

第九章 醛 酮 醌 (5)

主要内容

醛酮的化学性质 (V)

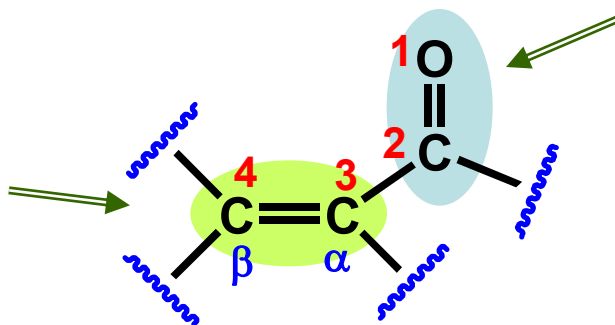
- α, β -不饱和醛酮与亲电试剂的1, 4-加成
- α, β -不饱和醛酮与亲核试剂的1, 2-和 1, 4-加成
- 插烯效应

一. α, β -不饱和醛酮的性质及反应

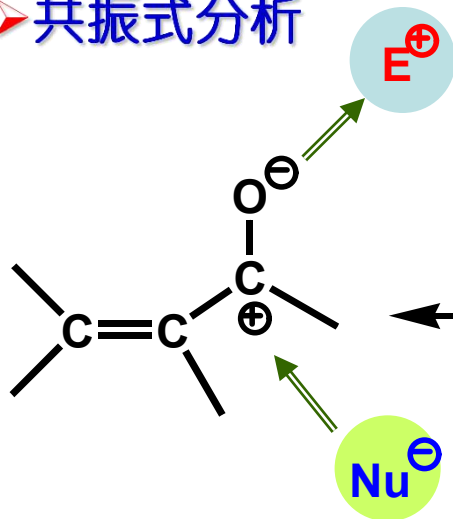
■ 结构和性质分析：

有双键，类似烯烃——亲电加成

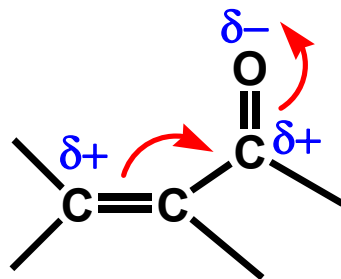
有羰基，类似醛酮——亲核加成



➤ 共振式分析

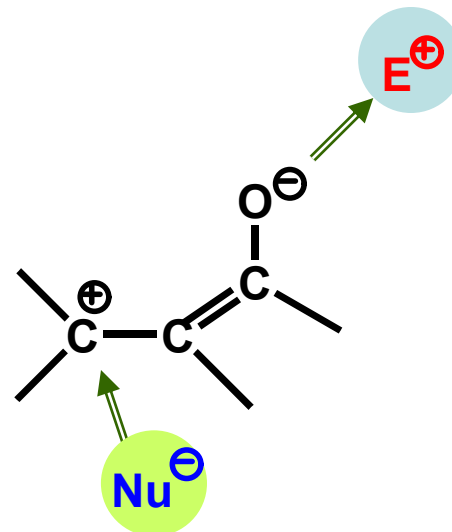


1, 2-加成



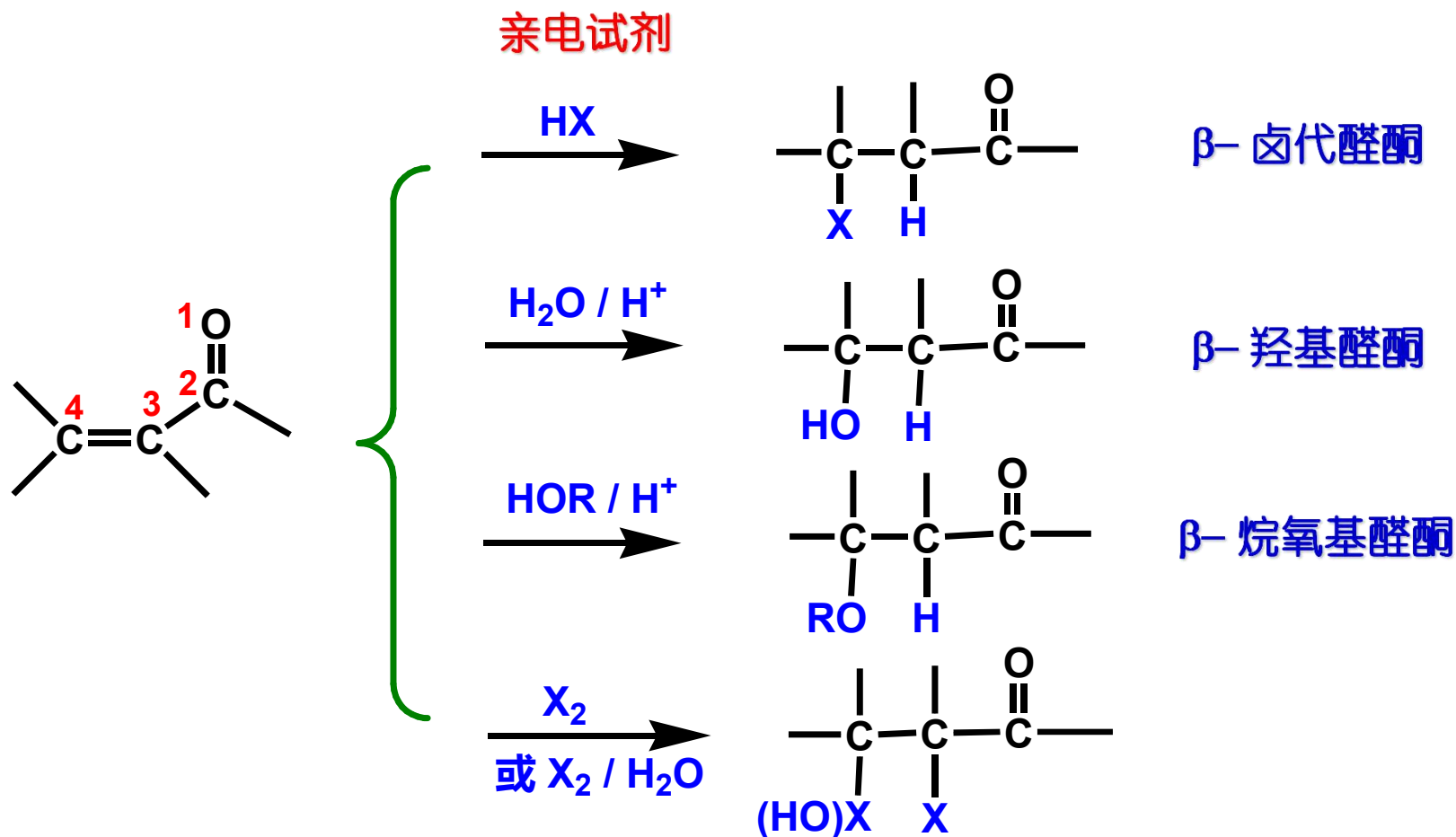
✓ 1 位 O 显亲核性

✓ 2 位和 4 位 C 显亲电性

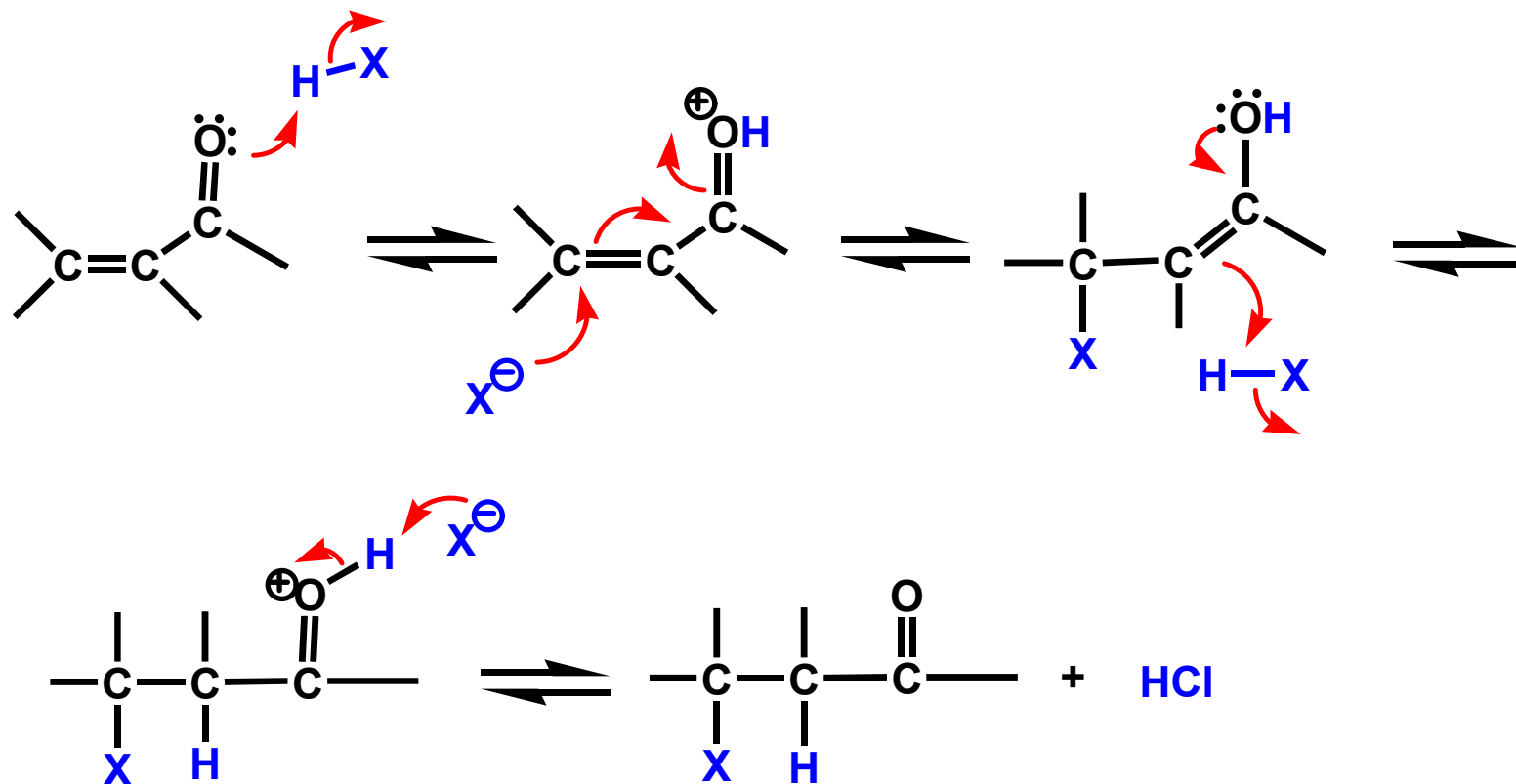


1, 4-加成

1. α, β -不饱和醛酮与亲电试剂的亲电加成反应



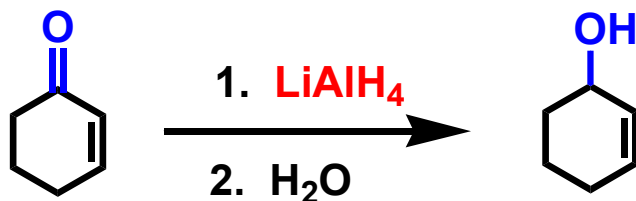
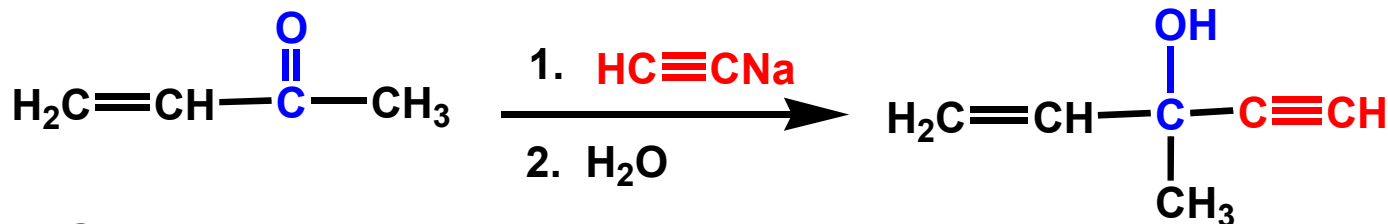
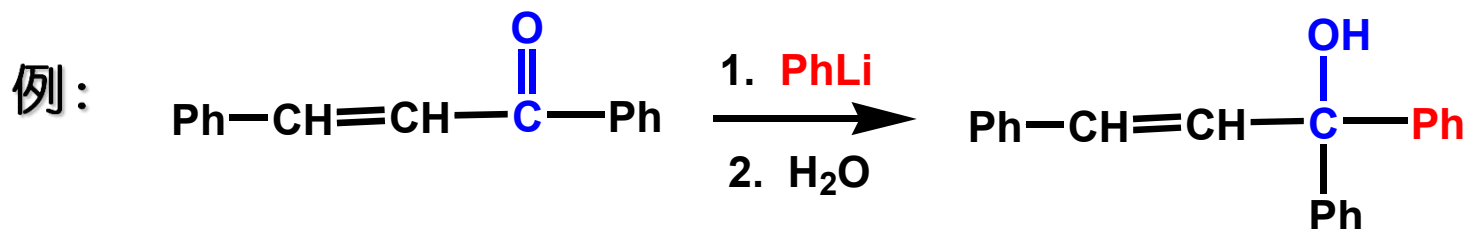
■ α, β -不饱和醛酮的亲电加成机理——1, 4-加成（共轭加成）机理
（以与HX加成为例）



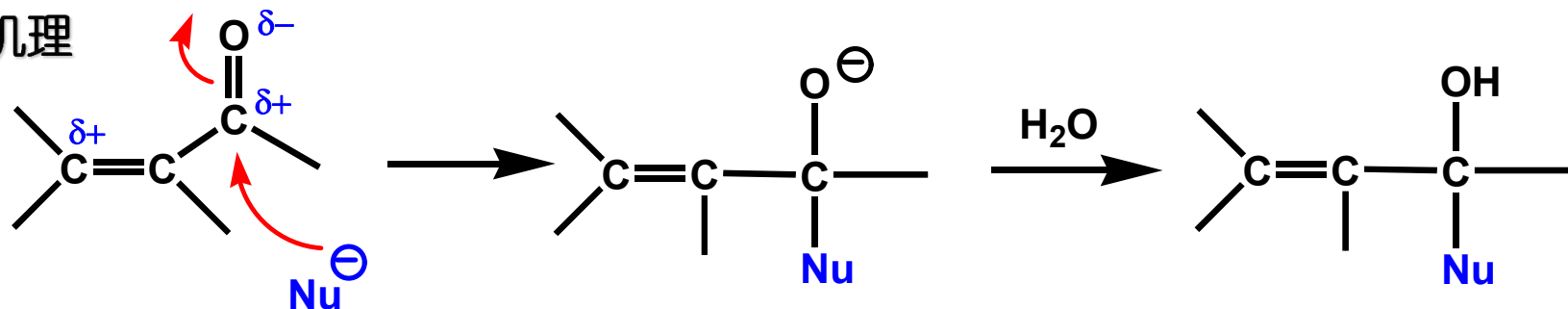
产物表现为3, 4-加成，实际为1, 4-加成（共轭加成）

2. α, β -不饱和醛酮与亲核试剂的亲核加成反应

■ 1, 2 - 加成为主 (Nu^- : 强亲核试剂, 如 RLi , 炔基钠, LiAlH_4 等)

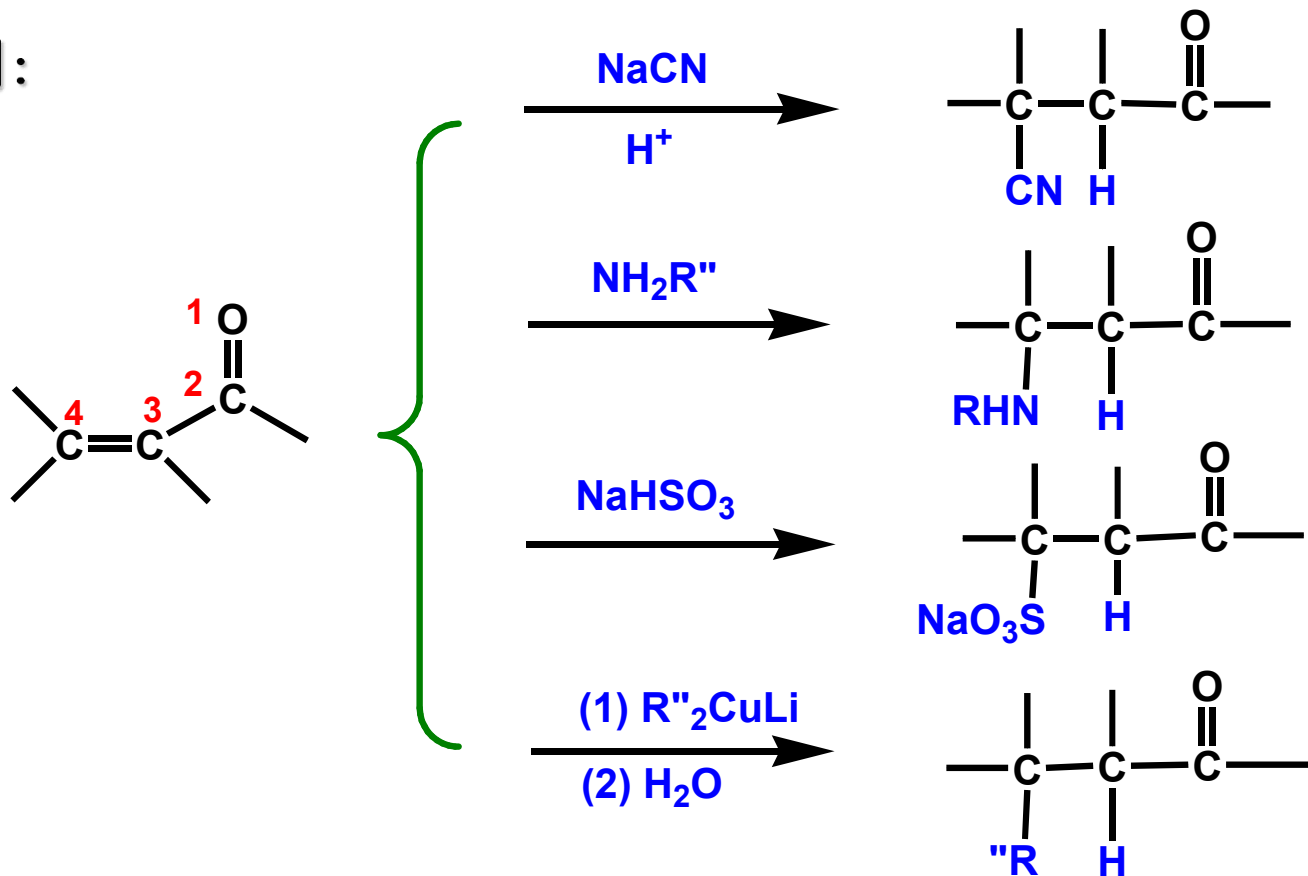


机理



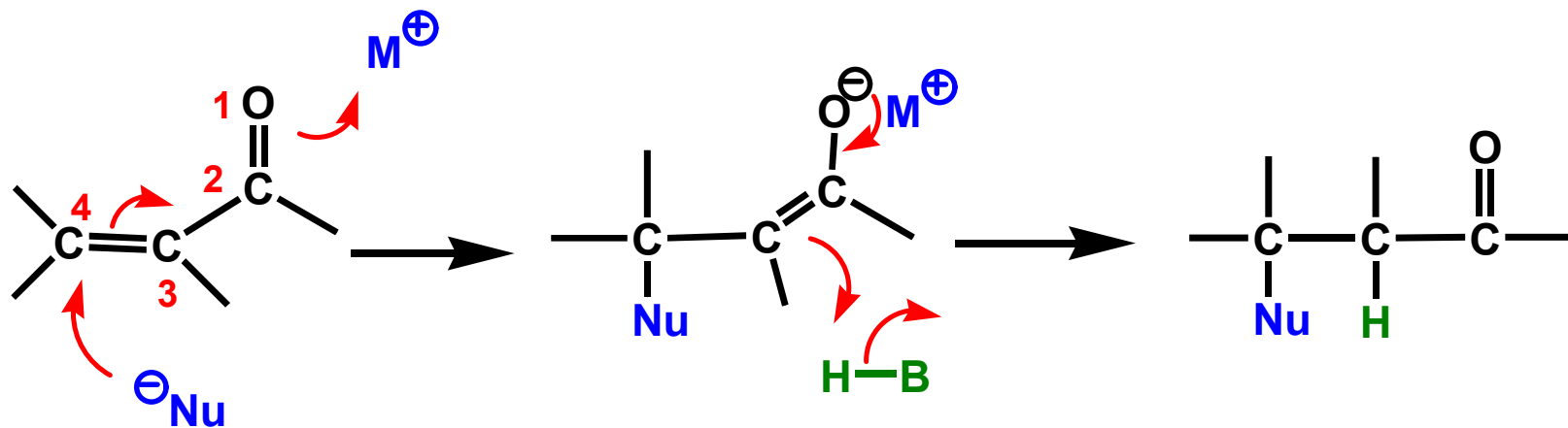
■ 1, 4 - 加成 (共轭加成) 为主 (Nu^- : 一些较弱的亲核试剂)

例:

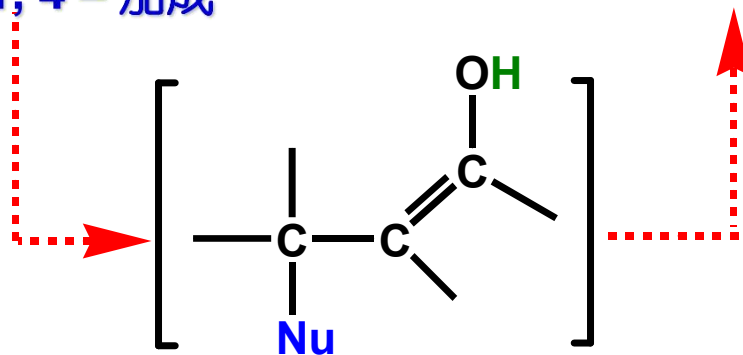


- 规律:
- 产物为 β -位取代的饱和酮
 - 形式上为3, 4-加成 (亲核部分总是加在4 位)

➤ 与亲核试剂的1, 4 - 加成机理

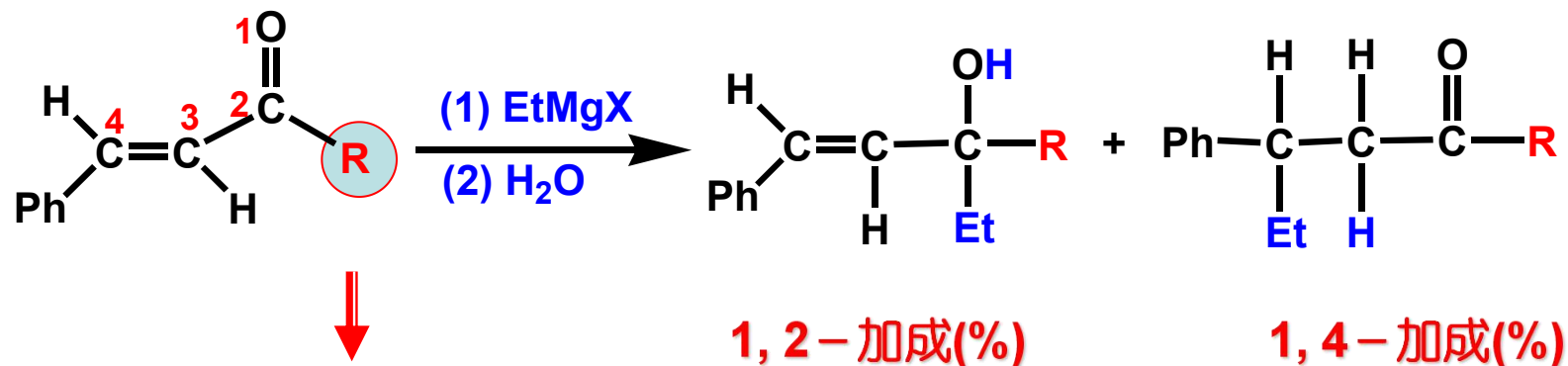


1, 4 - 加成



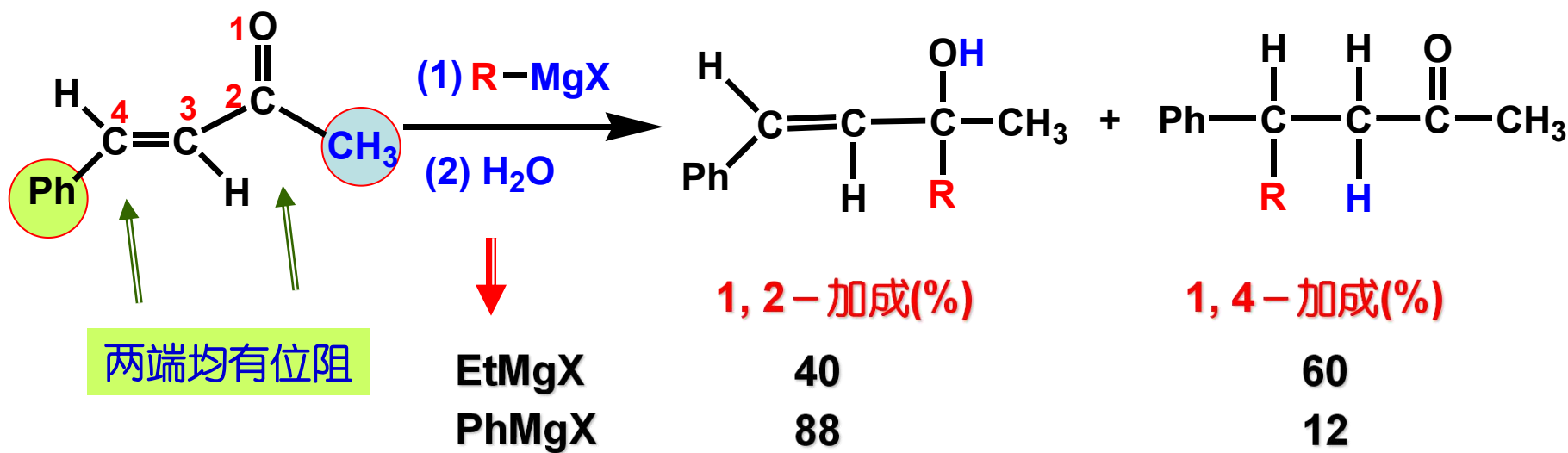
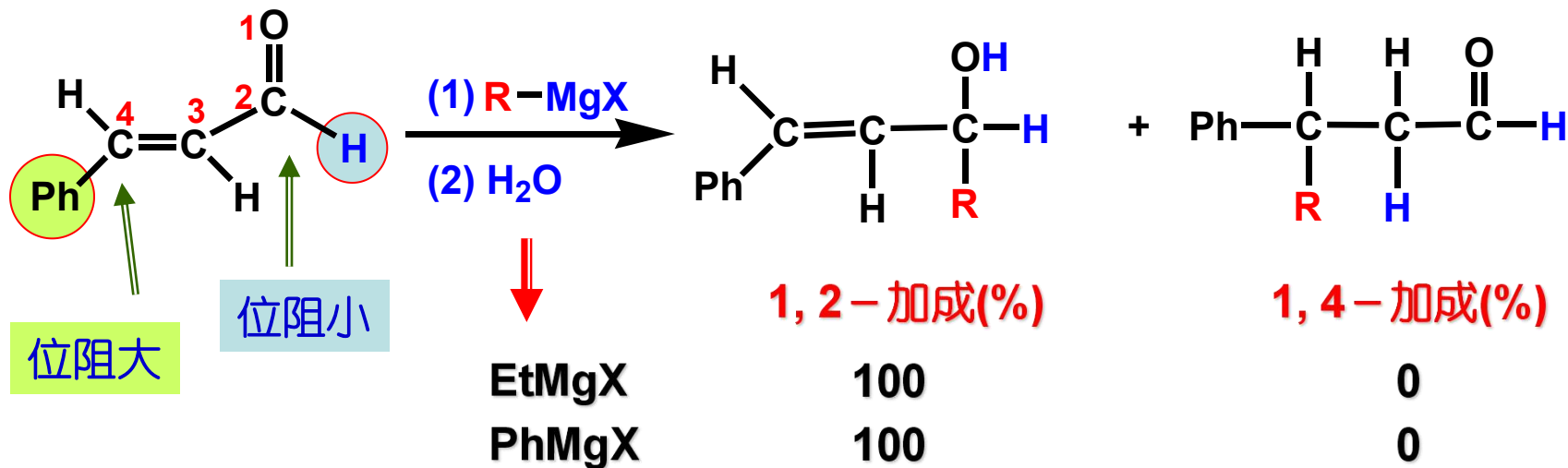
1, 4 - 加成

■ 其它（1, 4-和 1, 2-加成兼有，如RMgX）



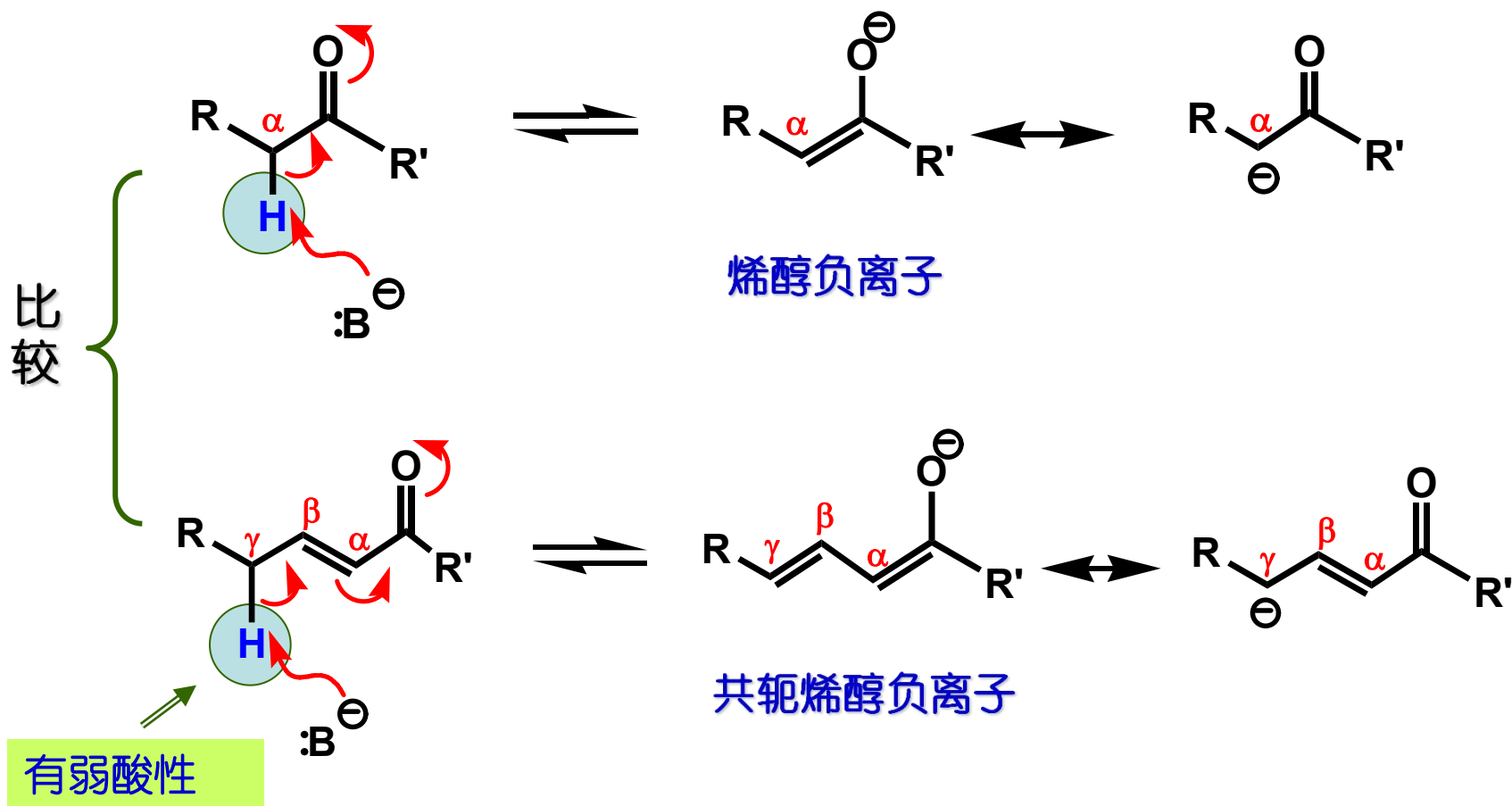
H	100	0
Me	40	60
Et	29	71
i-Pr	0	100
t-Bu	0	100

底物的结构对加成方式有明显的影响

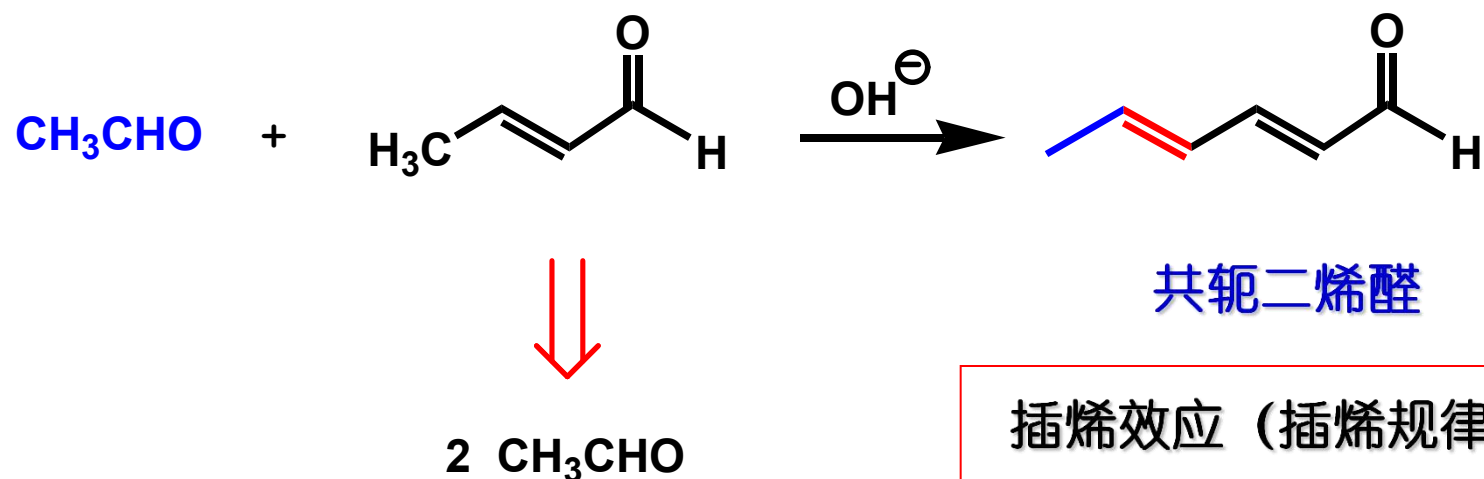


试剂的结构对加成方式也有明显的影响

3. α , β -不饱和醛酮的羟醛缩合



例：羟醛缩合



象这种在乙醛中两个碳原子之间插入一个 $\text{C}=\text{C}$,并使 $\alpha-\text{H}$ 的活泼性延长至 $\gamma-\text{H}$ 上,而且这种效果不因共轭体系的加长而减弱,被称为“插烯规律”。

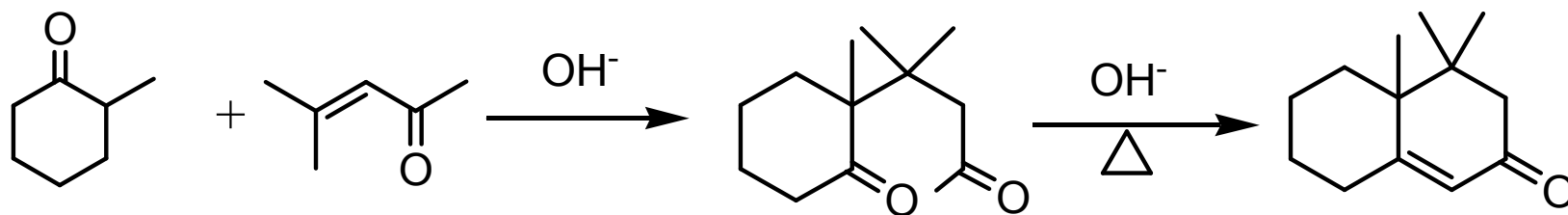
迈克尔反应 Michael reaction

烯醇负离子与 α, β -不饱和羰基化合物的共轭加成。

产物的结构特点：1, 5-二羰基化合物

用途：用于合成环状化合物，特别是稠环化合物。

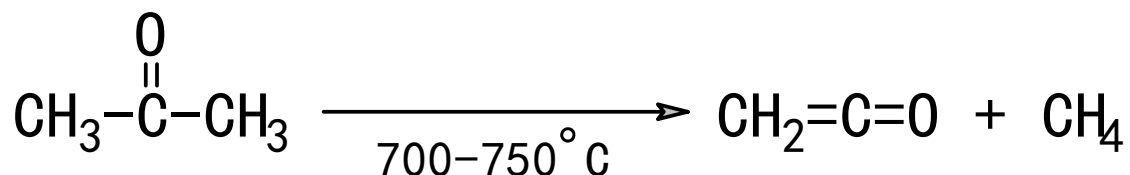
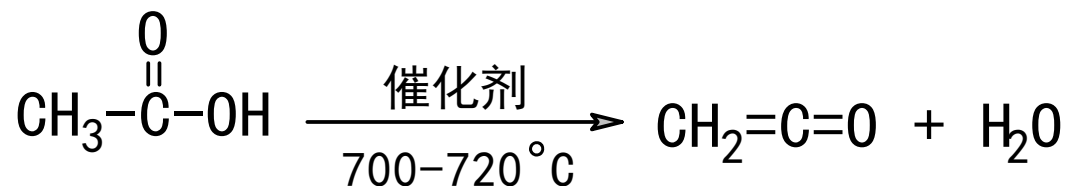
例：



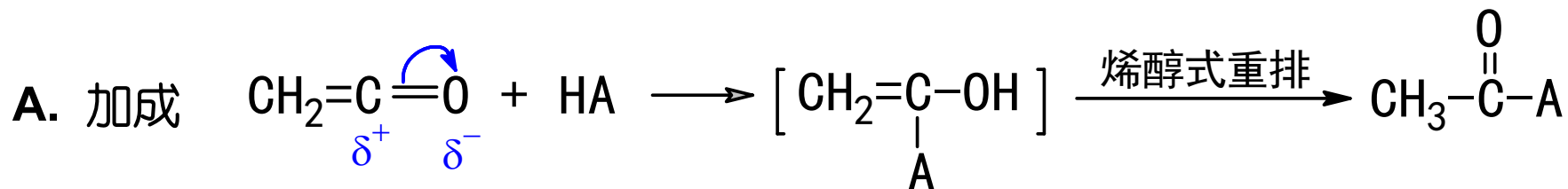
二. 乙烯酮的制备及应用

乙烯酮是最简单的不饱和酮，也可看作是乙酸分子内脱水所形成的酐。

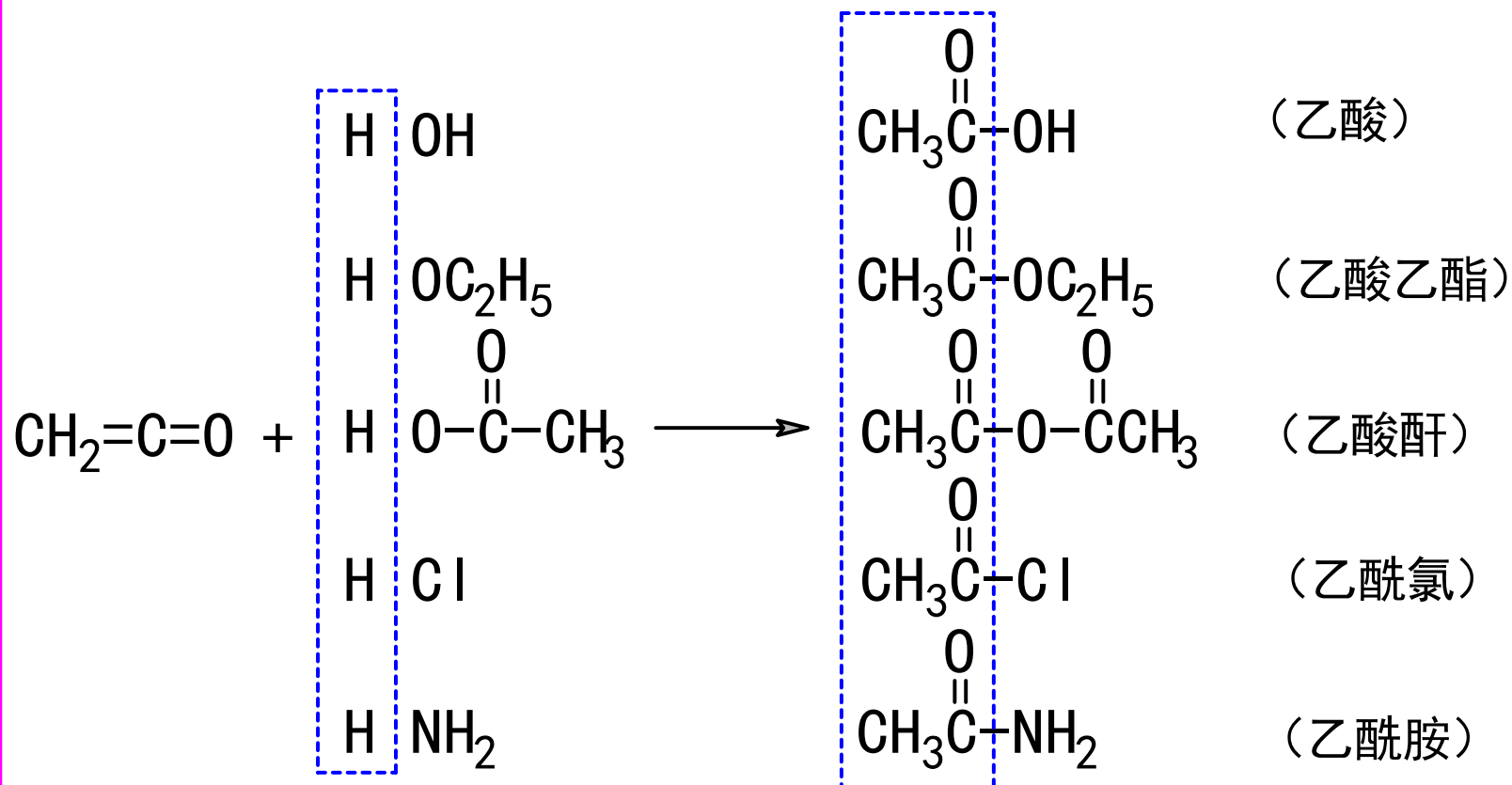
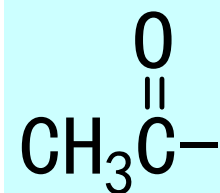
制备：

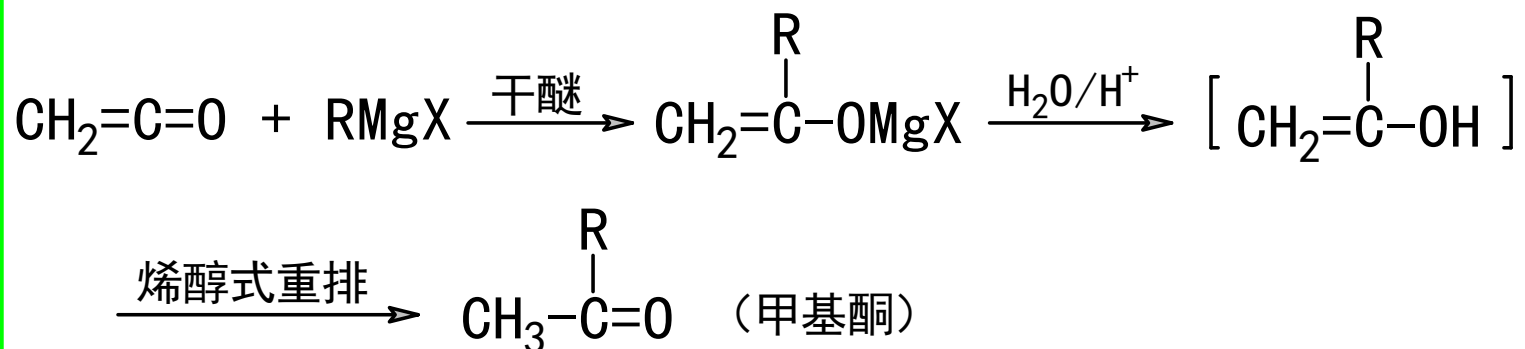


性质：乙烯酮常温下为气体(b. p -56°C)，有剧毒，性质活泼，易加成、聚合。

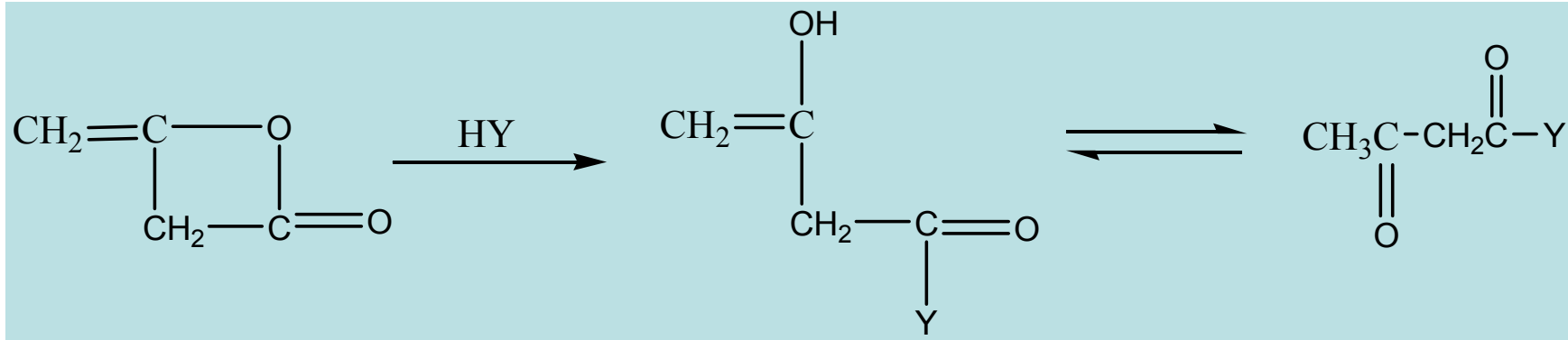
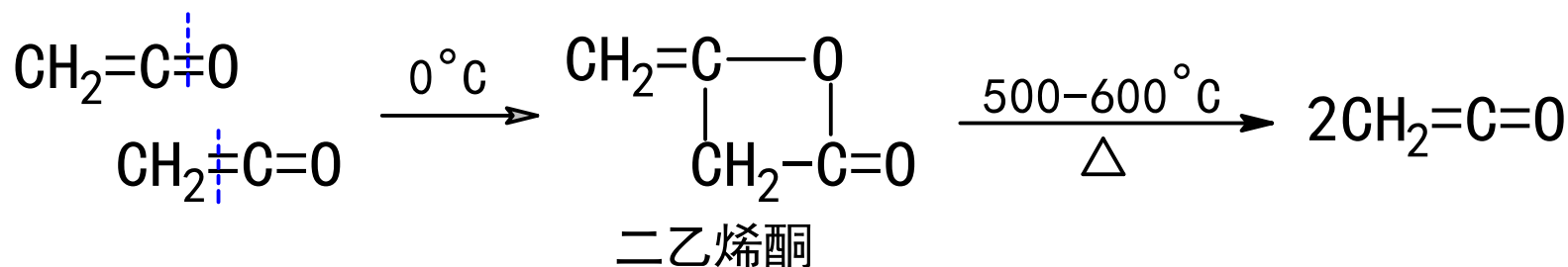


以上反应相当于在HA中引入了乙酰基，
所以乙烯酮是一个很好的乙酰化剂。





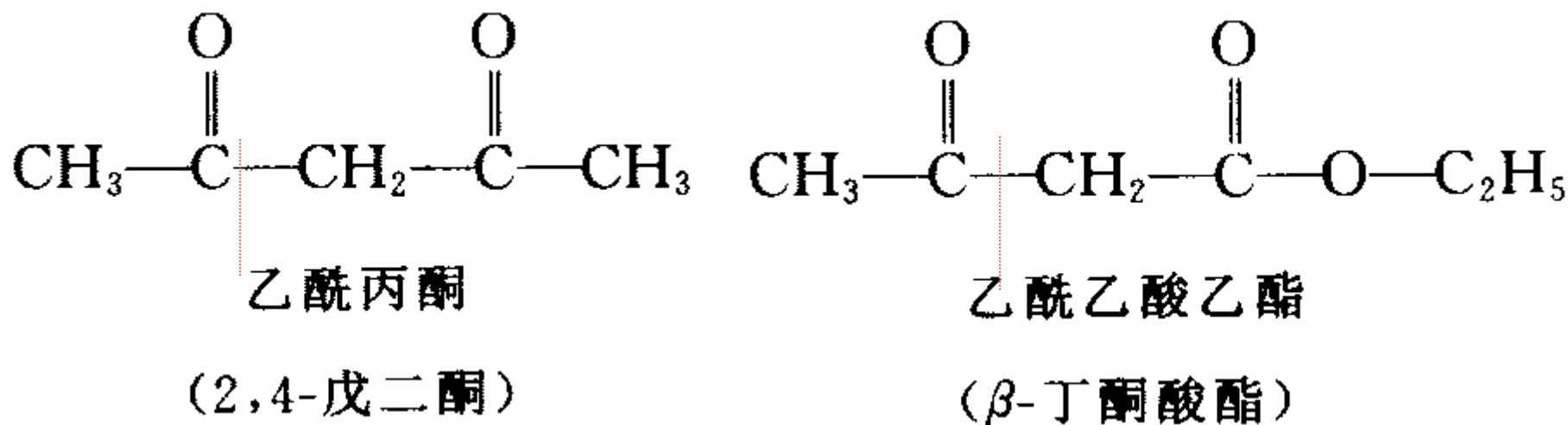
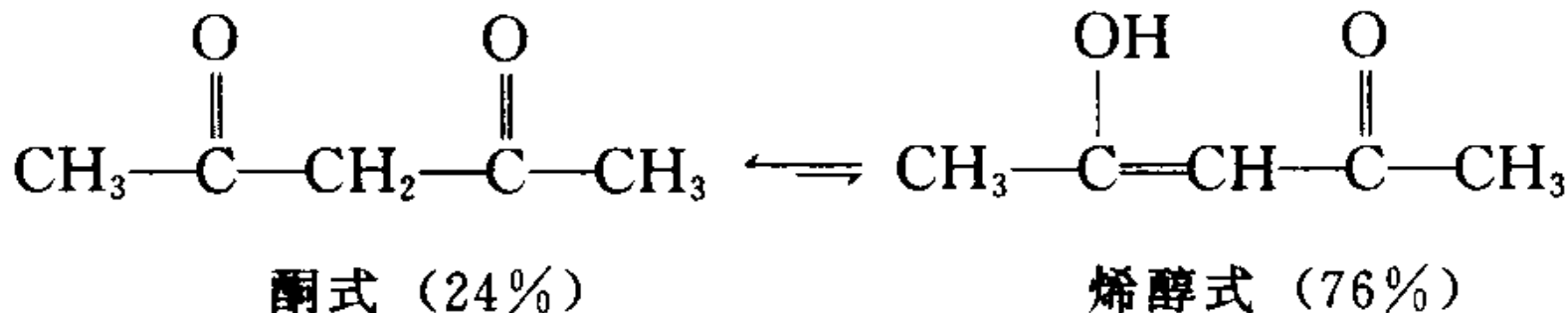
B. 聚合



二乙烯酮是四元环内酯，容易与含有活泼氢的化合物作用，开环生成β-丁酮酸的衍生物。

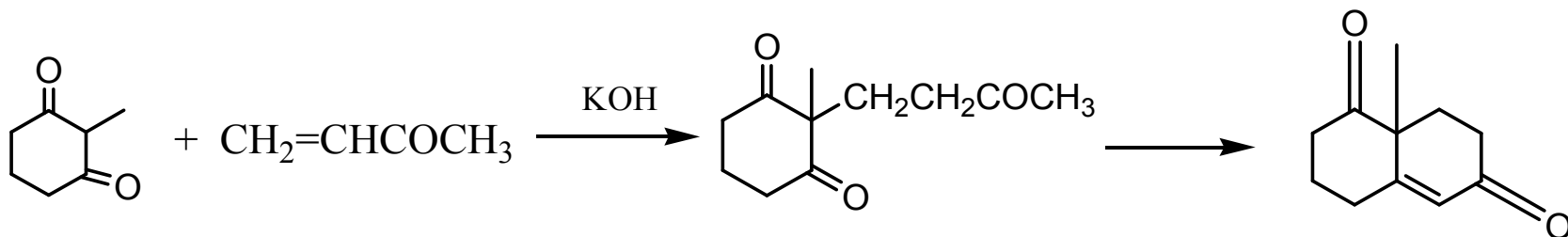
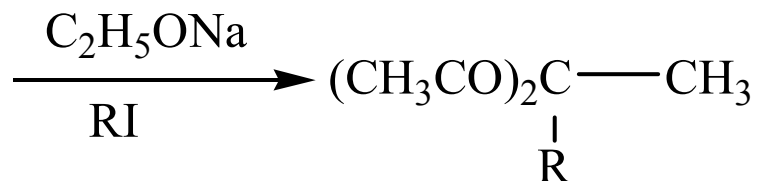
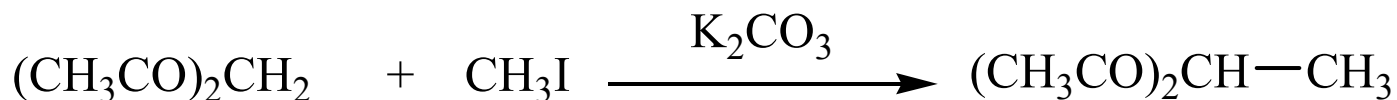
三. β -二羰基化合物

分子中含有两个羰基官能团的化合物叫二羰基化合物；其中两个羰基为一个亚甲基相间隔的化合物叫 β -二羰基化合物。 β -二羰基化合物由于共轭效应，烯醇式的能量低，因而比较稳定。



主要化学性质：

1. 与金属钠作用发出 H_2 ，生成钠盐；
2. 使溴水褪色；
3. 与 $FeCl_3$ 显色反应；
4. 与卤代烷发生烷基化反应；
5. 迈克尔加成反应： β -二酮的活泼亚甲基在碱的存在下，与 α,β -不饱和酮可发生共轭加成，即Michael反应。



本次课小结

- α, β -不饱和醛酮的性质：1, 2-加成和1, 4-加成
- 插烯效应
- α, β -不饱和醛酮的1, 4-加成在合成上的应用
- 乙烯酮的制备及应用
- β -二羰基化合物