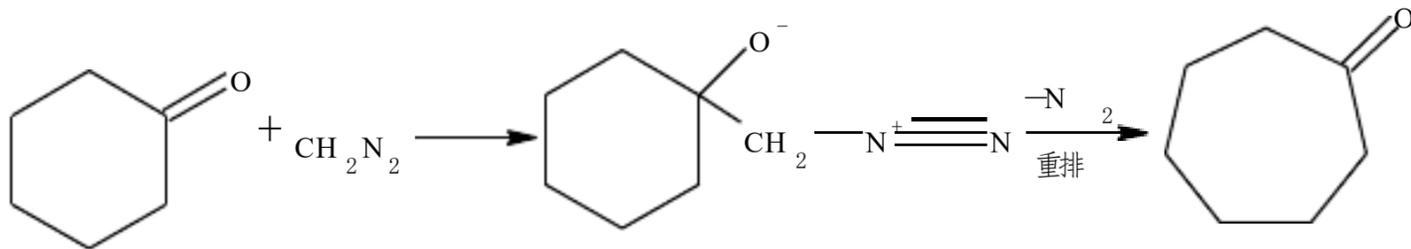


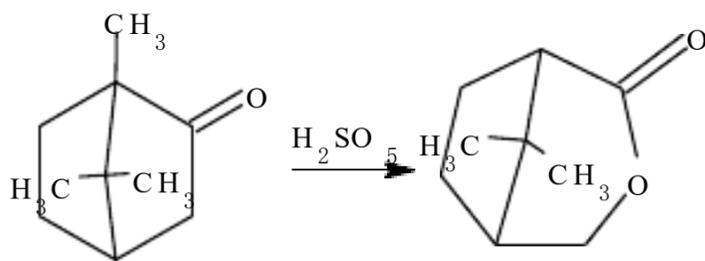
1. Arndt-Eistert 反应

醛、酮与重氮甲烷反应，失去氮并重排成多一个 CH_2 基的相应羰基化合物，这个反应对于环酮的扩环反应很重要。



2. Baeyer-Villiger 氧化

应用过氧酸使酮氧化成酯。反应中在酮的羰基和相邻的碳原子之间引入一个氧原子。如



由樟脑生成内酯：

有时反应能生成二或多过

氧化物，但环状酮转变为内酯能得到单一的预期产物。合适的酸为过硫酸 (Caro's 酸)、过氧苯甲酸、三氟过氧乙酸。除环酮外，无环的脂肪、芳香酮也可发生此反应。二酮生成酸酐类、 α 、 β -不饱和酮得到烯醇酯类。

3. Bechamp 还原 (可用于工业制备)

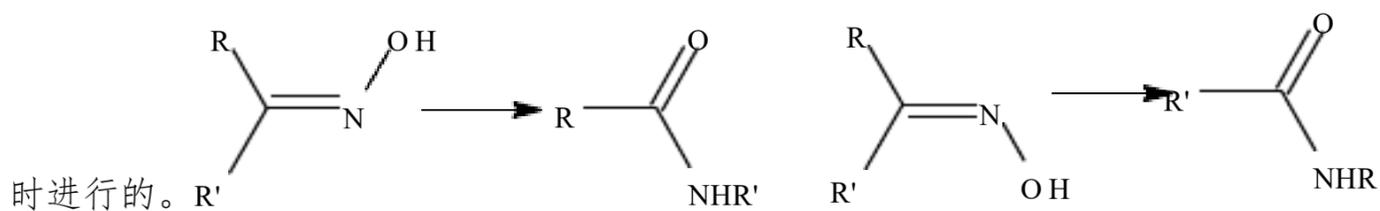
在铁、亚铁盐和稀酸的作用下，芳香族硝基化合物能还原成相应的芳香胺。



当某些盐 (FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeSO_4 、 CaCl_2 等) 存在时，所用酸无论是过量还是少量，甚至在中性溶液中都能够在进行这种还原。此方法适用于绝大部分各种不同结构的芳香族化合物，有时也用来还原脂肪族硝基化合物。

4. Beckmann 重排

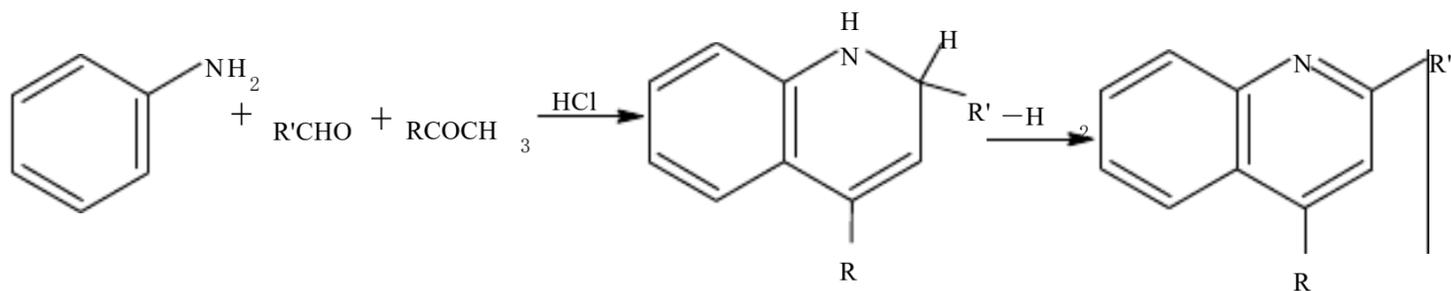
醛肟、酮肟用酸或路易斯酸处理后，最终产物得酰胺类。单酮肟重排仅得一种酰胺，混酮肟重排得两种混合酰胺。但一般质子化羟基的裂解和基团 R 的转移是从相反的位置同



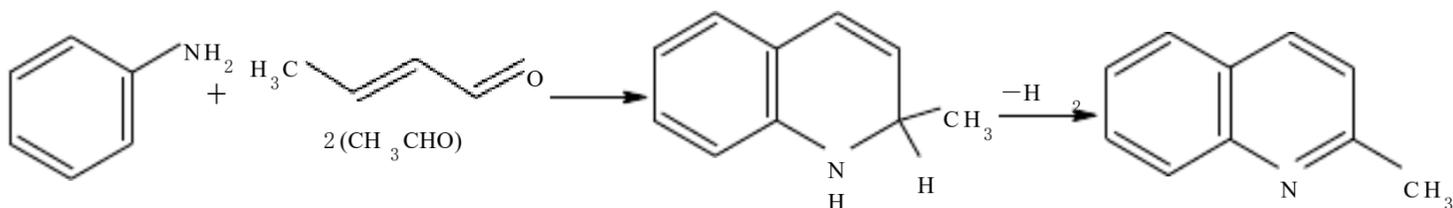
时进行的。 R' 无论酯酮肟和芳酮肟都会发生此反应。环酮肟重排得内酰胺，这在工业生产上很重要，利用此反应可帮助决定异构酮肟的结构。

5. Beyer 喹啉类合成法

芳香伯胺与一分子醛及一分子甲基酮在浓盐酸或 ZnCl_2 存在下，反应生成喹啉类化合物。

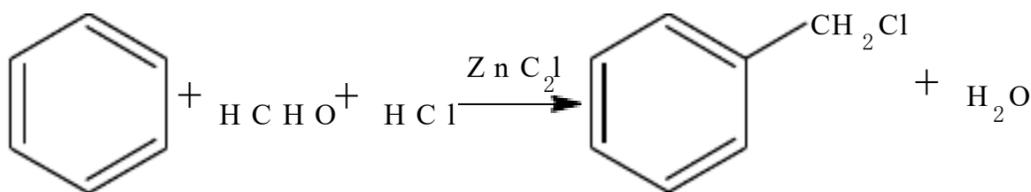


这是对 Doebner-Miller 喹啉合成法的改进。Doebner-Miller 合成法由芳胺和不饱和醛或酮反应得到喹啉衍生物。



6. Blanc 氯甲基化反应

芳香族化合物苯、萘、蒽、菲、联苯及衍生物，在 $ZnCl_2$ (或 NH_4Cl 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4) 存在下，用甲醛和极浓盐酸处理，发生芳香化合物的氯甲基化反应。

