扎堆学社

欢迎关注

有机化学期未资料

学无止境 获取更多资料

出品人:

第九章:邓宁洁

第十章:尹誉锟

第十一章 董彦君

第十二章:周一霖、史泰龙

第十四章:魏毅徐营帅

排版:蒋沐尘、金嘉惠

出品日期:2019年6月16日





目录

第九章 卤代烃的化学性质	1
第十章 醇酚醚	7
第十一章 醛酮醌的化学性质	14
第十二章 羧酸及其衍生物	23
第十四章 有机含氮化合物	32



第九章 卤代烃的化学性质

一、亲核取代反应: $Nu^{-}(Nu:)+R-X \rightarrow R-Nu+E$

亲核试剂: Nu⁻ (HO⁻、RO⁻、NO₃⁻等负离子), Nu_: (NH₃、H₂O 等)为共用电子对分子. 1. 水解反应: R-X+H-OH \rightarrow ROH+HX.

注:

- (1)在一般情况下,卤代烷水解进行得很慢,通常是将卤代烷与碱性水溶液共热而进行反应;
- (2)烯丙基卤代烷、伯卤代烷很容易进行水解反应,叔卤代烷在碱性溶液中水解时得到的是 **消除产物—烯烃**,而不是取代产物.
- 2. 醇解反应: R-X+NaOR'——R'OH→R-O-R'+NaZ

注:

- (1) 反应中常用伯卤代烃, 叔卤代烷容易消除成烯烃;
- (2) 制备苯醚常用苯酚为原料;
- (3) 此反应称为威廉逊合成法,是制备混醚的方法.
- 3. 氰解反应 (增长碳链): R-X+NaCN ROH → R-CN+NaX

注:

- (1) $R-CN+H^+ \xrightarrow{H_2O} R-COOH$.
- (2) $R-CN+H_2 \xrightarrow{Pt} R-CH_2NH_2$.
- 4. 氨解反应: R-X+NH₃(过量) → RNH₂+HC

注:

- (1) 此反应用于制备伯胺;
- (2) 氨溶液要过量,以减少生成的胺进一步与卤代烷反应.
- 5. 与硝酸银醇溶液的反应: $R-X+AgNO_3 \xrightarrow{\overline{p}} RONO_2+AgX_3$

注:

- (1) 卤代烷与硝酸银的反应顺序: RI > RBr > RCl > RF、叔卤代烷>仲卤代烷>伯卤代烷.
- (2) 此反应用来鉴别卤代烷:
- ①烯丙型卤代烃和叔卤代烃:产生沉淀最快,室温下就产生 AgX 沉淀;
- ②伯卤代烃: 最慢,加热下产生 AgX 沉淀;
- ③乙烯型卤代烃:加热下也不产生沉淀.
- 6. 与碘化钠的丙酮溶液反应: R-X+NaI 丙酮 → R-I+NaX ↓ (X=Cl.Bi

注:

(1) NaI 溶于丙酮,而 NaX 不溶于丙酮,所以此反应用于实验室制备碘代烷,**检验氯代烷和溴代**

烷;

- (2) 不同结构的卤代烷的活性顺序: 伯卤代烷>仲卤代烷>叔卤代烷.
- 7. 与炔钠反应 (增长碳链): $R^1X+R^2C \equiv C^-Na^+ \rightarrow R^2C \equiv C-R^1 + NaX$.

二、亲核取代反应机理

- 1.双分子亲核取代反应(S_N2)机理
 - (1) 双分子亲核取代反应机理就是有**两种分子**参与了决定反应速率步骤的亲核取代反应**,一步完成为** S_N2 .
 - (2) 反应机理:

- (3) 反应特点:
 - ①HO-C 键的形成和 C-X 键的断裂同时进行:
 - ②亲核试剂 OH-从卤原子的背面进攻;
 - ③发生构型转化-瓦尔登反转.
- 2.单分子亲核取代反应(S_N1)机理:

- (1) 反应特点:
 - ①两步反应,产生一个碳正离子中间体;
 - ②碳正离子易发生重排,有重排产物生成;
 - ③产物发生外消旋化,产物有构型保持和反转两种.

三、影响亲核取代反应机理的因素

- 1. 烷基结构的影响
 - (1) S_N1 :
 - ①电子效应起主导效应,**碳正离子越稳定,越容易进行.**所以,卤烷活性: 苄基、丙烯型>叔卤烷

碳>仲卤烷>伯卤烷>甲基;

- ②空间效应:碳上所连烷基越多,体积越大,分子张力越大,速率越大.
- (2) $S_N 2$:
 - ①空间效应起主导效应,**空间位阻越大,反应速率越小.**所以,卤烷活性: 苄基、丙烯型>甲基>伯卤烷>仲卤烷>叔卤烷;
 - ②电子效应:碳上带σ+越多,速率越大.
- (3) 苄基、丙烯型卤化物进行 S_N1 、 S_N2 反应,活性都较高.**乙烯型的卤代烃,无论** S_N2 **还是** S_N1 ,**都很困难.**
- 2.亲核试剂的影响:
 - (1) S_N1: 影响不大;
 - (2) S_N2: 亲核试剂的浓度越大及亲核性越大越利于 S_N2 反应.

注: 试剂的亲核性强弱的比较:

①带负电荷的亲核试剂比其共轭酸的亲和性强.如: OH->H20、RO->ROH.

②亲核试剂的供电原子相同时,他们的亲核性与他们的碱性的强度一致.

如: RO->HO->RCOO->ROH>H (.

③在试剂体积相近时(同一个周期), 亲核性和碱性相一致.

如:酸性 HF>H₂O>NH₃则亲核性 NH₃->OH->F-.

④在常见的质子溶剂中,同族元素的碱性与其亲核性相反.

如: $R_3N < R_3P$, $RO^- < RS^-$, $F^- < Cl^- < Br^- < l^-$.

- 3. 离去基团的影响
 - (1) 离去基团的离去能力强,越有利于 S_N1.
 - (2) 碱性较弱的基团是好的离去基团,如:-I、-Br、-Cl、-OTs;

碱性较强的基团是不好的离去基团,如: RO、OH、NH₂.

- (3) 卤素原子的离去能力与氢卤酸的酸性一致.HI>HBr>HCI>HFX 的离去倾向: I>Br->Cl>F-
- 4. 溶剂极性的影响:溶剂对 S_N1 反应影响较大,对 S_N2 反应影响较小.
 - (1) 在 S_N 1 反应中,增加溶剂的极性或使用质子溶剂,有利于卤代烷的离解.过渡态因溶剂化而稳定,活化能降低,反应速率加快.
 - (2) Sn 反应中,增加溶剂极性,使负离子亲核试剂溶剂化,降低试剂的亲核性,反应速率减慢.

