

有机化学

下册

(第二分册)

华东化工学院 編
有机化学教研组

—1960. 3. 上海—

目 錄

(下冊—第二分冊)

第廿六章 芳醛和芳酮

(一) 分类、同分异构和命名	317	(1) 縮合反应	322
(二) 制法	318	1. 克萊生—許密脫縮合 应	
一、由同碳二鹵化物水解	318	2. 柏琴反应	
二、由芳烴氧化	318	3. 安息香縮合反应	
(1) 液相氧化		4. 与氨或伯芳胺作用	
(2) 多相氧化		5. 与叔芳胺及酚作用	
三、傅列德爾—克拉夫茨酰基化反 应	319	(2) 康尼查罗反应	325
四、加脫滿—考赫反应	319	(3) 自氧化反应	325
(三) 物理性質	321	(4) 与氯作用	325
(四) 化学性質	321	(五) 重要的芳醛和芳酮	325
一、具有醛、酮的一般反应	321	一、苯甲醛	
(1) 加成反应	321	二、水楊醛	
1. 加氫		三、苯乙酮	
2. 加亚硫酸氫鈉		四、二苯甲酮	
(2) 縮合反应	322	(六) 芳醛肪和芳酮肪的順反异构現象—— 柏克曼分子重排	327
二、芳醛的特殊反应	322		

第廿七章 芳香族羧酸及其衍生物

(一) 分类、同分异构和命名	330	(五) 重要的芳酸及其衍生物	334
(二) 制法	330	一、羧基直接和苯环相連的一元芳 酸	334
一、苯环側鏈的氧化		(1) 苯甲酸及其衍生物	334
二、同碳三鹵化物的水解		1. 苯甲酸	
三、从格林尼亞試剂制备		2. 苯甲酰氯	
四、由芳腈水解		(2) 水楊酸及其衍生物	336
(三) 物理性質	331	1. 水楊酸的天然来源及 制法	
(四) 化学性質	332	2. 水楊酸的性質用途	
一、羧基的一般性質	332		
二、苯环上有羧基时的取代反应	334		

3. 重要的衍生物	酚的重要衍酸生物 341
(i) 水楊酸鈉	1. 鄰苯二甲酸
(ii) 水楊酸甲酯	2. 鄰苯二甲酸甘油酯及其聚酯
(iii) 水楊酸苯酯	3. 蒽醌及其衍生物
(iv) 乙酰水楊酸	4. 酚酞
(3) 沒食子酸和丹宁 339	5. 鄰苯二甲酰亚胺
1. 沒食子酸	(3) 对苯二甲酸及其衍生物
2. 丹宁	——特丽綸 344
(4) 氨基苯甲酸及其衍生物 340	三、羧基与侧鏈上碳原子相連接的重要芳酸 345
二、羧基直接与苯环相聯的二元芳酸 341	(1) 苯乙酸
(1) 鄰苯二甲酸及鄰苯二甲酸酐 341	(2) 肉桂酸
(2) 鄰苯二甲酸及鄰苯二甲酸	(3) 香荳酸

第廿八章 多环芳烺及其衍生物

(一) 联苯及其衍生物 346	(三) 三苯甲烷及其衍生物 351
一、联苯 346	一、三苯甲烷的制法 351
(1) 制法	(1) 由三氯甲烷和苯作用 (傅列德尔——克拉夫茨反应)
1. 由苯热解	(2) 由苯甲醛和苯作用
2. 由鹵苯和金属鈉作用 (伍尔茲——費特息反应)	二、三苯甲烷的性質 351
(2) 性質及用途	三、三苯甲烷染料 352
二、联苯胺 347	(1) 孔雀綠
(1) 制法	(2) 品紅
(2) 性質及用途	(3) 結晶紫
三、联苯衍生物的立体化学 349	(四) 六苯乙烷及自由基的概念 355
(二) 二苯甲烷 350	一、六苯乙烷 355
(1) 制法	(1) 制法
(2) 性質和用途	(2) 性質
	二、自由基的概念 356

第廿九章 稠环芳烺及其衍生物

(一) 萘及其衍生物 358	二、萘的性質及用途 360
一、萘的工业来源及結構 358	(1) 加氫还原反应

(2) 氧化反应	
(3) 取代反应	
1. 卤化反应	
2. 硝化反应	
3. 磺化反应	
4. 傅列德尔—克拉夫茨 反应	
三、萘环上的取代规律	363
四、萘的重要衍生物	364
(1) 萘酚	
(2) 萘胺	
(3) 萘醌	
(4) 重要的萘磺酸	
1. 萘胺磺酸	
2. 萘酚磺酸	
3. 氨基萘酚磺酸	
(5) α -萘乙酸	
(二) 蒽及其衍生物	368
一、蒽的来源和结构	368
二、蒽的性质及用途	369
(1) 加成反应	
(2) 氧化反应	
(3) 取代反应	
三、蒽醌	370
四、茜素	372
(1) 茜素结构的证明	
(2) 茜素的工业制法	
(3) 性质和用途	
(三) 菲及其他稠环烃	374
一、菲(工业来源, 合成方法, 结 构和性质)	374
二、甾醇、胆甾酸、性激素的概念	376
(1) 甾醇	
(2) 胆甾酸	
(3) 性激素	
三、其他稠环烃	378
(1) 蒗与蒗	
(2) 高级稠环烃	

