

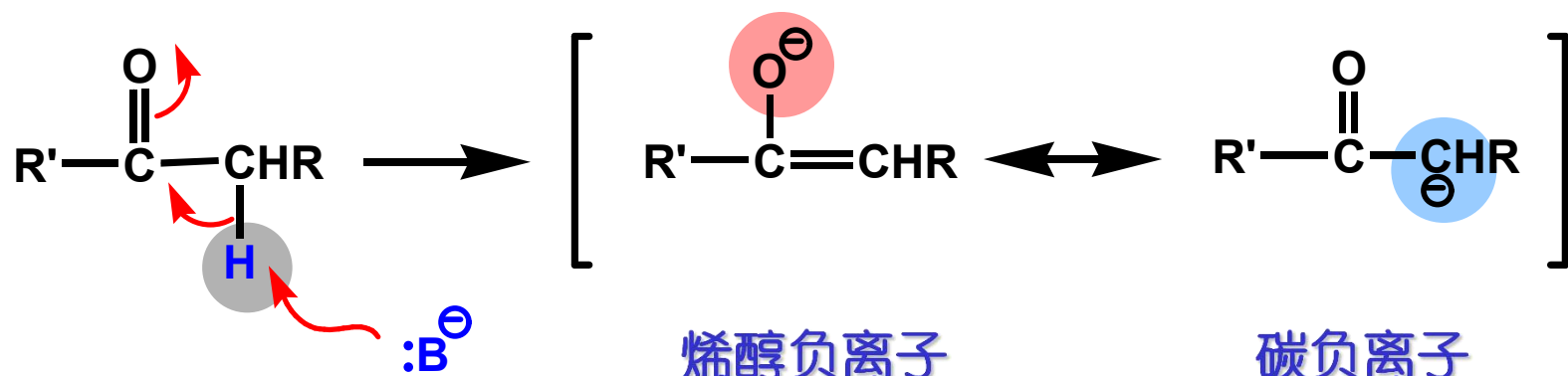
## 第九章 醛 酮 醌 (3)

### 主要内容

#### 醛酮的化学性质 (III)

- 羰基  $\alpha$  位 H 的弱酸性及烯醇负离子
- 醛酮的羟醛缩合 (Aldol缩合反应)
- Perkin反应

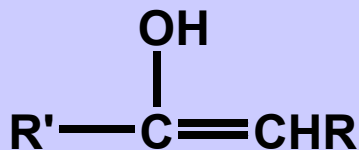
## 一. 醛酮羰基 $\alpha$ 位 H 的弱酸性和烯醇负离子



烯醇负离子  
(enolate)

碳负离子

(较稳定的共振式)



烯醇  
(enol)

● 一些典型的C—H的酸性比较

化合物	pKa	化合物	pKa
$\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	~50	$\text{H}-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	~24
$\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	35	$\text{H}-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	20
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	34	$\text{H}-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	16
$\text{H}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	~25		
$\text{H}-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{SCH}_3$	29	$\text{H}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	10.2

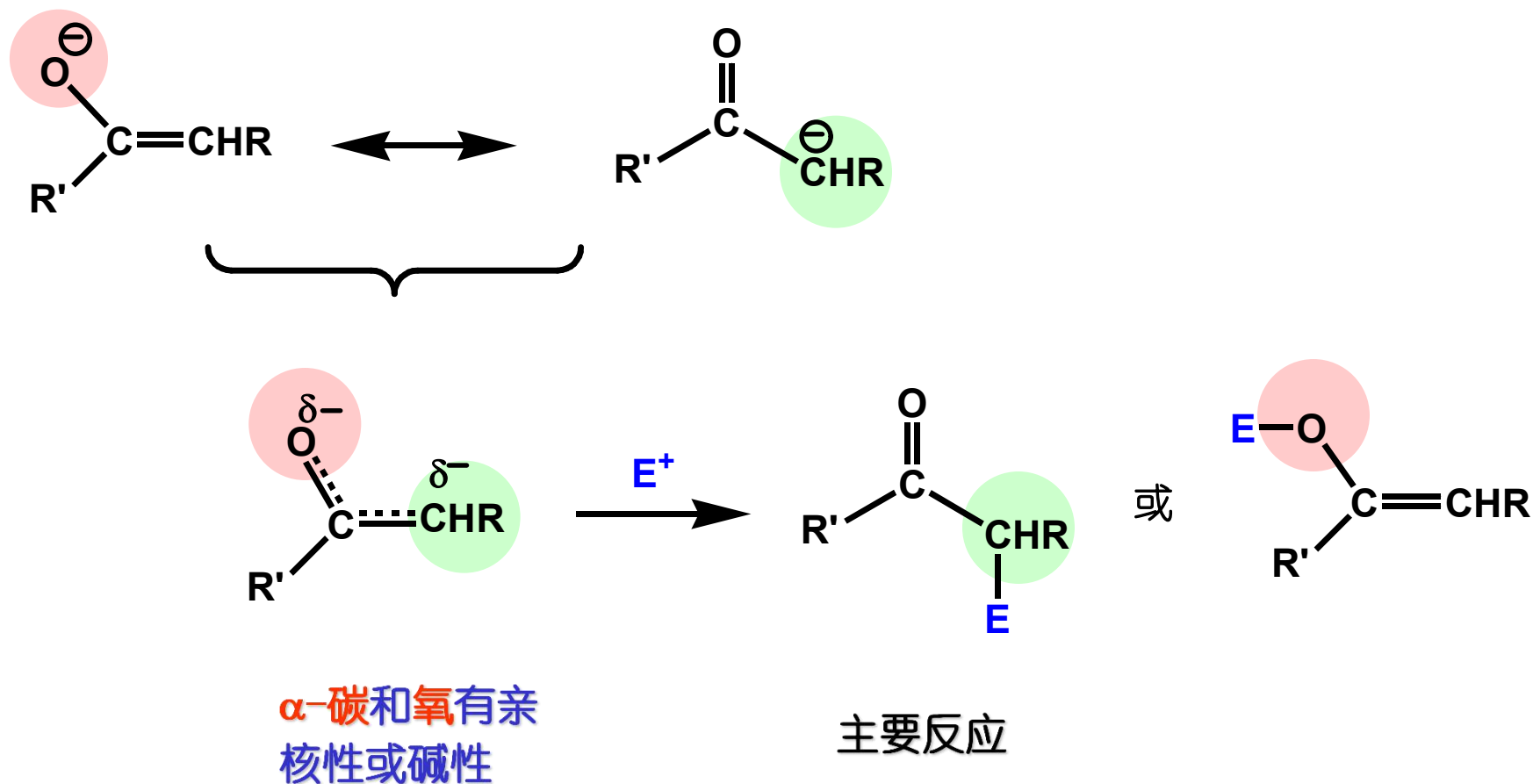
- 一些羰基  
 $\alpha$ 位H酸性的  
比较

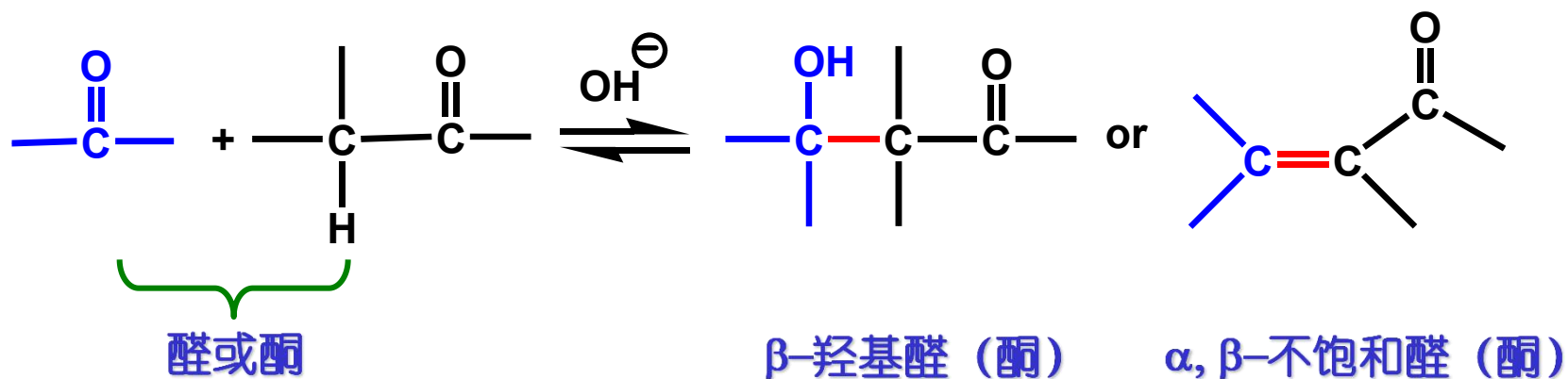
$\beta$ -双羰基化  
合物（双活  
化）， $\alpha$ -氢  
酸性相对较  
强。

化合物	pKa
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H} \end{array}$	~24
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	20
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H} \end{array}$	12.7
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H} \end{array}$	10.7
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	9.0

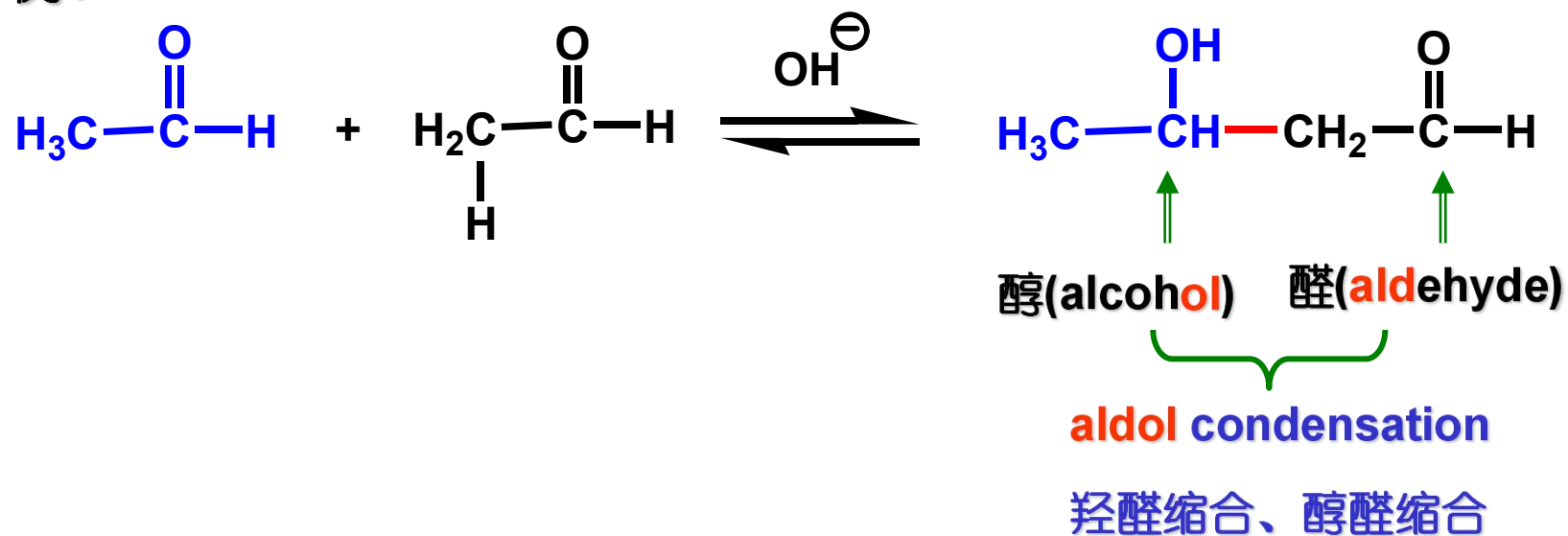
## 二. 羟醛缩合反应 (Aldol缩合, 醇醛缩合)

### 烯醇负离子性质分析

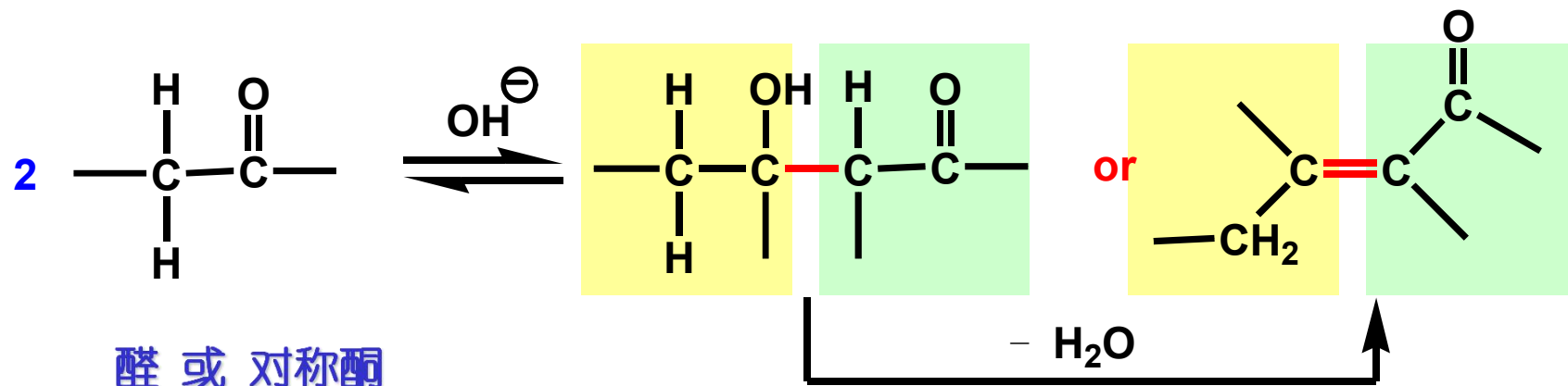




例：

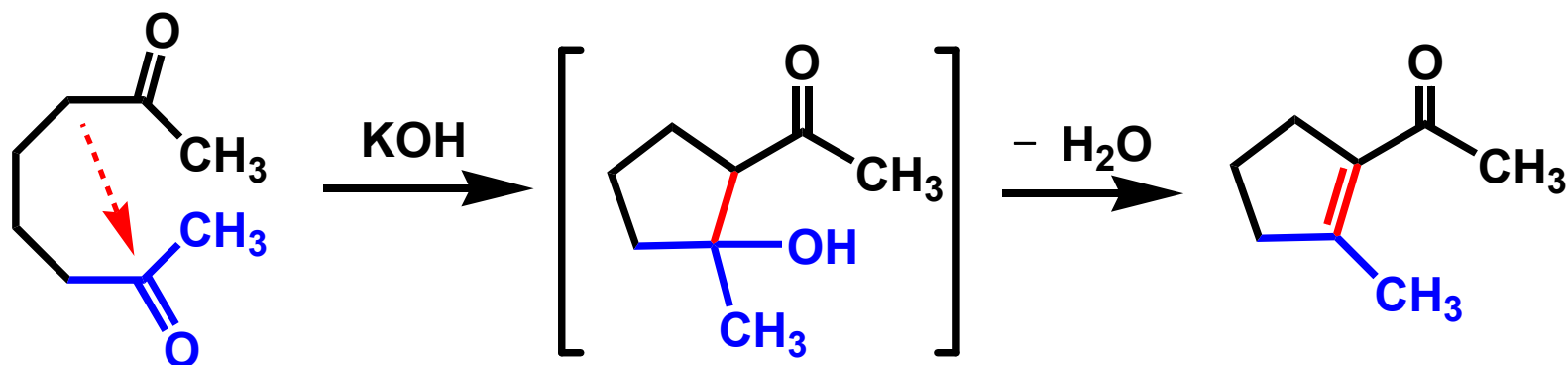
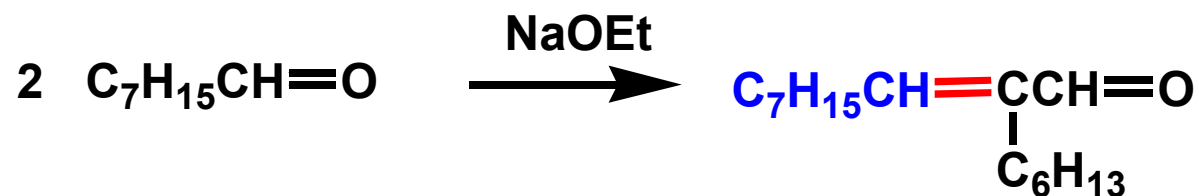
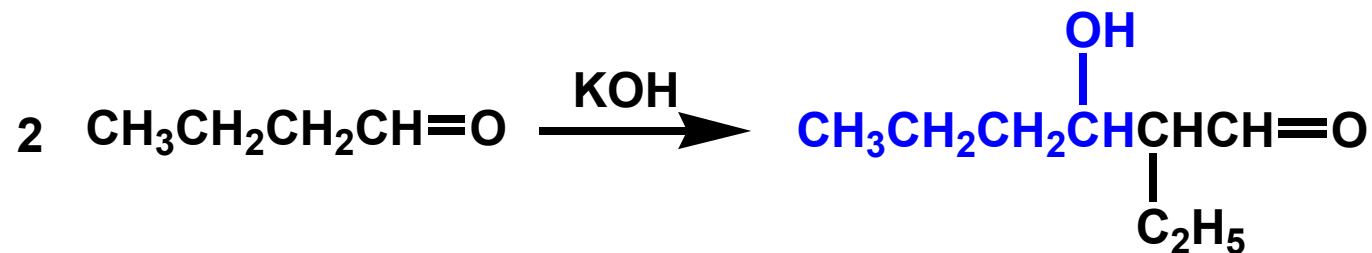


## 2.1 醛酮的自身羟醛缩合（同种醛酮之间的缩合）



- ✓ 反应可逆
- ✓ 强碱有利于脱水成不饱和醛酮
- ✓ 一些酮的反应不易脱水，需用辅助方法脱水。
- ✓ 与Cannizzaro反应区别：Aldol缩合所用碱浓度相对较稀，而Cannizzaro反应则在浓碱下进行。

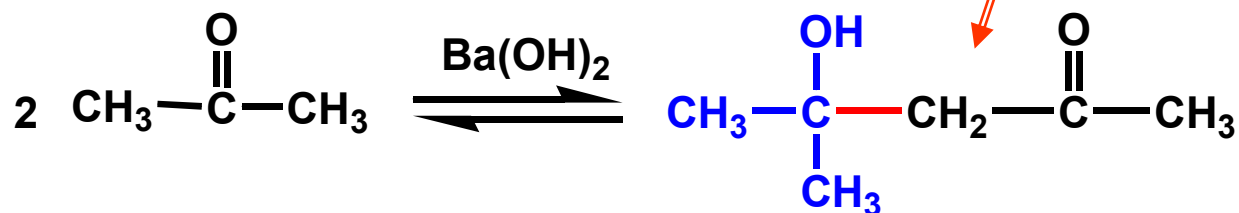
例：醛酮的自身羟醛缩合





例：丙酮的缩合(反应较难进行)

不能直接脱水

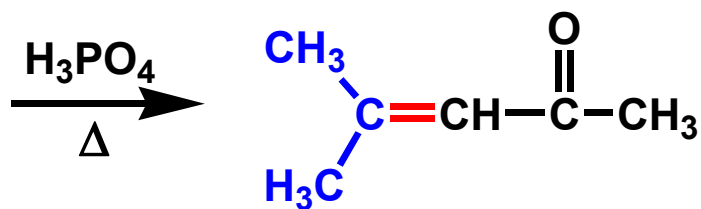


丙酮

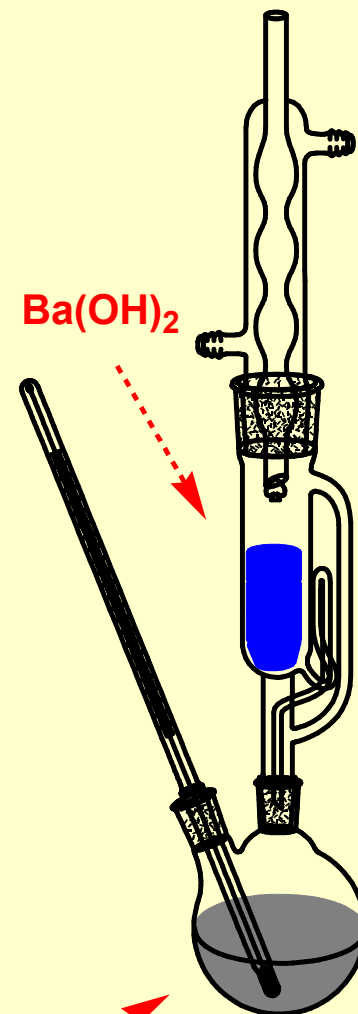
bp: 56°C

二丙酮醇

bp: 164°C



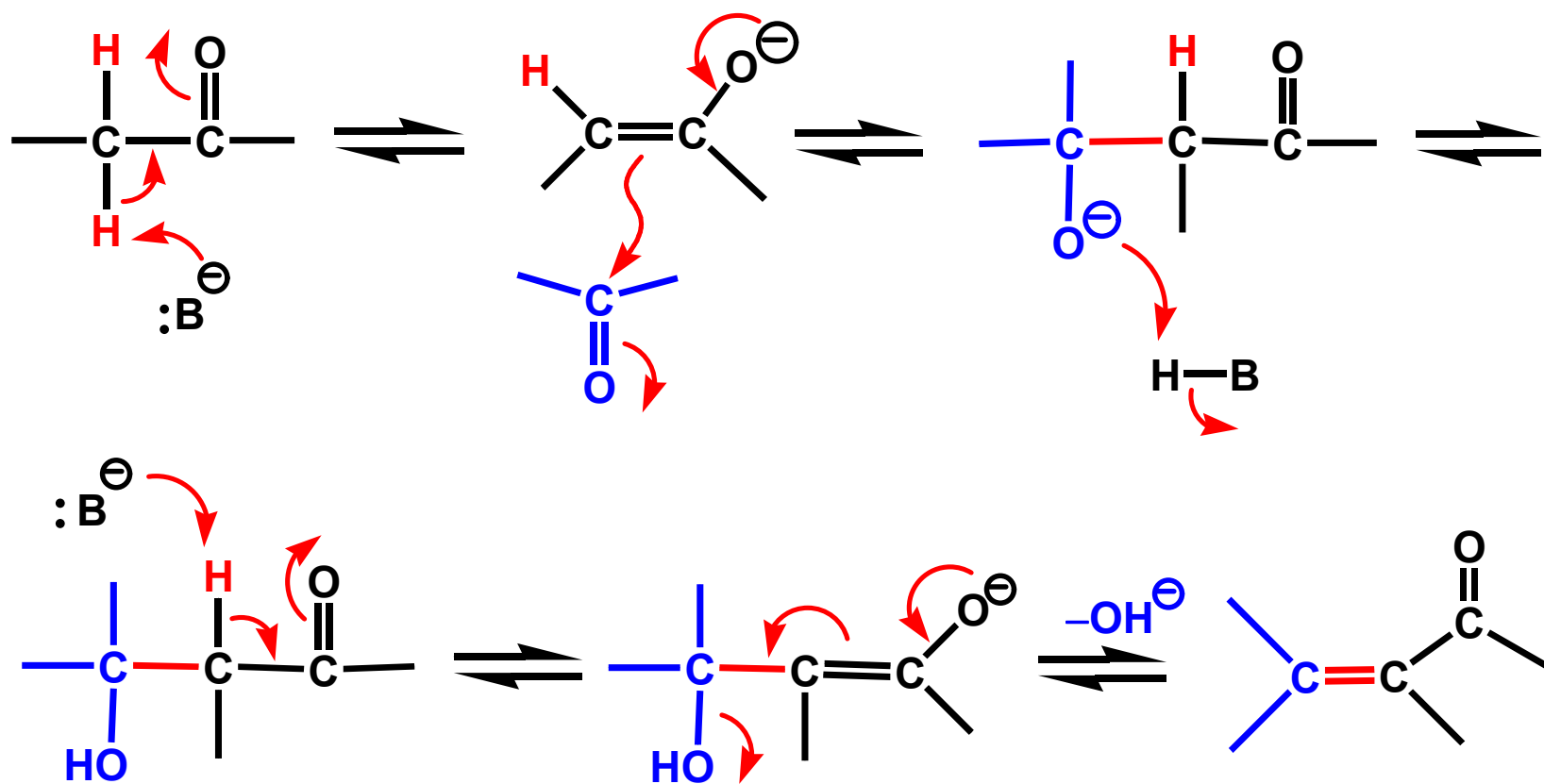
异丙叉丙酮



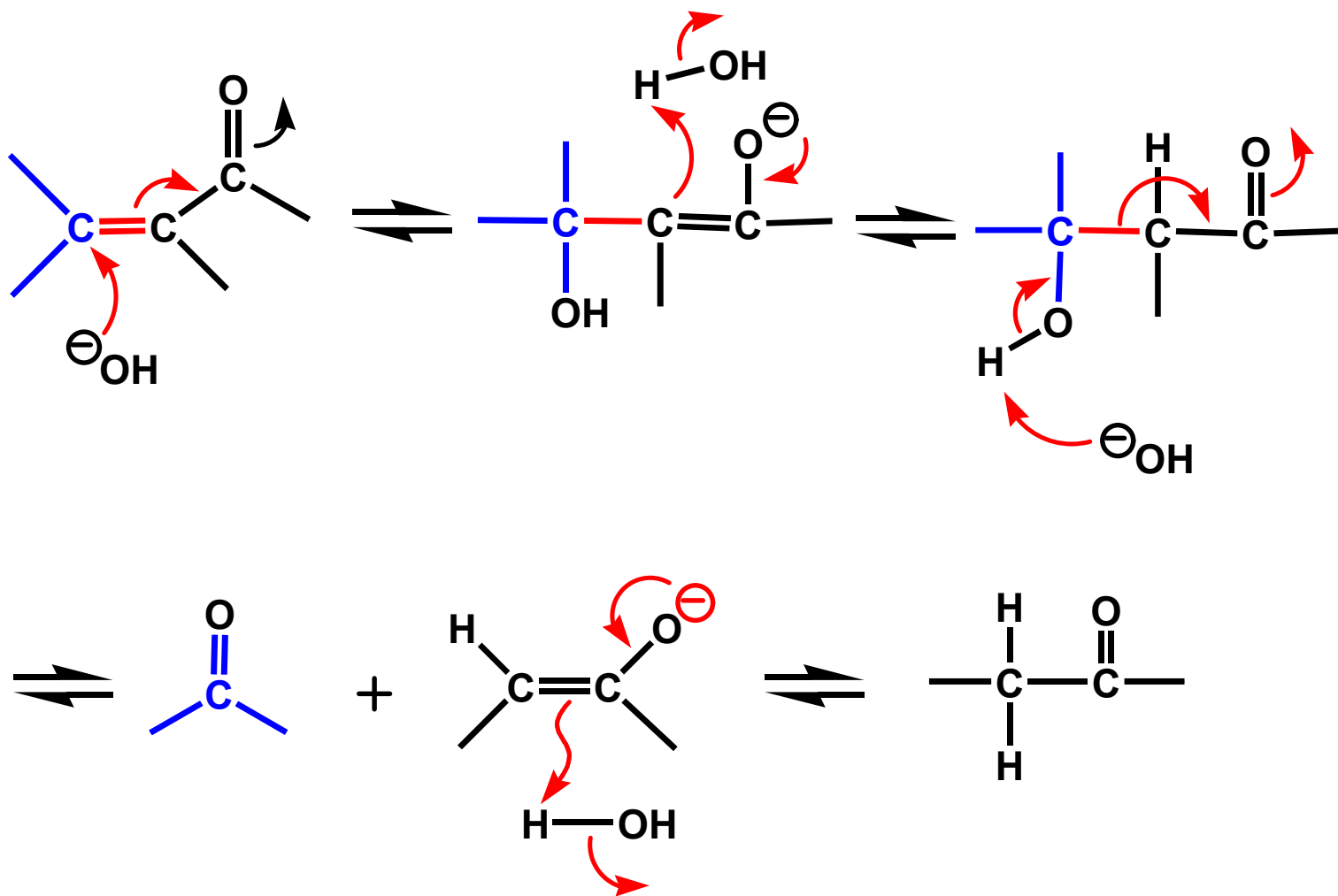
丙酮

Soxhlet 提取器

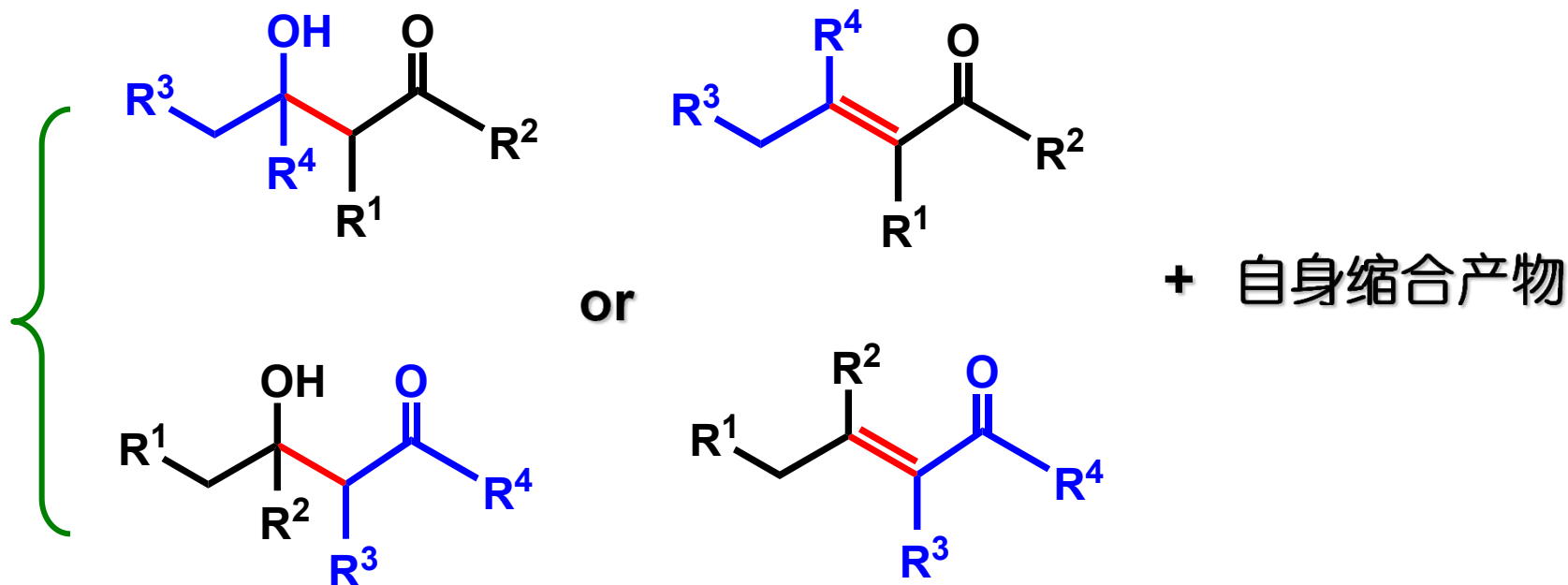
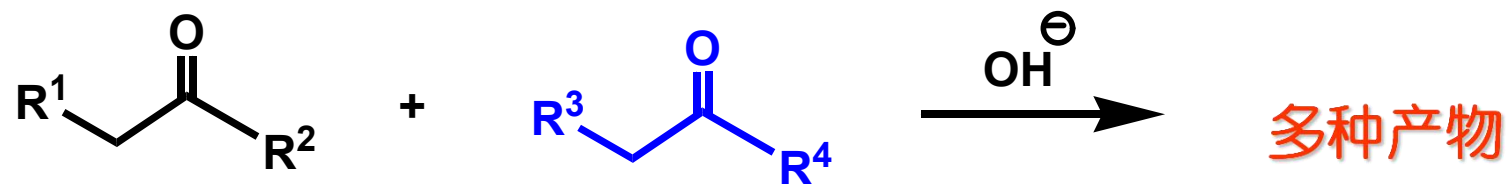
## ● 羟醛缩合机理



- 羟醛缩合产物的分解机理（羟醛缩合的逆反应）



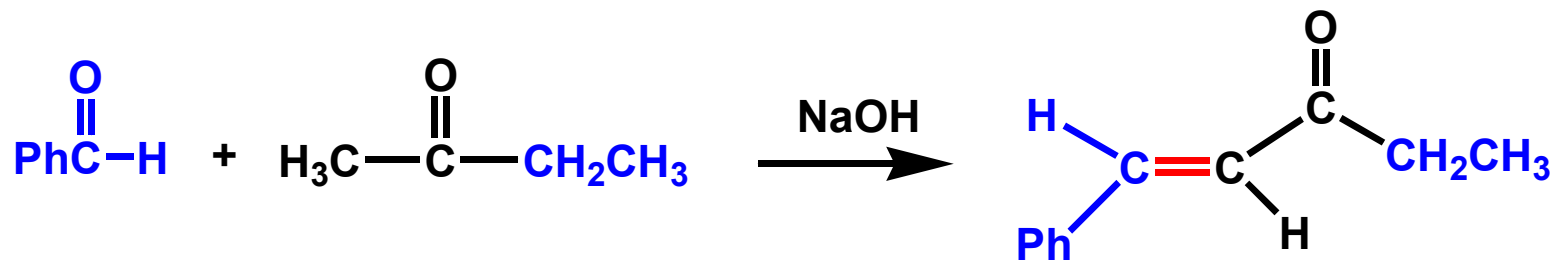
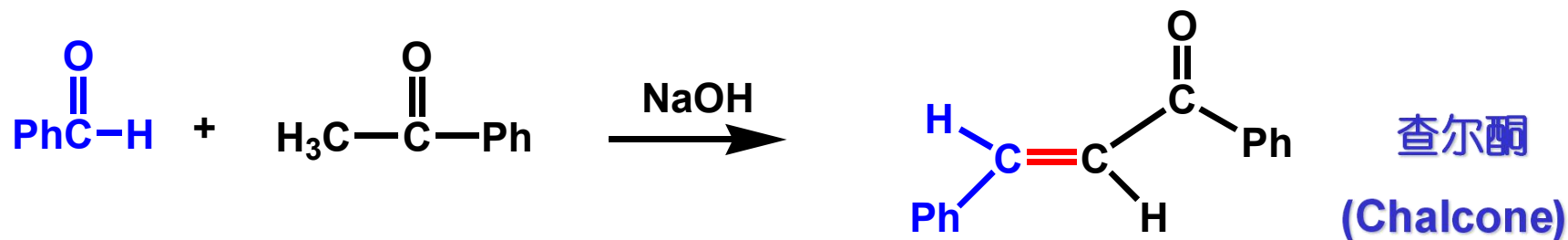
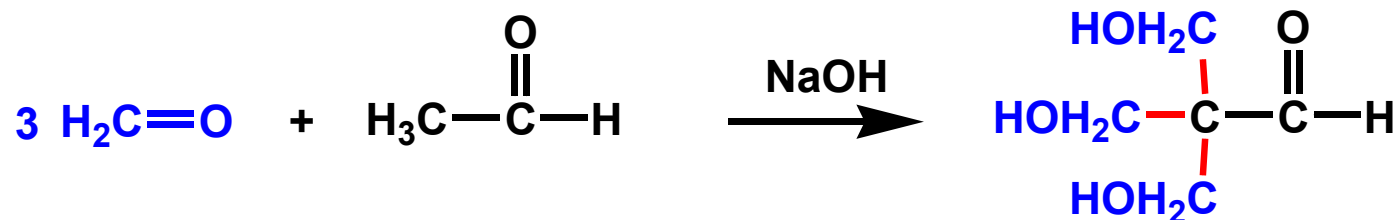
## 2.2 交叉羟醛缩合（两种不同醛酮之间的羟醛缩合）



无选择性的交叉羟醛缩合一般意义不大!

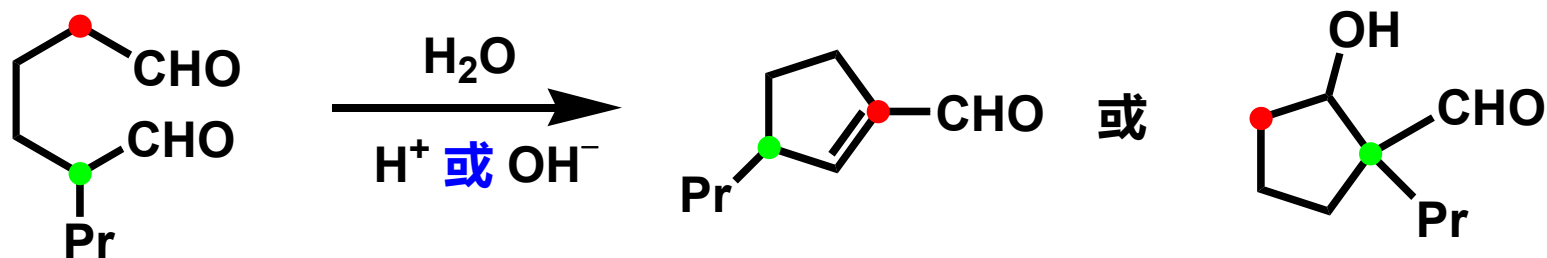
- 一些有意义的交叉羟醛缩合反应

➤ 醛 (无 $\alpha$ 氢) + 醛酮 (有 $\alpha$ 氢)

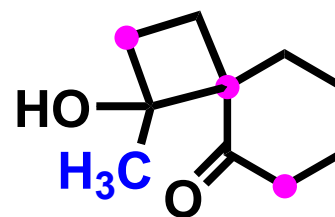
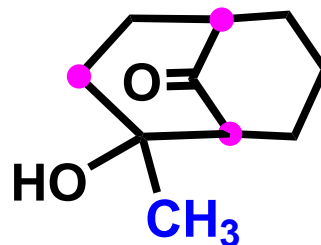
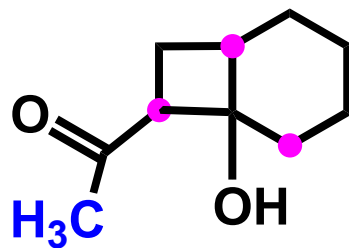
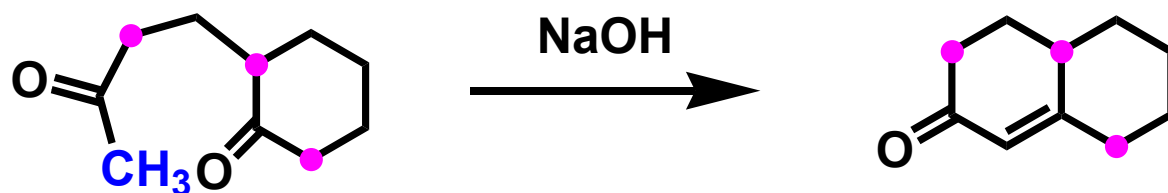


主要产物 (动力学控制)

## ➤ 分子内羟醛缩合



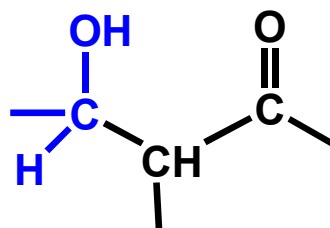
不易消除H<sub>2</sub>O



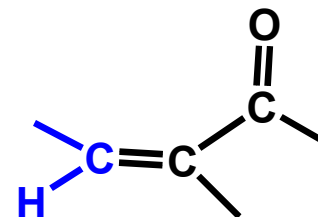
不易生成的产物

## 羟醛缩合在合成上的应用

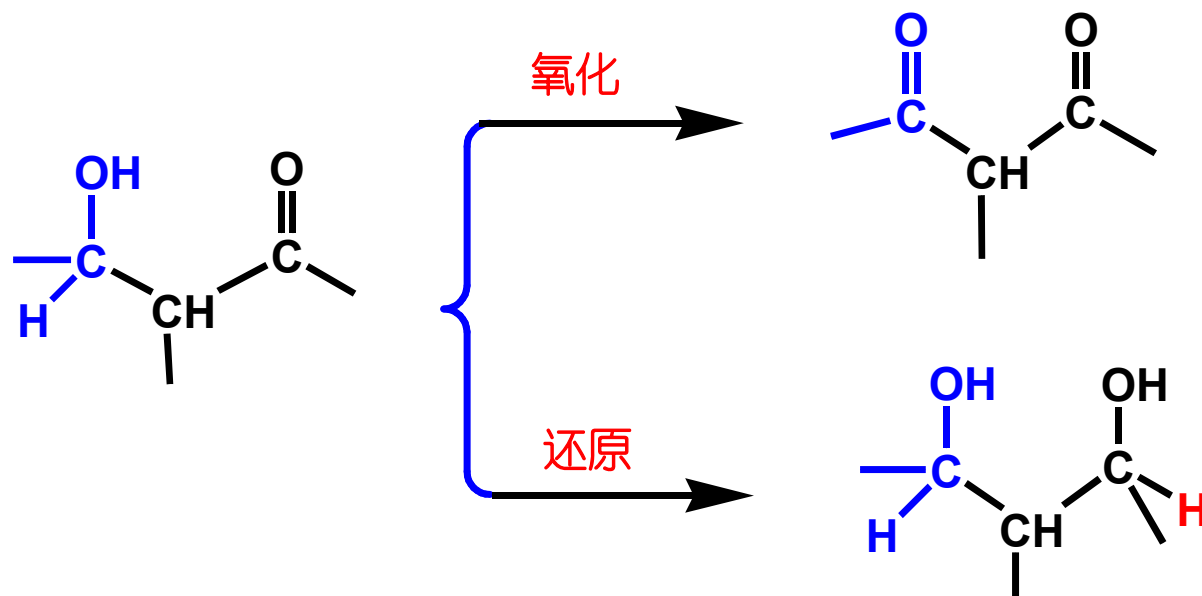
- 合成  $\beta$ -羟基醛(酮)
- 合成  $\alpha, \beta$ -不饱和醛(酮)
- 转换成其它相关化合物



$\beta$ -羟基醛(酮)

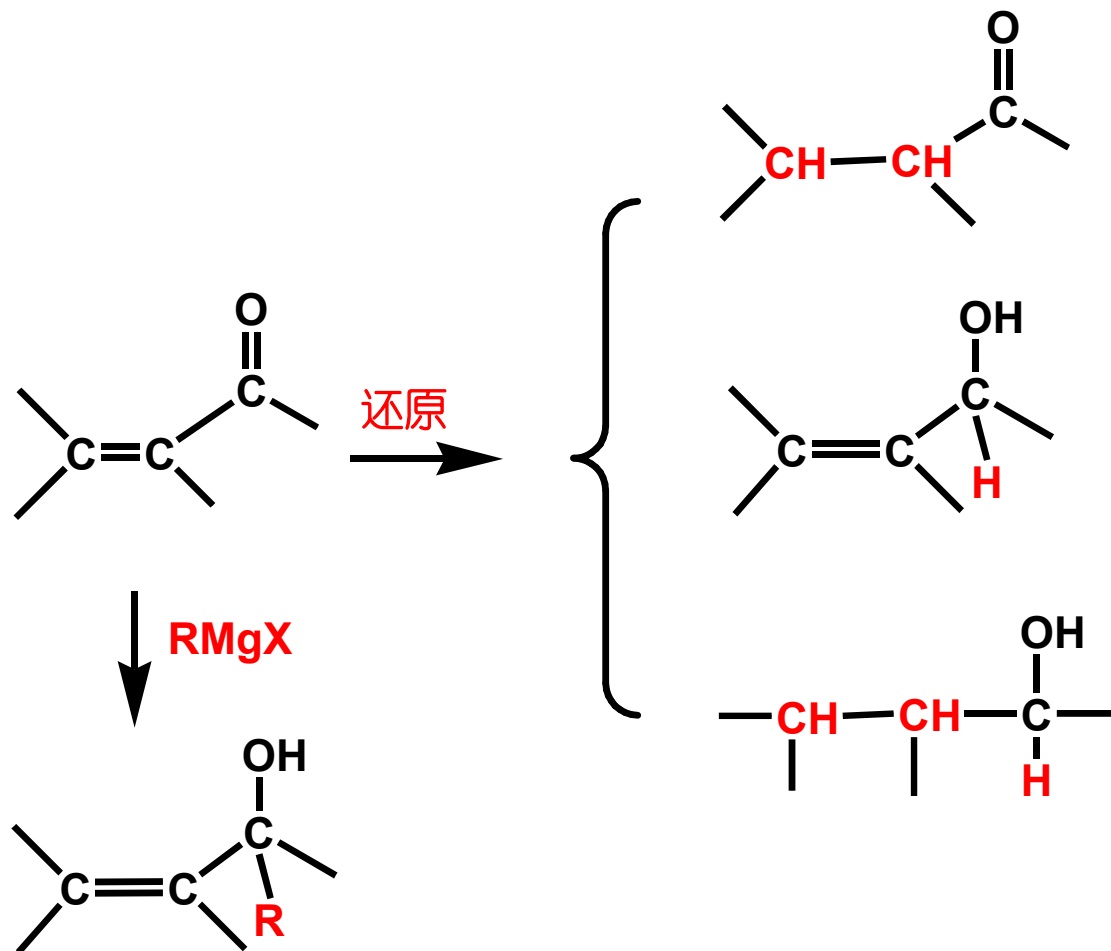


$\alpha, \beta$ -不饱和醛(酮)



1, 3-二羰基化合物  
( $\beta$ -二羰基化合物)

1, 3-二醇类化合物



用什么还原剂？

$\text{H}_2/\text{Pd-C}$

用什么还原剂？

$\text{NaBH}_4$

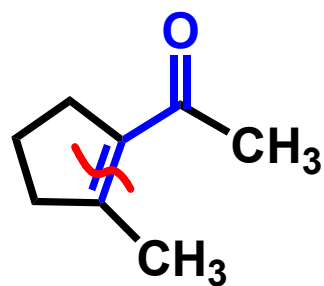
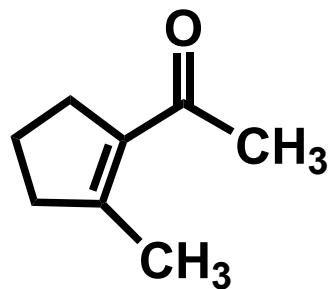
用什么还原剂？

$\text{H}_2/\text{Ni}$

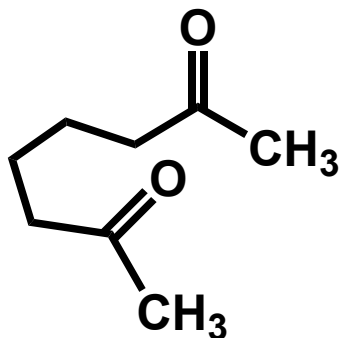


例: 由简单化合物合成

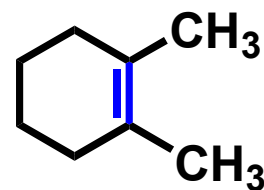
● 反合成分析:



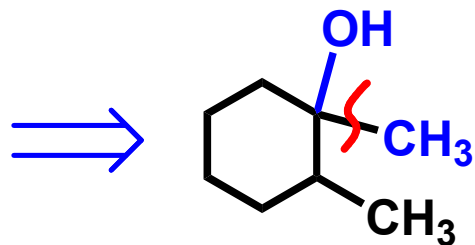
$\alpha, \beta$ -不饱和化合物



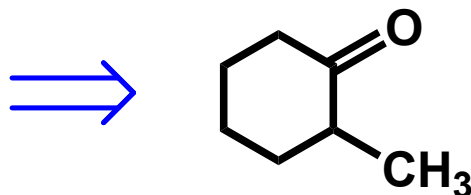
1, 6-二羰基化合物



烯烃



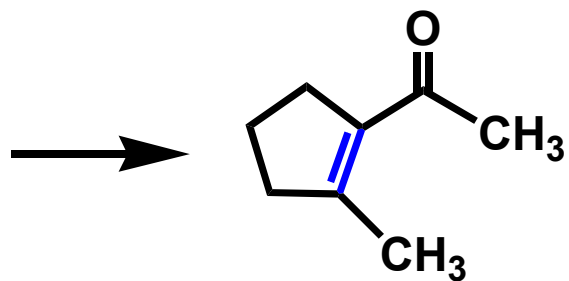
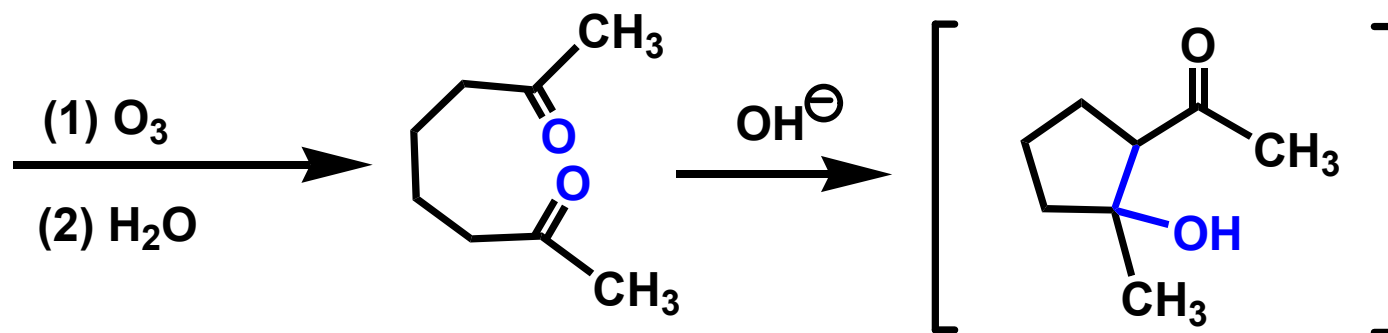
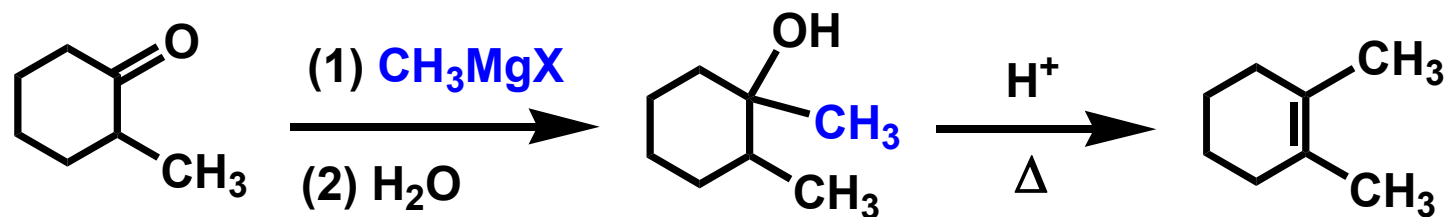
叔醇