三、苯环上亲核取代

1. 加成-消除机理 NAAr2

$$\begin{array}{c} \overset{\mathsf{CI}}{\longrightarrow} & \overset{\mathsf{NaNH}_2, \mathsf{NH}_3(l)}{\longrightarrow} & \overset{*}{\longrightarrow} & \mathsf{NH}_2 \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ &$$

四、饱和卤代烃的消除反应

1. 脱卤化氢

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$



- 注: 扎依采夫规则: 仲、叔卤代烃脱除 HX 时,主要脱去与连有卤素碳原子相邻含氢少的碳上的 氢.
- 2. 脱卤素: 脱卤素反应常用来分离, 提纯烯烃.

五、卤代烃消除反应机理

1. 双分子消除反应机理(E2)

$$EtO^{-} + H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} - \begin{bmatrix} EtO^{---}H & CH_{3} \\ H_{2}C \xrightarrow{---}C - CH_{3} \\ CH_{3} \end{bmatrix}^{\ddagger} \xrightarrow{H_{2}C} + EtOH + Br^{-}$$

- (1) 与 S_N 反应竞争: $C_2H_5^- + RCH_2CH_2 X \xrightarrow{-X} RCH_2CH_2OH$.
- (2) 经验结论: 弱碱性、高温、弱极性利于消除反应, 弱极性溶剂有利于过渡态电荷的分散, E2 在过渡态负电荷分散程度大.
- (3) E2 反应的消除 β-H 的取向: E2 反应的取向服从于 Zaitsev 和 Hofmann 规则,即在多数情况下,**消除含氢少的 C 上的氢**,生成双键碳上连有较多取代基的烯烃,即遵循 Zaitsev 规则,另一种情况是消除含氢多的 C 上的氢,生成双键碳上连有较少取代基的烯烃,即遵循 Hofmann 规则.
 - ①多数情况下是遵循 Zaitsev 规则.如 RCl、RBr、RI.
 - ②含有强吸电子卤素氟 RF 的卤代烷和季铵碱的热解反应,以 Hofmann 产物为主.
 - ③卤代烃及进攻试剂不同,Hofmann 产物的产率不同,**卤代烃、碱的体积越大,Hofmann 产物越多**,主要原因是空间位阻.
 - ④E2 反应不伴随重排产物.
- (4) E2 消除—反式共平面消除: 从邻位反式共平面构象消去 HX 生成的过渡态的能量较低,较稳定,因而容易生成,E2 消除较易从邻位反式共平面构象消除.

$$(H_3C)_3C \xrightarrow{H} \xrightarrow{H} \xrightarrow{KOC(CH_3)_3} \xrightarrow{KOC(CH_3)_3} \xrightarrow{HOC(CH_3)_3} \xrightarrow{HOC(CH_3)_3} \xrightarrow{HOC_2H_5} \xrightarrow{C_3H} \xrightarrow{H} \xrightarrow{C_1H_3} \xrightarrow{C_2H_5OH} \xrightarrow{C_3H} \xrightarrow{H} \xrightarrow{C_1H_3} \xrightarrow{C_2H_5OH} \xrightarrow{C_1H_3} \xrightarrow{C_1H_3} \xrightarrow{C_1H_3OH} \xrightarrow{H} \xrightarrow{C_1H_3OH} \xrightarrow{C_1H_3O$$

- 2、**单分子**消除反应机理(E1)
 - (1) 单分子消除反应历程:



- (2) E1 反应特点:
 - ①E1 反应分两步进行:
 - ②E1 反应是单分子参加的以及反映,速率方程式 v=k[卤烷],表明只有卤代烷参加了慢的一步反应,也就是在慢的一步反应的过渡态中只有卤烷.
 - ③只要烷基的构造允许, E1 反应伴随有重排反应;
 - ④对于 E1 反应,发生的是扎依采夫消除; 对于 E1 反应,产物烯烃来自碳正离子消去 β-C 上的 H,而碳正离子是平面的,所以 E1 反应没有立体专一性.
- 3.影响消除/取代反应的因素
 - (1) 卤代烷结构的影响
 - ①卤代烷的消除反应无论是按 E1 还是 E2 机理进行,其活性顺序为: 叔卤代烷>仲卤代烷>伯卤代烷.
 - ②当卤代烷与**较强的碱性亲核试剂**(OH-, RO-, CN-, NH3)时,只有**伯卤代烷**可以较好的发生 S_N2 ,叔卤代烃一般发生 E2.
 - (2) 离去基团的影响: 离去基团对 E1 和 E2 的反应速率都有影响, 好的离去基团相对来说对 E1 反应更有利.
 - (3) 亲核试剂的影响:
 - ①进攻试剂对 E1 的反应速率没有影响,对 E2 的影响较大.进攻试剂的碱性越强,浓度越大, E2 的反应速率越大.
 - ②使用浓碱进行消除反应,一般都是 E2 反应.实验室常用浓碱: OH⁻/H₂O, RO⁻/ROH, NH₂⁻/NH₃ (液).
 - ③进攻试剂的体积越大,越利于消除反应,不利于取代.进攻 $\alpha-C$ 的位阻要大于进攻 $\beta-H$ 的原子的位阻.
 - (4) 溶剂的影响:
 - ①对于消除反应,增大溶剂极性有利于 E1 反应.
 - ②对于消除和取代,增大溶剂极性,不利于消除,有利于取代;减小溶剂极性,利于消除,不利于取代.
 - (5) 温度的影响:
 - ①对于消除和取代,不论是单分子历程还是双分子历程,温度升高,都有利于消除反应.
- ※总结:对于一个给定的卤代烃,对比消除与取代,进攻试剂的碱性强、浓度大、溶剂的极性小、反应的温度高,都利于消除反应;反之,则利于取代.

六、卤代烃与金属的反应

- 1. 卤代烃与 Mg 反应一制备 Grignard 试剂
 - (1) 卤代烃能与多种金属如 Mg,Al,Li 等反应生成金属有机化合物.

R-X+Mg — $\xrightarrow{+}$ RMgX (Grignard 试剂)

反应活性: RI>RBr>RCl>RF.

- (2) Grignard 用途:
 - ①与活泼氢反应一制备烷烃;
 - ②烯丙型、苄苯型的卤代烃作用,发生偶合反应:

$$CH_2 = CHCH_2 - MgCl + Cl - CH_2CH = CH_2 \rightarrow CH_2 = CH(CH_2)_2CH = CH_2$$

- (2)格氏试剂由于 C—Mg 键极性很强,所以非常活泼,能被许多含活泼氢的物质如水、醇、酸、胺,以至于炔氢分解为烃,并与 CO2 生成酸.
- (3) 制备格氏试剂应注意的问题:
 - ①制备格氏试剂时必须防止水汽、酸、氨,CO2 等物质.
 - ②制备格氏试剂时反应物不能用邻二卤化物.
- 2. 卤代烃与 Li 反应一制备有机金属锂试剂: $R-X+Mg \longrightarrow RMgX$.

