

浙大考试周复习资料整理

《有机》



你的靠谱学长学姐

学语言、要出国，找郁林学长姐！

（托福/雅思/GRE/小语种/文书润色/留学申请）

杭州所有机构课程优惠/保障服务

郁林，浙大学长倾力打造，
已覆盖杭州/上海大部分高校，2500+位浙大学子的选择



郁林ZJU公众号



雅雅学姐



榜眼公众号

扫码获取更多资料和信息

本份资料由郁林联合
新航道、环球教育、新东方、石头教育
等多家机构提供

有机人名反应



目 录

A

Arbuzov 反应

Arndt-Eistert 反应

B

Baeyer-Villiger 反应

Backmann 重排

Birch 还原

Bischler-Napieralski

Bouveault-Blanc 还原

Bucherer 反应

C

Cannizzaro 反应

Chichibabin 反应

Claisen 重排

Claisen 酯缩合

Claisen-Schmidt 反应

Clemmensen 还原

Combes 合成法

Cope 重排

Cope 消除反应

Curtius 反应



D

Dakin 反应

Darzens 反应

Demjanov 重排

Dieckmann 缩合反应

Diels-Alder 反应

E

Elbs 反应

Eschweiler-Clarke 反应

F

Favorskii 反应

Favorskii 重排

Friedel-Crafts 烷基化

Friedel-Crafts 酰基化

Fries 重排

G

Gabriel 合成法

Gattermann 反应

Gattermann-Koch 反应

Gomberg-Bachmann 反应



H

Hantzsch 合成法

Haworth 反应

Hell-Volhard-Zelinski 反应

Hinsberg 反应

Hofmann 烷基化

Hofmann 消除反应

Hofmann 重排

Houben-Hoesch 反应

Hunsdiecker 反应

I



J

K

Kiliani 氰化增碳法

Knoevenagel 反应

Knorr 反应

Kolbe 电解

Kolbe-Schmitt 反应

L

Leuckart 反应

Lossen 反应

M

Mannich 反应

Meerwein-Ponndorf 反应

Micheal 加成

N

Norrish 反应

O

Oppenauer 氧化

P

Paal-Knorr 反应

Pictet-Spengler 合成

Pschorr 反应

Q

R

Reformatsky 反应

Reimer-Tiemann 反应

Reppe 合成法

Robinson 缩环反应



Rosenmund 还原

Ruff 递降反应

S

Sandmeyer 反应

Schiemann 反应

Schmidt 反应

Skraup 反应

Sommelet-Hauser 反应

Stephen 还原

Stevens 重排

Strecker 反应



T

Tiffeneau-Demjanov 重排

U

Ullmann 反应

V

Vilsmeier 反应

W

Wagner-Meerwein 重排

Wacker 反应

Williamson 合成法

Wittig 反应

Wittig-Horner 反应

Wohl 递降反应

Wolff-Kishner-Hunag 反应

X

Y

Yurev 反应

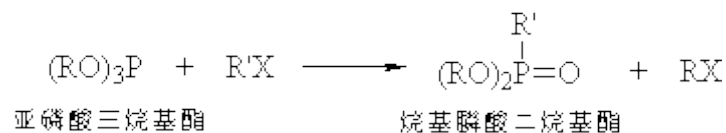
Z

Zeisel 甲氧基测定法



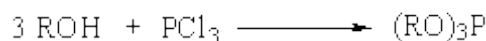
Arbuzov 反应

亚磷酸三烷基酯作为亲核试剂与卤代烷作用，生成烷基膦酸二烷基酯和一个新的卤代烷：

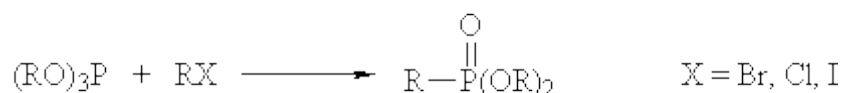


卤代烷反应时，其活性次序为： $\text{R}'\text{I} > \text{R}'\text{Br} > \text{R}'\text{Cl}$ 。除了卤代烷外，烯丙型或炔丙型卤化物、 α -卤代醚、 α -或 β -卤代酸酯、对甲苯磺酸酯等也可以进行反应。当亚磷酸三烷基酯中三个烷基各不相同，总是先脱除含碳原子数最少的基团。

本反应是由醇制备卤代烷的很好方法，因为亚磷酸三烷基酯可以由醇与三氯化磷反应制得：

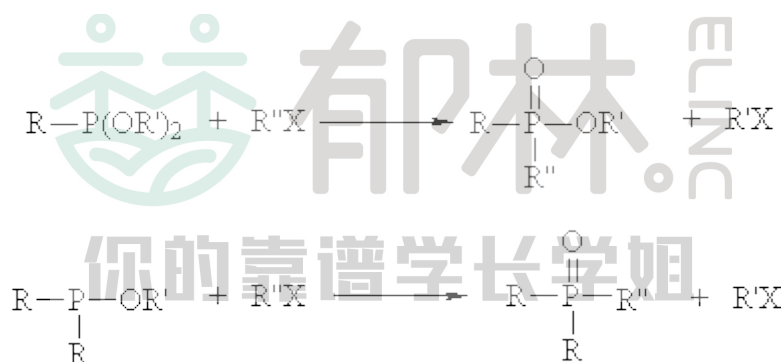


如果反应所用的卤代烷 $\text{R}'\text{X}$ 的烷基和亚磷酸三烷基酯 $(\text{RO})_3\text{P}$ 的烷基相同(即 $\text{R}' = \text{R}$)，则 Arbuzov 反应如下：



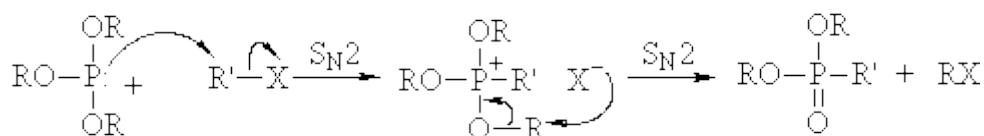
这是制备烷基磷酸酯的常用方法。

除了亚磷酸三烷基酯外，亚磷酸酯 $\text{RP}(\text{OR}')_2$ 和次亚磷酸酯 $\text{R}_2\text{POR}'$ 也能发生该类反应，例如：

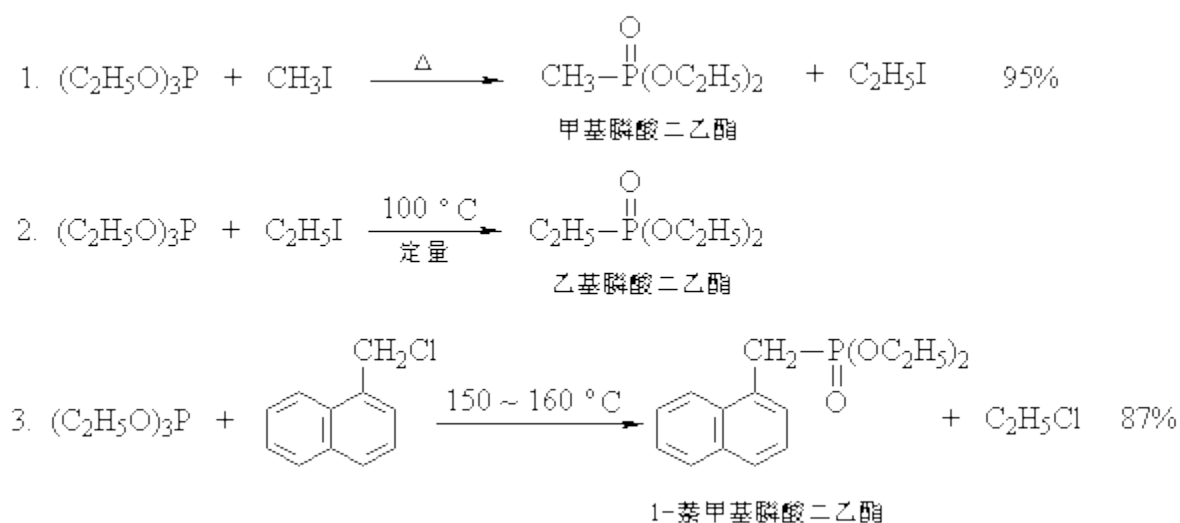


反应机理

一般认为是按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 进行的分子内重排反应：



反应实例

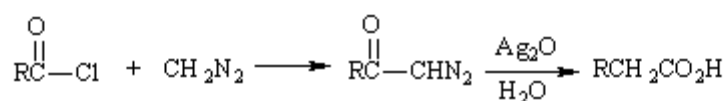


参考文献

- [1] A. E. Arbuzov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1906, **38**, 687.
- [2] A. Michaelis, *Ber.*, 1898, **31**, 1048.
- [3] *Organic Reactions*, 1951, **6**, 276.
- [4] D. Redmore, *Chem. Rev.*, 1971, **71**, 317.

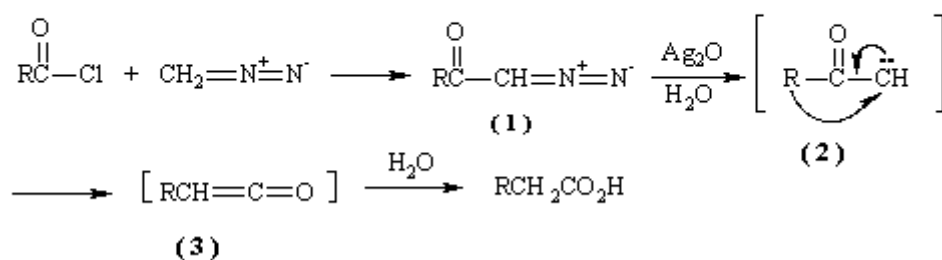
Arndt-Eister 反应

酰氯与重氮甲烷反应，然后在氧化银催化下与水共热得到酸。

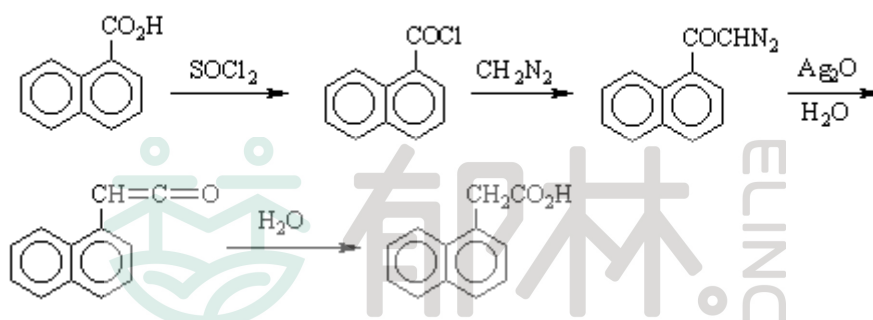


反应机理

重氮甲烷与酰氯反应首先形成重氮酮(1), (1)在氧化银催化下与水共热, 得到酰基卡宾(2), (2)发生重排得烯酮(3), (3)与水反应生成酸, 若与醇或氨(胺)反应, 则得酯或酰胺。



反应实例

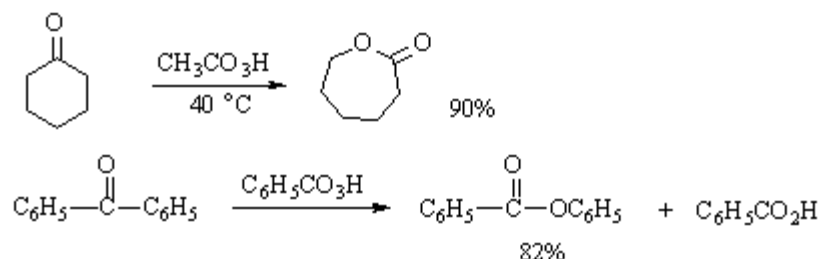


参考文献

- [1] W. E. Bachmann, W. S. Struve, *Org.Reactions*, 1942, **1**, 38.
- [2] F. Arndt, B. Eistert, W. Partale, *Ber.*, 1927, **60**, 1364.
- [3] F. Arndt, J. Amende, *Ber.*, 1928, **61**, 1122.
- [4] F. Arndt, B. Eistert, J. Amende, *Ber.*, 1928, **61**, 1949.

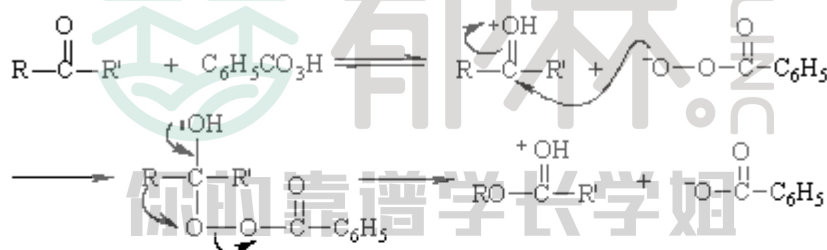
Baeyer-Villiger 氧化

酮类化合物用过酸如过氧乙酸、过氧苯甲酸、间氯过氧苯甲酸或三氟过氧乙酸等氧化，可在羰基旁边插入一个氧原子生成相应的酯，其中三氟过氧乙酸是最好的氧化剂。这类氧化剂的特点是反应速率快，反应温度一般在 $10 \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，产率高。

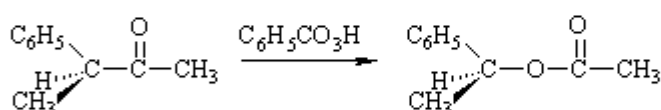


反应机理

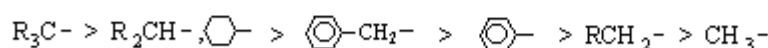
过酸先与羰基进行亲核加成，然后酮羰基上的一个烃基带着一对电子迁移到 $-\text{O}-\text{O}-$ 基团中与羰基碳原子直接相连的氧原子上，同时发生 $\text{O}-\text{O}$ 键异裂。因此，这是一个重排反应。



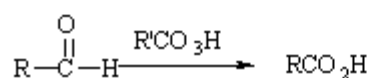
具有光学活性的 3-苯基丁酮和过酸反应，重排产物手性碳原子的构型保持不变，说明反应属于分子内重排：



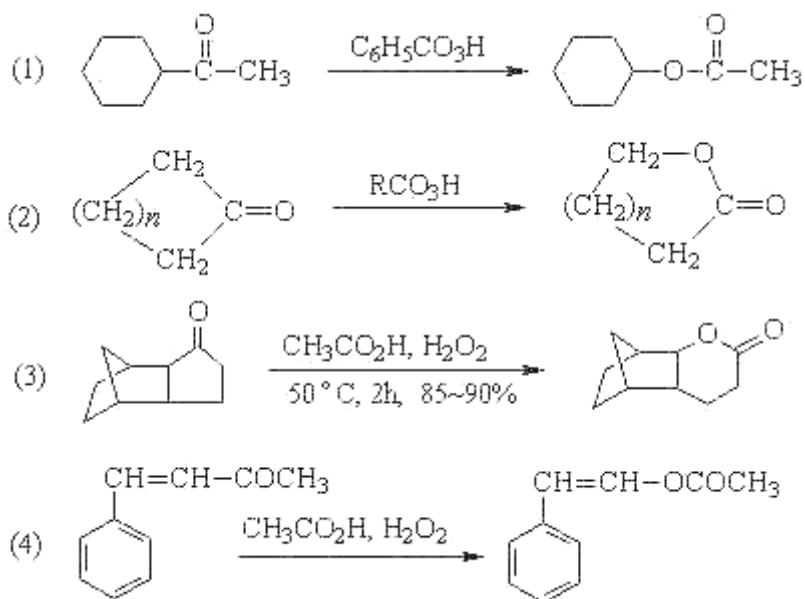
不对称的酮氧化时，在重排步骤中，两个基团均可迁移，但是还是有一定的选择性，按迁移能力其顺序为：



醛氧化的机理与此相似，但迁移的是氢负离子，得到羧酸。



反应实例

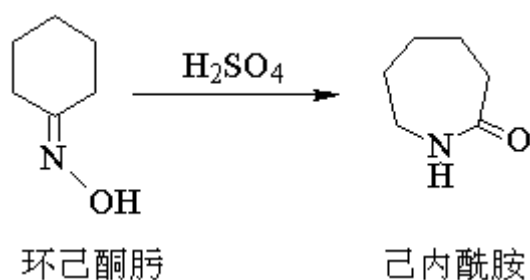


参考文献

- [1] S. L. Friess, Rex Pinson Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1302.
- [2] S. L. Friess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2571.
- [3] C. H. Hassall, *Org. Reactions*, 1957, **9**, 73-106.
- [4] S. L. Friess, P. E. Frankenburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2679.
- [5] J. Meinwald, J. J. Tufariello, J. J. Hurst, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 2914.

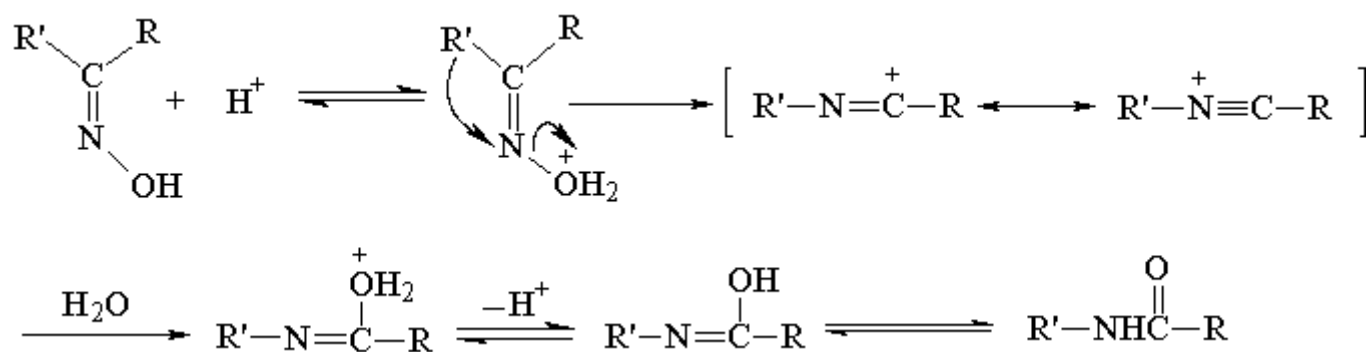
Beckmann 重排

肟在酸如硫酸、多聚磷酸以及能产生强酸的五氯化磷、三氯化磷、苯磺酰氯、亚磺酰氯等作用下发生重排，生成相应的取代酰胺，如环己酮肟在硫酸作用下重排生成己内酰胺：

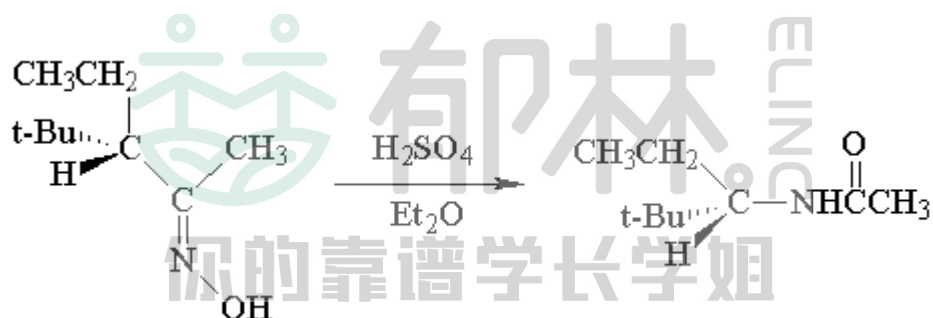


反应机理

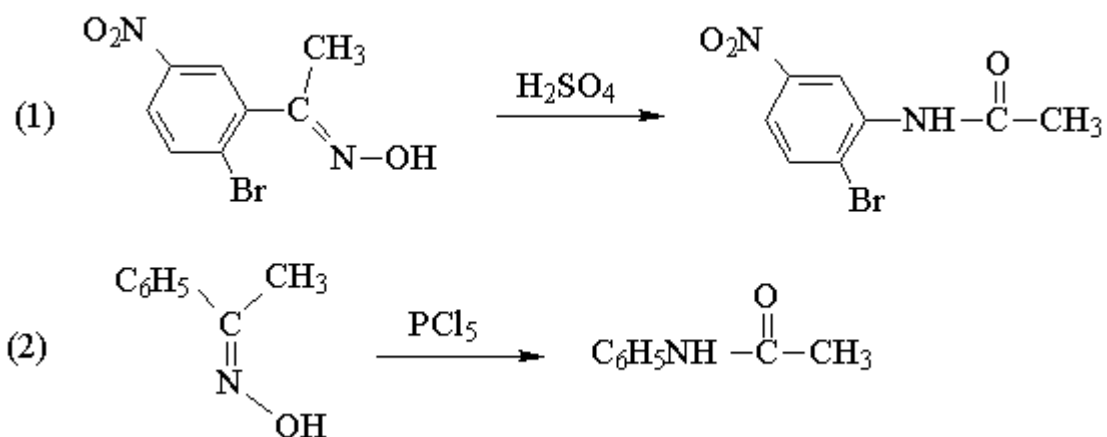
在酸作用下，脎首先发生质子化，然后脱去一分子水，同时与羟基处于反位的基团迁移到缺电子的氮原子上，所形成的碳正离子与水反应得到酰胺。



迁移基团如果是手性碳原子，则在迁移前后其构型不变，例如：



反应实例

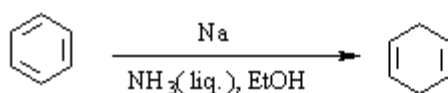


参考文献

- [1] E. Beckmann, *Ber.*, 1886, **19**,988; 1887, **20**, 1507.
 [2] W. Z. Heldt, *Org. Reactions*, 1960, **11**, 1~156.
 [3] J. Kenyon, A. Campbell, *J. Chem. Soc.*, 1946, 25.
 [4] J. Kenyon, D. P. Young, *J. Chem. Soc.*, 1941, 263.

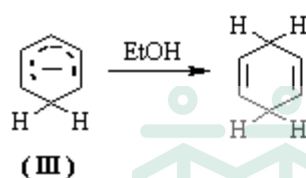
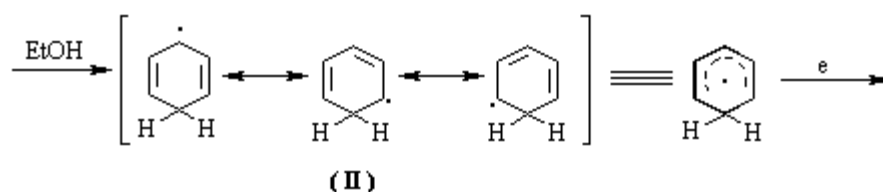
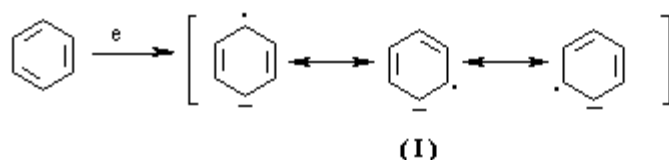
Birch 还原

芳香化合物用碱金属（钠、钾或锂）在液氨与醇（乙醇、异丙醇或仲丁醇）的混合液中还原，苯环可被还原成非共轭的 1,4-环己二烯化合物。

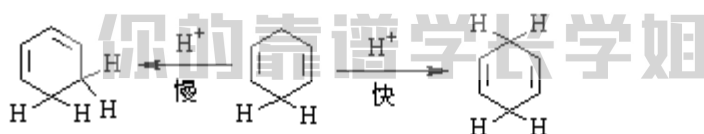


反应机理

首先是钠和液氨作用生成溶剂化电子，然后苯环得到一个电子生成自由基负离子(I)，这时苯环的 π 电子体系中有 7 个电子，加到苯环上的那个电子处在苯环分子轨道的反键轨道上，自由基负离子仍是个环状共轭体系，(I) 表示的是其部分共振式。(I) 不稳定而被质子化，随即从乙醇中夺取一个质子生成环己二烯基自由基(II)。(II) 再取得一个溶剂化电子转变成环己二烯基负离子(III)，(III) 是一个强碱，迅速再从乙醇中夺取一个电子生成 1,4-环己二烯。

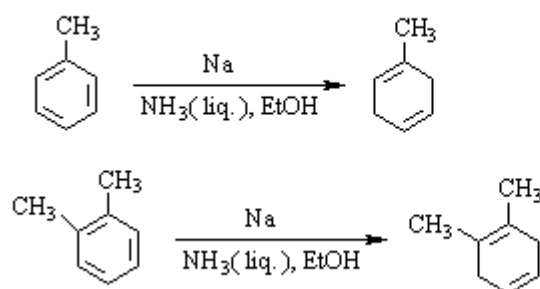


环己二烯基负离子(III)在共轭链的中间碳原子上质子化比在末端碳原子上质子化快，原因尚不清楚。



反应实例

取代的苯也能发生还原，并且通常得到单一的还原产物。例如：

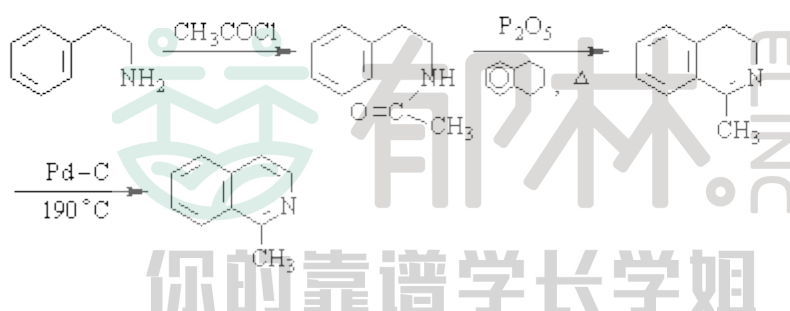


参考文献

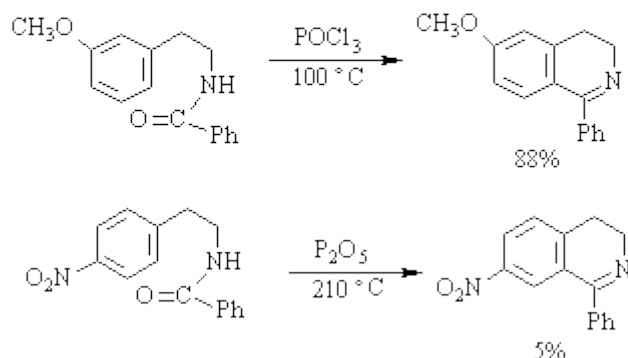
- [1] A. J. Birch, *Quart. Rev.*(London), 1950, **4**, 69—93.
- [2] A. J. Birch, H. Smith, *Quart. Rev.*(London), 1958, **12**, 17—33.
- [3] A. J. Birch, Subba Rao, *Adv. Org. Chem.*, 1972, **8**, 165.
- [4] A. J. Birch, D. Nasipuri, *Tetrahedron*, 1959, **6**, 148.
- [5] R. A. Benkeser, M. L. Burrous et al., *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 1094.
- [6] H. Kwart, R. A. Conley, *J. Org. Chem.*, 1973, **38**, 2011.

Bischler-Napieralski 合成法

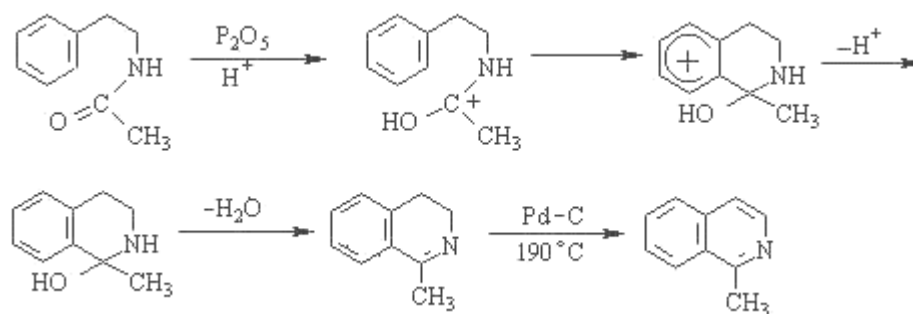
苯乙胺与羧酸或酰氯反应形成酰胺，然后在脱水剂如五氧化二磷、三氯氧磷或五氯化磷等作用下，脱水关环，再脱氢得 1-取代异喹啉化合物。本合成法是合成 1-取代异喹啉化合物最常用的方法。



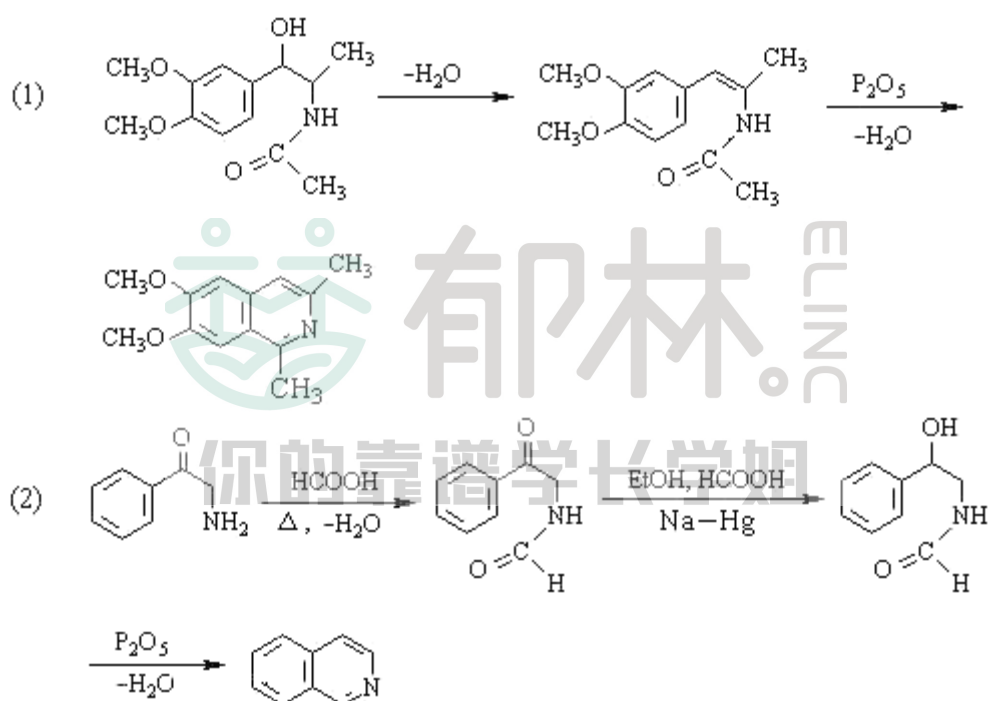
关环是芳环的亲电取代反应，芳环上有活化基团存在时反应容易进行，如活化基团在间位，关环发生在活化基团的对位，得 6-取代异喹啉。芳环上如有钝化基团，则反应不易进行。



反应机理



反应实例



参考文献

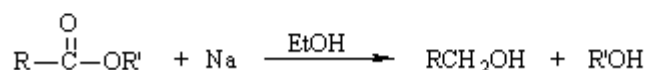
- [1] A. Bischler, B. Napierslski, *Ber.*, 1893, **26**, 1903.
- [2] R. H. Manske, *Chem. Rev.*, 1942, **30**, 146.
- [3] F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.*, 1944, **35**, 218.
- [4] W. M. Whaley, *Org. Reactions*, 1951, **6**, 75-150.
- [5] B. S. Thyagarajan, *Chem. Rev.* 1954, **54**, 1033. [6] C. Reby, J. Gardent, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972,

1574.

[7] J. Gal. et al., *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 418.参见：[Pictet-Spengler 合成法](#)

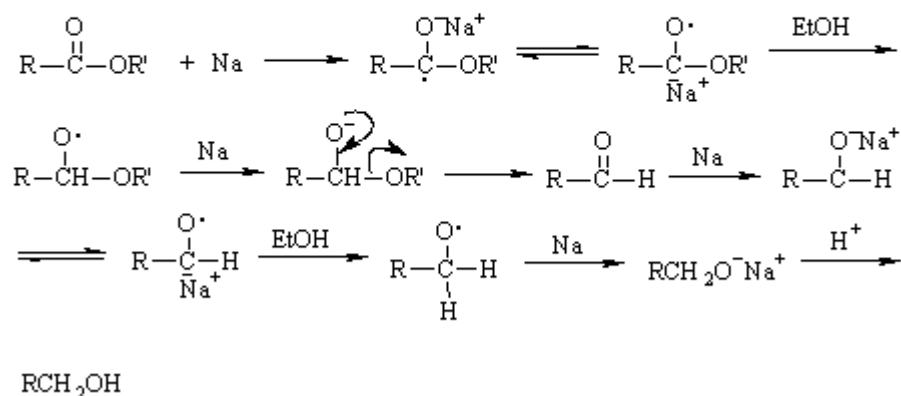
Bouveault-Blanc 还原

脂肪族羧酸酯可用金属钠和醇还原得一级醇。 α,β -不饱和羧酸酯还原得相应的饱和醇。芳香酸酯也可进行本反应，但收率较低。本法在氢化锂铝还原酯的方法发现以前，广泛地被使用，非共轭的双键可不受影响。

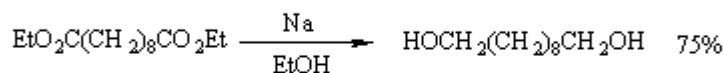
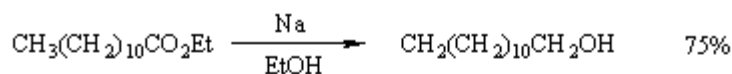


反应机理

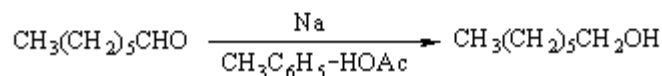
首先酯从金属钠获得一个电子还原为自由基负离子，然后从醇中夺取一个质子转变为自由基，再从钠得到一个电子生成负离子，消除烷氧基成为醛，醛再经过相同的步骤还原成醇钠，再酸化得到相应的醇。



反应实例



醛酮也可以用本法还原，得到相应的醇：

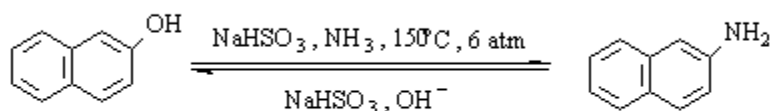


参考文献

- [1] L. Bouveault, G. Blanc, *Compt. Rend.*, 1903, **136**, 1676; 1903, **137**, 60328; *Chem. Zentr.*, 1903, **II**, 418; *Bull. Soc. Chim. France*, 1903, **29**, 787; 1904, **31**, 666, 1203; 1906, **35**, 629.
 [2] L. Bouveault, R. Locquin, *Compt. Rend.*, 1905, 140, 1593, 1669.
 [3] *Org.Syn.*, **II**, 1943, 154, 372;
 [4] N. S. Isaacs, *Reactive Intermediate in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 1974, p370,.

Bucherer 反应

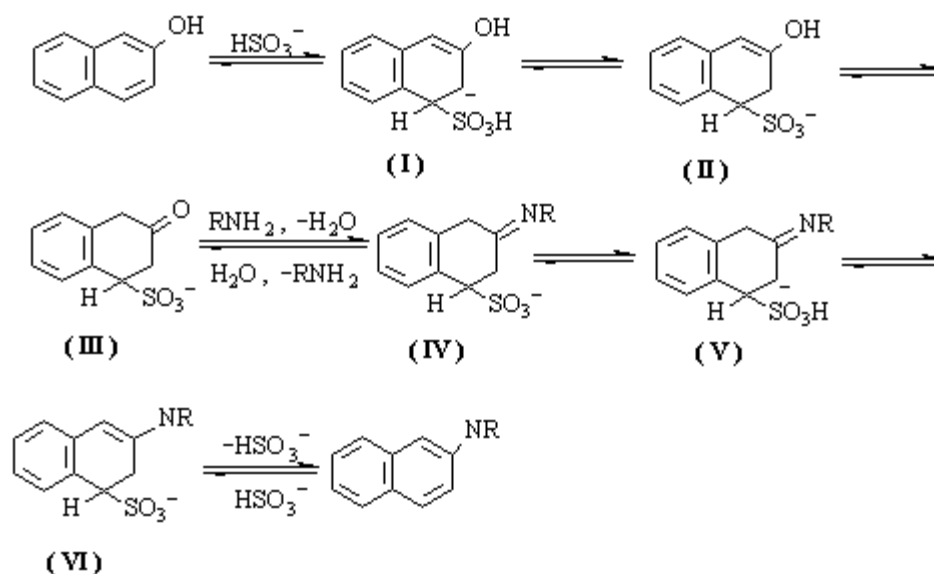
萘酚及其衍生物在亚硫酸或亚硫酸氢盐存在下和氨进行高温反应，可得萘胺衍生物，反应是可逆的。



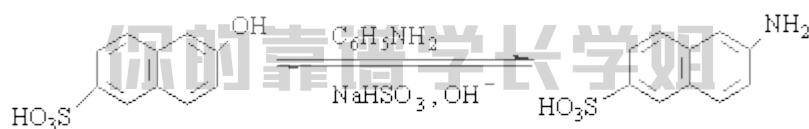
反应时如用一级胺或二级胺与萘酚反应则可制得二级或三级萘胺。如由萘胺制萘酚，可将其加入到热的亚硫酸氢钠中，再加入碱，经煮沸除去氨而得。

反应机理

本反应的机理为加成消除过程，反应的第一步（无论从哪个方向开始）都是 NaHSO_3 加成到环的双键上得到烯醇 (I) 或烯胺 (VI)，它们再进一步互变异构为酮 (III) 或亚胺 (IV)。



反应实例

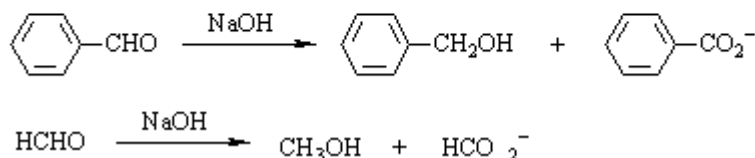


参考文献

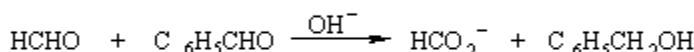
- [1] H. T. Bucherer, *J. Prakt. Chem.*, 1904, **69**(2), 49.
- [2] H. T. Bucherer, *J. Prakt. Chem.*, 1904, **70**(2), 345.
- [3] H. T. Bucherer, *J. Prakt. Chem.*, 1907, **75**(2), 249.
- [4] H. T. Bucherer, *J. Prakt. Chem.*, 1905, **75**(2), 433.
- [5] N. L. Drake, *Org. Reactions*, 1942, **1**, 105.
- [6] A. Rieche, H. Seeboth, *Ann.*, 1960, **638**, 66, 43, 76.
- [7] H. Seeboth, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, 1967, **6**, 307-317.

Cannizzaro 反应

无 α -活泼氢原子的醛，在强碱作用下，发生分子间氧化-还原反应，一个分子的醛基氢以氢负离子的形式转移给另一分子，结果一分子被氧化成酸，而另一分子则被还原为一级醇，故又称为歧化反应。



无 α -活泼氢原子的两种不同的醛也能发生这样的氧化还原反应，称为“交叉 Cannizzaro 反应”，其中还原性较强的醛被氧化成酸，还原性较弱的醛则被还原为醇，如甲醛和苯甲醛反应，甲醛被氧化成甲酸，苯甲醛则被还原为苯甲醇：

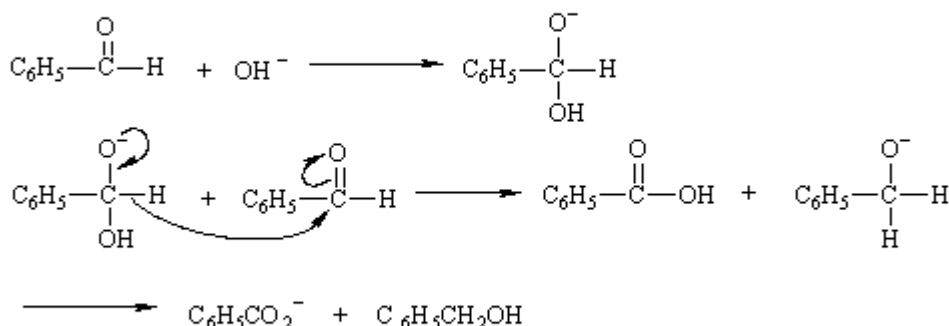


具有 α -活泼氢原子的醛和甲醛首先发生羟醛缩合反应，得到无 α -活泼氢原子的 β -羟基醛，然后再与甲醛进行交叉 Cannizzaro 反应，如乙醛和甲醛反应得到季戊四醇：



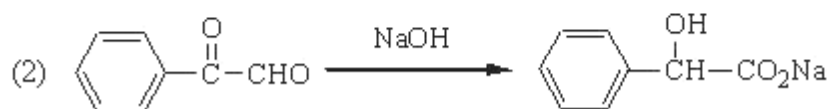
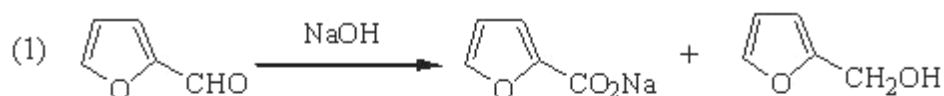
反应机理

这个反应可能是经过下列的步骤：醛首先和 OH^- 进行亲核加成得到负离子，然后碳上的氢带着一对电子以氢负离子的形式转移到另一分子醛的羰基碳原子上。



当此反应在重水中进行时，所得醇的 α -碳原子上不含重氢，表明这些 α -氢原子是由另一分子醛得到的而不是来自反应介质。

反应实例

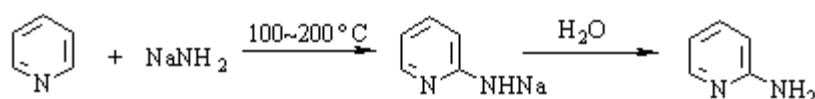


参考文献

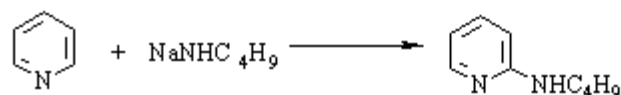
- [1] S. Cannizzarro, *Ann.*, 1853, **88**, 129.
- [2] *Org. Syn.*, 1932, **I**, 425.
- [3] W. V. E. Doering, T. I. Taylor, E. F. Schoenewaldt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 455.
- [4] H. Fredenhagen, K. F. Bonhoeffer, *Z. Physik. Chem.*, 1938, **181A**, 379.
- [5] T. A. Geissman, *Org. Reactions*, 1944, **2**, 104, 106.

Chichibabin 反应

杂环碱类，与碱金属的氨基物一起加热时发生胺化反应，得到相应的氨基衍生物，如吡啶与氨基钠反应生成 2-氨基吡啶，如果 α 位已被占据，则得 γ -氨基吡啶，但产率很低。

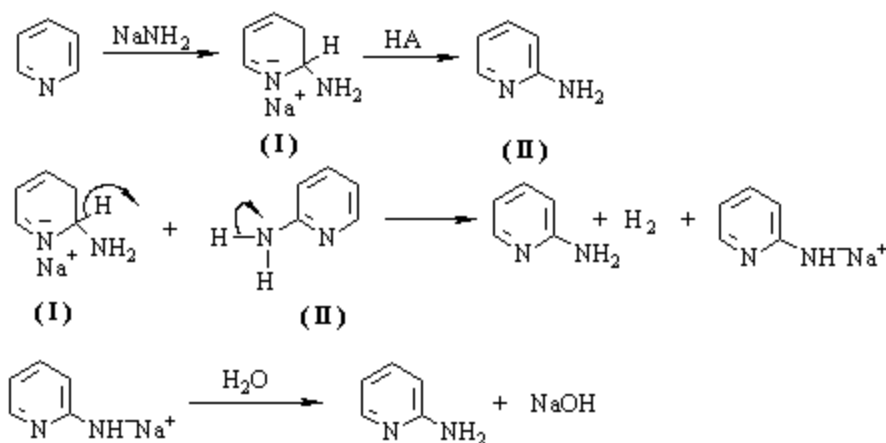


本法是在杂环上引入氨基的简便有效的方法，广泛适用于各种氮杂芳环，如苯并咪唑、异喹啉、吡啶和菲啶类化合物均能发生本反应。喹啉、吡嗪、嘧啶、噻唑类化合物反应较为困难。氨基化试剂除氨基钠、氨基钾外，还可以用取代的碱金属氨基化物：

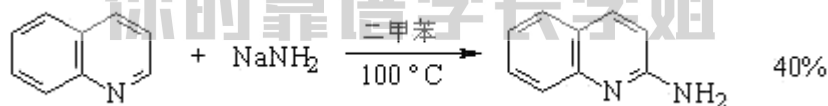


反应机理

反应机理还不是很清楚，可能是吡啶与氨基首先加成，(I)，(I)转移一个负氢离子给质子给予体(AH)，产生一分子氢气和形成少量的2-氨基吡啶(II)，此少量的(II)又可以作为质子的给予体，最后的产物是2-氨基吡啶的钠盐，用水分解得到2-氨基吡啶：



反应实例



吡啶类化合物不易进行硝化，用硝基还原法制备氨基吡啶甚为困难。本反应是在杂环上引入氨基的简便有效的方法，广泛适用于各种氮杂芳环，如苯并咪唑、异喹啉、吡啶和菲啶类化合物均能发生本反应。

参考文献

- [1] Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 1950, **1**, 405.
- [2] M. T. Leffler, *Org. Reactions*, 1942, **1**, 91.
- [3] A. E. Chichibabin, O. A. Zeide, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 1914, **46**, 1216.
- [4] *J. Org. Chem.*, 1973, **38**, 1974.
- [5] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 1950, **I**, 405.

[6] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, p809(London,1953)

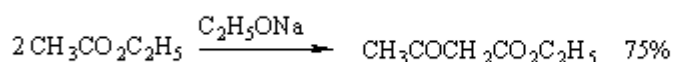
[7] W.Kunz, H. Krauch, *Chemiker Zig*, 1958, **82**, 802.

