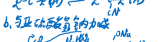
补修十一：醛、酮

Wednesday, June 10, 2020 2:11 PM

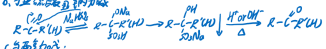
十一、醛酮(酮同):

1. 羰基的亲核加成: 应用范围 {醛基(-CHO); 两个烃基或氢原子相同的酮羰基(-CO-); 位于环上羰基的环酮}

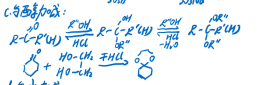
a. 与氰氢酸的加成:



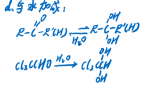
b. 与亚硫酸氢钠的加成:



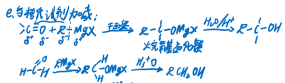
c. 与醇的加成:



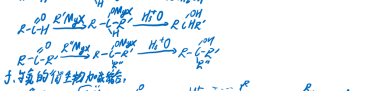
d. 与水加成:

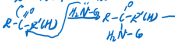


e. 与格氏试剂加成:

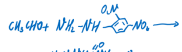


f. 与氨的衍生物加成缩合:







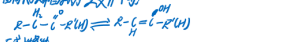


2. α-H原子的反应

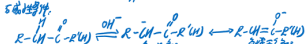
酮羰的烯醇式转为更支异构:



互变异构:



酸性异构:



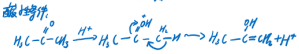
a. 卤化反应:



酮羰邻位: 一元取代

醛酮邻位: 二元取代

卤仿反应:



b. 羟醛缩合反应:

有α-H的酮醛在稀碱中进行缩合:

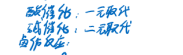


酮同两侧羰基均反应此反应困难:

3. 氧化与还原:

a. 氧化反应:

醛基氧化为羧基:



醛基被弱氧化剂的氧化:

氧化性: Tollens试剂 > Fehling试剂

Tollens试剂: 可氧化一切醛基成羧基, 银氨溶液.

Fehling试剂: 只氧化脂肪醛基, 铜氨溶液.

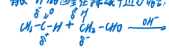




b. 还原反应:

(1) 还原为醇:

a. 催化加氢:



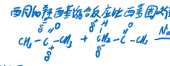
β. 金属氢化物还原:

还原剂: $NaBH_4$, $LiAlH_4$ 或 $Al[OCH(CH_3)_2]_3$



(2) 羰基还原为亚甲基:

α. Clemmensen还原 (还原性介质):

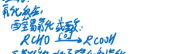


β. Wolff-Kishner-黄鸣龙还原(碱性介质):



γ. Cannizzaro反应 (歧化反应):

浓碱中, 无α-H的醛能自身发生氧化还原反应:



苯甲醛

苯甲酸钠

苯甲醇

若反应物为一定甲醛, 则一定是甲醛被氧化:

