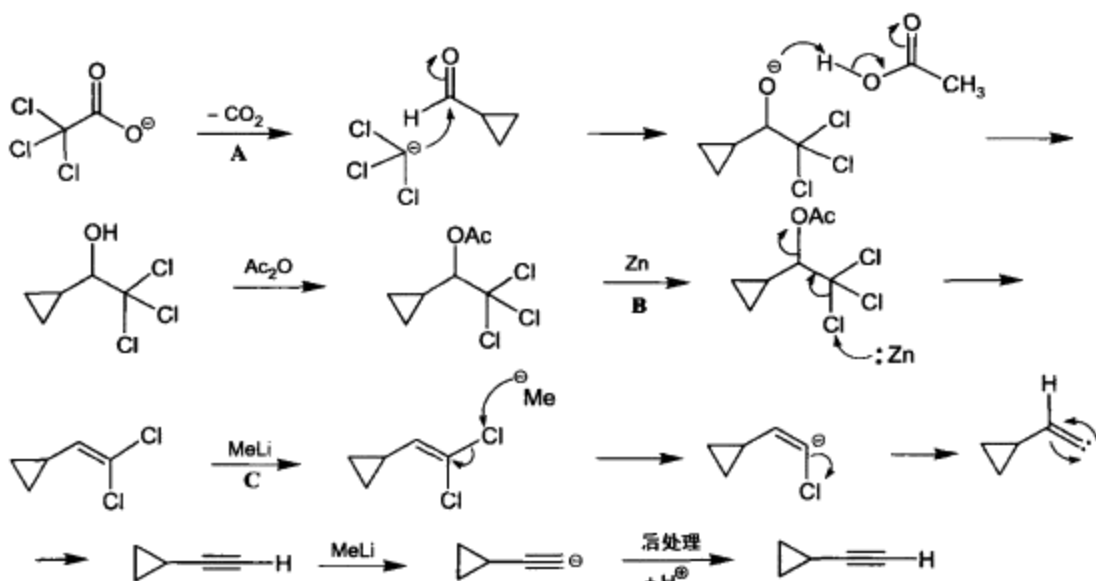
### 反应实例 5



Wang, Z.; Campagna, S.; Xu, G.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4007.

**【反应说明】** 该反应为 Corey-Fuchs 反应的衍生反应, 是由醛合成炔的反应。

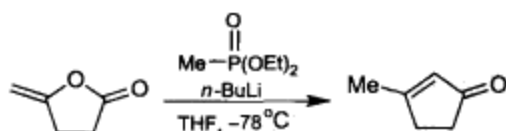
**【反应机理】**



**A:** 脱羧形成氯仿负离子 [ $pK_a(\text{CHCl}_3) = 13.6$ ]。**B:** 用锌还原形成二氯乙烯。**C:** Corey-Fuchs 反应得到产物。

## 5.4.4 碳负离子与酯加成

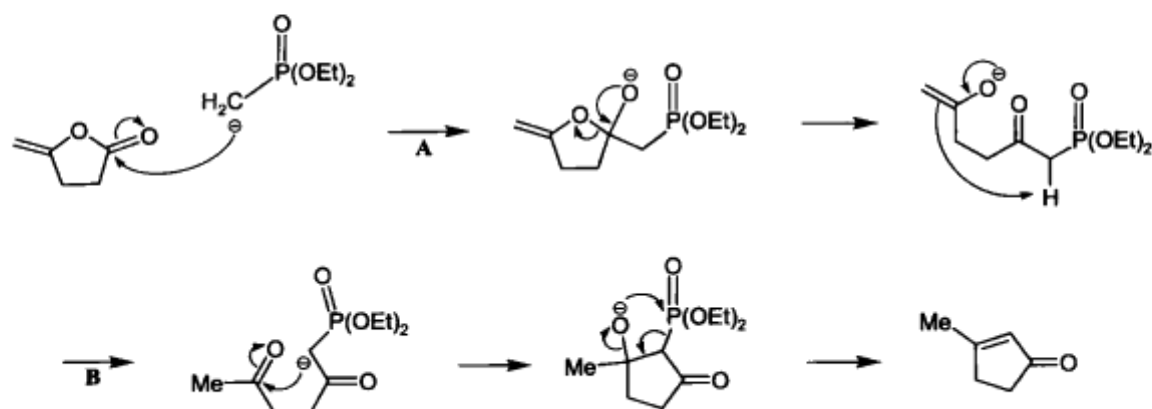
### 反应实例



Altenbach, H.-J.; Holzapfel, W.; Smerat, G.; Finkler, S. H. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6329.

**【反应说明】** 该反应是 Horner-Wadsworth-Emmons 反应的衍生反应。

## 【反应机理】



A: 在烯醇内酯上加成。B: 分子内 Horner-Wadsworth-Emmons 反应。

## 5.4.5 碳负离子与亚胺加成

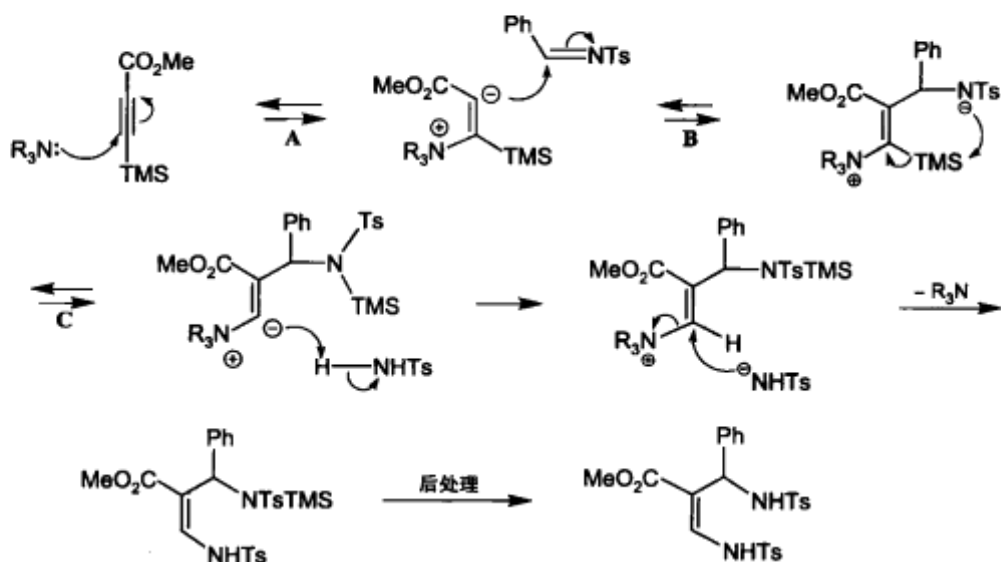
## 反应实例



Matsuya, Y.; Hayashi, K.; Wada, A.; Nemoto, H. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1987.

【反应说明】该反应是以 DABCO 为亲核催化剂，把上面所示的三个化合物偶联在一起生成双磺酰胺化合物的反应。

## 【反应机理】



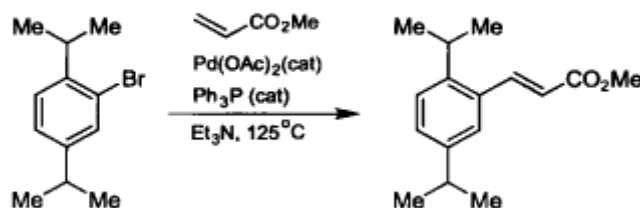
A: 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷加成到炔上形成烯负离子。B: 烯碳负离子进攻对甲苯磺酰胺形成磺酰胺负离子。C: 分子内硅基迁移。



## 5.5 偶联反应

### 5.5.1 钯作为催化剂偶联

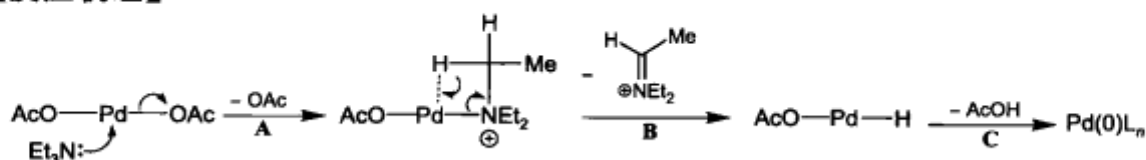
#### 反应实例 1



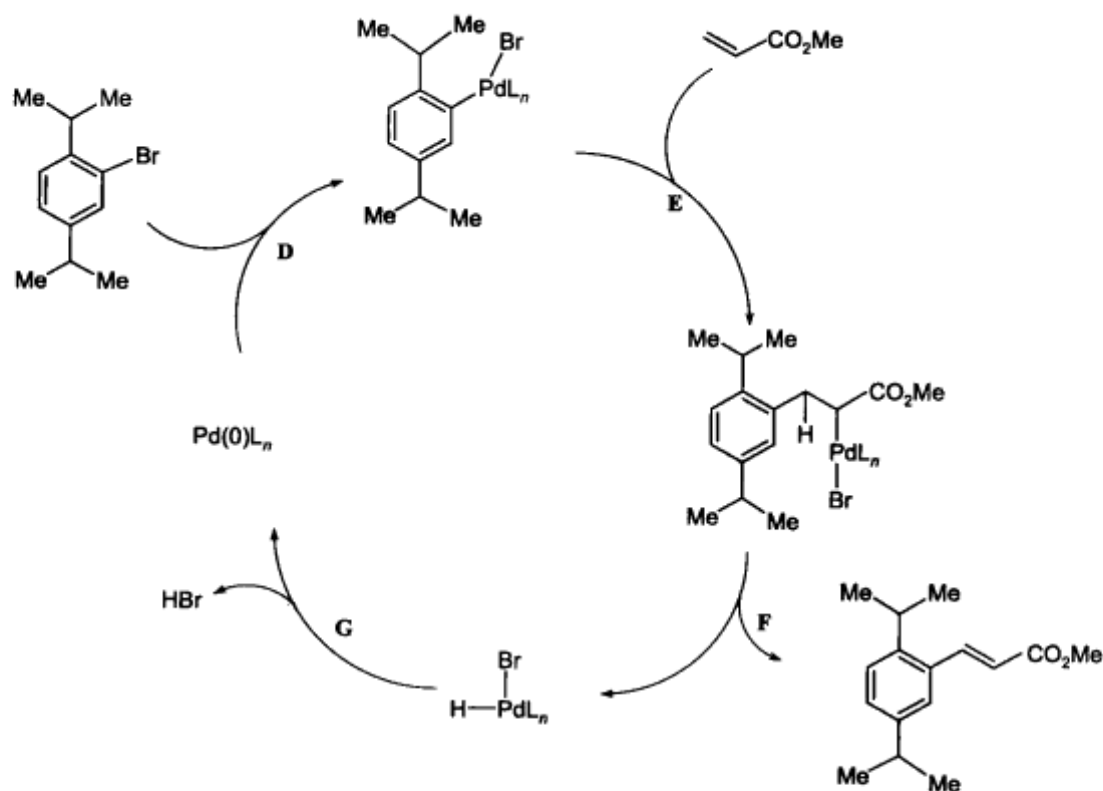
Patel, B. A.; Ziegler, C. B.; Cortese, N. A.; et al. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3903.

**【反应说明】** 该反应为 Heck 反应，是在钯催化剂的作用下芳香卤与丙烯酸甲酯发生偶联的反应。

**【反应机理】**

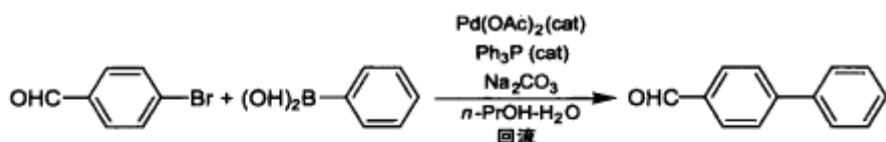


首先醋酸钯被还原到零价钯。A：配体交换。B：发生  $\beta$ -消去。C：消去一分子醋酸得到零价的钯。



D: 氧化加成。E: 烯碳插入钯与芳碳中。F:  $\beta$ -消去得到产物。G: 消去一分子溴化氢回到零价钯。

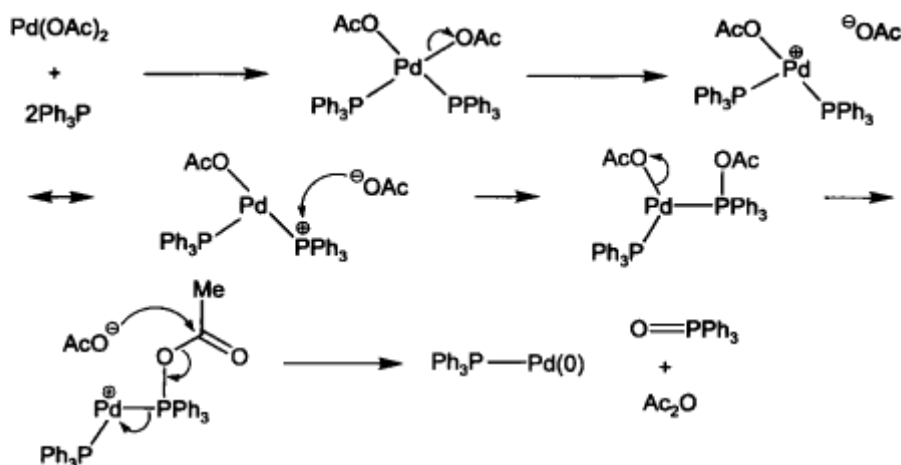
### 反应实例 2



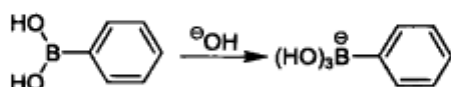
Huff, B. E.; Koenig, T. M.; Mitchell, D.; et al. *Org. Synth., Coll. Vol.* **2002**, 102.

【反应说明】该反应为 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应，是芳香卤与硼酸或硼酯在钯催化的作用下进行偶联的反应。

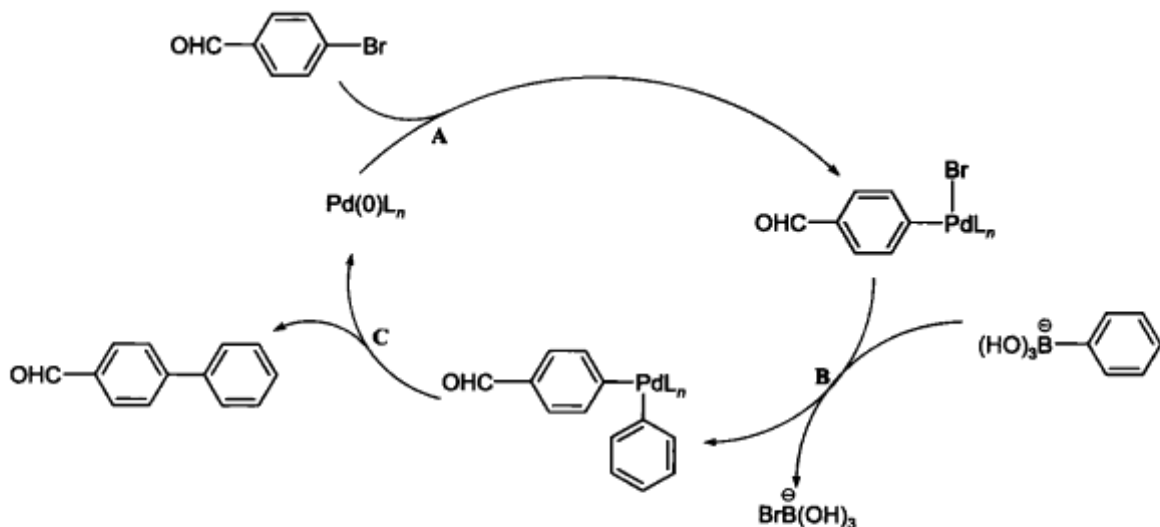
### 【反应机理】



用三苯基膦把醋酸钯还原为零价钯。

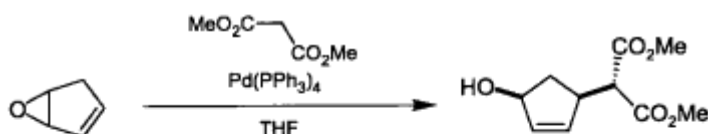


硼酸被活化。



A: 氧化加成。B: 金属配位基交换。C: 还原消去。

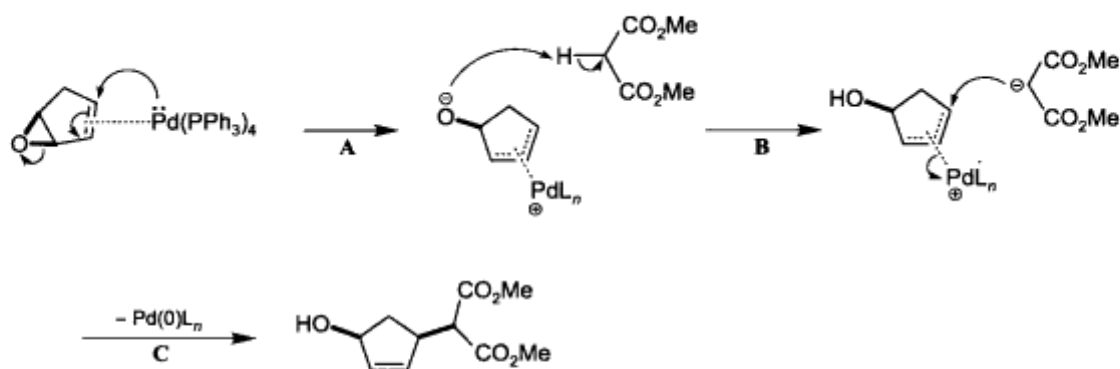
### 反应实例 3



Trost, B. M.; Molander, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5969.

【反应说明】 该反应是将  $\alpha, \beta$ -不饱和环氧乙烷与丙二酸二甲酯偶联延长碳链的反应。

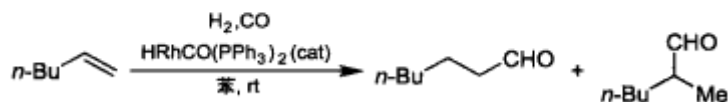
【反应机理】



A: 钯从环氧丙烷的反面进攻，然后丙烯基与钯形成配合物。B: 氧负离子从丙二酸二甲酯上得到一个氢形成醇 [ $\text{p}K_a(\text{ROH}) = 17$ ,  $\text{p}K_a(\text{RO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{R}) = 13$ ]。C: 丙二酸二甲酯负离子从位阻较小的钯的反面进攻丙烯基钯配合物选择性地生成了产物。

## 5.5.2 铑作为催化剂偶联

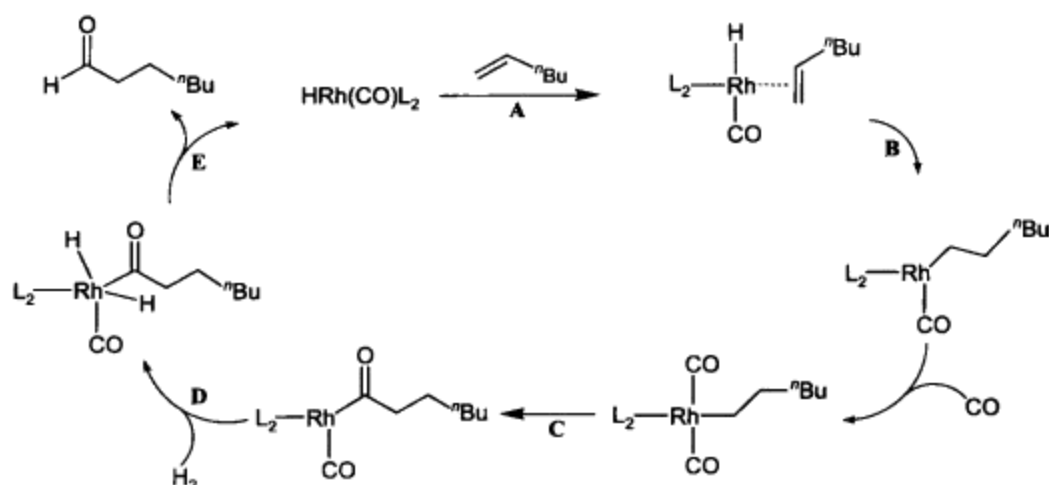
### 反应实例 1



Hallman, P. S.; McGarvey, B. R.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3143.

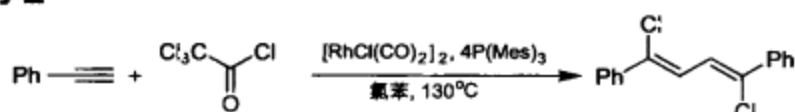
【反应说明】 该反应是在碳碳双键上插入羰基的反应。

## 【反应机理】



A: 铑催化剂与烯络合。B: 氢金属化反应。C: 在铑碳键中插入羰基。D: 在金属铑上氧化加氢。E: 得到产物, 同时铑催化剂也复原。

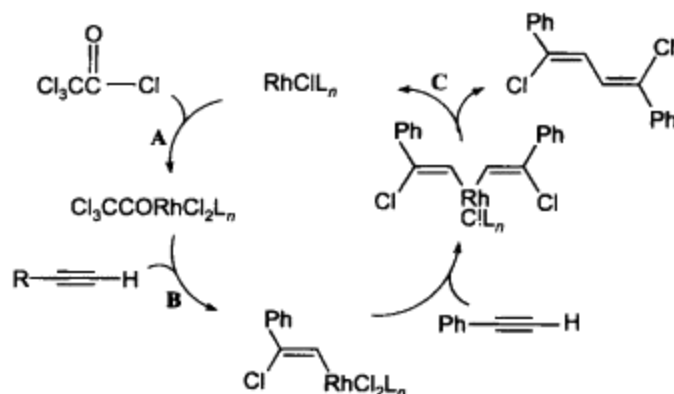
## 反应实例 2



Kashiwabara, T.; Fuse, K.; Muramatsu, T. and Tanaka, M. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 9433.

【反应说明】 该反应是一个新型的以铑作为催化剂, 把苯乙炔和三氯乙酰氯偶联生成 1,4-二氯丁二烯的新型反应。

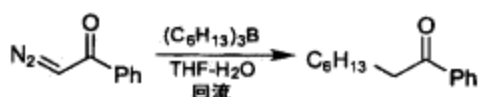
## 【反应机理】



A: 氧化加成。B: 金属催化剂配位交换。C: 还原消去。

## 5.5.3 重氮酮与硼烷偶联

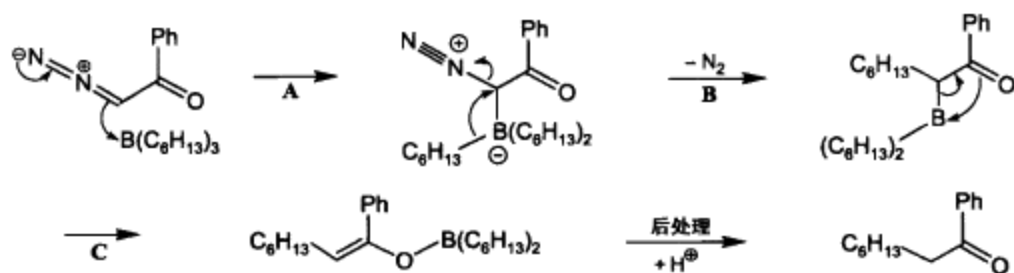
## 反应实例



Kono, H.; Hooz, J. *Org. Synth., Coll. Vol. VI* **1988**, 919.

【反应说明】 该反应是一种用重氮酮与硼烷反应合成酮的反应。

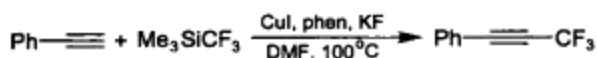
【反应机理】



A: 重氮酮进攻路易斯酸硼烷形成盐。B: 硼烷上的一个正己基迁移同时消去一分子氮气。C: 分子内环化形成烯醇硼化物。

## 5.5.4 铜作为催化剂偶联

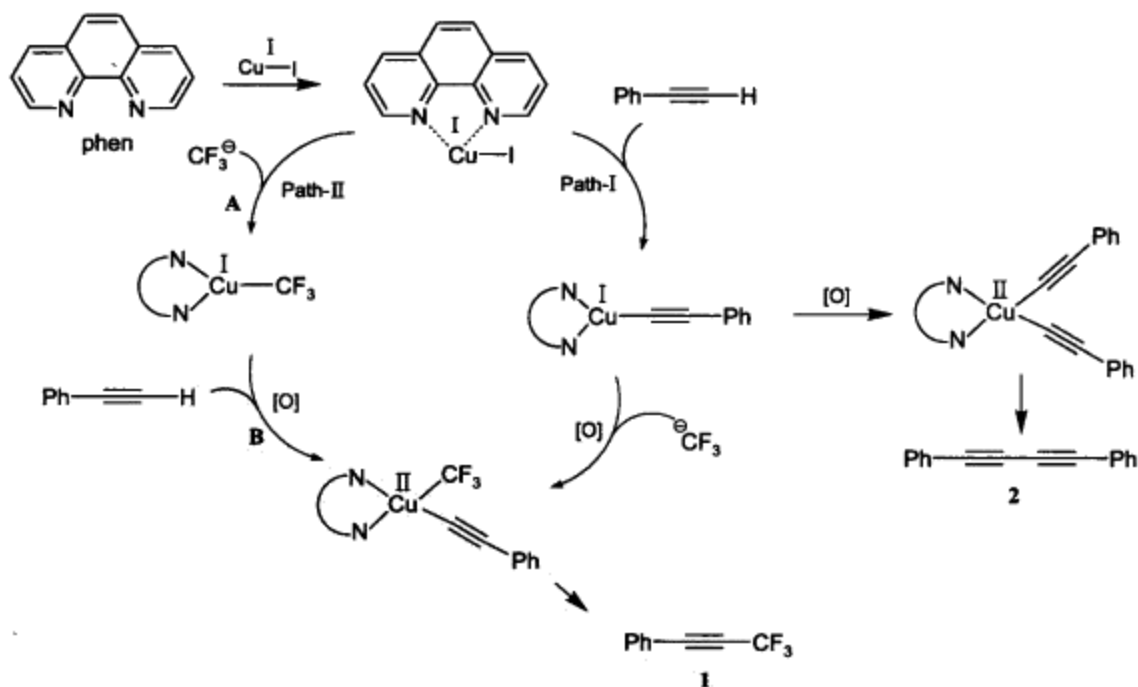
### 反应实例



Chu, L. L. and Qing, F. L. *J. Am Chem. Soc.* **2010**, 132, 7262

【反应说明】 该反应是三氟甲基和末端炔的偶联反应（带有三氟甲基的化合物已经广泛运用于高分子、农业和药学领域）。

【反应机理】



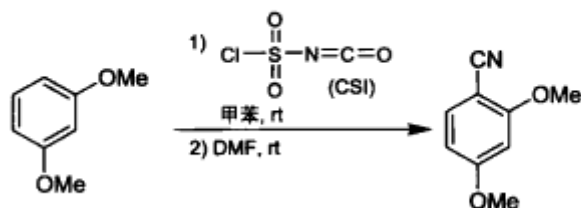
生成化合物 1 与 2 的比为 93 : 2。

A: 金属催化剂配位交换形成  $\text{CuCF}_3$  配合物。B: 氧化附加反应。

## 5.6 碳取代特殊氢

### 5.6.1 苯环氢被氰基取代

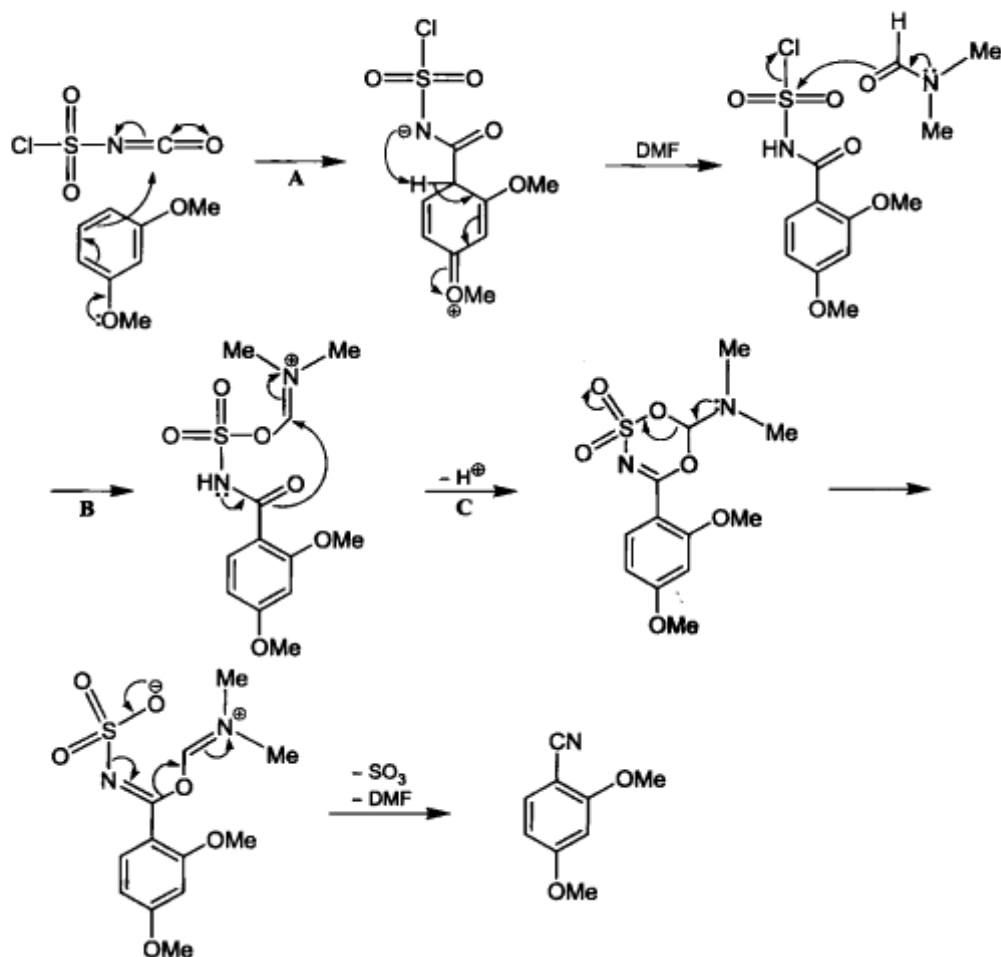
#### 反应实例



Lohaus, G. *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2719.

【反应说明】 该反应也是一种除 Sandmeyer 反应外的制备芳香腈的方法。

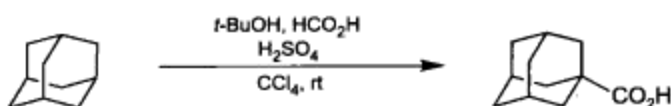
【反应机理】



A: 富电子的芳香化合物发生亲电取代反应。B: DMF 的氧原子进攻磺酰氯。C: 分子内环化, 然后在氮原子孤对电子的推动下分裂生成芳香腈。

## 5.6.2 叔碳氢被羧基取代

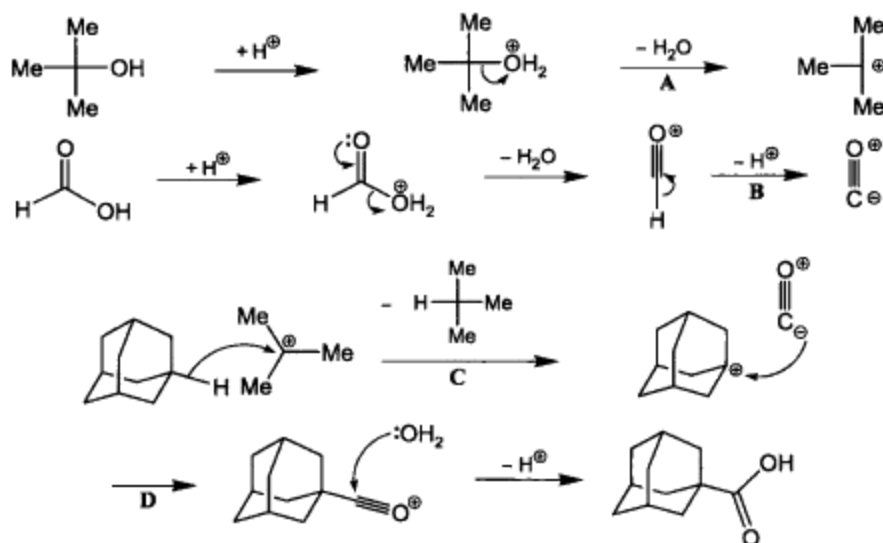
### 反应实例



Koch, H.; Haaf, W. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 20.

**【反应说明】** 该反应是在金刚烷的叔碳上添加一个羧基延长碳链的反应。

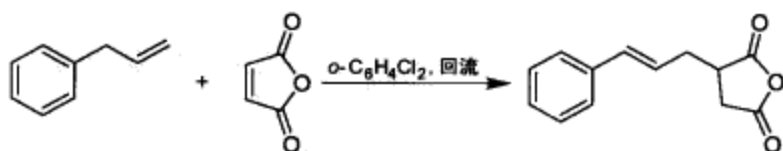
### 【反应机理】



**A:** 叔丁醇在酸性条件下形成稳定的叔碳正离子。**B:** 甲酸在强酸作用下形成一氧化碳。**C:** 叔丁基正离子从金刚烷上得到一个质子使金刚烷形成正离子。**D:** 一氧化碳加成到金刚烷上形成酰基阳离子，然后加水生成产物。

## 5.7 环加成反应

### 反应实例



Rondestedt, C. S., Jr. *Org. Synth., Coll. Vol. IV* 1963, 766.

**【反应说明】** 该反应为 Ene 反应，也称氢烯丙基加成反应，是氢烯丙基与碳碳双键，碳氧双键，碳氮双键及碳硫双键等发生加成的反应。

## 【反应机理】





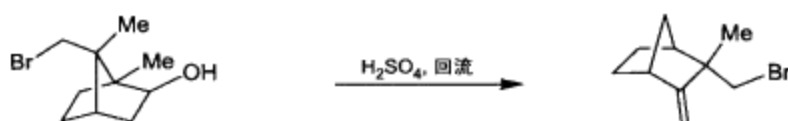
# 第6章

## 重排反应

### 6.1 酸性条件下重排

#### 6.1.1 由经碳正离子重排

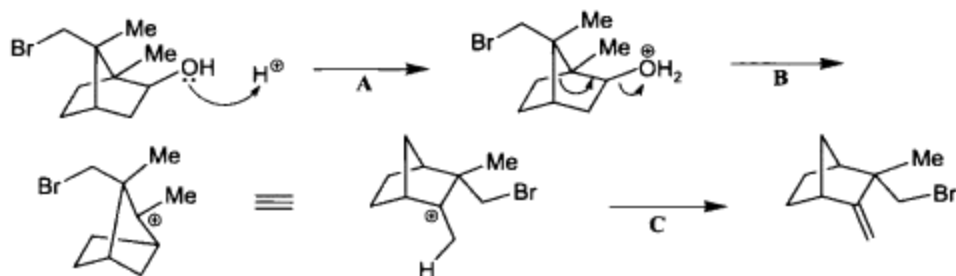
##### 反应实例 1



Zhong, G.-F.; Schlosser, M. *Synlett* **1994**, 173.

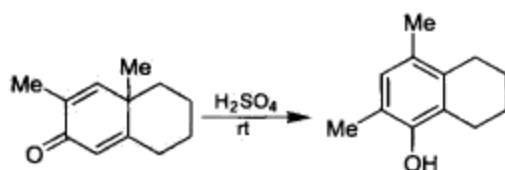
【反应说明】该反应为 Wagner-Meerwein 重排，是醇在酸性条件下形成碳正离子，由于伯仲叔碳的碳正离子稳定性不同，所以会发生重排的反应。

【反应机理】



A: 醇羟基质子化形成易离去基团。B: 在碳碳键迁移的推动下消去一分子水形成较稳定的碳正离子。C: 脱去质子形成烯。

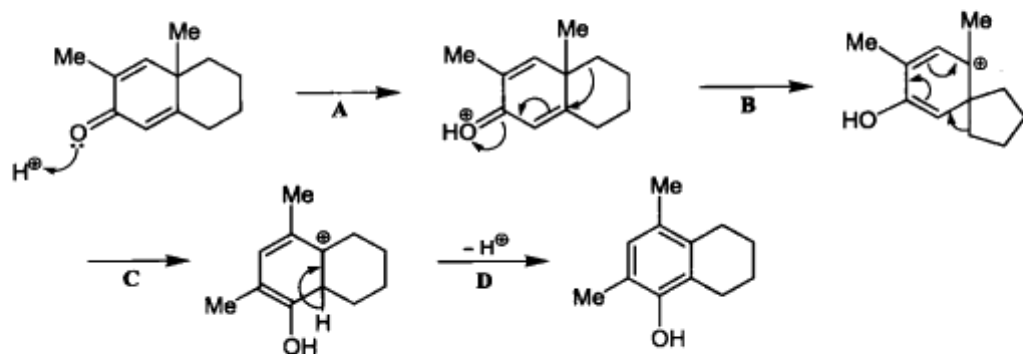
##### 反应实例 2



Waring, A. J.; Zaidi, J. H.; Pilkington, J. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1981**, 1454.

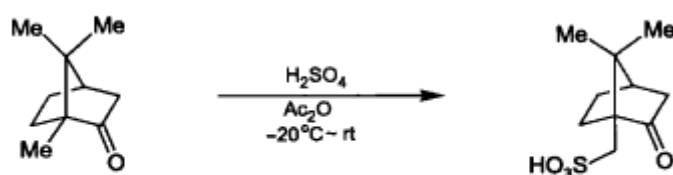
【反应说明】该反应为 Dienone-phenol 重排反应，该反应是二烯酮在酸性条件下重排形成酚的反应。

## 【反应机理】



A: 酮质子化。B: 1,2-烷基迁移形成较稳定的碳正离子。C: 再次发生 1,2-烷基迁移形成较稳定的碳正离子。D: 脱去一个质子芳构化。

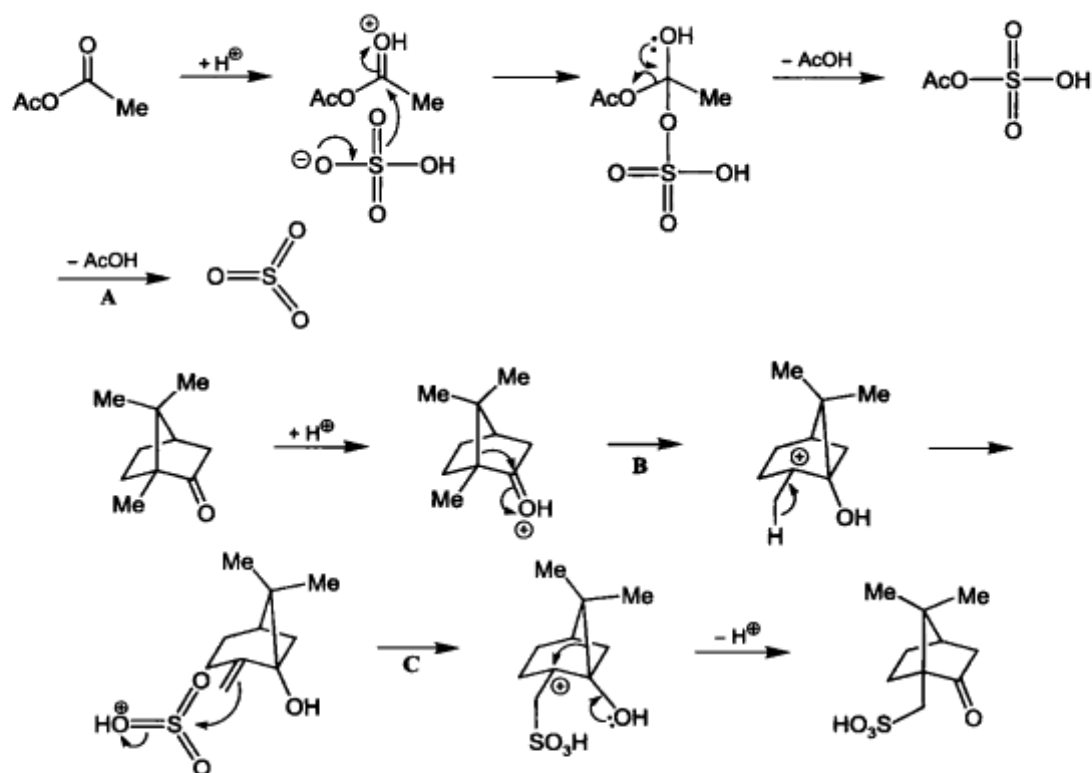
## 反应实例 3



Bartlett, P. D.; Knox, L. H. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 194.

【反应说明】 该反应是 Wagner-Meerwein 重排的衍生反应。

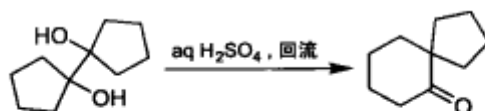
## 【反应机理】



A: 产生三氧化硫。B: 发生 Wagner-Meerwein 重排。C: 烯磺化形成稳定的叔碳正离子。

## 6.1.2 在邻位杂原子的孤对电子的推动下重排

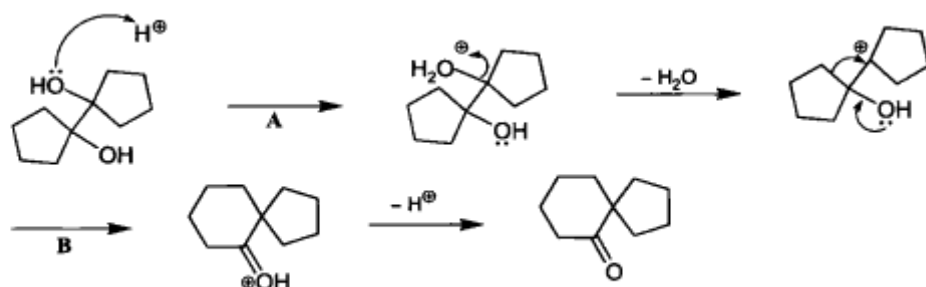
### 反应实例 1



Walter, C. R., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5185.

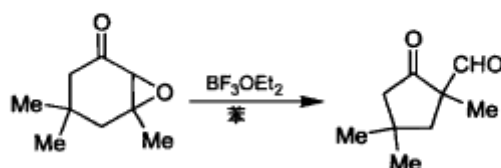
【反应说明】该反应为频哪醇 (Pinacol) 重排, 是邻二醇在酸性条件下会发生碳碳键迁移重排形成酮的反应。

【反应机理】



A: 醇羟基质子, 然后消去一分子水形成叔碳正离子。B: 在羟基氧孤对电子的帮助下发生 1,2-烷基迁移, 最后脱去一个质子形成酮。

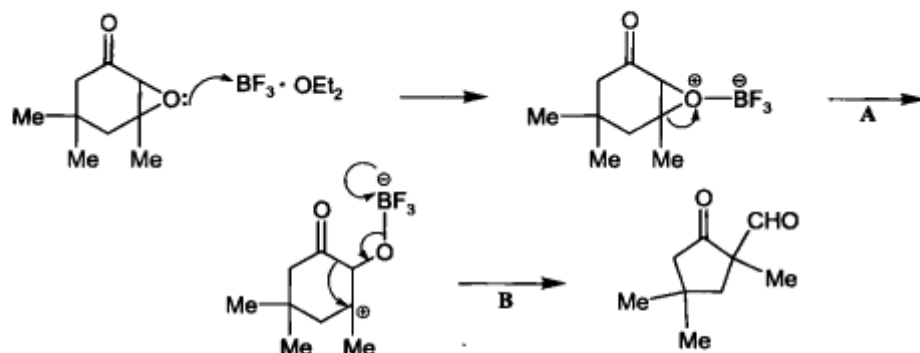
### 反应实例 2



Ryerson, G. D.; Wasson, R. L.; House, H. O. *Org. Synth., Coll. Vol. IV* **1963**, 957.

