

有机合成试剂制备手册

(第二版)

黄 枢 谢如刚 田宝芝 秦圣英 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本手册分为三部分:第一部分为“有机合成试剂的制备”,收集了有机合成常用试剂四百余种,详细介绍了可靠的制备方法,并列出各种试剂的性质、用途、美国化学文摘登录号和有关重要文献;第二部分为“常用试剂的纯化”,介绍了商品试剂在必要时的进一步纯制方法;第三部分为“常用溶剂的纯化和干燥”。

本手册可供大专院校化学、化工、生化、药化等专业师生以及科研院所、工厂的科研人员和技术人员进行有机合成时使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机合成试剂制备手册/黄枢等编著.—北京:科学出版社,2005.3

ISBN 7-03-014702-2

I. 有… II. 黄… III. 有机合成-有机试剂-制备-手册 IV. TQ421.1-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 001203 号

责任编辑:周巧龙 杨震 / 责任校对:李奕莹

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮 政 编 码 :100717

<http://www.sciencep.com>

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 4 月 第 一 版 开本: B5(720×1000)

2005 年 4 月 第 一 次 印 刷 印张:19 插页:4

印数:1—4 000 字数:345 000

定 价 : 50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

前 言

在进行有机合成实验工作时,常须自制各种各样的中间体、催化剂和较为特殊的试剂.这就需花费许多时间和精力去查找资料.为了适应有机合成教学和科研工作的需要,我们于 1988 年编辑出版了《有机合成试剂制备手册》一书,为我国有机合成事业的发展尽了一点绵薄之力,为读者提供了一些有用的资料.但是,随着时间的推移,也逐渐显现出该书的一些缺点和不足.因此,有读者建议我们出版修订本.经过酝酿和准备,我们于 2002 年开始着手这项工作.

在修订过程中,我们以原书的大部分内容作为基础,删去了一些不太符合选编条件的条目,增加了一些新的条目和资料,归纳成为本版书的第一部分.概括起来,入选的试剂具有以下特点:被 ROS(Fieser's Reagents for Organic Synthesis)评价过的试剂;具有特殊性能和使用效果良好的试剂;不利于存放而只宜于现制现用的试剂;难于获得须自己制备的试剂,等等.

第一部分是本书的重点,在版面内容和形式上都保留了原书的风格.在介绍试剂的制法之外,还编列了有关该试剂的性质、物理常数、CA 登录号(位于试剂名称左端方括号内)和在 ROS 各卷中的页码,介绍了所述制法的参考文献和用途评述,以供读者更深入地了解.可见这一部分所含信息量是很大的.

在本版书中,我们还根据多年来从事有机合成实际工作的经验和需要,选列了一些常用试剂的纯化方法,作为本版书的第二部分;并在原书附录一的基础上增加了一些常用有机溶剂纯化和干燥的内容,使之成为本版书的第三部分.由于这二、三部分入选的试剂和溶剂都是被广泛使用的市售商品,所以在本书中没有必要介绍它们的制法,而只简单地介绍了它们的纯化方法和干燥方法.

为了排序和检索的方便,本书仍然采取按试剂英文名称排序的方法.我们也编列了试剂名称的中文索引.此外,还新编了三个有关附录,供读者参考.

本书修订本的出版,不仅使原书中的一些错漏之处得以更正或补充,而且将为读者提供更多的和更有用的资料.但是,由于我们在经验、能力和工作条件等诸方面的局限,本书难免仍然存在一些缺点和错误,敬希读者不吝指正.

在本书完稿之际,我们谨向南京大学胡宏纹院士和中科院成都有机化学所张良辅教授表示衷心感谢.在他们的关心支持和帮助下,我们在收集一些重要资料时遇到的困难得以圆满解决.

编 者

目 录

第一部分 有机合成试剂的制备

甲乙酐 Acetic-formic anhydride	1
乙酸磷酸酐 Acetic-phosphoric anhydride	1
乙酸对甲苯磺酸酐 Acetic <i>p</i> -toluenesulfonic anhydride	2
丙酮氰醇 Acetone cyanohydrine	3
乙酰氰 Acetyl cyanide	4
次溴酸乙酰酯 Acetyl hypobromite	4
1-乙酰基-2-硫脲 1-Acetyl-2-thiourea, <i>N</i> -acetylthiourea	5
亚烯丙基三苯膦 Allylidenetriphenylphosphorane	5
烯丙基三甲基硅烷 Allyltrimethylsilane	6
铝汞齐 Aluminum amalgam	7
溴化铝 Aluminum bromide	7
氢化铝 Aluminum hydride	9
异丙醇铝 Aluminum isopropoxide	10
2-氨基-2-甲基-1-丙醇 2-Amino-2-methyl-1-propanol	10
亚硝酸异戊酯 <i>i</i> -Amyl nitrite, <i>i</i> -pentyl nitrite	11
无水甲酸 Anhydrous formic acid	12
氮丙啶, 亚乙基亚胺 Aziridine, ethyleneimine	12
锰酸钡 Barium manganate	13
苯三羰基铬 Benzene chromium tricarbonyl	14
四氟硼酸重氮苯 Benzenediazonium tetrafluoroborate	15
苯硒基氯 Benzeneselenenyl chloride, phenylselenenyl chloride	15
苯亚硒酸酐 Benzeneseleninic anhydride	17
苯硒酚 Benzeneselenol, selenophenol	17
苯硫基氯 Benzenesulfenyl chloride	18
苯磺酰基叠氮化物 Benzenesulfonyl azide	19
<i>N</i> -苯甲酰基- <i>N</i> -苯基羟胺 <i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> -phenylhydroxylamine(BPHA)	20
<i>N</i> -苯基羟胺 <i>N</i> -Benzylhydroxyamine	21
3-苄基-5-(2-羟乙基)-4-甲基-1,3-噻唑氯化鎓盐 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1, 3-thiazolium chloride	22
苄基钠 Benzyl sodium	23
苄基三乙基氯化铵 Benzyltriethylammonium chloride (TEBA)	23

苄基三甲基三溴化铵 Benzyltrimethylammonium tribromide (BTMAB ₃)	24
双(1,5-环辛二烯)镍(0) Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)	24
双(二亚苄基丙酮)钯(0) Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0)	25
(<i>R,R</i>)- <i>N,N'</i> -双(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环己二亚胺 (<i>R,R</i>)- <i>N,N'</i> -Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediamine	26
(<i>R,R</i>)-和(<i>S,S</i>)- <i>N,N'</i> -双(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环己二亚胺合锰(Ⅲ)氯化物 (<i>R,R</i>)- <i>and</i> (<i>S,S</i>)- <i>N,N'</i> -Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediamino manganese(Ⅲ)chloride	29
劳威生试剂 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfide (Lawesson's reagent)	30
双(1,2-二甲基丙基)硼烷 Bis(3-methyl-2-butyl)borane(BMB)	31
双(苯硫基)甲烷 Bis(phenylthio)methane	32
双(亚水杨基)乙二亚胺合钴(Ⅱ) <i>N,N'</i> -Bis(salicylidene)ethylenediamino cobalt(Ⅱ) (salcomine,cosalen)	32
重铬酸双(四正丁基铵) Bis(tetra- <i>n</i> -butylammonium)dichromate (TBADC)	33
碳酸双(三氯甲)酯(三光气) Bis(trichloromethyl)carbonate (triphosgene)	34
双(三苯膦)四氢化硼铜(Ⅰ) Bis(triphenylphosphine)copper(Ⅰ)tetrahydroborate	34
双(三苯膦)二氯化钯(Ⅱ) Bis(triphenylphosphine)palladium(Ⅱ)chloride	35
9-硼双环[3,1,1]壬烷 9-Borabicyclo[3,3,1]nonane (9-BBN)	36
硼烷-甲硫醚 Borane-dimethylsulfide	37
硼烷-1,4-氧硫杂环己烷 Borane-1,4-oxathiane	38
硼烷-吡啶 Borane-pyridine	38
三溴化硼 Boron tribromide	39
<i>N</i> -溴代乙酰胺 <i>N</i> -Bromoacetamide(NBA)	40
一溴二甲基溴化硫,分子溴-二甲硫醚加合物 Bromodimethylsulfonium bromide (DMBS)	41
α -溴代对溴苯乙酮 <i>p</i> -Bromophenacyl bromide, 2,4'-dibromoacetophenone	41
<i>N</i> -溴代丁二酰亚胺 <i>N</i> -Bromosuccinimide (NBS)	42
一溴三氯甲烷 Bromotrichloromethane, trichloromethyl bromide	43
三甲基溴硅烷 Bromotrimethylsilane, trimethylbromosilane	43
叠氮甲酸叔丁酯 <i>t</i> -Butyl azidoformate	44
叔丁基碳酸二乙基磷酸酐 <i>t</i> -Butylcarbonic diethylphoric anhydride	45
叔丁基氯甲基醚 <i>t</i> -Butyl chloromethyl ether	46
铬酸单叔丁酯 <i>t</i> -Butyl chromate	46
叔丁基二甲基氯硅烷 <i>t</i> -Butyldimethylchlorosilane(TBDM SCL)	47
叔丁基氢过氧化物 <i>t</i> -Butyl hydroperoxide (TBHP)	48
次氯酸叔丁酯 <i>t</i> -Butyl hypochlorite	49
叔丁基异腈 <i>t</i> -Butyl isocyanide, <i>t</i> -butylisonitrile	50
α -锂代乙酸叔丁酯 <i>t</i> -Butyl lithioacetate, lithio <i>t</i> -butylacetate	50
正丁基锂 <i>n</i> -Butyllithium	52

