1 反应纵横

有机化合物的主要反应及其规律，反应的重要条件，各种影响因素及应用范围等都是有机化学课程的重要内容。通过有机化学的学习，不仅要求对常见的有机化合物能写出正确的名称和构造式，识别各种异构现象，而且要求熟悉一般有机化合物的结构和性能的关系，了解一般有机化合物的合成、鉴别方法和应用。当熟悉了各类化合物的制法和反应之后，就能易于解答习题，特别是合成题。反之，则会感到无从下手。

通常我们可根据已掌握的知识运用“逆向分析法”，也叫“反合成分析”来解答合成题。即从所需的化合物（也称为目标化合物）开始，通过“切断”（用符号“⇒”和画一条曲线“∫”穿过切断键来表示）和倒推，逐步求得简单的起始原料。

【例 1】 以乙炔为原料合成 1-溴丁烷。

解 逆向分析如下：

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xRightarrow{\text{官能团转换}} CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

$$\xRightarrow{\text{官能团转换}} CH_3CH_2 \wr C{\equiv}CH \Longrightarrow CH_3CH_2Br + CH{\equiv}CNa$$

由上分析可知，通过增链反应和官能团的转换，目标化合物 1-溴丁烷可由 1-丁烯通过位置选择性的方法在过氧化物存在下加 HBr 得到，而 1-丁烯则可由 1-丁炔在林德拉催化剂存在下催化加氢得到，而 1-丁炔可由乙炔钠与溴乙烷作用制得。因此可设计合成方法如下：

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{C_2H_5Br} C_2H_5C{\equiv}CH$$

$$\xrightarrow[\text{林德拉催化剂}]{H_2} C_2H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow[ROOR']{HBr} CH_3CH_2CH_2CH_2Br$$

【例 2】 怎样从三个碳原子以下的有机物为起始原料合成 2-戊酮。

解 由酮的制备可知，酮可由炔水合，也可由醇氧化制得。“逆向分析”如下：

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \xRightarrow{\text{官能团转换}} CH_3CH_2CH_2 \wr C{\equiv}CH$$

$$\Longrightarrow CH_3CH_2CH_2Br + NaC{\equiv}CH$$

或

$$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{\text{官能团转换}} CH_3CH_2CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

$$\Longrightarrow CH_3CH_2CH_2MgBr + CH_3CHO$$

可设计两种合成方法。

方法一：

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} CH{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Br} CH{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$$

$$\xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{2+},\ H_2O} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_3$$

方法二：

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{干醚}]{Mg} CH_3CH_2CH_2MgBr$$

$$\xrightarrow[②H_3O^+]{①CH_3CHO} CH_3CH_2CH_2\underset{OH}{C}HCH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

通过以上两个简单例子可知，解合成题必须熟悉化学反应，当然通过解题也促进了对反应的记忆，两者相辅相成，才能帮助我们牢固掌握所学的知识。

为了便于读者解题时查阅,我们将各类化合物的制备和反应作了下列归纳总结。

1.1 烷烃的制法和反应

1.1.1 烷烃的制法

1. 由不饱和烃加氢

$$\rangle C{=}C\langle + H_2 \xrightarrow[\triangle]{\text{催化剂}} \rangle CH{-}CH\langle$$

$$-C{\equiv}C- + 2H_2 \xrightarrow[\triangle]{\text{催化剂}} -CH_2{-}CH_2-$$

2. 由卤烃合成

(1) 由卤烃还原

$$RX + H_2 \xrightarrow[\triangle]{Pd/BaCO_3} RH + HX$$

$$RI + HI \xrightarrow[\triangle]{} RH + I_2$$

(2) **武慈反应**

$$2RX+2Na \longrightarrow R—R+2NaX（增碳反应）$$

(3) **由格利雅试剂合成**

$$RX+Mg \xrightarrow{干醚} RMgX \xrightarrow[（或 ROH）]{H_2O} RH+Mg\langle^{X}_{OH\,(OR)}$$