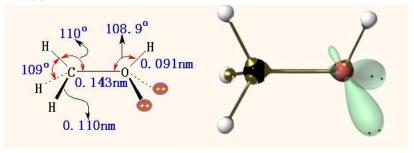
七、还原反应

卤代烃中卤素可以被氢还原为烷: $CH_3(CH_2)_8CH_2Br \xrightarrow{\text{氢化铝锂}} CH_3(CH_2)_8CH_3$.

第十章 醇酚醚

一、醇

1.结构



- 2.化学性质
 - (1) 弱酸性
 - ①酸性比较:

$$H_2O>ROH>HC \equiv CH>NH_3$$

A.醇的 α 碳上所连的支链越少,酸性越强.

B.多元醇及有强吸电子基存在,酸性增强.

②与金属反应(醇盐制备):

$$RCH_2OH+Na \rightarrow RCH_2ONa+\frac{1}{2}H_2$$
.

$$(CH_3)_3 COH + K \rightarrow (CH_3)_3 COK + \frac{1}{2}H_2.$$

$$6{\rm (CH_3)_2CHOH} + 2{\rm Al} \xrightarrow{\rm HgCl_2} 2 \left[\left({\rm CH_3} \right) {\rm CHO} \right]_3 {\rm Al} + 3{\rm H}_2.$$

醇钠性质:碱性 RONa+H₂O ← ROH+NaOH.

- (2) 弱碱性: 醇分子的羟基氧原子上有未共用的原子对,可以和强酸及路易斯酸成盐.
- (3) 生成卤代烃:
 - ①与 HX 反应:

$$R-$$
 OH + HX \longrightarrow R \longrightarrow X + H_2O .

(HX 活性下降,反应条件苛刻)

注:

A.HX 活性: HI>HBr>HCl.

B.醇活性顺序: 3°>2°>1°>CH3OH.

C.应用:

※Lucas 试剂: (浓 HCl -无水 ZnCl2).

※用于**鉴别六个碳以下的醇**,生成的 RX 不溶于卢卡斯试剂:

3°醇、烯丙醇、苄醇	室温下反应液立即浑浊、分层
2°醇	2-5min,反应液浑浊、分层
1°醇	加热, 反应液浑浊、分层

D.反应机理: S_N1 机理: 多数 2° , 3° 醇(会发生重排,机理详见卤代烃部分). S_N2 机理: 多数 1° 醇(机理详见卤代烃部分).

②与 PX3 反应: 3RCH₂OH—PBr₃ → 3RCH₂Br+H₃PO₄.

③与 $SOCl_2$ 反应: $ROH+SOCl_2 \xrightarrow{\Delta} RCl+SO_2 \uparrow +HCl \uparrow$.

※反应特点:分子内的亲核取代(S_N1),无重排,构型保持, SO_2 和 HCl 都是气体,产物易于提纯;但此反应在弱碱吡啶或叔胺条件下不发生 S_N1 反应,而是发生 S_N2 反应,产物构型反转.

- (4) 与无机酸反应生成酯:
 - ①与硝酸作用: R-OH+HO-NO2 = R-O-NO2+H2O.
 - ②与硫酸作用: R-OH+HO-SO₂-OH = R-O-SO₃H+H₂O.

- (5) 脱水反应:
 - ①分子内脱水一生成烯 (E1 机理, 遵循扎伊采夫规则):

$$H_2C-CH_2 \xrightarrow{\text{\dot{R}H}_2SO_4$} H_2C=CH_2 + H_2O$$

②分子间脱水一生成醚:

$$H_3CH_2C-OH + HO-CH_2CH_3 \xrightarrow{RH_2SO_4} H_3CH_2C-O-CH_2CH_3 + H_2O$$
.

※反应机理: 1°醇-S_N2; 2°醇3°醇-S_N1.

- (6) 醇的氧化:
 - ①KMnO₄

试剂: KMnO₄ (H+/OH-)、Na₂Cr₂O₇—H₂SO₄、HNO_{3.}

1° 醇: $RCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$.

$$2^{\circ}$$
 醇: R-CHOH \longrightarrow RC=0.

3° 醇:不易被氧化,酸性条件下断裂成小分子烯烃.

②醇的 MnO_2 氧化: β-C 为不饱和碳键的 1°, 2°醇, 双键保留, 生成醛或酮:

$$\begin{array}{c|c} -C = C - CH_2OH & \frac{MnO_2}{} & -C = C - CHO \\ \hline -C = C - CHOH & \frac{MnO_2}{} & -C = C - C = O \\ \hline \mid & \mid & \mid & \mid & \mid & \\ \end{array}$$

③CrO₃-吡啶, CrO₃-H₂SO₄(稀)氧化:

注: 可用于鉴别, 3° 醇无反应, 1°, 2° 醇由橙色变为蓝绿色.

(7) 二醇的反应:

①高碘酸或四醋酸铅:反应定量进行,氧化断裂几根 C-C 键,用几摩尔的 HIO4,生成的 HIO3 可与 AgNO3 反应生成 AgIO3 沉淀.

※可以发生该反应的化合物: 邻二(多)元醇、α-羟基醛或酮,α-羟基酸、1,2-二酮、α-氨基酮及邻氨基醇等有类似反应.

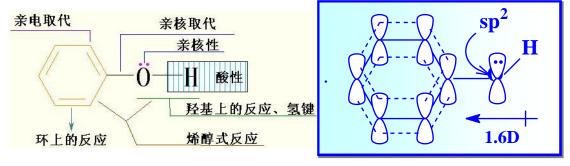
注: 多个邻羟基化合物用 HIO4 氧化时,可以简单的看成碳原子间的键断裂,断裂部分各与一个羟基结合,然后失水的产物.

②邻二醇的重排反应——频哪醇(pinacol)重排:

- A. 不对称的邻二醇的重排: 优先生成较稳定的碳正离子决定基团迁移及反应的产物.
- B. 提供较多电子的基团优先迁移,迁移能力: 芳基 > 烷基或 H.

二、酚

1.结构



p-π共轭: ①苯环上电子云密度增加; ②酚羟基氢的离解能力增强.

2.化学性质

(1) 酸性:

芳环上有吸电子基时酸性增强,推电子基酸性减弱.

(2) 与 FeCl₃ 的显色反应:

$$C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow \left[Fe(C_6H_5O)_6\right]^{3^-} + 6H^+ + 3Cl^-$$
 紫色

主要是 C=C-OH 结构与FeCl₃络合显色

鉴别酚

(4) 酚醚的形成与 Claisen 重排:

$$\begin{array}{c|c} OH & OCH_2CH_3 \\ \hline \\ + CH_3CH_2Br & H_2O \\ \hline \\ + CH_3OSOCH_3 & OCH_3 & OCH_3$$

Claisen 重排: 烯丙基芳基醚在高温下, 烯丙基重排生成邻烯丙基酚.

$$\overset{*}{\underbrace{\operatorname{OCHC}}} \overset{\operatorname{CH}_2}{\underbrace{\operatorname{CH}_2\operatorname{CHCH}_2}} .$$

A.若邻位已被占领,烯丙基经两次连续重排迁移到对位.

