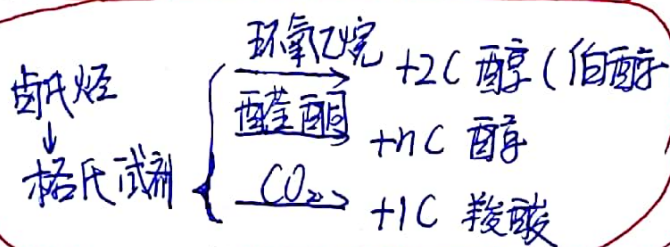
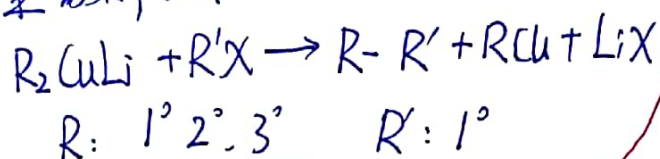
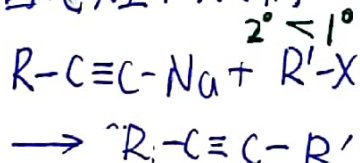


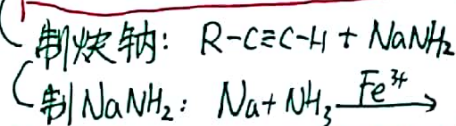
科里-豪斯合成:



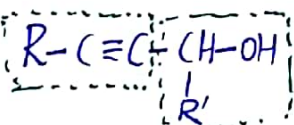
卤代烃 + 炔钠



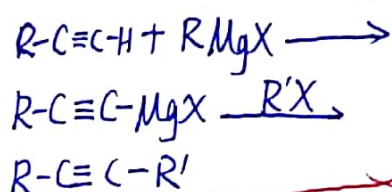
增碳链



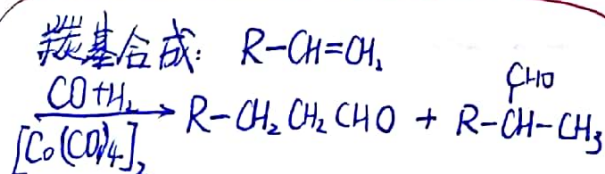
端炔  $\xrightarrow{\text{炔钠}}$  醛/酮



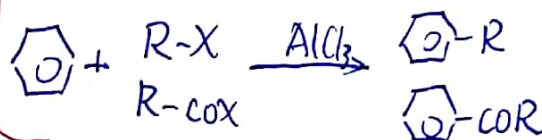
炔 + 格氏试剂 + 卤代烃



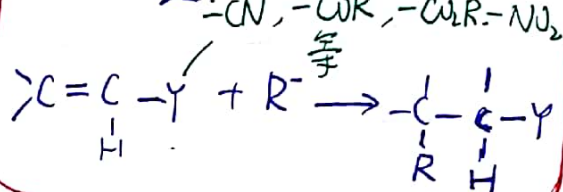
烯: 醛酮:  $\text{HCN}$  加成  
醇: 卤代烃: 水解 (取代)



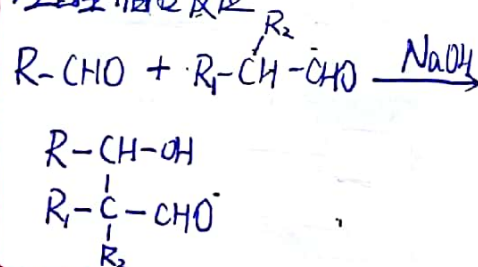
F-C 反应:



麦肯尔反应:

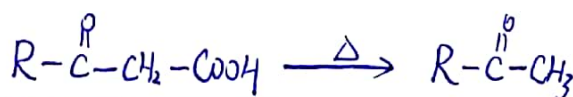


羟醛缩合反应

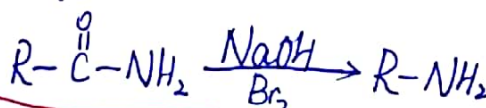


减碳链

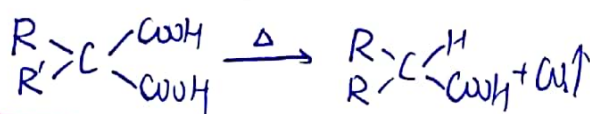
$\beta$ -酮基羧酸 加热 脱羧



Hofman 降解



类丙二酸分解



有  $\alpha$ -H 芳香烃 侧链  $\text{KMnO}_4$  氧化

醛酮: 卤仿反应



所有 $\pi$ 电子型 不对称  
亲电加成 (烯烃, 炔烃)  
加  $HX, H_2O$   
 $H_2SO_4, HXO, B_2H_6$   
 $HCN$ : 马氏规则