【反应说明】该反应是 Wagner-Meerwein 重排反应。可用该方法来缩环。

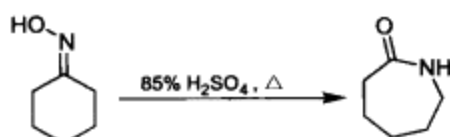
【反应机理】



A: 环氧乙烷开环形成更稳定的叔碳正离子。B: Wagner-Meerwein 重排。

### 6.1.3 易脱去一个稳定的分子引起重排

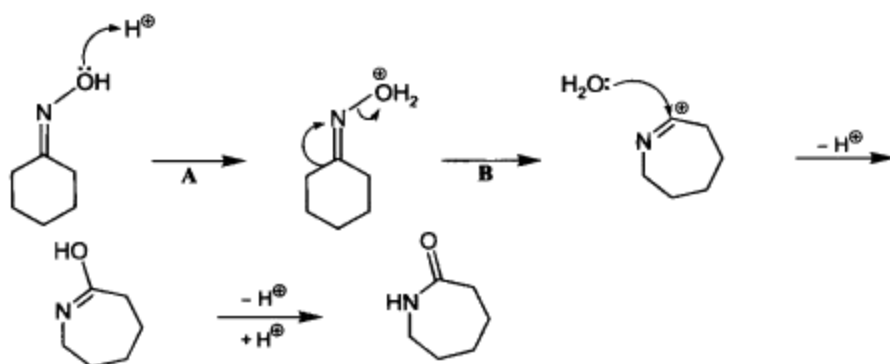
#### 反应实例 1



Eck, J. C.; Marvel, C. S. *Org. Synth., Coll. Vol. II* 1943, 76.

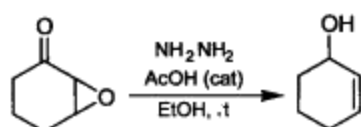
【反应说明】该反应为 Beckmann 重排，是肟在酸性条件下发生重排形成内酰胺的反应。可用该方法来扩环。

#### 【反应机理】



A: 肟质子化。B: 烷基取代基的迁移同时伴随着 N—O 键的断裂。

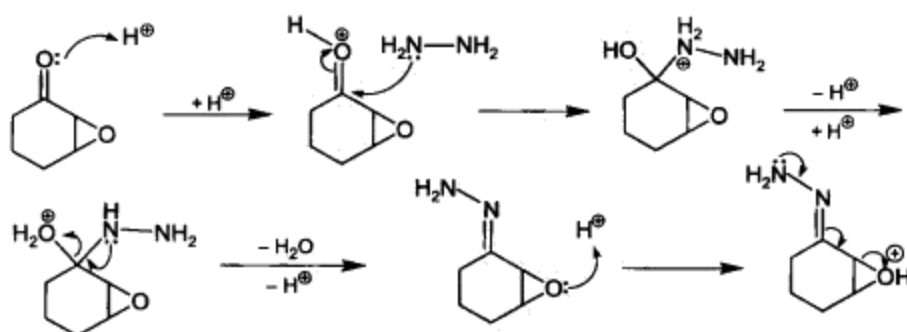
#### 反应实例 2

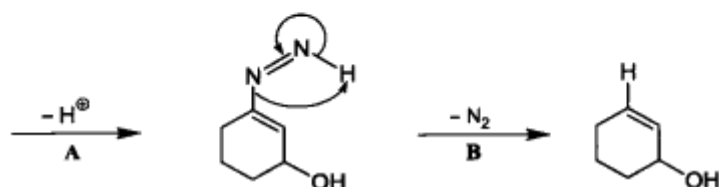


Wharton, P. S.; Bohlen, D. H. *J. Org. Chem.* 1961, 26, 3615.

【反应说明】该反应为 Wharton 重排反应。是将  $\alpha,\beta$ -环氧乙烷酮与肼反应生成丙烯醇的反应。

#### 【反应机理】

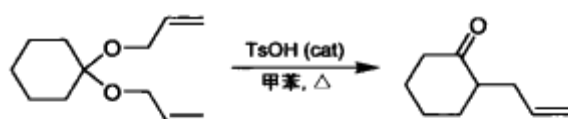




**A:** 在胂氮原子孤对电子的推动下环氧乙烷开环。**B:** 氢原子 [1,3] 迁移, 同时脱掉一分子极易离去的氮气。

## 6.1.4 六元环烷基迁移

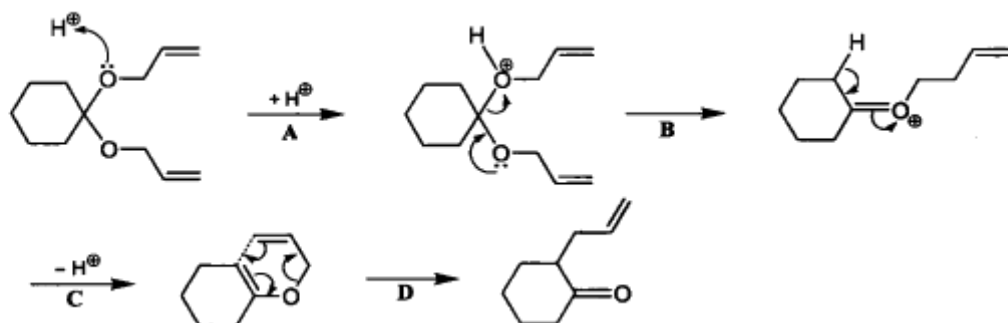
### 反应实例 1



Howard, W. L.; Lorette, N. B. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 25.

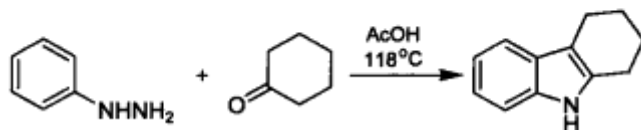
**【反应说明】** 该反应是环己缩酮在酸性条件下形成烯醇醚, 然后发生 Claisen 重排生成  $\alpha$ -烯丙基环己酮的反应。

**【反应机理】**



**A:** 缩酮的一个氧原子先质子化。**B:** 在缩酮另一个氧原子的帮助下消去一分子烯丙醇。**C:** 脱掉一个质子形成烯醇醚。**D:** 加热发生 Claisen 重排得到产物。

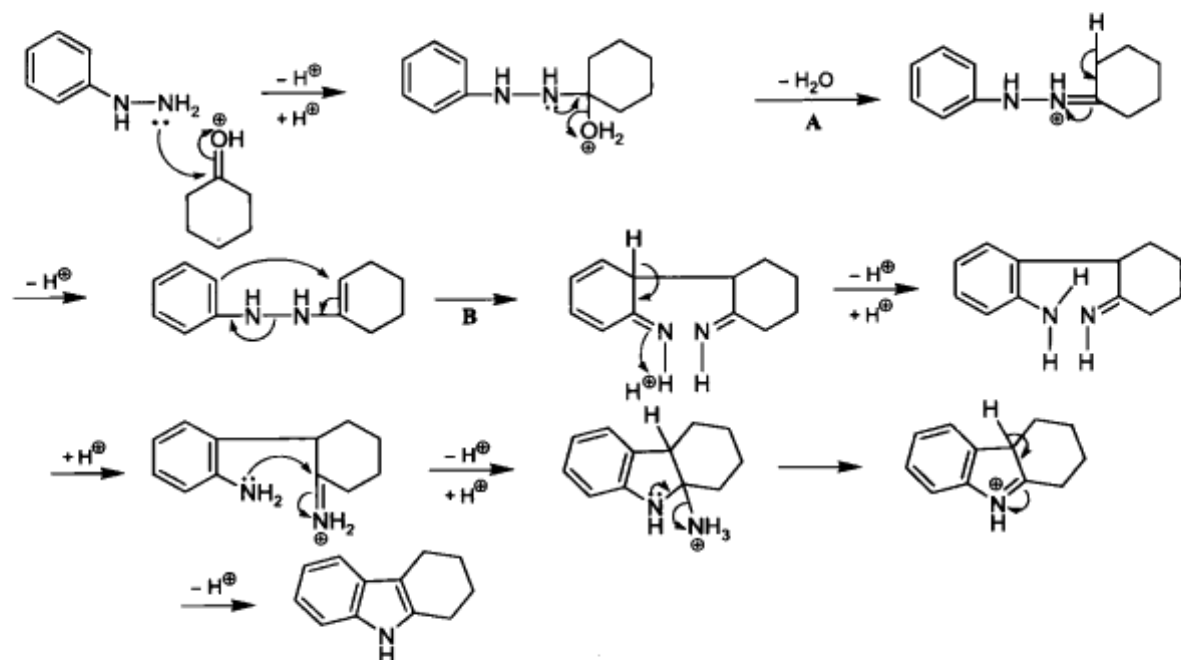
### 反应实例 2



Rogers, C. U.; Corson, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 2910.

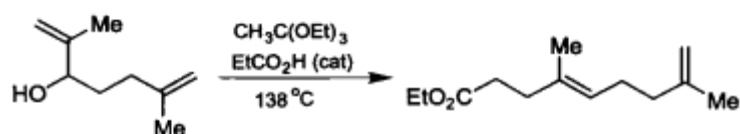
**【反应说明】** 该反应是 Fischer 吲哚合成反应。

## 【反应机理】



A: 肼与酮反应形成腙。B: [3,3] $\sigma$ -迁移重排。

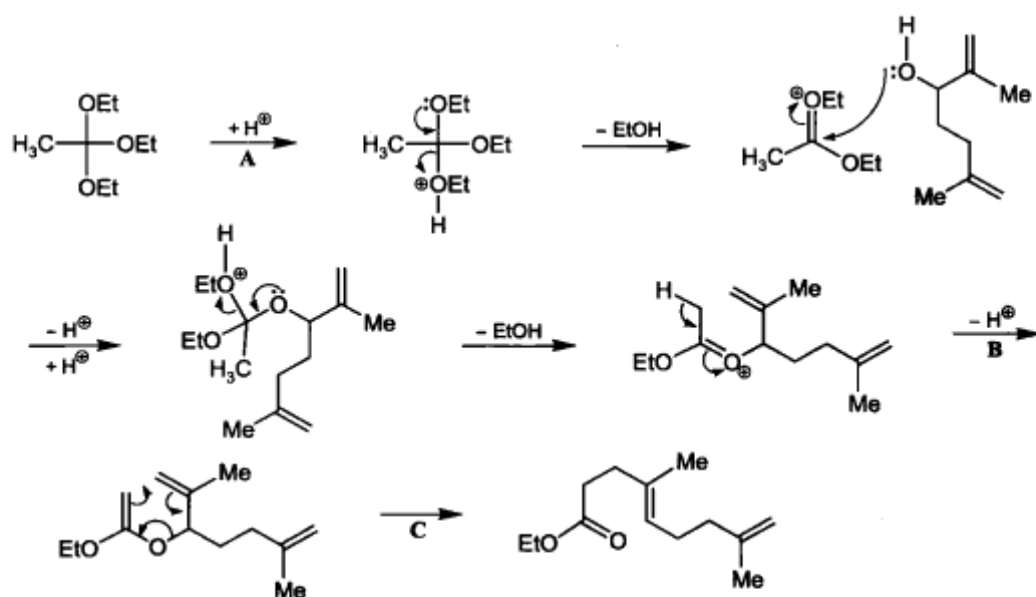
## 反应实例 3



Johnson, W. S.; Werthemann, L.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 741.

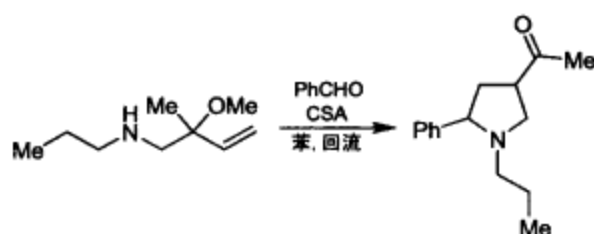
【反应说明】 该反应是 Claisen-Johnson 重排反应。

## 【反应机理】



A: 在酸的催化作用下, 原酸酯脱掉一分子乙醇。B: 蒸馏脱掉一分子乙醇形成缩烯酮。C: Claisen 重排得到产物 (经过一个六元椅式过渡态得到反式烯)。

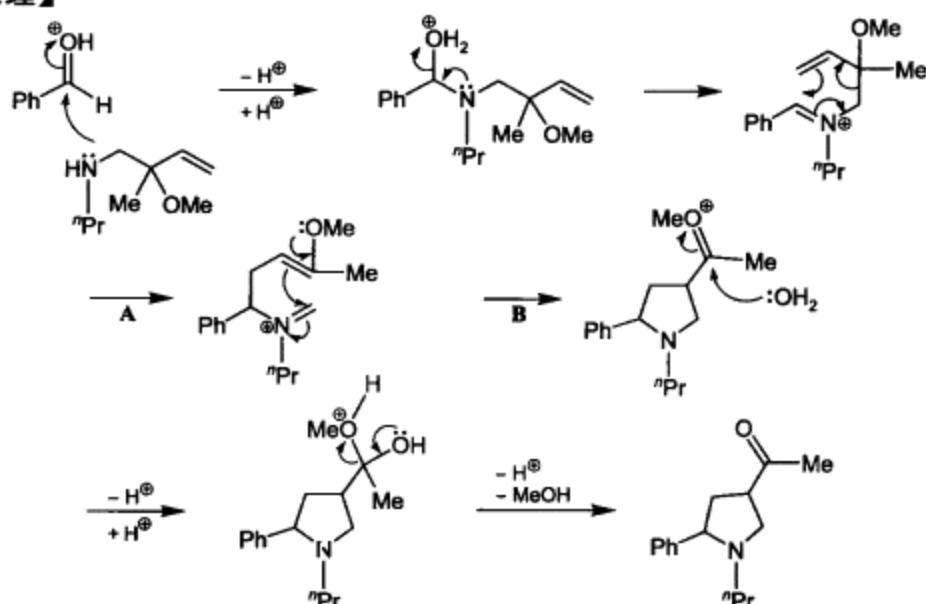
## 反应实例 4



Overman, L. E.; Kakimoto, M.; Okazaki, M. E.; Meier, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6622.

【反应说明】 该反应是 Aza-Cope 重排的衍生反应。

【反应机理】

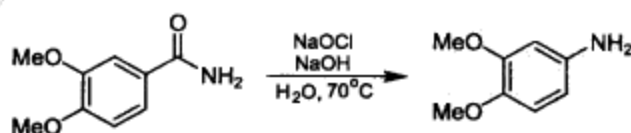


A: Aze-Cope 重排。B: 分子内加成。

## 6.2 碱性条件下重排

### 6.2.1 由易离去基团引起重排

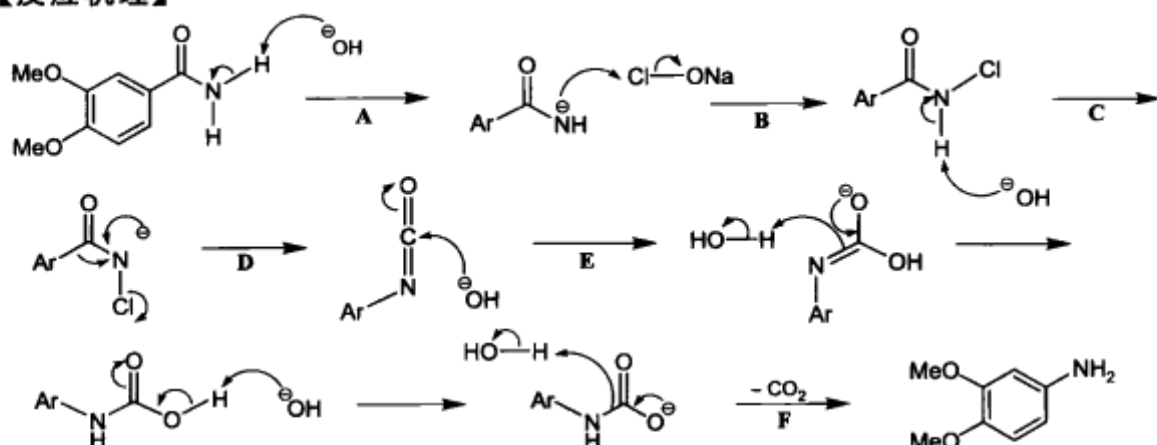
#### 反应实例 1



Buck, J. S.; Ide, W. S. *Org. Synth., Coll. Vol. II* **1943**, 44.

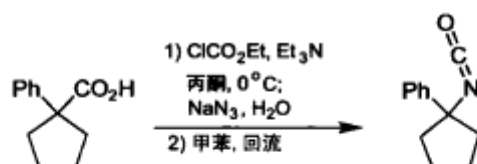
**【反应说明】** 该反应为 Hofmann 重排反应，是酰胺在碱性条件下与次氯酸反应形成关键中间体异氰酸酯，然后重排脱掉一个碳的反应。可以用该反应脱掉苯环上的碳。

**【反应机理】**



**A:** 酰胺的  $pK_a$  值与水的相近，所以也能形成酰胺负离子 [ $pK_a(\text{RCONH}_2)=17$ ,  $pK_a(\text{H}_2\text{O})=15.7$ ]。 **B:** 酰胺负离子与次氯酸钠反应形成氯代产物。 **C:** 酰胺再一次脱掉一个质子。 **D:** 在酰胺负离子的推动下苯环发生迁移伴随着 N—Cl 键的断裂形成异氰酸酯。 **E:** 氢氧根负离子加成到异氰酸酯上。 **F:** 脱羧得到产物。

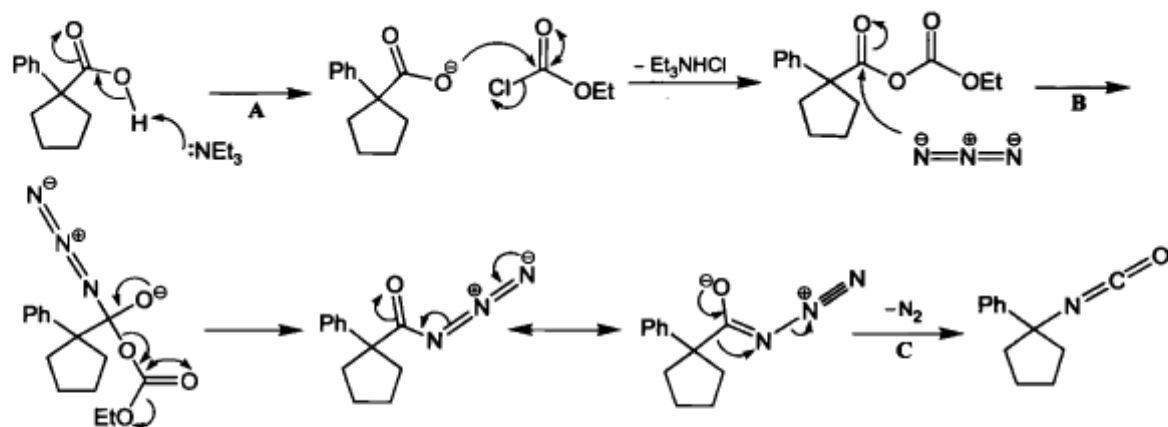
**反应实例 2**



Kaiser, C.; Weinstock, J. *Org. Synth., Coll. Vol. VI* 1988, 910.

**【反应说明】** 该反应为 Curtius 重排反应，是羧酸转变为酰卤或酸酐后与叠氮化钠反应形成关键中间体异氰酸酯，然后与水反应可以脱去一个碳生成伯胺，与醇反应可生成氨基甲酸酯，与胺反应可生成脲的反应。

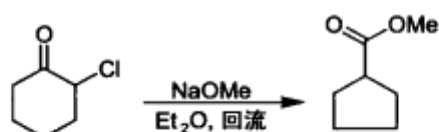
**【反应机理】**





**A:** 羧酸与酰氯反应生成酸酐。**B:** 叠氮负离子与酸酐发生加成反应形成酰叠氮。  
**C:** 碳链迁移到氮原子上脱掉一分子氮气。

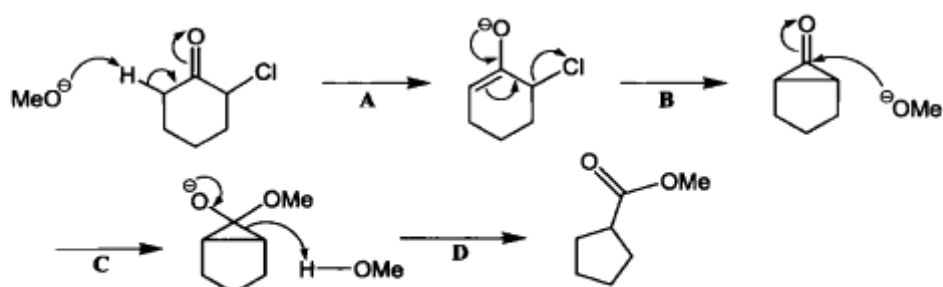
### 反应实例 3



Goheen, D. W.; Vaughan, W. R. *Org. Synth., Coll. Vol. IV* 1963, 594.

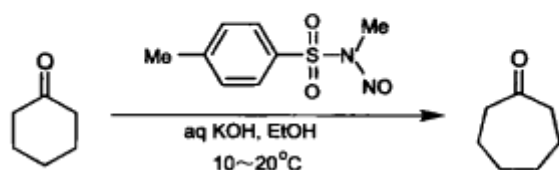
**【反应说明】** 该反应为 Favorskii 重排反应，是 2-氯代环己酮在甲醇钠的作用下生成环戊基甲酸酯的反应。注意这里的甲醇钠既是碱又是亲核试剂。

**【反应机理】**



**A:** 环己酮在甲醇钠的作用下脱掉一个 α-氢形成烯酮盐。**B:** 脱掉一个氯负离子形成环丙酮。**C:** 甲氧负离子在羰基上亲核加成。**D:** 环丙烷开环同时得到一个质子生成产物。

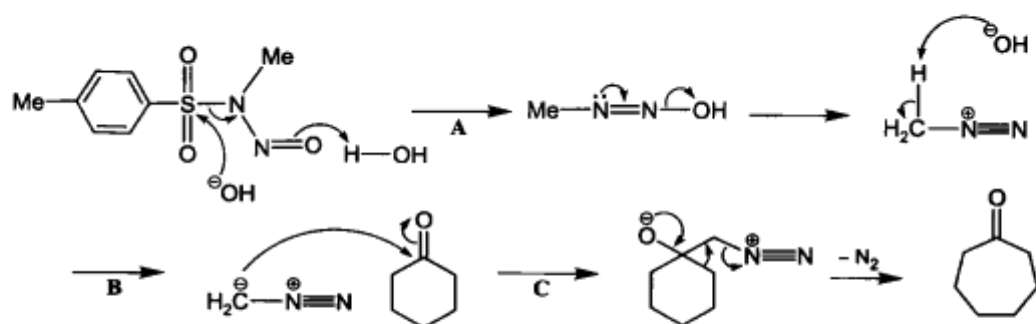
### 反应实例 4



de Boer, T. J.; Backer, H. J. *Org. Synth., Coll. Vol. IV* 1963, 225.

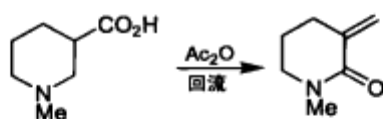
**【反应说明】** 该反应是环己酮与重氮甲烷反应扩环生成环庚酮的反应。

**【反应机理】**



**A:** *N*-甲基-*N*-亚硝基磺酰胺在碱性条件下水解。**B:** 形成重氮甲烷 [ $pK_a(\text{CH}_3\text{N}_2) = 10.2$ ,  $pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 15.7$ ]。**C:** 重氮甲烷在酮羰基上加成, 然后扩环重排。

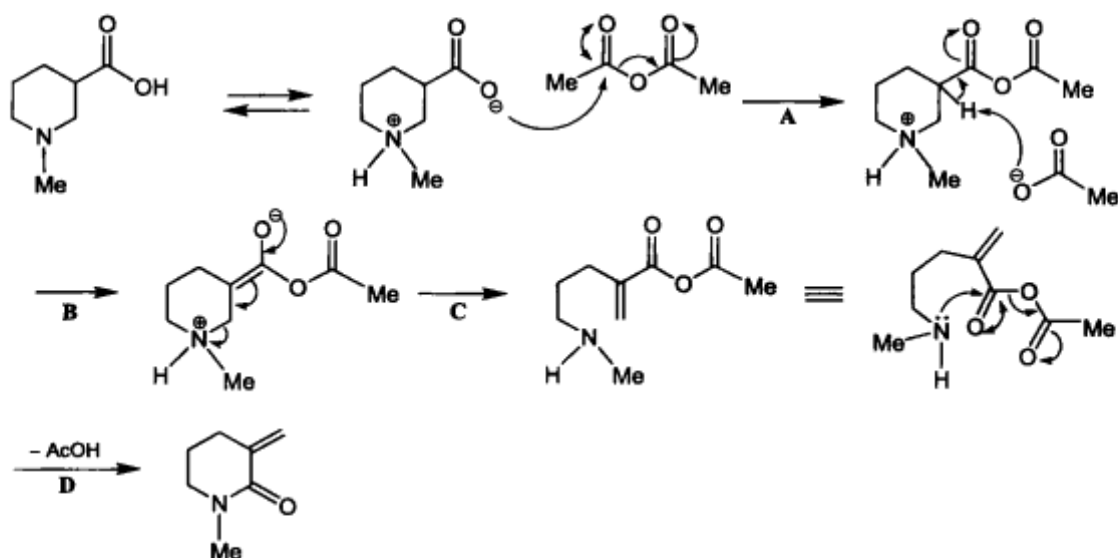
### 反应实例 5



Rueppel, M. L.; Rapoport, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5781.

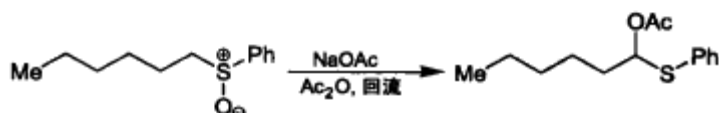
**【反应说明】** 该反应是碳氮重排生成内酰胺的反应。

**【反应机理】**



**A:** 羧酸与乙酸酐反应形成混合酸酐。**B:** 羰基重排为烯醇 [ $pK_a(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = 13.5$ ]。**C:** 发生  $\beta$ -消去反应。**D:** 发生分子内酰化反应。

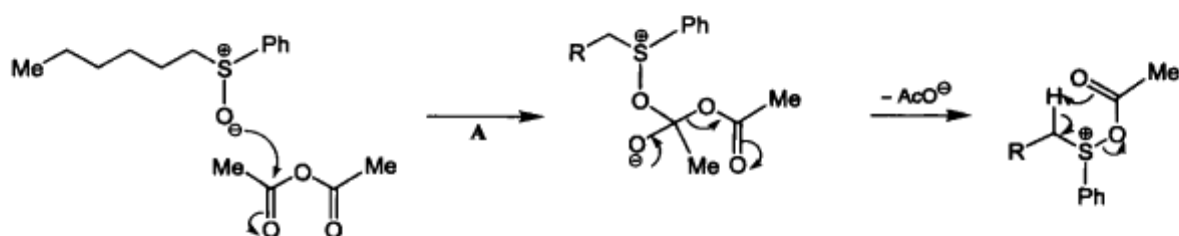
### 反应实例 6

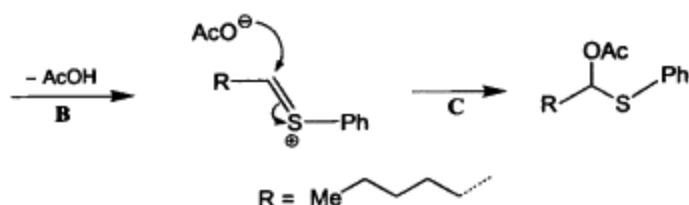


Tanikaga, R.; Yabuki, Y.; Ono, N.; Kaji, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 26, 2257.

**【反应说明】** 该反应是 Pummerer 重排反应。

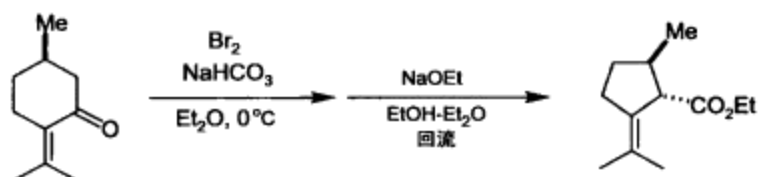
**【反应机理】**





**A:** 亚砷与酸酐进行乙酰化反应。**B:** 顺式消去一分子乙酸。**C:** 乙酸负离子加成到次硫盐离子上得到产物。

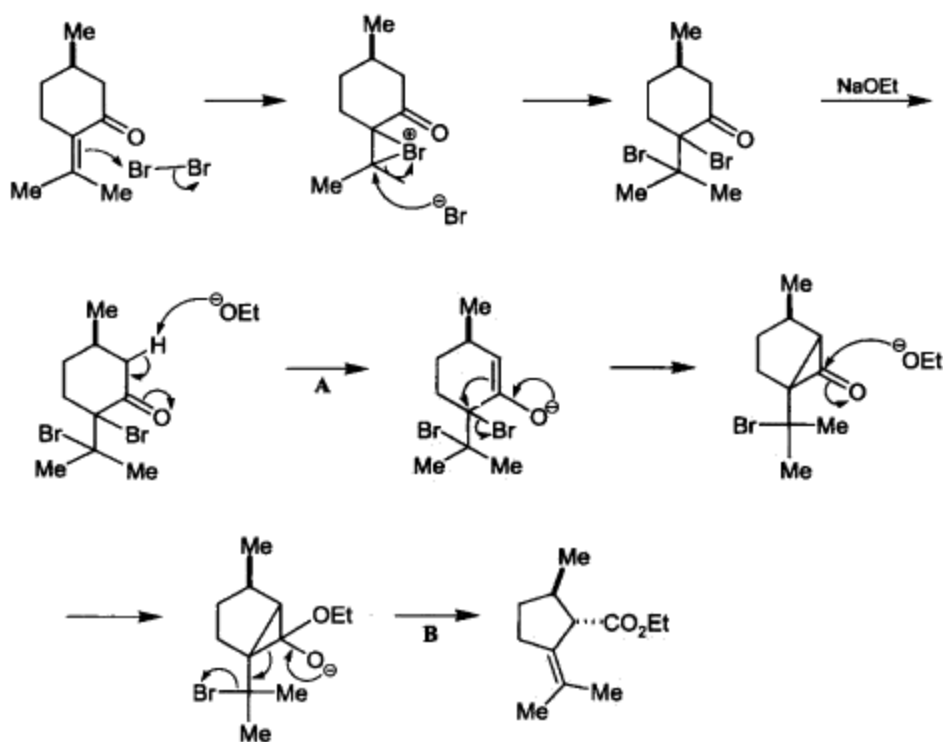
## 反应实例 7



Marx, J. N., Norman, L. R. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1602.

**【反应说明】** 该反应是 Favorskii 重排的衍生反应。

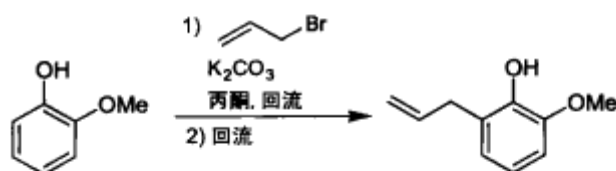
**【反应机理】**



**A:** Favorskii 重排。**B:** 张力较大的环丙烷开环同时消去一个溴负离子得到产物（反应受热力学影响形成较稳定的反式酯）。

## 6.2.2 六元环烷基迁移

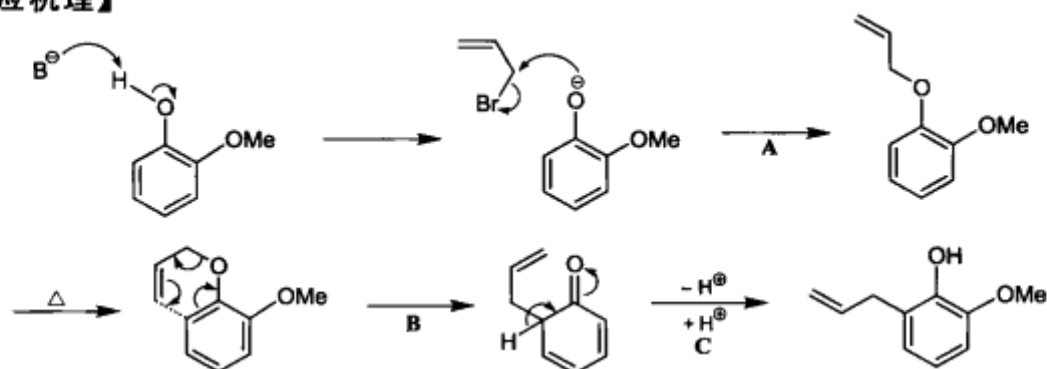
## 反应实例 1



Allen, C. F. H.; Gates, J. W., Jr. *Org. Synth., Coll. Vol.* III 1955, 418.

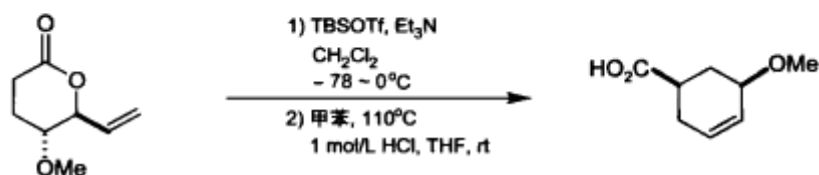
**【反应说明】** 该反应为 Claisen 重排反应，该反应是酚在碱性条件下与 3-溴丙烯反应生成醚，然后在受热条件下发生 Claisen 重排生成邻烯丙基苯酚的反应。

## 【反应机理】



A: 酚进行烷基化生成醚。B: [3,3] 迁移，也就是 Claisen 重排。C: 芳构化得到产物。

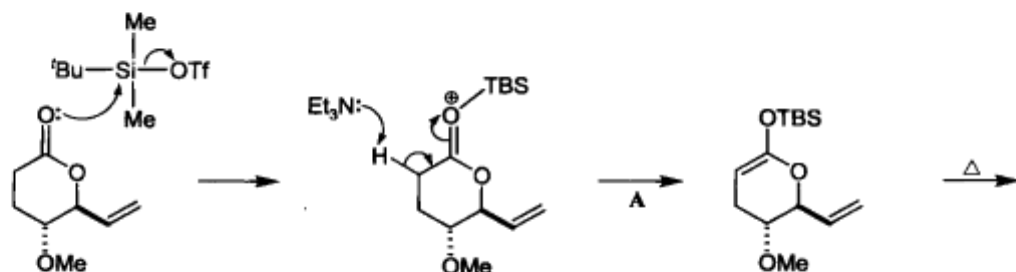
## 反应实例 2

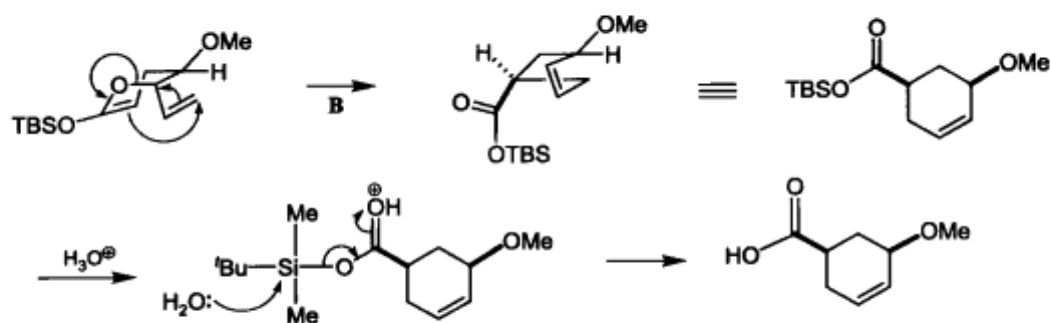


Nakatsuka, M.; Ragan, J. A.; Sammakia, T.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5583.

**【反应说明】** 该反应是 Claisen-Ireland 重排反应。

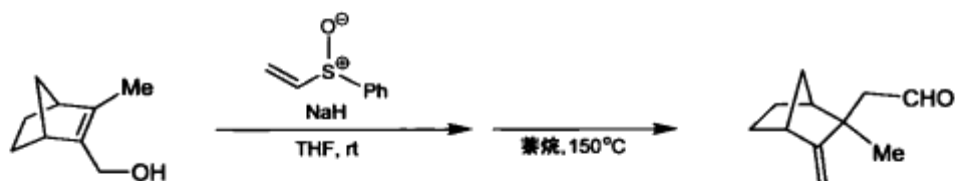
## 【反应机理】





A: 形成硅基缩烯酮。B: Claisen 重排。

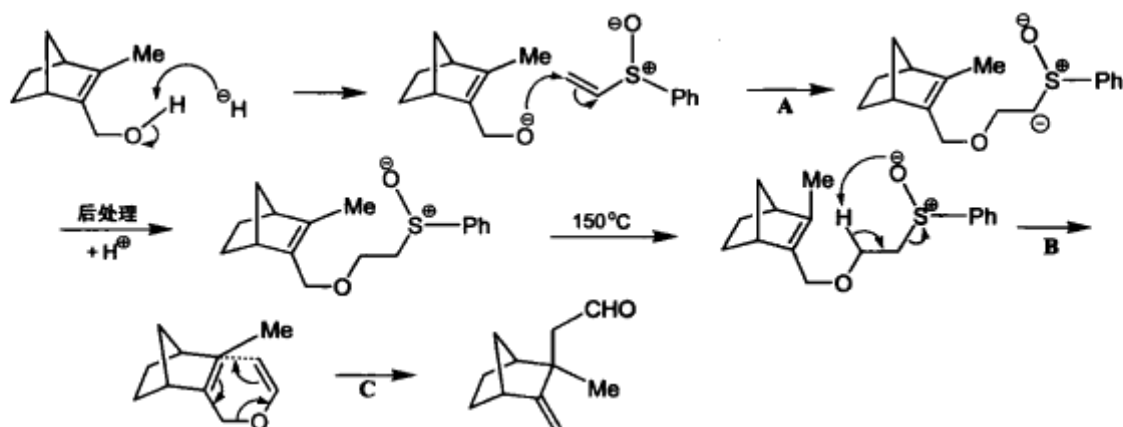
### 反应实例 3



Saito, M.; Kawamura, M.; Ogasawara, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9003.

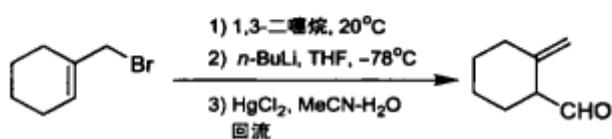
【反应说明】 该反应是 Claisen 重排的衍生反应。

【反应机理】



A: 氧负离子共轭加成到乙烯基亚砷上。B: 顺式消去。C: Claisen 重排得到产物。

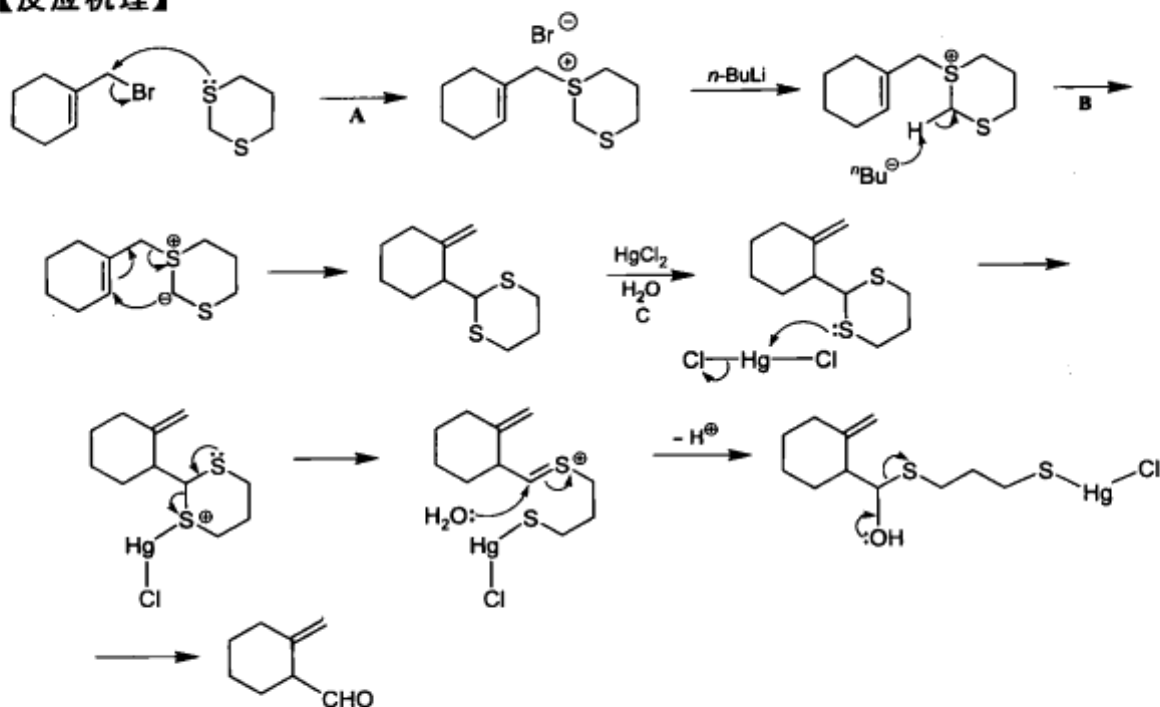
### 反应实例 4



Hunt, E.; Lythgoe, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 13, 757.

【反应说明】 该反应是通过 [2,3]  $\sigma$ -重排延长碳链的反应。

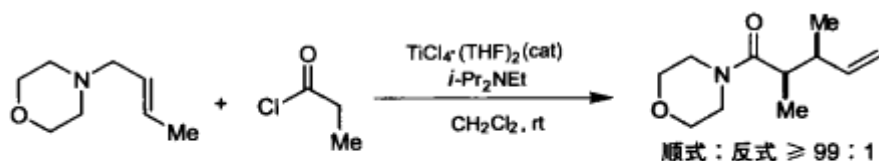
## 【反应机理】



A: 形成硫正离子。B: 脱掉一个质子形成硫叶立德, 然后进行 [2,3]  $\sigma$ -重排。

C: 硫缩醛水解得到产物。

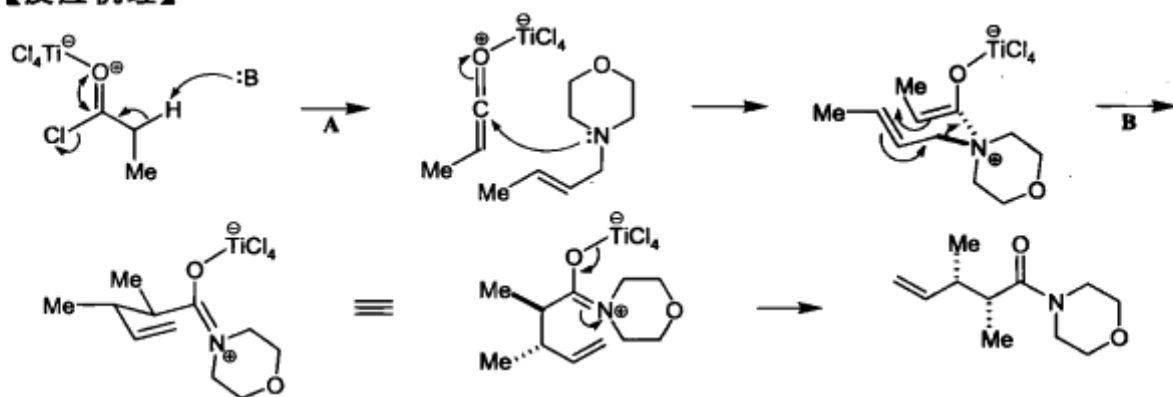
## 反应实例 5



Yoon, T. P.; Dong, V. M.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9726.

