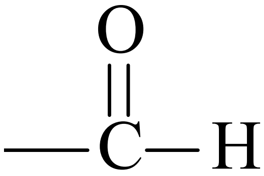
第十章　醛 酮

（一）结构和命名:

1. 结构:

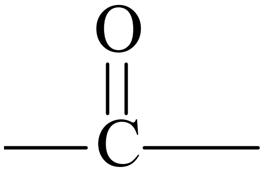
通式：$C_nH_{2n}O$，醛、酮互为同分异构体。

官能团:



$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$

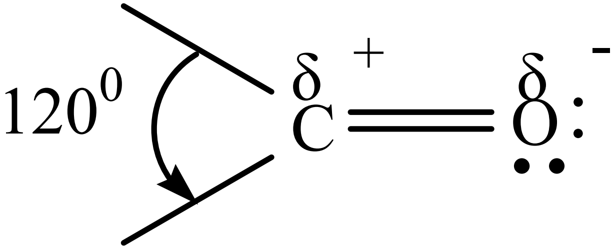
醛基



$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$

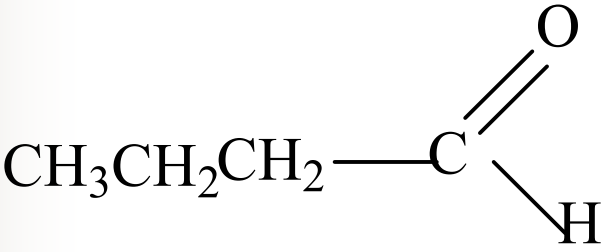
羰基

碳原子采用SP² 杂化，三个σ键共平面，羰基碳原子和氧原子上的P轨道在侧面重叠生成π键，氧原子上还有两对未共用电子。

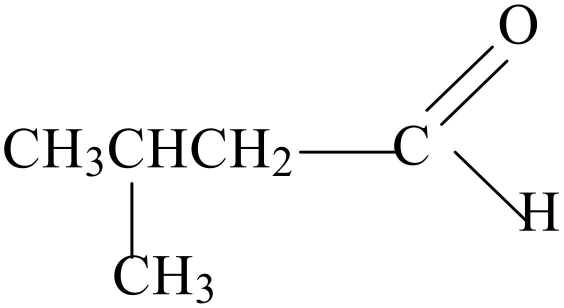


2.　命名：

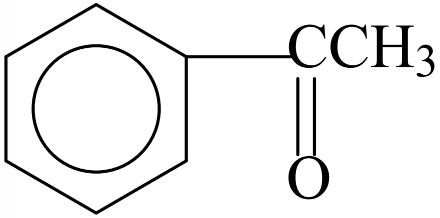
（1）习惯命名：醛类似于醇，烃基可采用习惯命名。例如：



正丁醛

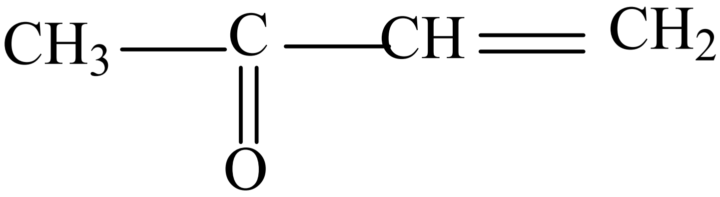


异戊醛



苯乙酮（甲基苯基酮）

(acetophenone)



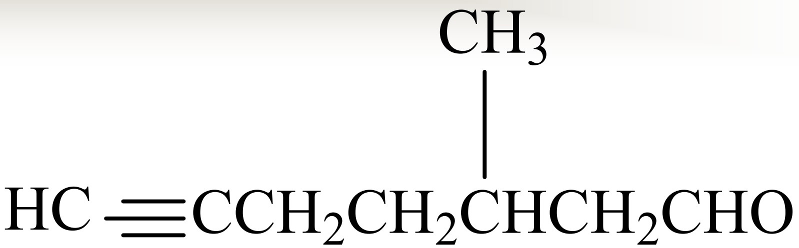
$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH_2$$

甲基乙烯基酮

（2）系统命名：

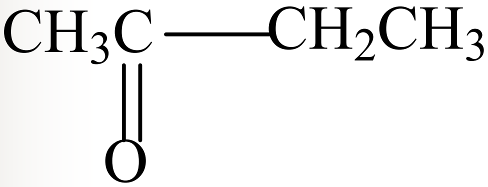
$CH_3CH{=\!=}CHCHO$

2-丁烯醛（巴豆醛）



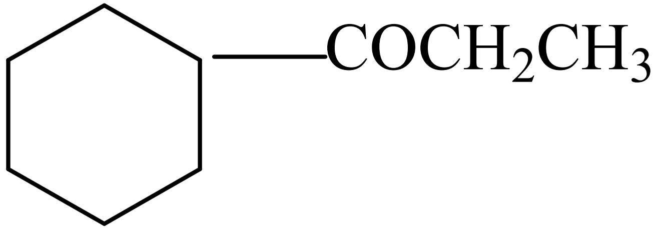
$HC{\equiv}CCH_2CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CHO$

3-甲基-6-庚炔醛



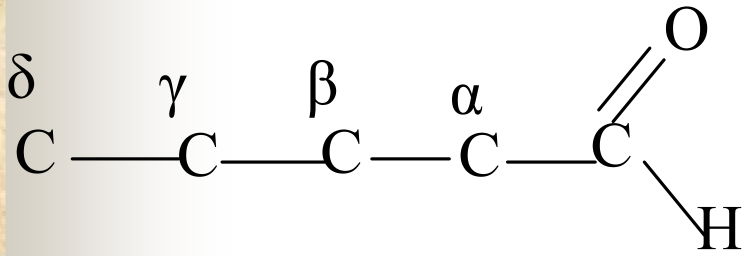
$CH_3\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-\!-}CH_2CH_3$

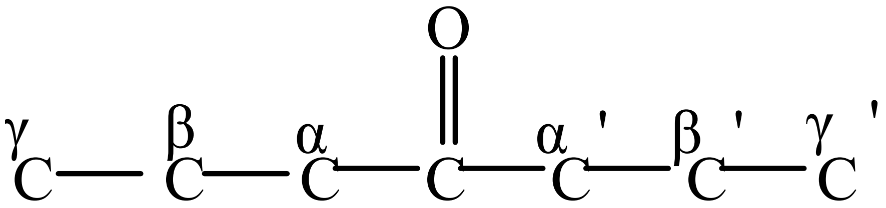
2-丁酮



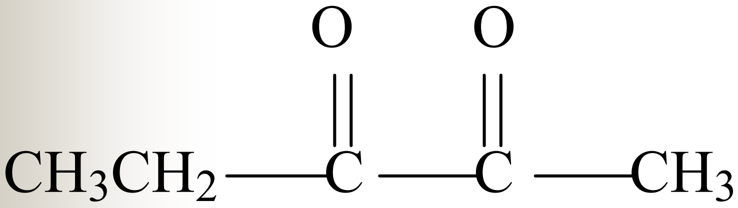
1-环己基-1-丙酮

碳原子的位置有时也可用希腊字母表示，紧连官能团的碳原子为α-碳原子，其次为β， γ……，依次标出。



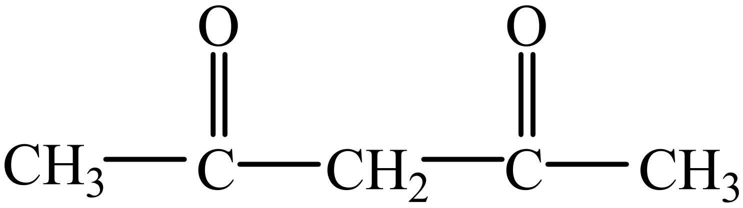


所以，以下化合物也可命名为：



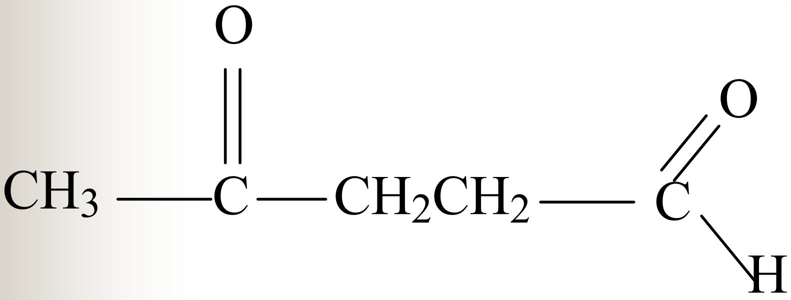
$$CH_3CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

α -戊二酮
（2，3-戊二酮）



$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

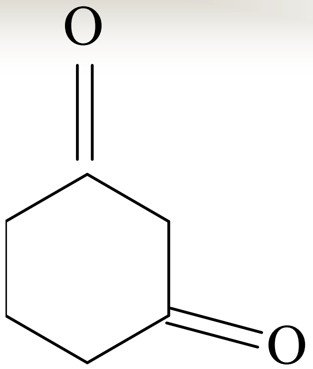
β -戊二酮
（2，4-戊二酮）



$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_2-\underset{H}{C}{=}O$

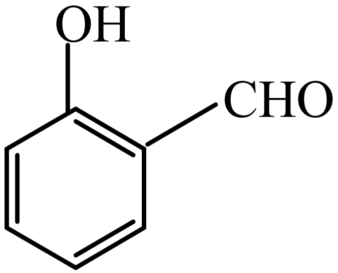
4-氧代戊醛

（**4-**戊酮醛）或（ γ -戊酮醛）



1，3-环己二酮

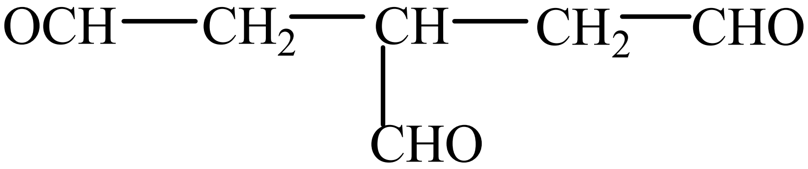
（ β -环己二酮）



2-羟基苯甲醛

（邻-羟基苯甲醛）

（ 水杨醛）

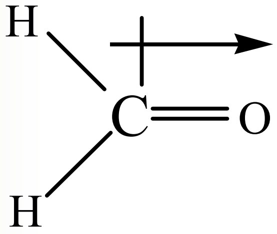


$OCH-CH_2-\underset{CHO}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CHO$

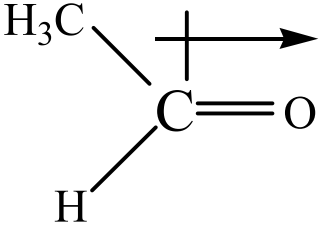
3-甲酰基戊二醛

（二）物理性质：

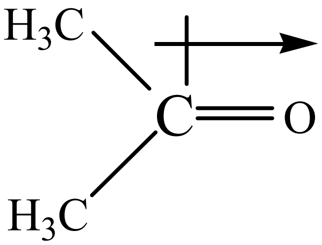
- 甲醛在室温下为气体，其它的醛酮为液体或固体。
- 偶极矩较大：



2.27D



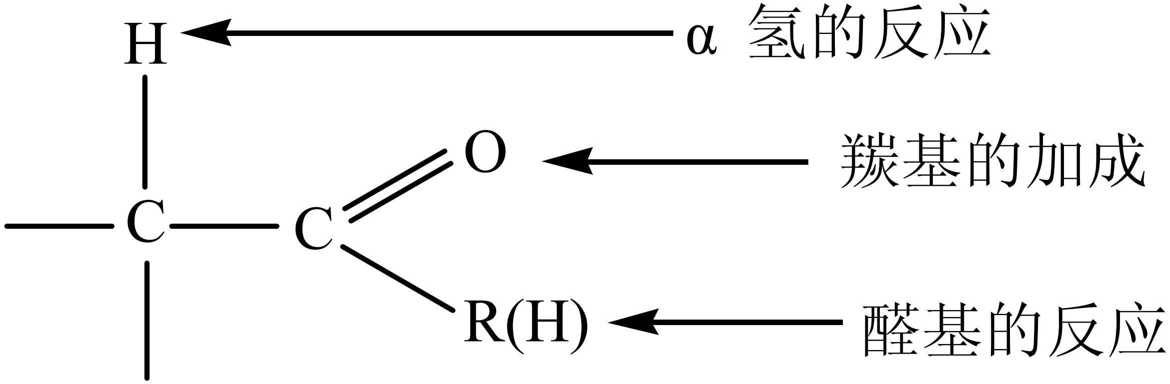
2.72D



2.85D

- 偶极间的静电引力使其沸点大于相应的烃、醚，小于醇 。
- 低级醛、酮，可溶于水（与水形成氢键）。 如甲醛、乙醛、丙酮。

（三）化学性质：

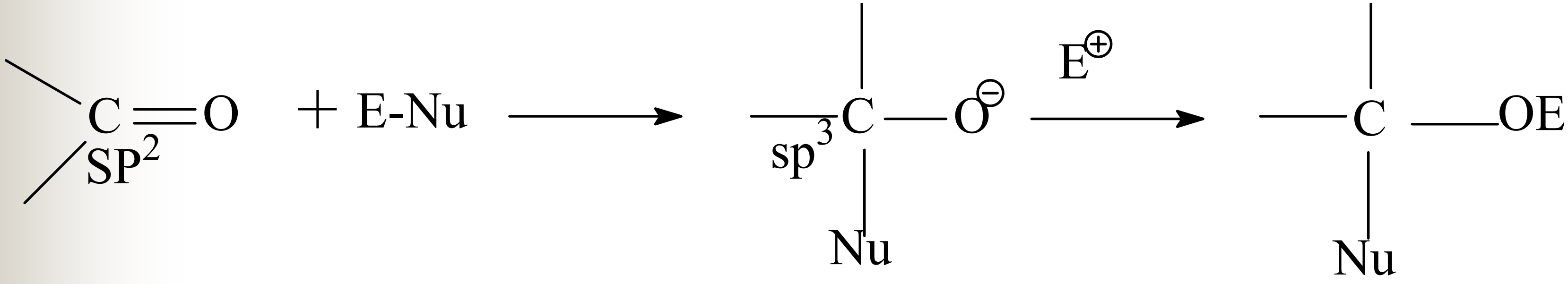


α 氢的反应

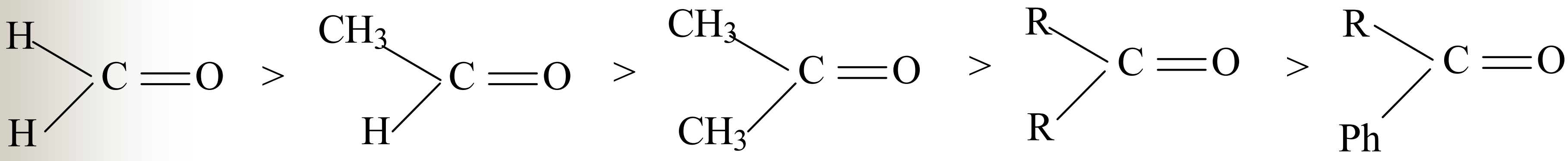
羰基的加成

醛基的反应

一、 加成反应：（亲核）

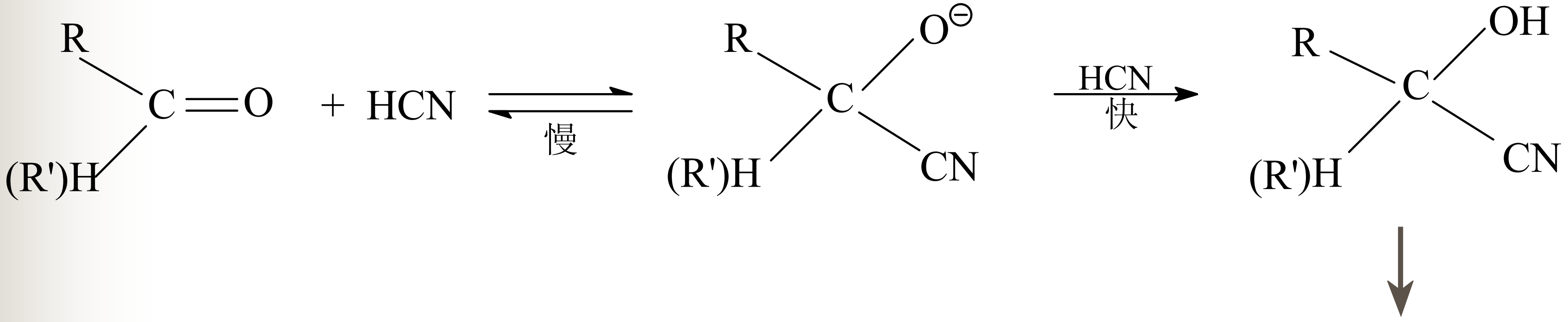


不同结构的醛酮进行亲核加成时的活性顺序如下：



原因：**(1)** 空间位阻 , **(2) CH_3-、R-**是供电子基 , 削弱了羰基碳上的电正性。

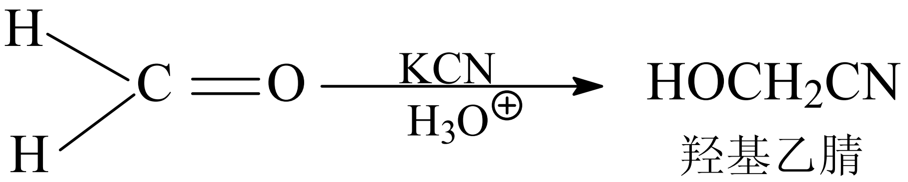
1. 加氢氰酸：



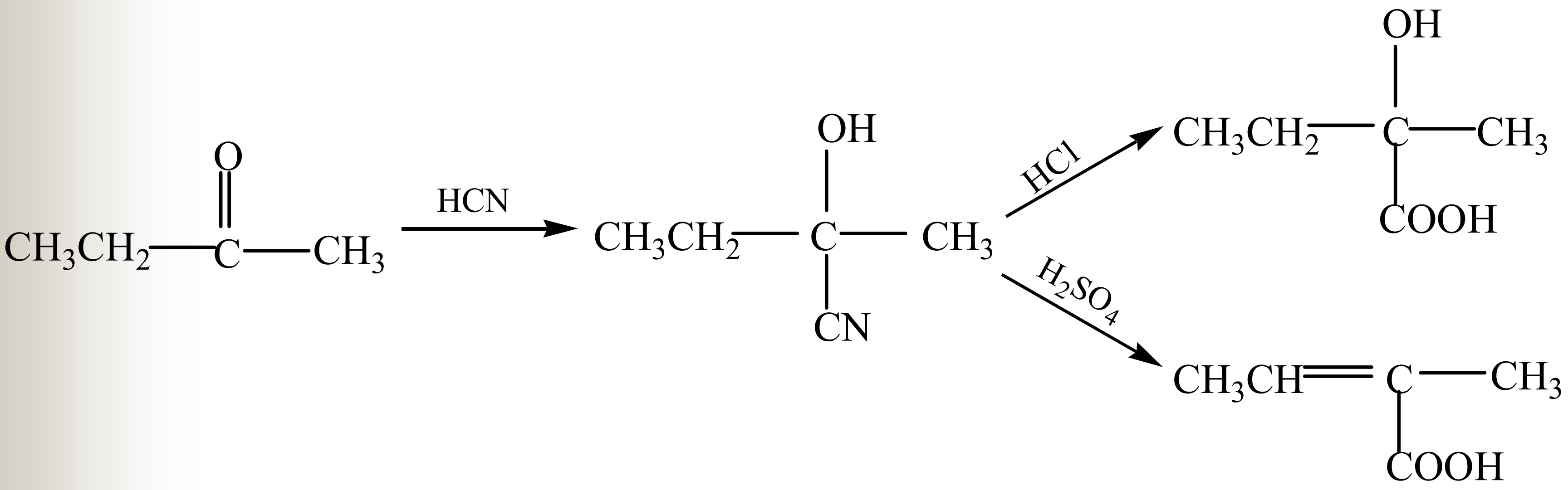
α 、β 不饱和酸

本反应在碱的催化下反应速度加快：

$$HCN \xrightleftharpoons[H^{\oplus}]{OH^{\ominus}} H^{\oplus} + CN^{\ominus}$$



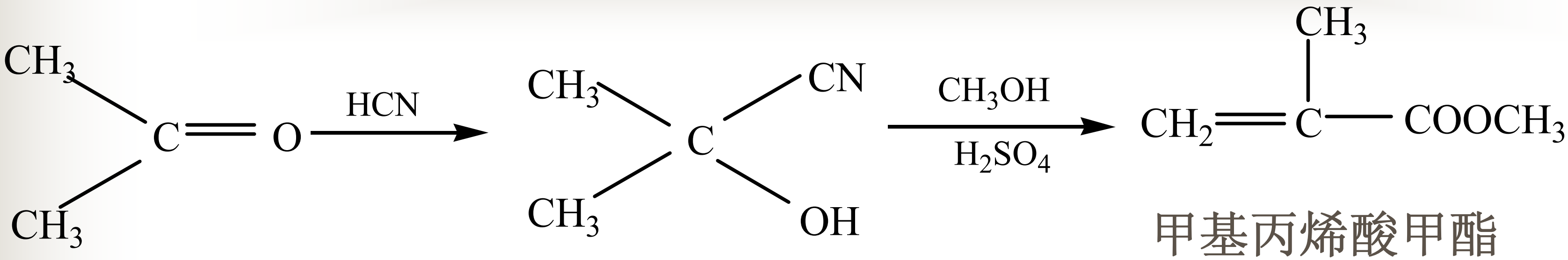
例如：



$$CH_3CH_2COCH_3 \xrightarrow{HCN} CH_3CH_2C(OH)(CN)CH_3$$

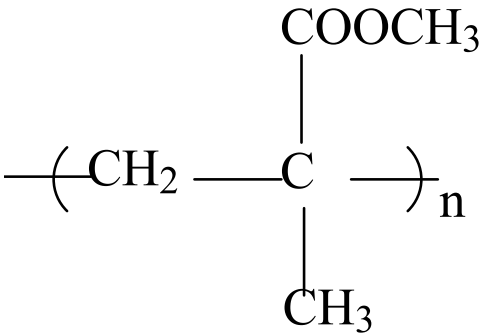
$$CH_3CH_2C(OH)(CN)CH_3 \xrightarrow{HCl} CH_3CH_2C(OH)(COOH)CH_3$$

$$CH_3CH_2C(OH)(CN)CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH{=}C(COOH)CH_3$$



甲基丙烯酸甲酯

聚甲基丙烯酸甲酯是合成 有机玻璃的单体：

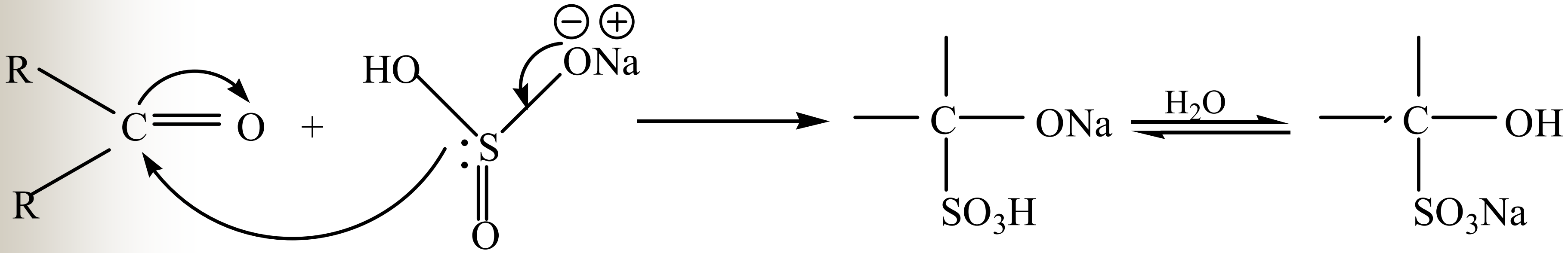


$$-\!\!\left(CH_2-\overset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}-\right)_n$$

因为**HCN**剧毒，**b.p26.5**℃，所以一般是将酸加入醛（或酮）和氰化钠的水溶液中。

本反应局限于醛、脂肪族甲基酮和**8**个碳以下的环酮。

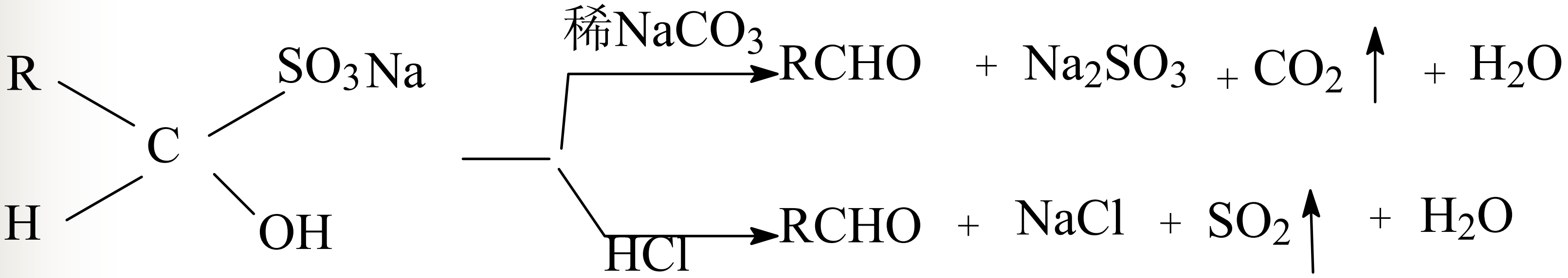
2. 加$NaHSO_3$



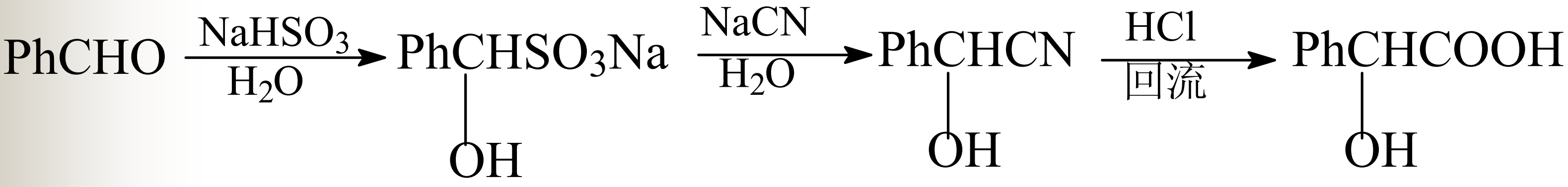
α -羟基磺酸钠

取代基越大，反应越慢，越困难。本反应仍局限于醛、脂肪族甲基酮和**8**个碳以下的环酮。

产物为白色结晶，不溶于饱和$NaHSO_3$溶液中，易分离。加酸或碱，可还原。用于鉴定醛、部分的甲基酮或一般的环酮，并可用于分离提纯。



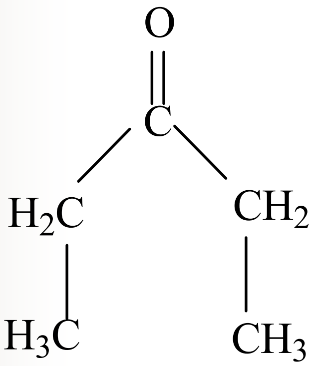
此外：



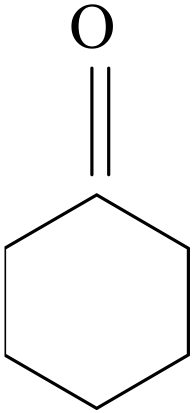
$$\mathrm{PhCHO} \xrightarrow[\mathrm{H_2O}]{\mathrm{NaHSO_3}} \underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{PhCHSO_3Na}} \xrightarrow[\mathrm{H_2O}]{\mathrm{NaCN}} \underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{PhCHCN}} \xrightarrow[\text{回流}]{\mathrm{HCl}} \underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{PhCHCOOH}} \quad 67\%$$

用上述方法可避免使用剧毒的**HCN**。

下列两种酮分别与**$NaHSO_3$**作用，结果为：



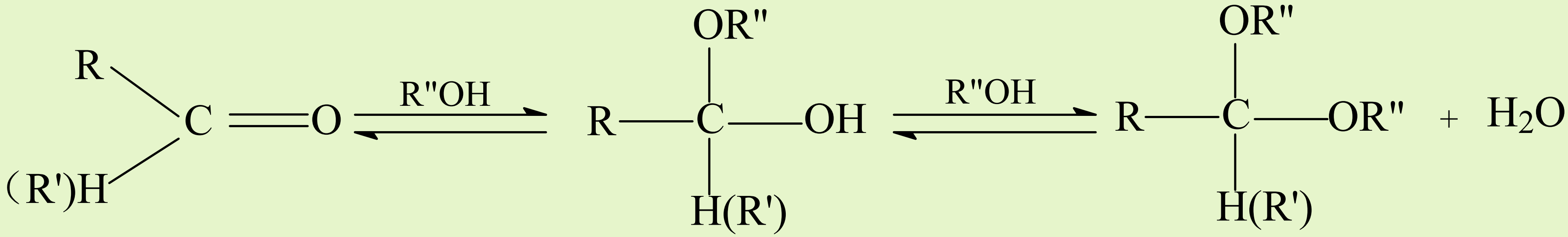
3-戊酮 （2%）



(35%)

成环后，羟基上的两个基团的自由运动受限，因此空间阻碍减少而使产量增加。

3. 与ROH：

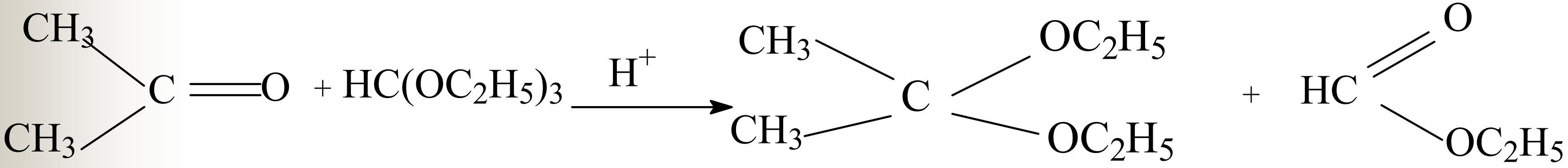


半缩醛(不稳定)
（hemiacetals)

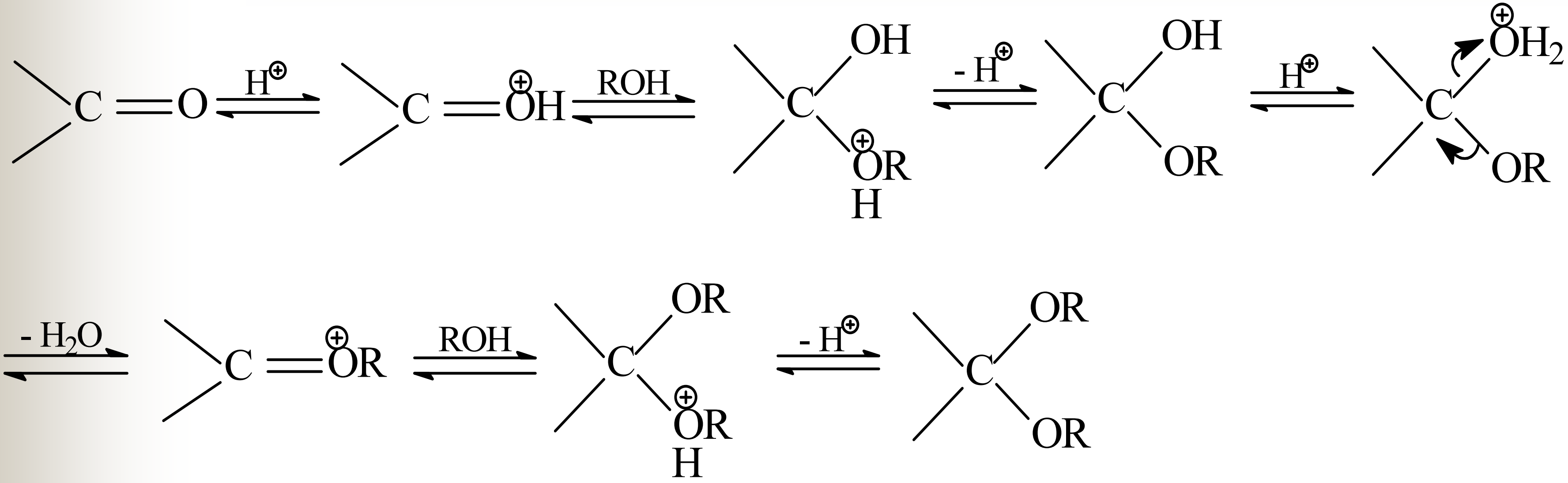
缩醛(较稳定)
(acetals)