B.当芳基烯丙基醚的两个邻位和一个对位都有取代基时,不发生 Claisen 重排.

(5) 芳环上的亲电取代反应:

①卤化:
$$\frac{\operatorname{Br}_2}{\operatorname{H}_2\operatorname{O}}$$
 $\frac{\operatorname{Br}}{\operatorname{Br}}$ $\frac{\operatorname{OH}}{\operatorname{Br}}$ $\frac{\operatorname{Br}}{\operatorname{Br}}$ $\frac{\operatorname{OH}}{\operatorname{Br}}$

特点:

A.极其灵敏, 定量完成.

B.用于鉴别苯酚,定性、定量测定.

C.在强酸溶液里,苯酚溴化可停留在二元取代一步,在非极性溶剂中,苯酚溴化可得到一溴代物,主要是对位产物.

②硝化和亚硝化:

邻位分子内氢键,沸点低,水蒸汽蒸馏分离出来.

$$\times H_2SO_4$$
 Δ
 SO_3H
 $\times HNO_3$
 O_2N
 NO_2
 NO_2

④烷基化与酰基化:

$$+$$
CH₃COOH $\xrightarrow{BF_3}$ \xrightarrow{OH} \xrightarrow{OH} \xrightarrow{OH} \xrightarrow{OH} $\xrightarrow{COCH_3}$.

OH
$$+$$
 $CH_3(CH_2)_4COOH$ $ZnCl_2$ OH $O=CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

(6) 酚的氧化:



(7) 酚的制备

①从磺酸制备:

②从芳卤制备:

$$\begin{array}{c|c} CI & ONa & OH \\ \hline NaOH(6\sim10\%) & H^+ & OH \\ \hline NO_2 & Na_2CO_3 & H^+ & NO_2 \\ \hline \end{array}$$



第十一章 醛酮醌的化学性质

重点:醛酮的亲核加成,氧化还原、歧化,醛酮烃基上的反应,不饱和醛酮的化学反应

一、醛酮的命名和分类

1.选含羰基的最长碳链为母体,使羰基的编号尽可能小:

二、物理性质

- 1.状态: 甲醛为气体,C12 以下的脂肪醛酮为液体,C12 以上的脂肪醛酮为固体,芳香族醛酮 多为固体.
- 2.沸点: 低于分子量相当的醇.
- 3.溶解性: 易溶于有机溶剂,4个碳以下的醛酮易溶于水.
- 4. 气味:中级醛酮有香味,含 9-10 个碳的醛可用于制作化妆品和香精.

三、醛酮的化学性质

「羰基的亲核加成

氧化还原反应

可能的化学反应:

α-H的反应

 α,β -不饱和羰基化合物的共轭加成

1.亲核加成

※机理统一: 负电性进攻羰基碳,正电性进攻羰基氧,以下不一一赘述.

※加成反应的活性:与试剂亲核性强弱、羰碳原子亲电性强弱、羰基所连 R 基大小,即电子效应、立体效应等因素均有关:羰基碳的正电性越大,羰基越活泼(电子效应)烃基的体积越小,羰基越活泼(空间效应)

(1) 与含碳亲核试剂的加成:

①与氢氰酸加成: (范围: 醛、脂肪族甲基酮、八个碳以下的环酮)

A.反应通式: RCHO+HCN=RCH (OH) CN, 产物: α-羟基腈.

B.实际操作: KCN 或 NaCN 的溶液与醛酮混合,逐步加入无机酸,生成的 HCN 立即与羰基加成.

※反应可逆; HCN 有剧毒,且易挥发.

②与格氏试剂加成:合成各种结构醇的主要手段. 反应通式:R-MgX + -C=O = R-C-O-MgX,水解得到 R-C-OH 和 X-Mg-OH.

③与炔基负离子的加成:

④Wittig (魏悌希)反应: (由醛酮合成烯烃)

⑤与醇的加成: 半缩、缩醛酮的生成—有机合成中保护醛羰基.

※半缩醛即是醚又是醇,在无水酸存在下,可继续与反应体系中的醇作用形成稳定的缩醛.

※机理:

$$\begin{array}{c} R \\ H \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c}$$

※缩醛、缩酮对碱、氧化剂稳定.在稀酸中水解,生成原来的醇和醛、酮

$$\begin{array}{ccc}
R & OR' \\
C & +H_2O \xrightarrow{H^+} & R \\
H & OR' & H
\end{array}$$

- ⑥与亚硫酸氢钠的加成: (范围与HCN 相同: 醛、脂肪族甲基酮,C8 以下环酮)
 - A. 羟基磺酸钠不溶于饱和的亚硫酸氢钠,而呈结晶析出(特征反应鉴别)
 - B.加成的产物磺酸盐,与稀酸或稀碱共热分解而析出原来的羰基化合物,利用该性质可以从其它有机化合物中提纯、分离醛或某些酮.

⑦与氨衍生物的亲核加成反应:

A.氨与一般的羰基化合物得到不稳定的加成产物,反应产物相继由分子内失水形成 C=N 双键.

- B.可逆,在稀酸作用下可分解为原来的羰基化合物,用于分离、提纯羰基化合物.利用产物具有一定熔点,可与已知的缩合物比较而鉴别醛酮.
- ⑧各种加成缩合产物的名称及结构:

※贝克曼 (Beckmann) 重排.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ p-CH_3C_6H_4 \\ \end{array} C=N \\ \begin{array}{c} OH \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} H^+ \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \hline \end{array} C=N \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C_6H_4CH_3-P \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} (反位重排) \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} C_6H_5C-NHC_6H_4CH_3-P \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} (D_6D_5H_5C-NHC_6H_4CH_3-P) \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} (D_6D_5H_5C-N$$

特点:酸催化、离去基团与迁移基团处于反位且反应同步、迁移基团迁移前后构型保留.

2.醛酮的氧化反应

(1) 醛的氧化反应:

土伦(Tollens)试剂: AgNO3 的氨溶液.

银镜反应: 可氧化脂肪醛,芳香醛.

费林(Fehling)试剂:硫酸铜与酒石酸钾钠的碱性混合.

※注: Tollens 和 Fehling 试剂不能氧化碳碳双键和三键.

$$CH_2=CHCH_2CH_2CHO \xrightarrow{1) Ag_2O} CH_2=CHCH_2CH_2COOH$$

$$RCHO + Ag(NH_3)_2OH \xrightarrow{\Delta} RCOONH_4 + Ag_4 + H_2O + NH_3$$

①铜镜反应: 只能氧化脂肪醛,不能氧化芳香醛.