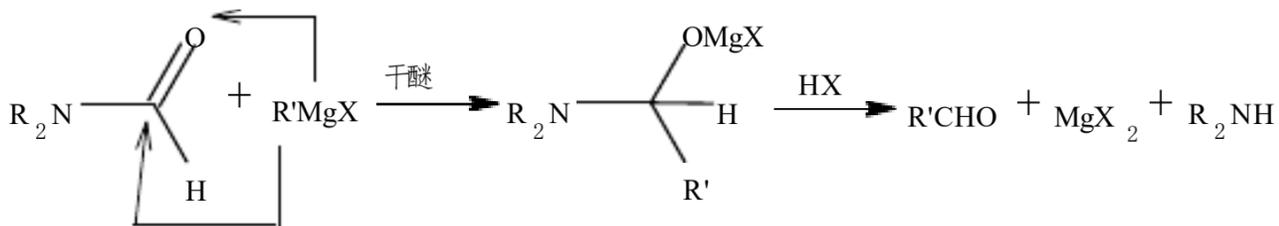


对于取代烃类，取代基

的性质对反应能力影响很__亲电取代，烷基，烷氧基一般使反应速度增加，而卤素、羧基特别是硝基__用乙醛得到氯乙基化。在某些情况下用相应当醛可有氯丙基__代替 HCl，溴甲基化以及在特殊情况下的碘甲基化都可发生。氯甲基化试剂除 $HCHO/HCl$ 外，也可用 $H_2C(OMe)_2/HCl$ 或 $MeOCH_2Cl$ 来代替。这个反应在有机合成上甚为重要，因导入氯甲基后进一步可转化为 $-CH_2OH$ 、 $-CHO$ 、 $-CH_2CN$ 、 $-CH_2NH_2$ 及 $-CH_3$ 等基团。

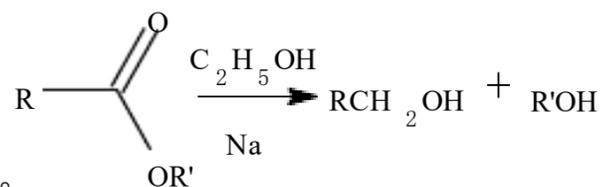
7. Bouveault 合成法

N,N -二烷基甲酰胺与一分子格氏试剂在干醚的存在下发生作用，生成的中间产物再经水解，可得醛类化合物， $R'MgX$ 中 R' 基团越大，醛的产率越高。



8. Bouveault-Blanc 还原法

酯用金属钠和乙醇还原得到伯醇，脂肪酸酯类易被还原， α 、 β -不饱和酯类产生相应



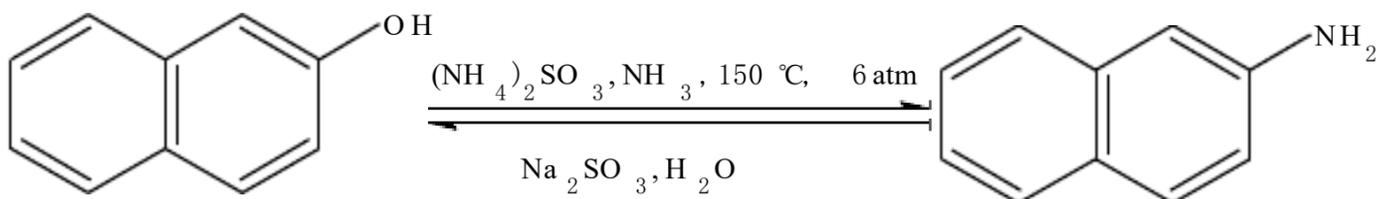
的饱和醇类。

常用乙醇作溶剂，但要维持较高沸点，

可用丁醇。也可用 $LiAlH_4$ 来还原。

9. Bucherer 反应

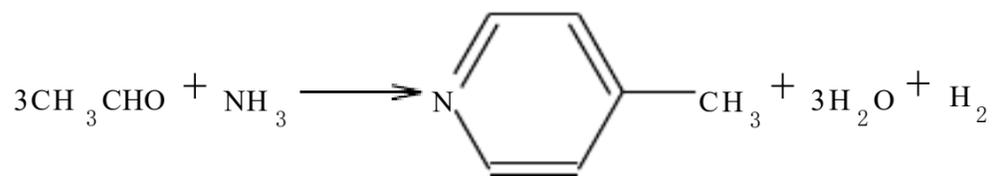
在亚硫酸盐或酸式亚硫酸盐水溶液存在下，萘、酚、萘胺中的羟基在加热加压时，能发生可逆的交换作用。