3. **由酮类还原**

(1) **乌尔夫-凯惜纳-黄鸣龙反应**

$$\underset{\|}{\overset{}{RCR}}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\quad \xrightarrow[二缩乙二醇]{H_2NNH_2\ ,\ KOH} RCH_2R'$$

$$\text{(RCR 中 C}=\text{O)}$$

(2) **克来门生反应**

$$RC(=O)R' \xrightarrow[\triangle]{Zn\text{-}Hg,\ HCl} RCH_2R'$$

4. **由羧酸钠盐脱羧**

$$RCOONa \xrightarrow[\triangle]{NaOH(CaO)} RH+Na_2CO_3$$

（减少了一个碳原子）

1.1.2 烷烃的反应

1. **取代反应**

$$RH+X_2 \xrightarrow{光} RX+HX$$

（反应活性 $3°H > 2°H > 1°H > CH_3—H$）

例

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[光]{Cl_2} \underset{57\%}{CH_3CH(Cl)CH_3} + \underset{43\%}{CH_3CH_2CH_2Cl}$$

2. **氧化反应**

(1) **完全氧化**

$$C_nH_{2n+2}+\frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2+(n+1)H_2O+热能$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 热能$$

(2) 部分氧化

$$RCH_2CH_2R' \xrightarrow[120\,℃,\ 1.5\ MPa]{O_2,\ 锰盐} RCOOH + R'COOH(可制肥皂)$$

$$4CH_4 + O_2 \xrightarrow[0.01\sim0.1\ 秒]{1\,500\ ℃} CH{\equiv}CH + 2CO + 7H_2$$

3. 裂化反应

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{500\ ℃} CH_2{=}CH_2 + CH_3CH_3$$

$$+ CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2 + CH_4 + CH_3CH{=}CH_2$$

4. 异构化反应

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \underset{}{\overset{AlBr_3\ HBr}{\rightleftharpoons}} CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

20%　　80%

1.2 烯烃的制法和反应

1.2.1 烯烃的制法

1. 烷烃脱氢

$$-\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}- \xrightarrow[\triangle - H_2]{催化剂} -C{=}C-$$

(适用于简单烯烃,通常得混合物)

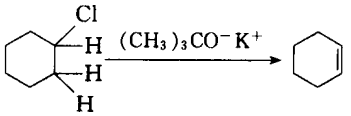
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{Pt,\ 500\ ℃} CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

$$+ \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown & \\ & C{=}C & \\ & \diagup & \\ H & & H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 & & H \\ & \diagdown & \\ & C{=}C & \\ & \diagup & \\ H & & CH_3 \end{matrix}$$

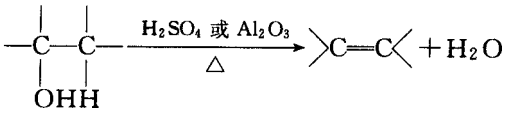
$$+ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

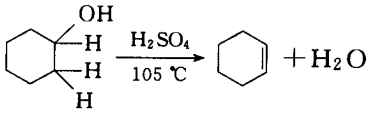
2. 卤烷脱卤化氢

$$\begin{matrix} H & & \\ | & & \\ -C- & -C- & \\ | & | & \\ & X & \end{matrix} \xrightarrow[-HX]{碱,热} \diagdown C{=}C \diagup$$

