



# 第八章 醛 酮 醌

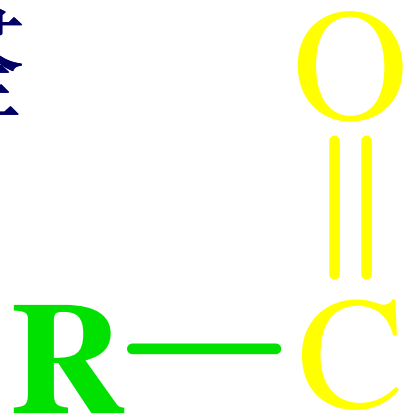
Aldehyde Ketone Quinone

## 第一节 醛和酮

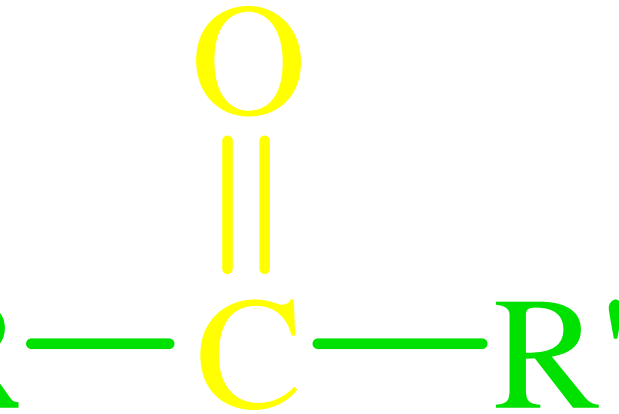




醛

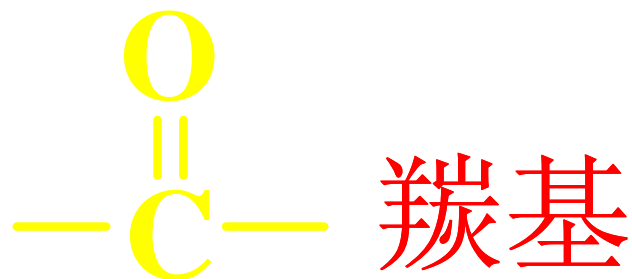


酮



醛基 (-CHO)

酮基 (-CO-)



羰基指仅与C、H相连的碳氧双键





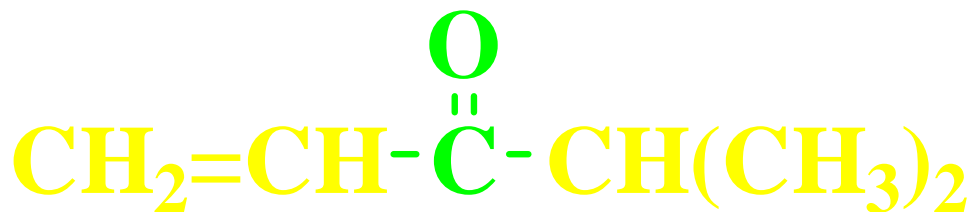
# 一、分类、命名



2-甲基丁醛



3-丁烯醛



4-甲基-1-戊  
烯-3-酮



4-甲基-2-戊酮

饱和~

脂肪醛

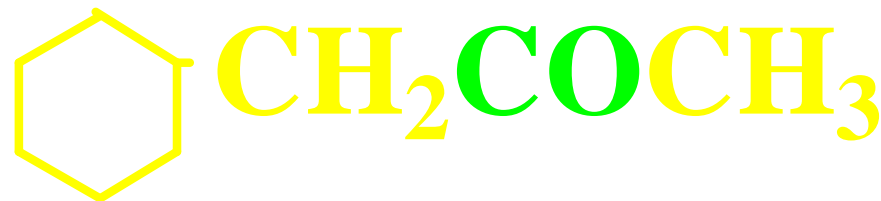
不饱和~

(酮)





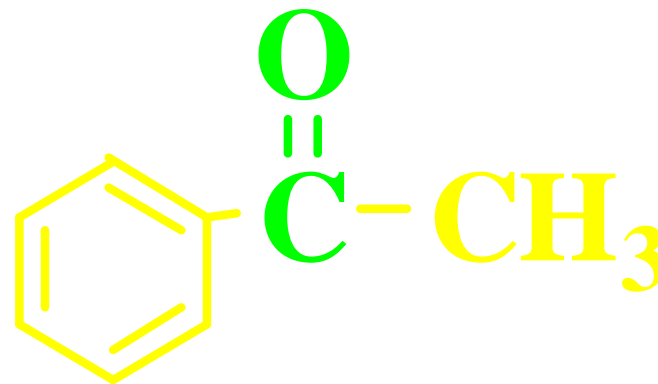
2-环丙基丙醛  
脂环醛



环己基丙酮  
(酮)



苯甲醛



★芳香醛 (酮) 苯乙酮





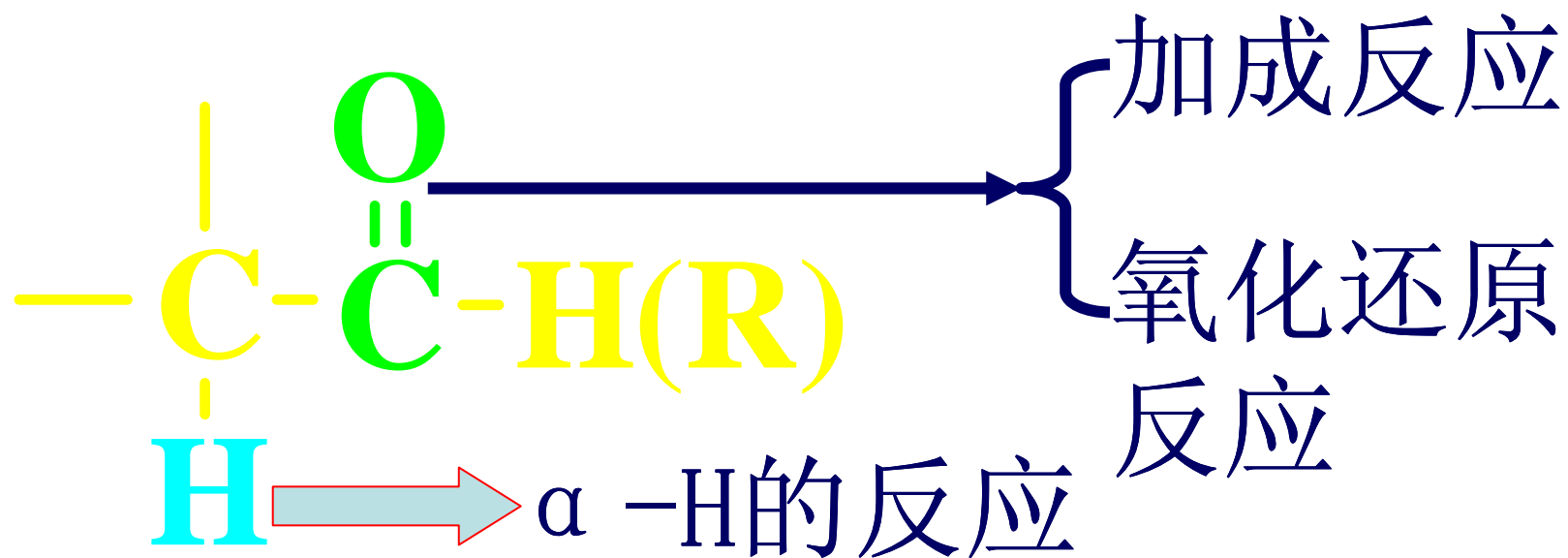
- 1、“官”-“长” “多”
- 2、“近官”“近基” “基小”
- 3、小-大-母体 标出官能  
合并相同基 团位置