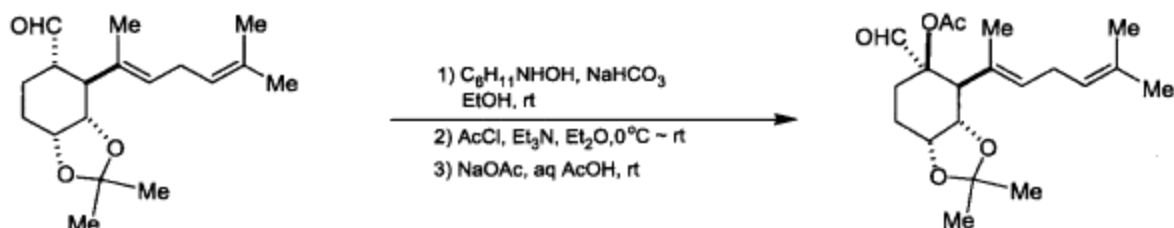
【反应说明】 该反应是 Aza-Claisen 重排反应。

## 【反应机理】



A: 酰氯在四氯化钛和碱的作用下形成烯酮。B: 经过一个椅式六元环过渡态进行 Aza-Claisen 重排, 然后脱掉催化剂四氯化钛得到产物。

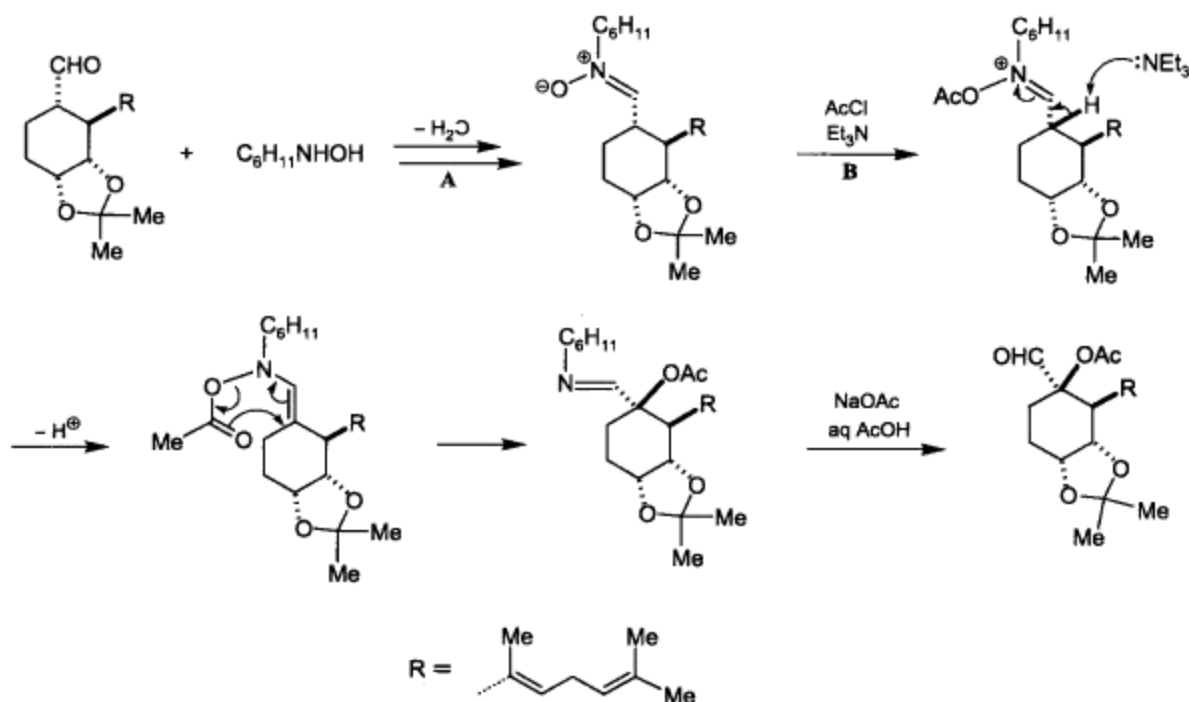
### 反应实例 6



Vosburg, D. A.; Weiler, S.; Sorensen, E. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 971.

**【反应说明】** 该反应是在醛羰基的  $\alpha$  位立体选择性地引入一个酯基的反应。

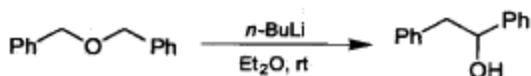
**【反应机理】**



**A:** 羟胺与醛反应形成硝酮。**B:** 酰基化后进行  $[3,3]$   $\sigma$ -重排。

### 6.2.3 形成自由基重排

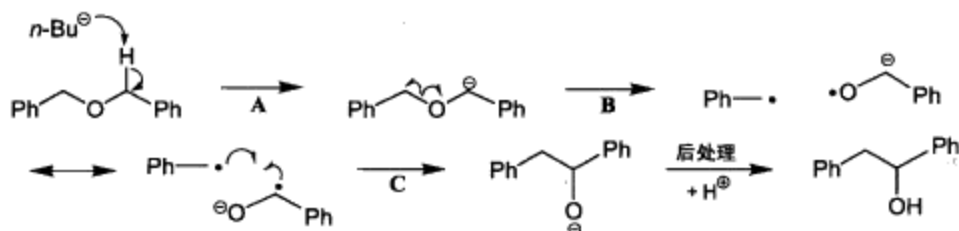
#### 反应实例



Hauser, C. R.; Kantor, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1437.

**【反应说明】** 该反应为  $[1,2]$  Wittig 重排反应，是苄醚与正丁基锂反应生成仲醇的反应。

## 【反应机理】



**A:** 正丁基锂作为强碱夺去苯醛上的一个  $\alpha$ -氢 [ $pK_a(\text{PhCH}_3) = 41$ ,  $pK_a(n\text{-BuH}) = 50$ ]. **B:** 裂解形成自由基. **C:** 在同一个反应体系里很容易进行自由基再结合, 然后酸性后处理得到一个质子生成产物。

## 6.2.4 形成不稳定中间体引起重排

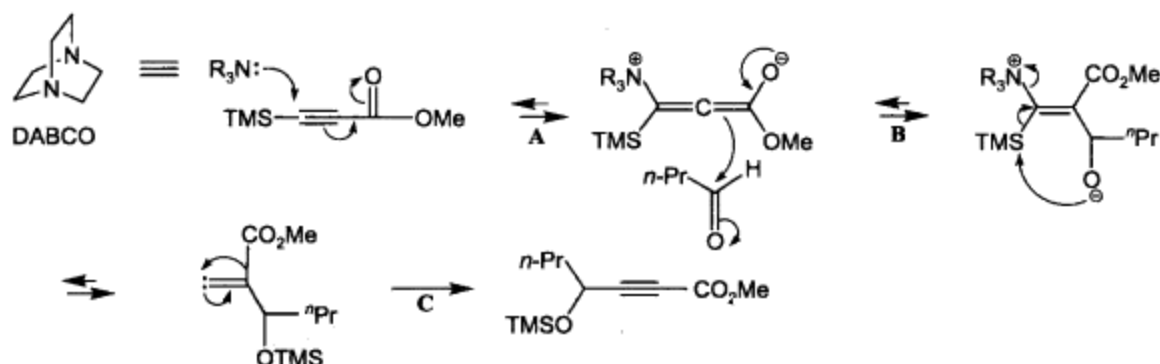
## 反应实例 1



Matsuya, Y.; Hayashi, K. and Nemoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 646

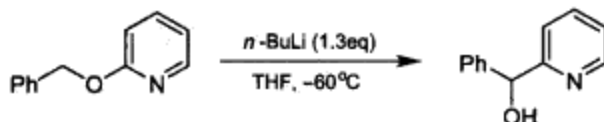
【反应说明】 该反应是从 Baylis-Hillman 反应衍生出来的延长碳链的新型反应。

## 【反应机理】



**A:** 胺与不饱和炔酮发生 Michael 加成反应得到二烯酮负离子. **B:** 二烯酮负离子进攻醛形成醇, 然后 TMS 在分子内迁移同时伴随着脱掉催化剂胺形成卡宾. **C:** 重排得到产物。

## 反应实例 2

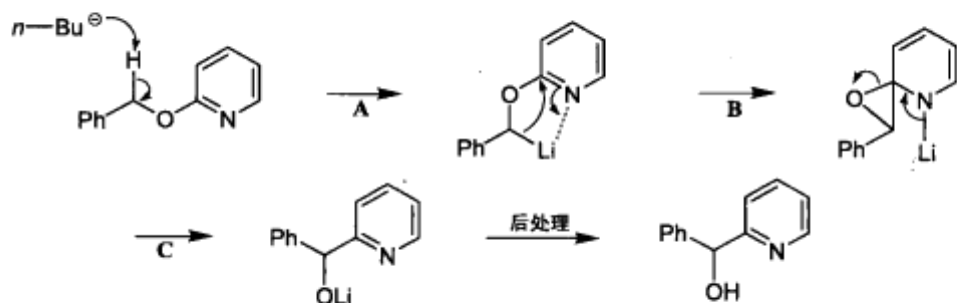


Yang, J. Y. and Dudley, G. B. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7998.

【反应说明】 该反应是一个新型的重排反应, 为合成苯醇类化合物提供了一种新的方法。



### 【反应机理】

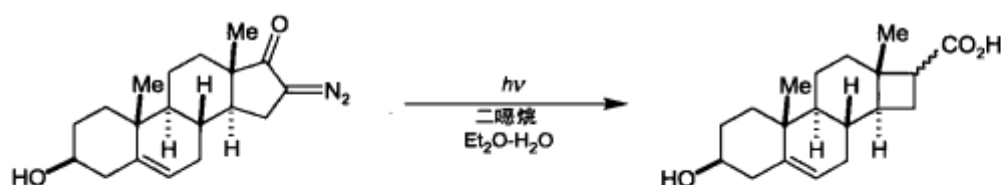


**A:** 苄基去质子化形成苄基锂 [ $pK_a(\text{PhCH}_3) = 41$ ,  $pK_a(n\text{-Bu}) = 50$ ]**B:** 分子内加成反应形成环氧乙烷。**C:** 环氧乙烷开环形成醇锂，然后酸性处理得到产物。

## 6.3 中性条件下重排

### 6.3.1 由易离去基团引起重排

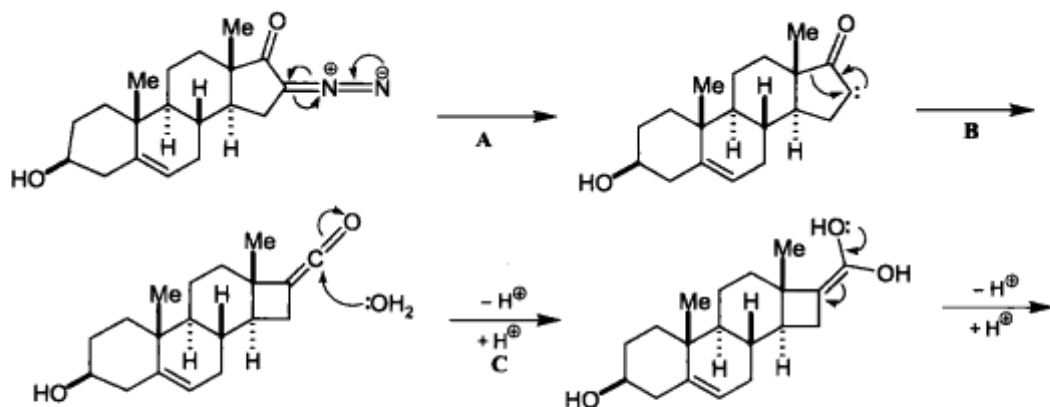
#### 反应实例 1

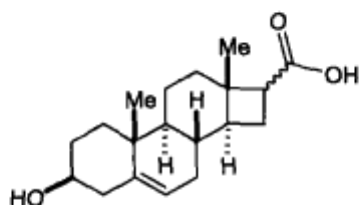


Wheeler, T. N.; Meinwald, J. *Org. Synth.*, Coll. Vol. VI 1988, 840.

**【反应说明】** 该反应为 Wolff 重排反应，是  $\alpha$ -重氮酮在光照或银类化合物的作用下形成卡宾，然后重排形成烯酮，再用水处理生成羧酸（若烯酮用醇处理可生成酯，用胺处理可生成酰胺的反应）。

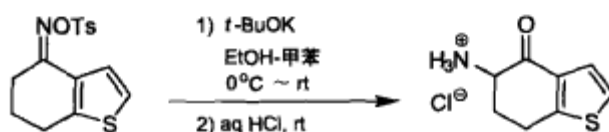
### 【反应机理】





A: 光照脱掉一分子氮气形成卡宾。B: 重排缩环形成烯酮。C: 一分子水加成到烯酮上形成羧酸。

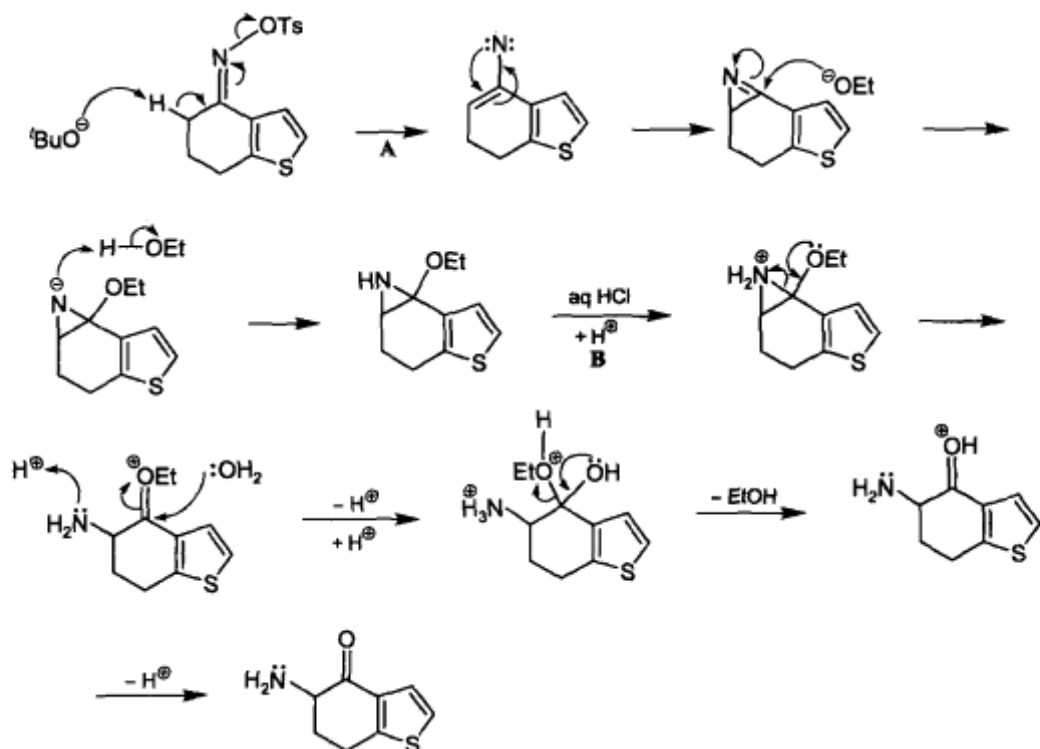
### 反应实例 2



Dijkstra, D.; Rodenhuis, N.; Vermeulen, E. S.; et al. *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 3022

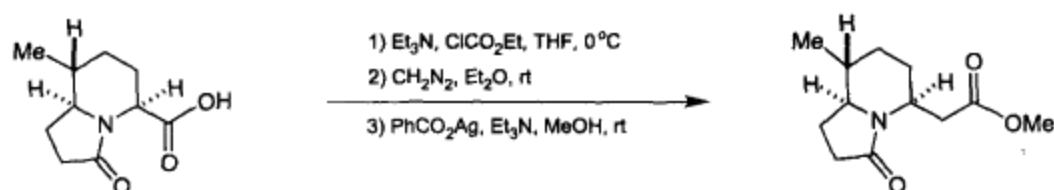
【反应说明】 该反应为 Neber 重排反应，是用对甲苯磺酰肼在碱性条件下反应生成  $\alpha$ -氨基酮的反应。

### 【反应机理】



A: 碱性条件下，脱掉一个对甲苯磺酸负离子形成氮宾，然后分子内环化形成环氮丙烯 (azirine)，乙氧负离子加成形成过渡态环氮乙烷。B: 乙氧环氮乙烷酸性水解。

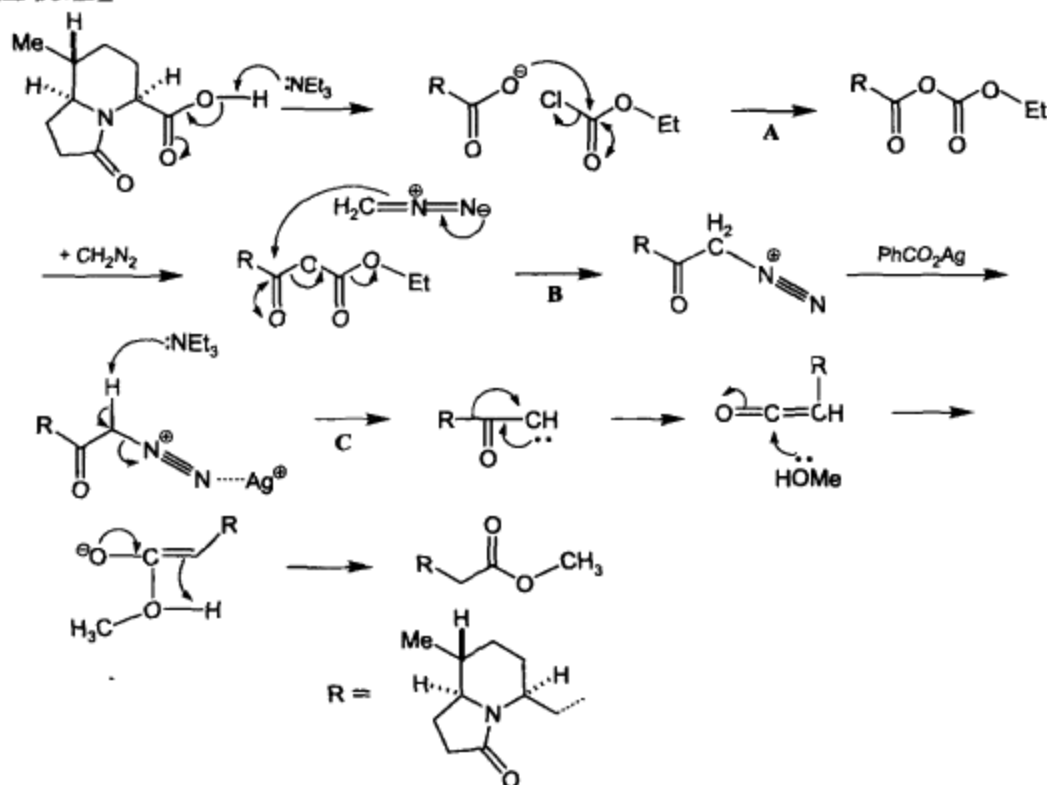
### 反应实例 3



Toyooka, N.; Zhou, D. J.; Nemoto, H.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 577

**【反应说明】** 该反应为 Arndt-Eistert 反应，是在碱性条件下延长碳链的反应。

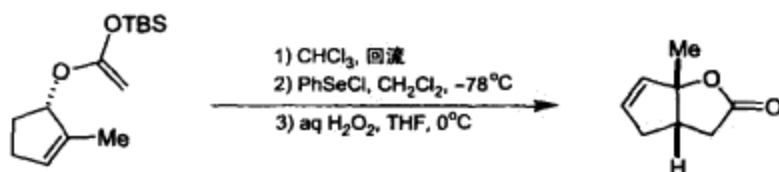
**【反应机理】**



A: 羧酸与酰氯反应形成混合酸酐。B: 重氮甲烷进攻缺电子较多的羰基形成  $\alpha$ -重氮甲基酮。C: 在催化剂银盐的帮助下消去一分子氮气形成关键中间体烯酮，然后用甲醇处理得到产物。

## 6.3.2 六元环烷基迁移

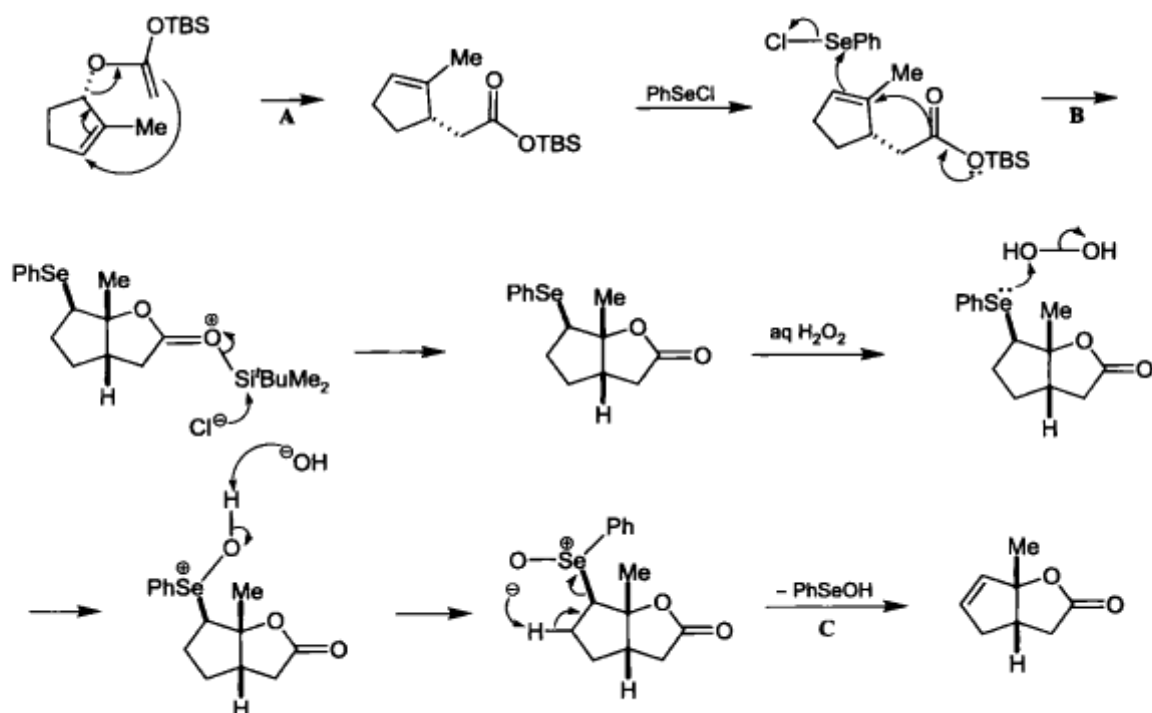
### 反应实例 1



Curran, D. P.; Rakiewicz, D. M. *Tetrahedron* **1985**, 41, 3943.

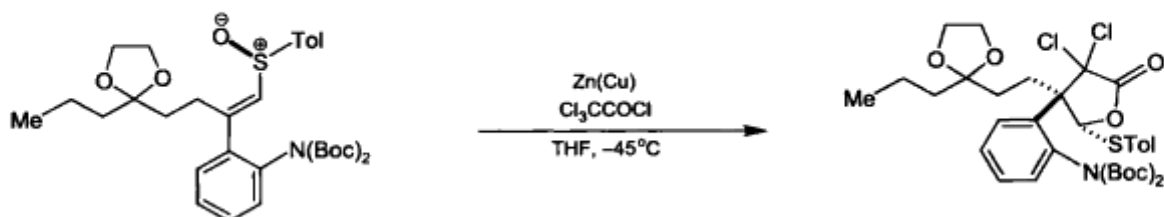
【反应说明】 该反应是 Claisen-Ireland 重排的衍生反应。

【反应机理】



A: Claisen-Ireland 重排。B: 硒化反应。C: 顺式消去一分子硒亚砷生成产物。

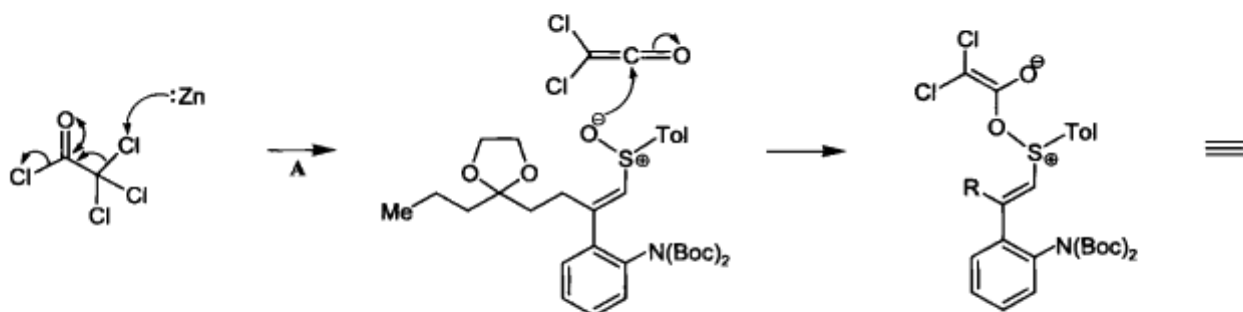
## 反应实例 2

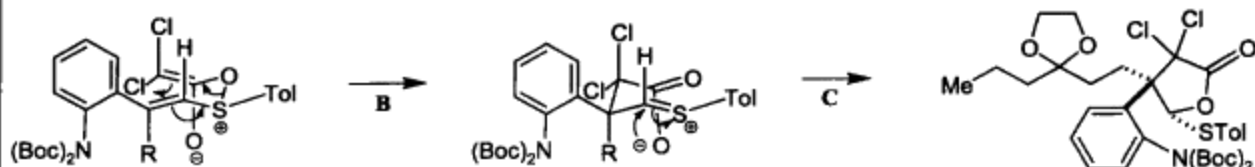


Marino, J. P.; Rubio, M. B.; Cao, G.; de Dios, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13398.

【反应说明】 该反应提供了一种新的由碳碳双键合成五元内酯的合成方法。

【反应机理】

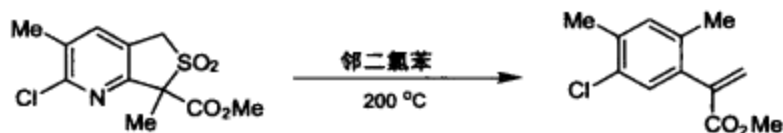




A: 形成二氯烯酮。B:  $[3,3]$   $\sigma$ -重排。C: 羧酸盐环化。

### 6.3.3 六元环氢迁移

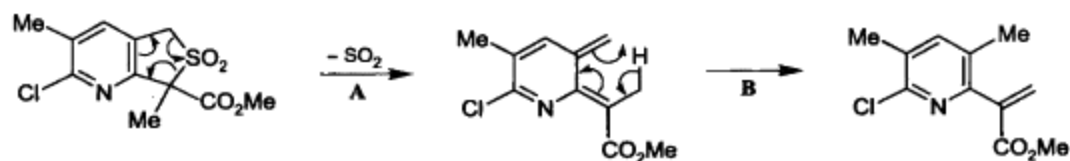
#### 反应实例



Cappelle, S. L.; Vogels, I. A.; Meervelt, L. V.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3759.

**【反应说明】** 螯变消去反应，该反应是砜类化合物在加热条件下会脱掉一分子二氧化硫，然后重排成稳定结构的反应。

#### 【反应机理】



A: 螯变消去一分子二氧化硫形成氮醌二甲烷。B: 热允许的  $1,5$ -氢迁移。

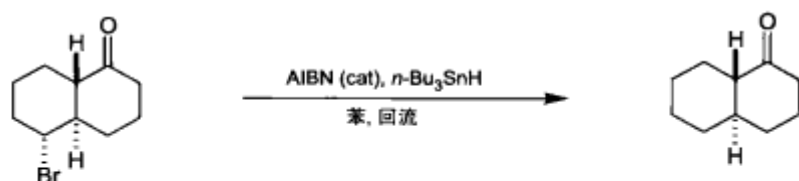
# 第7章

## 自由基反应

### 7.1 由 AIBN 引发的反应

#### 7.1.1 用自由基反应脱卤

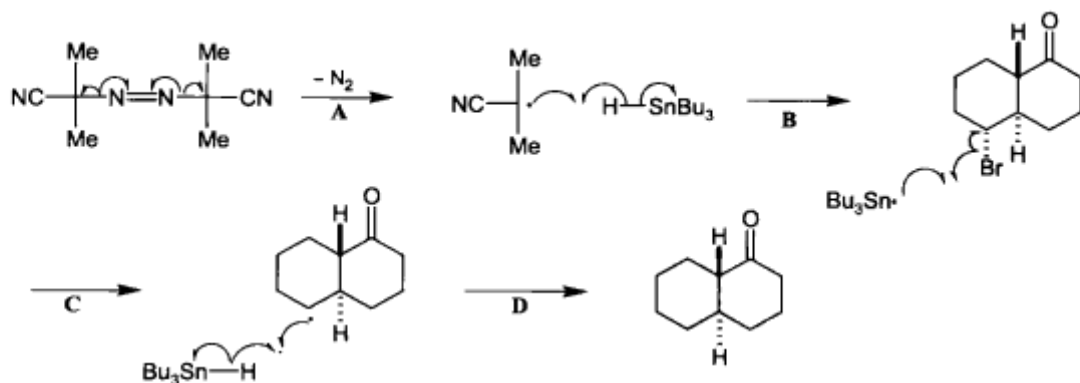
##### 反应实例 1



Hamon, D. P. G. ; Richards, K. R. *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 2243.

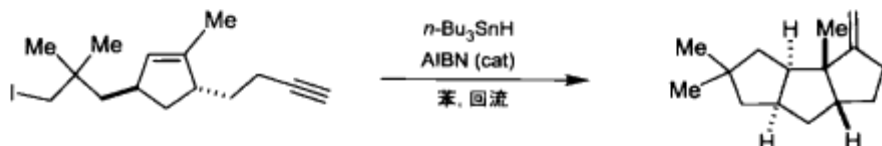
【反应说明】 该反应是通过自由基反应脱掉亚甲基上溴的反应。

【反应机理】



**A:** AIBN 热分解为稳定的叔碳自由基。**B:** 从  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  获得一个氢原子。**C:** 前面得到的锡自由基与底物（卤代物）的溴原子结合，形成仲碳自由基。**D:** 形成的碳自由基再从  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  获得一个氢原子生成产物。

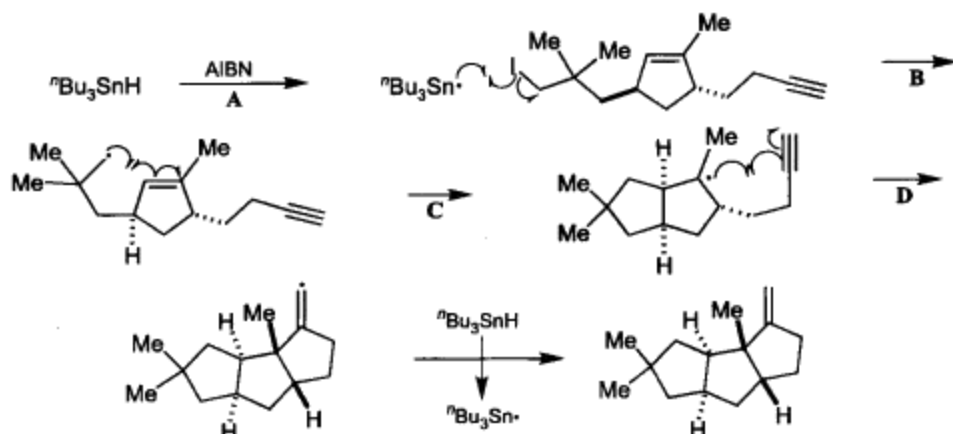
##### 反应实例 2



Weinges, K. ; Reichert, H. ; Huber-Patz, U. ; et al. *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 403

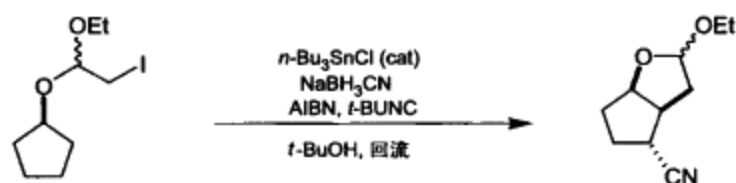
【反应说明】 该反应是用自由基反应脱掉甲基上碘的反应。

【反应机理】



A: 形成锡自由基。B: 锡自由基与碘原子结合开始最初的自由基反应链。C: 自由基与碳碳双键进行自由基外关环反应形成一个新的五元环。D: 自由基与炔进行自由基外关环反应形成一个新的五元环。

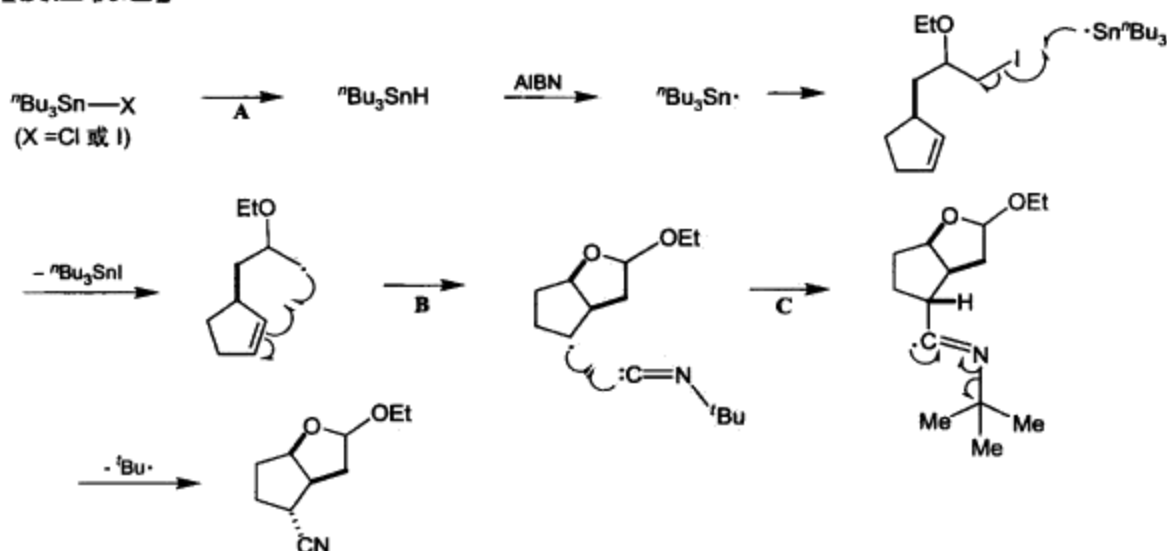
### 反应实例 3



Stork, G. ; Sher, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 303.

【反应说明】 该反应是自由基环化反应。

【反应机理】

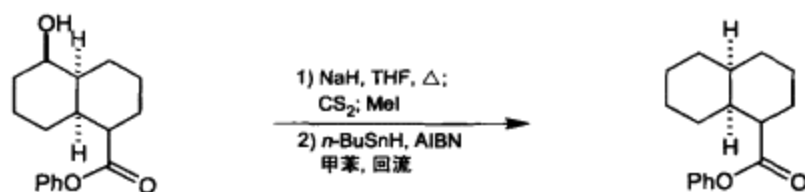


A:  $n\text{-Bu}_3\text{SnX}$  被还原成  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ , 然后形成自由基。B: 五元自由基外关环反应。

C: 自由基和异腈加成, 然后消去一个叔丁基自由基得到产物。

## 7.1.2 用自由基反应脱羟基

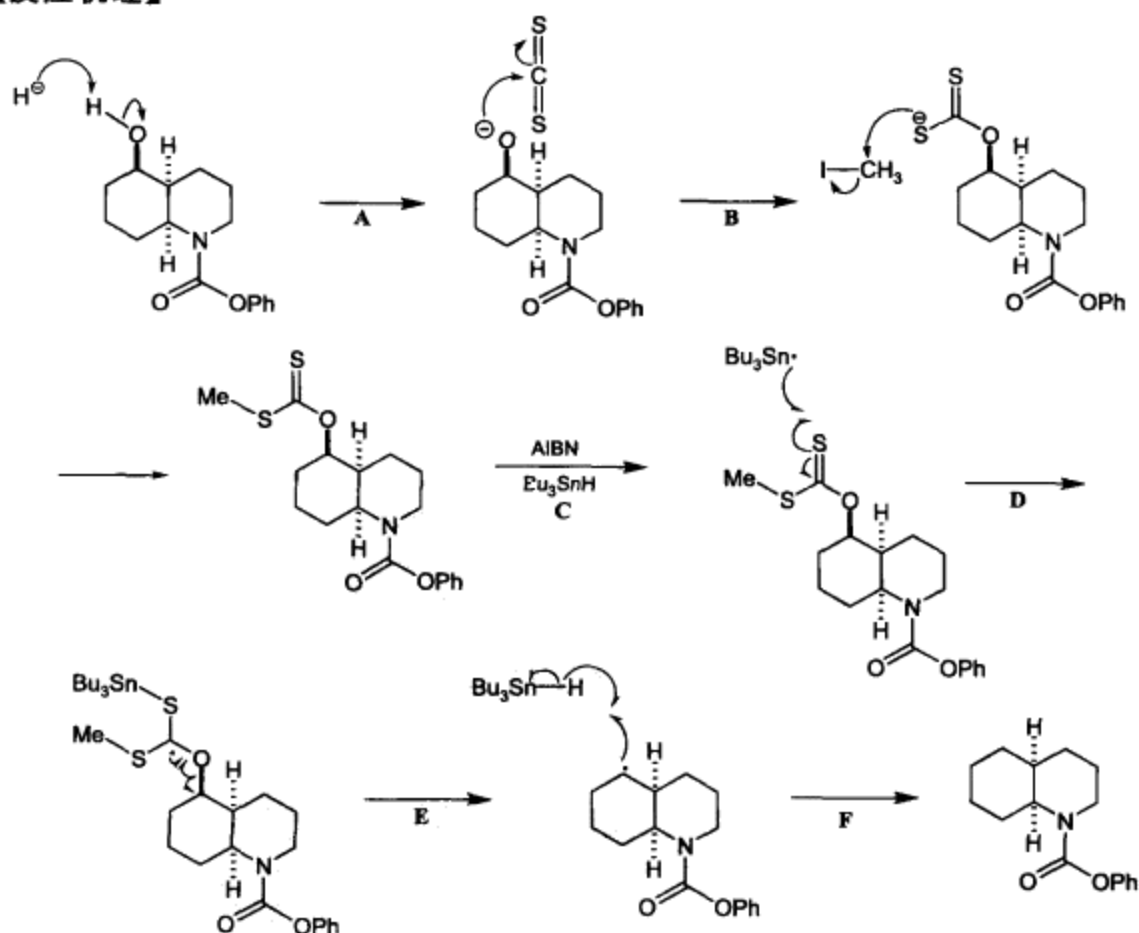
### 反应实例 1



Comins, D. L.; Abdullah, A. H. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 43.

**【反应说明】** Barton-McCombie 自由基脱氧反应, 该反应是选择性地脱去羟基氧的反应。

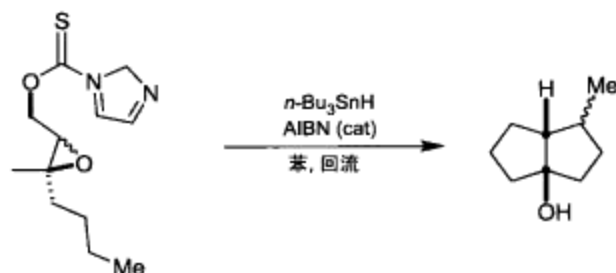
**【反应机理】**



**A:** 醇被碱夺去一个活泼氢形成氧负离子。**B:** 氧负离子加成到二硫化碳上, 然后甲基化形成黄原酸甲酯。**C:** 引发自由基。**D:** 自由基进攻黄酸酯的硫原子形成一个较稳定的自由基。**E:** 碳氧键断裂形成仲碳自由基。**F:** 从 Bu<sub>3</sub>SnH 得到一个氢原子生成产物。



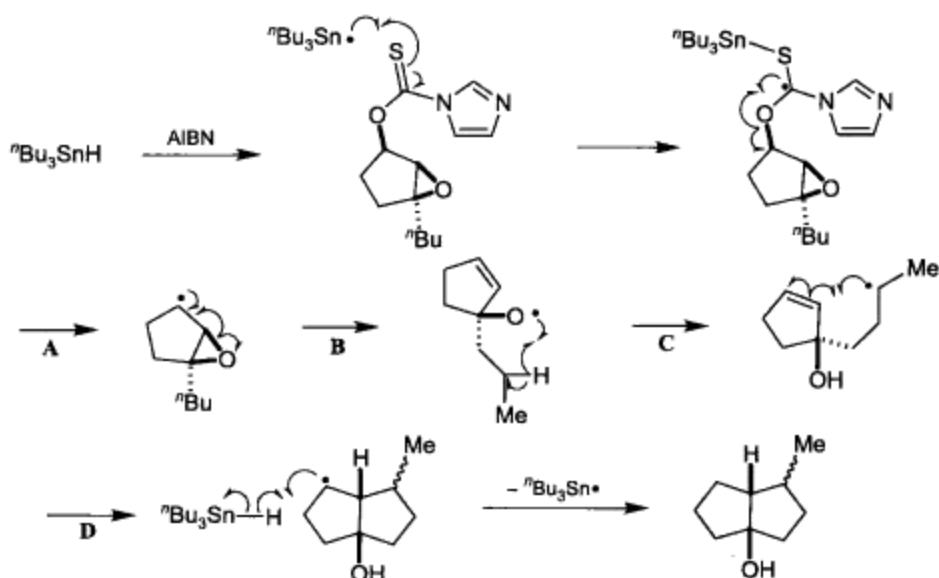
## 反应实例 2



Rawal, V. H.; Newton, R. C.; Krishnamurthy, V. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5181.

**【反应说明】** 该反应是 Barton-McCombie 脱氧的衍生反应。

**【反应机理】**

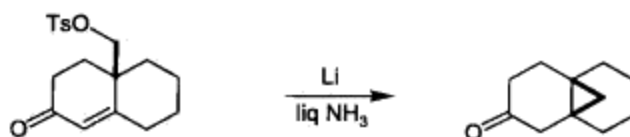


**A:** Barton-McCombie 去氧化反应。 **B:** 张力较大的环氧乙烷开环。 **C:** 经过一个五元环过渡态氢原子发生分子内迁移。 **D:** 由经五元自由基外关环反应生成产物。

## 7.2 由金属原子提供电子引发的反应

### 7.2.1 由金属锂提供单电子

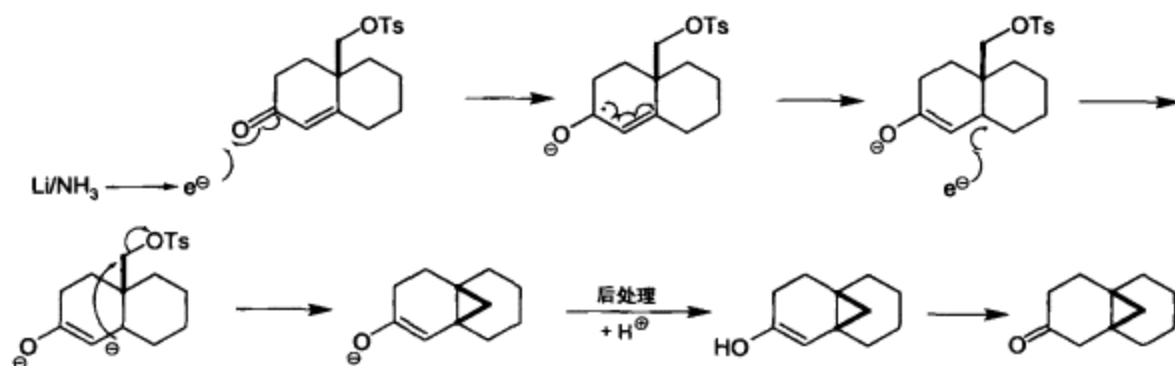
#### 反应实例



Stork, G.; Tsuji, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2783.

【反应说明】 该反应是通过单电子转移生成桥环化合物的反应。

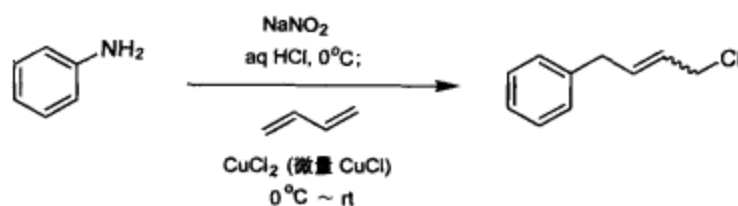
【反应机理】



两次连续的单电子转移反应后，经过  $S_N2$  反应形成环丙烷。

## 7.2.2 由一价铜提供单电子

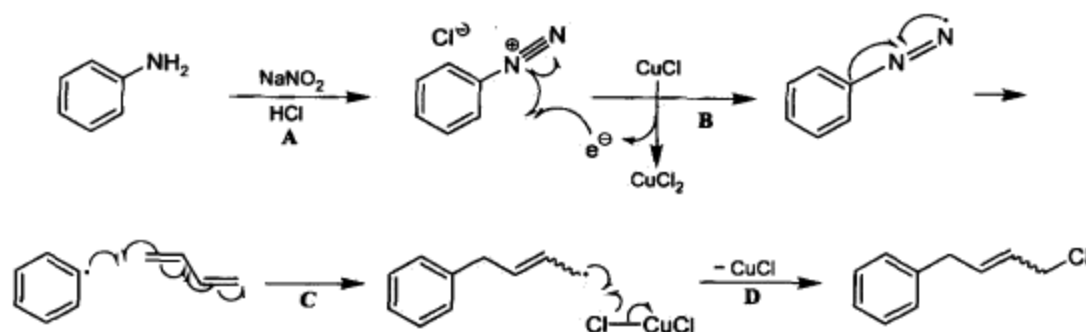
### 反应实例



Ropp, G. A.; Coyner, E. C. *Org. Synth., Coll. Vol. IV* 1963, 727.

【反应说明】 该反应是 Meerwein 芳基化反应，是苯胺首先与亚硝酸反应形成重氮盐，然后得到一个单电子脱掉一分子氮气形成关键中间体苯自由基，最后与 1,3-丁二烯发生自由基加成反应。

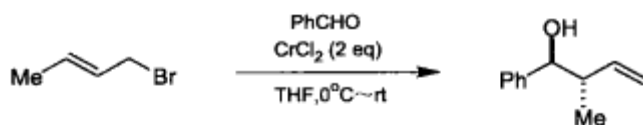
【反应机理】



A: 苯胺与亚硝酸反应形成重氮盐。B: 单电子转移脱掉一分子氮气形成苯自由基。C: 苯自由基与丁二烯发生自由基加成反应形成较稳定的自由基。D: 自由基与氯化铜反应得到产物的同时释放出一分子氯化亚铜使自由基反应能够继续下去。

## 7.2.3 由二价铬提供单电子

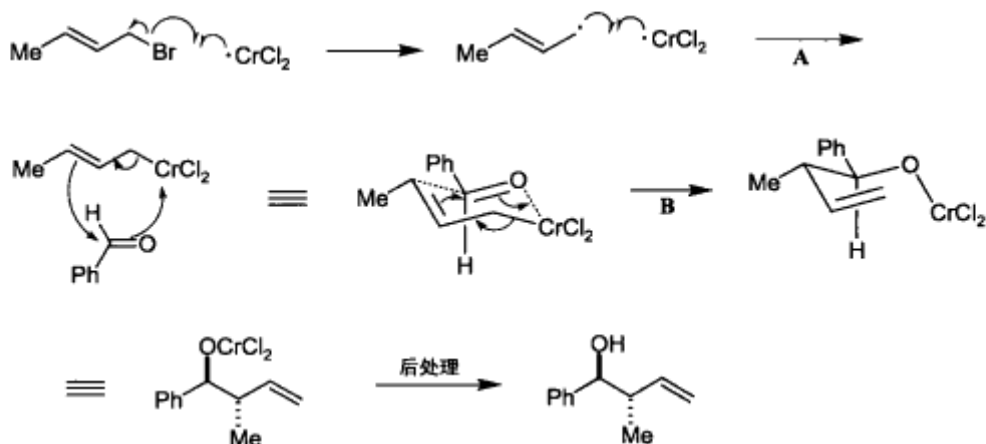
### 反应实例



Okude, Y.; Hirano, S.; Hiyama, T.; Nozaki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3179.

【反应说明】 该反应是金属有机化合物与醛酮通过一个六元环有选择性的加成反应。

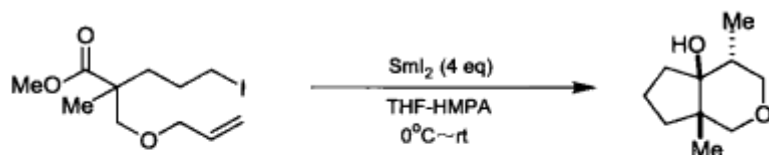
### 【反应机理】



**A:** 由于二氯化铬是一种提供单电子的还原剂，所以需要两分子的二氯化铬与一分子的烷基溴反应形成相应的有机铬。**B:** 有机铬与醛通过一个六元环加成，然后酸性后处理得到产物。

## 7.2.4 由二价钐提供单电子

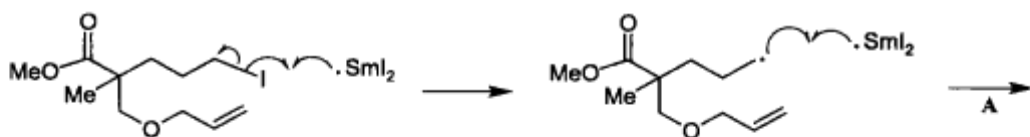
### 反应实例

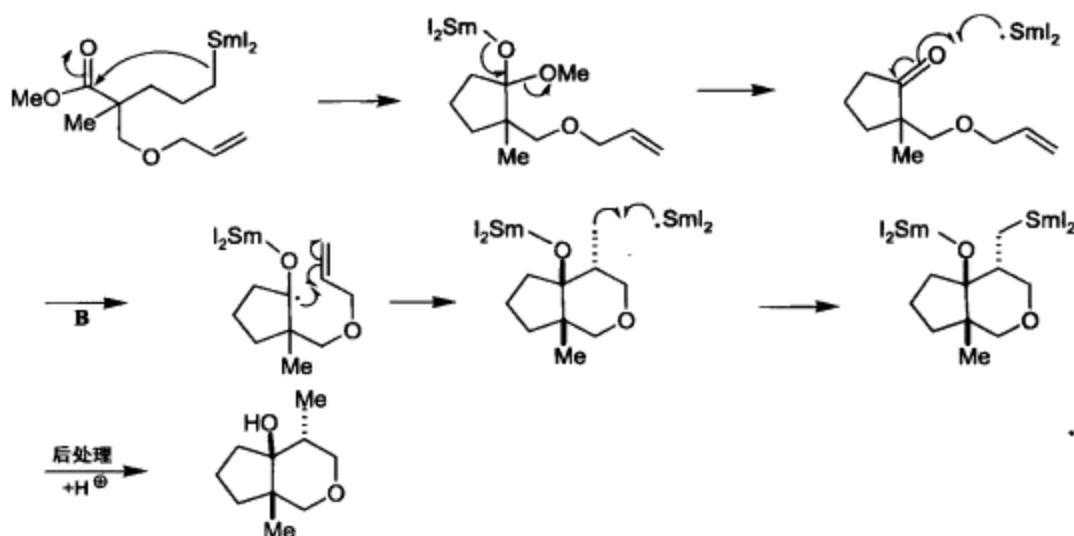


Molander, G. A.; Harris, C. R. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2944.

【反应说明】 该反应是用碘化钐作为自由基引发剂的关环反应。

### 【反应机理】

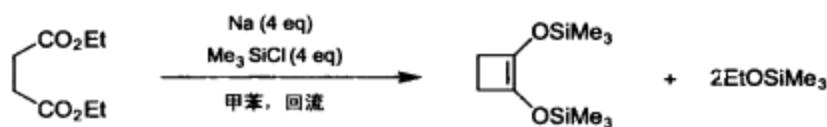




**A:** 由于碘化钐是一种单电子还原剂，所以需要两分子的碘化钐与烷基碘反应生成相应的有机钐中间体。**B:** 单电子转移后自由基电环化反应。

## 7.2.5 由金属钠提供单电子

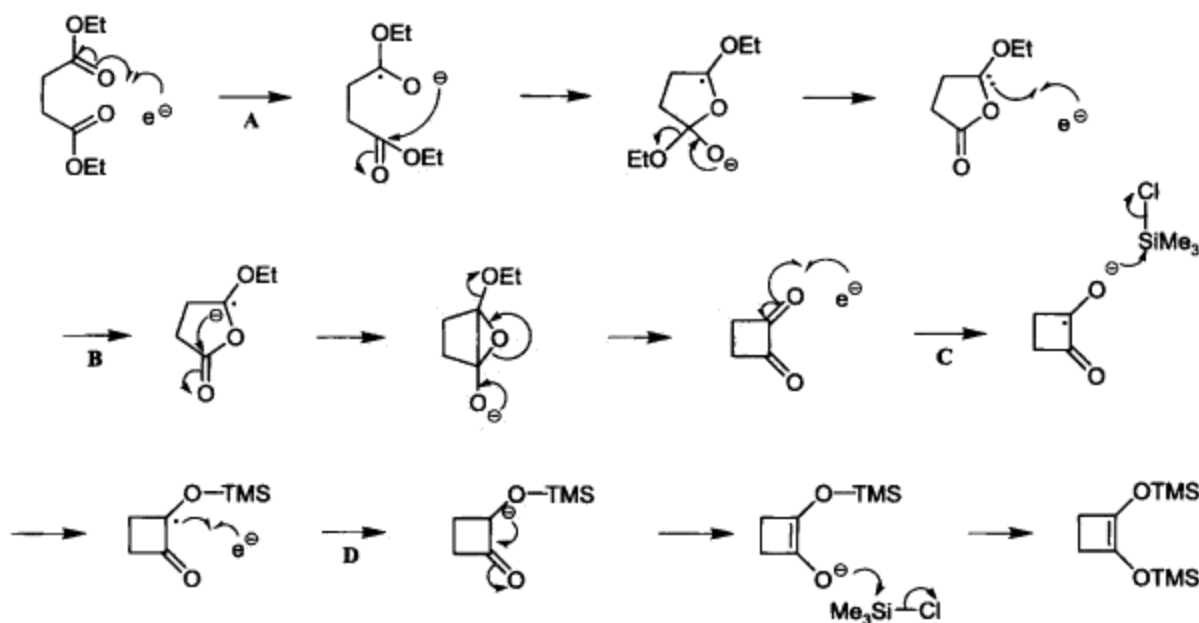
### 反应实例



Bloomfield, J. J.; Nelke, J. M. *Org. Synth., Coll. Vol. VI* 1988, 167.

**【反应说明】** 该反应是醇酮缩合反应。

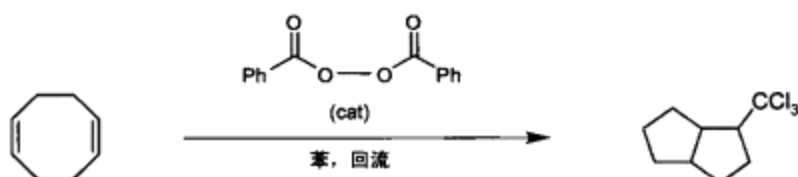
**【反应机理】**



A: 单电子转移, 然后进行分子内酰化。B: 单电子转移, 然后缩环。C: 单电子转移, 然后硅烷化。D: 单电子转移形成烯醇盐, 然后硅烷化得到产物。

## 7.3 过氧化物引发的反应

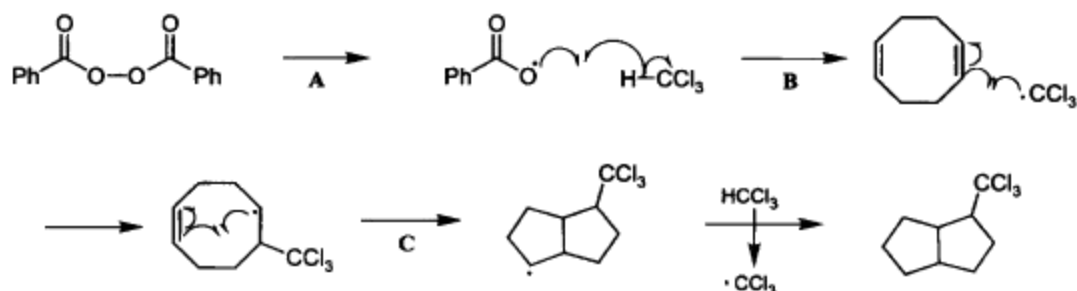
### 反应实例



Dowbenko, R. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 93.

**【反应说明】** 该反应为自由基关环反应, 是过氧化物作为自由基引导剂使环辛二烯转变为桥环化合物的反应。

### 【反应机理】

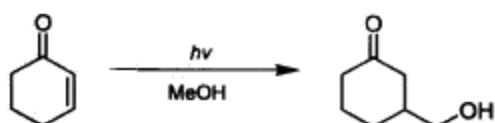


A: 过氧化物裂解形成自由基。B: 自由基与氯仿反应形成三氯化碳自由基, 然后自由基与烯加成形成桥环化合物。C: 环自由基与氯仿反应得到产物, 同时释放出一个三氯化碳自由基能够使反应继续下去。

## 7.4 光照引发的反应

### 7.4.1 光照使羰基形成自由基

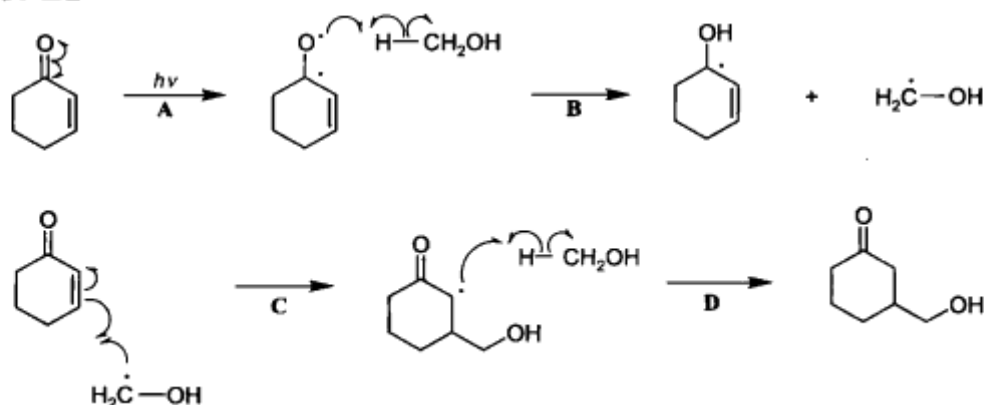
### 反应实例



Fraser-Reid, B.; Hicks, D. R.; Walker, D. L.; et al. *Tetrahedron Lett.* 1975, 16, 297.

**【反应说明】** 该反应是在光照条件下引发自由基反应，最后在  $\alpha, \beta$ -不饱和羰基的  $\beta$ -碳上引入碳链的反应。

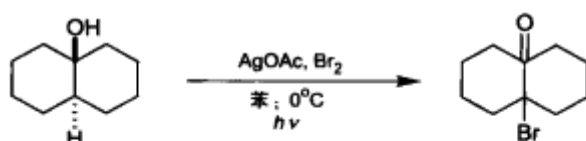
**【反应机理】**



**A:** 在光照条件下发生  $n-\pi^*$  跃迁形成三线态双自由基。**B:** 氧自由基从甲醇上得到一个氢原子，同时也产生了羟基甲基自由基。**C:** 羟基甲基自由基与另一分子烯酮加成形成较稳定的碳自由基。**D:** 从甲醇上得到一个氢原子生成产物，同时也释放出一个羟基甲基自由基能够使反应继续进行下去。

## 7.4.2 光照使杂原子间的键断裂形成自由基

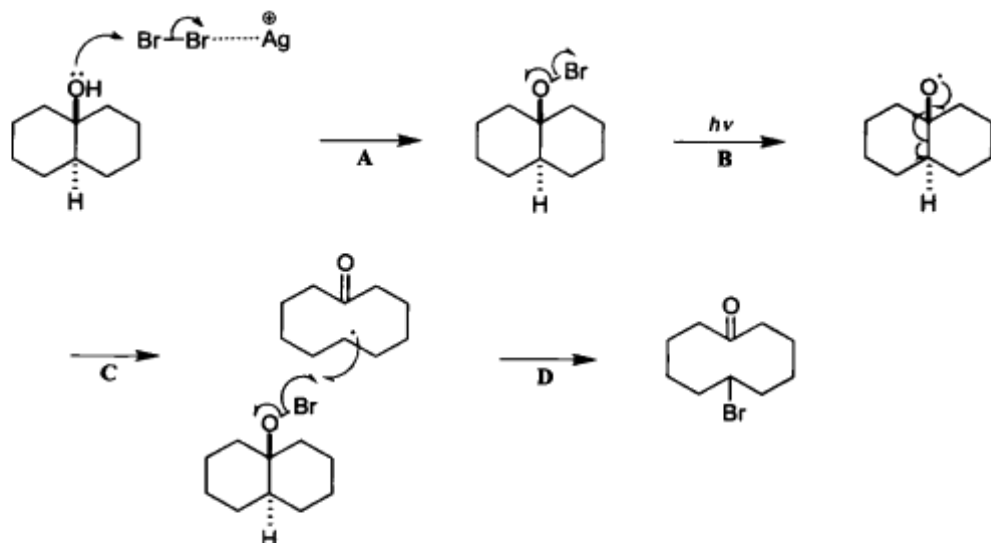
### 反应实例 1



Beckwith, A. L.; Kazlauskas, R. J.; Syner-Lyons, M. R. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4718.

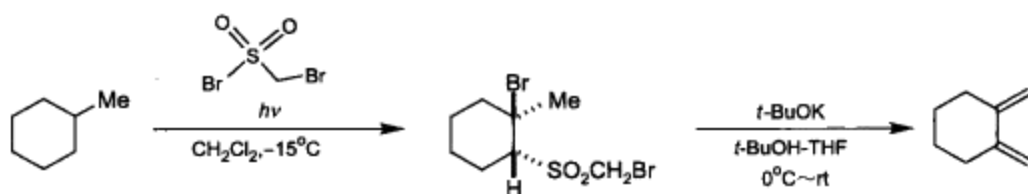
**【反应说明】** 该反应是光诱导均裂反应。

**【反应机理】**



**A:** 在银离子的帮助下, 醇与溴分子反应形成次溴酸酯。**B:** 光诱导均裂反应产生自由基。**C:** 碳碳键裂解形成较稳定的仲碳自由基。**D:** 溴原子迁移得到产物, 同时又生成了新的自由基能够使反应继续下去。

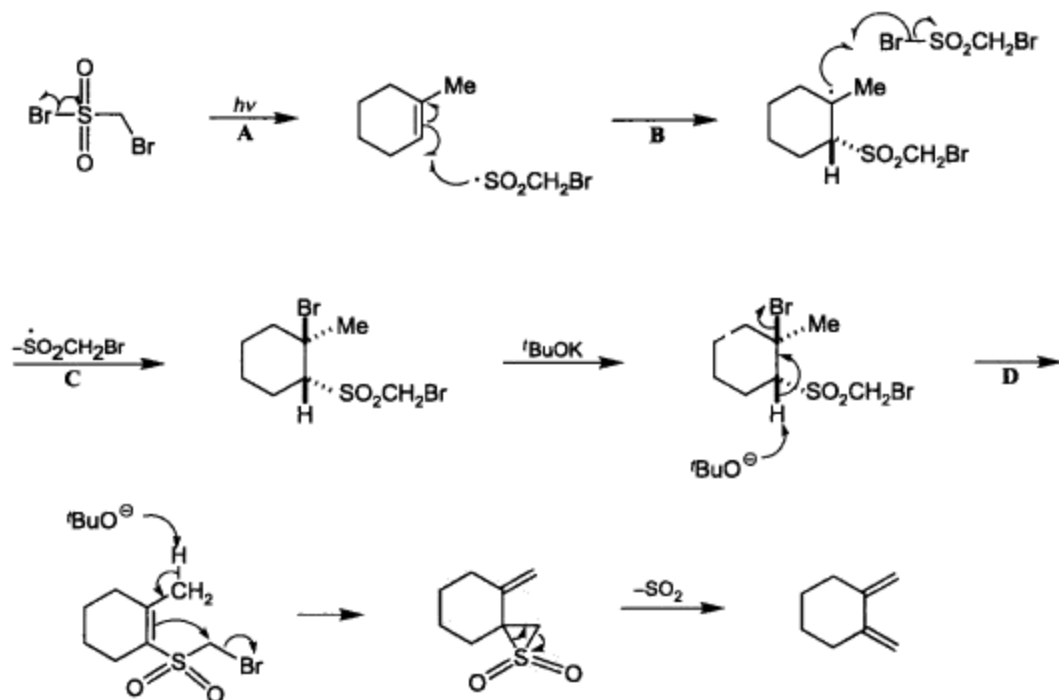
### 反应实例 2



Block, E.; Aslam, M. *Org. Synth., Coll. Vol. VIII* 1993, 212.

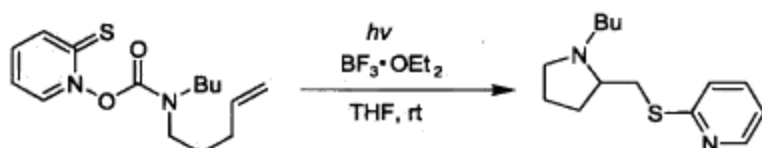
**【反应说明】** 该反应是 Ramberg-Bäcklund 烯炔合成反应。

**【反应机理】**



**A:** 光诱导均裂反应, 形成亚磺酰自由基。**B:** 亚磺酰自由基与烯加成形成一个稳定的叔碳自由基。**C:** 自由基进攻溴同时释放出一个亚磺酰自由基使反应能够继续反应。**D:** 消去一分子溴化氢, 然后进行 Ramberg-Bäcklund 反应生成产物。

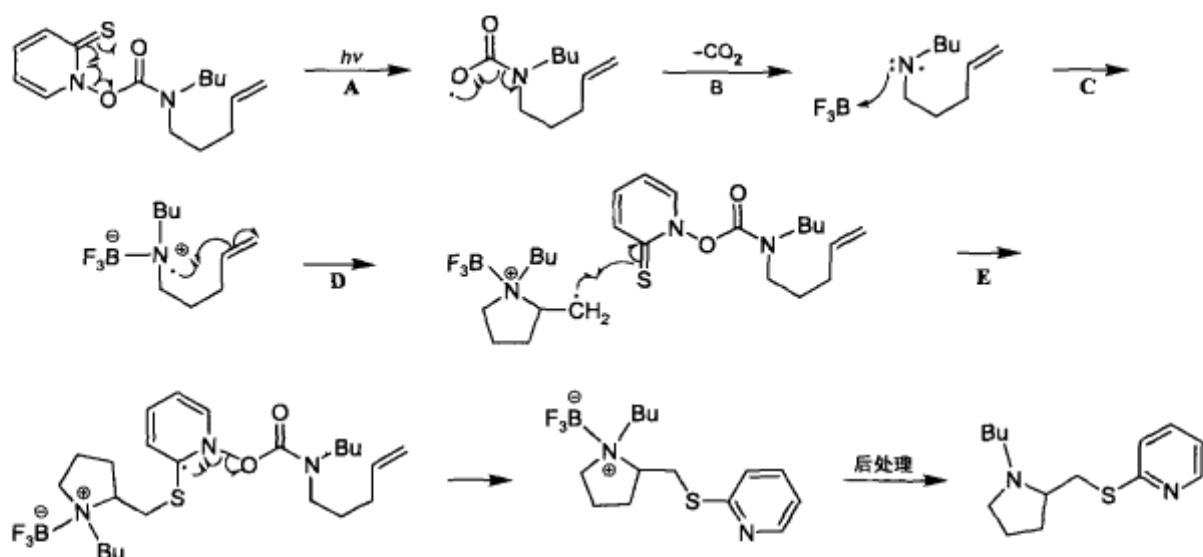
### 反应实例 3



Newcomb, M.; Ha, C. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 6493.

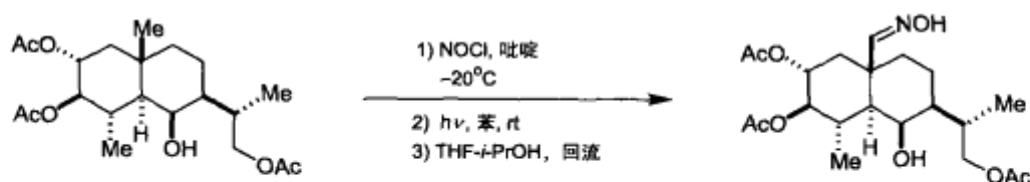
【反应说明】 该反应是通过光诱导均裂反应合成硫醚的反应。

【反应机理】



**A:** 光诱导单电子转移均裂反应。**B:** 脱羧形成胺基自由基。**C:** 胺基自由基被路易斯酸活化。**D:** 动力学优先的 5-*exo* 平面自由基环化。**E:** 形成新的碳硫键，断开氮氧键，基团交换。

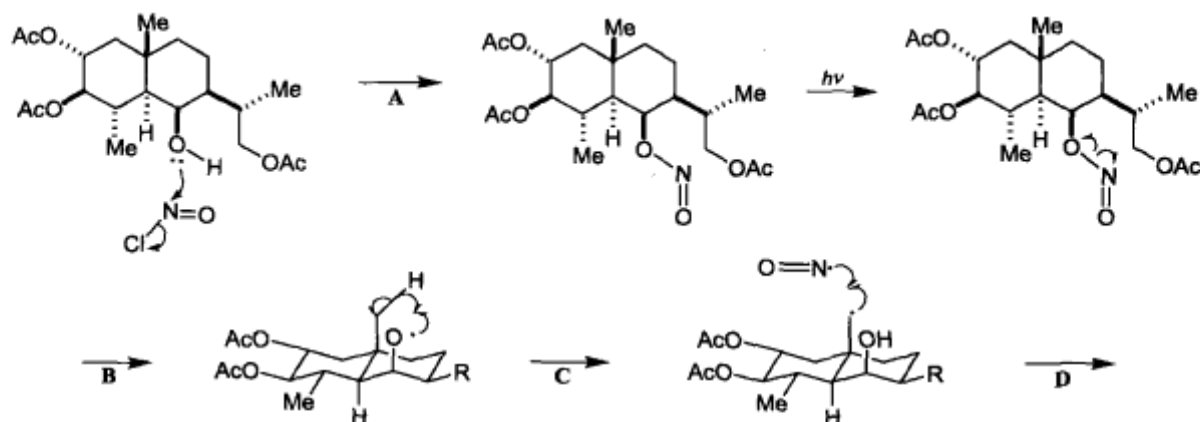
#### 反应实例 4



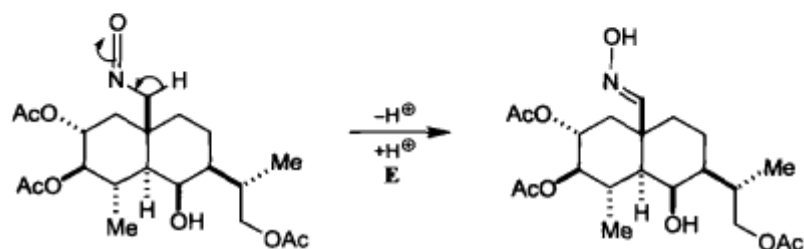
Murai, A.; Nishizakura, K.; Katsui, N.; et al. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4399.

【反应说明】 该反应是 Barton 反应。

【反应机理】

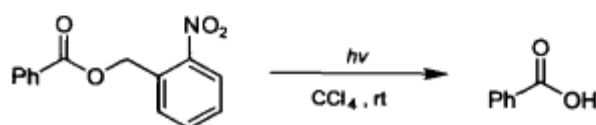






A: 形成亚硝酸酯。B: 发生光诱导均裂反应。C: 通过一个六元环发生 1,5-氢迁移。D: 形成的自由基与 NO 自由基进行再结合。E: 互变异构生成肟。

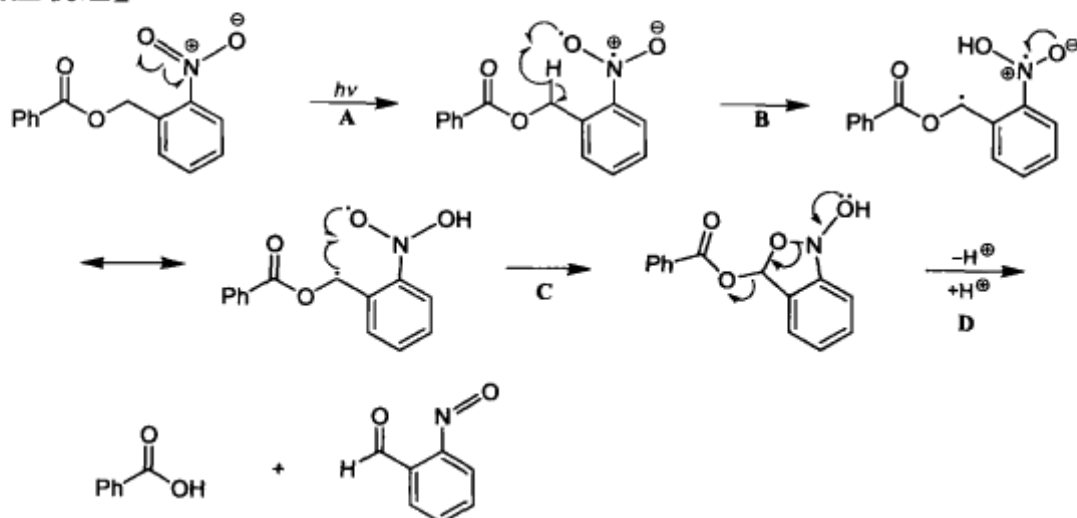
### 反应实例 5



Bartrop, J. A.; Plant, P. J.; Schofield, P. *Chem. Commun.* **1996**, 822.

【反应说明】该反应是通过光照引发自由基反应脱去氧上的邻硝基苄基保护基的反应。

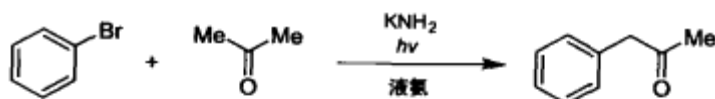
【反应机理】



A: 光照活化形成双自由基。B: 分子内氢迁移。C: 分子内自由基再结合。D: 脱去苯甲酸。

### 7.4.3 光照使电子转移形成自由基

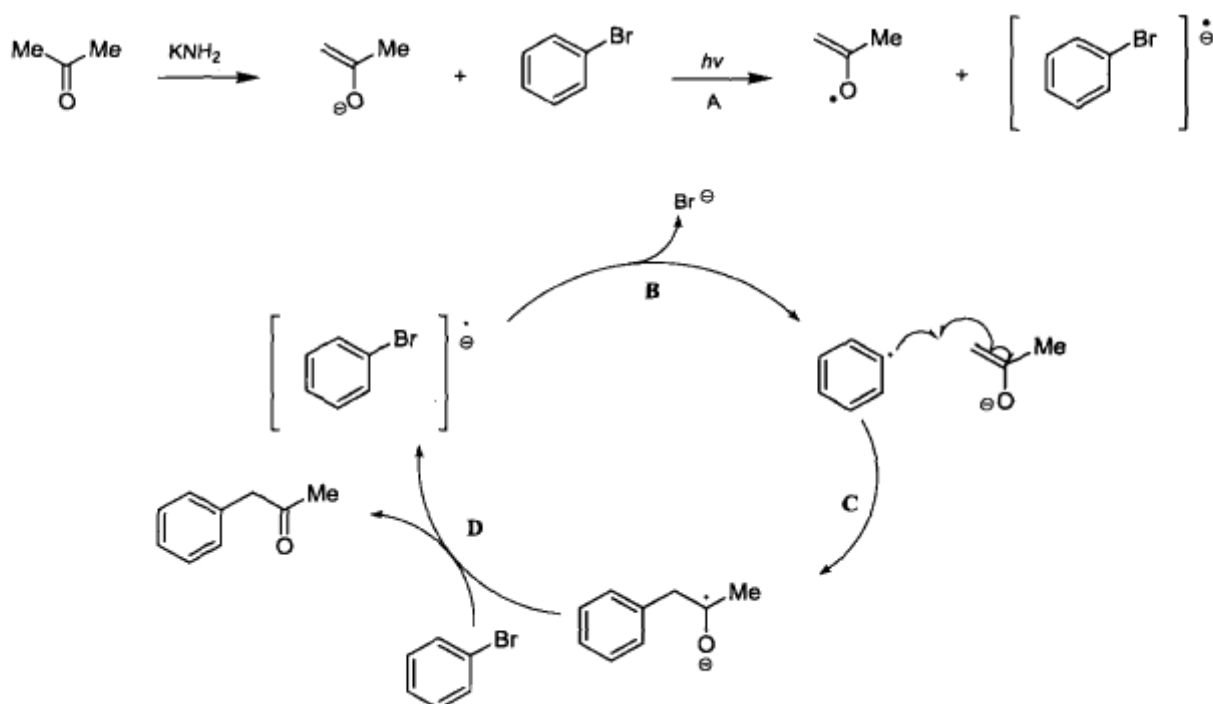
#### 反应实例



Rossi, R. A.; Bunnett, J. F.; *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3020.

**【反应说明】** 该反应是溴苯与丙酮在碱性和光照条件下发生自由基加成生成甲基苄基酮的反应。

**【反应机理】**

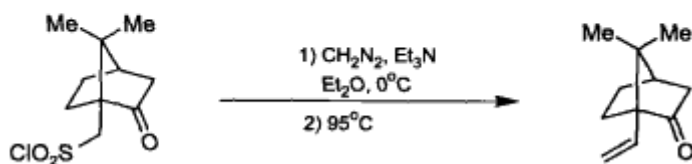


**A:** 从烯醇负离子转移一个电子给溴苯形成自由基负离子。**B:** 自由基负离子裂解形成苯自由基。**C:** 苯自由基与烯醇盐加成形成自由基负离子。**D:** 单电子转移得到产物同时又生成了自由基负离子使反应能够继续下去。

## 7.5 形成稳定基团引发自由基反应

### 7.5.1 脱去氮气形成自由基

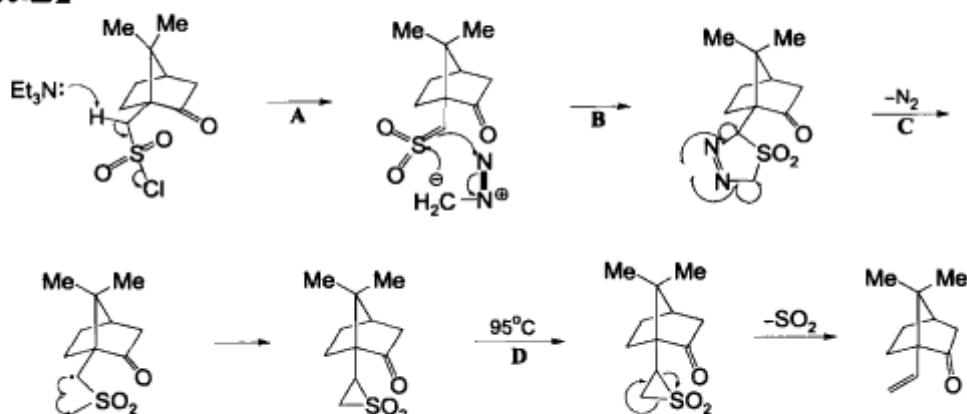
#### 反应实例



Fischer, N.; Opitz, G. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 877.

**【反应说明】** 该反应是 Bamford-Bäcklund 反应。

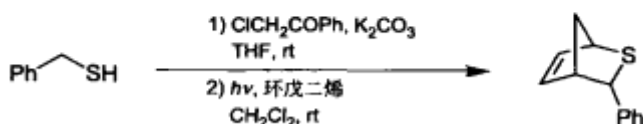
### 【反应机理】



**A:** 形成磺烯。**B:** 重氮甲烷与磺烯进行 1,3-偶极环化。**C:** 脱掉一分子氮气形成环乙磺。**D:** 发生 Ramberg-Bäcklund 反应脱掉一分子二氧化硫得到产物。

## 7.5.2 形成稳定的苄基自由基

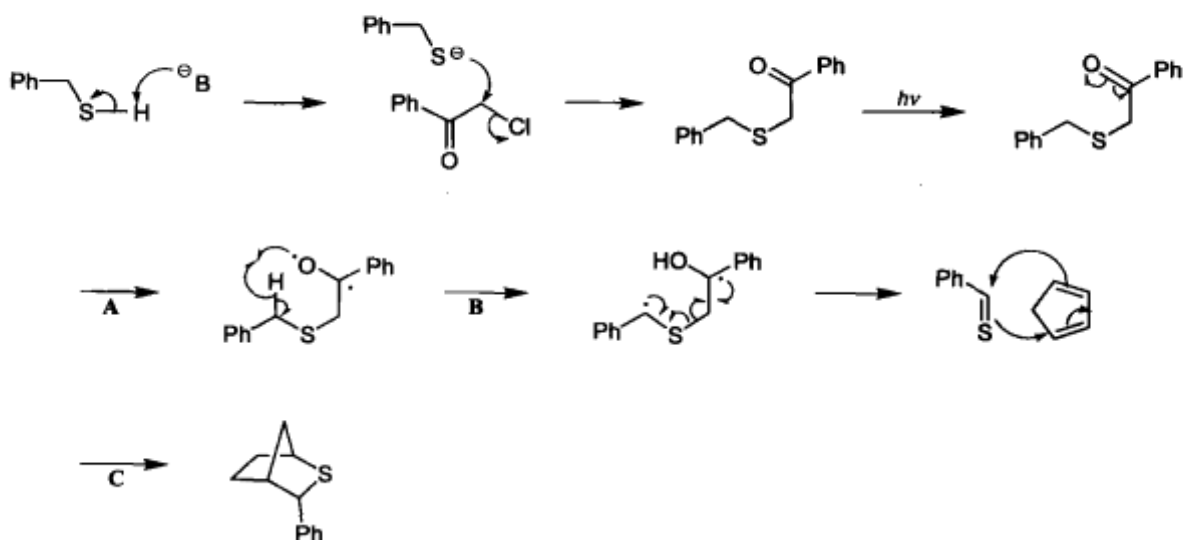
### 反应实例



Vedejs, E.; Eberlein, T. H.; Mazur, D. J.; et al. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1556.

**【反应说明】** 该反应是 Norrish II 型反应。

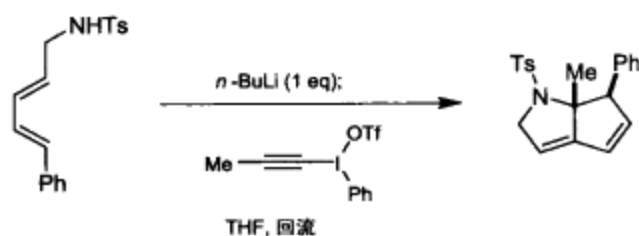
### 【反应机理】



**A:**  $n \rightarrow \pi^*$  电子跃迁。**B:** 发生分子内 1,5-氢迁移，然后碎片化形成反应性高的硫醛。**C:** 发生杂原子 Diels-Alder 反应得到产物。

## 7.5.3 环丙烷开环形成自由基

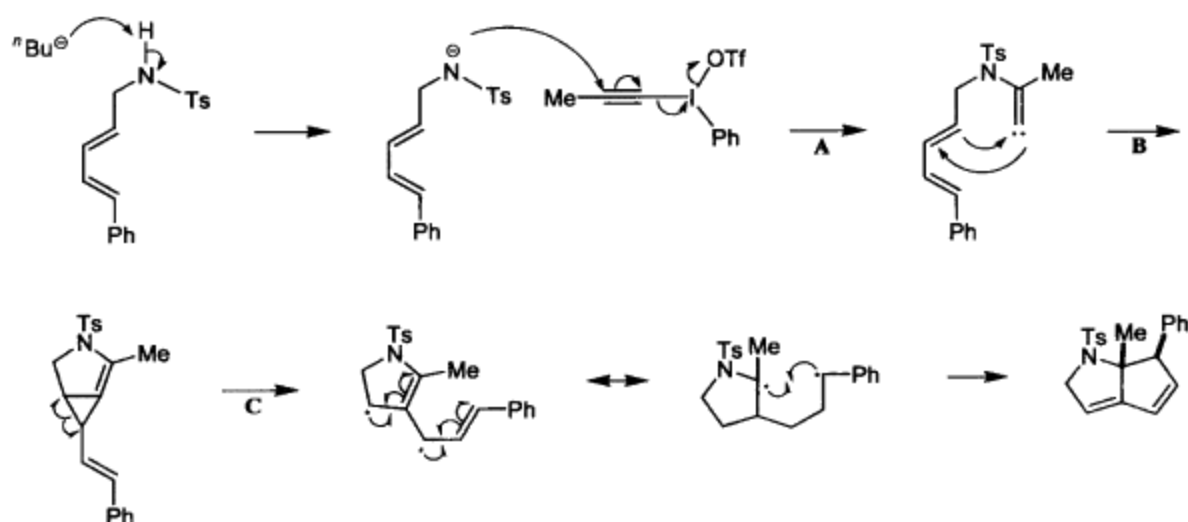
## 反应实例 1



Feldman, K. S.; Mareska, D. A. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5650.

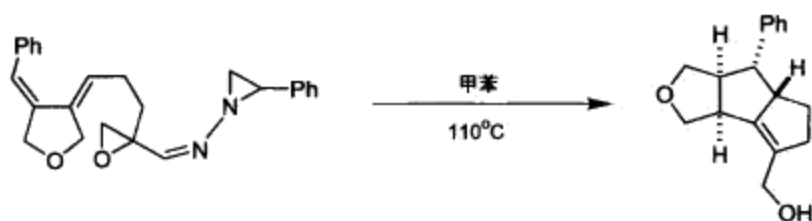
【反应说明】 该反应提供了一种新的合成五元并环的方法。

【反应机理】



**A:** 磺胺离子进攻缺电子的炔形成烯碳卡宾。**B:** 环化形成环丙烷。**C:** 不稳定的环丙烷发生均裂反应开环形成自由基。

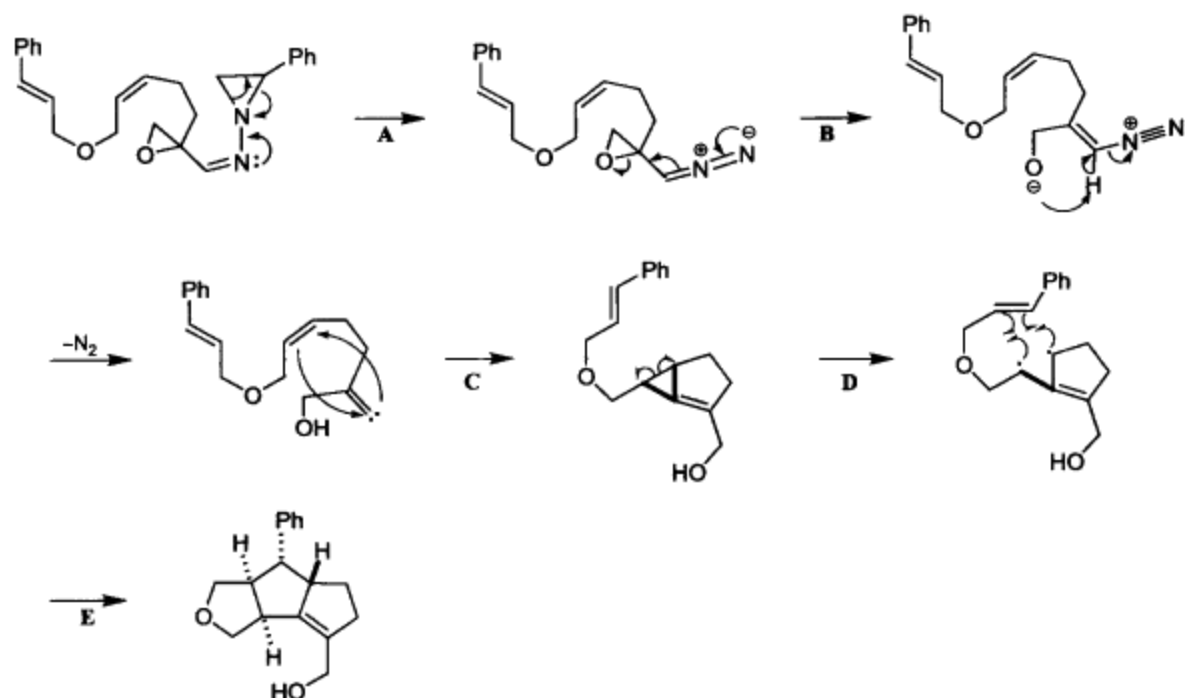
## 反应实例 2



Lee, H.-Y.; Kim, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10157.

