

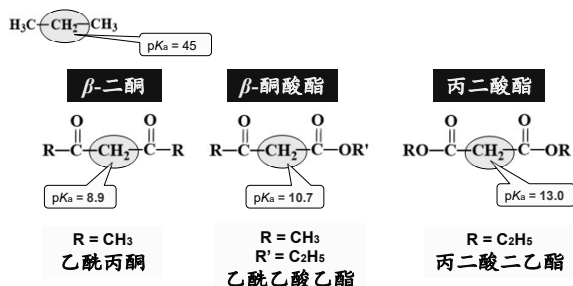
有机化学—第十一章 羧酸及衍生物

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

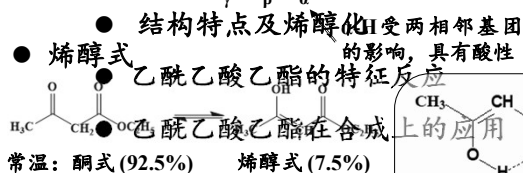


实验事实:

- 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。

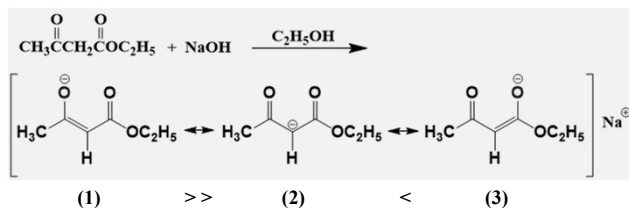
(2) 乙酰乙酸乙酯

● 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

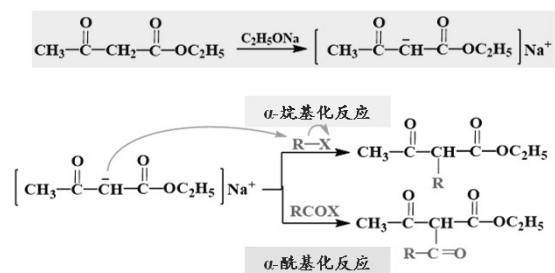


酮式-烯醇互变
 活泼亚甲基的反应
 酮式分解
 酸式分解



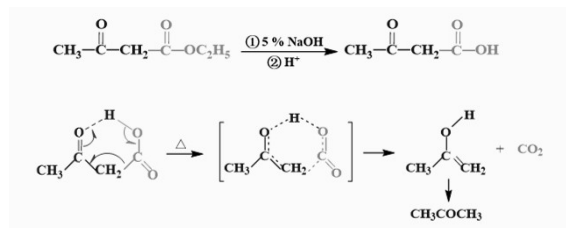
烷基化
 酰基化

➤ 活泼亚甲基的反应



7

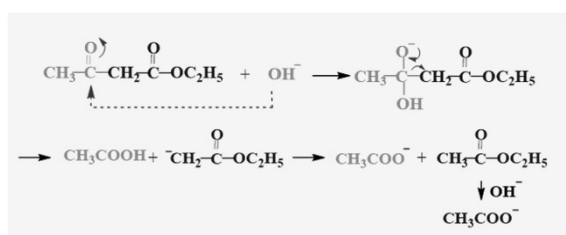
酮式分解



稀碱作用下，先水解，再脱羧生成酮

8

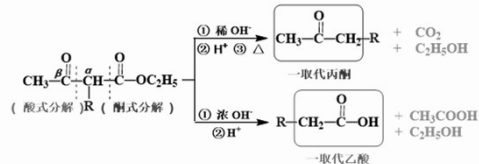
酸式分解



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

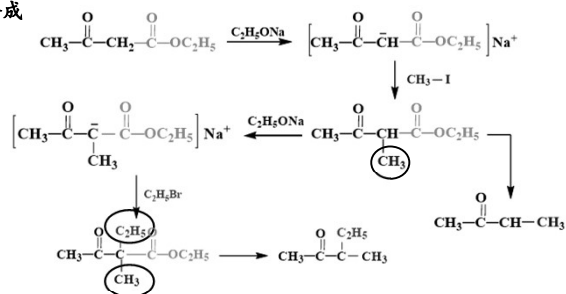


10

例 1

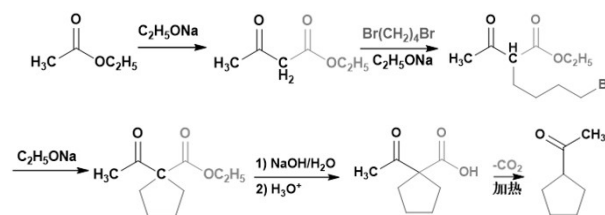
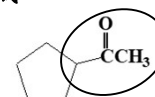


合成



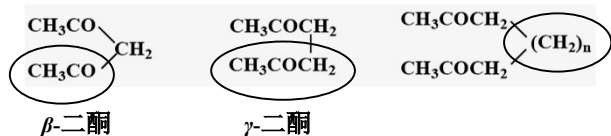
11

例 2: 用不超过4个碳的原料合成



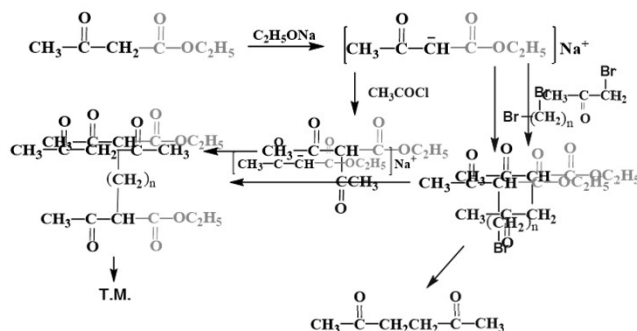
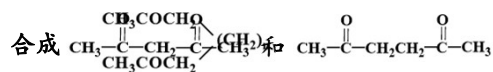
12

2. 合成二羰基化合物



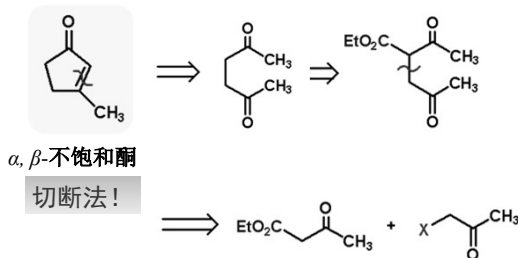
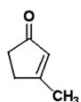
13

例 3



14

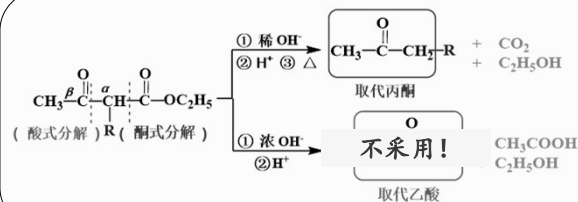
例 4: 用乙酰乙酸乙酯合成



合成步骤? 请课间完成!

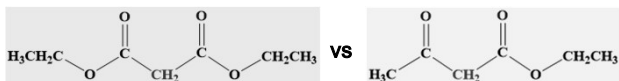
15

• 乙酰乙酸乙酯在合成上的应用



16

(3) 丙二酸酯的反应及应用



合成一元酸



一取代乙酸

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

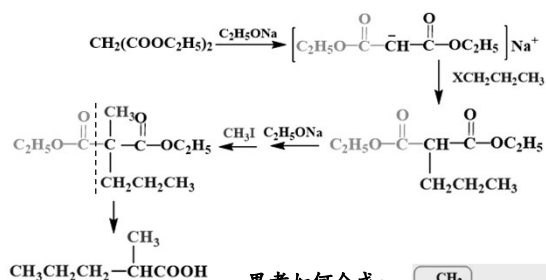
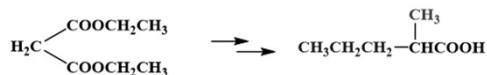


二取代乙酸

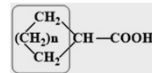
引入基团: $-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

17

例 5

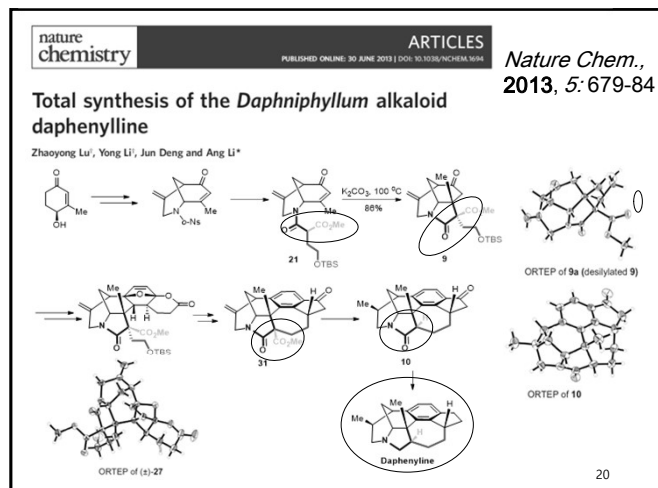
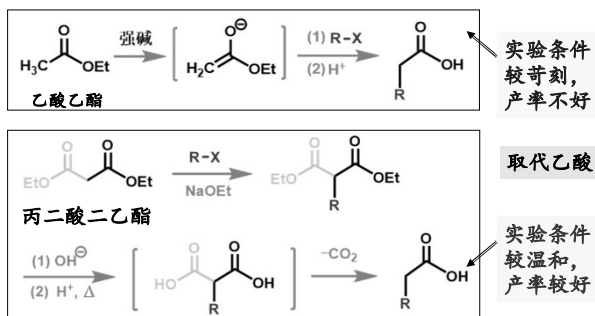


思考如何合成:

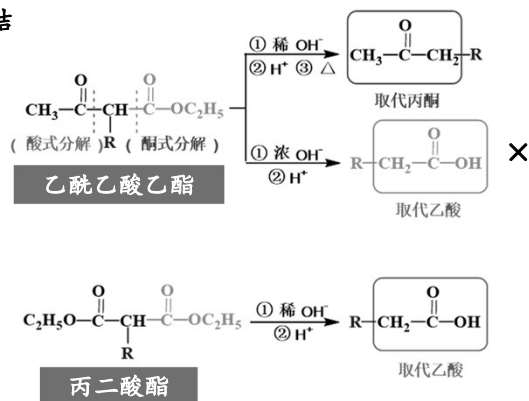


18

► 比较以下合成方法

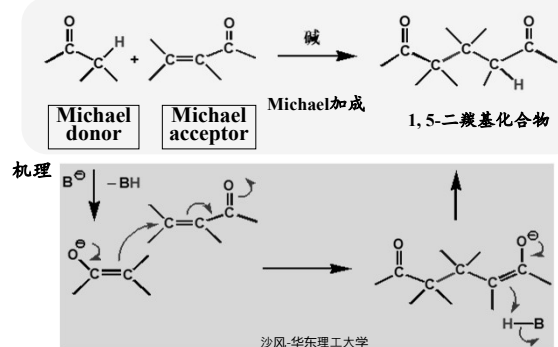


➤ 小结

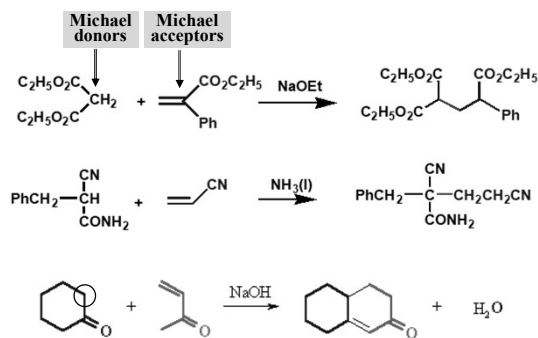


● Michael加成反应

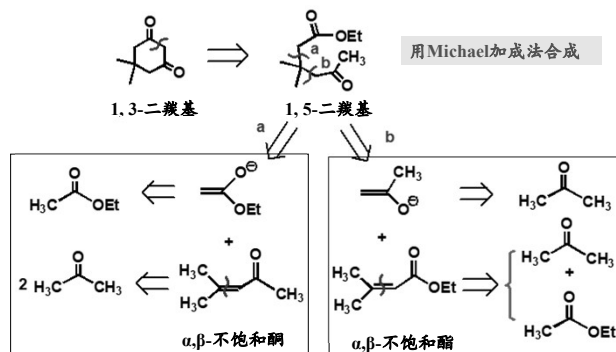
碳负离子与 α 、 β -不饱和羰基化合物的共轭加成称为麦克尔 (Michael) 加成反应。



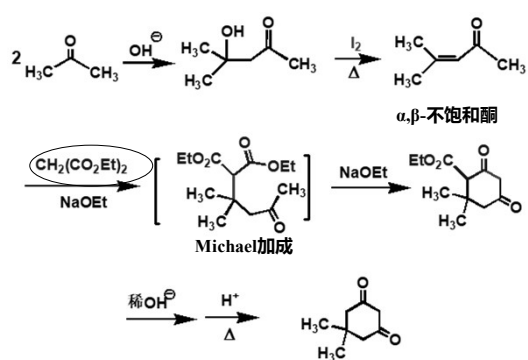
Michael 加成举例



例1: 5,5-二甲基-1,3-环己二酮的合成



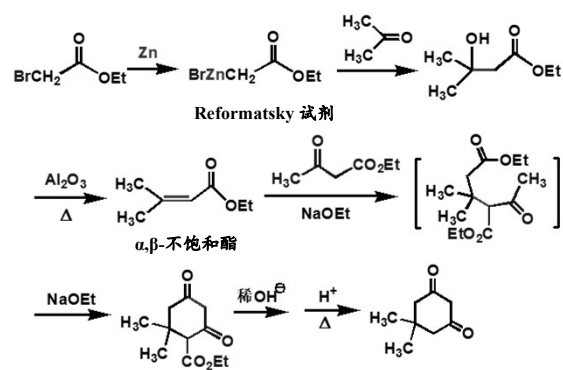
➤ 合成路线 1



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