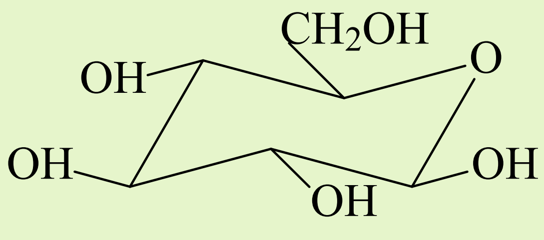
本反应可采用除水，使反应右移。

对于难于反应的酮，可采用：



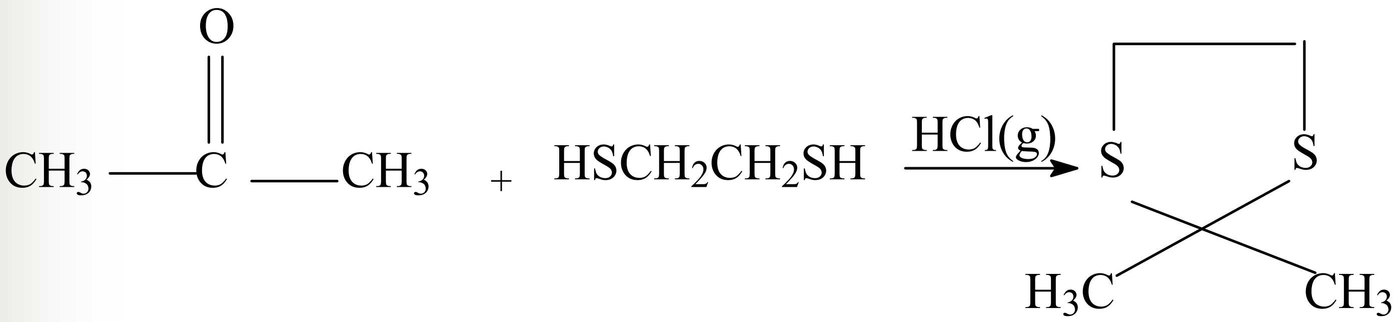
原甲酸乙酯

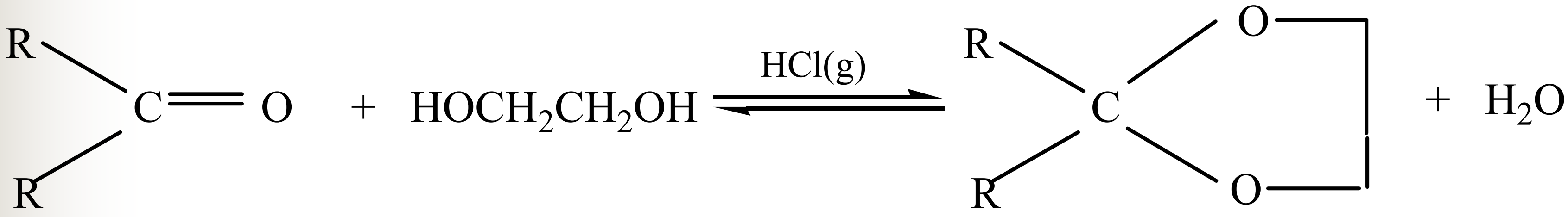


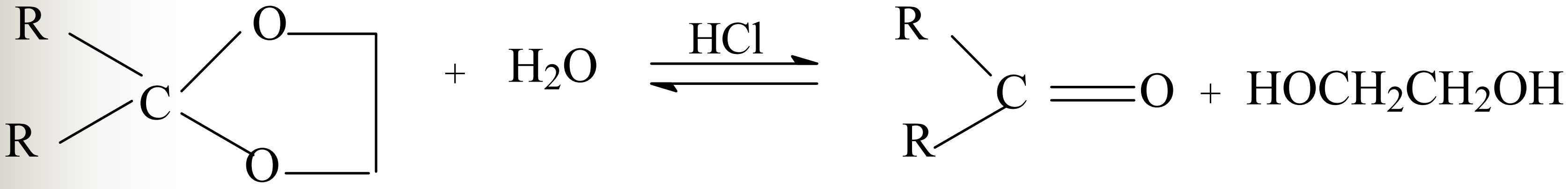


（+）-葡萄糖（环状半缩醛）

可采用二元醇与醛酮作用：



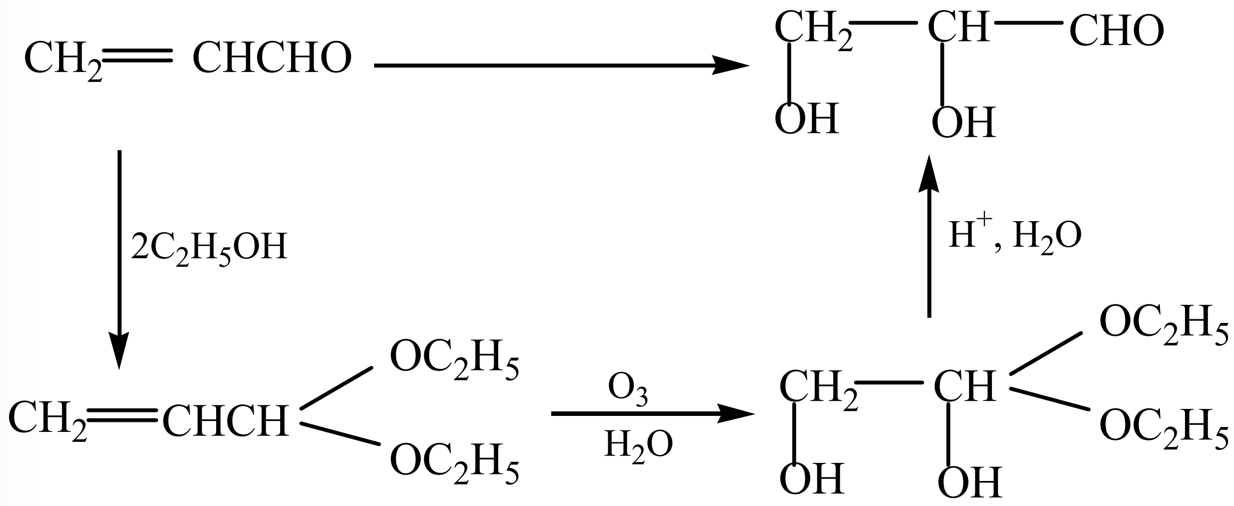




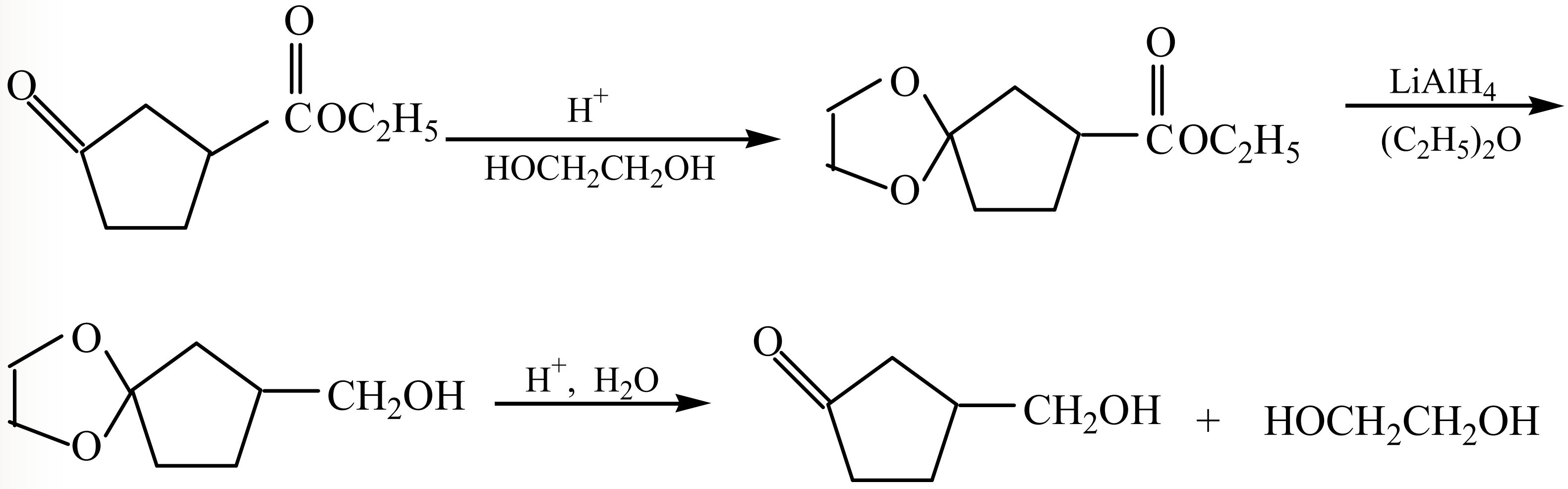
缩醛对碱稳定，对酸不稳定。

应用：保护羰基。

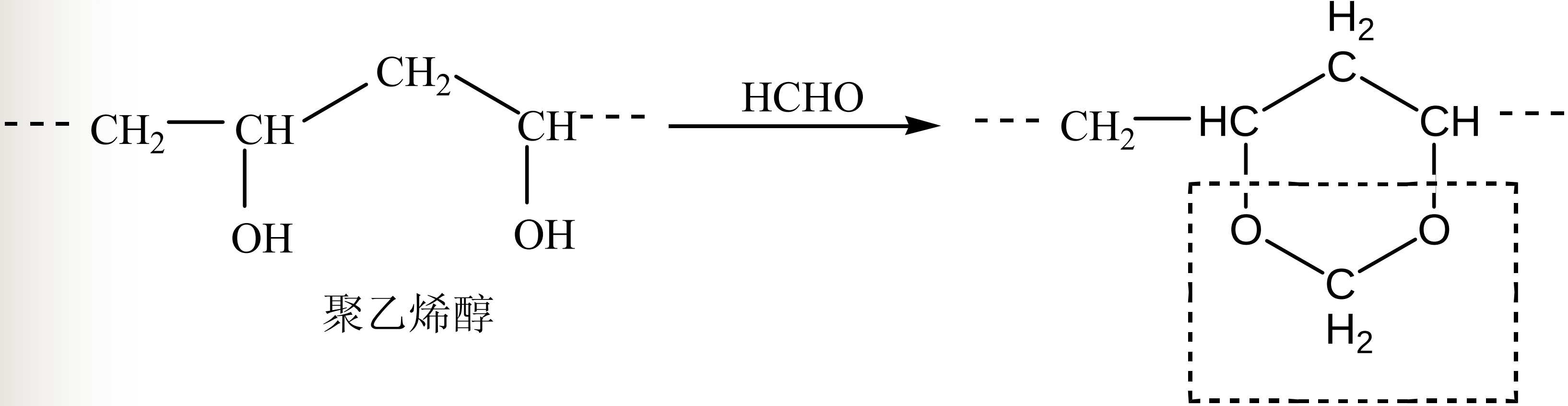
(1)


CH2=CHCHO
CH2–CH–CHO
OH OH
2C2H5OH
CH2=CHCH(OC2H5)2
O3
H2O
CH2–CH–CH(OC2H5)2
OH OH
H+, H2O

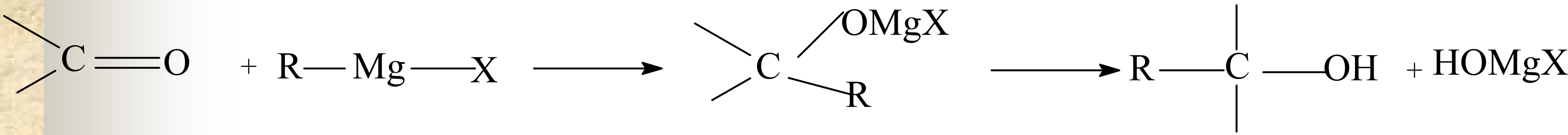
(2)


O
COC2H5
H+
HOCH2CH2OH
O
O
LiAlH4
(C2H5)2O
CH2OH
H+, H2O
CH2OH
+ HOCH2CH2OH

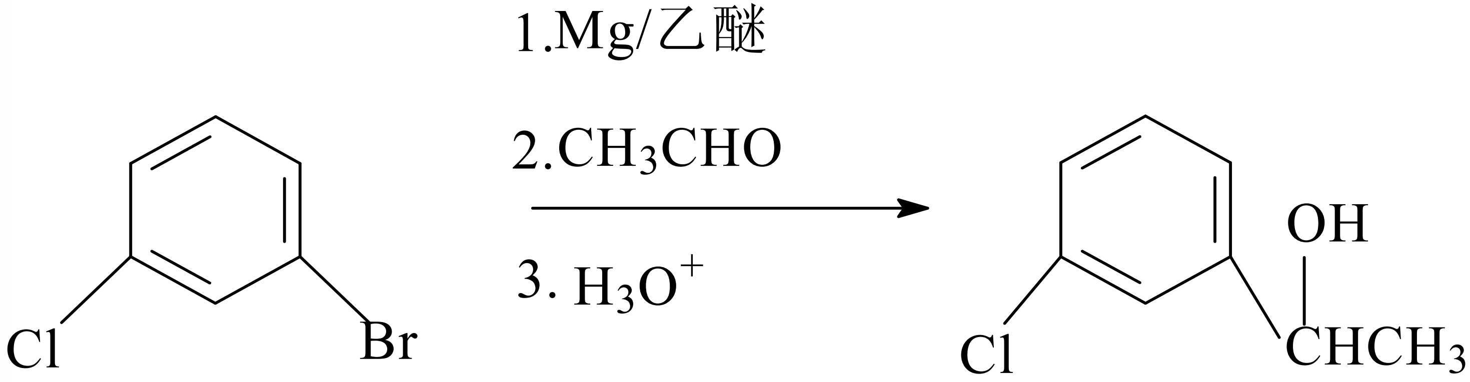
(3) 维尼纶：聚乙烯醇含有多个亲水基团，为了提高其耐水性能，可用甲醛使其部分缩醛化，得到性能优良的合成纤维——维尼纶。



4. 与格氏试剂反应:



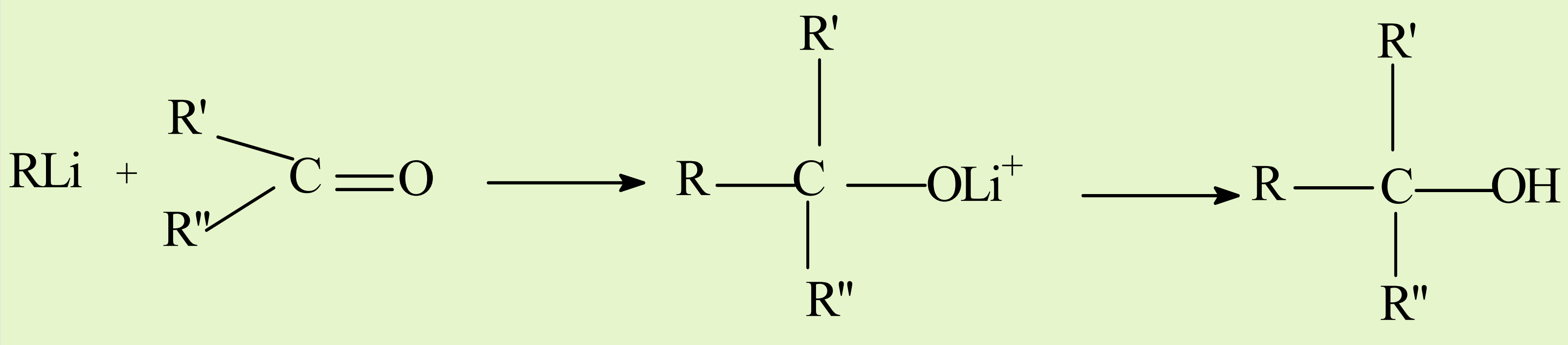
如：


1.Mg/乙醚
2.CH_3CHO
3. H_3O^+
Cl
Br
OH
Cl
$CHCH_3$


$Br(CH_2)_3COCH_3$
Mg,微量$HgCl_2$
THF
OH
CH_3

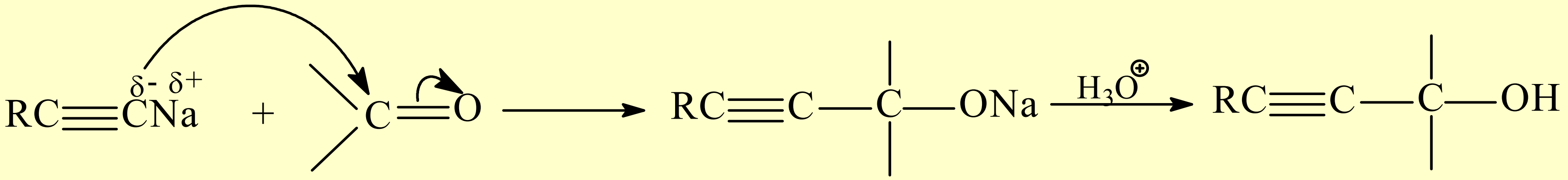
60%

烷基锂与格氏试剂类似，但产率较高，分离较易，空间障碍小于格氏试剂。

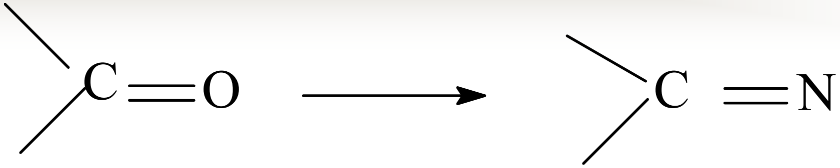


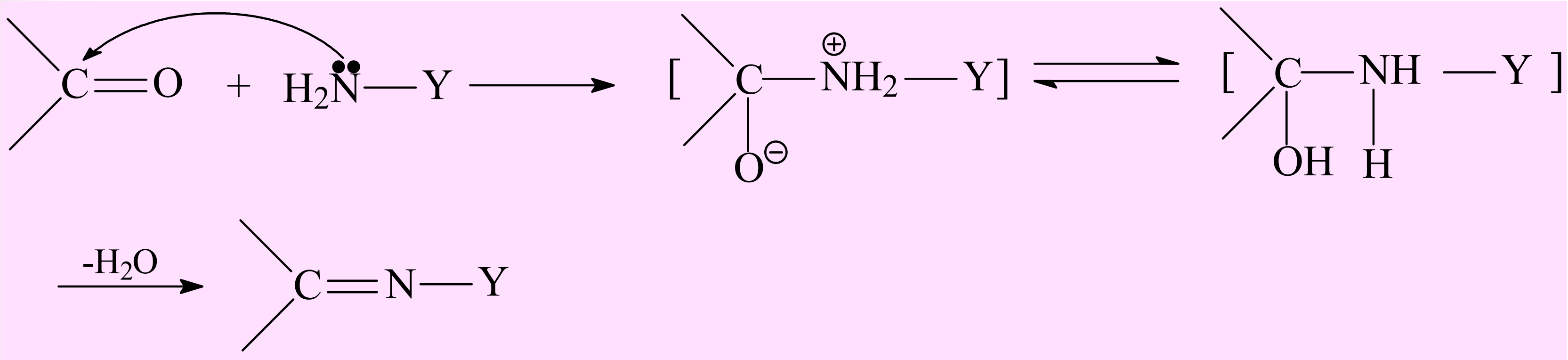
$$(CH_3)_3CCOC(CH_3)_3 + (CH_3)_3CLi \xrightarrow[-70^0C]{\text{醚}} [(CH_3)_3C]_3COH$$

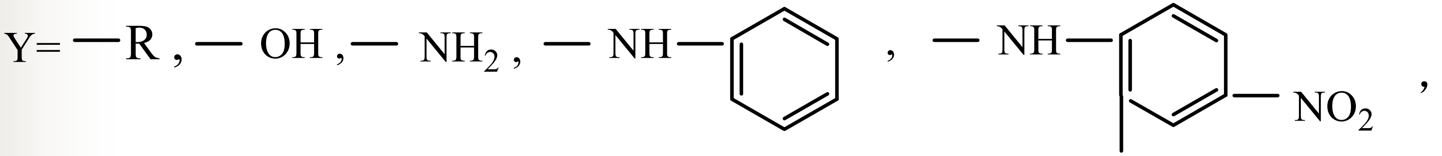
三叔丁基甲醇



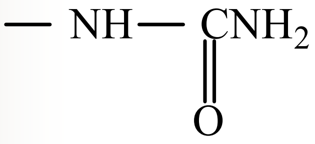
5. 与氨的衍生物加成缩合：





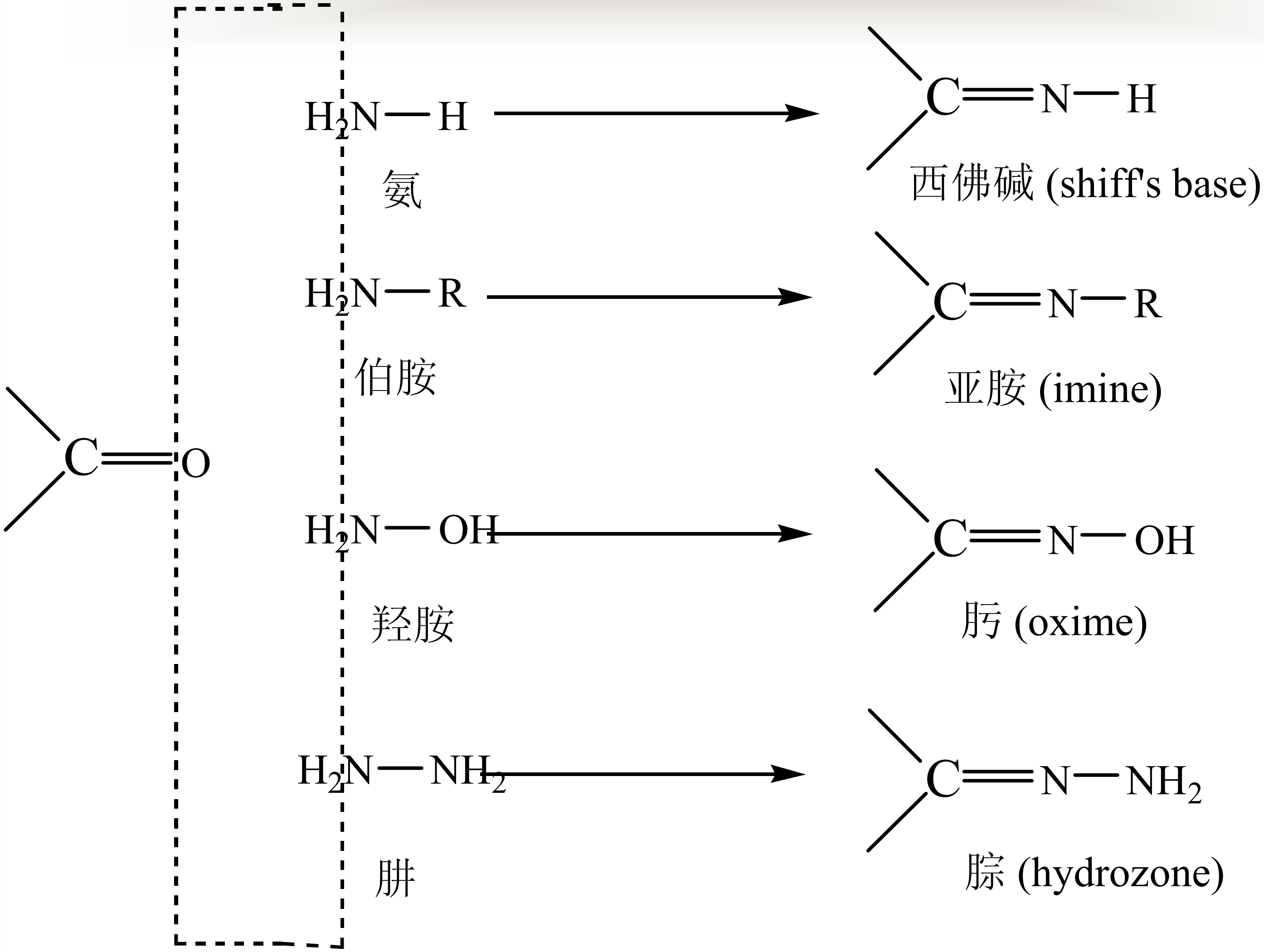


伯胺　羟胺　肼　苯肼　2,4 - 二硝基苯肼



—NH—C(=O)—NH_2　等

氨基脲



H_2N-H

氨

西佛碱 (shiff's base)

H_2N-R

伯胺

亚胺 (imine)

H_2N-OH

羟胺

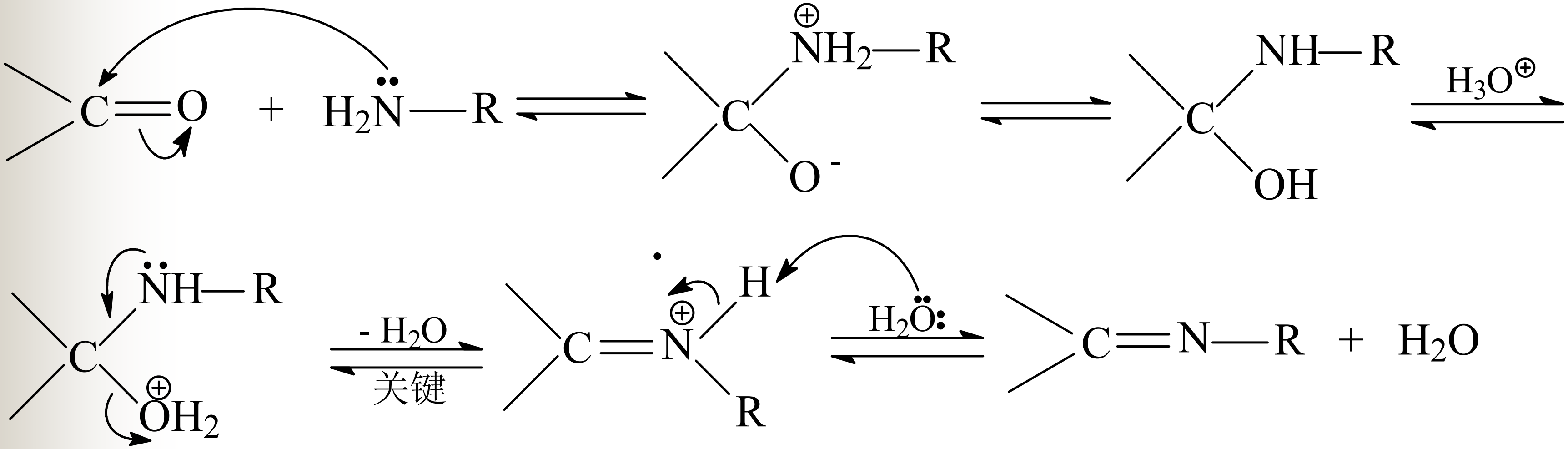
肟 (oxime)

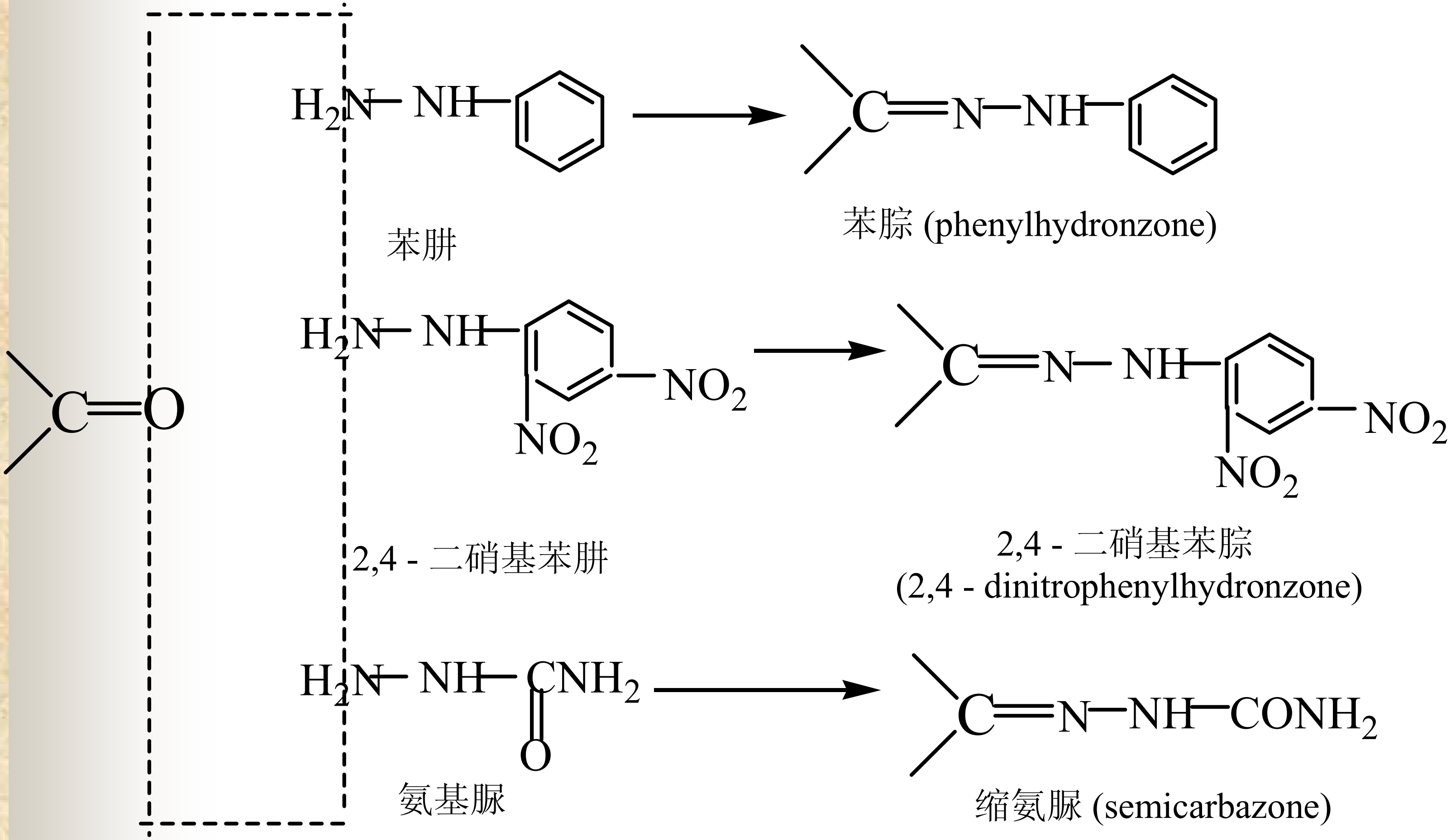
H_2N-NH_2

肼

腙 (hydrozone)

生成亚胺的反应在PH值为4-5时，效果最好：





苯肼

苯腙 (phenylhydronzone)