有机人名反应

[返回首页](#)
[返回目录](#)
[反应机理](#)
[反应实例](#)
[参考文献](#)

Claisen 酯缩合反应

含有 α -氢的酯在醇钠等碱性缩合剂作用下发生缩合作用，失去一分子醇得到 β -酮酸酯。如 2 分子乙酸乙酯在金属钠和少量乙醇作用下发生缩合得到乙酰乙酸乙酯。

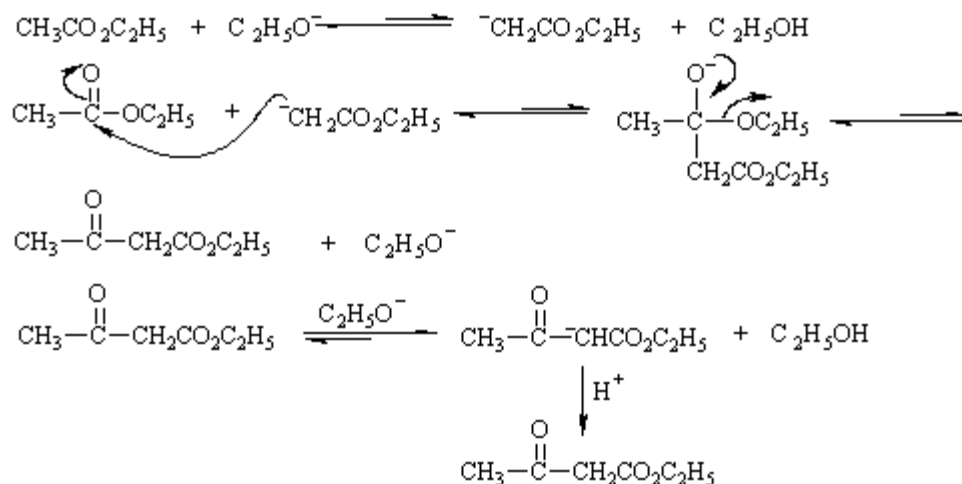


二元羧酸酯的分子内酯缩合见 **Dieckmann** 缩合反应。

反应机理



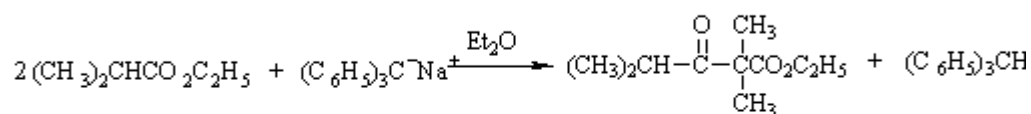
乙酸乙酯的 α -氢酸性很弱 ($pK_a \sim 24.5$)，而乙醇钠又是一个相对较弱的碱 (乙醇的 $pK_a \sim 15.9$)，因此，乙酸乙酯与乙醇钠作用所形成的负离子在平衡体系中是很少的。但由于最后产物乙酰乙酸乙酯是一个比较强的酸，能与乙醇钠作用形成很稳定的负离子，从而使平衡朝产物方向移动。所以，尽管反应体系中的乙酸乙酯负离子浓度很低，但一形成后，就不断地反应，结果反应还是可以顺利完成。



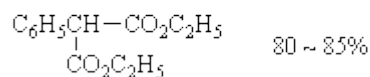
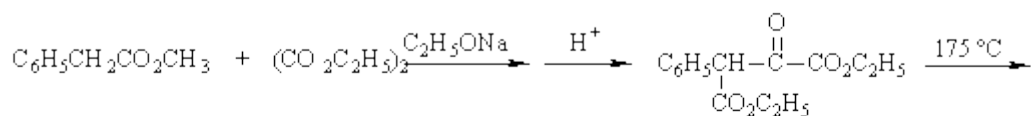
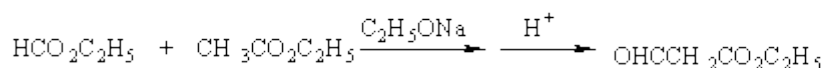
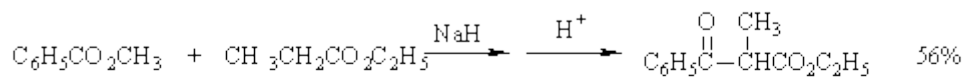
常用的碱性缩合剂除乙醇钠外，还有叔丁醇钾、叔丁醇钠、氢化钾、氢化钠、三苯甲基钠、二异丙氨基锂 (LDA) 和 Grignard 试剂等。

反应实例

如果酯的 α -碳上只有一个氢原子，由于酸性太弱，用乙醇钠难于形成负离子，需要用较强的碱才能把酯变为负离子。如异丁酸乙酯在三苯甲基钠作用下，可以进行缩合，而在乙醇钠作用下则不能发生反应：



两种不同的酯也能发生酯缩合，理论上可得到四种不同的产物，称为混合酯缩合，在制备上没有太大意义。但如果其中一个酯分子中既无 α -氢原子，而且烷氧羰基又比较活泼时，则仅生成一种缩合产物。如苯甲酸酯、甲酸酯、草酸酯、碳酸酯等，与其它含 α -氢原子的酯反应时，都只生成一种缩合产物。



实际上这个反应不限于酯类自身的缩合，酯与含活泼亚甲基的化合物都可以发生这样的缩合反应，这个反应可以用下列通式表示：



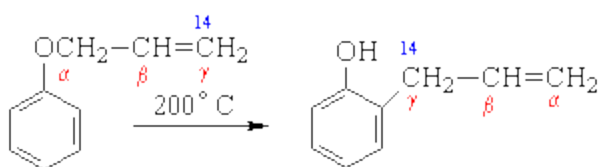
参考文献

- [1] L. Claisen, *Ber.*, 1887, **20**, 655, 2178, 2188.
- [2] A. Geuther, *Arch. Pharm.*, 1863, **106**, 97.
- [3] C. R. Hauser, W. B. Renfrow, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1823.
- [4] C. R. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd ed., 1969, pp1170-1178.
- [5] C. R. Hauser, B. E. Hudson, *Org. Reactions*, 1942, **1**, 266.
- [6] C. R. Hauser, F. W. Swamer, J. T. Adams, *Org. Reactions*, 1954, **8**, 61.
- [7] R. Levine, W. C. Fernelius, *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 490.

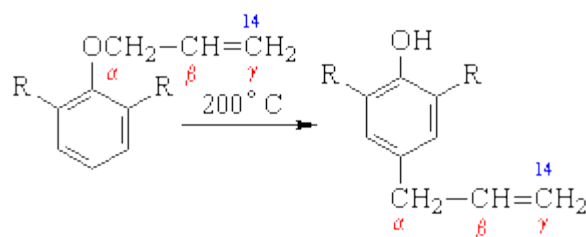
参见：**Dieckmann 缩合反应**

Claisen 重排

烯丙基芳基醚在高温(200° C)下可以重排，生成烯丙基酚。



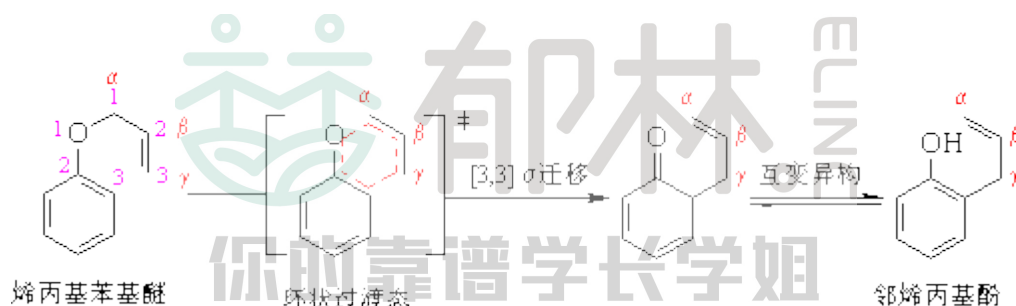
当烯丙基芳基醚的两个邻位未被取代基占满时，重排主要得到邻位产物，两个邻位均被取代基占据时，重排得到对位产物。对位、邻位均被占满时不发生此类重排反应。



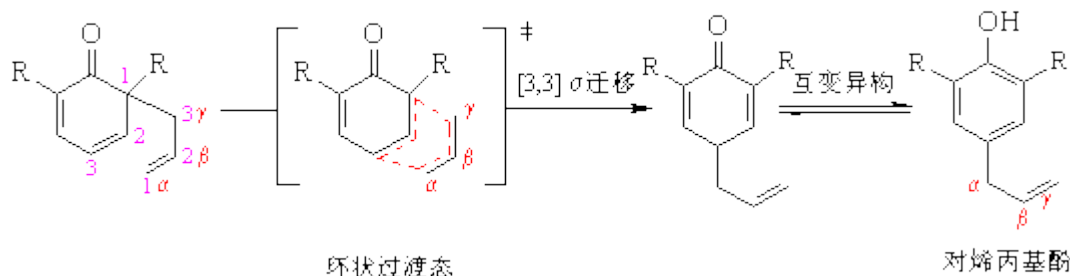
交叉反应实验证明：Claisen 重排是分子内的重排。采用 γ -碳 ^{14}C 标记的烯丙基醚进行重排，重排后 γ -碳原子与苯环相连，碳碳双键发生位移。两个邻位都被取代的芳基烯丙基酚，重排后则仍是 α -碳原子与苯环相连。

反应机理

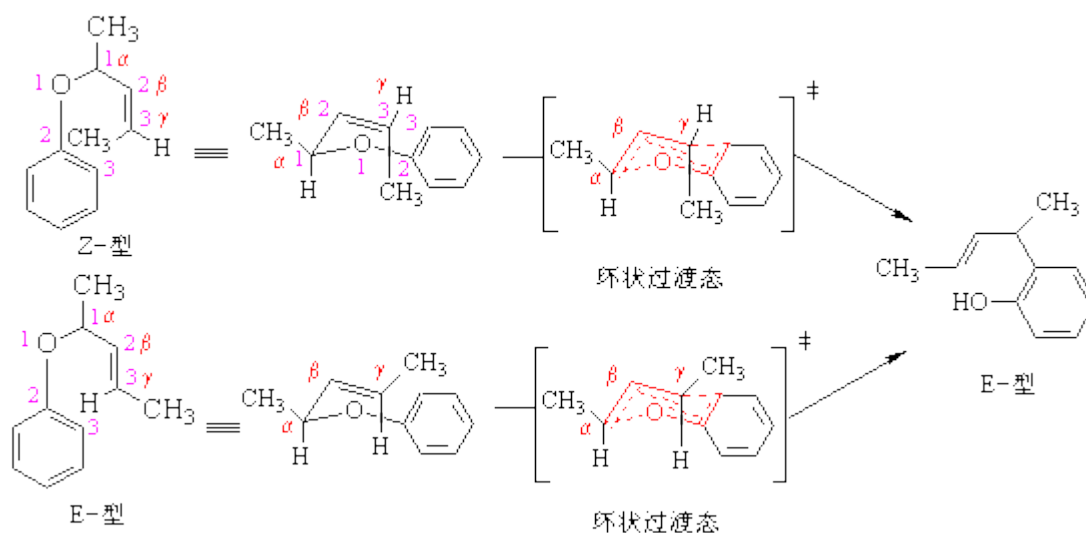
Claisen 重排是个协同反应，中间经过一个环状过渡态，所以芳环上取代基的电子效应对重排无影响。



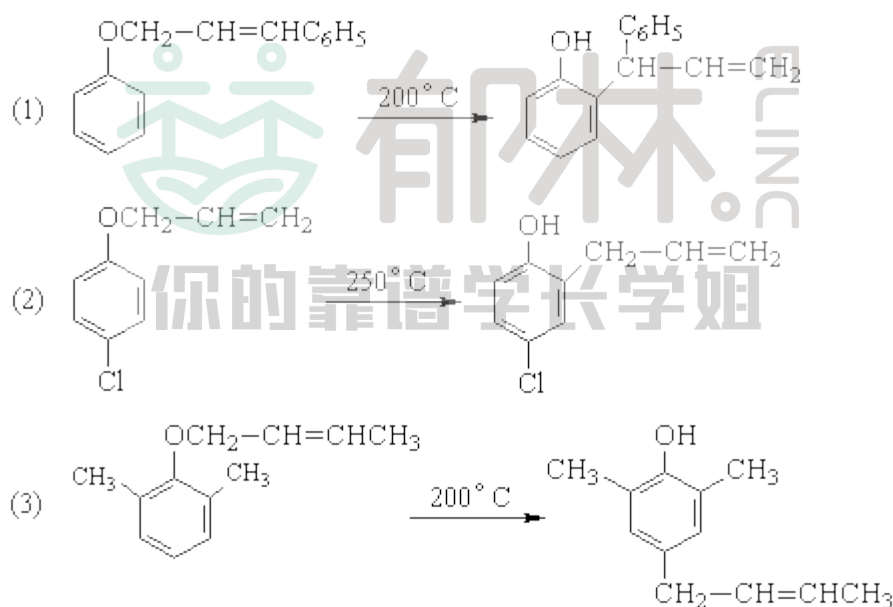
从烯丙基芳基醚重排为邻烯丙基酚经过一次[3,3] σ 迁移和一次由酮式到烯醇式的互变异构；两个邻位都被取代基占据的烯丙基芳基酚重排时先经过一次[3,3] σ 迁移到邻位(Claisen 重排)，由于邻位已被取代基占据，无法发生互变异构，接着又发生一次[3,3] σ 迁移(Cope 重排)到对位，然后经互变异构得到对位烯丙基酚。



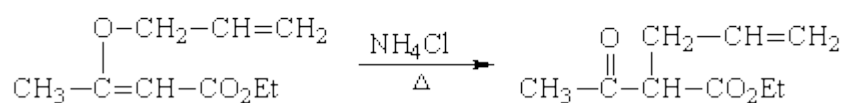
取代的烯丙基芳基醚重排时，无论原来的烯丙基双键是 Z-构型还是 E-构型，重排后的新双键的构型都是 E-型，这是因为重排反应所经过的六员环状过渡态具有稳定椅式构象的缘故。



反应实例



Claisen 重排具有普遍性，在醚类化合物中，如果存在烯丙氧基与碳碳相连的结构，就有可能发生 Claisen 重排。



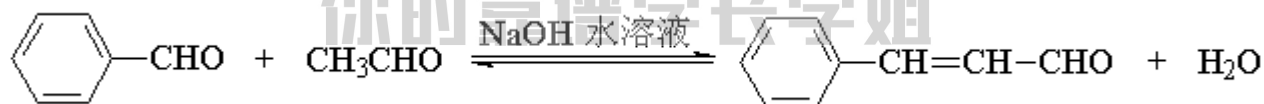
参考文献

- [1] L. Claisen, *Ber.*, 1912, **45**, 3157.
 [2] L. Claisen, *Beilstein, Supplementary Vol. III-IV*, 1929, p.256.
 [3] K. Schmied et al., *Experientia*, 1953, **9**, 414; *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 489, 687.
 [4] D. S. Tarbell, *Org. Reactions*, 1944, **2**, 1.
 [5] S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. Reactions*, 1975, **22**, 1.
 [6] G. G. Smith, F. W. Kelly, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1971, **8**, 75.

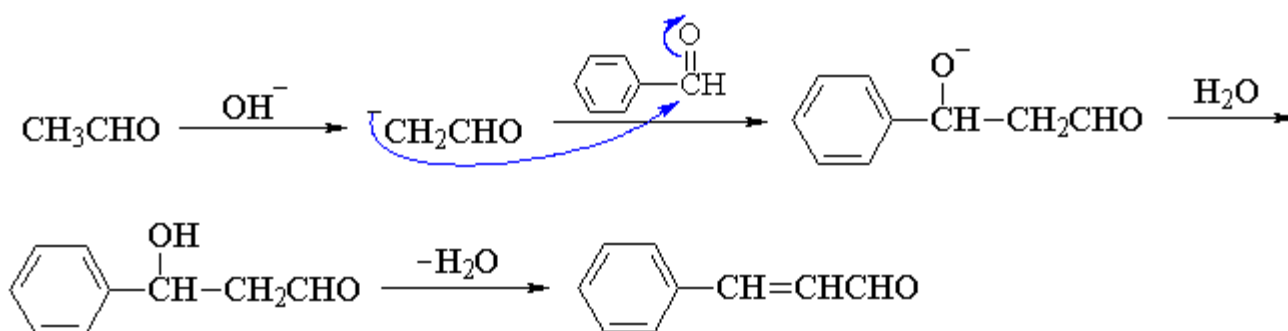
参见: **Cope 重排**

Claisen-Schmidt 反应

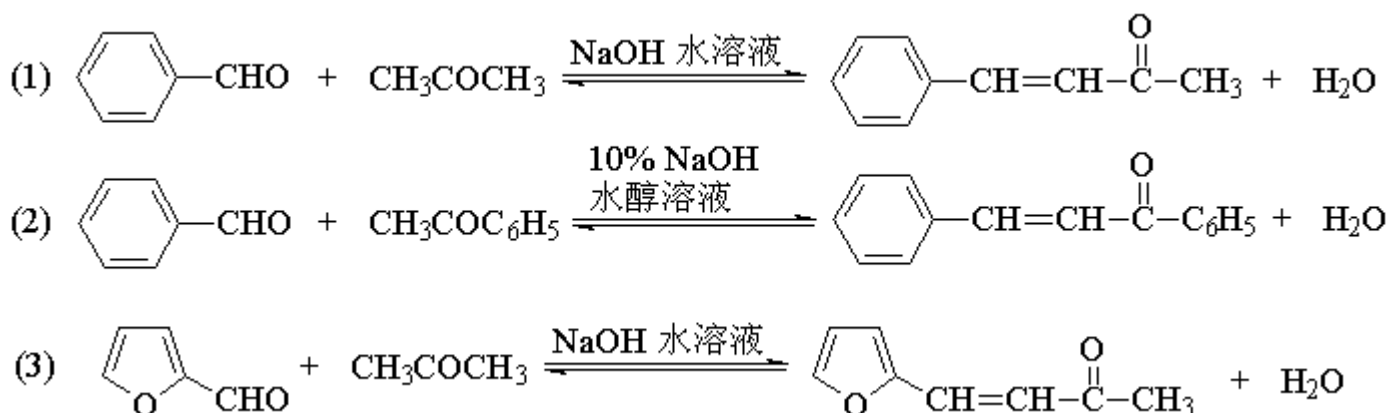
一个无 α -氢原子的醛与一个带有 α -氢原子的脂肪族醛或酮在稀氢氧化钠水溶液或醇溶液存在下发生缩合反应, 并失水得到 α,β -不饱和醛或酮:



反应机理



反应实例

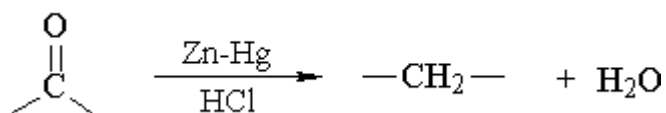


参考文献

- [1] L. Claisen, A. Claparede, *Ber.*, 1881, **14**, 2460.
 [2] L. Claisen, A. C. Ponder, *Ann.*, 1884, **233**, 137.
 [3] J. G. Schmidt, *Ber.*, 1881, **14**, 1459.
 [4] E. P. Kohler, H. M. Chadwell, *Org. Syn.*, **I**, 1941, 71.
 [5] H. Henecka, in Houben-Weyl-Müller, 1955, **4**, II, 28.

Clemmensen 还原

醛类或酮类分子中的羰基被锌汞齐和浓盐酸还原为亚甲基：

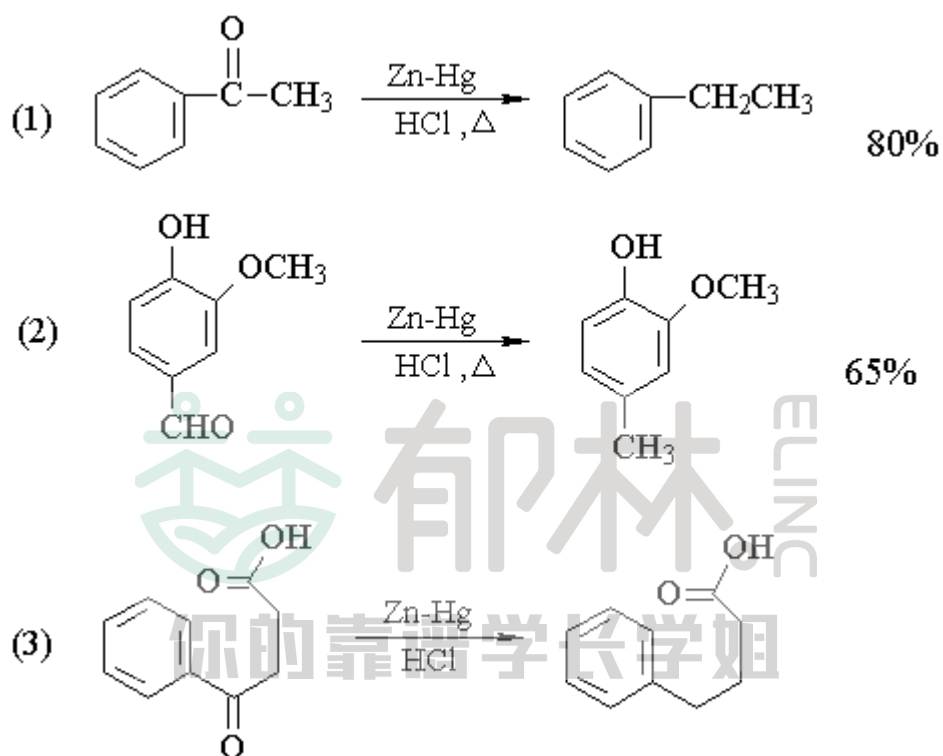


此法只适用于对酸稳定的化合物。对酸不稳定而对碱稳定的化合物可用 Wolff-Kishner-黄鸣龙反应还原。

反应机理

本反应的反应机理较复杂，目前尚不很清楚。

反应实例



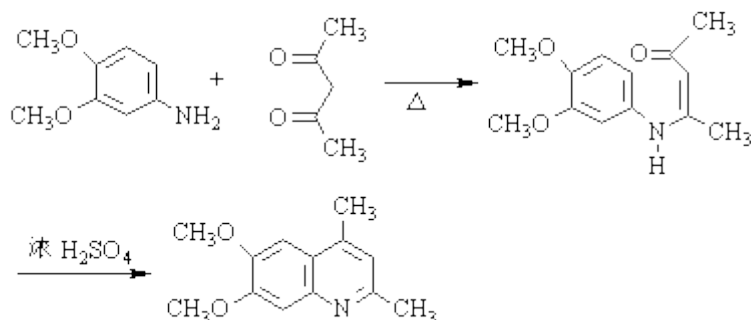
参考文献

- [1] E. Clemensen, *Ber.*, 1913, **46**, 1837.
- [2] S. Yamamura, S. Ueda, Y. Hirata, *Chem. Commun.*, **1967**, 1049.
- [3] S. Yamamura, Y. Hirata, *J. Chem. Soc., C*, **1968**, 2887.
- [4] S. Yamamura, *Chem. Commun.*, **1968**, 1494.
- [5] S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 3361.
- [6] M. Toda, Y. Hirata, S. Yamamura, *Chem. Commun.*, **1969**, 919.

参见: Wolff-Kishner-黄鸣龙反应

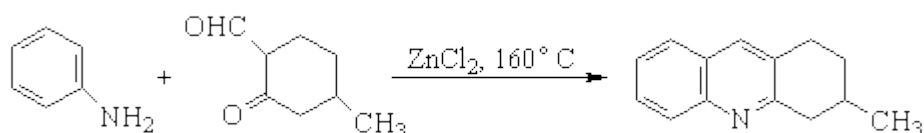
Combes 合成法

Combes 合成法是合成喹啉的另一种方法, 是用芳胺与 1,3-二羰基化合物反应, 首先得到高产率的 β -氨基烯酮, 然后在浓硫酸作用下, 羰基氧质子化后的羰基碳原子向氨基邻位的苯环碳原子进行亲电进攻, 关环后, 再脱水得到喹啉。



在氨基的间位有强的邻、对位定位基团存在时, 关环反应容易发生; 但当强邻、对位定位基团存在于氨基的对位时, 则不易发生关环反应。

反应实例

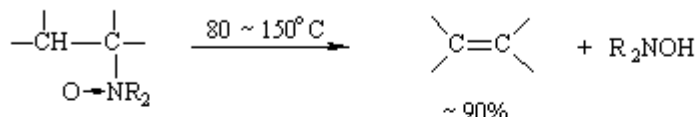


参考文献

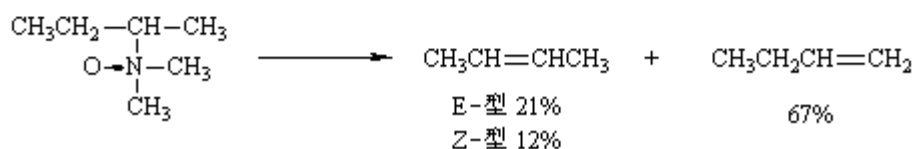
- [1] A. Combes, *Compt. Rend.*, 1887, **106**, 142, 2536; *Bull. Soc. Chim.*, France, 1888, **49**(2), 89.
- [2] F. W. Bergstroem, *Chem. Rev.*, 1944, **35**, 156.
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclics Compounds*, 1952, **4**, 36.
- [4] J. M. F. Gagan, D. Lloyd, *J. Chem. Soc.*, Ser. C. **1970**, 2488.

Cope 消除反应

叔胺的 N-氧化物（氧化叔胺）热解时生成烯烃和 N,N-二取代羟胺，产率很高。

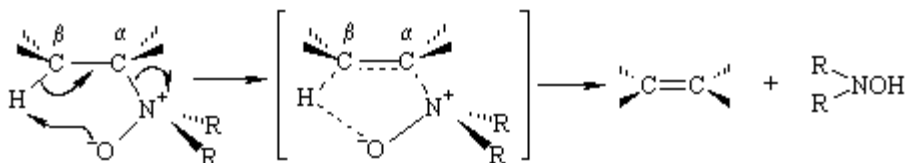


实际上只需将叔胺与氧化剂放在一起，不需分离出氧化叔胺即可继续进行反应，例如在干燥的二甲亚砷或四氢呋喃中这个反应可在室温进行。此反应条件温和、副反应少，反应过程中不发生重排，可用来制备许多烯烃。当氧化叔胺的一个烃基上二个 β 位有氢原子存在时，消除得到的烯烃是混合物，但以 Hofmann 产物为主；如得到的烯烃有顺反异构时，一般以 E-型为主。例如：



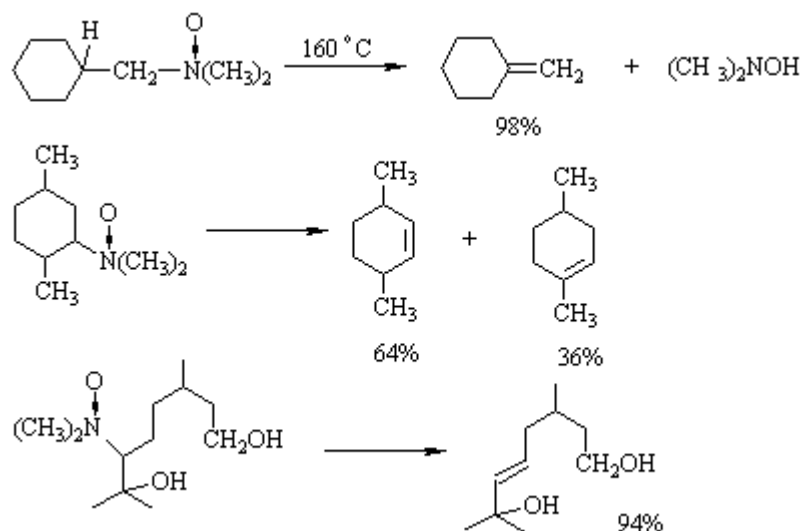
反应机理

这个反应是 E2 顺式消除反应，反应过程中形成一个平面的五员环过渡态，氧化叔胺的氧作为进攻的碱：



要产生这样的环状结构，氨基和 β -氢原子必须处于同一侧，并且在形成五员环过渡态时， α, β -碳原子上的原子或基团呈重叠型，这样的过渡态需要较高的活化能，形成后也很不稳定，易于进行消除反应。

反应实例

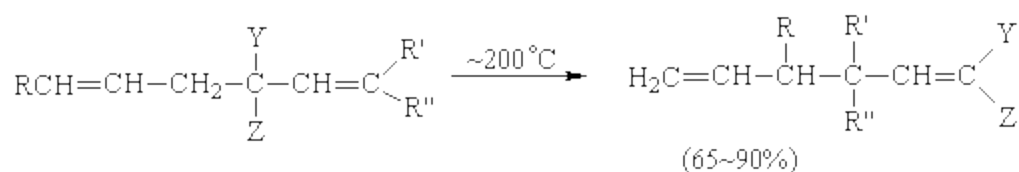


参考文献

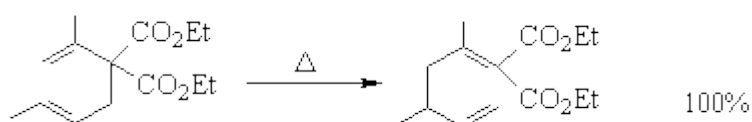
- [1] A. C. Cope, T. T. Foster, P. H. Towle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3929.
- [2] A. C. Cope, R. A. Pike, C. F. Spencer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3212.
- [3] D. J. Cram, M. R. V. Sahyun, G. R. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1734.
- [4] D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2137.
- [5] D. J. Cram, J. E. McCarty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5740.

Cope 重排

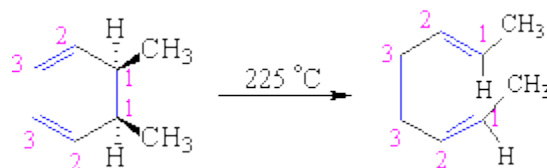
1,5-二烯类化合物受热时发生类似于 O-烯丙基重排为 C-烯丙基的重排反应(Claisen 重排)反应称为 Cope 重排。这个反应 30 多年来引起人们的广泛注意。1,5-二烯在 150—200℃ 单独加热短时间就容易发生重排，并且产率非常好。



$\text{R, R', R''} = \text{H, Alk}; \text{Y, Z} = \text{CO}_2\text{Et, CN, C}_6\text{H}_5$

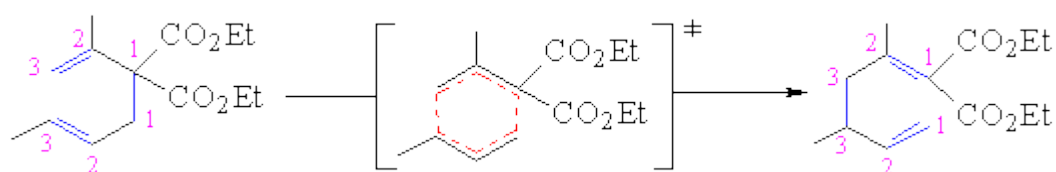


Cope 重排属于周环反应，它和其它周环反应的特点一样，具有高度的立体选择性。例如：内消旋-3,4-二甲基-1,5-己二烯重排后，得到的产物几乎全部是(Z, E)-2,6-辛二烯：

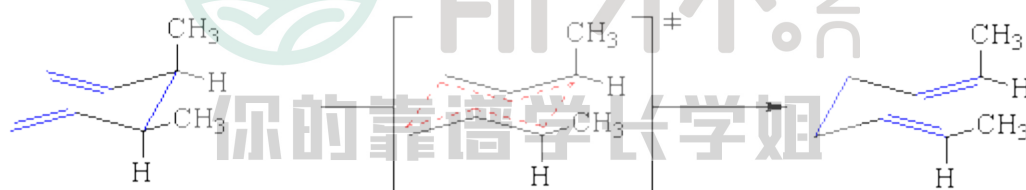


反应机理

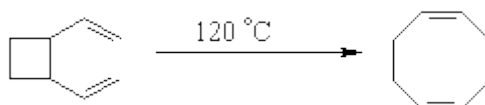
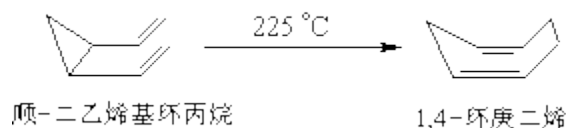
Cope 重排是[3,3] σ -迁移反应，反应过程是经过一个环状过渡态进行的协同反应：

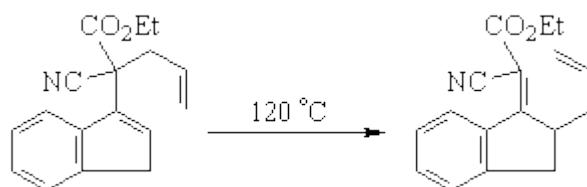


在立体化学上，表现为经过椅式环状过渡态：



反应实例





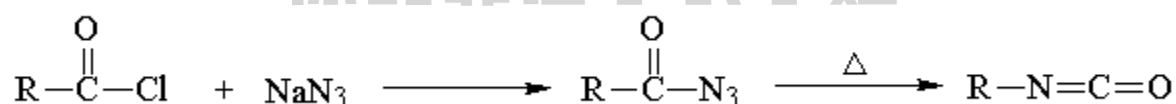
参考文献

- [1] E. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 1963, **2**, 1
 [2] W. Von E. Diering, W. R. Roth, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 1963, **2**, 115
 [3] S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. Reactions*, 1975, **22**, 1

参见：**Claisen 重排**

Curtius 反应

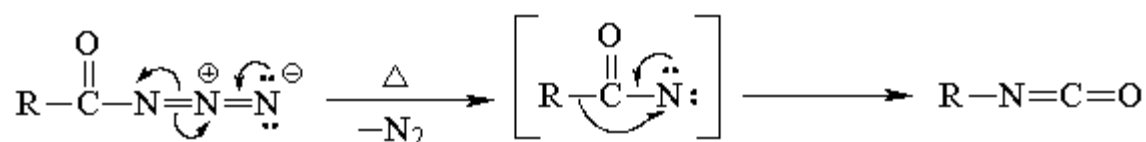
酰基叠氮化物在惰性溶剂中加热分解生成异氰酸酯：



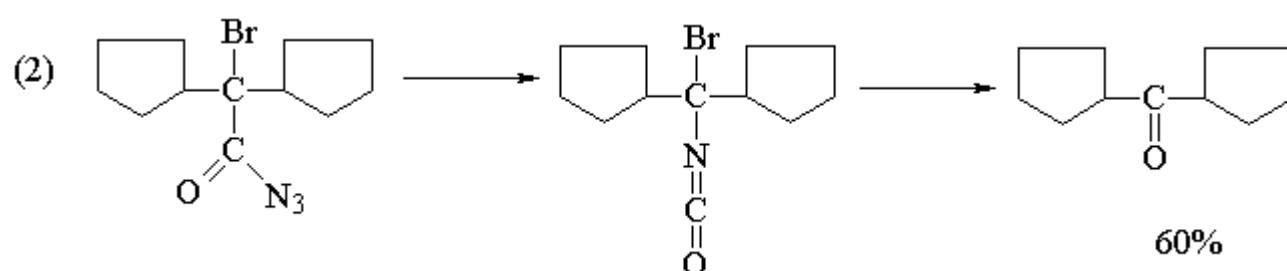
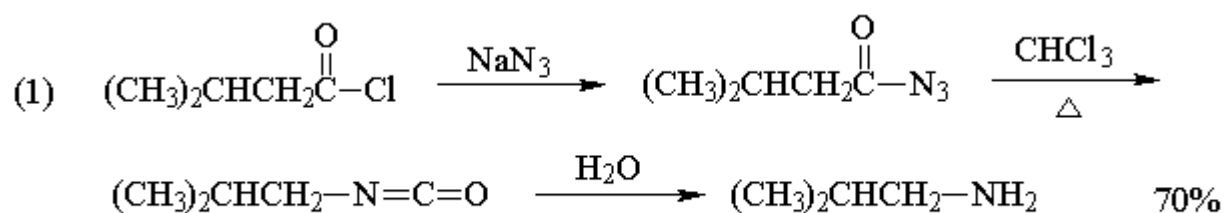
异氰酸酯水解则得到胺：



反应机理



反应实例



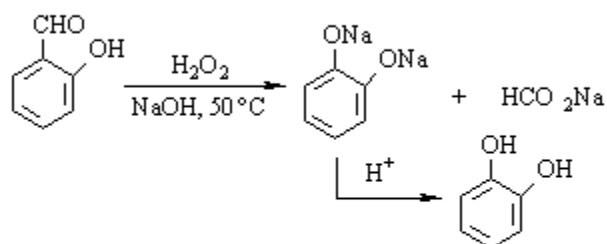
参考文献

- [1] T. Curtius, *Ber.*, 1890, **23**, 3023; *J. Prakt. Chem.*, 1894, **50**(2), 275.
 [2] T. Curtius, et al., *J. Prakt. Chem.*, 1923, **105**(2), 289; 1930, **125**, 63.
 [3] Peter A. S. Smith, *Org. Reactions*, 1946, **3**, 337.
 [4] P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, New York, 1963, **1**, 474.

参见：Hofmann 重排 Schmidt 反应 Lossen 反应

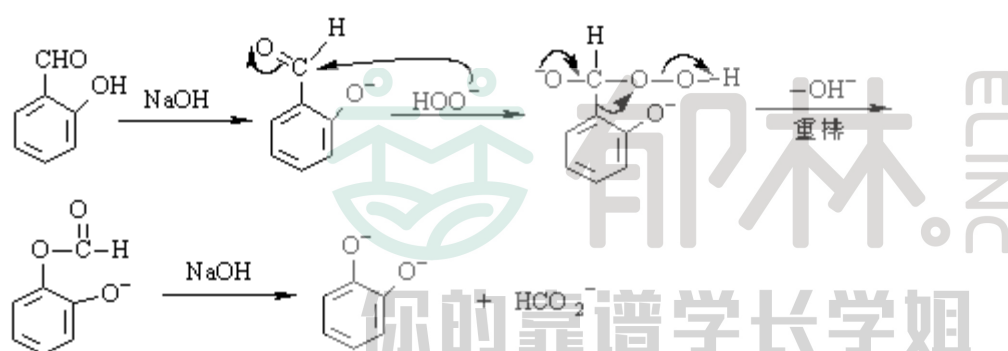
Dakin 反应

邻位或对位有羟基（或氨基）的芳醛或芳酮在碱溶液中用过氧化氢或其他过氧化物氧化，得到相应的多元酚：

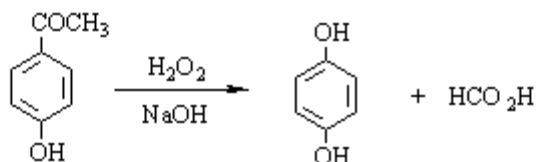
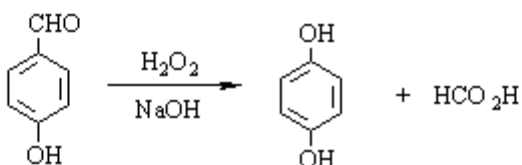
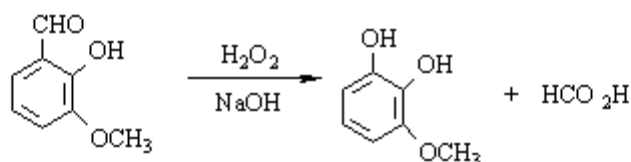


碱性试剂可以用氢氧化钠、氢氧化钾、三甲基苄基氢氧化铵和四甲基氢氧化铵等。含有羧基、硝基、卤素、氨基、甲氧基、甲基等各种取代基的羟基芳醛或芳酮都能发生此反应。

反应机理



反应实例

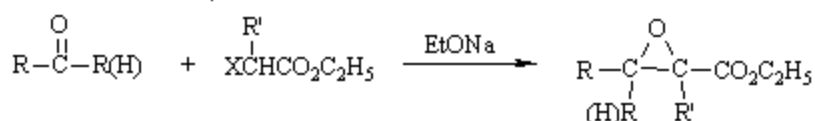


参考文献

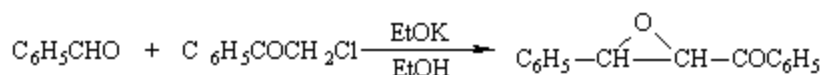
- [1] H. D. Darkin, *Amer. Chem.*, 1909, **42**, 4177.
- [2] R. Criegee, *Ann.*, 1948, **560**, 127.
- [3] S. L. Friess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2571.
- [4] Y. S. Agasimundin, S. Siddappa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1973, **I**, 503.

你的赛道学长学姐 Darzens 反应

醛或酮在强碱（如醇钠、醇钾、氨基钠等）作用下与 α -卤代羧酸酯发生缩合反应，生成 α,β -环氧羧酸酯（即缩水甘油酸酯）：

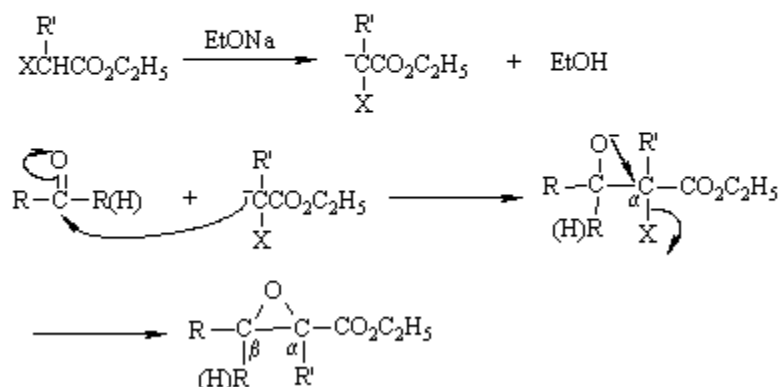


本反应适用于脂肪族、脂环族、芳香族杂环以及 α, β -不饱和醛或酮。但脂肪醛的反应产率较低。含 α -活泼氢的其他化合物，如 α -卤代醛、 α -卤代酮、 α -卤代酰胺等亦能与醛类或酮类发生类似反应。例如：



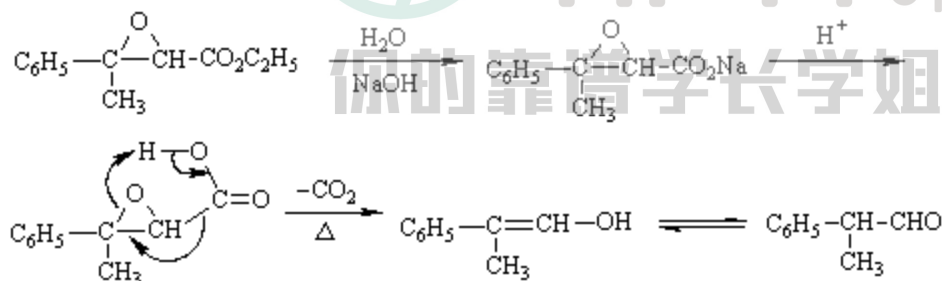
反应机理

α -卤代羧酸酯在碱的作用下，形成碳负离子，随即与醛或酮的羰基进行亲核加成，得到烷氧负离子，接着发生分子内的亲核取代反应，烷氧负离子氧上的负电荷进攻 α -碳原子，卤原子离去，生成 α, β -环氧羧酸酯：



反应实例

本反应广泛应用在有机合成中，生成的 α, β -环氧羧酸酯性质比较活泼，经水解、加热脱羧可制得较原来多一个碳原子的醛或酮：

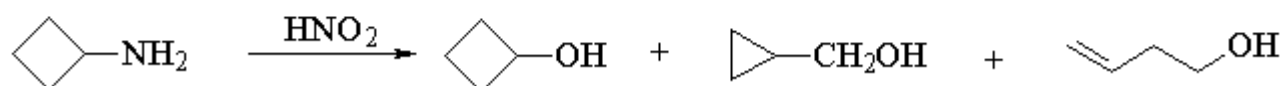
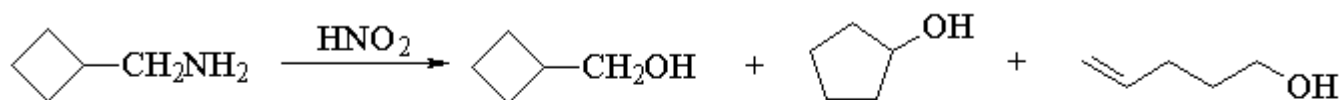


参考文献

- [1] M. S. Newman, B. J. Maegerlein, *Org. Reactions*, 1949, **5**, 413.
- [2] M. Ballester, *Chem. Rev.*, 1955, **55**, 283.
- [3] G. Darzens, *Compt. Rend.*, 1904, **139**, 1214; *Chem. Zentr.*, 1905, **1**, 346; 1905, **141**, 766; 1906, **1**, 22; 1906, **142**, 241; 1906, **1**, 669.
- [4] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 1950, **1**, 14.
- [5] D. J. Dagli, J. Wemple, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 2938.
- [6] R. F. Borch, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3761.

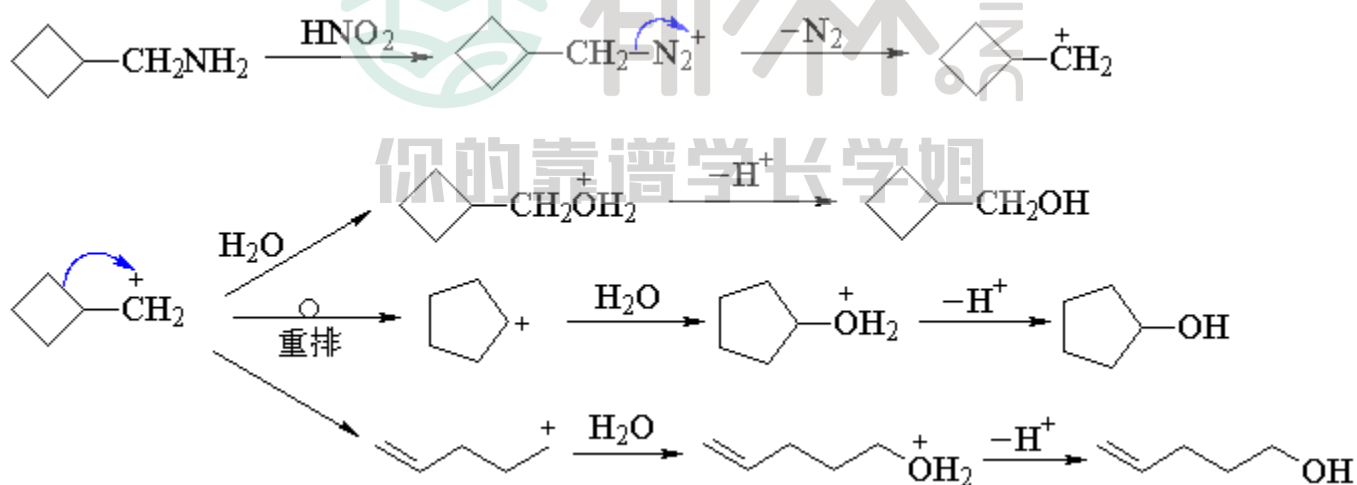
Demjanov 重排

环烷基甲胺或环烷基胺与亚硝酸反应，生成环扩大与环缩小的产物。如环丁基甲胺或环丁胺与亚硝酸反应，除得到相应的醇外，还有其它包括重排的反应产物：

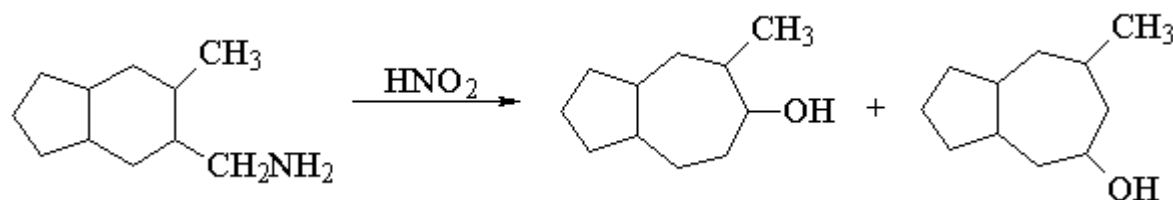


这是一个重排反应，在合成上意义不大，但可以了解环发生的一些重排反应。

反应机理



反应实例



1-氨基环烷醇也能发生类似的重排反应，详见 [Tiffeneau-Demjanov 重排](#)。

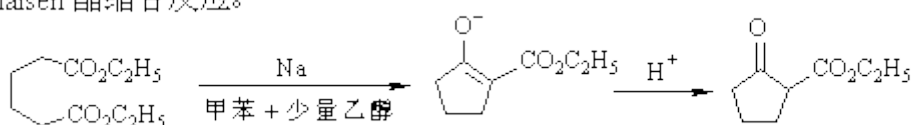
参考文献

- [1] N. J. Demjanov and M. Lushnikov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **35**, 26 (1903)
- [2] *Chem. Zentr.*, 1903, **I**, 828.
- [3] N. J. Demjanov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **36**, 186 (1904)
- [4] *Chem. Zentr.*, 1904, **I**, 1214; *Ber.*, **40**, 4393, 4961 (1907)
- [5] N. J. Demjanov and M. Dojarenko, *Ber.*, **41**, 43 (1909)
- [6] O. Wallach, *Ann.*, 353, 318 (1907)
- [7] L. Ruzicka and W. Brugger, *Helv. Chim. Acta*, **9**, 339 (1926)
- [8] H. Gilman, *Organic Chemistry* **1**, 96 (New York, 1943)
- [9] G. H. Wheland, *Advanced Organic Chemistry*, p 457 (New York, 1949)
- [10] W. Hucke, *Theoretical Principles of Organic Chemistry*, p 458 (New York, 1955)
- [11] K. Alder and R. Reubke, *Ber.*, **91**, 1525 (1958)
- [12] P. A. S. Smith and D. R. Baer, *Organic Reactions* **11**, 157 (1960)
- [13] H. Stetter and P. Goebel, *Ber.*, **96**, 550 (1963)
- [14] R. Kotani, *J. Org. Chem.*, **30**, 350 (1965).

