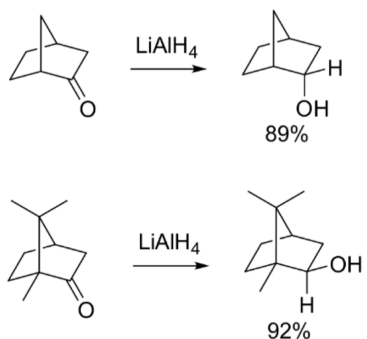
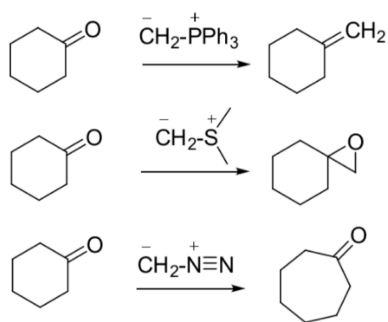


## 练习二 (Reactions of carbonyl groups)

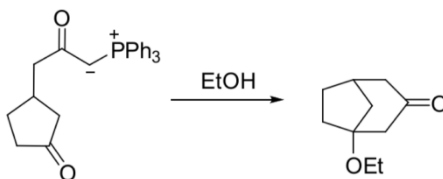
1. Draw the transition states of the following two reduction reactions and analyze their diastereoselectivity.



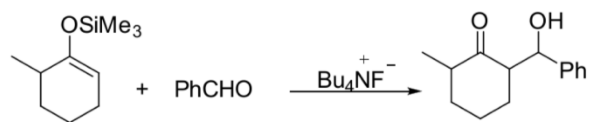
2. Explain the products of the reaction of cyclohexanone with the following carbon nucleophiles.



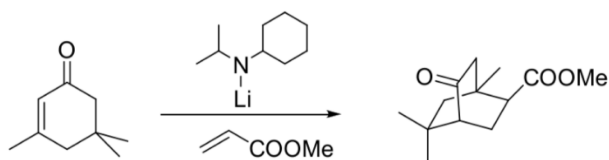
3. Propose a mechanism for the reaction below.



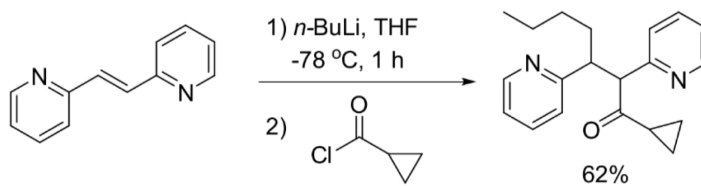
4. Propose a mechanism for the reaction below.



5. Propose a mechanism for the reaction below.

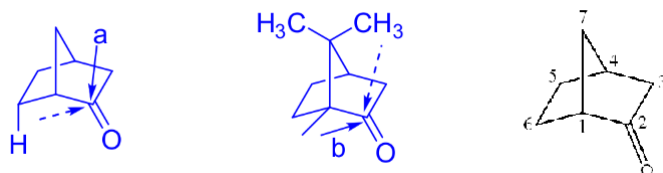


7. Propose a mechanism for the reaction below.



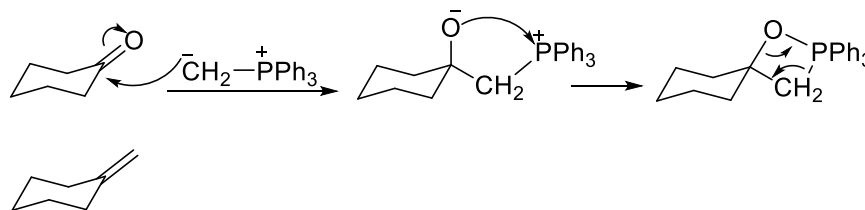
## 练习二 (Reactions of carbonyl groups) 参考答案

1.