第三十章 元素有机化合物

(一) 有机磷、砷化合物	381
一、制法	382
(1) 有机磷化合物的制备	
1. 卤烷与卤化磷作用	
2. 有机金属化合物与三 卤化磷作用	
(2) 有机砷化合物的制备	
1. 由砷酸或二氯化烷基 砷还原制备伯砷	
2. 由一氯化二烷基砷还 原制备仲砷	
3. 由三溴化砷或一氯化 二烷基与格氏试剂 作用制备叔砷	
二、性质	383
(1) 氧化	
(2) 生成季磷盐和季砷盐	
(3) 叔磷的特性	
三、重要的化合物	384
(1) 二甲砷基化合物	
(2) 路易氏气	
(3) 苯砷酸及其衍生物	
(4) 敌百虫	
(5) 1605和1059	
(二) 有机硅化合物	388
一、硅烷和烷基硅烷	389
(1) 硅烷	
(2) 烷基硅烷	
二、氯代硅烷、烷基氯硅烷	390
(1) 氯代硅烷	

(2) 烷基氯硅烷	
三、烷基正硅酸酯	392
四、多缩硅醇——硅油	392
(三) 有机硼化合物	393
一、制法	393
二、性质	393
(1) 键的稳定性	
(2) 生成络合物	
(3) 与苯基锂加成	
(四) 有机镁化合物	394
一、与含有活泼氢的化合物的反应	394
二、与羰基、氰基化合物的反应	395
(1) 与羰基化合物的反应	
(2) 与氰基化合物的反应	
三、与活泼性比镁较低的元素卤代物作用	396
四、与RX的作用	396
(五) 有机锂化合物	396
一、制法	396
(1) 卤烷与金属锂的作用	
(2) 由烷基锂与卤烷中卤素起置换作用	
二、性质	397
(1) 与 α 甲基吡啶反应	
(2) 与二氧化碳作用	
(3) 使乙烯聚合	
(六) 有机汞化合物	397
一、制法	397
(1) 由卤烷与钠汞齐或格氏试剂与卤化汞制备	
(2) 涅斯米扬诺夫反应制备	
(3) 汞化反应	
二、性质	398
(七) 有机铝化合物	399
一、制法	399
(1) 金属铝与有机汞化合物直接作用	
(2) 卤化铝与格氏试剂作用	
二、性质	399
(1) 与羰基的加成作用	
(2) 氧化	
(3) 卤化	
三、个别代表物	399
(1) 三甲基铝	
(2) 三乙基铝	
(八) 有机铅化合物	400
四乙基铅(制法、性质、用途)	
(九) 有机锌化合物	401
一、制法	401
二、性质	401
(1) 制备酮	
(2) 雷福马斯基反应	

第卅一章 杂环化合物

(一) 概論	402
一、定义和特性	402
二、分类和命名	402
(1) 分类	
(2) 命名	
1. 习惯法(音译法)	
2. 我国命名法	
(二) 五节杂环化合物	405
一、呋喃(氧茂)、噻吩(硫茂)、吡咯(氮茂)的概念	405
(1) 制法	
1. 由粘液酸干馏制备	
2. 由 γ -二醛或 γ -二酮制备	
(2) 结构和化学性质的比较	

- (3) 相互转变——尤利也夫
(Ю, К, Юрьев) 反应
- 二、呋喃类(氧茂类)407
- (1) 呋喃(氧茂)407
1. 制法
- (i) 由糠醛脱羧
- (ii) 由糠酸脱羧
2. 性质
- (i) 加成反应
- (ii) 树脂化
- (iii) 取代反应
- (iv) 松木反应
- (2) 糠醛(氧茂甲醛、呋喃甲
醛)409
1. 制法
2. 性质
- (i) 具有与苯甲醛相
似的性质
- (ii) 脱羧反应
- (iii) 氧化反应
- (iv) 加氢反应
- (v) 定性检查法
3. 用途
- (3) 四氢呋喃(四氢氧茂)410
1. 制法
- (i) 呋喃催化加氢
- (ii) 由乙炔制备
2. 性质
- (4) 苯并呋喃(氧茛)411
- 三、噻吩(硫茂)及其同系物411
- (1) 存在和制法
- (2) 性质
1. 取代反应
2. 氧化反应
3. 颜色反应
- 四、吡咯类412
- (1) 吡咯(氮茂)及其同系物412
1. 存在和制法
2. 性质
- (i) 易氧化
- (ii) 弱具硷性
- (iii) 具有类似酚的性
质
- (iv) 与格林尼亚试剂
作用
- (v) 取代反应
- (vi) 加成反应
- (vii) 松木反应
- (2) 吡咯的重要衍生物414
- 五、吡啶类(氮茛类)415
- (1) 吡啶(氮茛)及其同系物415
1. 存在和制法
- (i) 由乙炔和苯胺缩
合
- (ii) 由 γ -二酮与吡咯
缩合
- (iii) 费歇尔(E. Fisch-
her)吡啶合成
法
2. 性质
- (2) 吡啶酚、靛蓝和硫靛417
- 六、咪唑(氮茛, 二苯并吡咯)419
- 制法, 性质, 用途
- 七、吡唑[1,2-二氮(杂)茂]类和
咪唑[亚氮唑或1,3-二氮
(杂)茂]类420
- (1) 吡唑及其衍生物420
1. 制法
2. 性质
3. 重要的衍生物——安
替比林、匹拉米董
- (2) 咪唑及其衍生物421
1. 制法
2. 性质

