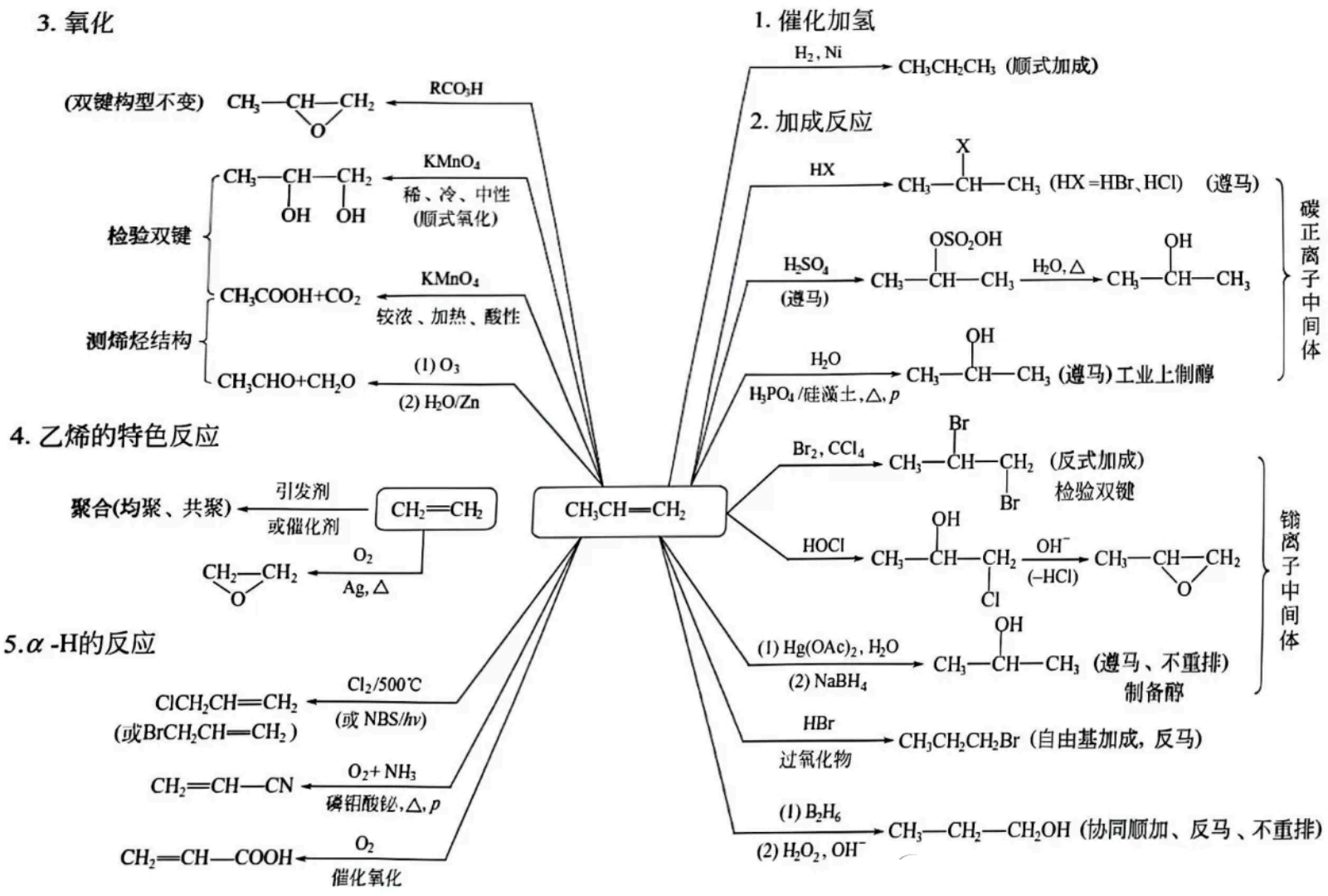
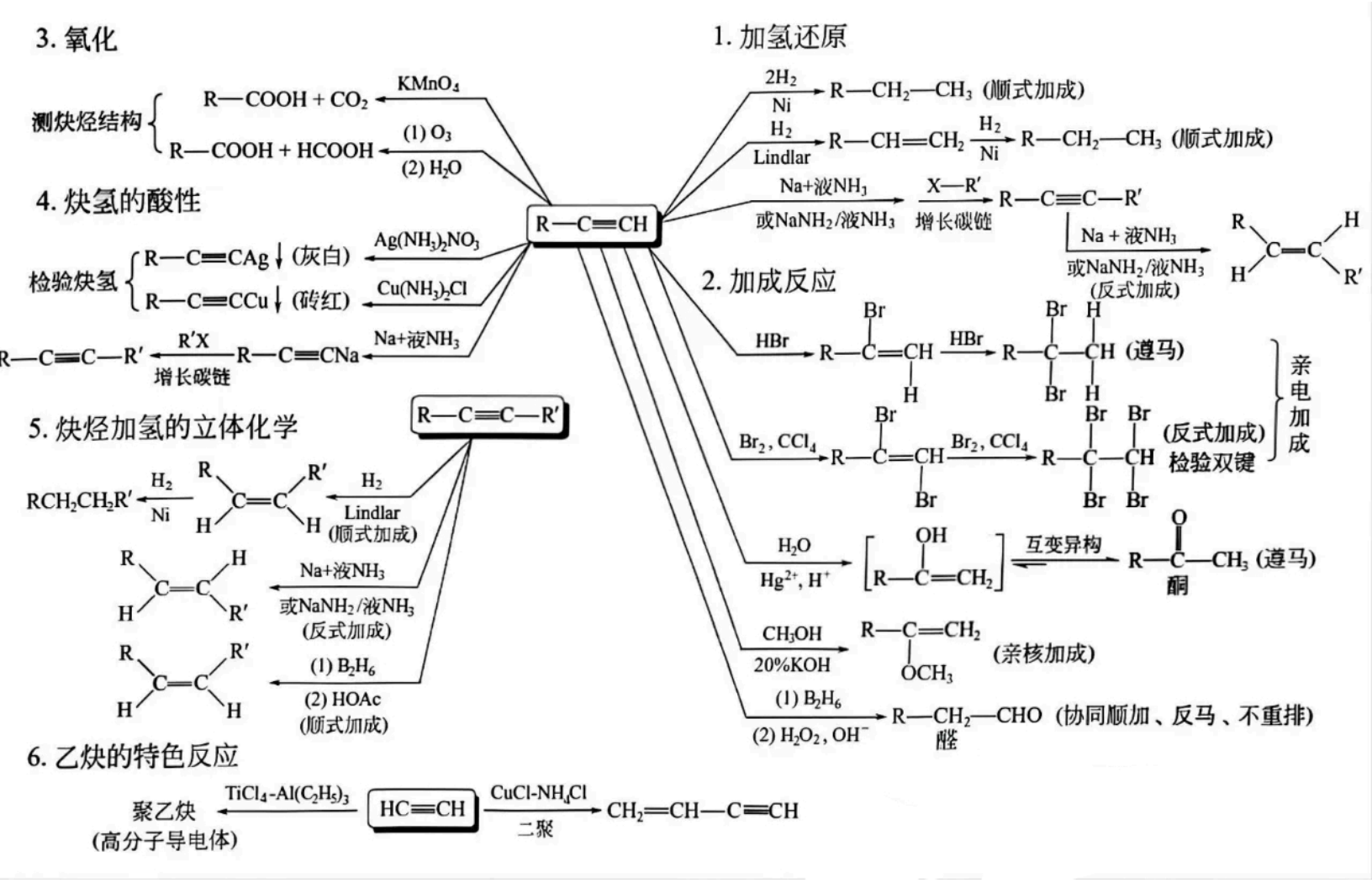
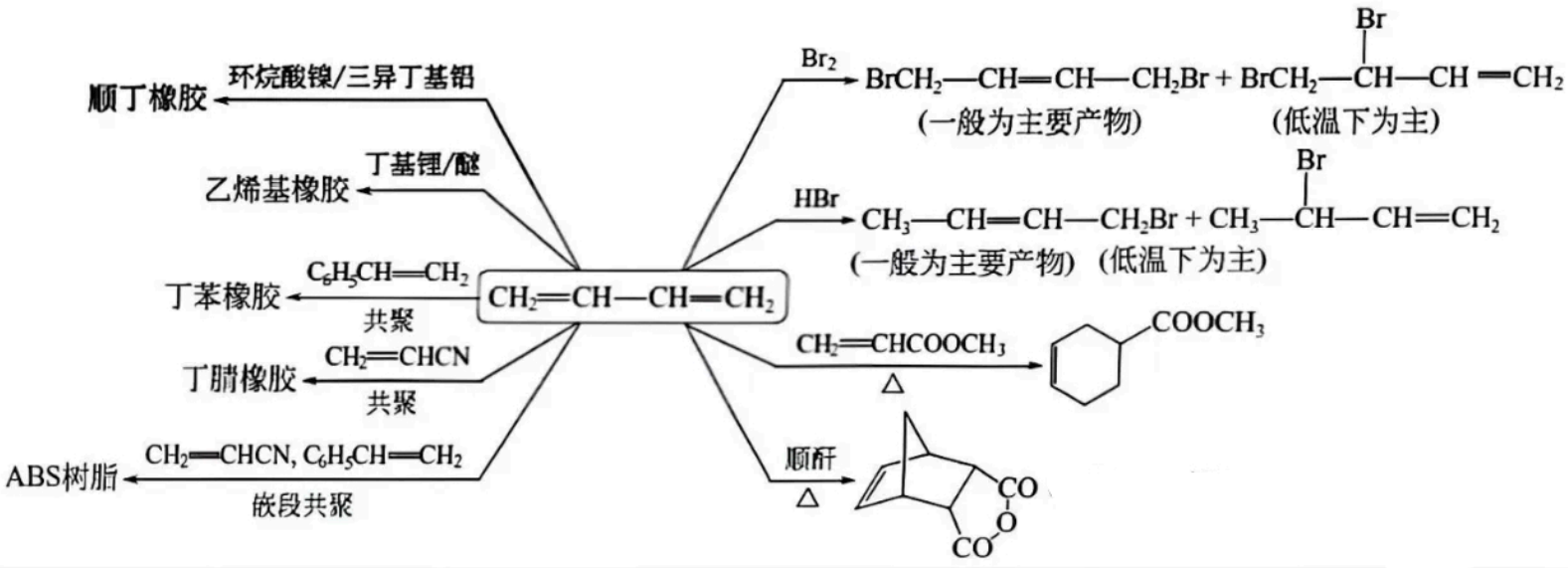
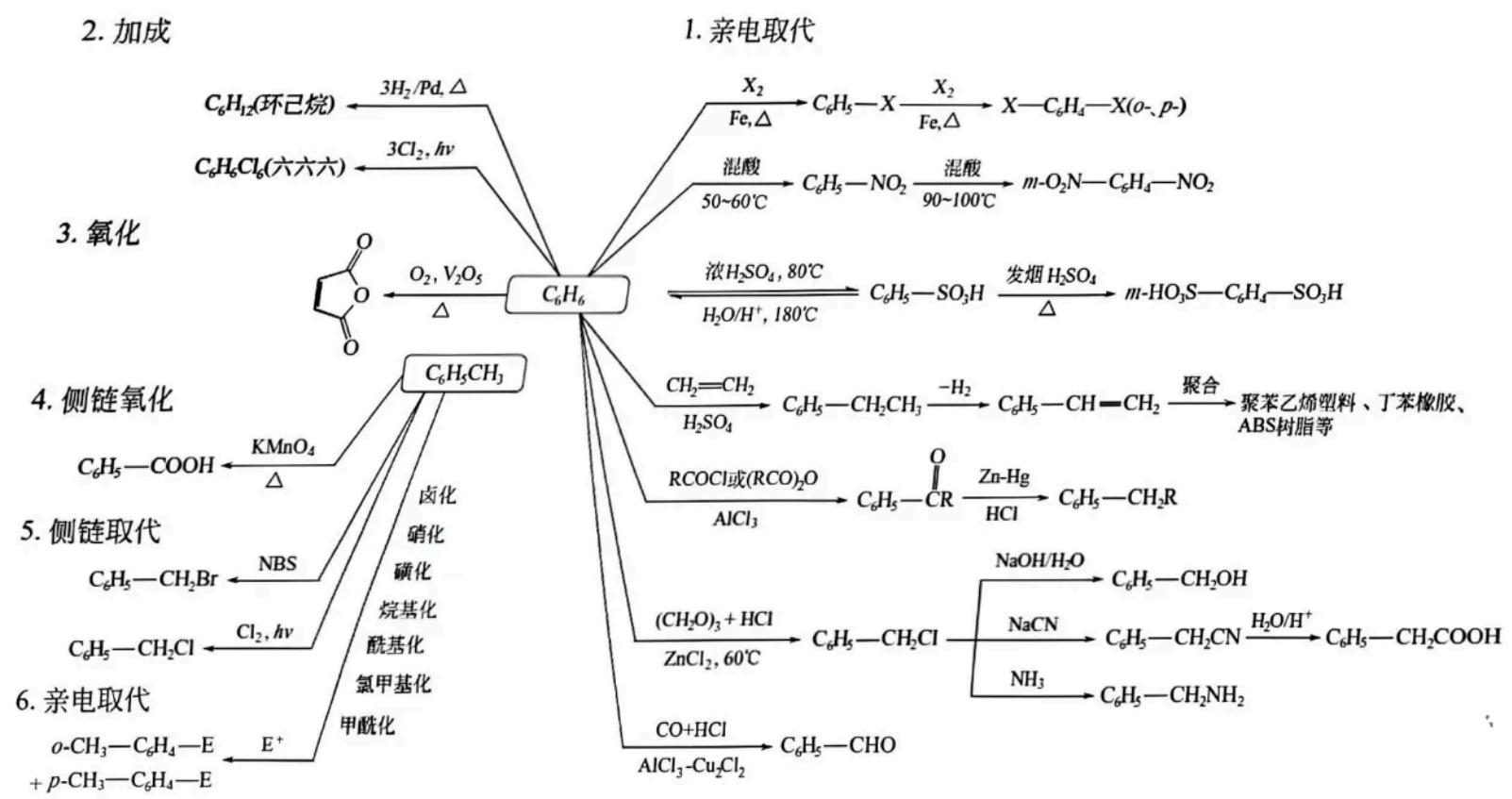
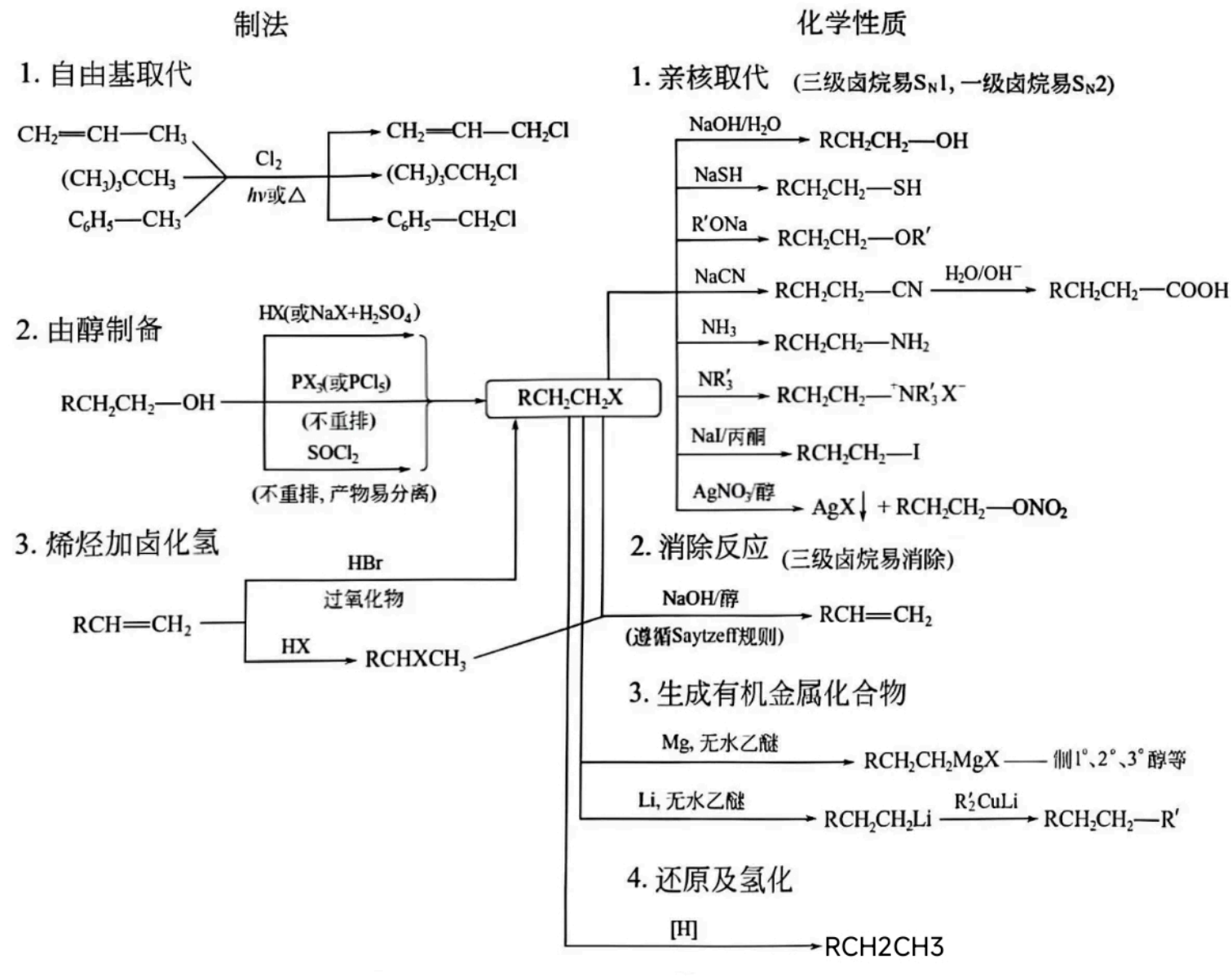

