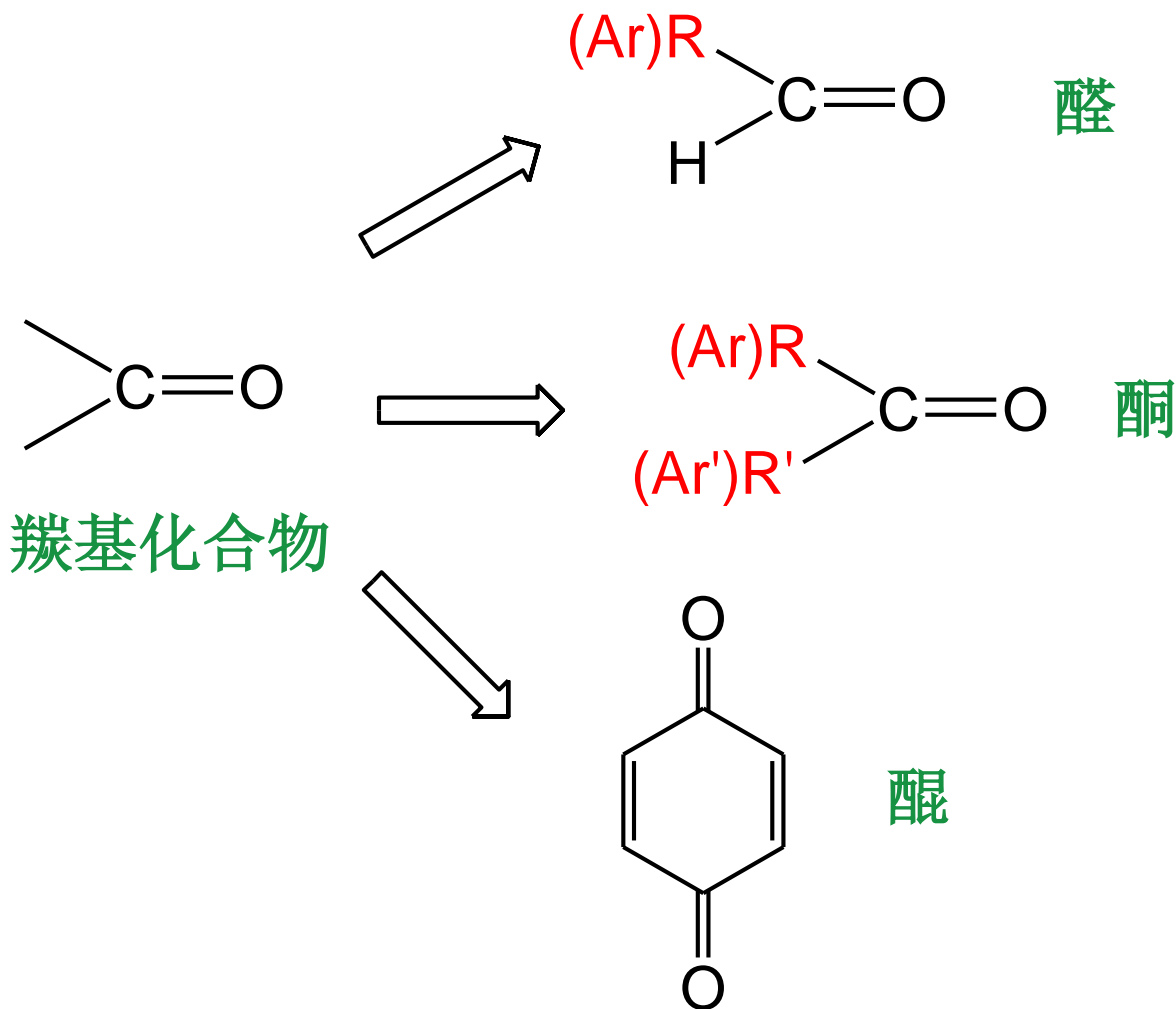


第十一章 醛、酮、醌

醛、酮和醌分子中都含有羰基, 总称为羰基化合物。



本章提纲

11.1 醛酮的结构

11.2 醛酮的物理性质

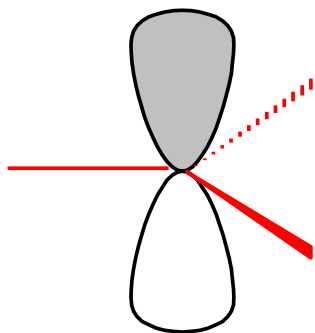
11.3 醛酮的化学性质

11.4 醛酮的制备方法

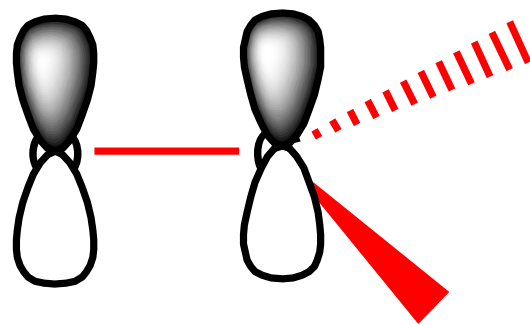
11.5 醌

11.1 醛和酮的结构

结构：羰基的碳是 sp^2 杂化，它的三个 sp^2 杂化轨道形成的三个 σ 键在同一平面上，键角 120° ，碳还余下一个 p 轨道和氧的一个 p 轨道肩并肩重叠形成 π 键， π 键与 σ 键所在的平面垂直，**C=O双键由一个 σ 键和一个 π 键组成。**

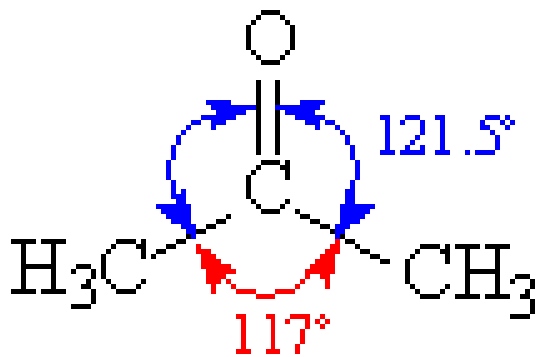


(a) sp^2 杂化的碳



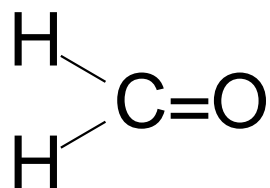
(b) 羰基的结构

sp^2 杂化轨道间的夹角为 120° ，但杂化轨道与其他原子成键后，如果成键原子不同，夹角会偏离 120° 。

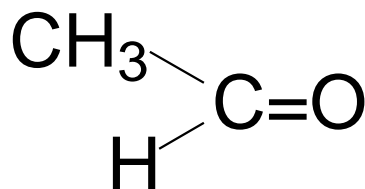


丙酮的C-C-O键角为 121.5°

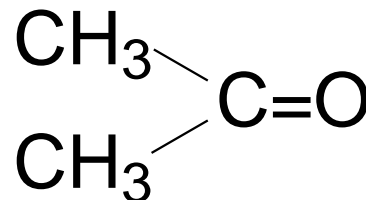
电负性: $O > C$, 故羰基 π 键是极性的, 电子云偏向氧。



偶极矩(μ) **2.27D**



2.72D



2.85D

11.2 醛酮的物理性质

因为羰基的极性，醛和酮是**极性化合物**，因此分子间产生偶极-偶极吸引力。

沸点：(1)比相应分子量的非极性**烷烃**要高。

(2)比相应分子量的**醇**要低。这是由于偶极-偶极的静电吸引力没有氢键强。例如：

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
分子量	58	58	58	60
沸点	-0.5	48.8	56.1	97.2

溶解性：低级醛和酮可溶于水，主要是因为**醛和酮**与水分子之间**形成氢键**。随着分子中烃基增大，在水中溶解度迅速减小。但醛、酮都易溶于有机溶剂（像苯、醚、四氯化碳等）。

光谱性质

IR: 羰基 $\nu_{C=O}$ 1680~1740 cm^{-1} 伸缩振动

脂肪醛羰基 $\nu_{C=O}$ 1730 cm^{-1}

脂肪酮羰基 $\nu_{C=O}$ 1715 cm^{-1}

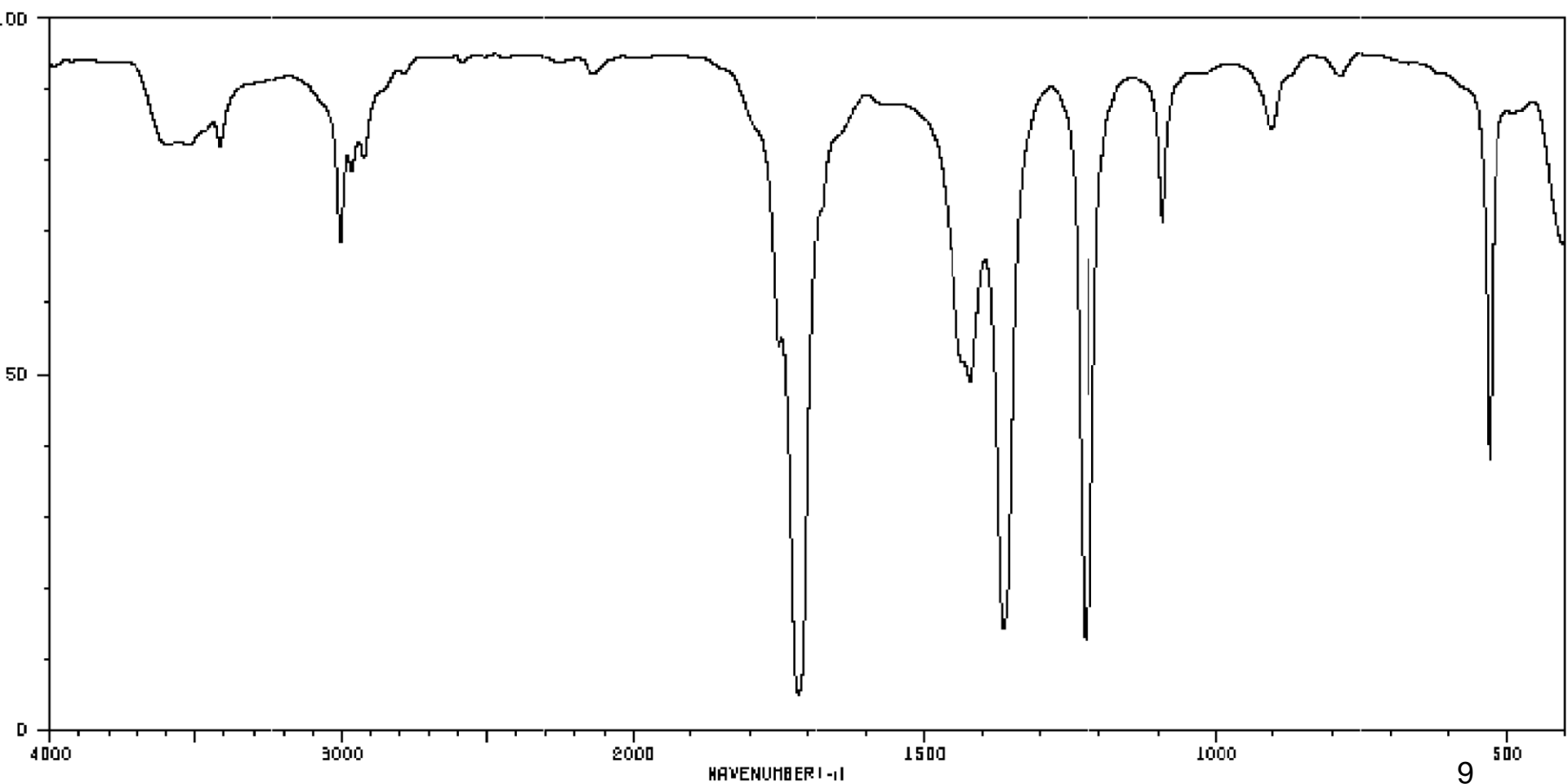
芳醛 $\nu_{C=O}$ 1705 cm^{-1}

芳酮 $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1}

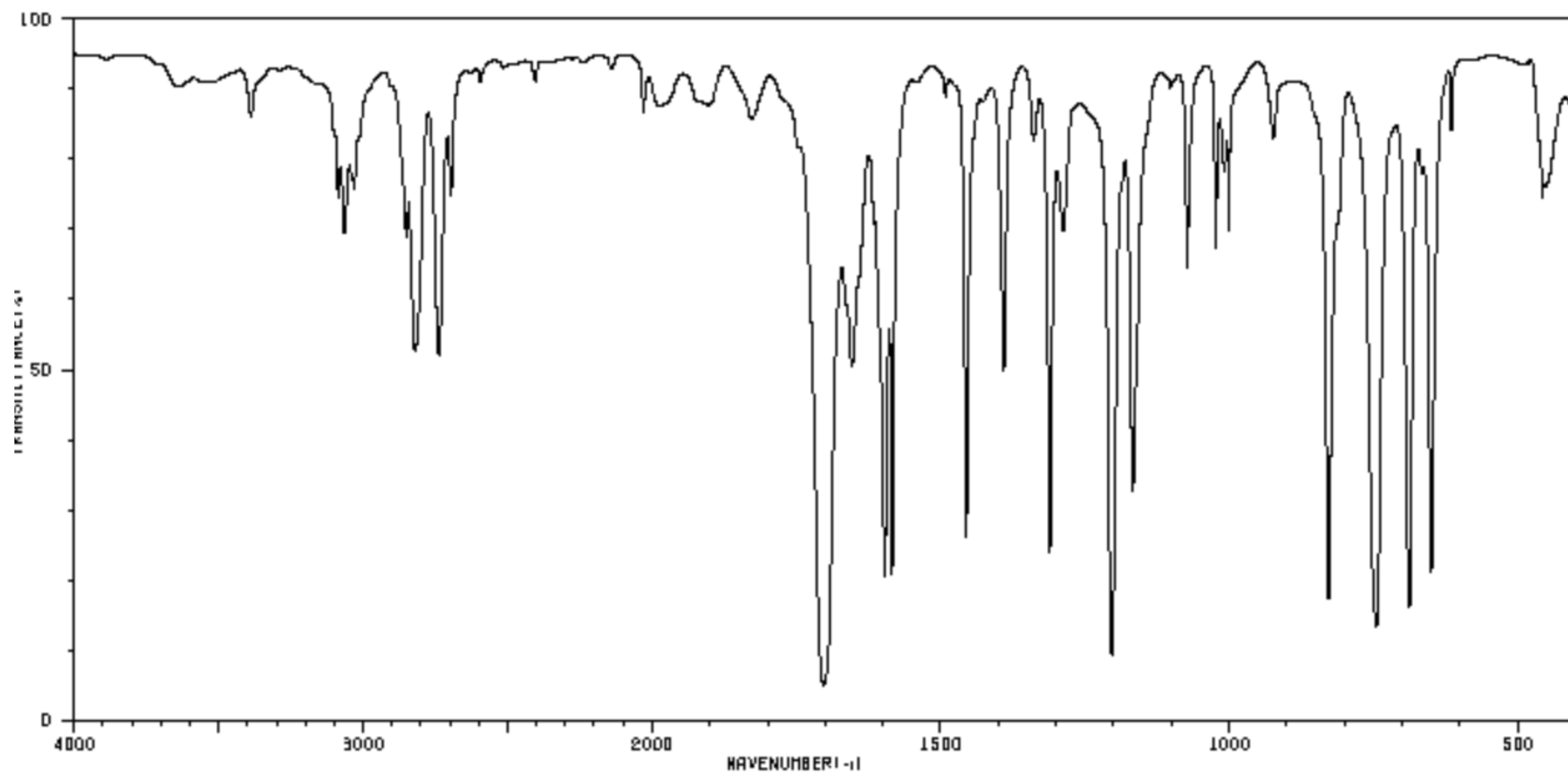
故伸缩振动波数：醛 > 酮

脂肪醛酮 > 芳香醛酮

例如：丙酮的IR谱



苯甲醛的IR谱



¹H NMR :

醛基 (RCHO) 质子 $\delta=9-10$ ppm

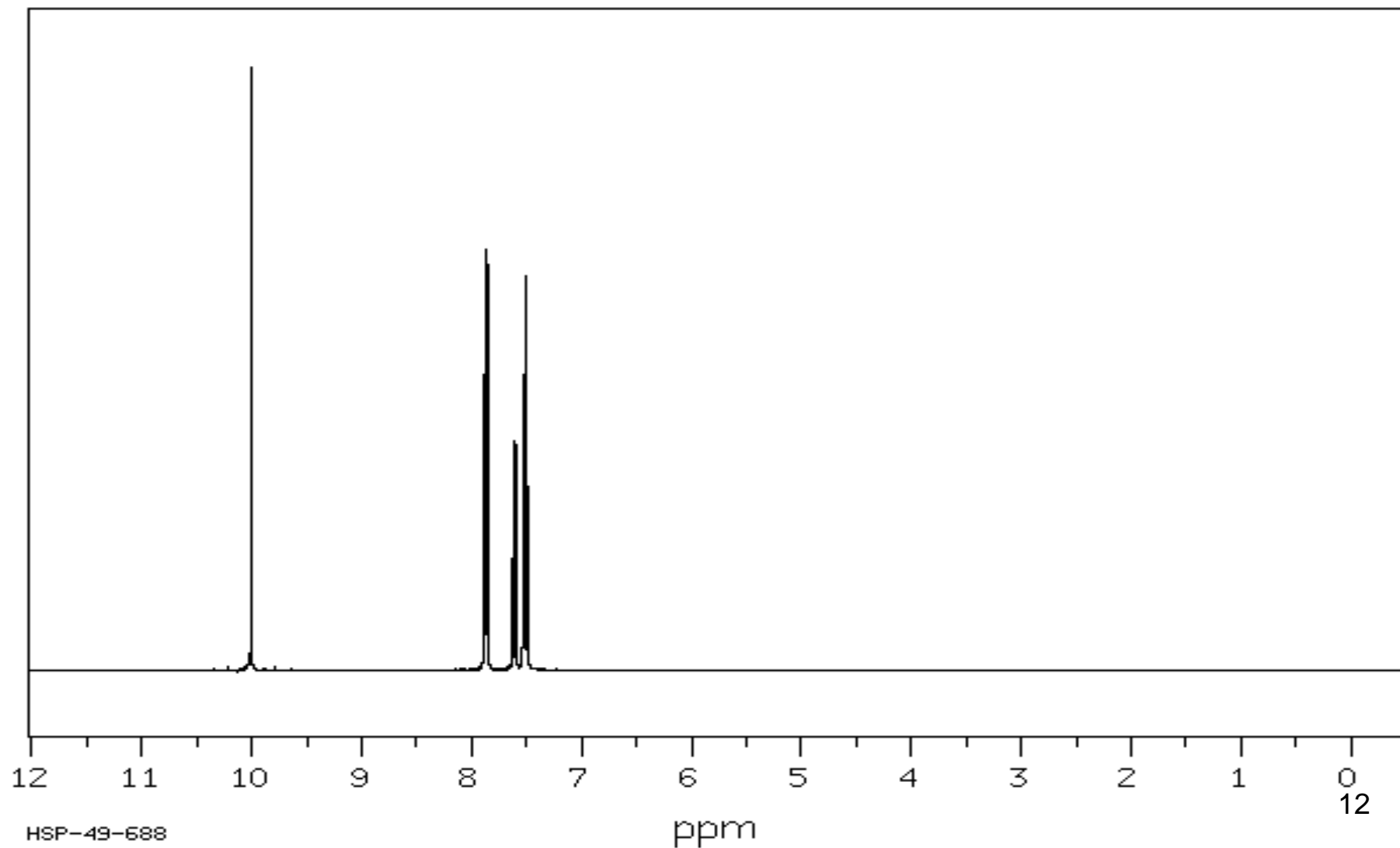
醛、酮的 α -氢 $\delta=2-2.7$ ppm

¹³C NMR:

RCHO 羰基碳 $\delta=190-208$ ppm

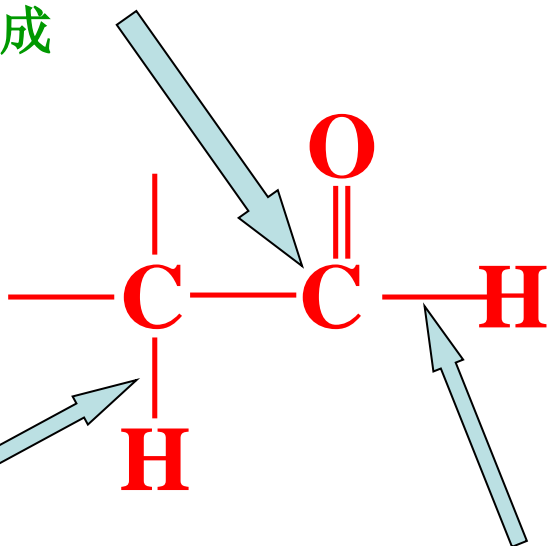
RCOR' 羰基碳 $\delta=200-228$ ppm

苯甲醛的¹H NMR谱



11.3 化学性质

亲核加成



α -H的反应

氧化还原

反应类型

亲核加成反应

α -H的反应

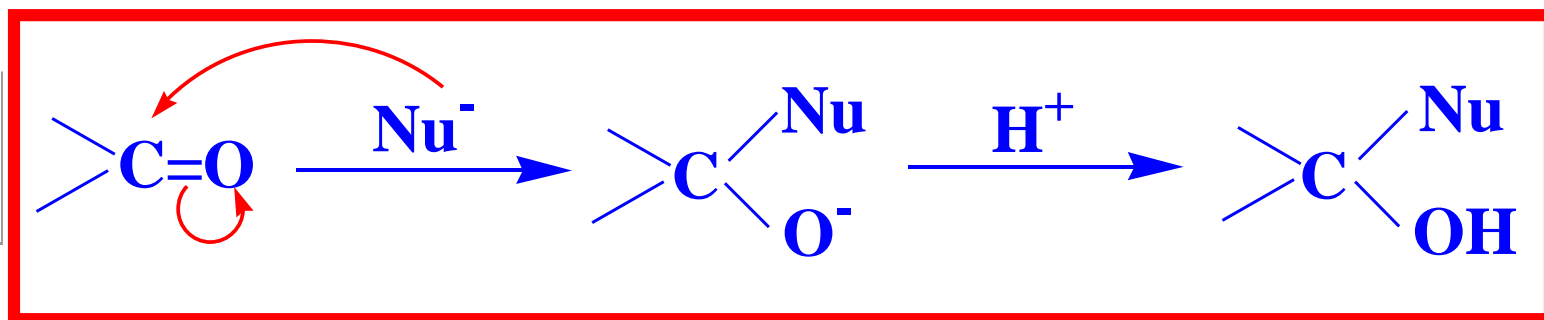
氧化还原反应

一、羰基上的亲核加成

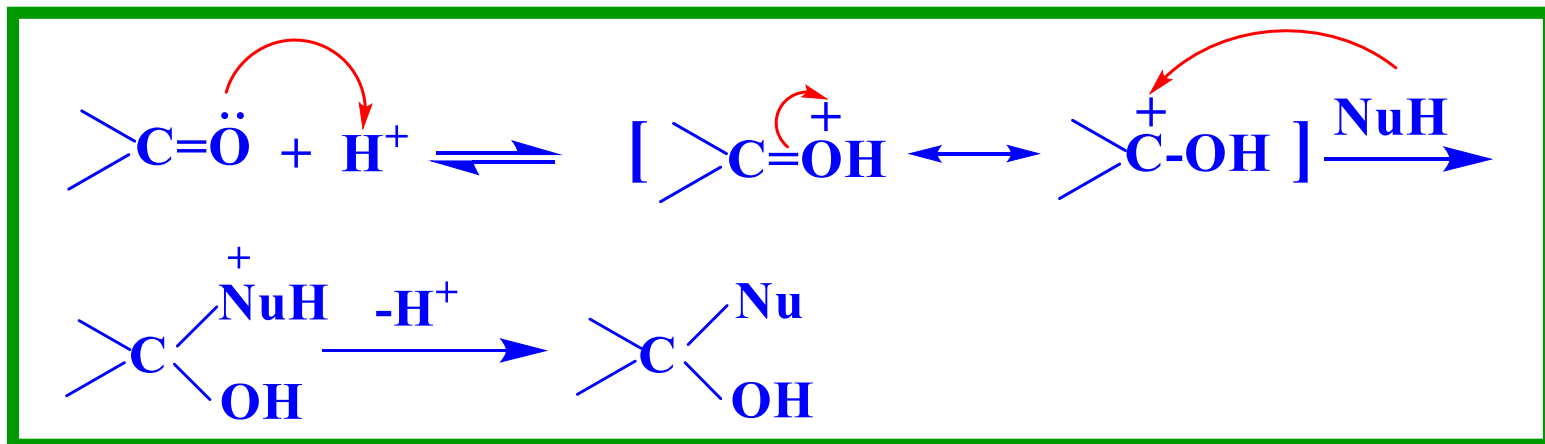
- 1、和含碳亲核试剂的加成
- 2、和含氮亲核试剂的加成
- 3、和含氧亲核试剂的加成
- 4、和含硫亲核试剂的加成
- 5、亲核加成中的立体化学
- 6、共轭不饱和醛酮的加成

总的反应机理

碱催化的
反应机理

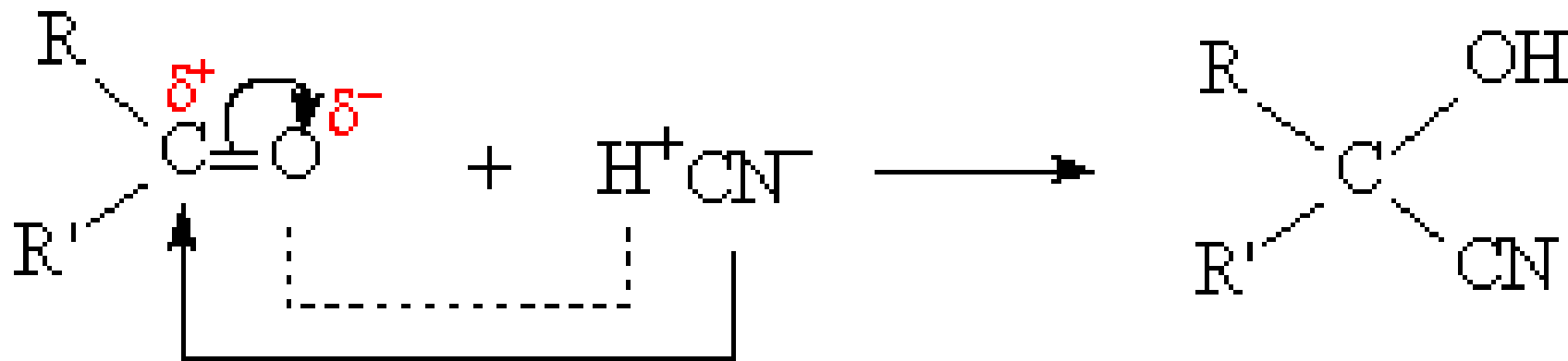


酸催化的
反应机理

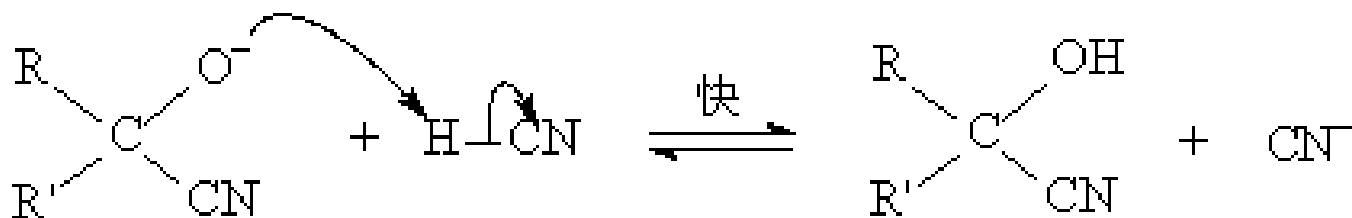
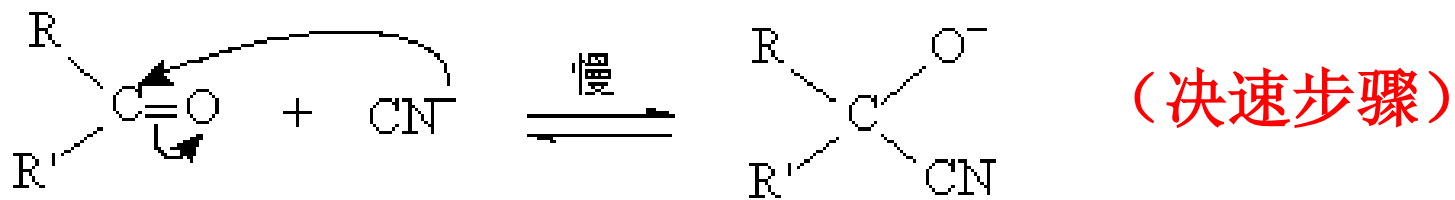


1、和碳亲核试剂的加成

(1) 与HCN的加成



机理:



实验表明:

- ◆ 加碱，反应速率加快，加酸，反应速率减慢；
- ◆ 醛酮与HCN的反应可逆，少量碱存在可使平衡迅速建立。
- ◆ 当氰醇生成后，在蒸馏之前必须加酸将碱除去。

反应活性：受电子效应和空间效应两种因素影响

A. 醛与酮比较 醛 > 酮

B. 脂肪醛与芳香醛相比，脂肪酮与芳香酮相比

a. 醛，电子效应，一般给电子性 $\text{Ar} > \text{R}$ ，活性降低。

空间因素，一般体积 $\text{Ar} > \text{R}$ (有例外)，活性降低。

反应活性：脂肪醛 > 芳香醛

b. 酮，一般：脂肪酮 > 芳香酮

c. 例外：当脂肪酮羰基所连的两个烃基很大时

如 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3 < \text{PhCOCH}_3$

C. 脂肪醛酮，反应活性主要由空间因素决定(电子效应比较接近)，连在羰基上基团越大，活性就越低。

例： $\text{HCHO} > \text{CH}_3\text{CHO} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} > (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO} > \text{CH}_3\text{COCH}_3 > \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

D. 芳香醛酮主要考虑环上取代基的电子效应

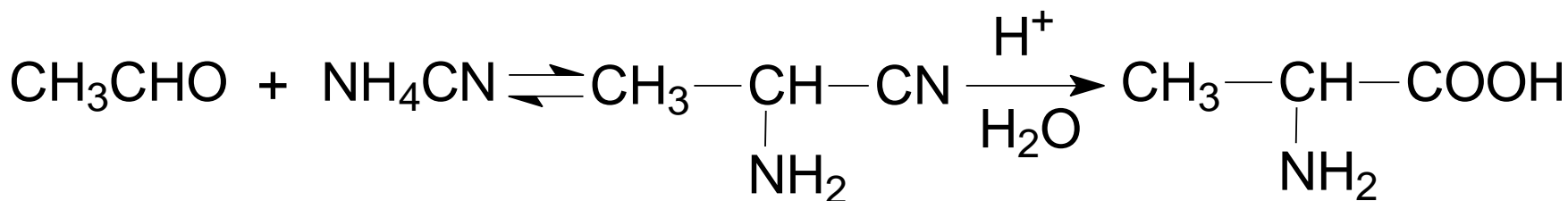
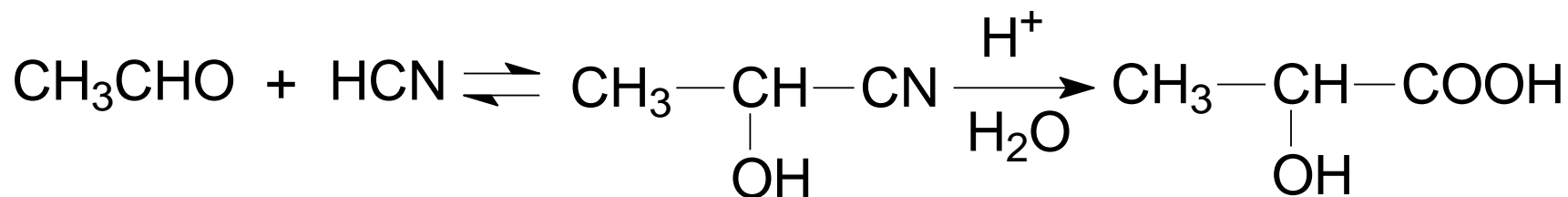
例： $\text{p-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CHO} > \text{PhCHO} > \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$

吸电子基增大反应活性；给电子基降低反应活性。

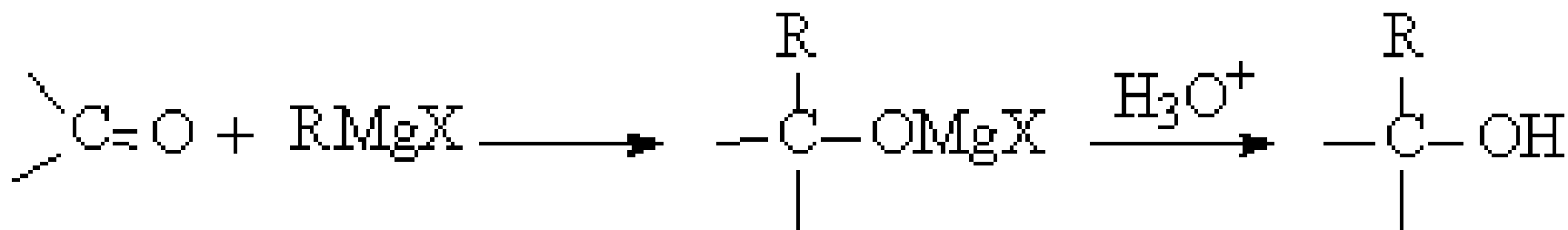
推论：醛酮与HCN的反应活性规律也适合于羰基的其它亲核加成反应。

反应应用范围：所有醛、脂肪甲基酮、八碳以下环酮

应用：产物氰醇是有机合成的重要中间体。



(2) 与RMgX的加成



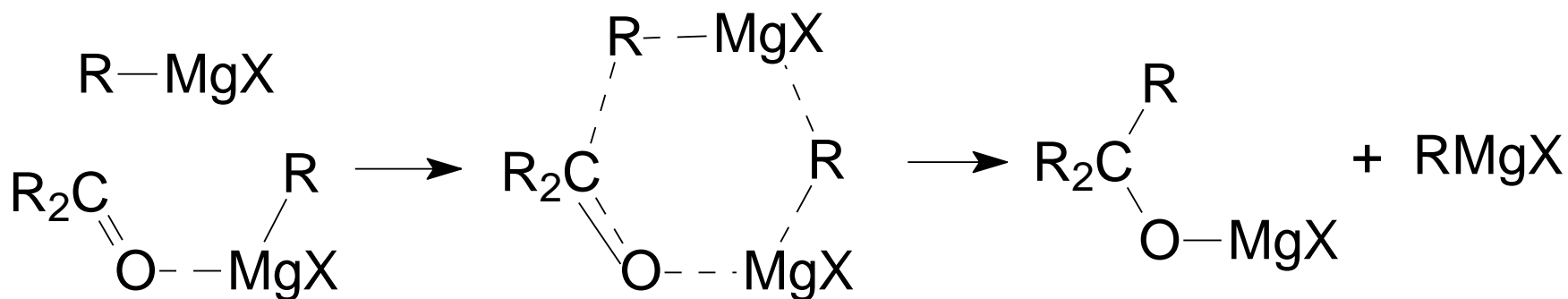
可利用此反应来合成一级，二级，三级醇：

RMgX与**甲醛**加成，生成**一级醇**，

与**其它醛**加成，得到**二级醇**，

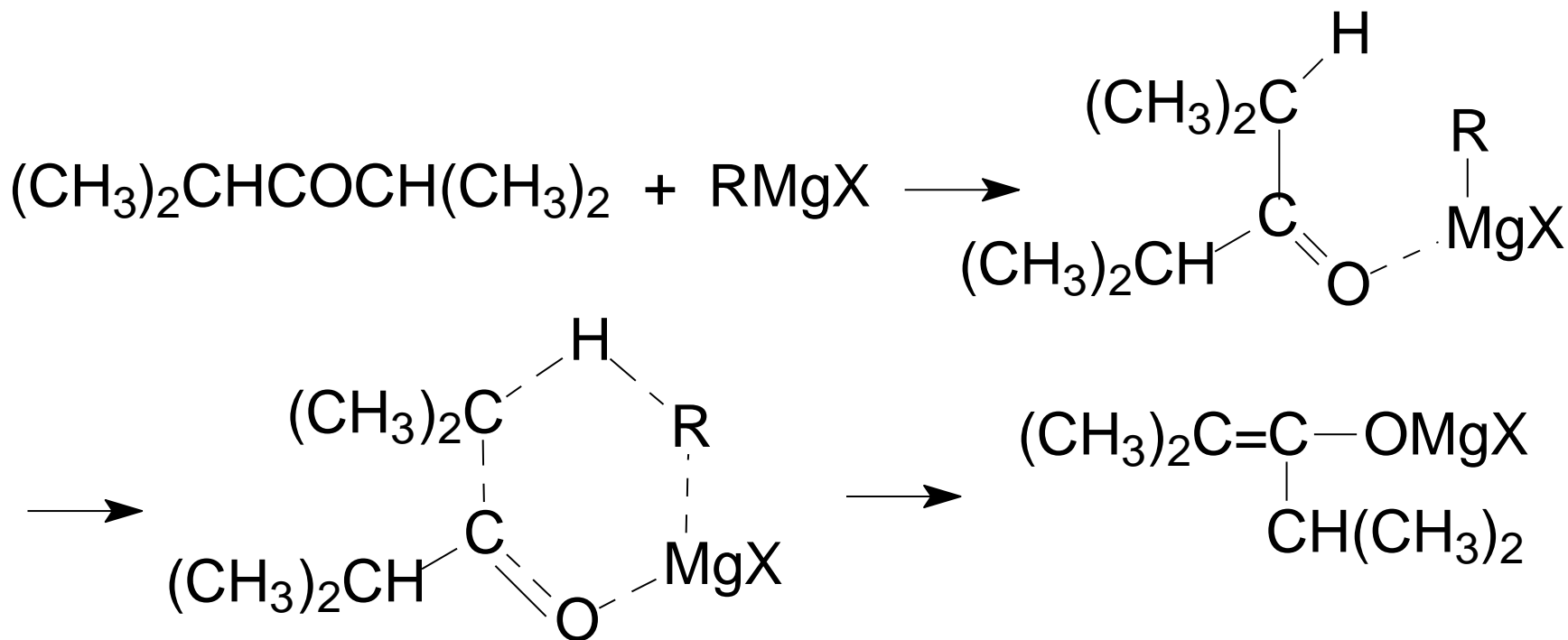
与**酮**反应，生成**三级醇**。

机理：目前反应机理尚缺乏详细的了解，有证据表明 RMgX 中的 Mg 与羰基上的 O 络合，并且在反应中涉及两分子的 RMgX ，故提出一个环形的过渡态。

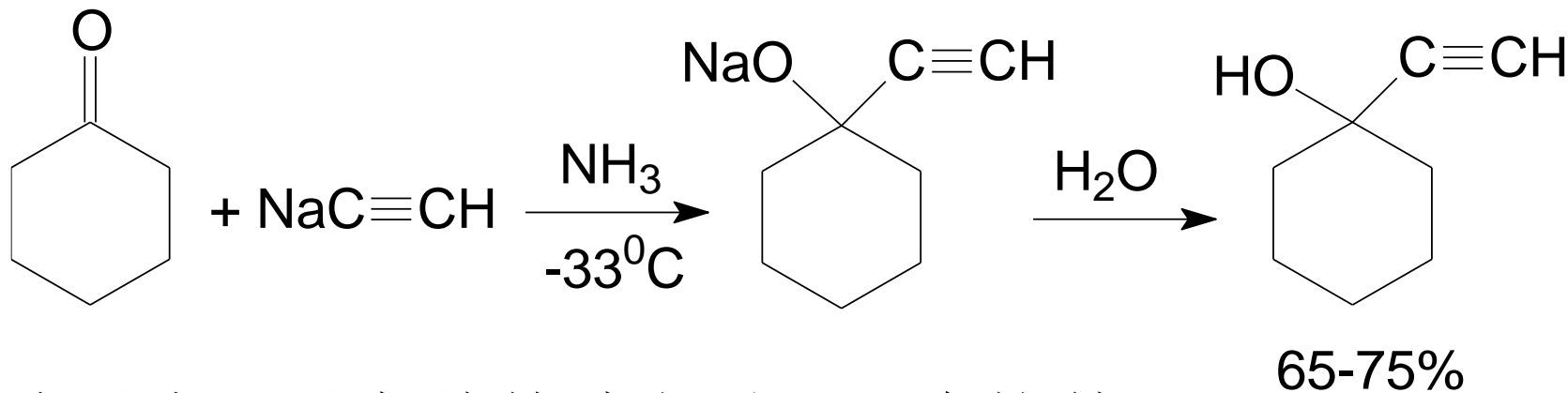
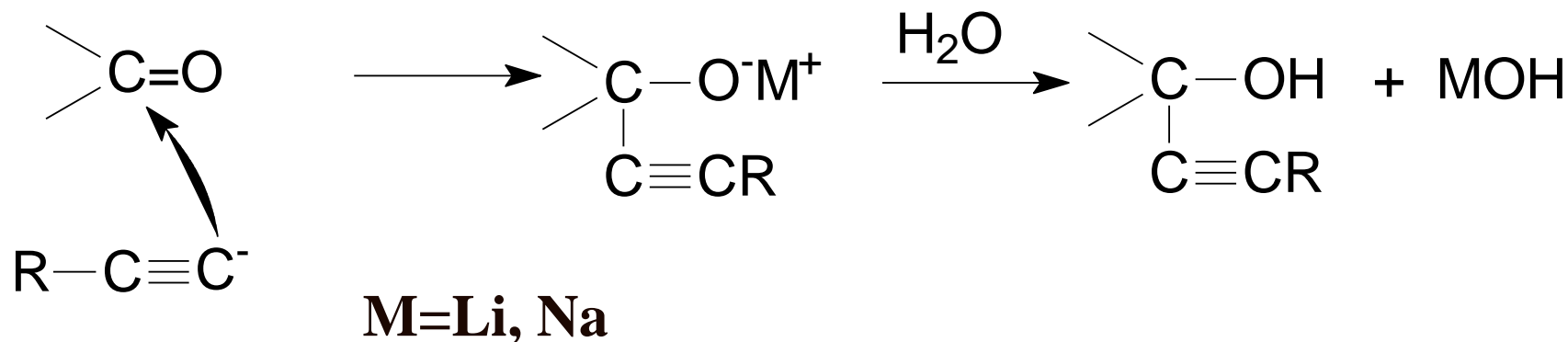


第二个 RMgX 分子可以看作是一个 Lewis 酸催化剂，通过与氧络合增加羰基碳的极化性。

反常反应一： 酮羰基两旁烃基空阻大，且具有 α -H，
 则酮趋向于转化为烯醇类，而 RMgX 转变成 RH 。



(3) 与金属炔化物的加成



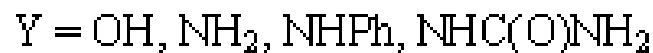
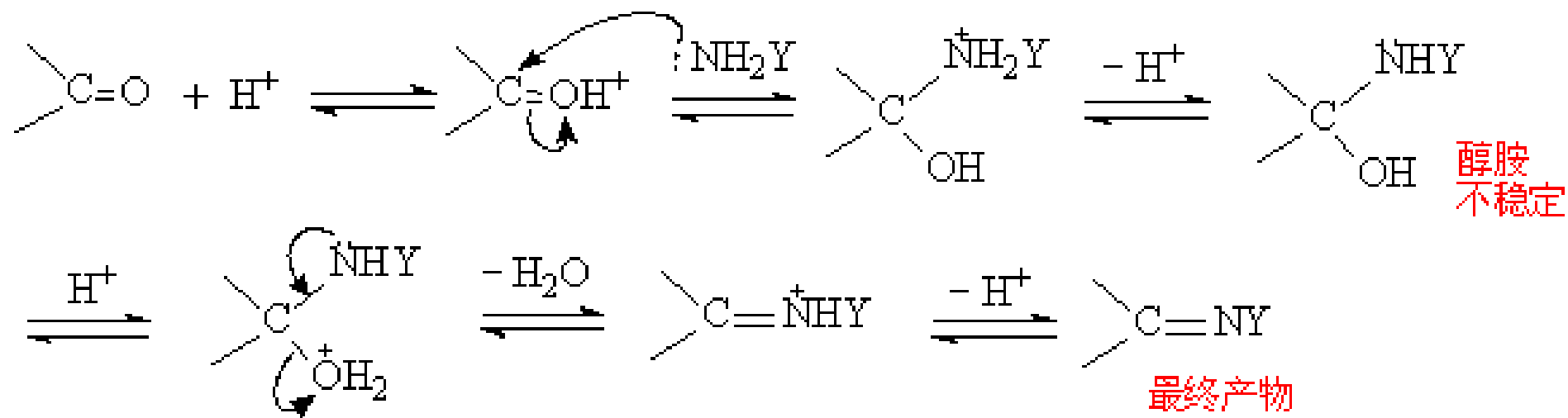
该反应可以向羰基碳上引入一个炔基。

2. 和含氮亲核试剂的加成

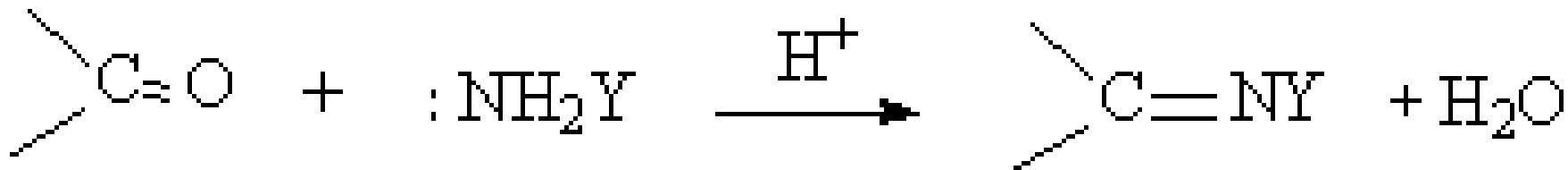
含氮亲核试剂对羰基的加成效率比含碳亲核试剂低得多。

反应在酸催化下进行，并且是可逆的。

机理：



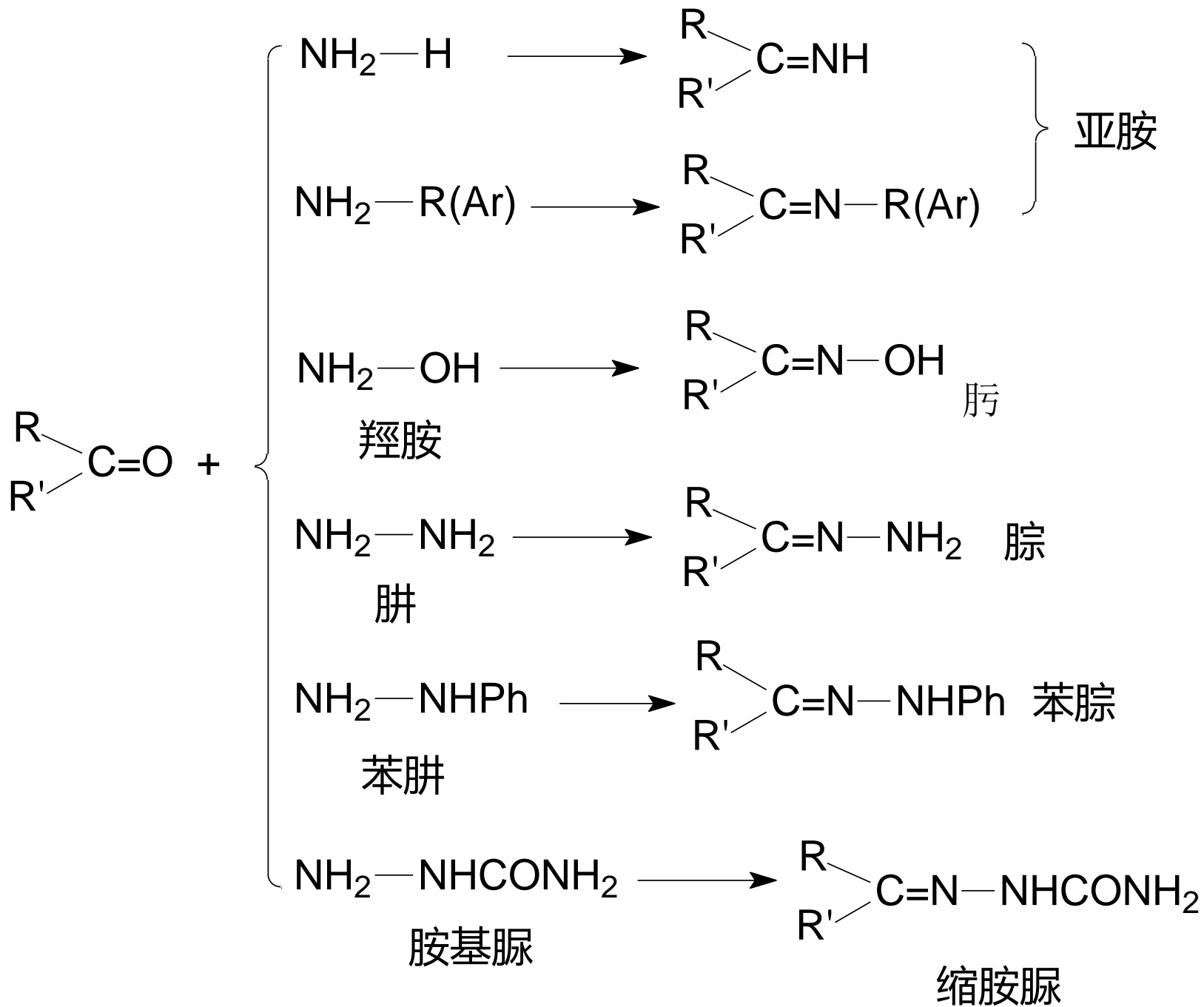
总过程是先加成后脱水，表示为：



反应在酸催化下进行，羰基被活化。

但是，酸性不能太强，强酸会把亲核的氨基变为不活泼的铵离子（铵盐），丧失亲核性而不利于反应的进行。

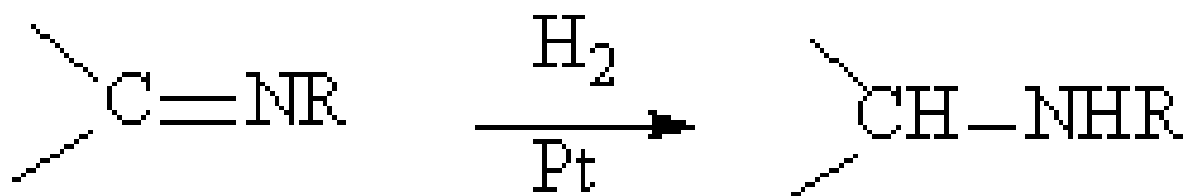
一般反应控制在弱酸溶液中进行， $\text{pH} = 5-6$



醛、酮和一级胺(NH₂R)的加成物叫亚胺，又叫**西佛碱 (Schiff's base)**。一般芳香族亚胺比较稳定，而脂肪族亚胺不稳定。

西佛碱：(1)易被稀酸水解，重新生成醛、酮及一级胺，所以可用来**保护醛基**。

(2)一个有用的中间体，将西佛碱还原，则可得二级胺。因此，是**制备二级胺**的好方法。



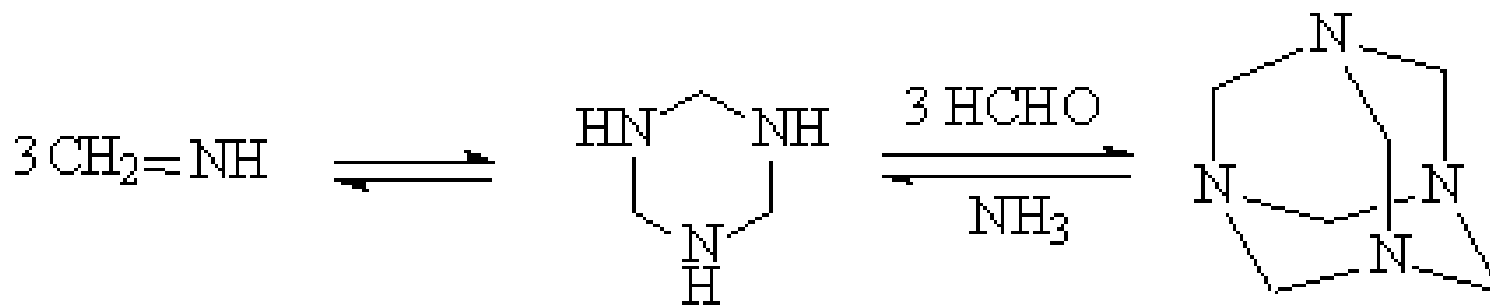
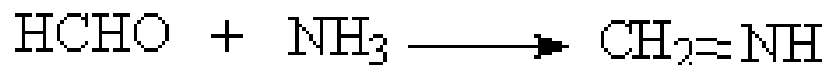
亚胺 (Schiff碱)

2° 胺

醛、酮和氨(NH₃)本身反应，很难得到稳定的产物。

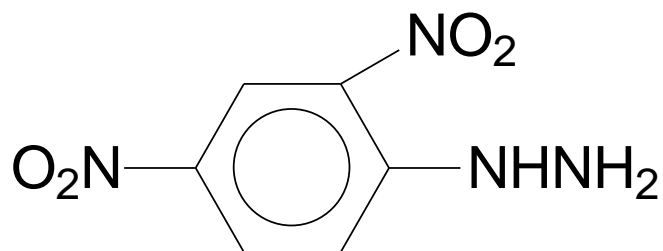
甲醛和NH₃的反应是一个例外，它首先生成极不稳定的甲醛氨，然后再失水聚合，生成六亚甲基四胺，或称乌洛托品(urotropine)。

六亚甲基四胺是结晶状固体，它是一种常用的塑料固化剂，可用作尿的防腐剂，同时也是合成树脂及炸药的中间体，它的笼状结构与金刚烷分子类似。



六亚甲基四胺

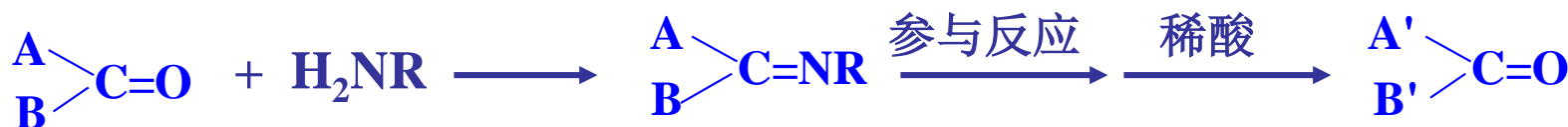
醛酮与羟胺、肼、苯肼、胺基脲等反应，产物一般都是**棕黄色固体**，易结晶，有一定的熔点，常用该类反应来**鉴别醛酮**。



