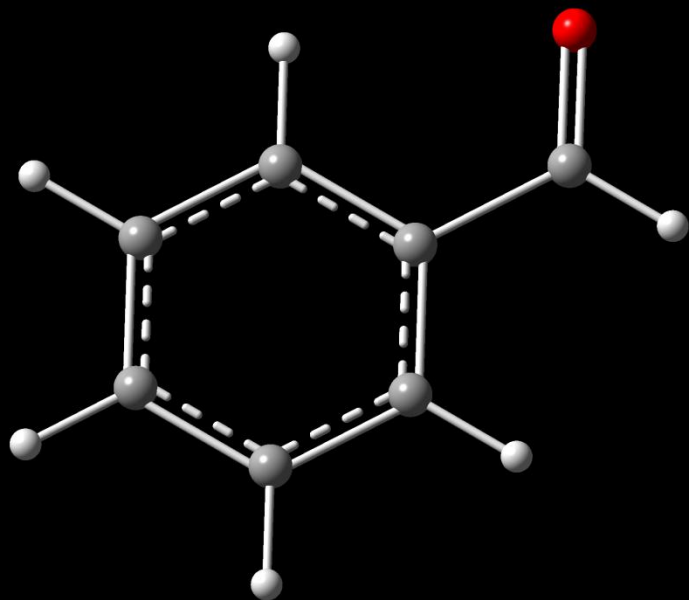


有机化学



白若鹏
重庆大学化学化工学院
理科楼LC220
ruopeng@cqu.edu.cn

有机化学：

它是一个学科，不只是一门课程

教学安排：

有机化学（下）：32课时

章	内容	学时
十一	醛酮	8
十二	羧酸	3
十三	羧酸衍生物	3
十四	碳负离子反应	6
十五	含氮化合物	4
十六	杂环化合物	4
十七	有机合成基础	4

第十一章 醛、酮



醛、酮的结构、分类和命名



醛、酮的物理性质



醛、酮的亲核加成反应



α -活泼氢的反应



Wittig (魏梯息) 反应



α, β -不饱和醛酮的反应



醛、酮的氧化反应

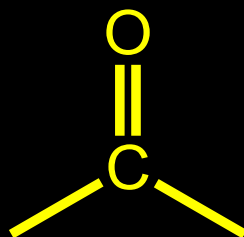


醛、酮的还原反应

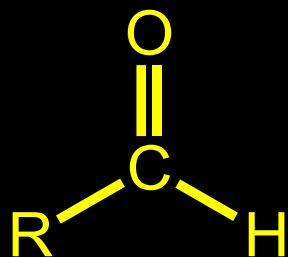


醛、酮的制备

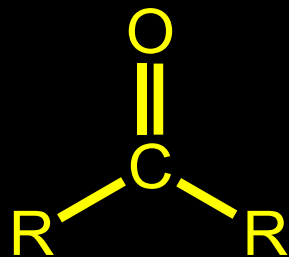
概述



羰基化合物



醛

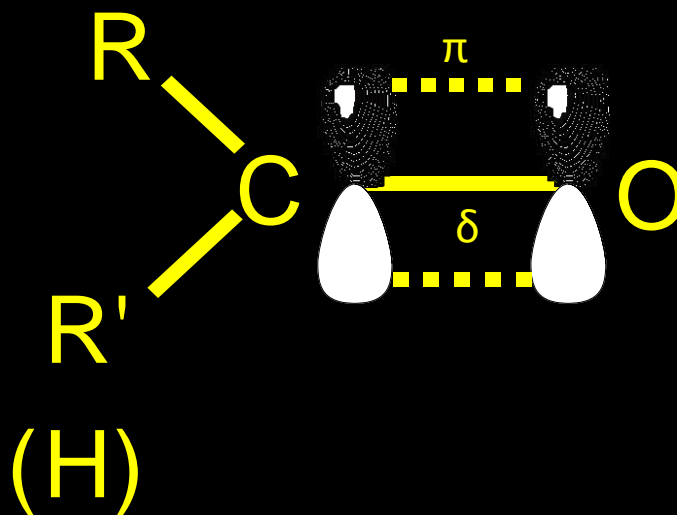


酮

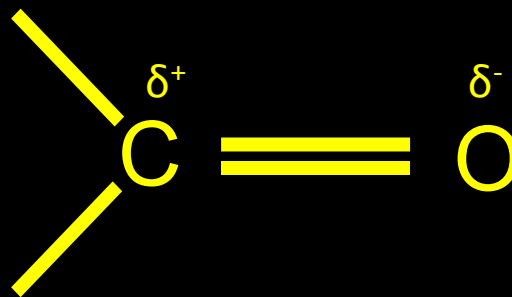
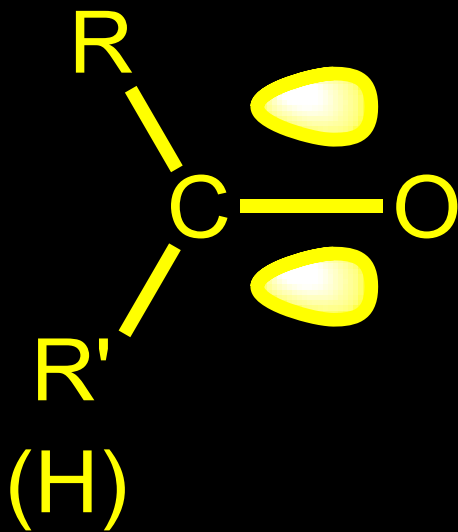
11.1 醛、酮的结构、分类和命名

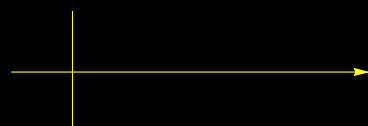
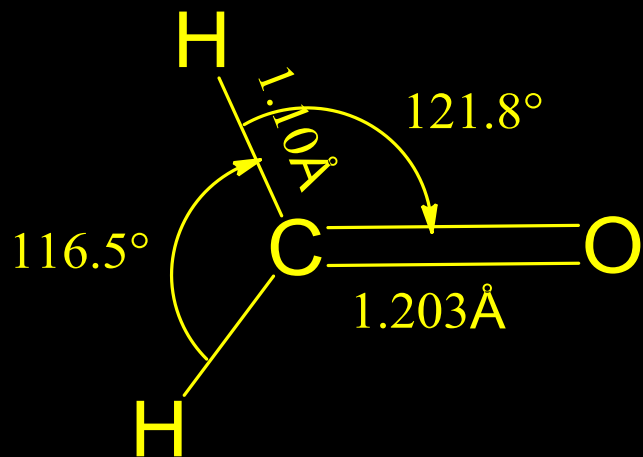
一、醛、酮的结构

C: sp^2 杂化

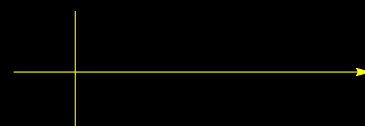
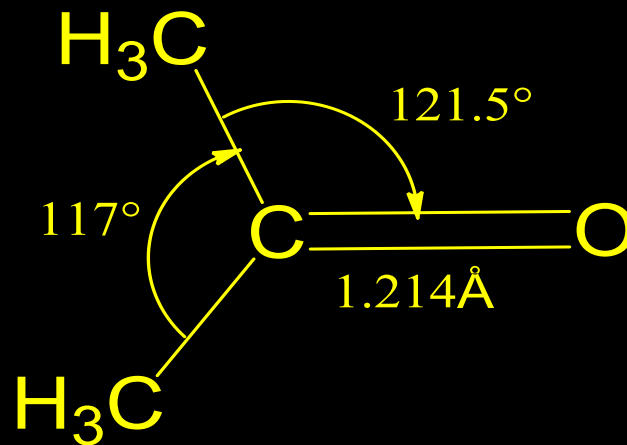


羰基：极性共价键
电负性：O>C
电子云偏向于氧



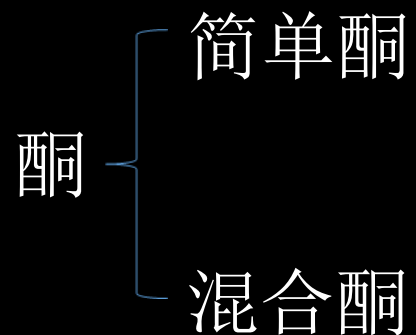
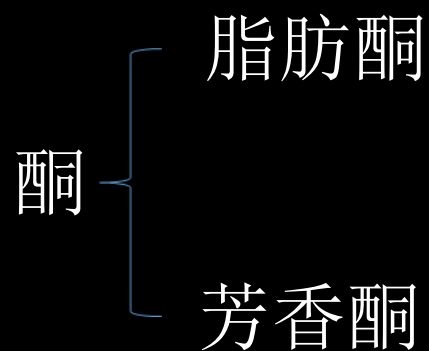
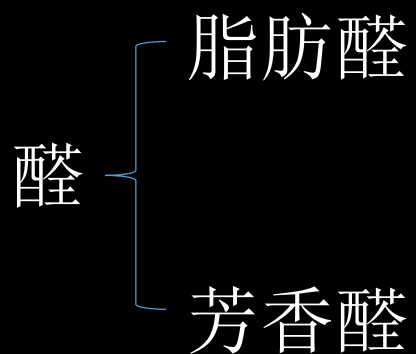


$$\mu = 2.27\text{D}$$



$$\mu = 2.85\text{D}$$

二、醛、酮的分类



三、醛、酮的命名

1. 普通命名法

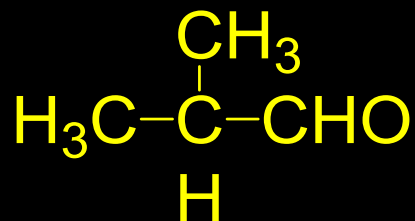
A. 醛——与醇的命名类似



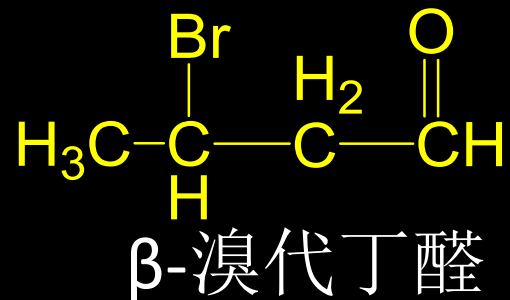
乙醛



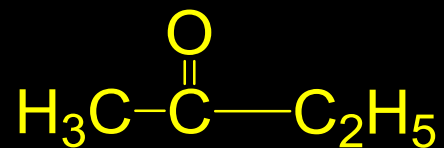
丙烯醛



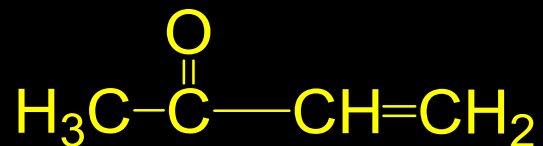
异丁醛



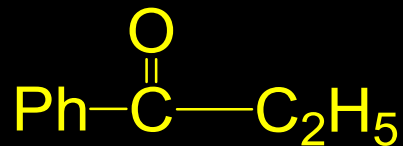
B. 酮——与醚的命名类似



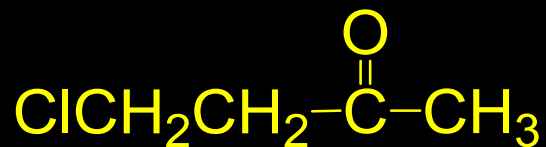
甲（基）乙（基）酮



甲基乙烯基酮



苯基乙基酮



甲基-β-氯乙基酮

芳香酮“基”字不可随意省略！

2.IUPAC命名法

A.脂肪醛、酮

a)主链:

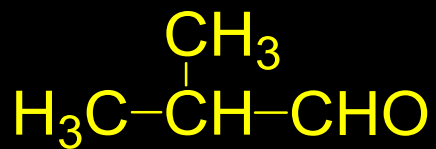
含羰基在内的最含长碳链

含不饱和键时，选择羰基和不饱和键在内的最长碳链作为主链

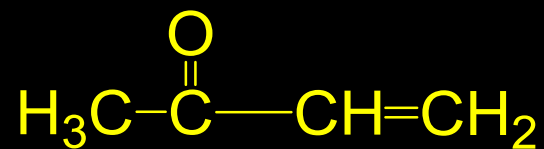
b)编号:

从靠近羰基一端开始编号

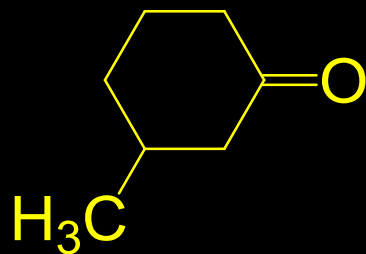
标出酮羰基位号



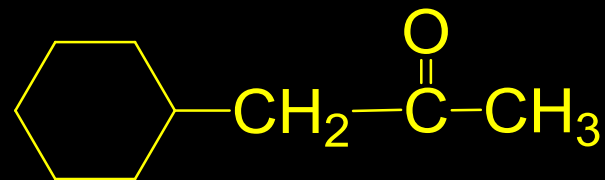
2-甲基丙醛



3-丁烯-2-酮



3-甲基环己酮



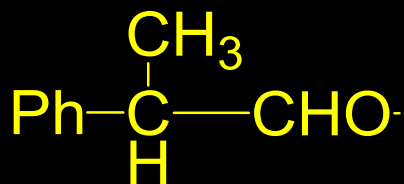
1-环己基-2-丙酮

B. 芳香醛、酮

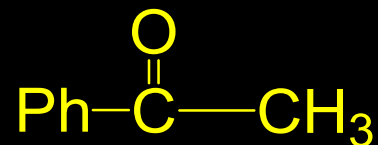
芳基作为取代基



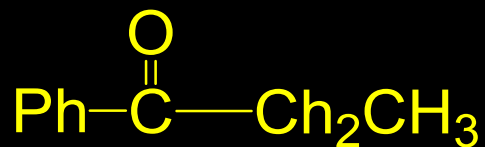
苯甲醛



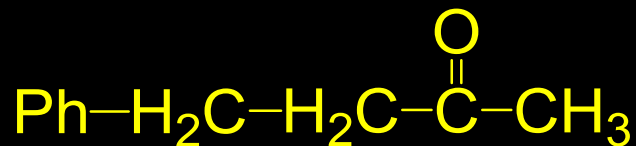
2-苯基丙醛



苯乙酮



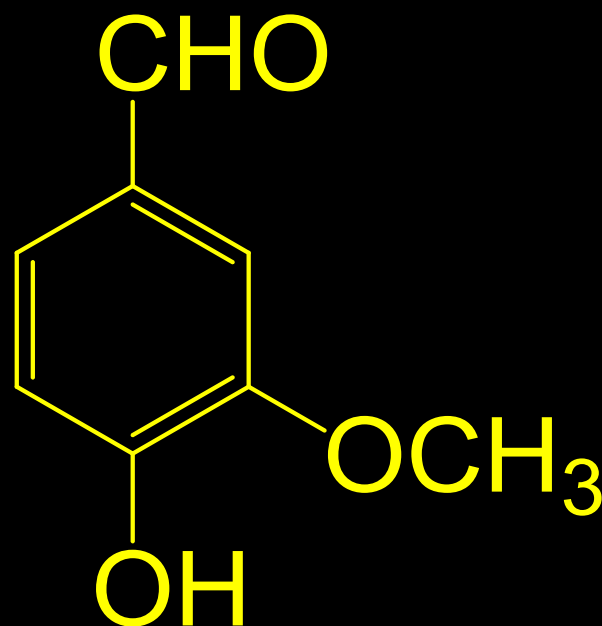
苯基丙酮



4-苯基-2-丁酮



邻羟基苯甲醛
水杨醛



4-羟基-3-甲氧苯甲醛
香兰醛
香兰素

C.多元醛、酮

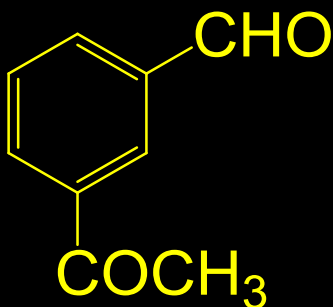
醛、酮羰基同时存在，以醛为母体



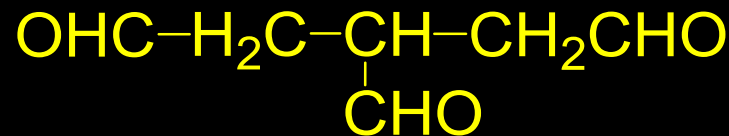
戊二醛

4-氧代戊醛

2, 4-戊二酮
(乙酰丙酮)



3-乙酰基苯甲醛



3-甲酰基戊二醛

11.2 醛、酮的物理性质

一、沸点:

分子量相近化合物的沸点:

醇>醛、酮>烷烃、醚

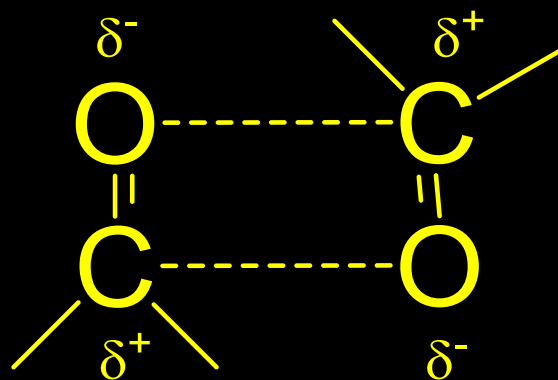
	b.p.(°C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	80
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	76
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	35

醛、酮的沸点低于醇：

不能形成分子间氢键

醛、酮的沸点高于烷烃等：

极性分子，偶极-偶极相互作用

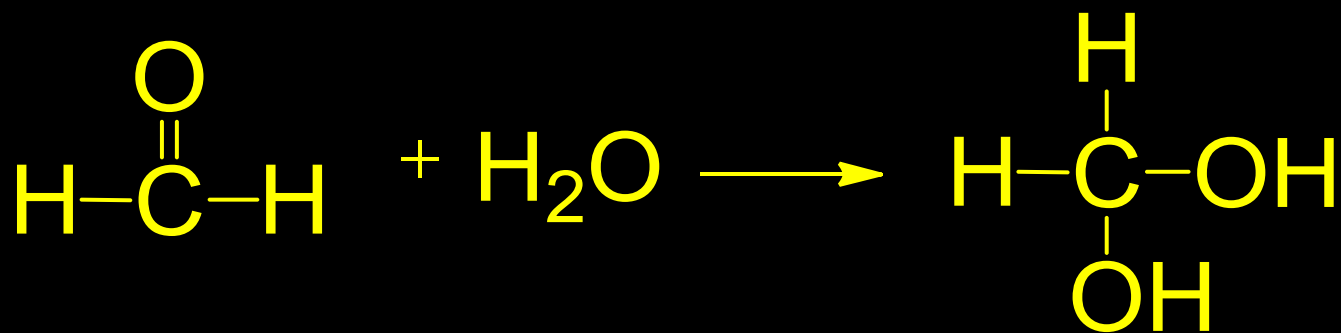


二、溶解度：

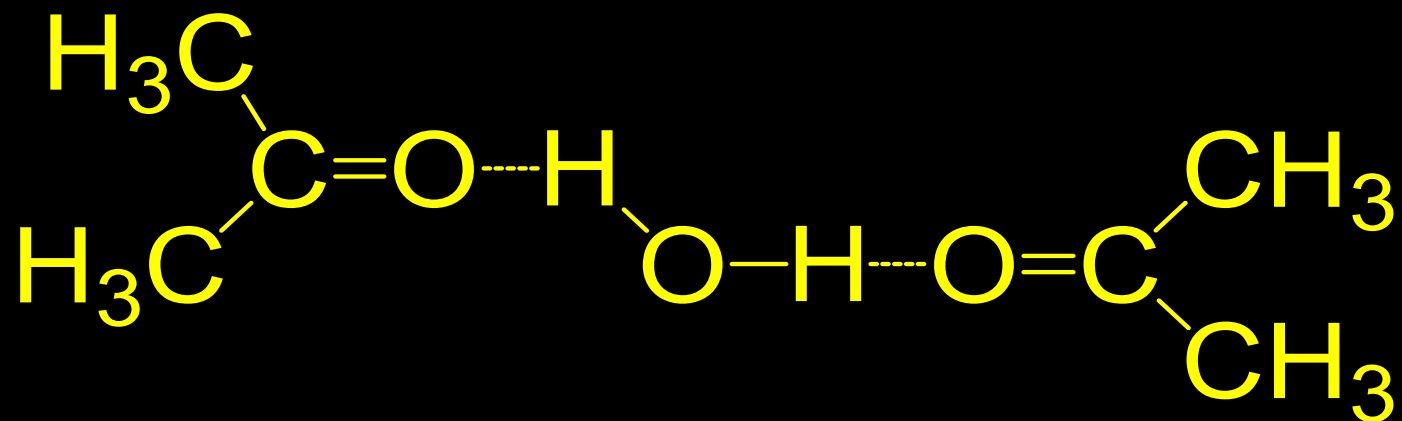
低级醛、酮溶于水

HCHO、CH₃CHO、CH₃COCH₃与水互溶

例：40%HCHO的水溶液——福尔马林
(标本防腐)

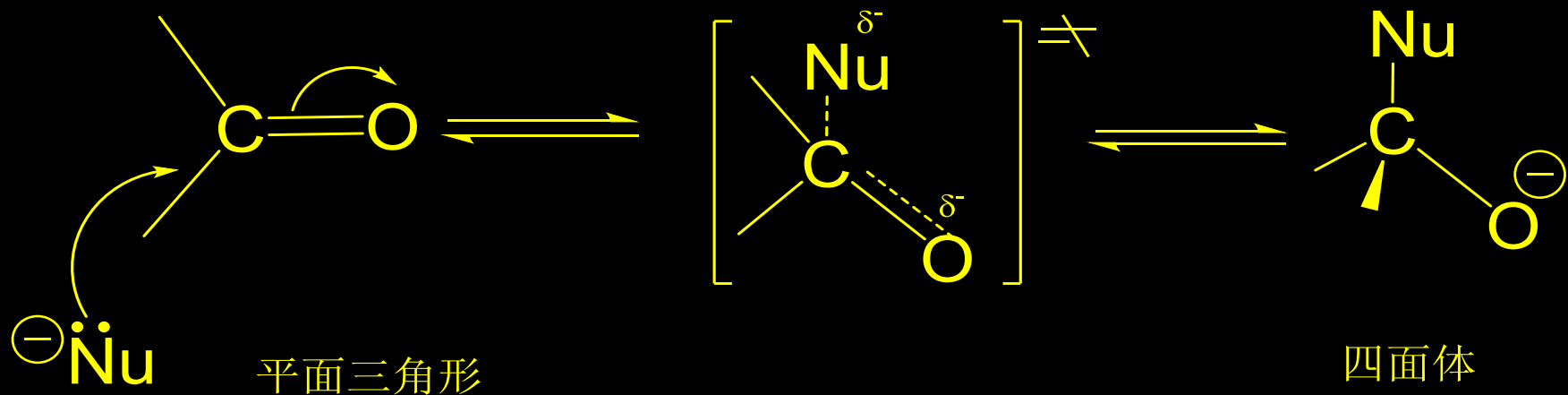


与水形成氢键

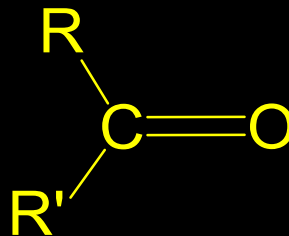
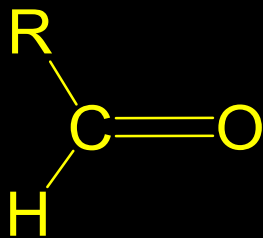


醛、酮分子量越大，其水溶性越小，能溶于有机溶剂

11.3 醛、酮的亲核加成反应



亲核加成活性：醛>酮



原因：

A.空间效应：

反应物（三角形）、过渡态（四面体）

反应物→过渡态，空间拥挤程度增加

酮发生亲核加成反应时，拥挤程度增加得更大

B. 电子效应:

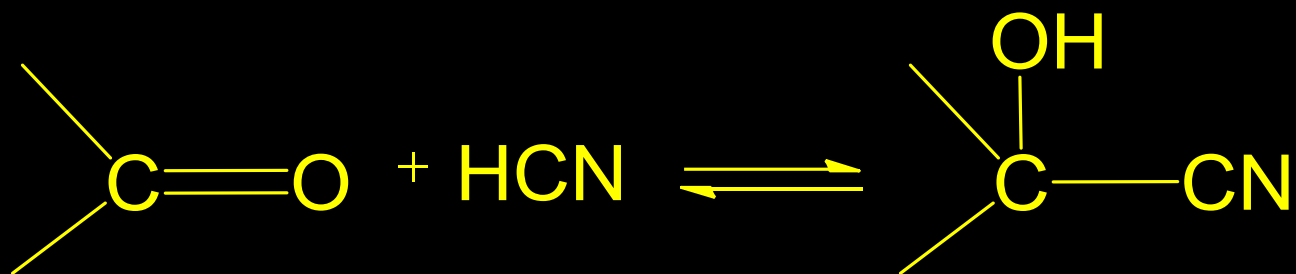
静态:

酮上的烷基是推电子基, 使羰基碳上的正电荷密度降低, 亲核性减弱

动态:

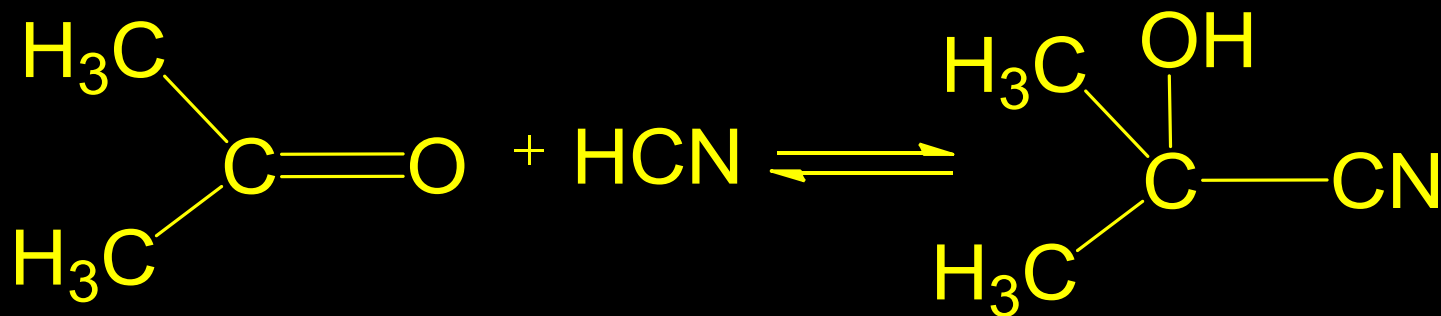
烷基的推电子作用使过渡态的稳定性下降

1. 与HCN反应



制备 α -羟基腈（ α -氰醇）

A. 反应实例

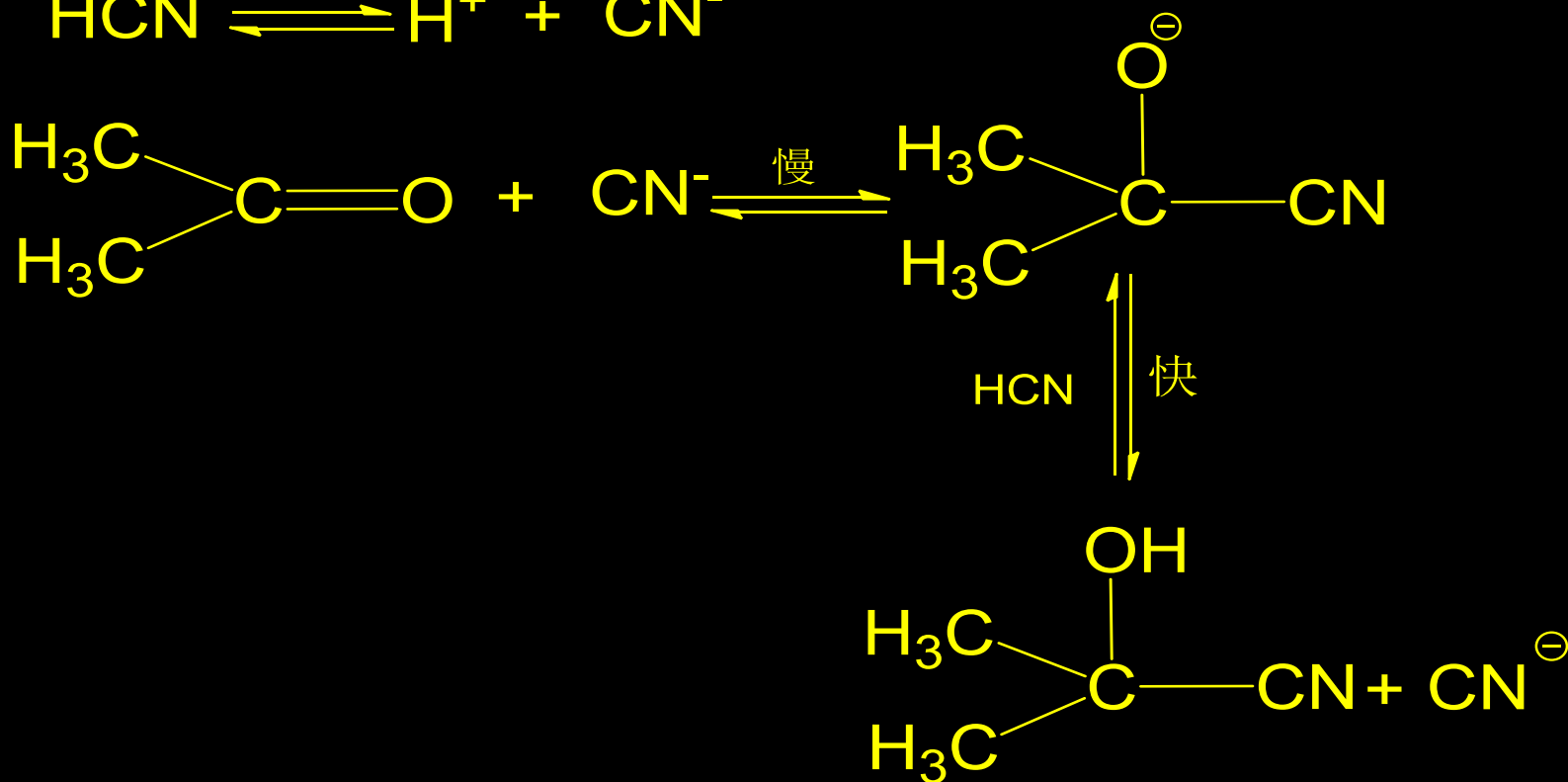


2-甲基-2-羟基丙腈

B. 反应机理

若体系中加入少量碱：反应加速

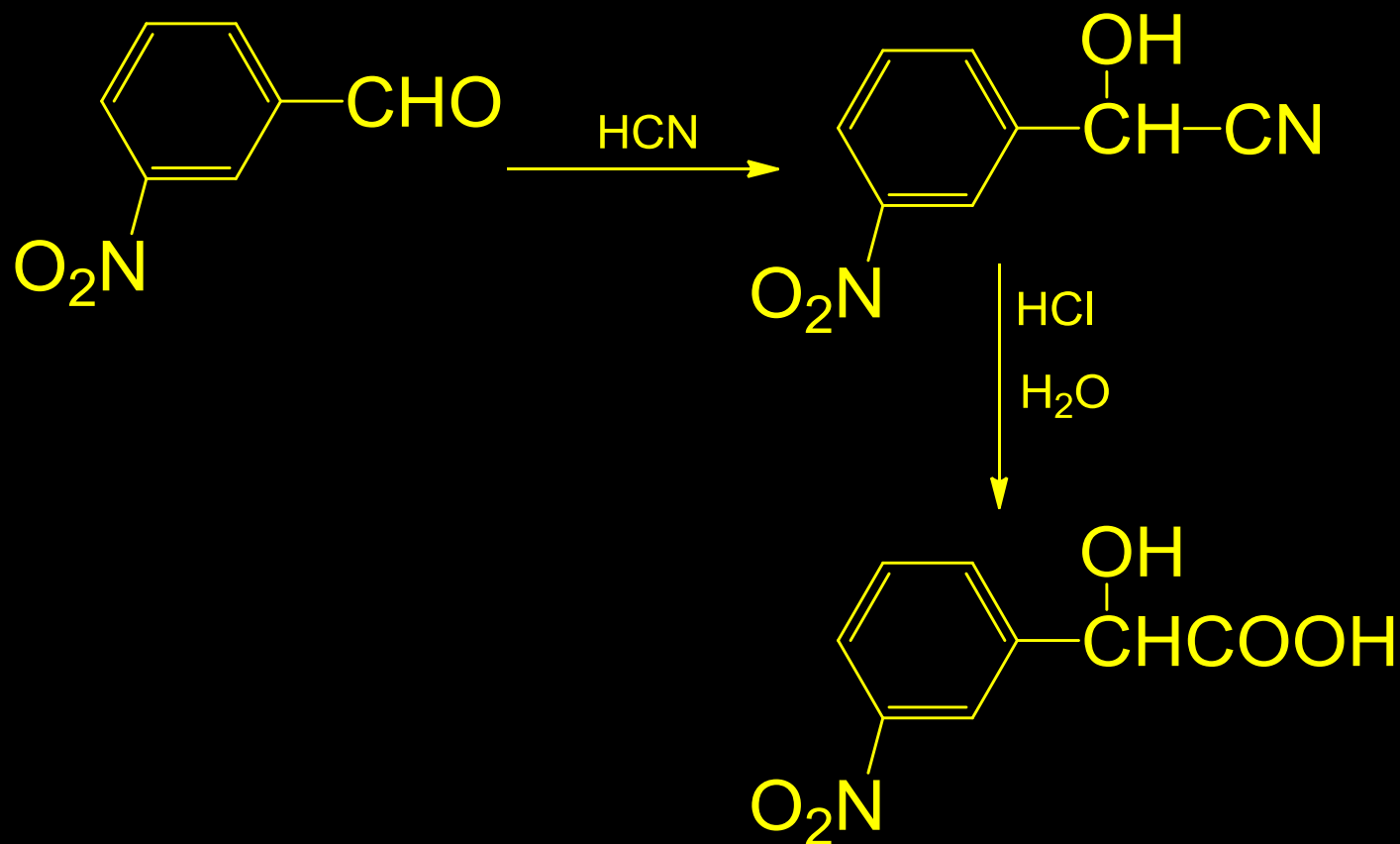
若体系中加入少量酸：反应受到抑制



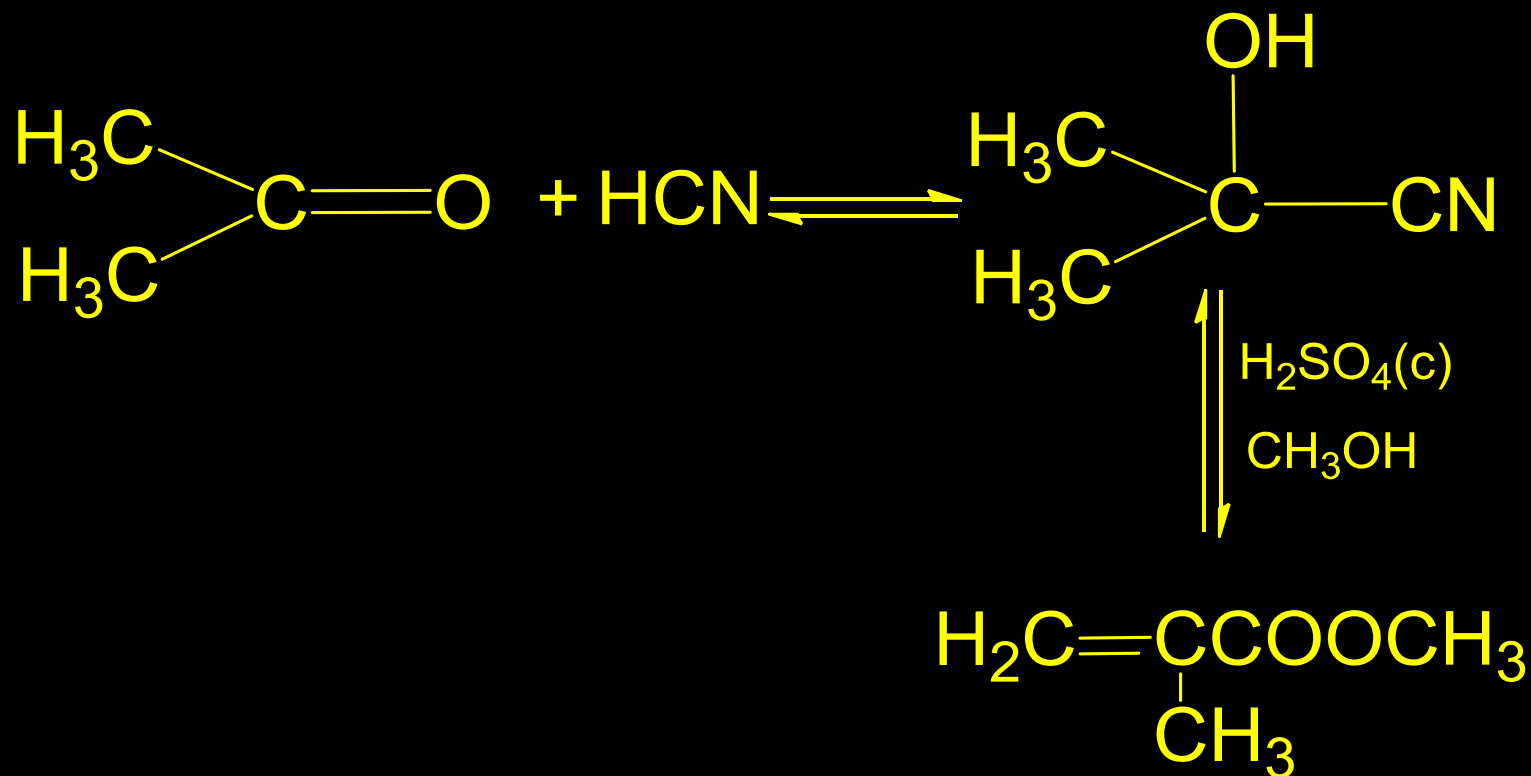
C.实用范围

醛、脂肪族的甲基酮、C8以下环酮

D.用途：a) 合成羧基酸

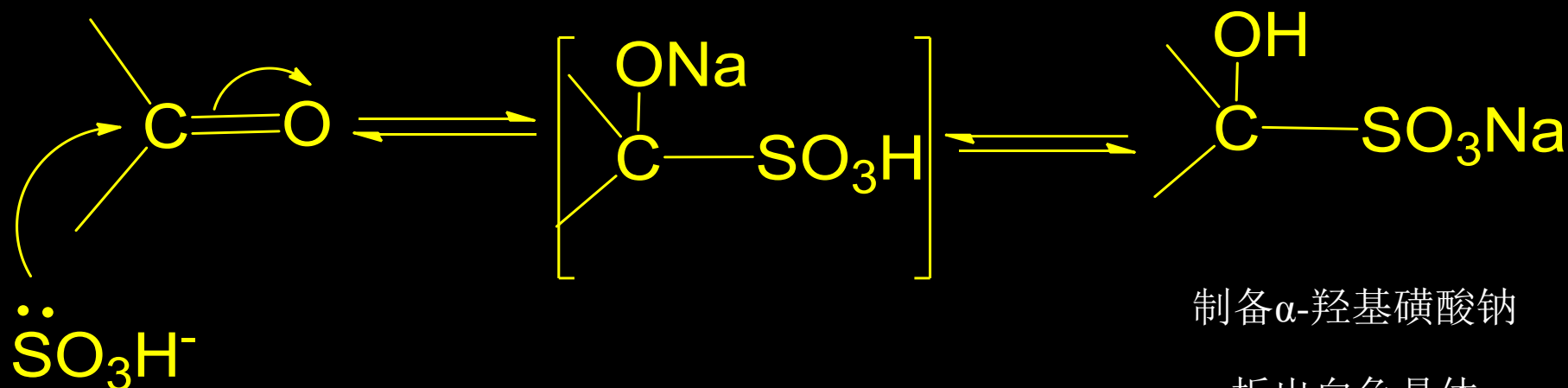


b)合成 α , β -不饱和酸及其衍生物



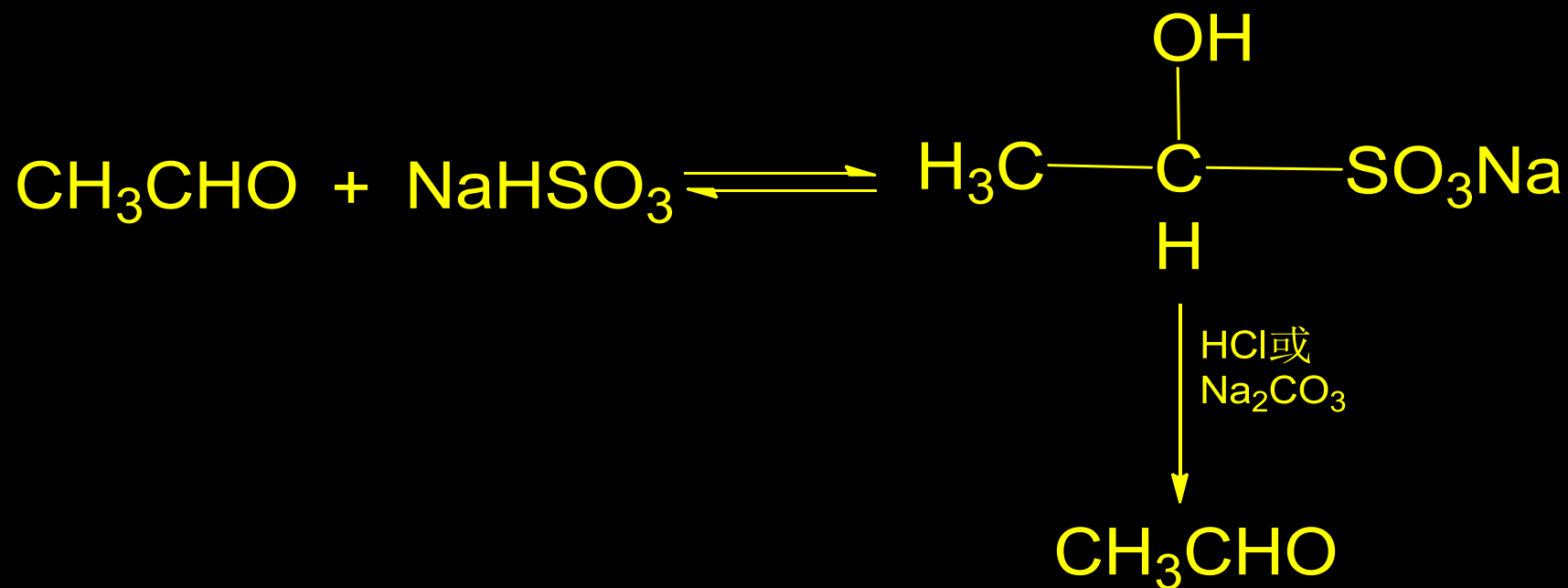
甲基丙烯酸甲酯
(有机玻璃单体)

2. 与NaHSO₃反应



过量40% NaHSO₃饱和溶液

A. 反应实例



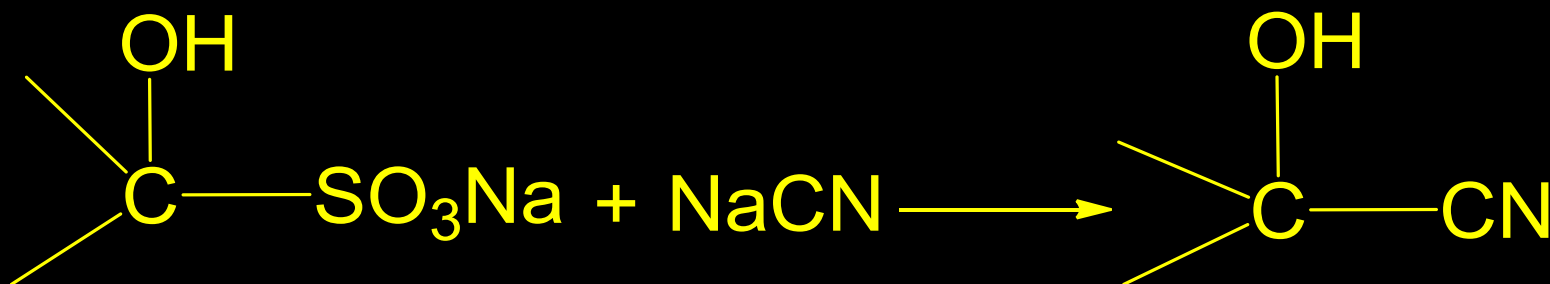
B) 实用范围

醛、脂肪族甲基酮、C₈以下环酮

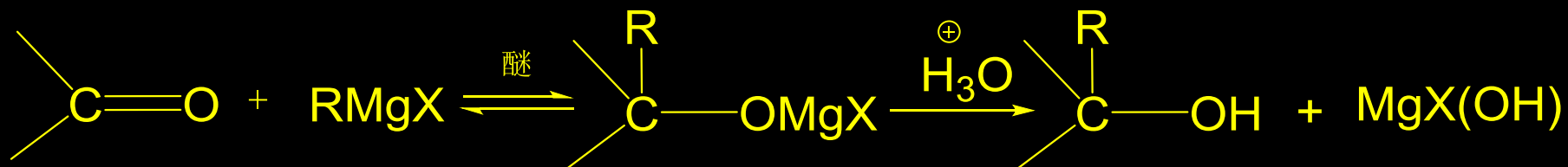
C. 应用

a) 鉴定、分离、提纯醛、部分酮

b) 制备 α -氰醇，避免使用剧毒HCN

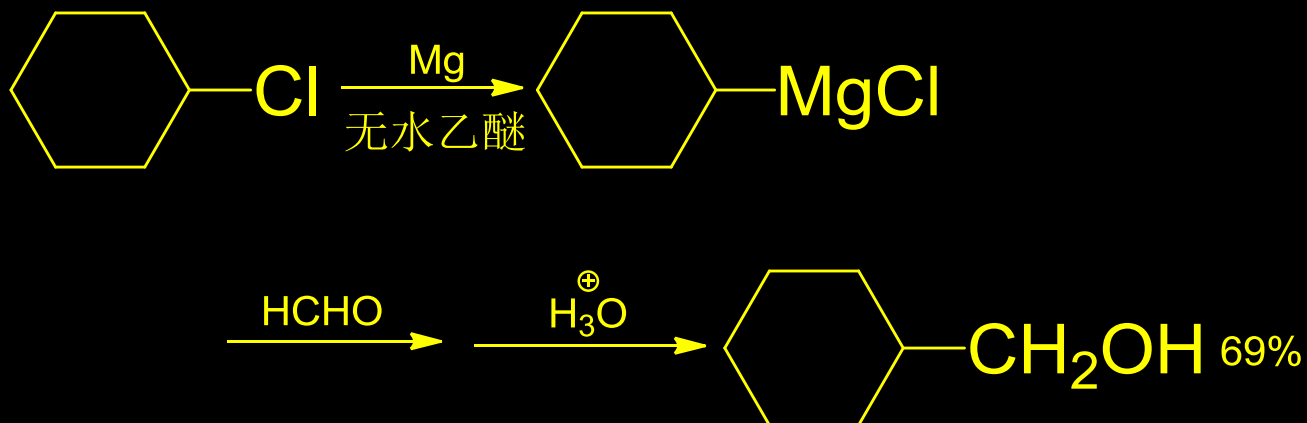


3. 与RMgX反应

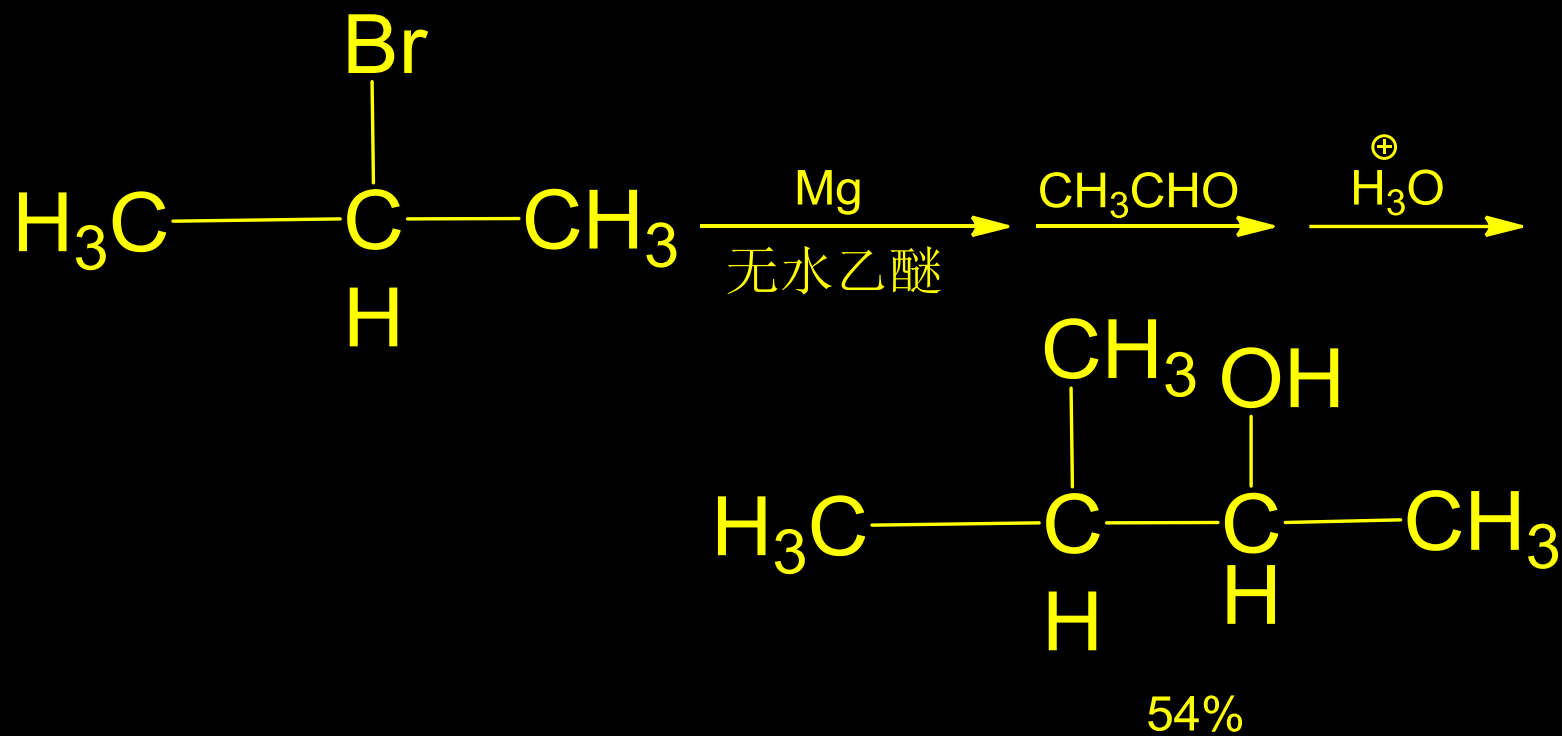


制备醇

A. 反应实例



环己基甲醇

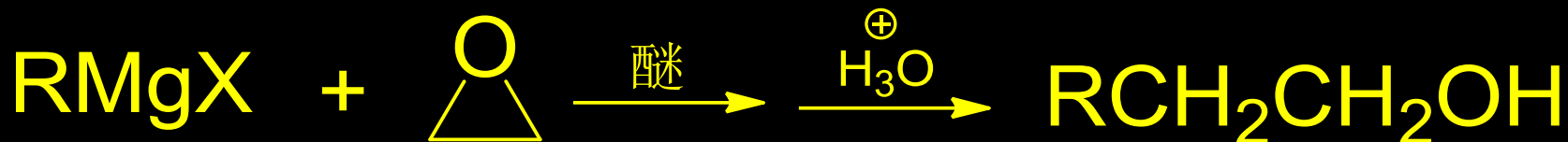


B. 反应特点

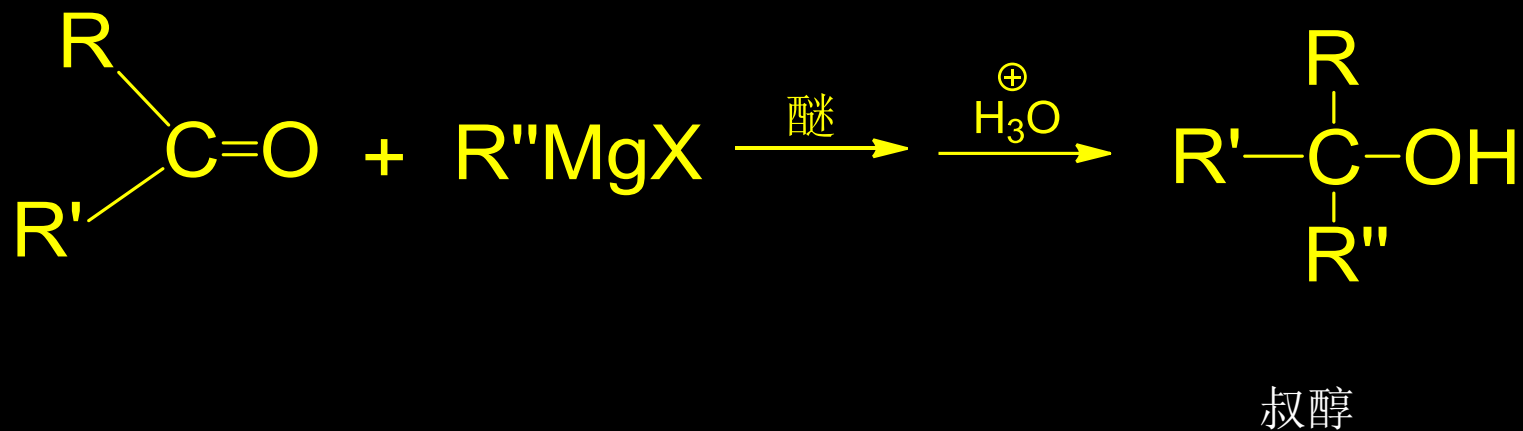
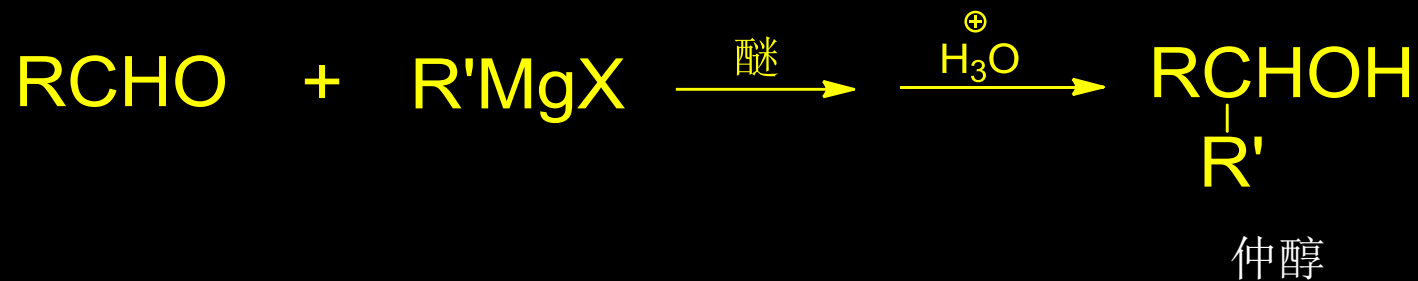
a) 合成醇

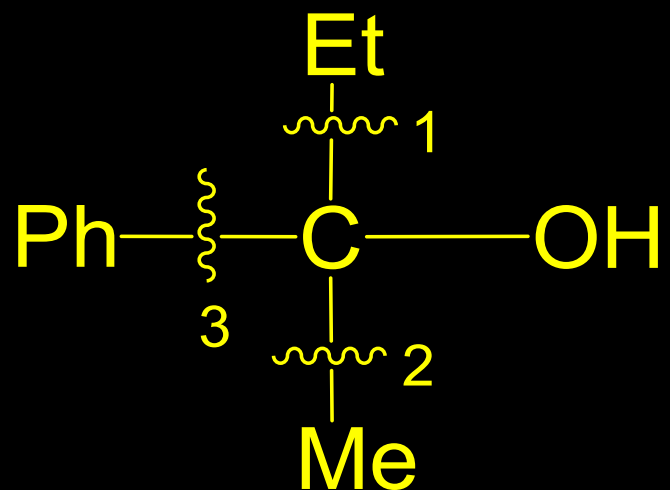


增加C₁伯醇



增加C₂伯醇

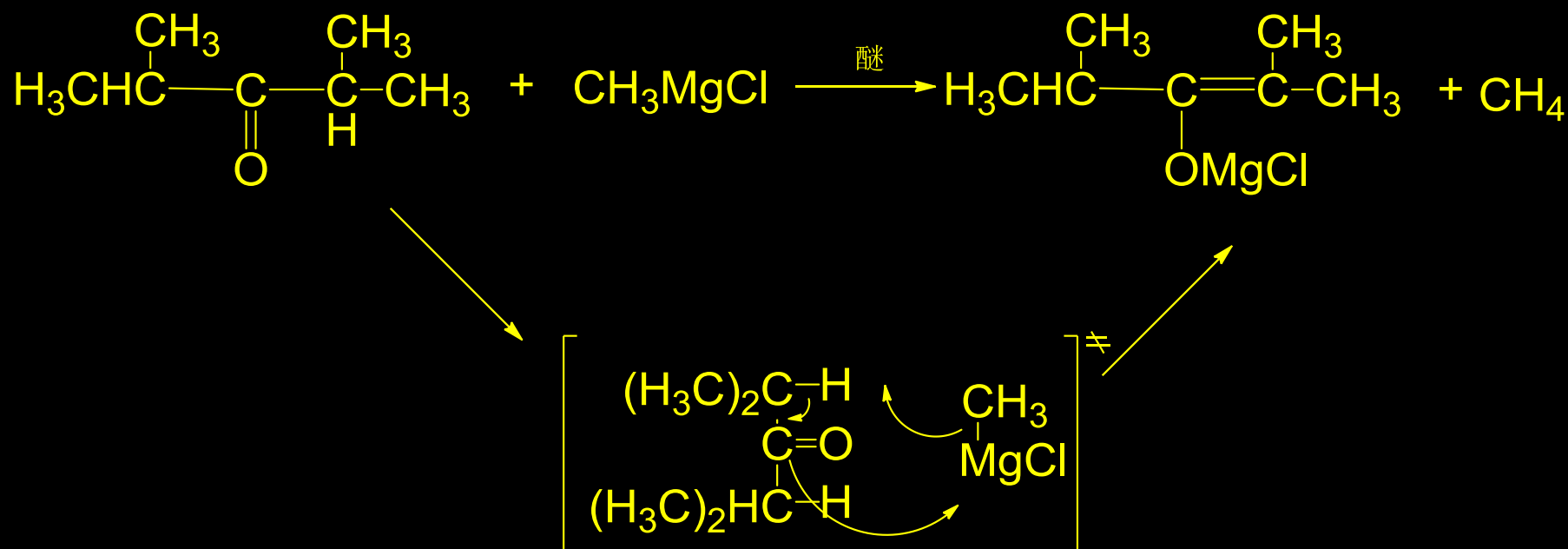




1. PhCOMe + EtMgX
2. PhCOEt + MeMgX
3. MeCOEt + PhMgX

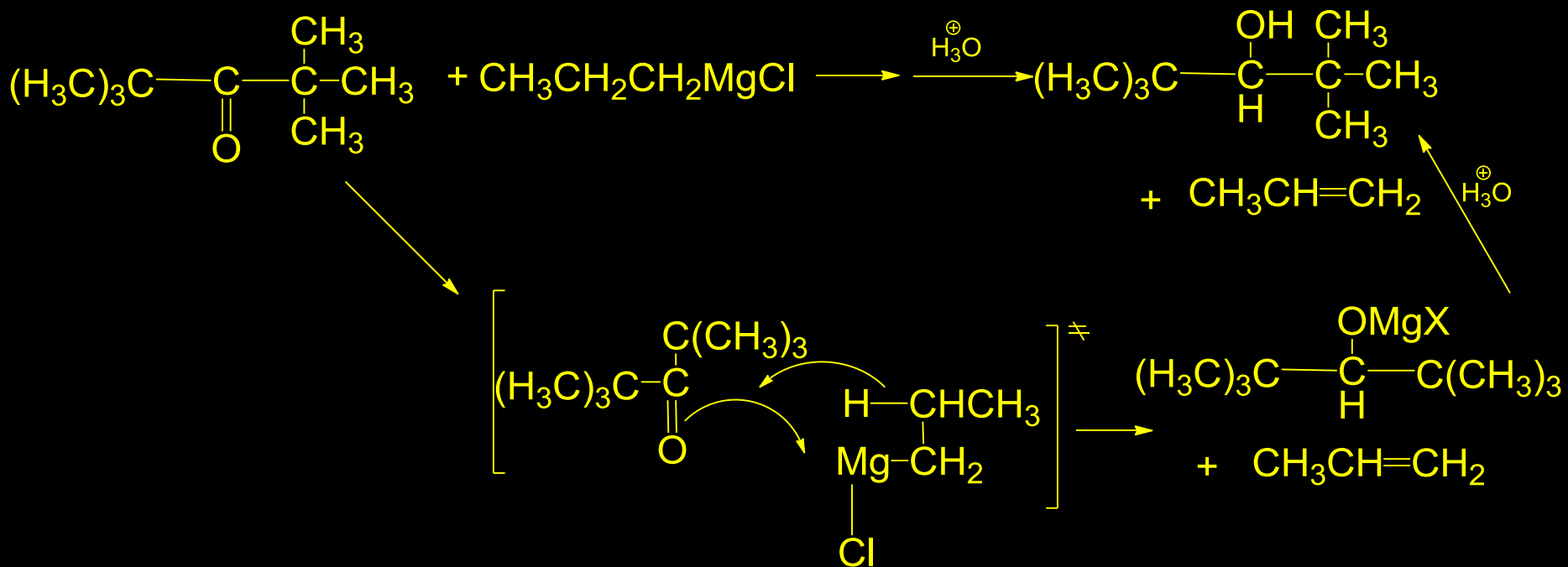
b) 烯醇化反应

空阻较大的酮与烷基中不含 β -H的 RMgX 反应



c) 酮被还原

空阻较大的酮与烃基中含 β -H的 RMgX 反应

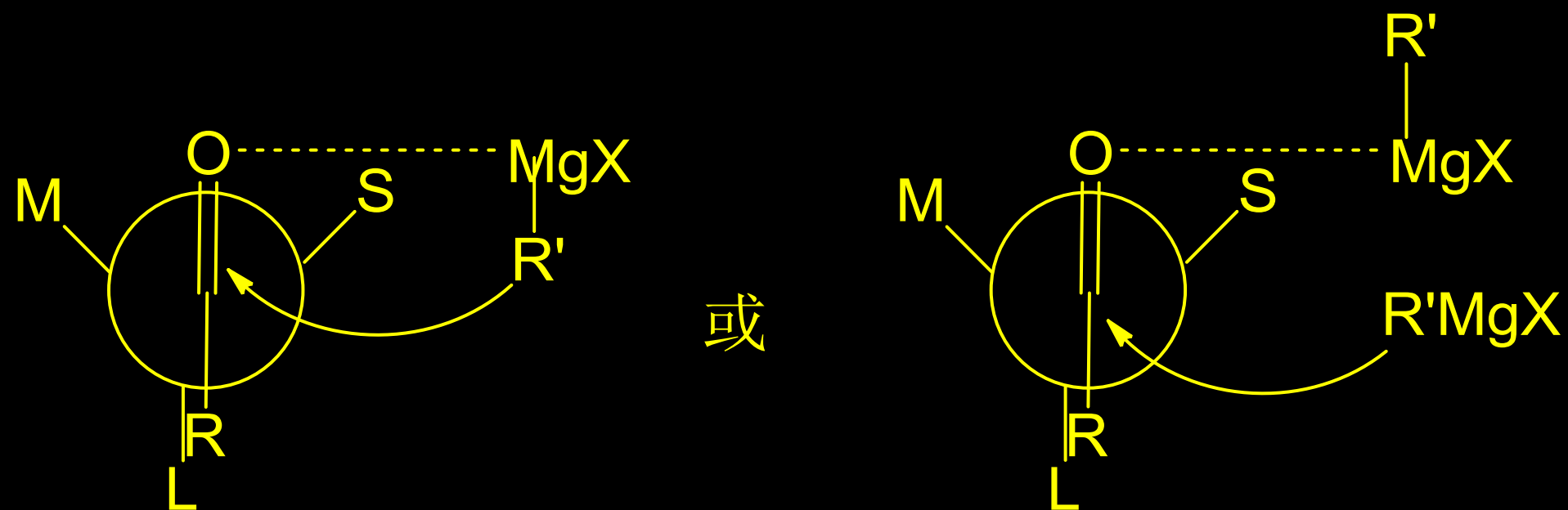


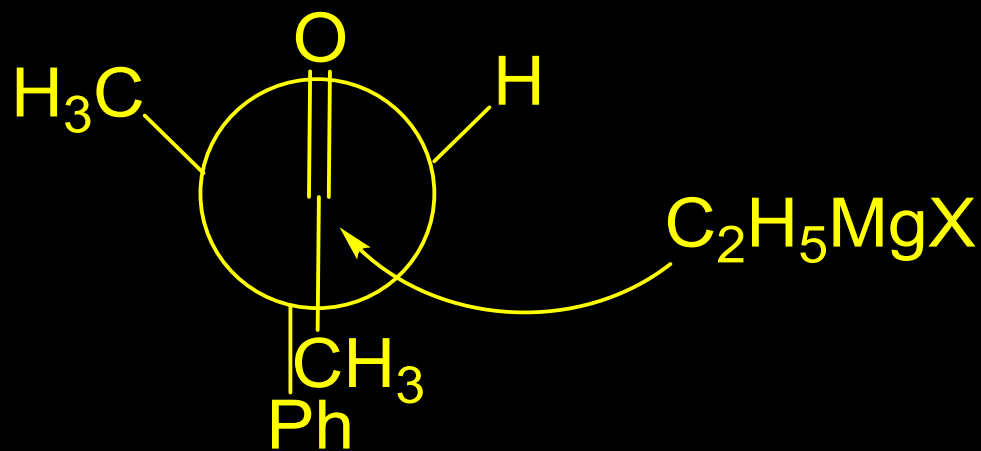
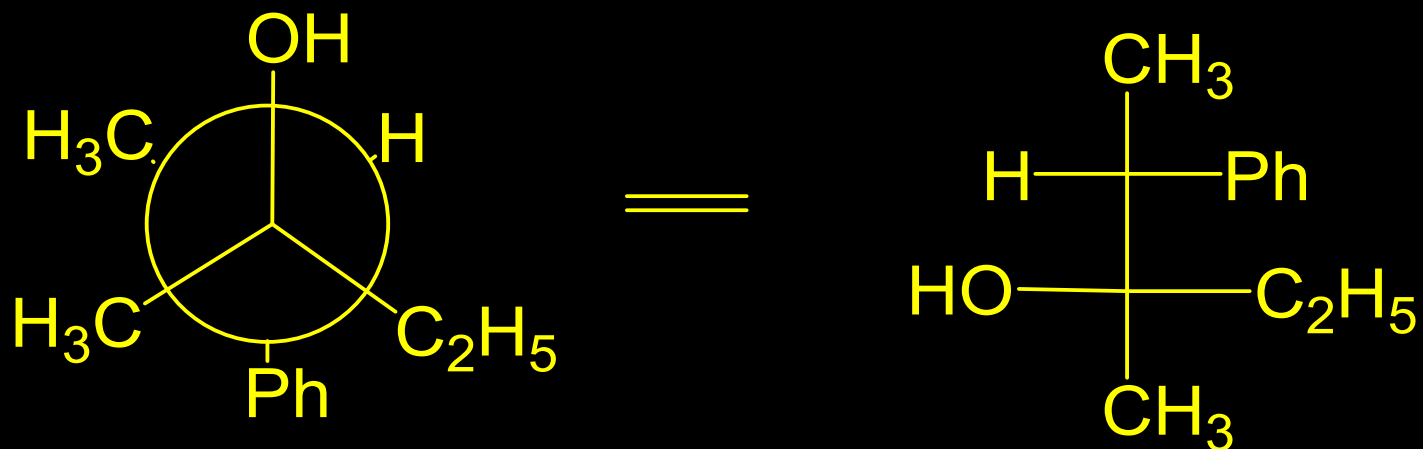
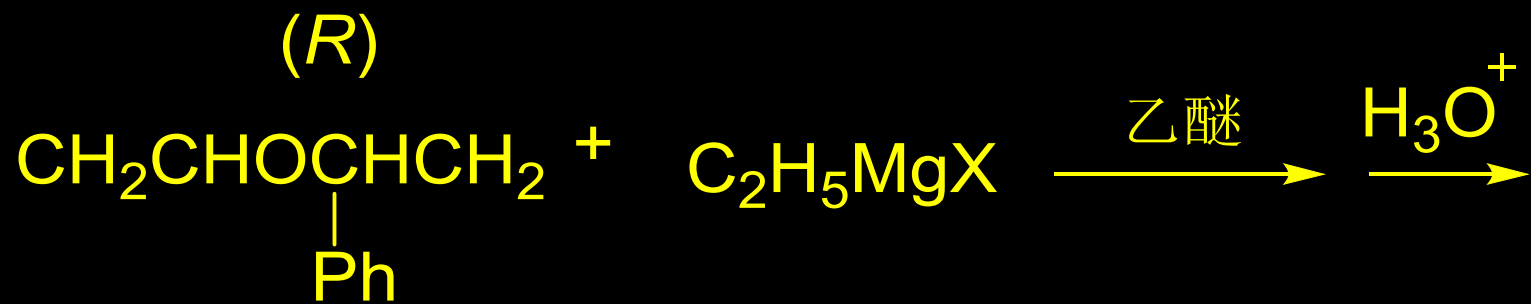
d)Cram规则

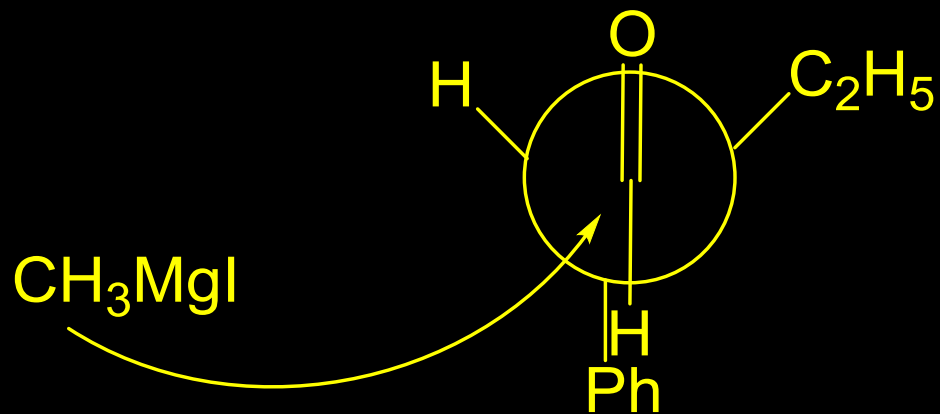
羰基与手性中心相连



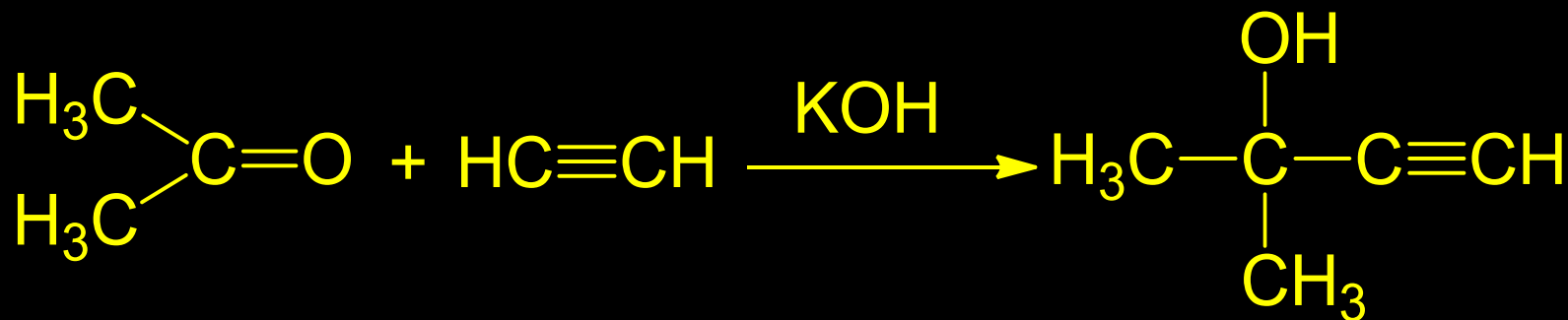
反应物的构象中体积大的基团与R重叠的原因：
Mg与O络合，使羰基的空阻大于R

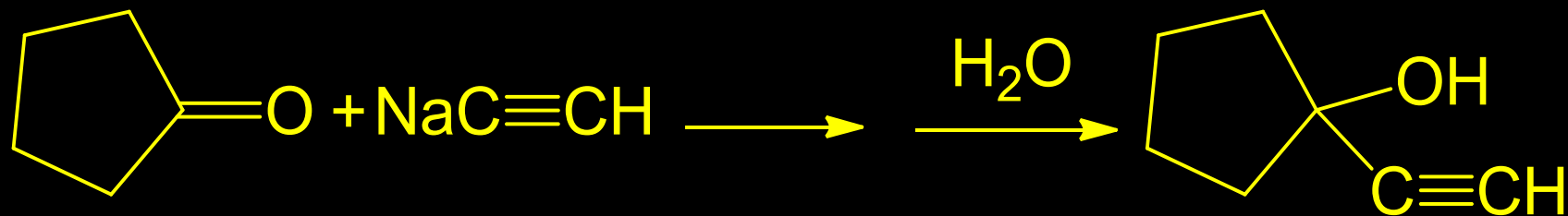




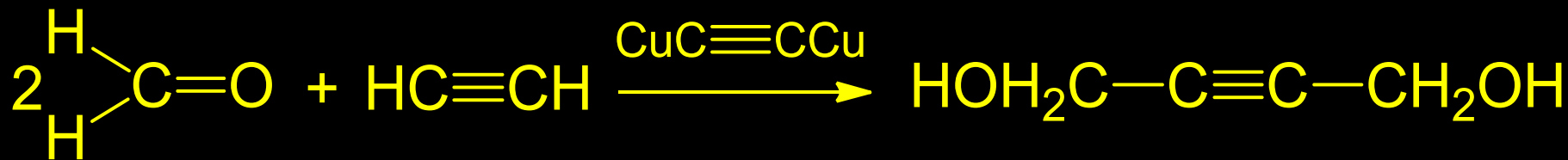
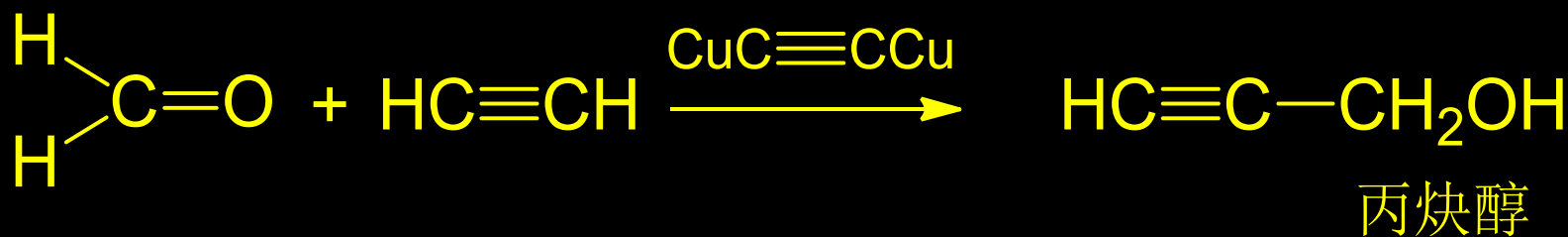


4.与金属炔化物反应

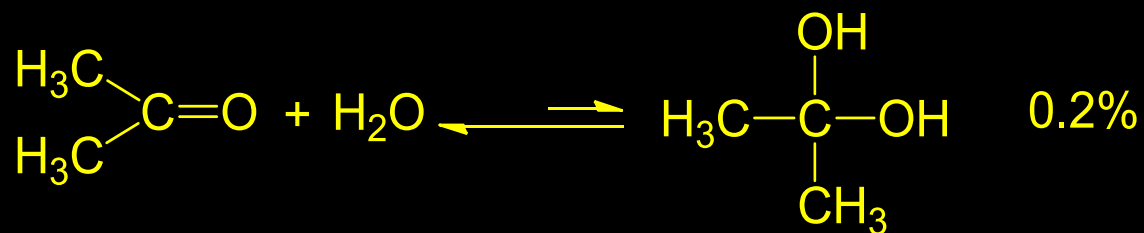
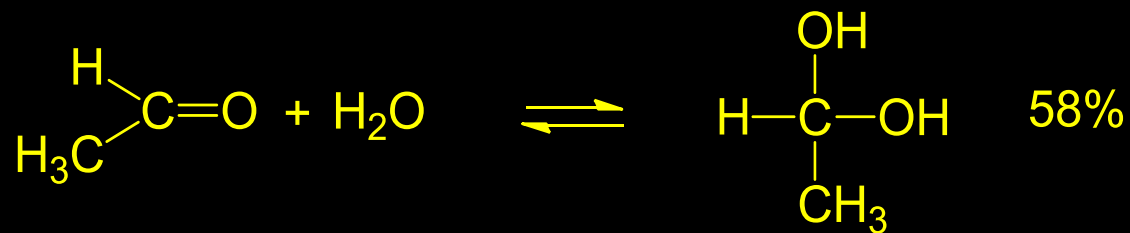
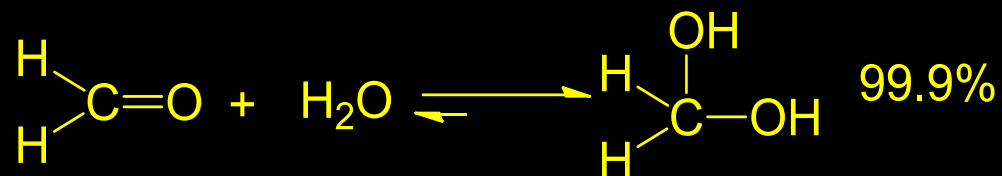
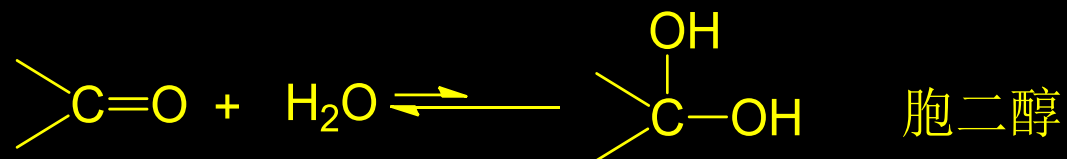


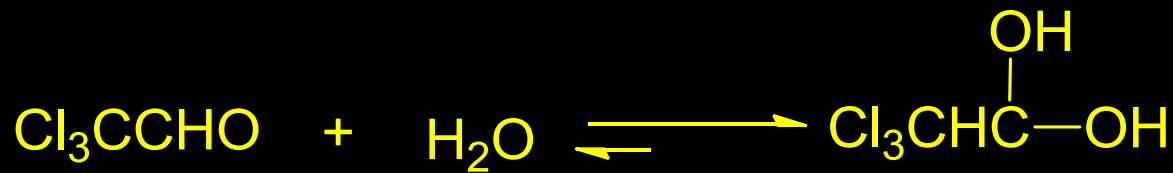


1-乙炔基环戊醇



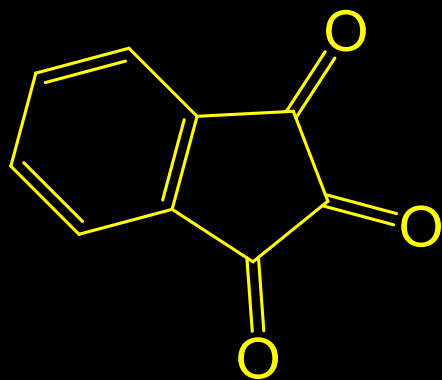
5. 与H₂O反应





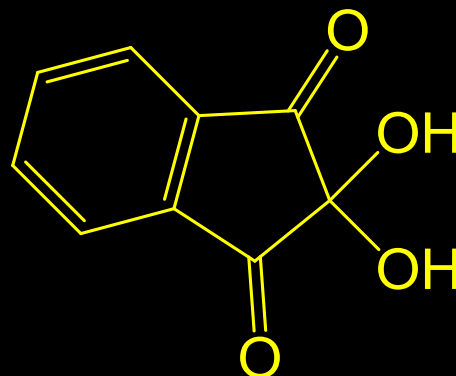
三氯乙醛水合物

m.p. 57°C (镇静剂)



茛三酮 (红色)

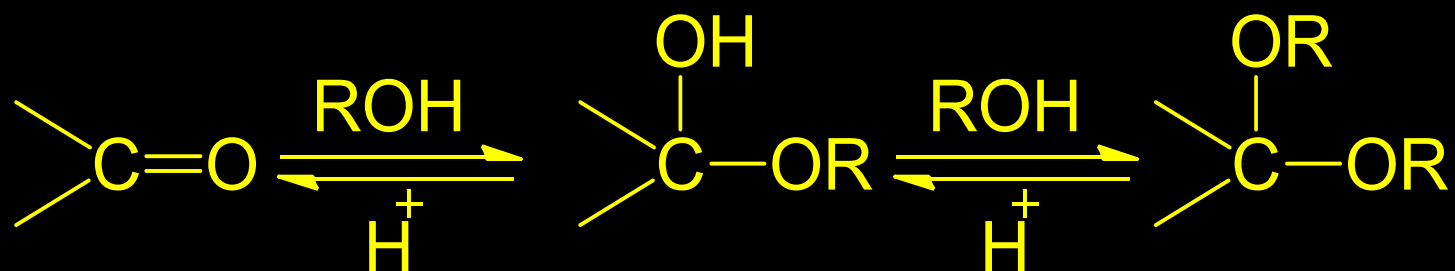
+



茛三酮水合物 (白色)

鉴定氨基酸、蛋白质 (生成紫色物质)

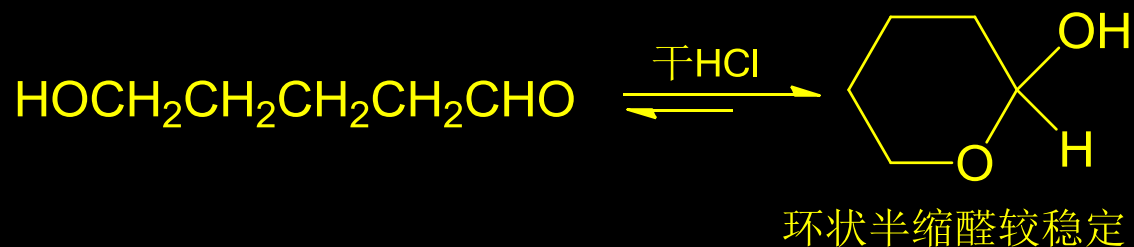
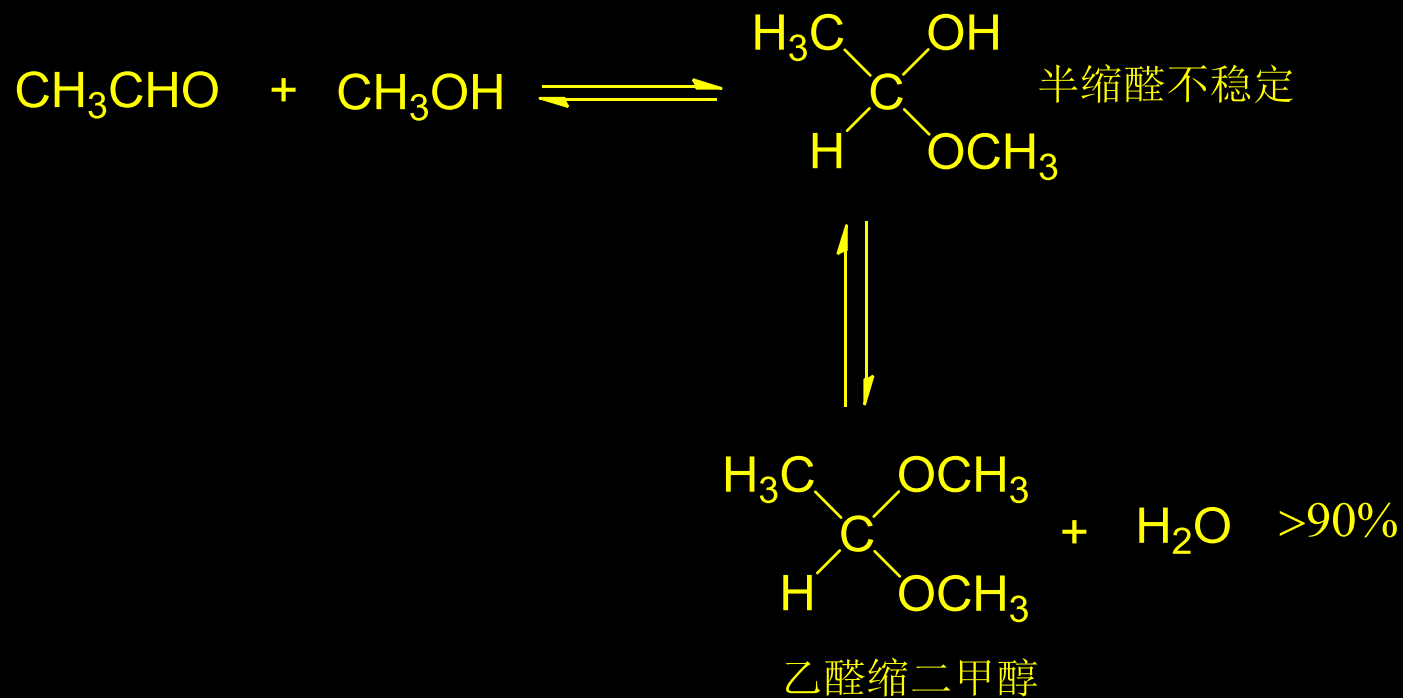
6. 与ROH反应



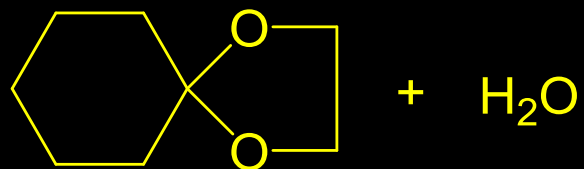
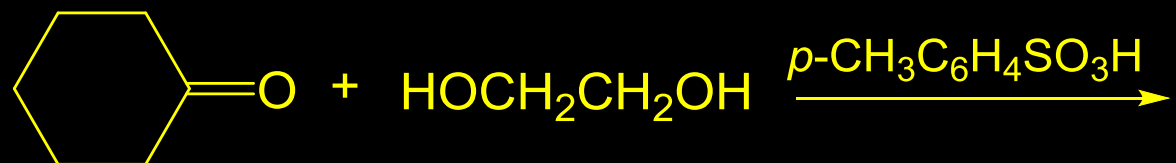
半缩醛、酮

缩醛、酮

A. 反应实例



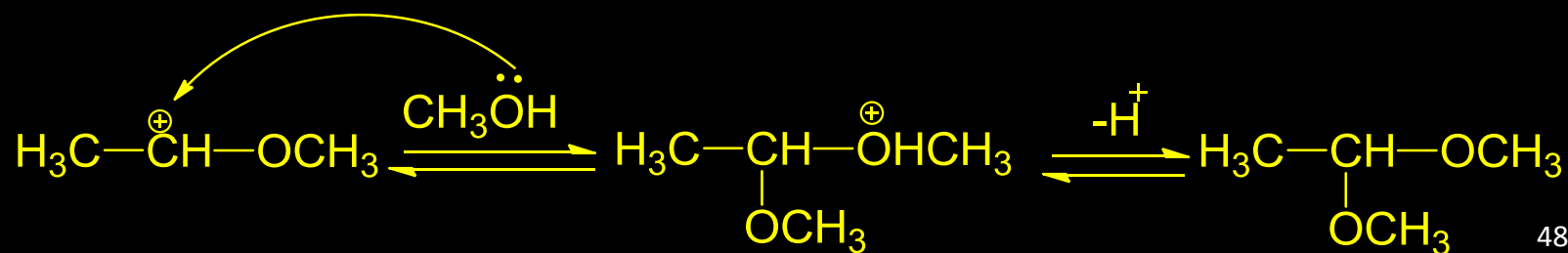
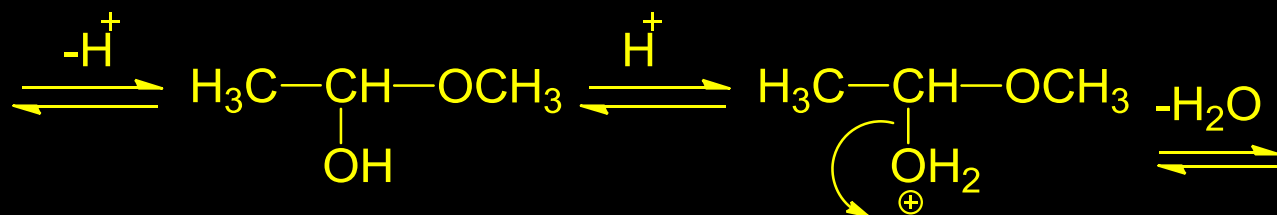
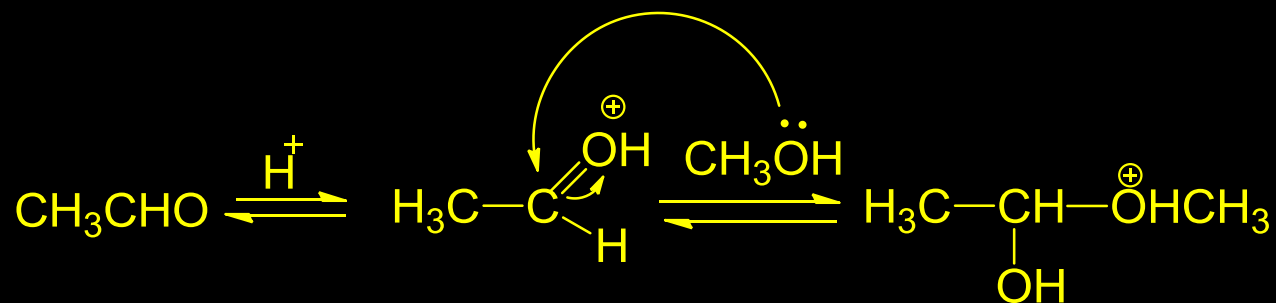
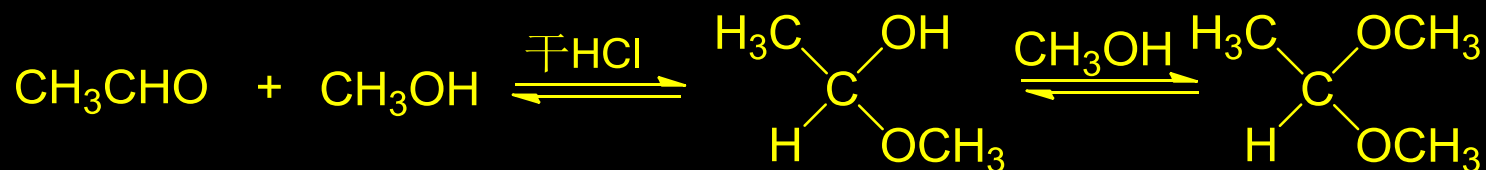
A. 反应实例



环己酮缩乙二醇

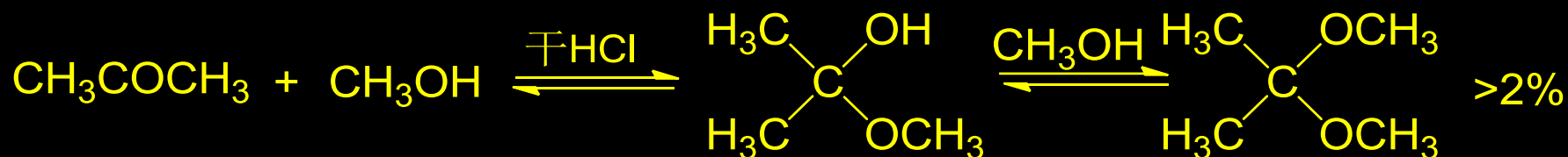
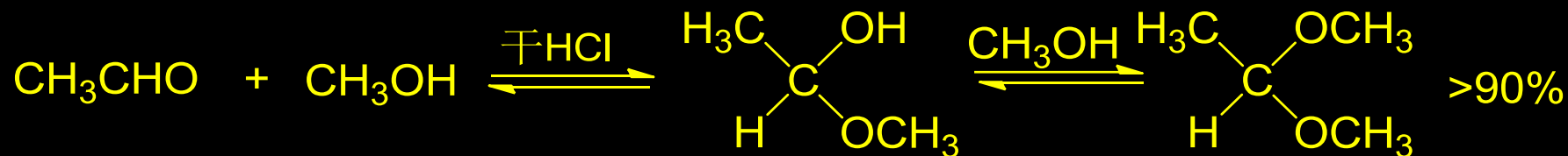
85%

B. 反应机理

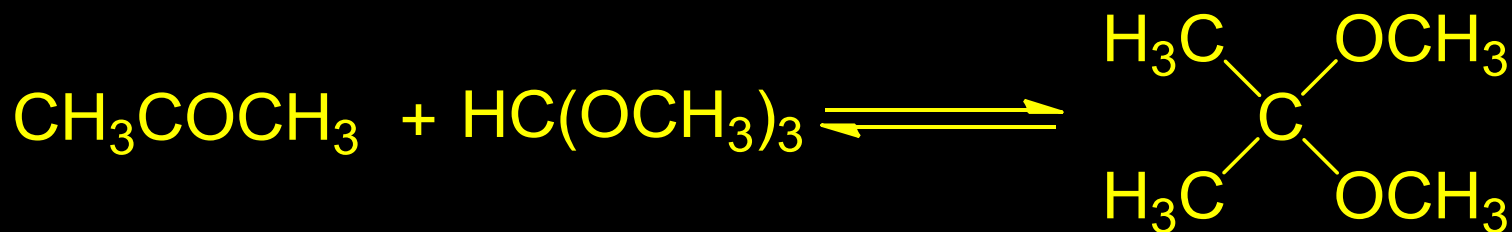


C. 反应特点

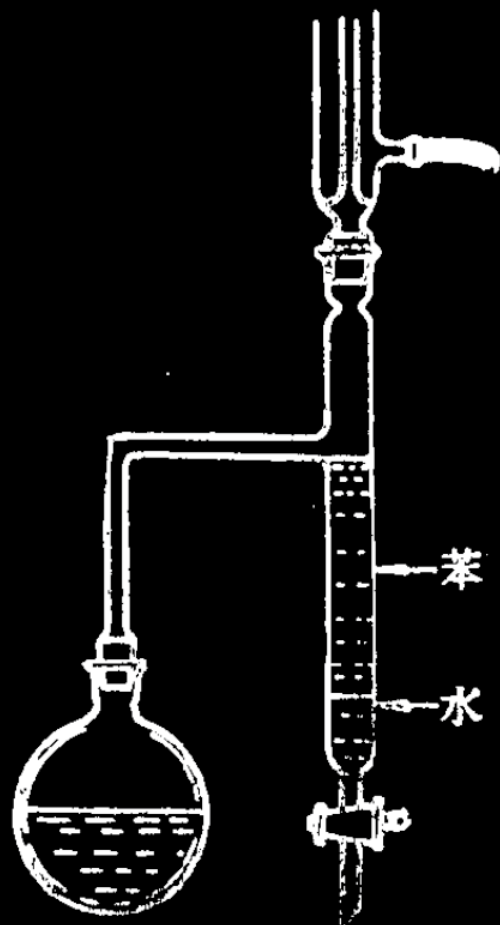
a) 反应活性：醛 > 酮



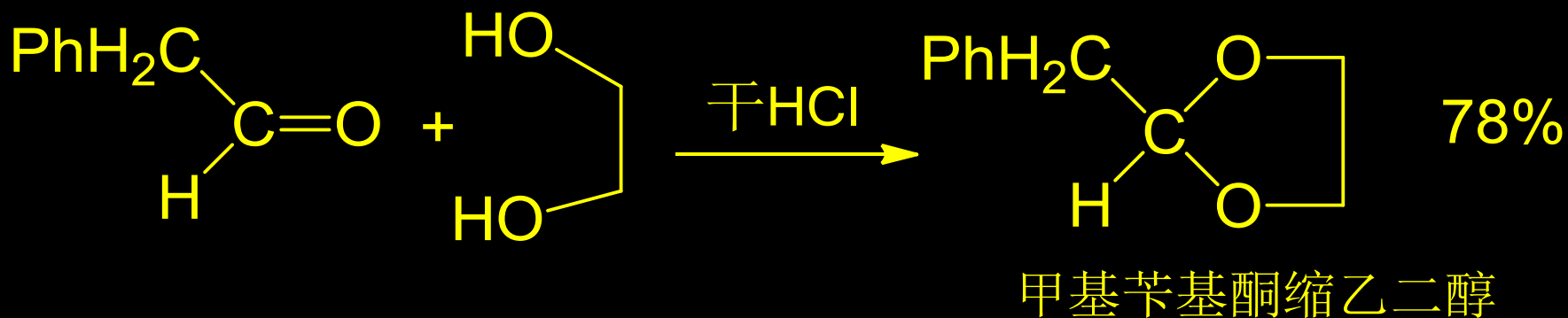
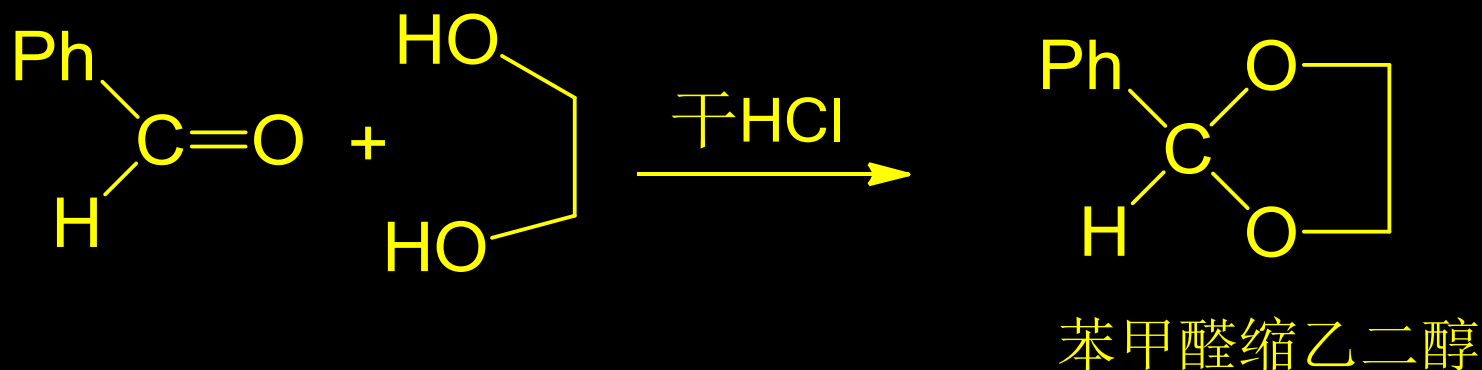
提高产率：1) 特殊装置除水 2) 用原甲酸三甲酯



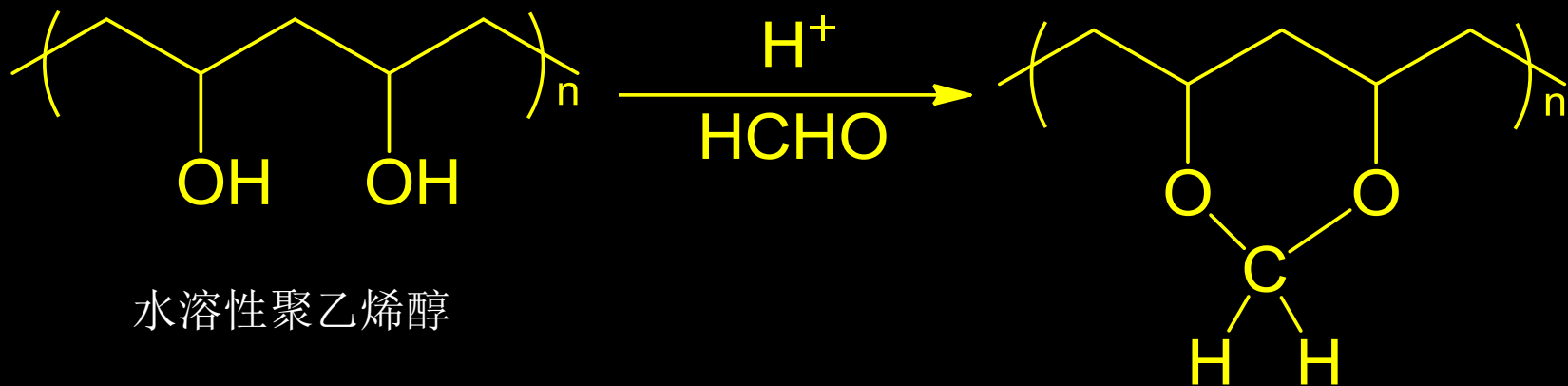
简易除水装置：油分离器



b) 反应活性：醛 > 酮
对碱、还原剂、氧化剂稳定



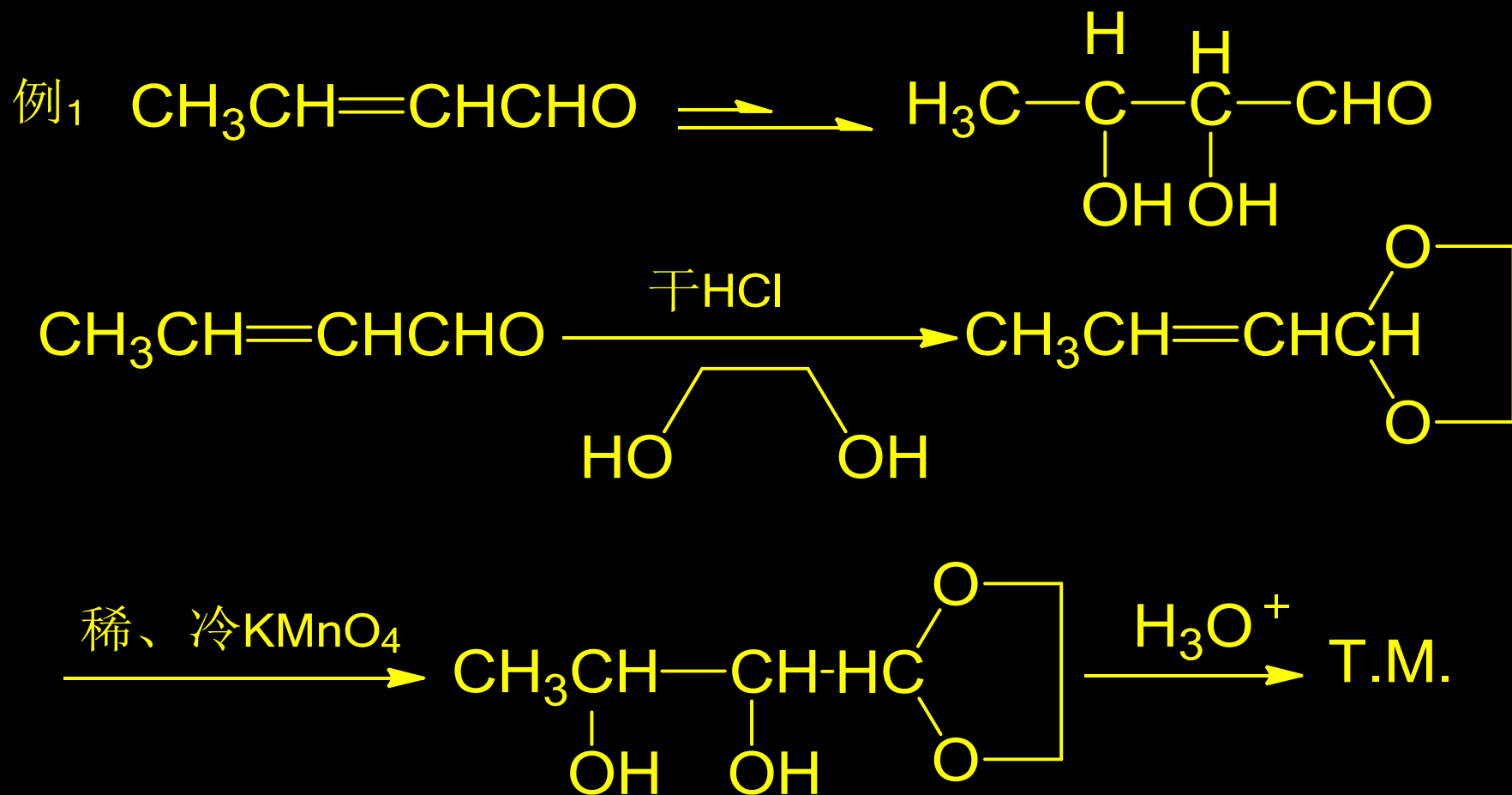
c)应用 工业产品



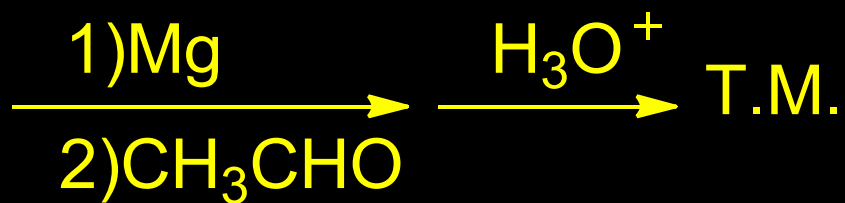
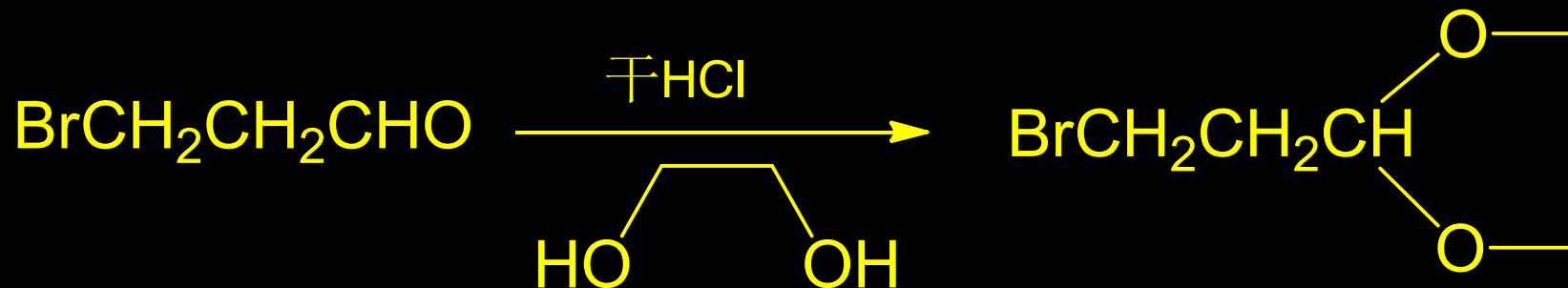
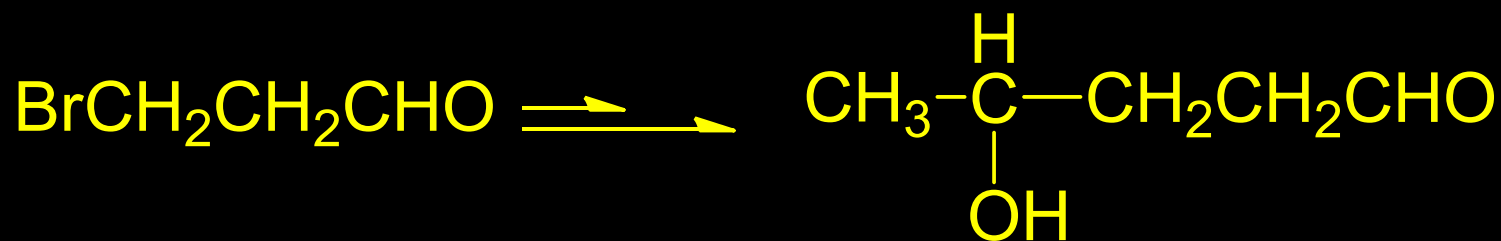
水溶性聚乙烯醇

聚乙烯醇缩甲醛
维尼纶，不溶于水

有机合成中保护羰基



例2



7.与 NH_3 及其衍生物反应

氨或胺： NH_3 、 NH_2R 、 NHR_2

羟氨： NH_2OH

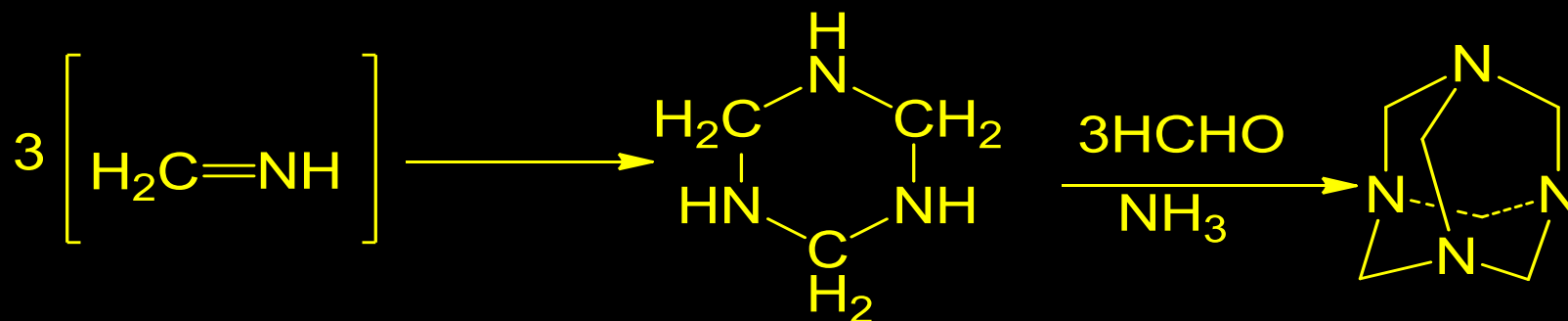
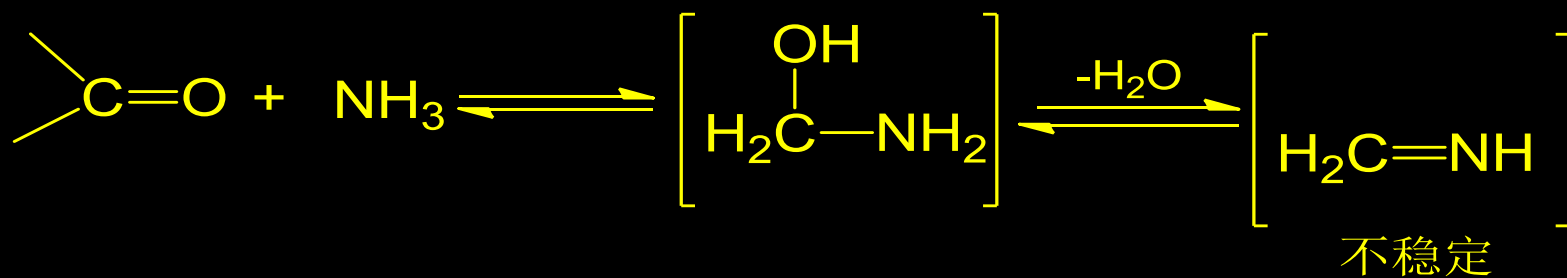
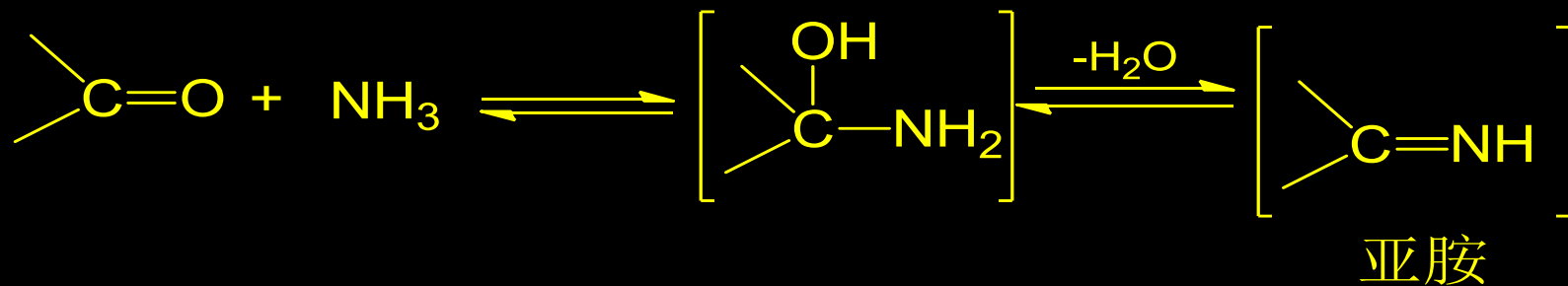
联氨或肼： NH_2NHR

反应条件：弱酸性

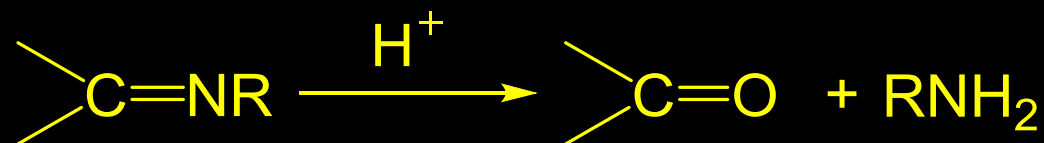
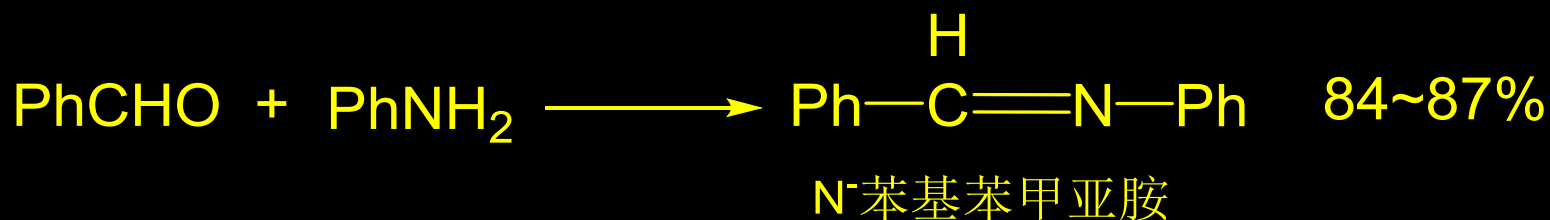
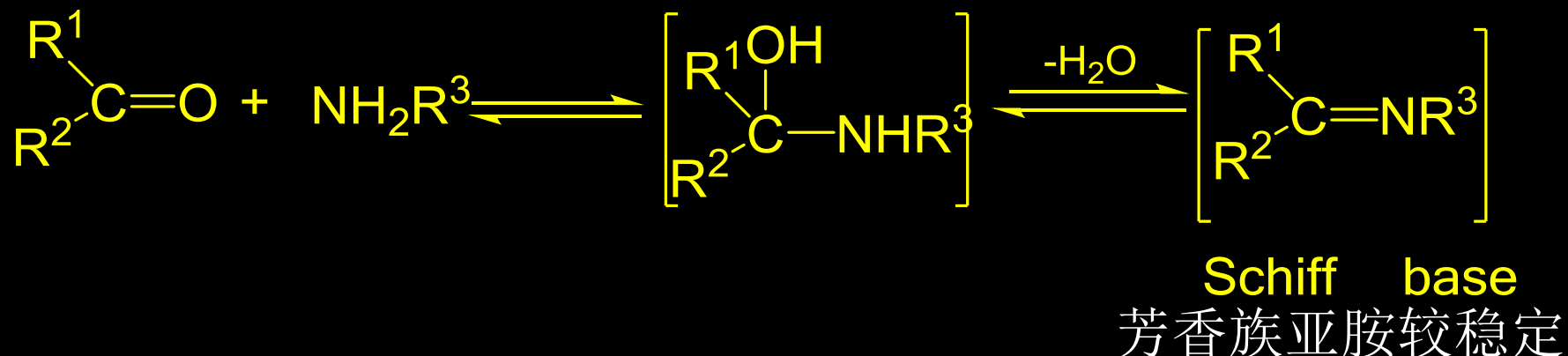
使羰基质子化，增加羰基碳的正电性

不使氨基质子化，保证氨及其衍生物的亲核性

A. 与NH₃反应

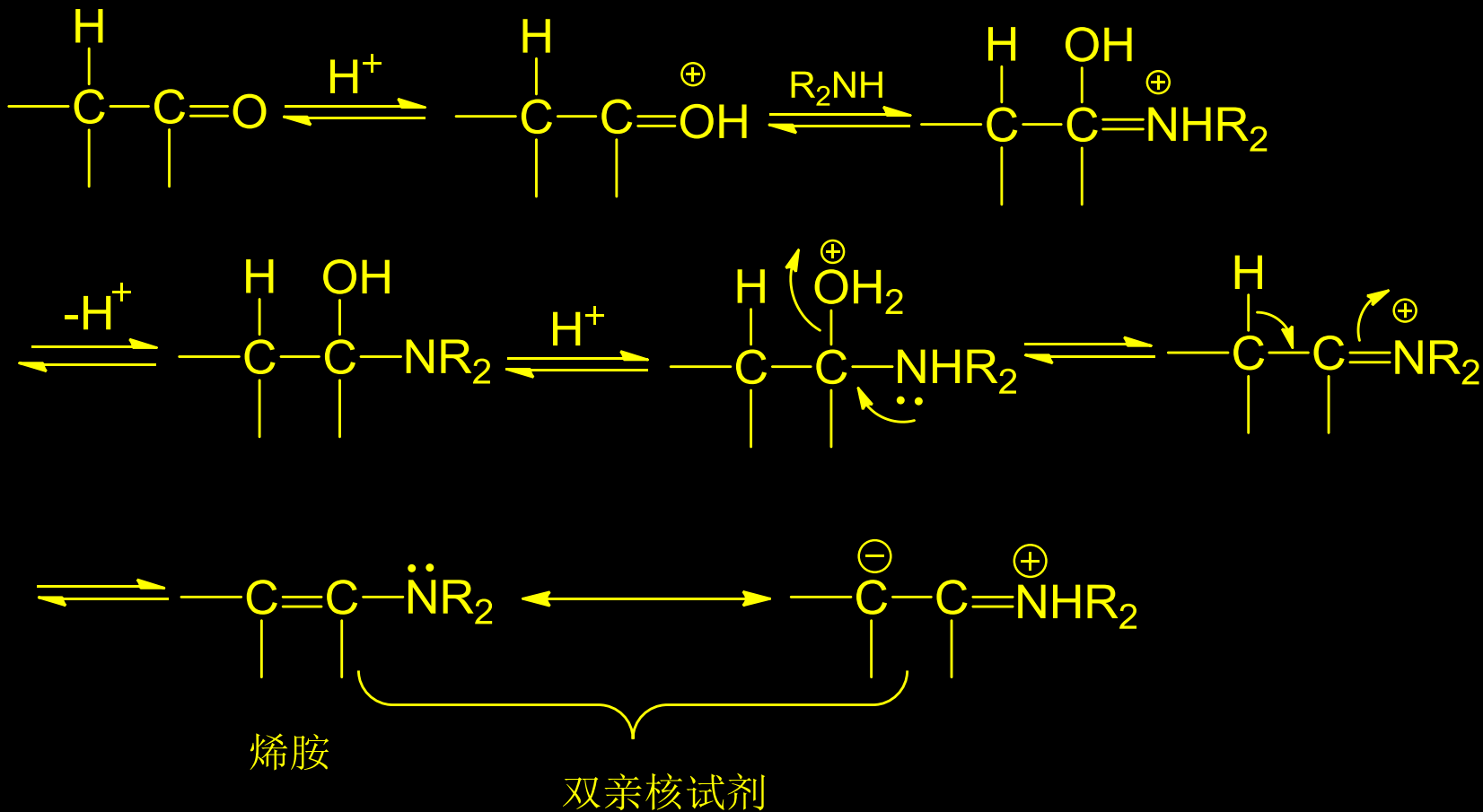


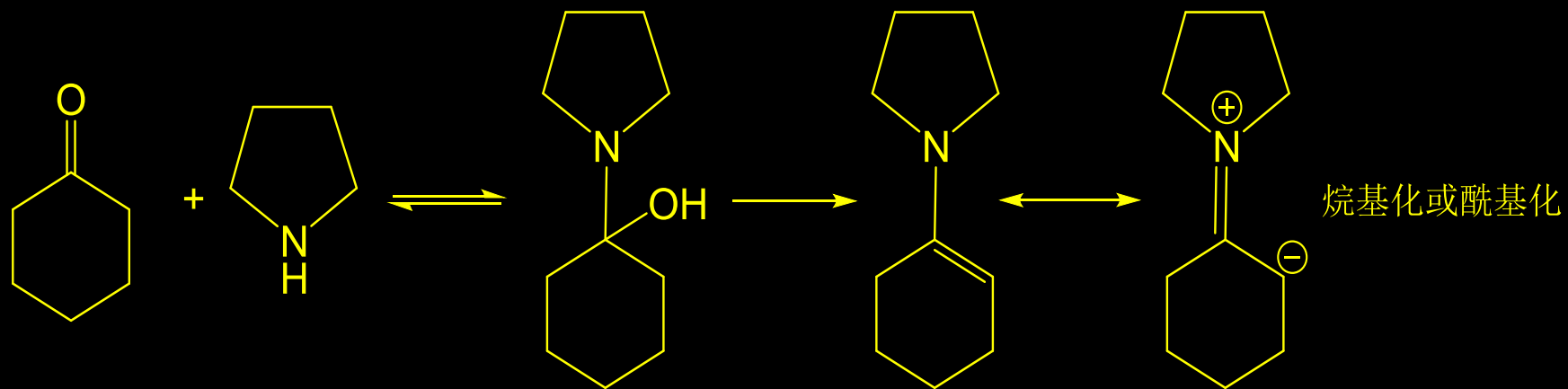
B. 与RNH₂反应



应用：保护羰基

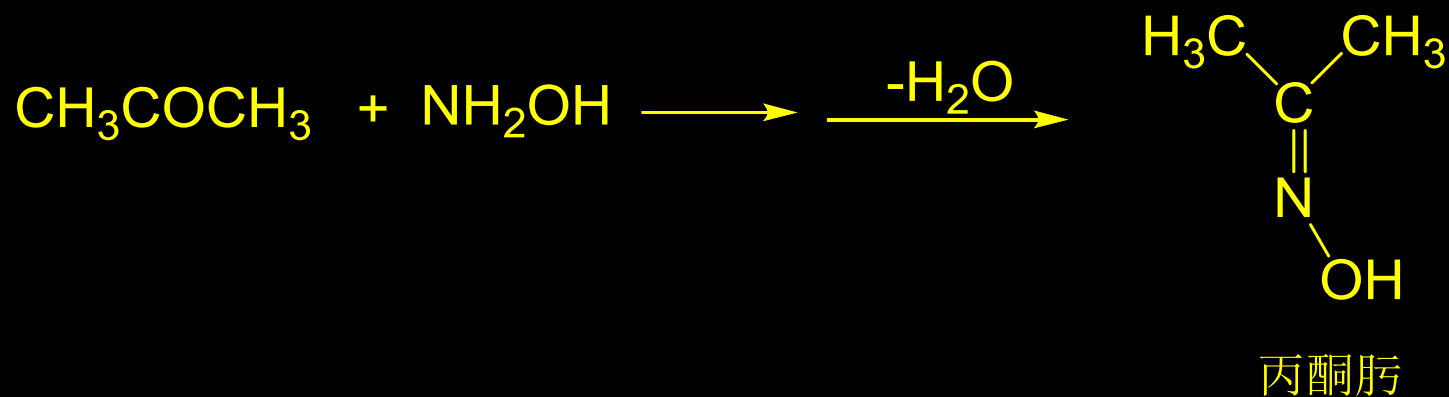
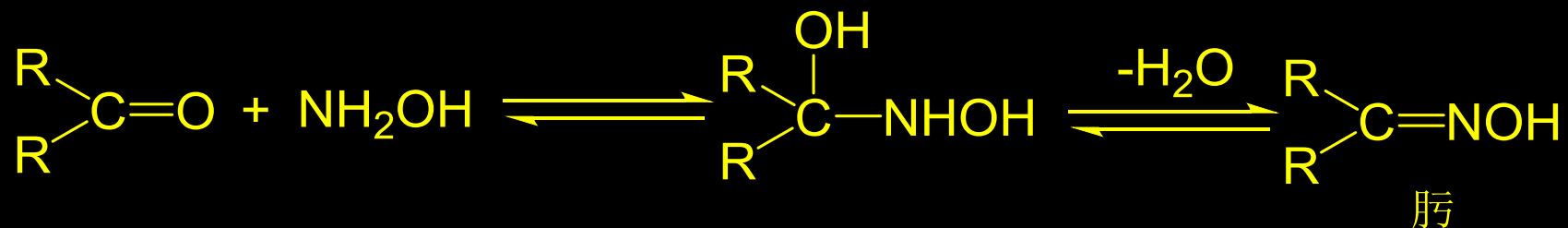
C. 与 R_2NH 反应

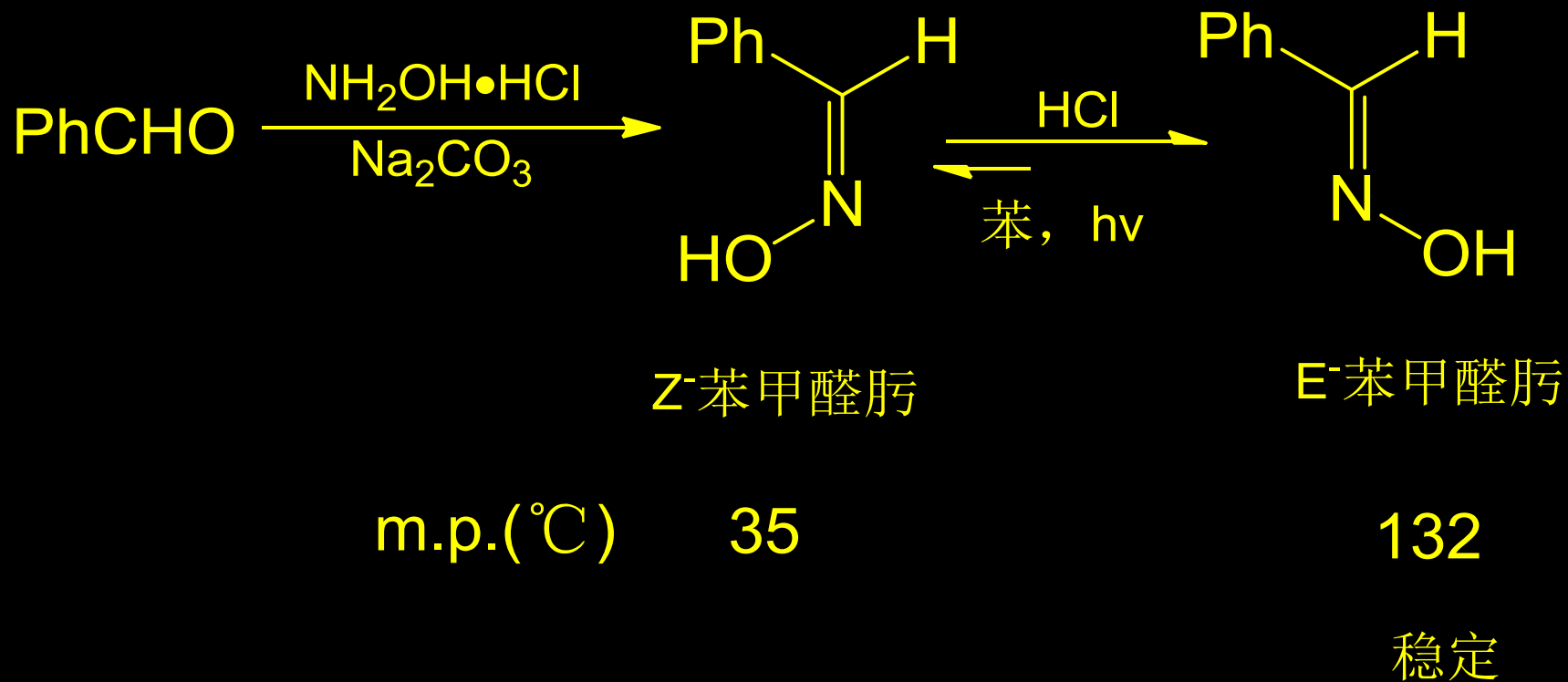




应用：活化羰基 α -位
 α -烷基化、 α -酰基化

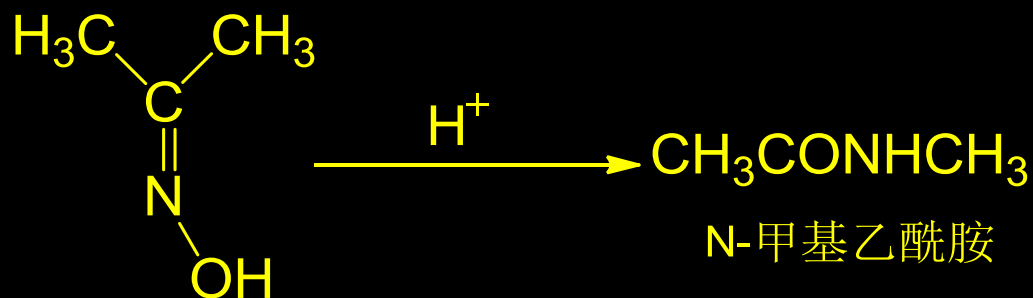
D. 与NH₂OH反应及Beckmann（贝克曼）重排



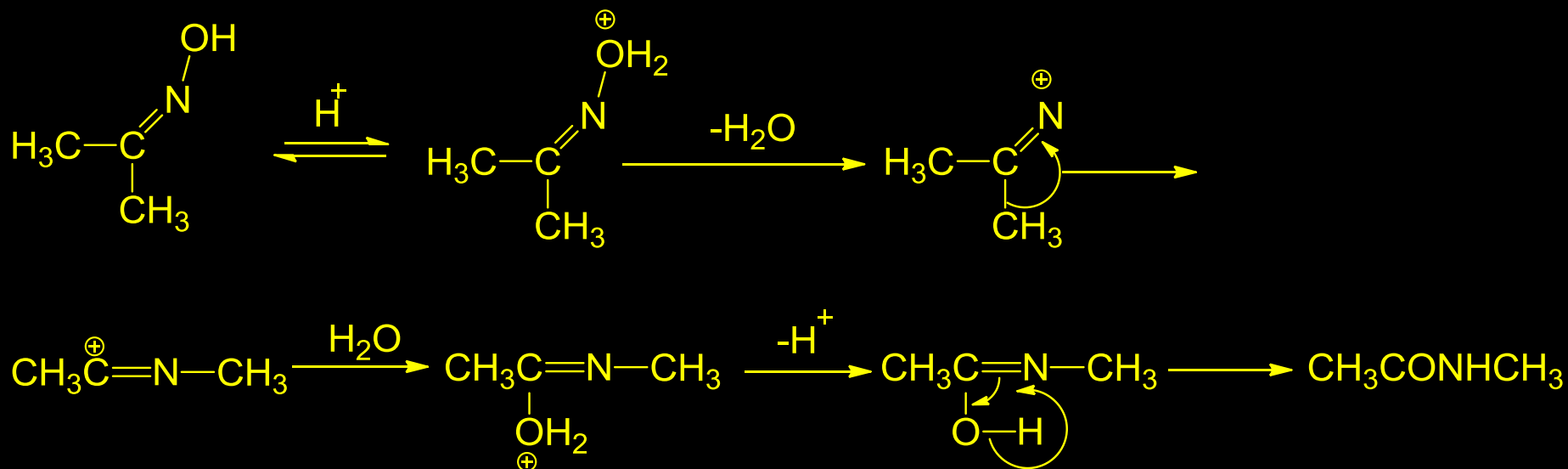


Beckmann (贝克曼) 重排

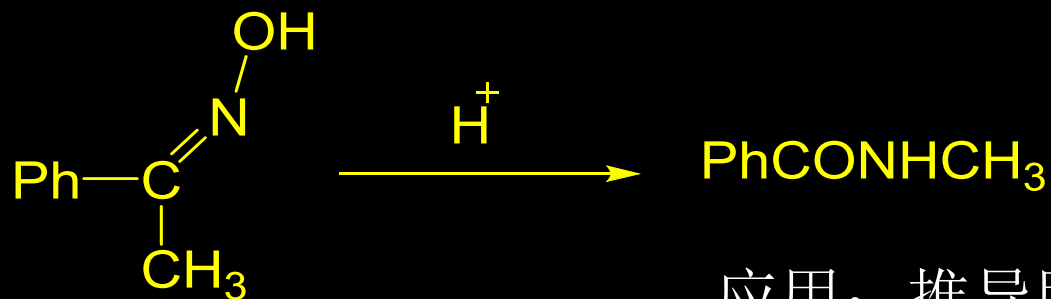
催化剂: H_2SO_4 、多聚磷酸、 PCl_5 、 PhSO_3Cl 、 SOCl_2



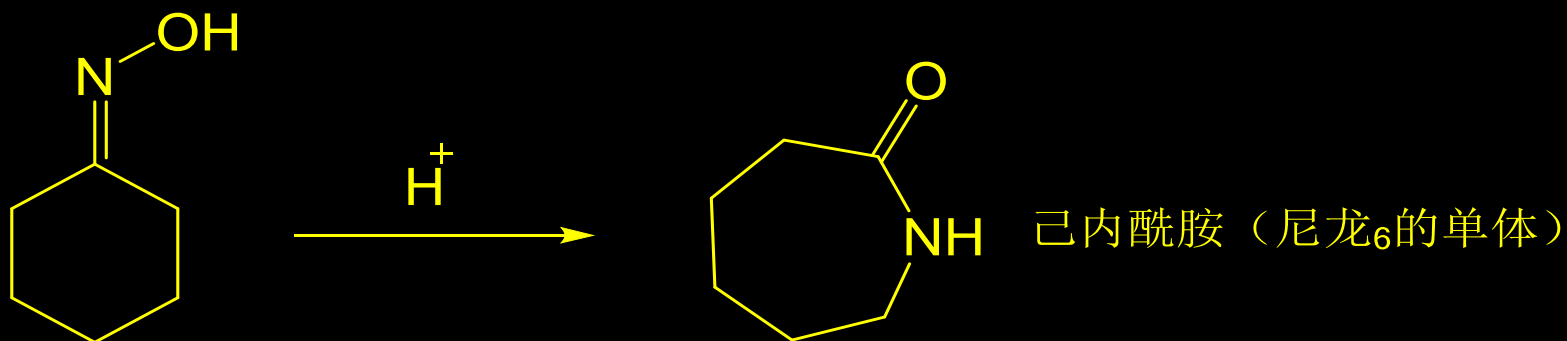
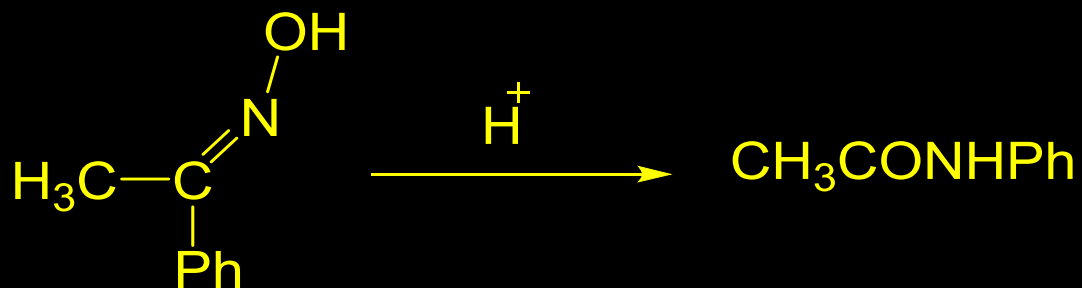
反应机理



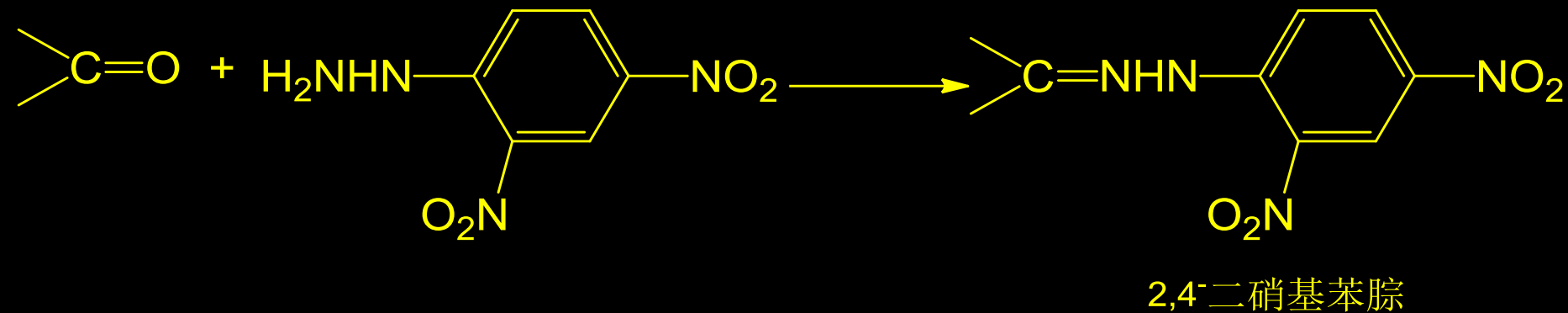
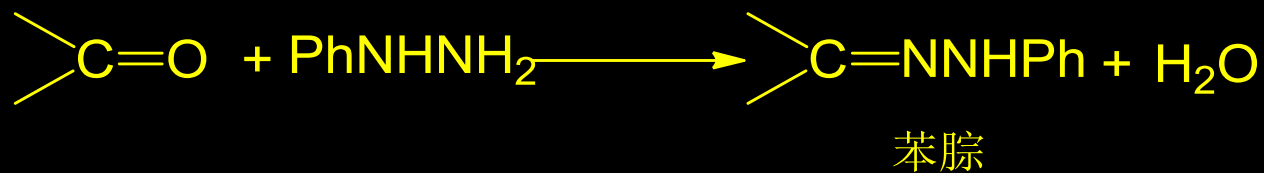
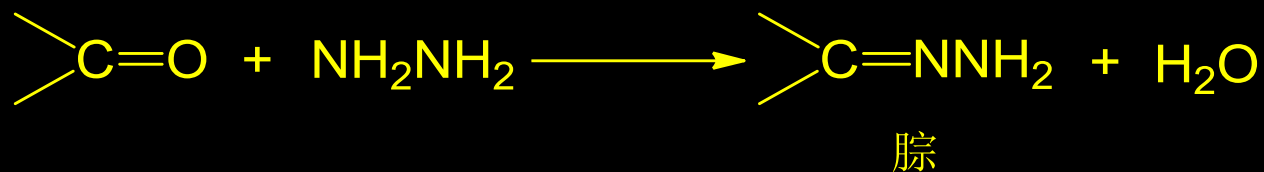
与羟基处于反式共平面的基团迁移

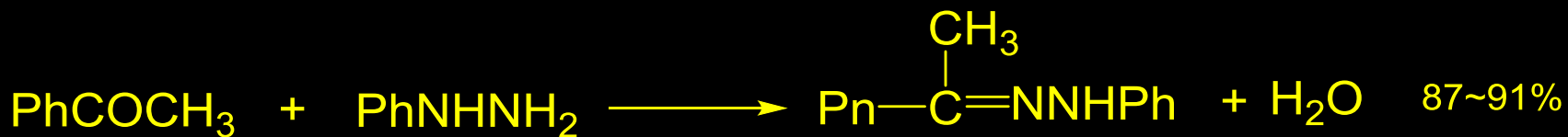


应用：推导肟的构型

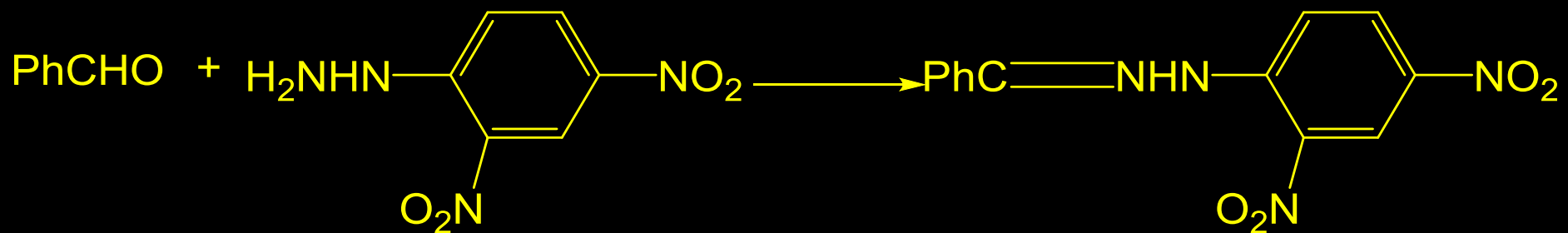


E:与肼反应





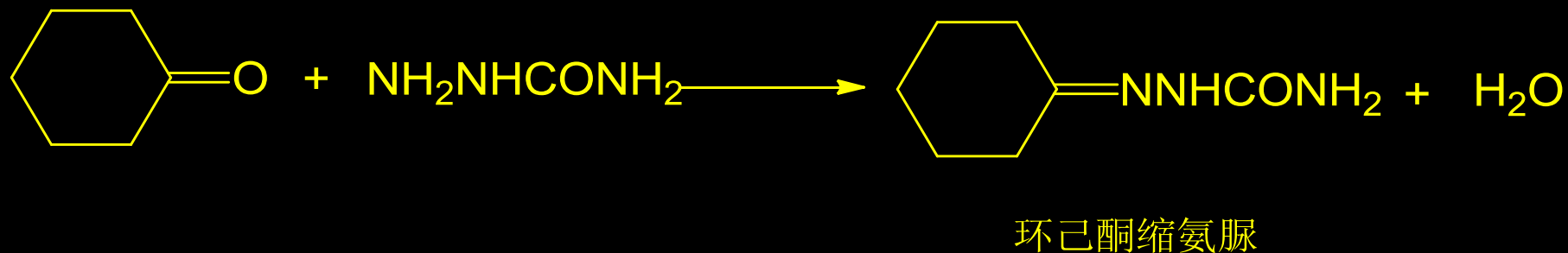
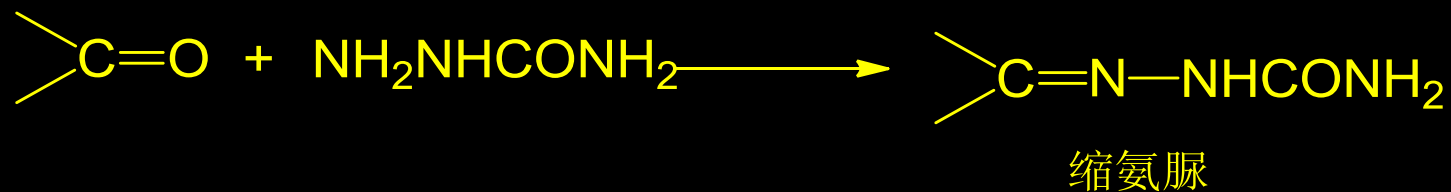
苯乙酮苯腙



2,4-二硝基苯肼

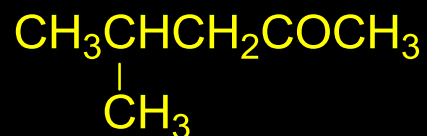
苯甲醛-2,4-二硝基苯腙

F:与氨基脒反应

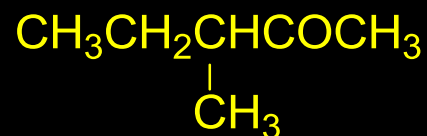


应用

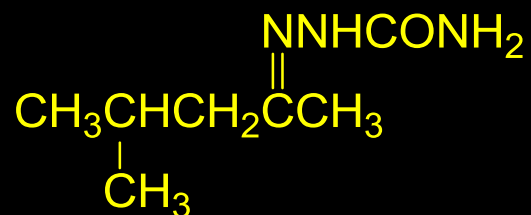
1) 缩氨脲有准确的熔点，可以鉴定醛、酮



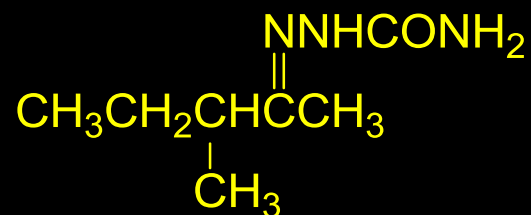
b.p. (°C) 116



117

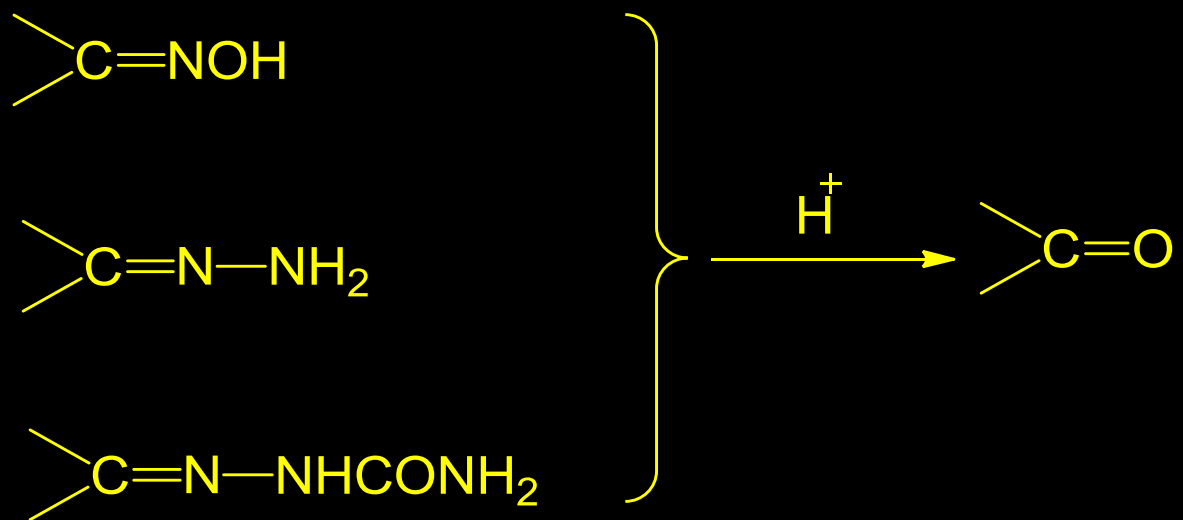


m.p. (°C) 132



71

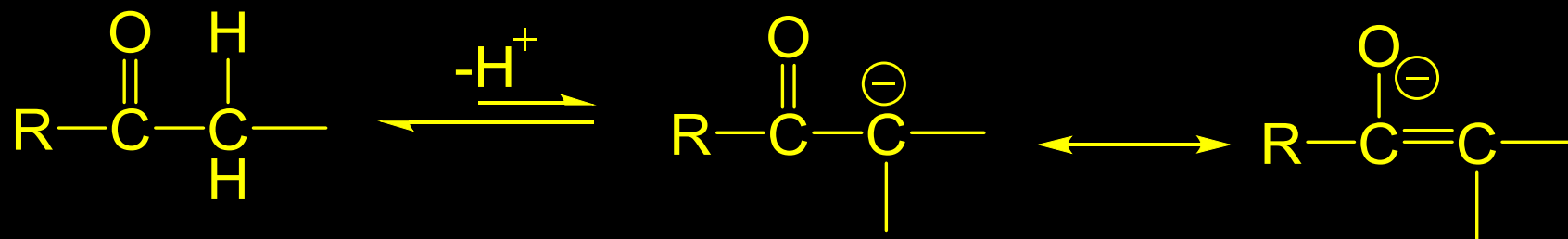
2) 分离、提纯醛、酮



11.5 α -活泼氢的反应

1. α 活泼氢酸性及互变异构

A. α 活泼氢的酸性



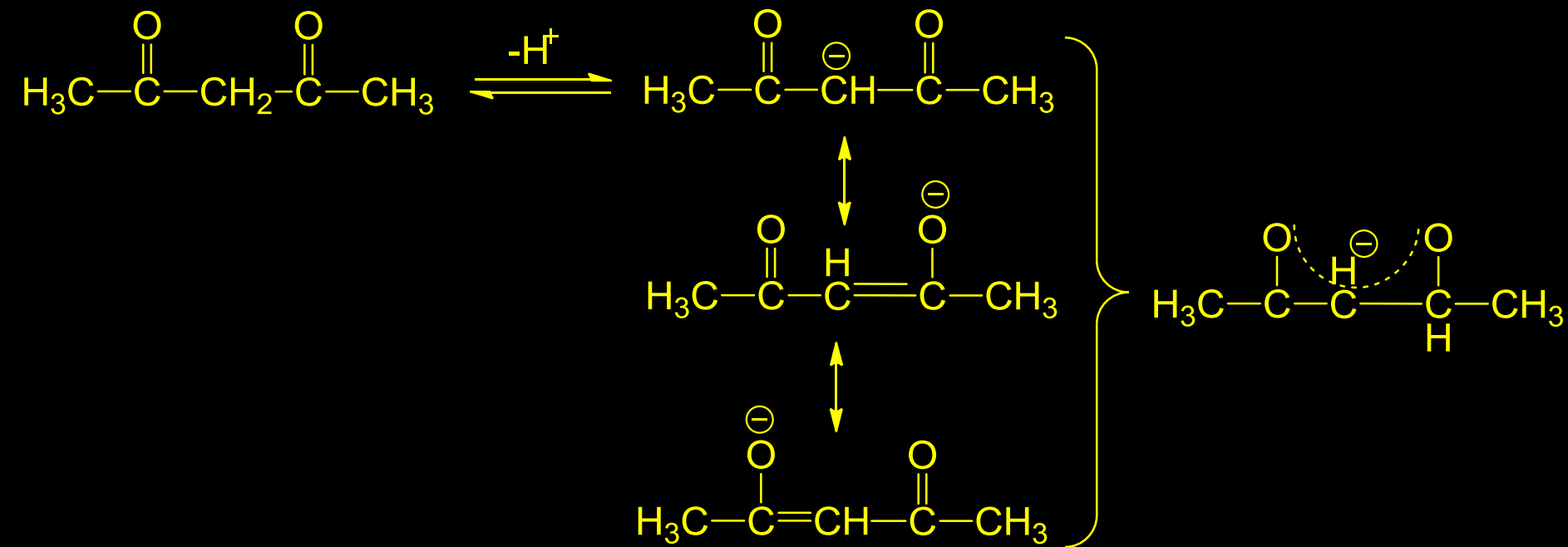
碳负离子

烯醇负离子

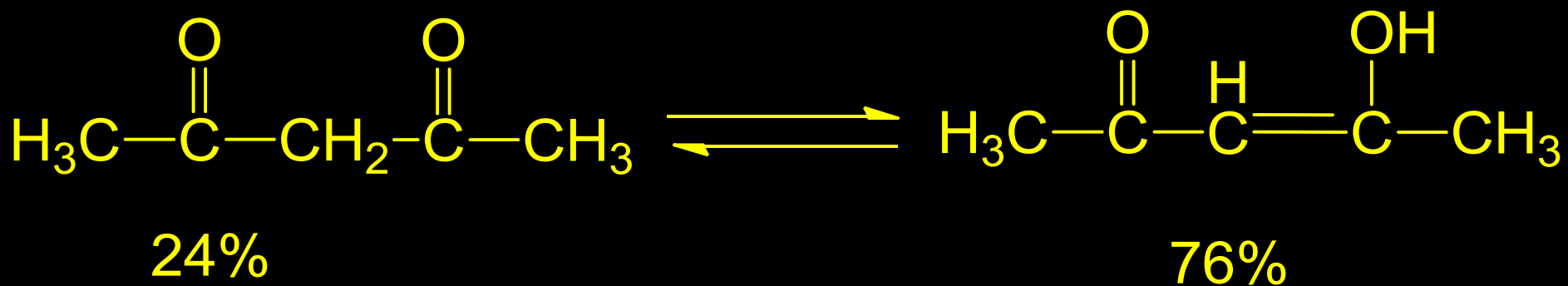
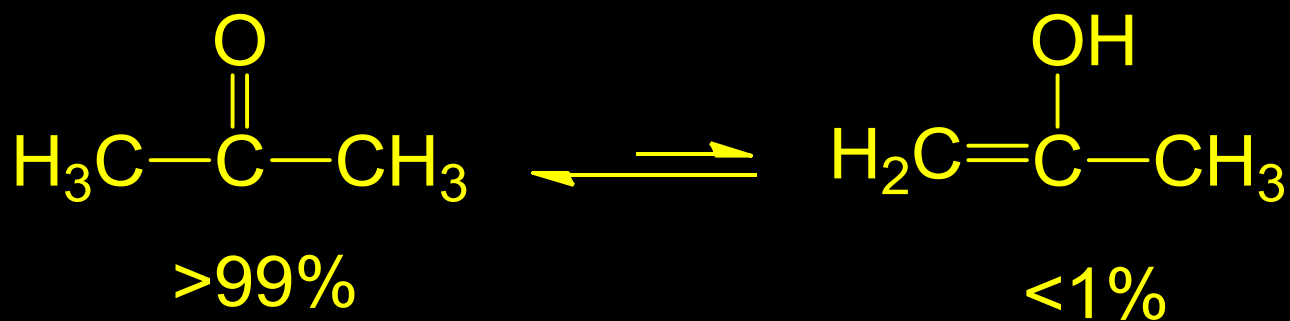
双亲核试剂

	CH_3COCH_3	CH_3CHO	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	CH_3CH_3
pKa	20	19	25	36	60

	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$ \begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CCO}-\text{C}-\text{COCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} $
pKa	20	9	6

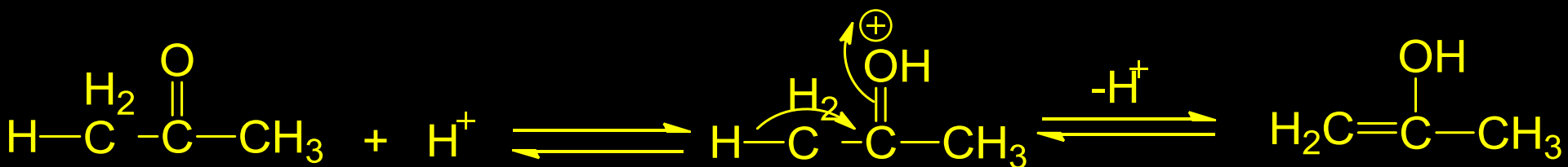


B. 互变异构

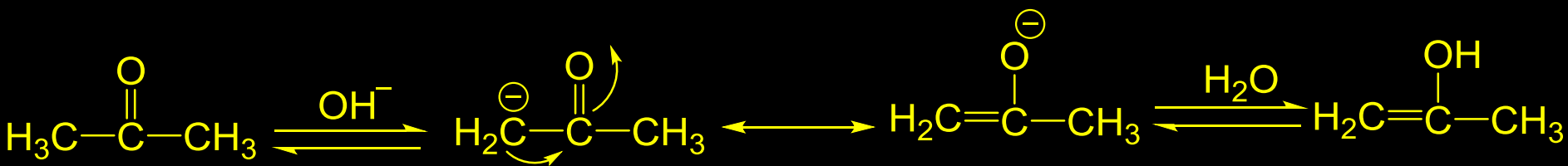


机理

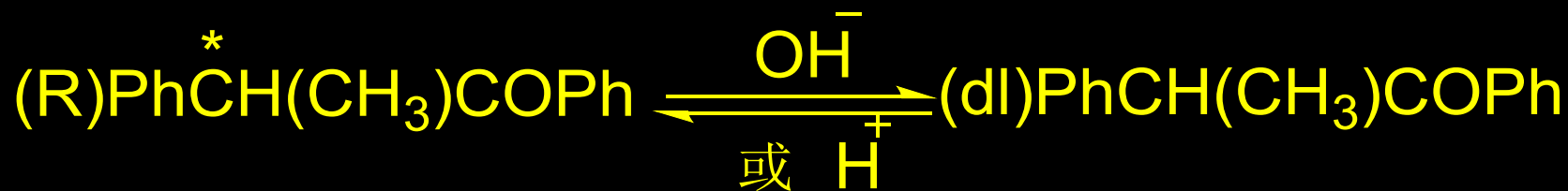
酸性条件:



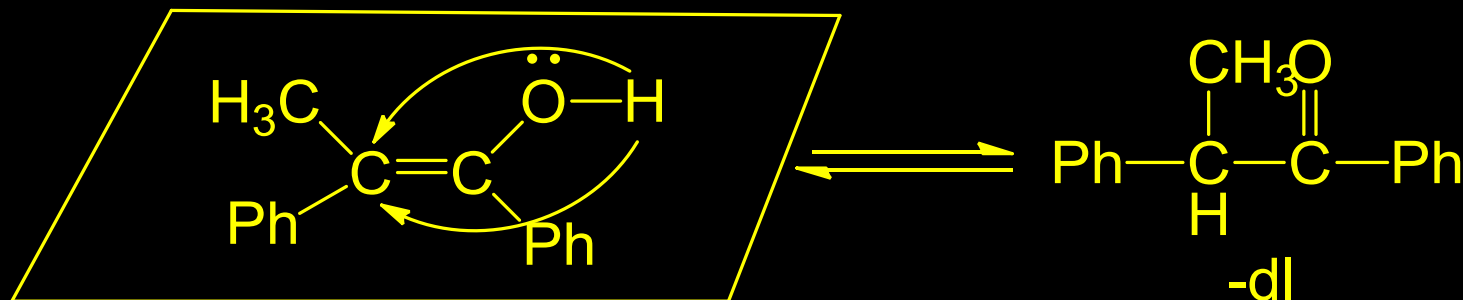
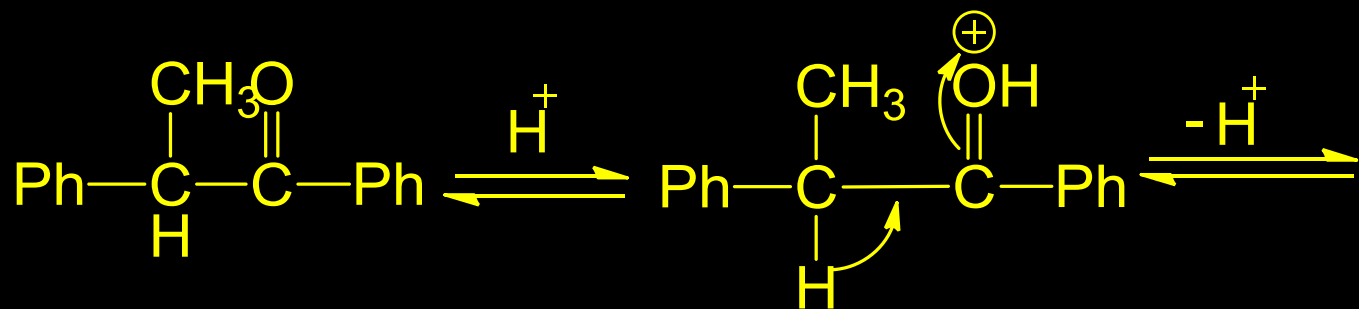
碱性条件:



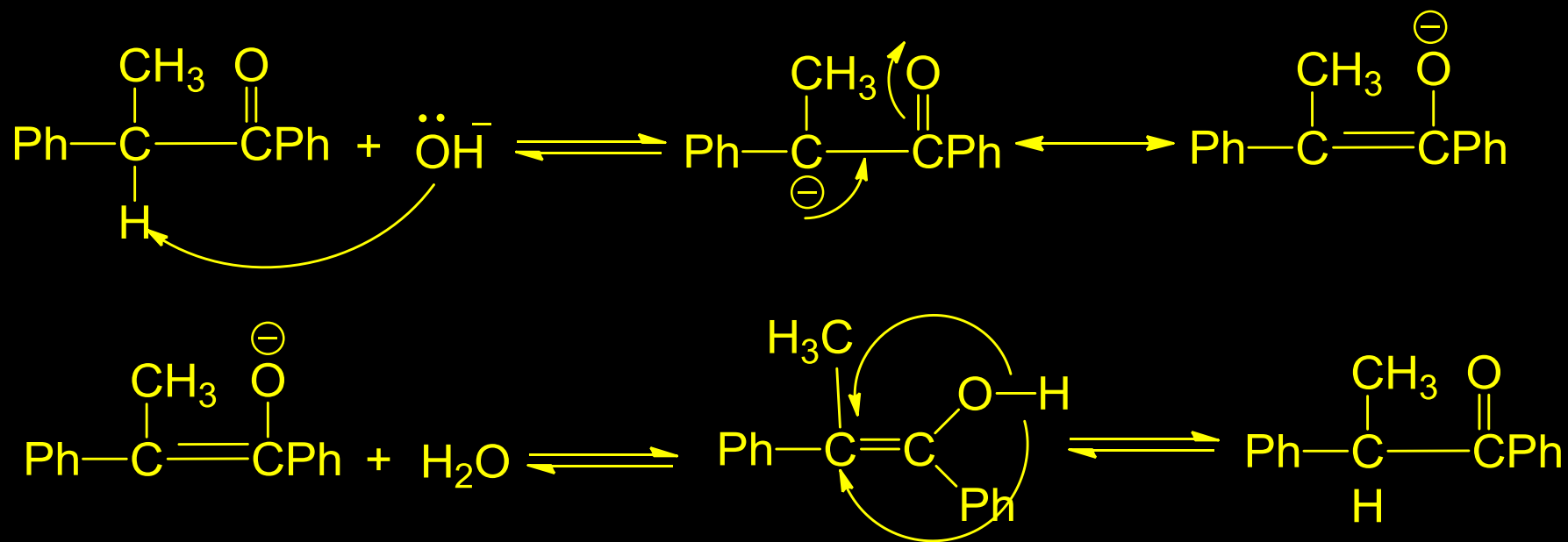
c.外消旋化反应

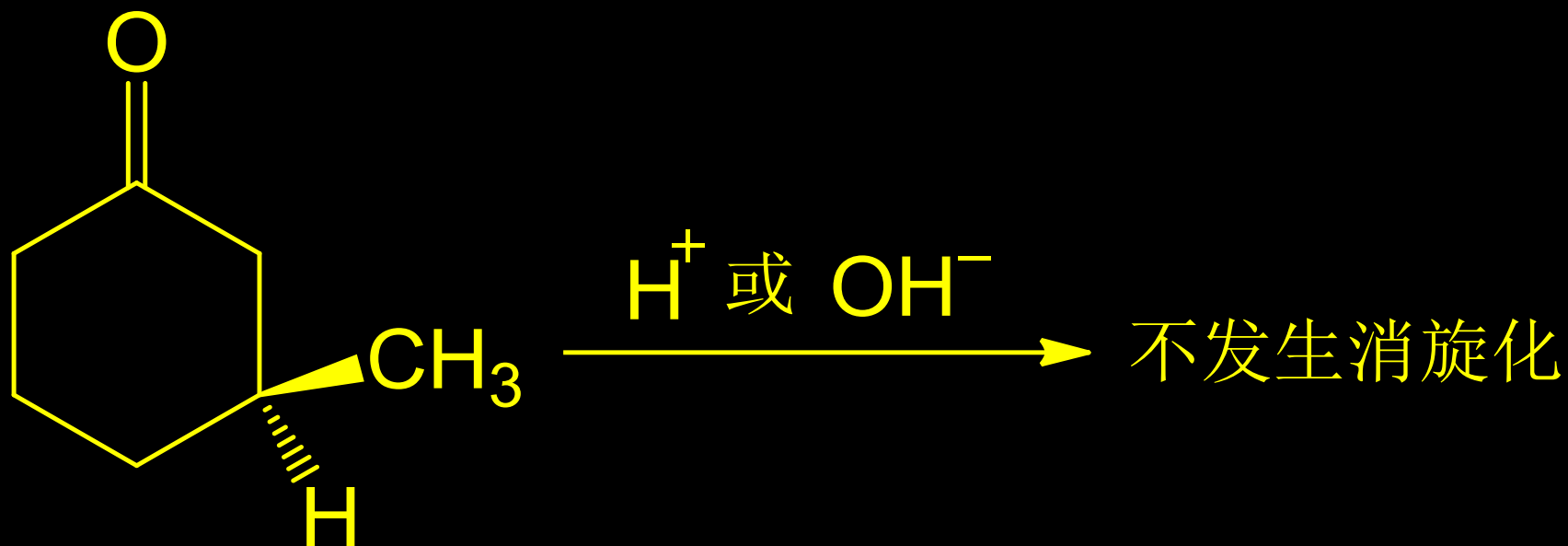


在酸性介质中



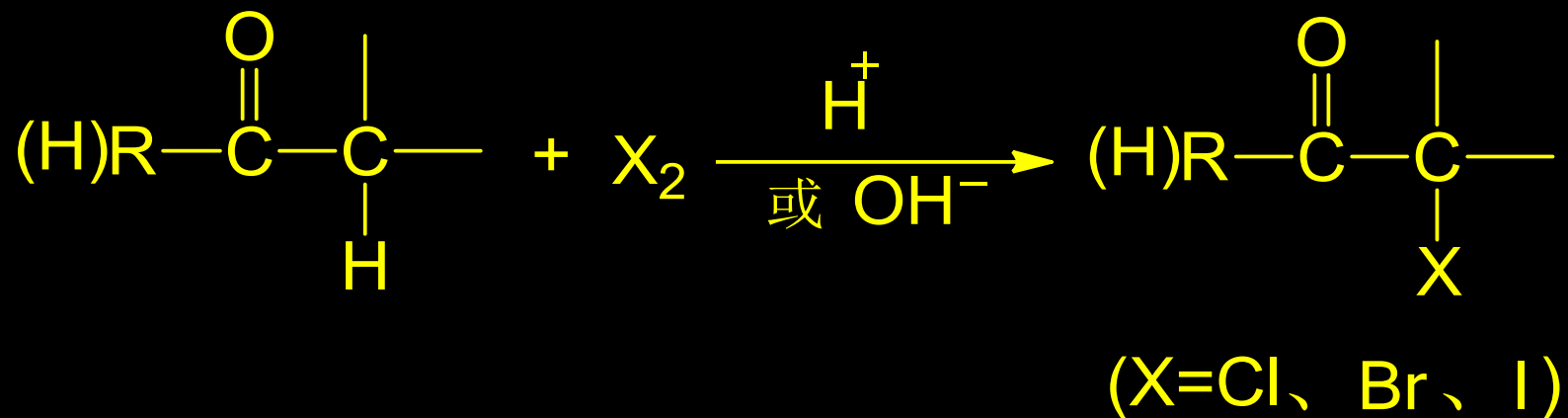
在碱性介质中



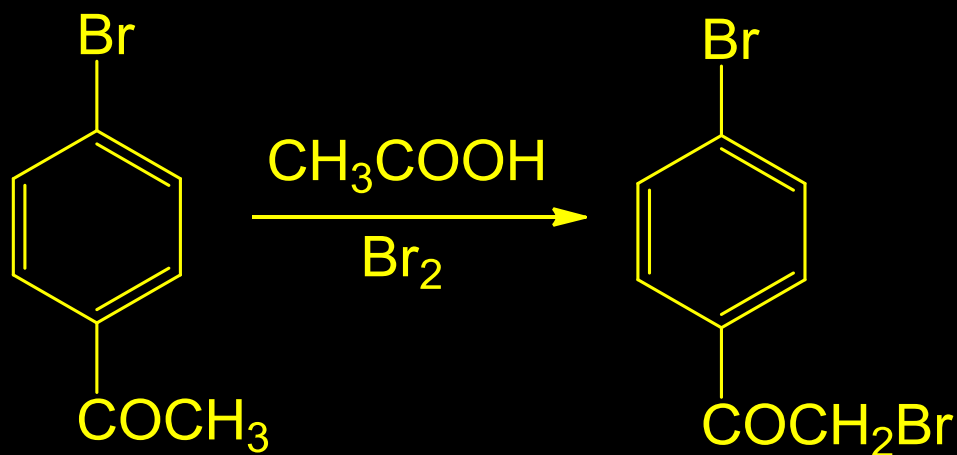


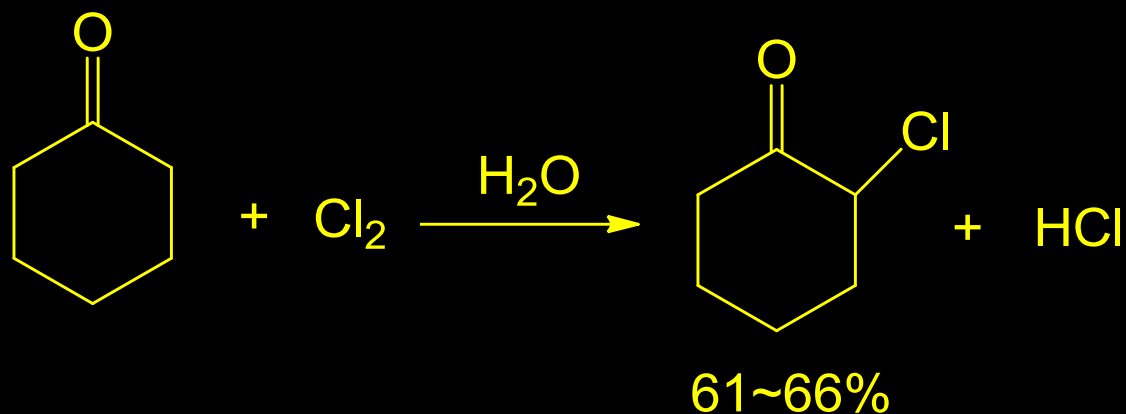
β -C为手性碳

2. 卤代反应



A. 酸催化



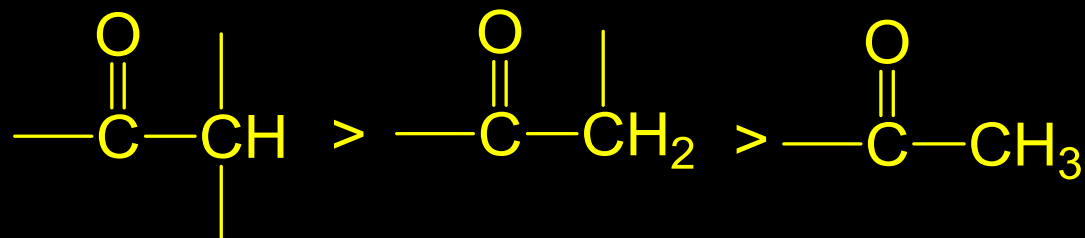


反应特点:

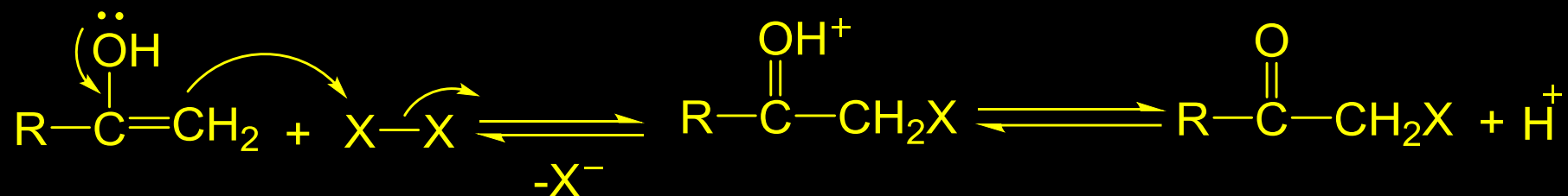
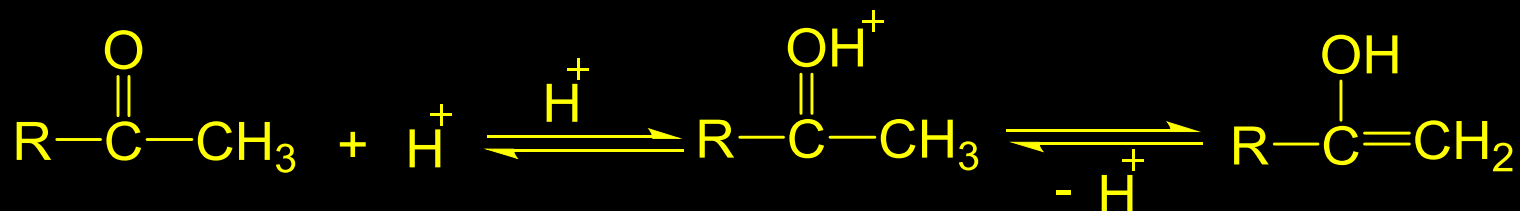
1) 单卤代

2) 通常不加酸, 因为起始反应产生酸, 可起催化作用——自催化反应

3) 卤代活性:

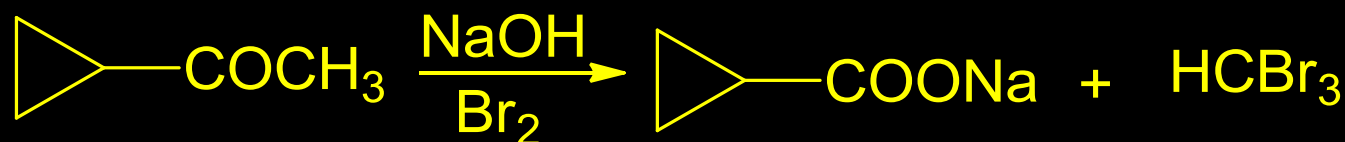
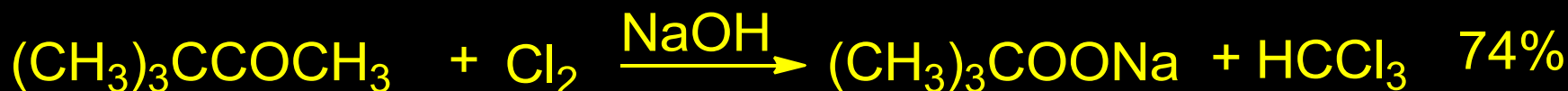
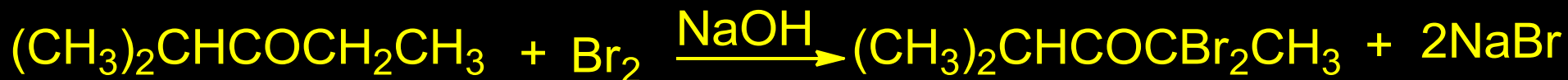


反应机理



X的引入使羰基氧上电子云密度降低，进一步质子化生成烯醇式困难，所以停留在单卤代产物

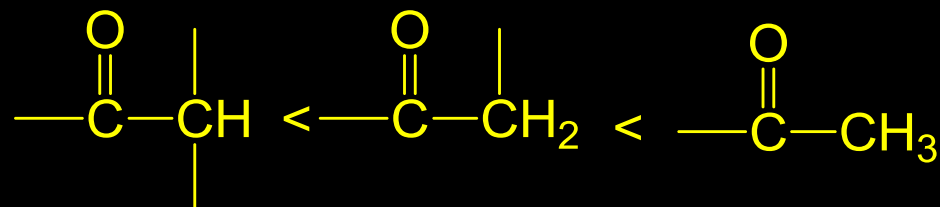
B.碱催化



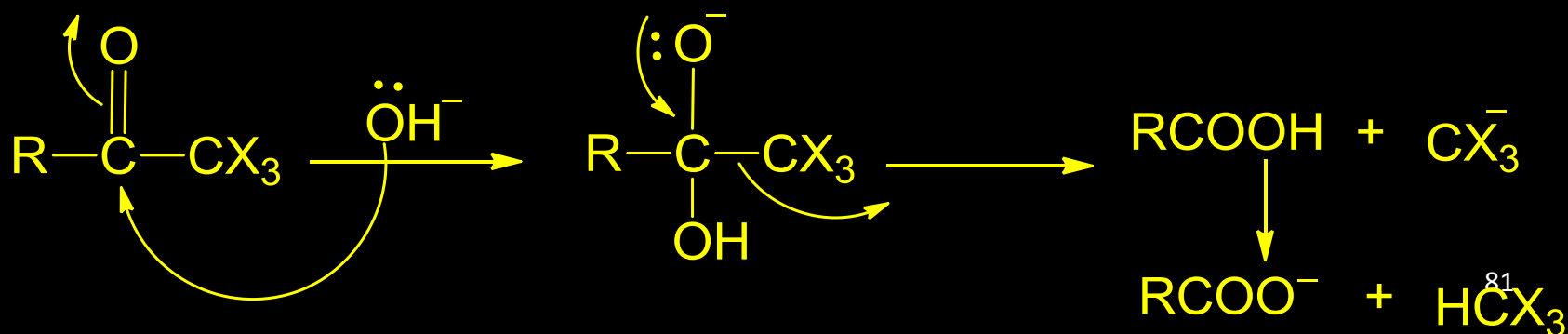
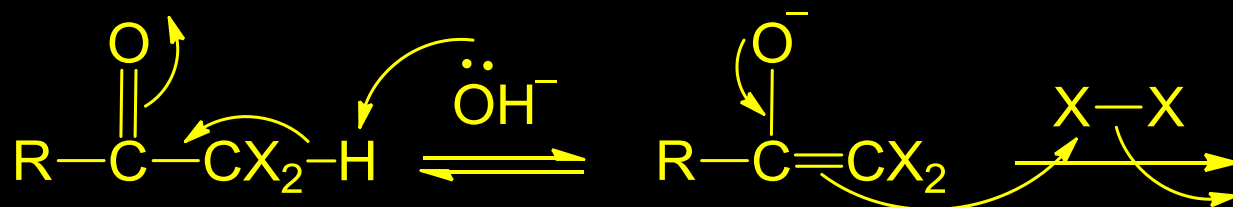
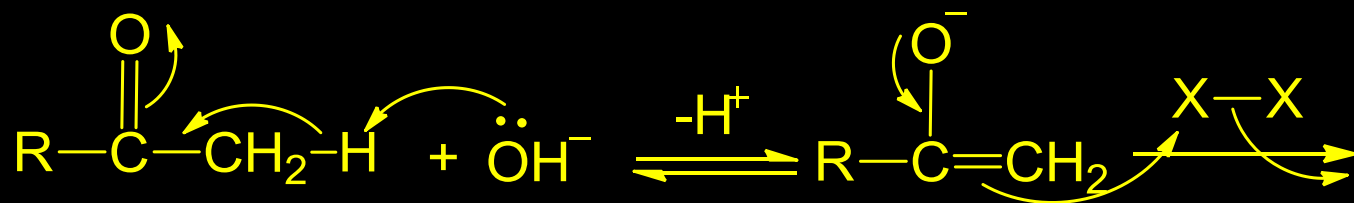
反应特点:

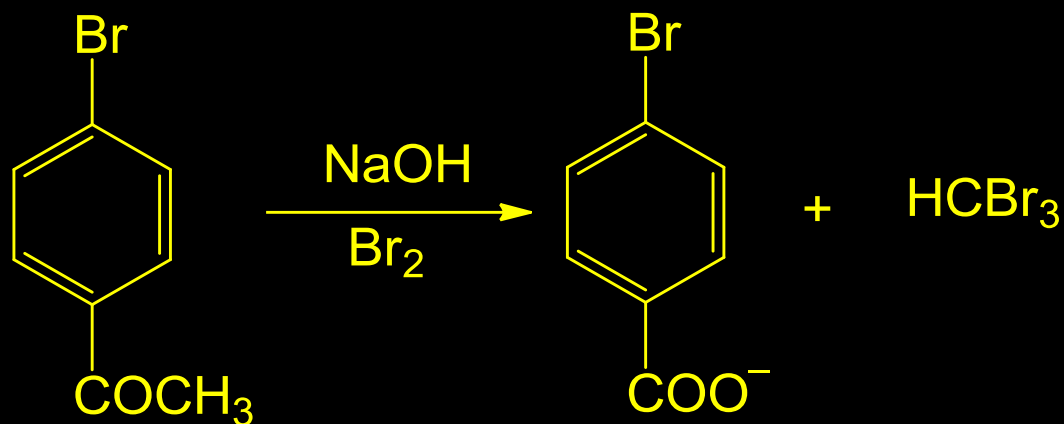
1) 多卤化 (卤仿反应)

2) 卤代活性:

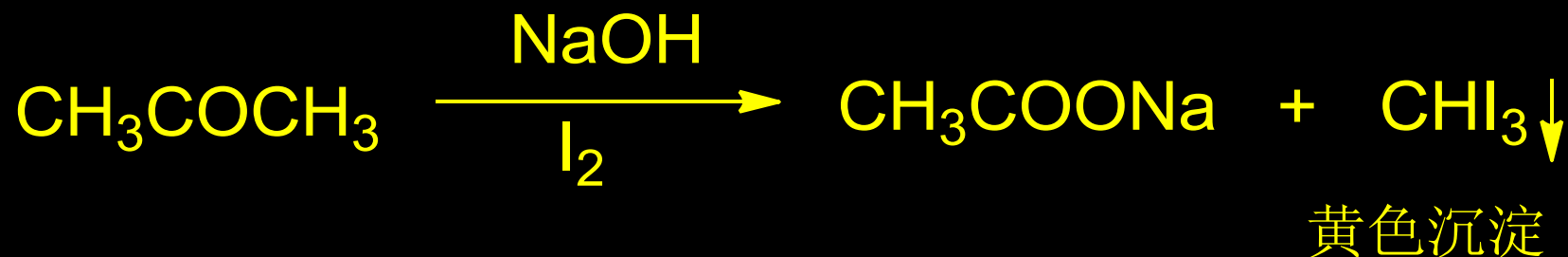


反应机理





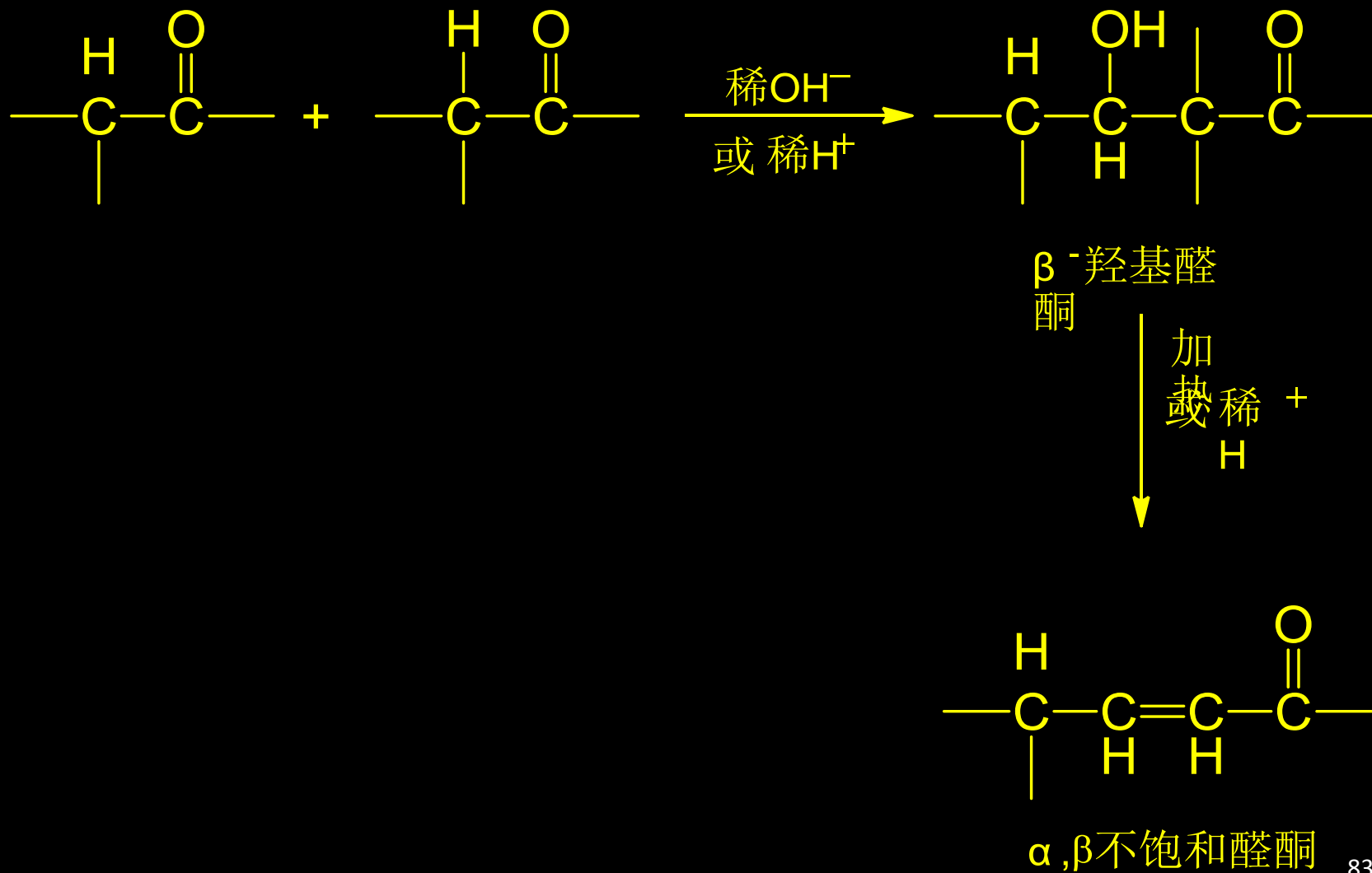
碘仿反应



应用：鉴别甲基酮类化合物

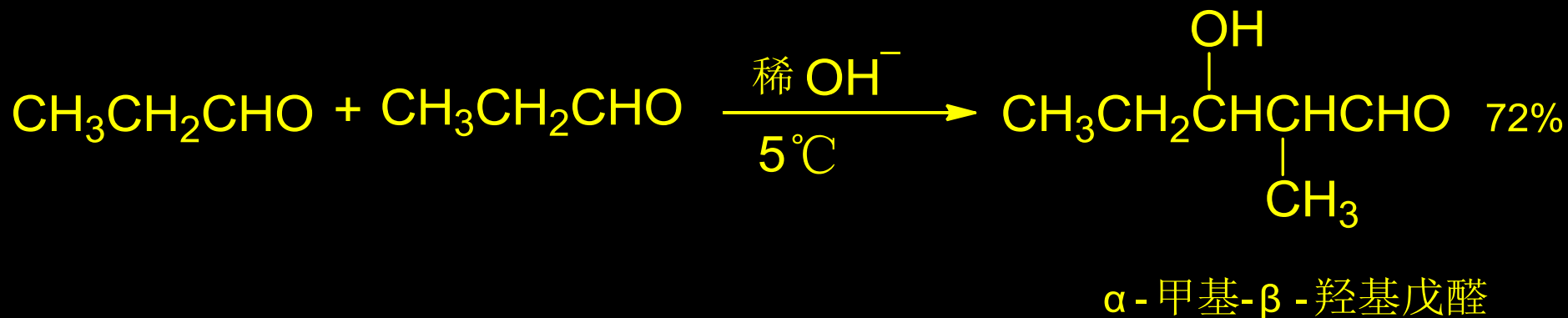
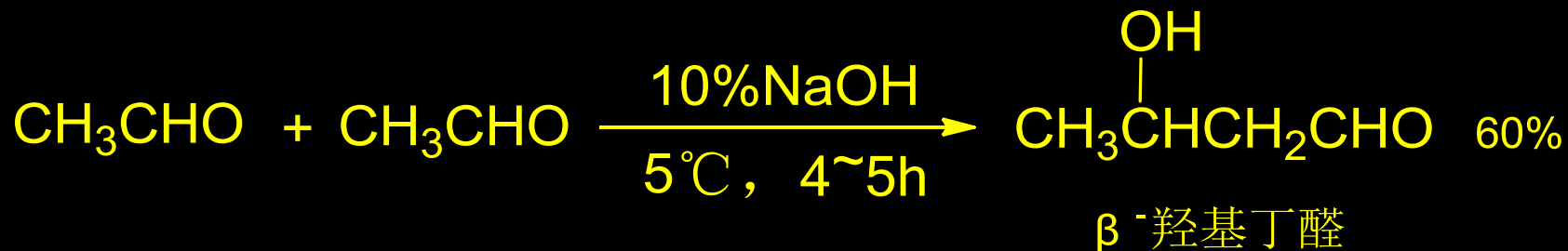
如：CH₃CHO、CH₃CH(OH)R...

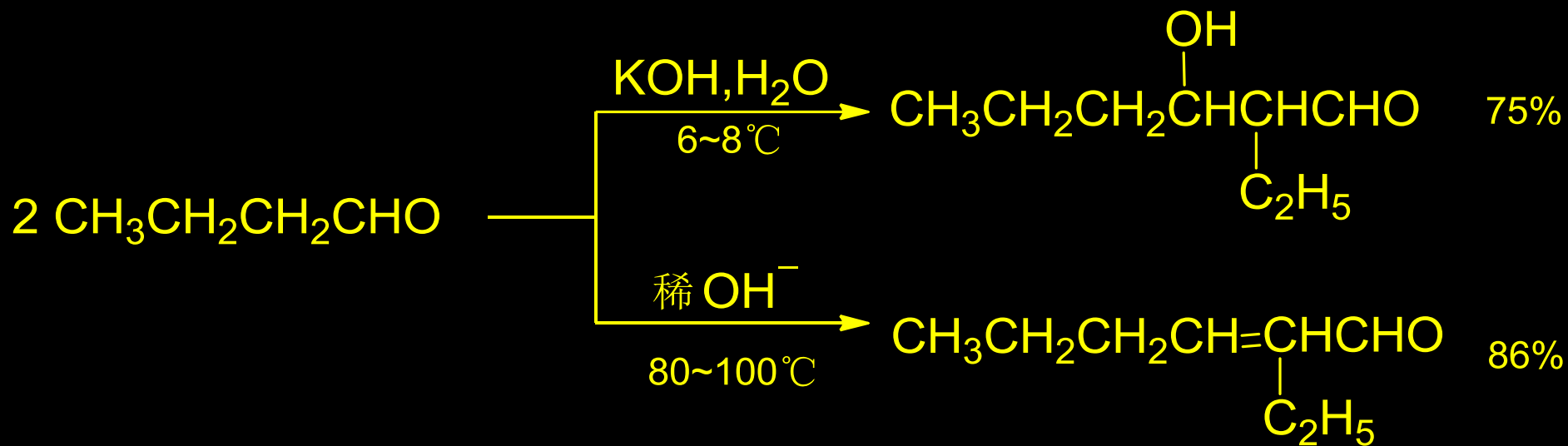
3. 羟醛缩合反应



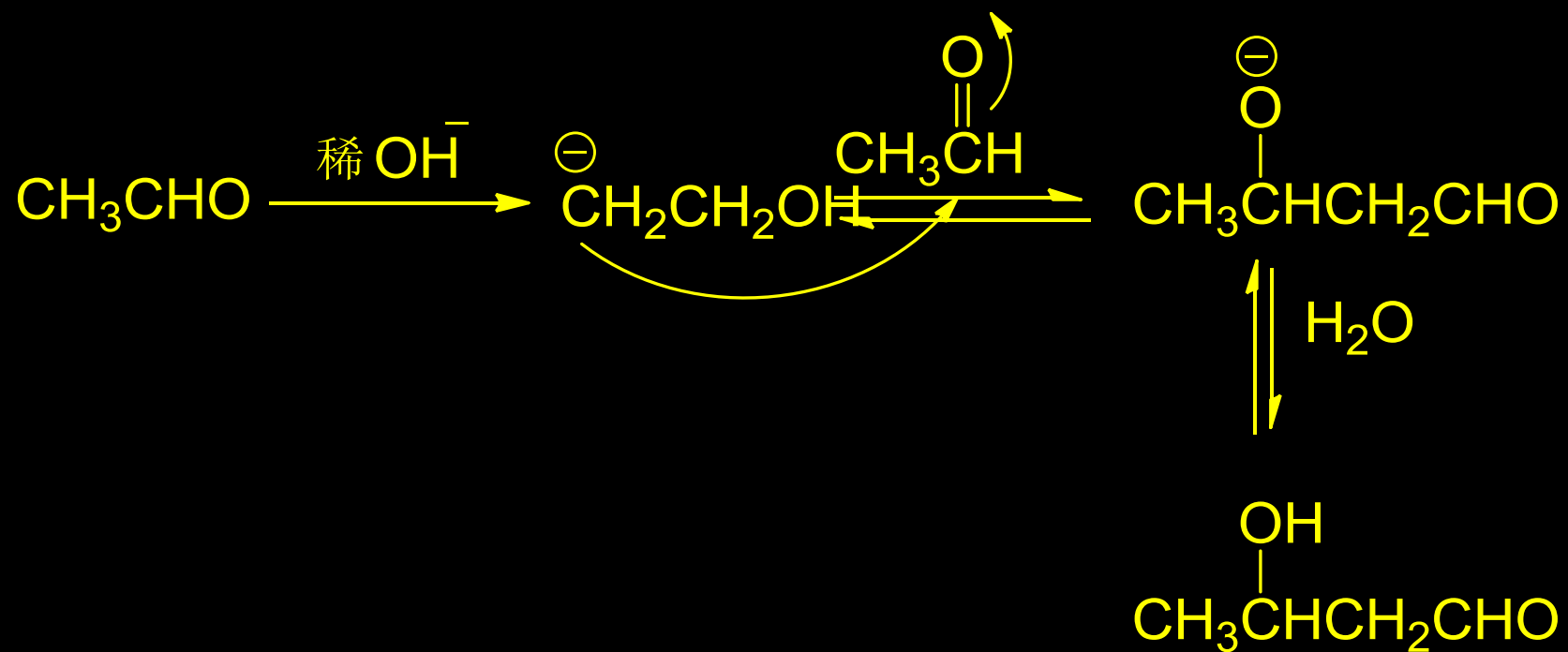
A. 醛的羟醛缩合反应

碱催化

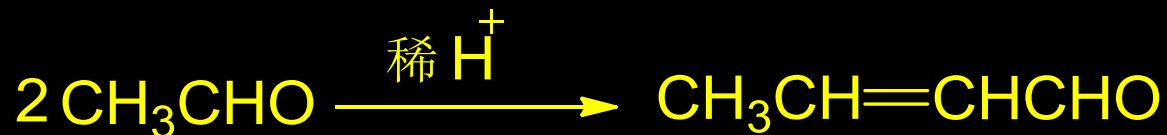




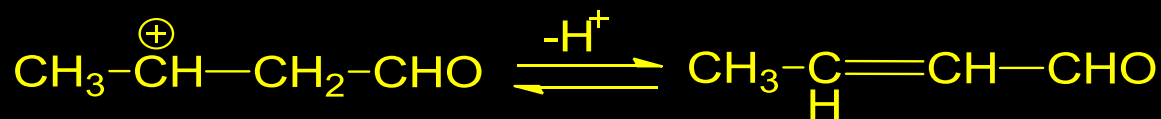
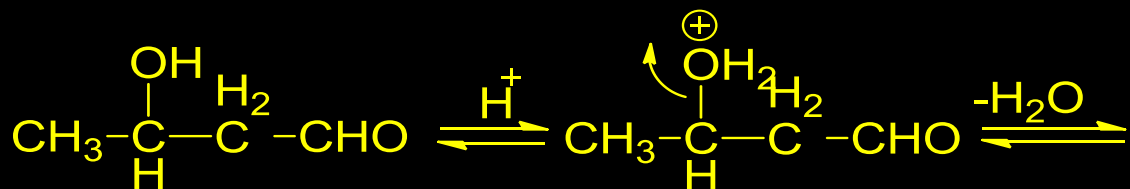
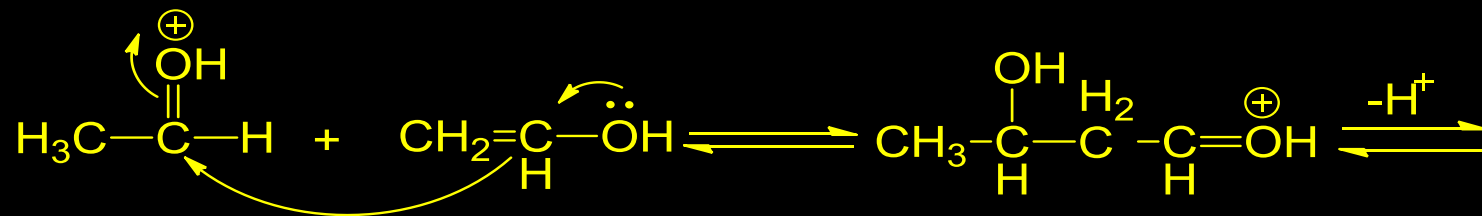
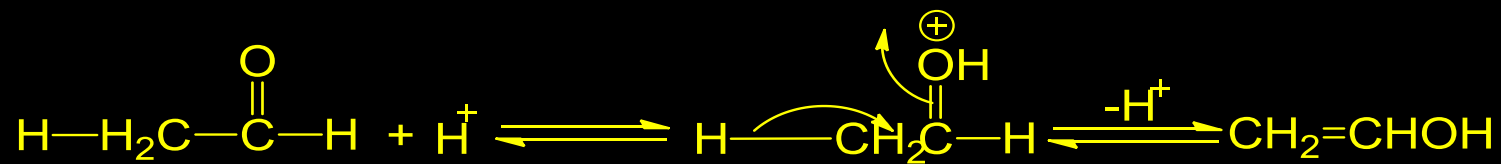
反应机理



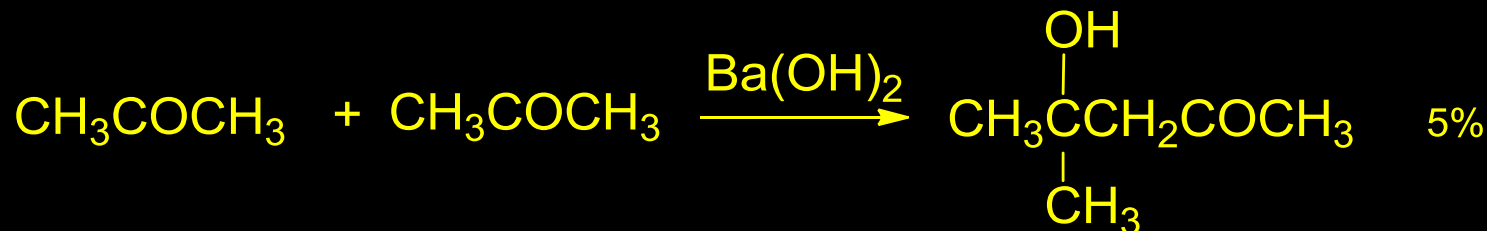
b) 酸催化



反应机理



B. 酮的羟醛缩合反应



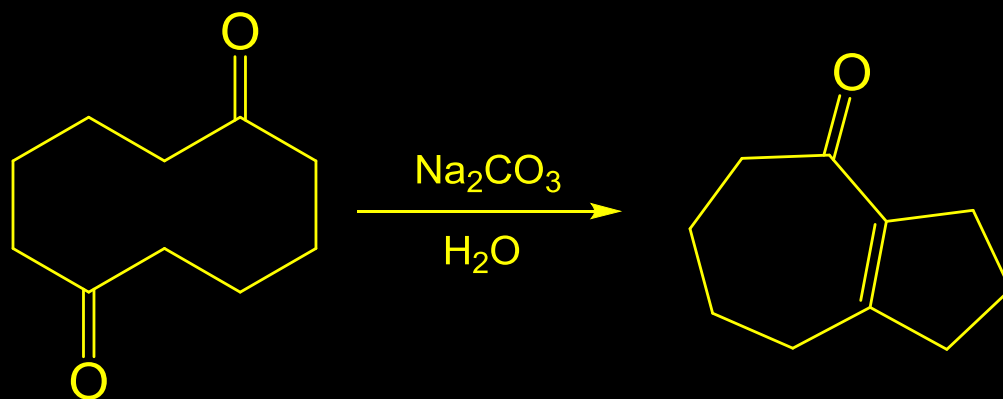
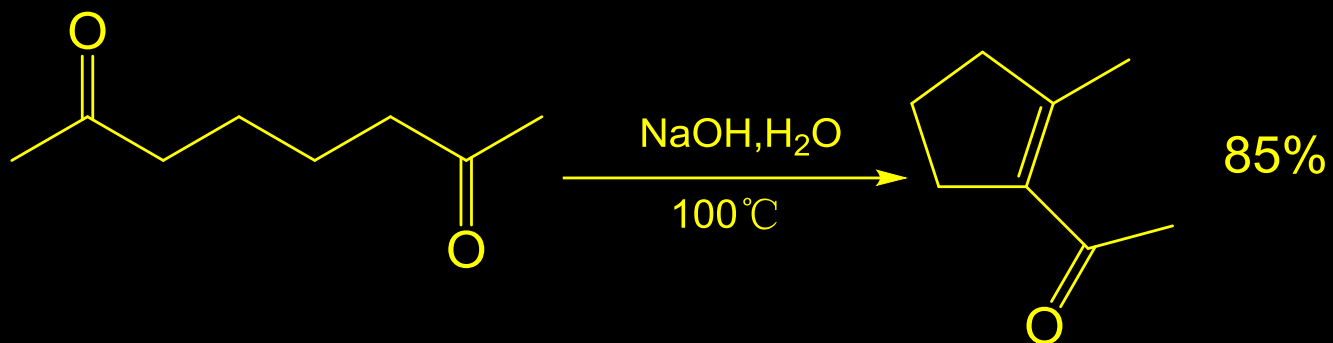
β - 甲基-β - 羟基-2- 戊酮

提高产率方法：改变反应装置，用索氏提取器，移去产物
酸性离子交换树脂催化，使生成的β-羟基酮脱水

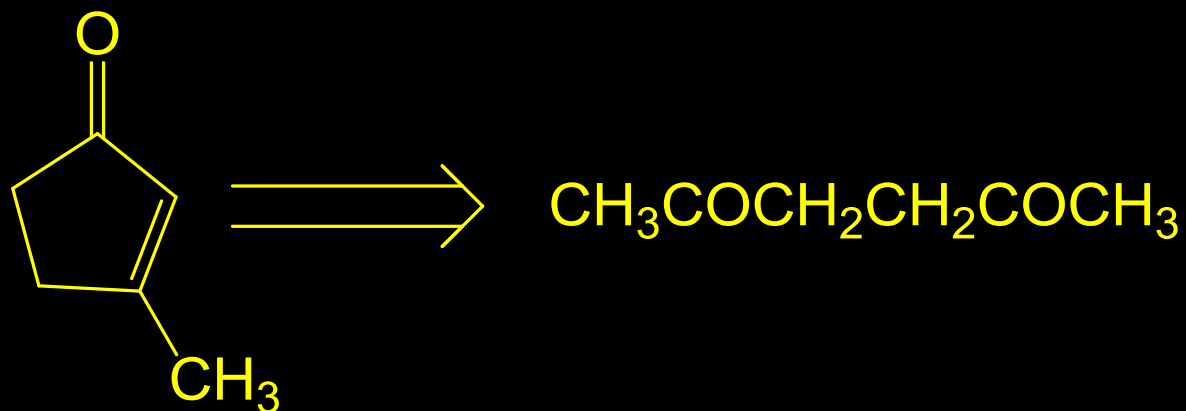


索氏提取器(S Soxhlet extractor)





例：合成

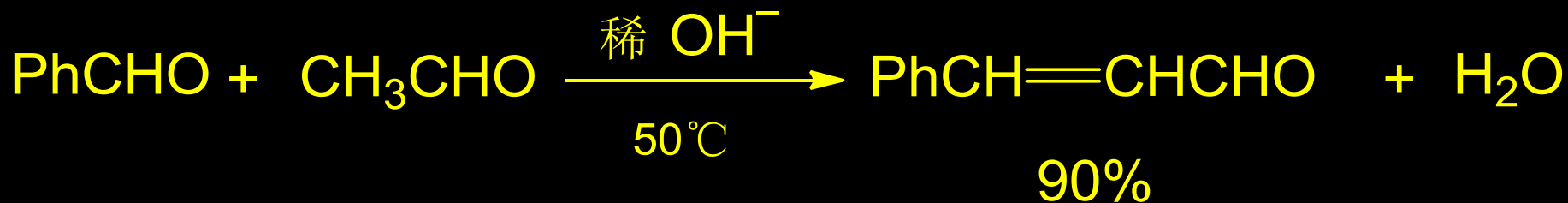


C. 交叉羟醛缩合反应

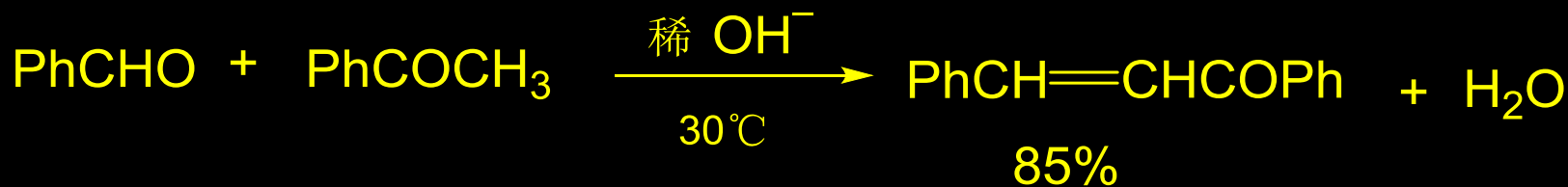
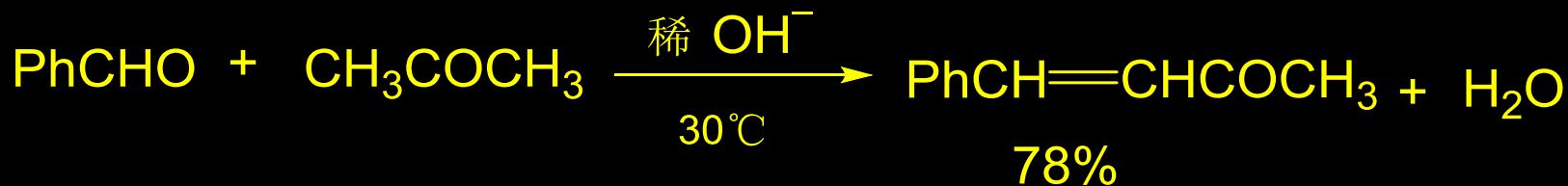


Claisen-Schmidt反应（克莱森-斯密特反应）

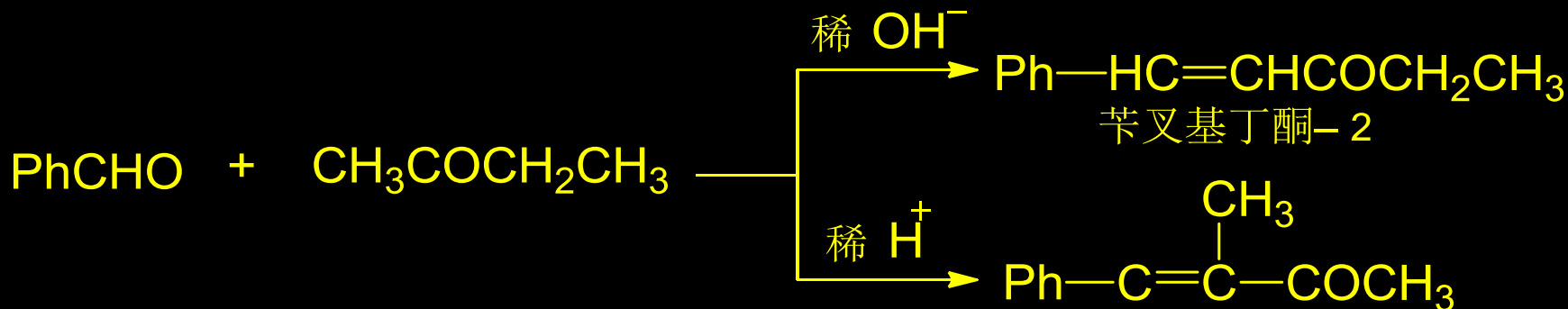
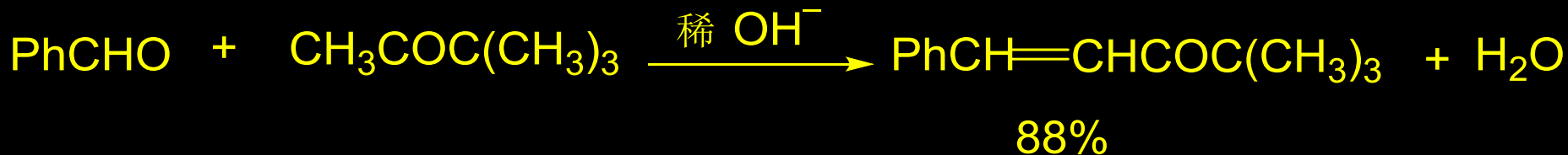
不含 α -H的反应物（芳香醛、甲醛）与碱混合，将含 α -H的醛酮慢慢滴加至混合物



肉桂醛，苄叉基乙醛， β -苯基丙烯醛

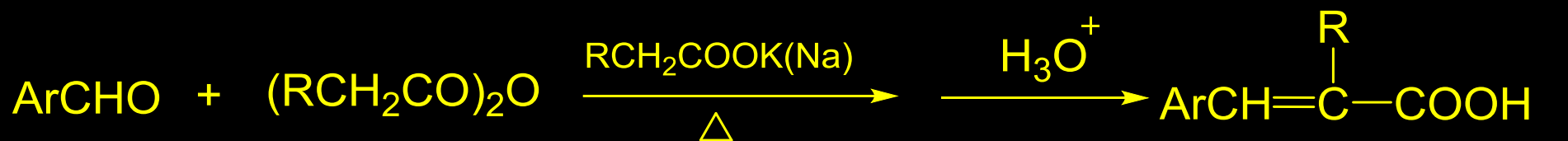


苯叉基苯乙醛

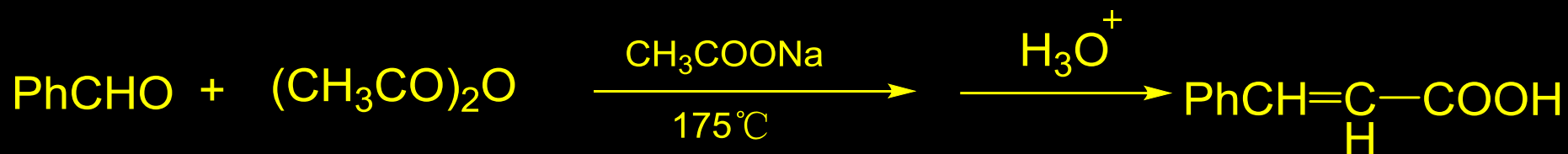


4.与羟醛缩合相关的反应

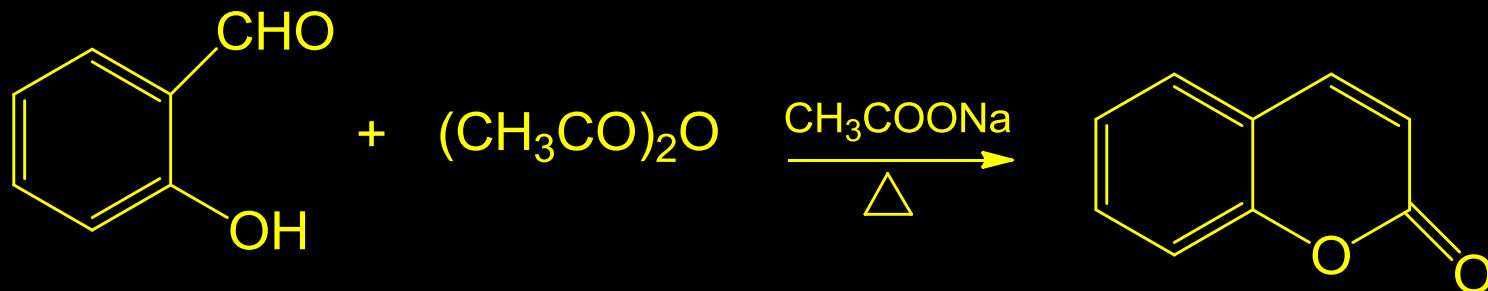
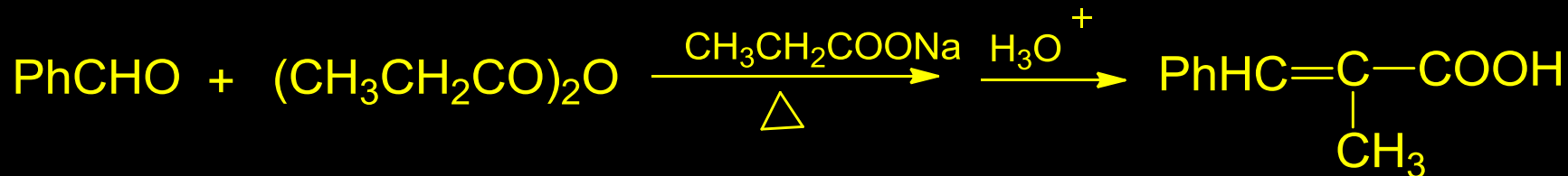
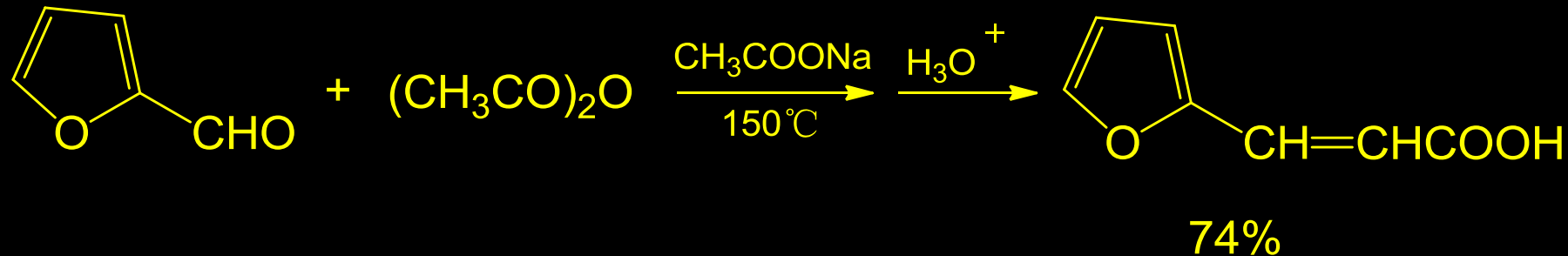
A.Perkin（普尔金）反应



制备 α, β -不饱和羧酸

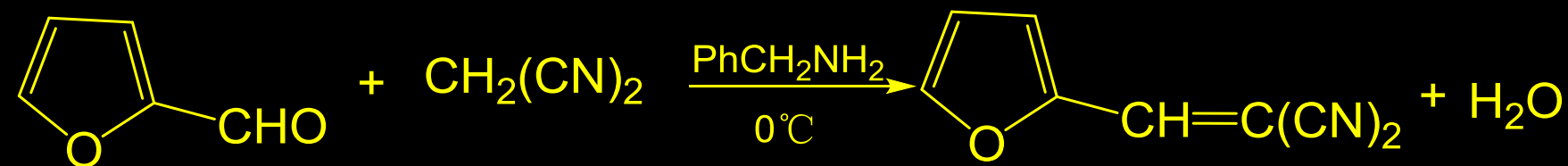


肉桂酸， β -苯基丙烯酸

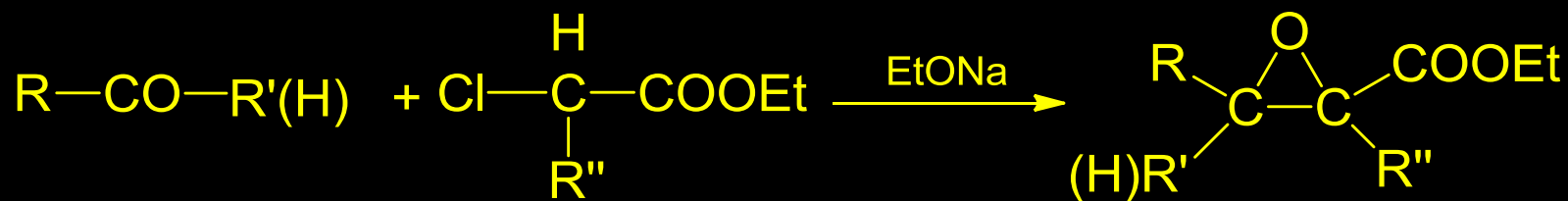


B.Knoevenagel（克脑文格）反应

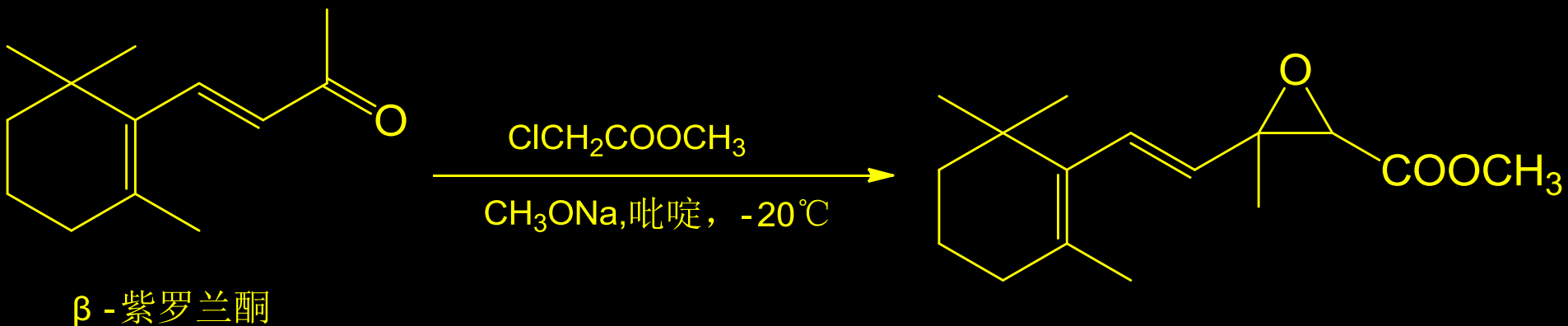
碱催化下，醛酮与活泼 α -H化合物的反应



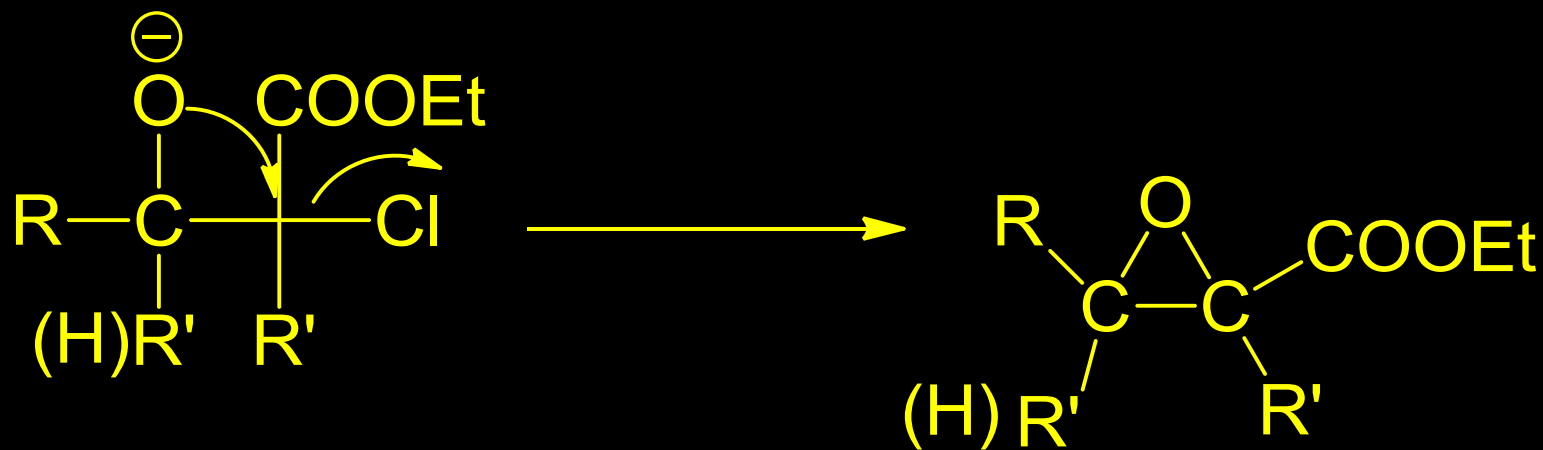
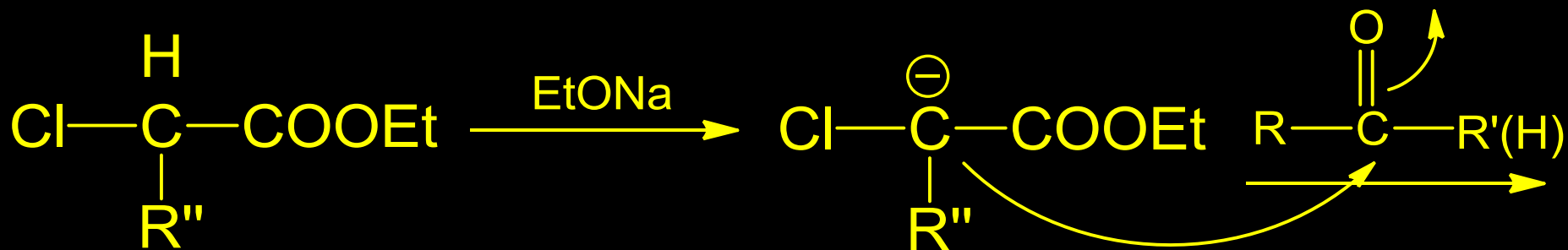
C.Darzen (达尔森) 反应



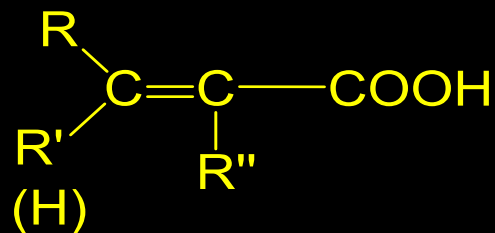
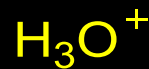
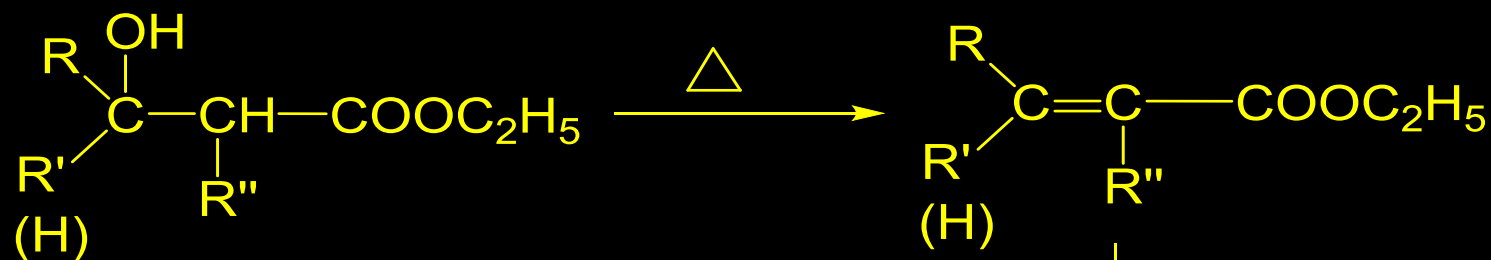
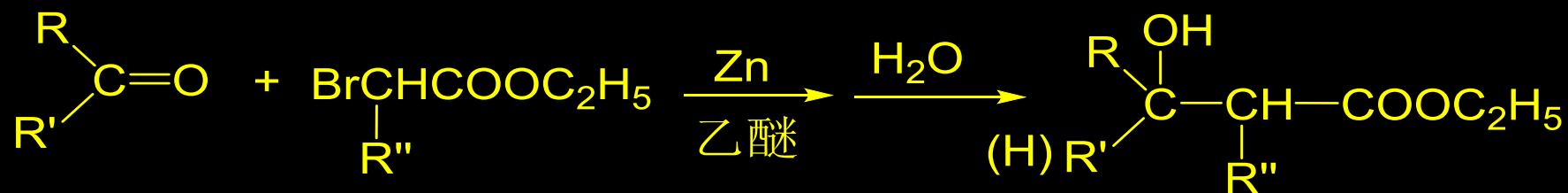
制备 α, β -环氧酸酯



反应机理

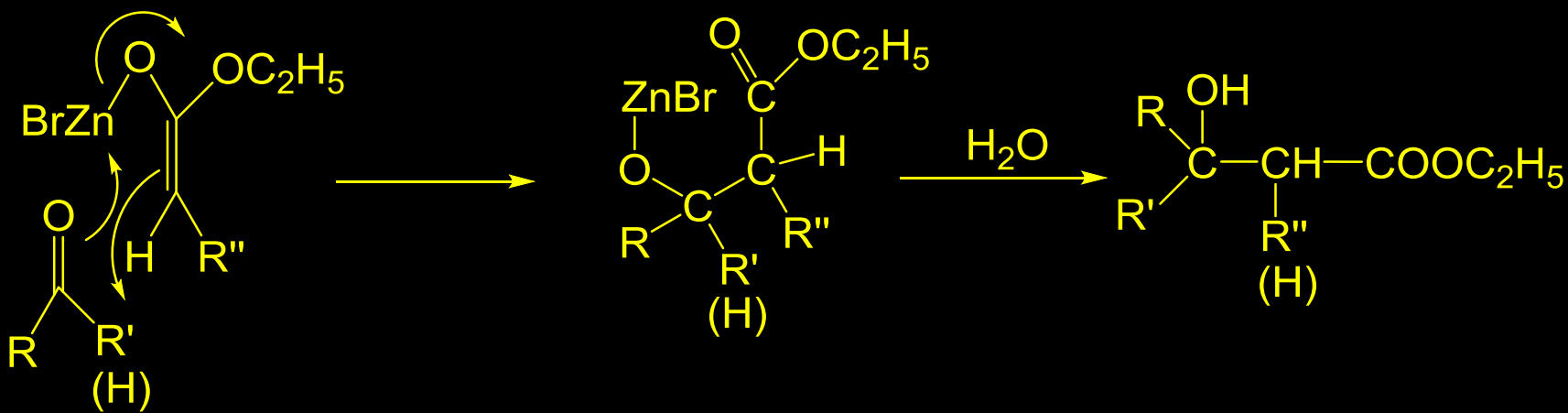
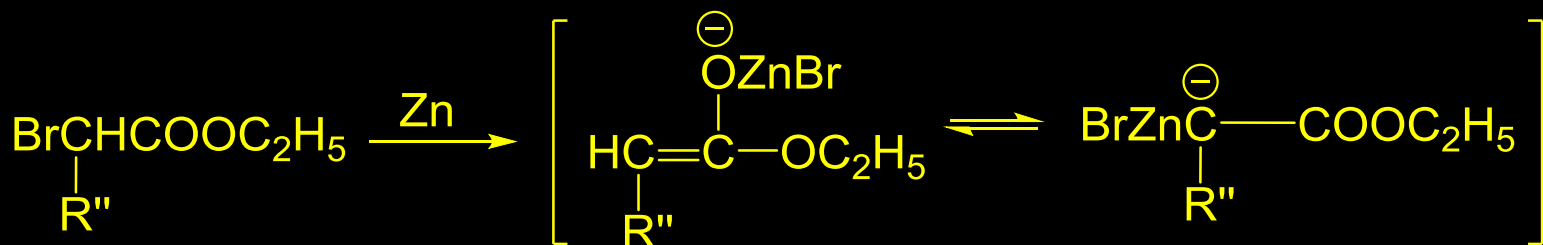


D.Reformatsky (瑞福马斯基) 反应

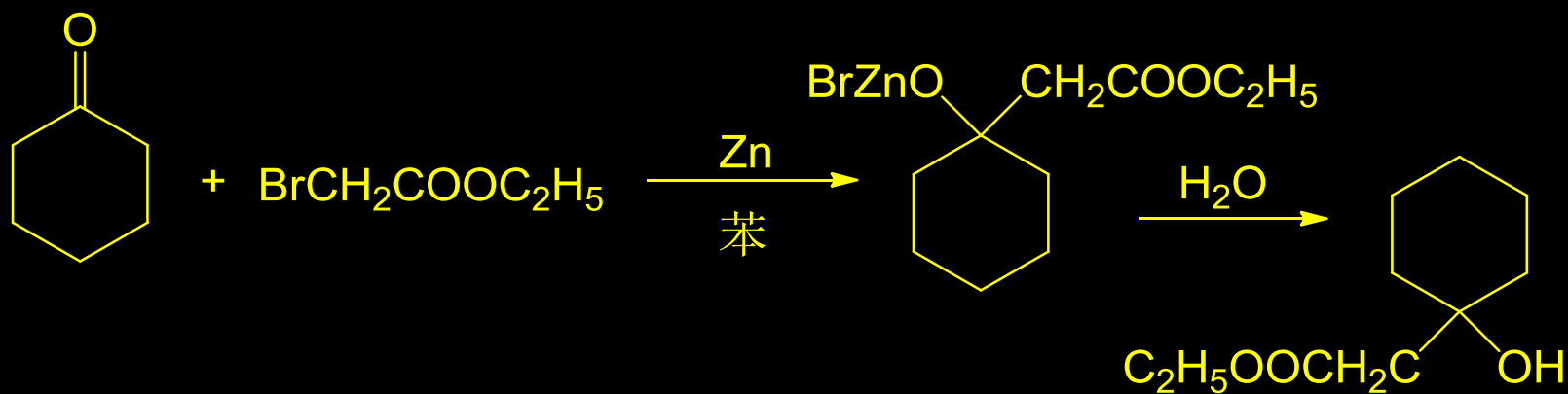


制备: β -羟基酯、 β -羟基酸 α , β -不饱和羧酸酯、 α , β -不饱和羧酸

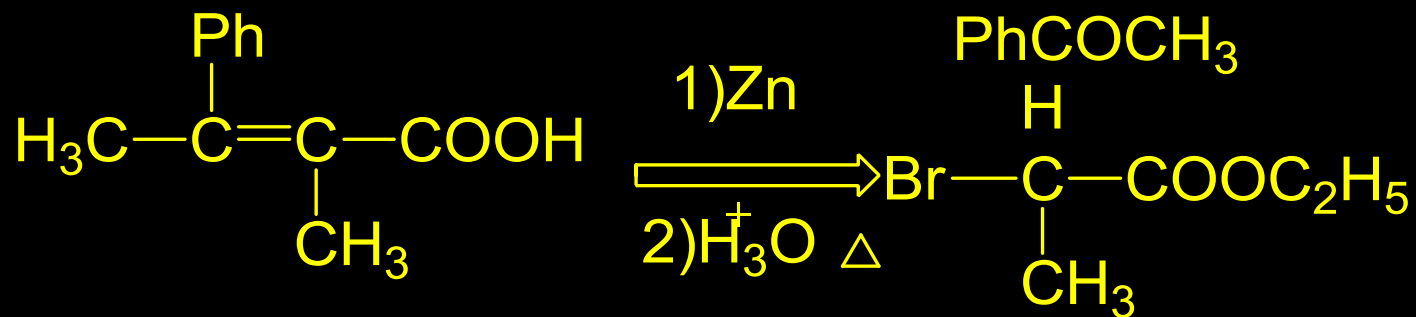
反应机理



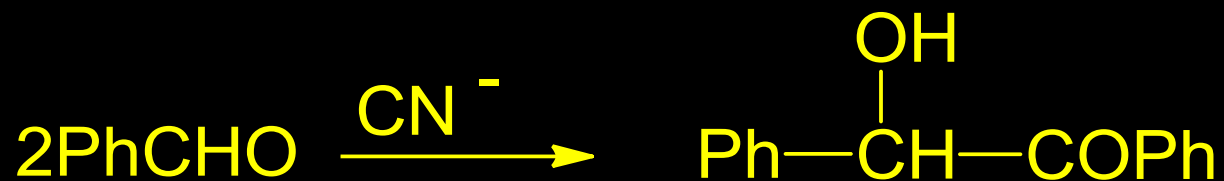
活性: $\text{RMgX} > \text{BrZnCHRCOOEt}$
 BrZnCHRCOOEt 不存在



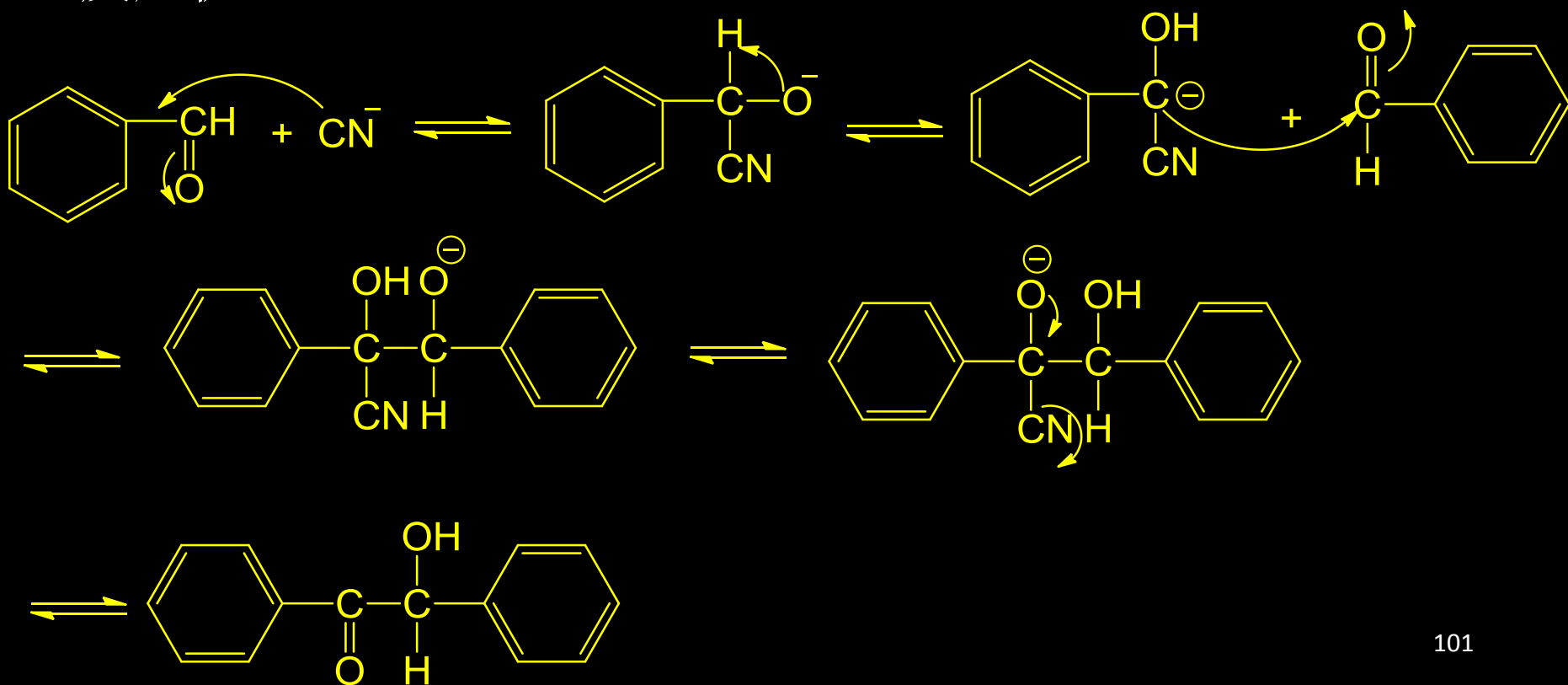
例：合成



E-Benzoin (安息香) 缩合反应



反应机理



5. α -烷基化和酰基化

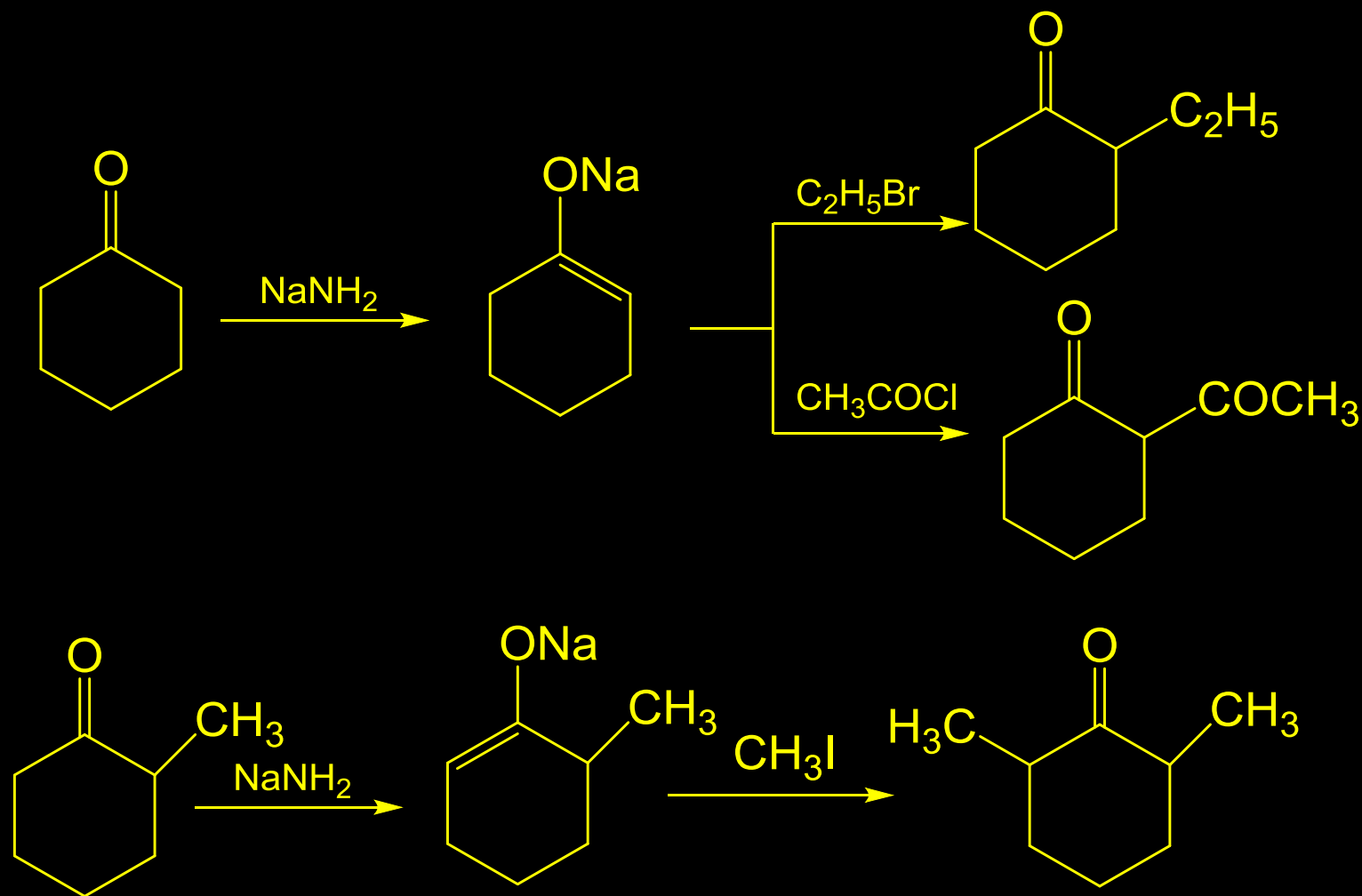


其中：

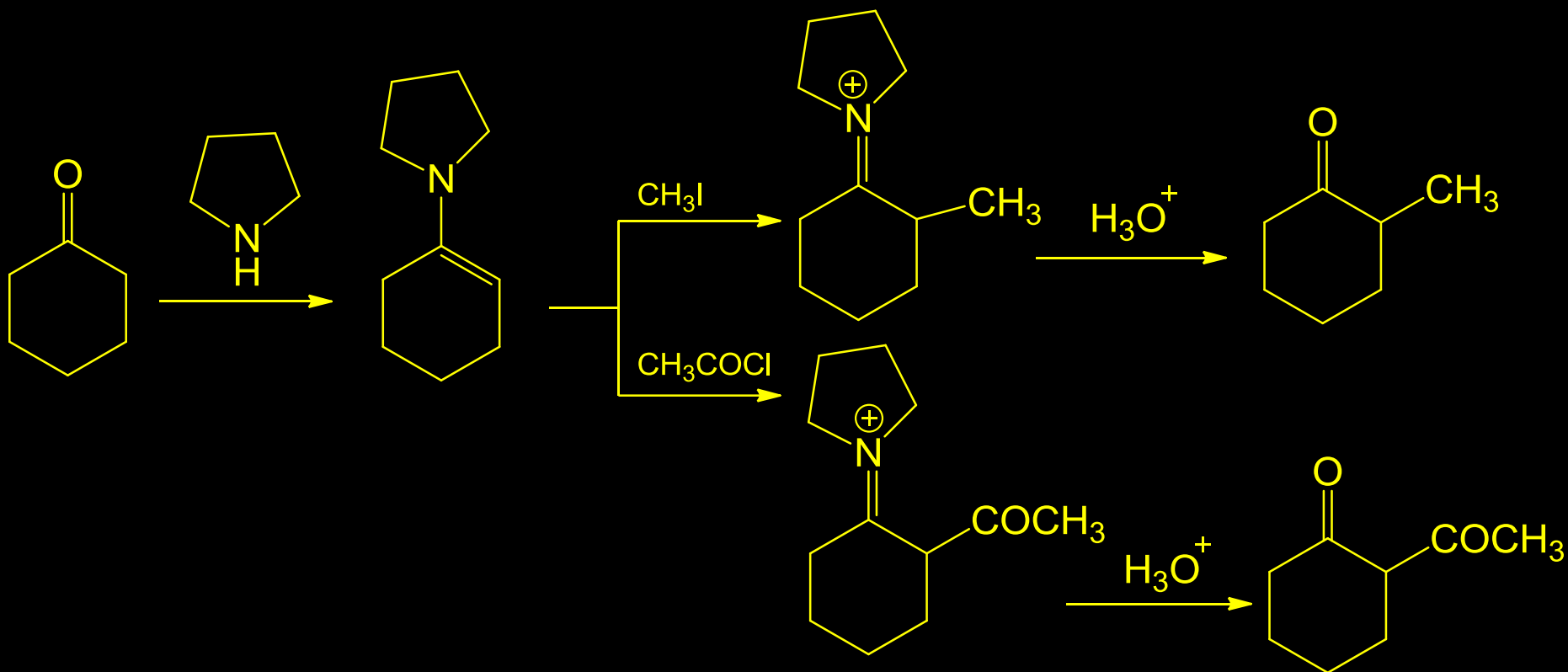
$\text{RX} = \text{CH}_3\text{I}$ 、 PhCH_2X 、 XCH_2COOR 、 $\text{RX} \dots \dots$

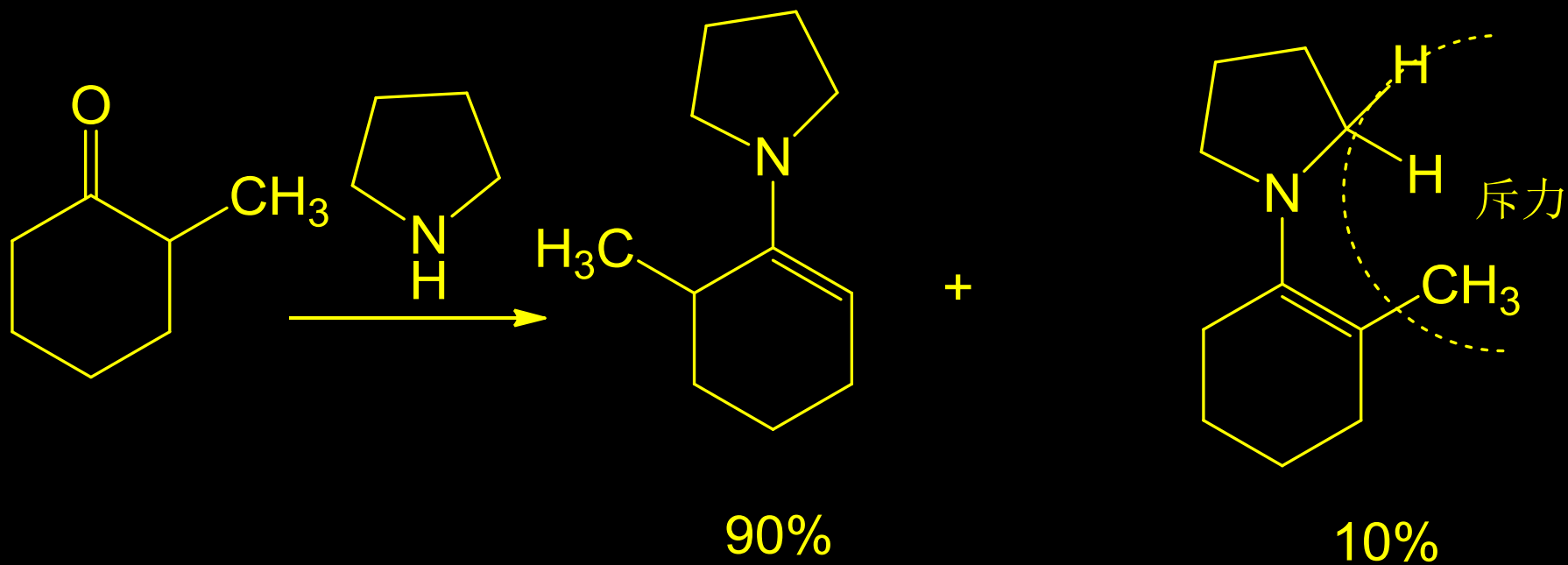
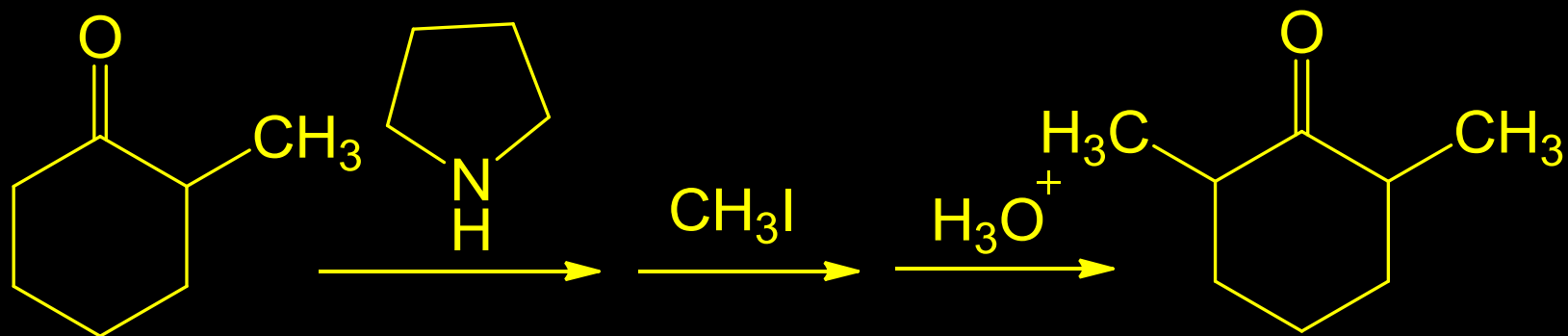
催化剂： NaNH_2 、 PhLi 、 $\text{R}_2\text{NH} \dots \dots$

A. 强碱条件

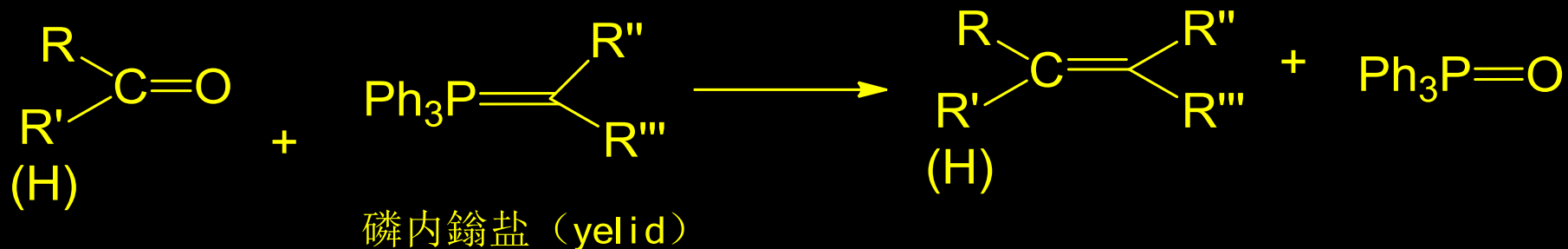


B. 二级胺催化

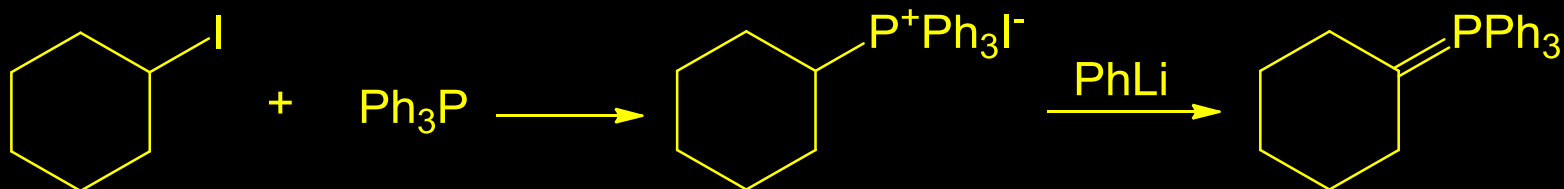
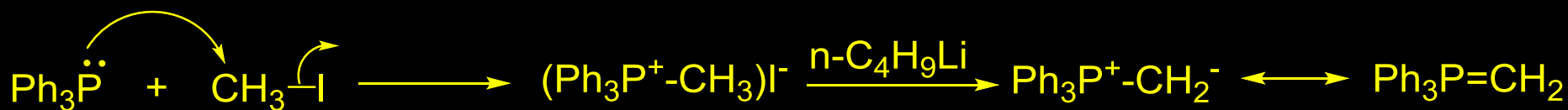




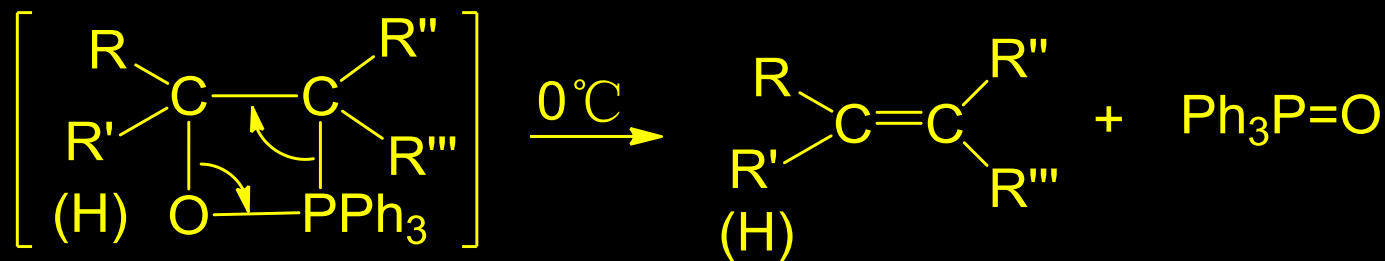
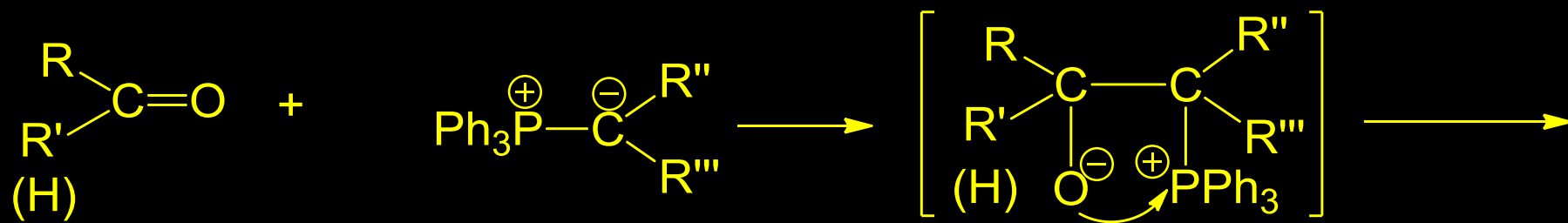
11.6 Wittig (魏悌息) 反应



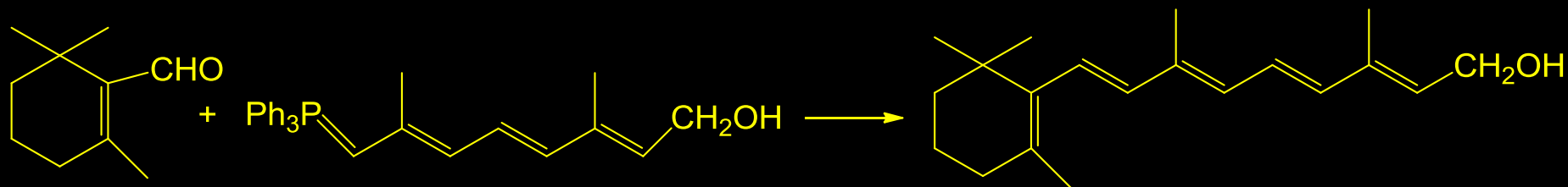
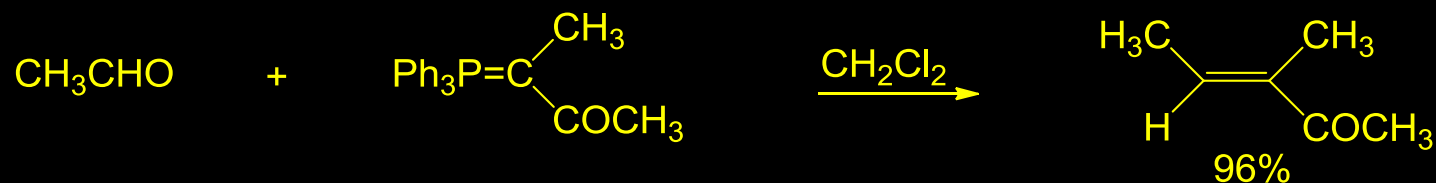
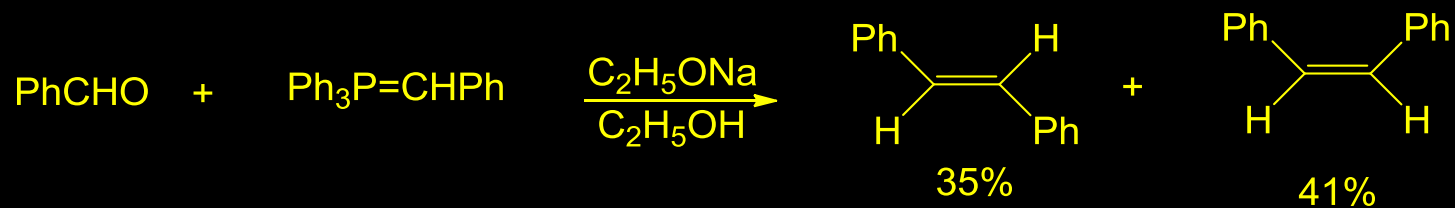
1、ylide的制备

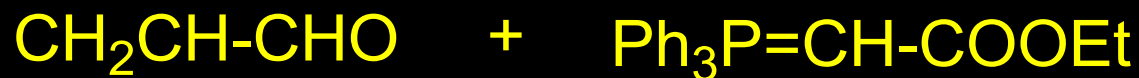
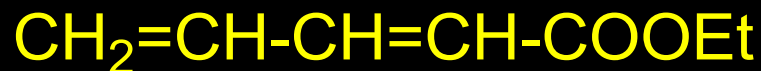


2. 反应机理

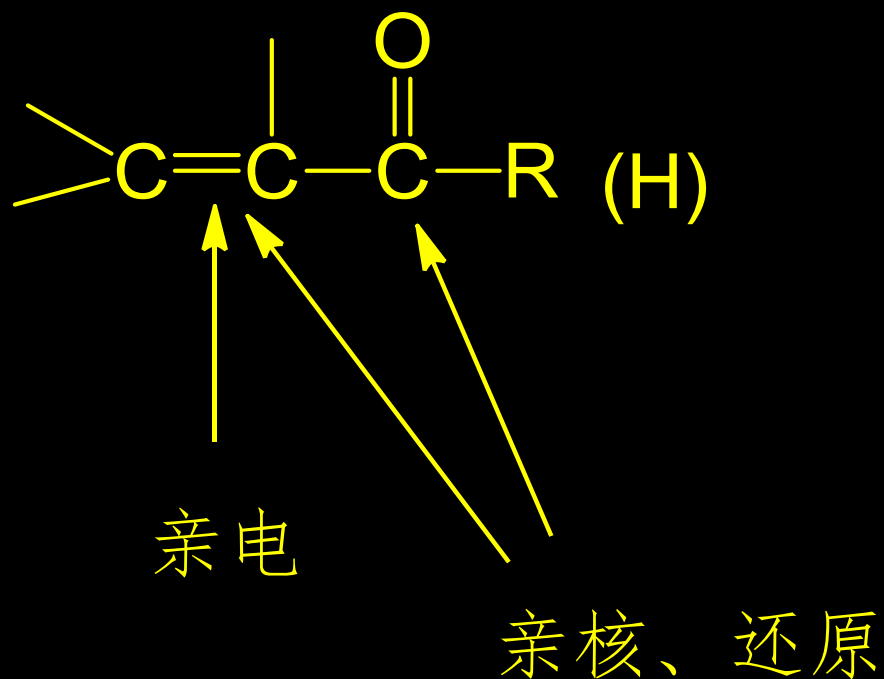


3.应用：合成烯烃

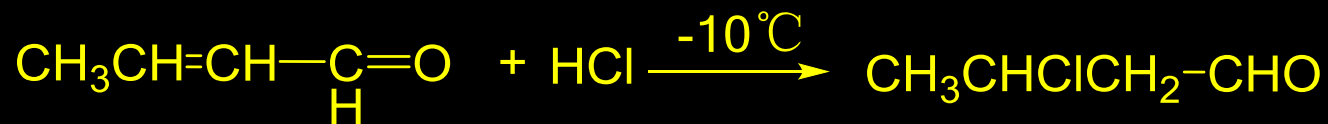
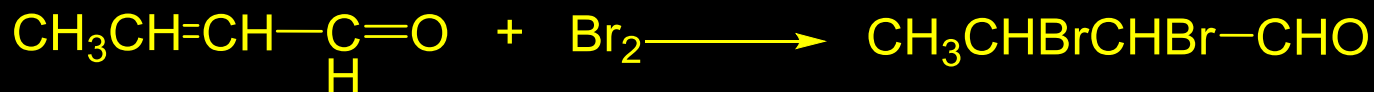




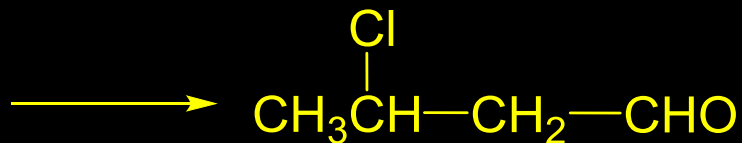
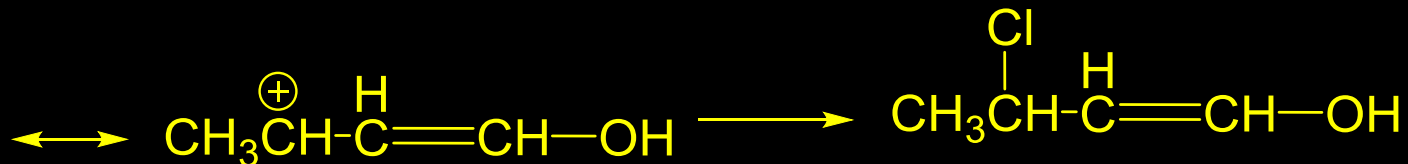
11.6 α,β -不饱和醛酮的反应



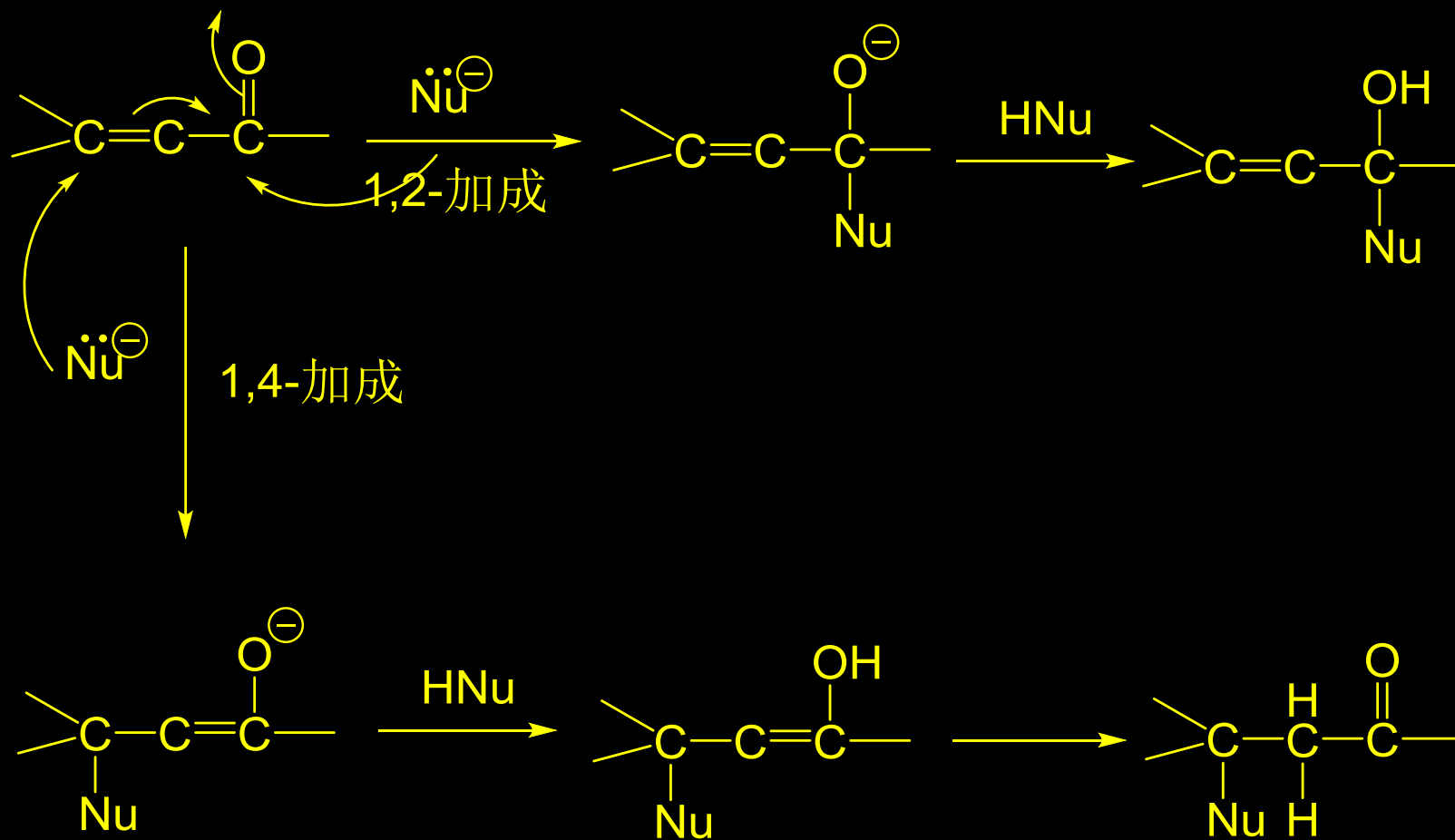
1. 亲电加成反应



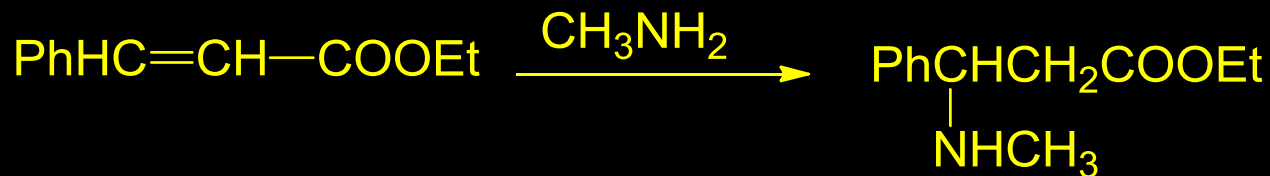
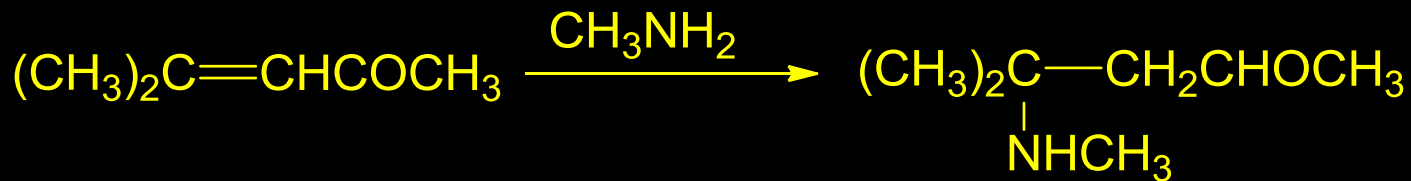
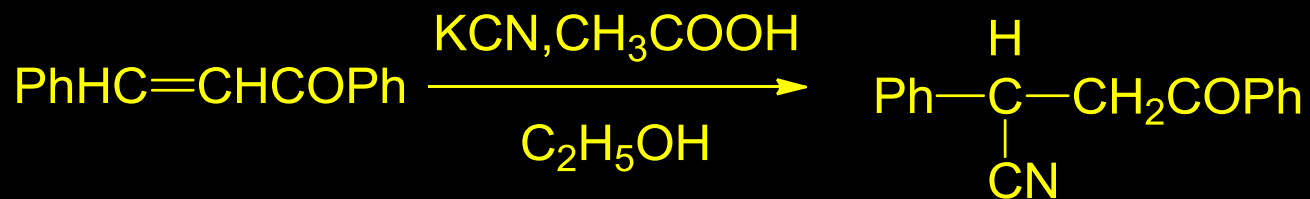
反马加成



2. 亲核加成

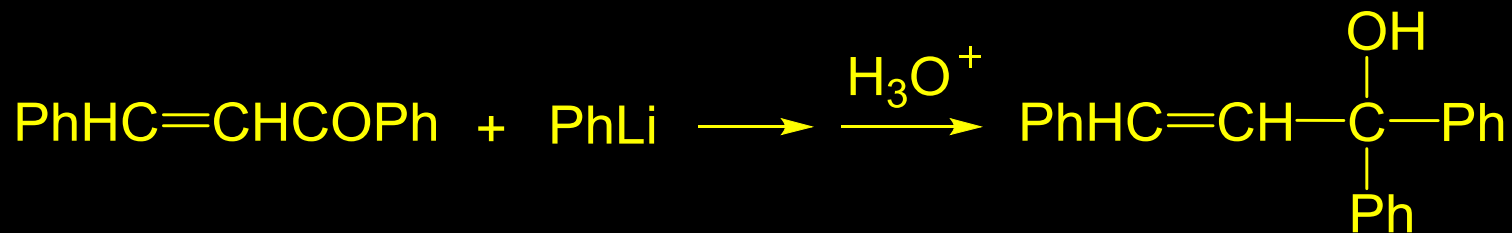
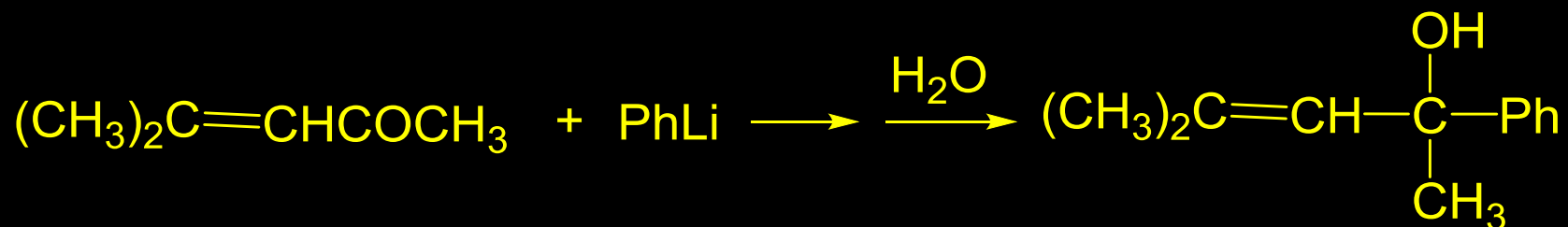


1.与HCN、胺、NaHSO₃反应： 1,4-加成

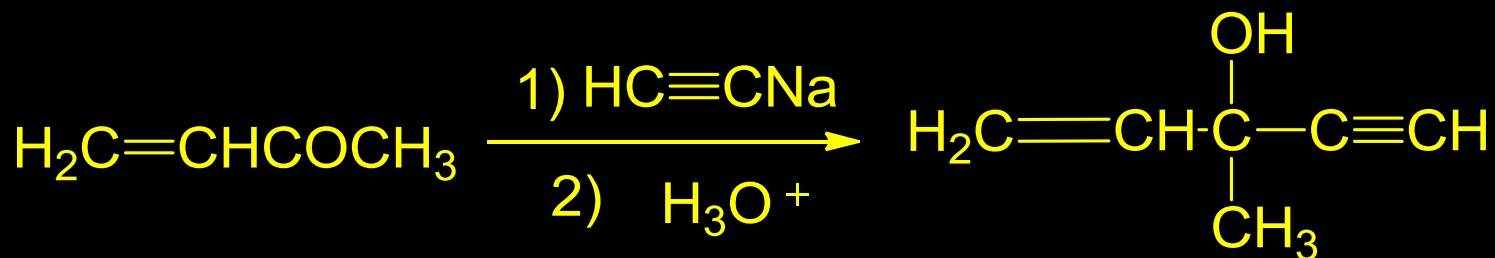


2. 与金属有机化合物反应

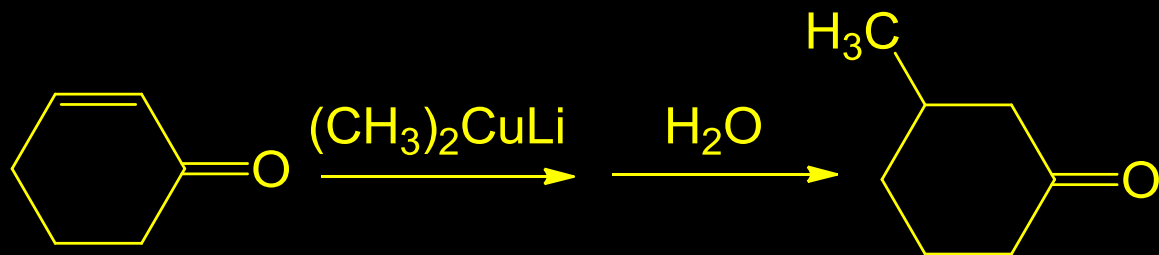
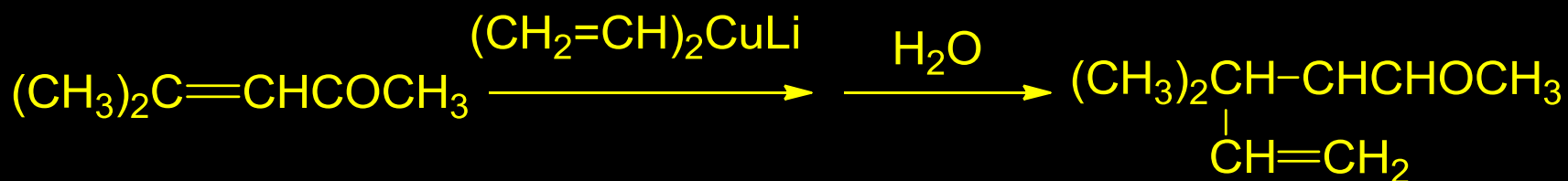
A. 与RLi反应: 1,2-加成



B. 与炔钠反应: 1, 2-加成

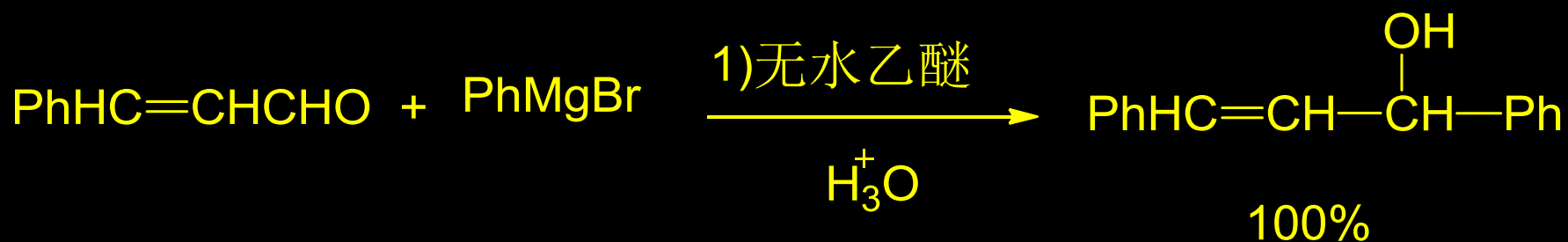
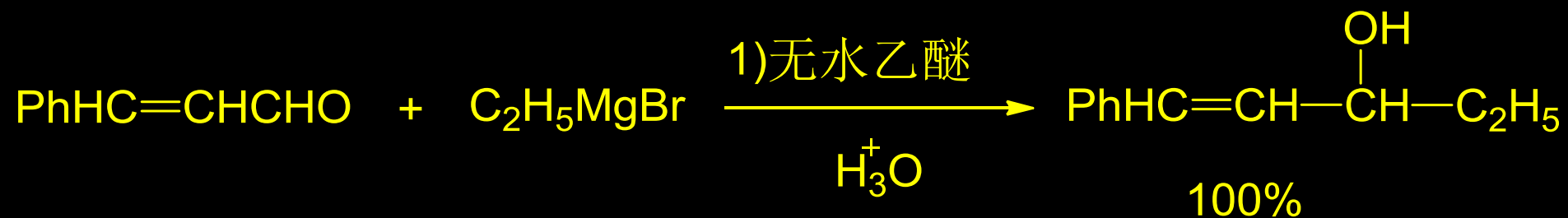


C. 与 R_2CuLi 反应: 1, 4-加成



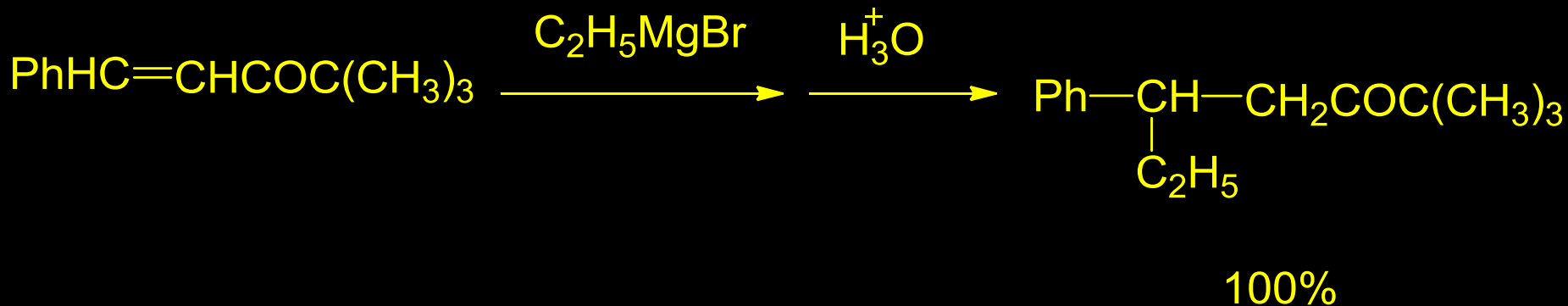
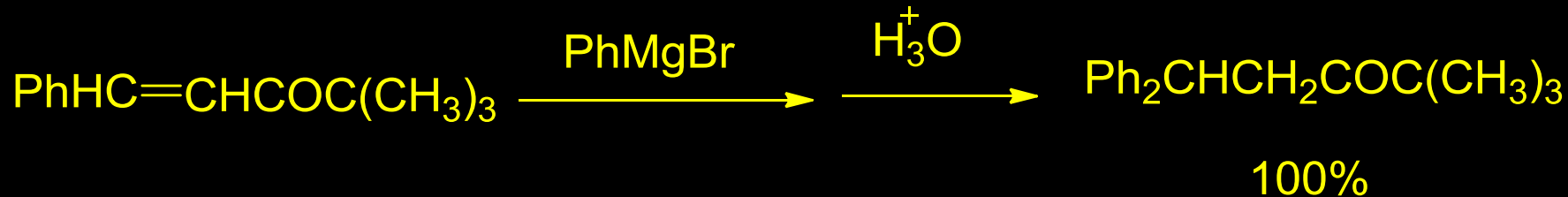
D. 与RMgX反应

a) 醛与RMgX反应：1, 2加成

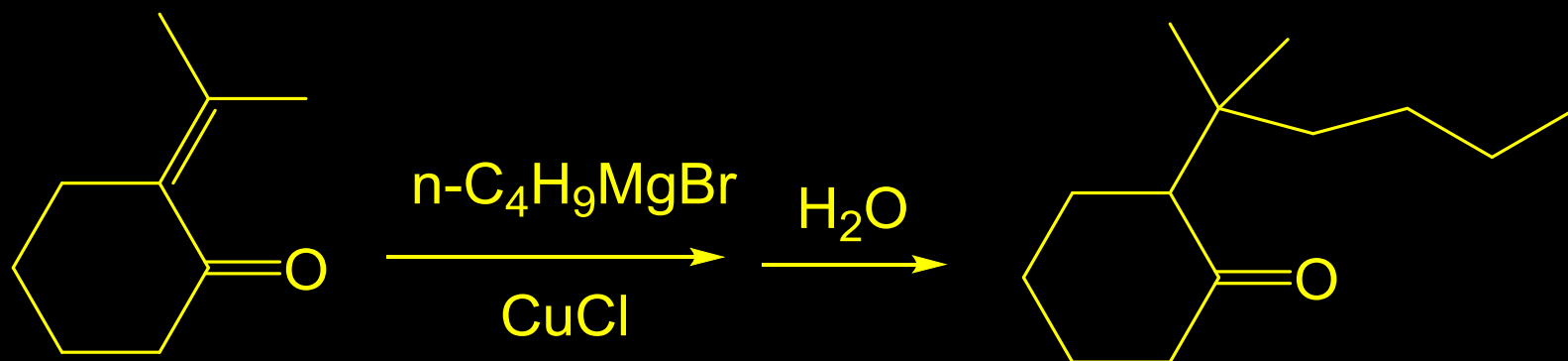
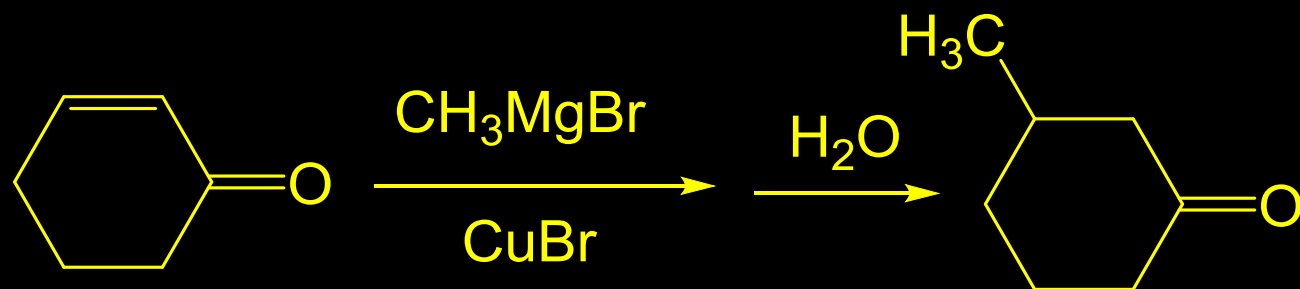


b. 酮与RMgX反应

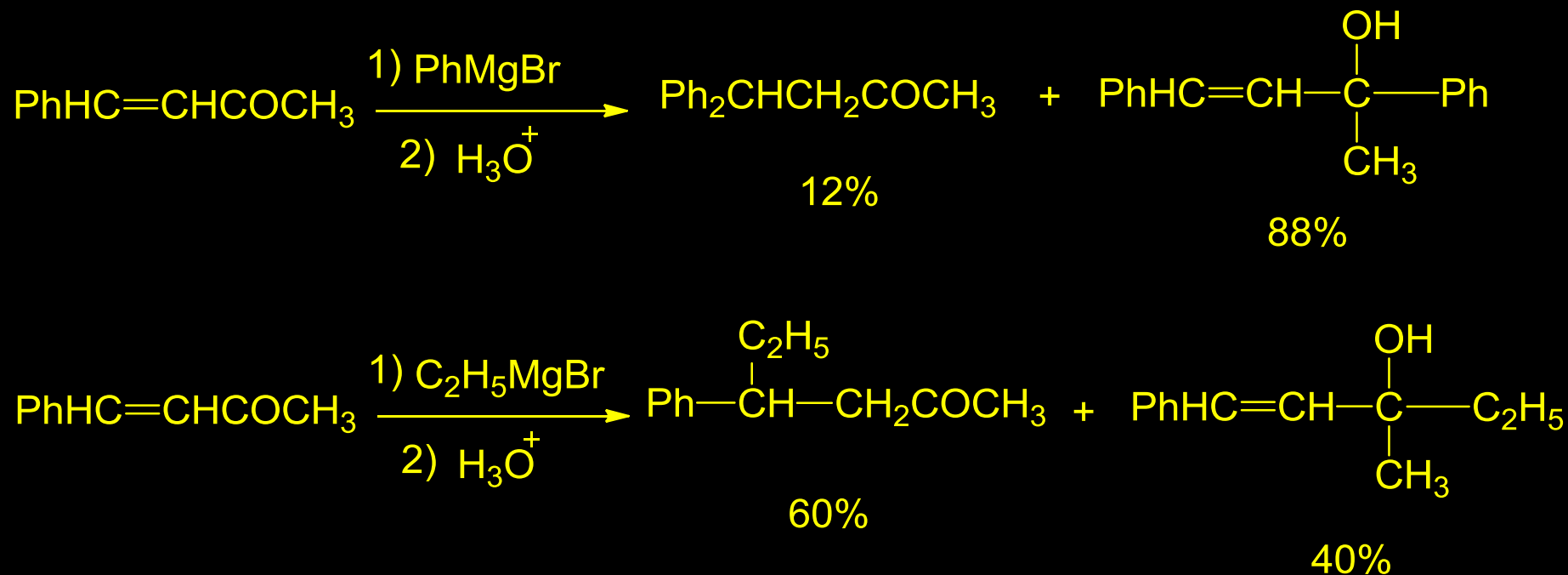
1) 羰基与较大基团相连: 1,4-加成



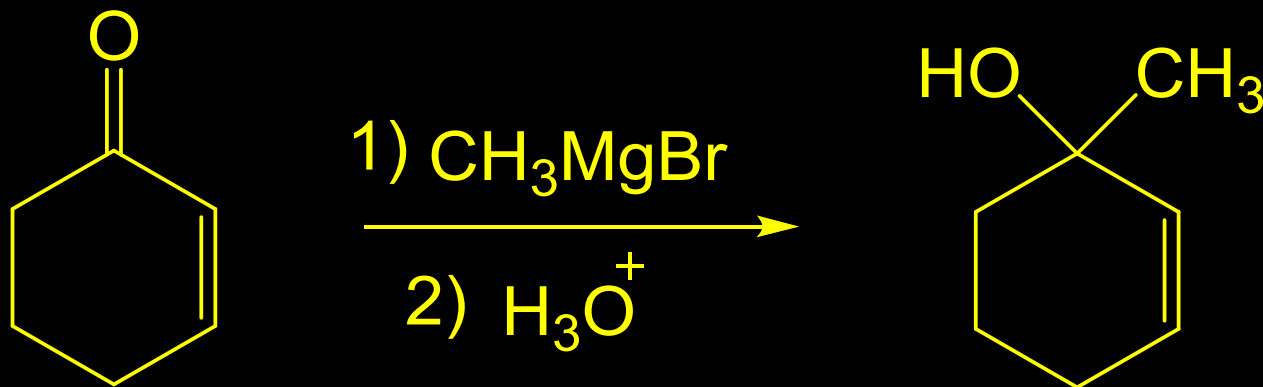
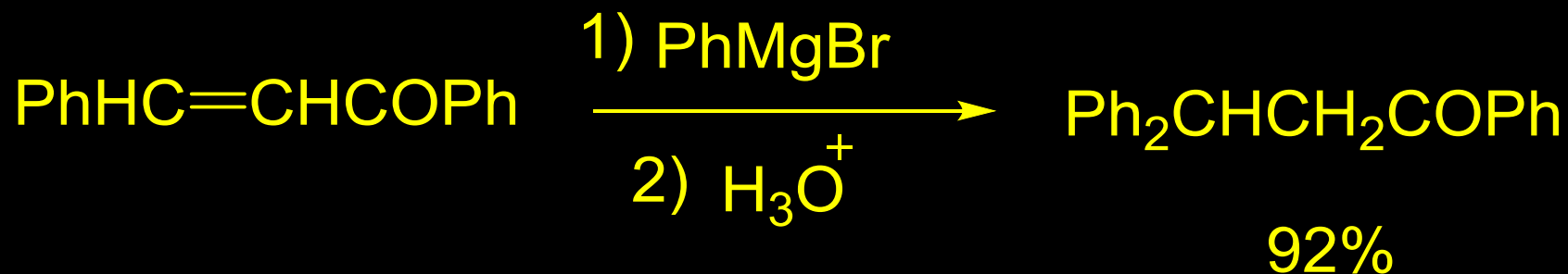
II) Cu催化: 1,4-加成



III) 视空阻而定



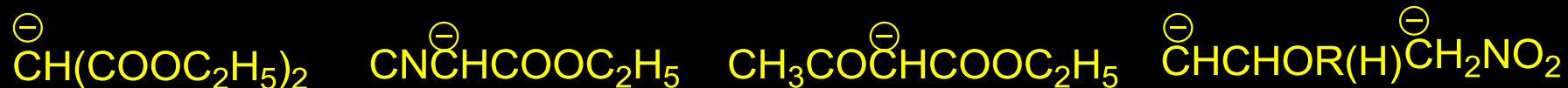
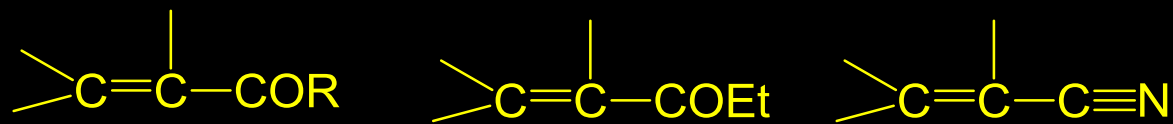
体积：苯基 > 乙基，尽量避开4位

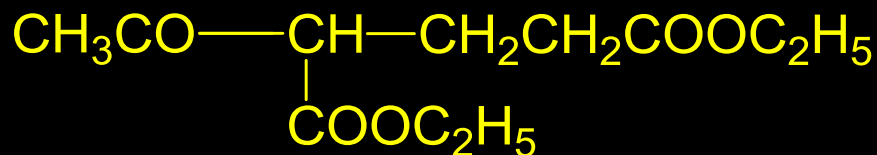
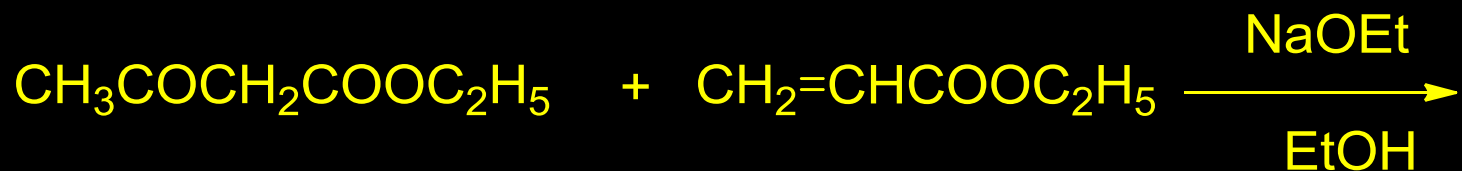
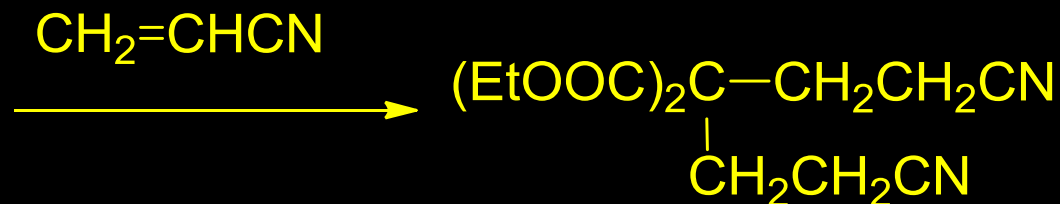
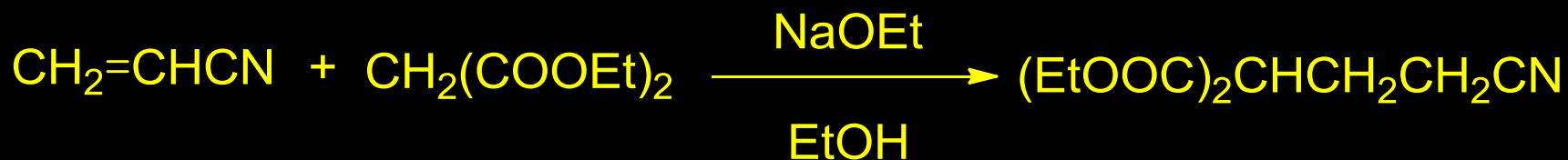


3. Michael(迈克尔)加成与Ribbison(鲁宾逊)增环反应

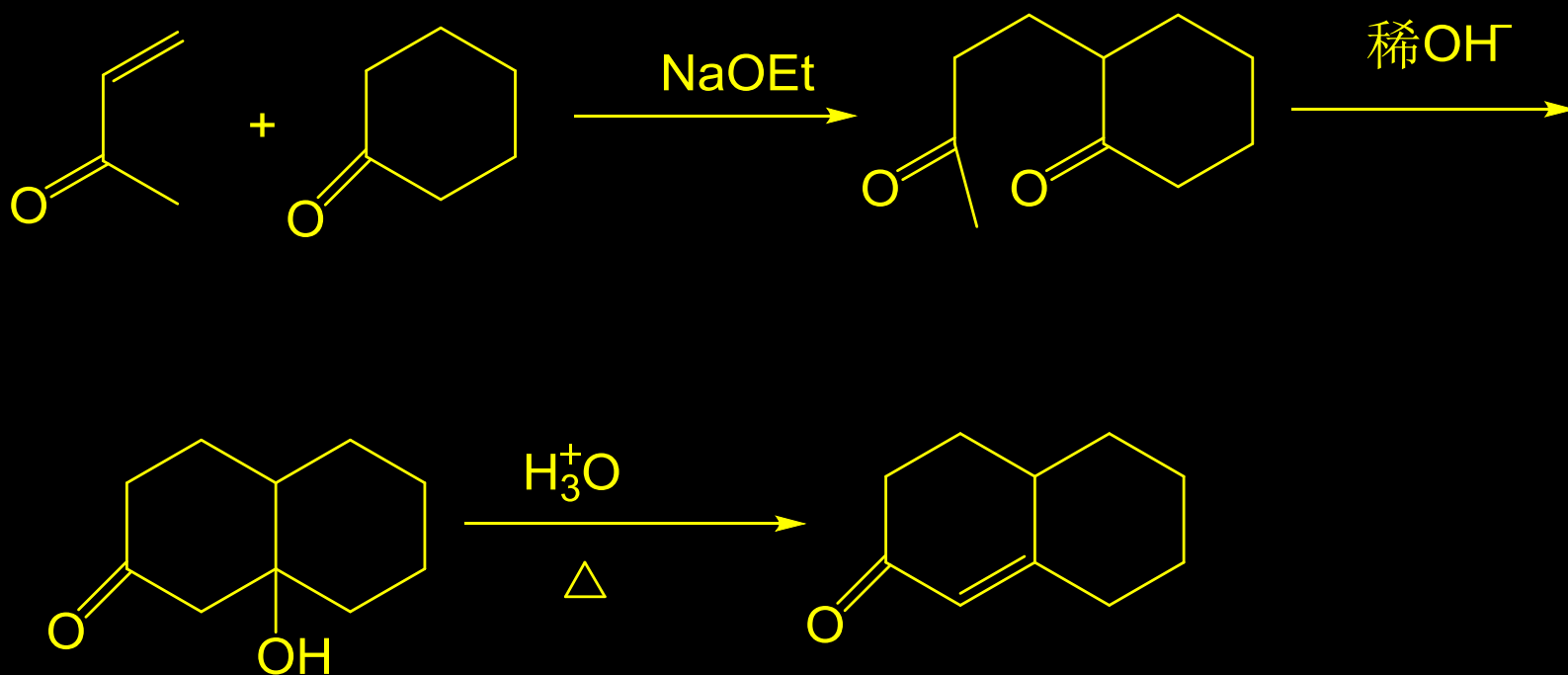
A. Michael加成

α,β -不饱和羰基化合物+活泼亚甲基类化合物1, 4-加成





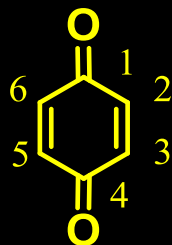
B. Ribbison 增环反应



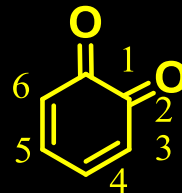
醌

1. 分类和命名

苯醌

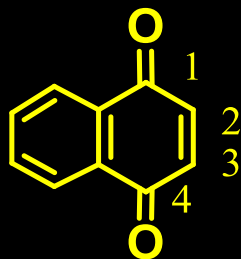


对苯醌
1, 4-苯醌

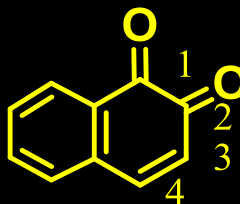


邻苯醌
1, 2-苯醌

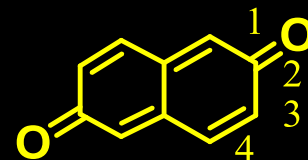
萘醌



1, 4-萘醌

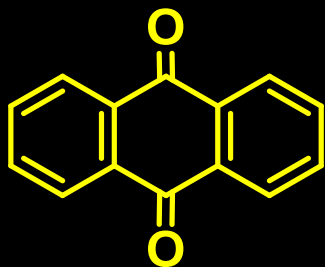


1, 2-萘醌



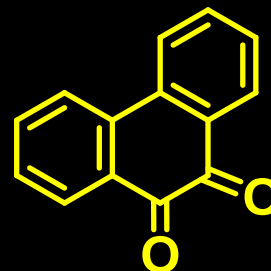
2, 6-萘醌

蒽醌



9, 10-蒽醌

菲醌



9, 10-菲醌

2 结构和物理性质

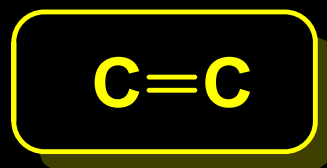
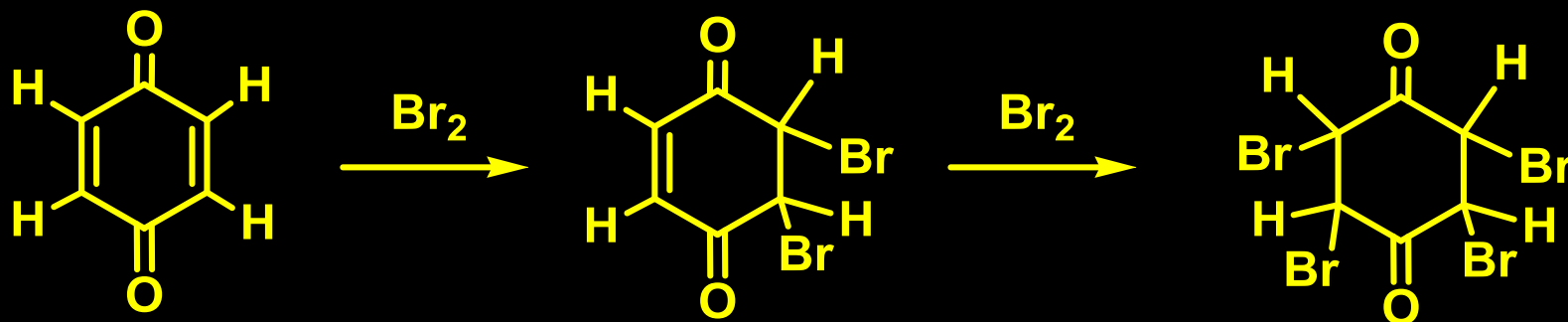
- 醌结构中不存在芳环，有明显的单双键之分。
- 醌类化合物都有颜色

$C=C$, $C=O$ 共轭

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁落于可见光区域

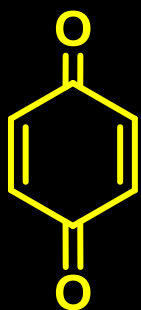
3 化学反应

(1) 碳碳双键的加成反应

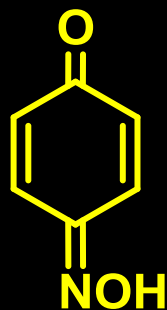


(2) 与羟胺的反应

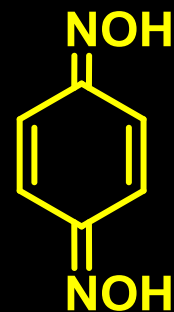
C=O



H₂NOH

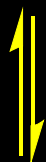


H₂NOH



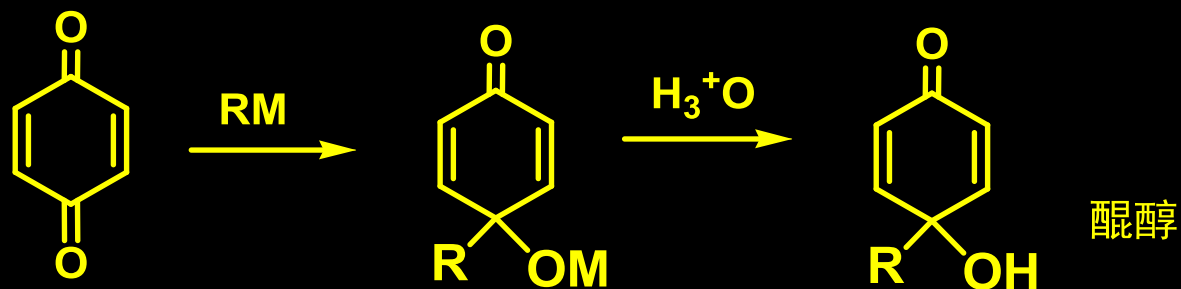
对苯醌单肟

对苯醌双肟

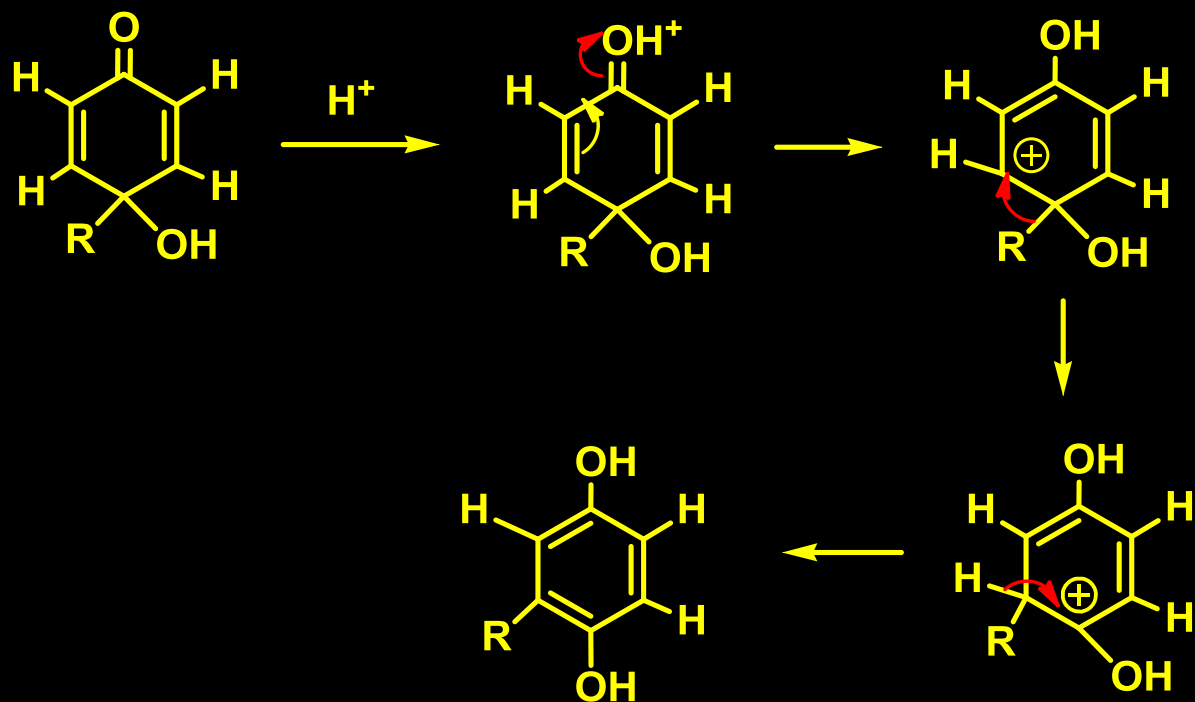


对亚硝基苯酚

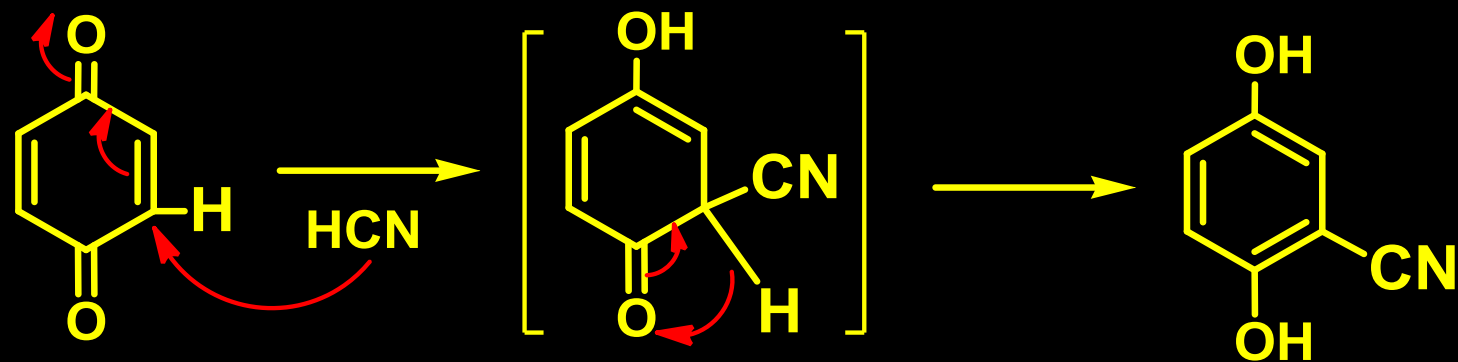
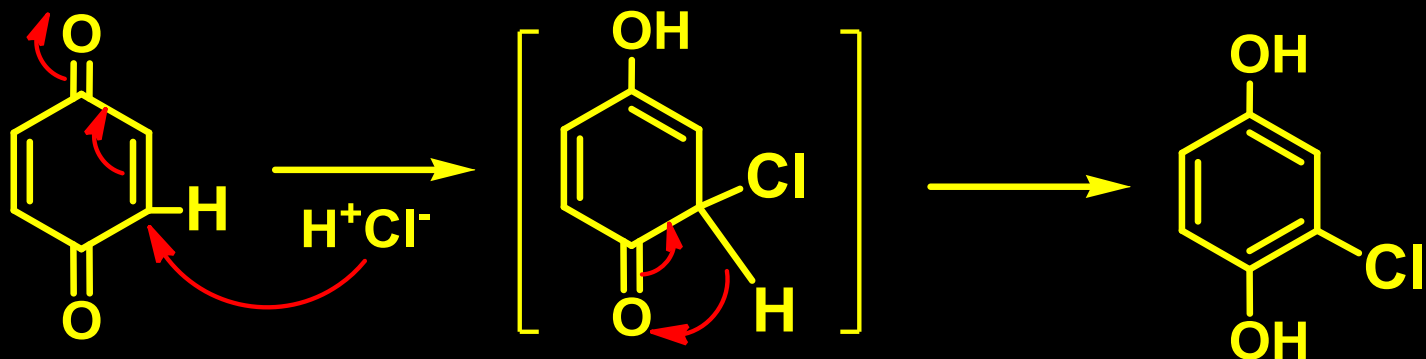
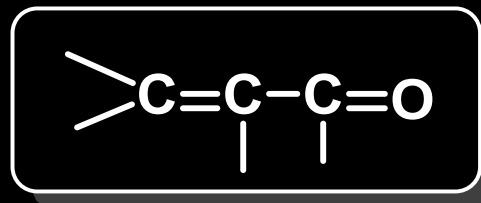
(3) 与金属有机化合物的反应



醌醇易重排为烃基取代的苯二酚



(4) 与HX, HCN及胺的反应



苯醌为一氧化剂，还原时生成苯二酚，二者组成一可逆的电化学氧化—还原体系。

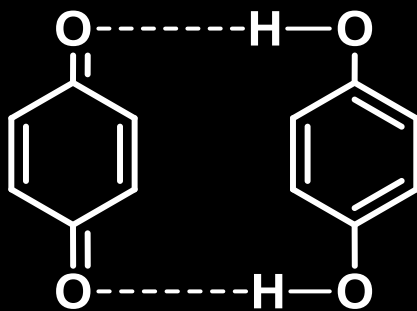
Reduction



醌

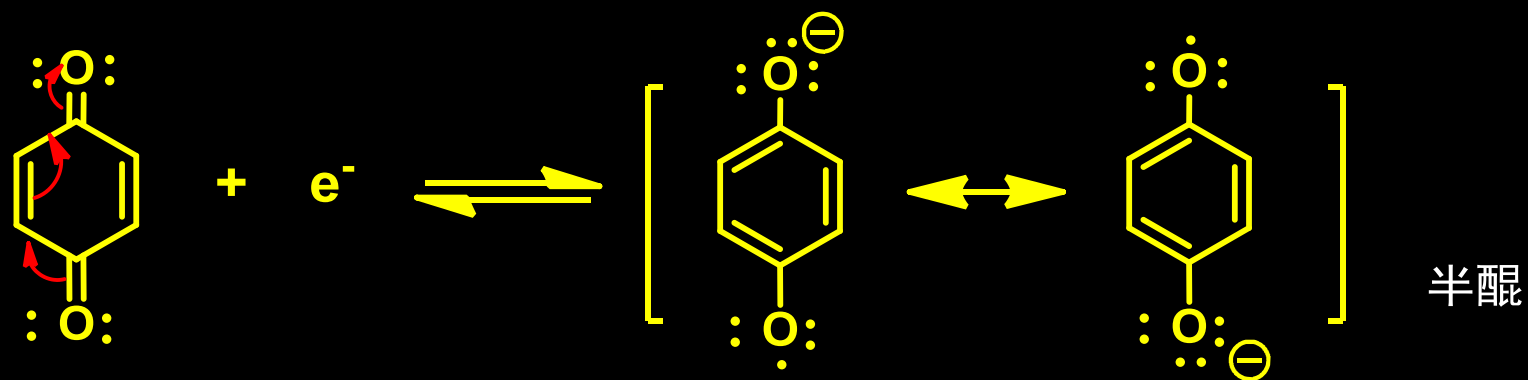


氢醌

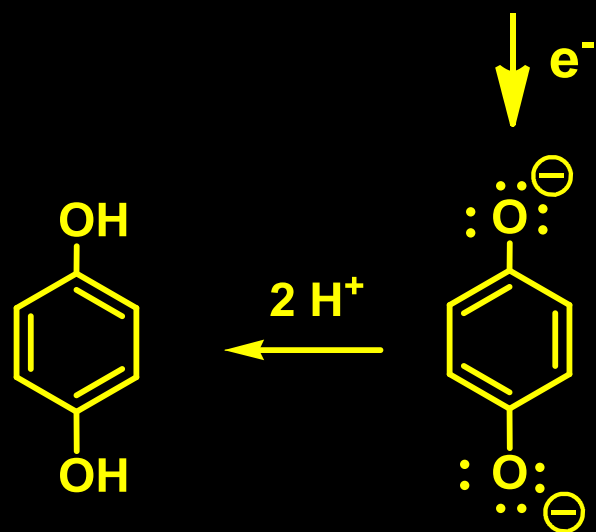


暗绿色

醌氢醌（分子络合物）



自由基负离子



苯二酚负离子

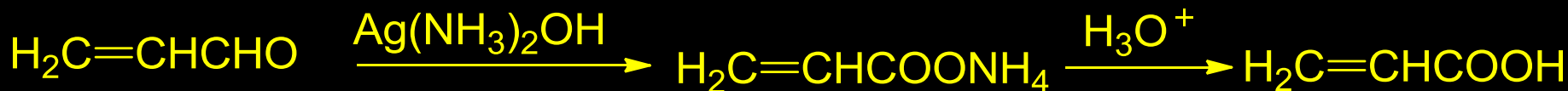
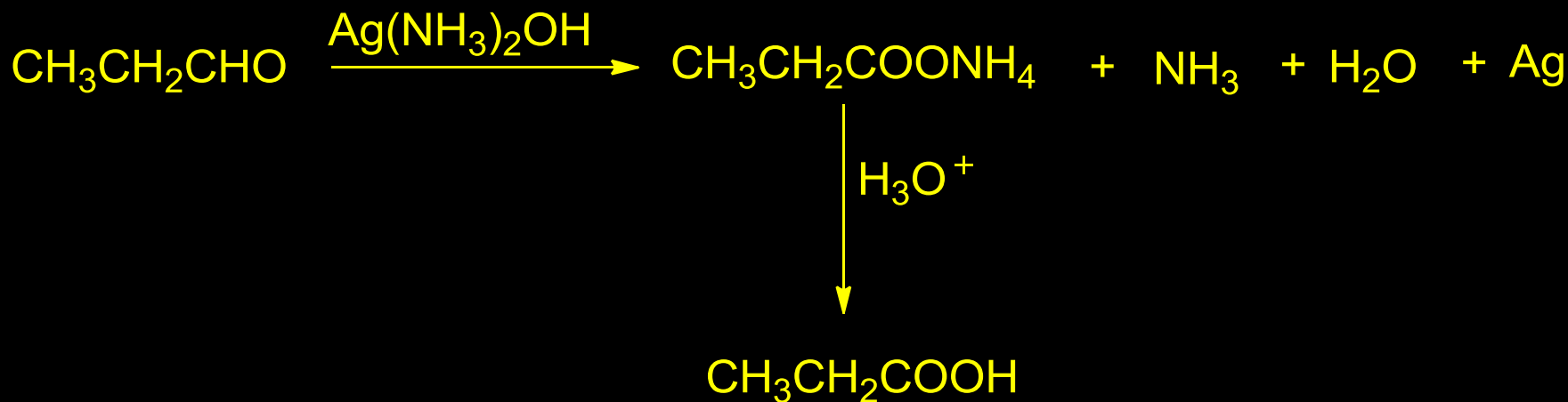
11.7 醛、酮的氧化反应

醛易被氧化，酮一般抗氧化

1. 弱氧化剂氧化醛

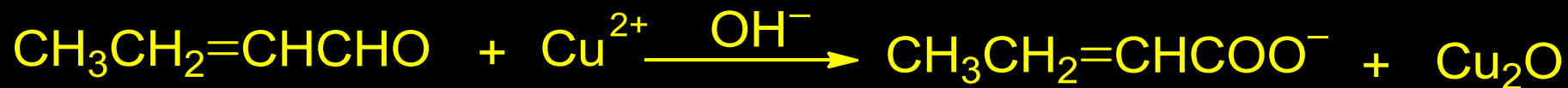
A. Tollens (吐伦) 试剂: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$

脂肪醛、芳香醛被氧化生成羧酸-鉴别醛、酮



B.Fehling（菲林）试剂

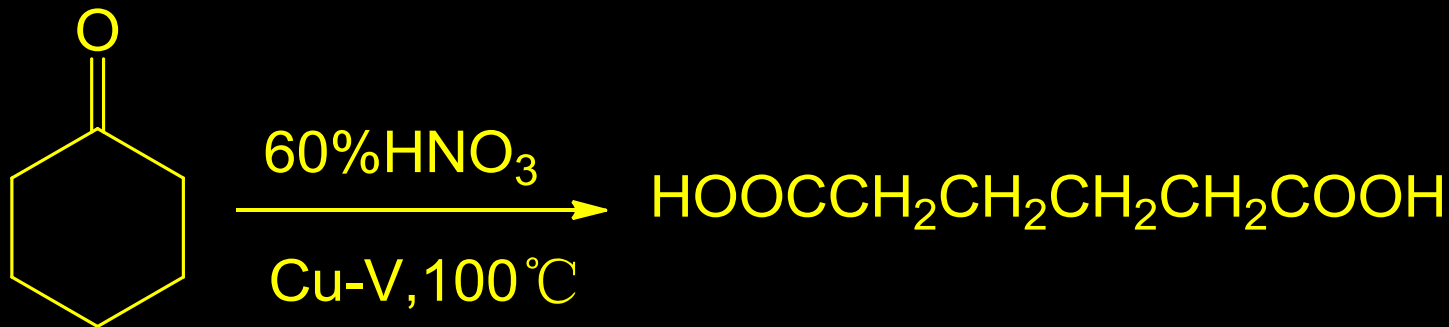
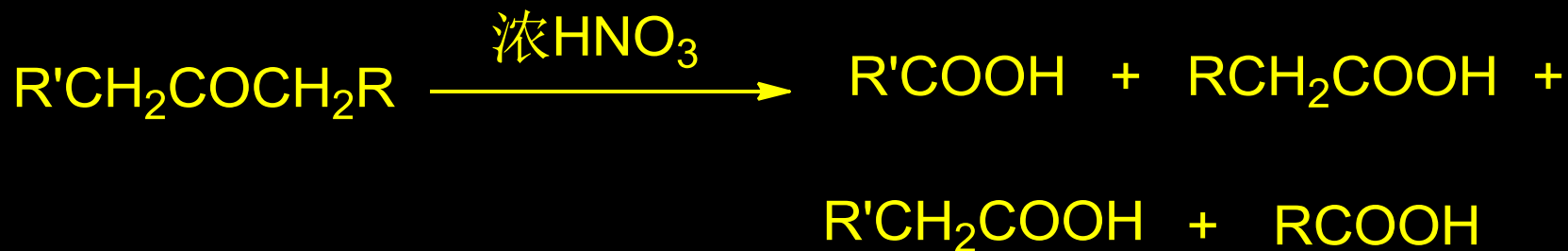
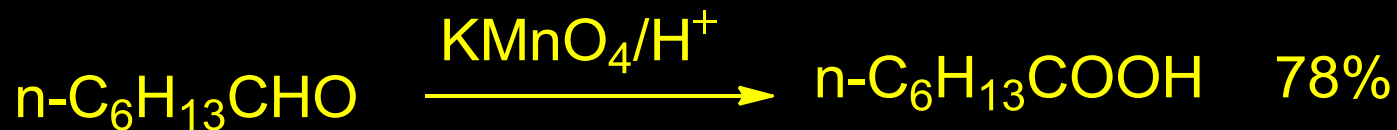
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{KOOCCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$ 、 NaOH



脂肪醛反应快，被氧化生成羧酸用于鉴别脂肪醛、芳香醛

2. 强氧化剂

KMnO_4/H^+ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_7/\text{H}^+$ 、浓 HNO_3

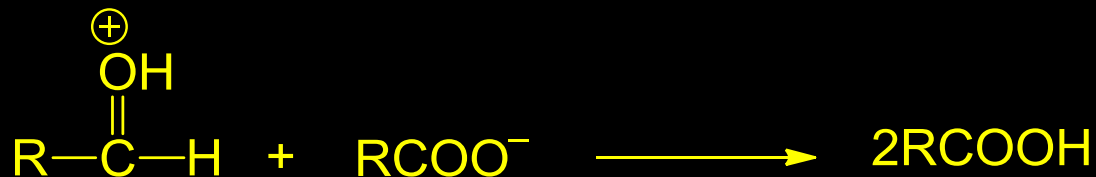
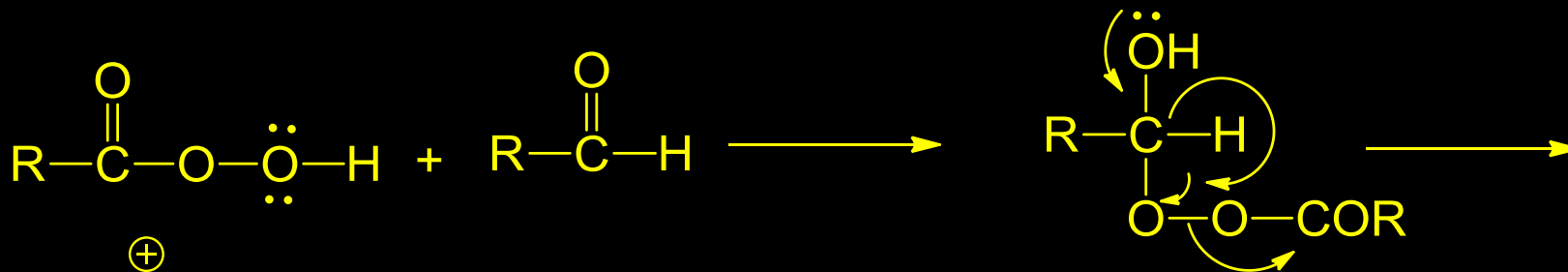
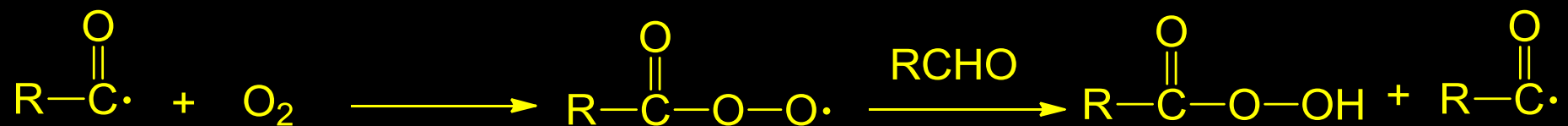


3. 醛的自动氧化与Baeyer-Villiger(拜耶尔-魏立格)反应

A. 醛的自动氧化

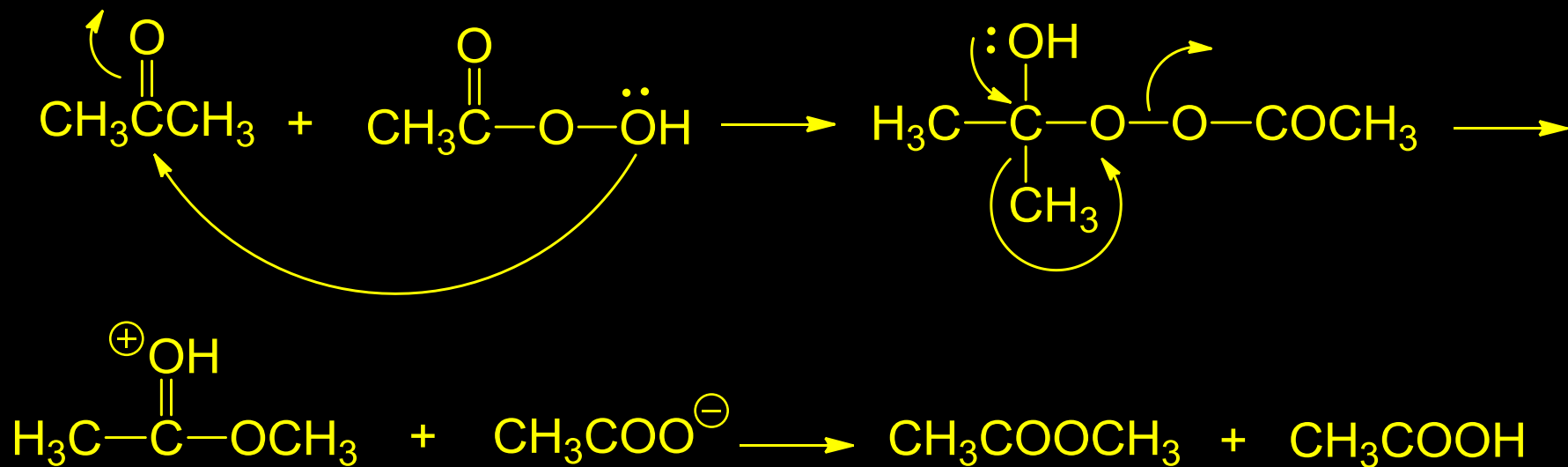
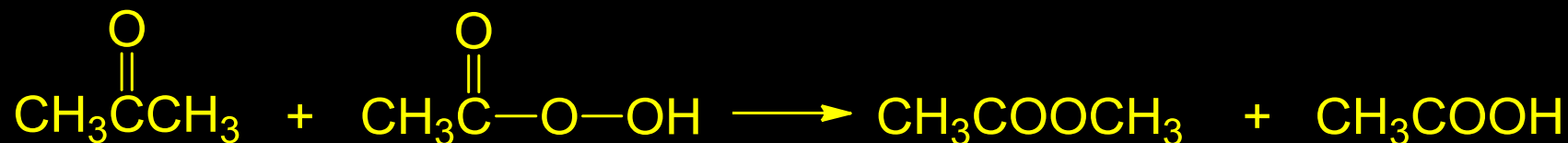


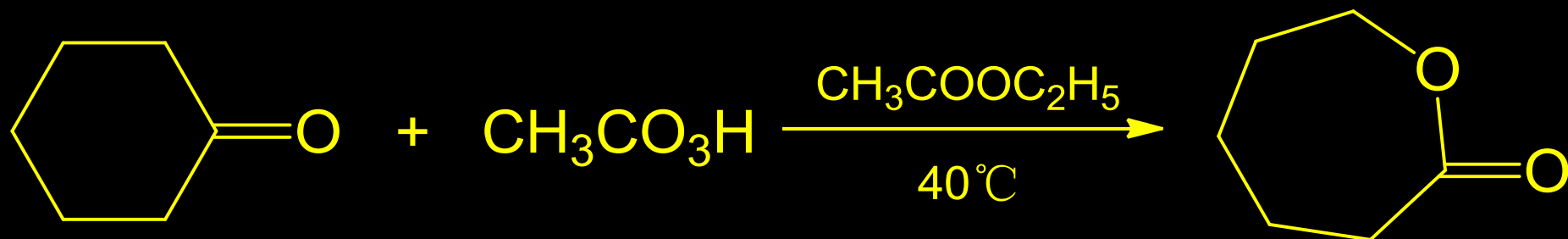
反应机理



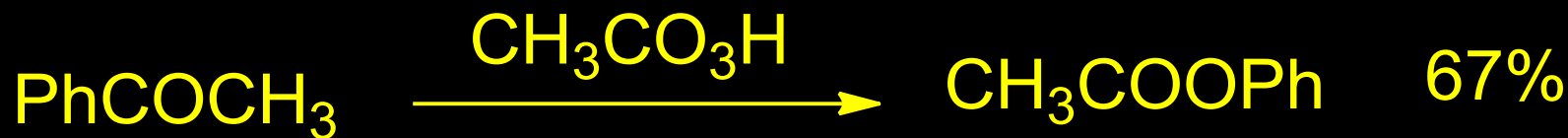
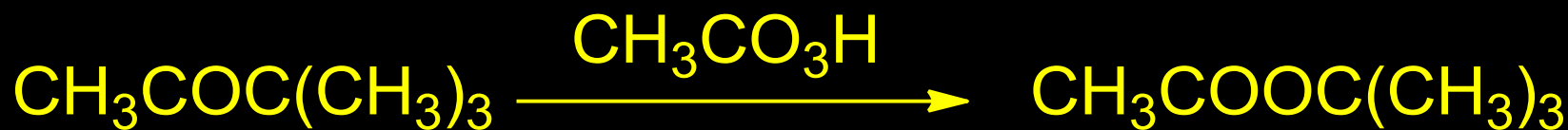
B.Baeyer-Villiger (拜耶尔-魏立格)反应

CH_3COOOH 、 PhCOOOH 、 CF_3COOOH





己内酯90%



基团的迁移能力:

$-\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{Ph} > -\text{CH}_2\text{R} > -\text{CH}_3$

芳基上含给电子基团的迁移能力强

手性迁移时手性保持不变

11.8 醛、酮的还原反应

1. 催化加氢



还原选择性差（双键、叁键、硝基、卤素、氰基被还原）

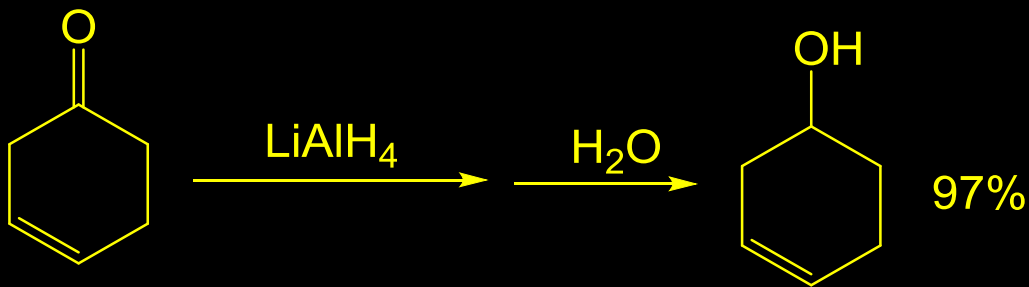
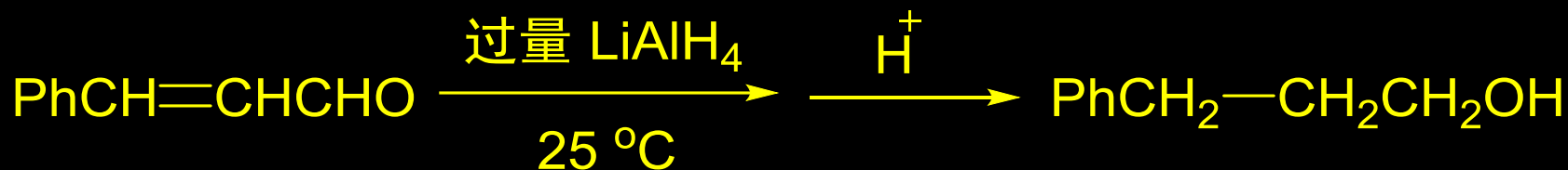
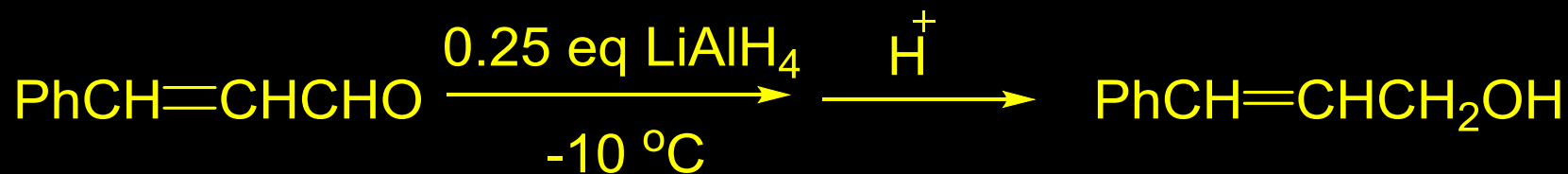
2. 金属氢化物

LiAlH_4
氢化铝锂

NaBH_4
硼氢化钠

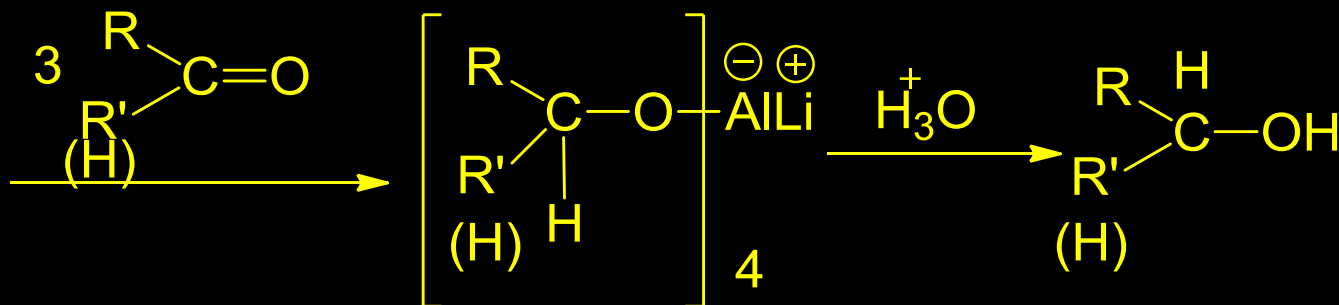
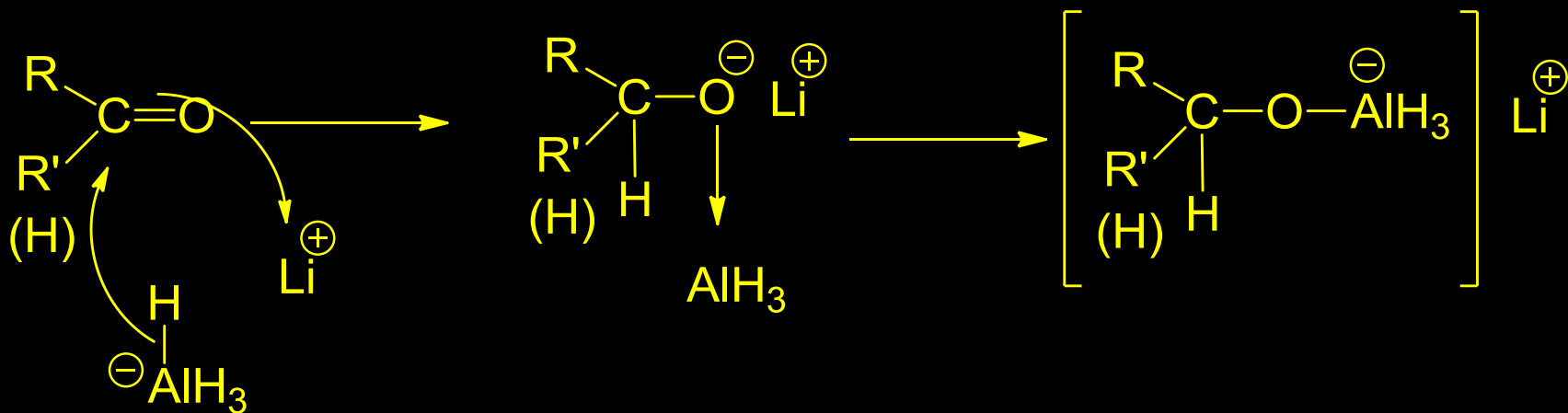
$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$
异丙醇铝

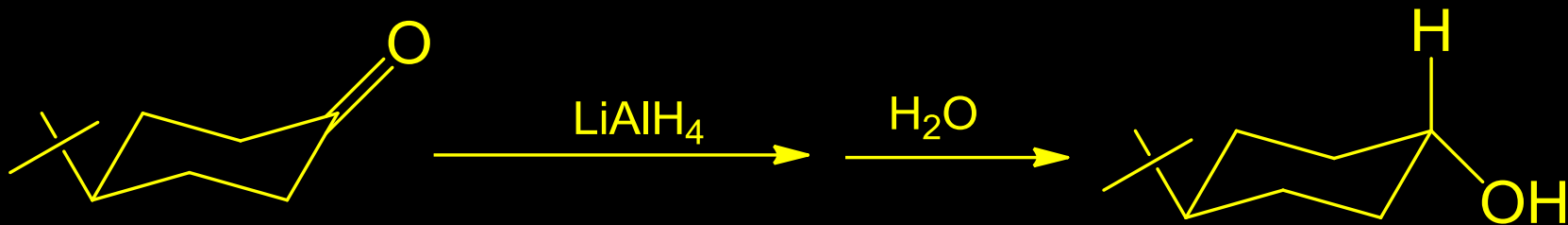
A. LiAlH_4



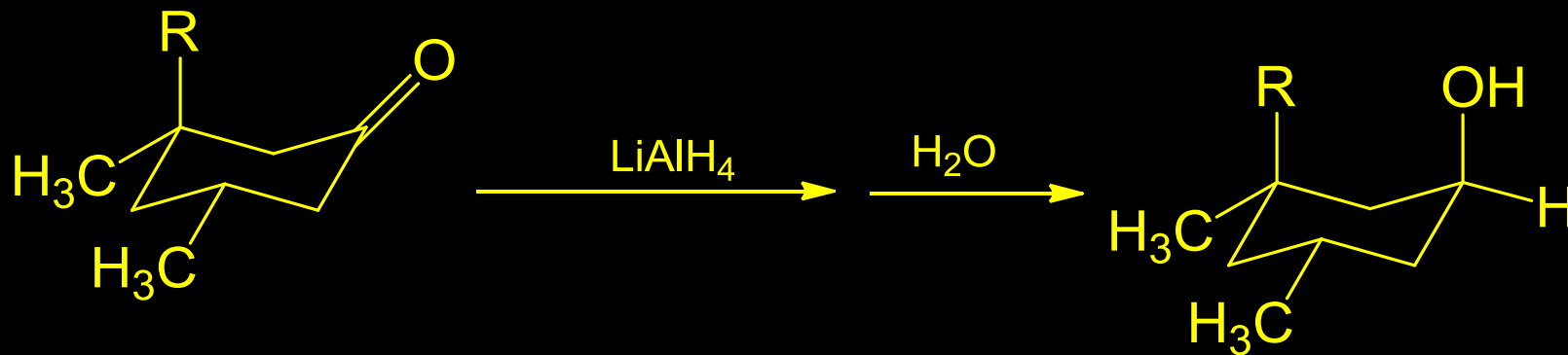
孤立双键、叁键
不受影响

反应机理





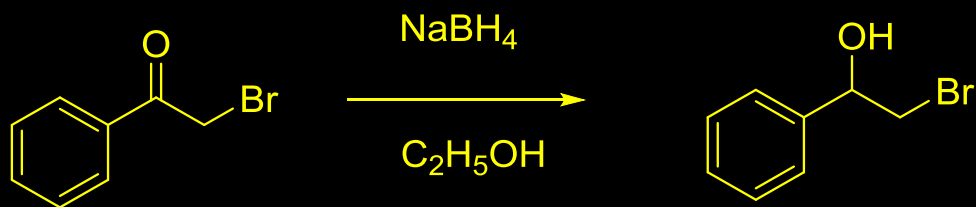
空阻不大，以e式产物为主



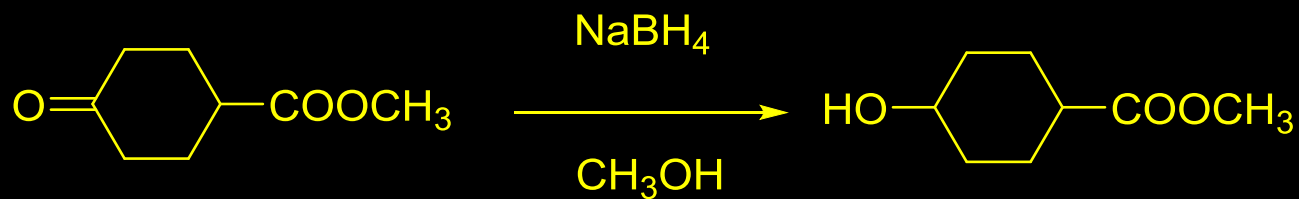
空阻较大，负氧从空阻小的一侧进攻

B. NaBH_4

只能还原醛酮、酰卤

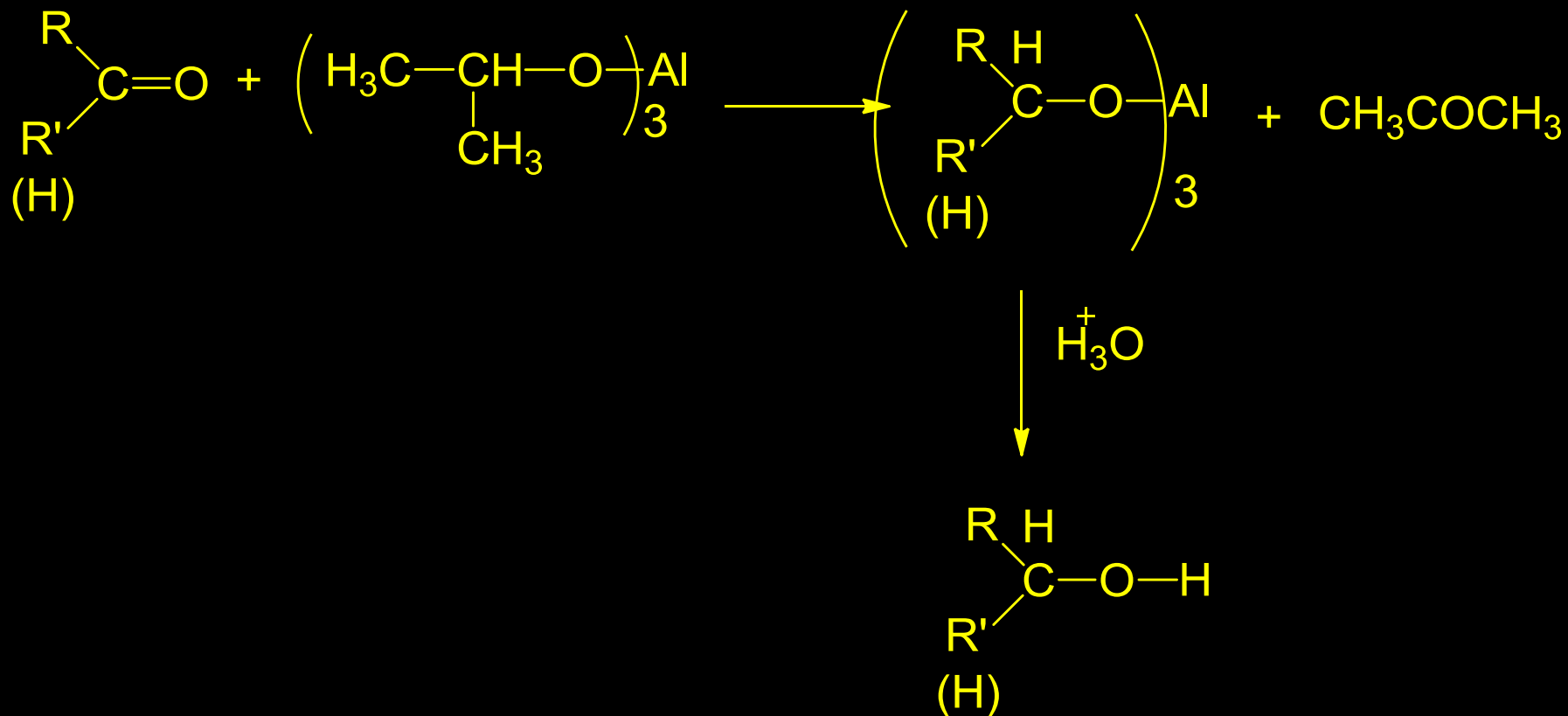


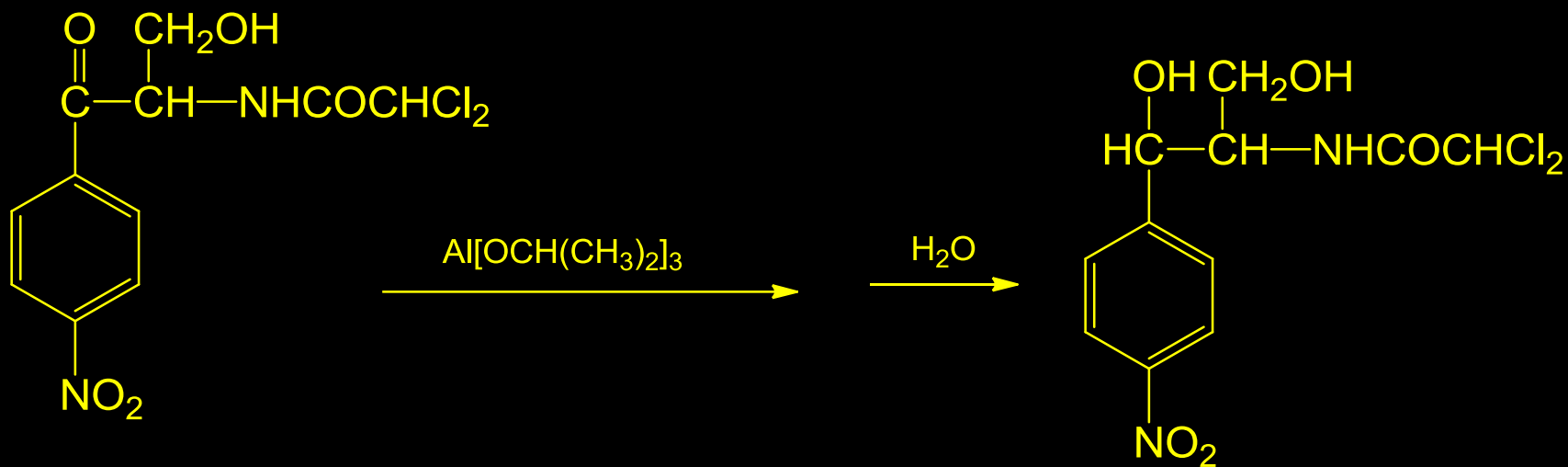
碳卤键不影响



酯基不影响

C.Meerwein-Poundorf反应



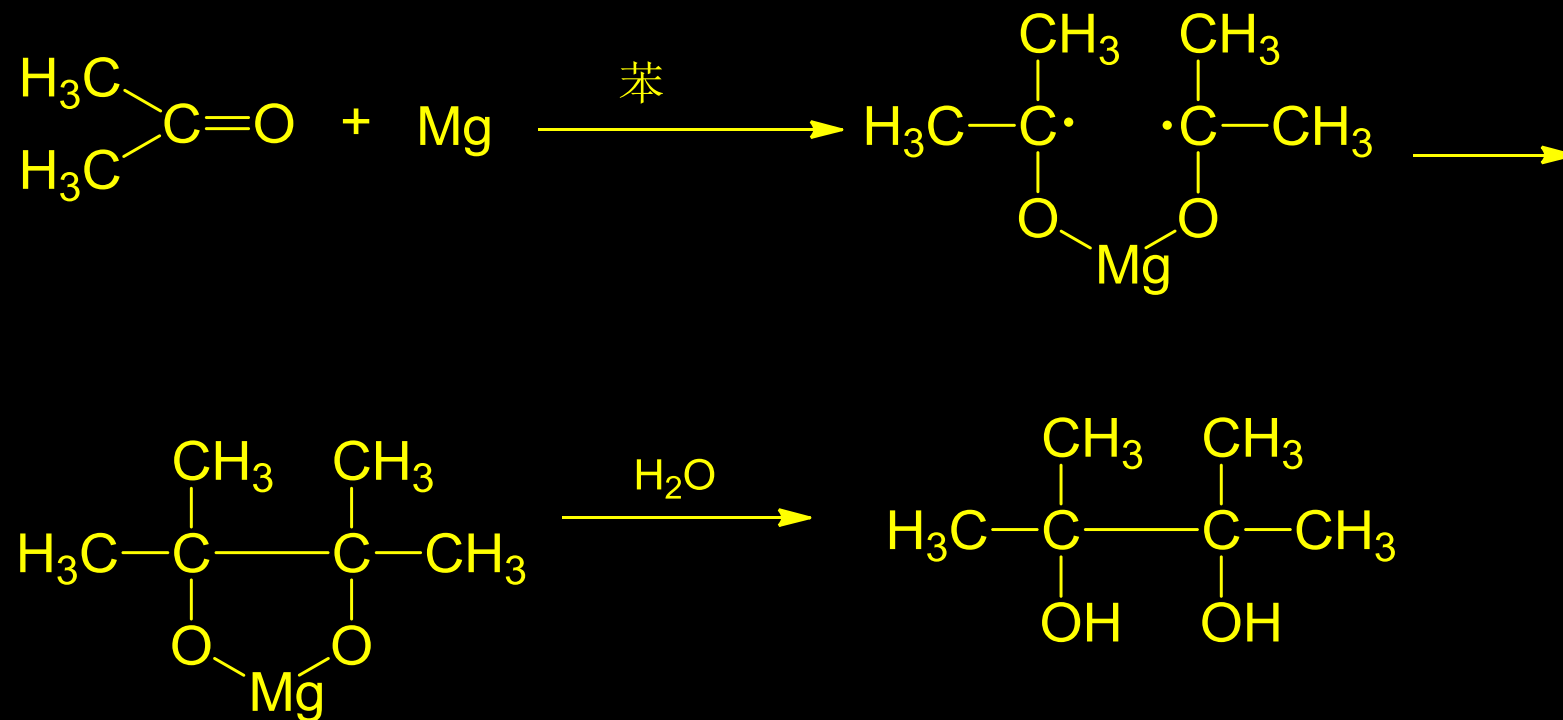


还原活性:



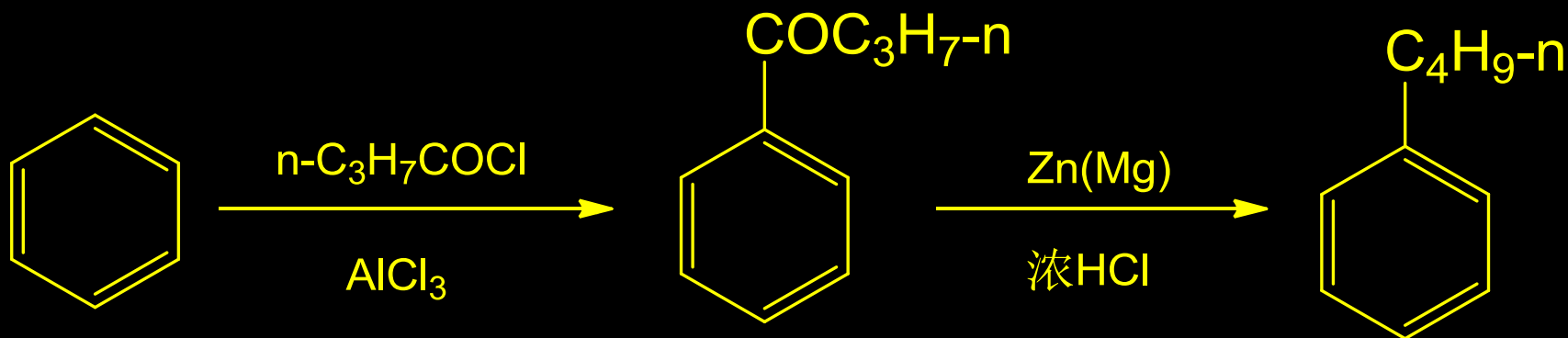
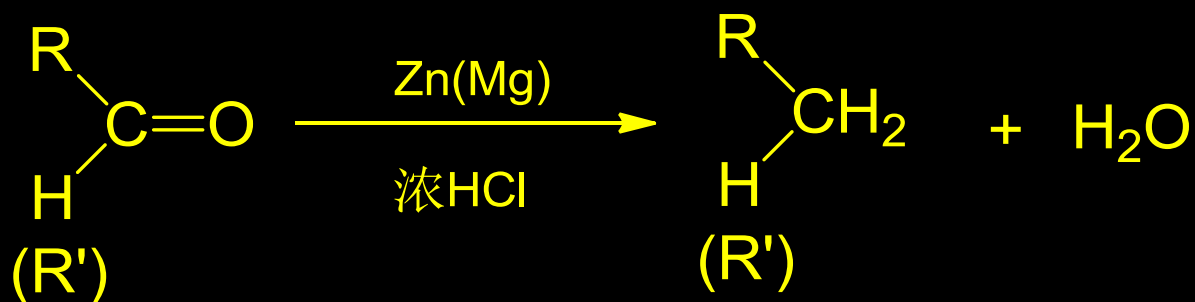
3. 酮的双分子还原

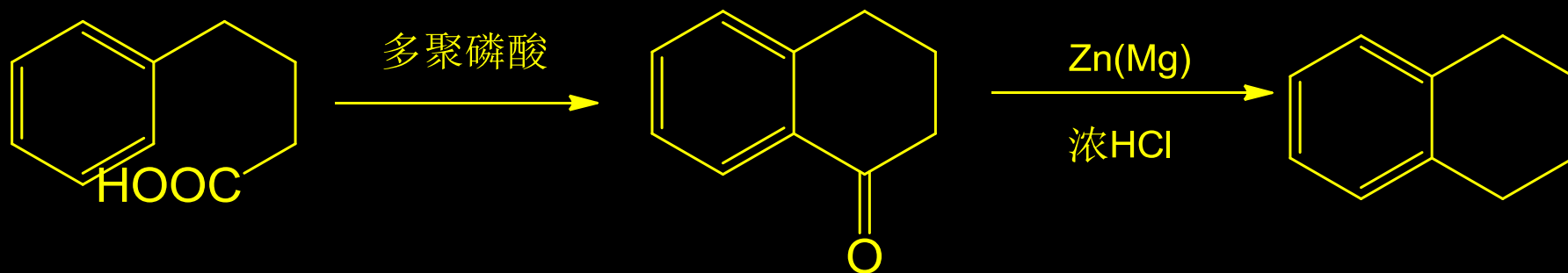
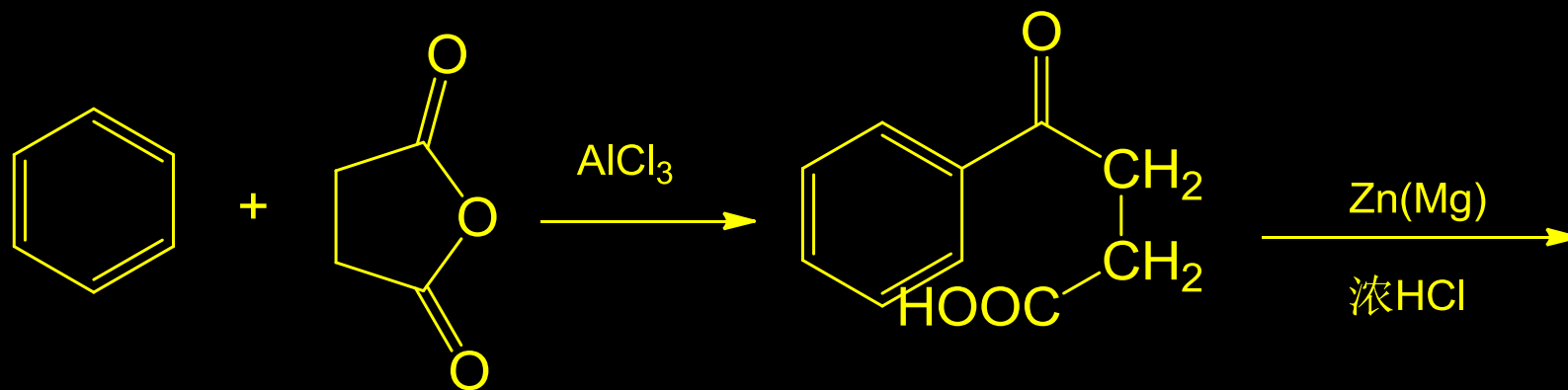
Na、Mg、Al+酸、醇、水、碱
醛被还原成伯醇



4.Clemmensen（克莱门森）还原

Zn (Hg) / 浓HCl

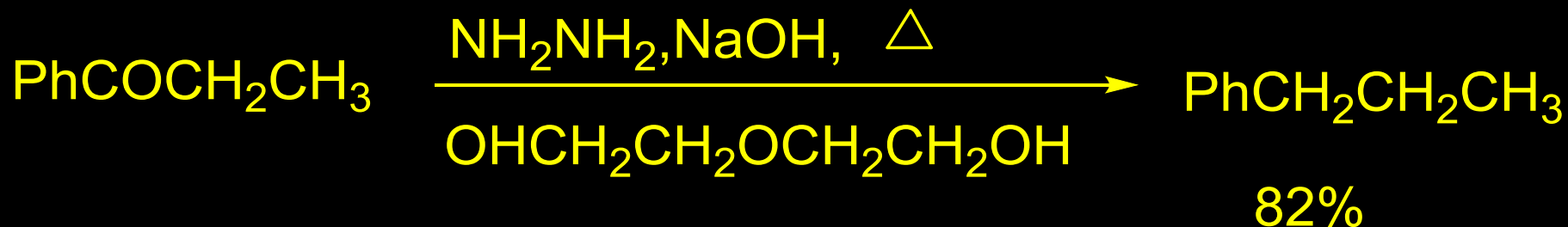
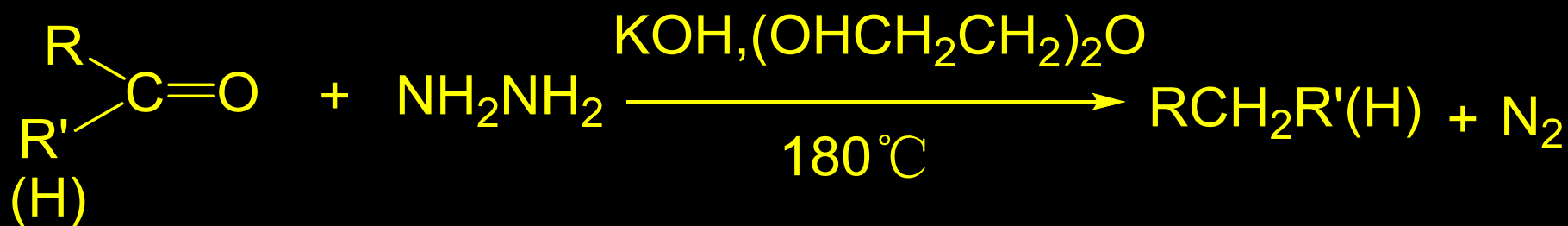




5.Wolff-Kishner-黄鸣龙 (乌尔夫-凯惜纳-黄鸣龙) 反应

Wolff-Kishner反应: NH_2NH_2 、 Na(K) 、 200°C 、高压釜

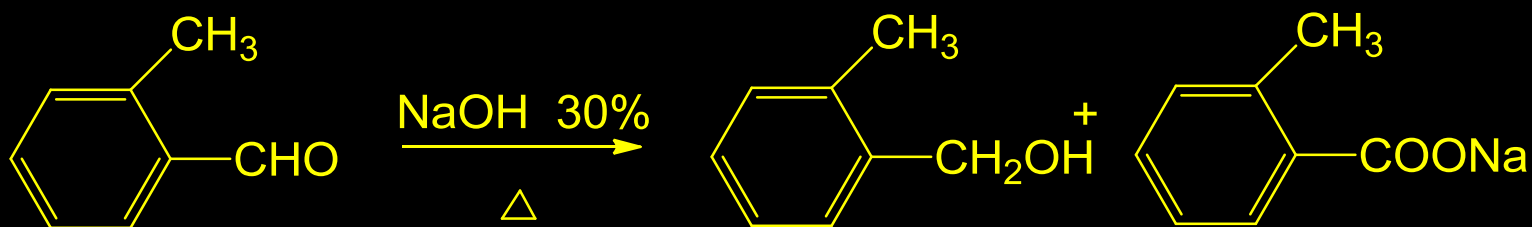
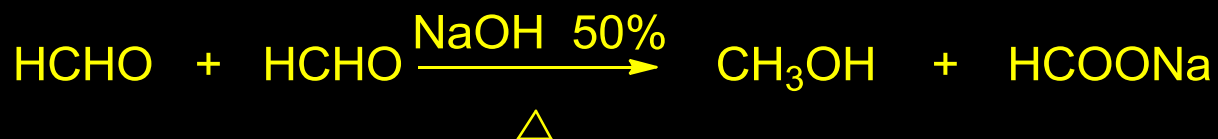
黄鸣龙改进: NH_2NH_2 、 NaOH(OH) 、 $(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$



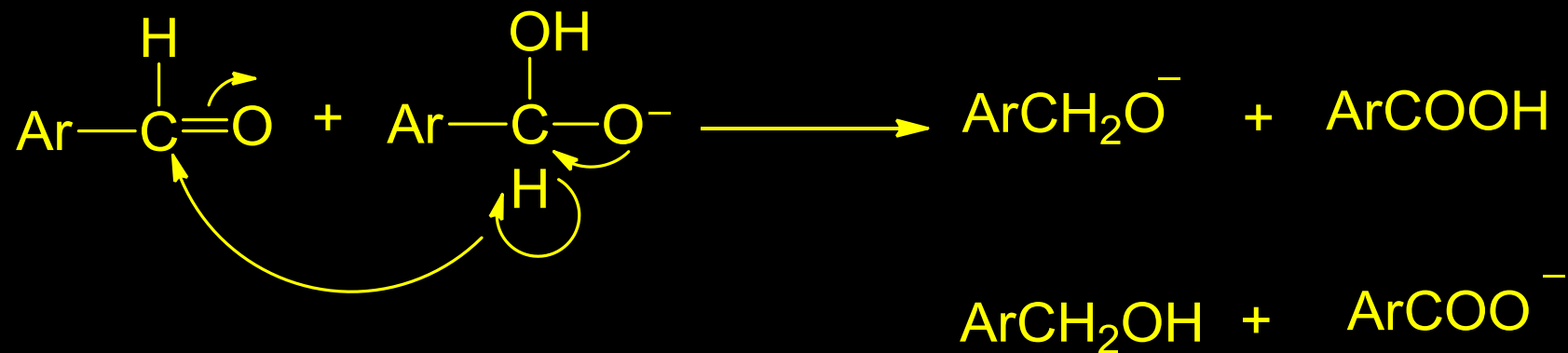
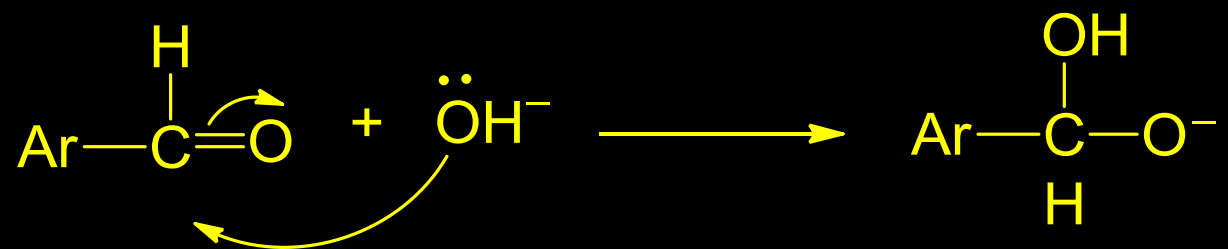
11.9 Cannizzarro(卡尼查罗)反应

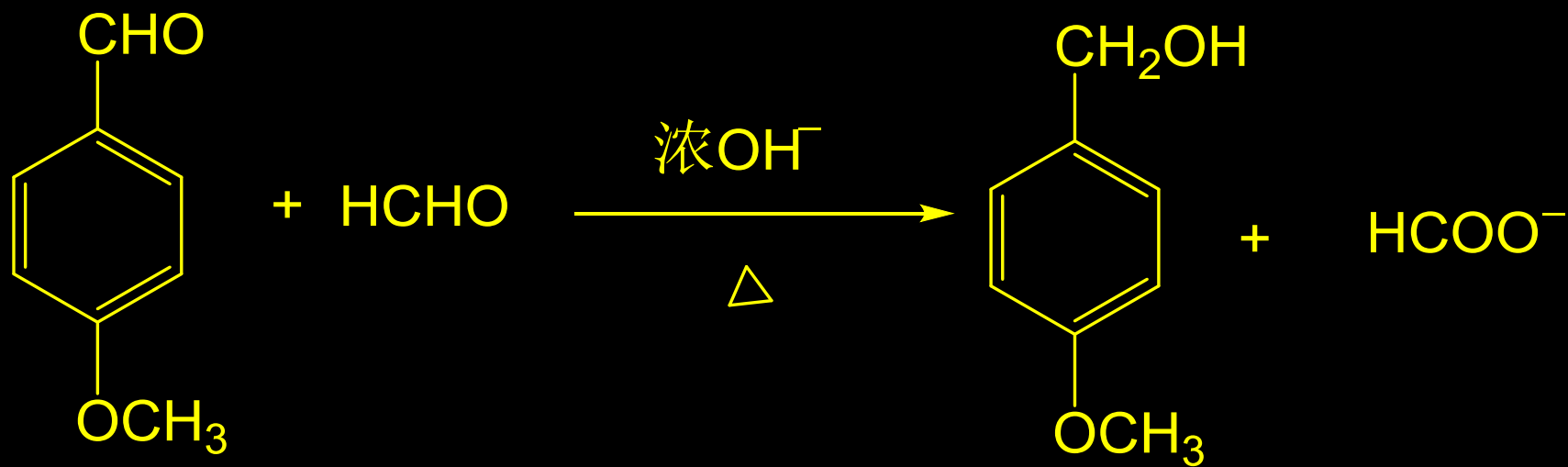
歧化反应

芳醛或不含 α -H的脂肪醛、浓碱



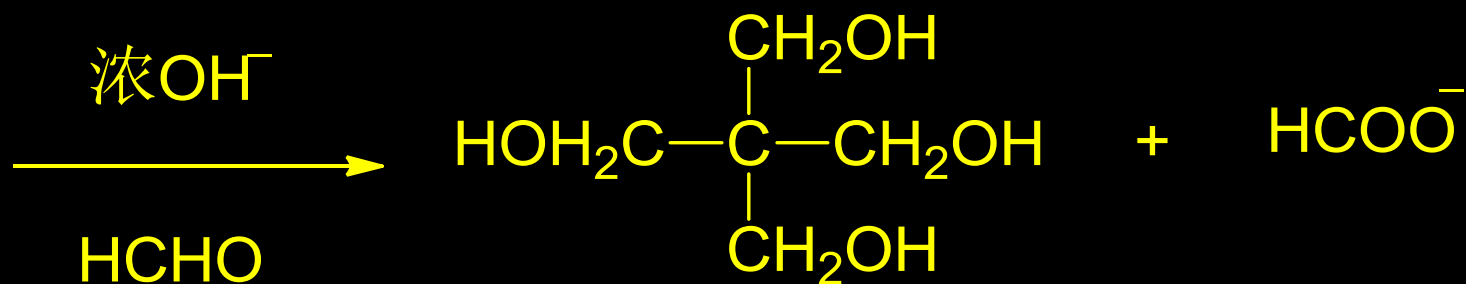
反应机理







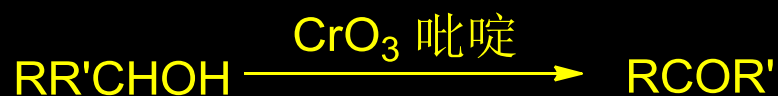
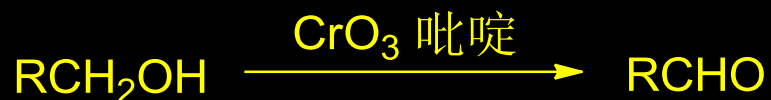
三羟甲基乙醛



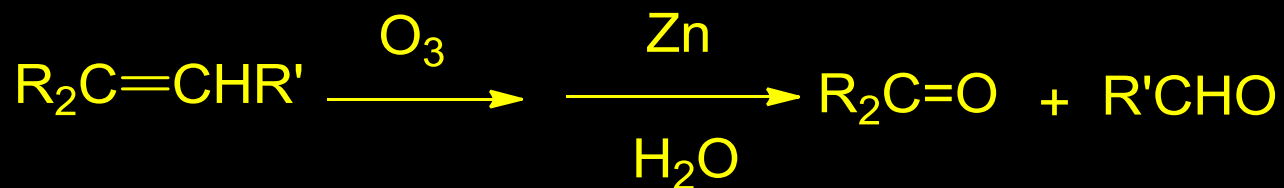
季戊四醇

11.10 醛酮的制备

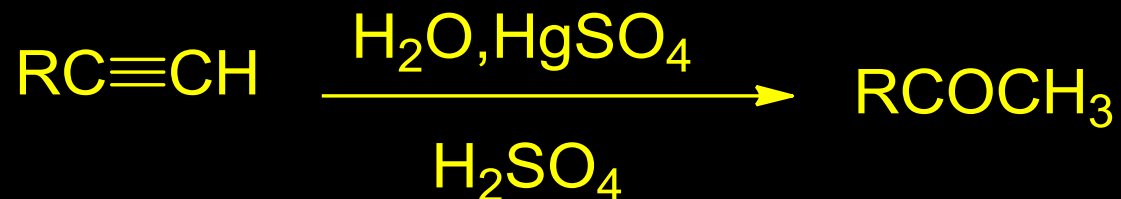
A. 醇的氧化



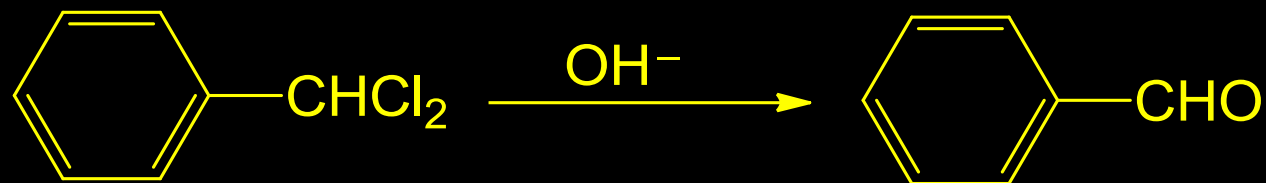
B. 烯炔的氧化



C. 炔烃与水的反应



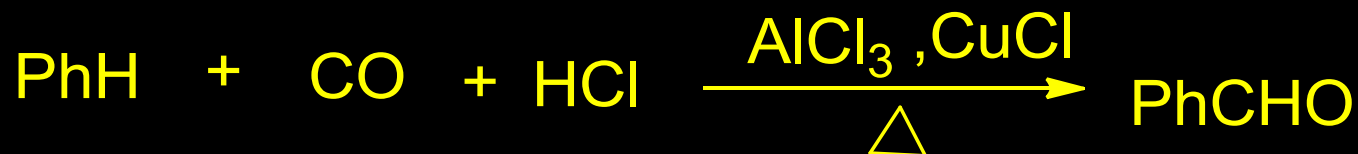
D. 偕二卤代烷水解



E. 芳烃的傅-克酰基化



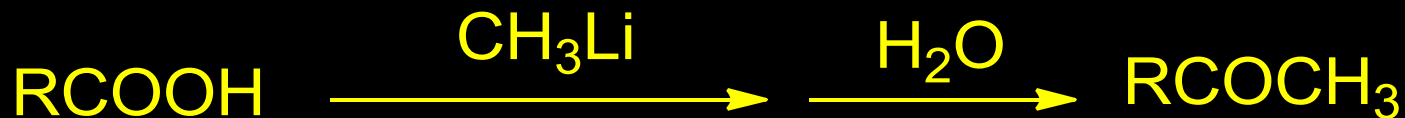
F. Gattermann-Koch反应



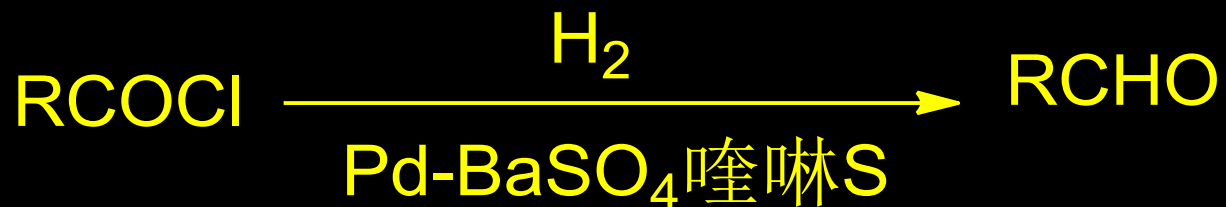
G. Reimer-Tieman反应



H. 羧酸与RLi反应



I. 羧酸衍生物的还原



J. 酰卤与 R_2Cd 反应



本章要点

- 亲核加成反应（与HCN、NaHSO₃、RMgX-制备醇及Cram规则、ROH、R₂NH、NH₂OH-Beckmann重排）
- α -H的卤代（酸性：单卤代；碱性：多卤代—碘仿反应）
- 羟醛缩合（稀碱催化）及其相关反应（Perkin、Knoevenogei、Darzen、Reformatsky、Benzoin）

- α -烷基化及酰基化反应
- Wittig缩合反应
- 氧化反应（Tollens、Fehling、Baeyer-Villiger、强氧化剂）
- 还原反应（金属氢化物、Clemmensen、Wolff-Kishner-黄鸣龙）
- 歧化反应——Cannizzarro
- α,β -不饱和醛、酮的反应（与RLi、RMgX/CuX、 R_2CuLi 、Michael加成、Ribbon增环反应）