2,4 - 二硝基苯肼

2,4 - 二硝基苯腙
(2,4 - dinitrophenylhydronzone)

氨基脲

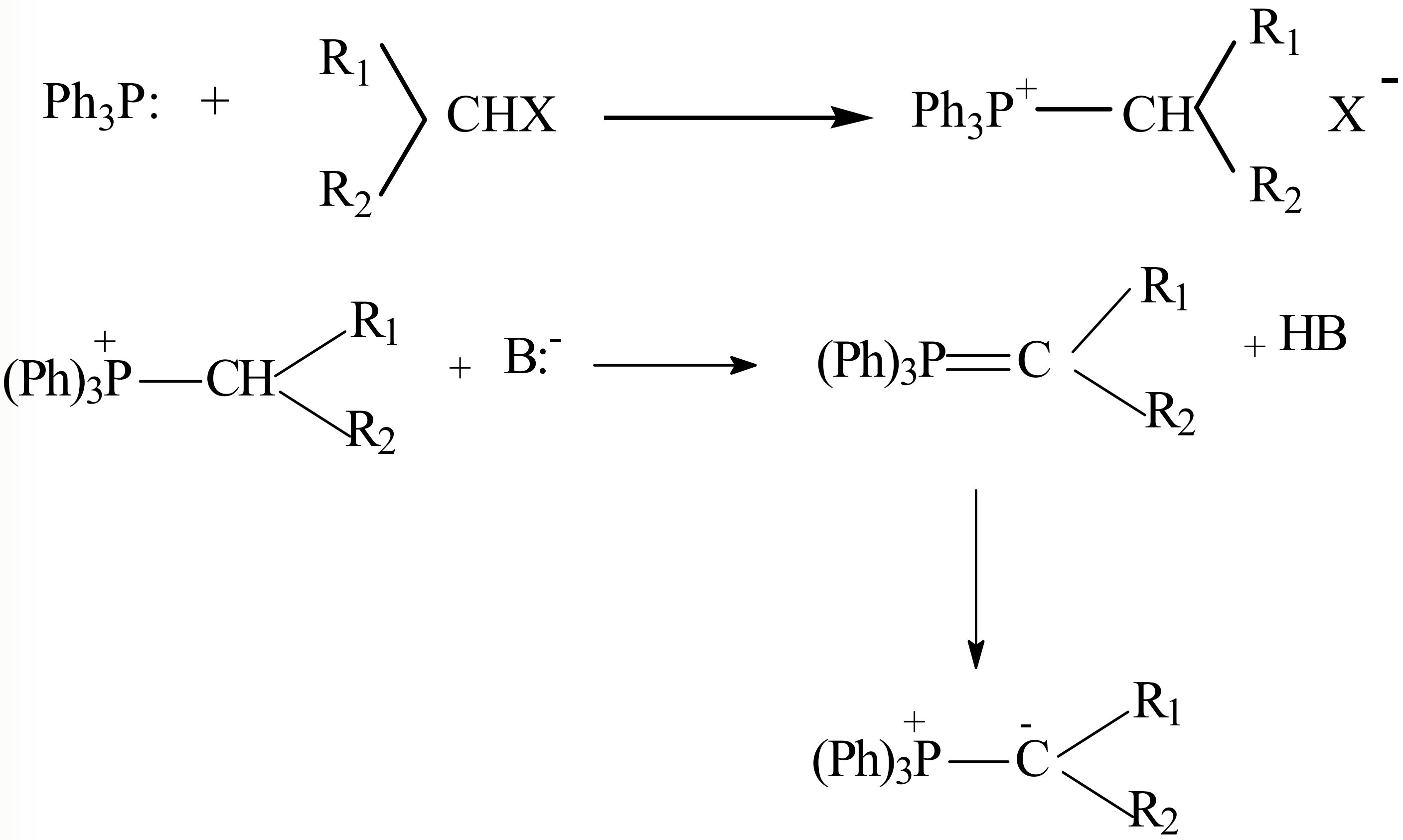
缩氨脲 (semicarbazone)

6. 与Wittig试剂加成:

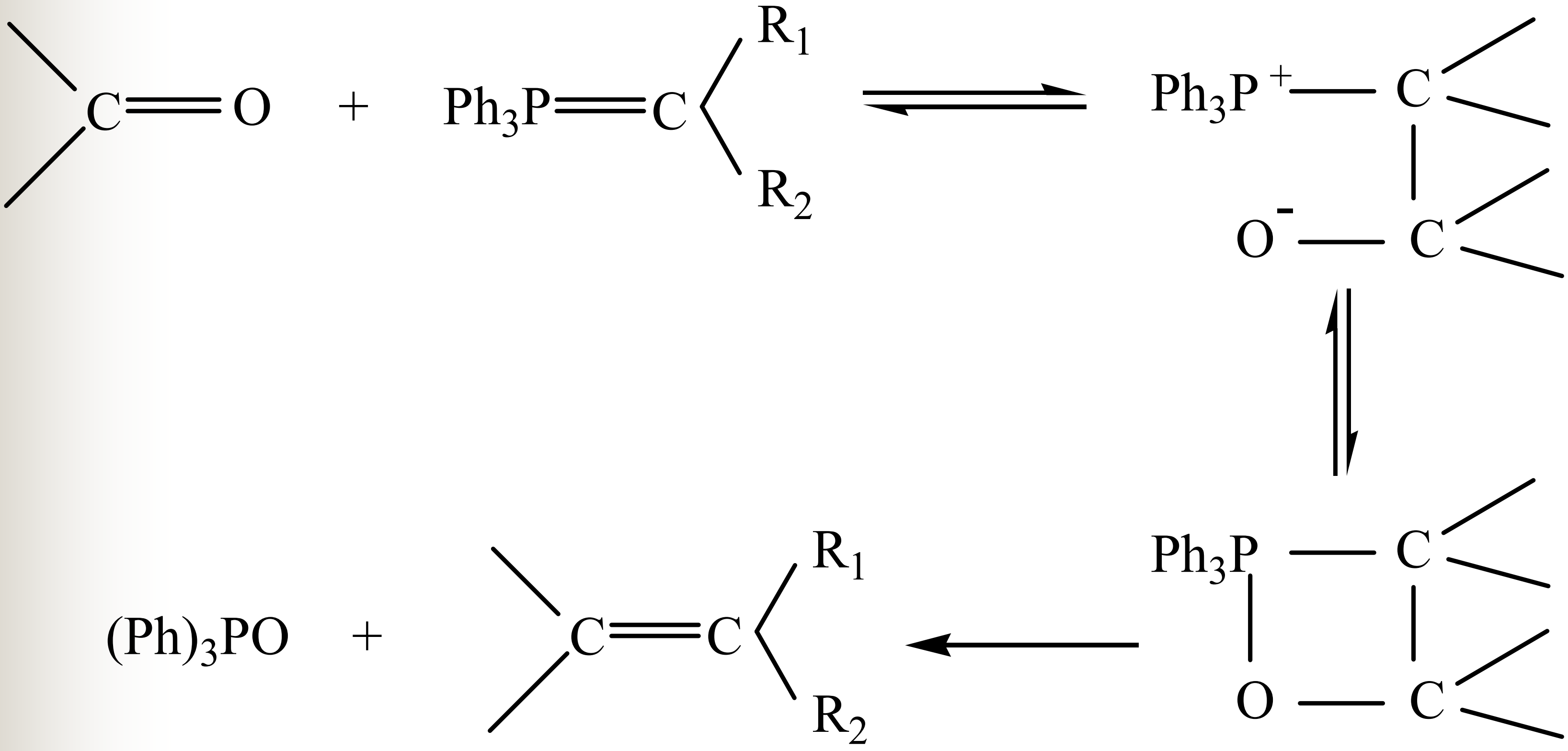
$Ph_3P^{+}\text{—}\overset{-}{C}H_2$（三苯基亚甲鏻）

带有相邻“+”、“-”电荷的内鎓盐，音译为叶立德（**ylide**）。

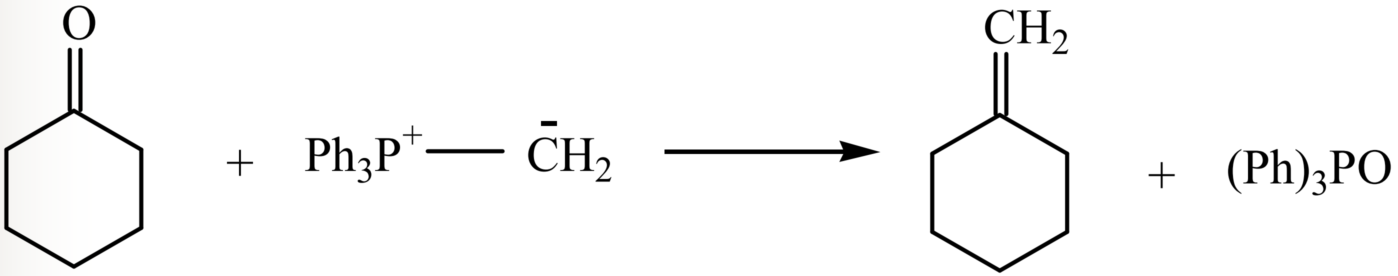
$(CH_3)_2S^{+}\text{—}\overset{-}{C}H_2$ **(二甲基亚甲锍)**



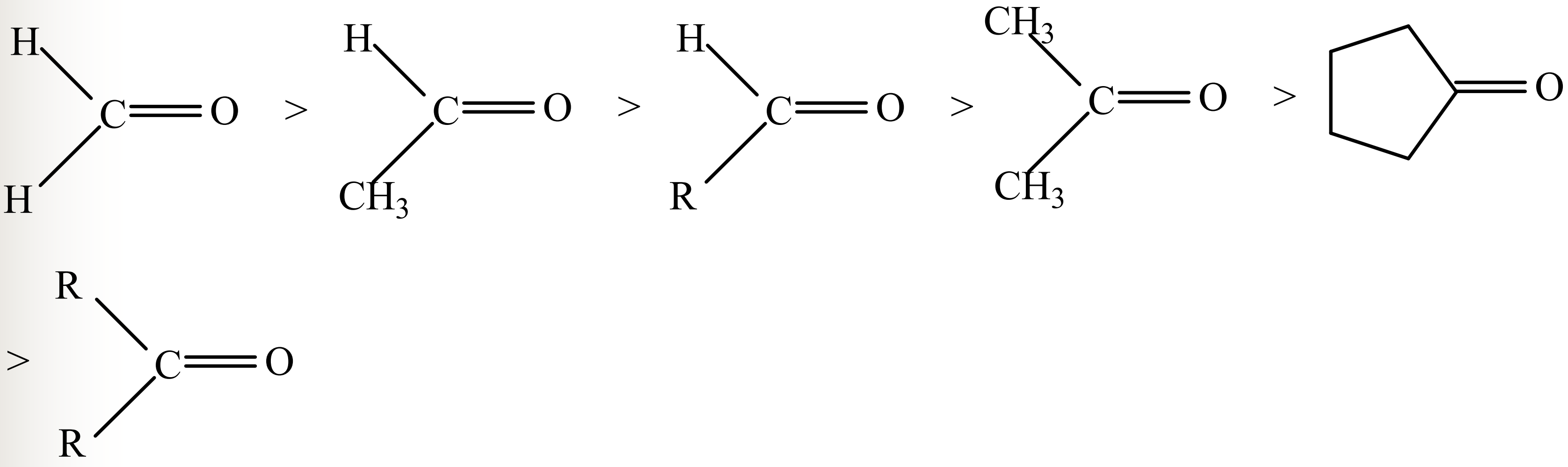
G.Wittg于**1953**年开始系统研究了它与醛酮的反应，并应用在合成上。建立了独特的结构和合成方法。



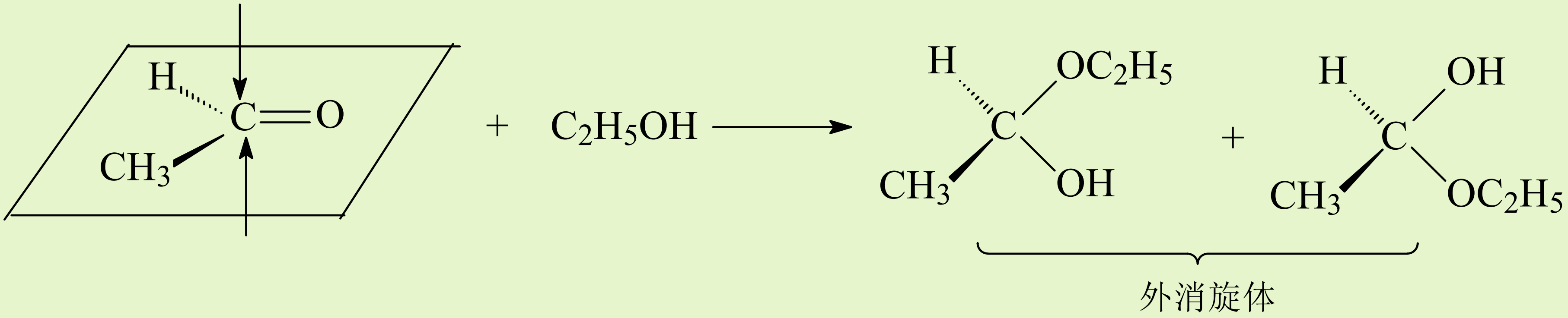
本反应无重排。其它基团如 $C=C$　$C\equiv C$　**COOH**无影响。能在指定位置形成双键。



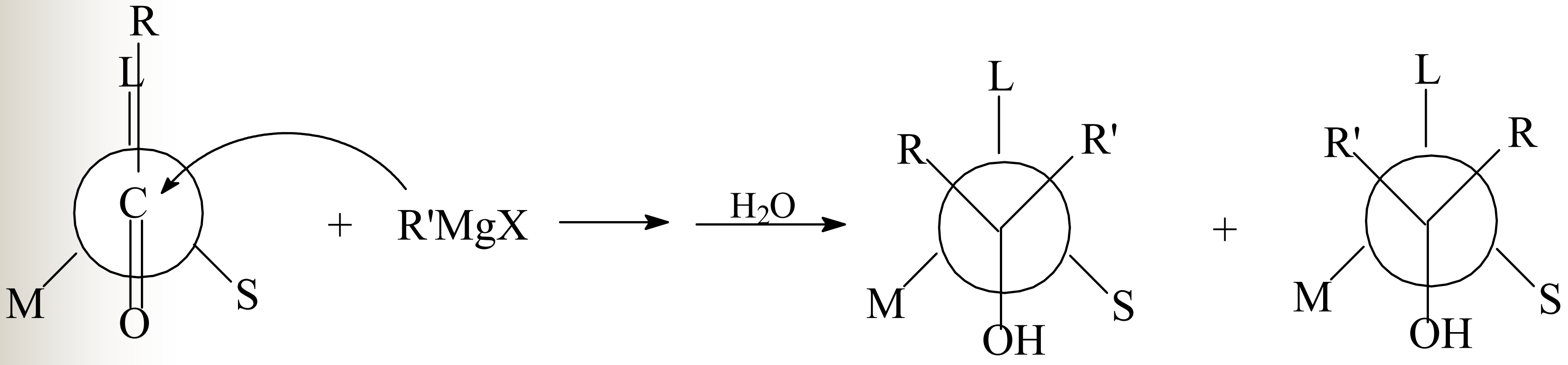
活性：



7．羰基加成反应的立体化学

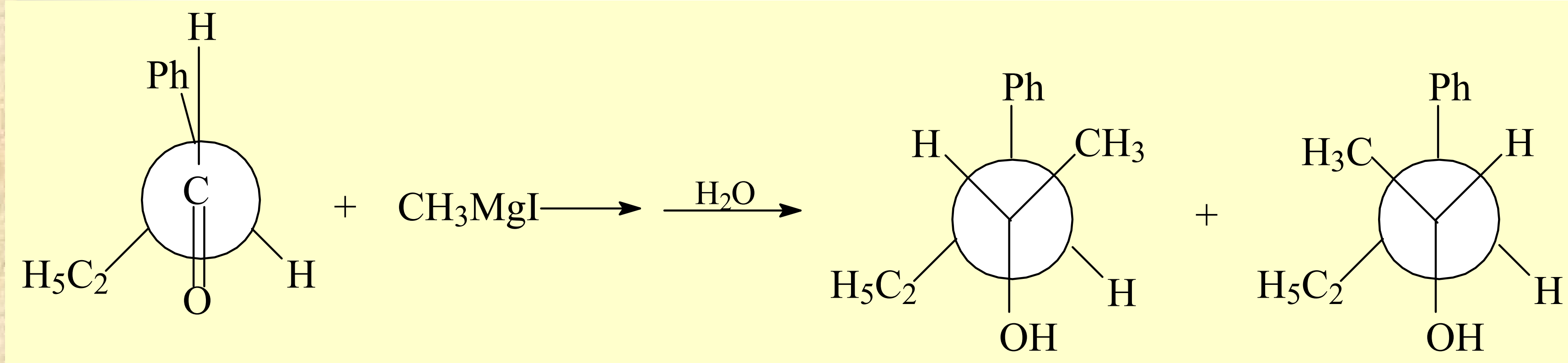


当羰基与手性碳原子相连时，就存在加成的定向问题，这是一个手性诱导的反应，遵循克拉穆（**Cram D J**）规则：规定大的基团（L）与R呈重叠型，两个较小的基团在羰基两旁呈邻位交叉型，亲核试剂从位阻最小的方向进攻羰基碳原子：

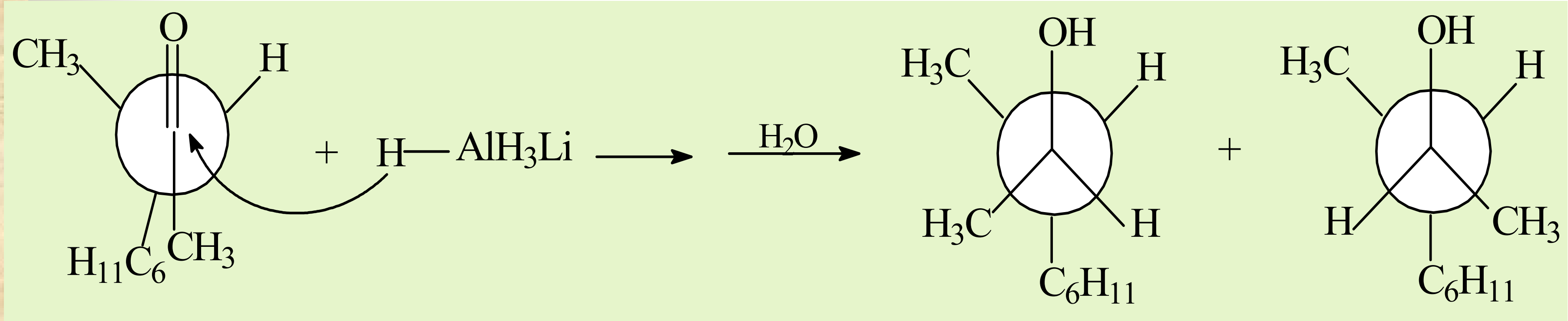


（主产物）　（副产物）

例如（S）-2-苯基丁醛与CH_3MgI的反应：

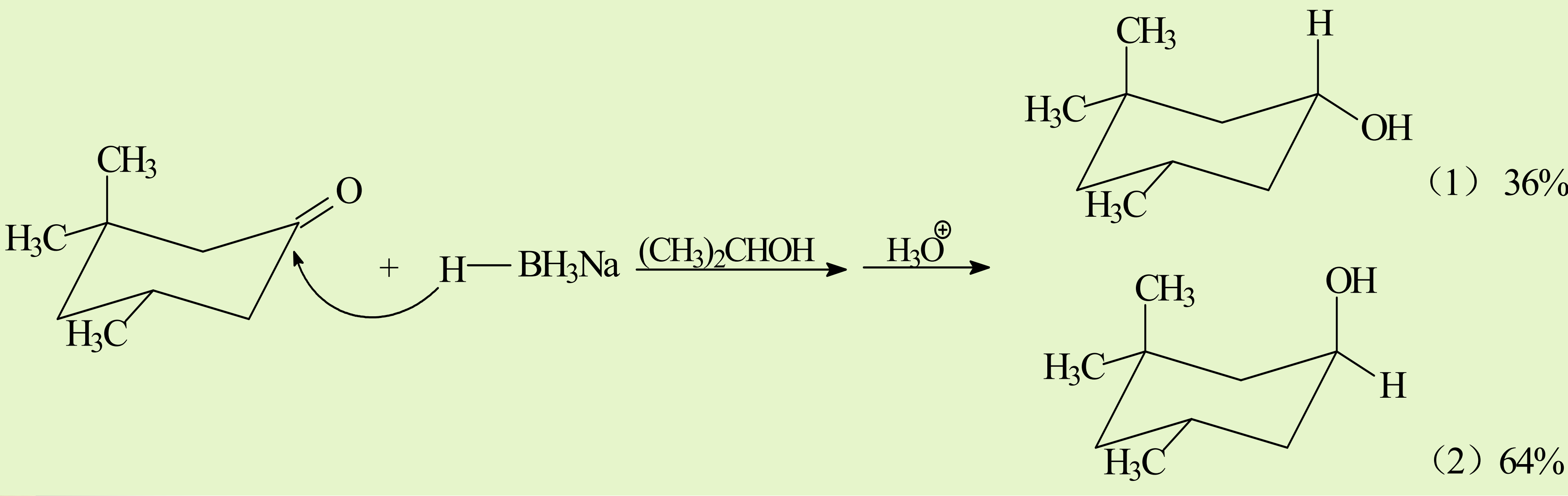


（主产物）　（次产物）

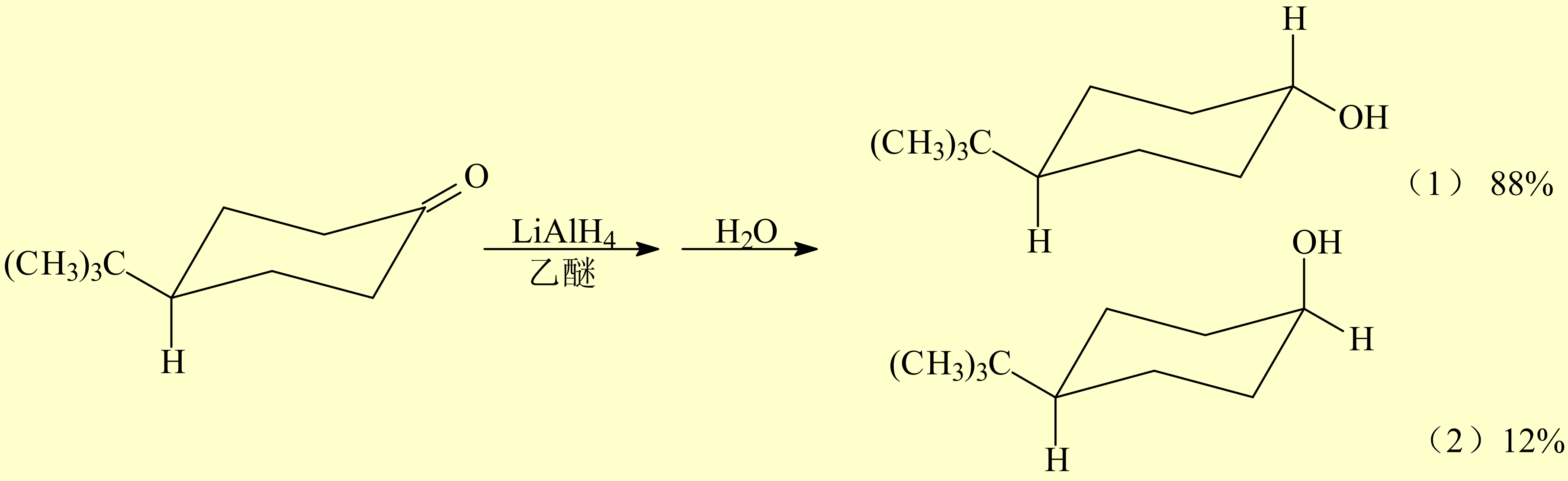


72%　28%

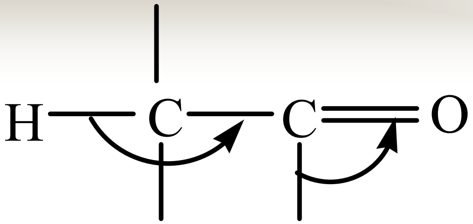
环状羰基化合物的加成反应，与羰基两旁的立体环境有关，例如：

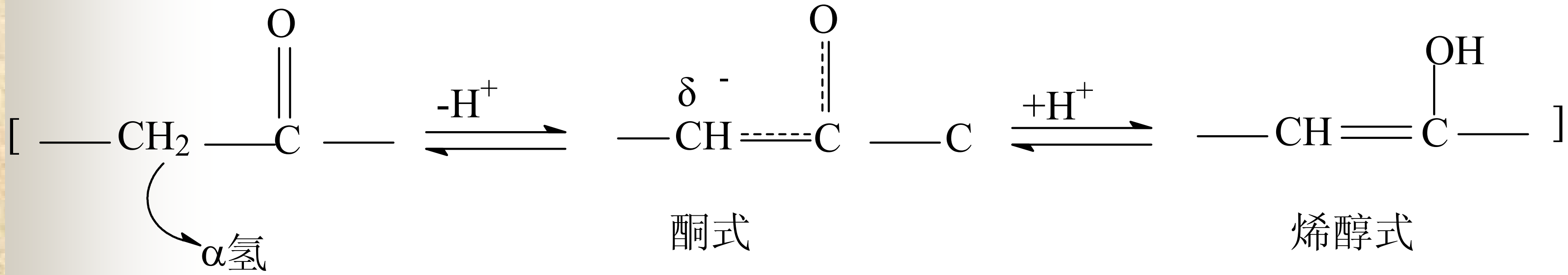


如果没有直立键的位阻影响，较为稳定的产物占主导地位。
如：

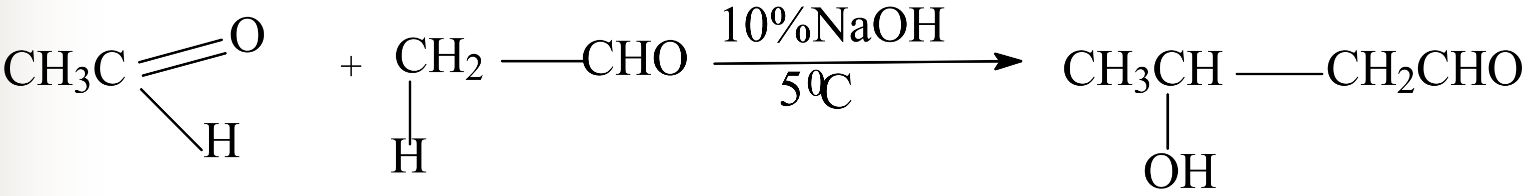


二、 α氢原子的反应：



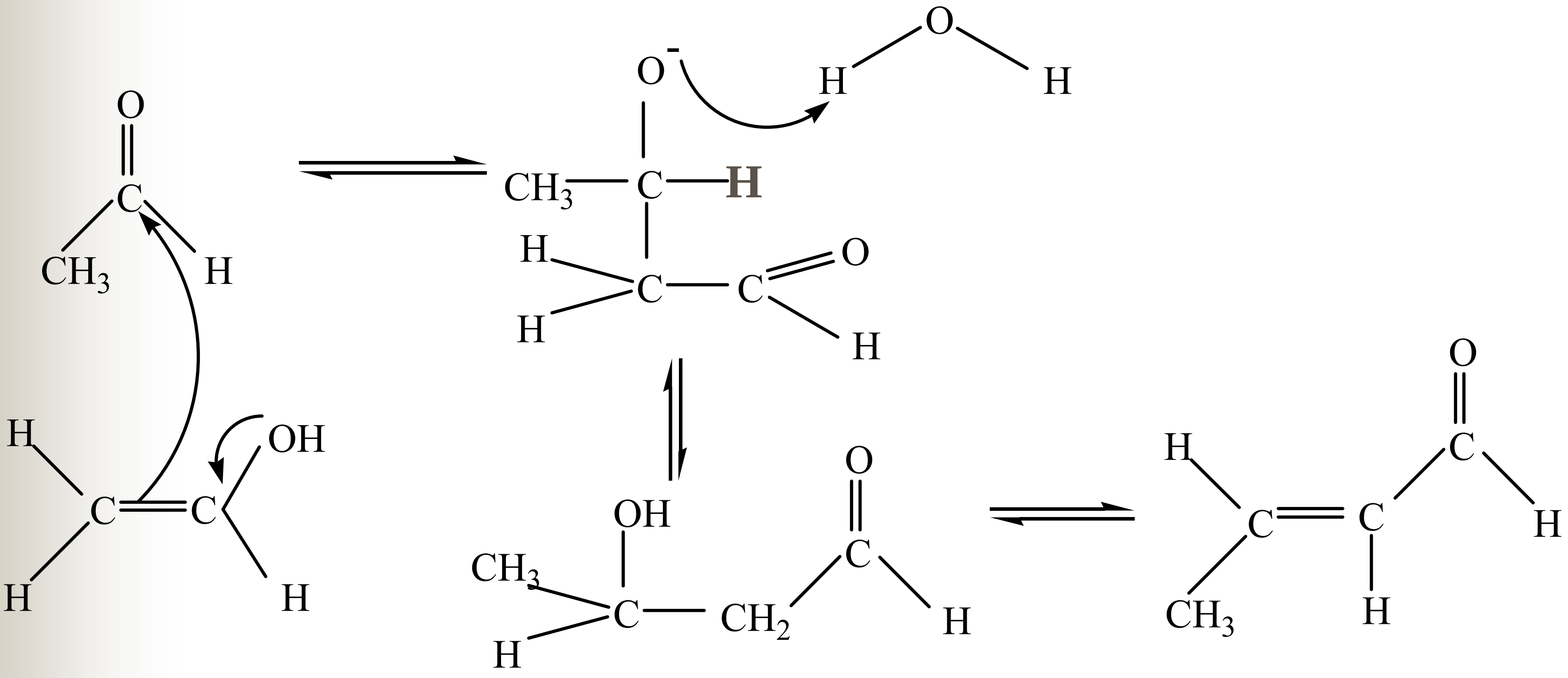


1. 醇醛缩合（羟醛缩合）

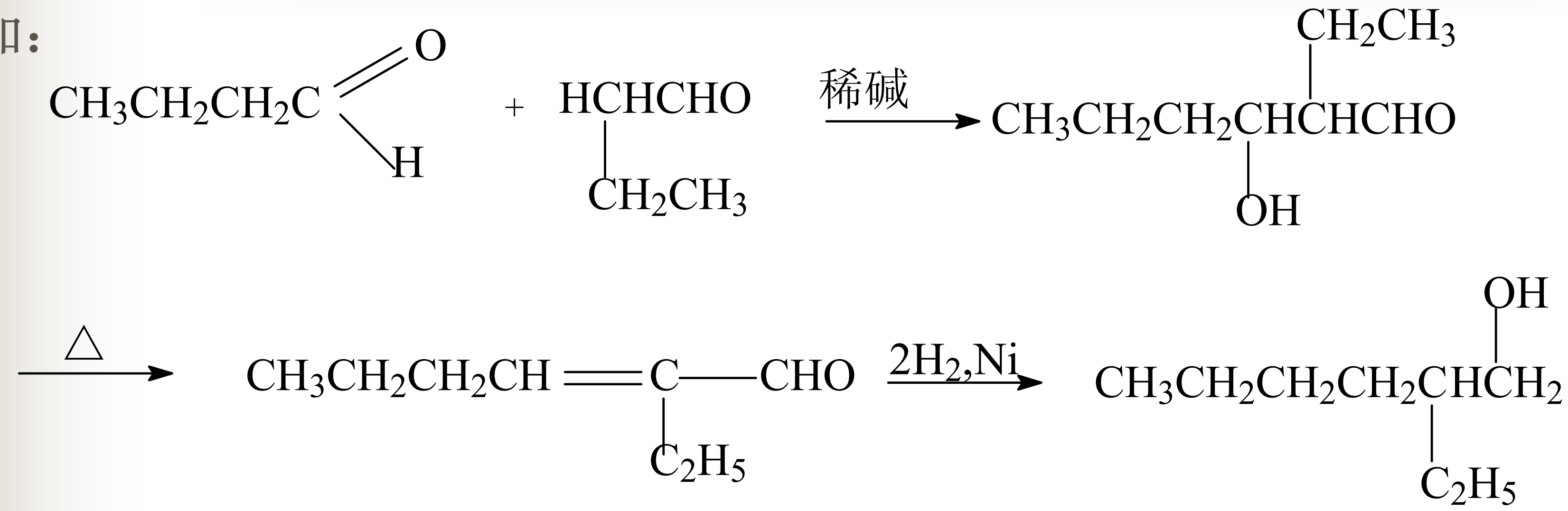


$$CH_3C(=O)H + H\text{—}CH_2\text{—}CHO \xrightarrow[5^0C]{10\%NaOH} CH_3CH(OH)\text{—}CH_2CHO$$