醛基总位于碳链首端,可省略



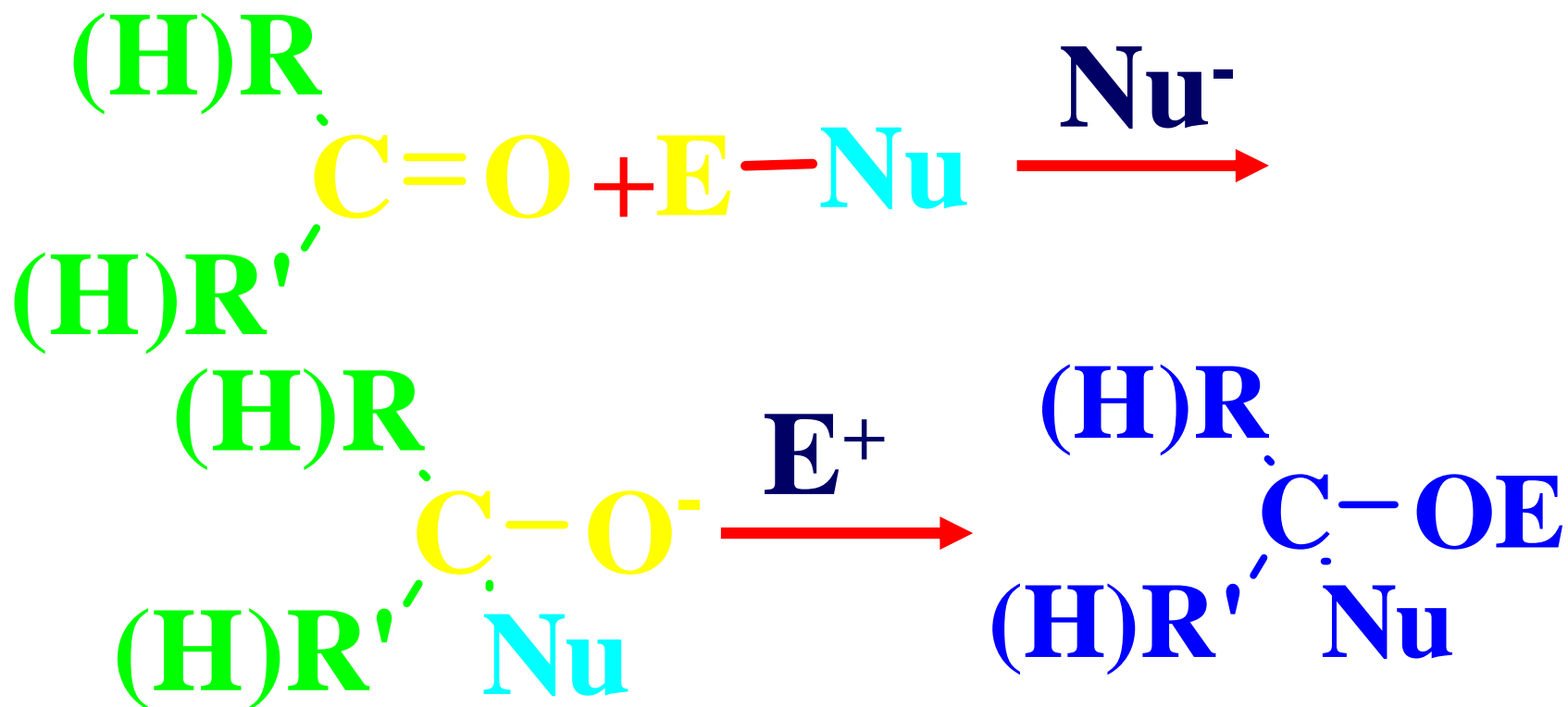


## 二、醛和酮的化学性质





# (一) 加成反应 $\longrightarrow$ 亲核加成





+

-

氢氰酸

H

CN

供电  
子性

饱和亚硫酸钠

H

SO<sub>3</sub>Na

醇

H

OR

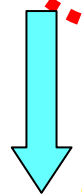
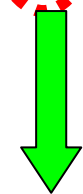
C<sup>+</sup>正  
电性

