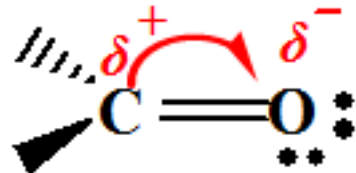


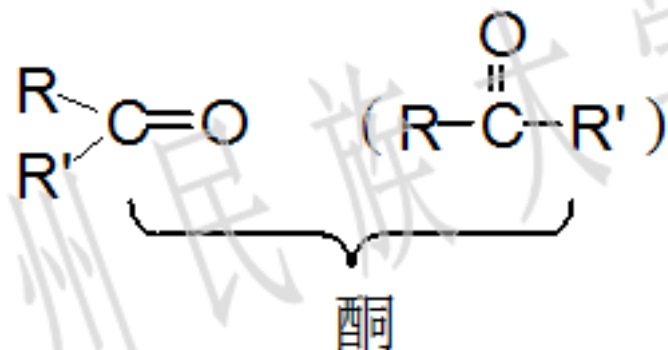
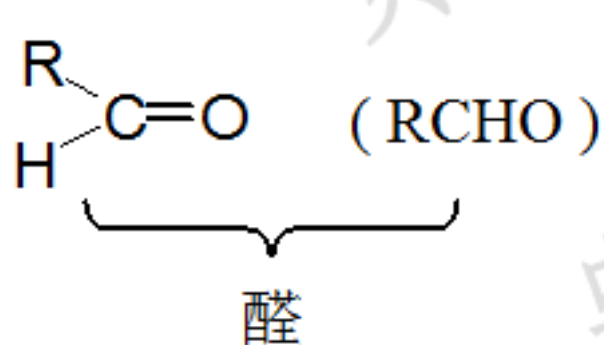
第九章 醛、酮

醛、酮、醌分子中都含有羰基（碳氧双键）：

羰基在链端，最少和一个氢原子相连的叫醛， RCHO ，

$-\text{CHO}$ 叫醛基；

羰基不在链端的叫酮， RCOR ，酮中的羰基叫酮基。



9.1 醛、酮的结构与命名 3

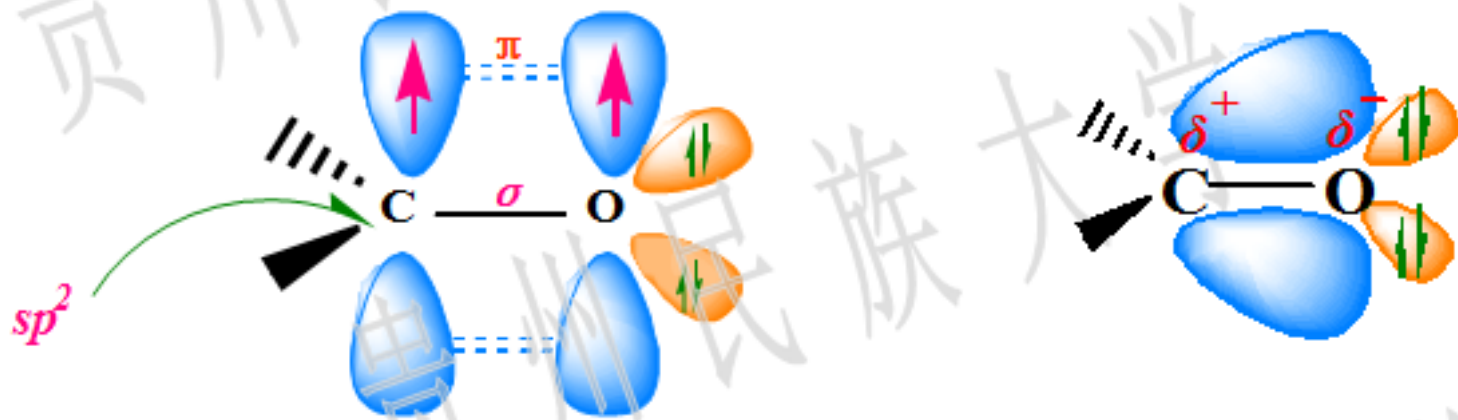
9.2 醛、酮的性质 10

9.3 醛、酮的制备 172

9.4 与医学有关的醛、酮化合物 186

§ 9.1 醛、酮的结构与命名

一、结构（羰基的结构）：



羰基的结构特点：

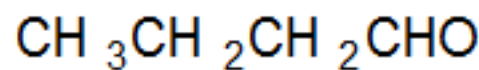
- 1、羰基碳为 sp^2 平面构型，对试剂进攻时的位阻小；
- 2、羰基为极性不饱和双键，有较大的偶极矩：

$\mu=2.3-2.8D$ ， 主要发生亲核加成。

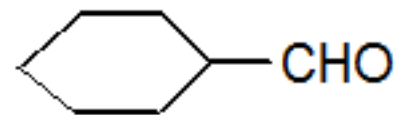
二、分类

根据与羰基相连的基团结构分为：芳香醛、酮；脂肪醛、酮和不饱和醛、酮等。

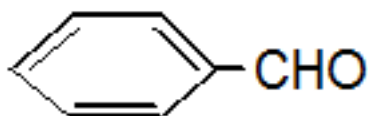
醛、酮互为官能团（羰基）的位置异构。



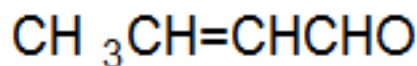
脂肪醛



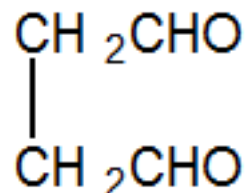
脂环醛



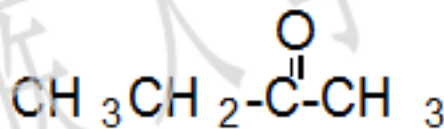
芳香醛



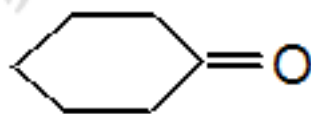
不饱和醛



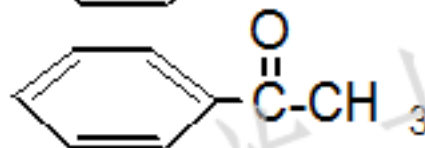
二元醛



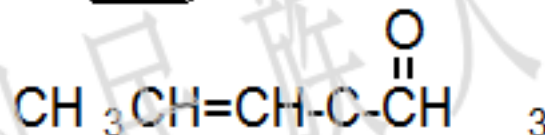
脂肪酮



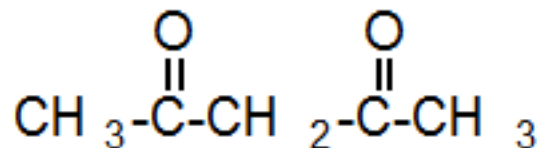
脂环酮



芳香酮



不饱和酮

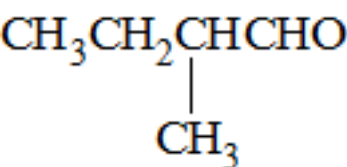


二元酮

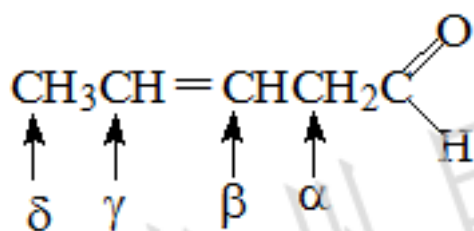
三、系统命名

1. 选择含羰基的最长碳链作为主链；
2. 从靠近羰基一端开始编号，醛是从醛基碳原子开始编

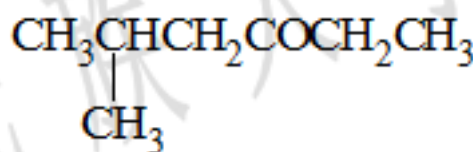
号；



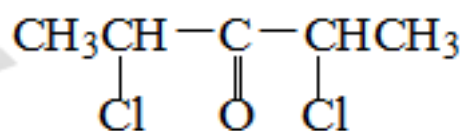
2-甲基丁醛



3-戊烯醛
 β -戊烯醛



5-甲基-3-己酮



2,4-二氯戊酮

α, α' -二氯戊酮

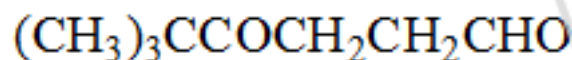
3. 酮羰基（除丙酮、丁酮）要标明羰基碳的位置。（编号还可用希腊字母表示，靠近羰基的碳原子为 α 碳）。

4. 环酮（羰基碳原子在环内的酮）从羰基碳开始编号

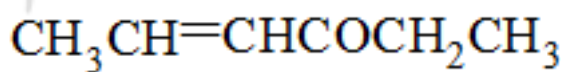


4-甲基环己酮

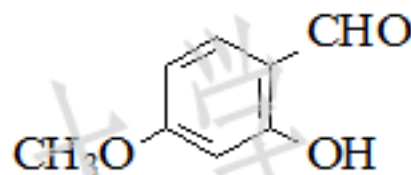
5. 当化合物有其他取代基是，根据基团优先顺序确定母体；醛基作取代基时，用甲酰基做词头来命名；有醛基又有酮基的，一般将醛基作为母体，酮基作为取代基。



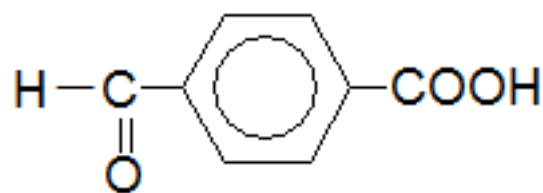
5,5-二甲基-4-氧代己醛



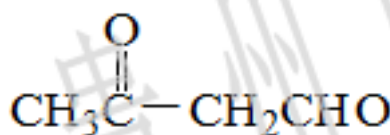
4-己烯-3-酮



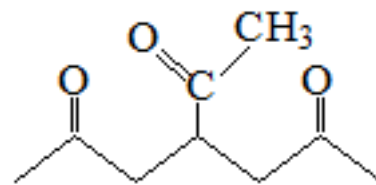
2-羟基-4-甲氧基苯甲醛



4-甲酰基苯甲酸



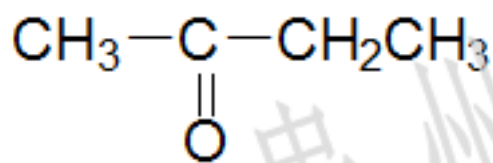
3-丁酮醛
3-氧代丁醛



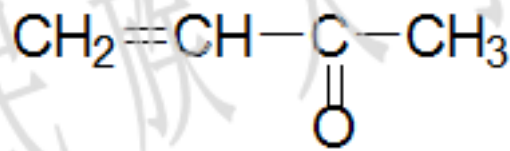
4-乙酰基-2,6-庚二酮

6. 酮的另一种命名法:

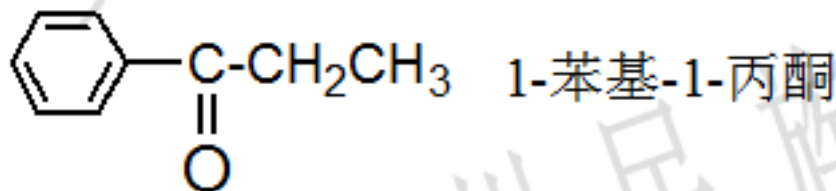
根据羰基所连的两个烃基名来命名, 把较简单的烃基名称放在前面, 较复杂的烃基名称放在后面, 最后加“酮”字。



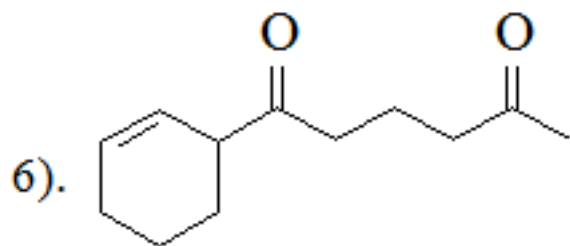
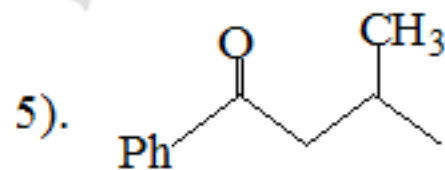
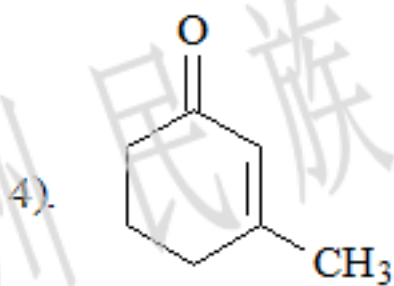
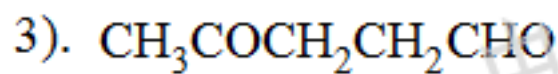
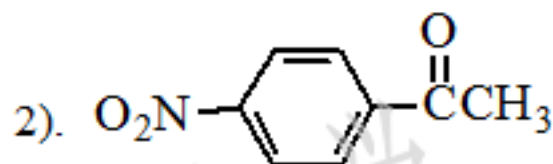
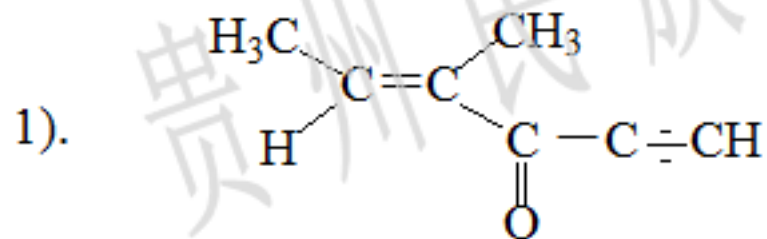
甲乙酮 (丁酮)



甲基乙烯基酮 (丁烯酮)



例1、命名下列化合物



§ 9.2 醛、酮的性质

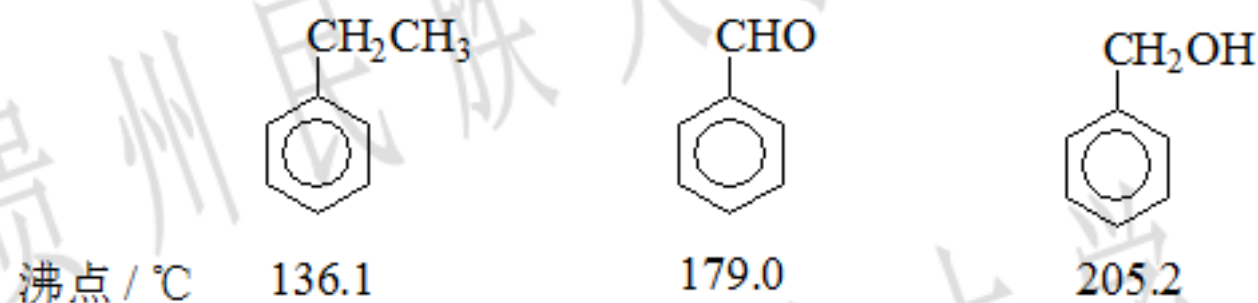
一、物理性质

羰基中，碳和氧以双键相结合，形成一个平面结构。

C=O双键的电负性差，羰基是极性的，氧原子上带部分负电荷，碳原子上带部分正电荷。



1. 沸点：比相应醇低，比相应的烷烃和醚高。

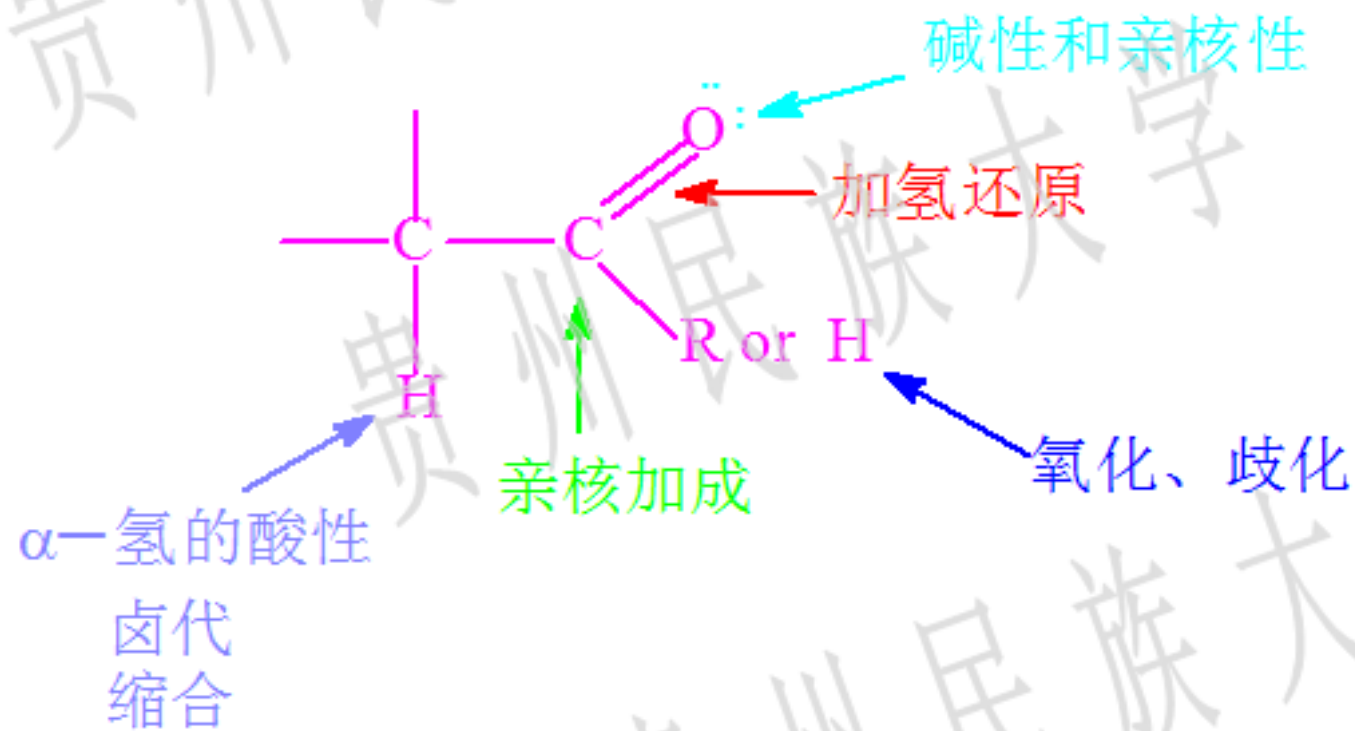


2. 溶解性：低级醛、酮可溶于水(可形成氢键)，如：福尔马林是甲醛的40%的水溶液。随着碳原子数的增加，水溶性下降。醛、酮一般都能溶解于有机溶剂

3. 密度：脂肪族醛酮密度小于1，芳香醛酮密度大于1。

二、化学性质

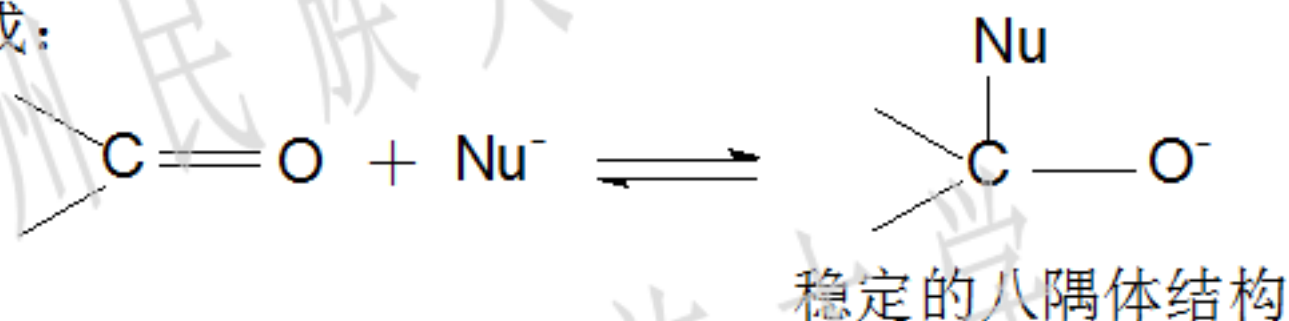
醛、酮的化学性质与结构关系：



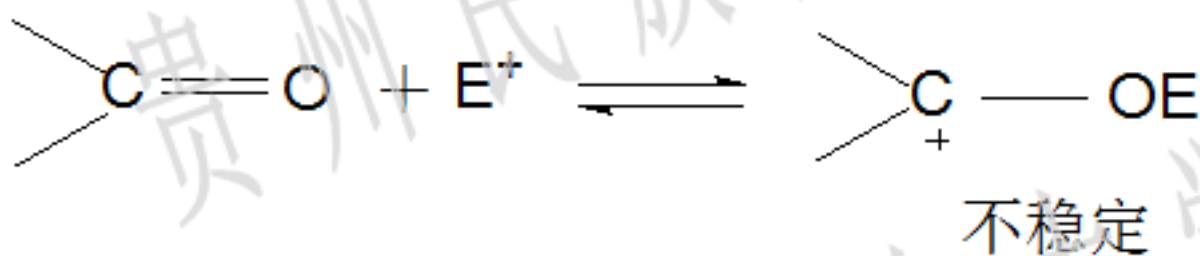
- 一)、羰基的亲核加成 14
- 二)、涉及羰基 α -H 的反应 59
- 三)、氧化反应 95
- 四)、还原反应 104
- 五)、其他反应 125
- 六)、羰基加成反应的立体化学 135
- 七)、不饱和醛、酮 143

一)、羰基的亲核加成

亲核加成:



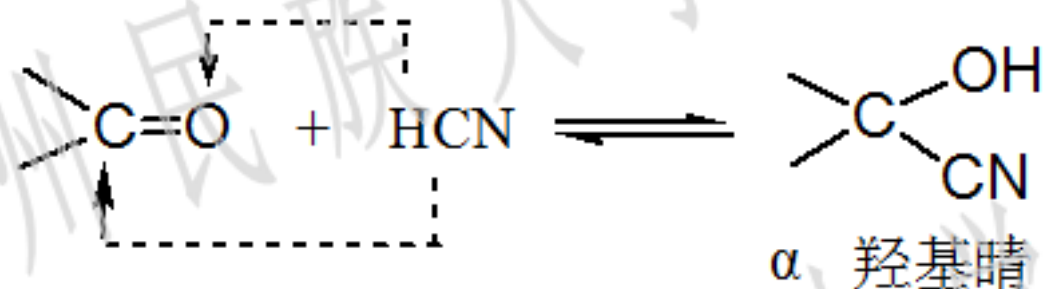
亲电加成:



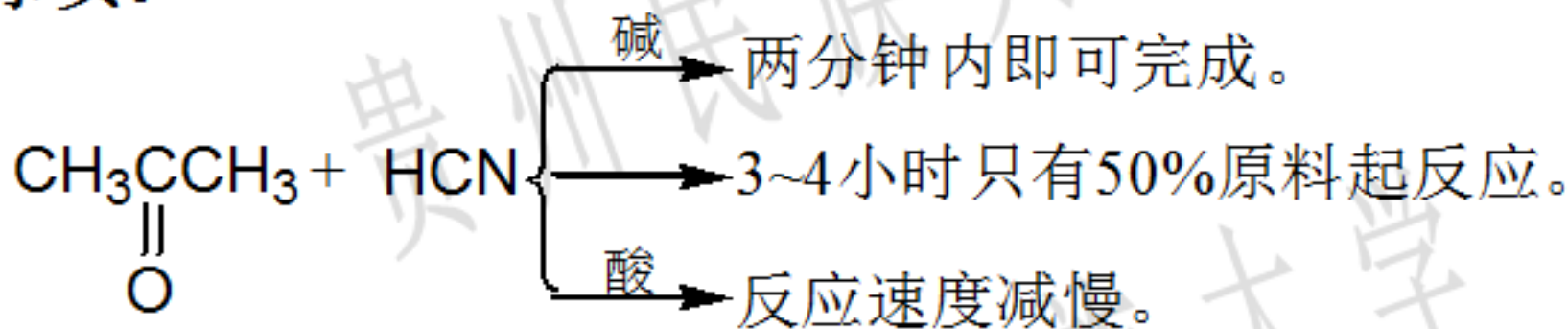
羰基反应可以看作是首先由亲核试剂和碳原子结合而引起的。

- 1、与氢氰酸的加成反应 16
- 2、与饱和亚硫酸氢钠（40%）的加成反应 22
- 3、与醇加成 25
- 4、与水加成 36
- 5、与金属有机化合物加成 37
- 6、与氨及其衍生物的加成反应 43
- 7、与魏悌希（维狄希）试剂的反应 52

1、与氢氰酸的加成反应

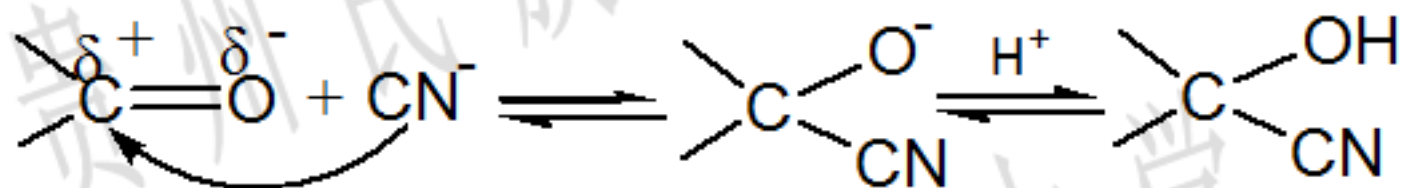


实验事实:



实验事实说明**CN**-进攻羰基是决定反应速度的步骤。

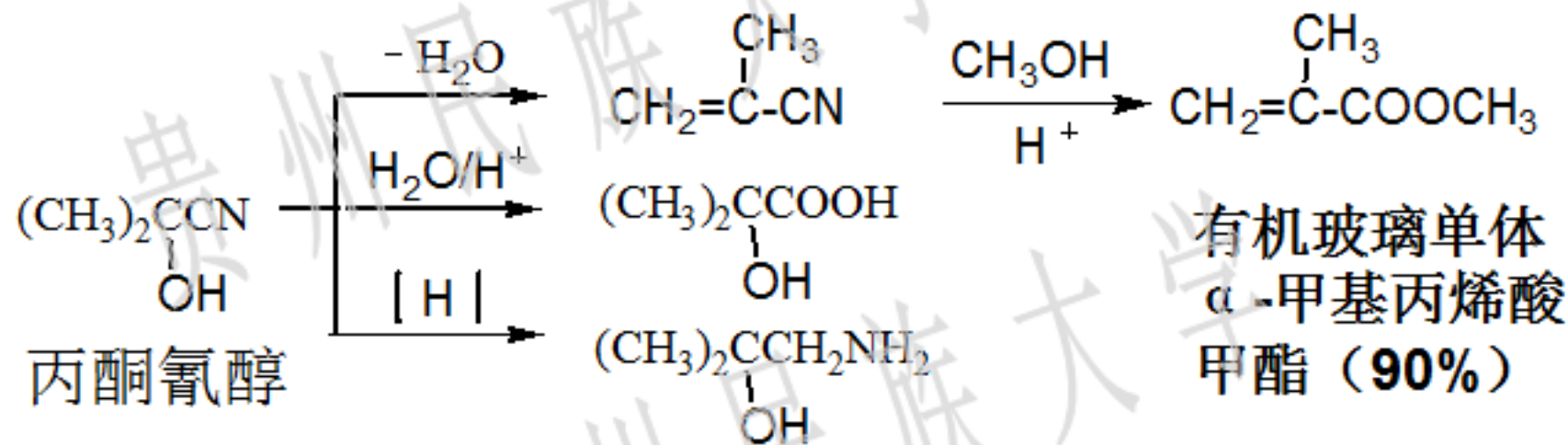
反应历程:



HCN挥发性较大 (b. p. 26.5°C), 有剧毒, 使用不便。故常将醛、酮和KCN或NaCN的水溶液混合, 加入无机酸, 使氢氰酸一生成, 就与醛、酮作用。

反应是可逆的, 碱只能使反应迅速达到平衡, 但不利于产物氰醇的稳定。因此, 蒸馏前须加酸将碱中和。氰醇在酸中稳定。

α -羟基腈是很有用的中间体，它可转变为多种化合物。



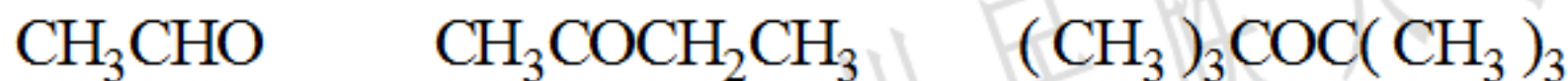
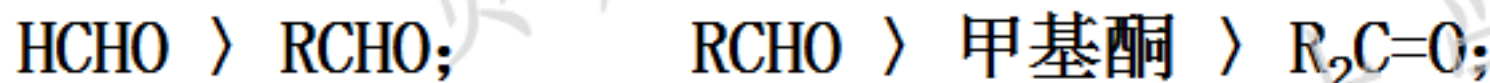
反应范围：醛、脂肪族甲基酮和八个碳以下的环酮可以进行反应。ArCOR和ArCOAr难反应。

应用：a. 增长碳链的一种方法。b. 产物羟基腈是一类活泼化合物，便于转化为其它化合物。

影响亲核加成的因素:

a. 空间效应的影响:

由于高级烷基产生了立体位阻, 羰基碳不易被亲核试剂进攻, 因而减低了它的反应性能。因此, 随取代醛酮的烃基的增大, 亲核加成速度减小。



$$K \succ 10^4$$

38

$$\ll 1$$

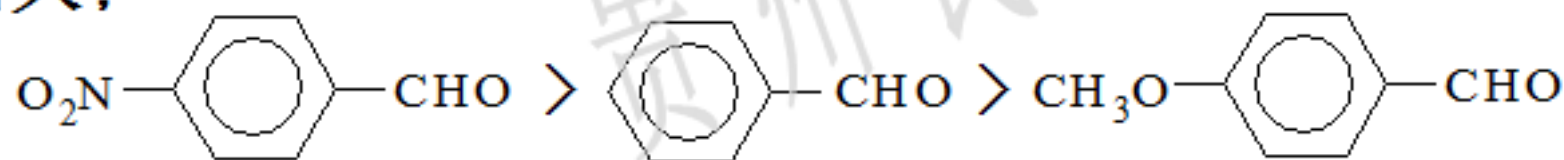
b. 电子效应的影响

当羰基连有给电子取代基时，增加了羰基碳原子的电子云密度，电正性减小，使亲核试剂不易加成：



羰基与苯环等组成共轭体系，羰基碳的稳定性增加，反应活性减小：

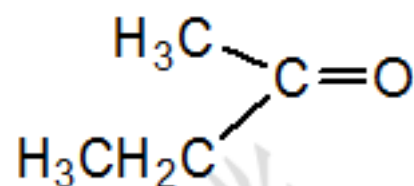
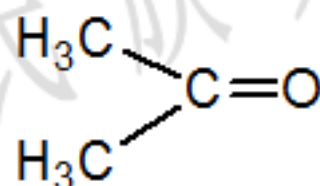
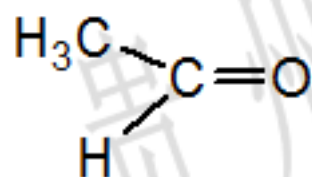
随醛酮的烃基吸电子性增加，羰基碳电正性增加，反应活性增大：



在脂肪族醛、酮系列中比较相对活性，主要考虑空间因素（电子效应比较相近）；
对于芳香醛、酮，主要考虑环上取代基的电子效应。

反应范围： 醛、脂肪甲基酮、八碳以下的脂环酮。 由于亲核试剂 NaHSO_3 体积较大，因此该反应受醛、酮空间位阻的影响更大。

一些醛酮与亚硫酸氢钠反应的活性次序：

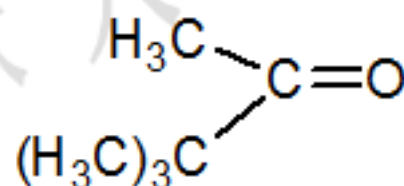
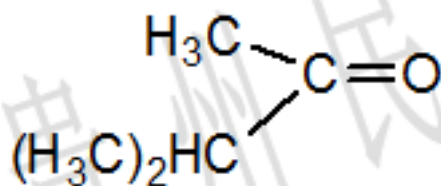
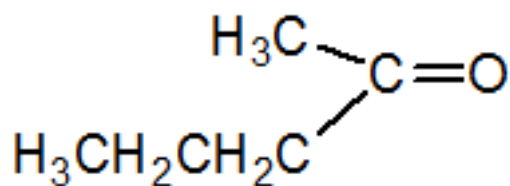


产率 (1h,%)

89

56

36



23

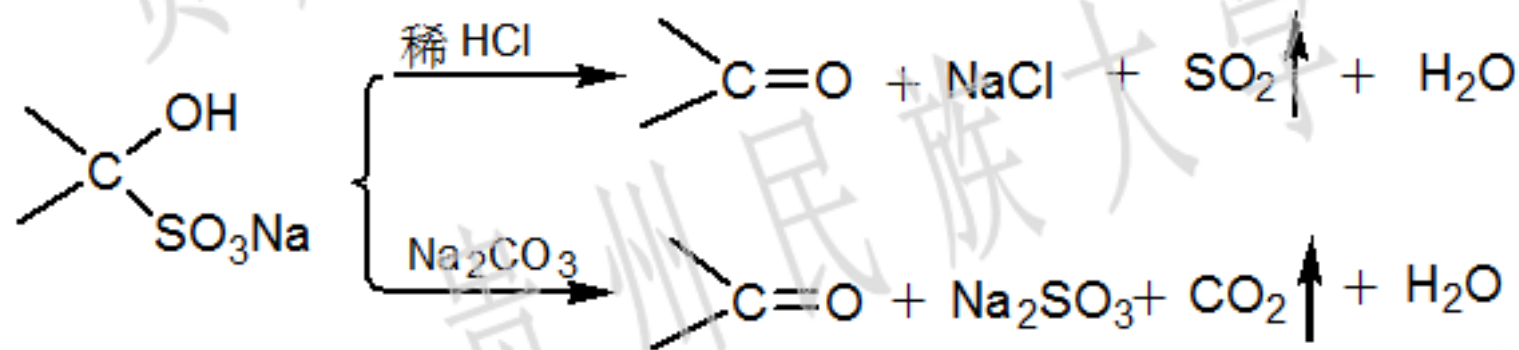
12

6

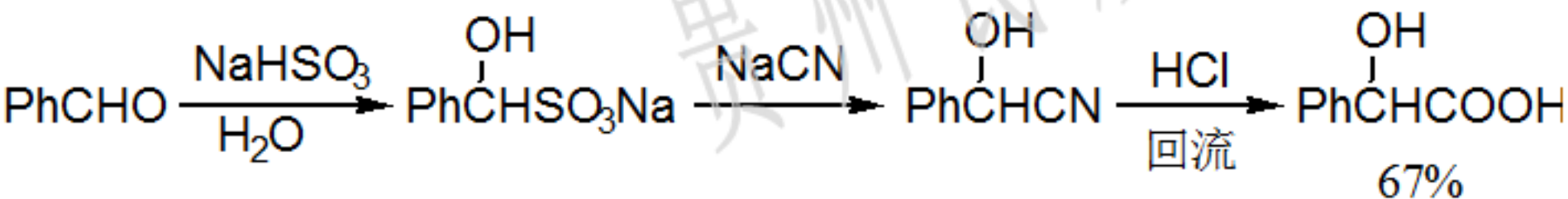
反应的应用

a 鉴别化合物

b 分离和提纯醛、酮

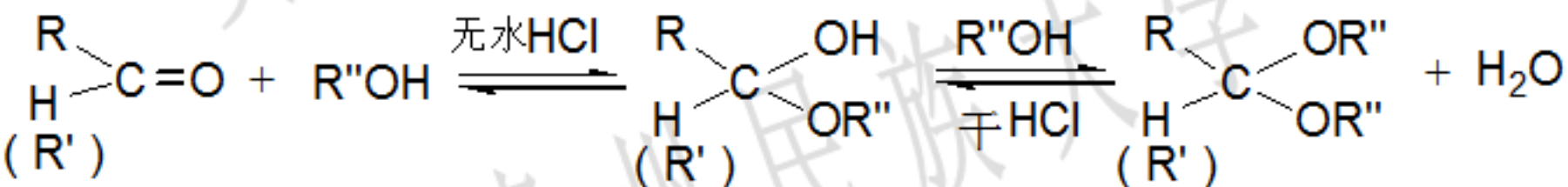


c 用于制备羟基腈，是避免使用挥发性的剧毒物HCN而合成羟基腈的好方法。



3、与醇加成

a. 在干燥HCl或无水强酸作用下，醛能与醇生成半缩醛直至缩醛的反应。



半缩醛(酮)