参见：[Tiffeneau-Demjanov 重排](#) [Wagner-Meerwein 重排](#)

Dieckmann 缩合反应

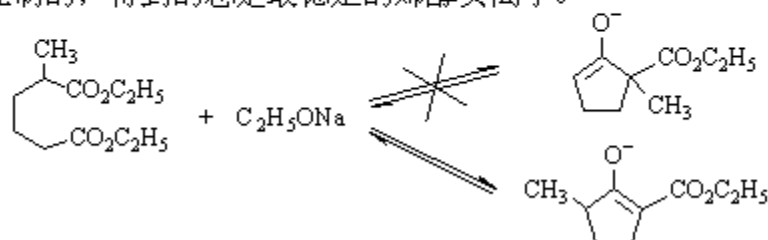
二元羧酸酯类在金属钠或醇钠、氢化钠等碱性缩合剂作用下发生分子内酯缩合反应，生成环状的 β -酮酸酯。反应通常在苯、甲苯、乙醚、无水乙醇等溶剂中进行，缩合产物经水解、脱羧可的脂环酮。本反应实质上是分子内的 Claisen 酯缩合反应。



反应机理

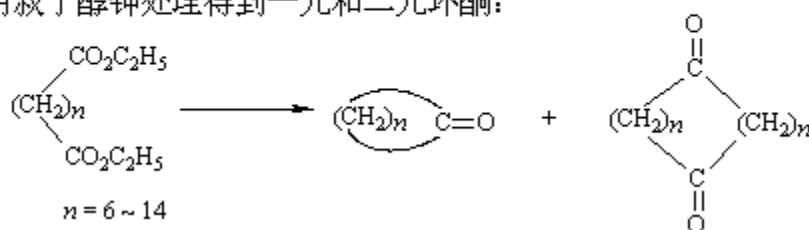
见 Claisen 酯缩合反应。

α -位取代基能影响反应速度，含不同取代基的化合物依下列次序递减： $H > CH_3 > C_2H_5$ 。不对称的二元羧酸酯发生分子内酯缩合时，理论上应得到两种不同的产物，但通常得到的是酸性较强的 α -碳原子与羰基缩合的产物，因为这个反应是可逆的，因此最后产物是受热力学控制的，得到的总是最稳定的烯醇负离子。



反应实例

Dieckmann 酯缩合反应对于合成 5, 6, 7 员环化合物是很成功的，但 9~12 员环产率极低或根本不反应。在高度稀释条件下， α, ω -二元羧酸酯在甲苯中用叔丁醇钾处理得到一元和二元环酮：



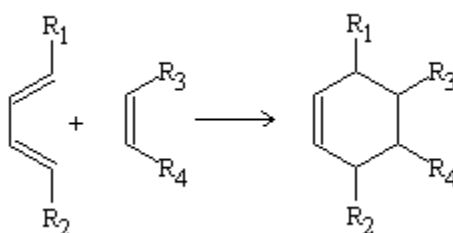
参考文献

- [1] J. P. Schaefer, J. J. Bloomfield, *Org. Reactions*, 1967, **15**, 1-203.
- [2] C. R. Hauser, B. E. Hudson, *Org. Reactions*, 1942, **1**, 274.
- [3] W. L. Carrick, A. Fry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4381.

参见 Claisen 酯缩合反应。

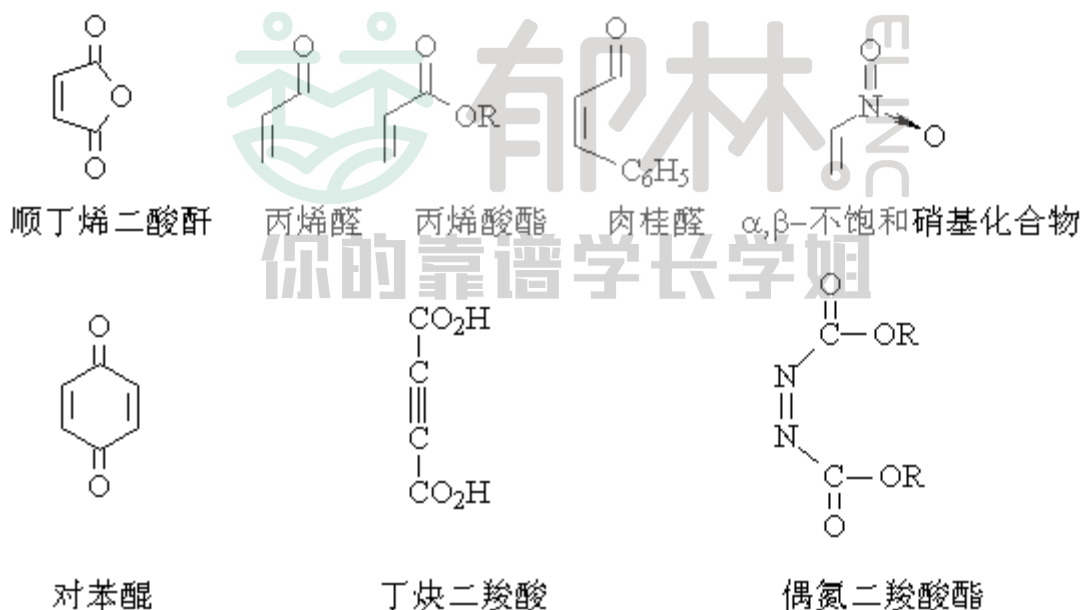
Diels-Alder 反应

含有一个活泼的双键或叁键的化合物(亲双烯体)与共轭二烯类化合物(双烯体)发生 1, 4-加成, 生成六员环状化合物:

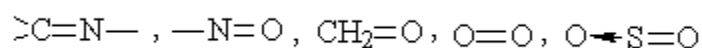


这个反应极易进行并且反应速度快, 应用范围极广泛, 是合成环状化合物的一个非常重要的方法。

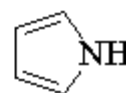
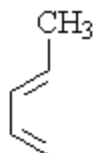
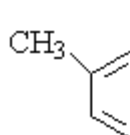
带有吸电子取代基的亲双烯体和带有给电子取代基的双烯体对反应有利。常用的亲双烯体有:



下列基团也能作为亲双烯体发生反应:

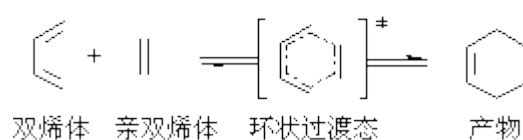


常用的双烯体有:

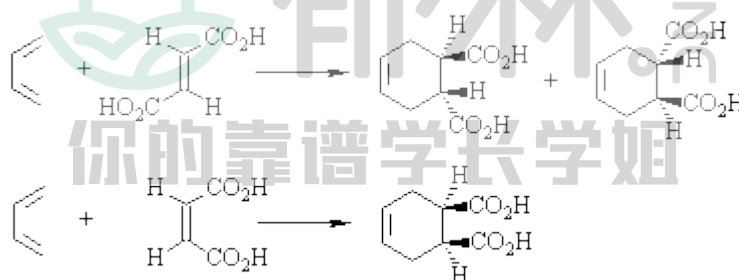


反应机理

这是一个协同反应，反应时，双烯体和亲双烯体彼此靠近，互相作用，形成一个环状过渡态，然后逐渐转化为产物分子：



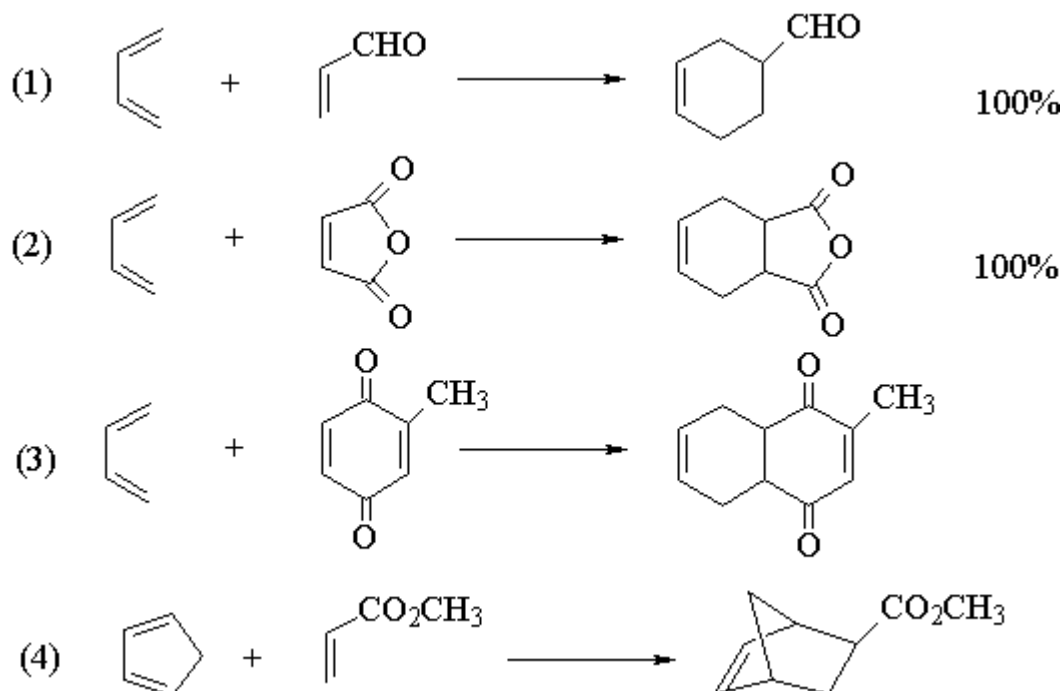
反应是按顺式加成方式进行的，反应物原来的构型关系仍保留在环加成产物中。例如：



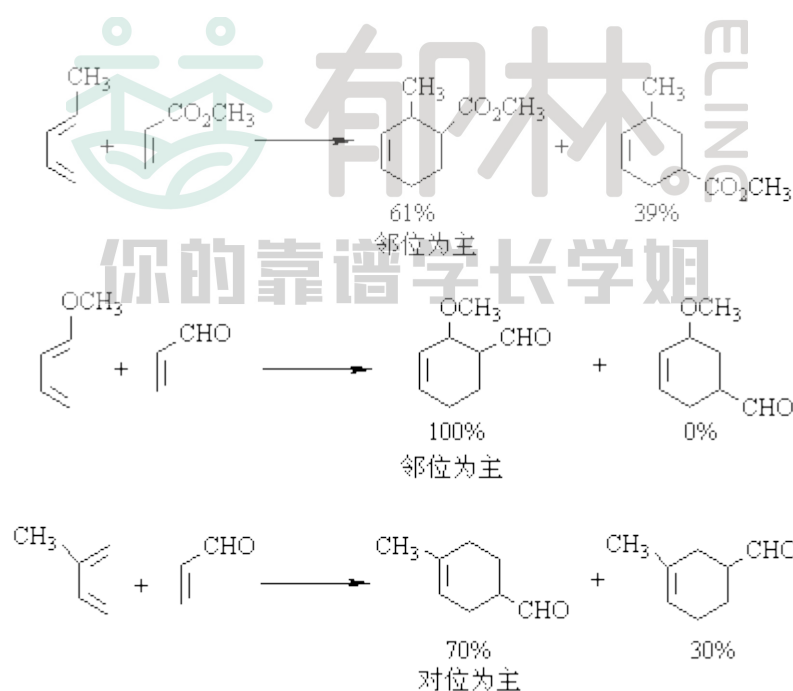
正常的Diels-Alder反应主要是由双烯体的HOMO(最高已占轨道)与亲双烯体的LUMO(最低未占轨道)发生作用。反应过程中，电子从双烯体的HOMO“流入”亲双烯体的LUMO。也有由双烯体的LUMO与亲双烯体的HOMO作用发生反应的。



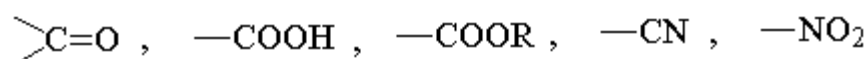
反应实例



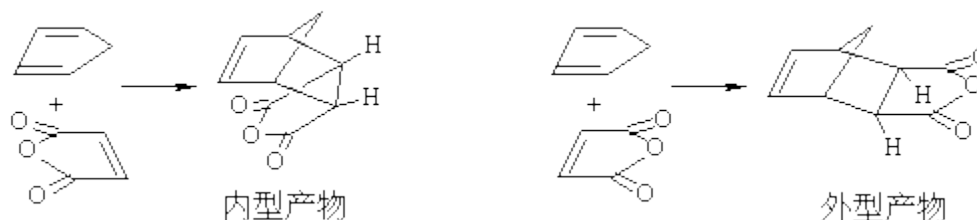
本反应具有很强的区域选择性，当双烯体与亲双烯体上均有取代基时，主要生成两个取代基处于邻位或对位的产物：



当双烯体上有给电子取代基、亲双烯体上有不饱和基团如：



与烯键(或炔键)共轭时，优先生成内型(endo)加成产物：

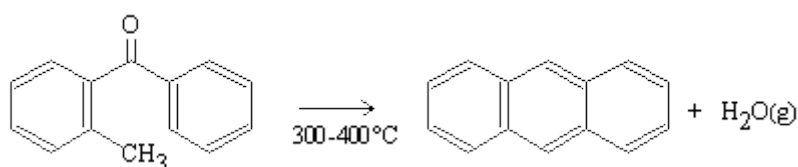


参考文献

- [1] O. Diels and K. Alder, *Ann.*, 460, 98 (1928); 470, 62 (1929) *Ber.*, 62, 2081, 2087 (1929)
- [2] J. A. Norton, *Chem. Revs.*, 31, 319 (1942)
- [3] M. C. Koetzel, *Organic Reactions*, 4, 1 (1948)
- [4] H. L. Holmes, *Organic Reactions*, 4, 60 (1948)
- [5] L. W. Butz, *Organic Reactions*, 5, 136 (1949)
- [6] Madronero, *Rev. Scienc. Apl. (Madrid)* 12, 397 (1958); *C.A.* 53, 6984 (1959)
- [7] P. Yates and P. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 4436 (1960)
- [8] J. G. Martin and R. K. Hill, *Chem. Rev.*, 61, 537 (1961)
- [9] G. I. Fray and R. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 249 (1961)
- [10] L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry* (Reinhold, New York, 1961), pp 206-210
- [11] S. B. Needleman and M. C. C. Kuo, *Chem. Rev.*, 62, 405 (1962)
- [12] C. Walling and H. J. Schugar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 607 (1963)
- [13] S. Seltzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1360 (1963)
- [14] W. J. Middleton, *J. Org. Chem.*, 30, 1390 (1965)
- [15] J. B. Lambert, J. D. Roberts, *Tetrahedron Letters*, 1965, 1457.

Elbs 反应

羰基的邻位有甲基或亚甲基的二芳基酮，加热时发生环化脱氢作用，生成蒽的衍生物：

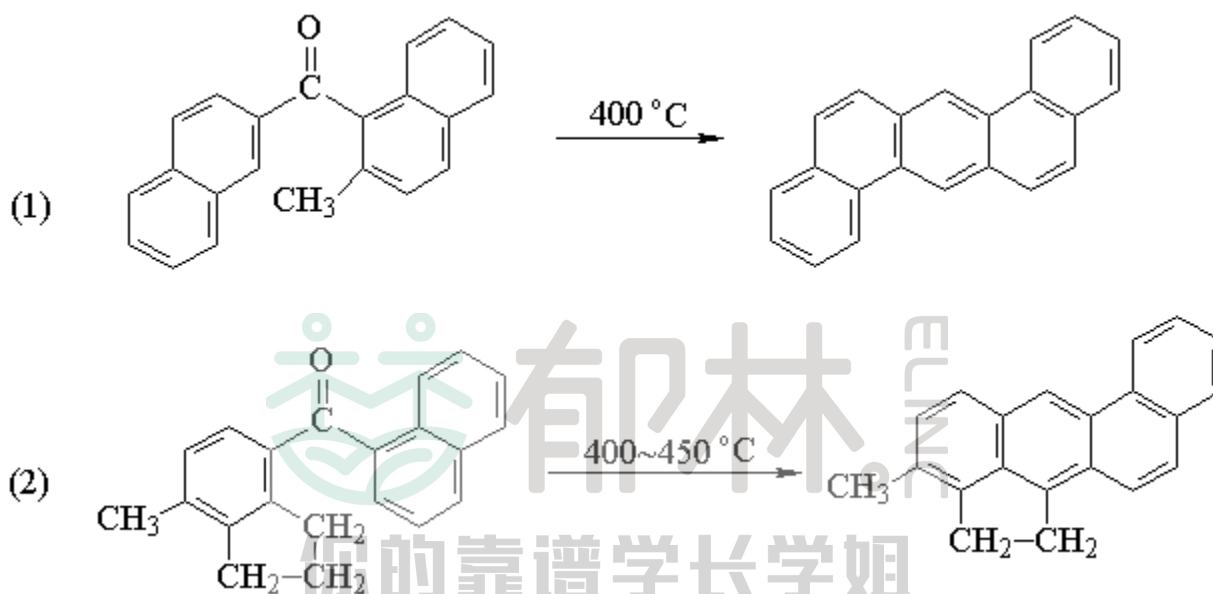


由于这个反应通常是在回流温度或高达 400—450 °C 的温度范围内进行，不用催化剂和溶剂，直到反应物没有水放出为止，在这样的高温条件下，一部分原料和产物发生碳化，部分原料酮被释放出的水所裂解，烃基发生消除或降解以及分子重排等副反应，致使产率不高。

反应机理

本反应的机理尚不清楚。

反应实例

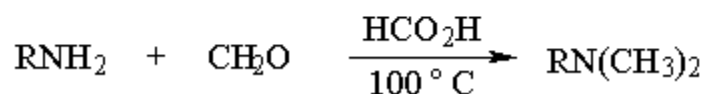
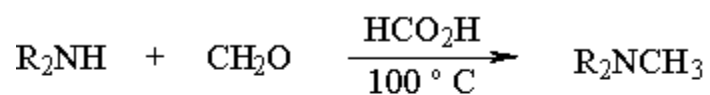


参考文献

- [1] K. Elbs and E. Larsen, *Ber.*, **17**, 2847 (1884)
- [2] K. Elbs, *J. Prakt. Chem.*, **12**, 33, 180 (1836); **35**, 465 (1887); **41**, 1, 121 (1890)
- [3] E. Clar, *Ber.*, **62**, 3S0, IS74 (1929); L. F. Fieser, *Organic Reactions*, **I**, 129 (New York, 1942)
- [4] G. N. Badger and B. J. Christie, *J. Chem. Soc.*, 1956, 3435
- [5] E. H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds*, **IIIB**, 1360 (New York, 1954)
- [6] Ng. Ph. Buu-Hoi and Denise Lavit, *Rec. Trav. Chim.*, **76**, 419 (1957)
- [7] P. Mabile and Ng. Ph. Buu-Hoi, *J. Org. Chem.*, **25**, 1090 (1960).

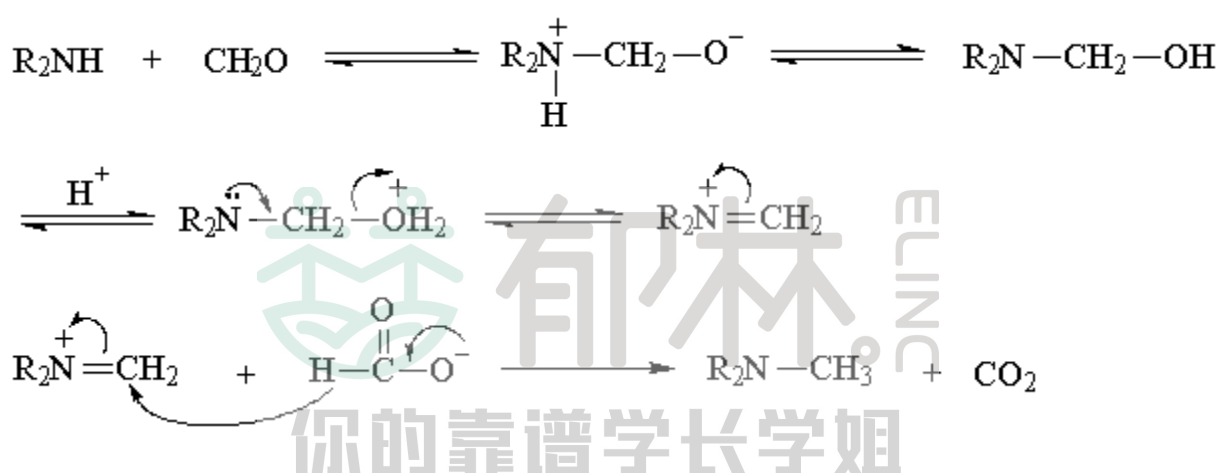
Eschweiler-Clarke 反应

在过量甲酸存在下，一级胺或二级胺与甲醛反应，得到甲基化后的三级胺：

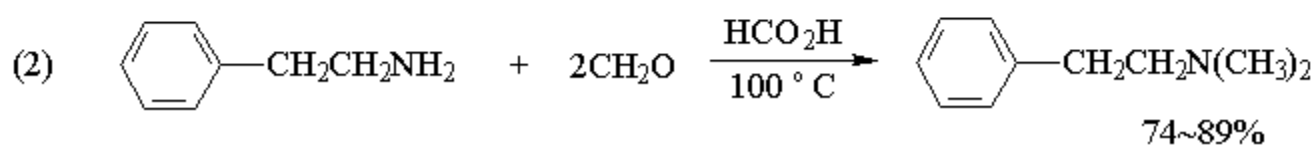
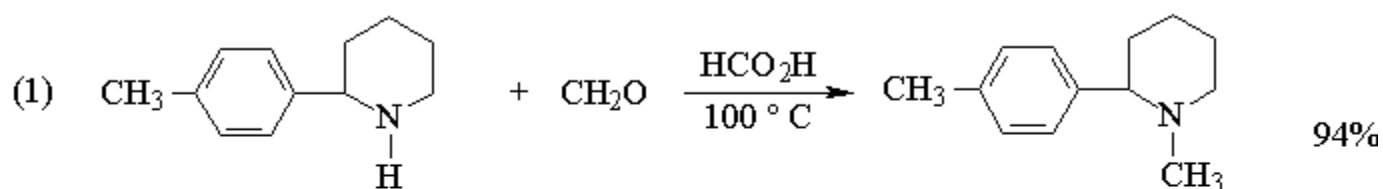


甲醛在这里作为一个甲基化试剂。

反应机理



反应实例

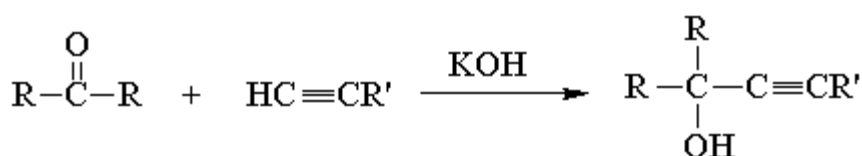


参考文献

- [1] W. Eschweiler, *Ber.*, **38**, 880 (1905)
- [2] H. T. Clarke, H. B. Gillespie, and S. Z. Weisshaus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4571 (1933)
- [3] Moore, *Organic Reactions*, **5**, 301 (1949)
- [4] F. Moller, R. Schroter, *Methoden der Organischen Chemie*, **XI(I)**, 650 (1957)
- [5] R. Baltzly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6083 (1953)
- [6] A. C. Cope, and W. D. Burrows, *J. Org. Chem.*, **30**, 2163 (1965); **31**, 3099 (1966).

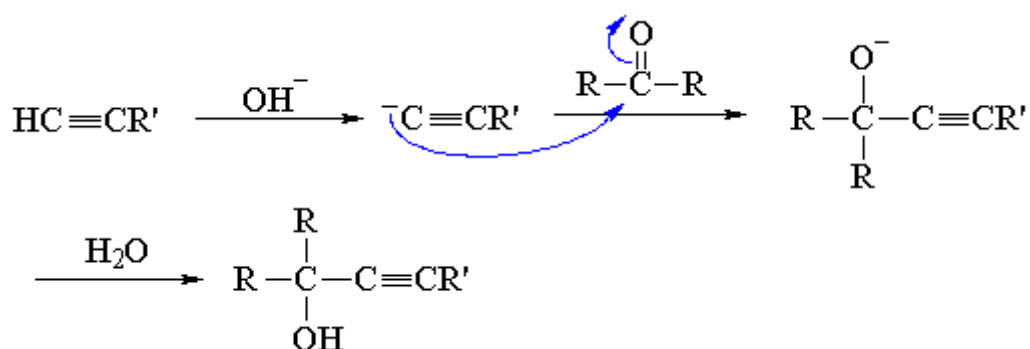
Favorskii 反应

炔烃与羰基化合物在强碱性催化剂如无水氢氧化钾或氨基钠存在下于乙醚中发生加成反应，得到炔醇：

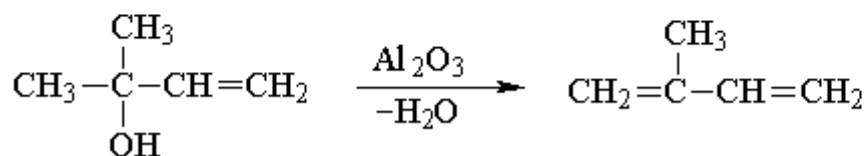
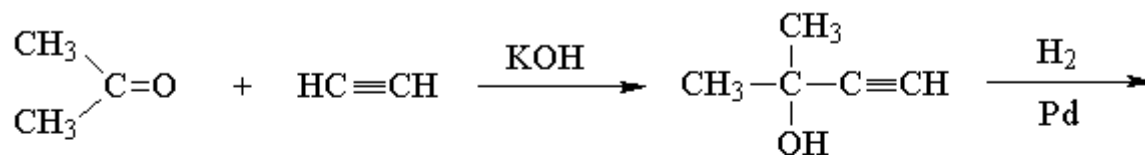


液氨、乙二醇醚类、四氢呋喃、二甲亚砜、二甲苯等均能作为反应的溶剂。

反应机理



反应实例

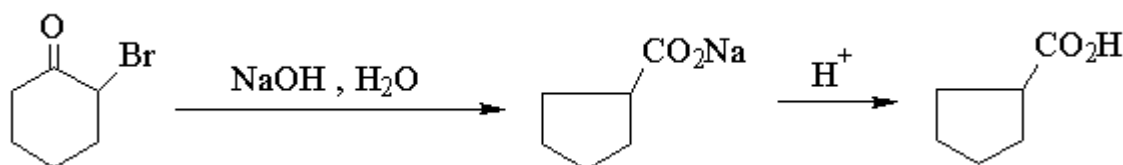


参考文献

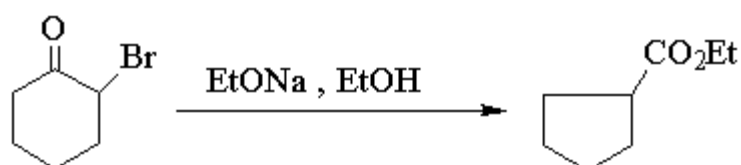
- [1] A. Favorskii, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1905, **37**, 643; *Chem. Zentr.*, 1905, II, 1018.
 [2] A. Babayan, B. Akopyan, R. Gyuli-Kevhyan, *J. Gen. Chem(U.S.S.R.)*, **9**, 1631(1939); C.A. 1940, **34**, 2788.
 [3] A. W. Johnson, *The Chemistry of Acetylenic Compounds I*, (London, 1946), p14.
 [4] E.D. Bergmann, *The Chemistry of Acetylene and Related Compounds*, (New York, 1948), p49.
 [5] P. Piganiol, *Acetylene Compounds in Organic Synthesis*, (New York, 1955)p.10.
 [6] N. Schachat, J.J. Bagnell, Jr., *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 1498.
 [7] R.J. Tadeschi et al, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 1740.

Favorskii 重排

α -卤代酮在氢氧化钠水溶液中加热重排生成含相同碳原子数的羧酸；如为环状 α -卤代酮，则导致环缩小。

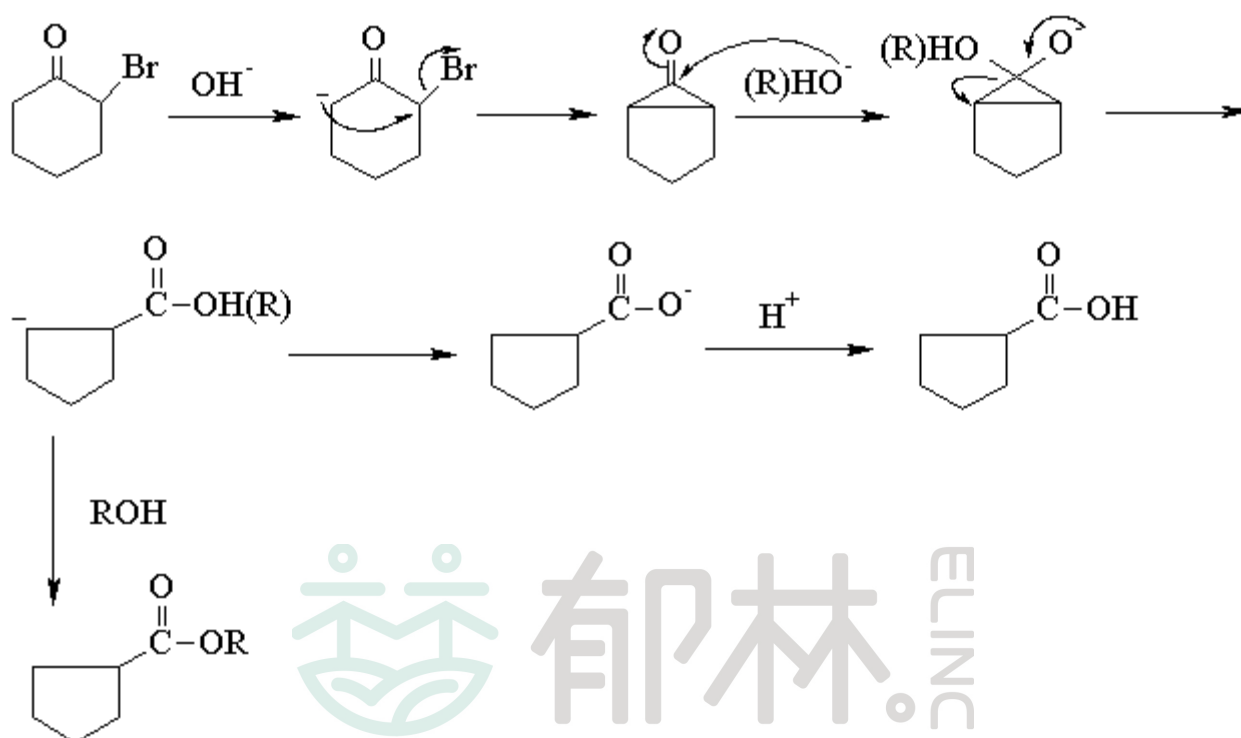


如用醇钠的醇溶液，则得羧酸酯：

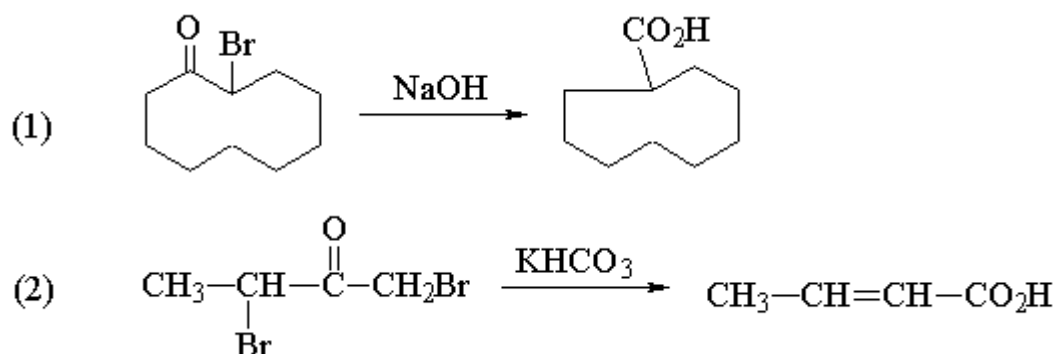


此法可用于合成张力较大的四员环。

反应机理



反应实例



参考文献

- [1] A. E. Favorskii, *J. Ptakt. Chem.*, [2] 88, 658 (1913)
- [2] A. E. Favorskii and V. N. Bozhovskii, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **46**, 1097 (1914)
- [3] C.A. 9, 1900 (1915); O. Wallach, *Ann.*, 414, 296 (1918)
- [4] J. G. Aston and R. B. Greenburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 2590 (1940)
- [5] R. B. Loftfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 632 (1950) 73, 4707 (1951)
- [6] R. B. Wagner and I. A. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 974, 2884 (1950)
- [7] R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, D35
- [8] Kunz, Krauch, *Chemiker-Ztg.*, **82**, 80 (1958)
- [9] G. Hesse and F. Urbanek, *Ber.*, **91**, 2733 (1958)
- [10] A. S. Kende, *Organic Reactions*, **11**, 261 (1960)
- [11] G. Stork and I. J. Borowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4307 (1960)
- [12] H. O. House and W. F. Gilmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3980 (1961)
- [13] A. W. Fort, *J. Am. Chem.*, 7 84, 2620, 4979 (1962)
- [14] J. Wolinsky and D. Chan, *J. Org. Chem.*, **30**, 41 (1965)
- [15] H. O. House, G. A. Frank, *ibid.*, **30**, 2948 (1965)

Friedel-Crafts 烷基化反应

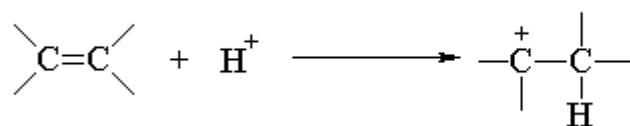
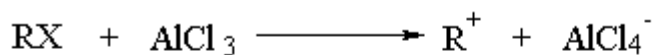
芳烃与卤代烃、醇类或烯类化合物在 Lewis 催化剂(如 AlCl_3 , FeCl_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3 , HF 等)存在下, 发生芳环的烷基化反应。



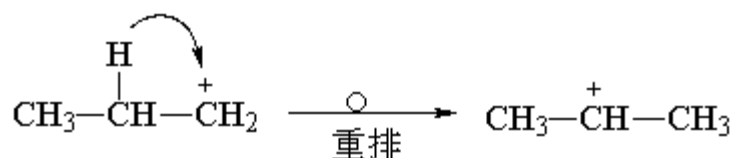
卤代烃反应的活泼性顺序为: $\text{RF} > \text{RCl} > \text{RBr} > \text{RI}$; 当烃基超过 3 个碳原子时, 反应过程中易发生重排。

反应机理

首先是卤代烃、醇或烯烃与催化剂如三氯化铝作用形成碳正离子:



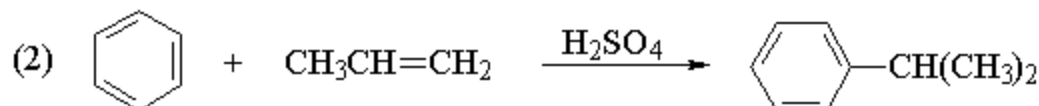
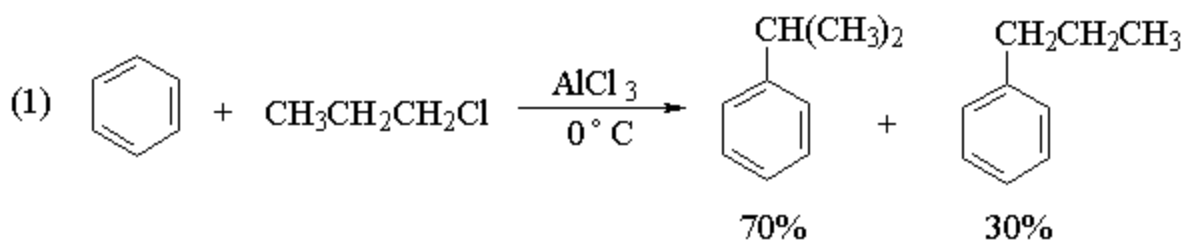
所形成的碳正离子可能发生重排，得到较稳定的碳正离子：



碳正离子作为亲电试剂进攻芳环形成中间体σ-络合物，然后失去一个质子得到发生亲电取代产物：



反应实例



参考文献

- [1] G. A. Olah, S. I. Kuhn, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 2317.
 [2] G. A. Russell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4834.
 [3] N. B. Campbell Jr., E. C. Spaeth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 5933.
 [4] A. Streitwieser, Jr., D. P. Stevenson, W. D. Shaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1110.
 [5] L. M. Stock, H. C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1963, **1**, 46.
 [6] M. A. McMahon, S. C. Bunce, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 1515.

参见：**Friedel—Crafts 酰基化反应**

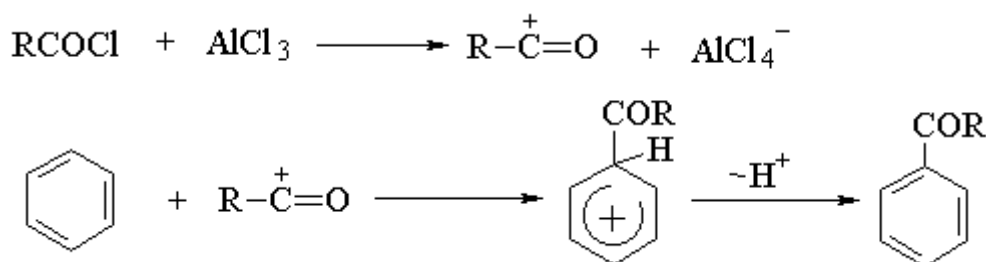
Friedel—Crafts 酰基化反应

芳烃与酰基化试剂如酰卤、酸酐、羧酸、烯酮等在 Lewis 酸(通常用无水三氯化铝)催化下发生酰基化反应，得到芳香酮：

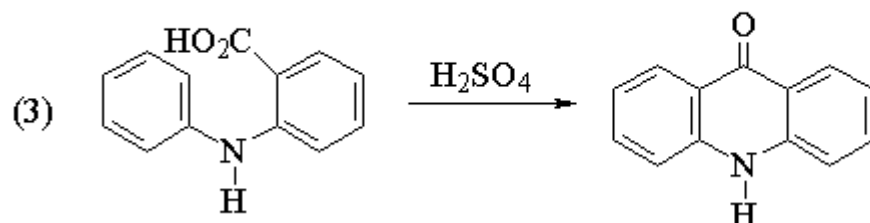
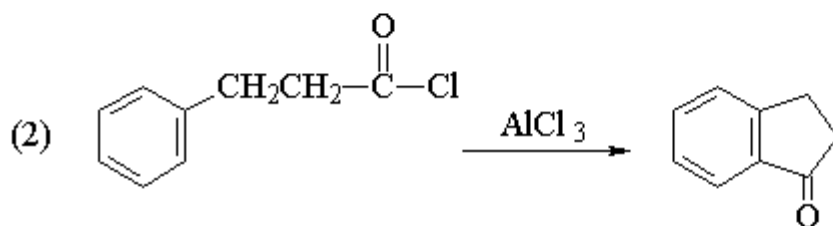
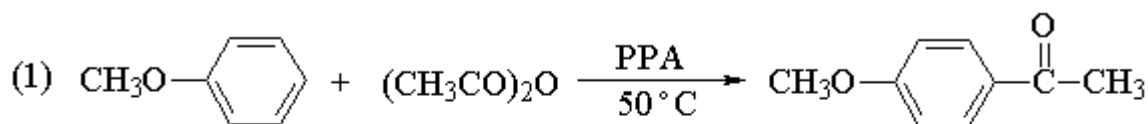


这是制备芳香酮类最重要的方法之一，在酰基化中不发生烃基的重排。

反应机理



反应实例



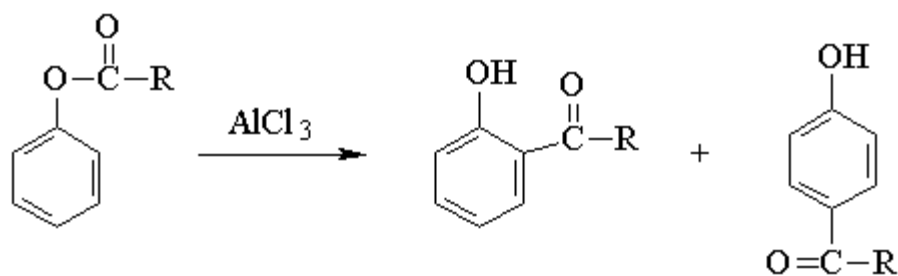
参考文献

- [1] Y. Yamase, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, 1961, **34**, 480.
 [2] R. Corriu, *Bull. Soc. Chim.*, France, 1965, 821.
 [3] S. E. Rasmussen, N. C. Broch, *Acta Chem. Scand.*, 1966, **20**, 1351.
 [4] W. R. Edward Jr., E. C. Sibelle, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 674.
 [5] F. Uhlig, H. R. Snyder, *Adv. Org. Chem.*, 1960, **1**, 35.
 [6] W. M. Schubert, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5462.
 [7] E. Berliner, *Org. Reactions*, 1949, **5**, 229.