3. 重要的衍生物: 組氨酸、組胺
- 八、噻唑(1,3-硫氮茂)及其衍生物422
- (1) 噻唑的存在和性質
- (2) 重要的衍生物
- 2-氨基噻唑(2-氨基-1,3-硫氮茂)
 - 磺胺噻唑(俗称S.T.或消治龙)
- (三) 六节环杂环化合物423
- 一、吡喃(氧芑)及其衍生物423
- (1) 二氢吡喃, 四氢吡喃——制法和性質
- (2) 苯并吡喃衍生物——維生素E, 黄色素, 花色素, 魚藤酮
- 二、吡啶(氮芑)类426
- (1) 吡啶(氮芑)及其同系物
- 存在和制法
 - 性質
 - 具弱硷性
 - 取代反应
 - 氧化与还原
 - 与三氧化硫加成
3. 用途
- (2) 氨基吡啶
- (3) 吡啶甲酸
- (4) 六氢吡啶
- 三、喹啉(氮萘)类430
- (1) 喹啉(氮萘)
- (2) 异喹啉(异氮萘)
- 四、吡啶(氮萘)类432
- (1) 吡啶(氮萘)
- (2) 吡啶的重要衍生物
- 五、嘧啶(1,3-二氮芑)吡嗪(1,4-二氮芑)类433
- (1) 嘧啶(1,3-二氮芑)及其衍生物
- 制法和性質
 - 重要衍生物
- (2) 吡嗪(1,4-二氮芑)
- (3) 苯并吡嗪(1,4-二氮萘)
- (4) 二苯并吡嗪(9,10-二氮萘)
- 六、二苯駢硫噻嗪(硫氮杂萘)437
- (四) 生物硷437
- 一、概念437
- 二、重要生物硷的存在, 結構及用途438

第二十六章 芳醛和芳酮

(一) 分类, 同分异构和命名

醛和酮分子中, 有芳基存在时, 则称为芳醛和芳酮, 也可看作是芳烃的氢原子被醛基取代(芳醛)或被酰基取代(芳酮)的衍生物。

一、芳醛 芳醛可分为两类:

(1) 醛基直接和芳环相连——命名时以苯甲醛为母体, 而把其它基作为取代基, 例如:

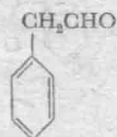


苯甲醛

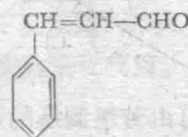


对-甲(基)苯甲醛

(2) 醛基和侧链上的碳原子相连——命名时以脂肪醛作为母体, 而以芳基作为取代基, 例如:



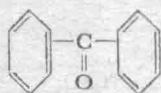
苯乙醛



β -苯(基)丙烯醛

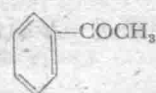
二、芳酮 芳酮也可分为两类:

(1) 羰基直接与两个芳基相连——称为单芳酮或纯芳酮。

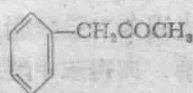


二苯甲酮

(2) 羰基与一个芳基(直接或间接)和一个烷基相连——称为混芳酮。

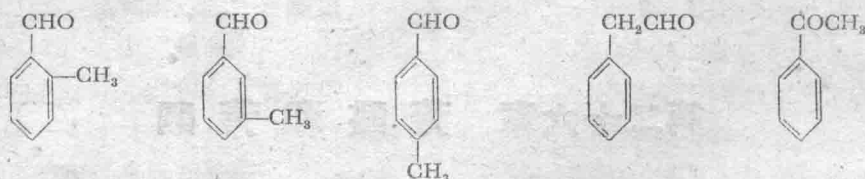


苯乙酮



苯(基)丙酮

芳醛和芳酮与脂肪族醛、酮相似, 也有同分异构体存在。例如, 分子式为 C_8H_8O 的同分异构体有下列五种:

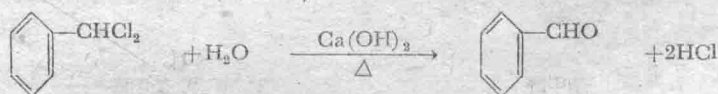


芳醛和芳酮中，以羰基直接和芳环相連者为最重要。

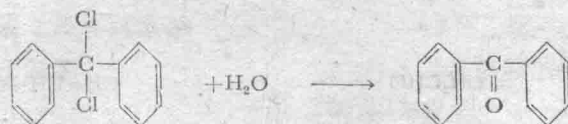
(二) 制 法

芳醛和芳酮可以用制备脂肪族醛和酮的一般方法来合成。例如，伯醇或仲醇氧化，酯和酰氯的还原，羧酸钙鹽干餾，格林尼亞試剂合成等等都可适用。下面介紹最常用的几种制法：

一、由同碳二氯化物水解 这和脂肪族同碳二氯化物水解相似。將 ArCHCl_2 型的氯化物水解，即可得到芳醛。工业上利用此法由苯二氯甲烷在碱性溶液（如石灰乳），稀硫酸或鉄的存在下加热水解而得苯甲醛：



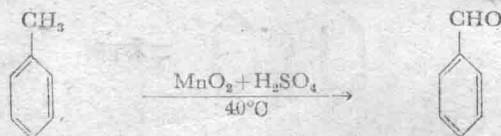
如果將 $\text{Ar}-\text{CCl}_2-\text{R}$ 或 $\text{Ar}-\text{CCl}_2-\text{Ar}$ 型的氯化物水解則可得到芳酮。



