

實驗十二 醛醇縮合反應

一、目的：

合成 dibenzalacetone，使用鹼催化完成丙酮與苯甲醛的縮合反應，學習 Aldol Condensation 反應。

二、原理：

縮合反應(Condensation)一般為兩分子或多個分子反應之後，形成一個大分子並失去部分小的分子，如水或醇。當兩個醛反應形成 β -羥基醛稱做「aldol」，aldol 分子中有醛官能基及醇官能基(aldehyde + alcohol)，「aldol」其實是為 β -hydroxy aldehyde 或 ketone。

醛類化合物(aldehydes)和酮類化合物(ketones)由於其結構的特徵，在適當的反應條件下它們可做為親核性試劑(nucleophiles)或親電子性試劑(electrophiles)，如圖 12-1 所示：

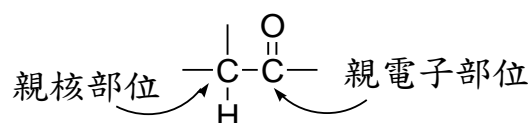
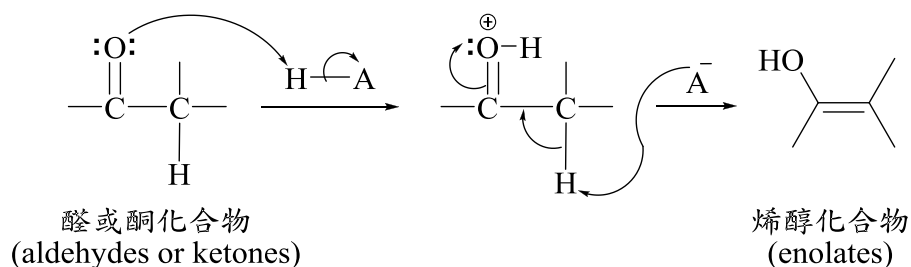


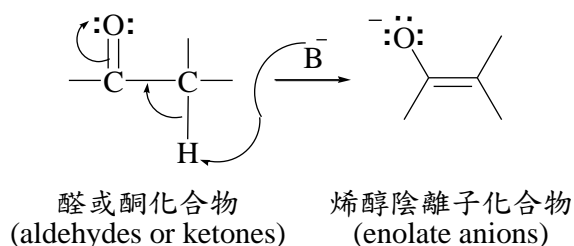
圖 12-1 醛和酮化合物的結構特徵

醛(或酮)化合物在酸性或鹼性環境下，極易形成烯醇化合物(enolates，式 12-1(a))或烯醇陰離子化合物(enolate anions，式 12-1(b))。