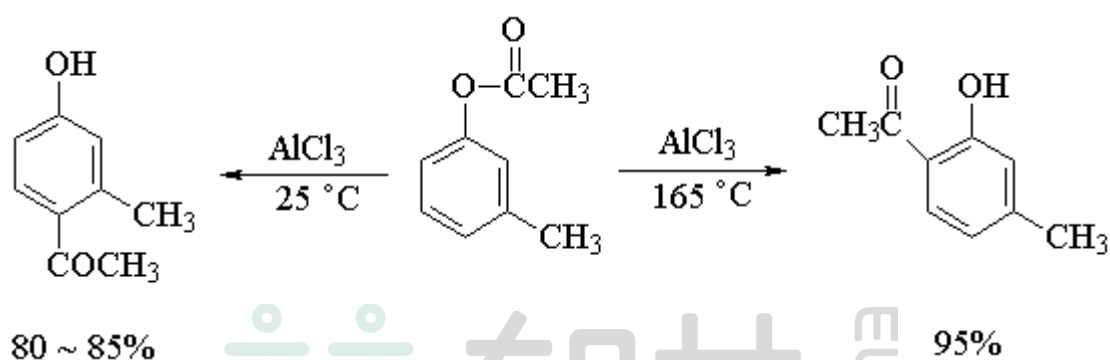
参见：**Friedel—Crafts 烷基化反应**

Fries 重排

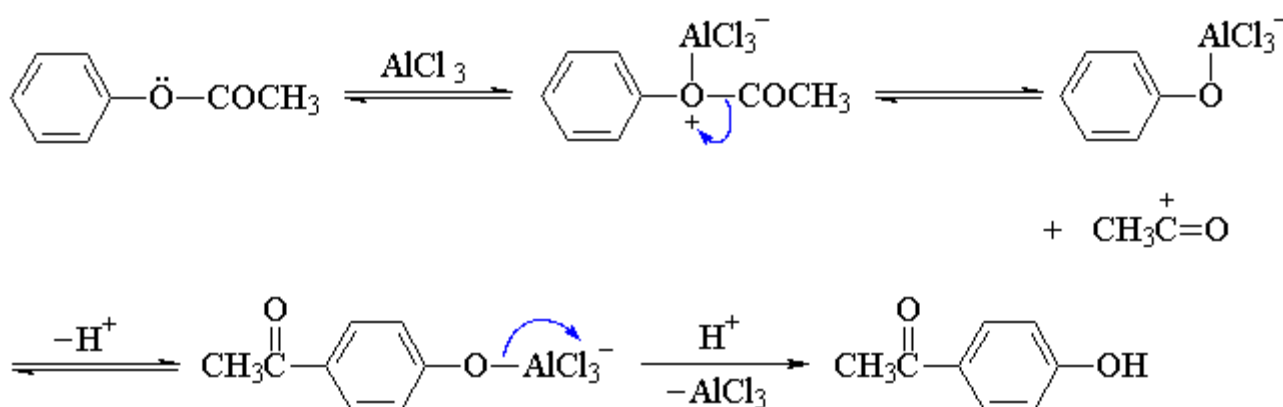
酚酯在 Lewis 酸存在下加热, 可发生酰基重排反应, 生成邻羟基和对羟基芳酮的混合物。重排可以在硝基苯、硝基甲烷等溶剂中进行, 也可以不用溶剂直接加热进行。



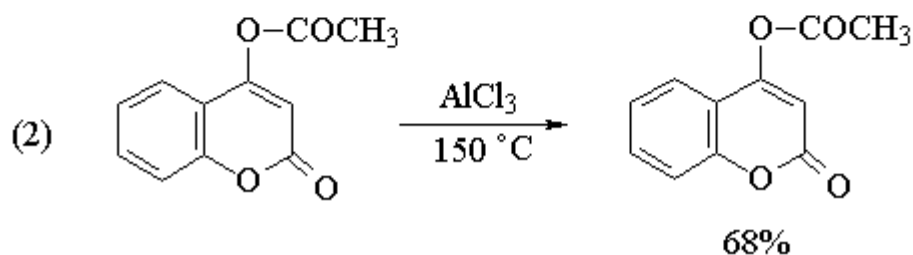
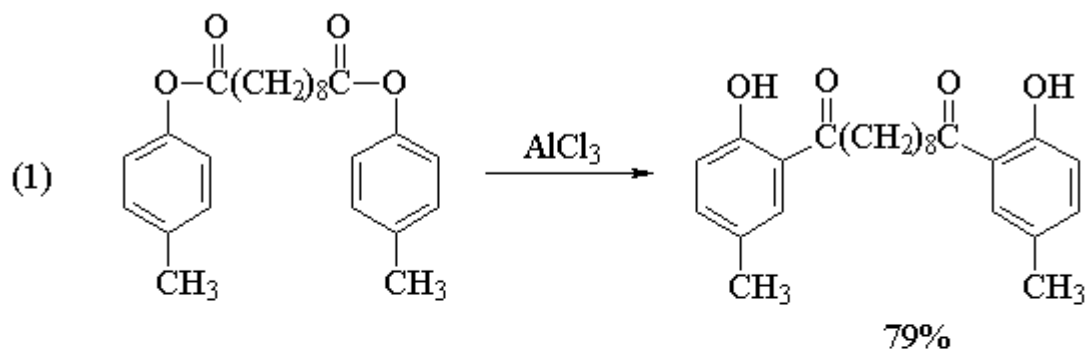
邻、对位产物的比例取决于酚酯的结构、反应条件和催化剂等。例如，用多聚磷酸催化时主要生成对位重排产物，而用四氯化钛催化时则主要生成邻位重排产物。反应温度对邻、对位产物比例的影响比较大，一般来讲，较低温度(如室温)下重排有利于形成对位异构产物(动力学控制)，较高温度下重排有利于形成邻位异构产物(热力学控制)。



反应机理



反应实例

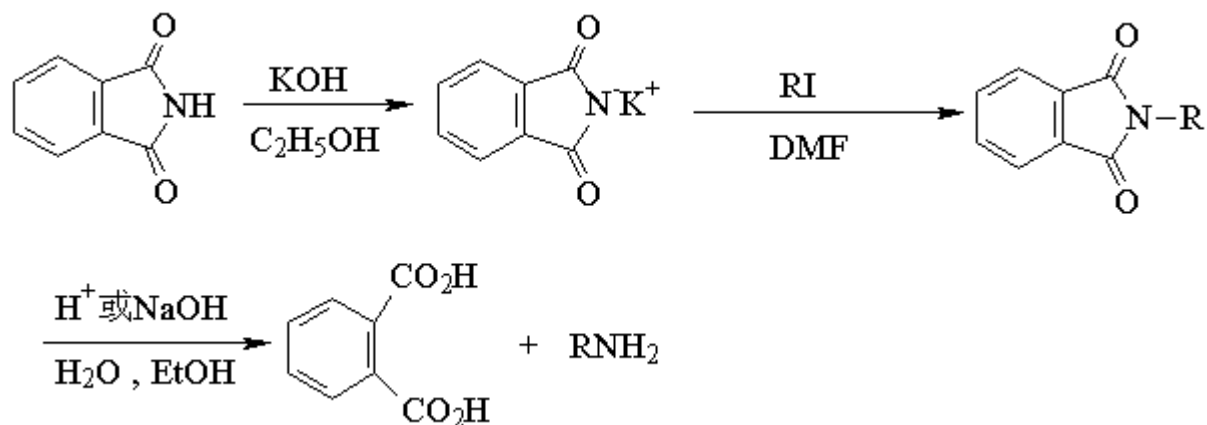


参考文献

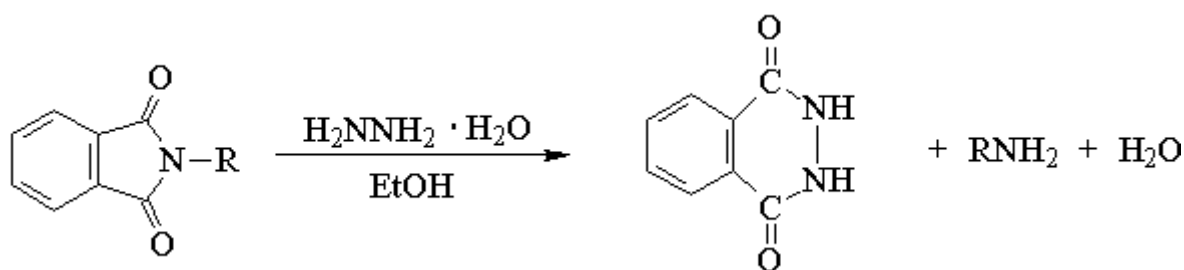
- [1] K. Fries and G. Fink, *Ber.*, 41, 4271 (1908)
- [2] K. Fries and W. Pfaffendorf, *ibid.*, 43, 212 (1910)
- [3] Blatt, *Chem. Reus.*, 27, 413 (1940)
- [4] Blatt in *Organic Reactions* vol. 1, 342 (New York, 1942)
- [5] Thomas, *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*, p 696 (New York, 1941).
- [6] Catalysts used: d'Ans, Zimmer, *Ber.* **85**, 585 (1952).
- [7] Review: *Gerecs in Olah's Friedel-Craps and Related Reactions*, vol. **III**, part I (New York, 1964), p 499
- [8] Jensen, Goldman, *ibid.* vol. III, part 2, p 1349.

Gabriel 合成法

邻苯二甲酰亚胺与氢氧化钾的乙醇溶液作用转变为邻苯二甲酰亚胺盐，此盐和卤代烷反应生成 N-烷基邻苯二甲酰亚胺，然后在酸性或碱性条件下水解得到一级胺和邻苯二甲酸，这是制备纯净的一级胺的一种方法。



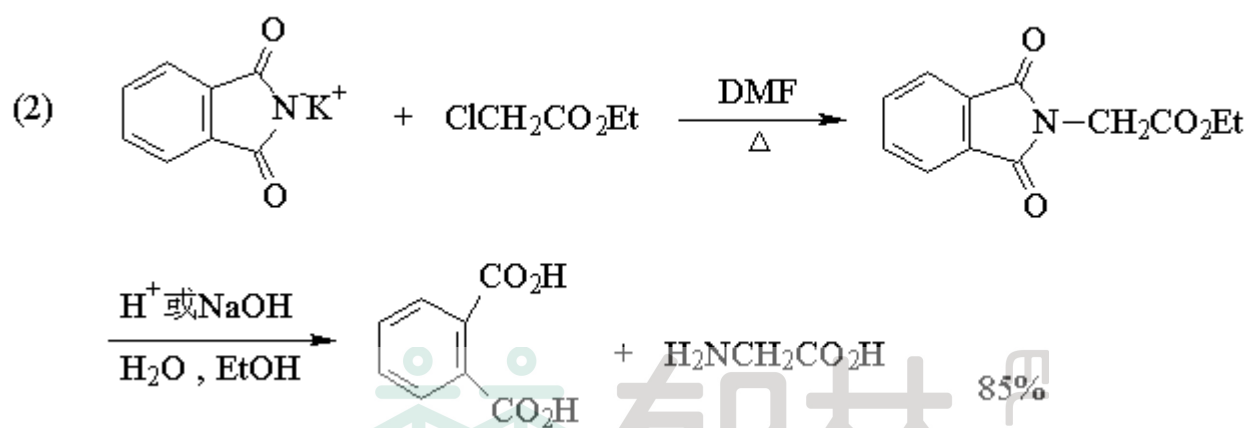
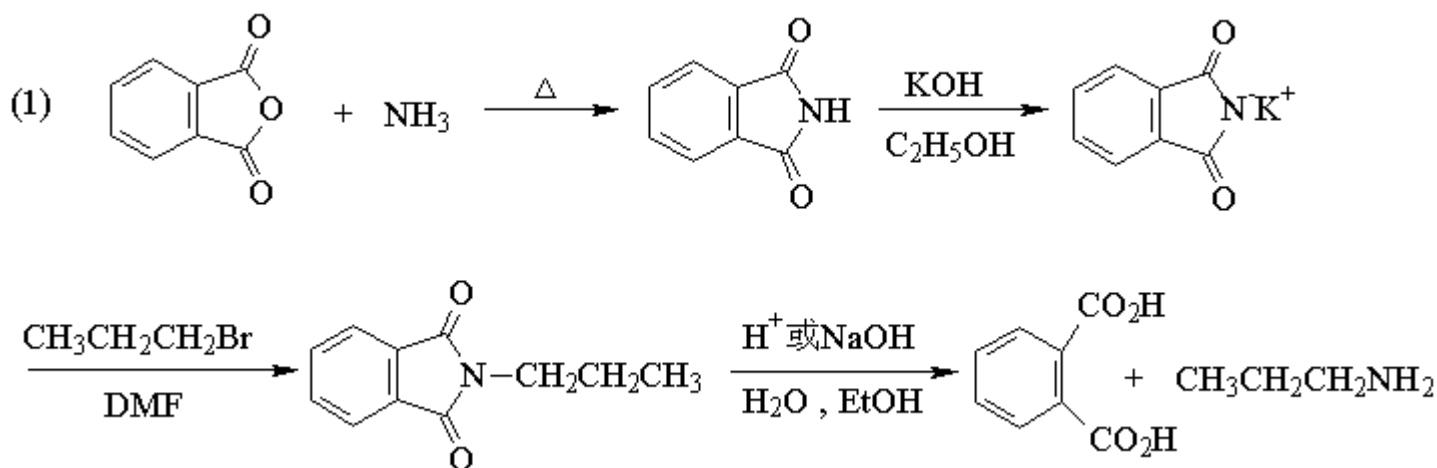
有些情况下水解很困难，可以用肼解来代替：



反应机理

邻苯二甲酰亚胺盐和卤代烷的反应是亲核取代反应，取代反应产物的水解过程与酰胺的水解相似。

反应实例

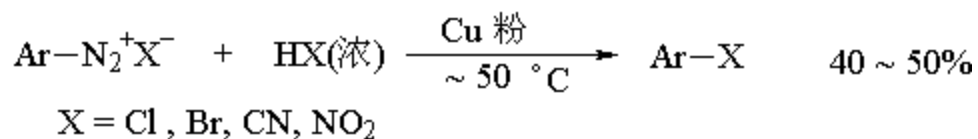


参考文献

- [1] S. Gabriel, *Ber.*, 1887, **20**, 2224.
- [2] F. Chambret and D. Joly, *Bull. Soc. Chim. France*, 1947, 1023
- [3] E. Sakellarios, *Helv. Chim. Acta*, 1946, 29, 1675.
- [4] J. C. Sheehan and VV. A. Bolhofer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2786.
- [5] J. H. Billman and R. V. Cash, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 1952, **62**, 158.
- [6] D. J. Cram and G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, p 214 (New York, 1959)
- [7] L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, p 503, 1027 (New York, 1961)

Gattermann 反应

重氮盐用新制的铜粉代替亚铜盐(见 Sandmeyer 反应)作催化剂,与浓盐酸或氢溴酸发生置换反应得到氯代或溴代芳烃:

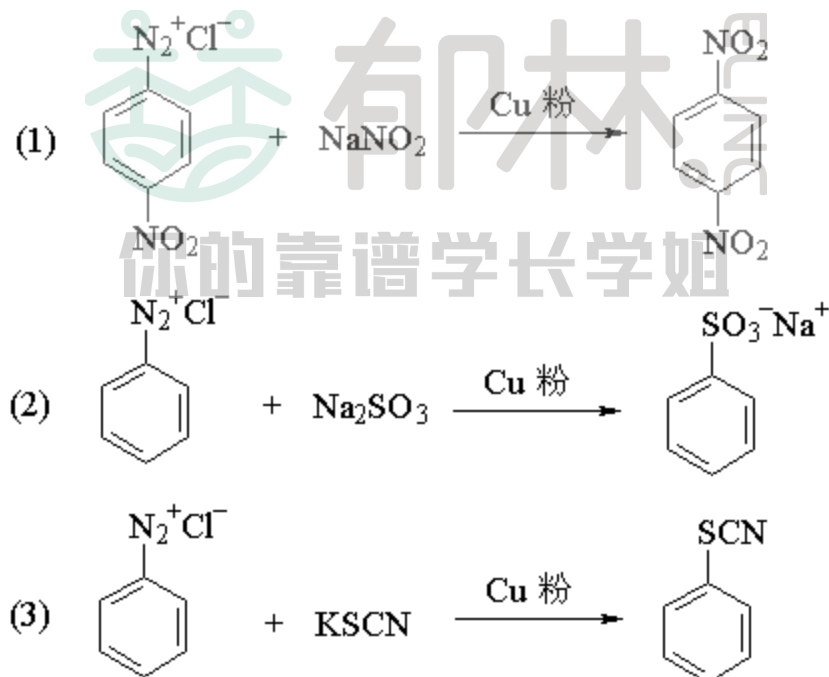


本法优点是操作比较简单，反应可在较低温度下进行，缺点是其产率一般较 Sandmeyer 反应低。

反应机理

见 Sandmeyer 反应

反应实例



参考文献

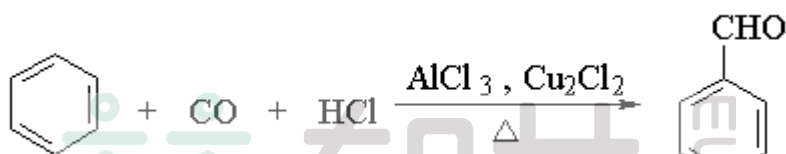
- [1] L. Gattermann, *Ber.*, 1890, **23**, 1218.
- [2] H. H. Hodgson, *Chem. Rev.*, 1947, **40**, 251.

- [3] *Org. Syn.*, **I**, 1932, 222.
 [4] H. H. Hodgson, et al., *J. Chem. Soc.*, **1941**, 770; **1942**, 720; **1944**, 18, 22, 393.
 [5] W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 266.
 [6] *Org. Syn.*, **II**, 1943, 130.
 [7] E. Pfeil, *Angew. Chem.*, 1953, **65**, 155.
 [8] E. Pfeil, O. Velten, *Ann.*, 1949, **562**, 163; 1949, **565**, 183.

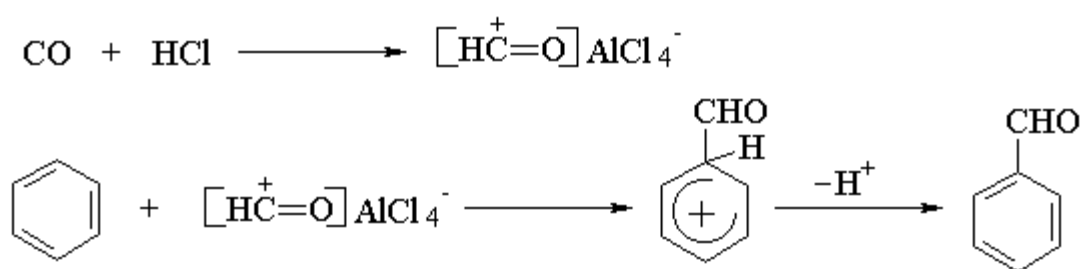
参见：Sandmeyer 反应

Gattermann-Koch 反应

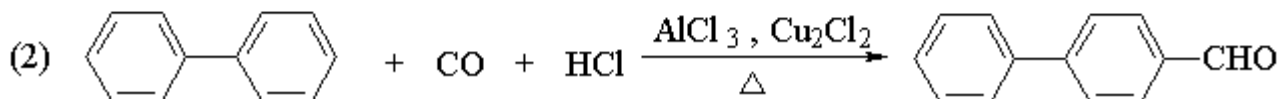
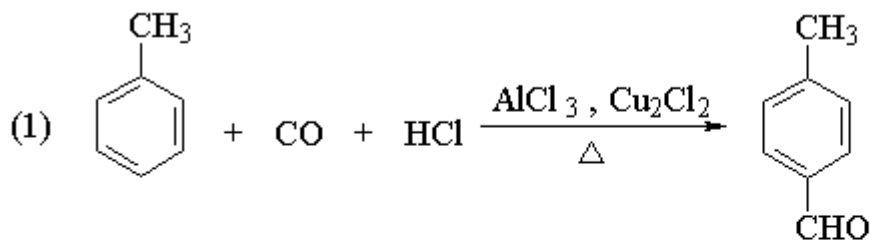
芳香烃与等分子的一氧化碳及氯化氢气体在加压和催化剂(三氯化铝及氯化亚铜)存在下反应, 生成芳香醛:



反应机理



反应实例

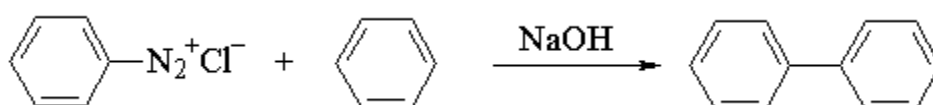


参考文献

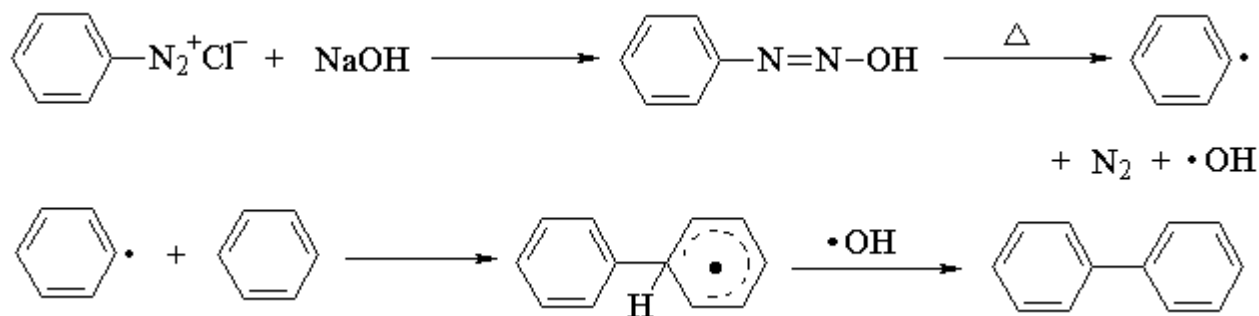
- [1] L. Gattermann and J. A. Koch, *Ber.*, 1897, **30**, 1622.
 [2] L. Gattermann, *Ann.*, 1906, **347**, 347.
 [3] N. N. Crounse in *Organic Reactions*, V, p 290 (New York, 1949)
 [4] D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, p 382 (New York, 1959)
 [5] Dilke, Eley, *J. Chem. Soc.* 1949, 2601, 2613
 [6] Olah, Kuhn in *Olah's Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. III, part 2, p 1154 (New York, 1964).

Gomberg-Bachmann 反应

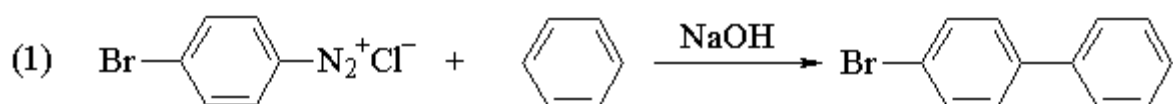
芳香重氮盐在碱性条件下与其它芳香族化合物偶联生成联苯或联苯衍生物：



反应机理



反应实例



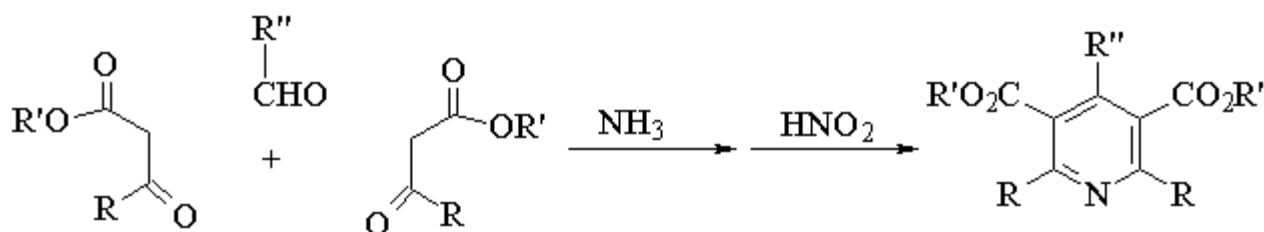
参考文献

- [1] M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 2339 (1924)
- [2] Hey, Waters, *Chem. Revs.* 21, 178 (1937)
- [3] J. Elks, J. W. Haworth, and D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1940, 1284
- [4] Bachmann, Hoffmann in *Organic Reactions*, Vol. 2, p 224 (New York, 1944)
- [5] Hey, Dermer, Edmison, *Chem. Revs.*, 57, 83 (1957)
- [6] Augood, Williams, *ibid.*, 57, 129 (1957)
- [7] Reaction mechanism: Ruchardt, Merz, *Tetrahedron Letters*, 1964(36), 2431
- [8] Ruchardt, Freudenberg, *ibid.* 1964(48), 3623
- [9] Eliel, Saha, *J. Org. Chem.*, 30, 2451(1965)

参见：[Sandmeyer 反应](#)，[Gattermann 反应](#)，[Schiemann 反应](#)

Hantzsch 合成法

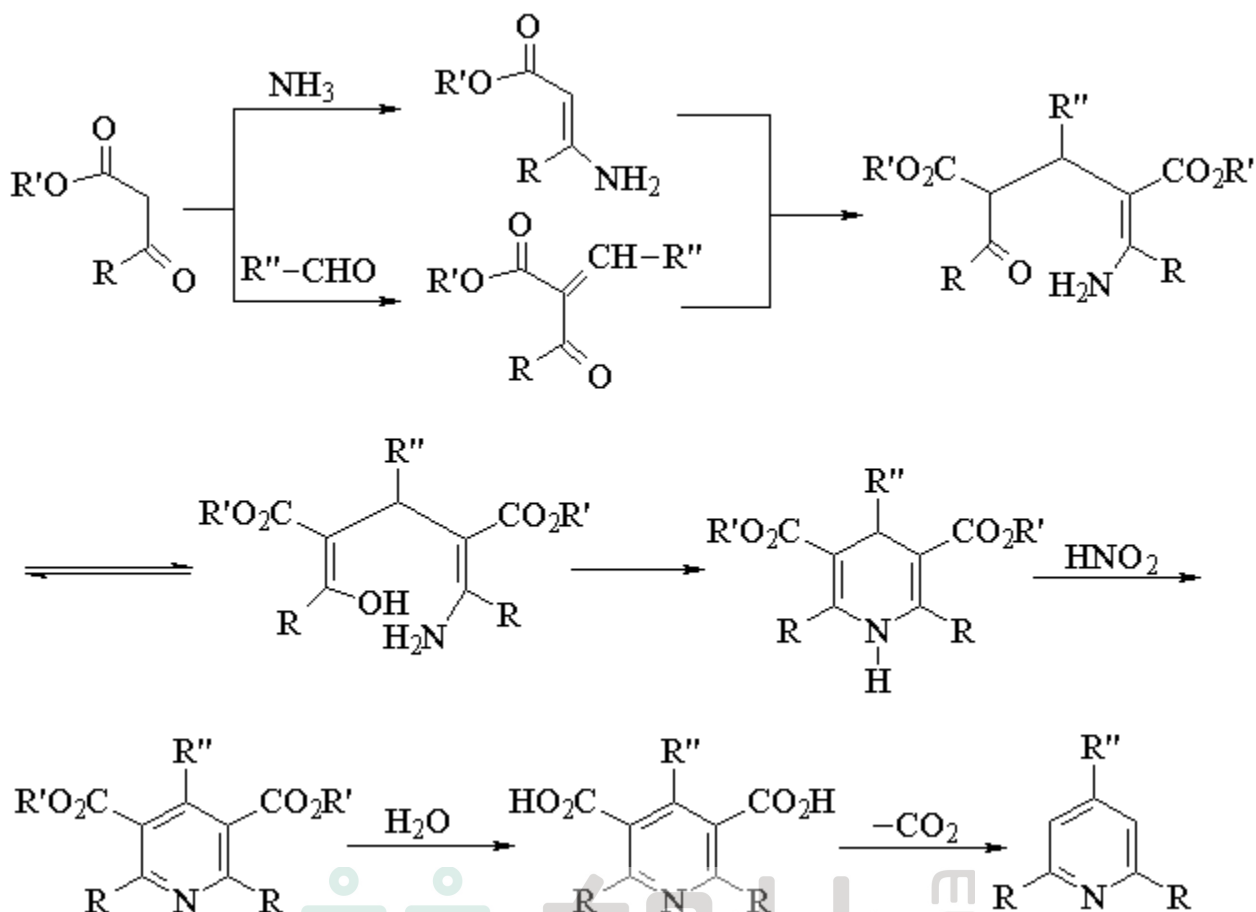
两分子 β -羧基酸酯和一分子醛及一分子氨发生缩合反应，得到二氢吡啶衍生物，再用氧化剂氧化得到吡啶衍生物。这是一个很普遍的反应，用于合成吡啶同系物。



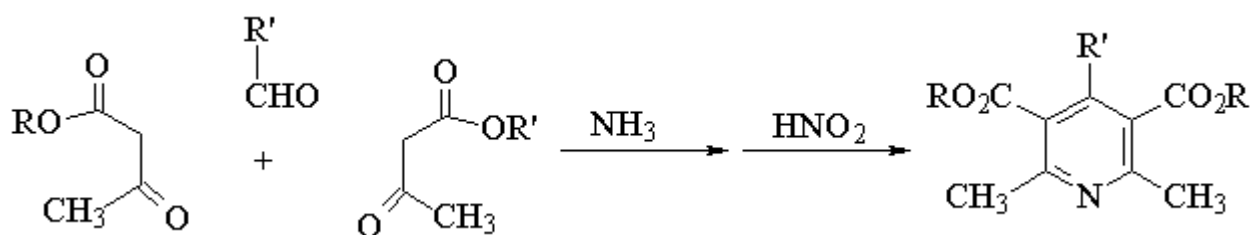
反应机理

反应过程可能是一分子 β -羧基酸酯和醛反应，另一分子 β -羧基酸酯和氨反应生成 β -氨基烯酸酯，所生成的这两个化合物再发生 Michael 加成反应，然后失水关环生成二氢吡啶衍生物，它很溶液脱氢而芳构化，例如用亚硝酸或铁氰化钾氧化得到吡啶衍生物：

郁林学长学姐
你的靠谱学长学姐



反应实例



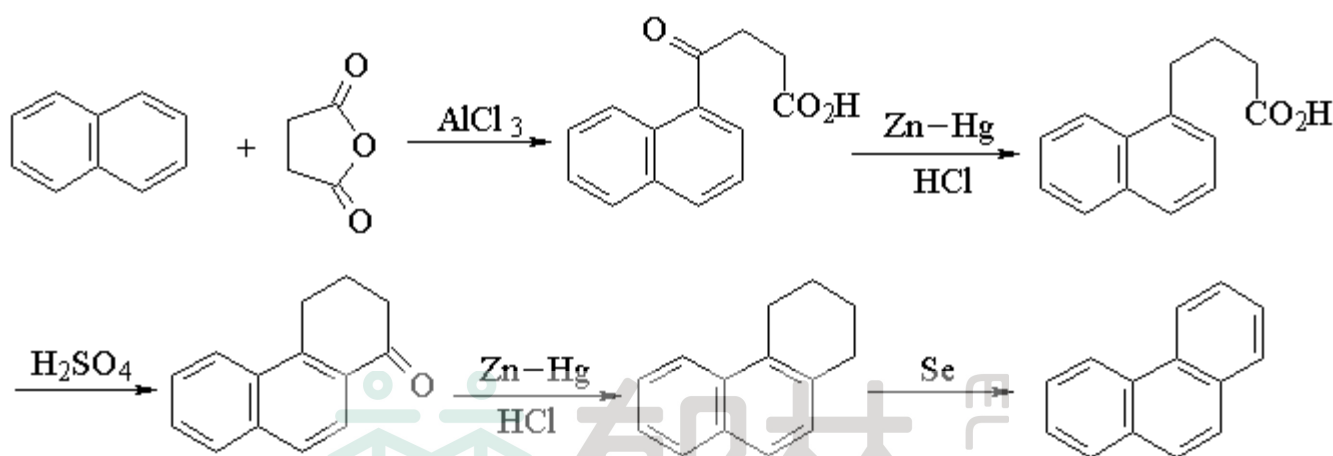
参考文献

- [1] A. Hantzsch, *Ann.*, 1882, **215**, 1, 72; *Ber.*, 1885, **14**, 1744; *Ber.*, 1886, **19**, 289.
 [2] F. W. Bergstrom, *Chem. Rev.*, 1944, **35**, 94.
 [3] J. A. Berson E. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 444.

- [4] L. E. Hinkel, et al., *J. Chem. Soc.*, 1935, 816.
 [5] L. Kuss, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta.*, 1957, **40**, 740.
 [6] A. P. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 4003.
 [7] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 1950, **1**, 462.

Haworth 反应

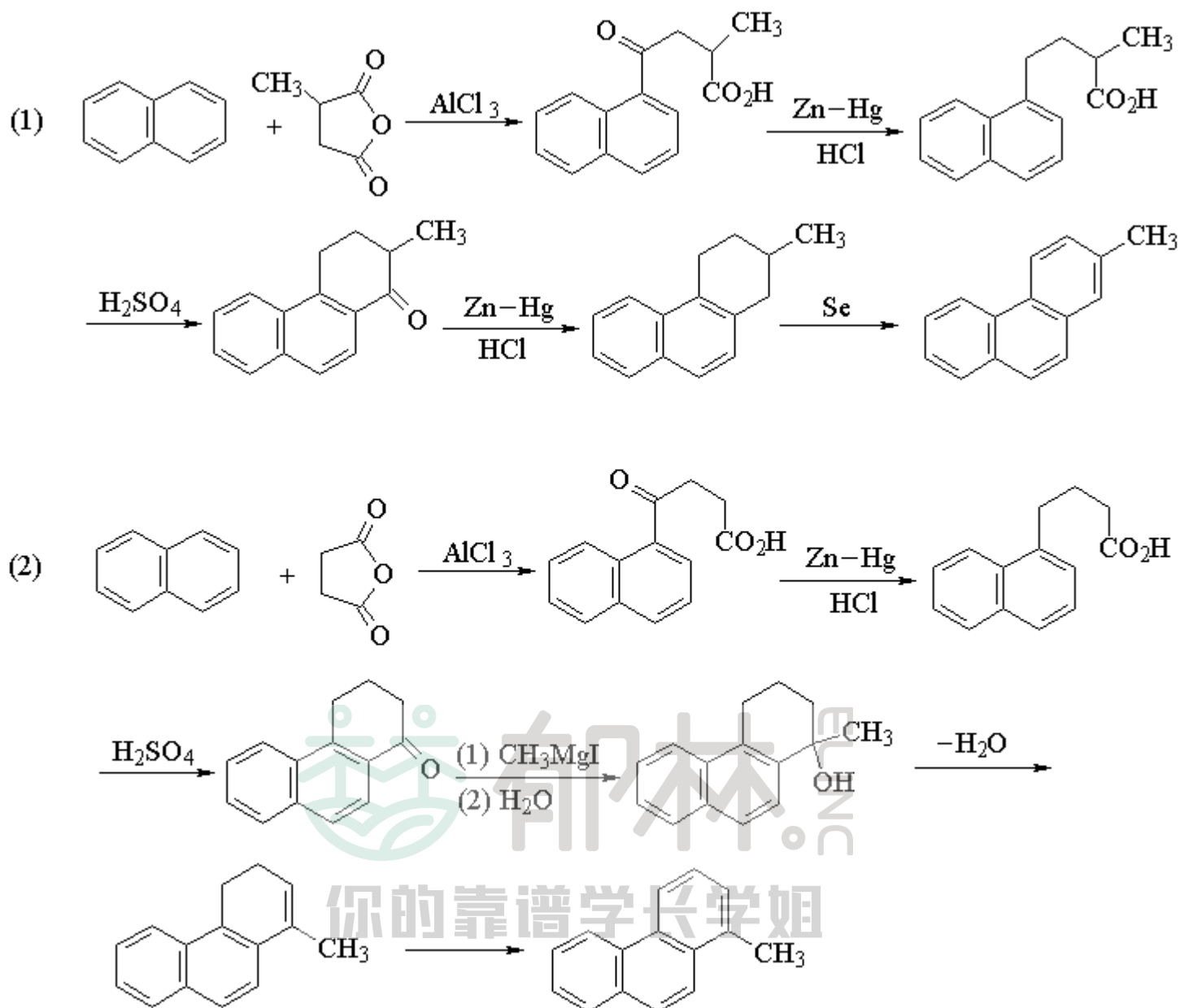
萘和丁二酸酐发生 Friedel-Crafts 酰化反应然后按标准的方法还原、关环、还原、脱氢得到多环芳香族化合物。



反应机理

见 Friedel-Crafts 酰化反应

反应实例

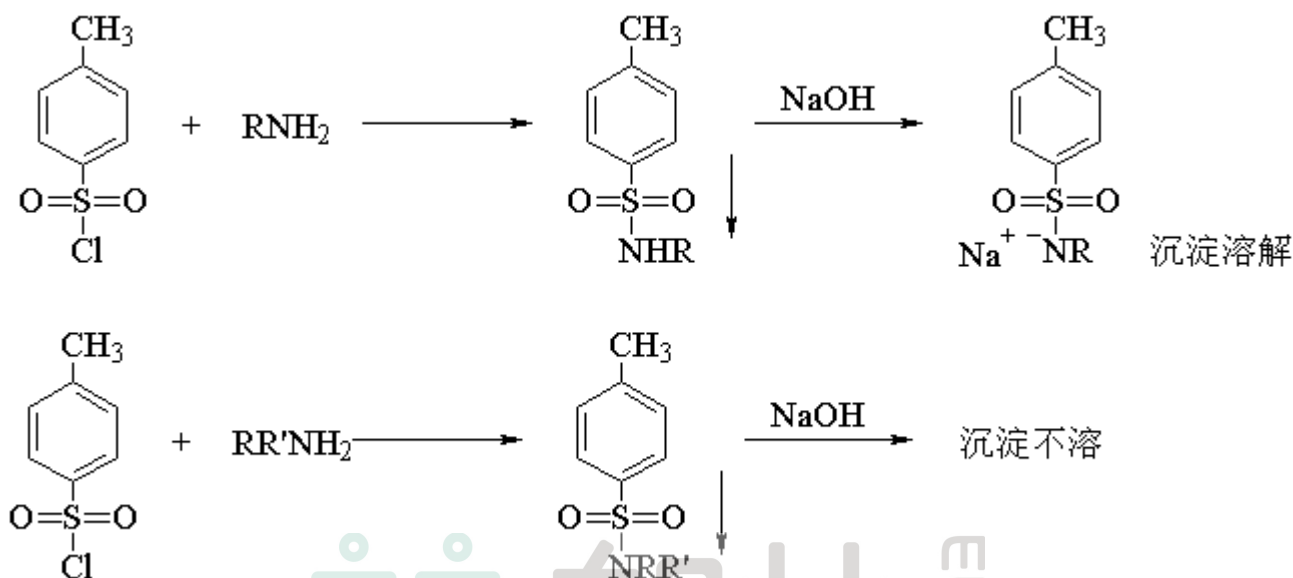


参考文献

- [1] R. D. Haworth et al., *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1125, 2717, 1784, 2248, 2720; **1934**, 454
- [2] P. Knollpfeiffer and W. Schafer, *Ber.*, **56**, 620 (1923)
- [3] Ger. pat. 376,635 (1923); Brit. pat. 273,321, 274,095, 274,103 (1926); Fr. pat. 636,065 (1927)
- [4] Huang-Minlon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2487 (1946)
- [5] E. Berliner, *Organic Reactions*, **5**, 229 (New York, 1949)
- [6] L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, p 893 (New York, 1961)

Hinsberg 反应

伯胺、仲胺分别与对甲苯磺酰氯作用生成相应的对甲苯磺酰胺沉淀，其中伯胺生成的沉淀能溶于碱(如氢氧化钠)溶液，仲胺生成的沉淀则不溶，叔胺与对甲苯磺酰氯不反应。此反应可用于伯仲叔胺的分离与鉴定。

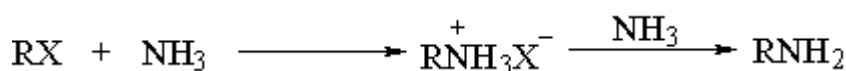


参考文献

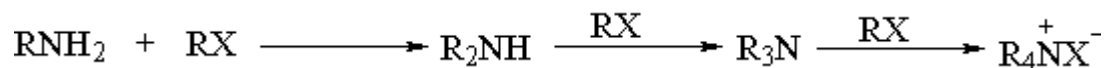
- [1] O. Hinsberg, *Ber.*, **23**, 2962 (1890)
- [2] O. Hinsberg and J. Kessler, *Ber.*, **38**, 906 (1905)
- [3] H. Gilman, *Organic Chemistry*, **1**, pp 898, 900 (New York, 1943)
- [4] Houben-Weyl-Muller **2**, 640 (1953)
- [5] R. L. Shriner, R. C. Fuson, and D. Y. Curtin, *Systematic Identification of Organic Compounds*, 103 (New York, 1956)
- [6] F. Klages, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, **I**, 569 (Berlin, 1959)

Hofmann 烷基化

卤代烷与氨或胺发生烷基化反应，生成脂肪族胺类：



由于生成的伯胺亲核性通常比氨强，能继续与卤代烃反应，因此本反应不可避免地产生仲胺、叔胺和季铵盐，最后得到的往往是多种产物的混合物。



用大过量的氨可避免多取代反应的发生，从而可得到良好产率的伯胺。

反应机理

反应为典型的亲核取代反应(S_N1 或 S_N2)

反应实例

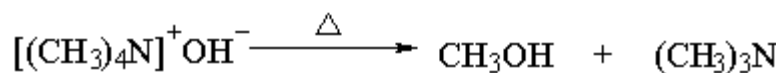


参考文献

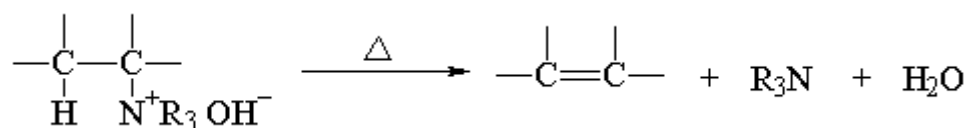
[1] A. W. Hofmann, *Ann.*, 1850, **73**, 91; **79**, 16.

Hofmann 消除反应

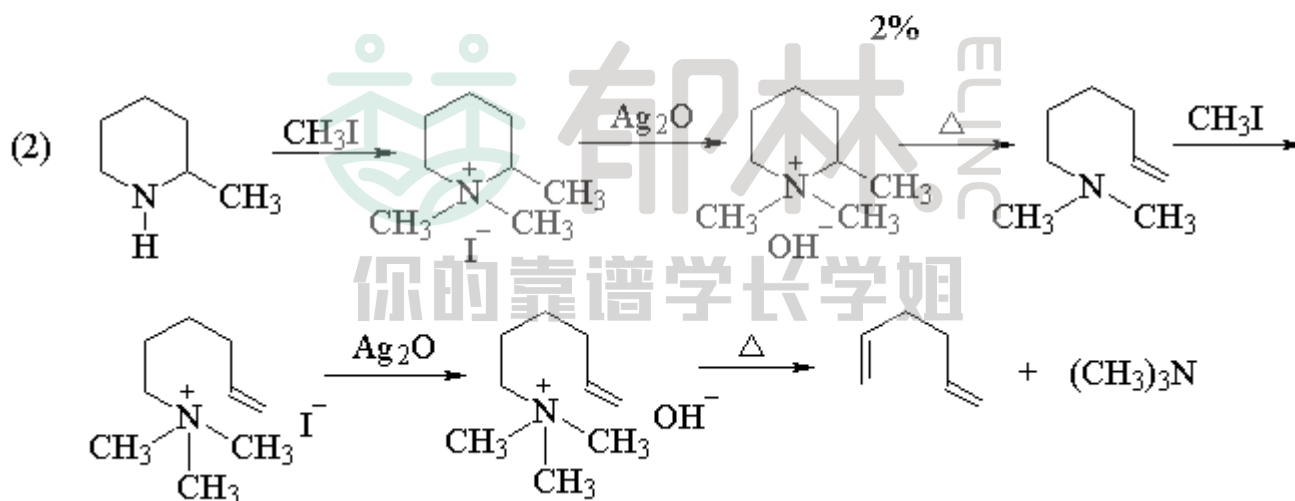
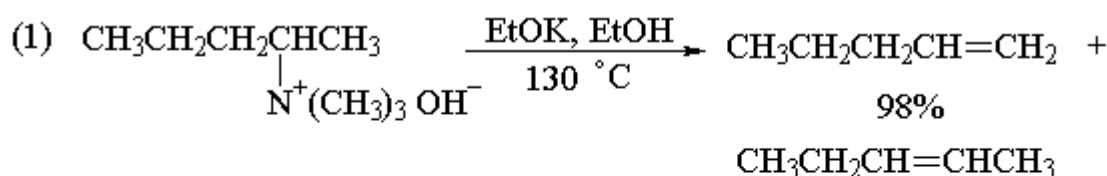
季铵碱在加热条件下(100—200° C)发生热分解,当季铵碱的四个烃基都是甲基时,热分解得到甲醇和三甲胺:



如果季铵碱的四个烃基不同, 则热分解时总是得到含取代基最少的烯烃和叔胺:



反应实例

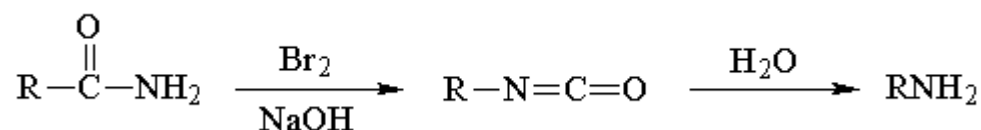


参考文献

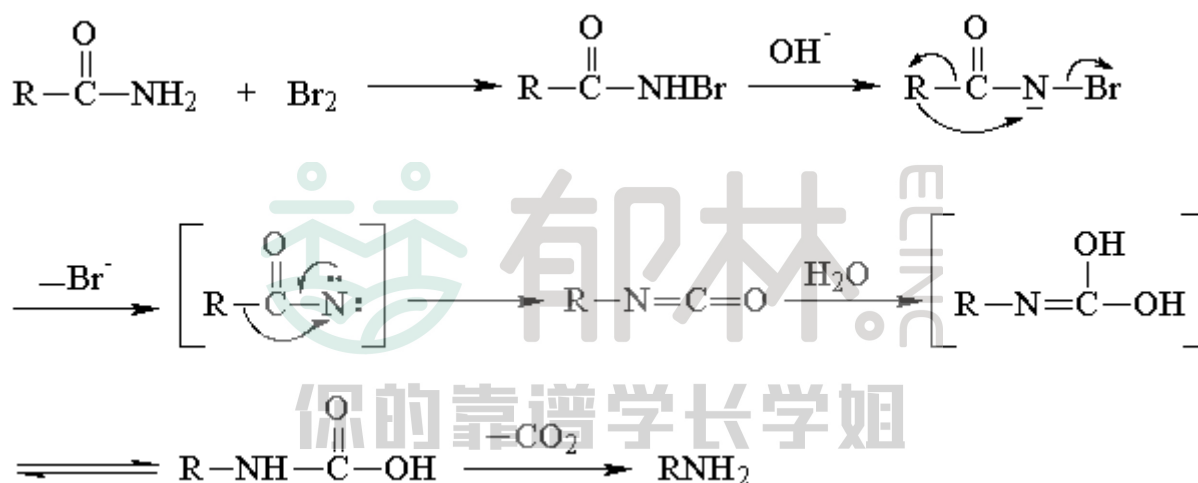
- [1] A. W. Hofmann, *Ber.* **14**, 659 (1881)
- [2] H. Gilman, *Organic Chemistry II* (New York, 1943), p 1172
- [3] M. Pailer and L. Bilek, *Monatsh.* **79**, 135 (1948)
- [4] G. Wittig et al. *Ann.* **599**, 13 (1956); **612**, 102 (1958) 1; **632**, 85 (1960)
- [5] A. C. Cope and E. R. Trumbull, *Organic Reactions* **11**, 320 (1960)

Hofmann 重排(降解)

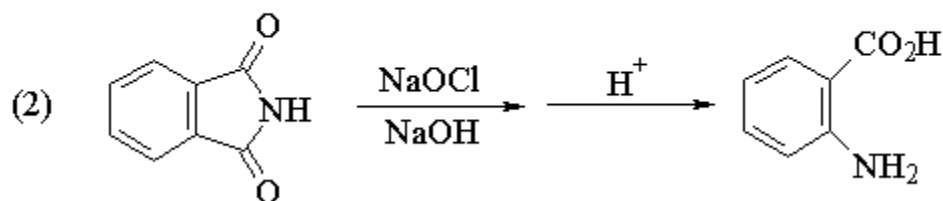
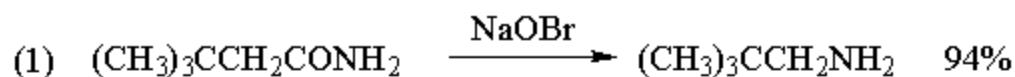
酰胺用溴(或氯)在碱性条件下处理转变为少一个碳原子的伯胺:



反应机理



反应实例



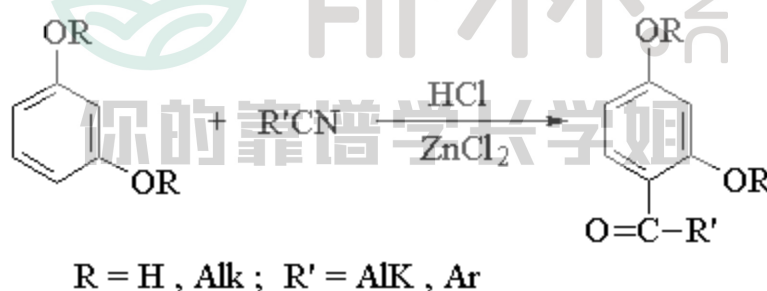
参考文献

- [1] A. W. Hofmann. *Ber.*, 1881, **14**, 272.
 [2] A. W. Hofmann, *Ber.*, 1882, **15**, 407, 752, 762 ; 1884, **17**, 1406; 1885, **18**, 2734.
 [3] E. C. Franklin, *Chem. Revs.*, 1934, **14**, 219.
 [4] E. S. Wallis and J. F. Lane, *Organic Reactions*, 1949, **3**, 267.
 [5] D. E. Applequist and J. D. Roberts, *Chem. Revs.*, 1954, **54**, 1083.
 [6] V. Franzen, *Reaktionsmechanismen*, Heidelberg, 1954, **1**, 57.
 [7] L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, New York, 1961, p 499.

