

第十二章 碳负离子的反应（解题提示）

1. 名词解释（略）

2. 单项选择

- (1) 比较烯醇式含量，一般可等同于比较 α -H 酸性。注意此处 1 与 3 均为 1,3-二酮，但 3 的烯醇式共轭体系中多了苯环，明显将较 1 稳定，因而含量会更高。
- (2) Michael 加成，合成 1,5-双官能团化合物的经典手段。
- (3) 明显是酯缩合反应，但注意到原料酯仅有一个 α -H，故醇钠无法达到良好的催化效果，此处应选用 Ph_3CNa 。
- (4) 类似于比较 α -H 酸性，此处还是看碳负旁侧基团吸电子能力。
- (5) 分子内酯缩合一般易于生成五、六元环，而小环与中环则难以形成。
- (6) 略
- (7) 典型的乙酰乙酸乙酯合成，先找出丙酮母核，剩余四碳部分来自于卤代烃。
- (8) 分子内酯缩合。同时注意到醇钠催化，上方酯基 α -H 仅有一个，因而应当是下方酯基旁侧产生碳负离子。
- (9) 依然是有关乙酰乙酸乙酯的合成，先烃基化再水解脱羧。
- (10) 乙酰乙酸乙酯换汤不换药，依然先找出丙酮母核。

3. 完成反应式

- (1) 第一步 1,3-二酮当然夹在两羰基间的 H 酸性最强，最易形成碳负离子，而后与 MeI 亲核取代。第二步典型的 Michael 加成。最后一步分子内有位置合适的羰基，分子内羟醛缩合成环，典型的 Robinson 环合。
- (2) NaH 也是强碱，此处也可催化分子内酯缩合反应。
- (3) 交叉酯缩合，甲酸乙酯无 α -H，可生成唯一产物。
- (4) 典型的 Knoevenagel 反应。
- (5) 典型的 Reformatsky 反应生成 β -羟基酸酯。
- (6) 典型的有关丙二酸二乙酯的合成，注意烃基化一步使用了二卤代烃，两端都会连接到丙二酸二乙酯 2-位碳上，形成四元环。
- (7) 分子内酮酯缩合。
- (8) 分子间酮酯缩合。
- (9) 又是分子内酮酯缩合，优先生成六元环。
- (10) Michael 加成。
- (11) 原料之前的 2 明显暗示第一步是两分子间的酯缩合反应，注意此处可发生两次缩合，关成六元环产物。第二步 β -酮酸脱羧。
- (12) Knoevenagel 反应。
- (13) 第一步又是 NaH 催化的交叉酯缩合。第二步 NaBH_4 还原能力不强，只能还原较活泼的羰基，酯基不参与反应。
- (14) 交叉酯缩合。
- (15) 第一步依然交叉酯缩合，注意此处可发生两次关成五元环。第二步继续 β -酮酸脱羧。
- (16) Darzen 反应的典型应用，羰基移位。
- (17) 酮酯缩合，只不过这里使用的是内酯。注意习题册该题印刷有误，下一行括弧及

NaOH 条件均应删去。

- (18) $R_4N^+OH^-$ ，即所谓季铵碱，将在后面含氮化合物一章遇到。该化合物一般也是强碱，可催化 α -H 酸性较高化合物的碳负离子缩合反应。此处硝基化合物产生碳负离子再与不饱和酯发生 Michael 加成。
- (19) 典型有关丙二酸二乙酯的合成反应。注意最后一步分子内脱水成酸酐。
- (20) Darzen 反应的典型应用，羰基移位。

4. 反应机理

- (1) 普通的交叉酯缩合。
- (2) 普通的分子内酮酯缩合。
- (3) 此题略超出课程范围。丙二酸二乙酯产生碳负离子后具有亲核性，先与环氧乙烷反应导致开环，得到新的氧负离子，具有一定亲核性的氧负离子再进攻酯基。
- (4) 此题超出课程范围，实际类似酯缩合的逆反应。

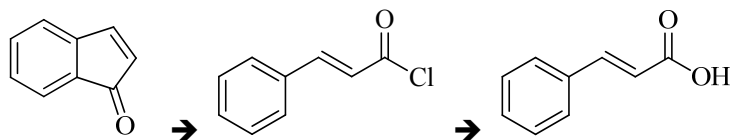
5. 合成

- (1) 目标分子明显是 α, β -不饱和酮，典型的合成法式羟醛缩合，逆合成分析从双键处断开，来自于二酮。而此二酮明显是 1,5-双官能团化合物，不用多想，应使用 Michael 加成合成。
- (2) 考察乙酰乙酸乙酯在合成中的应用。各小题均应先找出丙酮母核，其余部分一般来自于卤代烃，皆不难处理。其中第二小题合成 1,5-二酮也可使用 Michael 加成；1,5-二酮再分子内羟醛缩合即得环状不饱和酮。
- (3) 考察丙二酸二乙酯在合成中的应用。先找乙酸母核，剩余部分来自卤代烃。第二小题涉及季戊四醇的合成，前一学期内容。四、六小题均多次利用丙二酸二乙酯关环。

另第一小题两个目标分子间无甚关联，别往一起琢磨。

- (4) 目标分子 1,3-二羰基化合物，明显由苯乙酮与甲酸酯酮酯缩合得到。苯乙酮可由苯通过傅克酰化反应生成。
- (5) 此题印刷有误，原料应为苯甲醛，而非苯甲酸。题目也略有陷阱。目标分子是 α, β -不饱和酮，但如按惯常做法自双键切断利用羟醛缩合制备，则很难反推至原料苯甲醛与丙二酸二乙酯。

注意到此处羰基刚好处于苯环旁侧，其实右侧五元环可通过傅克酰化得到，而酰卤基应来自羧基：



推至此分子，与原料苯甲醛相比，相当于多连了两碳的乙酸母核，这又令人联想到丙二酸二乙酯；乙酸部分与苯甲醛部分双键相连，无疑应想到 Knoevenagel 反应：

