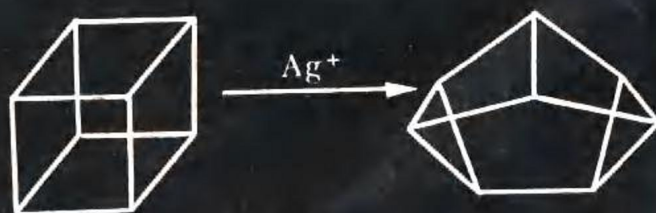


[美] F. A. 凯里 R. J. 森德伯格著

高等有机化学

B卷 反应与合成

王积涛译



出版社

高等有机化学

B卷 反应与合成

[美] F. A. 凯里 著
R. J. 森德伯格
王积涛 译

高等教育出版社

本书译自美国 F. A. 凯里和 R. J. 森德伯格所著《高等有机化学》。全书分 A 卷结构与机理及 B 卷反应与合成两部分。

B 卷共有十一章，前九章讨论了目前有机合成中最重要的反应，并附有与反应有关的机理。第十章讨论一般性合成的技巧。第十一章阐述了高分子合成的某些特征。

本书可供高等学校化学系及化工类有关专业高年级学生及研究生使用，也可供教师及有关科技工作者参考。

FRANCIS A. CAREY and RICHARD J. SUNDBERG
ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY
PART B. Reaction and Synthesis
Plenum Press, New York 1977

501184118

高等有机化学

B 卷 反应与合成

[美] F. A. 凯里
R. J. 森德伯格 著

王积涛 译

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京市大白楼印刷厂印装

开本 787 × 1092 1/16 印张 33.5 字数 760,000

1986 年 1 月第 1 版 1986 年 1 月第 1 次印刷

印数 00,001—8,740

书号 13010-0934 定价 6.40 元

译者的话

F. A. 凯里和R. J. 森德伯格的“高等有机化学”B卷再版(1983年)本在本译文出版前发行了。1983年版内容有所增删,增加了一章利用亲核取代实现官能团之互变,并增加了一些新的习题及习题参考文献,删去了最后一章高分子化合物的合成和每章中的一些习题。为了及时把新版内容收进译本中而又不改动已经排好的原版译本,译者只把增加的一章和每章新的习题及其参考文献放在本书之后作为附录供读者选用。1977年版的译文仍保持原样印出。根据作者自序,1983年版和1977年版相同之处多,章节形式一如旧版。译者认为这样处理有利于把新增内容与读者早日见面。如把“亲核取代实现官能团之互变”一章插入第二章“羰基与亲核碳的反应”之后进行教学则完全符合新版的安排要求,请读者予以谅解。

1984年9月译者

JY1184116

B 卷 序 言

有机化学的结构和机理的基础已在A卷中讨论过了。B卷假定学生已掌握这方面的知识，所以这里强调的是有机反应的合成应用。所讨论的机理详尽到使学生理解所选择反应的基础及其立体化学，但更详备的机理细节却不予着重介绍。许多最普通的合成反应则用有参考价值的例子在图式中说明了。

本书是按照反应类型而不是按照官能团的方式来编排的。前九章讨论目前有机合成中最重要的反应。虽然重点在合成，但每章所讨论的反应在机理上通常是属于相关类型的反应。第十章讨论一般性合成的战术和战略。第十一章考虑了高分子合成的某些特征。

参考文献多数同A卷一样以英文期刊为主，它们流传广泛易得。所选文献主要是能说明一种观点或是领先的有用文献。丝毫没有企图把作者有挑选参考资料的优先权考虑进去。

每章给出若干问题，使它们把有关前章的合成反应汇总在一起，并尽量避免把还没有讨论过的反应放进去。当然，合成问题可有许多“正确的答案”，因而，虽然我们把合成问题的文献参考列了进去，在许多情况下可能还有合理的其他抉择。有许多问题使人很伤脑筋，学生如不能应付文献上解决合成问题的挑战也不必感到失去勇气。当然，把较难的问题作为课堂内讨论和分析的起步，这可能是很有帮助的。

