

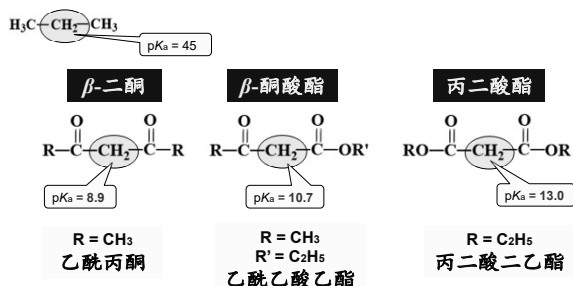
有机化学—第十一章 羧酸及衍生物

β -二羰基化合物

主要内容:

- 1 β -二羰基化合物的结构特点
- 2 乙酰乙酸乙酯的反应及应用
- 3 丙二酸酯的反应及应用
- 4 小结

(1) β -二羰基化合物的结构特点

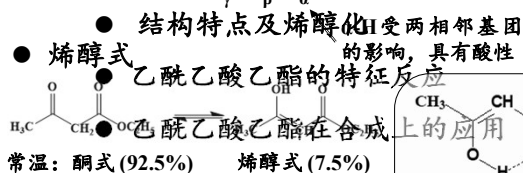


实验事实:

- ① 可与 HCN 、 NaHSO_3 作用
 - ② 可与 NH_2OH 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ 作用
 - ③ 可使溴水褪色——证明有不饱和键存在;
 - ④ 能与金属钠作用, 放出 H_2 ——证明有醇羟基存在;
 - ⑤ 能与 FeCl_3 作用呈现紫红色——具有烯醇式结构。
- 具有羰基的性质