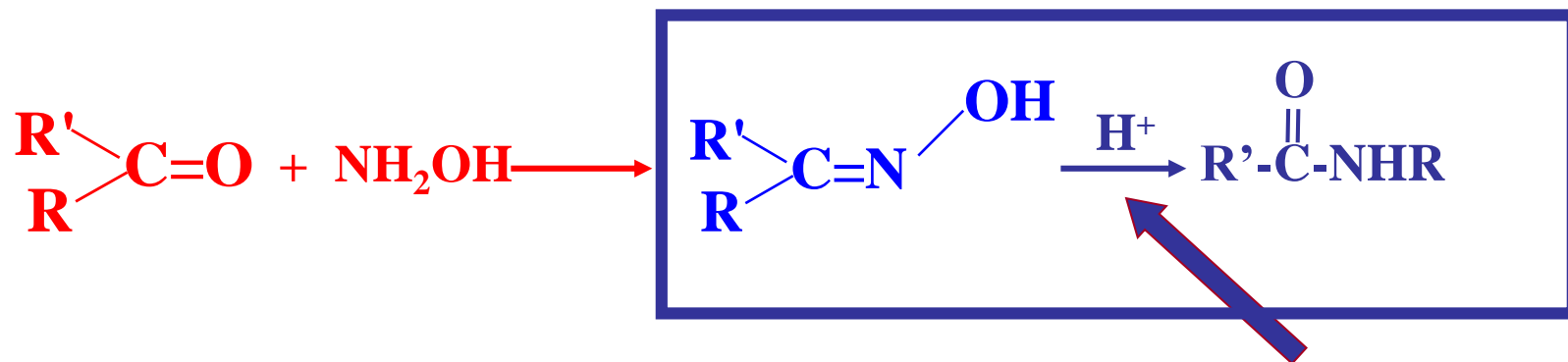
2, 4-二硝基苯肼

-----**羰基试剂**

作用：1、鉴别醛酮； 2、分离提纯醛酮；
3、保护羰基； 4、合成

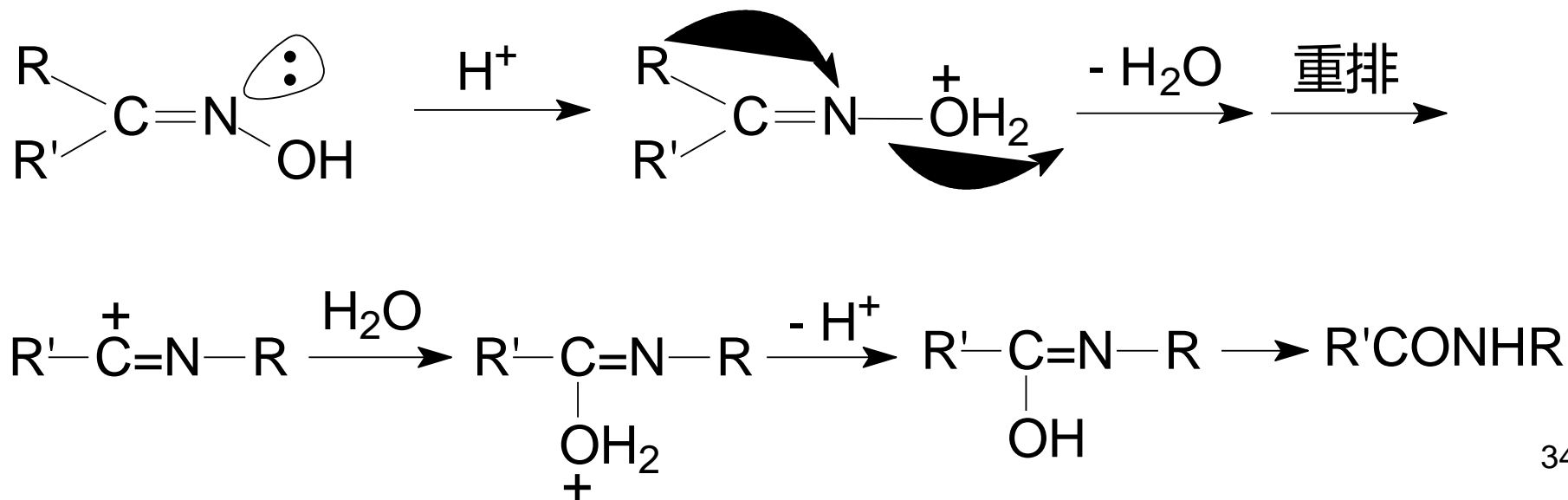


Beckmann重排



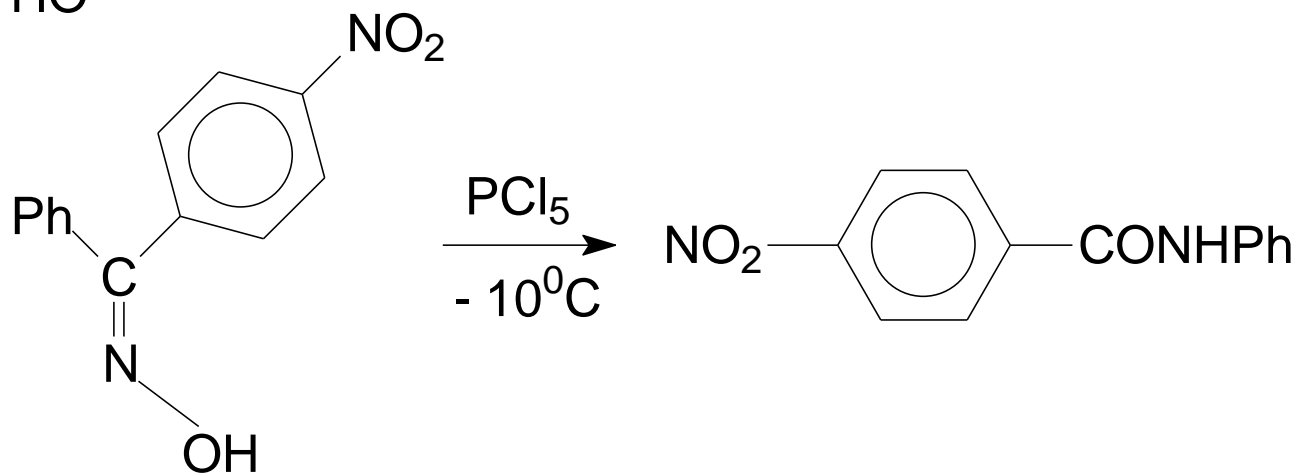
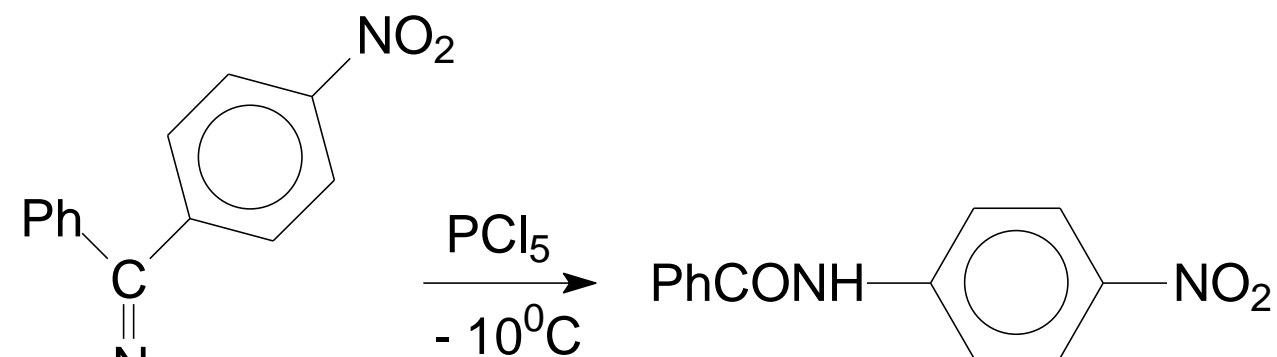
PCl_5 , H_2SO_4 , PCl_3 , HCl , 乙酸-乙酸酐,
 多聚磷酸, 苯磺酰氯, 亚硫酸氯等

机理:



特点：(1) 酸是催化剂，帮助-OH离去；

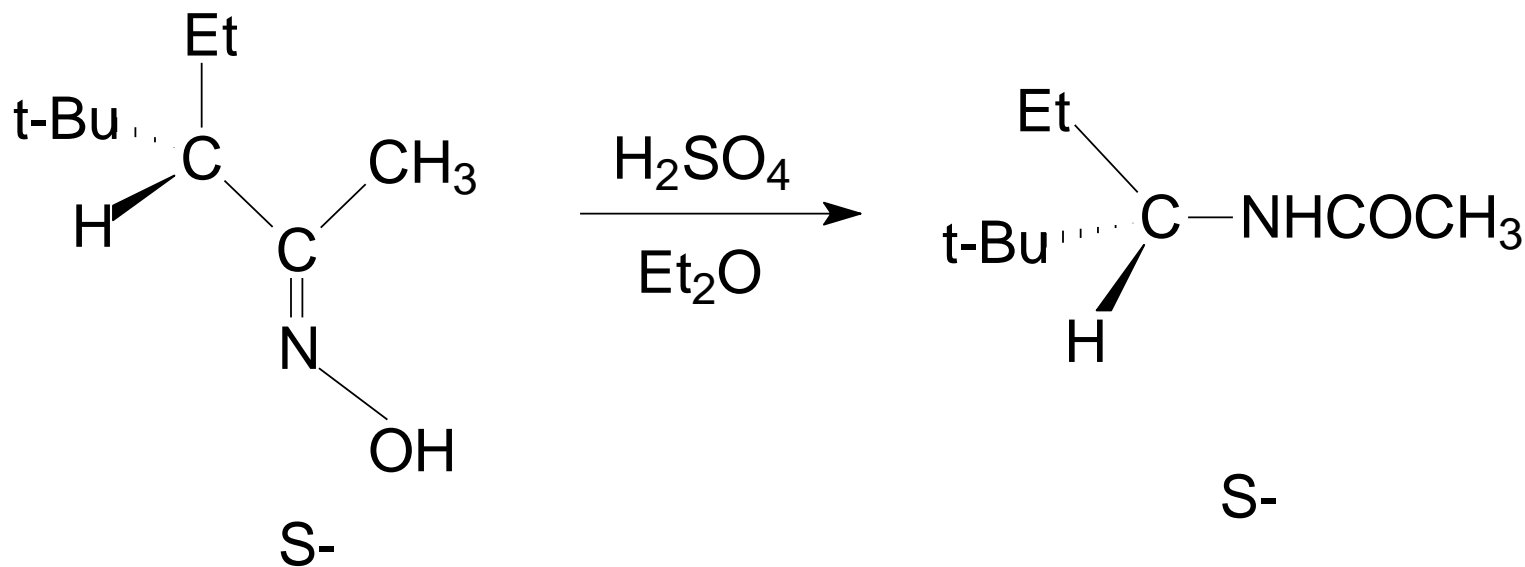
(2) 离去基团与迁移基团处于反式，即处于羟基反位的基团重排到氮上；



(3) 基团的离去与基团的迁移是同步进行的；

如不是同步进行，-OH形成yang盐，先离去，形成N⁺，这时相邻碳上的两个基团均可迁移，将得到混合物，而实验结果只是一种产物，故反应是同步的。

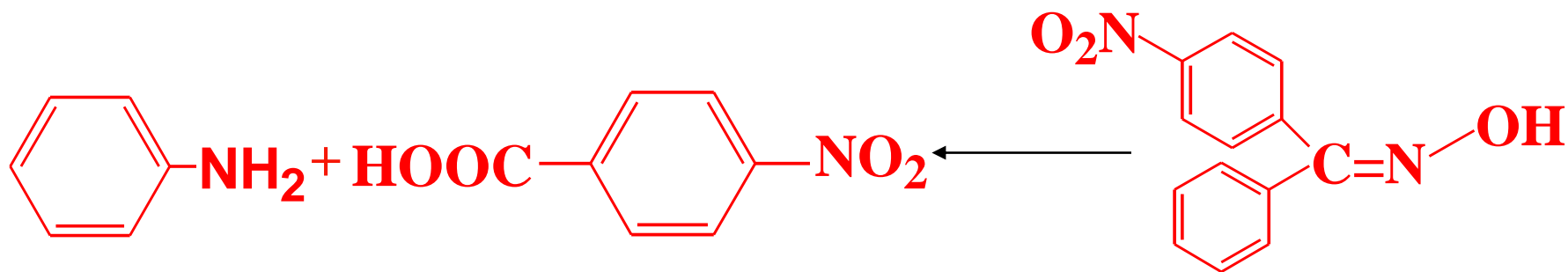
(4) 迁移前后，迁移基团的构型保持不变。



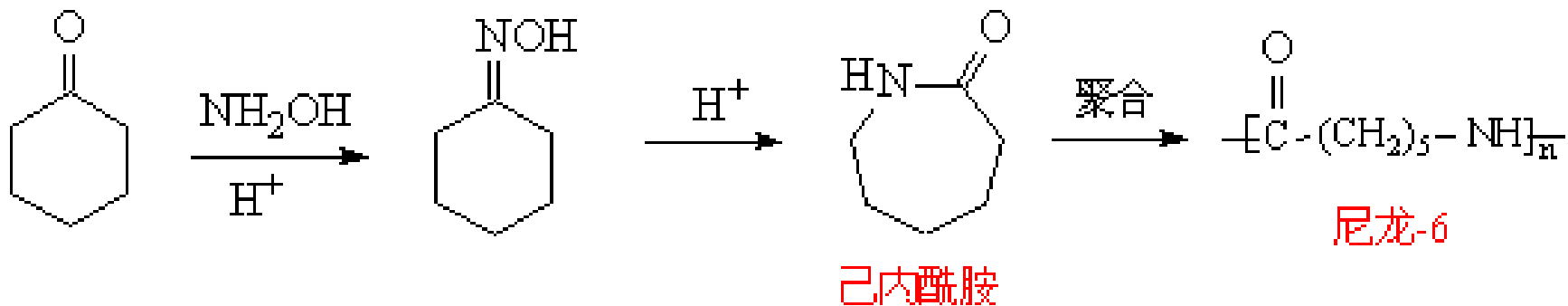
贝克曼重排反应的应用

应用1：制备酰胺、羧酸、胺。

应用2：测定酮肟的几何构型（根据反式迁移）。



应用3：合成（如制备尼龙6）

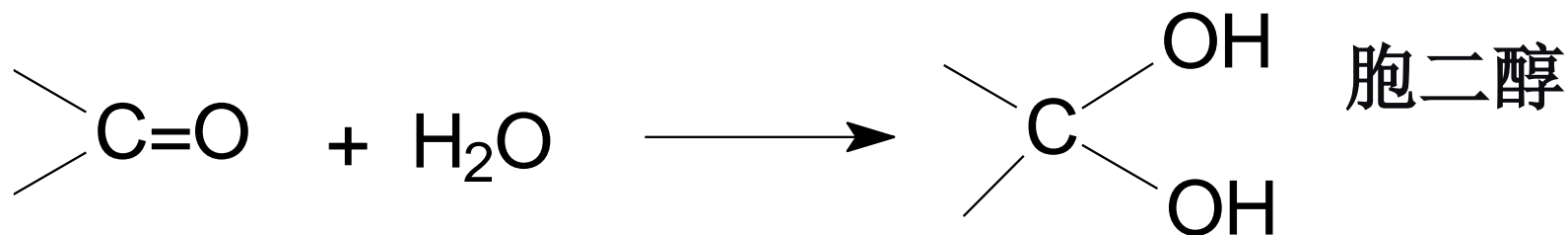


尼龙6是很好的合成纤维，在汽车行业和电子行业有多种用途。

3、和含氧亲核试剂的加成

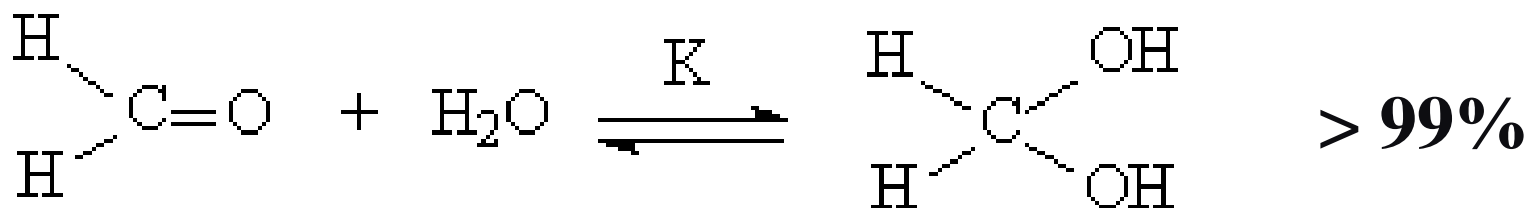
含氧亲核试剂对羰基的加成效率远比不上含碳和含氮的亲核试剂。

(1) 与H₂O加成



该反应可逆，在大多数情况下平衡偏向左边，因为胞二醇不稳定。

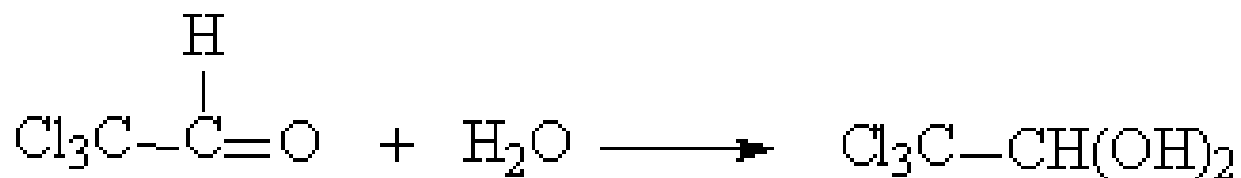
甲醛和乙醛的水合二醇在水溶液中是稳定的。



甲醛40%的水溶液（Formalin），用于保存生物标本。

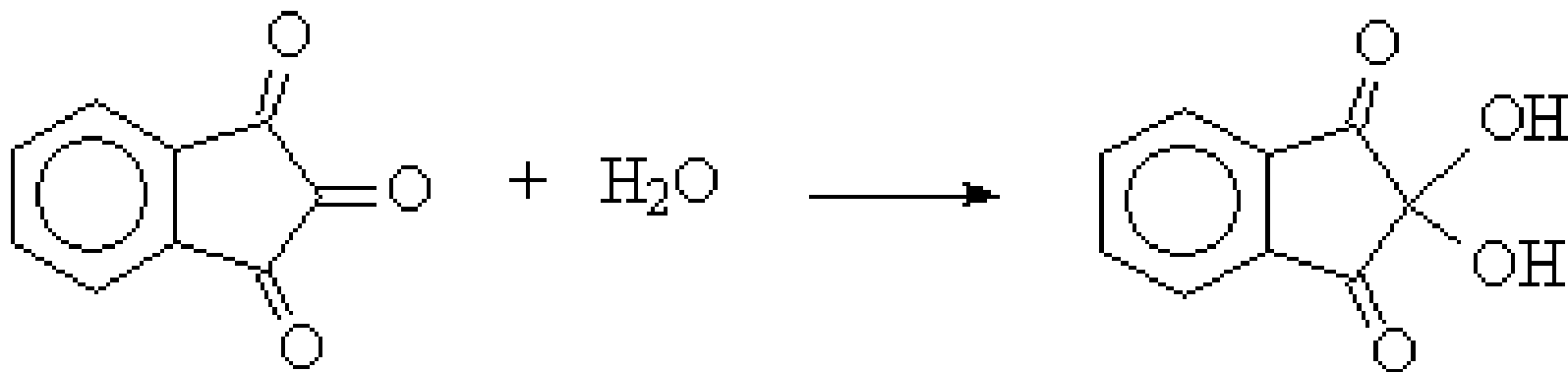
乙醛水溶液中水合物的比例占约58%。甲醛水合物与乙醛水合物都不能从水中结晶出来。

三氯乙醛和强吸电子基（RCO-, -CHO, -COOH, FCH₂-）相连的羰基形成的水合物是稳定的：



白色固体，m.p.57°C，安眠药

茛三酮水合物也是稳定的：



茛三酮

水合茛三酮

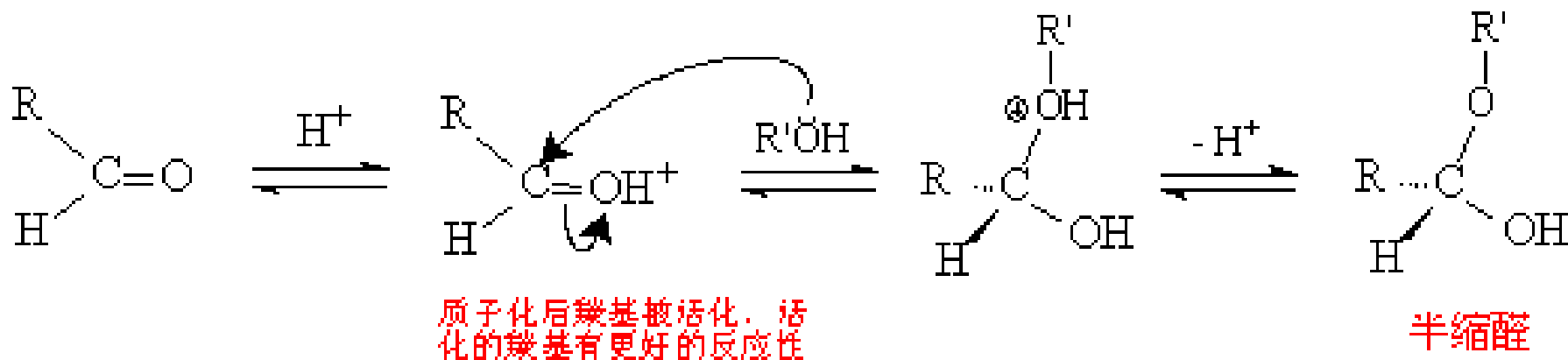
水合茛三酮，白色，m. p. 125°C (分解) **用作鉴别氨基酸和蛋白质。**

在弱酸条件下 (pH 5-7)，蛋白质或氨基酸与茛三酮共热，可生成 **蓝紫色缩合物**。此反应为一切蛋白质和 α-氨基酸所共有 (亚氨基酸如脯氨酸和羟脯氨酸产生黄色化合物)。含有氨基的其他化合物亦可发生此反应。

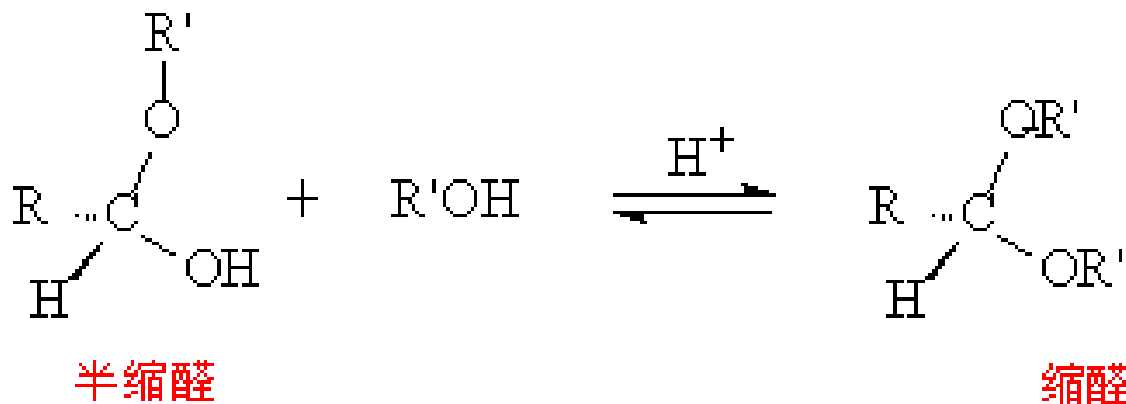
(2)与醇加成

(a) 缩醛的生成

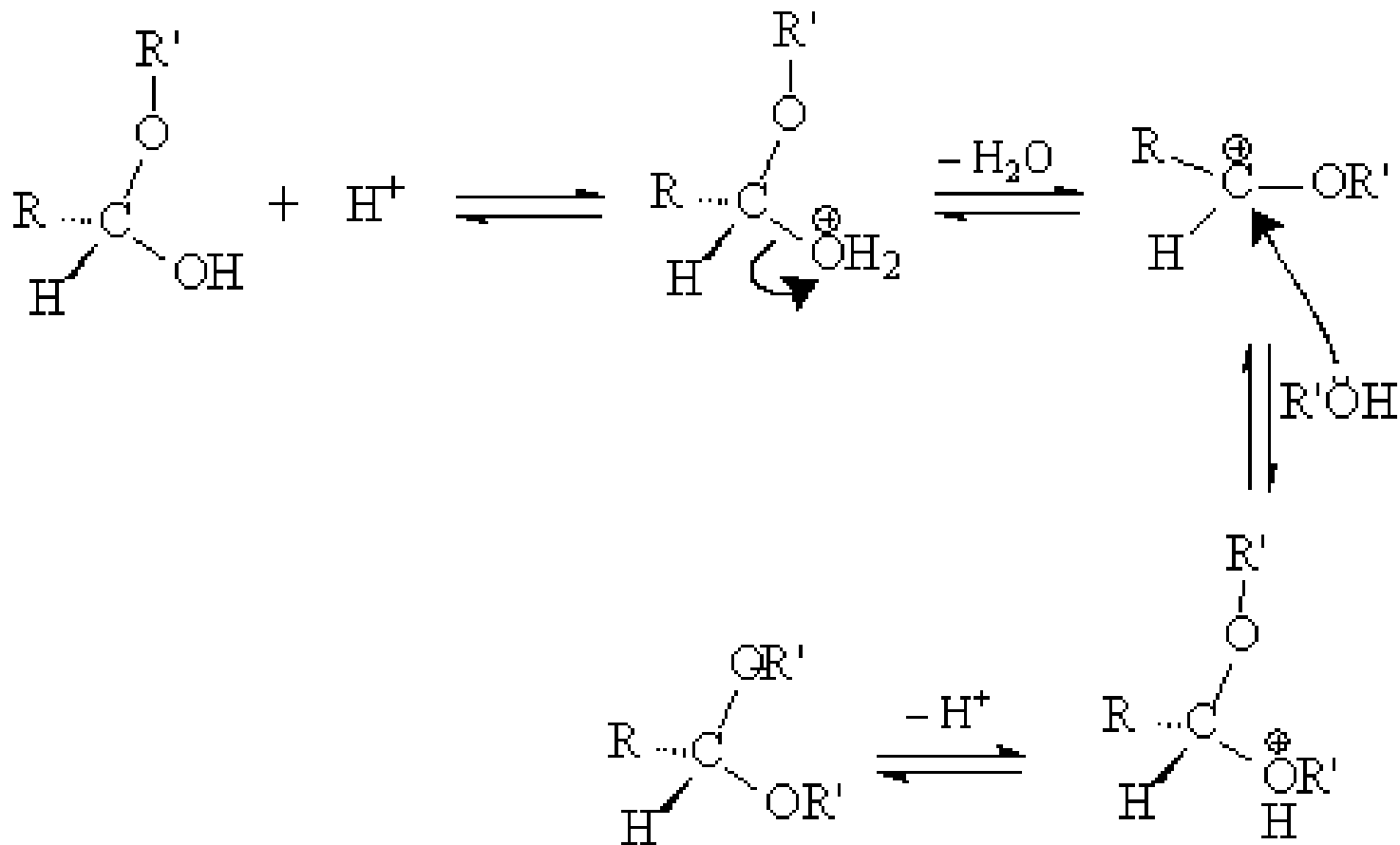
醛在**无水酸性条件**下，可与等摩尔的醇发生反应形成半缩醛：



半缩醛进一步与醇在无水酸性条件下，脱去水，生成缩醛：

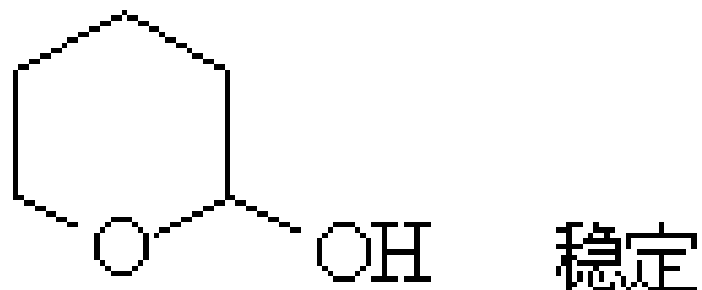


生成缩醛的反应是 S_N1 历程:



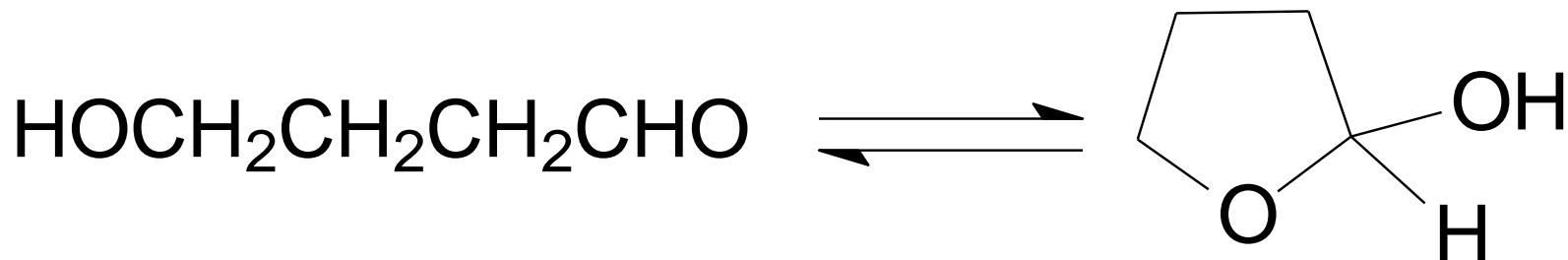
平衡右移, 须使用过量醇或从反应体系中把水蒸出。

半缩醛可看成是 α -羟基醚，开链半缩醛一般不稳定，但环状半缩醛可被分离出来：

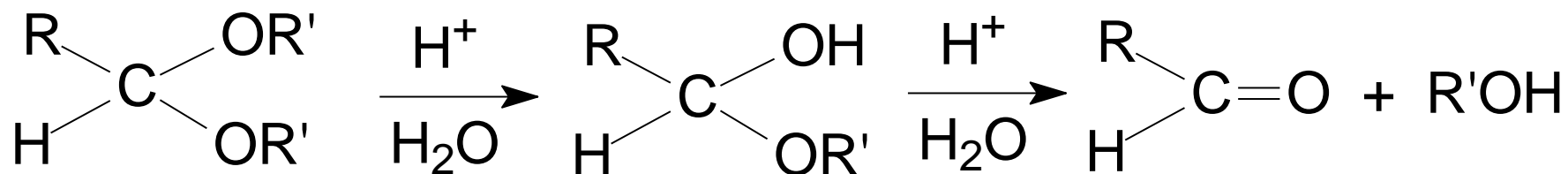


如果在分子中既有 -OH ，又有 -CHO ，且处于适当的位置上，常自动生成稳定的环状半缩醛。

自然界中的葡萄糖含有稳定的环状半缩醛结构。



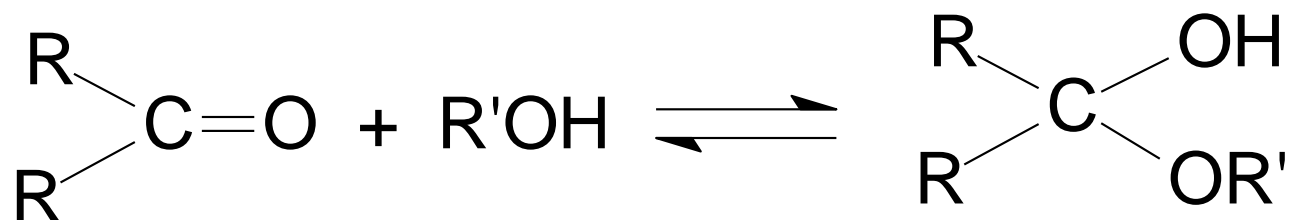
缩醛具有醚的结构，对碱、氧化剂、还原剂都比较稳定，但对酸的水溶液敏感，用稀酸处理，室温就水解生成半缩醛和醇，半缩醛又立刻转化为醛和醇。



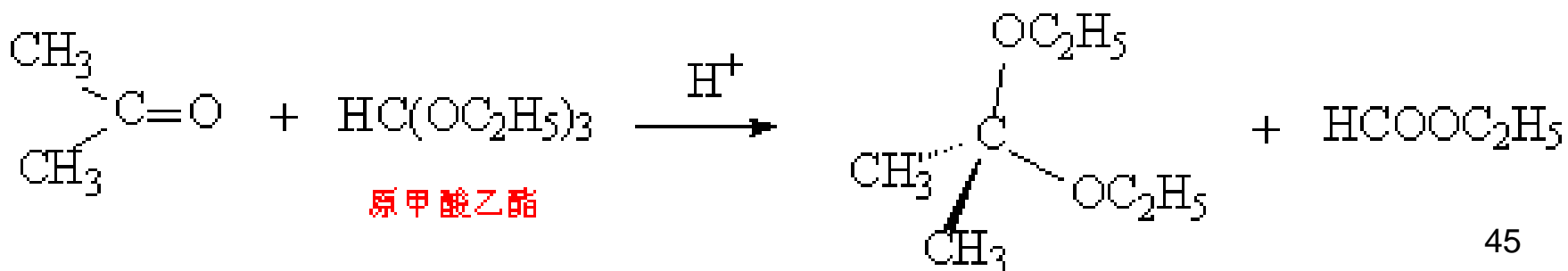
所以要使平衡右移，要加入适量醇，或从体系中带走水（水分分离器）。

(b) 缩酮的生成

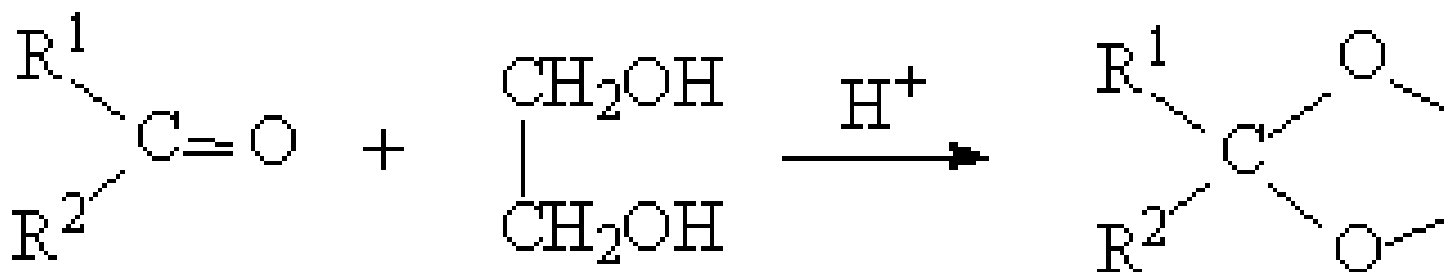
酮可以在干HCl气或无水强酸催化下与醇反应形成半缩酮，但半缩酮比半缩醛更不稳定，其反应速度要慢得多，且平衡大大偏向左方。



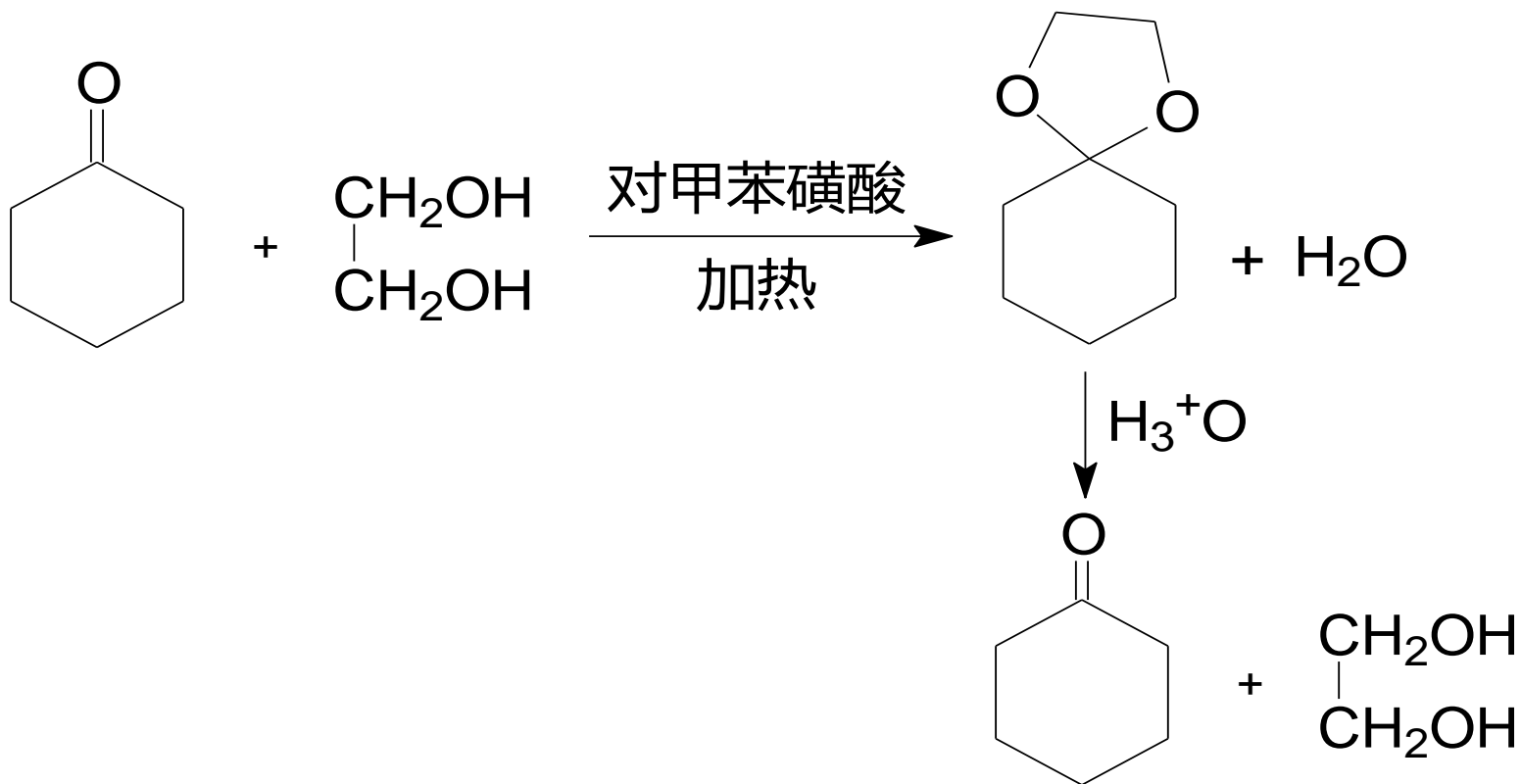
如需制备缩酮，可用原甲酸酯和酮反应（难转变的醛，也可用此方法；反应中无水生成，产率较好）。



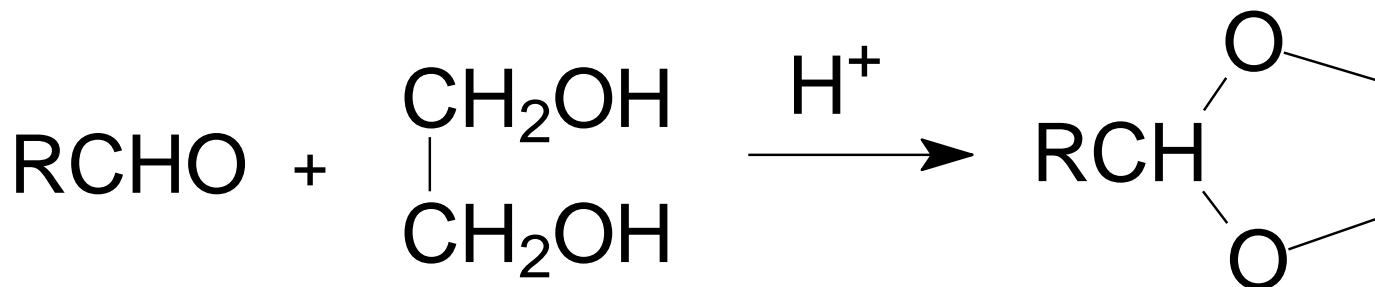
酮和二元醇可以顺利形成环状缩酮：



例：



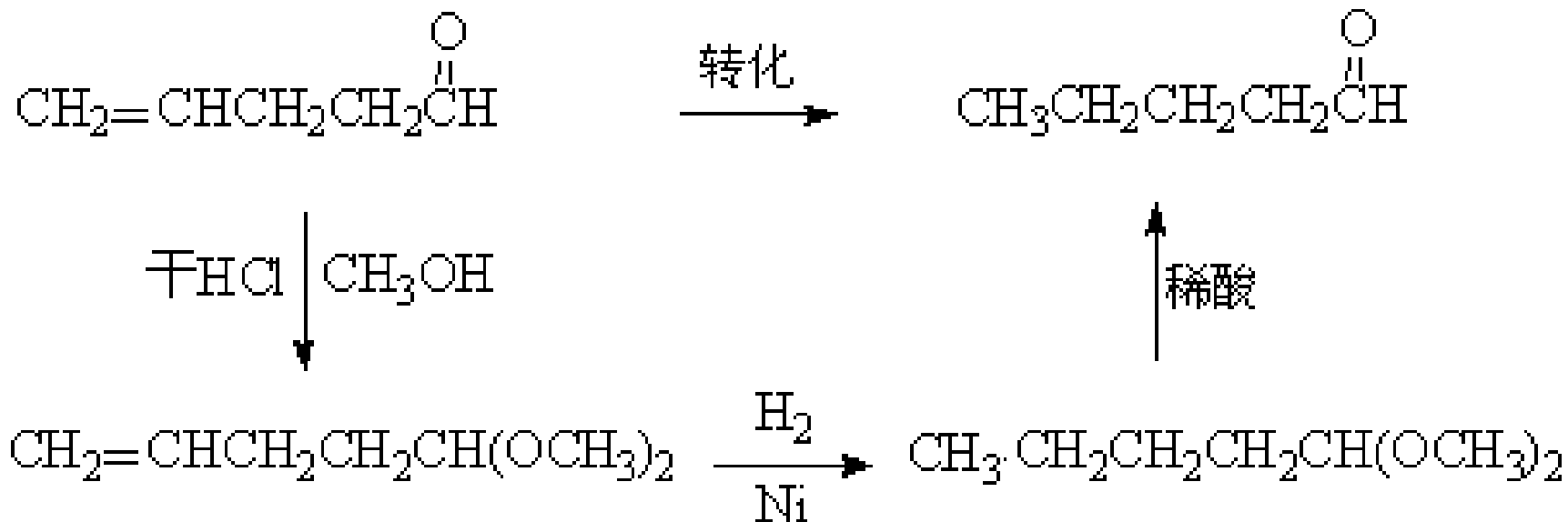
醛与二元醇生成缩醛更加容易。



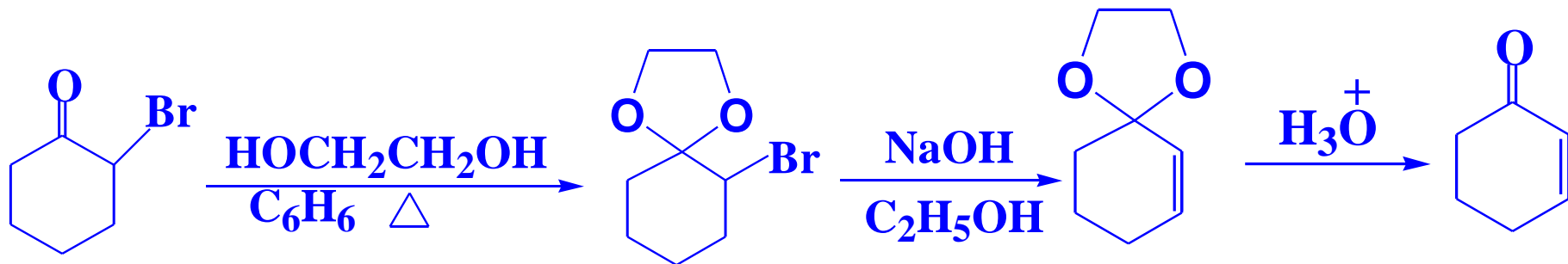
(c) 羰基的保护和羟基的保护

由于羰基比较活泼，在有机合成中，如不希望羰基参与反应，需要把它保护起来，将羰基转变为缩醛（酮）结构是保护羰基的常用方法。当保护完毕后，用稀酸处理，原来的羰基即被释放出来。

例1: 保护羰基

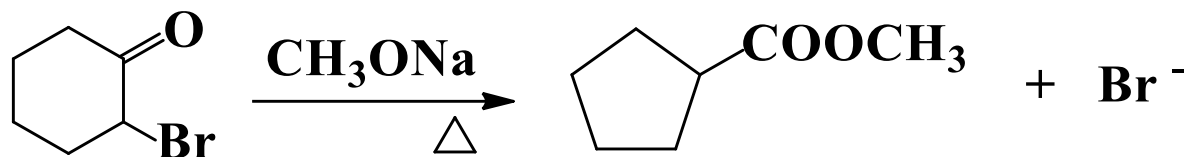


例2: 保护羰基 (不保护会发生Favorski重排)

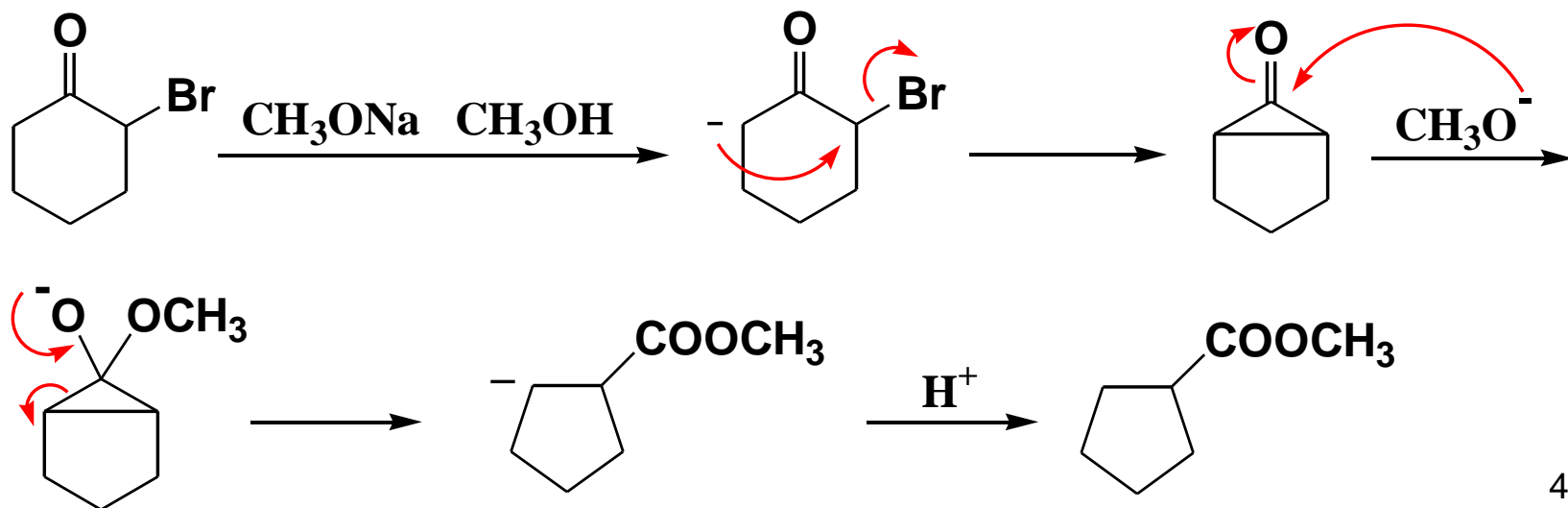


法沃斯基重排

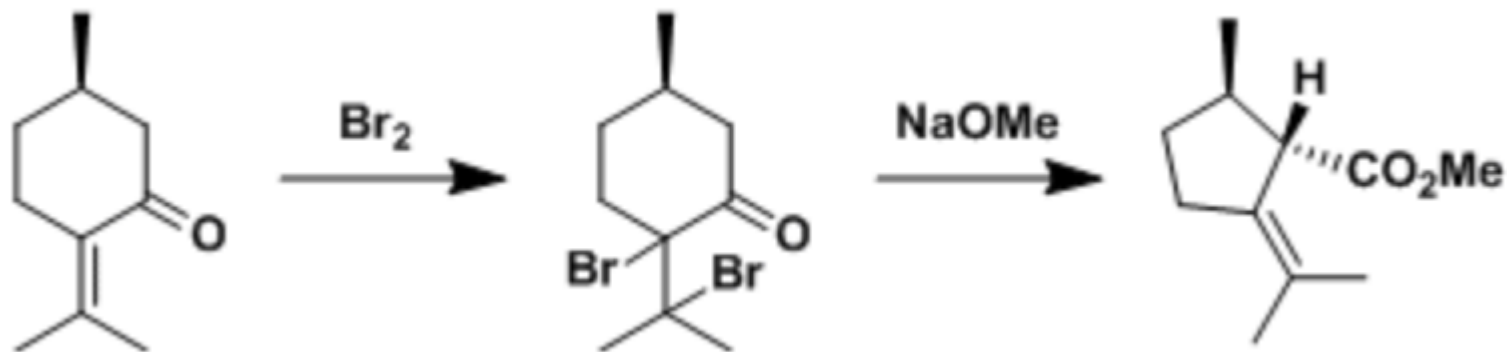
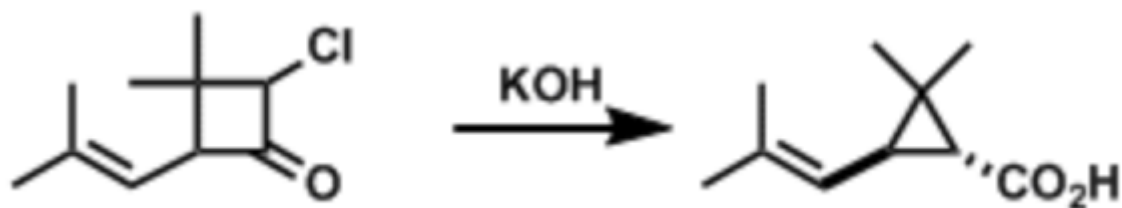
在醇钠、氢氧化钠、氨基钠等碱性催化剂存在下， α -卤代酮失去卤原子，重排成具有相同碳原子的羧酸酯、羧酸、酰胺的反应。



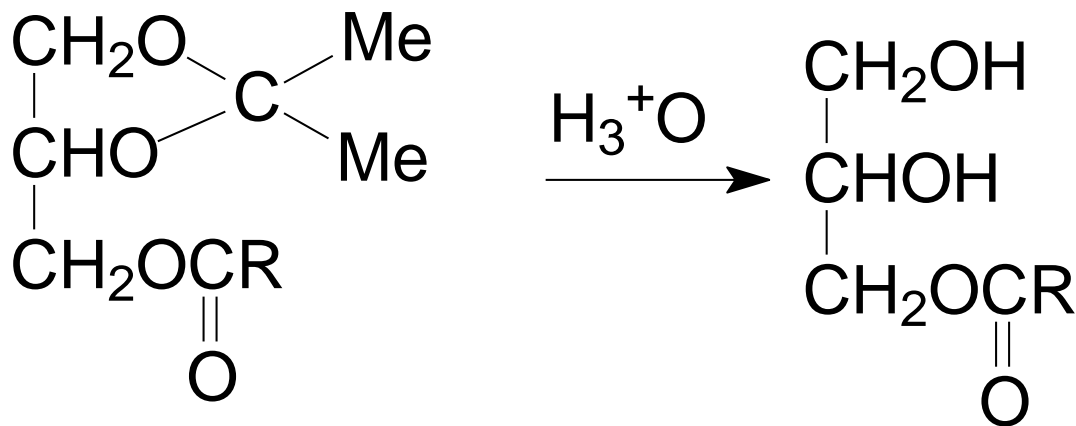
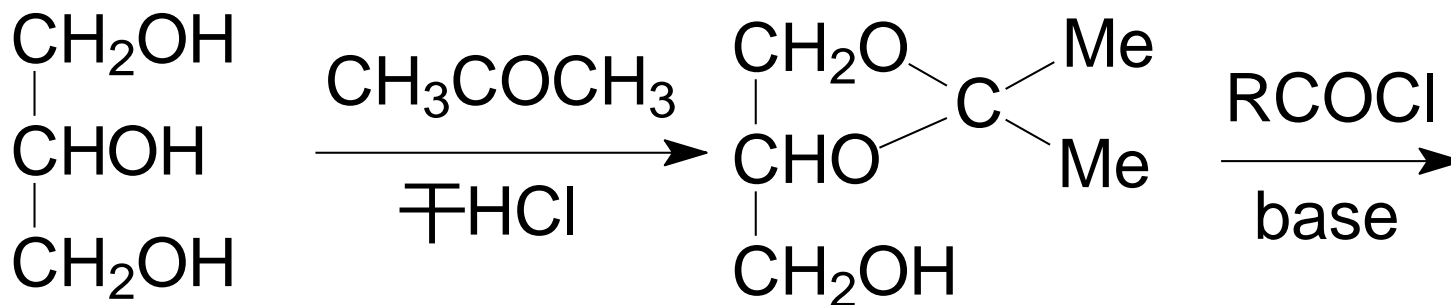
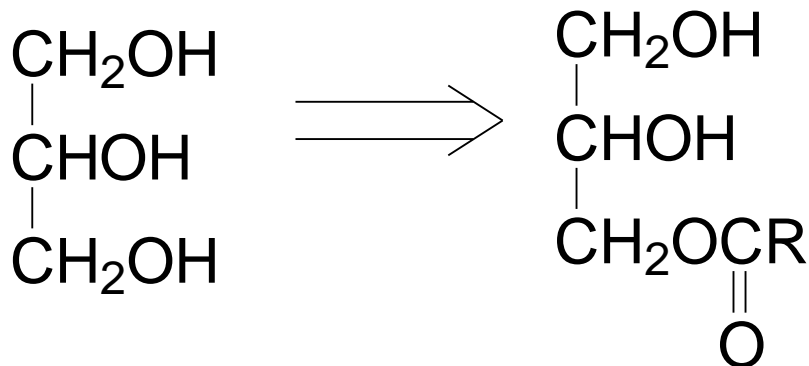
重排的反应机理:



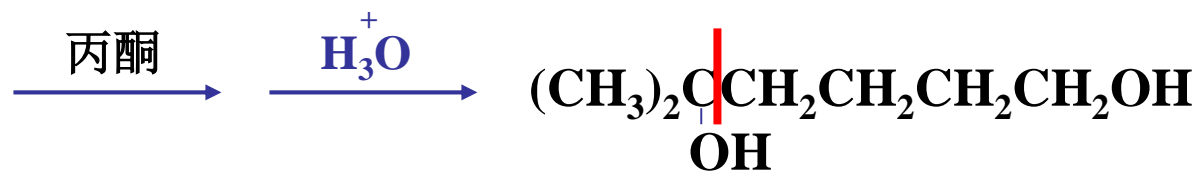
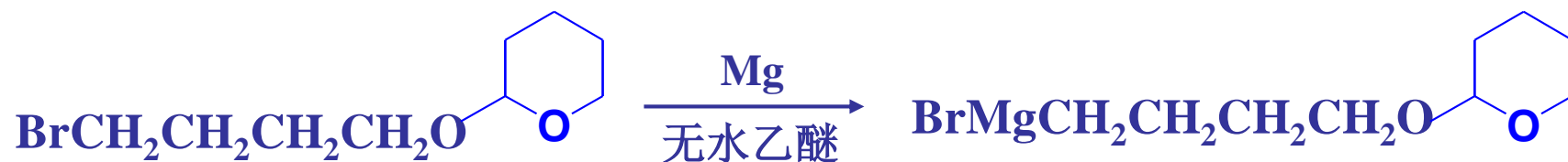
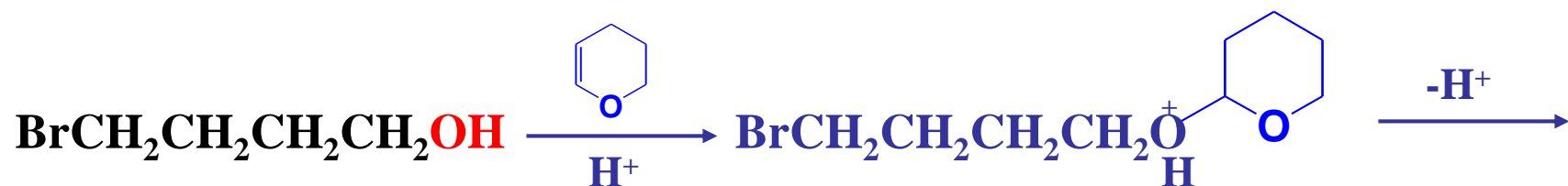
反应实例:



例 3: 保护羟基

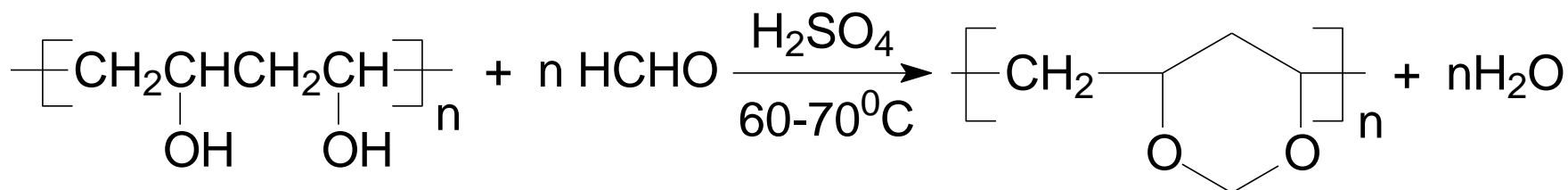


例4、保护羟基



在工业上利用缩醛反应来封闭-OH增加产物的耐水性。

例5:

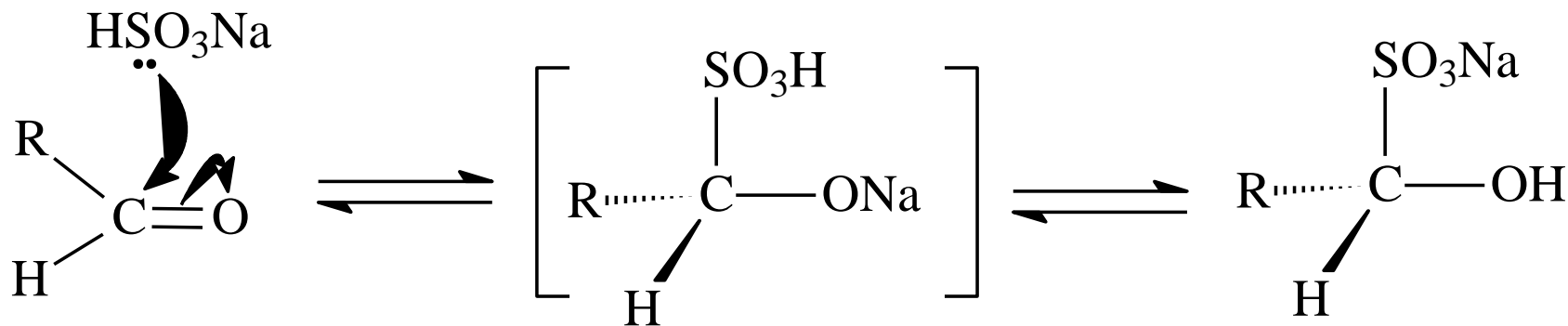


用甲醛封闭聚乙烯醇的部分-OH，减少织物的水溶性。

4、和含硫亲核试剂的加成

(1) 与亚硫酸氢钠的反应

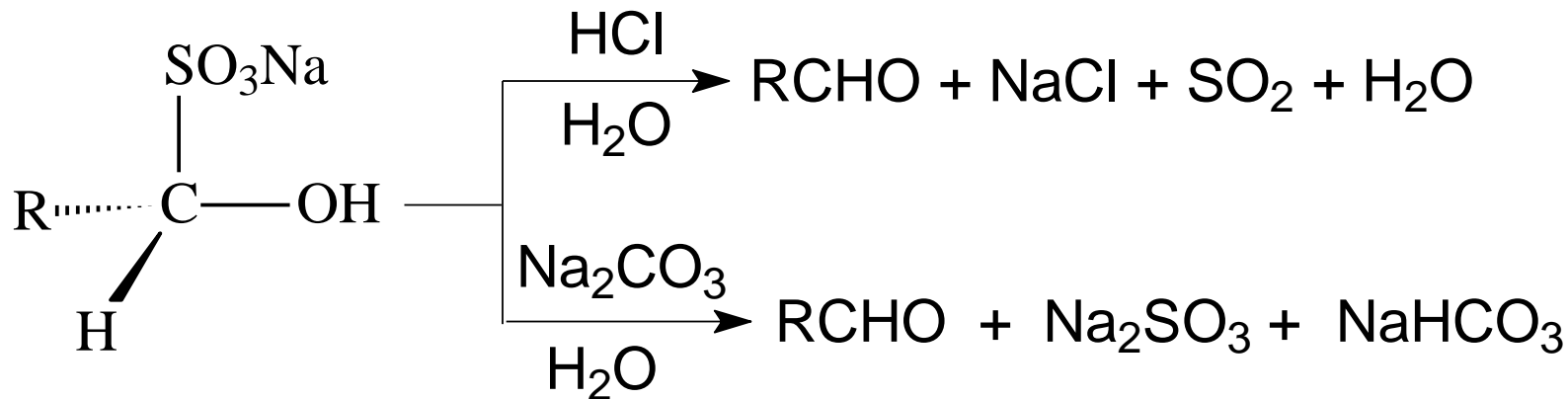
醛酮与饱和(**40%**) NaHSO_3 溶液作用，很快生成白色沉淀(α -羟基磺酸钠)



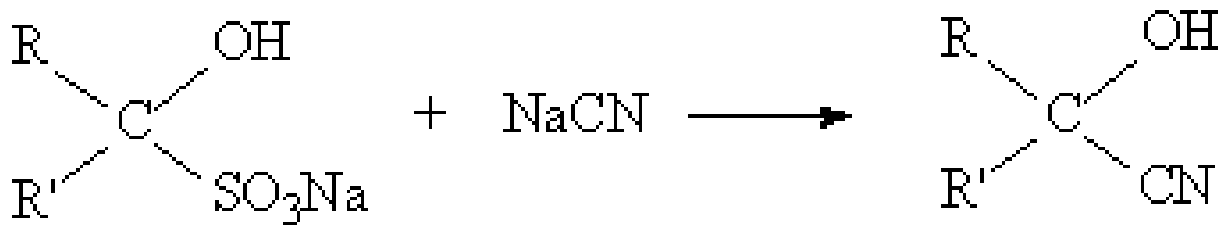
注：试剂的亲核中心是**S**，而不是**O**；

产物能溶于水，但不溶于饱和 **NaHSO_3** 溶液，以沉淀析出。

加成产物在酸或碱存在下水解为原来的醛、酮，因此该反应可用来鉴定和分离提纯某些醛、酮。



这个反应也用来制备氰醇：



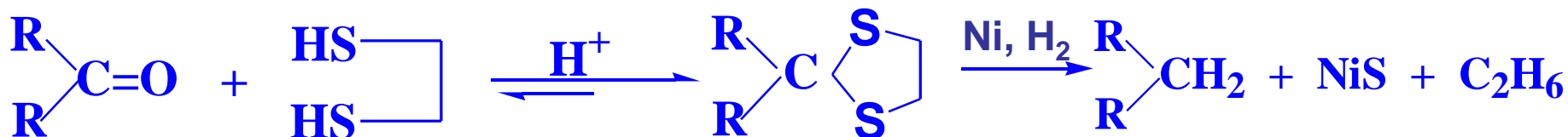
这样制备氰醇可避免直接使用挥发性的**H₂CN**，比较安全。

反应范围：醛或脂肪族甲基酮、环酮（三元环 > 四元环 > 五元环 < 六元环）。

(2) 与硫醇的反应



* 2 硫醇的一个重要性质-形成缩硫醛、缩硫酮

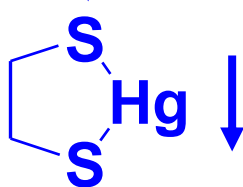


缩硫酮

应用一：羰基还原。

应用二：
保护羰基。

$HgCl_2, HgO,$
 CH_3OH, H_2O

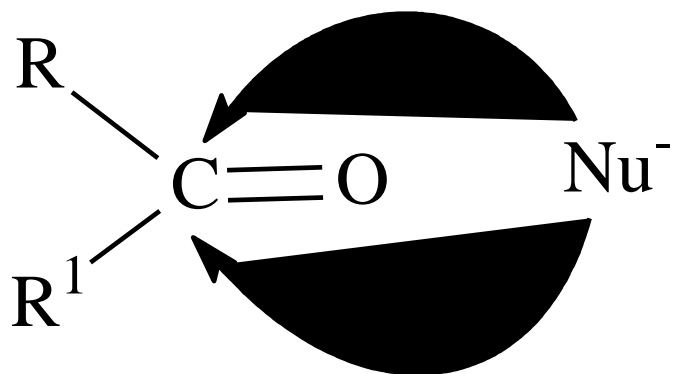


恢复羰基

醛与酮都能反应。

缩硫醛、缩硫酮在酸、碱条件下都很稳定。平衡利于正反应。

5、亲核加成中的立体化学（Cram规则）



亲核试剂从上、下进攻的机会相等

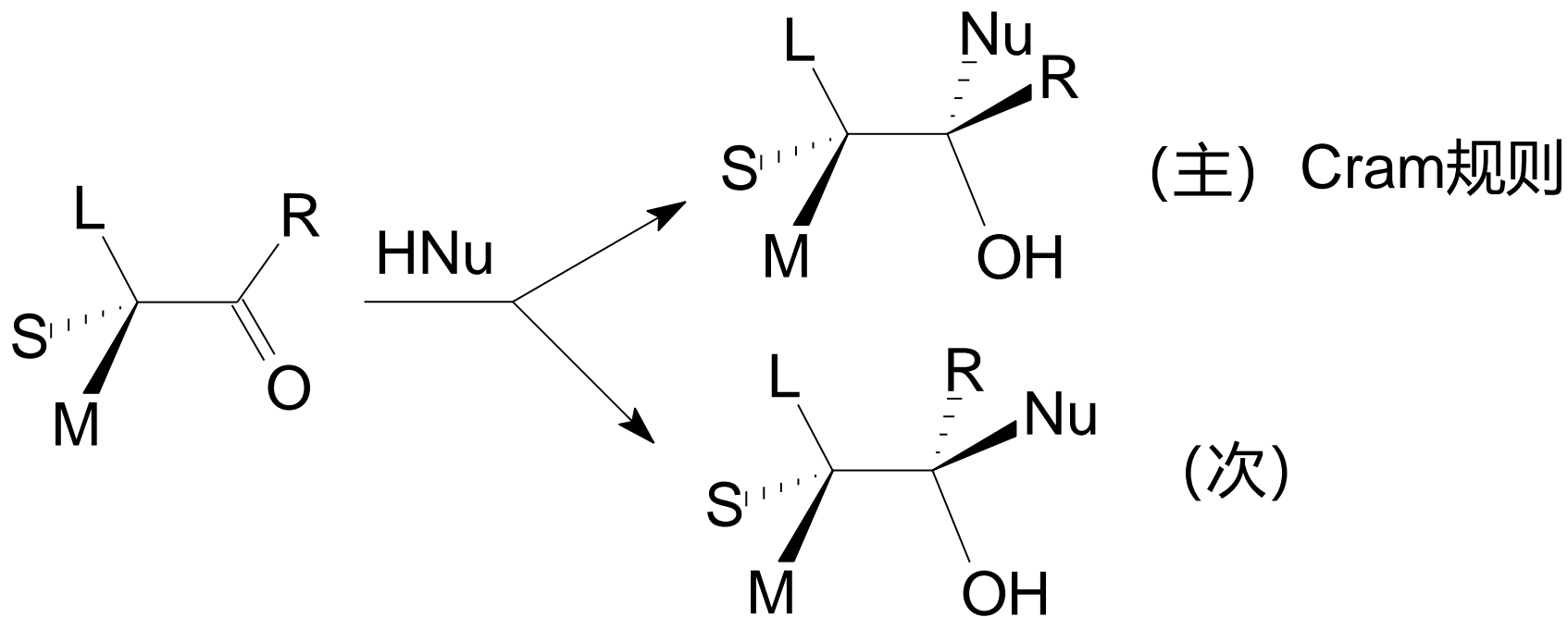
如果R, R'中不含C*, 羰基是平面结构, Nu从羰基平面两边进攻的机会均等, 加成产物是外消旋体。

如果R或R¹是手性基团, 尤其羰基 α -碳是手性碳时, 亲核试剂进攻羰基两边的机会不均等。

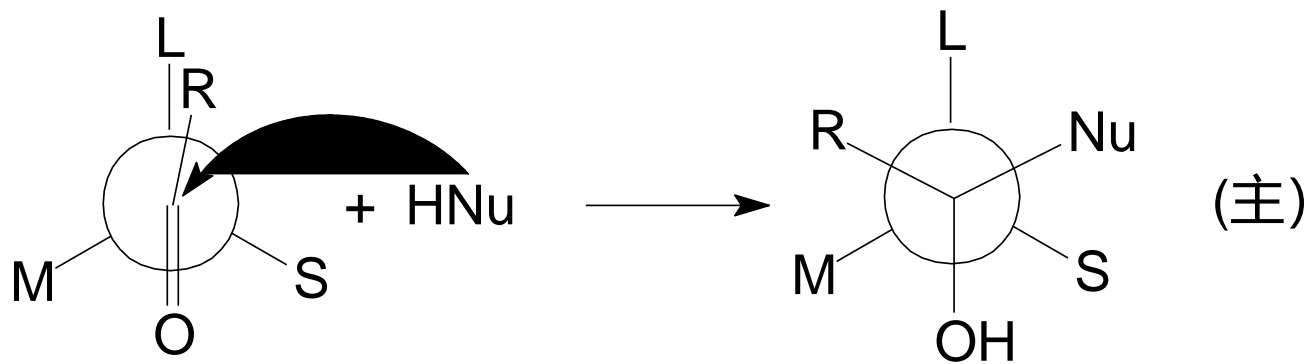
Cram小组, 1952, 总结出一般规律: **Cram规则 (一)**

规则指出, Nu^- 总是优先从醛酮优势构象中空间位阻较小的一边进攻羰基。

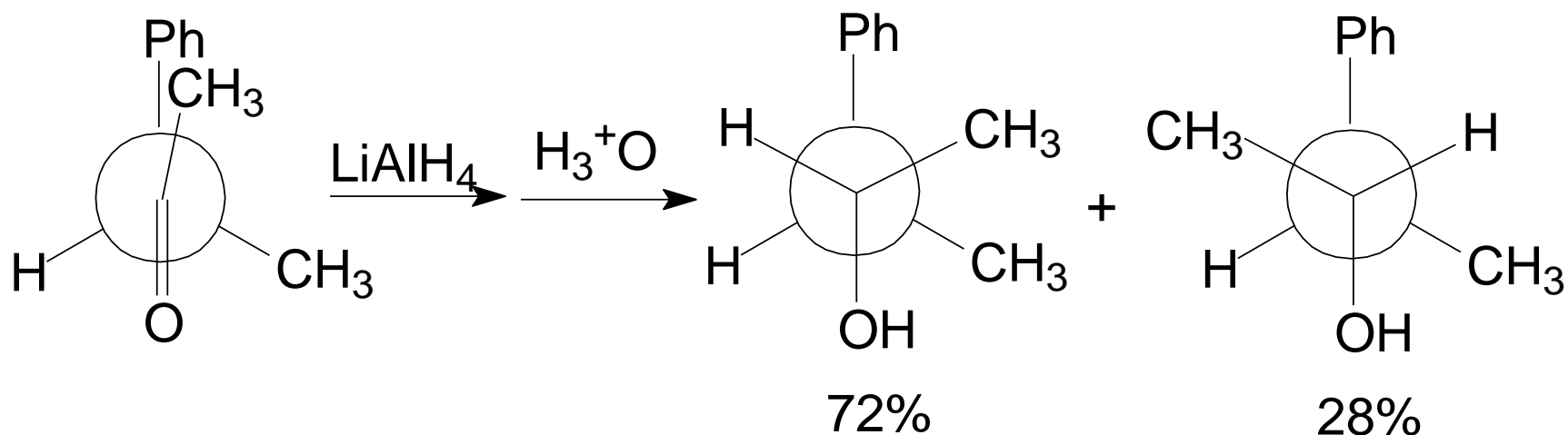
首先, 写出反应物的优势构象, 假设分别用L, M, S代表 α -手性碳上的大, 中, 小基团 (按基团体积大小), 当手性碳原子上的L基团与羰基处于反式共平面时, 构象是最稳定的。这是因为羰基的氧可与 Nu^- 中的酸部分络合, 具有最大的有效体积。



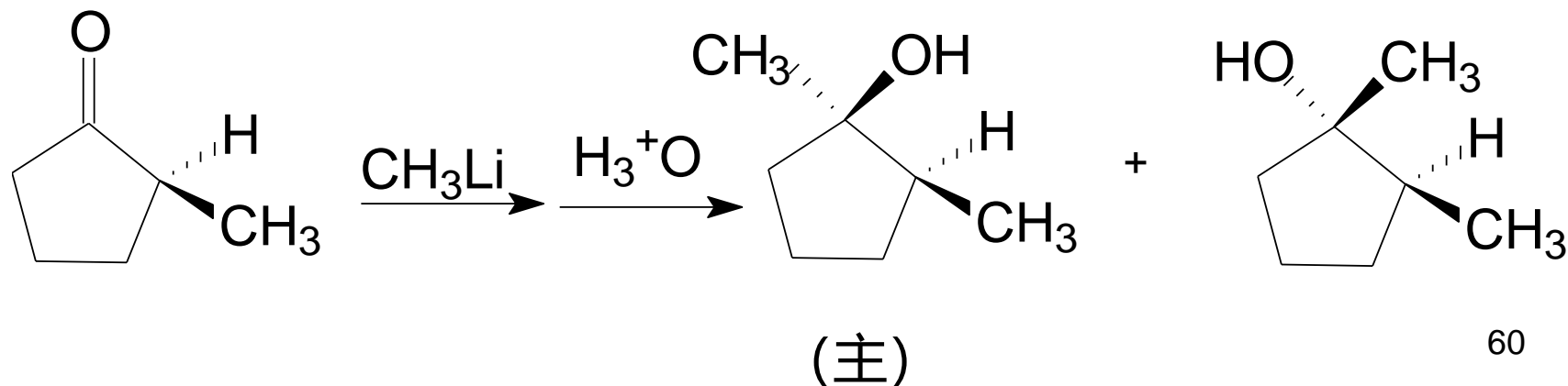
用Newman投影式表示



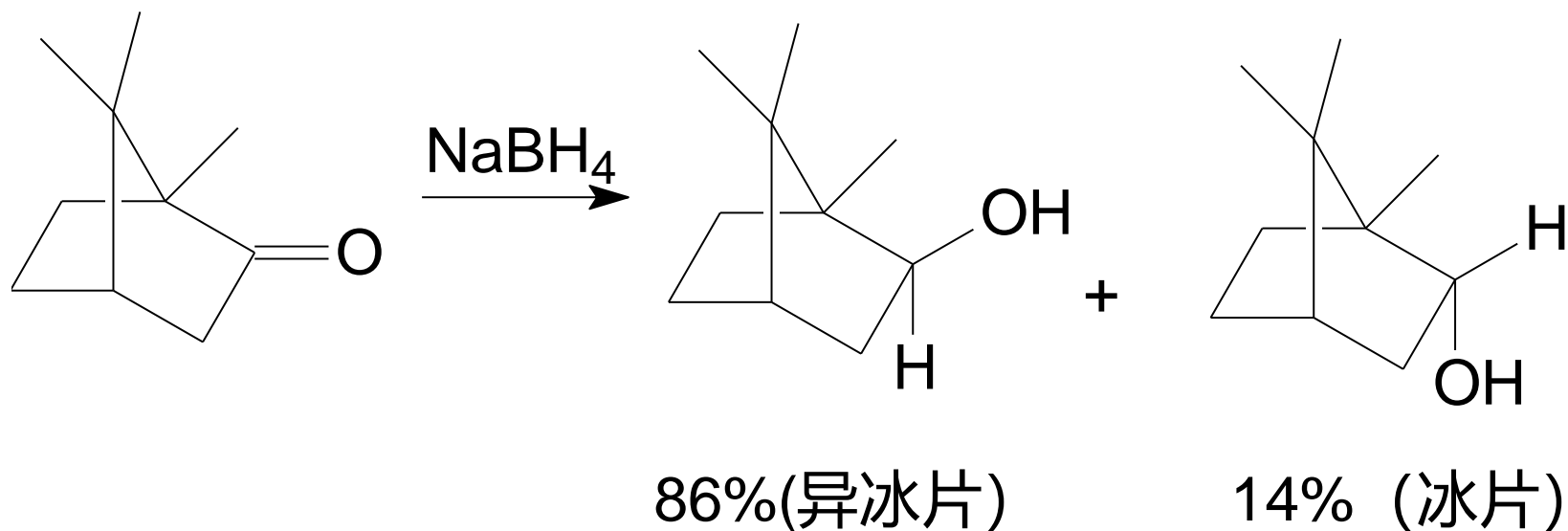
醛酮与HCN, RMgX的加成, LiAlH_4 , NaBH_4 还原等反应都可用Cram规则来预测加成方向。

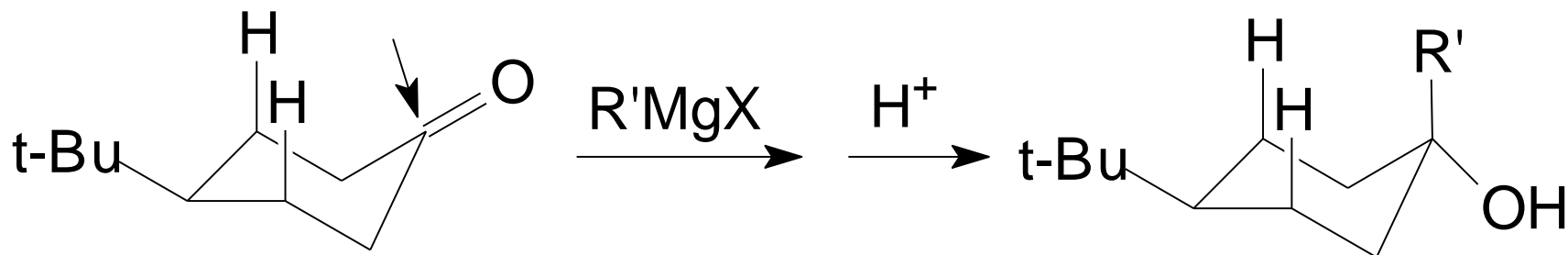
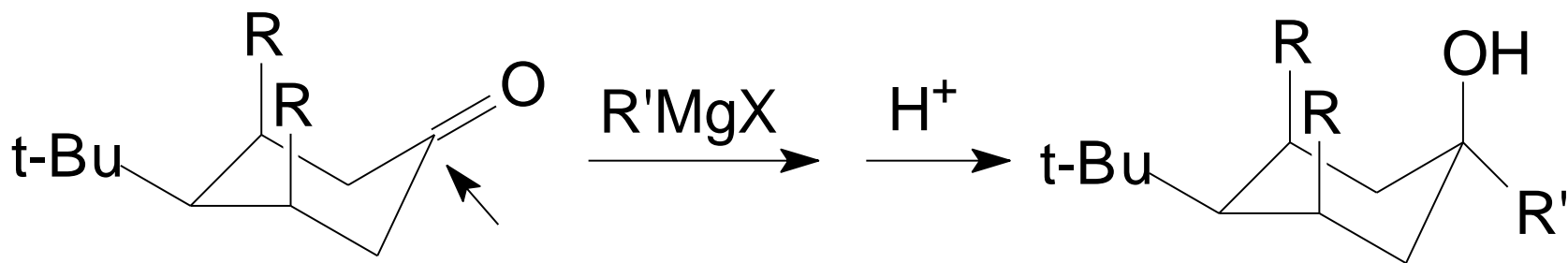


手性脂环酮，主要加成产物也可用Cram规则判断。



Cram 规则成功地预测了许多加成反应的结果，但是它不适用于构象变化有局限性的环状体系。

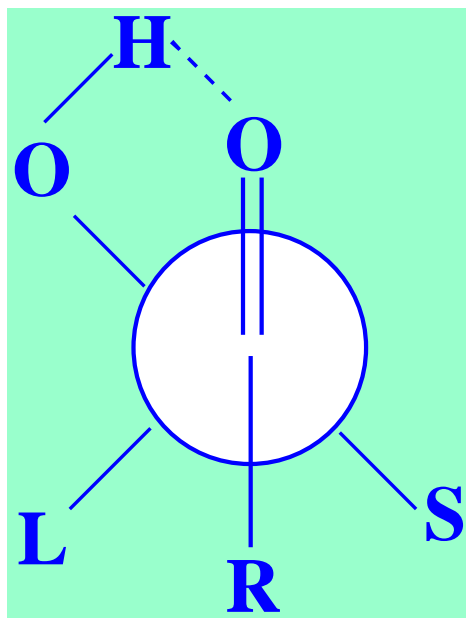




加成方向由空间位阻和产物的稳定性两方面决定，在式（1），羰基的间位有两个处于直立键的R基团，进攻试剂选择从空间位阻小的横向位置进攻；

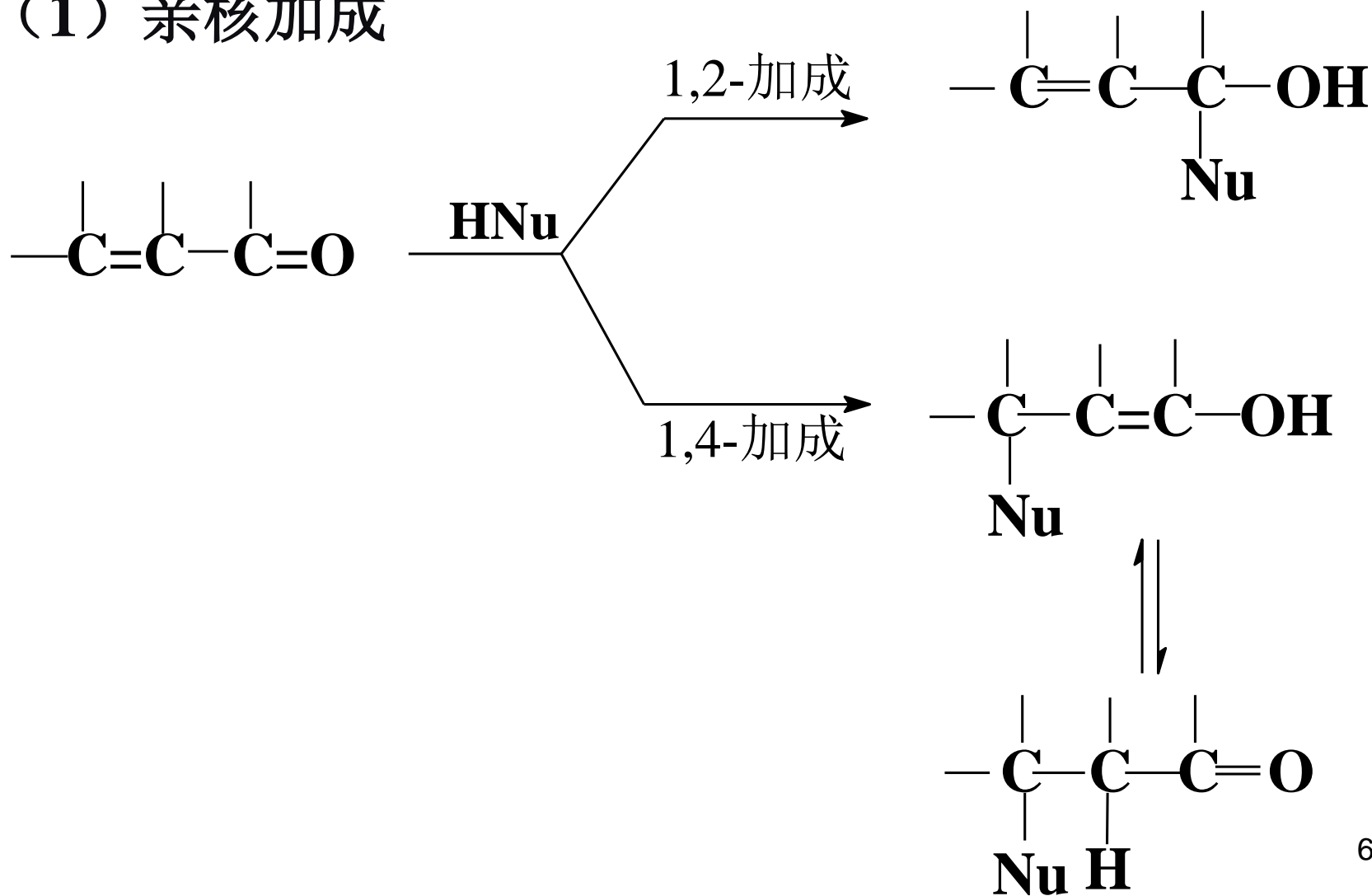
式（2），无间位的R，进攻试剂选择从竖向位置进攻，得到-OH处于e键的稳定构象。如果R'的空间位阻很大，则主产物是-OH在a键的产物

克莱姆规则二：当醛、酮的 α -C上有-OH、-NH时，由于这些基团能与羰基形成氢键，所以形成如下构象（见图），若发生加成，亲核试剂主要从**S**基团一侧进攻。



6、共轭不饱和醛酮的加成

(1) 亲核加成



一般来说，

α, β -不饱和醛倾向于1, 2-加成，因为醛的羰基活性高，空间位阻小，所以亲核试剂优先进攻羰基碳；

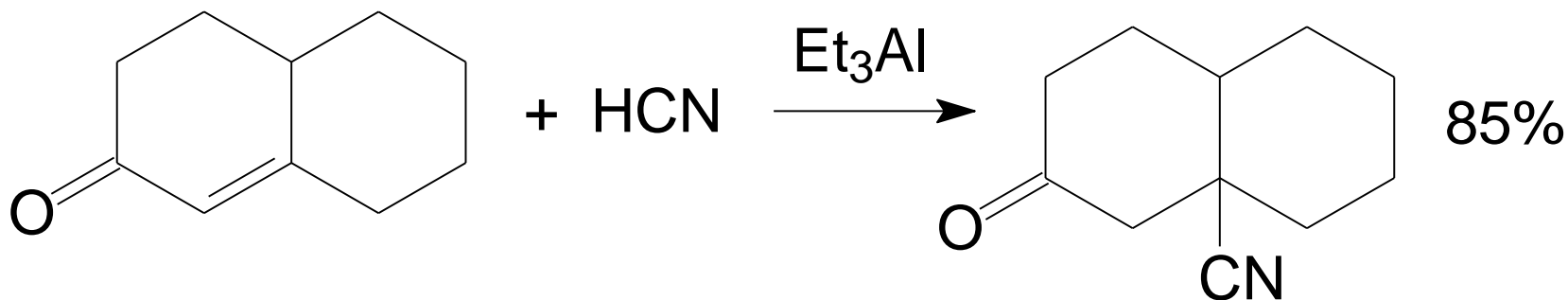
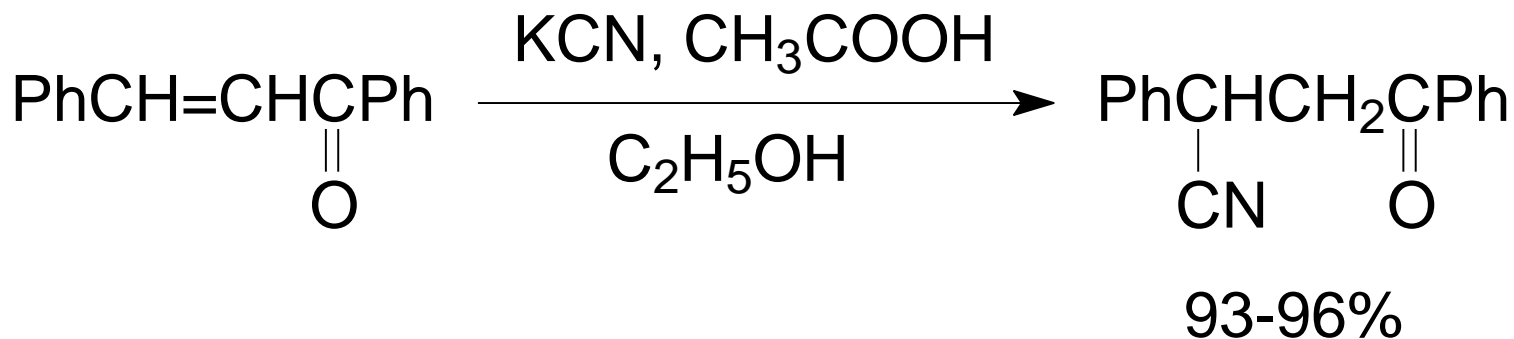
α, β -不饱和酮倾向于1, 4-加成，因为酮的羰基空间位阻较大，亲核试剂易进攻C=C的碳；

1, 2-加成和1, 4-加成的倾向还与亲核试剂的性质有密切关系，以下按不同试剂的反应来介绍各自的加成倾向和特点：

1, 2-加成和1, 4-加成的倾向与亲核试剂的性质密切相关:

①与HCN、HX、H₂SO₄、RNH₂、ROH、H₂O的加成

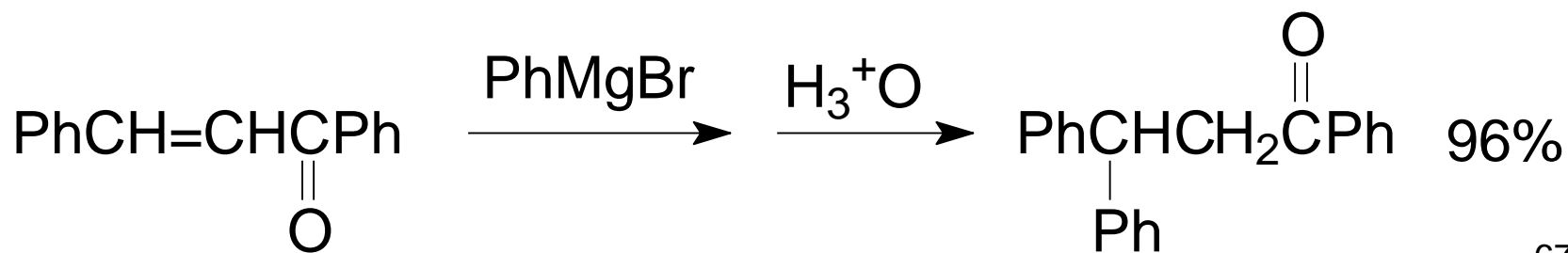
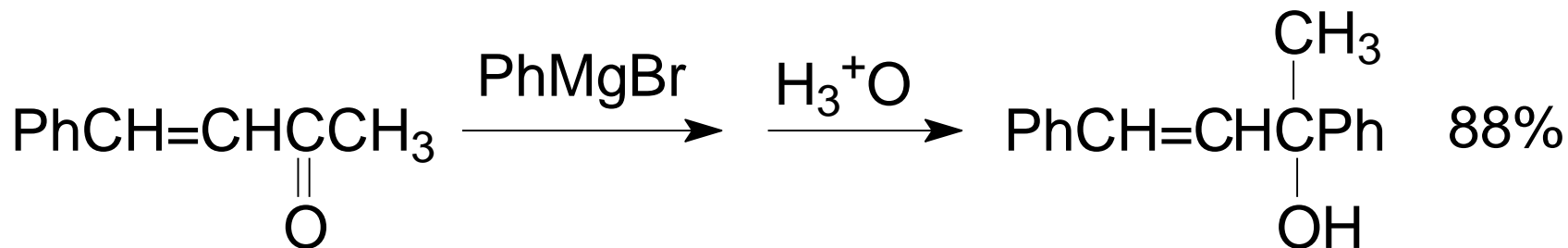
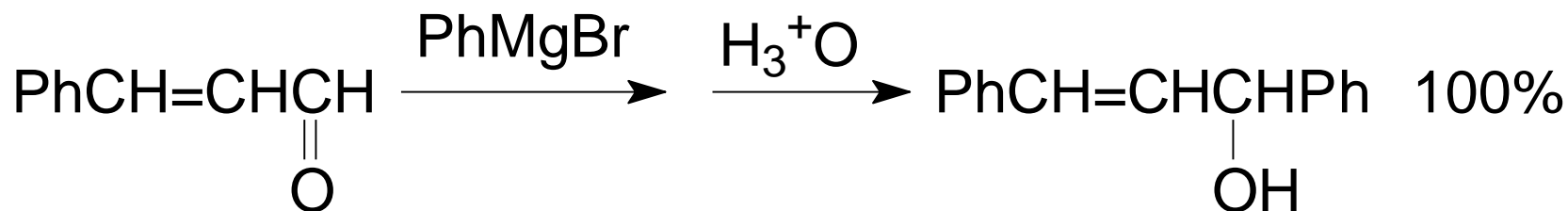
以1, 4-加成为主



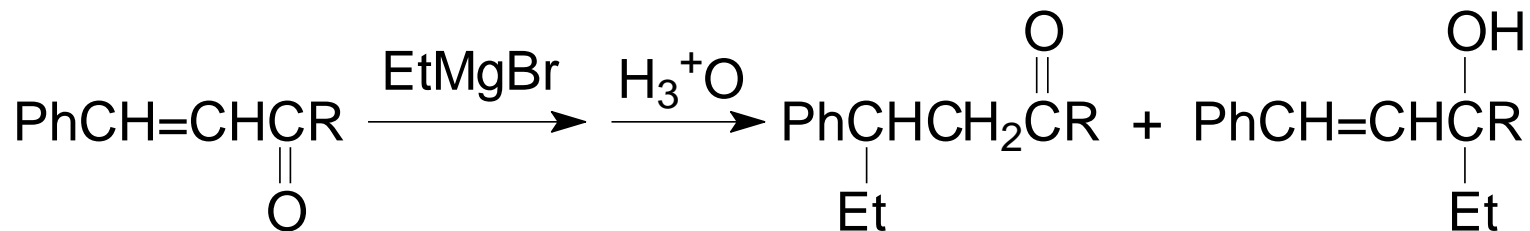
②与RMgX的加成

羰基上连有大的基团，则以1, 4-加成为主；

如双键上连有大的基团，则以1, 2-加成为主。



下列数据说明羰基上取代基的大小对1,2-和1,4-加成的影响。

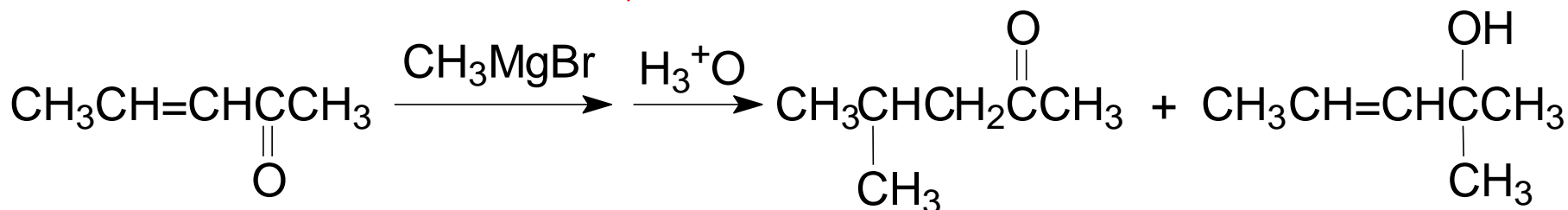


R=H CH₃ C₂H₅ CH(CH₃)₂ C(CH₃)₃ C₆H₅

1,4-加成
产率 (%)

0 60 71 100 100 99

微量的亚铜盐 (CuX, 软酸) 可使1,4-加成增多

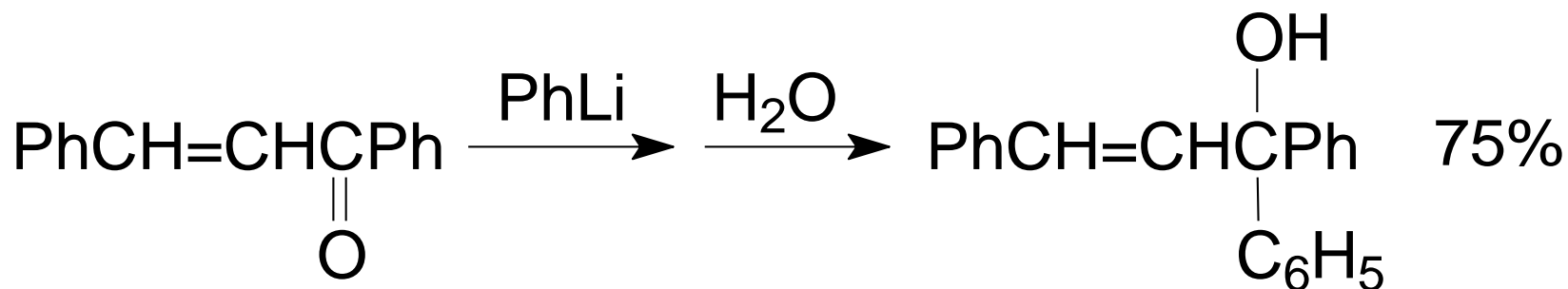


无亚铜盐 3% 90%

有CuI 95% 1% 68

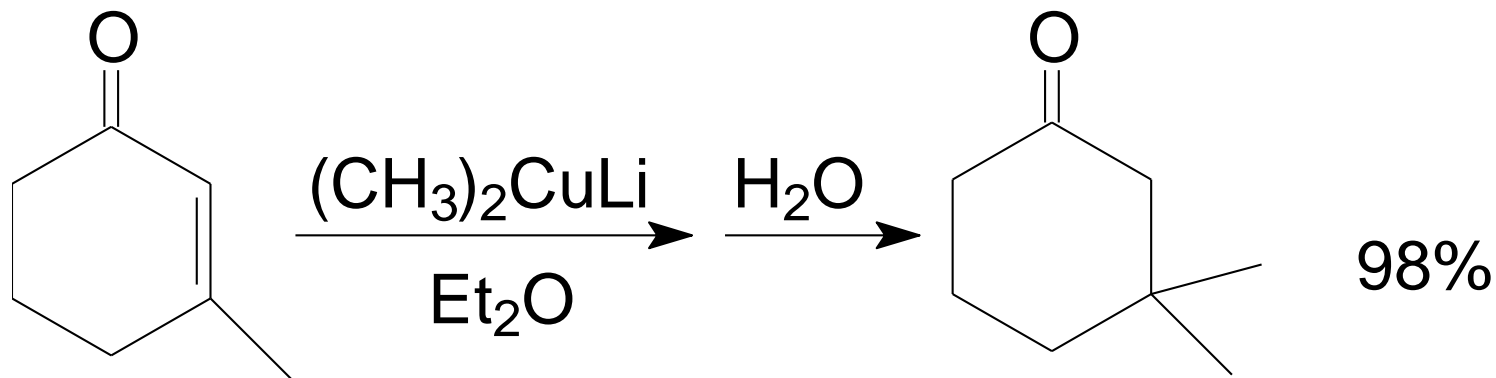
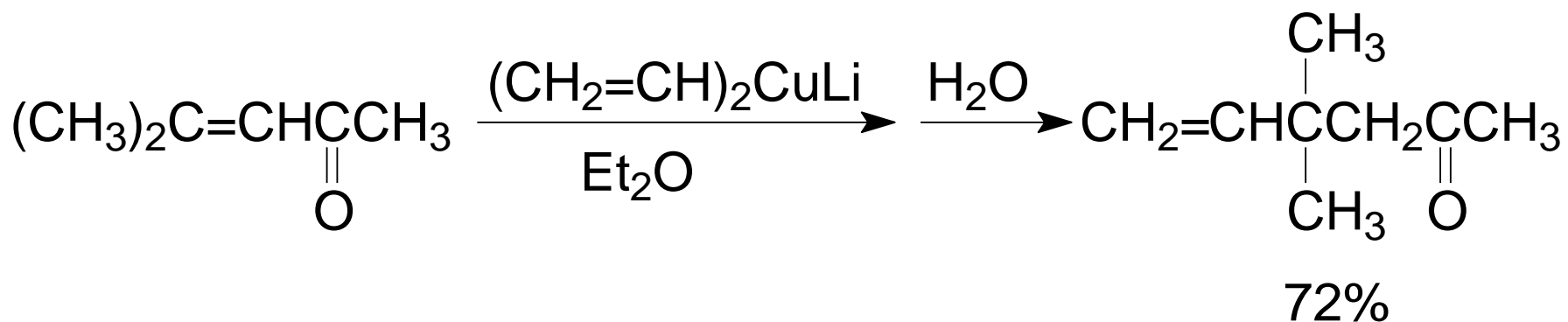
③与烷基锂加成

烷基锂对 α, β -不饱和醛酮的反应，以1, 2-加成为主；



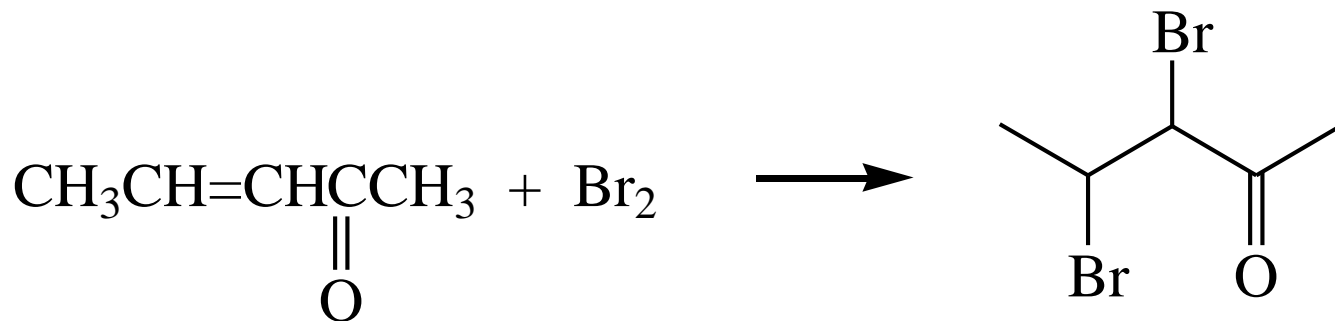
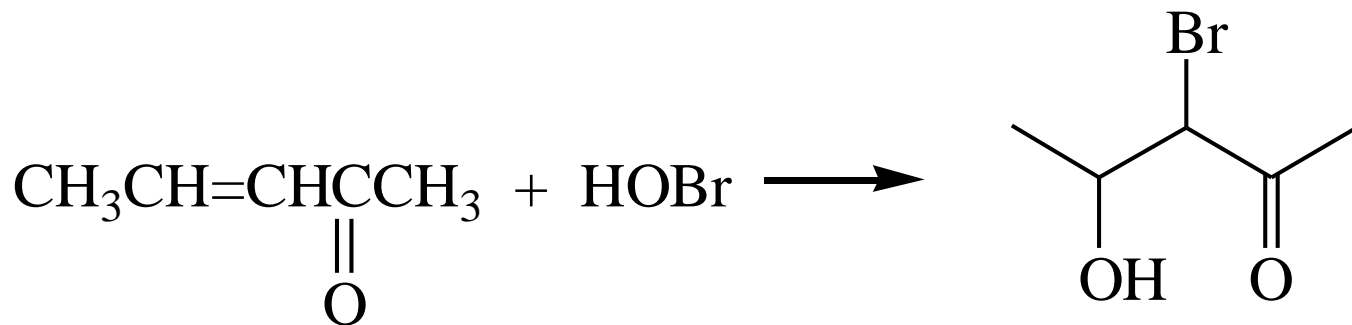
④与二烷基铜锂的加成

以1, 4-加成为主;



(2) 亲电加成

一般卤素、HOX只在碳碳双键上发生亲电加成



α, β -不饱和醛酮发生加成反应时的选择规律

- *1 卤素、HOX不发生共轭加成，只在碳碳双键上发生亲电加成。
- *2 HX, H₂SO₄等质子酸以及H₂O、ROH在酸催化下与 α, β -不饱和醛酮加成为1, 4-共轭加成。
- *3 HCN、NH₃及氨衍生物等与 α, β -不饱和醛酮加成以1,4-共轭加成为主。
- *4 醛与RLi、RMgX反应以1,2-加成为主。
与R₂CuLi反应，以1,4-加成为主。
- *5 酮与金属有机物加成时，
 - 使用RLi, 主要得1,2-加成产物，
 - 使用R₂CuLi, 主要得1,4-加成产物，
 - 使用RMgX, 如有亚铜盐如CuX做催化剂，主要得1,4-加成产物，如无亚铜盐做催化剂，发生1, 2-加成还是1,4-加成，与反应物的空间结构有关，空阻小的地方易发生反应。

二、羰基 α -氢的反应

1、 α -H的活泼性和烯醇平衡

羰基旁边相邻的碳原子叫 α -C,

连结在 α -C上的氢原子叫 α -H。

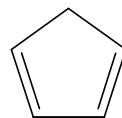
醛、酮 α -H容易被强碱除去,它们具有一定酸性。

从 pK_a 值可判断醛、酮的 α -H的相对酸性强度:

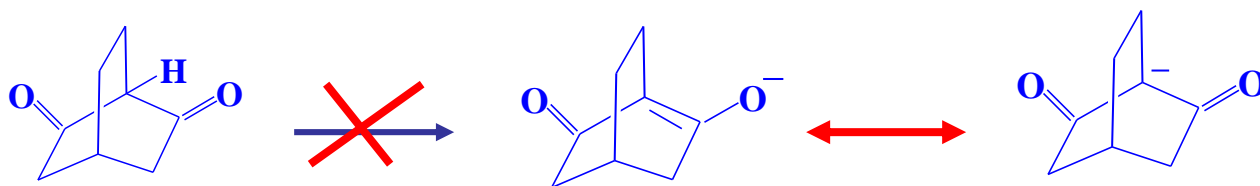
化合物	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	乙炔	丙酮
pK_a	~ 35	25	20



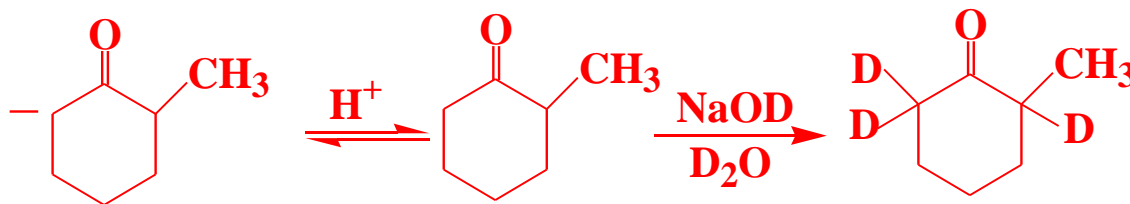
$\text{p}K_a=35$



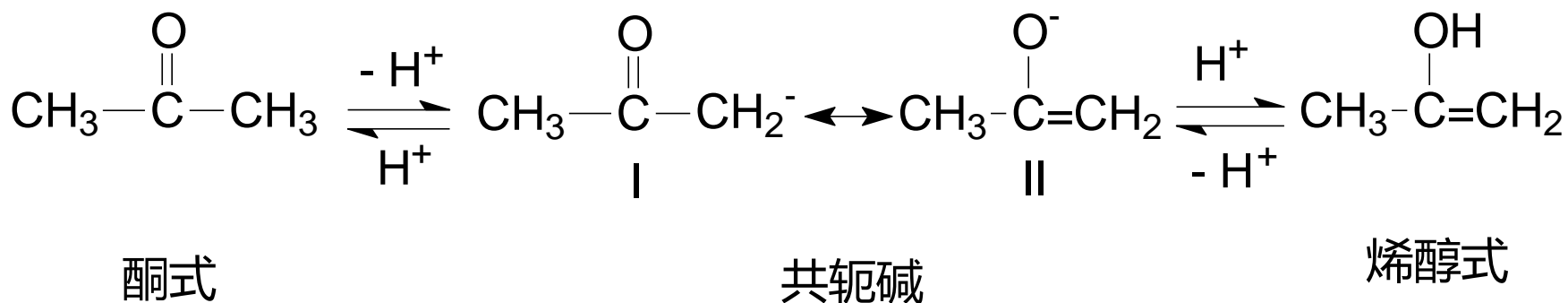
$\text{p}K_a=16$



*3 羰基的 α -H是十分活泼的。



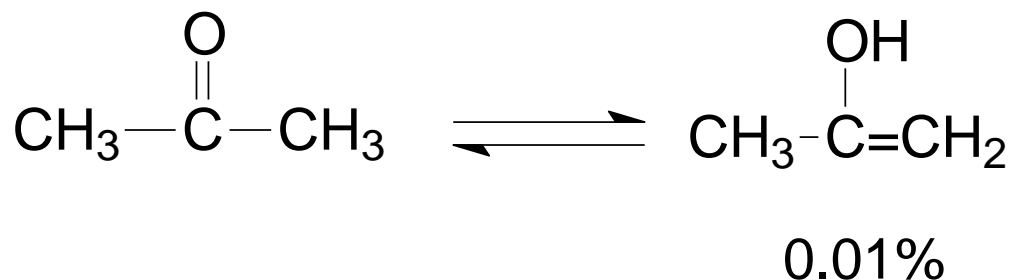
作为一种弱酸，醛酮的 α -H解离生成负离子，能够通过电子离域作用而得到稳定。



极限式II对杂化体的贡献较大。

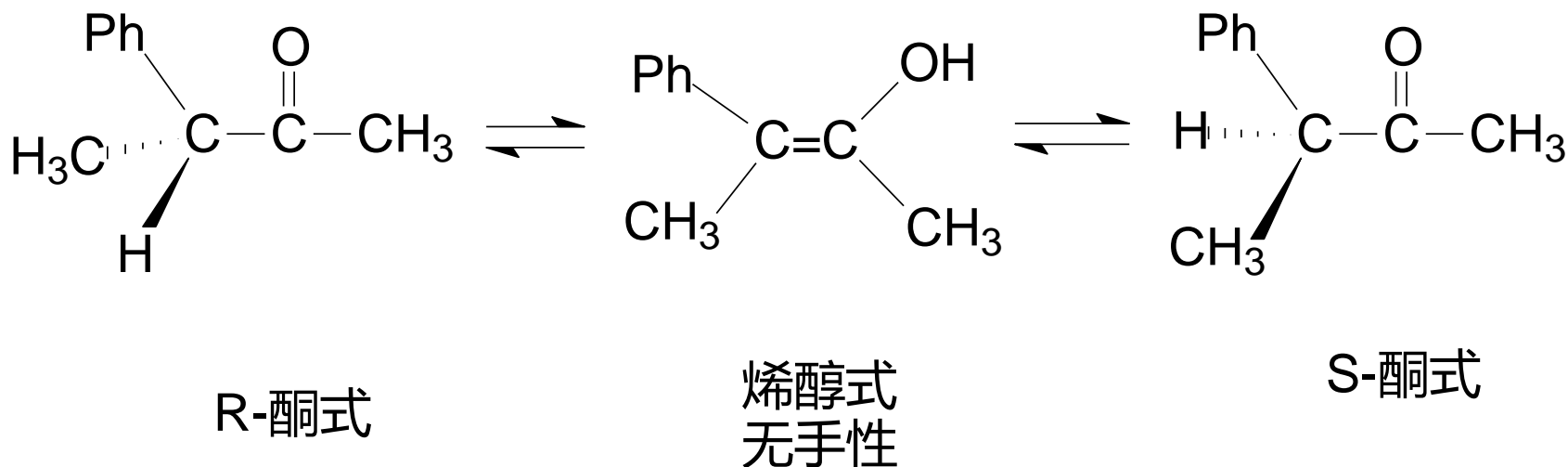
酮和烯醇互为异构体，它们通过共轭碱发生互变，并能达到平衡。这种现象叫做**互变异构**。

对于简单的一元醛酮来说，酮式能量比烯醇低**46-59 kJ/mol**，所以酮式-烯醇式平衡主要偏向于酮式一边，在平衡混合物中，烯醇含量少。



酮式和烯醇式平衡的存在可以通过旋光性醛酮的外消旋化或同位素交换实验证实。

例：(R)-3-苯基-2-丁酮溶解在NaOH或HCl的醇水溶液中，溶液的旋光性逐渐消失，最后完全消旋。



先由R-酮式变成烯醇式，后者是平面结构，当它重新转变为酮式时，质子可从平面两边与 α -C结合的机会均等，故溶液旋光性逐渐减小，最后得到等量的R-酮式和S-酮式的外消旋体。⁷⁷

酮式、烯醇式的互变异构

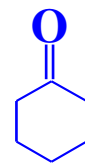
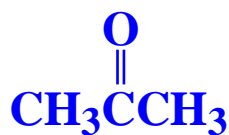


*1 实验证明：酮式、烯醇式都是存在的。

*2 由键能数据可以判断，破坏酮式需要更多的能量。

$$\textcircled{1} + \textcircled{2} = 791 \text{ kJ / mol} \quad \textcircled{4} + \textcircled{3} = 728 \text{ kJ / mol}$$

*3 一般情况下，烯醇式在平衡体系中的含量较少，随着 α -H活性增强，烯醇式也可能成为平衡体系中主要存在形式。

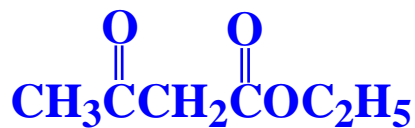


烯醇式含量 (%)

