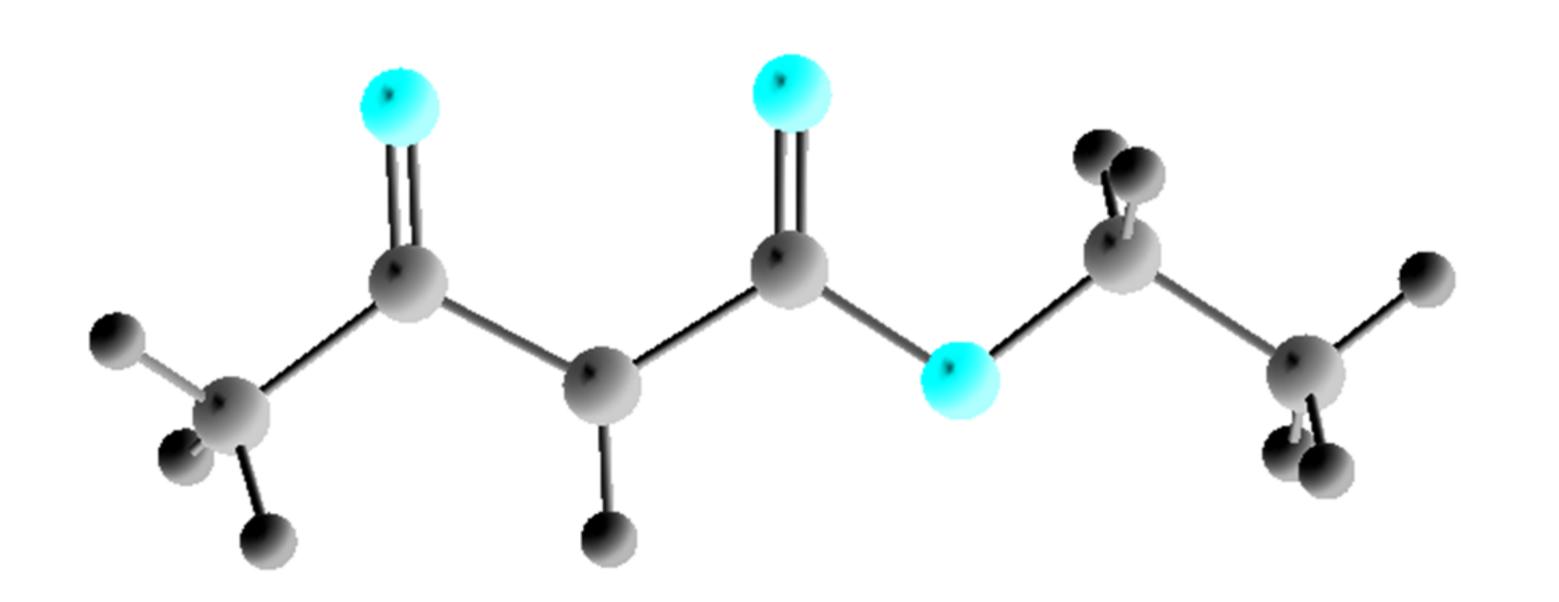
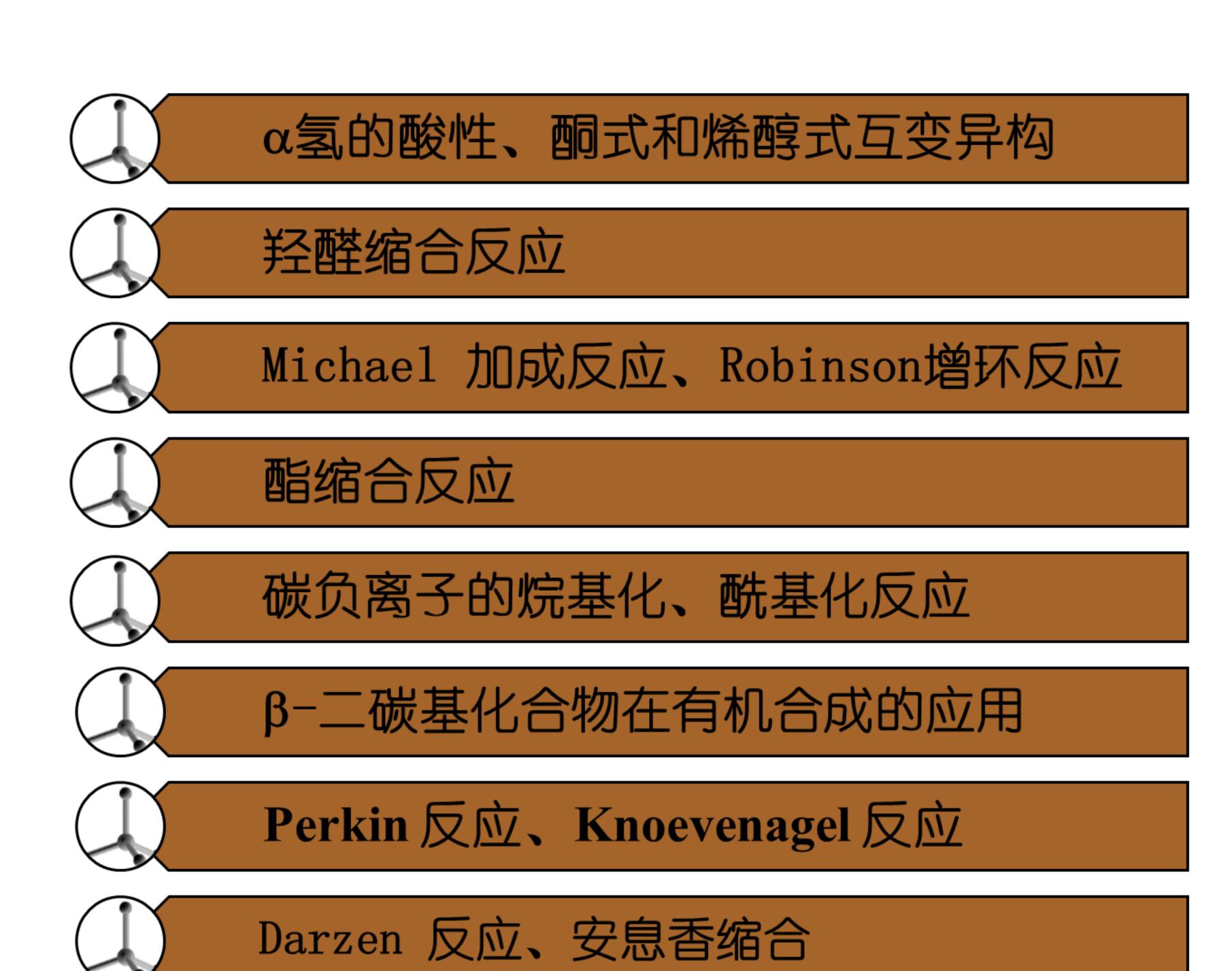
# 有机化学