不稳定

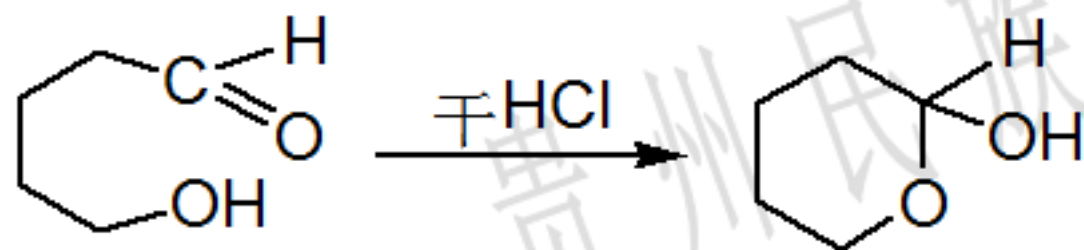
一般不能分离出来

缩醛(酮)，双醚结构。

对碱、氧化剂、还原剂稳定，
可分离出来。

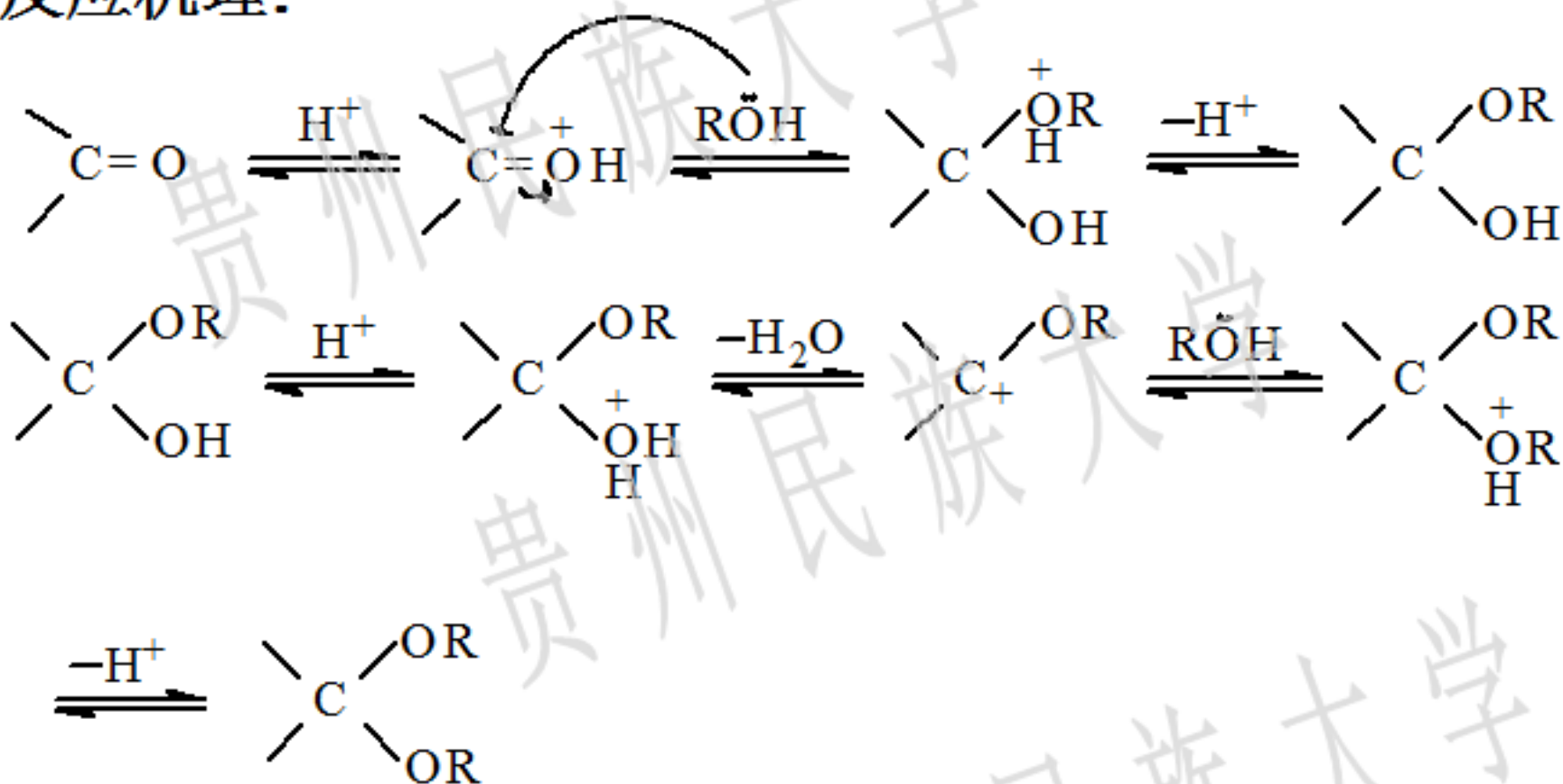
酸性条件下易水解

如果分子中适当的位置同时含有醛基和羟基，也可以在分子内形成缩醛。



环状半缩醛（稳定）
在糖类化合物中多见

反应机理:



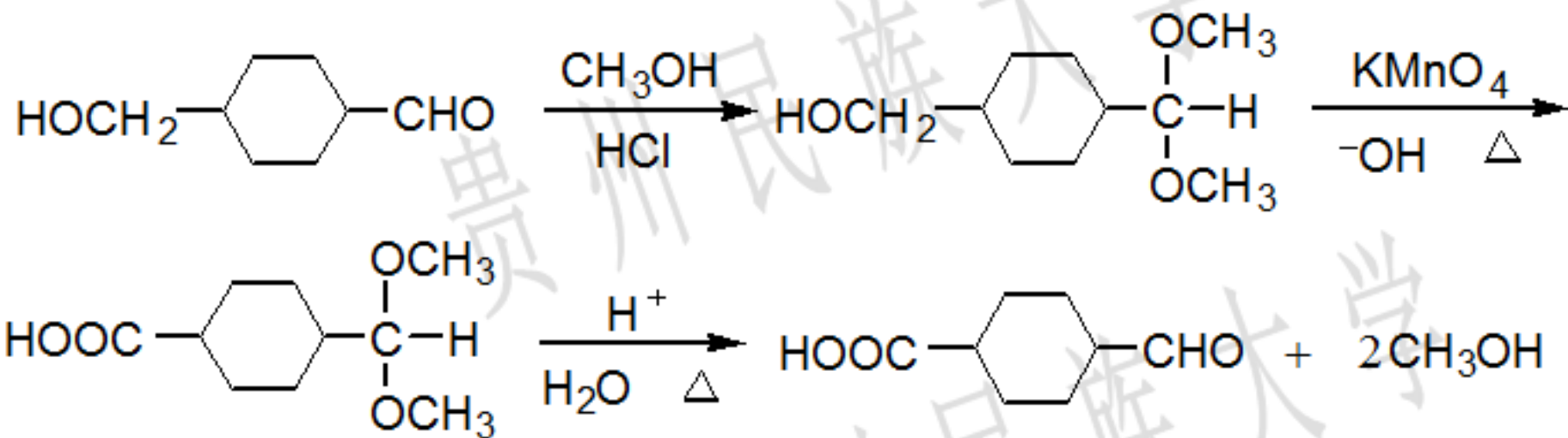
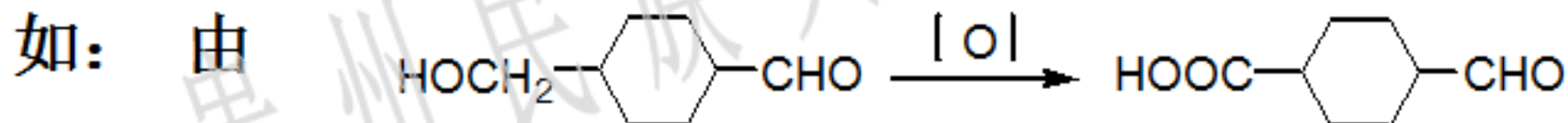
由醛至半缩醛是醇对醛羰基的亲核加成 (H^+ 的作用是提高羰基的活性), 由半缩醛至缩醛是醇对半缩醛的亲核取代反应 (H^+ 的作用是形成好的离去基团 H_2O)。

反应是可逆的；

半缩醛是不稳定的，易分解为醛和醇；

缩醛、酮对碱稳定,在一定条件下,不与格氏试剂、金属氢化物等起反应。但在稀酸中温热会水解为原来的醛酮（因此反应条件要求无水）；

有机合成上的应用：保护活泼的醛基。



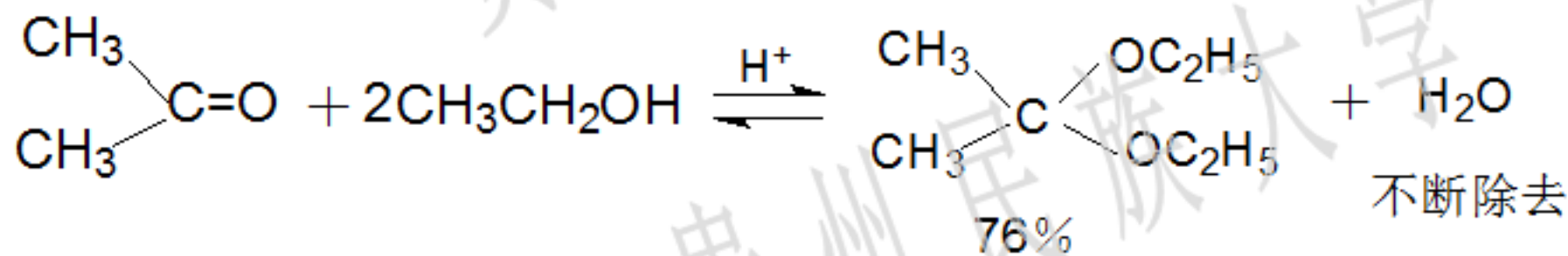
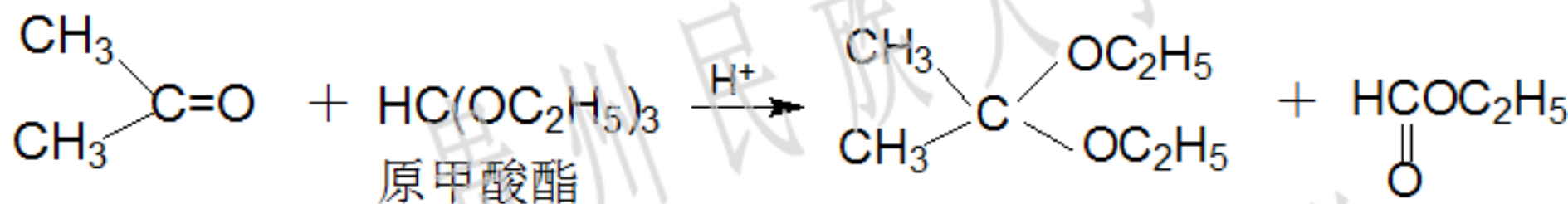
例1、

从 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CHO}$ 制备 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CHO}$

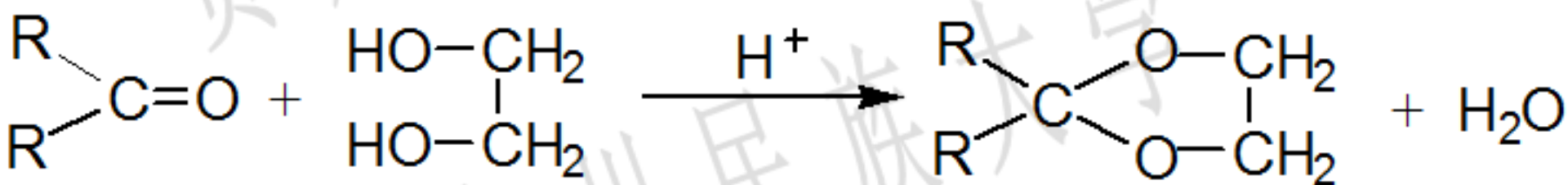
缩酮的生成

酮在同样的条件下，不发生半缩酮和缩酮的反应。改进条件，将生成的水不断除去，能得到一定比例的缩酮。

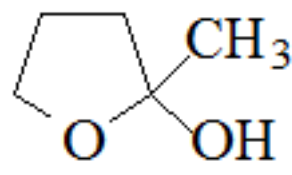
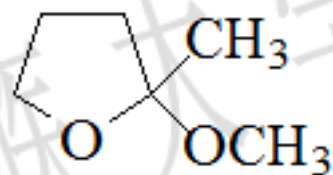
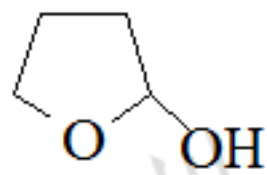
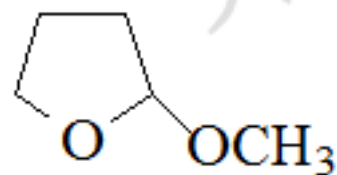
或用原甲酸酯与酮反应制备



实际上常用1, 2-二醇或1, 3-二醇与醛酮反应生成环状缩醛、酮。



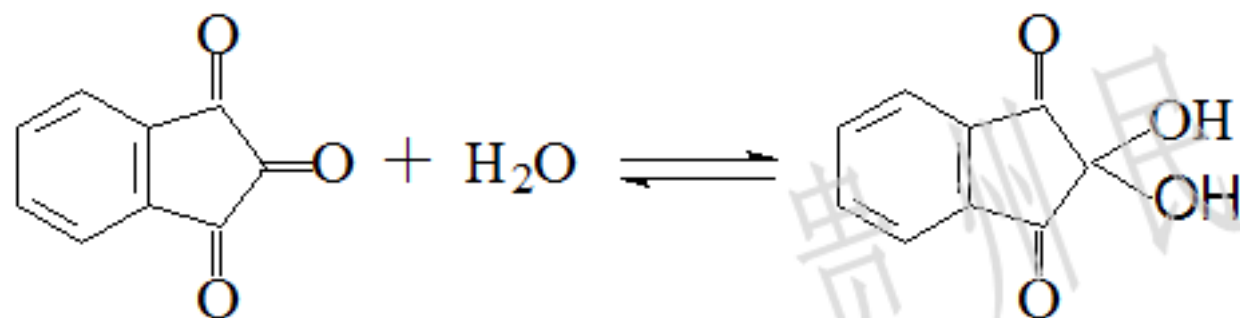
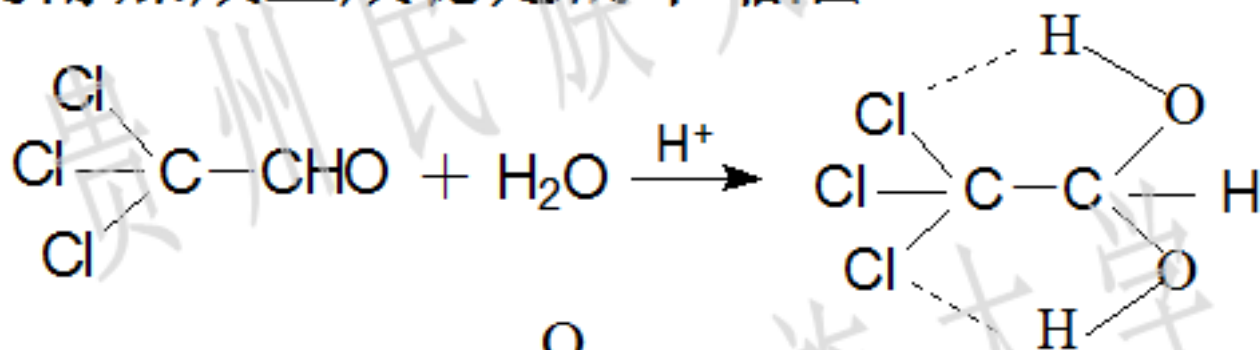
例1、指出下列化合物中半缩醛、缩醛、半缩酮、缩酮的碳原子。



4、与水加成

甲醛、乙醛可与水加成生成一定比例的水合物。

如果羰基碳连有强吸电子基团时，除可与水生成水合物外，甚至可与醇加成生成稳定的半缩醛。



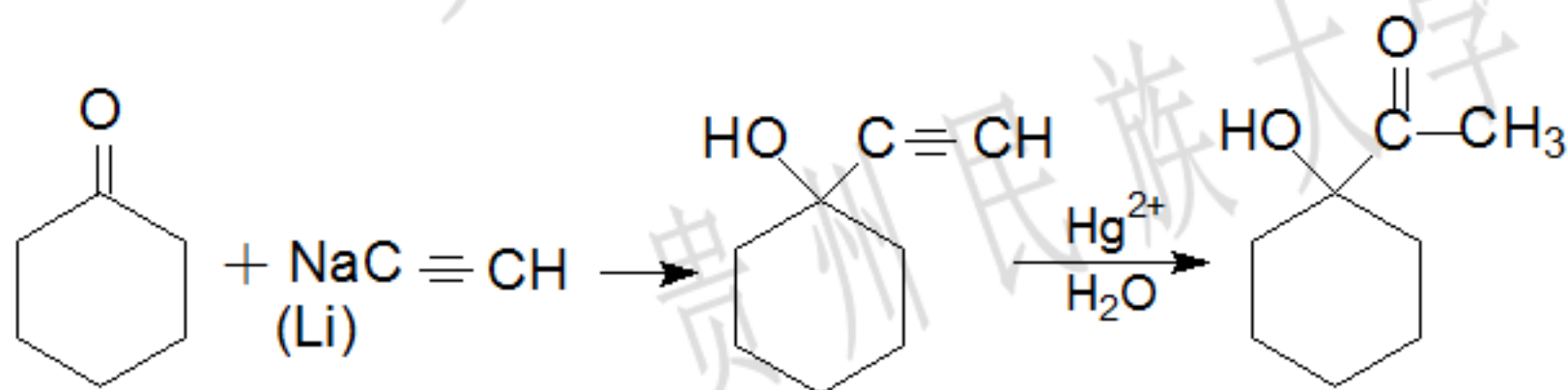
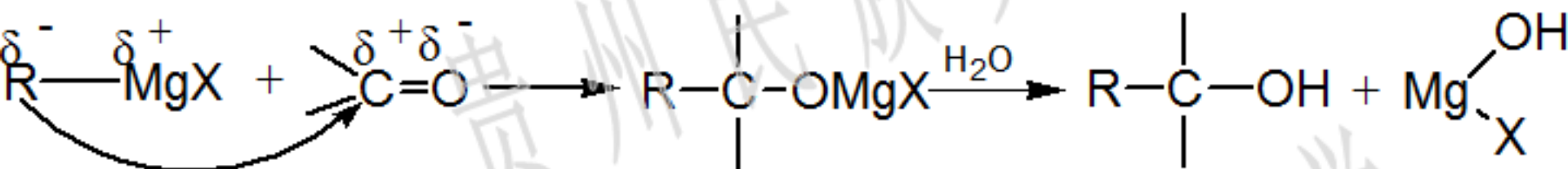
茛三酮

水合茛三酮

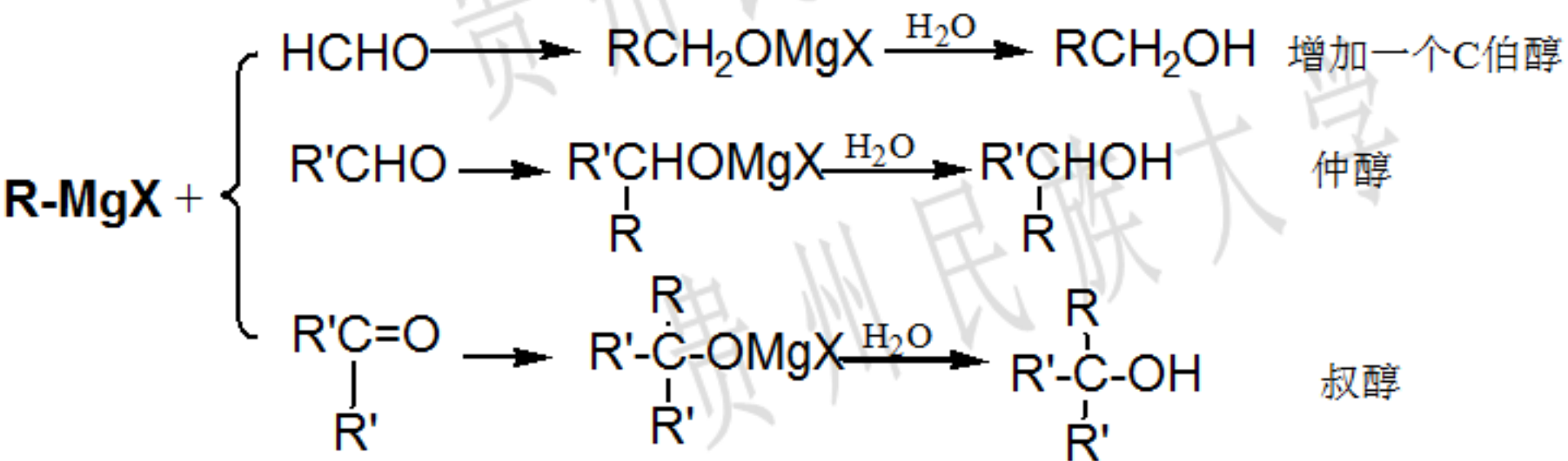
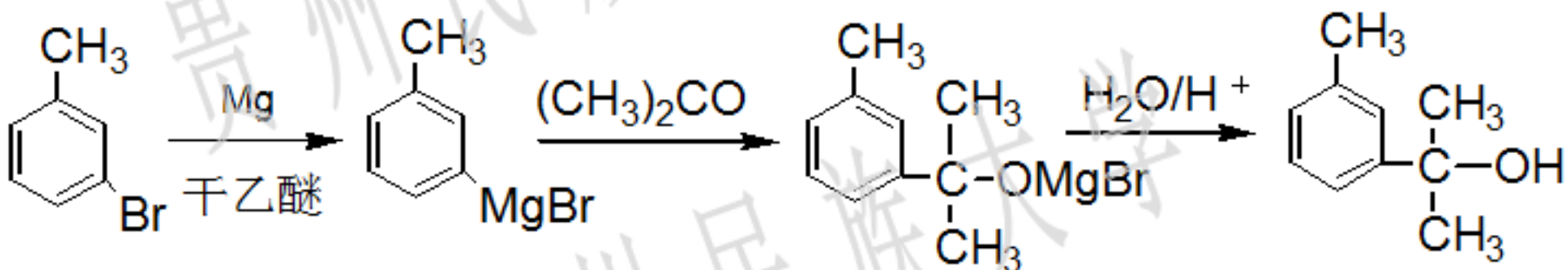
水合三氯乙醛
安眠药物

5、与金属有机化合物加成（是制备结构复杂的醇的重要方法）

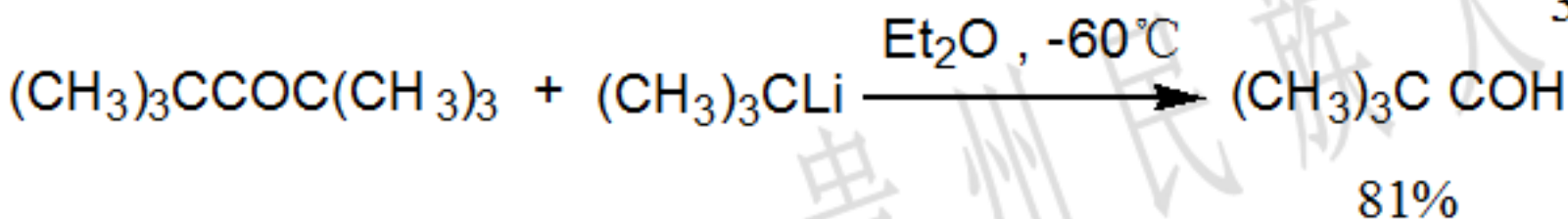
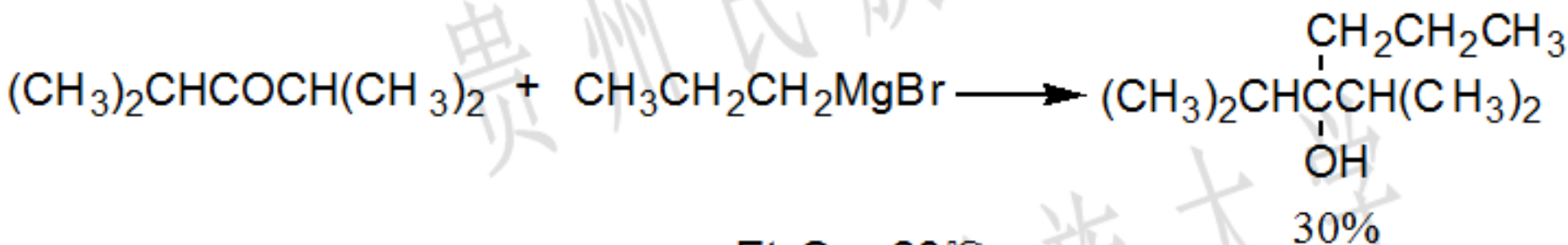
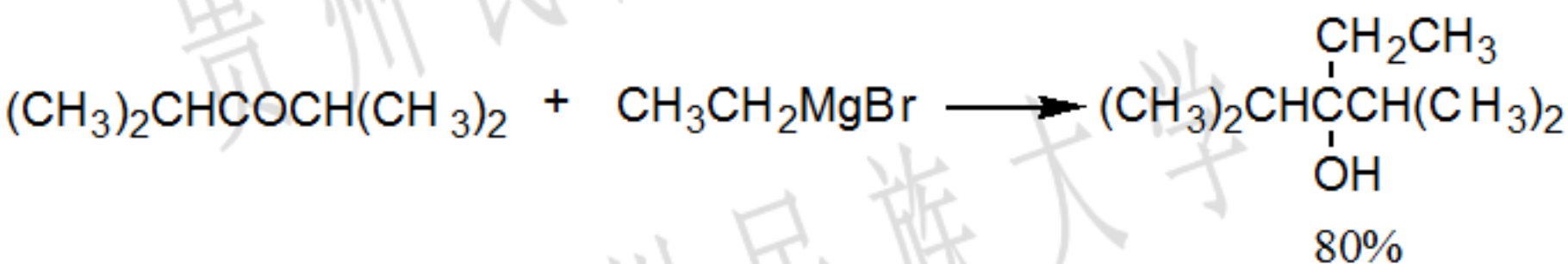
醛、酮可与极性金属键的金属有机化合物发生亲核加成反应。如 RMgX 、 RLi 、 $\text{RC}\equiv\text{CNa}$ 等。



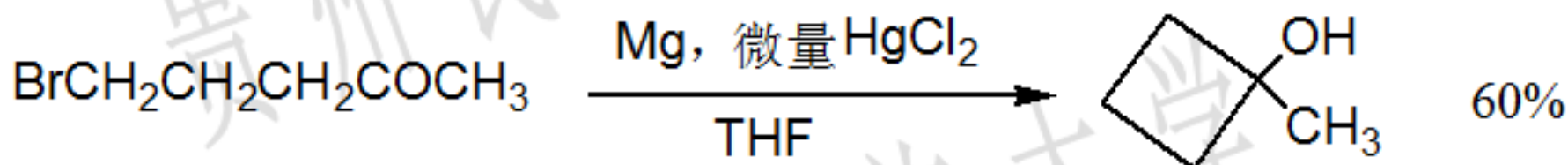
式中R也可以是Ar。故此反应是制备结构复杂的醇的重要方法。



当存在较大的空间位阻时，可用有机锂化合物制备烃基体
积较大的醇。



羰基与格式试剂的加成反应还可在分子内进行。

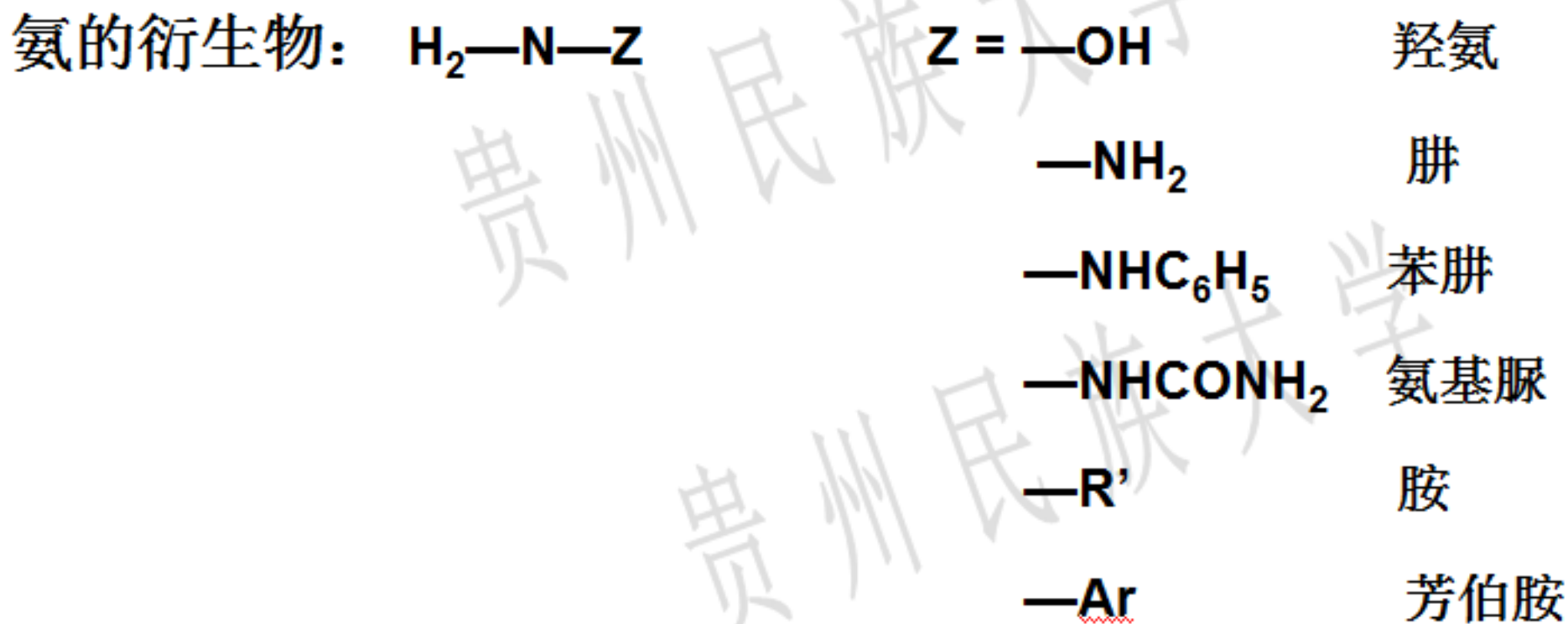
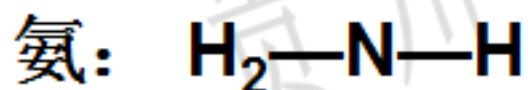


例1.

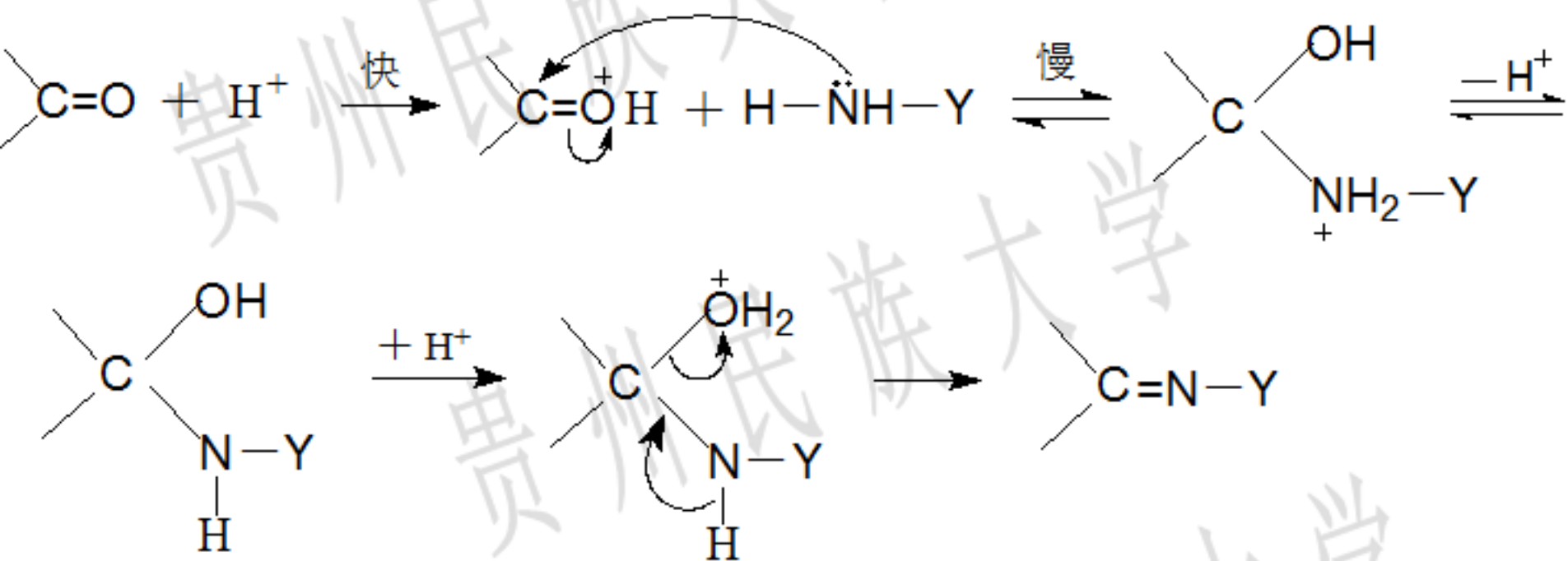
从 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 制备 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

6、与氨及其衍生物的加成反应

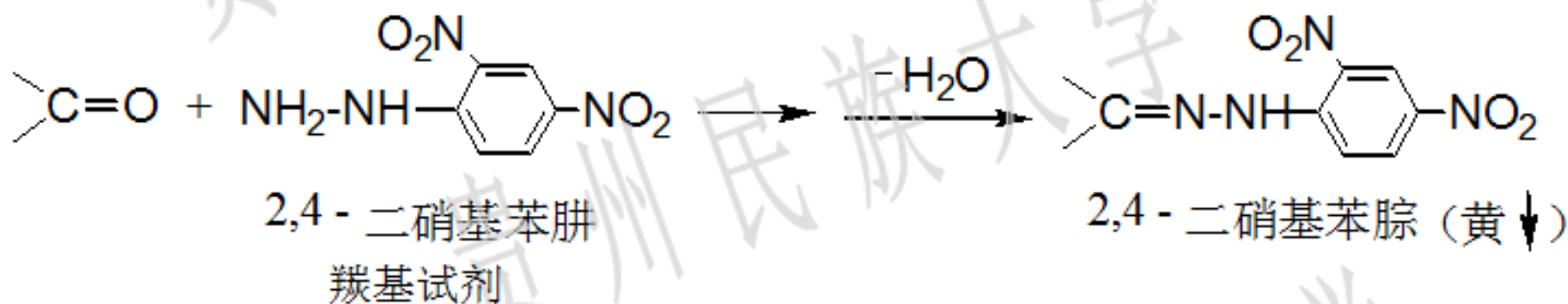
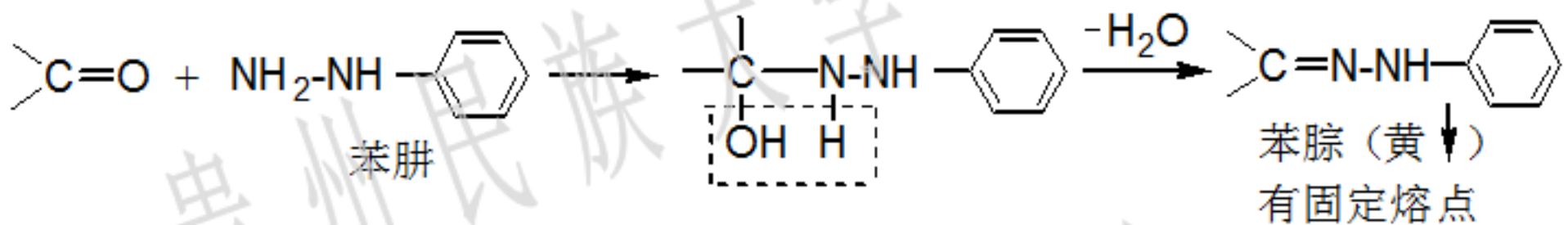
1、氨及氨的衍生物



该反应属于酸催化下的亲核加成——消除反应机理：



醛、酮与氨的衍生物反应，其产物均为固体且各有其固定的晶形和熔点，常用来检验羰基。



该反应可以鉴别醛和酮，2,4-二硝基苯肼与醛酮加成反应的现象非常明显，故常用来检验羰基，称为羰基试剂。

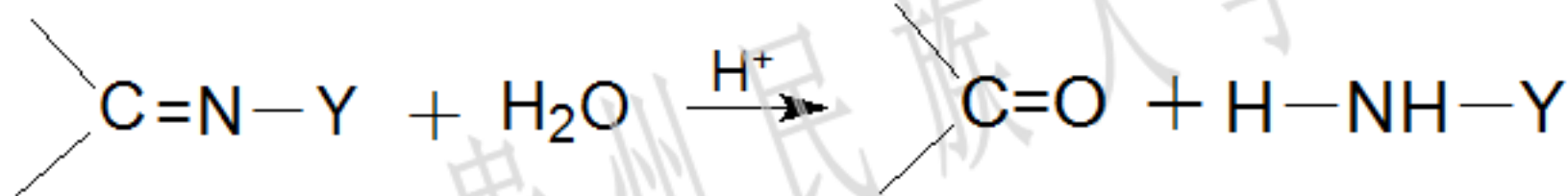
氨及其衍生物的亲核性不强，反应一般需要酸催化增强羰基碳的正电性，利于亲电试剂的进攻。

反应中 H^+ 可有两个作用：1. H^+ 加在羰基氧上使羰基碳原子正电性增大，有利于 H_2NY 的进攻。

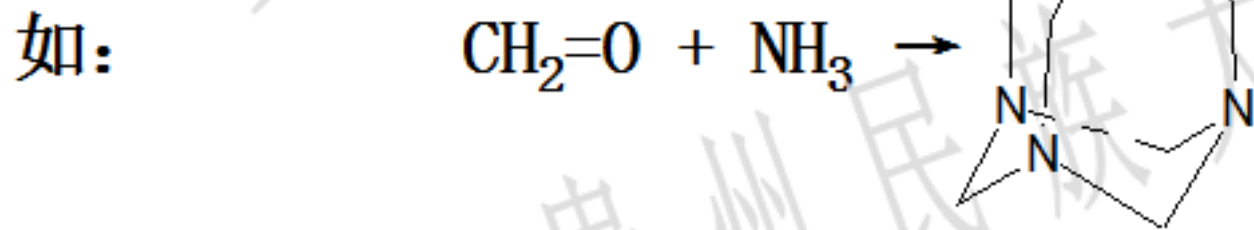
2. H^+ 还能使 H_2NY 失去亲核活性，不利于进攻羰基碳。

因此，在反应中得有一个最合适的pH值。一般在弱酸性溶液中进行（ $pH=5\sim 6$ ）。

该反应产物肟、腓、苯腓以及缩氨脲在稀酸作用下，能水解为原来的醛和酮，因此，该反应可分离提纯醛和酮。



醛、酮中只有甲醛与氨较易反应，但产物亚胺类似物
($\text{CH}_2=\text{NH}$) 不稳定。会发生聚合生成六亚甲基四胺
(乌洛托品)