3. 氧化
(双键构型不变)
RCO3H
KMnO4
稀、冷、中性
(顺式氧化)
检验双键
KMnO4
较浓、加热、酸性
测烯烃结构
(1) O3
(2) H2O/Zn
4. 乙烯的特色反应
聚合(均聚、共聚)
引发剂
或催化剂
O2
Ag, △
5.α-H的反应
Cl2/500℃
(或 NBS/hν)
(或BrCH2CH=CH2)
O2+NH3
磷钼酸铋, △, p
O2
催化氧化
CH3CH=CH2
1. 催化加氢
H2, Ni
CH3CH2CH3 (顺式加成)
2. 加成反应
HX
(HX=HBr、HCl) (遵马)
H2SO4
(遵马)
H2O, △
H2O
H3PO4/硅藻土, △, p
(遵马)工业上制醇
碳正离子中间体
Br2, CCl4
(反式加成)
检验双键
HOCl
OH⁻
(-HCl)
(1) Hg(OAc)2, H2O
(2) NaBH4
(遵马、不重排)
制备醇
鎓离子中间体
HBr
过氧化物
CH3CH2CH2Br (自由基加成, 反马)
(1) B2H6
(2) H2O2, OH⁻
CH3—CH2—CH2OH (协同顺加、反马、不重排)


3. 氧化
测炔烃结构
R—COOH + CO2
KMnO4
R—COOH + HCOOH
(1) O3
(2) H2O
4. 炔氢的酸性
检验炔氢
R—C≡CAg↓ (灰白)
Ag(NH3)2NO3
R—C≡CCu↓ (砖红)
Cu(NH3)2Cl
R—C≡C—R′
R′X
增长碳链
R—C≡CNa
Na+液NH3
R—C≡CH
5. 炔烃加氢的立体化学
R—C≡C—R′
RCH2CH2R′
H2
Ni
Lindlar
(顺式加成)
Na+液NH3
或NaNH2/液NH3
(反式加成)
(1) B2H6
(2) HOAc
(顺式加成)
6. 乙炔的特色反应
聚乙炔
(高分子导电体)
TiCl4-Al(C2H5)3
HC≡CH
CuCl-NH4Cl
二聚
CH2=CH—C≡CH
1. 加氢还原
2H2
Ni
R—CH2—CH3 (顺式加成)
H2
Lindlar
R—CH=CH2
H2
Ni
R—CH2—CH3 (顺式加成)
Na+液NH3
或NaNH2/液NH3
X—R′
增长碳链
R—C≡C—R′
Na + 液NH3
或NaNH2/液NH3
(反式加成)
2. 加成反应
HBr
HBr
(遵马)
Br2, CCl4
Br2, CCl4
(反式加成)
检验双键
亲电加成
H2O
Hg2+, H+
互变异构
酮
(遵马)
CH3OH
20%KOH
(亲核加成)
(1) B2H6
(2) H2O2, OH−
醛
(协同顺加、反马、不重排)


顺丁橡胶
环烷酸镍/三异丁基铝
乙烯基橡胶
丁基锂/醚
丁苯橡胶
$C_6H_5CH{=}CH_2$
共聚
丁腈橡胶
$CH_2{=}CHCN$
共聚
ABS树脂
$CH_2{=}CHCN, C_6H_5CH{=}CH_2$
嵌段共聚
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
Br_2
$BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br + BrCH_2{-}\underset{Br}{CH}{-}CH{=}CH_2$
(一般为主要产物)
(低温下为主)
HBr
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br + CH_3{-}\underset{Br}{CH}{-}CH{=}CH_2$
(一般为主要产物) (低温下为主)
$CH_2{=}CHCOOCH_3$
△
$COOCH_3$
顺酐
△
CO
O
CO


2. 加成
1. 亲电取代
C_6H_{12}(环己烷)
$3H_2$/Pd, △
$C_6H_6Cl_6$(六六六)
$3Cl_2$, hv
X_2
Fe,△
$C_6H_5—X$
X_2
Fe,△
$X—C_6H_4—X$(o-、p-)
混酸
50~60℃
$C_6H_5—NO_2$
混酸
90~100℃
m-$O_2N—C_6H_4—NO_2$
3. 氧化
O_2, V_2O_5
△
C_6H_6
浓H_2SO_4, 80℃
H_2O/H^+, 180℃
$C_6H_5—SO_3H$
发烟H_2SO_4
△
m-$HO_3S—C_6H_4—SO_3H$
$C_6H_5CH_3$
4. 侧链氧化
KMnO4
△
$C_6H_5—COOH$
$CH_2═CH_2$
H_2SO_4
$C_6H_5—CH_2CH_3$
$-H_2$
$C_6H_5—CH═CH_2$
聚合
聚苯乙烯塑料、丁苯橡胶、ABS树脂等
RCOCl或$(RCO)_2O$
$AlCl_3$
$C_6H_5—CR$
Zn-Hg
HCl
$C_6H_5—CH_2R$
5. 侧链取代
NBS
$C_6H_5—CH_2Br$
Cl_2, hv
$C_6H_5—CH_2Cl$
卤化
硝化
磺化
烷基化
酰基化
氯甲基化
甲酰化
6. 亲电取代
E^+
o-$CH_3—C_6H_4—E$
+ p-$CH_3—C_6H_4—E$
$(CH_2O)_3$ + HCl
$ZnCl_2$, 60℃
$C_6H_5—CH_2Cl$
NaOH/H_2O
$C_6H_5—CH_2OH$
NaCN
$C_6H_5—CH_2CN$
H_2O/H^+
$C_6H_5—CH_2COOH$
NH_3
$C_6H_5—CH_2NH_2$
CO+HCl
$AlCl_3$-Cu_2Cl_2
$C_6H_5—CHO$


制法
化学性质
1. 自由基取代
CH2=CH—CH3
(CH3)3CCH3
C6H5—CH3
Cl2
hν或△
CH2=CH—CH2Cl
(CH3)3CCH2Cl
C6H5—CH2Cl
2. 由醇制备
RCH2CH2—OH
HX(或NaX+H2SO4)
PX3(或PCl5)
(不重排)
SOCl2
(不重排, 产物易分离)
RCH2CH2X
3. 烯烃加卤化氢
RCH=CH2
HBr
过氧化物
HX
RCHXCH3
1. 亲核取代 (三级卤烷易SN1, 一级卤烷易SN2)
NaOH/H2O
RCH2CH2—OH
NaSH
RCH2CH2—SH
R′ONa
RCH2CH2—OR′
NaCN
RCH2CH2—CN
H2O/OH−
RCH2CH2—COOH
NH3
RCH2CH2—NH2
NR′3
RCH2CH2—+NR′3X−
NaI/丙酮
RCH2CH2—I
AgNO3/醇
AgX↓ + RCH2CH2—ONO2
2. 消除反应 (三级卤烷易消除)
NaOH/醇
(遵循Saytzeff规则)
RCH=CH2
3. 生成有机金属化合物
Mg, 无水乙醚
RCH2CH2MgX —— 伯1°、2°、3°醇等
Li, 无水乙醚
RCH2CH2Li
R′2CuLi
RCH2CH2—R′
4. 还原及氢化
[H]
RCH2CH3

制法

1. 直接卤化

Ar—H $\xrightarrow[\triangle]{Fe或FeX_3}$ Ar—X

2. 经重氮盐制备

Ar—H $\xrightarrow{硝化、还原、重氮化}$ $Ar—\overset{+}{N}_2X^-$

$Ar—\overset{+}{N}_2X^-$ $\xrightarrow[Sandmeyer反应]{CuX/HX,\ \triangle}$ Ar—X

化学性质

1. 亲核取代

$O_2N—Ar—X$ (o-、p-) $\xrightarrow[130℃]{Na_2CO_3/H_2O}$ $O_2N—Ar—OH$ (o-、p-)　(芳环上有吸电子基时更有利于亲核取代!)

