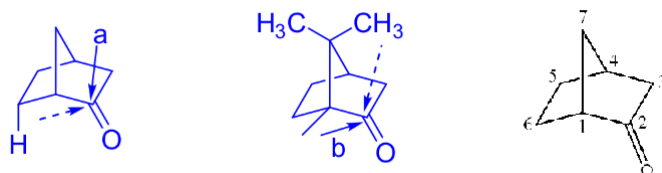


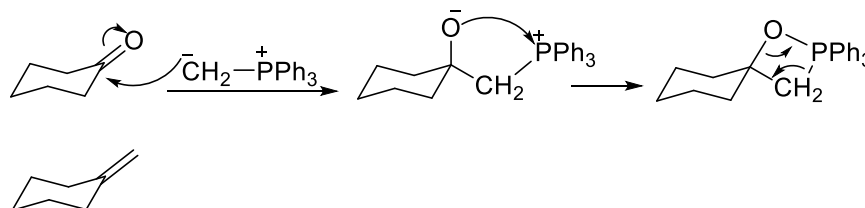
练习二 (Reactions of carbonyl groups) 参考答案

1.

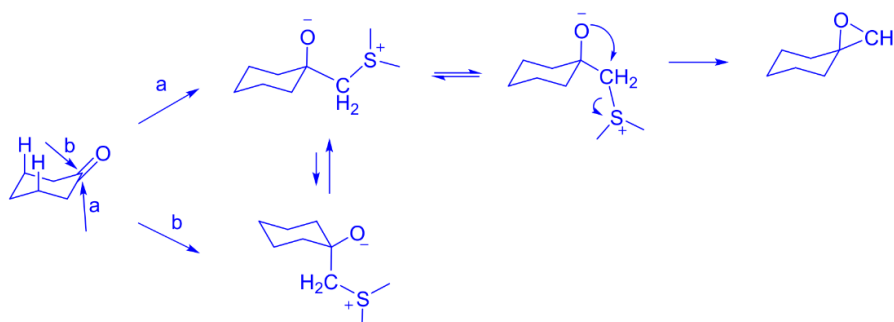


这两个还原反应为负氢作为亲核试剂对羰基的亲核加成。负氢进入羰基的反键轨道，羰基碳由 sp^2 转化为 sp^3 杂化，当桥环上没有甲基取代的时候，受 6-H 直立键的位阻影响，负氢主要以 a 的方式进攻成键。而当桥环上有三个甲基取代的时候，7 号碳上甲基的位阻影响，使得负氢以 b 的方式进攻成键相对占优势。

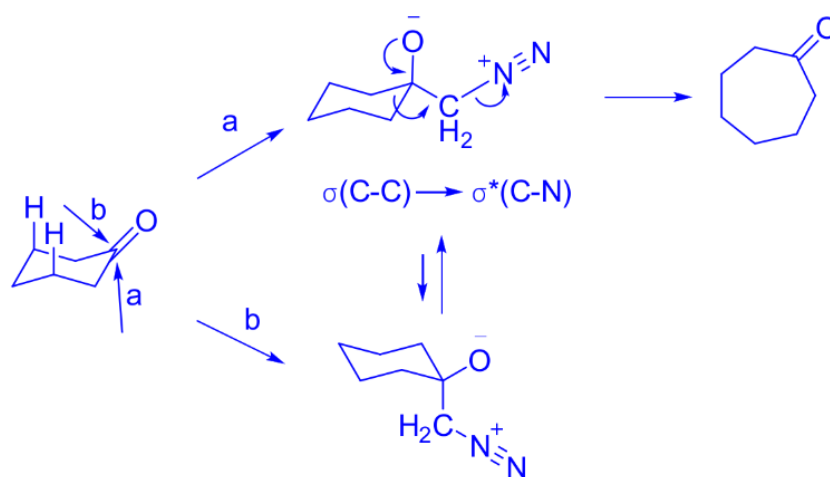
2. (1) 羰基与 phosphorus ylide 的反应，由于 P 和 O 亲和力决定了亲核加成后，P-O 成键形成四元环，再消除三苯基氧磷构筑双键生成烯烃。