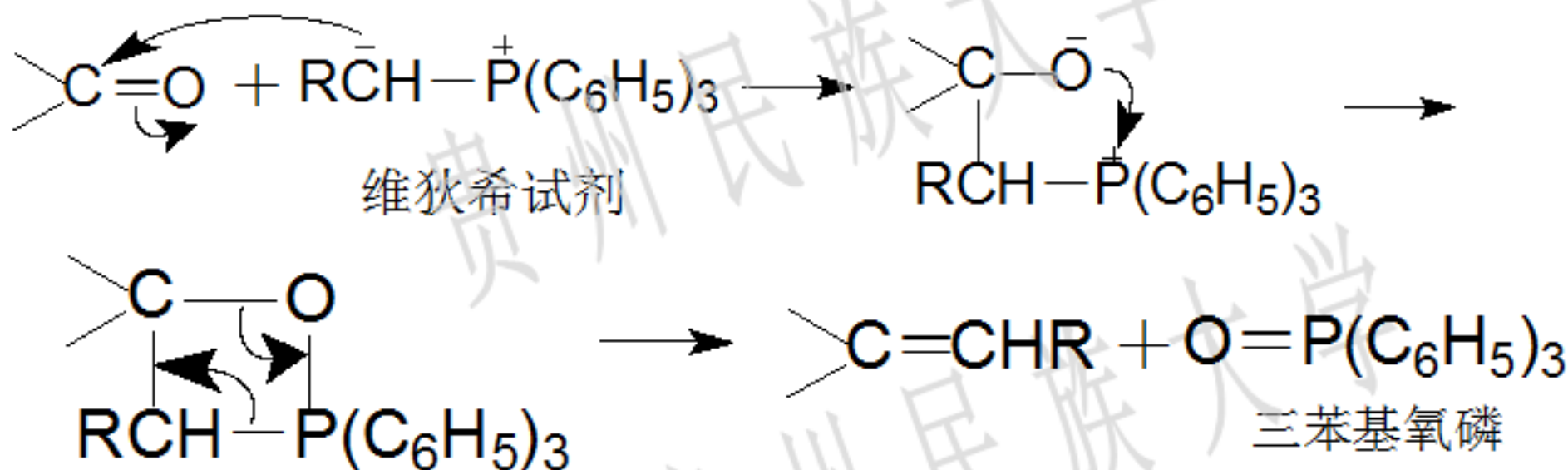


乌洛托品是一个塑料固化剂、炸药不可缺少的原料、尿道消毒剂、有机合成中的氨化试剂。

例1、用化学方法鉴别2-丁醇和丁酮。

7、与魏悌希（维狄希）试剂的反应

该反应能合成结构复杂的烯烃，本质是维狄希试剂对醛酮羰基的亲核进攻。反应可能的机理为：

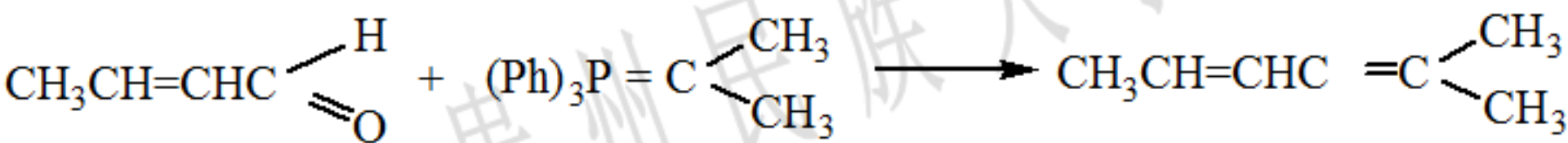
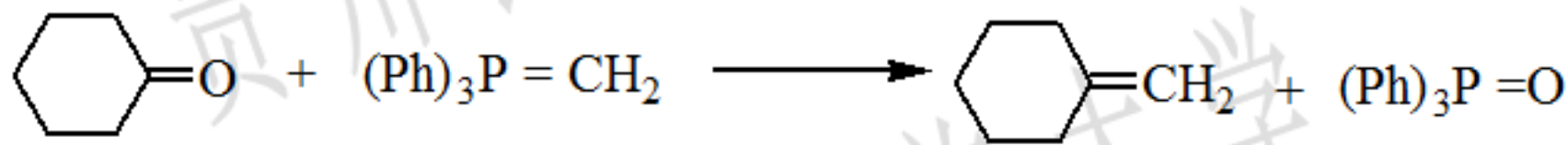


维狄希 (Wittig) 发现的此反应对有机合成作出了巨大的贡献，特别是在维生素类化合物的合成中具有重要的意义，为此他获得了1979年的诺贝尔化学奖（1945年43岁发现，1953年系统的研究了维狄希反应，82岁获奖）。

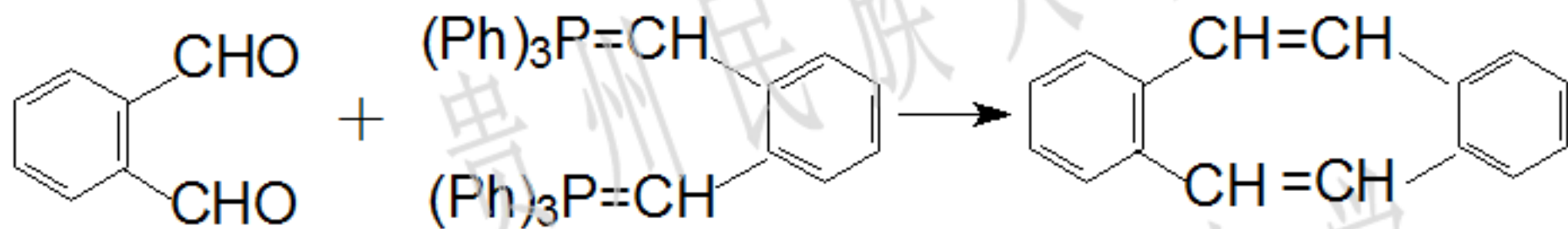
维狄希反应，是合成烯烃和共轭烯烃的好方法。其反应特点是：

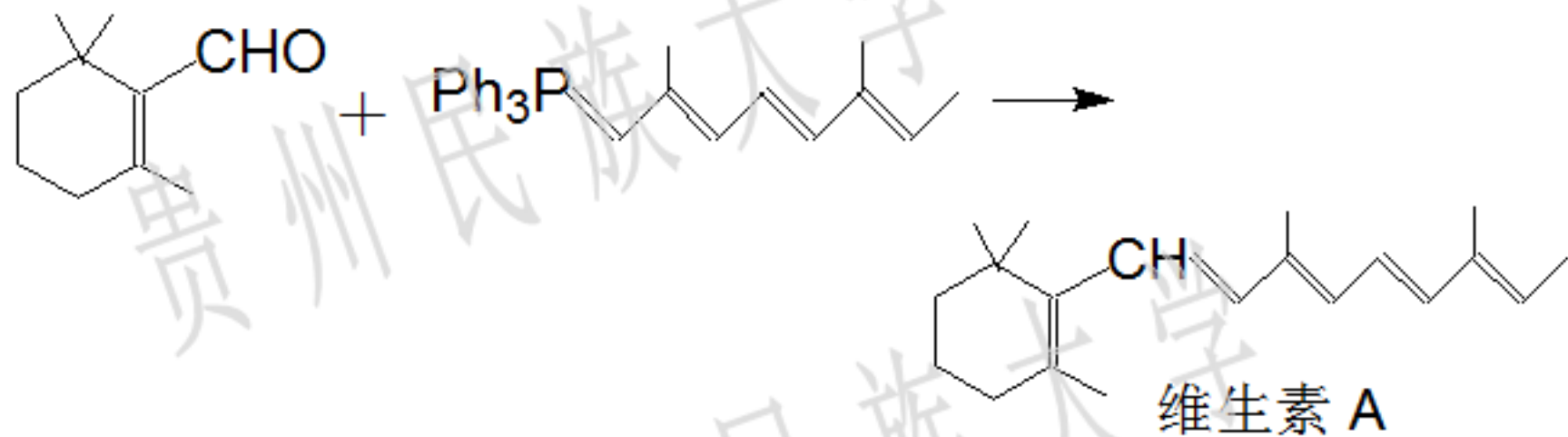
- a. 可用与合成特定结构的烯烃（因卤代烃和醛酮的结构可以多种多样）。
- b. 醛酮分子中的 $C=C$ 、 $C\equiv C$ 对反应无影响，分子中的 $COOH$ 对反应也无影响。
- c. 魏梯希反应不发生分子重排，产率高。

d. 能合成指定位置的双键化合物。



在有机合成上，应用维狄希试剂合成烯烃的基本原料是醛、酮和卤代烃，这些分子中都可以含有双键，因此利用维狄希反应是制备多烯的好方法。

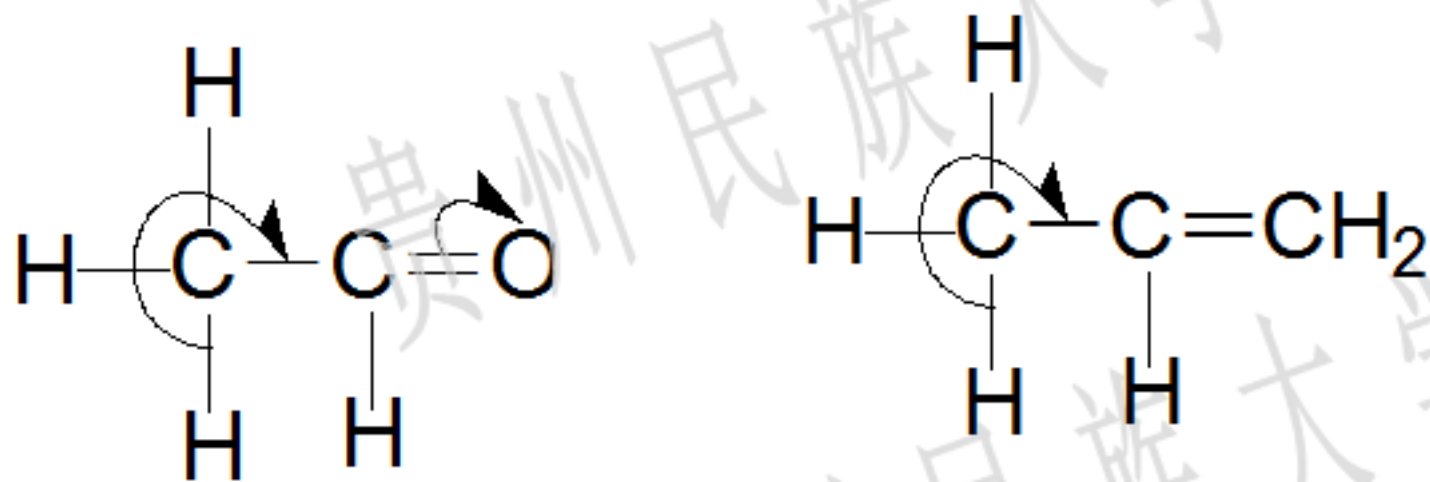




维狄希反应具有高度的立体选择性，一般都生成较稳定的
E结构。

二)、涉及羰基 α -H 的反应

由于醛酮羰基为碳氧双键，可通过 π 键与相邻的 C-H σ 键的超共轭效应，使得 α -H 表现出相当的活泼性。



1、 α -H的活泼性（酸性）和烯醇平衡 61

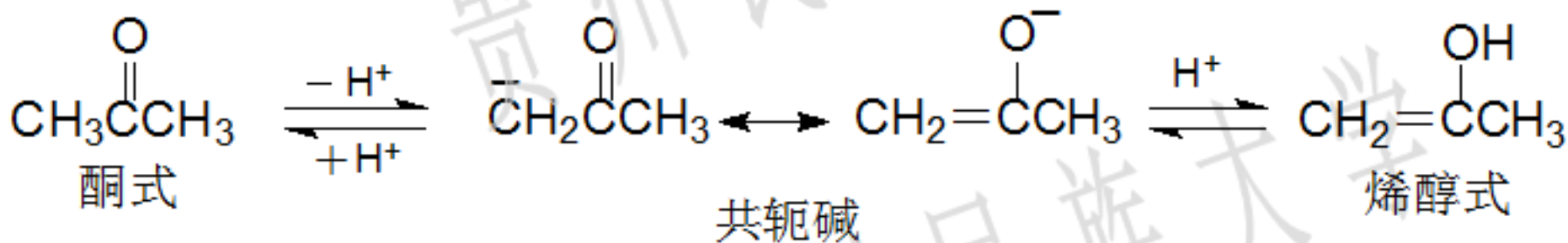
2、 α 卤代及卤仿反应 65

3、羟醛缩合反应 81

1、 α -H的活泼性（酸性）和烯醇平衡

醛、酮分子中由于羰基的影响， α -H变得活泼，具有酸性（比炔氢酸性强）。电离后生成质子和醛酮的共轭碱。

共轭碱可通过氧参与的电子离域而得到稳定。

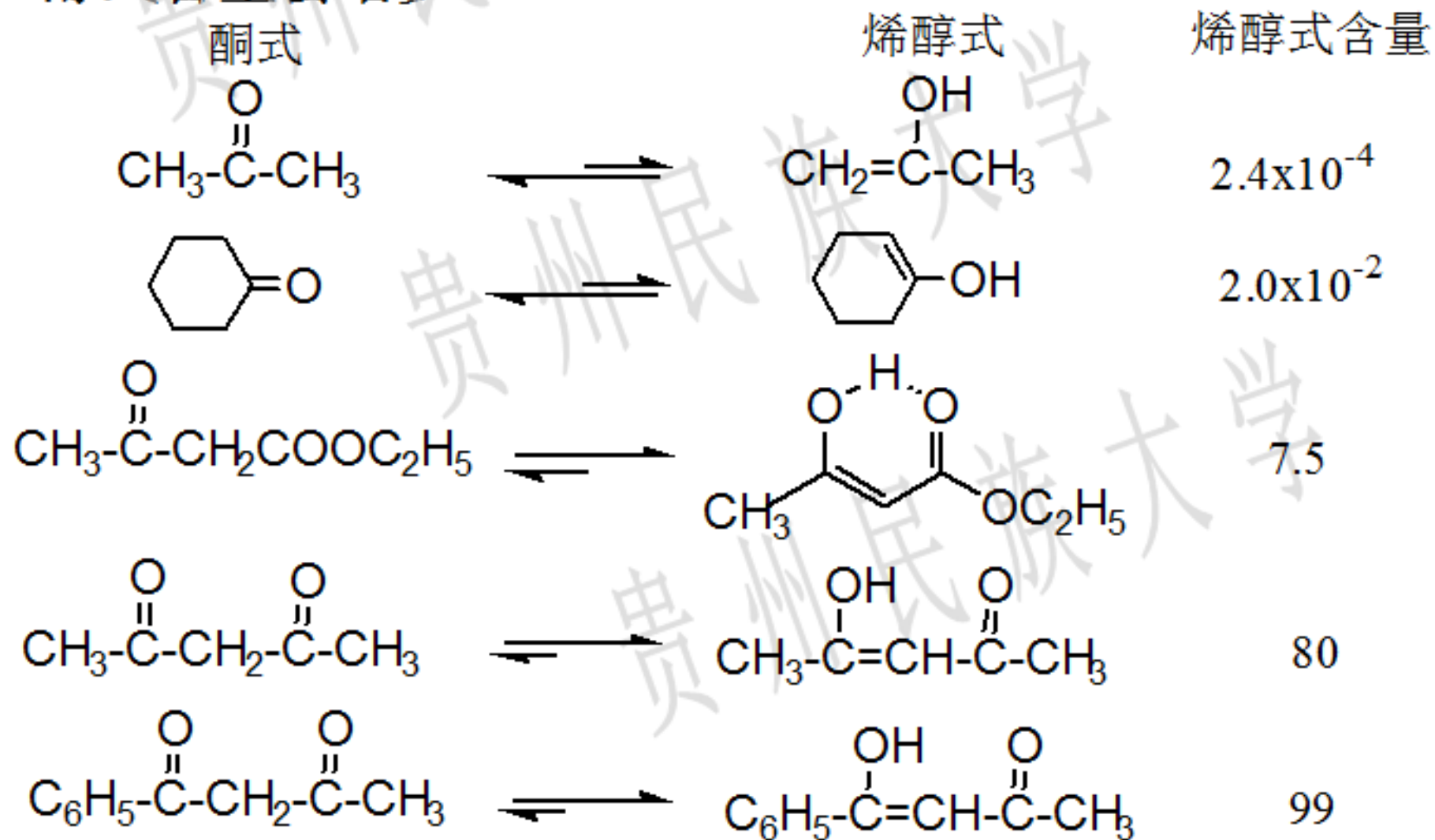


在溶液中有 α -H 的醛、酮是通过共轭碱以酮式和烯醇式互变平衡而存在的，这种现象称为互变异构。

由于酮式分子内能比烯醇式低，因此在溶液中烯醇式含量很少，但在很多情况下，醛酮都是以烯醇式参加反应。

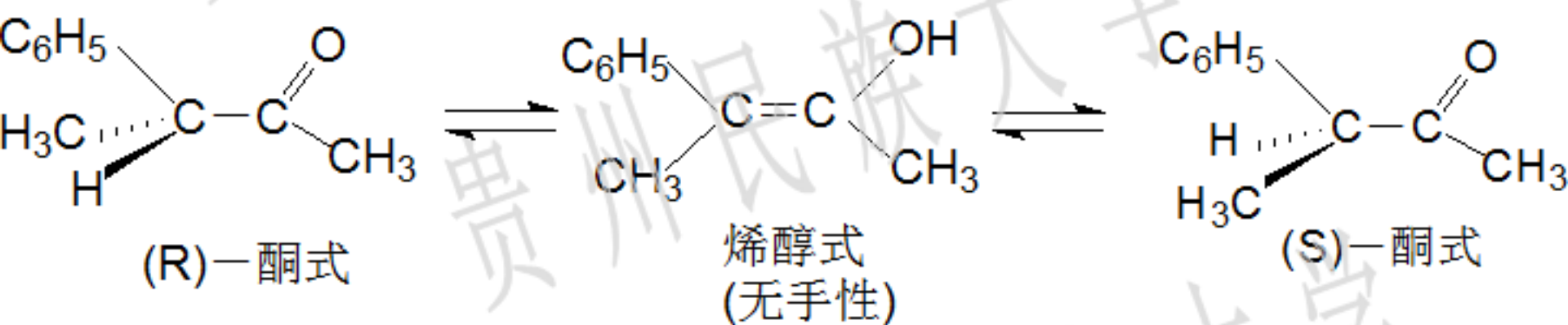
简单脂肪醛在平衡体系中的烯醇式含量极少。

酮或二酮的平衡体系中，烯醇式能被其它基团稳定化，烯醇式含量会增多。



酮式、烯醇式互变异构的实验证实：

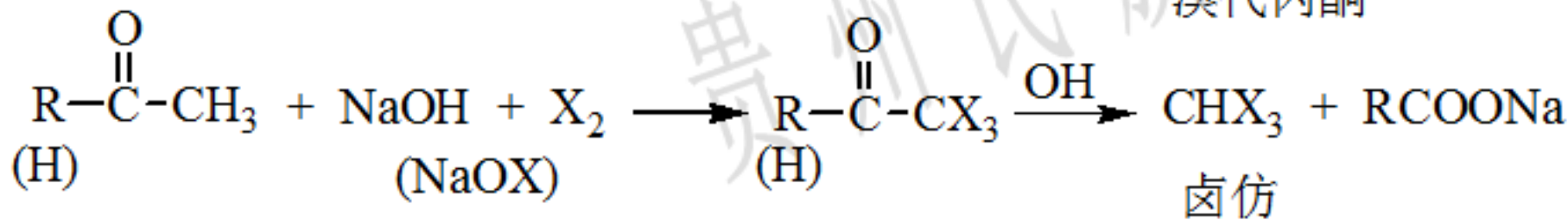
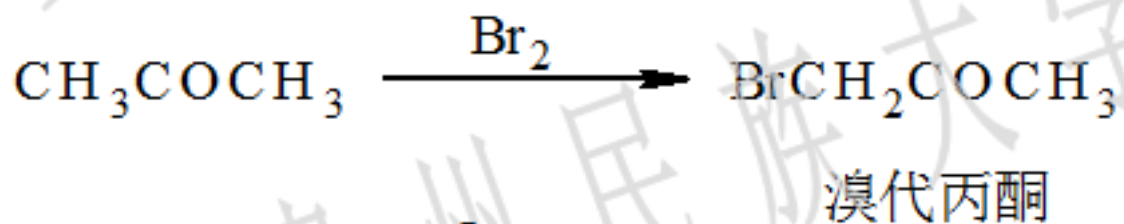
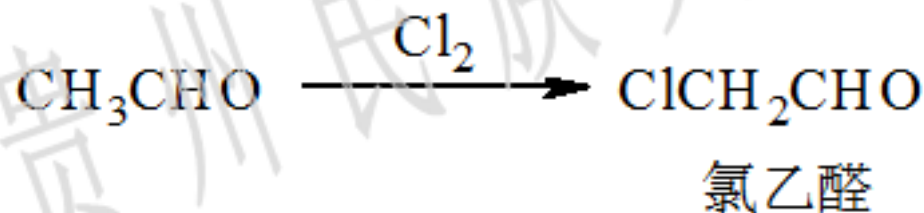
具有旋光性的醛酮在溶液中的外消旋化。



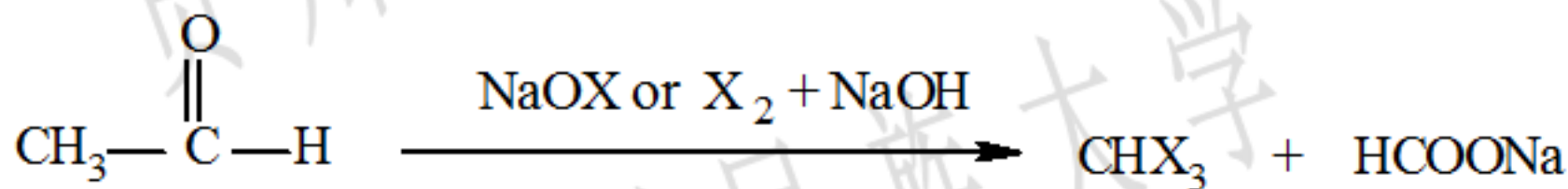
2、 α 卤代及卤仿反应

卤代反应：醛、酮的 α -H 易被卤素取代生成 α -卤代醛、酮，特别是在碱溶液中，反应能很顺利的进行。

卤仿反应：含有 α -甲基的醛酮在碱溶液中与卤素反应，则生成卤仿。



若 X_2 用 Cl_2 则得到 $CHCl_3$ (氯仿)液体, 用 Br_2 则得到 $CHBr_3$ (溴仿)液体, 用 I_2 则得到 CHI_3 (碘仿)黄色固体。

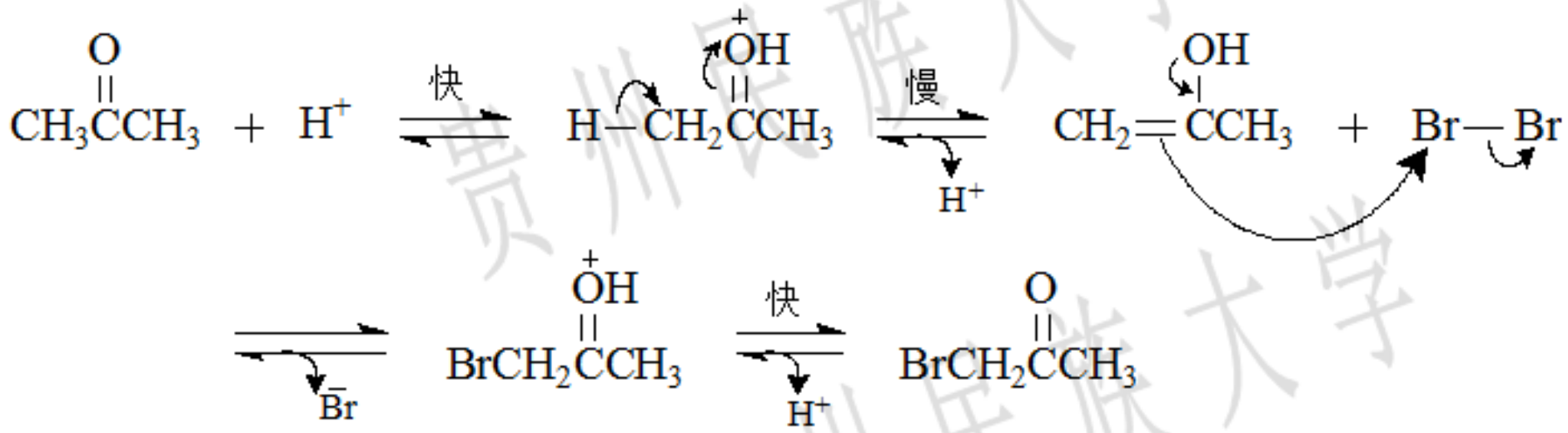


碘仿是黄色晶体, 不溶于水, 具有特殊的的气味, 易于发觉。

所以碘仿反应常用来鉴定具有甲基的醛、酮和醇(甲基酮、乙醛、含甲基的醇)。

α -氢卤代的反应机理:

a. 酸催化: 在酸催化下, 卤代反应的速度只与醛酮和酸的浓度成正比, 而与卤素的浓度和种类无关。

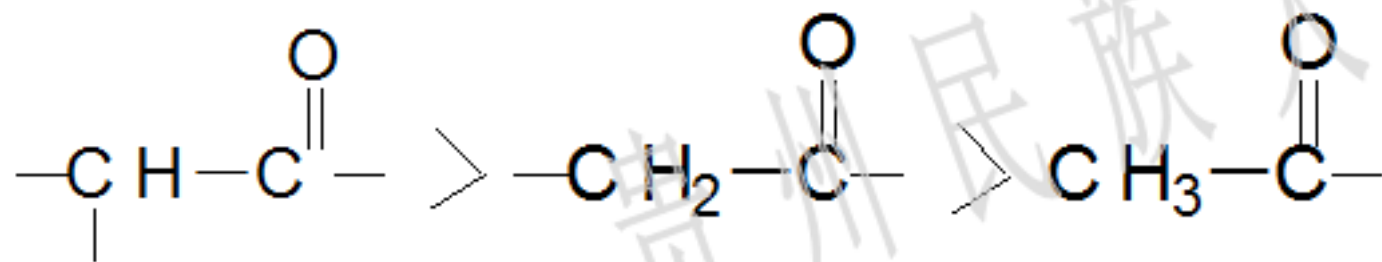


酸催化的特点：

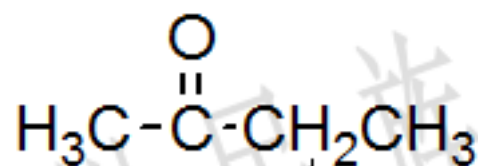
质子化酮生成烯醇式决定反应的步骤；

当 α 碳上导入一个卤原子后，降低了羰基氧原子的电子密度，因此控制卤素的用量，可以主要得到一卤代醛酮；

对于不对称酮，卤化反应的优先次序是：

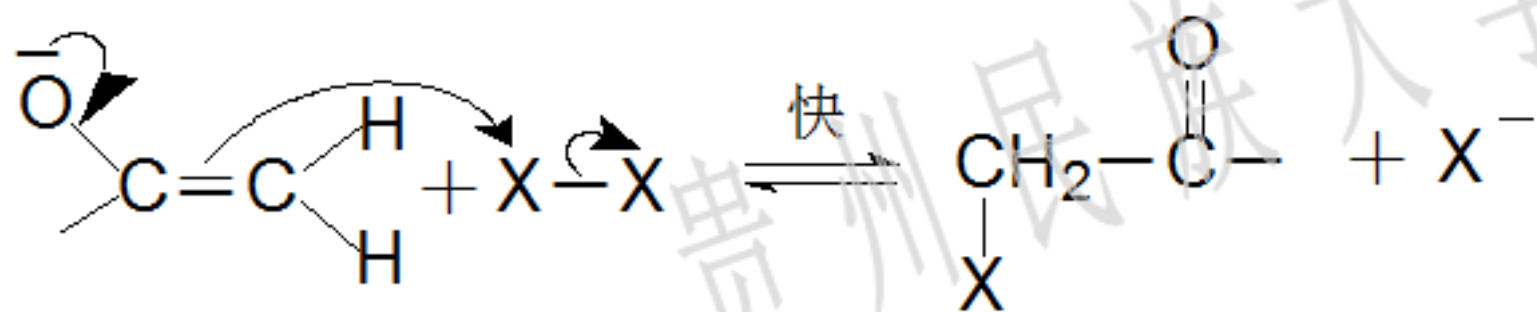
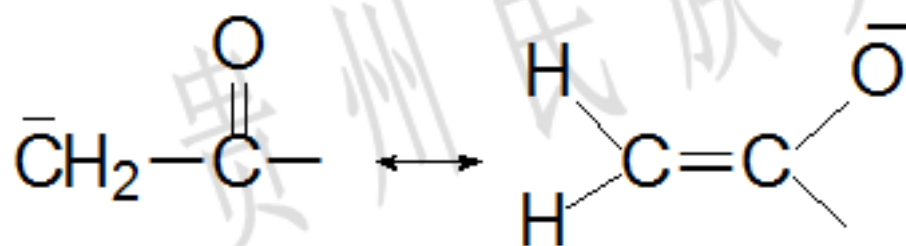
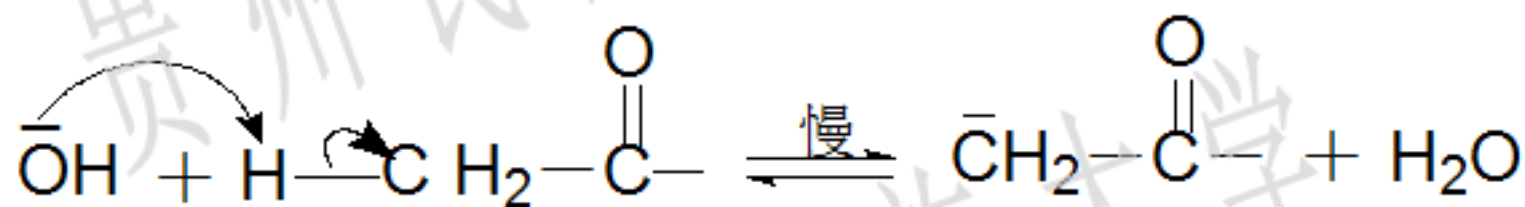


α 碳上取代基愈多，超共轭效应愈大，形成的烯醇愈稳定，因此，这个碳上的氢就易于离开而进行卤化反应。



优先卤代

b. 碱催化: 在碱催化下, 卤代反应的速度取决于醛酮和酸的浓度。

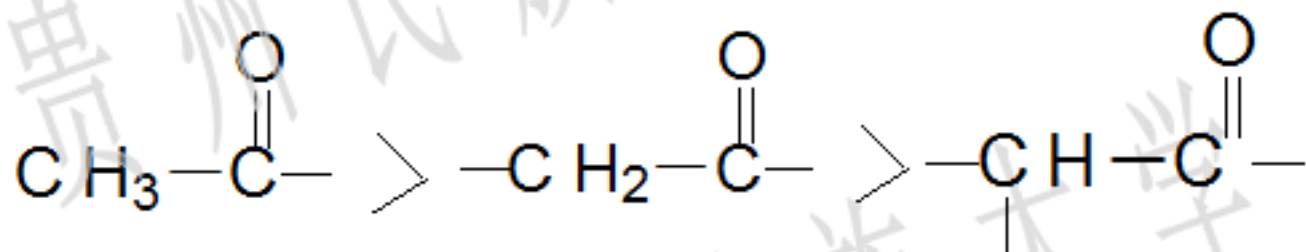


碱催化的特点：

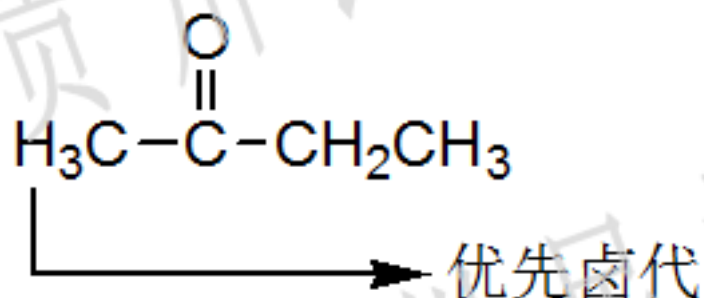
反应快，碱主动夺取质子，生成亲核性较强的烯醇负离子，后者容易与卤素反应；

反应不停留在一元阶段，当一元卤化后，由于卤原子的吸电子效应，使卤原子所在碳上的氢，酸性比未被卤原子取代前更大，因此只要有一个氢被卤化，第二、第三个氢均被卤化，即反应不停留在一元阶段，一直到这个碳上的氢完全被取代为止；

不对称酮 α 氢的反应顺序是:



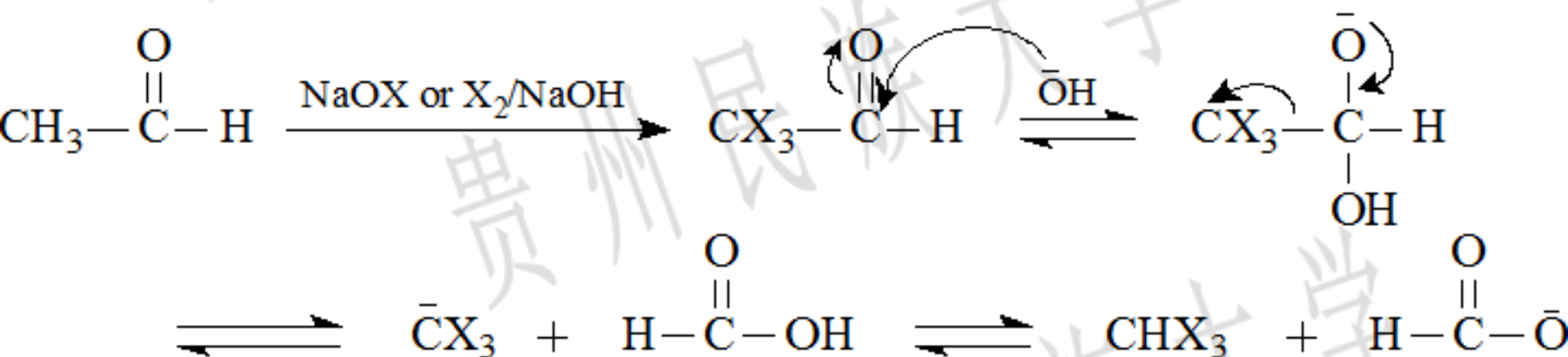
因为 $-\text{CH}_3$ 上的氢酸性大, 空间位阻小, 易被 OH^- 夺取。



三卤代醛、酮进一步和 OH^- 离子反应，给出羧酸盐和卤仿。

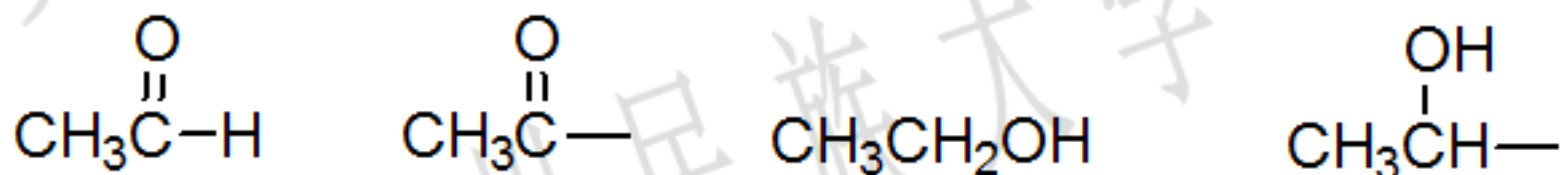
整个反应叫卤仿反应。

反应机理：



碘仿反应的应用:

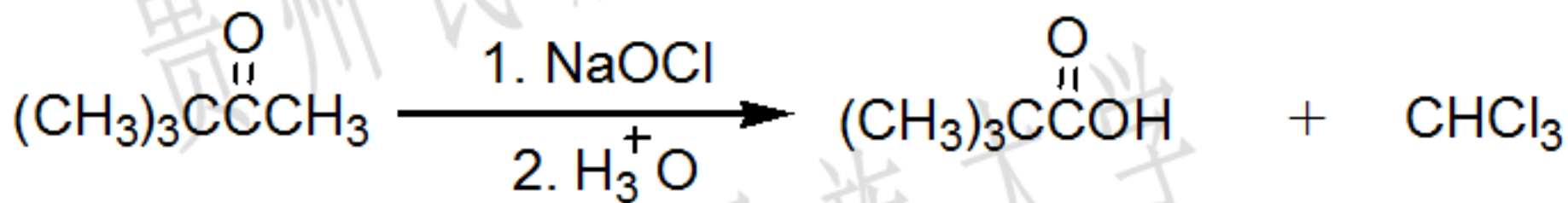
a. 碘仿反应根据其范围可用于鉴别乙醛和甲基酮。可以发生碘仿反应的化合物有:



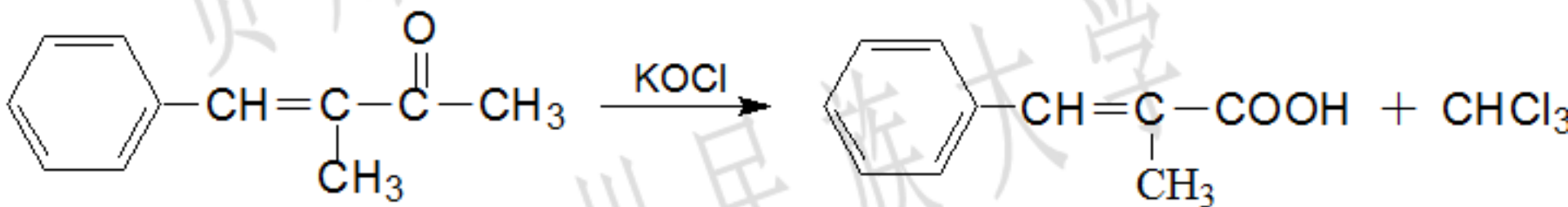
NaOX是一种弱氧化剂, 能将 α -甲基醇氧化为 α -甲基酮。

《中华人民共和国药典》利用碘仿反应来鉴别甲醇和乙醇。

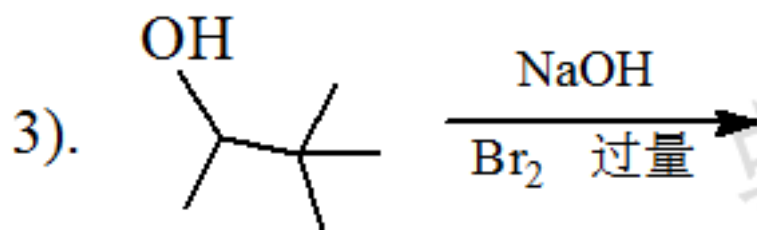
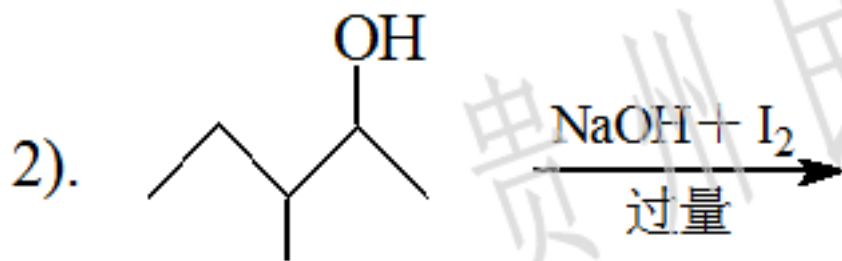
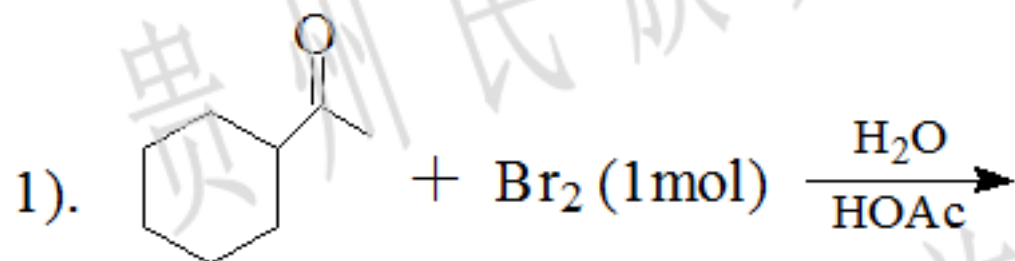
b. 用于合成少一个碳的羧酸。



c. 次卤酸盐 (NaOX) 不氧化双键, 在合成上, 可由不饱和甲基酮, 合成相应的不饱和酸:



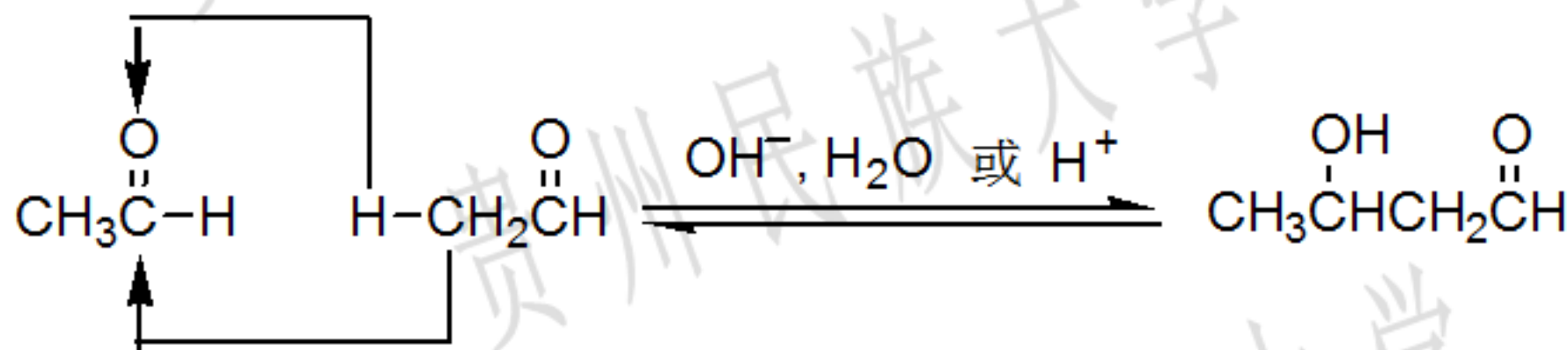
例1、完成下列反应，写出主要产物。



例2、请写出碱溶液中，乙醇发生碘仿反应的反应机理。

3、羟醛缩合反应

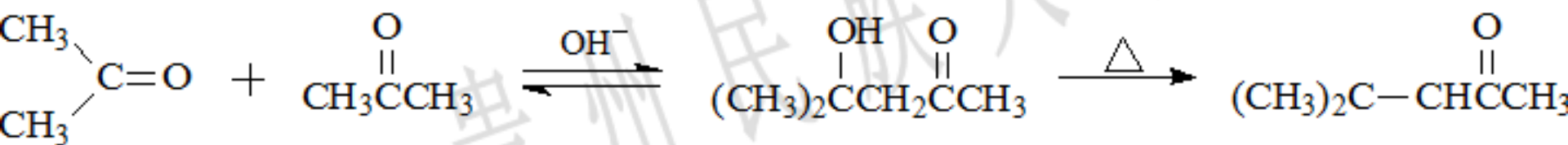
1) 羟醛缩合定义：有 α -H 的醛或酮在酸或碱的作用下，缩合生成 β -羟基醛或 β -羟基酮的反应称为羟醛缩合。



本质是在碱或酸的作用下，形成碳负离子，此碳负离子与另一分子醛或酮的羰基发生亲核加成反应。

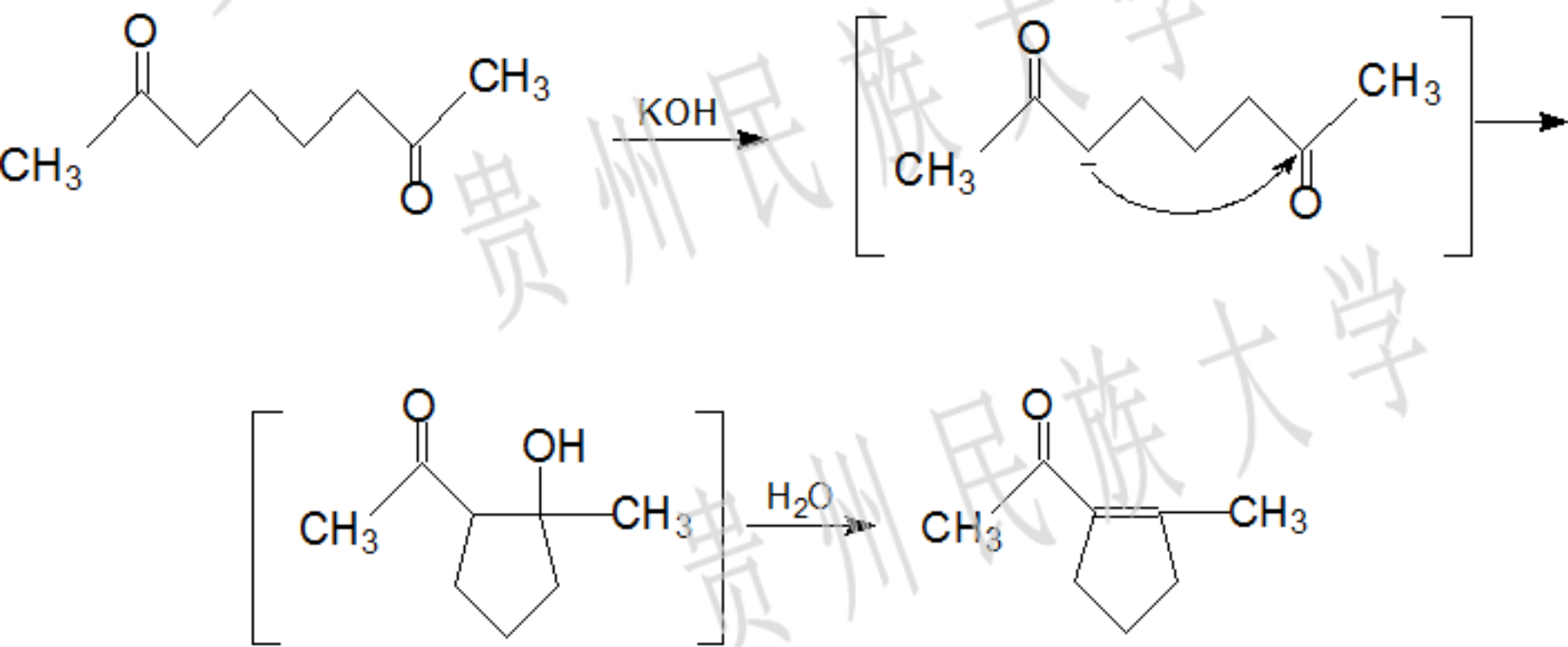
2)、酮的缩合反应

酮发生羟醛缩合时，比醛要困难些。主要是由于空间效应的影响。



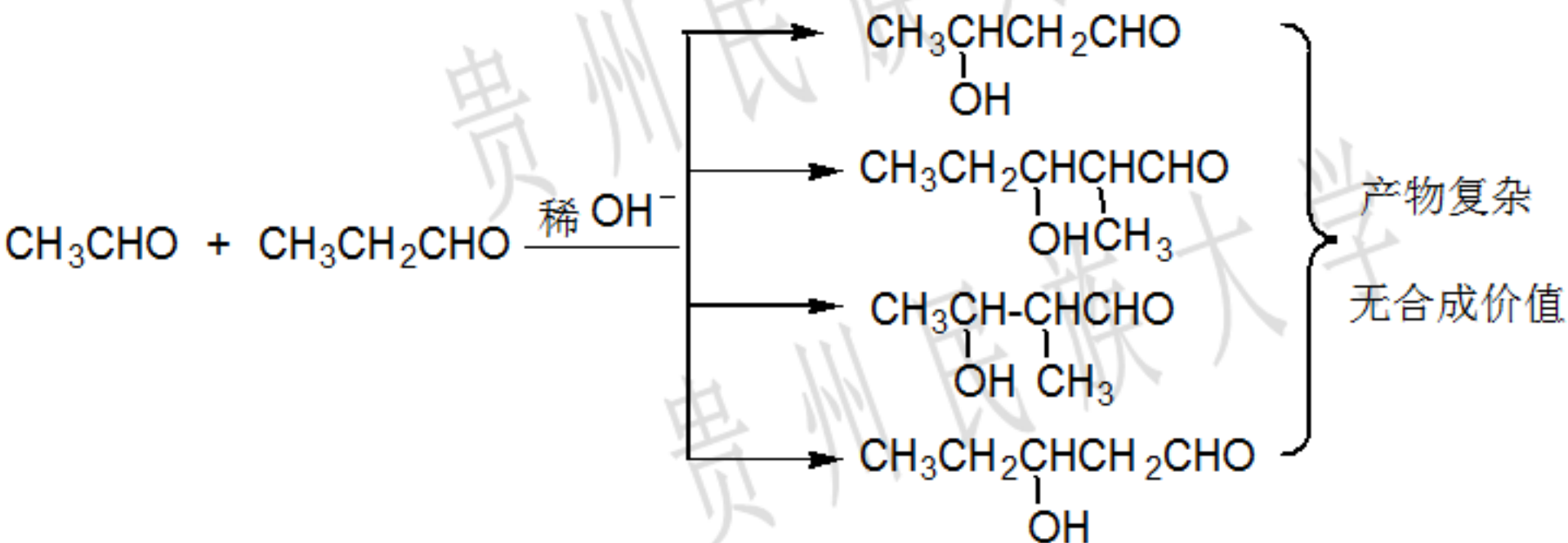
3)、二羰基化合物分子内羟酮缩合。

二羰基化合物起分子内的缩合反应，生成环状化合物，可用于5-7元环的化合物的合成。



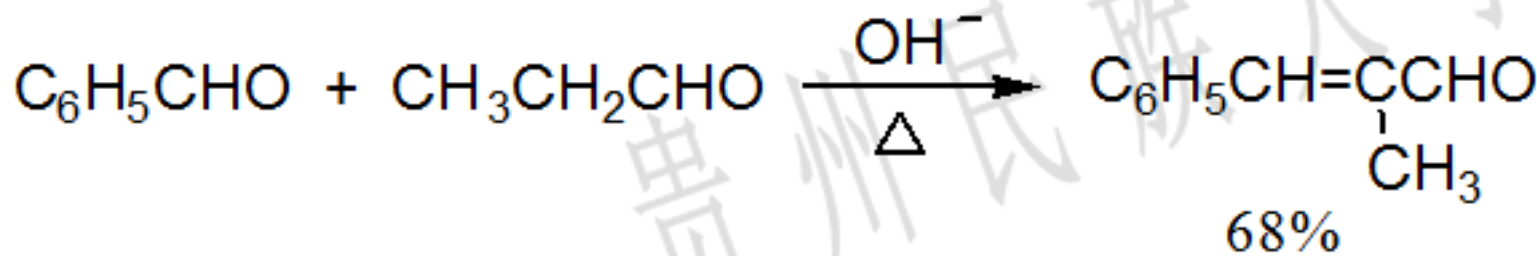
4)、交叉羟醛缩合反应

定义：两种不同的醛、酮之间发生的羟醛缩合反应称为交叉的羟醛缩合反应。若用两种不同的有 α -H的醛进行羟醛缩合，可生成四种产物。

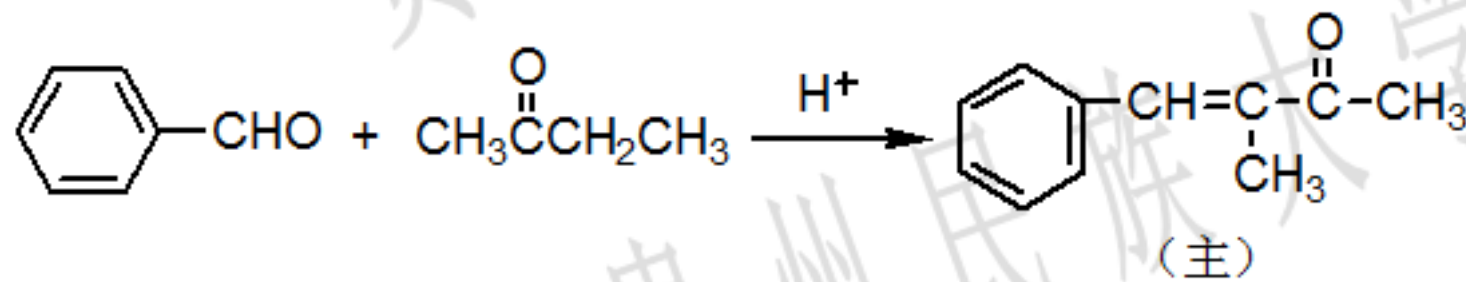
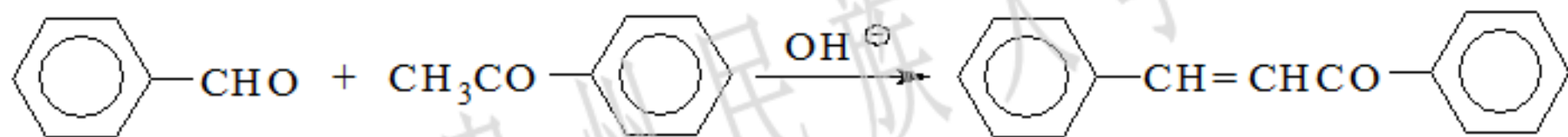


若选用一种无 α -H 的醛（如苯甲醛、甲醛等）和一种 α -H 的醛、酮进行交错羟醛缩合，在实验方法上减少含 α -H 的醛的自身缩合的可能性，则有合成价值。

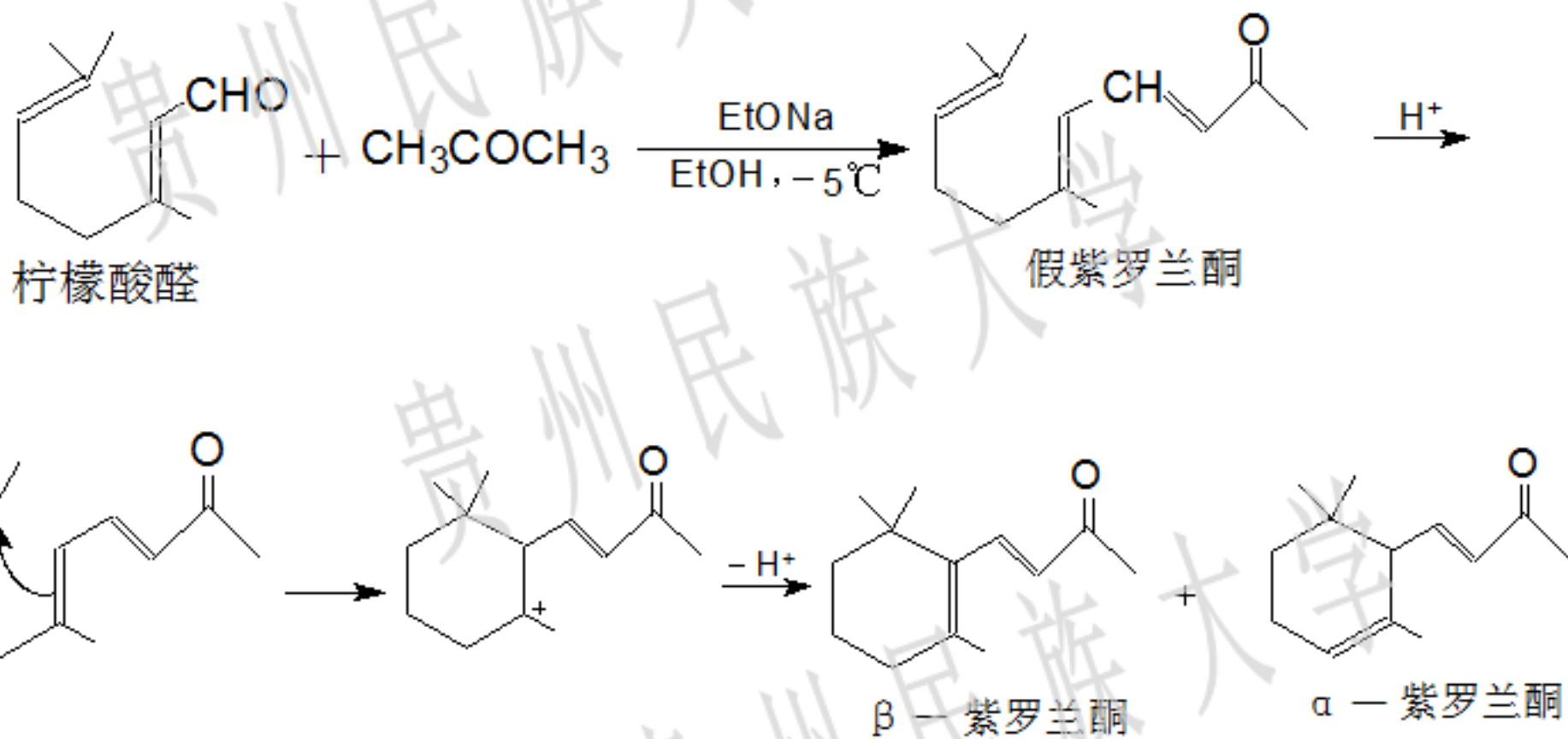
如苯甲醛与含 α -H 的醛、酮进行交错羟醛缩合，产物脱水可得到产率较高的 α, β -不饱和醛酮（克莱森-斯密特（Claisen-Schmidt）缩合反应）。



用于酮羰基的活性较低，自身缩合的产物很少，因此利用酮提供 α -H 来进行交叉的羟醛缩合反应，可得到更加单一的产物查耳酮



酮与无 α -H 的醛的交错缩合可用与合成。

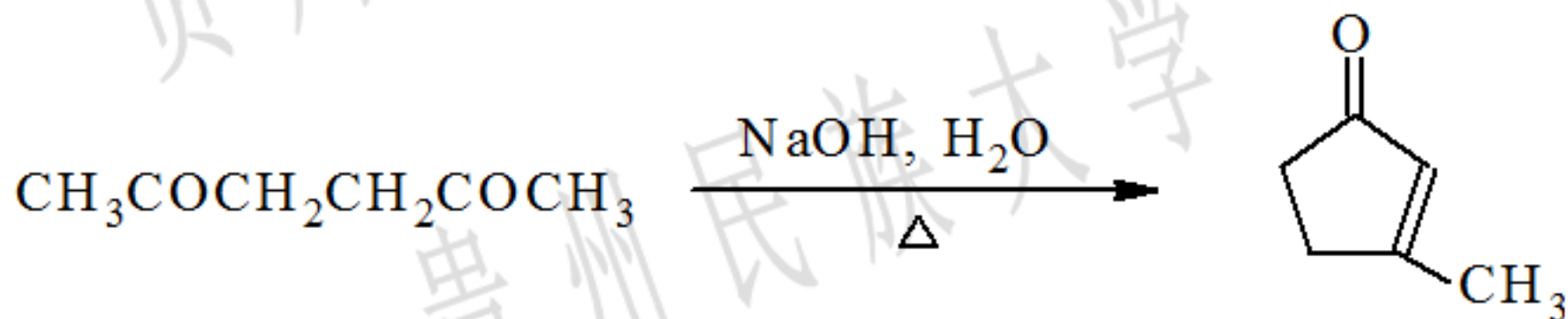


羟醛缩合在合成上有重要的意义。

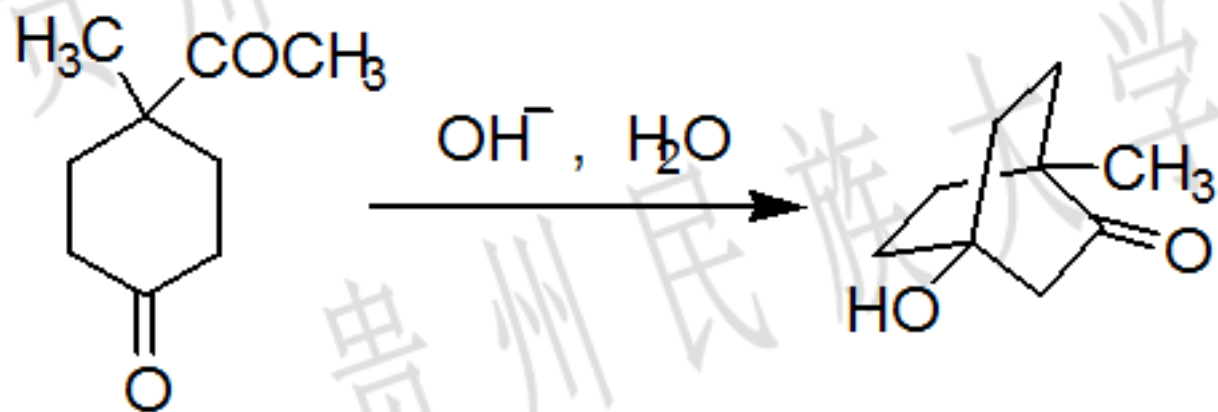
1、增长碳链，产生支链。

2、制备 α 、 β 不饱和醛、酮、醇及二醇

例1、写出下列反应的机理：



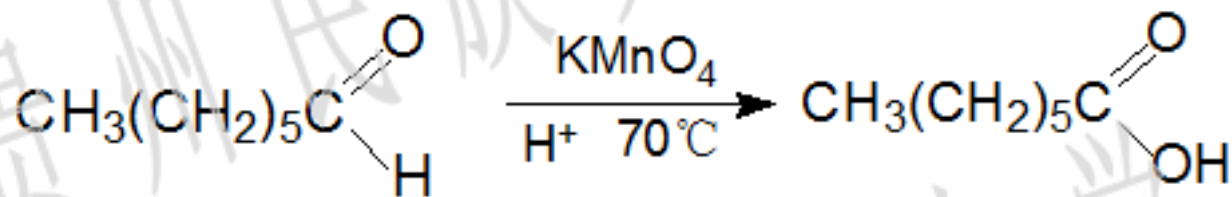
例2、写出下列反应的机理：



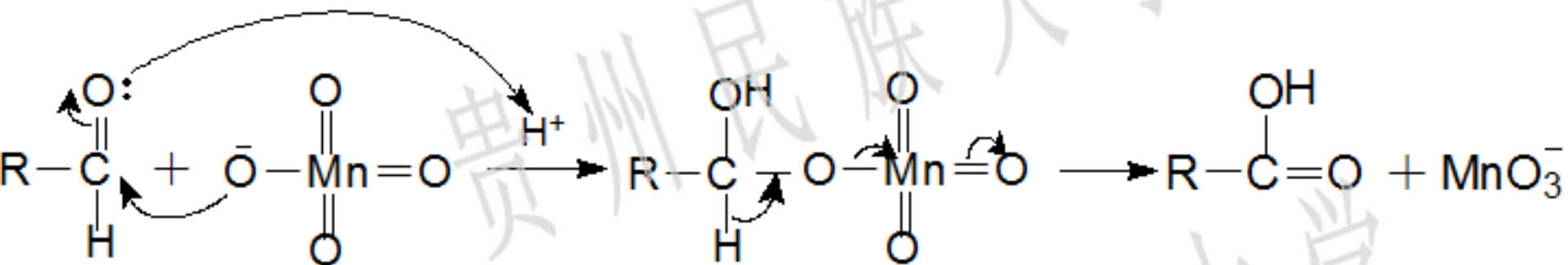
三)、氧化反应

由于醛羰基上有一个H，对氧化剂比较敏感，醛易被氧化，弱的氧化剂即可将醛氧化为羧酸。酮对一般的氧化剂比较稳定，在强烈条件下才被氧化，并且分子断裂。

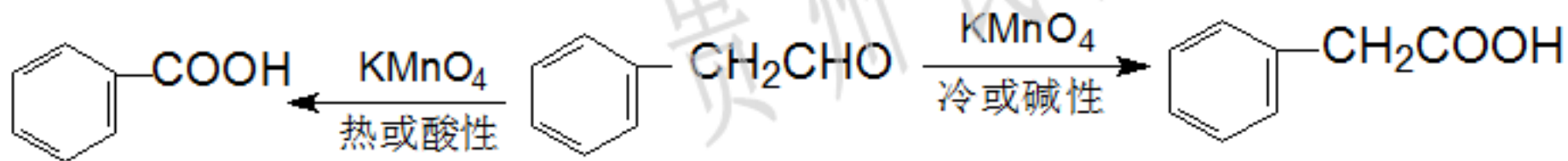
1、醛易被强氧化剂氧化 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、浓 H_2SO_4 等氧化成相应的羧酸。



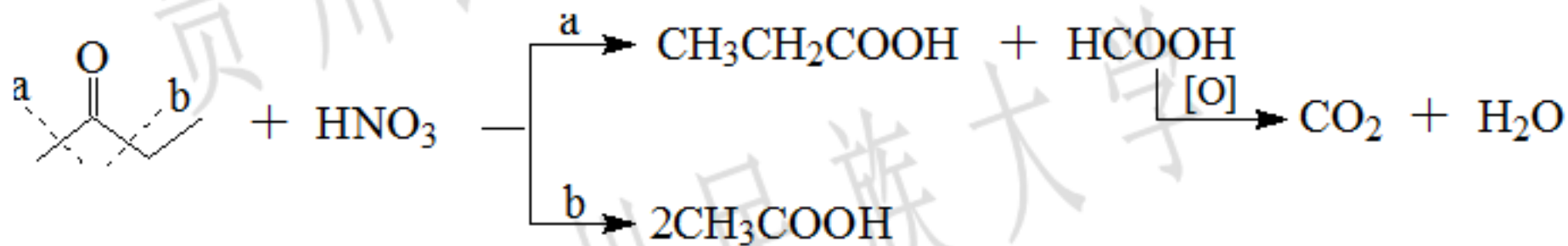
氧化机理：



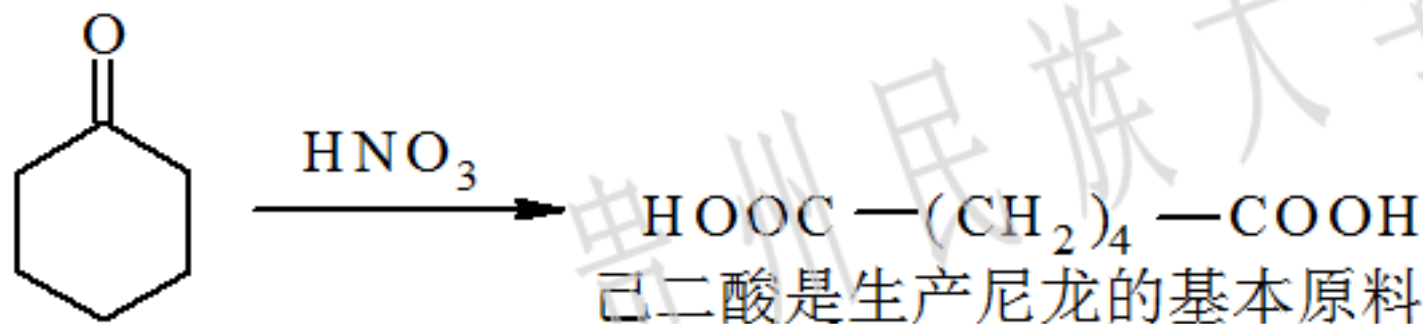
芳烃侧链上的醛在弱氧化剂条件下可被氧化成相应的酸。



酮在强氧化剂长时间作用下，被氧化，碳链从羰基两边断裂。生成小分子量的羧酸混合物。

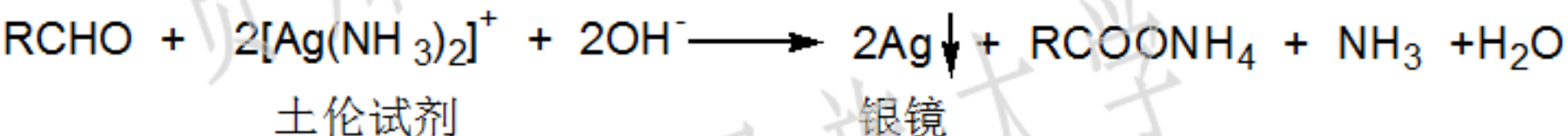


结构对称的环酮氧化断裂时，只生成一种产物，可用于合成。

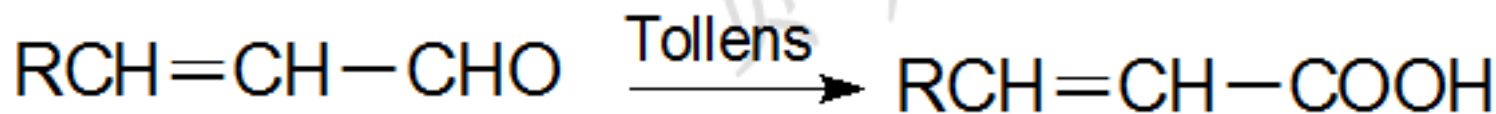


2、弱氧化剂氧化

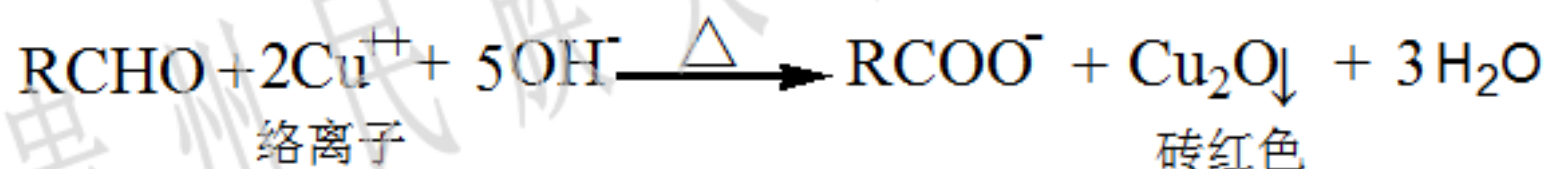
a. Tollens反应(又称银镜反应):



Tollens 试剂的主要成份是银氨络离子, 是一种弱氧化剂, 只氧化醛, 不氧化酮和C=C。因此, 该反应可以区别醛、酮, 并在合成上可用于将 α, β 不饱和醛氧化成 α, β 不饱和酸。

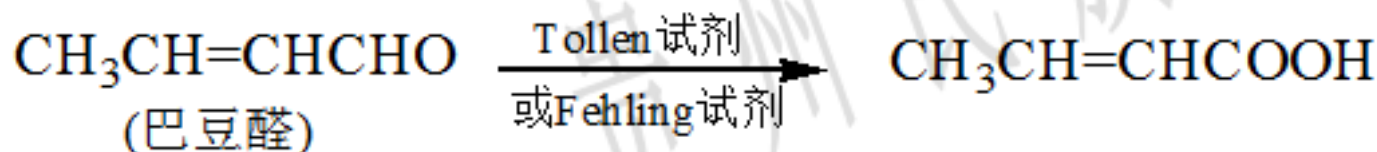


b. Fehling反应:

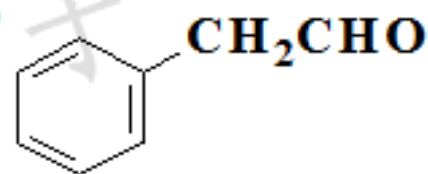
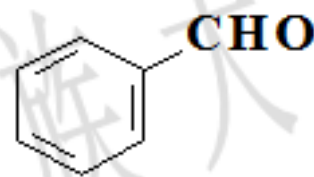
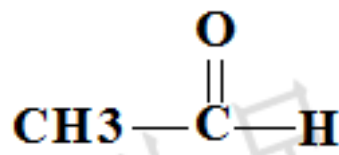
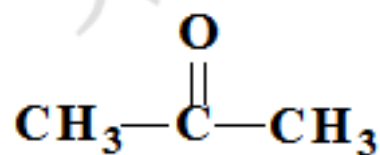


Fehling试剂由两部分组成: 甲液——为硫酸铜溶液。乙液——为酒石酸钠的氢氧化钠溶液。

芳香醛和各种酮都不能起Fehling反应。因此可用于鉴别脂肪族醛。另还不氧化双键, 可用不饱和醛制备不饱和酸。



例1、用化学方法鉴别下列化合物



例2、有一化合物A ($C_6H_{12}O$)，能与羟氨作用，但不起银镜反应，在铂的催化下加氢得到一种醇B，B经脱水、臭氧氧化、水解等反应后，得到两种液体C和D，C能起银镜反应，但不能起碘仿反应，D能发生碘仿反应，但不能是斐林试剂还原，推测A的结构，并写出主要反应式。

四)、还原反应

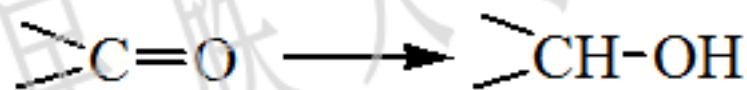
醛、酮在不同的条件下，可被还原成醇、烃或胺。

1、羰基还原为羟基 105

2、羰基还原为亚甲基 114

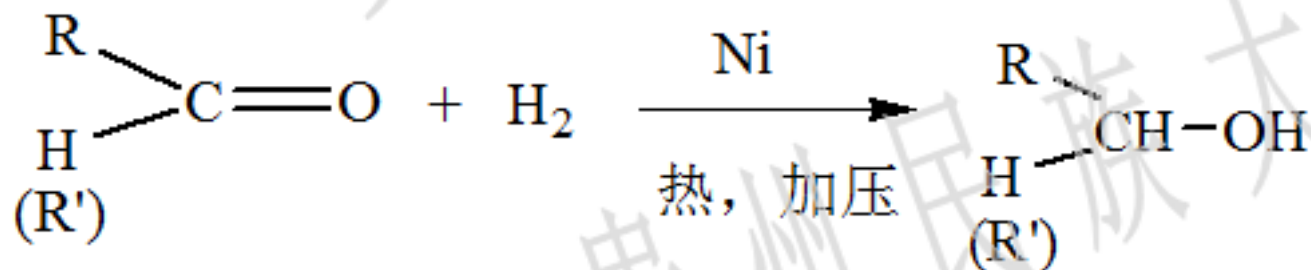
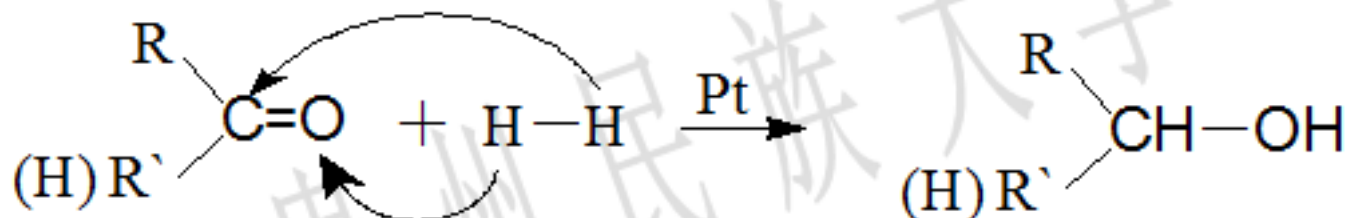
3、歧化反应 117

1、羰基还原为羟基（是合成醇的一种方法。）



a. 催化氢化（反应在高温和压力下进行，产率90~100%）

机理：



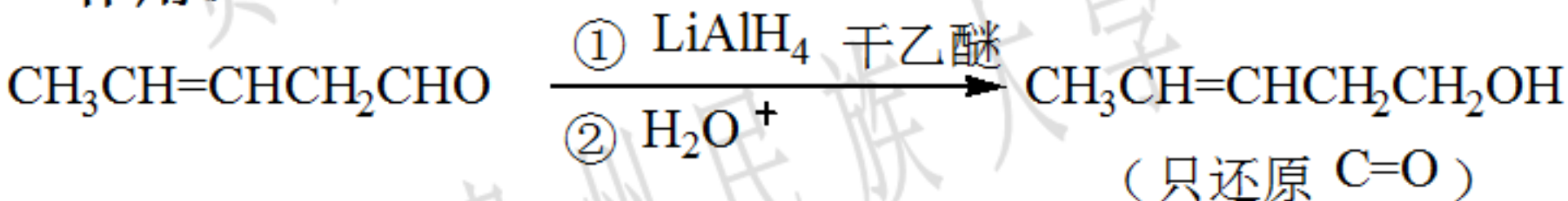
许多含有双键、三键的官能团在此条件下都可被还原，羰基催化氢化的活性是：**醛羰基 > 碳碳双键 > 酮羰基**

基催化氢化的活性是：**醛羰基 > 碳碳双键 > 酮羰基**

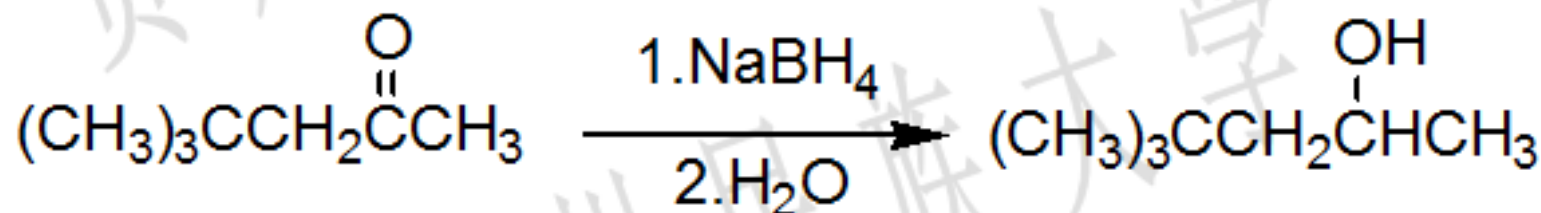
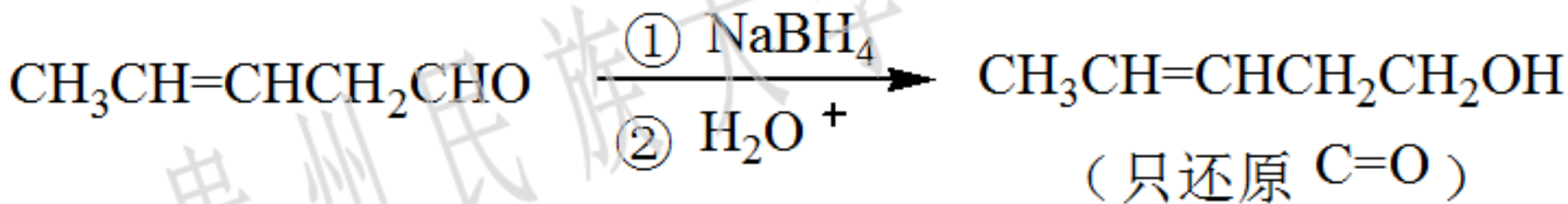
如要保留双键而只还原羰基，则应选用金属氢化物为还原剂。

b. 用LiAlH₄、NaBH₄还原

选择氢化：只还原羰基，而对其它不饱和官能团都不发生作用。



LiAlH₄是强还原剂，其特点为：①选择性差，除不还原C=C、C≡C外，其它不饱和键都可被其还原（如：—NO₂、—COOR、—CN等）；②不稳定，遇水剧烈反应，通常只能在无水醚或THF中使用。