B 卷 目 录

图的目录.....	1	3.6 其它亲电试剂的加成.....	74
表的目录.....	2	3.7 羰基 α 位的亲电取代反应.....	77
图式的目录.....	3	3.8 硼氢化反应.....	79
第一章 通过烯醇物和烯胺物		3.9 对丙二烯和炔类的加成.....	88
在碳上的烷基化.....	1	一般参考文献.....	95
1.1 用夺走质子来产生亲核性碳.....	1	习题.....	96
1.2 形成烯醇物时动力学控制		第四章 羰基和其它官能团的还原反应.....	101
和热力学控制.....	3	4.1 氢负离子转移试剂.....	101
1.3 产生烯醇物的其它方法.....	6	4.2 氢原子给予体.....	113
1.4 烯醇物的烷基化.....	6	4.3 溶化金属还原反应.....	114
1.5 双负离子的产生和烷基化.....	9	一般参考文献.....	120
1.6 在烯醇物烷基化反应中的溶剂效应.....	10	习题.....	121
1.7 作为烷基化的部位是氧还是碳.....	12	第五章 有机金属化合物.....	128
1.8 醛、酯、腈和硝基化合物的烷基化.....	15	5.1 第 I 和 II 族金属的有机衍生物.....	128
1.9 烯醇和烯醇物的氮类似体——烯胺		5.1.1 制备和性质.....	128
的烷基化.....	16	5.1.2 反应.....	133
1.10 用共轭加成法使碳烷基化.....	19	5.2 第 IIb 族金属的有机衍生物.....	142
一般参考文献.....	22	5.3 过渡金属的有机衍生物.....	144
习题.....	22	5.4 金属离子和络合物的催化重排.....	151
第二章 亲核性碳和羰基的反应.....	26	5.5 有 π -键的有机金属化合物.....	153
2.1 羟醛缩合反应.....	26	一般参考文献.....	156
2.2 有关的缩合反应.....	33	习题.....	156
2.3 曼尼希反应.....	35	第六章 环加成, 单分子重排	
2.4 亲核性碳的酰基化反应.....	37	和消除反应.....	161
2.5 魏悌希反应.....	42	6.1 环加成反应.....	161
2.6 硫叶立德作亲核试剂.....	46	6.1.1 狄尔斯-阿尔德反应.....	161
2.7 亲核的加成-环化反应.....	49	6.1.2 偶极体环加成反应.....	167
一般参考文献.....	50	6.1.3 导致环丁烷的 2+2 环加成	
习题.....	51	和其它反应.....	172
第三章 碳-碳重键的加成反应.....	57	6.2 光化环加成.....	174
3.1 与氢的加成.....	57	6.3 σ 迁移重排.....	178
3.2 与卤化氢的加成.....	63	6.4 单分子热消除反应.....	185
3.3 水合和其它酸催化加成.....	66	6.4.1 开环和有关的消除反应.....	185
3.4 氧汞化反应.....	67	6.4.2 涉及环状过渡态的 β -消去反应.....	191
3.5 卤素对烯烃的加成反应.....	70	一般参考文献.....	191
		习题.....	