氨的衍生物

H

NH-Y

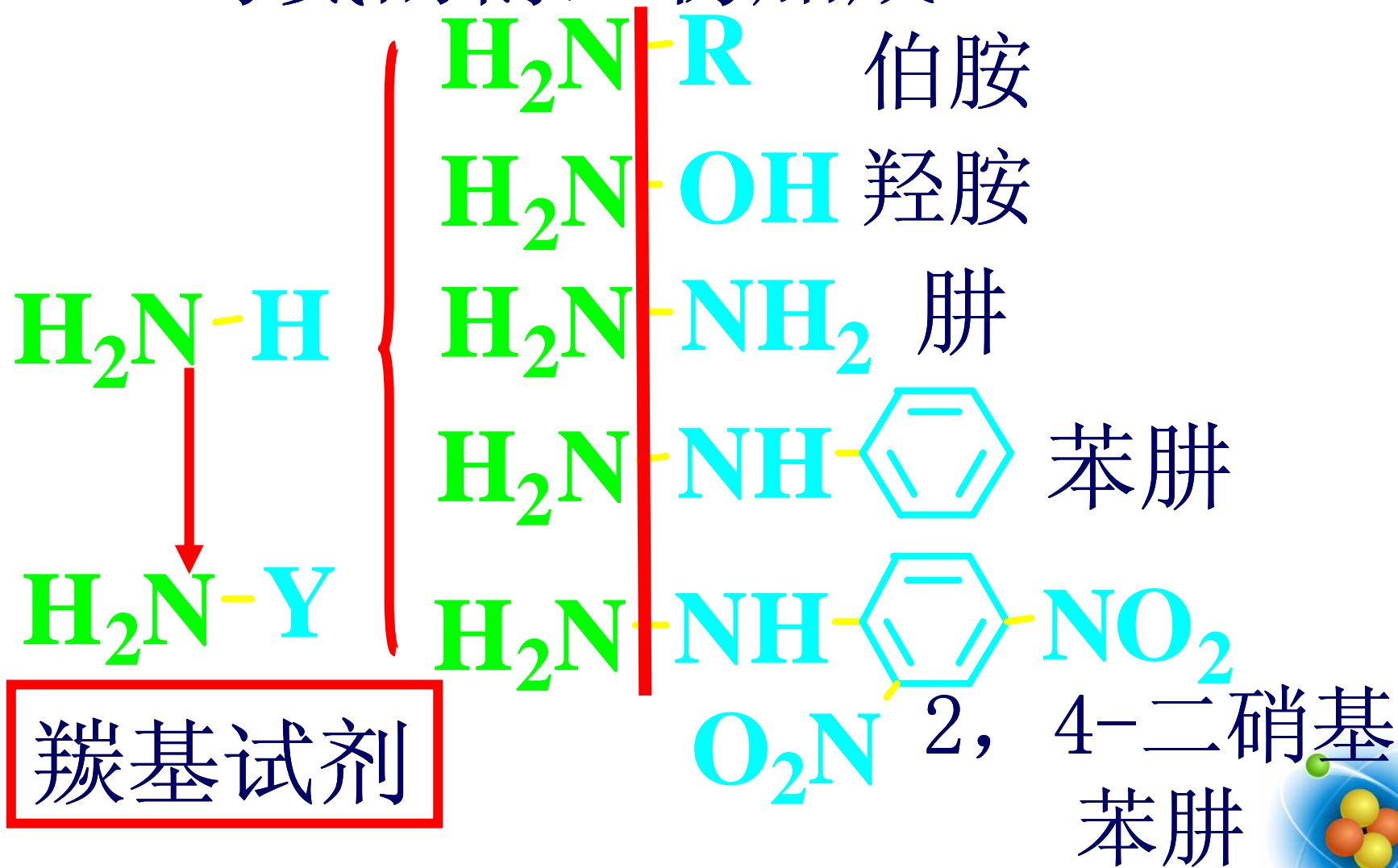
体积

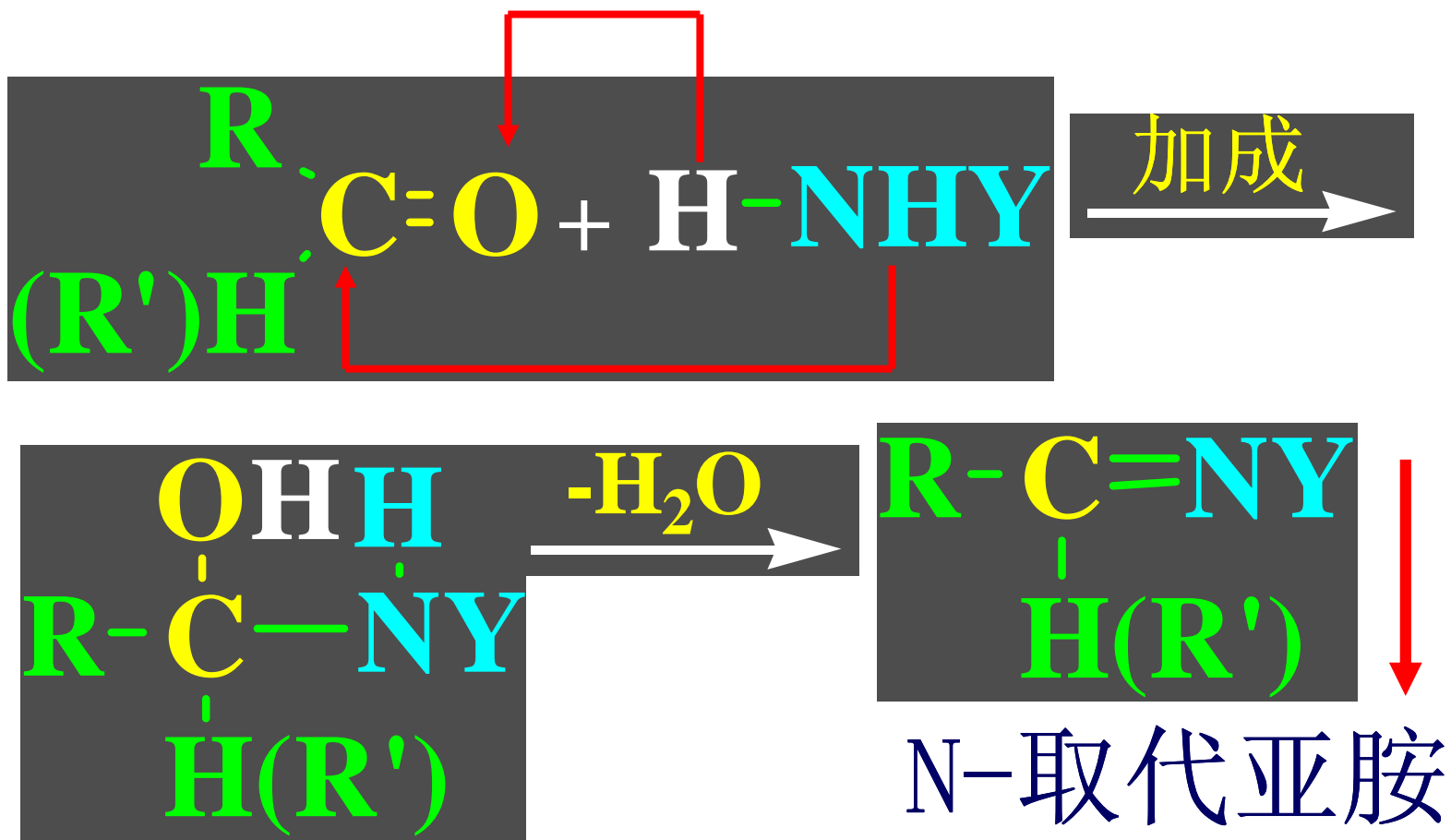




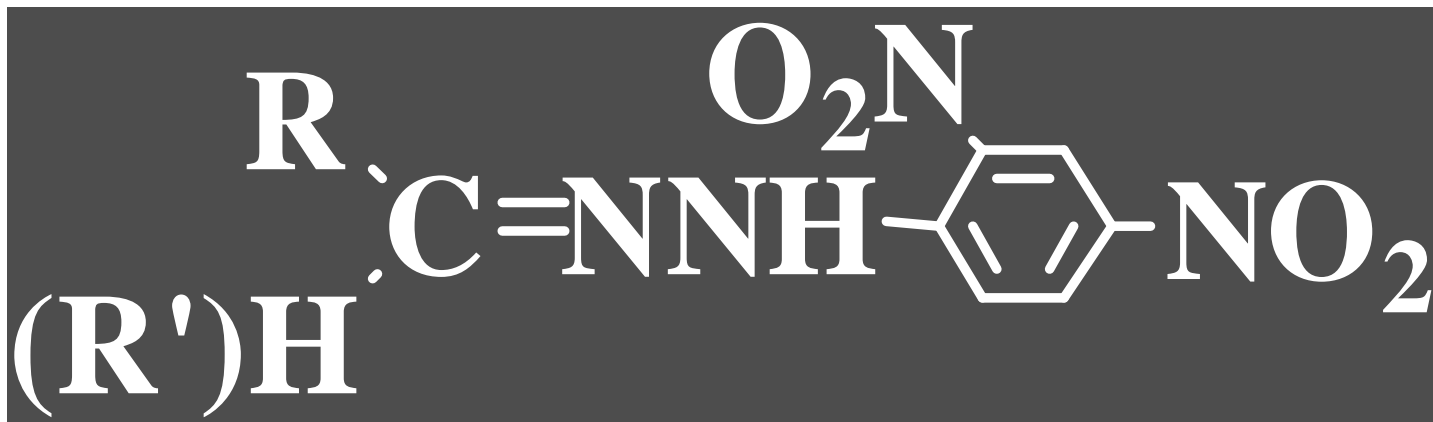
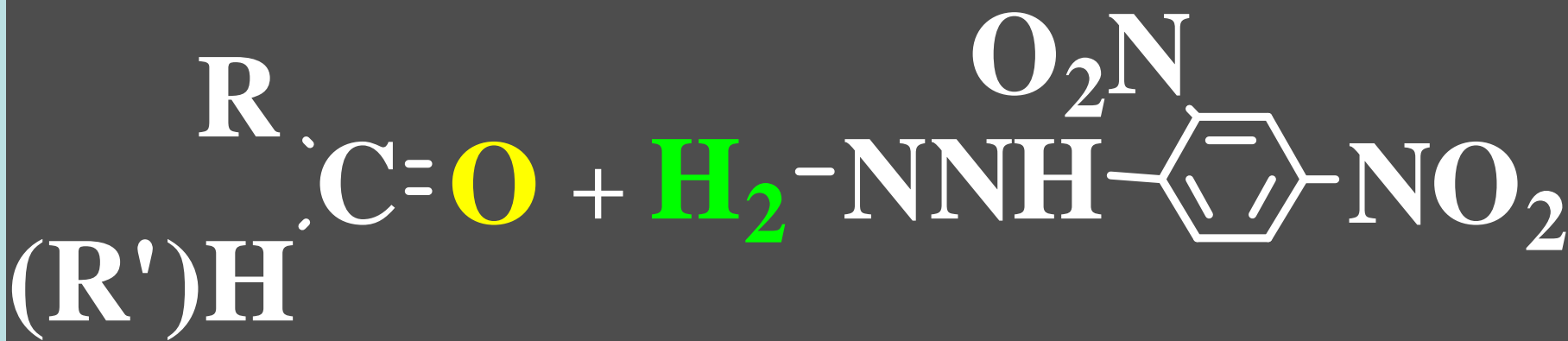