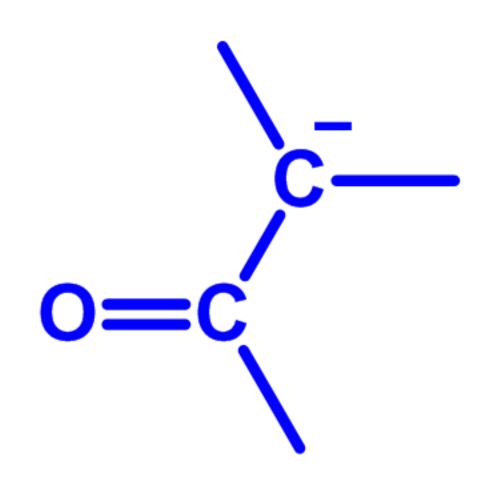


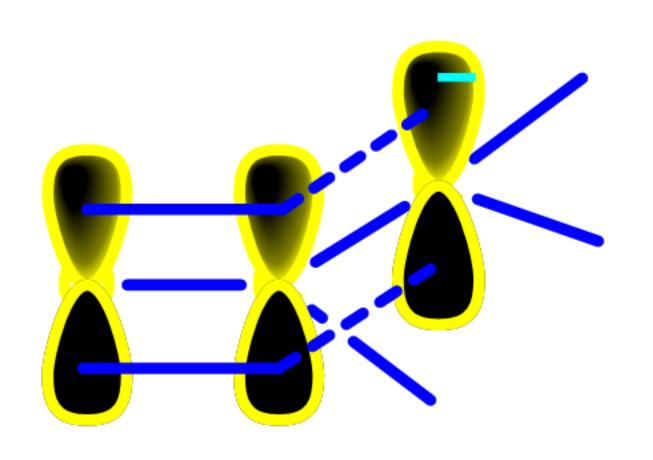
白若鹏 重庆大学化学化工学院 理科楼LC220 ruopeng@cqu.edu.cn

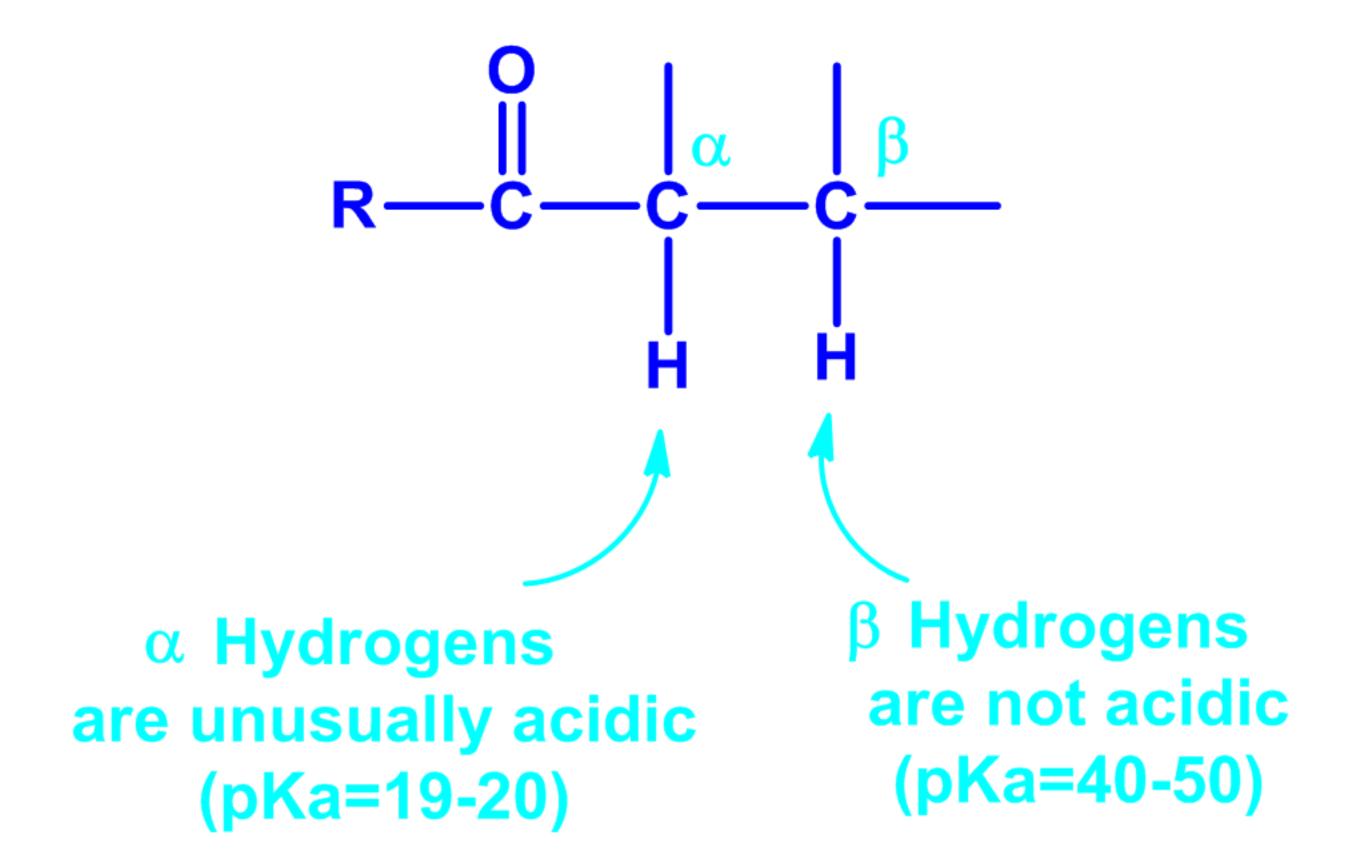
## 第十四章 碳负离子反应



## α-H的酸性







## ×α-H的酸性

	pK <sub>a</sub>
$C_2H_6$	50
$C_2H_4$	44
NH <sub>3</sub>	34
$C_2H_2$	25
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20
$C_2H_5OH$	15.9
H <sub>2</sub> O	15.74
Ph-OH	10
$H_2CO_3$	6.5

酸性条件:

碱性条件:

$$H_3C-C-CH_3 \xrightarrow{OH^-} H_2C-C-CH_3 \xrightarrow{OH^-} H_2C-C-CH_3 \xrightarrow{H_2O} H_2C-C-CH_3$$

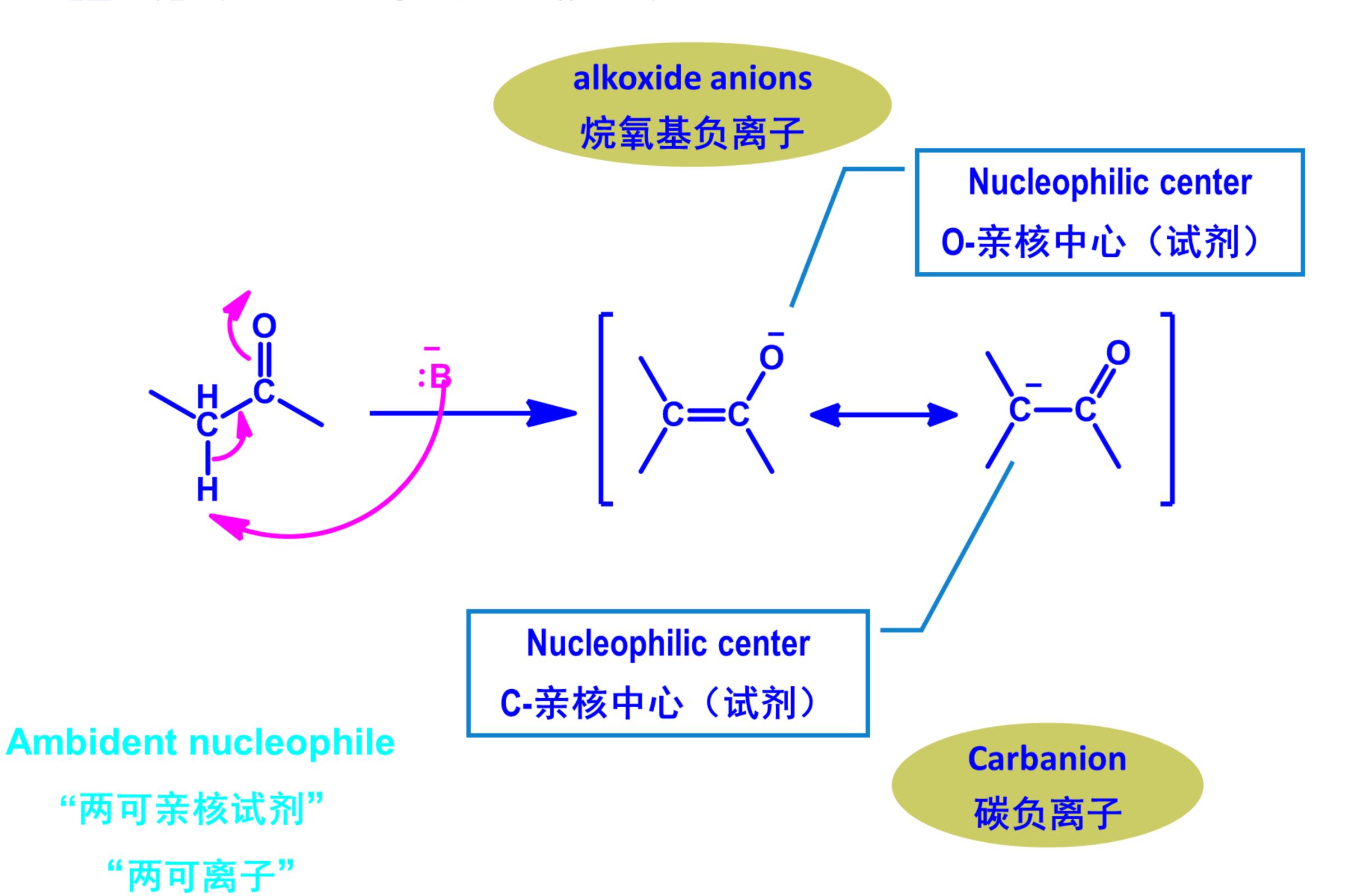
#### 单羰基化合物

$$H_3C$$
 $H_2C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_4$ 
 $H_2C$ 
 $H_4$ 
 $H_2C$ 
 $H_3$ 
 $H_4$ 
 $H_5$ 
 $H_5$ 
 $H_5$ 
 $H_6$ 
 $H_7$ 
 $H_8$ 
 $H_8$ 
 $H_8$ 
 $H_8$ 
 $H_8$ 
 $H_8$ 
 $H_8$ 
 $H_8$ 
 $H_8$ 
 $H_9$ 
 $H_9$ 

以醛(酮)式为主

## β-二羰基化合物

烯醇式含量增大



#### 碱催化

CH<sub>3</sub>CHO + CH<sub>3</sub>CHO 
$$\frac{10\%\text{NaOH}}{5^{\circ}\text{C}, \ 4^{\sim}5\text{h}}$$
 CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHO 60%  $\frac{\beta^{-}$ 羟基丁醛 OH OH CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO  $\frac{\text{稀 OH}^{-}}{5^{\circ}\text{C}}$  CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHCHCHO 72% CH<sub>3</sub>

α-甲基-β-羟基戊醛

CH<sub>3</sub>CHO 
$$\stackrel{\frown}{\longrightarrow}$$
 CH<sub>2</sub>CHO  $\stackrel{\frown}{\longrightarrow}$  CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHO  $\stackrel{\frown}{\longrightarrow}$  CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHO  $\stackrel{\frown}{\longrightarrow}$  OH CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHO

酸催化

$$2 CH_{3}CHO \xrightarrow{\text{$\vec{H}$}} CH_{3}CH = CHCHO$$

$$H - H_{2}C - C - H + H^{\dagger} \longrightarrow H - CH_{2}C - H \xrightarrow{-H^{\dagger}} CH_{2} = CHOH$$

$$H_{3}C - C - H + CH_{2} = C - OH \longrightarrow CH_{3} - C - C - C = OH \longrightarrow CH_{3} - C - C - CHO \longrightarrow CH_{3} - C - C - CHO \longrightarrow CH_{3} - C - C - CHO \longrightarrow CH_{3} - C - CHO \longrightarrow CH_{3} - CH - CHO$$

$$CH_{3} - CH - CH_{2} - CHO \longrightarrow CH_{3} - C - CHO \longrightarrow CH_{3} - CH - CHO$$

12

B.酮的羟醛缩合反应

$$CH_{3}COCH_{3} + CH_{3}COCH_{3} \xrightarrow{Ba(OH)_{2}} CH_{3}CCH_{2}COCH_{3} \xrightarrow{5\%}$$

β-甲基-β-羟基-2-戊酮

提高产率方法:改变反应装置,用索氏提取器,移去产物酸性离子交换树脂催化,使生成的β-羟基酮脱水

交叉羟醛缩合反应

Claisen-Schmidt反应(克莱森-斯密特反应)不含 $\alpha$ -H的反应物(芳香醛、甲醛)与碱混合,将含 $\alpha$ -H的醛酮慢慢滴加至混合物

PhCHO + CH<sub>3</sub>CHO 
$$\xrightarrow{\text{$6$ OH}^-}$$
 PhCH=CHCHO + H<sub>2</sub>O 90%

肉桂醛, 苄叉基乙醛, β--苯基丙烯醛

## > 胺甲基(Mannich曼尼希)化反应

$$\begin{array}{c} O \\ R'CCH_2R \end{array} \stackrel{H^+}{\longleftarrow} \begin{array}{c} H\ddot{O} \\ C=CHR \\ R' \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O \\ R'CCH_2R \end{array} \stackrel{H^+}{\longleftarrow} \begin{array}{c} H\ddot{O} \\ R' \end{array} \stackrel{H^+}{\longleftarrow} \begin{array}{c} C+CH_3 \\ CH_3 \end{array} \stackrel{H^+}{\longleftarrow} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \stackrel{H^+}{\longleftarrow} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

> 胺甲基(Mannich曼尼希)化反应

(1) 
$$Ph-C-CH_3 + CH_2O + (CH_3)_2NH_2CI$$

$$Ph-C-CH_2-CH_2-CH_3 CI$$

$$CH_3$$

$$(2) \qquad CH_2O + HN(CH_3)_2$$

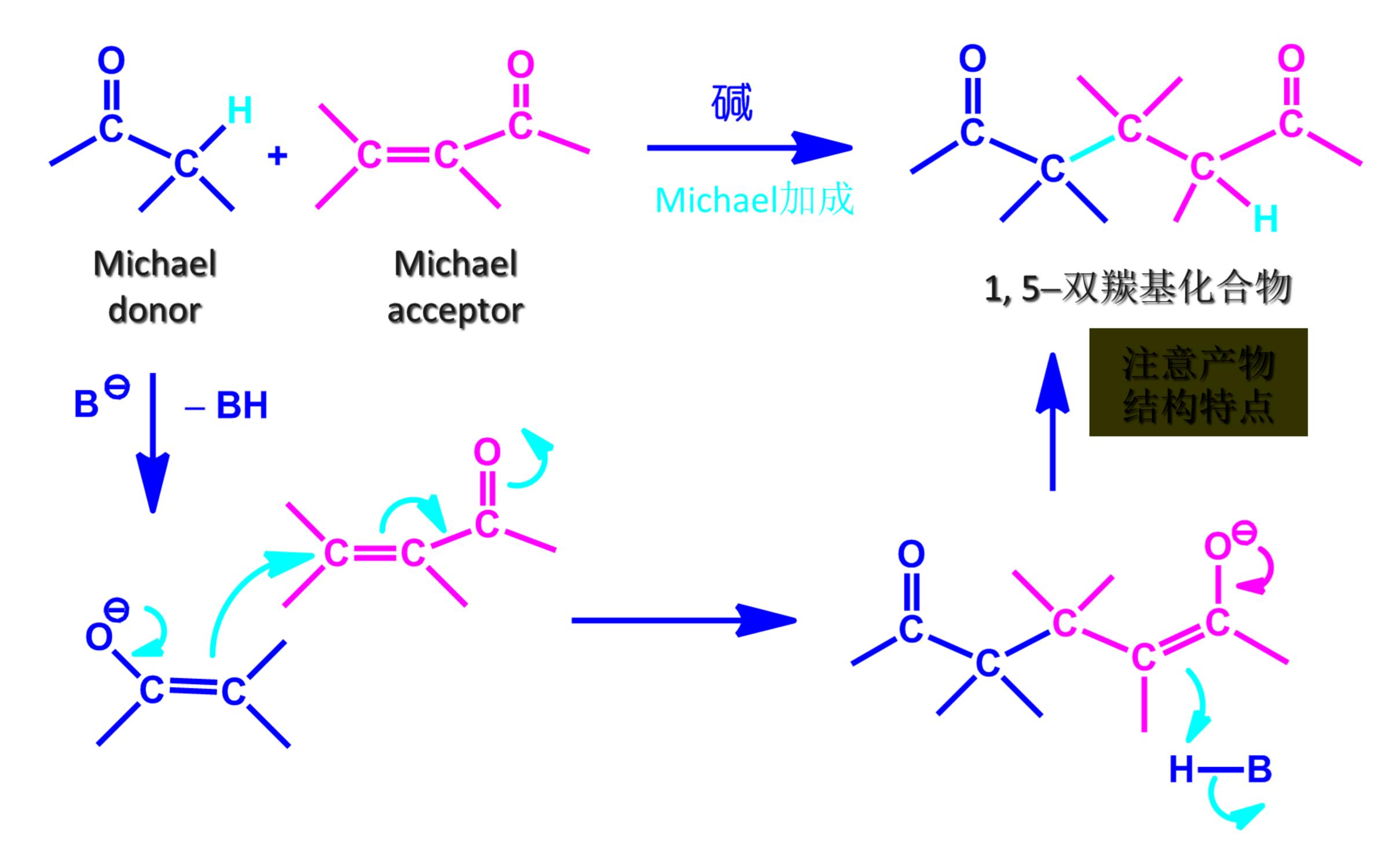
$$OK \qquad H_2C=N(CH_3)_2 \qquad CH_2-N(CH_3)_2$$

## > 胺甲基(Mannich曼尼希)化反应

例: Tropinone的合成(托品酮或颠茄酮)

#### 1912 年Mannich 反应出现;1917 年Robinson用于合成Tropinone

## > Michael 加成反应



Michael 加成——烯醇负离子与 $\alpha$ ,  $\beta$ –不饱和羰基化合物的共轭加成

## > Michael 加成反应

## > Robinson 增环反应

$$H_3C$$
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 

#### Michael 加成

分子内醇醛缩合

六元环状烯酮

#### Robinson 增环

醛、酮 + α,β-不饱和酮

- 1. Michael 加成
- 2. 分子内醇醛缩合

六元环状烯酮

## > Robinson 增环反应

(2) 
$$H_3CO_2C$$
 $CH_3$ 
 $OCH_3$ 
 $OCH_3$ 

Claisen (酯)缩合 (两个相同酯之间的缩合)

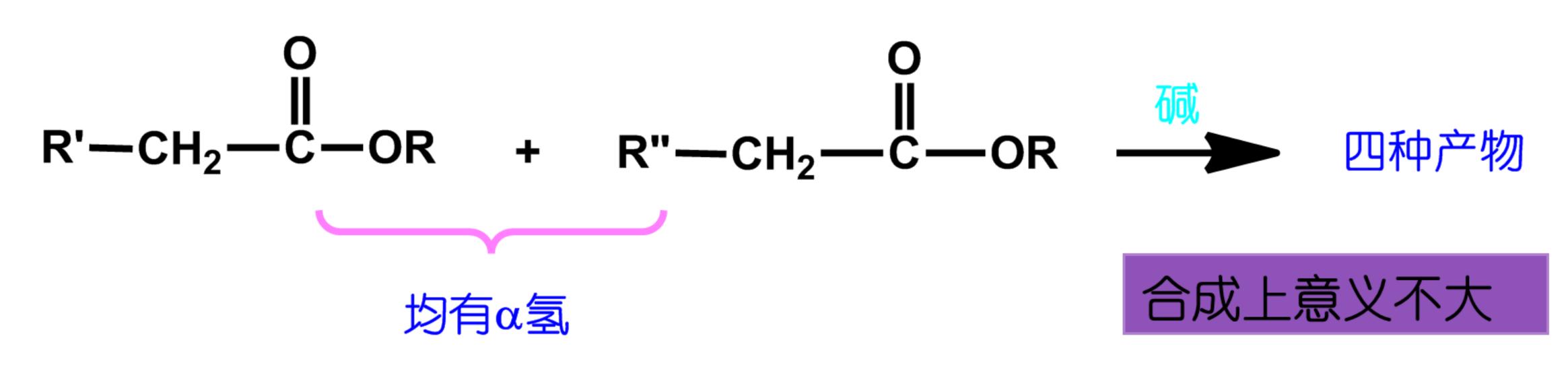
$$RCH_2-C-OR' + RCH-C-OR' \xrightarrow{\Theta} RCH_2-C-CH-C-OR' + HOR'$$

> Claisen 缩合举例:

## Claisen 缩合机理

$$RCH$$
— $C$ — $OR'$  —  $RCH$ — $C$ — $OR'$  —  $RCH$ — $C$ — $OR'$  —  $RCH$ 2— $C$ — $OR'$  —  $RCH$ 3— $R$ 

交叉酯缩合 (两个不同酯之间的缩合)



24

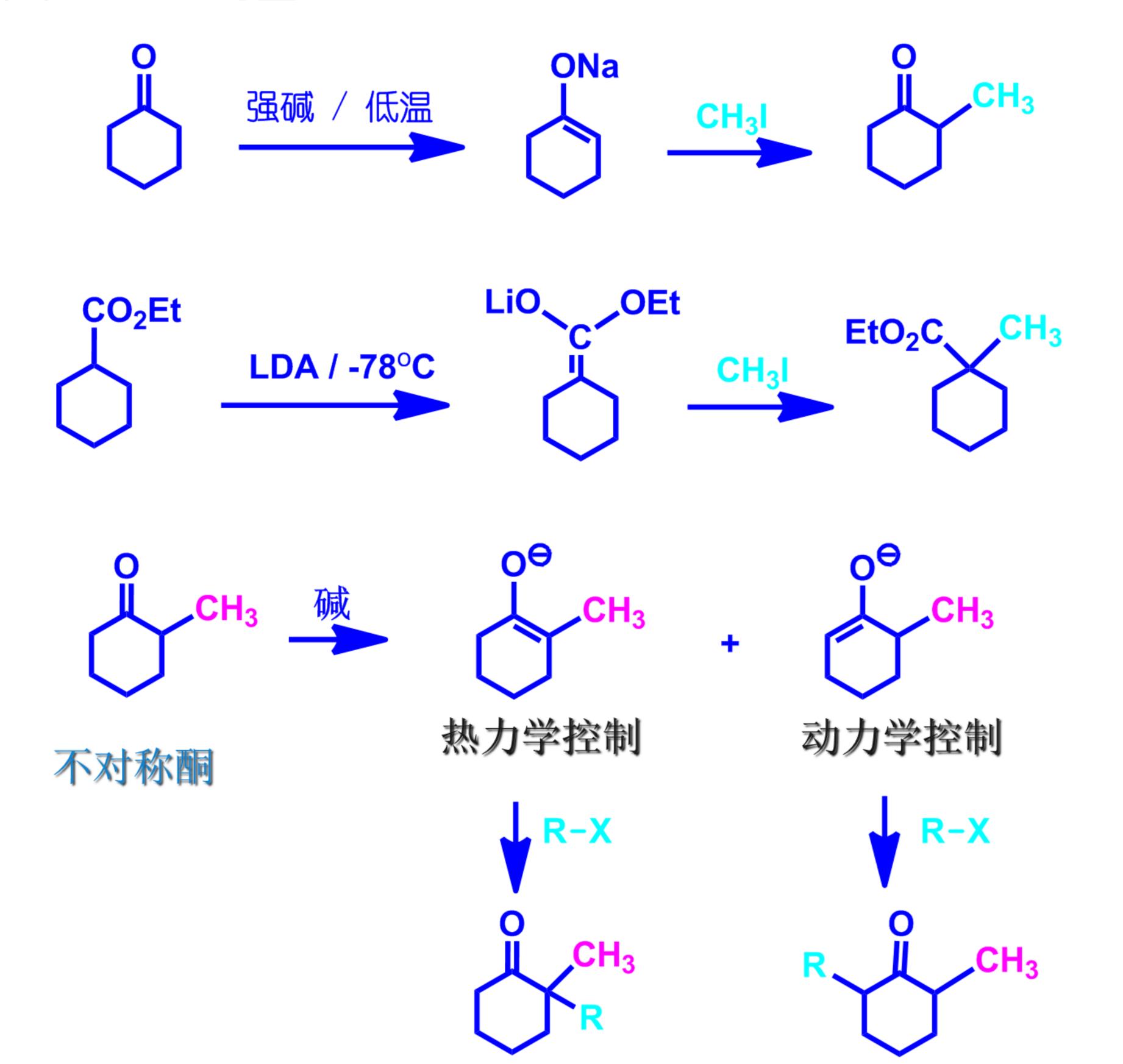
Dieckmann 缩合 (分子内酯缩合)