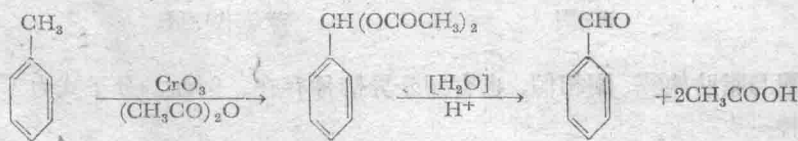
同碳二氯化物可由芳烴側鏈的烷基氯化或溴化制得。

二、由芳烴氧化 与苯环直接相連的側鏈烷基（例如甲基），易被氧化。如用适当的氧化剂，甲基就能被氧化为醛基。芳烴側鏈烷基的氧化可在液相中或气相中进行。

(1) 液相氧化 工业上，常用二氧化錳和65%硫酸为氧化剂，在 40°C 加热，使甲苯氧化为苯甲醛。但由于醛基可被繼續氧化，因此在反应中也有副产物苯甲酸生成：

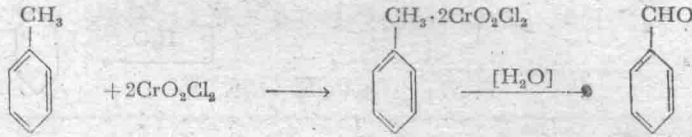


实验室中，常用三氧化錳的乙酐溶液为氧化剂，使甲苯氧化为苯甲醛。当苯甲醛生成时，即与乙酐作用而形成同碳二乙酸酯，因此可避免苯甲醛进一步氧化。將所得的同碳二乙酸酯用稀硫酸或稀鹽酸水解，則得苯甲醛：



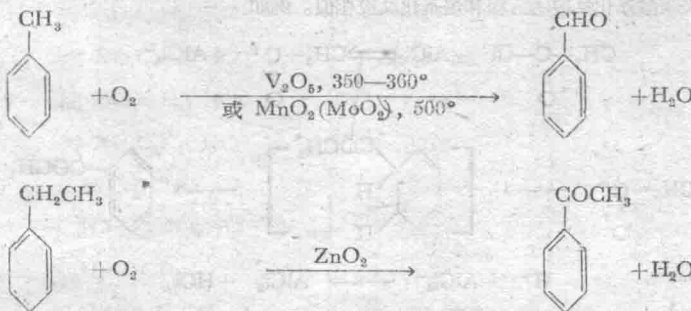
42600

如用铬酰氯的二硫化碳（或四氯化碳）溶液和芳烃作用，则首先生成分子化合物的沉淀，将其水解，就可得到芳醛。例如，

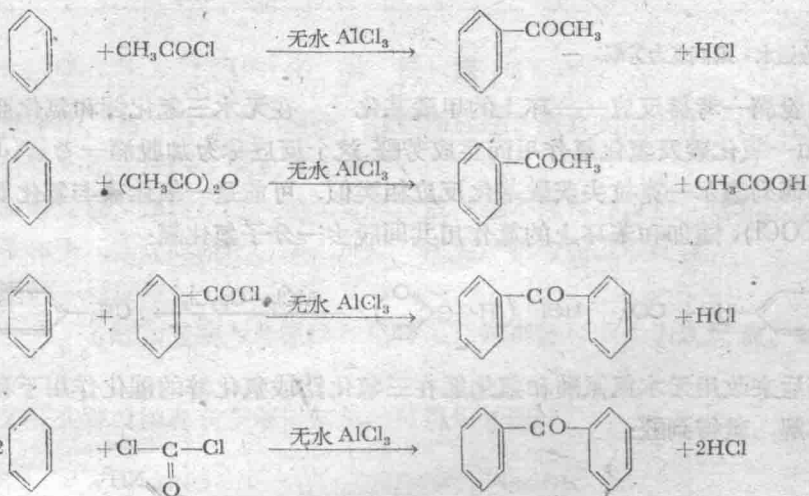


此法产率很高，唯反应剧烈，须控制在适当的温度（25—45°）和条件下进行。

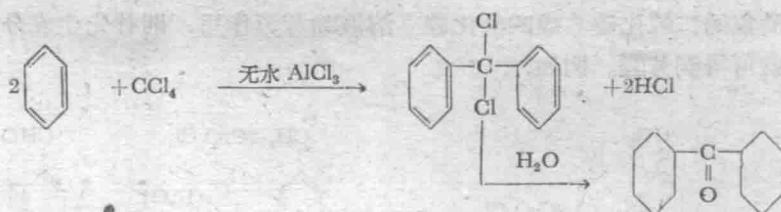
(2) 气相氧化 芳烃在五氧化钒或其他金属氧化物的催化作用下，可被空气氧化而生成芳醛或芳酮。例如，