历程：



如：

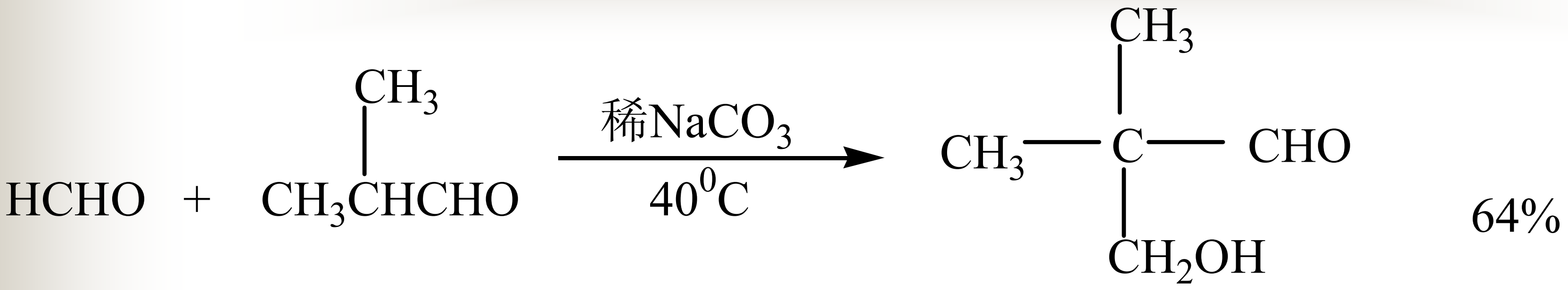


$$CH_3CH_2CH_2C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + \underset{CH_2CH_3}{\underset{|}{HCH}}CHO \xrightarrow{\text{稀碱}} CH_3CH_2CH_2\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{CH}}CHO$$

$$\xrightarrow{\triangle} CH_3CH_2CH_2CH{=}\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}{-}CHO \xrightarrow{2H_2,Ni} CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{C_2H_5}{\underset{|}{CH}}\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}}$$

交叉羟醛缩合：两种不同的醛之间，其中一种不含α氢。

$$PhCHO + CH_3CHO \longrightarrow PhCH{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CHO \qquad 68\%$$

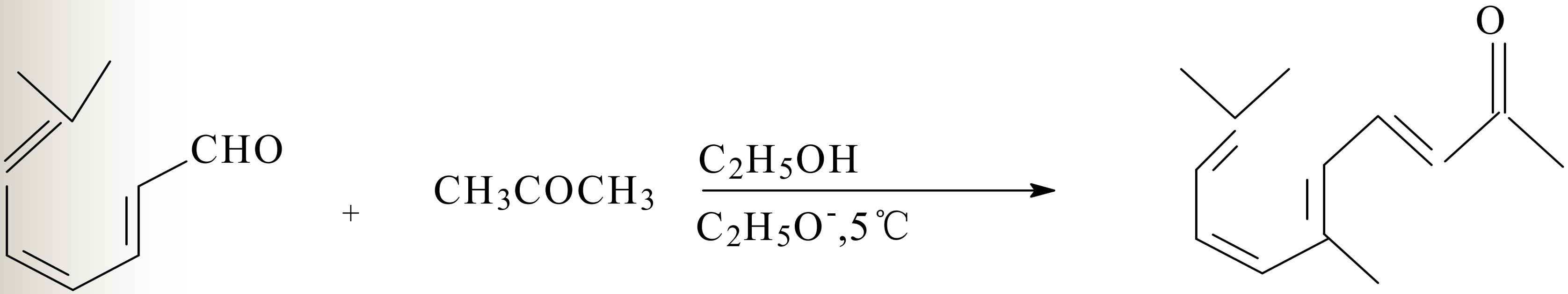


$$\mathrm{HCHO} + \mathrm{CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCHO} \xrightarrow[40^{0}\mathrm{C}]{\text{稀}\mathrm{NaCO_3}} \mathrm{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle CH_2OH}{|}}{C}}}-CHO} \quad 64\%$$

3 - 羟基 - 2,2 - 二甲基丙醛

酮本身难以发生类似的缩合反应，但可以与醛作用。

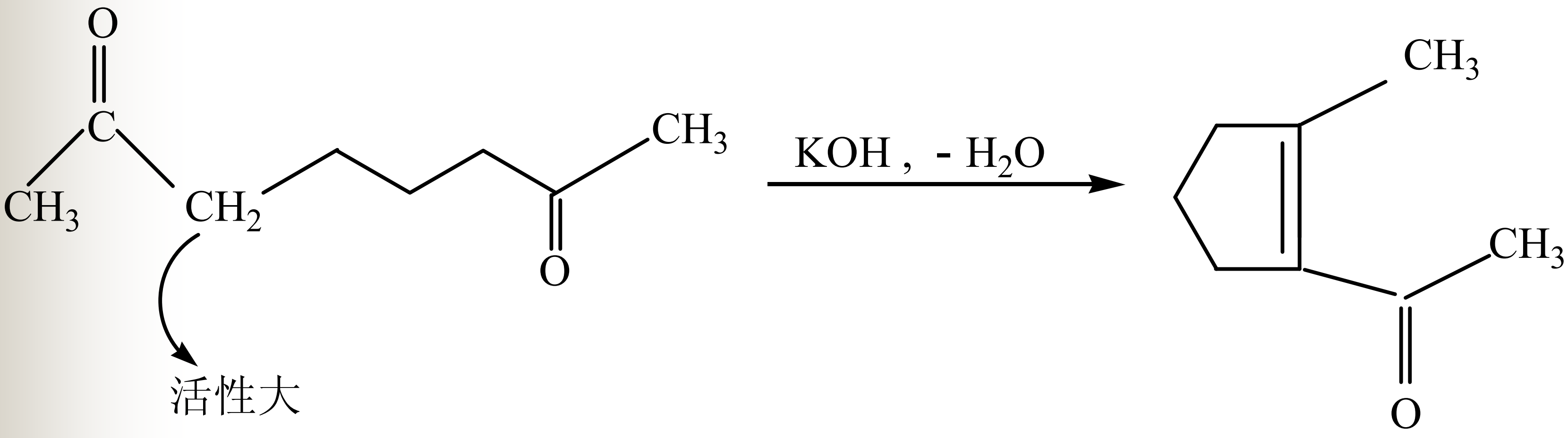
$$\mathrm{C_6H_5CHO} + \mathrm{CH_3COCH_3} \xrightarrow[10℃]{\mathrm{OH^-}} \mathrm{C_6H_5CH{=\!=}CHCOCH_3} \qquad 70\%$$



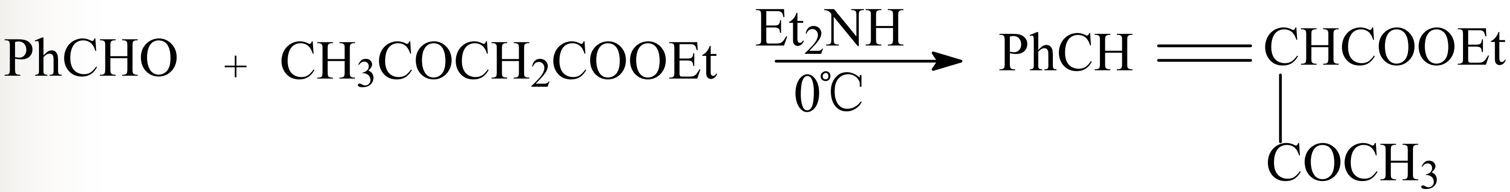
棕檬醛

假紫罗兰酮

分子内的羟醛缩合可以形成环状化合物：



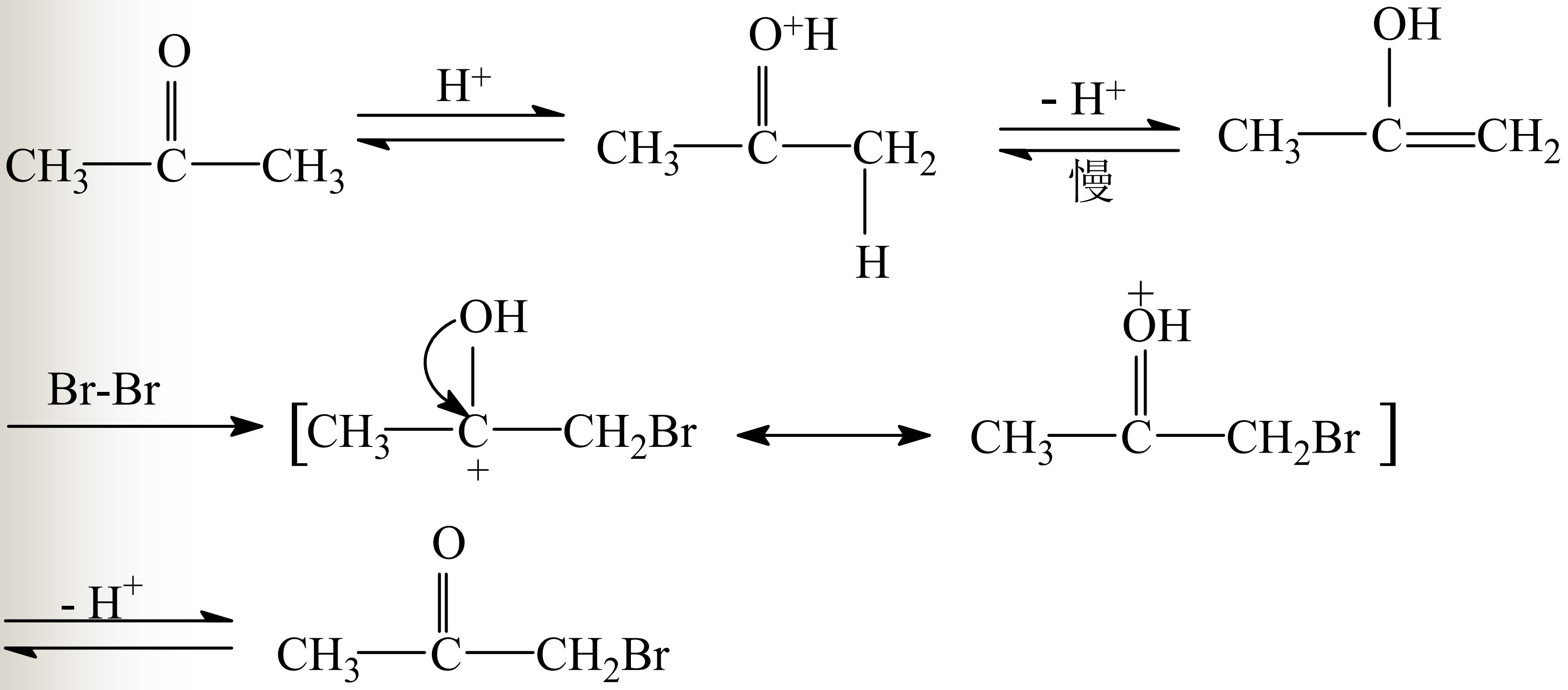
被两个强的钝化基团提高了反应活性的亚甲基化合物，以胺为催化剂（碱），也可与醛酮缩合。如：



$$PhCHO + CH_3COCH_2COOEt \xrightarrow[0℃]{Et_2NH} PhCH{=}\underset{\displaystyle COCH_3}{\underset{|}{C}}HCOOEt$$

2. α 氢的卤化：

(1) ### （1）酸催化：



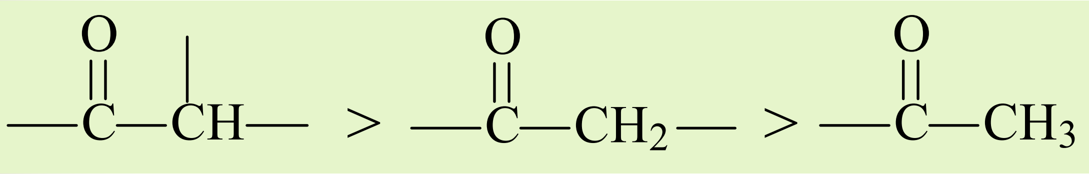
$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O^+H}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{CH_2} \underset{慢}{\overset{-\ H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}=CH_2$$

$$\xrightarrow{Br-Br} \left[CH_3-\underset{+}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-CH_2Br \longleftrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle \overset{+}{O}H}{\|}}{C}-CH_2Br\right]$$

$$\overset{-\ H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2Br$$

可通过控制卤素的用量，得到一卤、二卤、三卤代物。

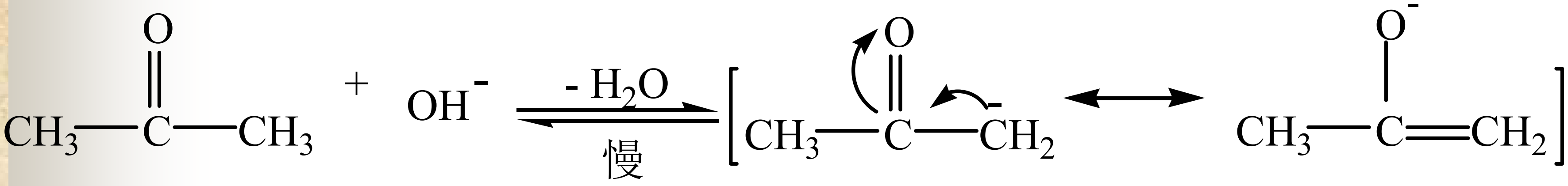
对于不对称酮，卤化反应的优先顺序是:



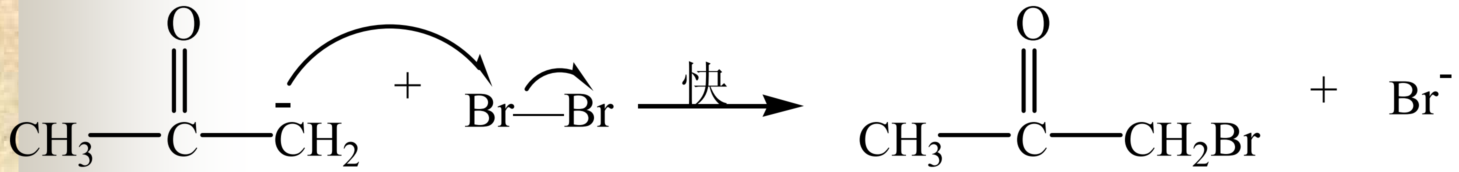
$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{|}{C}H- \;>\; -\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2- \;>\; -\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

α 碳上的取代基越多，超共轭效应越大，形成的烯醇就越稳定，这个碳上的氢就越易于离开而进行卤化反应。

(2) 碱催化:

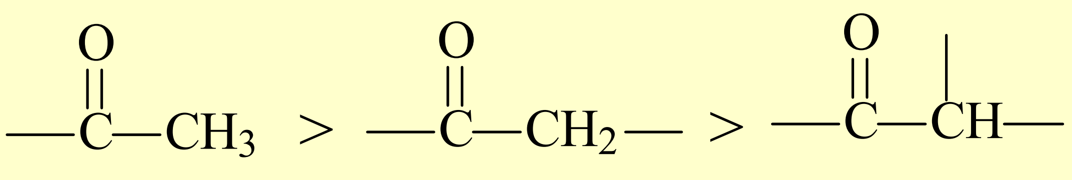


$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + OH^- \underset{\text{慢}}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} \left[CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{-}{C}H_2 \longleftrightarrow CH_3-\overset{\overset{O^-}{|}}{C}=CH_2\right]$$



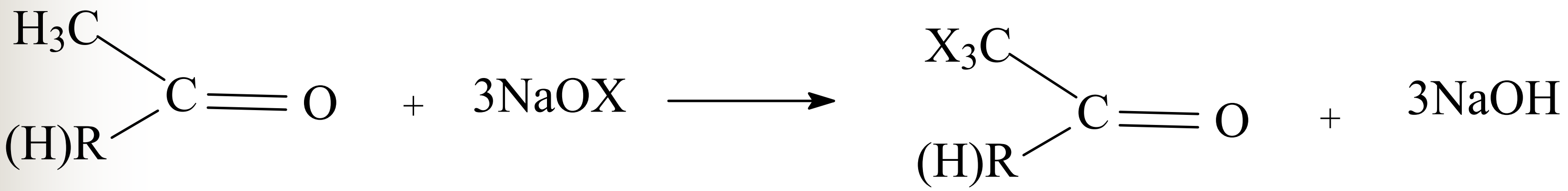
$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{-}{C}H_2 + Br-Br \xrightarrow{\text{快}} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2Br + Br^-$$

对于酮羰基两端的氢原子而言，酸性强的易被OH^-夺取，因此不对称酮的反应活性为

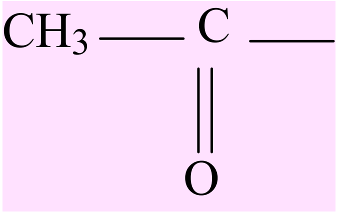
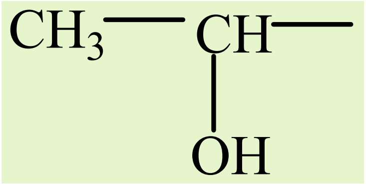


$$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 > -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2- > -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{|}{C}H-$$

由于卤素吸电子，在碱性条件下，剩下的α氢更易失去。
所以，易生成三卤代物——卤仿反应。

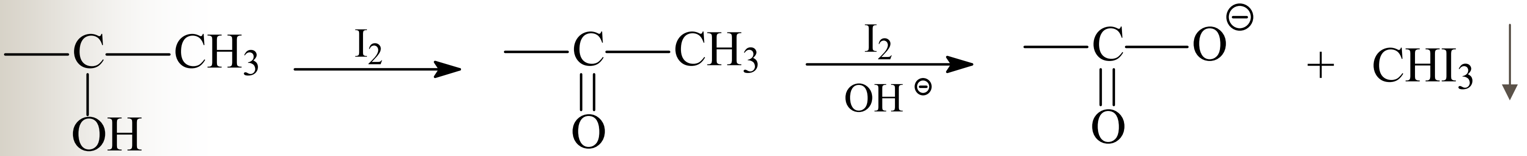


$$X_3CCOR + NaOH \longrightarrow X_3CH + RCOONa$$

用于鉴别具有  $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ 或  $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-$ 结构的化合物。

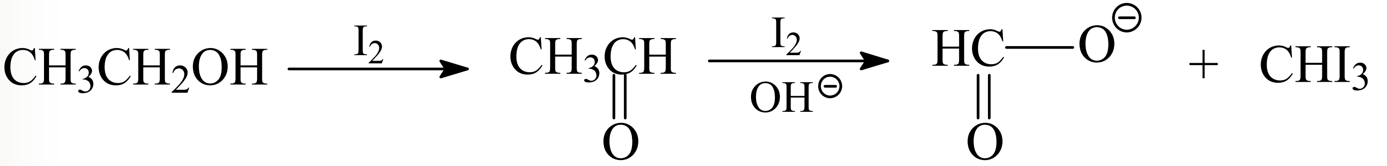
NaXO有氧化性，可把醇氧化为相应的醛酮。

若为I_2——碘仿效应。（黄色结晶）



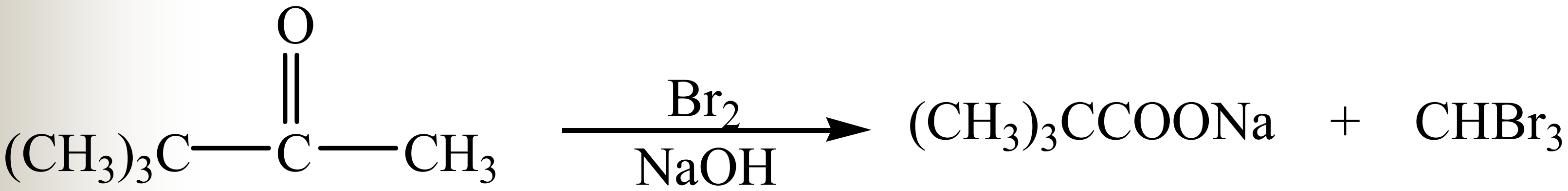
$$-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{I_2} -\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[OH^{\ominus}]{I_2} -\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O^{\ominus} + CHI_3\downarrow$$

例如：



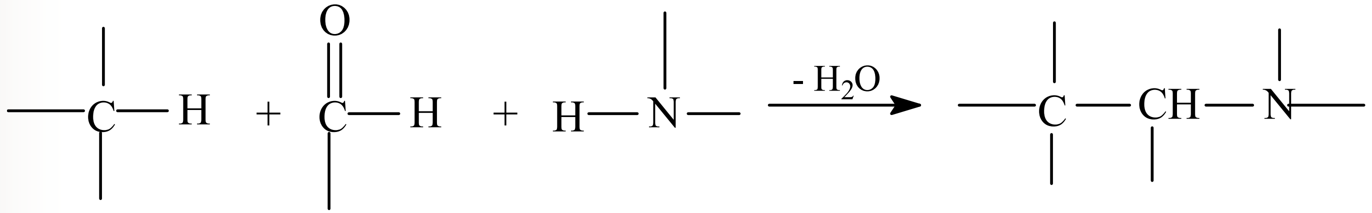
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{I_2} CH_3\underset{O}{\underset{\|}{C}}H \xrightarrow[OH^{\ominus}]{I_2} H\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O^{\ominus} + CHI_3$$

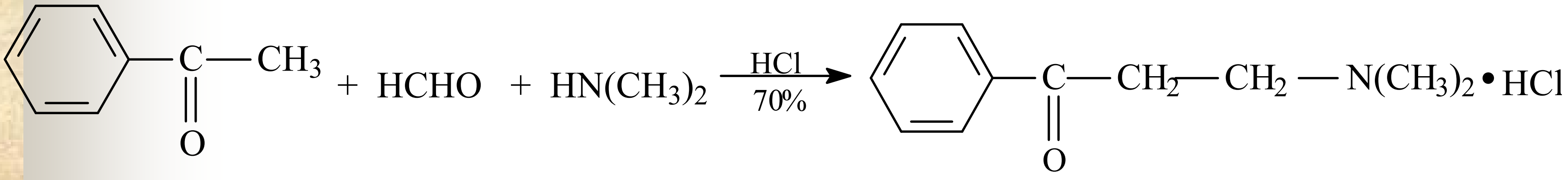
本反应还可用于制备一些难得的羟酸。例如：

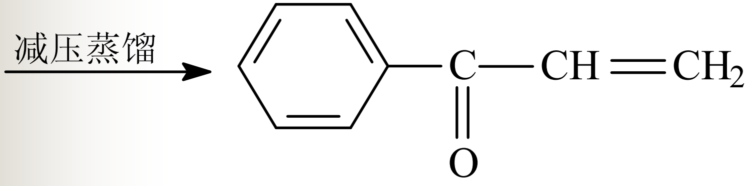


$$(CH_3)_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[NaOH]{Br_2} (CH_3)_3CCOONa + CHBr_3$$

3. Mannich 反应：含有α-氢原子的化合物（如醛、酮等）与醛和氨（或伯、仲胺）之间的缩合反应。

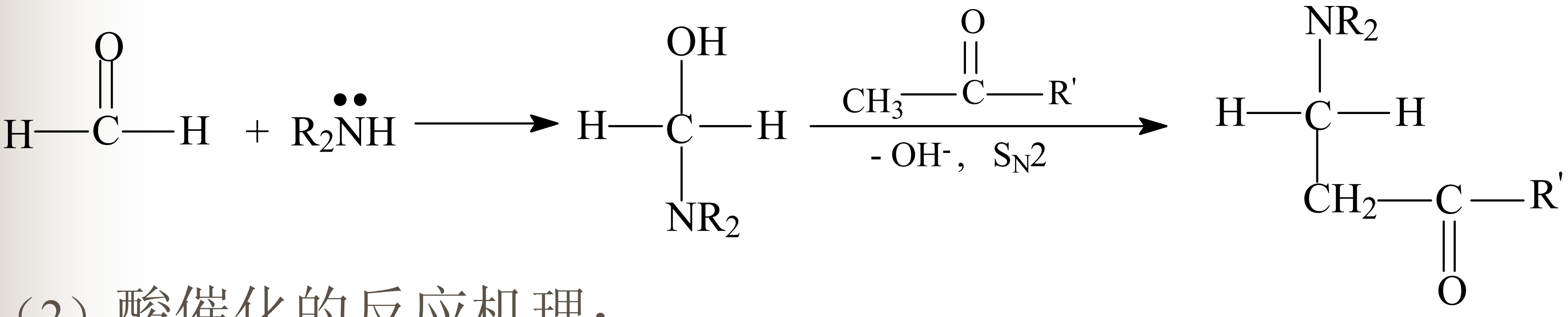




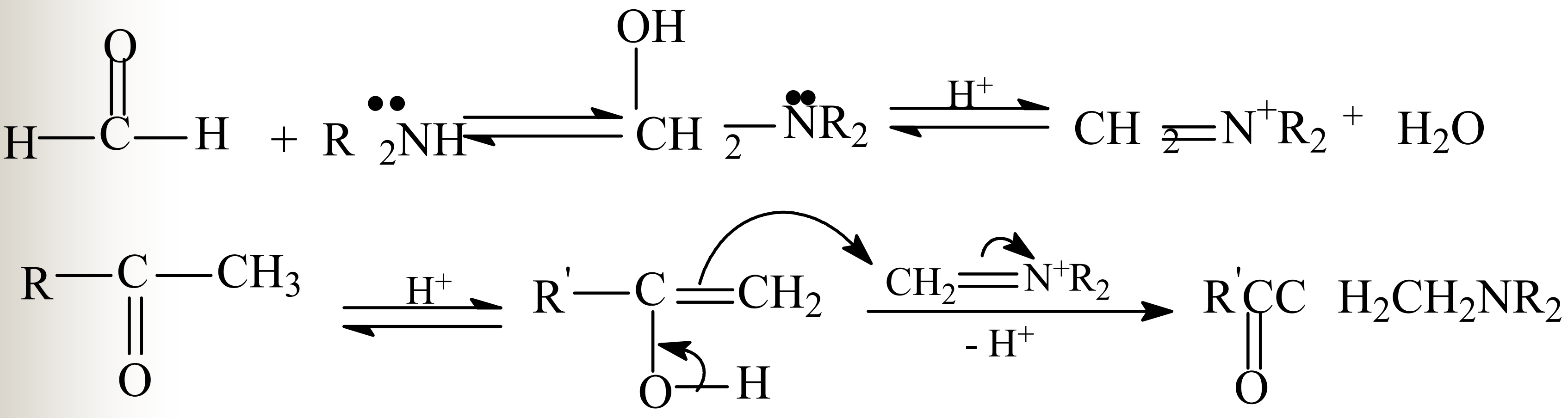


间接制备α、β—不饱和酮

（1）碱催化下的反应机理：

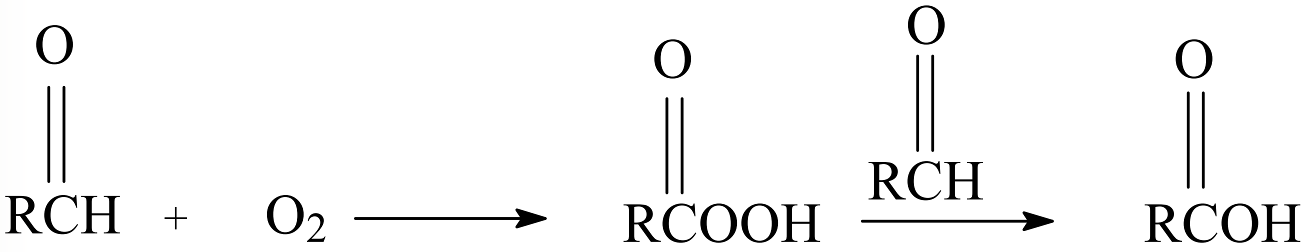


（2）酸催化的反应机理：



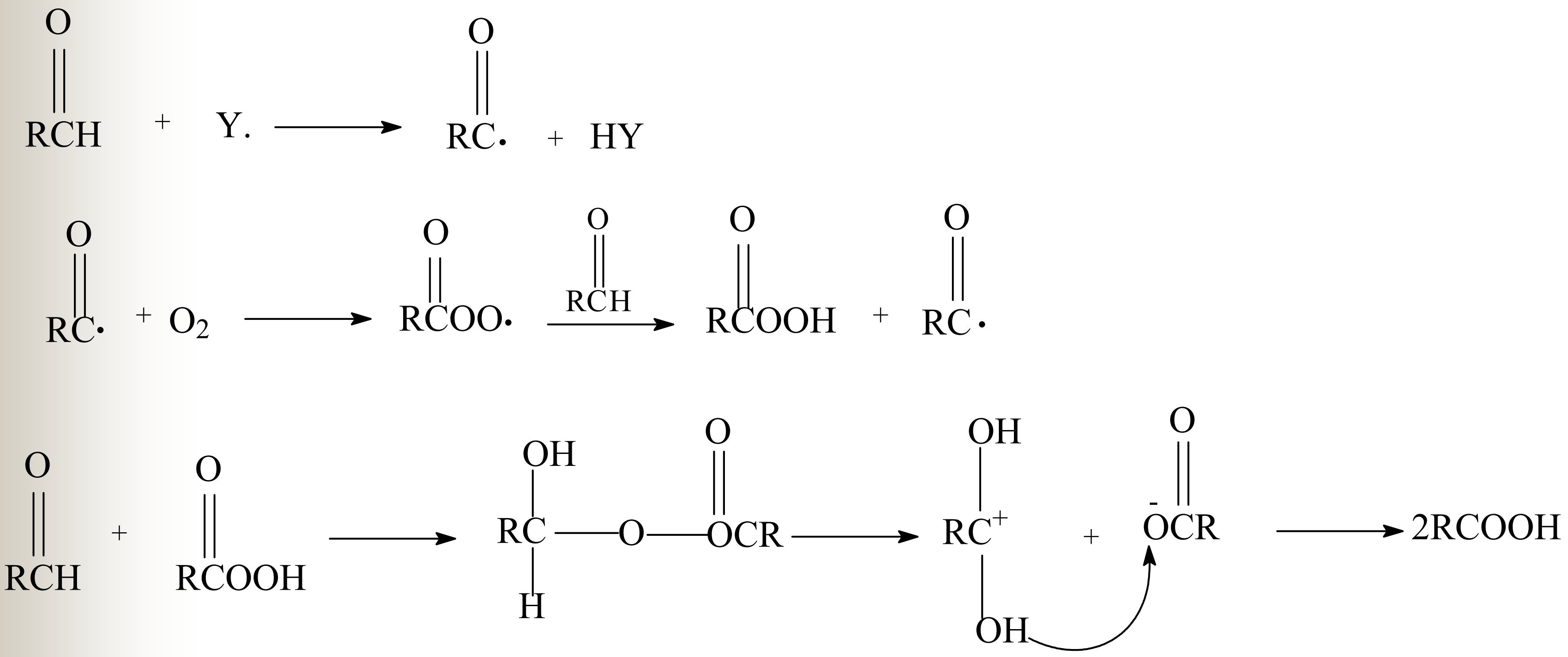
- 三、氧化和还原：
- **1. 醛类的氧化：**
- **醛易被 Ag_2O、H_2O_2、RCOOOH、$KMnO_4$、CrO_3、$Ag(NH_3)_2OH$、Cu^{2+}氧化。**
- 从 $—CHO \longrightarrow —COOH$