②强氧化剂:

(2) 强氧化剂 K2Cr2O7/稀硫酸, KMnO4, CrO3/硫酸, HNO3

③用过氧酸氧化(Baeyer-Villiger 反应)醛氧化成羧酸,酮生成酯

基团迁移优先顺序:

H>Ar>3°R>2°R, 环己基>**R>环丙基〉甲基



3.醛酮的还原反应

(1) 催化氢化:

$$R > C = O + H_2$$
 NI RCH₂OH 伯醇
 $R > C = O + H_2$ NI RCH₂OH 伯醇
 $R > C = O + H_2$ NI RCH-OH 仲醇

特点:不仅可还原醛酮的羰基,而且分子中其它可被还原的基团被彻底还原:

$$CH_3CH=CHCHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

- ①用金属氢化物还原: (选择性还原)
 - A. [NaBH4]: 氢负离子对羰基化合物的亲核加成.选择性较强

※极易水解,无水条件下反应

- B. [LiAlH4]: 氢负离子作亲核试剂对羰基的加成.还原性强.
- ※易水解,无水条件下反应;可还原羧酸及其衍生物.

注: 二者均可还原醛酮的羰基,一般对双键无影响,不能还原其他不饱和键.

(2) 羰基的彻底还原:

$$R - C - R \xrightarrow{\square H} RCH_2R' + H_2C$$

①克莱门森还原法:

A.优点:

选择性好:除 α , β -不饱和键外,一般对双键无影响,不能还原羧酸及其氧化物.反应在酸性介质中进行,不适合对酸性介质敏感的羰基化合物还原.

B.应用: 合成长链正构烷烃, 芳烃.

②沃尔夫-吉斯尼尔-黄鸣龙法:

※改良:

4.醛酮的歧化反应

(1) Cannizzaro 反应: 无 α-H 的醛,在浓碱作用下发生的自身氧化还原反应.

(2) 交叉歧化反应:

甲醛是氢的给予体 (授体),另一醛是氢的接受体 (受体).(有甲醛参与其总被氧化为甲酸)

5.醛酮烃基上的反应:

(1) α-氢的酸性及酮式和烯醇式的互变异构 (烯醇式一般较不稳定) 当两个羰基连在一个 CH2 上,烯醇含量增大,平衡主要偏向烯醇式.

(2) 卤化和卤仿反应(用卤仿反应制少一个碳的羧酸)碱催化的卤化反应 ※特点:有黄色沉淀生成,鉴别;与原料相比,产物少一个碳,制备少一个碳的有机羧酸.

$$CH_3 - C - CCI_3$$
 $OH^ CH_3 - CCI_3$ $OH^ CCI_4$ $OH^ CCI_5$ $OH^ CCI_5$ $OH^ OH^ OH^$

※酸催化的卤化反应: 卤素更容易取代含取代基较多的 α-C 上的氢原子.

(3) 羟醛缩合反应:

机制:

①自身羟醛缩合:

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH + CH_{3}CH_{2}CHCH \xrightarrow{H_{2}O} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CHCHCH \xrightarrow{H_{2}O} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3}$$

$$\xrightarrow{H_{2}O} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{2}CH_{3}$$

※分子内羟醛缩合—能生成稳定的五元环或六元环:

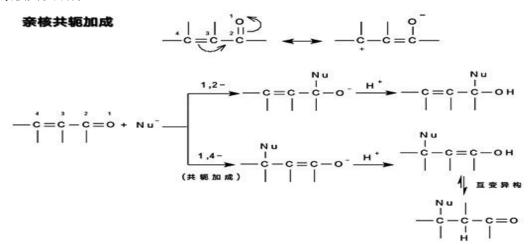
②交叉羟醛缩合:

$$\begin{array}{c} O & CH_{3} \\ HCH + CH_{3}CHCHO & \hline & dil. Na_{2}CO_{3} \\ \hline & + CH_{3}CHCHO & \hline & + CH_{3}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHCHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{2}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & + CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO & \hline & CH_{3}CHO \\ \hline & + CH_{3}CHO & \hline & CH$$

學扎 社堆

6.α,β-不饱和醛酮的反应

(1) 亲核共轭加成:



Grignard 试剂对不饱和醛主要为 1,2-加成,

对不饱和酮两种产物都有,羰基周围空间位阻越大,1,4-加成产物越多.

(2) 亲电加成:

由于羰基较强的吸电子效应,使 C=C 上电子密度下降,对于亲电试剂 X2,HOX 等加成一般不如 烯烃活泼.

第十二章 羧酸及其衍生物

一、羧酸

- 1.羧酸的酸性
 - (1) 取代羧酸的酸性:
 - ①吸电子基增强羧酸酸性, 推电子基减弱羧酸酸性.

Cl₃COOH>Cl₂CHCOOH>ClCH₂COOH>CH₃COOH.

②吸电子诱导效应随碳链增长而减弱.

 $CH_3CH_2CHClCOOH> CH_3CHClCH_2COOH> CH_3ClCH_2CH_2COOH> CH_3COOH> CH_3COOH$

(2) 芳香族羧酸的酸性:

②吸电子基增强酸性,给电子基降低酸性:

$$\begin{array}{c|c} \mathsf{COOH} & \mathsf{COOH} & \mathsf{COOH} & \mathsf{COOH} \\ \hline \\ \mathsf{NO}_2 & \mathsf{CI} & > & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{OCH}_3 \\ \end{array}$$

- ③取代基具有吸电子共轭效应时,取代基的位置与酸性的关系为:邻位>对位>间位.
- ④取代基具有供电子共轭效应时,取代基的位置与酸性的关系为:邻位>间位 >对位.
- 2. 羧酸衍生物的生成
 - (1) 酰卤的生成:

$$3ROOH + PCl_{3} \longrightarrow 3RCOCl + P(OH)_{3}. \quad ROOH + PCl_{5} \longrightarrow RCOCl + POCl_{3} + HCl.$$

 $RCOOH+SOCl_2 \longrightarrow RCOCl+HCl+SO_2$.

- (2) 酸酐的生成:
 - ①饱和一元酸在脱水剂,如五氧化二磷、低级羧酸酐存在下加热,两分子羧酸分子间脱水生成酸酐.

$$\begin{array}{c} O \\ II \\ R-C-O-\underbrace{H+HO}_{}-C-R \xrightarrow{P_2O_5} \begin{array}{c} O \\ II \\ \hline \Delta \end{array} R-C-O-C-R + \begin{array}{c} H_2O \end{array}$$

②甲酸一般不发生分子间脱水,加热生成一氧化碳和水,用于制取高纯度的一氧化碳:

HCOOH
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$$
 H₂O +CO ·

(3) 酯的生成:

①酯化反应:

$$RCOOH+HOR' \stackrel{H^+}{\Longrightarrow} RCOOR'+H_2O$$

※在伯醇和仲醇与羧酸反应时,羧酸提供羟基,叔醇与羧酸反应时,叔醇提供羟基.

②酯化反应活性:

羧酸: HCOOH>CH3COOH>RCH2COOH>R3CHCOOH>R3CCOOH.

醇: CH₃OH>RCH₂OH>R₂CHOH>R₃COH.

※不论是羧酸还是醇中羟基体积增大,均不利于亲核试剂醇进攻羧基碳原子,从而减小了反应速率.

(4) 酰胺的生成:

羧酸与氨或伯胺、仲胺反应,生成羧酸铵,铵盐受热后分子内脱水生成酰胺.

RCOOH + H-N
$$\rightarrow$$
 R-C $\stackrel{O}{\underset{O}{\text{NH}_2}}$ $\stackrel{\Delta}{\longrightarrow}$ ROCN + H₂O.

3.羧酸的还原反应

** LiAlH₄和乙硼烷可将羧酸还原为伯醇:

RCOOH
$$\xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCH}_2\text{OH}$$
.

4.脱羧反应

(1) 脱羧成烃:

$$CH_3COONa+NaOH \xrightarrow{CaO} CH_4+Na_2CO_3$$
.

①羧酸的 α-C 上带有吸电子基时容易脱羧:

Cl₃CCOONa
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$
 CHCl₃+CO₂.

②芳香族羧酸的脱羧反应比脂肪族羧酸容易:

$$O_2N$$
 O_2
 O_2N
 O_2
 O_2N
 O_2
 O

(2) 脱羧卤化

①亨斯狄克反应:

RCOOH+Ag₂O
$$\longrightarrow$$
 RCOOAg $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ RBr+CO₂+AgBr.

改进:

$$2RCOOH+HgO+2Br_2 \xrightarrow{CCl_4} 2RBr+HgBr_2+2CO_2+H_2O$$

②科奇反应:

 $RCOOH+Pb(OCOCH_3)_4+LiCl \rightarrow RCl+CH_3COOLi+Pb(OCOCH_3)_2+CH_3COOH+CO_2$

- 5.二元羧酸受热后的变化
 - (1) 脱水及脱羧情况详见课本 P343;
 - (2)根据以上反应得出结论,在有机反应中有成环可能时一般倾向于形成五元或六元环,这称为布兰规则.
- 6.羧酸的 α-H 的卤化反应:

$$RCH_2COOH \xrightarrow{X_2} RCHXCOOH \xrightarrow{X_2} RCX_2COOH$$

该反应称为黑尔-福尔哈德-泽林斯基反应,控制卤素用量,可得到一元或多元卤代酸.

二、取代羧酸

- 1.卤代酸
 - (1) 卤代酸的合成:
 - ① α -卤代酸: 黑尔-福尔哈德-泽林斯基反应;
 - ② β 卤代酸:可用 α , β 不饱和酸与 HX 加成:
 - ③ γ 卤代酸:由二元酸单酯经亨斯狄克反应制卤代酸酯,卤代酸酯水解得到.
- 2. 卤代酸的化学性质
 - (1) α -卤代酸: α -卤代酸发生亲核取代反应和消除反应
 - ①取代反应: 卤原子被取代;
 - ②消除反应:符合扎伊采夫原则.
 - (2) β -卤代酸: 消除反应: 符合扎伊采夫原则.
 - (3) γ 卤代酸:

$$ClCH_{2}CH_{2}COOH \xrightarrow{NaCO_{3}} ClCH_{2}CH_{2}CH_{2}COO^{-}Na^{+} \xrightarrow{S_{N2}} \bigcirc$$

$$\frac{H_2O \ NaOH}{H^+ \ \Lambda} \ HOCH_2CH_2CH_2COONa .$$

- 2.羟基酸
 - (1) 羟基酸的合成:



- ① α 羟基酸的合成: α 羟基腈、 α 卤代酸水解得到.
- ② β 羟基酸的合成: β 羟基腈水解、Reformat sky 反应得到.
- (2) 羟基酸的性质
 - ①脱水反应:详见课本 P348.
 - ②氧化和分解反应: α 羟基酸和 β 羟基酸与 $KMnO_4$ 共热氧化,可生成 α 酮酸和 β 酮酸,此产物在氧化体系中不稳定,易脱羧转变为醛、酮、羧酸.

三、羧酸衍生物

1.羧酸衍生物的亲核取代反应

羧酸衍生物的稳定性: RCOO¯>RCONH₂>RCOOR′>RCOOCOR.

(1) 水解反应:

RCOX+
$$H_2O \longrightarrow RCOOH+HX$$
RCOOCOR'+ $H_2O \longrightarrow RCOOH+R'COOH$

(2) 醇解反应:

- (3) 氨解反应: $RCO Y + H NR_1R_2 \longrightarrow RCO NR_1R_2 + HY$
- (4) 交换反应:

$$PhCOCl+CH_{2}COOH \xrightarrow{\Delta} PhCOOH+CH_{3}COCl \uparrow$$

$$CH_{3}COOCOCH_{3}+2PhCOOH \xrightarrow{\Delta} (PhCO)_{2}O+2CH_{3}COOH$$

- 2.羧酸衍生物的还原反应
 - (1) 催化氢化:

$$ROY+H_{2} \xrightarrow{Cat} RCH_{2}OH+HY \qquad (Y=Cl,OR')$$

$$RCONH_{2} \xrightarrow{Cat} RCH_{2}NH_{2}$$

(2) 络合金属氢化物还原:



 $LiAlH_4$ NaAlH₄ 可以将酰氯、酯还原为一级醇,将酰胺还原为胺(反应与催化氢化相同).

(3) 金属钠-醇还原: (双键不受影响)

$$CH_3CH = CHCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{Na-C}_2H_5OH} CH_3CH = CHCH_2CH_2OH + C_2H_5OH \cdot$$

3.羧酸衍生物与有机金属化合物的反应

与 R'MgX 反应活性:

(从左到右依此减小)

(1) 酰氯与有机金属化合物的反应:

(2) 酸酐与金属有机化合物的反应:

$$+ CH_3CH_2MgBr \longrightarrow H_2O \\ O H^+ CH_3CH_2CCH_2CH_2COH$$

(3) 酯与有机金属化合物的反应:

$$\begin{array}{c|c} & CH_3 & OH \\ \hline & CH_3 & CC_2H_5 \\ \hline & CH_3Li \\ \hline & CH_3CC_2H_5)_2 \\ \hline \end{array}$$

- 4.羧酸衍生物 α-H 的反应
 - (1) 酰卤的 α -H 卤化反应
 - ※由于酰卤中卤素的吸电子效应,使酰卤的 α-H 活泼,比较容易形成烯醇,然后烯醇与卤素反应,生成 α-卤代酰卤.

$$\begin{array}{c|c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCI} \end{array} \xrightarrow{\text{Br}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CHBrCOCI} \end{array}$$

由此可以看出, 酰卤的 α -H 比简单酯的 α -H 更活泼

- (2) 酯的 α-H 反应
 - ①在强碱作用下,酯的 α 位与醛酮、酰卤和卤代烷的反应:

$$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{LDA} \xrightarrow{I.CH_3CH_2I} (CH_3CH_2)_2CHCOOC_2H_5$$

②克莱森酯缩合反应:

A.克莱森酯缩合:



※含有 α -H 的酯在碱性试剂的作用下,与另外一分子酯失去一分子醇,得到 β -酮酯(或称

β-氧代酯、β-羰基酯),该反应称为克莱森酯缩合反应.

$$\overset{O}{\parallel} \underset{CH_3C}{\longleftarrow} OC_2H_5 \ + \ H \overset{O}{\longrightarrow} CH_2COC_2H_5 \ \xrightarrow{EtONa,EtOH} \ \overset{O}{\longrightarrow} CH_3CCH_2COC_2H_5 \ + \ C_2H_5OH$$

※克莱森酯缩合反应是可逆的,因此,β-酮酯在碱的催化下可与一分子醇进行克莱森酯缩合反应的逆反应,分解为两分子酯(醇解):

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH \xrightarrow{C_2H_5ONa} 2 CH_3COOC_2H_5$$

B.交叉的克莱森酯缩合反应

※如果用两种不同的含 α -H的酯进行克莱森酯缩合反应,生成的产物有4种:

※由于产物复杂,分离困难,在制备上无实用价值.但用一个有 α -H 的酯与另一个无 α -H 的 酯进行缩合反应时,生成物减少到两种,控制好反应条件,就可以使交叉克莱森酯缩合产 物成为主产物,可用于制备上.

※甲酰基乙酸乙酯很活泼,发生分子间羟醛缩合反应,得到均苯三甲酸酯:

C.分子内酯缩合反应——**迪克曼缩合**.当已二酸二酯和庚二酸二酯与强碱一起作用时,结果 发生分子内的克莱森酯缩合反应得到环状的酯缩合产物——五元、六元环状的β-酮酯.

$$\begin{array}{c|c} CH_2CH & COOC_2H_5 \\ H & CH_2CH_2C \\ O & H^+ \end{array} \xrightarrow{CH_3CH_2ONa} O$$



D.酯与酮的缩合反应.酯和酮一起用强碱处理时,由酮形成的负离子与酯进行酰基碳上的亲核取代反应,发生与克莱森酯缩合相似的反应,结果酯提供烷氧基,酮提供 α -H 失去一

分子醇,生成β-二酮

$$\text{CH}_3\text{CO} \underbrace{\begin{bmatrix} -\text{OC}_2\text{H}_5 \ + \ \text{H} - \end{bmatrix}}_{\text{C}} - \underbrace{\begin{bmatrix} \text{H}_2 \\ -\text{COCH}_3 \end{bmatrix}}_{\text{C}} - \underbrace{\begin{bmatrix} \text{NaH} \\ \text{H}^+ \end{bmatrix}}_{\text{C}} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 \ + \ C_2\text{H}_5\text{OH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 \ + \ C_2\text{H}_5\text{OH}_3 \ + \ C_2\text{H}_5\text{OH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 \ + \ C_2\text{H}_5\text{OH}_3 \ + \ C_2\text{H}_5 \ + \$$

※不对称的酮与酯发生交叉缩合反应时,酮中酸性大的 α-H 优先反应

5.酯的高温消除反应:

$$H_{3}C$$
 \xrightarrow{C} $C_{2}H_{5}$ $\xrightarrow{500 \text{ C}}$ $C_{2}H_{5}$ $\xrightarrow{H_{2}C}$ $C_{2}H_{5}$ $\xrightarrow{H_{3}C}$ $C_{3}H_{5}$ $\xrightarrow{H_{3}C}$ $\xrightarrow{H$

※如果羧酸酯有两种β-H,可以得到两种消除产物,其中以酸性大、位阻小的β-H被消除为主.

※如果被消除的β-H有两个,以大的基团处于反式为主.

$$\begin{array}{c|c} & \text{OCOCH}_3 \\ \hline \\ C_6H_5 \hline \\ C \\ \end{array} \begin{array}{c} H_2 \\ C \\ \end{array} \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \end{array} \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \end{array} \begin{array}{c} C \\ \end{array} \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \end{array} \begin{array}{c} C \\ \end{array} \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \end{array} \begin{array}{c} C_6H_$$

6.酰卤的活性及与钠盐的反应

※酰卤与过氧化钠反应得到一类很重要的有机过氧化物,这可以作为自由基反应的引发剂.

- 7.酰胺的酸碱性及脱水反应
 - (1) 酰胺的酸碱性: 酰胺是中性物质,但与强酸如浓硫酸相遇,质子与酰胺羰基上的氧结合成羊盐,生成质子化的酰胺,表现碱性;用强碱如醇钠处理,得到酰胺盐,表现酸性.
 - (2) 酰胺的脱水:

$$R \longrightarrow C \xrightarrow{\text{NH}_2} \xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5} \qquad R \longrightarrow C \Longrightarrow N + \text{H}_2\text{O}$$

※在酸或碱的催化下,酰胺水解生成羧酸和铵盐或羧酸盐和氨,因此羧酸、酰胺和腈有 如下 转换关系:

RCOOH + NH₃
$$\longrightarrow$$
 RCOONH₄ $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ RCONH₂ $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ RC $=$ N

8.霍夫曼酰胺降级反应(形成少一个碳原子的伯胺)

學扎 社 堆

霍夫曼重排是分子内重排,不生成交叉产物,重排时迁移基团烃基的构型保持不变.

$$RCONH_2 \xrightarrow{NaOC1 \text{ or } Cl_2\text{-NaOH}} R \xrightarrow{NH_2} NH_2$$

四、β-二羰基化合物

2.乙酰乙酸乙酯

(1) 乙酰乙酸乙酯的合成

①在实验室中乙酰乙酸乙酯是利用克莱森酯缩合反应制备的,这是合成β-酮酯的主要方法:

②在工业上乙酰乙酸乙酯是由乙烯酮的二聚体经过醇解得到的:

$$H_{2}C = C \longrightarrow H_{2}C \longrightarrow C \longrightarrow C \longrightarrow CH_{3}COCH_{2}COOC(CH_{3})_{3}$$

$$H_{2}C \longrightarrow C \longrightarrow C \longrightarrow C$$

$$H_{2}C \longrightarrow C$$

$$H_{2}C \longrightarrow C \longrightarrow C$$

$$H_{2}C \longrightarrow C$$

$$H_{2$$

(2) 乙酰乙酸乙酯的互变异构:

(3) 乙酰乙酸乙酯的化学性质

①酸性

A.烷基化反应:

※一烷基取代的乙酰乙酸乙酯中亚甲基上还有一个氢原子,它的酸性比乙酰乙酸乙酯弱,在 更强的碱作用下可以发生第二次烷基化.