三、傅列德尔—克拉夫茨酰基化反应 芳烃在无水三氯化铝的催化作用下，能与酰卤或酸酐作用，生成芳酮。这个反应，称为傅列德尔—克拉夫茨酰基化反应。例如：

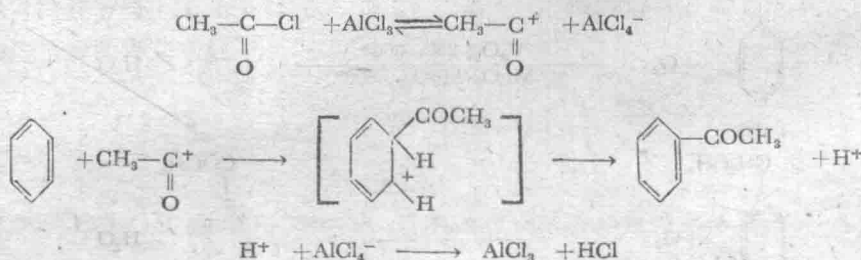


在无水三氯化铝的催化作用下，苯和四氯化碳也能发生类似的反应，生成物水解后，则转变为二苯甲酮：

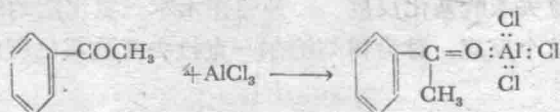


利用此酰基化反应合成芳酮时，无水三氯化铝的需要量比傅列德尔—克拉夫茨烷基化反应合成芳烃时为多，因三氯化铝可与芳酮生成络合物。傅列德尔—克拉夫茨酰基化反应，没有烷基化反应的缺点，酰基化的基团不发生异构化，而且只引进一个取代基，因苯环上有了一个羰基后，使导入第二取代基较为困难。

傅列德尔—克拉夫茨酰基化反应的历程和烷基化反应相似。例如：

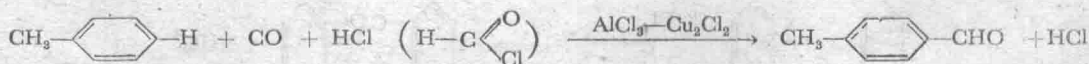


芳酮和三氯化铝生成络合物，一般认为是：

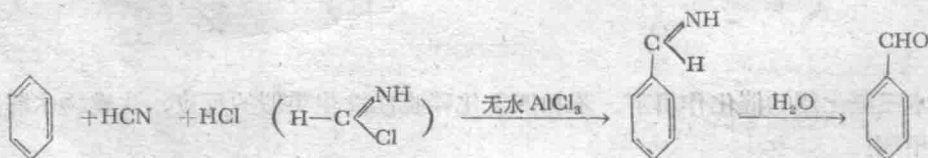


络合物遇水，则回复为芳酮。

四、加脱满—考赫反应——环上的甲酰基化 在无水三氯化铝和氯化亚铜的催化作用下，芳烃可和一氧化碳及氯化氢作用而生成芳醛，这个反应称为加脱满—考赫(J. A. Koch)反应。这个反应和傅列德尔—克拉夫茨酰基化反应相类似，可能是一氧化碳与氯化氢先生成不稳定的甲酰氯(HCOCl)，随即和苯环上的氢作用共同脱去一分子氯化氢：



加脱满后来改用无水氢氰酸和氯化氢在三氯化铝或氯化锌的催化作用下和芳烃作用，并将所得产物水解，就得到醛：



(三) 物 理 性 質

苯甲醛及其同系物，一般均为具有令人愉快香味的液体，仅微溶于水。苯乙酮是无色液体，带有芳香气味。常见的芳醛，芳酮及其衍生物的物理常数，列表于下：

芳醛和芳酮的物理常数表

名 称	分 子 式	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)
苯 甲 醛	C_6H_5CHO	—	179°
邻-甲基苯甲醛	邻- $CH_3C_6H_4CHO$	—	190°
间-甲基苯甲醛	间- $CH_3C_6H_4CHO$	—	199°
对-甲基苯甲醛	对- $CH_3C_6H_4CHO$	—	204°
邻-硝基苯甲醛	邻- $NO_2C_6H_4CHO$	43—44°	153° (23毫米)
间-硝基苯甲醛	间- $NO_2C_6H_4CHO$	58°	164° (23毫米)
对-硝基苯甲醛	对- $NO_2C_6H_4CHO$	106°	升华
苯 乙 醛	$C_6H_5CH_2CHO$	33—4°	195°
苯 丙 醛	$C_6H_5CH_2CH_2CHO$	223°	—
苯 乙 酮	$C_6H_5COCH_3$	20°	202°
苯 丙 酮	$C_6H_5COCH_2CH_3$	19—20°	218°
二 苯 甲 酮	$C_6H_5COC_6H_5$	49°	306°
对-甲基苯乙酮	对- $CH_3C_6H_4COCH_3$	28°	225° (736毫米)
苯 丙 酮	$C_6H_5CH_2COCH_3$	27°	216°

(四) 化 学 性 質

芳醛和芳酮的分子中，都含有羰基，因此，和脂肪族醛、酮有类似的化学性质。但因受芳基的影响，其化学性质和脂肪族醛、酮也有差异。

芳醛有品红亚硫酸反应，银镜反应，但无斐林反应，也不起聚合反应，这和脂肪醛不同。

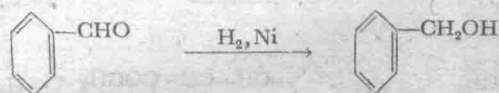
芳醛和芳酮的苯环上，能发生硝化、磺化反应，主要产物为间位取代物。

一、具有醛、酮的一般反应

(1) 加成反应 芳醛和芳酮与氢氰酸和格林尼亚试剂都可发生加成反应，和脂肪族

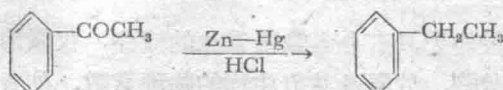
醛、酮的性质很相似。

1. 加氢 芳醛在镍或铂存在下催化加氢，可得伯芳醇：



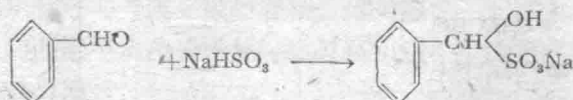
如用初生氢 ($Zn + HCl$) 还原，则除得苯甲醇外，并有副产物 1,2-二苯基乙二醇。

芳酮加氢还原则得相当的仲芳醇。但芳酮如在锌汞齐和盐酸作用下，则可被还原为芳烃：

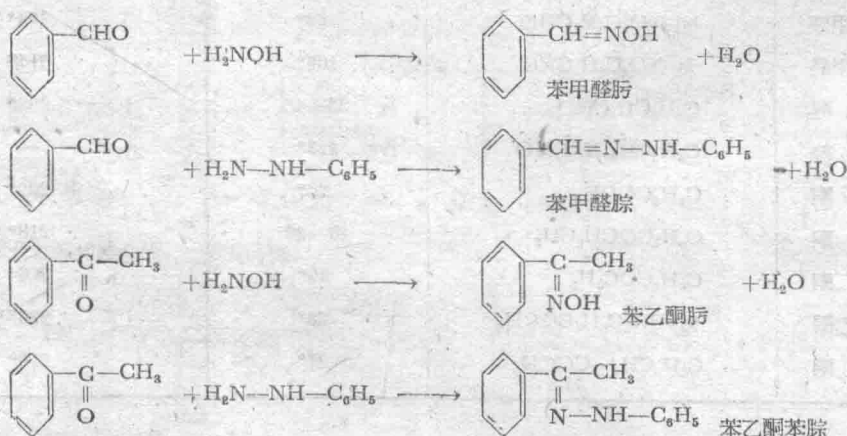


此反应称为克雷門生(E.C. Clemmensen)反应。

2. 加亞硫酸氫鈉 芳醛与亞硫酸氫鈉可生成加成产物，而芳酮則較困难。例如，苯甲醛与 NaHSO_3 可发生加成反应，而二苯甲酮和苯乙酮均难发生。



(2) 縮合反应 芳醛和芳酮与脂肪族醛、酮相似，也能与羟胺和苯肼等作用，生成肟和苯腙。例如，

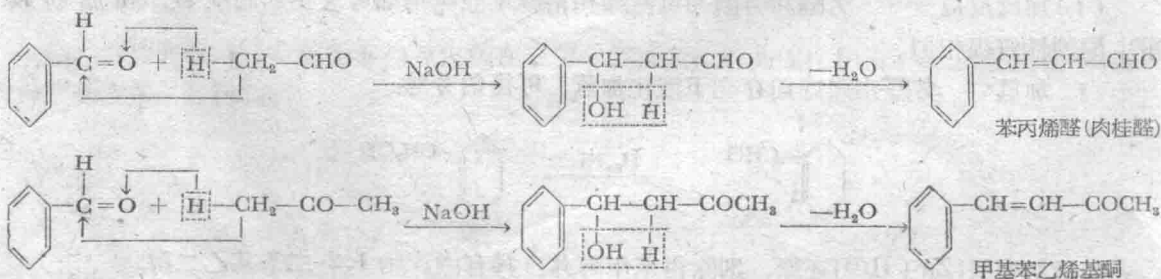


此类反应，也常用来鉴别或精制芳醛和芳酮。

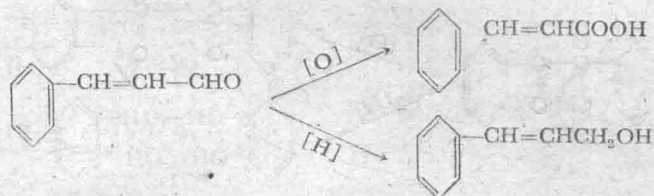
二、芳醛的特殊反应 以苯甲醛为例。

(1) 縮合反应

1. 克萊生—許密脫縮合反应 芳醛在稀碱的影响下，可以和含有 α -活泼氢的脂肪族醛或酮发生醇醛缩合作用，再經脱水，而生成 α, β -不饱和醛或酮，这反应称为克萊生—許密脫(L. Claisen—J.G. Schmidt)縮合反应：

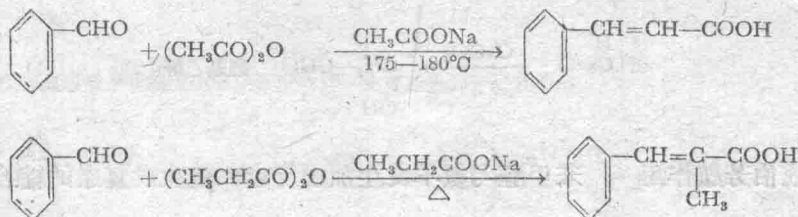


肉桂醛具有肉桂的气味，是肉桂油的主要成分，沸点 252°C 。存在于许多植物的香精油中，多用作香料的原料。肉桂醛在空气中可被氧化为肉桂酸。以适当还原剂(如氢化锂铝)还原时，则得肉桂醇。