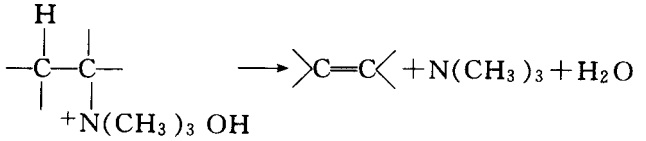


3. **醇脱水**

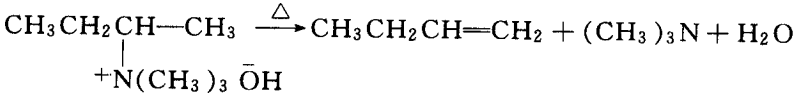




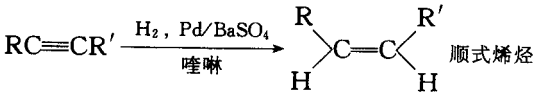
4. **霍夫曼消除**

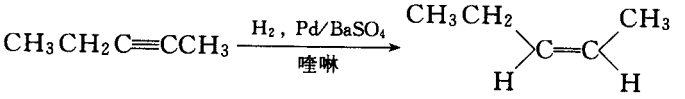


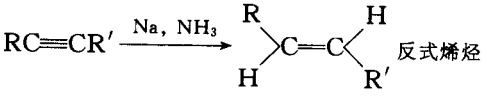
（通常给出少取代基的烯烃）

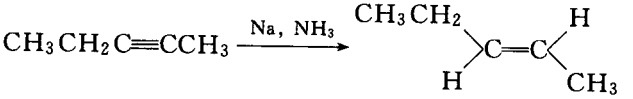


5. **由炔烃加氢**

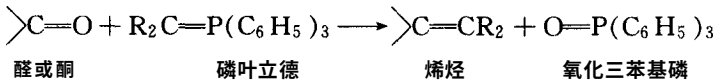


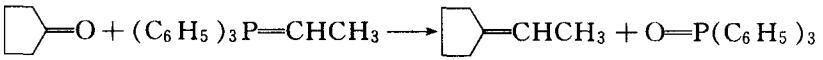






6. 魏梯希反应

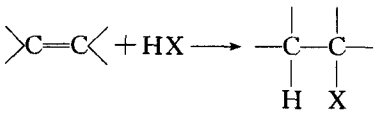




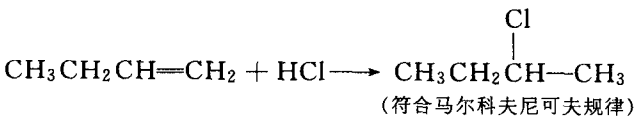
1.2.2 烯烃的反应

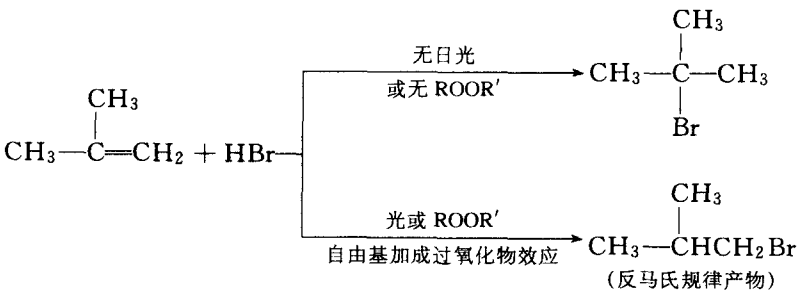
1. 烯烃的亲电加成

(1) 加 HX



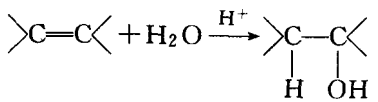
(HX=HX, HBr 或 HI)