【反应说明】 该反应是一个新型的一步形成 3 个五元并环化合物的反应。

【反应机理】



**A:** 烯胺基亚胺热分解形成重氮烷。**B:** 环氧乙烷裂解开环，然后消去一分子氮气形成烯碳卡宾。**C:** 形成环丙烷。**D:** 环丙烷均裂形成双自由基体。**E:** 发生自由基加成反应得到产物。

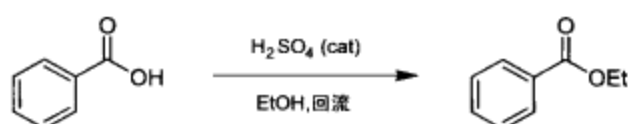
# 第8章

## 官能团转换反应

### 8.1 羧酸与羧酸衍生物互变反应

#### 8.1.1 由羧酸合成羧酸酯

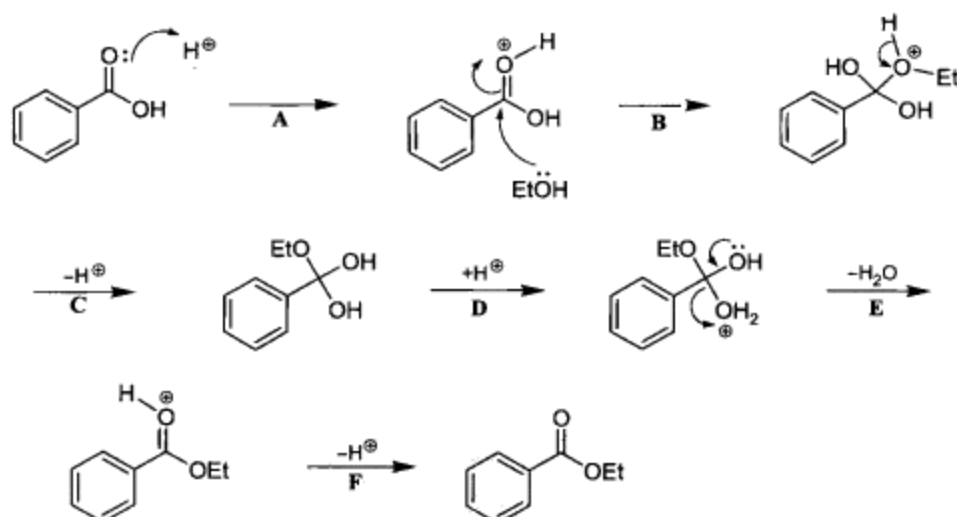
##### 反应实例 1



Fischer, E.; Speier, A. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1895**, 28, 3252.

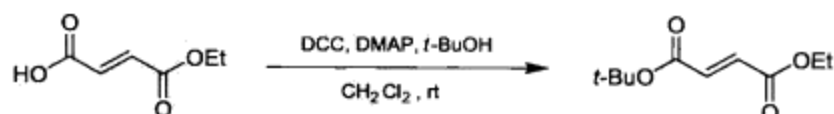
【反应说明】 该反应是羧酸与醇在酸性条件下反应生成酯的反应。

【反应机理】



**A:** 羰基先得到一个质子活化。**B:** 乙醇进攻活化了的羰基。**C:** 脱去一个质子生成一个四面体的中间体。**D:** 质子化使羟基成为一个易离去的基团。**E:** 在氧的孤对电子的推动下脱去一分子水。**F:** 脱去一个质子生成了羧酸酯。

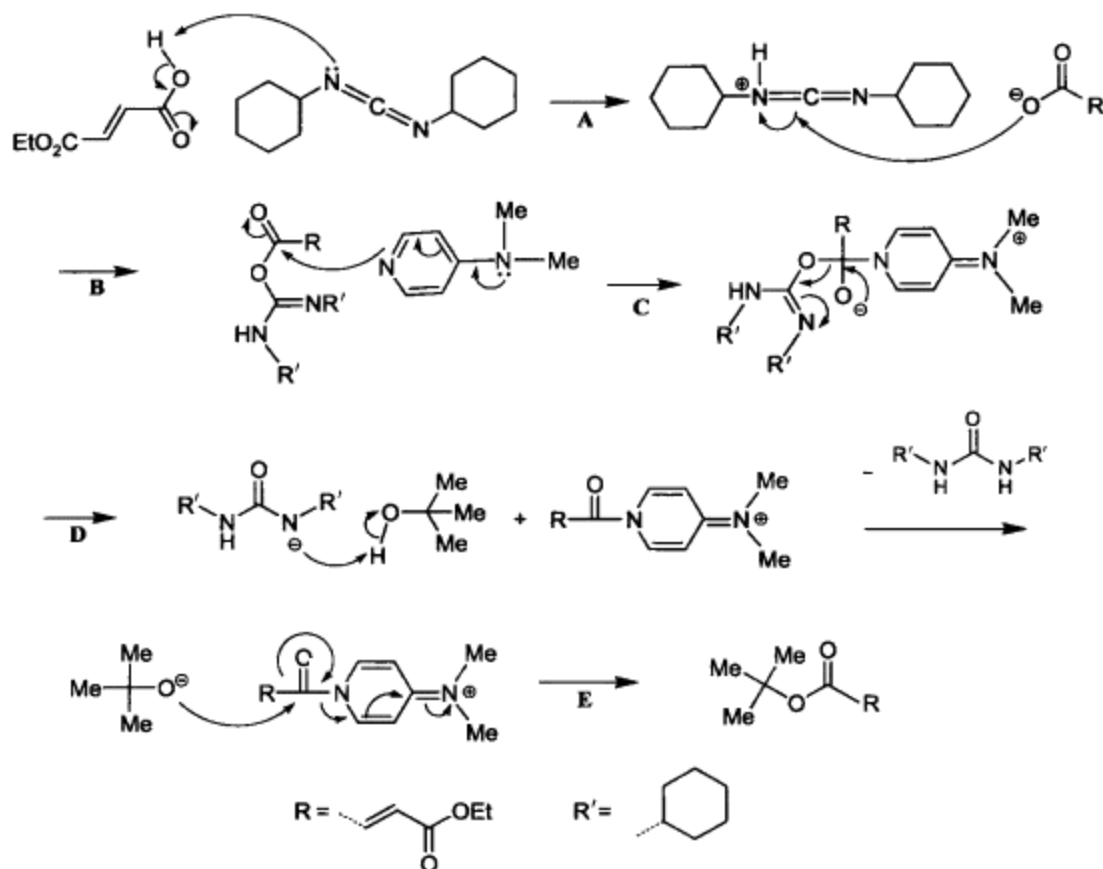
##### 反应实例 2



Neises, B.; Steglich, W. *Org. Synth., Coll. Vol.* **1990**, 93.

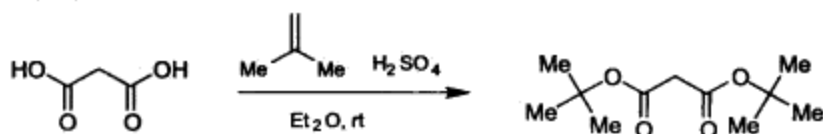
**【反应说明】** 该反应是以 DCC 作为缩合剂，DMAP 作为催化剂，把羧酸和醇缩合成酯的反应。它可以在比较温和的条件下进行反应，是有机合成者偏爱的反应。

**【反应机理】**



**A:** 缩合剂 DCC 从羧酸得到一个质子。**B:** 羧酸负离子进攻质子化后的 DCC。**C:** 亲核性较强的 DMAP 进攻羰基。**D:** 在氧负离子的推动下消去一个脲负离子，然后它从醇上得到一个质子形成脲。**E:** 氧负离子进攻羰基形成一个四面体中间体，然后消去一分子 DMAP 生成了产物。

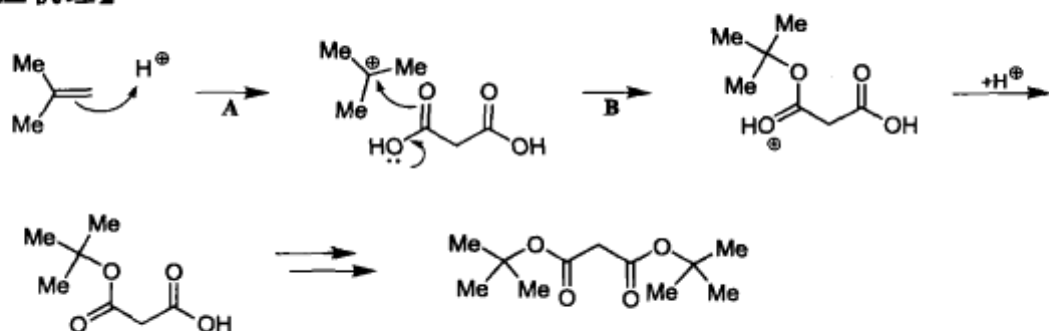
### 反应实例 3



McCloskey, A. L.; Fonken, G. S.; Kluiber, R. W.; Johnson, W. S. *Org. Synth., Coll. Vol. IV* 1963, 261.

**【反应说明】** 该反应是丙二酸与异丁烯在酸性条件下反应生成丙二酸二叔丁酯的反应。

## 【反应机理】



**A:** 异丁烯质子化形成一个稳定的叔碳离子。**B:** 羧酸的孤对电子进攻碳正离子形成单酯，然后继续反应生成二酯。

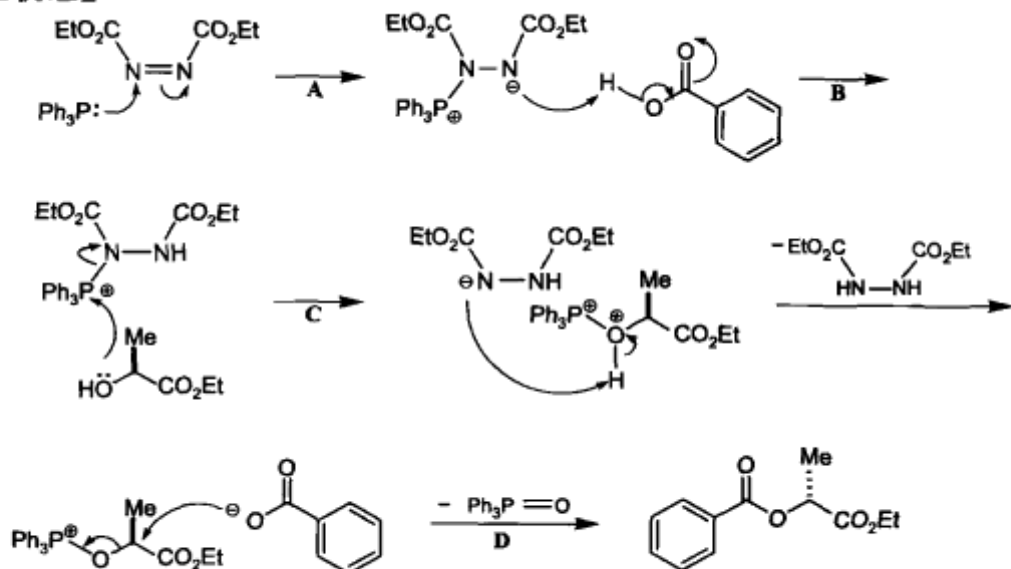
## 反应实例 4



Mitsunobu, O. *Synthesis* 1981, 1.

**【反应说明】** 该反应为 Mitsunobu 反应，该反应是带有较强酸性质子 ( $\text{pK}_a < 15$ ) 的亲核试剂与醇发生缩合的反应。特别注意的是经过 Mitsunobu 反应后醇的羟基碳发生了构型翻转。

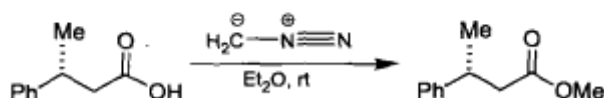
## 【反应机理】



**A:** 亲核试剂三苯基磷在 DEAD 上共轭加成形成了一个双性离子。**B:** 反应体系中最强酸性质子脱去 (本反应体系中羧酸的质子先脱去)。**C:** 醇的孤对电子进攻活化了的磷正离子，然后脱去一个质子。**D:** 羧酸负离子进攻羟基碳脱去一分子三苯氧磷得到羧酸酯 (伴随着构型羟基碳翻转)。



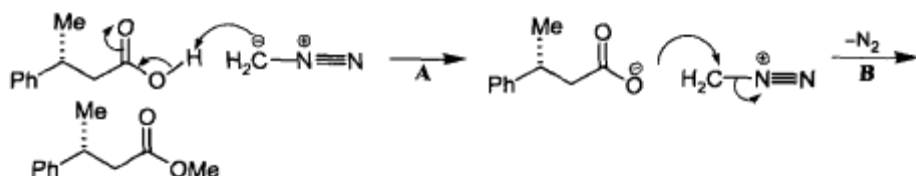
## 反应实例 5



Black, T. H. *Aldrichimica Acta* **1983**, 16, 3.

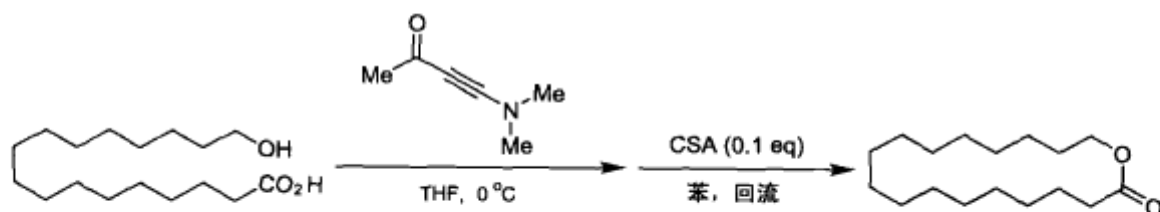
**【反应说明】** 该反应是羧酸与重氮甲烷在中性条件下反应生成甲酸酯的反应。由羧酸合成酯常用方法是羧酸与醇在酸性条件下反应得到羧酸酯。如羧酸或醇中含有对强酸不稳定的基团，可以采用该方法来合成羧酸酯。

### 【反应机理】



**A:** 重氮甲烷作为碱先夺去羧酸的活泼氢形成羧酸负离子。[ $\text{pK}_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})=4.8$ ,  $\text{pK}_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{N}_2)=10.2$ ]。 **B:** 羧酸负离子进攻质子化后的重氮甲烷，发生  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应，脱掉一分子氮气生成羧酸酯。

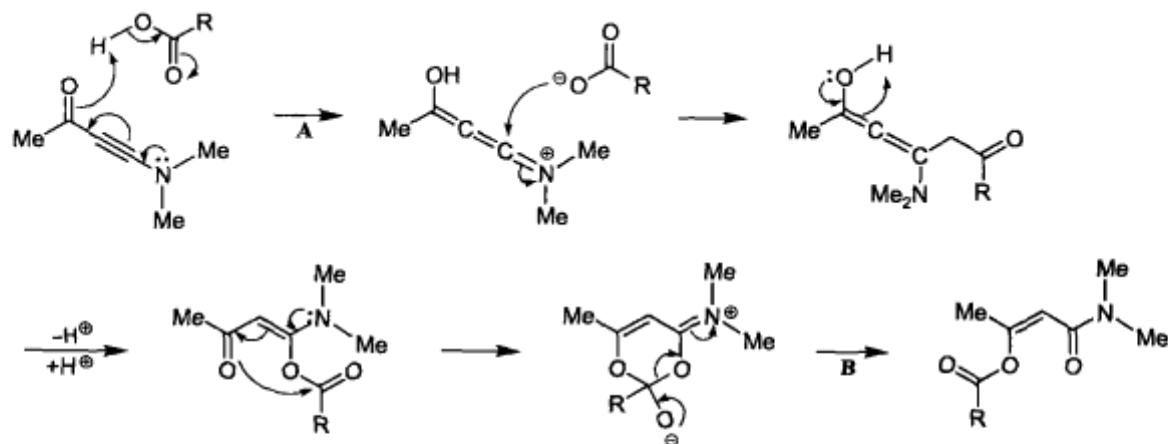
## 反应实例 6

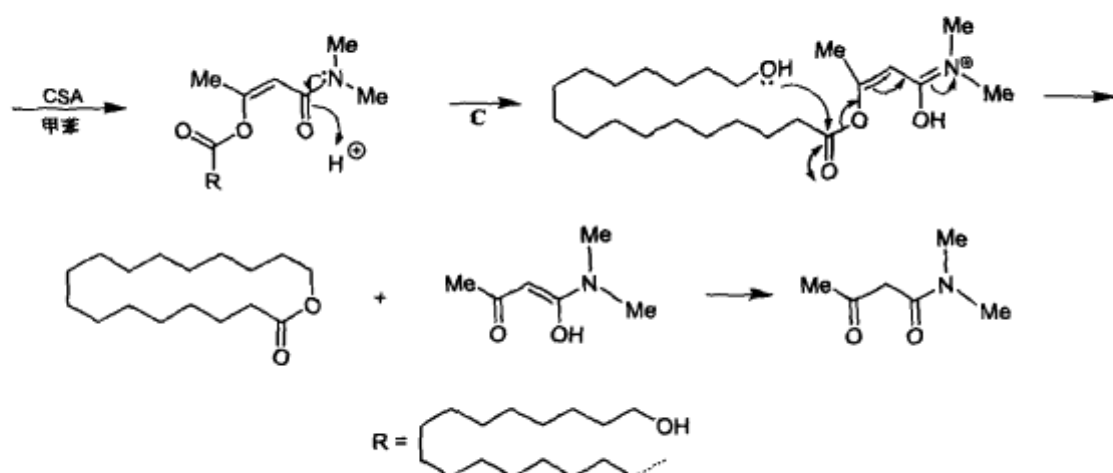


Gais, H. J. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 273.

**【反应说明】** 醇与羧酸反应生成酯的反应一直是很多化学家们研究的一个重要课题，这里提供一种新的缩合剂来完成这个反应。

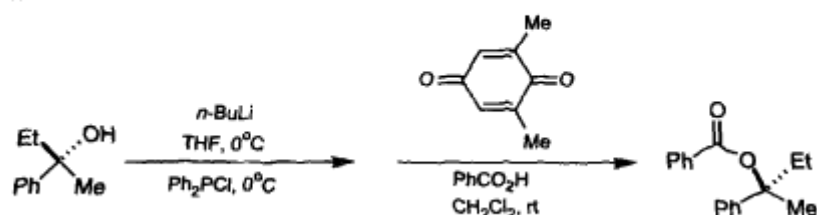
### 【反应机理】





**A:** 羰基得到一个质子活化, 然后羧基负离子进攻亚胺正离子。**B:** 酰基转移形成乙烯基酸酐。**C:** 酸酐得到一个质子活化, 分子内羟基进攻羰基脱去-分子酰胺生成大环内酯。

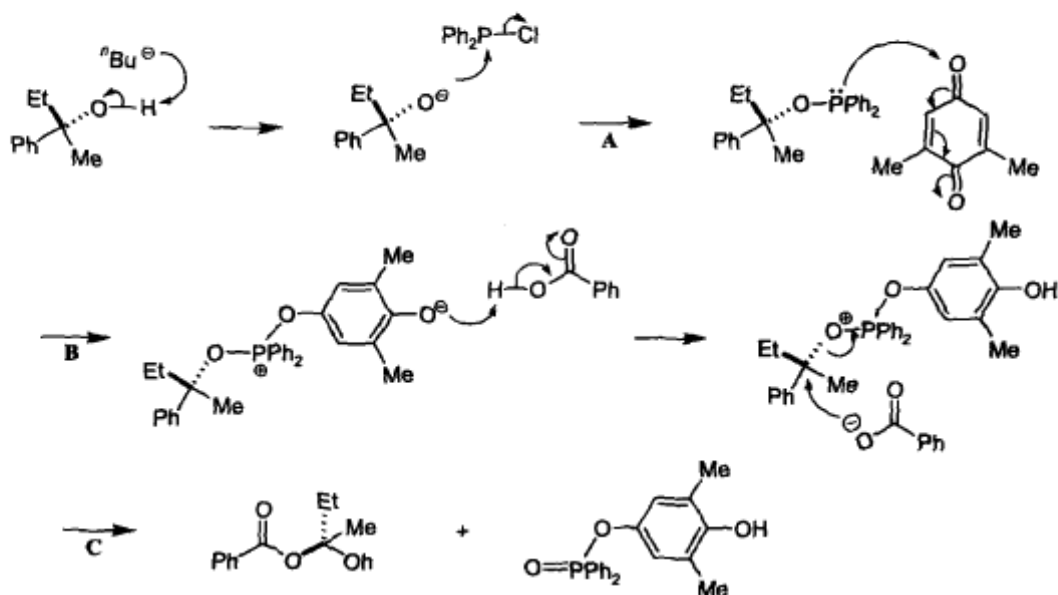
### 反应实例 7



Mukaiyama, T.; Shintou, T.; Fukumoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10538.

**【反应说明】** 该反应是一种新的醇与羧酸反应生成酯的反应, 同时醇的羟基碳发生构型翻转。

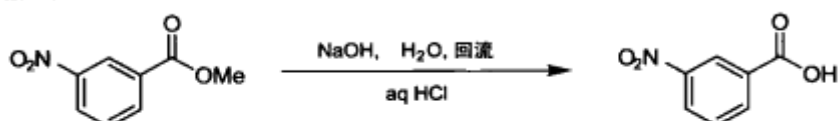
**【反应机理】**



A: 形成烷氧基次亚膦酸酯。B: 烷氧基次亚膦酸酯加成到缺电子的奎宁上。  
C:  $S_N2$ 亲核取代反应 (伴随着构型的翻转)。

## 8.1.2 羧酸酯水解生成羧酸

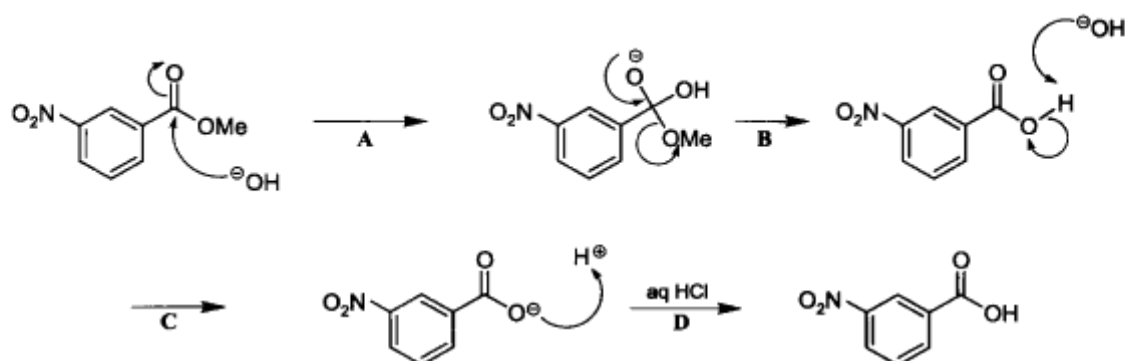
### 反应实例



Kamm, O.; Segur, J. B. *Org. Synth., Coll. Vol. I* 1941, 91.

【反应说明】该反应是羧酸酯在碱性条件下水解，然后酸性后处理生成相应的羧酸和醇。

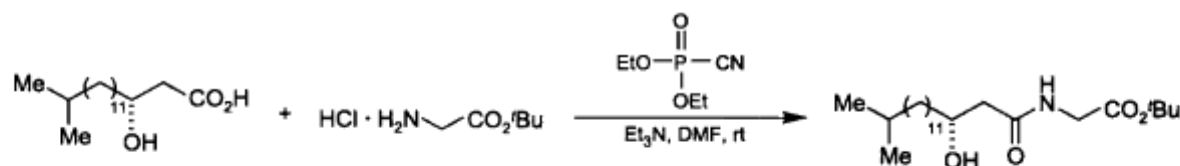
【反应机理】



A: 氢氧根离子去进攻酯羰基形成一个四面体的中间体。B: 在氧负离子的推动下消去一个甲氧基形成对应的羧酸。C: 羧酸在碱性条件下脱去质子形成羧酸盐 [ $pK_a(\text{AcOH})=4.8$ ,  $pK_a(\text{H}_2\text{O})=15.7$ ]。D: 酸化得到羧酸 [ $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+)=-1.7$ ]。

## 8.1.3 由羧酸合成酰胺

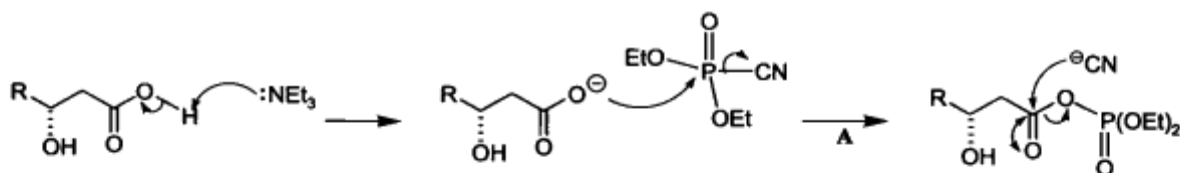
### 反应实例 1

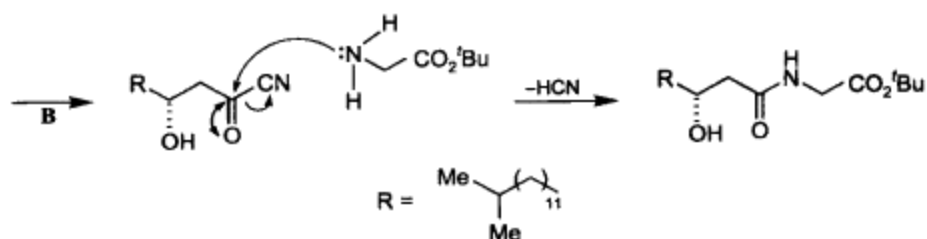


Shioiri, T.; Terao, Y.; Irako, N.; Aoyama, T. *Tetrahedron* 1998, 54, 15701.

【反应说明】该反应是羧酸与胺反应生成酰胺的反应。

【反应机理】





**A:** 首先形成混合酸酐。**B:** 氰基与混合酸酐反应形成酰胺。

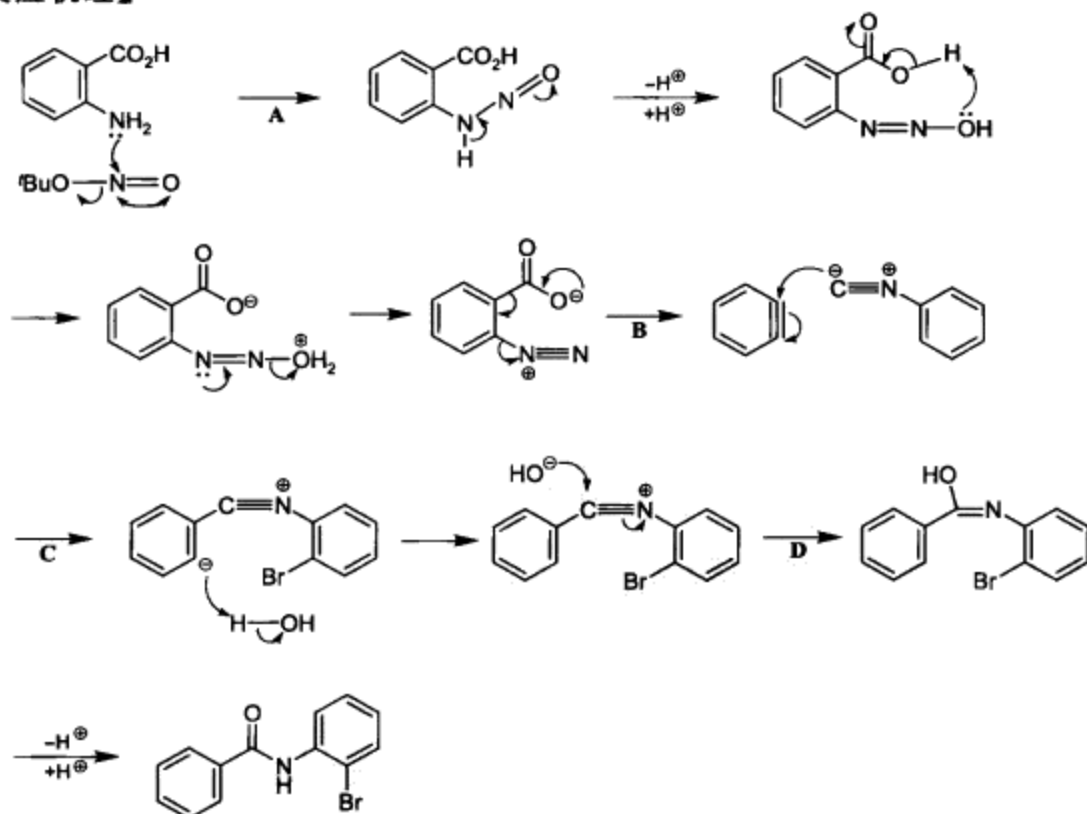
## 反应实例 2



Rigby, J. H.; Laurent, S. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6742.

**【反应说明】** 该反应是首先邻氨基苯甲酸与亚硝酸酯反应形成苯炔，然后异苯腈与苯炔发生加成反应，最后用水后处理生成酰胺的反应。

## 【反应机理】

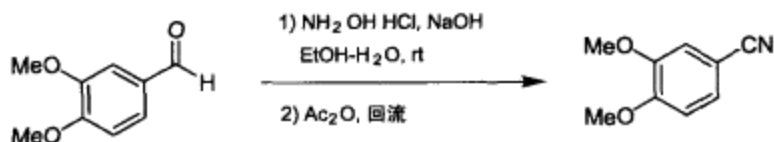


**A:** 苯胺与亚硝酸酯形成重氮盐。**B:** 消去一分子二氧化碳和一分子氮气形成苯炔。  
**C:** 异腈亲核加成到苯炔上。**D:** 水加成到腈鎓离子上得到产物。

## 8.2 醛酮的反应

### 8.2.1 由醛合成腈

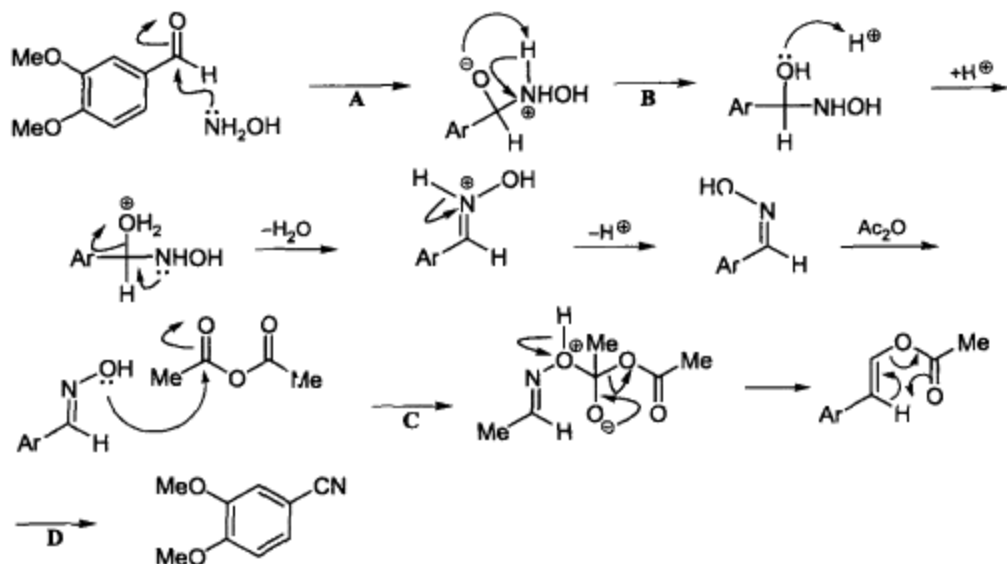
#### 反应实例



Buck, J. S.; Ide, W. S. *Org. Synth., Coll. Vol. II* 1943, 622.

**【反应说明】** 该反应是在碱性条件下醛与羟胺反应形成肟，然后与乙酸酐反应合成腈的反应。

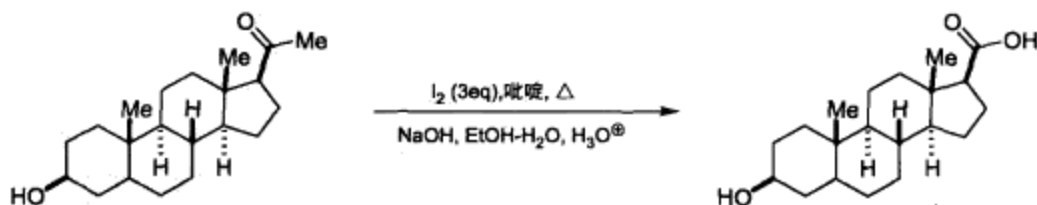
**【反应机理】**



**A:** 羟胺在甲醛上加成。**B:** 质子迁移，然后消去一分子水形成了肟。**C:** 肟乙酰化。**D:** 顺式消去一分子乙酸生成了产物腈。

### 8.2.2 由醛酮合成羧酸

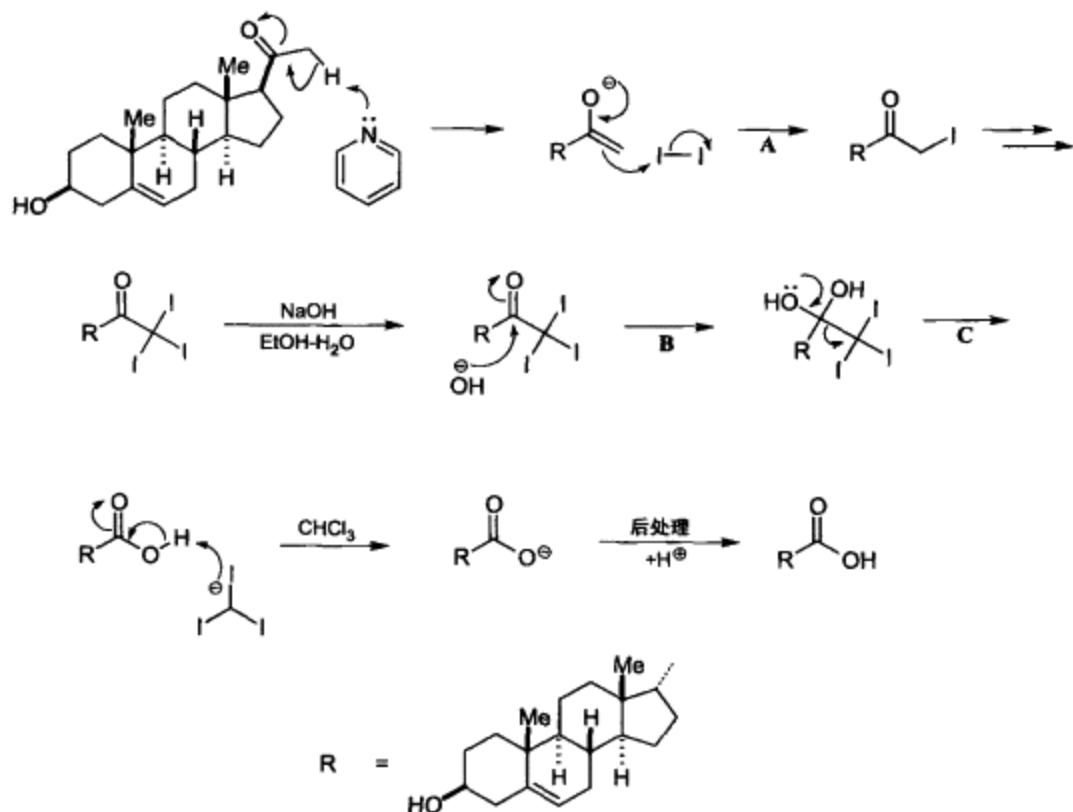
#### 反应实例 1



Bergmann, E. D.; Rabinovitz, M.; Levinson, Z. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 1239.

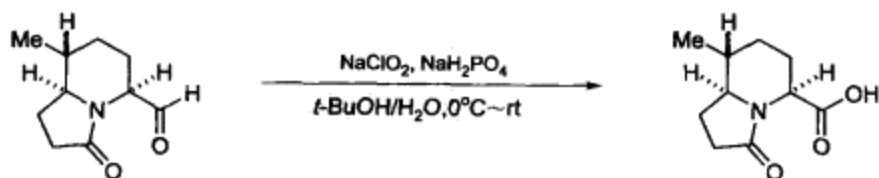
**【反应说明】** 碘仿反应，该反应是在碱性条件下甲基酮的甲基上的氢被碘取代形成一个极易离去的三碘甲基，然后与氢氧根发生亲核取代反应生成羧酸盐的反应。

**【反应机理】**



**A:** 甲基酮上的 3 个  $\alpha$ -H 分别被碘取代。**B:** 氢氧根负离子亲核加成。**C:** 消去一个碘仿负离子。

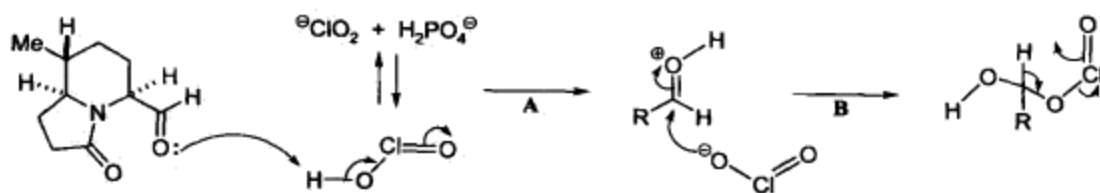
## 反应实例 2

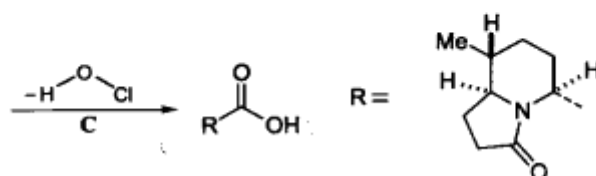


Toyooka, N.; Zhou, D. J.; Nemoto, H.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 577

**【反应说明】** 该反应为 Pinnick 氧化反应，是常用的将醛氧化到羧酸的反应。

**【反应机理】**

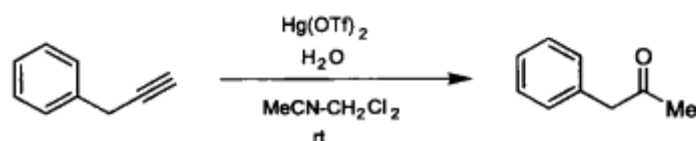




A: 醛氧得到一个质子活化。B: 亚氯酸离子进攻活化了了的羰基。C: 通过一个五元环过渡态消去一分子次氯酸生成相应的羧酸。

## 8.2.3 由炔合成酮

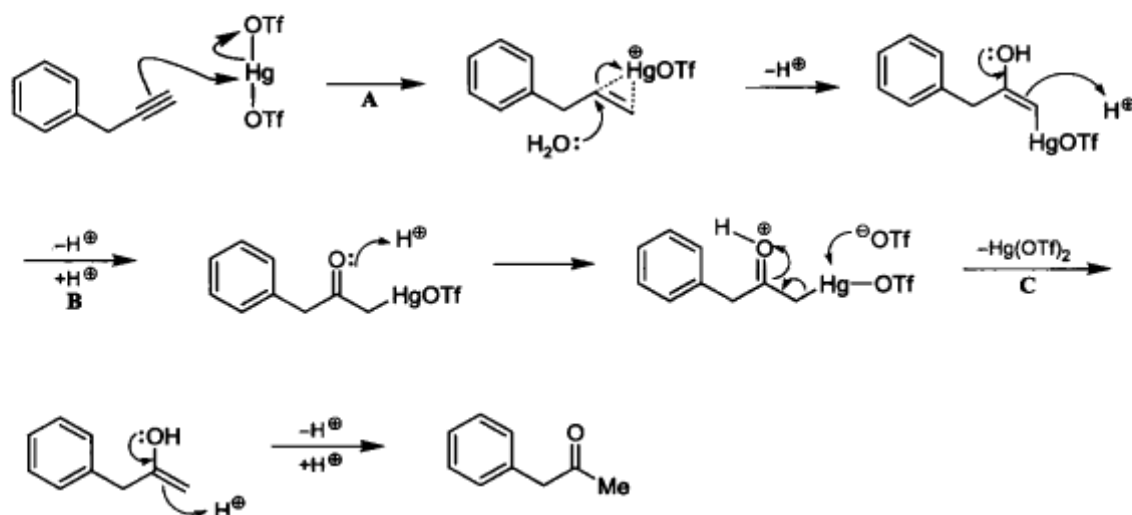
### 反应实例 1



Nishizawa, M.; Skwarczynski, M.; Imagawa, H.; Sugihara, T. *Chem. Lett.* **2002**, 12.

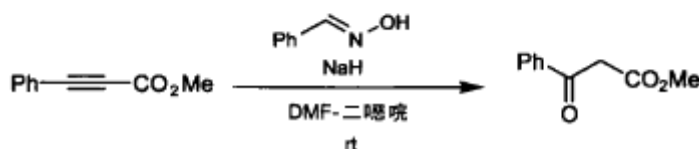
【反应说明】 该反应是将末端炔羟汞化脱汞生成甲基酮的反应。

【反应机理】



A: 炔羟汞化反应。B: 烯醇互变异构为酮。C: 脱去汞变为烯醇，而脱下的汞再生为  $\text{Hg}(\text{OTf})_2$ 。

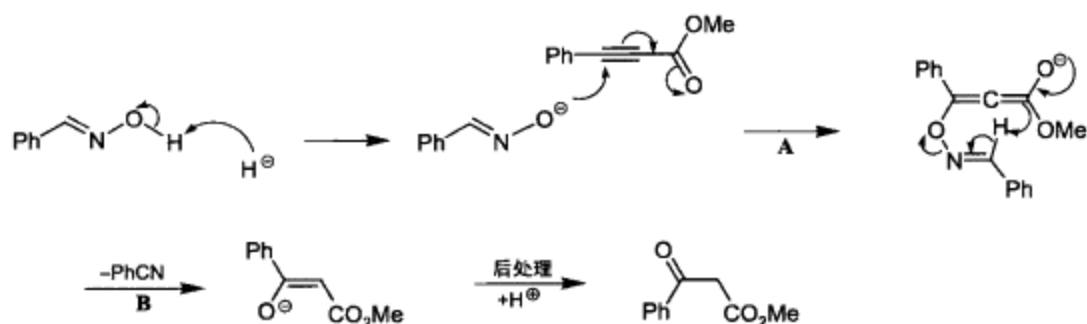
### 反应实例 2



Gómez, V.; Pérez-Medrano, A.; Muchowski, J. M. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1219.

【反应说明】 该反应是将  $\alpha,\beta$ -炔酯与肟反应生成  $\beta$ -酮酯的反应。

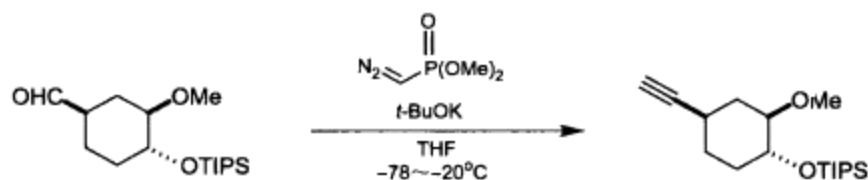
## 【反应机理】



**A:** 肟负离子进攻炔酯进行 Michael 加成。**B:** 分子内质子迁移导致裂解脱掉一分子苯腈。

## 8.2.4 由醛合成炔

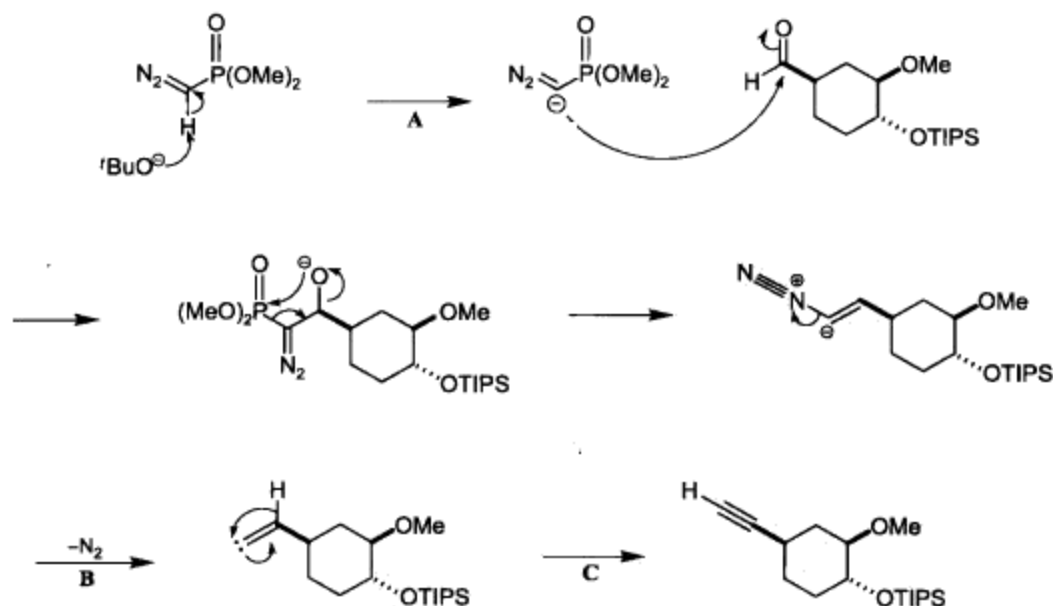
## 反应实例 1



Nakatsuka, M.; Ragan, J. A.; Sammakia, T.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5583.