# 1、与氨的衍生物加成





仅羰基化合物能与氨的衍生物反应



黄





反应范围：含羰基化合物

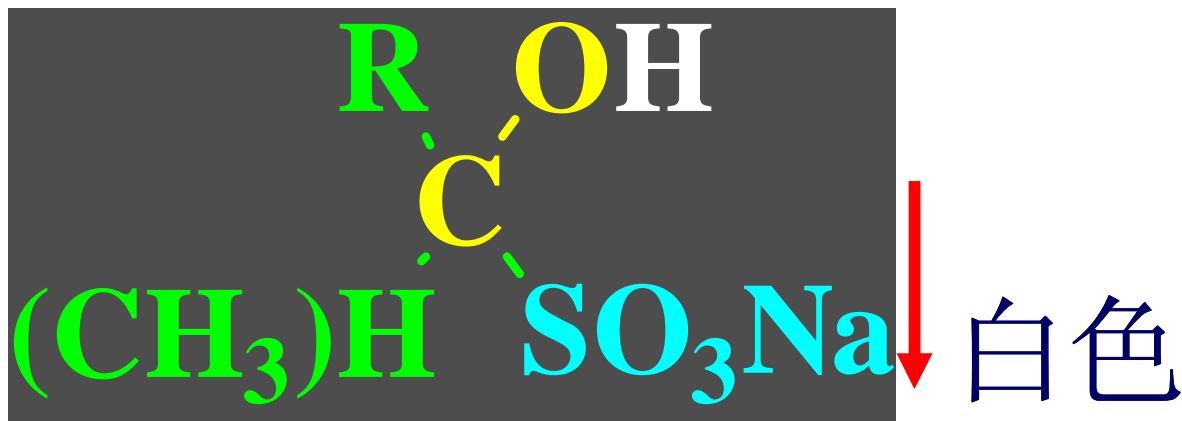
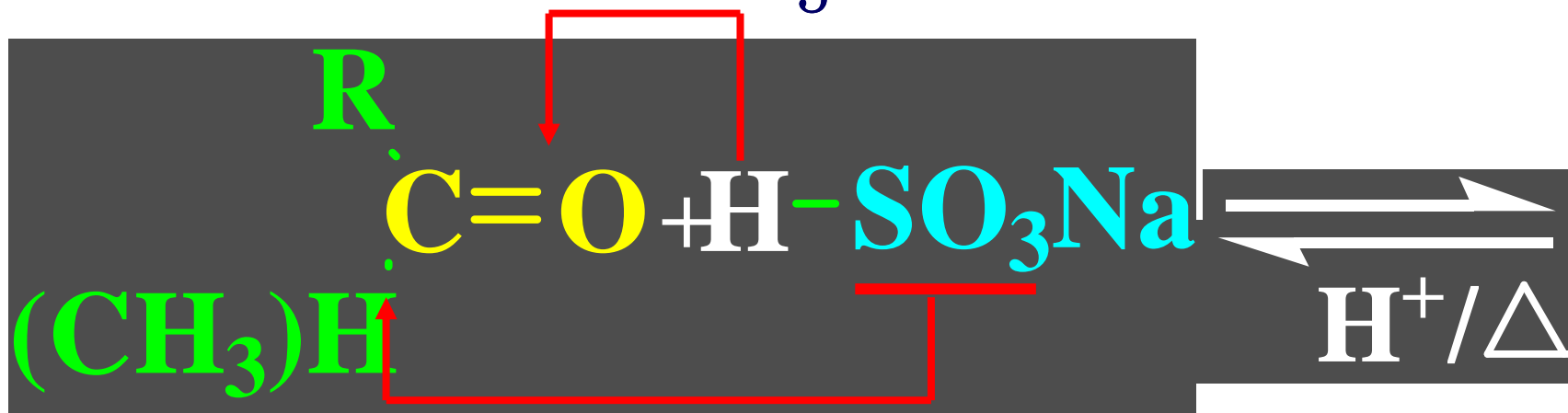
作用：鉴别羰基的存在（常用  
2, 4-二硝基苯肼）