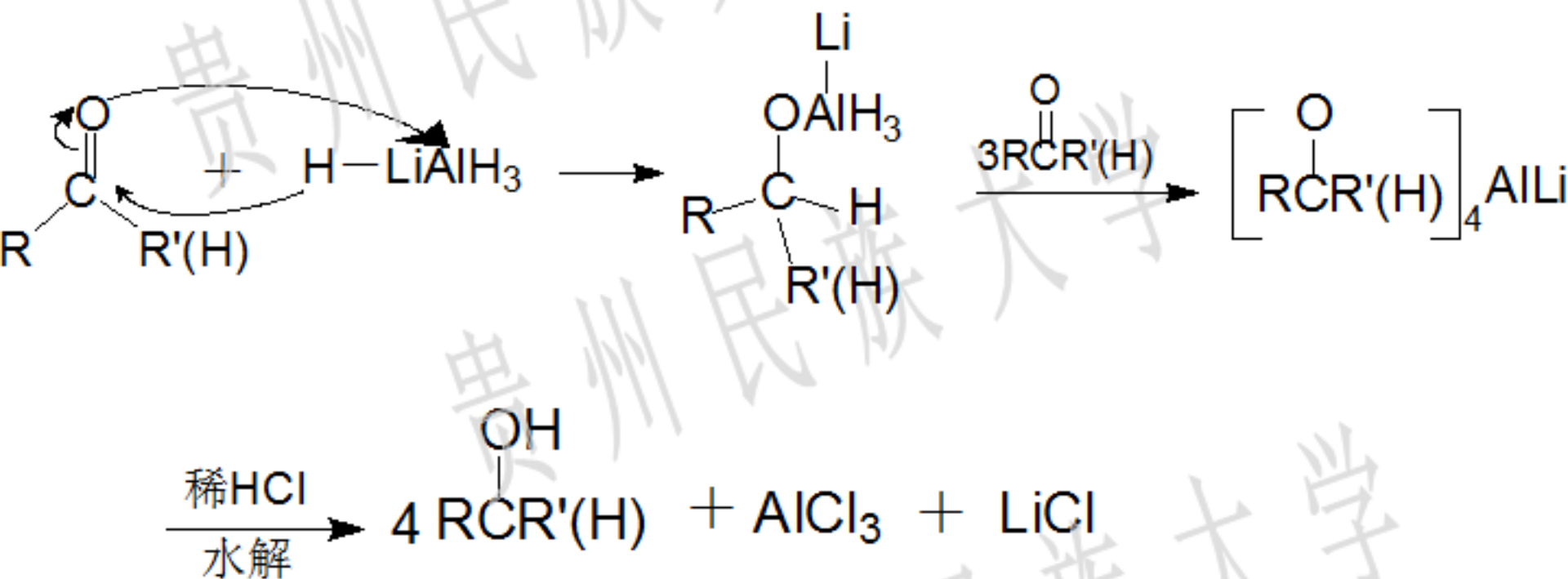


NaBH₄还原的特点:

- 1 选择性强 (只还原醛、酮、酰卤中的羰基, 不还原其它基团)。
- 2 稳定 (不受水、醇的影响, 可在水或醇中使用)。

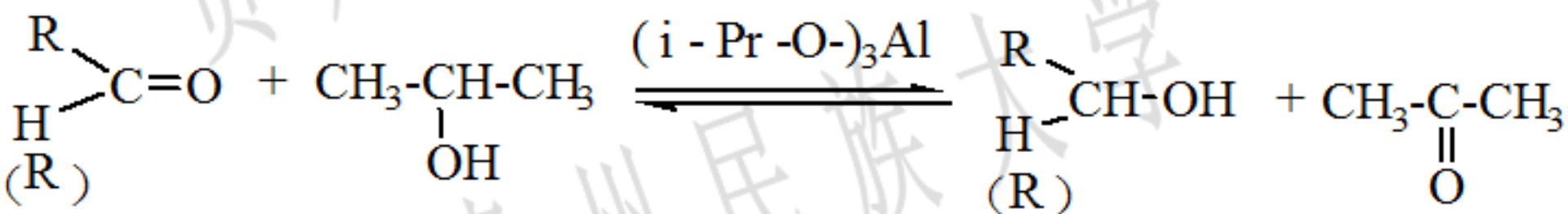
金属氢化物还原的机理

第一步是氢负离子对羰基的亲核加成反应。



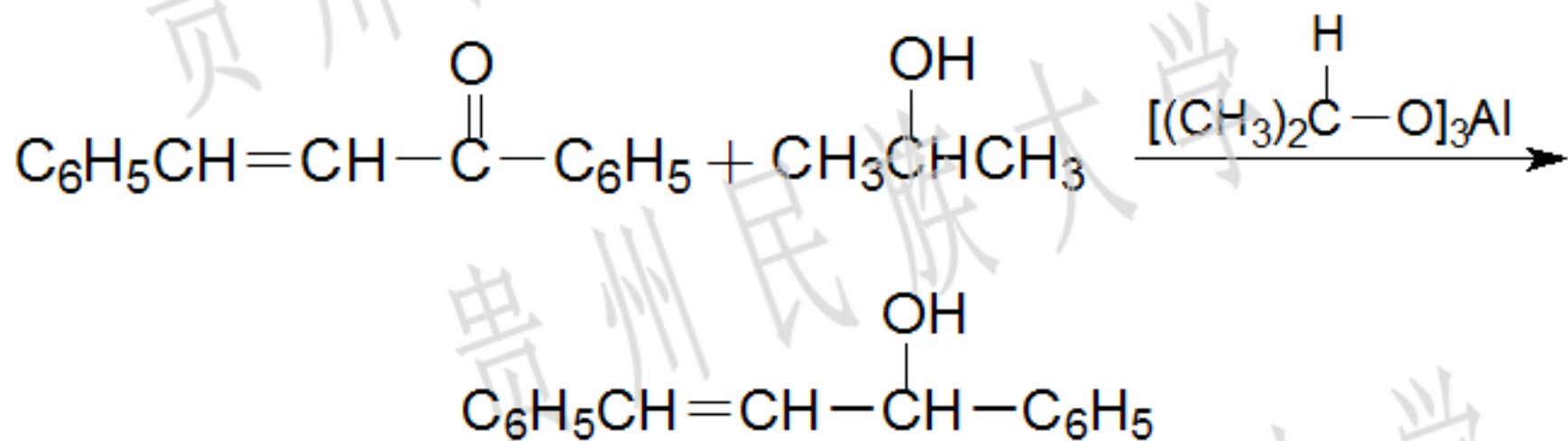
第二步是生成的醇铝络合物酸性条件下水解，生成醇。

c. 麦尔外因-彭多夫MeerWein-Ponndorf还原法 (异丙醇
铝——异丙醇还原法)



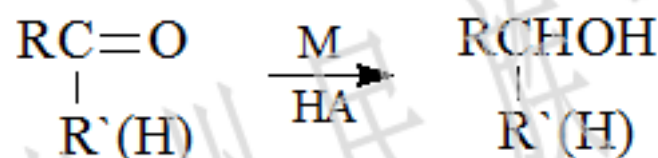
反应的专一性高，只还原羰基。用该反应还原 α, β 不饱和
和醛酮，可保留双键，得到 α, β 不饱和醇

麦尔外因-彭多夫反应的逆反应称为欧芬脑 (Oppenauer) 氧化反应。各步都是其逆反应。

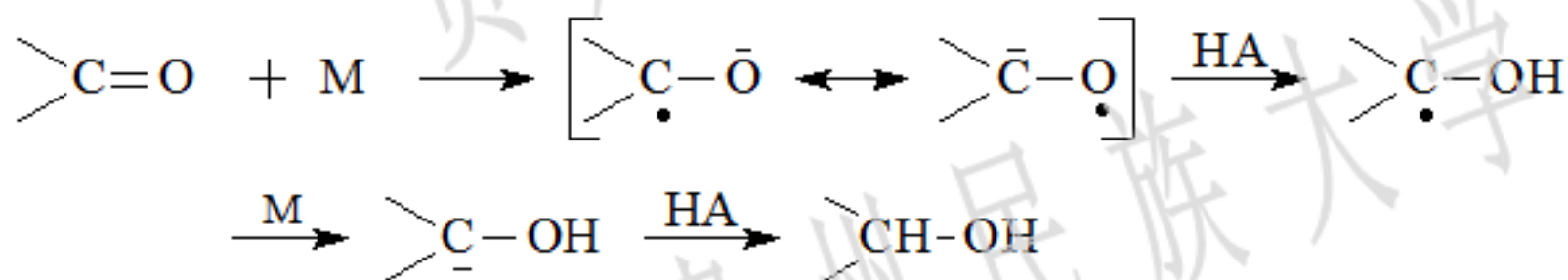


d. 活泼金属还原

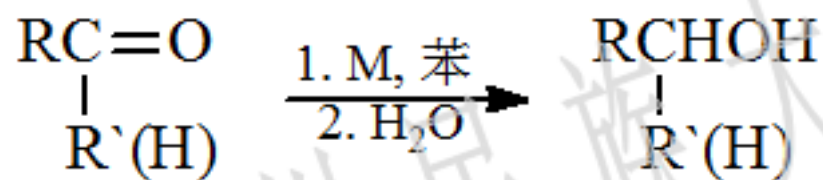
单分子还原：醛用**Na**、**Al**、**Mg**等活泼金属在酸、碱、水、醇等介质中作用，生成一级醇。



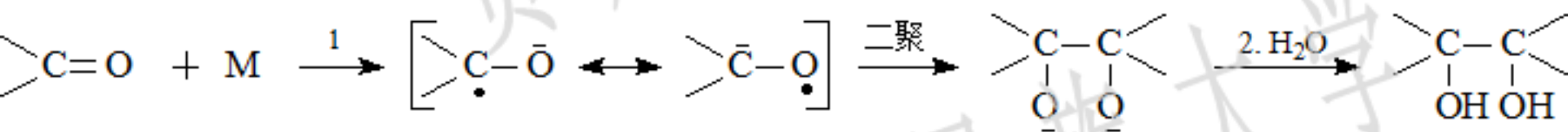
反应机理：



双分子还原：醛酮在非质子性溶剂中，用Na、Al、Mg、铝汞齐或低价钛试剂催化发生双分子还原偶联，生成频哪醇。

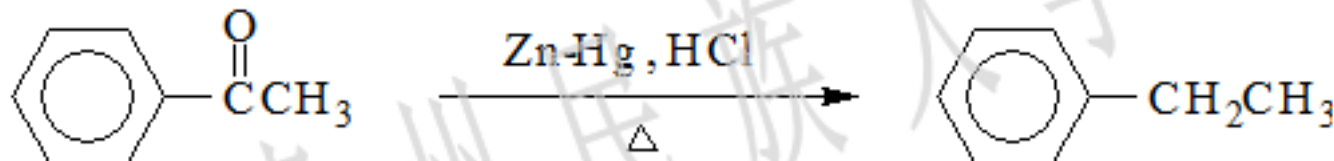
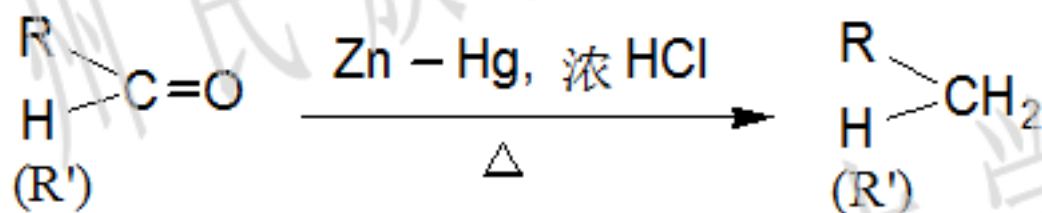


反应机理：

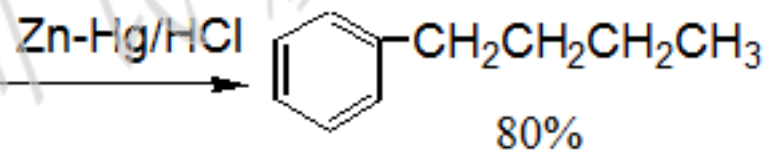
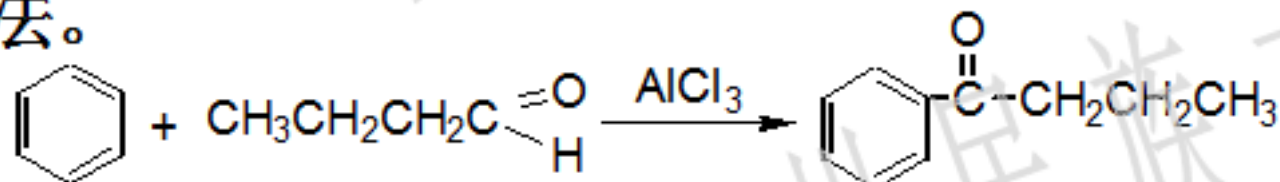


2、羰基还原为亚甲基

a. 克莱门森 (Clemmensen) 还原

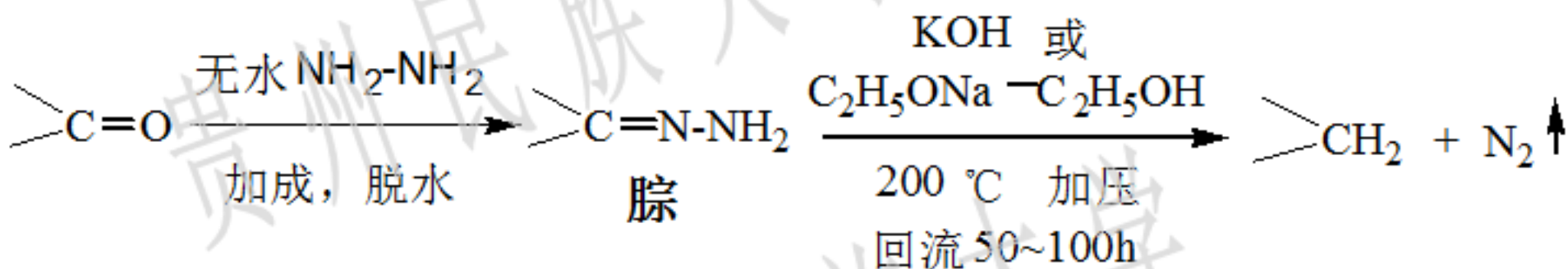


此法适用于还原芳香酮，是间接在芳环上引入直链烃基的方法。

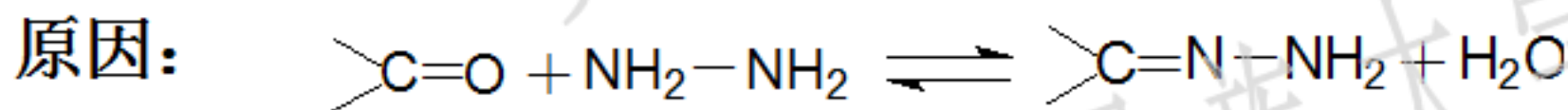


对酸敏感的醛、酮不能使用此法还原（如醇羟基、 $\text{C}=\text{C}$ 等）。

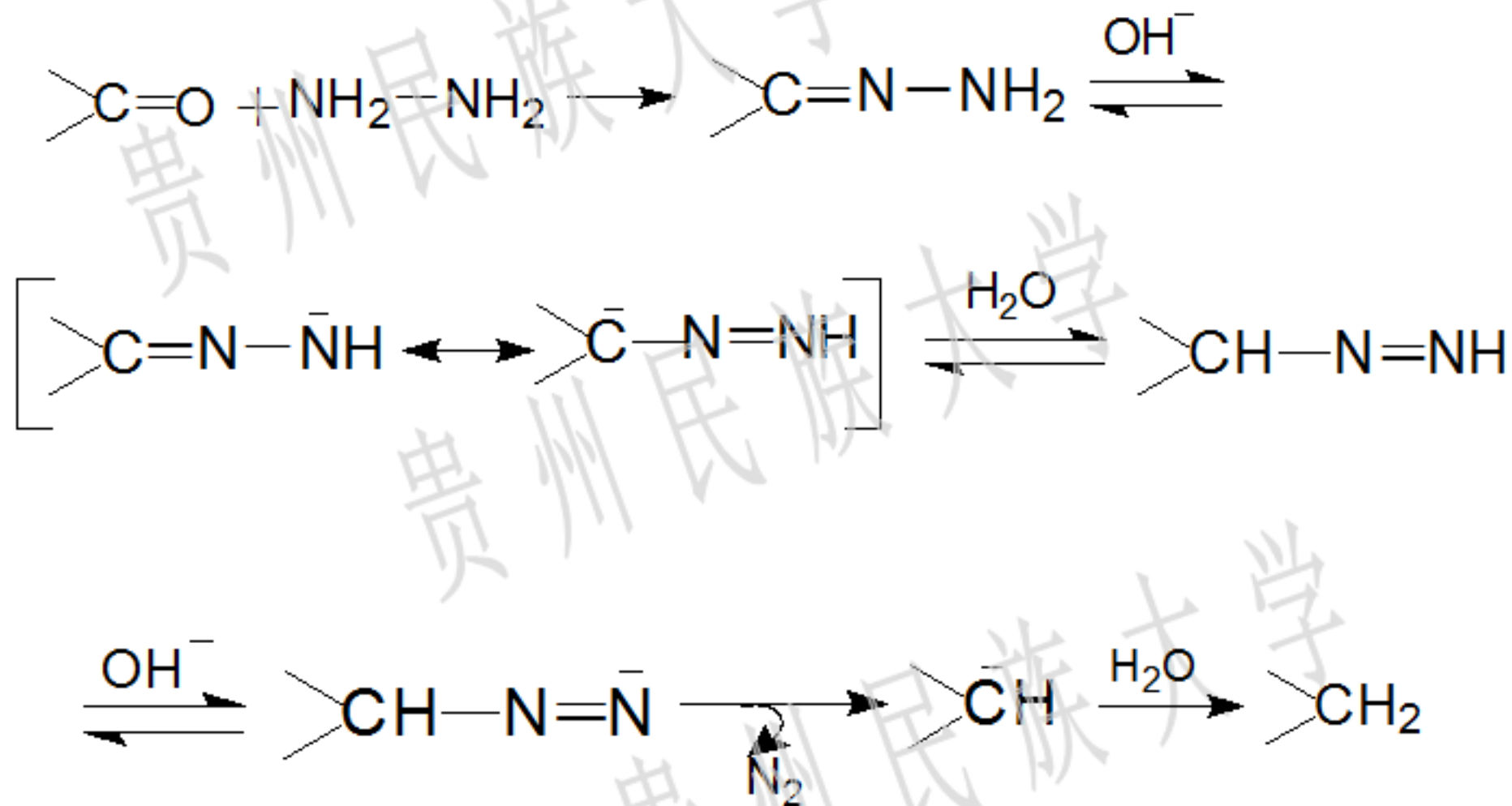
b. 乌尔夫-基日聂耳（吉尔聂尔-沃尔夫）-黄鸣龙还原法



缺点：高温，需要在高压釜或封管进行。操作不便，反应时间长（100h以上）

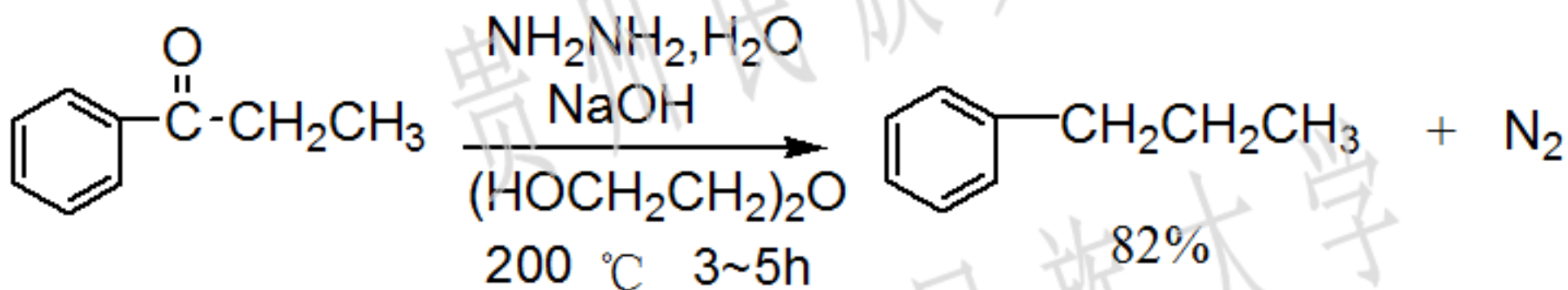


还原的机理可能为:

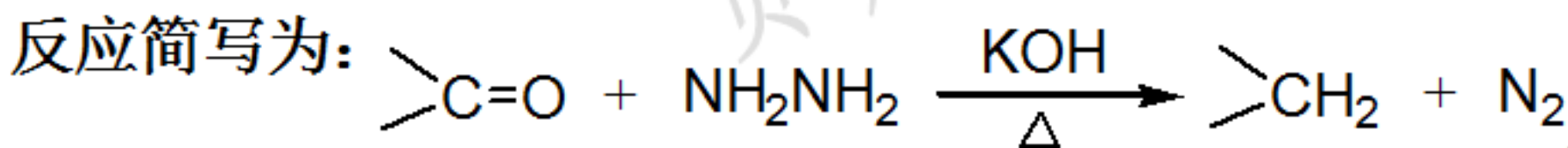


1946年-黄鸣龙改进了这个方法。

改进：将无水肼改用为水合肼；碱用NaOH；用高沸点的缩乙二醇为溶剂一起加热。加热完成后，先蒸去水和过量的肼，再升温分解腙。

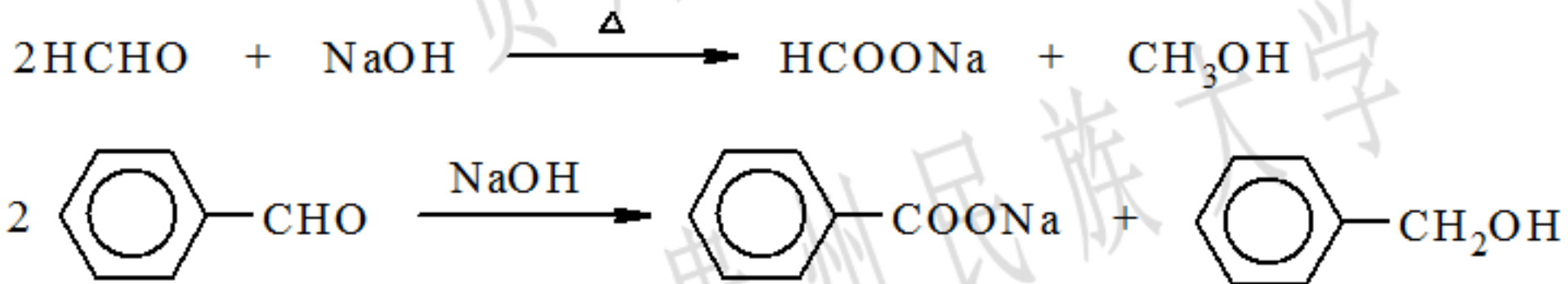


此法适用于对酸不稳而对碱稳定的酮，醛，羰基的还原。



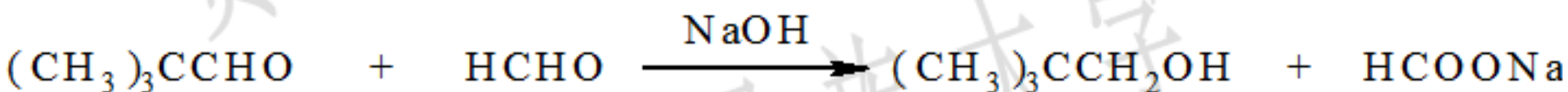
3、歧化反应——康尼查罗 (Cannizzaro) 反应

没有 α -H 的醛在浓碱的作用下，其中一分子作为 H 的供给者，另一分子作为 H 的接受者，前者被氧化，后者被还原，发生了自身氧化还原（歧化）反应（分子间、分子内），生成等摩尔的醇和酸的反应称为康尼查罗反应。

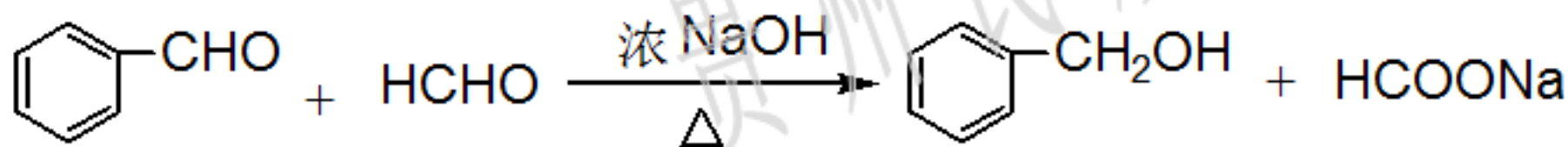


交叉康尼查罗反应:

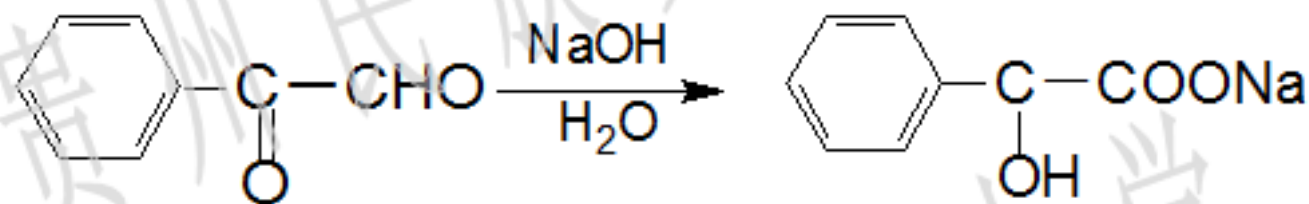
甲醛与另一种无 α -H的醛在强的浓碱催化下加热, 主要反应是甲醛被氧化而另一种醛被还原:



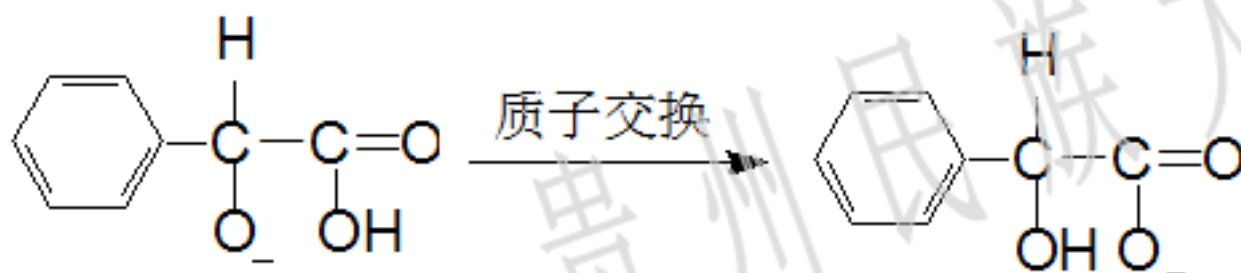
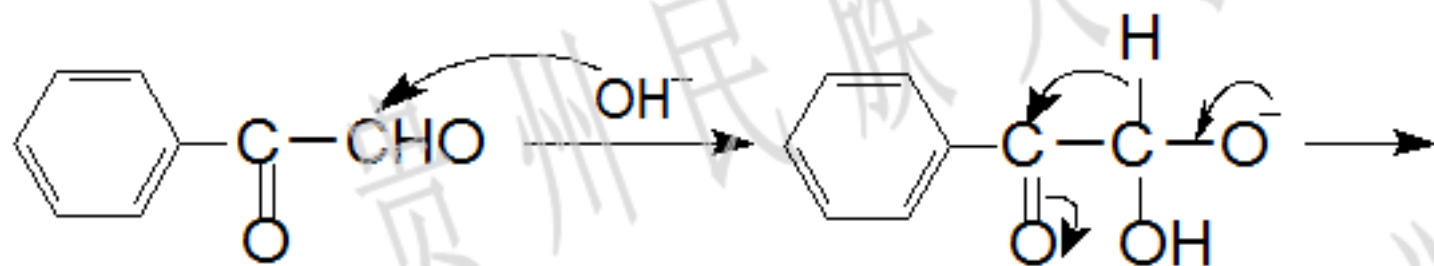
因为甲醛在醛类中还原性能最强(碱对其进攻所受位阻最小, 其上氢最易生成氢负离子), 所以总是自身被氧化成甲酸, 苯甲醛被还原为苯甲醇。



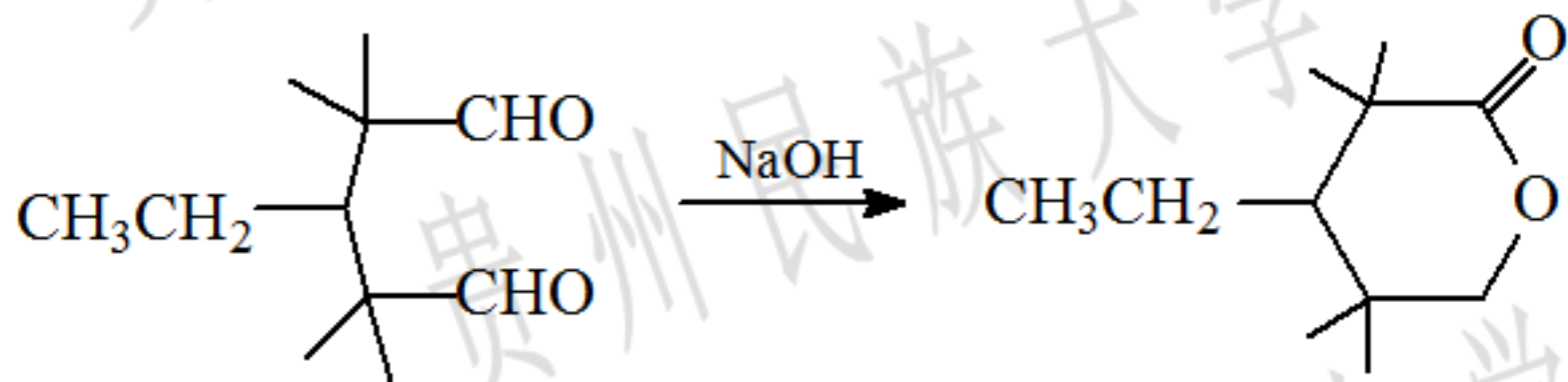
分子内也可发生交叉的Cannizzaro反应:



反应机理为:

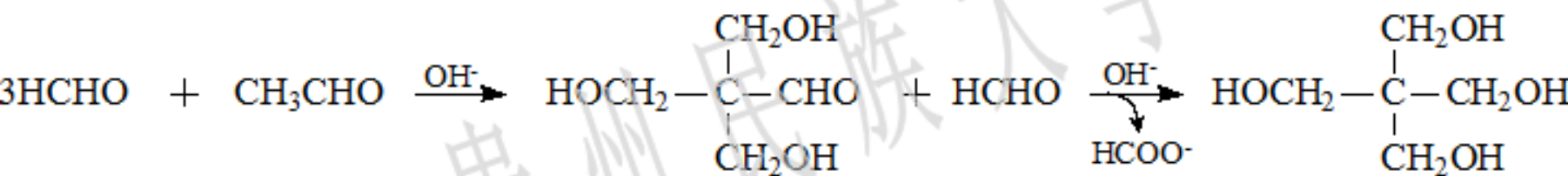


例1、写出下列反应历程

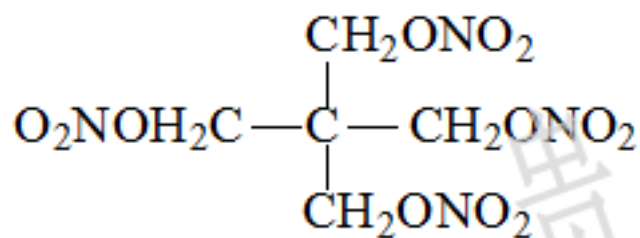


例：合成季戊四醇

乙醛分子提供3个 α -H与三个甲醛分子进行羟醛缩合，缩合产物与甲醛进行歧化反应。



甲醛生成氢负离子后对羟醛羰基的亲核进攻

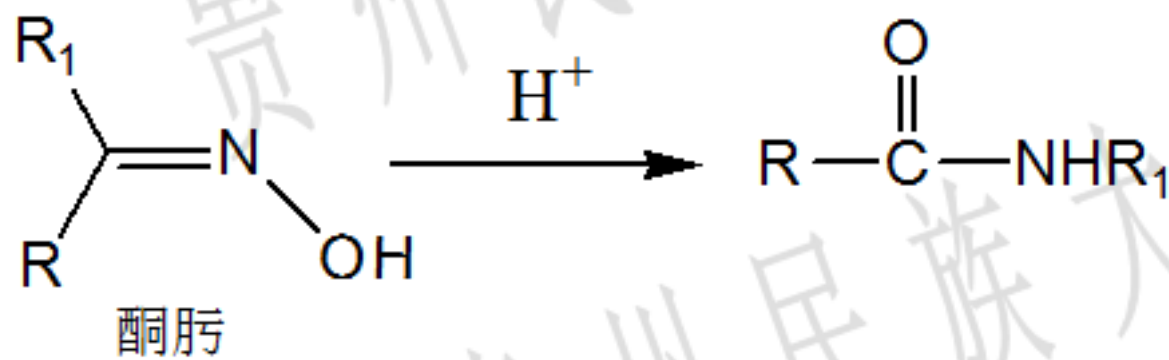


季戊四醇四硝酸酯
心血管扩张药物

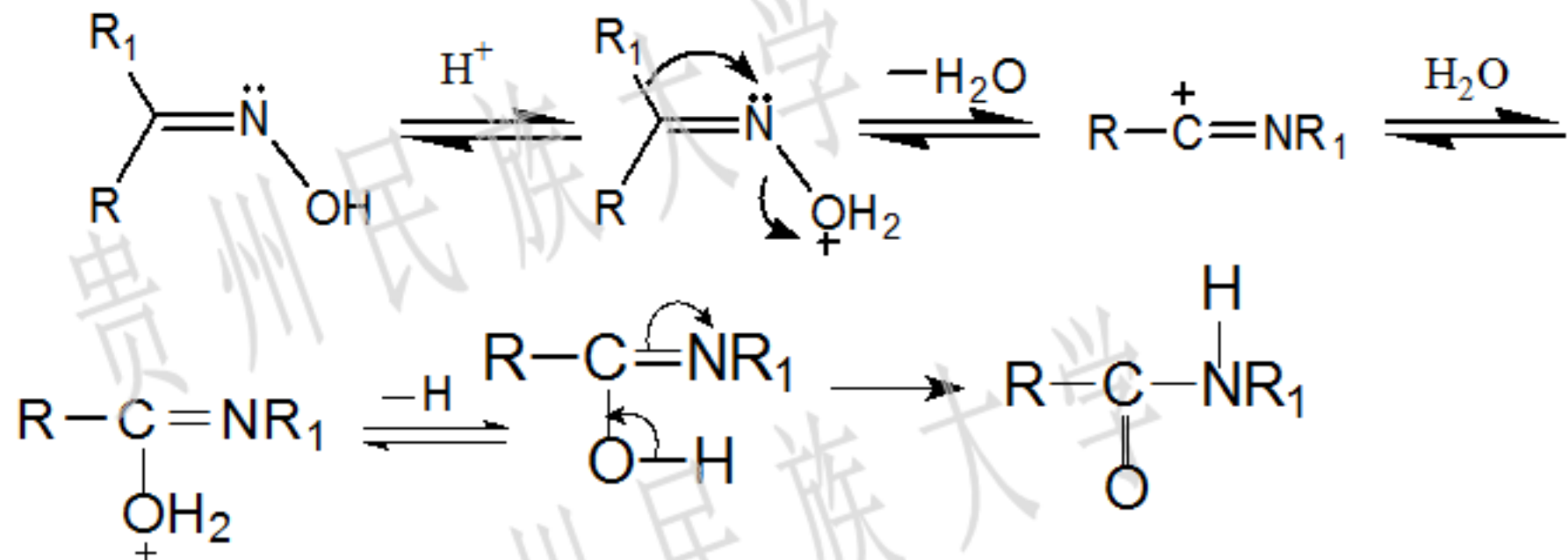
五)、其他反应

1. 贝克曼重排

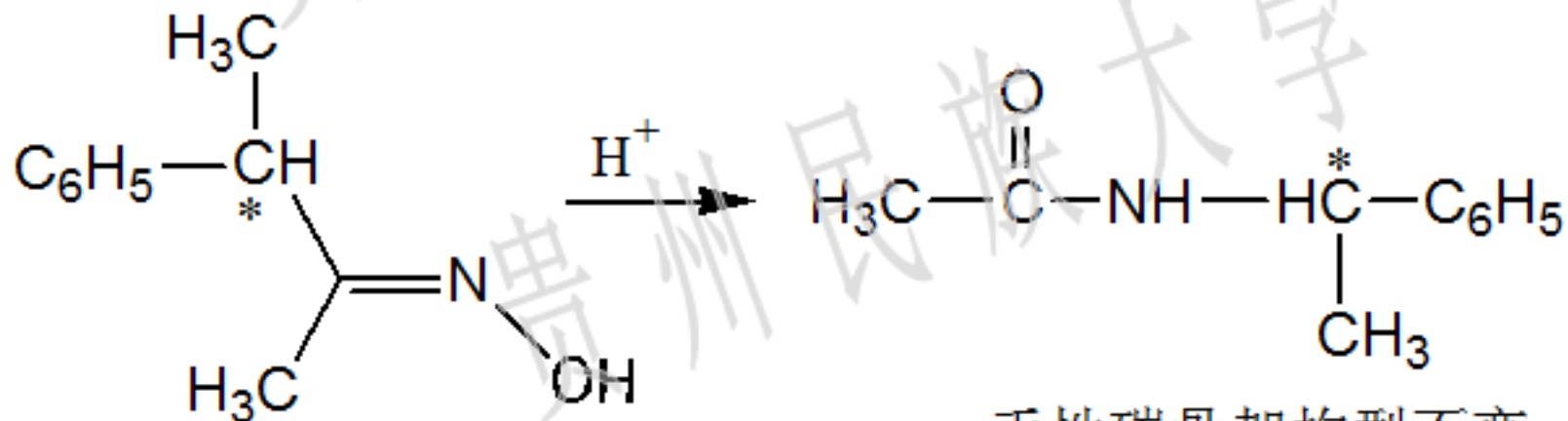
酮与羟胺反应生成酮肟，酮肟在酸性试剂（ PCl_5 或 H_2SO_4 ）作用下生成酰胺。