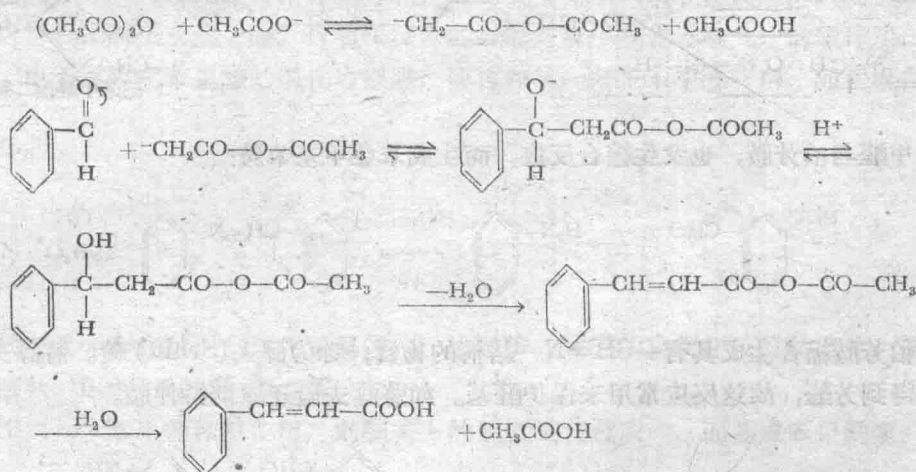


肉桂酸和肉桂醇均为香料的原料。

2. 柏琴反应 芳醛与脂肪族酸酐在脂肪酸的钠盐或钾盐的催化作用下，可缩合生成 α, β -不饱和酸。这个反应，称为柏琴(W.H. Perkin)反应。



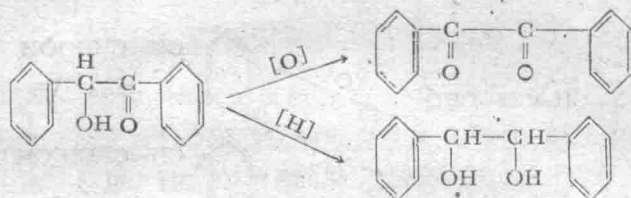
柏琴反应的历程，一般可表示如下：



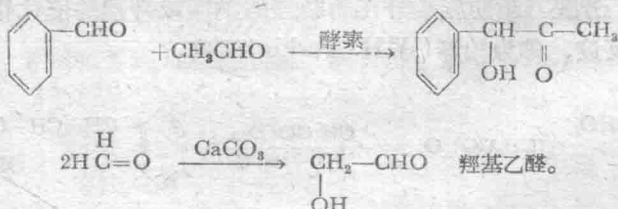
3. 安息香缩合反应 两分子苯甲醛与氰化钾或氰化钠(氰离子为催化剂)的乙醇溶液共热，可缩合生成 α -羟基酮，俗称安息香。这个反应也就称为安息香缩合反应。



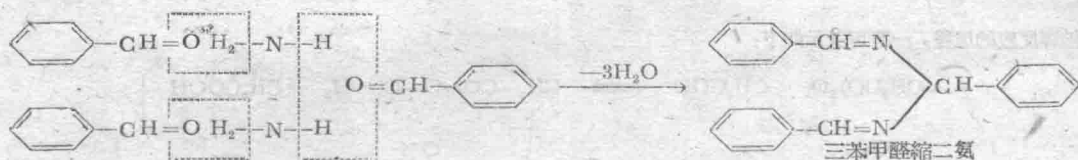
安息香为无色结晶，熔点 137° ，容易氧化生成二苯基乙二酮（双苯甲酰），也可还原为氢化安息香：



芳醛和脂肪族醛，或脂肪族醛相互之间也可发生安息香缩合反应。例如：



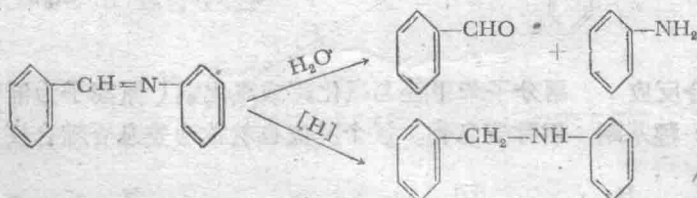
4. 与氨或伯芳胺作用 苯甲醛与氨不发生加成反应，但生成复杂的缩合产物：



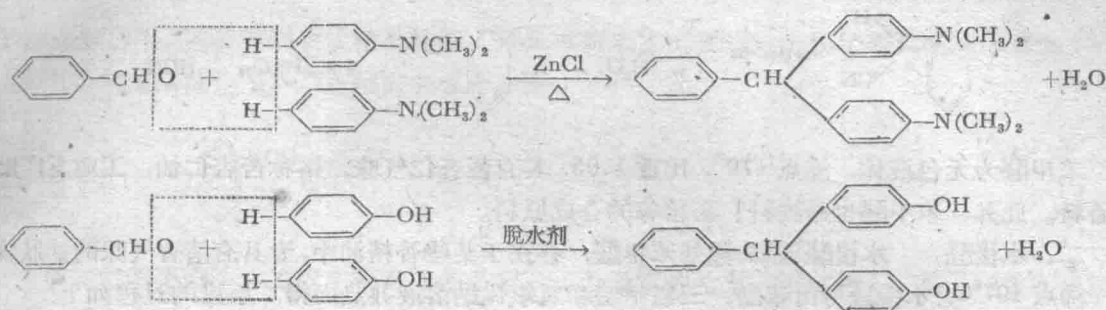
苯甲醛与伯芳胺，也发生缩合反应，而生成苯亚甲基苯胺：



芳醛与伯芳胺缩合生成具有 $-\text{CH}=\text{N}-$ 结构的物质，称为薛夫(Schiff)碱。将薛夫碱水解，可以重新得到芳醛，故这反应常用来保护醛基。如将薛夫碱还原则得仲胺。