注意：此反应为缩合反应





## 2、与饱和NaHSO<sub>3</sub>加成





反应范围：醛、脂肪族甲基酮、少于8个碳的环酮

作用：(1)鉴别醛、脂肪族甲基酮、少于8个碳的环酮与其它不反应的酮

作用：(2)精制和分离醛、酮；



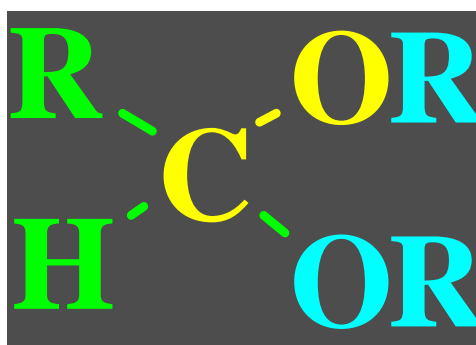


### 3、与ROH加成

半缩醛羟基



半缩醛



稳定存在  
于碱中

缩醛





反应范围：一般只有醛可反应

作用：有机合成中保护醛基

注意：此反应为缩合反应

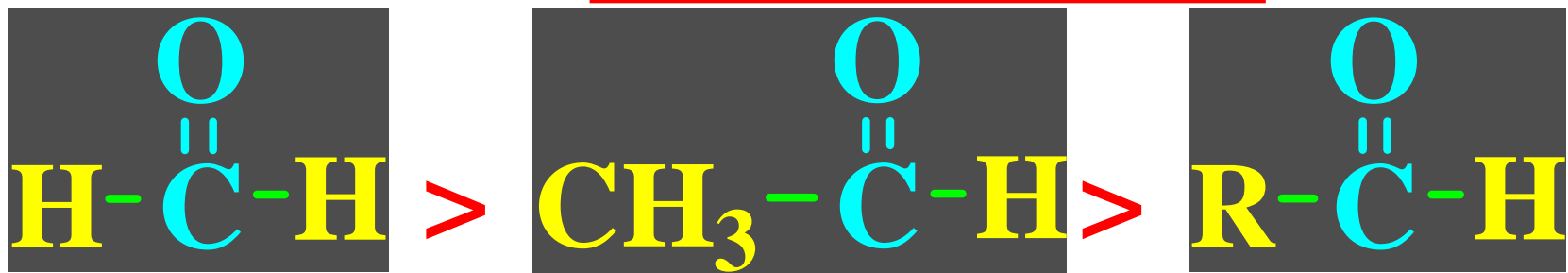






反应活性:

醛 > 酮





影响亲核加成反应活性的因素：

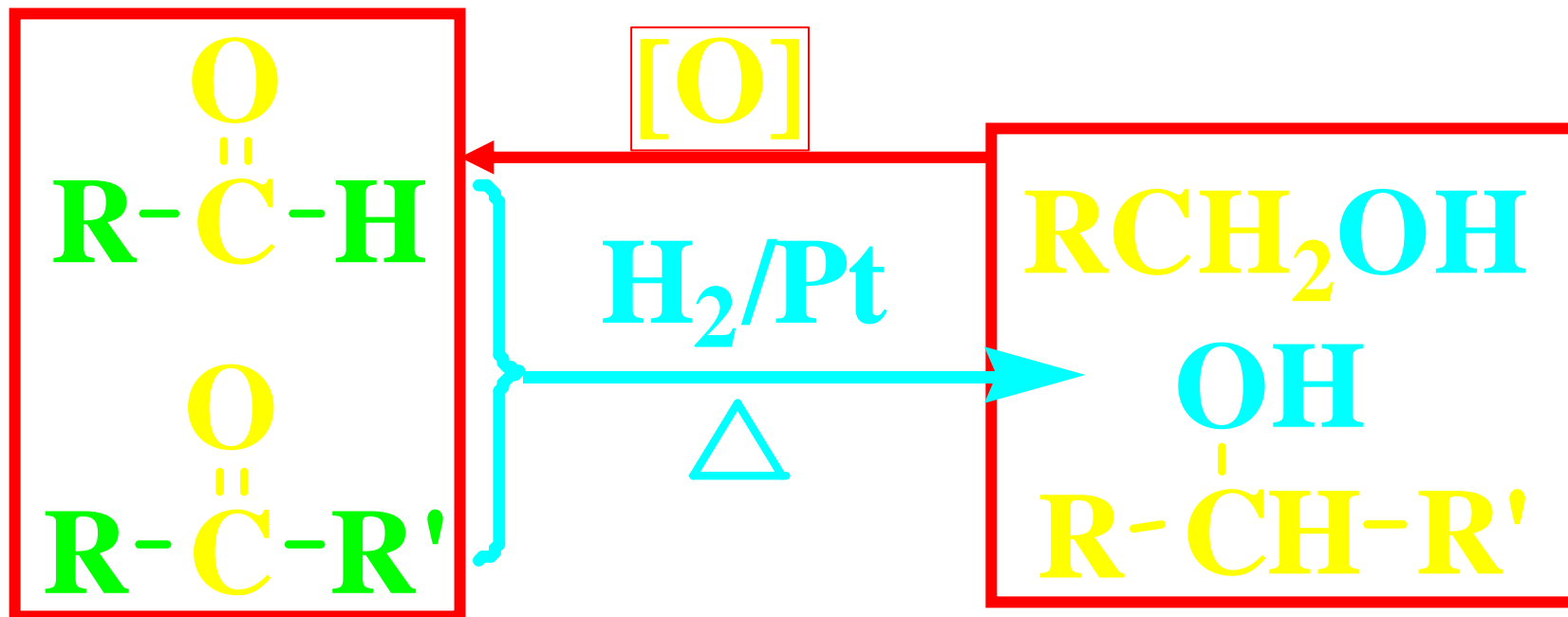
- (1) 空间效应：羰基碳连的基团数目越多、体积越大，反应活性越小（主因）
- (2) 电子效应：羰基碳的正电性越高，反应活性越大（次因）
- (3) 亲核性：（次因）