10. Cannizzaro 反应 (见 P291-292)

11. Chichibabin 吡啶类合成法

醛、酮类与氨或胺类在 Al_2O_3 等催化剂存在下，加压加热，脱氢脱水，生成吡啶类化合物。



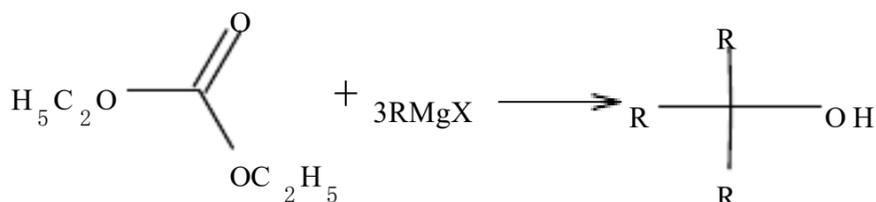
物。

此法不易得纯产物，

还有其他化合物生成。

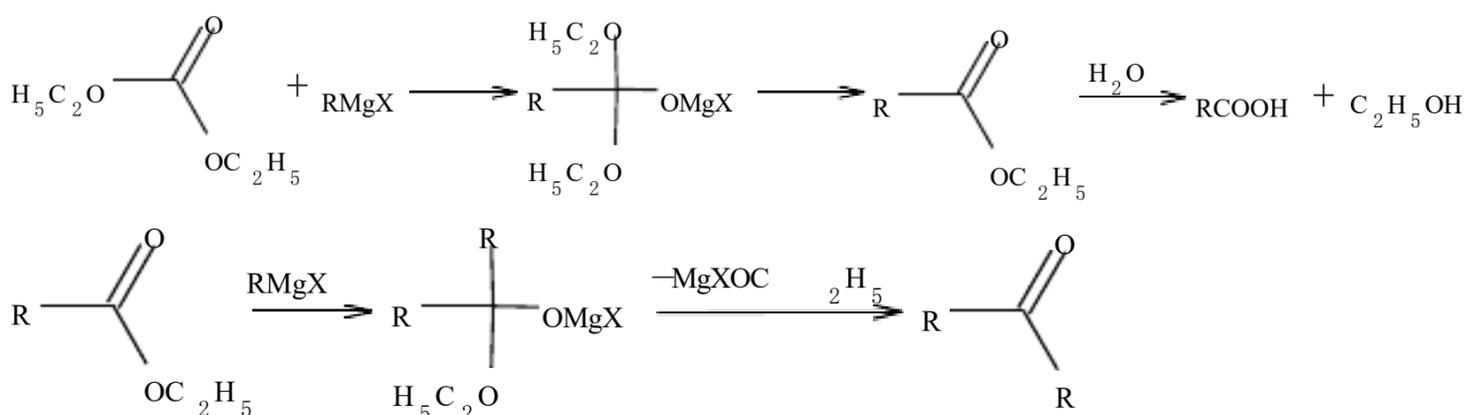
12. Chichibabin 对称合成法

碳酸二乙酯与三分子格氏试剂反应，中间产物经水解得到对称叔醇类。



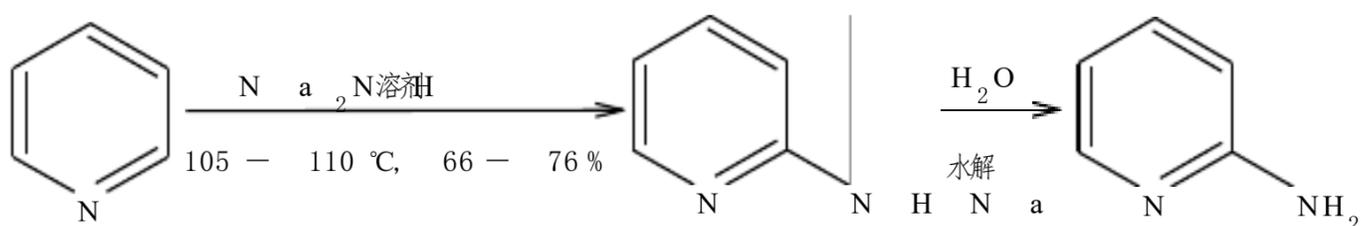
如果格氏试剂用量不足，与一分

子 RMgX 反应生成酸，与二分子 RMgX 反应生成酮。



13. Chichibabin 胺化反应

含氮杂环碱类，如吡啶，喹啉或其衍生物与金属胺基化物在一起加热，则起胺化反应，生成氨基衍生物。产率一般为 50% ~ 100%。



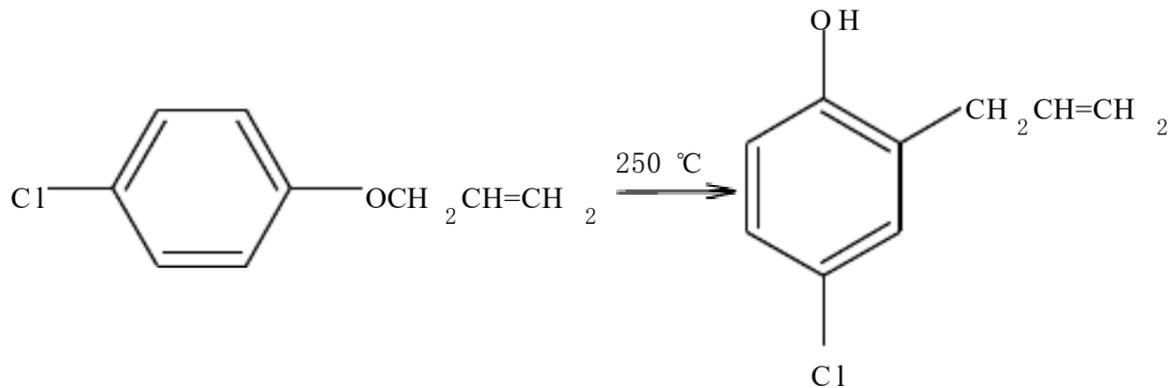
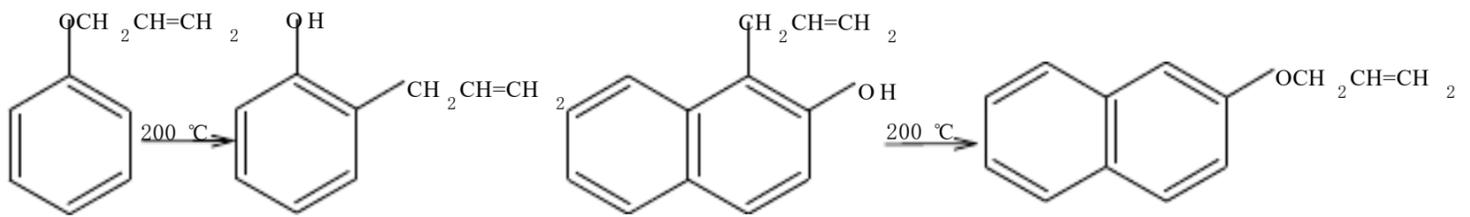
反应中副产物很多：4-氨基吡啶，2,6-二氨基吡啶，2,4,6-三氨基吡啶，2,2'-联吡啶等。产物随温度、溶剂性质、氨基钠用量而异。Bechamp 还原法不适用于制备氨基吡啶类，因为吡啶类在一般情况下很难硝化，所以此反应是吡啶环中直接引入氨基的有效方法。

14. Chugaev 反应

该反应制备烯炔类。黄原酸酯在 120~200°C 时热解，顺利产生烯炔，相应醇和氧硫化碳。黄原酸酯在热解前制备不须离析除黄原酸酯外，其他的酯氨基甲酸酯，碳酸酯和羧酸酯热解。特别是使用大分子量的羧酸酯（棕榈酸酯）的烯炔提供了有利条件。因为这些酯本身沸点高，而热解温度较低（约 300°C），在液相中简单加热即可。

15. Claisen 重排

烯醇或酚类的烯丙醚在加热时，易起重排反应。烯丙基由氧原子上转移到碳原子上，这与弗利斯重排有相似之处。



;

醚分子中，

如邻位未被取代则不起重排反应，产生复杂的热分解作用。此反应是在苯环引入丙基的简易方法，因为烯丙基可还原成丙基。

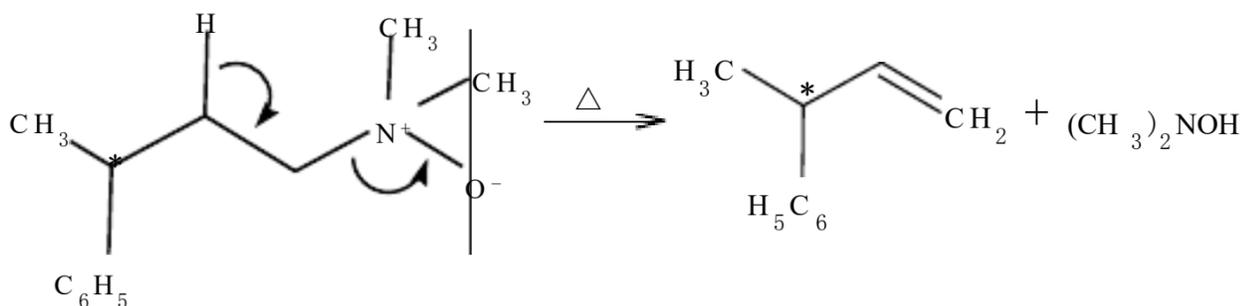
16. Claisen 缩合反应(P352~354)

17. Claisen—Schmidt 反应(P287)

18. Clemmensen 还原(P291)

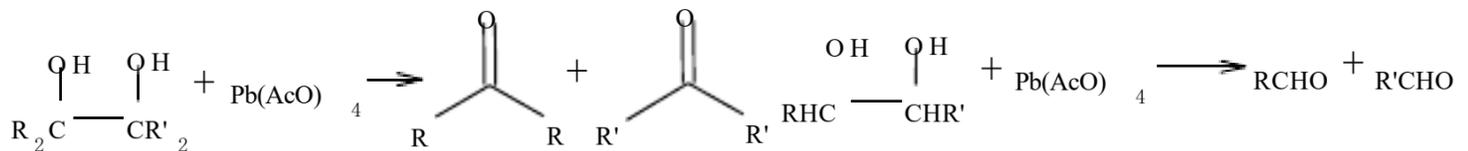
19. Cope 消除反应

这个反应是由氧化叔胺消除羟胺来产生烯烃。反应在低温进行且产量较高，当加热到 120°C 时，具有光学活性的纯氧化叔胺 1-(N,N-二甲氨基)-3-苯基丁烷就得到具有旋光性的纯 3-苯基丁烯-1，而且总是定量进行。



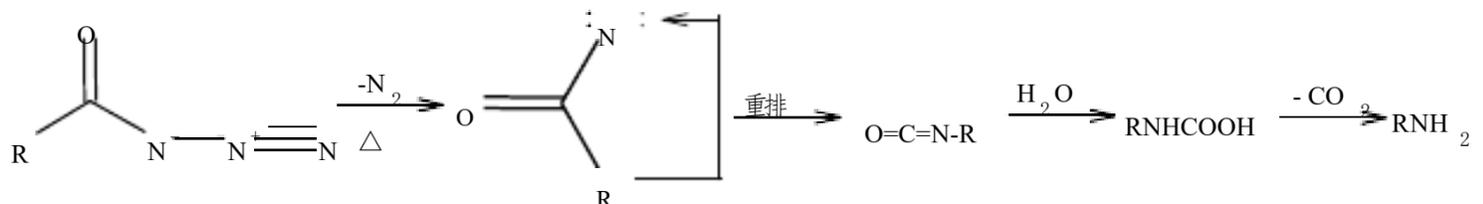
20. Criegee 氧化法

乙二醇类在稀醋酸或苯溶液中，室温时用四乙酸铅进行很温和的氧化，两个相连的各带有游离羟基的碳原子之间的碳链就断裂，得到定量的醛酮类。此法用于研究醇类结构及制备醛酮类且产率很高。



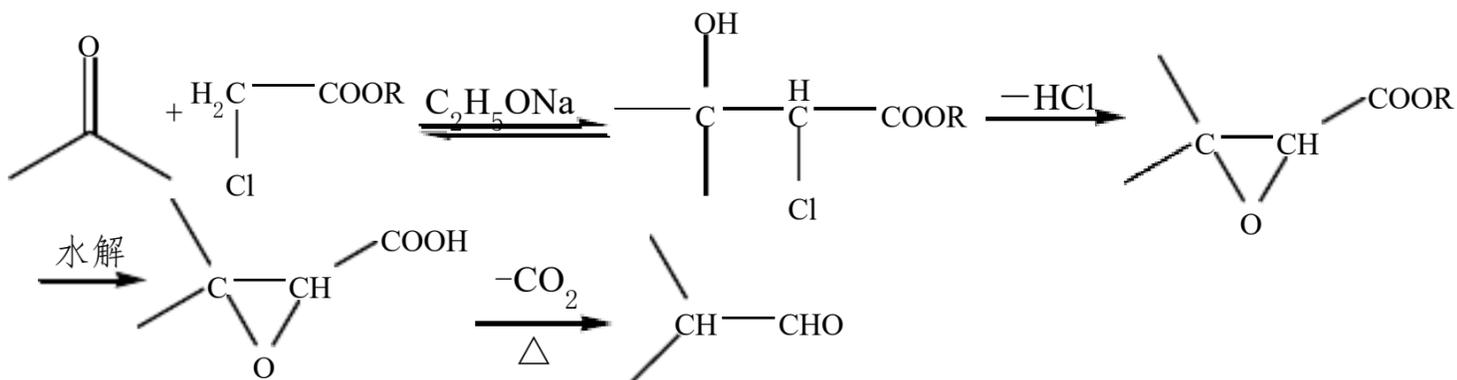
21. Curtius 降解

库尔修斯降解是羧酸的迭氮化合物经加热脱氮重排成异氰酸酯，再经水解得伯胺类。若反应在惰性溶剂中进行，可以得到异氰酸酯，并能将它分离出来。



22. Darzens—Claisen 反应

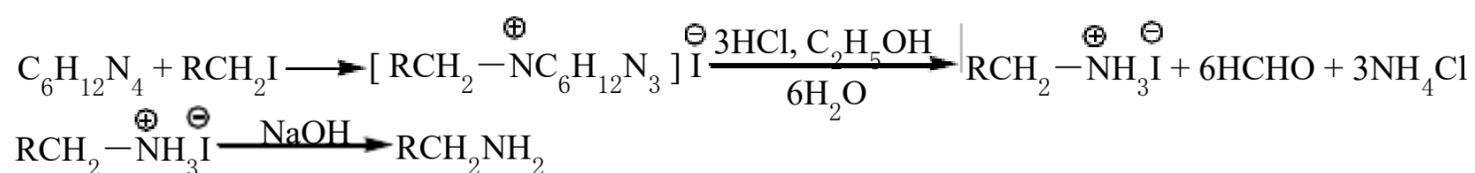
在无水惰性溶剂中，在碱性缩合剂的作用下，酸性强的 α -卤代脂肪酸酯作为亚甲基部分和醛、酮反应，首先生成氯代醇酸酯，随即裂解放出氯化氢得到 2,3-环氧酸酯，其再经水解脱羧便得到醛：



除 α -氯代酸酯外，其他的 C-H 酸性化合物如邻和对硝基甲苯，环戊二烯等也能作为亚甲基部分与醛、酮反应。无水惰性溶剂为醚、苯或二甲苯。醛、酮可以是脂肪族、芳香族，也可以是 α 、 β -不饱和醛酮，此反应对于形成 C-C 键的制备上很重要。

23. Delepine 反应

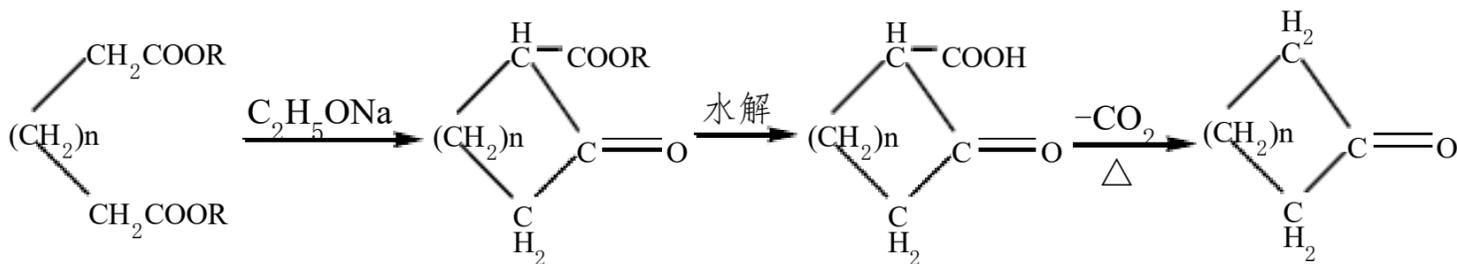
六亚甲基四胺与卤代烷反应，生成季胺盐。在稀酸作用下，其水解为伯胺。



溶剂为氯仿。卤代烷的反应活性为： $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ ，水解用 95% 乙醇和稀盐酸，最后能得到纯伯胺。

24. Dieckmann 缩合

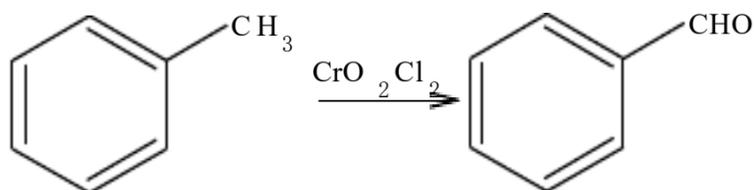
含有 δ 或 ϵ 位活泼亚甲基的二羧酸二酯在碱性催化剂存在下，分子内起“Claisen 缩合”反应，环化成 β -酮酸酯类，其再经水解、脱羧而生成环酮类，当 $n=2,3$ 时收率最高，高级二羧酸酯的缩合产率很低。



25. Diels—Alder 反应 P83-84

26. Etard 反应

具有侧链的芳烃，特别是甲基芳烃，在 CS_2 中用二分子铬酰氯氧化，中间产物经水解得



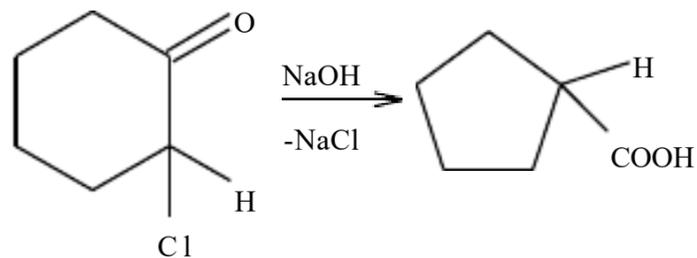
芳醛。

如果分子中有多个甲基，只可氧

化一个，这是本反应的特征。

27. Favorskii 重排

α -卤代酮用碱处理，消除卤素重排得羧酸：



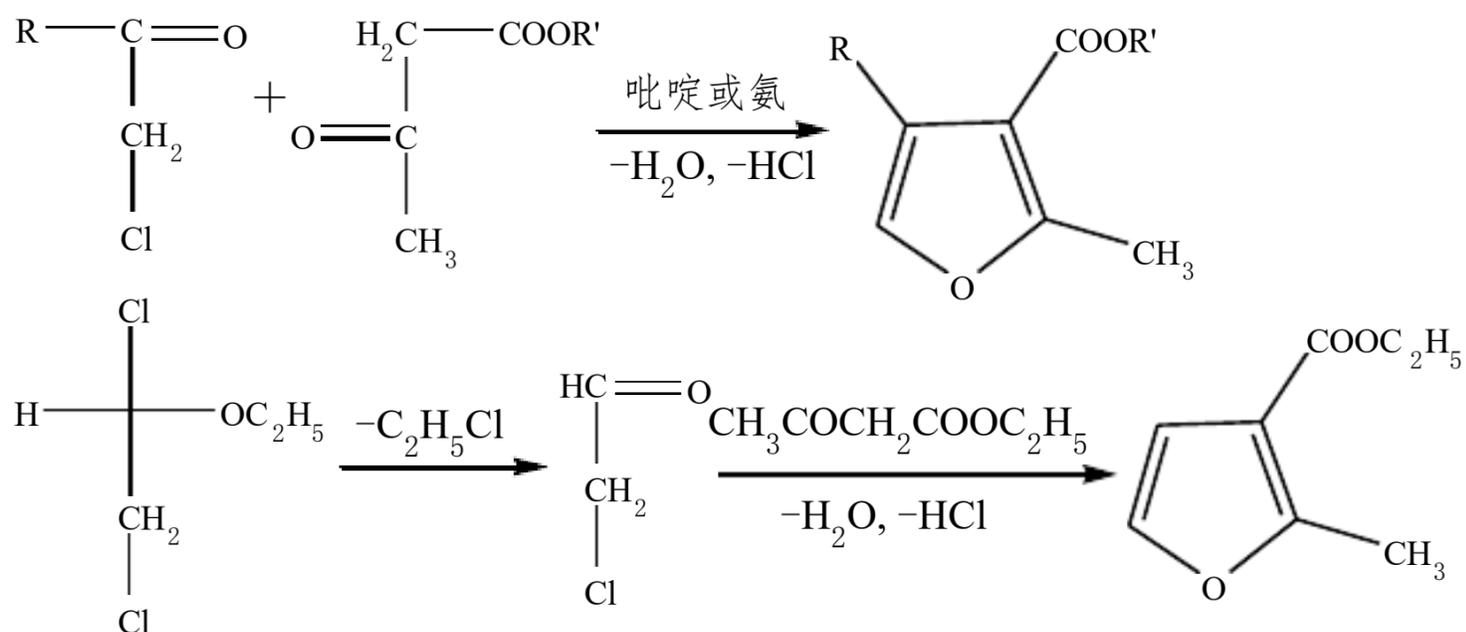
同时缩环：

环氧醚类和羟基缩酮类为副产

物。在此条件下，二卤代酮也可发生重排，产生 α 、 β -不饱和酸

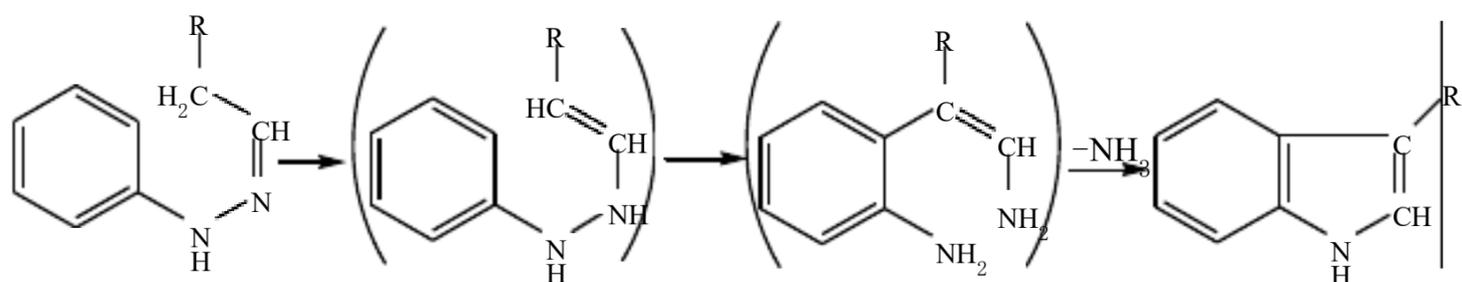
28. Feist-Benary 合成法

此法用来合成呋喃类化合物，在吡啶或氨存在下， α -氯化羰基化合物或 α, β -氯醚类与 1,3-二羰基化合物发生缩合反应，生成呋喃类化合物。



29. Fischer 吡啶类合成法

醛和酮的苯胺类与 $ZnCl_2$ 一起加热，发生重排，分子内缩合，脱氨环化等作用，最后生成吡啶类化合物。

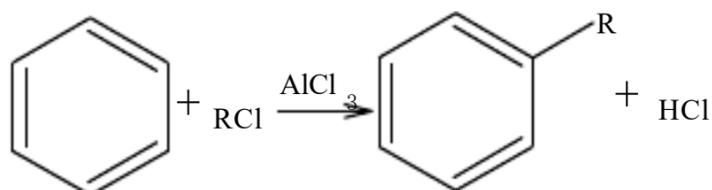


大量脂肪醛酮和醛酸、酮酸及其酯的芳胺都能发生这个反应。但用这个方法，由乙醛的苯胺不能制得吡啶。通常， β -酮酯的苯胺的能得到吡啶酮。 $ZnCl_2$ 、 $CuCl$ 和溴代物或其他重金属卤代物， H_2SO_4 、 HCl -酒精溶液或冰醋酸都可用作催化剂。

30. Friedel-Crafts 酰基化反应 P276, P131-132

31. Friedel-Crafts 烷基化反应 P130-131

芳烃与烷基卤试剂在路易斯酸存在下，生成烷基芳烃。

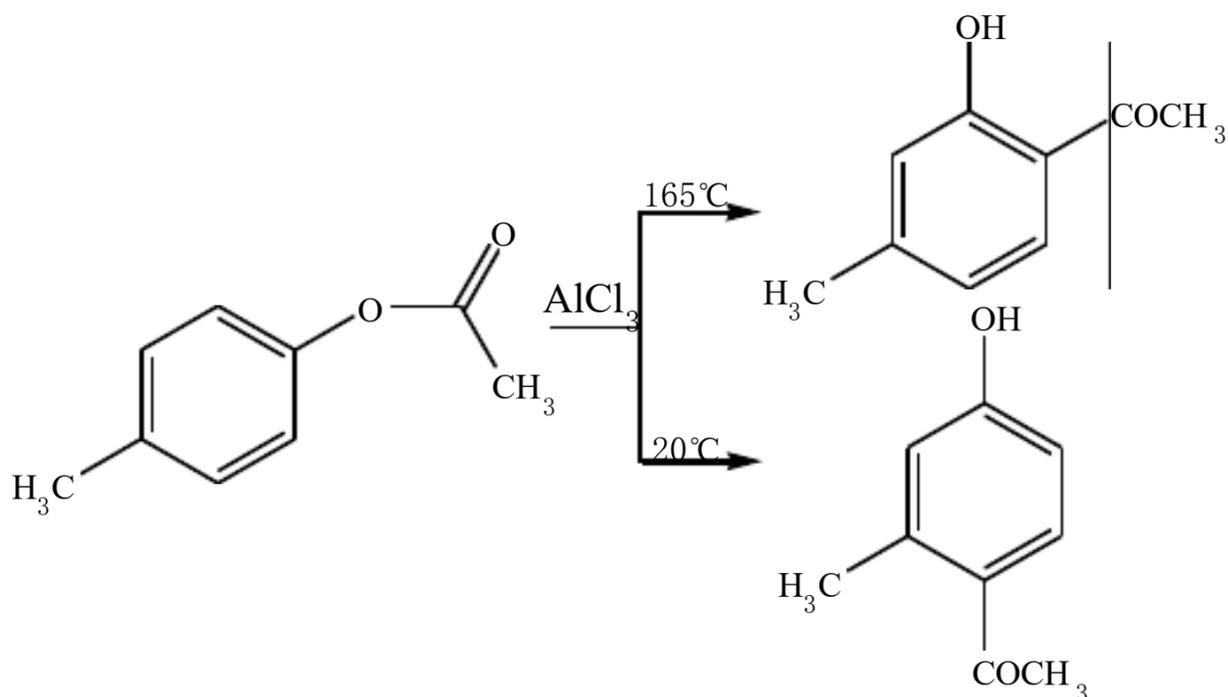


烷基化试剂除卤代烷外，醇类、烯烃、甲

苯磺酸烷基酯亦可。各种路易斯酸的催化效应： $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SnCl}_4 > \text{BF}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{ZnCl}_2$ 。醇类至少需 1mol 路易斯酸作催化剂。因为反应中生成的水使等摩尔的催化剂失去活性，对于卤代烷和烯烃来说，催化量就已足够。酚类的反应较令人满意 (P258~259)，而低碱度的芳烃如硝基苯、吡啶都不能反应。