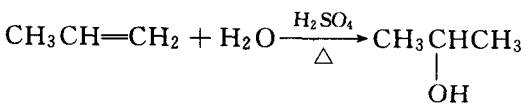




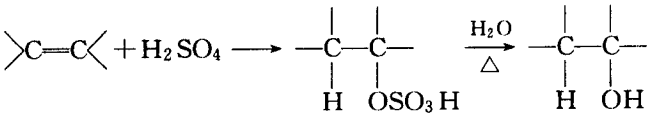
(2) 加水

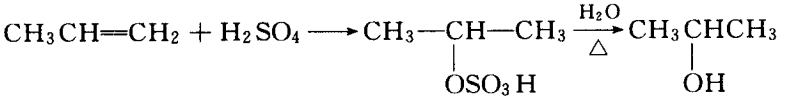
直接水合





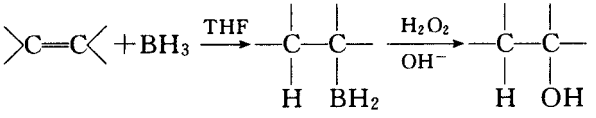
间接水合



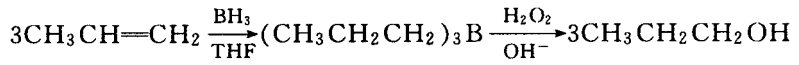


以上都符合马氏规律。

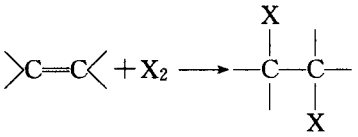
硼氢化-氧化反应

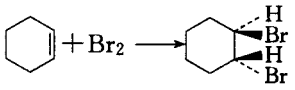


（反马氏规律）

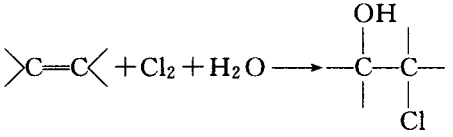


（3）加卤素

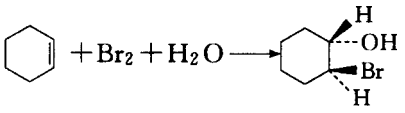




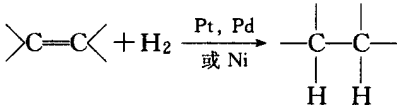
（4）加次卤酸



（符合马氏规律）

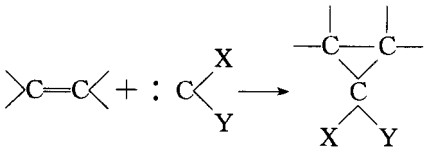


2. 烯烃的催化氢化

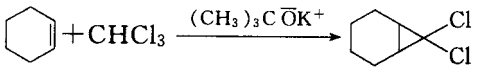


$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2,\ Pt} CH_3CH_2CH_3$$

3. 与碳烯加成

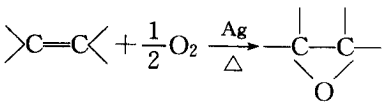


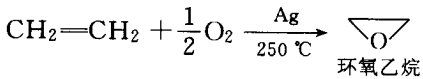
(X, Y=H, Cl, Br, I或—COOEt)



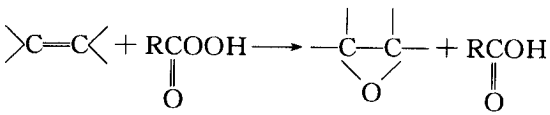
4. 烯烃的氧化

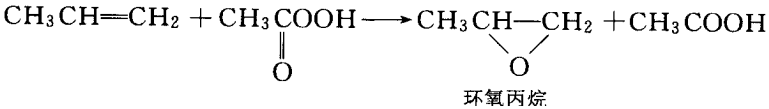
(1) 烯烃的环氧化





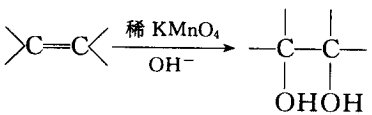
环氧乙烷



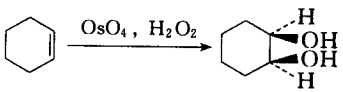


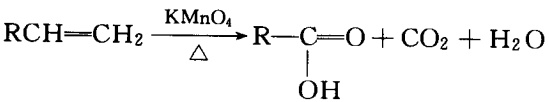
环氧丙烷

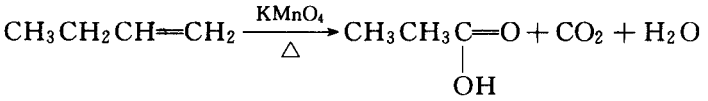
(2) 高锰酸钾氧化

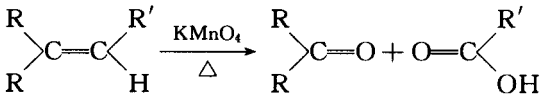


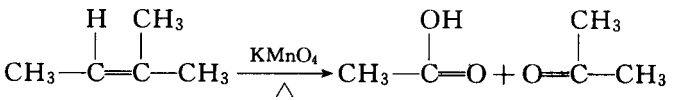
(或 OsO_4, H_2O_2)



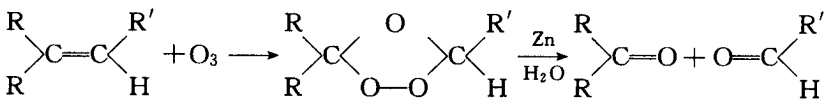


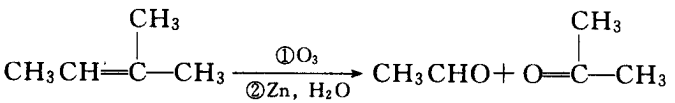




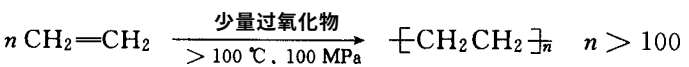


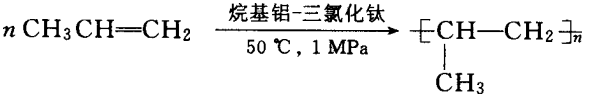
5. **烯烃的臭氧化反应**





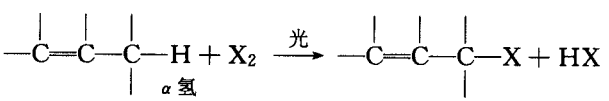
6. **聚合反应**



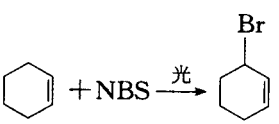


7. **烯烃 α 氢原子的反应**

(1) **卤代**



(或 NBS)



(2) **氧化**

烯烃的 α 氢易被氧化，在不同条件下，得到不同产物：

$$CH_3CH{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[370\ ℃]{CuO} CH_2{=}CHCHO + H_2O$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[550\ ℃\sim750\ ℃,\ 0.7\sim1.4\ MPa]{磷钼酸铋} CH_2{=}CHCOOH + H_2O$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[470\ ℃]{磷钼酸铋} CH_2{=}CHCN + 3H_2O$$

1.3 炔烃的制法和反应

1.3.1 炔烃的制法

1. 金属炔化合物与卤烷反应

$$R{-}C{\equiv}C^-Na^+ + R'X \xrightarrow{S_N2} RC{\equiv}CR' + X^-$$
$$(1°RX)$$

$$CH_3C{\equiv}CNa + CH_3CH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow CH_3C{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CH_3$$

2. 二卤代烷脱卤化氢

$$R{-}\overset{X}{\underset{H}{C}}{-}\overset{X}{\underset{H}{C}}{-}R' \text{ 或 } R{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{X}{\underset{X}{C}}{-}R \xrightarrow[(或\ NaNH_2)]{熔融\ KOH} RC{\equiv}CR'$$

(熔融 KOH 形成中间炔烃；$NaNH_2$ 形成末端炔烃)

$$CH_3CH_2CH_2CCl_2CH_3 + KOH(熔融) \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3$$

$$CH_3CH_2CH_2CCl_2CH_3 + NaNH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$$

1.3.2 炔烃的反应

1. 金属炔化物的生成

(1) 钠、镁炔金属化合物的生成

$$RC{\equiv}CH + NaNH_2 \longrightarrow RC{\equiv}C^-Na^+ + NH_3$$

$$CH_3C{\equiv}CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3C{\equiv}CNa + NH_3$$

$$RC{\equiv}CH + R'MgX \longrightarrow RC{\equiv}CMgX + R'H$$

$$CH_3C{\equiv}CH + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3C{\equiv}CMgBr + CH_4$$

(2) **重金属炔化物的生成**

$$RC{\equiv}CH + Ag^+ \longrightarrow RC{\equiv}CAg\downarrow$$

$$RC{\equiv}CH + Cu^+ \longrightarrow RC{\equiv}CCu\downarrow$$

用于检验末端炔基的存在。

(3)**金属炔化合物的烷基化**

$$RC{\equiv}C^-Na^+ + R'X \longrightarrow RC{\equiv}CR'$$

(为 1°R′X)

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CNa + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$$

2. **加成反应**

(1)**加氢**

还原到烷烃：

$$RC{\equiv}CR' + 2H_2 \xrightarrow[\text{或 Ni}]{\text{Pt, Pd}} RCH_2CH_2R'$$

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2OH + 2H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3(CH_2)_5OH$$

还原到烯烃

$$RC{\equiv}CR' + H_2 \xrightarrow[\text{喹啉}]{Pd/BaSO_4} \underset{H}{\overset{R}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{H}{\overset{R'}{}}$$

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 + H_2 \xrightarrow[\text{喹啉}]{Pd/BaSO_4} \underset{H}{\overset{CH_3CH_2}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{H}{\overset{CH_2CH_3}{}}$$

(2) **加卤素**

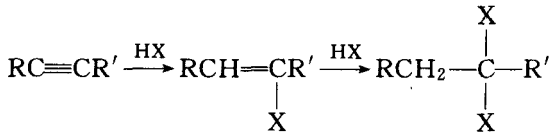
$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow{X_2} RCX{=}CXR' \xrightarrow{X_2} R\overset{X}{\underset{X}{C}}-\overset{X}{\underset{X}{C}}-R'$$