(a) 酸催化條件



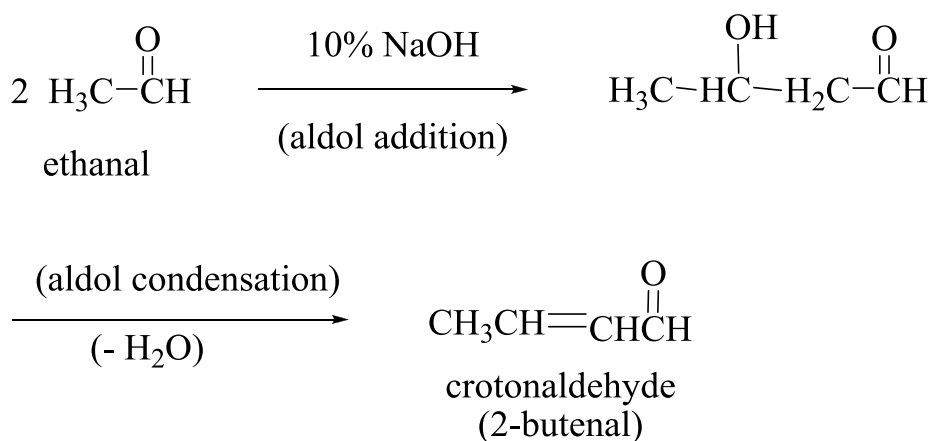
(b) 鹼催化條件



式 12-1 醛(或酮)化合物形成烯醇化合物的反應機制

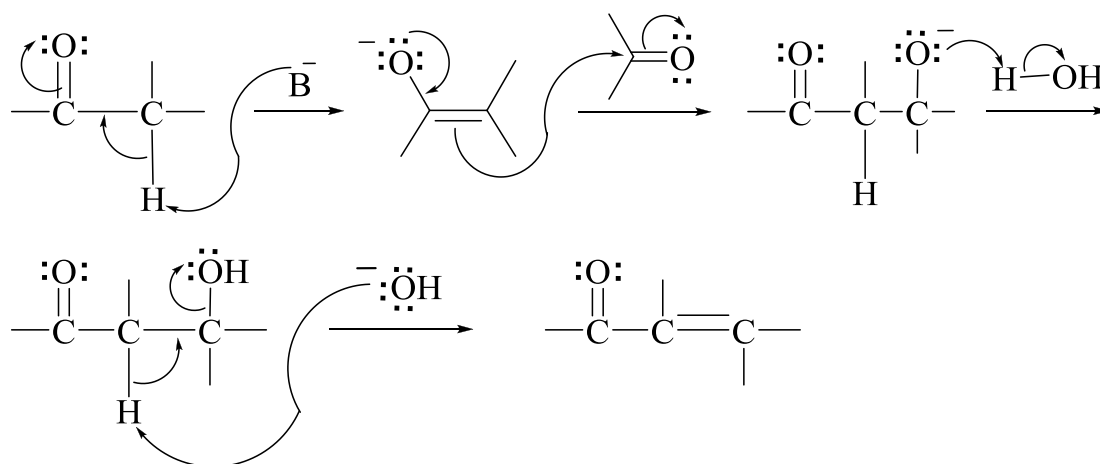
在有機合成中，烯醇(陰離子)化合物是一種非常有用的化合物，它們可以和很多不同的親電子性試劑反應，得到具有新碳-碳鍵生成的化合物。

醛化合物在酸性或鹼性條件下，可進行自身加成反應(self addition)得到 β -羥基醛化合物(β -hydroxy aldehydes)。由於所得產物同時具有醛化合物官能基與醇化合物官能基(羥基)，故將此加成反應稱為醛醇加成反應(aldol addition)。若所得的醛醇化合物在反應條件下，繼續進行脫水反應(dehydration)得到 α,β -不飽和醛化合物(α,β -unsaturated aldehydes)，此時反應則稱為醛醇縮合反應(aldol condensation)。以法國化學家 Charles Adolphe Wurtz 在西元 1872 年做出乙醛的縮合反應為例(式 12-2)，其在稀的氫氧化鈉溶液中反應，可得到巴豆醛(crotonaldehyde, 2-butenal)產物。



式 12-2 乙醛的醛醇加成反應與醛醇縮合反應

在鹼-催化醛醇縮合反應的可能反應機制如式 12-3 所示：

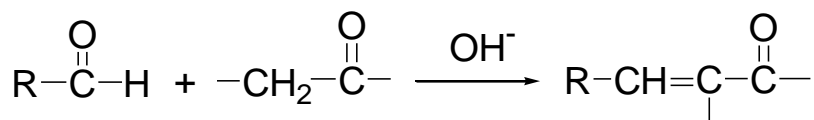


式 12-3 鹼-催化醛醇縮合反應可能的反應機制

醛醇加成反應為一可逆的平衡反應，故要得到產率較佳的醛醇化合物，常需有特殊的反應裝置。

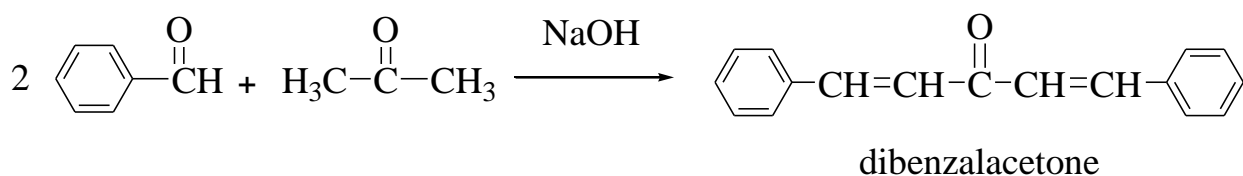
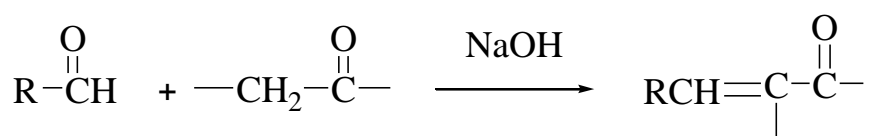
酮化合物也可以進行醛醇加成反應，但由於體積效應(steric effect)以及醛醇加成反應為可逆的平衡反應因素，所以很難得到高產率的酮醇產物。

芳香性醛與非芳香性酮進行的縮合稱為 Claisen-Schmidt 縮合反應，如式 12-4。



式 12-4 Claisen-Schmidt 反應通式

本次實驗將著重於 Claisen-Schmidt 反應，以學習醛醇縮合反應的操作技術。反應將以苯甲醛(benzaldehyde)及丙酮為反應物，在鹼-催化劑下進行醛醇縮合反應，以得到 dibenzalacetone 化合物(式 12-5)。



式 12-5 dibenzalacetone 的合成

三、藥品：

苯甲醛(benzaldehyde)、丙酮(acetone)、乙醇(ethanol)、氫氧化鈉(NaOH)、冰醋酸(acetic acid)

四、器材：

100 mL 圓底燒瓶、磁攪拌棒、濾紙、漏斗、燒杯

五、實驗步驟：

1. 將 1.5 mL 的苯甲醛、0.5 mL 丙酮和 12.5 mL 95% 乙醇置入 100 mL 的圓底燒瓶中。
2. 將 15 mL 10% NaOH 加入上述反應溶液中，使反應混合物在室溫下攪拌反應 15-20 分鐘。(此時溶液會由澄清轉變為具有黃色乳狀固體析出)
3. 利用抽氣過濾收集黃色固體產物，並用冰水清洗產物。儘可能的抽去溶劑使結晶物乾燥。
4. 利用冰醋酸與乙醇的混合液(0.3 mL 冰醋酸 / 5 mL 乙醇)清洗結晶物。
5. 利用抽氣過濾收集我們要的產物，並用熱乙醇溶液做再結晶純化產物。
6. 抽氣過濾收集最終的結晶物，並烘乾計算產率。

五、問題與討論：

1. 此反應何者為限量試劑，其原因為何？
2. 哪種醛類無法進行自身醛醇縮合反應？(1) 甲醛 (2) 乙醛 (3) 丙醛。為什麼？

六、參考文獻：

1. *Laboratory Investigations In Organic Chemistry*; Eaton, D. C., McGRAW-HILL, 1993, p.p.461-468.
2. *Experimental Organic Chemistry a Small Scale Approach*, Charles, F.W.; Jr. Mary, F. W., Ed: Pearson Prentice Hall, 1995, p.p.397-400.

實驗十二 醛醇縮合反應

一、實驗紀錄：

1. 圓底燒瓶空重：_____g。
2. 苯甲醛：_____g。
3. 丙酮：_____mL。
4. 乙醇：_____ mL。
5. 10% NaOH_(aq)：_____ mL。
6. 濾紙重：_____g。
7. 濾紙+錶玻璃重：_____g。
8. 濾紙+錶玻璃重+產物重：_____g。
9. 產物重：_____g。
10. 產物外觀及顏色：_____。

★產率計算(須列計算過程)：