Ar—X $\xrightarrow{NaOH/Cu}$ Ar—OH　300℃, p

Ar—X $\xrightarrow[180\sim220℃,\ 6\sim7.5MPa]{NH_3,\ CuCl\text{-}NH_4Cl}$ $Ar—NH_2$

Ar—X $\xrightarrow[\triangle]{CuCN,\ DMF}$ Ar—CN

Ar—X $\xrightarrow[300\sim400℃,\ 10MPa]{PhONa,\ CuO}$ Ar—O—Ph

反应条件苛刻!

2. 与金属反应

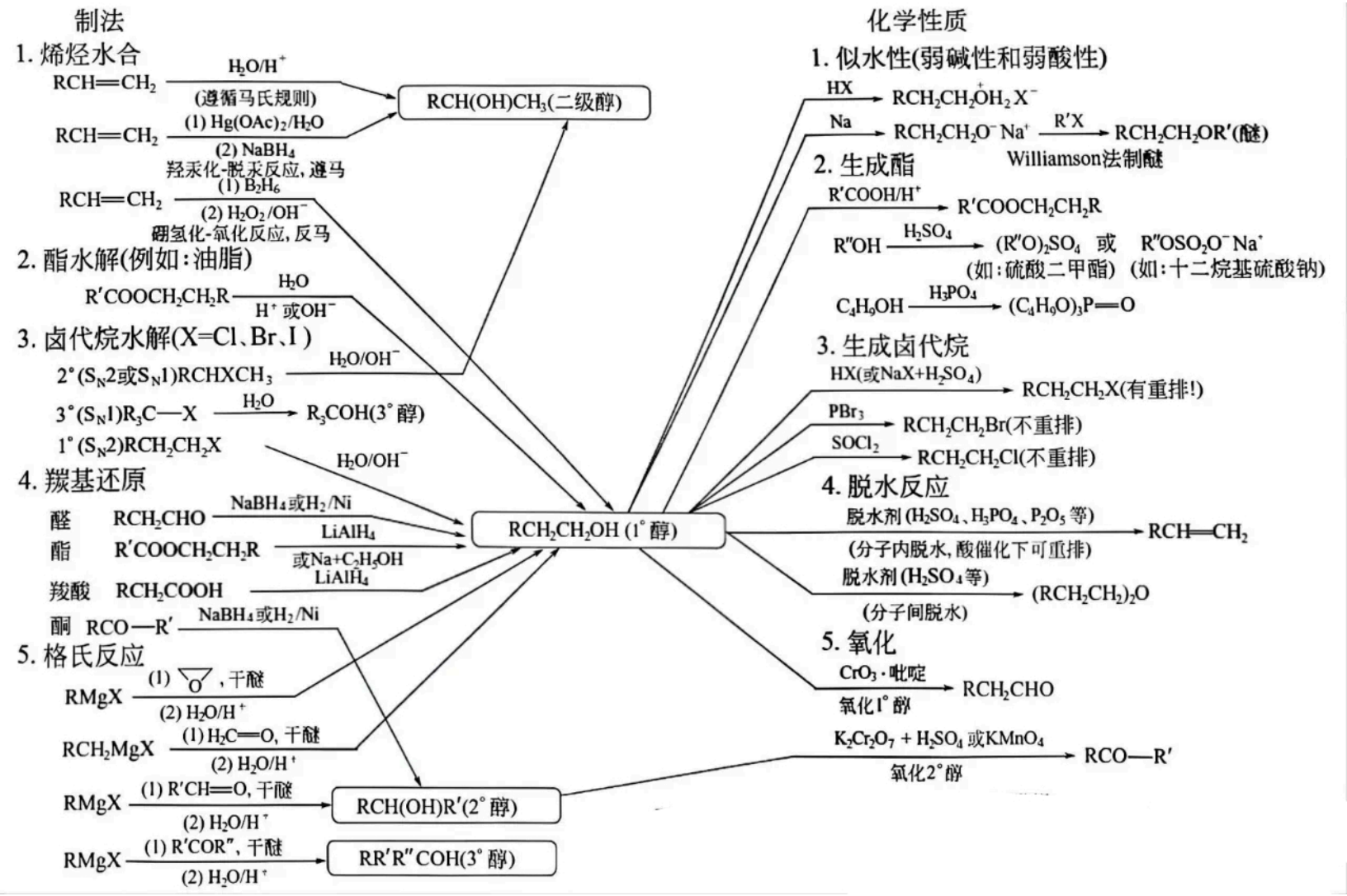
Ar—X $\xrightarrow{Mg,\ 无水乙醚}$ ArMgBr —— 制备醇等化合物

Ar—X $\xrightarrow{Li,\ 干醚}$ ArLi $\xrightarrow{RCH_2X}$ $Ar—CH_2R$　(Wurtz-Fittig反应)

Ar—X $\xrightarrow{Cu,\ \triangle}$ $Ar—Ar + CuX_2$　(Ullmann反应)

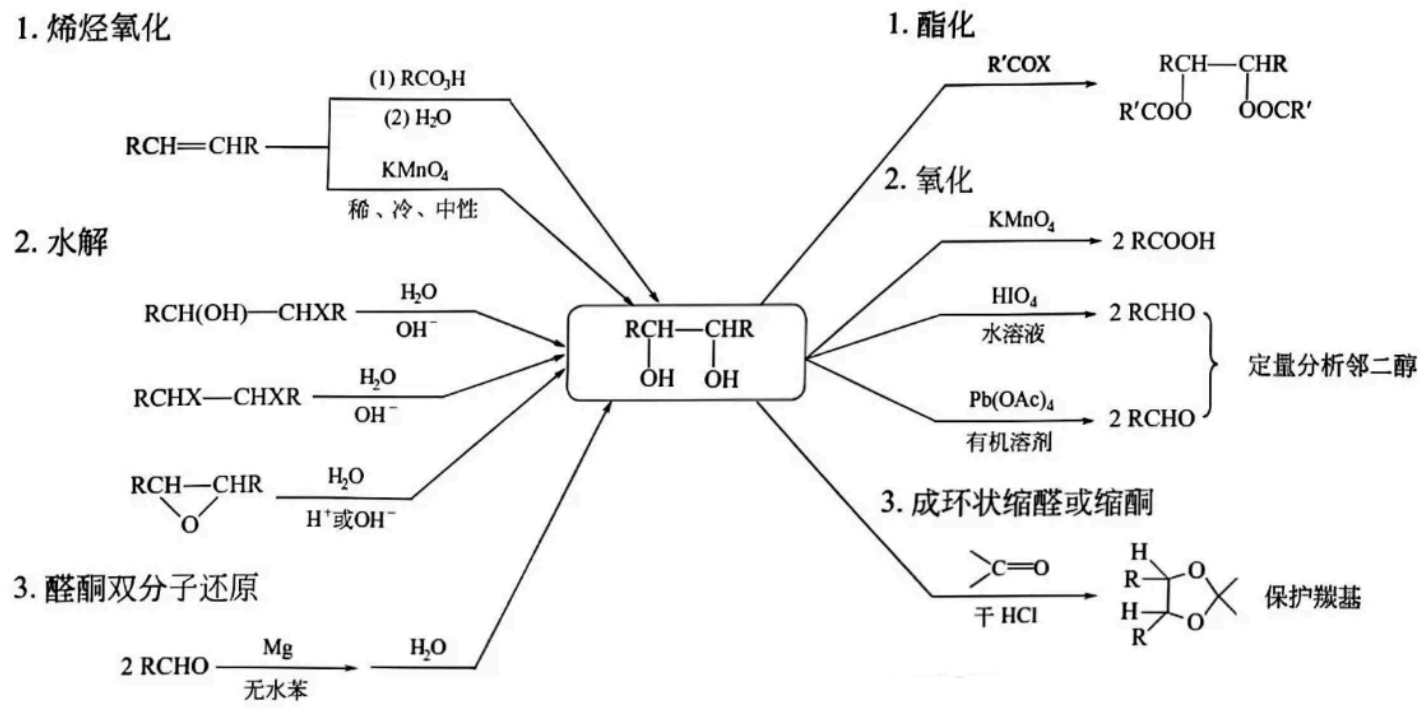
3. 亲电取代

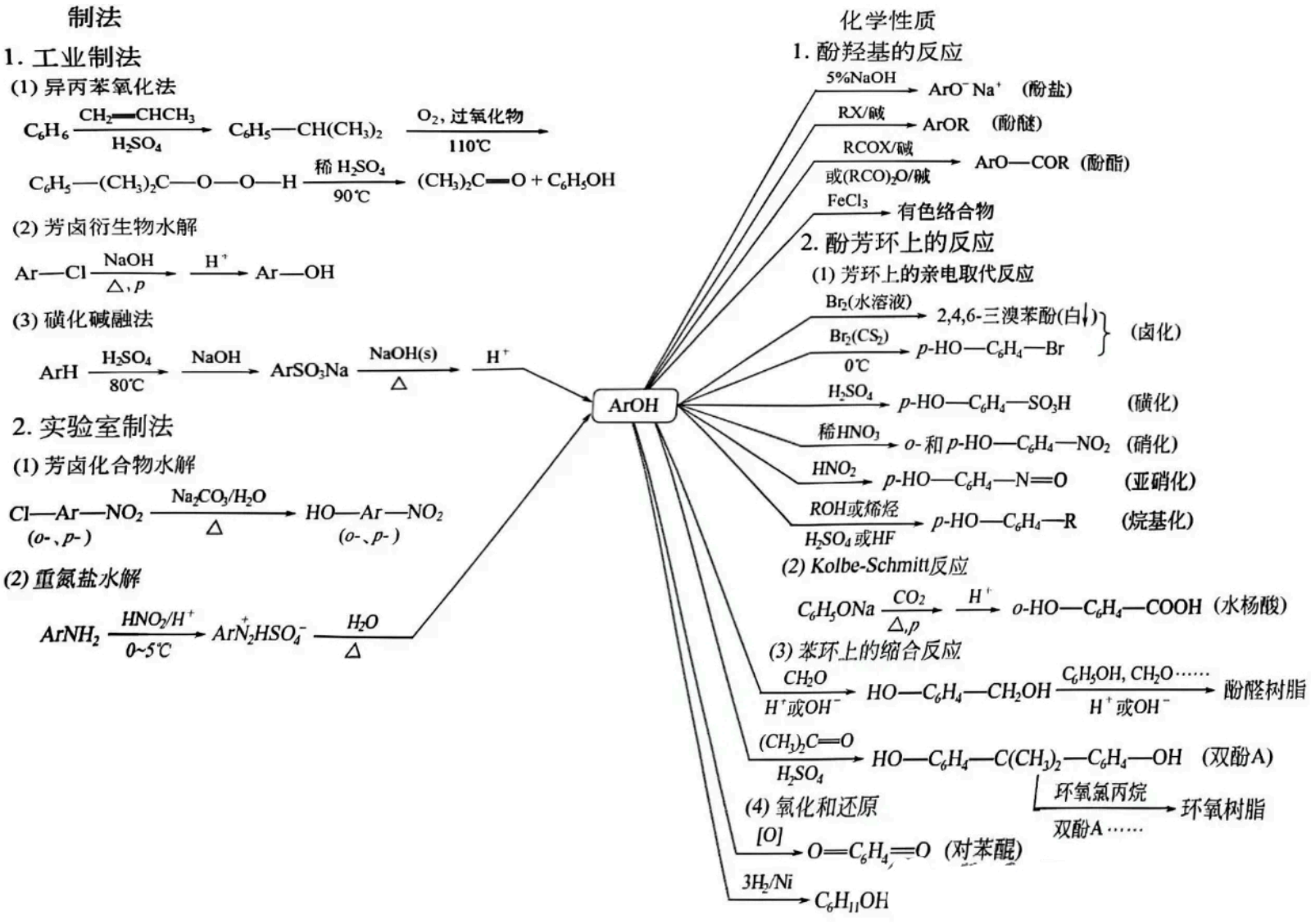
Ar—X $\xrightarrow{HNO_3/H_2SO_4}$ $X—C_6H_4—NO_2$ (o-、p-)