仲丁基锂	<i>s</i> -Butyl lithium	53
叔丁基锂	<i>t</i> -Butyl lithium	54
d(+)-10-樟脑磺酸	d(+)-10-Camphorsulfonic acid(CSA)	55
<i>N,N'</i> -羰基二咪唑	<i>N,N'</i> -Carbonyldiimidazole	55
卡洛酸,过一硫酸	Caro's acid, sulfomonoperacid	56
邻苯二酚硼烷	Catecholborane(CB)	57
氟氧代硫酸铯	Cesium fluoroxysulfate	58
氯氨	Chloramine	58
邻氯醌,四氯-1,2-苯醌	<i>o</i> -Chloranil, tetrachloro-1,2-benzoquinone	60
1-氯代苯并三唑	1-Chlorobenzotriazole	61
一氯二甲基氯化硫,分子氯-二甲硫醚加合物	Chlorodimethylsulfonium chloride	62
氯碘代甲烷	Chloriodomethane	62
单氯代甲醚,氯甲基甲基醚	Chloromethyl methyl ether	63
单氯代甲硫醚,氯甲基甲基硫醚	Chloromethyl methyl sulfide	64
氯甲基三甲基硅烷	Chloromethyl trimethyl silane	64
2-氯代-2-氧代-1,3,2-苯并二氧一磷杂环戊烷,邻亚苯基氯代磷酸酯	2-Chloro-2-oxo-1,3,2-benzodioxaphosphole, <i>o</i> -phenylene phosphorochloridate	65
间氯代过氧苯甲酸	<i>m</i> -Chloroperbenzoide acid(MCPBA)	66
5-氯代-1-苯基四唑	5-Chloro-1-phenyltetrazole	67
<i>N</i> -氯代丁二酰亚胺	<i>N</i> -Chlorosuccinimide(NCS)	68
<i>N</i> -氯代丁二酰亚胺-甲硫醚(Corey-Kim 试剂)	<i>N</i> -Chlorosuccinimide-dimethyl sulfide	69
氯磺酰基异氰酸酯	Chlorosulfonyl isocyanate	70
2-氯代四氢呋喃	2-Chlorotetrahydrofuran	71
二乙酸亚铬	Chromium(II)acetate	72
六羰基铬	Chromium hexacarbonyl, chromium carbonyl	73
氯化亚铬	Chromium(II)chloride	75
硫酸亚铬	Chromium(II)sulfate	76
二乙酸氧铬	Chromyl diacetate	77
铬酰氯	Chromyl choride	77
乙酸钴(III)	Cobalt(III)acetate	78
中位四苯基钴(II)卟啉	Cobalt(II)meso-tetraphenylporphine	79
柯林斯试剂	Collins reagent, Sarett reagent	79
溴化亚铜	Copper(I)bromide	80
氰化亚铜	Copper(I)cyanide	81
碘化亚铜	Copper(I)iodide	82
活性铜粉	Copper powder(active)	82
三氟甲烷磺酸亚铜	Copper(I)trifluoromethanesulfonate, cuprous triflate(CuOTf)	83
18-冠-6, 1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷	18-Crown-6, 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane	85

溴化氰	Cyanogen bromide	87
氯化氰	Cyanogen chloride	87
氰基三甲基硅烷	Cyanotrimethylsilane, trimethylsilyl cyanide(TW CN)	89
氰脲酰氟,2,4,6-三氟-1,3,5-三嗪	Cyanuric fluoride, 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triazine	90
1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烯-5	1,5-Diazabicyclo(4.3.0)nonene-5(DBN)	90
1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷	1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octane, triethylenediamine	91
4,13-二氮杂-18-冠-6	4,13-Diaza-18-crown-6	93
重氮乙酰氯	Diazoacetyl chloride	94
重氮甲烷	Diazomethane	95
2-重氮丙烷	2-Diazopropane	97
二苯并-18-冠-6	Dibenzo-18-crown-6	97
二硼烷	Diborane	98
2,6-二叔丁基-1,4-苯醌	2,6-Di- <i>t</i> -butyl-1,4-benzoquinone	100
二正丁基铜锂	Di- <i>n</i> -butylcopperlithium	101
二碳酸二叔丁酯	Di- <i>t</i> -butyl dicarbonate	102
2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶	2,6-Di- <i>t</i> -butyl-4-methylpyridine	103
二羰基环戊二烯基钴	Dicarbonyl cyclopentadienyl cobalt	104
二氯双(三苯膦)合镍(II)	Dichloro bis(triphenylphosphine) nickel(II)	105
二氯双(三苯膦)合钯(II)	Dichloro bis(triphenylphosphine) palladium(II)	105
二氯硼烷	Dichloroborane	106
2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)	106
二氯乙烯酮	Dichloro ketene	108
二氯亚甲基二甲基氯化铵	Dichloromethylenedimethylammonium chloride	109
二氯亚甲基三苯基膦	Dichloromethylenetriphenylphosphorane	109
二氯甲基锂	Dichloromethyl lithium	110
1,1-二氯甲醚	Dichloromethyl methyl ether	111
<i>N,N</i> -二氯氨基甲酸乙酯	<i>N,N</i> -Dichlorourethane (DCU)	111
八羰基二钴	Dicobalt octacarbonyl	112
二氰基乙炔	Dicyanoacetylene	114
二氰基二甲基硅烷	Dicyanodimethylsilane	115
二环己基硼烷	Dicyclohexylborane	116
二环己基碳二亚胺	Dicyclohexyl carbodiimide (DCC)	116
二环己基并-18-冠-6	Dicyclohexyl-18-crown-6	117
二乙氨基乙腈	<i>N,N</i> -Diethylaminoacetonitrile	118
偶氮二甲酸二乙酯	Diethyl azodicarboxylate (DEAD)	119
二乙酸二乙酯	Diethyl oxalate	120
亚磷酸二乙酯	Diethyl phosphite	122
氯磷酸二乙酯	Diethyl phosphorochloridate	123
氰基磷酸二乙酯	Diethyl phosphorocyanidate (DEPC)	124

1-丙炔基二乙胺 <i>N, N</i> -Diethyl-1-propynylamine	124
二亚胺 Diimine	125
九羰基二铁 Diiron nonacarbonyl	126
二异丁基氢化铝 Diisobutylaluminum hydride (DIBAH)	126
二乙烯酮 Diketene	127
四氯铜酸二锂 Dilithium tetrachlorocuprate	128
四氯钼酸二锂 Dilithium tetrachloropalladate	129
乙炔二羧酸二甲酯 Dimethyl acetylenedicarboxylate	129
4-二甲氨基吡啶 4-Dimethylaminopyridine (DMAP)	130
2,3-二甲基-2-丁基硼烷 2,3-Dimethyl-2-butylborane	131
二甲基铜锂 Dimethylcopperlithium	132
2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮 2,2-Dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione, Meldrum's acid	132
<i>N, N</i> -二甲基甲酰胺二甲基缩醛 <i>N, N</i> -Dimethylformamide dimethyl acetal	133
<i>N, N</i> -二甲胂 <i>N, N</i> -Dimethylhydrazine	134
二甲基乙烯酮 Dimethylketene	136
二甲基亚甲基碘化铵 Dimethyl(methylene)ammonium iodide	137
二苯基碳二亚胺 Diphenylcarbodiimide	138
二苯基重氮甲烷 Diphenyldiazomethane	139
二苯基乙烯酮 Diphenylketene	140
四碘化二磷 Diphosphorus tetraiodide	142
四羰基铁酸二钾 Dipotassium tetracarbonylferrate	142
二吡啶三氧化铬 Dipyridine chromium (VI)oxide, Collins reagent	143
四羰基铁酸二钠 Disodium tetracarbonylferrate (II)	144
1,3-二噻烷 1,3-Dithiane	144
十二羰基三铁 Dodecacarbonyltriiron	145
3-乙氧基-4-[(2' <i>S</i>)-2'-(二苯基羟甲基)吡咯烷-1-基]-3-环丁烯-1,2-二酮 3-Ethoxy-4-[(2' <i>S</i>)-2'-(diphenylhydroxymethyl)pyrrolidin-1-yl]-3-cyclobutene-1,2-dione	146
叠氮甲酸乙酯 Ethyl azidoformate	147
氯甲酸乙酯 Ethyl chloroformate	148
重氮乙酸乙酯 Ethyl diazoacetate	148
碳酸亚乙酯 Ethylene carbonate	149
丙二酸单乙酯 Ethyl hydrogen malonate	150
乙二酸单乙酯单酰氯 Ethyl oxalyl chloride	150
三甲硅基乙酸乙酯 Ethyl trimethylsilylacetate	151
乙基乙烯基醚 Ethyl vinyl ether	152
乙炔基溴化镁 Ethynylmagnesium bromide	153
二茂铁 Ferrocene	154
氯甲酸 9-芴基甲酯 9-Fluorenylmethyl chloroformate	155