**【反应说明】** 该反应是用醛与 Gilbert 试剂反应合成末端炔的反应。

## 【反应机理】

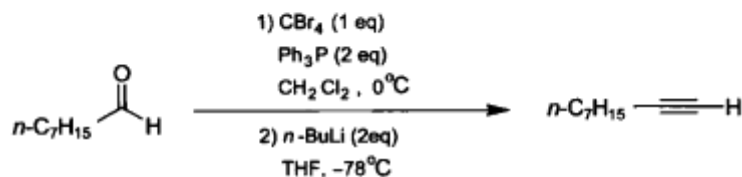


**A:** 参考 Horner-Wadsworth-Emmons 反应。**B:** 脱掉一分子氮气形成烯碳卡宾。

**C:** 卡宾插入到碳氢键中生成产物。



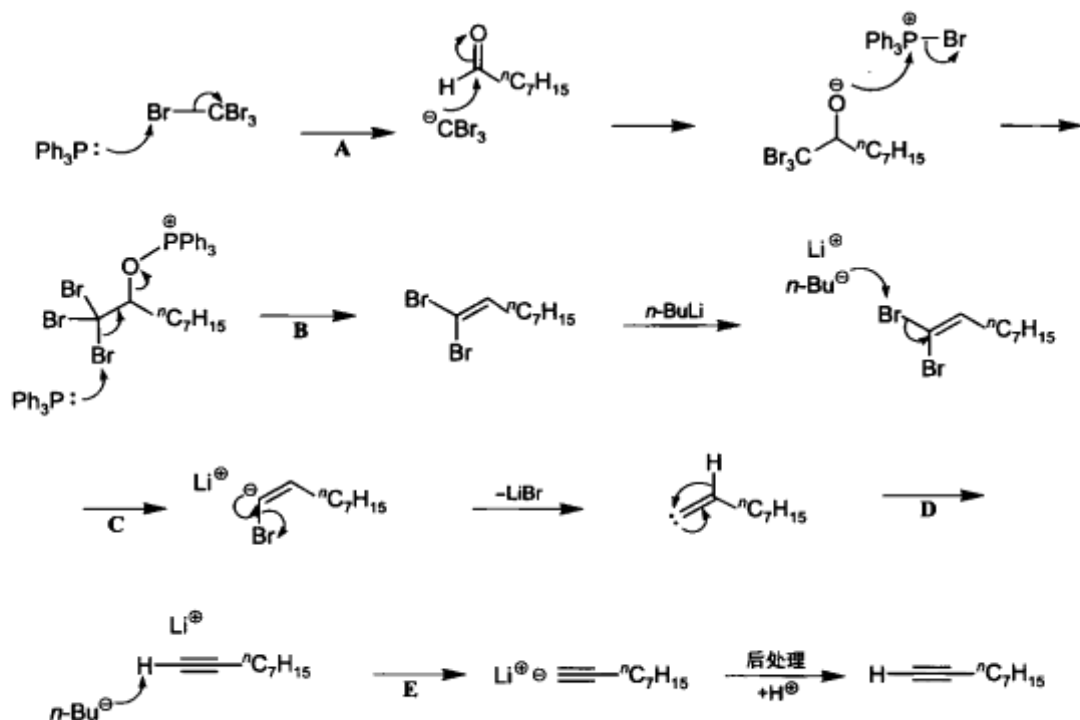
## 反应实例 2



Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 3769.

**【反应说明】** 该反应为 Corey-Fuchs 反应，该反应是醛与四溴化碳和三苯基磷发生一碳同系化反应生成二溴烯，然后用正丁基锂处理生成末端炔的反应。

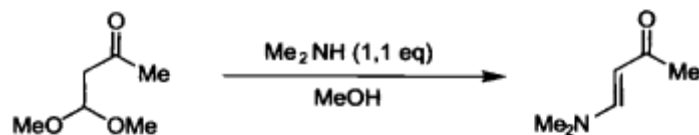
**【反应机理】**



**A:** 形成较稳定的碳负离子 [ $\text{p}K_{\text{a}}(\text{CHCl}_3) = 13.6$ ]**B:** 发生 E2 消去反应 ( $\text{Ph}_3\text{PO}$  是一个特别容易离去的基团)。**C:** 卤-锂交换，然后  $\alpha$ -消去形成碳烯卡宾。**D:** 卡宾插入到碳氢键中形成炔。**E:** 由于丁基锂的碱性很强，炔在后处理前在溶液中以炔盐形式存在 [ $\text{p}K_{\text{a}}(n\text{-BuH}) = 50$ ,  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{RCCH}) = 25$ ]。

## 8.2.5 由缩醛合成烯胺

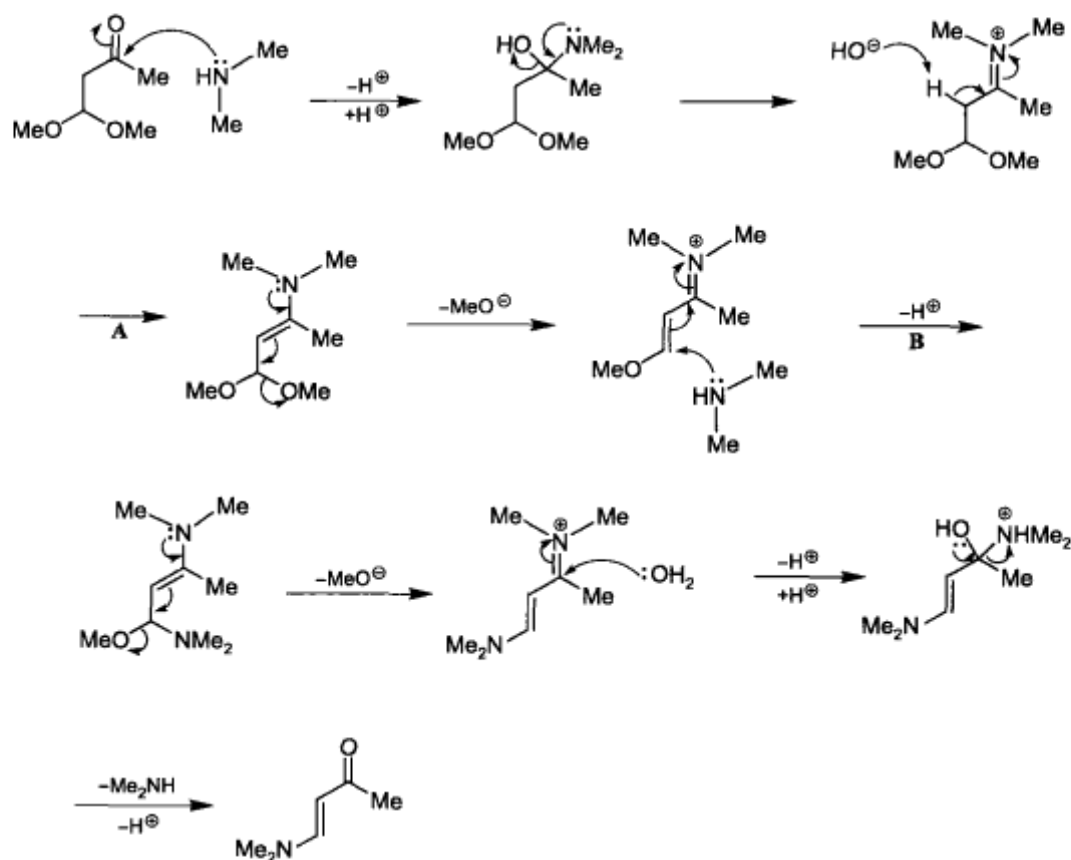
### 反应实例



Kozmin, S. A.; He, S.; Rawal, V. H. *Org. Synth., Coll. Vol. X* **2004**, 301.

【反应说明】 该反应是将缩醛与胺反应生成烯胺的反应。

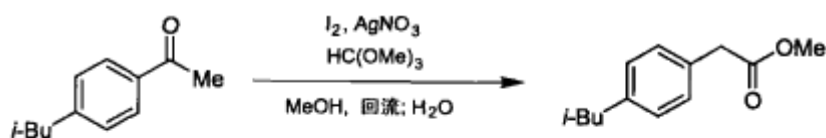
【反应机理】



A: 形成烯胺, 然后脱掉一个甲氧负离子。B: 二甲胺共轭加成, 然后再脱掉一个甲氧负离子形成  $\alpha, \beta$ -不饱和亚胺离子。

### 8.2.6 由酮合成酯

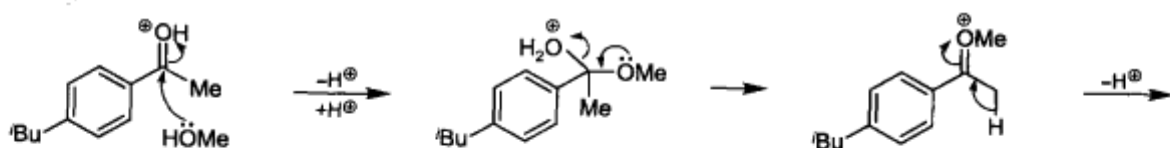
#### 反应实例

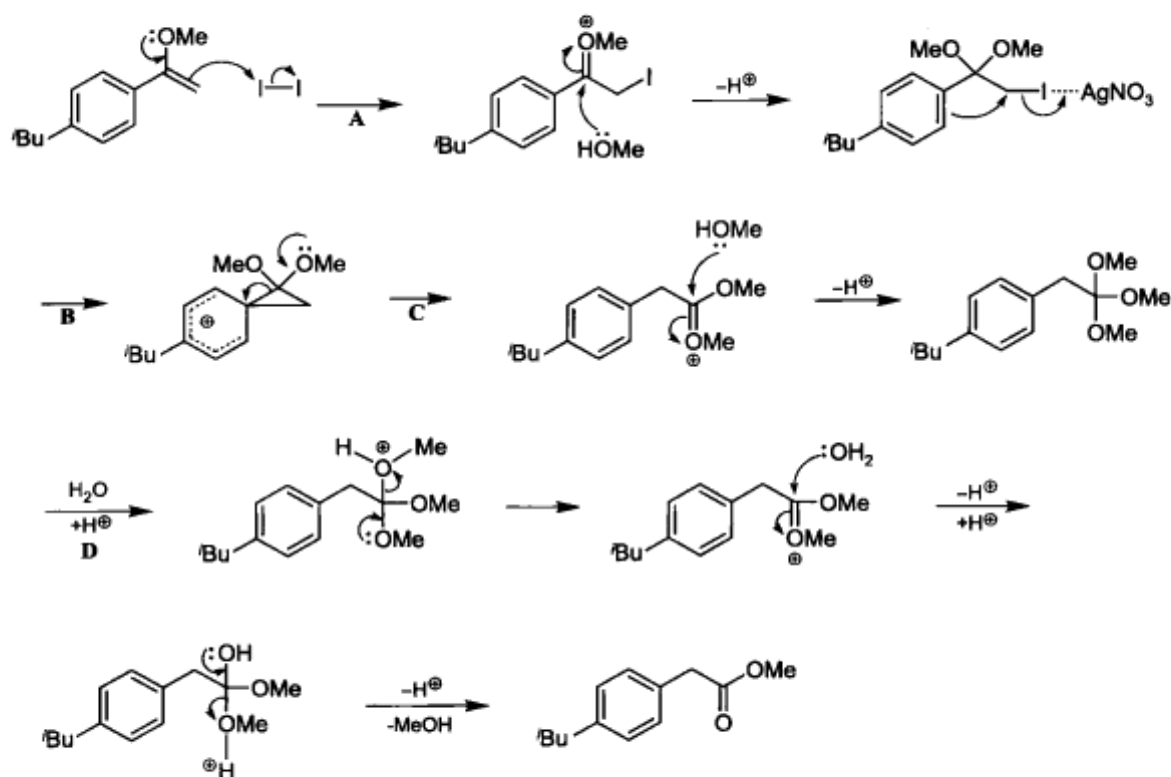


Oppolzer, W.; Rosset, S.; Brabander, J. D. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1539.

【反应说明】 该反应是苯甲酮在碘和硝酸银的作用下重排生成苯乙酸酯的反应。

【反应机理】

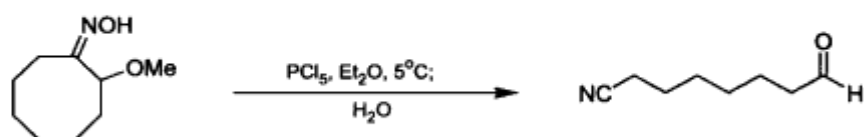




**A:** 烯醇醚碘化，然后形成二甲基缩酮。**B:** 碘化物被银离子活化，脱掉碘形成苯氧离子。**C:** 芳香化重排导致富电子的环丙烷开环。**D:** 原酸酯水解形成酯。

## 8.2.7 由肟裂解生成醛

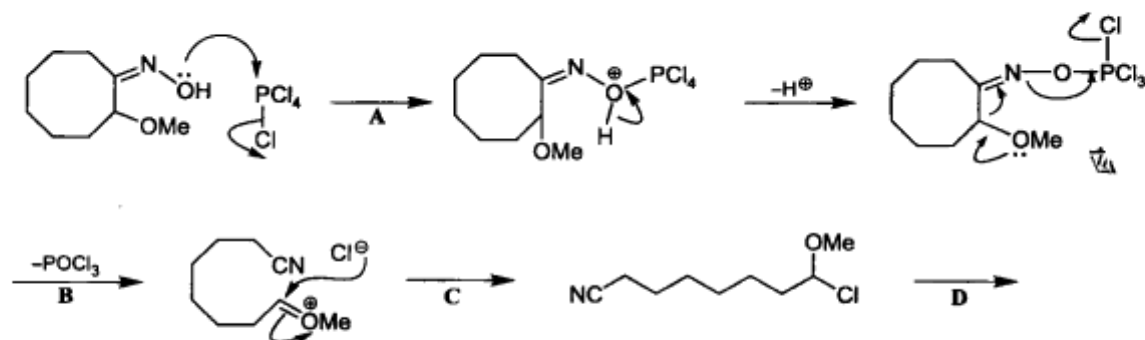
### 反应实例



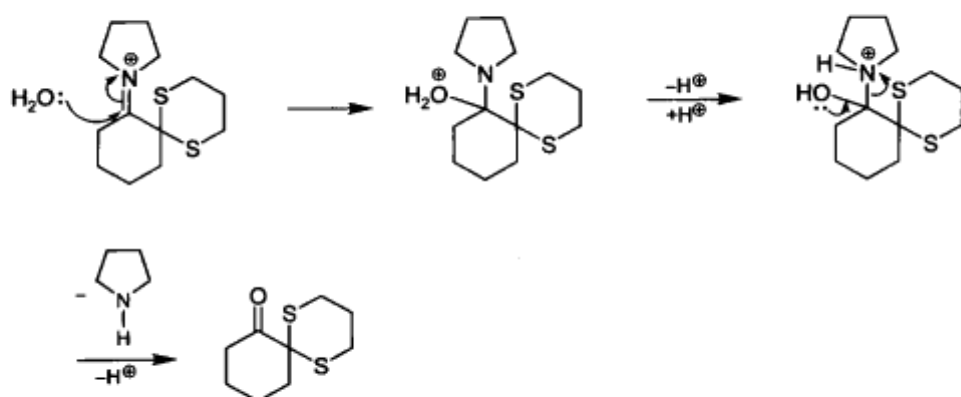
Ohno, M.; Naruse, N.; Terasawa, I. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 266.

**【反应说明】** 该反应为 Beckmann 裂解反应，是将肟与路易斯酸五氯化磷反应生成腈的反应。

### 【反应机理】



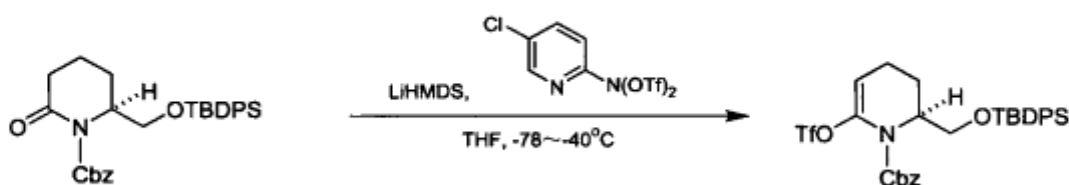




**A:** 烯胺与对甲苯磺酸硫酸酯反应形成硫醚 [ $\text{pK}_a(\text{PhSO}_2\text{H})=1.5$ ]. **B:** 形成六元二硫缩酮。**C:** 烯胺水解得到产物。

## 8.2.9 由酮合成烯醇磺酸酯

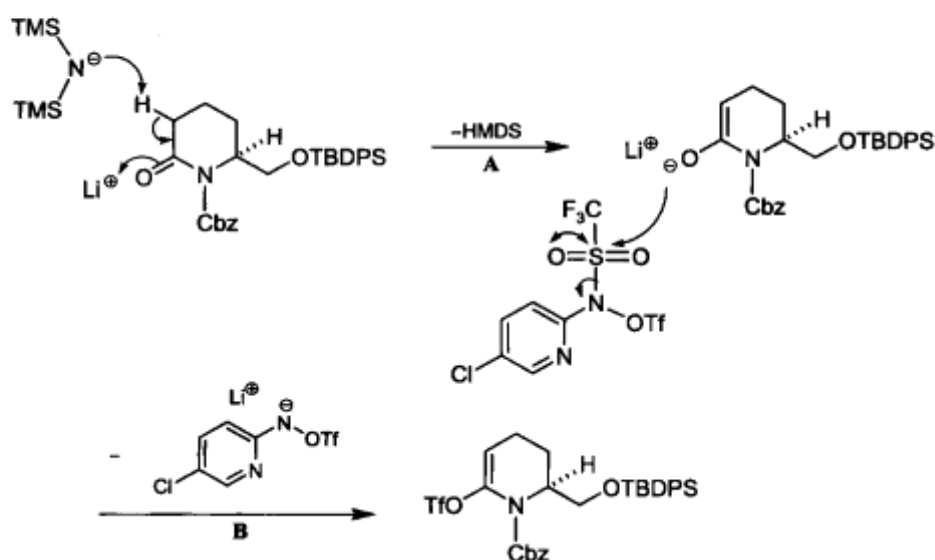
### 反应实例



Toyooka, N.; Zhou, D. J.; Nemoto, H.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 577

**【反应说明】** 该反应是用 2-[N,N-二(三氟甲基磺酰)胺]-5-氯吡啶 (Comins' reagent) 与酰胺反应生成烯胺磺酸酯的反应。

### 【反应机理】

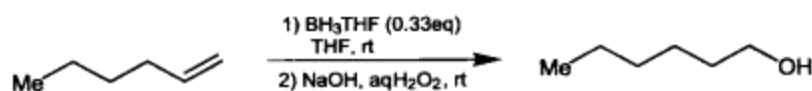


**A:** 内酰胺被碱夺去一个质子形成烯醇盐。**B:** 烯醇盐与 Comins 试剂反应形成烯醇三氟甲磺酸酯。

## 8.3 碳碳双键的反应

### 8.3.1 由碳碳双键合成醇

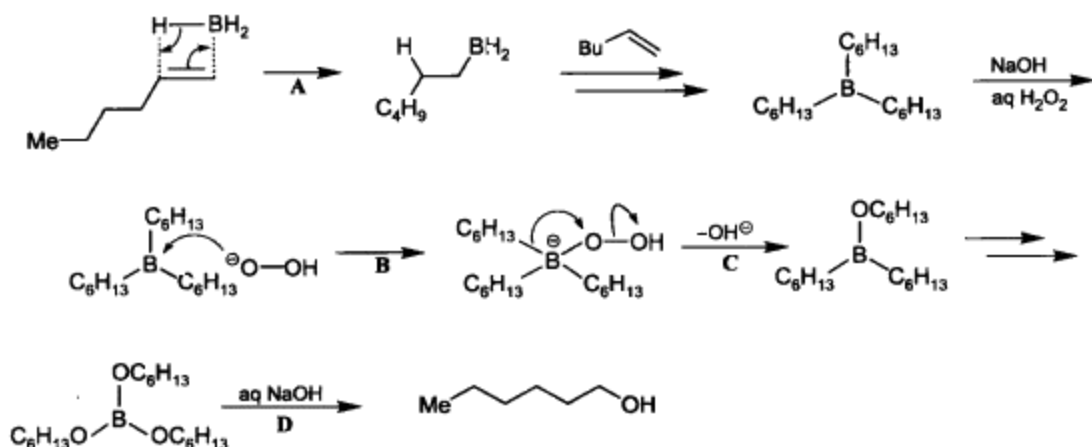
#### 反应实例 1



Kono, H.; Hooz, J. *Org. Synth., Coll. Vol. VI* 1988, 919.

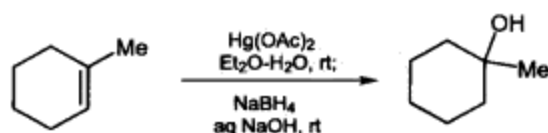
**【反应说明】** 该反应是硼氢化氧化反应，与羟汞化脱汞反应相反，硼氢化氧化是反 Markovnikov 规律在烯烃取代基少的一端引入羟基的反应。

#### 【反应机理】



**A:** 通过一个四元环电子移动进行硼氢化反应。**B:** 过氧化氢负离子进攻硼烷形成一个硼酸盐。**C:** 烷基迁移生成硼酸酯。**D:** 水解生成末端醇。

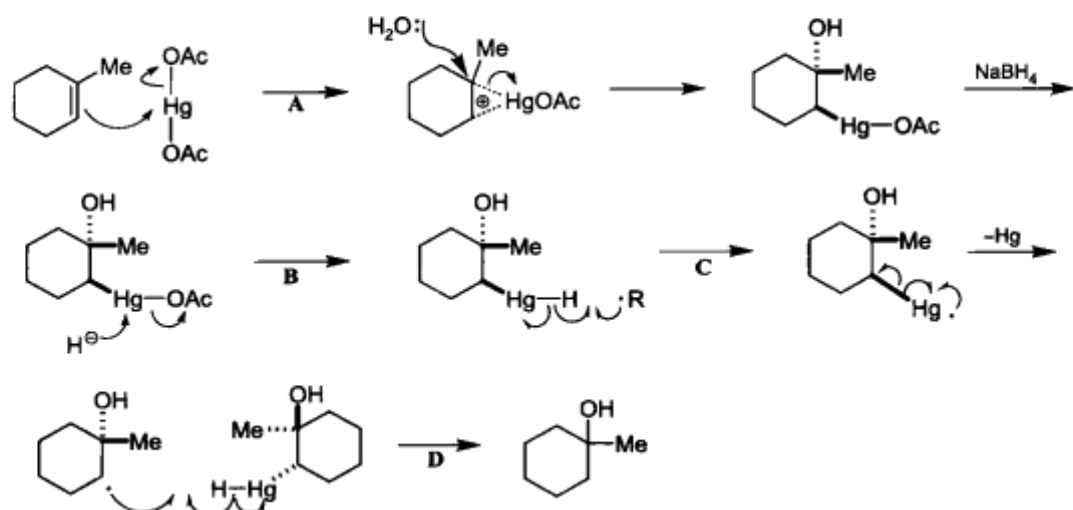
#### 反应实例 2



Jerkunica, J. M.; Traylor, T. G. *Org. Synth., Coll. Vol. VI* 1988, 766.

**【反应说明】** 该反应为羟汞化脱汞反应，是烯烃与醋酸汞在乙醚和水的混合液中进行羟汞化反应，然后再用硼氢化钠脱去汞在烯烃上引入羟基的反应。与硼氢化氧化反应相反，该反应符合 Markovnikov 规则。

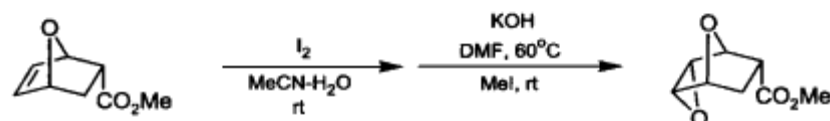
【反应机理】



A: 烯烃羟汞化反应。B: 硼氢化钠还原形成一个汞氢键。C: 汞氢键被裂解后, 脱去一个汞原子形成一个二级碳的自由基。D: 获取一个氢原子生成产物。

### 8.3.2 由碳碳双键合成环氧乙烷

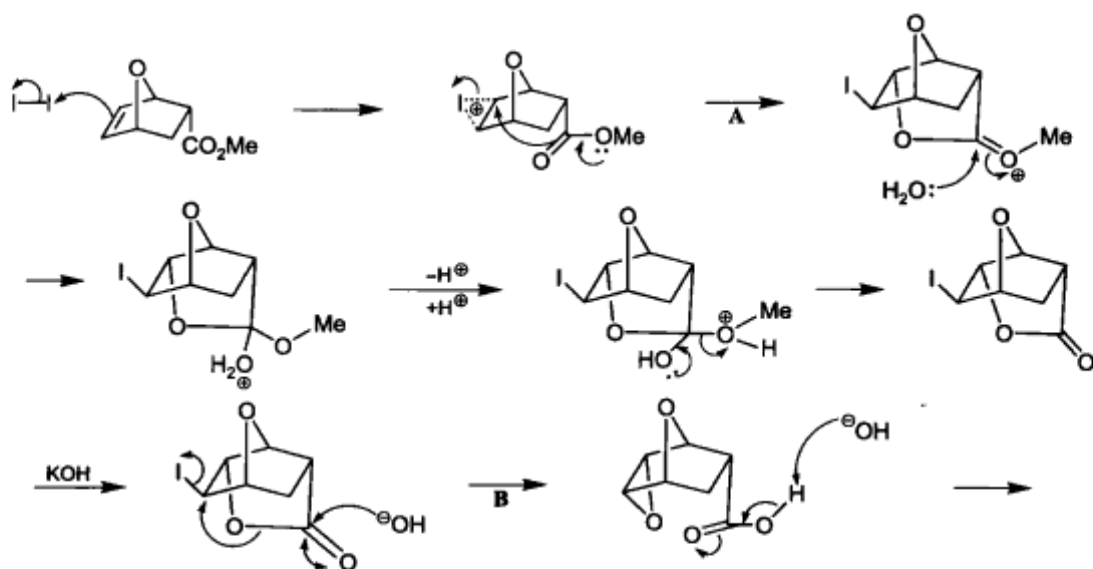
反应实例

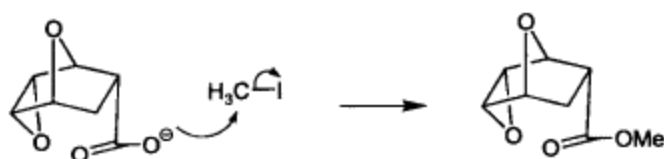


Shoji, M.; Yamaguchi, J.; Kakeya, H.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3192

【反应说明】 该反应提供了一种将碳碳双键转变为环氧乙烷的方法。

【反应机理】



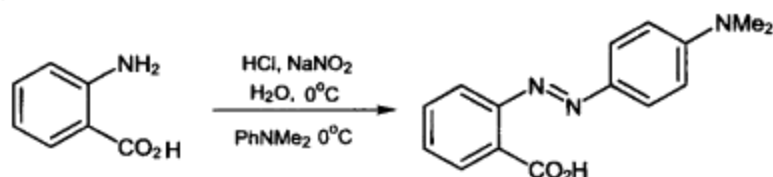


A: 碘内酯化反应。B: 内酯水解, 然后形成环氧乙烷。

## 8.4 胺的反应

### 8.4.1 由胺合成重氮化物

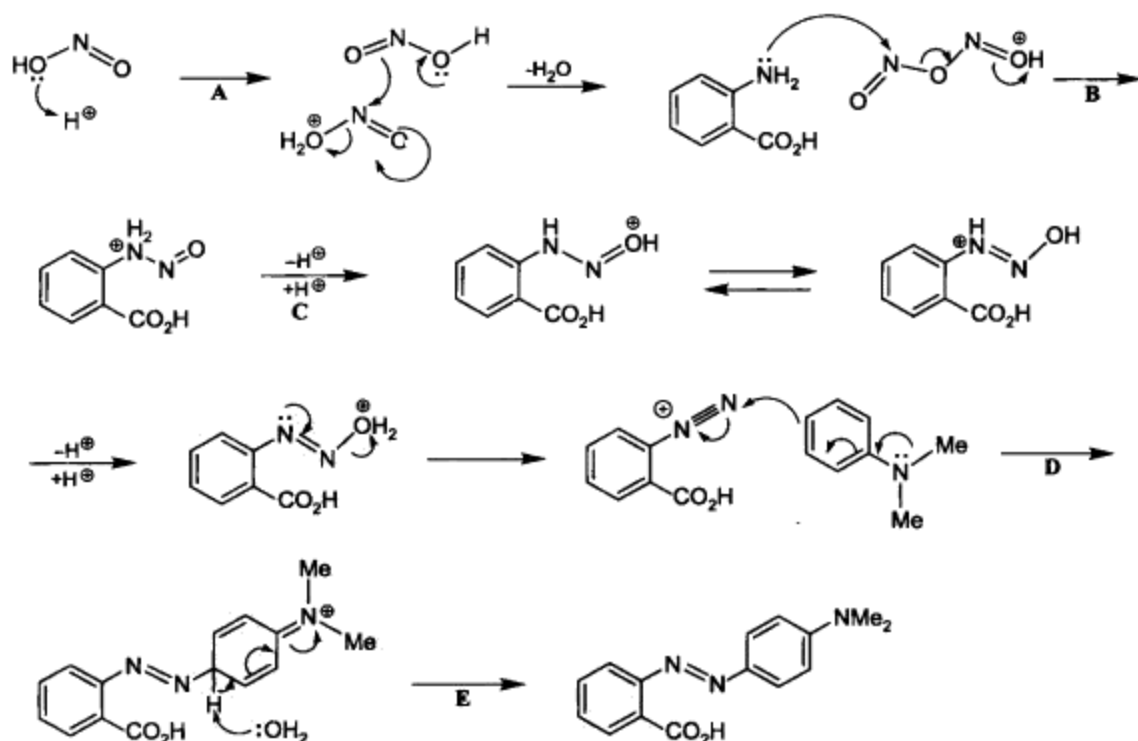
#### 反应实例



Clarke, H. T.; Kirner, W. R. *Org. Synth., Coll. Vol. I* 1941, 374.

【反应说明】该反应是苯胺在亚硝酸的作用下转变为重氮盐, 然后与 *N,N*-二甲基苯胺反应生成偶氮苯的典型反应。

#### 【反应机理】

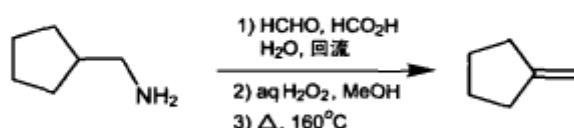




**A:** 亚硝酸在酸性条件下形成亚硝酸酐。**B:** 苯胺在亚硝酸酐上加成。**C:** 质子迁移, 然后脱去一分子水形成重氮盐。**D:** 富电子的二甲基苯胺在重氮盐上加成反应。**E:** 芳构化。

## 8.4.2 由胺合成碳碳双键

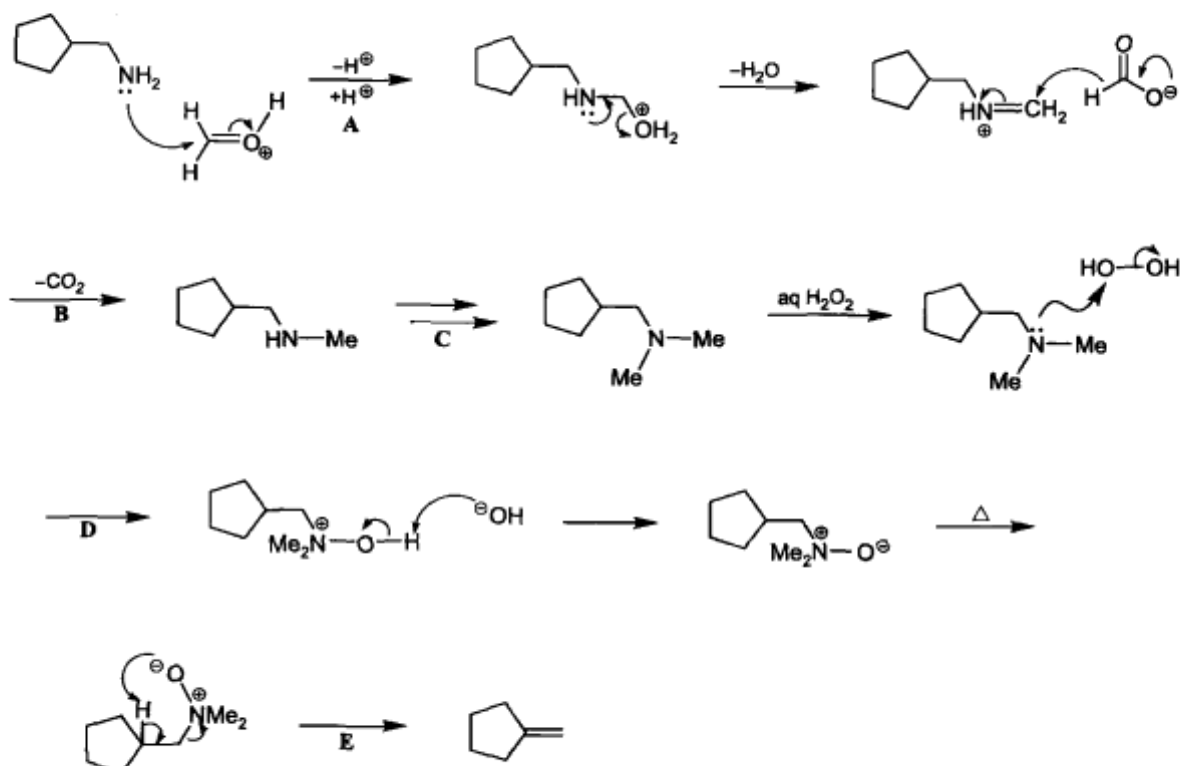
### 反应实例



Cope, A. C.; Bumgardner, C. L.; Schweizer, E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4729.

**【反应说明】** 该反应是首先进行 Eschweiler-Clarke 甲基化反应, 然后进行 Cope 消去生成末端烯烃的反应。

### 【反应机理】



**A:** 伯胺在甲醛上加成, 然后消去一分子水形成亚胺正离子。**B:** 甲酸负离子提供一个氢负离子进攻亚胺正离子, 同时产生一分子二氧化碳。**C:** 同样前面的反应一样在进行一次。**D:** 叔胺被双氧水氧化形成氮的氧化物。**E:** 顺式消去形成烯。

## 8.5 卤代化合物的反应

### 8.5.1 由氯代烃合成胺

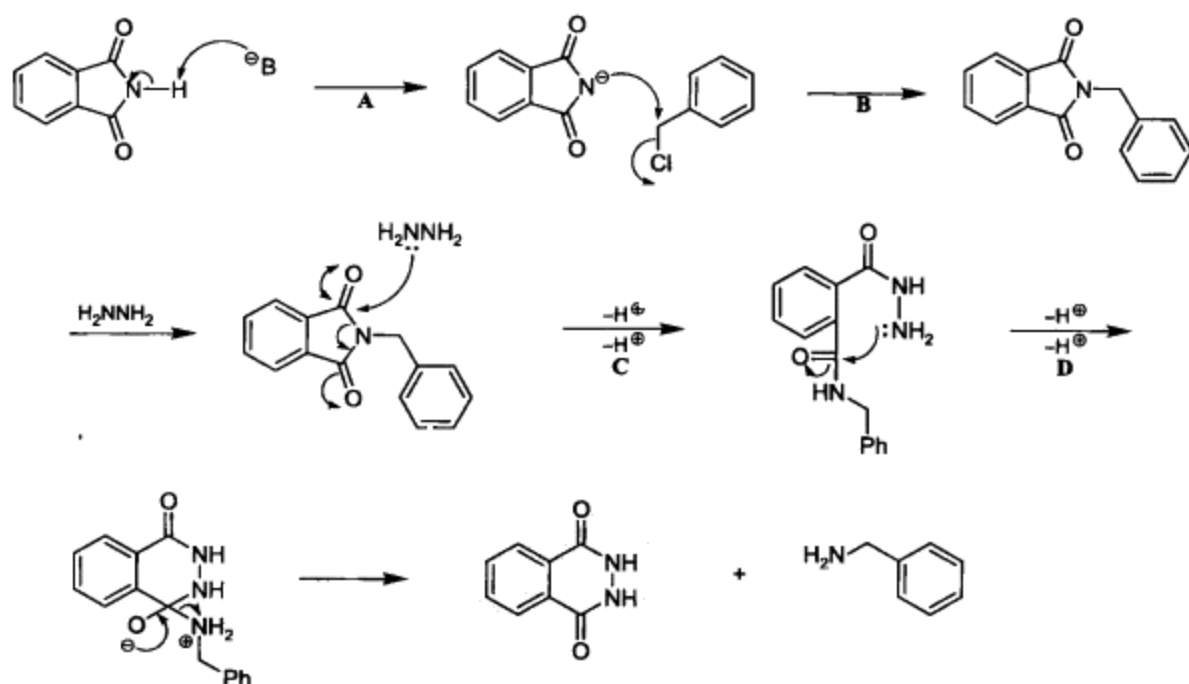
#### 反应实例



Manske, R. H. F. *Org. Synth.*, Coll. Vol. II 1943, 83.

【反应说明】 该反应为 Gabriel 反应，是由卤代烃与邻二苯甲酰胺反应合成伯胺的反应。

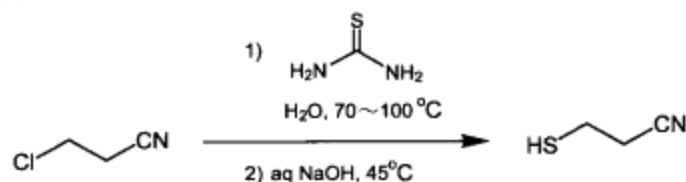
#### 【反应机理】



A: 碱夺取邻苯二甲酰胺上的活泼氢形成酰胺负离子 [ $\text{p}K_{\text{a}}(\text{RCONHCOR}) = 9.6$ ,  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCO}_3^-) = 10.3$ ]。B: 酰胺负离子进行烷基化。C: 肼加成到酰胺上形成酰肼。D: 分子内加成反应得到苯胺。

## 8.5.2 由氯代物合成硫醇

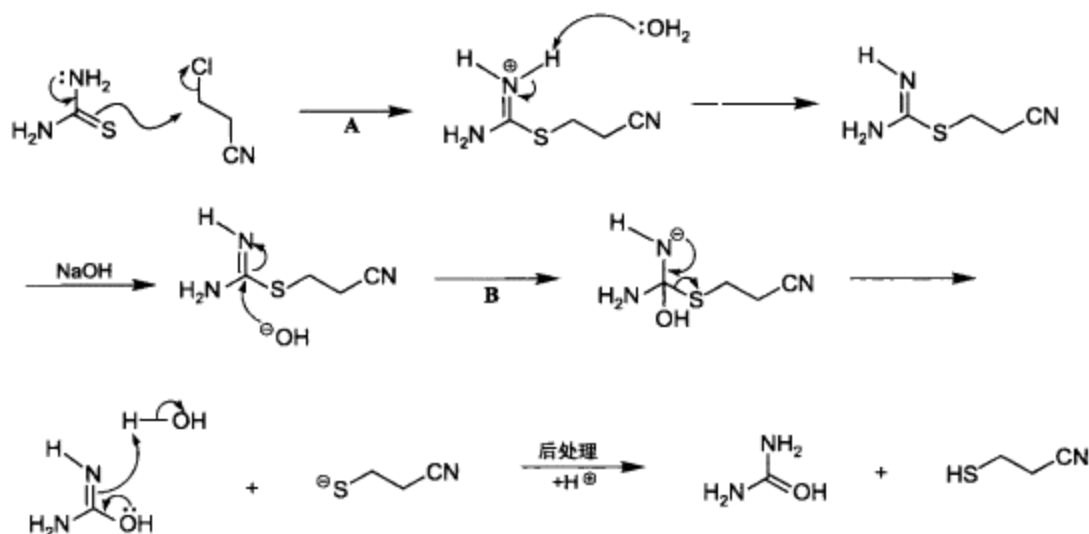
### 反应实例



Gerber, R. E.; Hasbun, C.; Dubenko, L. G.; et al. *Org. Synth., Coll. Vol. X* **2002**, 475.

**【反应说明】** 该反应是卤代物与硫脲反应生成硫醇的反应。

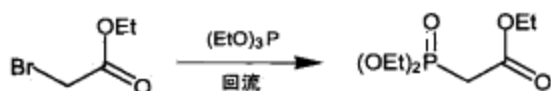
**【反应机理】**



**A:** 亲核性较强的硫原子进攻烷基氯进行  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应形成异硫脲。**B:** 碱性条件下, 异硫脲水解形成硫负离子, 然后酸化得到硫醇。

## 8.5.3 由溴代物合成磷酸酯

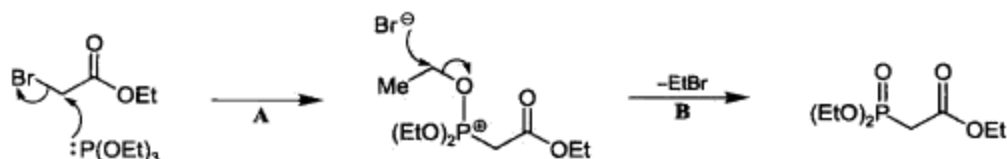
### 反应实例



van der Klei, A.; de Jong, R. L. P.; Lugtenburg, J.; et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3015.

**【反应说明】** 该反应为 Arbuzov 反应, 是亚磷酸酯与卤代物反应合成磷酸酯的反应。用此方法可以来制备 Homer-Wadsworth-Emmons 试剂。

**【反应机理】**

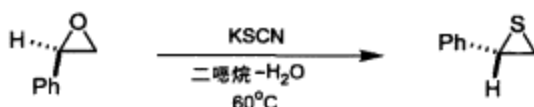


**A:** 亚磷酸三乙酯进攻溴代乙酸酯脱掉一个溴离子。**B:** 脱掉的溴负离子进攻乙基进行  $S_N2$  反应得到磷酸酯。

## 8.6 其他常见官能团的转换反应

### 8.6.1 环氧乙烷变为环硫乙烷

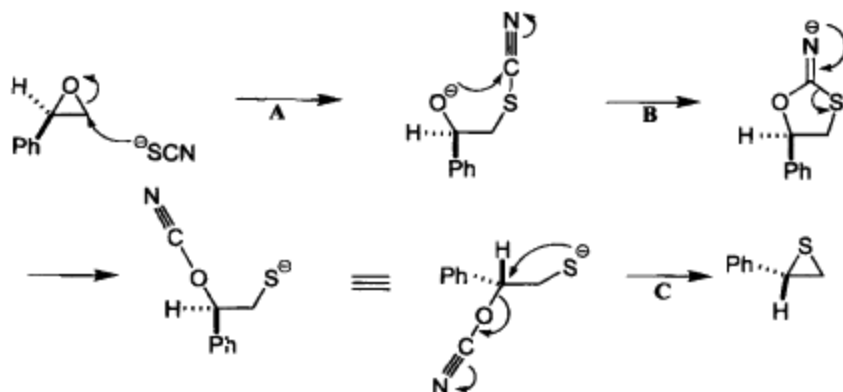
#### 反应实例



Guss, C. O.; Chamberlain, D. L., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1342.