制法
1. 烯烃水合
RCH═CH2
H2O/H+
(遵循马氏规则)
RCH(OH)CH3(二级醇)
RCH═CH2
(1) Hg(OAc)2/H2O
(2) NaBH4
羟汞化-脱汞反应，遵马
RCH═CH2
(1) B2H6
(2) H2O2/OH−
硼氢化-氧化反应，反马
2. 酯水解(例如：油脂)
R′COOCH2CH2R
H2O
H+或OH−
3. 卤代烷水解(X=Cl、Br、I)
2°(SN2或SN1)RCHXCH3
H2O/OH−
3°(SN1)R3C—X
H2O
R3COH(3°醇)
1°(SN2)RCH2CH2X
H2O/OH−
4. 羰基还原
醛 RCH2CHO
NaBH4或H2/Ni
酯 R′COOCH2CH2R
LiAlH4
或Na+C2H5OH
羧酸 RCH2COOH
LiAlH4
酮 RCO—R′
NaBH4或H2/Ni
5. 格氏反应
RMgX
(1) O, 干醚
(2) H2O/H+
RCH2MgX
(1) H2C═O, 干醚
(2) H2O/H+
RMgX
(1) R′CH═O, 干醚
(2) H2O/H+
RCH(OH)R′(2°醇)
RMgX
(1) R′COR″, 干醚
(2) H2O/H+
RR′R″COH(3°醇)
RCH2CH2OH (1°醇)
化学性质
1. 似水性(弱碱性和弱酸性)
HX
RCH2CH2OH2+X−
Na
RCH2CH2O−Na+
R′X
RCH2CH2OR′(醚)
Williamson法制醚
2. 生成酯
R′COOH/H+
R′COOCH2CH2R
R″OH
H2SO4
(R″O)2SO4 或 R″OSO2O−Na+
(如：硫酸二甲酯) (如：十二烷基硫酸钠)
C4H9OH
H3PO4
(C4H9O)3P═O
3. 生成卤代烷
HX(或NaX+H2SO4)
RCH2CH2X(有重排!)
PBr3
RCH2CH2Br(不重排)
SOCl2
RCH2CH2Cl(不重排)
4. 脱水反应
脱水剂(H2SO4、H3PO4、P2O5等)
RCH═CH2
(分子内脱水，酸催化下可重排)
脱水剂(H2SO4等)
(RCH2CH2)2O
(分子间脱水)
5. 氧化
CrO3·吡啶
RCH2CHO
氧化1°醇
K2Cr2O7 + H2SO4或KMnO4
RCO—R′
氧化2°醇

制法

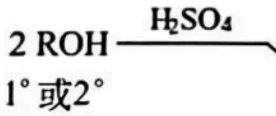
化学性质


1. 烯烃氧化
RCH═CHR
(1) RCO3H
(2) H2O
KMnO4
稀、冷、中性
2. 水解
RCH(OH)—CHXR
H2O
OH⁻
RCHX—CHXR
H2O
OH⁻
RCH—CHR
O
H2O
H⁺或OH⁻
3. 醛酮双分子还原
2 RCHO
Mg
无水苯
H2O
RCH—CHR
OH OH
1. 酯化
R′COX
RCH—CHR
R′COO OOCR′
2. 氧化
KMnO4
2 RCOOH
HIO4
水溶液
2 RCHO
Pb(OAc)4
有机溶剂
2 RCHO
定量分析邻二醇
3. 成环状缩醛或缩酮
C═O
干 HCl
保护羰基

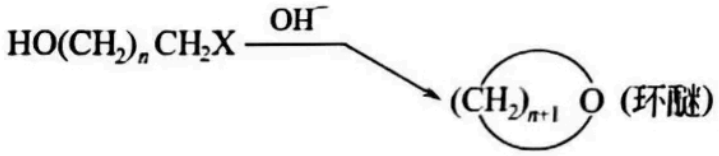

制法
1. 工业制法
(1) 异丙苯氧化法
$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{CH_2=CHCH_3} C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow[110℃]{O_2,\text{过氧化物}}$
$C_6H_5-(CH_3)_2C-O-O-H \xrightarrow[90℃]{\text{稀 } H_2SO_4} (CH_3)_2C=O + C_6H_5OH$
(2) 芳卤衍生物水解
$Ar-Cl \xrightarrow[\triangle、p]{NaOH} \xrightarrow{H^+} Ar-OH$
(3) 磺化碱融法
$ArH \xrightarrow[80℃]{H_2SO_4} \xrightarrow{NaOH} ArSO_3Na \xrightarrow[\triangle]{NaOH(s)} \xrightarrow{H^+}$
2. 实验室制法
(1) 芳卤化合物水解
$Cl-Ar-NO_2$ (o-、p-) $\xrightarrow[\triangle]{Na_2CO_3/H_2O} HO-Ar-NO_2$ (o-、p-)
(2) 重氮盐水解
$ArNH_2 \xrightarrow[0\sim5℃]{HNO_2/H^+} ArN_2^+HSO_4^- \xrightarrow[\triangle]{H_2O}$
ArOH
化学性质
1. 酚羟基的反应
5%NaOH → ArO^-Na^+ (酚盐)
RX/碱 → ArOR (酚醚)
RCOX/碱 或 $(RCO)_2O$/碱 → ArO—COR (酚酯)
$FeCl_3$ → 有色络合物
2. 酚芳环上的反应
(1) 芳环上的亲电取代反应
Br_2(水溶液) → 2,4,6-三溴苯酚(白↓)
$Br_2(CS_2)$, 0℃ → p-HO—C_6H_4—Br
(卤化)
H_2SO_4 → p-HO—C_6H_4—SO_3H (磺化)
稀HNO_3 → o-和p-HO—C_6H_4—NO_2 (硝化)
HNO_2 → p-HO—C_6H_4—N=O (亚硝化)
ROH或烯烃, H_2SO_4或HF → p-HO—C_6H_4—R (烷基化)
(2) Kolbe-Schmitt反应
$C_6H_5ONa \xrightarrow[\triangle,p]{CO_2} \xrightarrow{H^+}$ o-HO—C_6H_4—COOH (水杨酸)
(3) 苯环上的缩合反应
$\xrightarrow[H^+或OH^-]{CH_2O}$ HO—C_6H_4—CH_2OH $\xrightarrow[H^+或OH^-]{C_6H_5OH,\ CH_2O\cdots\cdots}$ 酚醛树脂
$\xrightarrow[H_2SO_4]{(CH_3)_2C=O}$ HO—C_6H_4—$C(CH_3)_2$—C_6H_4—OH (双酚A)
环氧氯丙烷, 双酚A …… → 环氧树脂
(4) 氧化和还原
[O] → O=C_6H_4=O (对苯醌)
$3H_2/Ni$ → $C_6H_{11}OH$

制法

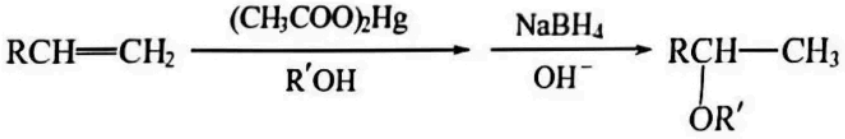
1. 醇分子间脱水



2. Williamson合成法

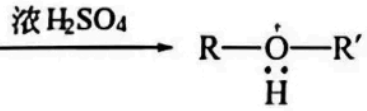


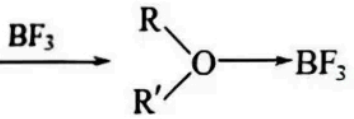
3. 烷氧汞化-脱汞反应



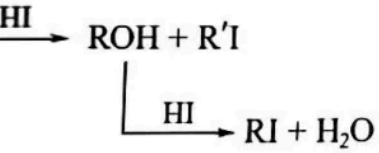
化学性质

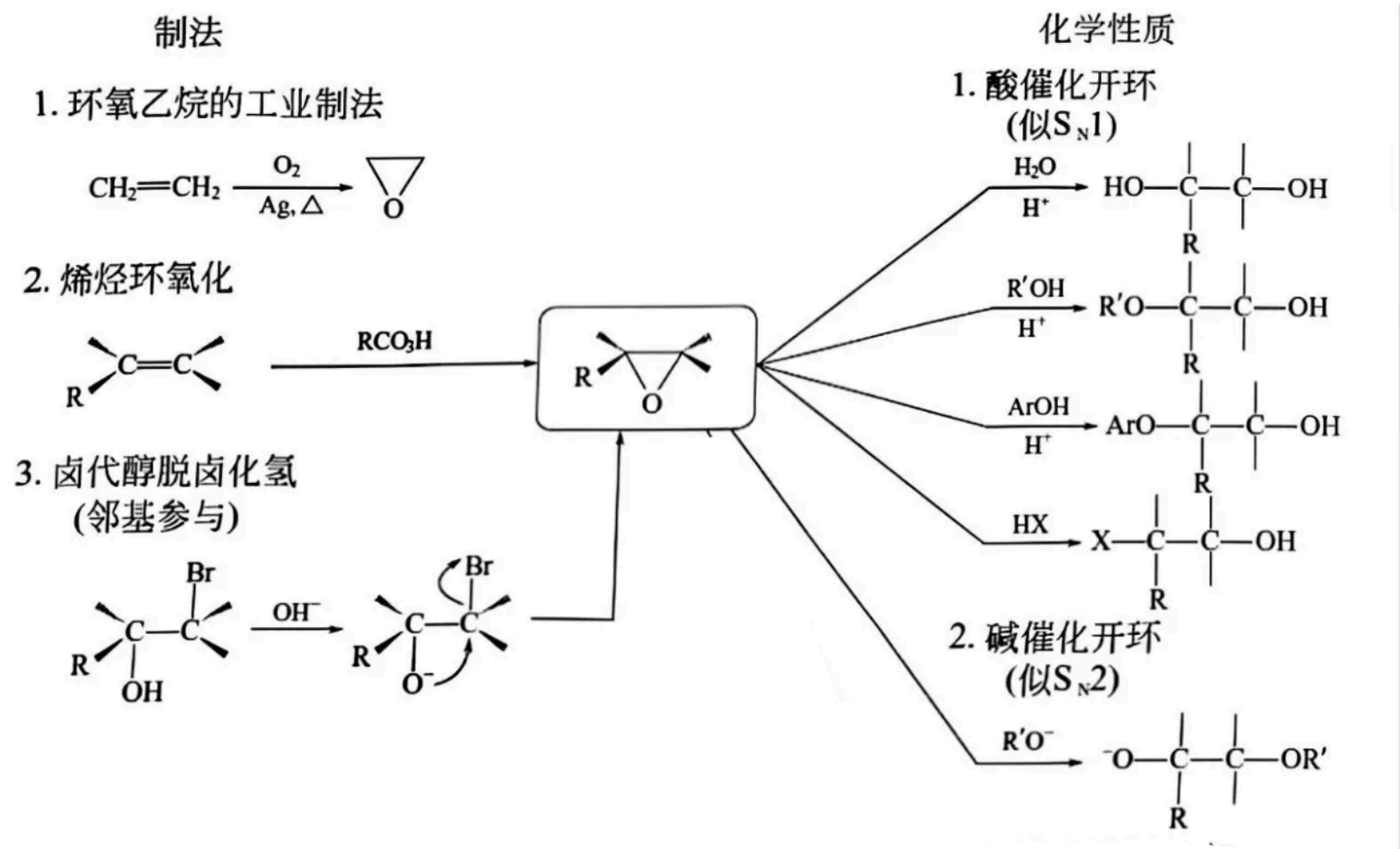
1. 生成锌盐





2. 醚链断裂




制法
1. 环氧乙烷的工业制法
CH2=CH2
O2
Ag, △
O
2. 烯烃环氧化
RCO3H
R
3. 卤代醇脱卤化氢
(邻基参与)
Br
OH
OH-
O-
化学性质
1. 酸催化开环
(似SN1)
H2O
H+
HO—C—C—OH
R′OH
R′O—C—C—OH
ArOH
ArO—C—C—OH
HX
X—C—C—OH
2. 碱催化开环
(似SN2)
R′O-
-O—C—C—OR′