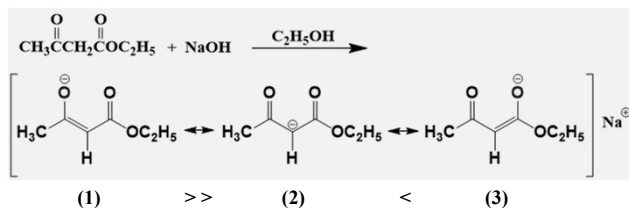
(2) 乙酰乙酸乙酯的特征反应

● 结构特点



烯醇式因分子内形成氢键而使沸点较酮式结构低。

● 乙酰乙酸乙酯的特征反应

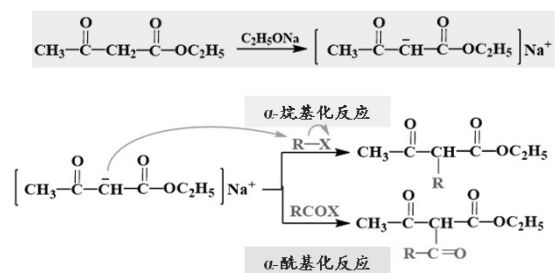


酮式-烯醇互变
 活泼亚甲基的反应
 酮式分解
 酸式分解



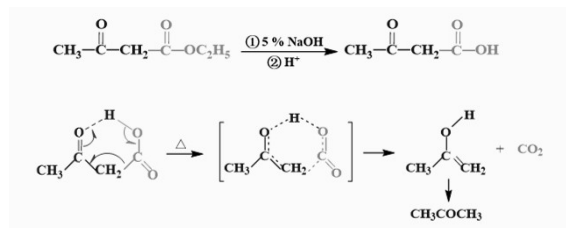
烷基化
 酰基化

➤ 活泼亚甲基的反应



7

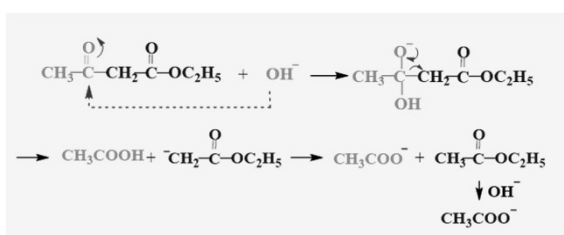
酮式分解



稀碱作用下，先水解，再脱羧生成酮

8

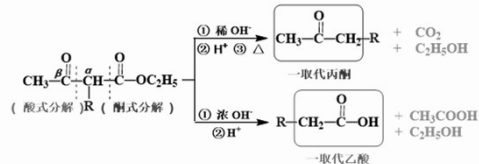
酸式分解



与浓碱共热，在α-和β-碳原子间断键，生成乙酸盐

9

● 乙酰乙酸乙酯在合成上的应用

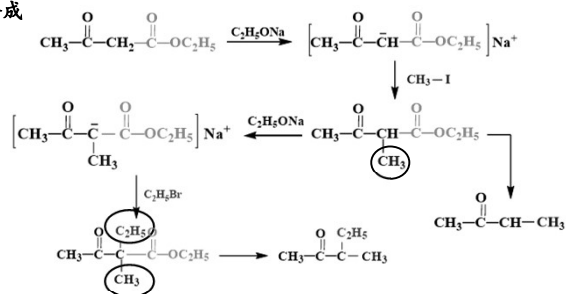


10

例 1

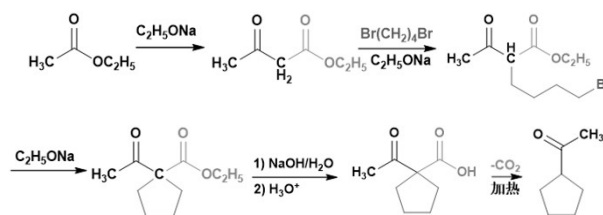
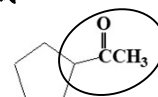


合成



11

例 2: 用不超过4个碳的原料合成



12

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \diagup \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{CO} \diagdown \end{array}$$

β -二酮

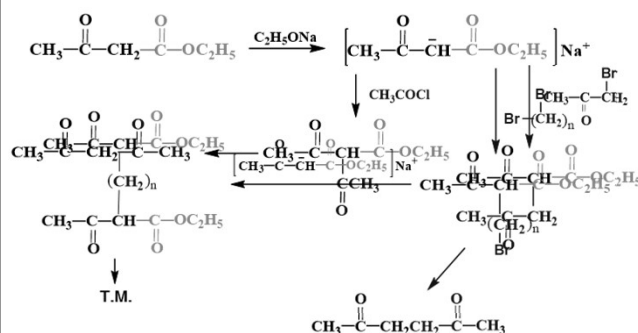
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COCH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2 \end{array}$$

γ -二酮

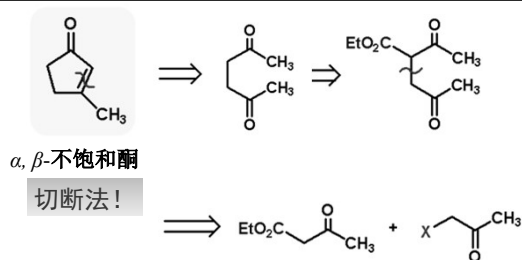
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COCH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2 \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_n$$

13

合成 $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COCHO} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COCH}_3 \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$



1.

CC1=CC(=O)CC1

16

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\
 || \qquad \qquad || \\
 \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\
 \beta \qquad \alpha
 \end{array}$$

 (酸式分解) R (酮式分解)

① 稀 OH⁻ ② H⁺ Δ $\boxed{\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R}}$ + CO₂ + C₂H₅OH
 取代丙酮

① 浓 OH⁻ ② H⁺ $\boxed{\text{O}}$
 不采用！ CH₃COOH
 取代乙酸 C₂H₅OH

18

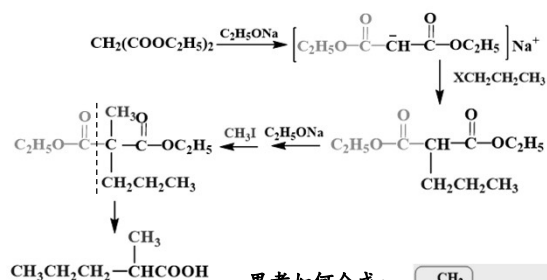
$$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \quad \text{VS} \quad \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$$
$$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$$

引入基团: $\text{—CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_3$

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH}$$

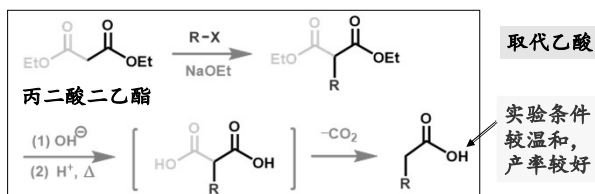
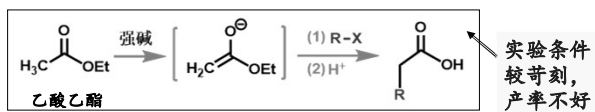
引入基团: $-\text{CH}_3$
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

17

$$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\quad} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{COOH}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_n \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}-\text{COOH}$$

