第九章 醛酮醌 (4)

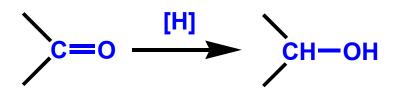
主要内容

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)

LiAIH₄, NaBH₄

催化氢化还原:

H₂, 加压 / Pt (or Pd, or Ni) / 加热

Meerwein-Ponndorf 还原法:

(i-PrO)₃AI / i-PrOH

● 金属还原法:Na, Li, Mg, Zn

Clemmensen还原

Zn(Hg) / HCI

Wolff-Kishner还原

无水NH₂NH₂ / KOH or

NaOR/ROH/ A

黄鸣龙改良法 水合 NH₂NH₂/ NaOH/

 $(HOCH_2CH_2)_2O/\Delta$

1. 氢化金属还原

$$R - C - R'(H)$$
1. LiAlH₄or NaBH₄

$$R - CH - R'(H)$$
2. H₂O

2. 催化氢化还原

$$R - \stackrel{O}{\stackrel{\parallel}{\text{C}}} = R'(H) \qquad \xrightarrow{H_2 (0.3\text{MPa})} \qquad R - \stackrel{OH}{\stackrel{\parallel}{\text{C}}} = R'(H)$$

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

▶双分子还原机理

5. Clemmensen还原醛酮羰基至亚甲基

Clemmensen 还原

> 合成上的应用举例

Friedel-Crafts反应

6. Wolff-Kishner还原酮羰基至亚甲基

$$R - C - R'$$
 $\xrightarrow{NH_2-NH_2, KOH}$ $R - CH_2 - R' + N_2$ 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)

$$R - \stackrel{\bigcirc{\mathsf{C}}}{\mathsf{C}} - \mathsf{R'} \qquad \frac{\mathsf{NH_2} \cdot \mathsf{NH_2} \cdot \mathsf{H_2O}, \, \mathsf{NaOH}}{\mathsf{(HOCH_2CH_2)_2O}, \, \Delta} \qquad \mathsf{R} - \mathsf{CH_2} - \mathsf{R'} \quad + \quad \mathsf{N_2}$$

➤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

$$\begin{array}{ccc}
O & & & O \\
II & & & & II \\
R - C - H & \longrightarrow & R - C - OH
\end{array}$$

氧化剂

i. 温和氧化剂:

Ag(NH₃)₂OH (Tollens 试剂,银镜反应)

Cu²⁺/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C=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。

$$CH_3CH=CHCHO$$
 \longrightarrow $CH_3CH=CHCOOH$ \longrightarrow $CH_3COOH + 2 CO_2$

ii. 强氧化剂: KMnO₄, K₂CrO₇, HNO₃等

iii. O₂ (空气) (醛的自氧化)

- 自由基机理(苯甲醛曝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)。

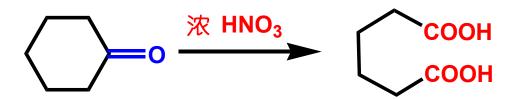
2. 酮的氧化

i. 强氧化剂 (如: KMnO₄, HNO₃等) —— 氧化成羧酸

$$R^{1}CH_{2}$$
 + C + C - $CH_{2}R^{2}$ + C - $CH_{2}R^{2}$ + C - $CH_{2}R^{2}$

产物复杂,合成应用意义不大

>对称环酮的氧化(制备二酸)



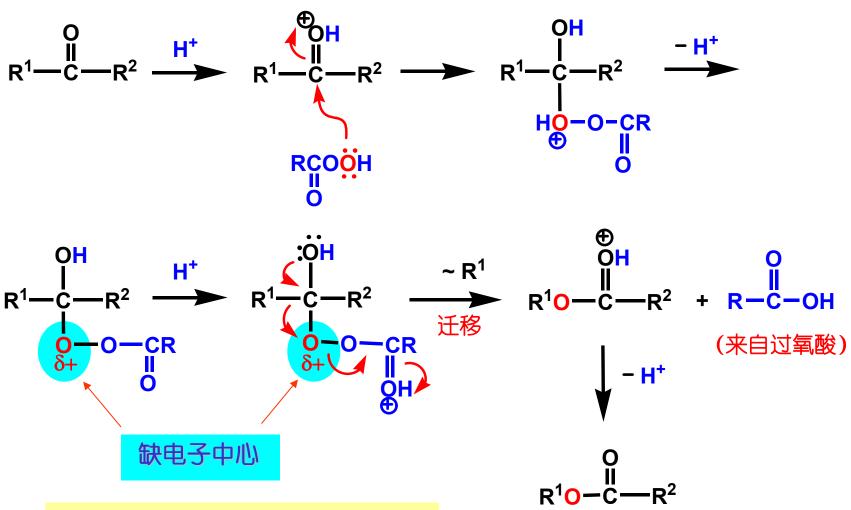
有合成意义

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

▶常用过氧酸:

$$H_3$$
С—СООН F_3 С—СООН \bigcirc СООН \bigcirc СООН \bigcirc (МСРВА)

●Baeyer-Villiger氧化机理(解释 "○"如何插入C-C健)



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)

迁移能力:
$$-CR_3 > -CHR_2 > -CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

●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)

R-CH=O + R-CH=O
$$\rightarrow$$
 R-COO + R-CH₂-OH

Cannizzaro 反应
$$R = \mathcal{E}_{\alpha} - H$$
 R-COOH

●Cannizzaro 反应机理

● 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

$$R-CH=O$$
 + $CH_2=O$ — $R-CH_2-OH$ + $HCOO^{\bigcirc}$ 位阻人,不利 OH^{\bigcirc} 位阻小,有利

▶应用举例:季戊四醇的合成

$$CH_{3}CHO \xrightarrow{3 CH_{2}O} HOH_{2}C \xrightarrow{CH_{2}OH} CH_{2}OH \xrightarrow{CH_{2}O} HOH_{2}C \xrightarrow{CH_{2}OH} CH_{2}OH$$

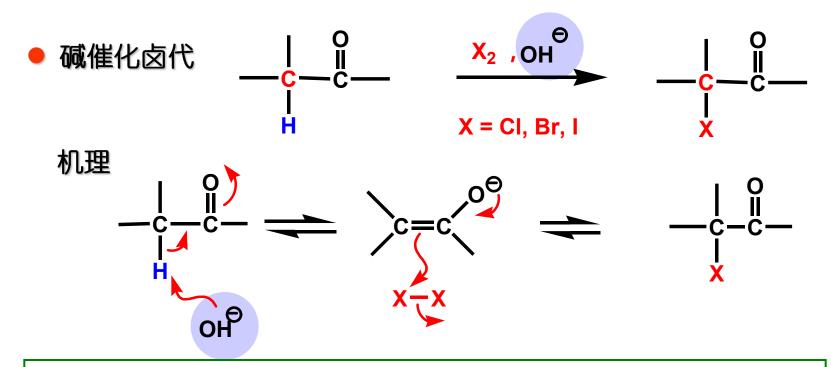
$$CH_{3}CHO \xrightarrow{0} HOH_{2}C \xrightarrow{CH_{2}OH} CH_{2}OH \xrightarrow{CH_{2}OH} CH_{2}OH$$

羟醛缩合

Cannizzaro反应

季戊四醇

四、醛酮α-H的卤代反应



在这里碱的作用是加速烯醇 $\frac{1}{2}$ 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。

$$(R)H$$
— C — $CH_3 + X_2 \xrightarrow{H^+$ 或 OH — C — $CH_2X \longrightarrow \cdots (R)H$ — C — CX_3

生成的 α , α , α -三卤代物,因 $-CX_3$ 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 $-CX_3$,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)

$$R - C - CH_3 \xrightarrow{3 X_2} R - C - CX_3 \xrightarrow{OH} R - C - O + CHX_3$$
应访

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 (I_2+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 (\mathbf{m}) ,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(CH₃CHO);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 -C-C-C- X_2 , H^{\oplus} -C-C-C-C X = CI, Br, I

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