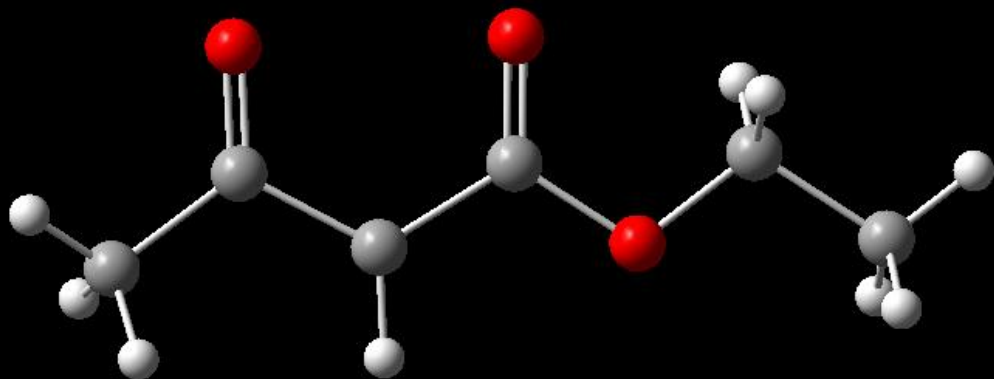


# 有机化学

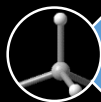


白若鹏  
重庆大学化学化工学院  
理科楼LC220  
[ruopeng@cqu.edu.cn](mailto:ruopeng@cqu.edu.cn)

# 第十四章 碳负离子反应



$\alpha$ 氢的酸性、酮式和烯醇式互变异构



羟醛缩合反应



Michael 加成反应、Robinson增环反应



酯缩合反应



碳负离子的烷基化、酰基化反应



$\beta$ -二碳基化合物在有机合成的应用

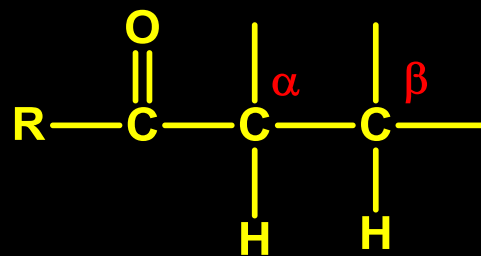
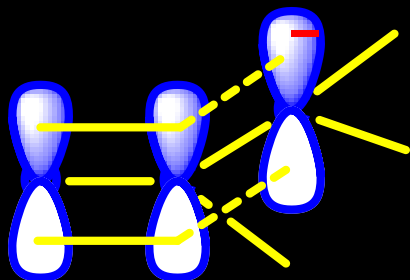
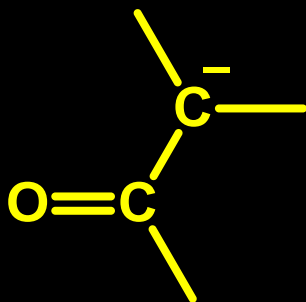


Perkin 反应、Knoevenagel 反应



Darzen 反应、安息香缩合

## ➤ $\alpha$ -H的酸性



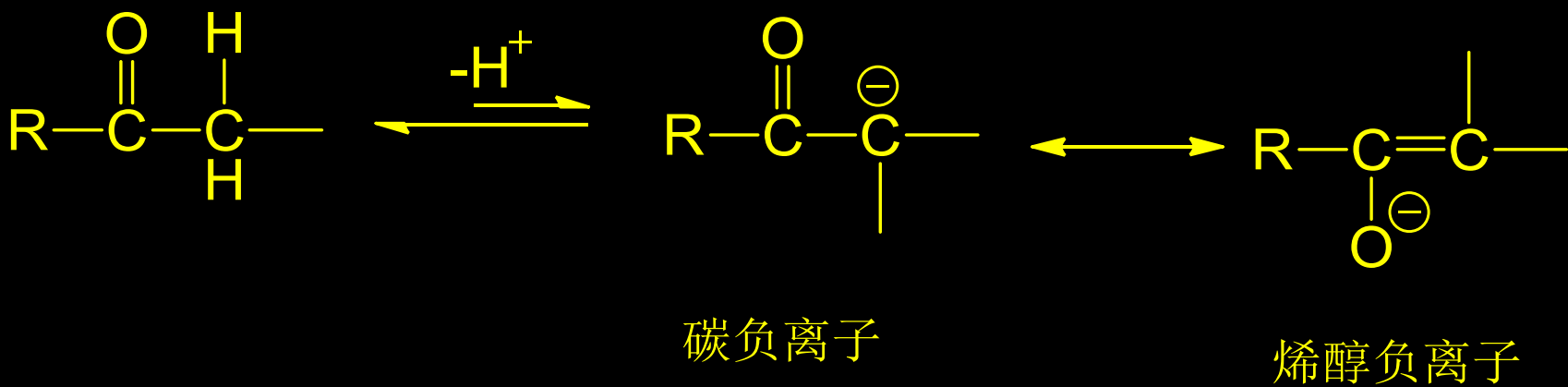
$\alpha$  Hydrogens  
are unusually acidic  
(pKa=19-20)

$\beta$  Hydrogens  
are not acidic  
(pKa=40-50)

➤  $\alpha$ -H的酸性

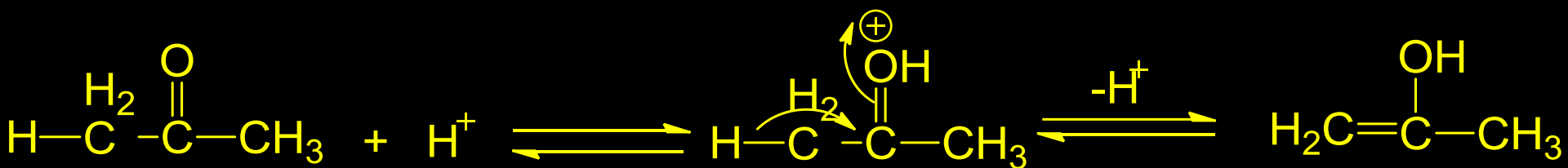
|                                 | $\text{pK}_a$ |
|---------------------------------|---------------|
| $\text{C}_2\text{H}_6$          | 50            |
| $\text{C}_2\text{H}_4$          | 44            |
| $\text{NH}_3$                   | 34            |
| $\text{C}_2\text{H}_2$          | 25            |
| $\text{CH}_3\text{COCH}_3$      | 20            |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 15.9          |
| $\text{H}_2\text{O}$            | 15.74         |
| $\text{Ph-OH}$                  | 10            |
| $\text{H}_2\text{CO}_3$         | 6.5           |

➤ 醛（酮）-烯醇式互变异构

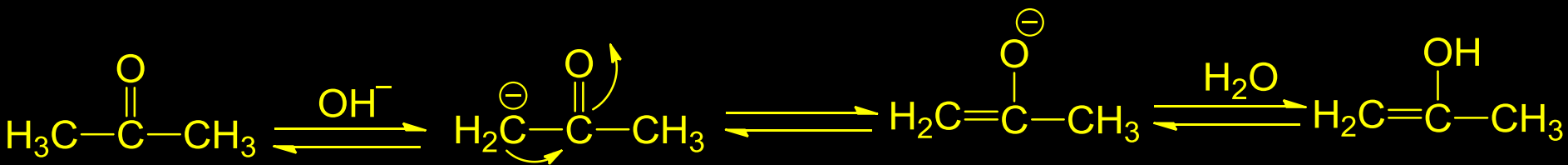


## ➤ 醛（酮）-烯醇式互变异构

酸性条件：

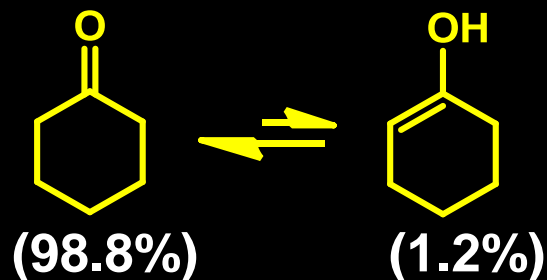
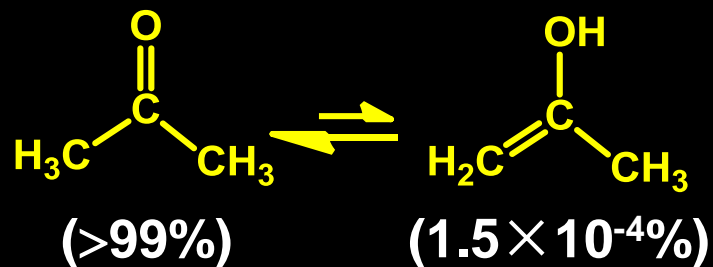
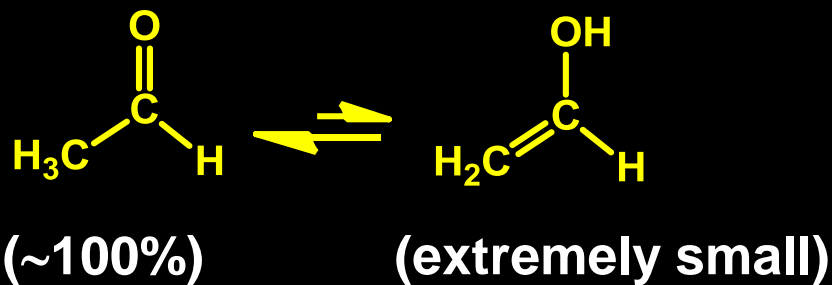


碱性条件：



## ➤ 醛（酮）－烯醇式互变异构

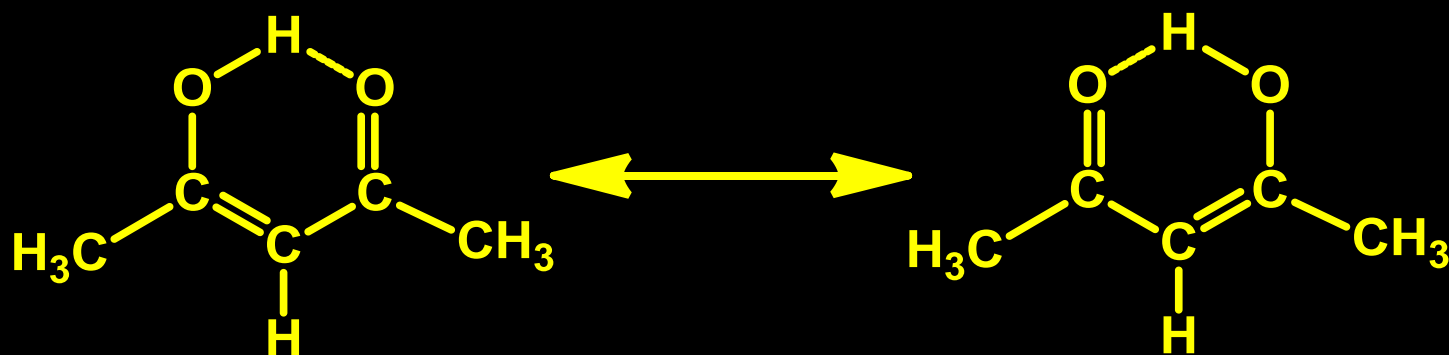
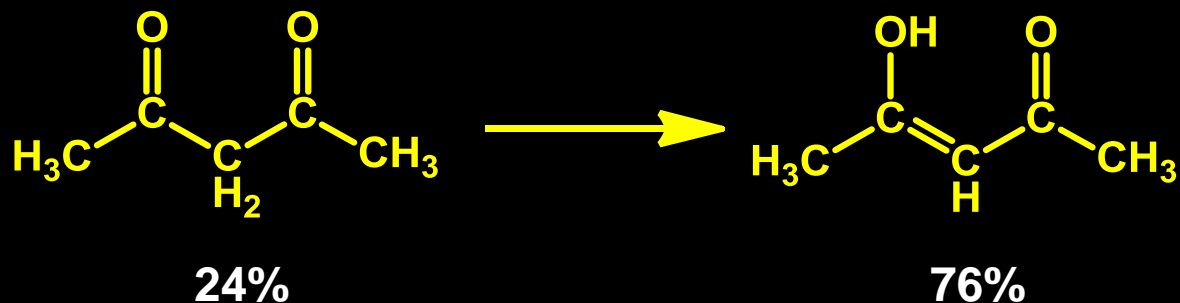
单羰基化合物



以醛（酮）式为主

## ➤ 醛（酮）-烯醇式互变异构

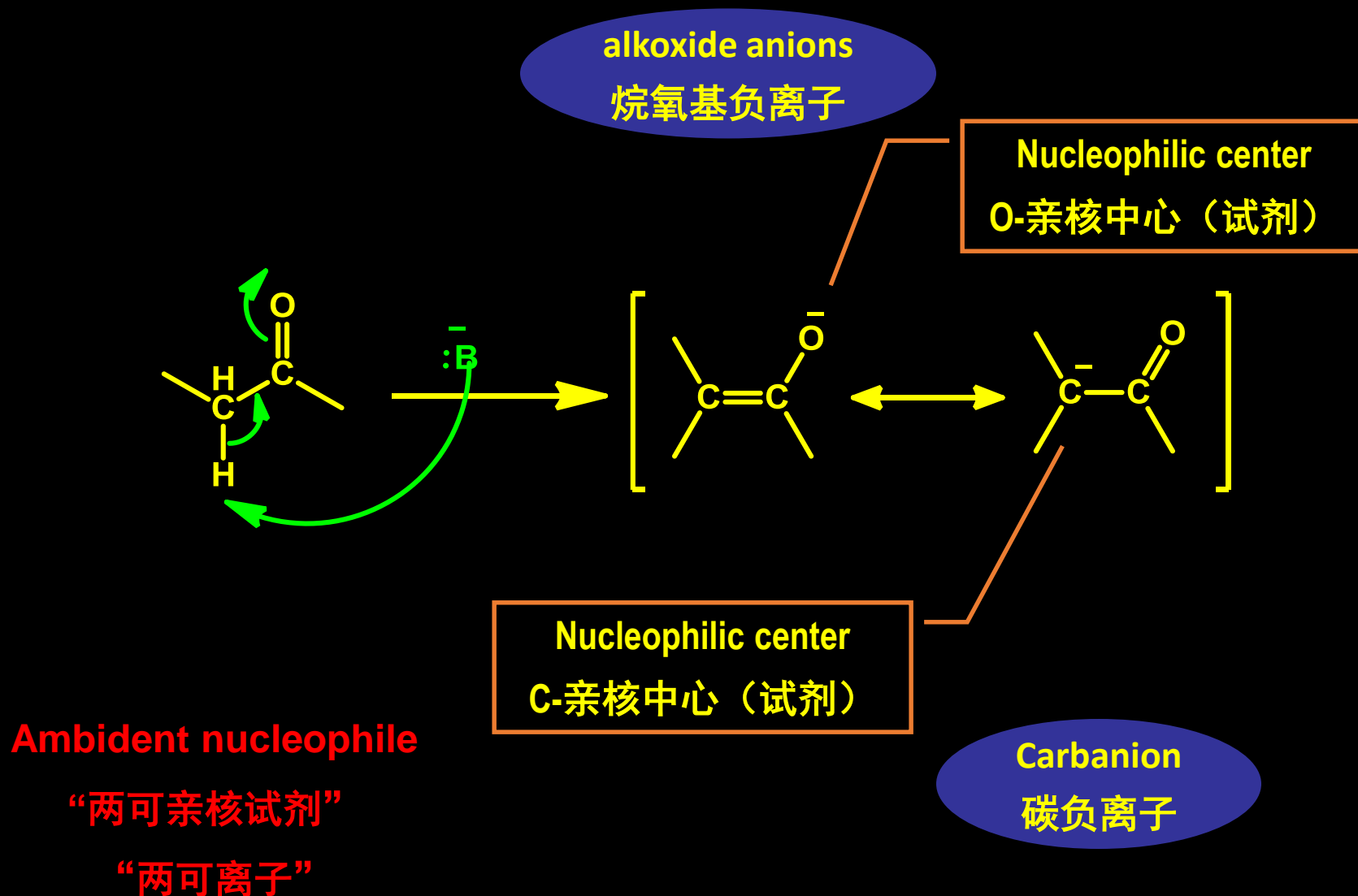
β-二羰基化合物



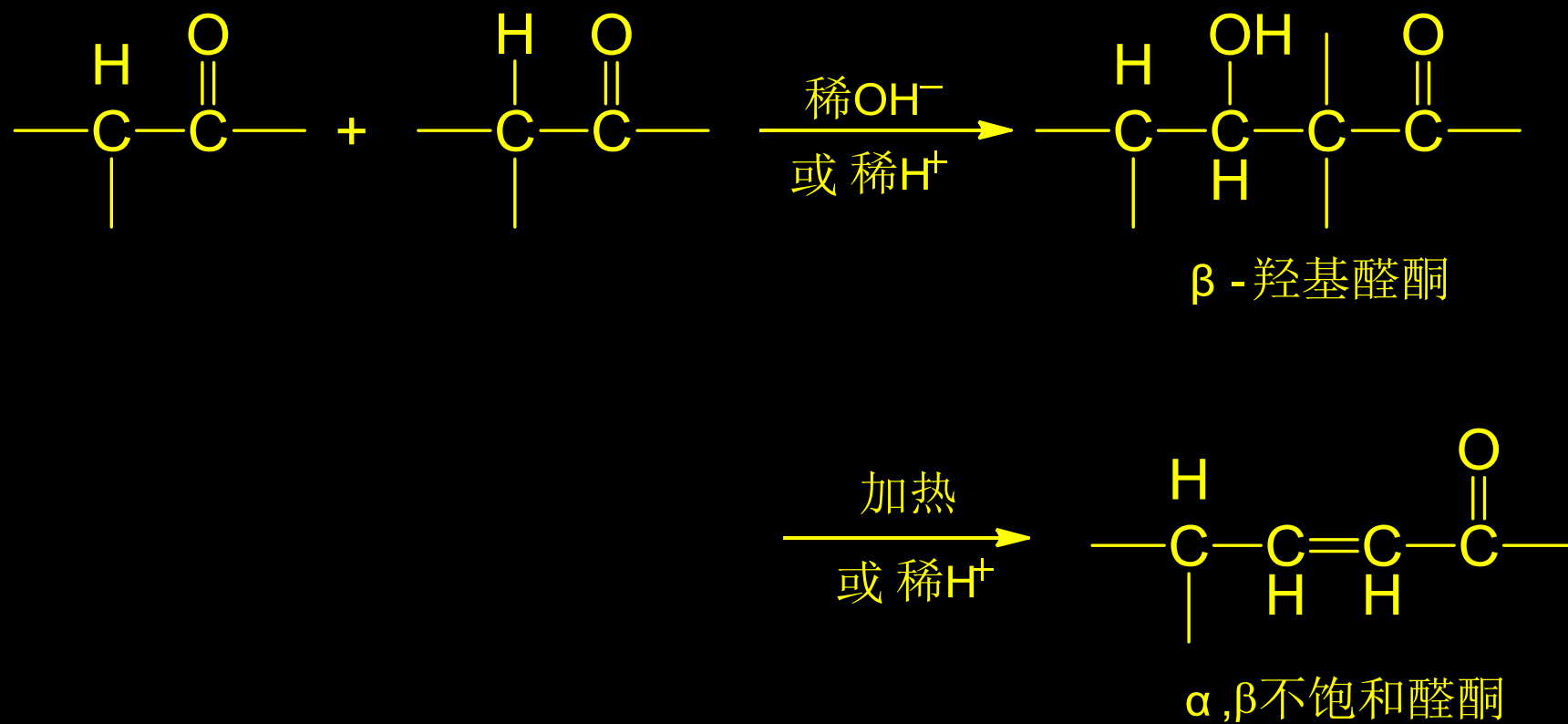
烯醇式含量增大



## ➤ 醛（酮）-烯醇式互变异构

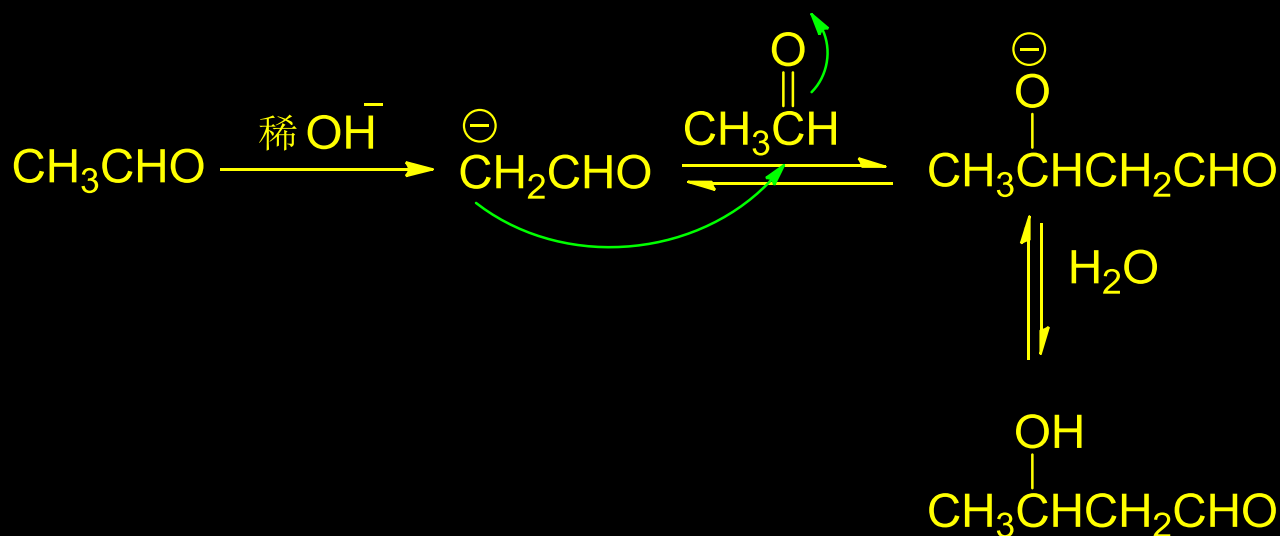
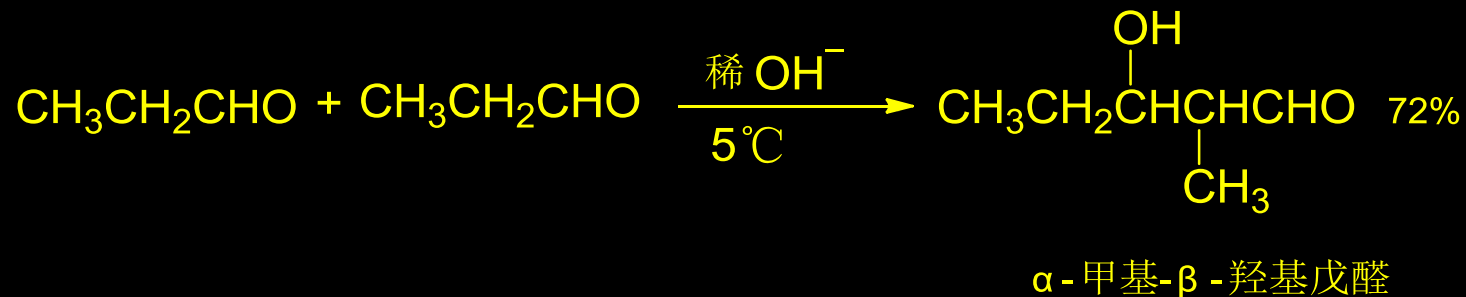
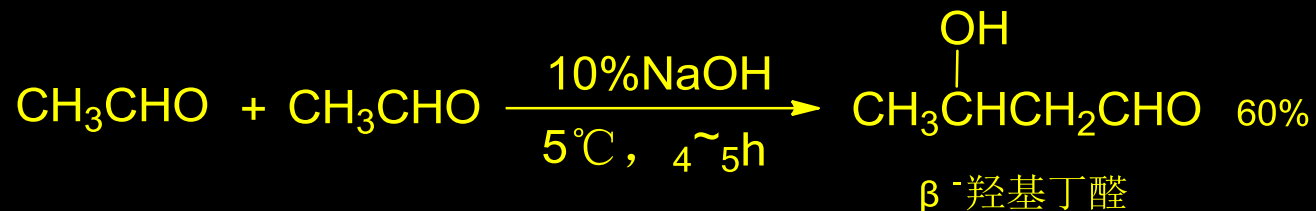


## ➤ 羟醛缩合反应



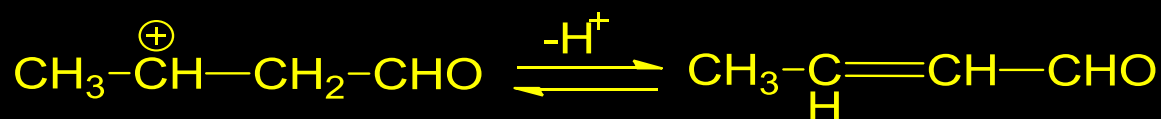
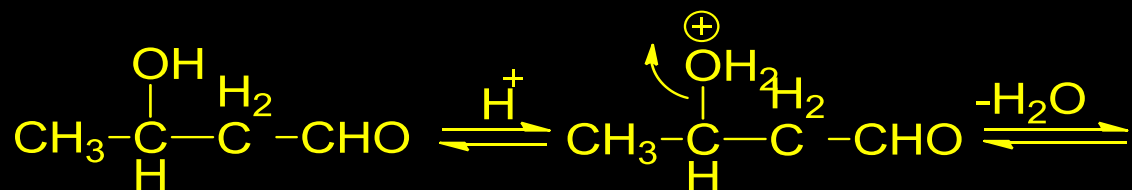
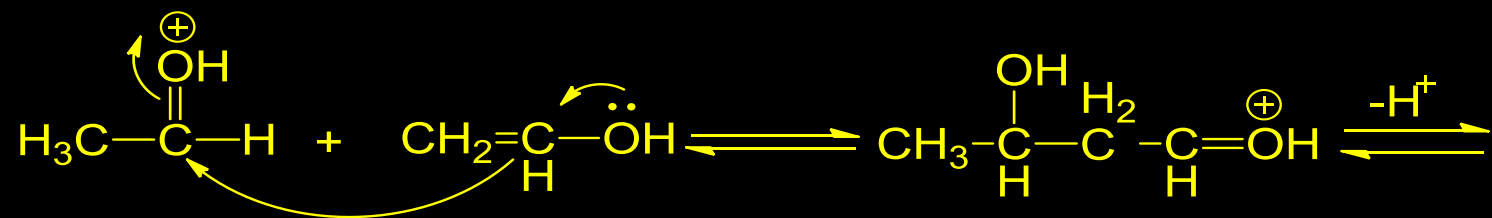
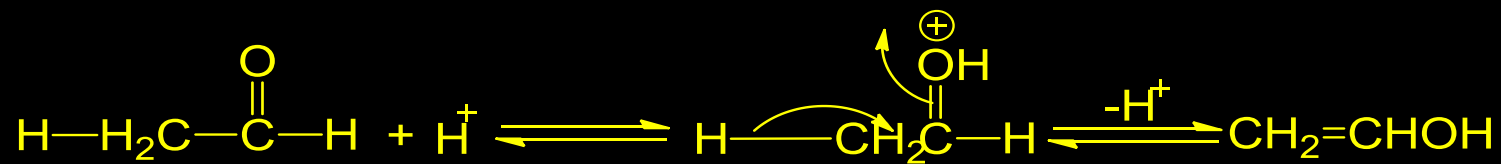
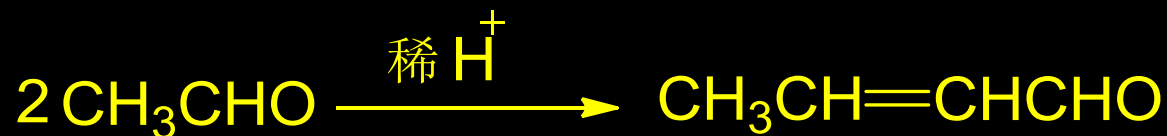
## ➤ 羟醛缩合反应

### 碱催化



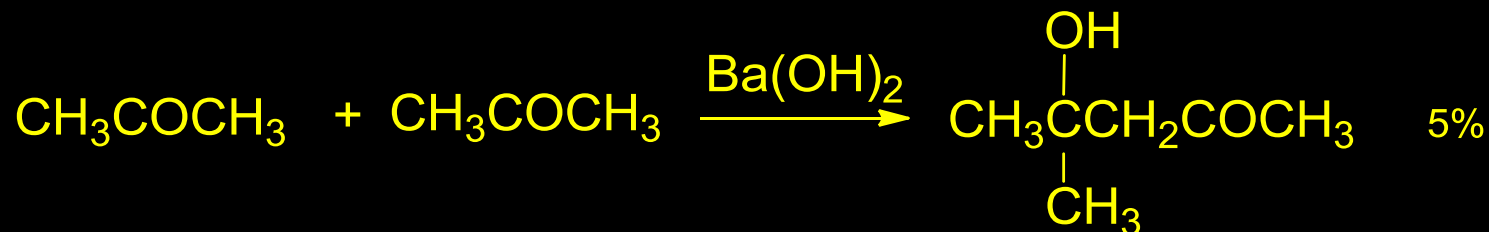
## ➤ 羟醛缩合反应

酸催化



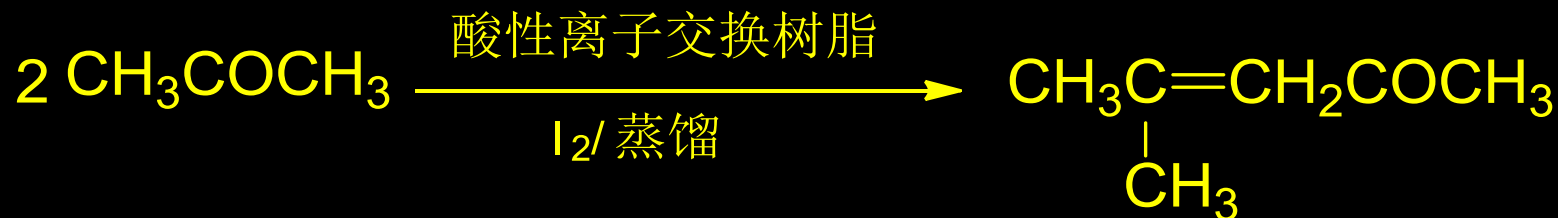
## ➤ 羟醛缩合反应

### B. 酮的羟醛缩合反应



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

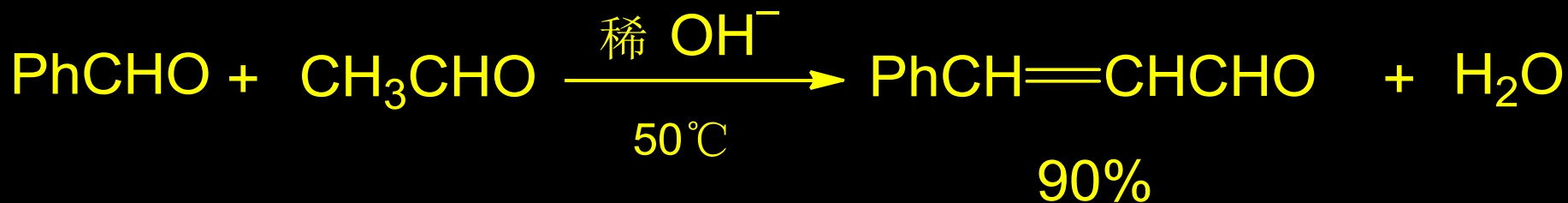


## ➤ 羟醛缩合反应

### 交叉羟醛缩合反应

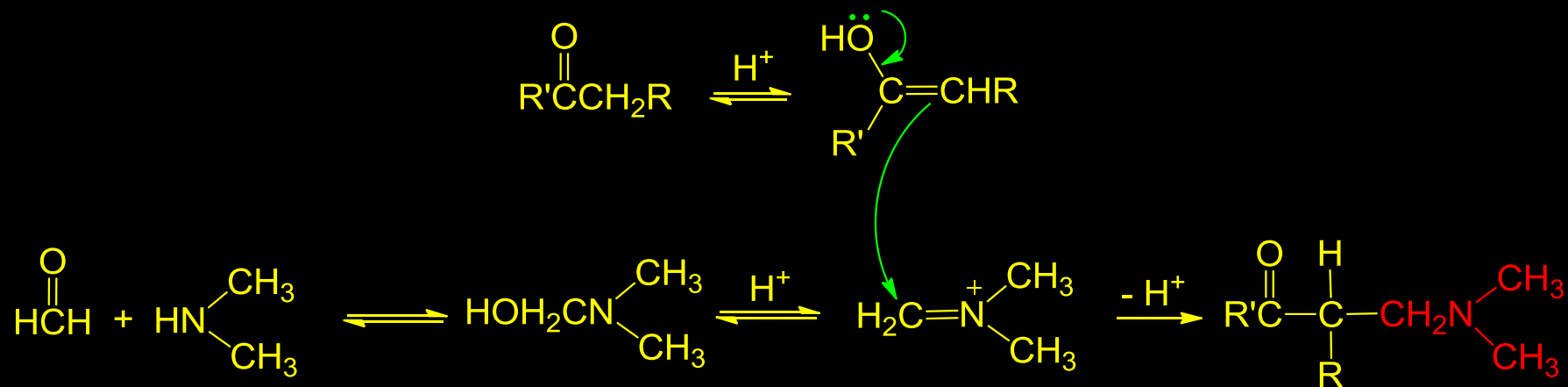
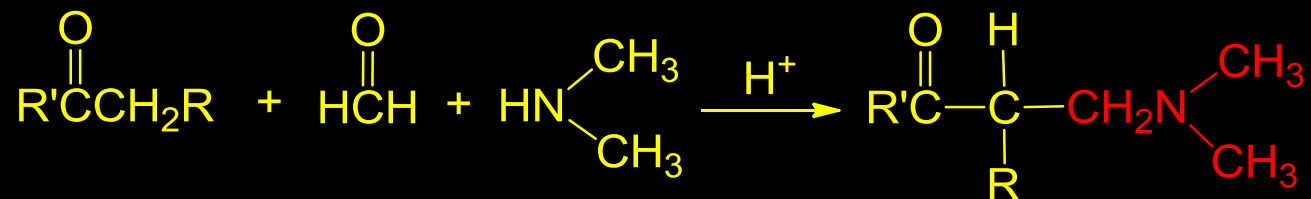


Claisen-Schmidt反应（克莱森-斯密特反应）不含 $\alpha$ -H的反应物（芳香醛、甲醛）与碱混合，将含 $\alpha$ -H的醛酮慢慢滴加至混合物

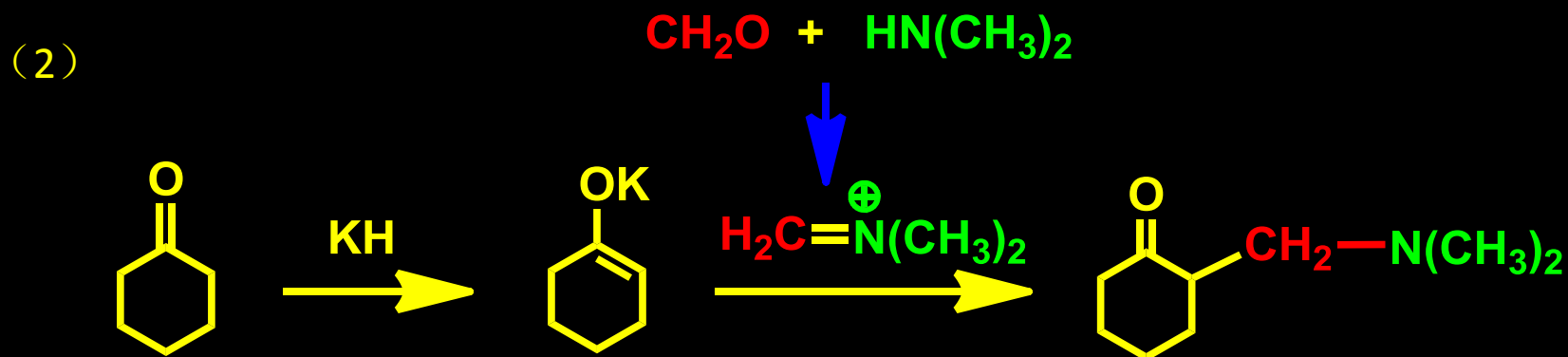
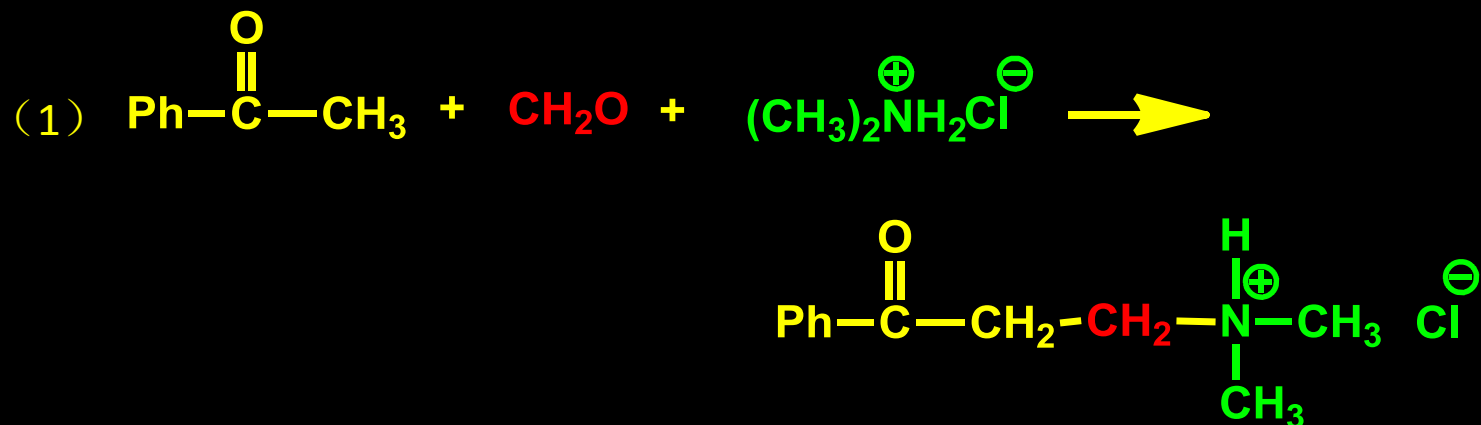


肉桂醛，苄叉基乙醛， $\beta$ -苯基丙烯醛

## ➤ 胺甲基(Mannich曼尼希)化反应



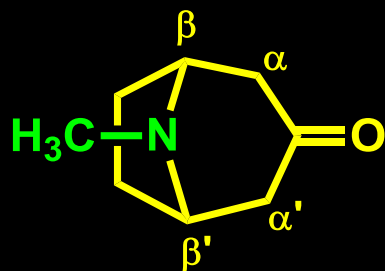
➤ 胺甲基 (Mannich 曼尼希) 化反应





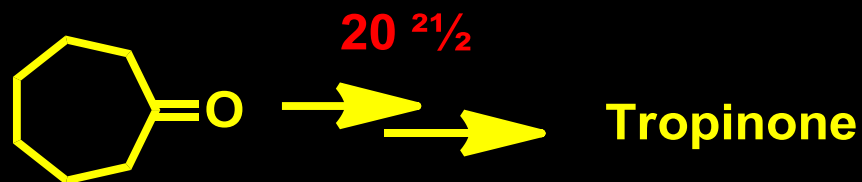
## ➤ 胺甲基(Mannich曼尼希)化反应

例: Tropinone的合成(托品酮或颠茄酮)

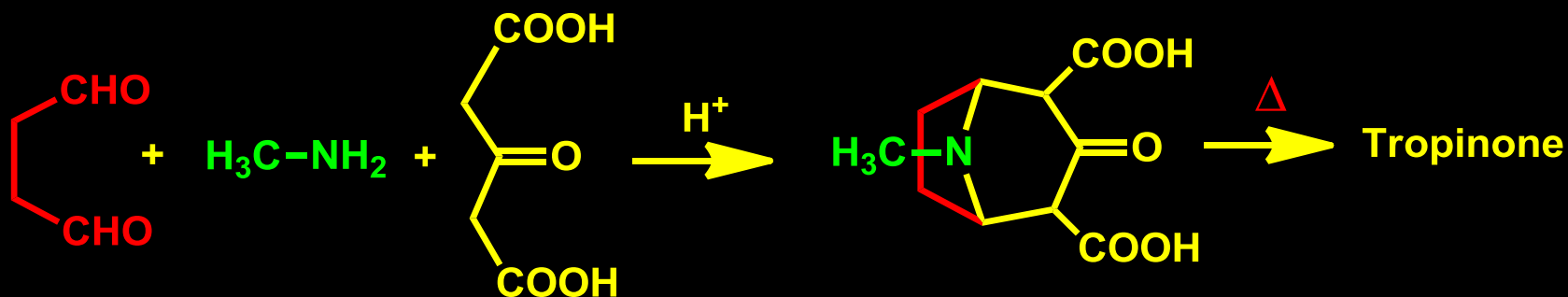


Tropinone

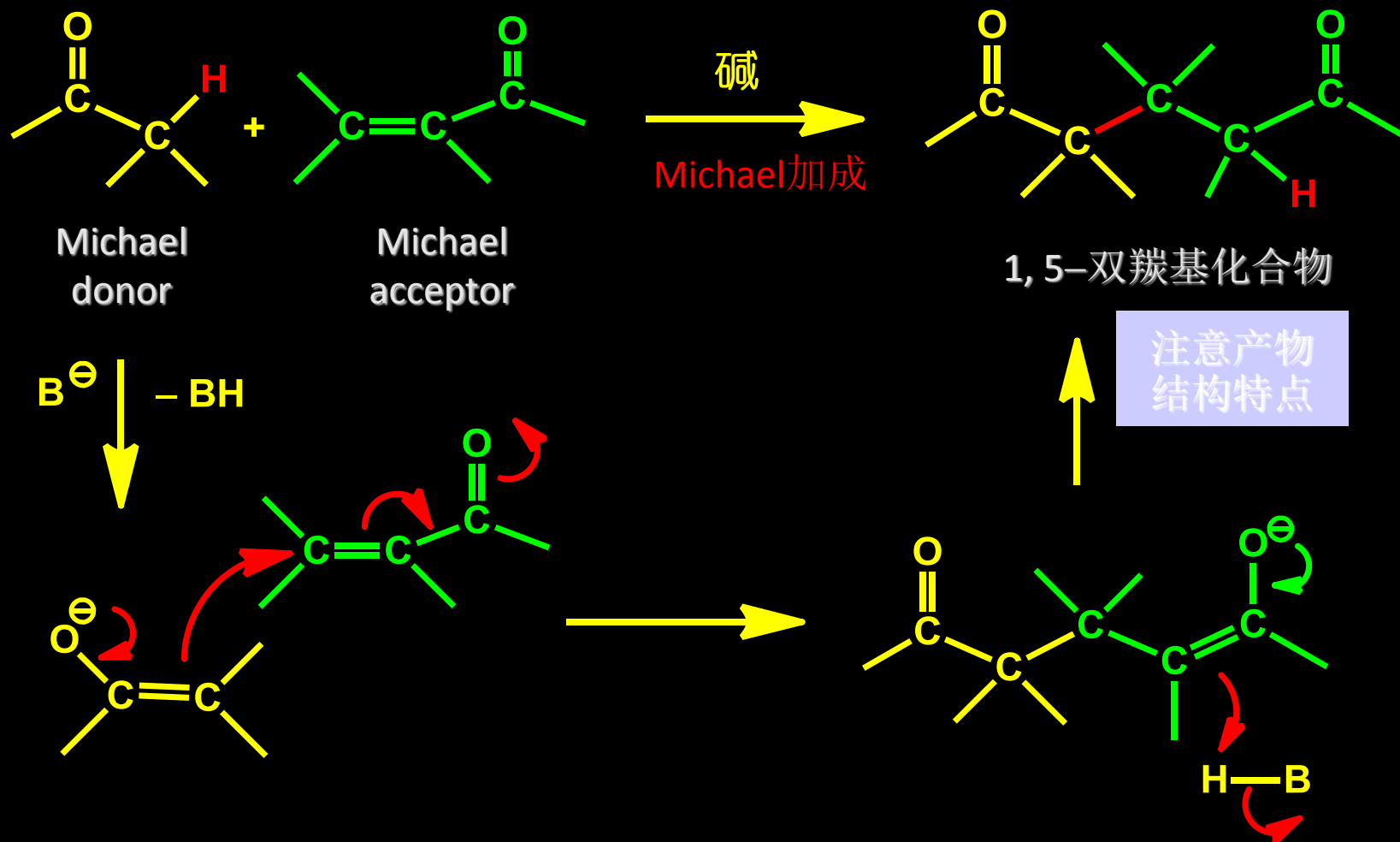
1902年 Willstatter



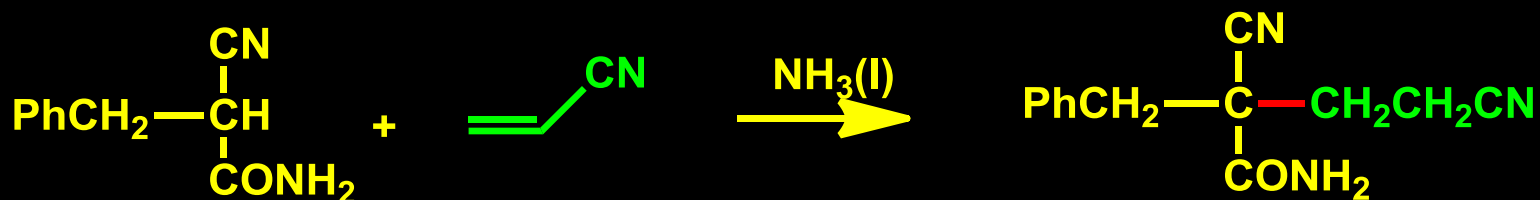
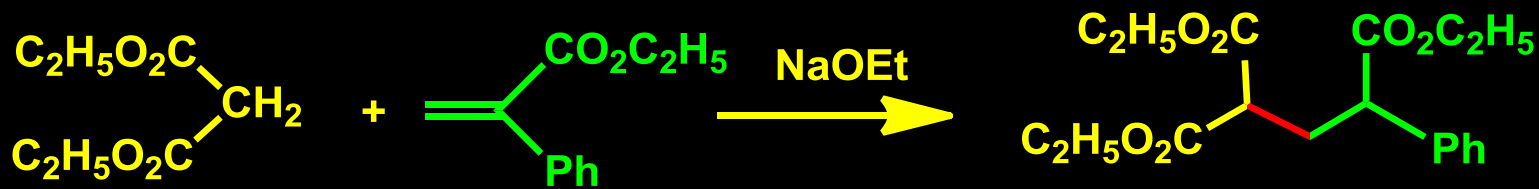
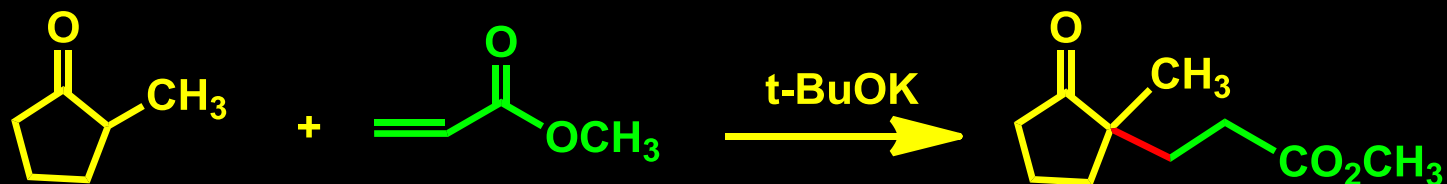
1912 年Mannich 反应出现; 1917 年Robinson用于合成Tropinone



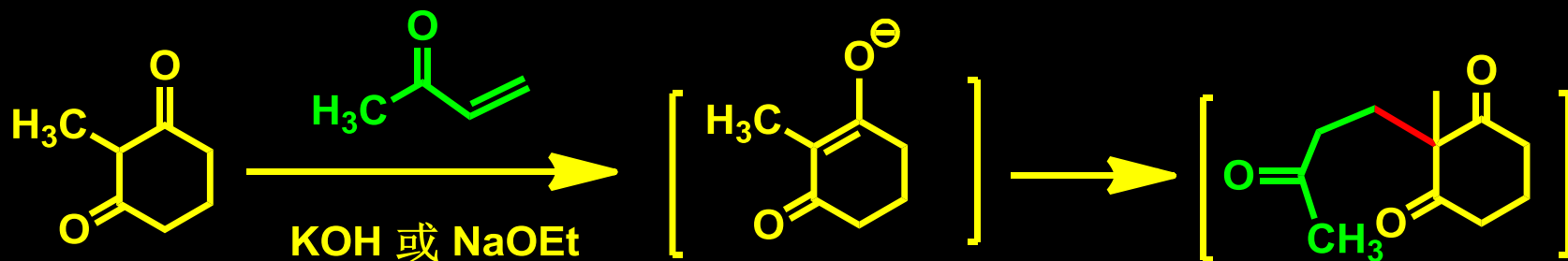
## ➤ Michael 加成反应



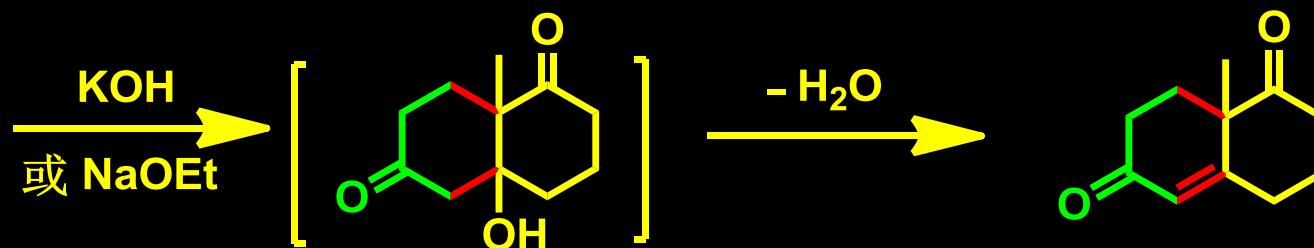
## ➤ Michael 加成反应



## ➤ Robinson 增环反应



Michael 加成



分子内醇醛缩合

六元环状烯酮

Robinson 增环

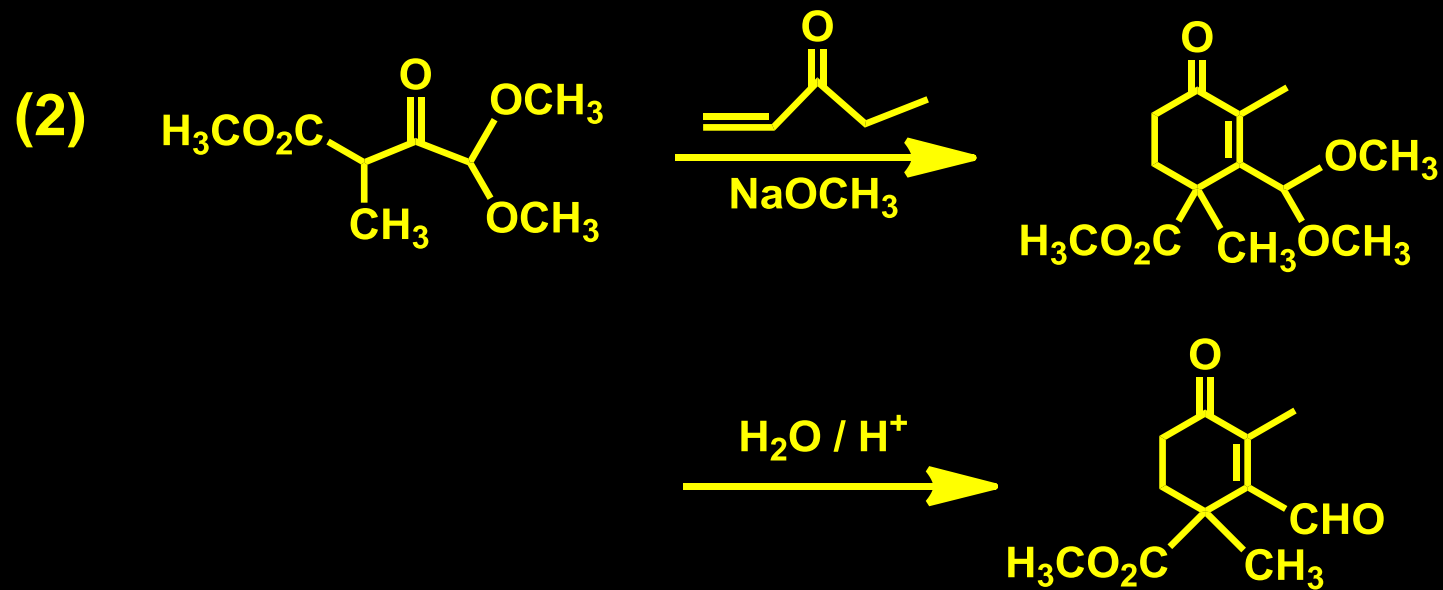
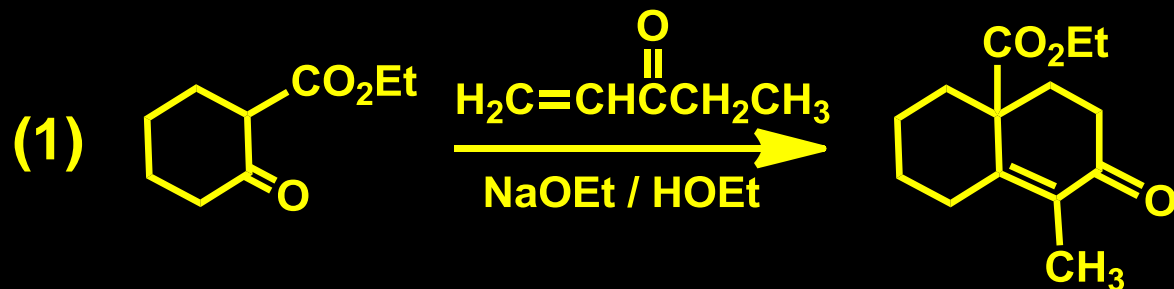
醛、酮 +  $\alpha, \beta$ -不饱和酮

1. Michael 加成

2. 分子内醇醛缩合

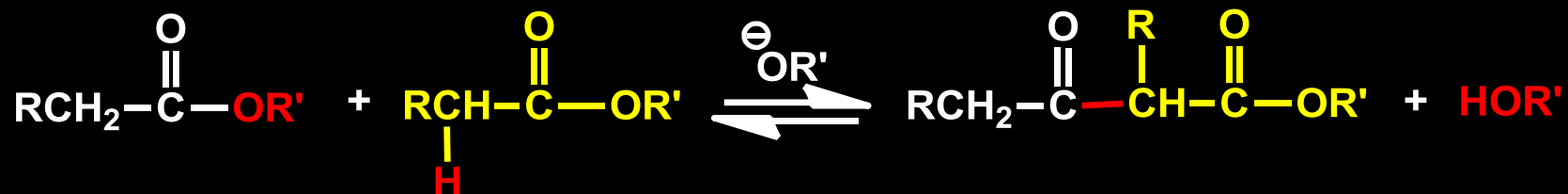
六元环状烯酮

## ➤ Robinson 增环反应



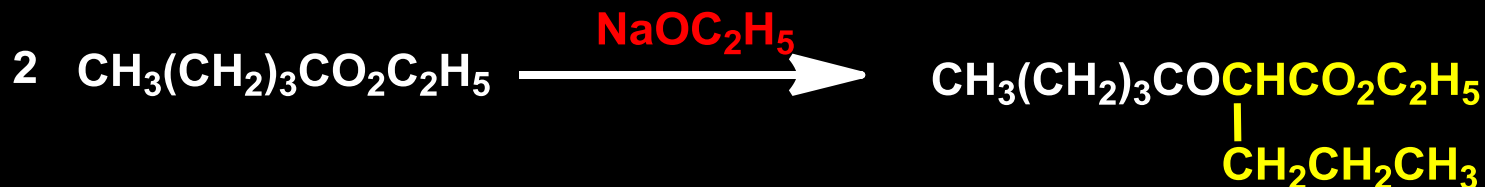
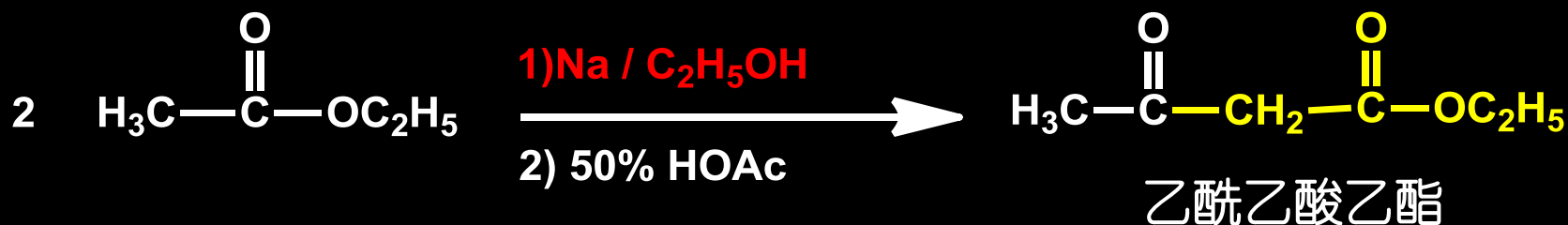
## ➤ 酯缩合反应

Claisen (酯) 缩合 (两个相同酯之间的缩合)



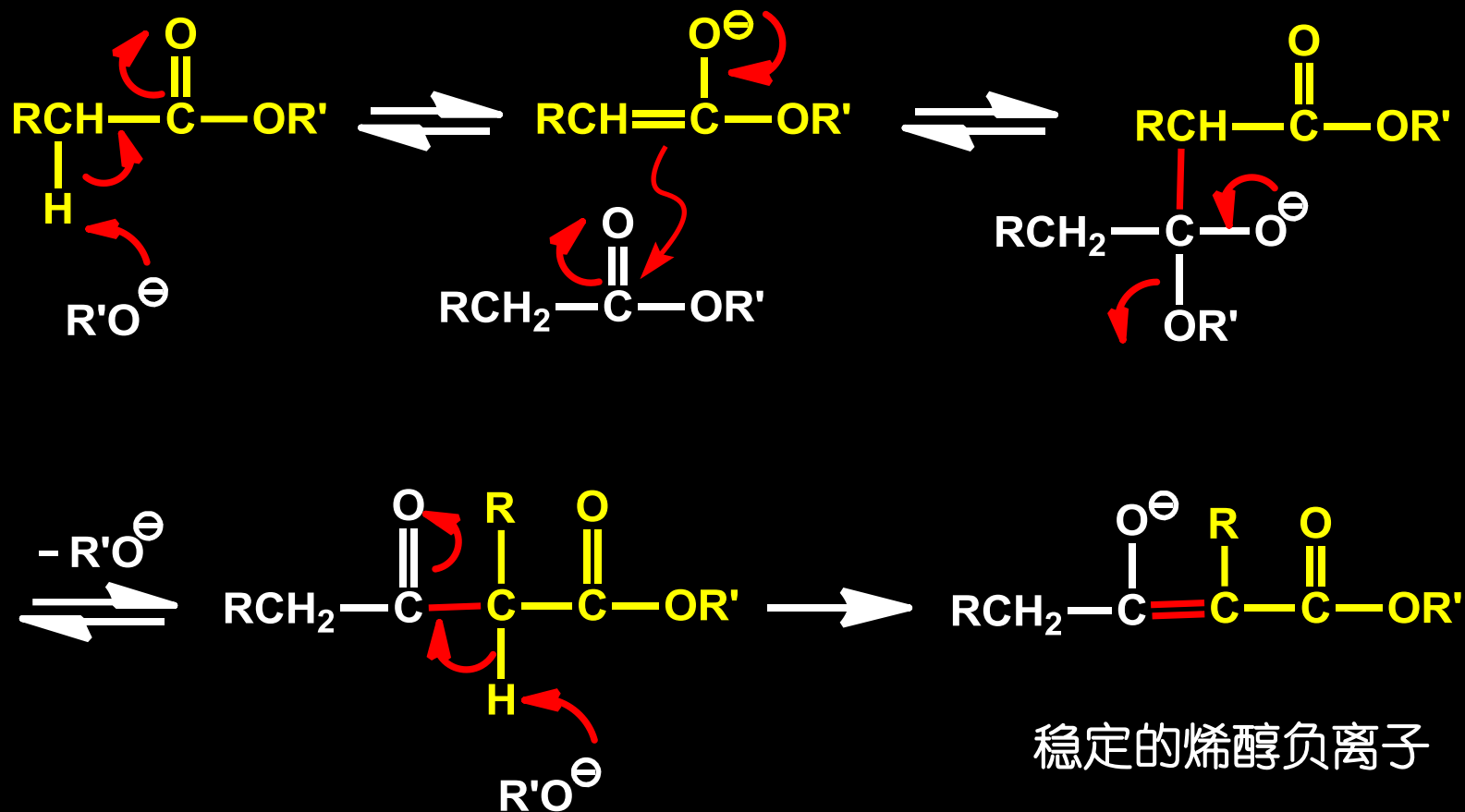
β-羰基酯  
(1, 3-二羰基类化合物)

➤ Claisen 缩合举例:



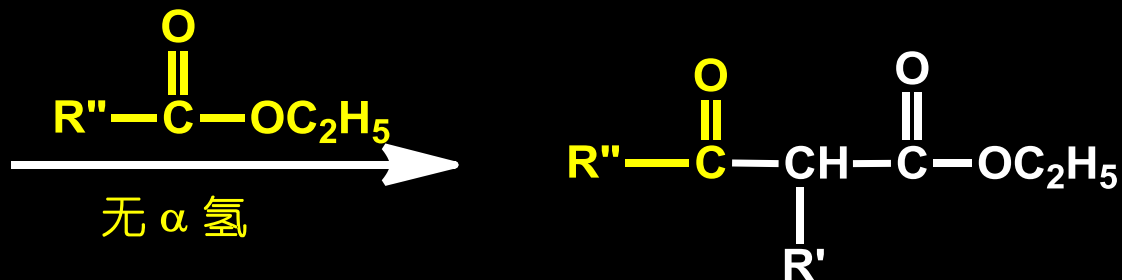
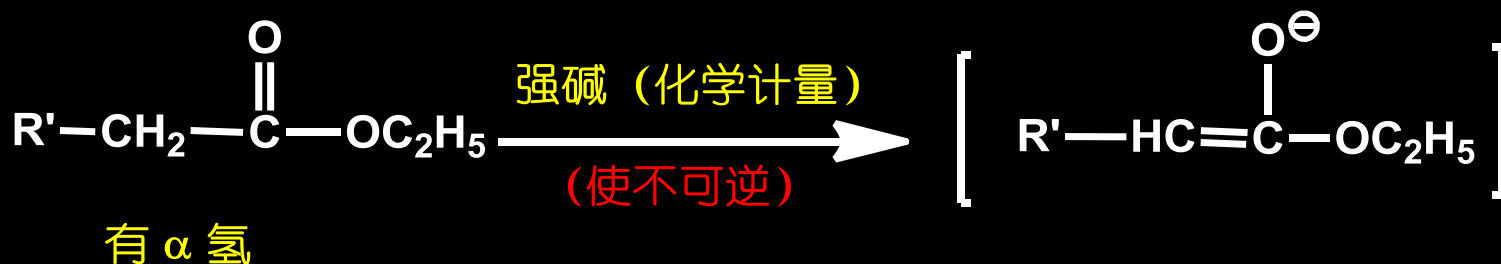
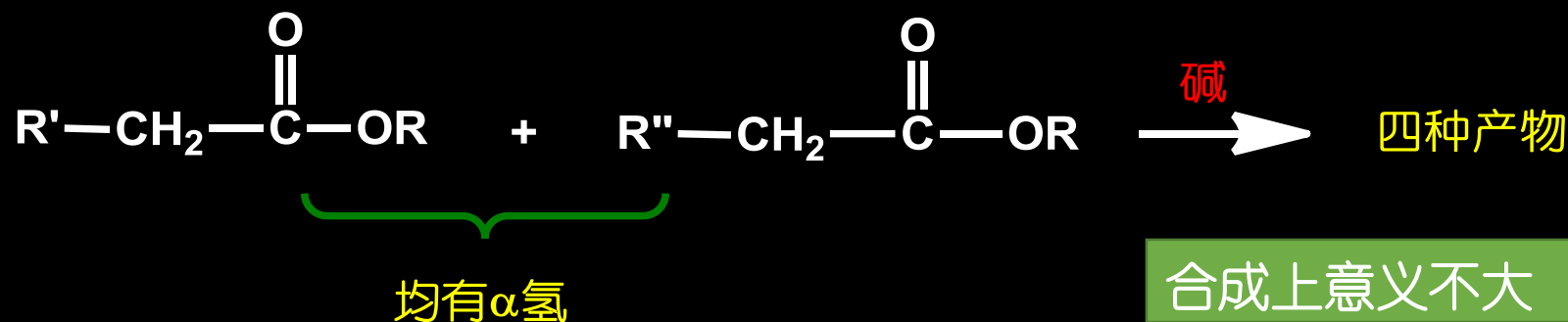
## ➤ 酯缩合反应

### Claisen 缩合机理



## ➤ 酯缩合反应

交叉酯缩合（两个不同酯之间的缩合）



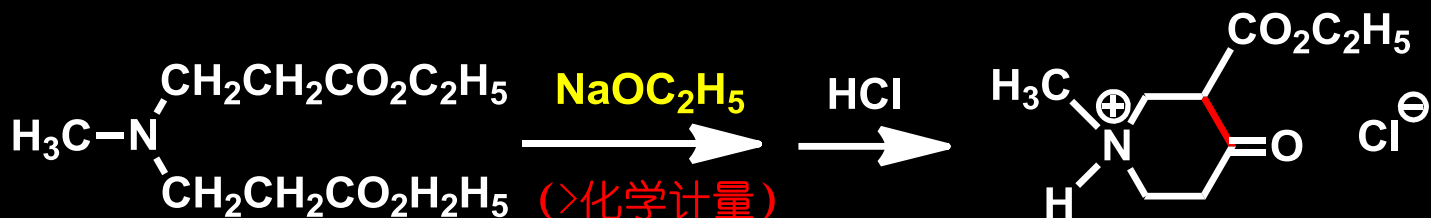
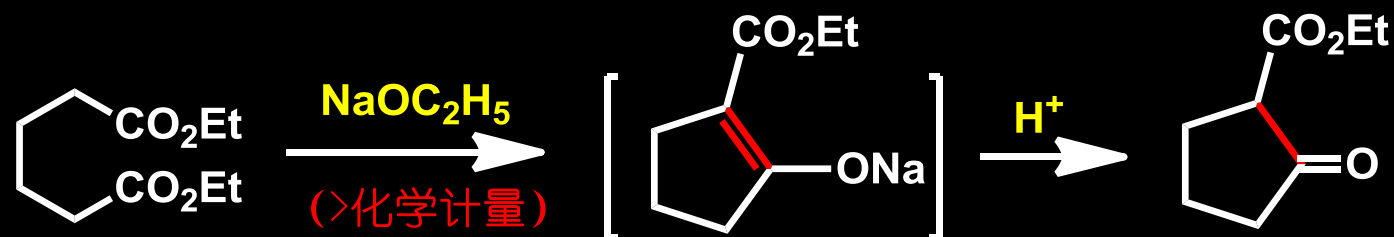
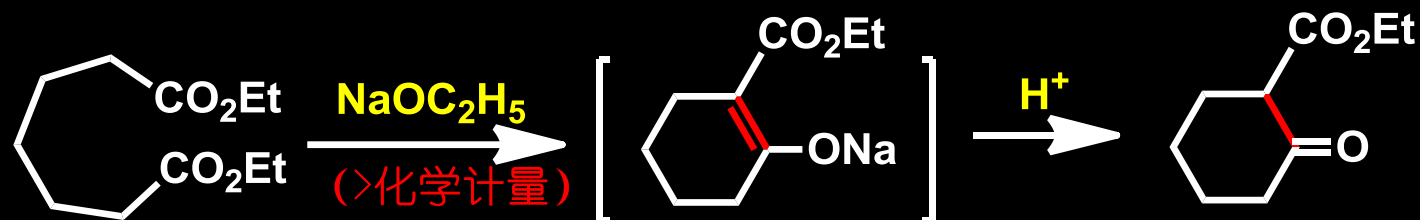
产物单一  
有合成意义



## ➤ 酯缩合反应

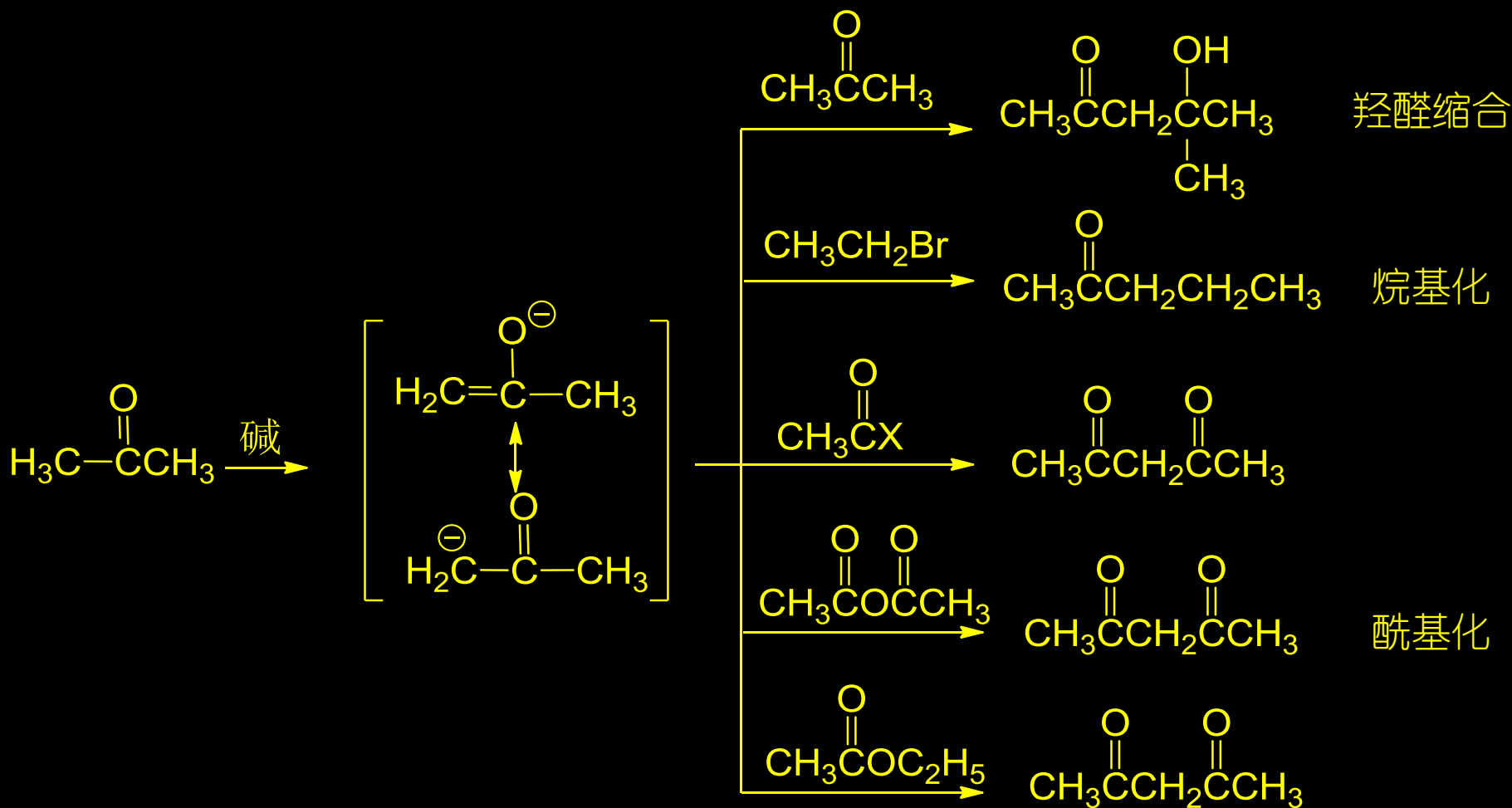
Dieckmann 缩合 (分子内酯缩合)

对称二羧酸酯的 Dieckmann 缩合

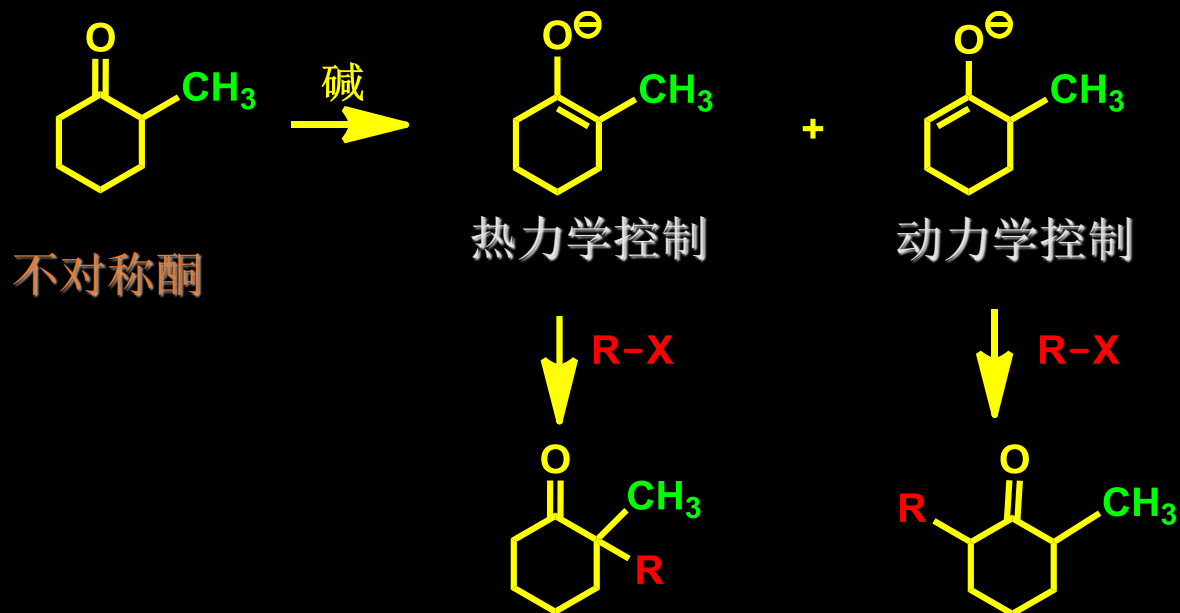
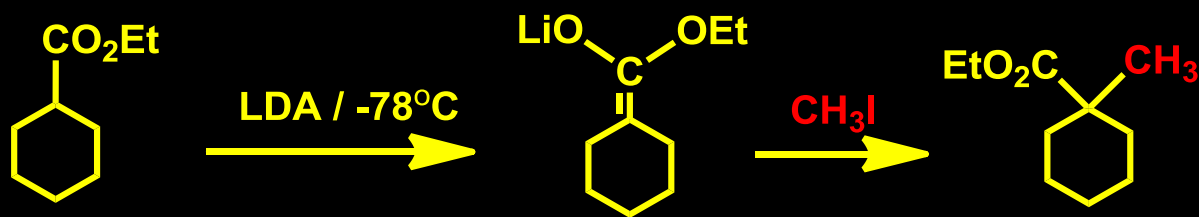
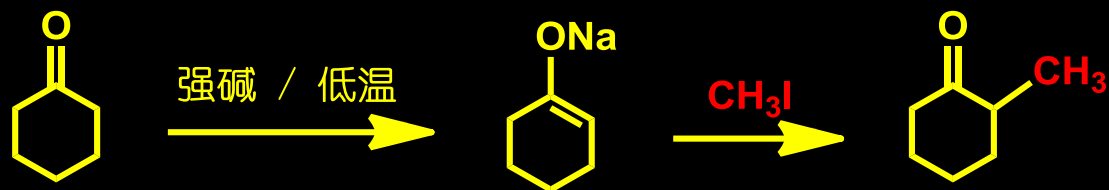


碱为催化量时反应可逆

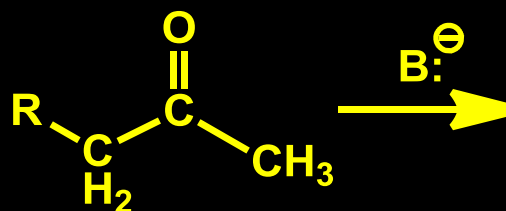
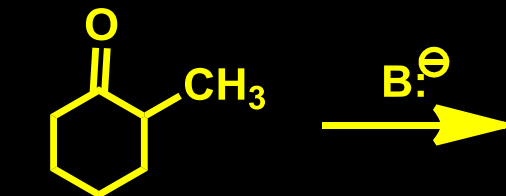
## ➤ 碳负离子的烷基化、酰基化反应



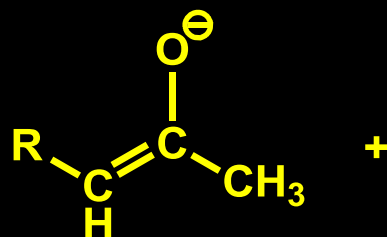
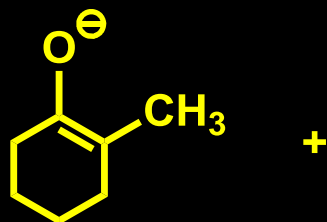
## ➤ 碳负离子的烷基化



# 不对称酮的烯醇负离子化

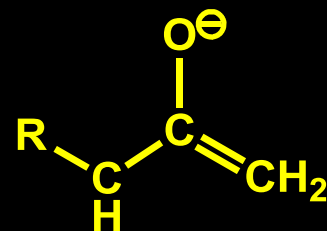
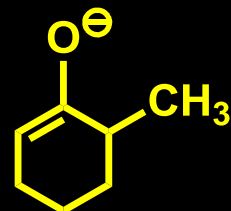


生成条件



弱碱  
常温或加热  
强碱时酮过量  
(使可逆)

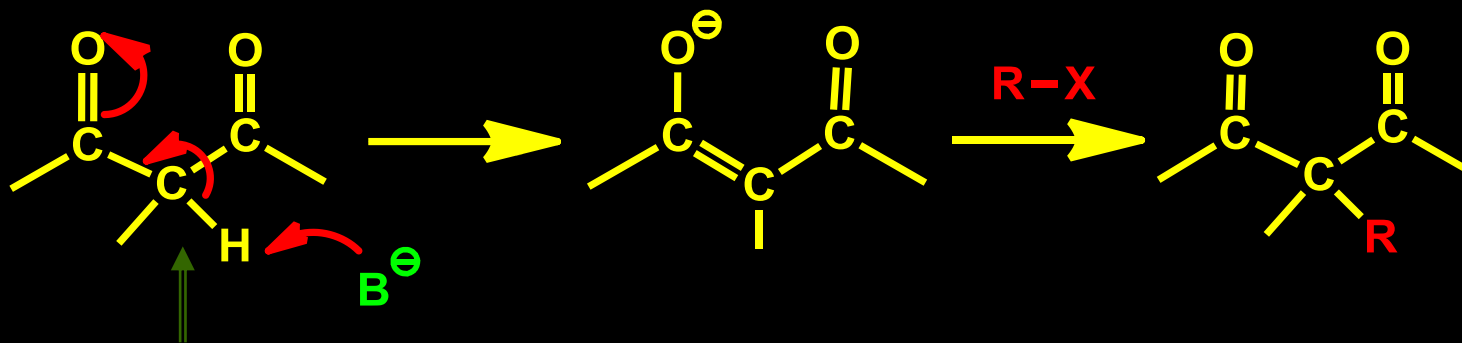
热力学控制



强碱  
低温  
酮不过量  
(使不可逆)

动力学控制

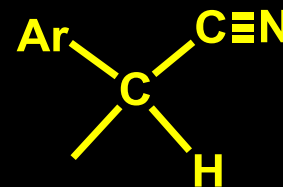
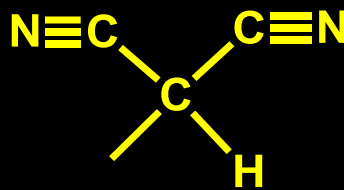
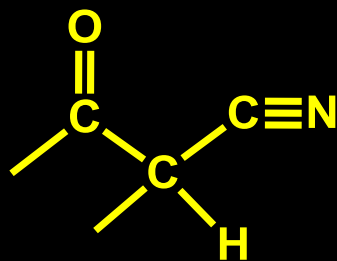
## ➤ $\beta$ -二碳基化合物在有机合成的应用

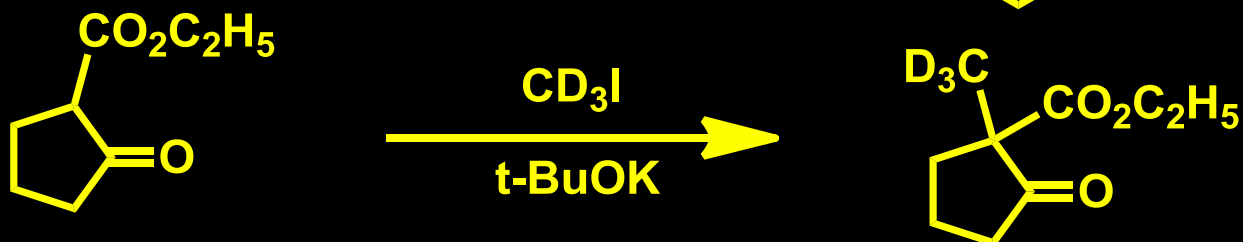
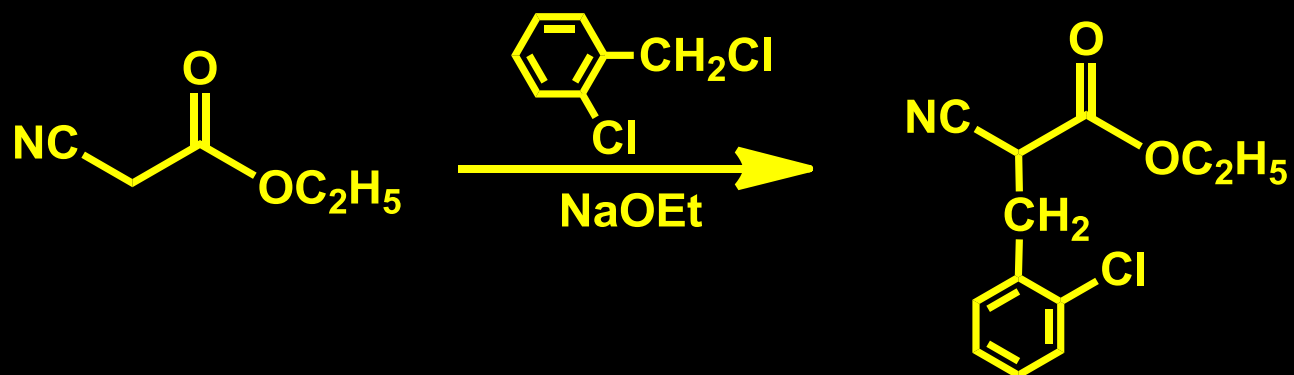
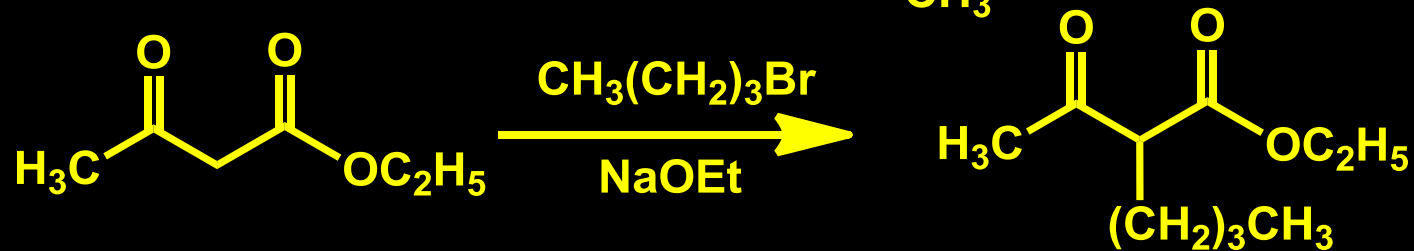
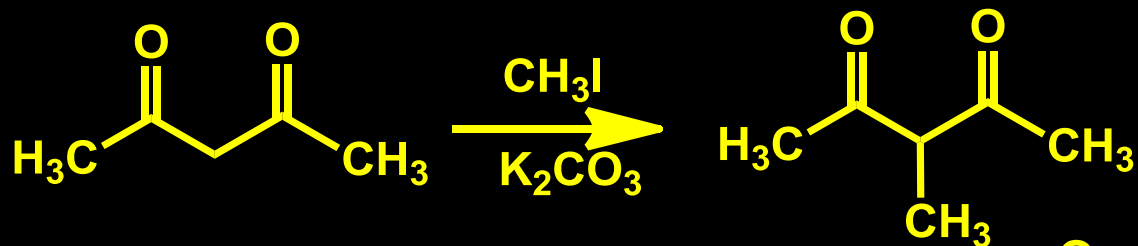


双活化位置，反应优先发生

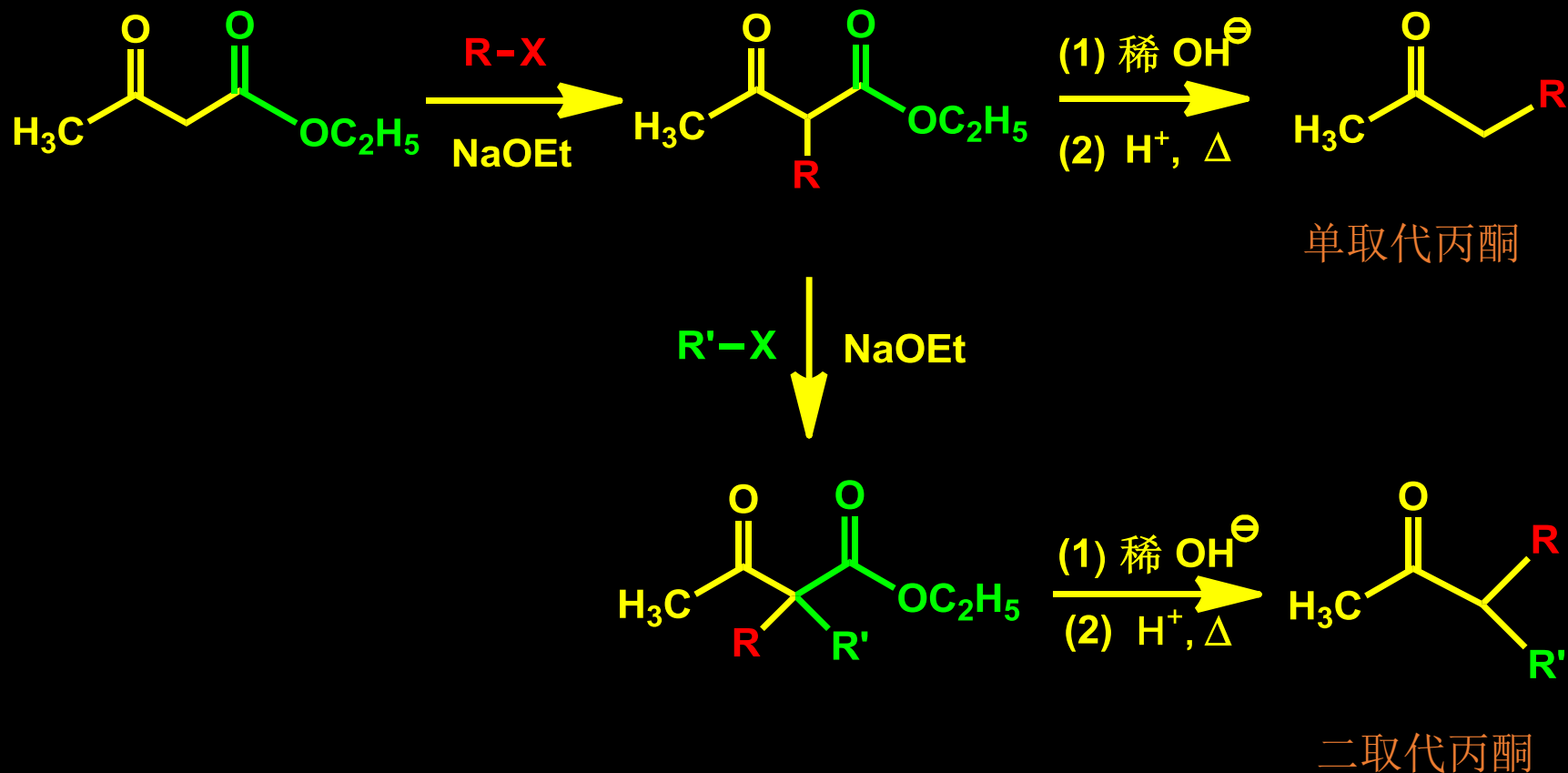
其它活化基团如：  $-CN$ ，  $-NO_2$ ，  $-Ar$

双活化例子

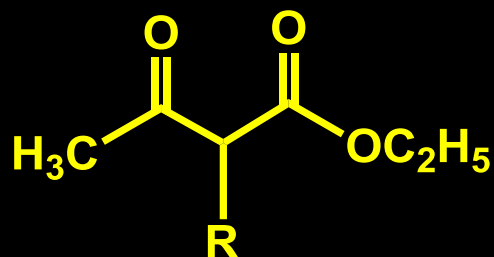




## ➤ 乙酰乙酸乙酯在有机合成的应用

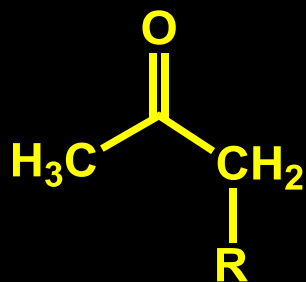


## 酮式水解和酸式水解



酮式水解

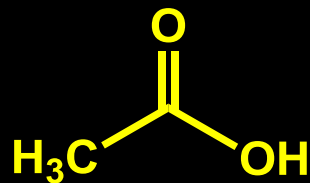
(1) 稀  $\text{OH}^\ominus$   
(2)  $\text{H}^+$ ,  $\Delta$