机理:



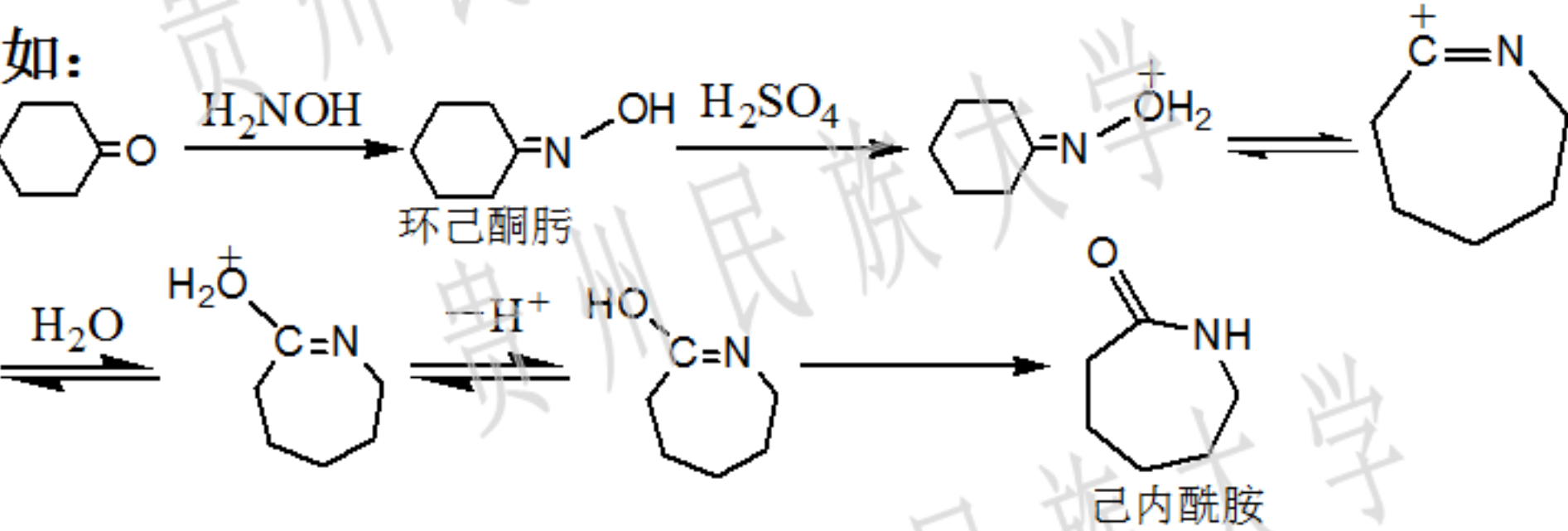
特点: 分子内反式重排



手性碳骨架构型不变

贝克曼重排的用途：① 确定酮肟结构。② 在工业上制备酰胺。

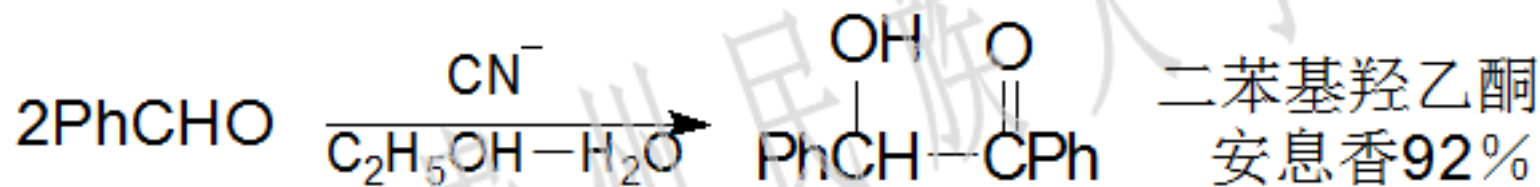
如：



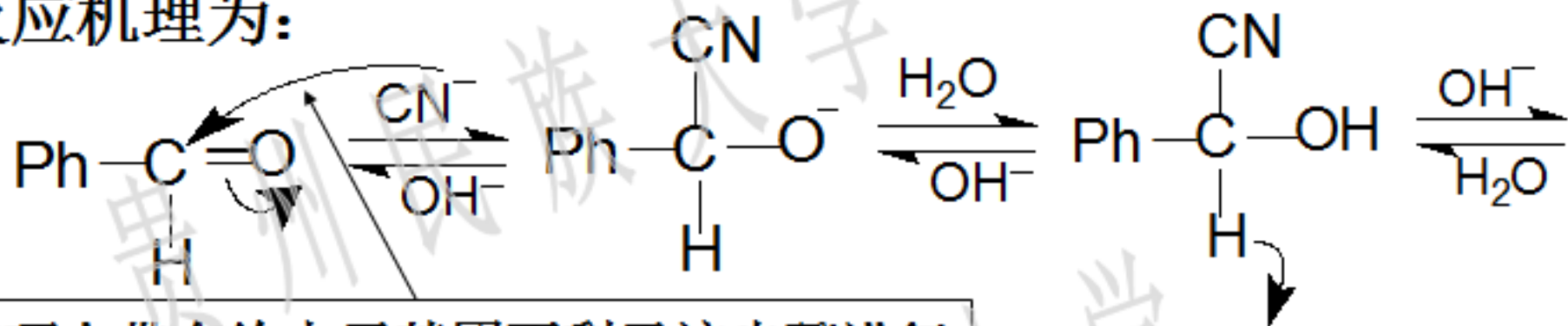
己内酰胺是制备尼龙、聚酰胺纤维的基本原料。

2. 安息香缩合

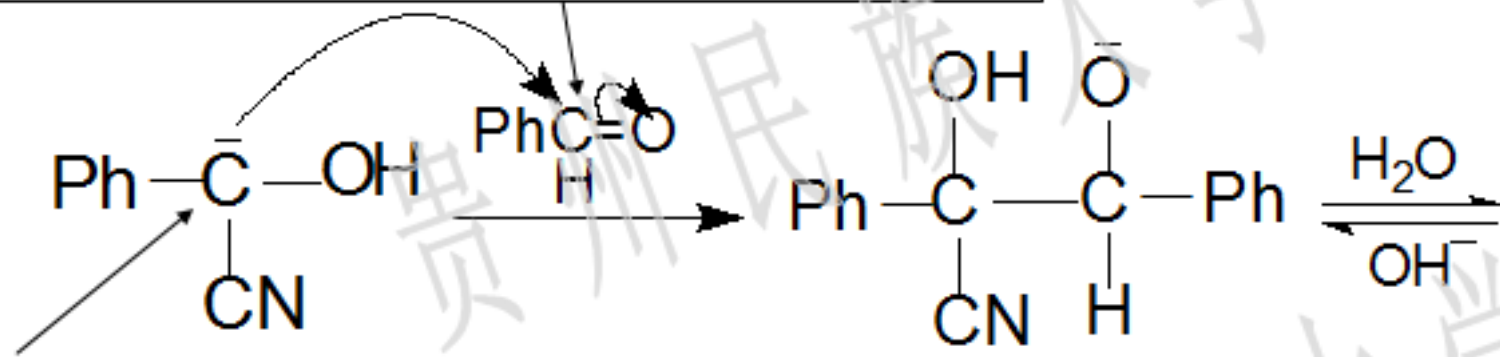
两分子苯甲醛在氰化钾的稀乙醇溶液中缩合生成安息香的反应。



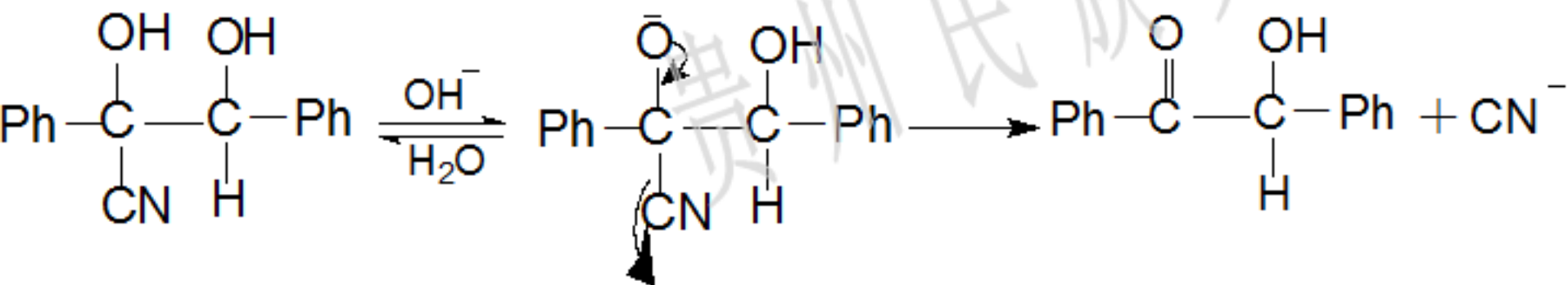
反应机理为:



芳环上带有给电子基团不利于该步骤进行

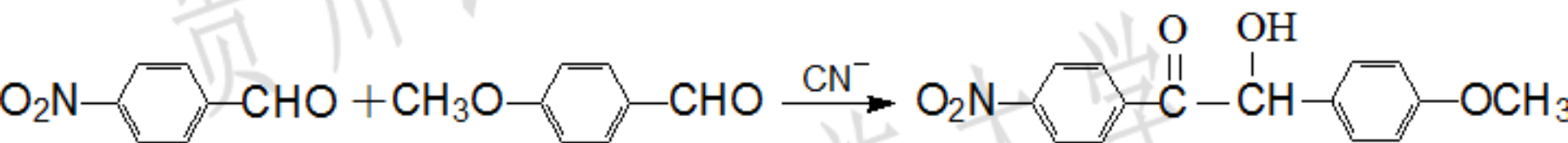


芳环上带有强吸电子基团不利于负离子的进攻



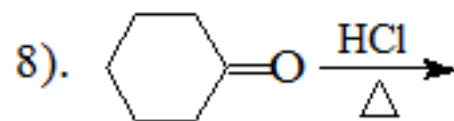
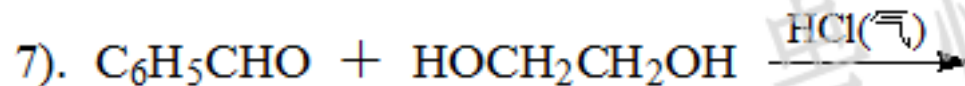
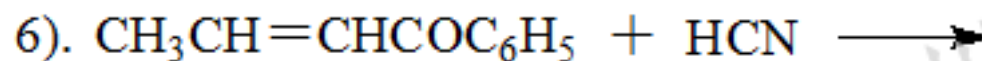
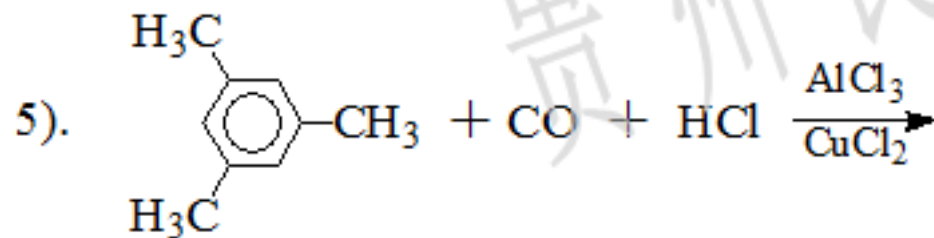
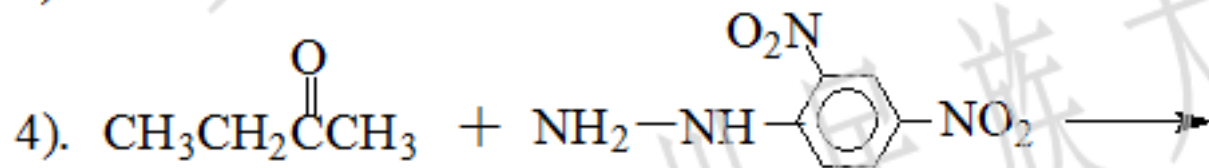
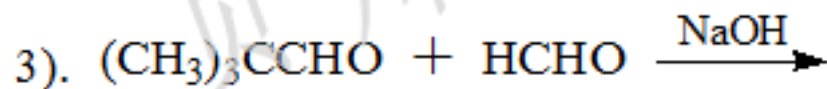
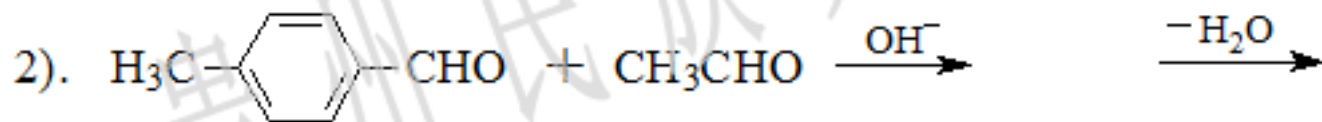
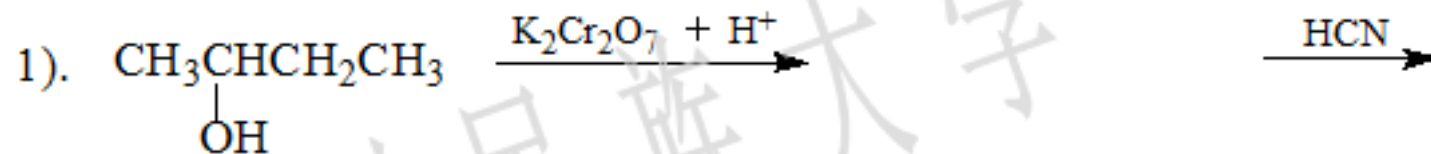
在芳香醛的醛基的邻或对位有强吸电子的原子团（如 $-\text{NO}_2$ ）或强给电子的原子团（如 $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ）时，则这些醛不能自身发生安息香缩合。

带有强吸电子的芳香醛和带有强给电子的芳香醛在 CN^- 的作用下，可以发生交叉的安息香缩合，得到单一的产物



反应中是对硝基苯甲醛首先受 CN^- 的进攻生成亲核试剂氰醇碳负离子，再对对甲氧基苯甲醛的羰基进攻后，得缩合产物。

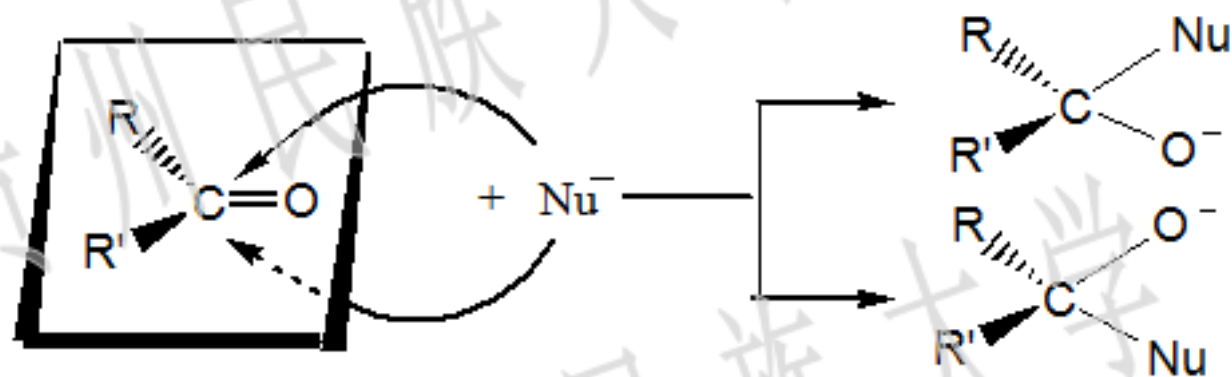
例1、完成下列反应



六)、羰基加成反应的立体化学

羰基具有平面结构，亲核试剂可从任何一面进攻羰基碳原子，但进攻的方向与反应物结构和试剂体积大小有关。

1. 对脂肪酮的加成



当 $\text{R}=\text{R}'$ 时，加成产物为同一物。

当 $\text{R}\neq\text{R}'$ 且 α -碳无手性时，加成产物为外消旋体（ Nu^- 从羰基两面进攻的几率相等）。

当羰基与手性碳原子相连时， Nu^- 从两面进攻的几率就不一定相等。

当羰基与手性碳原子相连时， Nu^- 的进攻方向主要取决于

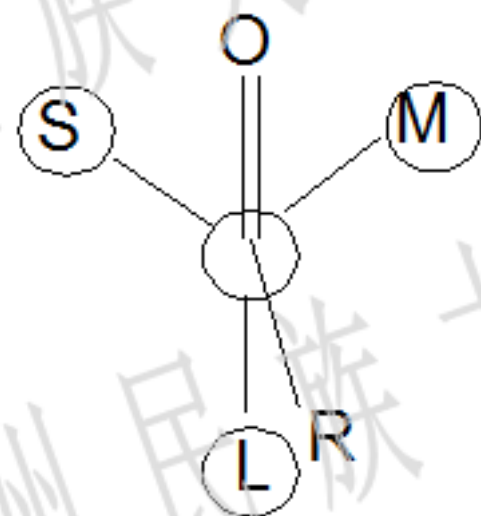
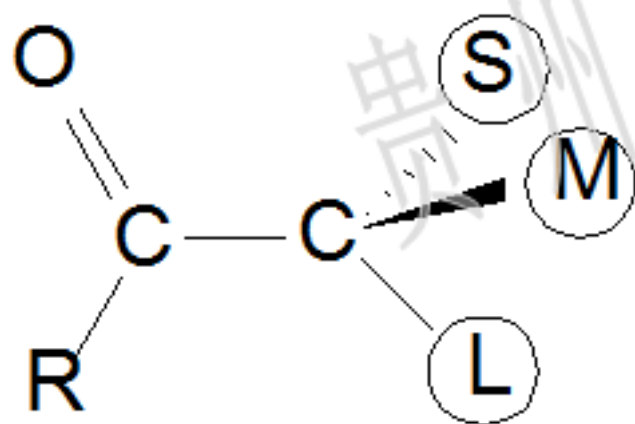
α -手性碳原子上各原子（原子团）体积的相对大小。

生成的两个非对映体的量也不一定相等。

加成方向遵守克拉姆（Cram）规则（经验总结）。

Cram规则——设 α -手性碳原子上所连的三个基团分别用L、M、S代表其大、中、小， α -碳上最大基团和羰基氧处于反式共平面为加成构象，加成时 Nu^- 主要从最小基团S一侧进攻最为有利，生成的产物为主要产物。

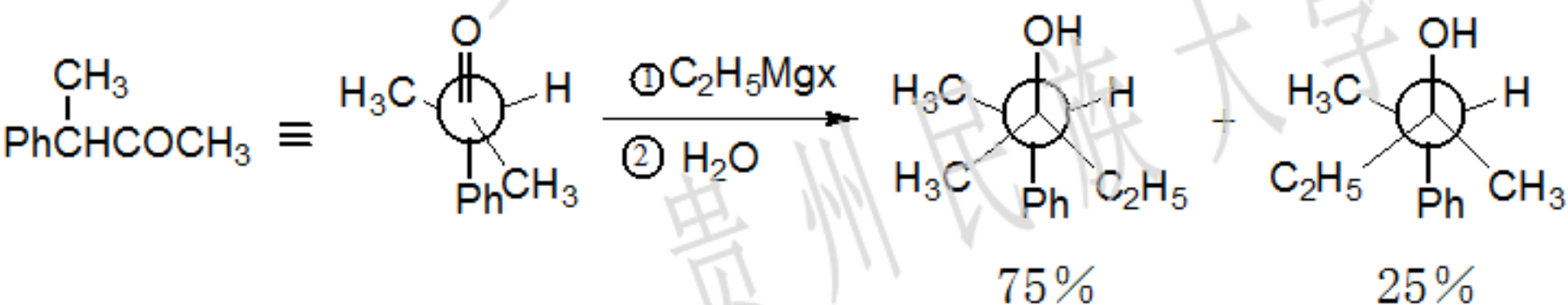
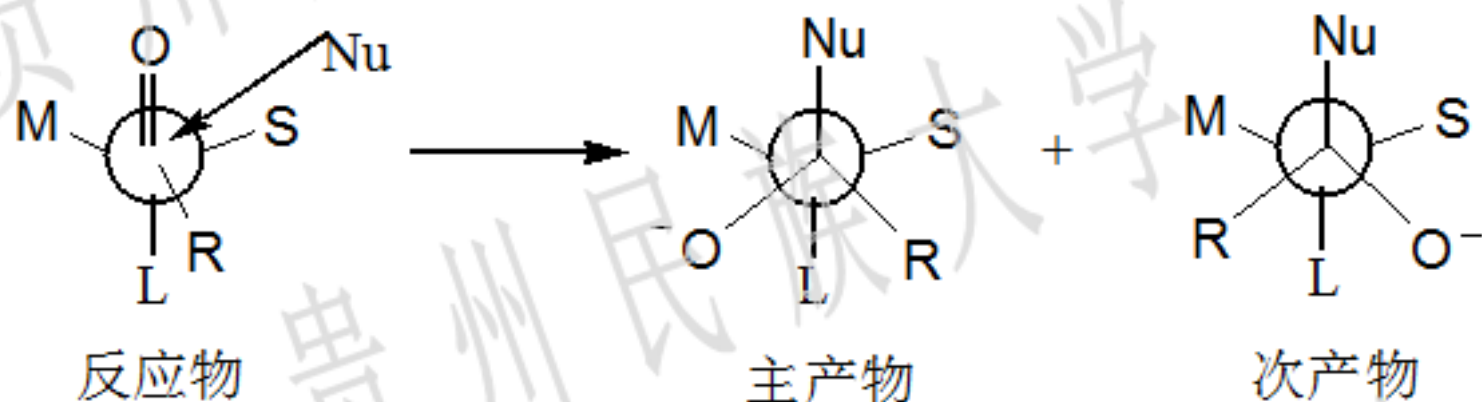
如：



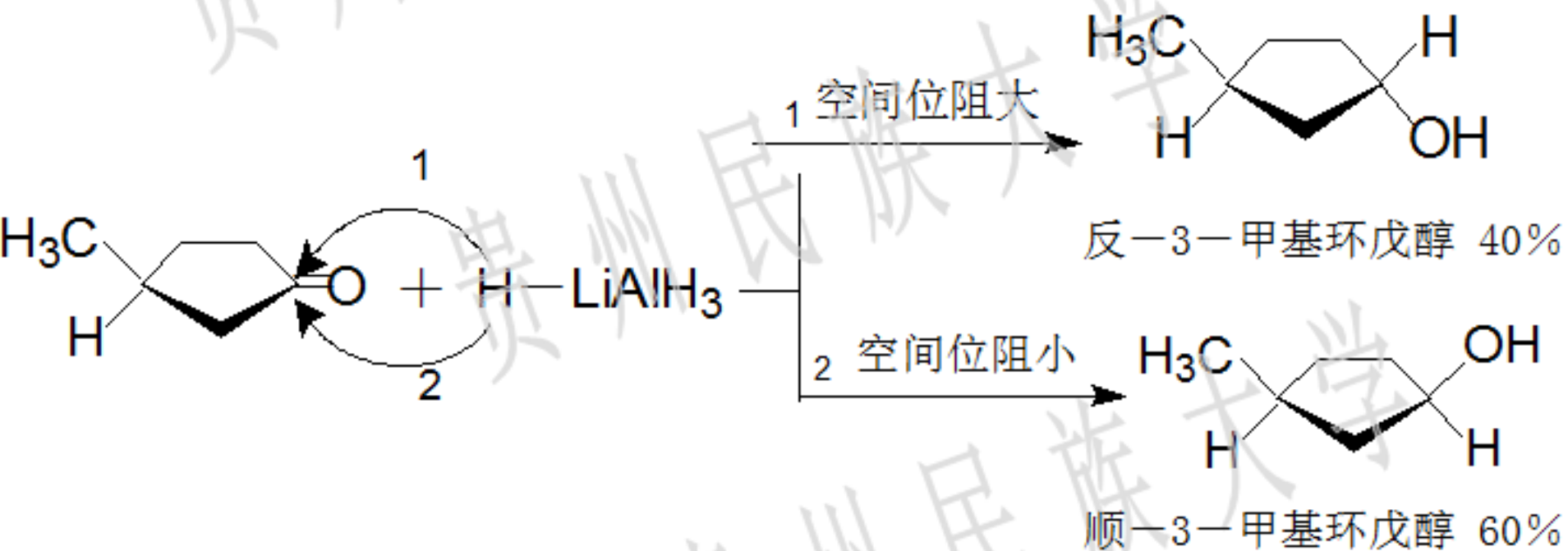
加成时构象

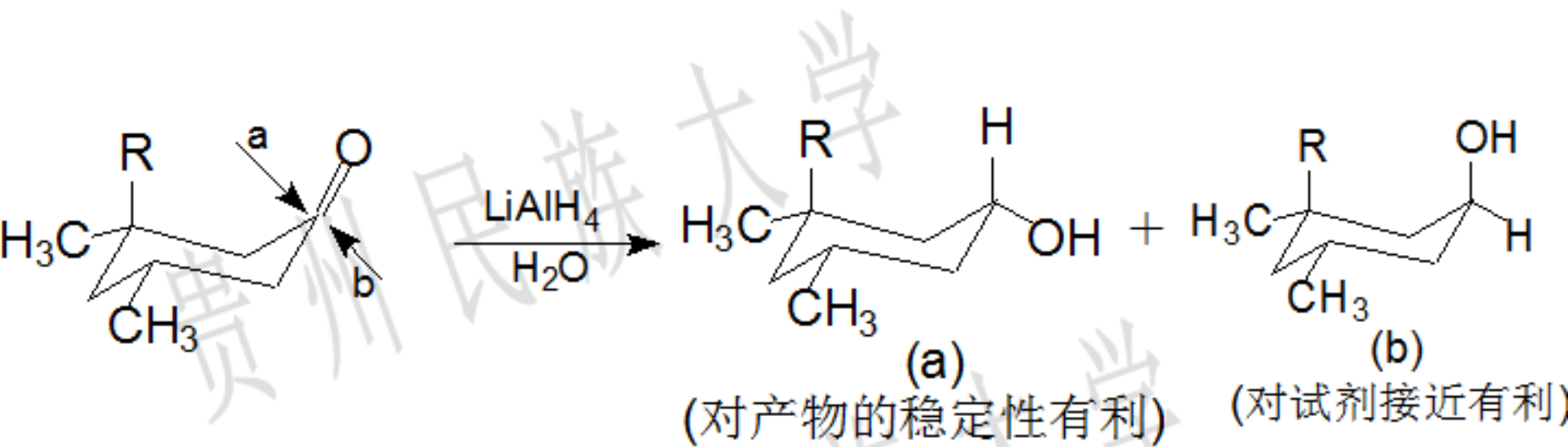
醛酮与HCN、格式试剂的加成，被LiAlH₄、NaBH₄还原等反应的立体定向都符合克拉姆规则。

例：



2、脂环酮的羰基嵌在环内，环上所连基团空间位阻的大小，明显的影响着亲核试剂的进攻方向。





总的来说，环上取代基与试剂的体积愈大，按 (b) 方式就愈多。

因此，对于位阻大的脂环酮，反应利于进攻羰基位阻小的方向。

不对称合成：利用分子中已存在的不对称因素的诱导作用，通过立体选择性反应，主要生成一种特定构型化合物的合成。如醛酮的某些亲核加成或还原反应。

七) 不饱和醛酮

不饱和羰基化合物是指分子中即含有羰基，又含有不饱和烃基的化合物，可分为三类。

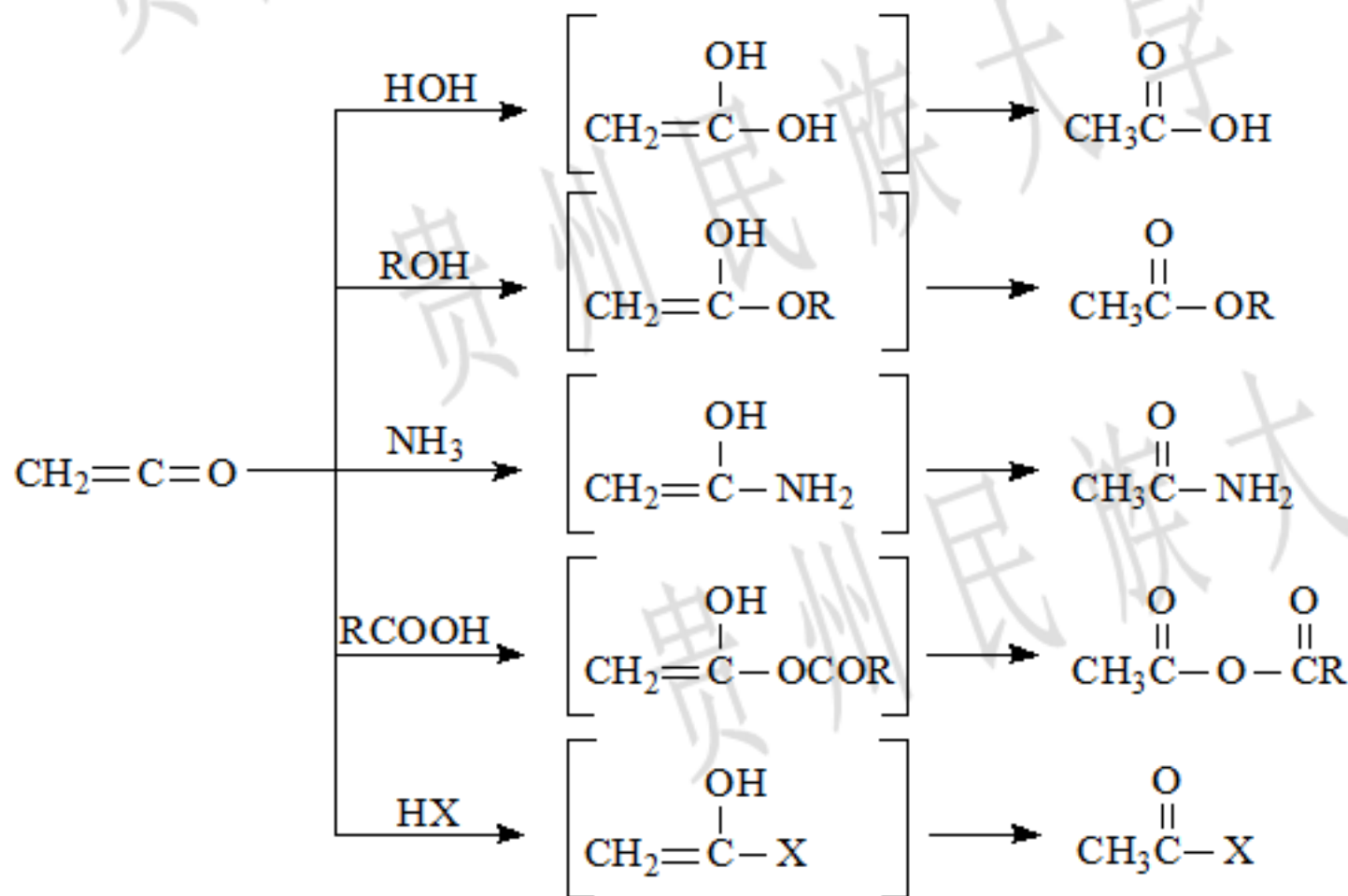
1. 烯酮 ($\text{RCH}=\text{C}=\text{O}$)
2. α, β -不饱和醛酮 ($\text{RCH}=\text{CH}-\text{CHO}$)
3. 孤立不饱和醛酮 ($\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$) $n \geq 1$

孤立不饱和醛酮兼有烯和羰基的性质， α, β -不饱和醛酮、烯酮有其特性及用途。

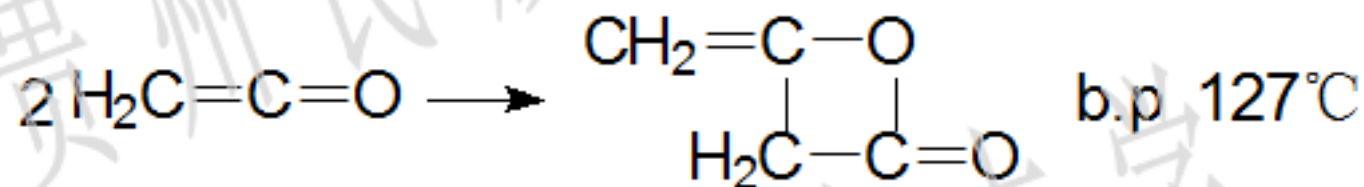
1. 烯酮 (RCH=C=O)

最简单且最重要的烯酮是乙烯酮 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ b. p. -56°C),

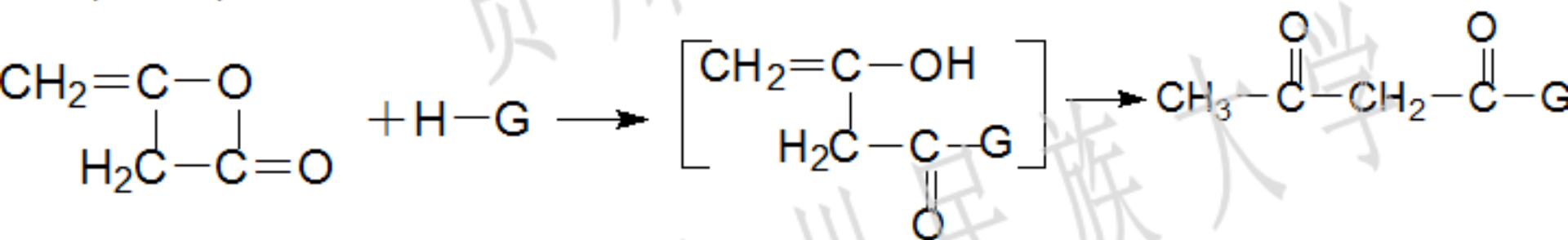
乙烯酮是一个乙酰化试剂。



乙烯酮非常不稳定，通常只能获得它的二聚体：二乙烯酮



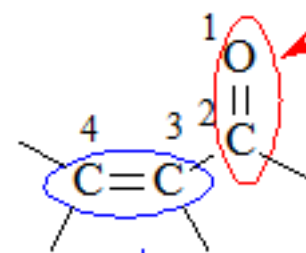
也可与含活泼H的化合物进行亲核加成反应生成乙酰乙酰化合物



2. α, β -不饱和醛酮（共轭加成）

结构特点是碳碳双键与羰基共轭，

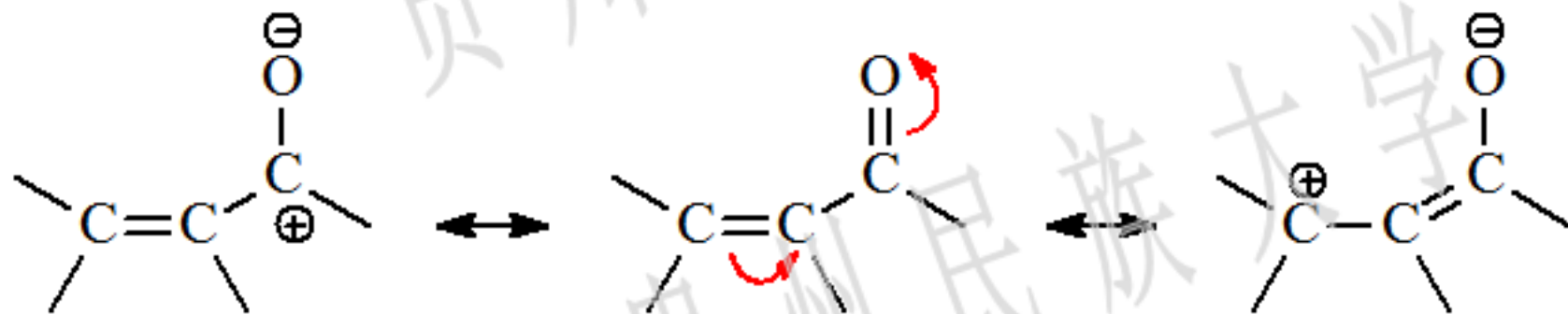
故兼有烯烃、醛、酮和共轭二烯的性质。



有羰基，类似醛酮
亲核加成

有双键，类似烯烃
亲电加成

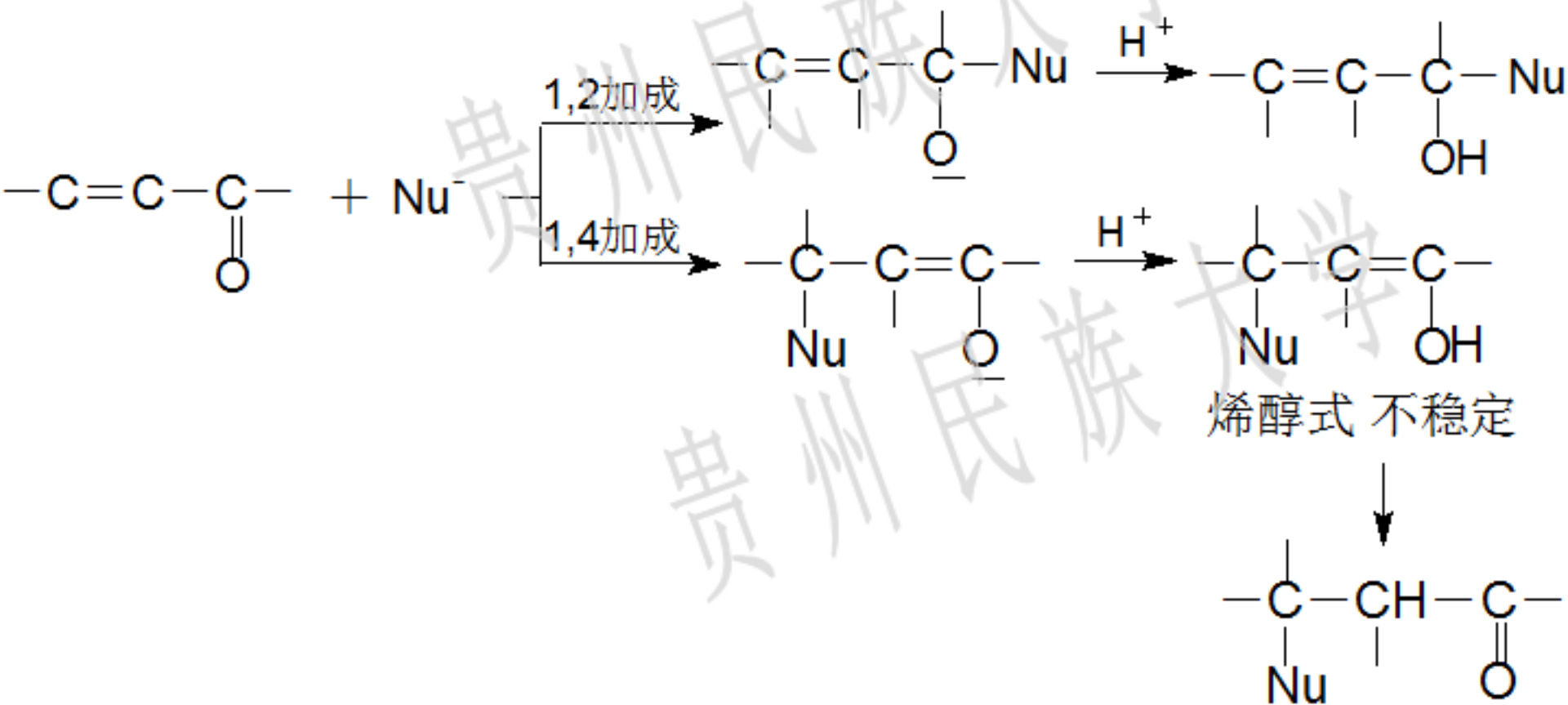
共振式分析：



1位O显亲核性，2位和4位C显亲电性

1) 亲核加成：共轭加成（1, 2-加成或1, 4-加成）

由于羰基的极化和共轭 π 键的离域，2位和4位的C都带有部分正电荷，因此与亲核试剂加成是就有两种可能

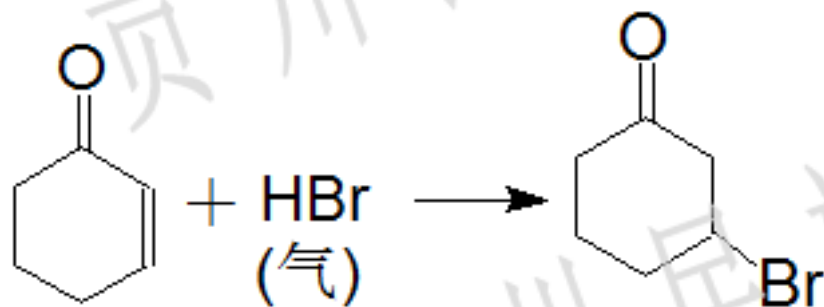
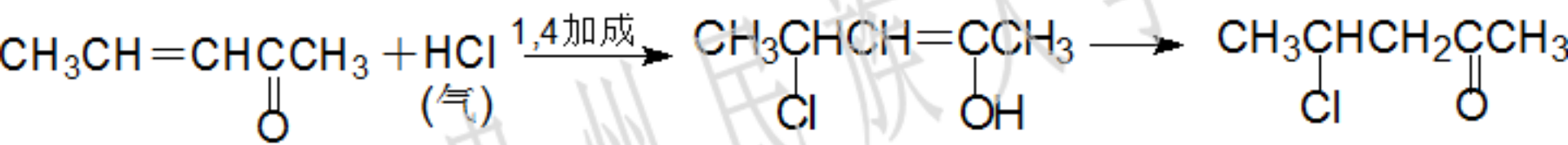