自由基型加成  
(烯烃, 炔烃)  
 $\xrightarrow[H_2O_2]{HBr}$   
反马规则

烯烃 $\pi$ 催化氢化: 顺式为主

烯烃 $\pi$ 硼氢化: 顺式, 一步, 无重排

烯烃与  $HX, HXO$  加成

烯烃环氧化: 反式: 成环后  
背面进攻反型开环

炔烃  
亲核加成  
如  $HCN$ :  
马氏规则

马氏规则  
反马规则

取代环丙烷  
与卤代炔 $\pi$   
加成 (开环):  
马氏规则

顺式加成  
反式加成

炔烃  $\xrightarrow[H_2]{Lindlar}$   
: 顺式

炔烃:  $\xrightarrow[0^\circ C]{BH_3 \rightarrow RCOOH}$   
: 顺式

炔烃  $\xrightarrow{Na, NH_3}$  反式

炔烃  $\xrightarrow{LiAlH_4}$  反式

炔烃与  $HX$  加成: 反式

方向选择性

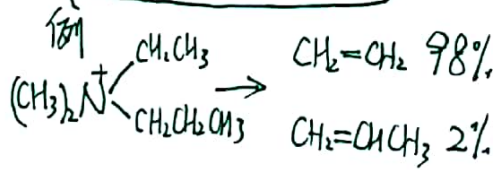
扎依采夫规则  
霍夫曼规则

季铵碱加热分解  
霍夫曼规则  
位阻小 $\pi$   $\beta$ 氢优先  
消除

顺式消除  
反式消除

氧化叔胺 $\pi$ 消除: 顺式  
 $NR_3 \xrightarrow[160^\circ C]{H_2O_2}$

卤代炔, 醇等 $\pi$ 消除: 扎依  
采夫规则



季铵碱 $\pi$ 消除:  
反式:  
 $NR_3 \xrightarrow[\Delta]{CH_3I} AgOH$





鉴别不同不饱和度烃:

催化加氢根据消耗  $H_2$  量计算

鉴别烯炔与其他物质

$Br_2/CCl_4$  溶液

鉴别烯炔与其他物质

稀、冷  $KMnO_4$

烯  $\rightarrow$  邻二醇(褪色)

炔  $\rightarrow MnO_2 \downarrow$  (沉淀)

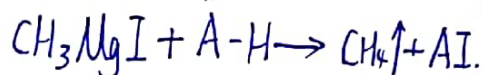
鉴别不同  $m$  卤代烃:  $AgNO_3$

$1^\circ R-X \rightarrow$  加热才沉淀.

$2^\circ R-X \rightarrow$  放置一会沉淀.

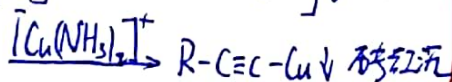
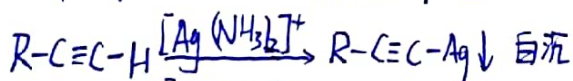
$3^\circ R-X \rightarrow$  立即沉淀

鉴别不同活泼氢数  $m$  物质.



测  $CH_4$  体积

鉴别端炔与非端炔/烯炔:

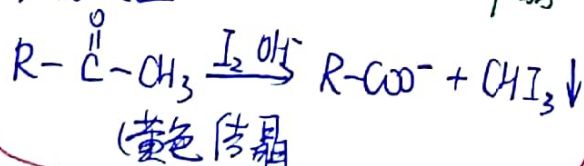


$\hookrightarrow$  加  $HNO_3$  可复原成炔. 可用于纯化

鉴别: 甲基酮/类甲基酮  $\rightarrow$  乙醛. 乙醇

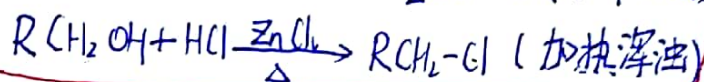
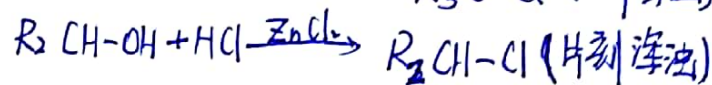
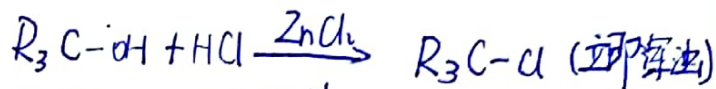
碘仿反应

2-仲醇



鉴别  $C_6$  以下一元伯、仲、叔醇:

Lucas (卢卡斯) 试剂.



鉴别伯、仲醇与烯炔.

Jones (琼斯) 试剂.  $CrO_3$  / 稀  $H_2SO_4$

橙色 ( $Cr^{6+}$ )  $\rightarrow$  蓝绿色 ( $Cr^{3+}$ )

$\hookrightarrow$  也可用于酸性条件下特异性氧化  $-OH$  而不影响  $C=C, C \equiv C$ .

也可用于鉴别不饱和伯、仲醇与不饱和烃

鉴别

鉴别酚/烯醇式化合物

$FeCl_3 \rightarrow$  显色.

苯酚反应显  
蓝紫色

鉴别酚:  $\xrightarrow[B_2O_3]{Br_2}$  白色沉淀.

鉴别: 醛, 脂肪族甲基酮, 少于 8C  $m$  环酮与其他物质:

饱和  $NaHSO_3 \rightarrow$  白色沉淀

鉴别 醛酮: 羟胺, 肼, 苯肼, 2,4-二硝基苯肼, 氨基脲, 肟, 腙

羟胺 (白色沉淀)  
肼 (白色沉淀)  
苯肼 (白色沉淀)  
2,4-二硝基苯肼 (黄色沉淀)  
氨基脲 (白色沉淀)

鉴别醛: 土伦:  $AgNO_3, NH_3$ . 斐林:  $Cu^{2+}, OH^-$

芳香醛 脂肪醛  $\xrightarrow{\text{土伦}}$  银镜

脂肪醛  $\xrightarrow{\text{斐林}}$  砖红色沉淀



鉴别 醇. 酚. 羧酸 (均不溶于水)

$\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$

羧酸: 溶于  $\text{NaOH}$  和  $\text{NaHCO}_3$

酚: 仅溶于  $\text{NaOH}$

醇: 均不溶

鉴别 + 分离 伯. 仲. 叔胺

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  /  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$

$\text{R-NH}_2 \rightarrow$  沉淀, 溶于  $\text{NaOH}$

$\text{R}_2\text{NH} \rightarrow$  沉淀, 不溶于  $\text{NaOH}$

$\text{R}_3\text{N} \rightarrow$  不反应

鉴别 伯. 仲. 叔胺 (2):  $\text{HNO}_2 \leftarrow \text{NaNO}_2 + \text{HCl}$

$\text{R-NH}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow$  (产生气体)

$\text{R}_2\text{NH} \rightarrow \text{R}_2\text{N-NO} + \text{H}_2\text{O}$  (黄色油状液体)

$\text{R}_3\text{N} \rightarrow$  无现象

$\text{Ar-NH}_2 \rightarrow \text{Ar-OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow$  (产生气体)

$\text{Ar-NHR} \rightarrow \text{Ar-N}(\text{R})\text{-NO} + \text{H}_2\text{O}$  (黄色油状液体)

$\text{Ar-NR}_2 \rightarrow \text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-NR}_2$  (绿色片状晶体)





烯烃

直接水合  
间接水合  $H_2SO_4$   
硼氢化  $BH_3$  制伯醇

马氏规则

(卤代烃水解 (注意有P-π共轭则不能水解))

制备

羰基还原

催化加氢

↓  
可还原  
双键

$LiAlH_4$  (可还原羧酸)

$NaBH_4$  等还原

↓  
不会还原  
双键

格氏试剂 (亲核加成)