参见: Curtius 反应 Lossen 反应 Schmidt 反应

Houben-Hoesch 反应

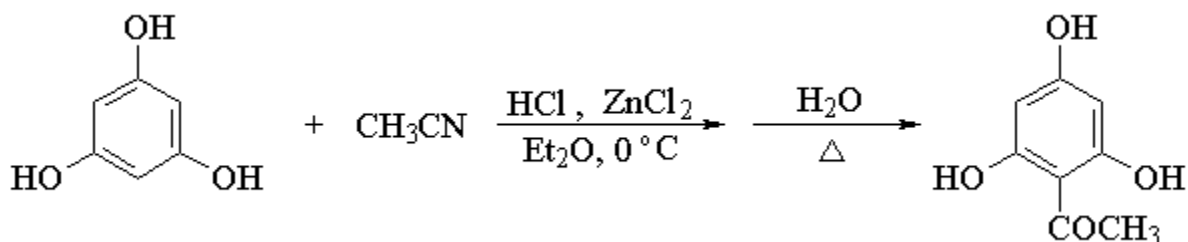
酚或酚醚在氯化氢和氯化锌等 Lewis 酸的存在下, 与腈作用, 随后进行水解, 得到酰基酚或酰基酚醚:



反应机理

反应机理较复杂, 目前尚未完全阐明

反应实例

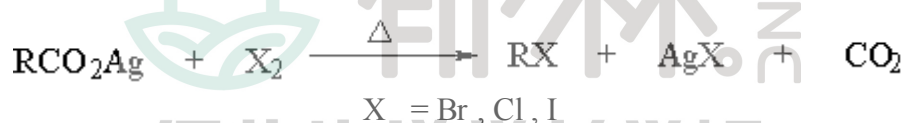


参考文献

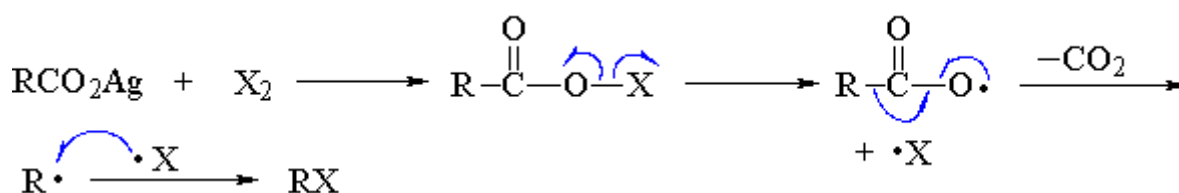
- [1] *Ber.*, 1899, **32**, 2206; 1913, **46**, 2447, 3616; 1915, **48**, 1122; 1926, **59**, 2878.
 [2] *J. Chem.Soc.*, 1920, **117**, 1529; 1951, 665.
 [3] *Org. Reactions*, **5**, 387.
 [4] *J. Amer. Chem. soc.*, 1955, **77**, 3161.

Hunsdiecker 反应

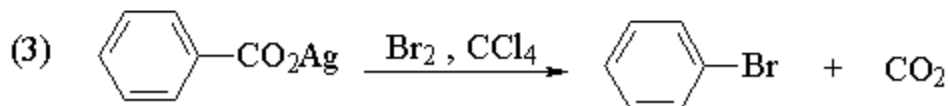
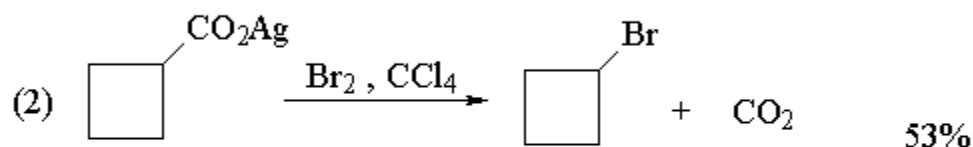
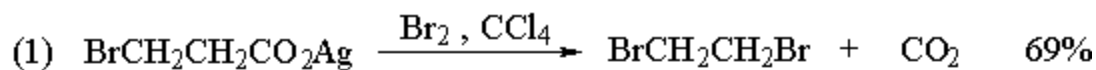
干燥的羧酸银盐在四氯化碳中与卤素一起加热放出二氧化碳，生成比原羧酸少一个碳原子的卤代烃：



反应机理



反应实例

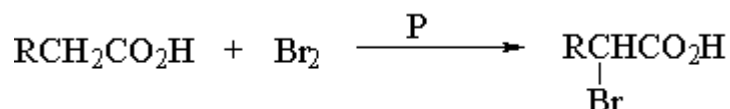


参考文献

- [1] C. Hunsdiecker, H. Hunsdiecker and E. Vogt, U.S. pat. 2,176,181 (1939)
- [2] H. Hunsdiecker and C Hunsdiecker, *Ber.* **75**, 291 (1942)
- [3] A. Borodine, *Ann.* **119**, 121 (1861)
- [4] R. G. Johnson and R. K. Ingham, *Chem. Revs.*, **56**, 219 (1956)
- [5] C. V. Wilson, *Organic Reactions* **9**, 341 (1957)
- [6] P. I. Abell *J. Org. Chem.* **22**, 769 (1957)
- [7] V. Franzen, *Chem. Ztg.* **81**, 138 (1957)
- [8] J. W. Wilt and D. D. Oathoudt, *J. Org. Chem.* **23**, 18 (1958)
- [9] E. L. Eliel, R. V. Acharya, *J. Org. Chem.* **24**, 151 (1959)
- [10] S. J. Cristol and W. C. Firth Jr., *J. Org. Chem.* **26**, 280 (1961)
- [11] D. H. R. Barton and E. P. Serebryakov, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 309
- [12] D. E. Applequist and N. D. Werner, *J. Org. Chem.* **28**, 48 (1963)
- [13] F. W. Baker, H. D. Holtz and L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **28**, 514 (1963)
- [14] J. A. Davis, J. Herynk, S. Carroll, J. Bunds, D. Johnson, *J. Org. Chem.* **30**, 415 (1965)

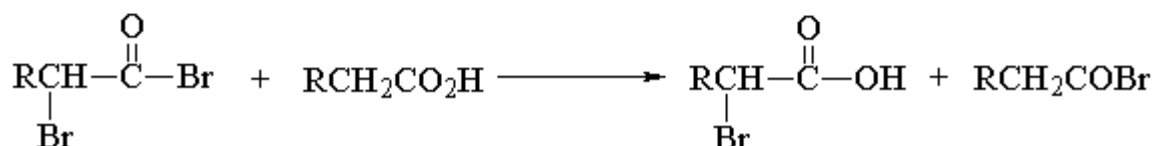
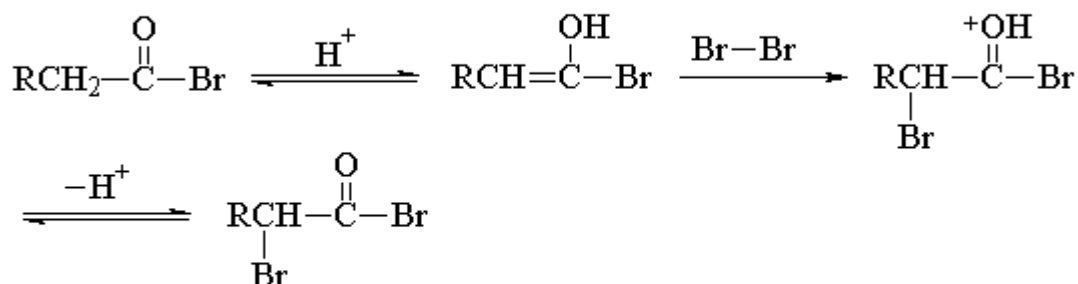
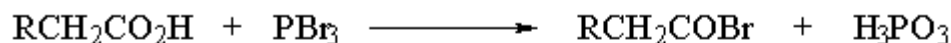
Hell-Volhard-Zelinski 反应

羧酸在催化量的三卤化磷或红磷作用下，能与卤素发生 α -卤代反应生成 α -卤代酸：

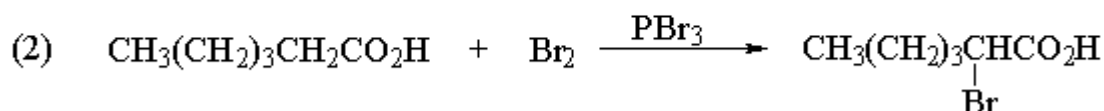


本反应也可以用酰卤作催化剂。

反应机理



反应实例

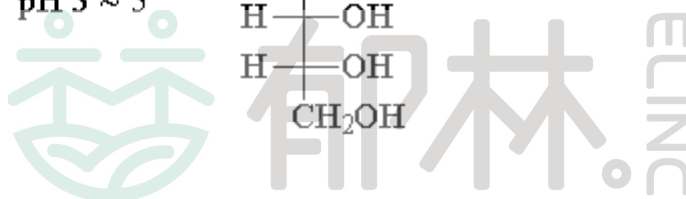
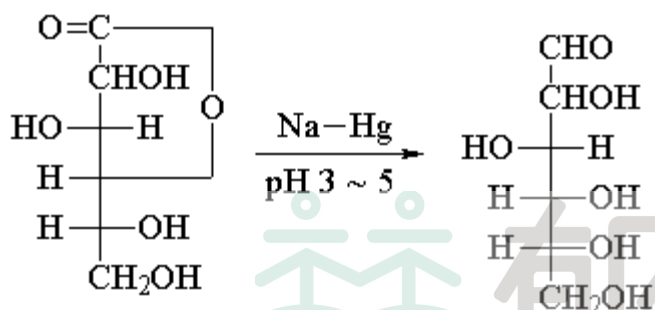
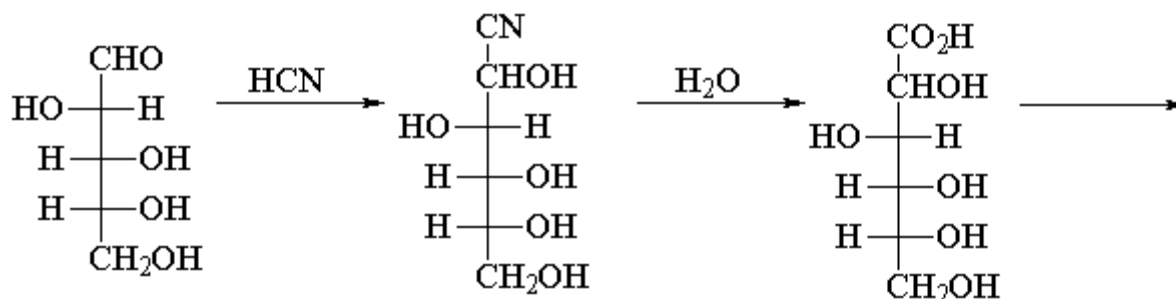


参考文献

- [1] C. Hell, *Ber.*, **14**, 891 (1881); J. Volhard, *Ann.*, **242**, 141 (1887)
- [2] N. Zelinsky, *Ber.*, **20**, 2026 (1887)
- [3] H. B. Watson, *Chem. Revs.*, **7**, 180 (1930)
- [4] C. S. Marvel, *Org. Syntheses*, **21**, 74 (1941);
- [5] E. Schwenk and D. Papa, J. An and E. V. Scalzi, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3626 (1948)
- [6] H. Kwart and E. V. Scalzi, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 5496 (1964)

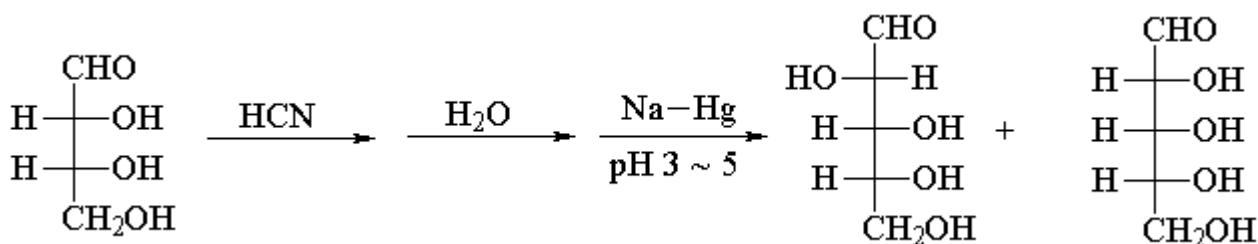
Kiliani 氰化增碳法

糖在少量氨的存在下与氢氰酸加成得到 α -羟基腈，经水解得到相应的糖酸，此糖酸极易转变为内酯，将此内酯在含水的乙醚或水溶液中用钠汞齐还原，得到比原来的糖多一个碳原子的醛糖。



你的靠谱学长学姐

反应实例

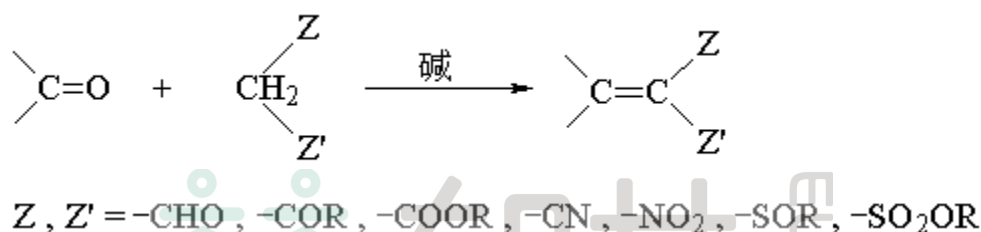


参考文献

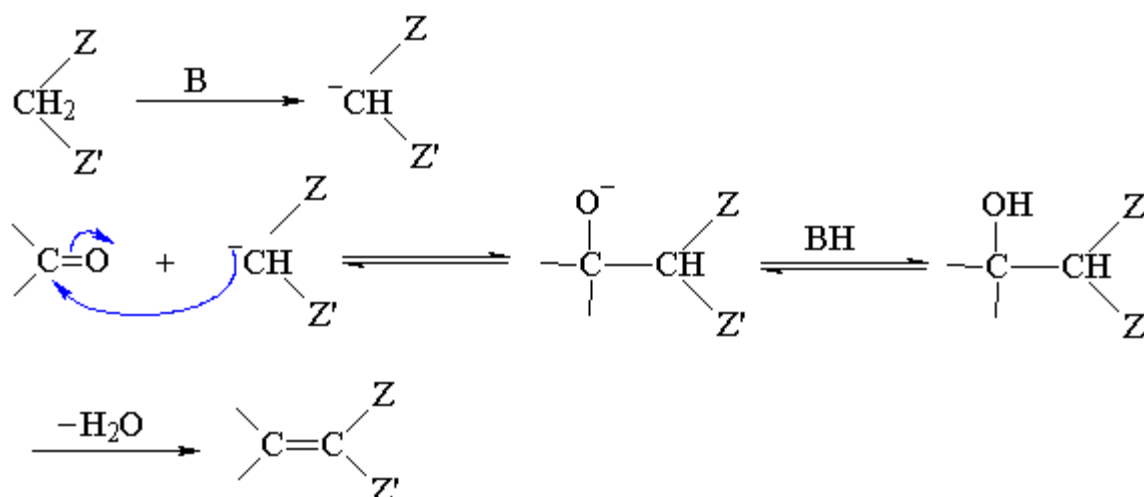
- [1] H. Kiliani, *Ber.*, 1885, **18**, 3066.
 [2] E. Fischer, *Ber.*, 1889, **22**, 2204.
 [3] H. Kiliani, *Ber.*, 1886, **19**, 221, 767, 772, 1128, 3029 ; 1887, **20**, 282, 339 ; 1888, **21**, 915; 1889, **22**, 521 ; 1931, **64**, 2018.
 [4] C. S. Hudson, *Advances in Carbohydrate Chemistry* **1**, p 2 (New York, 1945).
 [5] T. Mowry, *Chem. Revs.*, 1948, **42**, 239.
 [6] J. C. Sowden in W. W. Pigman, *The Carbohydrates*, p 106 (New York, 1957).
 [7] R. Kuhn and P. Klesse, *Ber.*, 1958, **91**, 1989.
 [8] L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, p 941 (New York, 1961).

Knoevenagel 反应

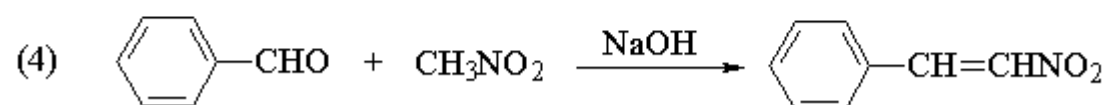
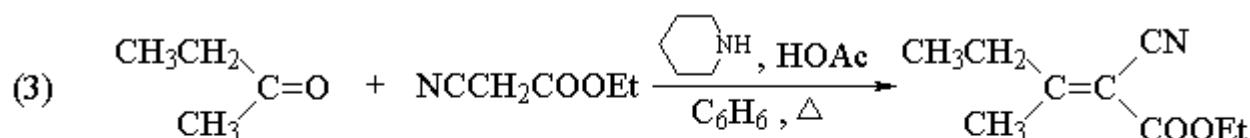
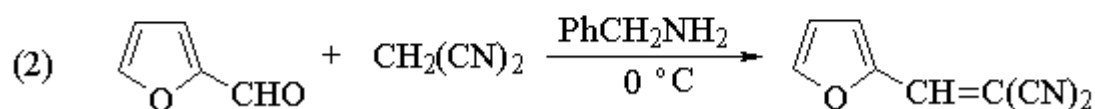
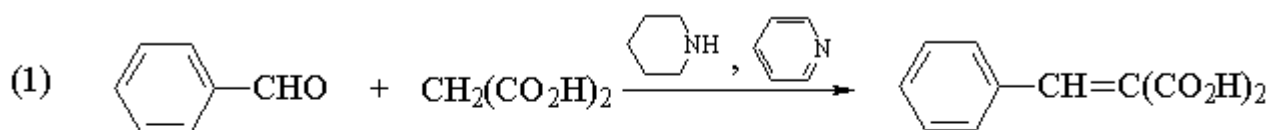
含活泼亚甲基的化合物与醛或酮在弱碱性催化剂(氨、伯胺、仲胺、吡啶等有机碱)存在下缩合得到 α,β -不饱和化合物。



反应机理



反应实例

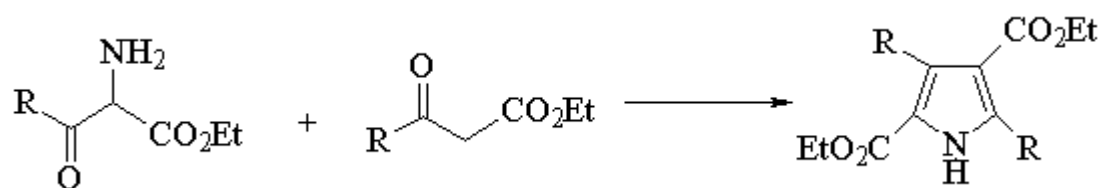


参考文献

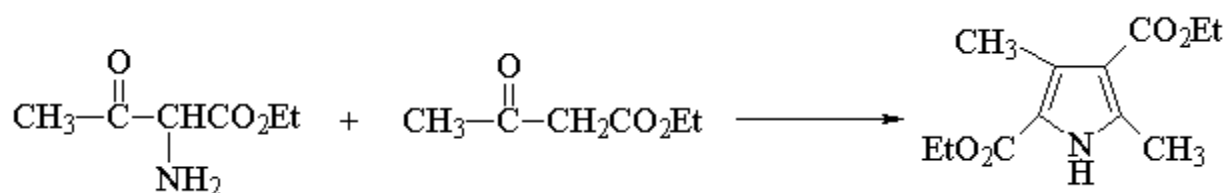
- [1] Doebner Modification. E Knoevenagel, *Ber.*, 1898, **31**, 2596.
 [2] O. Doebner, *Ber.*, 1900, **33**, 2140.
 [3] J. R. Johnson in *Organic Reactions* **1**, pp 226, 233 (New York, 1942).
 [4] L. F. Fieser and M. Fieser, *Organic Chemistry* 3rd ed, p 692 (New York, 1956).
 [5] H. B. Watsson, *Ann. Repts on Progress Chem.* (Chem. Soc. London), 1939, **36**, 210.
 [6] Baliah, Gannapathy, *J. Indian Chem. Soc.*, 1955, **32**, 333-338; C.A. 50, 12892i

Knorr 反应

氨基酮与有 α -亚甲基的酮进行缩合反应，得到取代吡咯：



反应实例



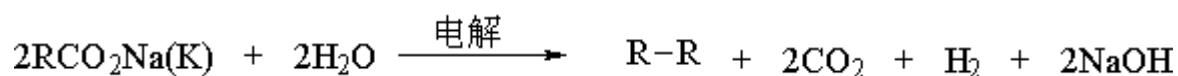
参考文献

- [1] L. Knorr, *Ber.*, 1884, **17**, 1635; *Ann.*, 1886, **236**, 290.
 [2] L. Knorr and H. Lange, *Ber.*, 1902, **35**, 2998.
 [3] A. H. Corwin, R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds* **1**, 287 (New York, 1950)
 [4] H. Fischer, *Organic Syntheses coll. Wool.*, 1955, **3**, 573.
 [5] A. Albert, *Heterocyclic Chemistry*, p 179 (London, 1959)

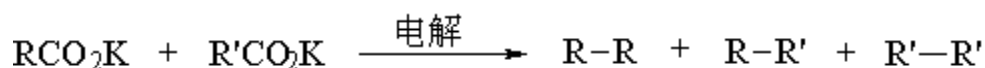
参 见 : Hantzsch 合 成 法

Koble 反应

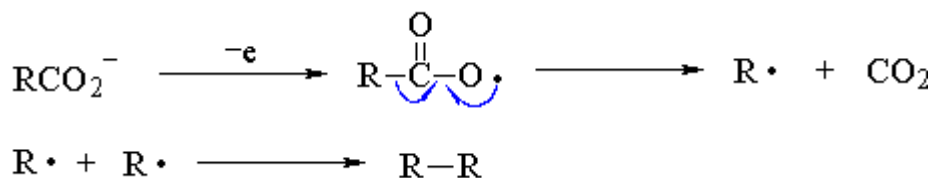
脂肪酸钠盐或钾盐的浓溶液电解时发生脱羧，同时两个烃基相互偶联生成烃类：



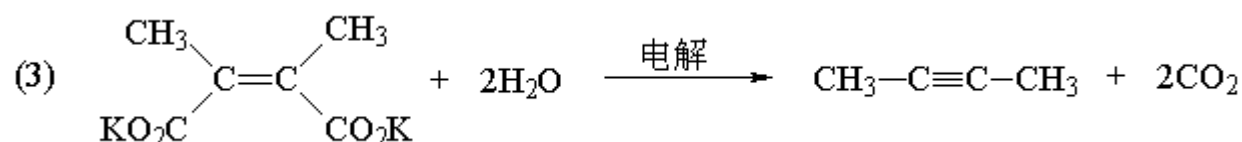
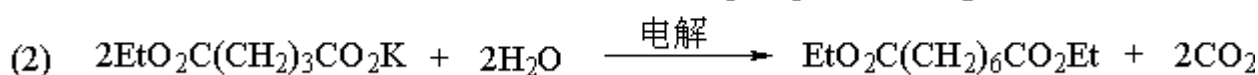
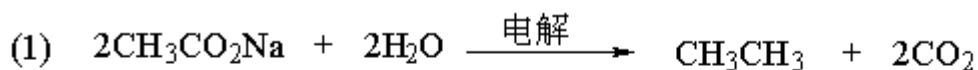
如果使用两种不同脂肪酸的盐进行电解，则得到混合物：



反应机理



反应实例

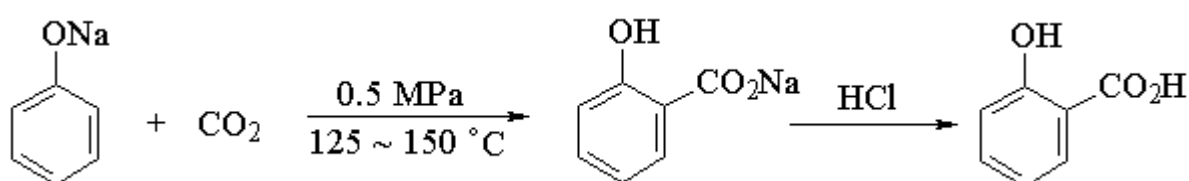


参考文献

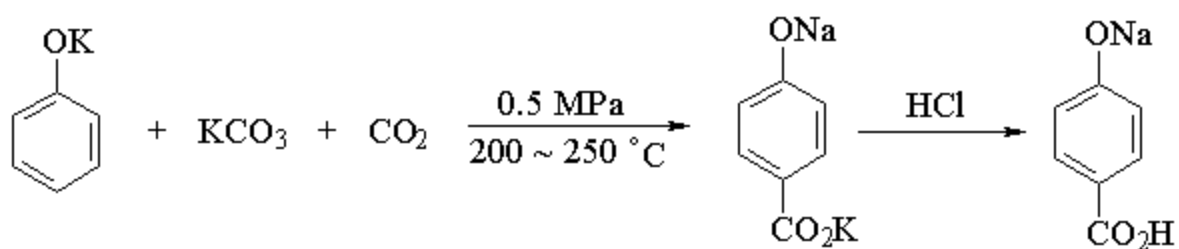
- [1] H. Hofer and M. Moest, *Ann.* **323**, 284 (1902)
 [2] H. Kolbe, *Ann.* **69**, 257 (1849)
 [3] A. Crum Brown and J. Walker, *Ann.* **261**, 107 (1891)
 [4] S. Glasstone and A. Hickling, *Trans. Electrochem. Soc.* **75**, 333 (1939)
 [5] S. Glasstone and A. Hickling, *Chem. Revs.* **25**, 425 (1939)
 [6] C. L. Wilson and W. T. Lippincott, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4290 (1956)

Koble-Schmitt 反应

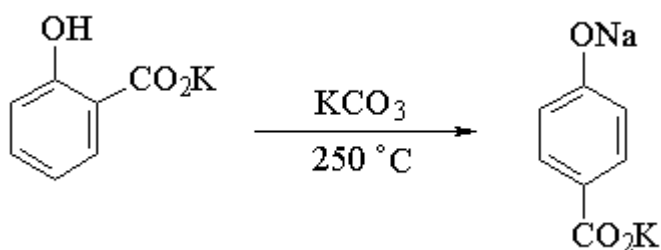
酚钠和二氧化碳在加压下于 125—150 °C 反应，生成邻羟基苯甲酸，同时有少量对羟基苯甲酸生成：



反应产物与酚盐的种类及反应温度有关，一般来讲，使用钠盐及在较低的温度下反应主要得到邻位产物，而用钾盐及在较高温度下反应则主要得对位产物：



邻位异构体在钾盐及较高温度下加热也能转变为对位异构体：

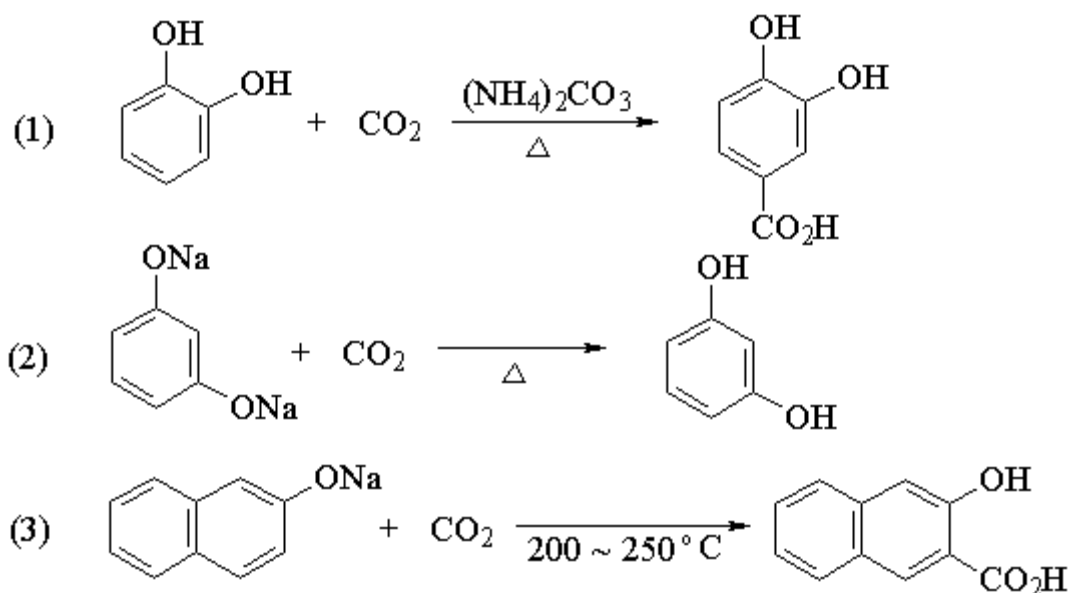


反应机理

反应机理目前还不太清楚。

反应实例



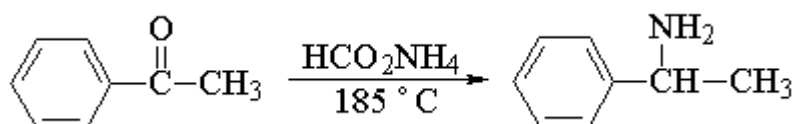


参考文献

- [1] H. Kolbe, *Ann.* 113, 125 (1860)
 [2] R. Schmitt, *J. Prakt. Chem.* [2] **31**, 397 (1885)
 [3] H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.* [2] **10**, 89 (1874); 11, 24 (1875)
 [4] R. Schmitt, *Ber.* **20**, 2702 (1887)
 [5] S. Marasse, *Ger. pats.* 73,279; 8,708
 [6] S. E. Hunt et al., *J. Chem. Soc.* 1958, 3152
 [7] H. Gilman et al., *J. Org. Chem.* **10**, 4 (1945)
 [8] D. Cameron et al., *ibid.* **15**, 233 (1950)

Leuckart 反应

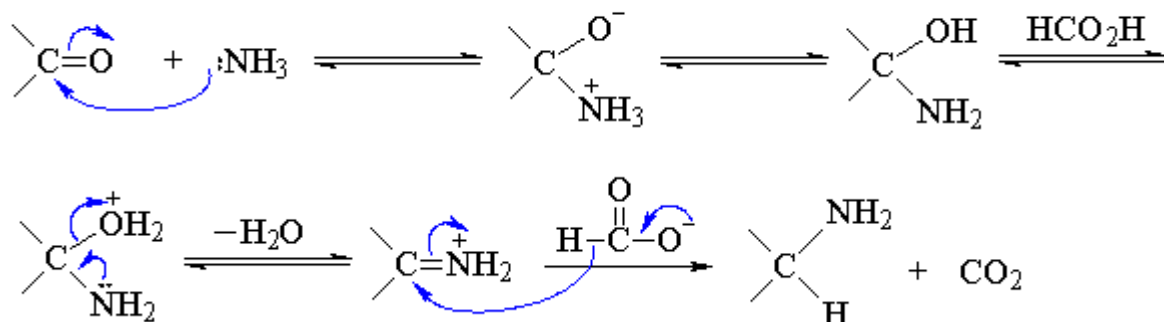
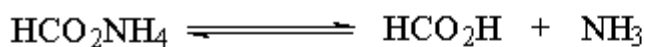
醛或酮在高温下与甲酸铵反应得伯胺：



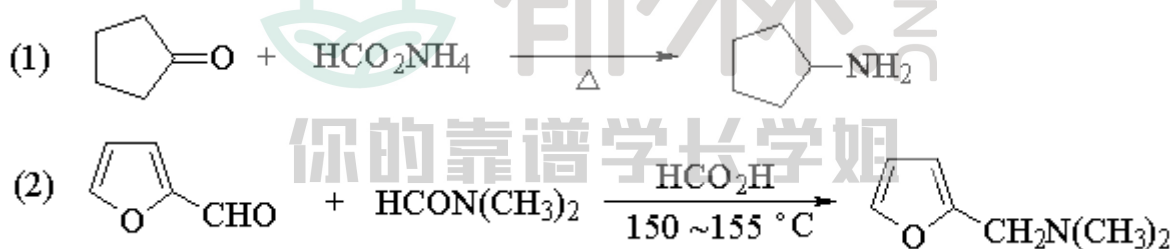
除甲酸铵外，反应也可以用取代的甲酸铵或甲酰胺。

反应机理

反应中甲酸铵一方面提供氨，另一方面又作为还原剂。



反应实例

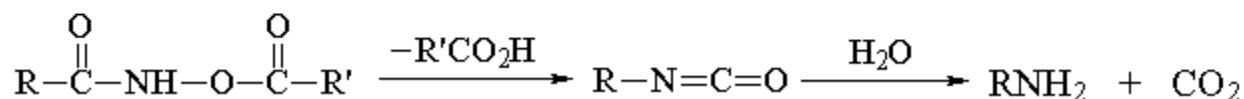
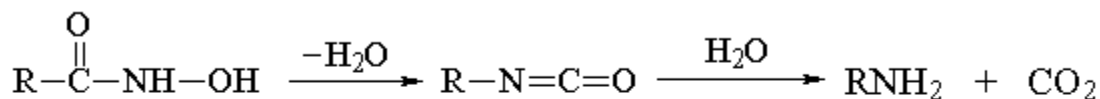


参考文献

- [1] R. Leuckart, et al., *Ber.*, 1885, **18**, 2341.
- [2] R. Leuckart, *Ber.*, 1886, **19**, 2129.
- [3] A. Novelli, *J. Amer. Soc.*, 1939, **61**, 520.
- [4] M. L. Moore, *Org. Reactions*, 1949, **5**, 301.
- [5] 《有机化合物的反应及其研究方法》，第三册，科学出版社，1958, p271.
- [6] N. J. Leonard, R. R. Sauers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 6210.

Lossen 反应

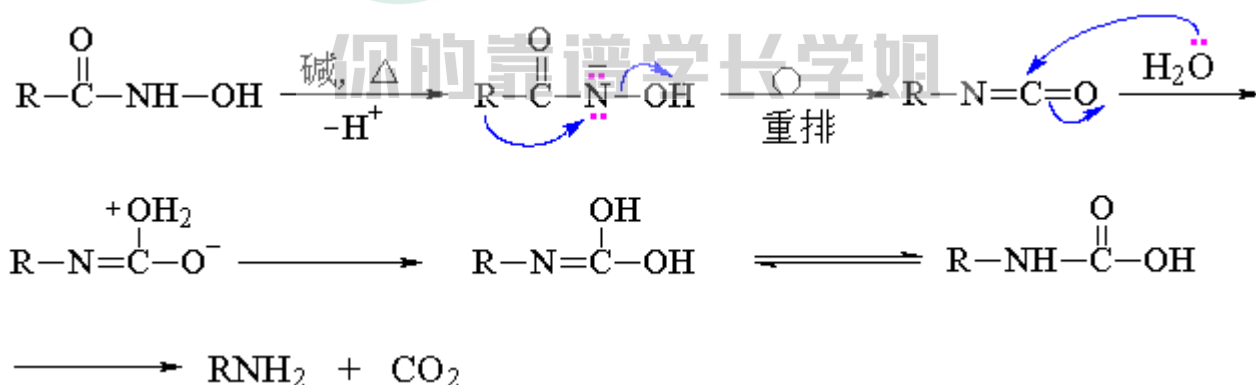
异羟肟酸或其酰基化物在单独加热或在碱、脱水剂(如五氧化二磷、乙酸酐、亚硫酰氯等)存在下加热发生重排生成异氰酸酯，再经水解、脱羧得伯胺：



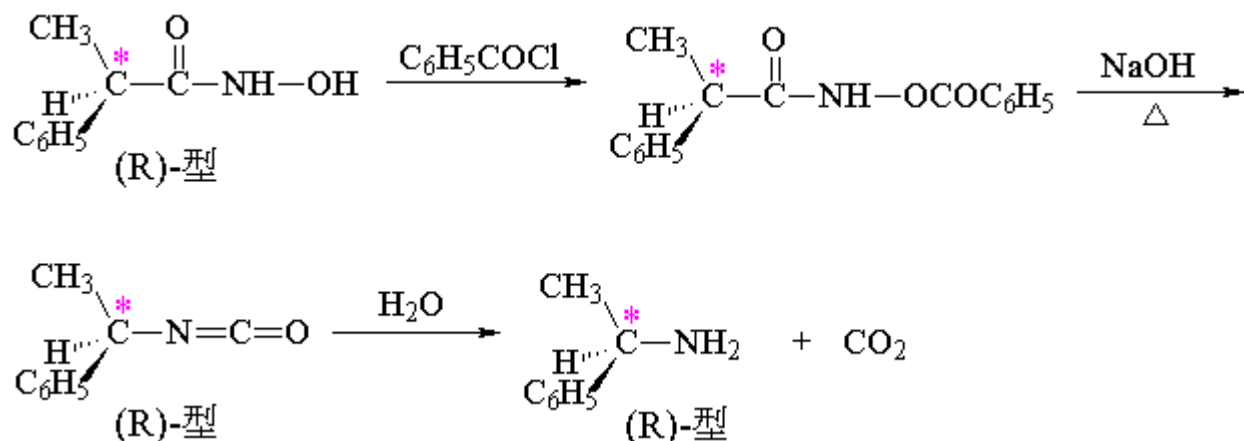
本重排反应后来有过两种改进方法。

反应机理

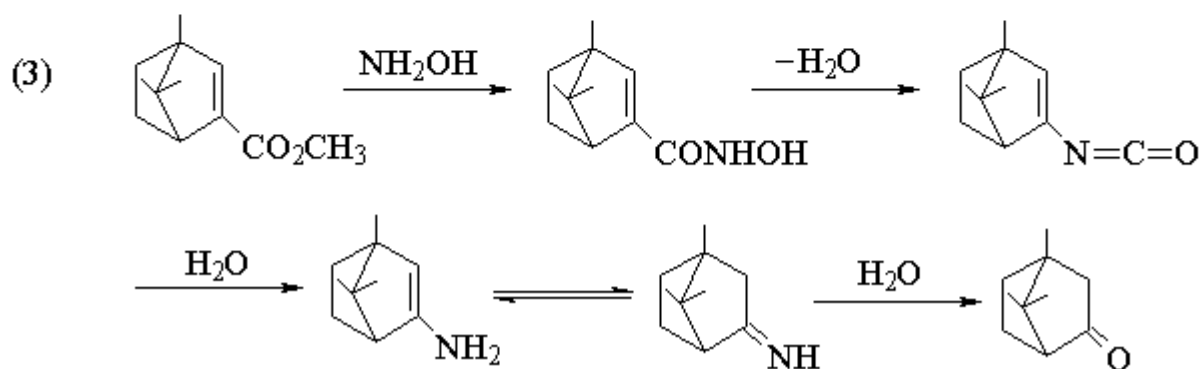
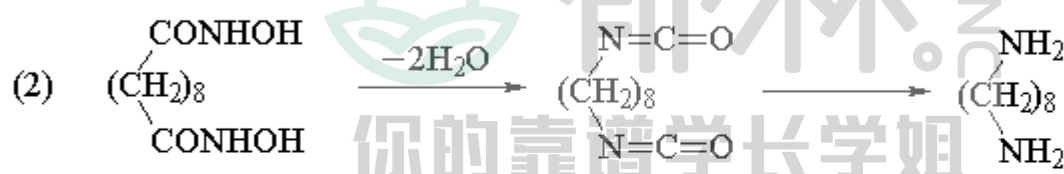
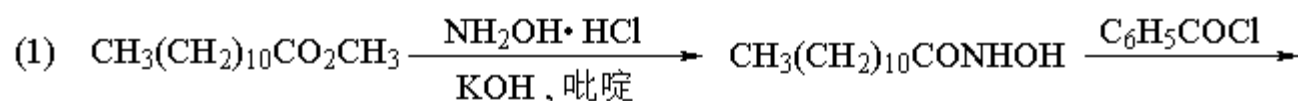
本重排反应的反应机理与 Hofmann 重排、Curtius 反应、Schmidt 反应机理相类似，也是形成异氰酸酯中间体：



在重排步骤中，R 的迁移和离去基团的离去是协同进行的。当 R 是手性碳原子时，重排后其构型保持不变：



反应实例



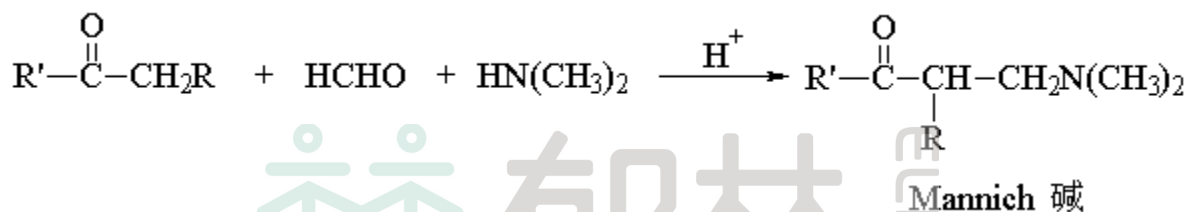
参考文献

- [1] W. Lossen, *Ann.*, 1872, **161**, 347; H. L. Male, *Chem. Revs.*, 1943, **33**, 209; D. J. Cram, *Organic Chemistry*, 1970, 705.
 [2] 上尾庄次郎, 有机合成反应[上], 1975, 91.
 [3] A. Compbell, *J. Chem. Soc.*, 1946, 25.
 [4] J. Bredt, *J. Prakt. Chem.*, 1914, **89**, 209.

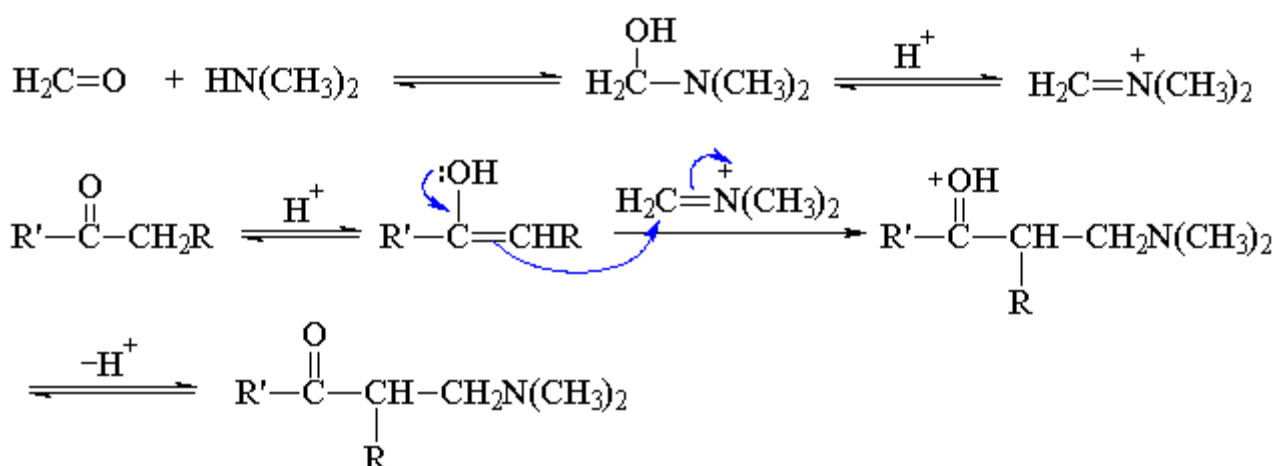
参见: Hofmann 重排 Curtius 反应 Schmidt 反应

Mannich 反应

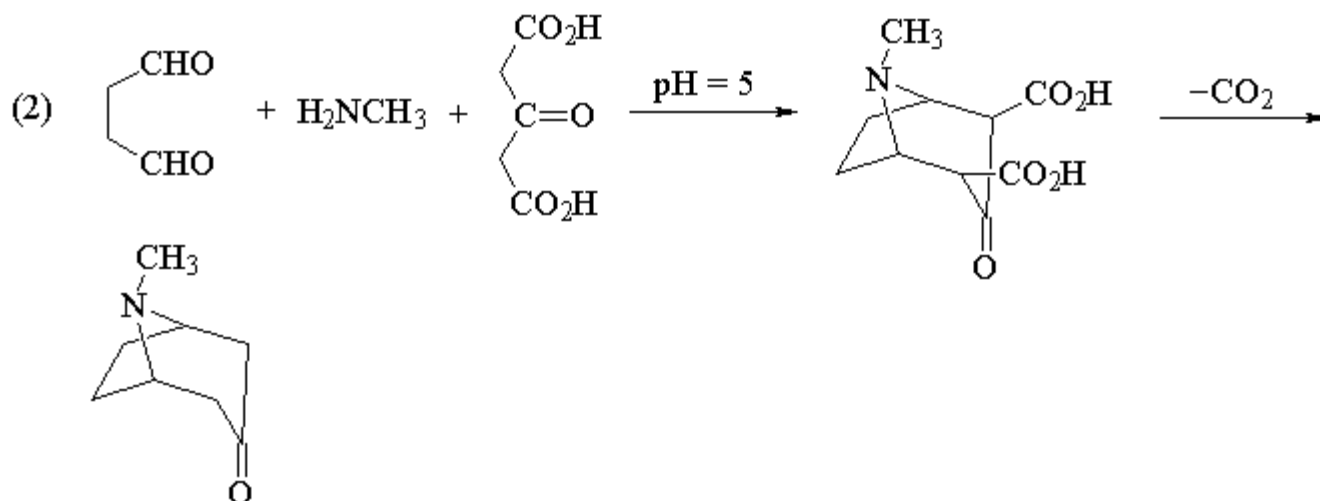
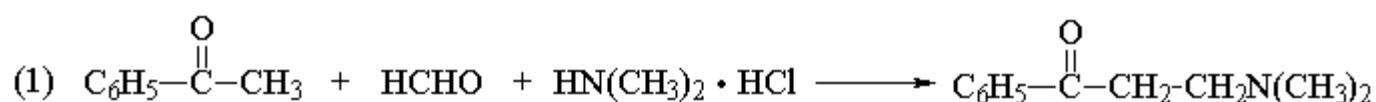
含有 α -活泼氢的醛、酮与甲醛及胺(伯胺、仲胺或氨)反应, 结果一个 α -活泼氢被胺甲基取代, 此反应又称为胺甲基化反应, 所得产物称为 Mannich 碱。



反应机理



反应实例



参考文献

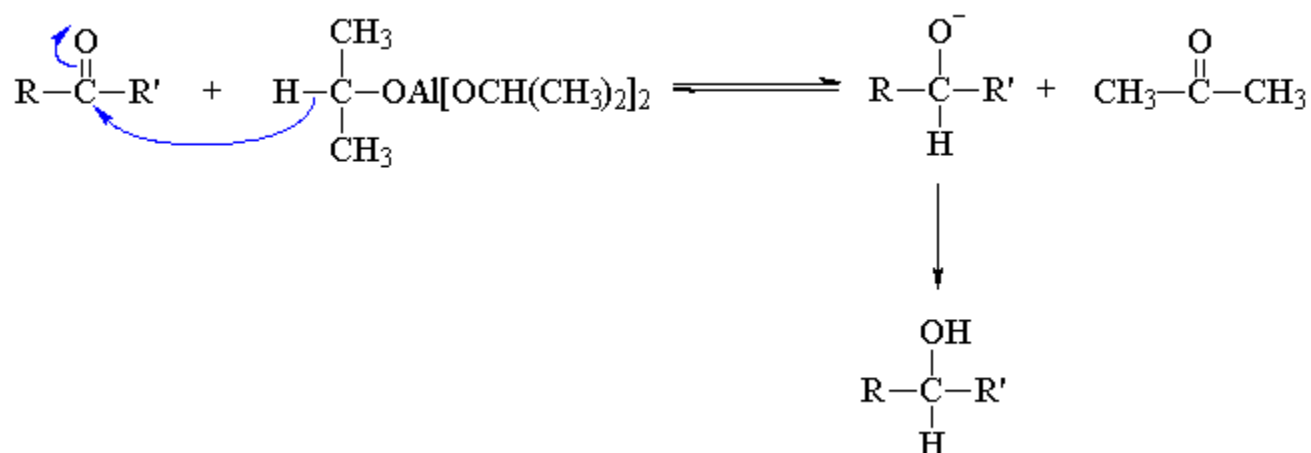
- [1] C. Mannich and W. Krosche, *Arch. Pharm.*, **250**, 647 (1912)
- [2] F. F. Blicke in *Organic Reactions* **1**, 303 (1942)
- [3] K. W. Merz, *Pharmazie* **11**, 505-515 (1956)
- [4] H. Hellmann and G. Optiz, *Angew. Chem.*, **68**, 265 (1956)
- [5] W. Ried and G. Keil, *Ann.*, **605**, 167 (1957)
- [6] B. Reickert, *Die Mannich Reaktion* (Springer Verlag, Berlin, 1959)
- [7] T. F. Cummins and J. R. Shelton, *J. Org. Chem.*, **25**, 419 (1960)
- [8] J. C. Craig, S. R. Johns and M. Moyle, *J. Org. Chem.*, **28**, 2779 (1963)
- [9] H. O. House and B. M. Trost, *J. Org. Chem.*, **29**, 1339 (1964)

Meerwein-Ponndorf 反应

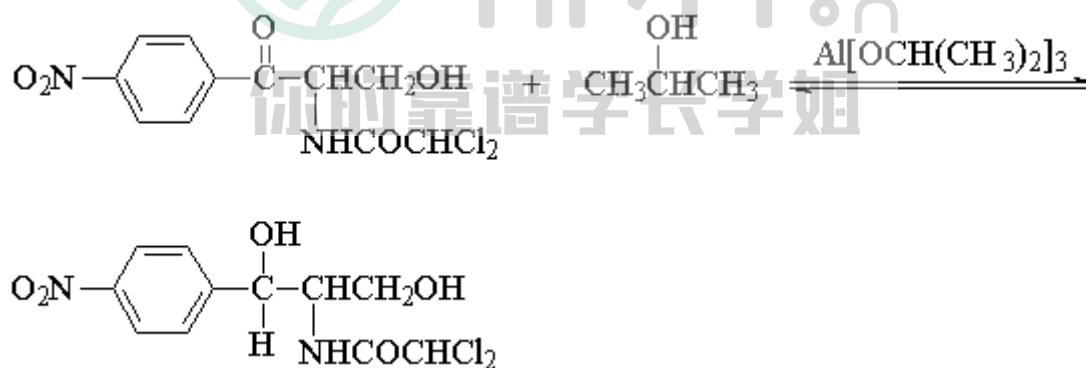
醛或酮与异丙醇铝在异丙醇溶液中加热，还原成相应的醇，而异丙醇则氧化为丙酮，将生成的丙酮由平衡物中慢慢蒸出来，使反应朝产物方向进行。这个反应相当于 Oppenauer 氧化的逆向反应。



反应机理



反应实例



参考文献

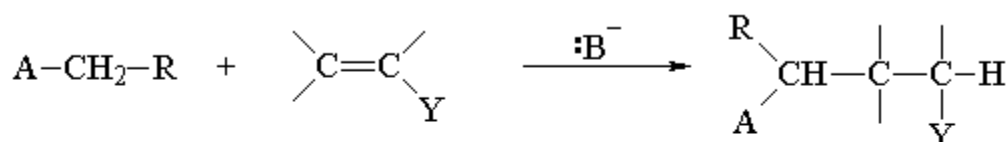
- [1] H. Meerwein and R. Schmidt, *Ann.* **444**, 221 (1925).
- [2] W. Pomndorf, *Angew. Chem.* **39**, 138 (1926).
- [3] A. Verley, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **37**, 537, 871 (1925).
- [4] A. L. Wilds in *Organic Reactions* **II**, 178 (1944).
- [5] T. Bersin, in *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, English Ed. (Interscience, New York, 1948), p 125.

- [6] L. M Jackson and J. A. Mills, *Nature* **164**, 789 (1949).
 [7] V. N. Moulton, R. E. Van Atta, and R. R. Ruch, *J. Org. Chem.* **26**, 290 (1961).
 [8] V. J Shiner and D. Whittaker, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2337 (1963).
 [9] B. J. Yager and C. K. Hancock, *J. Org. Chem.* **30**, 1174 (1965).

参见：Oppenauer 氧化

Michael 加成反应

一个亲电的共轭体系和一个亲核的碳负离子进行共轭加成，称为 Micheal 加成：



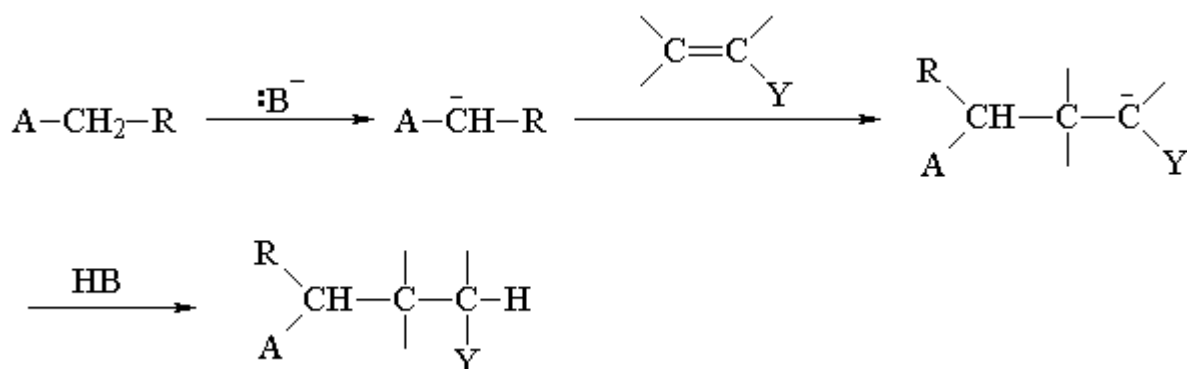
A, Y = CHO, C=O, COOR, NO₂, CN

B = NaOH, KOH, EtONa, t-BuOK, NaNH₂, Et₃N, R₄N⁺OH⁻, 

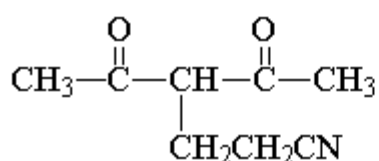
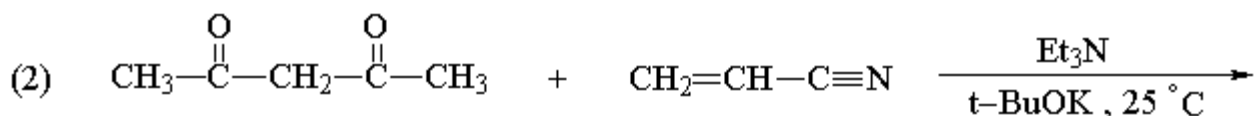
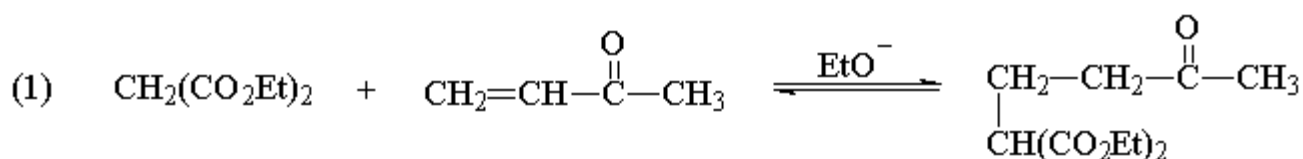
梦有林。N

你的靠谱学长学姐

反应机理



反应实例

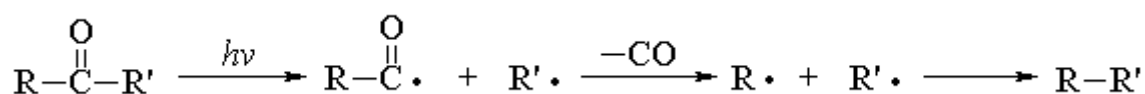


参考文献

- [1] D. Vorländer, *Ber.*, 1900, **33**, 3185.
 [2] C. R. Hauser, M. T. Tetenbaum, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 1146.
 [3] H. Feuer, R. Harmetz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5877.
 [4] Bugman, Corett, *J. Org. Chem.*, **23**, 1958, 1507-1510.
 [5] E. D. Bergmann, D. Ginsburg and R. Pappo, *Organic Reactions*, 1959, **10**, 179-555.
 [6] R. N. Lacey, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1625
 [7] H. Feuer et al., *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 1061, 1348; 1963, **28**, 339.
 [8] N. C. Ross and R. Levine, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 2341.

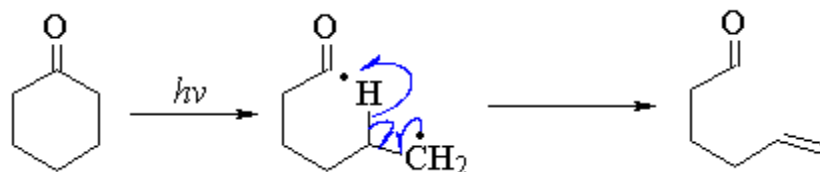
Norrish I 和 II 型裂解反应

饱和羰基化合物的光解反应过程有两种类型，Norrish I 型和 Norrish II 型裂解。Norrish I 型的特点是光解时羰基与 α -碳之间的键断裂，形成酰基自由基和烷基自由基：

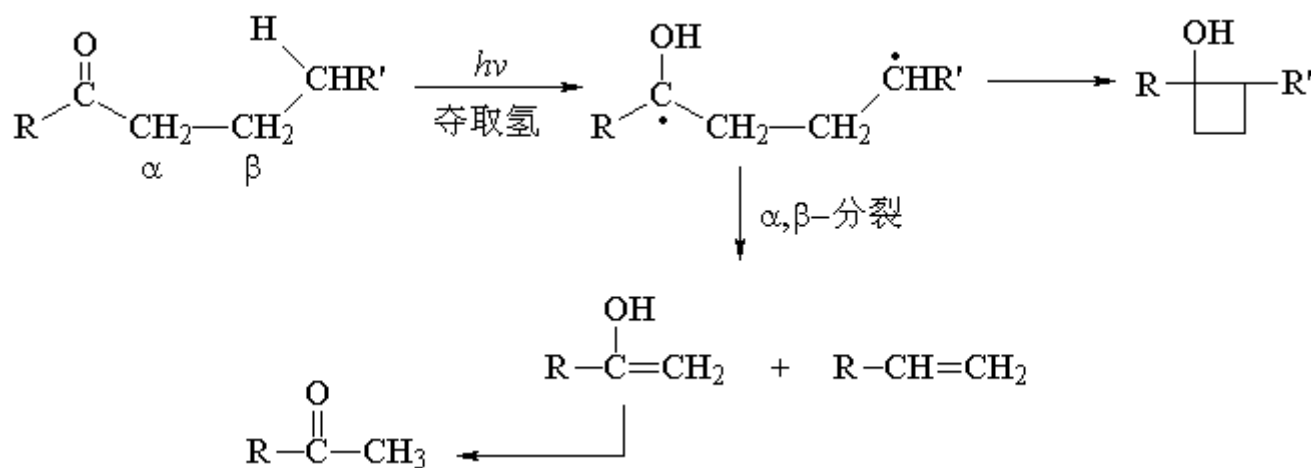


不对称的酮发生 I 型裂解时，有两种裂解方式，一般是采取形成两个比较稳定自由基的裂解方式。

环酮在裂解后不发生脱羰作用，而是发生分子内的夺氢反应，生成不饱和醛：



羰基旁若有一个三碳或大于三碳的烷基，分子有形成六员环的趋势，在光化反应后，就发生分子中夺氢的反应，通常是受激发的羰基氧夺取 γ -形成双自由基，然后再发生关环成为环丁醇衍生物或发生 α,β -碳碳键的断裂，得到烯烃或酮。光化产物发生 α,β -碳碳键的断裂称为 Norrish II 型裂解反应：

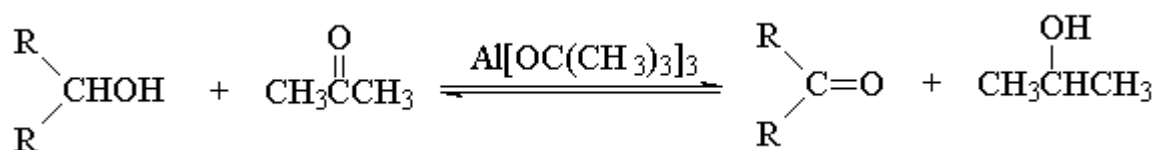


参考文献

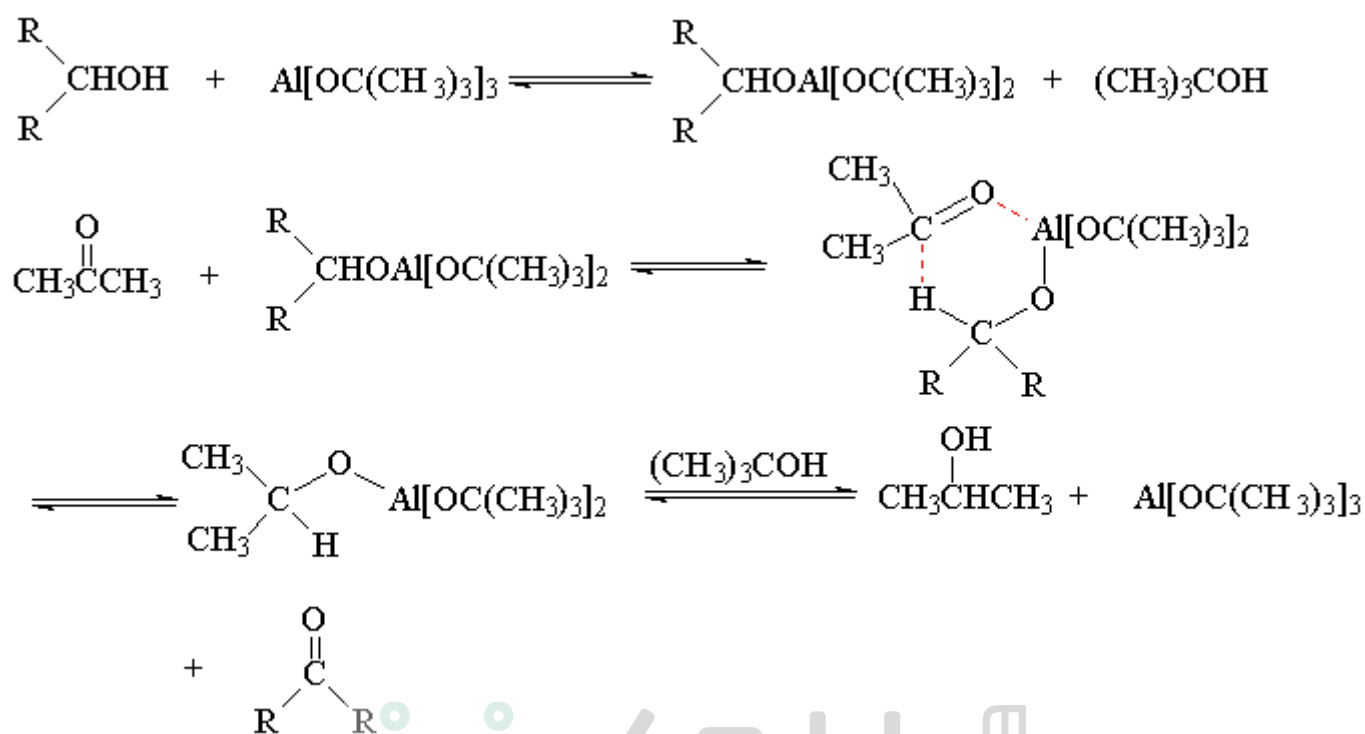
- [1] R. G. W. Norrish, *Trans. Farad. Soc.*, 1931, **27**, 378.
- [2] J. C. Dalton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7213.
- [3] F. D. Lewis, T. A. Hilliard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3852.
- [4] R. J. Bishop, *J. Chem. Soc. Comm.*, 1972(23), 1288.

Oppenauer 氧化

仲醇在叔丁醇铝或异丙醇铝和丙酮作用下，氧化成为相应的酮，而丙酮则还原为异丙醇。这个反应相当于 Meerwein-Ponndorf 反应的逆向反应。



反应机理



反应实例



参考文献

[1] R. V. Oppenauer, *Rec. Trav. Chim.* **56**, 137 (1937).

[2] T. Bersin in *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, English Ed. (Interscience, New York,

1948), p 125;

[3] C.Djerassi in *Organic Reactions* **6**, 207 (1951)

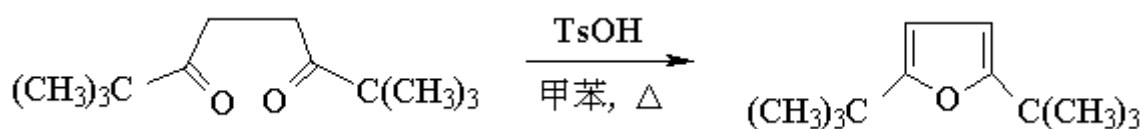
[4] W. A. Waters in H. Gilman, *Organic Chemistry* **vol. 4** (John Wiley & Sons, New York, 1953), p1238

[5] E. W. Warnhoff and P. Reynolds-Warnhoff, *J. Org. Chem.* **28**, 1431 (1963).

参见：Meerwein-Ponndorf 反应

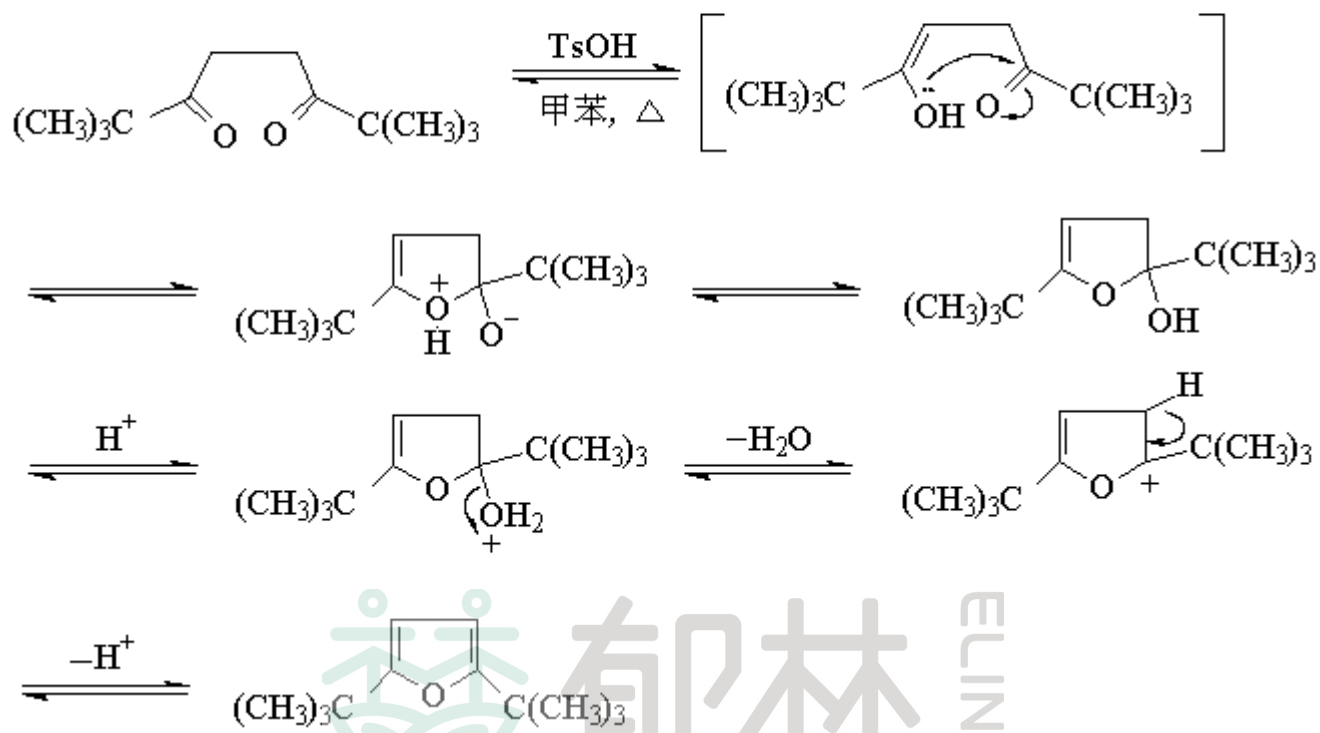
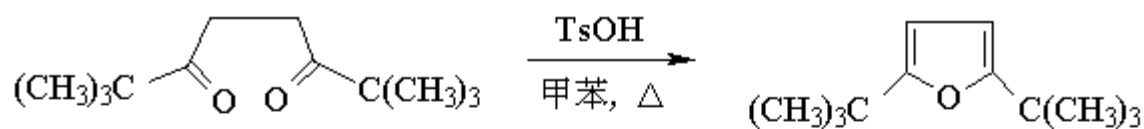
Paal-Knorr 反应

1, 4-二羰基化合物在无水的酸性条件下脱水，生成呋喃及其衍生物。1, 4-二羰基化合物与氨或硫化物反应，可得吡咯、噻吩及其衍生物。



反应机理

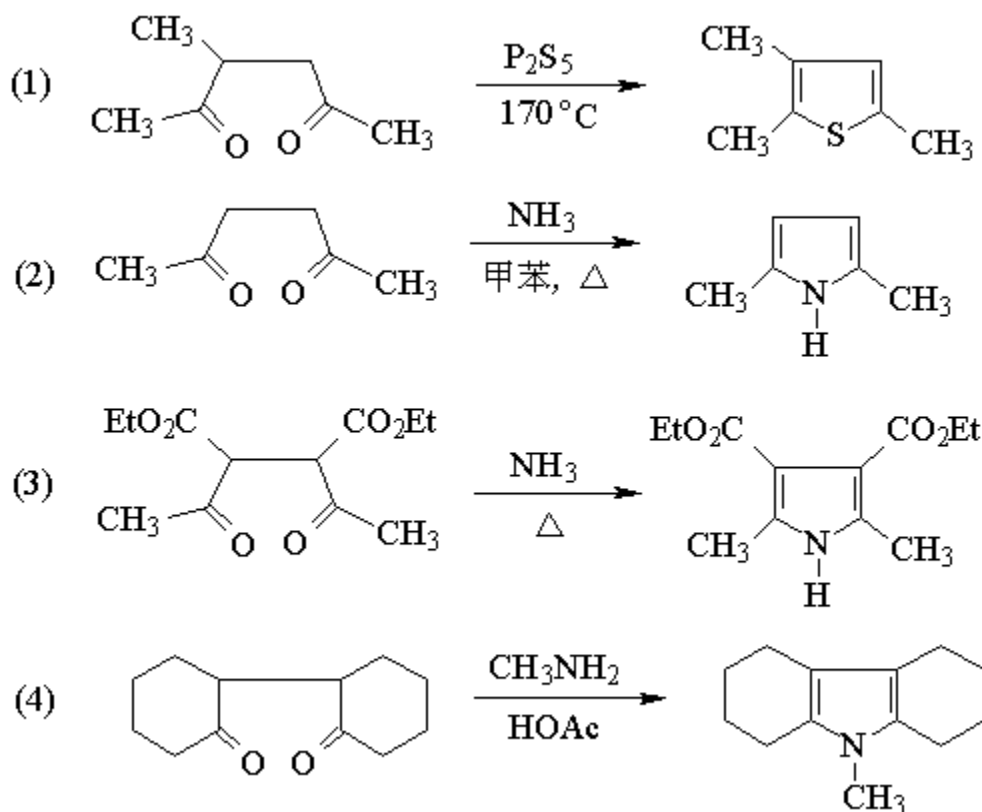




梦有林。EURLING

你的靠谱学长学姐

反应实例

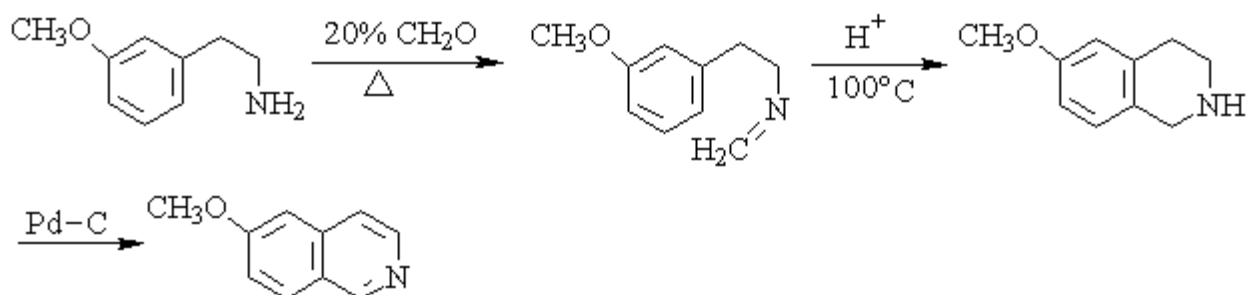


参考文献

- [1] C. Paal, *Ber.* **18**, 367 (1885)
 [2] L. Knorr, *Ber.* **18**, 299 (1885)
 [3] H. Fischer and H. Orth, *Die Chemie der Pyrrole* **1**, p 34 (Leipzig, 1934)
 [4] D. M. Young and C. F. H. Allen, *Organic Syntheses* **16**, 25 (1936)
 [5] A. H. Corwin in Elderfield, *Heterocyclic Compounds* **1**, 290 (New York, 1950)
 [6] N. P. Buu-Hoi et al., *J. Org. Chem.* **20**, 639, 850 (1955)

Pictet-Spengler 合成法

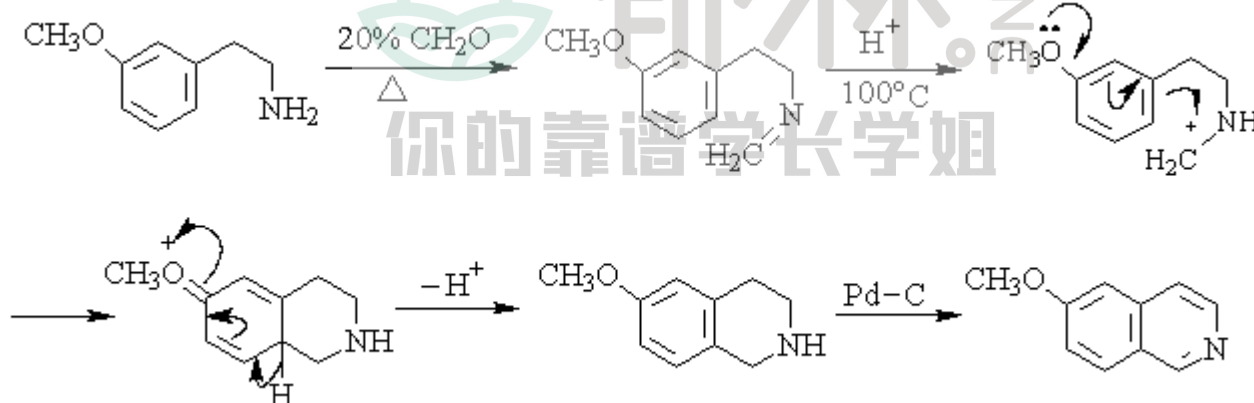
由苯乙胺与醛在酸催化下反应得到亚胺，然后关环，所得四氢异喹啉很容易脱氢生成异喹啉。



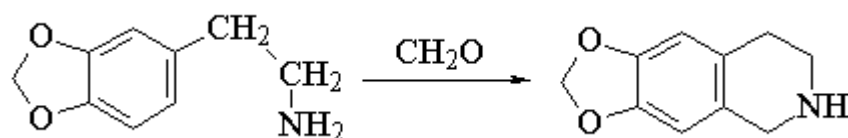
芳环上需有活化基团，才有利于反应，如活化基团在间位，关环在活化基团的对位发生，活化基团在邻位或对位则不发生关环反应。

本合成法是 **Bischler-Napieralski 合成法** 的改进方法，广泛用于合成四氢异喹啉。

反应机理



反应实例



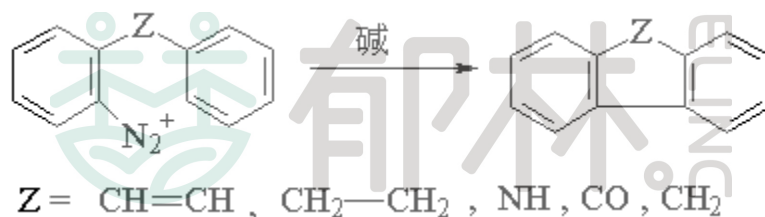
参考文献

- [1] W. M. Whaley, T. R. Govindachari, *Org. Reactions*, 1951, **6**, 151.
 [2] B. S. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 1036.
 [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, 1952, **4**, 353.
 [4] A. Pictet, T. Spengler, *Ber.*, 1911, **44**, 1036.
 [5] H. Declker, P. Becker, *Ann.*, 1913, **395**, 342.

参见：**Bischler-Napieralski 合成法**

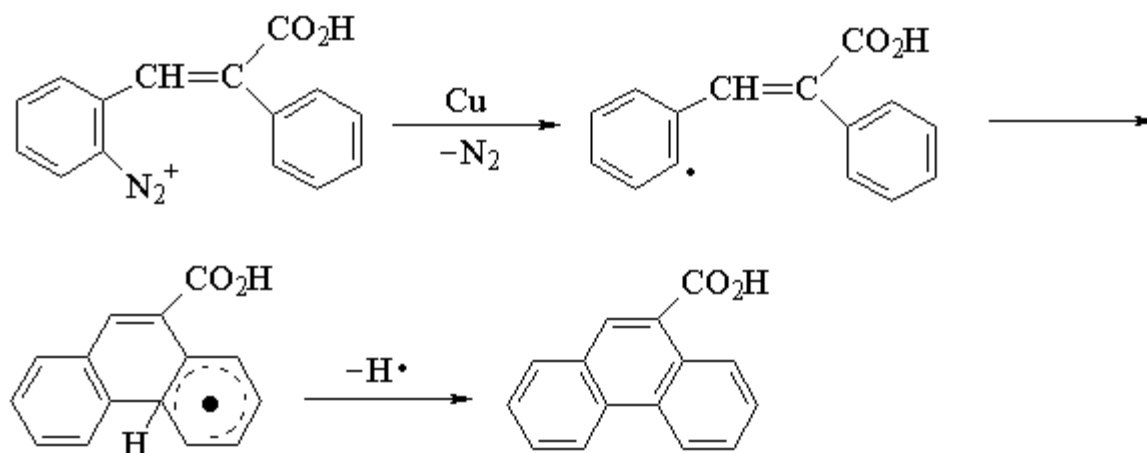
Pschorr 反应

重氮盐在碱性条件下发生分子内的偶联反应：

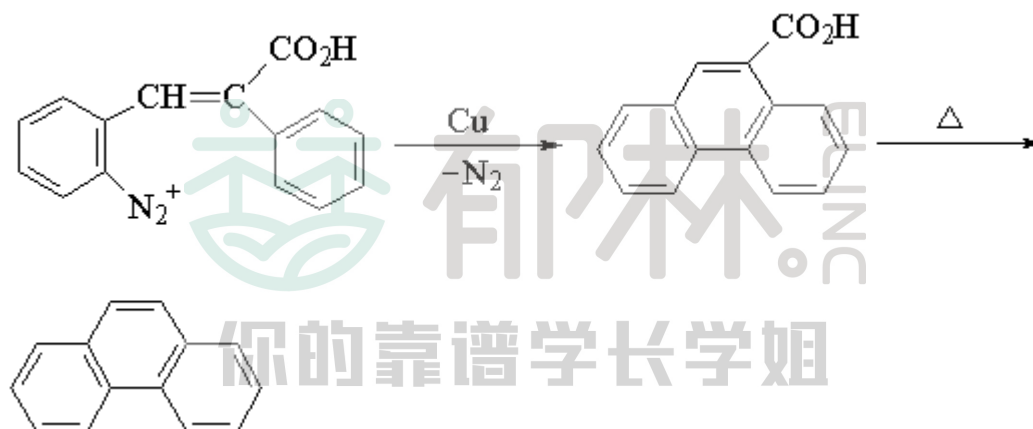


反应机理

一般认为，本反应是通过自由基进行的，在反应时，原料的两个苯环必须在双键的同一侧，并在同一个平面上。



反应实例

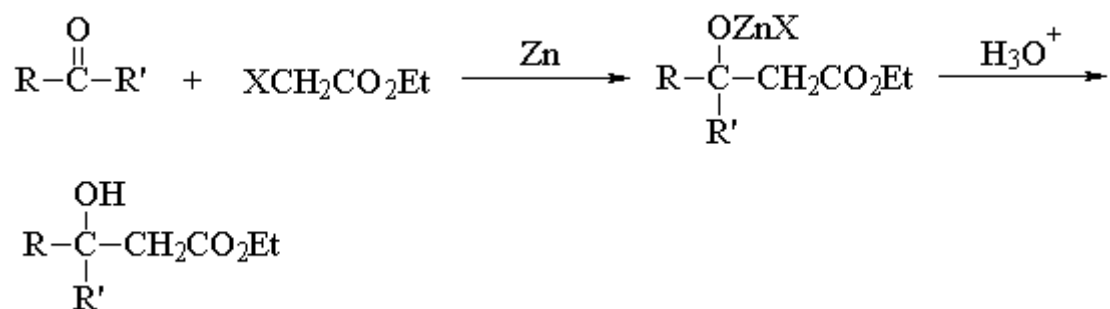


参考文献

- [1] R. Pschorr, *Ber.*, 1896, **29**, 496.
- [2] L. F. Fieser and M. Fieser, *Natural Products Related to Phenanthrene* (Reinhold, New York, 1949), p 8
- [3] D. H. Hay, J. M. Osbond, *J. Chem. Soc.*, 1949, 3164, 3172
- [4] P. H. Leake, *Chem. Revs.*, 1956, **56**, 27.
- [5] D. F. De Tar, *Organic Reactions*, 1957, 9, 409.

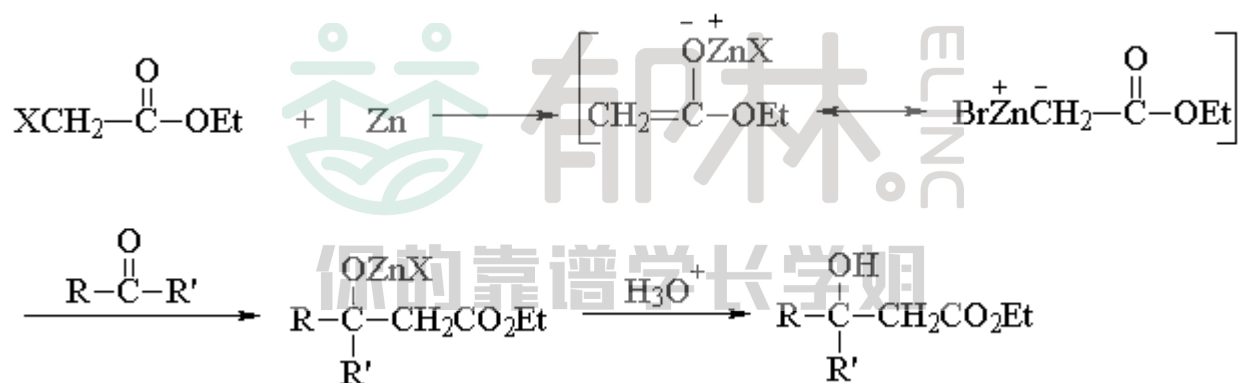
Reformatsky 反应

醛或酮与 α -卤代酸酯和锌在惰性溶剂中反应, 经水解后得到 β -羟基酸酯。

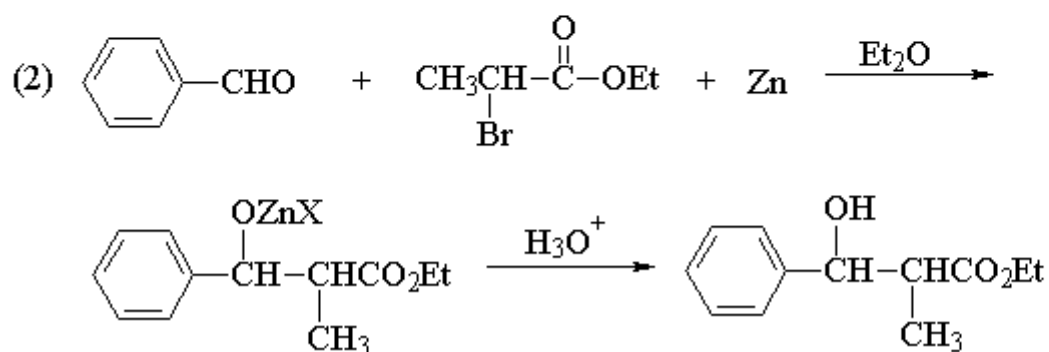
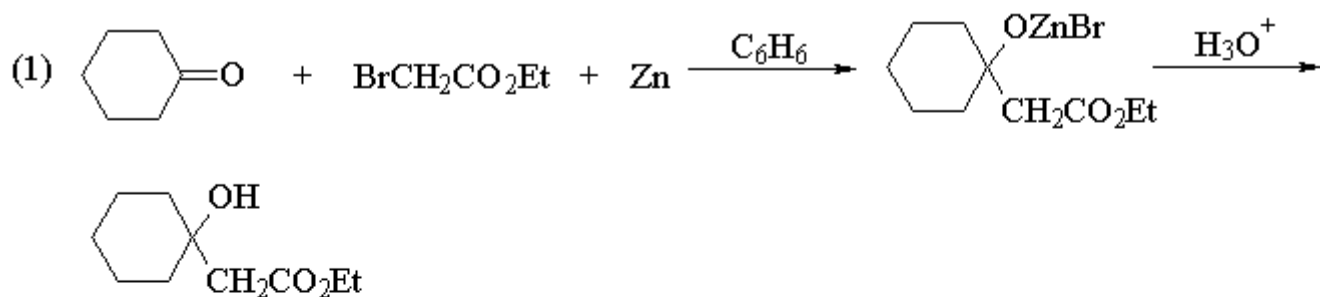


反应机理

首先是 α -卤代酸酯和锌反应生成中间体有机锌试剂, 然后有机锌试剂与醛酮的羰基进行加成, 再水解:



反应实例

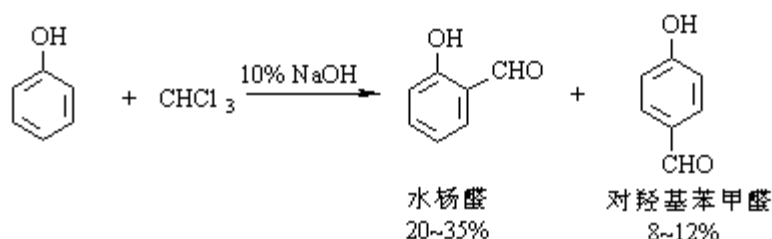


参考文献

- [1] S. Reformatskii, *Ber.*, 1887, **20**, 1210; *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1890, **22**, 44.
- [2] R. L. Shriner, *Organic Reactions I*, New York, 1942, p I.
- [3] H. E. Zimmerman and M. D. Traxler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1920.
- [4] L. H. Klemm, G. M. Bauer, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 344.
- [5] D. G. M. Draper, A. Kuksis, *Chem. Revs.*, 1959, **59**, 89.
- [6] M. H. Palmer and J. A. Reid, *J. Chem. Soc.* 1960, 931
- [7] H. Ahmed and N. Campbell, *J. Chem. Soc.* 1960, 4115
- [8] L. Mangoni and M. Belardini, *Gazz. Chim. Ital.*, 1961, **91**, 390.
- [9] J. R. Piper and F. J. Stevens, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 3134.

Reimer-Tiemann 反应

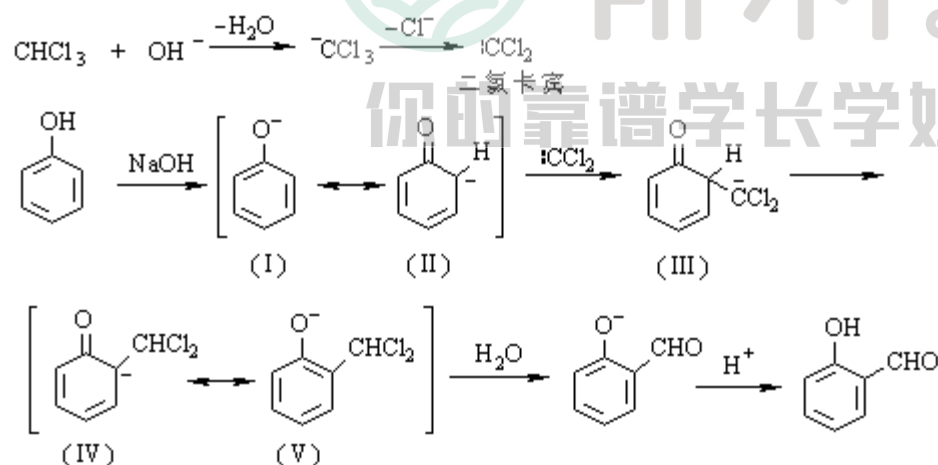
酚与氯仿在碱性溶液中加热生成邻位及对位羟基苯甲醛。含有羟基的喹啉、吡咯、茛等杂环化合物也能进行此反应。



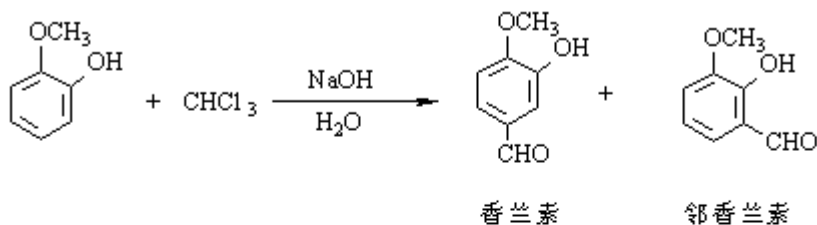
常用的碱溶液是氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠水溶液，产物一般以邻位为主，少量为对位产物。如果两个邻位都被占据则进入对位。不能在水中起反应的化合物可在吡啶中进行，此时只得邻位产物。

反应机理

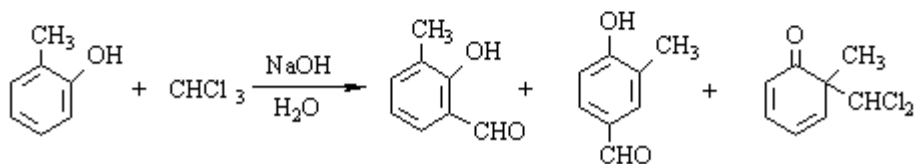
首先氯仿在碱溶液中形成二氯卡宾，它是一个缺电子的亲电试剂，与酚的负离子 (II) 发生亲电取代形成中间体 (III)，(III) 从溶剂或反应体系中获得一个质子，同时羰基的 α -氢离开形成 (IV) 或 (V)，(V) 经水解得到醛。



反应实例



酚羟基的邻位或对位有取代基时，常有副产物 2,2- 或 4,4-二取代的环己二烯酮产生。例如：

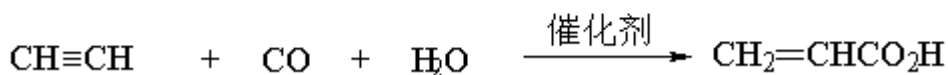
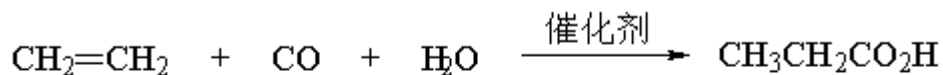


参考文献

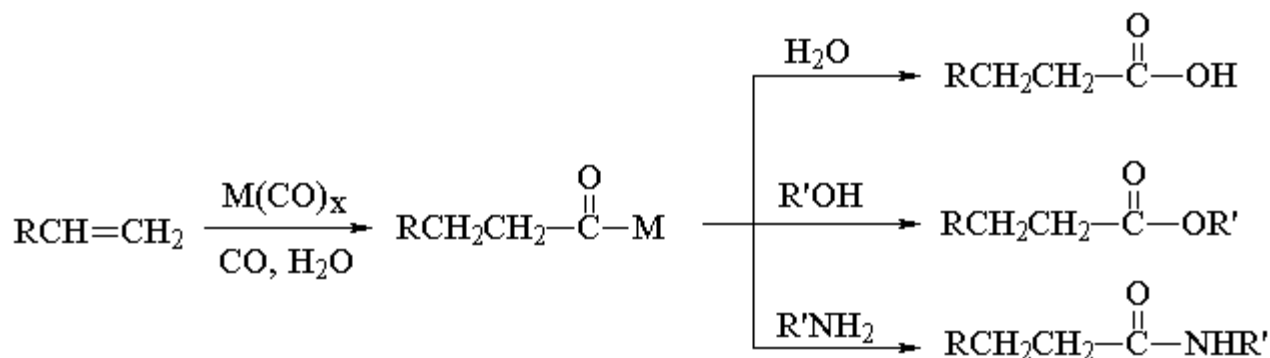
- [1] H. Wynberg, *Chem. Rev.*, 1960, **60**, 169.
- [2] E. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1663.
- [3] J. Hine, J. M. Van der Veen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 6446.
- [4] K. Reimer, *Ber.*, 1876, **9**, 423.
- [5] K. Reimer, F. Tiemann, *Ber.*, 1876, **9**, 824.
- [6] L. N. Ferguson, *Chem. Rev.*, 1946, **38**, 229.
- [7] W. E. Truce, *Org. Reactions*, 1957, **9**, 37.