α, β -不饱和醛倾向于1,2加成（空间位阻小，醛羰基活性高）； α, β -不饱和酮倾向于1,4加成（酮羰基的空间位阻大，致使亲核试剂容易进攻 C^4 ，即 $\beta-C$ ）

亲核加成的倾向还与亲核试剂的体积有关，亲核试剂体积较大时，有利于1,4加成。如烷基锂与 α, β -不饱和醛酮反应，主要发生1,2加成，而二烷基铜锂以1,4加成为主。

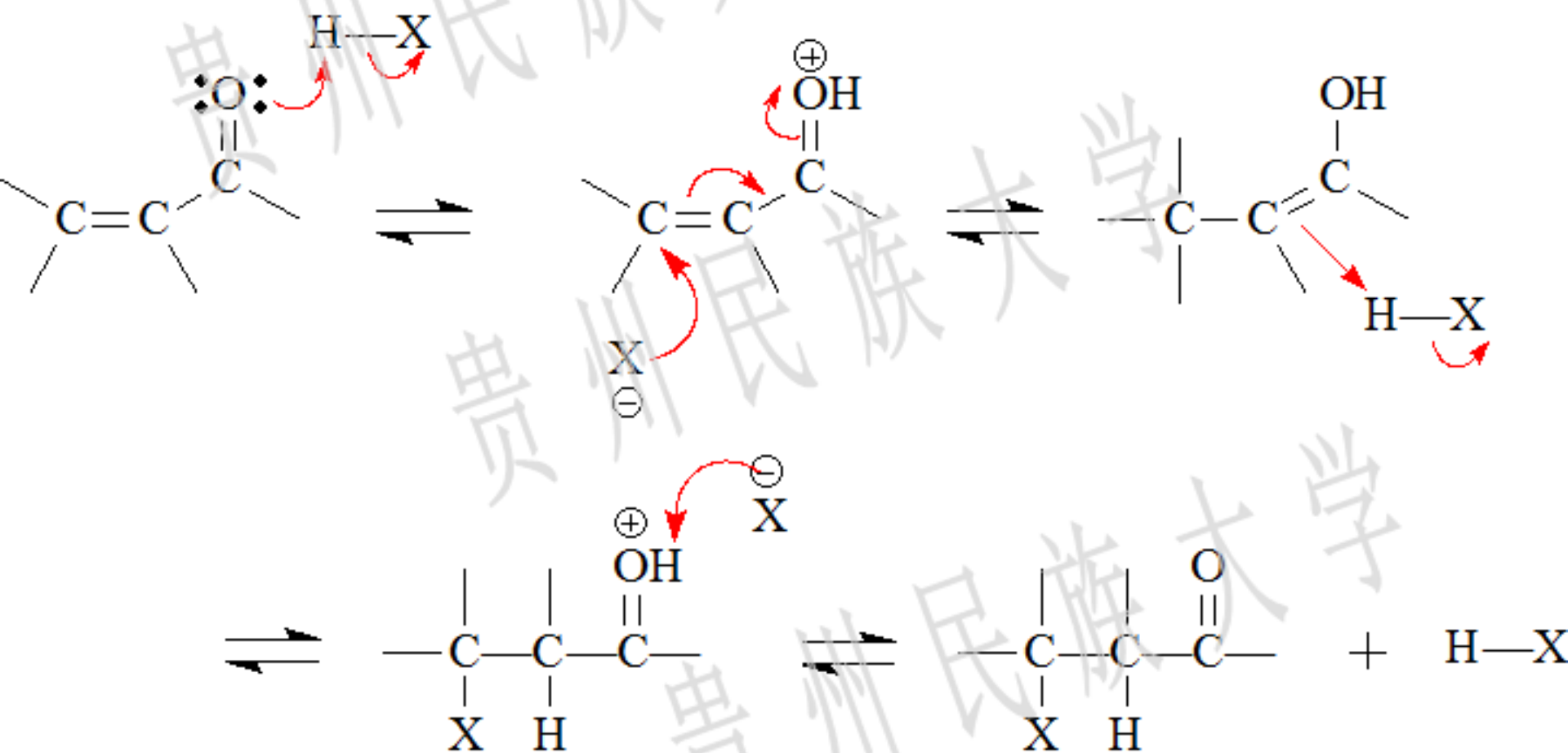
2) 亲电加成

α β 不饱和醛酮与亲电试剂，一般都发生1, 4加成。最终产物从表面看，相当于对C=C双键的加成，即3, 4加成。



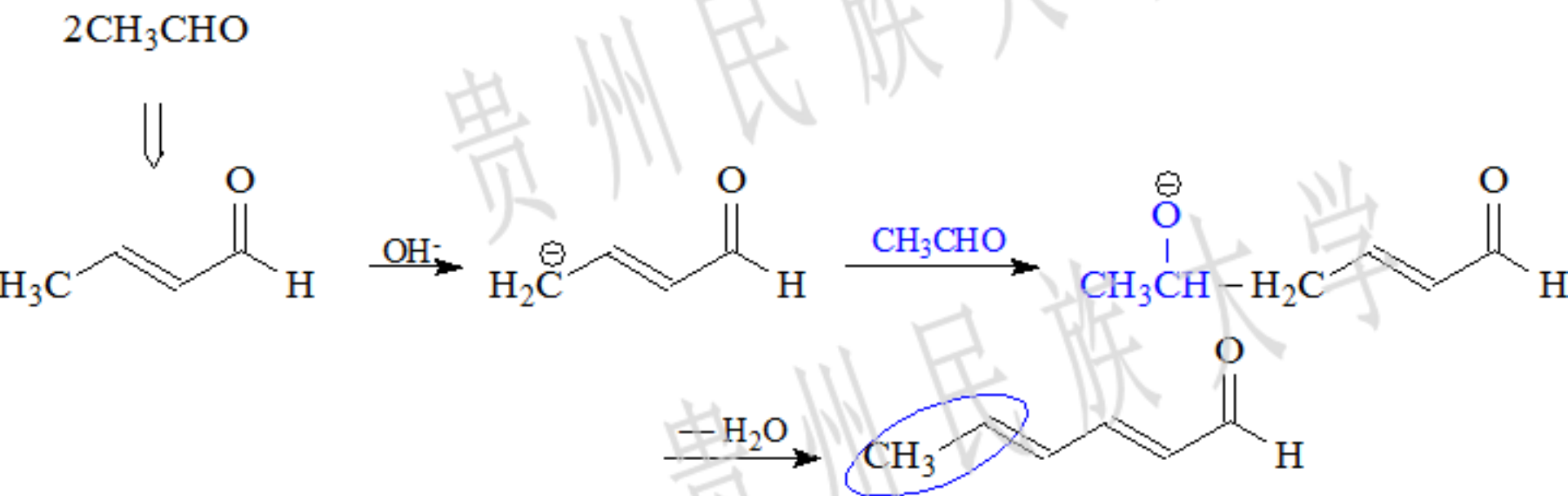
规律：产物位 β 一位的取代饱和酮；形式上位3, 4—加成

α, β -不饱和醛酮的亲电加成机理 (以与HX加成为例)

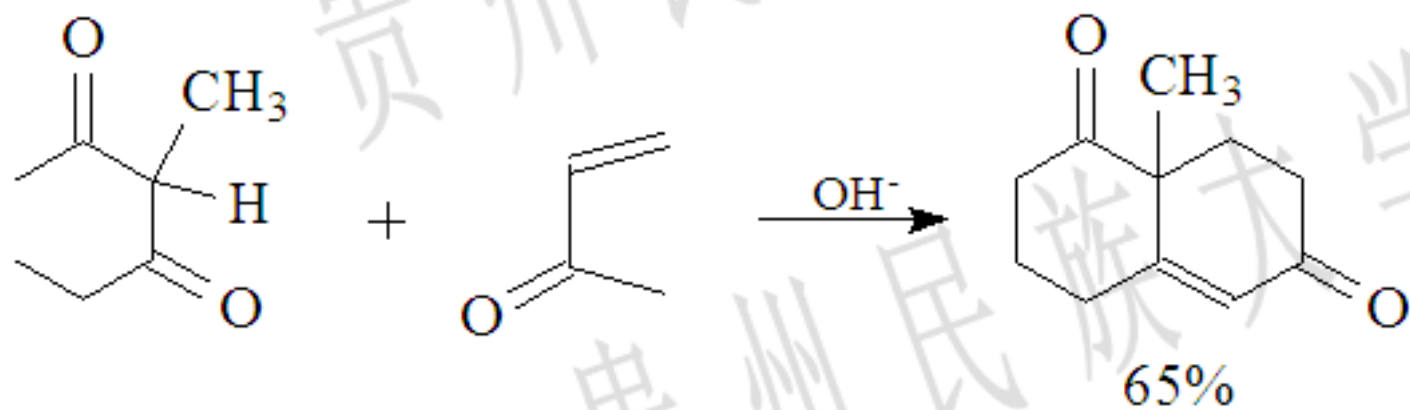
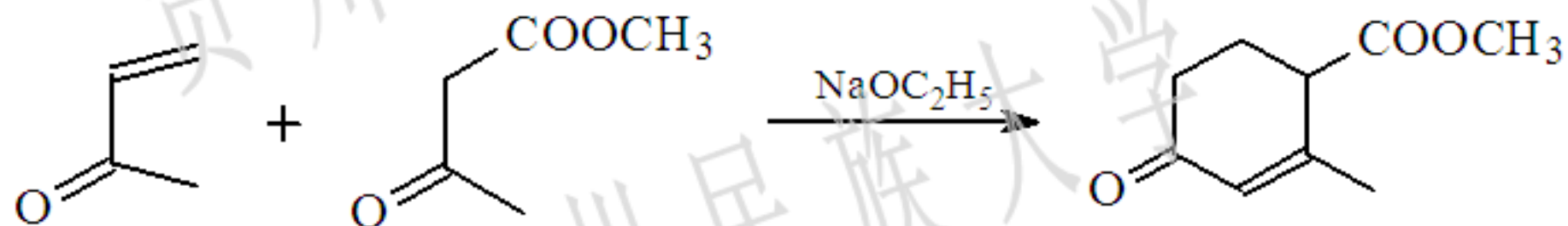


3) 插烯规则

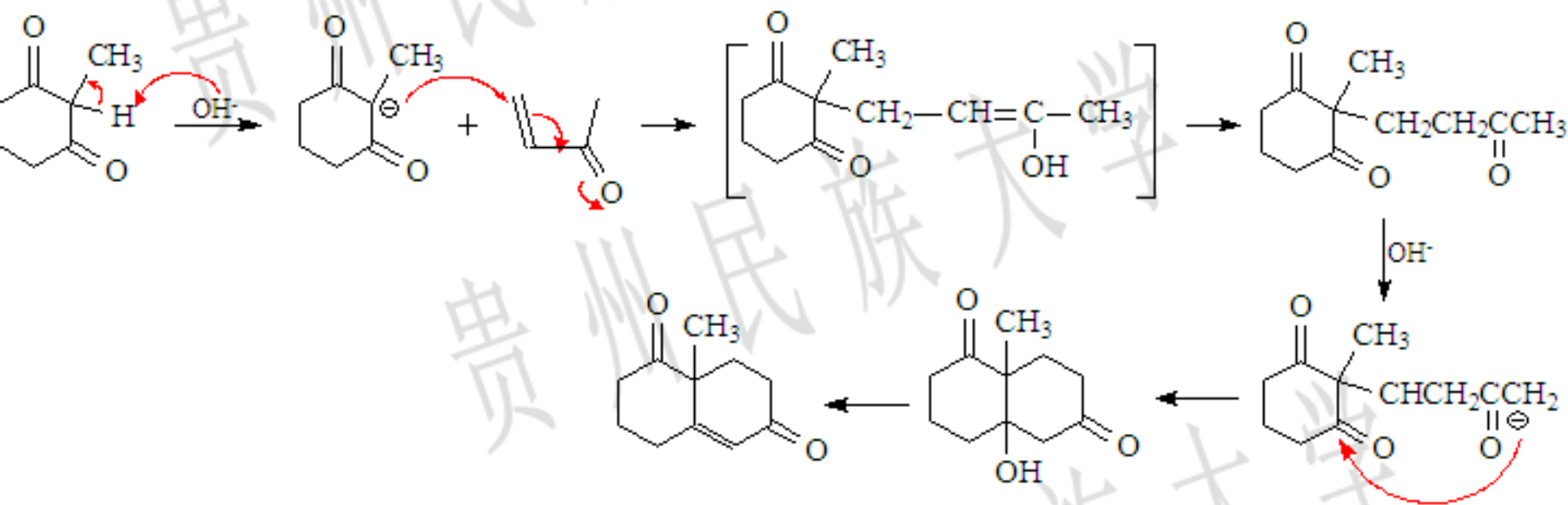
本质是 α β 不饱和醛酮 γ 碳的氢具有弱酸性，在稀碱作用下，能形成碳负离子，再对另一个羰基的羟醛缩合反应。



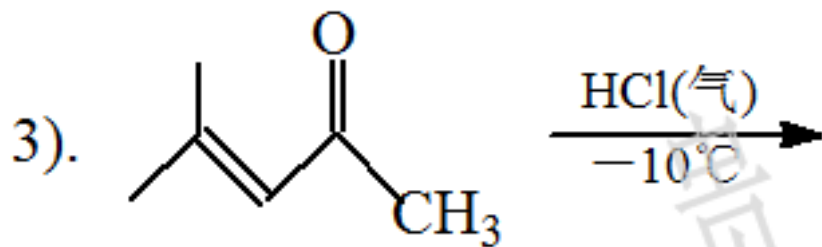
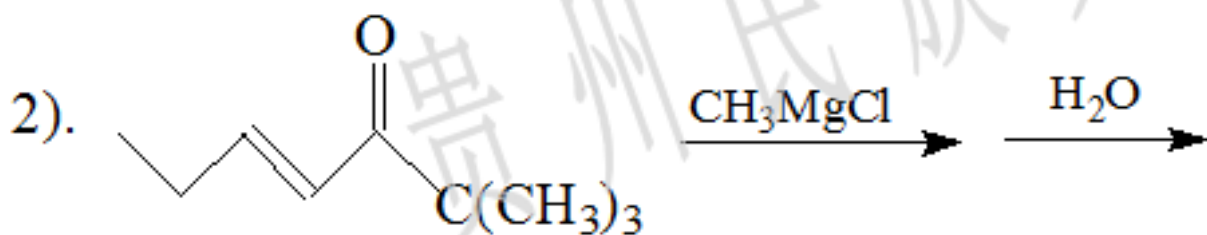
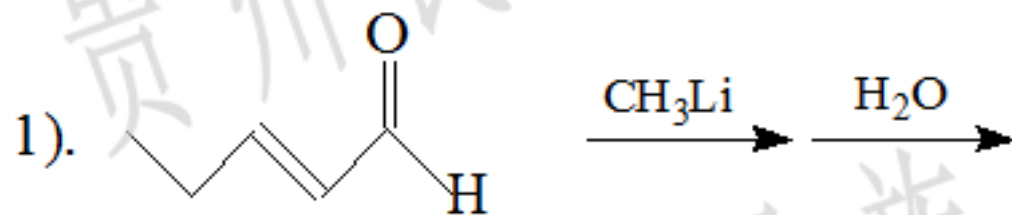
4) 迈克尔加成：碳负离子对 α, β -不饱和醛酮的1,4-亲核加成。



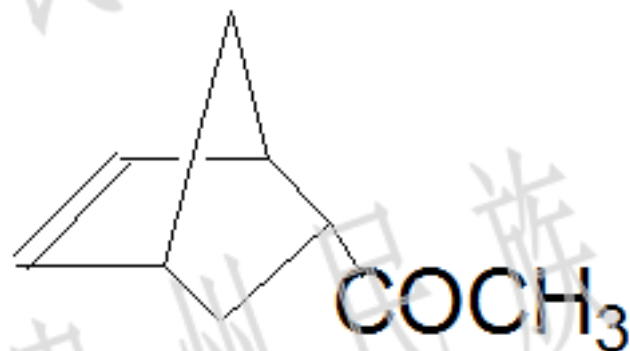
迈克尔加成机理:



例1、完成下列反应，写出主要产物，并指出反应的性质。



例2、从环戊二烯和丙酮及必要的一碳化合物合成：

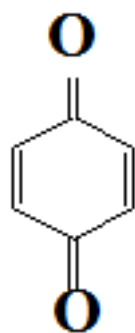


例3、从3碳以下原料合成：
$$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{CN}$$

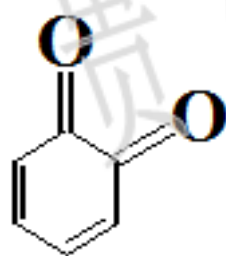
5) 醌

含有共轭环己二烯二酮结构单元的化合物（或是一类特殊环状共轭 α, β -不饱和二酮）

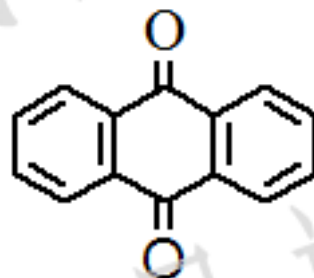
最简单的醌是苯醌。



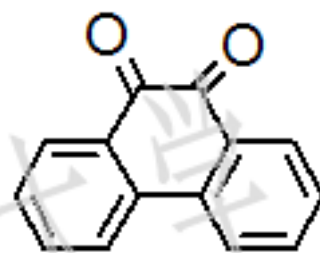
对苯醌



邻苯醌



蒽醌(染料)

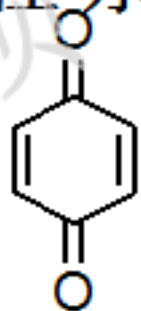


菲醌

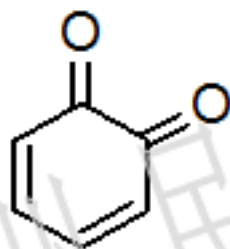
醌类物质及其衍生物在自然界中分布很广，如Vk1、Vk2、辅酶Q等。

醌都是有色的化合物，特别是蒽醌的衍生物。现已合成出一大类鲜艳色泽的具有蒽醌结构的燃料。

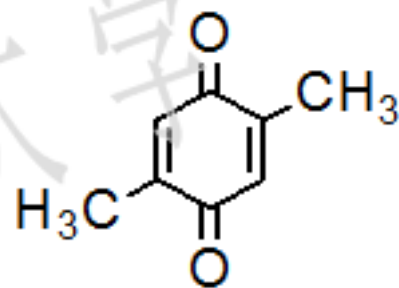
醌可作为相应的芳烃的衍生物来命名，注明两个羰基相应的位置，在相应的芳烃的后面加上醌字。环上有取代基时，注明取代基的位次、数目和名称。



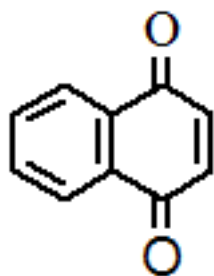
1,4-苯醌
对苯醌(黄色)



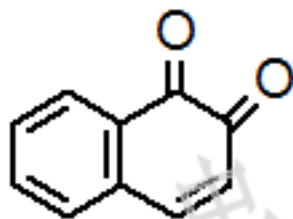
1,2-苯醌
邻苯醌(红色)



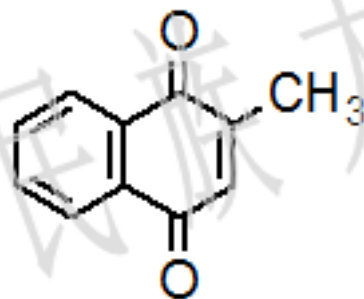
2,5-二甲基-1,4-苯醌



α -萘醌
1,4-萘醌



β -萘醌
1,2-萘醌

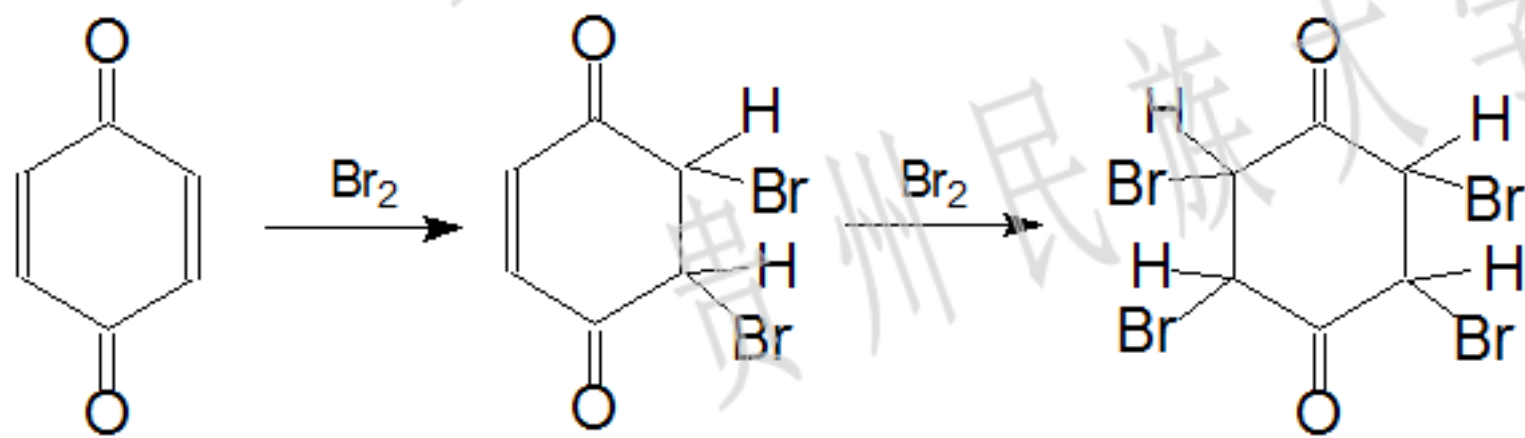


2-甲基-1,4-萘醌

苯醌是一个环烯酮而非芳香化合物，属于脂环化合物不饱和和二酮。

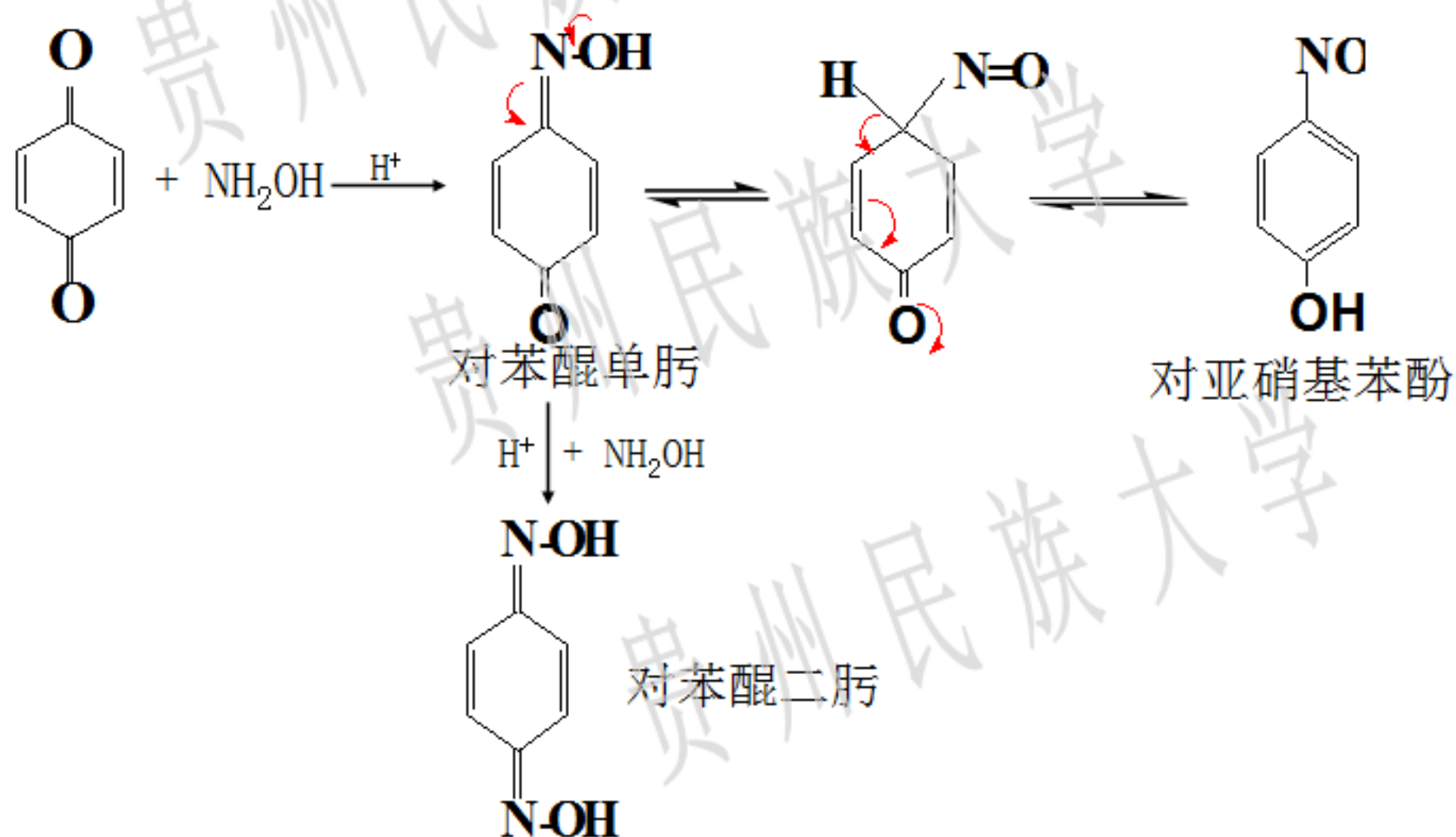
醌除同时具有双键的亲电加成和羰基的亲核加成的化学性质外，还具有 α ， β -不饱和醛、酮相似的特性，可发生共轭的1,4加成或1,6加成反应。

a. 醌双键的亲电加成反应：



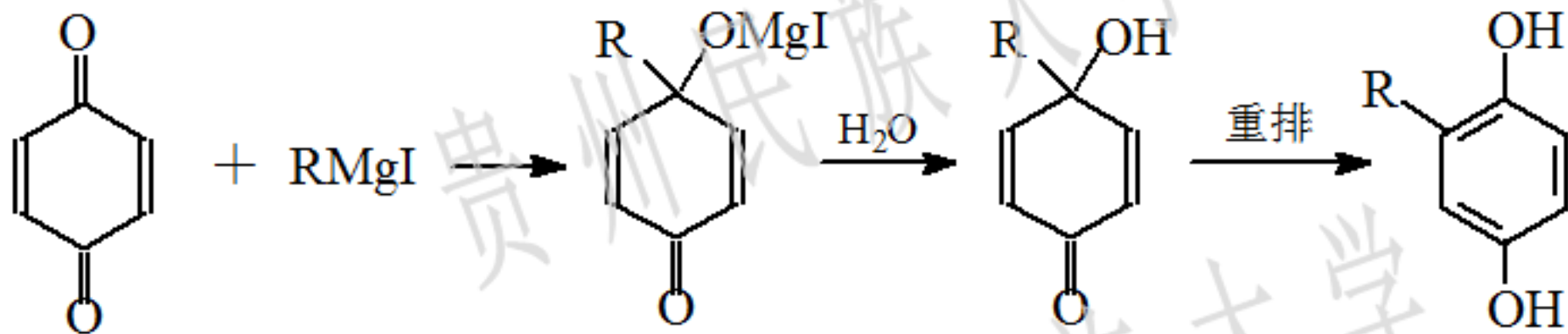
b. 羰基的反应

与氨的衍生物的反应

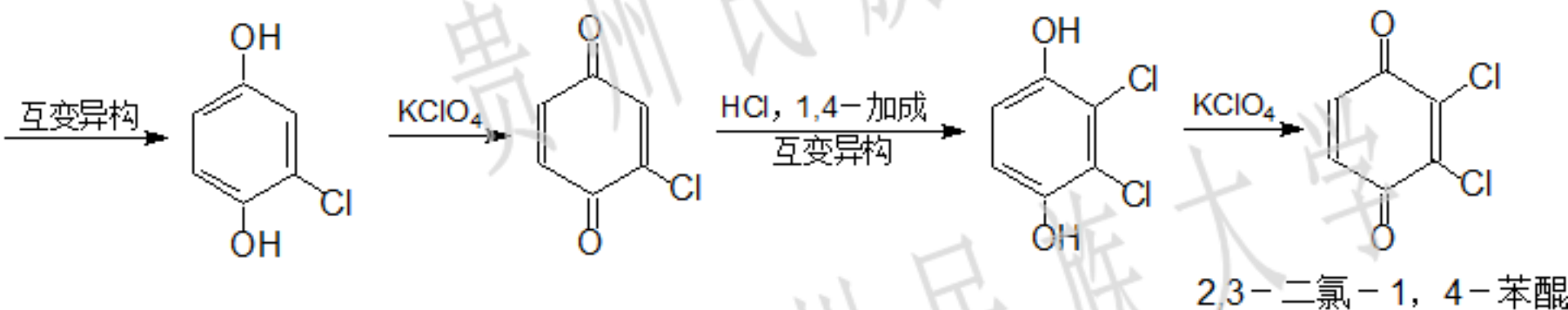
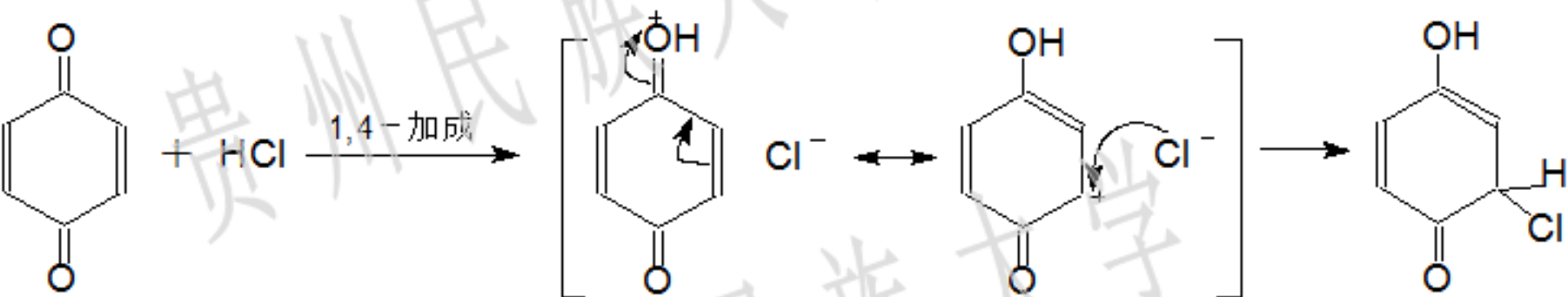


与格氏试剂的反应

格氏试剂先与对苯醌的第一个羰基进行加成反应，然后与第二个羰基进行加成反应。



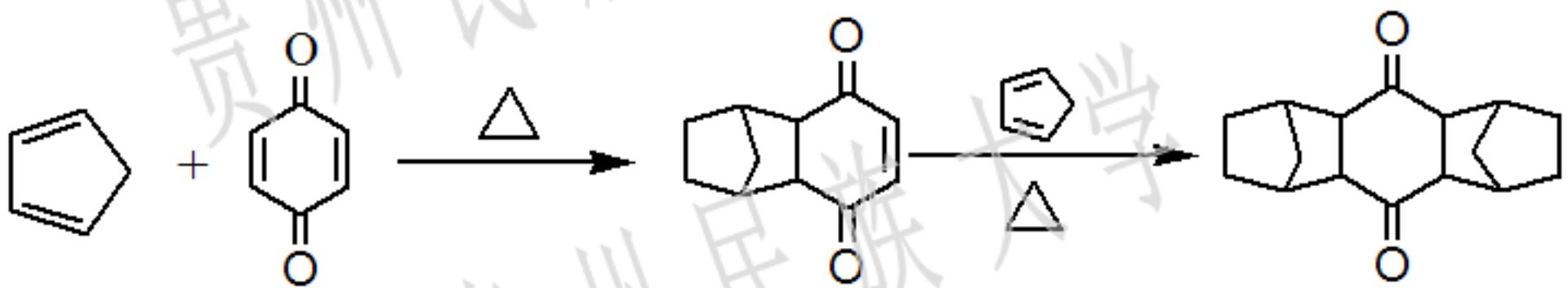
1, 4-共轭加成反应



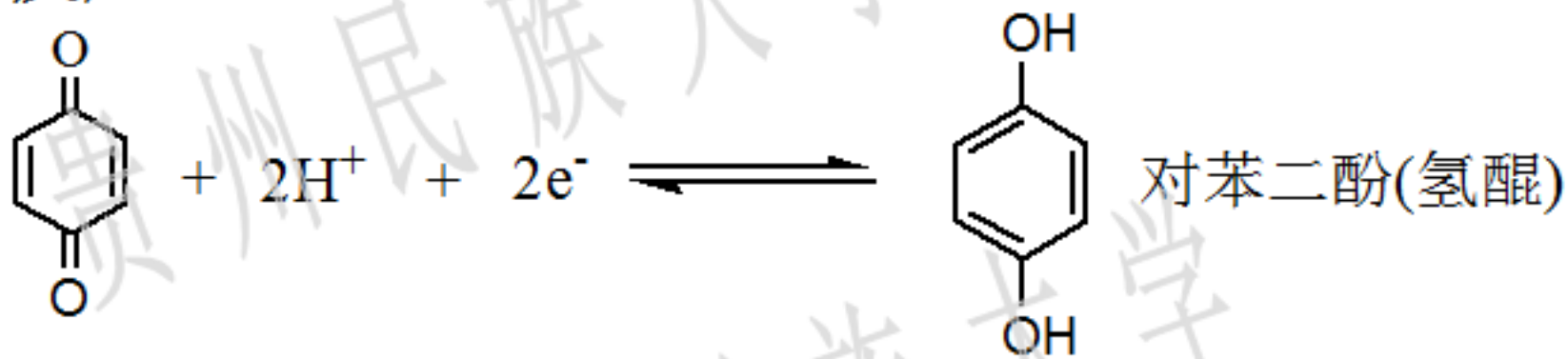
重复上述过程，最终可得2, 3, 5, 6-四氯-1, 4-苯醌（黄色晶体）。

H₂CN; 甲醇; 苯胺等都能进行上述1, 4-共轭加成反应。

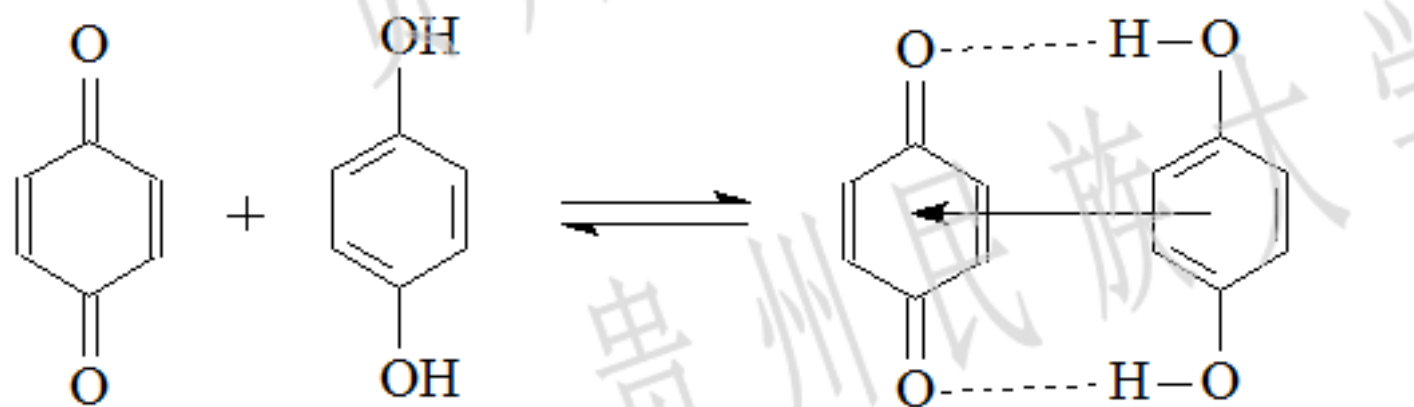
与双烯体的环加成反应（Diels-Alder反应）



还原反应



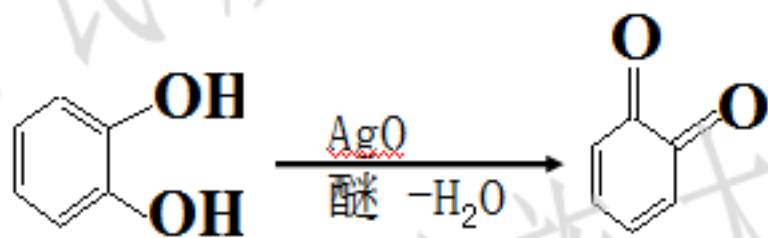
苯醌和对苯二酚（氢醌）组成一个可逆的电化学氧化-还原体系。



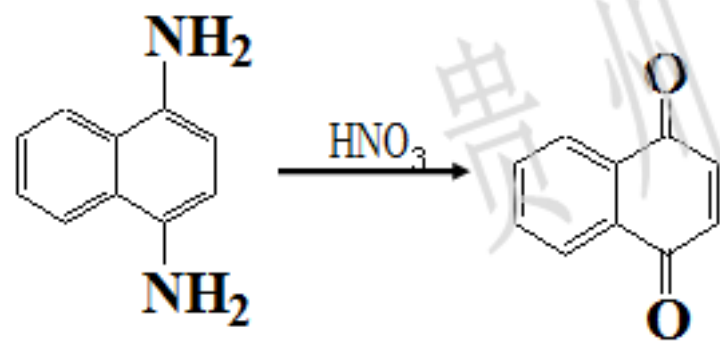
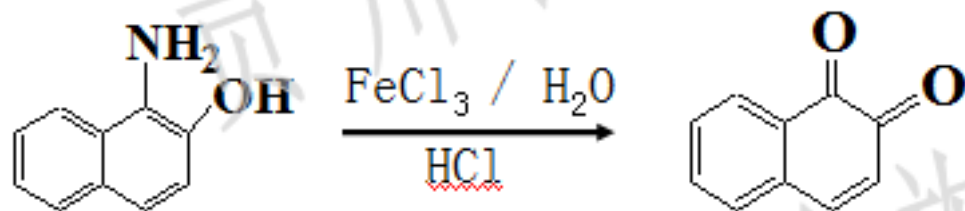
分子配合物（电子转移）