Girard 试剂 P Girard reagent P	156
Girard 试剂 T Girard reagent T	156
六氯环磷氮三烯(二氯化磷氮三聚体) Hexachlorocyclophosphazatriene, phosphonitrilic chloride	157
溴化十六烷基三丁基𬝓 Hexadecyltributylphosphonium bromide	158
六乙基亚磷酰三胺 Hexaethylphosphorous triamide	158
六甲基二硅氮烷 Hexamethyldisilazane (HMDS)	159
六甲基二硅氧烷 Hexamethyldisiloxane	160
六甲基亚磷酰三胺 Hexamethylphosphorous triamide	160
叠氮酸 Hydrazoic acid	161
恒沸氢溴酸 Hydrobromic acid, constant boiling	161
溴化氢 Hydrogen bromide	162
氯化氢 Hydrogen chloride	163
恒沸氢碘酸 Hydriodic acid, constant boiling	163
羟胺- <i>O</i> -磺酸 Hydroxylamine- <i>O</i> -sulfonic acid	164
<i>N</i> -羟甲基邻苯二甲酰亚胺 <i>N</i> -Hydroxymethylphthalimide	165
<i>N</i> -羟基哌啶 <i>N</i> -Hydroxypiperidine, 1-piperidinol	166
<i>N</i> -羟基丁二酰亚胺 <i>N</i> -Hydroxysuccinimide	167
次磷酸 Hypophosphorous acid	168
叠氮化碘 Iodine azide	169
一溴化碘 Iodine monobromide	169
一氯化碘 Iodine monochloride	170
三(三氟乙酸)碘苯 Iodine tris(trifluoroacetate)	171
二氯化碘苯 Iodobenzene dichloride (IBD), phenyl iododichloride	171
双(三氟乙酰氧基)碘苯 Iodobenzene bis(trifluoroacetate)	172
碘甲基甲基硫醚 Iodomethyl methyl sulfide	172
碘甲基碘化锌 (Simmons-Smith 试剂) Iodomethylzinc iodide (Simmons-Smith reagent)	173
亚碘酰苯 Iodosobenzene	174
二乙酸亚碘酰苯 Iodosobenzene diacetate, phenyliodosodiacetate	175
<i>N</i> -碘丁二酰亚胺 <i>N</i> -Iodosuccinimide (NIS)	175
三甲基碘硅烷 Iodotrimethylsilane, trimethylsilyl iodide, trimethyl iodosilane	176
异丁烯 Isobutene	177
四乙酸铅 Lead tetraacetate (LTA)	178
Lindlar 催化剂 Lindlar catalyst	179
苯并噻唑基锂 Lithiobenzothiazole	180
氨基锂 Lithium amide	181
二乙胺基锂 Lithium diethylamide	181
二异丙胺基锂 Lithium diisopropylamide (LDA, LDIA)	182
二苯基膦锂 Lithium diphenylphosphide	182

碘化锂 Lithium iodide	184
甲氧基氢化铝锂 Lithium methoxyaluminium hydride	185
锂萘 Lithium naphthalenide	185
三叔丁氧基氢化铝锂 Lithium tri- <i>t</i> -butoxyaluminium hydride	186
三乙氧基氢化铝锂 Lithium triethoxyaluminium hydride	186
三乙基氢化硼锂 Lithium triethylborohydride	187
活化镁 Magnesium, activated	187
溴化镁乙醚溶液 Magnesium bromide etherate	188
丙二酸单乙酯镁 Magnesium ethyl malonate	188
碘化镁 Magnesium iodide	190
甲醇镁 Magnesium methoxide	191
活性二氧化锰 Manganese dioxide, active	191
乙酸锰(Ⅲ) Manganes(Ⅲ) acetate	192
β -巯基乙醇 β -Mercaptoethanol, 2-hydroxyethanethiol	193
三氟乙酸汞(Ⅱ) Mercury(Ⅱ) trifluoroacetate	193
2,4,6-三甲基苯磺酰氯 Mesitylenesulfonyl chloride, trimesyl chloride	194
<i>O</i> -2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺 <i>O</i> -Mesitylenesulfonylhydroxylamine(MSH)	195
甲烷磺酸酐 Methanesulfonic anhydride	197
甲烷磺酰氯 Methanesulfonyl chloride, mesyl chloride	198
β -甲氧基乙氧基氯甲烷 β -Methoxyethoxymethyl chloride(MEMCl)	199
α -甲氧基乙烯基锂 α -Methoxyvinyl lithium(MVL)	199
甲醛缩二甲醇 Methylal, Dimethoxymethane	200
<i>N</i> -甲苯胺三氟乙酸盐 <i>N</i> -Methylanilium trifluoroacetate(TAMA)	201
硼酸甲酯 Methyl borate	201
氯甲酸甲酯 Methyl chloroformate	203
氟磺酸甲酯 Methyl fluorosulfonate	203
<i>N</i> -甲基甲酰苯胺 <i>N</i> -Methylformanilide	204
甲基锂 Methyl lithium	204
甲基碘化镁 Methylmagnesium iodide	205
碳酸甲酯甲氧基镁 Methyl methoxymagnesium carbonate(MMC)	206
甲基甲硫甲基亚砜 Methyl methylthiomethyl sulfoxide	206
甲基三苯基溴化鏻 Methyl triphenyl phosphonium bromide	207
甲基乙烯基酮 Methyl vinyl ketone(MVK), 3-buten-2-one	207
过氧化镍 Nickel peroxide	208
四羰基镍, 羰基镍 Nickcl tetracarbonyl, nickel carbonyl	209
无水硝酸 Nitric acid, anhydrous	211
四氟硼酸硝鎓 Nitronium tetrafluoroborate	211
<i>N</i> -硝基吡啶四氟硼酸盐 <i>N</i> -Nitropyridium tetrafluoroborate	212
亚硝酰氯 Nitrosyl chloride	213

亚硝酰氟,氟化亚硝酰	Nitrosyl fluoride	214
亚硝酰硫酸	Nitrosylsulfuric acid	214
亚硝酰四氟硼酸	Nitrosyl tetrafluoroborate, nitrosonium tetrafluoroborate	215
硝酰氯	Nitryl chloride	215
草酰氯	Oxalyl chloride	216
单线态氧	Oxygen, singlet	217
氢化硼钠还原成的钯	Palladium, borohydride-reduced	218
乙酸钯(II)	Palladium(II) acetate	218
钯催化剂	Palladium catalysts	219
氢氧化钯/炭	Palladium hydroxide on carbone	221
三氟乙酸钯(III)	Palladium(III) trifluoroacetate	221
反-3-戊烯-2-酮	<i>Trans</i> -3-penten-2-one	222
过乙酸	Peracetic acid	223
过苯甲酸,过氧苯甲酸	Perbenzoic acid, peroxybenzoic acid	224
过甲酸	Performic acid	225
过氧三氟乙酸	Peroxytrifluoroacetic acid, trifluoroperacetic acid	226
单过氧邻苯二甲酸	Phthalic monoperoxyacid	227
苯硼酸	Phenylboronic acid	228
异氰酸苯酯	Phenyl isocyanate	229
苯基锂	Phenyl lithium	230
乙酸苯汞	Phenyl mercuric acetate	231
苯基钠	Phenyl sodium	231
苯硫甲基锂	Phenylthiomethyl lithium	232
<i>N</i> -苯基-1,2,4-三唑啉-3,5-二酮	<i>N</i> -Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione(PTAD)	232
苯基三氯甲基汞	Phenyl trichloromethyl mercury	234
苯基三甲基三溴化铵	Phenyltrimethylammonium tribromide(PTT)	235
光气(碳酰氯)	Phosgeno, carbonyl chloride	236
五溴化磷	Phosphorus pentabromide	237
五硫化二磷	Phosphorus pentasulfide	237
三溴化磷	Phosphorous tribromide	238
铂催化剂	Platinum catalyst	239
多聚磷酸酯	Polyphosphate ester (PPE)	240
多聚磷酸	Polyphosphoric acid (PPA)	241
氨基钾	Potassium amide	241
叔丁醇钾	Potassium <i>t</i> butoxide	242
氟化钾-氧化铝	Potassium fluoride-alumina	243
无水氟化钾	Potassium fluoride, anhydrous	243
钾-石墨	Potassium-graphite	244
亚硝基二磺酸钾(Fremy盐)	Potassium nitrosodisulfonate (Fremy salt)	244

超氧化钾	Potassium superoxide	246
盐酸吡啶	Pyridine hydrochloride, pyridinium chloride	247
吡啶- <i>N</i> -氧化物	Pyridine <i>N</i> -oxide	247
吡啶-三氧化硫	Pyridine-sulfurtrioxide	248
氯铬酸吡啶	Pyridinium chlorochromate(PCC)	249
氢溴酸吡啶过溴化物	Pyridinium hydrobromide perbromide	249
Raney 镍	Raney nickel	250
乙酸铑(II)二聚体	Rhodium(II)acetate dimer	251
铑催化剂	Rhodium catalyst	252
四氧化钌	Ruthenium tetraoxide	252
碳酸银	Silver carbonate	253
碳酸银-硅藻土	Silver carbonate-celite	253
氰化银	Silver cyanide	254
二氟化银	Silver difluoride	254
氟化银	Silver fluoride	255
亚硝酸银	Silver nitrite	256
氧化银	Silver oxide	256
氧化银(II)	Silver(II)oxide, argentic oxide	257
吡啶- α 甲酸银(II)	Silver(II)picolinate	257
四氟硼酸银	Silver tetrafluoroborate	258
三氟乙酸银	Silver trifluoroacetate	259
三氟甲烷磺酸银	Silver trifluoromethane sulfonate, Ag triflate	260
分散钠, 钠砂	Sodium, dispersions or sands	260
乙酰氧基氢化硼钠	Sodium acetoxyborohydride	261
乙炔钠	Sodium acetylide	262
钠汞齐	Sodium amalgam	262
氨基钠	Sodium amide	263
氰基氢化硼钠	Sodium cyanoborohydride	264
二氰铜酸钠	Sodium dicyanocuprate	265
钠-炭	Sodium disposed on charcoal or graphite	265
二硫化钠	Sodium disulfide	266
乙醇钠, 乙氧钠	Sodium ethylate, sodium ethoxide	267
硫化氢钠	Sodium hydrosulfide; sodium hydrogen sulfide	267
次溴酸钠	Sodium hypobromite	268
次氯酸钠溶液	Sodium hypochlorite solution	269
甲醇钠	Sodium methoxide, sodium methylate	269
甲基亚硫酸甲基钠	Sodium methyl sulfinylmethide, dimethylsodium	270
钠萘	Sodium naphthalene; sodium naphthalenide	271
过硼酸钠	Sodium perborate(SPB)	272