## (二) 氧化还原反应

### 1、还原反应



得氢或失氧的反应为还原反应

失氢或得氧的反应为氧化反应

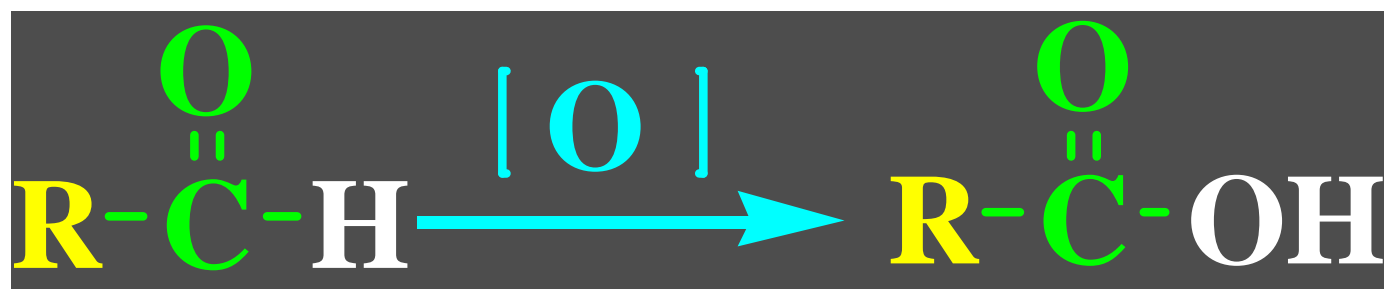




## (二) 氧化还原反应

### 2、氧化反应

酮不易氧化

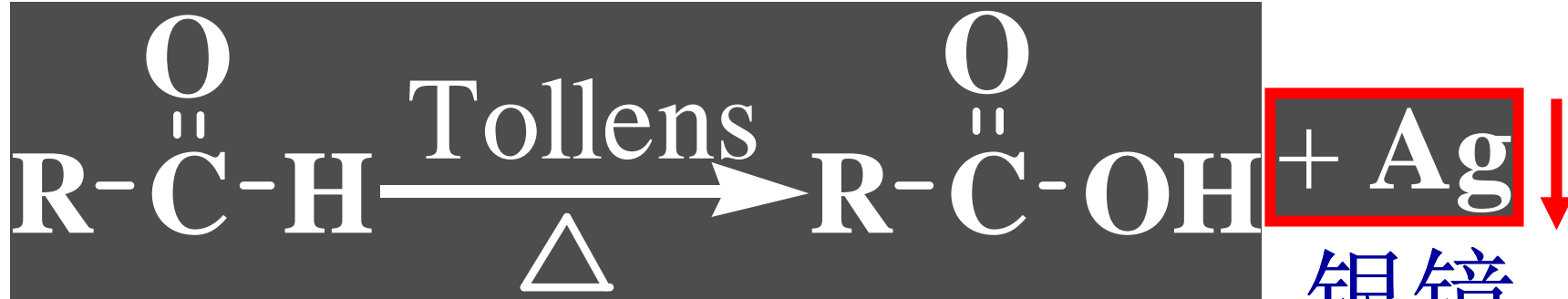


碱性弱 (1) 与Tollens试剂反应  
氧化剂 (2) 与Fehling试剂反应





Tollens试剂



作用：鉴别醛与酮

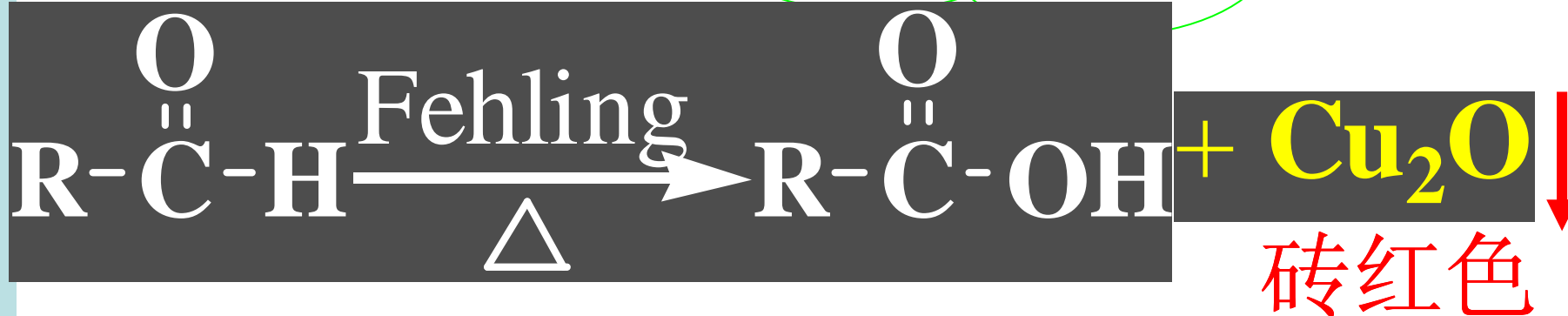
银镜  
反应





Fehling试剂

硫酸铜溶液+氢氧化钠与酒石酸钾钠的混合液



作用：鉴别脂肪醛与芳香醛或酮





Schiff试剂