伯醇:  $+ HCHO$   $\Delta$

重复

仲醇:  $+ R'CHO$

叔醇:  $+ \begin{matrix} R' \\ \diagup \\ C=O \\ \diagdown \\ R'' \end{matrix}$

醇

酸性: 与活泼金属反应, 生成负离子

碱性: 与  $BF_3$ ,  $H_2SO_4$  反应生成正离子

(卤代) 与  $HX$

羟基取代

烯丙基 醇  $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ ROH$   
苄基

$SN1$  生成碳正离子  
有重排  $SN2$

(卤代2) 与  $PX_3$ ,  $SOCl_2$

$SN2$  不重排, 翻转  $SNi$ , 构型保持

与无机含氧酸

成酯

脱水

分子间脱水

位阻小:  $SN2$   
位阻大:  $SN1$  成醚

分子内脱水

生成烯 醇

主  $E1$   
 $E2$

$3^\circ > 2^\circ$  重排  
 $1^\circ ROH$

氧化脱氢  $\alpha$  氢

$1^\circ H \rightarrow$  醛  
酮

$2^\circ \rightarrow$  酮  $3^\circ \times$



LiAlH<sub>4</sub> ✓  
NaBH<sub>4</sub> ✓  
羧酸及衍生物  
LiAlH<sub>4</sub> ✓  
Na ✓

卤代烃 → 格氏试剂  
→ + △ → + 2C 伯醇

卤代烃 → 格氏试剂  
→ + HCHO  
 $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$  + 1C

烯烃: 硼氢化-氧化  
 $\xrightarrow[OH^-]{H_2O_2, R_2H_2}$  制伯醇

醛  $\xrightarrow{[H]}$  R-CH<sub>2</sub>OH

$\xrightarrow{[H]}$   
还原

酮  $\xrightarrow{[H]}$  R-CH(OH)-R

烯烃  $\xrightarrow{稀, 冷 KMnO_4}$  邻二醇

卤代烃 → 格氏试剂 → + 醛

制醇  
↓  
制仲醇  
↓  
制叔醇

卤代烃 → 格氏试剂 → + 醇

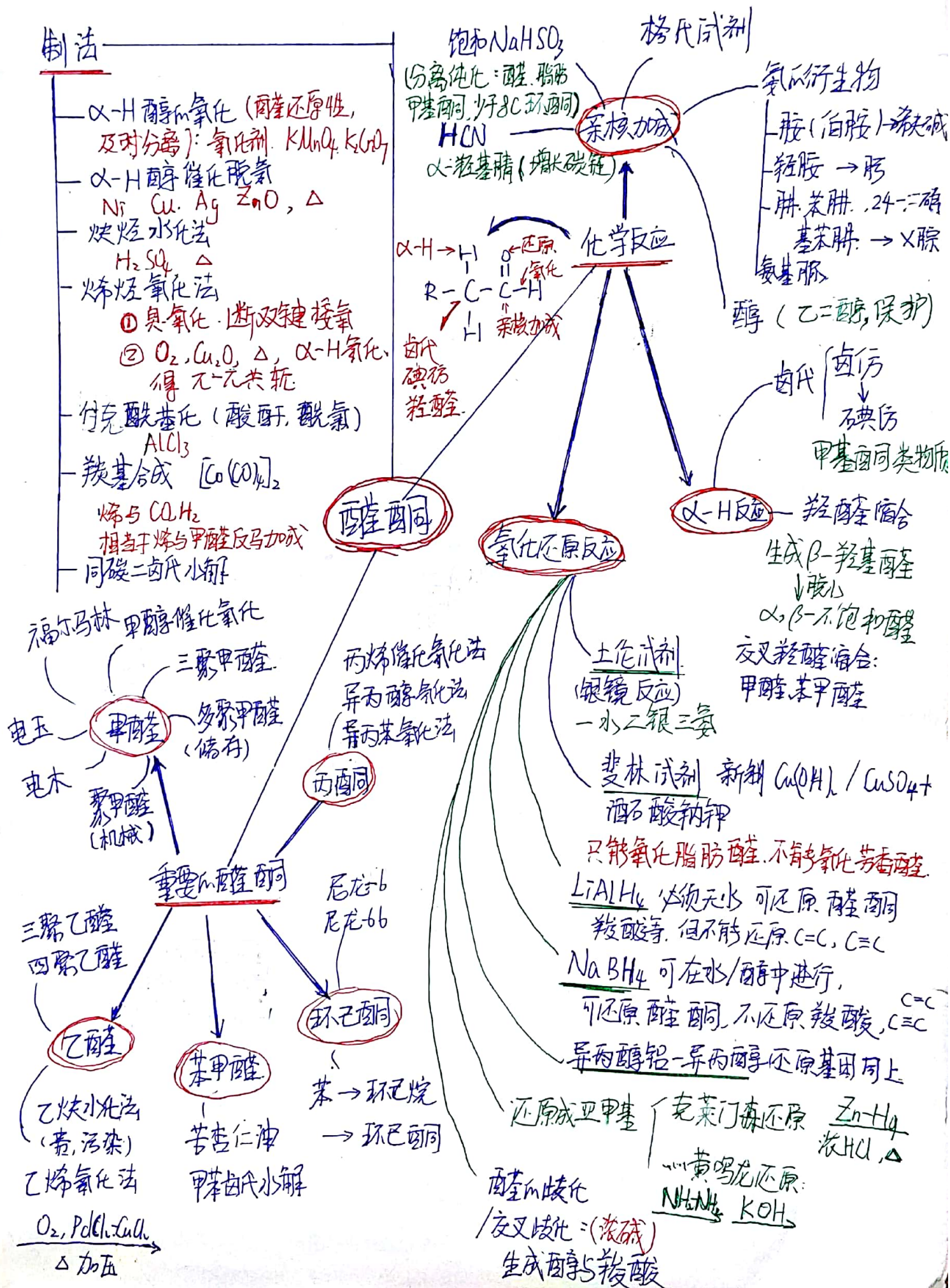
均可: 卤代烃  $\xrightleftharpoons[NaOH]{H_2O}$  R-OH