(1) 醛类的自氧化作用：



$$R\overset{\overset{O}{\|}}{C}H + O_2 \longrightarrow R\overset{\overset{O}{\|}}{C}OOH \xrightarrow{R\overset{\overset{O}{\|}}{C}H} R\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$$

机理：



$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + Y\cdot \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + HY$$

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + O_2 \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OO\cdot \xrightarrow{R\overset{O}{\overset{\|}{C}}H} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH + R\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot$$

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH \longrightarrow R\overset{OH}{\underset{H}{C}}-O-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}R \longrightarrow R\overset{OH}{\underset{OH}{C^+}} + \overset{-}{O}\overset{O}{\overset{\|}{C}}R \longrightarrow 2RCOOH$$

自氧化反应是一个由少量游离基引起的链锁反应，抗氧化剂实质上是一种游离基的消除剂，它能和游离基反应生成稳定的化合物，把链锁反应终止。（油脂、高分子都可以发生自氧化反应—变性。）

(2) Tollens试剂（弱，区别醛酮）

$$RCHO + 2Ag(NH_3)_2OH \xrightarrow[\triangle]{} RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + H_2O + NH_3$$

(3) Fehling试剂：（弱）硫酸铜、氢氧化钠和酒石酸钠钾的混合物。（深兰色）

$$RCHO + 2Cu^{2+} + NaOH + 2H_2O \xrightarrow[\triangle]{} RCOONa + Cu_2O\downarrow + 4H^{+}$$

医院用此方法检查糖尿病（葡萄糖），**Cu^{2+}**蓝色消失。

Tollens试剂和**Fehling**试剂只氧化醛基，不影响双键。

（酮和芳醛不与**Fehling**试剂作用。）

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{Ag^{+},Cu^{2+}} CH_3CH{=}CHCOOH$$

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{KMnO_4,NaOH} CH_3COOH + CO_2\uparrow$$

2. 酮的氧化：

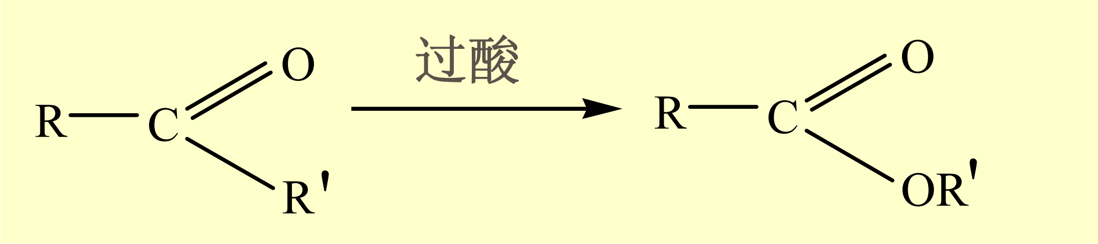
强氧化-----断键，无意义。

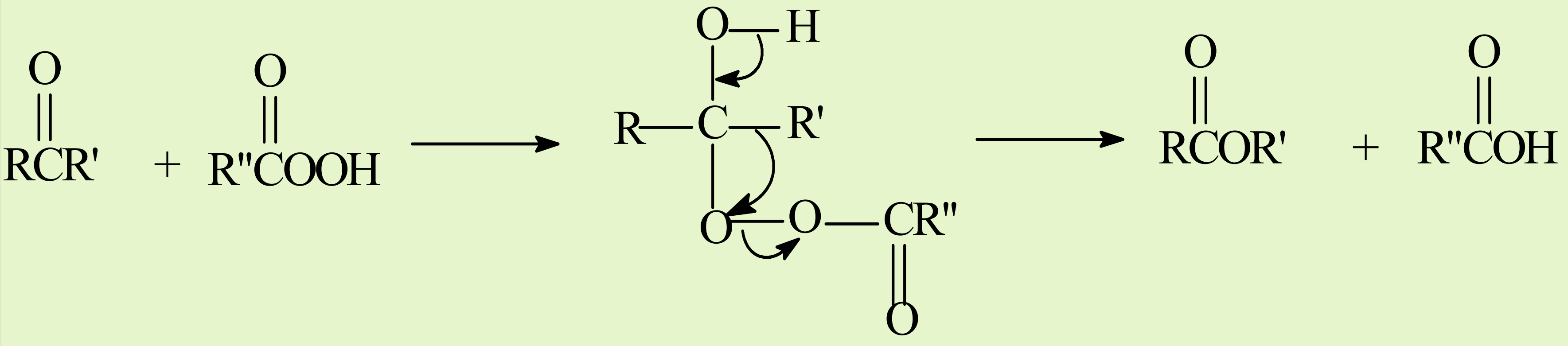
例如：

$$CH_3COCH_2CH_3 \xrightarrow[\Delta]{HNO_3} CH_3CH_2COOH + CH_3COOH + CO_2 + H_2O$$

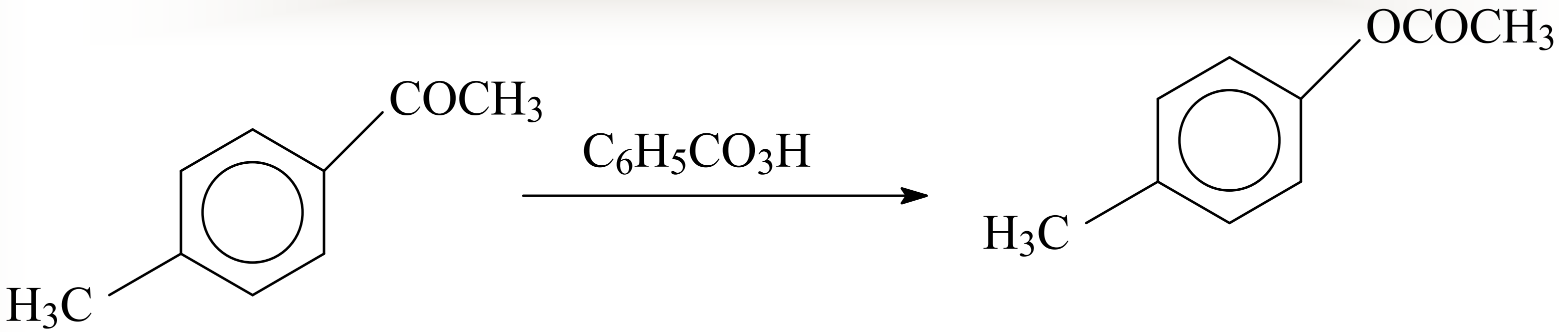
弱氧化----过氧酸→ **Baeyer-Villiger**反应却有一定的意义。

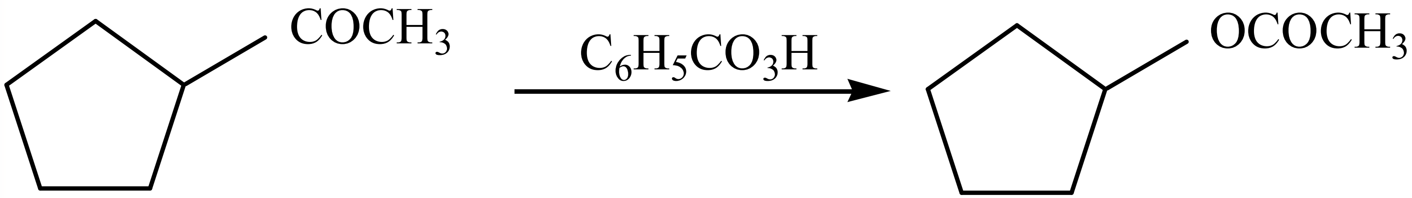
可以由



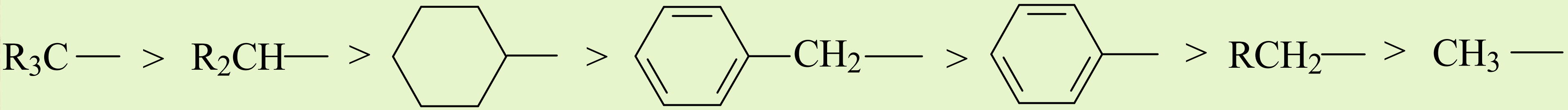


例如：

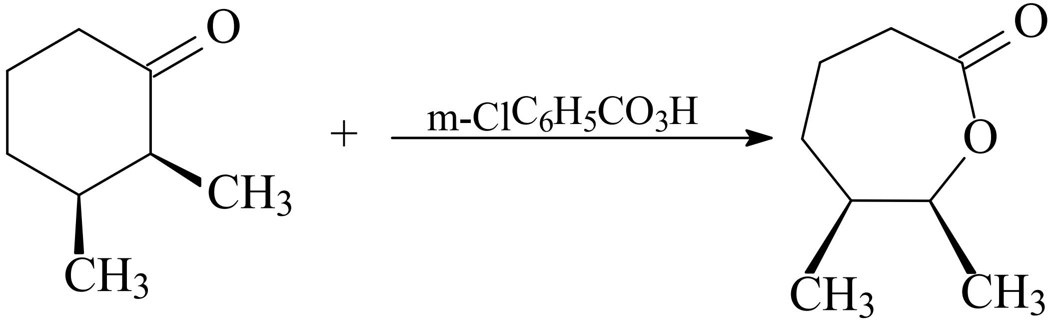


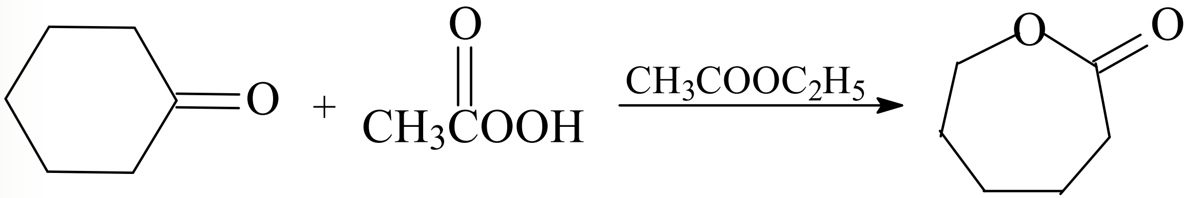


基团能够有一定的选择性，供电子性较强的基团优先迁移：



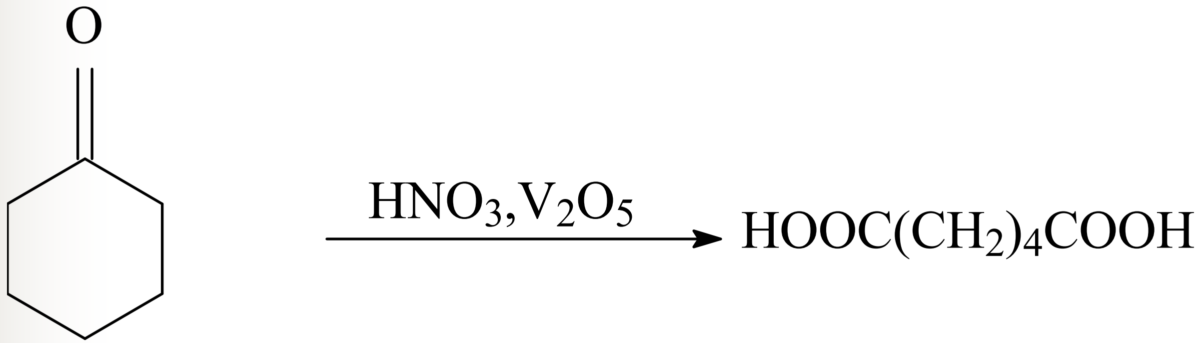
如迁移基团是手性碳，手性构型保持不变。此反应常用于由环酮合成内酯。例如：





过酸不易保存，一般是用甲酸或乙酸和**30**％过氧化氢在**40-90**℃之间和反应物一起处理，产生出来的过酸马上反应。

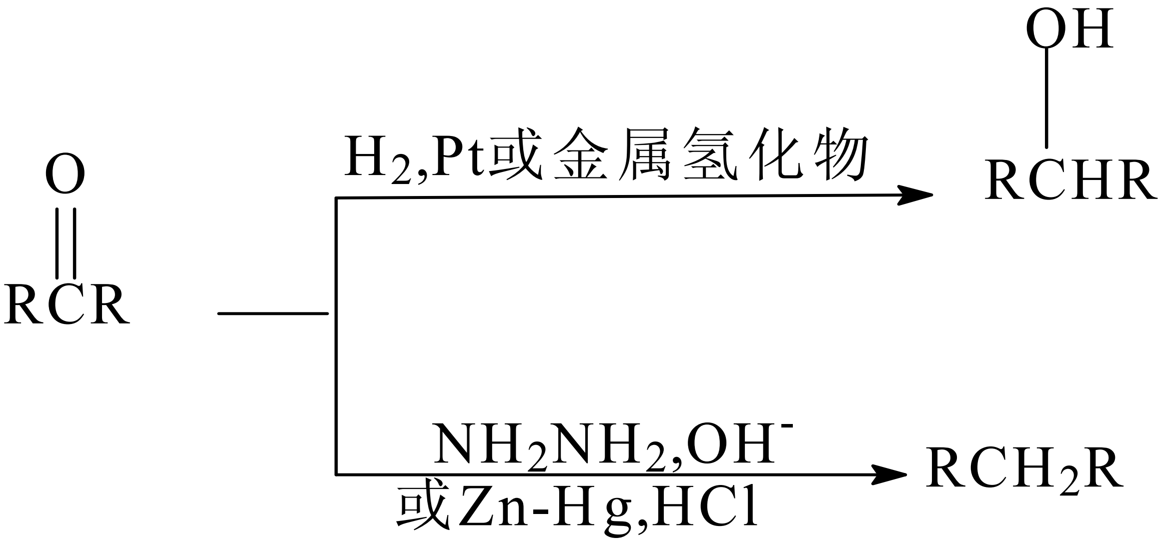
但是如果是强氧化，则：



$$\text{环己酮} \xrightarrow{HNO_3,V_2O_5} HOOC(CH_2)_4COOH$$

尼龙-66

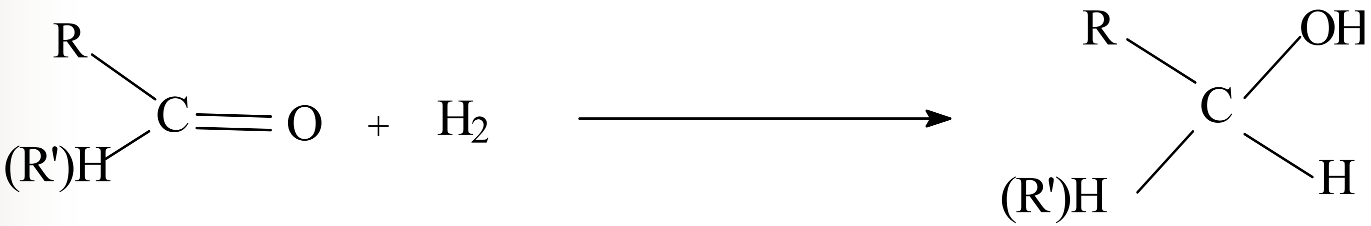
3. 还原反应：



$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}R \xrightarrow{H_2,Pt\text{或金属氢化物}} R\overset{OH}{\overset{|}{C}}HR$$

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}R \xrightarrow[\text{或}Zn\text{-}Hg,HCl]{NH_2NH_2,OH^-} RCH_2R$$

（1）催化加氢：



双键、羰基全部还原。

（2）金属还原剂：

$$RCHO \xrightarrow{Fe+HCl} RCH_2OH$$

$$R_2CO \xrightarrow{Zn+NaOH} R_2CHOH$$

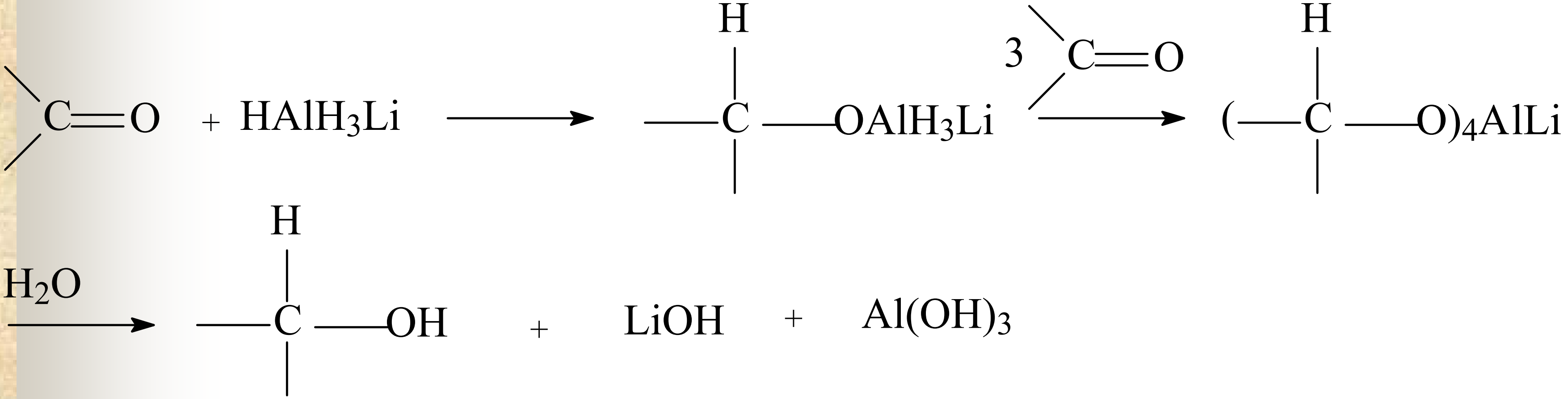
（3）金属氢化物：$NaBH_4$、$LiAlH_4$等。

$$CH_3CH{=}CHCHO + 2[H] \xrightarrow{NaBH_4} CH_3CH{=}CHCH_2OH$$

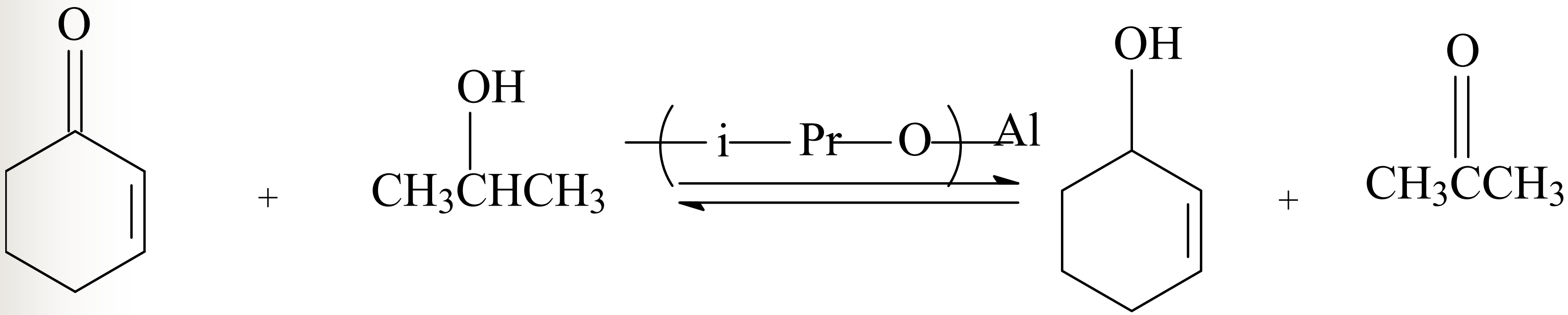
$LiAlH_4$比$NaBH_4$还原性还强，可还原羟酸、酯，但遇水剧烈分解。反应通常能在无水乙醚或THF中使用。

而$NaBH_4$仅能使醛、酮和酰氯还原，不影响共存的NO_2、Cl、COOR、CN等基团，对水不敏感，可在水溶液或醇中使用。

历程：

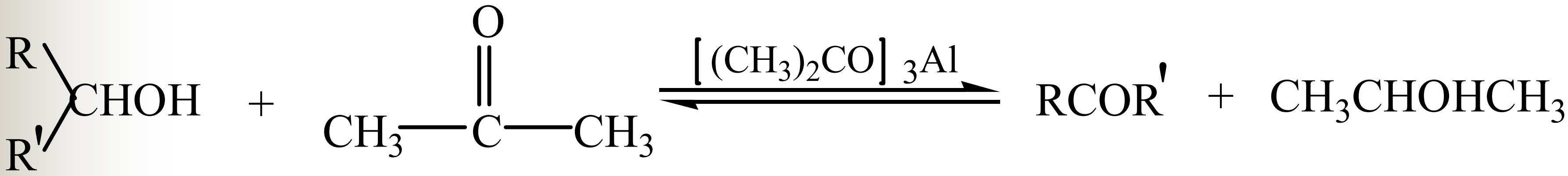


（4）Meerwein-Ponndorf反应：



是**Oppenauer**醇氧化的逆反应。蒸出丙酮平衡右移。

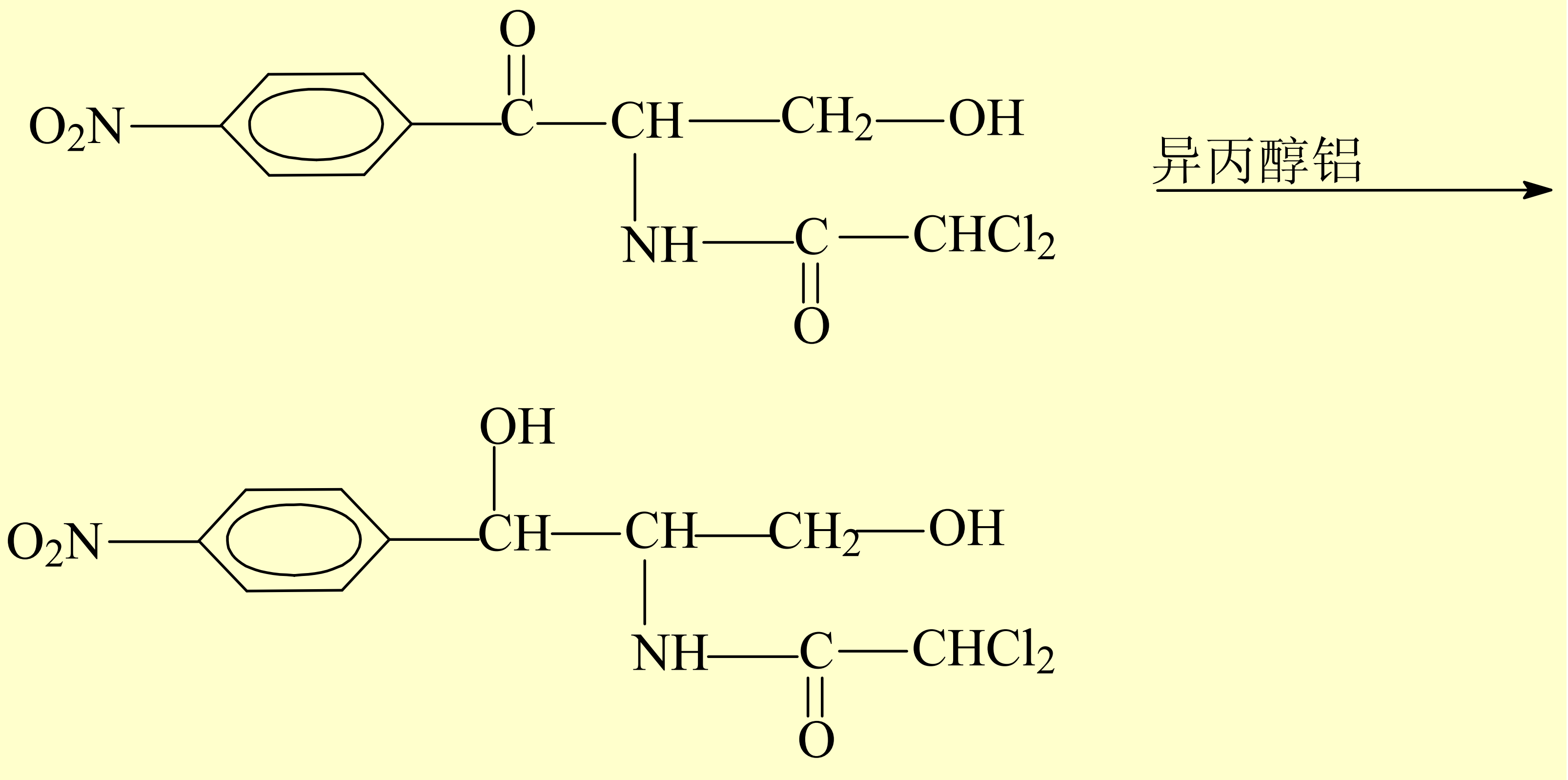
Oppenauer反应:



$$\underset{R'}{\overset{R}{>}}CHOH + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \overset{[(CH_3)_2CO]_3Al}{\rightleftharpoons} RCOR' + CH_3CHOHCH_3$$

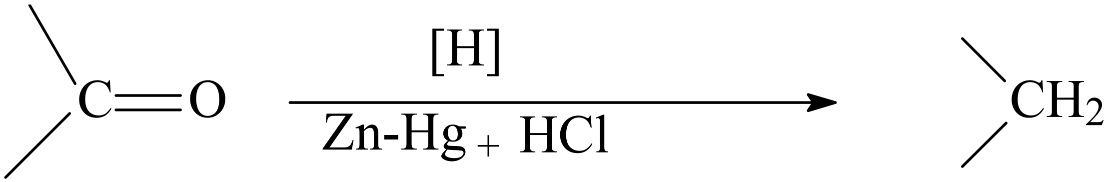
加入过量的丙酮可使平衡右移。

氯酶素生产时：

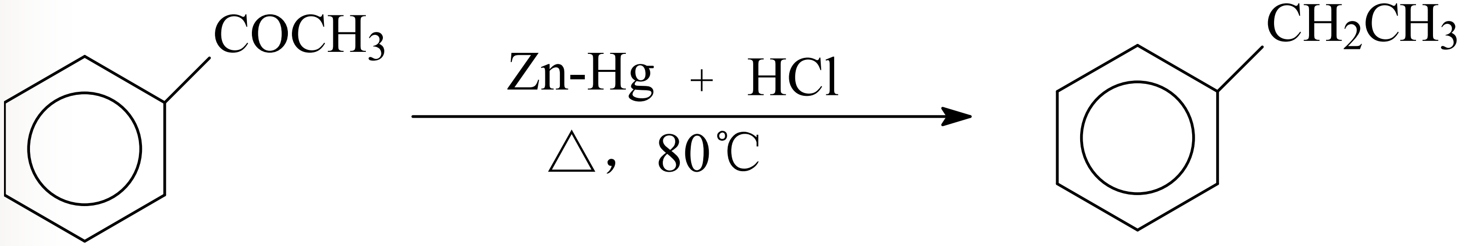


酰胺的电子云密度大，不易被还原，电子云密度越小的部位越易被还原，所以选择性地还原羰基。

（5）**Clemmensen还原：** （酸性条件下）

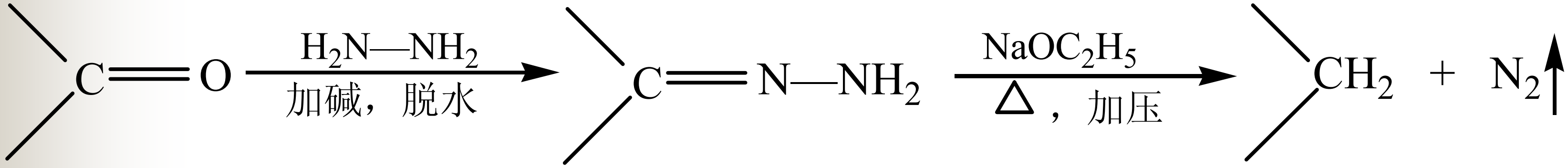


如：

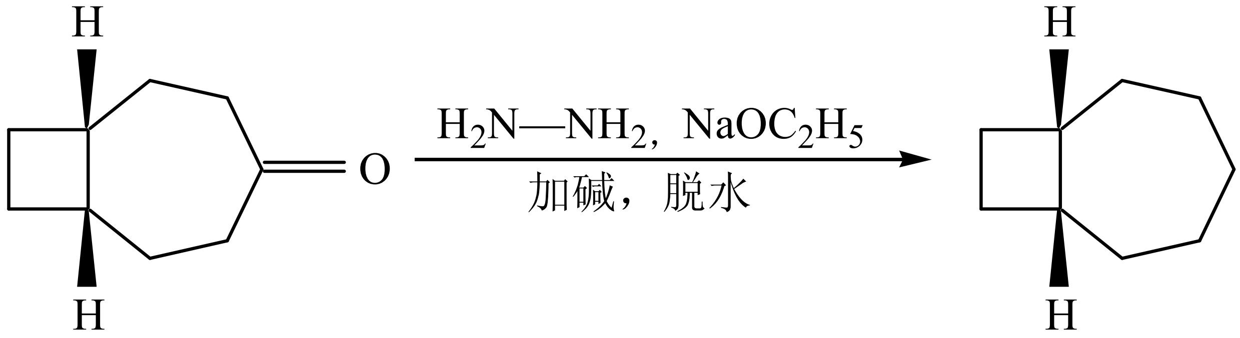


此法对芳香酮较好。对酸敏感的底物不适用。

（6）Wolff-Kishner反应：（黄鸣龙）碱性条件下用。



如：



黄鸣龙改进：

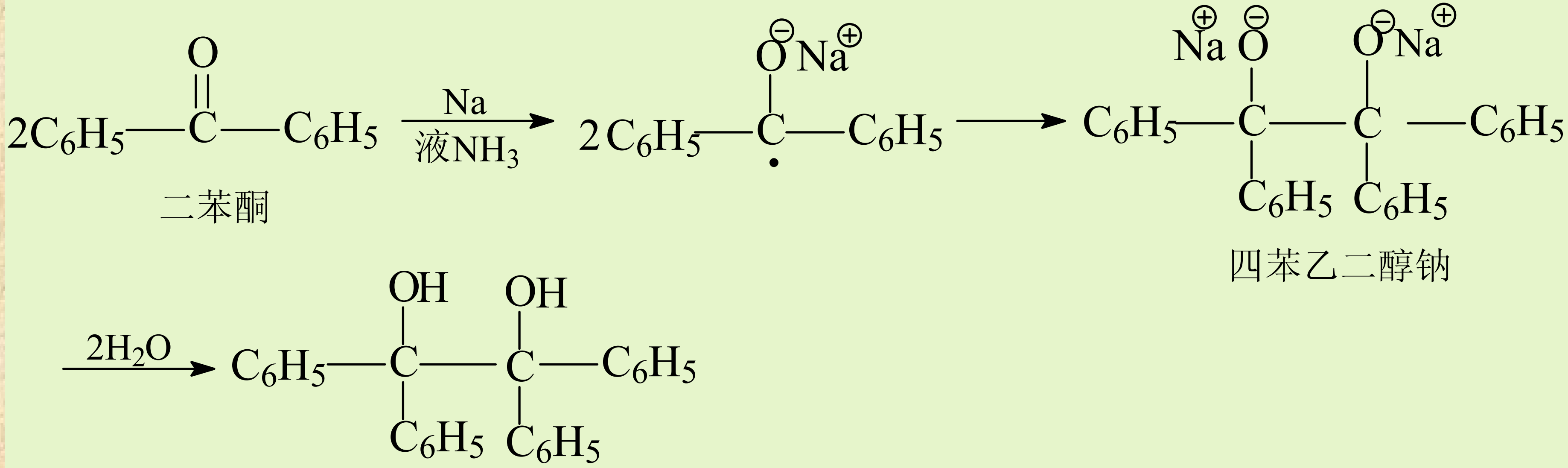
$$C_6H_5COC_2H_5 \xrightarrow[\text{一缩二乙二醇}]{H_2N\text{—}NH_2\text{，}NaOH} C_6H_5CH_2C_2H_5$$