$\text{SO}_2 + \text{品红溶液} \longrightarrow$

无色品红亚硫酸



作用：①鉴别醛与酮  
②鉴定甲醛

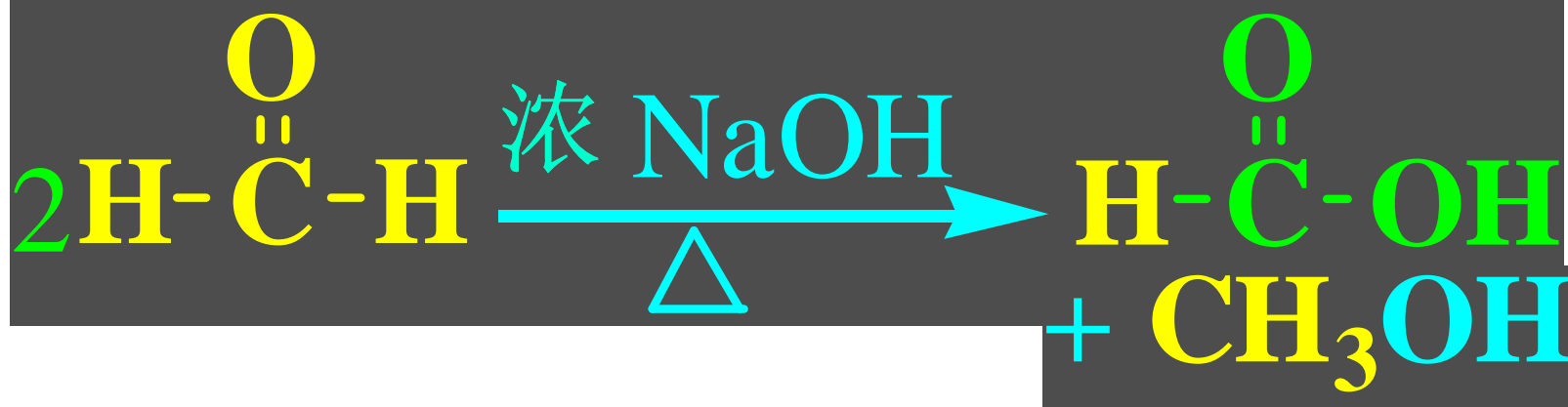




## (二) 氧化还原反应

### 3、歧化反应——

#### 康尼查罗 (Cannizzaro) 反应



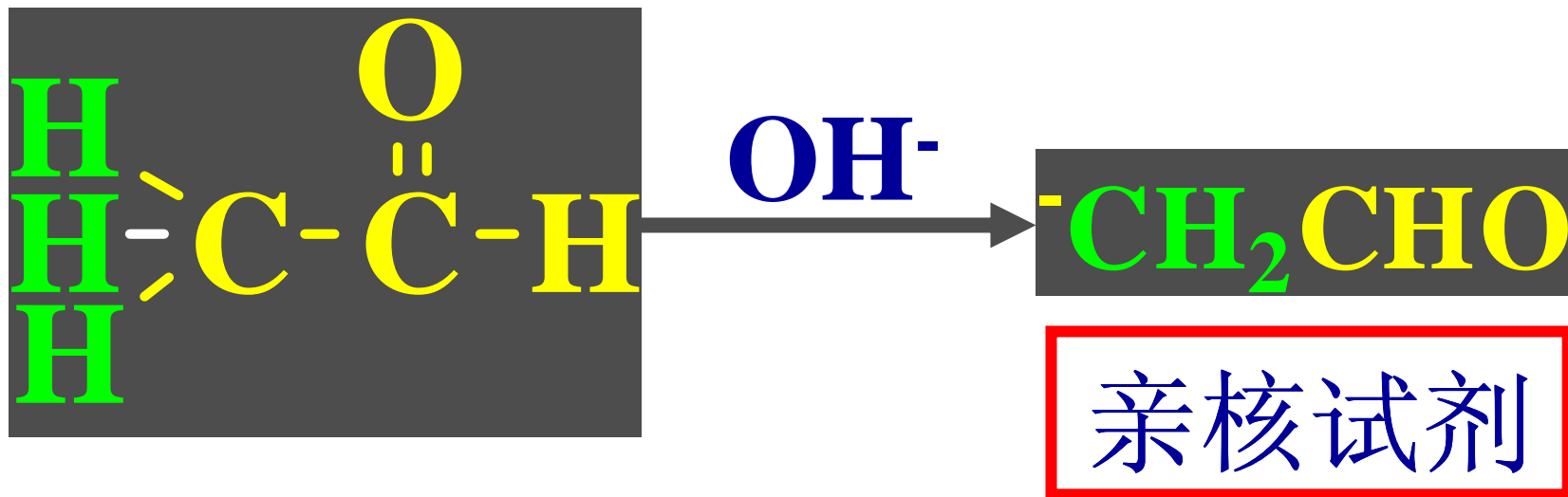
注意：只有无  $\alpha$ -H 的醛方可发生







### (三) $\alpha$ -H 的反应







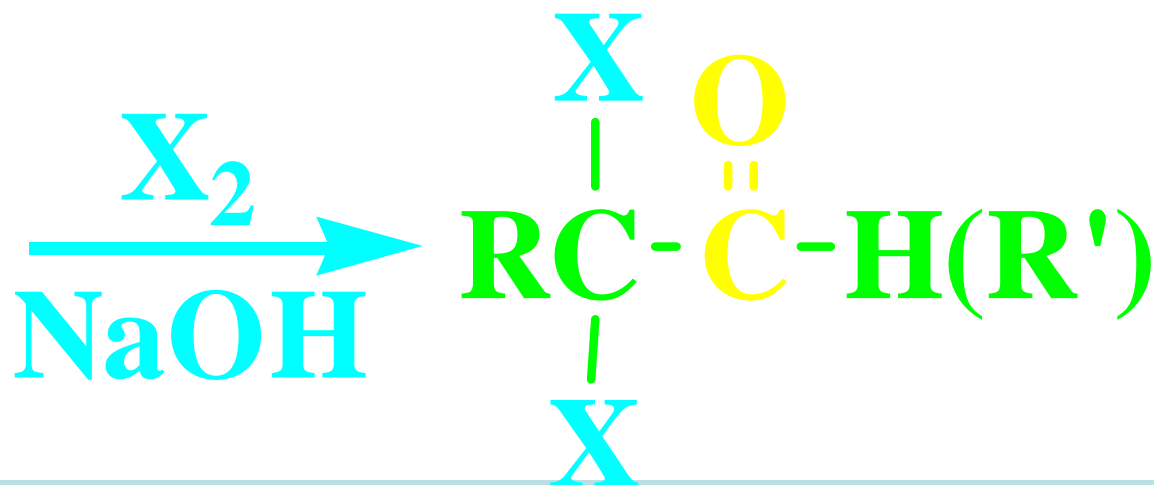
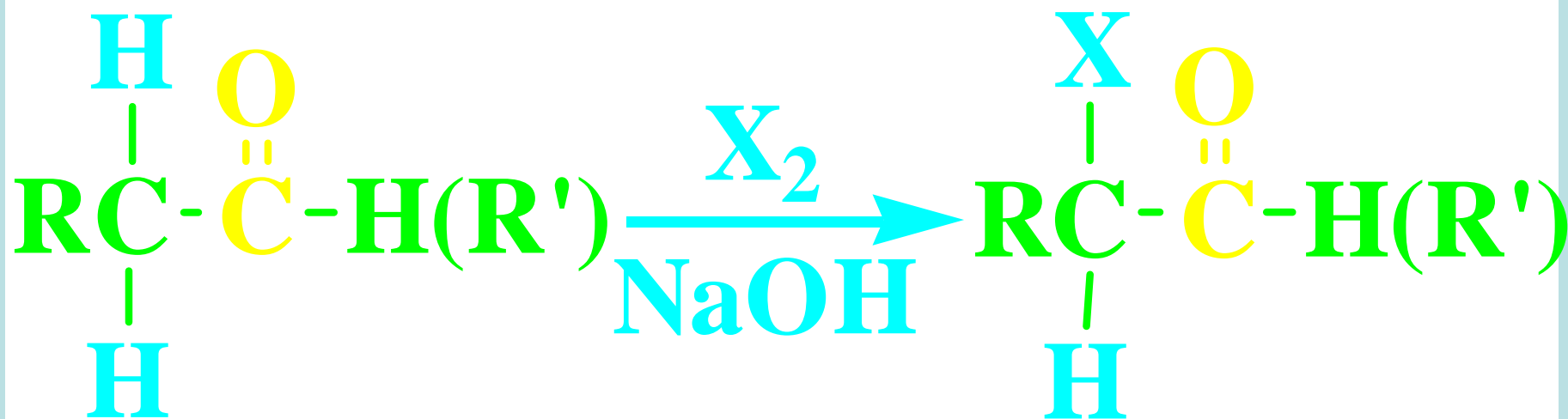
## 注意