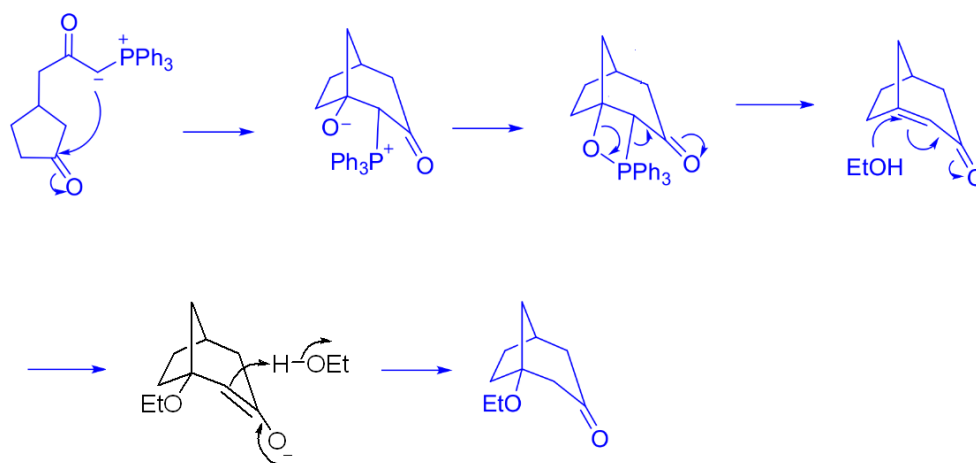
(2) 羰基与 sulfur ylide 的反应，羰基亲核加成后，氧负直接进攻带正电性的碳，发生 intramolecular S_N2 , Me_2S 作为离去基团离去。



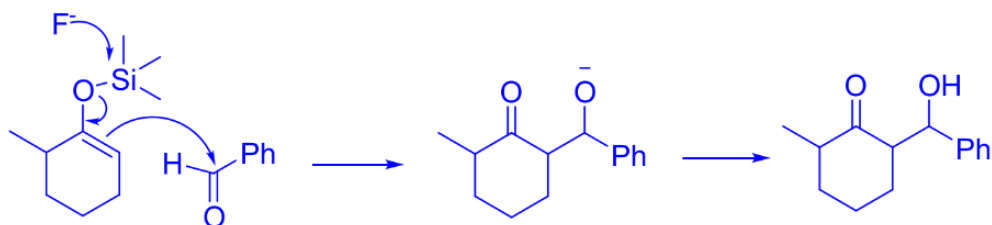
(3) 羰基与 diazomethane 的反应，羰基亲核加成后，由于 N 原子的电负性， $\sigma_{(C-C)}$ 和 $\sigma^*_{(C-N)}$ 存在超共轭效应，所以反应以扩环重排进行， N_2 作为离去基团离去。。



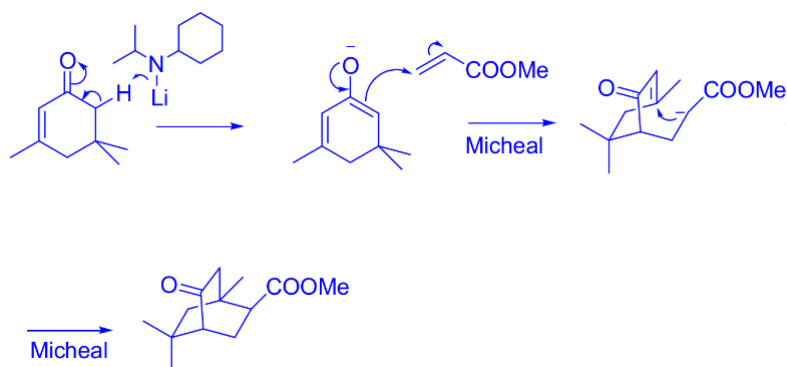
3.



4.

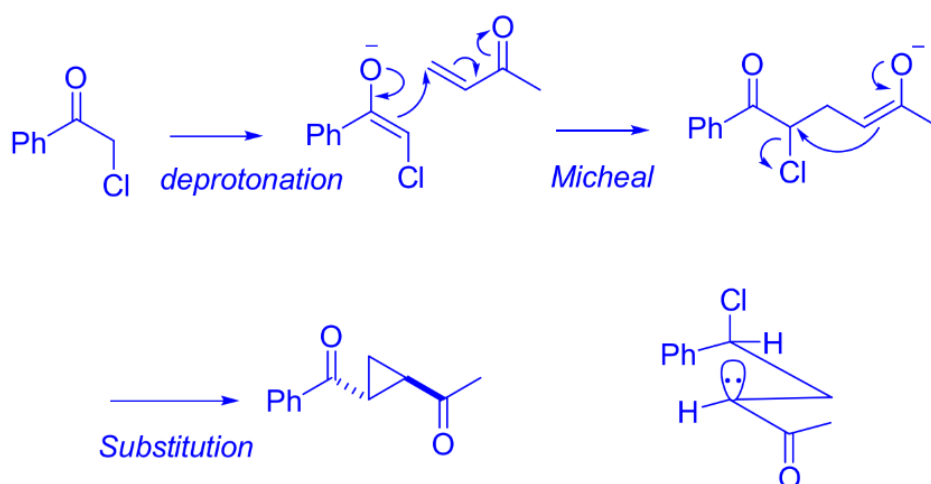


5.

