

第九章 醛 酮 醌 (4)

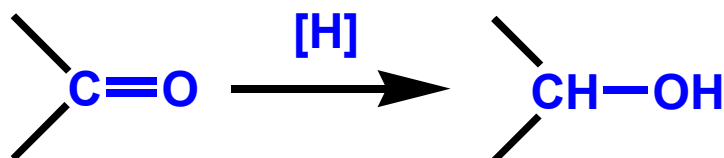
主要内容

醛酮的化学性质 (IV)

- 醛酮的还原反应
- 醛酮的氧化反应
- **Cannizzaro**反应和卤仿反应

一. 醛、酮的还原反应

羰基的两种主要还原形式



- 氢化金属还原 (第III主族元素)



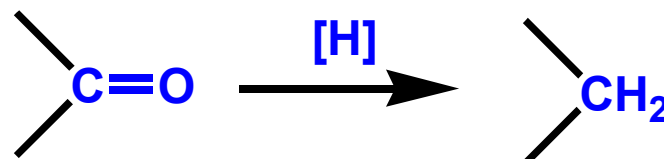
催化氢化还原:



- Meerwein-Ponndorf 还原法:



- 金属还原法: Na, Li, Mg, Zn



- Clemmensen还原



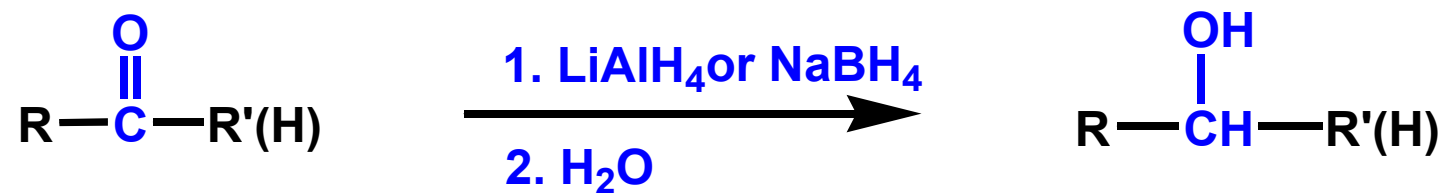
- Wolff-Kishner还原



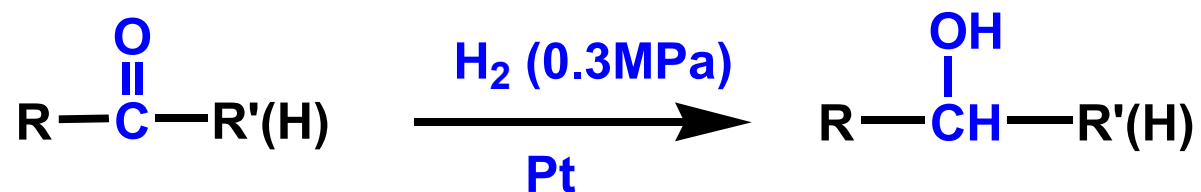
黄鸣龙改良法



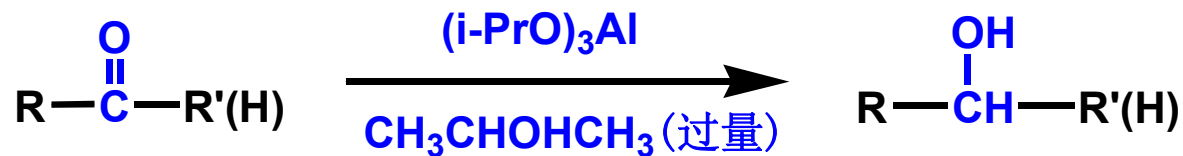
1. 氢化金属还原



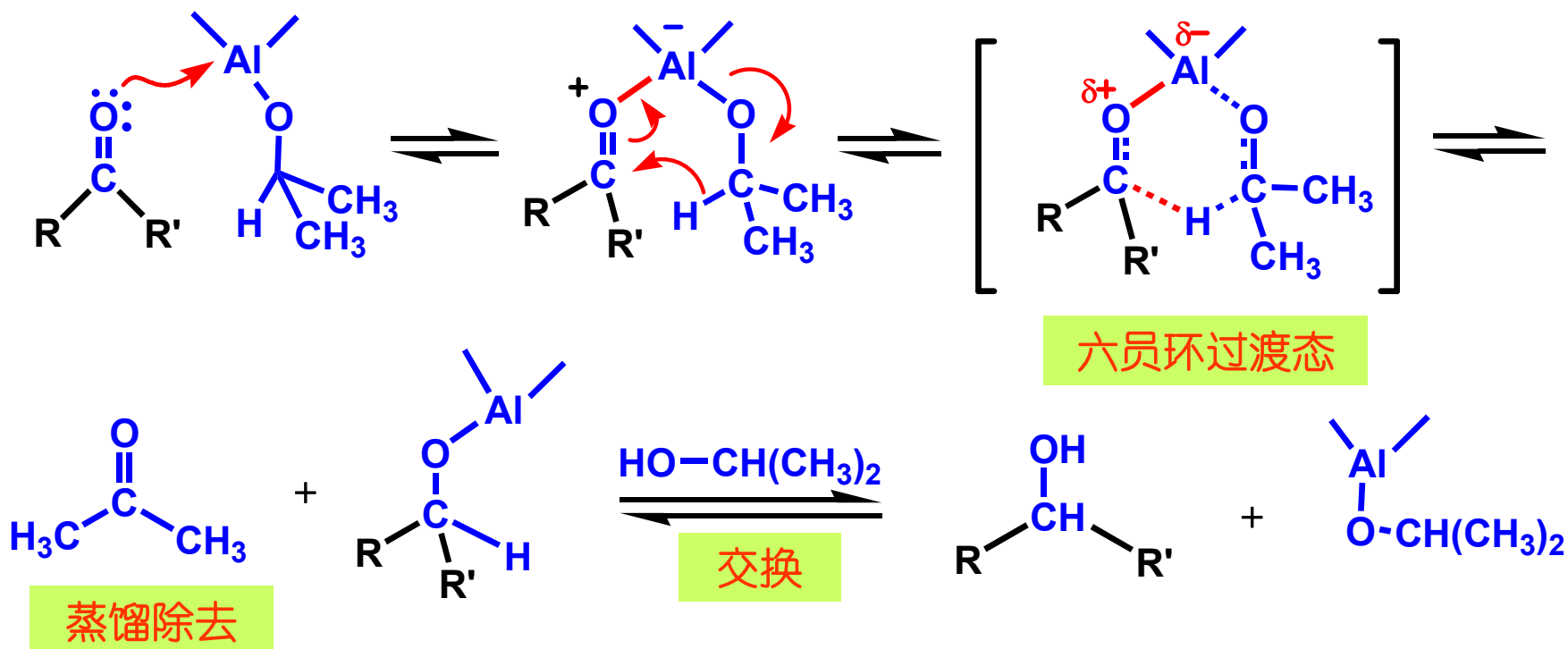
2. 催化氢化还原



3. Meerwein-Ponndorf 还原反应

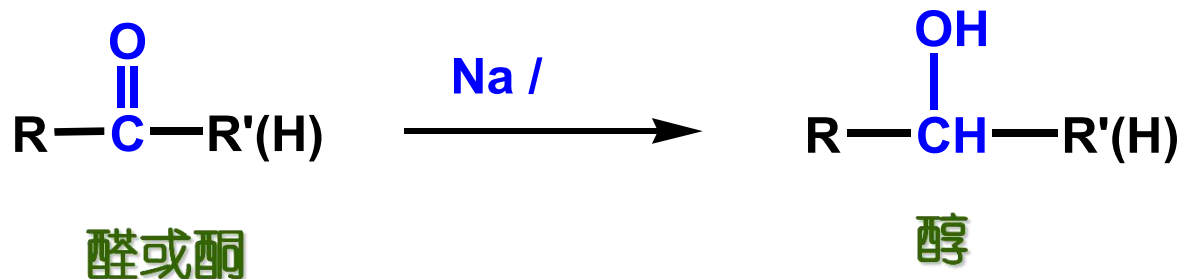


机理

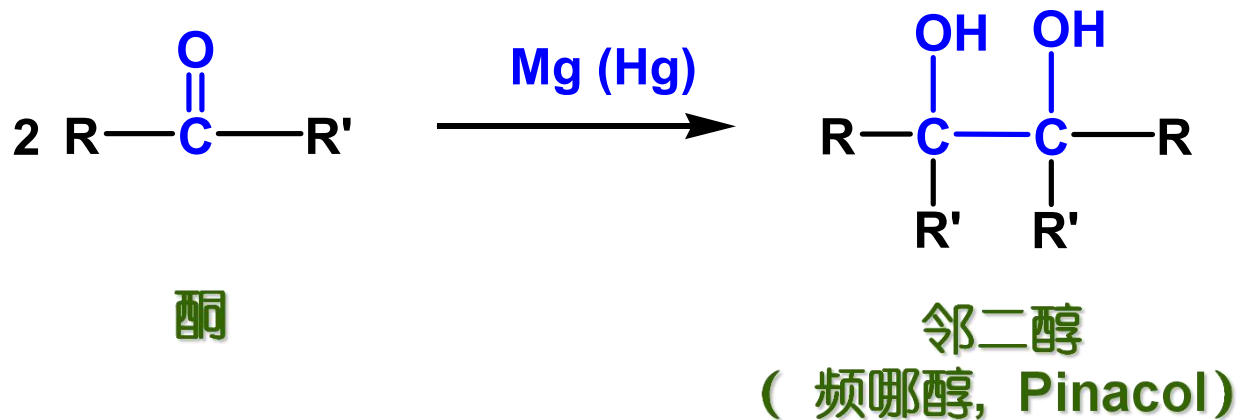


4. 醛酮被金属还原至醇或二醇

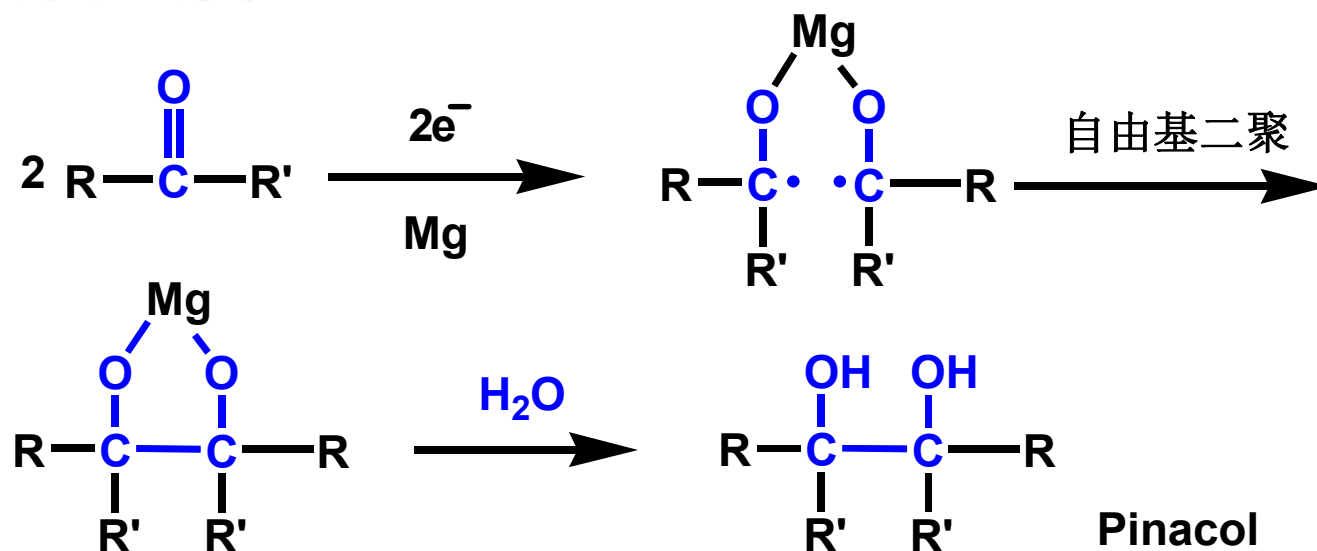
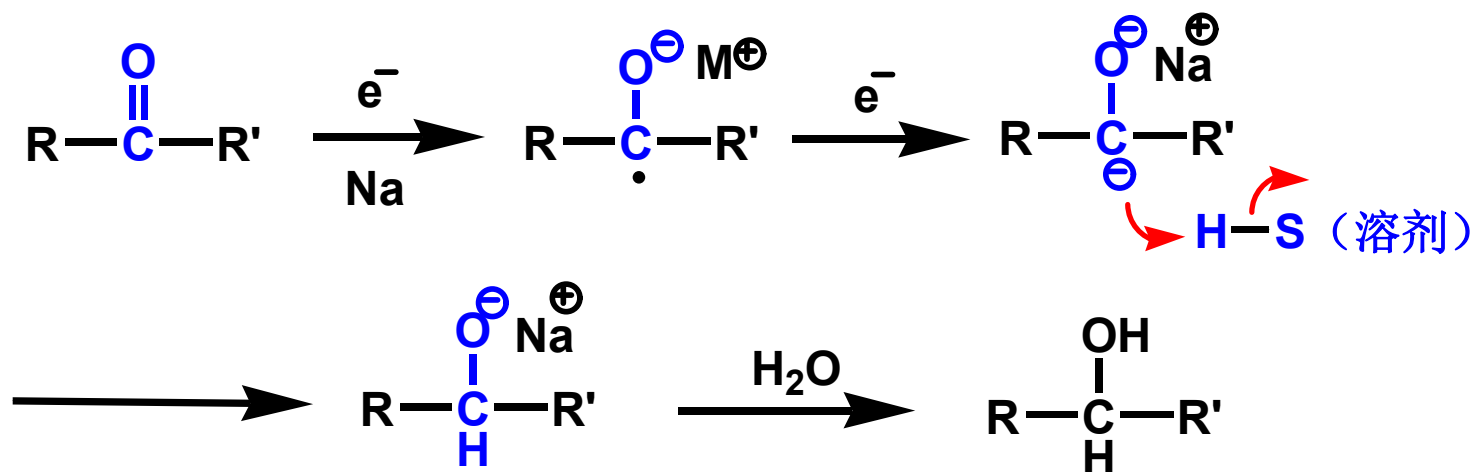
- 单分子还原



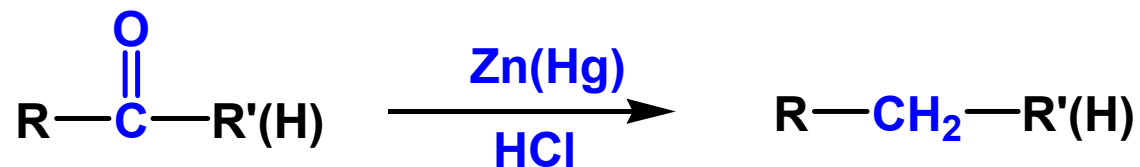
- 双分子还原



➤ 单分子还原机理



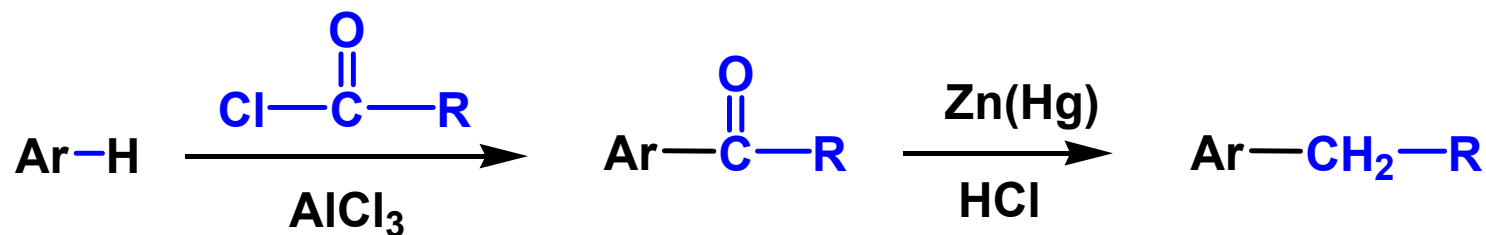
5. Clemmensen还原醛酮羰基至亚甲基



适用于对酸
稳定的体系

Clemmensen 还原

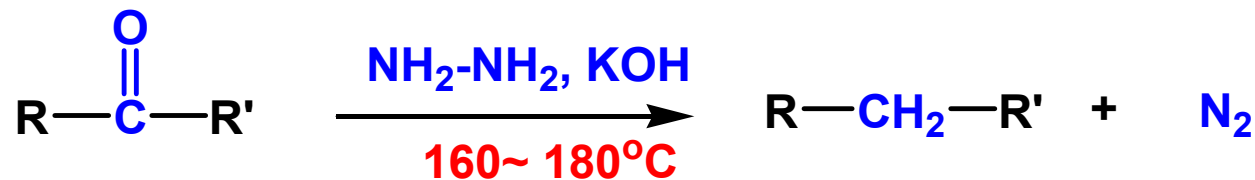
➤ 合成上的应用举例



Friedel-Crafts反应

烷基苯

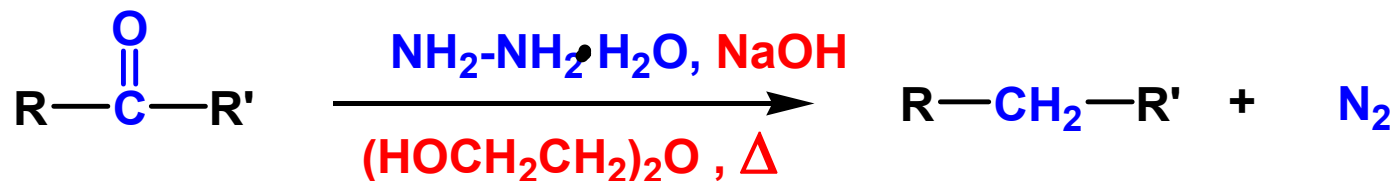
6. Wolff-Kishner还原酮羰基至亚甲基



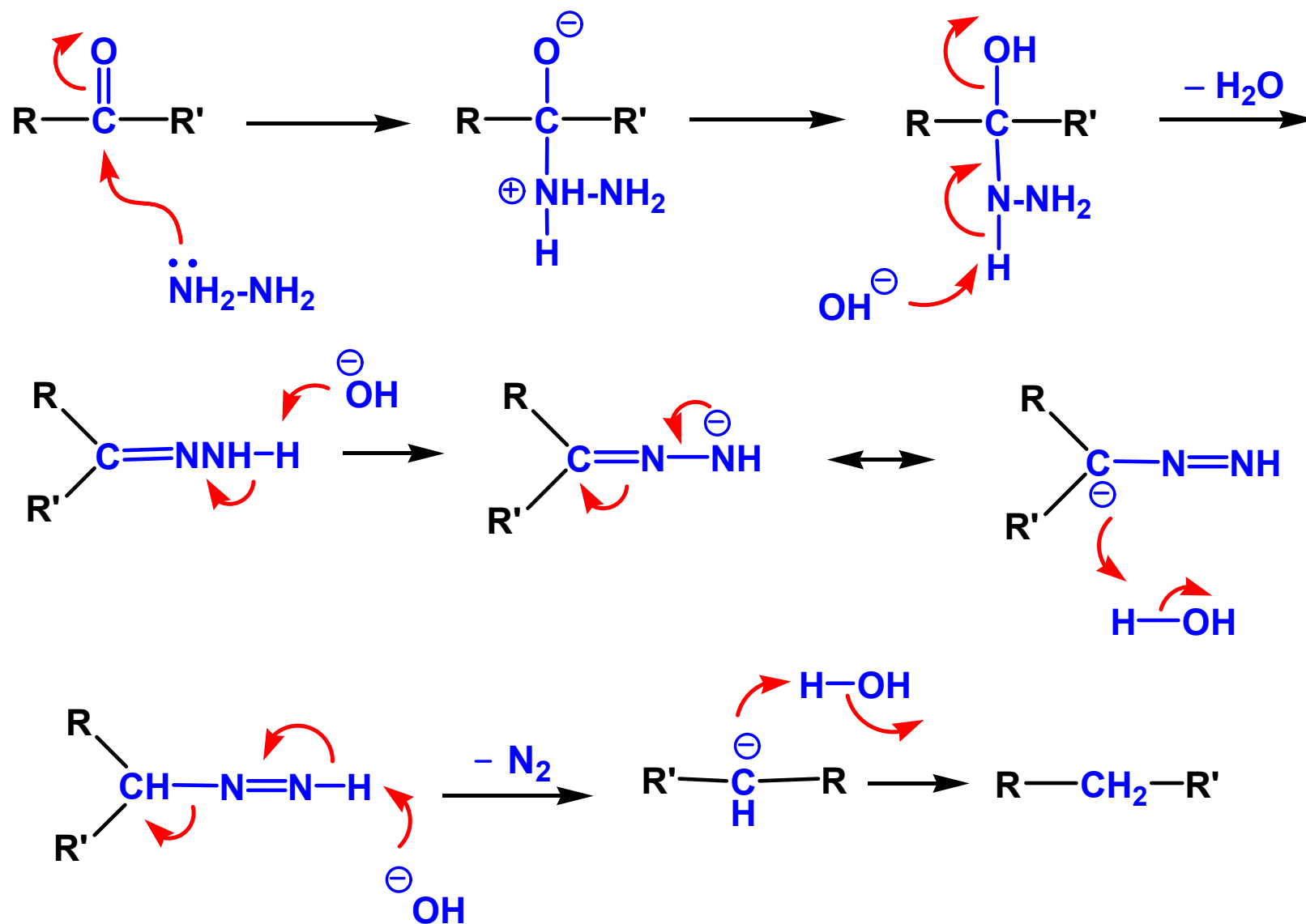
适用于对碱
稳定的体系

反应在封管中进行

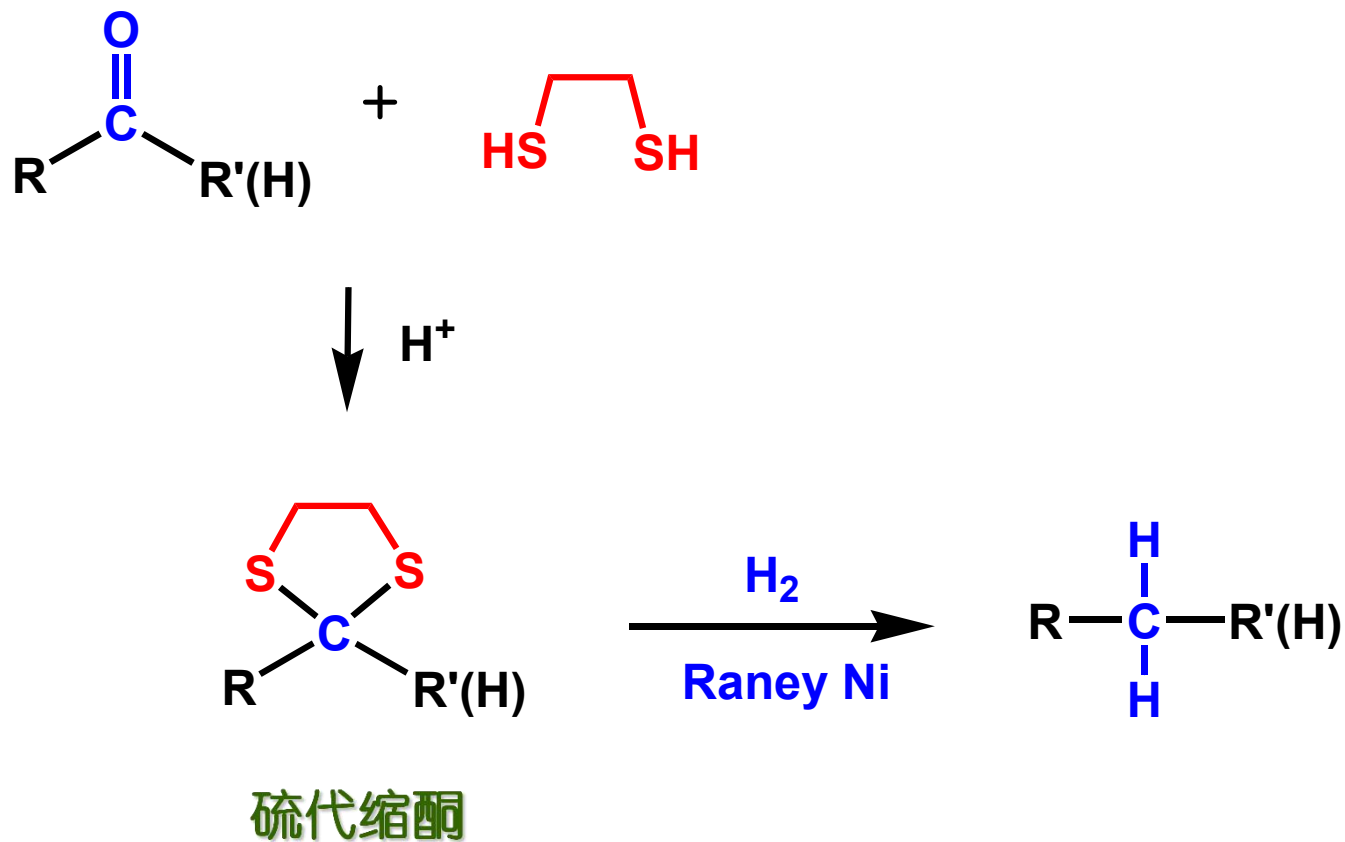
➤ 黄鸣龙改良法 (*Huang-Minlon modification*)



➤ Wolff-Kishner还原机理 (了解)



- 复习：通过硫代缩酮间接还原羰基至亚甲基



二. 醛、酮的氧化反应

1. 醛的氧化



氧化剂

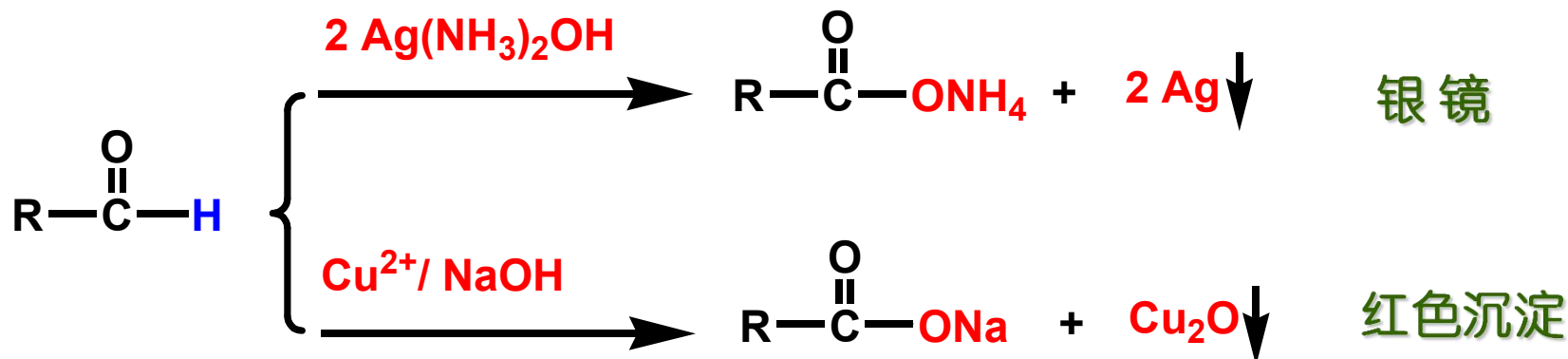
i. 温和氧化剂:

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ (Tollens 试剂, 银镜反应)

$\text{Cu}^{2+}/\text{NaOH}$ (Fehling 试剂)

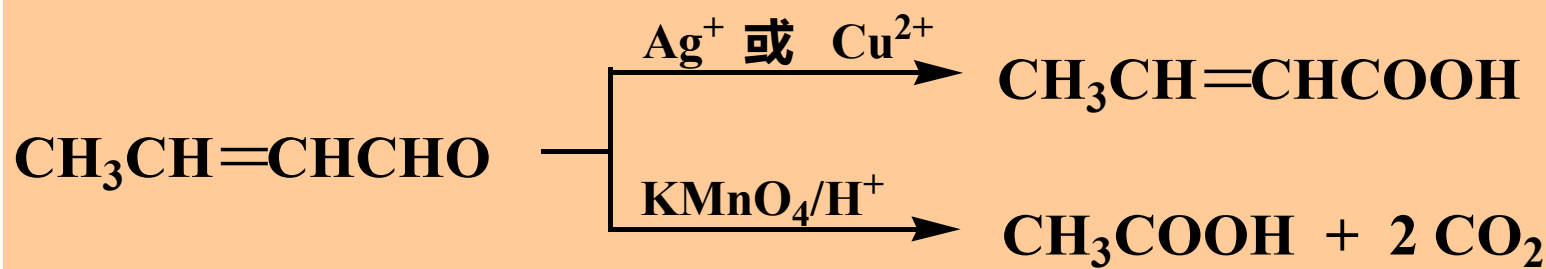
应用:

- a. 醛类化合物的鉴定分析
- b. 制备羧酸类化合物
(优点: 不氧化 $\text{C}=\text{C}$)



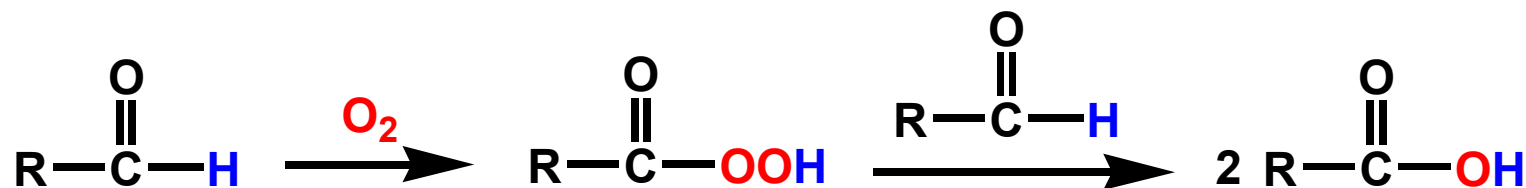
上述两种试剂反应现象明显，故可用于定性鉴别。但值得注意的是Fehling试剂与芳醛不作用。

Tollens试剂和Fehling试剂对C=C、C≡C不起反应，因此它们又都可看作是选择性氧化剂。



ii. 强氧化剂: KMnO_4 , K_2CrO_7 , HNO_3 等

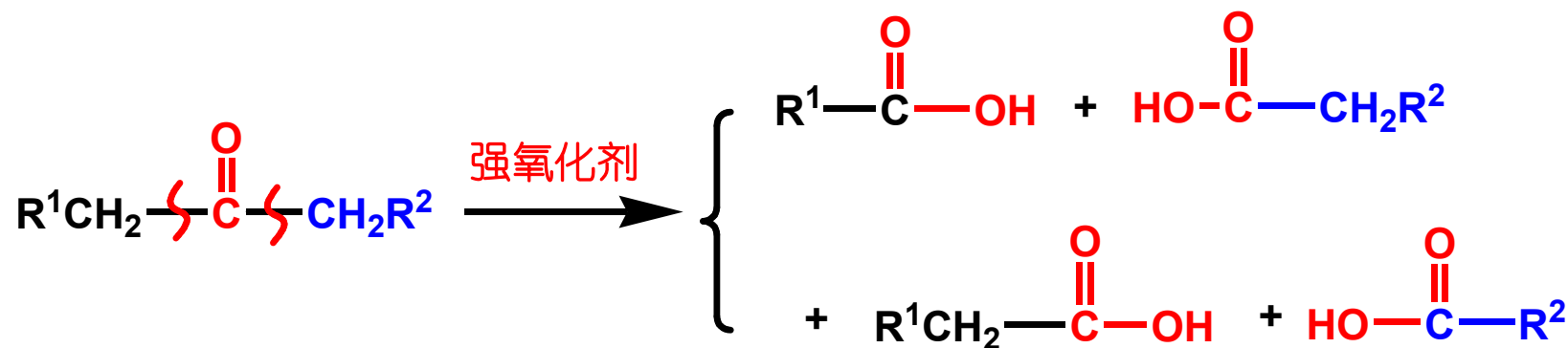
iii. O_2 (空气) (醛的自氧化)



- 自由基机理 (苯甲醛暴露在空气中会迅速被空气中的氧气氧化成苯甲酸, 光对其有催化作用)
- 醛类化合物的存放应避光和隔氧, 久置的醛在使用时应重新蒸馏; 可加入抗氧化剂保存 (如: 对苯二酚)。

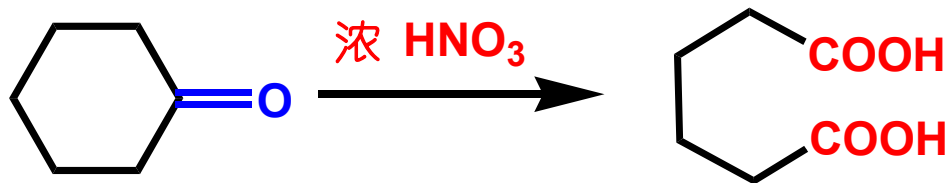
2. 酮的氧化

i. 强氧化剂（如：KMnO₄, HNO₃等）——氧化成羧酸



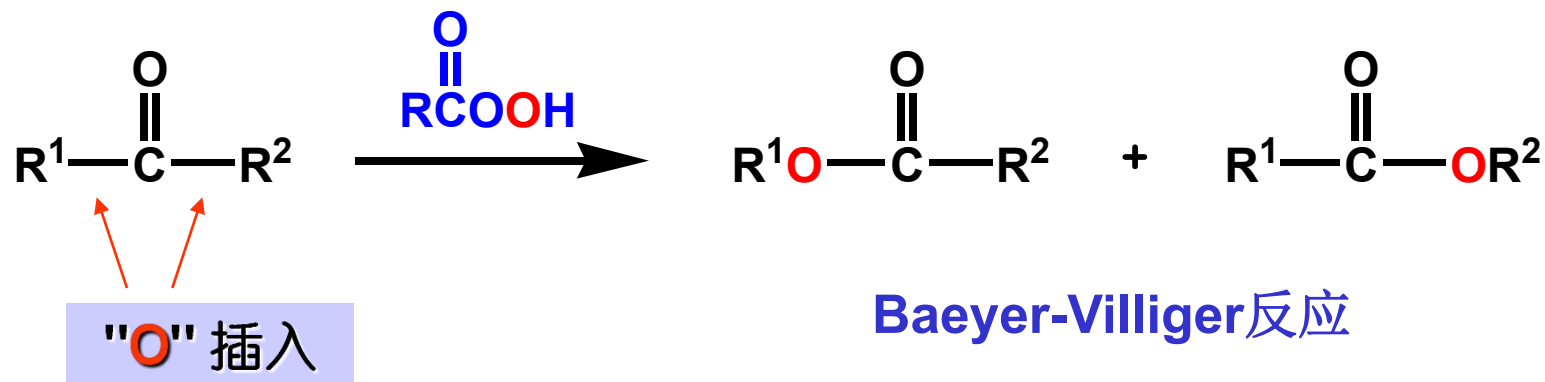
产物复杂，合成应用意义不大

➤ 对称环酮的氧化（制备二酸）

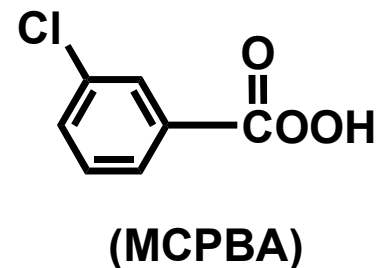
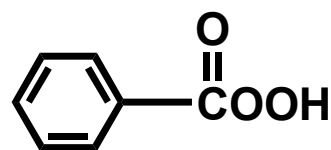
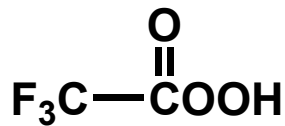
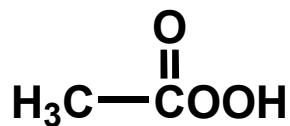


有合成意义

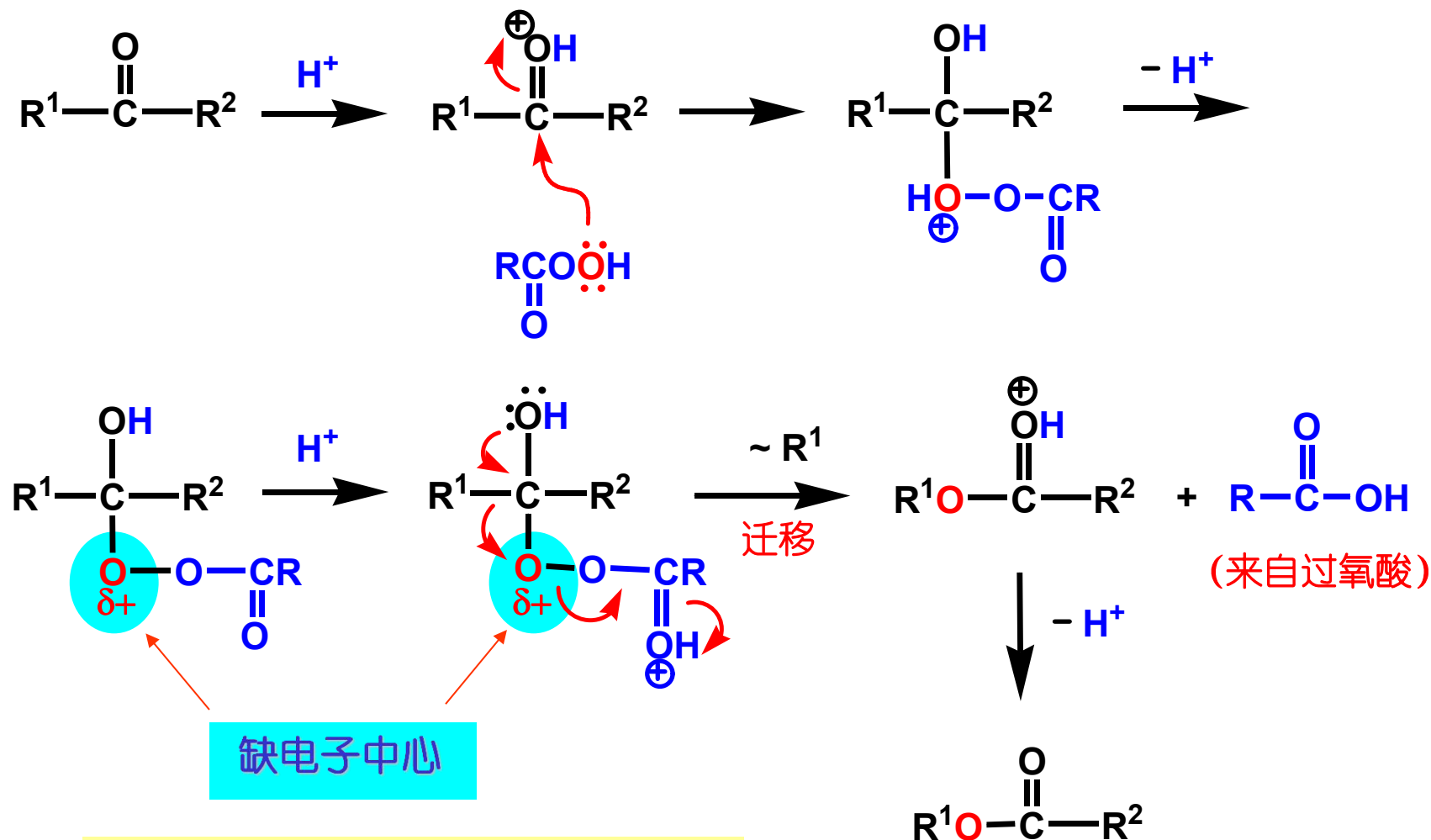
ii. 双氧水或过氧酸氧化 —— 生成酯 (Baeyer-Villiger反应)



➤ 常用过氧酸:

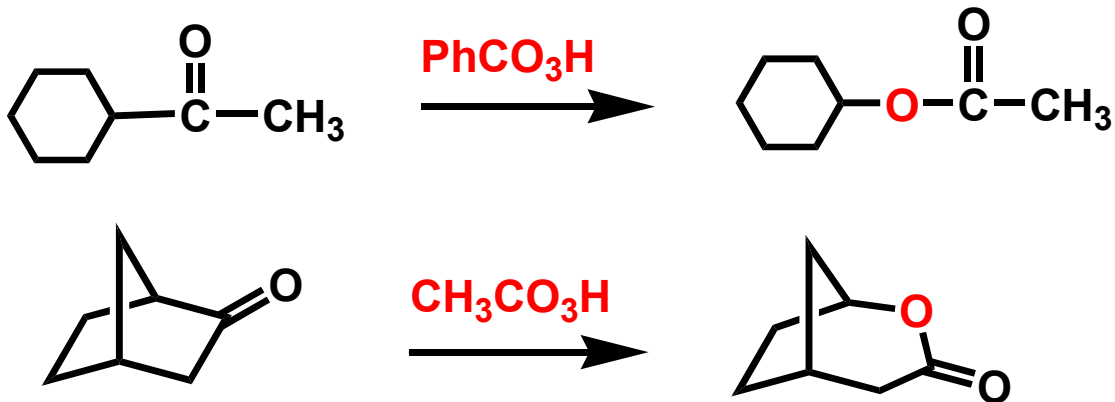


● Baeyer-Villiger氧化机理 (解释“O”如何插入C—C键)

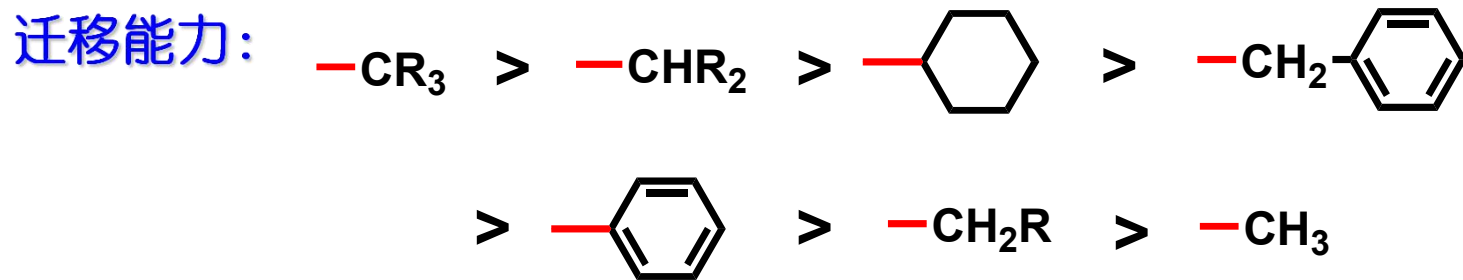


关键：R向缺电子中心的迁移

●不对称酮的Baeyer-Villiger氧化 —— 不同基团的迁移问题

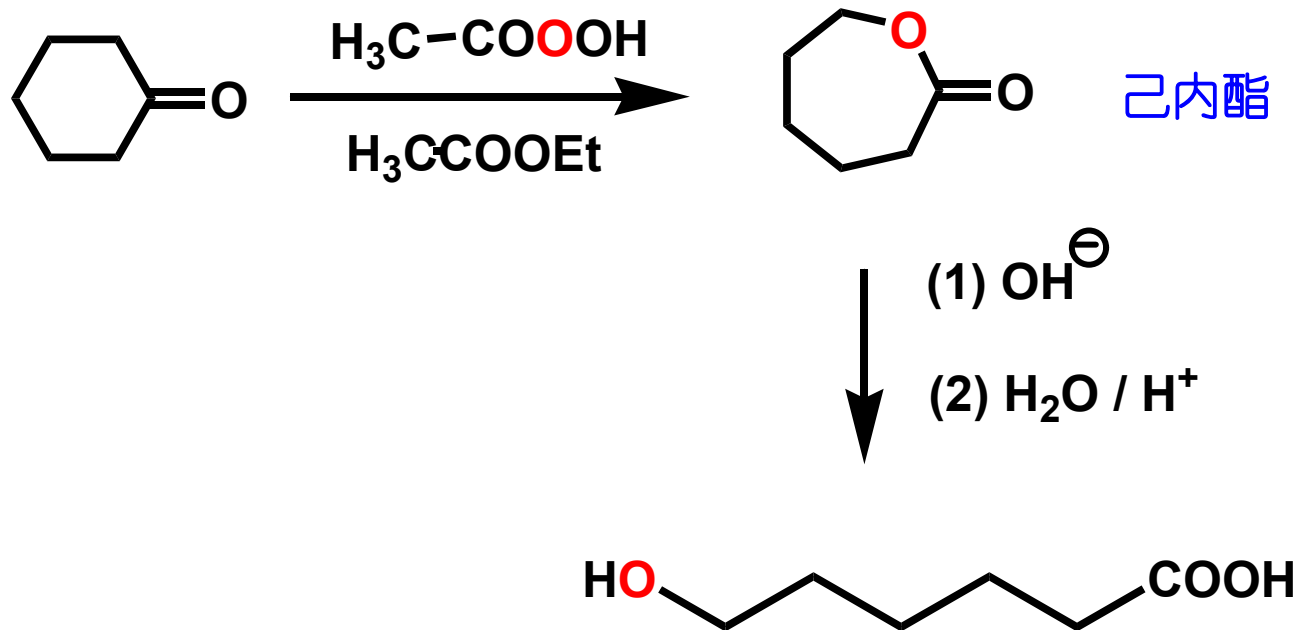


“O”插入取代基多的基团一边（取代基多的基团易迁移）

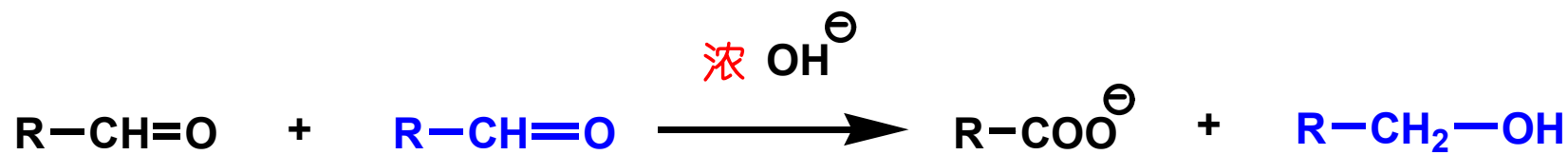


● Baeyer-Villiger氧化在合成上应用

——合成酯类化合物（特别是内酯）

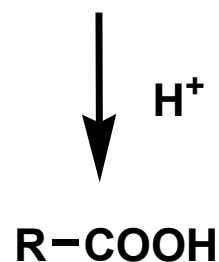


三. Cannizzaro 反应 (歧化反应)

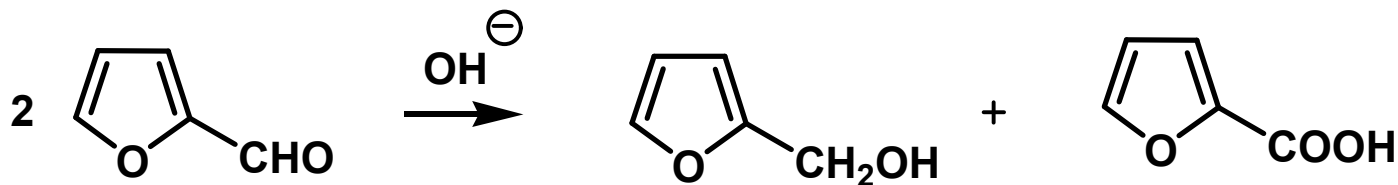
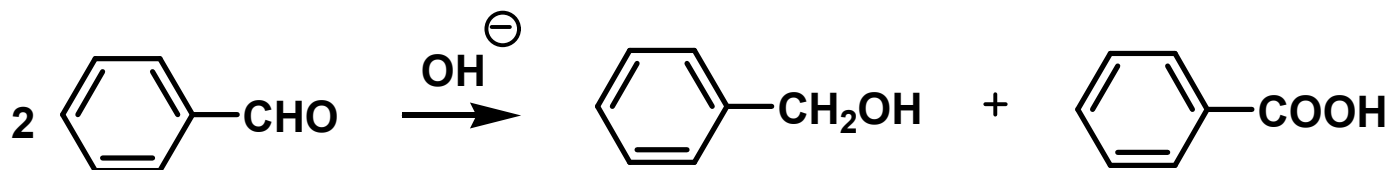


Cannizzaro 反应

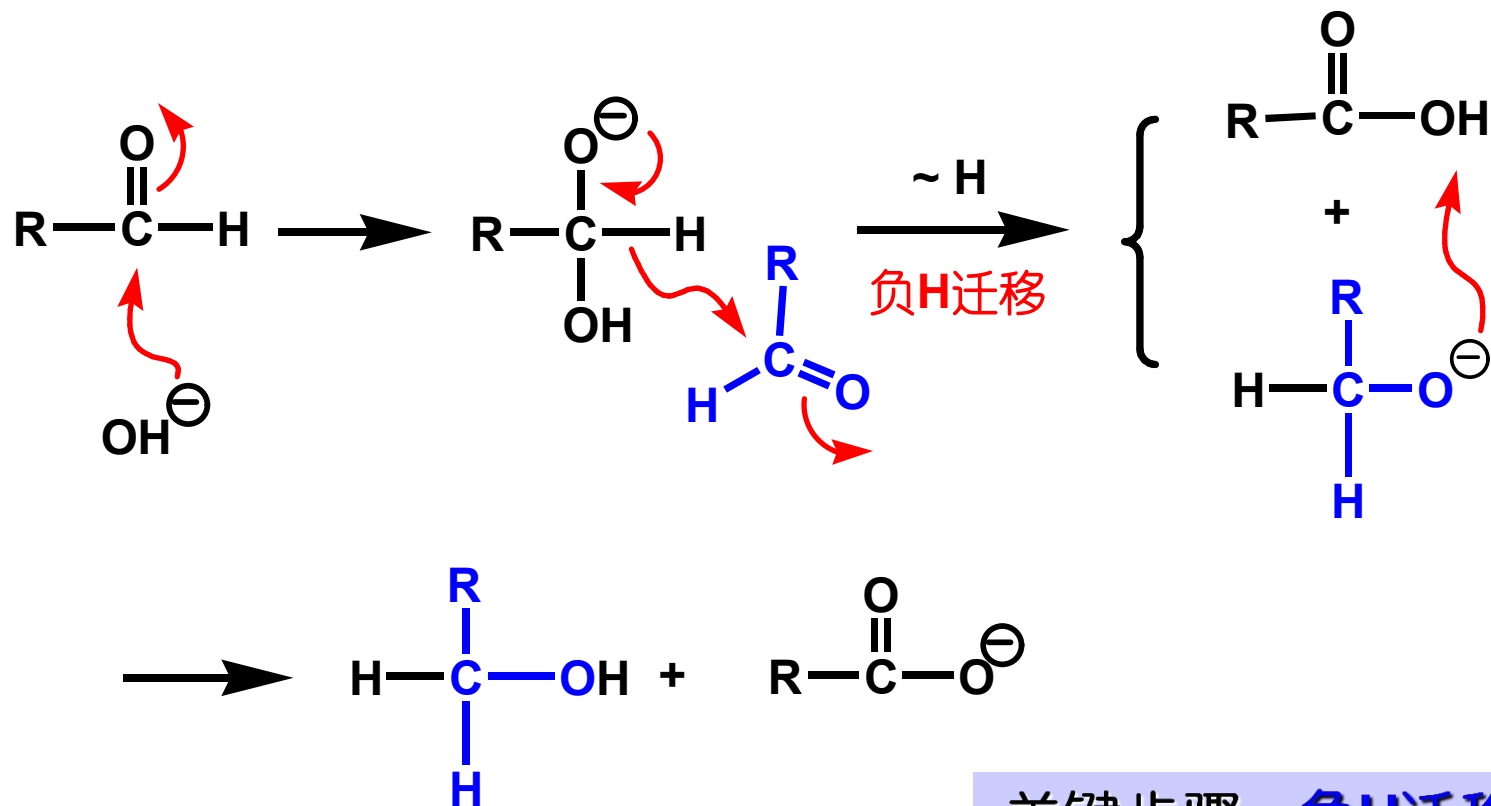
R = 无 α -H的基团
(3° R 或 芳基)



例:

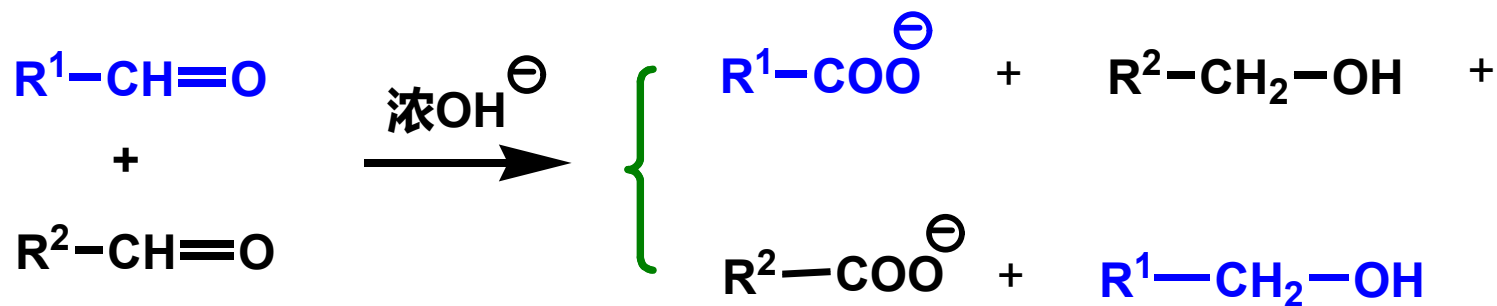


●Cannizzaro 反应机理



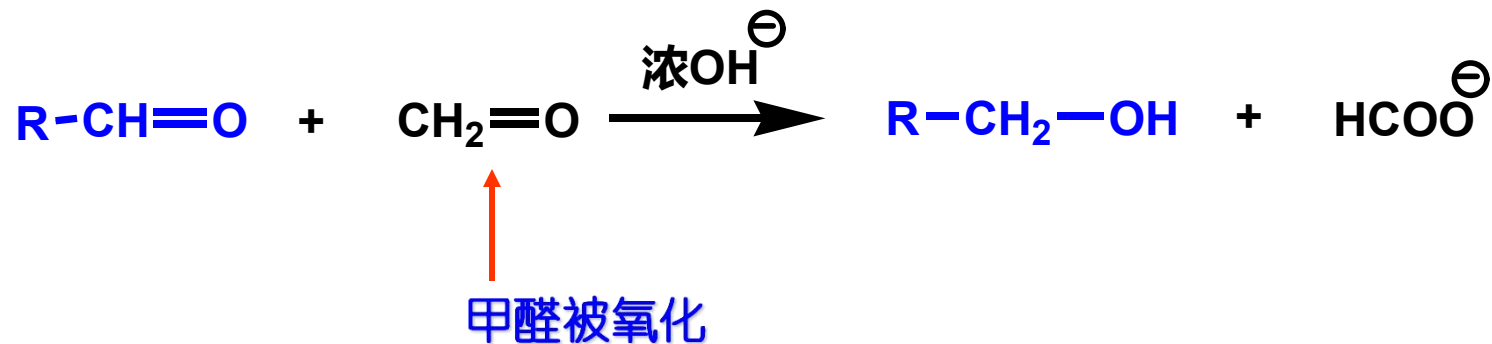
关键步骤：负H迁移

● 交叉Cannizzaro 反应

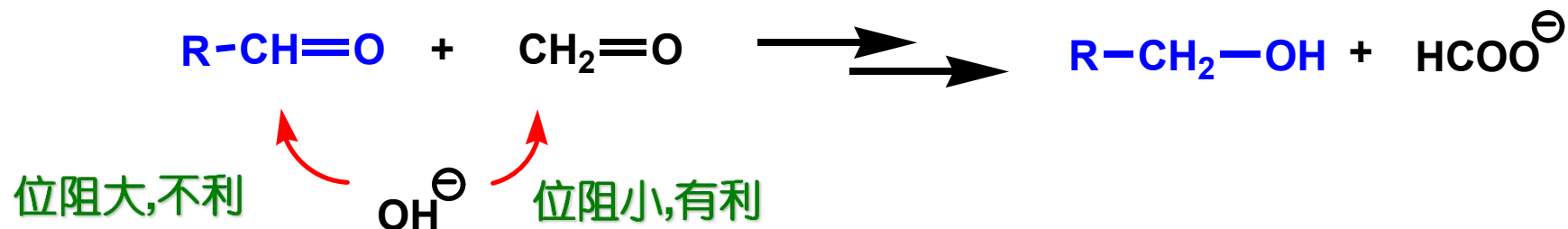


产物复杂，一般无合成意义

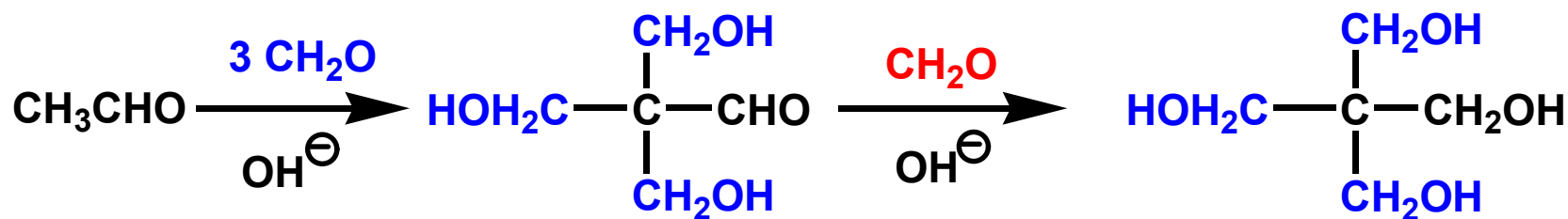
➤ 有合成意义的交叉Cannizzaro 反应



分析：甲醛的空间位阻较小，优先与碱反应



➤应用举例：季戊四醇的合成



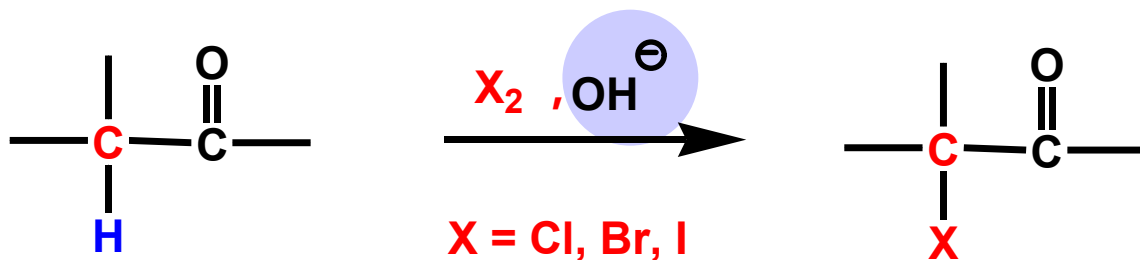
羟醛缩合

Cannizzaro反应

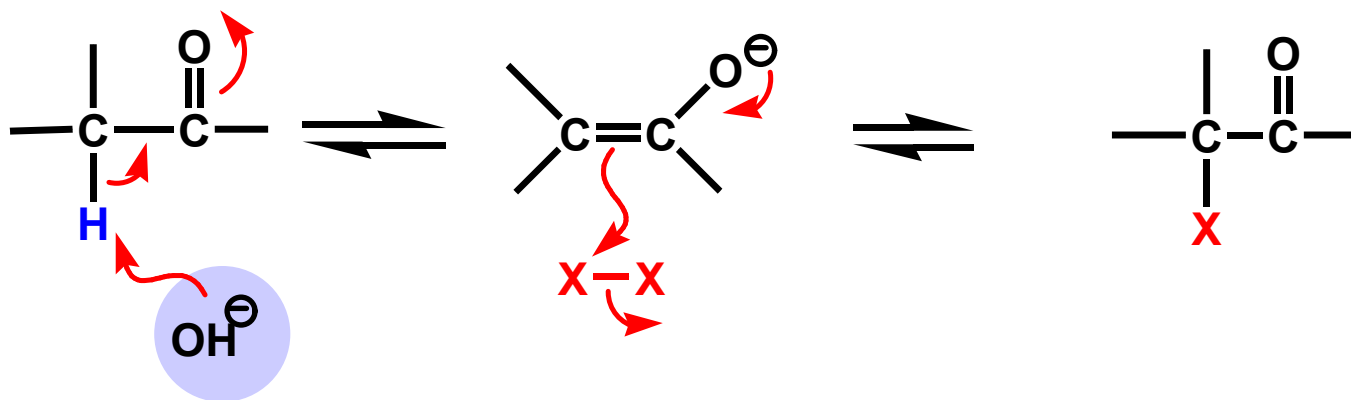
季戊四醇

四、醛酮 α -H 的卤代反应

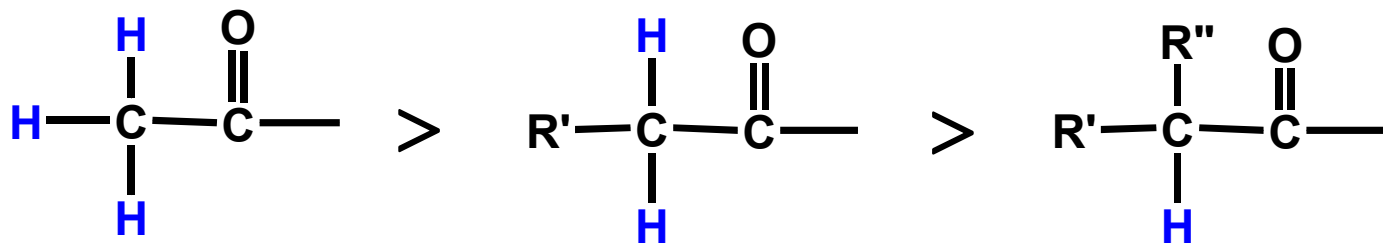
● 碱催化卤代



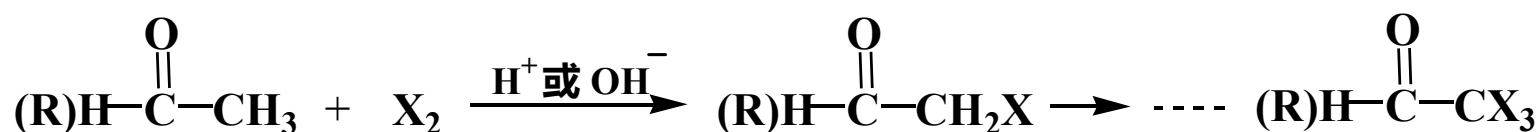
机理



碱催化醛酮卤代的活性次序

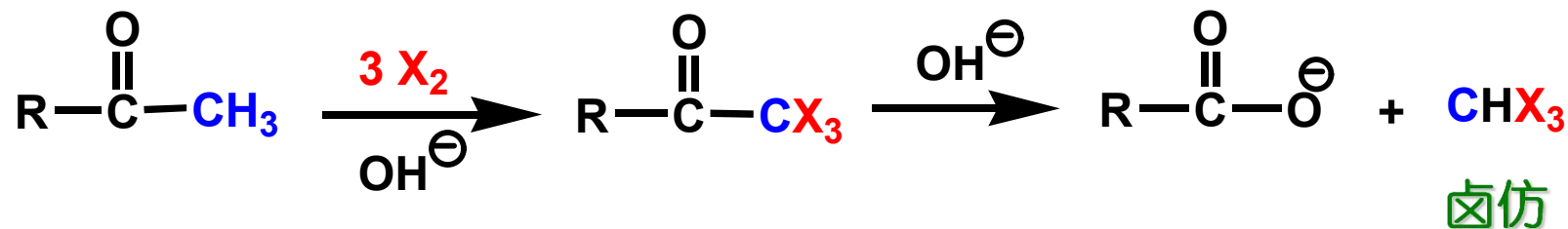


在这里碱的作用是加速烯醇盐的形成。碱催化卤代生成的一卤代醛(酮)，因卤原子的吸电子诱导效应使得 α -H 的酸性增强，在碱的作用下更容易离去，因此碱催化卤代反应难以停留在一取代阶段，易生成 α, α, α -三卤代物。



生成的 α, α, α -三卤代物，因 $-\text{CX}_3$ 为强 $-I$ 基团，使得羰基碳原子的活性大大增加，在 OH^- 的作用下而发生亲核加成反应，进而离去 $-\text{CX}_3$ ，生成减少一个碳原子的羧酸和卤仿。

卤仿反应（甲基酮的特殊氧化）

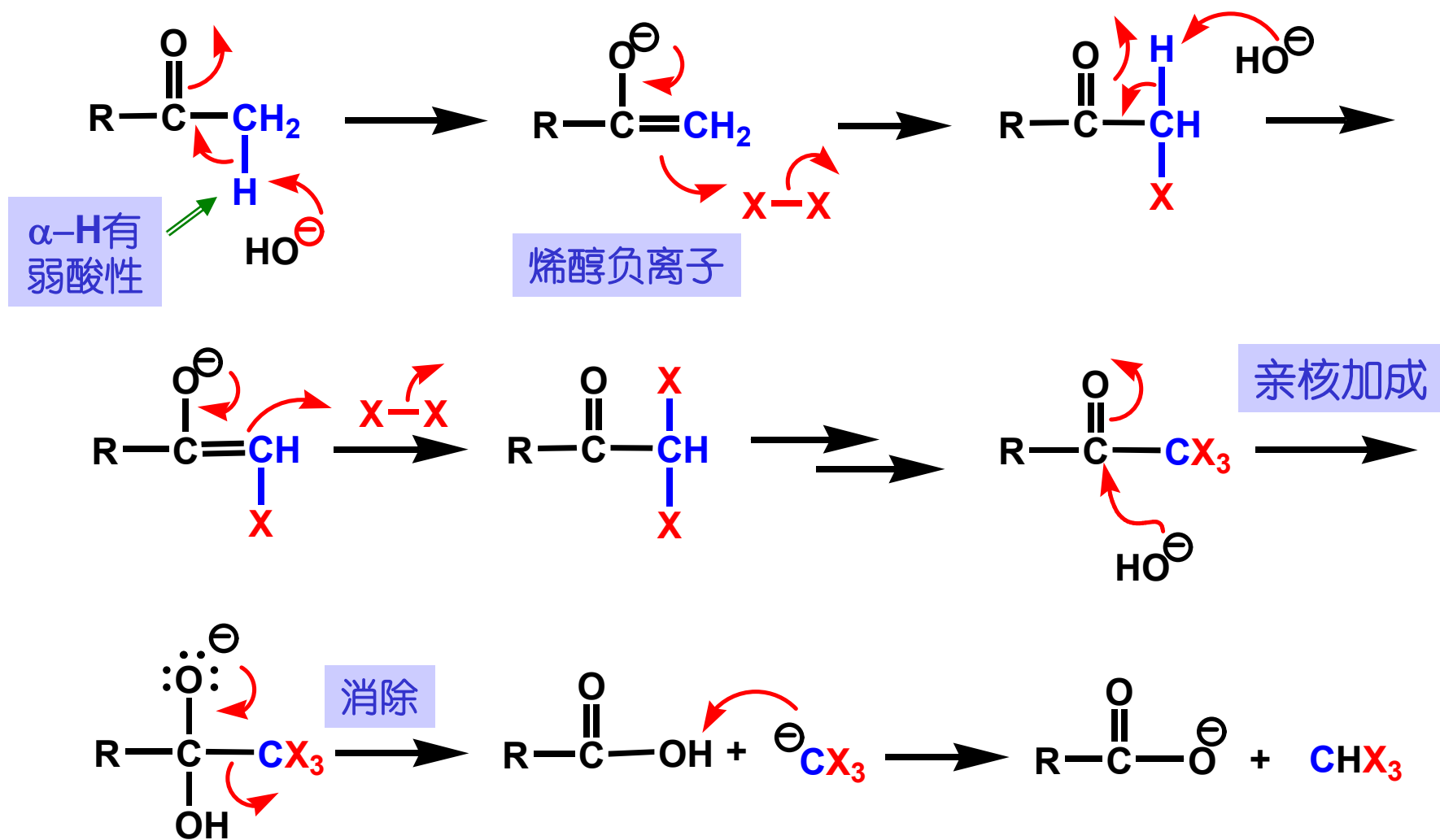


卤仿反应

应用：

- 有机分析：鉴定甲基酮（碘仿试验）
- 有机合成：通过甲基酮合成少一碳的羧酸

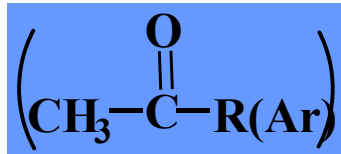
● 卤仿反应机理



若反应用次碘酸钠 ($\text{I}_2 + \text{NaOH}$) 作试剂, 便生成具有特殊气味的黄色结晶——碘仿 (CHI_3), 该反应称为碘仿反应。

因此, 能发生卤仿反应的醛(酮), 其充分和必要的条件就是要有三个 α -H。

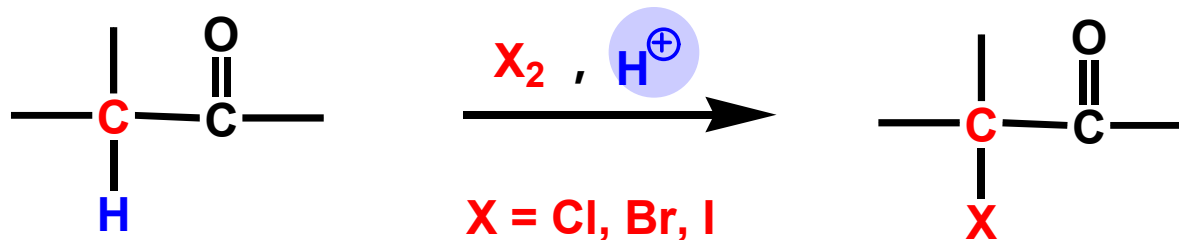
显然, 能发生卤仿反应的醛只有乙醛 (CH_3CHO); 酮只能是甲基酮。



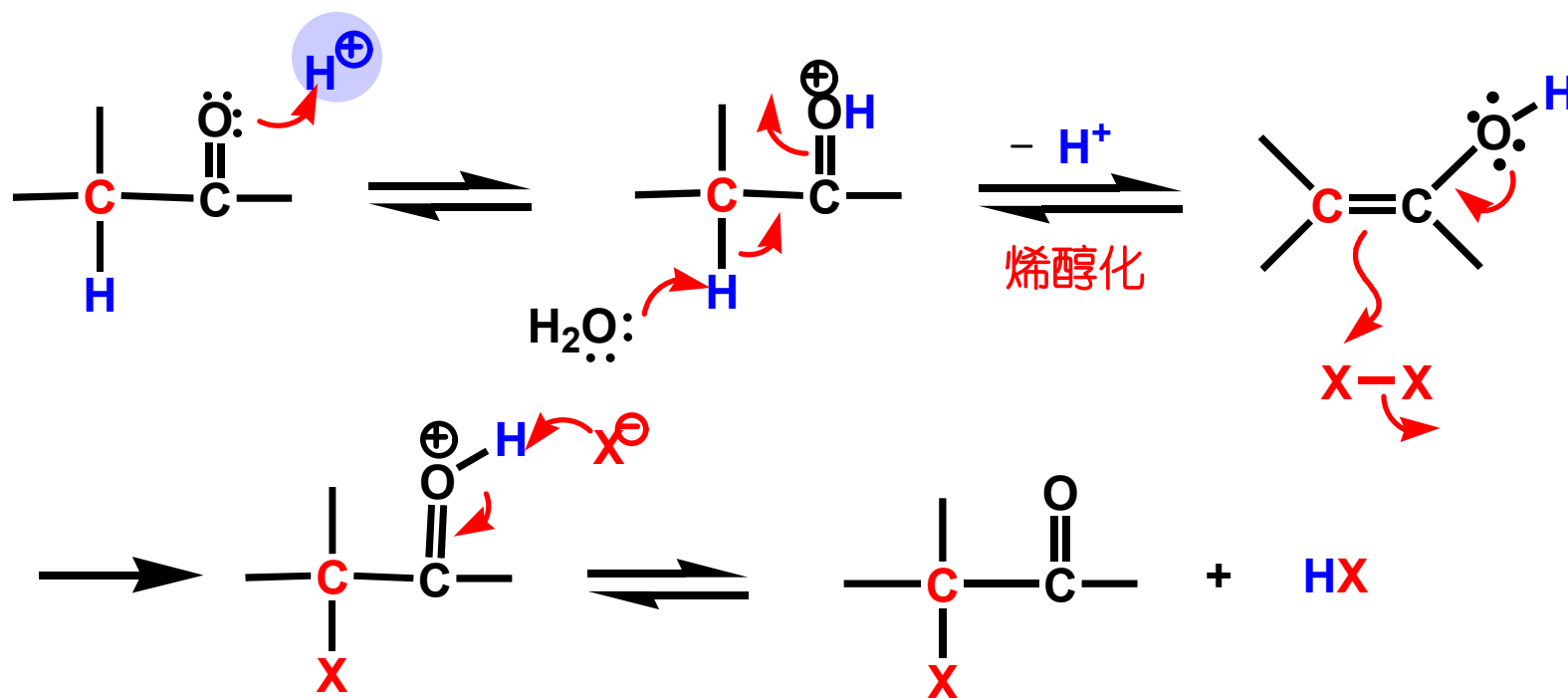
又因次碘酸钠是一个氧化剂, 故能被其氧化成乙醛或甲基酮的醇也可发生碘仿反应。即:



● 酸催化卤代



机理（烯醇式机理）



由于卤原子的吸电子诱导作用较强，在生成一卤代物后，羰基氧的碱性下降，不利于和质子结合再转化为烯醇型，所以酸催化下的卤代反应可以控制在一卤代产物为主。

本次课小结：

- 几种类型的还原试剂及其对醛酮还原反应和反应的选择性
- 不同类型氧化剂对醛酮的氧化、氧化反应的选择性及在合成上的应用
- **Cannizzaro**反应
- 卤仿反应