脂肪醛的制法

1. 氧化、脱氢

$RCH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]}$ {[O]=$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$(及时蒸出醛)、CrO_3 +吡啶、丙酮+三异丙醇铝……}

$RCH_2CH_2OH \xrightarrow[300℃]{Cu}$

2. 羧酸衍生物还原

$RCH_2COCl \xrightarrow[\text{(Rosenmund还原)}]{H_2,\ Pd/BaSO_4}$

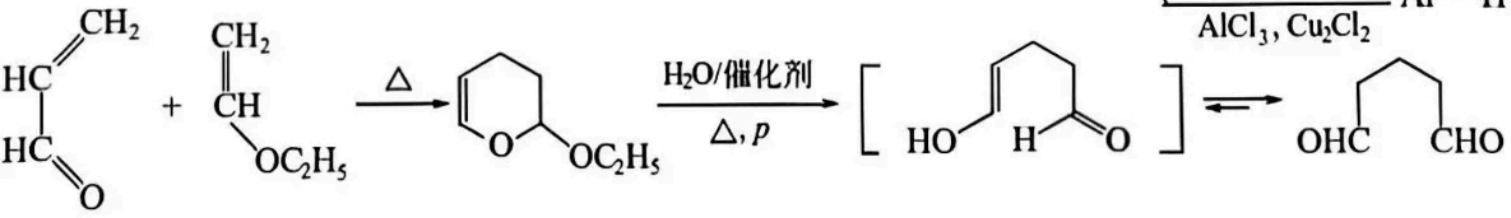
$RCH_2COOR'' \xrightarrow[(2)\ H_2O/H^+]{(1)\ 二丁基氢化铝}$

3. 其他制法

(1) 羰基合成

$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[\triangle,\ p]{CO/[Co(CO)_4]_2} \xrightarrow{H_2}$