1.5×10^{-4}

7.7×10^{-3}

2.0×10^{-2}



7.3

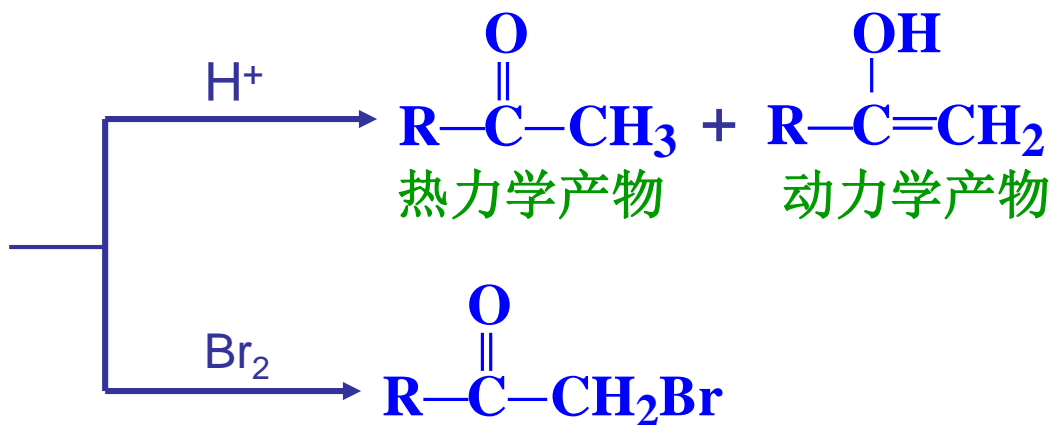
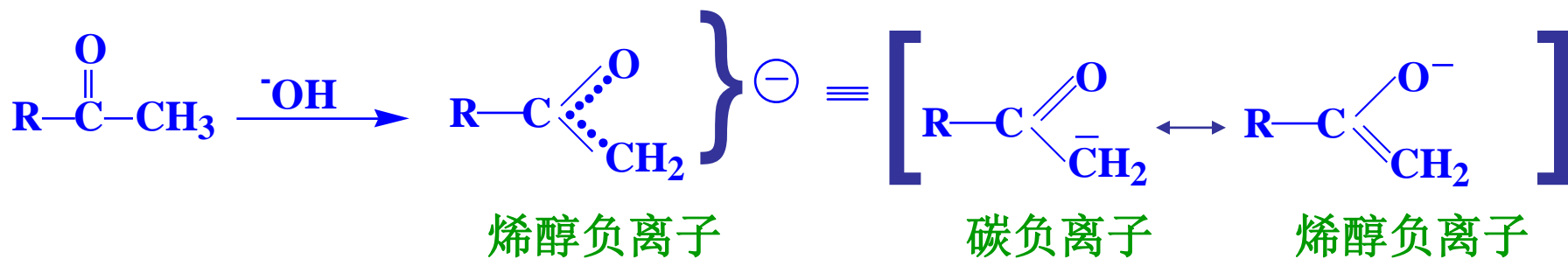


76.5

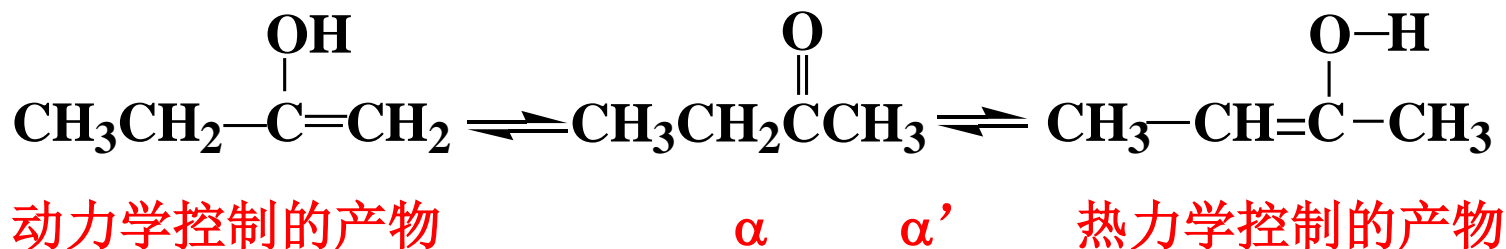


最多

*4 烯醇负离子是一个两位负离子，氧碱性强，碳亲核性强。



*5 不对称酮烯醇化反应



热力学控制：主产物是取代更多的烯醇负离子

动力学控制：主产物是取代较少的烯醇负离子

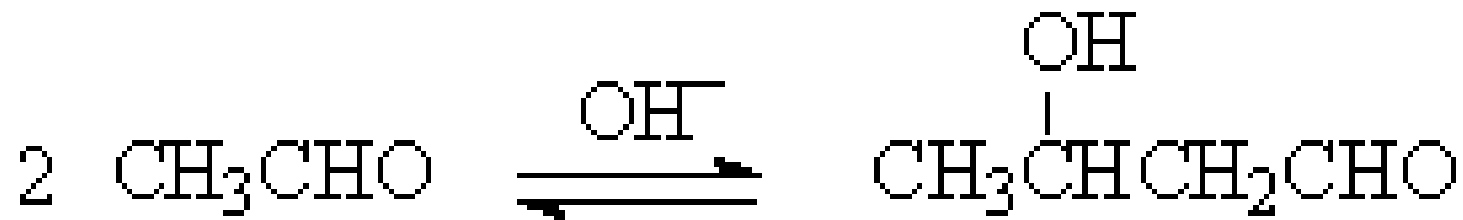
实验证据：需要动力学控制的烯醇负离子，常选用非质子溶剂和用烯醇负离子的锂盐为碱性试剂。

2、醇醛缩合反应(也叫羟醛缩合反应)

(1)一般的醇醛缩合及机理

A、碱催化下的羟醛缩合反应

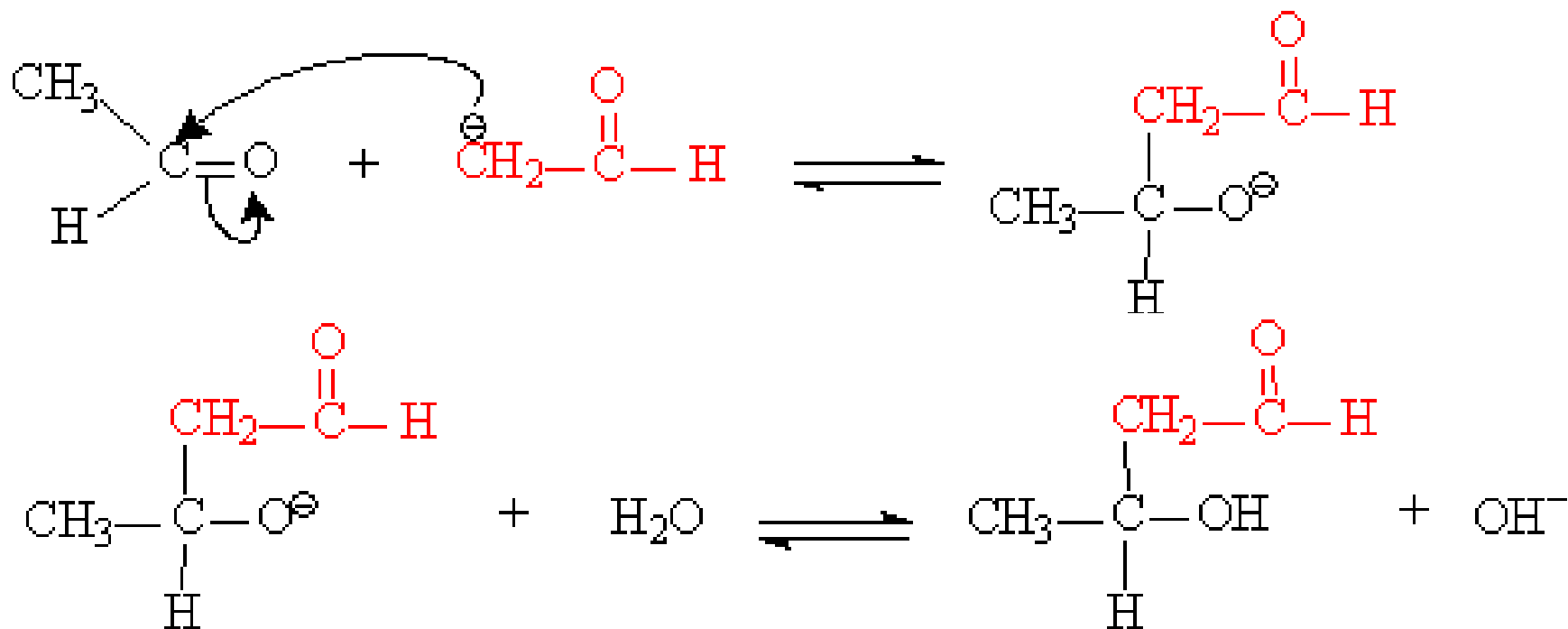
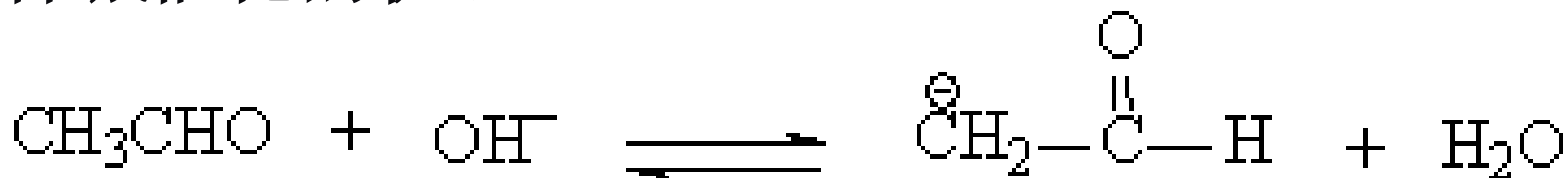
醛在稀碱的催化下，形成的碳负离子作为亲核试剂进攻另一分子醛的羰基，加成产物是 β -羟基醛。



形成的 β -羟基醛在加热时很容易脱水变成 α,β -不饱和醛。脱水一步是不可逆的，从而使反应进行到底。



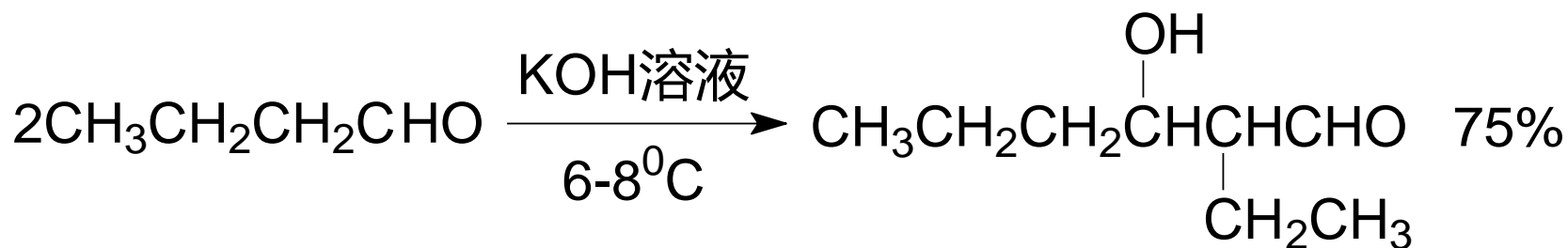
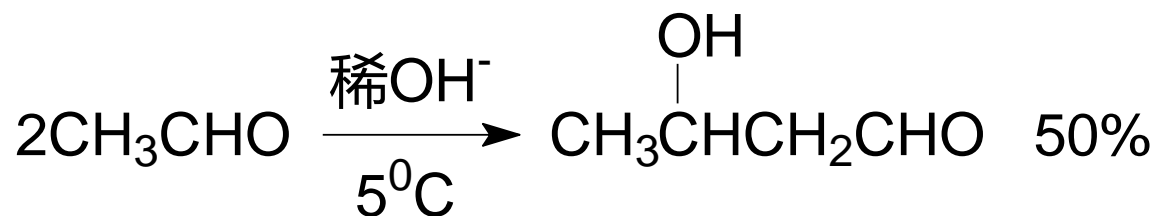
稀碱催化的机理：



两分子乙醛各自发挥了醛酮两种重要特性： α -H的活泼性和羰基亲核加成。

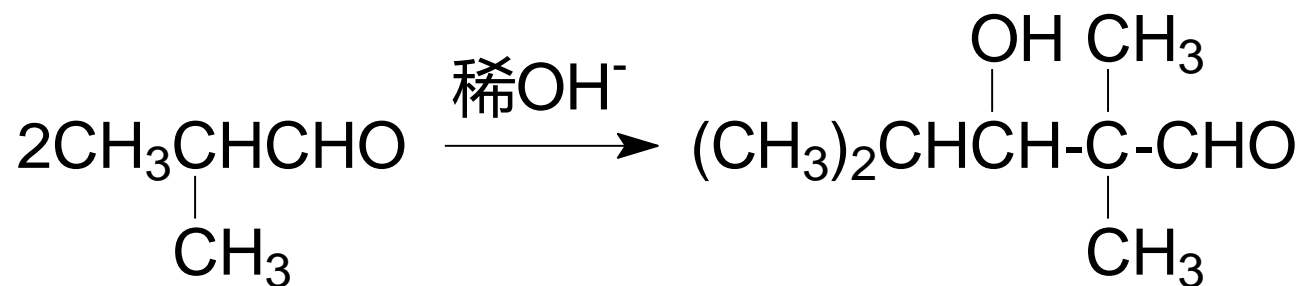
分子中同时含有 β -OH, -CHO加热时, 易脱水。

如在反应中小心控制不脱水, 也可得到羟醛的产物, 反应一般在室温下进行。



随着分子量增大, 生成羟醛的速度越来越慢, 反应温度需要提高, 这时往往得到 α, β -不饱和醛。

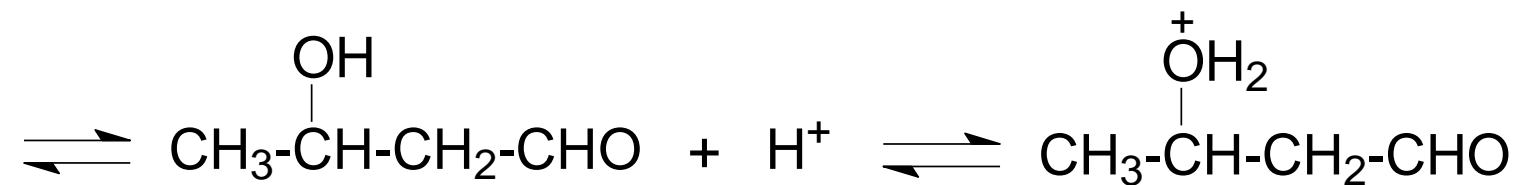
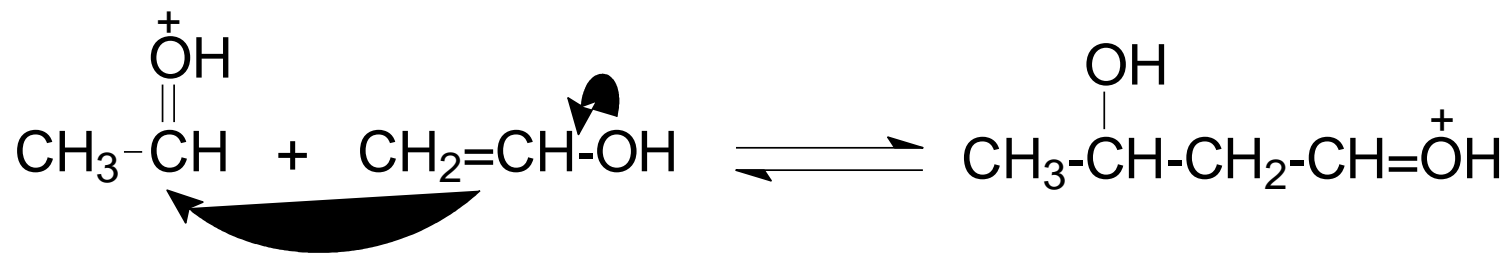
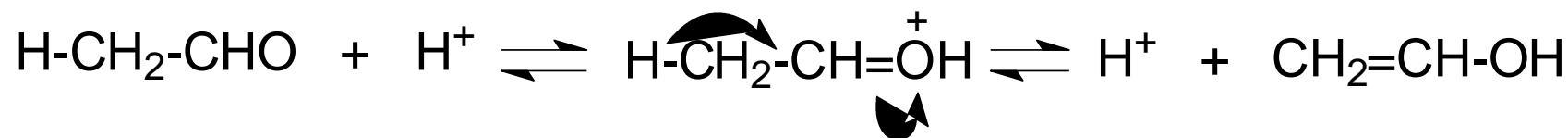
如果醛分子中只有一个 α -H，加成以后，不能脱水，只能得到羟醛产物。



B、酸催化下的醇醛缩合

酸催化剂可用 AlCl_3 , HF , HCl , H_3PO_4 , 磺酸等。

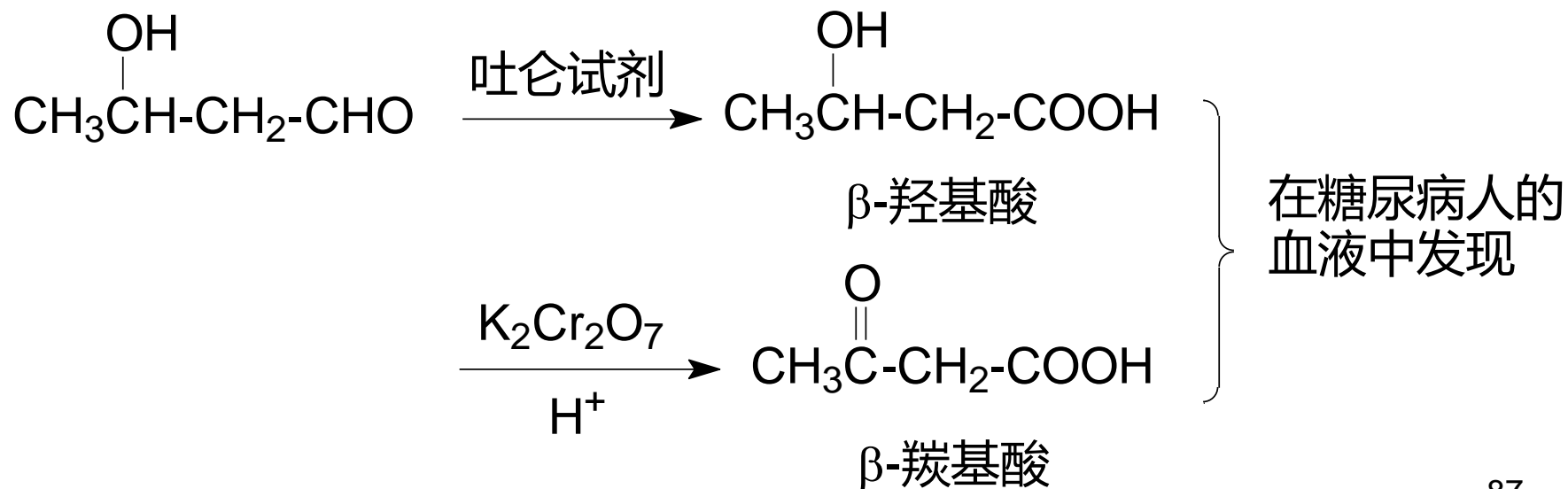
机理:

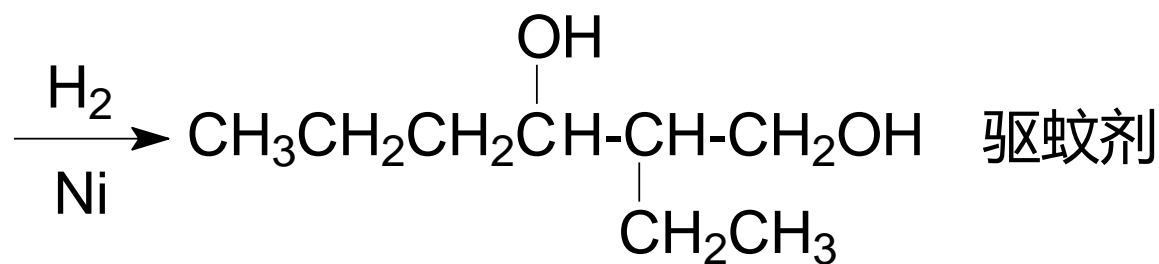
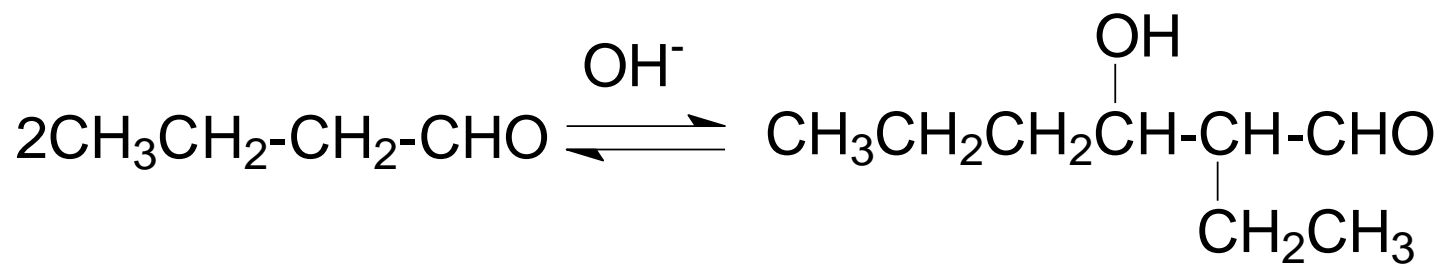


酸的作用是促进烯醇式的生成，且活化了醛羰基。

在酸性溶液中反应，羟醛更易脱水生成 α,β -不饱和醛，因为酸是脱水的催化剂。

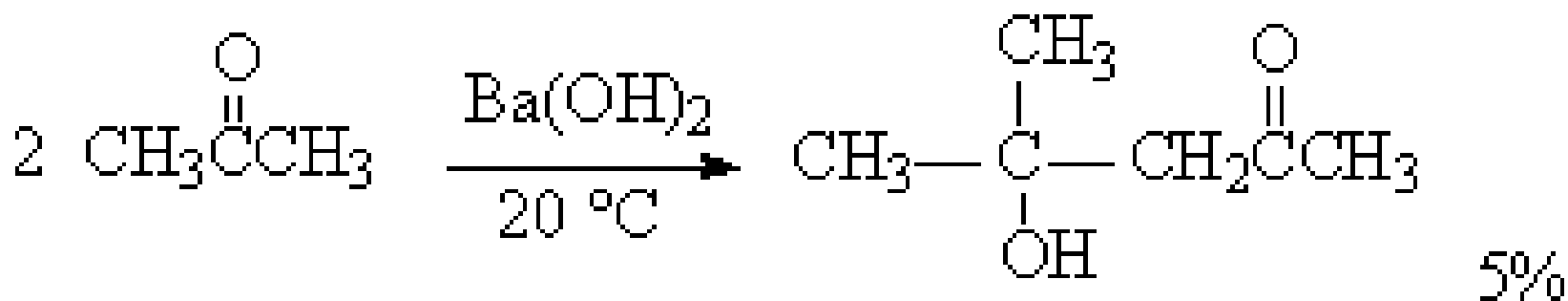
应用： β -羟基醛可被氧化成 β -羟基酸或 β -羧基酸。



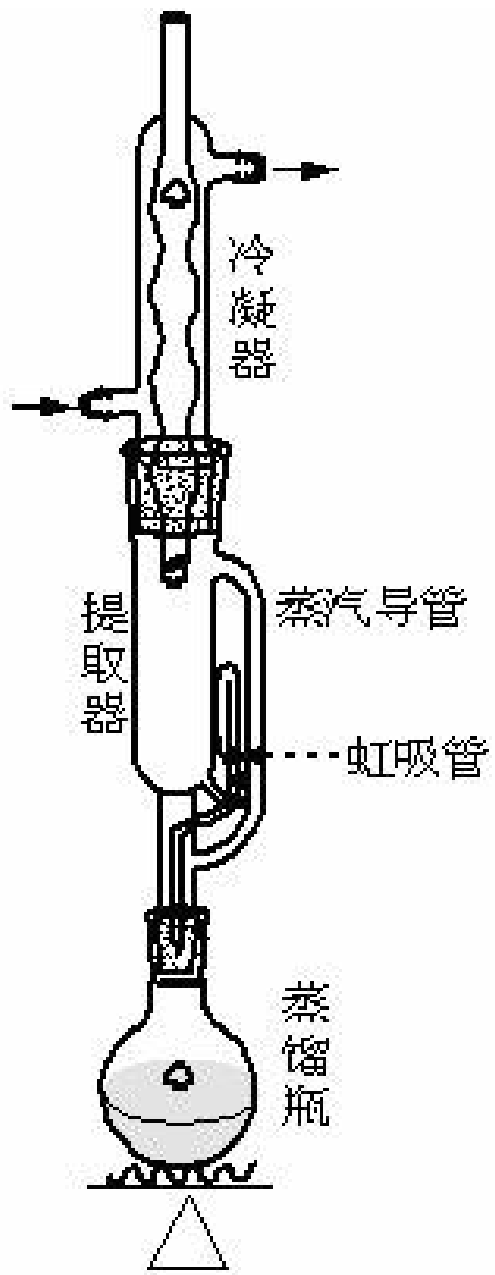


(2) 酮的缩合反应

酮在同样的条件下，也可发生缩合反应形成 β -羟基酮，但反应的平衡大大偏向于反应物一方，所得的缩合产物的产率很低：

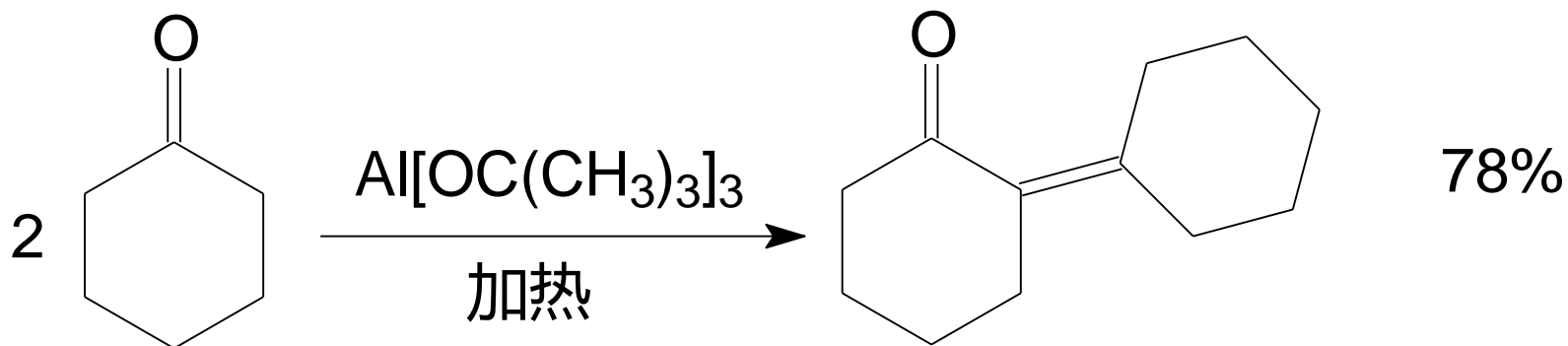
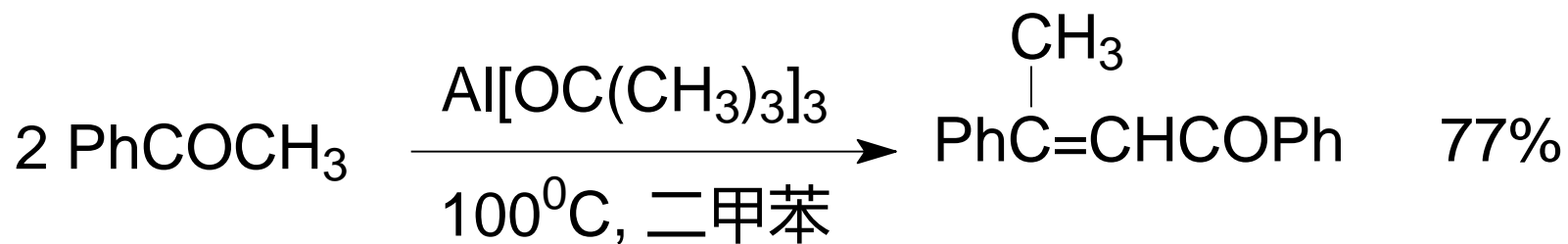


如果设法将产物从平衡体系中移去，使平衡不断向右移动，也能得到较高产率（70%）的缩合产物（采用[脂肪提取器](#)，实验茶叶中咖啡因的提取用到）。 89



脂肪提取器（索氏提取器）

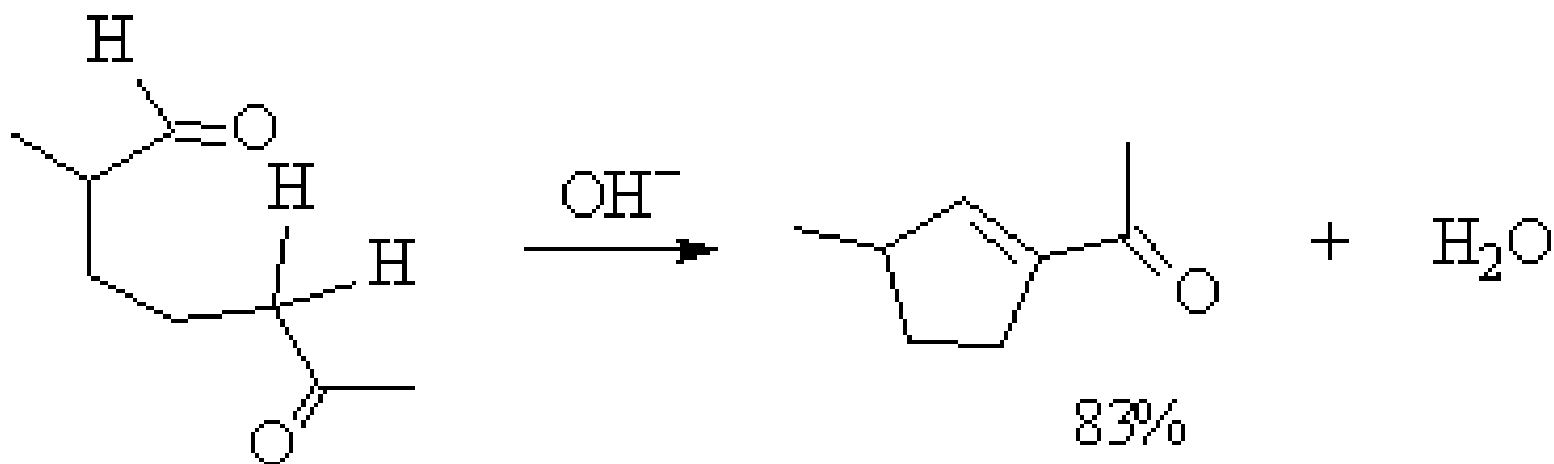
某些酮在叔丁醇铝作用下，加热得到 α, β -不饱和酮。



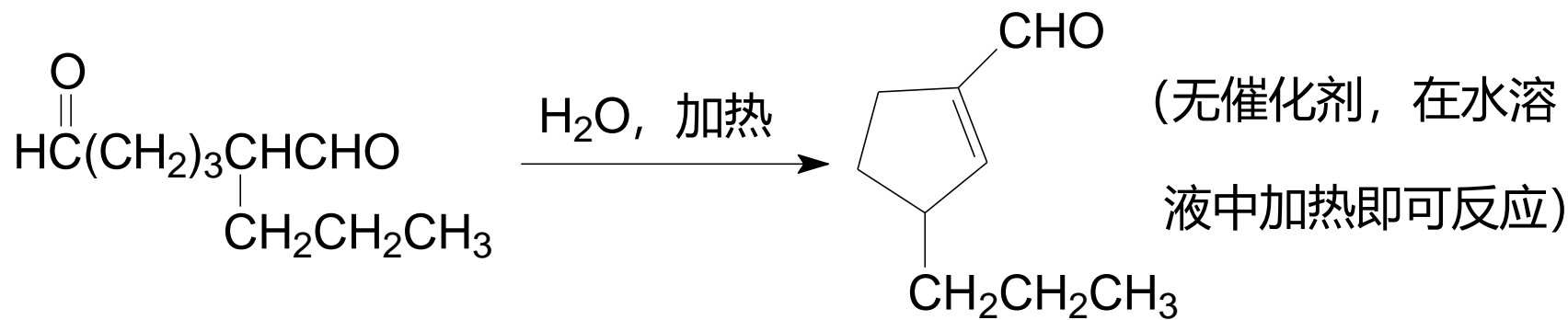
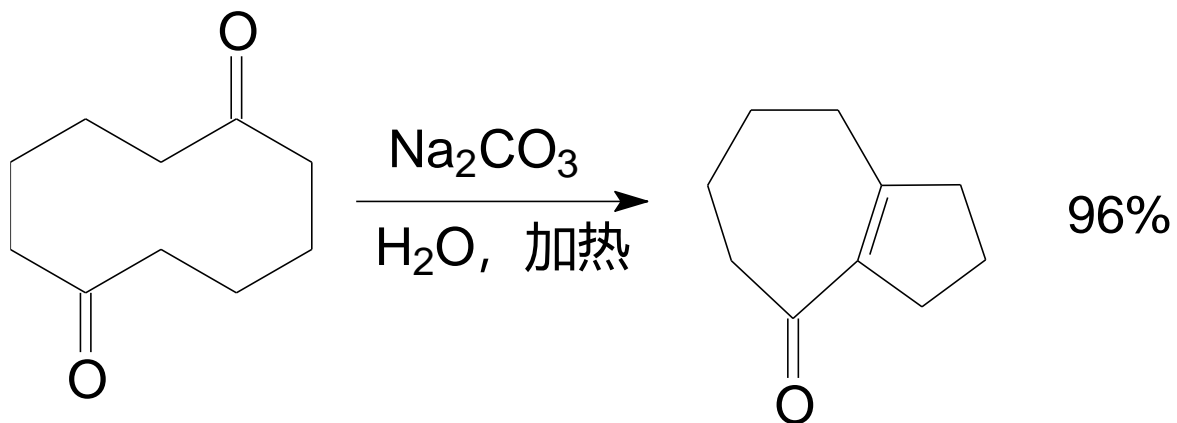
(3) 分子内缩合

二羰基化合物发生分子内缩合能顺利地形成环状化合物，是合成环状化合物的重要方法。

例如：

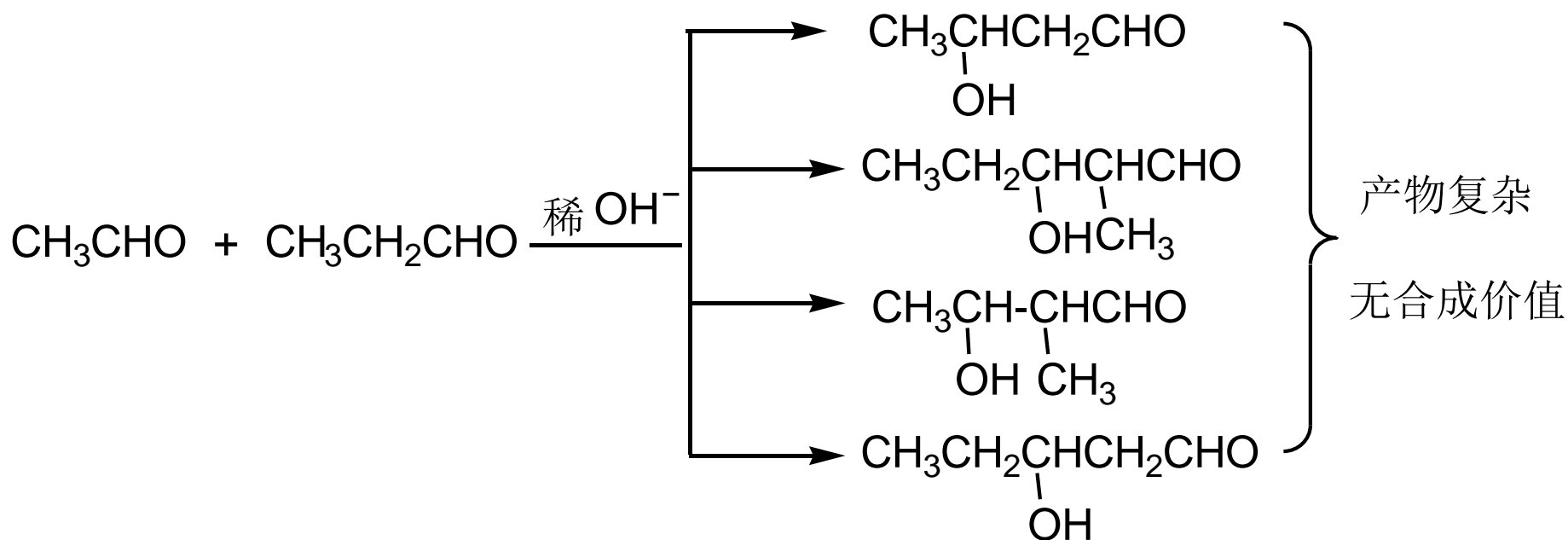


一般优先形成较稳定的五、六员环。

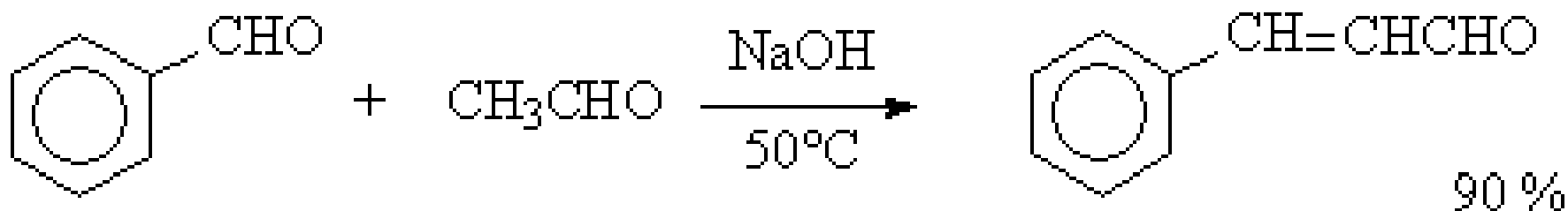


(4) 交叉的醇醛缩合

如果醇醛缩合发生在不同的醛或酮之间，且彼此都有 α -H，则可得到四种缩合产物，因而没有制备价值。

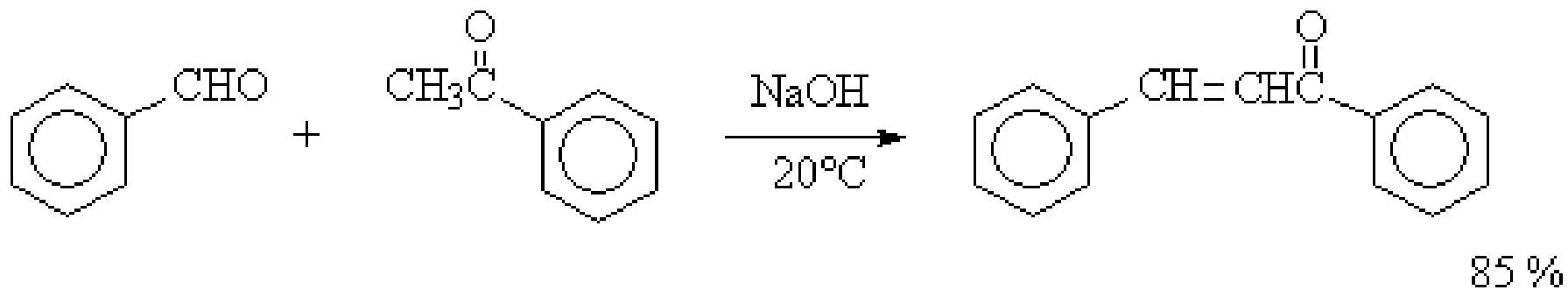


一个反应物含 α -H，另一个不含 α -H，可得到产率较高的单一产物。

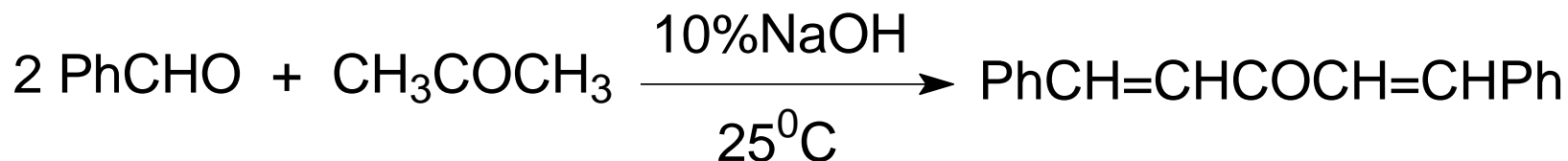
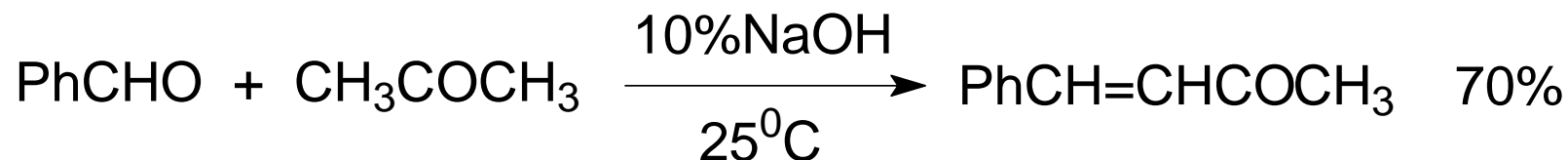


因为PhCHO无 α -H，无法自身缩合，在反应中，只能由苯甲醛提供羰基，乙醛提供 α -H，虽然乙醛可以发生自身缩合，但我们可以从实验方法上减少这种自身缩合的可能性。

反应时将PhCHO和NaOH溶液混合，再慢慢滴加CH₃CHO，则·CH₂CHO的浓度很低，一经生成立即和大量存在的PhCHO反应，即可得到单一的产物。

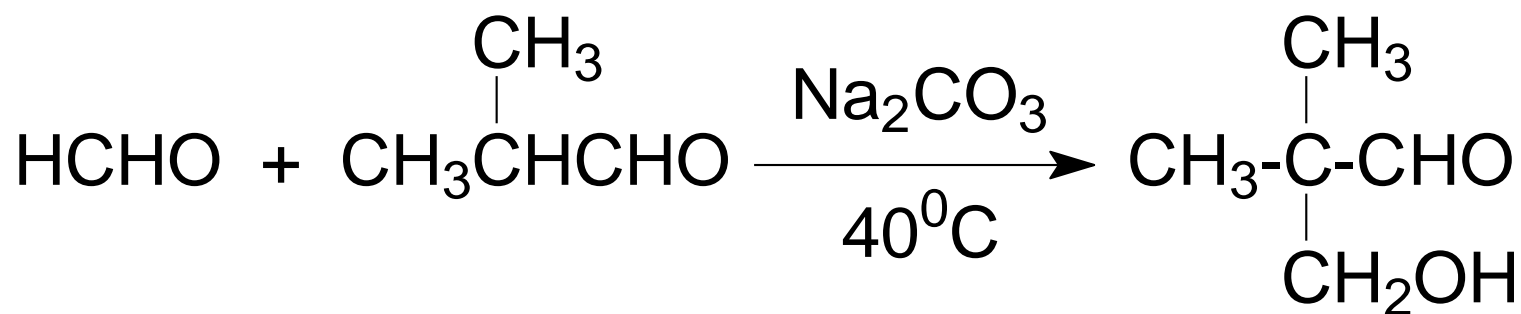


苯甲醛与丙酮根据物料比的不同而生成不同的产物。

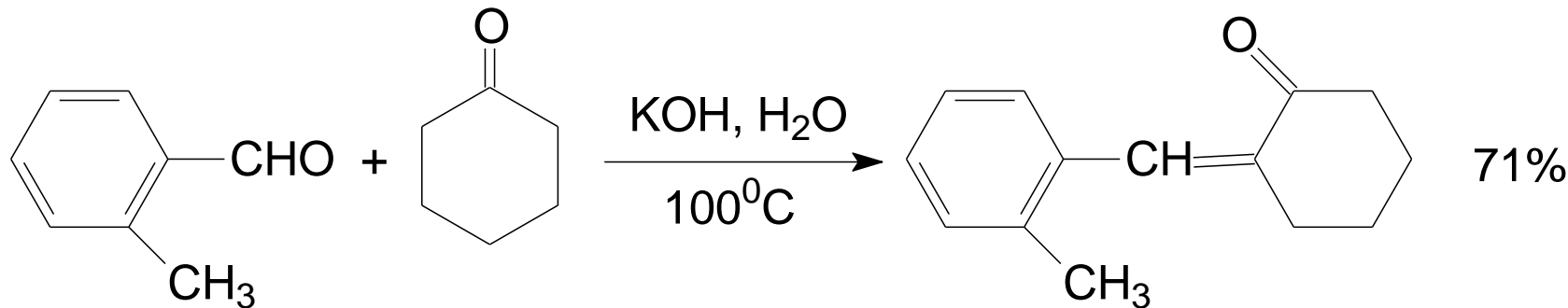


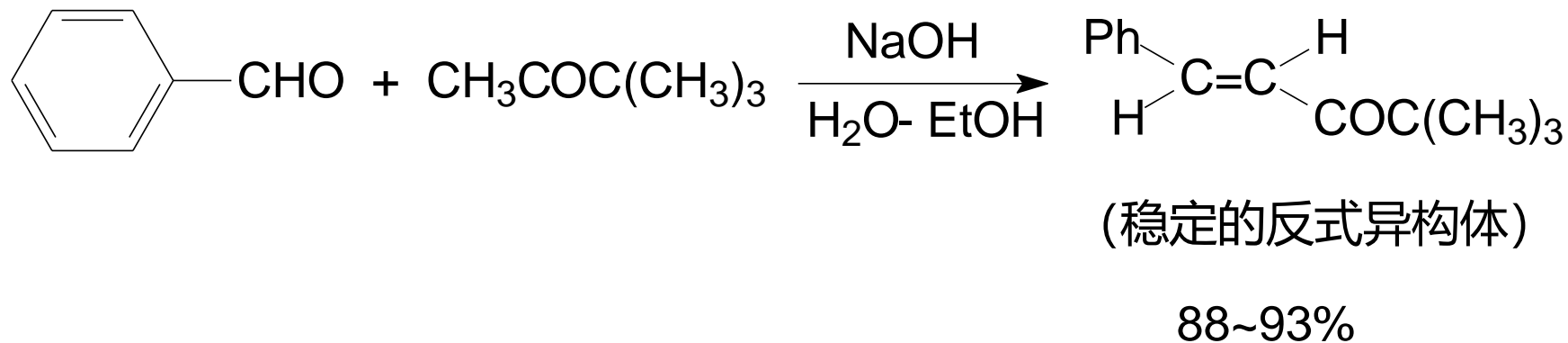
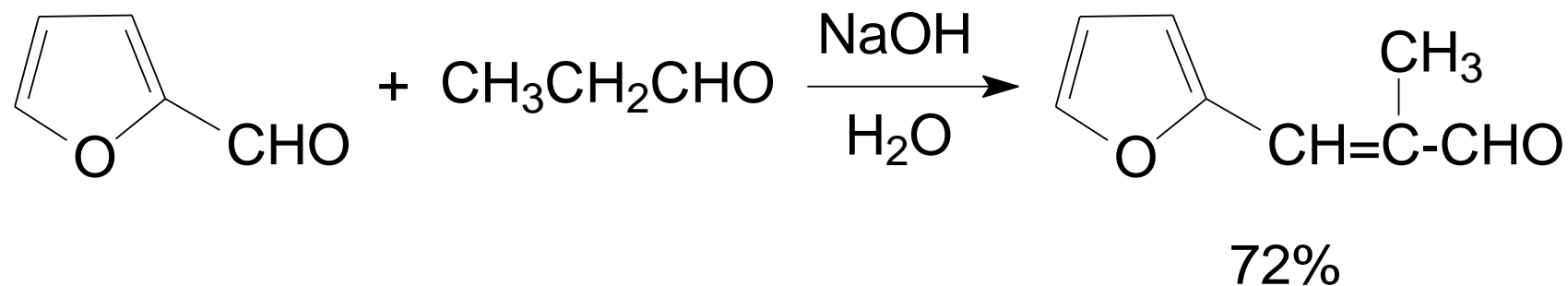
在这里，都是苯乙酮或丙酮提供 α -H，与PhCHO缩合，因为酮羰基活性较低，自身缩合产物很少。

甲醛也没有 α -H，与其它有 α -H的醛酮发生交叉缩合时，也得到单一的产物。

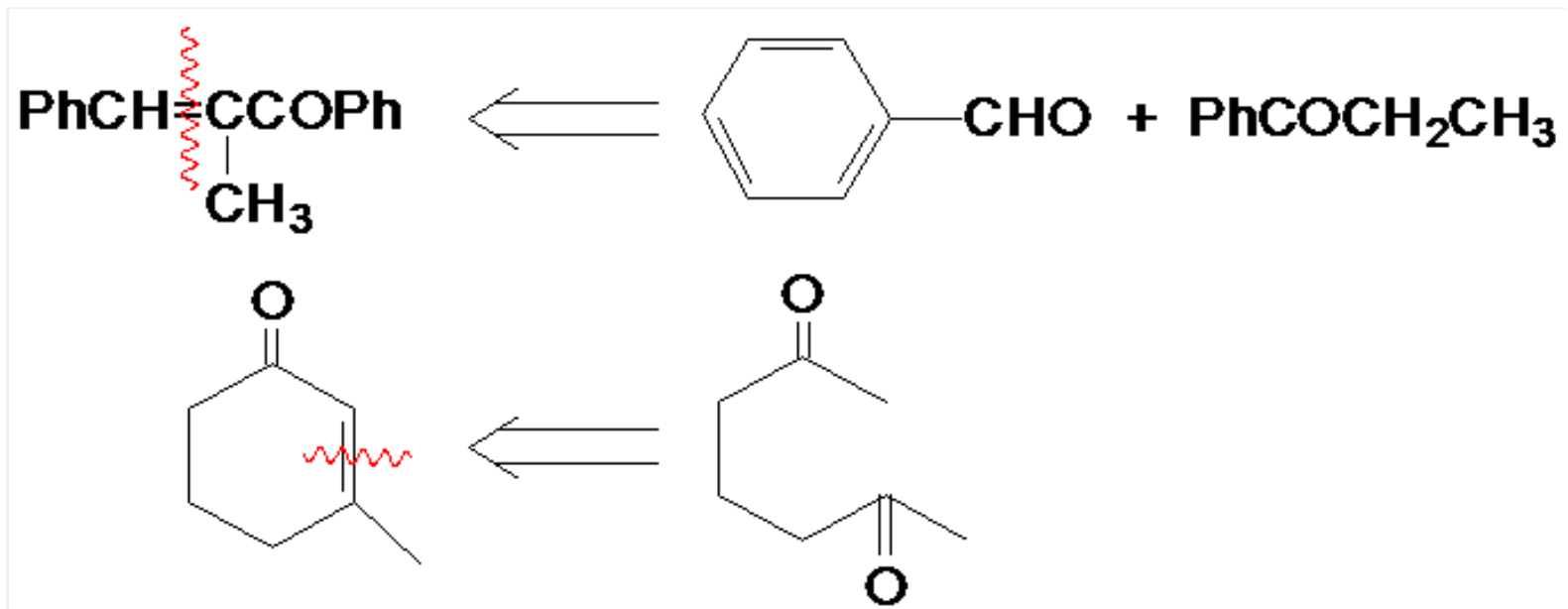


交叉缩合的实例很多，此反应可广泛应用于合成。



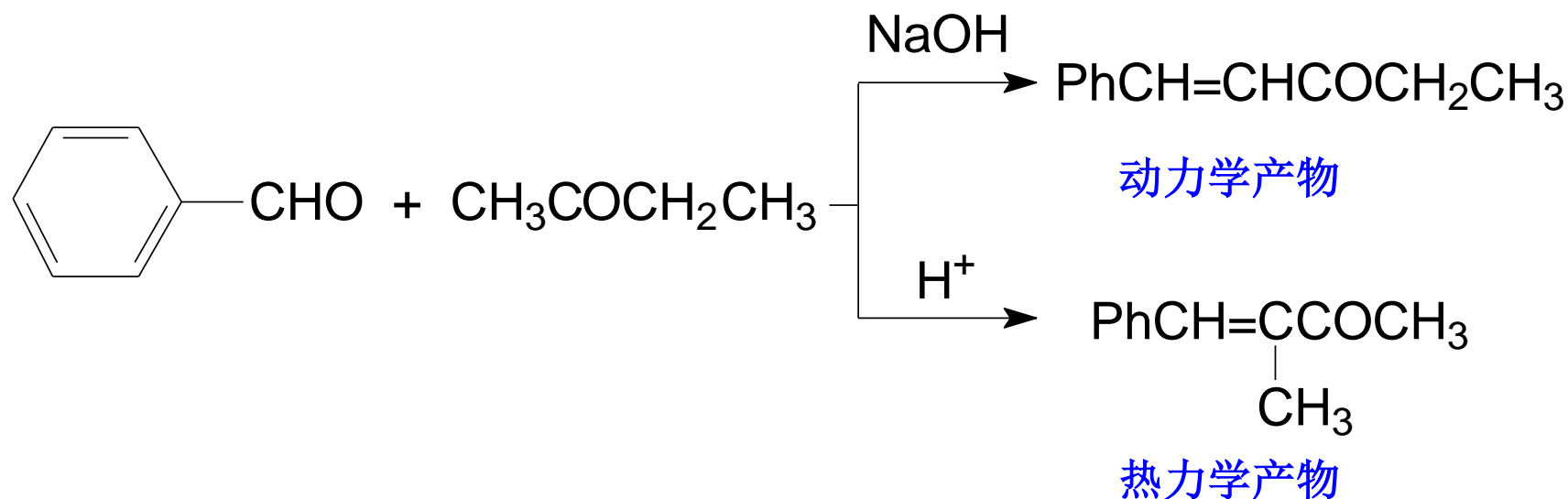


应用：在实验室通过羟醛缩合，能够合成多种化合物，使用这种方法的关键是剖析目标化合物的结构，选择适当的醛酮原料。



(5) 定向羟醛缩合反应

当脂肪酮有两个不同烃基时，碱催化缩合一般优先发生在取代较少的 α -C上，酸催化缩合发生在取代较多的 α -C上。



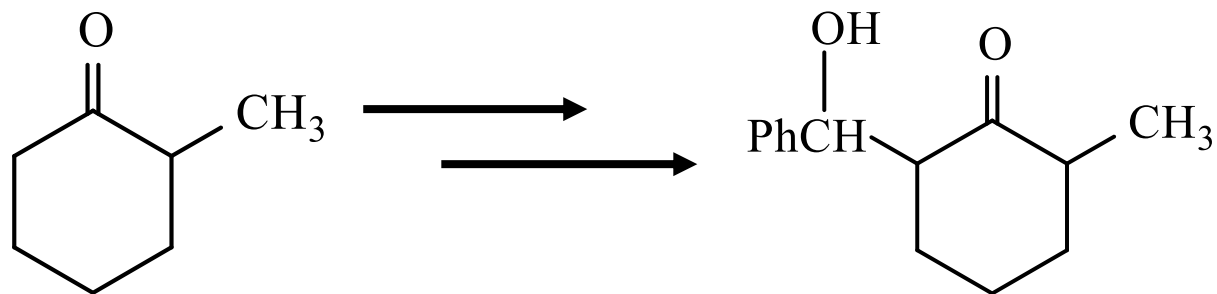
但选择性不是很高，常常得到混合物。

需要解决两个问题：

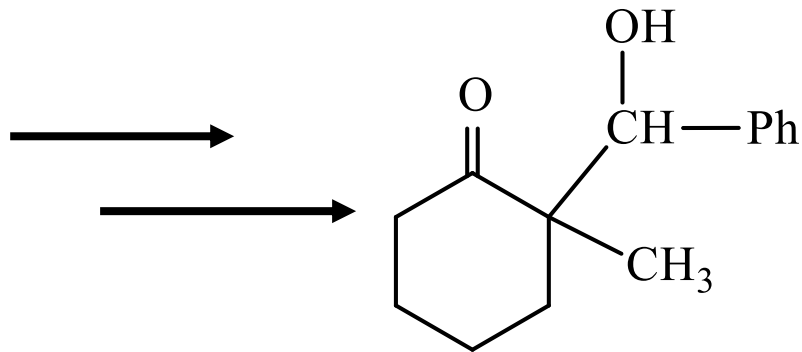
(1) 两个反应物都有 α -H时，到底哪个出 α -H，哪个出羰基？

(2) 不对称酮发生羟醛缩合反应时，提供哪一侧的 α -H参与反应？

例1 提供哪个 α -H

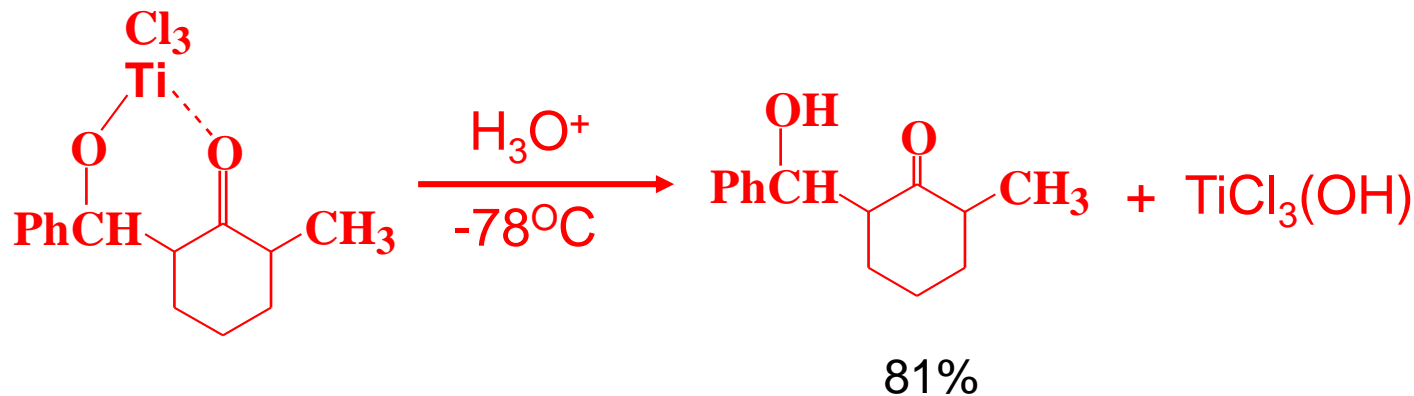
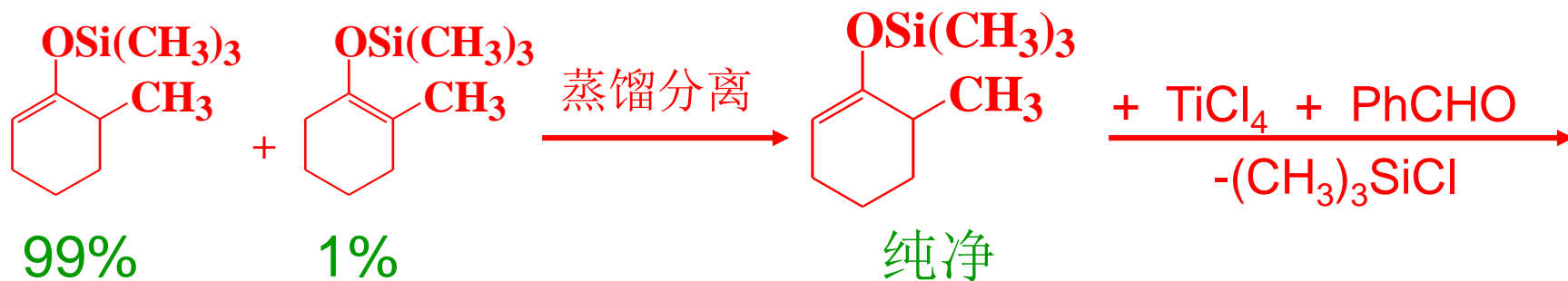
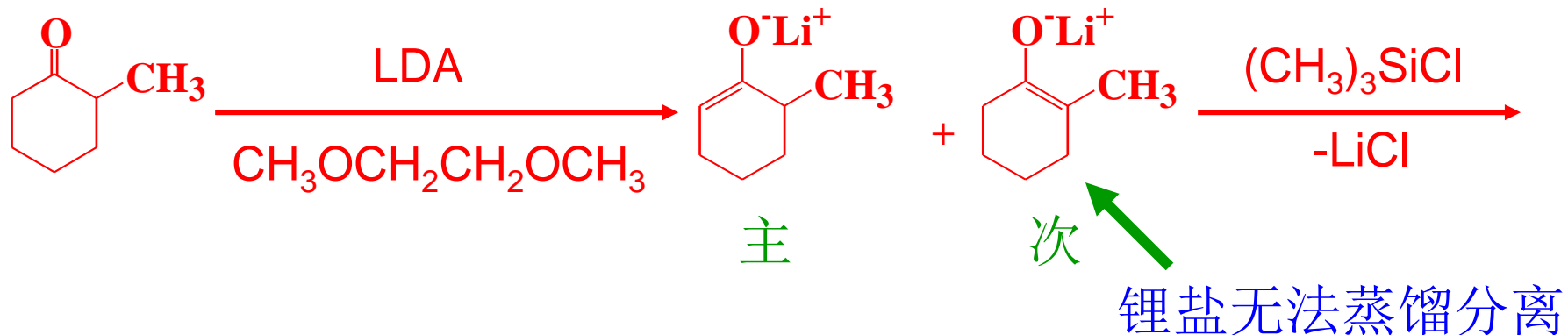


动力学产物



热力学产物

动力学产物合成

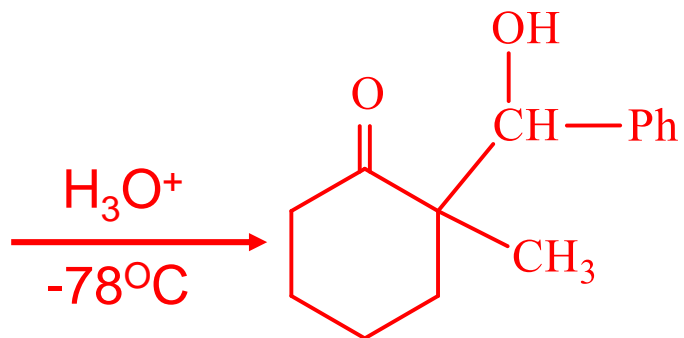
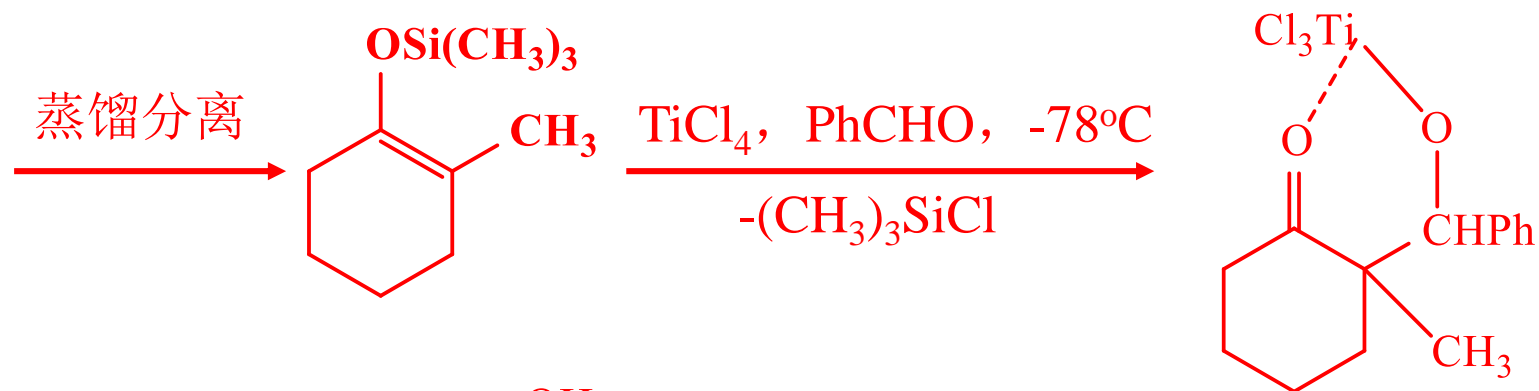
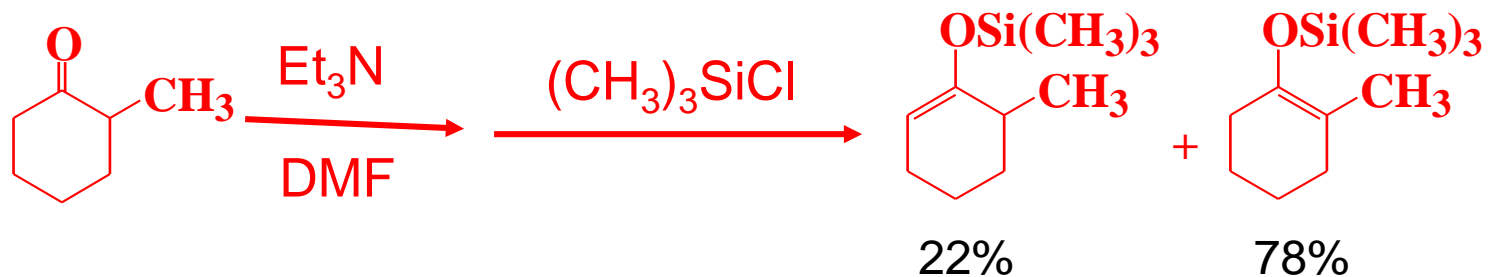


LDA: $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ 二异丙胺的锂盐, 碱性强, 位阻大

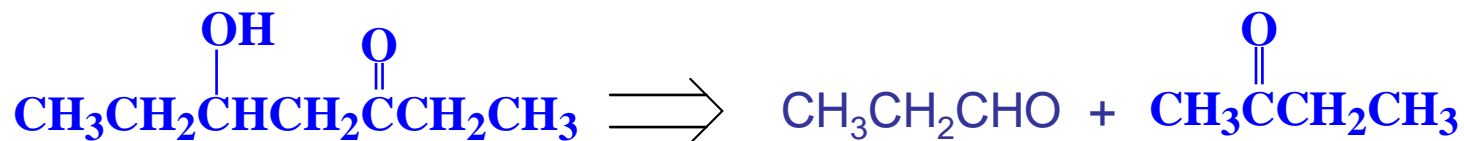


碱	共轭酸	pKa
$[\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2]^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	~20
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	31.5
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$	40

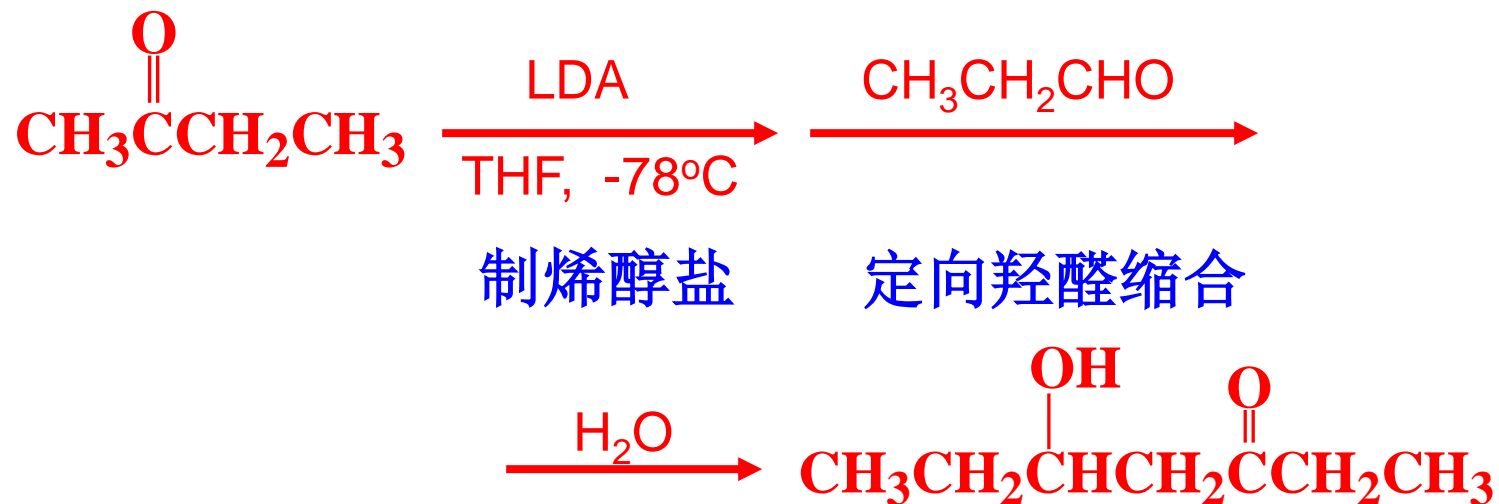
热力学产物合成



例2: 羟醛缩合, 酮出 α -H, 醛出羰基

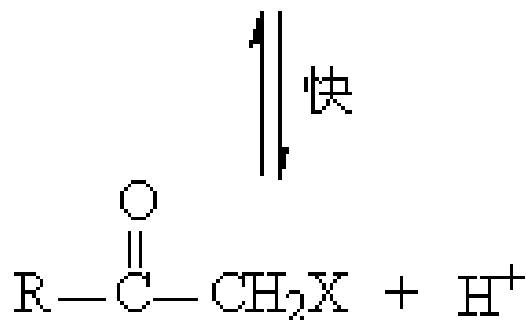
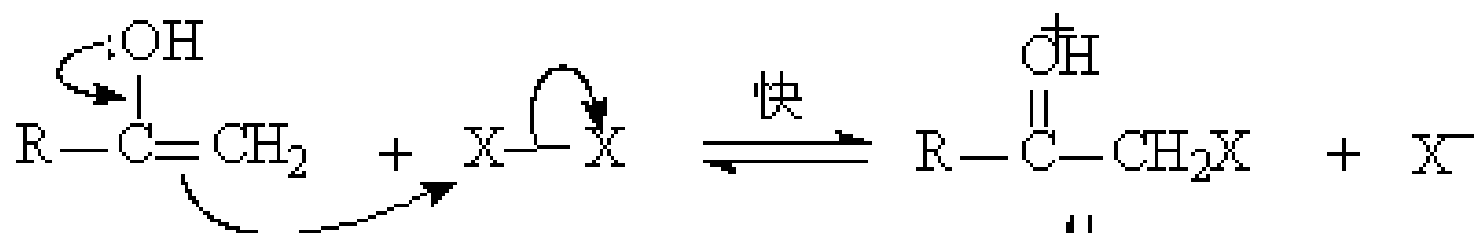
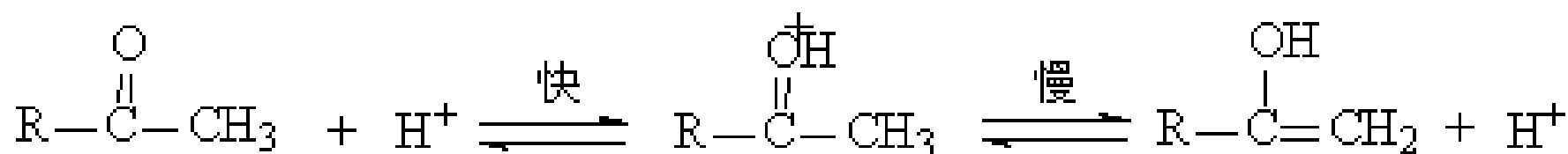
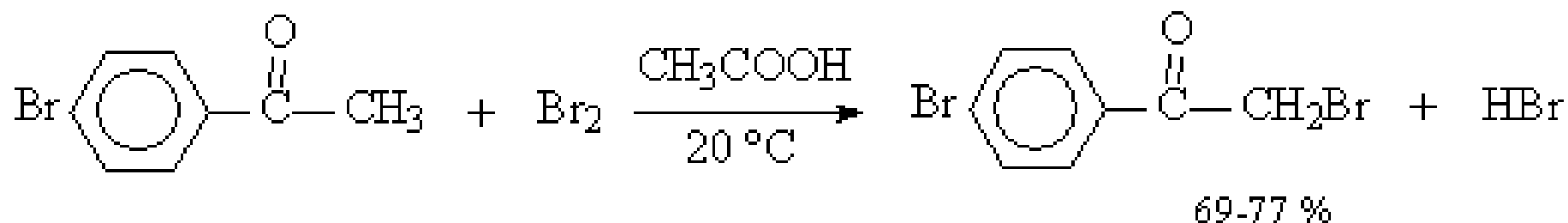


合成:



3、卤代反应

(1) 酸催化下的卤代

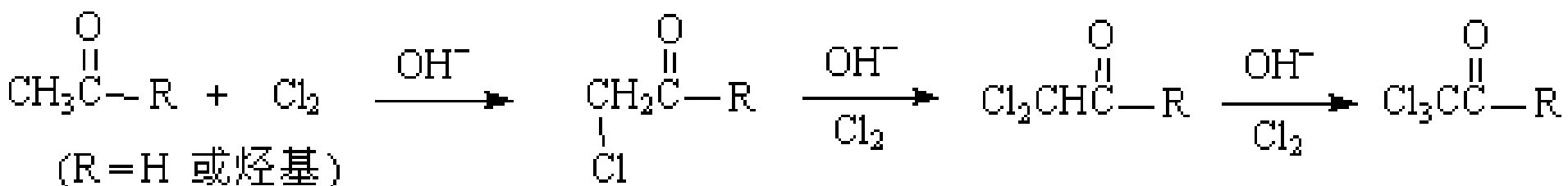


$$v = k[\text{酮}][\text{H}^+]$$

醛酮在酸催化下卤代，一般可以控制在一卤代阶段。

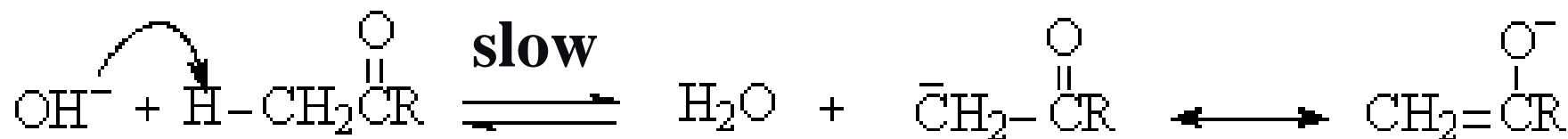
因为当在 α -位导入一个卤原子，由于-X的吸电子作用而降低羰基氧的电子云密度，减弱了接受质子的能力，而羰基氧接受质子是醛酮在酸性溶液中转变为烯醇式的必要条件。因此在酸性条件下，未取代的醛酮卤代的速度要快于 α -卤代醛酮。故反应可停留在一卤化物的阶段。

(2) 碱催化下的卤代反应



$$v = k[\text{酮}][\text{B}^-]$$

反应机理:



特点:

1、反应速度比酸催化下的卤代反应快;

因为在 OH^- 协助下, 夺取 H^+ , 使烯醇负离子的生成速度快, 并且烯醇负离子的亲核性强, 与卤素反应非常容易。

2、反应很难控制在一卤代阶段。

由于氯原子的吸电子性, 氯代醛(酮)上的 α -氢原子比未取代的醛(酮)的 α -氢更加偏酸性, 因此第二个氢更容易被 OH^- 夺取并进行氯代。同理, 第三个氢比第二个氢更易被 OH^- 夺取而被氯代。最后的结果是 α -C上的H全部被取代。

酸碱催化下反应机理的比较

酸催化的反应机理

1 只要加极少量的酸，因为反应一开始就会产生酸，此酸就能自动起催化作用。因此反应有一个诱导期，一旦酸产生，反应就会很快发生。

2 对于不对称的酮，卤化反应的优先次序是：（关键是形成烯醇式）
 $\text{COCHR}_2 > \text{COCH}_2\text{R} > \text{COCH}_3$

3 $V_{\text{一元卤化}} > V_{\text{二元卤化}} > V_{\text{三元卤化}}$
通过控制卤素的用量，可将卤化反应控制在一元阶段。

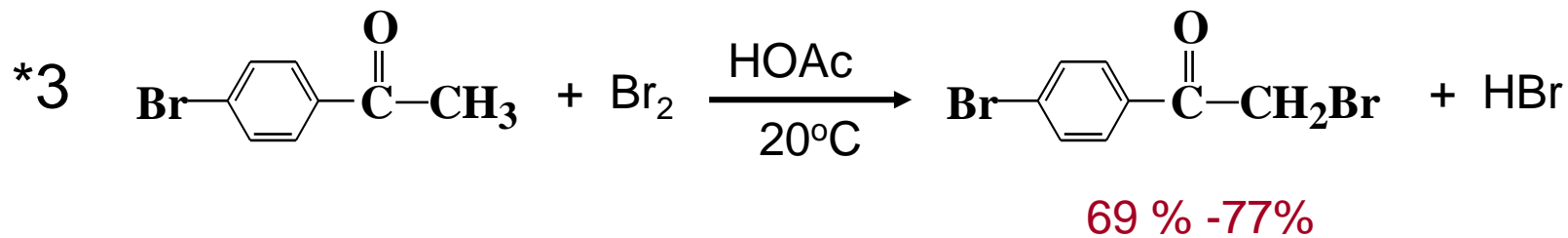
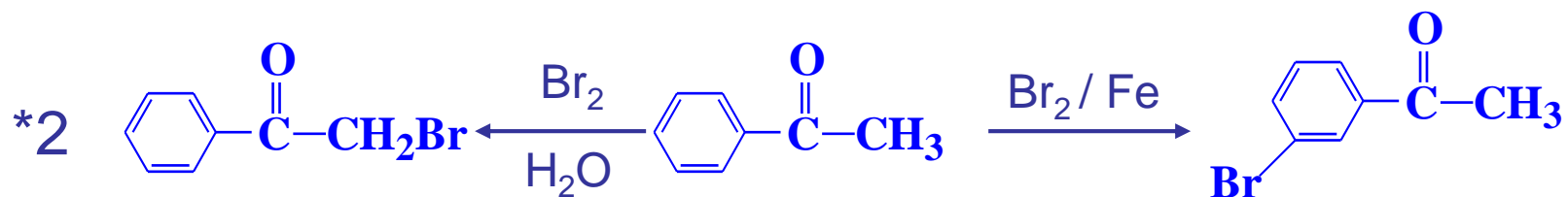
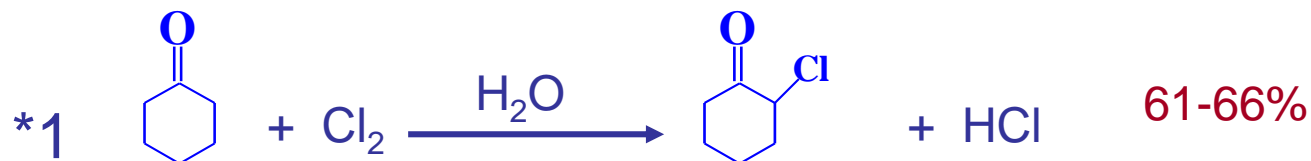
碱催化的反应机理

1 碱催化时。碱用量必须超过1mol,因为除催化作用外，还必须不断中和反应中产生的酸。

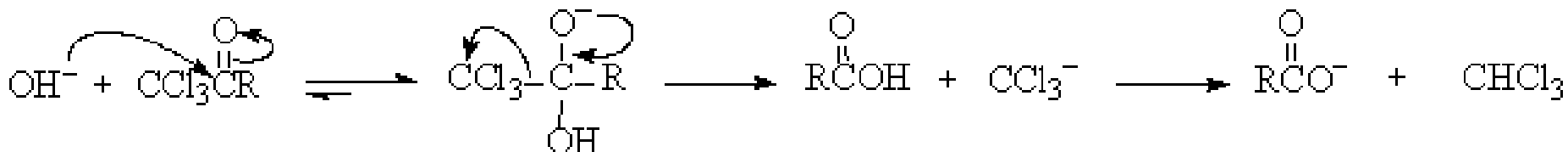
2 对于不对称的酮，卤化反应的优先次序是：（关键是夺取 $\alpha\text{-H}$ ）
 $\text{COCHR}_2 < \text{COCH}_2\text{R} < \text{COCH}_3$

3 $V_{\text{一元卤化}} < V_{\text{二元卤化}} < V_{\text{三元卤化}}$
卤化反应不能控制在一元卤化阶段。

实例



(3) 卤仿反应



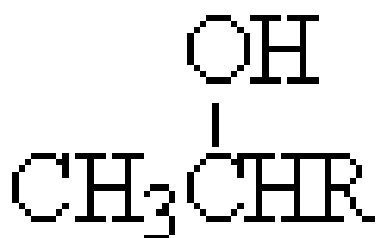
$\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ 和 I_2 。由于反应生成卤仿，称为**卤仿反应**。

卤素是碘，得到 CHI_3 黄色沉淀，可鉴别甲基酮。

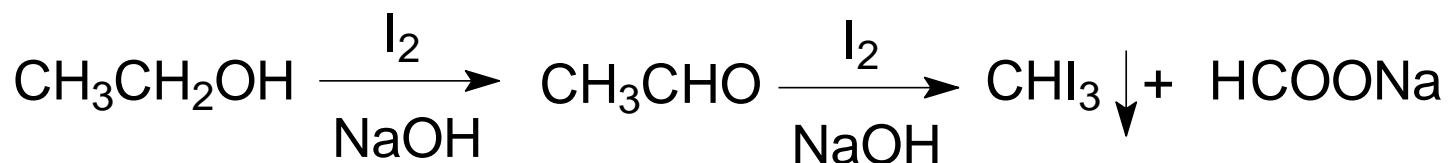
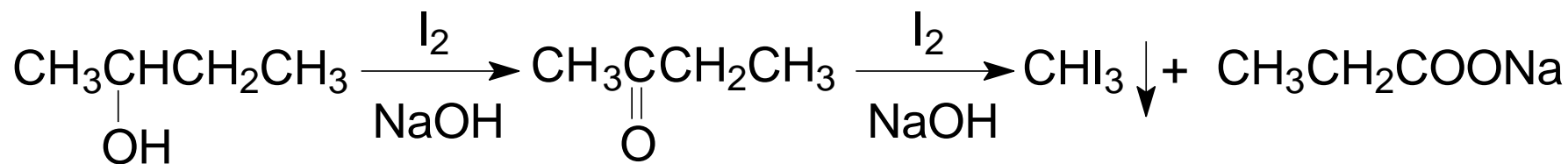
注意：作为鉴别甲基酮的方法，只能用碘仿反应，因为 CHCl_3 和 CHBr_3 是无色液体，不易观察。

无甲基的醛酮不发生卤仿反应。

此外，具有下列结构的化合物也有卤仿反应，原因是 NaXO (X_2 在 NaOH 溶液中形成 NaXO)能够把该醇氧化为甲基醛酮。

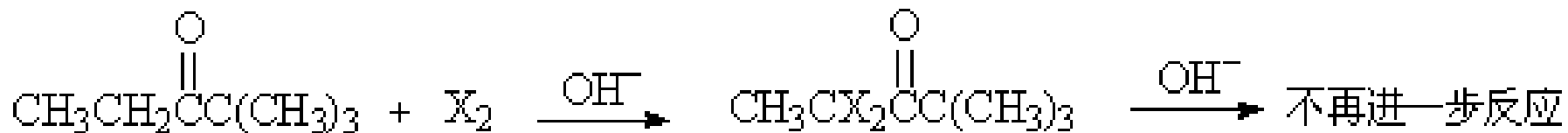


$\text{R} = \text{H}, \text{烷基}, \text{芳基}$



注意:

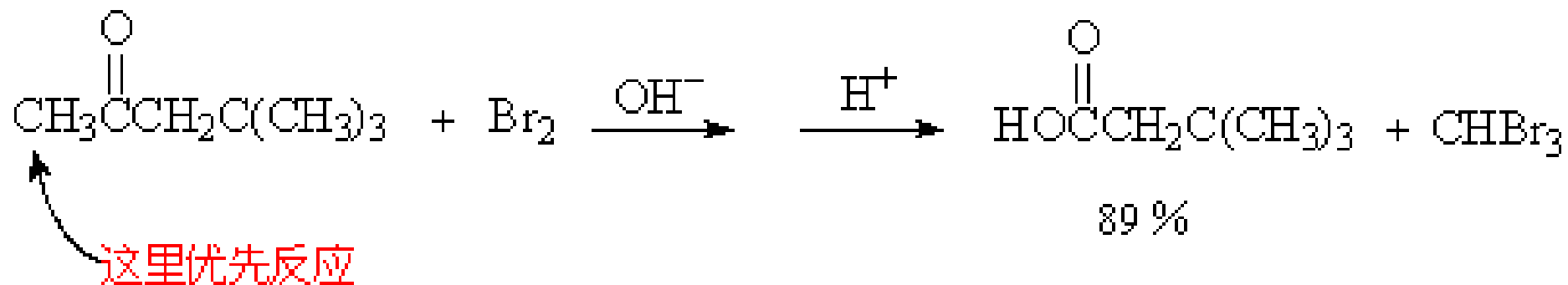
1. 只要有 α -氢就能发生 α -卤代, 且在碱性条件下会把所有 α -氢全部取代。但若不是甲基酮, 反应就停留在卤代一步。



2. 反应温度要低, 一般在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。较高的温度会使 NaXO 分解从而不能正常反应。

3. 卤仿反应常用来由甲基酮合成少一个碳原子的羧酸。

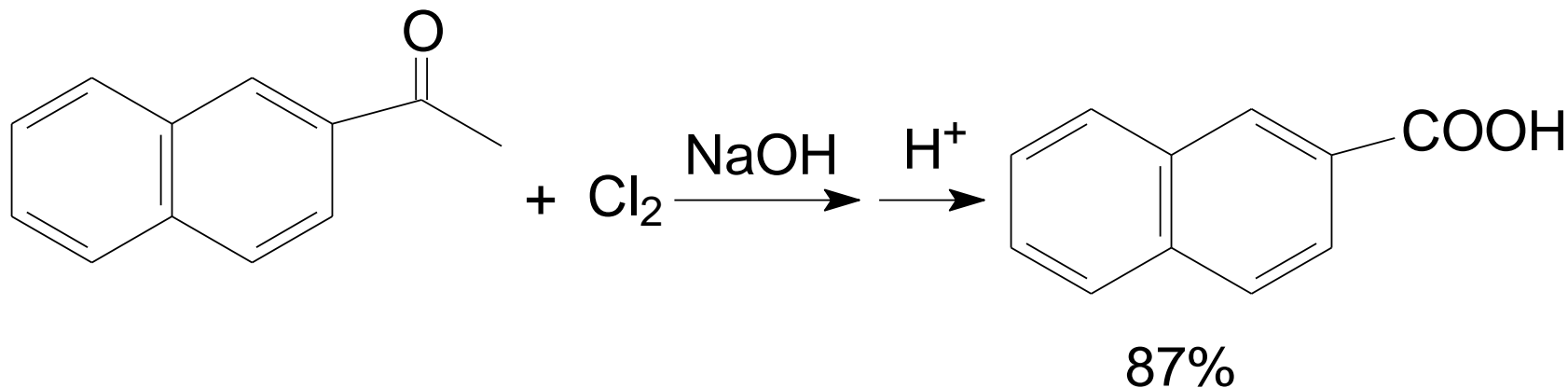
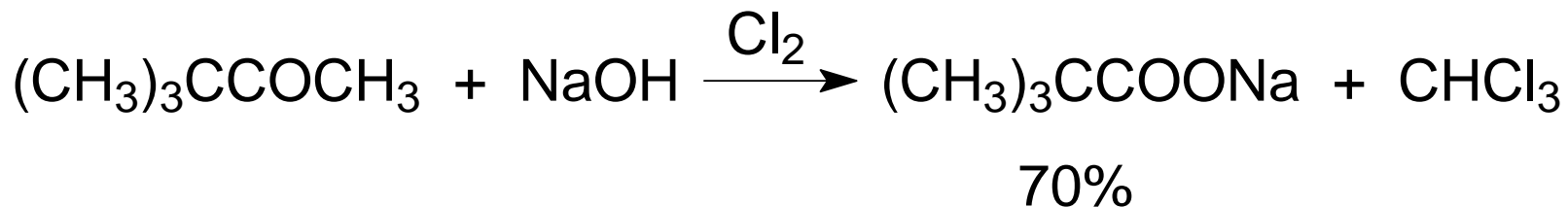
4. 不对称的酮与卤素在碱性条件下反应，酸性较强的 α -H优先反应：



应用:

1、鉴别分子中 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 或 $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$ 结构单元;

2、制备少1个C的羧酸。

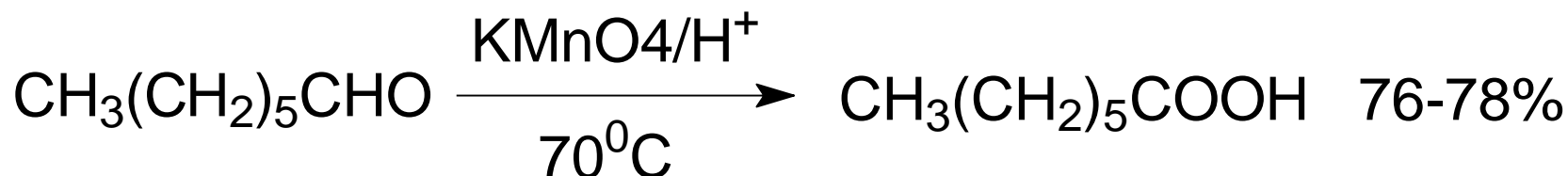


三、醛酮的氧化和还原

1、氧化反应

(1) 强氧化剂氧化

KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ 等强氧化剂易将醛氧化成酸。



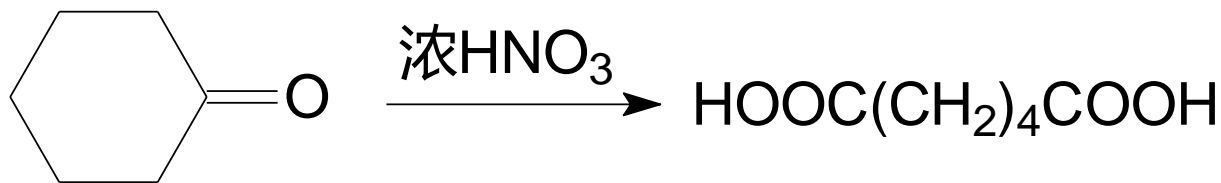
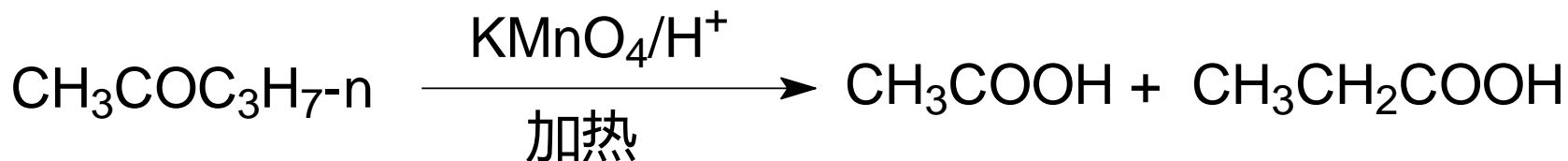
芳环侧链的-CHO在温和条件下氧化，可保留侧链。



在较高温度强烈条件下氧化则生成苯甲酸。

酮一般不易氧化，在强氧化剂作用下，加热，发生C-C键断裂得两分子酸，断裂方式与酮的结构有关，一般羰基随较小的烷基走，叫**波波夫规则**。

由于生成小分子羧酸混合物，这种反应无制备价值。但某些结构对称的环酮氧化断裂时，得单一产物，有制备价值。



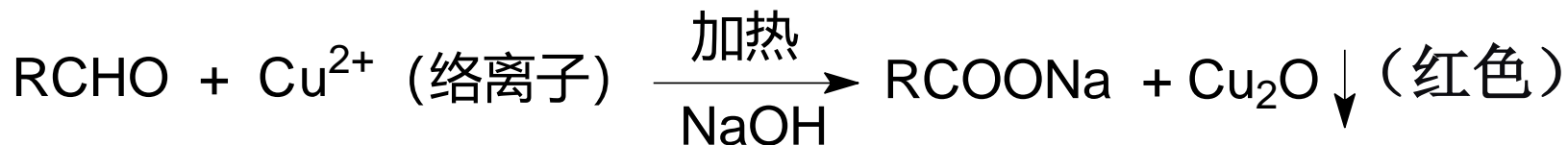
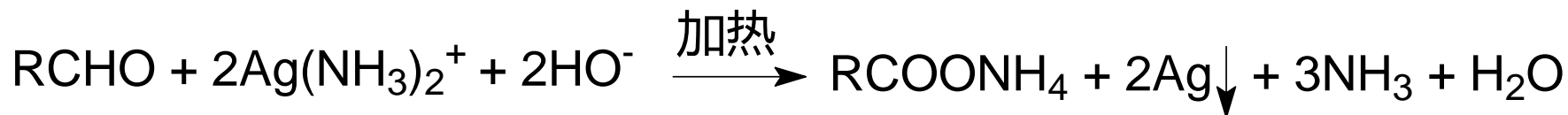
(2) 弱氧化剂的氧化

弱氧化剂:

Tollens试剂 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ AgNO_3 的氨水溶液

Fehling试剂 Cu^{2+} (络合物) CuSO_4 的 Cu^{2+} 在碱性酒石酸钠钾中成为深蓝色的络合物

这两种氧化剂都能使脂肪醛氧化，生成相应的羧酸盐。



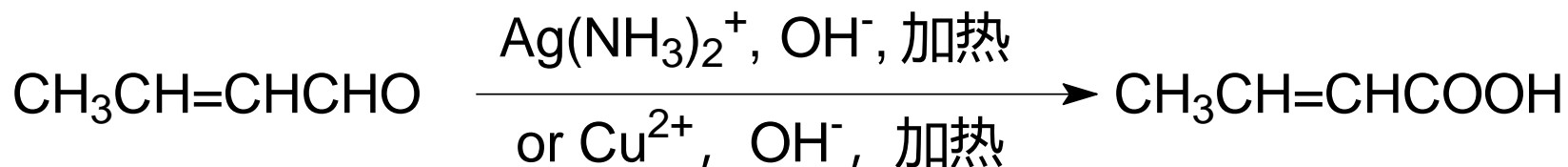
前一个反应若在洁净的玻璃器皿中进行，金属银就沉积在壁上形成银镜，称为**银镜反应**，工业上作镜子或玻璃镀银就是利用这个反应。

这两种试剂都不能使酮氧化，故可用它鉴别醛酮。

Fehling试剂只氧化脂肪醛，不氧化芳香醛和酮。

Tollens试剂可氧化脂肪醛和芳香醛。

这两种试剂对C=C无影响，不饱和醛可被选择性地氧化成不饱和酸。



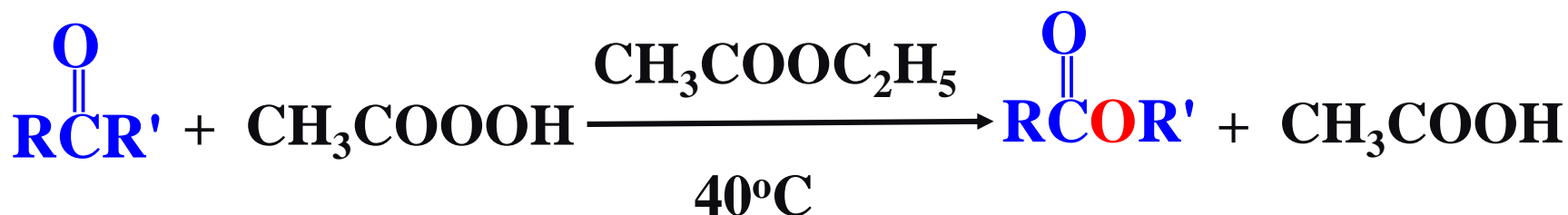
(3) Baeyer-Villiger 氧化反应

醛在空气中可自动氧化成羧酸，称为Baeyer-Villiger氧化反应。



所以醛一般都储存在棕色瓶中，置于阴暗处，防止它们自动氧化。

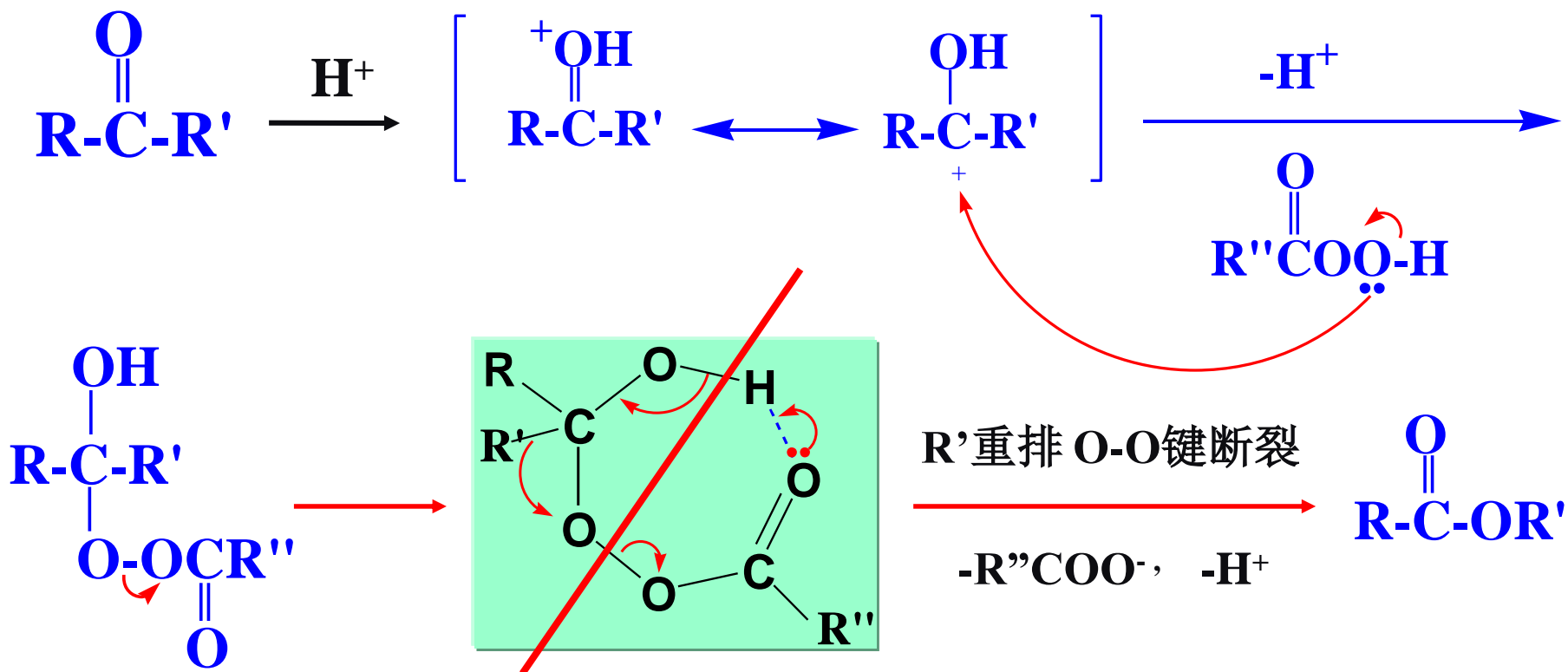
酮对很多氧化剂是稳定的，但它可以被过氧酸氧化成酯。



常用的过酸有：

- (1) 一般过酸 + 无机强酸 (H_2SO_4)
- (2) 强酸的过酸： CF_3COOOH
- (3) 一般酸 + 一定浓度的过氧化氢(产生的过酸立即反应)。

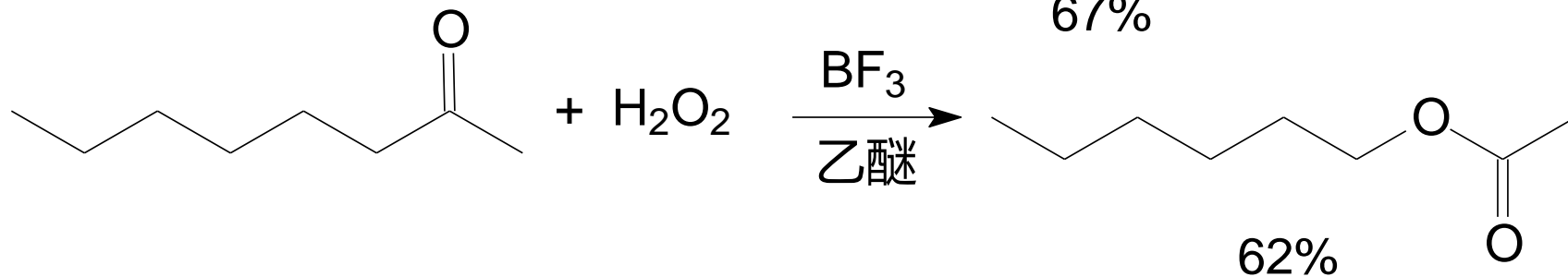
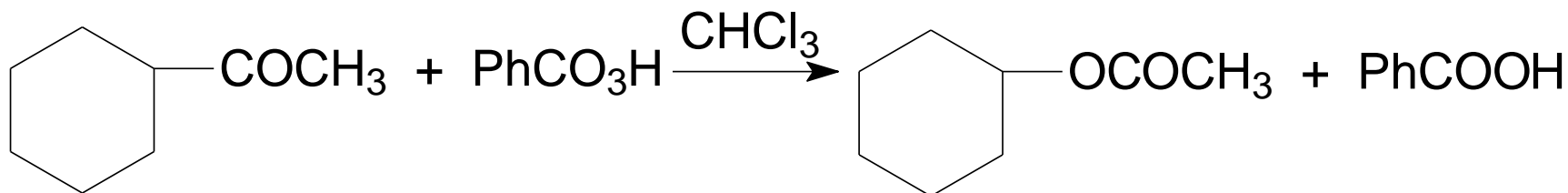
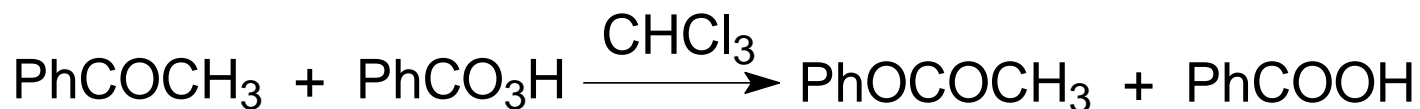
反应机理



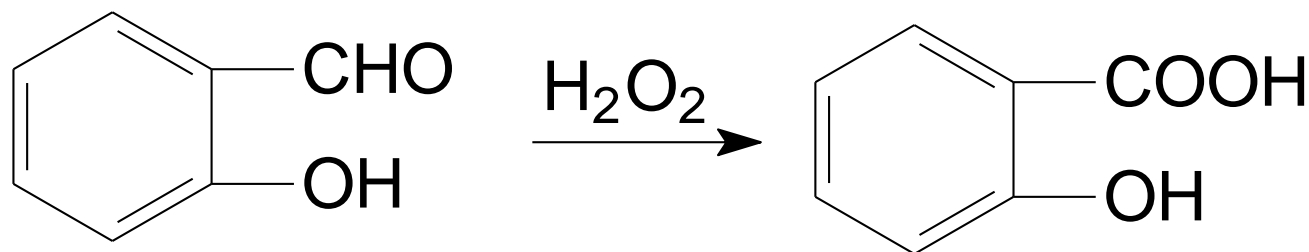
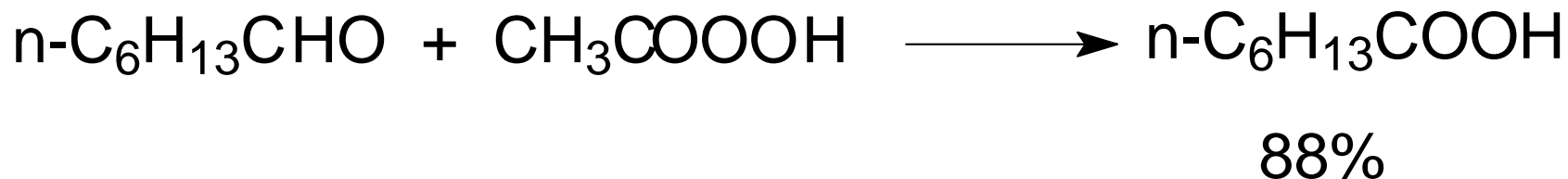
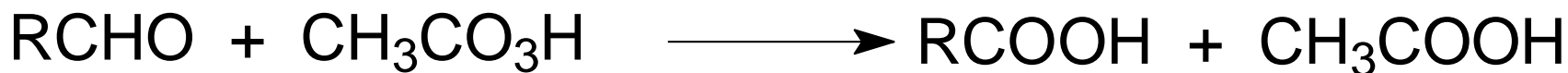
R'重排优先次序:

H > 3^oC > 2^oC > PhCH₂ > Ph > 1^oC > CH₃(北大)

在芳基中，芳环上有给电子基优先迁移。



醛在被过氧酸氧化时，优先迁移基团是H，主要产物是羧酸。



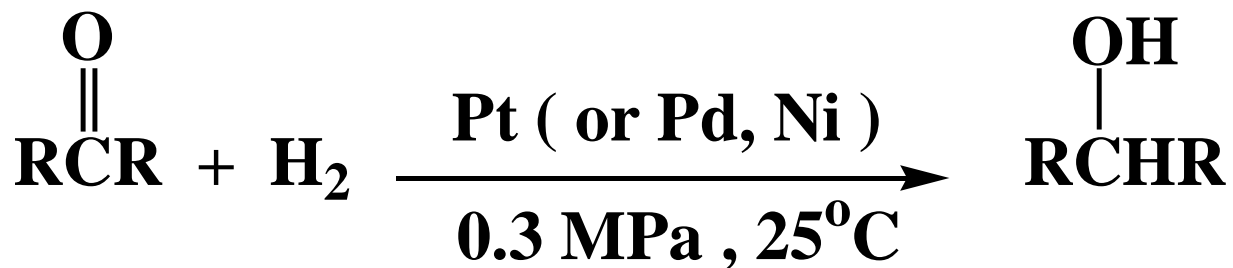
合成上应用：提供一种由酮制备酯的简便方法。

2、还原反应

(1) 还原成羟基

A、催化氢化

醛酮在Pt, Ni等催化剂下加H₂, 生成伯醇或仲醇

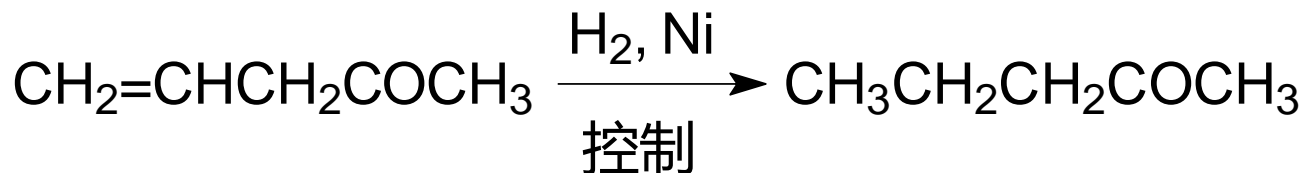
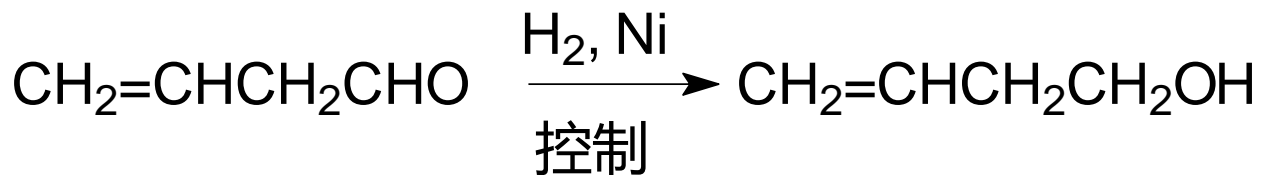


与C=C相比，C=O的催化氢化活性：

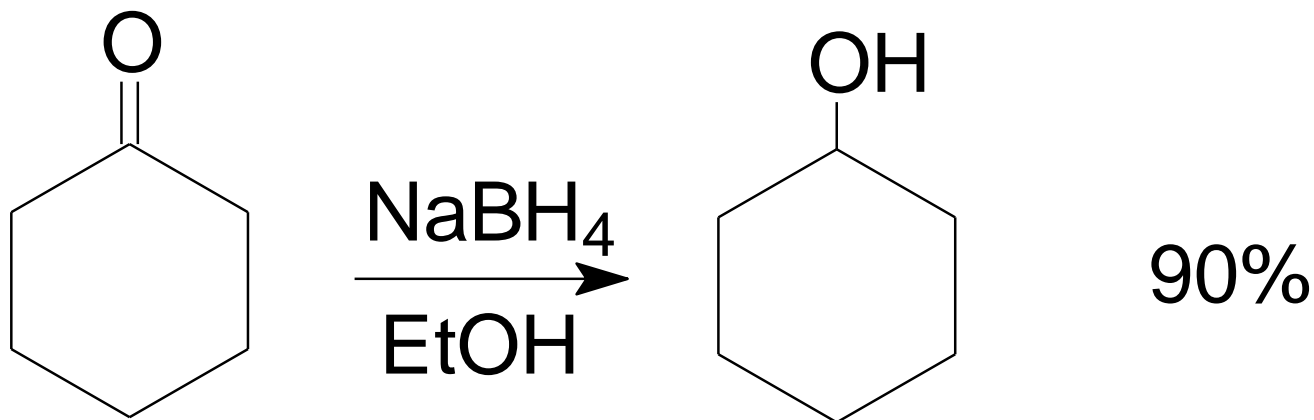
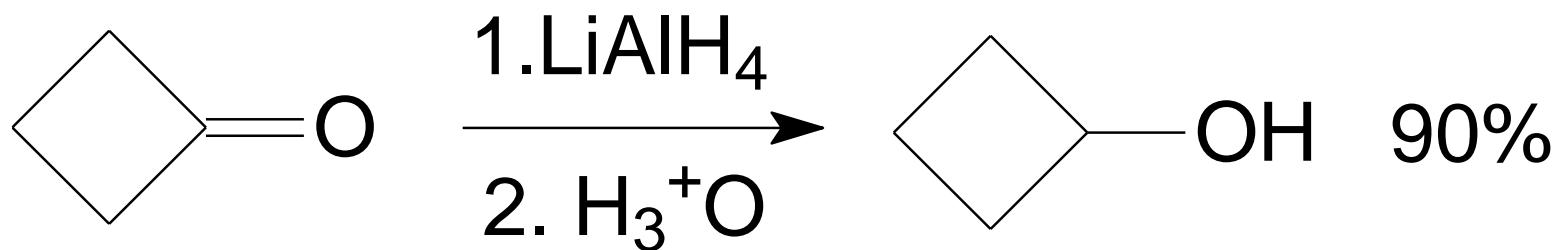
双键孤立时：反应活性为 $\text{RCHO} > \text{C=C} > \text{RCOR}'$

双键共轭时：控制条件，先C=C，再C=O；

不控制条件，两个同时被还原；



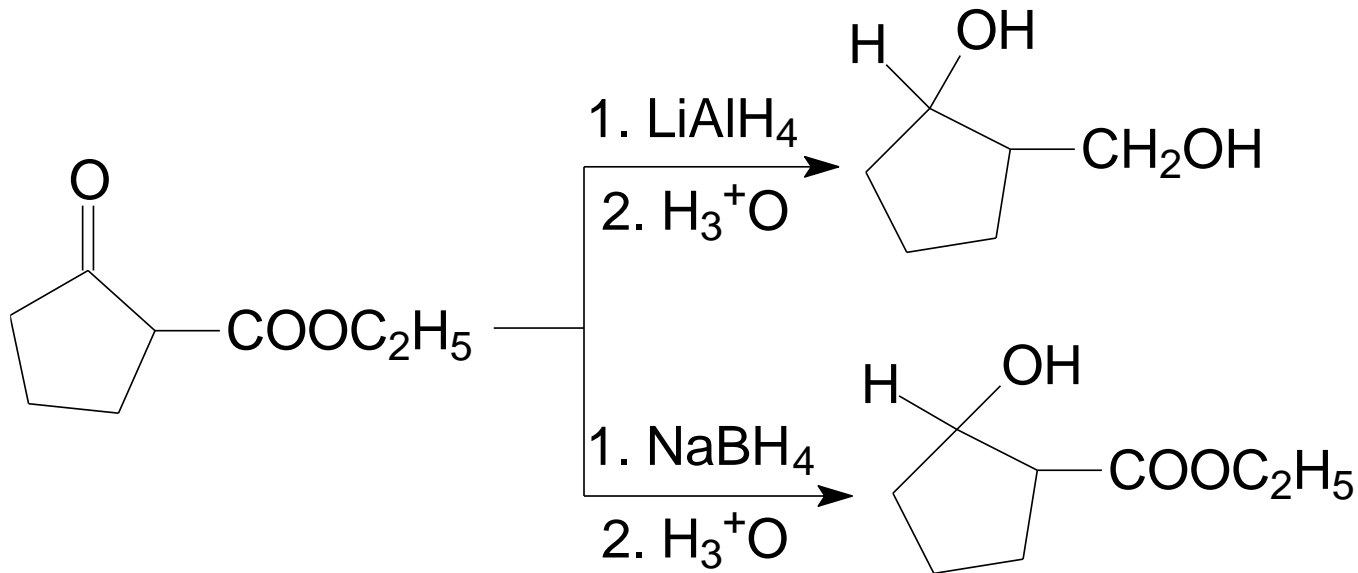
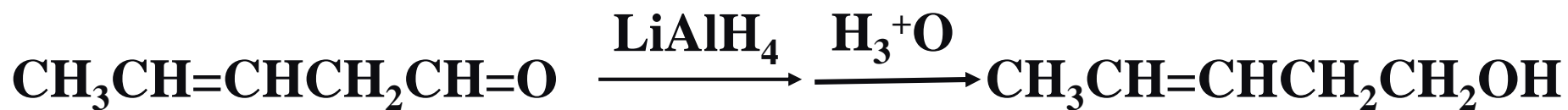
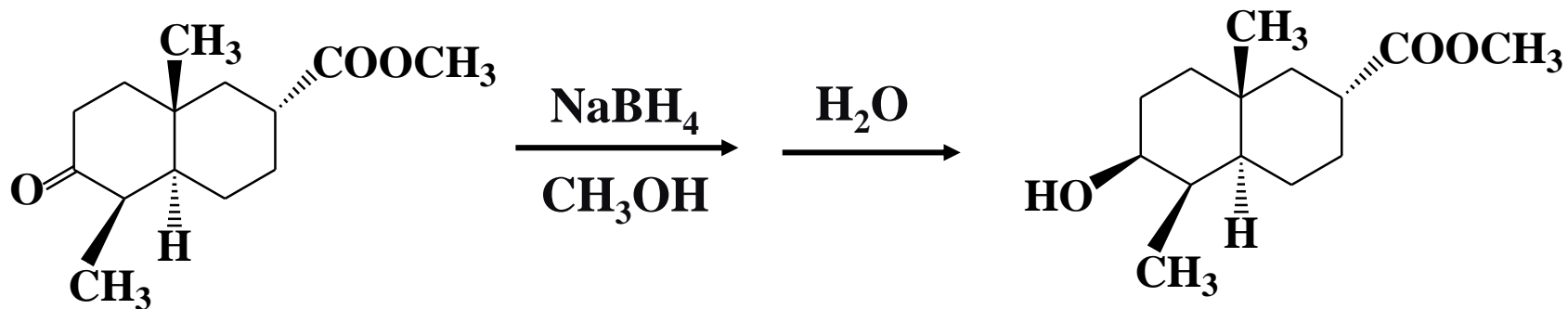
B、用LiAlH₄， NaBH₄还原



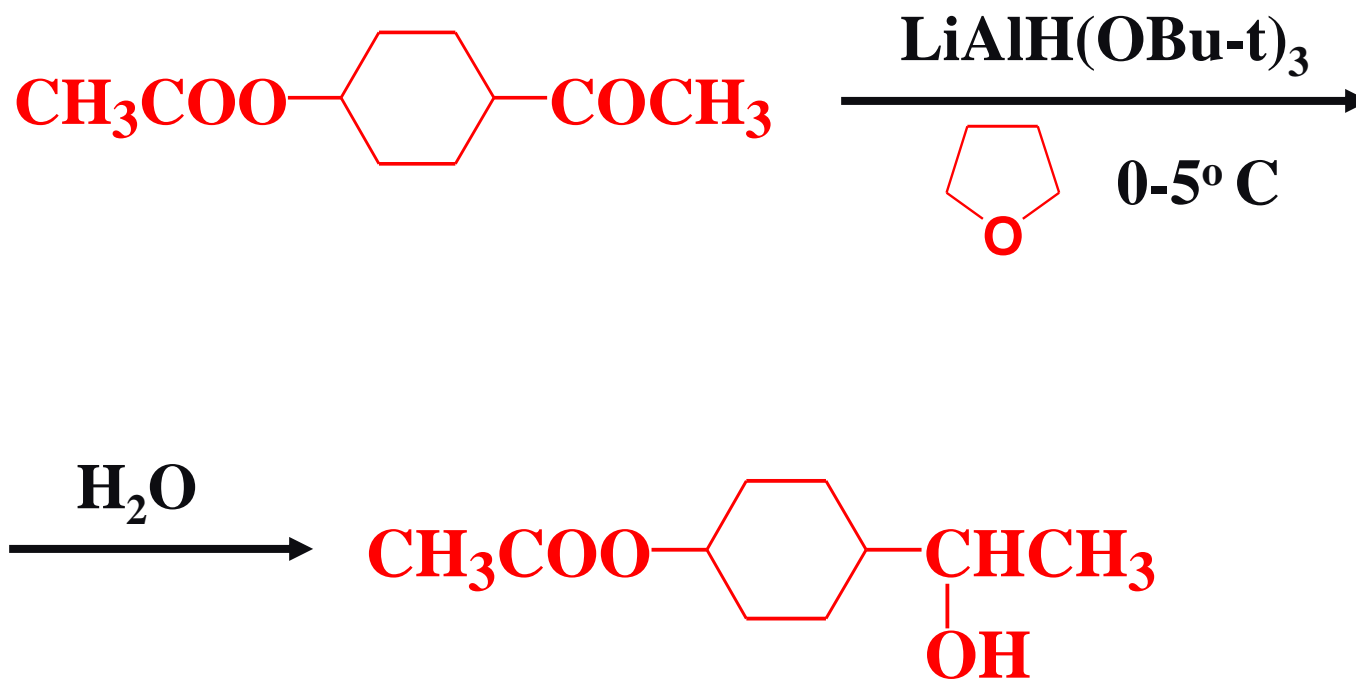
LiAlH₄与NaBH₄比较:

LiAlH₄易水解, 反应要在**绝对无水条件**下进行, 可以还原**-COOR, -COOH, -Cl, -CN, NO₂**等基团, **不能还原孤立C=C**, 因为其**提供的是H⁻**, 无亲电试剂的活性。 **LiAlH₄不能在质子性溶剂**中使用。

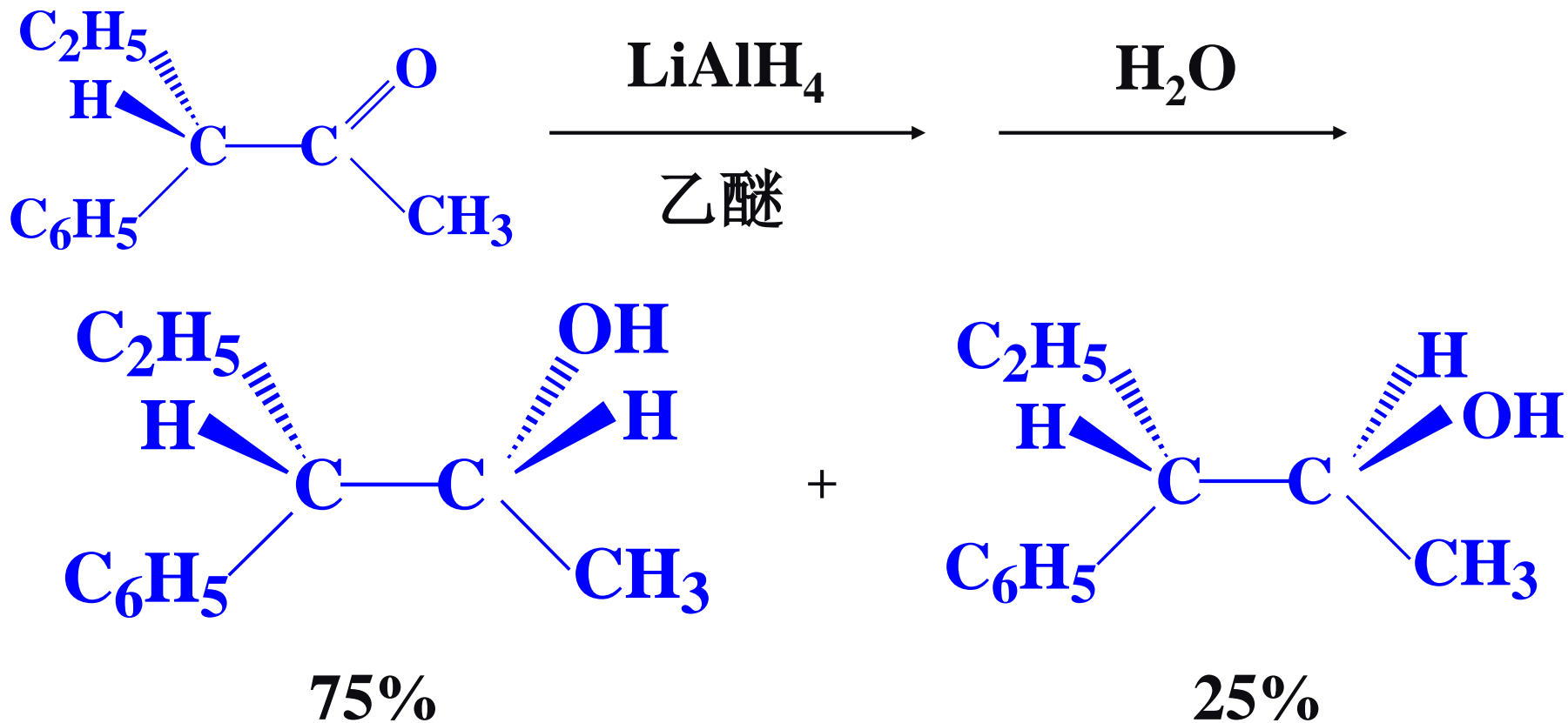
NaBH₄的还原能力比LiAlH₄弱, 所以**NaBH₄具有较**强的**还原选择性**, 不能还原**-COOR, -COOH, -Cl, -CN, NO₂**等基团, 也不能还原孤立**C=C**。 **NaBH₄可以在质子性溶剂中作用**, 使用方便。



降低氢化锂铝还原能力的一种方法

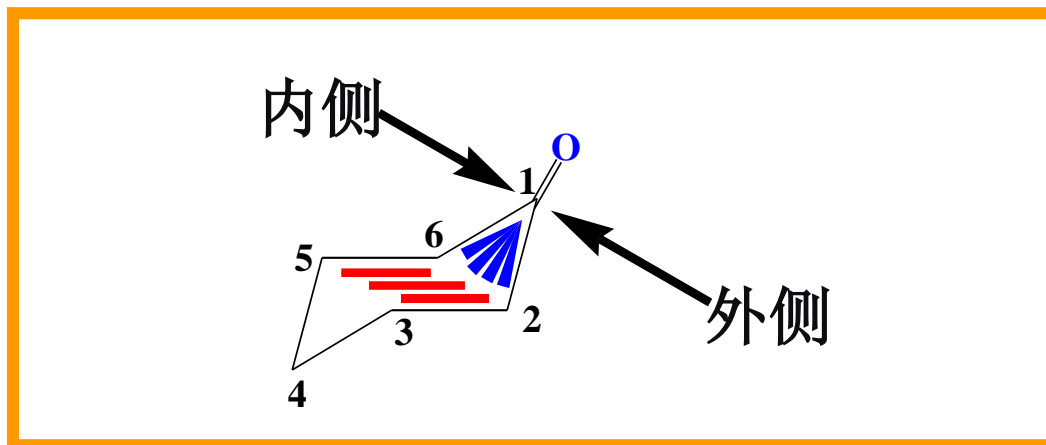


反应中的立体化学-1

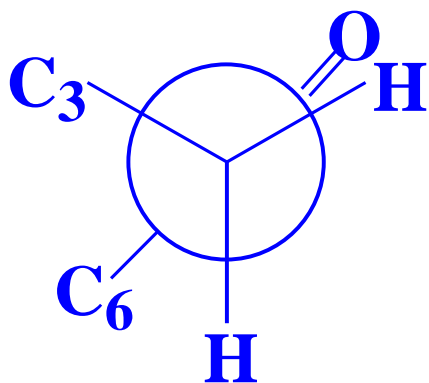


当羰基和一个手性中心连接时，反应符合Cram规则一。

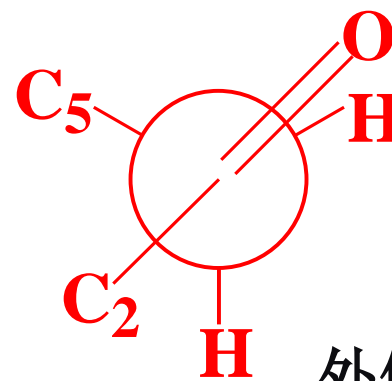
反应中的立体化学-2



内侧空阻大



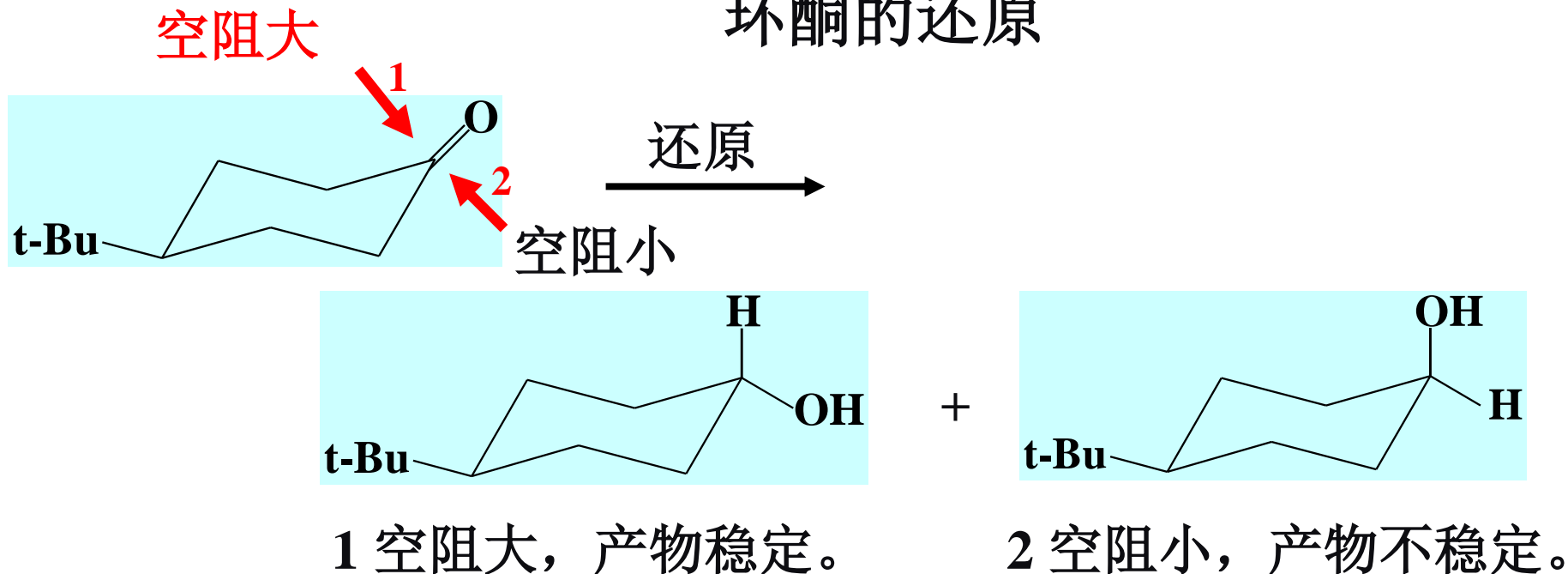
内侧空阻大



外侧空阻小

外侧空阻小

环酮的还原



LiAlH_4

86-90%

10-12%

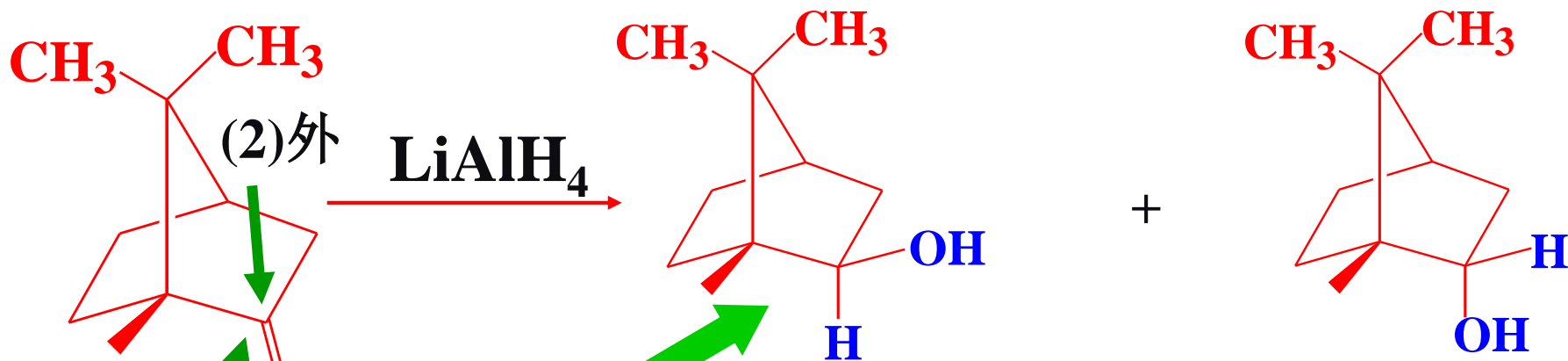
$\text{LiAl}(\text{s-BuO})_3\text{H}$

7%

93%

空阻差别大时, 主要得从空阻小的方向进攻的产物。

空阻差别不大时, 主要得稳定产物。



樟脑

(1)内

空阻差别不大时，主要得稳定产物。

(1)异冰片(外型)
(90%)

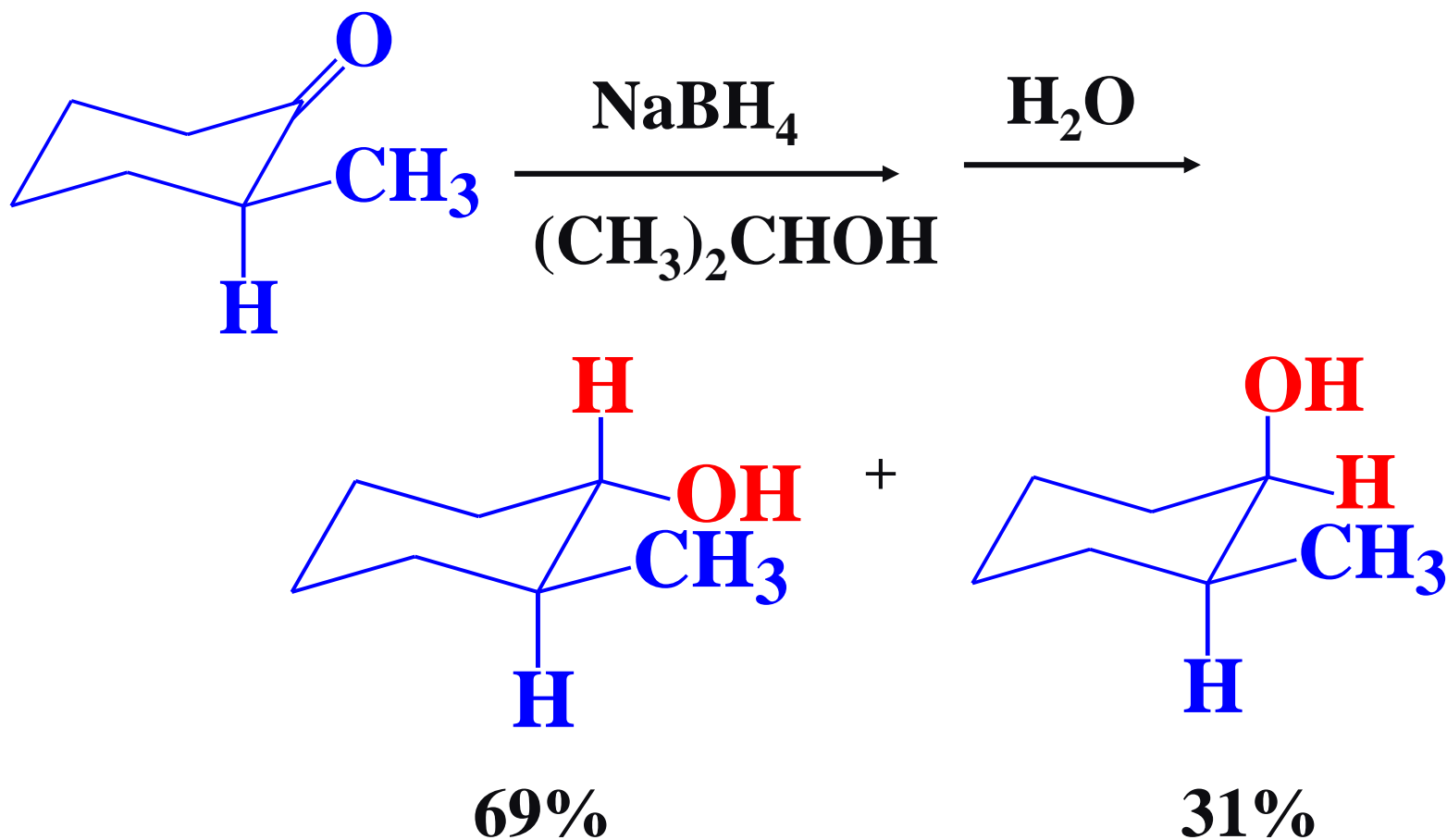
从内侧进攻得外型产物。

产物稳定。

(2)冰片(内型)
(10%)

从外侧进攻得内型产物。

产物不稳定。



空阻差别大时，主要得从空阻小的方向进攻的产物。
 空阻差别不大时，主要得稳定产物。

C 用硼烷BH₃ (B₂H₆)还原

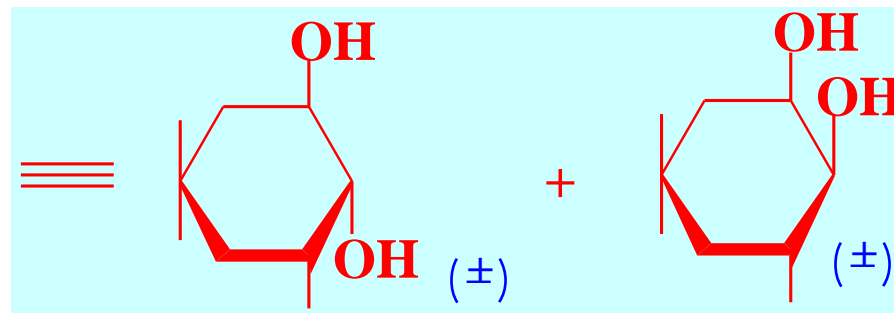
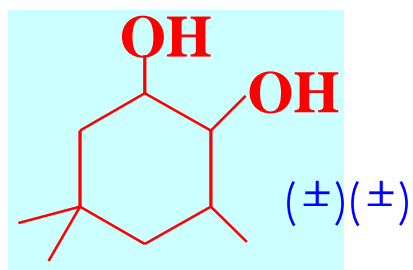
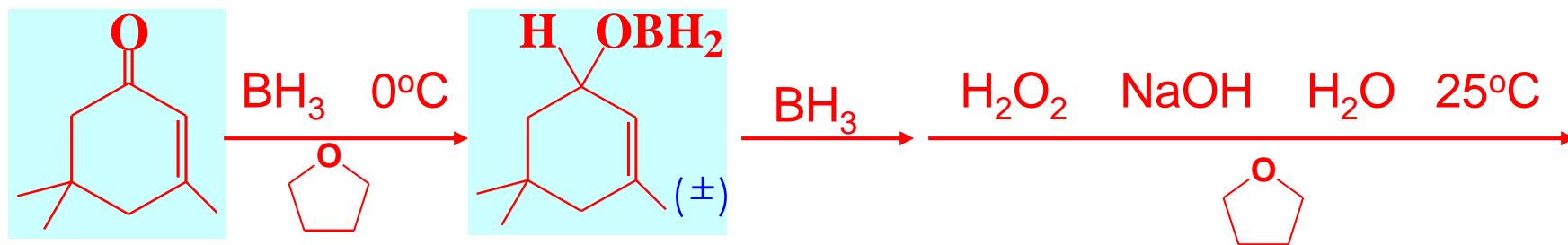
反应式:



特点: (1) 顺式加成 (2) 反应是定量的

注意: C=C、C≡C对反应有干扰。

实例



D、Meerwein-Poundorf还原

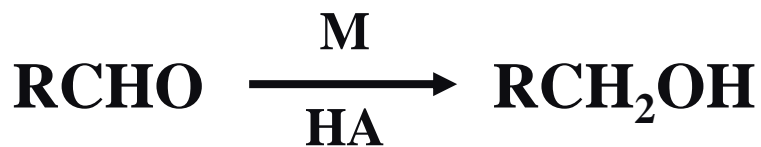
—— Oppenauer氧化的逆反应



- (i) 反应专一性强，对于C=C，碳碳三键和其它易氧化还原的官能团都不作用，具有高度选择性。
- (ii) 对于共轭醛酮，只与C=O发生反应，不与C=C发生反应。
- (ii) 反应可逆

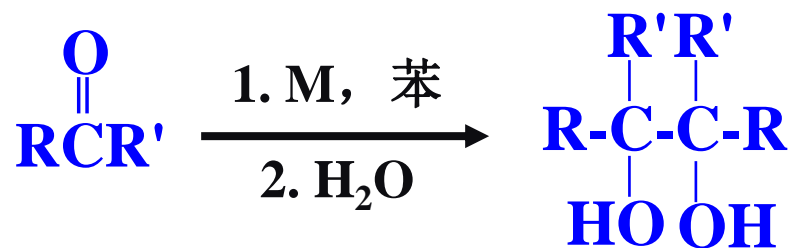
E、用活泼金属还原

醛，酮的单分子还原



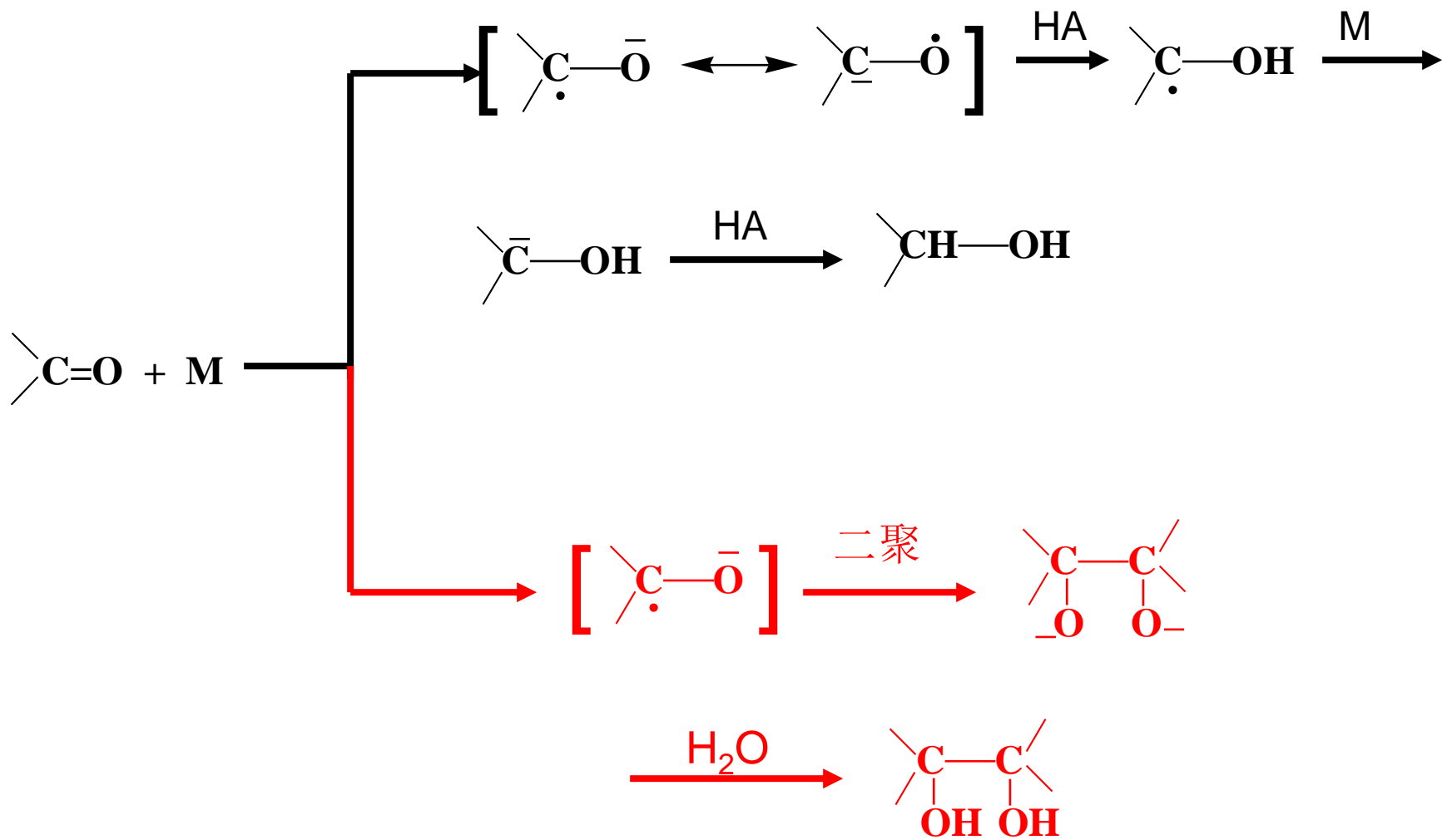
醛，酮用活泼金属如：钠、铝、镁在酸、碱、水、醇等介质中作用，可以顺利地发生单分子还原生成一级，二级醇。

醛、酮的双分子还原

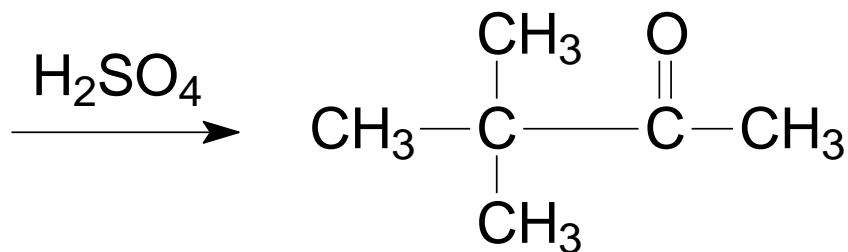
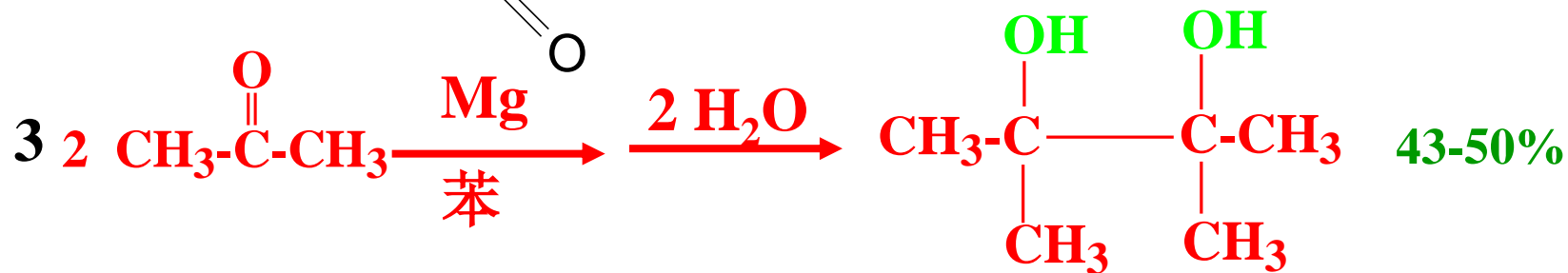
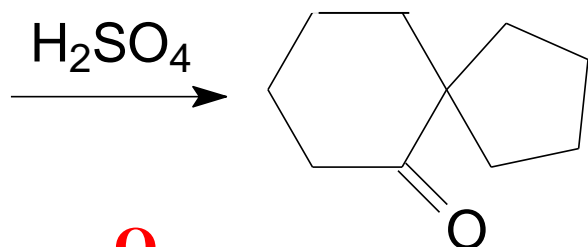
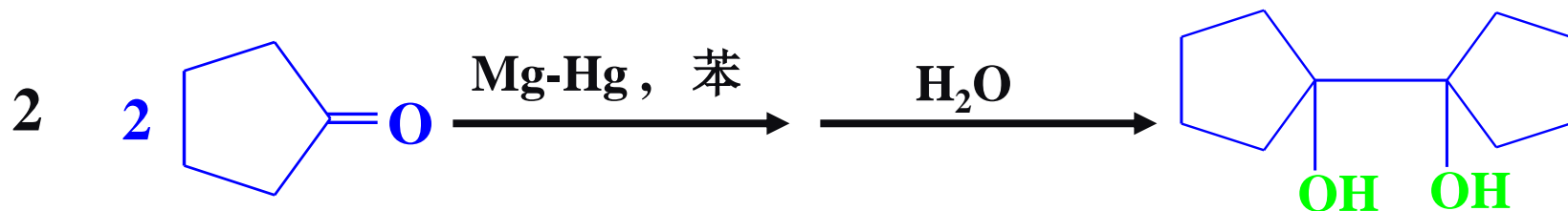
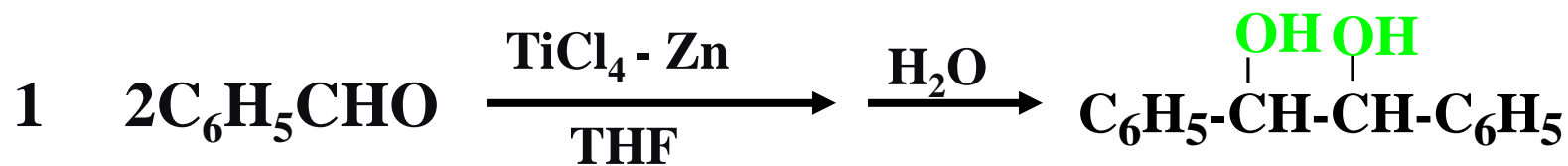


在钠、铝、镁、铝汞齐或低价钛试剂的催化下，醛酮在非质子溶剂中发生双分子还原偶联，生成频哪醇的反应。最有效的试剂是低价钛试剂。

反应机理

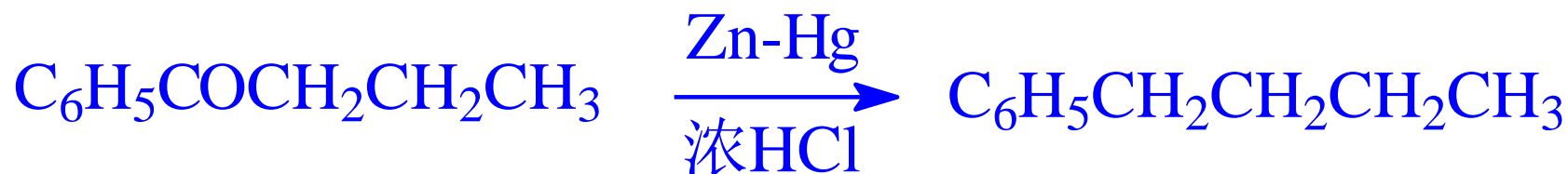
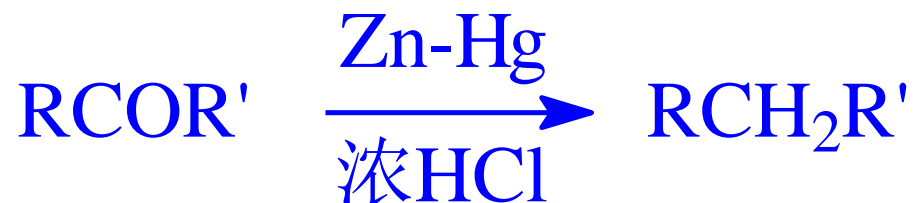


实例



(2) 还原到亚甲基

A、Clemmensen还原



77%

(酸性条件下将C=O还原成CH₂)

- 缺点：1、只适用于对酸稳定的化合物；
2、 α,β -不饱和羰基化合物还原时，会连C=C一起还原。

B、Wolff-Kishner还原(黄鸣龙改进)

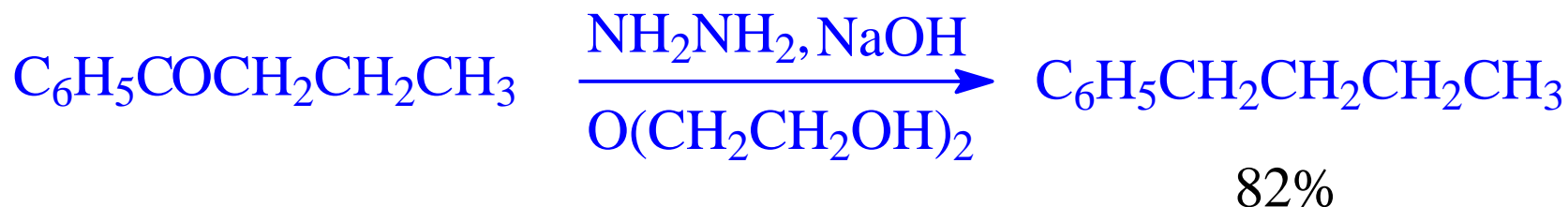
醛酮在碱性条件及高温、高压、**无水肼反应**，羰基还原为亚甲基，这种反应叫**Wolff-Kishner还原**。



缺点：1、高压；2、无水肼为原料，价格高；
3、反应时间长；4、产率不高。

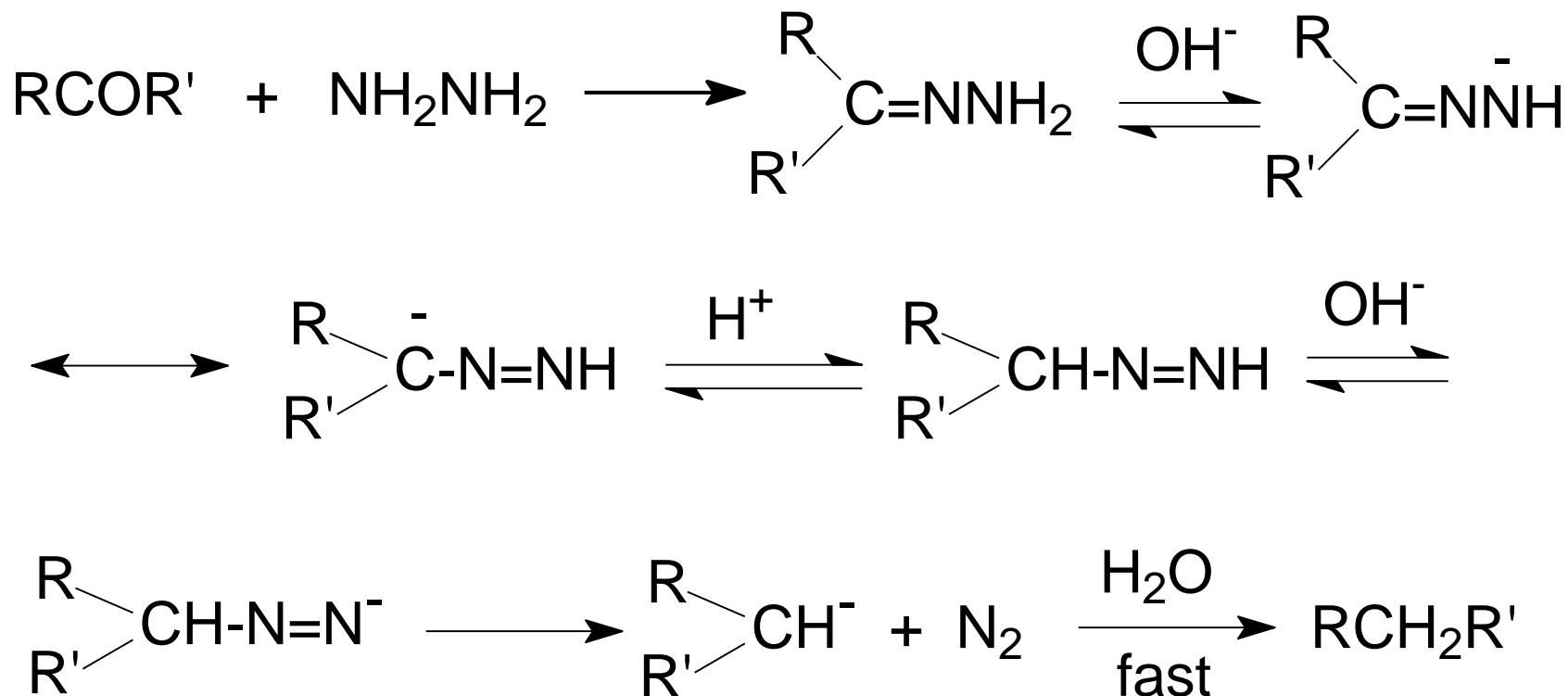
1946年，黄鸣龙改进，将醛、酮、NaOH、85%胼水溶液和一个高沸点水溶性溶剂（二缩乙二醇）一起加热回流。

优点：常压、时间短、产率高、便宜的有水胼。

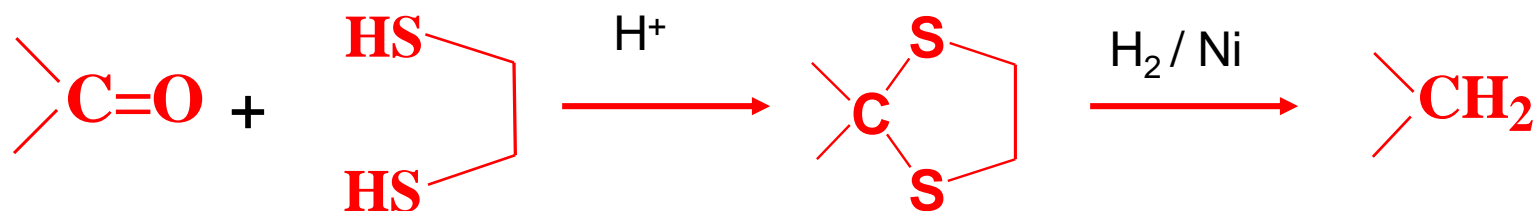


（碱性条件下将C=O还原成CH₂）

黄鸣龙改进的方法有很大实用价值，不仅可以在实验室使用，而且可以工业化，并得到国际上的公认，故此法称为**Wolff-Kishner-黄鸣龙还原法**。



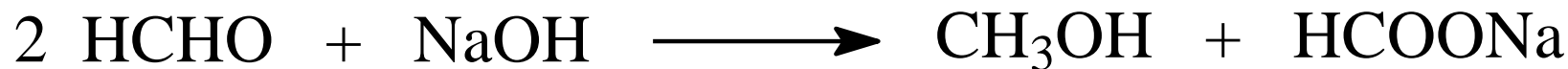
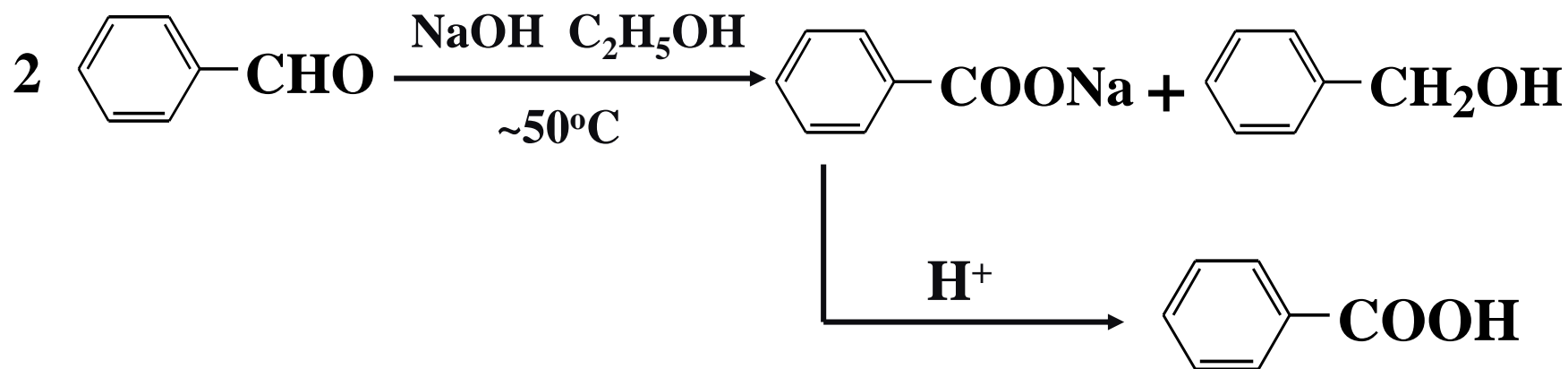
C 缩硫醇氢解



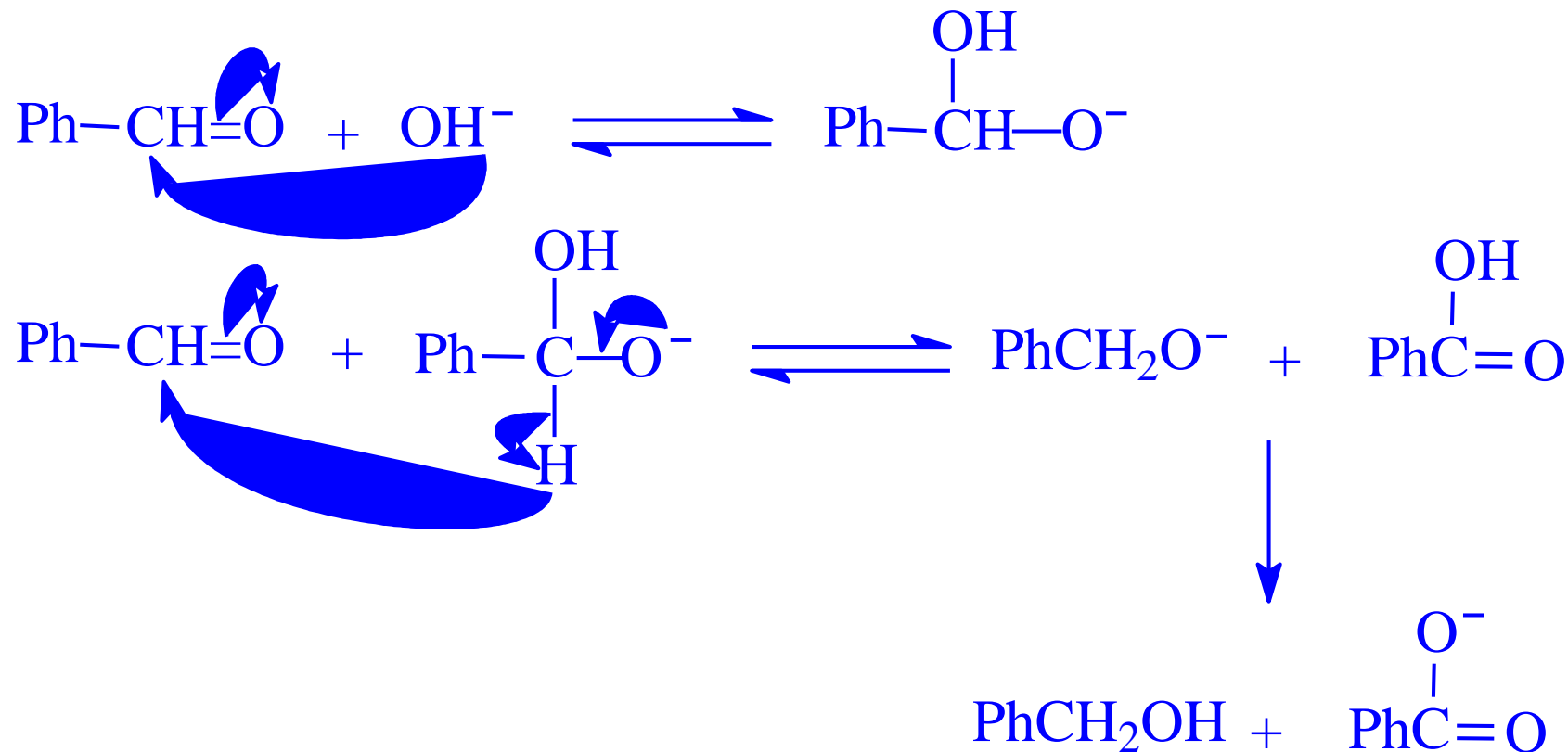
中性条件下将 $\text{C}=\text{O}$ 还原成 CH_2

(3) 歧化反应 (Cannizzaro反应)

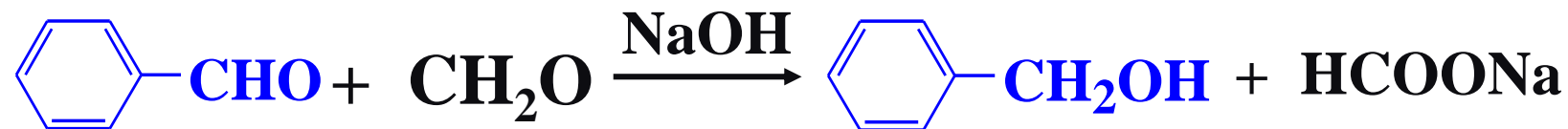
没有 α -H的醛在强碱作用下，发生分子间的氧化还原而生成相应醇和相应酸的反应。



机理 (以苯甲醛为例):

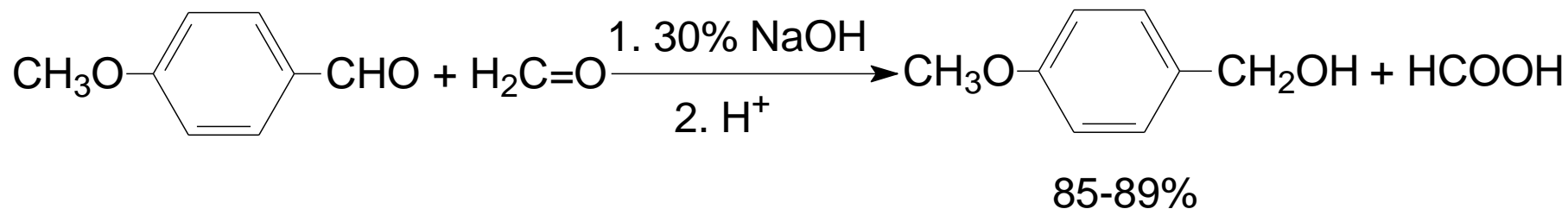


甲醛与其它无 α -H的醛作用，甲醛总是还原剂

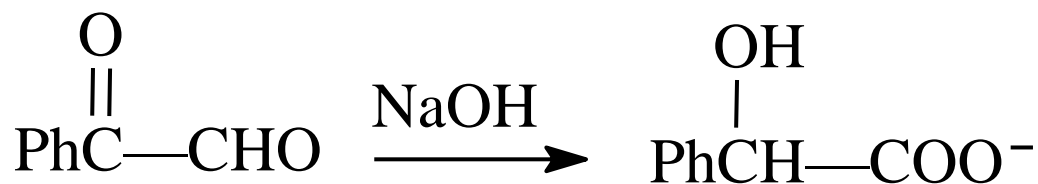
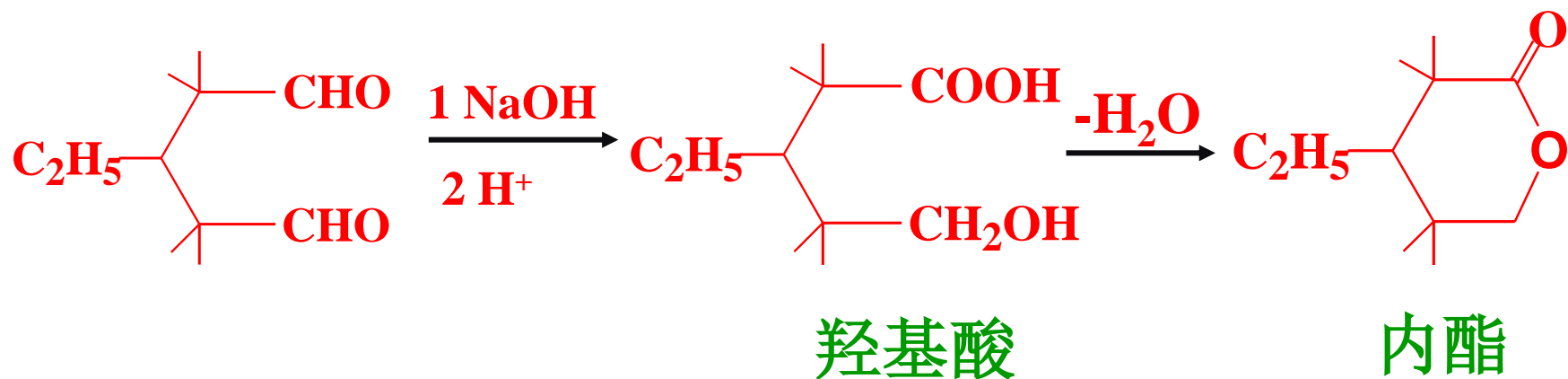


这是因为甲醛的羰基最活泼，总是先被OH⁻进攻，从而成为H⁻的给体，本身被氧化。

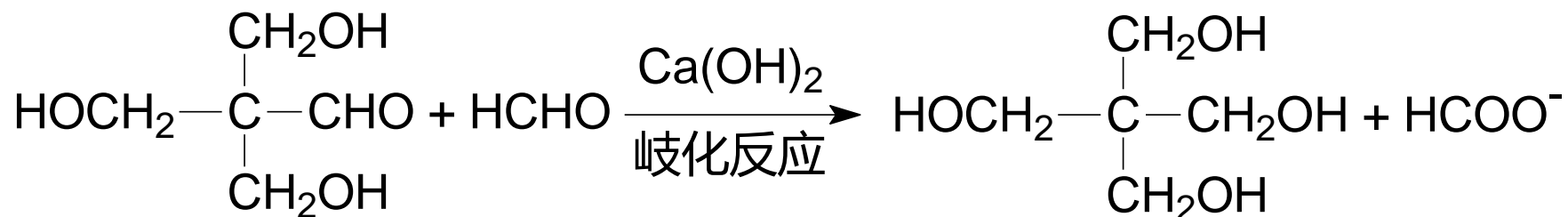
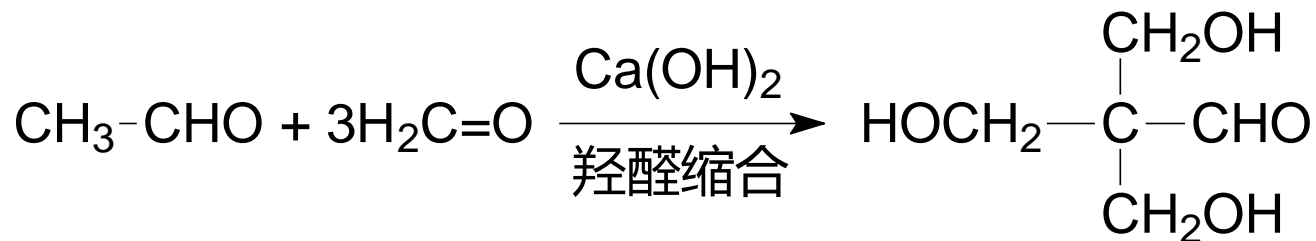
这种产物单一，产率较高的交叉歧化反应在合成上有重要作用。



分子内也能发生Cannizzaro反应



工业上生产季戊四醇，巧妙的利用了羟醛缩合和歧化反应。

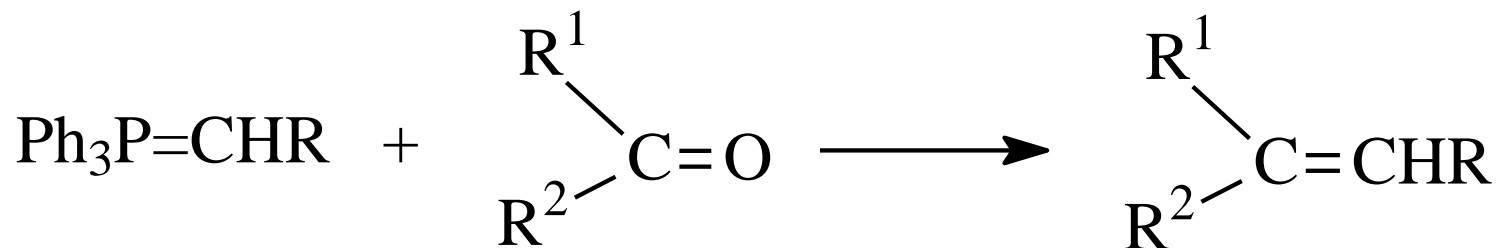


季戊四醇是重要的化工原料，常用来制备血管扩张剂（季戊四醇四硝酸酯），工程塑料聚氯醚和油漆用的醇酸树脂等。

四、其它反应

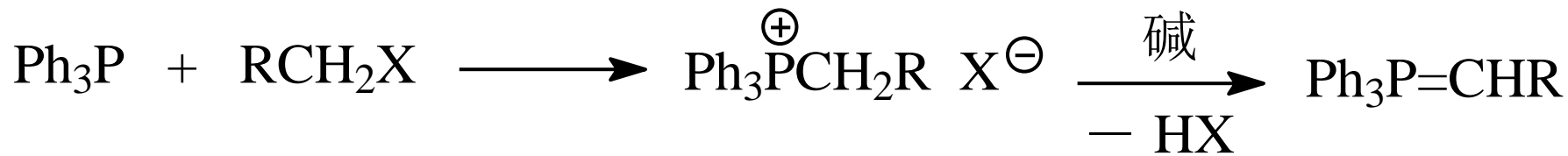
1、Wittig反应

1954年，Wittig发现了由醛酮合成烯烃的新方法。

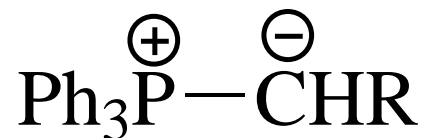


Wittig反应对有机合成的发展影响重大，获得1979年的Nobel Prize。

(1) Wittig试剂的制备

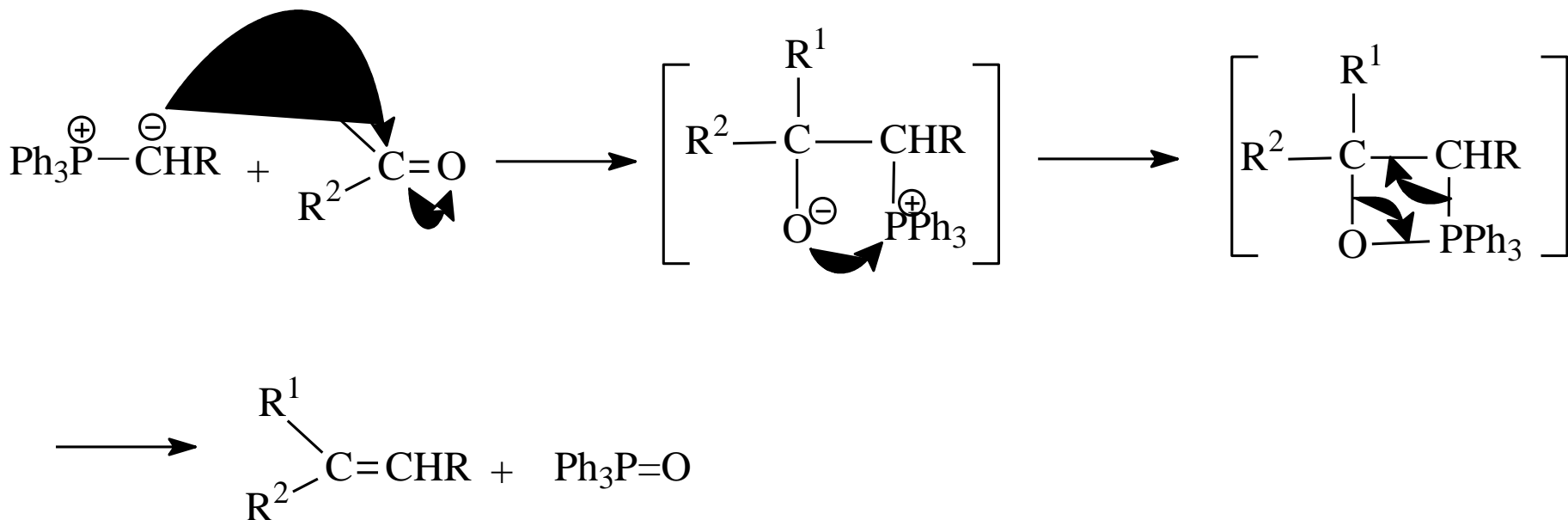


Ph₃P=CHR叫ylide，它也可写成：



用于制备Wittig试剂的RX：**1⁰或2⁰RX**，不能是**3⁰RX**，
因为无α-H，RX分子中可以含有C=C，碳碳叁键，RO-
等，不能是乙烯型的RX。

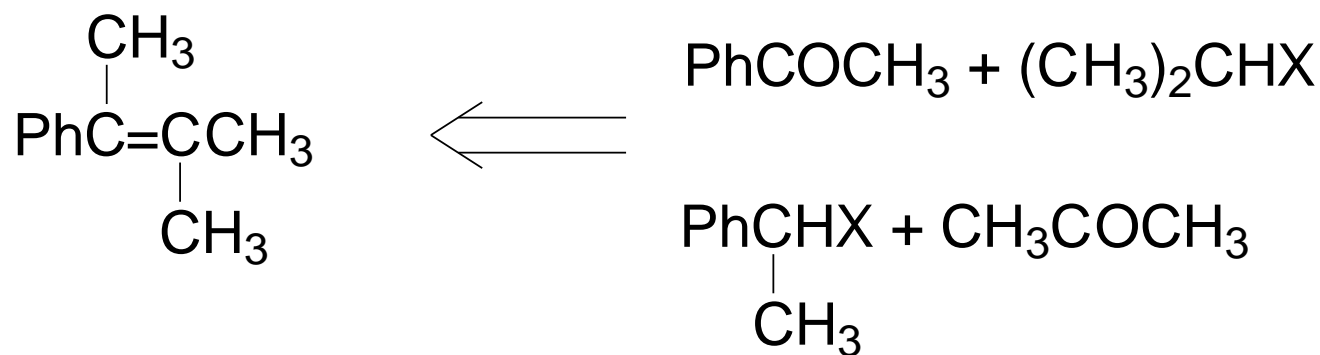
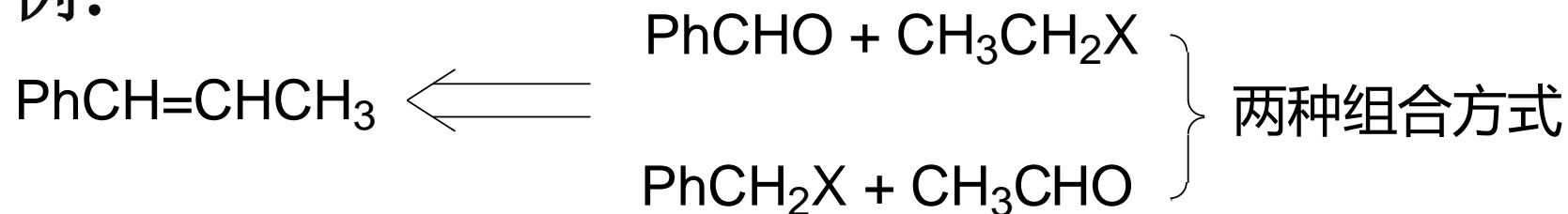
(2) 机理:



Wittig反应条件温和，产率高，生成的双键位置确定，没有重排。

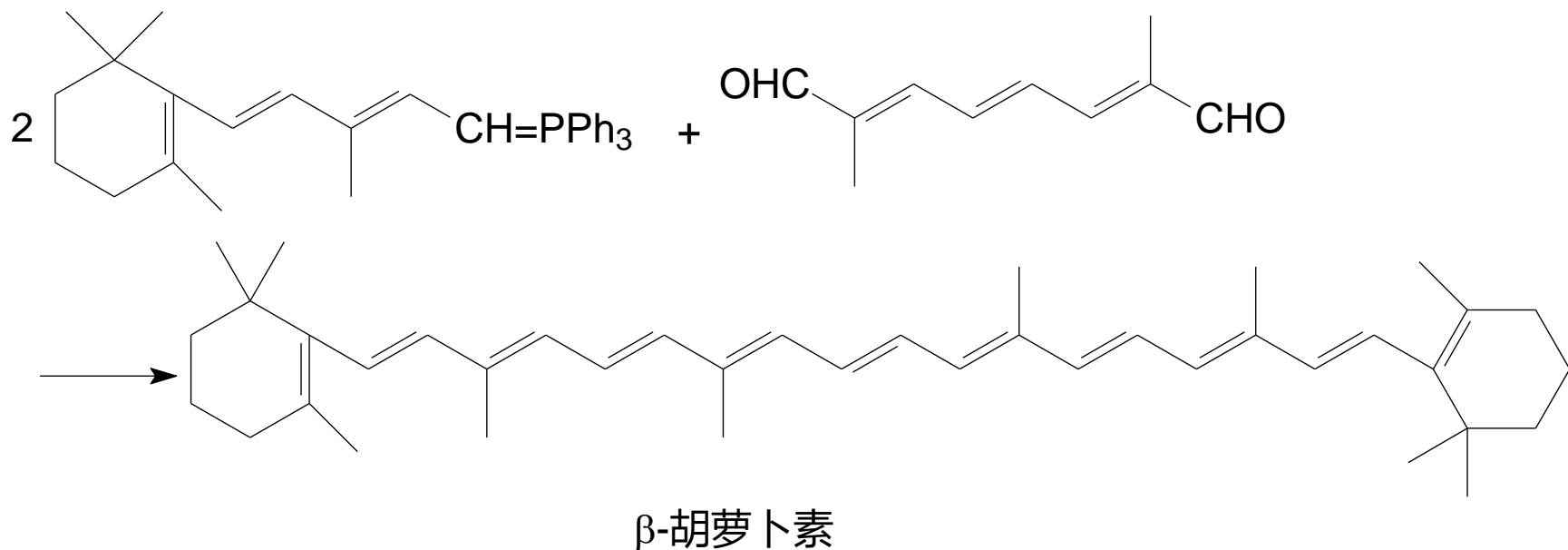
(3) 应用：合成烯烃

例：



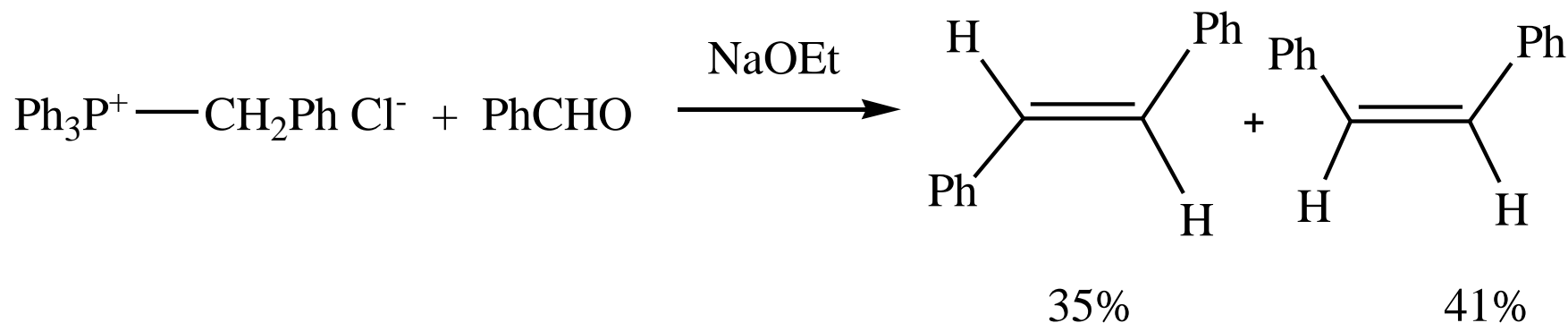
可以根据得到原料的难易，选择一条较佳的路线。

我们还可以利用Wittig反应制备多烯，因为RX分子中可以含有C=C。

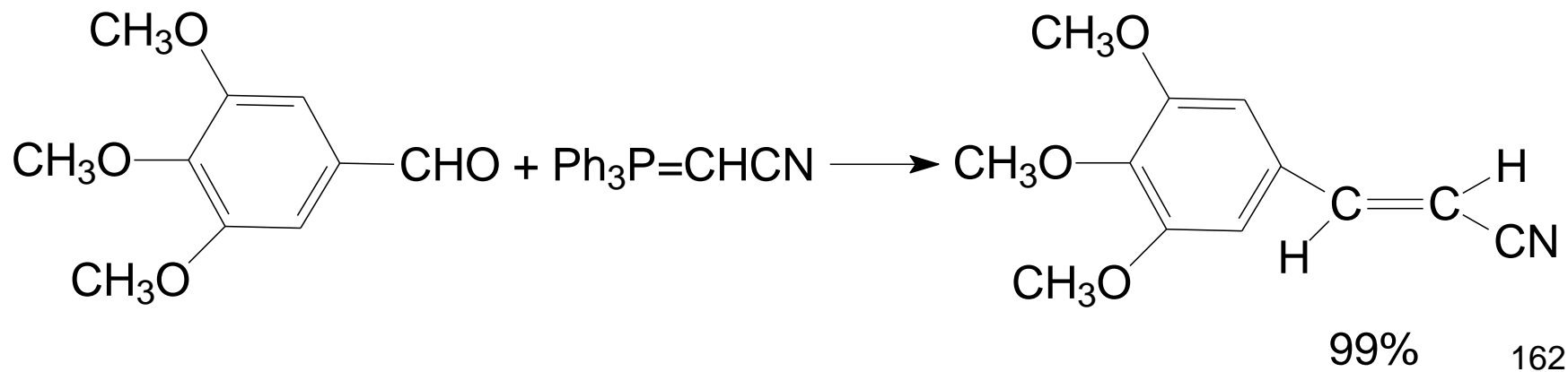


Wittig反应产物烯烃的构型取决于Wittig试剂的活性。

当Wittig试剂很活泼时，得到顺式异构体为主。

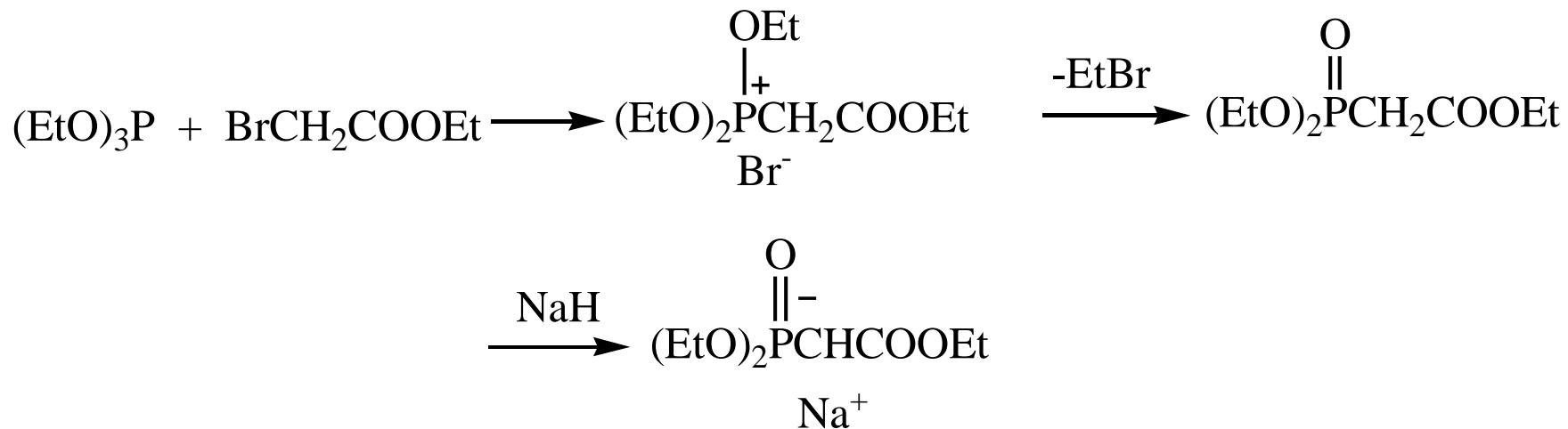


用稳定的Wittig试剂，反式产物为主。

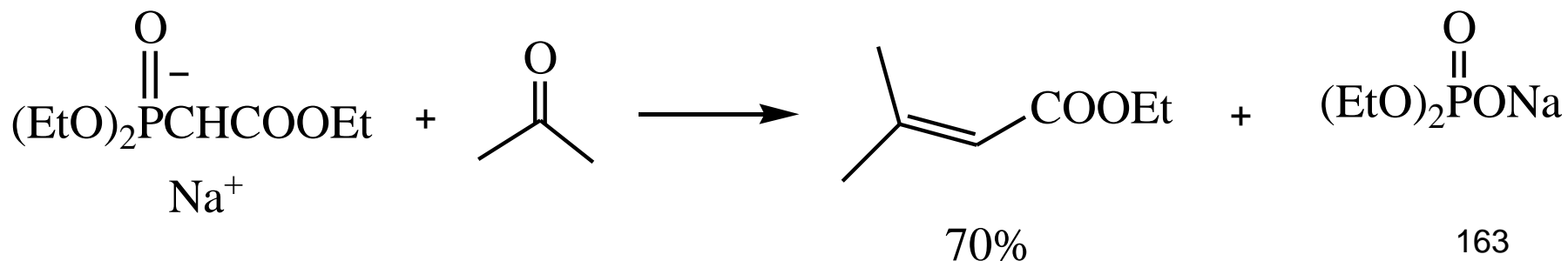


2、Wittig-Horner反应

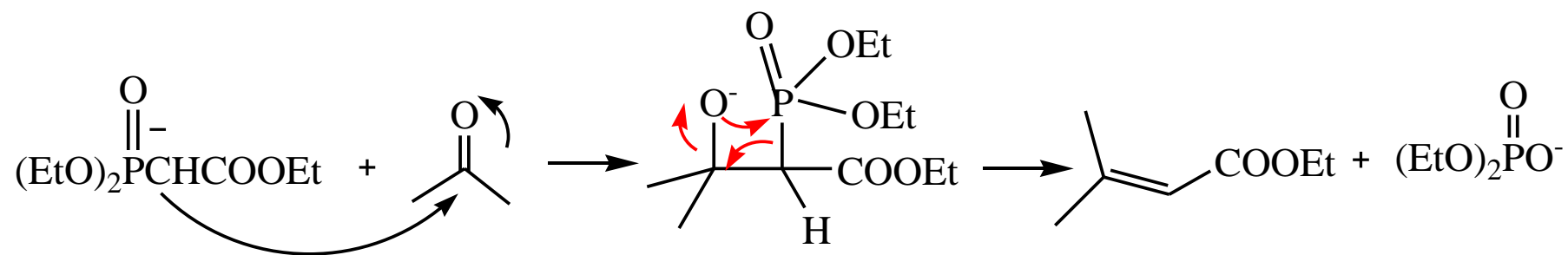
Wittig-Horner试剂:



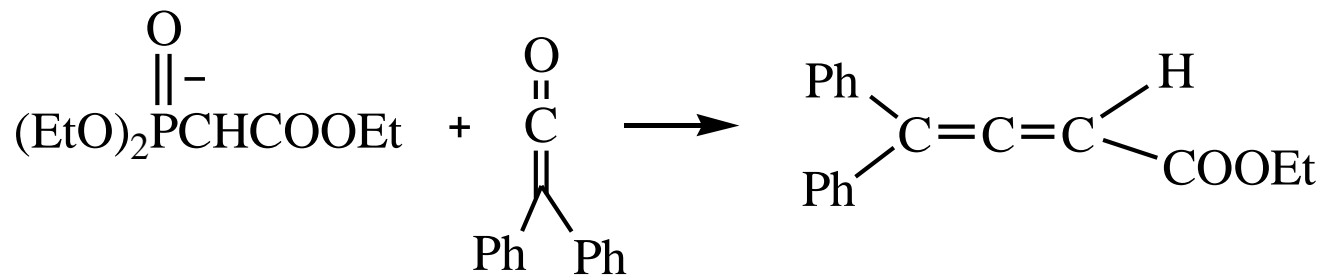
Wittig-Horner反应，立体选择性强，产物以E型为主:



机理:

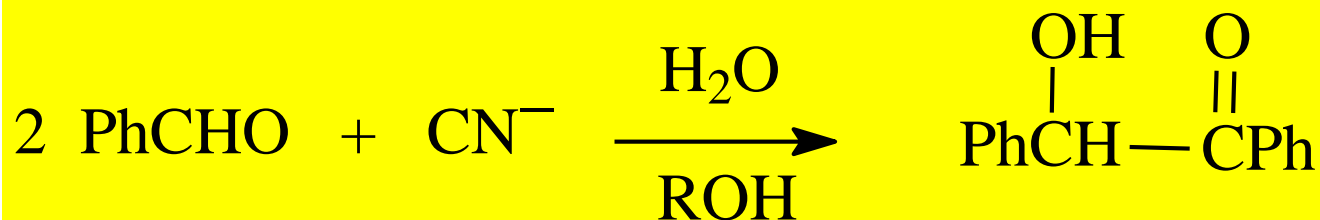


应用:

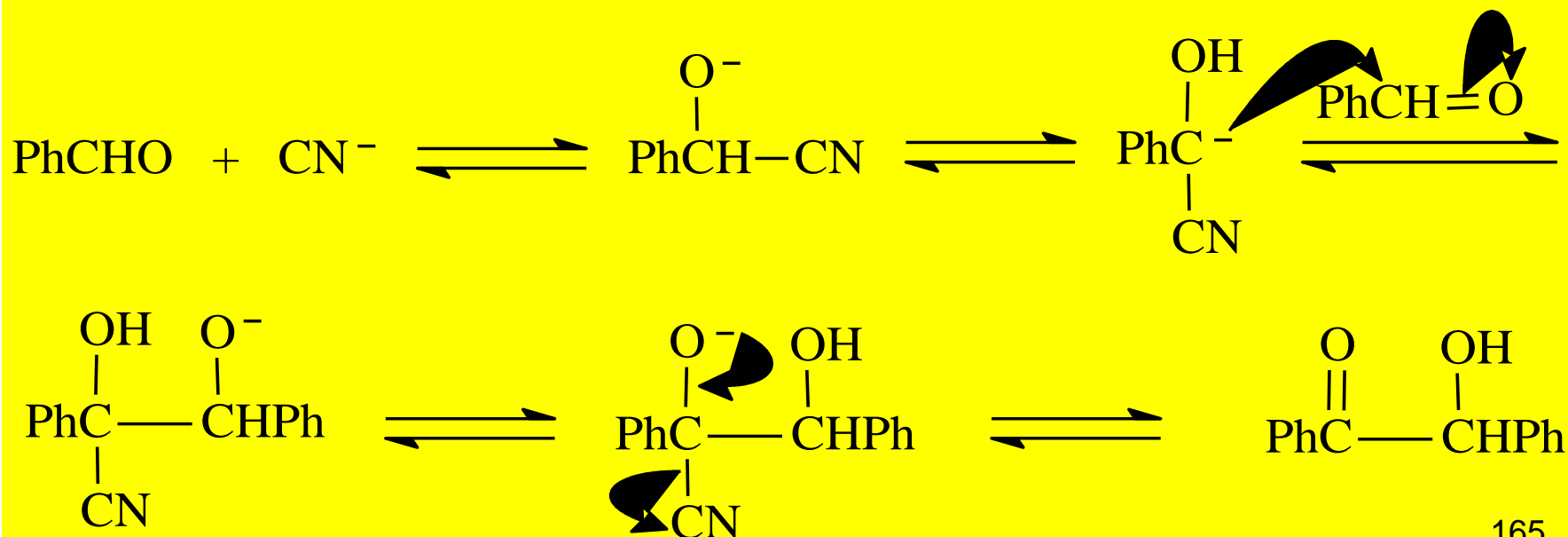


3. 安息香缩合

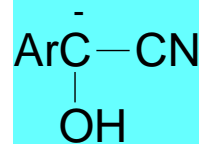
芳香醛或少数不含 α -H的脂肪醛在 CN^- 的催化作用下，发生双分子缩合，生成 α -羟基酮。



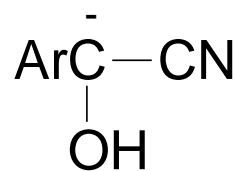
机理：



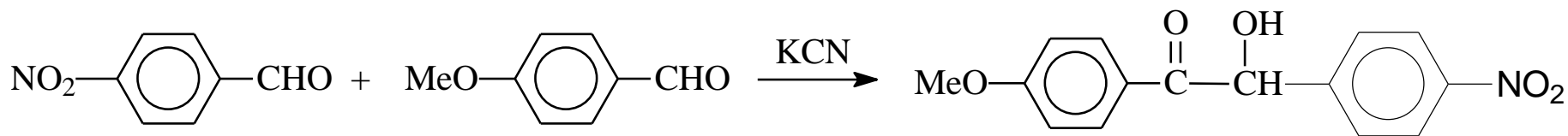
该反应主要适于芳香醛,但当芳环上连有吸电子或给电子基团时,反应都不发生。吸电子基团使



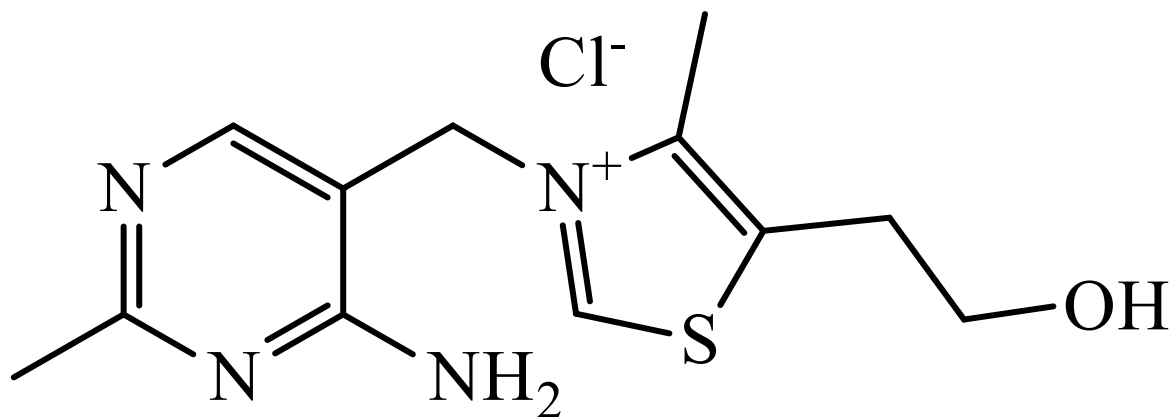
的亲核性减弱,不利于对第二分子醛的进攻;给电子基团使醛基碳电正性减弱,不利于接受



进攻。
但混合物在CN-作用下可以发生交叉的安息香缩合。



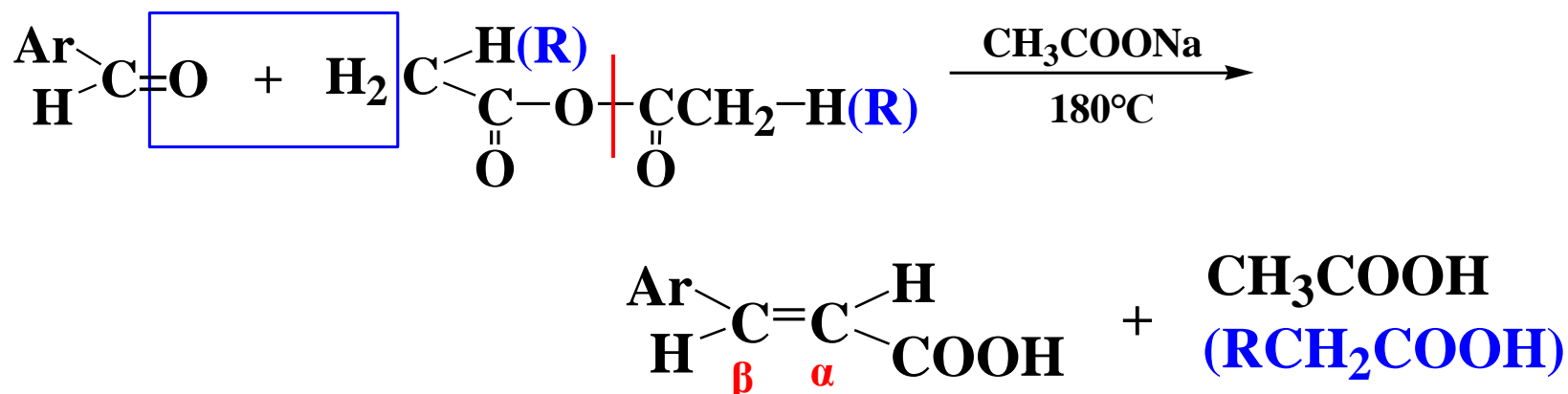
Vitamin B1



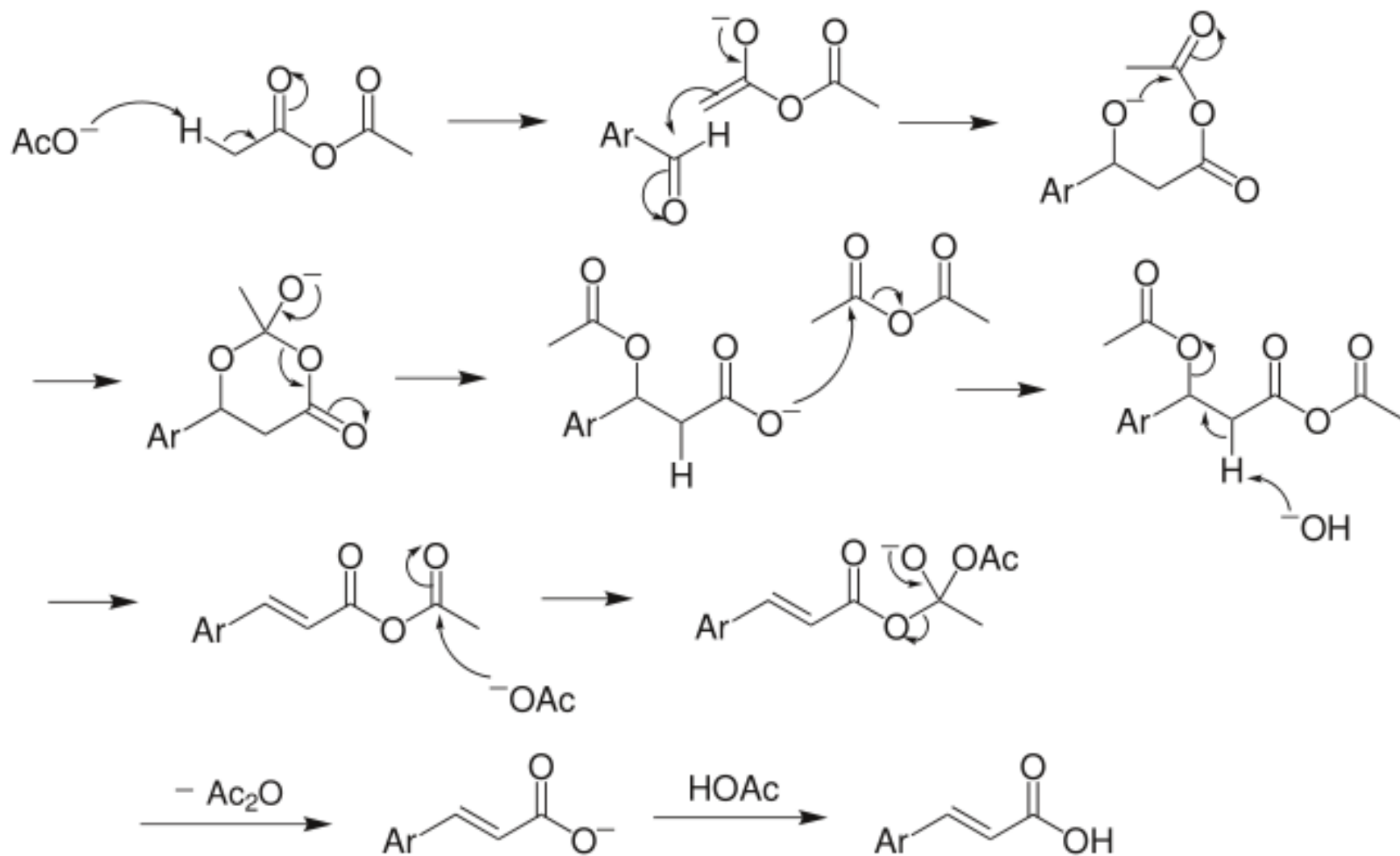
能用于催化这个反应的催化剂不多， CN^- 是最有效的，但氰化物剧毒。近年发现维生素B1催化效果良好。

4. Perkin反应

芳醛和酸酐在相应的羧酸盐存在下的反应，产物是 α,β -不饱和芳香酸：

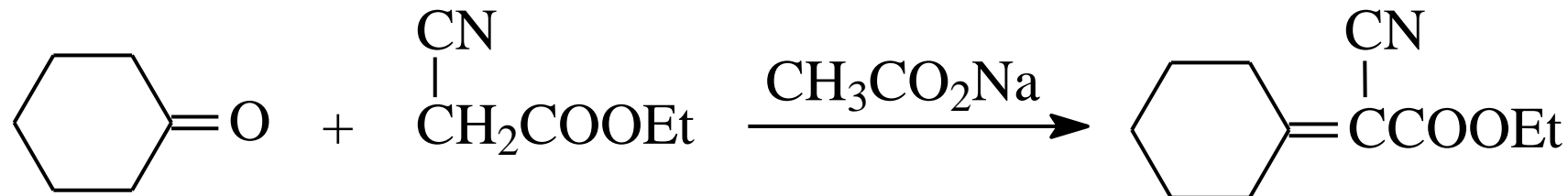


机理：



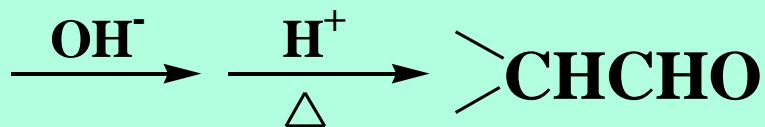
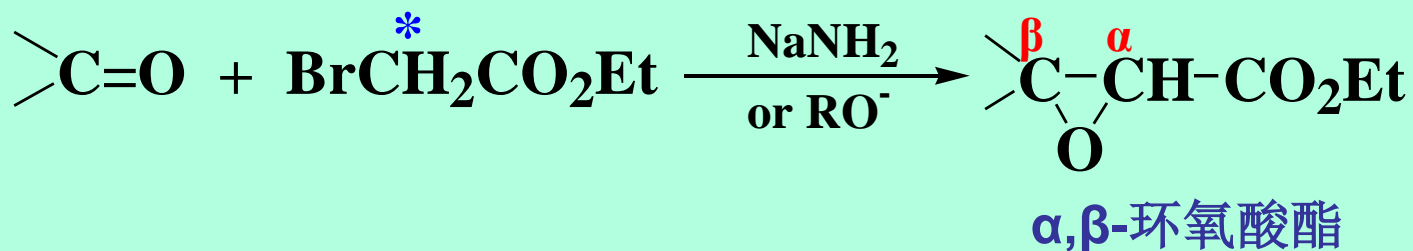
5. Knoevenagel反应

醛、酮在弱碱催化下与具有活泼H的化合物缩合，生成 α,β -不饱和化合物。



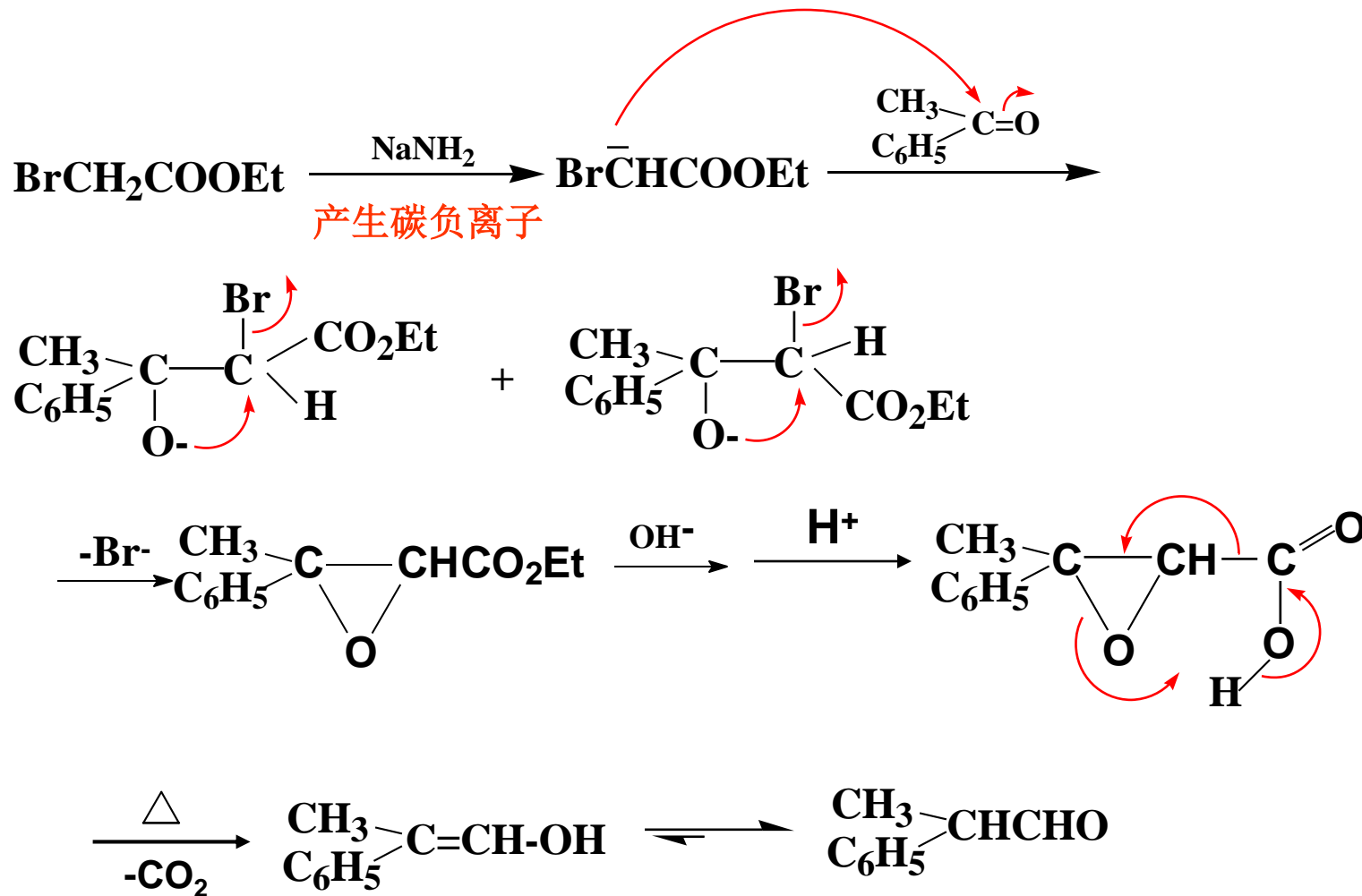
6. Darzens反应

α -卤代酸酯在强碱存在下与醛酮缩合生成环氧化合物:



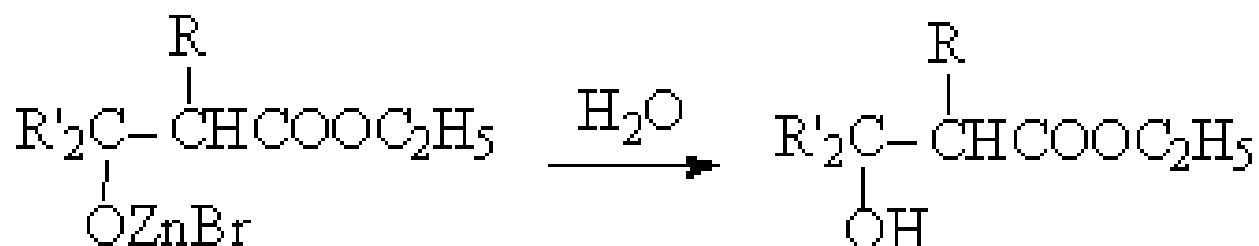
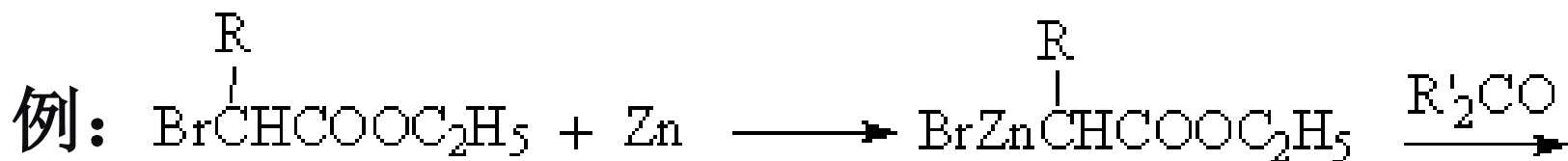
* CH_2 生成醛
 CHR 生成酮

反应机理



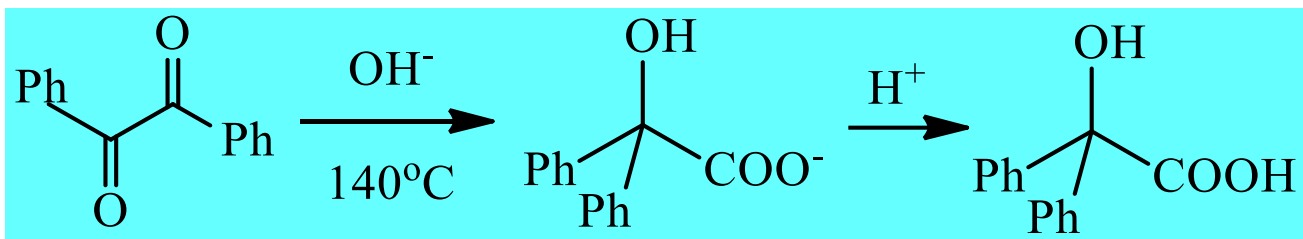
7. Reformatsky反应

α -卤代酸酯与锌作用形成类似于格氏试剂的有机锌化合物。它的活性比格氏试剂低，不与酯反应，但可以与醛或酮反应，水解后得到 β -羟基酸酯。

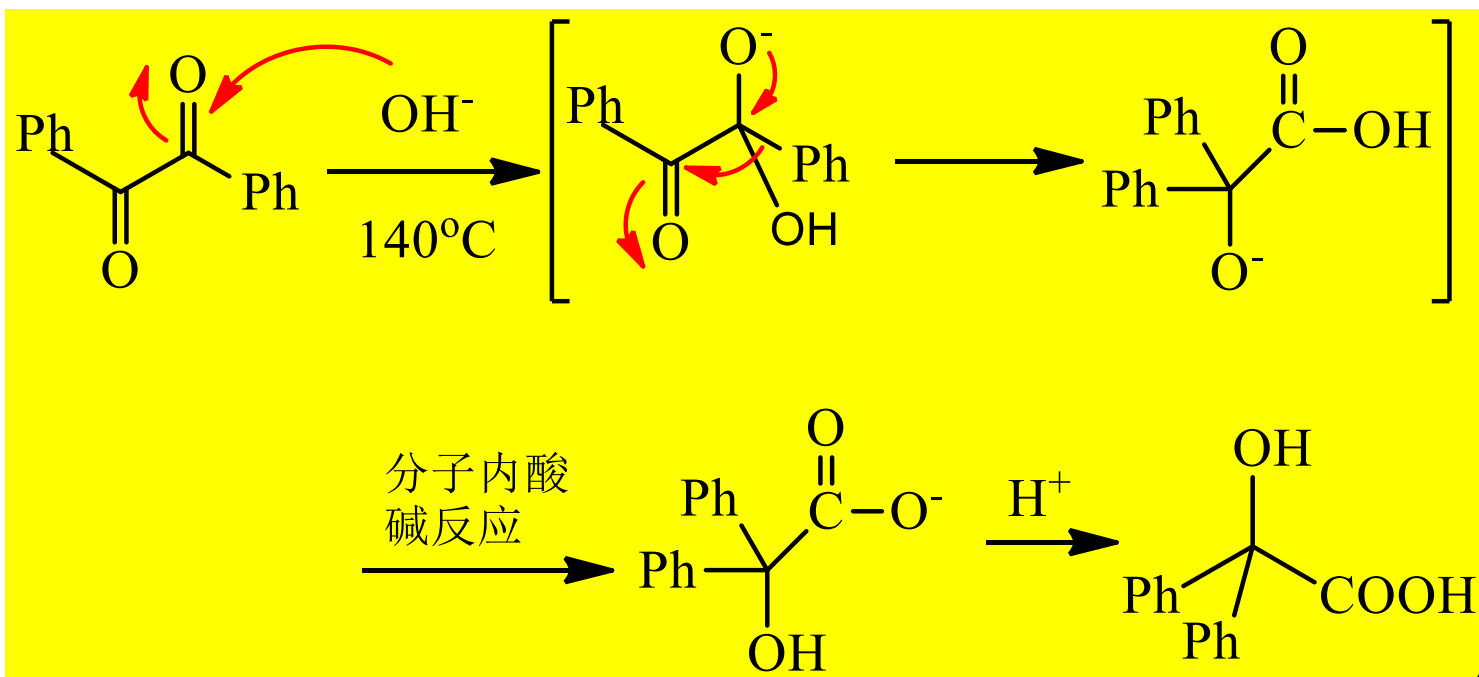


- ◆ 这个反应不能用Mg或Li代替Zn，因为形成的格氏试剂会立即会与本身的酯基反应。
- ◆ 用溴代物较多，因为活性适当。

8. 二苯乙醇酸重排

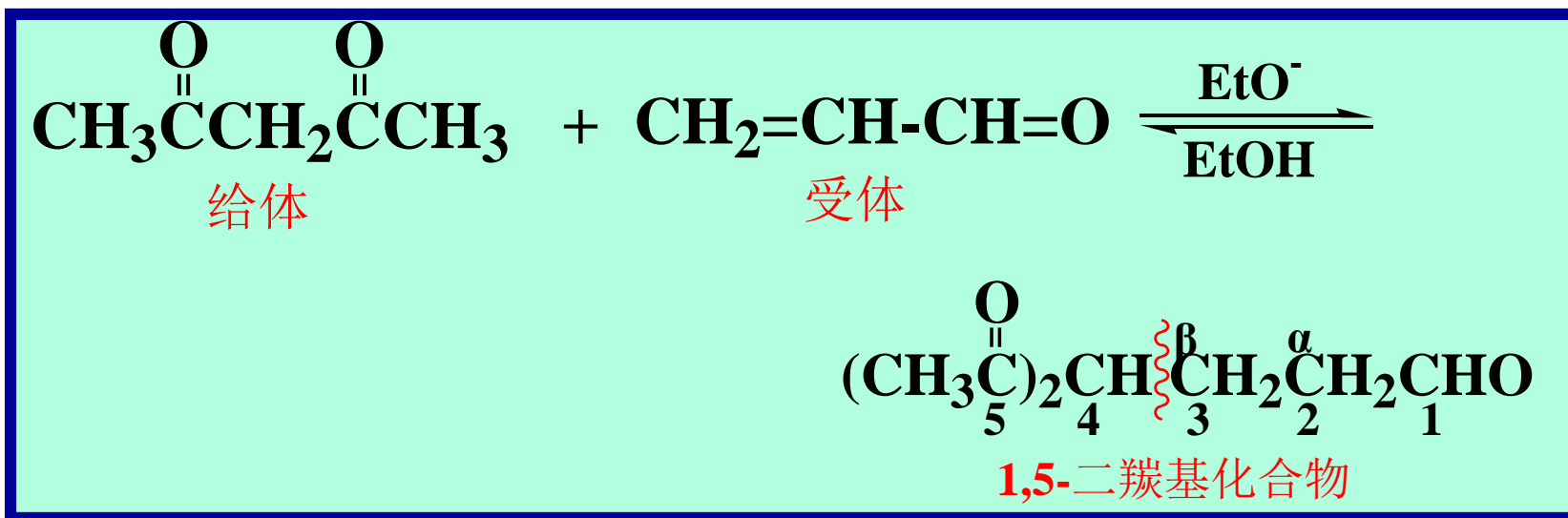


机理:

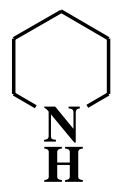


9、迈克尔加成反应

一个亲核碳负离子化合物（给体）与另一个亲电共轭体系（受体）化合物，在碱性催化剂作用下，发生亲核1,4-共轭加成反应，此类反应称为迈克尔加成(Michael)反应。(产物为1,5-二官能团化合物，尤以1,5-二羰基化合物为多)。

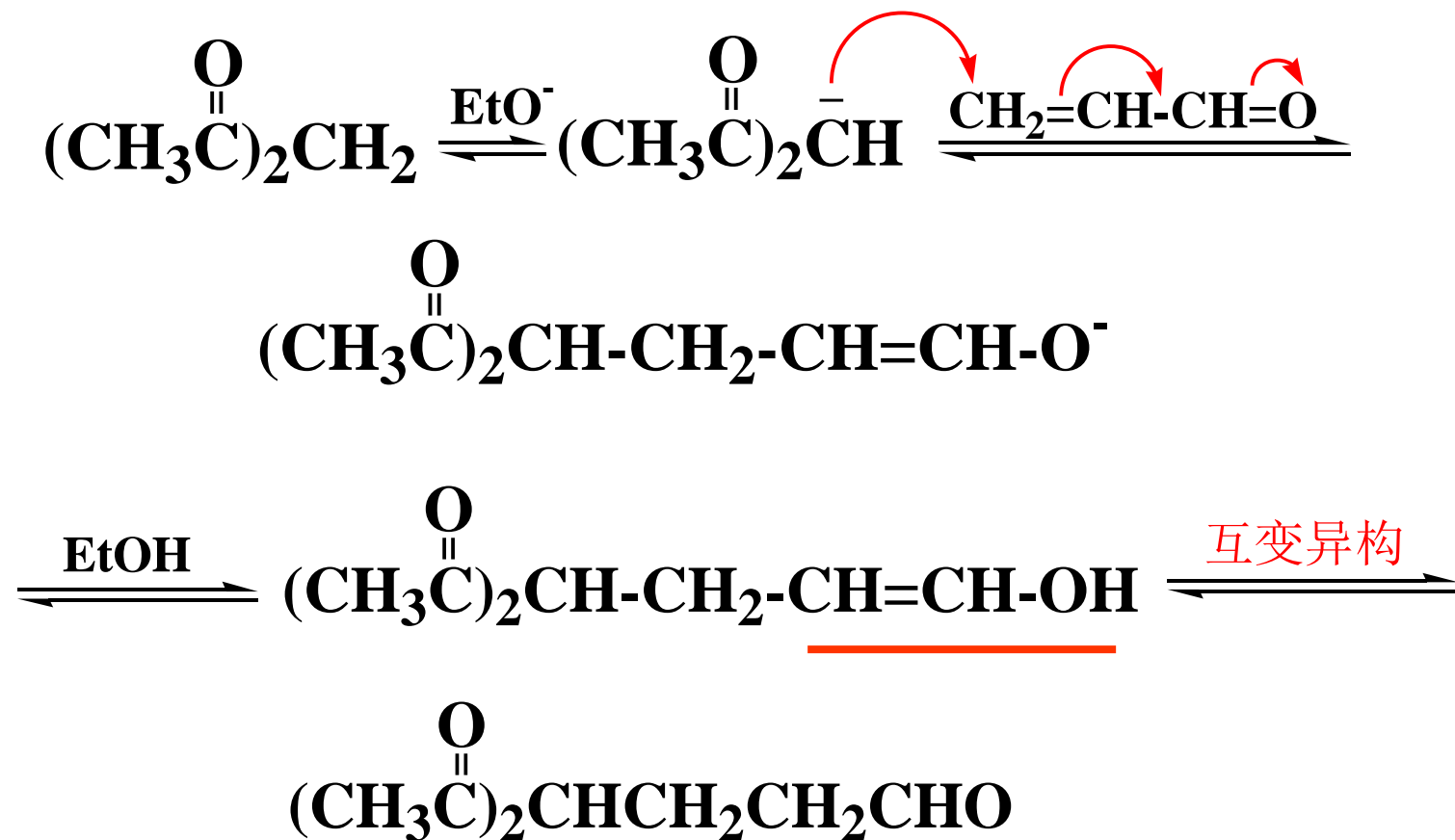


常用碱性催化剂:



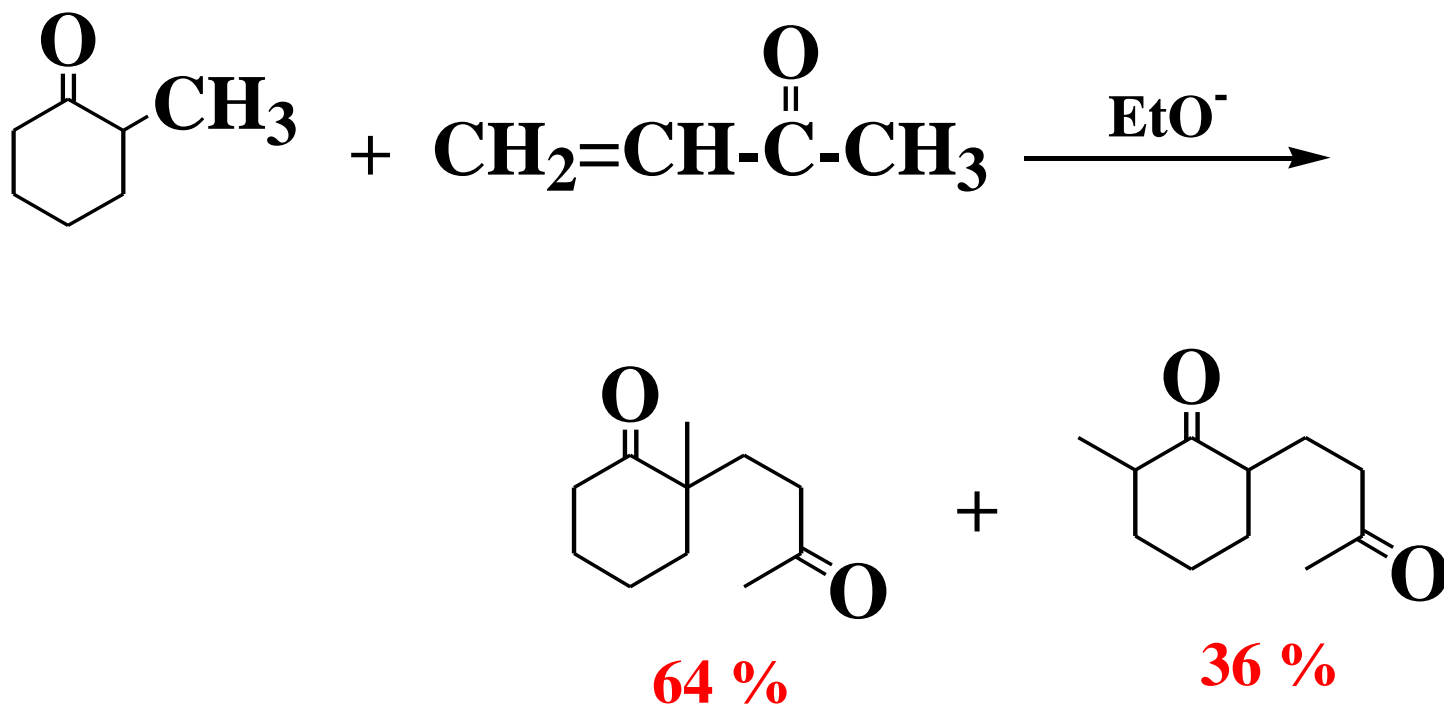
, Et_3N , KOH , EtONa , $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$, $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$