32. Fries 重排

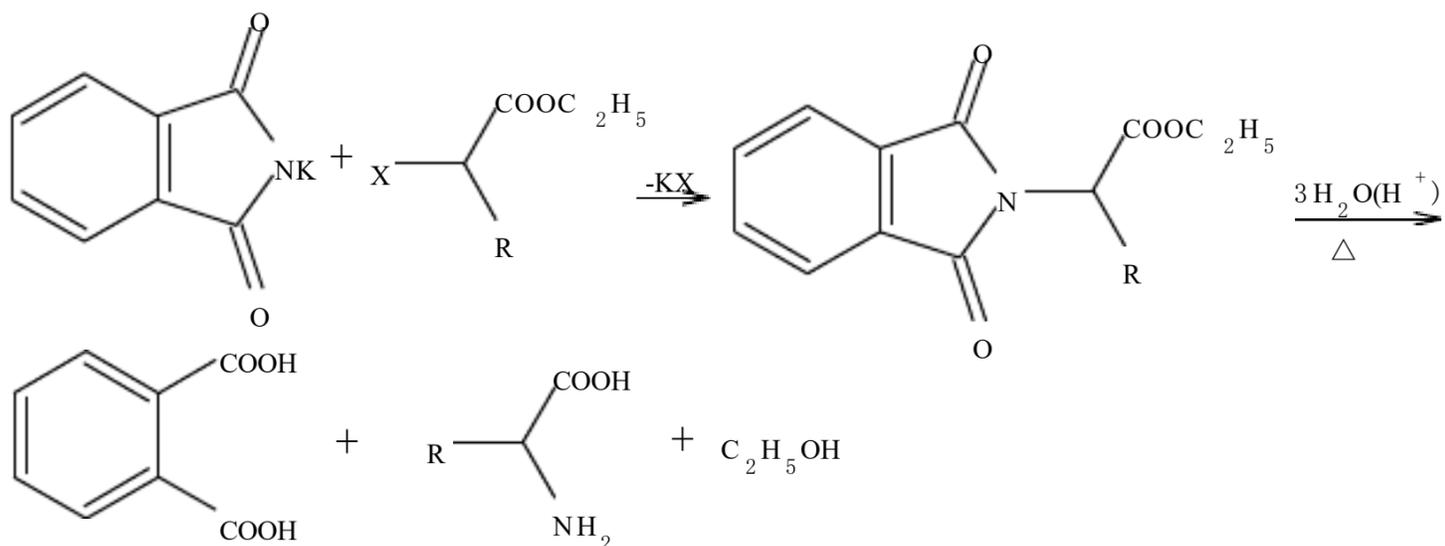
在当量数 AlCl_3 存在下，加热脂肪或芳香羧酸苯基酯，酰基发生重排反应，脂肪酸苯基酯比芳香酸苯基酯更易进行。根据反应条件，重排可以到邻位，也可以到对位。在低温 (100°C 以下) 时主要形成对位产物，在高温时一般得到邻位产物。



催化剂除 AlCl_3 外，也可用 BF_3 、 ZnCl_2 、 FeCl_3 。催化剂不同，生成邻、对位异构体的比例也不同。用硝基苯作溶剂有利于重排，可在低温时进行。氯苯、 CS_2 、 CCl_4 可用作溶剂。但没有溶剂反应也可以进行。原料结构影响异构体的相对比例。此反应对于合成酰基酚类很重要。

33. Gabriel 氨基酸合成法 P454

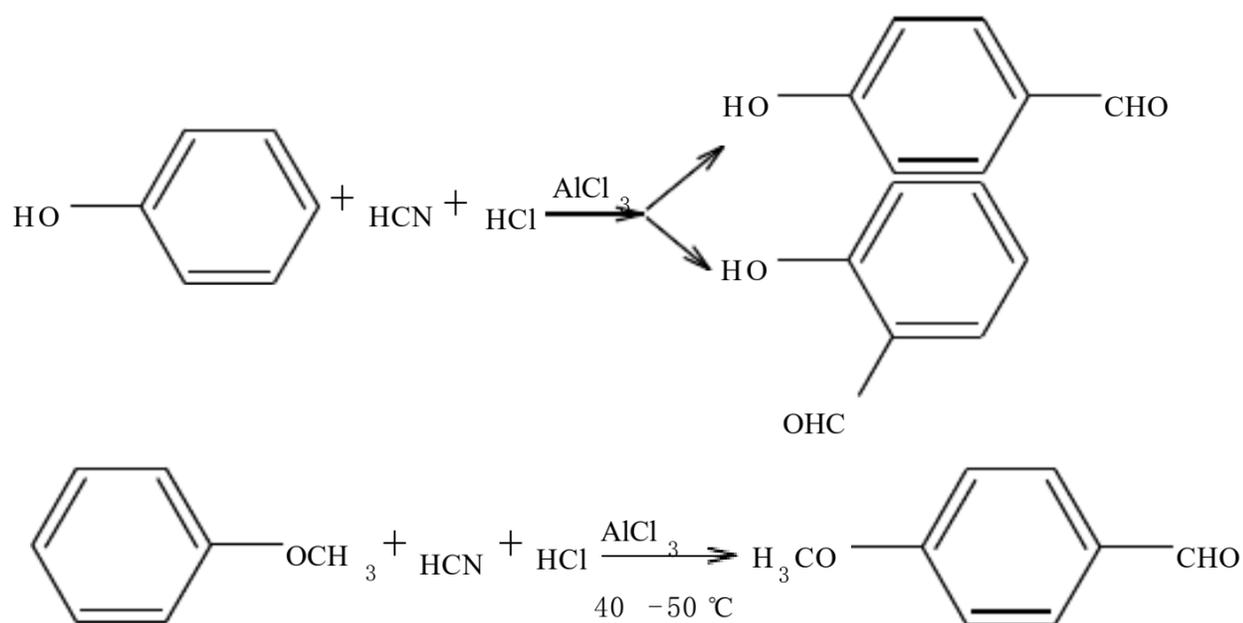
邻苯二甲酰亚胺钾与 α -卤代脂肪酸作用，生成物经水解得到氨基酸。



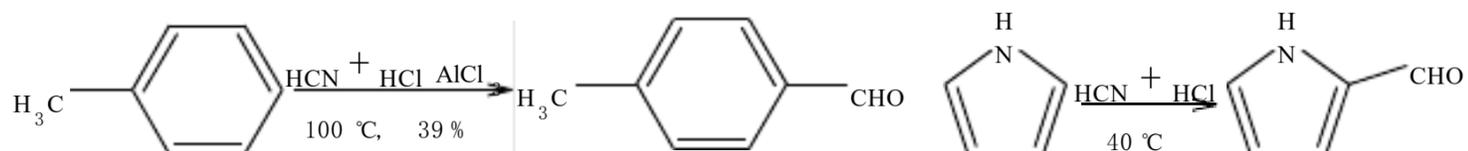
34. Gabriel 伯胺合成法 P372—373

35. Gattermann 醛类合成法

酚类或酚醚类与无水 HCN 和 HCl 混合物在无水 AlCl_3 或 ZnCl_2 存在下发生反应，生成的中间物经水解，醛基便导入羟基、烷氧基的邻位或对位。

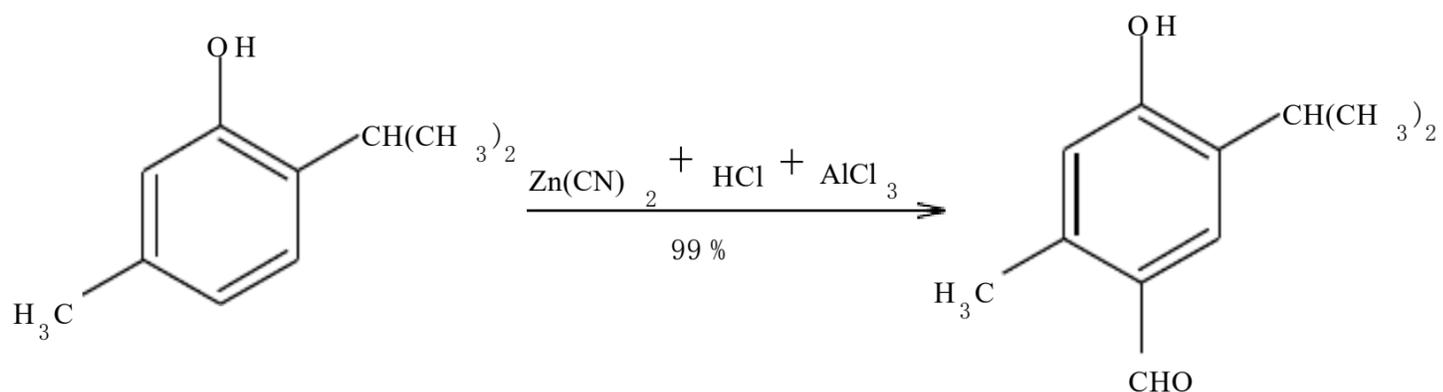


Gattermann 合成法不仅适用于酚类和酚醚类，也适用于某些杂环化合物，如咪唑、吡咯和吲哚的衍生物（但未经取代的不能反应），也适用于噻吩。醛基总是优先进入活化基团的对位，具有明显的选择性，只有对位被占据才发生邻位取代。