5. 与叔芳胺及酚作用 在脱水剂存在下，苯甲醛容易与叔芳胺或酚缩合，生成三苯甲烷衍生物



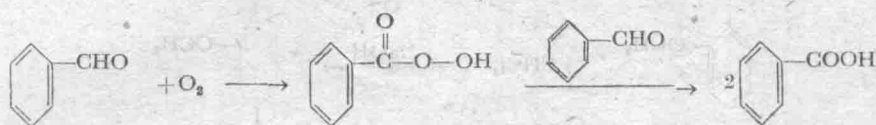
(2) 康尼查罗反应 醛基和苯环直接相连的芳醛，在浓碱溶液中，能发生康尼查罗反应（自氧化还原作用），生成芳醇和芳酸：



芳醛与甲醛在浓碱溶液中也能发生康尼查罗反应，主要产物为芳醇和甲酸：



(3) 自氧化反应 与苯环直接相连的芳醛，极易被空气中的氧氧化成酸。例如，苯甲醛在空气中，可自动氧化而生成苯甲酸。自氧化反应的过程是苯甲醛先和空气中的氧作用，生成过氧化苯甲酸，由于过氧化苯甲酸的氧化力极强，便再和另一分子苯甲醛作用，而生成二分子苯甲酸：



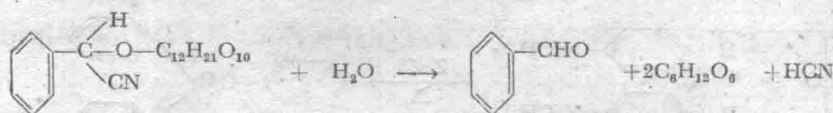
如有少量铁与日光存在时，自氧化更易进行。为了防止芳醛的自氧化反应的发生，常加入少量还原剂（例如，0.001%的对-苯二酚）。

(4) 与氯作用 苯甲醛和氯作用，则醛基上的氢原子被氯取代，而生成苯甲酰氯：



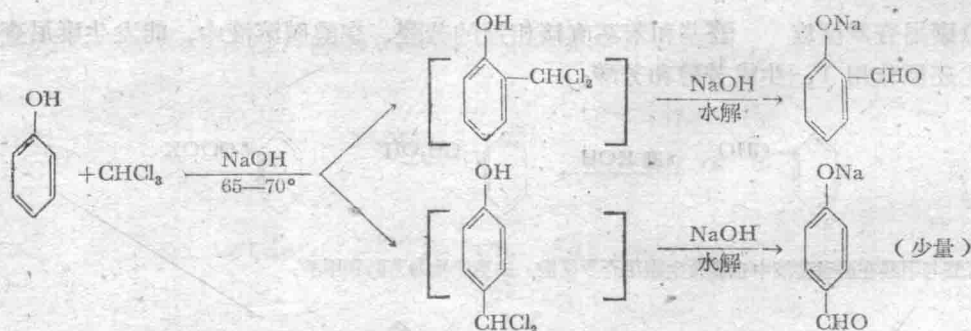
(五) 重要的芳醛和芳酮

一、苯甲醛 苯甲醛在自然界中以苦杏仁甙的形式存在于苦杏仁中。将苦杏仁甙水解就生成苯甲醛、葡萄糖和氢氰酸。苦杏仁的有毒，就是由于水解后可产生氢氰酸之故。



苯甲醛为无色液体，沸点 179° ，比重 1.05，具有苦杏仁气味，俗称苦杏仁油，工业上广用为香料。此外，苯甲醛也是染料、药物等的合成原料。

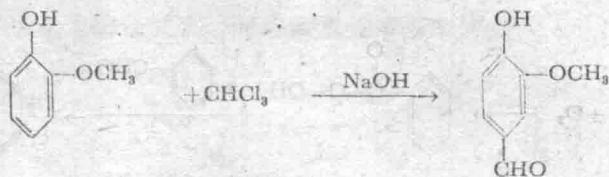
二、水杨醛 水杨醛即邻-羟基苯甲醛，存在于某些香精油中，为具有清香气味的油状物质，沸点 197°C 。水杨醛可由苯酚，三氯甲烷和氢氧化钠溶液共热而得。反应的过程如下：



这个反应称为雷弥尔—梯曼 (C. Reinmer—F. Tiemann) 反应，是制备酚醛的一个重要方法。

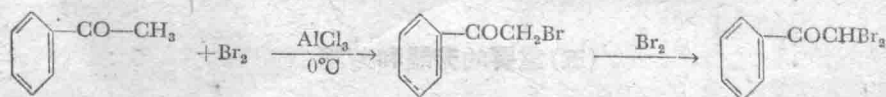
水杨醛分子中同时具有羟基和醛基，所以具有酚和芳醛的一般性质，其水溶液与 FeCl_3 呈紫色，可氧化为水杨酸，还原为水杨醇。水杨醛和伯胺作用容易形成薛夫硷，熔点很高，故可作为鉴定伯胺的试剂。

香草醛又称香荚兰素，可以用愈薹木酚籍雷弥尔—梯曼反应来制备：



香草醛具有香味，是用于食品的主要香料，熔点 81° 。

三、苯乙酮 苯乙酮是最简单的混芳酮，熔点 20°C ，沸点 202°C ，不溶于水，具有愉快的气味，有催眠性，在医药上称为安眠酮。它在有机合成上也是重要的原料，多用于香料工业。苯乙酮的甲基上的氢原子很活泼，容易被卤素取代。例如，当有少量三氯化铝催化下，苯乙酮的乙醚溶液与卤素作用可生成 ω -卤代苯乙酮。如用过量的卤素，则可生成 ω -多卤代物。



ω -氯代苯乙酮和 ω -溴代苯乙酮都具有强烈的催泪性，曾用作催泪性毒气。 ω -溴代苯乙酮