Reppe 合成法

烯烃或炔烃、CO 与一个亲核试剂如 H_2O , ROH , RNH_2 , RSH , RCOOH 等在均相催化剂作用下形成羧酸及其衍生物。



许多过渡金属如 Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd 等的盐和络合物均可作催化剂。反应过程首先形成酰基金属，然后和水、醇、胺等发生溶剂解反应形成酸、酯、酰胺：

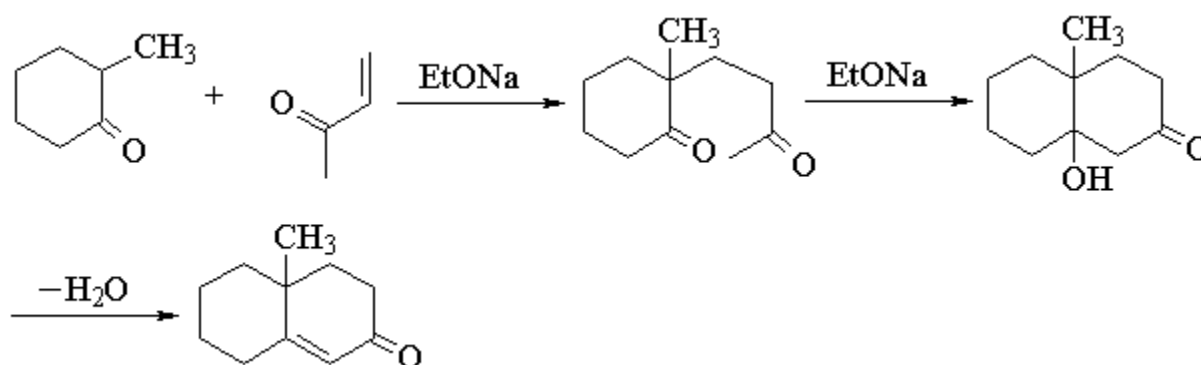


参考文献

- [1] J. W. Copenhaver and M. H. Bigelow, *Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry*, New York, 1949, p 246.
- [2] W. Reppe, *Acetylene Chemistry U.S. Dept. Commerce PB*, 1949, 18852-S.
- [3] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York, 1953, **11** 648.
- [4] H. Kroper, *Methoden der organischen Chemie* 4/11, 1955, 413.
- [5] D. W. F. Hardie, *Acetylene Mas factllre altd Uses*, New York, 1965, p 67.
- [6] L. F. Fieser and M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, New York, 1967, p 61, 183, 185, 190, 519, 720, 722, 723.

Robinson 缩环反应

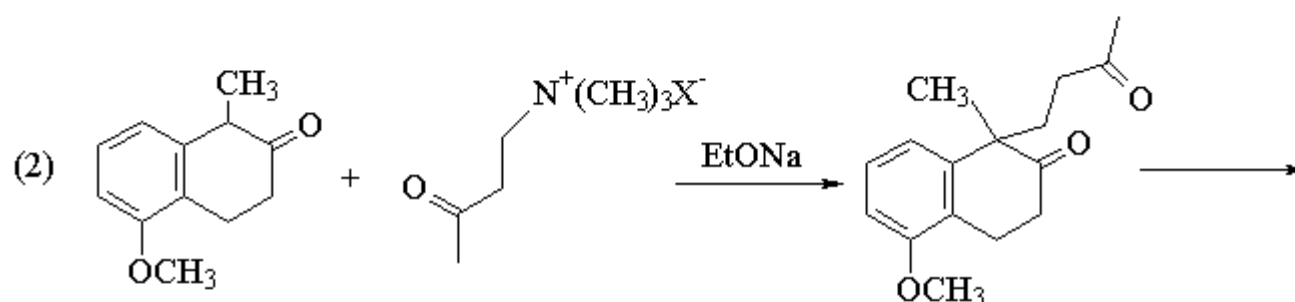
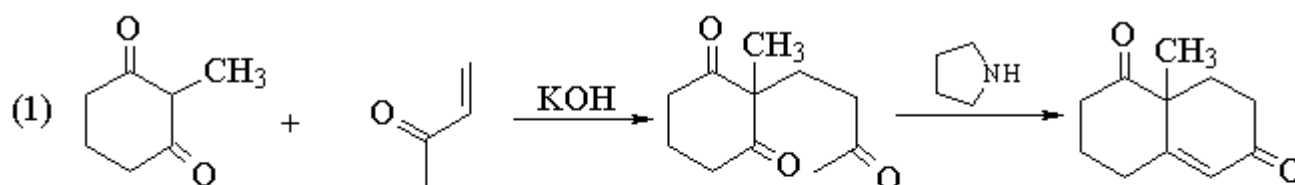
含活泼亚甲基的环酮与 α,β -不饱和羰基化合物在碱存在下反应，形成一个二并六员环的环系：



反应机理

本反应分为两步，第一步是 **Micheal 加成反应**，第二步是羟醛缩合反应。

反应实例

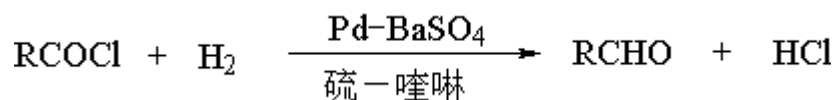


参考文献

- [1] E. C. du Feu, F. J. McQuillin and R. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1937, 53.
- [2] A. L. Wilds and C. H. Shunk, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 469 (1943)
- [3] A. L. Wilds and R. G. Werth, *J. Org. Chem.* **17**, 1149 1154 (1952)
- [4] J. H. Brewster and E. L. Eliel, *Organic Reactions* 7 113 (1953)
- [5] A. V. Logan, E. N. Marvell, R. La Porc and D. C. Bush, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4127 (1954)
- [6] W. S. Johnson, J. J. Korst, R. A. Clement and J. Dutta, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 614 (1960)
- [7] T. A. Spencer, K. K. Scegel and L. R. Williamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3785 (1963)
- [8] J. A. Marshall and W. I. Fanta, *J. Org. Chem.* **29**, 2501 (1964)
- [9] H. O. House, B. M. Trost, R. W. Magin, R. G. Carsoll, R. W. Frank and G. H. Rasmusson, *J. Org. Chem.* **30** 2513 (1965)

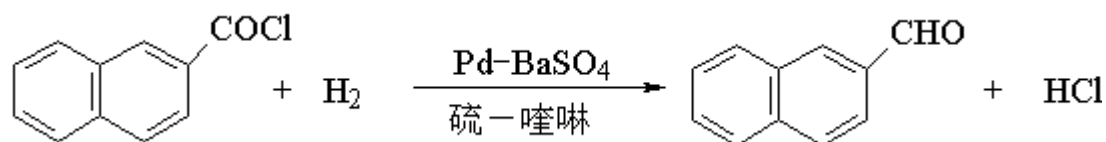
Rosenmund 还原

酰氯用受过硫一喹啉毒化的钯催化剂进行催化还原，生成相应的醛：



反应物分子中存在硝基、卤素、酯基等基团时，不受影响。

反应实例

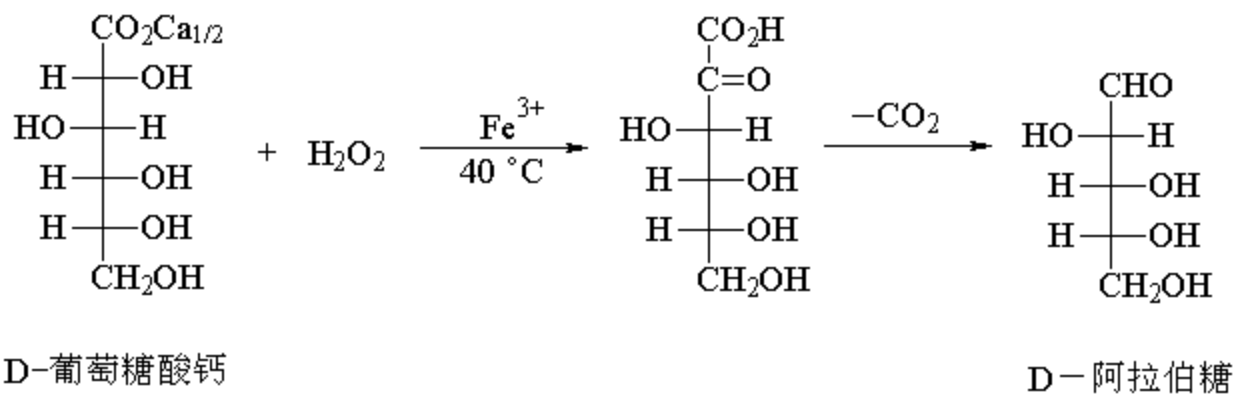


参考文献

- [1] K. W. Rosenmund, *Ber.* **51**, 585 (1918)
- [2] K. W. Rosenmund and F. Zetsche, *ibid.* **54**, 425 (1921)
- [3] Mosettig, Mozingo in *Organic Reactions* **vol. 4**, p 362 (New York, 1948)
- [4] Affrossman, Thomson, *J. Chem. Soc.* 1962, 2024
- [5] Mitsui, Takeuchi, *C.A.* **57**, 3341h (1962)

Ruff 递降反应

糖酸钙在 Fe^{3+} 存在下，用过氧化氢氧化，得到一个不稳定的 α -羧基酸，然后失去二氧化碳，得到低一级的醛糖：

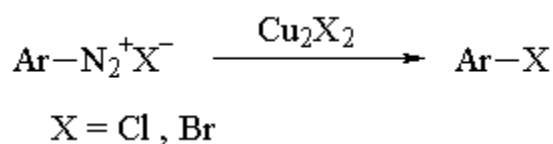


参考文献

- [1] O. Ruff, *Ber.*, 1898, **31**, 1573; 1899, **32**, 550.
 [2] H. J. H. Fenton, *Proc. Chem. Soc.*, 1893, **9**, 113.
 [3] W. Pigman, *The Carbohydrates*, Academic Press, New York, 1957, p 118.
 [4] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, Allyn & Bacon, Inc., Boston, 1959, pp 755-756 and 762-763.

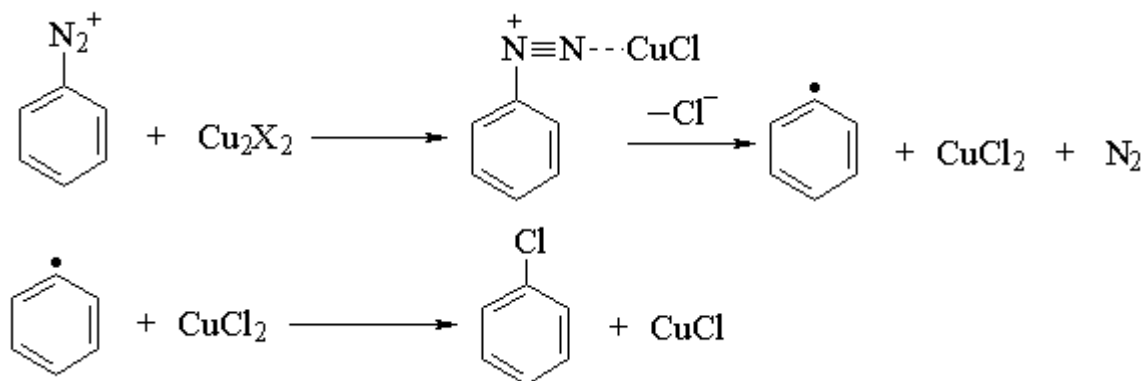
Sandmeyer 反应

重氮盐用氯化亚铜或溴化亚铜处理，得到氯代或溴代芳烃：

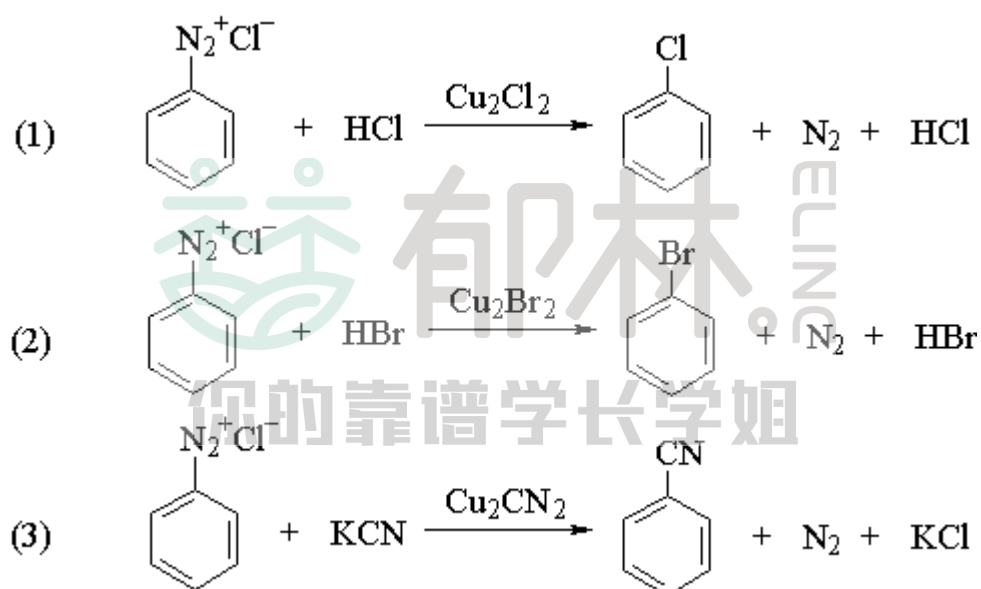


这个反应也可以用新制的铜粉和 HCl 或 HBr 来实现 (Gattermann 反应)。

反应机理



反应实例



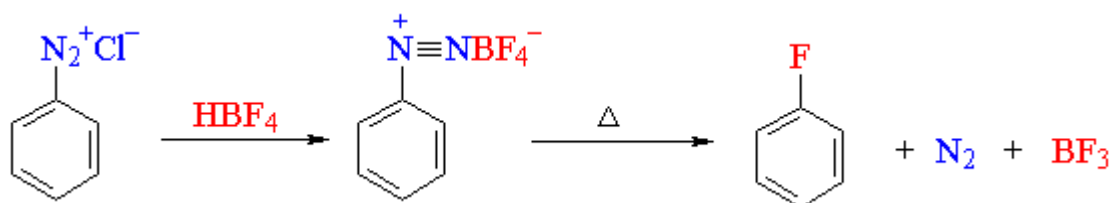
参考文献

- [1] T. Sandmeyer, *Ber.*, 1884, **17**, 1633, 2650.
- [2] L. Gattermann, *Ber.*, 1890, **23**, 1218.
- [3] S. C. Dickerman, K. Weiss and A. K. Ingberman, *J. Org. Chem.*, 1956, **21**, 308.
- [4] H. H. Hodgson, *Chem. Rev.*, 1947, **40**, 251.
- [6] S. C. Dickerman, K. Weiss and A. K. Ingberman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1904.

参见：[Gattermann 反应](#)

Schiemann 反应

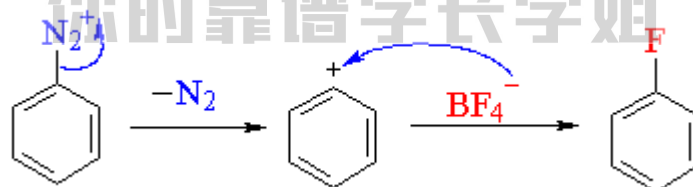
芳香重氮盐和氟硼酸反应，生成溶解度较小的氟硼酸重氮盐，后者加热分解生成氟代芳烃：



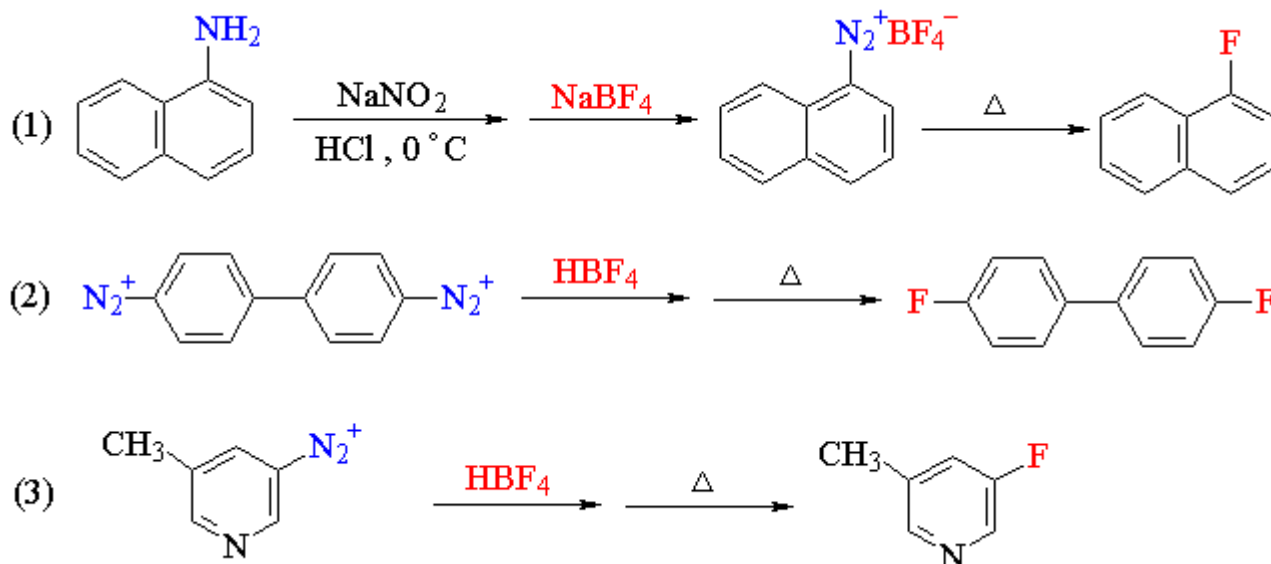
此反应与 [Sandmeyer 反应](#) 类似。

反应机理

本反应属于单分子芳香亲核取代反应，氟硼酸重氮盐先是分解成苯基正离子，受到氟硼酸根负离子进攻后得到氟代苯。



反应实例



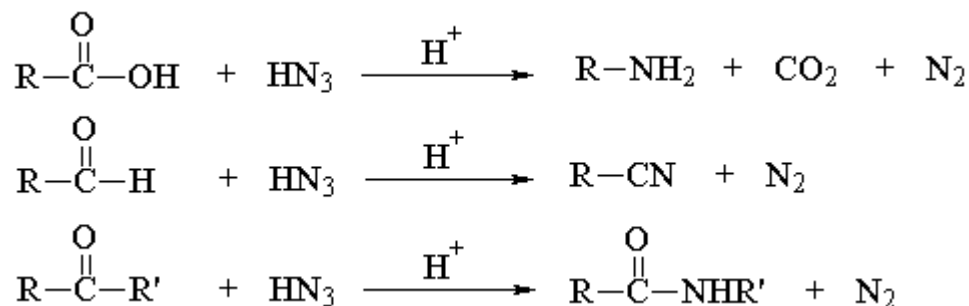
参考文献

- [1] G. Balz and G. Schiemann, *Ber.*, 1927, **60**, 1186.
- [2] H. S. Booth et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935 **57**, 2064.
- [3] D. T. Flood, *Organic Syntheses coll. cod.*, **11**, 295.
- [4] G. Schiemann and W. Winkelmüller, *ibid.*, 1943, 299.
- [5] A. Roe, *Organic Reactions* V, 1949, 193.
- [6] A. Roe and G. F. Hawkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2443; *ibid.*, 1949, **71**, 1785.
- [7] P. H. Check, R. H. Wiley and A. Roe, *ibid.*, 1949, **71**, 1863.
- [8] A. Roe and C. E. Teague, Jr., *ibid.*, 1951, **73**, 687.
- [9] P. F. Hu, S. L. Yah and C. C. Yen, *J. Chinese Chem. Soc.*, 1951, **18**, 158.
- [10] H. Suschitsky, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3042.

参见：**Sandmeyer 反应**，**Gattermann 反应**

Schmidt 反应

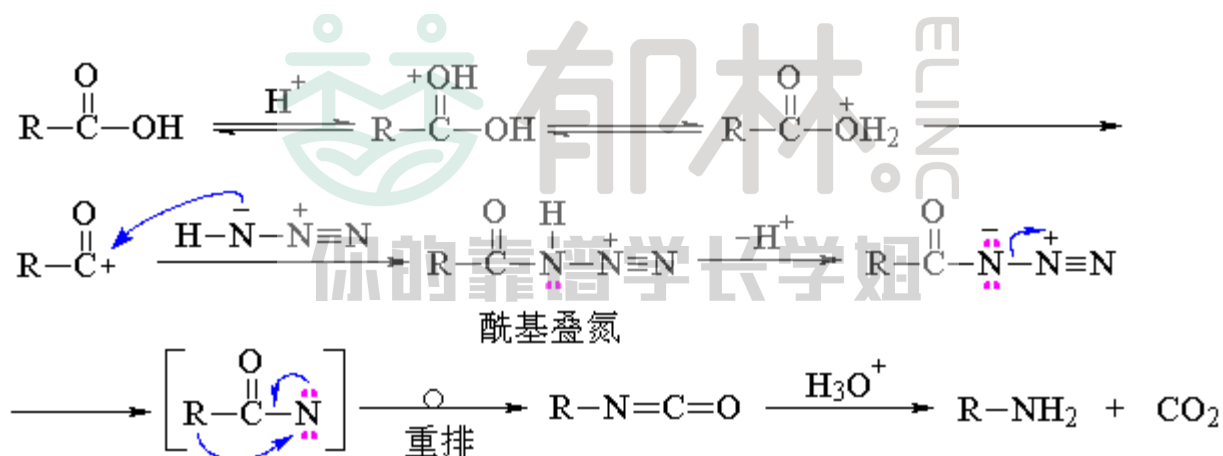
羧酸、醛或酮分别与等摩尔的叠氮酸(HN_3)在强酸(硫酸、聚磷酸、三氯乙酸等)存在下发生分子内重排分别得到胺、腈及酰胺:



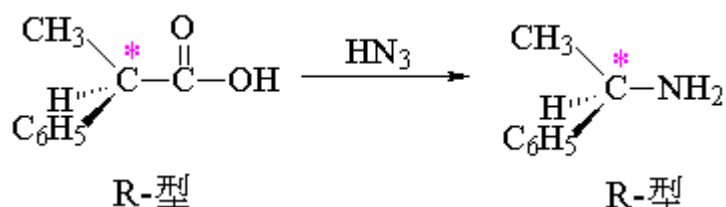
其中以羧酸和叠氮酸作用直接得到胺的反应最为重要。羧酸可以是直链脂肪族的一元或二元羧酸、脂环酸、芳香酸等；与 **Hofmann 重排**、**Curtius 反应** 和 **Lossen 反应** 相比，本反应胺的收率较高。

反应机理

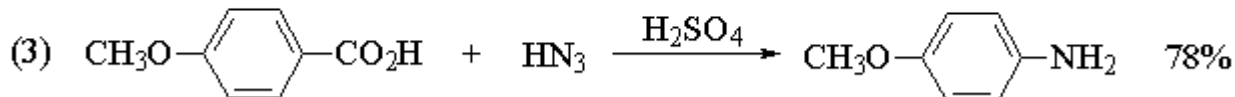
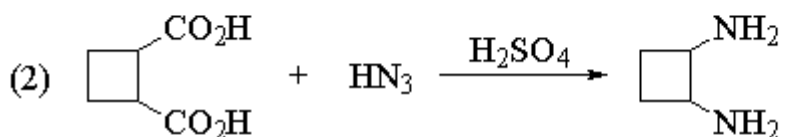
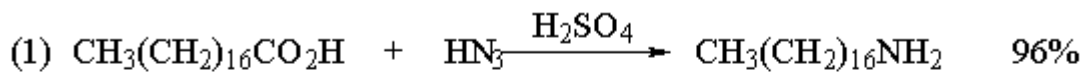
本反应的机理与 **Hofmann 重排**、**Curtius 反应** 和 **Lossen 反应** 机理相似，也是形成异氰酸酯中间体：



当 R 为手性碳原子时，重排后手性碳原子的构型不变：



反应实例



参考文献

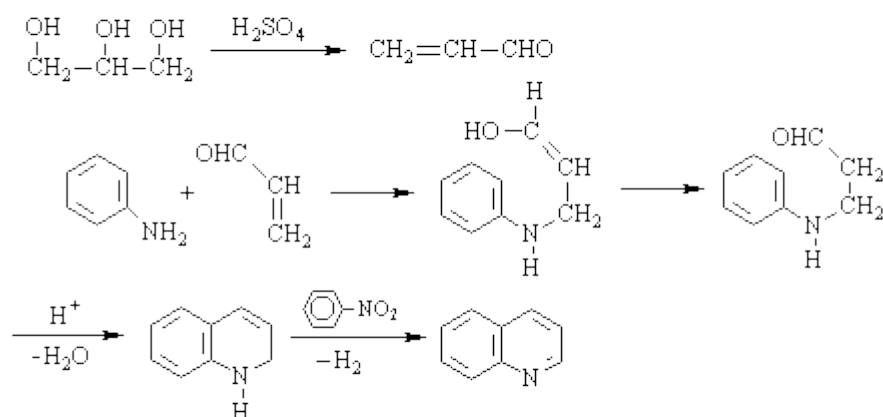
- [1] K. F. Schmidt, *Z. Angew. Chem.*, 1923, **36**, 511.
 [2] H. Woeff, *Organic Reactions*, 1946, **3**, 307.
 [3] P. A. S. Smith, *Organic Reactions*, 1946, **3**, 363.
 [4] 上尾庄次郎, 有机合成反应[上], 1975, 93.

参见: Hofmann 重排 Curtius 反应 Lossen 反应

你的靠谱学长学姐

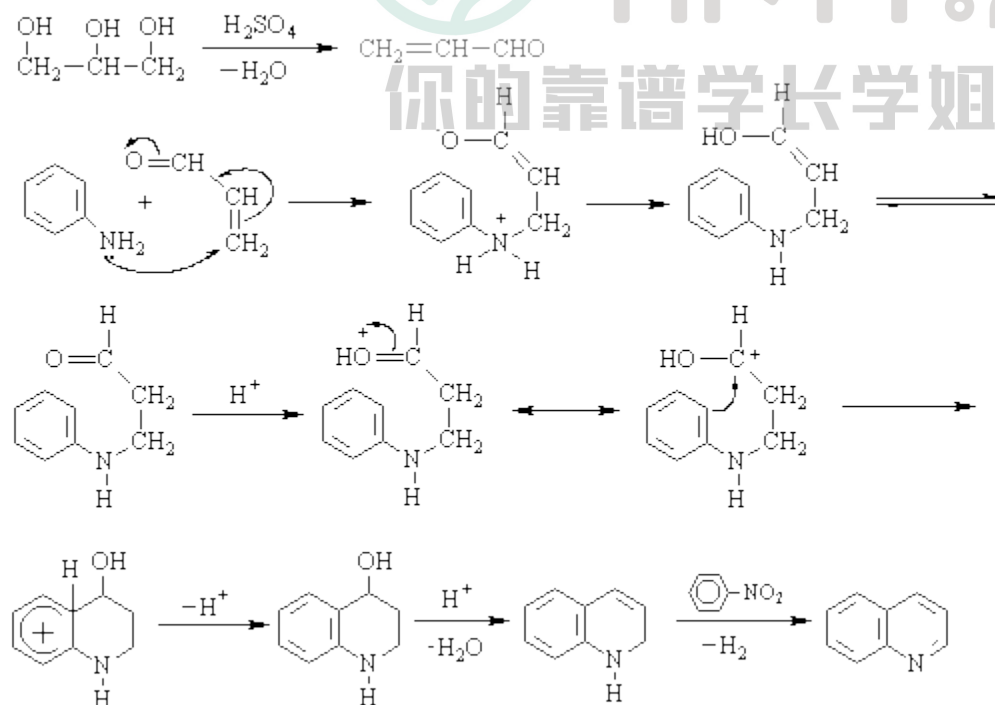
Skraup 合成法

苯胺（或其他芳胺）、甘油、硫酸和硝基苯（相应于所用芳胺）、五氧化二砷（ As_2O_5 ）或三氯化铁等氧化剂一起反应，生成喹啉。本合成法是合成喹啉及其衍生物最重要的合成法。



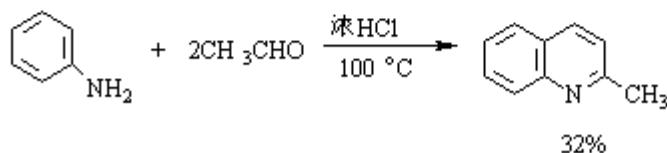
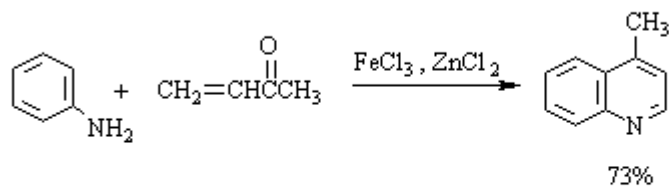
苯胺环上间位有给电子取代基时，主要在给电子取代基的对位关环，得 7-取代喹啉；当苯胺环上间位有吸电子取代基团时，则主要在吸电子取代基团的邻位关环，得 5-取代喹啉。很多喹啉类化合物，均可用此法进行合成。

反应机理



反应实例

也可用 α,β -不饱和醛或酮代替甘油，或用饱和醛先发生羟醛缩合反应得到 α,β -不饱和醛再进行反应，其结果是一样的。

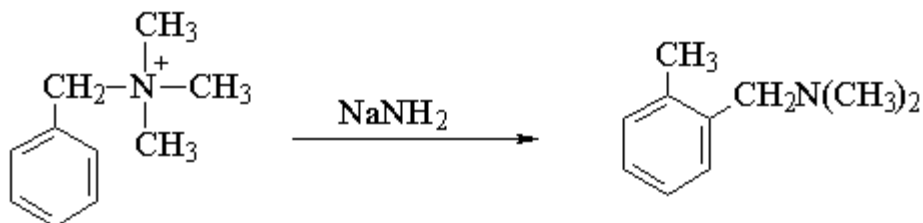


参考文献

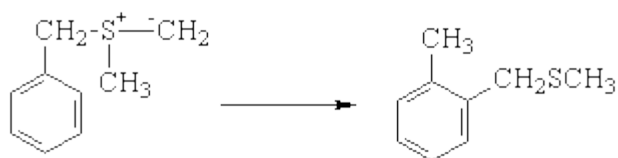
- [1] Z. H. Skraup, *Ber.*, 1880, 13, 2086; 1882, 15, 897.
- [2] R. H. F. Manske, M. Kulka, *Org. Reactions*, 1953, 7, 59.
- [3] G. M. Badger, H. P. Crocker, B. C. Ennis, et al., *Australian J. Chem.*, 1963, 16, 814, 840.
- [4] G. M. Badger, B. C. Ennis, W. E. Matthews, *Australian J. Chem.*, 1963, 16, 828.

Sommelet-Hauser 反应

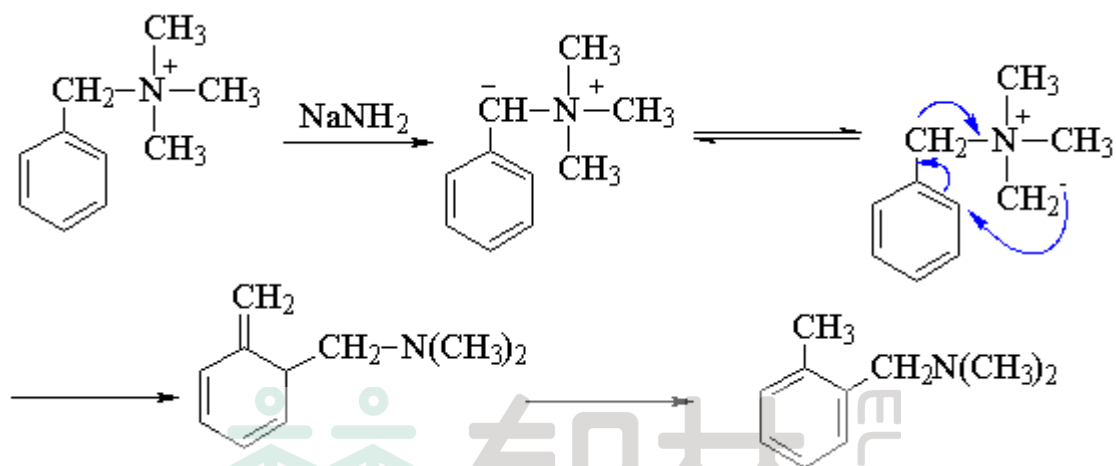
苯甲基季铵盐用氨基钠(或氨基钾)处理时得到苯甲基三级胺:



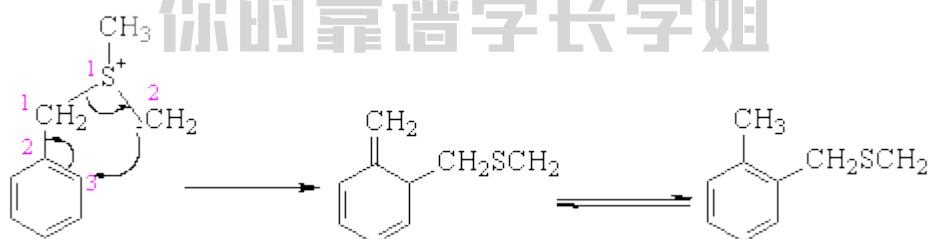
苯甲基硫 Ylide 重排生成(2-甲基苯基)-二甲硫醚:



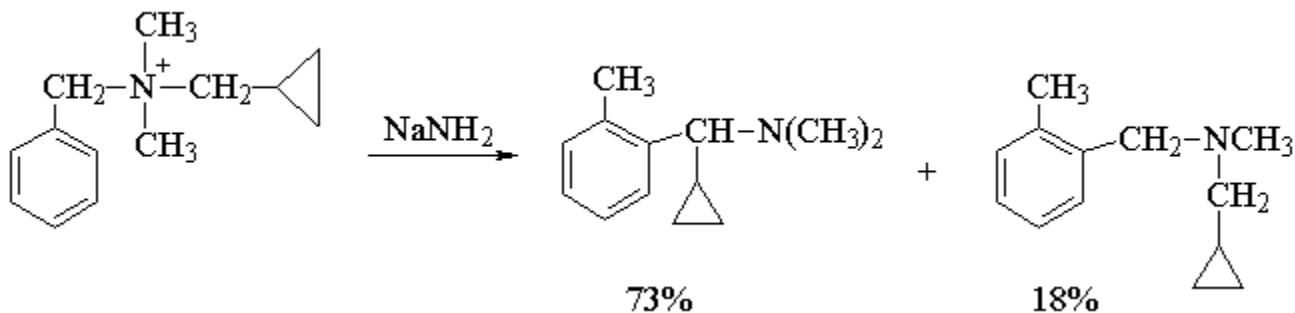
反应机理



一般认为反应先是发生[2, 3] σ 迁移，然后互变异构得到重排产物：



反应实例



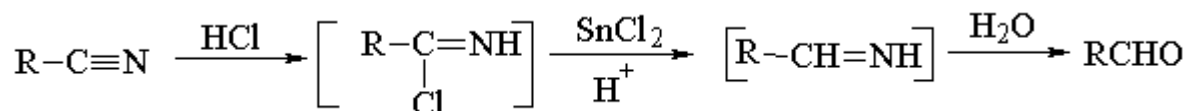
参考文献

- [1] M. Sommelet, *Compt. Rend.* **205**,56(1937)
 [2] W. Wittig, R. Mangold and G. Felletschin, *Ann.* **560**, 116(1948)
 [3] C.R. Hauser, D.N. van Eenam, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5698(1956)
 [4] J. F. Bunnett, *Quart. Rev.* **12**,15(1938)
 [5] C.K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*(Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953),p.642
 [6] E. Muller, *Neuere Anschauungen der organischen Chemie*(springer, 1957),p.408
 R. Huisgen, *Angew. Chem.* **72**,315(1960)
 G.C. Jones and C.R. Hauser, *J. Org. Chem.* **27**,3572(1962)
 C.L. Burngardner, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**,73(1963)
 G.C. Jones, W.Q. Beard and C.R. Hauser, *J. Org. Chem.* **28**,199(1963)

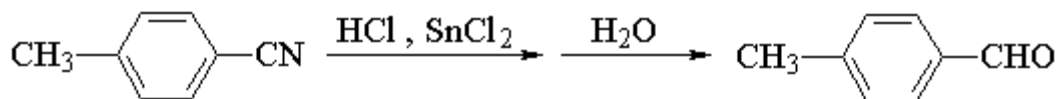
参见 Stevens 重排

Stephen 还原

腈与氯化氢反应,再用无水氯化亚锡的乙醚悬浮液还原,水解生成醛:



反应实例



参考文献

- [1] H. Stephen, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1874 (1925)
 [2] Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2248 (1939)
 [3] Ferguson, *Chem. Revs.* **38**, 243 (1946)
 [4] Mosettig in *Organic Reactions* vol. **8**, 246(1954)
 [5] Bayer in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie* vol. **7/1**, p 299 (1954)
 [6] Zilberman, Pyryalova, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* (Engl. transl.) **33**, 3348 (1963).

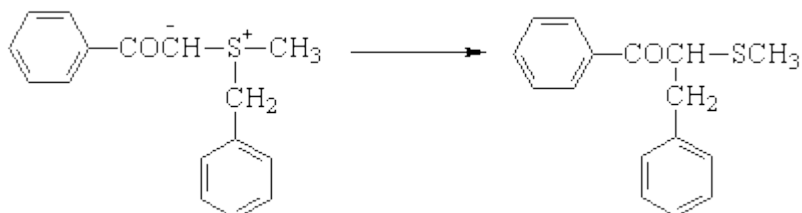
Stevens 重排

季铵盐分子中与氮原子相连的碳原子上具有吸电子的取代基 Y 时，在强碱作用下，得到一个重排的三级胺：



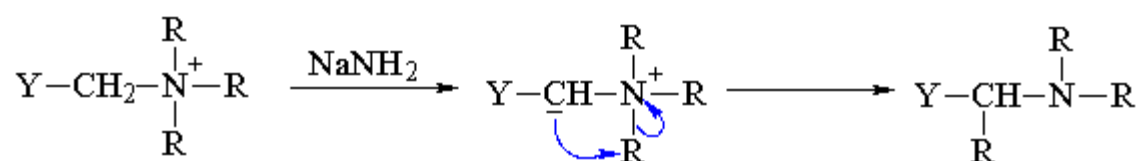
Y = RCO, ROOC, Ph 等，最常见的迁移基团为烯丙基、二苯甲基、3-苯基丙炔基、苯甲酰甲基等。

硫 Ylide 也能发生这样的反应：

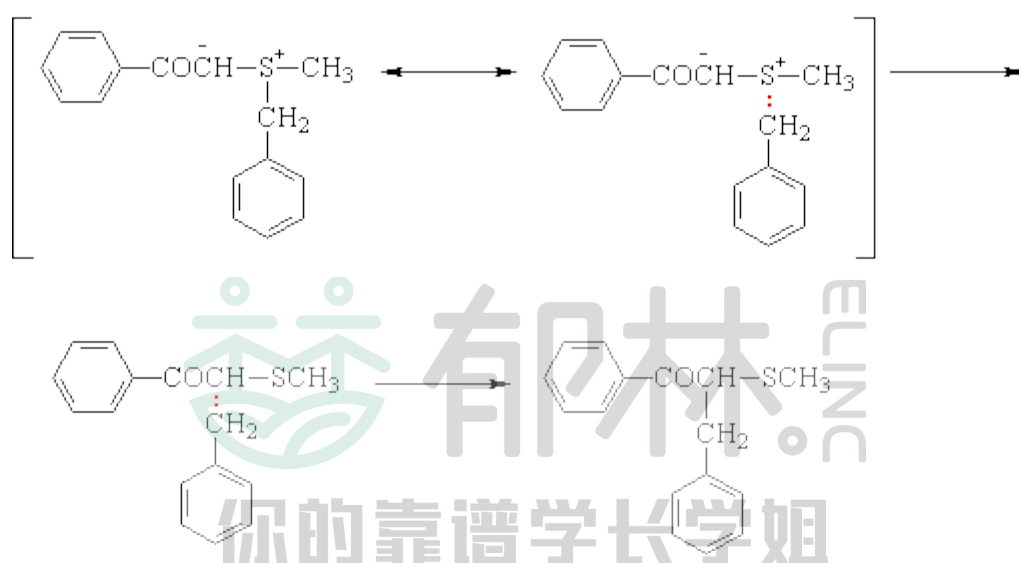


反应机理

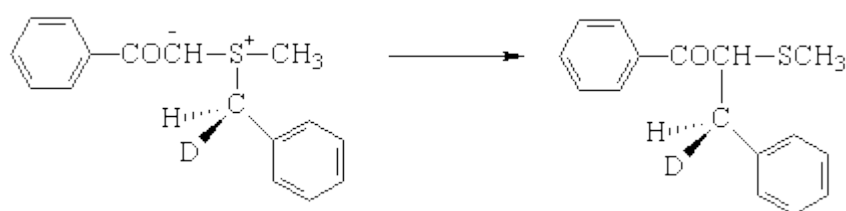
反应的第一步是碱夺取酸性的 α -氢原子形成内鎗盐，然后重排得三级胺。



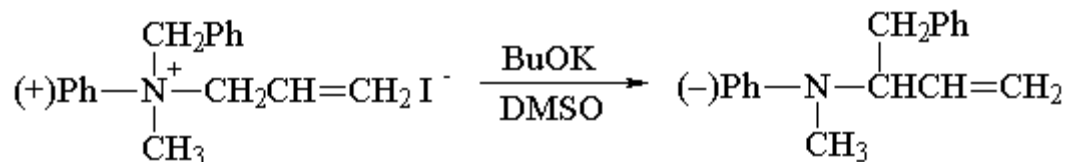
硫 Ylide 的反应是通过溶剂化的紧密自由基对进行的，重排时，与硫原子相连的苯甲基转移到硫的 α -碳原子上。



由于自由基对的结合非常快，因此，当苯甲基的碳原子是个手性碳原子时，重排后其构型保持不变。



反应实例



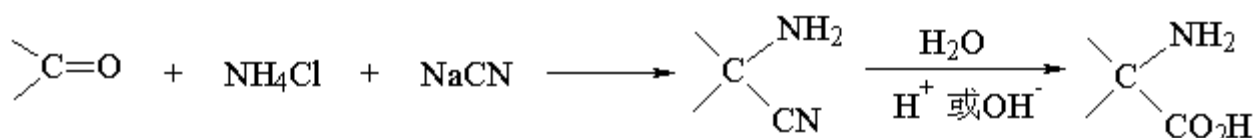
参考文献

- [1] T. S. Stevens et al., *J. Chem. Soc.* 1928, 3193; 1930, 2107, 2119; 1932, 55, 1926, 1932.
 [2] G. Wittig et al., *Ann.* **555**, 133 (1943); **560**, 116 (1948); **572**, 1 (1951); **580**, 57 (1953)
 [3] S. W. Kantor and C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4122 (1951)
 [4] J. H. Brewster and M. M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5179 (1953)
 [5] E. F. Jenney and J. Druey, *Angew. Chem. (Internatl. Ed.)*, **1**, 155 (1962)

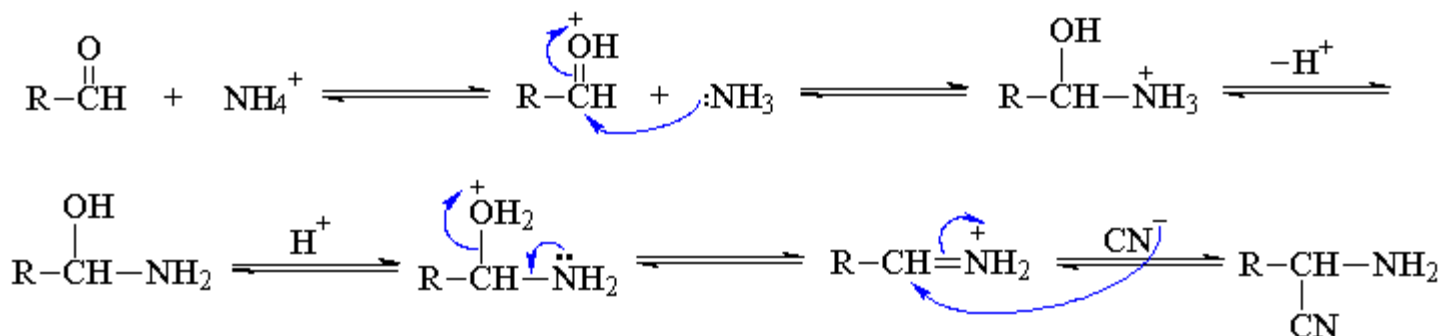
参见 Sommelet-Hauser 重排

Strecker 氨基酸合成法

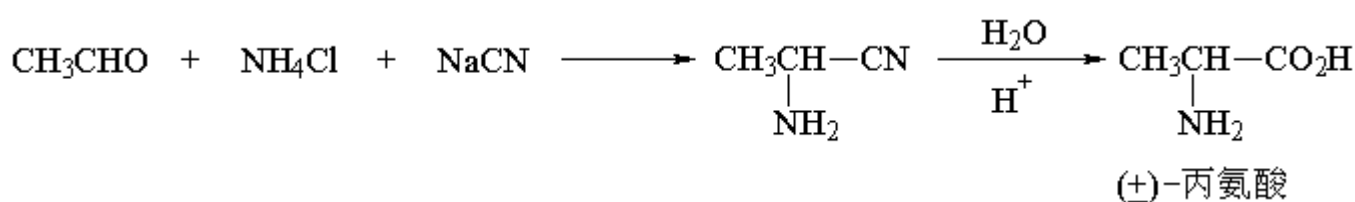
醛或酮用与氰化钠、氯化铵反应，生成 α -氨基腈，经水解生成 α -氨基酸。这是制备 α -氨基酸的一个简便方法。



反应机理



反应实例

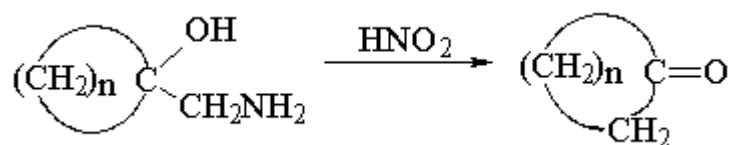


参考文献

- [1] A. Strecker, *Ann.*, 1850, 75, 27; 1854, **91**, 349.
- [2] D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, 1948, **42**, 236.
- [3] Th. Wieland et al., in *Houben-Weyl-Müller*, 1958, **11**, 305.
- [4] E. Erlenmeyer, S. C. Passavant, *Ann.*, 1800, **200**, 120.
- [5] G. Stadnikoff, *Ber.*, 1907, **40**, 1014.
- [6] H. T. Clarke, H. J. Bean, *Org. Syn.*, 1931, **11**, 4.
- [7] T. D. Stewart, C. H. Li, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2782.
- [8] C. B. Pollard, L. J. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 40.