三乙酰氧基氢化硼钠	Sodium triacetoxyborohydride	272
三氟乙酰氧基氢化硼钠	Sodium trifluoroacetoxymborohydride	273
无水氯化亚锡	Stannous chloride, anhydrous	273
环丁烯砜	Sulfolene, butadiene sulfone, 2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxide	274
二氯化硫	Sulfur dichloride	274
一氯化硫	Sulfur monochloride	275
四氯化硫	Sulfur tetrafluoride	276
硫化氢化硼钠	Sulfurated sodium borohydride	277
2,4,4,6-四溴环己-2,5-二烯酮	2,4,4,6-Tetrabromocyclohexa-2,5-dienone	277
氰基氢化硼四丁铵	Tetrabutylammonium cyanoborohydride (TBAC)	279
四正丁基氟化铵	Tetra- <i>n</i> -butylammonium fluoride (TBF 或 TBAF)	279
四正丁基硫酸氢铵	Tetra- <i>n</i> -butylammonium hydrogen sulfate (TBAS)	280
四氰乙烯	Tetracyanoethylene (TCNE)	281
原碳酸四乙酯	Tetraethyl orthocarbonate, tetraethoxymethane	282
四氟硼酸	Tetrafluoroboric acid	283
四(三苯基膦)合钯(0)	Tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0)	283
2,4,4,6-四甲基-5,6-二氢-1,3-噁嗪	2,4,4,6-Tetramethyl-5,6-dihydro-1,3-oxazine	284
<i>N,N,N',N'</i> -四甲基乙二胺	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylenediamine (TMEDA)	285
四硝基甲烷	Tetranitromethane	286
乙酸铊(Ⅲ)	Thallium(Ⅲ)acetate, thallium triacetate	287
硝酸铊(Ⅲ)	Thallium(Ⅲ)nitrate (TTN)	288
三氟乙酸铊(Ⅲ)	Thallium(Ⅲ)trifluoroacetate (TTFA)	288
亚硫酸溴	Thionyl bromide	289
苯硫酚	Thiophenol, benzenethiol	289
硫光气	Thiophosgen	290
四异丙氧基钛-酒石酸二乙酯	Titanium(Ⅳ)tetraisopropoxide-(<i>R,R</i>)-diethyl tartrate	293
对甲苯磺酰叠氮化物	<i>p</i> -Toluenesulfonyl azide, tosyl azide	294
对甲苯磺酰肼	<i>p</i> -Toluenesulfonylhydrazine, tosylhydrazide	294
对甲苯磺酰甲基异腈	Tosylmethyl isocyanide (TOSMIC)	295
三正丁基锡锂	Tri- <i>n</i> -butylstannyl lithium, tri- <i>n</i> -butyltin lithium	296
氢化三正丁基锡, 三正丁基锡烷	Tri- <i>n</i> -butyltin hydride	297
2,2,2-三氯乙醇	2,2,2-Trichloroethanol	298
氯甲酸三氯甲酯(双光气)	Trichloromethyl chloroformate, diphosgene	300
三氯甲基锂	Trichloromethyl lithium	301
三乙基铝	Triethylaluminum	302
三乙基硼	Triethylborane	303
原甲酸三乙酯	Triethyl orthoacetate	303
原甲酸三乙酯	Triethyl orthoformate	304
四氟硼酸三乙氧鎓	Triethyloxonium tetrafluoroborate, triethyloxonium fluoroborate	305

亚磷酸三乙酯	Triethyl phosphite	306
三乙基硅烷	Triethylsilane	307
三氟甲烷磺酸酐	Trifluoromethane sulfonic anhydride, triflic anhydride	307
氧化三甲胺	Trimethylamine oxide	308
三甲基氯硅烷	Trimethylchlorosilane, trimethylsilyl chloride	309
氧杂环丁烷	Trimethylene oxide, oxetane	310
四氟硼酸三甲氧鎓	Trimethyloxonium tetrafluoroborate	311
亚磷酸三甲酯	Trimethyl phosphite	312
叠氮三甲硅烷	Trimethylsilyl azide, azidotrimethylsilane	312
氰基三甲硅烷	Trimethylsilyl cyanide (TMSCN), cyanotrimethylsilane	314
三辛基甲基氯化铵	Trioctylmethylammonium chloride(TOMAC), tricaprylmethylammonium chloride, aliquat 336	314
四氟硼酸三苯碳鎓	Triphenylcarbenium tetrafluoroborate; tritylfluoroborate	315
三苯氯甲烷	Triphenylchloromethane, tritylchloride	316
二溴化三苯膦	Triphenylphosphine dibromide	317
亚磷酸三苯酯	Triphenyl phosphite	318
一氯三(三苯膦)合铑(I)	Tris(triphenyl phosphine)chlororhodium	318
三(三苯膦)合镍(0)	Tris(triphenylphosphine)nickel (0) [Ni(TPP) ₃]	319
三苯甲基锂	Trityllithium, triphenylmethyllithium	320
三苯甲基高氯酸盐	Trityl perchlorate	320
三苯甲基钾	Trityl potassium, potassium triphenylmethide	321
三苯甲基钠	Trityl sodium	322
乙烯基锂	Vinyl lithium	323
乙烯基氯化镁	Vinyl magnesium chloride	324
乙烯基三苯基溴化鏻	Vinyl triphenyl phosphonium bromide	325
活性锌	Zinc, active	325
锌汞齐	Zinc amalgam	326
氢化硼锌	Zinc borohydride	327
锌铜偶	Zinc-copper couple	327

第二部分 常用试剂的纯化

乙酐	Acetic anhydride	329
苯乙酮	Acetophenone	329
乙酰丙酮	Acetylacetone	329
乙酰氯	Acetyl chloride	330
乙炔	Acetylene	330
烯丙醇	Allyl alcohol	330
烯丙基溴	Allyl bromide	330

烯丙基氯	Allyl chloride	331
氧化铝,中性	Alumina, neutral	331
氯化铝,无水	Aluminum chloride, anhydrous	331
氨基乙酸,甘氨酸	Aminoacetic acid, glycine	331
氨基乙醇,乙醇胺	Aminoethanol, ethanolamine	332
4-氨基苯酚	4-Aminophenol	332
4-氨基苯酚盐酸盐	4-Aminophenol hydrochloride	332
2-氨基噻唑	2-Aminothiazole	332
苯胺	Aniline	333
蒽	Anthracene	333
氩	Argon	333
苯甲醛	Benzaldehyde	334
苯并-15-冠-5	Benzo-15-crown-5	334
对苯醌	<i>p</i> -Benzoquinone	334
苯甲酰氯	Benzoyl chloride	335
过氧化苯甲酰	Benzoyl peroxide	335
苄基溴	Benzyl bromide	335
苄基氯	Benzyl chloride	336
2,2'-联吡啶	2,2'-Bipyridine, 2,2'-dipyridyl	336
4,4'-联吡啶	4,4'-Bipyridin, 4,4'-Dipyridyl	336
三氯化硼	Boron trichloride	336
三氟化硼	Boron trifluoride	337
三氟化硼乙醚化物	Boron trifluoride diethyl etherate	337
溴	Bromine	337
溴乙酸	Bromoacetic acid	338
2-丁酮, 甲乙酮	2-Butanone, methylethyl ketone	338
仲丁醇	<i>sec</i> -Butylalcohol, <i>sec</i> -butanol	338
叔丁胺	<i>tert</i> -Butylamine	338
正丁基溴	<i>n</i> -Butyl bromide	338
叔丁基氯	<i>tert</i> -Butyl chloride	339
炭黑	Carbon black	339
二氧化碳	Carbon dioxide	339
一氧化碳	Carbon monoxide	339
邻苯二酚	Catechol	340
活性炭	Charcoal	340
氯	Chlorine	340
氯乙酸	Chloroacetic acid	340
邻氯苯胺	<i>o</i> -Chloroaniline	341
对氯苯胺	<i>p</i> -Chloroaniline	341

