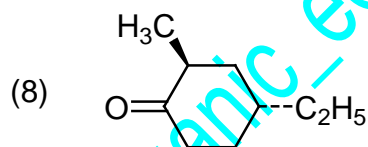
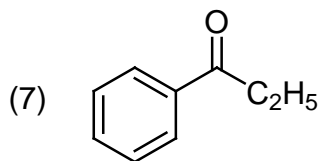
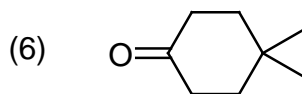
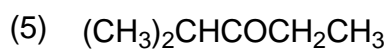
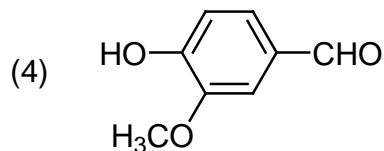
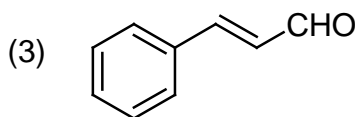
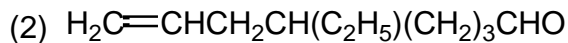
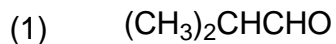


第十一章 醛酮

11-1 用系统命名法命名下列各化合物:



解答:

(1) 2-甲基丙醛

(2) 5-乙基-7-辛烯醛

(3) 3-苯基丙烯醛

(4) 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛

(5) 2-甲基-3-戊酮

(6) 螺[2.5]辛烷-6-酮

(7) 1-苯基-1-丙酮

(8) (2S, 4R)-2-甲基-4-乙基环己酮

11-2 写出下列有机物的构造式:

(1) 2-methylbutanal

(2) cyclohexanecarbaldehyde

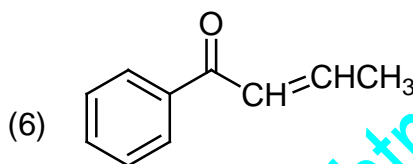
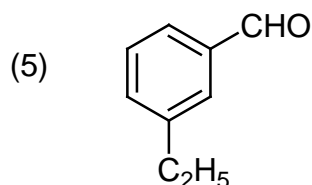
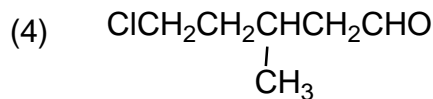
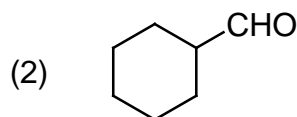
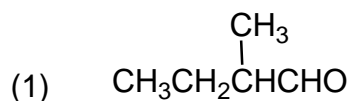
(3) 4-penten-2-one

(4) 5-chloro-3-methylpentanal

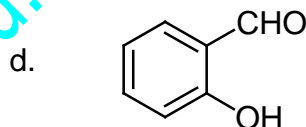
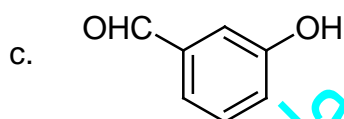
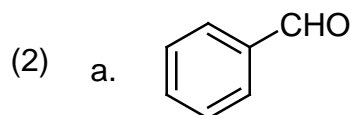
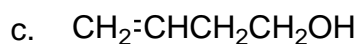
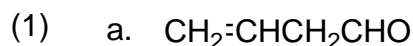
(5) 3-ethylbenzaldehyde

(6) 1-phenyl-2-buten-1-one

解答:



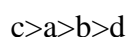
11-3 以沸点增高为序排列下列各化合物，并说明理由。



解答：

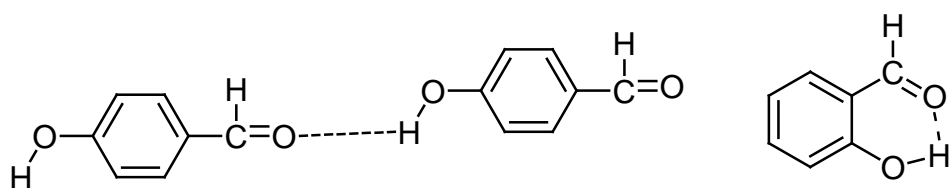
在分子量十分接近且元素组成也基本相同的前提下，分子间的相互作用力愈大，化合物的沸点也就愈大。

(1) 化合物 c 分子内存在羟基，因此分子间会产生氢键作用；化合物 a 分子内的醛基的偶极矩相当大，分子间存在较强的偶极相互作用；化合物 b 的烯醚结构也有一定的极性，但比醛小；化合物 d 基本上无明显的极化，分子间相互作用较小。综合上述分析，这些化合物的沸点高低次序为：



(2) 化合物 a 只存在较强的偶极相互作用，而无氢键作用，其他三个化合物(b、c、d)都存在氢键作用。化合物 b 和 d 分子内羟基的给电子效应与醛基的拉电子效应相互加强，使分子的偶极矩比简单的苯甲醛和苯酚的偶极矩大，而化合物 c 则无此加强作用，化合物 b 易形成分子间氢键，而化合物 d 则易形成分子内氢键。

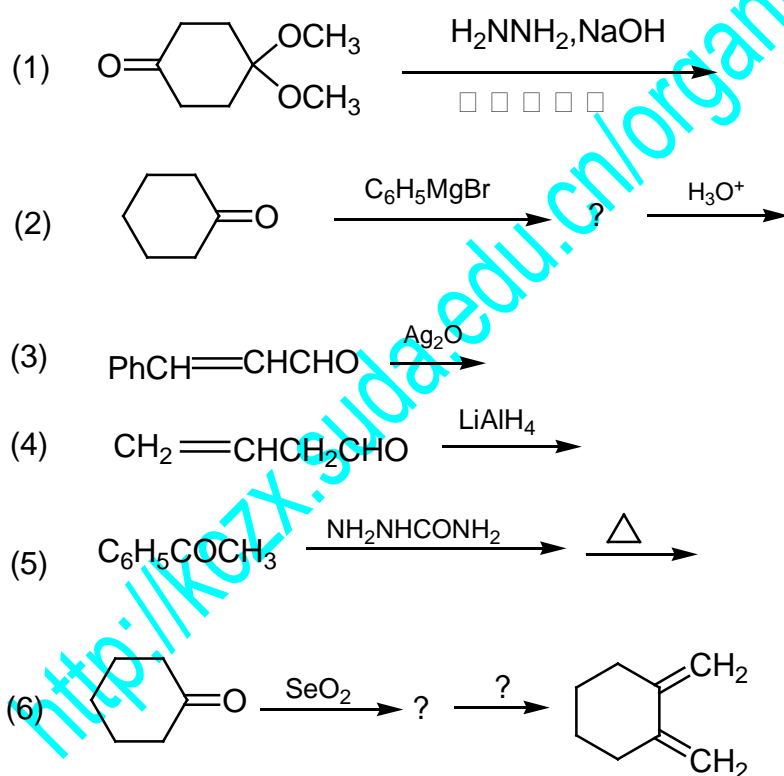
即

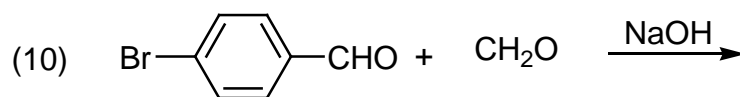
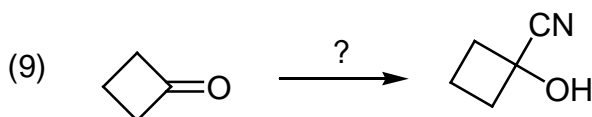
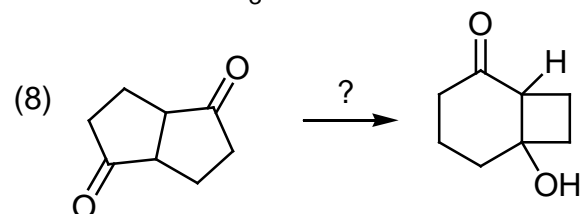
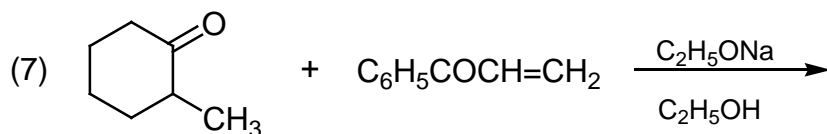


分子内氢键的形成将大大降低化合物的沸点，综合上述分析，这些化合物的沸点由高往低的次序为

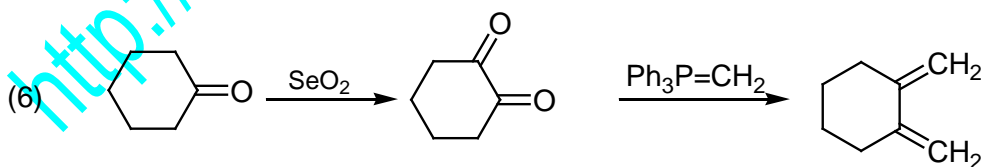
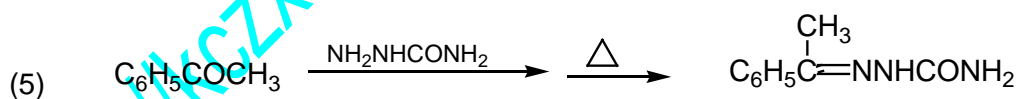
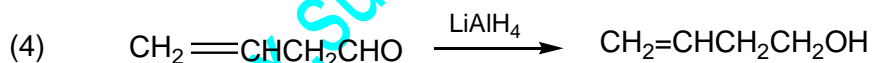
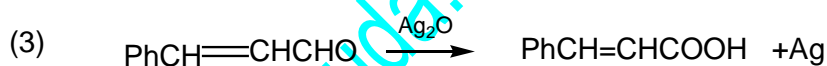
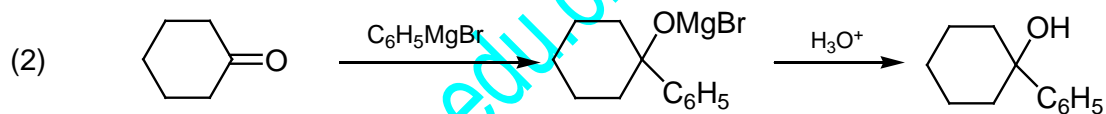
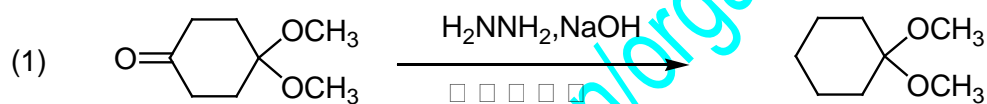
$$b > c > d > a$$

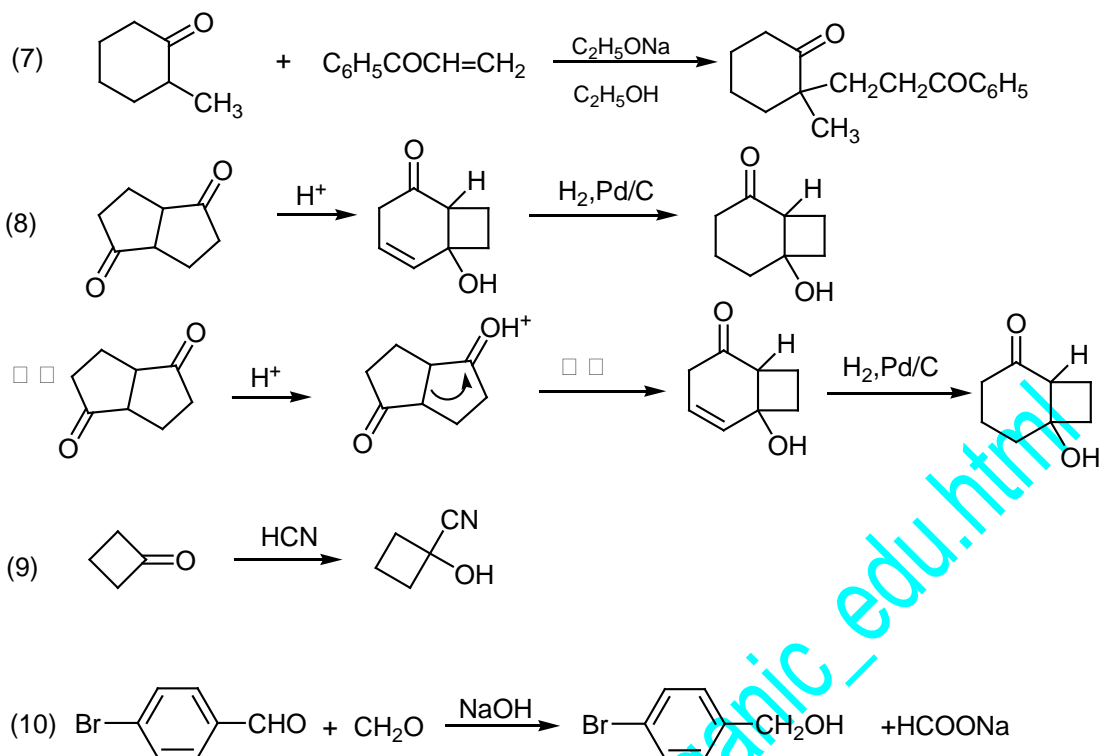
11-4 完成下列反应方程式





解答:



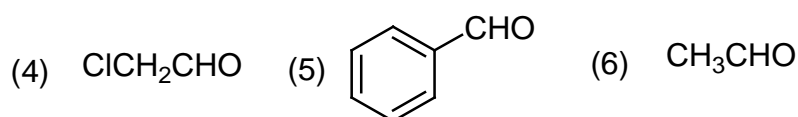


11-5 试设计一个最简便的化学方法，帮助某工厂分析其排出的废水中是否含有醛类，是否含有甲醛？并说明理由。

解答：醛类化合物遇到银氨溶液，会发生氧化还原反应，醛被氧化成酸，银氨离子被还原为银而产生银镜。因此，可以利用 AgNO_3 的氨水溶液来分析废水中是否含有醛。

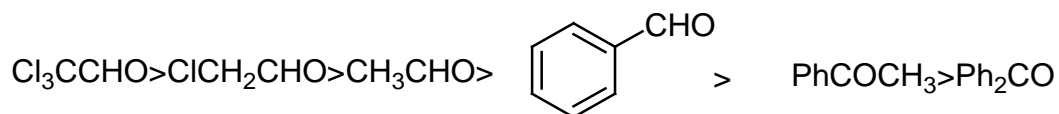
甲醛可以用席夫试剂来测定，席夫试剂由品红水溶液与 SO_2 组成，本身无色。该试剂遇醛显红色。但加入稀硫酸后，其他醛颜色皆褪去，只有甲醛溶液所显的颜色依然保持。因此，可以用席夫试剂来区分甲醛与其他醛。

11-6 以 HCN 对羰基亲核加成反应平衡常数 K 增大为序，排列下列化合物，并说明理由。

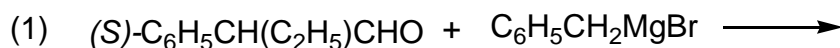


解答： HCN 对醛酮的亲核加成反应的平衡常数 K 的大小主要取决于羰基碳原子上的电子云密度的大小，以及该碳原子上所连接的基团的体积大小。碳原子上正

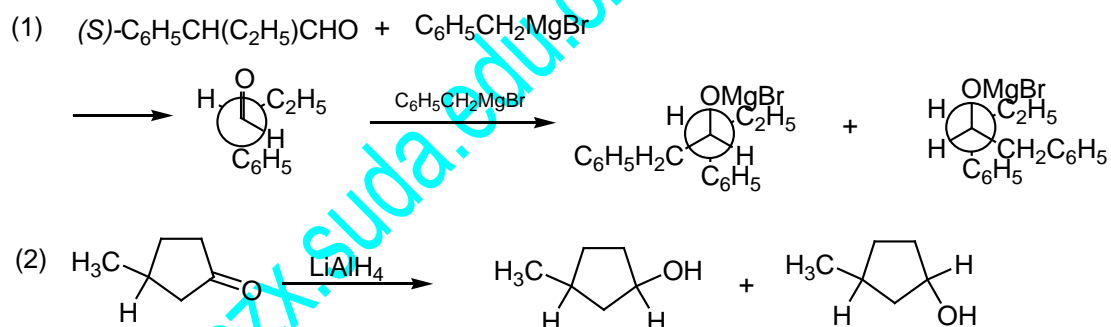
电荷密度越高，K 值越大。由于该碳上连有共轭基团或给电子基团是会降低其正电荷密度，因此，可以按 K 值由大到小将这些化合物排列如下：



11-7 预测下列反应的主要产物：

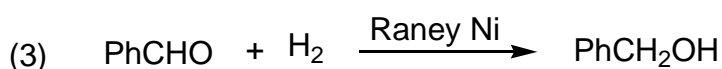
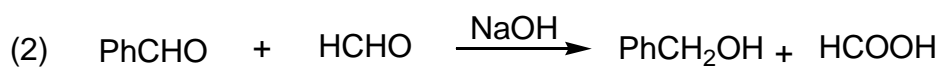
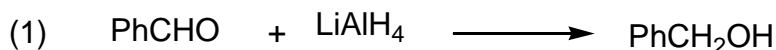


解答：（1）由于醛的 α -碳为手性中心，格氏试剂进攻醛的羰基时，会受到 α -碳原子上连接的基团的立体位阻的影响。根据 Cram 规则，格氏试剂的进攻方向主要取决于 α -手性碳原子上各原子（团）体积的相对大小。



11-8 用反应方程式表示由苯甲醛制备苯醇的三种不同方法，并指出各有什么特点。

解答：用苯甲醛制取苯醇的方法主要是还原法。

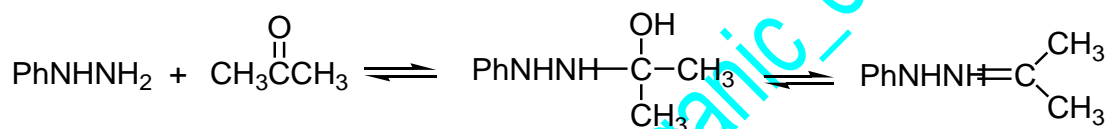


第一种方法（1）为负氢试剂还原法，除了 LiAlH_4 外，还可以用 NaBH_4 还原，这类方法便于实验室使用，操作方便。第二种方法（2）利用价廉的 HCHO 为还原剂，但反应需用浓的 NaOH 水溶液。第三种方法（3）制取的产物易于分离，且需用催化剂，一般适用于大规模的还原。

11-9 写出 CH_3COCH_3 与苯肼反应的机制，并说明为什么弱酸性介质（ $\text{pH} \sim 3.5$ ）反应速率快，而过强的酸性介质及碱性介质都降低反应速率。

解答：

苯肼与丙酮的反应机理为

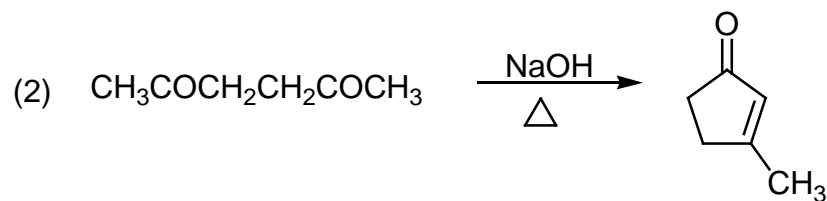
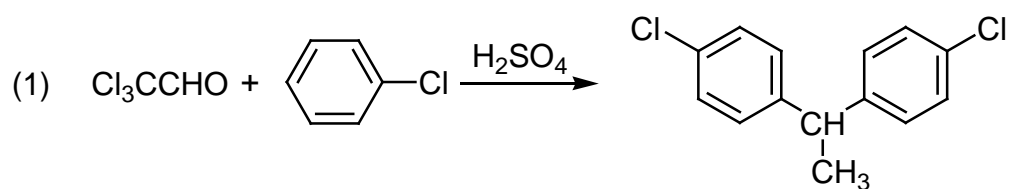


在弱酸性介质中， PhNHNH_2 将以中性分子和质子化苯肼两种形式存在，而丙酮分子也可以发生一定程度的质子化，中性 PhNHNH_2 与质子化丙酮间的亲核加成反应要比中性丙酮间的亲核加成反应更易进行，因而反应速率快。

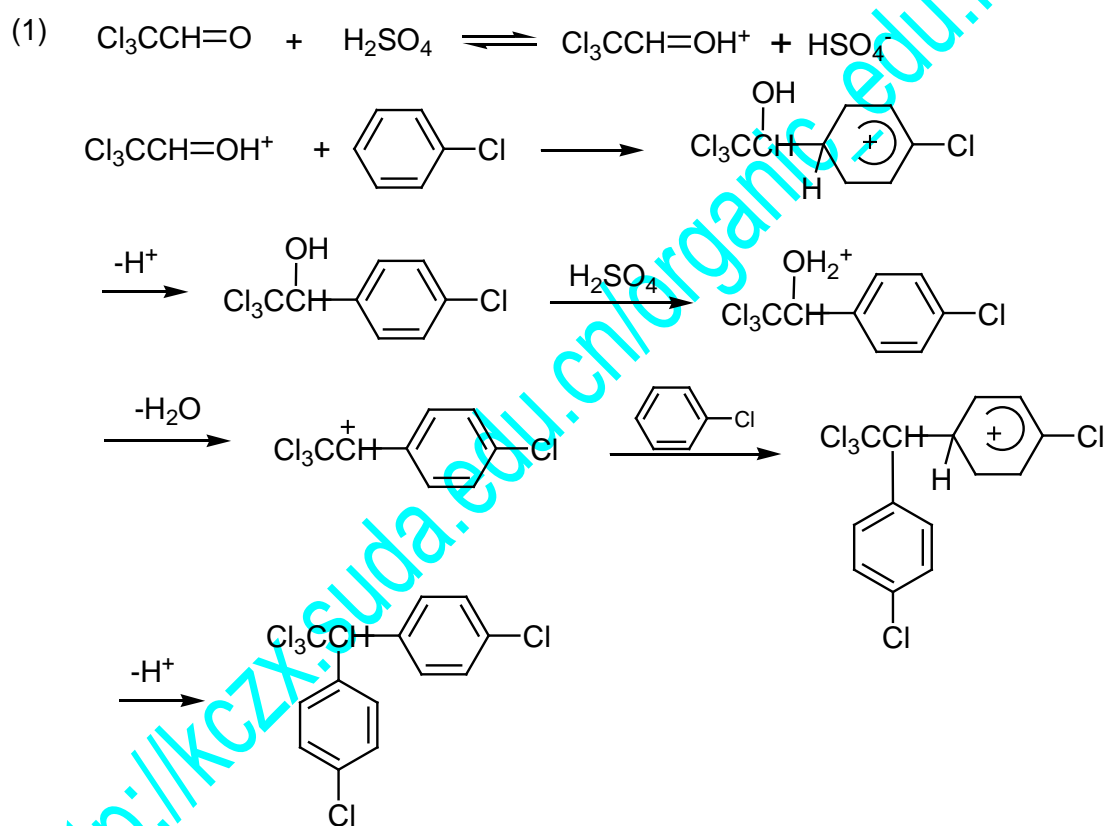
在强酸性介质中，所有 PhNHNH_2 分子将以质子化形式存在，虽然丙酮的质子化比例也有所提高，但由于亲核能力大大下降，所以不利于反应的进行。

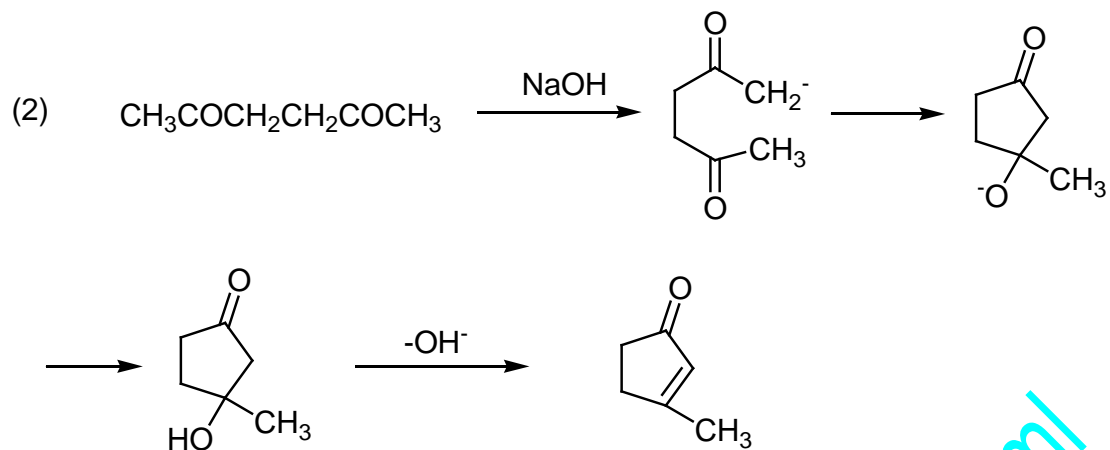
在强碱性介质中，苯肼将主要以中性分子形式存在，而丙酮不可能形成质子化形式，所以不利于反应的进行。此外，丙酮还可能会发生自身的羟醛缩合反应，导致副产物的形成。

11-10 对下列反应提出合理的机理：

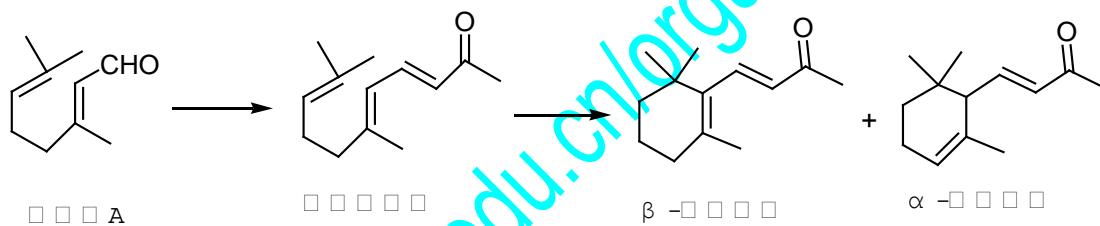


解答:





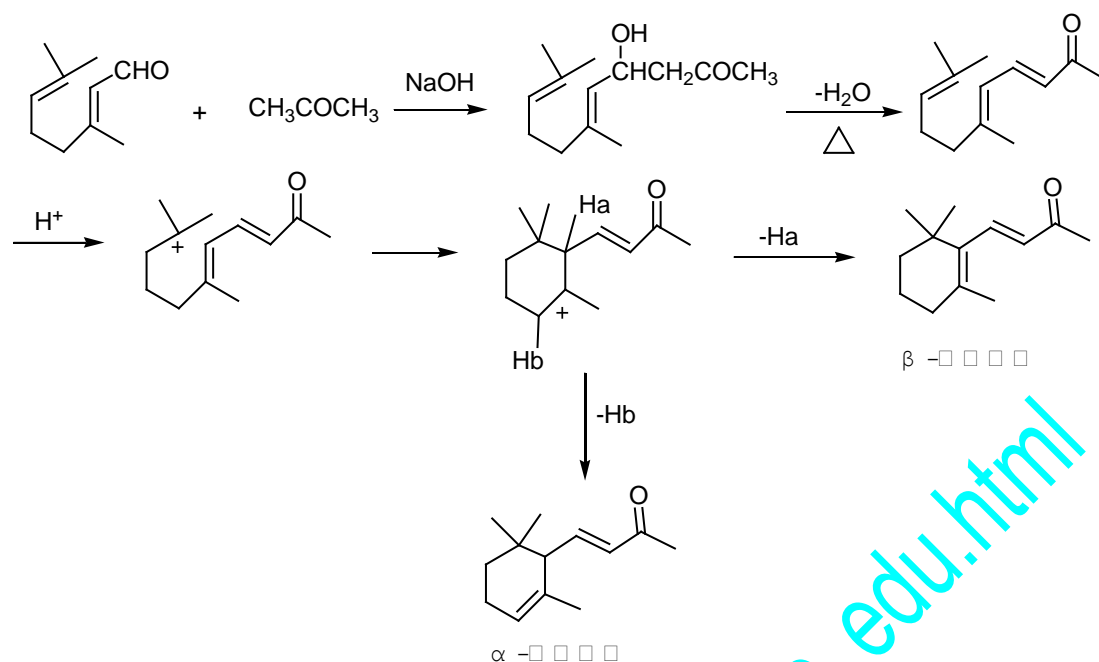
11-11 我国盛产山苍籽精油，用其主要成分柠檬醛 A 可以合成具有工业价值的紫罗兰酮：



试回答：

- (1) 拟出能解释上述反应的历程；
- (2) 第二步反应中 β -紫罗兰酮是占优势的产物，为什么？
- (3) 在紫外-可见光谱中，哪一个紫罗兰酮异构体吸收较长的光波，为什么？

解答：(1)



(2) 由于失去质子 H_a 后能形成共轭体系，反应的活化能较低，所以 β -紫罗兰酮成为主要产物。而失去质子 H_b 后则形成了一个孤立双键，所以在能量上是不利的。

(3) 由于 β -紫罗兰酮的共轭体系比 α -紫罗兰酮的共轭体系大，前者的紫外吸收波长将较后者的长。

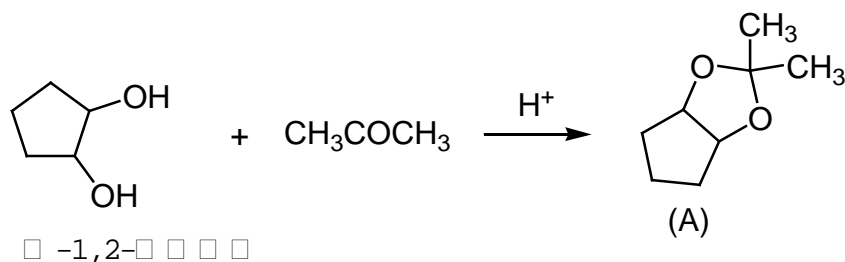
11-12 将顺-1,2-环戊二醇和丙酮及少量酸的混合物进行回流，用分水器不断除水，获得分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ 的产物 A，A 对碱稳定，遇稀酸生成原料。

(1) 推测 A 的结构；

(2) 用反-1,2-环戊二醇进行同样的实验，却不发生反应，为什么？

解答：

(1) 根据题意，化合物 A 是缩醛，反应过程为：



(2) 对于反-1,2-环戊二醇, 由于分子内两个羟基处于反式位置, 形成五元环的缩醛将会存在很强的环张力。因此, 反应不易进行。

11-13 化合物 B(C₉H₁₀O) 碘仿实验呈阴性, IR 谱中 1690cm⁻¹ 处显一强吸收峰; NMR 谱中 δ 值 1.2 (3H) 三重峰, δ 值 3.0 (2H) 四重峰, δ 值 7.1 (5H) 多重峰。试推测化合物 B 的结构。

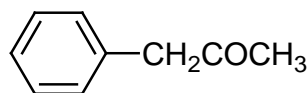
B 的异构体 B' 碘仿实验呈阳性, IR 谱中 1705 cm⁻¹ 处显一强吸收峰; NMR 谱中 δ 值 2.0 (3H) 三重峰, δ 值 3.5 (2H) 四重峰, δ 值 7.1 (5H) 多重峰。试推测化合物 B' 的结构。

解答:

有分子式 C₉H₁₀O 可以算出化合物 B 的不饱和度为 5, IR 数据表明分子内含有一个羰基, 1690 cm⁻¹ 处产生的吸收峰暗示该羰基可能与某一基团间有共轭作用。NMR 谱显示, δ 值 1.2, 和 3.0 两处的吸收峰源于 CH₃CH₂, δ 值 7.1 处吸收峰源于苯基, 由此可以推测出化合物 B 的构造式为



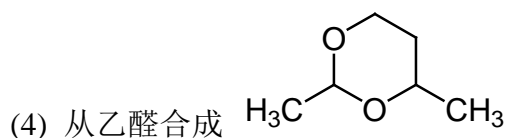
对化合物 B', 因会发生碘仿反应, 预计存在 COCH₃ 结构单元, δ 值 3.5 处的两个氢呈现单峰, 说明分子内有一个孤立 CH₂ 基团。 δ 值为 7.1 出 5H 应归属于苯基, 因此, 化合物 B' 的构造式为



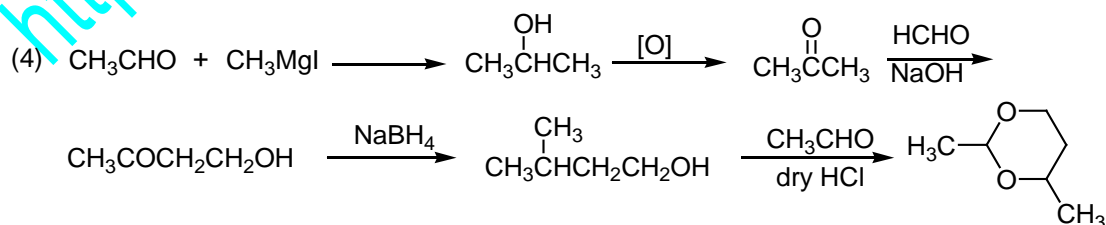
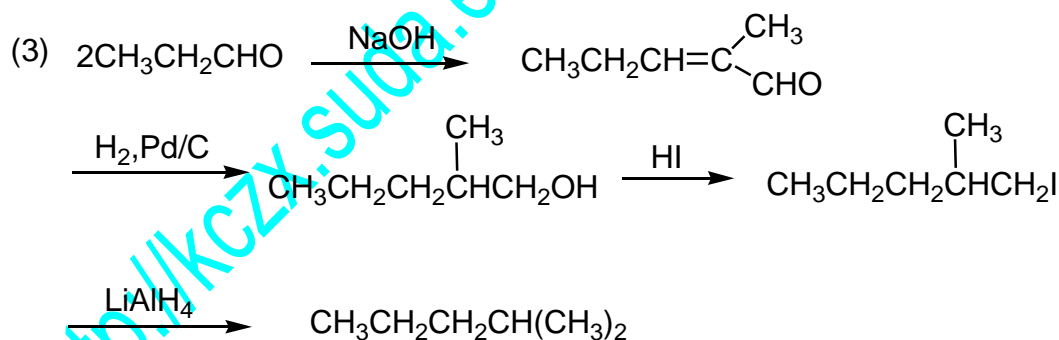
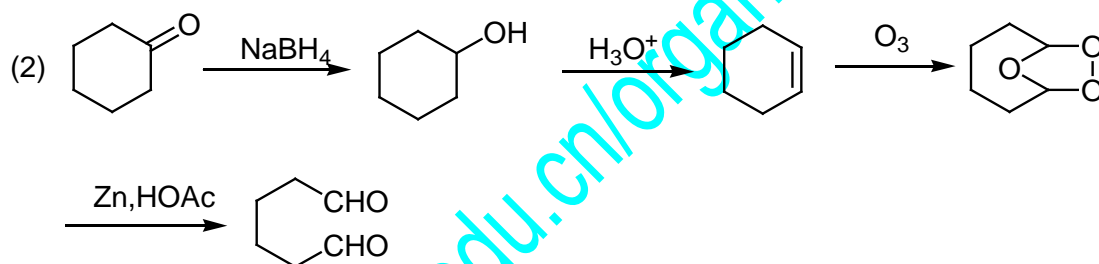
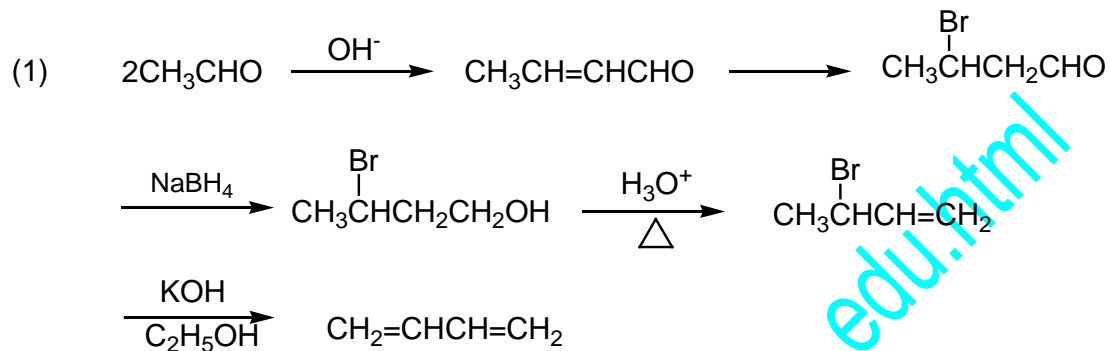
11-14 由指定原料及必要的有机、无机试剂合成:

- (1) 从乙醛合成 1,3-丁二烯
- (2) 由环己酮合成己二醛

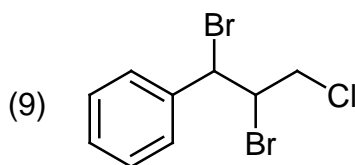
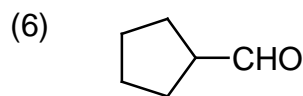
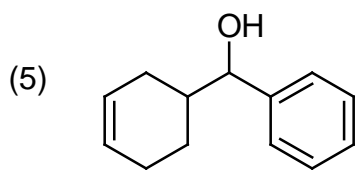
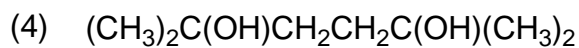
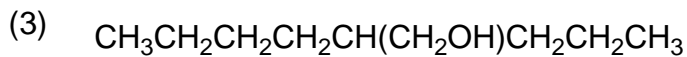
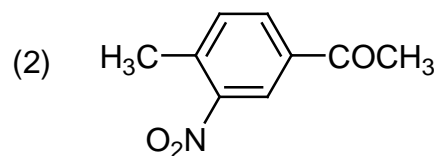
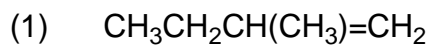
(3) 从丙醛合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$



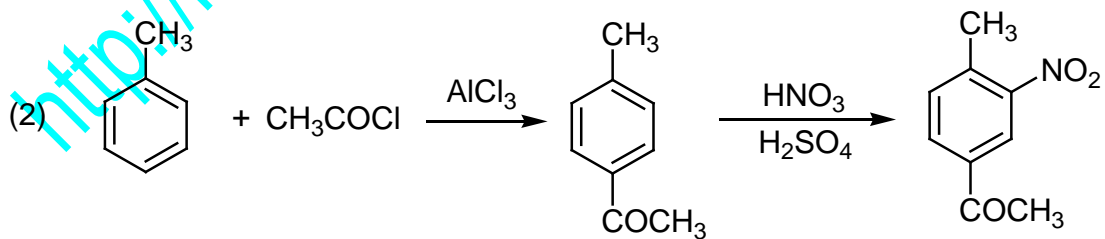
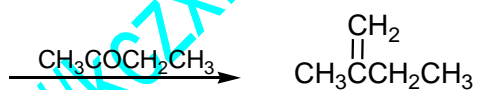
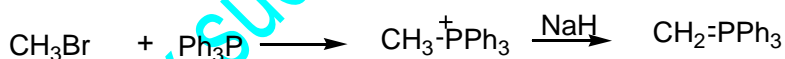
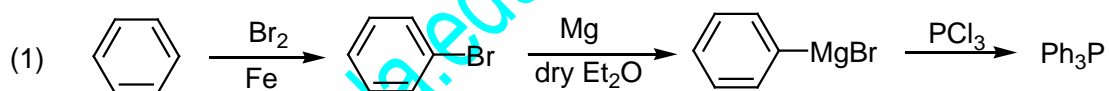
解答:

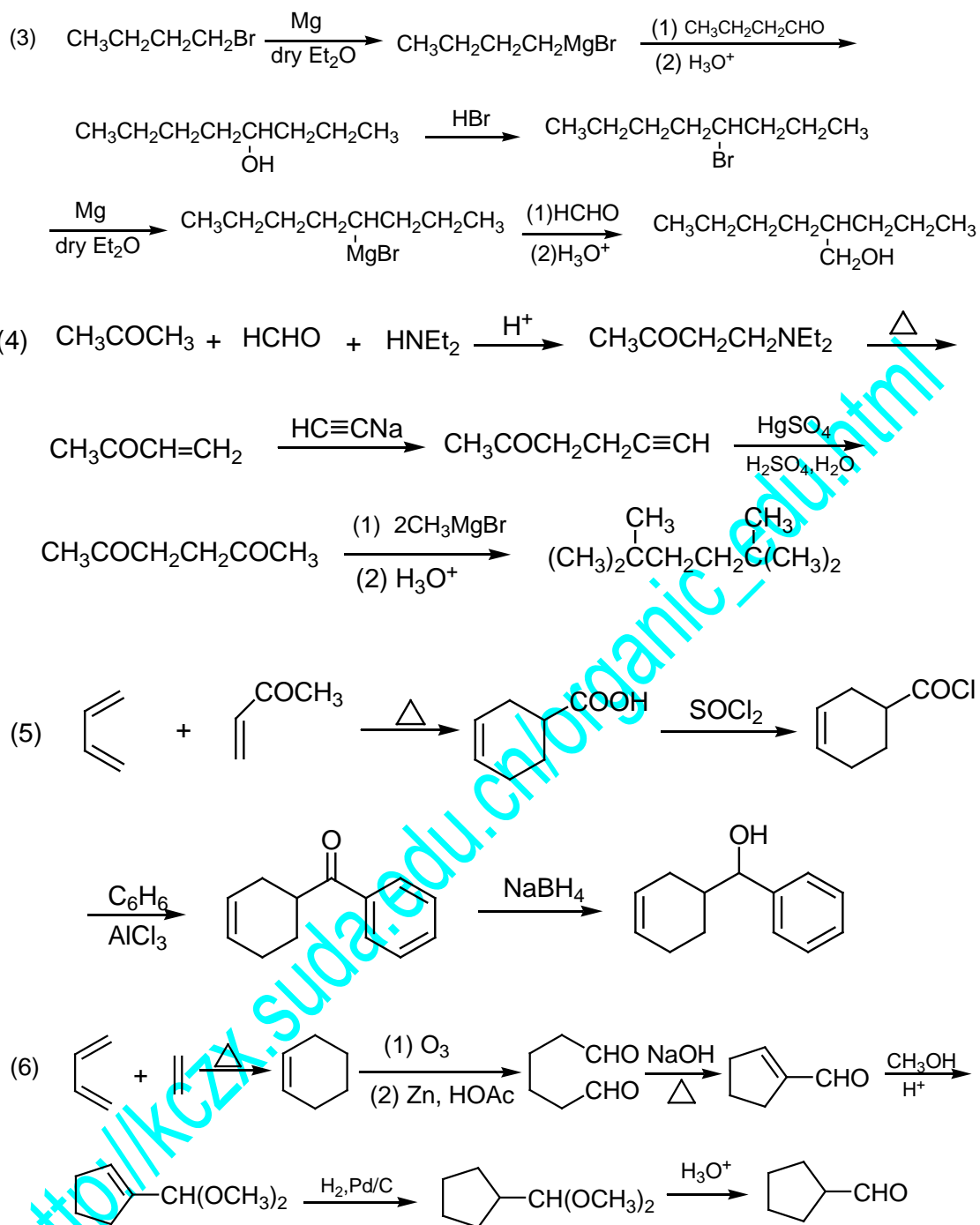


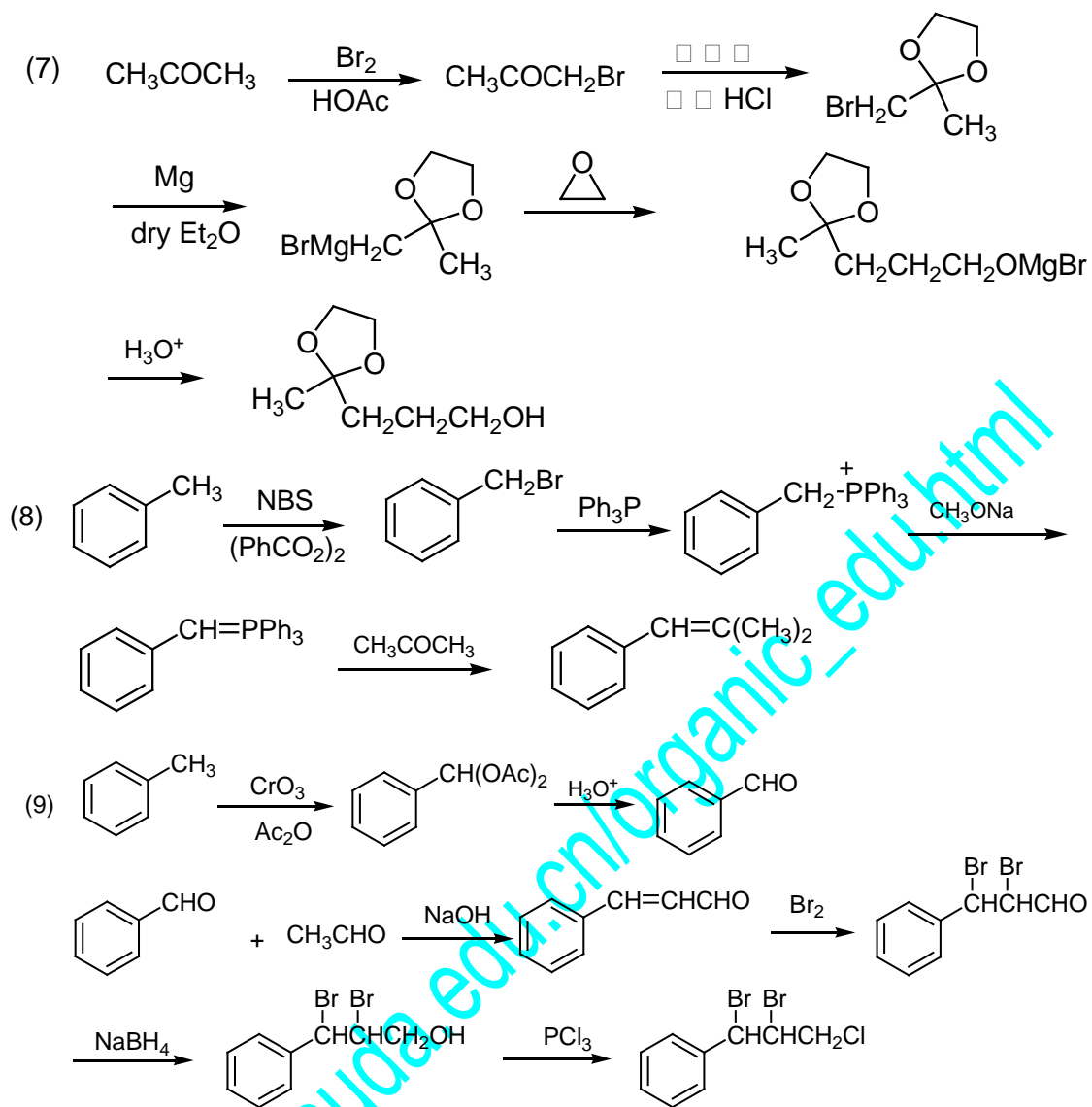
11-15 以苯、甲苯、四个碳或四个碳以下的简单原料合成下列化合物:



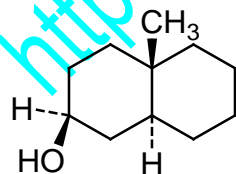
解答:



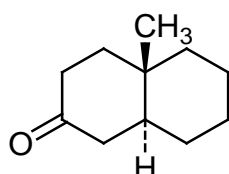




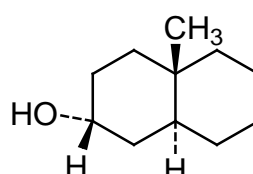
11-16 比较下列化合物 C 和 D，哪个较稳定？为什么？从化合物 E 出发分别合成 C 和 D，各应使用什么试剂？为什么？



(C)



(D)

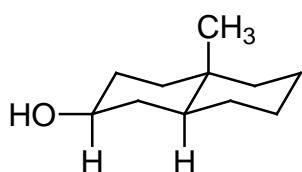


(E)

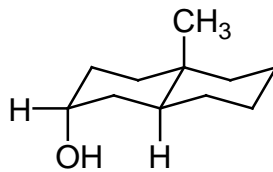
解答：

化合物 C 和 D 为非对映异构体，其稳定性差异主要由分子内各基团间的排斥作用大小的不同引起。因此，通过分析 C 和 D 的稳定构象，可以判断它们的相

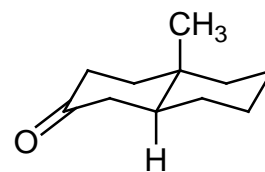
对稳定性大小。



C □ □ □ □ □



D □ □ □ □ □



E 的稳定构象

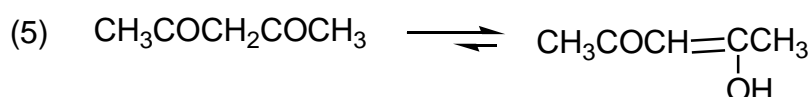
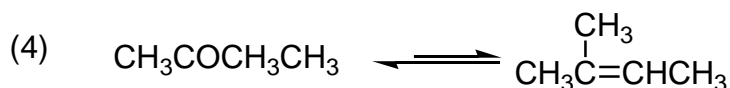
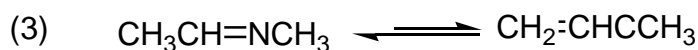
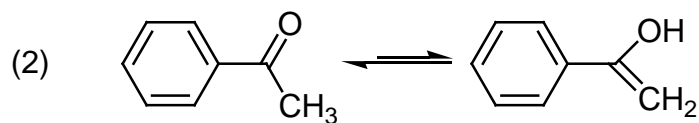
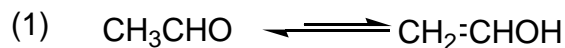
比较 C 和 D 的稳定构象，可知 C 中羟基处于稳定的 e 键上，而 D 中羟基处于较高能量的 a 键上，所以 C 的稳定性要比 D 的高。

C 和 D 可以看做是化合物 E 的还原产物，当使用立体位阻较小的 LiAlH_4 做还原剂时，氢负离子倾向于从 a 键方向进攻，形成稳定性较高的化合物 C；但用立体位阻较大的试剂，如三仲丁基硼氢化锂 $[\text{LiBH}(\text{s-Bu})_3]$ ，进行还原时由于从 a 键方向进攻会遭遇严重的空间位阻，故氢负离子优先从 e 键方向进攻，形成化合物 D。

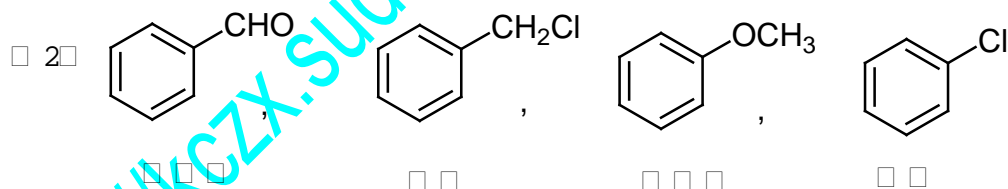
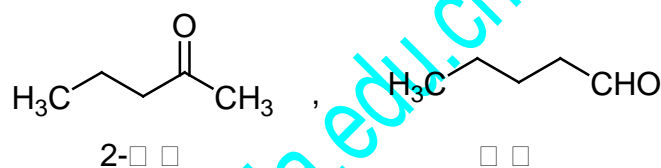
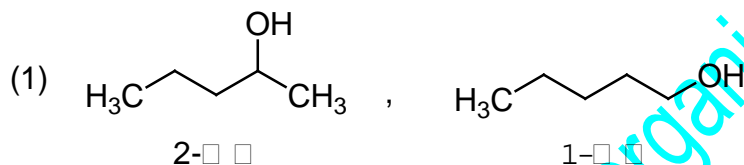
11-17 写出下列各化合物存在的酮式-烯醇式互变异构，用长箭头指向较稳定的一方（如有二个或二个以上的烯醇式，指出哪一个较稳定）：

- (1) 乙醛 (2) 苯乙酮 (3) 乙醛与甲胺形成的亚胺
(4) 丁酮 (5) 乙酰丙酮 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)

解答：

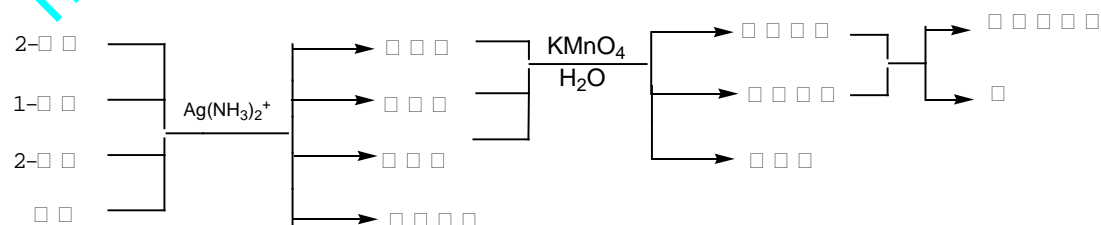


11-18 用简单的化学方法区别下列各组化合物:



解答:

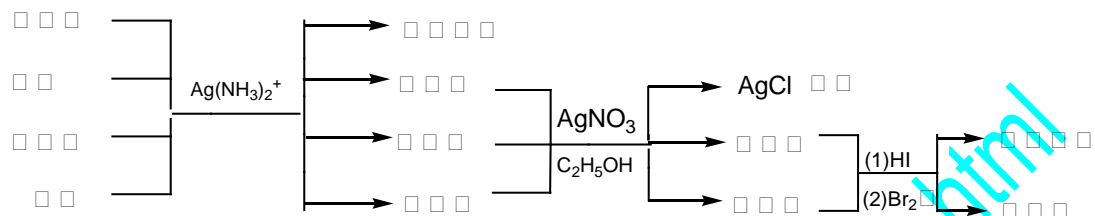
(1) 在这组化合物中, 分别存在醛、酮和醇。



醛可以用 Tollens 试剂区分。醇可以被 KMnO_4 水溶液氧化, 从而使紫色褪去,

而含有 CH_3CHOH 结构单元的醇在 I_2 和 NaOH 水溶液中会先被氧化成甲基酮，甲基酮可以进一步发生碘仿反应，产生黄色油状物碘仿。

(2)

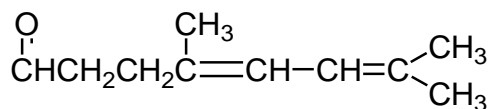


醛可以用 Tollens 试剂区分。苯氯与 AgNO_3 乙醇溶液反应产生白色 AgCl 沉淀、苯甲醚经 HI 水溶液处理后形成苯酚，它与溴水反应形成不溶于水的 2,4,6-三溴苯酚，而氯苯不发生反应。

11-19 化合物 F，分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ，能发生银镜反应，F 对 220nm 的紫外光有强烈吸收，核磁共振数据表明 F 分子中有三个甲基，双键上氢原子的核磁共振信号互相无偶合作用。F 经臭氧化还原水解后得等物质的量的乙二醛、丙酮和化合物 G，G 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ，G 能发生银镜反应和碘仿反应，试推出化合物 F 和 G 的合理结构。

解答：分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 的化合物 F 的不饱和度为 3，说明分子内不包括苯环，F 可以发生银镜反应，说明为醛类化合物。F 在 220nm 处有强紫外吸收，表面它为共轭分子，由 F 的臭氧化还原可知，其分子内含有 =CH-CH= 和 $\text{=C(CH}_3\text{)}_2$ 两种结构单元。G 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ，说明含有 2 个不饱和度，其中一个为醛基，另一个可能为 CH_3CO 基。由此可以推测 G 的结构式为 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

综上所述，F 的分子结构式应该是



11-20 丙酮在碱性水溶液中加热产生一种液体有机化合物，经质谱测定其 M^+ 的 m/z 为 98，其紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱如图 11-1 所示，写出它的构造式。

解答：由该化合物的紫外光谱可以看出，由于在 $>230\text{nm}$ 处有强吸收峰，说明为共轭羰基化合物。这一点也可以由 IR 谱作进一步验证， 1690cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动， 1368cm^{-1} 附近的双峰显示该化合物含有偕二甲基结构。由 ^1H NMR 谱可知，该化合物含有一个烯氢，三个互不产生偶合裂分的简单甲基。考虑到化合物的分子量为 98，可以断定其结构是为