36. Gattermann—Adams 合成法

这是 **Gattermann** 醛类合成法的改进。由盐酸作用于 Zn(CN)₂，从而释放出 HCN，避免使用无水氰化氢。

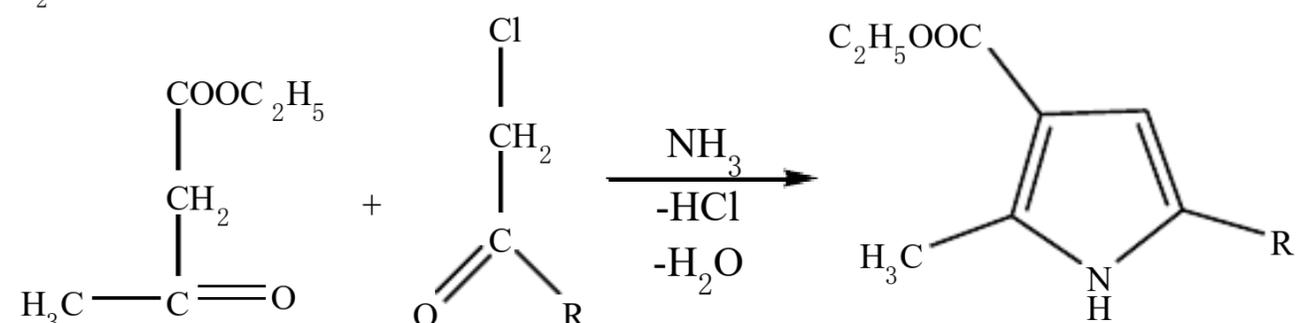


37. Gattermann—Koch 合成法 P276

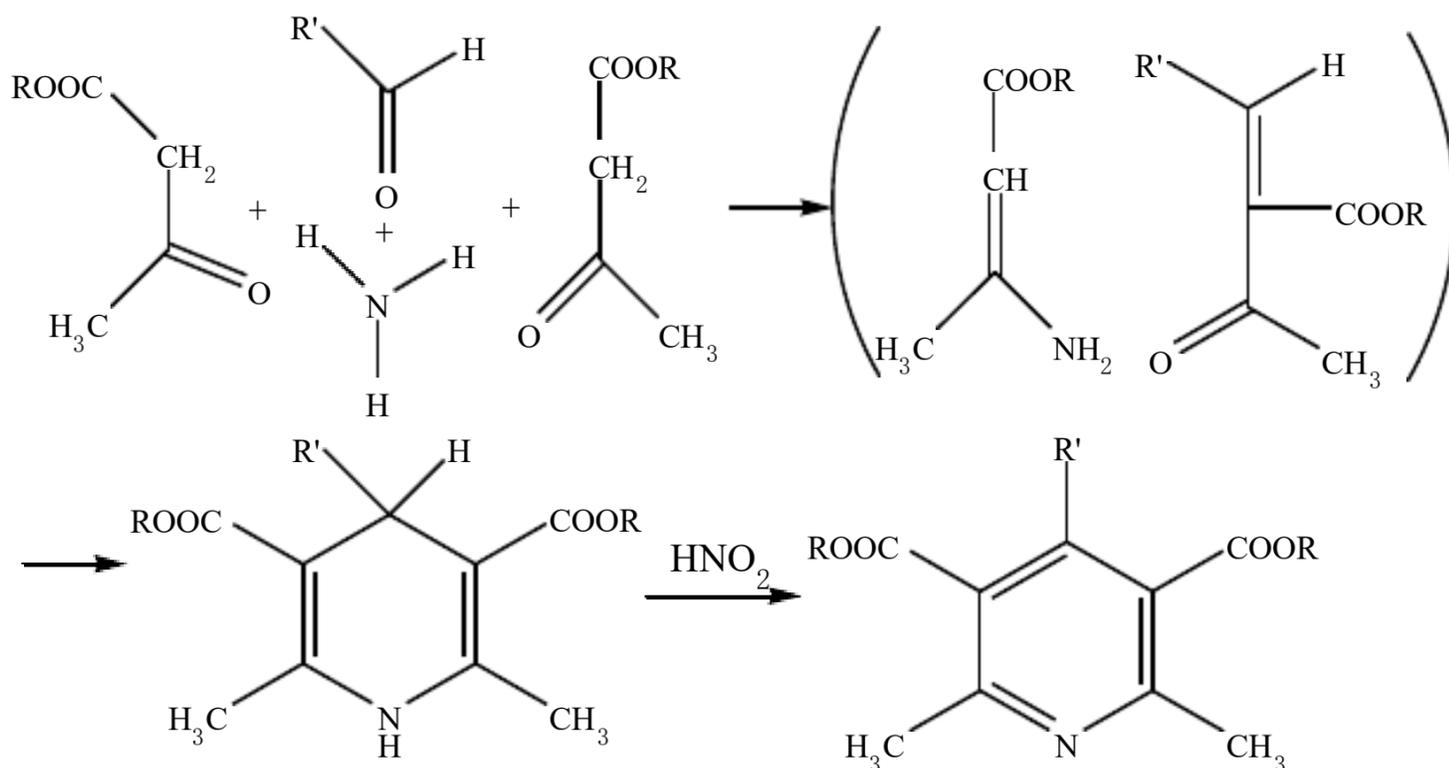
38. Grignard 反应 P185—186

39. Hantzsch 吡咯类合成法

在氨或伯胺类作用下，α-卤代甲基酮和乙酰乙酸乙酯进行环化反应，再消除 HCl 和 H₂O，产生吡咯羧酸酯。



40. Hantzsch 吡啶类合成法

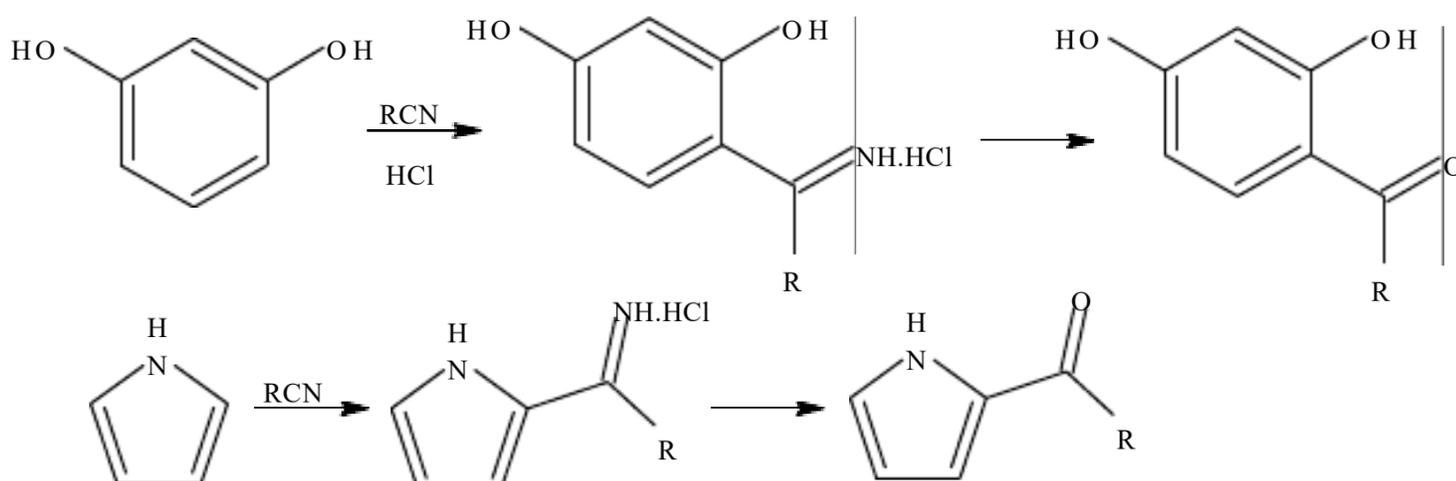


乙酰乙酸酯和氨或伯胺及醛类反应，可得到二氢吡啶，其再用亚硝酸脱氢，产生吡啶类衍生物。此反应对吡啶类衍生物的合成是非常有用的。

41. Hinsberg 反应 P378

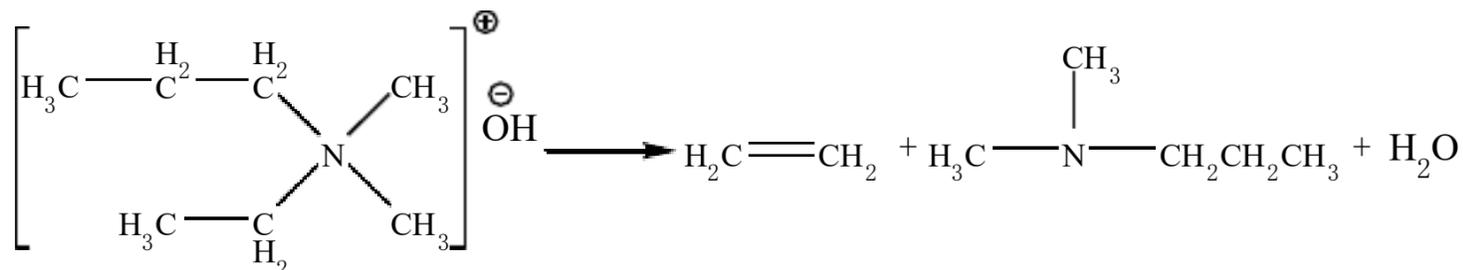
42. Hoesch 合成法

这是 Gattermann 醛类合成法的改进。Hoesch 用腈代替氢氰酸，便得到酮。

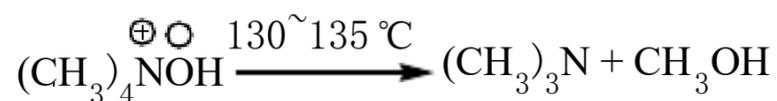


43. Hoffmann 胺降解

胺类经过彻底甲基化后，生成季胺盐。其再经 AgOH 作用，生成相应的季胺氢氧化物。将此在 100~200℃ 时加热分解，产生叔胺、烯烃。反应中通过亲核羟基离子的作用，使带有最少烷基的 β-碳原子上失去一个质子而生成水，裂解出叔胺得到烯烃。

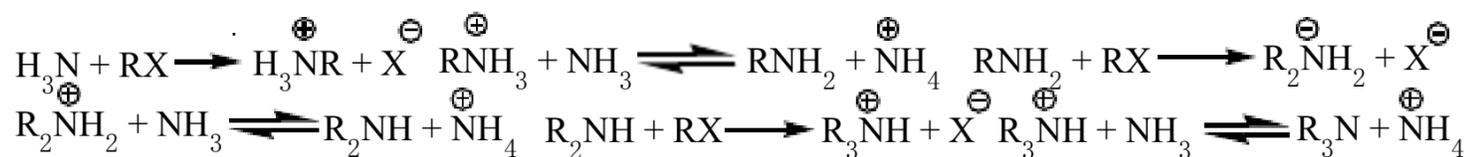


在各种取代的季胺化合物中，甲基比具有两个或多个碳原子的烷基有较大的韧性。因此一般不能被消除。对于没有 β-者也不发生消除，而是取代。

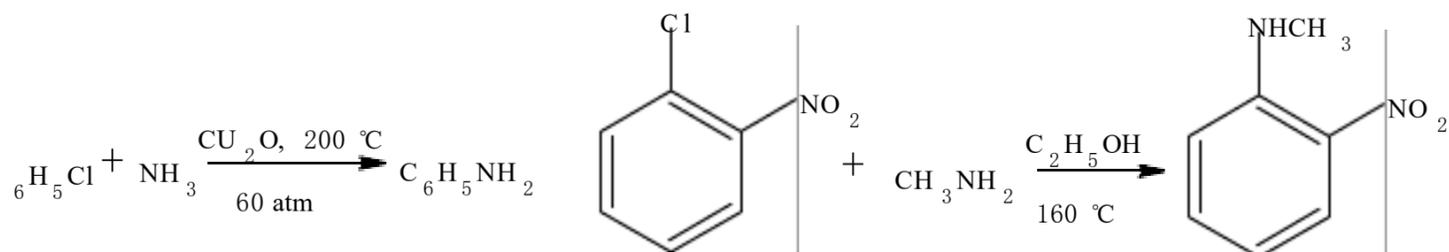


44. Hoffmann 烷基化反应

的差距，可用分馏的方法将其一一分离，这适用于工业上大规模的制备。



也可利用原料摩尔比不同，控制反应温度、时间和其他条件，使其中某一个胺为主要产物。脂肪卤代烷的反应速度： $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ 。仲、叔卤代烷易与氨作用失去一分子卤化氢成为烯。芳香卤代物一般不易与氨或胺发生反应，只有在高温高压及催化剂存在时或卤素的邻、对位有一个或多个强吸电子基团存在时，才可发生此反应。

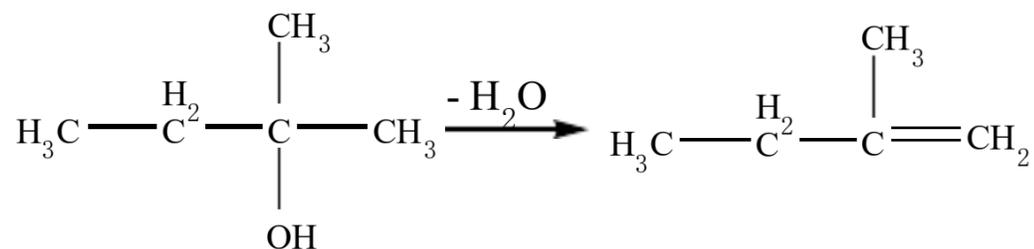


此法可制备一级、二级、三级胺，但不易得到纯化合物。

45. Hoffmann 酰胺降解 P339

46. Hoffmann 消除反应

仲烷基、叔烷基进行消除反应时，被消除对质子系来自带有最少烷基的 β -碳原子上，产生的烯烃在其双键上具有最少数目的烷基。

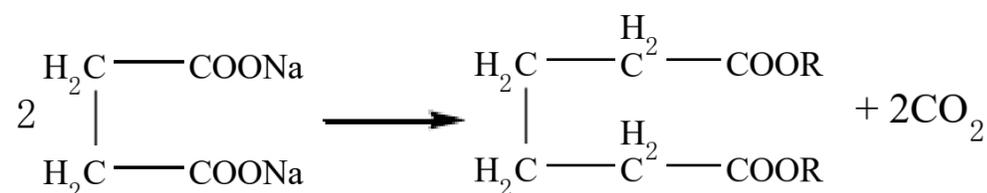
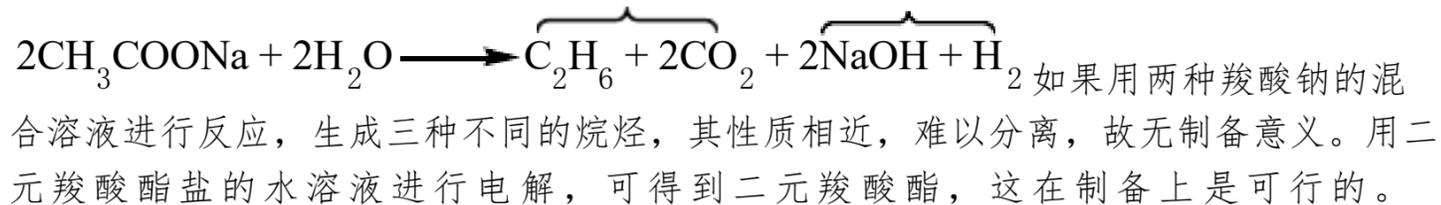


这种消除叫 Hofmann 消除或 Hofmann 定向。这种烯烃叫 Hofmann 烯烃。

47. Knoevenagel 反应 P354

48. Kolbe 烃合成法

此法通过电解羧酸盐制备烷烃。一般使用高浓度羧酸钠盐，在中性或弱酸性溶液中进行电解。用铂电极于较高的分解电压和较低的温度下进行反应，阳极处产生烷烃和二氧化碳，阴极处产生 NaOH 和 H_2 。羧酸原子数不宜太多或太少，最好在 10 个左右。



49. Kolbe 腈合成法

碱性氰化物与卤代烷的无水醇溶液在一起加热，便生成腈。通常利用此反应合成多一个碳原子的羧酸。 $\text{RX} + \text{NaCN} \longrightarrow \text{RCN} + \text{NaX}$ 反应中异腈为副产物，可由其特殊气味识别。形成异腈的量取决于所用金属氰化物的性质。如 AgCN 得到 100% 异腈，

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/228037140030006044>