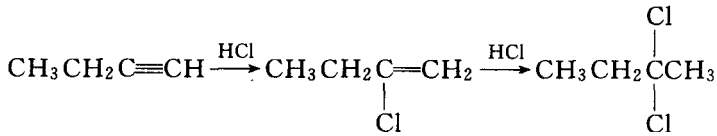
($X_2 = Cl_2$, Br_2)

$$CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow{Br_2} CH_3\overset{Br}{\underset{Br}{C}}{=}\overset{Br}{\underset{Br}{C}}CH_2CH_3 \xrightarrow{Br_2} CH_3\overset{Br}{\underset{Br}{C}}-\overset{Br}{\underset{Br}{C}}-CH_2CH_3$$

乙炔与碘加成主要得到一分子加成产物——1，2-二碘乙烯。

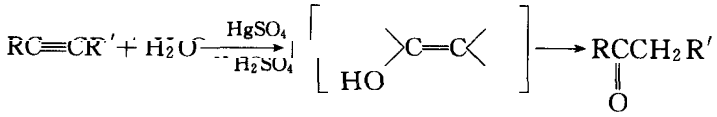
(3)加卤化氢



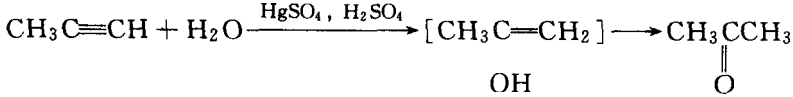


(4)加水

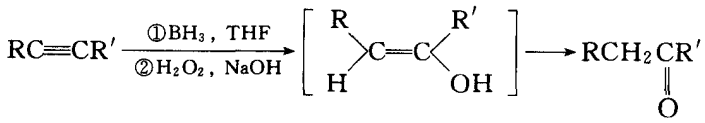
(a) $HgSO_4/H_2SO_4$ 催化



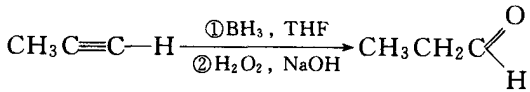
(加成符合马氏规律)



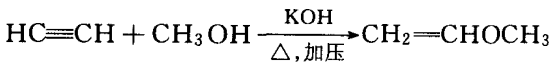
(b) 硼氢化-氧化反应

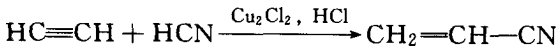


(加成违反马氏规律)

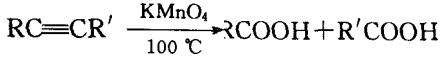


(5)加醇、加 HCN





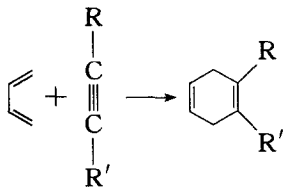
3. 炔烃的氧化反应



$$CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{KMnO_4} CH_3COOH + CH_3CH_2COOH$$