先使醛、酮变为腙，在将水和过量的肼蒸出。t=3-5hrs。以前常压下，用高b.p溶剂，要回流100hrs以上。

（7）酮的双分子还原

醛与活泼金属如钠、铝、镁在酸、碱、水、醇等溶液中发生反应，醛被还原成一级醇。

酮在相同条件下，发生双分子还原反应，生成邻位二醇



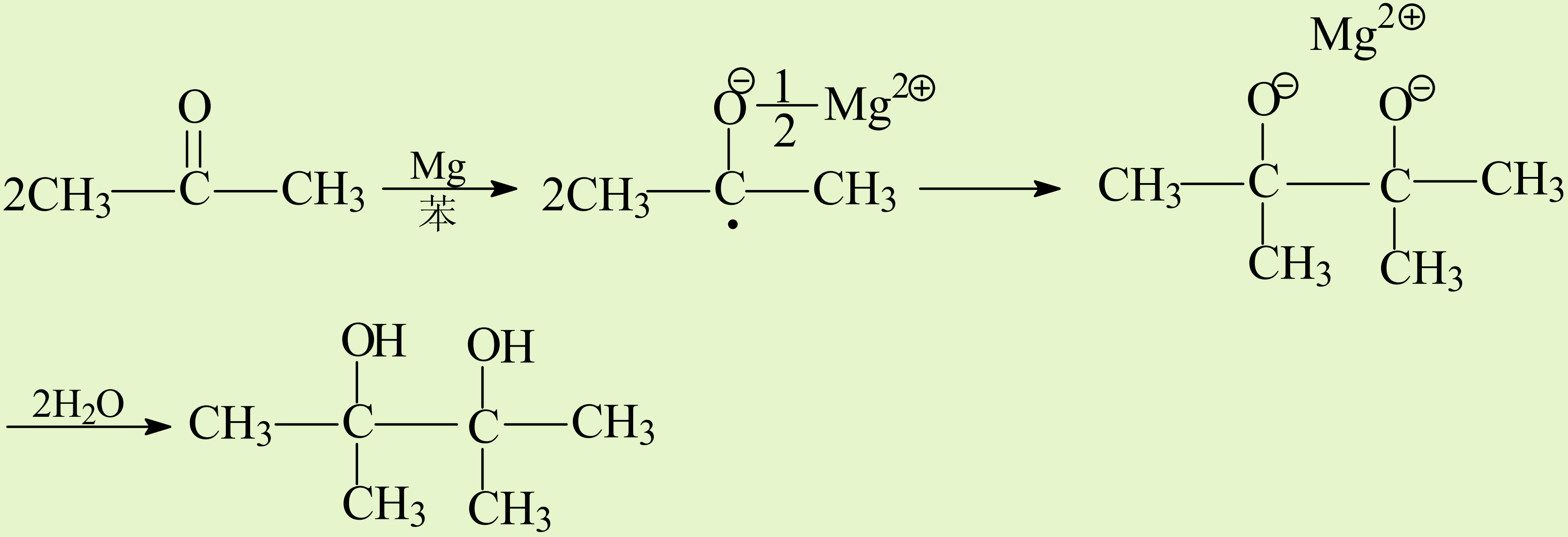
$$2C_6H_5-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow[\text{液}NH_3]{Na} 2C_6H_5-\underset{\bullet}{\overset{\overset{\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na}}{|}}{C}}-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{\overset{\oplus}{Na}\,\overset{\ominus}{O}}{|}}{C}}-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na}}{|}}{C}}-C_6H_5$$

二苯酮

四苯乙二醇钠

$$\xrightarrow{2H_2O} C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-C_6H_5$$

四苯乙二醇



$$2CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[\text{苯}]{Mg} 2CH_3-\overset{\overset{\ominus}{O}-\frac{1}{2}Mg^{2\oplus}}{\underset{\bullet}{C}}-CH_3 \longrightarrow \overset{Mg^{2\oplus}}{CH_3-\underset{CH_3}{\overset{O^{\ominus}}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{O^{\ominus}}{C}}-CH_3}$$

$$\xrightarrow{2H_2O} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH_3$$

频钠醇

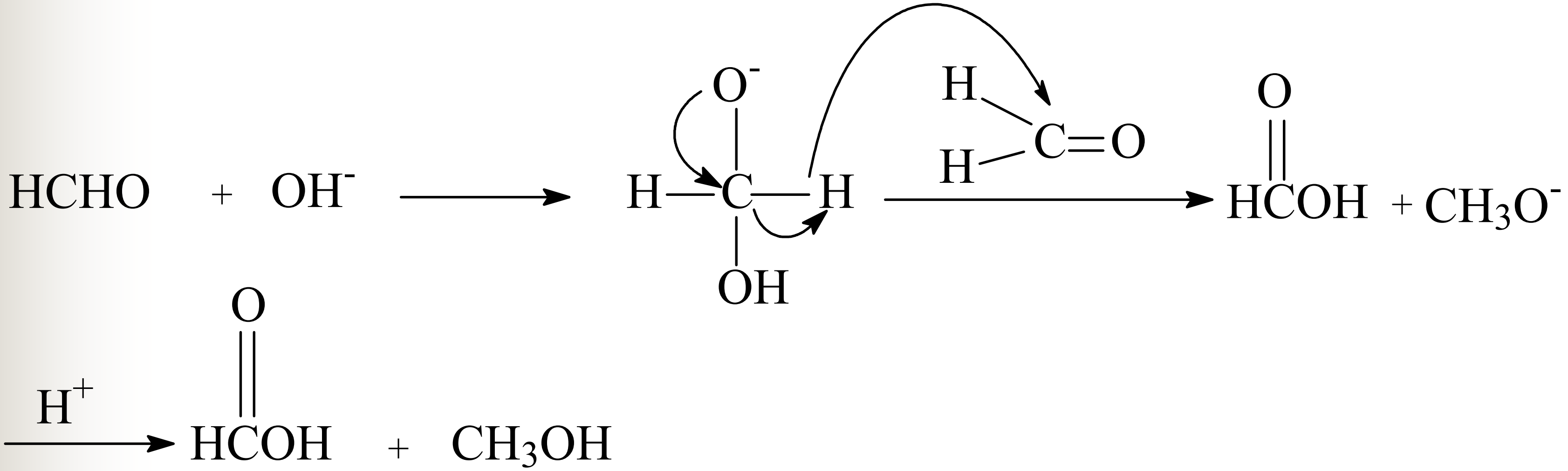
（7）歧化反应：**Cannizzaro**反应。（不含α氢的醛）

$$2HCHO + NaOH\ (50\%) \longrightarrow HCOONa + CH_3OH$$

一般甲醛与另一不含α氢的醛在强碱中共热，甲醛被氧化，另一醛被还原。

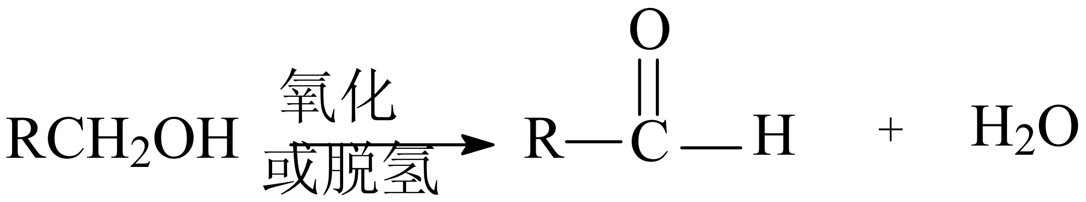
$$ArCHO + HCHO \xrightarrow[\triangle]{NaOH} ArCH_2OH + HCOONa$$

历程：

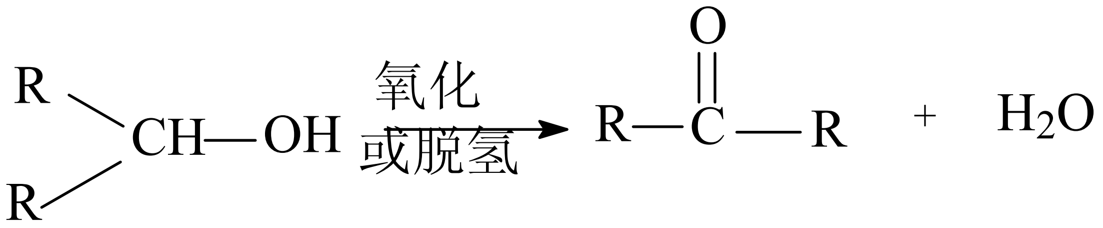


（五）醛、酮的制法：

1. 醇的氧化与脱氢：氧化剂：$K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$



$$RCH_2OH \xrightarrow[\text{或脱氢}]{\text{氧化}} R-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-H + H_2O$$

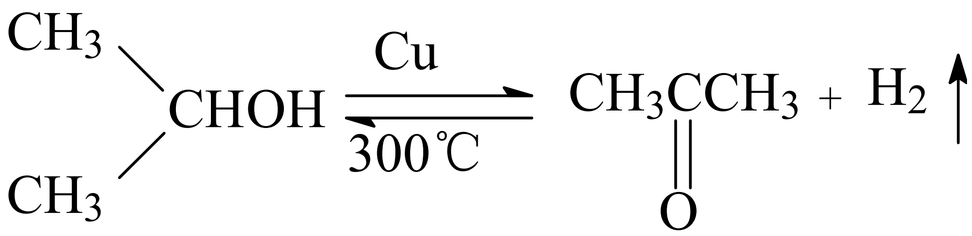


$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CH-OH \xrightarrow[\text{或脱氢}]{\text{氧化}} R-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-R + H_2O$$

脱氢用**Cu**(工业)**:**
无氧条件，

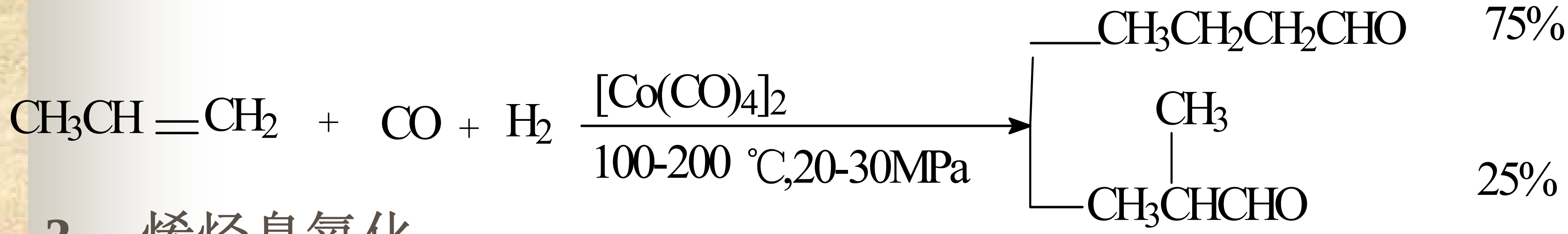
若加O_2→H_2O

$$CH_3CH_2OH \underset{275\text{-}300℃}{\overset{Cu}{\rightleftharpoons}} CH_3CHO + H_2\uparrow$$



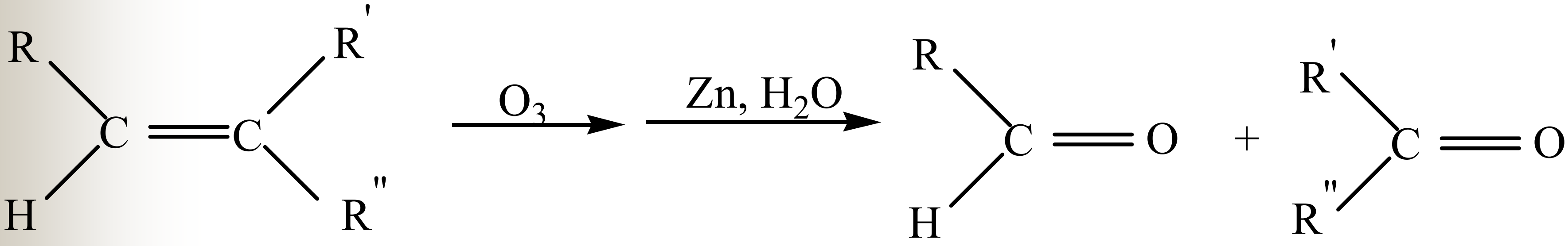
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CHOH \underset{300℃}{\overset{Cu}{\rightleftharpoons}} CH_3\underset{\underset{\Large O}{\|}}{C}CH_3 + H_2\uparrow$$

2. 烯烃的醛化（hydrotomylation）



$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[100\text{-}200\ ℃,\ 20\text{-}30\,MPa]{[Co(CO)_4]_2} CH_3CH_2CH_2CHO\ (75\%) + CH_3CH(CH_3)CHO\ (25\%)$$

3. 烯烃臭氧化：

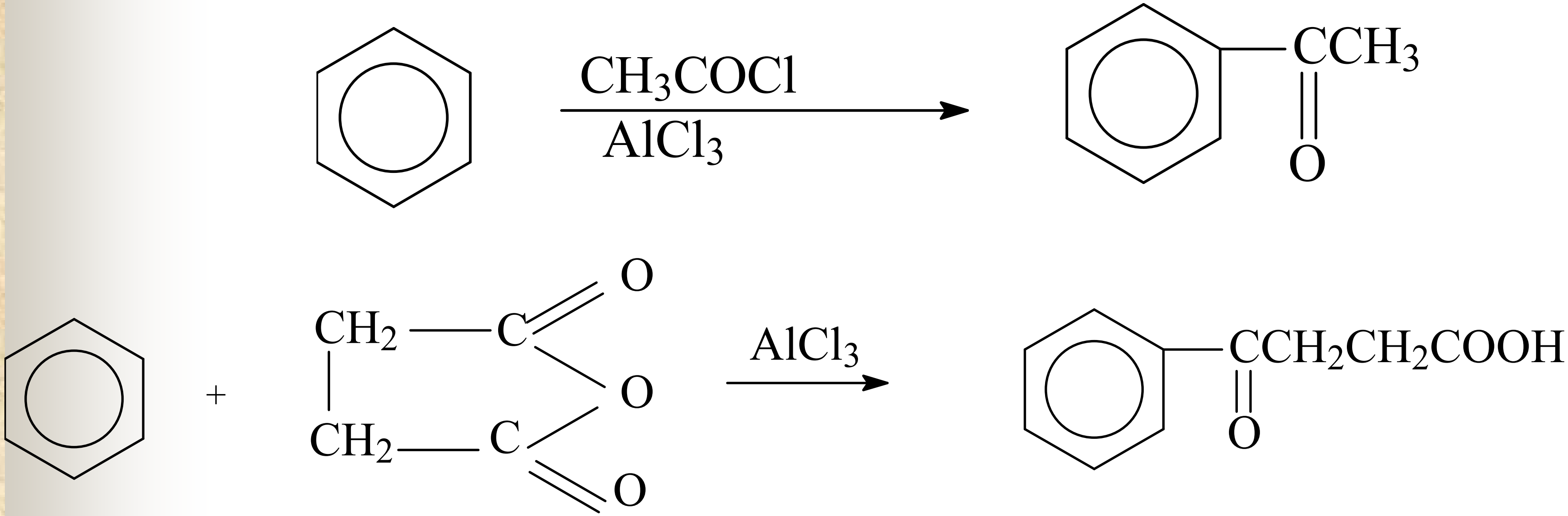


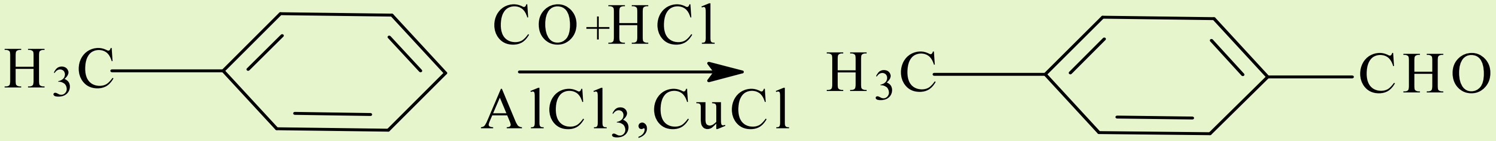
$$RHC{=}CR'R'' \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{Zn,\ H_2O} RHC{=}O + R'R''C{=}O$$

4. 芳烃氧化（工业）：

$$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \xrightarrow[120\text{-}130\ ℃]{硬脂酸钠} C_6H_5COCH_3$$

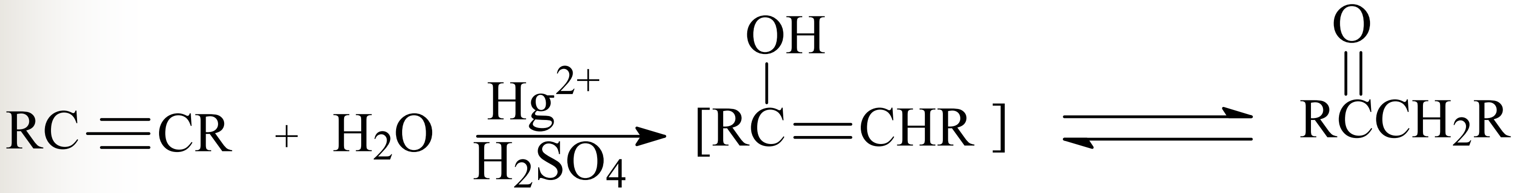
5. 芳烃酰化：





(Gattermann-Koch)

6. 炔烃水合法：

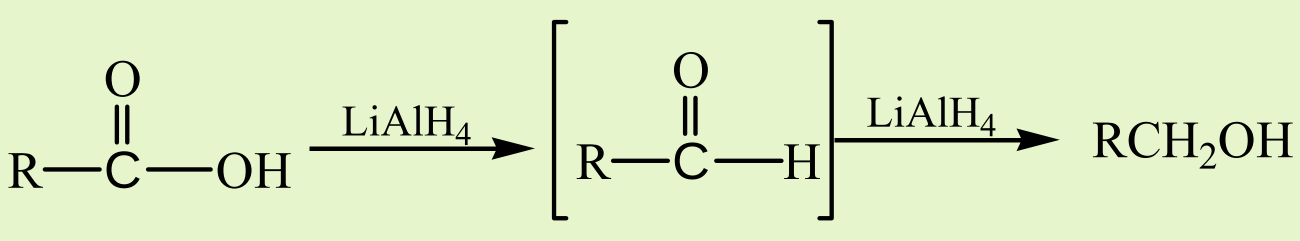


$$RC\equiv CR + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{2+}} [R\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CHR] \rightleftharpoons R\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2R$$

7. 羧酸衍生物还原：

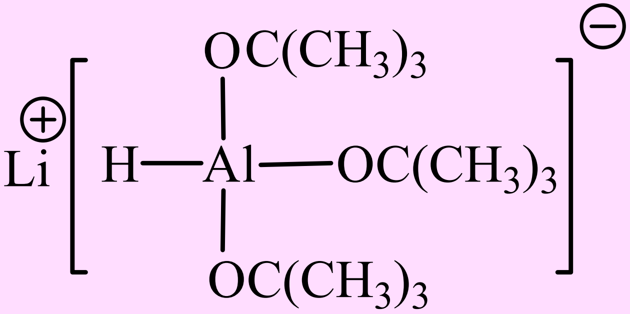
（1）还原到醛

羧酸直接还原很难生成醛，一般直接还原到醇：



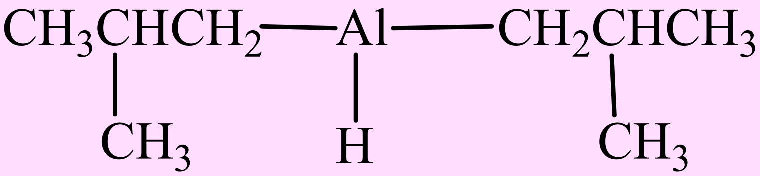
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{LiAlH_4} \left[R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H\right] \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2OH$$

一般采用羧酸衍生物还原来制备醛，还原剂的活性也要稍弱于$LiAlH_4$，常见的两种还原剂为：



$$\overset{\oplus}{Li}\left[H-\underset{OC(CH_3)_3}{\overset{OC(CH_3)_3}{Al}}-OC(CH_3)_3\right]^{\ominus}$$

三特丁醇铝锂

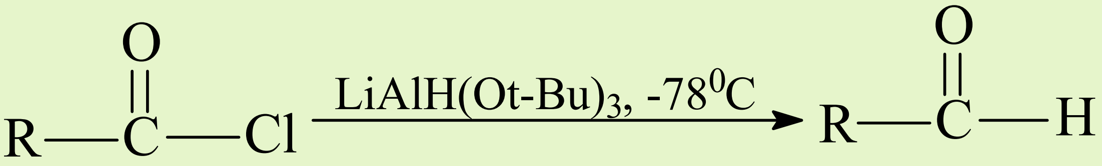


$$\underset{CH_3}{CH_3CH}CH_2-\underset{H}{Al}-CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_3$$

二异丁基铝氢

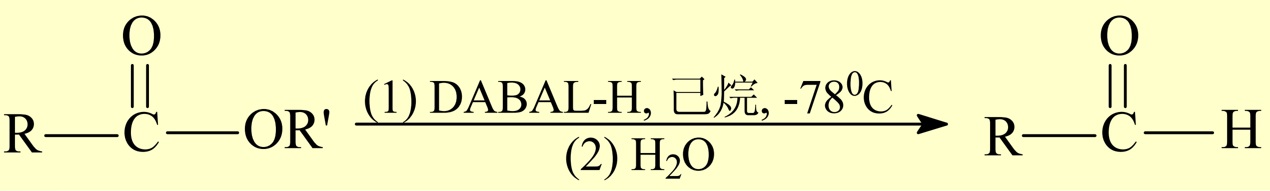
（缩写为**i-Bu$_2$AlH或DIBAL-H**）

例如：



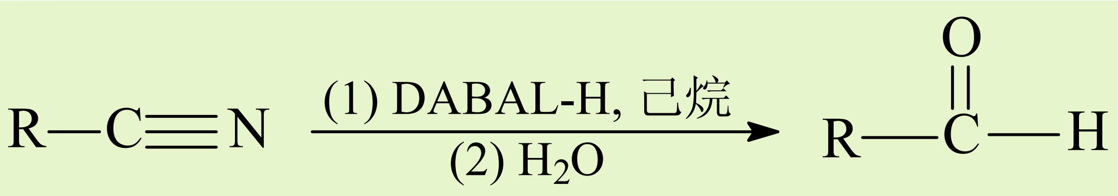
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{LiAlH(Ot\text{-}Bu)_3,\ -78^0C} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

酰氯



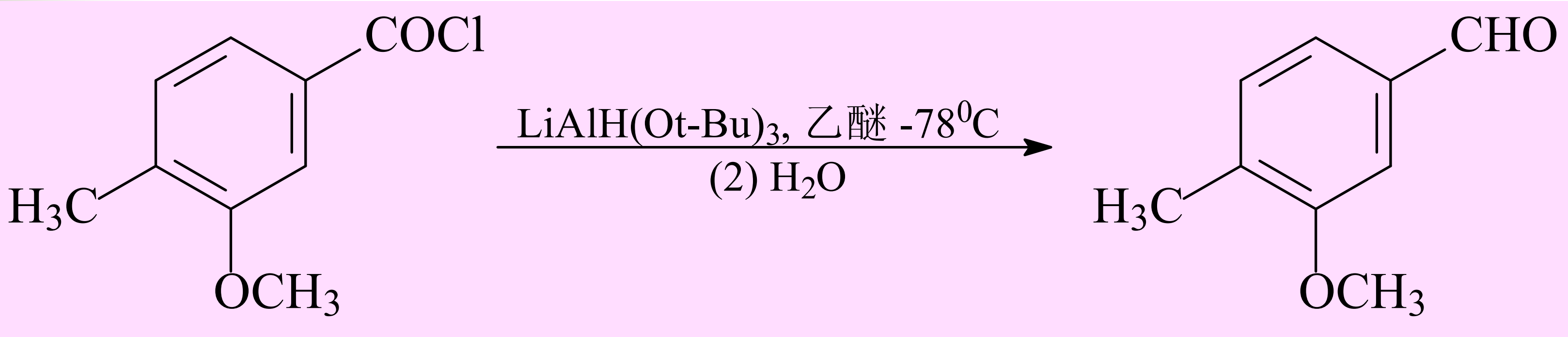
$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR' \xrightarrow[\text{(2) } H_2O]{\text{(1) DABAL-H, 己烷, -78}^0\text{C}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$$

酯

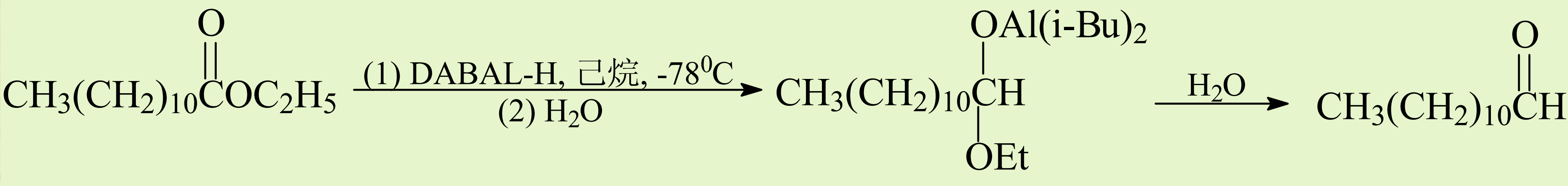


$$R-C\equiv N \xrightarrow[\text{(2) } H_2O]{\text{(1) DABAL-H, 己烷}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$$

腈



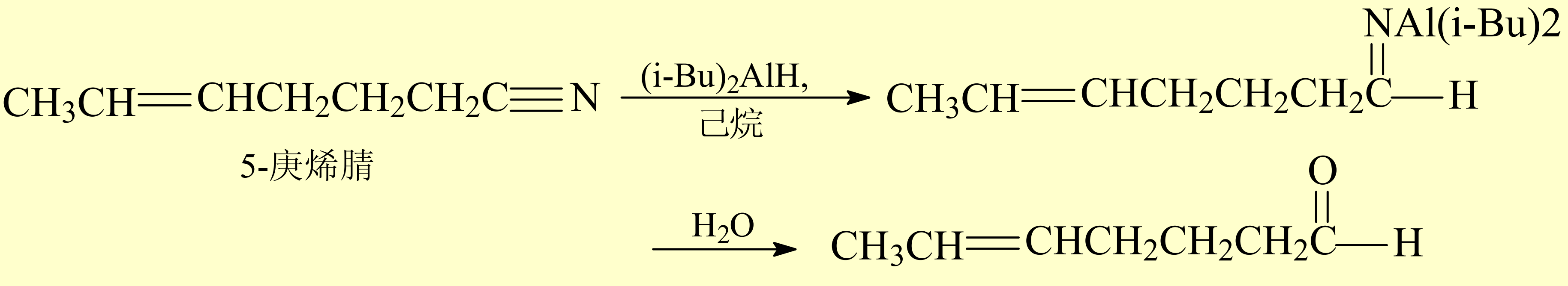
4－甲基－3－甲氧基苯甲酰氯　　**4－甲基－3－甲氧基苯甲醛**



$$CH_3(CH_2)_{10}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow[\text{(2) } H_2O]{\text{(1) DABAL-H, 己烷, -78}^0\text{C}} CH_3(CH_2)_{10}\underset{\underset{OEt}{|}}{\overset{\overset{OAl(i\text{-}Bu)_2}{|}}{C}}H \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_{10}\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

十二碳酸乙酯

碳十二醛



$$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2C{\equiv}N \xrightarrow[\text{己烷}]{(i\text{-}Bu)_2AlH,} CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2\overset{NAl(i\text{-}Bu)2}{\overset{\|}{C}}{-}H$$

5-庚烯腈

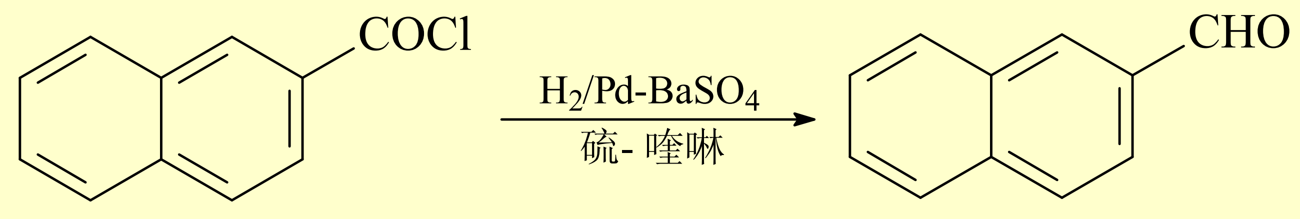
$$\xrightarrow{H_2O} CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H$$

5-庚烯醛

Rosenmund还原法：

$$\mathrm{RCOCl} \xrightarrow{\mathrm{Pd\text{-}BaSO_4,H_2}} \mathrm{RCHO + HCl}$$

为了防止进一步还原，可加入少量毒化剂（少量甲基硫脲），使催化剂中毒，降低其活性，反应温度尽可能低。



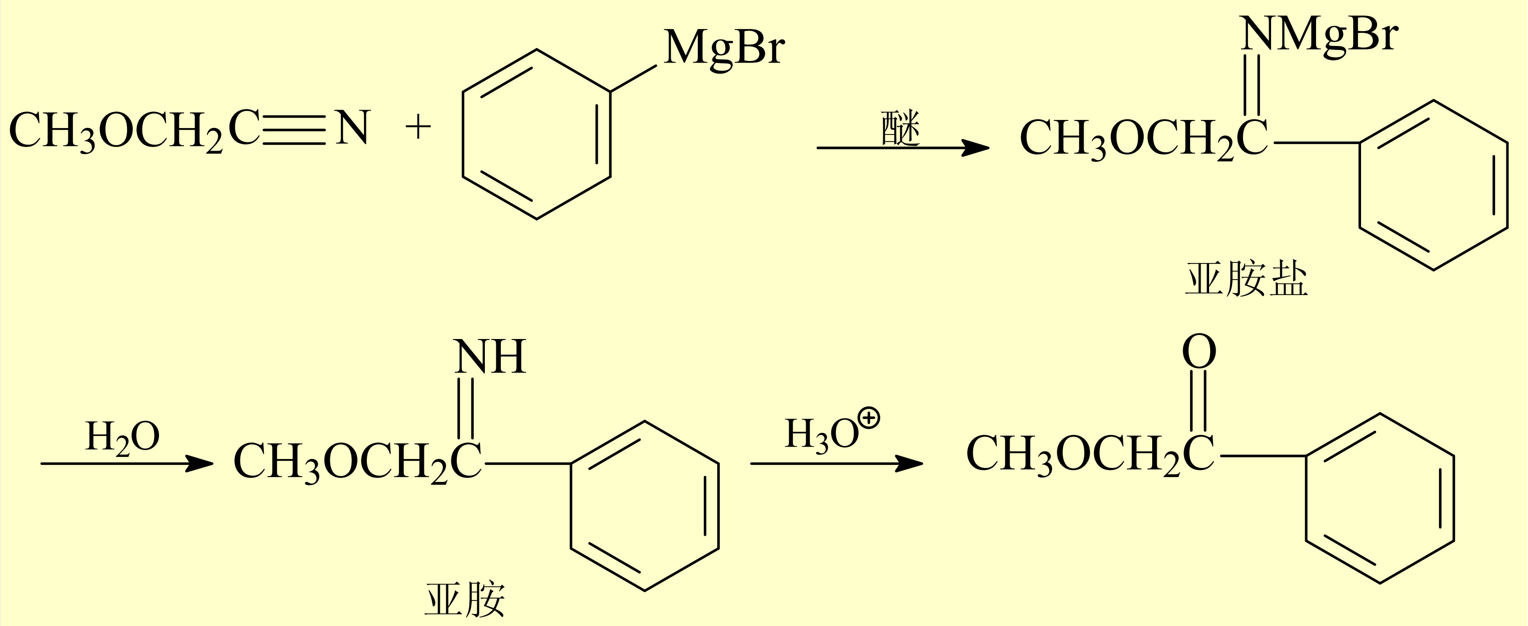
β－萘甲酰氯　　　　β－萘甲醛 **74％~81％**

（2）还原成酮：

$$\mathrm{RMgCl} + \mathrm{CdCl_2} \longrightarrow \mathrm{RCdCl} + \mathrm{MgCl_2}$$