B.酰基化反应: 当乙酰乙酸乙酯负离子与酰卤或酸酐反应时,得到酰基化产物.

②乙酰乙酸乙酯皂化后脱羧——乙酰乙酸乙酯酮式分解:

③乙酰乙酸乙酯酸式分解:

- (4) 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用:
 - ①一烷基取代丙酮的合成;
 - ②α, α-二烷基取代丙酮的合成;
 - ③β-二酮的合成;
 - ④γ-二酮的合成;
 - ⑤γ-酮酸的合成.
- 3.丙二酸二乙酯
 - (1) 丙二酸二乙酯的合成:

$$CH_{3}COOH \xrightarrow{Cl_{2}} CICH_{2}COOH \xrightarrow{NaOH} CICH_{2}COONa \xrightarrow{NaCN} N = CCH_{2}COONa \xrightarrow{C_{2}H_{5}OH} CH_{2}(COOC_{2}H_{5})_{2}$$

- (2) 丙二酸二乙酯的性质及在有机合成中的应用
 - ①一取代乙酸和二取代乙酸的合成;
 - ②二元酸的合成;
 - ③三元、四元、五元和六元脂环羧酸;
 - ④合成 β-酮酯或酮:

4.诺文葛耳缩合反应:在弱碱性催化剂如氨或胺的催化下,醛酮与含有活泼亚甲基的化合物发生反应失去一分子水.

$$R$$
 $C \longrightarrow O + H_2C$
 G'
 $H(R')$
 $C \longrightarrow C$
 G'
 G'
 G'
 G'
 G'

5.迈克尔加成反应: 反应结果总是碳负离子加到 α , β -不饱和羰基化合物的 β -C 原子上, 而 α -C 原子上则加上一个氢离子.

$$O + CH2(COOC2H5)2 C2H5OH C2H5ONa$$

$$CH(COOC2H5)2$$



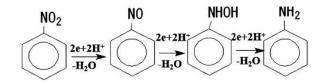
第十四章 有机含氮化合物

一、硝基化合物

- 1.硝基化合物的构造 : 三原子四电子共轭 π键, N-O 键平均化, 两氧原子等同.
- 2.硝基化合物的化学性质:
 - (1) 还原反应:
 - ①酸性介质:

$$Ar - NO_2 + 6[H] \frac{H_2}{\text{re} + HCI} Ar - NH_2 + 2H_2O$$

(而SnCl²+浓盐酸只选择性还原硝基,而不还原其他基团) 还原过程:



②中性介质:

- ③碱性介质 (了解)
- ④芳香族多硝基化合物的选择还原:在硫化物还原剂的作用下,用定量的试剂可进行部分还原.
- (2) 芳香类芳环上: 硝基是强吸电子的间位定位基→1.不发生烷基化和酰基化反应 2.剧烈条件下间位取代3.使得酚类的酸性增强.

二、胺→R₃N, R₂NH, RNH₂

- 1.分类,命名,构造,碱性(影响碱性的因素)(碳正离子) 水溶液中胺的碱性强弱顺序: $R_2NH>RNH_2>R_3N>NH_3$.
- 2.化学性质:
 - (1) 烷基化反应: 脂肪胺或者芳香胺与烷基化试剂(如卤代烷)作用得到伯、仲、叔胺和最终产物季胺盐:

(2) 酰基化反应: 分离,鉴别叔胺与伯胺、仲胺:

$$CH_3NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3 - C NHCH_3 + CH_3COOH$$
 N-甲基乙酰胺

用于保护氨基:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CCH_3 & COOH & COOH \\ \hline \\ NH_2 & NHCOCH_3 & NHCOCH_3 & NH_2 \\ \hline \end{array}$$

(3) **磺酰化反应**: 在氢氧化钠或氢氧化钾溶液存在下,用苯磺酰氯或对甲苯磺酰氯与伯胺或仲胺作用,生成相应的磺酰胺.(鉴别,分离三类胺)

- (4) 胺与亚硝酸的反应(也可用于鉴别伯仲叔胺)
 - ①伯胺与亚硝酸的反应: 脂肪族伯胺与亚硝酸反应的产物常是醇、烯烃等的混合物无制备意义. 芳香族伯胺与亚硝酸在较低温度的强酸性水溶液中反应得到重氮盐.
 - ②仲胺与亚硝酸的反应: 脂肪族或芳香族仲胺与亚硝酸作用生成 N-亚硝基胺 (黄色油状液体或固体)
 - ③叔胺与亚硝酸的反应: 脂肪族叔胺与亚硝酸只能形成不稳定的盐; 芳香族叔胺与亚硝酸作用, 生成对亚硝基取代物.
- (5) 氧化反应

脂肪胺氧化没有制备意义.芳香胺,尤其是芳香伯胺却极易被氧化.

- (6) 芳胺苯环上的亲电取代反应:
 - ①卤化:

$$H_2$$
 + 3 Br H_2 + 3 HBr

學扎 社堆

②硝化:苯胺用硝酸硝化时,常伴有氧化反应发生,硝化前应进行**氨基保护(利用酰基化** 反应).

③ 磺化:

三、季铵盐和季铵碱:

- 1.热分解反应: S_N2 反应.
- 2.热消除反应: 霍夫曼规则, E2 反应

$$\begin{bmatrix} H - C - C - NR_3 \end{bmatrix} OH \xrightarrow{\triangle} C = C + R_3N + H_2O$$

NR₃

机理: 一般认为是E2反应,过渡态为: RCH CH₂ HO H

四、偶氮化合物与重氮化合物

1.失去氮的反应:

(1) 被羟基取代:

(2) 被卤素取代:

(3)被氰基取代:

$$N_2^+ CI^ CuCN,KCN$$
 m M_2 $CN+N_2$ $M_2^+ HSO_4^ M_2^+ HSO_4^ M_2^+ M_2^ M_2^+$ M_2^+ M_2^+

(4) 被氢原子取代:

$$N_{2}^{+}CI^{-}$$
 $+ H_{3}PO_{2} + H_{2}O$
 $+ N_{2} + H_{3}PO_{3} + HCI$
 $N_{2}^{+}HSO_{4}^{-}$
 $+ CH_{3}CH_{2}OH$
 $+ CH_{3}CHO + N_{2} + H_{2}SO_{4}$

- 2.重氮盐保留氮的反应:
 - (1) 还原反应:



(2) 偶联反应: