# 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
+-	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 (魏悌息) 反应



 $\alpha$ , $\beta$ -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



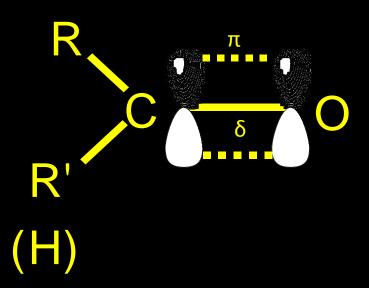




# 11.1 醛、酮的结构、分类和命名

一、醛、酮的结构

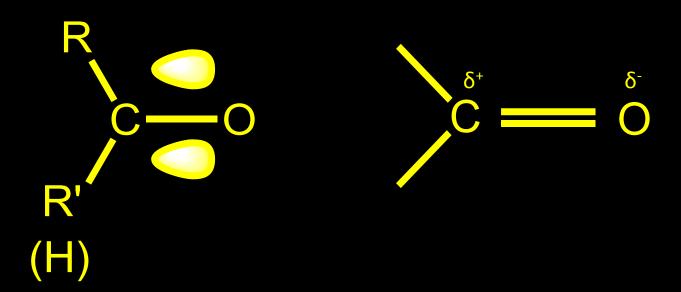
C:sp<sup>2</sup>杂化

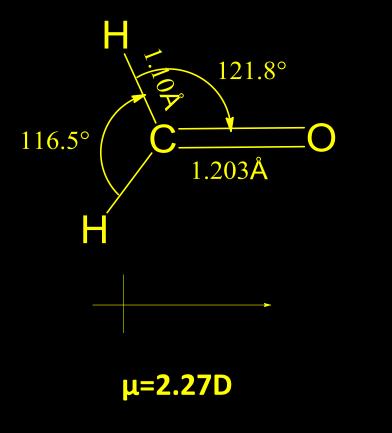


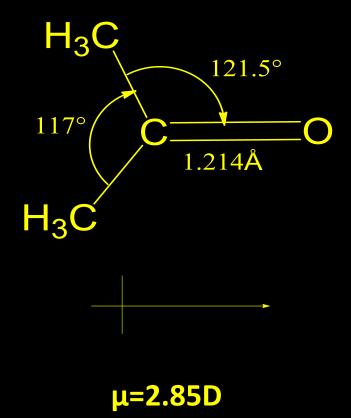
羰基: 极性共价键

电负性: O>C

电子云偏向于氧







# 二、醛、酮的分类



簡单酮 混合酮

### 三、醛、酮的命名

- 1.普通命名法
  - A.醛——与醇的命名类似

CH<sub>3</sub>CHO

乙醛

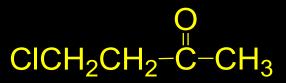
H<sub>2</sub>C=CHCHO 丙烯醛

### B.酮——与醚的命名类似

$$_{\text{Ph-C}}^{\text{O}}$$

苯基乙基酮

芳香酮"基"字不可随意省略!



甲基-β-氯乙基酮

#### 2.IUPAC命名法

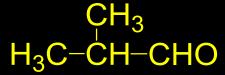
A.脂肪醛、酮

#### a)主链:

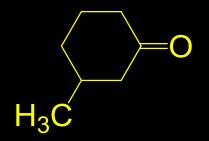
含羰基在内的最含长碳链 含不饱和键时,选择羰基和不饱和键在 内的最长碳链作为主链

### 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-甲基环己酮

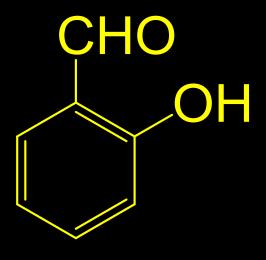


1-环己基-2-丙酮

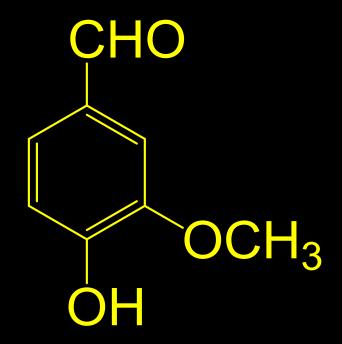
### B.芳香醛、酮

### 芳基作为取代基





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

### CHO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

戊二醛

4-氧代戊醛

**2**, **4**-戊二酮 (乙酰丙酮)



3-乙酰基苯甲醛

OHC-H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>CHO CHO

3-甲酰基戊二醛

# 11.2 醛、酮的物理性质

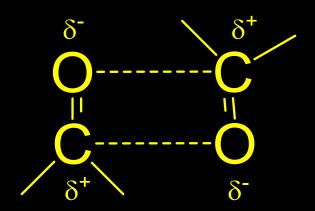
#### 一、沸点:

分子量相近化合物的沸点: 醇>醛、酮>烷烃、醚

	b.p.(°C)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	118
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	80
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	76
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	36
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	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、CH<sub>3</sub>CHO、CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>与水互溶 例: 40%HCHO的水溶液——福尔马林 (标本防腐)

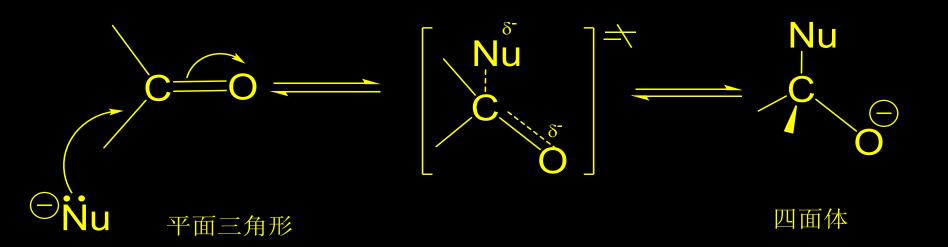
$$O$$
 $H-C-H$  +  $H_2O$   $\longrightarrow$   $H-C-OH$ 
 $OH$ 

与水形成氢键

$$H_3C$$
 $C=O-H$ 
 $O-H-O=C$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

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

### 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

HCN 
$$\rightleftharpoons$$
 H<sup>+</sup> + CN  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  H<sub>3</sub>C  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  CN  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  H<sub>3</sub>C  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  CN  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  H<sub>3</sub>C  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  OH  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  H<sub>3</sub>C  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  CN+ CN  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  H<sub>3</sub>C  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$  CN+ CN  $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$ 