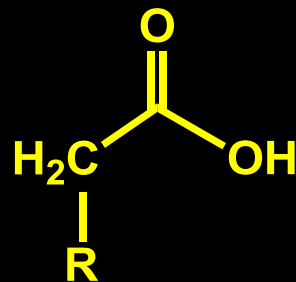
取代丙酮

酸式水解

(1) 浓  $\text{OH}^\ominus$   
(2)  $\text{H}^+$ ,



+

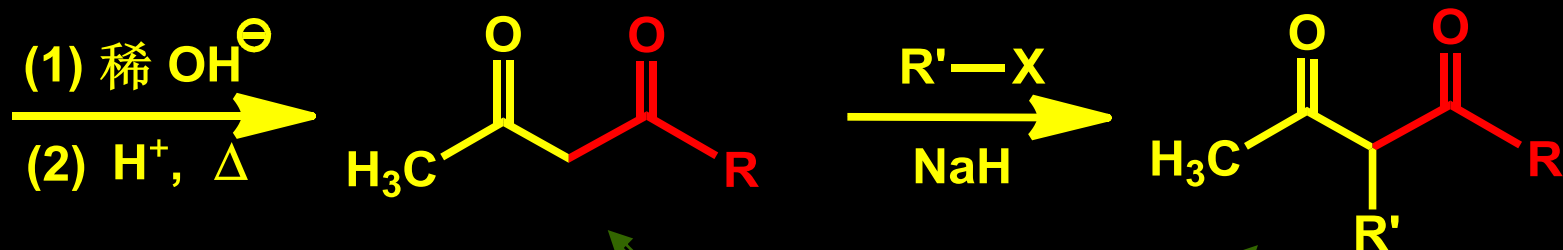
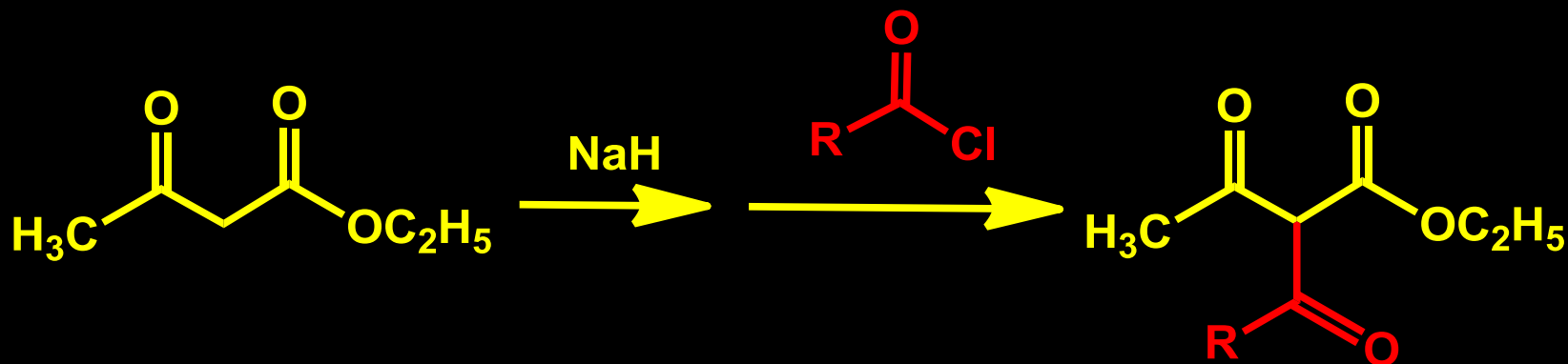


取代乙酸

合成上可用于制备取代乙酸



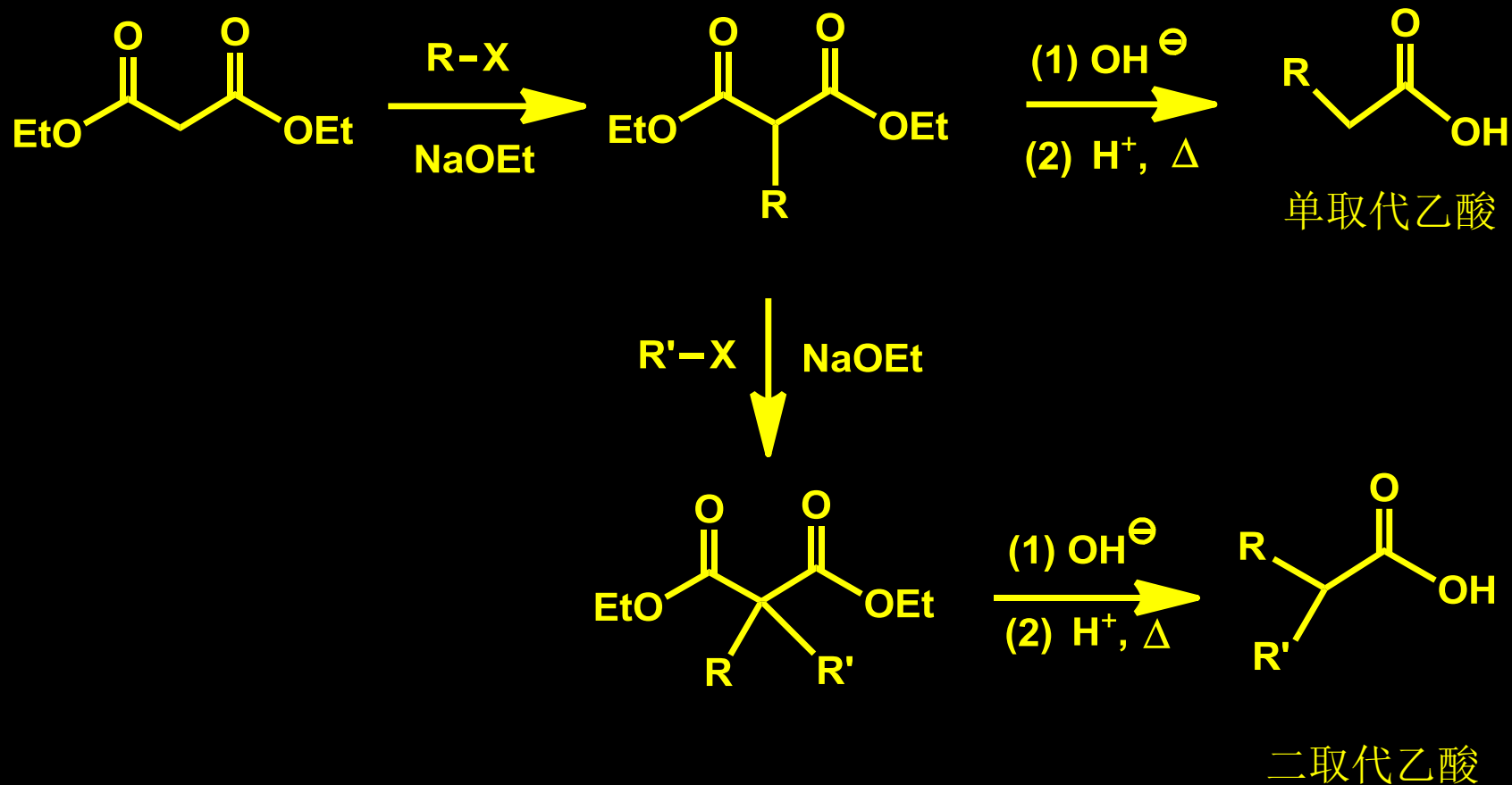
应用：通过酰基化制备  $\beta$ -二酮类化合物



$\beta$ -二酮类化合物

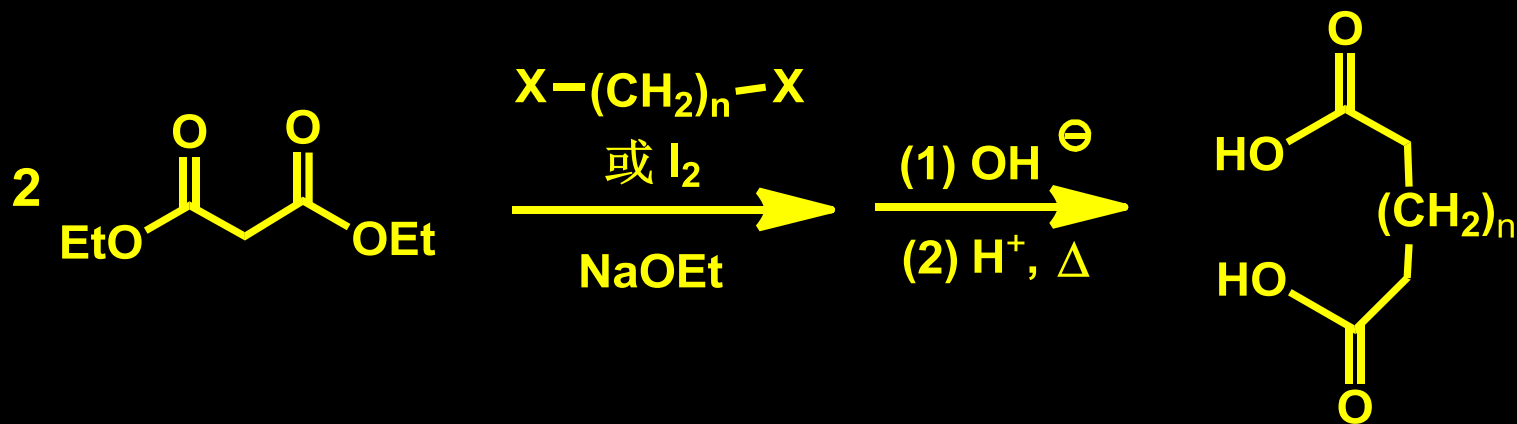
## ➤ 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

制备取代乙酸



## ➤ 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

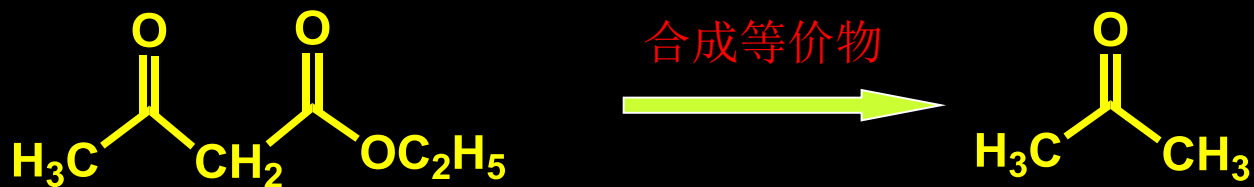
### 制备二元羧酸



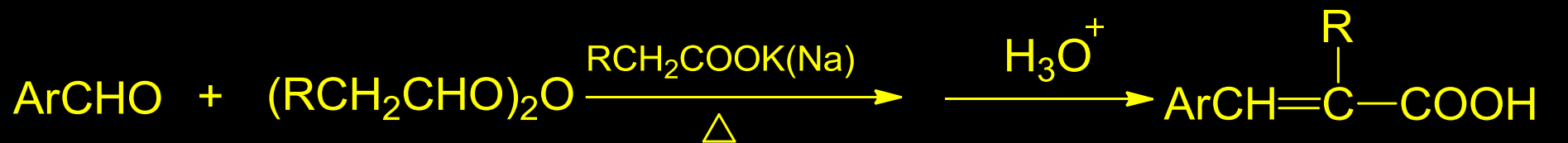
丙二酸二乙酯 : 二卤代烃 = 2 : 1

二元羧酸

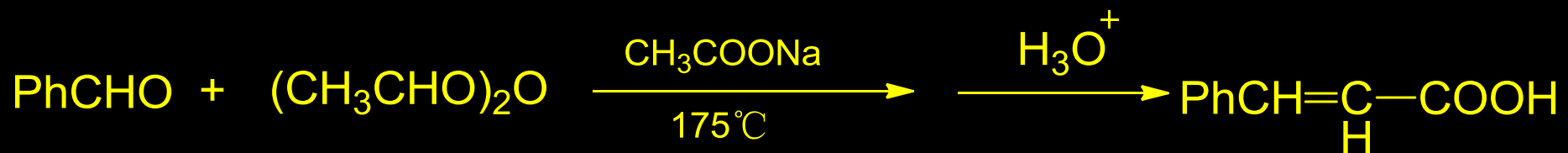
### 小结



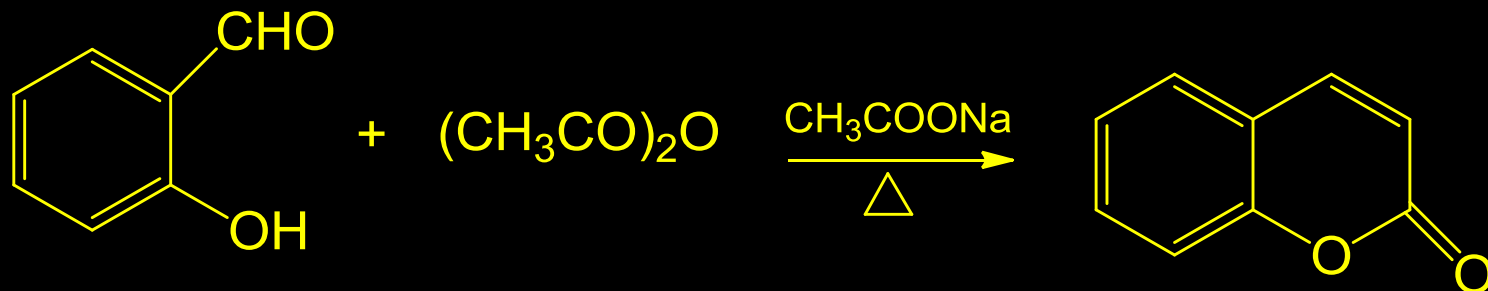
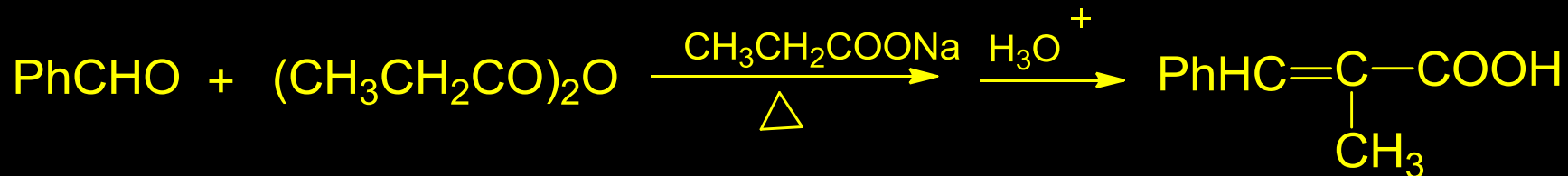
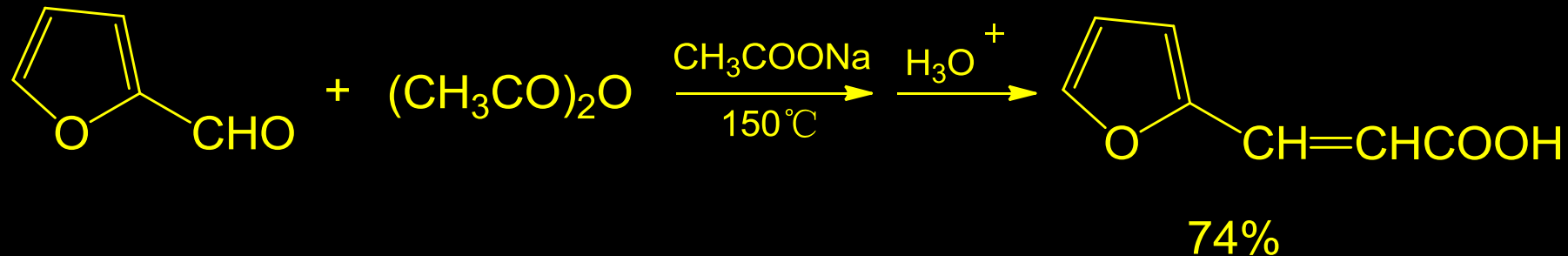
## ➤ Perkin 反应



