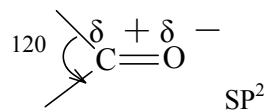
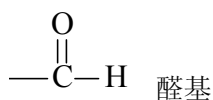


第十章 醛 酮

(一) 结构和命名

1. 通式: $C_nH_{2n}O$

同分异构 (醛、酮)



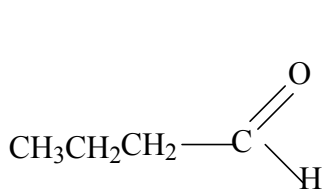
一个 σ 键, 一个 π 键。 δ^+ , δ^-

2. 命名

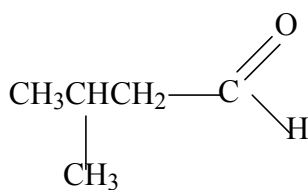
(1) 习惯命名

醛类似于醇, 烃基采用习惯命名。

如:



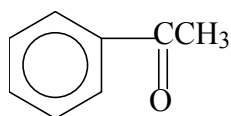
正丁醛



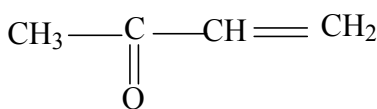
异戊醛

(C_6H_5CHO)

酮:

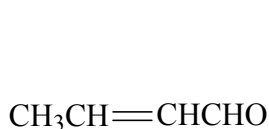


苯乙酮 (甲基苯基酮)

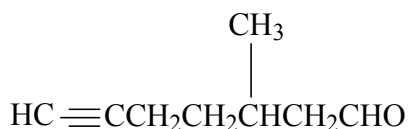


甲基乙烯基酮

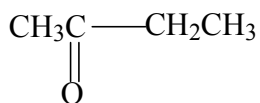
(2) 系统命名



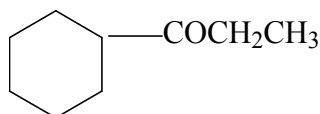
2-丁烯醛 (巴豆醛)



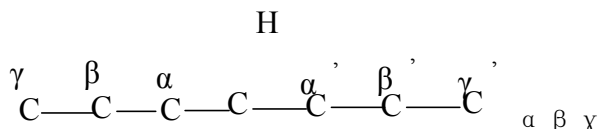
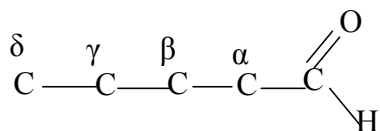
3-甲基-6-庚炔醛



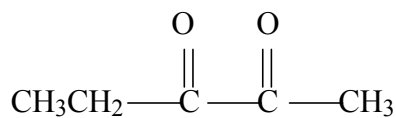
2-丁酮



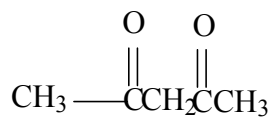
1-环己基-1-丙酮



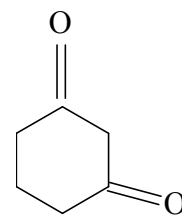
α' β' γ' 碳原子的位置有时也可用希腊字母表示, 紧连官能团的碳原子为 α -碳原子, 其次为 β , γ ……, 依次标出。 所以, 以下化合物也可命名为:



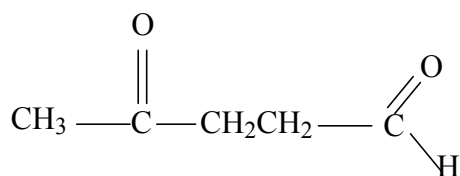
α-戊二酮
(2, 3-戊二酮)



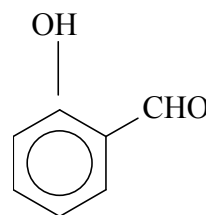
β-戊二酮
(2, 4-戊二酮)



1, 3-环己二酮
(γ-环己二酮)



4-氧代戊醛 (4-戊酮醛)

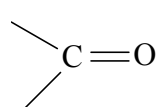


2-羟基甲醛
邻-羟基甲醛

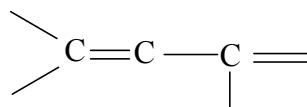
(二) 物理性质

1. b.p 大于相应的烃、醚，小于醇、低级醛、酮，可溶于水（与水形成氢键）。

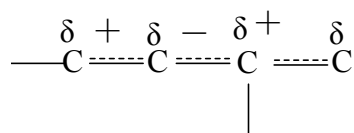
2. 光谱:



1710 cm^{-1}

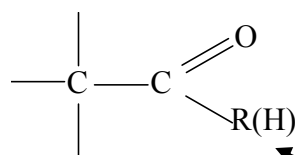


1665-1685 cm^{-1}



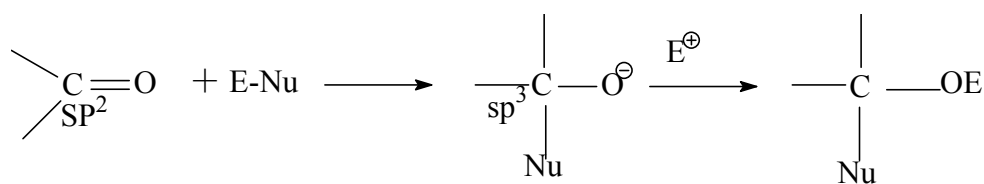
(部分单键的性质)

(三) 化学性质

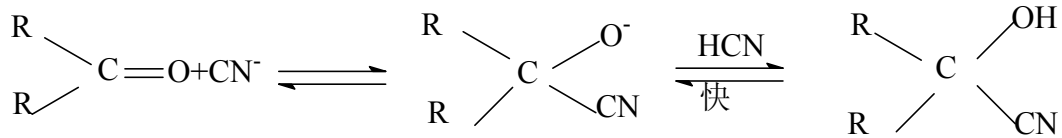
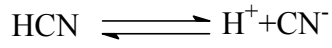
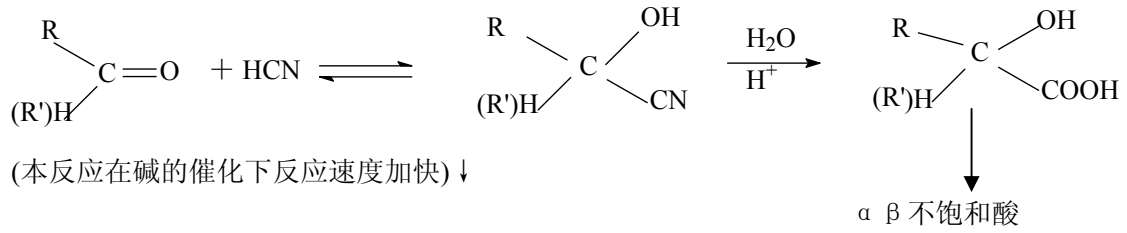


涉及醛基的反应

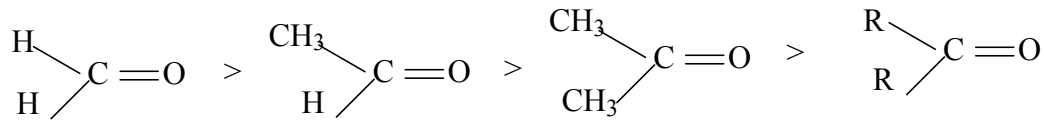
1. 加成反应: (亲核)



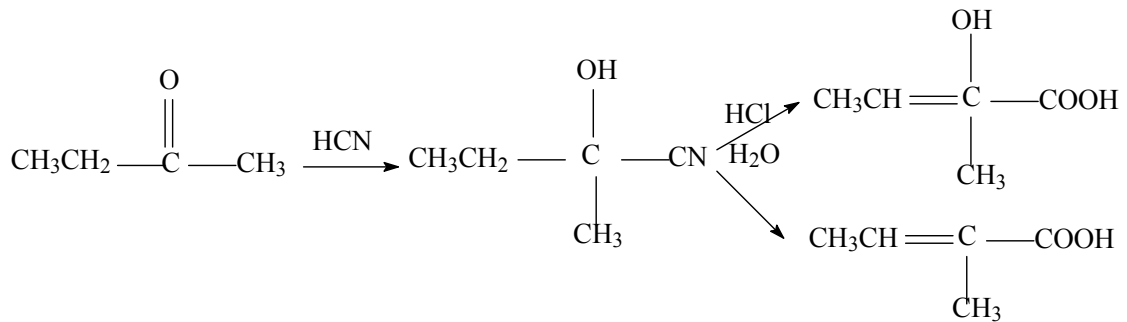
(1) 加氢氰酸:



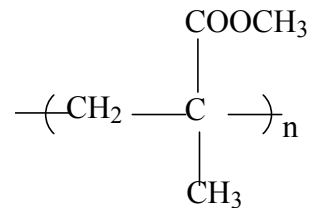
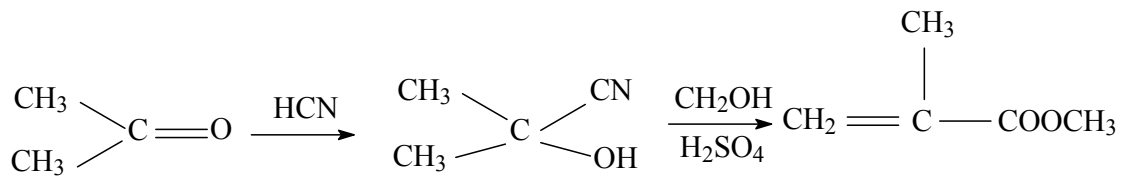
反应活性:



原因: 空间位阻, CH₃-、R-是供电子基。

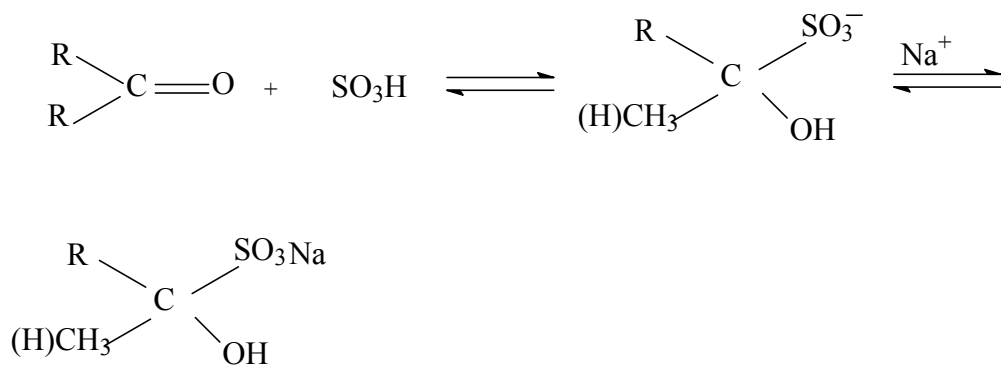


一般是将酸加入醛(或酮)和氯化钠的水溶液中。因为 HCN 剧毒, b.p26.5°C。



有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)

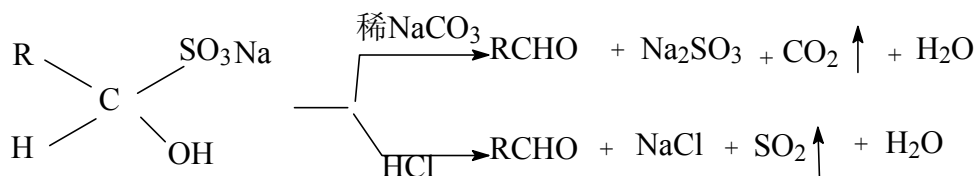
(2) 加 NaHSO₃



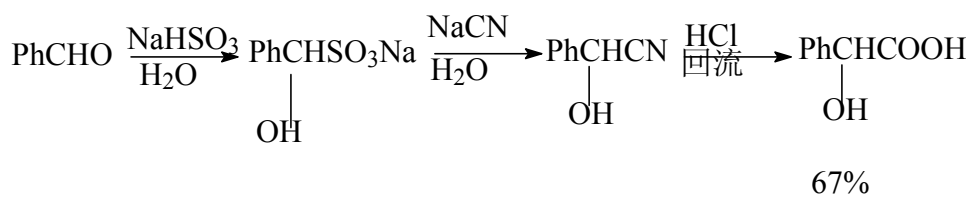
α 羟基乙磺酸钠

取代基越大，反应越慢，越困难。

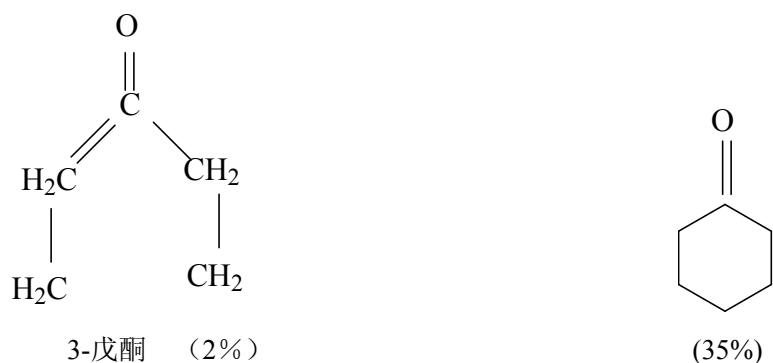
产物为白色结晶，不溶于饱和 NaHSO₃ 溶液中，易分离。加酸或碱，可还原。用于鉴定醛、部分的甲基酮或一般的环酮，并可用于分离提纯。



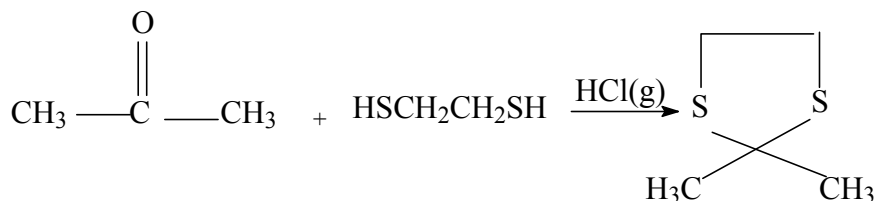
此外：

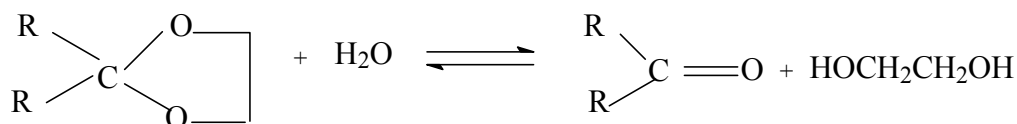


可避免剧毒的 HCN。



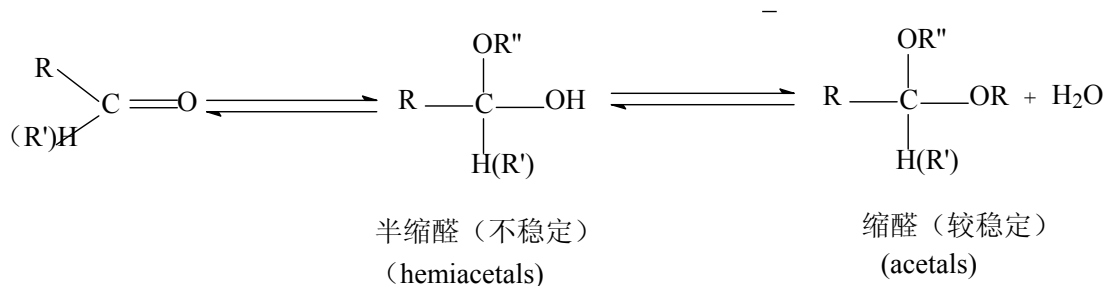
由于成环后，羟基上的两个基团的自由运动受限，因此空间阻碍减少而使产量增加。可采用二元醇与醛酮作用：





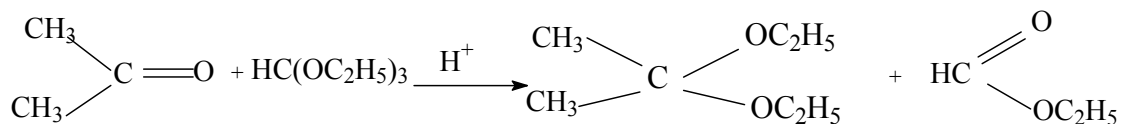
对碱稳定，对酸不稳定。

(3) 与 ROH



本反应可采用除水，使反应右移。

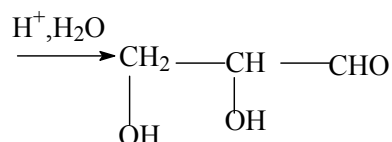
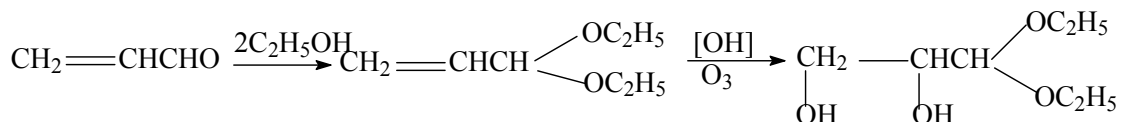
对于难于反应的酮，可采用：



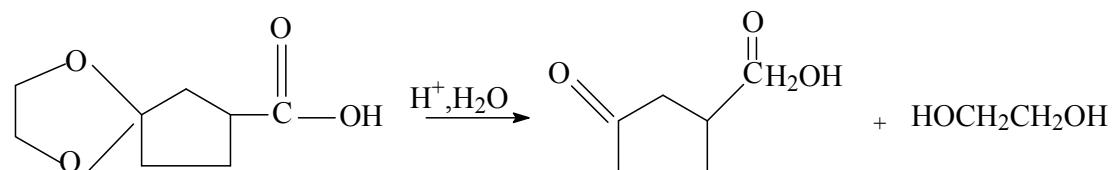
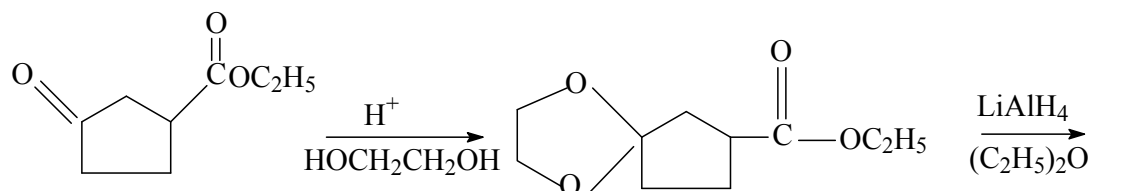
原甲酸乙酯

应用：保护羰基。

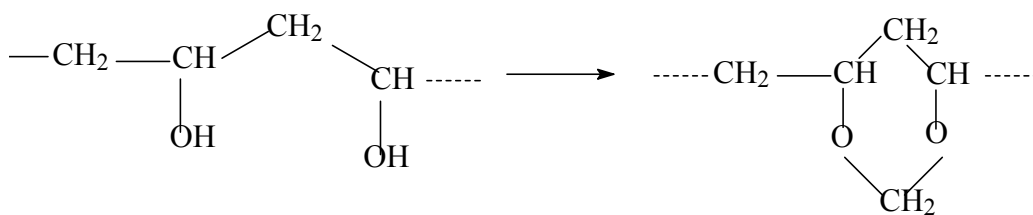
(1)



(2)

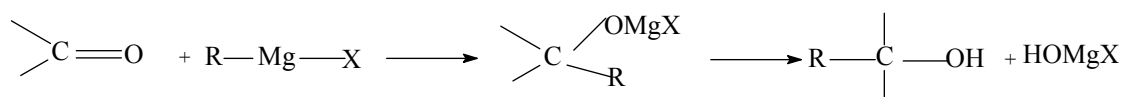


(3) 维尼纶

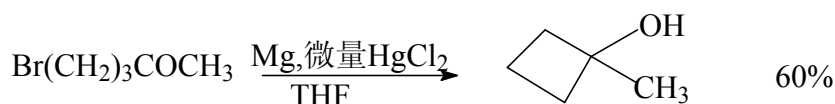
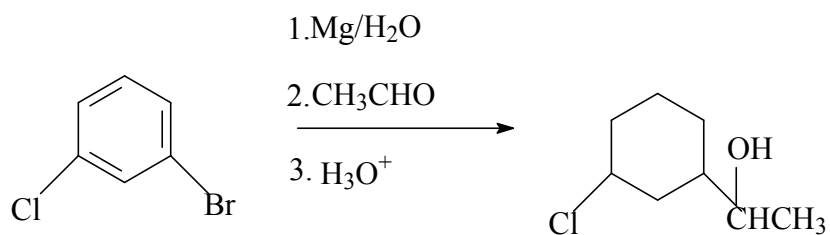