对氯苯甲醚	<i>p</i> -Chloroanisole	341
间甲酚	<i>m</i> -Cresol	341
邻甲酚	<i>o</i> -Cresol	342
对甲酚	<i>p</i> -Cresol	342
氯化亚铜	Cuprous chloride	342
α -环糊精	α -Cyclodextrin	343
β -环糊精	β -Cyclodextrin	343
环己烯	Cyclohexene	343
顺、顺-1,3-环辛二烯	<i>cis, cis</i> -1,3-Cyclooctadiene	343
顺、顺-1,5-环辛二烯	<i>cis, cis</i> -1.5-Cyclooctadiene	344
1,3,5,7-环辛四烯	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	344
环戊酮	Cyclopentanone	344
对二氯苯	<i>p</i> -Dichlorobenzene	345
双十二烷基二甲基溴化铵	Didodecyldimethylammonium bromide	345
二乙醇胺	Diethanolamine	345
乙炔二羧酸二乙酯	Diethyl acetylenedicarboxylate	345
碳酸二乙酯	Diethyl carbonate	346
二甘醇	Diethylene glycol	346
二氢吡喃	Dihdropyran	346
<i>N,N</i> -二甲基苯胺	<i>N,N</i> -Dimethylaniline	347
碳酸二甲酯	Dimethyl carbonate	347
草酸二甲酯	Dimethyl oxalate	347
2,6-二甲基吡啶	2,6-Dimethylpyridine	348
硫酸二甲酯	Dimethyl sulfate	348
乙醇胺	Ethanolamine	348
乙酰乙酸乙酯	Ethyl acetoacetate	349
乙基溴, 溴乙烷	Ethyl bromide, bromoethane	349
乙烯	Ethylene	349
乙二胺	Ethylenediamine	349
环氧乙烷, 氧化乙烯	Ethylene oxide	350
乙基碘, 碘乙烷	Ethyl iodide	350
甲酸	Formic acid	350
呋喃甲醛, 糠醛	Furfural	350
α -D-葡萄糖	α -D-Glucose	351
十六烷酸, 棕榈酸	Hexadecanoic acid, palmitic acid	351
十六烷基三甲基溴化铵	Hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)	351
胼	Hydrazine	351
无水氟化氢	Hydrogen fluoride, anhydrous	352
硫化氢	Hydrogen sulfide	352

对苯二酚, 氢醌	Hydroquinone	352
盐酸羟胺	Hydroxylamine hydrochloride	353
2-羟基吡啶	2-Hydroxypyridine	353
咪唑	Imidazole	353
碘苯	Iodobenzene	354
异丙苯	Isopropyl benzene (cumene)	354
异喹啉	Isoquinoline	354
汞	Mercury	354
丙烯酸甲酯	Methyl acrylate	355
甲基碘, 碘甲烷	Methyl iodide	355
甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	355
2-甲基吡啶	2-Methyl pyridine, 2-picoline	355
4-甲基吡啶	4-Methyl pyridine, 4-picoline	356
吗啉	Morpholine	357
萘	Naphthalene	357
α -萘酚	α -Naphthol	357
β -萘酚	β -Naphthol	358
氮	Nitrogen	358
五氟苯酚	Pentafluorophenol	358
苯酚	Phenol	358
邻苯二胺	<i>o</i> -Phenylenediamine	359
二盐酸邻苯二胺	<i>o</i> -Phenylenediamine dihydrochloride	359
苯肼	Phenylhydrazine	359
盐酸苯肼	Phenylhydrazine hydrochloride	360
五硫化二磷	Phosphorous pentasulfide	360
三氯化磷	Phosphorous trichloride	360
哌嗪	Piperazine	360
哌啶	Piperidine	361
碘化钾	Potassium iodide	361
邻苯二甲酰亚胺钾	Potassium phthalimide	361
1,3-丙二醇	Propan-1,3-diol	362
正丙基溴	<i>n</i> -Propyl bromide	362
喹啉	Quinoline	362
间苯二酚	Resorcinol	363
硅胶	Silicagel	363
碘化钠	Sodium iodide	363
四氯化锡	Stannic chloride	363
苯乙烯	Styrene	364
二氧化硫	Sulfur dioxide	364

氯化硫酰	Sulfonyl chloride	364
<i>d</i> -酒石酸	<i>d</i> -Tartaric acid	365
四正丁基溴化铵	Tetra- <i>n</i> -butylammonium bromide	365
四正丁基碘化铵	Tetra- <i>n</i> -butylammonium iodide	365
氯化亚硫酰	Thionyl chloride	366
四氯化钛	Titanium tetrachloride	366
对甲苯磺酰氯	<i>p</i> -Toluene sulfonyl chloride, tosyl chloride	366
三正丁胺	Tri- <i>n</i> -butylamine	367
磷酸三正丁酯	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	367
三氯乙酸	Trichloroacetic acid	367
三乙胺	Triethylamine	368
三甘醇	Triethylene glycol	368
三氟乙酸	Trifluoroacetic acid	368
三氟乙酐	Trifluoroacetic anhydride	368
三甲胺	Trimethylamine	369
盐酸三甲胺	Trimethylamine hydrochloride	369
三苯膦	Triphenyl phosphine	369
间二甲苯	<i>m</i> -Xylene	369
邻二甲苯	<i>o</i> -Xylene	370
对二甲苯	<i>p</i> -Xylene	370
锌粉	Zinc powder	370
氯化锌	Zinc chloride	371

第三部分 常用溶剂的纯化和干燥

冰乙酸,冰醋酸	Acetic acid glacial	372
丙酮	Acetone	372
乙腈	Acetonitrile	372
苯	Benzene	373
正丁醇	<i>n</i> -Butyl alcohol, <i>n</i> -butanol	374
叔丁醇	<i>tert</i> -Butyl alcohol	374
二硫化碳	Carbon disulfide	374
四氯化碳	Carbon tetrachloride	375
氯苯	Chlorobenzene	375
氯仿	Chloroform	375
环己烷	Cyclohexane	376
环己酮	Cyclohexanone	376
邻二氯苯	<i>o</i> -Dichlorobenzene	376
1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	377

二氯甲烷	Dichloromethane	377
二甘醇二乙醚	Diethylene glycol diethyl ether	377
二甘醇二甲醚	Diethylene glycol dimethyl ether(diglyme)	377
二甘醇单正丁醚	Diethylene glycol mono- <i>n</i> -butyl ether	378
二甘醇单乙醚	Diethylene glycol monoethyl ether	378
二甘醇单甲醚	Diethylene glycol monomethyl ether	378
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	<i>N,N</i> -Dimethyl formamide(DMF)	378
二甲亚砜	Dimethyl sulfoxide(DMSO)	379
1,4-二噁烷	1,4-Dioxane	379
乙醇	Ethanol(ethyl alcohol)	380
乙酸乙酯	Ethyl acetate	380
乙二醇,甘醇	Ethylene glycol	380
乙二醇二乙醚,甘醇二乙醚	Ethylene glycol diethyl ether	381
乙二醇二甲醚,甘醇二甲醚	Ethylene glycol dimethyl ether	381
乙二醇单丁醚,丁基溶纤剂	Ethylene glycol monobutyl ether, butyl cellosolve	381
乙二醇单乙醚,乙基溶纤剂	Ethylene glycol monoethyl ether, ethyl cellosolve	381
乙二醇单甲醚,甲基溶纤剂	Ethylene glycol monomethyl ether, methyl cellosolve	382
乙醚	Ethyl ether	382
甲酰胺	Formamide	383
正庚烷	<i>n</i> -Heptane	383
六甲基磷酰胺	Hexamethylphosphoramide(HMPA)	383
正己烷	<i>n</i> -Hexane	383
异丙醇	Isopropyl alcohol	384
异丙醚	Isopropyl ether	384
甲醇	Methanol, methyl alcohol	385
1-甲基-2-吡咯烷酮	1-Methylpyrrolidinone	385
硝基苯	Nitrobenzene	385
硝基甲烷	Nitromethane	386
正戊烷	<i>n</i> -Pentane	386
石油醚	Petroleum ether	386
正丙醇	<i>n</i> -Propyl alcohol	387
吡啶	Pyridine	387
环丁砜	Sulfolane	387
对称四氯乙烷	<i>sym</i> -Tetrachloroethane	388
四氢呋喃	Tetrahydrofuran(THF)	388
四氢化萘	Tetralin	389
甲苯	Toluene	389
三氯乙烯	Trichloroethylene	389
二甲苯,异构体混合物	Xylenes	390

附 录

附录一 本书和相关书刊的常用缩写词	391
附录二 有机液体化合物和溶液的常用干燥剂	393
附录三 常用的一些共沸点混合物	395
试剂名称中文索引	397

第一部分 有机合成试剂的制备

[2258-42-6]

甲乙酐

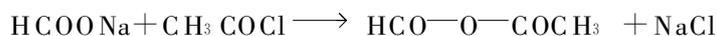
Acetic-formic anhydride



性质 无色液体, bp 27~28°C/1.33 kPa, 38~38.5°C/5.20 kPa, m^2_0 1.388. 受潮会被水解成一氧化碳和乙酸, 不可贮存于密闭容器中.

用途 甲酰化试剂. 用于氨基或醇羟基的甲酰化, 生成甲酰胺和甲酸酯; 也可用于在芳基格氏试剂的芳环上引入甲酰基, 胺的 *N*-氧化合物脱氧和测定油脂中醇羟基的含量等.

制法^[1]



在装有搅拌器、温度计、备有无水 CaCl_2 干燥管的回流冷凝管和滴液漏斗的2 L干燥的圆底四颈瓶中, 放置 300 g (4.41 mol) 研细的甲酸钠 (稍过量, 以避免酰氯留存) 和 250 mL 无水乙醚. 将烧瓶置于 20~24°C 的冷水浴中, 在搅拌下于 5 min 内滴加 294 g (266 mL, 3.75 mol) 乙酰氯, 此时反应温度应控制在 23~27°C, 以使反应慢慢放热. 继续搅拌 5.5 h 后快速吸滤, 用 100 mL 无水乙醚洗涤. 合并滤液和洗液, 蒸除乙醚, 然后减压蒸馏得 212 g (65%) 甲乙酐. 在 4°C 下贮存于标准口圆底烧瓶中, 用聚乙烯瓶塞盖好待用.

ROS 1 4; 2 10; 3 4; 4 5; 13 1

参考文献

[1] Krimen L I. Org. Synth., 1970, 50: 1

[590-54-5]

乙酸磷酸酐

Acetic-phosphoric anhydride



性质 $\text{p}K_{a_1}$ 1.2, $\text{p}K_{a_2}$ 4.8. 在溶液中不稳定. 它的银盐和锂盐不溶于水.

用途 乙酰化试剂. 用于糖、酚类和肌醇等的乙酰化反应.

制法^[1]



在搅拌下, 将 113 g 五氧化二磷溶于 150 g 热磷酸中, 静置, 得无水磷酸结晶, mp 42°C. 将此结晶温热到 60°C, 使融化成液体. 取其 1 mL, 加到 4 mL 乙酐中 (二者之摩尔比为 1:1.7). 立即搅拌, 通常温度会升到 50~55°C, 待形成均匀液体后使用.

早期制法^[2]:将乙烯酮蒸气通入 85% 磷酸的乙醚溶液中,再以乙酸磷酸酐二银盐的形式分离出来,然后用硫化氢或氯化氢-乙醚处理.

ROS 1 4; 2 12

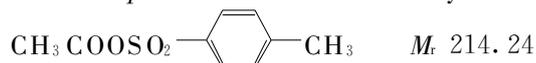
参考文献

- [1] Fatiadi A J. Carbohydrate Res., 1968,6:237
 [2] Bentle R J. Am.Chem.Soc., 1948,70:2183

[26908—82—7]

乙酸对甲苯磺酸酐

Acetic *p*-toluenesulfonic anhydride



性质 mp 54~56℃.

用途 醚键的裂解试剂,在温和条件下能使醚裂解生成乙酸酯和对甲苯磺酸酯.

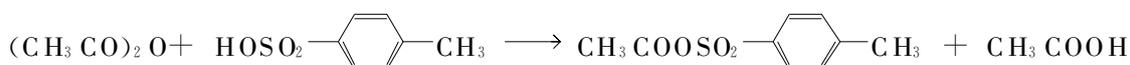
制法^[1]

方法一



将干燥的对甲苯磺酸与过量乙酰氯一起回流 3~5 h,直至无氯化氢气体放出时为止.减压蒸出过量乙酰氯,即得无色结晶的此混酐产物.

方法二



将干燥的对甲苯磺酸与过量乙酐混和均匀,在 130℃ 加热 30min,然后在 70℃ 减压蒸出生成的乙酸和过量乙酐,残余物即为所得的混酐产品.

上述二法制得的混酐含有 6%~10% 的对甲苯磺酸和 5%~20% 的对甲苯磺酸酐,不用进一步纯化即可使用.

ROS 2 14; 4 8; 6 10

参考文献

- [1] Karger M H, Mazur Y J. Am.Chem.Soc., 1968,90:3878

[75—86—5]

丙酮氰醇

Acetone cyanohydrine



性质 mp -19℃, bp 80℃/2.0 kPa, 82℃/3.1 kPa, d 0.9320, m^2_0 1.3992.

用途 作为一种氰离子(CN⁻)源,是卤代烃和醇的氰基化试剂.可替代剧毒的 HCN 用于 Gattermann 反应,即芳烃甲酰化反应.作为硝化试剂,是由于它能在发烟硝酸-乙酐中转化为硝酸酯[(CH₃)₂C(ONO₂)CN, M_r 130.11, bp 65~66℃/1.33 kPa],随后可将伯胺和仲胺硝化生成相应的 N-硝基衍生物.这种硝酸酯也可作为活性亚甲基的硝化试剂.

制法

方法一^[1]



将 500 g (9.7 mol) 95% 的 NaCN 粉末溶于 1.2 L 水中,加入 900 mL (713 g, 12.3 mol) 丙酮.在冰浴冷却和激烈搅拌下,使混合液温度下降到 15℃ 以下,滴加 2.1 L (8.5 mol) 40% 的 H₂SO₄,历时 3 h,并维持反应温度 10~20℃.加毕,继续搅拌 15 min,静置,使析出无机盐.滗出从水层中分离出的丙酮氰醇后滤除生成的 NaHSO₄,再用丙酮(3×50 mL)洗涤滤饼.合并滤液和洗液,加入水中,然后用 250 mL 乙醚萃取 3 次.乙醚萃取液与先前滗出的丙酮氰醇合并,用无水 Na₂SO₄ 干燥.热水浴中蒸除乙醚和丙酮,余下的残液减压蒸馏,收集 78~82℃/2.0 kPa 的馏分,得 640~650 g 产物,产率 77%~78%.

方法二^[2]



在冰水浴冷却和搅拌下,将 165 g NaHSO₄ 溶于 300 mL 冰水中,滴加 87 g 丙酮后再缓慢滴加 120 g KCN (或 NaCN) 溶于 300 mL 冷水的溶液.生成的氰醇位于上层,分出产物,用无水 Na₂SO₄ 干燥,密闭并置于暗处数小时.下层水相中的产物可用乙醚萃出,如此一共可得 90 g (77%) 左右的无色或几乎无色的丙酮氰醇.用 NaCN 替代 KCN 时,氰醇自水层中析出较慢.

ROS 1 5; 8 409; 11 1; 18 2; 19 1

参考文献

[1] Cox R F B, Stormont R T. Org.Synth., 1943, Coll.Vol. 2:7

[2] Wagner E C, Baiger M. Org.Synth., 1955, Coll.Vol.3:324

[631-57-2]

乙酰氰

Acetyl cyanide

CH₃COCN *M.* 69.16

性质 无色液体, bp 93℃, 90~92℃, *m*_D²⁰ 1.3764.

用途 用于合成 β-二酮的试剂,与酮的烯醇式硅醚作用后再水解,可得高产率的 β-二酮.

制法^[1]



将 0.1 mol 乙酰氯加到 0.2 mol 的氰化亚铜与 70 mL 乙腈配制的悬浮液中,在 N₂ 存在下回流 5~10 min 后生成微带颜色的清亮溶液.在 20℃ 和减压下蒸出大部分的溶剂,残余物用乙醚或在沸苯中沉淀出固体.过滤,滤液蒸馏,先蒸出溶剂,然后收集 bp 90~92℃ 的馏出液,得产率为 50% 的乙酰腈(丙酮腈).

也可将乙酰氯与三甲基氰硅烷在 60~70℃ 下反应而得^[3].

ROS 10 1; 18 2

参考文献

- [1] Normant J F, Piechucki L. Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 2402
[2] Herrmann K, Simchen G. Synthesis, 1979, 204

[4254-22-2]

次溴酸乙酰酯

Acetyl hypobromite

CH₃COOBr *M_r* 138.96

用途 一种有效的溴化剂,如在室温条件下能将四氯化碳溶液中的酰胺溴化,生成 *N*-溴代酰胺.与烯烃双键加成生成 β-溴代乙醇的乙酸酯,后者用碱处理,可制备环氧乙烷衍生物等.

制法^[1,2]



现制现用.在激烈搅拌下将乙酸银悬浮于四氯化碳溶剂中,然后加入溴(Br₂)的四氯化碳溶液,静置后可得到一种很清亮的次溴酸乙酰酯的四氯化碳溶液.

也可由 *N*-溴代乙酰胺和乙酸锂置于乙酸中反应制备^[3].

ROS 1 12; 18 3

参考文献

- [1] Klotz I M, Heiney R E. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81: 3802
[2] Reilly J J, et al. J. Org. Chem., 1974, 39: 329
[3] Brown R, Jones W E, Pinder A R. J. Chem. Soc., 1951, 73: 2123

[591-08-2]

1-乙酰基-2-硫脲

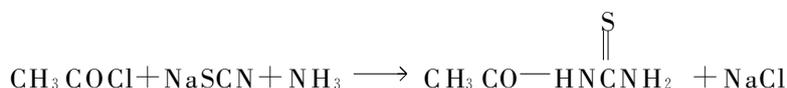
1-Acetyl-2-thiourea, *N*-acetylthiourea



性质 针状晶体, mp 165~169°C, 166~168°C. 高毒性.

用途 合成硫醇的试剂,与伯卤代烷反应得 30%~79% 产率的硫醇,叔卤代烷不反应.

制法^[1]



在搅拌下,将 1.1 mol 的硫氰化钠溶于 500 mL 热丙酮中,然后慢慢滴加 1 mol 乙酰氯,加热,直至乙酰氯的气味消失为止(约 10 min).冷却,滤去氯化钠沉淀.在搅拌下将 150 mL 28% 的氨水慢慢加到滤液中,然后蒸发至干.残余物用热乙醇提取,所得粗产品在乙醇中重结晶, mp 165~169°C.

也可将硫脲和乙酰氯置于甲苯中回流 16 h,在乙醇中重结晶,得菱形晶体, mp 165°C,产率 34%^[2].

ROS 4 7

参考文献

- [1] Klayman D L. *J. Org. Chem.*, 1972, 37:1532
[2] Moore M L, Crossley F S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62:3273

[15935-94-1]

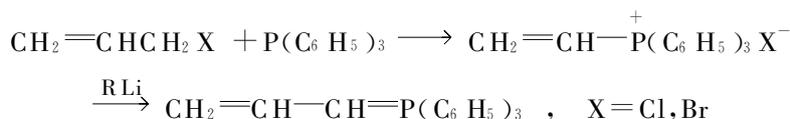
亚烯丙基三苯膦

Allylidenetriphenylphosphorane



用途 一种 Wittig 试剂. 与 α, β -不饱和羰基化合物环化生成 1,3-环己二烯衍生物, 与共轭二烯羧酸酯共轭加成得环烯衍生物, 与顺式 3-氯丙烯酸甲酯反应生成含共轭多烯的羧酸酯, 与 α -卤代酮反应制备环戊二烯等.

制法



方法一^[1]

52.5 g 三苯膦与 300 mL 烯丙基氯 (bp 45°C) 一起回流 96 h, 得 81% 产率的烯丙基三苯基氯化膦 (mp 221~227°C). 在 5~10°C 和 N_2 存在下, 边搅拌边将浓度为 $1.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 48 mL (77 mmol) 丁基锂己烷溶液加到 23.7 g (70 mmol) 烯丙基三苯基氯化膦与 350 mL 干燥乙醚配成的悬浮液中. 继续搅拌 1 h 后待用.

方法二^[1,2]

在搅拌下, 将 52 g (0.20 mol) 三苯膦与 30 g (0.25 mol) 烯丙基溴置于 60 mL 苯中反应. 滤出白色结晶, 用乙醚洗, 干燥得产率为 95% 的烯丙基三苯基溴化膦 (mp 224~226°C, 文献^[3] mp 209~214°C). 随后在 5~10°C 和 N_2 存在下, 边搅拌边将浓度为 $1.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 44 mL (70 mmol) 甲基锂乙醚溶液加到 28.7 g (75 mmol) 烯丙基三苯基溴化膦与 400 mL 己烷配成的悬浮液中. 在室温下继续搅拌 6 h 即成.

ROS 5 7; 6 14; 18 12

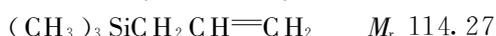
参考文献

- [1] Büchi G, Wüest H. *Helv. Chim. Acta*, 1979, 54:1767
[2] House H O, Cronin T H. *J. Org. Chem.*, 1965, 30:1061
[3] Wittig G, Schöllkopf U. *Chem. Ber.*, 1954, 87:1318

[762-72-1]

烯丙基三甲基硅烷

Allyltrimethylsilane



性质 mp 7°C, bp 84~85(88)°C. d_4^{20} 0.7110 和 0.7193. n_D^{20} 1.4074. 宜在 $<4^\circ\text{C}$ 贮存.

用途 硅烷基化试剂, 与醇和羧酸反应分别生成三甲基硅醚和三甲基硅酯. 烯丙基化试剂, 与醛、酮、酸、醇和芳烃反应后被引入烯丙基, 与 α, β -不饱和羰基化合物共轭加成而被引入烯丙基, 并具有很高的区域选择性和立体选择性. 也用于制备环醚类化合物、*N*-烯丙

基酰胺和 α -烯丙基醚等. 见评述^[1].

制法^[2]



将 542 g (5.0 mol) 三甲基氯硅烷滴加到新制备的含 5.8 mol 烯丙基溴化镁的乙醚溶液中, 历时 4 h. 蒸除乙醚, 让温度升到 85°C, 继续反应 24 h. 加水水解过量的格氏试剂, 水蒸气蒸馏, 从蒸馏液中分出有机层并将其干燥后, 通过约 15 个理论塔板的分馏柱分馏, 得 291 g 的烯丙基三甲硅烷, 产率 51%, bp 84.9°C/98.2 kPa.

ROS 10 6; 11 16; 12 23; 13 11; 14 18; 15 8

参考文献

[1] 张能芳. 化学试剂, 1986, 8: 287

[2] Sommer L H, et al. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70: 2872

[37344-42-6]

铝汞齐

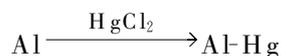
Aluminum amalgam

Al-Hg

性质 中性, 与水激烈反应而放出氢气.

用途 还原剂, 特别适用于对碱敏感的羰基化合物的还原, 如将酮酸酯和芳基烷基酮还原成相应的醇酸酯和频哪醇, 也可将砜还原消除转化成亚磺酸, 硝基还原成羟胺基或氨基等. 也用于脱除不饱和碳上的磺酰基等.

制法 现用现制.



方法一^[1]

在装有回流冷凝器的 1 L 圆底烧瓶中, 放入计算量的欲将还原的反应底物、绝对乙醇、干燥的无硫苯溶剂和 0.5 g 二氯化汞. 用砂纸打磨光 8 g 重的铝箔, 快速剪成碎片后投入瓶中. 加热混合物, 反应立即开始激烈进行. 用反应中放出的热量来维持其回流状态, 直至铝片完全消失为止. 与此同时, 底物的还原反应也同时顺利完成.

方法二^[2]

用稀氢氧化钠溶液浸蚀无油铝丝(片), 直到强烈放出氢气时滗去溶液, 用水粗洗一次(以便能保留一些碱), 然后用 0.5% 氯化汞溶液处理 1~2 min. 此过程经重复一次后, 即得汞齐化的发出金属光亮的铝丝(片). 依次用水、乙醇和乙醚快速冲洗后就可立即使用. 由于它与水能剧烈反应而放出氢气, 因此也可用于乙醇和醚的干燥.

ROS 1 20; 3 7; 5 9; 11 24; 18 17; 19 10

参考文献

[1] Newman M S. J. Org. Chem., 1961, 26: 582

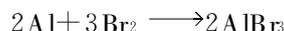
[2] Wislicenus H, Kaufmann L. Ber. Dtsh. Chem. Ges., 1895, 28: 1323

性质 白色块状固体, mp 97℃, bp 265℃, *d* 3.2000. 易吸潮, 在空气中强烈冒烟, 潮解后变成橘红色. 易溶于许多有机溶剂, 如苯、甲苯、二甲苯、硝基苯、溴乙烯、二硫化碳和某些简单烃类. 它与水发生猛烈地反应. 注意! 在处理废弃的溴化铝时, 最好将其熔化后小心地倒入流水中. 在 <4℃ 贮存.

用途 Friedel-Crafts 反应的催化剂, 如用于 ω-苯基烷酸、酰氯等的分子内烷基化反应时则优于氯化铝. 作为溴化剂, 可用于烷基溴的制备和某些酮类的溴化. 也可用于苯甲醚裂解脱除甲基, 与吡啶形成的络合物则更是优良的芳醚裂解试剂.

制法

方法一^[1]



现用现制. 将铝箔剪成细丝状, 按每 mmol 溴加 3~7 mmol 铝的比例, 将二者置于惰性溶剂 (如二溴甲烷或三溴甲烷) 中, 加热到 80℃ 反应后待用.

方法二^[2] 高纯化铝的制备

参照图 1 的装置可以制得很纯的 AlBr₃. 在反应瓶 A 的底部放一些玻璃棉和干燥去脂的纯铝屑, 振荡以便使铝屑均匀分布在玻璃棉上. 由 B 通入经过五氧化二磷干燥过的氮气, 再从 C 放出以驱扫整个装置. 当潮湿空气完全被吹除时, 即关闭 B 处的氮气流, 再由 D 向 C 通氮气. 由滴液漏斗将干燥的溴滴入烧瓶 A 中. 调节滴加速度, 以便让反应所产生的热量使生成的溴化铝沸腾, 并让其再次冷凝于空气冷凝管 E 处的中部. 溴全部加完后, 必须要剩余相当过量的铝屑存在, 以保障溴被反应完全, 产物溴化铝中不含游离的溴. 将反应瓶加热, 直到从 E 回流下来的液体变成无色为止. 切换氮气流方向, 使它从 C 流向 D, 并事先在 D 处连接一支五氧化二磷干燥管, 将 A 中的三溴化铝蒸馏到接收器 F 中. 在氮气中取下接收器, 并立即密闭之.

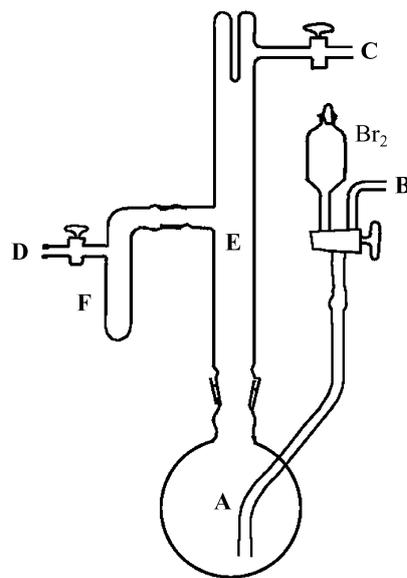


图 1

如果并不一定需要无色的产品, 则上述方法也可在一个普通蒸馏瓶中进行. 在此瓶上装一个盛溴的滴液漏斗, 瓶底同样铺着玻璃棉, 并把铝屑加在玻璃棉层上. 待烧瓶预热到约 100℃ 后将溴滴入, 其滴加速度应控制在使滴入的溴能很快就反应完全, 且反应温度应保持在三溴化铝的沸点以下. 溴全部加完后才将三溴化铝蒸馏, 经蒸馏器的粗支管馏入接收器中待用.

ROS 1 22; 2 19; 3 7; 4 10; 5 10; 6 17; 9 11

参考文献

[1] Mckinley J W, et al. J. Am. Soc., 1973, 95: 2030

[2] Nicholson D G, et al. Inorg. Synth., 1950, 3: 30

[7784—21—6]

氢化铝

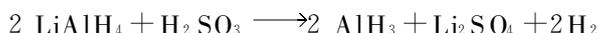
Aluminum hydride

AlH_3 M_r 30.01

性质 性质稳定,能与乙醚形成络合物,组成是1:0.24(氢化铝:乙醚).在 N_2 中贮存.

用途 还原剂,似氢化铝锂,但对卤化物、硝基化合物的还原活性比后者小得多,但选择性更好.还原羰基成羟基.也用于烯胺的氢解,卤代物的脱卤,磺酸内酯的脱硫,以及酮肟、酰胺和腈还原成胺等.

制法^[1]



在干燥和装有磁力搅拌器、带橡皮帽的进料管和冷凝器(与气量计和干冰冷阱相连)的300 mL圆底烧瓶中,用注射器注入51.6 mL浓度为 $1.55 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (80 mmol)氢化铝的四氢呋喃溶液^[注]和68.4 mL四氢呋喃.在室温和激烈搅拌下,另用注射器慢慢注入3.94 g(2.14 mL)100%硫酸(相对密度1.839,40 mmol),同时,把烧瓶置于冷水浴中,以避免在较高温度下使生成的氢化物与四氢呋喃反应.

当释放出的氢气量达79.7 mmol后,继续搅拌1 h,在室温下静置(通常放置过夜),让硫酸锂沉降.用注射器吸出上层清液,余下的氢化铝可在低温($-2 \sim -4^\circ\text{C}$)下贮存一周,其浓度几乎不变.

氢化铝锂与三氯化铝在乙醚中反应,也可制得氢化铝^[2].

在氢化铝的醚溶液中加入三乙胺,可制得稳定的氢化铝-三乙胺络合物,它对59种有机化合物有很强的还原能力.配合使用超声波,可使还原反应变得相当容易.

[注]在800 mL经稍过量的氢化铝锂干燥后并重蒸的四氢呋喃中,加入50 g(1.25 mol)纯度为95%的氢化铝锂,在 N_2 中搅拌2 h.在 N_2 气流中用沙芯漏斗过滤,滤液在严密隔潮下保存,此清亮的氢化铝锂溶液相当稳定,浓度 $1.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

ROS 1 34; 2 23; 3 9; 5 13; 6 19

参考文献

[1] Yoom N M, Brown H C. J. Am. Chem. Soc., 1966, 88: 1464

[2] Wiberg E. Angew. Chem., 1951, 63: 485

[555—31—7]

异丙醇铝

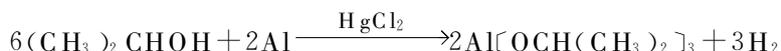
Aluminum isopropoxide

$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ M_r 204.25

性质 白色吸潮性固体, mp 118°C , bp $94^\circ\text{C}/66.65 \text{ Pa}$, $106^\circ\text{C}/200 \text{ Pa}$, $125.5^\circ\text{C}/733.2 \text{ Pa}$, $131^\circ\text{C}/999.8 \text{ Pa}$, $135^\circ\text{C}/1.333 \text{ kPa}$. d_4^{20} 1.0346.溶于乙醇、异丙醇、苯、甲苯、三氯甲烷和四氯化碳.在水中分解成异丙醇和氢氧化铝.密封贮存.

用途 Meerwein-Ponndorf 反应试剂,使醛、酮还原成醇,而不影响分子中的烯键、硝基和卤素原子等.使胍水解成羰基化合物.用于较高级的醇盐和酰化物的合成,或作为强脱水剂使用.见评述^[1,2].

制法^[2]



在装有高效回流冷凝管和无水氯化钙干燥管的 1 L 圆底烧瓶中,放置 27 g (1 mol) 铝丝或铝片、300 mL 无水异丙醇和 0.5 g 氯化汞.在蒸汽浴上加热回流,当开始沸腾时,经过冷凝管加入 2 mol 四氯化碳,以使催化反应顺利起动.将反应混合物慢慢加热,直至突然开始放出氢气,移去热源,有时还须冰水冷却混合物.当剧烈反应沉寂以后,继续回流到铝完全溶解(6~12 h),蒸去溶剂,残余物用空气冷凝管进行减压蒸馏,收集 bp 130~140°C/933.1 Pa 或 140~150°C/1.60 kPa 的馏分,得 185~195 g (90%~95%)黏稠的无色液体.此产品一般要在 0°C 静置 1~2 天以后才会固化.

对 Meerwein-Ponndorf 还原反应来说,使用 1 mol·L⁻¹ 浓度的异丙醇铝的无水异丙醇溶液即可令人满意.备用产品可贮存于有玻璃塞子的瓶中,并用石蜡仔细密封.

ROS 1 35; 3 10; 4 15; 5 14; 6 19; 8 15; 9 14; 11 29; 13 265

参考文献

[1] Whitaker G C. Adv.Chem.Ser., 1959,23:184

[2] Wilds A L. Org.Reactions, 1944,2:178

[124-68-5]

2-氨基-2-甲基-1-丙醇

2-Amino-2-methyl-1-propanol

(CH₃)₂C(NH₂)CH₂OH *M_r* 89.14

性质 mp 31~32°C, bp 67.4°/1.333 kPa, 165°C, fp 67°C, d 0.9300.可溶于水中.

用途 羧基保护试剂.是用于合成 2,2-二甲基氮丙啶(一种很有用的精细化学品中间体)的关键中间体.松酯中左旋海松酸的惟一高效沉淀剂.

制法^[1]



在搅拌下将 2-硝基丙烷与甲醛水溶液反应,然后在减压下浓缩为含 70% 左右的 2-甲基-2-硝基-1-丙醇的溶液.再用甲醇将其稀释成 30% 的浓度,注入高压釜中,加入 2-甲基-2-硝基-1-丙醇质量约 5% 的 Raney 镍,在 30°C 和 9611 kPa 压力下加氢还原 6~8 h.在常压下蒸出甲醇和大部分水后,减压蒸馏,收集 100~103°C/8.53~8.66 kPa 的馏分.按 2-硝基丙烷计,产率 70.5%.

ROS 1 37; 3 14; 6 20; 9 505

参考文献

[1] Johnson K, Degering E F. J.Org.Chem., 1943,8:7

[110-46-3]

亚硝酸异戊酯

i-Amyl nitrite, *i*-pentyl nitrite
(CH₃)₂CHCH₂CH₂ONO *M_r* 117.15

性质 黄色液体。bp 95~97°C, fp 10°C, *m*_D²⁰ 1.3871, *d*₄²⁰ 0.8710, 在 0.2% 无水 Na₂CO₃ 存在时稳定。

用途 重氮化试剂, 使脂肪胺 (包括 α-氨基酸酯) 重氮化。能氧化 2,6-二取代苯酚成联苯醌 (diphenoquinones)。也用于邻氨基苯甲酸消除反应制备苯炔和使二硫缩醛 (酮) 裂解成母体羰基化合物。

制法^[1]



将 44 g (0.5 mol) 异戊醇加到 37 g 亚硝酸钠的 70 mL 水溶液中, 在搅拌下冷至 0°C, 滴加 44 mL 浓盐酸, 并保持温度不超过 5°C。反应完成后分离出有机层, 先用 200 mL 水洗涤, 然后依次用碳酸钠溶液和水洗涤。经无水氯化钙干燥后减压蒸馏, 产率 75%。

还可用此相似方法制备亚硝酸丁酯^[2]。

ROS 4 270; 5 358; 6 307; 9 258

参考文献

[1] Olah G, et al. Chem. Ber., 1956, 89:2374

[2] Bevillard P, et al. Bull. Soc. Chem. Fr., 1957, 337

[64-18-6]

无水甲酸

Anhydrous formic acid
HCOOH *M_r* 46.03

性质 有刺激臭味的液体。bp 25°C/5.33 kPa, 100.5°C, *d*₄²⁰ 1.220, *m*_D²⁵ 1.3694。

用途 甲酰化剂, 还原剂。用于杂环合成, 多烯仿生环化, 叔碳原子的羧基化, 从腈制酰胺, 裂解缩醛等。见评述^[1,2]。

制法^[3]

将甲酸与五氧化二磷混合, 进行减压蒸馏, 反复 5~10 次, 方可得到无水甲酸, 但得量低, 费时长, 效果差, 会造成一些分解。

将甲酸与硼酸酐进行蒸馏, 操作简便, 效果更好。将硼酸置电炉中高温脱水至不再产生气泡, 所得熔融物倒在铁片上, 置干燥器中冷却, 然后研磨成粉。将硼酸酐细粉加到甲酸中, 放置几日, 形成硬块, 分出清澈液体进行减压蒸馏。注意: 蒸馏器应是全磨口接头并有干燥管保护。收集 22~25°C/1.6~2.4 kPa 馏分为产品。

ROS 1 404; 2 202; 3 147; 4 239; 5 316; 7 160; 8 232; 9 226; 13 137; 18 163; 19 148

参考文献

[1] Goel R, et al. Pet. Chem. Ind. Dev., 1979, 13:32

[2] Johnson W S. Angew. Chem. Int. Ed., 1976, 15:9