烯烃水合法 (直接/间接)

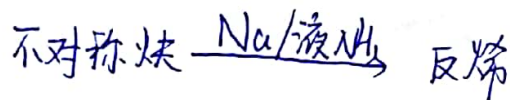
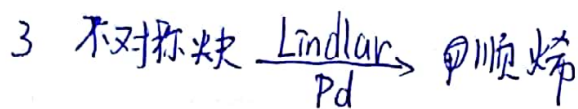
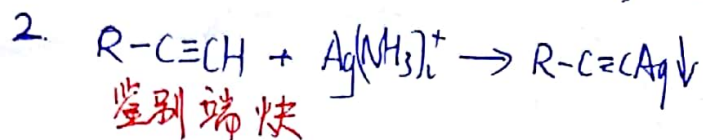
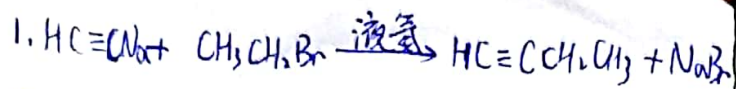
制炔醇:  $R-C \equiv C-Na + \begin{matrix} (H) \\ R'-C=O \end{matrix}$   
 $\rightarrow R-C \equiv C-\begin{matrix} (H)R' \\ C-OH \end{matrix}$



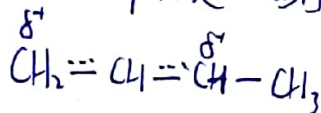




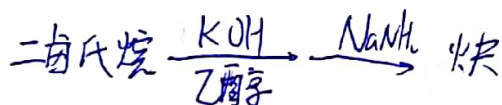
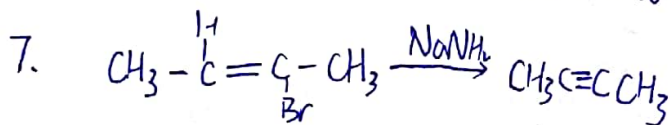
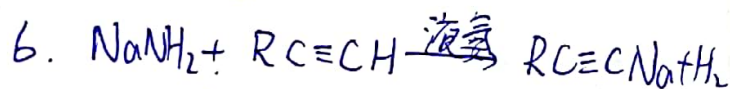