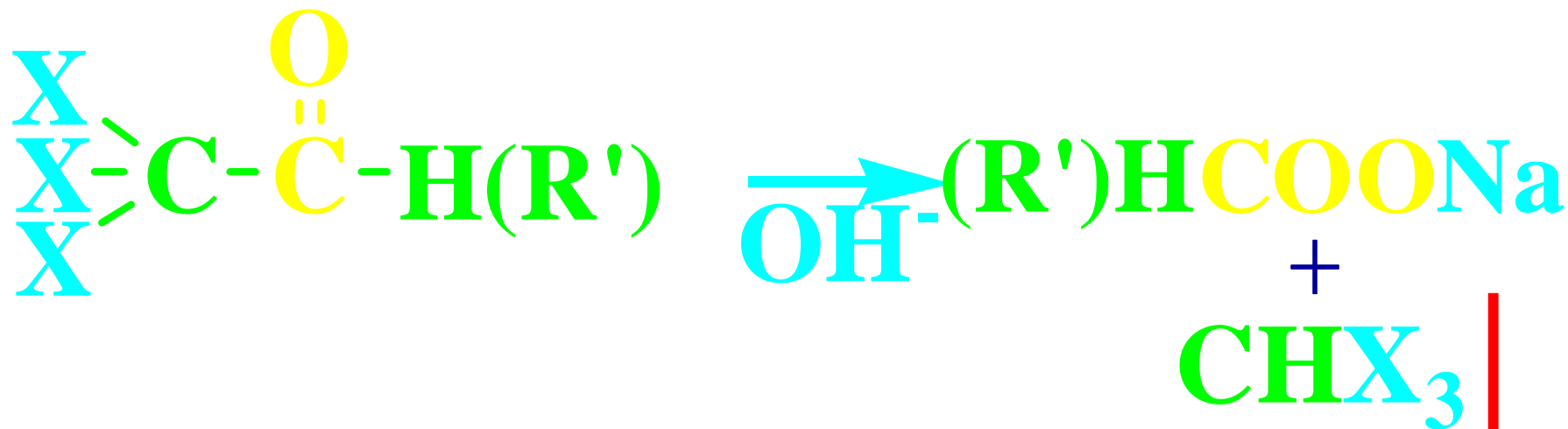
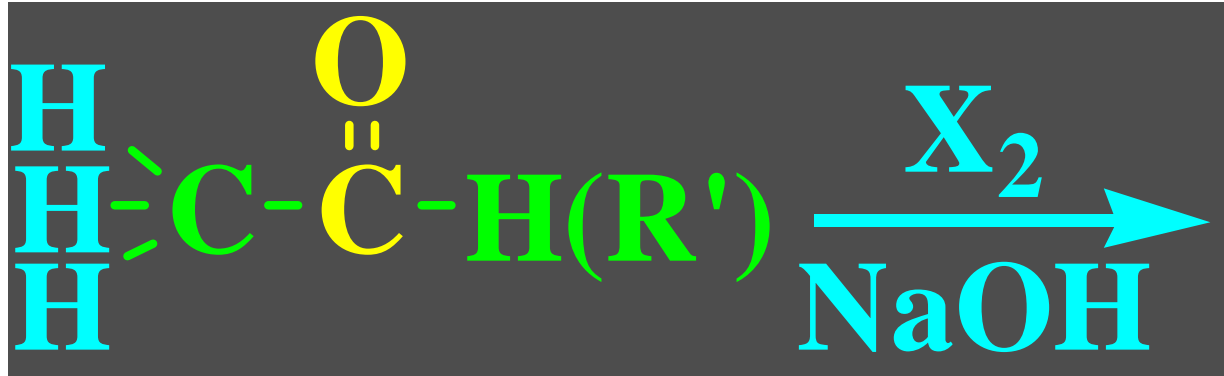
羟醛缩合反应可发生在不同的醛之间，但至少有一种醛必须具有  $\alpha$ -H  
酮间一般不发生，但却能提供酮基与具有  $\alpha$ -H的醛反应



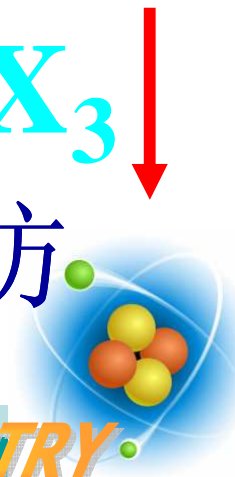


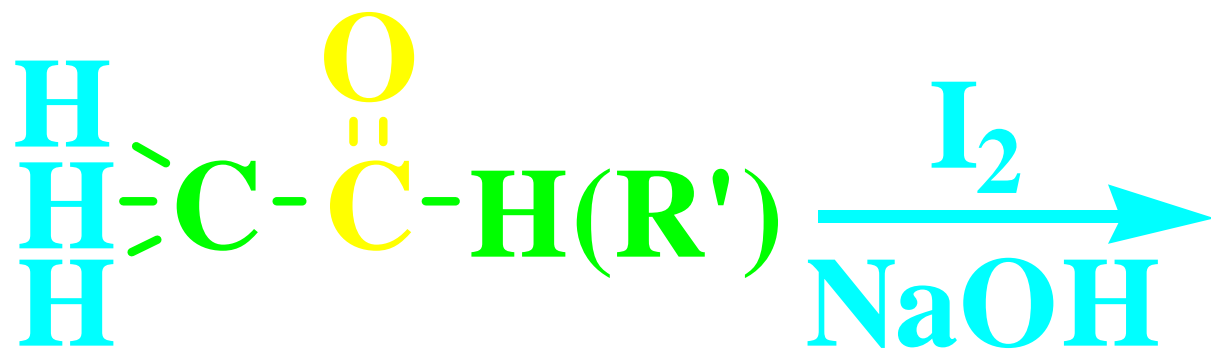
## 2、卤代反应和卤仿反应





卤仿





鉴别含  $\text{CH}_3\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}$  的乙醛和甲基酮

鉴别含  $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}$  的甲基醇





CH<sub>3</sub>CHO  
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO  
CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>  
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

2, 4-二  
硝基苯肼

↓黄  
↓黄  
↓黄  
(-)

Tollens



Ag | I<sub>2</sub> → ↓黄  
Ag | NaOH (-)  
(-)





## 本章习题(P147-149):

1、 (2) (3) (4)

2、 (1) (7)

3、 (1) (3) (4) (5) (7) (9)

4、 5、

7、 (2) + 异丙醇; (4) + 苯甲醛

11、







## 补充习题：

用简单化学方法鉴别甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、**2-戊酮**、**3-戊酮**、环戊酮和环己醇