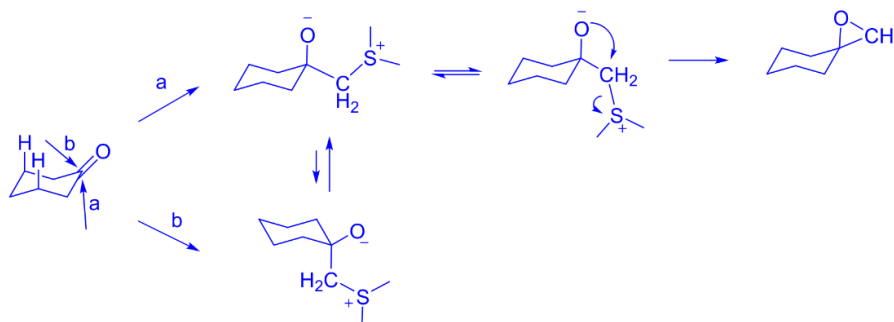


这两个还原反应为负氢作为亲核试剂对羰基的亲核加成。负氢进入羰基的反键轨道，羰基碳由  $sp^2$  转化为  $sp^3$  杂化，当桥环上没有甲基取代的时候，受 6-H 直立键的位阻影响，负氢主要以 a 的方式进攻成键。而当桥环上有，三个甲基取代的时候，7 号碳上甲基的位阻影响，使得负氢以 b 的方式进攻成键相对占优势。

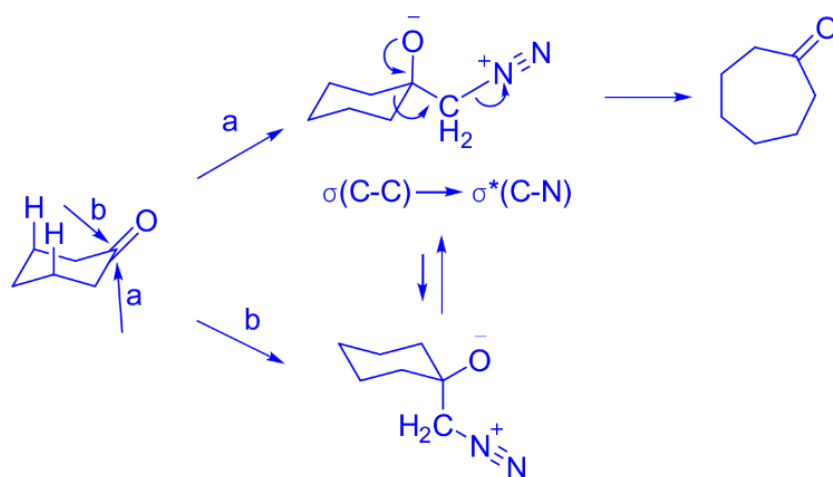
2. (1) 羰基与 phosphorus ylide 的反应，由于 P 和 O 亲和力决定了亲核加成后，P-O 成键形成四元环，再消除三苯基氧磷构筑双键生成烯烃。



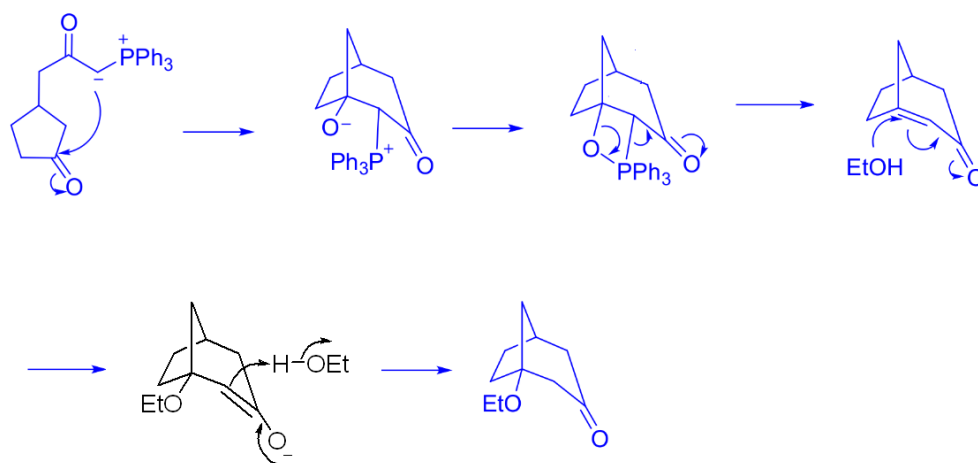
(2) 羰基与 sulfur ylide 的反应，羰基亲核加成后，氧负直接进攻带正电性的碳，发生 intramolecular  $S_N2$ ,  $Me_2S$  作为离去基团离去。