### C.实用范围 醛、脂肪族的甲基酮、C8以下环酮 D.用途: a) 合成羟基酸

OH CHO HCN 
$$O_2N$$
  $O_2N$   $O_2N$ 

### b)合成α, β-不饱和酸及其衍生物

$$H_3C$$
 $C=O$ 
 $+HCN$ 
 $H_3C$ 
 $C=CN$ 
 $H_3C$ 
 $H_2SO_4(c)$ 
 $CH_3OH$ 
 $CH_3OH$ 
 $CH_3$ 

甲基丙烯酸甲酯 (有机玻璃单体)

# 2.与NaHSO<sub>3</sub>反应

过量40% NaHSO<sub>3</sub>饱和溶液

# A.反应实例

B)实用范围 醛、脂肪族甲基酮、C。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

$$C = O + RMgX = C = OMgX \xrightarrow{\oplus} C = OH + MgX(OH)$$

#### 制备醇

### A.反应实例

环己基甲醇

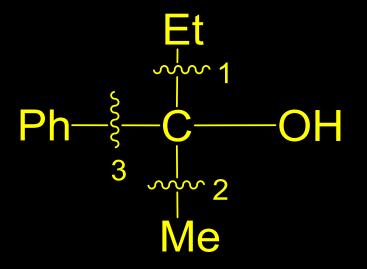
B.反应特点 a)合成醇

增加C<sub>1</sub>伯醇

RMgX + 
$$\underset{\longrightarrow}{\overset{\oplus}{\longrightarrow}}$$
 RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

增加C<sub>2</sub>伯醇

叔醇



1.PhCOMe+EtMgX2.PhCOEt+MeMgX3.MeCOEt+PhMgX

### b) 烯醇化反应

空阻较大的酮与烃基中不含β-H的RMgX反应

### c)酮被还原

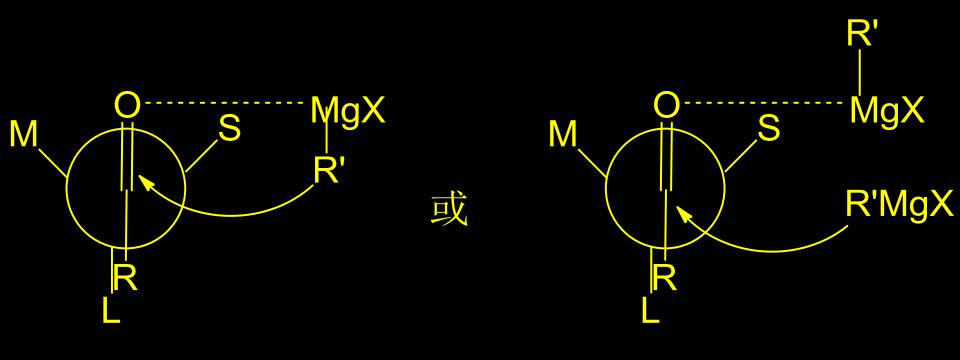
# 空阻较大的酮与烃基中含β-H的RMgX反应

$$(H_{3}C)_{3}C - C - C - CH_{3} + CH_{3}CH_{2}CH_{2}MgCI \longrightarrow H_{3}C - C - CH_{3} + CH_{3}CH_{2}CH_{2}MgCI \longrightarrow H_{3}C - C - CH_{3} + CH_{3}CH_{2}CH_{2}MgCI \longrightarrow H_{3}C - C - CH_{3} + CH_{3}CH_{2}CH_{2} \longrightarrow H_{3}C - C - C(CH_{3})_{3} + CH_{3}CH_{2}CH_{2} \longrightarrow H_{3}CH_{2}CH_{2}$$

#### 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



$$(R)$$

$$CH_2CHOCHCH_2 + C_2H_5MgX$$

$$Ph$$

$$H_3C$$

$$H_3C$$

$$H_3C$$

$$H_3C$$

$$H_4$$

$$H_3C$$

$$H_4$$

$$H_3C$$

$$H_5$$

$$H_3C$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_5$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_5$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_5$$

$$H_4$$

$$H_5$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_5$$

$$H_4$$

$$H_5$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_4$$

$$H_5$$

$$H_5$$

$$H_5$$

$$H_7$$

$$C_2H_5$$
-CH-CHO +  $CH_3MgI$   $\longrightarrow$   $H_3O$ +  $H_3C$   $\stackrel{}{Ph}$   $H$ 

$$\begin{array}{c} H \\ C_2H_5 \\ CH_3MgI \\ Ph \end{array}$$

#### 4.与金属炔化物反应

$$H_3C$$
 $C=O + HC=CH \xrightarrow{KOH} H_3C \xrightarrow{OH} C=CC=CH$ 
 $CH_3$ 

1乙炔基环戊醇

$$2 \xrightarrow{H} C = O + HC \equiv CH \xrightarrow{CuC \equiv CCu} HOH_2C - C \equiv C - CH_2OH$$

#### 5.与H,O反应

$$CI_3CCHO + H_2O \longrightarrow CI_3CHC-OH$$

三氯乙醛水合物

m.p. 57℃ (镇静剂)

茚三酮(红色)

茚三酮水合物(白色) 鉴定氨基酸、蛋白质(生成紫色物质)