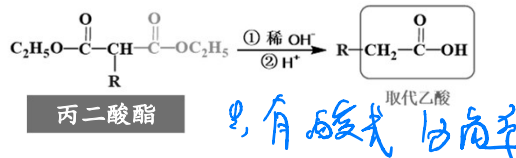
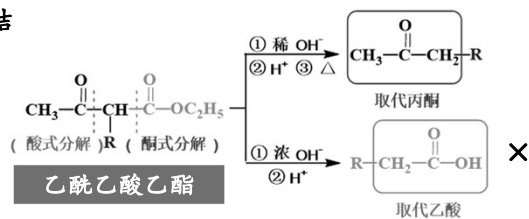
98

► 比较以下合成方法



19

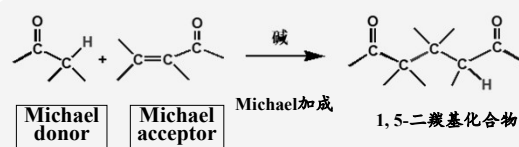
➤ 小结



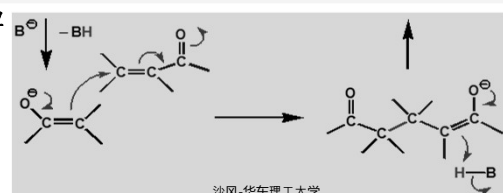
21

● Michael加成反应

碳负离子与 α , β -不饱和羰基化合物的共轭加成称为麦克尔 (Michael) 加成反应。



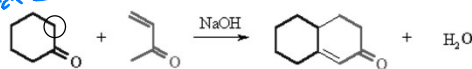
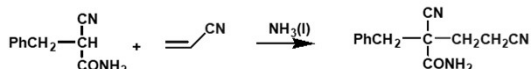
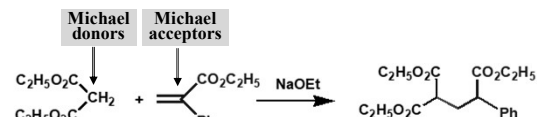
机理



沙风-华东理工大学

22

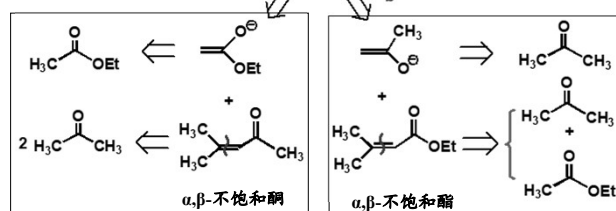
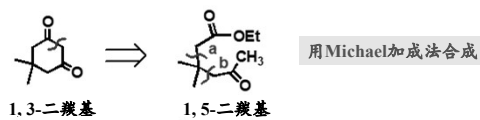
Michael 加成举例



沙风-华东理工大学

23

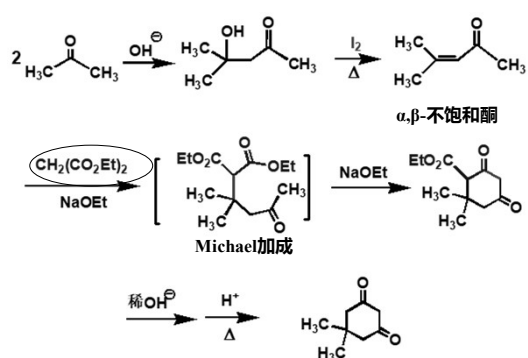
例1: 5,5-二甲基-1,3-环己二酮的合成



沙风-华东理工大学

24

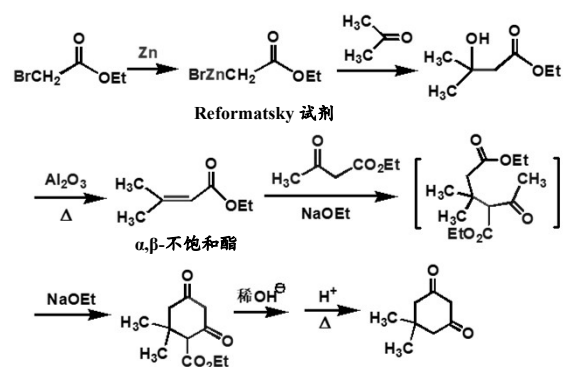
➤ 合成路线 1



沙风-华东理工大学

25

➤ 合成路线 2 (用Reformatsky反应制备 α,β -不饱和酯)



沙风-华东理工大学

26