对称二羧酸酯的 Dieckmann 缩合

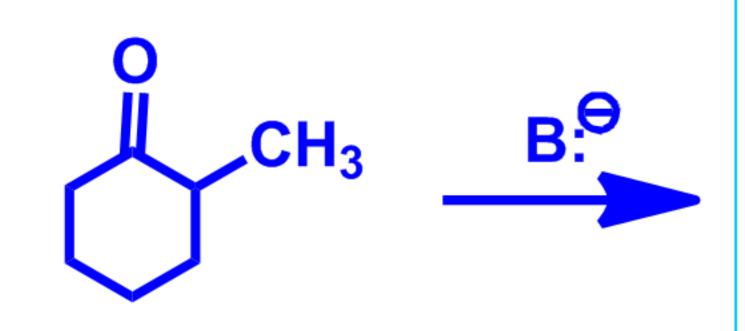
碱为催化量时反应可逆

#### >碳负离子的烷基化、酰基化反应

#### 一碳负离子的烷基化



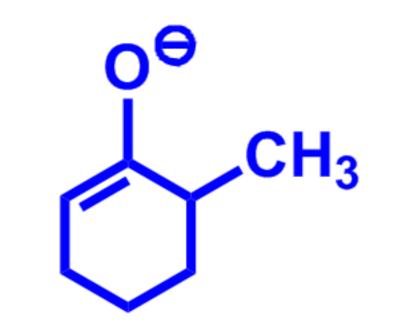
## 不对称酮的烯醇负离子化



生成条件

弱碱 常温或加热 强碱时酮过量 (使可逆)

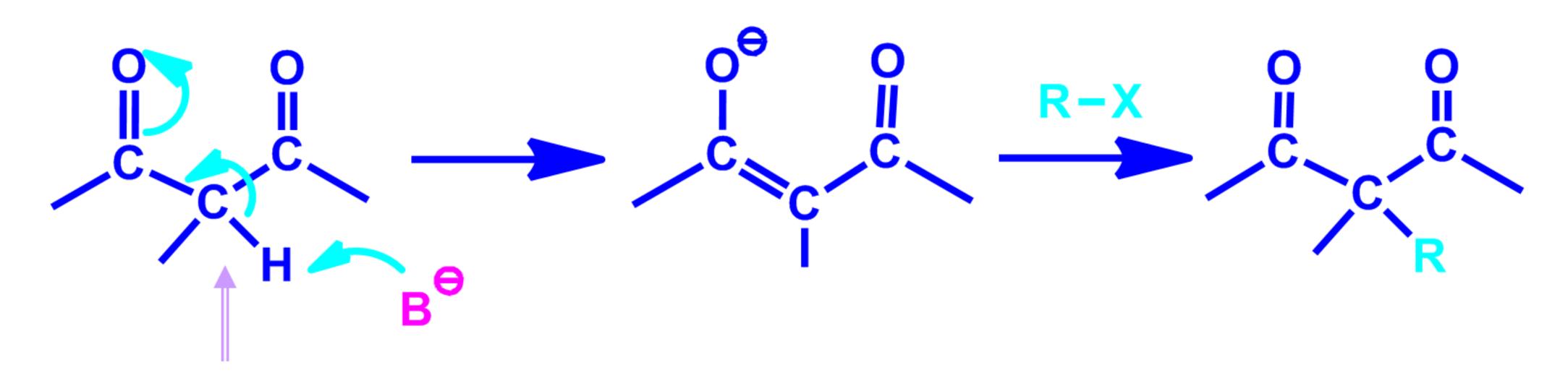
热力学控制



强碱 低温 酮不过量 (使不可逆)

动力学控制

## >β-二碳基化合物在有机合成的应用



双活化位置,反应优先发生

其它活化基团如: 
$$-CN$$
,  $-NO_2$ ,  $-Ar$ 
双活化例子
$$C \equiv N$$

$$N \equiv C$$

$$C \equiv N$$

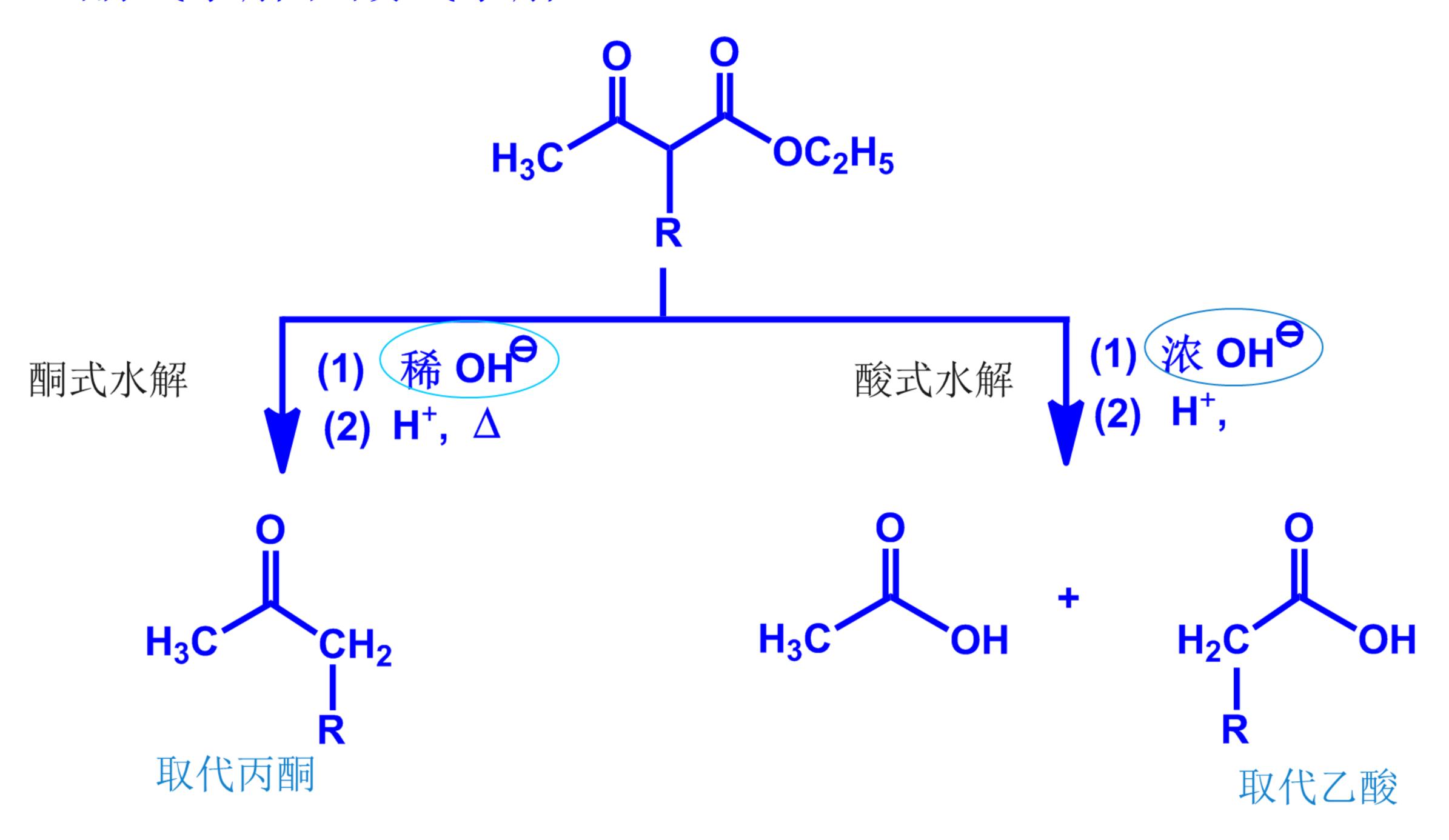
$$H$$

$$Ar$$

$$C \equiv N$$

#### > 乙酰乙酸乙酯在有机合成的应用

## 酮式水解和酸式水解



合成上可用于制备取代乙酸

## 应用: 通过酰基化制备β-二酮类化合物

$$H_3C$$
  $OC_2H_5$   $OC_2H_$ 

#### 一两二酸二乙酯在有机合成中的应

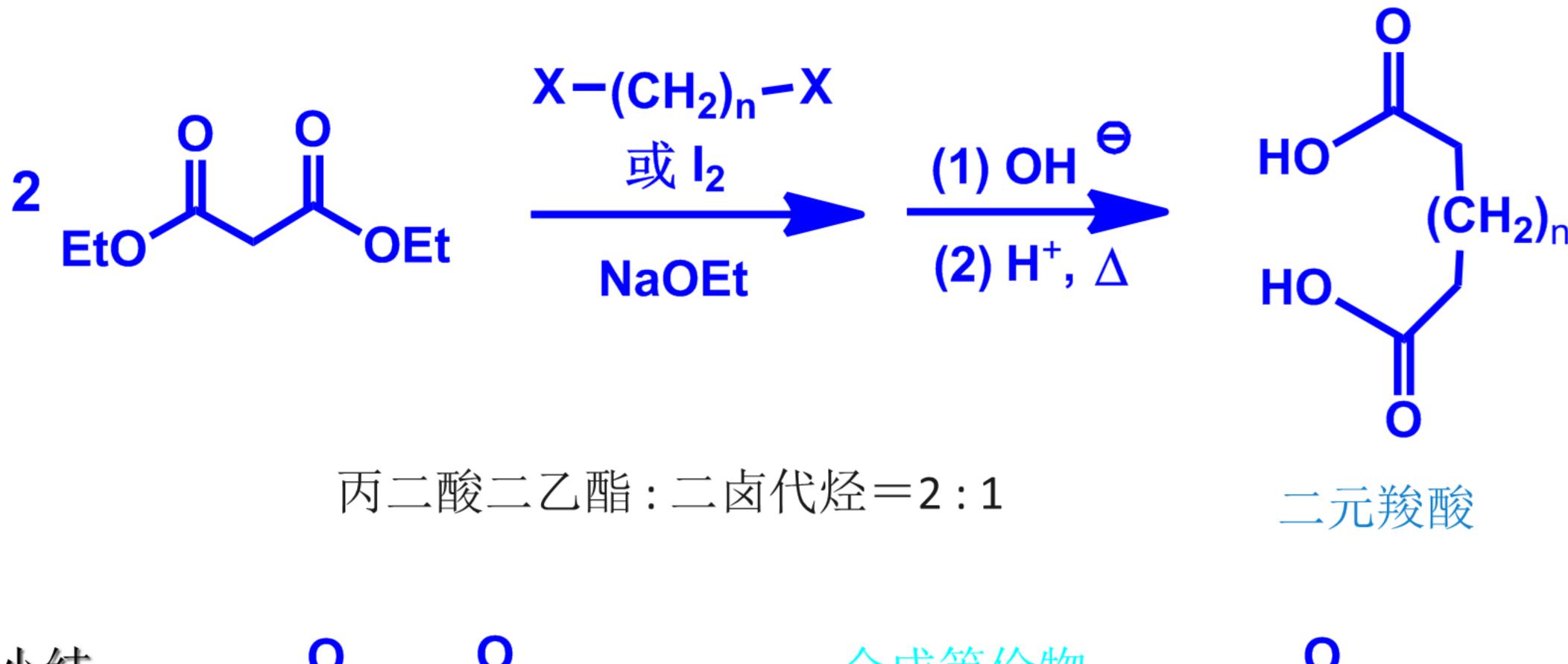
#### 制备取代乙酸

EtO OEt R-X NaOEt 
$$R-X$$
 NaOEt  $R-X$  NaOEt

二取代乙酸

## 一两二酸二乙酯在有机合成中的应

#### 制备二元羧酸



#### >Perkin 反应

PhCHO +  $(CH_3CHO)_2O$ 

ArCHO + 
$$(RCH_2CHO)_2O$$
  $\xrightarrow{RCH_2COOK(Na)}$   $\xrightarrow{H_3O^+}$  ArCH= $C$ —COOH 制备 $\alpha$ , $\beta$  -不饱和羧酸

**175℃** 

肉桂酸, 苄叉基乙酸

→ PhCH=C—COOH

CHO + 
$$(CH_3CO)_2O$$