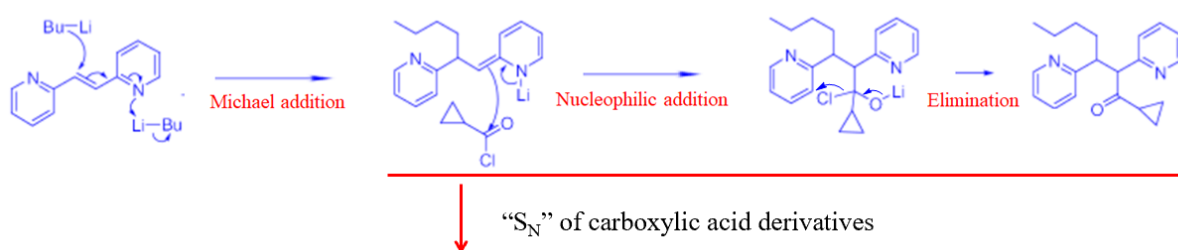


注：要写出 **Michael addition** 的具体机理。

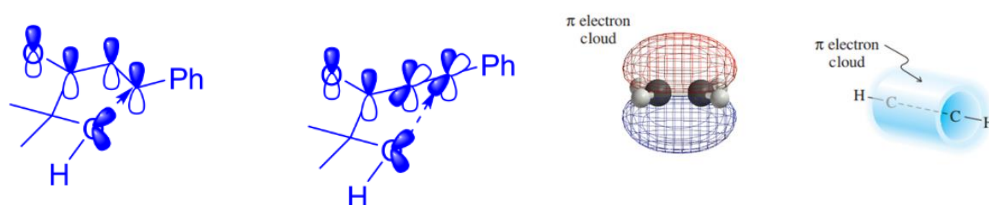
6.



7.



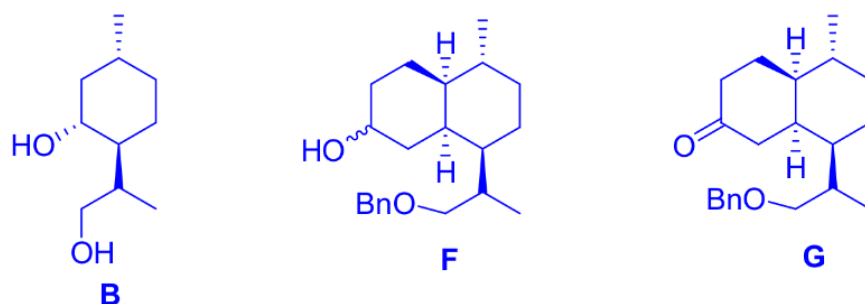
8.



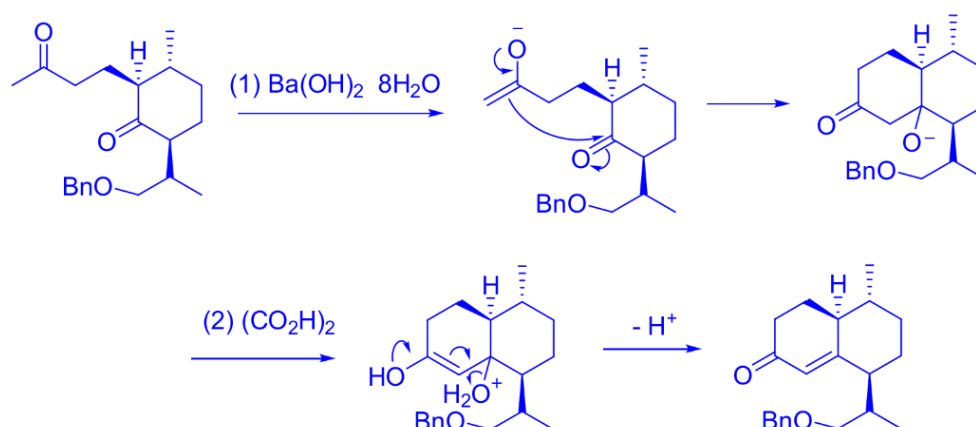
如上轨道示意图，双键时 π 电子云集中在双键平面的上方和下方；而三键的 π 电子云为筒状的，所以氧上的孤对电子可以和三键的 π

电子云重叠成键。

9. (1)



(2)



10. A_{Al}1 mechanism

