

读王葆仁教授的《有机合成反应》

杨 士 林

(浙 江 大 学)

王葆仁教授编著的《有机合成反应》分上下两册,先后由科学出版社于 1981 年和 1985 年出版。这两卷书取材新颖,编排独特,实用性强,在为数不多的我国学者编写的实验有机化学著作中,别树一帜。自出版以来,受到我国有机化学工作者,尤其是实验室人员的欢迎。

要把那么多的有机合成反应汇编成上下两册,其难度是十分大的。王葆仁教授积数十年教学和科学研究的经验,吸取有机化学界的两部巨著——《有机合成》(“Organic Syntheses”)和《有机反应》(“Organic Reactions”)的长处,并对本世纪 50 年代以来,有机合成重要反应的新进展,以及新出现的、有较大应用前景的合成反应,按有机化学分类,有重点地予以介绍。全书分成氧化反应、还原反应、烯键炔键的形成、加成反应、取代反应、缩合反应、元素有机化合物在有机合成中的应用以及一些有机合成反应中间体和用于合成的试剂等八个部分进行介绍讨论。系统地阐述了应用范围、实验操作和示例,特别着眼于新成果、新方法的介绍和反应机理等。全书文笔流畅,标题醒目,结构严谨,文字简洁而又能深入浅出,理论紧密联系实际。对于反应机理,结合原料取舍、反应条件的选择、产品的优劣与产品结构进行讨论,给读者留下深刻印象,而且常常采取举一反三的方法,培养实验人员独立思考能力。在实验操作方面,除了一般实验操作方法之外,对产物分离纯化、反应条件以及注意事项也特别予以细致地讨论介绍,并挑选了比较可靠的制备方法,让读者参照具体情况加以选用。

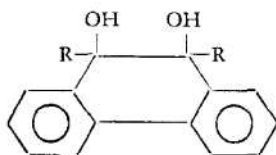
我就以下四个方面,结合自己在学习使用过程中的体会,谈谈这部著作的特色:

一、突出地点明各类反应的意义和范围,详细地讨论反应中所用主要试剂的本质和应用范围,使读者心中有数,在实验时可发挥主观能动作用。例如氧化反应说明是指有机化合物分子中氧原子增加或氢原子减少,但卤化、硝化、磺化等虽也使氢原子减少,一般不包括在氧化反应内。划清范围后,点明氧化反应中的主要试剂——氧化剂为亲电试剂,进攻有机分子中电子密度较大之处。氧化反应就是氧化剂从有机分子中取得电子的反应。而后介绍讨论了各种氧化剂,有的通用,有的专用,有些还作了相互对比,同一原料用不同的试剂,不同的条件得到不同的产物,使读者对于什么样的合成反应选用什么试剂,感到十分方便。对于通用性较小的试剂,都注明它们专用的范围,如四乙酸铅主要用于邻二醇的裂解;金属氢化物或复氢化物的还原作用,主要是对 $>C=O$ 、 $>C=N-$ 、 $-N=O$ 、 $>S=O$ 等极化双键的攻击,对于极化不够的 $>C=C<$ 一般不发生反应等等。

二、有机合成实验操作中新成果、新方法的介绍。该书所引用的参考文献,最近的大约到 1976 年为止。有关的一些有机合成反应的新成果、新方法能有选择性地予以介绍。例如在 1:4-双烯合成中指出最活泼的双烯甚至同未取代的乙烯也能进行加成,并列有具体实例。对

不溶于有机溶剂的试剂同有机化合物反应时,介绍了界面迁移剂的应用(这在好几处都提到)。在金属氢化物一章中介绍到硼氢化钠还原时指出,内酯和杂氮内酯都可被硼氢化钠还原成相应的醇;但腈和酰胺只有在较高温度和过渡金属盐存在下才能被还原。在醇脱水一章的末了,介绍了当时最新发现的 4-甲基-E-4, 8-壬二烯酯乙酯的制法。而在全甲基化反应中介绍了从仲醇和对氯代-N-甲基吡啶盐发生与全甲基化极为相似的反应而得烯,这是全甲基化法的发展。所得烯产率极好。在羰基烯化中介绍了洪恩纳-埃孟斯(Horner-Emmons)改良法——亚甲基化磷酸二乙酯负离子法——并对它的优缺点进行了讨论。在烯键环丙化中除了锌试剂外,还介绍了铝、汞试剂。在酰胺化一章中特别注重了多肽的合成。第64章冠醚在合成中的应用,在当时也还是比较新的一些方法。

三、反应机理和立体影响因素等都是结合着原料和反应条件的选择以及产品结构等讨论的。例如,四醋酸铅对邻二醇的氧化反应,大家都很熟悉了。通常认为是经过环式中间体(两个羟基的两个氧原子与铅原子成五元环)进行的。对于这样的氧化机理,该书讨论得十分细致:在脂环族邻二醇中顺式反应虽比反式快得多,但反式仍能定量地被氧化。尤其像反式十氢萘-9,10-二醇,不可能与铅原子形成五元环,但同样能被氧化。而后更举出如



这样的二醇,当 R 为芳基时, R 是氢原子或烷基时,反式比顺式反应快。这就介绍了一个羟基与铅原子相连时即发生电子转移的机理。

丁烯二酸无论顺式、反式,与氯加成时都同样得到内消旋二氯琥珀酸。反式是正常的异侧加成;顺式则由于加上一个 $\text{Cl}^\oplus$ 后,中间体的两个羧基互相排斥,平键自由旋转,再和 $\text{Cl}^\oplus$ 加成得同样产物。

烷基苯不论烷基链的长短,用高锰酸钾碱性溶液或铬酸酸性溶液氧化时,都得苯甲酸。而用重铬酸盐水溶液氧化时,则往往是链端甲基氧化成 ω -苯羧酸。于是介绍了空间位阻影响,体积较大的重铬酸根离子难于接近 ω -苯-碳原子之故。在 47 章羰-羰缩合中也讨论了酮的位阻效应。

四、重视操作中应注意事项,如药品的有无毒性,有些试剂使用不当时,易燃易爆,或易失效等,并介绍了如何防止的方法。对一些剧毒药品特别加以注明(有的还用黑体字),以引起读者重视。如亚硝基甲脒,注了“致癌! 不要用于接触! 不要吸进粉尘!”;氟化物在没有证明它是无毒时,都必须视作剧毒物来处理;甚至,“二甲亚砷虽还未发现有毒,但对皮肤及粘膜渗透性很强,用时要特别小心”等等。

操作不慎容易发生危险的,也加以特别注明。如含氟烯类或集二氟烯遇热时,常会发生爆炸,特别注明了金属容器并不比玻璃封管安全。因此高压釜必须能承受 500 大气压,实验还必须在防爆墙后进行。又如二甲亚砷的脱水,常会碰到,但不能用过氯酸镁或氢化钠,否则易发生剧烈爆炸。

使用不当而使试剂失效的有:用铂黑催化氧化或催化还原中,如反应产生水,可使铂黑凝聚成球而失去活性。此时要尽量降低反应物浓度,使生成水的量少到不能使催化剂凝聚成球。

又如四醋酸铅极易水解成二氧化铅(甚至可用以检测空气中的水汽),因此,在冰醋酸中重结晶时,就必须注意冰醋酸中的含水量,否则稳定性降低,易于失效。

最后,在元素有机化合物部分,该书介绍了有机锂、有机钠、有机镁、有机铜、有机硅和有机硼化合物等,特别对应用较多而普通有机化学书中介绍得较少的有机锂化合物的制备和反应等各方面,加以详细的介绍。但本人却很希望能增加一章有机铝化合物。因为本人对烯烃的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)配位聚合很有兴趣,尤其是催化体系中加以第三组份后,可提高催化效率。这些第三组份和有机铝的反应是很值得研究的方面,这就需要很多有关有机铝基本反应的知识。自然,这只是从个人兴趣出发所提出的要求,对有机合成反应大局而言,可能由于篇幅而只能割爱了。

不幸的是,王葆仁教授已于1986年9月病逝于北京。噩耗传来,不胜悲痛。王葆仁教授治学严谨,在教学中理论与实践并重,对有机化学实验基本技能的训练尤为重视,常亲临实验室纠正学生操作中的错误,深受学生们的爱戴。王葆仁教授晚年体弱多病,仍孜孜不倦地编著完成了这部取材新颖的《有机合成反应》上下册。这种精神也是值得我们学习的。

1987 年中国科学院在国内主办的国际学术会议

会议名称	我院主持单位	会议研讨内容	规模(人)	外宾人数 (人)	地点	时间
国际东亚大气环流学术讨论会	大气所, 西北高原生物所	东亚大气环流的形成及变化分析等	70	15	成都	4月
亚洲分子生物学培训班	发育生物学所	鱼类和小鼠胚胎的遗传操作——新进展和新技术	40	15	北京	4月
国际地理信息系统讨论会	地理所	资源与环境信息系统等方面的交流	35	12	北京	5月
国际时频标准技术会议	上海天文台	时频标准在国防和经济建设中的应用	120	60	上海	6月
中能物理国际学术讨论会	高能物理所	π 核物理、超核物理和内夸克反质子物理等。	200	100	北京	6月
第三世界科学院大会	中国科学院	南南合作和科技方面的合作问题	250	120	北京	9月
国际功能高分子讨论会	中国科技大学	功能高分子的研究与新材料的开发应用	100	40	合肥	9月
热带森林与农田系统会议	云南热带植物所	热带亚洲不同类型的人类生态系统之间的相互作用	50	15	云南西双版纳	9月
第三次亚洲数理逻辑会议	软件所	数理逻辑在近代科学中的应用	70	30	北京	10月
脑和呼吸系统国际学术讨论会	上海脑研究所	呼吸控制的细胞和分子生物学研究等	50	15	上海	10月
城市生态国际学术讨论会	人与生物圈研究委员会	城市及相临生态系统及环境保护问题	70	50	北京	10月
花岗岩类地质地球化学国际讨论会	贵阳地化所	花岗岩类分布与构造环境关系等	120	50	广州	12月