第七章 芳香取代反应.....201

7.1 亲电芳香取代反应.....201

7.1.1 硝化反应.....201

7.1.2 卤代反应.....203

7.1.3 弗瑞德-克拉夫兹烷基化和酰基化.....205

7.1.4 亲电金属化反应.....213

7.2 亲核性芳香取代反应.....214

7.2.1 通过重氮离子的亲核性芳香取代反应.....214

7.2.2 用加成-消除的亲核性芳香取代反应.....218

7.2.3 用消除-加成的亲核性芳香取代反应.....220

7.2.4 铜催化的亲核性芳香取代反应.....224

7.3 涉及芳香自由基的取代反应.....225

7.4 多环芳烃类的活性.....228

一般参考文献.....229

习题.....229

第八章 涉及碳烯、氮烯和其它

缺电子中间体的反应.....233

8.1 碳烯.....233

8.1.1 结构.....233

8.1.2 碳烯的产生.....235

8.1.3 反应.....240

8.2 氮烯(或奈春).....248

8.3 缺电子中间体的重排反应.....250

8.3.1 向碳迁移.....250

8.3.2 向氮迁移.....254

8.4 碎片化反应.....259

8.5 一些合成上有用的碳正离子反应.....261

一般参考文献.....267

习题.....267

第九章 氧化反应.....274

9.1 醇氧化至醛、酮或羧酸.....274

9.1.1 过渡金属氧化剂.....274

9.1.2 氧、臭氧和过氧化物.....278

9.1.3 其它氧化剂.....278

9.2 在碳-碳双键上加氧.....280

9.2.1 过渡金属氧化剂.....280

9.2.2 用过氧化试剂使烯氧化成环氧化物.....282

9.3 碳-碳双键的断裂.....290

9.3.1 过渡金属氧化剂.....290

9.3.2 臭氧化分解反应.....291

9.4 在其它官能团的选择性氧化断裂.....295

9.4.1 邻二醇类的断裂.....295

9.4.2 氧化脱羧反应.....296

9.5 酮和醛的氧化反应.....297

9.5.1 过渡金属氧化剂.....297

9.5.2 用过氧化物和氧来氧化酮和醛.....299

9.5.3 用其它氧化试剂的氧化.....301

9.6 烯类的烯丙氧化.....302

9.6.1 过渡金属氧化剂.....302

9.6.2 氧、臭氧和过氧化物.....302

9.6.3 其它氧化剂.....305

9.7 非功能化碳原子的氧化反应.....306

一般参考文献.....309

习题.....309

第十章 多步骤合成法.....317

10.1 保护性基团.....317

10.1.1 保护羟基的基团.....317

10.1.2 保护氨基的基团.....322

10.1.3 保护羧基的基团.....323

10.1.4 保护羧酸的基团.....324

10.2 合成用等价基团.....325

10.3 不对称合成.....330

10.4 合成的策略.....335

一般参考文献.....351

习题.....352

第十一章 高分子的合成.....360

11.1 聚合反应.....360

11.1.1 链式加聚反应.....360

11.1.2 逐步增长聚合反应.....366

11.2 多肽和蛋白质的合成.....370

11.3 核苷、核苷酸和多核苷酸.....376

一般参考文献.....384

习题.....384

习题参考文献.....389

主题索引.....404

附录.....419

图的目录

1.1 未被溶剂化的烯醇物活性提高.....	12	3.2 开环的电子控制或空间控制.....	75
1.2 O-与C-烷基化的对比	13	5.1 在烯烃-过渡金属络合物	
2.1 在克莱森-施密特缩合中		中 π -成键的代表.....	153
碱催化脱水的过渡态.....	31	5.2 含烯丙基配位体的一些 π -有机	
2.2 魏悌希反应的立体化学: 反应与		金属物的结构	153
能量之间函数关系的剖面图.....	44	6.1 狄尔斯-阿尔德加成中的内式和外式.....	162
3.1 第一和第三碳正离子的相对能量.....	63	11.1 牛胰岛素的氨基酸连接顺序	370

表的目录

1.1 某些含碳酸和碱性催化剂的近似 pK 值.....2	3.7 烯与炔类的相对活性.....90
1.2 烯醇混合物的组成.....4	4.1 氢负离子转移性还原试剂的活性.....101
1.3 正丁基丙二酸二乙酯的醇钠在不同 溶剂中的相对烷基化速度.....10	4.2 氢负离子还原的立体化学.....107
3.1 各种官能团催化还原的条件.....59	6.1 取代的烯对 1,3-偶极加成的相对活性.....170
3.2 均相氢化催化剂举例.....62	7.1 弗瑞德-克拉夫兹催化剂的相对活性.....206
3.3 卤化氢与烯烃加成的立体化学.....65	8.1 烯烃加成的相对速度.....234
3.4 在氧汞化若干烯烃的相对活性.....68	10.1 在一些烯烃和二-3-藻基硼烷的 硼氢化-氧化反应中的立体选择性.....332
3.5 对烯烃加成的亲电试剂举例.....76	10.2 手征性丙烯酸酯在一些狄-阿 反应中的立体选择性.....333
3.6 硼氢化反应的定向.....80	

图式的目录

1.1 通过夺走质子产生亲核性碳	1	4.3 溶化金属还原反应	114
1.2 某些碳负离子的共振	2	4.4 羰基至亚甲基的还原反应	117
1.3 具体烯醇物的生成	5	5.1 金属化反应制有机锂化合物	130
1.4 较酸性的含碳酸的烷基化	6	5.2 涉及格林雅试剂的合成法	135
1.5 通过烷基化反应方法来合成酮 或羧酸衍生物	7	5.3 格林雅试剂的共轭加成反应举例	139
1.6 一些特定烯醇物的烷基化	8	5.4 从羧酸盐制酮的方法	140
1.7 双负离子的产生和烷基化	10	5.5 通过有机镉试剂制酮	142
1.8 烯胺的烷基化反应	18	5.6 利用锌(瑞氏反应)与 α -卤代羰基物 的缩合	143
1.9 用共轭加成法使碳链烷基化	20	5.7 锂铜试剂的反应	145
1.10 氧离子同亲电烯的加成	21	5.8 用乌尔曼反应制取联芳基的例子	150
2.1 一般羟醛缩合的例子	27	5.9 金属离子催化异构化	151
2.2 鲁宾逊关环反应	29	5.10 环丁二烯的一些反应	154
2.3 胺催化的诺文葛尔型缩合	34	5.11 二茂铁的亲电取代反应	155
2.4 曼尼希碱的合成和应用	36	6.1 代表性的亲双烯体	164
2.5 羽扁豆碱生物合成中的曼尼希反应	36	6.2 狄尔斯-阿尔德反应的若干例子	166
2.6 亲核性碳的酰基化反应	37	6.3 1,3-偶极化合物	168
2.7 用酯对酮的酰基化反应	39	6.4 典型 1,3-偶极环加成反应	171
2.8 魏梯希反应和类似的反应	43	6.5 从小环产生的偶极中间体	172
2.9 硫叶立德的合成	47	6.6 乙烯酮的2+2环加成反应	172
2.10 达森缩合反应	50	6.7 热加成反应生成环丁烷	173
3.1 若干烯烃氢化的立体化学	58	6.8 双烯的分子内环加成	176
3.2 用偶亚胺的还原反应	62	6.9 烯酮和烯分子间光环化加成实例	177
3.3 通过氧汞化反应制得醇的方位选择性	69	6.10 羰基化合物与烯类的光环化反应	178
3.4 通过氧汞化反应合成醇、 醚及酰胺的例子	70	6.11 克莱森重排反应	182
3.5 硼氢化-氧化的立体化学	81	6.12 环状偶氮化合物的光化和热分解	190
3.6 有机硼羰基化的合成	84	6.13 通过环状过渡态的消除反应	191
3.7 有机硼的烷基化反应	85	6.14 通过环状过渡态的热消除反应	192
3.8 三烷基硼与卤代酯、卤代酮和卤代 腈的烷基化反应	87	7.1 一些芳香硝化反应举例	202
3.9 酸催化和汞离子催化端基炔水合反应	90	7.2 芳香卤代反应	204
3.10 从炔还原至烯	92	7.3 弗-克烷基化反应	207
3.11 利用烷基铝于合成	94	7.4 弗-克酰基化反应	209
4.1 其它官能团被金属氢络合物还原	110	7.5 与弗-克反应有关的合成反应	212
4.2 用锡烷脱卤素	113	7.6 重氮盐的取代反应	217
		7.7 亲核芳香取代反应	219
		7.8 通过苯炔中间体的若干合成	223