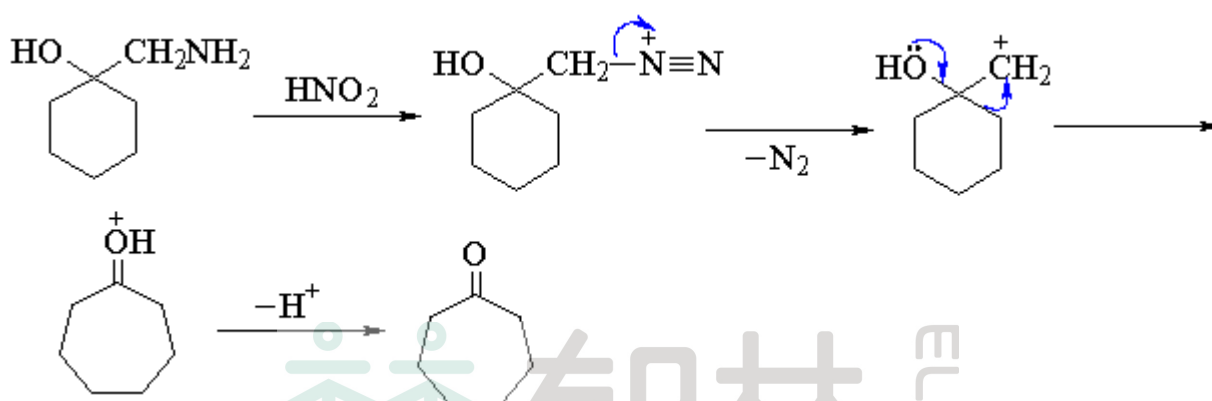
Tiffeneau-Demjanov 重排

1-氨基环烷醇与亚硝酸反应，得到扩大一个碳原子的环酮，产率比 Demjanov 重排反应要好。



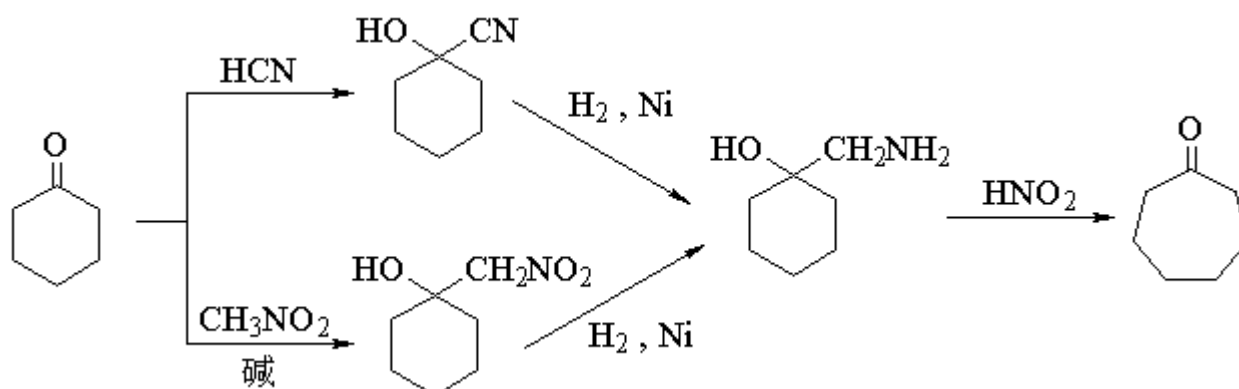
本反应适合于制备 5-9 个碳原子的环酮，尤其是 5-7 个碳原子的环酮。

反应机理



反应实例

本反应用于环扩大反应，可由环酮制备高一级的环酮：



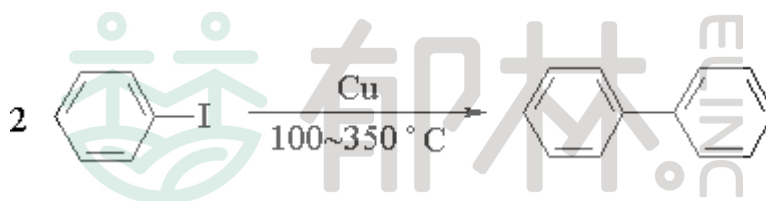
参考文献

- [1] M. Tiffeneau, P. Weill and B. Tchoubar, *Compt. Rend.*, 1937, **205**, 54.
 [2] B. Tchoubar, *Compt. Rend.*, 1955, **212**, 195.
 [3] L. Ruzicka, P. A. Platner, H. Wild, *Helv. Chim. Acta*, 1943, **26**, 1631.
 [4] H. J. Dauben, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2359.
 [5] T. F. Wood, R. J. Cadorn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5504.
 [6] F. F. Blicke, N. J. Doorenbos, R. H. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2924.
 [7] P. A. S. Smith, D. R. Baer, *Org. Reactions*, 1960, **11**, 157.

参见: Demjanov 重排

Ullmann 反应

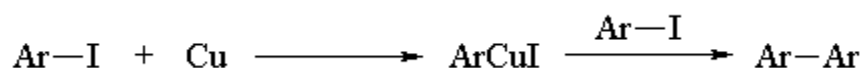
卤代芳烃在铜粉存在下加热发生偶联反应生成联苯类化合物。如碘代苯与铜粉共热得到联苯:



这个反应的应用范围广泛, 可用来合成许多对称和不对称的联苯类化合物。芳环上有吸电子取代基存在时能促进反应的进行, 尤其以硝基、烷氧羰基在卤素的邻位时影响最大, 邻硝基碘苯是参与 Ullmann 反应中最活泼的试剂之一。

反应机理

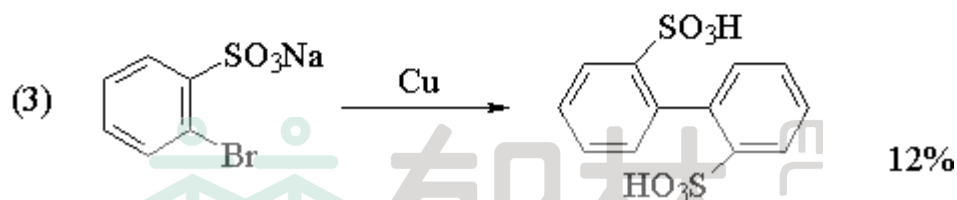
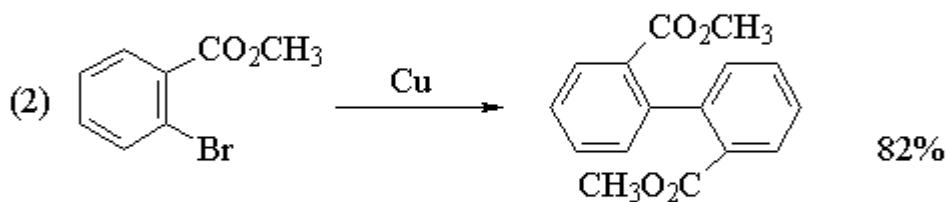
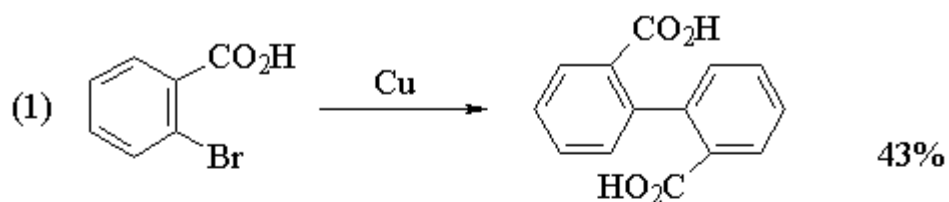
本反应的机理还不肯定, 可能的机理如下:



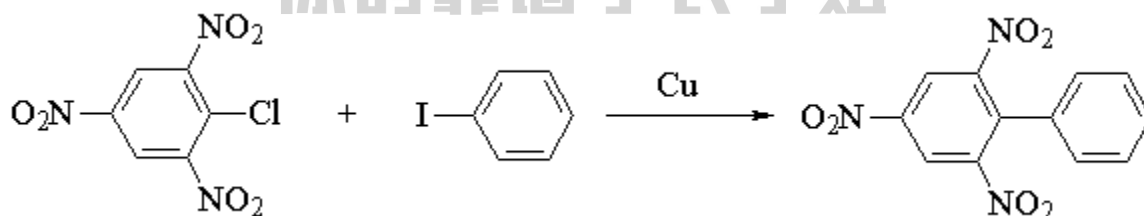
另一种观点认为反应的第二步是有机铜化合物之间发生偶联:



反应实例



当用两种不同结构的卤代芳烃混合加热时，则有三种可能产物生成，但常常只得到其中一种。例如，2, 4, 6-三硝基氯苯与碘苯作用时主要得到 2, 4, 6-三硝基联苯：

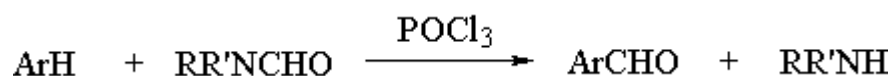


参考文献

- [1] F. Ullmann, *Ann.*, **232**, 38(1904)
- [2] F. Ullmann, P. Sponagel, *Ber*, **38**,407(1946)
- [3] P.E. Fanta, *Chem. Revs.*, **38**,139(1946)

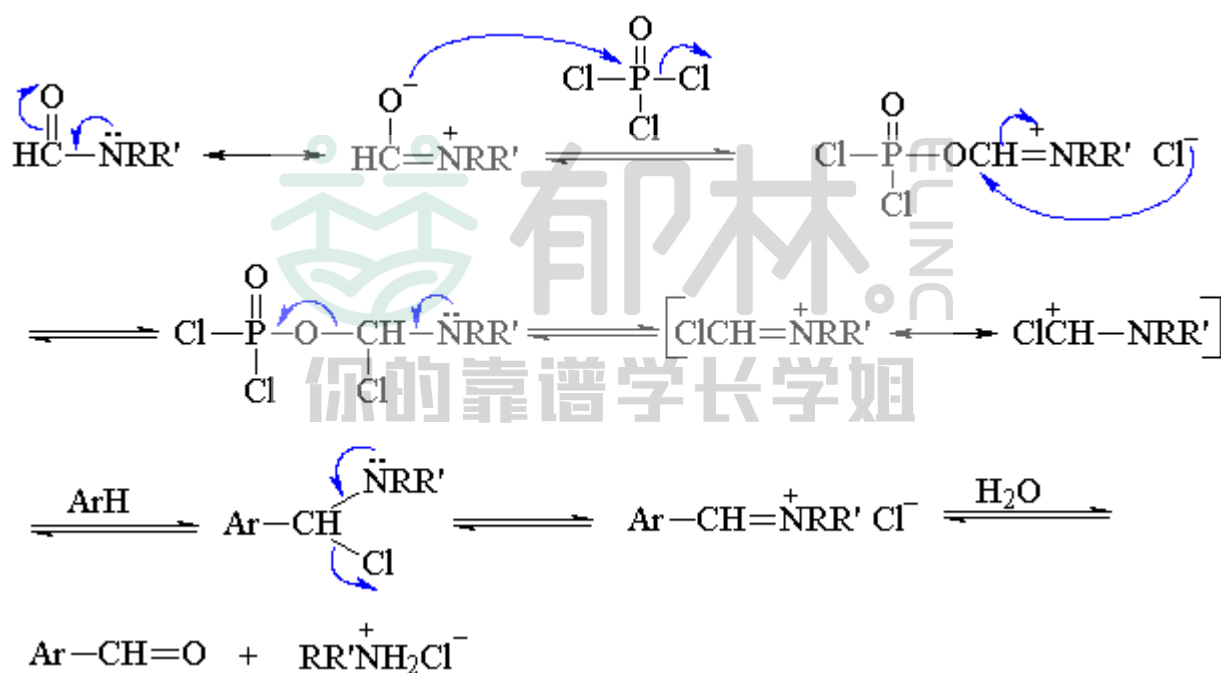
Vilsmeier 反应

芳烃、活泼烯烃化合物用二取代甲酰胺及三氯氧磷处理得到醛类：

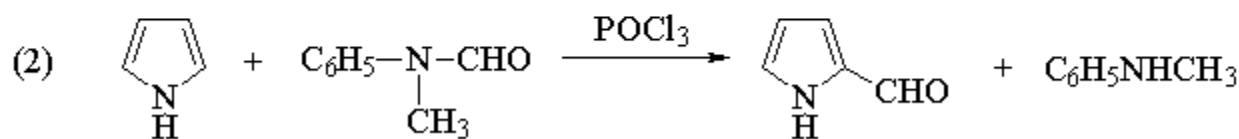


这是目前在芳环上引入甲酰基的常用方法。N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-N-苯基甲酰胺是常用的甲酰化试剂。

反应机理



反应实例

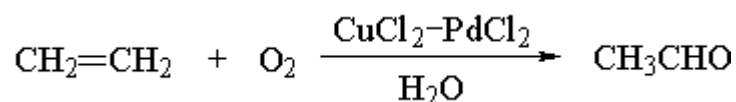


参考文献

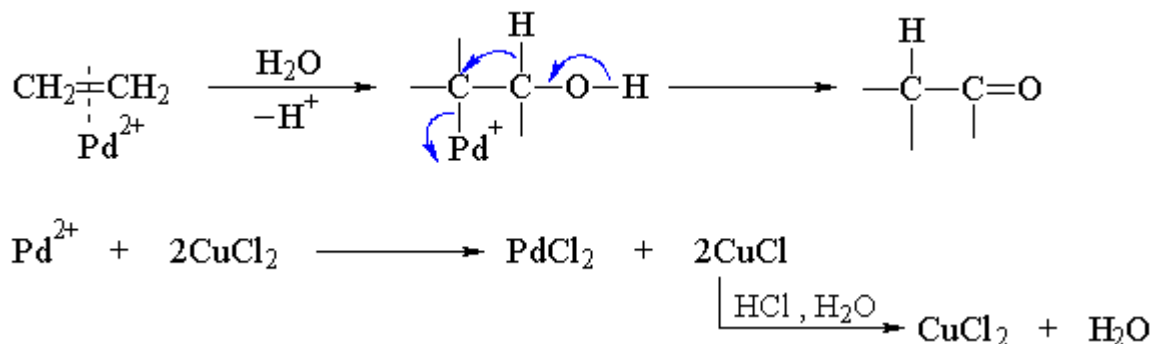
- [1] A. Vilsmeier and A. Haack, *Ber.*, **60**, 119(1937)
- [2] Ferguson, *Chem. Revs.*, **38**, 227(1946)
- [3] Bosshard, Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1639(1959)
- [4] Maheas, *Bull. Soc. Chim. France*, 1962,1989
- [5] G.A. Olah, S.J. Kuhn, *Olah's Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol 3, Part 2 (New York,1964)
- [6] Jutz, *Ber.*, **91**,850(1958)
- [7] Schmitt et al., *Bull. Soc. Chim. France*, 1964,2767
- [8] Burn et al.,*Tetrahedron*, **21**,1619(1965)

Wacker 反应

乙烯在水溶液中，在氯化铜及氯化钯的催化下，用空气氧化得到乙醛：



反应机理

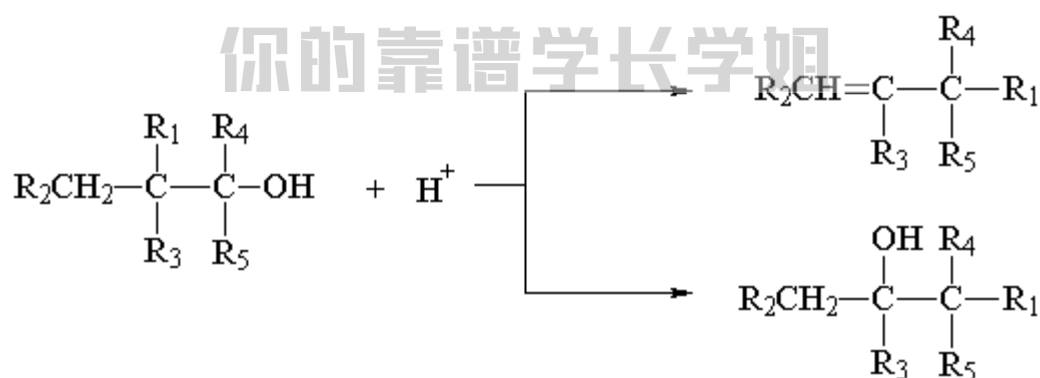


参考文献

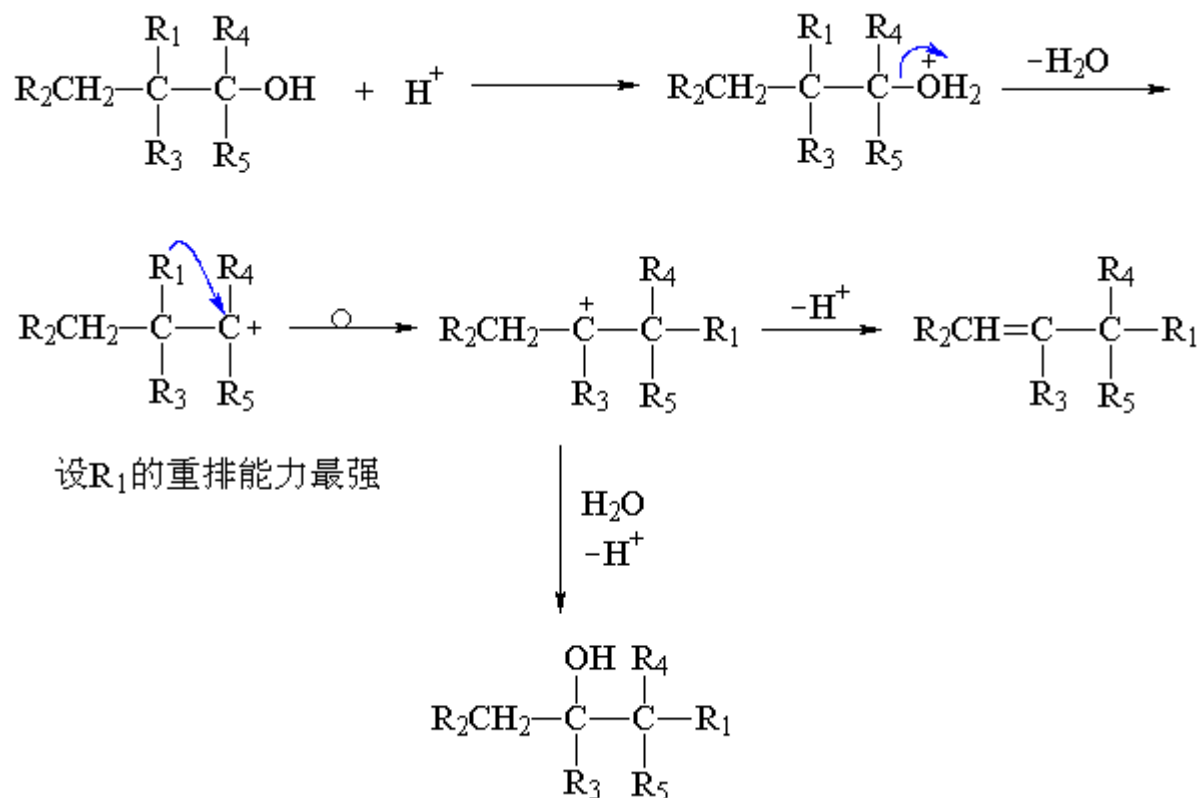
- [1] *J. Mol. Catal.*, 1977, **2**, 369.
 [2] *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 264.

Wagner-Meerwein 重排

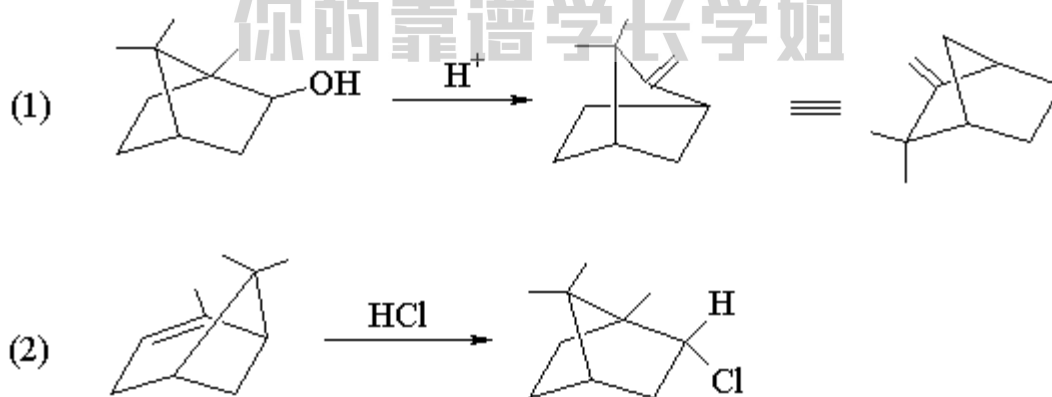
当醇羟基的 β -碳原子是个仲碳原子(二级碳原子)或叔碳原子(三级碳原子)时,在酸催化脱水反应中,常常会发生重排反应,得到重排产物:



反应机理



反应实例



参考文献

- [1] G. Wagner, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **31**, 690 (1899)
 [2] H. Meerwein, *Ann.* **405**, 129 (1914)
 [3] H. Meerwein et al., *Amid* **417**, 255 (1918); **435**, 174 (1923); **453**, 16 (1927); *Ber.* **53**, 1815 (1920); **55**,

2500 (1922); *J. Prakt. Chem.* (2), 104, 289 (1922)

[4] P. D. Bartlett and I. Pockel, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 820 (1937)

[5] I. Dostrovsky, E. D. Hughes and C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 1946, 192

[6] J. L. Simonsen and L. M. Owen, *The Terpenes II*, **156**, 290 (Cambridge, 1949)

[7] Winston and D. Trifan, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2953 (1949); **74**, 1147, 1154 (1952)

[8] W. Huckel, *Theoretical Principles of Organic Chemistry I*, 414 (New York, 1955)

[9] F. D. Popp and W. E. McEwen, *Chem. Revs.* **58**, 375 (1958)

[10] F. P. L. Anet and P. M. G. Bavin, *Can. J. Chem.* **38**, 240 (1960)

[11] D. Bernstein, *Tetrahedron Letters* 1967(24), 2281.

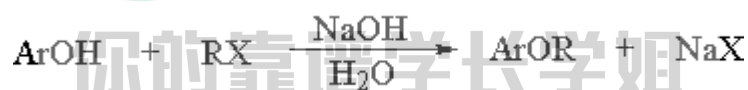
参见: **Demjanov 重排**

Williamson 合成法

卤代烃与醇钠在无水条件下反应生成醚:



如果使用酚类反应, 则可以在氢氧化钠水溶液中进行:

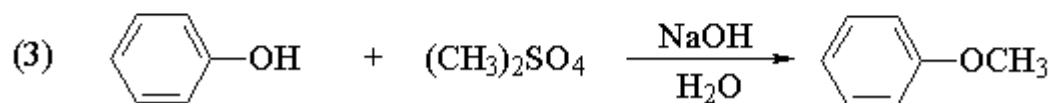
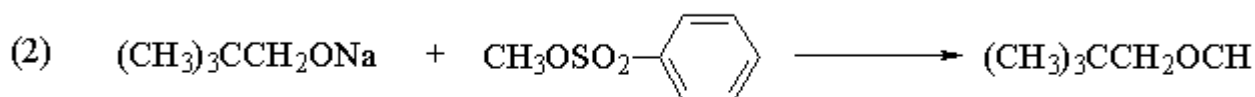


卤代烃一般选用较为活泼的伯卤代烃(一级卤代烃)、仲卤代烃(二级卤代烃)以及烯丙型、苄基型卤代烃, 也可用硫酸酯或磺酸酯。

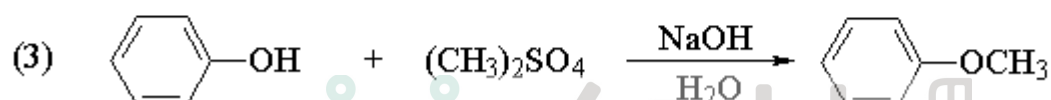
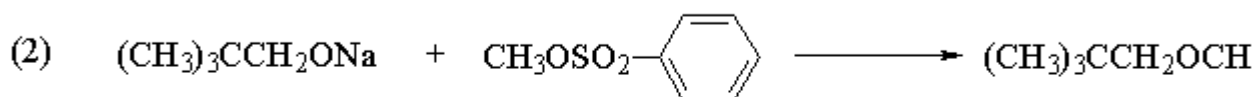
本法既可以合成对称醚, 也可以合成不对称醚。

反应机理

反应一般是按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理进行的:



反应实例

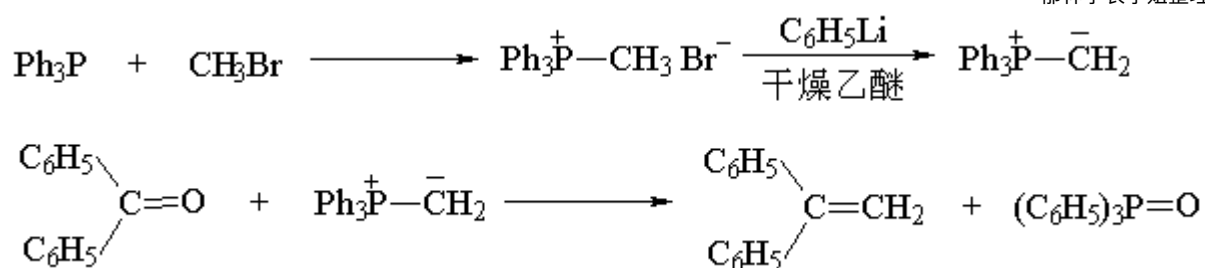


参考文献

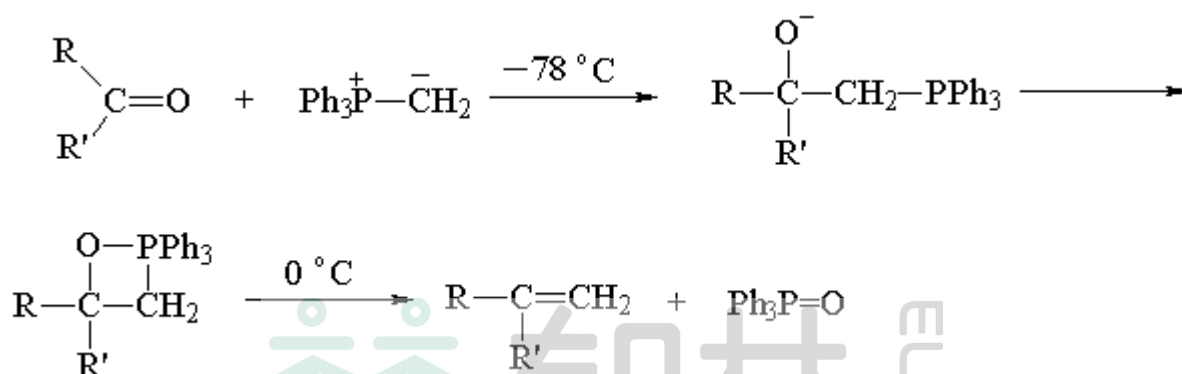
- [1] A. W. Williamson, *J. Chem. Soc.*, **4**, 229 (1852)
- [2] F. Ullmann and P. Sponagel, *Ber.*, **38**, 2211 (1905)
- [3] O. C. Dermer, *Chem. Revs.*, **14**, 409 (1934)
- [4] C. F. H. Allen and J. W. Gates, *Organic Syntheses*, **25**, 9 (1945)
- [5] R. C. Elderfield, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1334 (1950)
- [6] R. H. Baker and W. B. Martin, *J. Org. Chem.*, **25**, 1496 (1960)
- [7] L. F. Fieser and M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, pp 113, 306 (New York 1961).

Wittig 反应

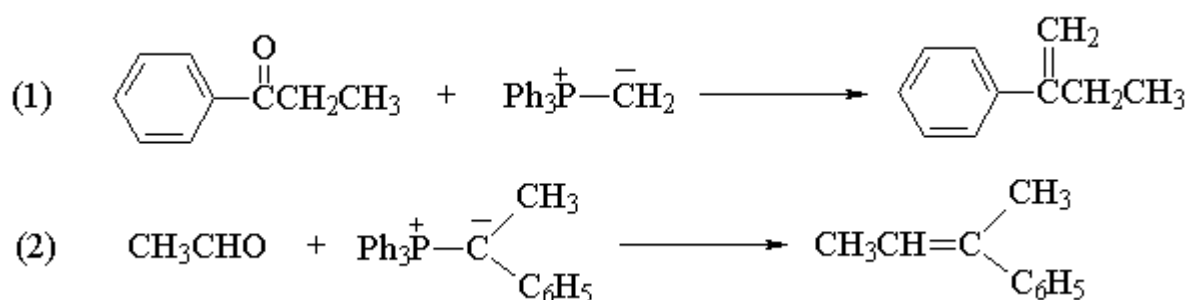
Wittig 试剂与醛、酮的羰基发生亲核加成反应，形成烯烃：



反应机理



反应实例



参考文献

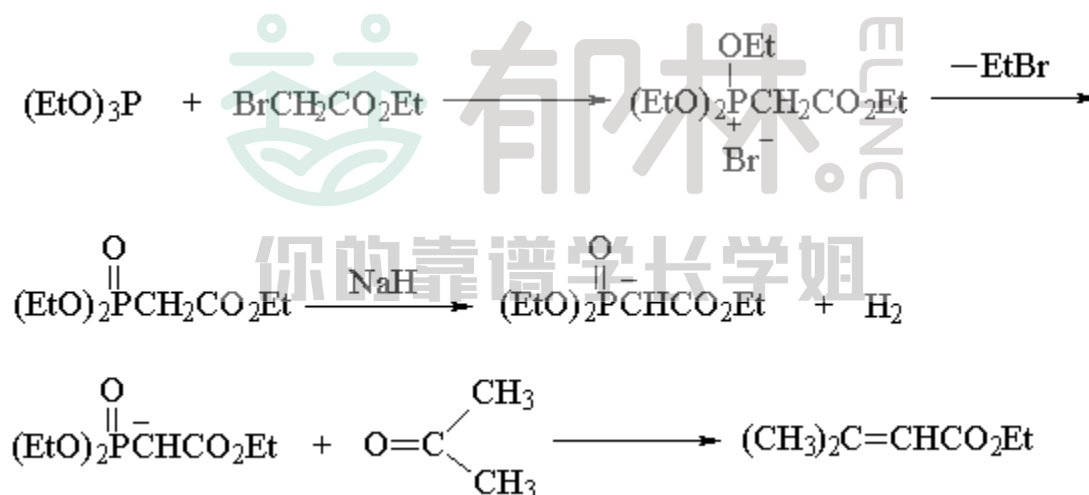
- [1] G. Wittig and U. Schollkopf, *Ber.* **87**,1318 (1954)
 [2] G. Wittig and W. Haag, *Ber.* **88**, 1654 (1955)

- [3] Wadsworth, Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1733 (1961)
 [4] Horner et al., *Ber.* **95**, 581 (1962)
 [5] Greenwald et al., *J. Org. Chem.* **28**, 1128 (1963)
 [6] Schollkopf *Angew. Chem.* **71**, 260 (1959)
 [7] Bergelson, Shemiakin, *Angew. Chem. Internatl. Ed.* **3**, 250 (1964)
 [8] Trippett, *Quart. Rev.* **17**, 406 (1963)
 [10] Macrcker in *Organic Reactions* vol. **14**, p 270 (New York, 1965)
 [11] Bestmann *Angew. Chem. Internatl. Ed.* **4**, 583, 645 (1965)
 [12] Wadsworth et al. *J. Org. Chem.* **30** 680 (1965); Bissing, *ibid.* **30**, 1296 (1965).

参见: **Wittig-Horner 反应**

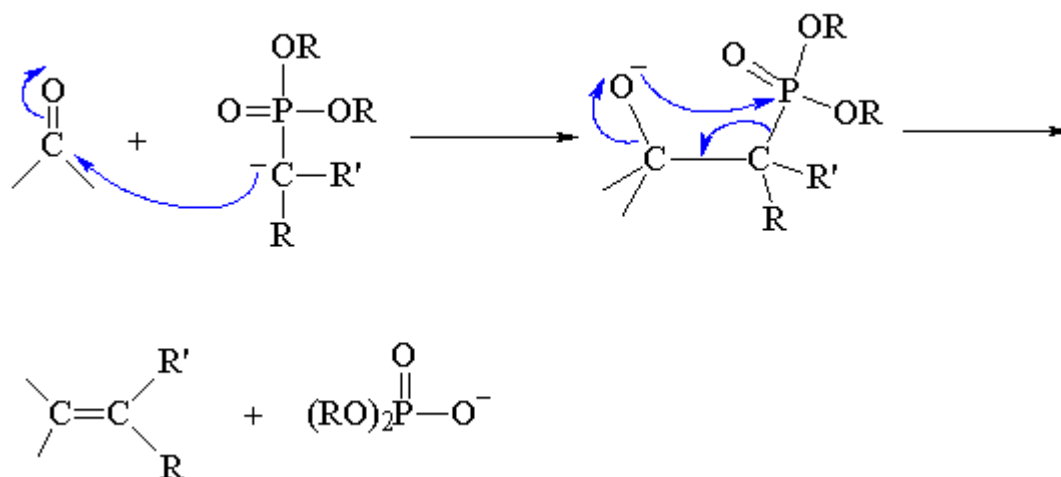
Wittig-Horner 反应

用亚磷酸酯代替三苯基磷所制得的磷 Ylide 与醛酮反应称为 Wittig-Horner 反应:



反应机理

与 **Wittig 反应** 类似, 加成后的消除步骤略有差别。



反应实例



参考文献

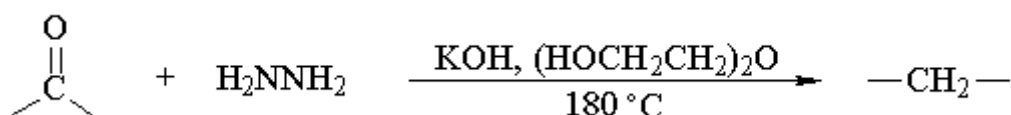
- [1] L. Horner et al., *Chem. Ber.*, 1958, **91**, 61.
- [2] J. Bautagy, R. Thomas, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 87.
- [3] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961,
- [4] L. Horner, W. Klink, H. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 1963, **96**, 3133.

参见：Wittig 反应

Wolff-Kishner-黄鸣龙 反应

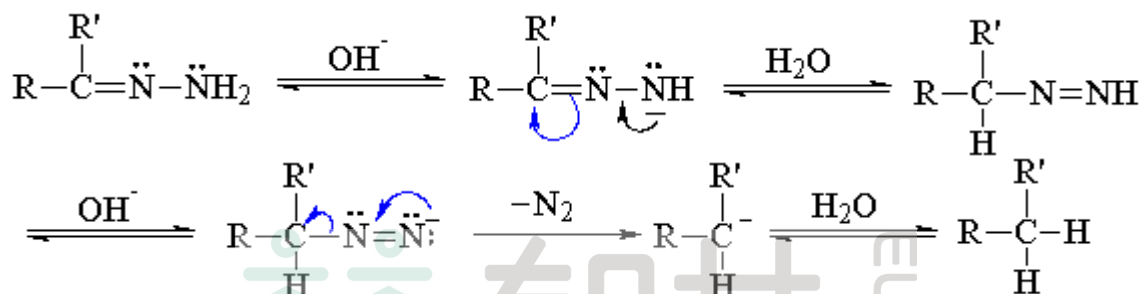
醛类或酮类在碱性条件下与肼作用，羰基被还原为亚甲基。原来 Wolff-Kishner 的方法是将醛或酮与肼和金属钠或钾在高温 (约 200 °C) 下加热反应，需要在封管或高压釜中进行，操作不方便。黄

鸣龙改进不用封管而在高沸点溶剂如一缩二乙二醇(二甘醇, b. p. 245 ° C)中, 用氢氧化钠或氢氧化钾代替金属钠反应。

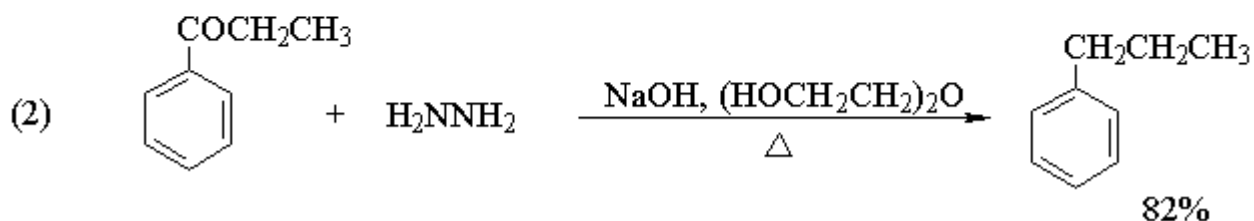
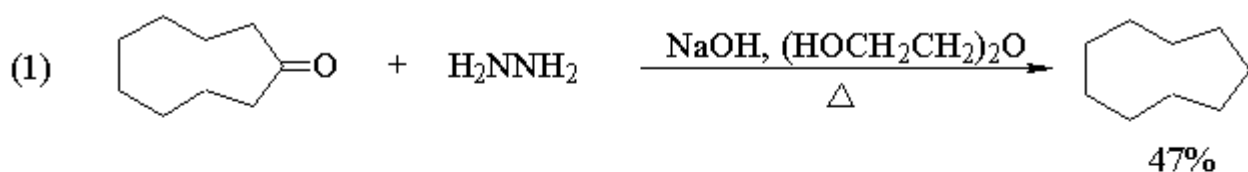


对碱敏感的化合物不适合用此法还原, 可用 **Clemmensen 还原**。

反应机理



反应实例



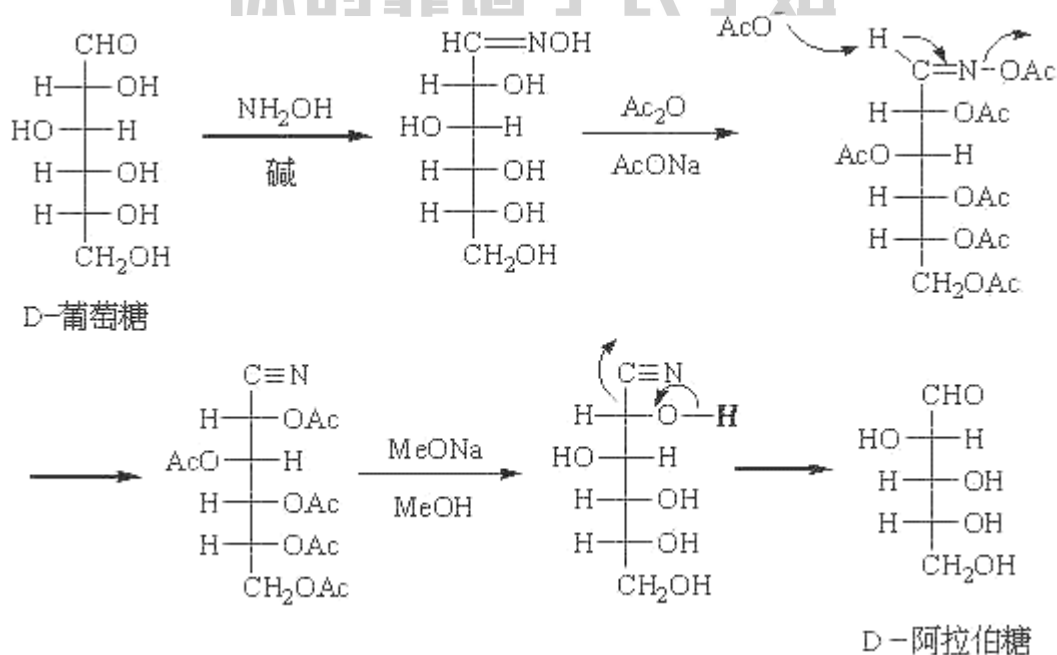
参考文献

- [1] N. Kishner, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **43**, 582 (1911); C.A. 6, 347 (1912)
 [2] L. Wolff, *Ann.* 394, 86 (1912)
 [3] Huang Minlon *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2487 (1946)
 [4] D. Todd in *Organic Reactions* **IV**, 378 (1948)
 [5] V. Franzen, *Chem. Ztg.* **80**, 667 (1956)
 [6] R. A. Braun and W. A. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4919 (1958)
 [7] D. H. R. Barton, D. A. J. Ives and B. R. T. Thomas, *J. Chem. Soc.* 1955, 2056
 [8] J. H. Weisburger and P. H. Grantham, *J. Org. Chem.*, 1160 (1956)
 [9] V. Georgian, R. Harrison and N. Gubisch, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5834 (1959)
 [10] D. J. Cram, M. R. V. Sahyun d G. R. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1734 (1962)
 [11] S. Hunig and W. Eckardt, *Ber.* **95**, 2498 (1962)
 [12] M. F. Grondon, H. B. Henbest and M. D. Scott, *J. Chem. Soc.* 1963, 1855
 [13] E. Muller, G. Fiedler, H. Huber, B. Narr, H. Suhr and K. Witte, *Z. Naturforsch.* **18B**, S (1963)
 [14] H. H. Szmant and C. M. Harmuth, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2909 (1964).

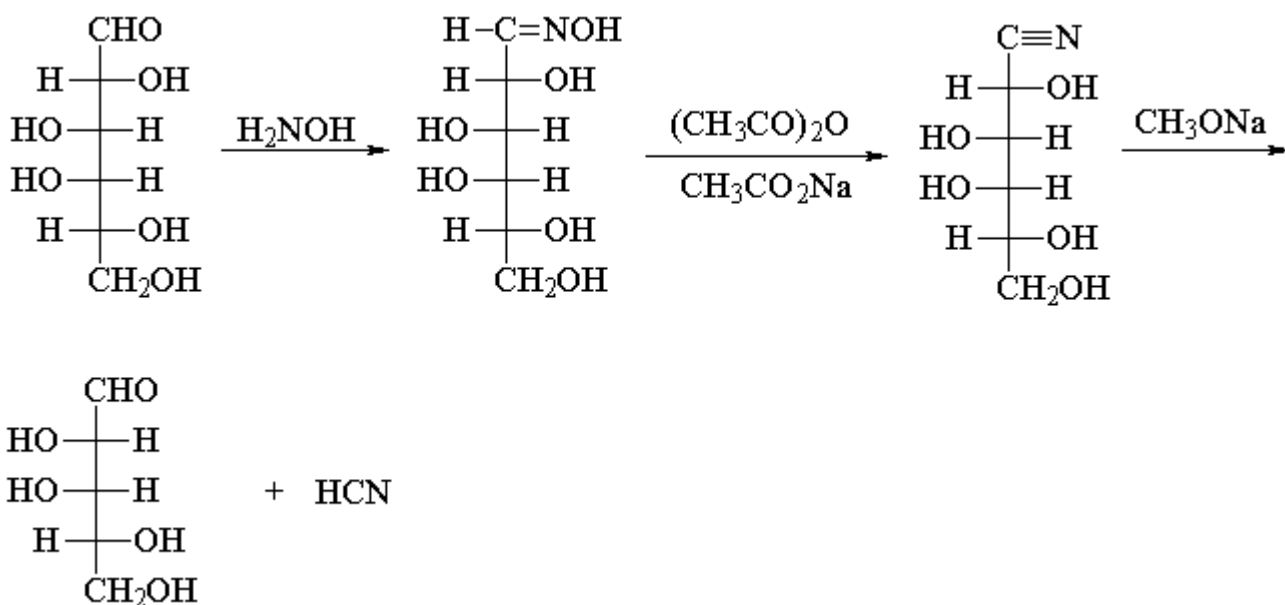
参见：Clemmensen 还原

Wohl 递降反应

醛糖首先与羟胺反应转变成肟，将所形成的肟与乙酸酐共热发生乙酰化，再失去一分子乙酸得到五乙酰的腈，然后在甲醇钠的甲醇溶液中进行酯交换反应，并消除一分子氰化氢得到减少一个碳原子的醛糖。例如由葡萄糖得到阿拉伯糖：



反应实例

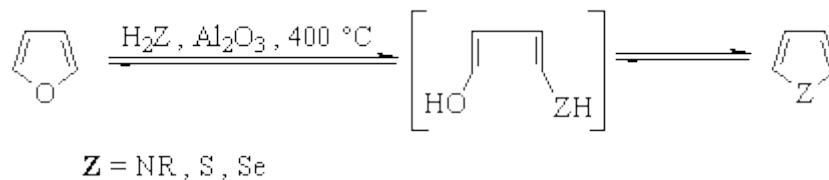


参考文献

- [1] A. Wohl, *Ber.*, 1893, **26**, 730; 1899, **32**, 3666.
 [2] C. Zemplén, *Ber.*, 1926, **59**, 1254, 2402.
 [3] V. Deulofeu in *Advances in Carbohydrate Chemistry* **4**, pp 129, 138 (New York, 1949)
 [4] W. Pigman, *The Carbohydrates*, p.119 (New York, 1957)
 [5] Deulofeu, Defarrari, C.A., 1951, **45**, 5109.
 [6] Isbell, Frush, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1579.
 [7] Bogner et al., *Ann.*, 1964, **680**, 118.

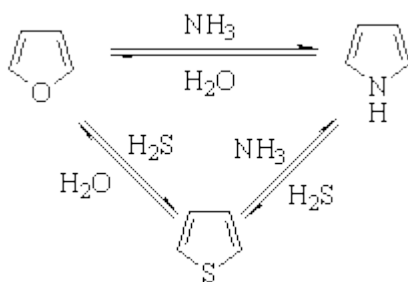
Yurév 反应

当呋喃与氨(或一级胺类)、硫化氢、硒化氢在三氯化铝存在下于气相反应时,分别转变为吡咯、噻吩或硒吩。



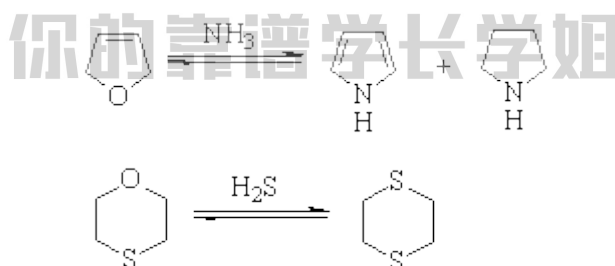
反应实例

利用此反应可实现呋喃、吡咯和噻吩的环系互变：



呋喃与其它杂环彼此相互转变的产率约为 40%，最低产率约 2%。

α -烷基呋喃也能发生此转变；六员杂环、具有一个或两个杂原子的部分或全部氢化的五员及六员杂环化合物亦能发生此反应，例如：



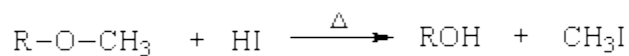
完全氢化的杂环能在较温和的条件下转变，产率可达 90%，这个反应能制备难于得到的杂环化合物。

参考文献

- [1] Y. K. Yurév, *ЖОХ.*, 1936, **6**, 972, 1669; 1950, **20**, 171, 1493; 1952, **22**, 513.

Zeisel 甲氧基测定法

甲基醚用氢碘酸处理时，分子发生裂解，生成碘甲烷和醇(或酚)：



这个反应用于测定甲氧基含量，测定时，取一定量的含甲氧基的化合物和过量的氢碘酸一起加热，把生成的碘甲烷借蒸馏从反应混合物中分出，然后用重量法或滴定法测定。

参考文献

- [1] S. Zeisel, *Monatsh*, 1885, **6**, 989 ; 1886, **7**, 406.
- [2] S. Zeisel and R. Fanto, *Z. Anal. Chem.*, 1903, **42**, 549.
- [3] F. Viebock and C. Brecher, *Ber.* 1930, **63**, 3207.
- [4] J. B. Niederl and V. Niederl, *Micromethods of Quantitative Organic Analysis* p 263 (New York, 1946).
- [5] C. Weygand, *Organisch-chemische Experimentierkunst*, p 703 (Leipzig, 1948).
- [6] S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis sXia Functional Groups* 2nd ed, p 60 (New York, 1954).
- [7] R. Belcher, M. K. Bhatti and T. S. West, *J. Chem. Soc.* 1957, 4480.

你的靠谱学长学姐