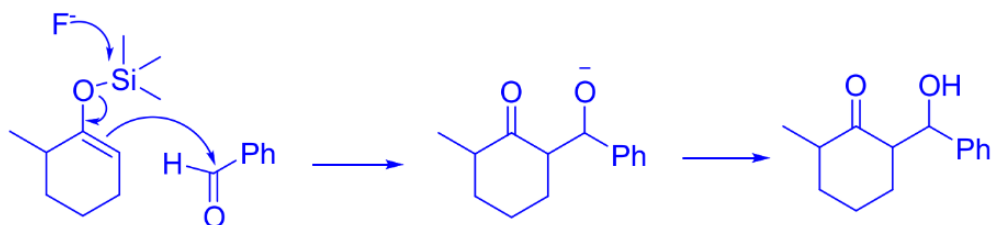
(3) 羰基与 diazomethane 的反应，羰基亲核加成后，由于 N 原子的电负性， $\sigma_{(C-C)}$  和  $\sigma^*_{(C-N)}$  存在超共轭效应，所以反应以扩环重排进行， $N_2$  作为离去基团离去。。



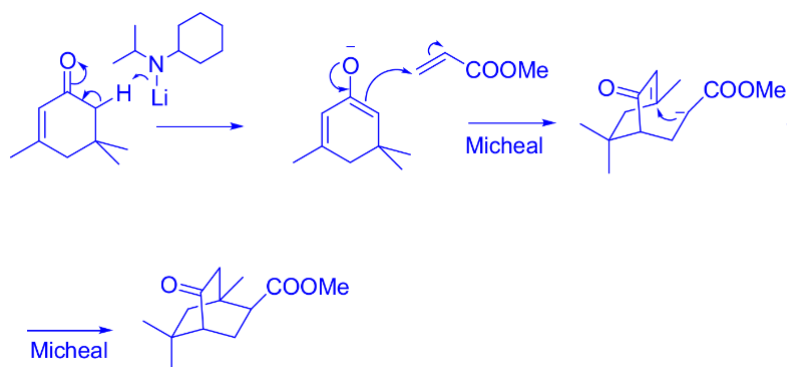
3.



4.

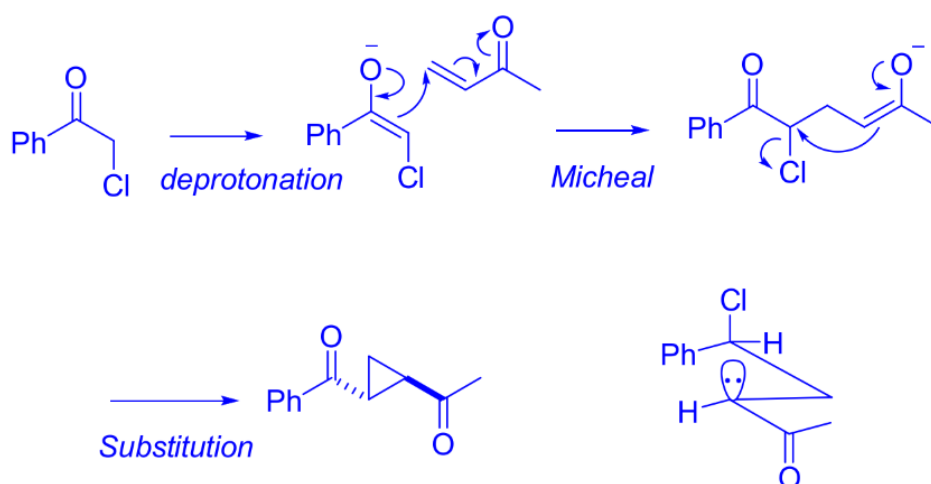


5.

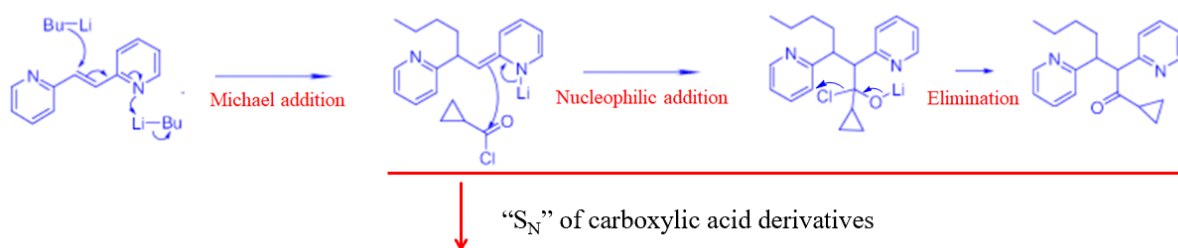


注：要写出 **Michael addition** 的具体机理。

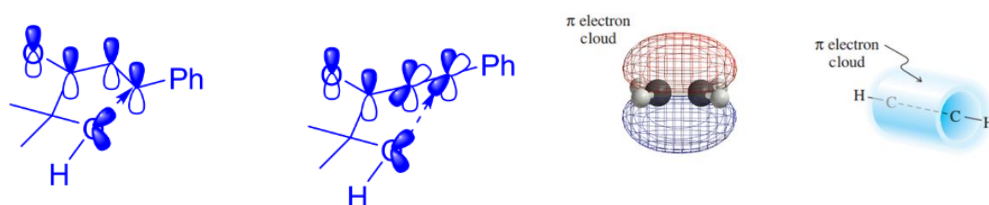
6.



7.



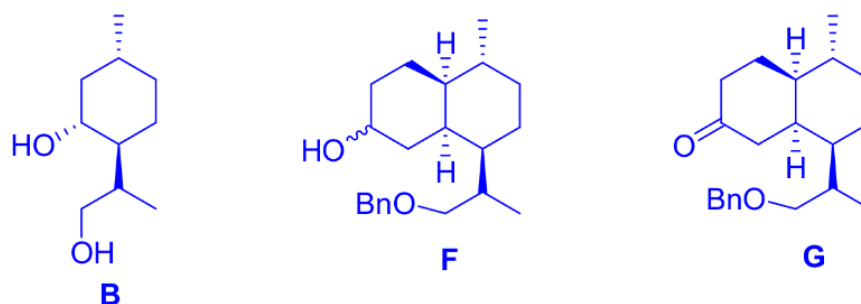
8.



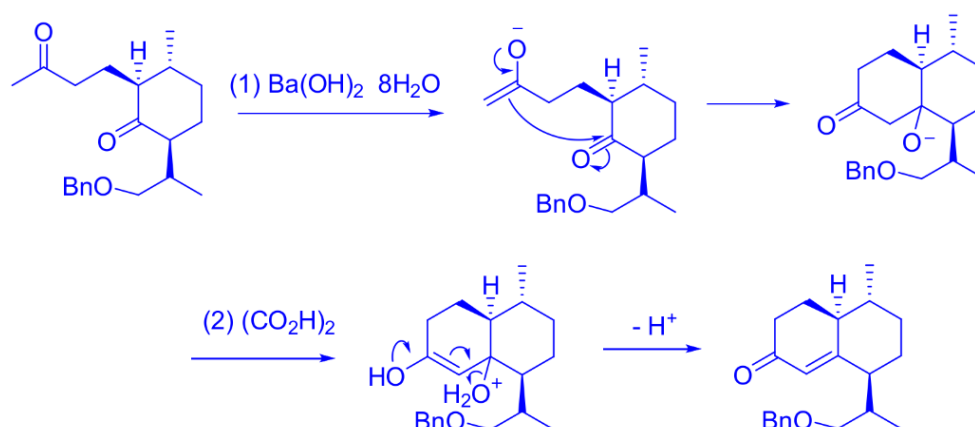
如上轨道示意图，双键时  $\pi$  电子云集中在双键平面的上方和下方；而三键的  $\pi$  电子云为筒状的，所以氧上的孤对电子可以和三键的  $\pi$

电子云重叠成键。

9. (1)



(2)



## 10. $\text{A}_{\text{AC}}1$ mechanism