7.9 从卤代芳烃制芳香腈	225	9.15 二氧化硒的氧化反应	306
7.10 涉及自由基中间体的芳香取代反应	226	9.16 芳香化合物的侧链氧化	307
8.1 碳烯产生的通用方法	236	10.1 羟基保护法	320
8.2 碳烯-烯加成以合成环丙烷的反应	242	10.2 酰基亲核性合成用等价物	327
8.3 碳烯分子内插入反应	245	10.3 合成中掩护下的官能团举例	328
8.4 酮通过磺酰肼转化至烯	247	10.4 Mori 和 Matsui 合成保幼酮法	336
8.5 α -重氮酮的沃尔夫重排反应	251	10.5 Ayyar 和 Rao 合成保幼酮法	337
8.6 α -卤酮的碱催化重排反应	253	10.6 Pawson, Cheung, Gurbaxani 及 Saucy 法	338
8.7 贝克曼重排反应	255	10.7 Birch, Macdonald, Powell 合成 保幼酮法	339
8.8 库乔斯反应	257	10.8 Drabkina 及 Tsizin 合成保幼 酮法	340
8.9 施密特反应	258	10.9 Crawford 合成保幼酮法	340
8.10 碎片化反应	260	10.10 Ficini, D'Angelo 及 Noire 合成 保幼酮法	340
8.11 频哪醇重排的若干例子	262	10.11 烟霉醇的合成	342
8.12 多烯的环化反应	266	10.12 石竹烯的合成	344
9.1 用 Cr(VI) 的氧化反应	275	10.13 牡霉素的合成	345
9.2 二氧化锰氧化醇	277	10.14—10.17 前列腺素中间体的合成	347-350
9.3 以硫试剂为基础的醇氧化反应	279	11.1 一些主要聚合物	368
9.4 对碳-碳双键加氧的氧化反应	282	11.2 多肽合成的正常程序	371
9.5 烯烃的环氧化反应	284	11.3 一些多肽合成采用的保护基团和 活化技术汇总	375
9.6 环氧化物的开环反应	285	11.4 某些核苷的合成法	380
9.7 环氧化物还原至醇	287	11.5 某些寡聚核苷酸的合成法	384
9.8 碱催化的环氧化物开环反应	288		
9.9 烯的氧化断裂	290		
9.10 臭氧分解反应一般机理	292		
9.11 臭氧化分解反应	294		
9.12 拜耶-维立格氧化反应	300		
9.13 产生单线态氧的方法	303		
9.14 用单线态氧氧化烯	304		

第一章 通过烯醇物和烯胺物在碳上的烷基化

用 S_N2 型亲核试剂对碳的烷基化在有机化合物的合成中是重要的转变过程。本章介绍这类亲核试剂的产生和烷基化反应。亲核性碳质体通过其它机理进行的烷基化和酰基化在第二章讨论。

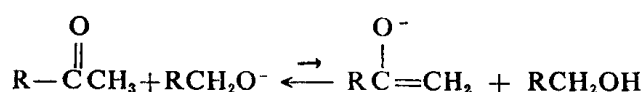
1.1 用夺走质子来产生亲核性碳

从碳原子上移走一个质子，这是产生亲核性碳的最普通手段。由此而产生的负离子人们称之为碳负离子。能稳定负电荷的取代基大大地促进从碳原子上移走质子。羰基对此起了特别重要的作用，这样生成的碳负离子常称作烯醇物(enolates)。在图式1.1中列举出夺走质子的一些典型例子。图式1.2说明了所得到的碳负离子中负电荷是如何离域的。

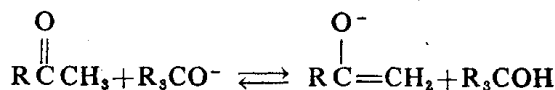
在这些酸-碱反应中平衡位置取决于碳酸和 BH 质体的相对酸性（或碳负离子和 B^- 的碱性适成相反关系）。典型的碳酸和若干常用作碱的质体的共轭酸的近似 pK 值列于表1.1。记载的数值是估计性的，因为在单一溶剂介质中对不同酸强度的许多物质无法确立准确绝对的酸值。而且从一种溶剂到另外一种溶剂，相对酸性可有很大差异。

表1.1 报导的 pK 值建立了某些取代基稳定碳负离子能力的大概次序。序列是 $NO_2 > COR > CN \approx CO_2R > SOR > Ph > R$ 。

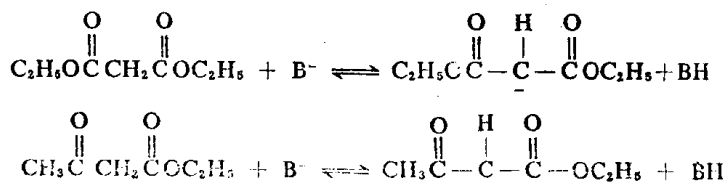
把碱性催化剂的共轭酸的近似 pK 值同碳酸的 pK 值相比较，能够对给定的反应物-碱结合体系的酸碱平衡位置做出估计。举例来说，当我们考虑简单烷基酮的情况，可以看到氢氧根和第一烷氧离子能把这一酮的很小一部分转化为负离子。

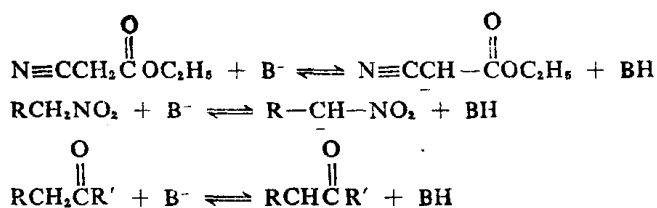


碱性稍许大一些的第三烷氧化物和烯醇物的碱性相当，因而在这一碱的存在下质子转移将进行得更完全些：



图式1.1 通过夺走质子产生亲核性碳





较强的碱如酰胺离子、负氢离子、二甲基亚砷负离子和三苯基甲基负离子能基本上完全转变酮至其烯醇物:

图式1.2 某些碳负离子的共振

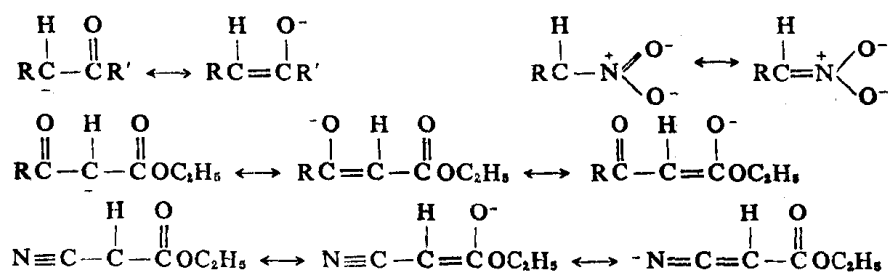


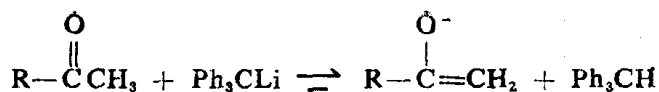
表 1.1 某些含碳酸和碱性催化剂的近似 pK 值

碳 酸	pK ^a	常见碱 ^{a,b}	pK ^c
O ₂ NCH ₂ NO ₂	3.6	CH ₃ CO ₂ ⁻	4.2
CH ₃ COCH ₂ NO ₂	5.1		
C ₆ H ₅ NO ₂	8.6		
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9		
PhCOCH ₂ COCH ₃	9.6	PhO ⁻	9.9
CH ₃ NO ₂	10.2		
CH ₃ COCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	10.7	(C ₂ H ₅) ₃ N	10.7
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	11	(C ₂ H ₅) ₃ NH	11
NCCH ₂ CN	11.2		
C ₆ H ₅ O ₂ CCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	12.7		
环戊二烯	14.5		
C ₆ H ₅ O ₂ CCHCO ₂ C ₂ H ₅	15	HO ⁻	15.7
CH ₃ COCH ₃	20	CH ₃ O ⁻	16
苄	20.5	C ₆ H ₅ O ⁻	18
CH ₃ CN	25	(CH ₃) ₃ CO ⁻	19
Ph ₃ CH	33	NH ₂ ⁻	35
		CH ₃ SOCH ₃ ⁻	35
		(C ₂ H ₅) ₂ N ⁻	36
		CH ₃ (CH ₂) ₃ Li	>45

a. D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, NY, 1965, pp. 8-20, 41.

b. H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, Second edition, W. A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1972, p. 494.

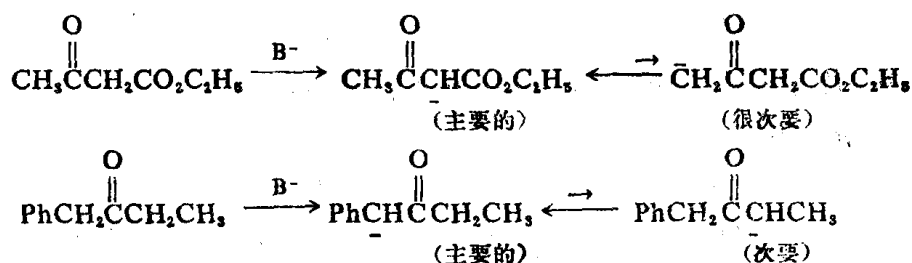
c. 共轭酸的 pK.



对任一其它含碳酸, 同给定的碱达到酸-碱平衡的位置是可以预先估计的。记住这种平衡位置象碳负离子反应的其它特性一样去考虑, 这才是重要的。

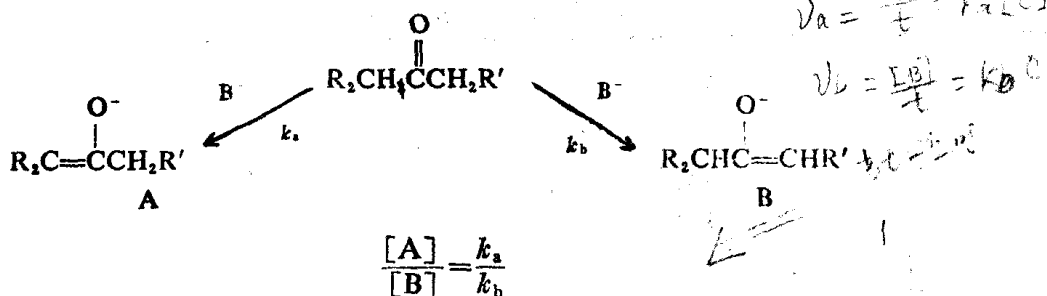
1.2 形成烯醇物时动力学控制和热力学控制

当亚甲基或次甲基带有两个拉电子取代基时, 它的氢被碱夺去比只有一个取代基活化时要快些。形成的碳负离子也比只有一个取代基的要稳定, 这是负电荷离域的结果。因此以乙酰乙酸乙酯为例, C-4 的质子比 C-2 的酸性小, C-2 位上的氢优先被除去:

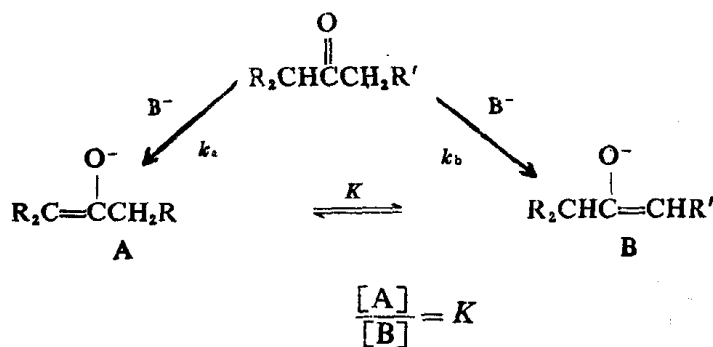


如果单个活化基团存在, 形成异构的烯醇物的竞争通常接近于均衡。有一个重要的情况需要考虑, 即对不相似烷基的酮, 这一领域的研究可引导人们深入了解什么是决定烯醇物形成的因素。

烯醇混合物的形成取决于动力学因素也取决于热力学因素。前一种情况, 产物组成被两种竞争的质子夺去反应的相对速度所左右:

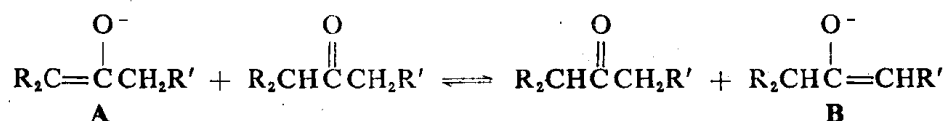


产物组成的比例被动力学所控制。另外, 如果烯醇物 A 和 B 能很快地互相转化的话, 反应可以达到平衡, 产物组成反映了烯醇物的相对热力学稳定性:

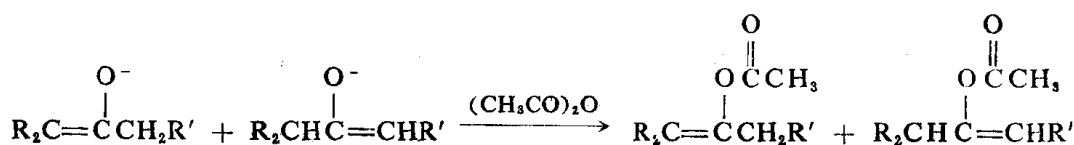


在这种情况下, 产物组成取决于热力学控制。

改变反应条件, 从一个酮衍生出烯醇物的混合物时, 有可能使之建立动力学控制或者建立热力学控制。当烯醇物一旦形成彼此间相互转化很慢时, 可以观察到动力学控制在起作用。这种情况在使用非质子性溶剂和很强的碱——例如三苯基甲基锂, 而且没有过量酮存在, 就可观察到这种情况。使用金属锂离子也有利于动力学控制。必须排除质子性溶剂和过量酮, 因为它们的