  $\xrightarrow{CH_3COONa}$   $\xrightarrow{H_3O}$   $\xrightarrow{H_3O}$   $\xrightarrow{CH=CHCOOH}$   $\xrightarrow{T4\%}$ 

PhCHO + 
$$(CH_3CH_2CO)_2O$$
 $CH_3CH_2COONa$ 
 $CH_3O$ 

PhHC=C-COOH

 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3COONa$ 
 $OH$ 

## >Knoevenagel (克脑文格) 反应

CHO + 
$$CH_2(CN)_2$$
 PhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> CH= $C(CN)_2$  +  $H_2O$ 

CHO +  $CH_2COOEt$  CH= $C(CN)_2$  +  $H_2O$ 

PhCHO +  $CH_3NO_2$  NaOH PhCH<sub>2</sub>= $CHNO_2$  +  $H_2O$ 

#### >Darzen (达尔森) 反应

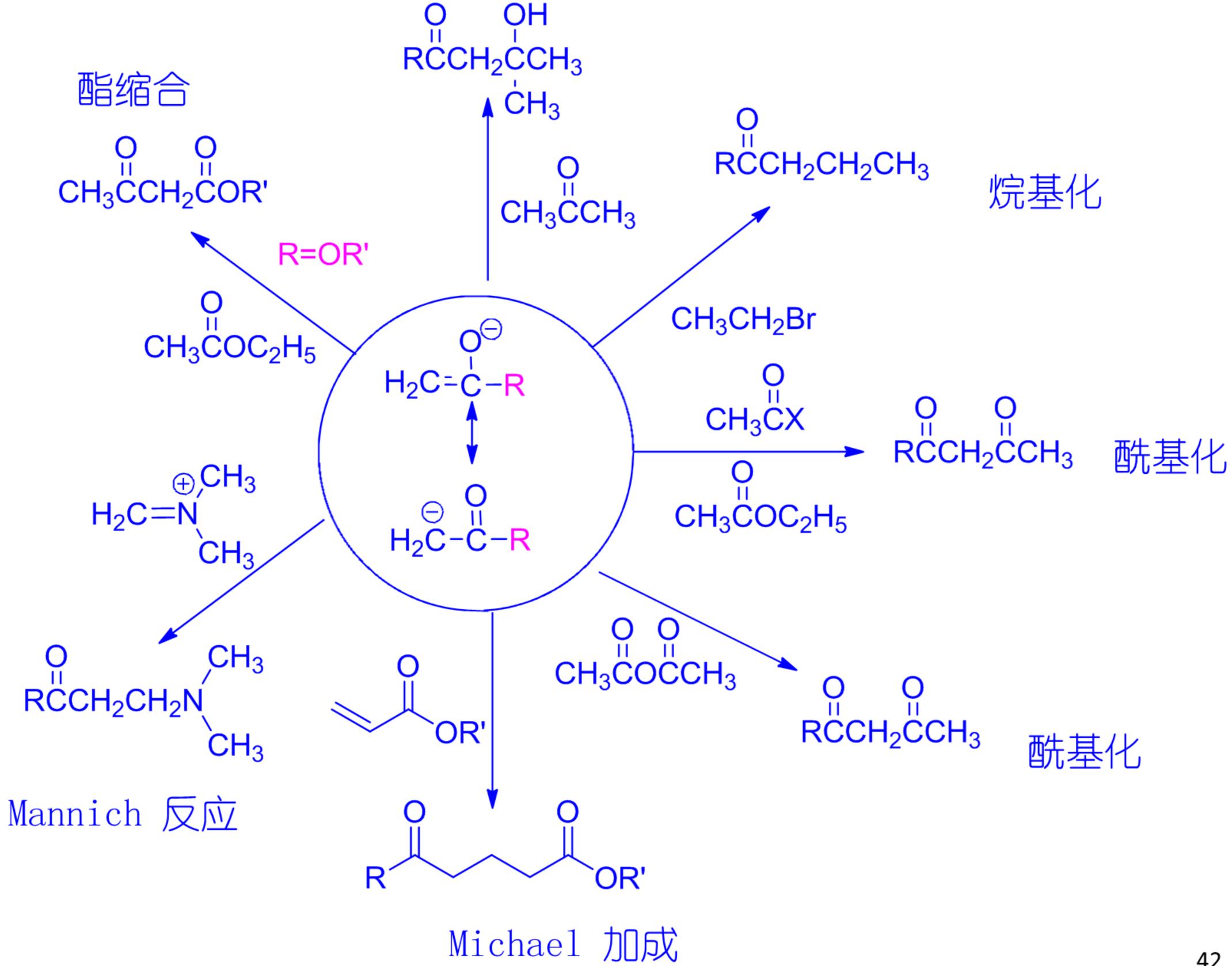
R—CO—R'(H) + CI—C—COOEt —EtONa R—COOEt —H R" 
$$(H)$$
R"  $(H)$ R"

#### >Darzen (达尔森) 反应

## >Benzoin (安息香) 缩合反应

## ➢小结

#### 羟醛缩合



42

\*本章要求

■羰基α位H的弱酸性及烯醇负离子

α位的烷酰基化反应

• 成环的反应及其它类型的负碳离子反应