**【反应说明】** 该反应是将环氧乙烷中的氧原子被硫原子取代生成环硫乙烷的反应。同时构型发生翻转。

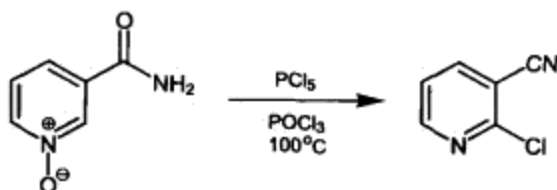
#### 【反应机理】



**A:** 硫氰根负离子进攻环氧乙烷位阻较小的碳进行  $S_N2$  亲核取代反应，使环氧乙烷开环。**B:** 氰基从硫原子上迁移到氧原子上。**C:** 分子内  $S_N2$  亲核取代反应，同时构型发生翻转。

### 8.6.2 由酰胺合成腈

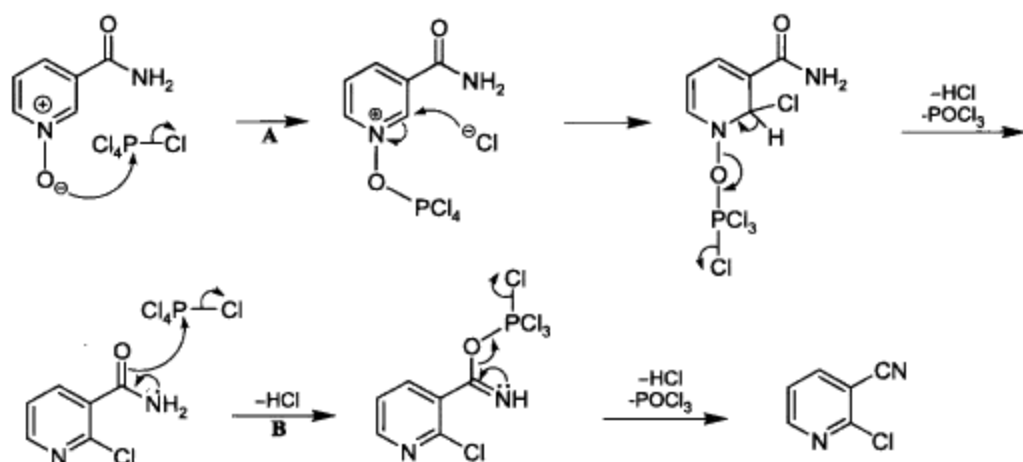
#### 反应实例



Taylor, E. C., Jr.; Crovetti, A. J. *Org. Synth., Coll. Vol. IV* **1963**, 166.

**【反应说明】** 该反应是用烟酰胺-*N*-氧化物与路易斯酸五氯化磷反应生成 2-氯烟腈的反应。

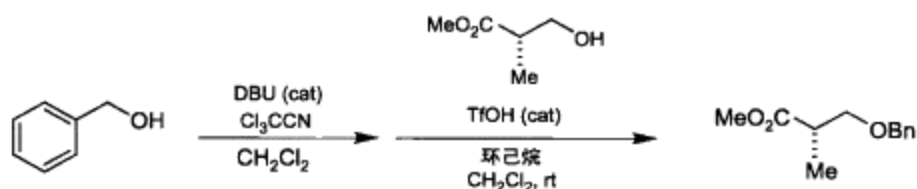
**【反应机理】**



A: 氧与五氯化磷反应活化。B: 酰胺脱水生成产物。

### 8.6.3 由醇合成醚

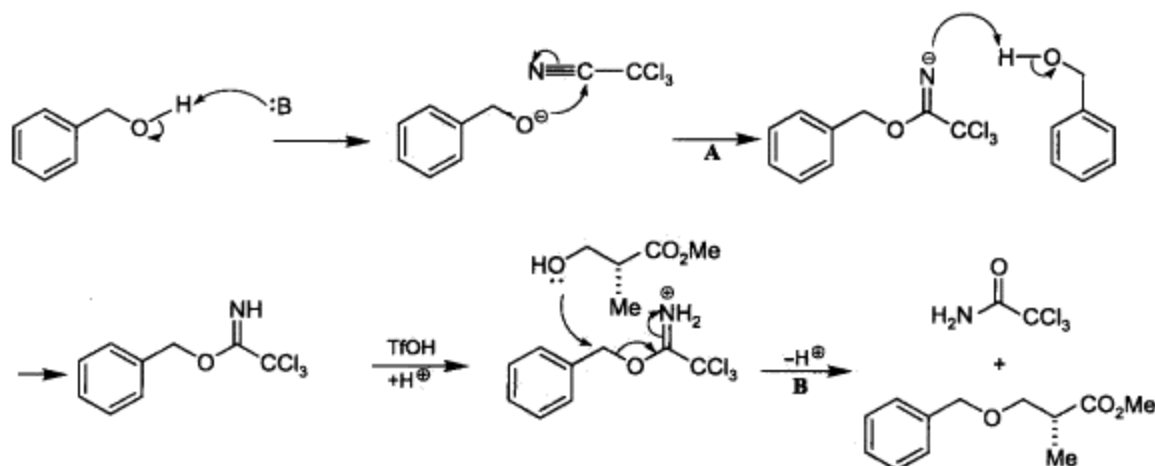
#### 反应实例



White, J. D.; Reddy, G. N.; Spessard, G. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1624.

**【反应说明】** 该反应是在温和条件下醇与苄醇反应生成醚的反应。相关反应有 Williamson 反应与 Mitsunobu 反应。

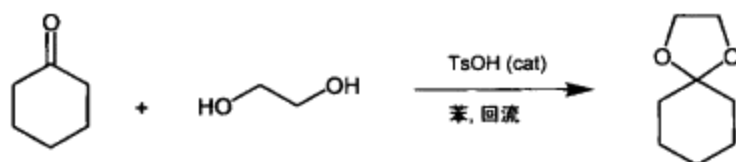
**【反应机理】**



**A:** 在 DBU 作用下形成的苄氧负离子在亲电试剂腈上加成。**B:** 在酸性条件下醇醚化生成产物。

### 8.6.4 酮转变为缩酮

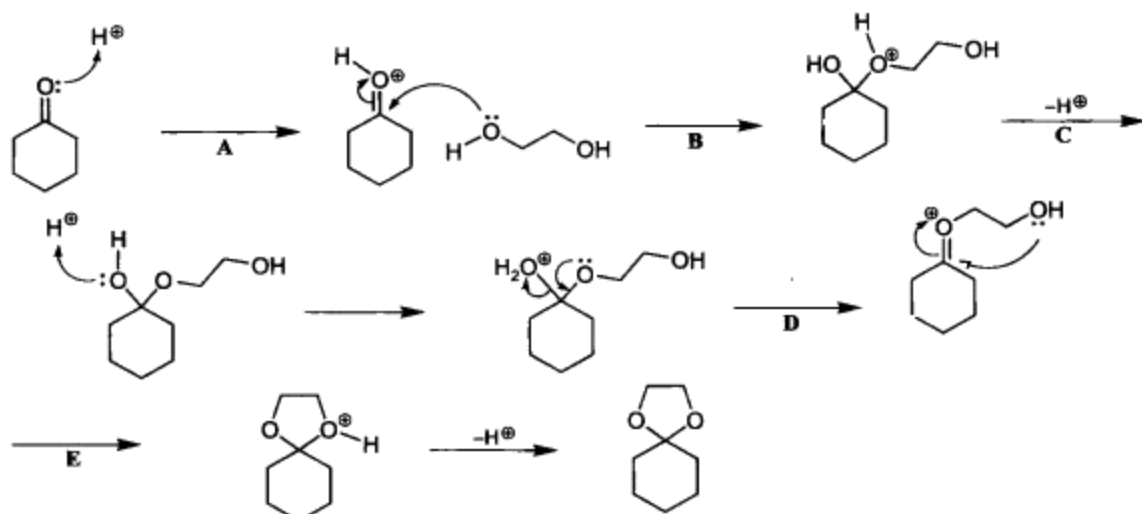
#### 反应实例



Daignault, R. A.; Eliel, E. L. *Org. Synth., Coll. Vol. V* 1973, 303.

**【反应说明】** 该反应是将酮与乙二醇在酸性条件下反应生成缩酮的反应。有机合成者常用该反应来保护羰基。

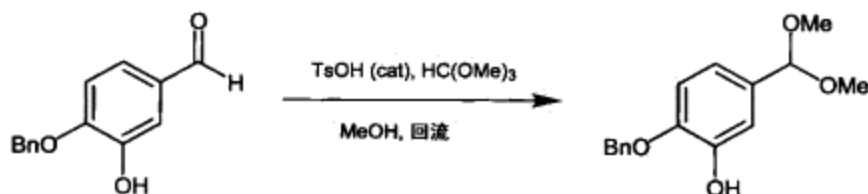
#### 【反应机理】



**A:** 羰基氧得到一个质子活化。**B:** 乙二醇进攻羰基碳。**C:** 质子迁移形成一个易脱去的基团（水分子）。**D:** 在氧的孤对电子推动下脱去一分子水。**E:** 另外一个羟基氧上的孤对电子进攻羰基，然后再脱去一个质子形成了缩酮。

### 8.6.5 醛转变为缩醛

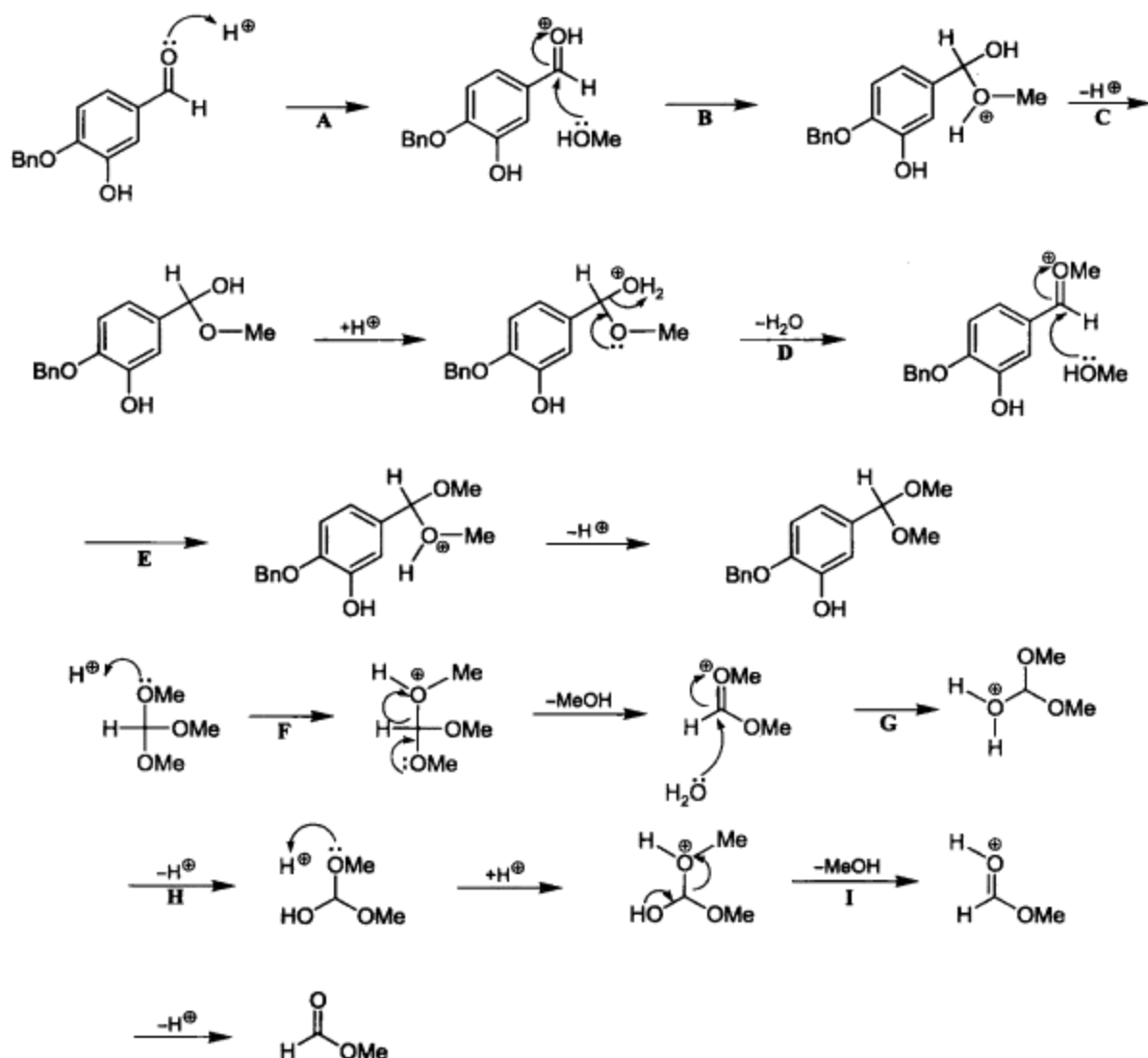
#### 反应实例



Baker, R.; Cooke, N. G.; et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 1102.

**【反应说明】** 该反应是一个醛与醇在酸性条件下反应生成缩醛的反应。有机合成者常用该反应来保护醛基。

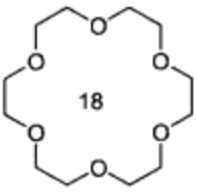
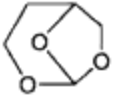

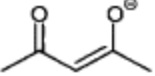
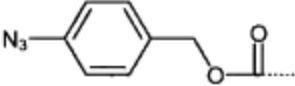
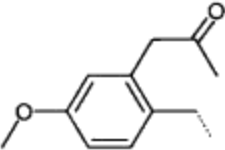
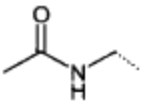

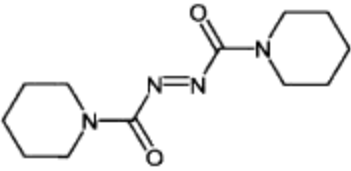
**【反应机理】**



**A:** 醛羰基得到一个质子活化。**B:** 甲醇氧的孤对电子进攻活化了了的羰基。**C:** 质子迁移。**D:** 在甲氧基孤对电子的推动下消去一分子水。**E:** 一分子甲醇加成, 然后脱去一个质子形成二甲基缩醛。**F:** 原甲酸三甲酯得到一个质子活化, 然后脱去一分子甲醇。**G:** 与前面反应中的副产物水反应来消耗掉一分子水, 这样能使反应向正反应方向进行。**H:** 质子迁移。**I:** 消去一分子甲醇后, 再脱掉一个质子生成了甲酸甲酯。

# 附录1

## 有机化学常用缩略语表

英文缩写	中英文名称	化学结构
18-Cr-6	18-crown-6 18-冠-6	
AA	asymmetric aminohydroxylation 不对称氨基羟化物	—
ABO	2,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octyl 2,7,8-三氧双环[3.2.1]辛基	
Ac	acetyl 乙酰基	
acac	acetylacetonyl 乙酰丙酮基	
ACBZ	4-azidobenzyloxycarbonyl 4-叠氮苄氧羰基	
AcHmB	2-acetoxy-4-methoxybenzyl 2-乙酰氧基-4-甲氧基苄基	
Acm	acetamidomethyl 乙酰氨基甲基	
AD	asymmetric dihydroxylation 不对称双羟基化	—
ad	adamantyl 金刚烷基	
ADDP	1,1'-(azodicarbonyl)dipiperidine 1,1'-(偶氮二羰基)二四氢吡啶	



续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
ADMET	acyclic diene metathesis polymerization 无环二烯换位聚合	—
acaen	<i>N,N'</i> -bis(1-methyl-3-oxobutylidene) ethylen ediamine <i>N,N'</i> -双(1-甲基-3-氧代亚丁基)乙二胺	
AIBN	2,2'-azo bisisobutyronitrile 2,2'-偶氮二异丁腈	
Alloc	allyloxycarbonyl 烯丙基氧酰基	
Am	amyl ( <i>n</i> -pentyl) 正戊基	
An	<i>p</i> -anisyl 对-茴香基	
ANRORC	anionic ring-opening ring-closing 阴离子开环闭环	—
aq	aqueous ……的水溶液	—
AQN	anthraquinone 蒽醌	
Ar	aryl (substituted aromatic ring) 芳基(取代的芳环)	—
ATD	aluminum tris (2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenoxide) 三(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚)铝	

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
atm	1 atmosphere 1 大气压	—
ATPH	aluminum tris(2,6-diphenylphenoxide) 三(2,6-二苯基苯酚)铝	
BBN (9-BBN)	9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN) 9-硼杂双环[3.3.1]壬烷	
BCME	bis(chloromethyl) ether 二(氯甲基)醚	
BCN	N-benzoyloxycarbonyloxy-5-norbornene- 2,3-dicarboximide N-苄氧基羧氧基-5-降冰片烯- 2,3-二甲酰亚胺	
BDPP	(2R, 4R) or (2S, 4S) bis (diphenylphosphino)pentane (2R, 4R) 或 (2S, 4S) 双 (二苯基膦基)戊烷	
BER	borohydride exchange resin 硼氢化物交换树脂	—
BHT	2,6-di- <i>t</i> -butyl- <i>p</i> -cresol (butylated hydroxytoluene) 2,6-二叔丁基对甲苯酚 (丁基化的羟基甲苯)	
BICP	2(R)-2'(R)-bis(diphenylphosphino)-1(R), 1'(R)-dicyclopentane 2(R)-2'(R)-双(二苯基膦基)-1(R), 1'(R)-联环戊烷	
BINAL-H	2,2'-dihydroxy-1,1'- binaphthyl lithium aluminum hydride 2,2'-二羟基-1,1'-联萘基氢化锂铝	

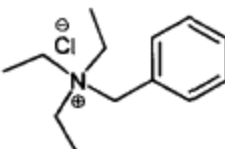
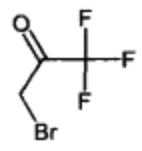
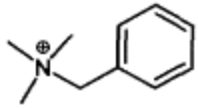

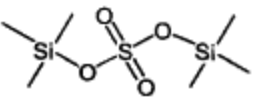
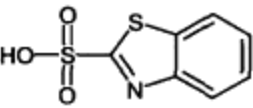
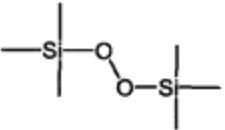
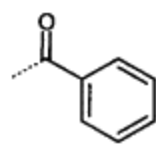

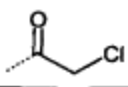
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
<b>BINAP</b>	2,2'-bis(diphenylphosphino)- 1,1'-binaphthyl 2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘	
<b>BINOL</b>	1,1'-bi-2,2'-naphthol 1,1'-联-2,2'-萘酚	
<b>Bip</b>	biphenyl-4-sulfonyl 联苯-4-磺酰基	
<b>bipy</b>	2,2'-bipyridyl 2,2'-联吡啶	
<b>BLA</b>	Brönsted acid assisted chiral Lewis acid Brönsted 酸协助的手性 Lewis 酸	—
<b>bmin</b>	1-butyl-3-methylimidazolium cation 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子	
<b>BMS</b>	Borane-dimethyl sulfide complex 硼烷-二甲基硫醚复合物	$H_3B \cdot SMe_2$
<b>Bn</b>	benzyl 苄基	
<b>BNAH</b>	1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide 1-苄基-1,4-二氢烟酰胺	
<b>BOB</b>	4-benzyloxybutyryl 4-苄氧基丁酰基	
<b>Boc</b>	t-butoxycarbonyl 叔丁氧基羰基	
<b>BOM</b>	benzyloxymethyl 苄氧基甲基	

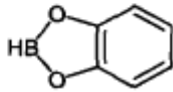
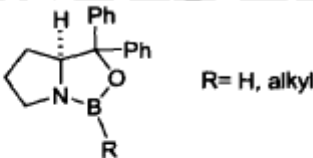
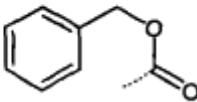
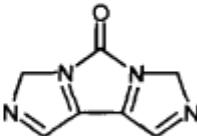
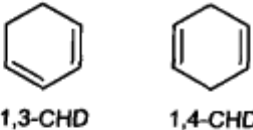
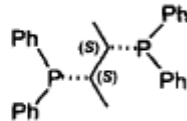
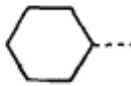
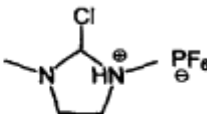
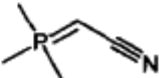
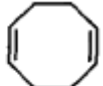
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
BOP-Cl	<i>bis</i> (2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphinic chloride 双(2-氧代-3-咪唑烷基)次膦酸酰氯	
bp	boiling point 沸点	—
BPD	<i>bis</i> (pinacolato)diboron 双(频哪醇带)乙硼烷	
BPO	benzoyl peroxide 过氧化苯甲酰	
BPS (TBDPS)	<i>t</i> -butyldiphenylsilyl 叔丁基二苯基甲硅烷基	
BQ	benzoquinone 苯醌	
Bs	brosyl = (4-bromobenzenesulfonyl) 4-溴苯磺酰基	
BSA	<i>N,O-bis</i> (trimethylsilyl)acetamide <i>N,O</i> -双(三甲基硅烷基)乙酰胺	
BSA	Bovine serum albumin 牛血清白蛋白	—
Bt	1- or 2-benzotriazolyl 1-或 2-苯并三唑基	
BTAF	benzyltrimethylammonium fluoride 氟化苄基三甲基铵	
BTEA	benzyltriethylammonium 苄基三乙基铵	

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
BTEAC	benzyltriethylammonium chloride 苄基三乙基氯化铵	
BTFP	3-bromo-1,1,1-trifluoro propan-2-one 3-溴-1,1,1-三氟-丙酮-2	
BTMA	benzyltrimethylammonium 苄基三甲基铵	
BTMSA	bis(trimethylsilyl) acetylene 双(三甲基硅烷基)乙炔	
BTS	bis(trimethylsilyl)sulfate 硫酸二(三甲基硅烷基)酯	
BTSA	benzothiazole-2-sulfonic acid 苯并噻唑-2-磺酸	
BTSP	bis(trimethylsilyl)s peroxide 双(三甲基硅烷基)过氧化物	
Bz	benzoyl 苯甲酰基	
Bu(nBu)	n-butyl 正丁基	
c	cyclo 环	—
ca	circa (approximately) 大约	—
CA	chloroacetyl 氯乙酰基	
CAN	cerium(IV) ammonium nitrate (ceric ammonium nitrate) 硝酸铈铵	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2$
cat.	catalytic 催化的	—

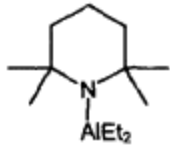
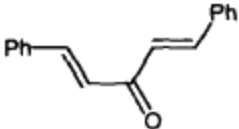
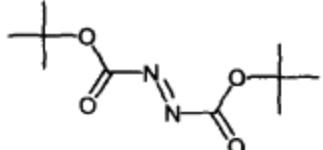
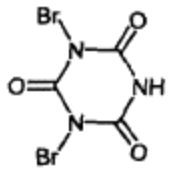
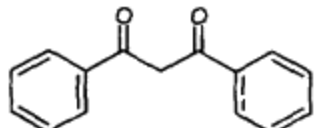
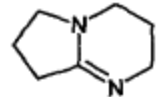
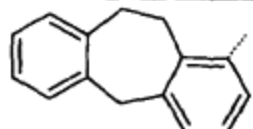
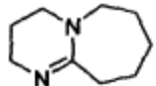
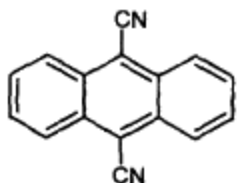
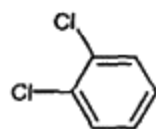
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
CB	catecholborane 儿茶酚硼烷	
CBS	Corey-Bakshi-Shibata reagent Corey-Bakshi-Shibata 试剂	
Cbz (Z)	benzyloxycarbonyl 苄氧羰基	
cc. or conc.	concentrated 浓缩的	—
CCE	constant current electrolysis 恒电流电解	—
CDI	carbonyl diimidazole 羰基二咪唑	
CHD	1,3-or 1,4-cyclohexadiene 1,3-或 1,4-环己二烯	
CHIRAPHOS	2,3-bis(diphenylphosphino)butane 2,3-双(二苯基膦基)丁烷	
Chx (Cy)	cyclohexyl 环己基	
CIP	2-chloro-1,3-dimethylimidazolidinium hexafluorophosphate 六氟磷酸-2-氯-1,3-二甲基咪唑(盐)	
CM (XMET)	cross metathesis 交叉换位反应	—
CMMP	cyanomethylenetrimethyl phosphorane 氰基亚甲基三甲基膦	
COD	1,5-cyclooctadiene 1,5-环辛二烯	

续表

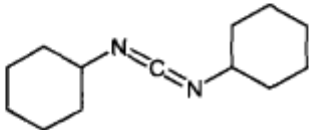

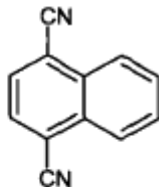
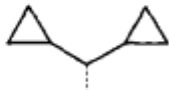
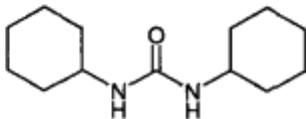
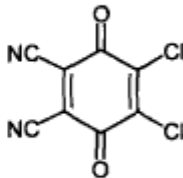
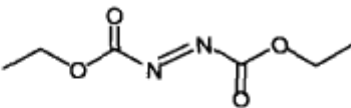
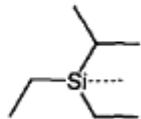
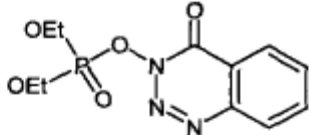
英文缩写	中英文名称	化学结构
COT	1,3,5-cyclooctatriene 1,3,5-环辛三烯	
Cp	cyclopentadienyl 环戊二烯基	
CPTS	collidinium- <i>p</i> -toluenesulfonate 对甲苯磺酸三甲基吡啶(盐)	
CRA	complex reducing agent 复合还原剂	—
Cr-PILC	chromium-pillared clay catalyst 承载铬的黏土催化剂	—
CSA	camphorsulfonic acid 樟脑磺酸	
CSI	chlorosulfonyl isocyanate 氯磺酰基异氰酸酯	
CTAB	cetyl trimethylammonium bromide 溴化十六烷基三甲基铵	
CTACl	cetyl trimethylammonium chloride 氯化十六烷基三甲基铵	
CTAP	cetyl trimethylammonium permanganate 高锰酸十六烷基三甲基铵	
△	heat 加热	—
d	days (length of reaction time) 天(反应时间长度)	—
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷	
DAST	diethylaminosulfur trifluoride 二乙氨基三氟化硫	

续表

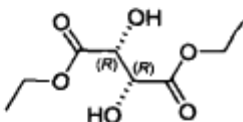

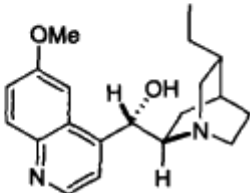
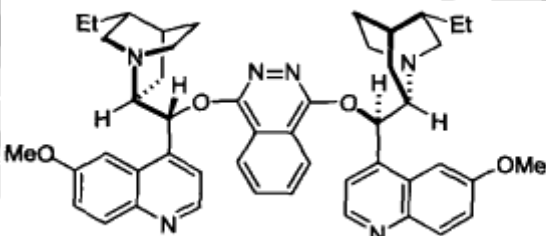
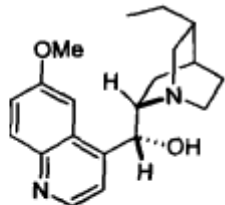
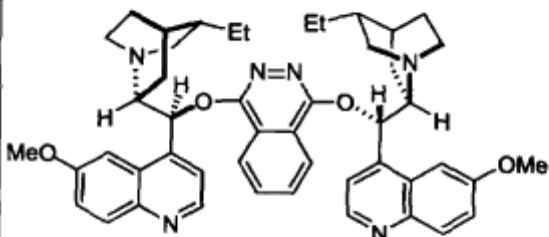
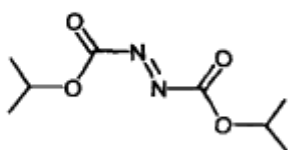
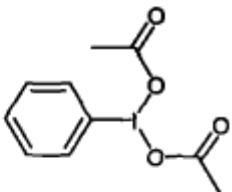
英文缩写	中英文名称	化学结构
DATMP	diethylaluminum 2,2,6,6-tetramethylpiperidide 2,2,6,6-四甲基六氢吡啶二乙基铝	
DBA (dba)	dibenzylideneacetone 二亚苄基丙酮	
DBAD	di-tert-butylazodicarboxylate 偶氮二甲酸二叔丁酯	
DBI	dibromoisocyanuric acid 二溴代异氰尿酸	
DBM	dibenzoylmethane 二苯甲酰甲烷	
DBN	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯	
DBS	dibenzosubereryl 二苯并环庚基	
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯	
DCA	9,10-dicyanoanthracene 9,10-二氰基蒽	
DCB	1,2-dichlorobenzene 1,2-二氯苯	



续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
DCC	dicyclohexylcarbodiimide 双环己基碳二亚胺	
DCE	1,1-dichloroethane 1,1-二氯乙烷	
DCM	dichloromethane 二氯甲烷	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
DCN	1,4-dicyanonaphthalene 1,4-二氰基萘	
Dcpm	dicyclopropylmethyl 双环丙基甲基	
DCU	<i>N,N'</i> -dicyclohexylurea <i>N,N'</i> -二环己基脲	
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano- 1,4-benzoquinone 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌	
de	diastereomeric excess 非对映体过量	—
DEAD	diethyl azodicarboxylate 偶氮二甲酸二乙酯	
DEIPS	diethylisopropylsilyl 二乙基异丙基硅基	
DEPBT	3-(diethoxyphosphoryloxy)- 1,2,3-benzotriazin-4(3 <i>H</i> )-one 3-(二乙氧基膦酰氧基)- 1,2,3-苯并三嗪-4(3 <i>H</i> )-酮	

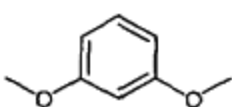

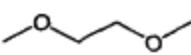
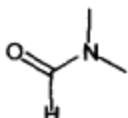
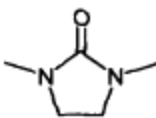
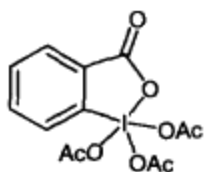
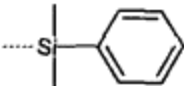
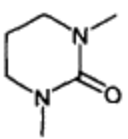


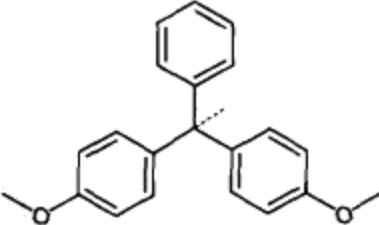
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
DET	diethyl tartrate 酒石酸二乙酯	
DHP	3,4-dihydro-2H-pyran 3,4-二氢-2H-吡喃	
DHQ	dihydroquinine 二氢奎宁	
(DHQ) <sub>2</sub> PHAL	bis(dihydroquinino)phthalazine 双(二氢奎宁基)-2,3-二氮杂萘	
DHQD	dihydroquinidine 二氢奎尼丁	
(DHQD) <sub>2</sub> PHAL	bis(dihydroquinidino)phthalazine 双(二氢奎尼丁基)-2,3-二氮杂萘	
DIAD	diisopropyl azodicarboxylate 偶氮二甲酸二异丙酯	
DIB (BAIB or PIDA)	(diacetoxyiodo)benzene 苯基二乙酰基碘(二乙酸碘苯)	

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
DIBAL (DIBAH) DIBAL-H	diisobutylaluminum hydride 二异丁基氢化铝	
DIC	diisopropyl carbodiimide 二异丙基碳二亚胺	
diop	4,5-bis-[(diphenylphosphanyl)methyl]- 2,2-dimethyl-[1.3]dioxolane 4,5-双-[(二苯基膦基)甲基]-2,2- 二甲基-[1.3]二氧杂环戊烷	
DIPAMP	1,2-bis(o-anisylphenylphosphino)ethane 1,2-双(邻茴香基苯基膦基)乙烷	
DIPEA (HUnig's base)	diisopropylethylamine 二异丙基乙胺	
DIPT	diisopropyl tartrate 酒石酸二异丙酯	
DLP	dilauroyl peroxide 过氧化二月桂酰	
DMA (DMAC)	N,N-dimethylacetamide N,N-二甲基乙酰胺	
DMAD	dimethyl acetylene dicarboxylate 乙炔二甲基二甲酯	
DMAP	N,N-4-dimethylaminopyridine N,N-4-二甲基胺基吡啶	

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
DMB	<i>m</i> -dimethoxybenzene 间二甲氧基苯	
DMDO	dimethyl dioxirane 二甲基二氧杂环丙烷	
DME	1,2-dimethoxyethane 1,2-二甲氧基乙烷	
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	
DMI	1,3-dimethylimidazolidin-2-one 1,3-二甲基咪唑烷-2-酮	
DMP	Dess-Martin periodinane Dess-Martin 试剂	
DMPS	dimethylphenylsilyl 二甲基(苯基)硅基	
DMPU	1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1 <i>H</i> )-pyrimidinone( <i>N,N</i> -dimethyl propylene urea) 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1 <i>H</i> )-嘧啶酮( <i>N,N</i> -二甲基亚丙基脲)	
DMS	dimethylsulfide 二甲硫醚	
DMSO	dimethylsulfoxide 二甲亚砜	
DMT	4,4'-dimethoxytrityl 4,4'-二甲氧基三苯甲基	

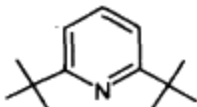
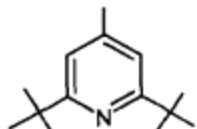
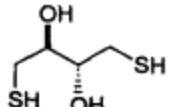
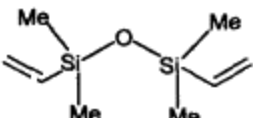
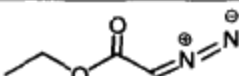
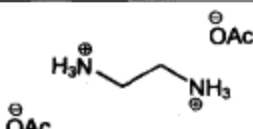
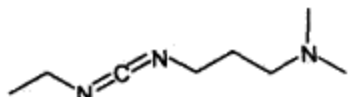
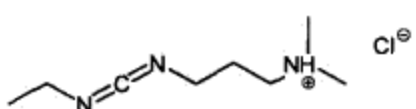
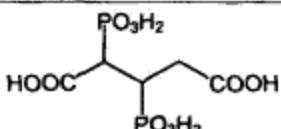
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
DMTMM	4-(4,6-dimethoxy[1.3.5]triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride 氯化 4-(4,6-二甲氧基[1.3.5]三嗪-2-基)-4-甲基吗啉	
DMTr	4,4'-dimethyltrityl 4,4'-二甲基三苯甲基	
DMTSF	dimethyl(methylthio)sulfonium tetrafluoroborate 四氟硼酸二甲基(甲硫基)鎓	
DMTST	(dimethylthio)methylsulfonium trifluoromethanesulfonate 三氟甲磺酸(二甲硫基)甲基鎓	
DNA	deoxyribonucleic acid 脱氧核糖核酸	—
DPA(DIPA)	diisopropylamine 二异丙基胺	
DPBP	2,2'-bis(diphenylphosphino)biphenyl 2,2'-双(二苯基膦基)联苯	
DPDC	diisopropyl peroxydicarbonate 过氧二碳酸二异丙酯	
DPDM	diphenyl diazomethane 二苯基重氮甲烷	
DPEDA	1,2-diamino-1,2-diphenylethane 1,2-二氨基-1,2-二苯基乙烷	

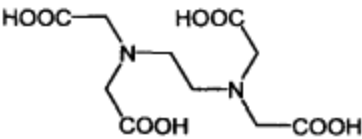
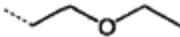

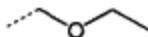

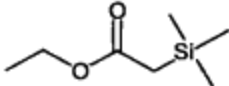
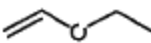
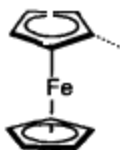
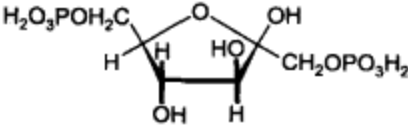
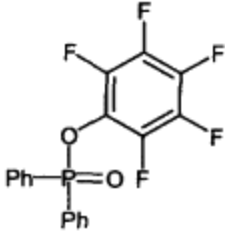
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
<b>DPIBF</b>	diphenylisobenzofuran 二苯基异苯并呋喃	
<b>DPPA</b>	diphenylphosphoryl azide (diphenylphosphorazidate) 二苯基磷酰叠氮(磷酰叠氮酸二苯酯)	
<b>Dppb(dppb)</b>	1,4-bis(diphenylphosphino)butane 1,4-二(二苯膦基)丁烷	
<b>dppe</b>	1,2-bis(diphenylphosphino)ethane 1,2-二(二苯膦基)乙烷	
<b>dppf</b>	1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene 1,1'-二(二苯膦基)二茂铁	
<b>dppm</b>	bis(diphenylphosphino)methane 二(二苯基膦基)甲烷	
<b>dppp</b>	1,3-bis(diphenylphosphino)propane 1,3-二(二苯基膦基)丙烷	
<b>DPS</b> (also TBDPS or BPS)	<i>t</i> -butyldiphenylsilyl 叔丁基(二苯基)硅基	
<b>DPTC</b>	<i>O,O'</i> -di(2'-pyridyl)thiocarbonate <i>O,O'</i> -二(2'-吡啶基)硫代碳酸酯	
<b>dr</b>	diastereomeric ratio 非对映体比例	—
<b>DTBAD</b> (DBAD)	di- <i>tert</i> -butyl azodicarboxylate 偶氮二甲酸二叔丁酯	
<b>DTBB</b>	4,4'-di- <i>tert</i> -butylbiphenyl 4,4'-二叔丁基联苯	

续表

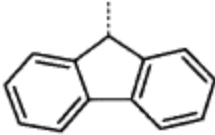
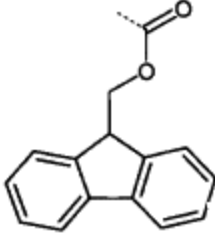
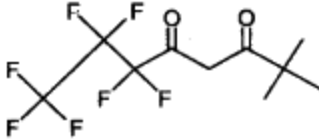
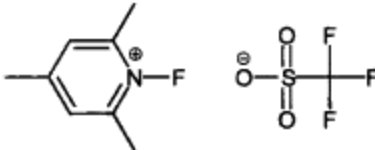
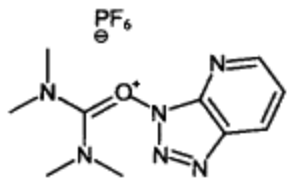
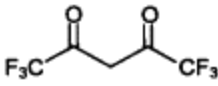
英文缩写	中英文名称	化学结构
DTBP	2,6-di- <i>tert</i> -butylpyridine 2,6-二叔丁基吡啶	
DTBMP	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylpyridine 2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶	
DTE	1,4-dithioerythritol 1,4-赤藓硫代糖	
DVS	1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷	
E <sup>+</sup>	electrophile (denotes any electrophile in general) 亲电子体(泛指所有的亲电子体)	—
E2	bimolecular elimination 双分子消除反应	—
ED	effective dosage 有效剂量	—
EDA	ethyl diazoacetate 重氮乙酸乙酯	
EDDA	ethylenediamine diacetate 乙二胺二乙酸盐	
EDC (EDAC)	1-ethyl-3-(3-methylaminopropyl) carbodiimide (ethyldimethylaminopropylcarbodiimide) 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺 (乙基二甲氨基丙基碳二亚胺)	
EDCI	1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐	
EDCP	2,3-bis-phosphonopentanedioic acid (ethylene dicarboxylic 2,3-diphosphonic acid) 2,3-二磷酸基戊二酸 (亚丙基二甲酸 2,3-二磷酸)	

续表

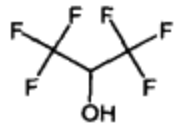
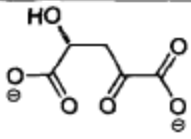
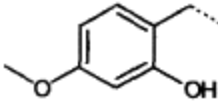
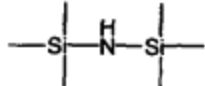
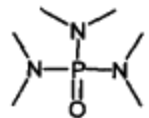
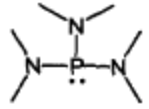
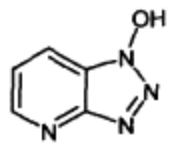
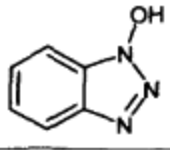
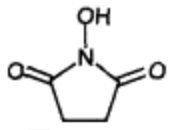
英文缩写	中英文名称	化学结构
EDG	electron-donating group 给电子基团	—
EDTA	ethylenediamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸	
ee	enantiomeric excess 对映体过量	—
EE	ethoxyethyl 乙氧基乙基	
E <sub>i</sub>	intramolecular syn elimination 分子内顺位消除反应	—
en	ethylenediamine 乙二胺	
EOM	ethoxymethyl 乙氧基甲基	
ESR	electron spin resonance (spectroscopy) 电子自旋共振(光谱)(顺磁共振)	—
Et	ethyl 乙基	
ETSA	ethyl trimethylsilylacetate 三甲基硅基乙酸乙酯	
EVE	ethyl vinyl ether 乙基乙烯基醚	
EWG	electron-withdrawing group 吸电子基团	—
Fc	ferrocenyl 二茂铁基	
FDP	fructose-1,6-diphosphate 果糖-1,6-二磷酸酯	
FDPP	pentafluorophenyl diphenylphosphinate 五氟苯基二苯磷酸酯	



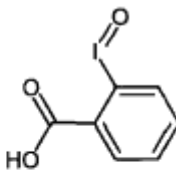
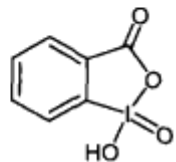
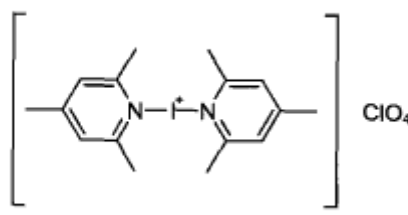
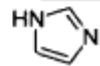

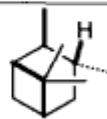
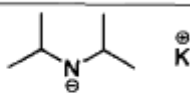
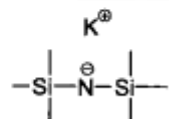
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
<b>Fl</b>	fluorenyl 芴基	
<b>FMO</b>	frontier molecular orbital (theory) 前沿分子轨道(理论)	—
<b>Fmoc</b>	9-fluorenylmethoxycarbonyl 9-芴基甲氧羰基	
<b>fod</b>	6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedione 6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酮	
<b>fp</b>	flash point 闪点	—
<b>FSM</b>	mesoporous silica 中孔硅胶	—
<b>FTT</b>	1-fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium triflate 三氟甲磺酸 1-氟-2,4,6-三甲基吡啶(盐)	
<b>FVP</b>	flash vacuum pyrolysis 真空闪热解	—
<b>GEBC</b>	gel entrapped base catalyst 凝胶承载的碱催化反应	—
<b>h</b>	hours (length of reaction time) 小时	—
<b>hν</b>	irradiation with light 用光照射	—
<b>HATU</b>	O-(7-azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium hexafluorophosphate O-(7-氮杂苯并三唑基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸酯	
<b>Het</b>	heterocycle 杂环	—
<b>hfacac</b>	hexafluoroacetylacetone 六氟乙酰丙酮	

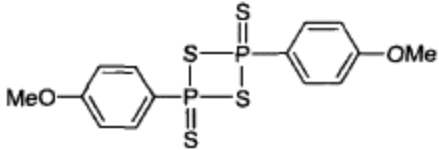
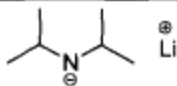
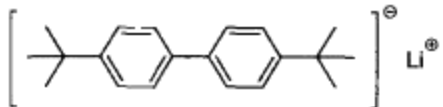
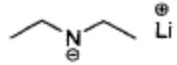
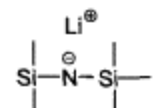
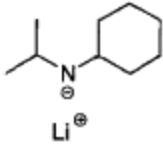
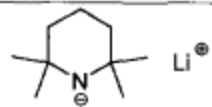
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (hexafluoroisopropanol) 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇 (六氟异丙醇)	
HGK	4-hydroxy-2-ketoglutarate 4-羟基-2-酮戊二酸酐(盐)	
HLE	horse liver esterase 马肝脂酶	—
Hmb	2-hydroxy-4-methoxybenzyl 2-羟基-4-甲氧基苄基	
HMDS	1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅胺	
HPMA	hexamethylphosphoric acid triamide (hexamethylphosphoramidate) 六甲基磷酸三酰胺(六甲基磷酸酯)	
HMPT	hexamethylphosphorous triamide 六甲基亚磷酸三酰胺	
HOAt	1-hydroxy-7-azabenzotriazole 1-羟基-7-氮苯并三唑	
HOBT (HOBT)	1-hydroxybenzotriazole 1-羟基苯并三唑	
HOMO	highest occupied molecular orbital 最高占据分子轨道	—
HOSu	N-hydroxysuccinimide N-羟基琥珀酰亚胺	
HPLC	high-pressure liquid chromatography 高效液相色谱	—
HWE	Horner-Wadsworth-Emmons Horner-Wadsworth-Emmons 反应	—

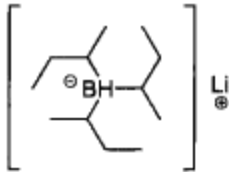
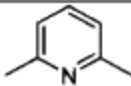

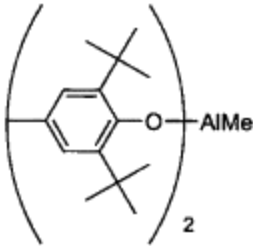
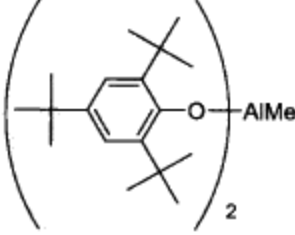
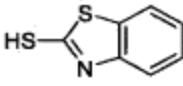
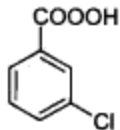
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
<i>i</i>	iso (异)	—
IBA	2-iodosobenzoic acid 2-亚碘酰苯甲酸	
IBX	<i>o</i> -iodoxybenzoic acid 邻碘酰苯甲酸	
IDCP	<i>bis</i> (2,4,6-collidine)iodonium perchlorate 高氯酸双(2,4,6-三甲基吡啶)碘	
Imid (Im)	imidazole 咪唑	
INOC	intramolecular nitrile oxide cycloaddition 分子内腈氧化物环加成反应	—
IPA	isopropyl alcohol 异丙醇	
<i>lpc</i>	isopinocampheyl 异松莧烷基	
IR	infrared spectroscopy 红外光谱	—
K-10	a type of Montmorillonite clay 一种蒙脱土	—
KDA	potassium diisopropylamide 二异丙基氨基钾	
KHMDS	potassium <i>bis</i> (trimethylsilyl)amide 二(三甲基硅基)氨基钾	
KSF	a type of Montmorillonite clay 一种蒙脱土	—
L	ligand 配体	—

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
L. R.	Lawesson's reagent 2,4-bis-(4-methoxyphenyl)-[1.3.2.4] dithiadiphosphetane 2,4-dithion Lawesson's 试剂 2,4-二-(4-甲氧基苯基)-[1,3,2,4]二硫杂 二磷杂环丁烷-2,4-二硫酮	
LA	Lewis acid Lewis 酸	—
LAB	lithium amidotrihydroborate 氨基三氢硼化锂	$\text{LiH}_2\text{NBH}_3$
LAH	lithium aluminum hydride 锂铝氢	$\text{LiAlH}_4$
$\text{LD}_{50}$	dose that is lethal to 50% of the test subjects (cells, animals, humans etc.) 实验对象(细胞、动物、人等) 的半致死剂量	—
LDA	lithium diisopropylamide 二异丁基氨基锂	
LDBB	lithium 4,4'-di- <i>t</i> -butylbiphenylide 4,4'-二叔丁基联苯基锂	
LDE	lithium diethylamide 二乙基氨基锂	
LDPE	lithium perchlorate-diethyl etherate 高氯酸锂乙醚化物	$\text{LiClO}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
LHMDS (LiHMDS)	lithium bis(trimethylsilyl)amide 二(三甲基硅基)氨基锂	
LICA	lithium isopropylcyclohexylamide 异丙基环己基氨基锂	
LICKOR (super base)	butyllithium-potassium <i>tert</i> -butoxide 丁基锂-叔丁醇钾	$\text{BuLi} \cdot \text{KO}t\text{-Bu}$
liq.	liquid 液体	—
LiTMP(LTMP)	lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide 2,2,6,6-四甲基哌啶锂	

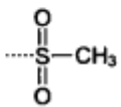
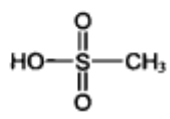
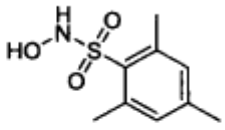
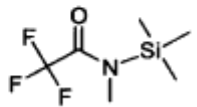
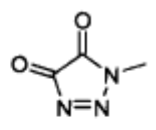
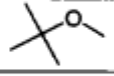
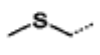
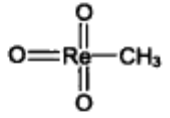
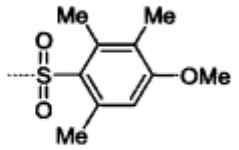
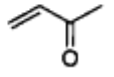
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
LPT	lithium pyrrolidetrihydroborate (lithium pyrrolidide-borane) 吡咯烷基三氢硼化锂 (吡咯烷基锂-硼烷)	$\text{Li}(\text{CH}_2)_4\text{NBH}_3$
L-selectride	lithium tri- <i>sec</i> -butylborohydride 三仲丁基硼氢化锂	
LTA	lead tetraacetate 四乙酸铅	$\text{Pb}(\text{OAc})_4$
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital 最低未占分子轨道	—
lut	2,6-lutidine 2,6-二甲基吡啶	
m	meta 间(位)	—
MA	maleic anhydride 马来酸酐	
MAD	methyl aluminum <i>bis</i> (2,6-di- <i>t</i> -butyl-4-methylphenoxide) 甲基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝	
MAT	methyl aluminum <i>bis</i> (2,4,6-tri- <i>t</i> -butylphenoxide) 甲基双(2,4,6-三叔丁基苯氧基)铝	
MBT	2-mercaptobenzothiazole 2-巯基苯并噻唑	
m-CPBA	<i>meta</i> chloroperbenzoic acid 间氯过氧苯甲酸	
Me	methyl 甲基	$\cdots\text{CH}_3$

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
MEM	(2-methoxyethoxy)methyl (2-甲氧基乙氧基)甲基	
MEPY	methyl 2-pyrrolidone-5( <i>S</i> )-carboxylate 2-吡咯烷酮-5( <i>S</i> )甲酸甲酯	
Mes	mesityl 2,4,6-三甲基苯基	
mesal	<i>N</i> -methylsalicylaldimine <i>N</i> -甲基水杨醛亚胺	
MIC	methyl isocyanate 异氰酸甲酯	
MMPP (MMPT)	magnesium monoperoxyphthalate 单过氧邻苯二甲酸镁	
MOM	methoxymethyl 甲氧基甲基	
MoOPH	oxodiperoxomolybdenum(pyridine)- (hexamethylphosphoric triamide) 氧合二过氧化钼(吡啶)- (六甲基磷酸三酰胺)	—
mp	melting point 熔点	—
MPa	megapascal 兆帕斯卡	—
MPD (NMP)	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidinone <i>N</i> -甲基-2-吡咯烷酮	
MPM	methoxy(phenylthio)methyl 对甲氧基苄基	
MPM (PMB)	<i>p</i> -methoxybenzyl 对甲氧苄基	
MPPC	<i>N</i> -methyl piperidinium chlorochromate 氯铬酸 <i>N</i> -甲基哌啶盐	

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
Ms	mesyl (methanesulfonyl) 甲磺酰基(甲烷磺酰基)	
MS	mass spectrometry 质谱	—
MS	molecular sieves 分子筛	—
MSA	methanesulfonic acid 甲磺酸(甲烷磺酸)	
MSH	<i>o</i> -mesitylenesulfonyl hydroxylamine 邻-1,3,5-三甲基苯磺酰羟胺	
MSTFA	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl) trifluoroacetamide <i>N</i> -甲基- <i>N</i> -(三甲基硅基)三氟乙酰胺	
MTAD	<i>N</i> -methyltriazolinedione <i>N</i> -甲基三唑啉二酮	
MTEE (MTBE)	mehtyl <i>t</i> -butyl ether 叔丁基甲基醚	
MTM	methylthiomethyl 甲硫基甲基	
MTO	methyltrioxorhenium 甲基三氧化铼	
Mtr	(4-methoxy-2,3,6-trimethylphenyl)sulfonyl (4-甲氧基-2,3,6-三甲基苯基)磺酰基	
MVK	mehthyl vinyl ketone 甲基乙烯基酮	
mw	microwave 微波	—
<i>n</i>	normal (e. g. unbranched alkyl chain) 正(如:无支链的烷基链)	—

续表

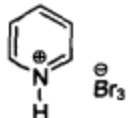
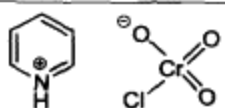
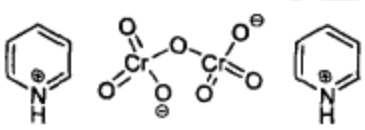
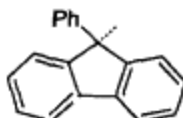
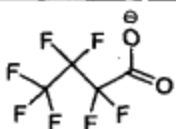
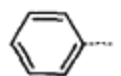
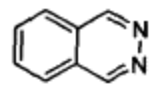
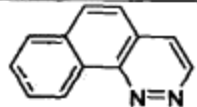
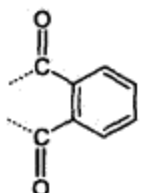
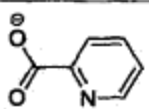
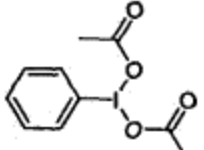
英文缩写	中英文名称	化学结构
NADPH	nicotinamide adenine dinucleotide phosphate 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(酯)	
NaHMDA	sodium bis(trimethylsilyl)amide 二(三甲基硅基)胺钠	$\text{Na}^+ \text{---} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \text{---} \text{N}^- \text{---} \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
Naph (Np)	naphthyl 萘基	
NBA	N-bromoacetamide N-溴代乙酰胺	
NBD (nbd)	norbornadiene 降冰片二烯	
NBS	N-bromosuccinimide N-溴代丁二酰亚胺	
NCS	N-chlorosuccinimide N-氯代丁二酰亚胺	
N <sub>F</sub>	nonafluorobutanesulfonyl 九氟丁磺酰基	
NHPI	N-hydroxyphthalimide N-羟基邻苯二甲酰亚胺	
NIS	N-iodosuccinimide N-碘代丁二酰亚胺	



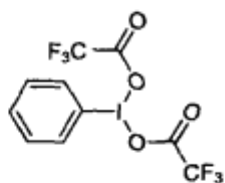
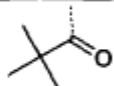
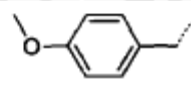
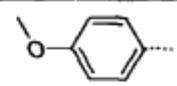
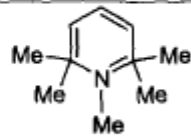
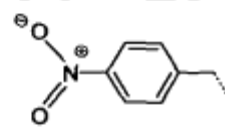
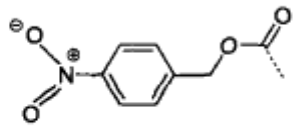
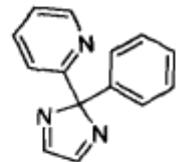
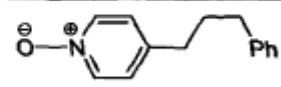
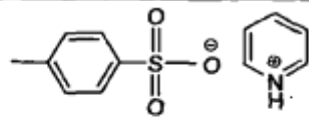
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
NMM	<i>N</i> -methylmorpholine N-甲基吗啉	
NMO	<i>N</i> -methylmorpholine oxide N-甲基吗啉氮氧化物	
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidinone N-甲基-2-吡咯烷酮	
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振	—
NORPHOS	<i>bis</i> (diphenylphosphino) bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene 二(二苯膦基)双环[2.2.1]庚-5-烯	
Nos	4-nitrobenzenesulfonyl 4-硝基苯磺酰基	
NPM	<i>N</i> -phenylmaleimide 顺丁烯二酰亚胺	
NR	no reaction 无反应	—
Ns	2-nitrobenzenesulfonyl 2-硝基苯磺酰基	
NSAID	non steroidal anti-inflammatory drug 非甾体抗炎药	—
Nuc	nucleophile (general) 亲核试剂	—
<i>o</i>	ortho 邻(位)	—
Oxone	potassium peroxymonosulfate 过硫酸氢钾	KHSO <sub>5</sub>
<i>p</i>	para 对(位)	—
PAP	2,8,9-trialkyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phospha-bicyclo[3.3.3]undecane 2,8,9-三烷基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂-双环[3.3.3]十一烷	

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
PBP	pyridinium bromide perbromide 过溴化氢溴酸吡啶(盐)	
PCC	pyridinium chlorochromate 吡啶铬酸盐	
PDC	pyridinium dichromate 重铬酸吡啶(盐)	
PEG	polyethylene glycol 聚乙二醇	—
Pf	9-phenylfluorenyl 9-苯基芴基	
pfb	perfluorobutyrate 全氟丁酸盐(酯)	
Ph	phenyl 苯基	
PHAL	phthalazine 2,3-二氮杂萘	
phen	9,10-phenanthroline 9,10-菲咯啉	
Phth	phthaloyl 邻苯二甲酰基	
pic	2-pyridinecarboxylate 2-吡啶羧酸盐(酯)	
PIDA (BAIB or DIB)	phenyliodonium diacetate 苯基二乙酰基碘 [二乙酸碘苯]	

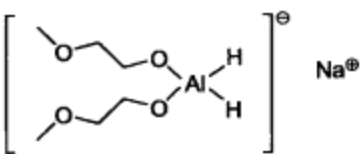
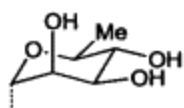
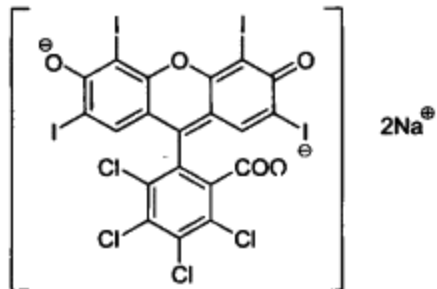
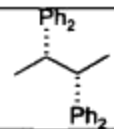
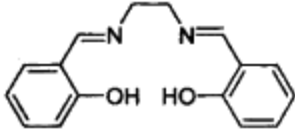
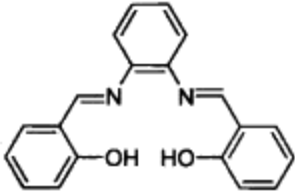
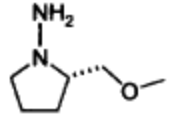
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
PIFA	phenyliodonium bis(trifluoroacetate) 苯基二(三氟乙酰基)碘 [二(三氟乙酸)碘苯]	
Piv	pivaloyl 新戊酰基	
PLE	pig liver esterase 猪肝酯酶	—
PMB (MPM)	<i>p</i> -methoxybenzyl 对甲氧苄基	
PMP	4-methoxyphenyl 对甲氧苯基	
PMP	1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine 1,2,2,6,6-五甲基哌啶	
PNB	<i>p</i> -nitrobenzyl 对硝基苄基	
PNZ	<i>p</i> -nitrobenzyloxycarbonyl 对硝基苄氧羰基	
PPA	polyphosphoric acid 多聚磷酸	—
PPI	2-phenyl-2-(2-pyridyl)-2 <i>H</i> -imidazole 2-苯基-2-(2-吡啶基)-2 <i>H</i> -咪唑	
PPL	pig pancreatic lipase 猪胰脂肪酶	—
PPO	4-(3-phenylpropyl)pyridine <i>N</i> -oxide 4-(3-苯丙基)吡啶- <i>N</i> -氧化物	
PPSE	polyphosphoric acid trimethylsilyl ester 聚磷酸三甲基硅酯	—
PPTS	pyridinium <i>p</i> -toluenesulfonate 对甲苯磺酸吡啶鎓盐	

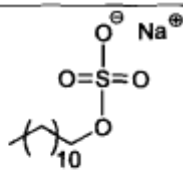
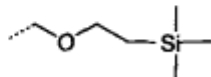
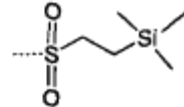
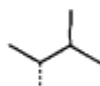
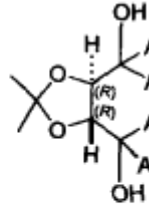
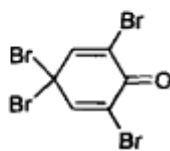
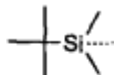
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
Pr	propyl 丙基	
psi	pounds per square inch 每平方英寸磅(英制压力单位)	—
PT	1-phenyl-1H-tetrazol-yl 1-苯基-1H-四唑基	
P. T.	proton transfer 质子转移	—
PTAB	phenyltrimethylammonium perbromide 过溴化苯基三甲基铵	
PTC	Phase transfer catalyst 相转移催化剂	—
PTMSE	(2-phenyl-2-trimethylsilyl)ethyl (2-苯基-2-三甲基硅基)乙基	
PISA (or TsOH)	<i>p</i> -toluenesulfonic acid 对甲苯磺酸	
PVP	poly(4-vinylpyridine) 聚(4-乙烯基吡啶)	—
Py (pyr)	pyridine 吡啶	
rt	room temperature 室温	—
rac	racemic 外消旋的	—
RAMP	( <i>R</i> )-1-amino-2-(methoxymethyl)pyrrolidine ( <i>R</i> )-1-氨基-2-(甲氧基甲基)四氢吡咯 [( <i>R</i> )-1-氨基-2-(甲氧基甲基)吡咯烷]	
RaNi	Raney nickel Raney 镍	—
RB	Rose Bengal 玫瑰红	—
RCAM	ring-closing alkyne metathesis 环合烯炔换位反应	—
RCM	ring-closing metathesis 环合换位反应	—
Rds (or RDS)	rate-determining step 速度决定步	—

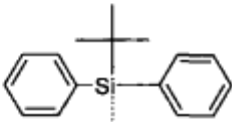
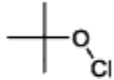
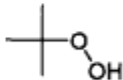
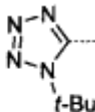
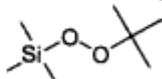
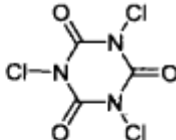
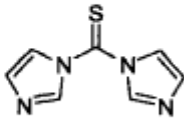
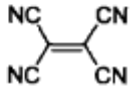
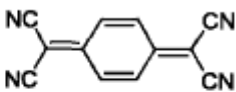
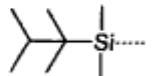
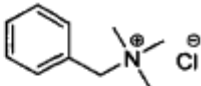
续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
Red-Al	sodium bis(2-methoxyethoxy) aluminum hydride 二(2-甲氧基乙基)氢化铝钠	
Rham	rhamnosyl 鼠李糖基	
R <sub>f</sub>	perfluoroalkyl group 全氟烷基	C <sub>n</sub> F <sub>2n+1</sub>
R <sub>f</sub>	retention factor in chromatography 色谱中保留系数	—
ROM	ring-opening metathesis 开环换位反应	—
ROMP	ring-opening metathesis polymerization 开环换位聚合反应	—
Rose Bengal (RB)	2,4,5,7-tetraiodo-3',4',5',6'-tetrachloro-fluorescein disodium salt(a photosensitizer) 2,4,5,7-四碘-3',4',5',6'-四氯荧光素二钠盐(玫瑰红)(一种荧光敏剂)	
s	seconds (length of reaction time) 秒(反应时间长短)	—
S,S'-chiraphos	(S,S)-2,3-bis(diphenylphosphino)butane (S,S)-2,3-二(二苯基膦基)丁烷	
Salen	N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato) bis(salicylidene)ethylenediamine N,N'-亚乙基-二(水杨基亚胺) 二(亚水杨基)乙二醇	
salophen	o-phenylenebis(salicylideneiminato) 邻-亚苯基-二(水杨基亚胺)	
SAMP	(S)-1-amino-2-(methoxymethyl)pyrrolidine (S)-1-氨基-2-(甲氧基甲基)-吡咯烷	

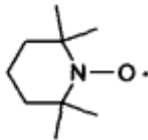
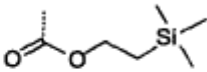
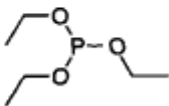
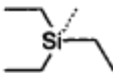
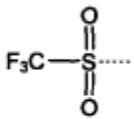
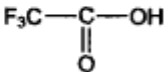
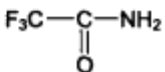
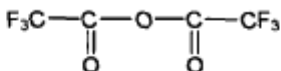
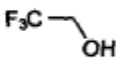
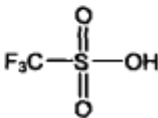
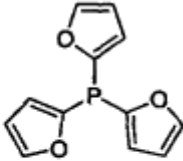



续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
SC CO <sub>2</sub>	supercritical carbon-dioxide 超临界二氧化碳	—
SDS	sodium dodecylsulfate 十二烷基硫酸钠	
sec	secondary 仲	—
SEM	2-(trimethylsilyl)ethoxymethyl 2-(三甲基硅基)乙氧基甲基	
SES	2-[(trimethylsilyl)ethyl]sulfonyl 2-(三甲基硅基)乙基磺酰基	
SET	single electron transfer 单电子转移	—
Sia	1,2-dimethylpropyl (secondary isoamyl) 1,2-二甲基丙基(仲异戊基)	
SPB	sodium perborate 过硼酸钠	$\text{Na}^+ \text{B}(\text{OH})_3^-$
TADDOL	2,2-dimethyl- $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetraaryl- 1,3-dioxolane-4,5-dimethanol 2,2-二甲基- $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四芳基- 1,3-二氧环戊烷-4,5-二甲醇	
TASF	tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate 三-(二乙氨基)-二氟三甲基硅酸硫酸盐	$\text{Et}_2\text{N}-\text{S}^+(\text{Et}_2)_2 \text{SiMe}_3\text{F}_2^-$
TBAB	tetra- <i>n</i> -butylammonium bromide 溴化四正丁基胺	$(n\text{-Bu})_4\text{N}^+ \text{Br}^-$
TBAF	tetra- <i>n</i> -butylammonium fluoride 氟化四正丁基胺	$(n\text{-Bu})_4\text{N}^+ \text{F}^-$
TBAI	tetra- <i>n</i> -butylammonium iodide 碘化四正丁基胺	$(n\text{-Bu})_4\text{N}^+ \text{I}^-$
TBCO	tetrabromocyclohexadienone 四溴环己二烯酮	
TBDMS (TBS)	<i>t</i> -butyldimethylsilyl 叔丁基二甲基硅基	

续表

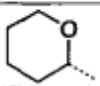
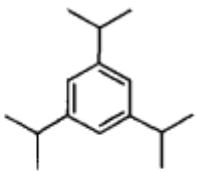
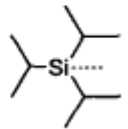
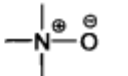
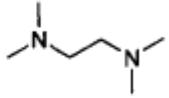
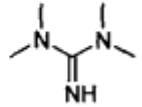
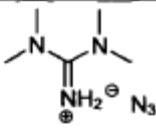
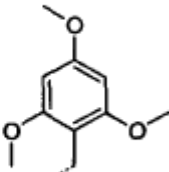
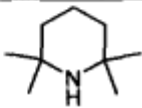

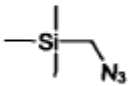
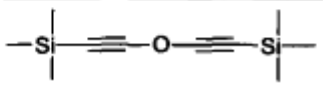
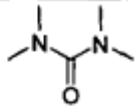
英文缩写	中英文名称	化学结构
TBDPS (BPS)	<i>t</i> -butyldiphenylsilyl 叔丁基二苯基硅基	
TBH	<i>t</i> -butyl hypochlorite 次氯酸叔丁酯	
TBHP	<i>t</i> -butyl hydroperoxide 叔丁基过氧化氢	
TBP	tributylphosphine 三正丁基膦	$(n\text{-Bu})_3\text{P}$
TBT	1- <i>tert</i> -butyl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl 1-叔丁基-1 <i>H</i> -四唑-5-基	
TBTH	tributyltin hydride 三正丁基锡氢	$(n\text{-Bu})_3\text{SnH}$
TBTSP	<i>t</i> -butyl trimethylsilyl peroxide 叔丁基(三甲基硅基)过氧化物	
TCCA	trichloroisocyanuric acid 三氯异氰尿酸	
TCDI	thiocarbonyl diimidazole 硫代羰基二咪唑	
TCNE	tetracyanoethylene 四氰基乙烯	
TCNQ	7,7,8,8-tetracyano-para-quinodimethane 7,7,8,8-四氰基-对-醌二甲烷	
TDS	dimethyl hexylsilyl 二甲基异叔己基硅基	
TEA	triethylamine 三乙胺	$\text{Et}_3\text{N}$
TEBACl	benzyl trimethylammonium chloride 氯化苄基三甲基铵	

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
TEMPO	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy free radical 2,2,6,6-四甲基-1-哌啉氧自由基	
Teoc	2-(trimethylsilyl)ethoxycarbonyl 2-(三甲基硅基)乙氧基羰基	
TEP	triethylphosphite 亚磷酸三乙酯	
TES	triethylsilyl 三乙基硅基	
Tf	trifluoromethanesulfonyl 三氟甲磺酰基	
TFA	trifluoroacetic acid 三氟乙酸	
Tfa	trifluoroacetamide 三氟乙酰胺	
TFAA	trifluoroacetic anhydride 三氟乙酸酐	
TFE	2,2,2-trifluoroethanol 2,2,2-三氟乙醇	
TFMSA	trifluoromethanesulfonic acid (triflic acid) 三氟甲磺酸	
TFP	tris(2-furyl)phosphine 三(2-呋喃基)膦	
Th	2-thienyl 2-噻吩基	
thexyl	1,1,2-trimethylpropyl 1,1,2-三甲基丙基[异叔己基]	
THF	tetrahydrofuran 四氢呋喃	

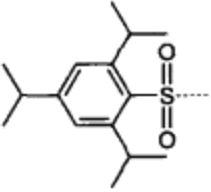
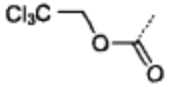
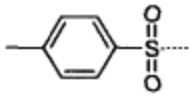
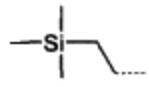
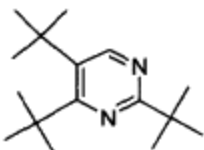
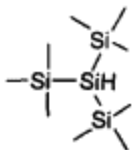
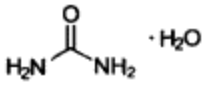
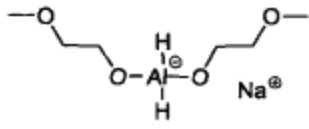
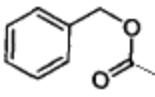


续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
THP	2-tetrahydropyranyl 2-四氢吡喃	
TIPB	1,3,5-triisopropylbenzene 1,3,5-三异丙基苯	
TIPS	triisopropylsilyl 三异丙基硅基	
TMAO (TMAO)	trimethylamine N-oxide 三甲胺-N-氧化物	
TMEDA	N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine N,N,N',N'-四甲基乙二胺	
TMG	1,1,3,3-tetramethylguanidine 1,1,3,3-四甲基胍	
TMGA	tetramethylguanidinium azide 叠氮化四甲基胍盐	
Tmob	2,4,6-trimethoxybenzyl 2,4,6-三甲氧基苄基	
TMP	2,2,6,6-tetramethylpiperidine 2,2,6,6-四甲基哌啶	
TMS	trimethylsilyl 三甲基硅基	
TMSA	trimethylsilyl azide 叠氮化三甲基硅	
TMSEE	(trimethylsilyl)ethynyl ether (三甲基硅基)乙炔基醚	
TMU	tetramethylurea 四甲基脲	

续表

英文缩写	中英文名称	化学结构
TNM	tetranitromethane 四硝基甲烷	
Tol	<i>p</i> -tolyl 对甲苯基	
tolbinap	2,2'-bis(di- <i>p</i> -tolylphosphino)- 1,1'-binaphthyl 2,2'-二(二对甲苯基膦)-1,1'-联萘	
TPAP	tetra- <i>n</i> -propylammonium perruthenate 四正丙基过钌酸铵	
TPP	triphenylphosphine 三苯基膦	
TPP	5,10,15,20-tetraphenylporphyrin 5,10,15,20-四苯基卟啉	
TPS	triphenylsilyl 三苯基硅基	
Tr	trityl (triphenylmethyl) 三苯甲基	

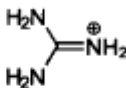
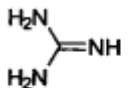
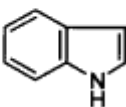
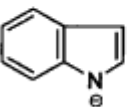

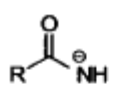
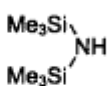
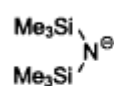
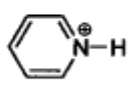
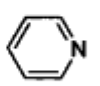
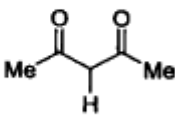
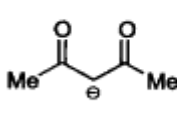
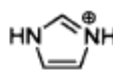
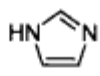
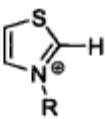
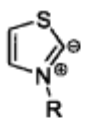
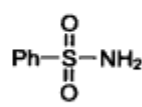
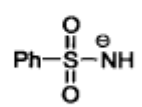
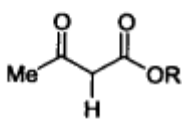
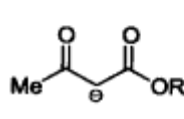
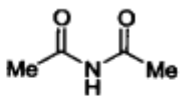
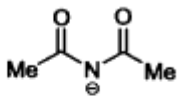
英文缩写	中英文名称	化学结构
Trisyl	2,4,6-triisopropylbenzenesulfonyl 2,4,6-三异丙基苯磺酰基	
Troc	2,2,2-trichloroethoxycarbonyl 2,2,2-三氯乙氧基羰基	
TS	transition state (or transition structure) 过渡态(或过渡结构)	—
Ts (Tos)	<i>p</i> -toluenesulfonyl 对甲苯磺酰基	
TSE (TMSE)	2-(trimethylsilyl)ethyl 2-三甲基硅基乙基	
TTBP	2,4,5-tri- <i>tert</i> -butylpyrimidine 2,4,5-三叔丁基嘧啶	
TMSS	tris(trimethylsilyl)silane 三(三甲基硅基)硅烷	
TTN	thallium(III)-trinitrate 硝酸铊(III)	Tl(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
UHP	urea-hydrogen peroxide complex 尿素-过氧化氢络合物	
Vitride (Red-Al)	sodium bis(2-methoxyethoxy) aluminum hydride 二(2-甲氧基乙氧基)铝钠氢(红铝)	
wk	weeks (length of reaction time) 周(反应时间长度)	—
Z (Cbz)	benzyloxycarbonyl 苄氧基羰基	

# 附录2

# 酸碱度表

pK <sub>a</sub>	酸	对应碱	pK <sub>a</sub>	酸	对应碱
-10	$\text{HO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^-$	-0.5	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$
-9	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	0.5	$\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$
-8	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	1.5	$\text{Ph}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$	$\text{Ph}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^-$
-7	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	2	$\text{HO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^-$	$\text{O}^--\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^-$
-6.5	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$	2.2	$\text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}^-$	$\text{O}^--\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}^-$
-6.5	$\text{Ar}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$	$\text{Ar}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^-$	2.9	$\text{ClCH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{ClCH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$
-6.4	$\text{ArOH}_2^+$	$\text{ArOH}$	4.2	$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$
-6	$\text{Me}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$	$\text{Me}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^-$	4.8	$\text{Me}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{Me}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$
-6	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	6.4	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$
-6	$\text{Ar}-\text{O}^+-\text{R}$	$\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$	7.2	$\text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{OH}$	$\text{O}^--\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{OH}$
-3.5	$\text{R}-\text{O}^+-\text{R}$	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	10	$\text{PhOH}$	$\text{PhO}^-$
-2.4	$\text{EtOH}_2^+$	$\text{EtOH}$	10.3	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$	$\text{O}^--\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$
-1.7	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	11.6	$\text{HO}-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{O}^-$
-1.5	$\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	$\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	12.2	$\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$	$\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{O}^-$
-1.4	$\text{HO}-\text{N}^+(\text{O}^-)=\text{O}$	$\text{O}^--\text{N}^+(\text{O}^-)=\text{O}$	12.4	$\text{O}^--\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{OH}$	$\text{O}^--\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}^-$

续表

pK <sub>a</sub>	酸	对应碱	pK <sub>a</sub>	酸	对应碱
12.4	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>⊖</sup>	10.6	EtNH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	EtNH <sub>2</sub>
13.3	HOCH <sub>2</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> O <sup>⊖</sup>	10.7	Et <sub>3</sub> NH <sup>⊕</sup>	Et <sub>3</sub> N
15.5	Me—OH	Me—O <sup>⊖</sup>	13.6		
15.7	H <sub>2</sub> O	<sup>⊖</sup> OH	17		
16	EtOH	EtO <sup>⊖</sup>	17		
18	<i>i</i> -PrOH	<i>i</i> -PrO <sup>⊖</sup>	25.8		
19	<i>t</i> -BuOH	<i>t</i> -BuO <sup>⊖</sup>	27	PhNH <sub>2</sub>	PhNH <sup>⊖</sup>
			35	NH <sub>3</sub>	<sup>⊖</sup> NH <sub>3</sub>
			36	Et <sub>2</sub> NH	Et <sub>2</sub> N <sup>⊖</sup>
-10	R—C≡N <sup>⊕</sup> —H	R—C≡N—H			
4.6	Ph—NH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	Ph—NH <sub>2</sub>			
5.2			9		
5.8	HO—NH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	HO—NH <sub>2</sub>	9.2	H—C≡N	<sup>⊖</sup> C≡N
7			10		
7.9	H <sub>2</sub> N—NH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	H <sub>2</sub> N—NH <sub>2</sub>	10.2	H <sub>3</sub> C—NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C—NO <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>
8.5			10.2	H <sub>3</sub> C—N≡N <sup>⊕</sup>	H <sub>2</sub> C—N≡N <sup>⊕</sup>
9.2	<sup>⊕</sup> NH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	10.7		
9.6			11.2	NC—CH <sub>2</sub> —CN	NC—CH <sup>⊖</sup> —CN

续表

pK <sub>a</sub>	酸	对应碱	pK <sub>a</sub>	酸	对应碱
13			44	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	HC=CH <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>
13.5			48	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>
13.6	H-CCl <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	50	H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C-CH <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>
14			51		
16			52		
16					
19.2					
23			-10	H-I	I <sup>⊖</sup>
24			-9	H-Br	Br <sup>⊖</sup>
25	H <sub>3</sub> C-C≡N	H <sub>2</sub> C(-)-C≡N	-7	H-Cl	Cl <sup>⊖</sup>
25	HC≡CH	C≡CH <sup>⊖</sup>	3.2	H-F	F <sup>⊖</sup>
28			3.3		
31			6.5	PhSH	PhS <sup>⊖</sup>
35			10.6	EtSH	EtS <sup>⊖</sup>
35	H <sub>3</sub> C <sup>⊖</sup> -PPh <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C <sup>⊖</sup> -PPh <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	35	H <sub>2</sub>	H <sup>⊖</sup>
41	H <sub>3</sub> C-Ph	H <sub>2</sub> C(-)-Ph			
43					
43	H-Ph	Ph <sup>⊖</sup>			

[ G e n e r a l   I n f o r m a t i o n ]

书名 = 有机化学反应机理

作者 =

页数 = 2 1 3

出版社 =

出版日期 =

SS号 = 1 2 7 6 9 1 5 0

DX号 =

URL = <http://book2.duxiu.com/bookDetail.jsp?dxNumber=&d=204018350E153ABB9B73FEB82B56715>

封面  
书名  
版权  
前言  
目录

第 1 章	氧化反应
	1 . 1 合成醛酮
	1 . 1 . 1 醇被氧化生成酮
	1 . 1 . 2 末端醇被氧化生成醛
	1 . 1 . 3 末端烯被氧化生成甲基酮
	1 . 1 . 4 烯被臭氧氧化生成醛酮
	1 . 1 . 5 环己二烯被氧化生成酮
	1 . 1 . 6 邻二醇被氧化裂解生成醛
	1 . 2 氧化缩短碳链
生成邻二酚	1 . 2 . 1 邻羟基苯甲醛被氧化
	1 . 2 . 2 氧化脱羧生成烯
	1 . 3 其他氧化反应
	1 . 3 . 1 环酮被氧化生成内酯
	1 . 3 . 2 烯丙基被氧化生成末端醇
	1 . 3 . 3 醛酮被氧化生成不饱和醛
酮	1 . 3 . 4 环己二烯被氧化生成不饱
和环氧乙烷	1 . 3 . 5 由 - 酮酯合成 - 重氮
酯	1 . 3 . 6 D D Q 氧化脱 P M B
	1 . 3 . 7 T a m a o 氧化脱硅基
第 2 章	还原反应
	2 . 1 羰基被还原成亚甲基
	2 . 2 酮或酯被还原成醇
	2 . 2 . 1 酮被还原成醇
	2 . 2 . 2 酯被还原成醇
	2 . 3 苯环被还原
	2 . 3 . 1 苯环被还原成二烯
	2 . 3 . 2 苯环被还原成 , - 不
饱和酮	2 . 4 碳碳双键被还原成碳碳单键



- 2 . 5 脱杂原子形成碳碳双键
  - 2 . 5 . 1 由环氧乙烷合成碳碳双键
  - 2 . 5 . 2 由环硫乙烷合成碳碳双键
- 2 . 6 脱羟基生成碳碳双键
  - 2 . 6 . 1 脱邻二羟基形成碳碳双键
  - 2 . 6 . 2 脱羟基形成碳碳双键
- 2 . 7 氮原子上保护基的脱离
  - 2 . 7 . 1 脱苄基
  - 2 . 7 . 2 脱烷氧酰基
  - 2 . 7 . 3 脱磺酰基

### 第 3 章 卤代反应

- 3 . 1 合成酰卤
- 3 . 2 合成 - 卤代醛酮
  - 3 . 2 . 1 合成 - 溴代缩酮
  - 3 . 2 . 2 酮进行 - 溴代
  - 3 . 2 . 3 合成 - 溴代缩醛
  - 3 . 2 . 4 由酰氯合成 - 溴代酮
- 3 . 3 合成 - 卤代羧酸
  - 3 . 3 . 1 合成 - 溴代羧酸
  - 3 . 3 . 2 由氨基酸合成 - 氯代羧
- 3 . 4 合成 - 卤代烃
  - 3 . 4 . 1 醇转变为溴代烃
  - 3 . 4 . 2 合成末端溴代烃

酸

### 第 4 章 环化反应

- 4 . 1 合成五元环
  - 4 . 1 . 1 合成环戊酮
  - 4 . 1 . 2 合成五元杂环
  - 4 . 1 . 3 合成五元碳环
- 4 . 2 合成六元环
  - 4 . 2 . 1 合成环己酮
  - 4 . 2 . 2 合成六元杂环
  - 4 . 2 . 3 合成六元碳环
- 4 . 3 合成大环化合物
  - 4 . 3 . 1 合成碳环化合物
  - 4 . 3 . 2 合成环酮化合物
  - 4 . 3 . 3 合成杂环化合物
- 4 . 4 合成小环化合物

	4 . 4 . 1 合成四元环
	4 . 4 . 2 合成三元环
	4 . 5 合成桥环化合物
合物	4 . 5 . 1 合成不含杂原子的桥环化
物	4 . 5 . 2 合成含杂原子的桥环化
第 5 章	延长碳链的反应
应	5 . 1 格氏试剂亲核加成
	5 . 1 . 1 格氏试剂与羧酸酯加成反
	5 . 1 . 2 格氏试剂与氰基亲核加成
	5 . 1 . 3 格氏试剂与酰胺亲核加成
	5 . 1 . 4 格氏试剂与醛酮亲核加成
	5 . 2 亲核试剂与亚胺正离子加成
	5 . 2 . 1 氰化钠与亚胺正离子加成
	5 . 2 . 2 苯环与亚胺正离子加成
	5 . 2 . 3 烯醇与亚胺正离子加成
	5 . 3 烯醇作为亲核试剂
	5 . 3 . 1 烯醇与醛加成
	5 . 3 . 2 烯醇与卤代烃的取代反应
	5 . 3 . 3 烯胺与酸酐反应
	5 . 3 . 4 烯醇与卡宾反应
	5 . 3 . 5 烯醇与邻氟硝基苯反应
	5 . 3 . 6 烯醇与亚胺正离子加成
	5 . 4 碳负离子作为亲核试剂
和腈加成	5 . 4 . 1 碳负离子与 , - 不饱
和酮加成	5 . 4 . 2 碳负离子与 , - 不饱
	5 . 4 . 3 碳负离子与醛酮加成
	5 . 4 . 4 碳负离子与酯加成
	5 . 4 . 5 碳负离子与亚胺加成
	5 . 5 偶联反应
	5 . 5 . 1 钯作为催化剂偶联
	5 . 5 . 2 铑作为催化剂偶联
	5 . 5 . 3 重氮酮与硼烷偶联
	5 . 5 . 4 铜作为催化剂偶联

	5 . 6 碳取代特殊氢
	5 . 6 . 1 苯环氢被氰基取代
	5 . 6 . 2 叔碳氢被羧基取代
	5 . 7 环加成反应
第 6 章	重排反应
	6 . 1 酸性条件下重排
	6 . 1 . 1 由经碳正离子重排
	6 . 1 . 2 在邻位杂原子的孤对电子
的推动下重排	
	6 . 1 . 3 易脱去一个稳定的分子引
起重排	
	6 . 1 . 4 六元环烷基迁移
	6 . 2 碱性条件下重排
	6 . 2 . 1 由易离去基团引起重排
	6 . 2 . 2 六元环烷基迁移
	6 . 2 . 3 形成自由基重排
	6 . 2 . 4 形成不稳定中间体引起重
排	
	6 . 3 中性条件下重排
	6 . 3 . 1 由易离去基团引起重排
	6 . 3 . 2 六元环烷基迁移
	6 . 3 . 3 六元环氢迁移
第 7 章	自由基反应
	7 . 1 由 A I B N 引发的反应
	7 . 1 . 1 用自由基反应脱卤
	7 . 1 . 2 用自由基反应脱羟基
	7 . 2 由金属原子提供电子引发的反应
	7 . 2 . 1 由金属锂提供单电子
	7 . 2 . 2 由一价铜提供单电子
	7 . 2 . 3 由二价铬提供单电子
	7 . 2 . 4 由二价钐提供单电子
	7 . 2 . 5 由金属钠提供单电子
	7 . 3 过氧化物引发的反应
	7 . 4 光照引发的反应
	7 . 4 . 1 光照使羰基形成自由基
	7 . 4 . 2 光照使杂原子间的键断裂
形成自由基	
	7 . 4 . 3 光照使电子转移形成自由

## 基

### 7 . 5 形成稳定基团引发自由基反应

#### 7 . 5 . 1 脱去氮气形成自由基

#### 7 . 5 . 2 形成稳定的苄基自由基

#### 7 . 5 . 3 环丙烷开环形成自由基

## 第 8 章 官能团转换反应

### 8 . 1 羧酸与羧酸衍生物互变反应

#### 8 . 1 . 1 由羧酸合成羧酸酯

#### 8 . 1 . 2 羧酸酯水解生成羧酸

#### 8 . 1 . 3 由羧酸合成酰胺

### 8 . 2 醛酮的反应

#### 8 . 2 . 1 由醛合成腈

#### 8 . 2 . 2 由醛酮合成羧酸

#### 8 . 2 . 3 由炔合成酮

#### 8 . 2 . 4 由醛合成炔

#### 8 . 2 . 5 由缩醛合成烯胺

#### 8 . 2 . 6 由酮合成酯

#### 8 . 2 . 7 由肟裂解生成醛

#### 8 . 2 . 8 由烯胺合成酮

#### 8 . 2 . 9 由酮合成烯醇磺酸酯

### 8 . 3 碳碳双键的反应

#### 8 . 3 . 1 由碳碳双键合成醇

#### 8 . 3 . 2 由碳碳双键合成环氧乙烷

### 8 . 4 胺的反应

#### 8 . 4 . 1 由胺合成重氮化物

#### 8 . 4 . 2 由胺合成碳碳双键

### 8 . 5 卤代化合物的反应

#### 8 . 5 . 1 由氯代烃合成胺

#### 8 . 5 . 2 由氯代物合成硫醇

#### 8 . 5 . 3 由溴代物合成磷酸酯

### 8 . 6 其他常见官能团的转换反应

#### 8 . 6 . 1 环氧乙烷变为环硫乙烷

#### 8 . 6 . 2 由酰胺合成腈

#### 8 . 6 . 3 由醇合成醚

#### 8 . 6 . 4 酮转变为缩酮

#### 8 . 6 . 5 醛转变为缩醛

附录 1 有机化学常用缩略语表

附录 2 酸碱度表