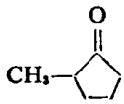
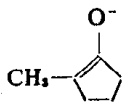
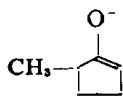
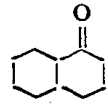
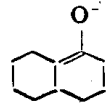
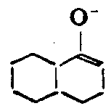
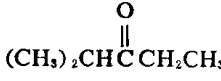
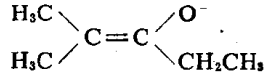
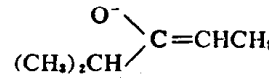
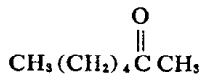
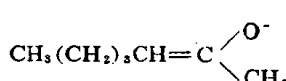
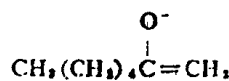


存在会发生质子传递平衡作用, 从而形成烯醇物。锂离子很小。它紧密地和烯醇离子的氧原子配位着, 减慢了质子交换反应速度。哈乌斯(House)和他的同事把酮加至在非质子性溶剂, 1, 2-二甲氧基乙烷的三苯基甲基锂溶液中, 他们用这体系研究动力学控制下的烯醇物组成。当酮过量时达到热力学控制平衡¹。烯醇物的组成是用它和乙酸酐作用来测定的, 因为很快形成了乙酸烯醇酯, 然后测定在溶液中不同的乙酸烯醇酯的比例:



烯醇混合乙酸酯可以用气相色谱或核磁共振法分析。表 1.2 列出了一些酮的数据, 在这些有关的数据中可以找到一致性的关系。动力学控制的条件一般有利于较少取代的烯醇物, 在表 1.2 中每一例子都符合这一规律。产生这一结果的主要原因是空间的因素, 位阻较小的氢比位阻较大的质子更容易被夺去, 导致生成取代得较少的烯醇物。当一种胺负离子, 二异丙基胺基锂

表 1.2 烯醇混合物的组成

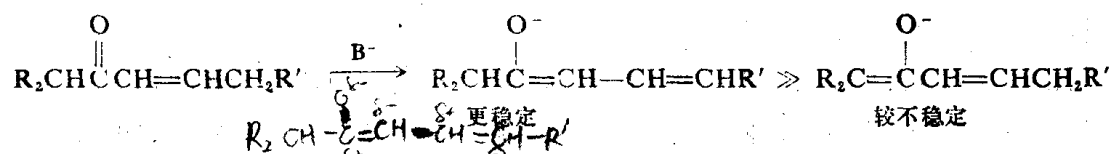
		
动力学的	28	72
热力学的	94	6
		
动力学的	10	90
热力学的	66	34
		
动力学的	<1	>99
		
动力学的	~25	~75
热力学的	~87	~13

a. From H. O. House and B. M. Trost, *J. Org. Chem.* 30, 1341 (1965).

1. H. O. House and B. M. Trost, *J. Org. Chem.* 30, 1341 (1965).

代替三苯基甲基锂²用于这一夺氢反应时也得到类似的结果。相反地,达到平衡时总是取代较多的烯醇物成为优势的质体。碳碳双键的稳定性随着取代的增加而增加,正是这种取代效应导致取代较多的烯醇物较为稳定。

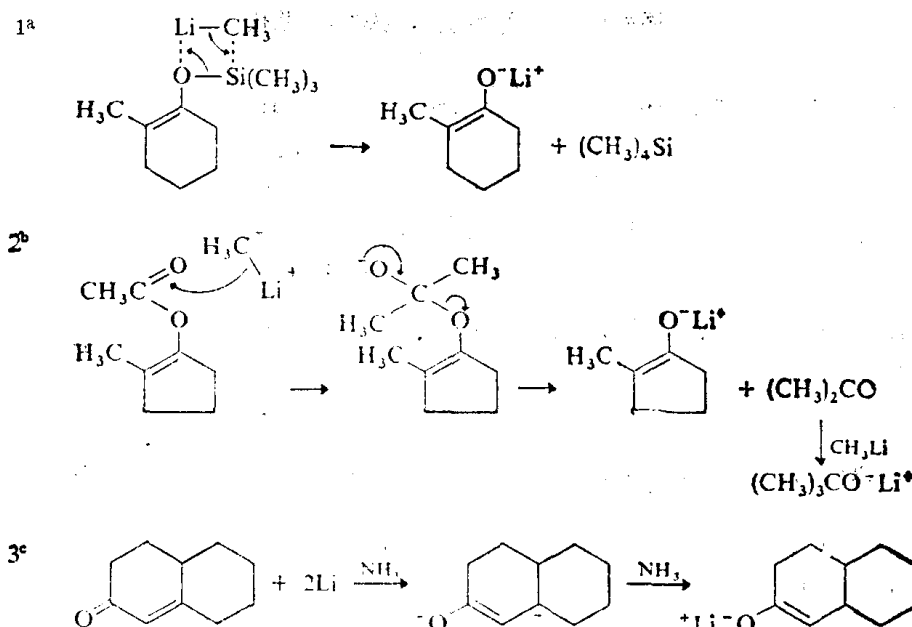
α, β -不饱和酮的 γ -碳原子上的质子优先地被夺去,得到更稳定的烯醇物:



上面两种烯醇异构体的稳定性不同,因为一个是彻底的共轭的,在后一种存在着交叉共轭。后者的负电荷分散到氧和 α 碳受到限制,而在彻底共轭体系中氧, α' 碳和 β' 碳都参与了负电荷的分散。

“动力学控制”和“热力学控制”的术语除适用于烯醇物生成反应之外也适用于其它反应,在 A 卷 4.8 节用笼统语言提到这一概念。本章讨论其它反应时谈到某一给定试剂或一特定条件有利于“热力学产物”。这种说法的意思是指在初始产物形成后各种异构物达成平衡的机理起着作用。如果是这样的话,各种可能的产物的相对稳定性预言主要产物。相反地,某一反应若是“动力学控制”的话,必须分析产物形成的竞争速度,才能预言和说明它们的相对数量。

图式1.3 具体烯醇物的生成



- a. G. Stork and P. E. Hudrlik, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4464 (1968); H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, and H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **34**, 2324 (1969).
 b. H. O. House and B. M. Trost, *J. Org. Chem.* **30**, 2502 (1965).
 c. G. Stork, P. Rosen, N. Goldman, R. V. Coombs, and J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 275 (1965).

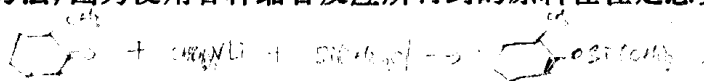
2. H. O. House, M. Gall, and H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **36**, 2361 (1971).

1.3 产生烯醇物的其它方法

烯醇锂的异构物之间不发生相互转变的平衡, 这类反应得到开发和利用, 成为比夺取质子更专一的产生特定的烯醇物的反应。图式 1.3 表明了三个这类方法及有关的反应机理。在下节中描述含特定烯醇质体溶液的合成用途。

图式 1.3 的 1, 2 项列出用甲基锂断裂烯醇三甲基硅基醚或乙酸烯醇酯的专门形成烯醇物的路子, 这一路线受这些原料来源的限制。从相应的酮制烯醇三甲基硅基醚和乙酸酯一般生成两种可能的衍生物, 后者要加以分离。但有可能找到某种有利于生成其中一个异构体的条件; 例如, 2-甲基环己酮与二异丙基胺基锂和三甲基氯硅烷反应可优先地得到较少取代的烯醇醚, 它与高度取代的异构体(动力学控制条件)³的比为 99 比 1。

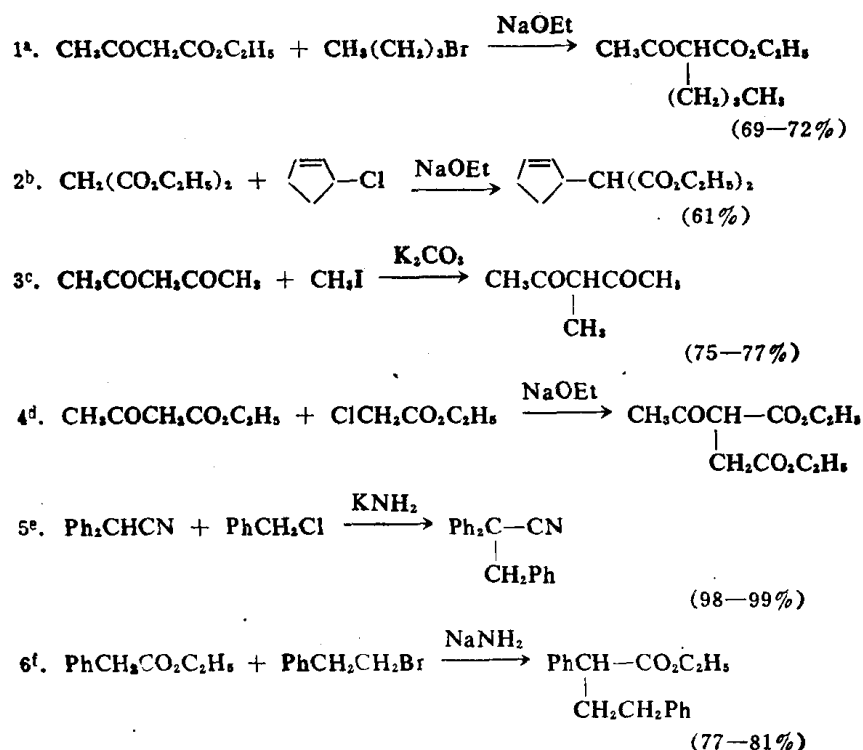
α , β -不饱和酮用锂-氨还原(图式 1.3 第 3 项)提供了一个产生特定烯醇物的更为一般可用的方法, 因为使用各种缩合反应所得到的原料往往是想要得到的, 并且容易弄到手。



1.4 烯醇物的烷基化

对 β -二酮, β -酮基羧酸酯, 丙二酸酯进行的烷基化可在醇溶剂中用醇钠作碱来完成。两个拉电子取代基之间的碳上氢被夺去后有利于生成单一烯醇物。按 S_N2 历程实现烷基化反应

图式 1.4 较酸性的含碳酸的烷基化



3. H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, and H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **34**, 2324 (1969).