聚氯乙烯醇

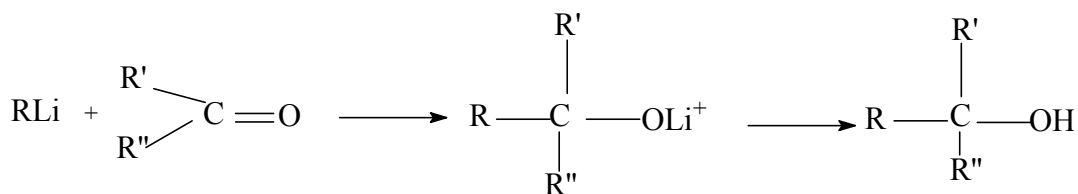
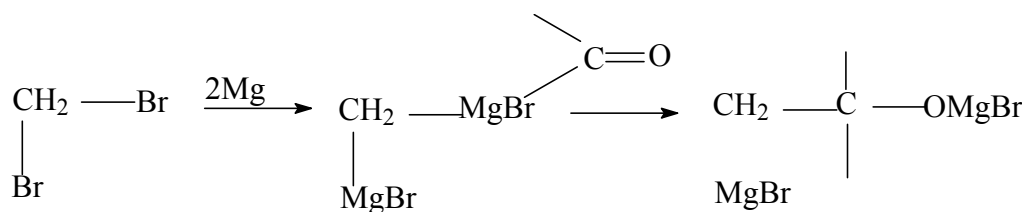
4. 与格氏试剂反应



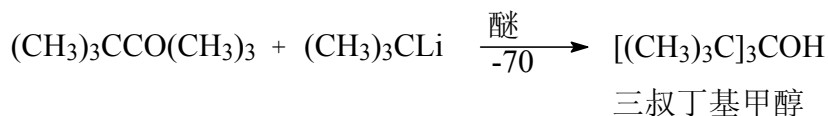
如:



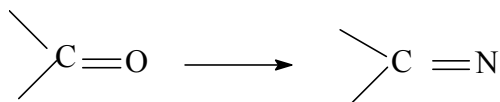
由 CH_2Br_2 或 CH_2I_2 生成的偕二取代镁化物与醛、酮作用生成烯烃。

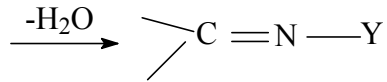
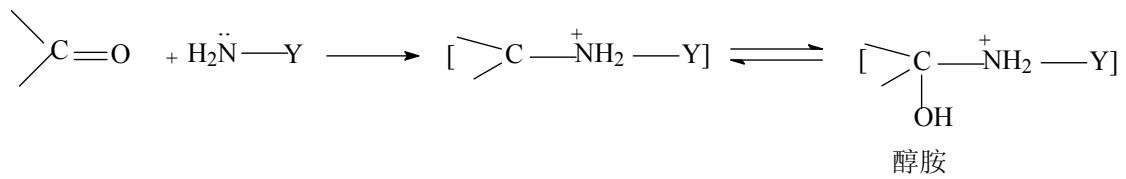


优点: 产率较高, 分离较易, 空间障碍小于格氏试剂。

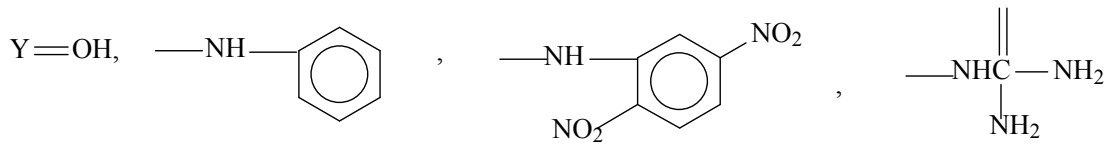


(5) 与氨的衍生物加成缩合: P281





P281



羟胺

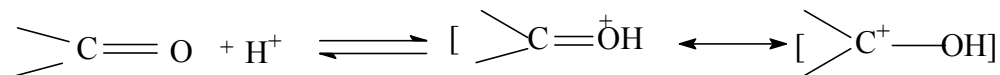
苯肼

—NH₂

肼

脂肪族亚胺和西佛碱不稳定，易分解，芳香族较稳定。

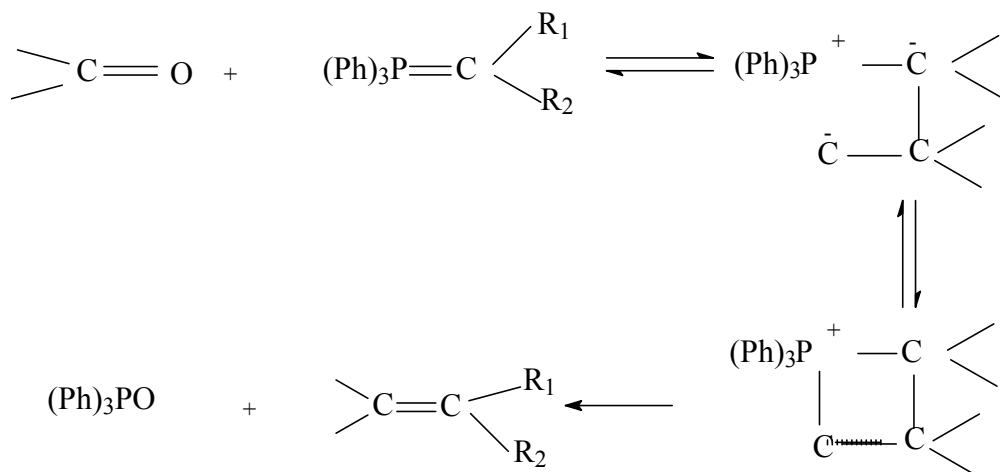
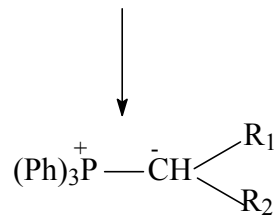
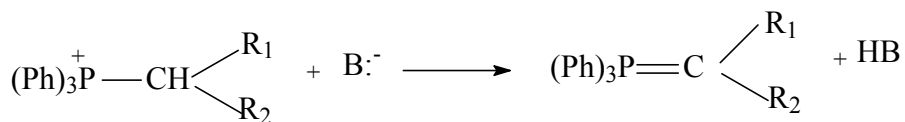
本反应需在酸催化下进行。



产物是良好的结晶，测其 mp 可知由哪个醛基或酮生成。

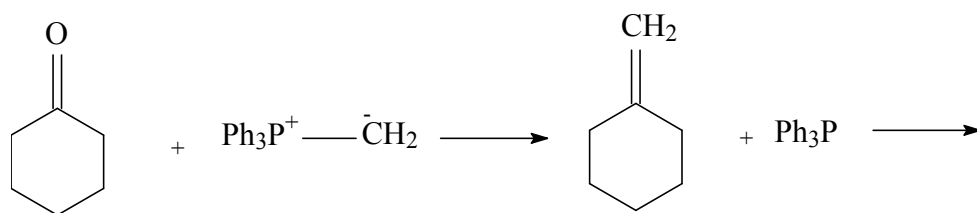
可用于鉴别醛酮。产物水解又还原为原来的醛酮，分离纯化。

6. 与 Wittig 试剂加成：带有相邻“+”、“-”电荷的内鎓盐，音译为叶立德 (ylide)
 鎓 (三苯基亚甲磷) (二甲基亚甲硫)

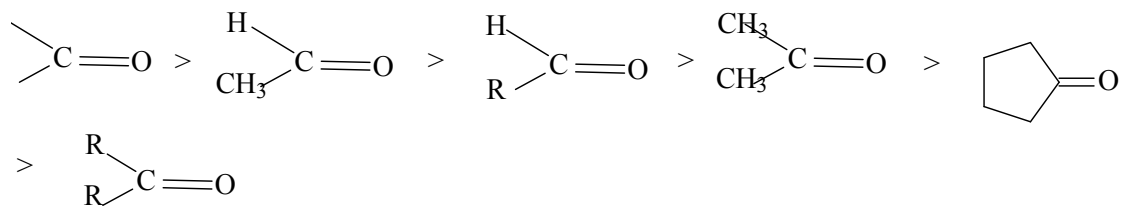


G.Wittg 于 1953 年开始系统研究了它与醛酮的反应，并应用在合成上。建立了独特的结构和合成方法。

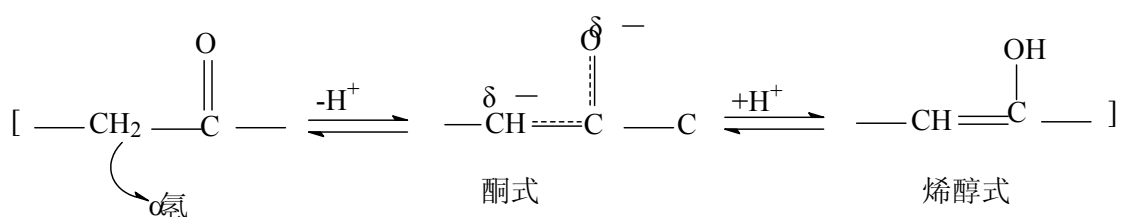
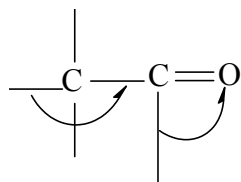
本反应无重排。其它基团如 $C=C$ 、 $C \equiv C$ 、 $COOH$ 无影响。能在指定位置形成双键。



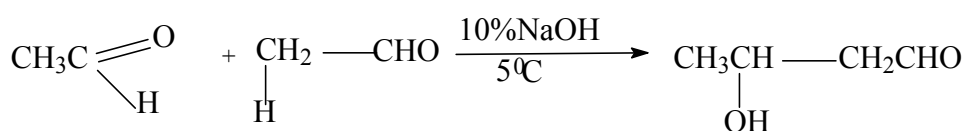
活性:



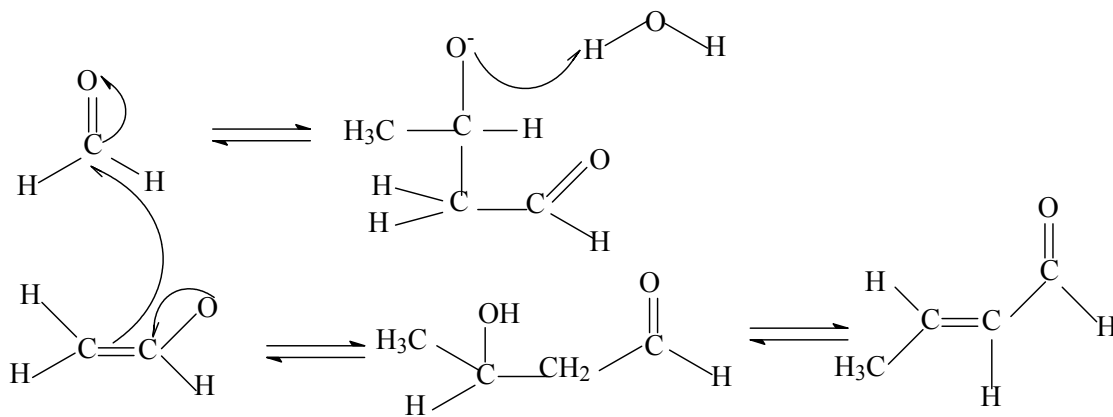
二. α 氢原子的反应



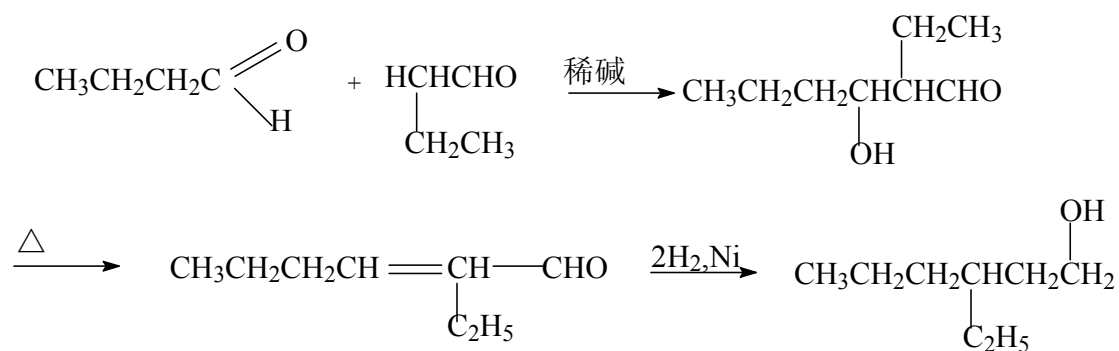
1. 醇醛缩合 (羟醛缩合)



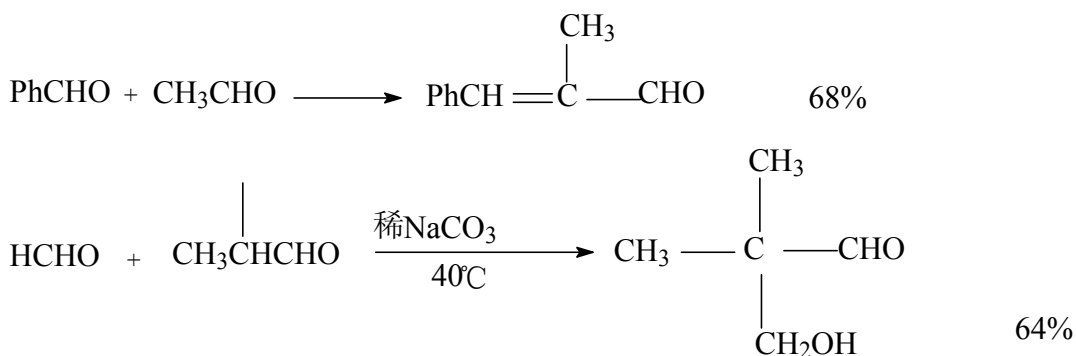
历程:



如:

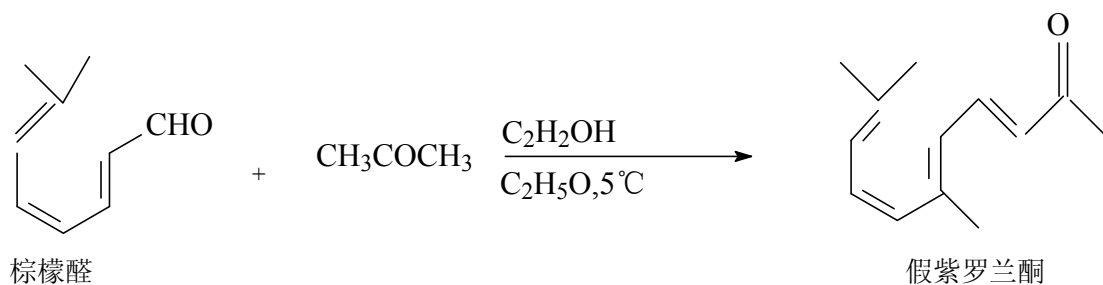
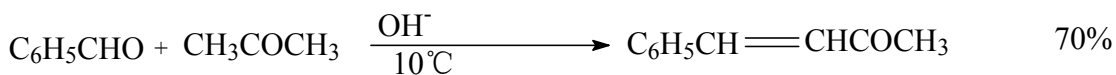


交叉羟醛缩合: 两种不同的含有 α 氢的醛之间。一种不含 α 氢的。



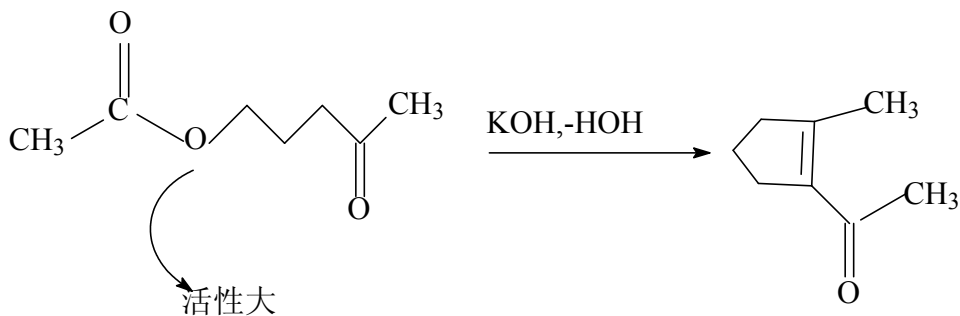
3-羟基-2, 2-二甲基丙醛

酮本身难以发生类似的缩合反应, 但可以与醛作用。



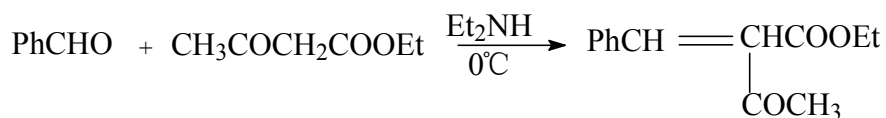
棕櫚醛

分子内的羟醛缩合可以形成: 环状化合物。



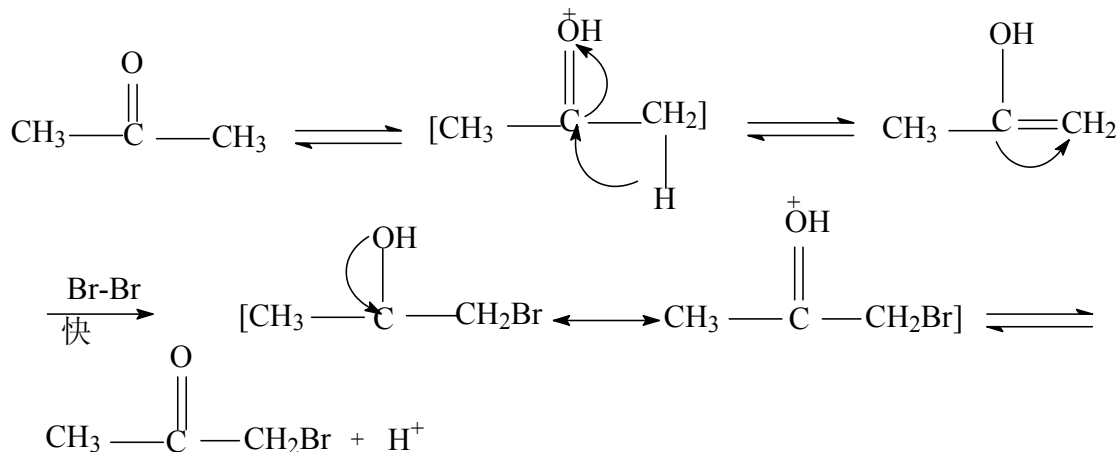
此外, 被两个强的钝化基团提高了反应活性的亚甲基化合物, 以胺为催化剂 (碱), 可与醛酮缩合。

如:



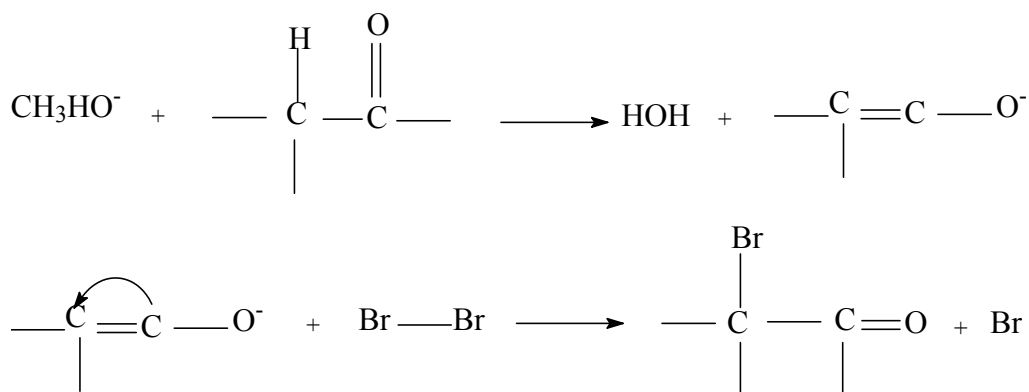
2. α 氢的卤化

(1) 酸催化:



可通过控制卤素的用量，得到一卤、二卤、三卤代物。

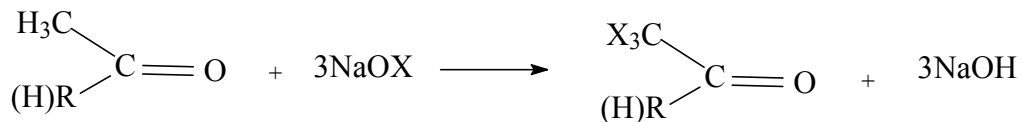
(2) 碱催化:



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——**卤仿效应**。

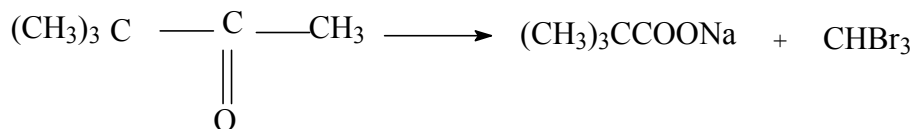
如:



用于鉴别 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ 。(NaClO 有氧化性)

若为 I_2 ——碘仿效应。(黄色结晶)

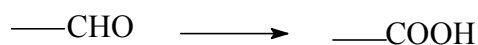
用于制备一些难得的羟酸。



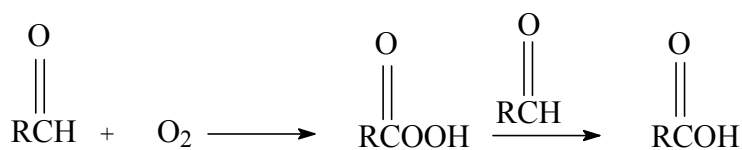
三、氧化和还原:

1. 醛类的氧化

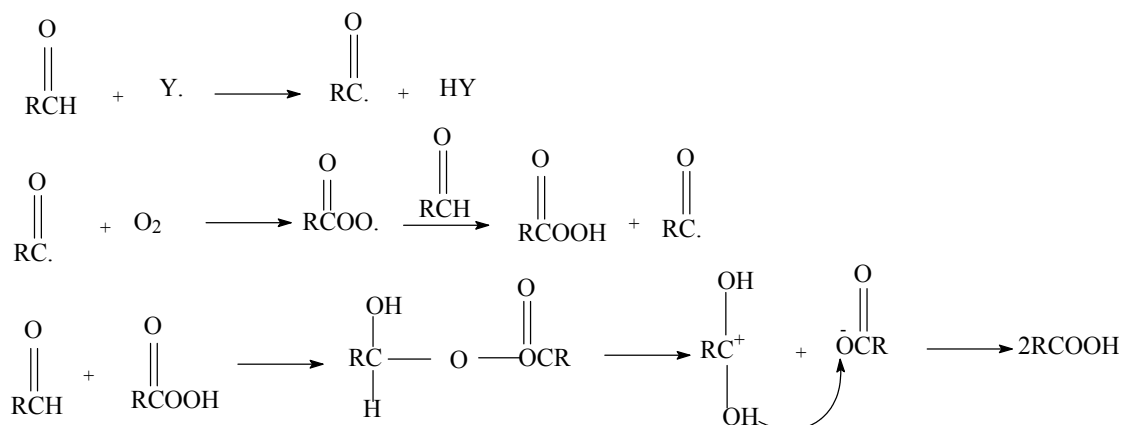
醛易被 Ag_2O 、 H_2O_2 、 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{CH}_3\text{COOH}}$ 、 KMnO_4 、 CrO_3 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 、 Cu^{2+} 氧化。



醛在空气中可被氧化，这类氧化叫自氧化作用。

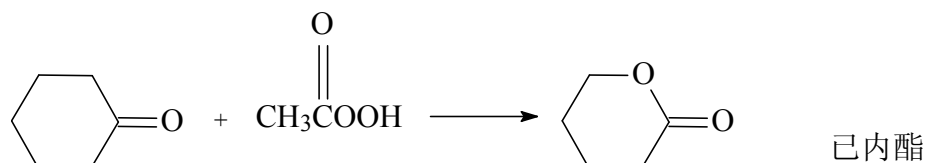


机理:

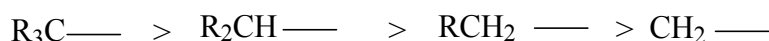


自氧化反应是一个由少量游离基引起的链锁反应，抗氧化剂实质上是一种游离基的消除剂，它能和游离基反应生成稳定的化合物，把链锁反应终止。(油脂、高分子都可以发生自氧化反应—变性。)

酮氧化:



基团能够有一定的选择性，二级烷基优先转移。顺序为:



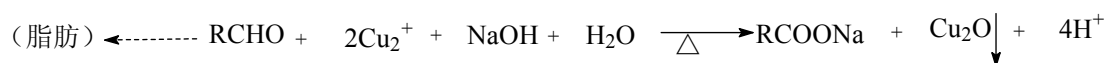
过酸不易保存，一般是用甲酸或乙酸和 30% 过氧化氢在 40-90℃ 之间和反应物一起处理，产生出来的过酸马上反应。

(2) Tollens 试剂 (弱, 区别醛酮)

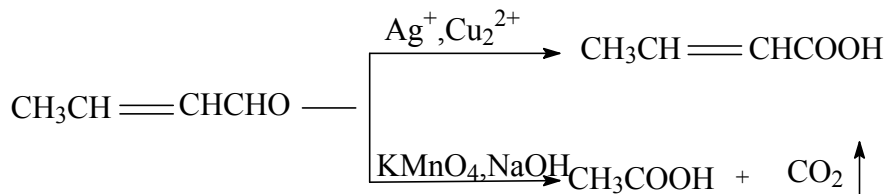


医院用此方法检查糖尿病（葡萄糖）， Cu^{2+} 蓝色消失。

(3) Fehling 试剂：（弱）硫酸钠，氢氧化钠和酒石酸钠钾的混合物。（深蓝色）

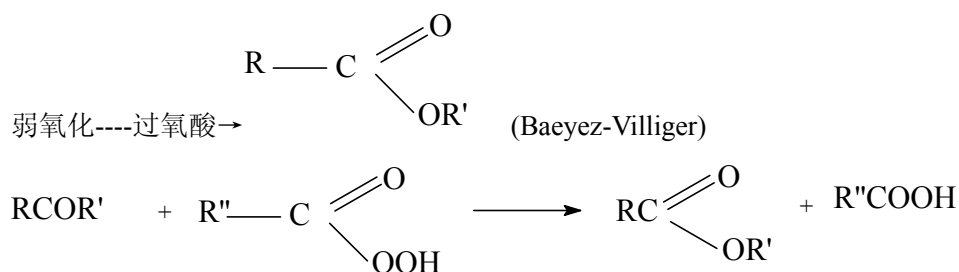


Tollens 试剂和 Fehling 试剂只氧化醛基，不影响双键。（酮和芳醛不与 Fehling 试剂作用。）

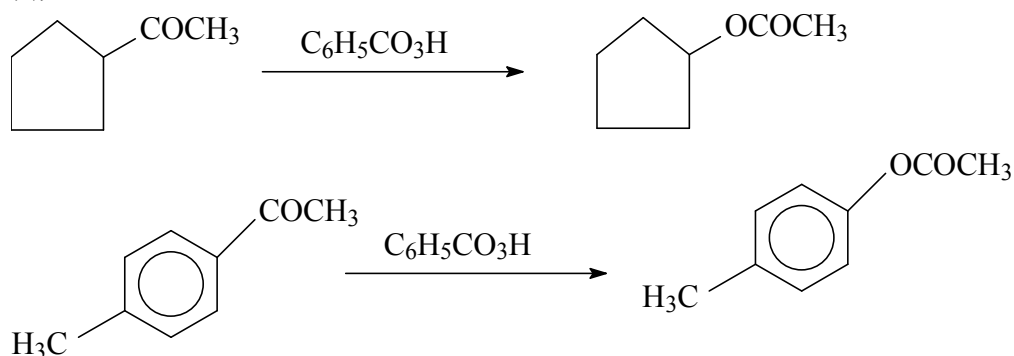


2. 酮的氧化

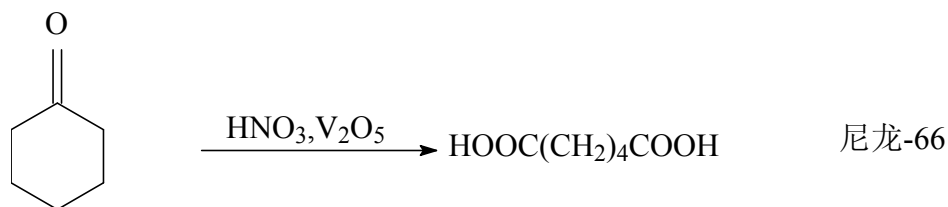
强氧化----断键。P293（无意义）



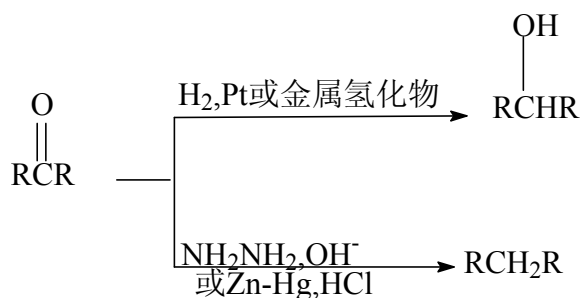
例如：



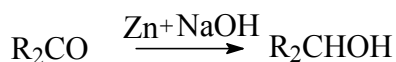
但是：



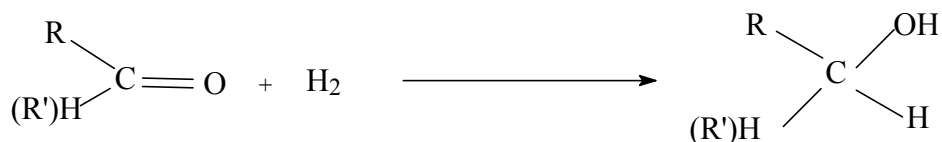
3. 还原反应：



(2) 金属还原剂:

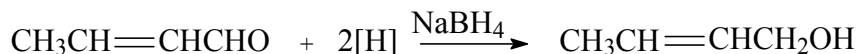


(1) 催化加氢:



双键、羰基全部还原。

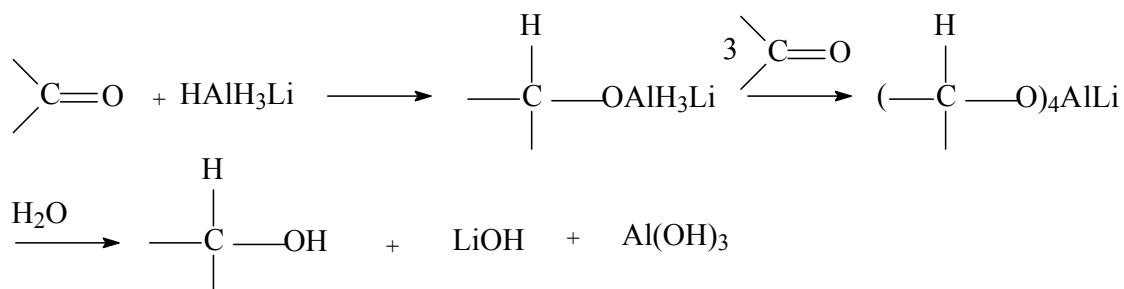
(3) 金属氢化物: NaBH_4 、 LiAlH_4 等。



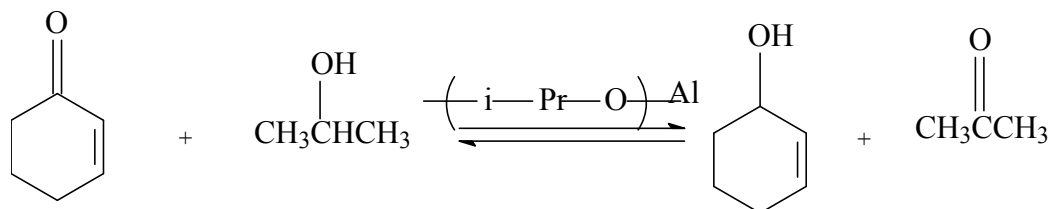
LiAlH_4 比 NaBH_4 还原性还强, 可还原羧酸、酯, 但遇水剧烈分解。

反应通常能在无水乙醚或 THF 中使用; 可 NaBH_4 仅能使醇、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:

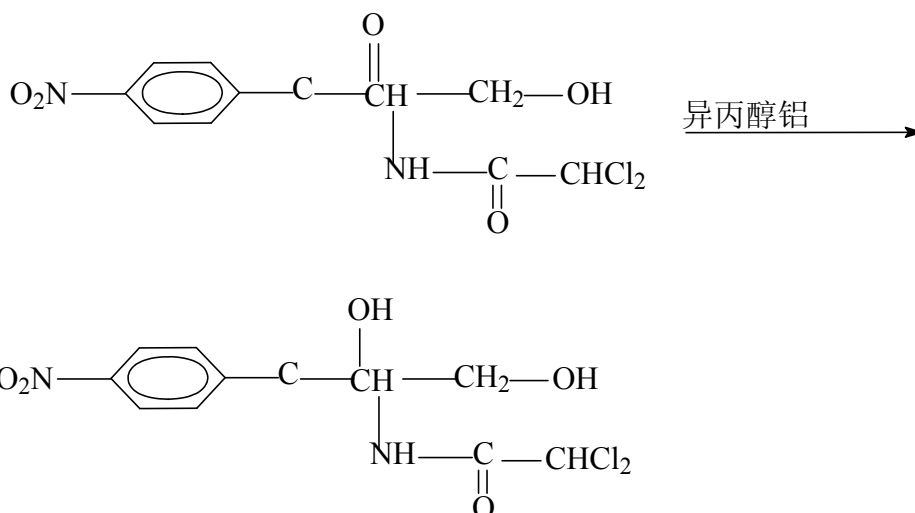


(4) Meerwein-Ponndorf 反应:



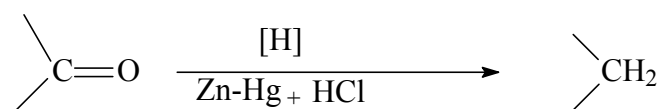
是 Oppenauer 醇氧化的逆反应。

氯霉素生产时:

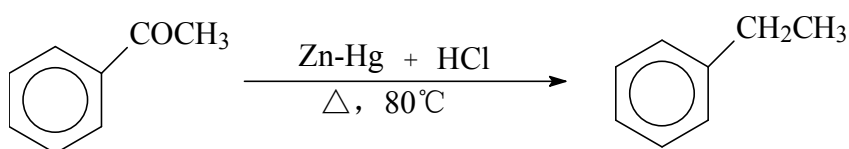


酰胺的电子云密度大，不易被还原，电子云密度越小的部位越易被还原。

(5) Clemmensen 还原:

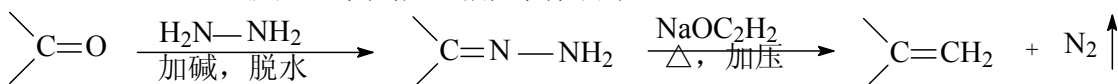


如:

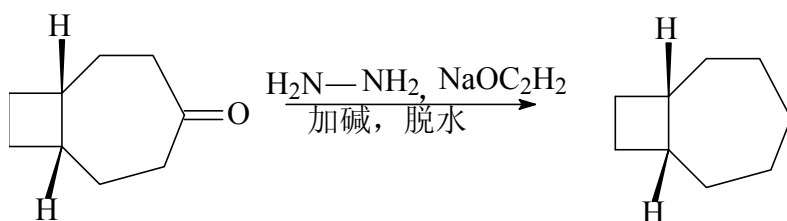


此法对芳香酮较好。对酸敏感的底物不适用。

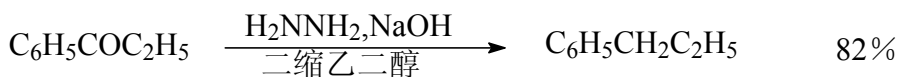
(6) Wolff-Kishner 反应: (黄鸣龙) 碱性条件下用。



如:

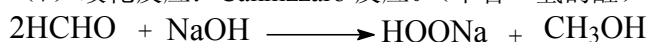


黄鸣龙改进:

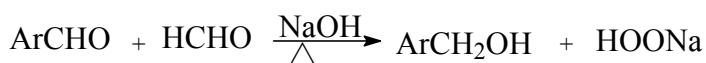


先使醛、酮变为腙，在将水和过量的肼蒸出。t=2-4hrs。以前常压下，用高 b.p 溶剂，要回流 100hrs 以上。

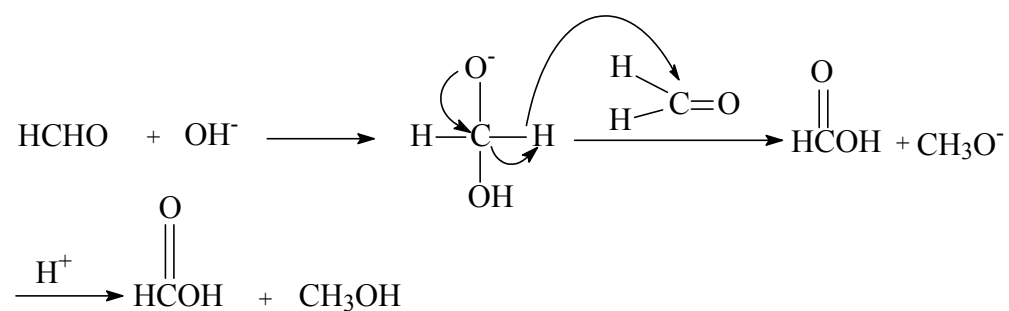
(7) 歧化反应: Cannizzaro 反应。(不含 α 氢的醛)



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。



历程:

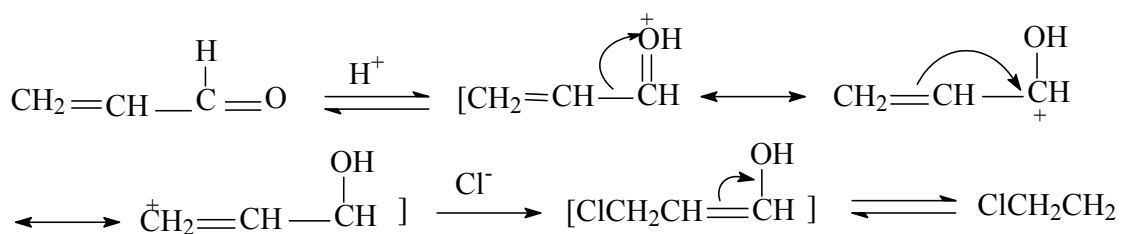


(四) α β -不饱和醛酮的性质:

1.1, 4 亲电加成 (酸催化)



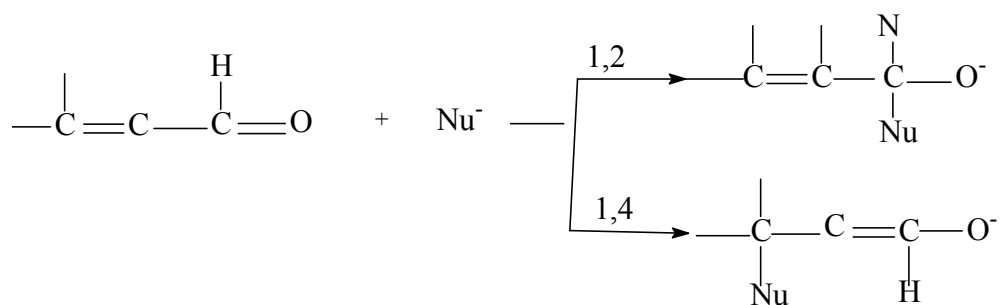
历程:



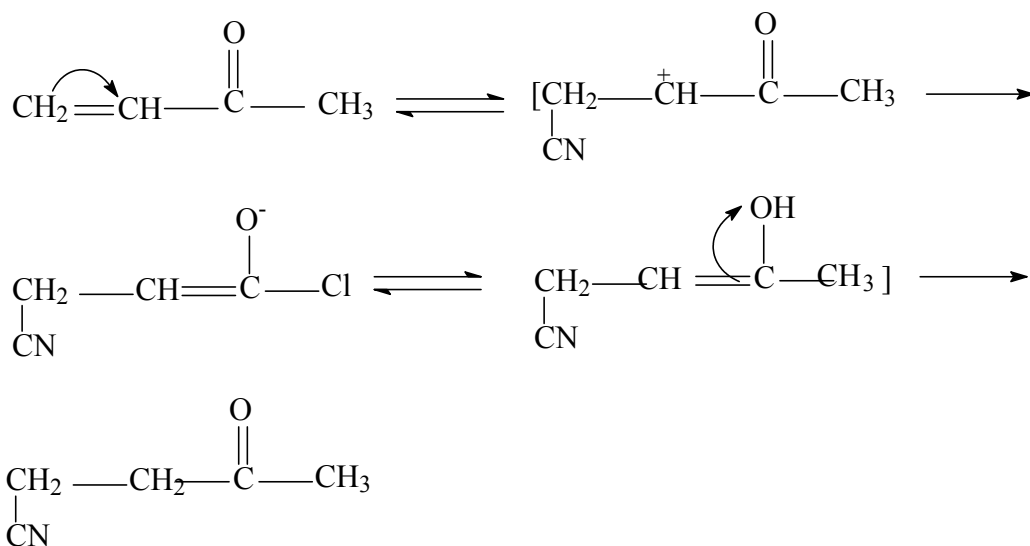
如为 1, 2 加成: $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}$, 产物不稳定。

2.1, 4 亲核加成

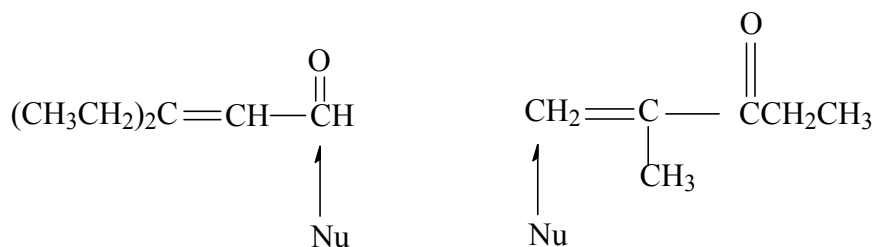
如:



历程:



(1) 空间位阻对亲核加成的影响:

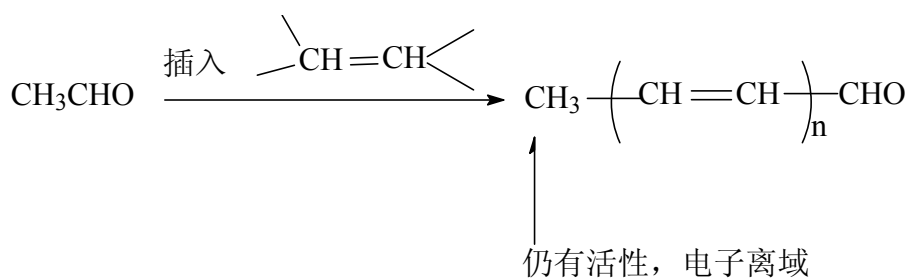


(2) 碱性: 强碱进攻羰基 (1, 2), 弱碱进攻 $\text{C}=\text{C}$ (1,4)

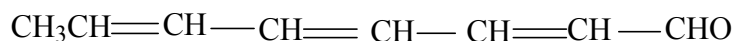
如: 强碱性的 LiAlH_4 , RMgX 为 1, 2 加成; 弱碱性的 HCN , CH_3NH_2 为 1, 4 加成。

3. 插烯规律:

羰基对 α 氢的活化作用可通过共轭链传递。



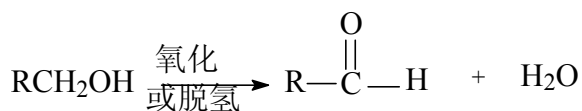
如:

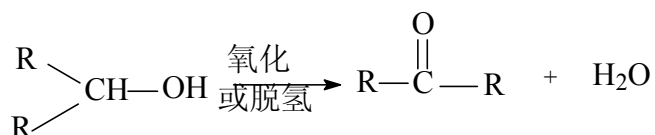


2,4,6-辛三烯醛

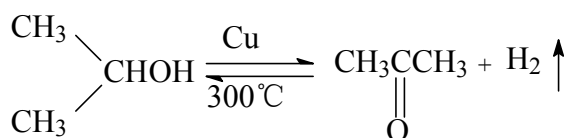
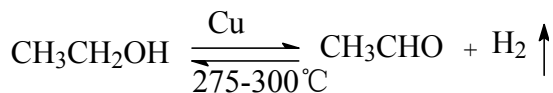
(五) 醛、酮的制法:

1. 醛的氧化与脱氢



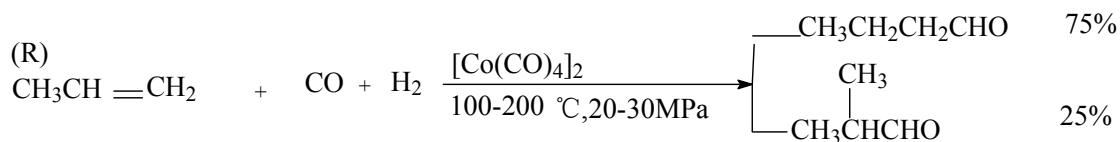


氧化剂: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 脱氢用 Cu (工业)。



(加 $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)

2. 烯烃的醛化 (hydroformylation)

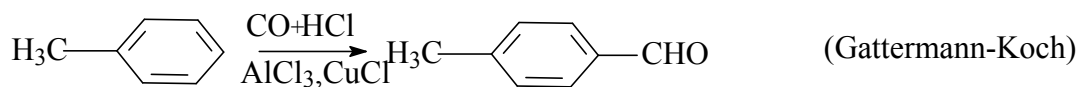
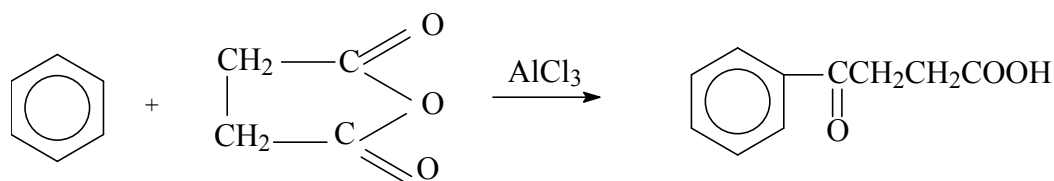
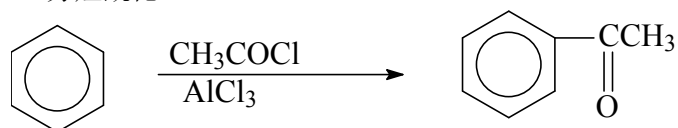


耐高压。

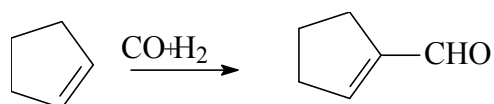
4. 芳烃氧化 (工业)



5. 芳烃酰化:

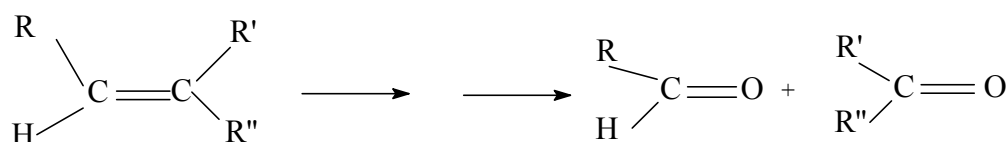


例:

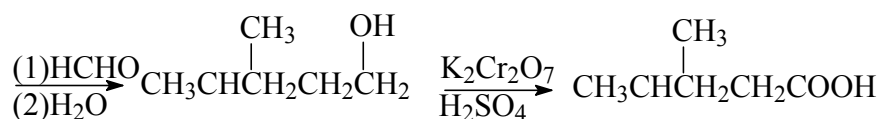
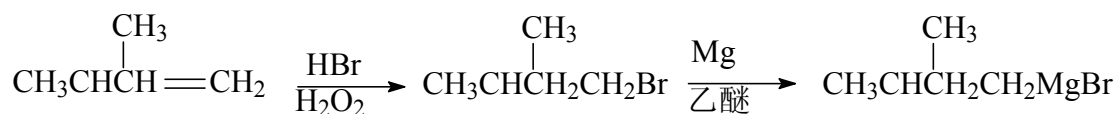
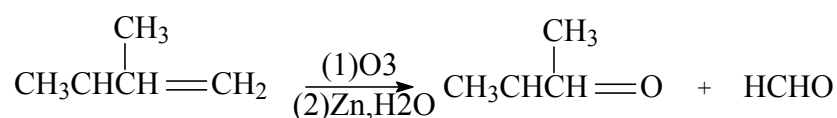
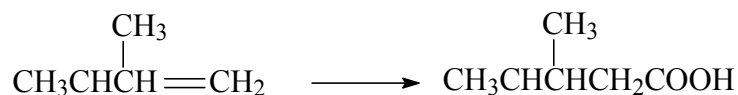


工业上, 用烯烃 \rightarrow 醛 \rightarrow 醇 (低级)。

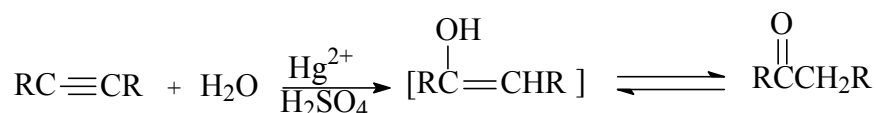
3. 烯烃臭氧化



考试:



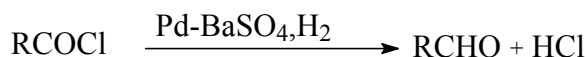
6. 炔烃水合法



不对称炔烃→甲基酮。

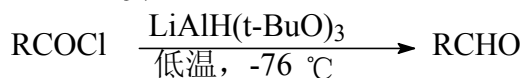
7. 羧酸还原:

(1) 还原成醛:



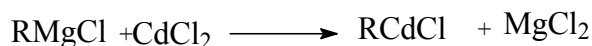
Rosenmund 还原法, 为了防止进一步还原, 可加入少量毒化剂 (少量甲基硫脲), 使催化剂中毒, 降低其活性, 反应温度尽可能低。

Brown 证实:

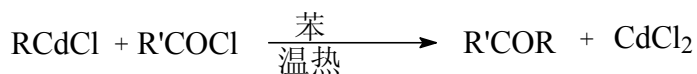


R 为芳基或带有各种基团的脂肪组烃基 (NO₂、CN、EtOOC), 空间位阻大, 可防止进一步还原为醇。

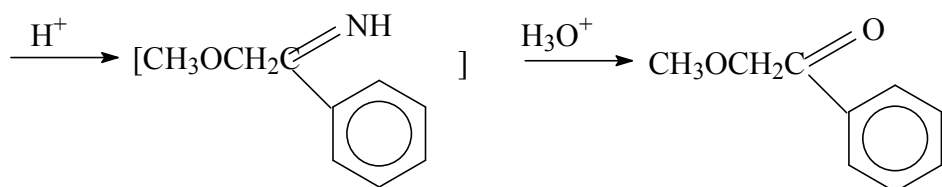
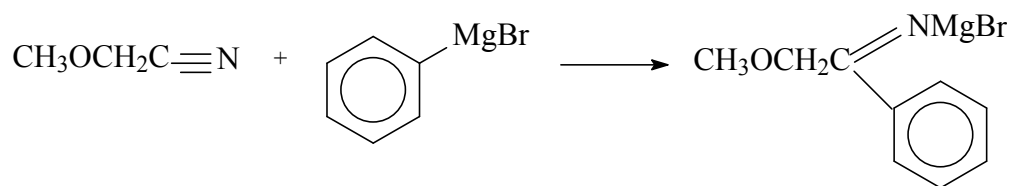
(2) 还原成酮:



可防止酮进一步还原



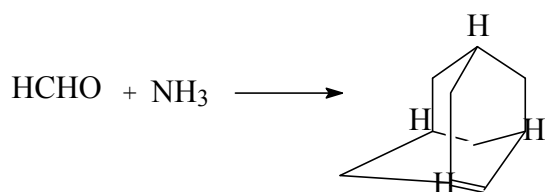
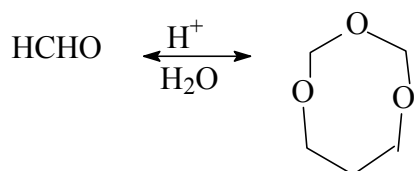
如用腈代替酰卤合成酮更好。



芳醛或芳酮还有很多特殊的合成法（酰化法，偕二卤代物水解，Gattermann-Koch 法），以后再讲。

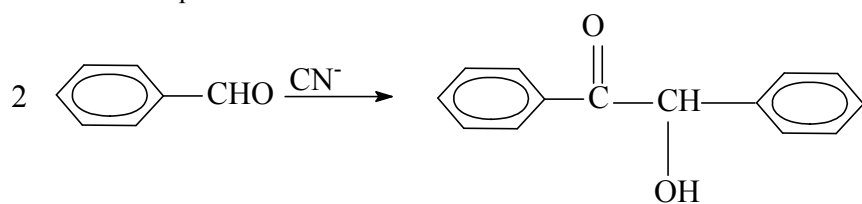
（六）重要的醛、酮

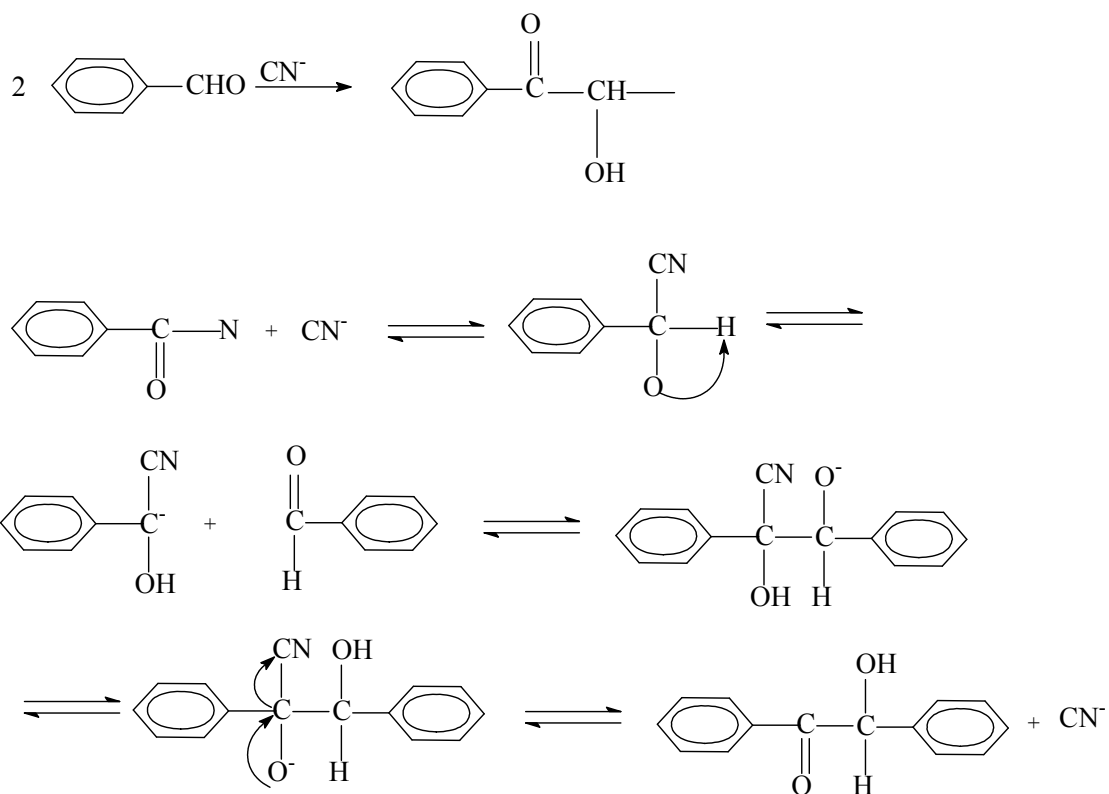
1. 甲醛



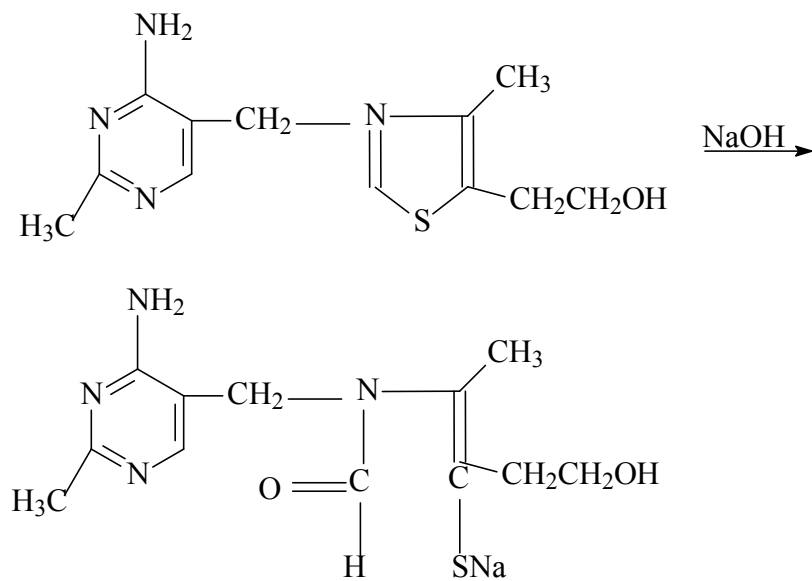
乌洛托品（利尿剂）

3. 苯甲醛：b.p 170°C

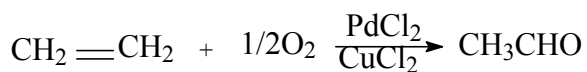


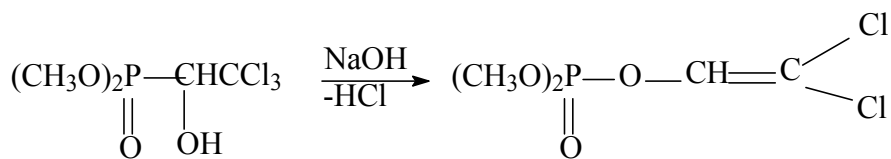
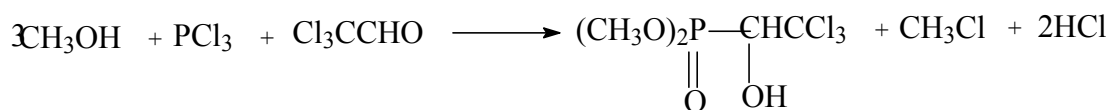


维 B1



2. 乙醛, b.p 21°C



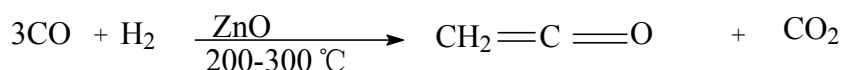
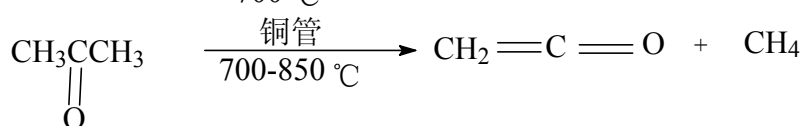
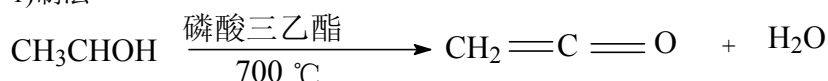


2. 丙酮:

丙烯氧化, 异丙醇氧化, 异丙苯氧化

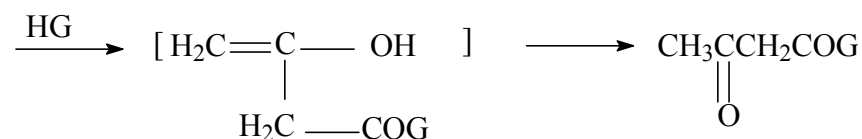
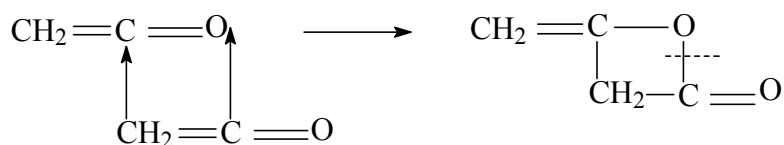
3. 乙烯酮、碳烯: 有毒, 气体, 不稳定, 与空气接触产生爆炸性过氧化物。

1) 制法



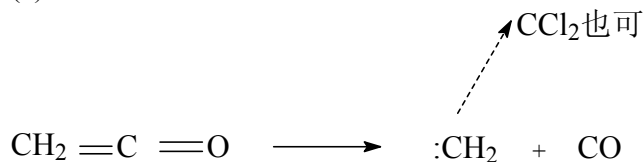
(2) 性质:

(a) 二聚: 0°C



(b) 加成: P231。乙烯酮是一种优良的乙酰化试剂。

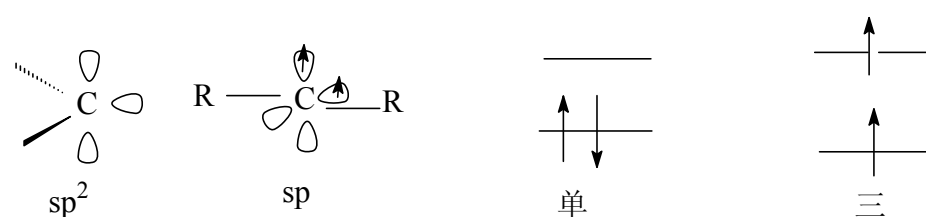
(b) 分解:



碳烯的结构:

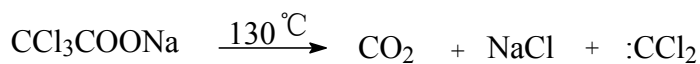
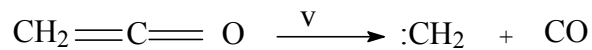
单重态: sp^2 杂化, 一对电子在一个空轨道中。

三重态: sp 杂化, 一对电子在二空 p 轨道中。



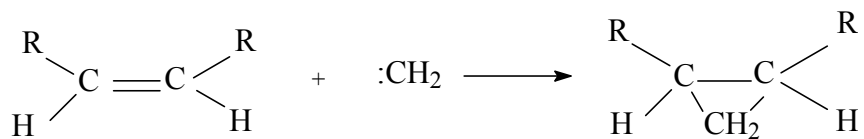


B.形成

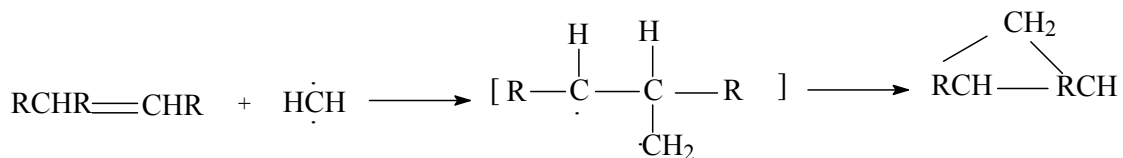


C.碳烯的反应

(1) 加成



三线态，外消旋体：



(2) 插入：可插入所有可能的 C-H 键：C-Cl, O-H