反应机制

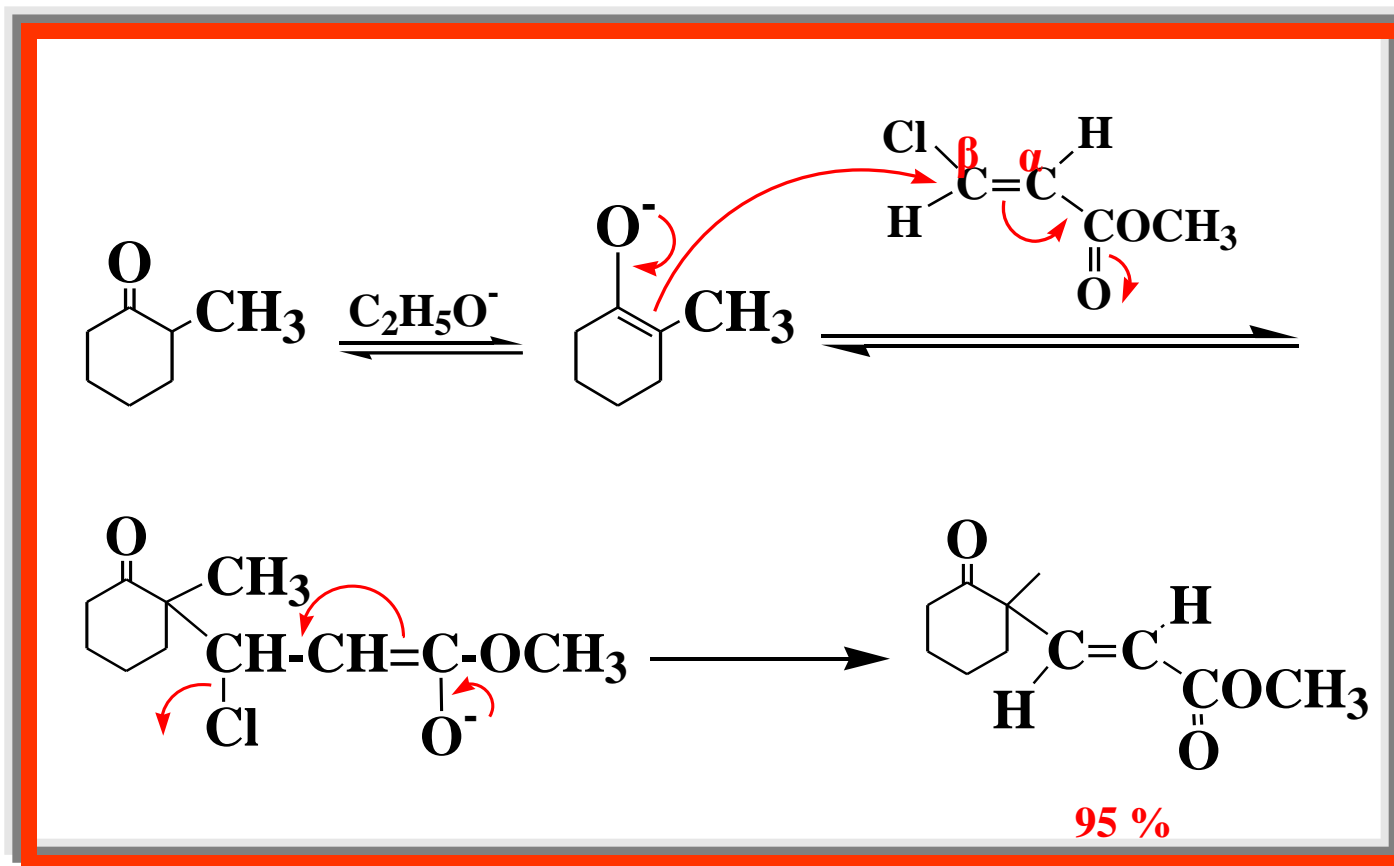


规律:

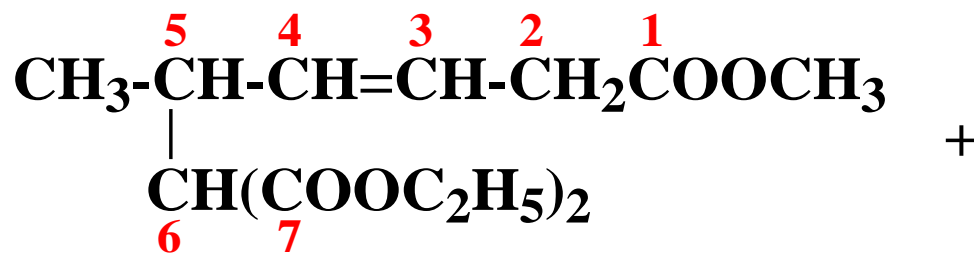
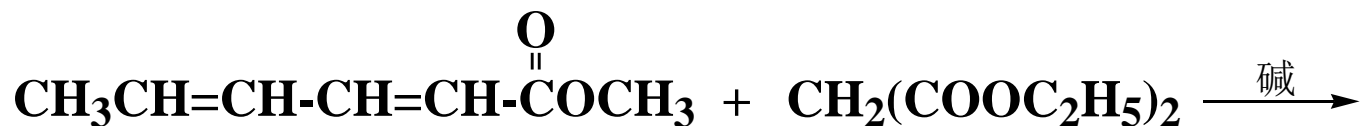
1 不对称酮进行迈克尔加成时，反应在多取代的 α -C 上发生为主。



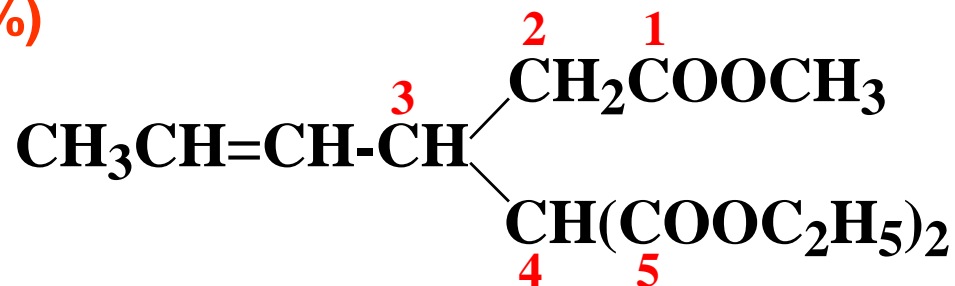
2 用 β -卤代乙烯酮或 β -卤代丙烯酸酯作为迈克尔反应的受体时，反应后，双键保持原来的构型。



3 若受体的共轭体系进一步扩大，也可以制备1,7-双官能团化合物。

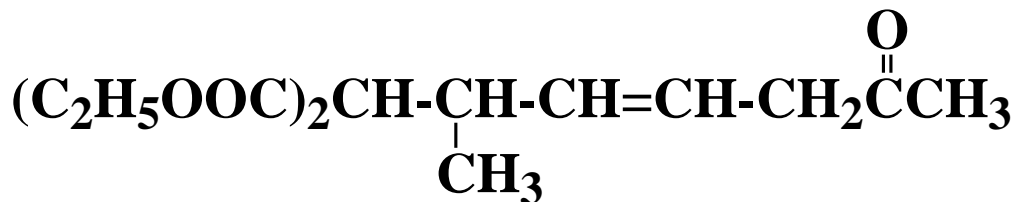
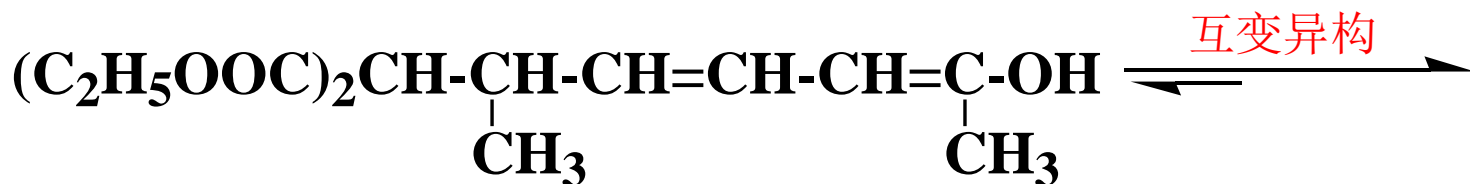
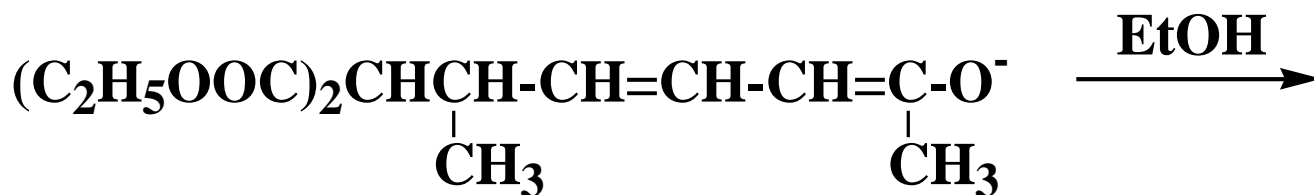
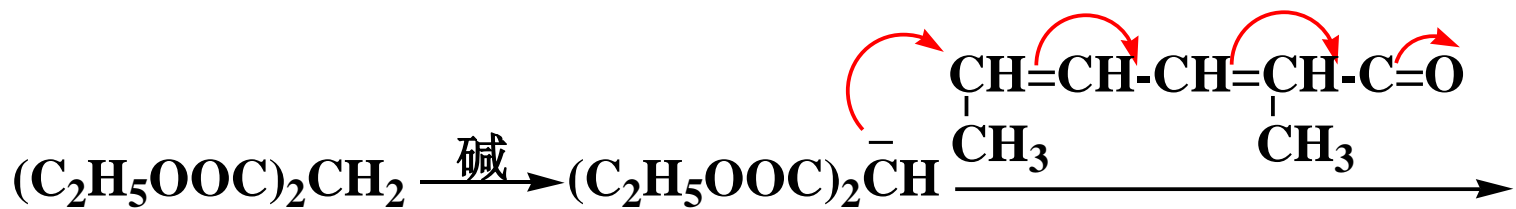


1,6-加成产物 (72 %)



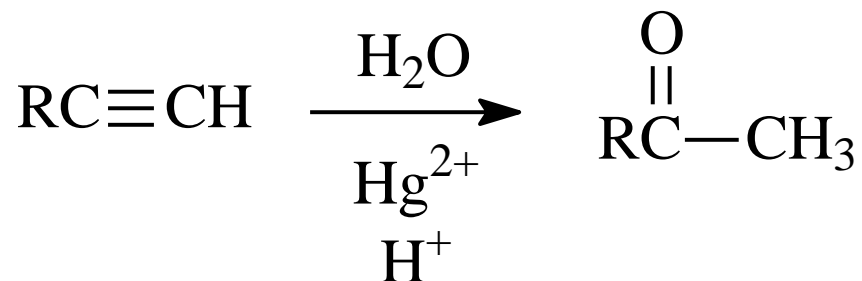
1,4-加成产物 (8 %)

1,6-加成的反应机理



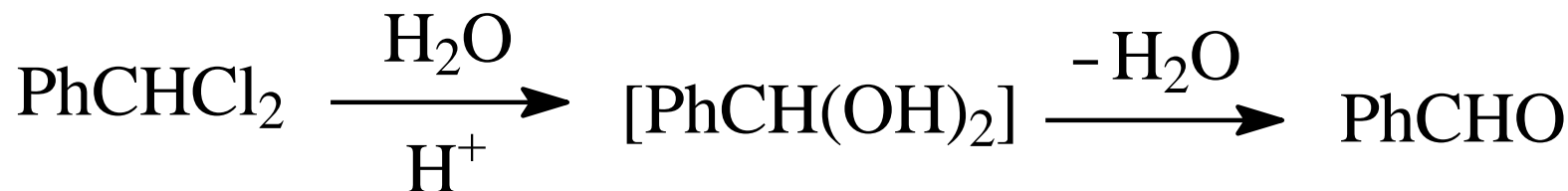
11.4. 醛酮的制备方法

一、炔烃水合或胞二卤代物水解



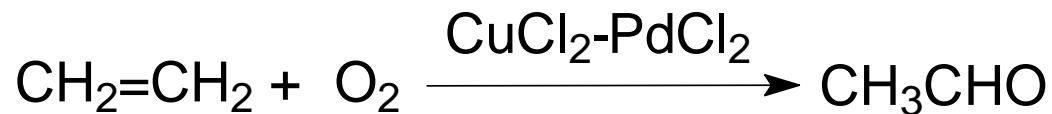
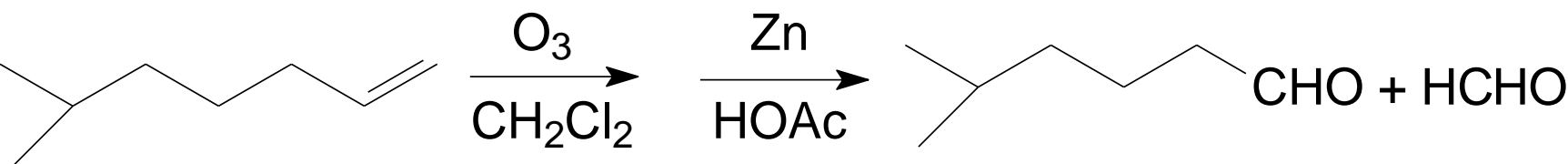
乙炔水合得乙醛，其它末端炔得甲基酮。非末端炔水合得两个酮的混合物(三键上两个取代基不同时)。

胞二卤代物水解得醛或酮：

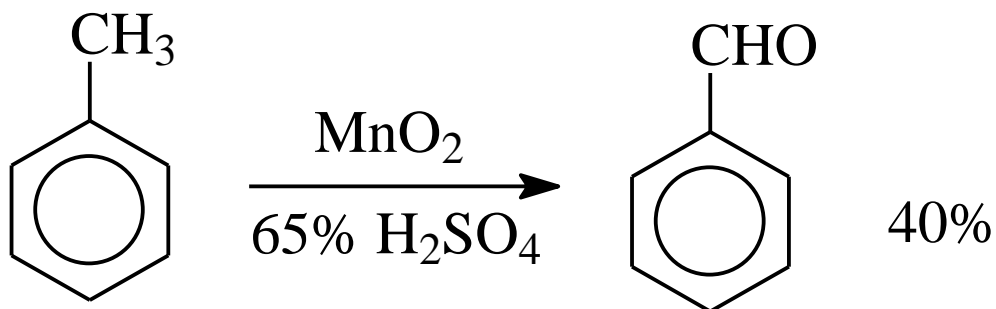


二、由烯烃制备

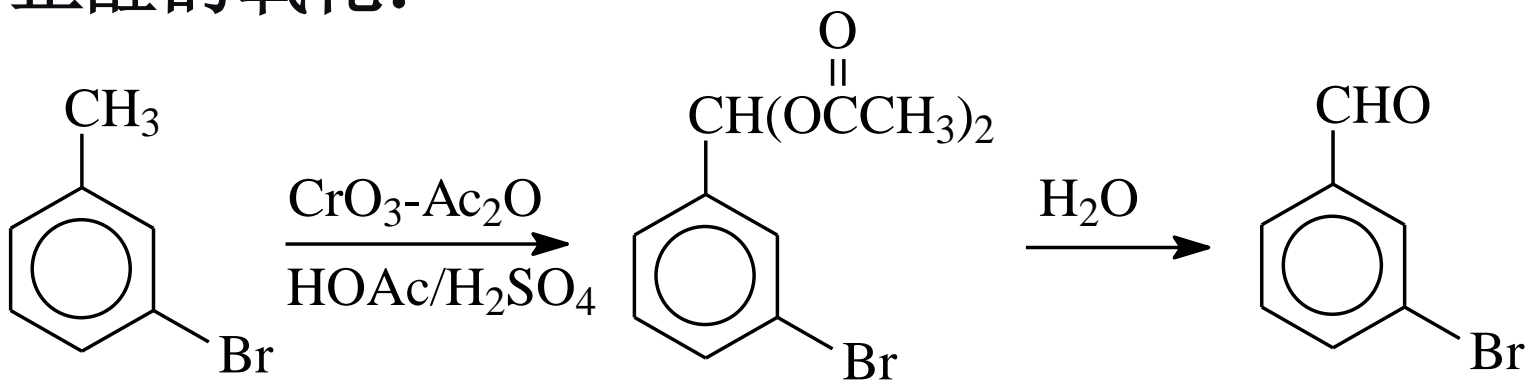
烯烃经过臭氧化然后还原水解得醛或酮。



三、由芳烃氧化

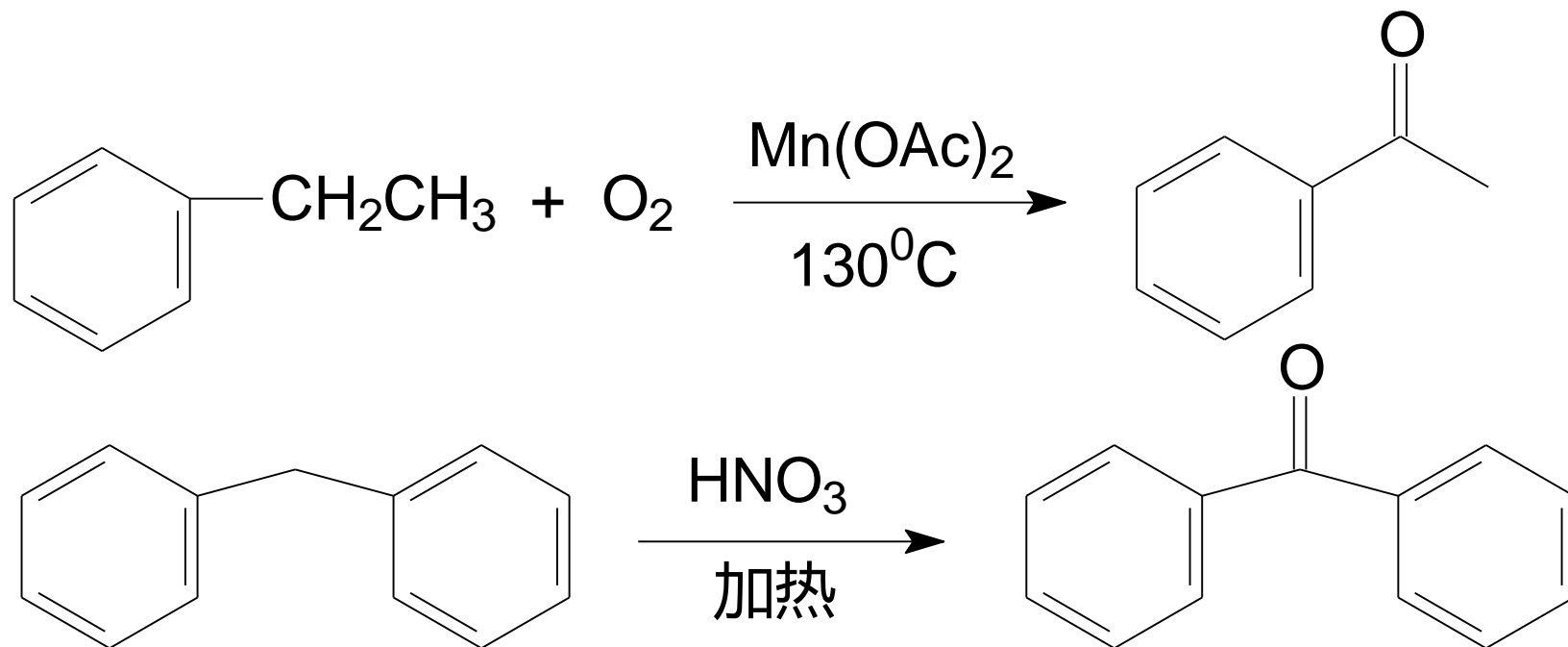


要控制氧化条件防止醛的进一步氧化。用 CrO_3 -醋酐能防止醛的氧化：

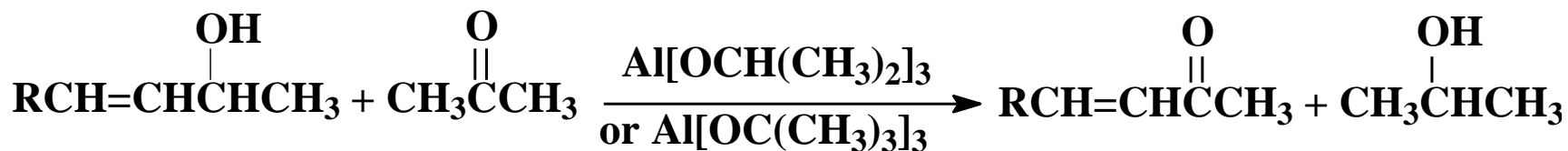
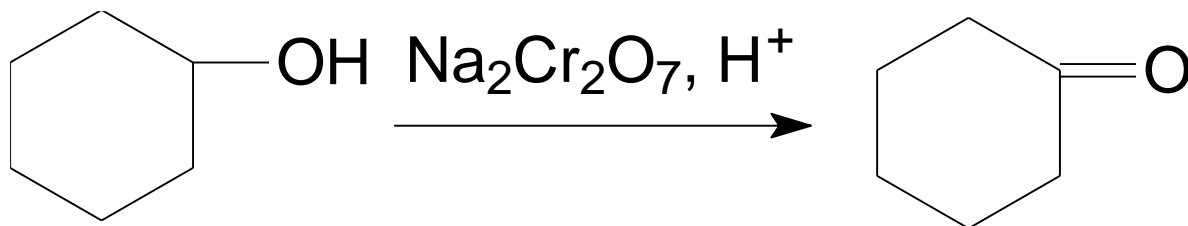
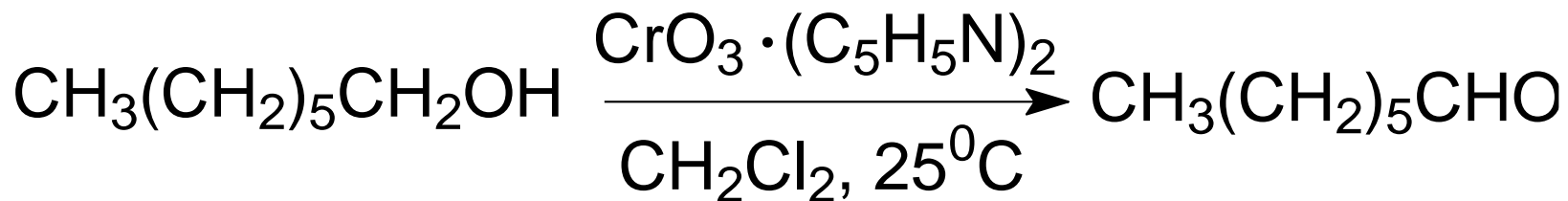


在这里生成的中间物二乙酸酯不易继续被氧化，它水解后即得芳醛。

芳烃氧化也可制备芳酮



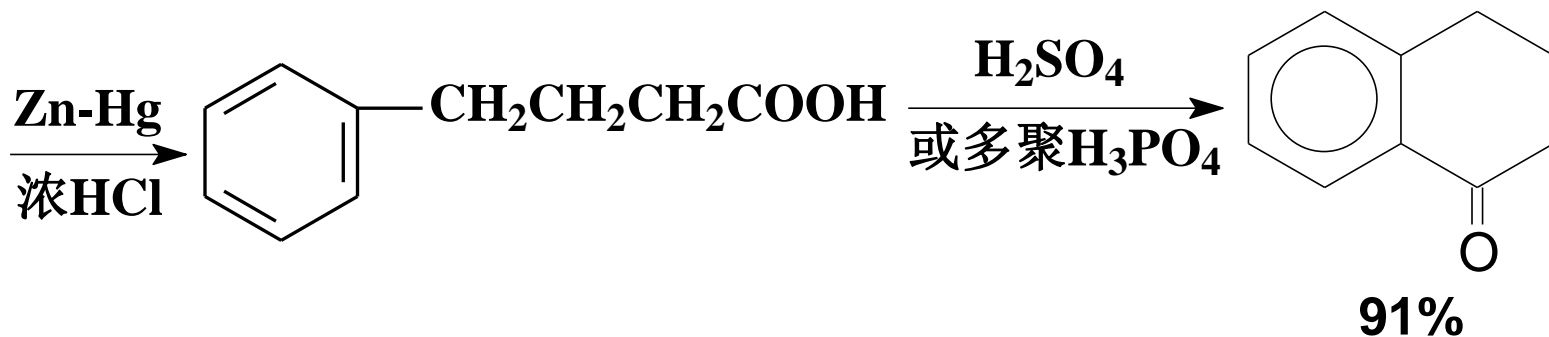
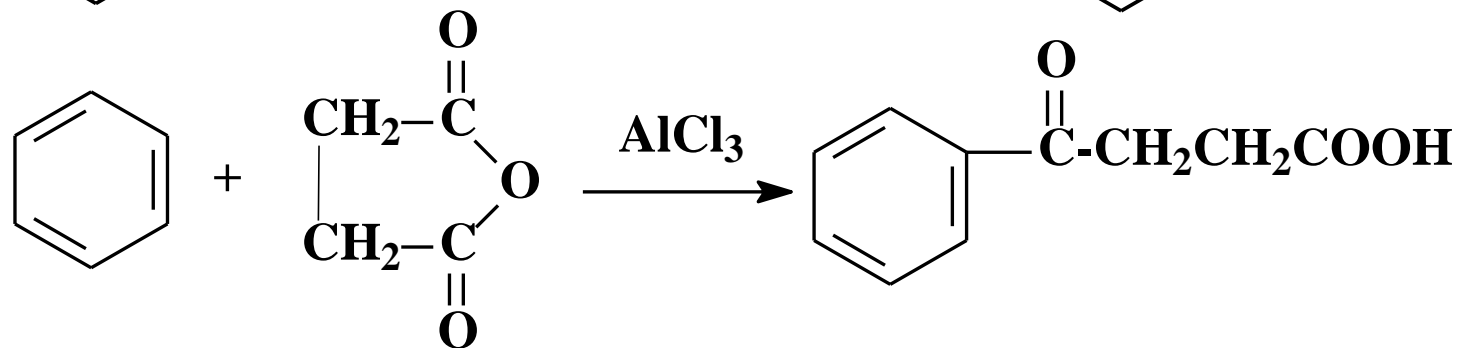
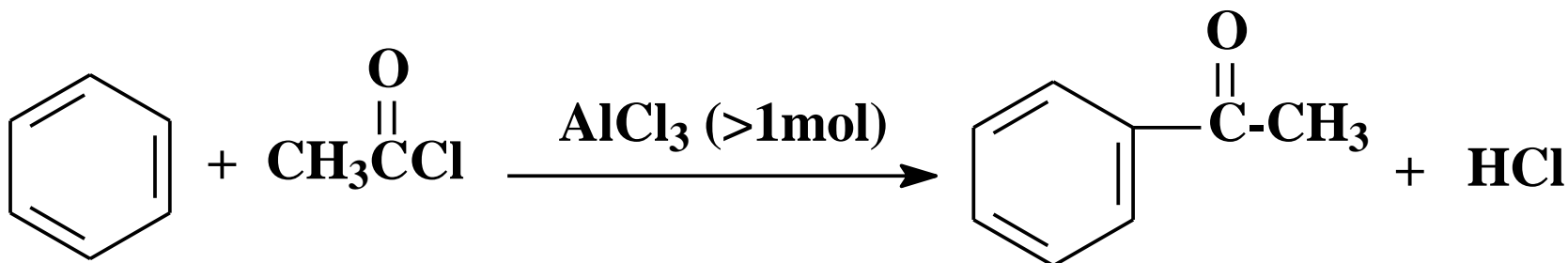
四、由醇氧化



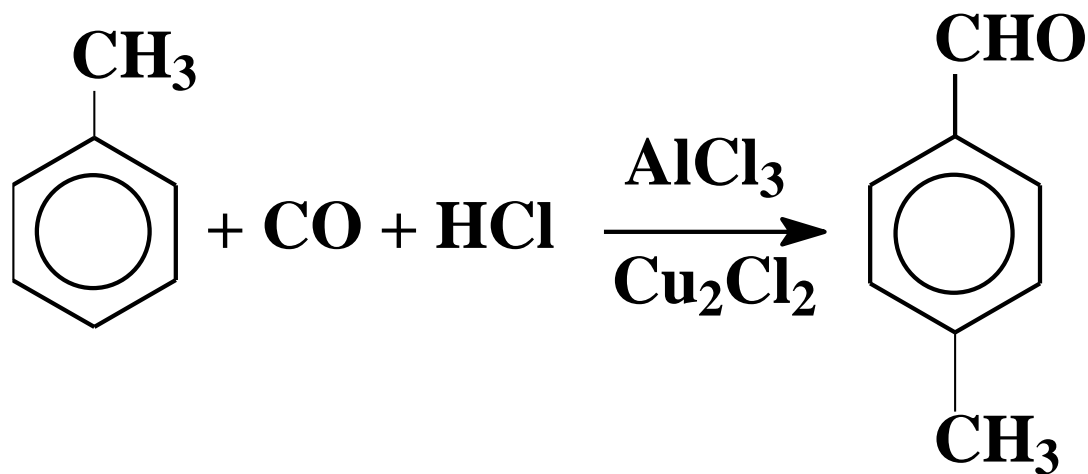
此反应不适于一级醇的氧化，因为产物醛在碱性条件下会发生羟醛缩合。

五、Friedal-Crafts酰基化

制芳酮的重要方法，产物单一，无重排，产率高。

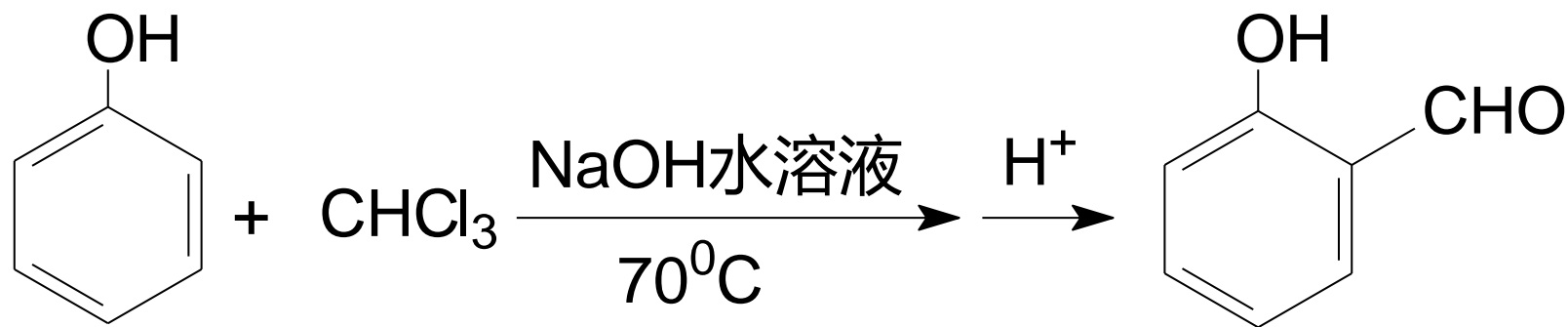


六、Gattermann-Koch反应

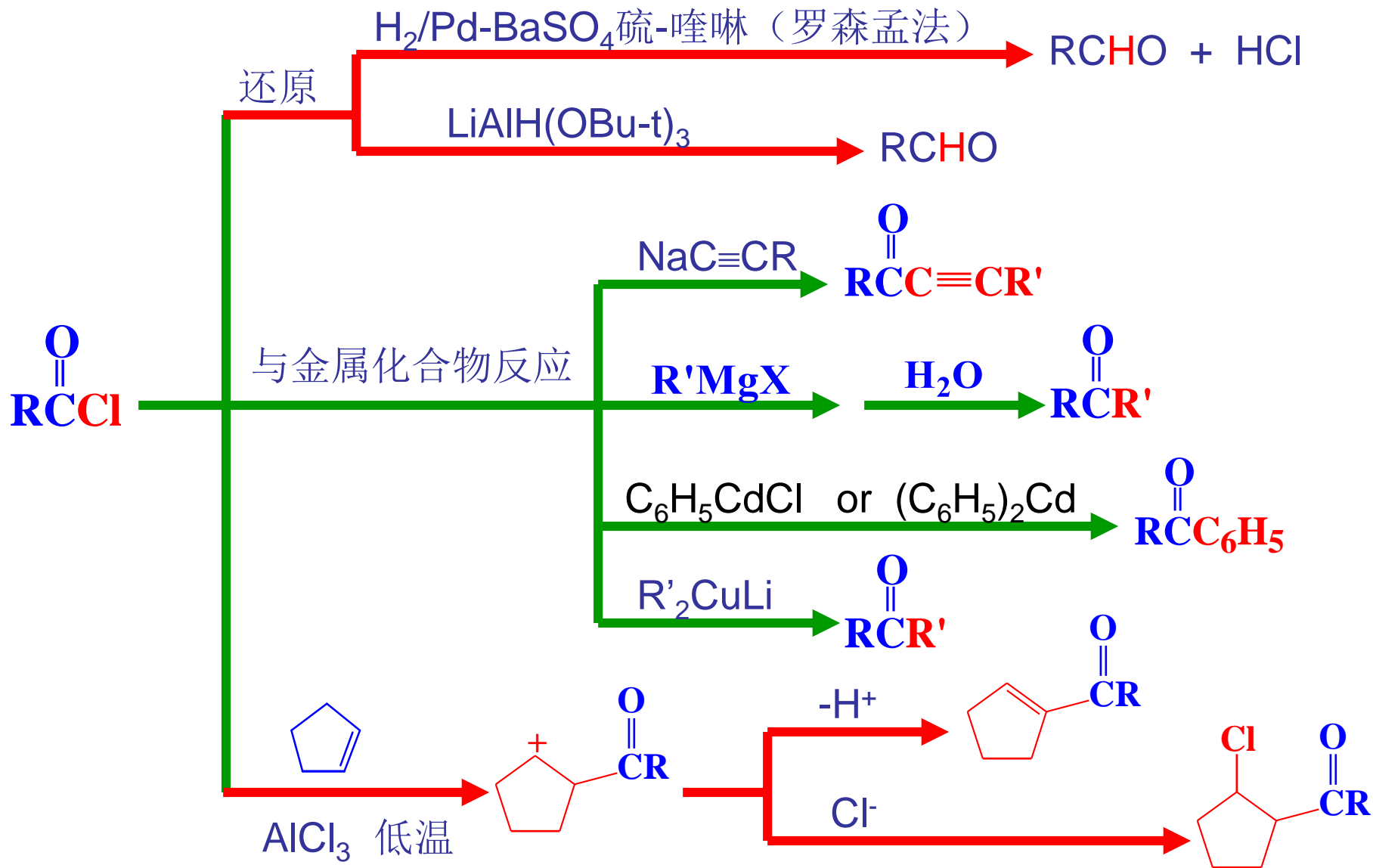


芳环上有强吸电子基，反应均不发生。

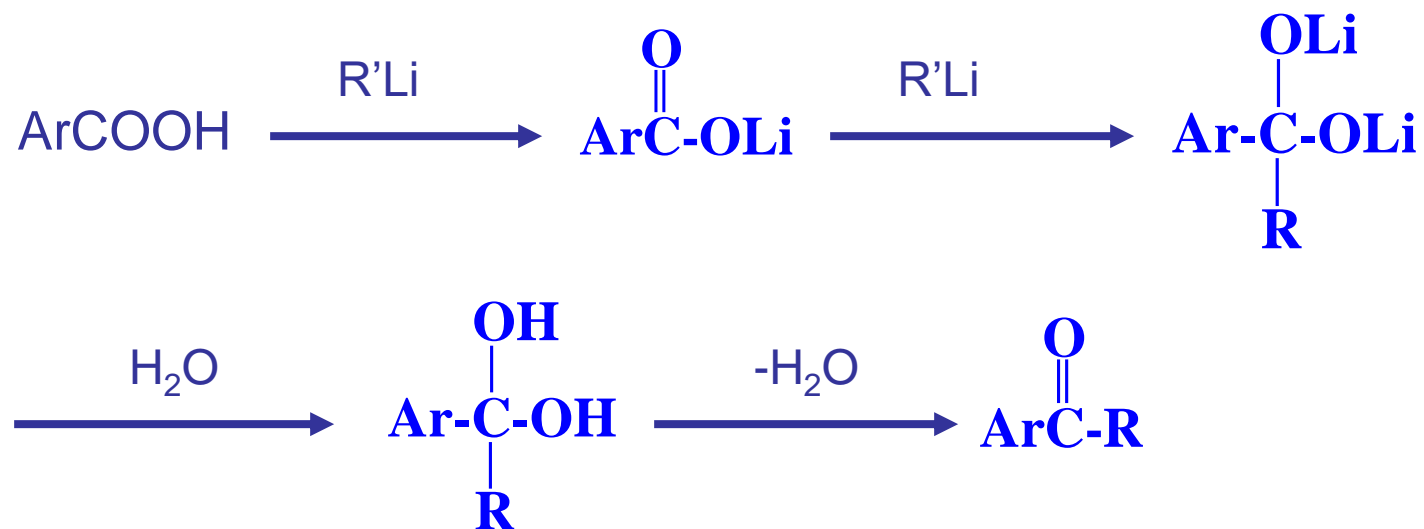
七、Reimer-Tiemann反应



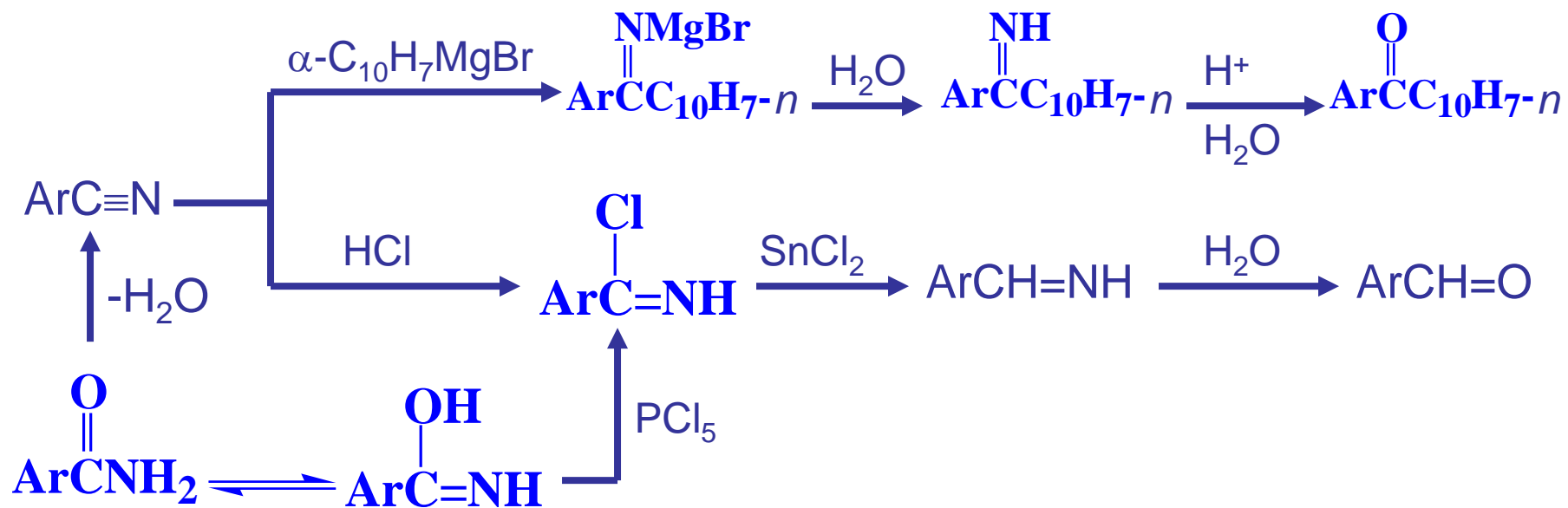
八 由酰卤制备



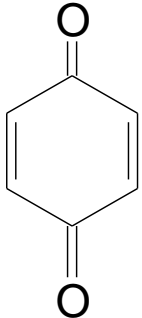
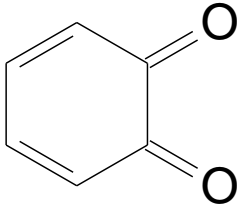
九 由羧酸制备



十 由酰胺和腈制备



11.5 醌

具有  和  结构的化合物，叫做醌

这类化合物都有颜色，因为它们是高共轭的。

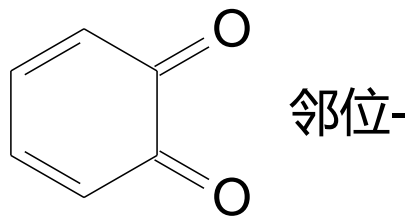
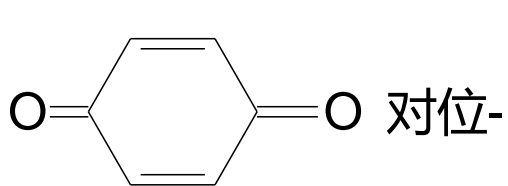
X-射线证明，对苯醌 C=C 键长132pm，C-C 149pm

正常 C=C 134pm，C-C 154pm

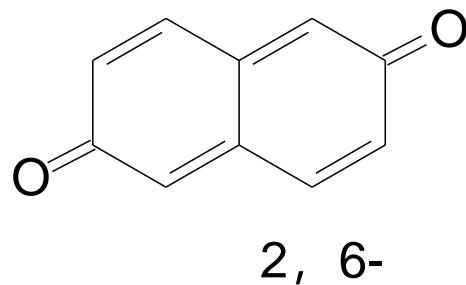
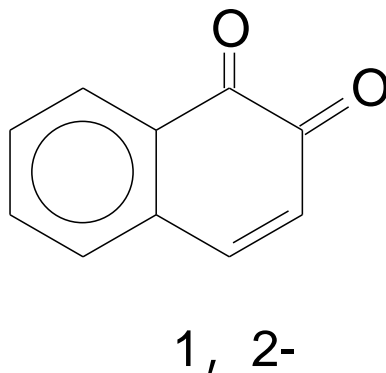
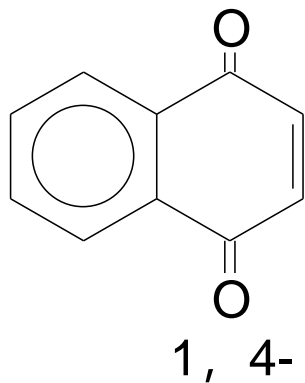
与正常值接近，所以醌的结构可视为环状的 α ， β -不饱和二酮，C=C与C=O共轭，故它具有C=C与C=O的典型反应。

醌

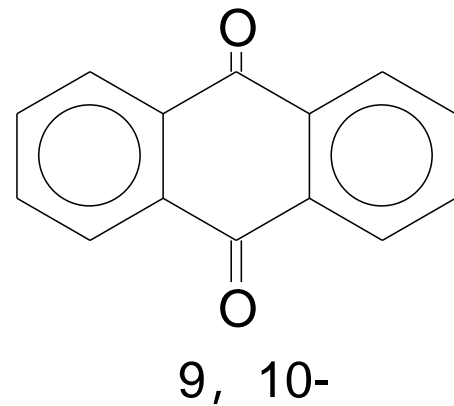
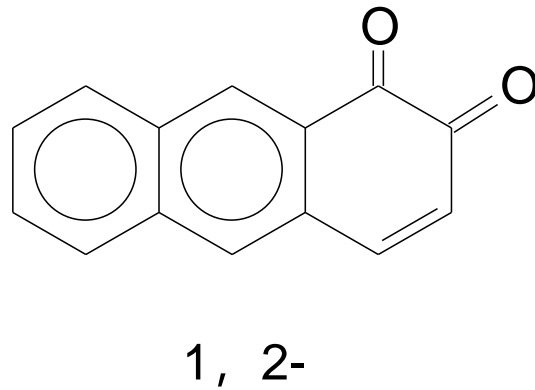
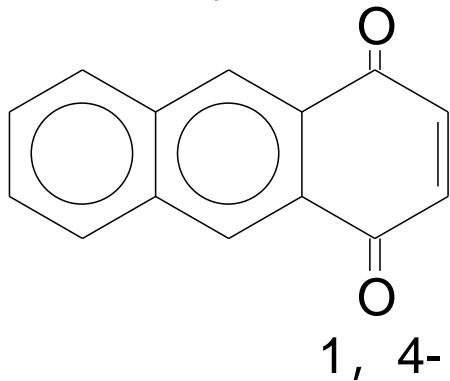
苯醌



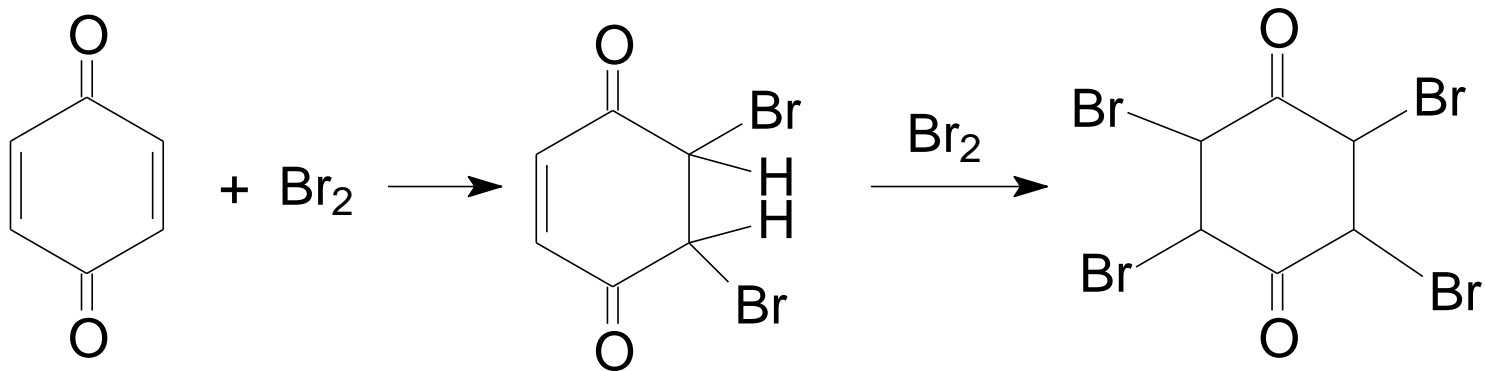
萘醌



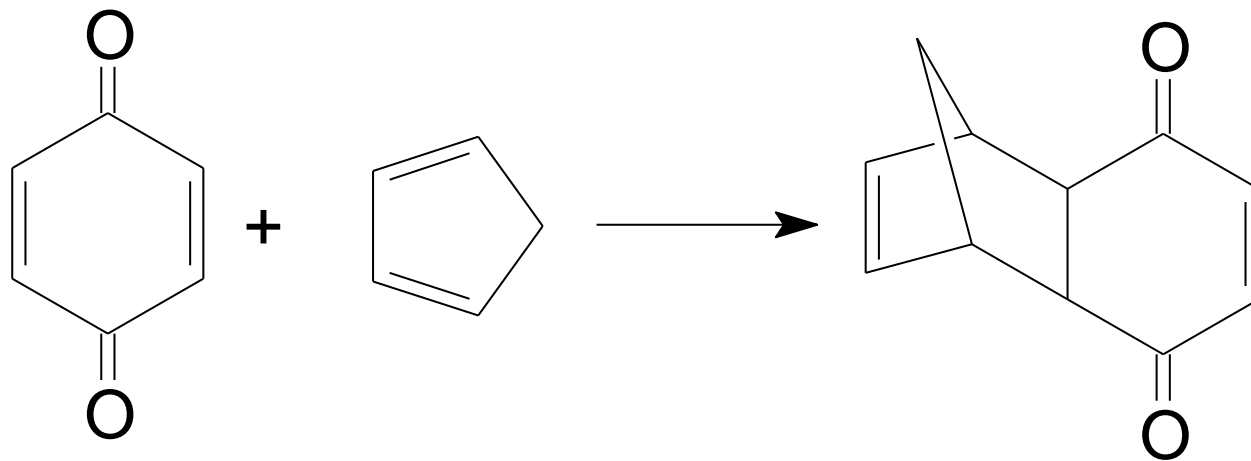
蒽醌

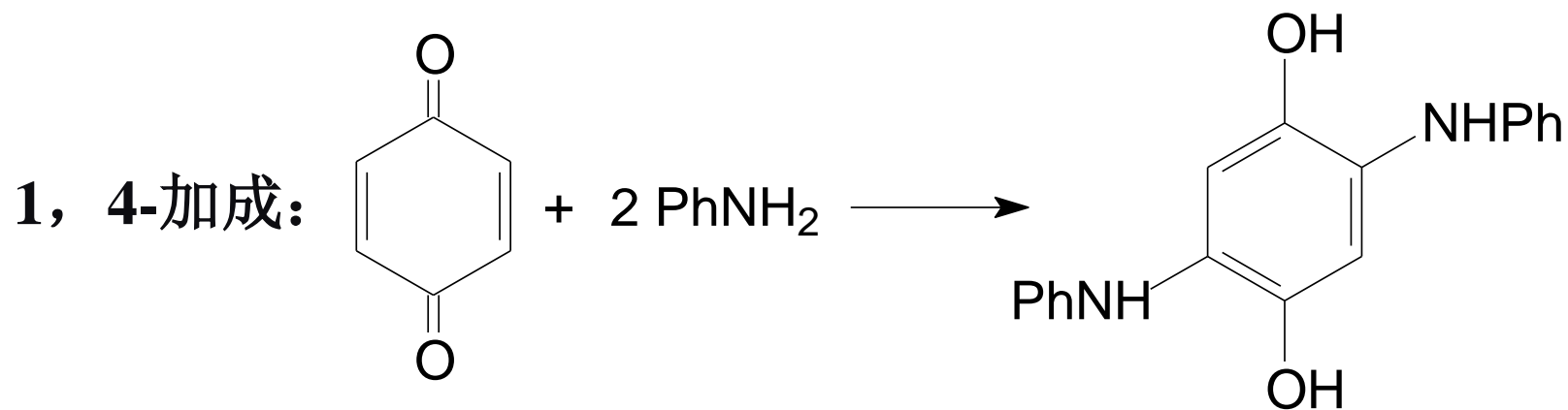
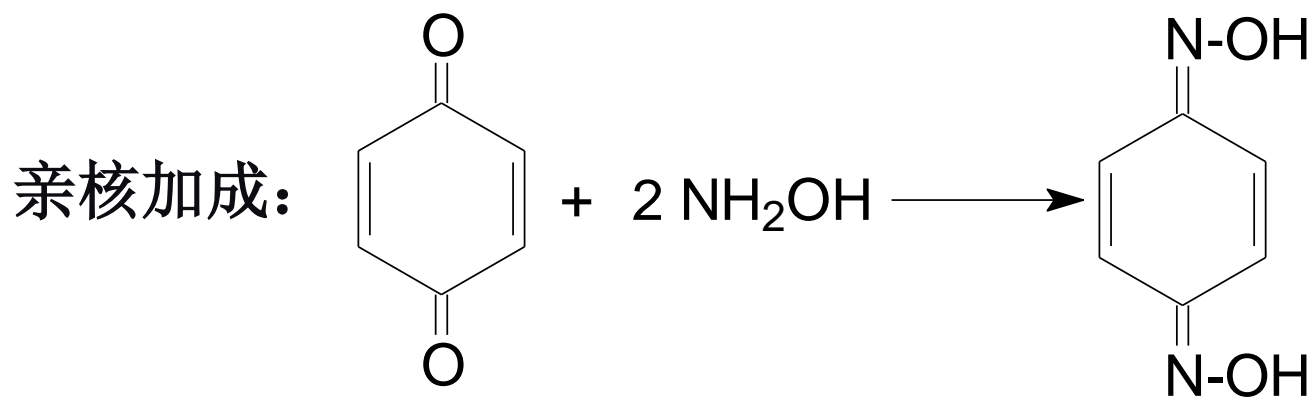


亲电加成:

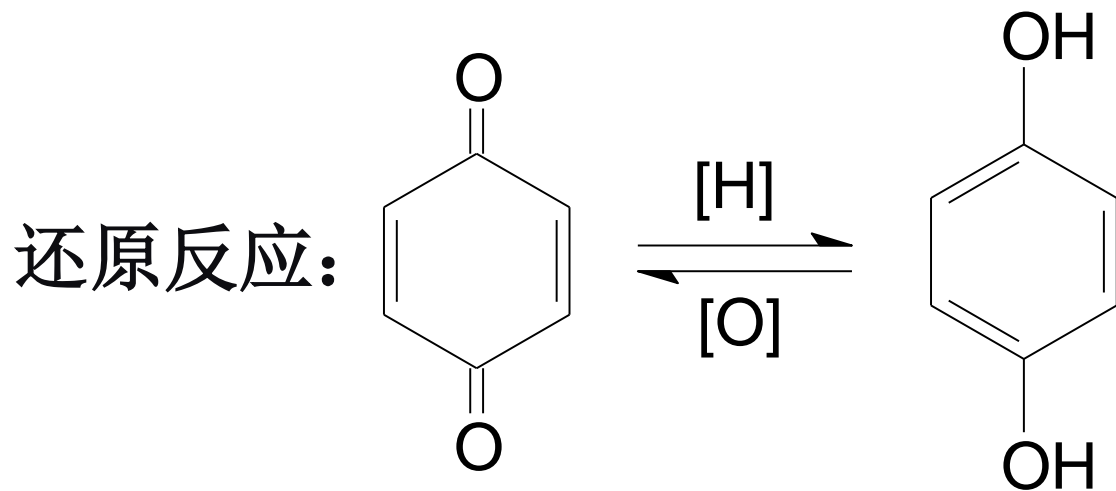


D-A反应:



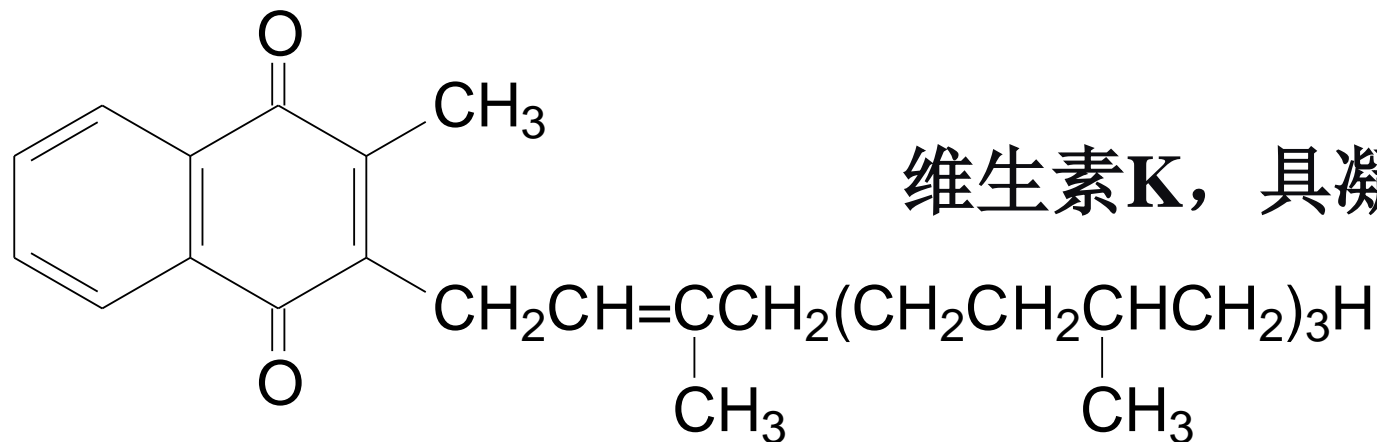


反应包括五步: 1,4-加成; 互变异构; 氧化; 1,4加成; 互变异构

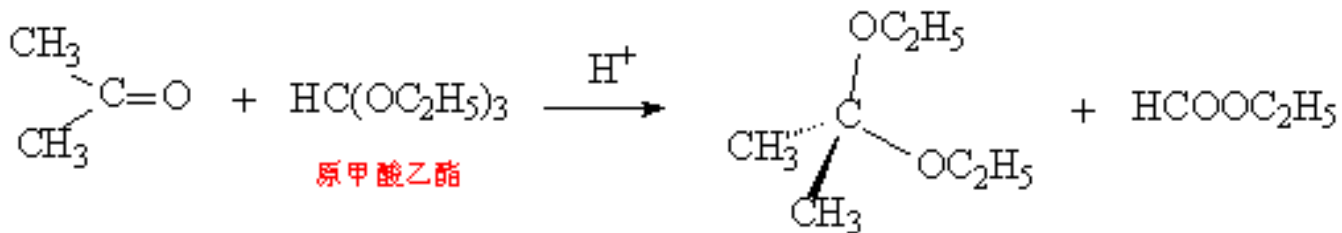


利用此性质制
氢醌电极，分
析化学中用来
测 H^+ 浓度。

自然界中含有许多醌的重要衍生物:



维生素K，具凝血作用。



机理:

