

第九章 醛 酮 醌 (2)

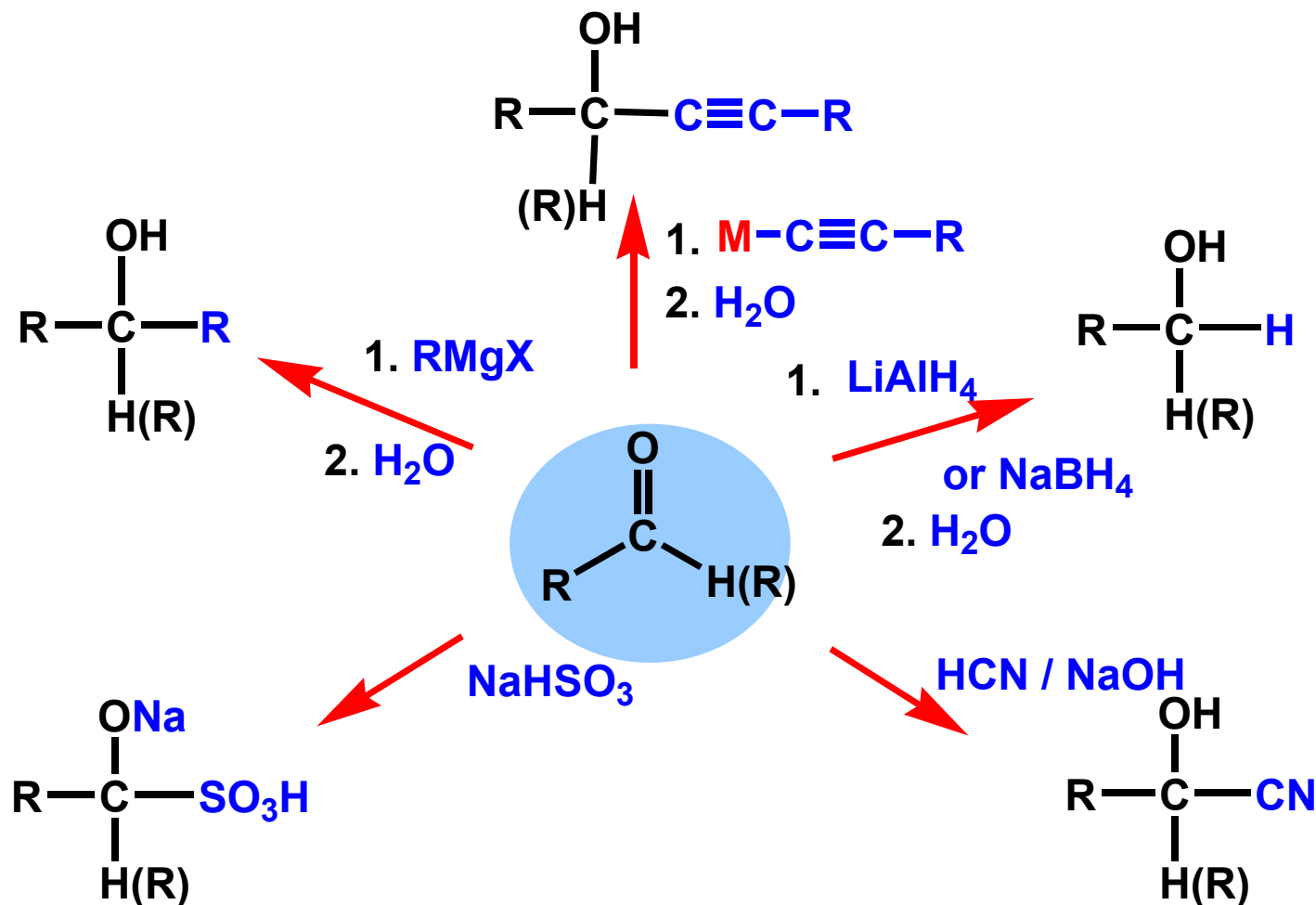
主要内容

醛酮的化学性质 (II)

- 醛酮与醇的加成——缩醛（酮）的生成
- 醛酮与胺类化合物的加成——生成亚胺和烯胺
- **Beckmann重排**
- **Wittig反应**

一. 醛酮的性质 (II)

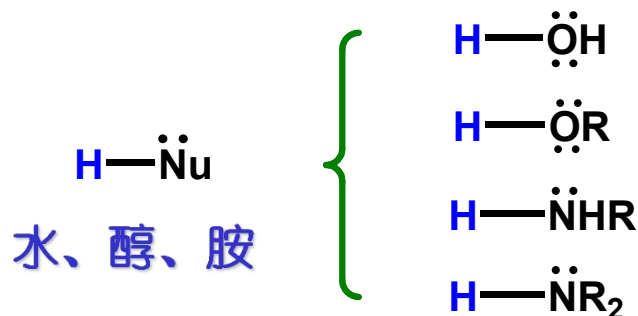
■ 复习：醛酮与负离子型亲核试剂的加成



1. 醛酮羰基上的亲核加成反应(2)

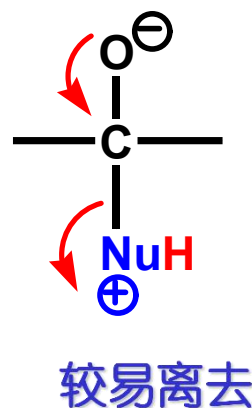
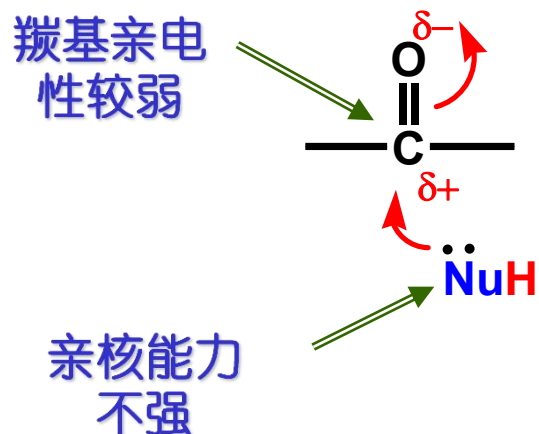
■ 分析：分子型亲核试剂的特点及与醛酮的加成

• 特点分析



- ✓ 有活泼 H
- ✓ 亲核性不强

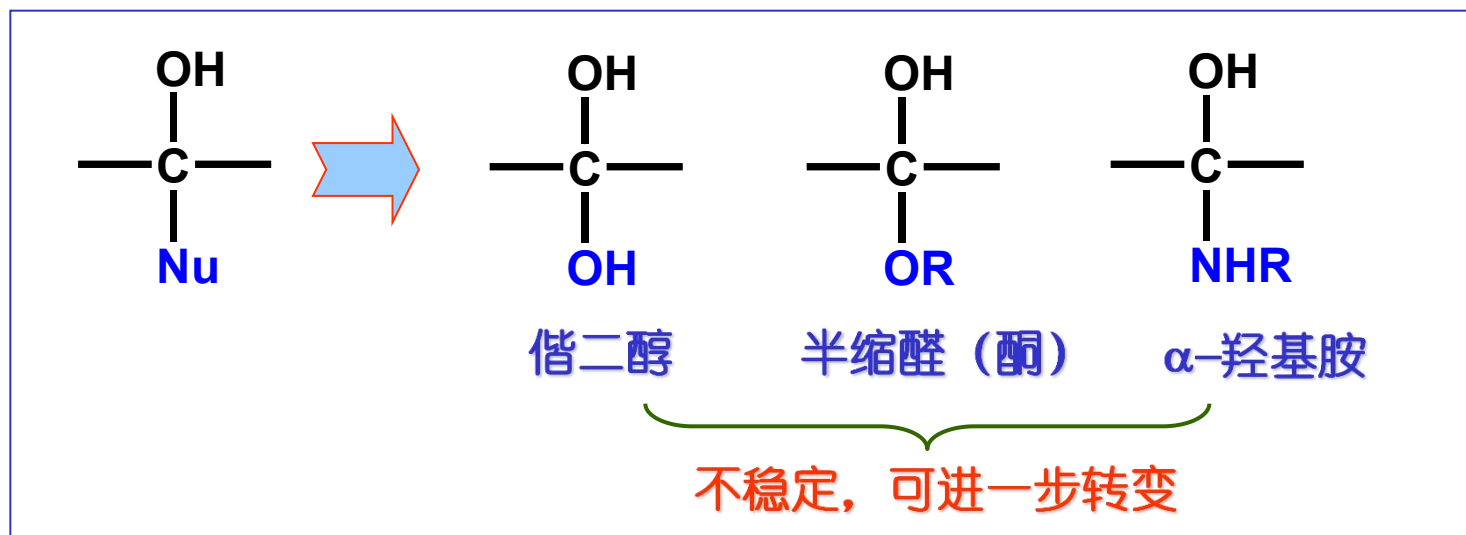
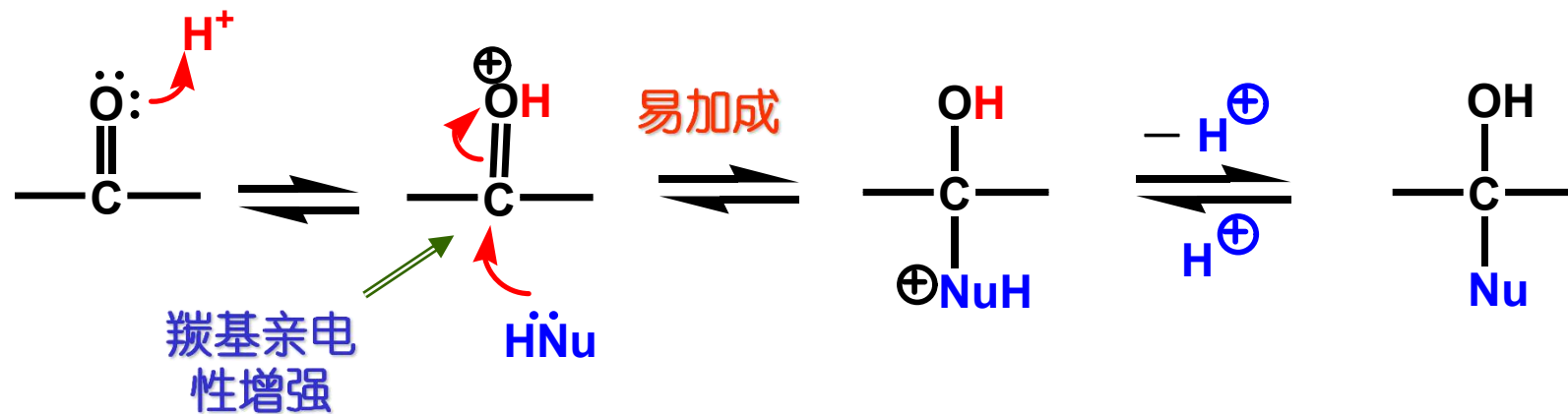
• 预测：直接与羰基加成



- 结论：
分子型亲核试剂难直接与羰基加成

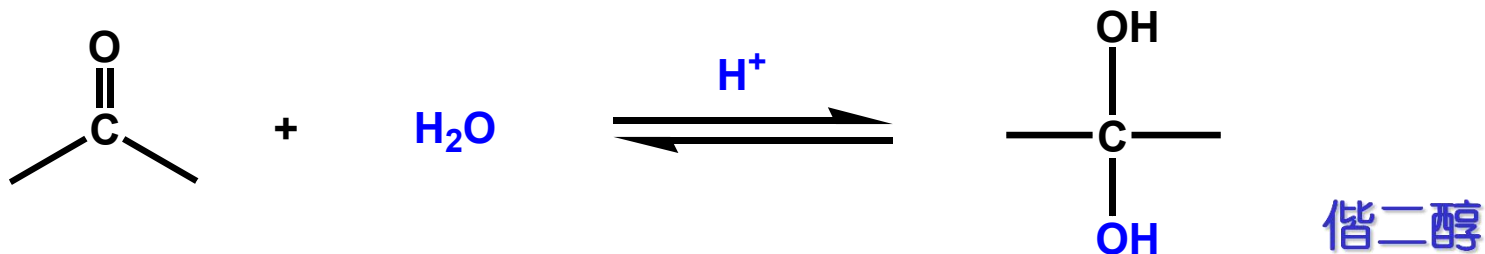
• 预测: H^+ 存在下与羰基加成

结论: 酸性条件有助分子型亲核试剂向羰基的加成

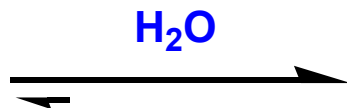
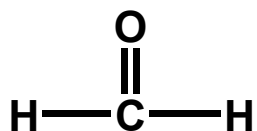


1.1 醛酮与 H_2O 加成

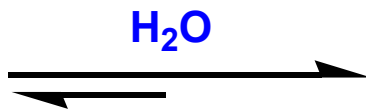
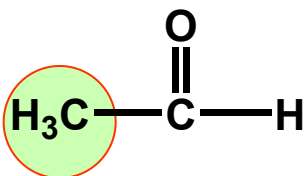
甲醛的40%水溶液
称为福尔马林溶液



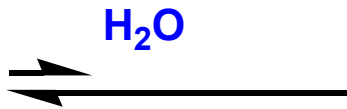
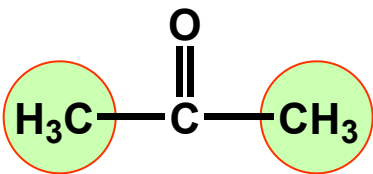
例



100%



~ 58%

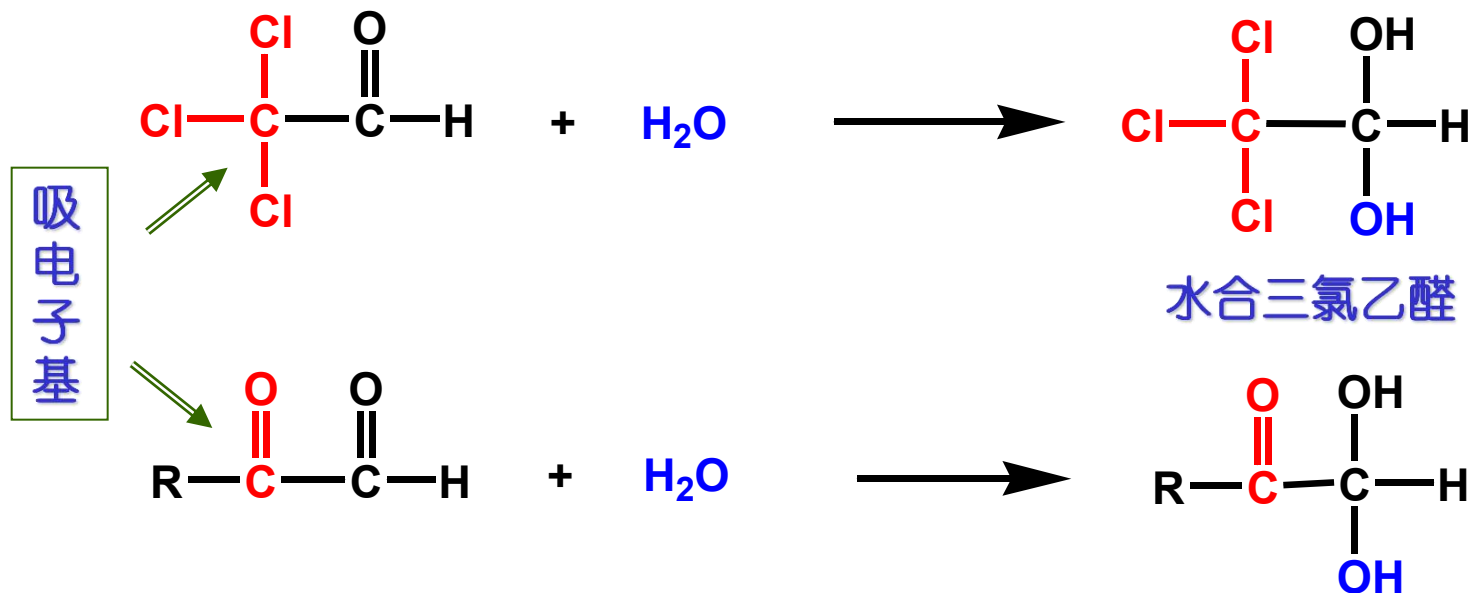


0%

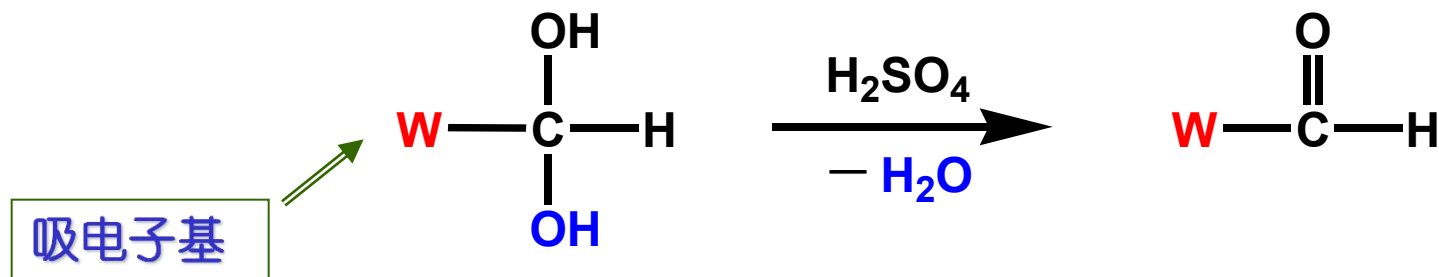
- 给电子基
- 位阻

- 不能分离
- 含量与羰基亲电性有关

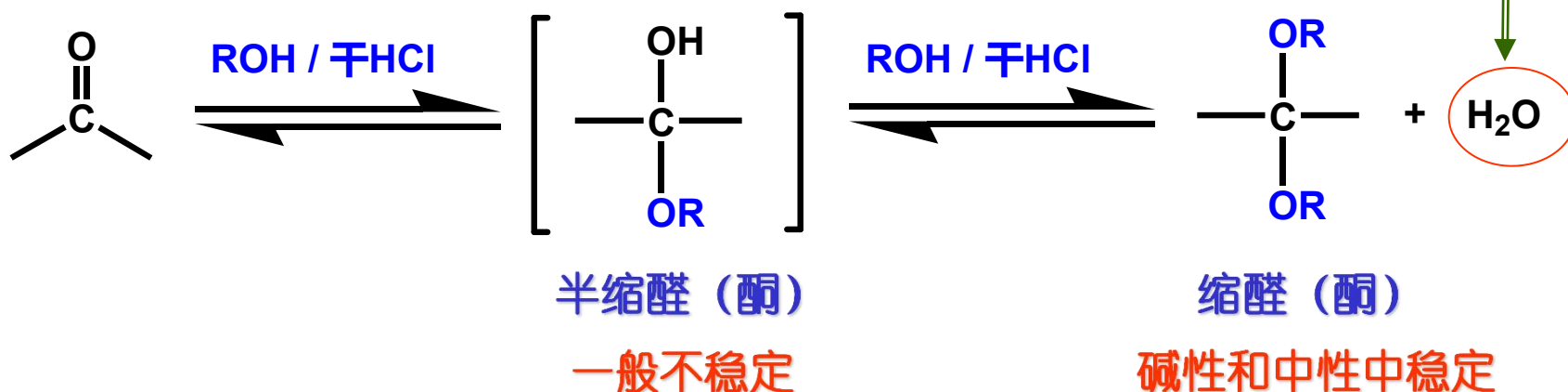
➤ 一些稳定的偕二醇（水合羰基化合物）举例



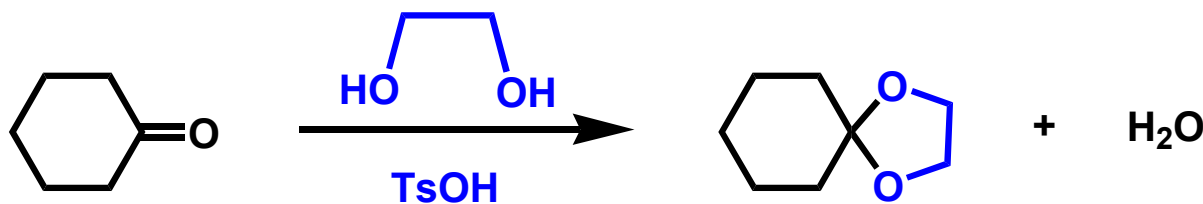
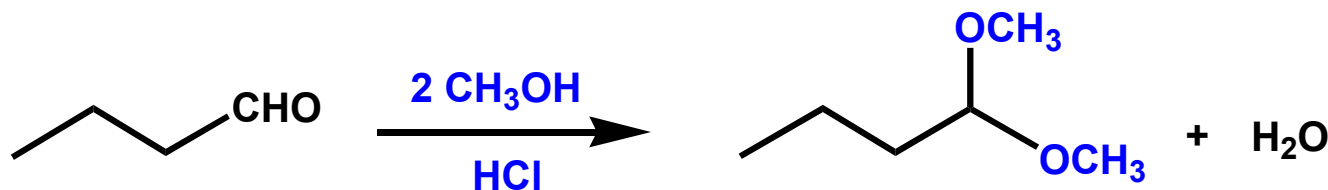
➤ 水合醛的脱水



1.2 醛酮与醇的加成——缩醛（酮）的形成

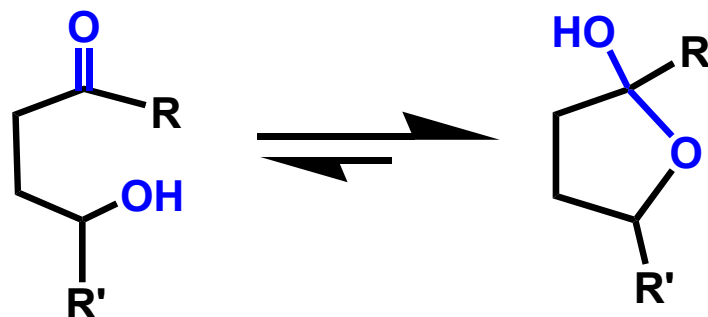


例1：生成缩醛（酮）

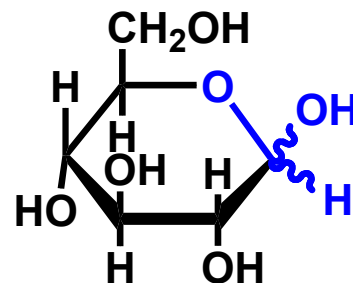
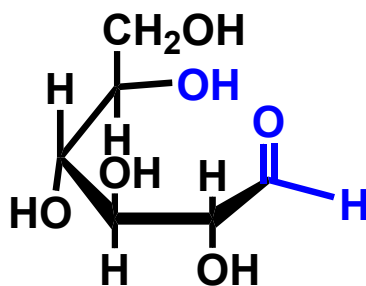
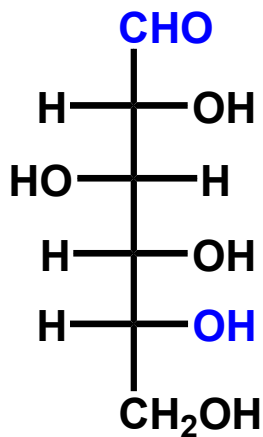


环状缩醛（酮）
较易生成

例2：环状半缩醛（酮）

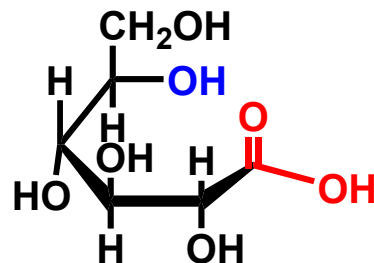


环状半缩醛酮



吡喃葡萄糖

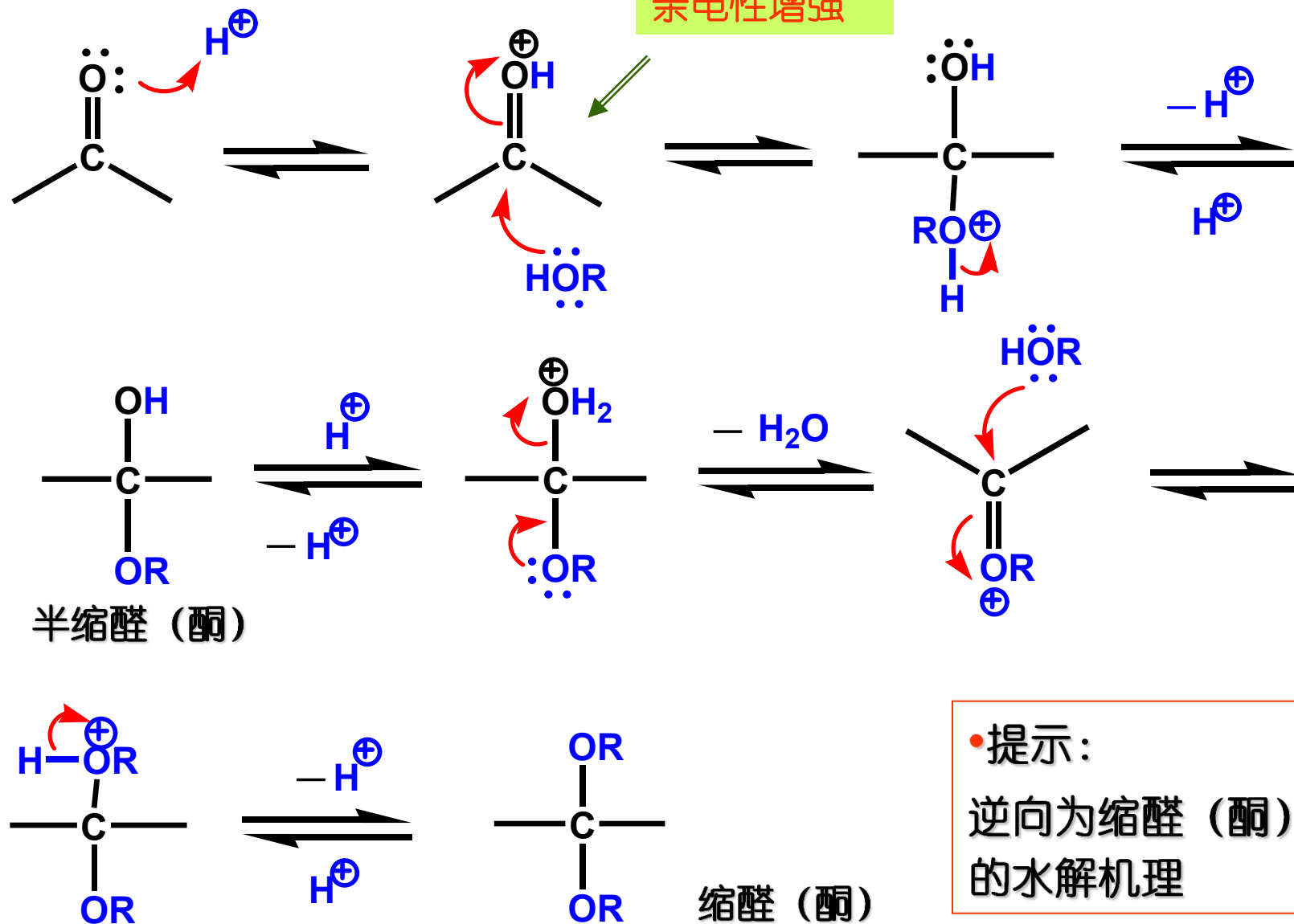
> 99%



银镜反应

- 环状半缩醛（酮）较稳定，易生成
- 环状半缩醛仍有醛的特性

■ 缩醛（酮）的形成机理

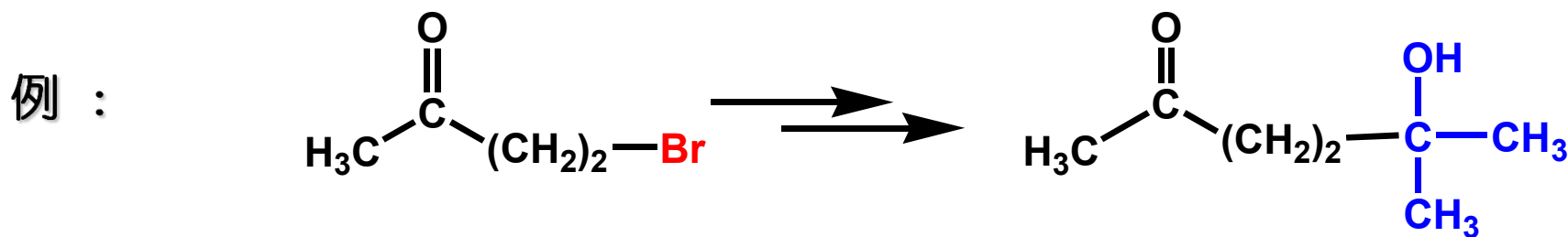


• 提示：
逆向为缩醛（酮）
的水解机理

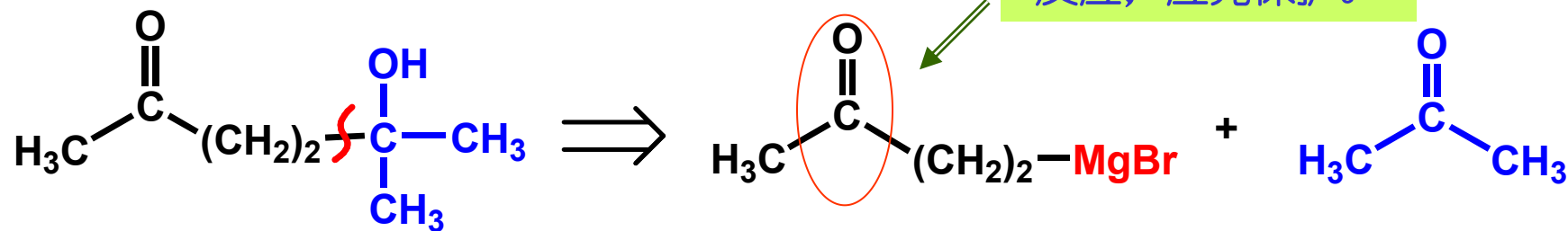
缩醛(酮)在稀酸中能水解生成原来的醛或酮；但对碱、氧化剂和还原剂稳定。缩醛(酮)在有机合成中常用来保护醛、酮基。

➤ 缩醛(酮)在合成上的应用

(i) 用于保护羰基

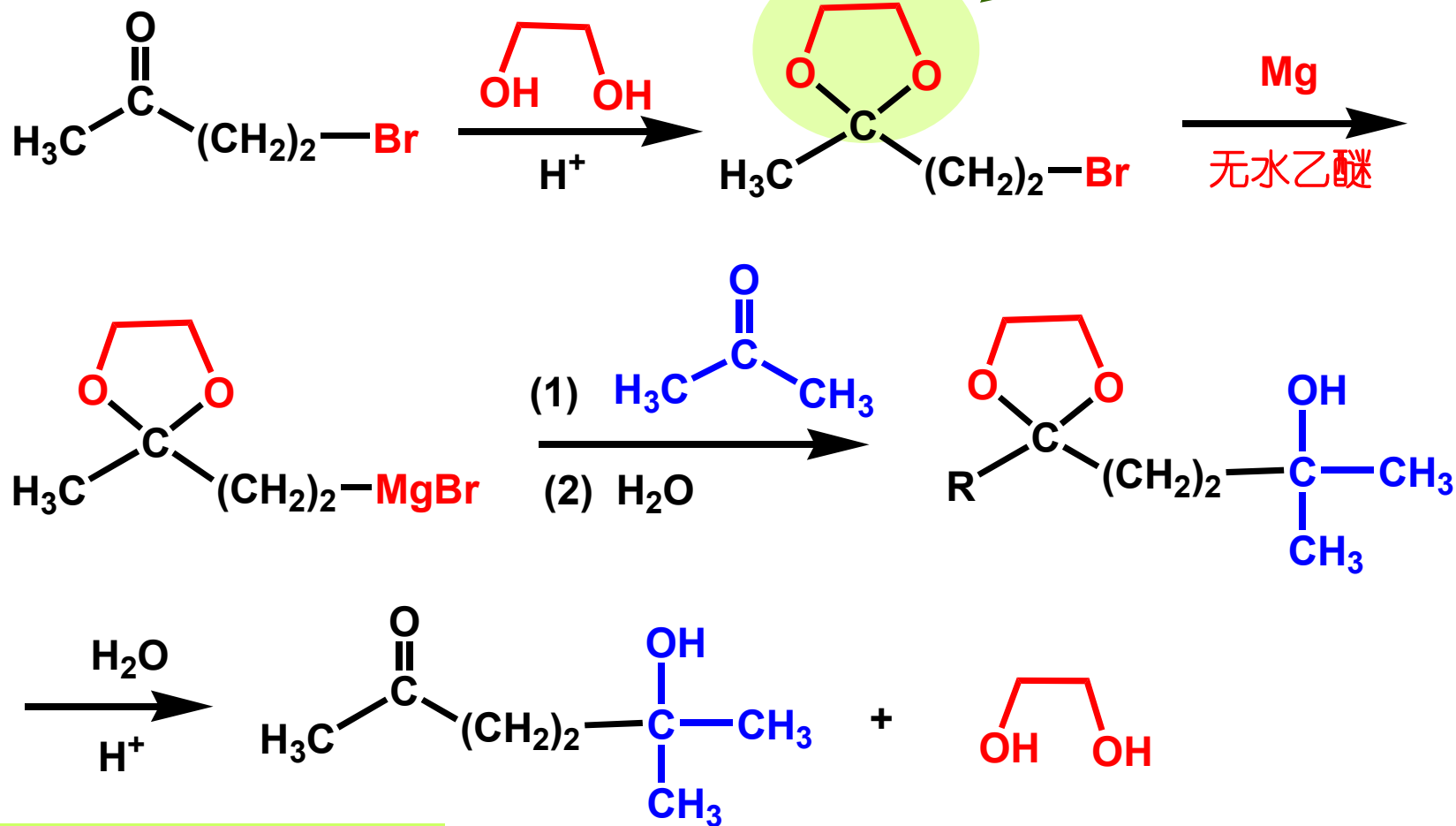


分析：



合成：

醚键，碱性
条件下稳定



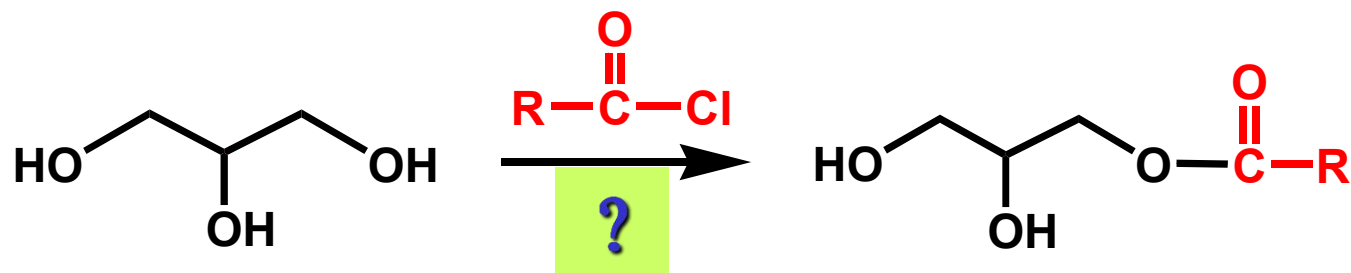
缩酮水解，除去保护

(ii) 用于保护邻二醇

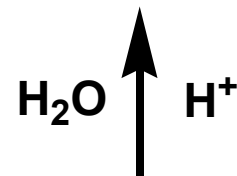
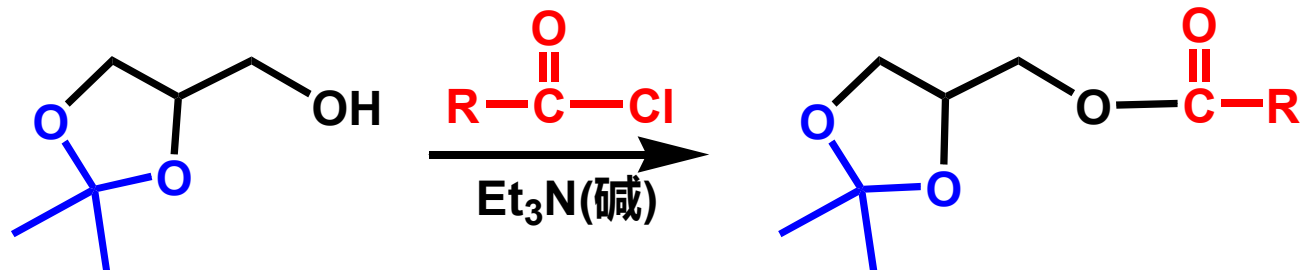
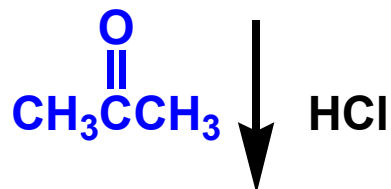
例：合成多元醇单酯

直接酯化难控制

- 酯化位置
- 酯化数量

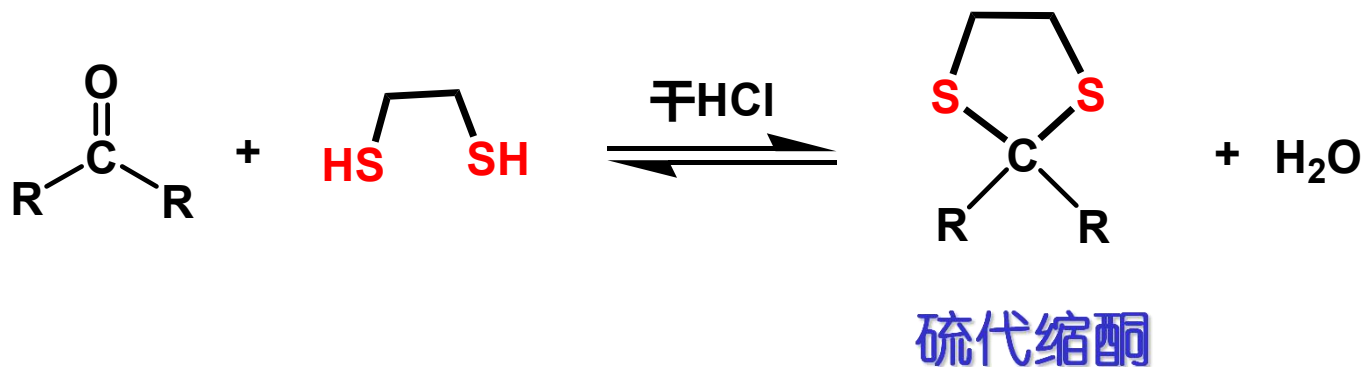


保护邻
二醇



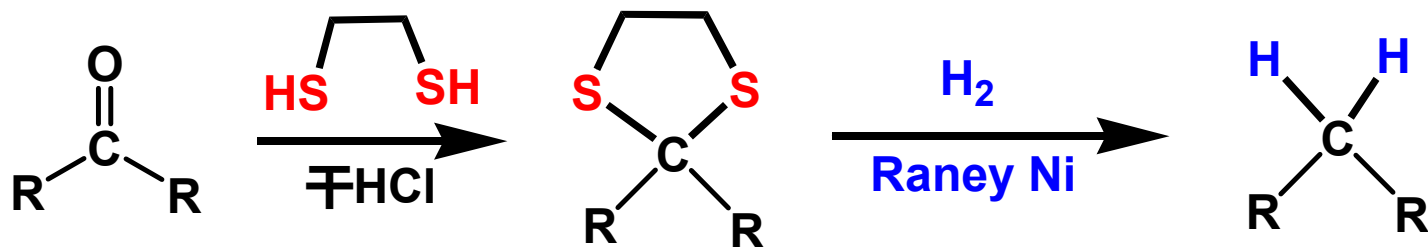
去保护

➤ 硫代缩酮（或缩醛）的制备及应用



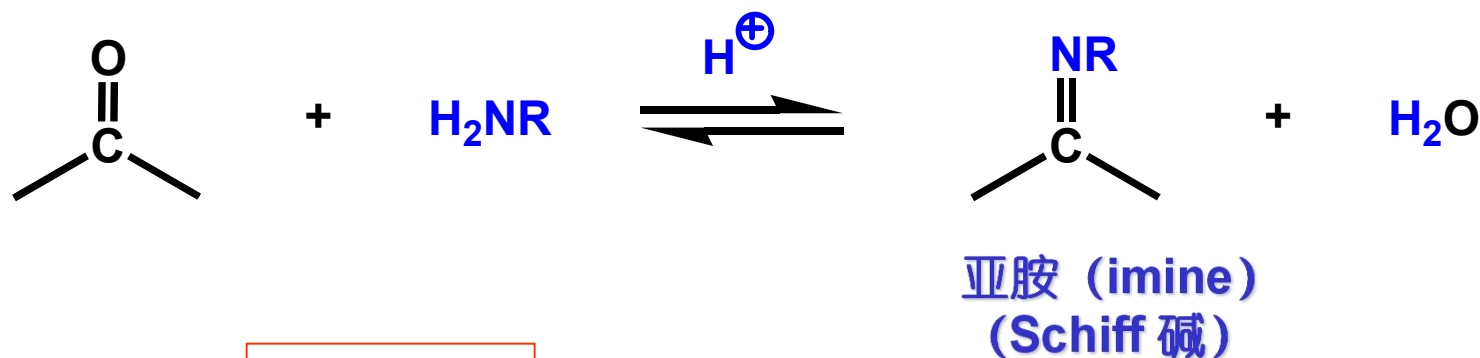
应用：

- 保护羰基（硫代缩酮较易制备，但较难除去，应用受到限制）。
- 还原成亚甲基（反应容易进行）



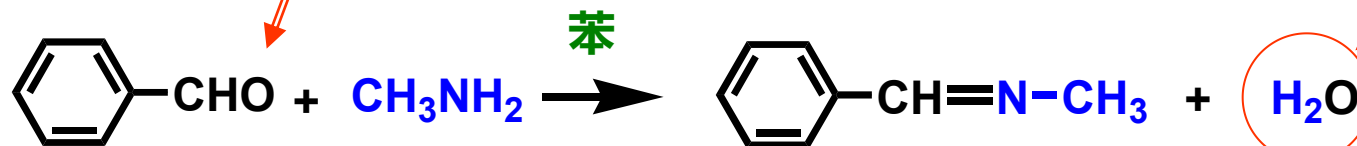
1.3 醛酮与胺类化合物的缩合

(i) 与伯胺的缩合

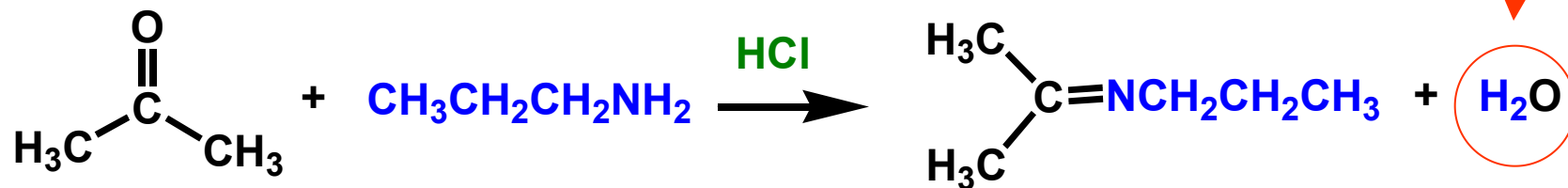


例：

醛较活泼，
易反应

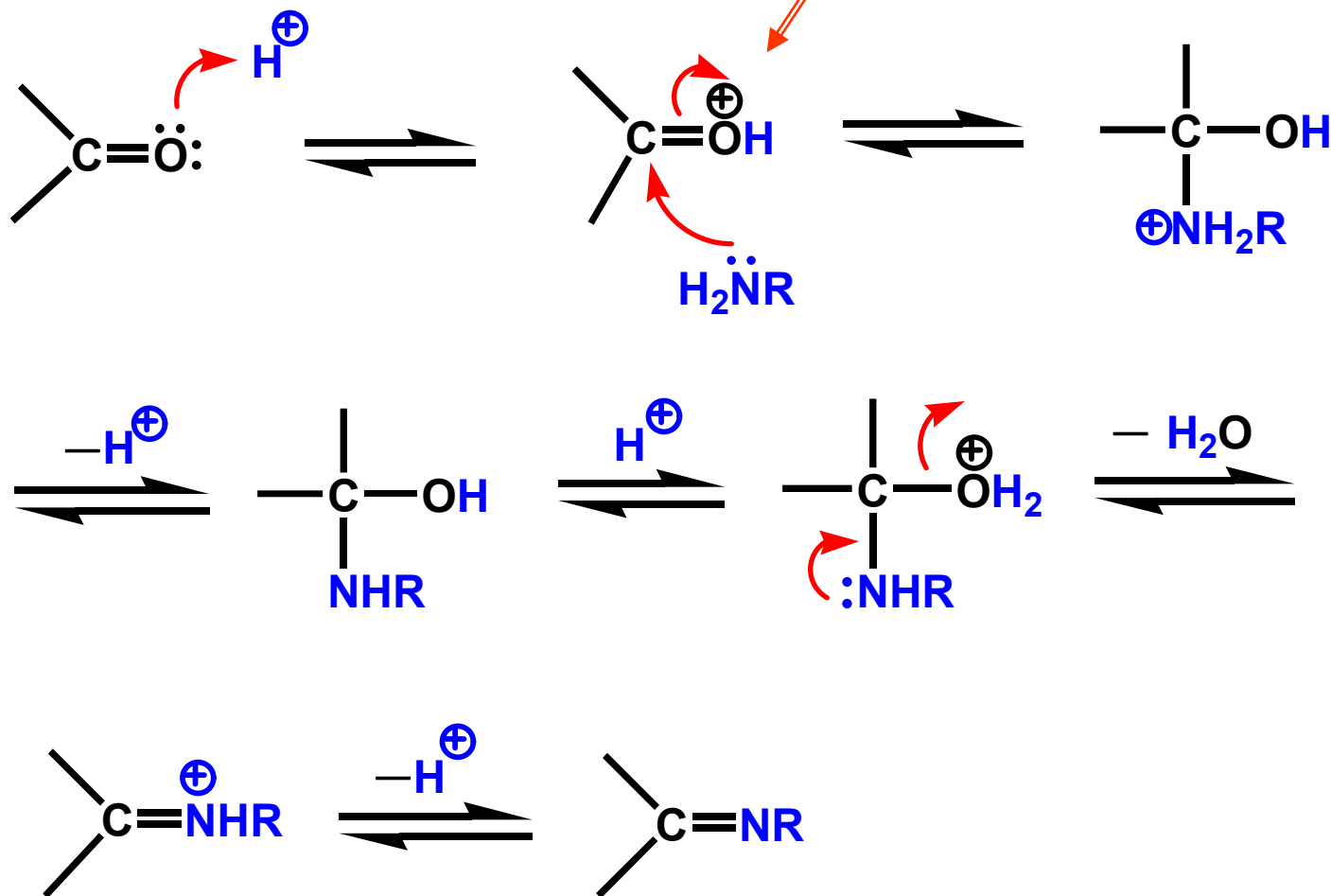


除去方法：
共沸或用
干燥剂

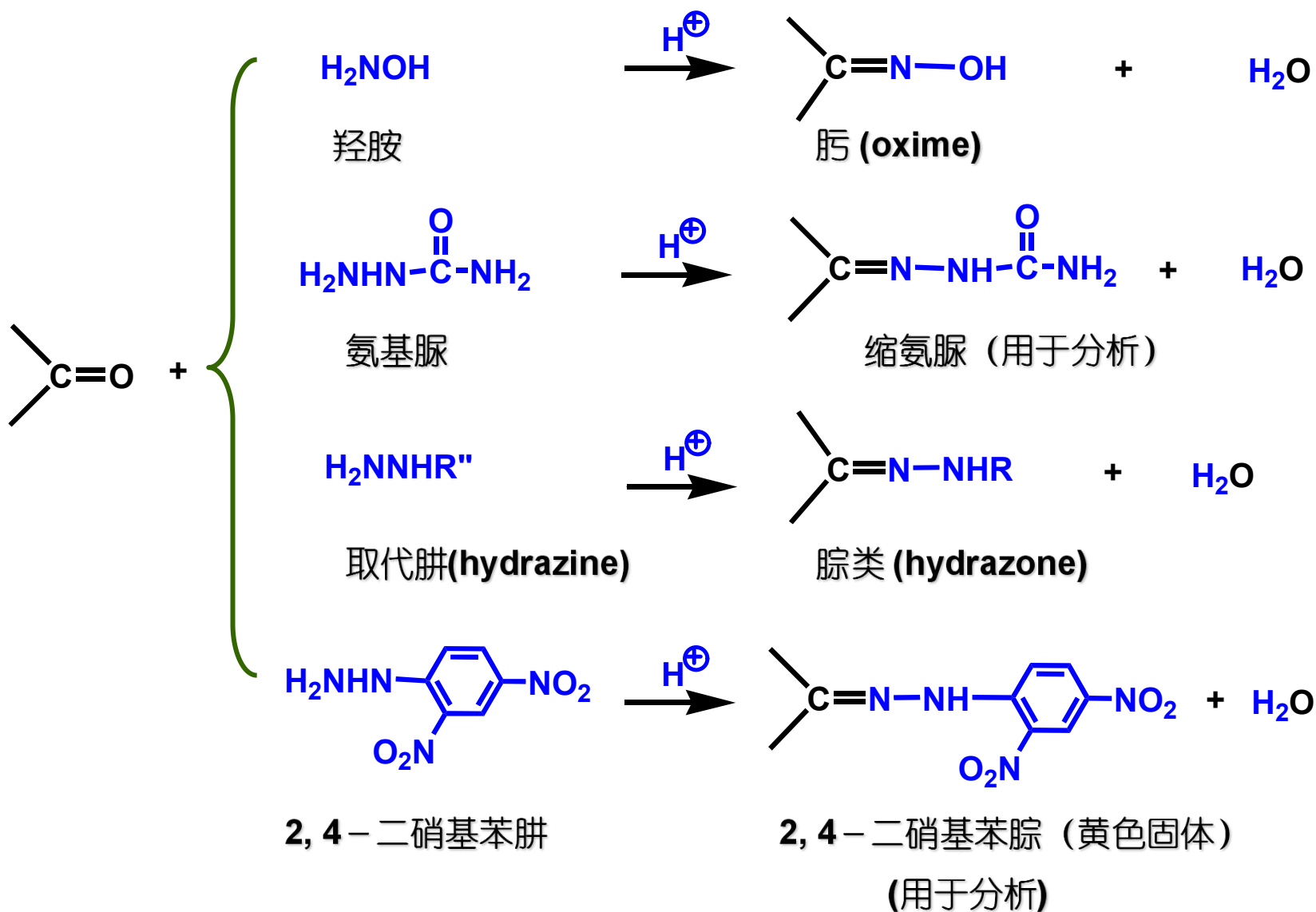


● 与伯胺缩合成亚胺的机理

酸催化，使羰基亲电性增强



(ii) 与氨衍生物的缩合(弱酸性条件下反应)



问题：上述反应在弱酸性条件下（pH=3~5）进行的原因是什么？

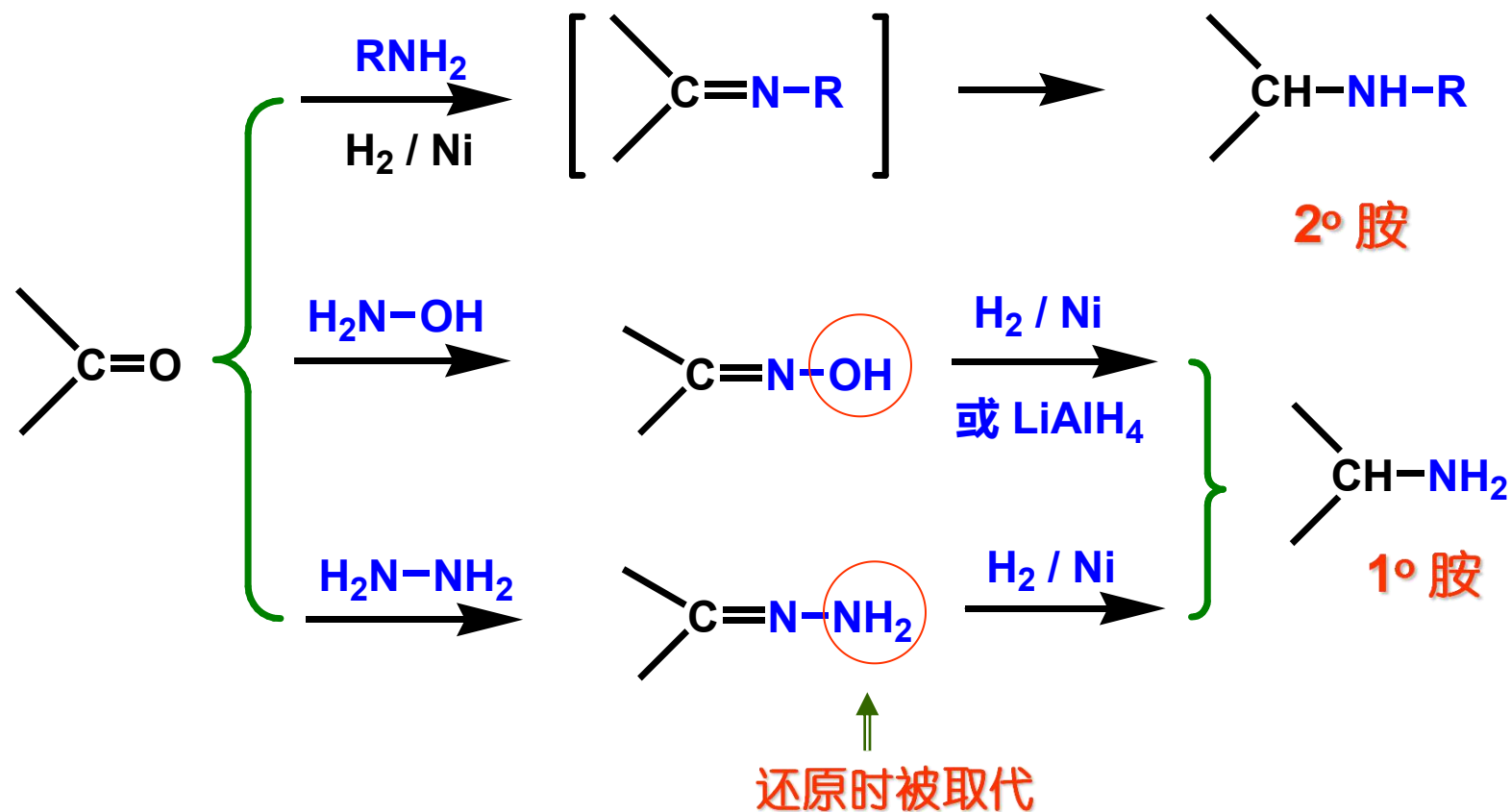
酸性条件可以增加羰基的亲电性，若在强酸中， H^+ 与氮原子上未共用电子对结合而失去亲核性。

应用：鉴别和提纯

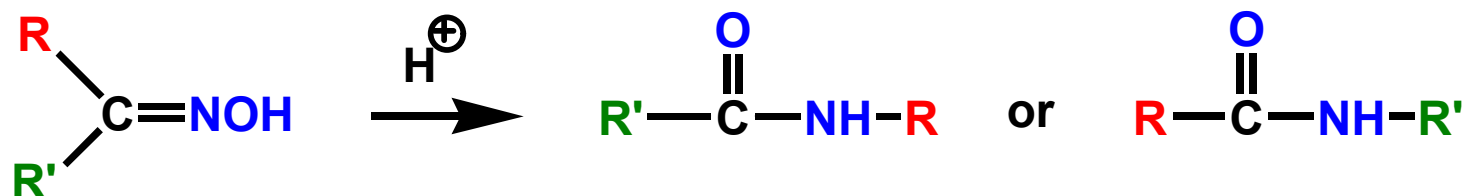
反应产物通常都是不溶水的晶体，具有明确的熔点，因此可测定反应物的熔点，与文献的数据比较，就能确定原来是何种醛酮。同时，反应产物在稀酸存在下能水解为原来的醛、酮，可用来分离提纯醛酮。

■ 亚胺、肟、腙和烯胺类化合物在合成上的应用

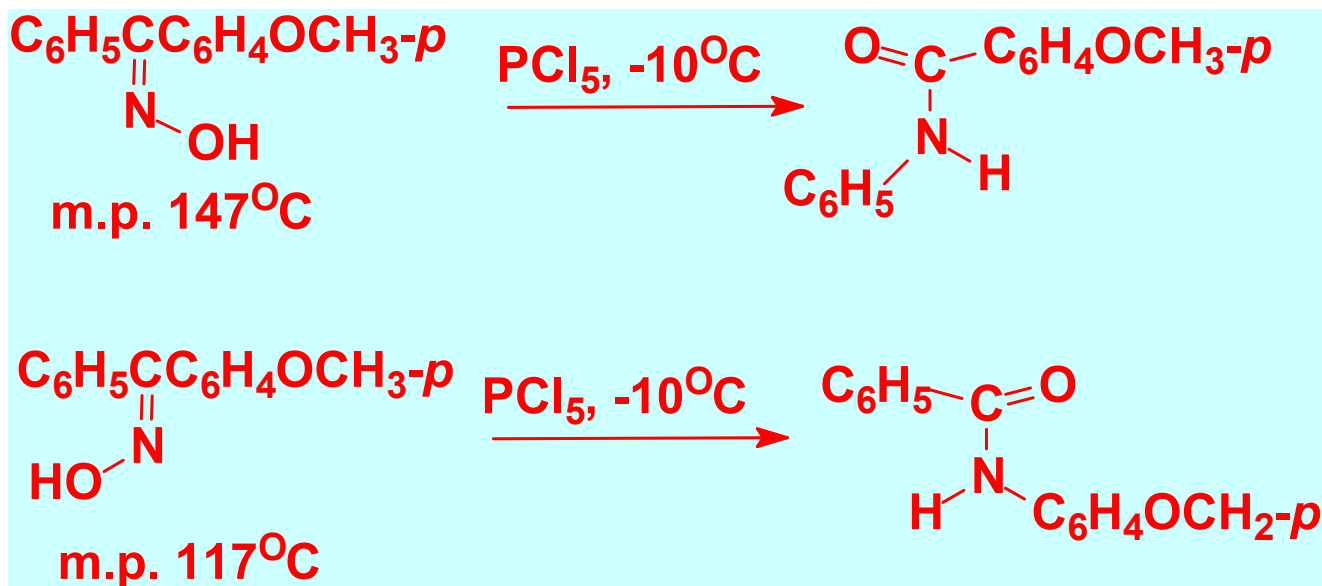
● 通过还原制备胺类化合物



- 肟类化合物的Beckmann重排：醛或酮肟用浓硫酸或者五氯化磷处理，发生分子内的重排，生成酰胺的反应。

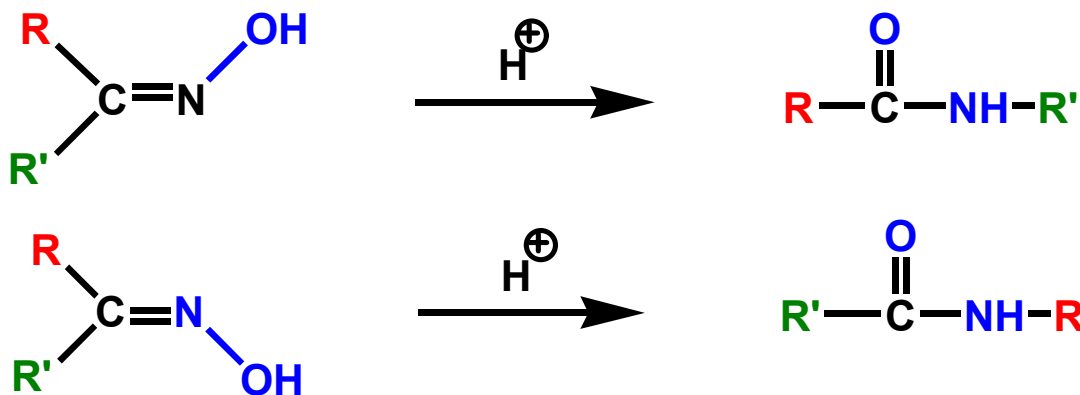


酮肟的两种顺反异构体经贝克曼重排后，生成不同的产物，实验表明是羟基反位上的基团迁移到N-原子上：

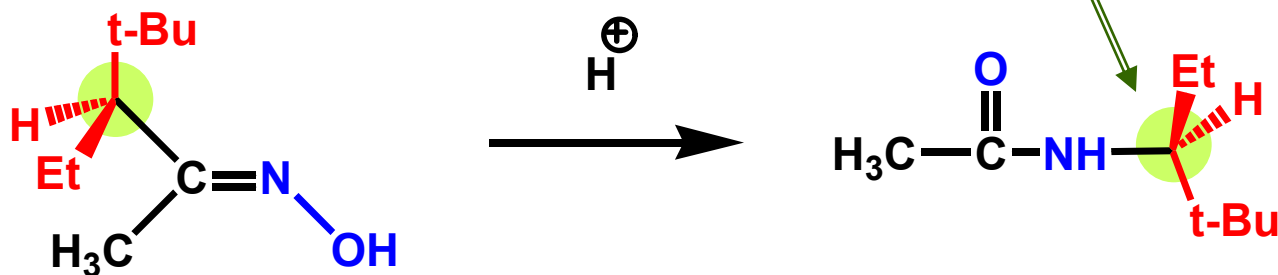


■ Beckmann 重排的立体化学

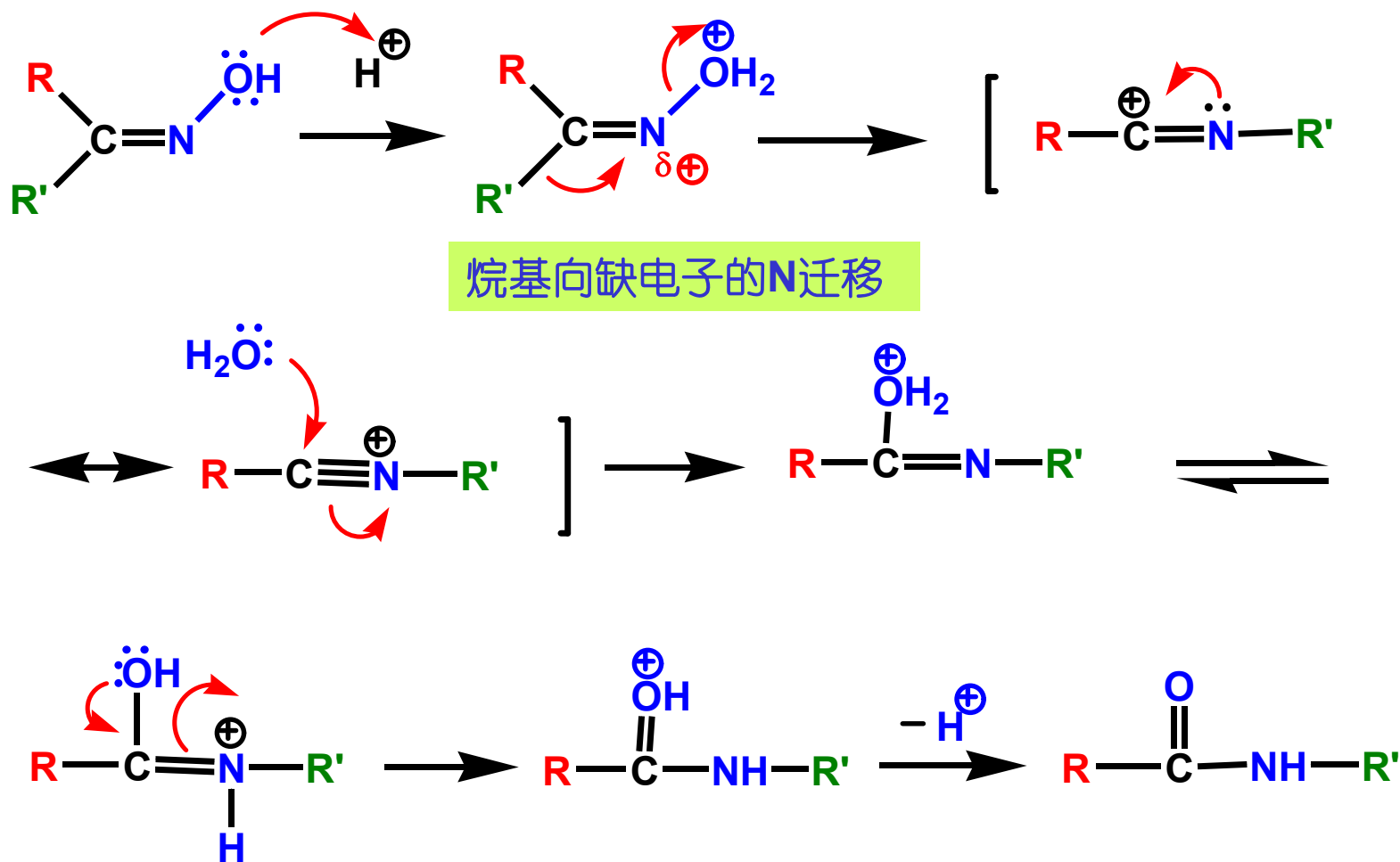
- 反式协同迁移—消除



- 迁移基团的构型保持不变

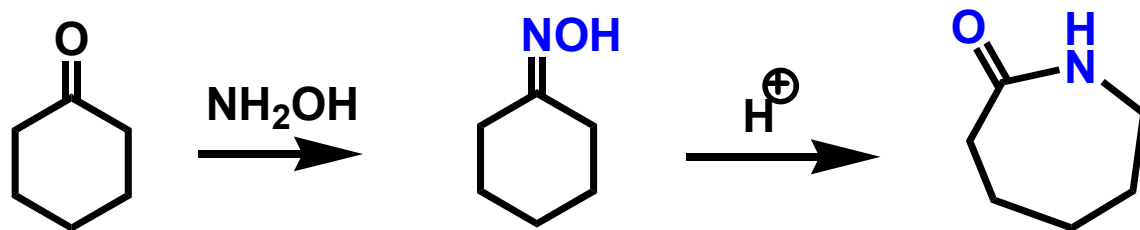


■ Beckmann 重排的机理 (了解)

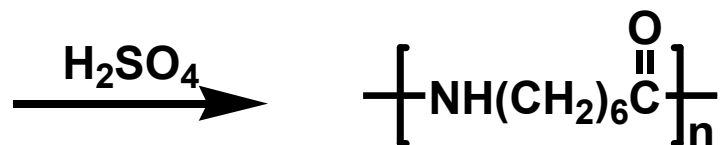


合成纤维——锦纶-6——的单体

例：

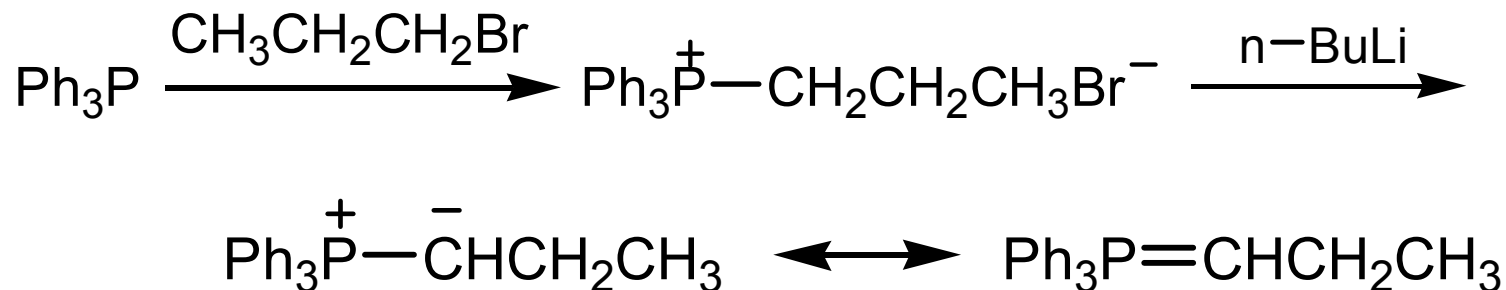


己内酰胺



nylon-6 聚己内酰胺

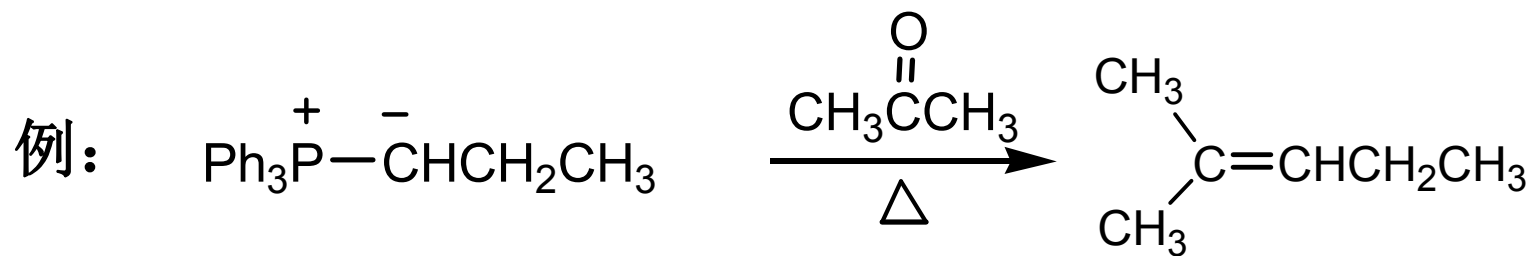
维蒂希 (Wittig) 反应:



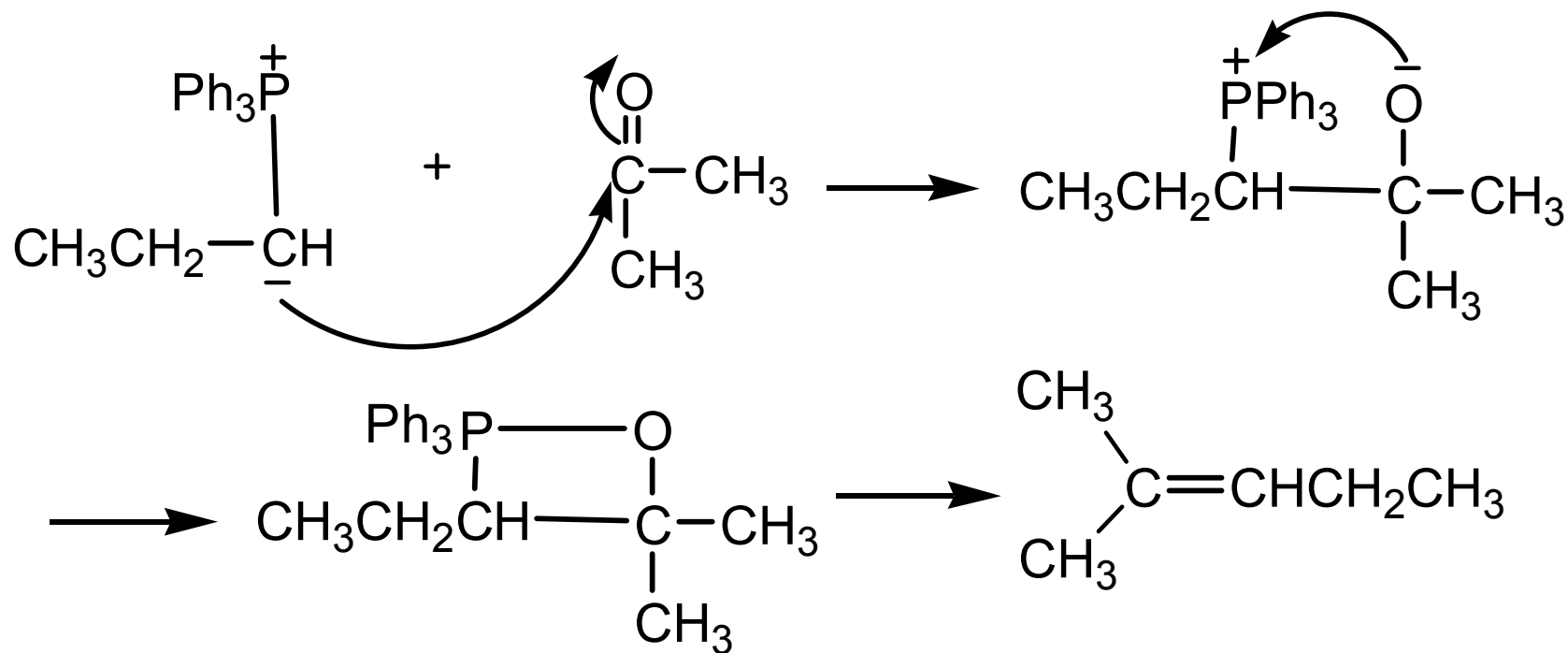
维蒂希试剂

磷叶立德 (Ylid)

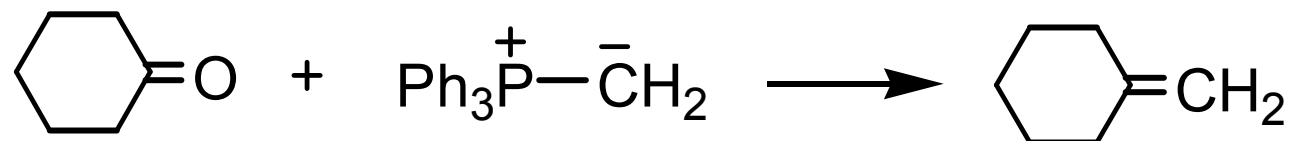
维蒂希试剂是强亲核试剂，可和
醛酮反应制备特殊结构的烯烃。



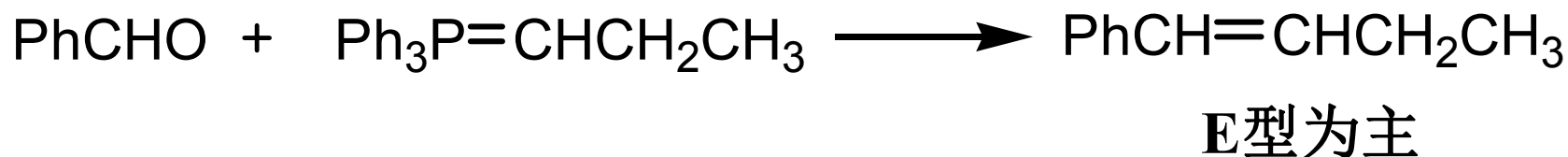
反应的总结果：羰基中的氧被维蒂希试剂中负性部分取代。



例：制备 C1=CCCCC1



立体化学：



注意：Wittig反应是一个在精细合成中非常有用的反应，
Wittig因此而获得诺贝尔化学奖（1979年）。

本次课小结：

- 醛酮与醇类化合物的缩合。要求掌握缩醛（酮）的形成、缩醛（酮）的水解及缩醛（酮）换的机理）
- 缩醛（酮）在合成上的应用 —— 保护羰基及邻二醇
- 醛酮与胺类化合物的缩合（要求掌握醛酮与各种类型胺的反应及其反应机理）
- Beckmann重排反应及其机理、应用
- Wittig反应