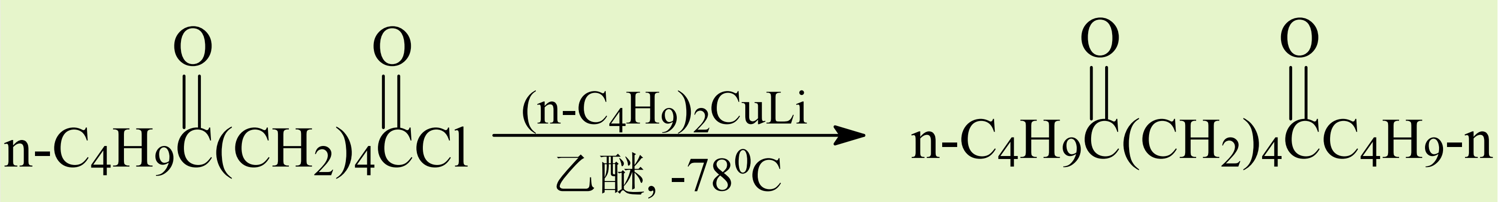
$$\mathrm{RCdCl} + \mathrm{R'COCl} \xrightarrow[\text{温热}]{\text{苯}} \mathrm{R'COR} + \mathrm{CdCl_2}$$

如用腈代替酰卤合成酮更好：



此法适用于芳香酮，对于脂肪酮产率不高。

二烃基铜锂与酰氯反应也可制备酮，在低温条件下与酮反应很慢，与酯、腈、卤代烷不反应：



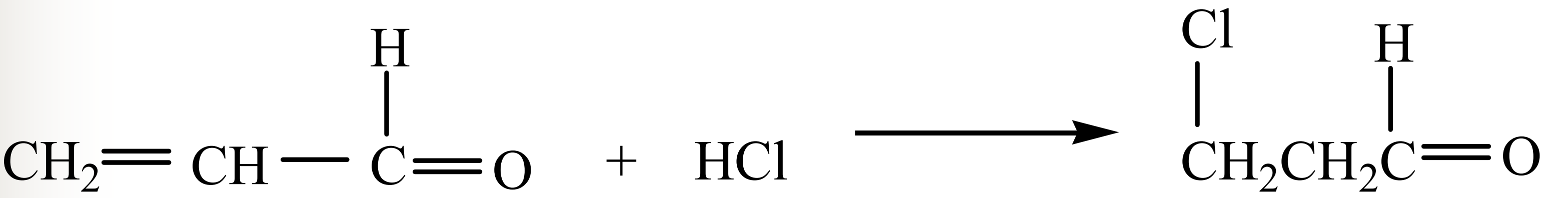
$$n\text{-}C_4H_9\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_4\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl \xrightarrow[\text{乙醚}, -78^0C]{(n\text{-}C_4H_9)_2CuLi} n\text{-}C_4H_9\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_4\overset{\overset{O}{\|}}{C}C_4H_9\text{-}n$$

6—氧代癸酰氯

5，10—十四碳二酮

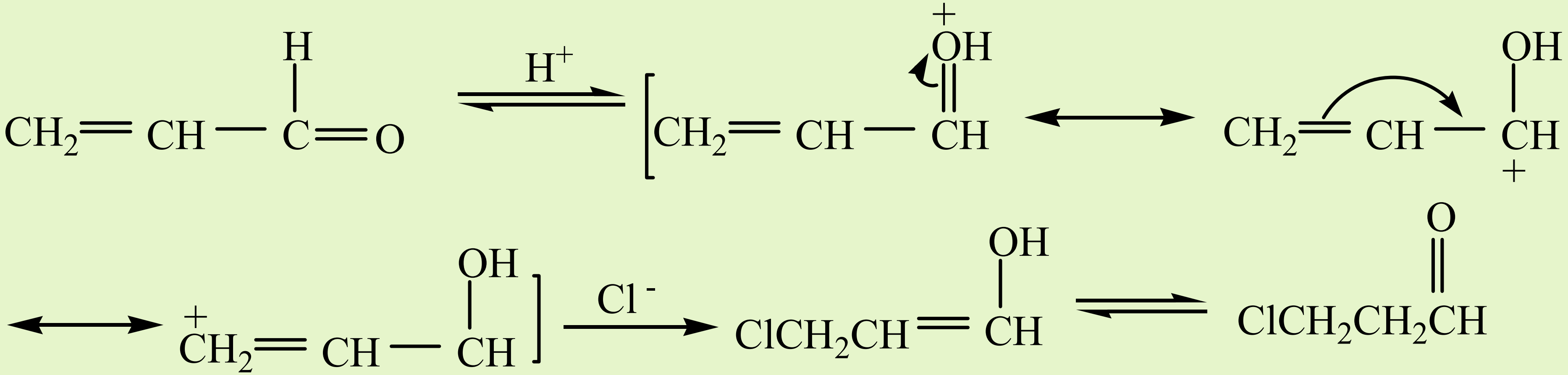
(四) α β -不饱和醛酮的性质:

1. 1，4亲电加成（酸催化）



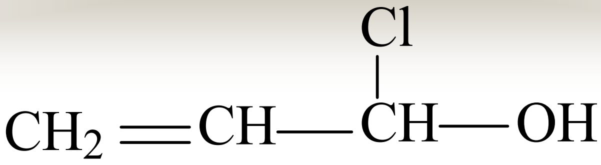
$$CH_2{=}CH{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O \quad + \quad HCl \longrightarrow \overset{Cl}{\overset{|}{C}}H_2CH_2\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O$$

历程:



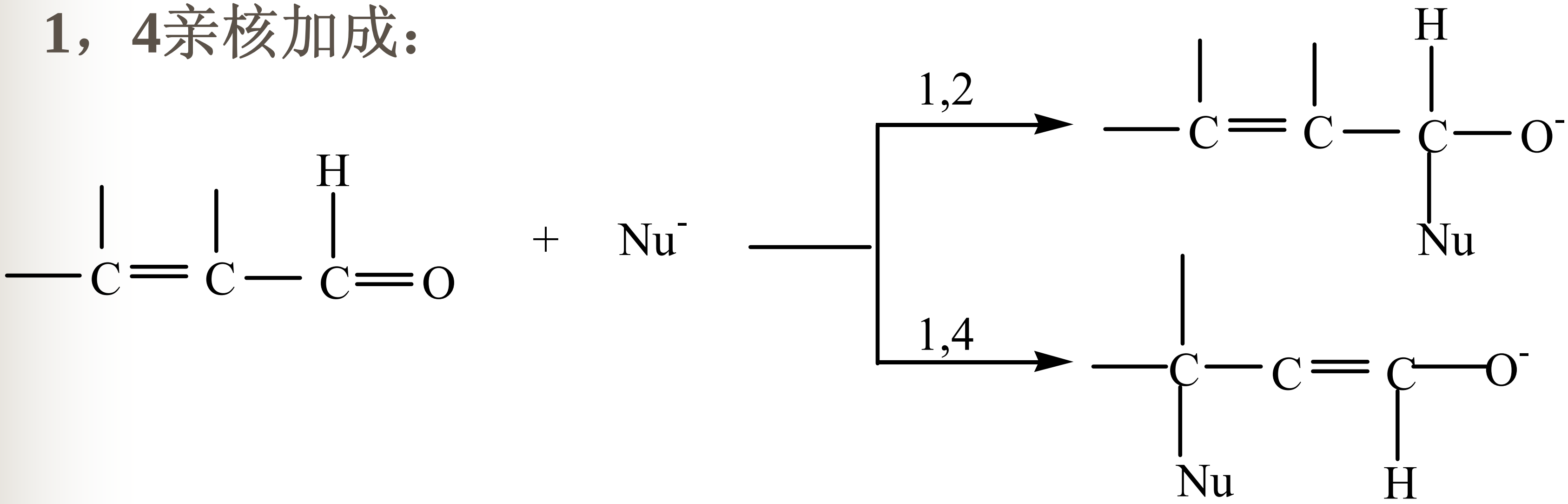
$$CH_2{=}CH{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O \xrightleftharpoons{H^+} \left[CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{CH}} \longleftrightarrow CH_2{=}CH{-}\overset{OH}{\overset{|}{\underset{+}{CH}}}\right.$$

$$\left.\longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{=}CH{-}\overset{OH}{\overset{|}{CH}}\right] \xrightarrow{Cl^-} ClCH_2CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{CH}} \rightleftharpoons ClCH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{CH}}$$

如为1，2加成，则生成  产物不稳定。

$CH_2=CH-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}H-OH$

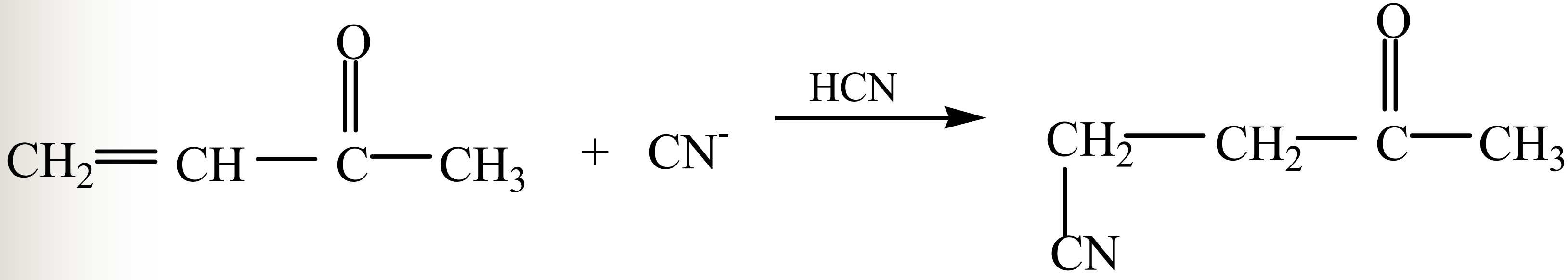
2. 1，4亲核加成：



$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O + Nu^- \begin{cases} \xrightarrow{1,2} -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Nu}{|}}{C}}-O^- \\ \xrightarrow{1,4} -\overset{|}{\underset{\underset{Nu}{|}}{C}}-C=\underset{\underset{H}{|}}{C}-O^- \end{cases}$$

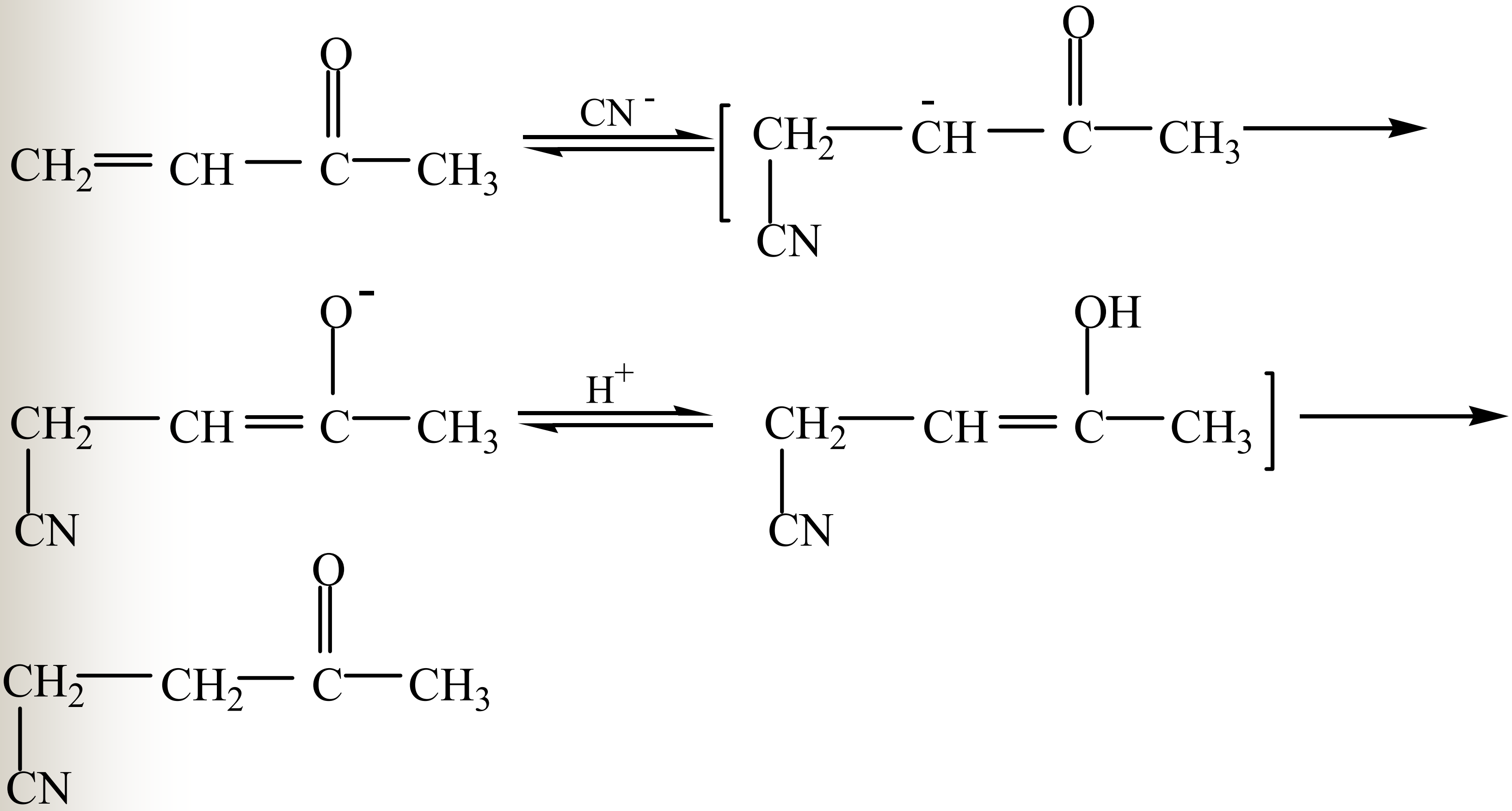
如

例如：



$CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CN^- \xrightarrow{HCN} \underset{\underset{CN}{|}}{C}H_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

历程:

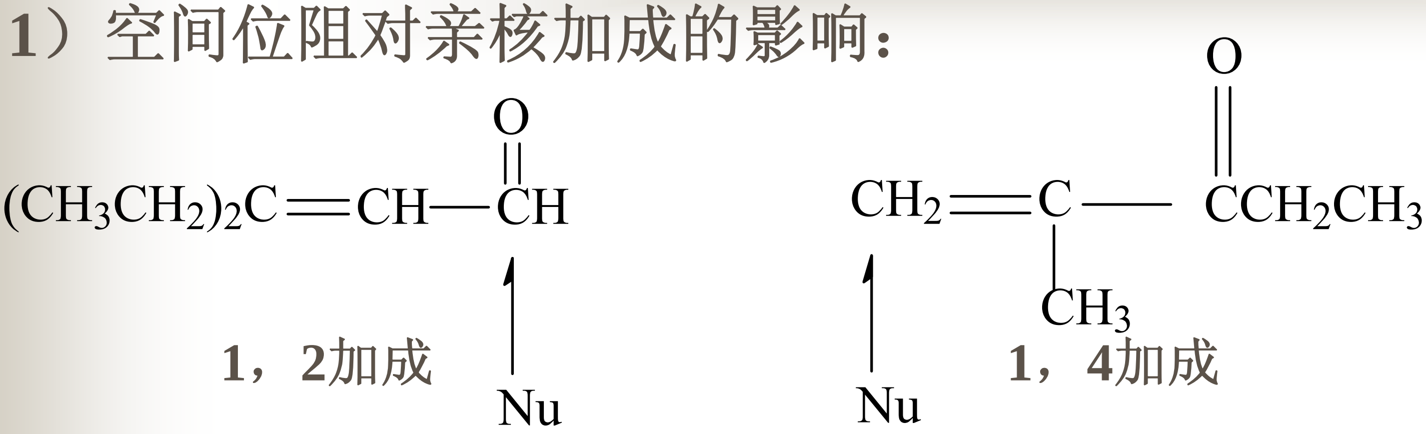


$$CH_2{=}CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightleftharpoons{CN^-} \left[\underset{\underset{CN}{|}}{CH_2}-\overset{-}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \right. \longrightarrow$$

$$\underset{\underset{CN}{|}}{CH_2}-CH{=}\overset{\overset{O^-}{|}}{C}-CH_3 \xrightleftharpoons{H^+} \left. \underset{\underset{CN}{|}}{CH_2}-CH{=}\overset{\overset{OH}{|}}{C}-CH_3 \right] \longrightarrow$$

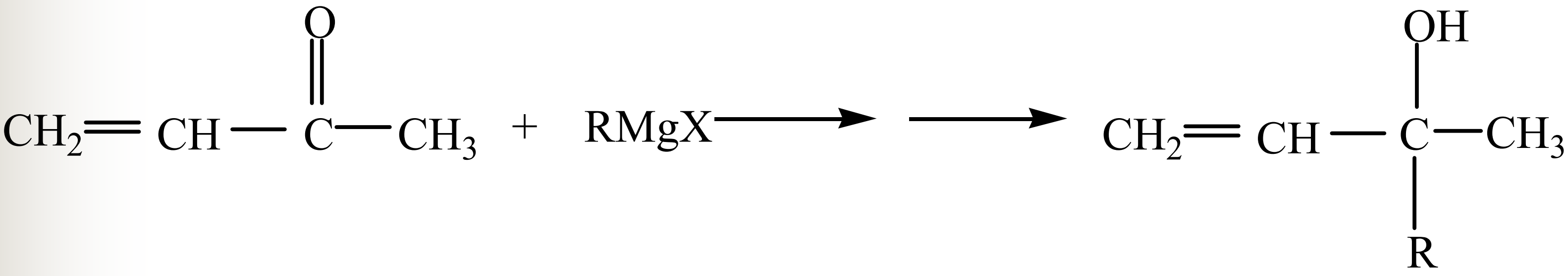
$$\underset{\underset{CN}{|}}{CH_2}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

1）空间位阻对亲核加成的影响：

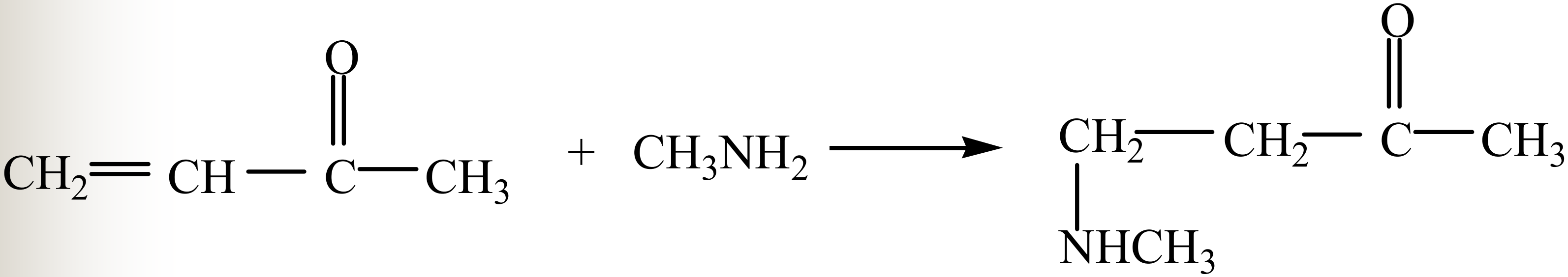


$$(CH_3CH_2)_2C{=}CH{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}H \qquad CH_2{=}\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}CH_2CH_3$$

（2）碱性： 较强的亲核试剂**$LiAlH_4$，RMgX**进攻**1，2**位；
较弱的亲核试剂**HCN**， **CH_3NH_2**进攻**1，4**位。

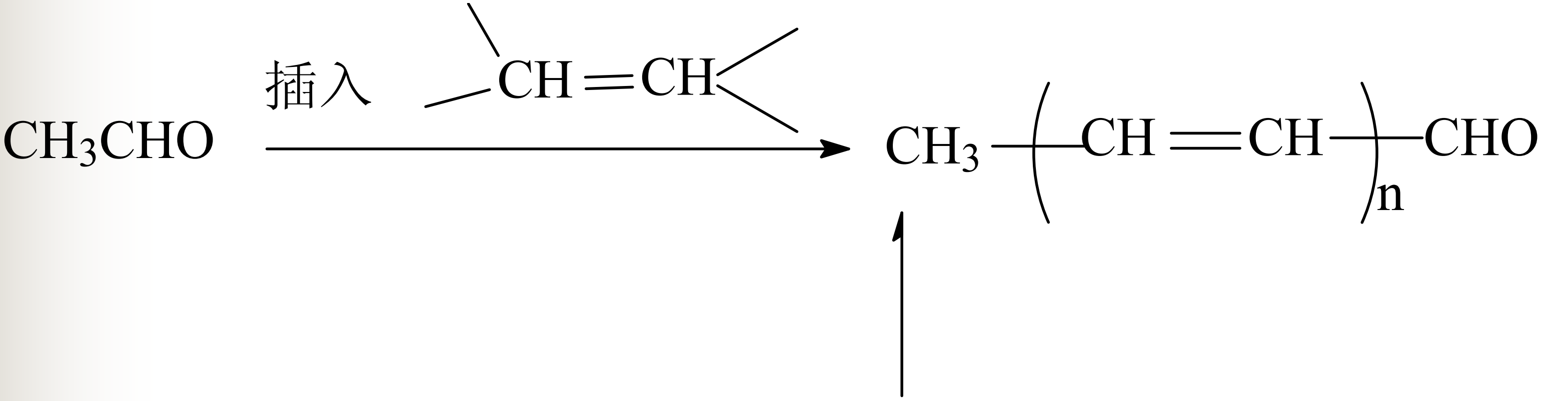


$$CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}CH_3 + RMgX \longrightarrow \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{\large R}{|}}{\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}}{-}CH_3$$



$$CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}CH_3 + CH_3NH_2 \longrightarrow \underset{\underset{\large NHCH_3}{|}}{CH_2}{-}CH_2{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

3. 插烯规律：羰基对α氢的活化作用可通过共轭链传递。



$$CH_3CHO \xrightarrow{\text{插入}\ CH{=}CH} CH_3\left(CH{=}CH\right)_n CHO$$

仍有活性，电子离域

如：

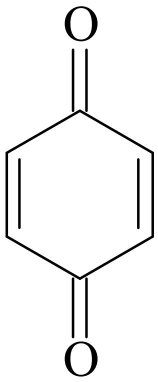
$$CH_3CH{=}CHCHO + CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{OH^-} \quad \xrightarrow{-H_2O}$$

$$CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHO$$

2,4,6-辛三烯醛

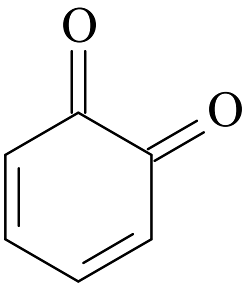
（五）醌

1．醌的结构和命名



1，4—苯醌（对苯醌）

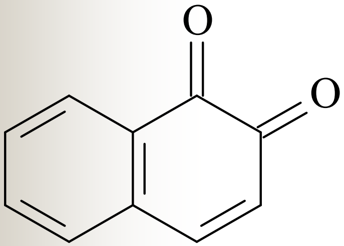
黄色



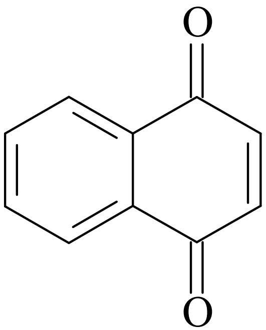
1，2—苯醌（邻苯醌）

红色

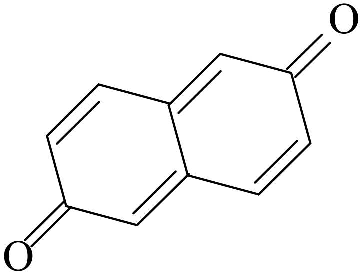
除苯醌外，还有萘醌、蒽醌等



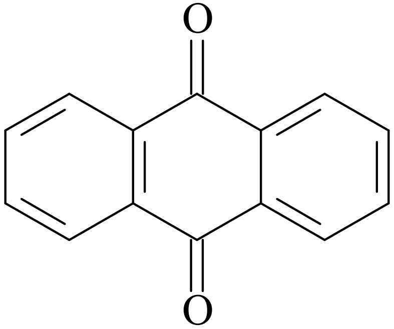
1，2萘醌
（β－萘醌）橙色



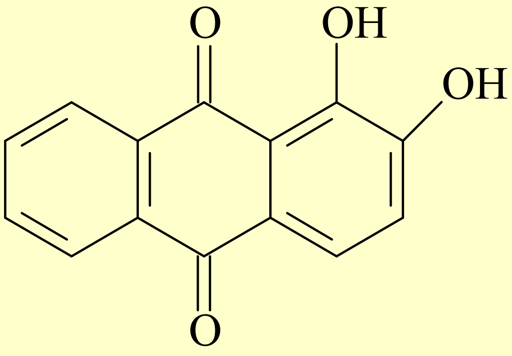
1，4－萘醌
（α－萘醌）黄色



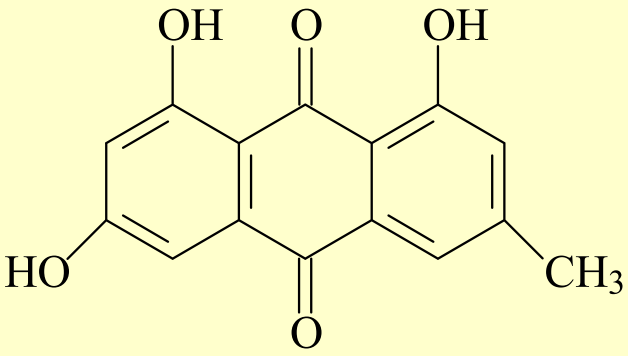
2，6－萘醌
橙色



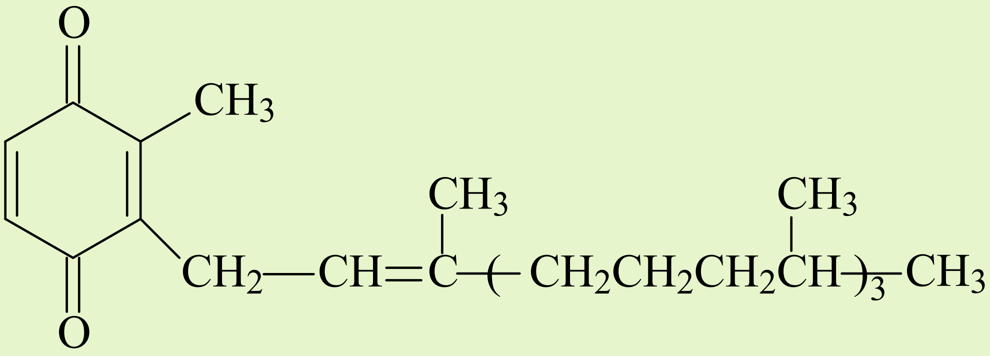
9，10－蒽醌
淡黄色



茜红



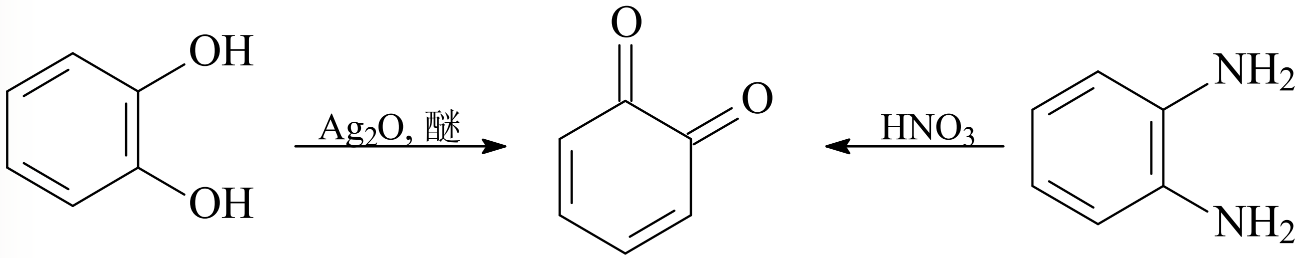
大黄素

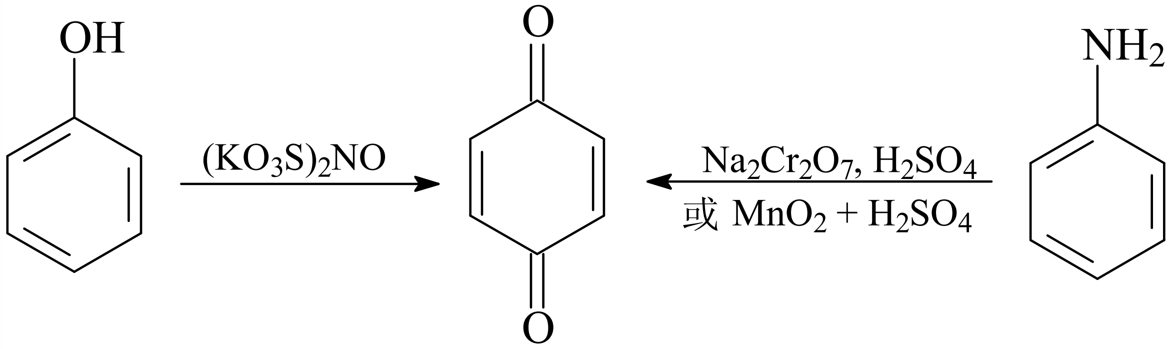


维生素K_1

2．醌的制备

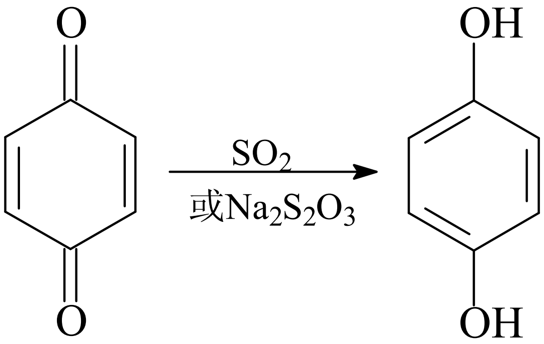
醌一般是由氧化法来制备的。酚或芳胺氧化都得到醌。



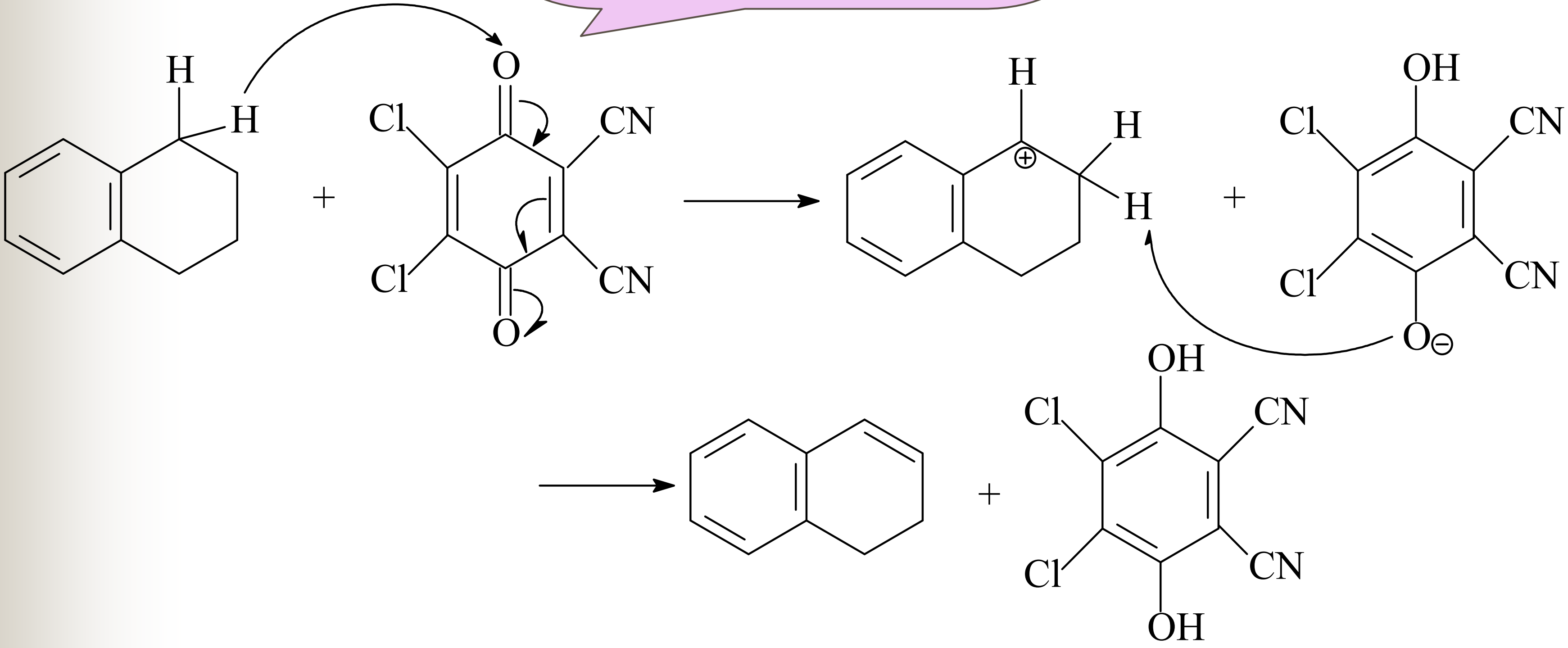


3．醌的化学性质

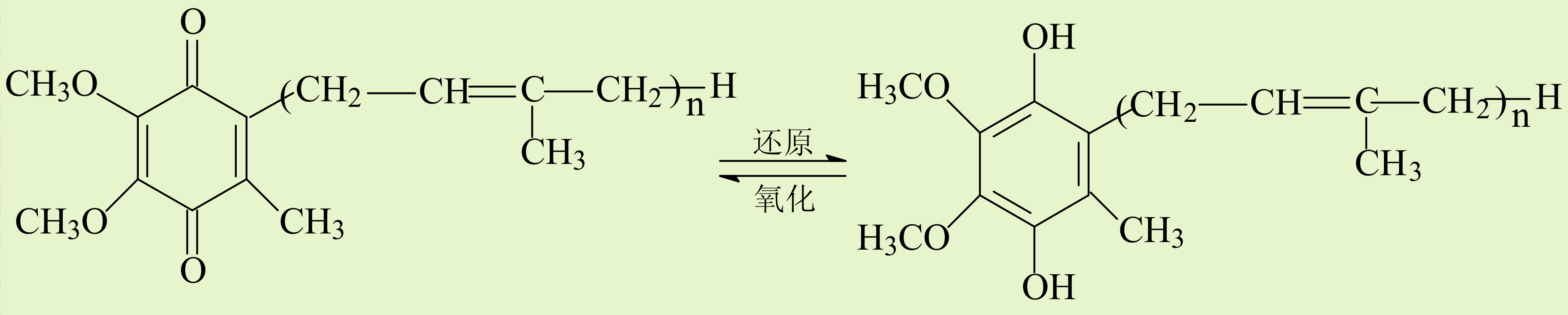
（1）还原（作为弱氧化剂）



2，3－二氰基－5，6－二氯－1，4苯醌（DDQ）



生物体线粒体内的辅酶Q就存在对苯醌型和对苯二酚型两种结构：

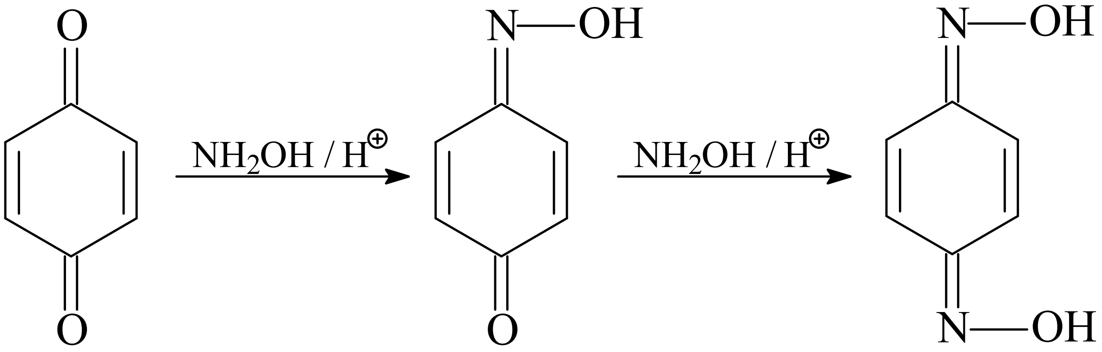


辅酶Q（氧化型） 辅酶Q（还原型）

辅酶Q就是依赖于这两者之间的电子得失，在呼吸循环中起电子传递作用。

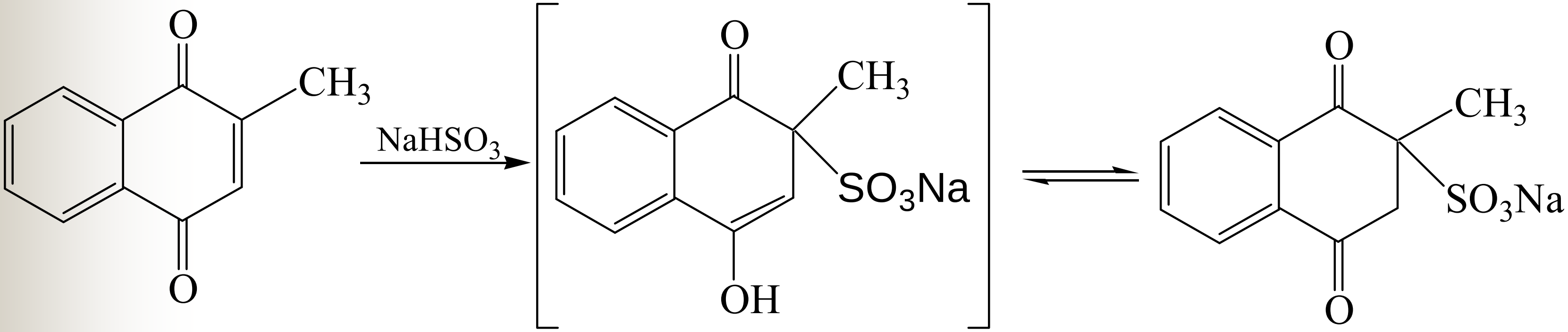
（2）亲核加成（表现出羰基的性质）

与羟胺反应生成肟：



对苯醌单肟　　对苯醌二肟

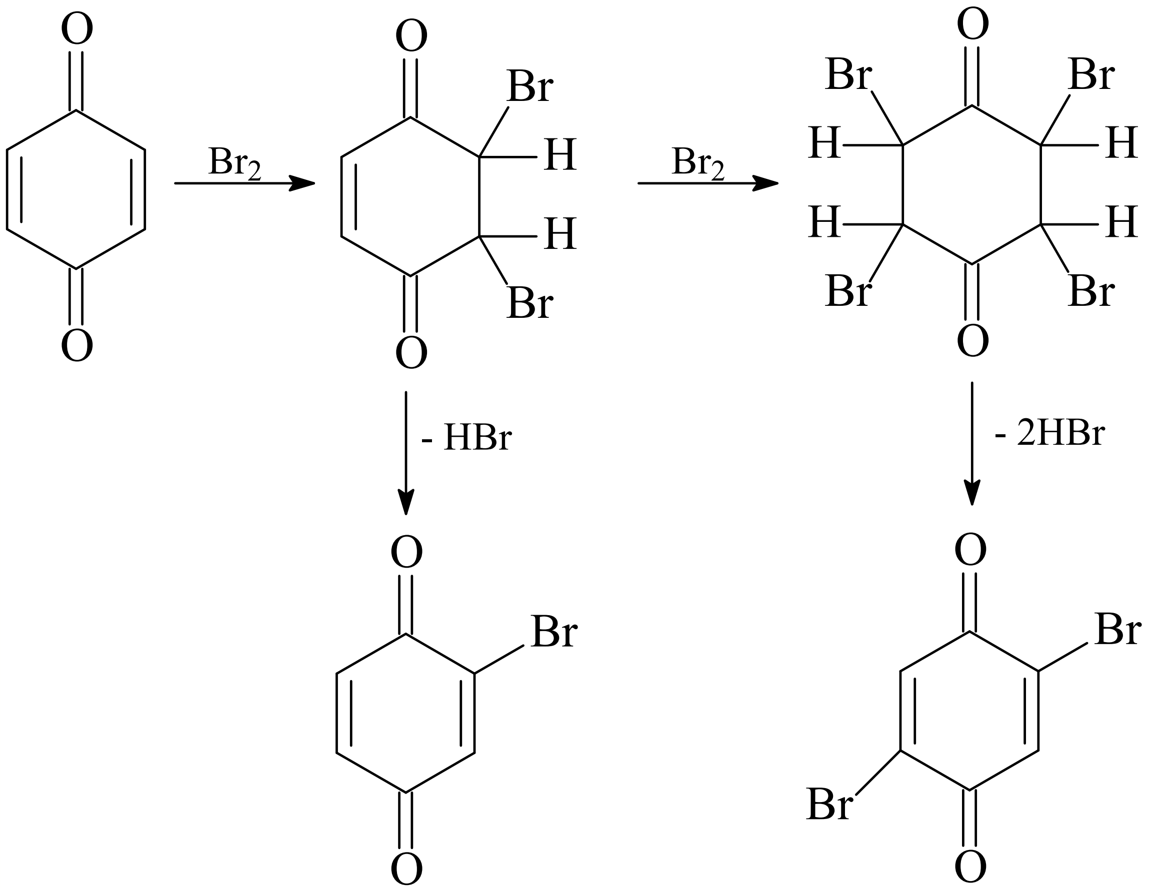
2—甲基—1，4—萘醌与亚硫酸氢钠发生共轭1，4—加成反应，产生比天然维生素K1和K2有更强凝血功能的维生素K3。



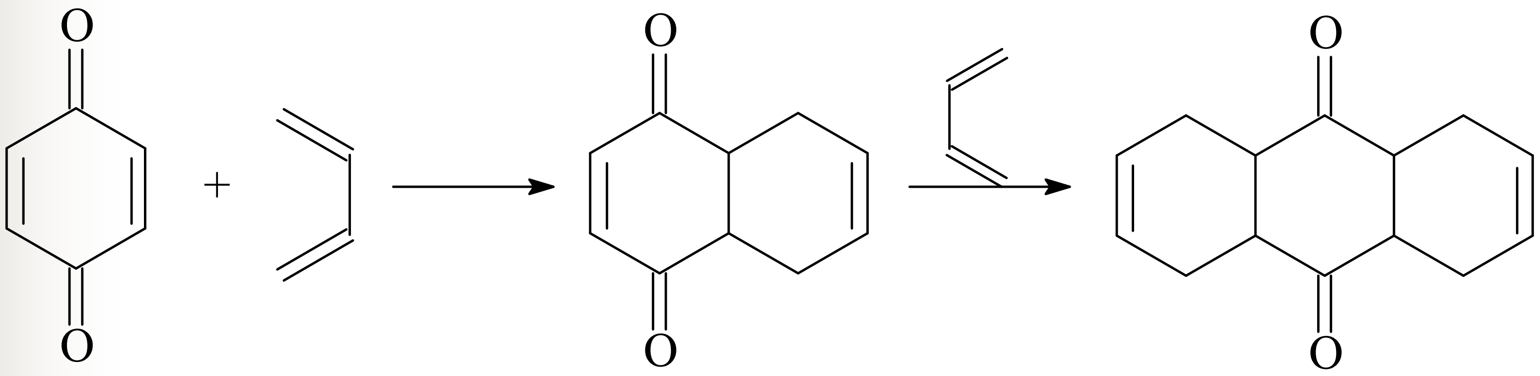
2—甲基—1，4—萘醌

维生素K_3

（3）亲电加成



（4）Diels-Alder反应



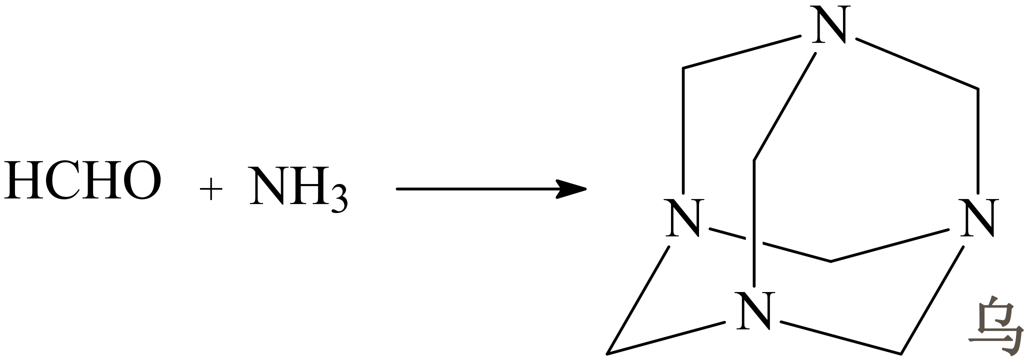
1，4，5，8—四氢—9，10—蒽醌

（六）重要的醛、酮：

1. 甲醛：

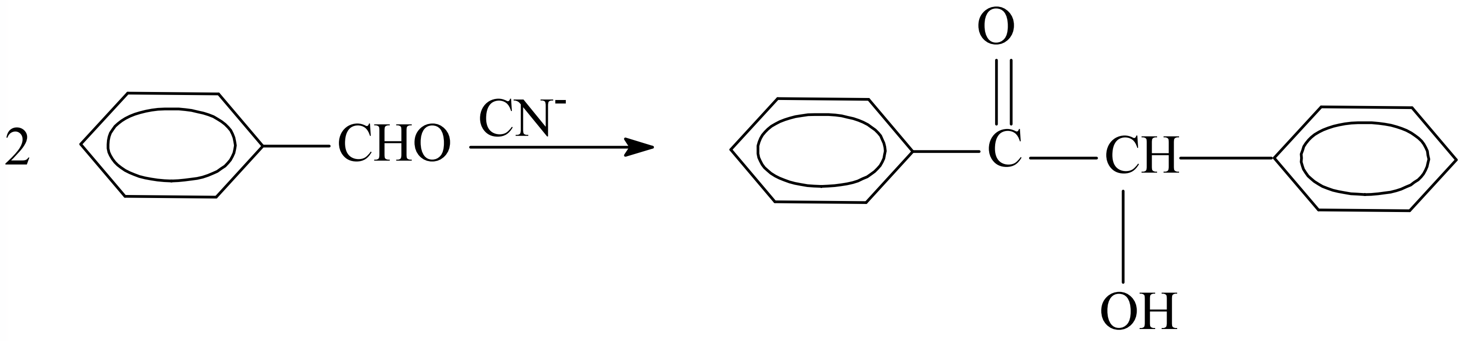
（1）甲醛易于聚合

（2）

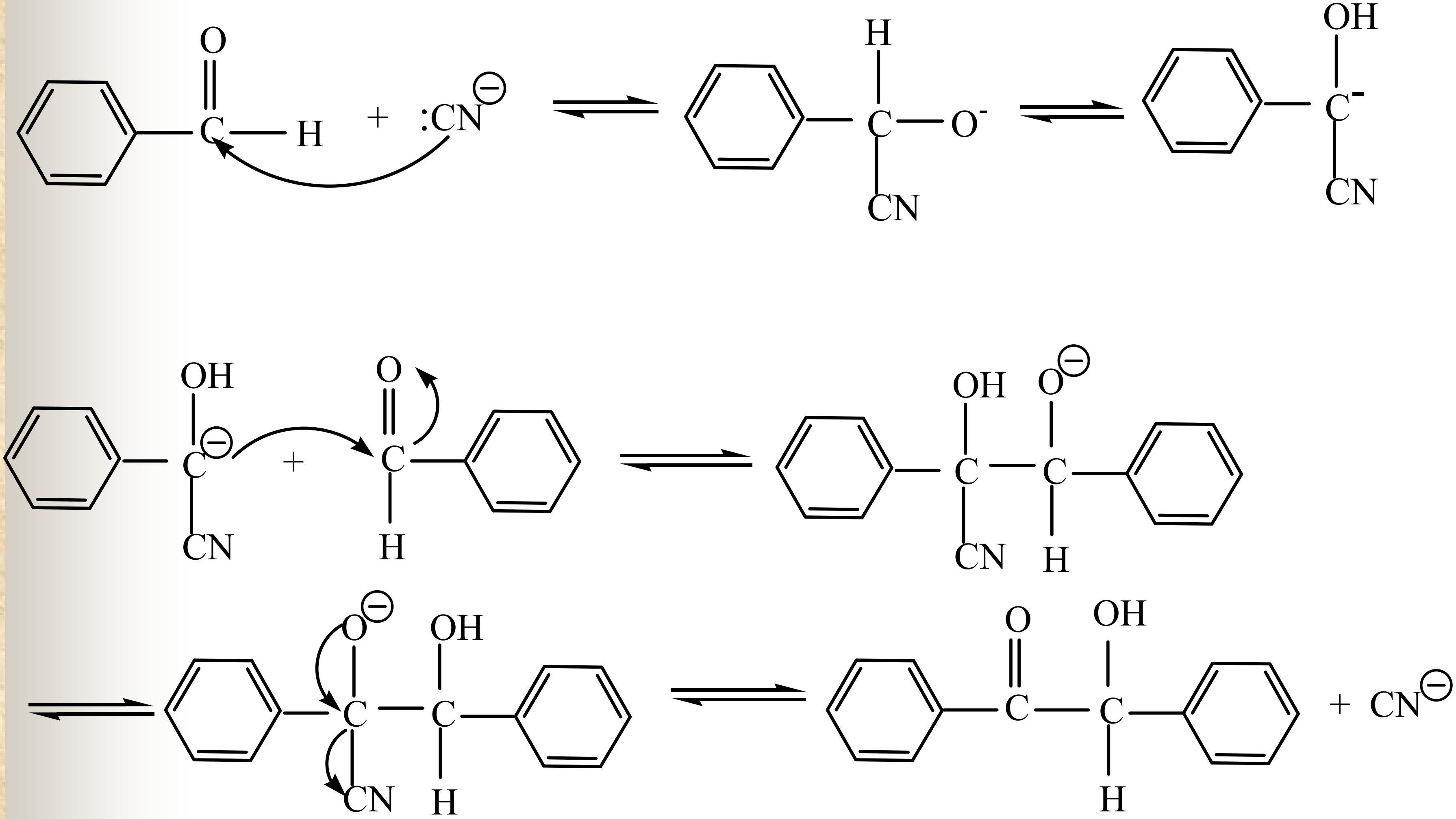


乌洛托品（利尿剂）

2. 苯甲醛：b.p 170℃



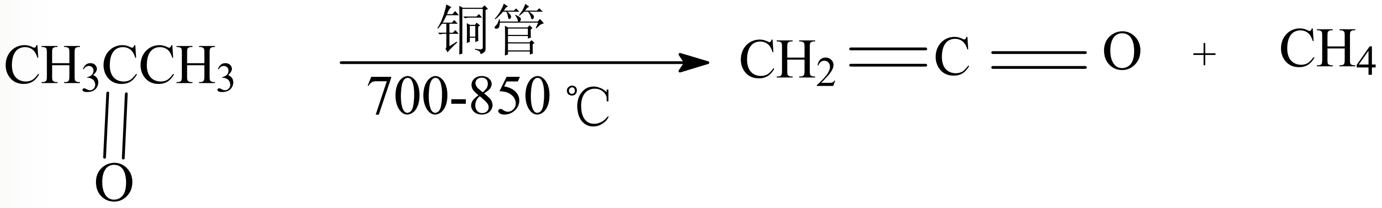
安息香缩合历程:



3. 乙烯酮、碳烯：有毒，气体，不稳定，与空气接触产生爆炸性过氧化物。

(1) 制法:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[700\ ^\circ C]{\text{磷酸三乙酯}} CH_2{=}C{=}O + H_2O$$

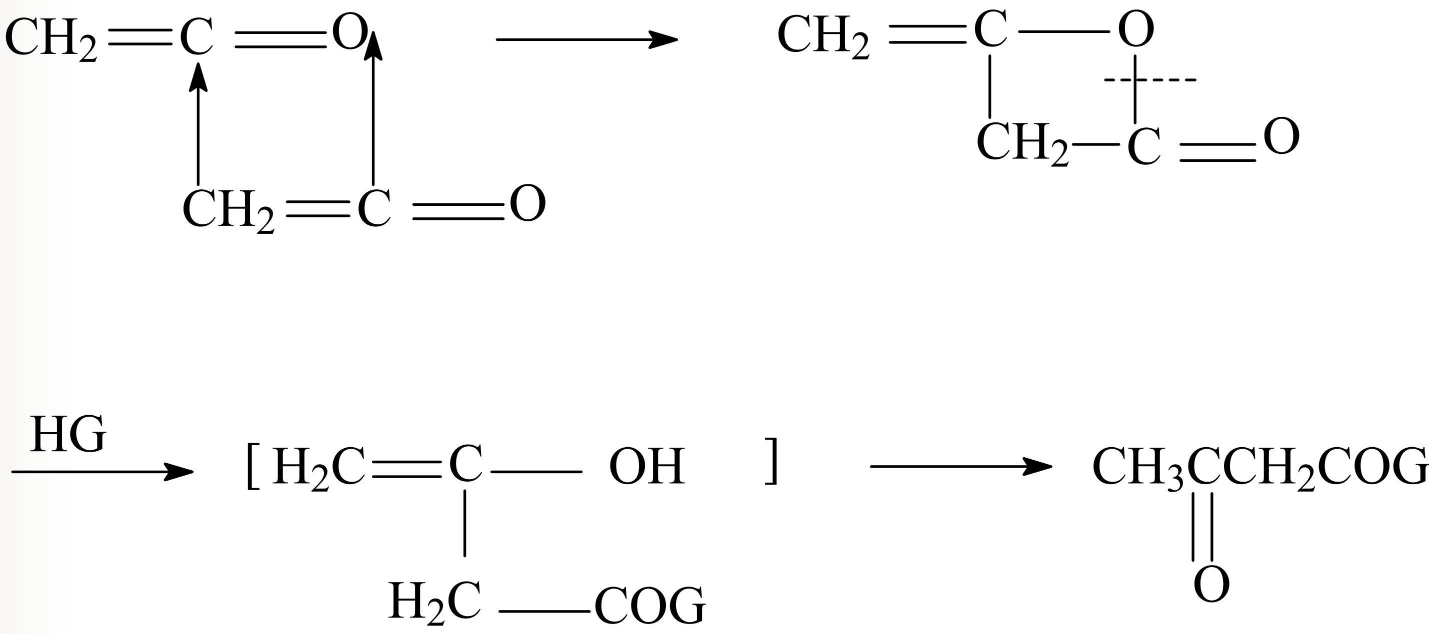


$$CH_3\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow[700\text{-}850\ ^\circ C]{\text{铜管}} CH_2{=}C{=}O + CH_4$$

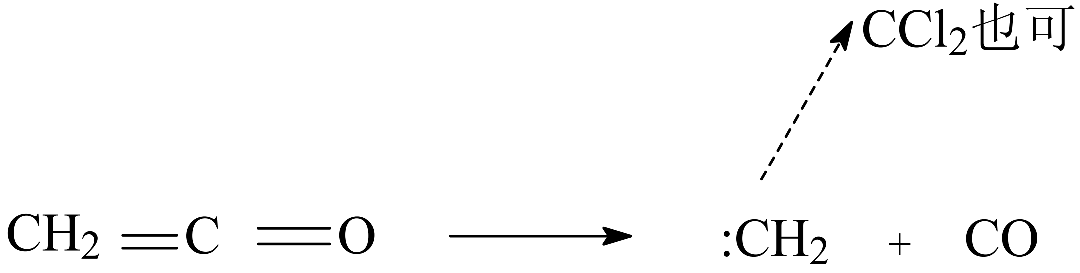
$$3CO + H_2 \xrightarrow[200\text{-}300\ ^\circ C]{ZnO} CH_2{=}C{=}O + CO_2$$

（2）性质：

(a) 二聚：0℃



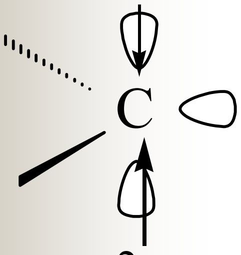
(b) 分解：



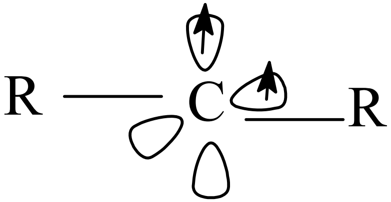
碳烯的结构：

单重态：sp^2杂化，一对电子在一个空 p 轨道中。

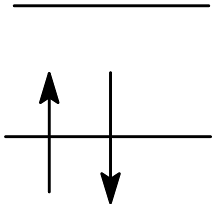
三重态：sp杂化，一对电子在二个空 p 轨道中。



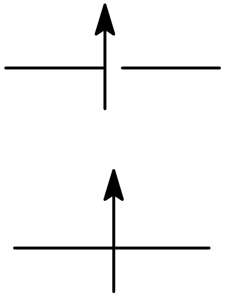
sp^2



sp



单



三

在惰性气体中二者可以互相转化:

$$CH_2(\uparrow\downarrow) \xrightarrow{\text{惰性气体}} CH_2(\uparrow\uparrow)$$

碳烯的形成:

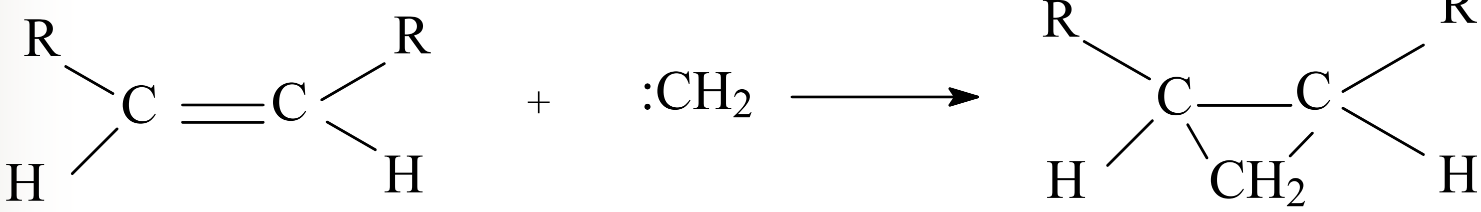
$$CH_2N_2 \xrightarrow[\text{或}\ \triangle]{hv} :CH_2 + N_2$$

$$CH_2{=}C{=}O \xrightarrow{v} :CH_2 + CO$$

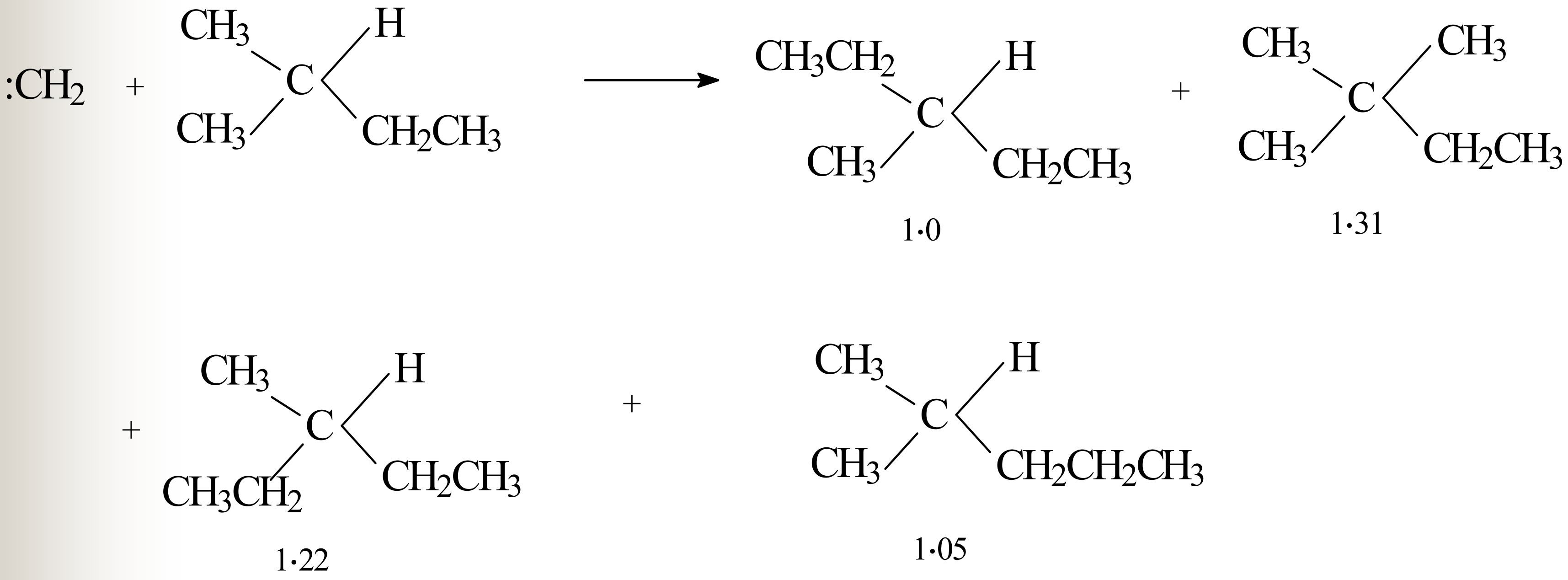
$$CCl_3COONa \xrightarrow{130\,℃} CO_2 + NaCl + :CCl_2$$

碳烯的反应:

（1）加成:



（2）插入：可插入所有可能的C-H键、C-Cl、O-H。



$$CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{:CH_2} CH_3(CH_2)_2CH_2Cl + CH_3CH_2CHClCH_3$$