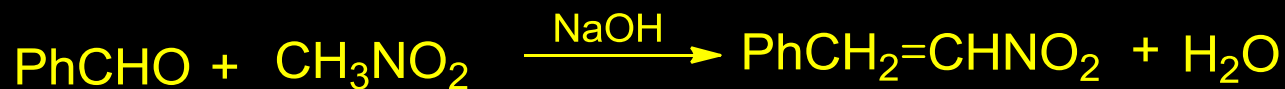
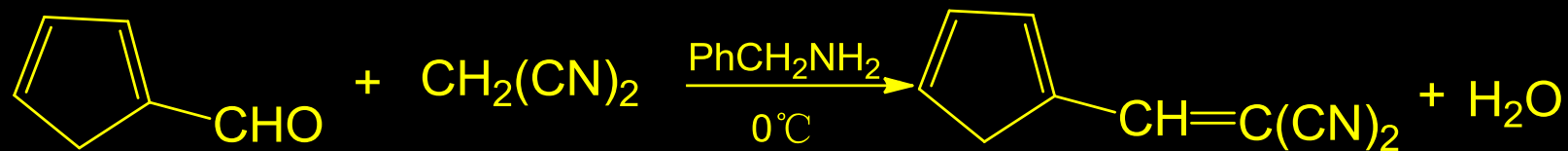
制备 $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和羧酸



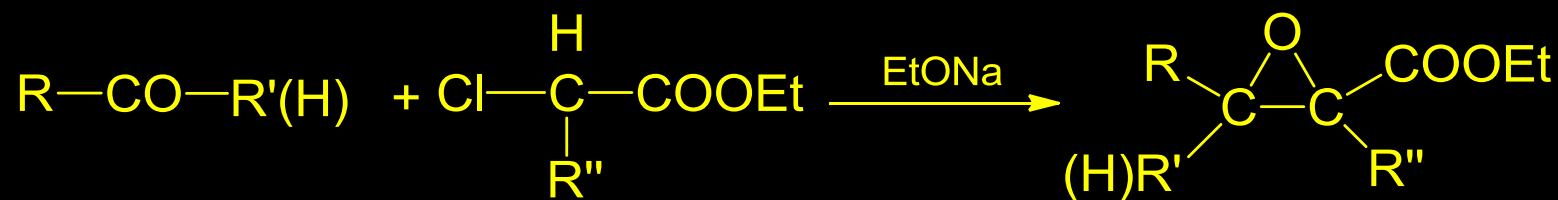
肉桂酸， $\alpha$ -苯基乙酸



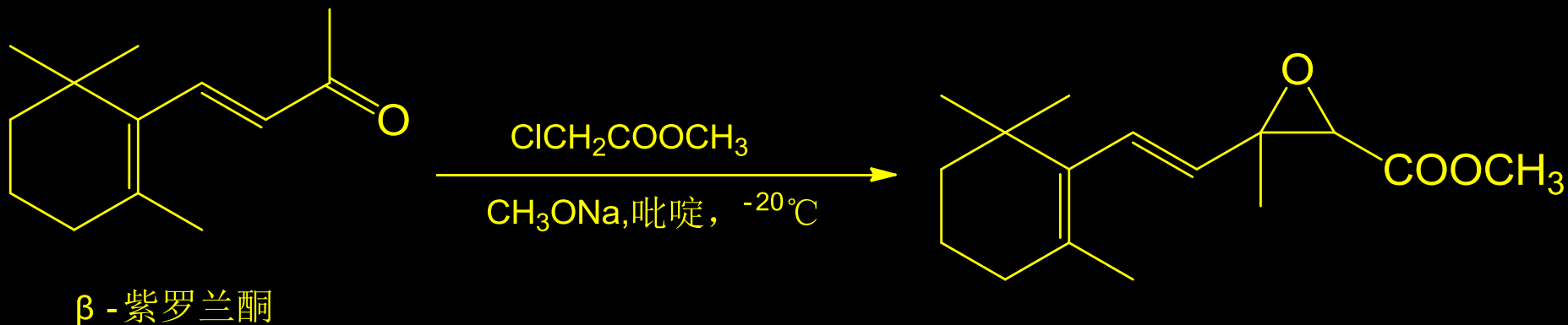
## ➤ Knoevenagel (克脑文格) 反应



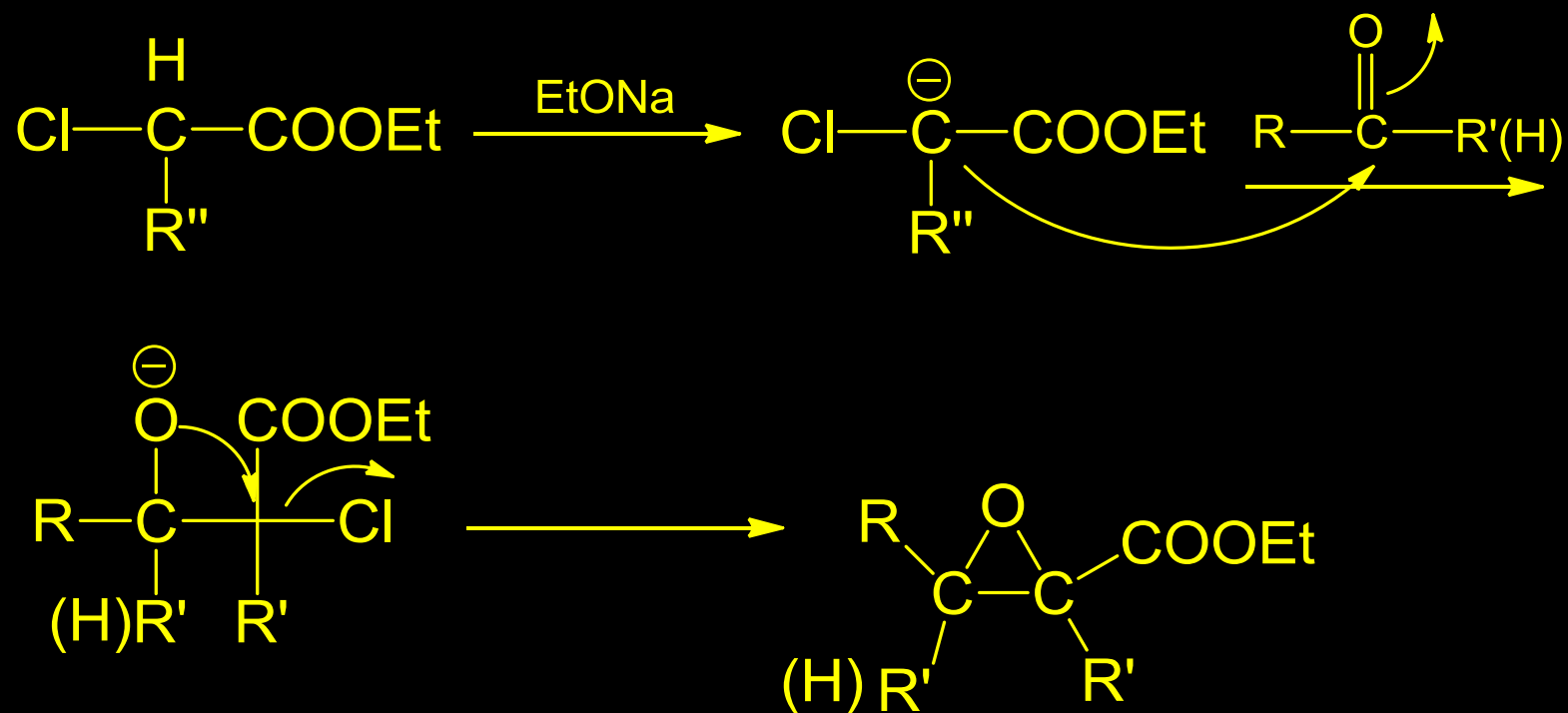
## ➤Darzen (达尔森) 反应



制备 $\alpha, \beta$ -环氧酸酯

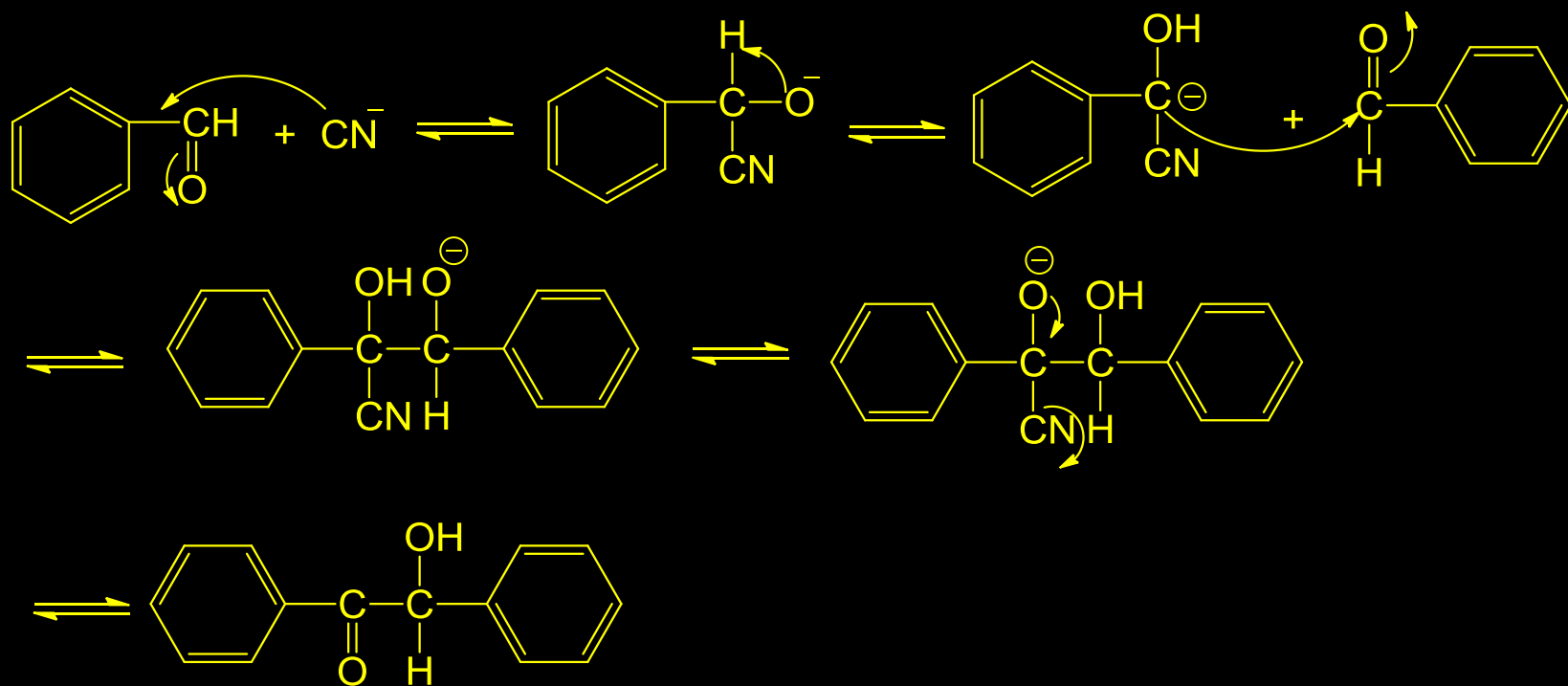
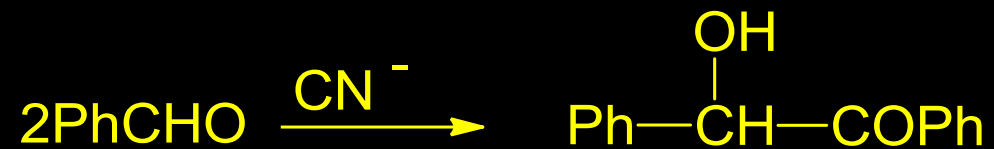


## ➤Darzen (达尔森) 反应

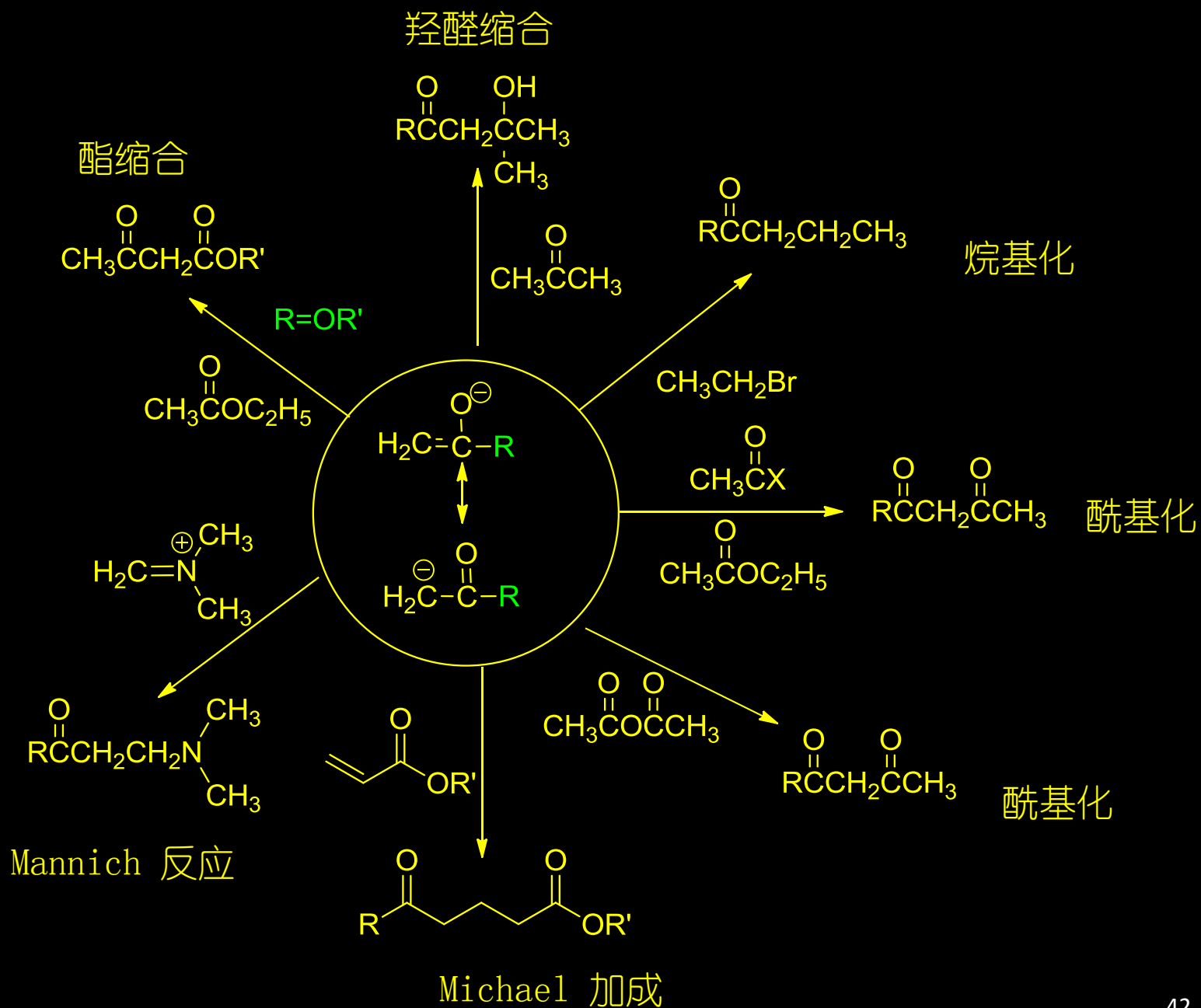




## ➤ Benzoin (安息香) 缩合反应



## ➤ 小结



## ■ 本章要求

- 羰基  $\alpha$  位 H 的弱酸性及烯醇负离子
- $\alpha$  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