

第十二章

醛和酮

第十二章 醛和酮

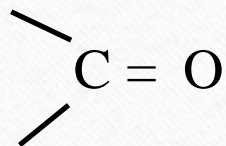
一、 醛酮的结构和命名

二、 醛酮的制备

三、 醛酮的化学性质

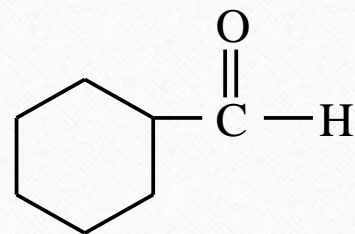
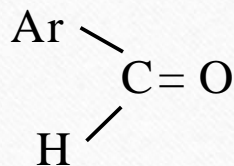
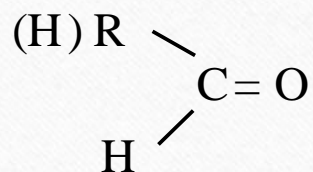
一. 醛酮的结构和命名

醛酮都含有羰基:



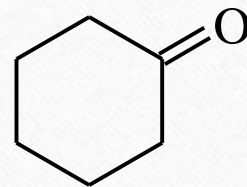
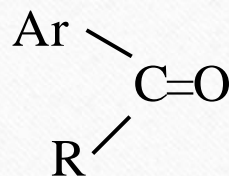
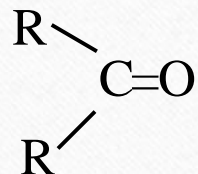
醛: RCHO

羰基最少和一个氢原子相连

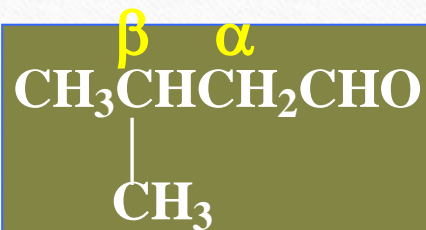


酮: RCOR

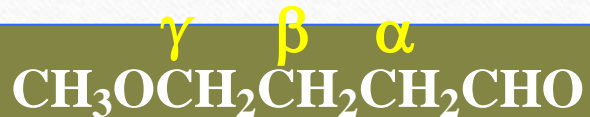
羰基和两个烃基相连



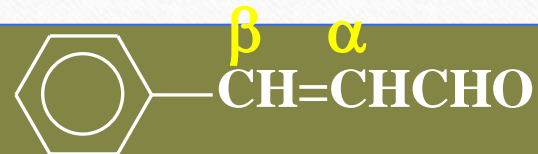
普通命名法:



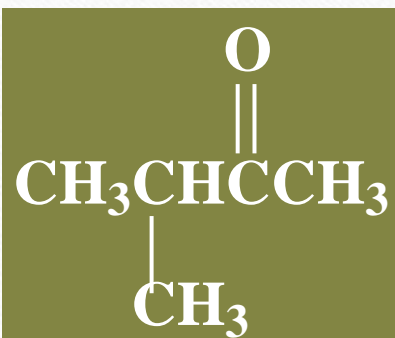
β -甲基戊醛



γ -甲氧基丁醛



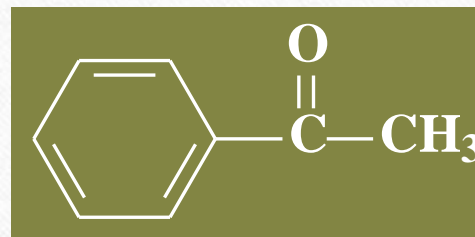
β -苯基丙烯醛



甲基异丙基酮



甲基乙烯基酮



乙酰苯(苯乙酮)

系统命名法:

选择含有羰基的最长碳链作为主链，从靠近羰基的一端开始编号。



丁醛



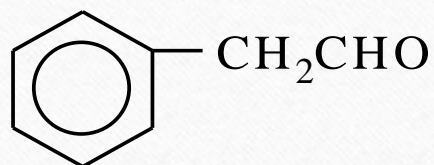
戊-2-酮

含有双键、三键，叫烯醛、烯酮、炔醛、炔酮。

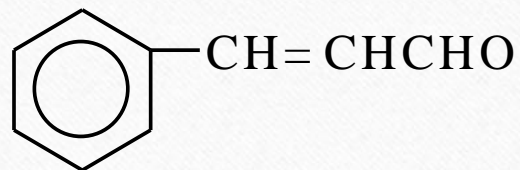


戊-2-烯醛

芳香族醛酮，苯基作取代基：

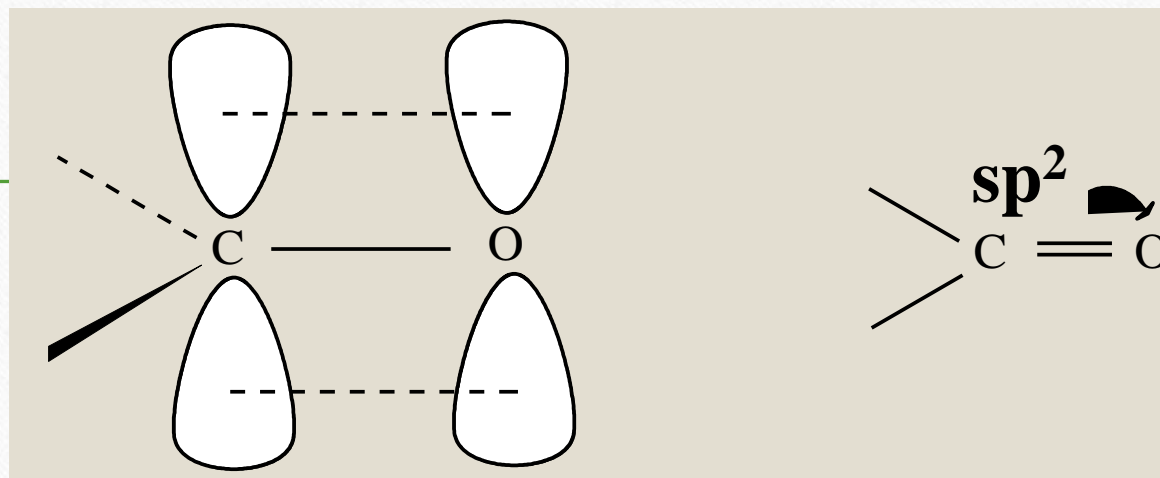


苯乙醛



β -苯基丙烯醛

羰基的结构:

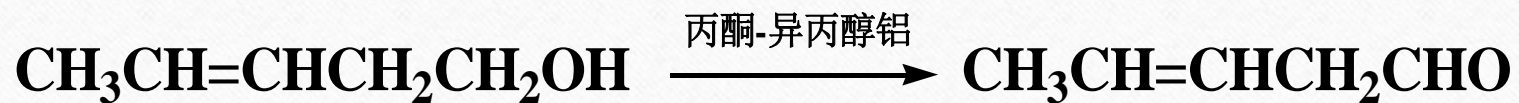
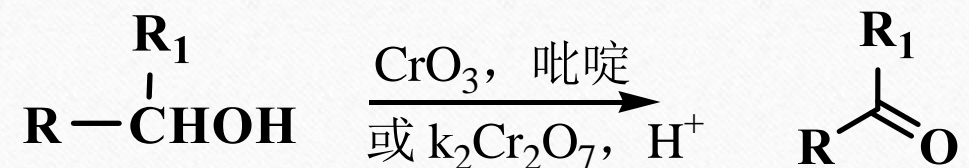
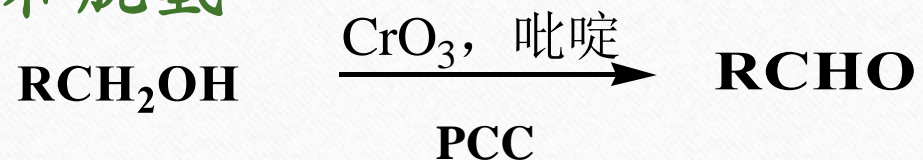


① 平面构型，对试剂进攻阻碍小。

② 羰基是极性的 $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ 主要发生亲核加成

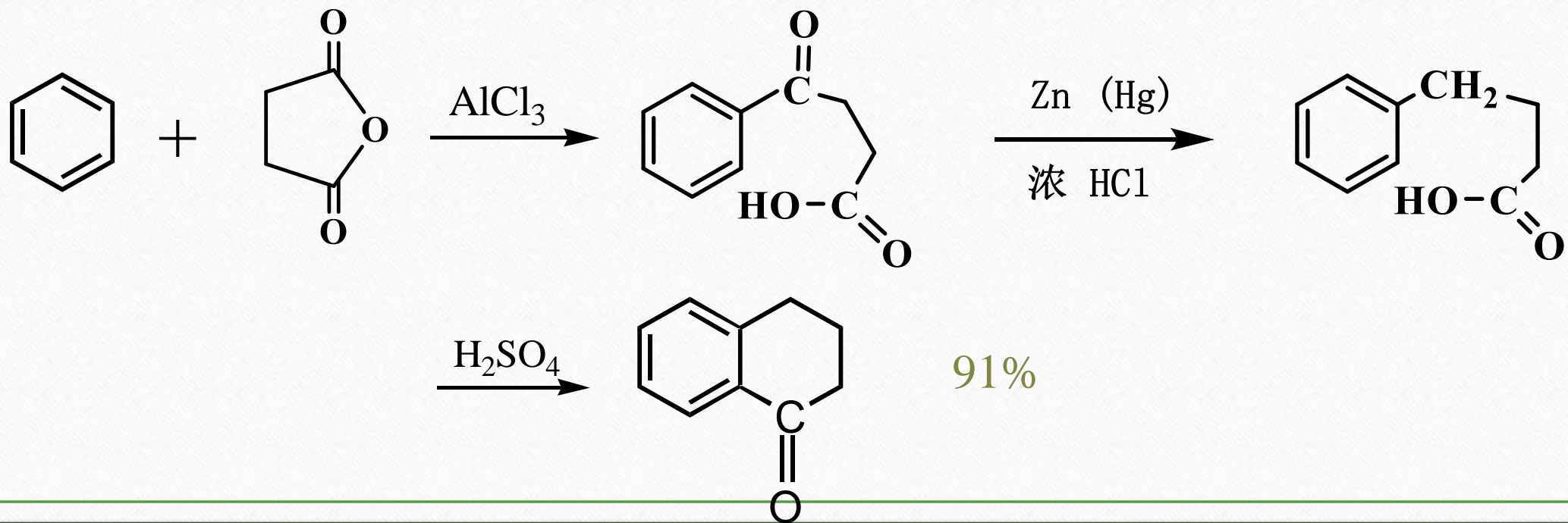
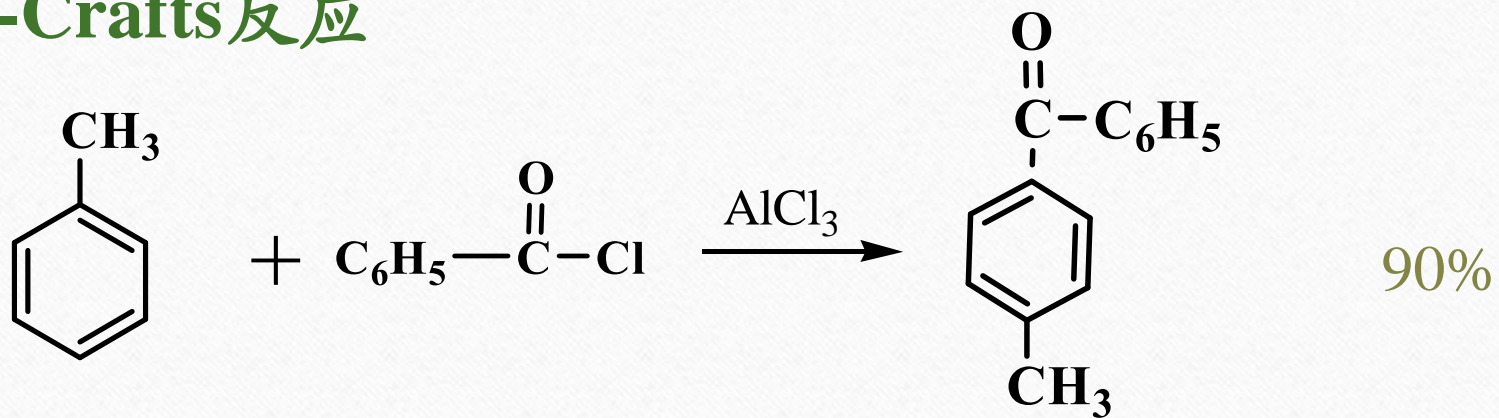
二. 醛酮的制备

1. 醇的氧化和脱氢

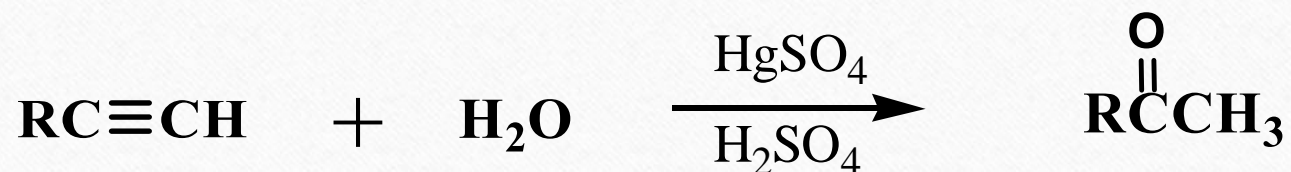
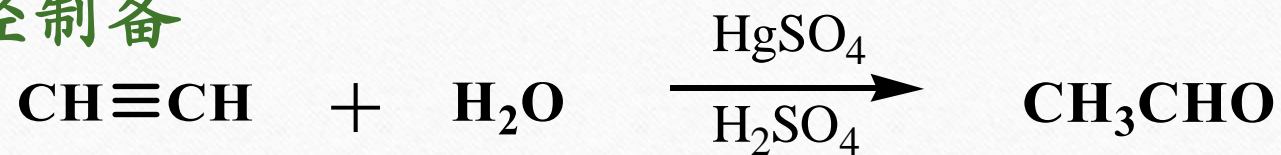


丙酮-异丙醇铝（叔丁醇铝），氧化铬-吡啶络合物可避免醇中的碳碳不饱和键被氧化

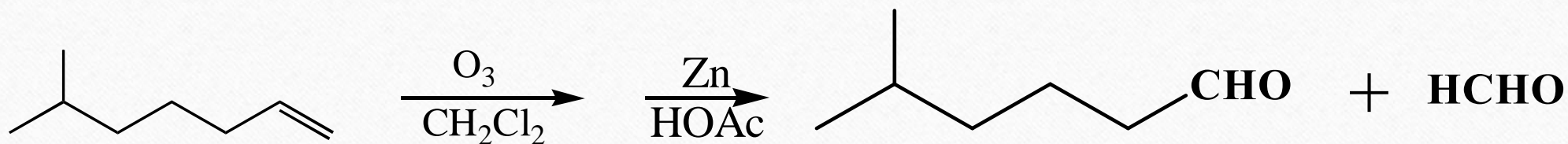
2. Friedel-Crafts 反应



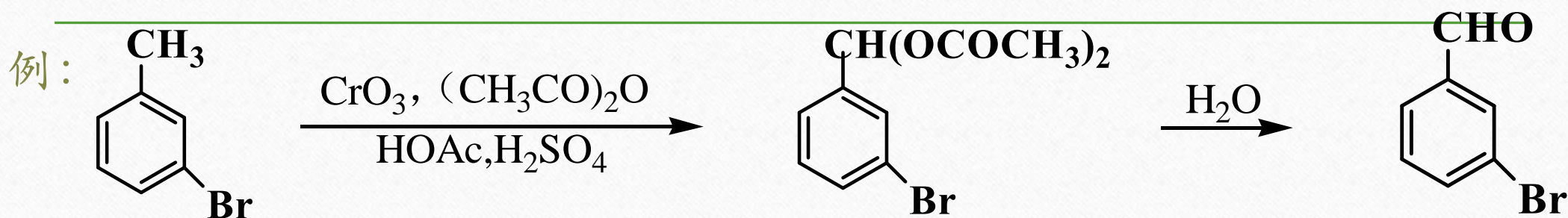
3. 由炔烃制备



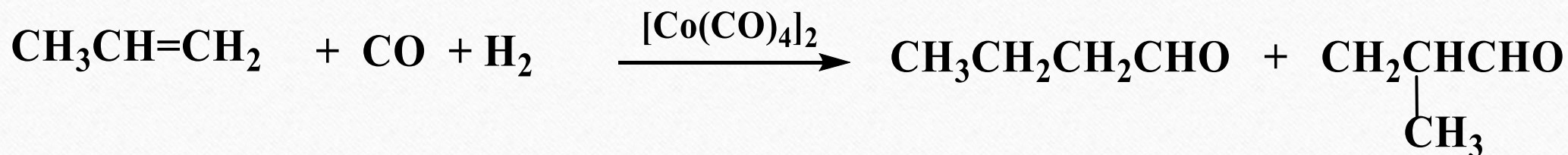
4. 由烯烃制备



5. 芳烃侧链的氧化

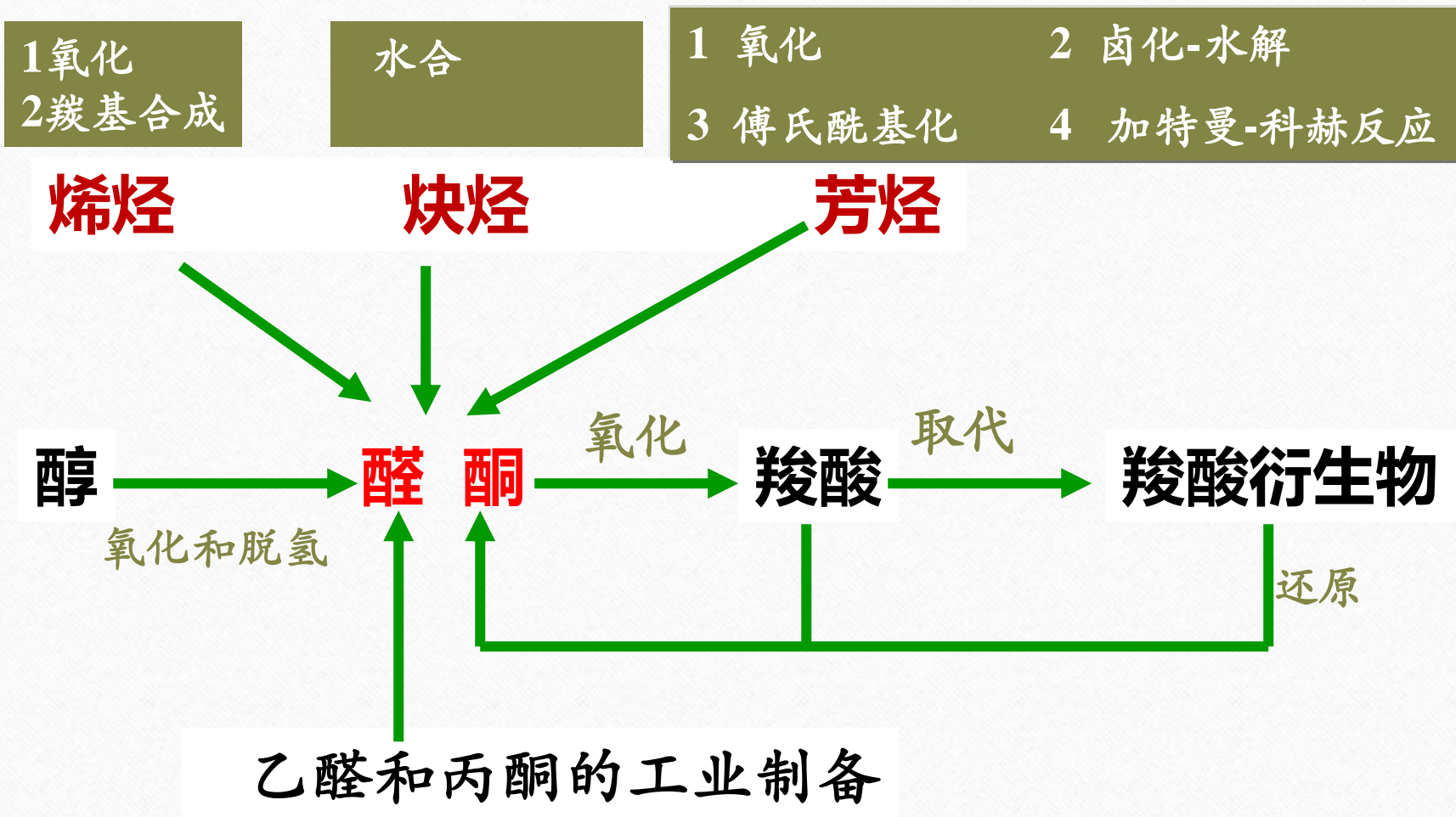


6. 羰基合成

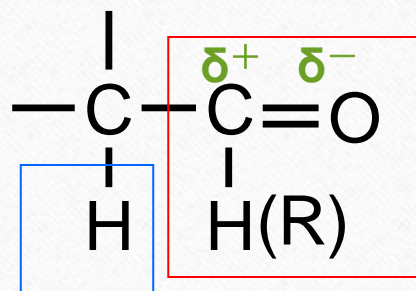


羰基合成的原料以 α -烯烃（双键在链端）为主，产物以直链醛为主。

小结:



三. 醛酮的化学性质



亲核加成

氧化

还原

歧化

α -H的活性

酮式与烯醇式互变

羟醛缩合

卤化

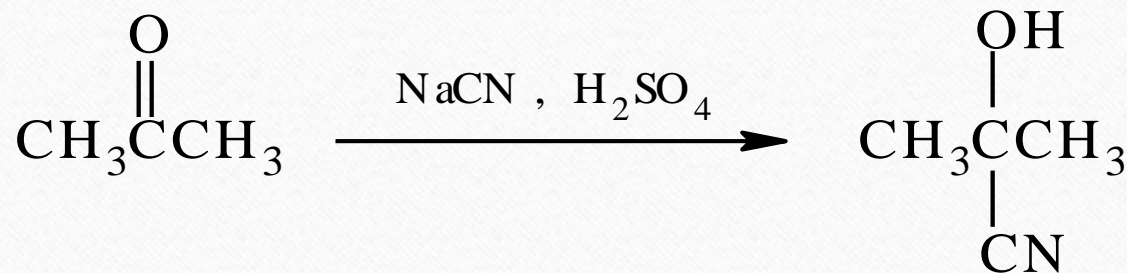
1、加成反应

(1) 与氢氰酸的加成反应



α -羟基腈(氰醇)

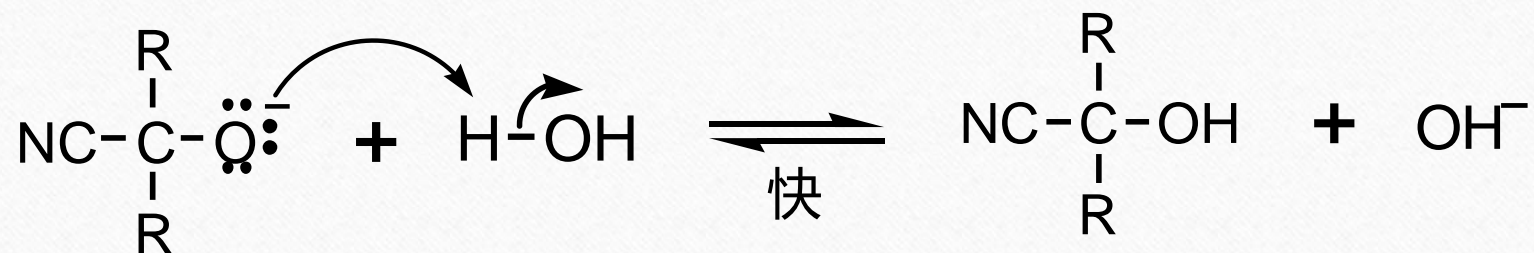
例：



实验：丙酮与氢氰酸作用，在3-4 h内只有一半原料起反应，若加一滴氢氧化钾溶液，则反应可以在两分钟内完成。加酸则使反应速度减慢。在大量的酸存在下，放几星期也不起反应。

碱对反应有催化作用

反应机理:


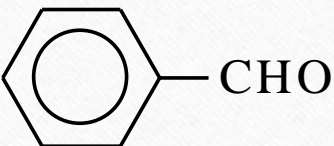



空间效应对HCN加成反应的影响:

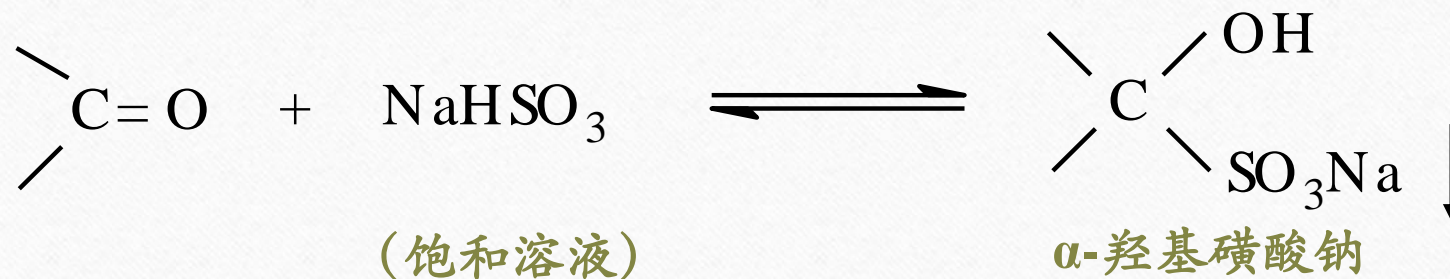
	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$
K	$>10^4$	38	≤ 1

适用范围: 醛、脂肪族甲基酮、8个碳以下的环酮

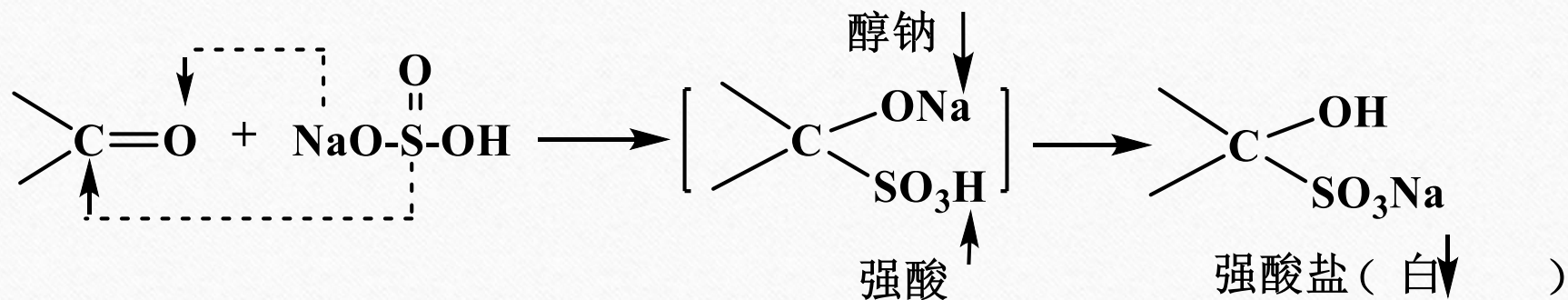
电子效应对HCN加成反应的影响:

			
K	1420	210	32

(2)与饱和亚硫酸氢钠的加成反应

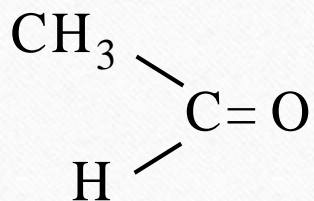


反应历程

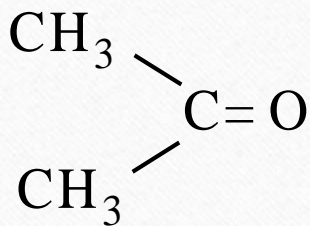


适用范围：醛、脂肪族甲基酮、8碳以下的环酮

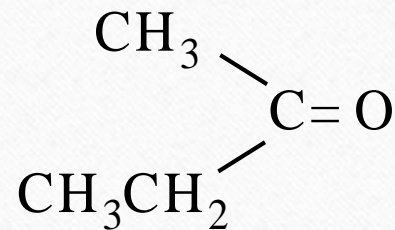
一些醛酮与亚硫酸氢钠反应的活性次序:



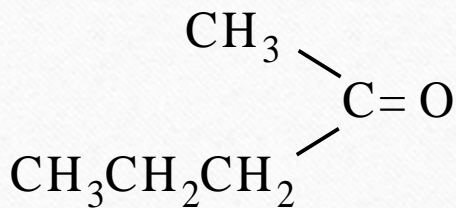
产率 (1h,%) 89



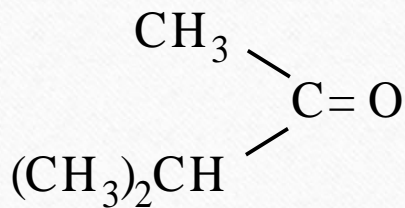
56



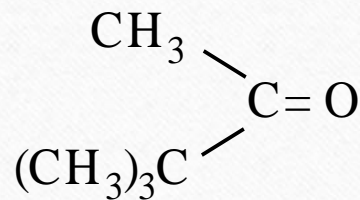
36



23

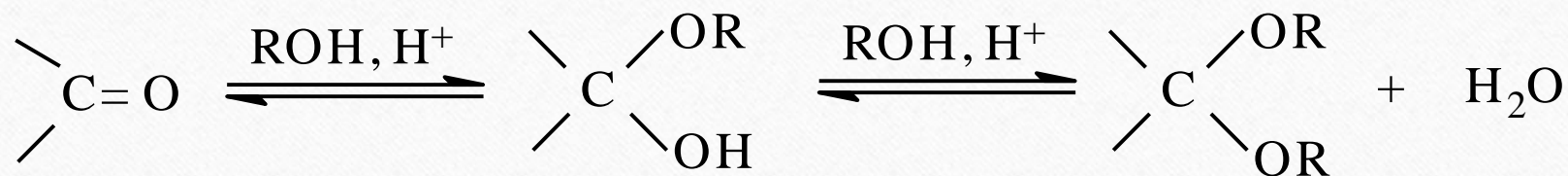


12



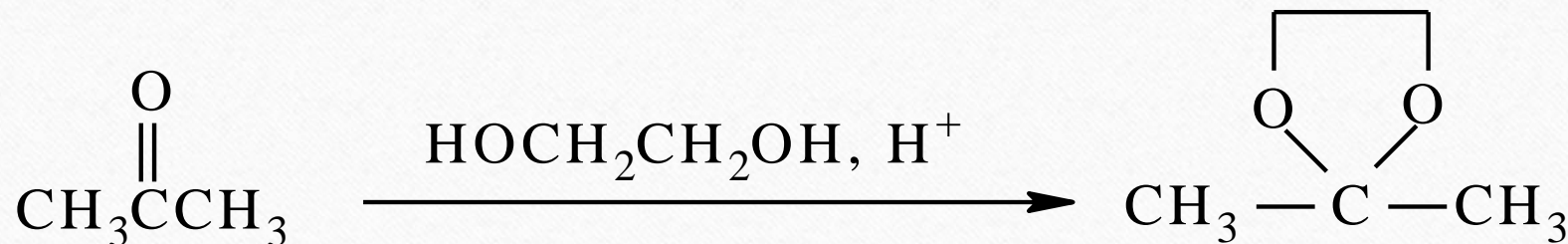
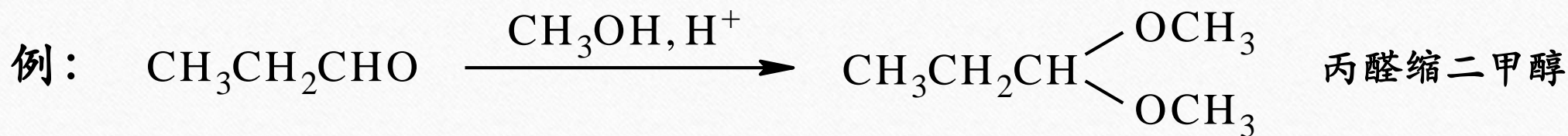
6

(3) 与醇的加成反应



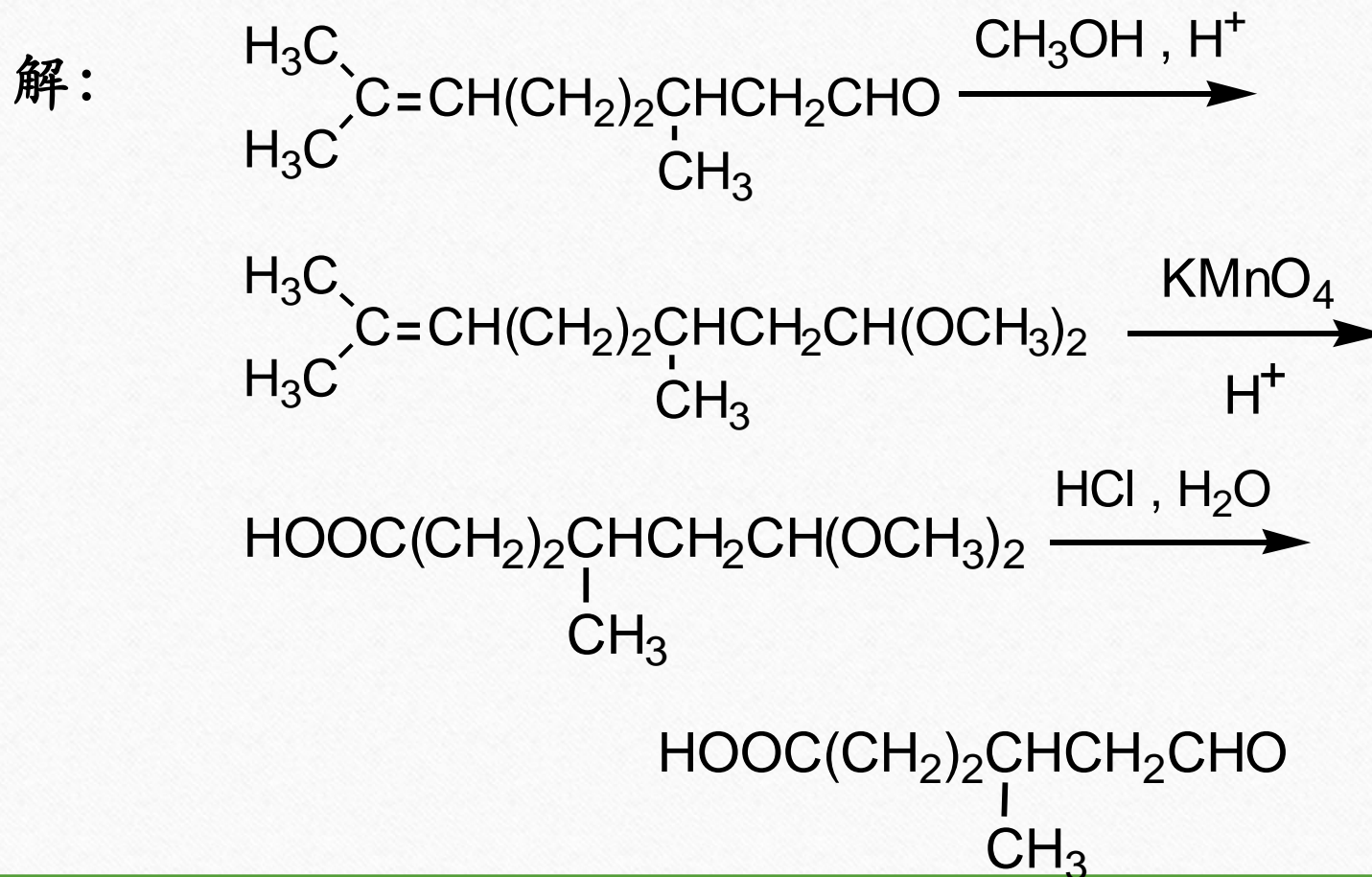
半缩醛(酮)

缩醛(酮)



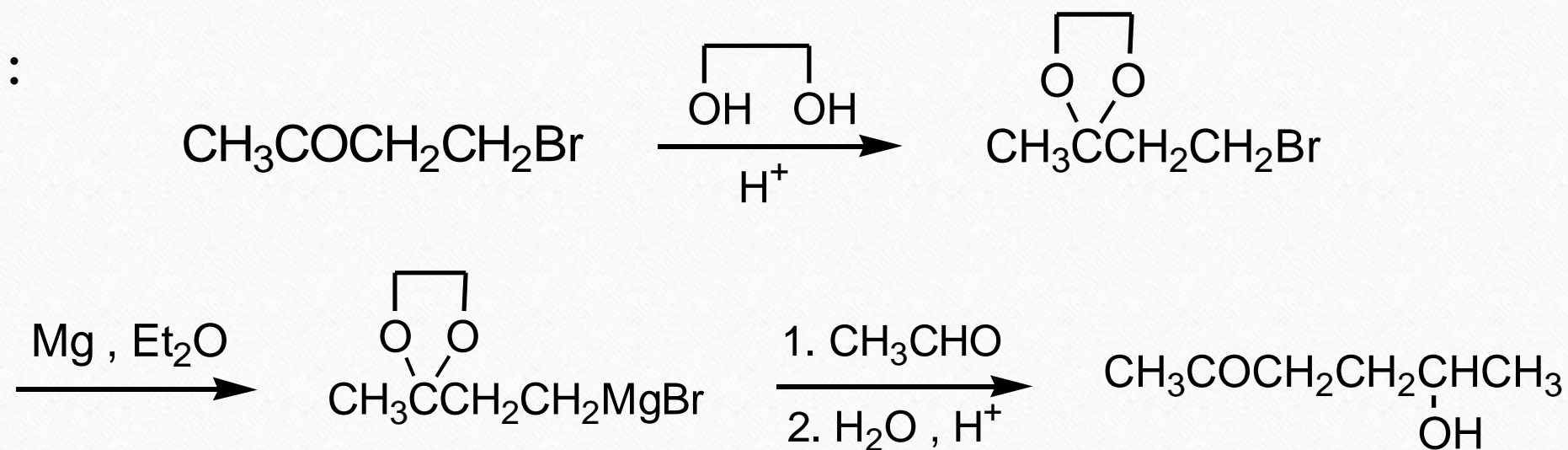
缩醛、酮在稀酸中水解为原来的醛和酮。有机合成中用于保护羰基或保护羟基。

例1: 从 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO} \\ \text{H}_3\text{C} \diagup \end{array}$ 制备 $\begin{array}{c} \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

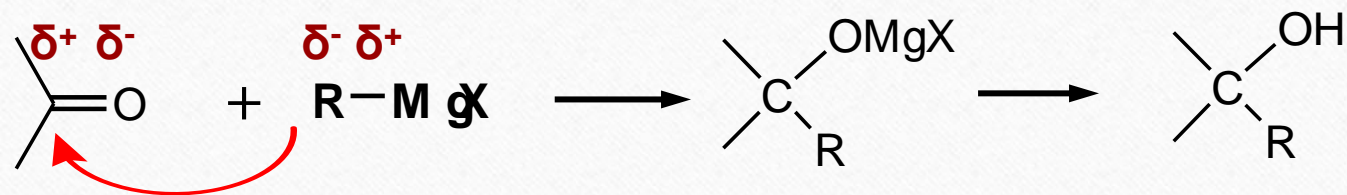


例2: 从 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 制备 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$

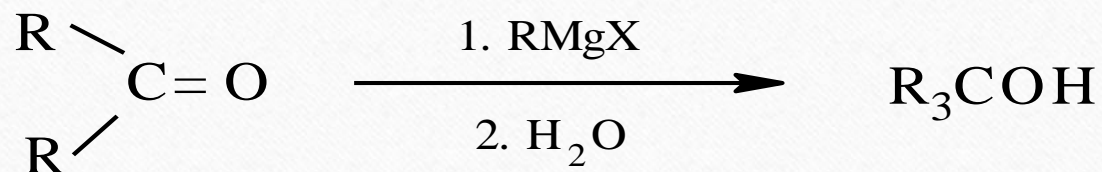
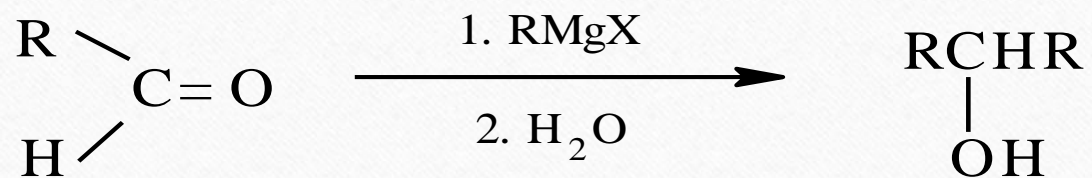
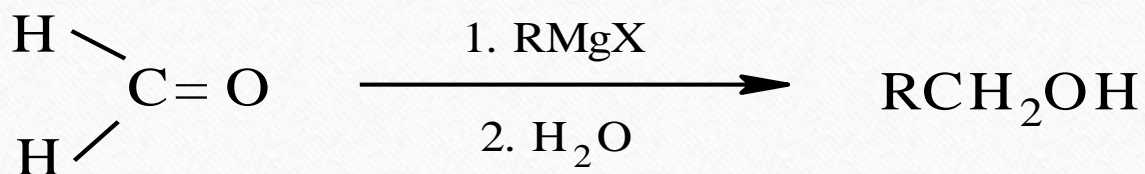
解:



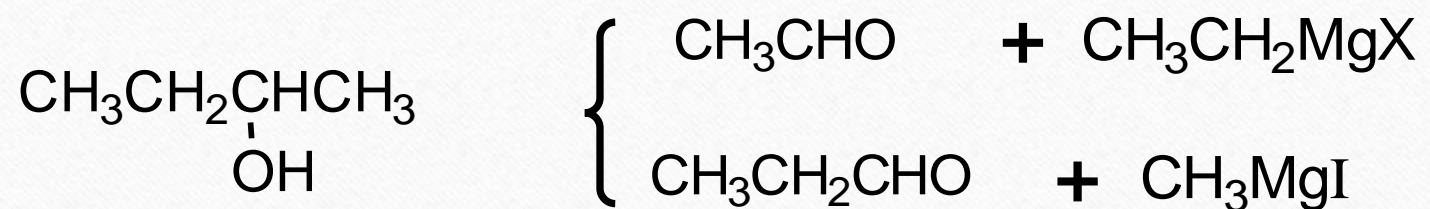
(4) 与格利雅试剂的加成反应



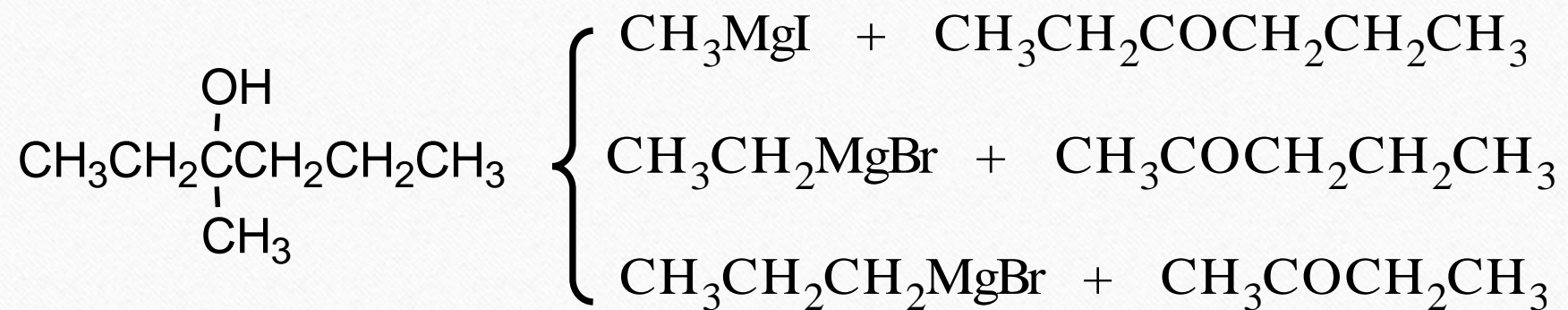
用于醇的制备:



例如：丁-2-醇的合成：

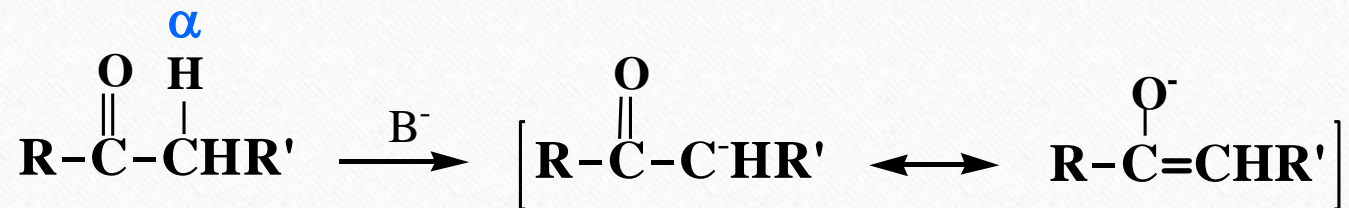


3-甲基己-3-醇的合成：



2、 α -氢的反应

(1) α -氢活性



丙酮

环己酮

苯乙酮

pKa

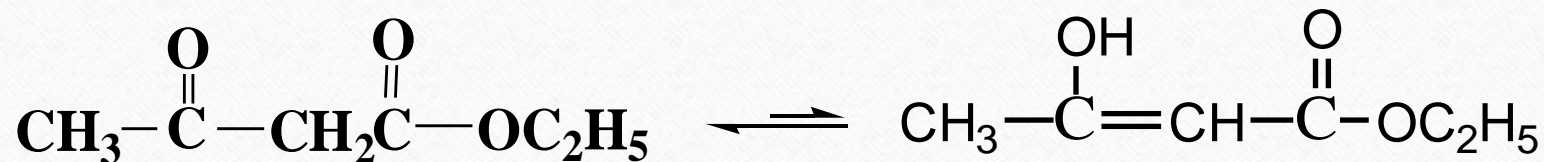
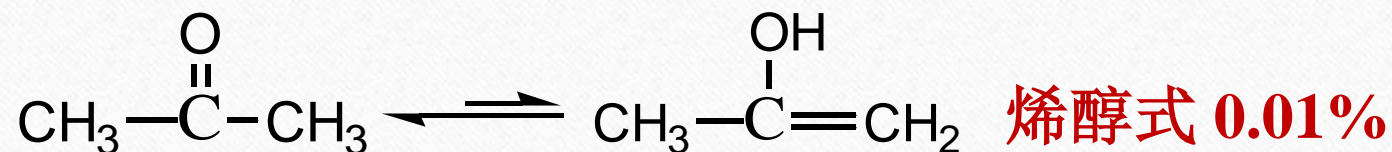
20.0

17.0

16.0

α -H都具有酸性，可形成碳负离子，作为亲核试剂而发生亲核取代反应。

酮—烯醇平衡



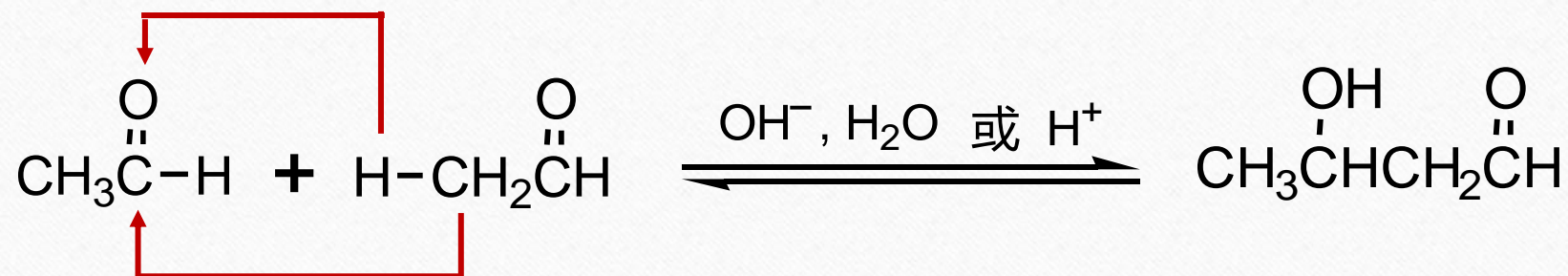
酮式 92%

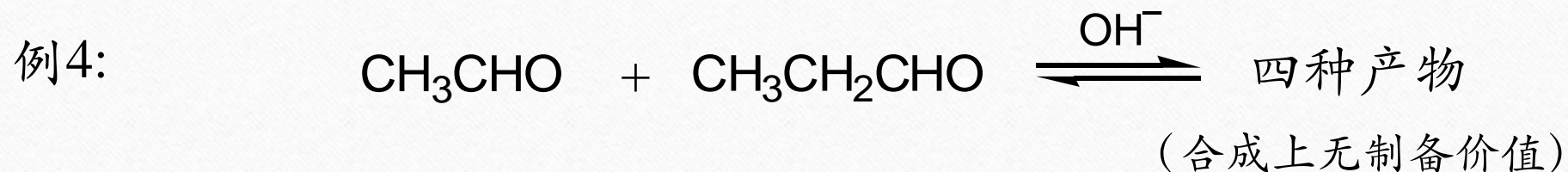
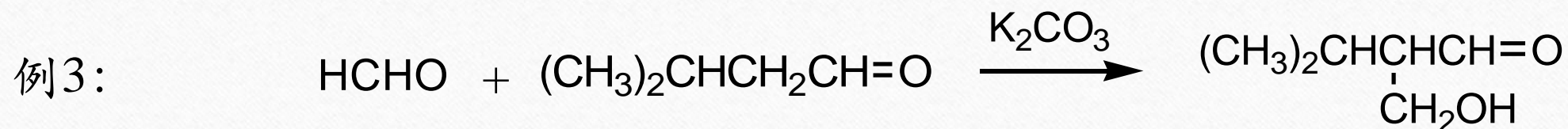
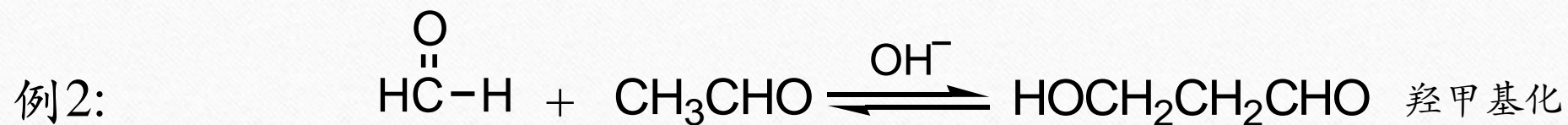
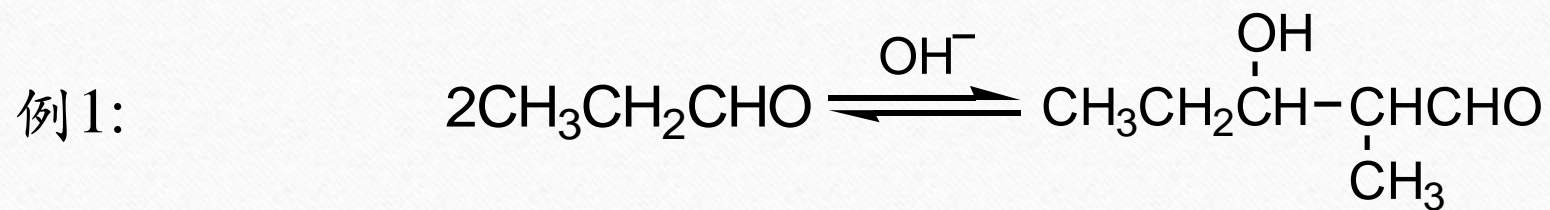
烯醇式 8%

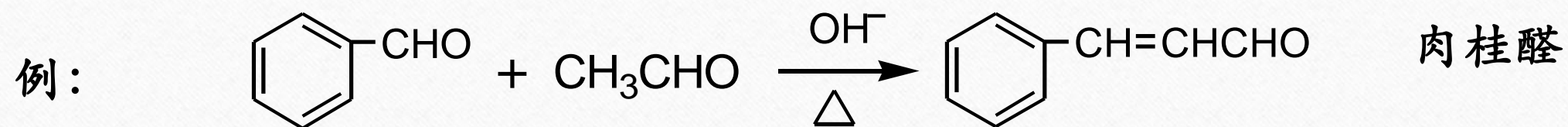
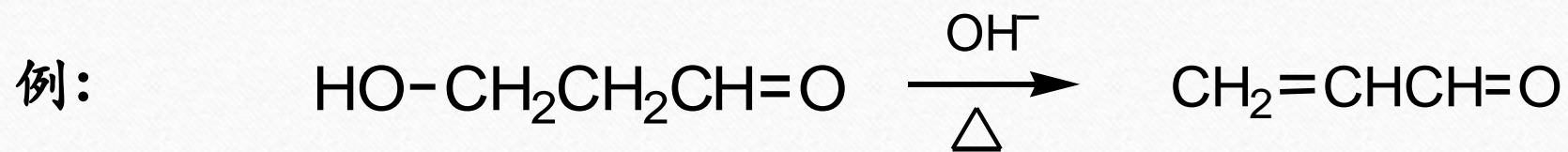
(2) 羟醛缩合反应

定义：有 α -H的醛或酮在酸或碱的作用下，缩合生成 β -羟基醛或 β -羟基酮的反应称为羟醛缩合。

醛的羟醛缩合：

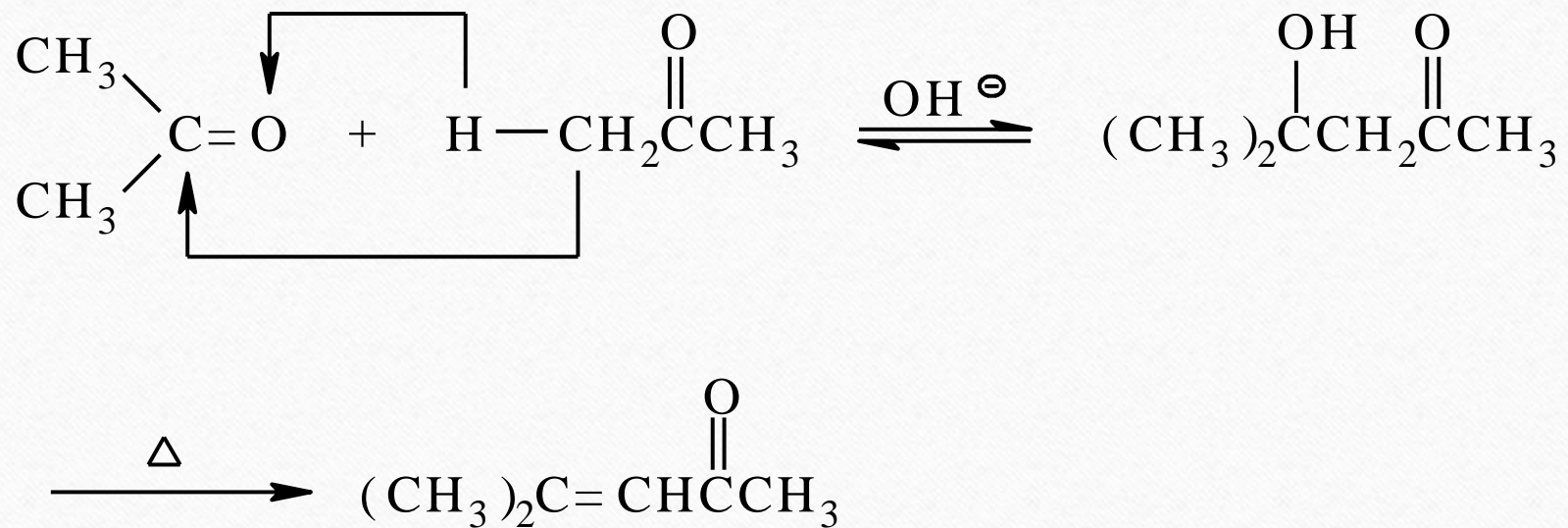






对于原料碳原子数少于7的醛，一般首先得到β-羟基醛，接着在加热情况下才脱水生成α,β-不饱和醛。庚醛以上的醛在碱性溶液中缩合只能得到α,β-不饱和醛。

酮的羟醛缩合:

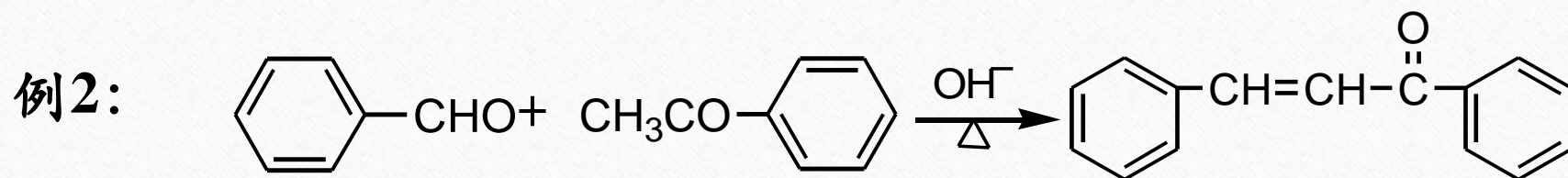


注意: 二羰基化合物起分子内的缩合反应, 生成环状化合物, 可用于
5-7元环的化合物的合成。(选)

醛和酮的羟醛缩合（交叉羟醛缩合）：

定义：两种不同的醛、酮之间发生的羟醛缩合反应称为交叉的羟醛缩合反应。

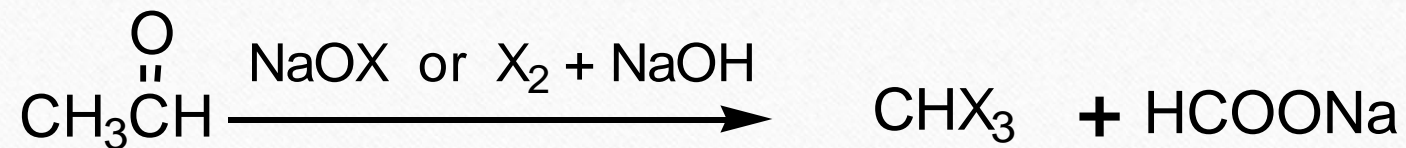
一种醛或酮有 α -H，另一种醛或酮无 α -H



(3) α -氢的卤代反应



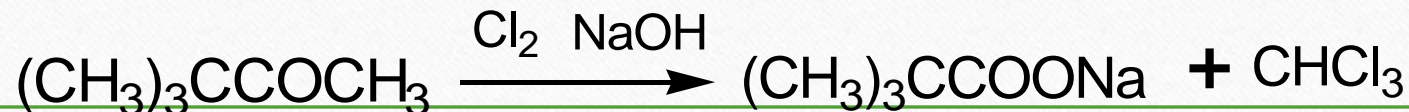
卤仿反应:



碘仿是黄色固体，碘仿反应用于鉴别乙醛和甲基酮。

可以发生碘仿反应的化合物有: CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CO}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$

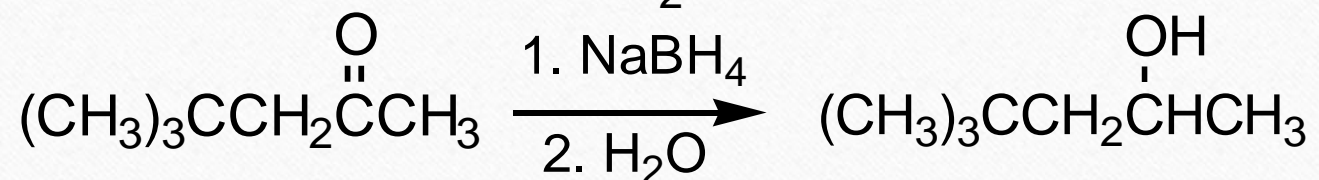
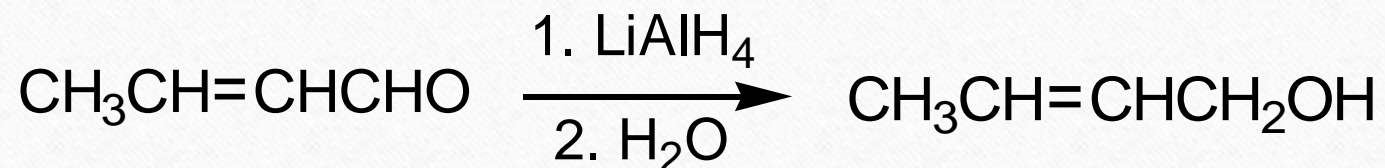
卤仿反应也可用于合成: 少一个碳的羧酸。



3、氧化和还原反应

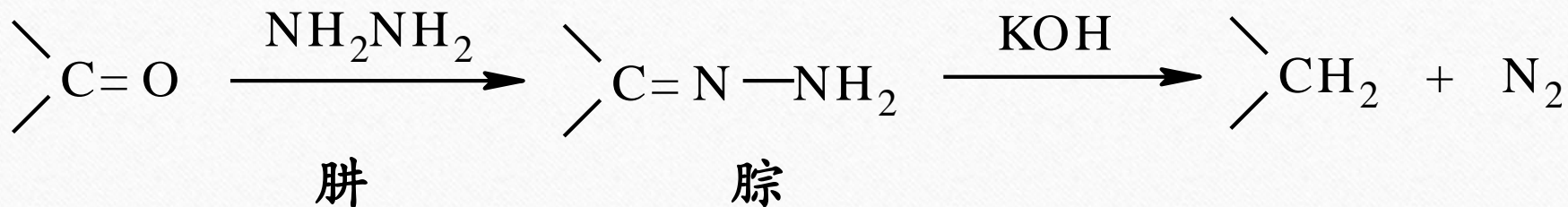
(1) 还原反应

(A) 还原剂: B_2H_6 , NaBH_4 , LiH , LiAlH_4

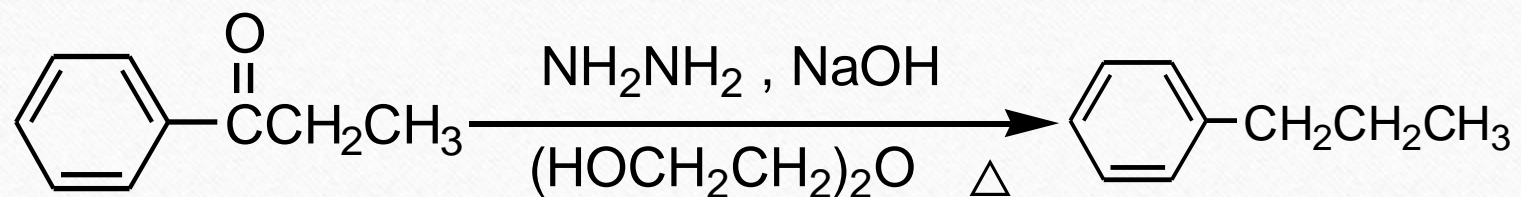


(B) 沃尔夫-开息纳尔-黄鸣龙还原法

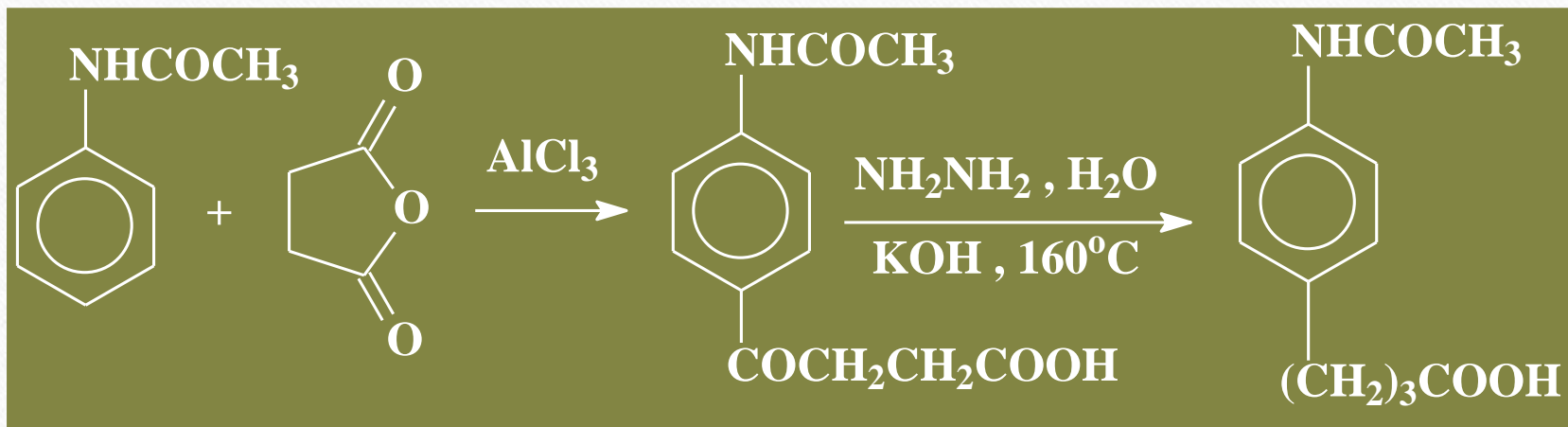
醛、酮和肼反应生成的腙在氢氧化钾或乙醇钠作用下分解放出氮气而生成烃:



例：

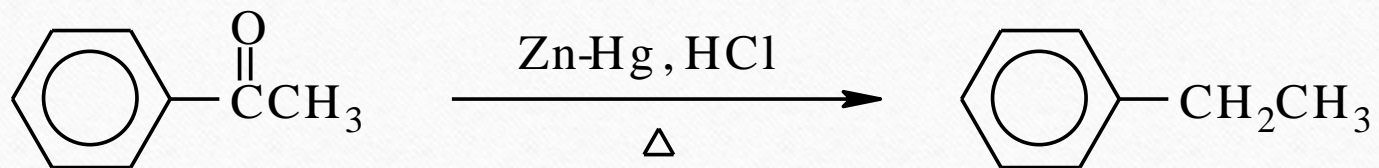


抗肿瘤药——苯丁酸氮芥中间体的合成



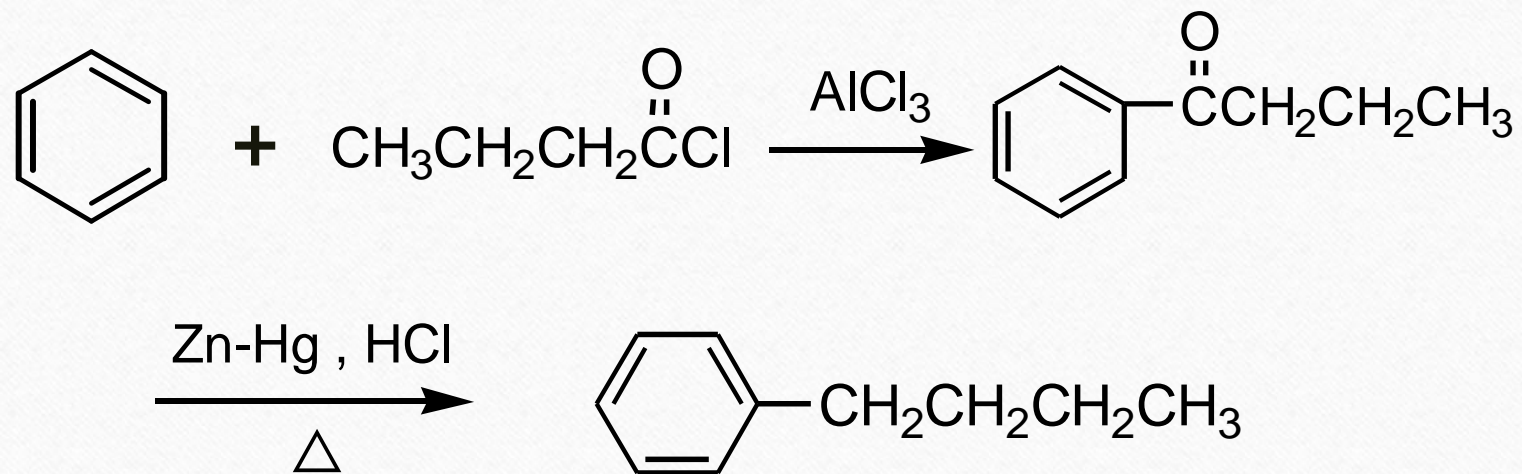
(C) 克莱门森(Clemmensen)还原法

醛、酮在锌汞齐和浓盐酸的作用下，羰基被还原为亚甲基



合成中的应用:

例1: 正丁基苯的合成



(D) 催化加氢 (略)

(2) 氧化反应

a. 醛的氧化

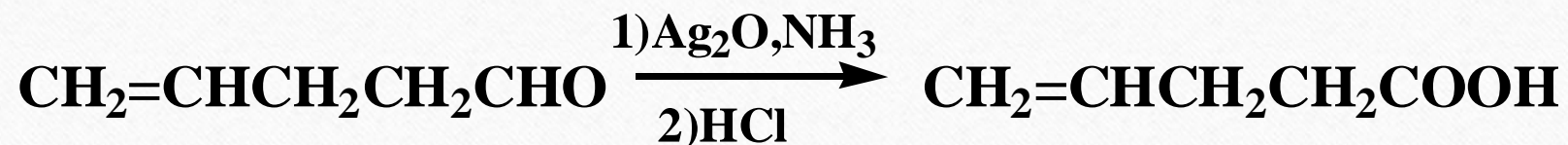
醛极易氧化，许多氧化剂都能将醛氧化成酸

KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CrO_4 , Ag_2O 等



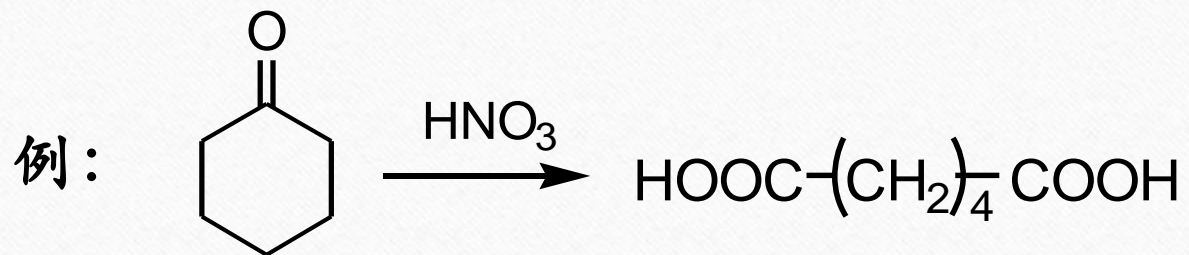
托伦斯 (Tollens)

银镜反应：区别醛和酮



b. 酮的氧化

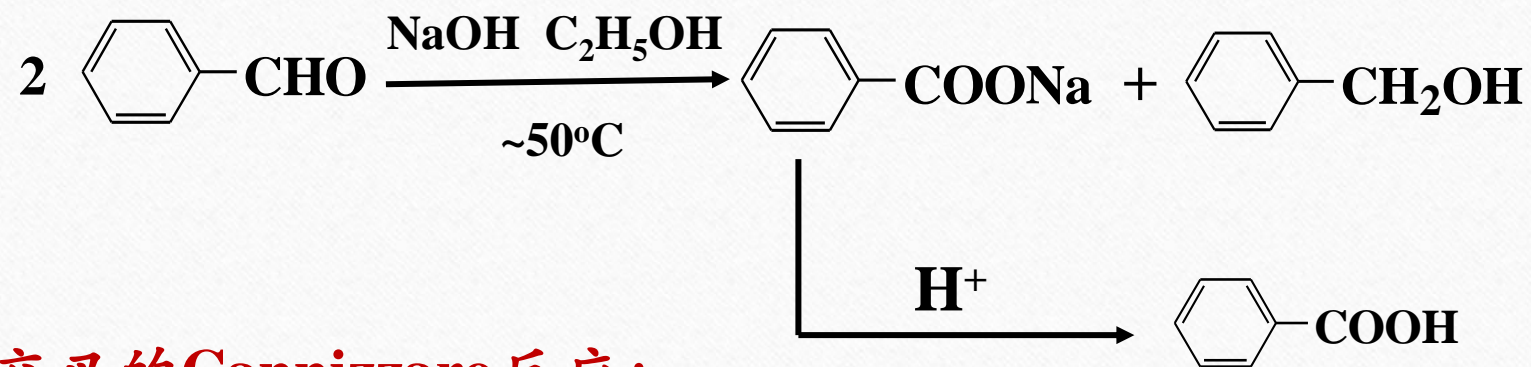
酮难氧化；遇强烈氧化剂，碳链断裂，形成酸。



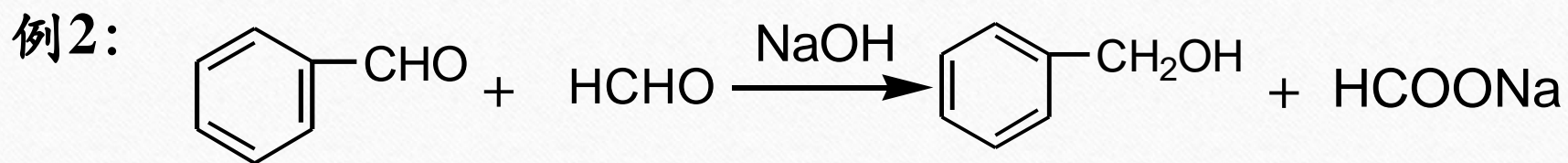
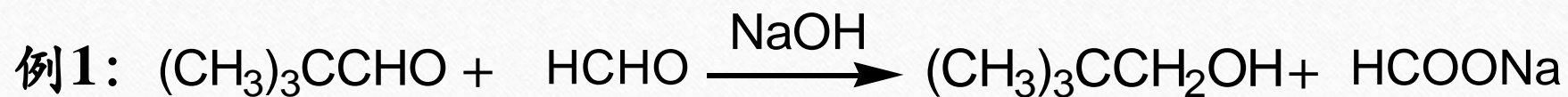
(3) 坎尼扎罗(Cannizzaro)反应 (歧化反应)

定义：没有 α -H的醛在浓碱溶液中，一分子氧化成羧酸，另一分子还原成伯醇的反应。



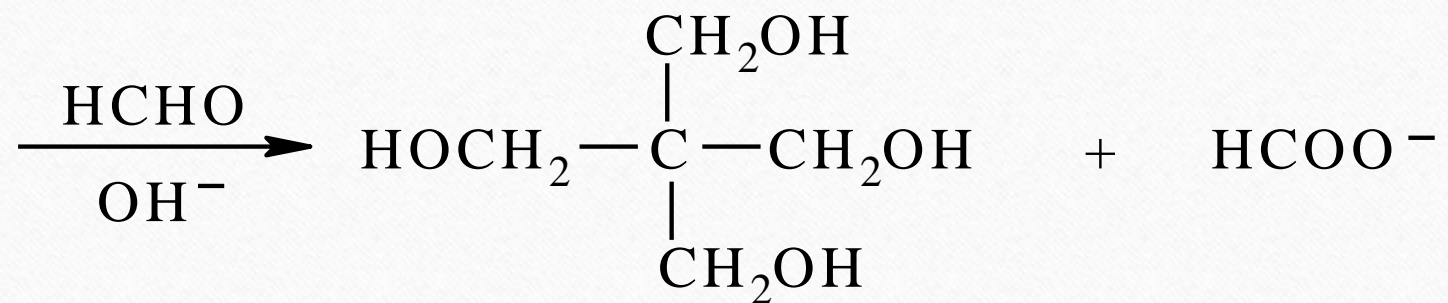
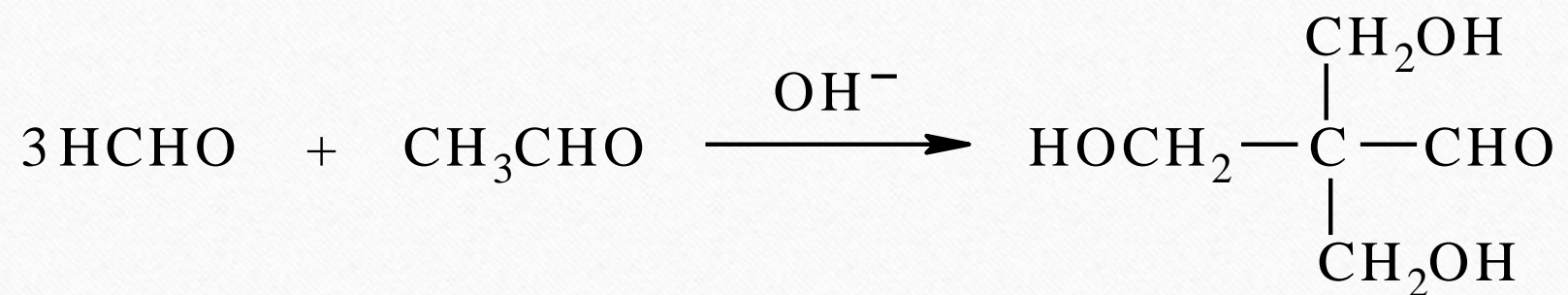


交叉的Cannizzaro反应：

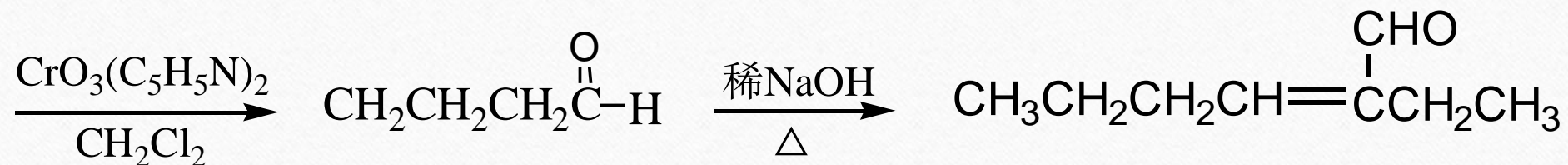
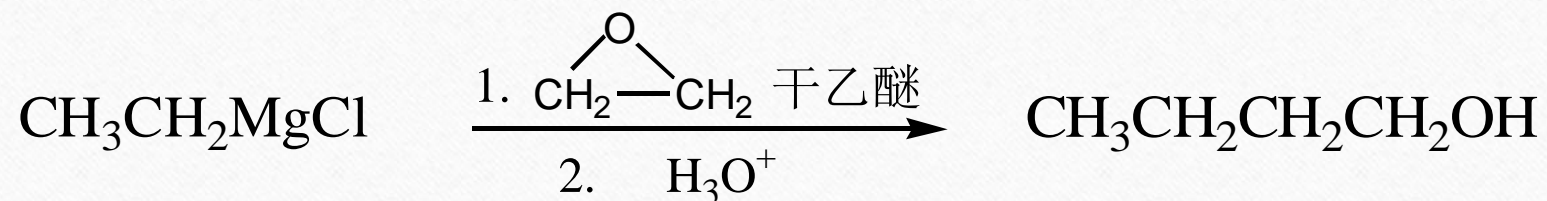


注意：甲醛总是还原剂

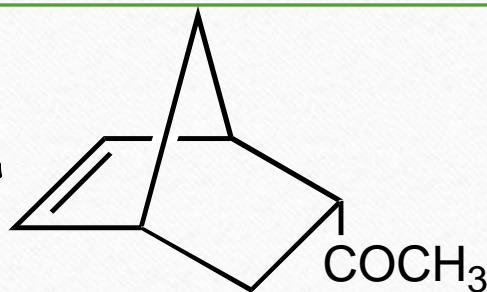
例：季戊四醇的合成



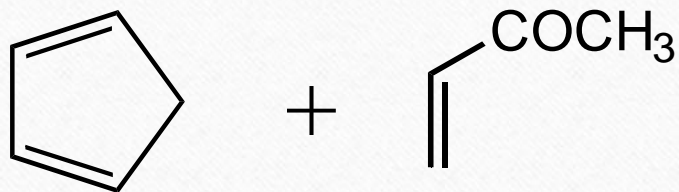
练习：以 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 为原料合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\overset{\text{CHO}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$



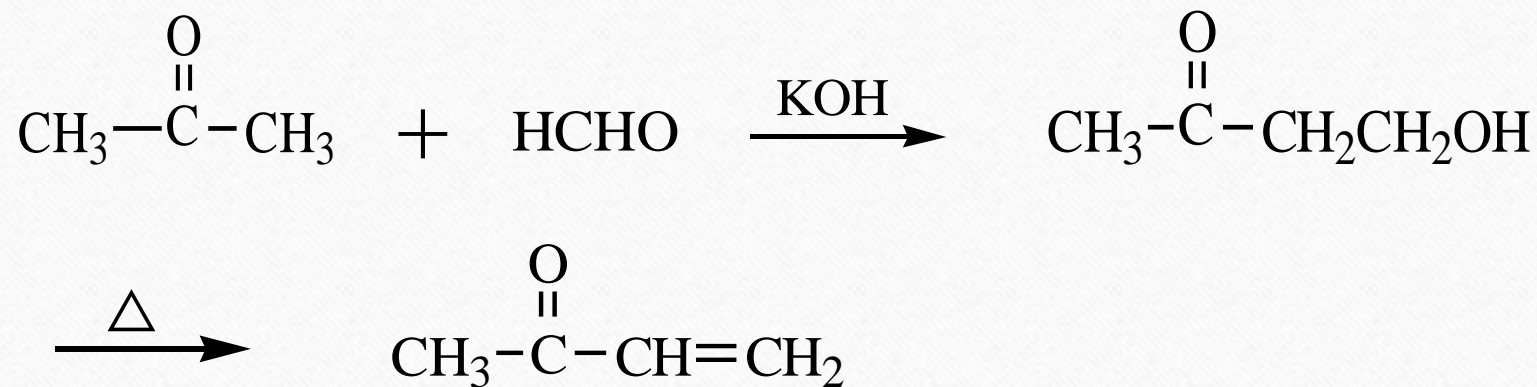
练习：从环戊二烯和丙酮合成



分析：

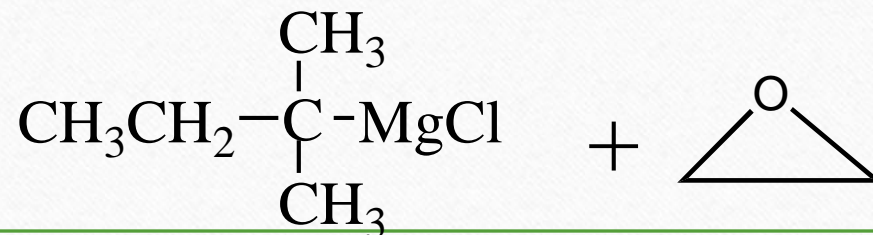
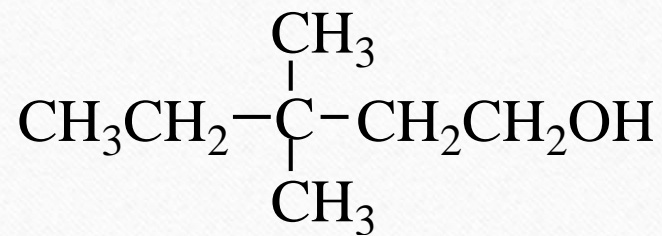
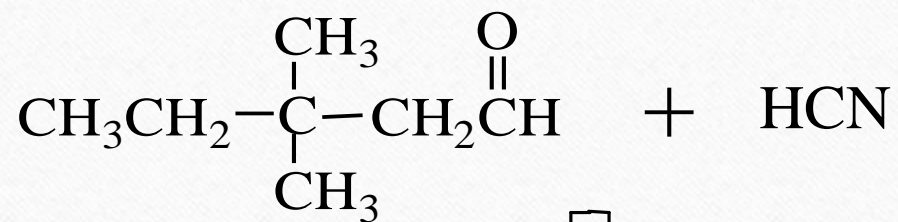


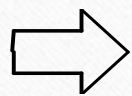
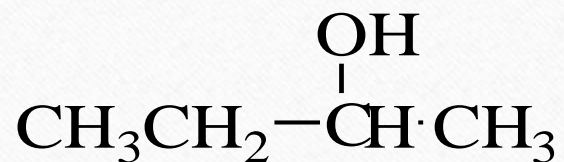
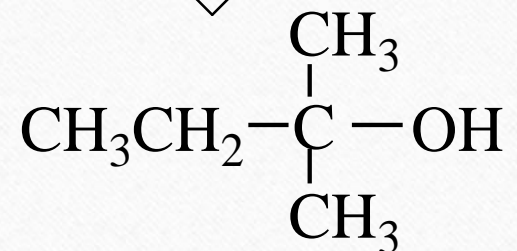
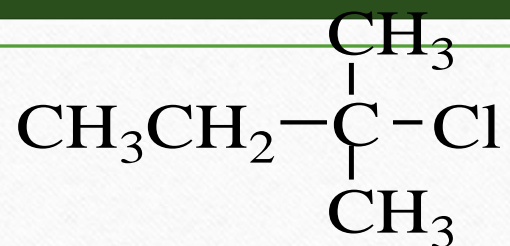
解：



练习：从3C以下原料合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\overset{\overset{\text{OH}}{|}}{\text{CH}}\text{CN}$

分析：





附录：

黄鸣龙

黄鸣龙1898年8月6日出生于江苏省扬州市，不幸于1979年7月1日逝世。早年留学瑞士和德国，1924年获柏林大学博士学位。1952年回国，历任中国科学理化部委员，国际《四面体》杂志名誉编辑，全国药理学会副理事长，中国化学会理事等。

黄鸣龙的一生是为科学事业艰苦奋斗的一生。他发表的论文近80篇，综述和专论近40篇。主要的科研成就概述如下：

(1) 山道年一类物立体化学的研究：黄鸣龙最初从事植物化学研究，他博士论文题为"植物成分的基本化学转变"。稍后，开展延胡素和细辛的研究。其中，延胡索乙素现已在临床上广泛应用。

1938年，他在与Inhoffen研究用胆固醇改造合成雌性激素时，发现了双烯酚的移位反应。在此基础上，他随后从事山道年一类物的立体化学研究，发现了变质山道年在酸碱作用下，其相对构型可成圈地互相转变，这一发现，轰动了当时的国际有机界。各国学者根据他所解决山道年及其一类物的相对构型，相继推定了山道年一类物的绝对构型。

(2) 改良的凯惜纳-乌尔夫还原法: 1946年，黄鸣龙在美国哈佛大学工作时，在做凯惜纳-乌尔夫还原反应时，出现了意外的情况（漏气），但并未弃之不顾，而是照样研究下去，结果得到出乎意外的好产率。于是他仔细地分析原因，并经多次试验后总结如下：

在将醛类或酮类的羰基还原成亚甲基时，把醛类或酮类与NaOH 或KOH，85%（有时可用50%）水合肼及双缩乙二醇或三缩乙二醇同置于圆底烧瓶中回流3-4小时便告完成。这一方法避免了凯惜纳-乌尔夫还原法要使用封管和金属钠以用难于制备和价值昂贵的无水肼的缺点，产率大大提高。因此，黄鸣龙改良的凯惜纳-乌尔夫还原法在国际上应用广泛，并写入各国有机化学教科书中，简称黄鸣龙还原法。后来，他经常以此为例，向青年科技人员说明做实验一定要认真观察实验现象，并一再强调在反应中，出现了异常现象应尽可能地将反应结果弄明白这一实事求是、坚持真理的科学态度。

(3) 甾体激素的合成和有关反应的研究: 1958年, 黄鸣龙等利用薯蓣皂为原料以七步合成了可的松, 使我国的可的松合成跨进了世界先进行列。黄鸣龙对口服避孕药的结构研究和合成也作出了贡献。其中, 甲地孕酮用口服避孕药不仅在我国是首创, 在英国也被用作口服避孕药。

作业:

1. (2, 4, 10)

7.

8. (2)

9.(1, 3, 5)

10.

11.(1, 3)

14.