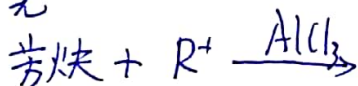
4. 共轭 = 烯碳正离子



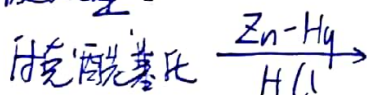
5. D-A反应



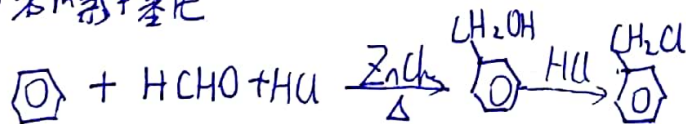
8. 付克



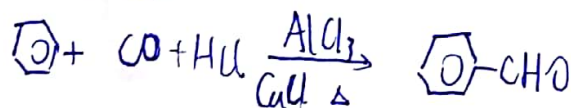
加直接烷基:



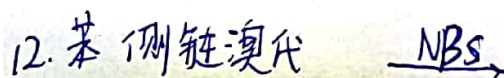
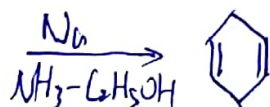
9. 若氧甲基化



10. 苯加羟基基



11. 苯  $\rightarrow$  不共轭烯



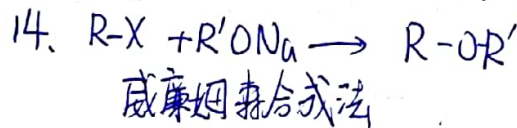
B. R/S 构型标记法

(Fischer 投影式: 横前竖后)

① 最小基团在背后

② 其余3个从大到小排

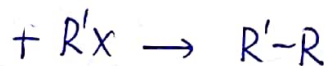
③ 顺时针 R型, 逆时针 S型



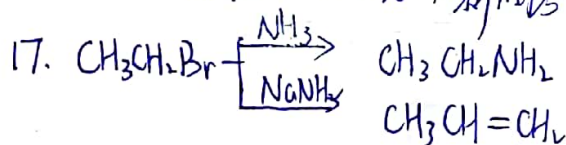
15. 与  $\text{AgNO}_3$ -醇溶液反应

鉴别不同卤代烃

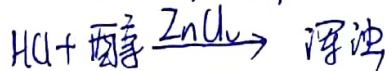
16. 格氏试剂: 测活泼氢的数目



+ 端炔  $\rightarrow$  炔 + 新的格氏试剂

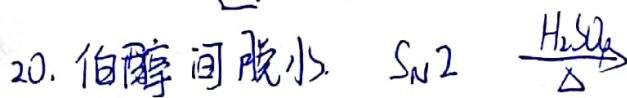
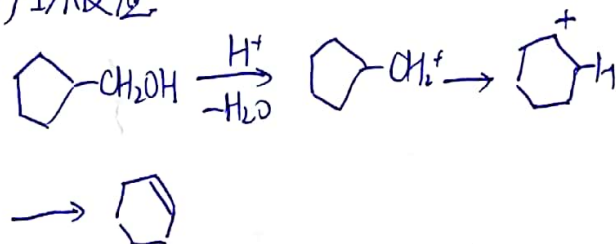


18. 卢卡斯试剂



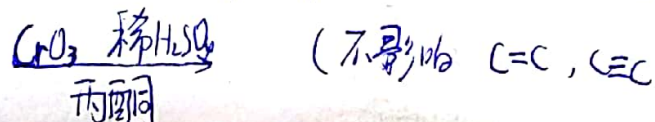
根据条件及速度可判断 1° 2° 3° 醇

19. 扩环反应



仲叔醇 酸性条件下: E1反应

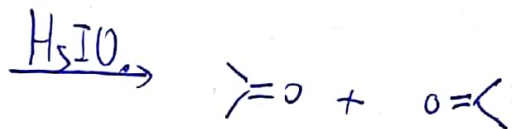
21. 特异性氧化/鉴别 伯, 仲醇: Jones试剂



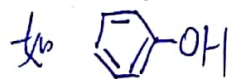


或  $\xrightarrow{\text{MnO}_2}$

22. 邻二醇的氧化



23.  $\text{FeCl}_3$  可鉴别 烯醇式结构



c1ccccc1O 还可用于  $\text{Br}_2$  鉴别

24. 琼斯试剂在酸性条件下氧化

对在酸性条件下不稳定的

醇可用 沙瑞特试剂 特异性氧化

