

第十三章 碳负离子的反应 Reactions of carbanions

主讲教师: 鲁桂 教授

中山大学药学院

E-mail: lugui@mail.sysu.edu.cn

第一节

- ・第一节 缩合反应
 - 一、羟醛缩合型反应
 - 二、酯缩合反应

第二节

- · β-二羰基化合物的烷基化、酰基化及在合成中的应用
 - 一、乙酰乙酸乙酯
 - 二、丙二酸二乙酯
 - ・三、迈克尔加成

—、α-H的酸性

$$CH_3-CH_2-Y \longrightarrow CH_3-CH-Y + H^+$$

pKa值越小, α-氢的酸性越强

$$CH_3CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2 + H^+ pKa=42$$

$$CH_3 \stackrel{O}{\leftarrow} CH_3 \stackrel{O}{\leftarrow} CH_2 + H^+ pKa=20$$

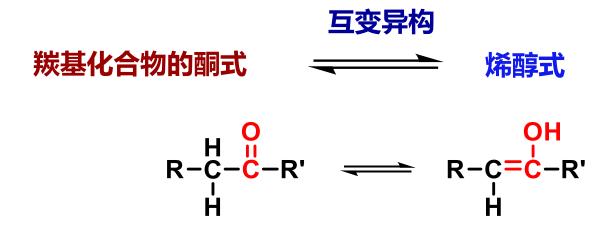
$$\begin{bmatrix} CH_3 - \overset{\circ}{C} - \overset{\circ}{C}H_2 & \longrightarrow \\ CH_3 - \overset{\circ}{C} = CH_2 \end{bmatrix}$$

化合物	p <i>K</i> a	化合物	p <i>K</i> a
CH ₃ NO ₂	10.2	$C_{\underline{H}_2}(NO_2)_2$	3.57
CH ₃ COCI	16	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9
CH ₃ CHO	17	NCCH ₂ COOCH ₃	9
CH ₃ COCH ₃	20	NCCH ₂ CN	11.2
CH ₃ COOCH ₃	25	CH ₃ COCH ₂ COOEt	11
CH ₃ CN	25	CH ₂ (COOEt) ₂	13

吸电子能力: 硝基 > 酰卤基 > 醛羰基 > 酮羰基 > 酯羰基



二、互变异构



互变异构现象: 同分异构体之间能以一定的比例平衡共存,并且相互 转化的现象。

$$CH_3 - \overset{O}{C} - CH_3 \longrightarrow CH_2 = \overset{OH}{C} - CH_3 \qquad pKa = 20$$
0.00015%

$$CH_3 - \overset{Q}{C} - \overset{Q}{C} - \overset{Q}{C} - CH_3$$
 \longrightarrow $CH_3 - \overset{Q}{C} - \overset{Q}{C} - \overset{Q}{C} - CH_3$ \longrightarrow $PKa = 9$ 酮式 (24%) 烯醇式 (76%)

分子存在明显的烯醇式须具备的条件:

- 1 分子中亚甲基 H 受两个吸电子基团影响酸性增强;
- 2 形成烯醇式产生的双键应与羰基形成 π-π 共轭:
- 3 烯醇式可形成分子内氢键,构成稳定性更大的环状螯合物。

$$\begin{bmatrix} CH_3 - \overset{\circ}{C} - \overset{\circ}{C}H_2 & \longrightarrow \\ CH_3 - \overset{\circ}{C} = CH_2 \end{bmatrix}$$

酮式	烯醇式	烯醇式含量	р <i>К</i> а
CH ₃ C-CH ₃	OH CH ₃ C=CH ₂	0.00015	20
O O EtOCCH ₂ COEt	OH O EtOC=CHCOEt	0.1	13
O O CH ₃ CCH ₂ COEt	OH O CH ₃ C=CHCOEt	7.5	11
O O CH ₃ CCH ₂ CCH ₃	OH O CH ₃ C=CHCCH ₃	76.0	9

第一节

- ・第一节 缩合反应
 - 一、羟醛缩合型反应
 - ・二、酯缩合反应

第二节

- · β-二羰基化合物的烷基化、酰基化及在合成中的应用
 - 一、乙酰乙酸乙酯
 - ・二、丙二酸二乙酯
 - ・三、迈克尔加成



第一节 缩合反应 (Condensation reaction)

缩合反应: 两个或多个有机化合物分子通过反应形成一个新的 较大分子的反应。

特点: 1. 生成碳-碳键或碳-杂键;

2. 失去小分子,如水、醇等;

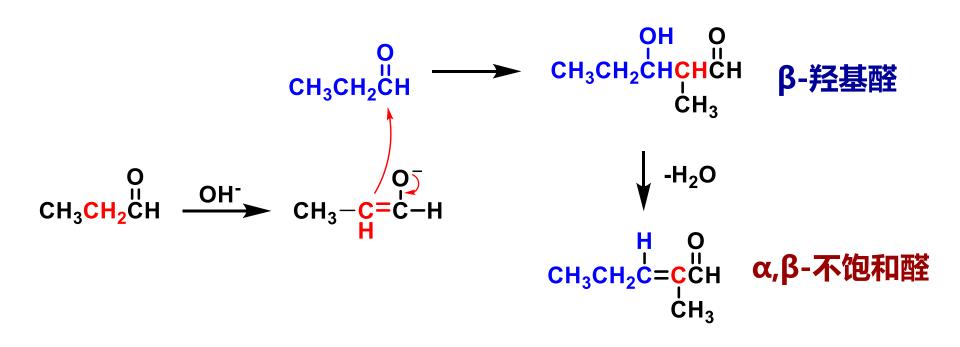
3. 缩合剂:酸或碱。

作用: 增长碳链、改变碳链骨架



一、羟醛缩合型反应

羟醛缩合反应: 含有 α-H的醛或酮,在酸或碱的催化下缩合生成 β-羟基醛或酮的反应。





一、羟醛缩合型反应

羟醛缩合反应: 含有 α -H的醛或酮,在酸或碱的催化下缩合生成

β-羟基醛或酮的反应。

- 其他形式的碳负离子或烯醇负离子,也可以对醛或酮的羰基发生类似的缩合反应,生成α,β-不饱和化合物。
- 这类缩合反应在有机合成和药物合成中经常使用。



(一) 柏琴 (Perkin) 反应

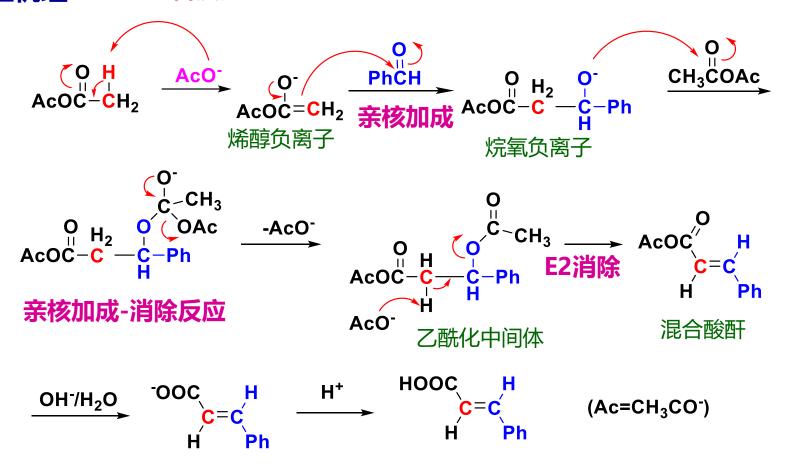
在碱性催化剂作用下, 芳香醛与酸酐缩合生成 β-芳基-α,β-不饱和羧酸的反应。反应通式为:

ArCHO +
$$(RCH_2CO)_2O$$
 $\xrightarrow{RCH_2COOK}$ \xrightarrow{Ar} \xrightarrow{R} $\xrightarrow{C=C}$

反式 β-芳基-α,β-不饱和羧酸

- ◆ 所用碱性催化剂通常是与酸酐相应的羧酸盐。
- ◆ 由于羟基同时受羰基和苯环的作用,极易脱水,所以产物几乎全部是 β-芳基-α,β-不饱和羧酸。
- ◆ 产物的构型一般总是芳基与羧酸处于双键的异侧。

反应机理: 羟醛缩合反应



芳环上取代基的电性效应对反应活性的影响



(二) 克脑文格尔 (Knoevenagel) 反应

在弱碱(吡啶、哌啶、胺等)催化下,醛或酮与具有活泼亚甲基的化合物缩合生成α,β-不饱和化合物。

反应通式为:

$$\begin{array}{c} R \\ C = O \\ \end{array} + \begin{array}{c} H_2C \\ X \end{array} \xrightarrow{B:} \begin{array}{c} R \\ R \\ \end{array} \xrightarrow{C} = C \\ X \end{array}$$

X 或 Y= -COR, -COOH, -CN, -NO₂

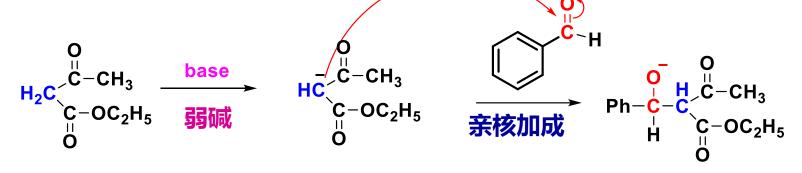
● 反应机理类似羟醛缩合反应。



CHO
+
$$CH_3COCH_2COOC_2H_5$$
 $CH_3COCH_2COOC_2H_5$
+ $CH_3COCH_2COOC_2H_5$
+ $CH_3COCH_2COOC_2H_5$
+ CH_3COCH_3

78%

反应机理:



一般含有酯基的缩合产物,经水解脱羧可得α,β-不饱和化合物。



酮一般不与丙二酸或丙二酸酯作用,但可与活性更强的氰乙酸酯 反应。

$$\begin{array}{c} H_3C \\ H_3C \\ C = O + H_2C \\ COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} CH_3COONH_4 \\ H_3C \\ \end{array}} \begin{array}{c} H_3C \\ C = C \\ COOC_2H_5 \\ \end{array}$$

具有活泼亚甲基的化合物:

丙二酸、丙二酸二乙酯、2,4-戊二酮、乙酰乙酸乙酯、氰基乙酸乙酯、 硝基甲烷、烯胺等。

肉桂酸



(三) 达琴 (Darzen) 反应

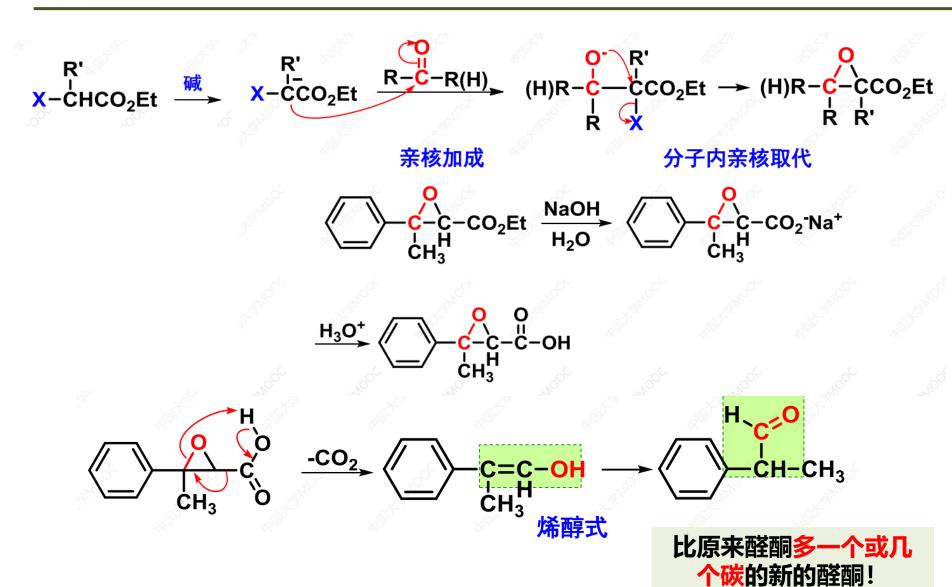
在强碱(醇钠、氨基钠等)作用下,醛或酮与α-卤代酸酯生成α,β-环氧酸酯的反应。

反应通式为:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} O \\ R-C-R'(H) \end{array} + \begin{array}{c} R''(H) \\ X-C-COOC_2H_5 \end{array} \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} C_2H_5ONa \\ H \end{array}} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c}$$







$$\frac{1. \text{ OH}^{+}/\text{H}_{2}\text{O}}{2. \text{ H}_{3}\text{O}^{+}, \triangle}$$



羟醛缩合型反应小结

	反应物	反应条件	产物
羟醛缩合	含有 α-氢的醛或酮	在酸或碱的催化下	β-羟基醛或酮, 进一步脱水 α, β-不饱和醛 酮
柏琴反应	芳香醛与酸酐	在碱性催化剂(与酸酐相应的羧酸盐) 作用下	反式 β-芳基-α,β-不饱和 羧酸
克脑文格尔反应	醛或酮与具有活泼 亚甲基的化合物	在弱碱(吡啶、哌啶、胺等)催化下	α,β-不饱和化合物
达琴反应	醛或酮与 α-卤代酸 酯	在强碱(醇钠、氨 基钠等)作用下	α,β-环氧酸酯,可再经水解、酸化,脱羧得到比原来醛酮多一个或几个碳的新的醛酮

第一节 第一节 缩合反应 ・一、羟醛缩合型反应 ・二、酯缩合反应 ・二、素化合物的烷基化、酰基化及在合成中的应用 ・一、乙酰乙酸乙酯 ・二、丙二酸二乙酯 ・三、迈克尔加成



二、酯缩合反应

- 1. 克莱森 (Claisen) 酯缩合反应:
- 酯在强碱作用下可与另一分子酯发生类似于羟醛缩合的反应, 失去一分子的醇,生成β-酮酸酯的反应。

- > 相当于一分子酯的 α-氢被另一分子酯的酰基取代。
- > Claisen酯缩合反应是有机反应中形成C-C键的重要反应之一。

构筑化合物碳架,增长碳链

反应机理:
$$C_2H_5O^-$$
 + $H-CH_2COC_2H_5$ \Longrightarrow $\overline{C}H_2COC_2H_5$ $pKa=24.5$

$$CH_3COC_2H_5 + \overline{C}H_2COC_2H_5 \Longrightarrow CH_3C-CH_2COC_2H_5$$

$$CC_2H_5 \Longrightarrow CH_3C-CH_2COC_2H_5$$

$$\frac{-C_2H_5OH}{CH_3C}CH_3C - CH_2COC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5O^-} \begin{bmatrix} CH_3C - CHCOC_2H_5 \end{bmatrix} - CHCOC_2H_5 \end{bmatrix} Na^+$$
消除

CH₃CH₂COC₂H₅
$$\xrightarrow{H_3O^+}$$
 CH₃CH₂COC₂H₅ $\xrightarrow{\beta$ -■酸酯

Claisen酯缩合成功要诀:

- 1. 酯有两个 α -H
- 2. 等摩尔量或过量的碱

2-甲基-3-氧代戊酸乙酯

Claisen 缩合成功要诀:

- 两个α-H
 等摩尔量或过量的碱

2-甲基-3-氧代戊酸乙酯

Claisen 缩合成功要诀:

- 两个α-H
 等摩尔量或过量的碱



 具有两个 α-H的酯,在乙醇钠的作用下,一般都可以顺利地发生Claisen 酯缩合反应。

2 RCH₂COOR'
$$\xrightarrow{1. C_2H_5ONa}$$
 RCH₂C-C-C-COOR' + R'OH

● 只有一个 α-H的酯在乙醇钠的作用下很难发生酯缩合反应。

$$(CH_{3})_{2}CH-C' + C-COOC_{2}H_{5} \longrightarrow (CH_{3})_{2}CH-C-C-COOC_{2}H_{5} + C_{2}H_{5}O-CH_{3}$$

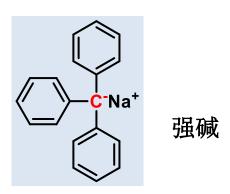




● 此时若采用一个很强的碱如三苯甲基钠,使第(1)步平衡向右移动,产生大量的碳负离子,酯缩合反应也能完成。

$$(CH_{3})_{2}CHCOOC_{2}H_{5} + (C_{6}H_{5})_{3}C^{-}Na^{+} \xrightarrow{(1)} (CH_{3})_{2}\bar{C}COOC_{2}H_{5} + (C_{6}H_{5})_{3}CH$$

$$(CH_{3})_{2}\bar{C}COOC_{2}H_{5} + (CH_{3})_{2}CHCOOC_{2}H_{5} \xrightarrow{(CH_{3})_{2}CHCOCCOOC_{2}H_{5}} + C_{2}H_{5}O^{-}CH_{3}$$





酯缩合反应

反应物: 含 α -H的酯

产物:β-酮酸酯

反应条件: 强碱

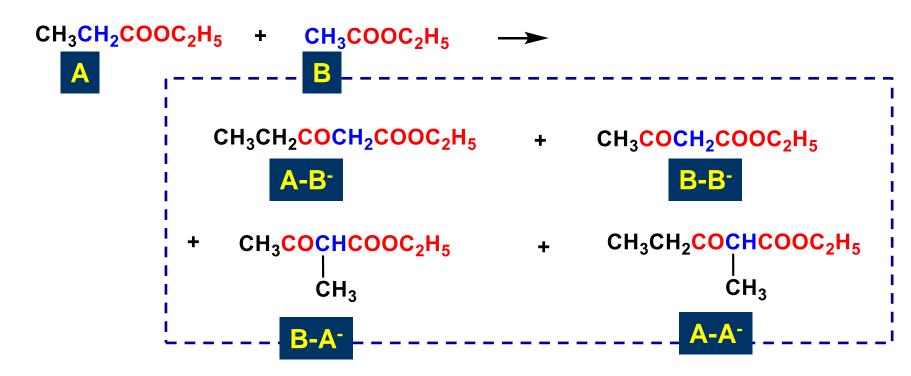
(醇钠用于含有两个以上 α -H的酯,三苯甲基钠用于含有一个 α -H的酯)

记忆方法: 一分子酯的 α -H 被另一分子酯的酰基取代。



2. 交叉酯缩合反应(crossed ester condensation)

● 当采用不同的具有 α-H的酯进行缩合时,可能有四种产物, 在合成上无意义。



• 若用含 α -H的酯与无 α -H且羰基比较活泼的酯进行酯缩合时,可得到单一产物。

● 常见的不具有 α -H的可以用于交叉酯缩合反应的酯:

● **芳酸酯、碳酸酯的酯羰基不够活泼**,缩合时需要用较强的碱NaH,以保证有足够浓度的烯醇负离子与之反应。

$$C_2H_5O-C-OC_2H_5+$$
 $C_2H_5O-C-OC_2H_5$
 $C_2H_5O-C-C+COC_2H_5$
 $C_2H_5O-C-C+COC_2H_5$

1,3-二酯

3. 狄克曼 (Dieckmann) 反应:

● 己二酸酯或庚二酸酯发生分子内酯缩合反应,形成五元或六元环 β- 酮酸酯。

$$\begin{array}{c|c}
 & 1 & C_2H_5ONa \\
\hline
 & COOC_2H_5 & \hline
 & 2 & H_3O^+ & COOC_2H_5 \\
\hline
 & 7 & 7 & COOC_2H_5
\end{array}$$

$$\longrightarrow \bigcup_{OC_2H_5}^{OO} \bigcirc OC_2H_5 \longrightarrow \bigcup_{C-OC_2H_5}^{OO} \bigcirc OC_2H_5$$

$$\begin{array}{c|c} & O \\ \hline \\ H_3O^+ \end{array} \begin{array}{c} O \\ \hline \\ -C - OC_2H_5 \end{array}$$

4. 酮与酯的缩合

酮的 α -H 酸性强于酯的 α -H,碱催化下,酮提供 α -H 形成碳负离子,与酯发生亲核加成-消除反应,生成 β -二酮。

◆ 酯缩合反应是形成C-C键的重要反应,它可以合成β-酮酸酯、1,3-二酮、1,3-二酯、环状化合物等,在有机合成和药物合成中具有很重要的价值。

逆合成分析

酯缩合反应是形成C-C键的重要反应,它可以合成β-酮酸酯、1,3-二酮、 1,3-二酯、环状化合物等,在有机合成和药物合成中具有很重要的价值。

第一节

- ・第一节 缩合反应
 - 一、羟醛缩合型反应
 - 二、酯缩合反应

第二节

- · β-二羰基化合物的烷基化、酰基化及在合成中的应用
 - 一、乙酰乙酸乙酯
 - 二、丙二酸二乙酯
 - ・三、迈克尔加成

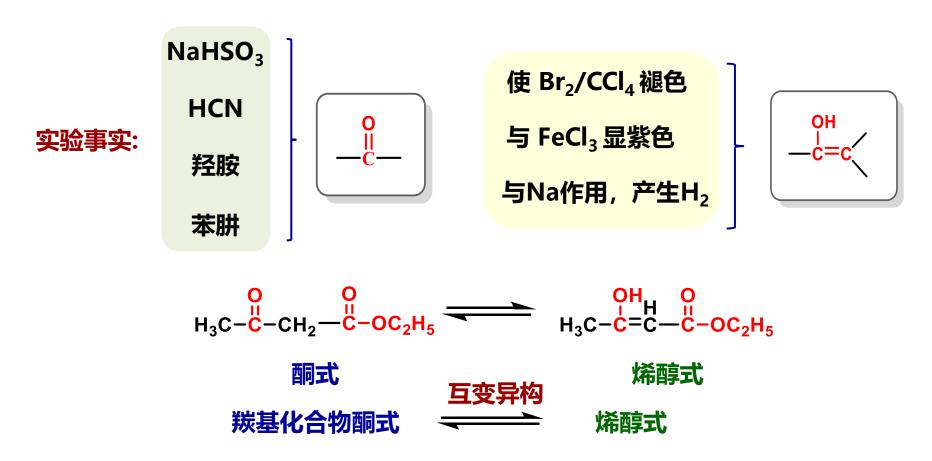
第二节 β-二羰基化合物的的烷基化、酰基化及在合成中的应用

一、乙酰乙酸乙酯

$$^{2} CH_{3}COC_{2}H_{5}$$
 $\xrightarrow{1. C_{2}H_{5}ONa}$ $\xrightarrow{2. H_{3}O^{+}}$ $CH_{3}CCH_{2}COC_{2}H_{5}$ pKa = 11

- ▶ 无色,具有水果香味的液体,沸点181℃。
- 微溶于水,可溶于多种有机溶剂。
- 对石蕊呈中性,但能溶解于稀氢氧化钠溶液中。
- > 不发生碘仿反应。

1. 乙酰乙酸乙酯的酮式-烯醇式互变异构



2. 酮式分解和酸式分解

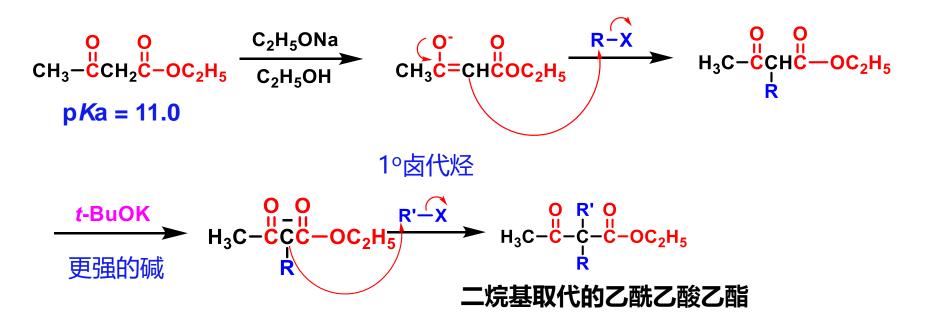
酮式分解: 乙酰乙酸乙酯在稀碱中水解生成乙酰乙酸盐,酸化后加热脱羧生成丙酮。

$$CH_{3}-\overset{\bigcirc{}}{C}-C \underset{H_{2}}{\overset{\bigcirc{}}{C}}-CC_{2}H_{5} \xrightarrow{\overset{\bigcirc{}}{R}NaOH} CH_{3}\overset{\bigcirc{}}{C}CH_{2}\overset{\bigcirc{}}{C}O^{-}Na^{+}} \xrightarrow{H^{+}/\Delta} CH_{3}\overset{\bigcirc{}}{C}CH_{3} + CO_{2}$$

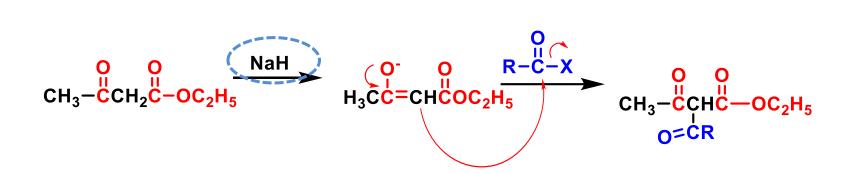
酸式分解:乙酰乙酸乙酯在浓碱中共热,不但酯基发生水解,而且酮羰基受亲核试剂OH-进攻,发生亲核加成,引起碳碳键的断裂,最后生成两分子的乙酸。

3. 亚甲基上的烷基化、酰基化

烷基化:



酰基化:



● 由于乙醇可以和酰卤发生反应,因此一般用NaH代替醇钠。

非质子性溶剂

酮式分解:

$$H_3C-\overset{\circ}{C}-\overset{\circ}{C$$

二羰基化合物

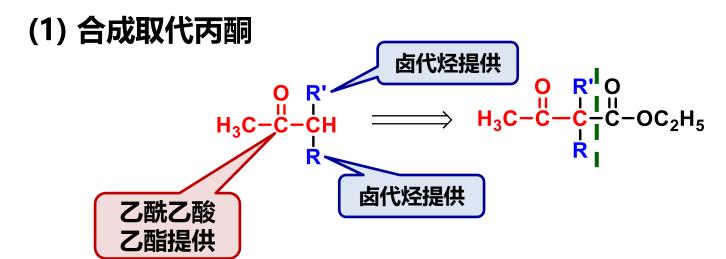
酸式分解:

烷基取代乙酸

● 烷基化时可以根据需要经过一次或者两次烷基化,引入一个或者两个烷基。当引入的两个不同基团时,一般**先引入体积较大的取代基**。 53



4. 在合成中应用



- ◆ 找到产物中丙酮结构部分,由乙酰乙酸乙酯提供;
- ◆ 找到产物中取代基的部分,由卤代烃提供;

(2) 合成环状化合物

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}$$

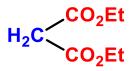
(3) 合成二羰基化合物

$$H_3$$
C-C-C-CH₃ \Longrightarrow H_3 C-C-C-COOC₂H₅ CI -C-CH₃ 2.4 -二酮

$$H_3C-\overset{O}{\overset{}_{U}}-\overset{H_2}{\overset{}_{U}}-\overset{O}{\overset{O}}-\overset{O}{\overset{}_{U}}-\overset{O}{\overset{O}-\overset{O}{\overset{O}}-\overset{O}{\overset{O}}-\overset{O}{\overset{O}}-\overset{O}{\overset{O}}-\overset{O}{\overset{O}}-\overset{O}{\overset{O}-\overset{O}{\overset{O}}-$$

$$H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C-C-C+3$}}}$$
 $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C-C+3$}}}$ $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C-C+3$}}}$ $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C+3$}}}$ $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C+3$}}}$ $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C-C+3$}}}$ $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C-C-C+3$}}}$ $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C-C-C-C+3$}}}$ $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C-C-C-C-C+3$}}}$ $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C-C-C-C-C+3$}}}$ $H_3C-\overset{O}{\overset{}{\text{\tiny $C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C+3$}}}$

二、丙二酸二乙酯



无色,有香味的液体,沸点199°C,微溶于水

$$\frac{O}{CICH_2CONa} \xrightarrow{NaCN} O O COCH_2COC_2H_5 O COCCH_2COC_2H_5 O COCCH_2COC_2H_5 O COCCH_2COC_2H_5 O COCCH_2COCC_2H_5 O COCC_2H_5 O COCC_2H_5 O COCC_2H_5 O COCC_2H_5 O COCC_2H_5 O COCC_2H_5 O COCC_2H_5$$

● 丙二酸二乙酯烷基化反应,生成一烷基或二烷基取代的丙二酸二乙酯,经水解,脱羧后生成烷基取代乙酸,这种方法称为丙二酸酯合成法。



卤代烃 提供

$$\begin{array}{c} H \\ R-C-COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_2H_5O-\overset{0}{C}-\overset{0}{C}-\overset{0}{C}-OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O & O \\ C_2H_5O-\overset{0}{C}CH_2\overset{0}{C}-OC_2H_5 \end{array}$$

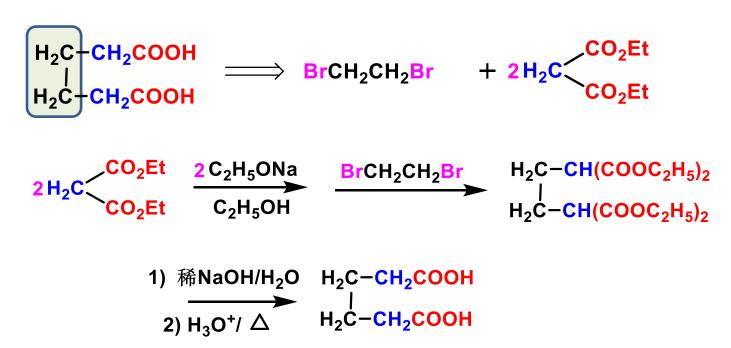
丙二酸二 乙酯提供

卤代烃 提供

(1) 合成一元羧酸 用一卤代烃为烃化剂

1) 稀NaOH/H₂O
$$\longrightarrow$$
 CH₃CH₂CH₂-CH₂COOH 2) H₃O⁺/ \triangle

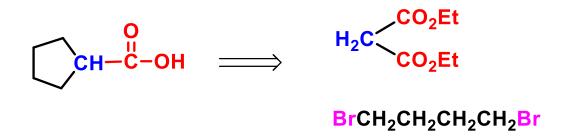
(2) 合成二元羧酸:



比例的变化:

2 当量的丙二酸二乙酯, 2 当量的醇钠和1当量的二卤代烃作用

(3) 合成三至六元环烷酸 用二卤代烃为烃化剂



三、迈克尔加成

- 在碱性环境下易生成碳负离子的含活泼亚甲基化合物,如乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯、氰乙酸乙酯、β-二酮、硝基化合物等,也可作为迈克尔供体发生迈克尔加成反应。
- 除α,β-不饱和羰基化合物外,α,β-不饱和酸酯、α,β-不饱和腈等具有 α,β-不饱和共轭体系的化合物均可作为迈克尔受体。
- 迈克尔加成反应是形成新的碳碳键的重要方法之一。

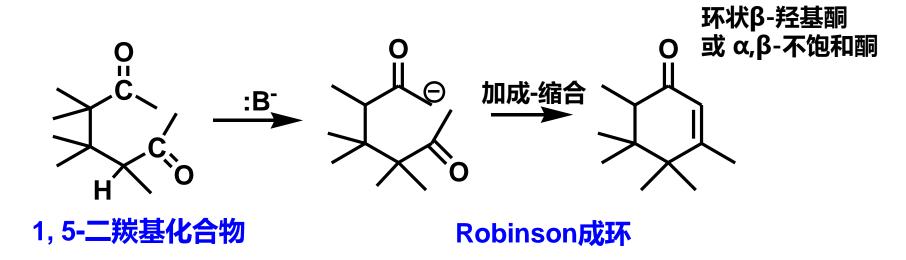
$$CH_{3}CCH_{2}COC_{2}H_{5} + CH_{2} = CHCCH_{3} \xrightarrow{C_{2}H_{5}ONa} CH_{3}CCHCH_{2}CH_{2}CCH_{3}$$

$$C_{2}H_{5}OH CH_{2}CH_{2}CH_{2}CCH_{3}$$

$$C_{2}H_{5}OH$$

三、迈克尔加成

$$CH_{3}\overset{\bigcirc}{C}CH_{2}\overset{\bigcirc}{C}OC_{2}H_{5} + CH_{2} = CH\overset{\bigcirc}{C}CH_{3} \xrightarrow{C_{2}H_{5}ONa} CH_{3}\overset{\bigcirc}{C}CHCH_{2}CH_{2}\overset{\bigcirc}{C}CH_{3} \xrightarrow{C_{2}H_{5}OH} CH_{3}\overset{\bigcirc}{C}CHCH_{2}CH_{2}\overset{\bigcirc}{C}CH_{3} \xrightarrow{C_{2}H_{5}OH} CH_{3}\overset{\bigcirc}{C}CH\overset{\bigcirc}{C}CH^{\square}_{2}CH_{3} \xrightarrow{C_{2}H_{5}ONa} CH_{3}\overset{\bigcirc}{C}CH\overset{\bigcirc}{C}CH^{\square}_{2}CH_{2}CH_{3} \xrightarrow{C_{2}H_{5}ONa} CH_{2}\overset{\bigcirc}{C}CH^{\square}_{2}CH^{\square}_{2}CH_{2$$



- 碳负离子的反应,尤其是乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯的反应,在 有机和药物合成当中具有非常重要的作用(重点和难点)
- 在合成时需要具体情况具体分析。
- 建议同学们课后自己多做一些练习。



第十三章 基本要求

重点:

1. 掌握: α-氢的酸性; 羟醛缩合类反应 (Perkin反应、Knoevenagel反应、Darzens反应); Claisen酯缩合反应及反应机理; 乙酰乙酸乙酯的制备,酮式和烯醇式互变,烃基化和酰基化,酮式分解和酸式分解及在合成上的应用;丙二酸二乙酯的制备,烃基化及在合成上的应用。

2. 熟悉: 涉及碳负离子参与的反应的机理; 碳负离子的反应在合成中的应用

难点: Perkin 反应机理。



本章作业

P349 练习题13.2, P350 练习题13.3,

P356练习题13.9(1),

P358 习题 1(2)(4)(6)(8), 2(1), 3, 5(1), 6(3)

要求: 6月9日前拍照并合并成1个PDF文件上传到课堂派



Thank you very much!