+

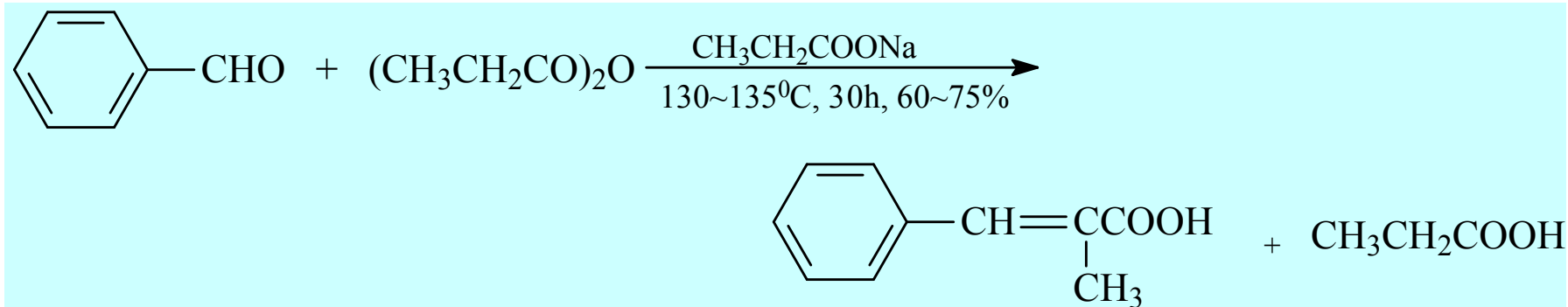
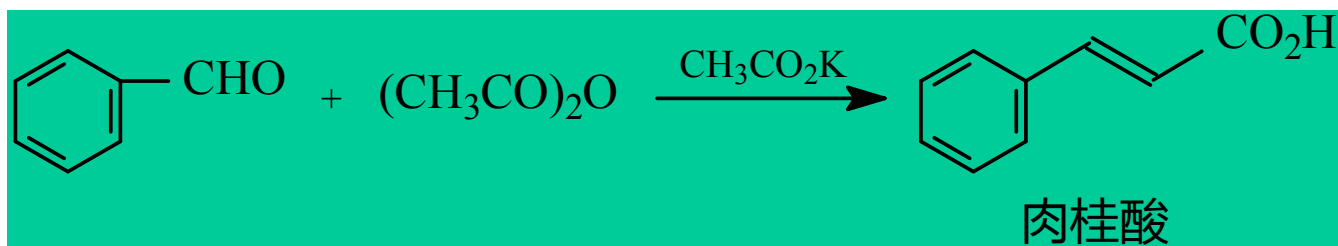
$\text{CH}_3\text{MgX}$

● 合成路线



### 三. Perkin反应:

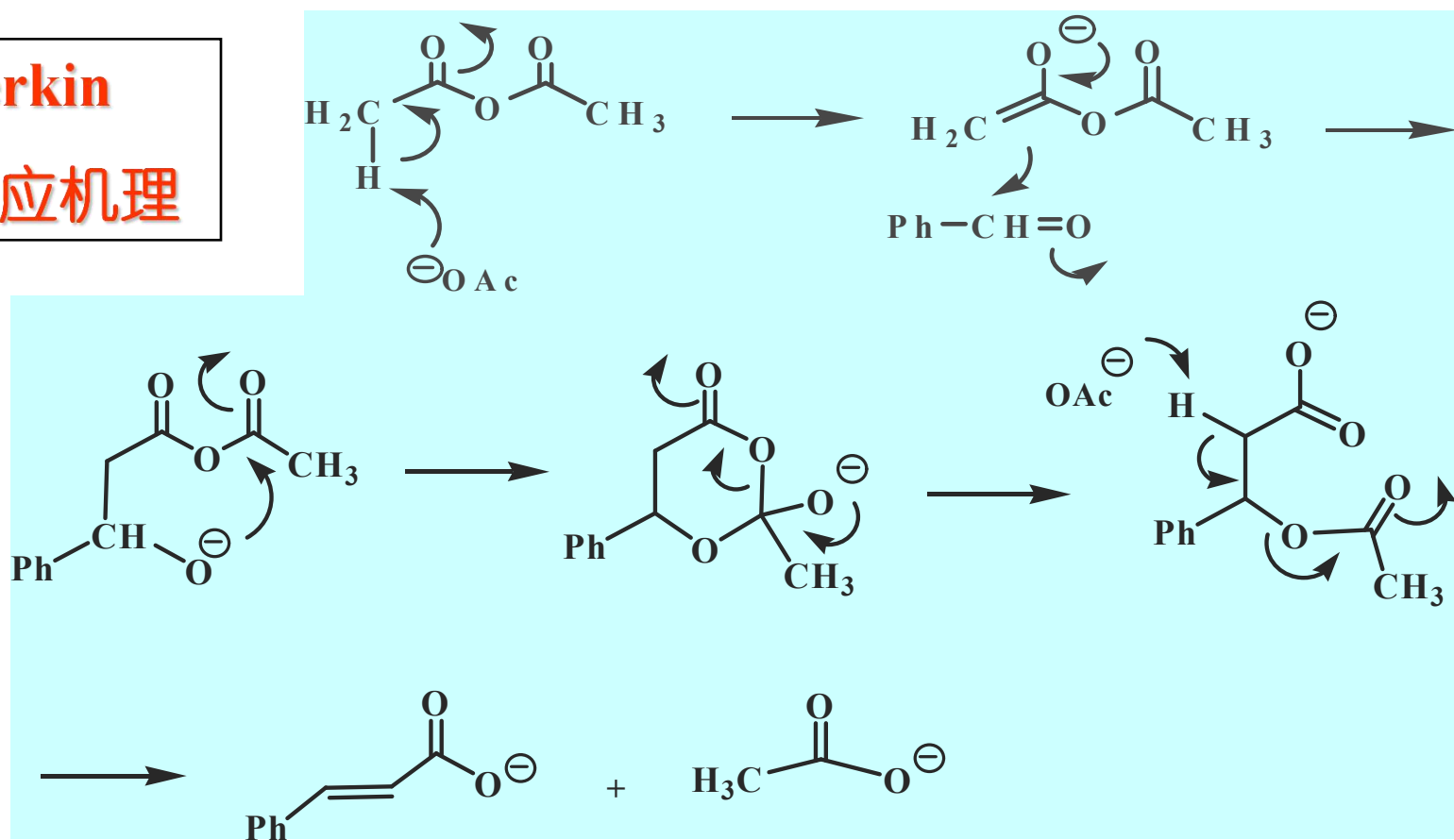
芳醛与含有  $\alpha$  -H 的脂肪族酸酐, 在相应酸的碱金属盐的存在下共热发生缩合生成  $\alpha$ ,  $\beta$  - 不饱和羧酸的反应。



## Perkin 反应的一般形式:



### Perkin 反应机理



## 本次课小结:

- 醛酮的烯醇负离子化
- 醛酮的羟醛缩合反应（重点），羟醛缩合反应机理
- Perkin反应