
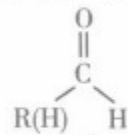
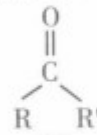
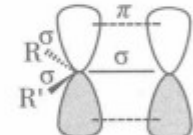
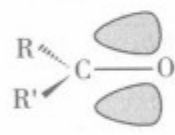
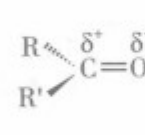
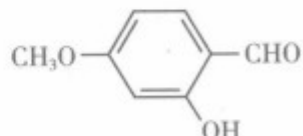
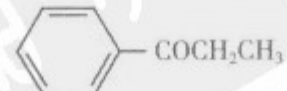


## 醛和酮 亲核加成反应

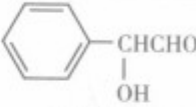
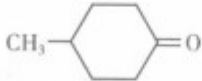
## 一、醛、酮的定义和结构特点

定义	醛和酮都是分子中含有羰基（碳氧双键）的化合物，因此又统称为羰基化合物。羰基与一个烃基相连的化合物称为醛（甲醛与两个氢相连），与两个烃基相连的称为酮		
	 羰基	 醛	 酮
羰基结构			

## 二、醛、酮的分类和命名

分 类		命名实例	
根据 烃基 结构 类型	脂 肪 醛、酮	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-甲基丁醛 2-methylbutanal	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 5-甲基-3-己酮 5-methyl-3-hexanone
	芳 香 醛、酮	 2-羟基-4-甲氧基苯甲醛 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde	 1-苯基-1-丙酮 1-phenyl-1-propanone

续表

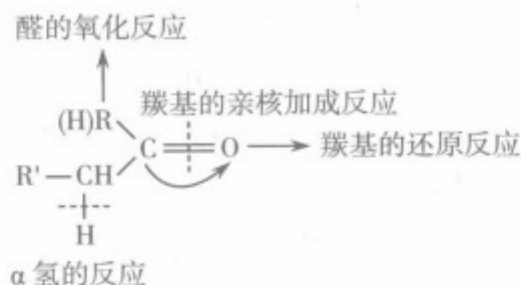
分 类		命名实例	
根据 烃基 饱和 程度	饱 和 醛、酮	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCHO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-甲基丙醛 2-methylpropanal	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CHCH}_3 \end{array}$ 2-甲基-3-戊酮 2-methyl-3-pentone
	不饱和 醛、酮	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ α-丁烯醛 α-butenal	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$ 4-己烯-3-酮 4-hexen-3-one
根据 碳基 的 数目	一 元 醛、酮	 2-羟基苯乙醛 2-hydroxyphenylethanal	 4-甲基环己酮 4-methylcyclohexanone
	多 元 醛、酮	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ 乙二醛 ethanedial	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 2,4-戊二酮 2,4-pentanedione

## 三、醛和酮的物理性质

	性质或特征
性 状	甲醛在室温下为气体，市售的福尔马林 (formalin) 是其 40% 水溶液。其余的醛、酮为液体或固体。醛、酮的沸点比相应的醇低得多，高于分子量相当的烃或醚
溶 解 性	低级醛、酮在水中有一定的溶解度，如甲醛、乙醛和丙酮能与水混溶，当醛、酮分子中烃基部分增大时，水中溶解度很快下降，含有 6 个以上碳原子的醛、酮几乎不溶解于水。醛、酮在苯、醚、四氯化碳等有机溶剂中均可溶解
波 谱 性 质	IR: 羰基: $1680 \sim 1750\text{cm}^{-1}$ 强吸收峰，是羰基化合物的最特征标志。羰基与烯键共轭时，伸缩振动吸收峰向低波数移动 $\text{RCHO}$ : $1725\text{cm}^{-1}$ 附近 ( $1720 \sim 1740\text{cm}^{-1}$ ) $\begin{array}{c} \text{—C=C—CHO} \\   \quad   \end{array}$ : $1685\text{cm}^{-1}$ 附近 ( $1680 \sim 1705\text{cm}^{-1}$ ) $\text{ArCHO}$ : $1700\text{cm}^{-1}$ 附近 ( $1695 \sim 1717\text{cm}^{-1}$ ) $\text{RCOR}$ : $1715\text{cm}^{-1}$ 附近 ( $1705 \sim 1725\text{cm}^{-1}$ ) $\begin{array}{c} \text{—C=C—COR} \\   \quad   \end{array}$ : $1675\text{cm}^{-1}$ 附近 ( $1665 \sim 1685\text{cm}^{-1}$ ) $\text{RCOAr}$ : $1690\text{cm}^{-1}$ 附近 ( $1680 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ ) 醛基 ( $\text{—CHO}$ ) 中 $\text{C—H}$ : $2720\text{cm}^{-1}$ 和 $2850\text{cm}^{-1}$ 附近，可用来区分醛、酮 羰基与芳环共轭时，芳环在 $1600\text{cm}^{-1}$ 和 $1580\text{cm}^{-1}$ 出现两个峰  $^1\text{H-NMR}$ : 醛基上质子的化学位移值约为 $9 \sim 10$ ；与羰基相连的甲基或其他 $\alpha$ -氢的化学位移值约为 $2.0 \sim 2.5$

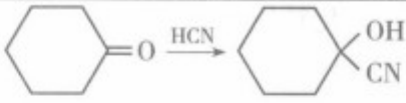
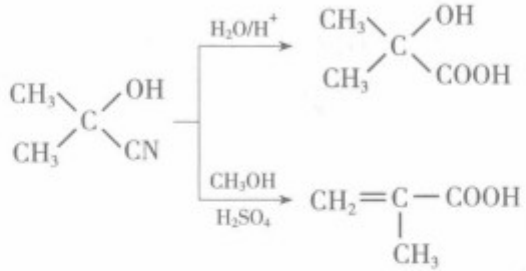
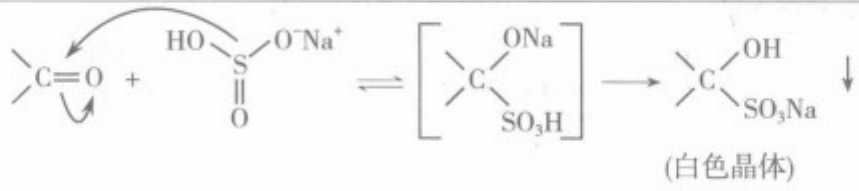
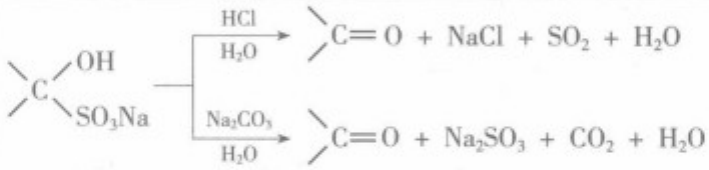
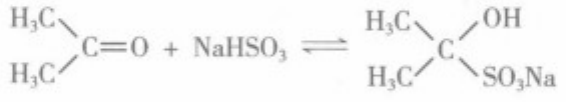
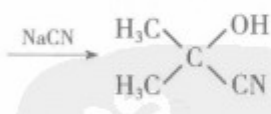
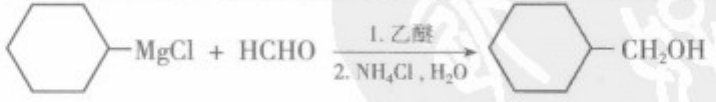
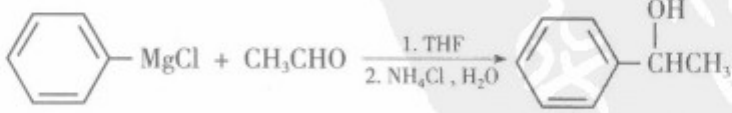
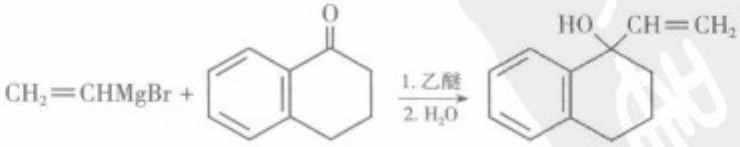
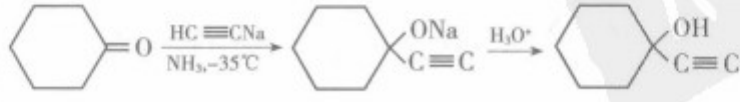
## 四、醛和酮的化学性质

醛、酮化合物的主要反应及其反应部位：

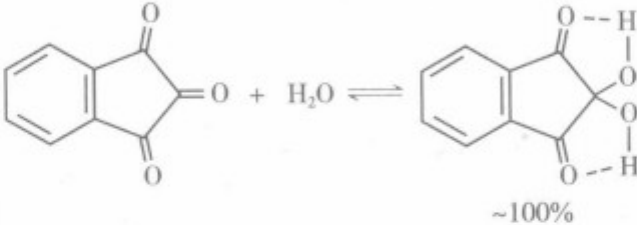
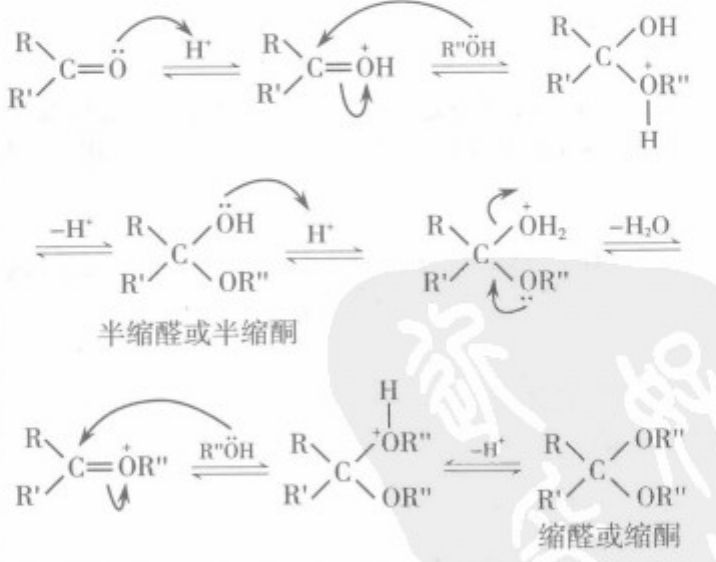
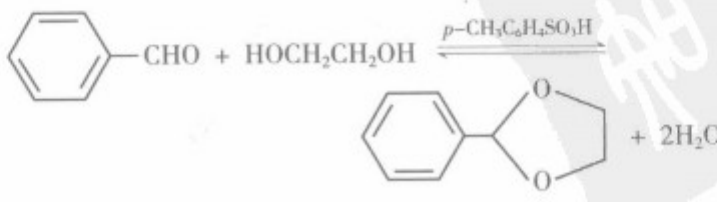


化学性质		代表反应	备 注
亲核加成反应	机制	$\begin{array}{c} \text{(H)R}' \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} + \text{:Nu}^-\text{A}^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{(H)R}' \\ \diagup \\ \text{C}-\text{O}^- \\ \diagdown \\ \text{Nu} \end{array} \xrightarrow{\text{A}^+} \begin{array}{c} \text{(H)R}' \\ \diagup \\ \text{C}-\text{OA} \\ \diagdown \\ \text{Nu} \end{array} \end{array}$ <p>对于同一亲核试剂，醛、酮加成反应的活性次序为：</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} > \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} > \begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} > \\ \\ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} > \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} > \begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \end{array}$	影响活性因素：①电性效应；②空间效应。即羰基碳原子带正电愈多，空间位阻愈小，其反应活性愈强，反之则弱
	与氢氰酸的加成	<p>机制</p> $\text{HCN} + \text{OH}^- \xrightleftharpoons{\text{快}} \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array} + \text{CN}^- \xrightleftharpoons{\text{慢}} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{O}^- \\ \quad \quad \text{CN} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{O}^- \\ \quad \quad \text{CN} \end{array} + \text{H}-\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{快}} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \text{CN} \end{array} + \text{OH}^-$ <p>实例</p> $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow[\text{(2) H}_2\text{SO}_4]{\text{(1) NaCN, H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CN} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">77%~78%</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{HCN}} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CN} \end{array}$	可逆反应，加微量碱使平衡迅速建立，加速反应
	与氢氰酸的加成	<p>实例</p> $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow[\text{(2) H}_2\text{SO}_4]{\text{(1) NaCN, H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CN} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">77%~78%</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{HCN}} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CN} \end{array}$	适用于醛、脂肪族甲基酮和8个碳原子以下的环酮

续表

化学性质			代表反应	备 注
亲核加成反应	与氢氰酸的加成	实例	 	$\alpha$ -羟基腈是较为活泼的中间体, 常用于增长碳链
	与饱和亚硫酸氢钠的加成	机制	 (白色晶体)	
	与饱和亚硫酸氢钠的加成	实例	  	适用于醛、脂肪族甲基酮和8个碳原子以下的环酮。可用于一些简单醛、酮的鉴别 制备 $\alpha$ -羟基腈
	与金属有机化合物的加成		   	可用于制备各种不同的醇

续表

化学性质	代表反应	备注
亲核加成反应	<p>与水的加成</p> $\text{>C=O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{>C}(\text{OH})_2$ <p style="text-align: center;">偕二醇</p> $\text{H}_2\text{C=O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 \quad \sim 100\%$ $\text{Cl}_3\text{CCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2 \quad \sim 100\%$  <p style="text-align: center;">~100%</p>	偕二醇通常不稳定。甲醛及有吸电子基团的醛可以形成稳定水合物。水合物在酸性介质中不稳定
	<p>与醇的加成</p> <p>机制</p>  <p style="text-align: center;">半缩醛或半缩酮</p> <p style="text-align: center;">缩醛或缩酮</p>	先加成, 后取代
	<p>实例</p> $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  <p style="text-align: center;">+ 2H<sub>2</sub>O</p>	反应在无水条件下进行

续表

化学性质	代表反应	备注
与醇的加成	<p>实例</p> $\text{PhCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6]{p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}} \text{PhCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}) \quad 78\%$ $\text{Cyclohexanone} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6]{p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}} \text{Cyclohexane ring with acetal} \quad 85\%$ $\text{CH}_2=\text{CHCHO} \xrightarrow[\text{干燥HCl}]{2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{稀冷KMnO}_4} \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ $\text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R}_2\text{C}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}) \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{R}_2\text{CH}_2$	<p>缩醛(酮)对碱及氧化剂稳定,但在酸性溶液中易水解成原来的醛(酮),常用来保护羰基</p> <p>硫醇的亲核能力比相应的醇更强</p>
亲核加成反应	<p>机制</p> $\text{>C=O} + \text{H}_2\text{NR} \rightleftharpoons \text{>C}(\text{OH})(\text{NHR}) \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{>C=NR}$ <p>亚胺(Schiff's base)</p> <p>脂肪族 Schiff 碱不稳定,易分解;芳香族 Schiff 碱稳定,可分离。Schiff 碱遇稀酸水解为伯胺和芳醛,可用于保护醛基</p> $\text{>C(=O)CH}_2\text{R} + \text{HNR}_2 \rightarrow \text{>C(=O)CH(OH)NR}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{>C=CNR}_2$ <p>烯胺</p> <p>具有 <math>\alpha</math>-氢的羰基化合物生成烯胺。烯胺在有机合成上是一类重要的中间体</p>	<p>经历加成-消除过程</p>
与胺的加成	<p>实例</p> $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + \text{RNH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{NR}$ $\text{ArCHO} + \text{H}_2\text{NCH}_3 \longrightarrow \text{ArCH}=\text{NCH}_3$ $\text{ArCH}=\text{NR} \xrightarrow[\text{或LiAlH}_4]{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{ArCH}_2\text{NHR}$ $\text{Cyclohexanone} + \text{HNR}_2 \longrightarrow \text{Cyclohexene ring with NR}_2 + \text{H}_2\text{O}$	

续表

化学性质	代表反应	备 注
亲核加成反应	<p>与氨的衍生物的加成</p> $\begin{array}{ccc} \text{>C=O} + \text{H}_2\text{N-OH} & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \text{>C=N-OH} \\ \text{羰胺} & & \text{肟} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{>C=O} + \text{H}_2\text{N-NH}_2 & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \text{>C=N-NH}_2 \\ \text{肼} & & \text{腙} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{>C=O} + \text{H}_2\text{N-NHPh} & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \text{>C=N-NHPh} \\ \text{苯肼} & & \text{苯腙} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{>C=O} + \text{H}_2\text{NNH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \text{>C=NNH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \\ \text{2,4-二硝基苯肼} & & \text{2,4-二硝基苯腙} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{>C=O} + \text{H}_2\text{NNHCONH}_2 & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \text{>C=N-NHCONH}_2 \\ \text{氨基脲} & & \text{缩氨基脲} \end{array}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{N-OH} \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH=NOH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{PhCOCH}_3 + \text{PhNHNH}_2 \longrightarrow \text{PhC}(\text{CH}_3)=\text{NNHPh} + \text{H}_2\text{O}$	<p>常见的氨的衍生物：羰胺、肼、苯肼、2,4-二硝基苯肼、氨基脲等 反应产物均为结晶性固体，常用于醛、酮的鉴别。最常用的羰基试剂为2,4-二硝基苯肼，可与大多数醛、酮反应生成黄色沉淀</p>
$\alpha$ -氢原子的反应	<p>互变异构</p> $\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{CH}-\text{C}- \\   \end{array} & \xrightleftharpoons[\text{+H}^+]{-\text{H}^+} & \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\   \\ -\text{C}=\text{C}- \\   \end{array} \right] \\ \text{酮式} & & \end{array}$ $\begin{array}{ccc} & \xrightleftharpoons[\text{-H}^+]{\text{+H}^+} & \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{C}=\text{C}- \\   \end{array} \\ & & \text{烯醇式} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \end{array} & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCCH}_3 \end{array} \\ \text{酮式20\%} & & \text{烯醇式80\%} \end{array}$	<p>酮式和烯醇式可在酸或碱催化下相互转化，达到平衡</p>

续表

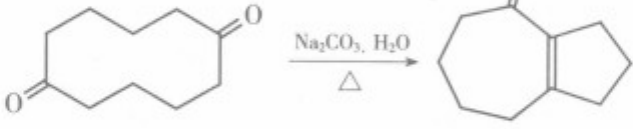
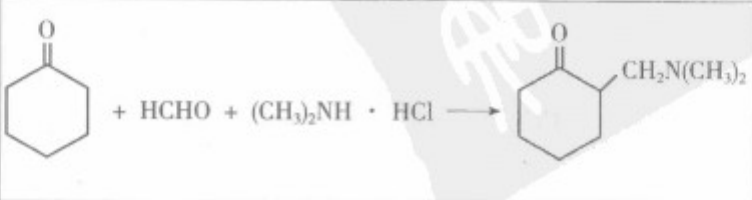
化学性质	代表反应	备注
<div data-bbox="213 309 277 1509" style="writing-mode: vertical-rl; text-orientation: upright;">α-氢原子的反应</div> <div data-bbox="277 309 405 1509" style="writing-mode: vertical-rl; text-orientation: upright;">卤代反应和卤仿反应</div>	<div data-bbox="421 331 1155 1487"> <math display="block">\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br} + \text{HBr}</math> <math display="block">\text{Cyclohexyl-CHO} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CHCl}_3} \text{Cyclohexyl-CH(Br)CHO} + \text{HBr}</math> <math display="block">\text{Cyclohexyl-C(=O)-H} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Cyclohexyl-C(=O)-Cl} + \text{HCl}</math> <math display="block">(\text{R})\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{或NaXO}]{\text{X}_2, \text{OH}^-} (\text{R})\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- + \text{CHX}_3</math> <math display="block">\text{Ph-C(=O)-CH}_3 + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Ph-COO}^- + \text{CHI}_3 \downarrow</math> <math display="block">(\text{R})\text{H}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{NaOX}} (\text{R})\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3</math> <math display="block">\text{Cyclohexyl-CH(OH)CH}_3 + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Cyclohexyl-COO}^- + \text{CHI}_3 \downarrow</math> <math display="block">(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3 + \text{NaClO} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}</math> <math display="block">\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} (\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}</math> <math display="block">\text{Cyclopropyl-COCH}_3 + \text{NaClO} \longrightarrow \text{Cyclopropyl-COONa}</math> <math display="block">\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{Cyclopropyl-COOH}</math> </div>	<div data-bbox="1187 398 1331 568" style="writing-mode: vertical-rl; text-orientation: upright;">酸催化的卤代反应可控制在单取代阶段</div> <div data-bbox="1187 837 1331 1330" style="writing-mode: vertical-rl; text-orientation: upright;">           碘仿为黄色结晶。常用碘仿反应来鉴别乙醛和甲基酮            乙醇和 α-碳原子上连有甲基的仲醇也可发生碘仿反应            卤仿反应也可制备羧酸         </div>
	<div data-bbox="277 1509 405 1915" style="writing-mode: vertical-rl; text-orientation: upright;">羟醛缩合反应</div> <div data-bbox="405 1509 1171 1915" style="writing-mode: vertical-rl; text-orientation: upright;">机制</div> <div data-bbox="421 1532 1283 1890"> <p>碱催化羟醛缩合反应机制:</p> <math display="block">\text{OH}^- + \text{H}-\text{CH}_2\text{CHO} \xrightleftharpoons{\text{快}} [\text{CH}_2\text{CHO}]^- \longleftrightarrow \text{CH}_2=\text{CHO}^- + \text{H}_2\text{O}</math> <p style="text-align: center;">碳负离子                  烯醇负离子</p> <math display="block">\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + [\text{CH}_2\text{CHO}]^- \xrightleftharpoons{\text{慢}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}^-}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CHO} \xrightleftharpoons[\text{快}]{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{OH}^-</math> </div>	



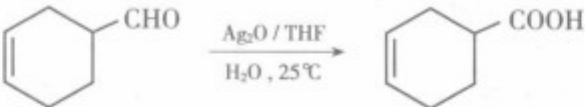
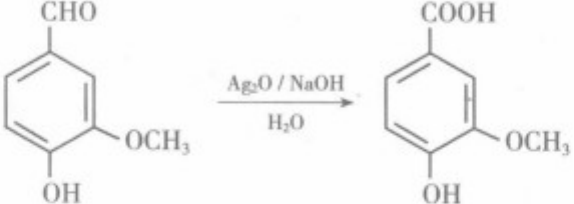
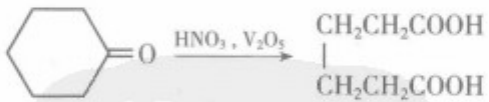

续表

化学性质	代表反应	备 注
$\alpha$ -氢原子的反应	<p>机制</p> <p>酸催化羟醛缩合反应机制:</p> $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})^+-\text{CH}_3$ $\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})^+-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{-\text{H}^+} \left[ \text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3 \longleftrightarrow \text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})^+-\text{CH}_3 \right]$ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})^+-\text{CH}_3 + \text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})^+-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})^+-\text{CH}_3$ $\xrightleftharpoons{-\text{H}^+} \text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	
	<p>实例</p> $2\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow[4\sim 5^\circ\text{C}]{5\%\sim 10\%\text{NaOH}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO} \quad 50\%$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow[\Delta]{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ $2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{Ba}(\text{OH})_2} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ $2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{H}^+} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	<p>制备 <math>\beta</math>-羟基醛、酮和 <math>\alpha,\beta</math>-不饱和醛酮, 增长碳链</p> <p>酸催化</p>
	$\text{HCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CHO} \quad 52\%$	交叉羟醛缩合
	$\text{PhCHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}} \text{Ph}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CHO}$	Claisen-Schmidt 反应

续表

化学性质	代表反应	备注
α-氢原子的反应	$\text{PhCHO} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{COCH}_3 \end{array}$ $\text{PhCHO} + \text{CH}_3\text{COPh} \xrightarrow{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{COPh} \end{array}$	Claisen-Schmidt 反应
	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{HCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \end{array} \xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{Cyclopentene} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3 \end{array} \xrightarrow[\Delta]{\text{KOH}, \text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cyclopentene} \end{array} \text{COCH}_3$ 	分子内羟醛缩合, 生成环状化合物
	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{OH} \\ \parallel \qquad \qquad   \\ \text{R}'\text{CCH}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{R}'\text{C}=\text{CHR} \end{array}$ $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{HNR}_2 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{NR}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{CH}_2=\text{N}^+\text{R}_2$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}'\text{C}=\text{CHR} \end{array} + \text{CH}_2=\text{N}^+\text{R}_2 \xrightarrow{-\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'\text{CCH}-\text{CH}_2\text{NR}_2 \\   \\ \text{R} \end{array}$	酸性条件下进行, 反应产物通常是曼尼希碱盐酸盐
实例		

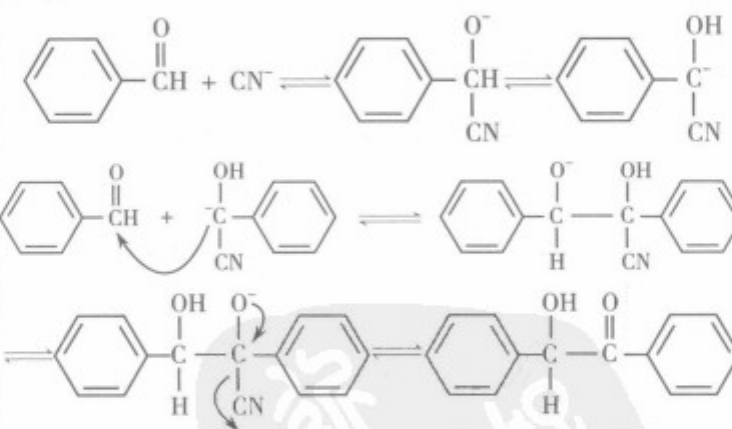
续表

化学性质	代表反应	备注
氧化反应	<p>醛的氧化</p> $\text{PhCH}_2\text{CHO} \xrightarrow[\text{或稀冷KMnO}_4]{\text{CrO}_3, \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} \text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}]{\text{Ag}_2\text{O} / \text{THF}}$  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Ag}_2\text{O} / \text{NaOH}}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} \xrightarrow[\text{或Fehling试剂}]{\text{Tollens试剂}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOO}^-$	<p>醛很容易被 <math>\text{KMnO}_4, \text{CrO}_3, \text{Ag}_2\text{O}</math> 等氧化剂氧化成相应的羧酸 弱氧化剂氧化时双键不受影响</p>
	$\text{RCHO} + \text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2\text{OH}^- \longrightarrow \text{RCOO}^-\text{NH}_4^+ + \text{Ag} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2\text{OH}^- \longrightarrow \text{不反应}$	<p>Tollens 试剂用于鉴别醛和酮</p>
	$\text{RCHO} + \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{RCOO}^- + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{不反应}$ $\text{ArCHO} + \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{不反应}$	<p>Fehling 试剂用于鉴别脂肪醛和芳香醛</p>
	<p>酮的氧化</p>  <p>酮在通常情况下难被氧化，若与硝酸、高锰酸钾等强氧化剂在剧烈条件下氧化时发生碳链断裂反应</p>	<p>结构对称的环酮氧化可得单一产物</p>
还原反应	<p>羰基还原成亚甲基</p> <p>Clemmensen 还原:</p> $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{Zn-Hg, HCl}} \text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \quad 80\%$ <p>Wolff-Kishner-Huang Minglong 还原:</p> $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{NH}_2\text{NH}_2, \text{NaOH}, \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2} \text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \quad 82\%$  <p>47%</p>	<p>适用于对酸稳定的醛、酮</p> <p>适用于对碱稳定的醛、酮</p>

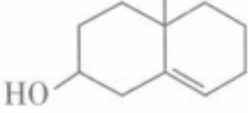
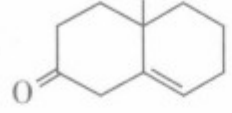
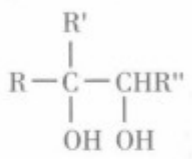
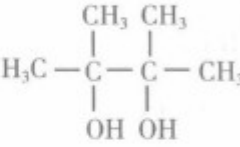
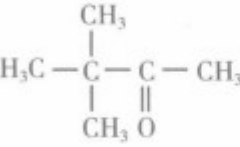
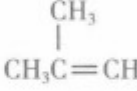
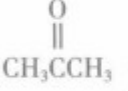
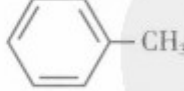

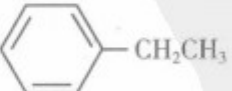
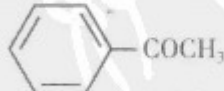
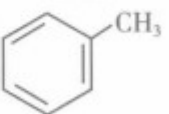
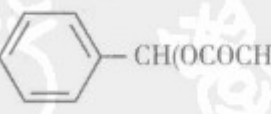


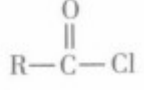
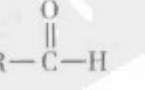
续表

化学性质	代表反应	备注
还原反应	催化氢化还原: $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ (\text{R})\text{H} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni 或 Pd 或 Pt}} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \diagdown \\ (\text{R})\text{H} \end{array}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	选择性不强, 分子中存在的饱和键也会被还原
	Meerwein-Ponndorf 还原: $\text{PhCH}=\text{CHCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \xrightarrow{\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3} \text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CHCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{NHCCHCl}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{(CH}_3)_2\text{CHOH}]{\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CHCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{NHCCHCl}_2 \end{array}$	具有高度的选择性, 只还原醛、酮的羰基
	金属氢化物还原: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{(2) H}_3\text{O}^+]{\text{(1) LiAlH}_4, \text{乙醚}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	有较高的选择性, 不还原分子中的碳碳不饱和键
	金属还原: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{Na, C}_2\text{H}_5\text{OH}} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO} \xrightarrow{\text{Fe, CH}_3\text{CO}_2\text{H}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	
	酮的双分子还原: $2\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6]{\text{Mg}} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ $2 \text{ (cyclopentylidene) } \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6]{\text{Mg}} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ (cyclopentylidene)-1,2-diol }$	可用于制备邻二醇

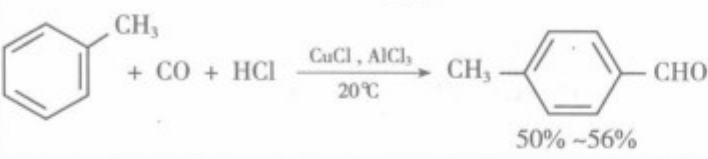
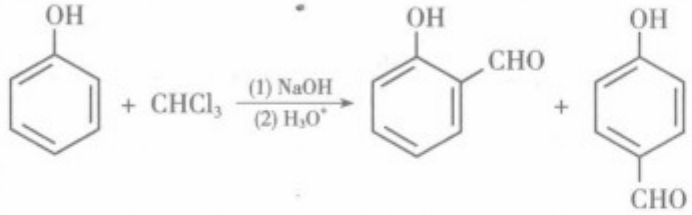
续表

化学性质	代表反应	备 注
还原反应  羰基还原成醇羟基	<p>Cannizzaro 反应:</p> $2\text{HCHO} \xrightarrow{\text{浓NaOH}} \text{HCOONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ $2\text{PhCHO} \xrightarrow{\text{浓NaOH}} \text{PhCOONa} + \text{PhCH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow[\text{稀OH}^-]{3\text{HCHO}} \text{HOCH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{C}}} - \text{CHO} \xrightarrow[\text{浓OH}^-]{\text{HCHO}}$ $\text{HOCH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCOONa}$	反应限于不含 $\alpha$ -氢原子的醛  季戊四醇的制备
其他反应  安息香缩合反应	$2\text{ArCHO} \xrightarrow{\text{KCN}} \text{Ar} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}} - \text{Ar}$ <p>机制:</p> 	生成 $\alpha$ -羟基酮
Wittig 反应	$\text{Ph}_3\text{P} \xrightarrow{\text{RCH}_2\text{Br}} \text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}_2\text{RBr}^- \xrightarrow[\text{或 } \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa, DMF}]{\text{PhLi, THF}}$ $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{C}^-\text{HR} \longleftrightarrow \text{Ph}_3\text{P} = \text{CHR}$ <p>磷叶立德(Wittig试剂)</p> $\text{Cyclohexanone} + \text{Ph}_3\text{P} = \text{CH}_2 \longrightarrow \text{Cyclohexene} + \text{Ph}_3\text{PO}$	Wittig 试剂的生成 引入烯键, 合成烯烃
醛的聚合反应	$3\text{RCHO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{O} \quad \text{R} \end{array}$ <p>R=H 三聚甲醛 R=CH<sub>3</sub> 三聚乙醛</p>	甲醛易聚合形成白色的三聚甲醛或多聚甲醛

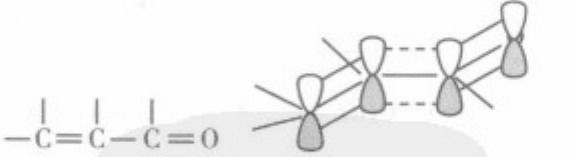
## 五、醛和酮的制备

制备方法	代表反应	备注
官能团转化法	<p>醇的氧化</p> <p>  <math>\xrightarrow{\text{CrO}_3, \text{稀H}_2\text{SO}_4}</math>  </p> <p> <math>\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} \text{CH}_2=\text{CHCHO}</math> </p> <p>  <math>\xrightarrow{\text{HIO}_4}</math>  <math>+ \text{R}''\text{CHO}</math> </p> <p>  <math>\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}</math>  </p>	<p>选择性氧化剂 <math>\text{CrO}_3</math>-吡啶可将伯醇氧化为醛</p> <p>邻二醇氧化反应</p> <p>频哪醇重排反应</p>
从烯烃和炔烃制备	<p>  <math>\xrightarrow[\text{(2) Zn/H}_2\text{O}]{\text{(1) O}_3}</math>  <math>+ \text{CH}_3\text{CHO}</math> </p> <p> <math>\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{稀H}_2\text{SO}_4]{\text{HgSO}_4} \text{CH}_3\text{CHO}</math> </p> <p> <math>\text{HC}\equiv\text{CCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{稀H}_2\text{SO}_4]{\text{HgSO}_4} \text{CH}_3\text{C(=O)CH}_3</math> </p>	
芳烃侧链的控制氧化	<p>  <math>\xrightarrow{\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4}</math>  </p> <p>  <math>\xrightarrow{\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4}</math>  </p> <p>  <math>\xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH/H}_2\text{SO}_4]{\text{CrO}_3, (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}</math>  </p> <p>  <math>\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}</math>  </p>	<p>选择适当氧化剂, 并控制反应条件、氧化剂用量、加料方式等</p>
Rosenmund还原	<p>  <math>+ \text{H}_2 \xrightarrow[\text{喹啉+硫}]{\text{Pd/BaSO}_4}</math>  </p>	

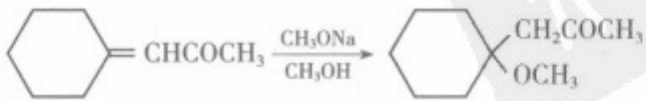
续表

制备方法		代表反应	备注
向分子中直接引入羰基	Friedel-Crafts 反应	$\text{ArH} + \text{RCOCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{ArCOR} + \text{HCl}$	制备芳酮
	Gattermann-Koch 反应	$\text{ArH} + \text{CO} + \text{HCl} \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{CuCl}, \text{AlCl}_3} \text{ArCHO}$  <p style="text-align: center;">50% ~ 56%</p>	制备芳醛
	Reimer-Tiemann 反应		制备酚醛

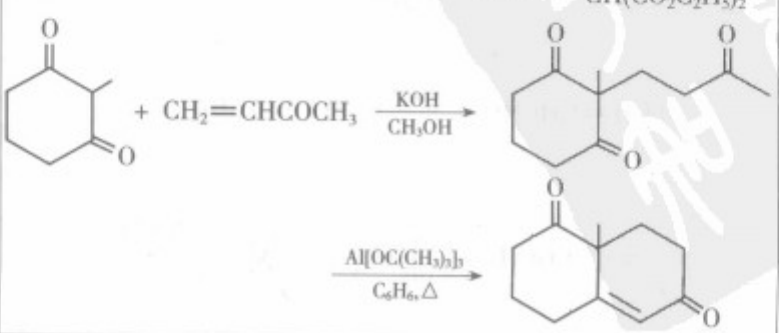
六、 $\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮(一)  $\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮的定义和结构

定 义	分子中存在碳碳双键和羰基共轭结构的醛、酮称为 $\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮，是最常见的不饱和醛、酮类化合物
结 构	 <p style="text-align: center;">碳碳双键与羰基共轭示意图</p>

(二)  $\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮的化学性质

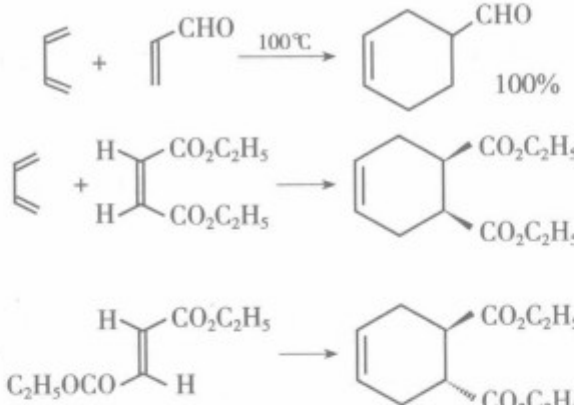
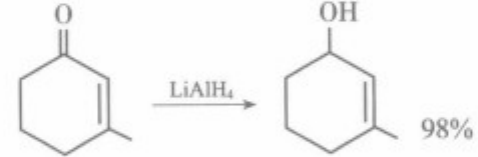
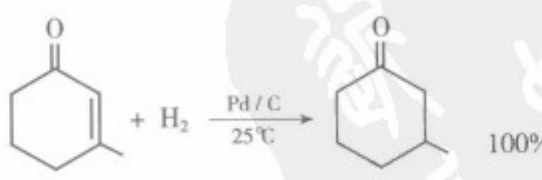
化学性质		代表反应	备注
亲核加成反应	1,4-加成	$\text{PhCH}=\text{CHCOPh} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]{\text{KCN}} \text{PhCH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{COPh}$	与氢氰酸、亚硫酸氢钠或醇加成，一般以 1,4-加成产物为主
		$\text{PhCH}=\text{CHCHO} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{PhCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{CHO}$	
			

续表

化学性质	代表反应	备 注
亲核加成反应	$\text{PhCH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow[(2) \text{H}_3\text{O}^+]{(1) \text{PhMgBr}} \text{PhCH}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{Ph}$ <p style="text-align: center;">100%</p> $\text{PhCH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[(2) \text{H}_3\text{O}^+]{(1) \text{PhMgBr}} \text{Ph}_2\text{CH}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">88%</p>	与格氏试剂加成, 产物取决于羰基旁的烃基体积大小
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[(2) \text{H}_3\text{O}^+]{(1) \text{HC}\equiv\text{CNa}} \text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[(2) \text{H}_3\text{O}^+]{(1) \text{CH}_3\text{Li}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}}-\text{CH}_3$	与有机锂、有机钠作用, 产物以 1,2-加成为主
亲电加成反应	$\text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{HCl(g)} \longrightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \longrightarrow \underset{\text{Br}}{\underset{ }{\text{CH}_3\text{CH}}}-\underset{\text{Br}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	
插烯规则	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{OH}^-} \text{CH}_3\text{CH}=\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ $\xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	甲基和醛基之间插入一个或若干个乙烯基后性质保持
Michael 加成	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3 + \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \underset{\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2}{\underset{ }{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3}}$ 	$\alpha$ -氢原子必须具有相当的酸性 Robinson-annulation 环合



续表

化学性质	代表反应	备 注
与双烯的加成	 <p>100%</p> <p>立体专一的顺式加成</p> <p>主要产物</p> <p>次要产物</p>	产物主要为内型的
	 <p>98%</p> <p>选择性还原</p>  <p>100%</p> <p>控制氢气用量和反应条件, 可选择性地还原碳碳双键</p> <p><math>\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{加热, 加压}]{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}</math></p>	
乙烯酮	制备	<p><math>\text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + \text{CH}_4</math></p> <p><math>\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{700-800^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>2\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2</math></p> <p>乙烯酮是一种有毒气体, 很容易聚合成双乙烯酮</p>

续表

化学性质	代表反应	备注
乙烯酮	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \left[ \text{CH}_2=\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH} \right] \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	乙烯酮是一种良好的乙酰化试剂
	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + \text{ROH} \longrightarrow \left[ \text{CH}_2=\overset{\text{OR}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH} \right] \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOR}$	
	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + \text{NH}_3 \longrightarrow \left[ \text{CH}_2=\overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH} \right] \longrightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2$	

(李发胜)