用于检验分子中叁键的存在及确定其在分子中的位置。

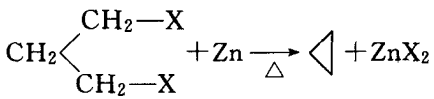
4. 狄尔斯-阿尔德反应



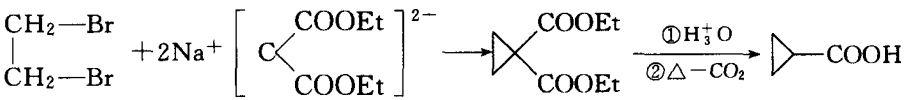
1.4 脂环的制法

1. 三碳环的合成

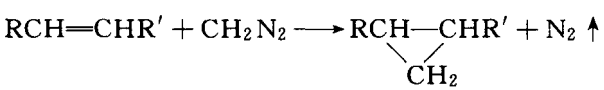
(1) 1, 3-二卤丙烷与锌粉作用



(2) 丙二酸酯法

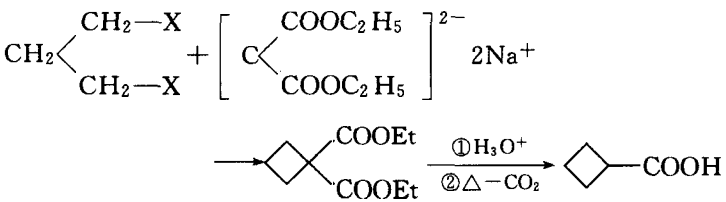


(3)烯烃与重氮甲烷(或碳烯)作用

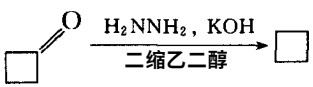


2. 四碳环的合成

(1)丙二酸酯法

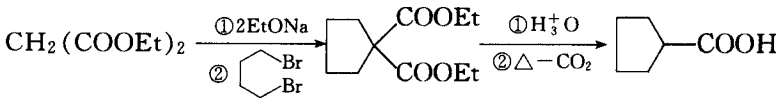


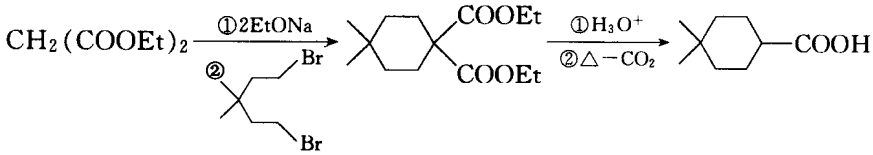
(2) 环丁酮还原



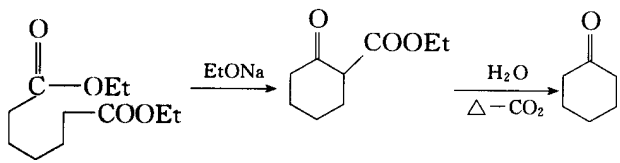
3. **五碳、六碳环的合成**

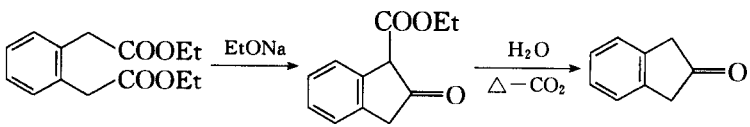
(1) **丙二酸酯法**



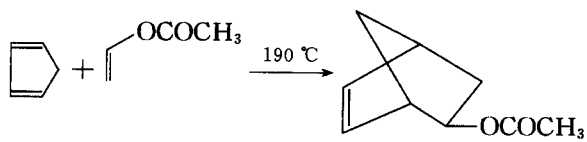


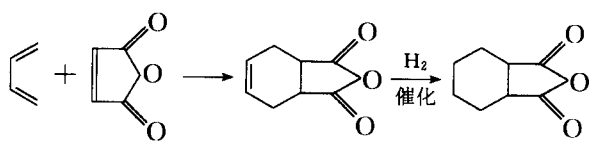
(2) **迪克曼酯缩合反应**



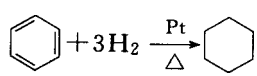


(3) **狄尔斯-阿尔德反应**



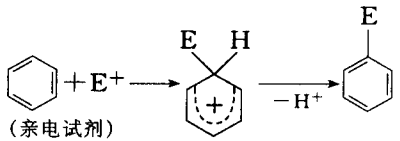


(4) **苯加氢**

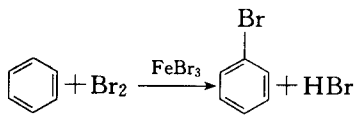


1.5 苯及其衍生物的反应

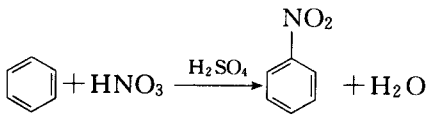
1. 苯的亲电取代反应



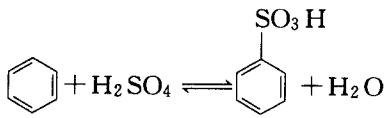
(1)卤化



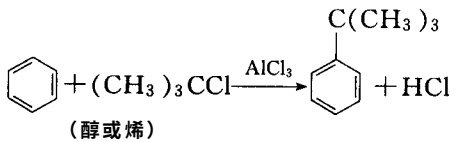
(2)硝化



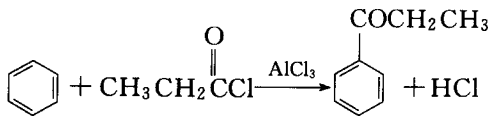