醌类物质一般可通过氧化酚等进行制备。

苯醌的制备



萘醌的制备



醛酮的鉴别:

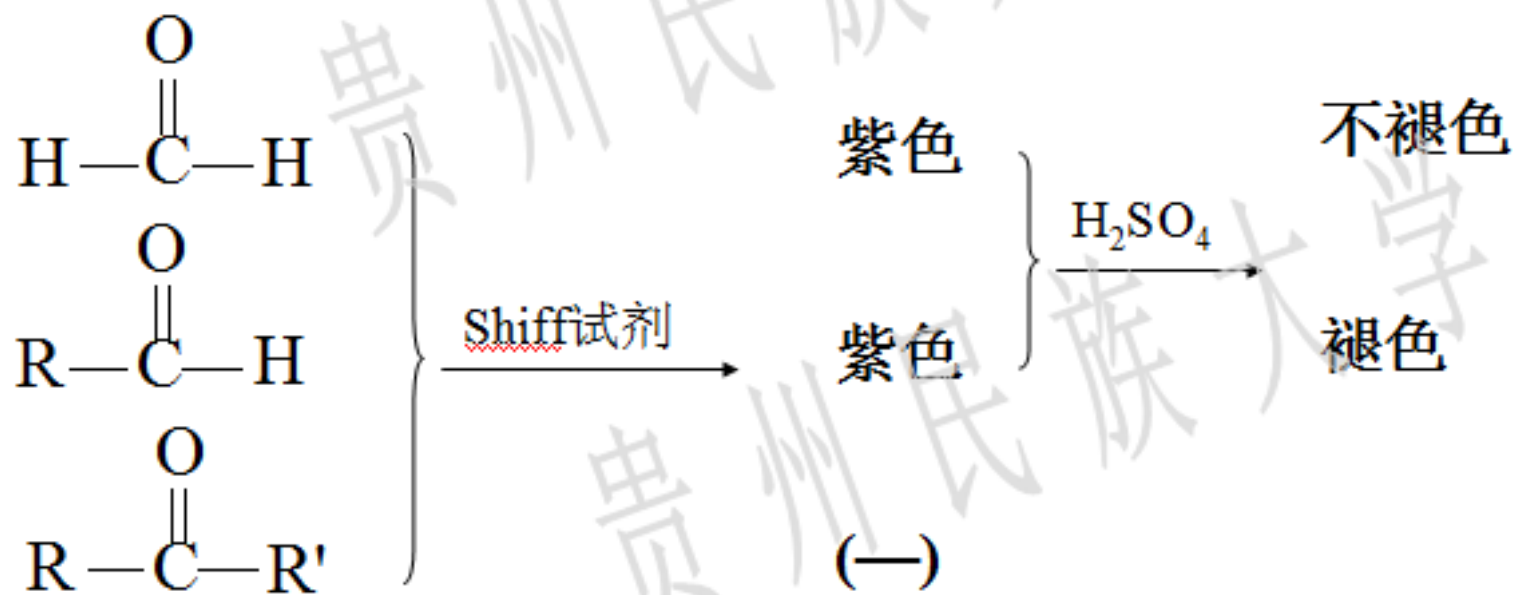
试 剂	醛	酮
氨的衍生物	生成结晶, 据熔点鉴定	生成结晶, 据熔点鉴定
NaHSO_3	有不溶于饱和亚硫酸氢钠溶液的无色结晶析出	可鉴别出脂肪族甲基酮和八个碳以下的环酮, 其它酮无反应。
$\text{I}_2 + \text{NaOH}$	乙醛有黄色↓, 其它醛无。	甲基酮有黄色↓, 其它酮无。
Tollen试剂	有Ag↓	无
Feshtling试剂	脂肪族醛有砖红色↓, 芳香醛无。	无
品红醛试剂	显紫红色。 甲醛的颜色加硫酸不消失。 其它醛的颜色加硫酸褪色。	无

醛与Shiff试剂（西佛试剂）的反应

Shiff试剂：向红色染料品红中通入二氧化硫可得到无色的品红醛试剂。

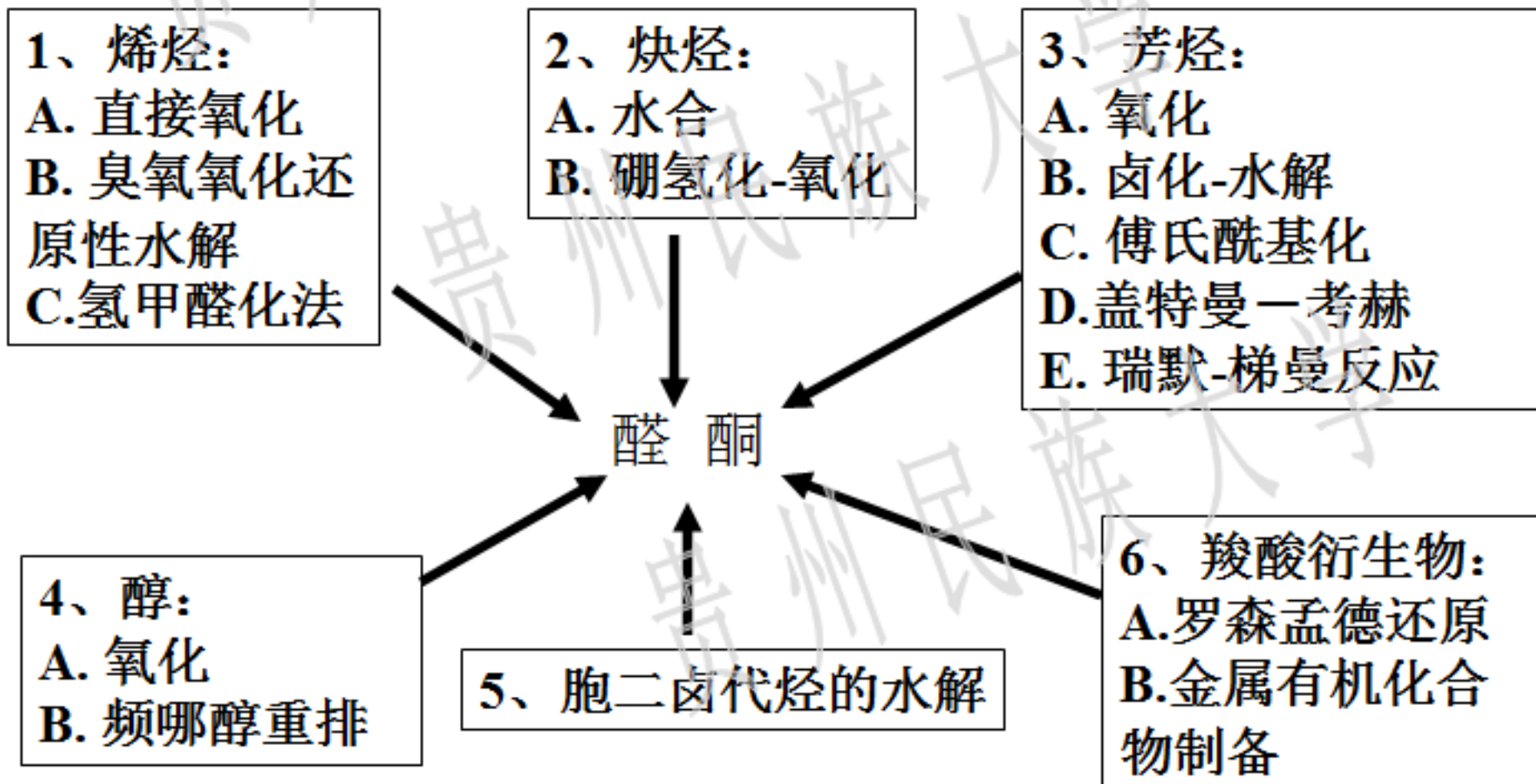
应用：区别醛、酮，甲醛和其它醛

例如：



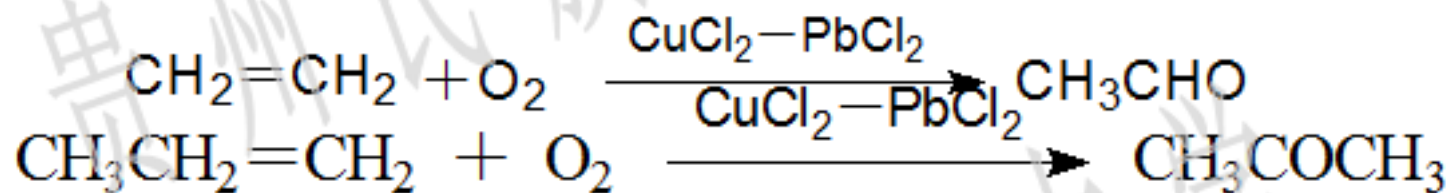
§ 9.3 醛、酮的制法

醛酮广泛存在于自然界，有些是中药的成分，具有生理活性。目前主要是通过合成，主要途径有：

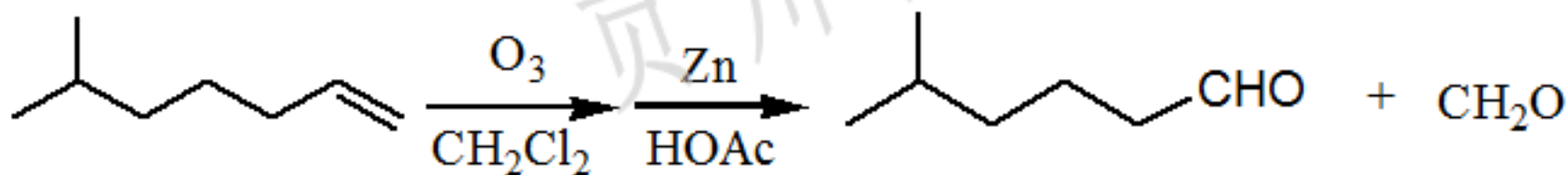
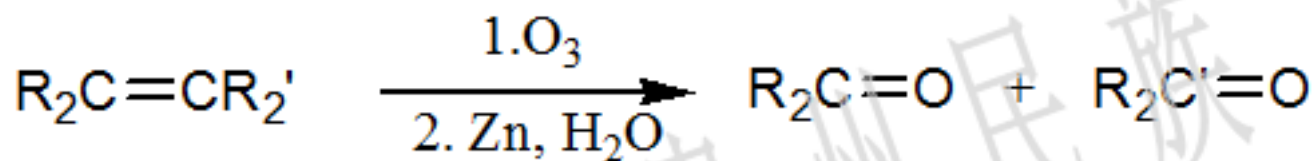
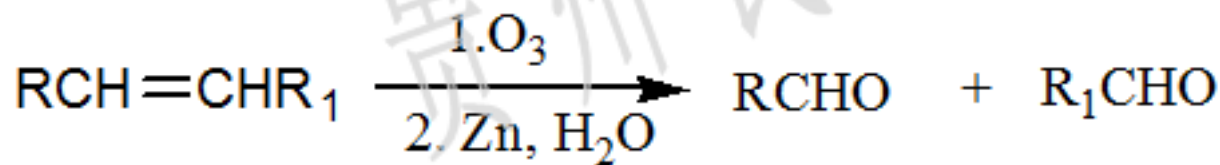


1、由烯烃制备:

A. 工业上用空气直接氧化烯制备醛酮, 乙烯制备乙醛。

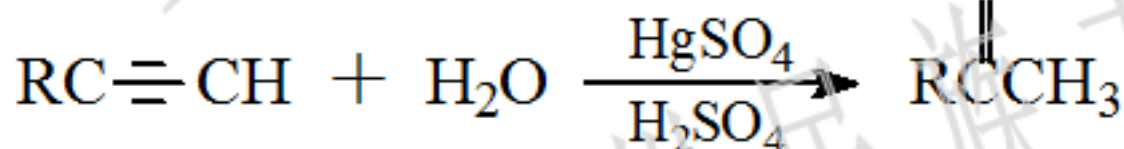
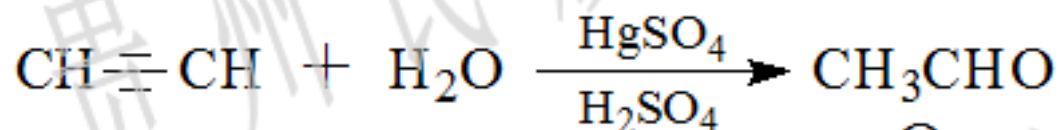


B. 烯烃的臭氧氧化—还原性水解

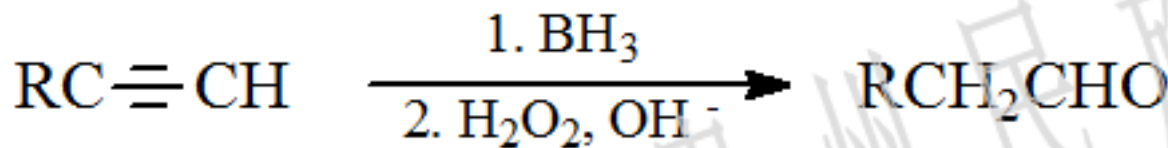


2、由炔烃制备:

A. 炔烃的水合

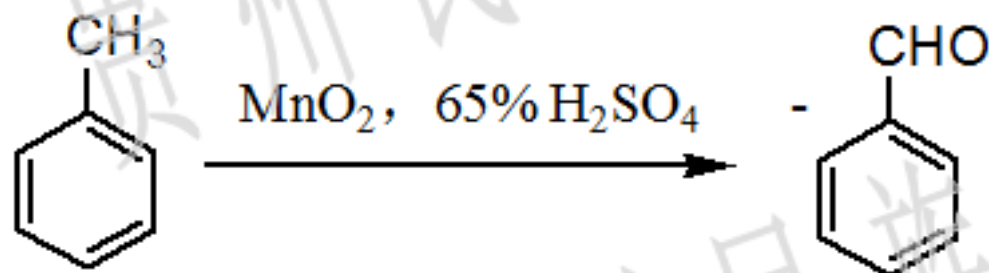


B. 用硼氢化一氧化法进行水合



3、由芳烃制备：

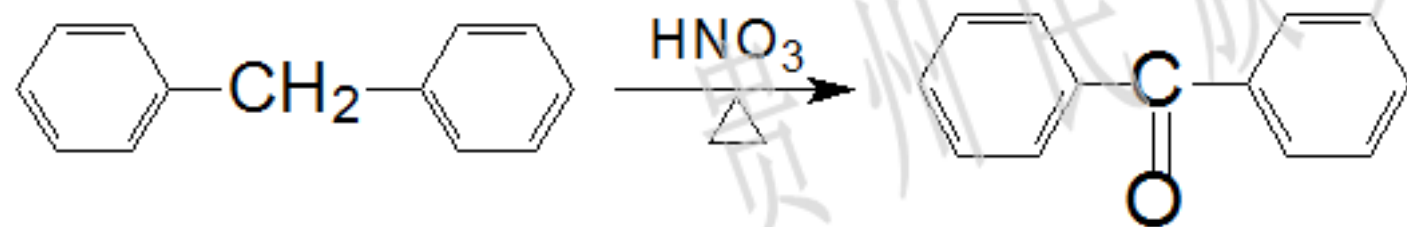
A. 氧化（芳烃侧链 α -H 的氧化）



芳醛也易被氧化，因此该反应要控制氧化条件，氧化剂不要过量。



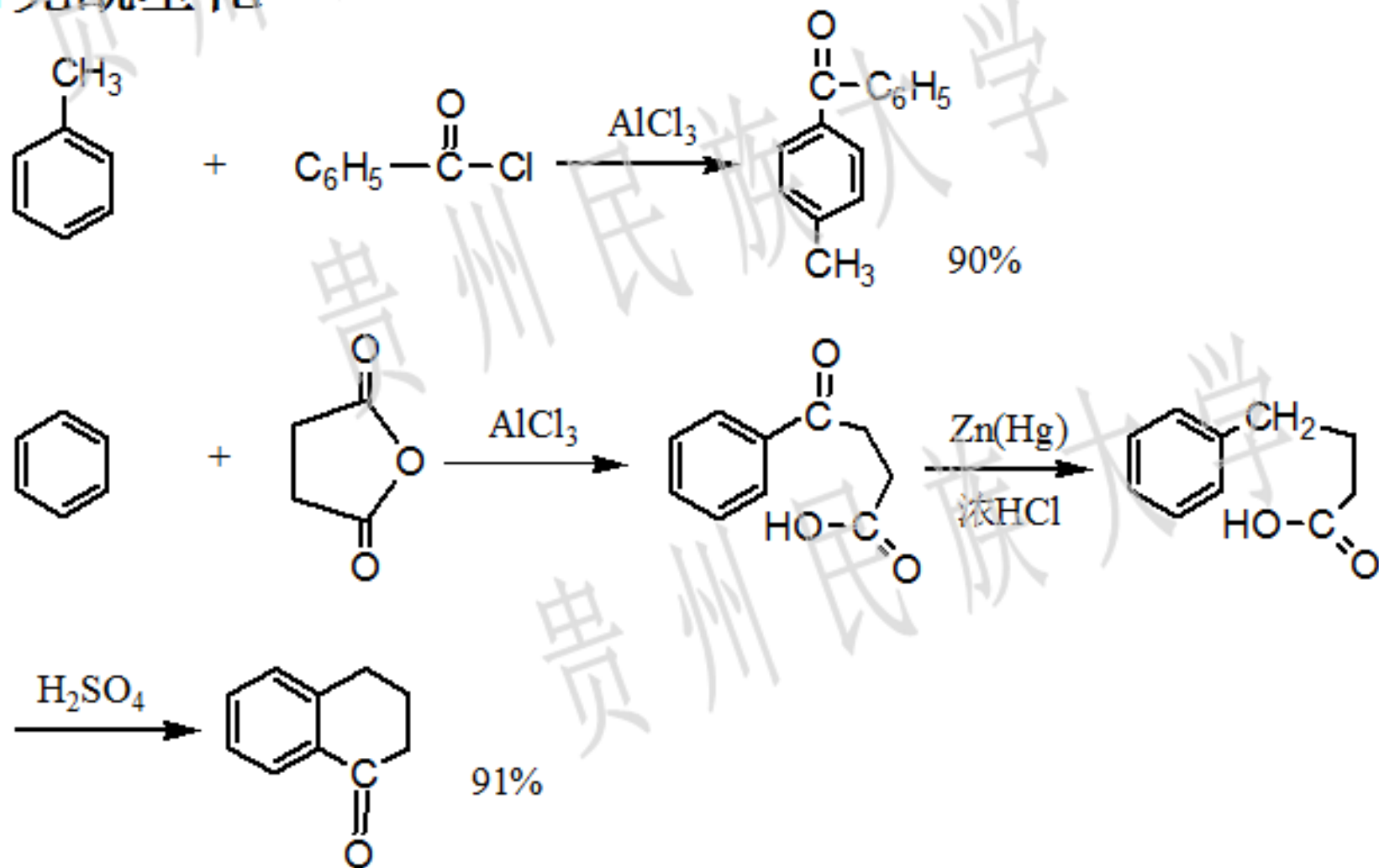
中间产物二乙酸酯不易连续被氧化



B. 卤化-水解

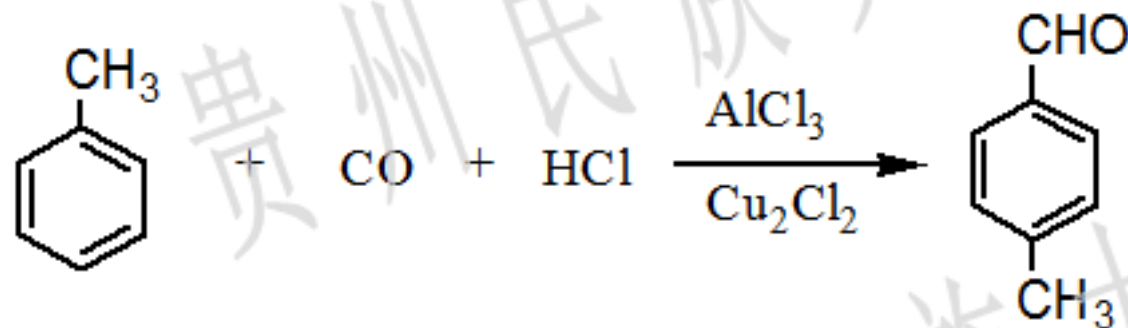
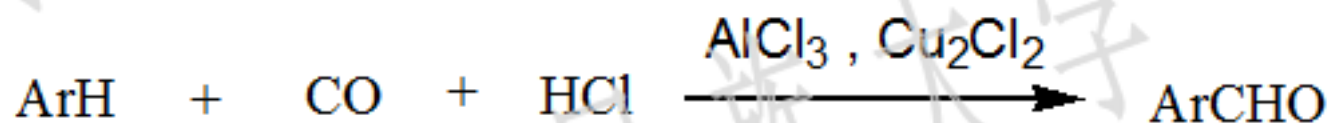


C. 傅克酰基化



D. 盖特曼-考赫反应 (Gattermann-Koch, 加特曼-科赫)

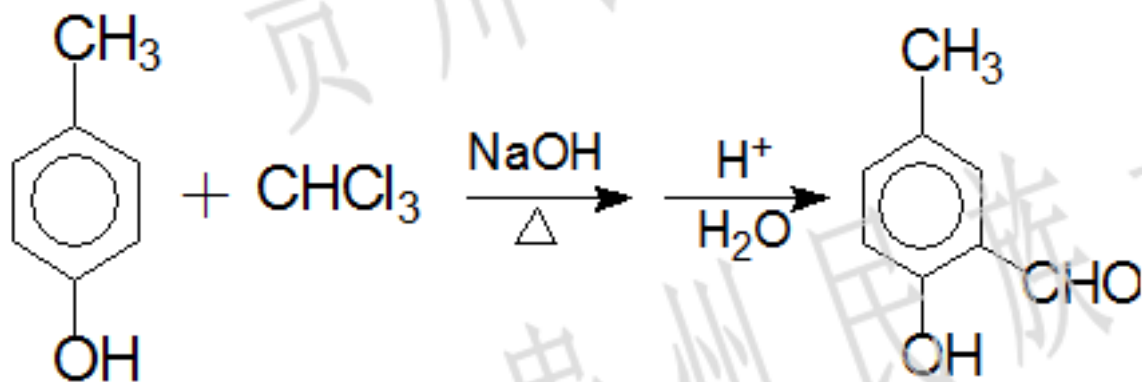
在催化剂作用下，芳烃和HCl、CO混合物作用，是一种特殊的傅克酰基化反应。



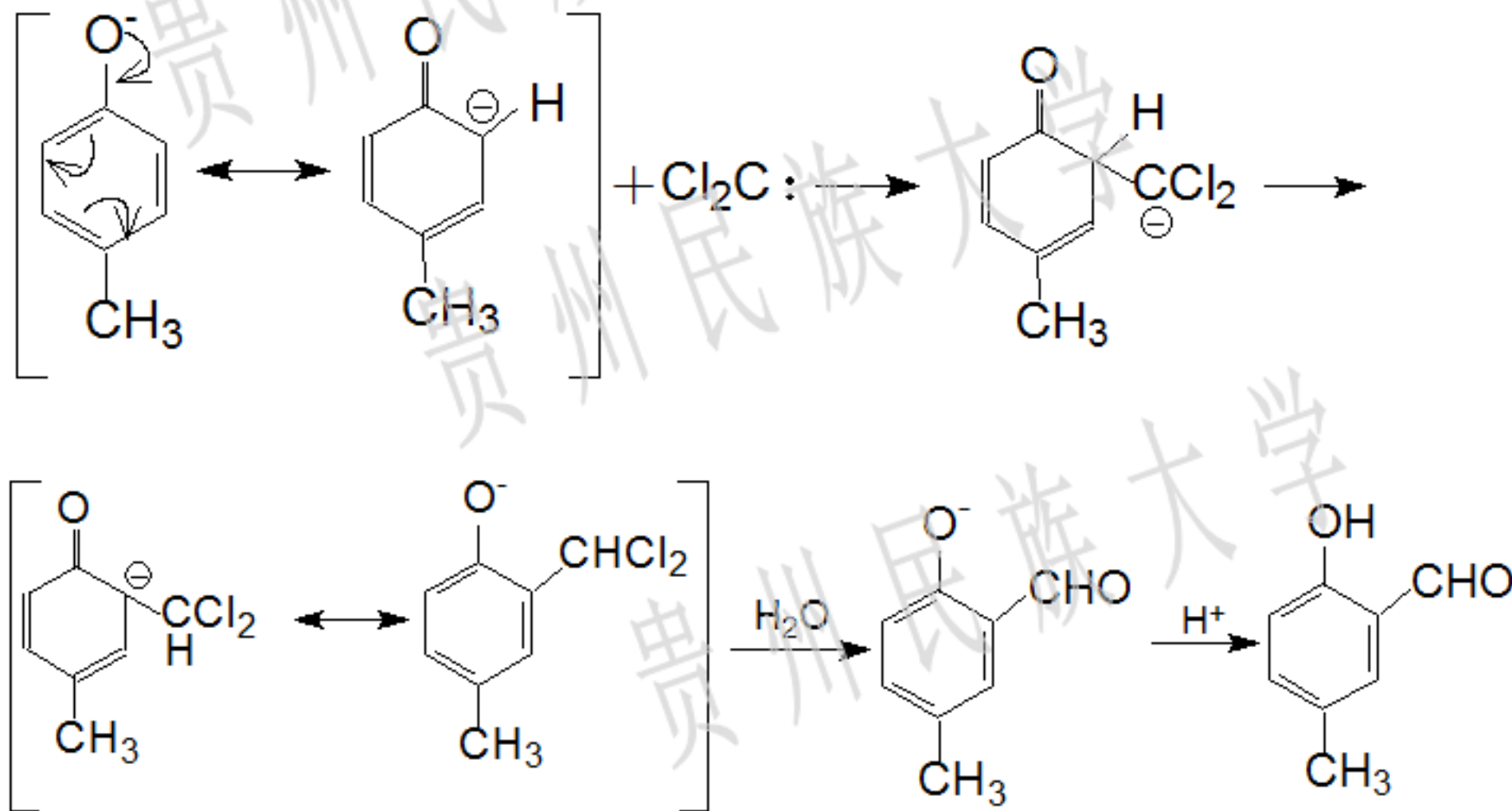
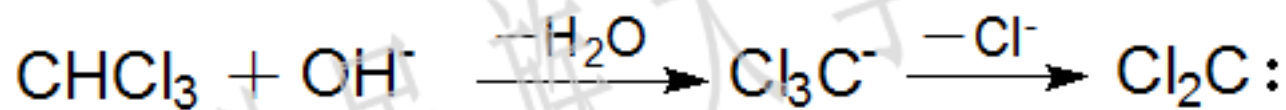
注意：芳环上有烷基、烷氧基，则醛基主要在对位。芳环上有羟基，反应效果不好。芳环上有吸电子基团，则反应不发生。

E. 瑞默-梯曼反应 (Reimer-Tiemann)

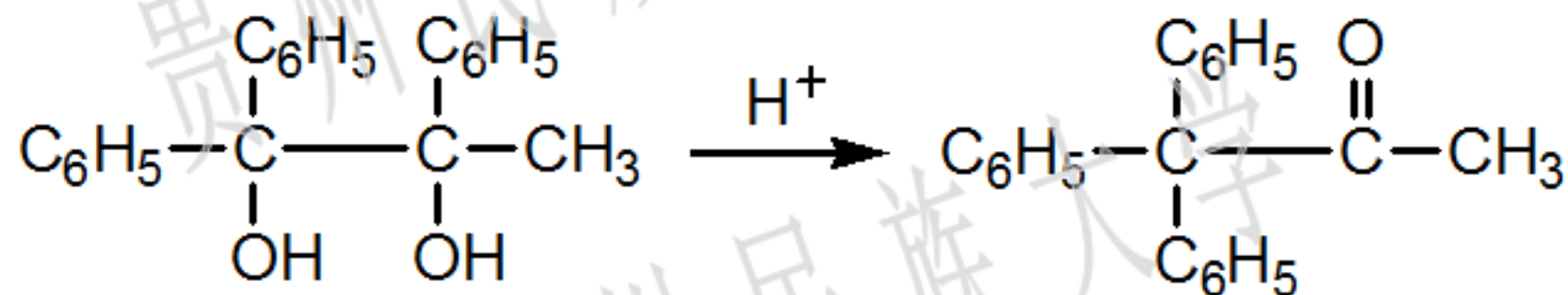
苯酚在NaOH存在下和CHCl₃作用，生成酚醛，主要生成邻位产物。如反应体系中有环糊精存在，可得对位产物。反应首先是氯仿在碱溶液中形成二氯卡宾；二氯卡宾再对苯酚羟基邻位进攻形成。



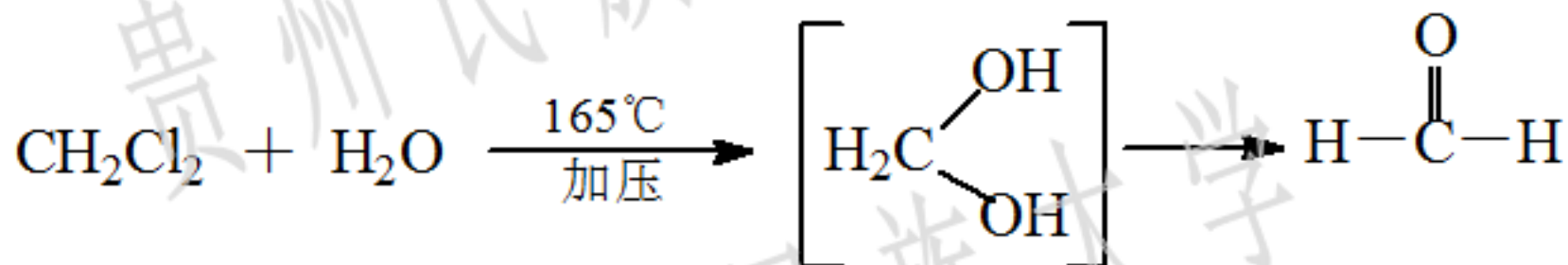
反应机理:



B. 频哪醇重排

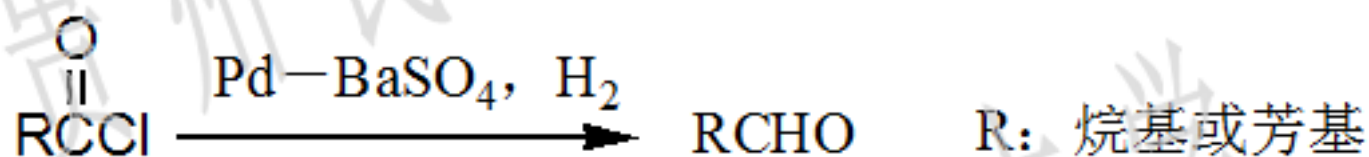


5、胞二卤代烃的水解：

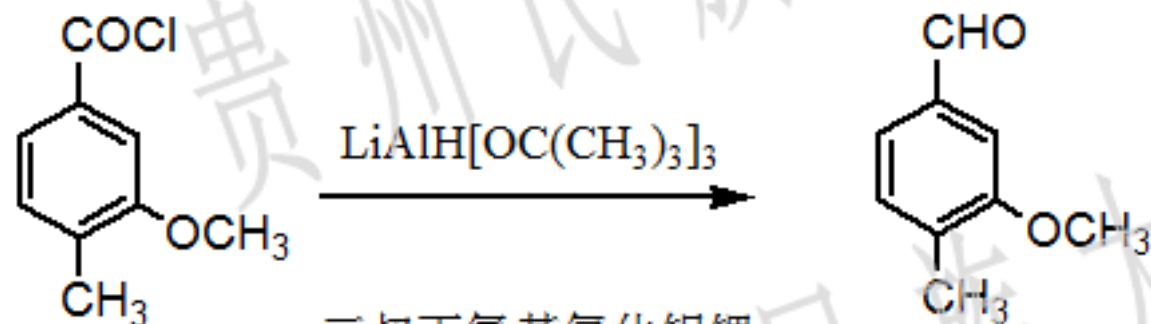


6、由羧酸衍生物制备:

A. 罗森孟德还原



Rosenmund还原

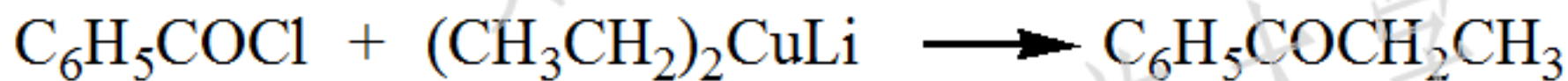
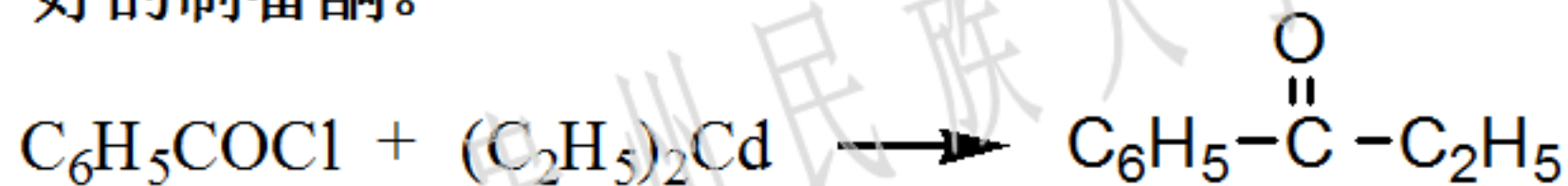


三叔丁氧基氢化铝锂

Pd-BaSO_4 和 $\text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ 都为选择性催化剂，还原酰氯为醛

B. 金属有机化合物制备

格式试剂以酰氯在低温下作用也可得到酮，但格式试剂较活泼，反应不易控制。由格式试剂制备的二烷基镉可较好的制备酮。



§ 9.4 与医学有关的醛、酮化合物

一、甲醛（俗称蚁醛）

在常温下为气体，沸点为 -21°C ，具有强烈刺激性气味的无色气体，易溶于水。甲醛有凝固蛋白质的性质，因此具有杀菌防腐能力。40%的甲醛水溶液俗称为福尔马林（Formalin），是常用的消毒剂和防腐剂。

二、苯甲醛

苯甲醛是最简单的芳香醛，它常与糖类物质结合成糖苷的形式存在于杏仁桃仁等许多果实的种子中，尤以苦杏仁中含量最高，所以又将苯甲醛称为苦杏仁油。苯甲醛为无色液体沸点 179°C ，微溶于水，易溶于乙醇和乙醚中。

三、丙酮

丙酮是最简单的酮，为无色、易挥发、易燃的液体，沸点 56.5°C ，具有特殊气味，与水能以任意比例混溶，还能溶解多种有机物，因此它是一种很重要的有机溶剂。

正常人的血液中丙酮含量极低，当人体出现糖代谢紊乱病症时（如糖尿病），体内脂肪异常分解，产生过量丙酮。

临床上检查患者尿中是否含有丙酮，常用亚硝酰铁氰化钠溶液和氨水（或氢氧化钠溶液），如有丙酮存在，即呈现红色，也可以用碘仿反应来检查。