(2) 戊二醛的制备



RCH_2CHO

芳香醛的制法

1. 氧化、脱氢

$ArCH_2OH \xrightarrow{[O]}$ {[O]=CrO_3+吡啶、丙酮+三异丙醇铝……}

$ArCH_3 \xrightarrow{[O]'}$ {[O]′=CrO_3+乙酐、O_2/V_2O_5……}

2. 还原

$ArCOCl \xrightarrow[\text{(Rosenmund还原)}]{H_2,\ Pd/BaSO_4}$

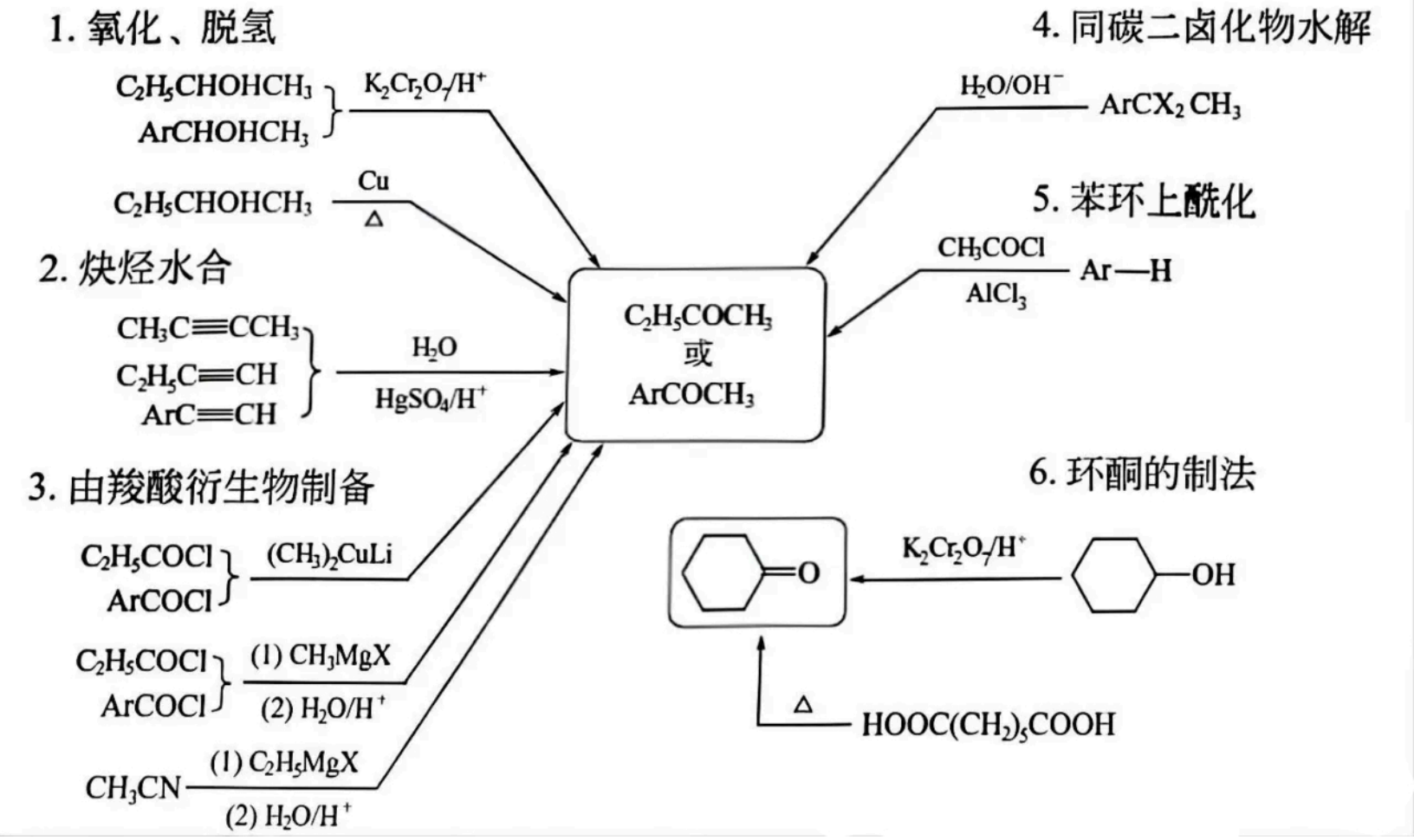
3. 同碳二卤化物水解

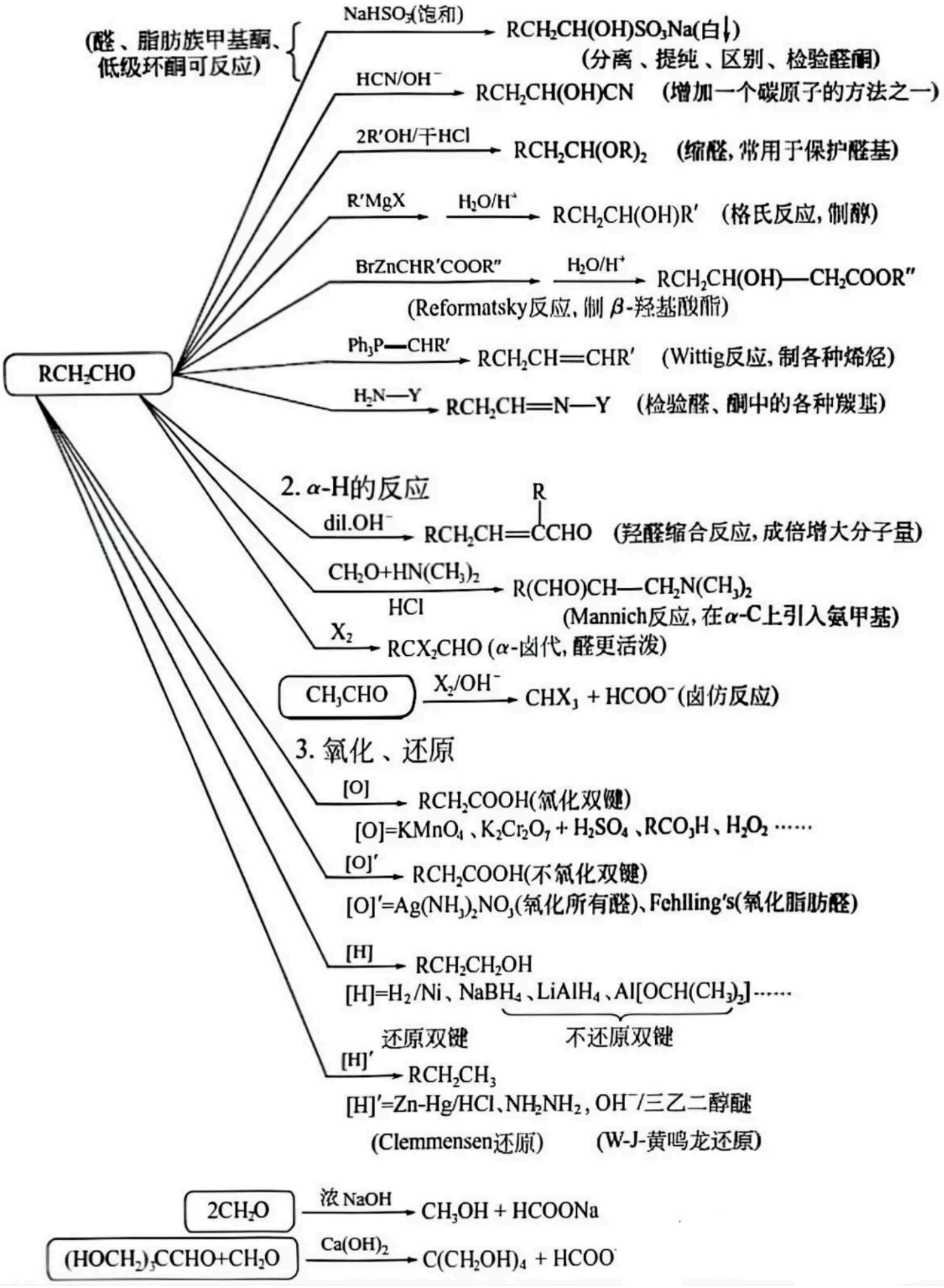
$ArCX_2H \xrightarrow{H_2O}$

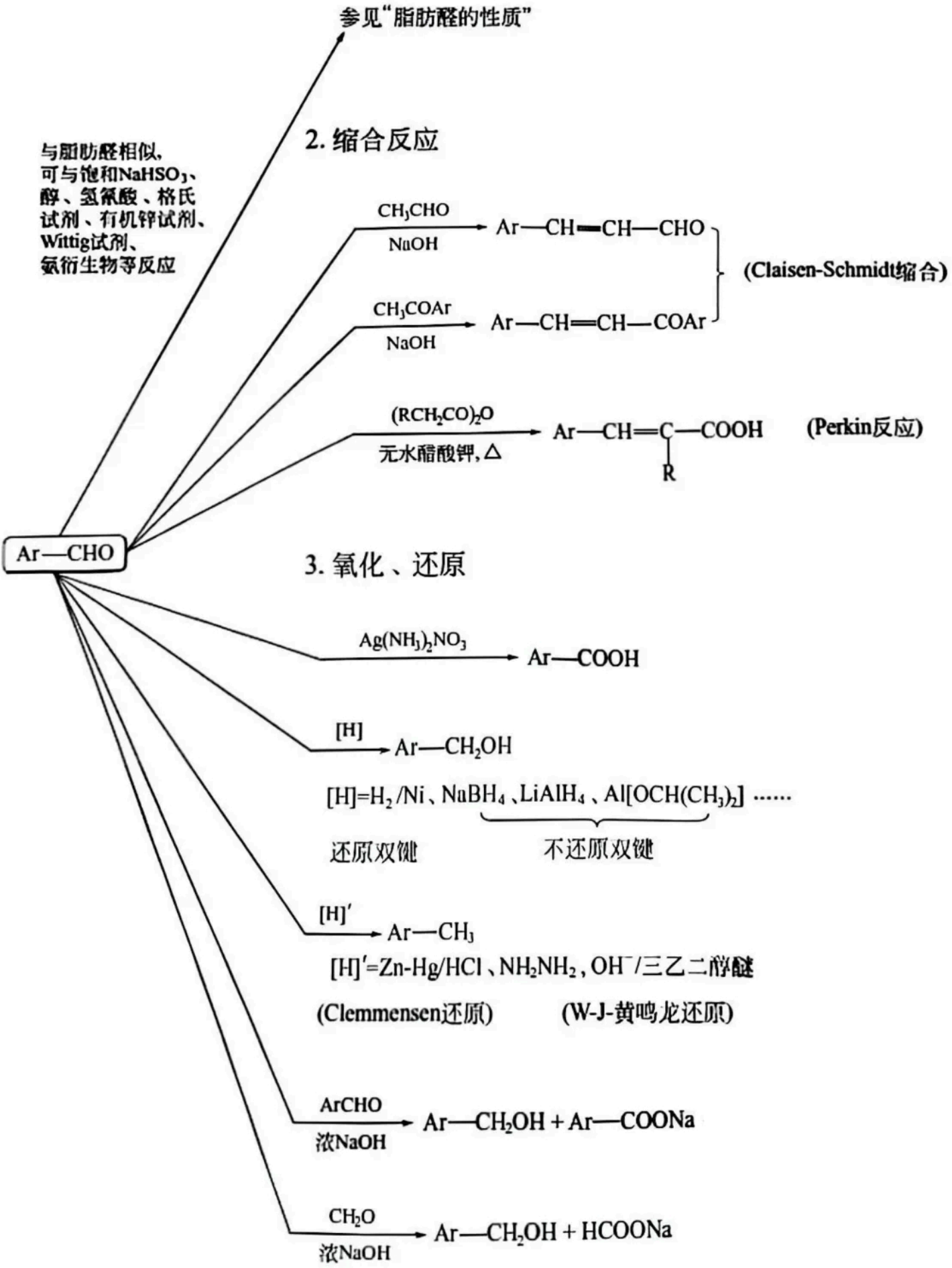
4. 甲酰化(Gattermann-Koch反应)

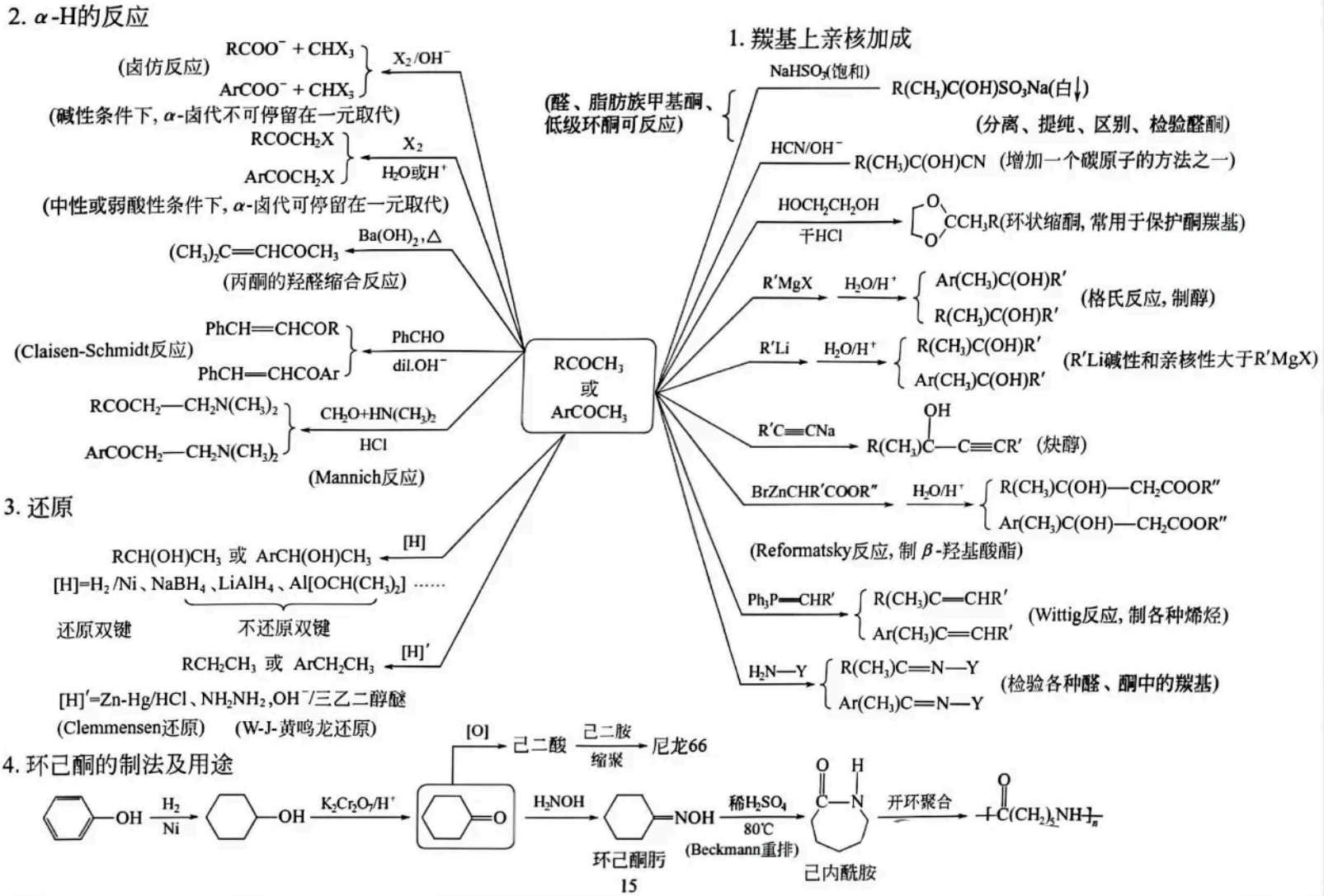
$Ar{-}H \xrightarrow[AlCl_3,\ Cu_2Cl_2]{CO + HCl}$

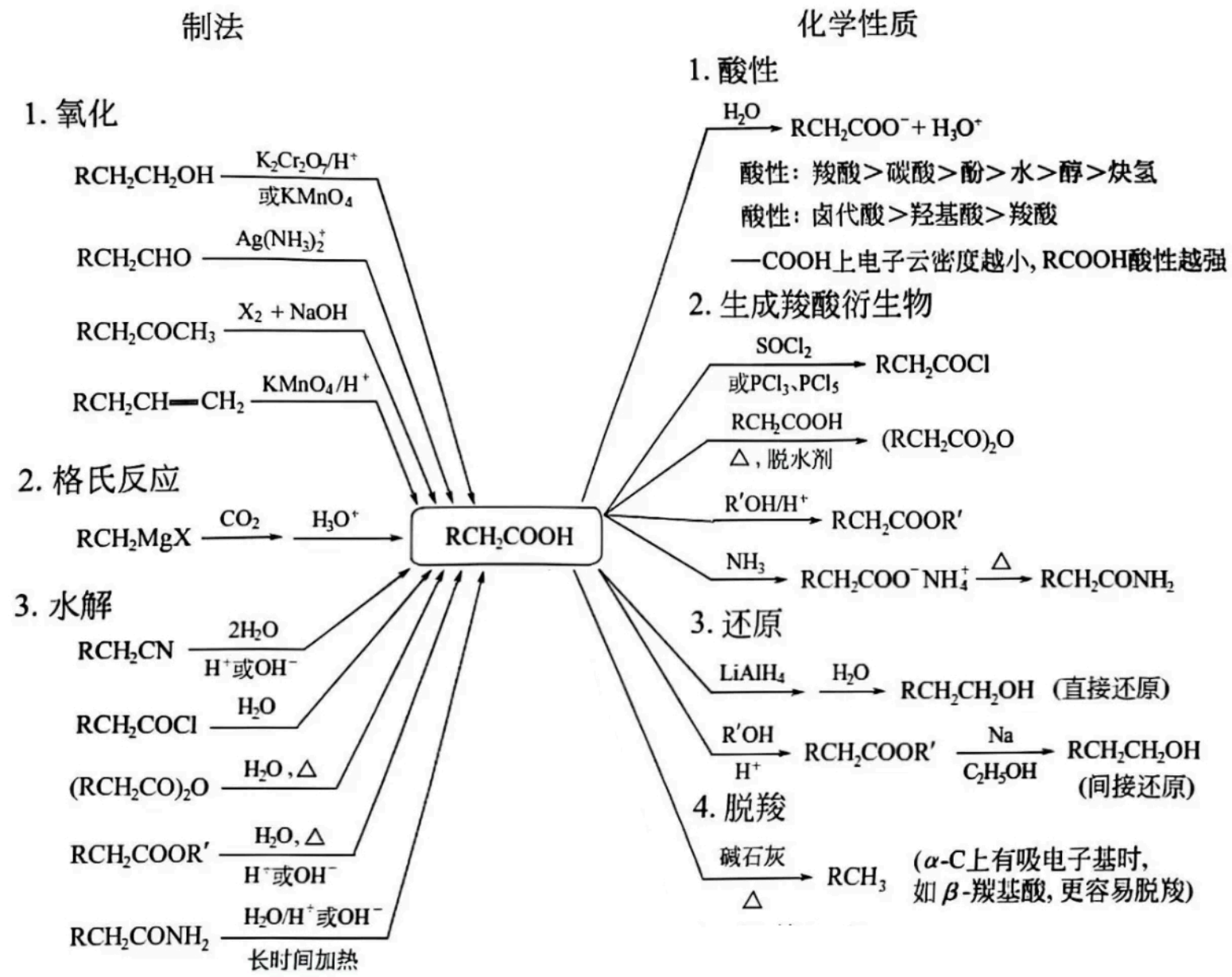
ArCHO


1. 氧化、脱氢
$C_2H_5CHOHCH_3$
ArCHOHCH$_3$
$K_2Cr_2O_7/H^+$
$C_2H_5CHOHCH_3$
Cu
△
2. 炔烃水合
$CH_3C{\equiv}CCH_3$
$C_2H_5C{\equiv}CH$
ArC≡CH
H_2O
$HgSO_4/H^+$
3. 由羧酸衍生物制备
C_2H_5COCl
ArCOCl
$(CH_3)_2CuLi$
C_2H_5COCl
ArCOCl
(1) CH_3MgX
(2) H_2O/H^+
CH_3CN
(1) C_2H_5MgX
(2) H_2O/H^+
$C_2H_5COCH_3$
或
ArCOCH$_3$
4. 同碳二卤化物水解
H_2O/OH^-
ArCX$_2$CH$_3$
5. 苯环上酰化
CH_3COCl
$AlCl_3$
Ar—H
6. 环酮的制法
O
$K_2Cr_2O_7/H^+$
OH
△
$HOOC(CH_2)_5COOH$