(3)磺化



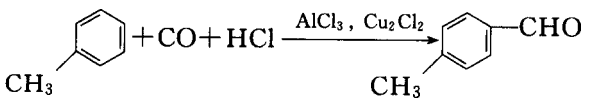
(4)烷基化



(5)酰基化

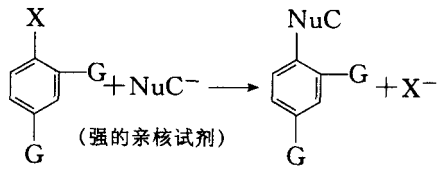


(6)伽脱满-苛赫反应



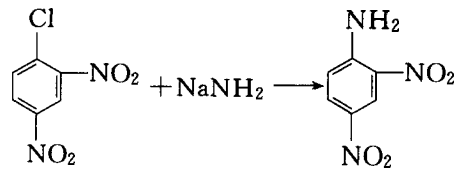
取代基的定位规律，使苯环活化的邻对位定位基：—O，$—NH_2$，—OH，$—OCH_3$，$—CH_3$等；**使苯环钝化的邻对位定位基**：—Cl，—Br，—I；**使苯环钝化的间位定位基** $—^+NR_3$、$—NO_2$、$—SO_3H$、$—\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR$ 等。

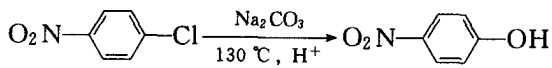
2. 芳环的亲核取代反应



G 为强的吸电子基团。

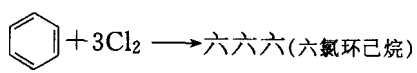
如果 G不是强的吸电子基团，则要求更高的条件，并且反应历程与苯炔有关。



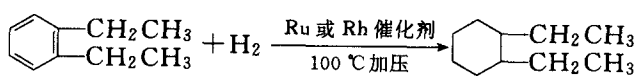


3. 加成反应

(1)加 氯

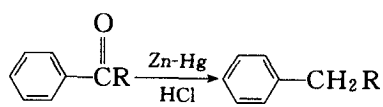


(2) 催化加氢

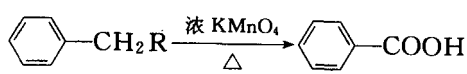


4. 侧链的反应

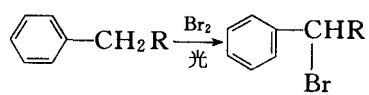
(1) 克来门生还原



(2) 高锰酸钾氧化

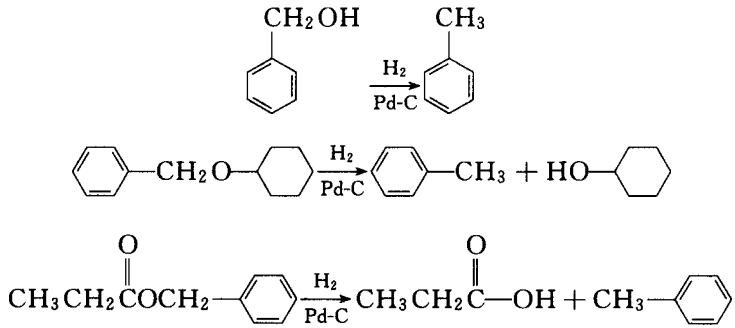


(3)卤 代



苄位是活泼的，得到的苄位卤代产物可以通过 S_N1 和 S_N2 反应将卤原子转换成—OH、—OR、—CN、$—NH_2$ 等其他基团。

(4) 苄醇、苄醚、苄酯的氢解



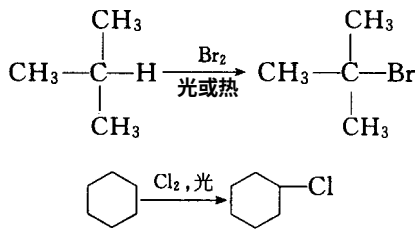
1.6 卤烃的制法和反应

1.6.1 卤烃的制法

从烷烃自由基卤代反应

$$RH+X_2 \xrightarrow{光或热} RX+HX$$

常得到一元或多元卤代烃的混合物。烷烃中氢原子活泼性 3°H>2°H>1°H



2. 从烯、炔合成