## 6.与ROH反应

#### A.反应实例

#### A.反应实例

#### B.反应机理

CH<sub>3</sub>CHO + CH<sub>3</sub>OH 
$$\stackrel{\text{$+\text{HCI}}}{\longleftarrow}$$
 H<sub>3</sub>C OH CH<sub>3</sub>OH H<sub>3</sub>C OCH<sub>3</sub> H OCH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>CHO 
$$\stackrel{+}{\longleftarrow}$$
 H<sub>3</sub>C- $\stackrel{\bullet}{\longleftarrow}$  H<sub>3</sub>C-CH- $\stackrel{\bullet}{\bigcirc}$ HCH<sub>3</sub>OH OH

$$\begin{array}{c} -H \\ \hline \end{array} \quad H_3C - CH - OCH_3 \xrightarrow{H} \quad H_3C - CH - OCH_3 \xrightarrow{-H_2O} \\ OH \qquad \qquad OH_2 \qquad \begin{array}{c} -H_2O \\ \hline \end{array}$$

$$H_3C$$
— $CH$ — $OCH_3$   $CH_3OH$   $CH$ — $OHCH_3$   $CH$ — $OCH_3$   $OCH_$ 

C.反应特点

a)反应活性: 醛>酮

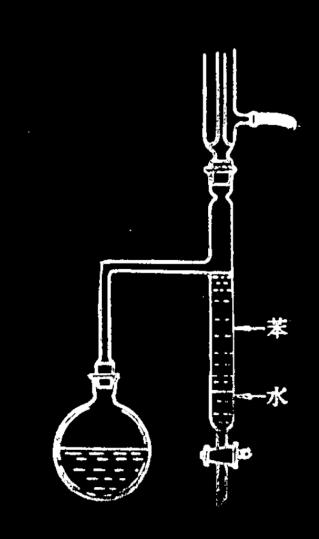
CH<sub>3</sub>CHO + CH<sub>3</sub>OH 
$$\stackrel{\mp}{+}$$
HCI  $\stackrel{+}{-}$ HCI  $\stackrel{-}{-}$ CH<sub>3</sub>OH  $\stackrel{-}{-}$ HCOCH<sub>3</sub>  $\stackrel{-}{-}$ HOCH<sub>3</sub>  $\stackrel{-}{-}$ HOCH<sub>3</sub> >90%

$$CH_{3}COCH_{3} + CH_{3}OH \xrightarrow{\mp HCI} H_{3}C OH CH_{3}OH H_{3}C OCH_{3} > 2\%$$

提高产率: 1)特殊装置除水 2)用原甲酸三甲酯

$$CH_3COCH_3 + HC(OCH_3)_3 \longrightarrow H_3C OCH_3$$
 $H_3C OCH_3$ 

# 简易除水装置:油水分离器



#### b)反应活性: 醛>酮 对碱、还原剂、氧化剂稳定

甲基苄基酮缩乙二醇

### c)应用 工业产品

聚乙烯醇缩甲醛 维尼纶,不溶于水

#### 有机合成中保护羰基

例1 CH<sub>3</sub>CH=CHCHO 
$$\longrightarrow$$
 H<sub>3</sub>C-C-C-CHO OH OH OH CH<sub>3</sub>CH=CHCHO  $\longrightarrow$  CH<sub>3</sub>CH=CHCHO  $\longrightarrow$  CH<sub>3</sub>CH=CHCHO  $\longrightarrow$  CH<sub>3</sub>CH=CHCHO  $\longrightarrow$  CH<sub>3</sub>CH-CH-HC  $\longrightarrow$  CH<sub>3</sub>CH-CH-HC  $\longrightarrow$  T.M.

例2 BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO 
$$\longrightarrow$$
 CH<sub>3</sub>-C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO  $\longrightarrow$  BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO  $\longrightarrow$  BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO  $\longrightarrow$  BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO  $\longrightarrow$  T.M. 2)CH<sub>3</sub>CHO

#### 7.与NH<sub>3</sub>及其衍生物反应

氨或胺: NH3、NH2R、NHR2

羟氨: NH<sub>2</sub>OH

联氨或肼: NH2NHR

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NH<sub>3</sub>反应

$$C=O+NH_3$$
  $H_2C=NH_2$   $H_2C=NH_2$   $H_2C=NH_3$   $H_2C=NH_2$   $H_2C=NH_3$   $H_2C=NH_3$   $H_3$   $H_3$   $H_3$   $H_4$   $H_4$   $H_5$   $H_6$   $H_8$   $H_8$ 

#### B.与RNH,反应

$$R^{1} C = O + NH_{2}R^{3} \longrightarrow \begin{bmatrix} R^{1}OH \\ R^{2}C-NHR^{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{-H_{2}O} \begin{bmatrix} R^{1} \\ R^{2}C-NR^{3} \end{bmatrix}$$

Schiff base 芳香族亚胺较稳定

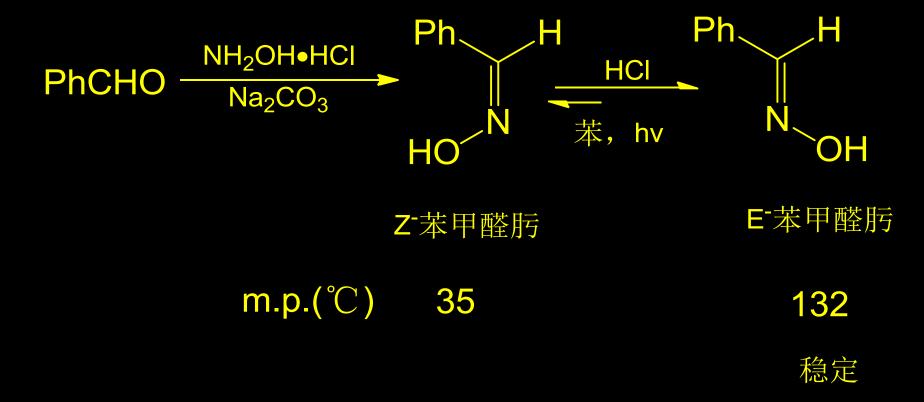
应用:保护羰基

## C.与R<sub>2</sub>NH反应

应用: 活化羰基α-位 α-烷基化、α-酰基化

#### D.与NH<sub>2</sub>OH反应及Beckmann(贝克曼)重排

$$R$$
 C=O + NH<sub>2</sub>OH  $R$  C=NHOH  $R$  C=NOH  $R$  C=NOH  $R$  C=NOH  $R$  C=NOH  $R$  CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> + NH<sub>2</sub>OH  $R$  CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> + NH<sub>2</sub>OH  $R$  CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>  $R$  C=NOH  $R$  CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>  $R$  C=NOH  $R$  CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>  $R$  C=NOH  $R$  CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>  $R$  C=NOH  $R$  CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>  $R$  CH<sub>3</sub>CO



#### Beckmann(贝克曼)重排

催化剂: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、多聚磷酸、PCl<sub>5</sub>、PhSO<sub>3</sub>Cl、SOCl<sub>2</sub>

反应机理

$$H_3C-C$$
 $H_3$ 
 $H_3C-C$ 
 $H_3$ 
 $H_3C-C$ 
 $H_3$ 
 $H_3C-C$ 
 $H_3$ 
 $H_3C-C$ 
 $H_3$ 
 $H_3C-C$ 
 $H_3$ 

$$CH_3\overset{\oplus}{C} = N - CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3C = N - CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH_3C = N - CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH_3C = N - CH_3 \xrightarrow{O-H} CH_3 \xrightarrow{O-H} CH_3$$

与羟基处于反式共平面的基团迁移

#### E:与肼反应

PhCOCH
$$_3$$
 + PhNHNH $_2$  — Pn—C=NNHPh + H $_2$ O 87~91% 苯乙酮苯腙

苯甲醛-2,4-二硝基苯腙

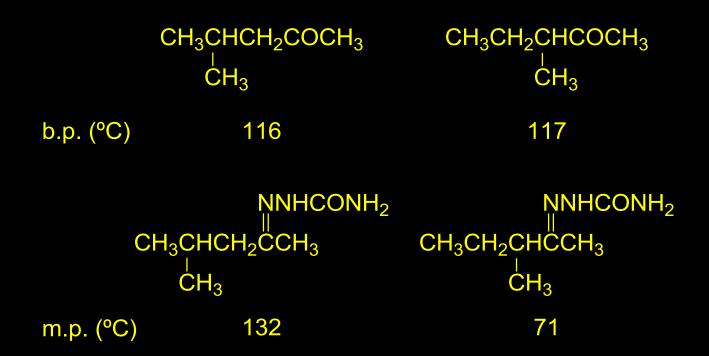
#### F:与氨基脲反应

$$\bigcirc$$
 O + NH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  NNHCONH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

环己酮缩氨脲

#### 应用

1)缩氨脲有准确的熔点,可以鉴定醛、酮



#### 2) 分离、提纯醛、酮

$$C=NOH$$
 $C=N-NH_2$ 
 $C=N-NHCONH_2$ 

# 11.5 α-活泼氢的反应

α活泼氢酸性及互变异构 A. α活泼氢的酸性

双亲核试剂

烯醇负离子

# CH3COCH3 CH3CHO HC $\equiv$ CH H2C $\equiv$ CH2 CH3CH3 pKa 20 19 25 36 60 CH3COCH3 CH3COCH2COCH3 H3CCO=C=COCH3 H pKa 20 9 6

#### B.互变异构

机理

酸性条件:

碱性条件:

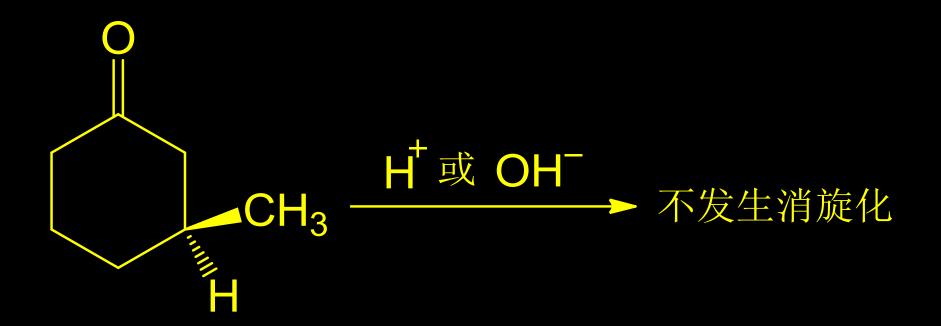
#### C.外消旋化反应

## 在酸性介质中

74

### 在碱性介质中

$$\begin{array}{c} CH_3 & O \\ Ph - C - CPh + OH - CPh - CPh$$



β-C为手性碳

# 2. 卤代反应

$$(H)R-C-C-C- + X_2 \xrightarrow{H} (H)R-C-C-C-$$
 $(X=CI, Br, I)$ 

A.酸催化

$$\begin{array}{c|c} & & & Br \\ \hline & CH_3COOH \\ \hline & Br_2 \\ \hline & COCH_2Br \\ \end{array}$$

#### 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:

$$-C-CH > -C-CH_2 > -C-CH_3$$

#### 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

$$(CH_3)_2CHCOCH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_2CHCOCBr_2CH_3 + 2NaBr$$
 $(CH_3)_3CCOCH_3 + Cl_2 \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_3COONa + HCCl_3 74\%$ 
 $COCH_3 \xrightarrow{NaOH} COONa + HCBr_3$ 

#### 反应特点:

- 1) 多卤化(卤仿反应)
- 2) 卤代活性:

### 反应机理

$$R-C-CH_2-H+OH-\longrightarrow R-C-CH_2$$

$$R-C-CX_2-H \xrightarrow{O} R-C=CX_2 \xrightarrow{X-X}$$

#### 碘仿反应

$$CH_3COCH_3$$
 — NaOH  $CH_3COONa + CHI_3$  黄色沉淀

应用: 鉴别甲基酮类化合物

如: CH<sub>3</sub>CHO、CH<sub>3</sub>CH(OH)R...

## 3.羟醛缩合反应

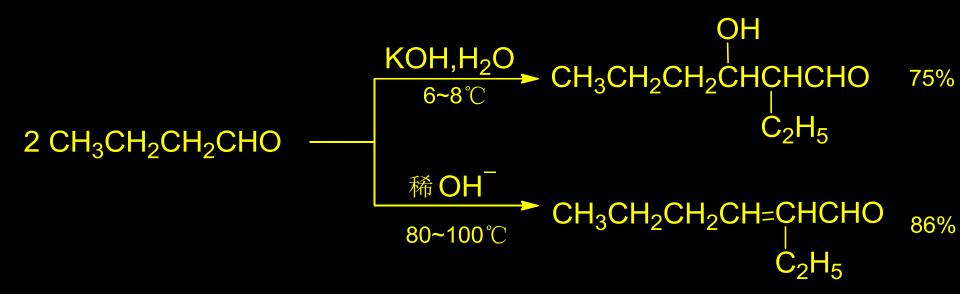
83

#### A.醛的羟醛缩合反应

#### 碱催化

CH<sub>3</sub>CHO + CH<sub>3</sub>CHO 
$$\frac{10\% \text{NaOH}}{5^{\circ}\mathbb{C}}$$
, 4~5h CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHO 60%  $\beta$  -羟基丁醛 OH CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO  $\frac{\text{稀 OH}^{-}}{5^{\circ}\mathbb{C}}$  CH<sub>3</sub>CHCHCHO 72% CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHCHCHO  $\frac{\text{CH}_{3}}{5^{\circ}\mathbb{C}}$ 

α-甲基-β-羟基戊醛



## 反应机理

CH<sub>3</sub>CHO 
$$\stackrel{\text{$\notiall}}{\longrightarrow}$$
 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHO  $\stackrel{\text{$iall}}{\longrightarrow}$  CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHO  $\stackrel{\text{$iall}}{\longrightarrow}$  OH CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHO

#### b)酸催化

#### 反应机理

$$O$$
 $H-H_2C-C-H+H$ 
 $H-H_2C-C-H$ 
 $H-H_2C-H$ 
 $H-H_2C-H$ 

$$CH_{3}-C-C+C \xrightarrow{H^{+}} CH_{3}-C-C+C \xrightarrow{\Theta} CHO \xrightarrow{H_{2}O}$$

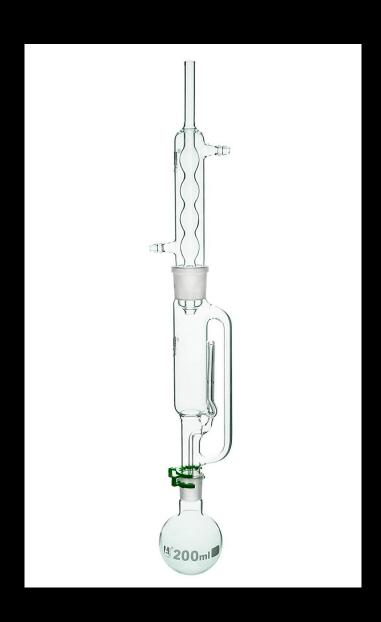
$$CH_3$$
- $CH$ - $CH_2$ - $CHO$   $\xrightarrow{-H^+}$   $CH_3$ - $C$ - $CH$ - $CHO$ 

#### B.酮的羟醛缩合反应

CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 
$$\xrightarrow{\text{Ba}(OH)_2}$$
 CH<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> 5% CH<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\beta}$  - 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(Soxhlet extractor)





$$NaOH,H_2O$$
 85%  $Na_2CO_3$   $H_2O$   $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$ 

CH<sub>3</sub>

例:

#### 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

PhCHO + CH<sub>3</sub>CHO 
$$\xrightarrow{\text{$\widehat{\text{H}}$ OH}^-}$$
 PhCH=CHCHO + H<sub>2</sub>O 90%

肉桂醛, 苄叉基乙醛, β -- 苯基丙烯醛

PhCHO + 
$$CH_3COCH_2CH_3$$
 —  $RACCOCH_2CH_3$  —  $RACCOCH_2CH_3$  —  $RACCOCH_2CH_3$  —  $RACCOCH_3$  —  $RA$ 

### 4.与羟醛缩合相关的反应 A.Perkin(普尔金)反应

ArCHO + 
$$(RCH_2CO)_2O$$
  $\xrightarrow{\triangle}$   $\xrightarrow{\triangle}$  ArCH=C—COOH 制备 $\alpha$ , $\beta$  <sup>-</sup>不饱和羧酸 PhCHO +  $(CH_3CO)_2O$   $\xrightarrow{CH_3COONa}$   $\xrightarrow{H_3O^+}$  PhCH=C—COOH 内 Reverse R

RCH<sub>2</sub>COOK(Na)

 $H_3O^{\dagger}$ 

CHO + 
$$(CH_3CO)_2O$$
  $\xrightarrow{CH_3COONa}$   $\xrightarrow{H_3O}^+$  O CH=CHCOOH

PhCHO + 
$$(CH_3CH_2CO)_2O$$
  $\xrightarrow{CH_3CH_2COONa}$   $\xrightarrow{H_3O}$  PhHC=C-COOH  $CH_3$   $\xrightarrow{CH_3COONa}$   $\xrightarrow{CH_3COONa}$  OH

#### 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

CHO + 
$$CH_2(CN)_2$$
 PhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> CH= $C(CN)_2$  +  $H_2O$ 

CN

CN

CN

CN

CN

CH= $COOEt$  +  $H_2O$ 

PhCHO +  $CH_3NO_2$  NaOH PhCH<sub>2</sub>= $CHNO_2$  +  $H_2O$ 

## C.Darzen(达尔森)反应

β-紫罗兰酮

$$R-CO-R'(H)$$
 +  $CI-C-COOEt$  EtONa R C COOEt H) R'' (H) R'' R'' 制备 $\alpha$ , $\beta$  "环氧酸酯 CH3ONa,吡啶,-20°C COOCH3

## 反应机理

## D.Reformatsky(瑞福马斯基)反应

$$R$$
  $C=O$  + BrCHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  $Zn$   $H_2O$   $R$   $C$   $C$   $CH$   $COOC_2H_5$   $R$ "

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: RMgX>BrZnCHRCOOEt BrZnCHRCOOEt不存在

#### 例: 合成

## E.Benzoin(安息香)缩合反应

反应机理

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ &$$

#### 5.α-烷基化和酰基化

(H) 
$$R-C-C-C-+$$
  $R'COX \xrightarrow{id}$  (H)  $R-C-C-C-C-C$ 

其中:

RX=CH<sub>3</sub>I、PhCH<sub>2</sub>X、XCH<sub>2</sub>COOR、RX...... 催化剂: NaNH<sub>2</sub>、PhLi、R<sub>2</sub>NH......

## A.强碱条件

ONA
$$C_{2}H_{5}Br$$
ONA
$$C_{2}H_{5}Br$$
OCCOCH<sub>3</sub>

$$C_{1}H_{3}COCI$$
OCCOCH<sub>3</sub>

$$CH_{3}CH_{3}I$$

$$CH_{3}CH_{3}I$$

$$CH_{3}I$$

## B.二级胺催化

# 11.6 Wittig(魏悌息)反应

$$R$$
  $C=O$   $Ph_3P$   $R''$   $R''$ 

#### 1、ylide的制备

$$Ph_3\ddot{P}$$
 +  $CH_3\ddot{-}I$   $Ph_3P^+-CH_3)I^ Ph_3P^+-CH_2^ Ph_3P=CH_2$   $Ph_3P$  +  $Ph_3P$   $Ph_3P$   $Ph_3P$ 

## 2.反应机理

$$\begin{bmatrix} R & C & C & R'' \\ R' & C & C & R'' \\ (H) & O & PPh_3 \end{bmatrix} \xrightarrow{0^{\circ}C} \begin{array}{c} R & C & R'' \\ R' & C & R'' \\ (H) & C & R'' \\ \end{array} + \begin{array}{c} Ph_3P=O \\ R'' & C & R'' \\ \end{array}$$

## 3.应用: 合成烯烃

PhCHO + 
$$Ph_3P=CHPh$$
  $C_2H_5ONa$   $C_2H_5ONa$   $C_2H_5OH$   $C_2H_5OH$ 

$$\mathsf{CH_3CH_2CH=C(CH_3)CH_2CH_3}$$

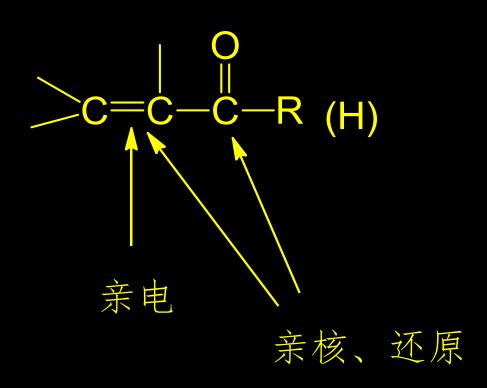
$$\mathsf{CH_3CH_2COCH_3} + \mathsf{Ph_3P=CHCH_2CH_3}$$

$$\mathsf{PhC(CH_3)=CHCH_2Ph} \longrightarrow \mathsf{PhCOCH_3} + \mathsf{Ph_3P=CHCH_2Ph}$$

$$\mathsf{CH_2=CH-CH=CH-COOEt}$$

$$\mathsf{CH_2CH-CHO} + \mathsf{Ph_3P=CH-COOEt}$$

# 11.6 α,β-不饱和醛酮的反应



#### 1.亲电加成反应

$$CH_3CH=CH-C=O$$
 +  $Br_2$  —  $CH_3CHBrCHBr-CHO$  —  $CH_3CH=CH-C=O$  +  $HCI$  —  $CH_3CHCICH_2-CHO$  — 反马加成

$$CH_{3}CH=CH-C=O + H^{+} \longrightarrow CH_{3}CH=CH-CH-OH$$

$$CH_{3}CH=CH-CH-OH \longrightarrow CH_{3}CH-C=CH-OH$$

$$CH_{3}CH-C=CH-OH \longrightarrow CH_{3}CH-C=CH-OH$$

$$CH_{3}CH-CH_{2}-CHO$$

# 2.亲核加成

#### 1.与HCN、胺、NaHSO<sub>3</sub>反应: 1,4-加成

PhHC=CHCOPh 
$$\xrightarrow{\text{KCN,CH}_3\text{COOH}}$$
  $\xrightarrow{\text{Ph-C-CH}_2\text{COPh}}$   $\xrightarrow{\text{CN}}$   $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2}$   $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2}$   $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2}$   $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2}$   $\xrightarrow{\text{PhCHCH}_2\text{COOEt}}$   $\xrightarrow{\text{NHCH}_3}$   $\xrightarrow{\text{NHCH}_3}$   $\xrightarrow{\text{RCH}=C-COR'(H)}$   $\xrightarrow{\text{NaHSO}_4}$   $\xrightarrow{\text{RCHCH}_2\text{COR'}}$   $\xrightarrow{\text{SO}_3\text{Na}}$ 

#### 2.与金属有机化合物反应 A.与RLi反应:1,2-加成

$$(CH_3)_2C$$
=CHCOCH<sub>3</sub> + PhLi  $\longrightarrow H_2O$   $(CH_3)_2C$ =CH-C-Ph  
CH<sub>3</sub>

PhHC=CHCOPh + PhLi 
$$\longrightarrow \frac{H_3O^+}{\longrightarrow}$$
 PhHC=CH—C—Ph

#### B.与炔钠反应: 1, 2-加成

H<sub>2</sub>C=CHCOCH<sub>3</sub> 
$$\xrightarrow{1)$$
 HC=CNa  
2) H<sub>3</sub>O + H<sub>2</sub>C=CH-C-C=CH  
CH<sub>3</sub>

C.与R<sub>2</sub>CuLi反应: 1, 4-加成

$$(CH_3)_2C = CHCOCH_3 \xrightarrow{(CH_2=CH)_2CuLi} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CH - CHCHOCH_3$$

$$CH = CH_2$$

$$H_3C$$

$$O \xrightarrow{(CH_3)_2CuLi} \xrightarrow{H_2O} O$$

#### D.与RMgX反应

a)醛与RMgX反应: 1,2加成

PhHC=CHCHO + 
$$C_2H_5MgBr$$
  $\xrightarrow{1)$ 无水乙醚 PhHC=CH—CH—C $_2H_5$  PhHC=CHCHO + PhMgBr  $\xrightarrow{1)$ 无水乙醚 PhHC=CH—CH—Ph  $H_3^{\dagger}O$  100%

b.酮与RMgX反应

|) 羰基与较大基团相连: 1,4-加成

PhHC=CHCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

PhMgBr

$$H_3^{\dagger}O$$

Ph<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

100%

PhHC=CHCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
 $C_2H_5MgBr$ 

Ph—CH—CH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
 $C_2H_5$ 

100%

## ||) Cu催化: 1,4-加成

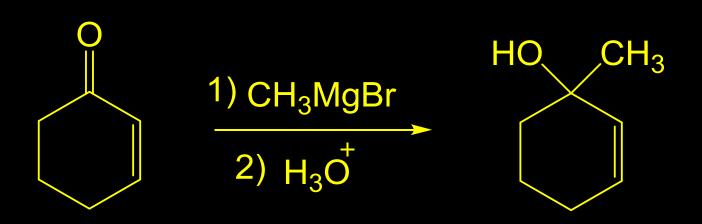
$$\begin{array}{c|c}
& H_3C \\
\hline
O & CH_3MgBr \\
\hline
CuBr & H_2O \\
\hline
\end{array}$$

#### ||) 视空阻而定

PhHC=CHCOCH<sub>3</sub> 
$$\xrightarrow{1) C_2H_5MgBr}$$
 Ph—CH—CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> + PhHC=CH—C—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> CH<sub>3</sub> 60%

体积: 苯基 > 乙基, 尽量避开4位

PhHC=CHCOPh 
$$\stackrel{1)}{\longrightarrow}$$
 Ph<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>COPh  $\stackrel{+}{\longrightarrow}$  2) H<sub>3</sub>O $\stackrel{+}{\bigcirc}$  92%



3.Michael(麦克尔)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

$$>_{C=C-COR}$$
  $>_{C=C-COEt}$   $>_{C=C-C\equiv N}$ 

 $\bigcirc$  CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> CNCHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> CH<sub>3</sub>COCHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> CHCHOR(H)CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>

CH<sub>2</sub>=CHCN + CH<sub>2</sub>(COOEt)<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{\text{NaOEt}}$$
 (EtOOC)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN  
EtOH

# B.Ribbison增环反应

$$\begin{array}{c} & & \\ & \\ \\ O \\ \end{array}$$

# 西昆

## 1. 分类和命名

苯醌 邻苯醌 对苯醌 1,2-苯醌 1,4-苯醌 萘醌 1,2-萘醌 2,6-萘醌 1,4-萘醌 蒽醌 菲醌 9,10-菲醌 9,10-蒽醌

1

#### 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=0共轭

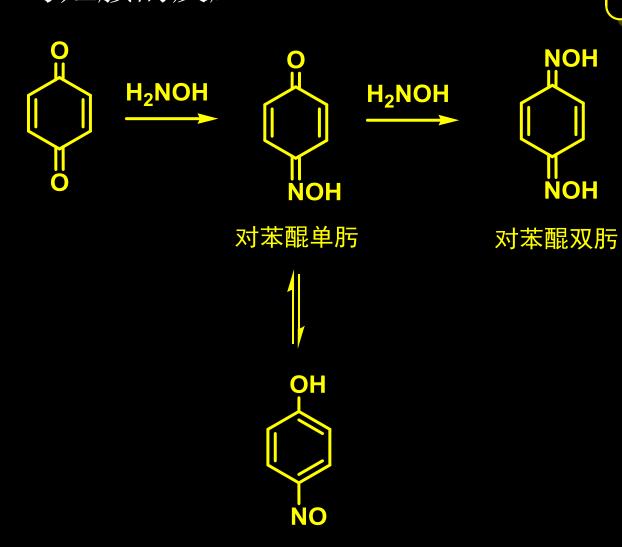
n→π\*跃迁落于可见光区域

# 3 化学反应

## (1) 碳碳双键的加成反应

# (2) 与羟胺的反应

C = O



对亚硝基苯酚

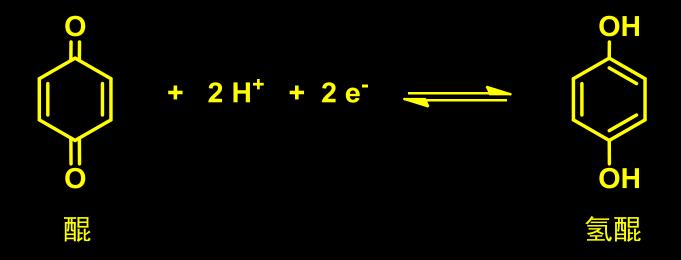
## (3) 与金属有机化合物的反应

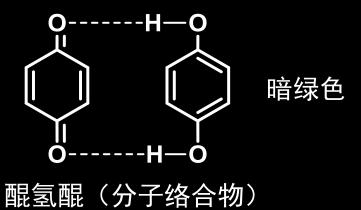
#### 醌醇易重排为烃基取代的苯二酚

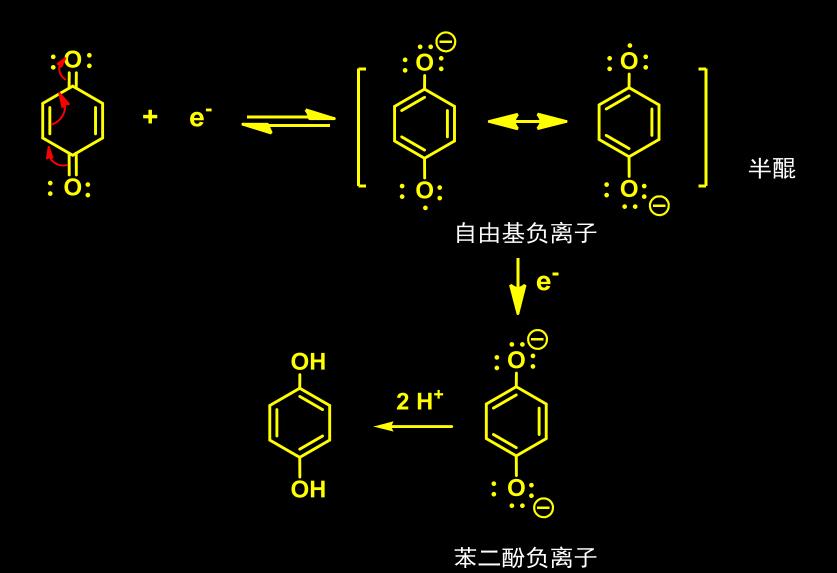
# (4)与HX,HCN及胺的反应

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一还原体系。

Reduction







# 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:  $Ag(NH_3)_2OH$ 脂肪醛、芳香醛被氧化生成羧酸-鉴别醛、酮

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO 
$$\xrightarrow{\text{Ag(NH}_3)_2\text{OH}}$$
 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + Ag

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH

$$H_2C=CHCHO$$
  $\xrightarrow{Ag(NH_3)_2OH}$   $H_2C=CHCOONH_4$   $\xrightarrow{H_3O^+}$   $H_2C=CHCOOH$ 

#### B.Fehling(菲林)试剂

CuSO<sub>4</sub>.KOOCCH(OH)CH(OH)COONa NaOH

$$CH_3CH_2=CHCHO + Cu^{2+} \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2=CHCOO^- + Cu_2O$$

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<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>、K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>/H<sup>+</sup>、浓HNO<sub>3</sub>

n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CHO 
$$\xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^+}$$
 n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>COOH 78%

R'CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>R  $\xrightarrow{\text{R}^+}$  R'COOH + RCH<sub>2</sub>COOH + RCOOH

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

RCHO + 
$$O_2$$
 RCOOH RCHO RCHO RCOOH

## 反应机理

$$R-C-H+Y$$
 $R-C-H+Y$ 
 $R-C-$ 

# B.Baeyer-Villiger (拜耶尔-魏立格)反应 CH<sub>3</sub>COOOH、PhCOOOH、CF<sub>3</sub>COOOH

137

CH<sub>3</sub>COOPh

基团的迁移能力:  $-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -Ph > -CH_2R > -CH_3$ 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

PhCOCH<sub>3</sub>

67%

# 11.8 醛、酮的还原反应

#### 1.催化加氢

$$R$$
  $C=O+H_2$   $Mi或Pt或Pd$   $H$   $CHOH$   $H$   $(R')$ 

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO + H<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{\text{Ni} \triangle}$$
 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 100%

$$CH_3CH(CH_3)CH_2COCH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH(CH_3)CH_2CHOHCH_3 96%$$

$$(CH_3)_2CHCH=CHCH_2CHO + H_2 \xrightarrow{Ni} (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

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

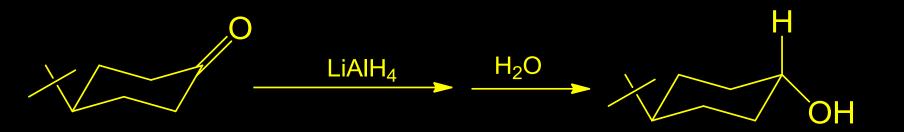
LiAlH<sub>4</sub> 氢化铝锂

NaBH<sub>4</sub> 硼氢化钠 Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 异丙醇铝

A.LiAlH<sub>4</sub>

PhCH=CHCHO 
$$\frac{0.25 \text{ eq LiAlH}_4}{-10 \text{ °C}}$$
  $\xrightarrow{\text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}}$  PhCH=CHCH2OH  $\xrightarrow{\text{DH}}$  PhCH=CHCH2OH  $\xrightarrow{\text{DH}}$  PhCH2—CH2CH2OH  $\xrightarrow{\text{CH}}$  OH  $\xrightarrow{\text{CH}}$  97% 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

$$H_3C$$
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 

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

#### C.Meerwein-Poundorf反应

$$AI[OCH(CH_3)_2]_3$$

$$\begin{array}{c} R \\ C = O \end{array} + \left(\begin{array}{c} H_3C - CH - O \\ CH_3 \end{array}\right) A I \\ (H) \end{array} + \begin{array}{c} R \\ R' \\ (H) \end{array} + \begin{array}{c} CH_3COCH_3 \\ R' \\ (H) \end{array}$$

还原活性: LiAlH<sub>4</sub>>NaBH<sub>4</sub>>Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>

### 3.酮的双分子还原

Na、Mg、Al+酸、醇、水、碱醛被还原成伯醇

$$H_3C$$
  $C=O$  + Mg  $\xrightarrow{\sharp}$   $H_3C-C \cdot C \cdot C - CH_3$   $\longrightarrow$   $Mg$ 

## 4.Clemmensen(克莱门森)还原

## Zn(Hg)/浓HCl

$$COC_3H_7$$
-n  $C_4H_9$ -n  $AICI_3$  次HCI

### 5.Wolff-Kishner-黄鸣龙 (乌尔夫-凯惜纳-黄鸣龙)反应

Wolff-Kishner反应: NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、Na(K)、200℃、高压釜 黄鸣龙改进: NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、NaOH(OH)、(OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O

R 
$$C=O$$
 +  $NH_2NH_2$   $\longrightarrow$   $RCH_2R'(H)$  +  $N_2$   $(H)$ 

PhCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,NaOH, 
$$\triangle$$
PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

82%

# 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

HCHO + HCHO 
$$\frac{\text{NaOH } 50\%}{\triangle}$$
 CH<sub>3</sub>OH + HCOONa

## 反应机理

Ar—
$$C = O$$
 +  $OH$ 

Ar— $C = O$  +  $OH$ 

Ar— $C = OH$ 

$$\mathbb{C}H_3$$
CHO + HCHO  $\longrightarrow$  HOH $_2$ C—C—CHO CH $_2$ OH

#### 三羟甲基乙醛

$$^{\ddot{\chi}OH}$$
  $^{\ddot{}}$   $^{}}$   $^{\ddot{}}$   $^{\ddot{}}$ 

### 季戊四醇

# 11.10 醛酮的制备

### A. 醇的氧化

$$RCH_2OH$$
  $\longrightarrow$   $RCHO$   $\longrightarrow$   $RCHO$   $\longrightarrow$   $RCOR'$ 

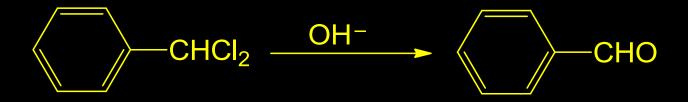
### B. 烯炔的氧化

$$R_2C=CHR'$$
  $\xrightarrow{O_3}$   $Zn$   $\xrightarrow{R_2C=O}$  + R'CHO  $H_2O$ 

### C. 炔烃与水的反应

RC
$$\equiv$$
CH  $H_2O,HgSO_4$  RCOCH<sub>3</sub>  $H_2SO_4$ 

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

$$OH$$
 +  $CHCI_3$   $OH^ OH$ 

### H. 羧酸与RLi反应

1. 羧酸衍生物的还原

RCOCI 
$$H_2$$
 RCHO Pd-BaSO<sub>4</sub>喹啉S

J. 酰卤与R<sub>2</sub>Cd反应

## 本章要点

- ➤ 亲核加成反应(与HCN、NaHSO<sub>3</sub>、RMgX-制备醇及Cram规则、ROH、R<sub>2</sub>NH、NH<sub>2</sub>OH-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)

- > a-烷基化及酰基化反应
- ➤ Witting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<sub>2</sub>CuLi、Michael加成、Ribbison增环反应)