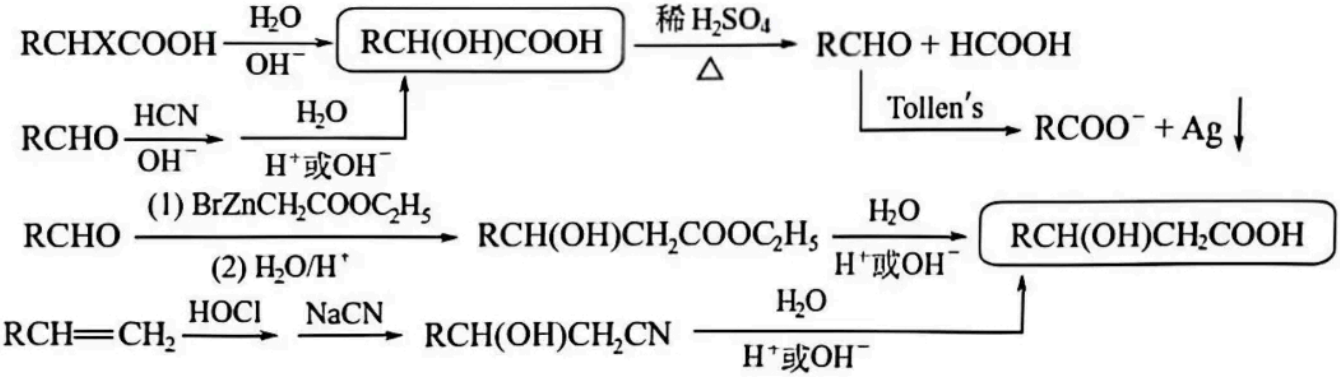

(醛、脂肪族甲基酮、低级环酮可反应)
NaHSO3(饱和)
RCH2CH(OH)SO3Na(白↓)
(分离、提纯、区别、检验醛酮)
HCN/OH⁻
RCH2CH(OH)CN (增加一个碳原子的方法之一)
2R'OH/干HCl
RCH2CH(OR)2 (缩醛,常用于保护醛基)
R'MgX
H2O/H+
RCH2CH(OH)R' (格氏反应,制醇)
BrZnCHR'COOR"
H2O/H+
RCH2CH(OH)—CH2COOR"
(Reformatsky反应,制β-羟基酸酯)
Ph3P—CHR'
RCH2CH=CHR' (Wittig反应,制各种烯烃)
H2N—Y
RCH2CH=N—Y (检验醛、酮中的各种羰基)
RCH2CHO
2. α-H的反应
dil.OH⁻
RCH2CH=CCHO (羟醛缩合反应,成倍增大分子量)
R
CH2O+HN(CH3)2
HCl
R(CHO)CH—CH2N(CH3)2
(Mannich反应,在α-C上引入氨甲基)
X2
RCX2CHO (α-卤代,醛更活泼)
CH3CHO
X2/OH⁻
CHX3 + HCOO⁻ (卤仿反应)
3. 氧化、还原
[O]
RCH2COOH(氧化双键)
[O]=KMnO4、K2Cr2O7 + H2SO4、RCO3H、H2O2 ……
[O]'
RCH2COOH(不氧化双键)
[O]'=Ag(NH3)2NO3(氧化所有醛)、Fehling's(氧化脂肪醛)
[H]
RCH2CH2OH
[H]=H2/Ni、NaBH4、LiAlH4、Al[OCH(CH3)2]……
还原双键
不还原双键
[H]'
RCH2CH3
[H]'=Zn-Hg/HCl、NH2NH2, OH⁻/三乙二醇醚
(Clemmensen还原)
(W-J-黄鸣龙还原)
2CH2O
浓NaOH
CH3OH + HCOONa
(HOCH2)3CCHO+CH2O
Ca(OH)2
C(CH2OH)4 + HCOO⁻


参见"脂肪醛的性质"
与脂肪醛相似，可与饱和NaHSO3、醇、氢氰酸、格氏试剂、有机锌试剂、Wittig试剂、氨衍生物等反应
2. 缩合反应
CH3CHO
NaOH
Ar—CH=CH—CHO
(Claisen-Schmidt缩合)
CH3COAr
NaOH
Ar—CH=CH—COAr
(RCH2CO)2O
无水醋酸钾，△
Ar—CH=C—COOH
R
(Perkin反应)
Ar—CHO
3. 氧化、还原
Ag(NH3)2NO3
Ar—COOH
[H]
Ar—CH2OH
[H]=H2/Ni、NaBH4、LiAlH4、Al[OCH(CH3)2] ……
还原双键
不还原双键
[H]′
Ar—CH3
[H]′=Zn-Hg/HCl、NH2NH2，OH⁻/三乙二醇醚
(Clemmensen还原)
(W-J-黄鸣龙还原)
ArCHO
浓NaOH
Ar—CH2OH + Ar—COONa
CH2O
浓NaOH
Ar—CH2OH + HCOONa


2. α-H的反应
(卤仿反应)
RCOO⁻ + CHX₃
ArCOO⁻ + CHX₃
X₂/OH⁻
(碱性条件下, α-卤代不可停留在一元取代)
RCOCH₂X
ArCOCH₂X
X₂
H₂O或H⁺
(中性或弱酸性条件下, α-卤代可停留在一元取代)
(CH₃)₂C═CHCOCH₃
Ba(OH)₂,△
(丙酮的羟醛缩合反应)
(Claisen-Schmidt反应)
PhCH═CHCOR
PhCH═CHCOAr
PhCHO
dil.OH⁻
RCOCH₂—CH₂N(CH₃)₂
ArCOCH₂—CH₂N(CH₃)₂
CH₂O+HN(CH₃)₂
HCl
(Mannich反应)
RCOCH₃
或
ArCOCH₃
1. 羰基上亲核加成
(醛、脂肪族甲基酮、低级环酮可反应)
NaHSO₃(饱和)
R(CH₃)C(OH)SO₃Na(白↓)
(分离、提纯、区别、检验醛酮)
HCN/OH⁻
R(CH₃)C(OH)CN (增加一个碳原子的方法之一)
HOCH₂CH₂OH
干HCl
CCH₃R(环状缩酮, 常用于保护酮羰基)
R′MgX
H₂O/H⁺
Ar(CH₃)C(OH)R′
R(CH₃)C(OH)R′
(格氏反应, 制醇)
R′Li
H₂O/H⁺
R(CH₃)C(OH)R′
Ar(CH₃)C(OH)R′
(R′Li碱性和亲核性大于R′MgX)
R′C≡CNa
OH
R(CH₃)C—C≡CR′ (炔醇)
BrZnCHR′COOR″
H₂O/H⁺
R(CH₃)C(OH)—CH₂COOR″
Ar(CH₃)C(OH)—CH₂COOR″
(Reformatsky反应, 制 β-羟基酸酯)
Ph₃P═CHR′
R(CH₃)C═CHR′
Ar(CH₃)C═CHR′
(Wittig反应, 制各种烯烃)
H₂N—Y
R(CH₃)C═N—Y
Ar(CH₃)C═N—Y
(检验各种醛、酮中的羰基)
3. 还原
RCH(OH)CH₃ 或 ArCH(OH)CH₃
[H]
[H]=H₂/Ni、NaBH₄、LiAlH₄、Al[OCH(CH₃)₂] ……
还原双键
不还原双键
RCH₂CH₃ 或 ArCH₂CH₃
[H]′
[H]′=Zn-Hg/HCl、NH₂NH₂,OH⁻/三乙二醇醚
(Clemmensen还原)
(W-J-黄鸣龙还原)
4. 环己酮的制法及用途
OH
H₂
Ni
OH
K₂Cr₂O₇/H⁺
O
[O]
己二酸
己二胺
缩聚
尼龙66
H₂NOH
NOH
稀H₂SO₄
80℃
(Beckmann重排)
环己酮肟
O
H
C—N
己内酰胺
开环聚合
O
C(CH₂)₅NH
n


制法
1. 氧化
RCH2CH2OH
K2Cr2O7/H+
或KMnO4
RCH2CHO
Ag(NH3)2+
RCH2COCH3
X2 + NaOH
RCH2CH=CH2
KMnO4/H+
2. 格氏反应
RCH2MgX
CO2
H3O+
3. 水解
RCH2CN
2H2O
H+或OH−
RCH2COCl
H2O
(RCH2CO)2O
H2O，△
RCH2COOR′
H2O，△
H+或OH−
RCH2CONH2
H2O/H+或OH−
长时间加热
RCH2COOH
化学性质
1. 酸性
H2O
RCH2COO− + H3O+
酸性：羧酸＞碳酸＞酚＞水＞醇＞炔氢
酸性：卤代酸＞羟基酸＞羧酸
—COOH上电子云密度越小，RCOOH酸性越强
2. 生成羧酸衍生物
SOCl2
或PCl3、PCl5
RCH2COCl
RCH2COOH
△，脱水剂
(RCH2CO)2O
R′OH/H+
RCH2COOR′
NH3
RCH2COO−NH4+
△
RCH2CONH2
3. 还原
LiAlH4
H2O
RCH2CH2OH (直接还原)
R′OH
H+
RCH2COOR′
Na
C2H5OH
RCH2CH2OH
(间接还原)
4. 脱羧
碱石灰
△
RCH3
(α-C上有吸电子基时，
如β-羰基酸，更容易脱羧)

羟基酸制法及性质

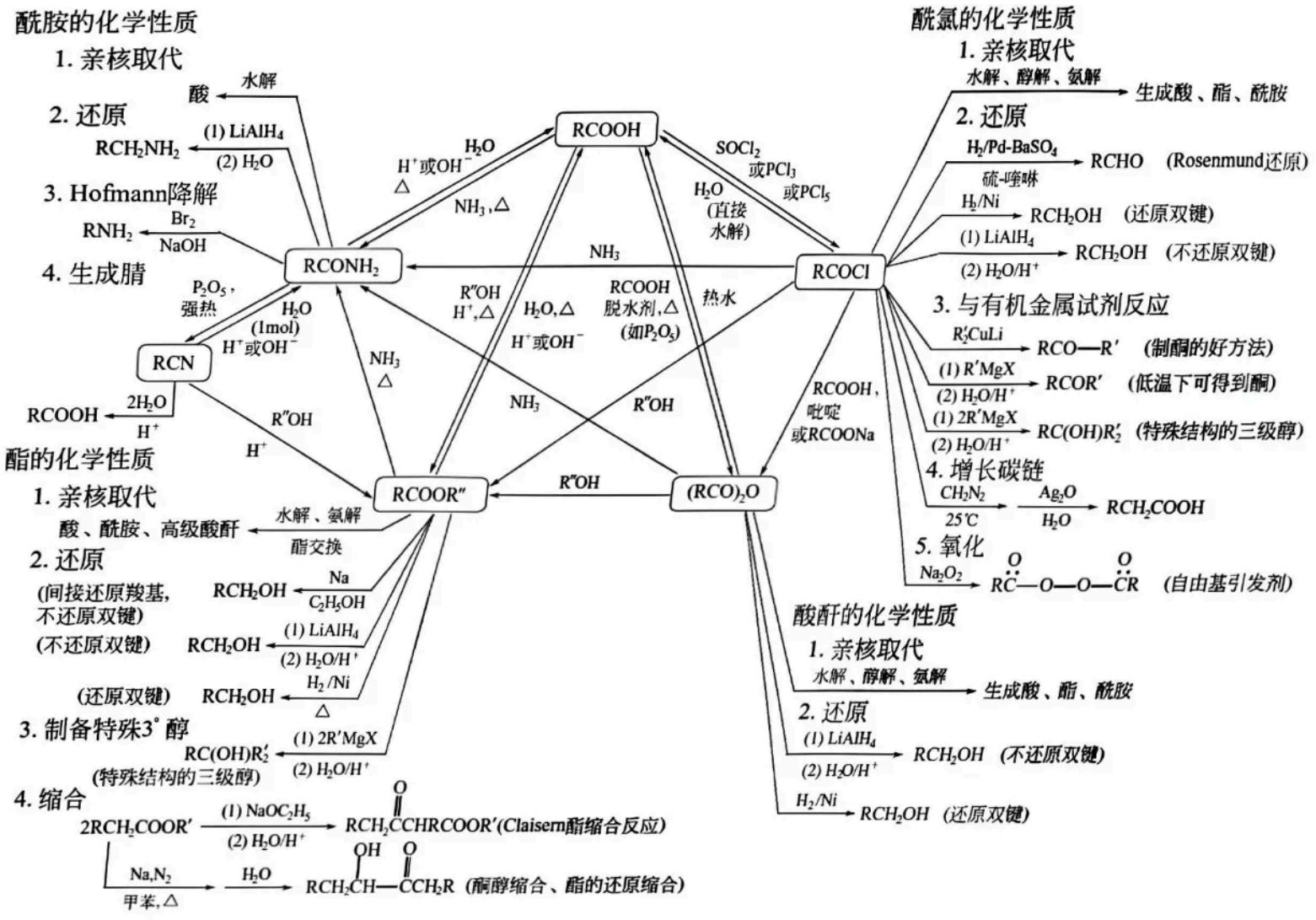


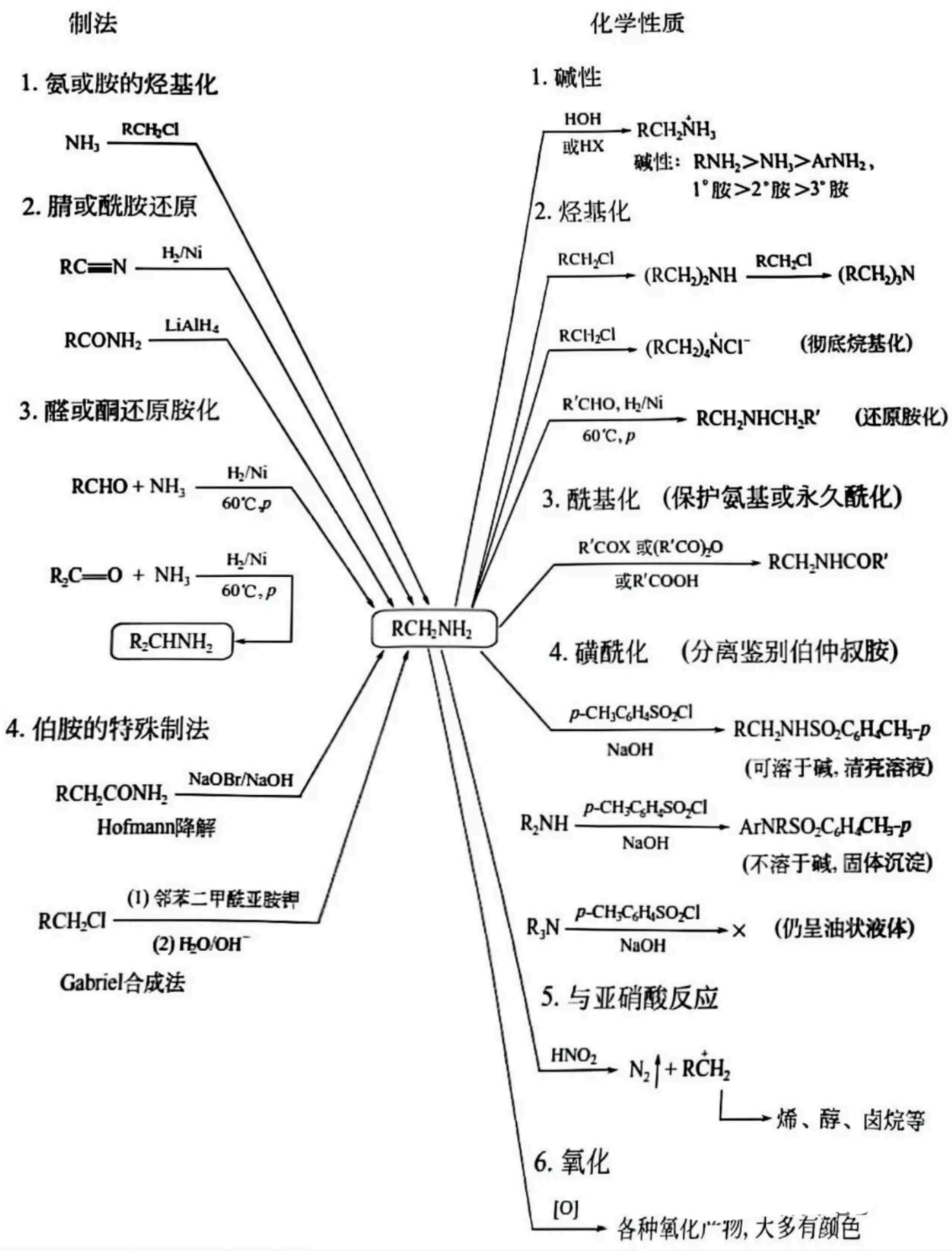
二元酸受热反应规律（Blanc 规律）

乙二酸、丙二酸脱羧
丁二酸、戊二酸脱水
己二酸、庚二酸脱羧又脱水
} 原则上形成较稳定的五元、六元环

羟基酸受热反应规律

α- 羟基酸形成交酯
β- 羟基酸形成 α,β- 不饱和酸
γ- 羟基酸形成五元环状内酯
δ- 羟基酸形成六元环状内酯
} 原则上形成较稳定的五元、六元环或共轭体系


酰胺的化学性质
1. 亲核取代
酸
水解
2. 还原
(1) LiAlH4
RCH2NH2
(2) H2O
3. Hofmann降解
Br2
RNH2
NaOH
4. 生成腈
P2O5，强热
H2O (1mol)
H+或OH−
RCN
2H2O
H+
RCOOH
RCONH2
H2O
H+或OH−
△
NH3，△
RCOOH
NH3
△
R″OH
H+
RCOOR″
水解、氨解
酸、酰胺、高级酸酐
酯交换
酯的化学性质
1. 亲核取代
2. 还原
(间接还原羧基，不还原双键)
Na
C2H5OH
RCH2OH
(不还原双键)
(1) LiAlH4
(2) H2O/H+
RCH2OH
(还原双键)
H2/Ni
△
RCH2OH
3. 制备特殊3°醇
(1) 2R′MgX
(2) H2O/H+
RC(OH)R′2
(特殊结构的三级醇)
4. 缩合
2RCH2COOR′
(1) NaOC2H5
(2) H2O/H+
RCH2CCHRCOOR′(Claisen酯缩合反应)
Na,N2
甲苯,△
H2O
RCH2CH—CCH2R (酮醇缩合、酯的还原缩合)
RCOOH
H2O
H+或OH−
△
SOCl2
或PCl3
或PCl5
H2O
(直接水解)
NH3
R″OH
H+,△
H2O,△
H+或OH−
RCOOH
脱水剂,△
(如P2O5)
热水
R″OH
RCOOH，吡啶或RCOONa
(RCO)2O
酰氯的化学性质
1. 亲核取代
水解、醇解、氨解
生成酸、酯、酰胺
2. 还原
H2/Pd-BaSO4
硫-喹啉
RCHO (Rosenmund还原)
H2/Ni
RCH2OH (还原双键)
(1) LiAlH4
(2) H2O/H+
RCH2OH (不还原双键)
3. 与有机金属试剂反应
R′2CuLi
RCO—R′ (制酮的好方法)
(1) R′MgX
(2) H2O/H+
RCOR′ (低温下可得到酮)
(1) 2R′MgX
(2) H2O/H+
RC(OH)R′2 (特殊结构的三级醇)
4. 增长碳链
CH2N2
25℃
Ag2O
H2O
RCH2COOH
5. 氧化
Na2O2
RC(=O)—O—O—C(=O)R (自由基引发剂)
酸酐的化学性质
1. 亲核取代
水解、醇解、氨解
生成酸、酯、酰胺
2. 还原
(1) LiAlH4
(2) H2O/H+
RCH2OH (不还原双键)
H2/Ni
RCH2OH (还原双键)


制法
1. 氨或胺的烃基化
NH3 RCH2Cl
2. 腈或酰胺还原
RC≡N H2/Ni
RCONH2 LiAlH4
3. 醛或酮还原胺化
RCHO + NH3 H2/Ni 60℃,p
R2C=O + NH3 H2/Ni 60℃,p
R2CHNH2
4. 伯胺的特殊制法
RCH2CONH2 NaOBr/NaOH
Hofmann降解
RCH2Cl (1) 邻苯二甲酰亚胺钾 (2) H2O/OH−
Gabriel合成法
RCH2NH2
化学性质
1. 碱性
HOH 或HX
RCH2NH3
碱性：RNH2>NH3>ArNH2，
1°胺>2°胺>3°胺
2. 烃基化
RCH2Cl
(RCH2)2NH RCH2Cl (RCH2)3N
RCH2Cl
(RCH2)4NCl−
(彻底烷基化)
R′CHO, H2/Ni 60℃, p
RCH2NHCH2R′
(还原胺化)
3. 酰基化 (保护氨基或永久酰化)
R′COX 或(R′CO)2O 或R′COOH
RCH2NHCOR′
4. 磺酰化 (分离鉴别伯仲叔胺)
p-CH3C6H4SO2Cl NaOH
RCH2NHSO2C6H4CH3-p
(可溶于碱，清亮溶液)
R2NH p-CH3C6H4SO2Cl NaOH
ArNRSO2C6H4CH3-p
(不溶于碱，固体沉淀)
R3N p-CH3C6H4SO2Cl NaOH ×
(仍呈油状液体)
5. 与亚硝酸反应
HNO2
N2↑ + RCH2
烯、醇、卤烷等
6. 氧化
[O]
各种氧化产物，大多有颜色

制法

硝基化合物还原

[H]=H_2/Ni　清洁工艺
或 Fe + HCl　实验室常用
或 $SnCl_2$ + HCl　还原芳环上带羰基的硝基物
或 $(NH_4)_2S$　选择性还原多硝基化合物

$ArNO_2$

[H]

$ArNH_2$

化学性质

1. 碱性

HOH 或HX → $RCH_2\overset{+}{N}H_3$

碱性：$RNH_2 > NH_3 > ArNH_2$，
2°胺 > 1°胺 > 3°胺

2. 烃基化

RCl → ArNHR → $ArNR_2$

RCl → $Ar\overset{+}{N}R_3Cl^-$　(彻底烷基化)

3. 酰基化 (保护氨基或永久酰化)

RCOX或$(RCO)_2O$ 或R′COOH → ArNHCOR

4. 磺酰化

(Hinsberg反应，分离鉴别伯、仲、叔胺)

p-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ / NaOH → $ArNHSO_2C_6H_4CH_3$-p
(可溶于碱，清亮溶液)

ArNHR —p-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ / NaOH→ $ArNRSO_2C_6H_4CH_3$-p
(不溶于碱，固体沉淀)

$ArNR_2$ —p-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ / NaOH→ ×　(仍呈油状液体)

5. 氧化

[O] → 各种氧化产物，大多有颜色

6. 芳环上亲电取代

$C_6H_5NH_2$

- Br_2 酰化 → 水解 → p-$BrC_6H_4NH_2$
- Br_2/H_2O → $Br_3C_6H_2NH_2$(白↓)
- HNO_3 酰化 → 水解 → p-$O_2NC_6H_4NH_2$
- HNO_2 → p-$ONC_6H_4NH_2$
- H_2SO_4 → △ → p-$^-O_3SC_6H_4\overset{+}{N}H_3$

7. 与HNO_2反应，生成重氮盐

HNO_2，过量酸 / 0~5℃ → $Ar\overset{+}{N}_2HSO_4^-$ 或 $Ar\overset{+}{N}_2Cl^-$

- $H_3PO_2 + H_2O$ → ArH
- H_2O/H^+，△ → ArOH　(只能用硫酸盐)
- KI → ArI
- CuBr, HBr → ArBr
- CuCl, HCl → ArCl
  (Sandmeyer反应)
- HBF_4 → △ → ArF　(Shiemann反应)
- CuCN, KCN → ArCN　(Gattermann反应)
- C_6H_5OH, NaOH(pH=8~10) / 0~5℃ → $Ar—N{=}N—C_6H_4OH$
- $C_6H_5N(CH_3)_2$, NaOAc(pH=5~7) / 0~5℃ → $Ar—N{=}N—C_6H_3N(CH_3)_2$

偶联反应，