

第十章 羧酸及其羧酸衍生物 (5)

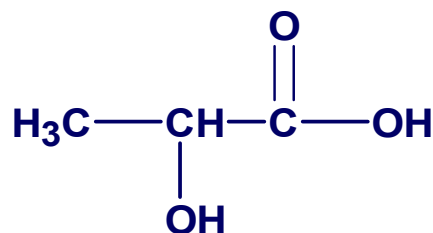
主要内容

- 理解羧基酸和羧基酸的结构，掌握羧基酸和羧基酸的化学性质。
- 掌握乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯结构和性质，掌握乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯的在合成中的应用。

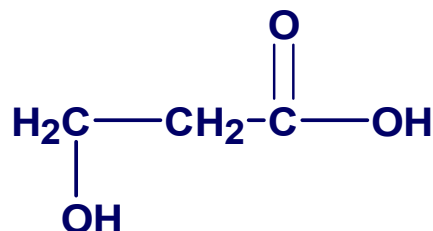
羟基酸

一、醇酸

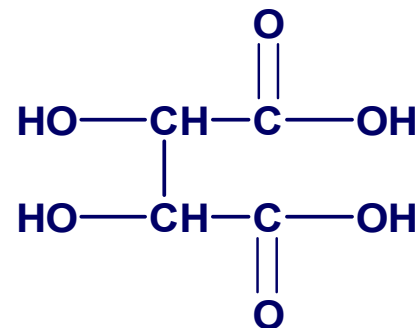
1、结构与命名



2-羟基丙酸
 α -羟基丙酸
乳酸



3-羟基丙酸
 β -羟基丙酸



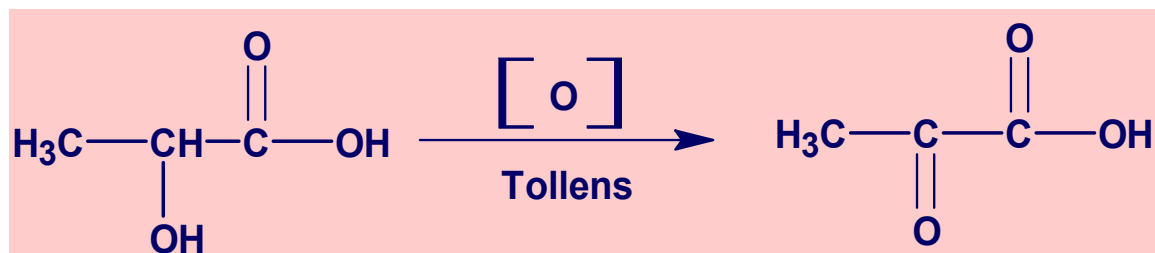
2, 3-二羟基丁二酸
酒石酸

2、物理性质：

分子中同时存在羟基和羧基，能形成氢键，因此多为粘稠状液体或结晶固体。可与水形成氢键，在水中的溶解度较其相应的羧酸大。

3、化学性质

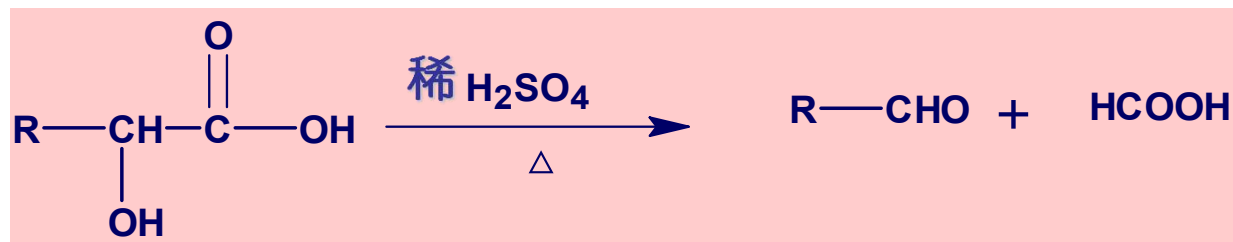
(1) 氧化反应： α -羟基酸易氧化。



易脱羧转变成醛酮。

丙酮酸 (2-氧代丙酸)

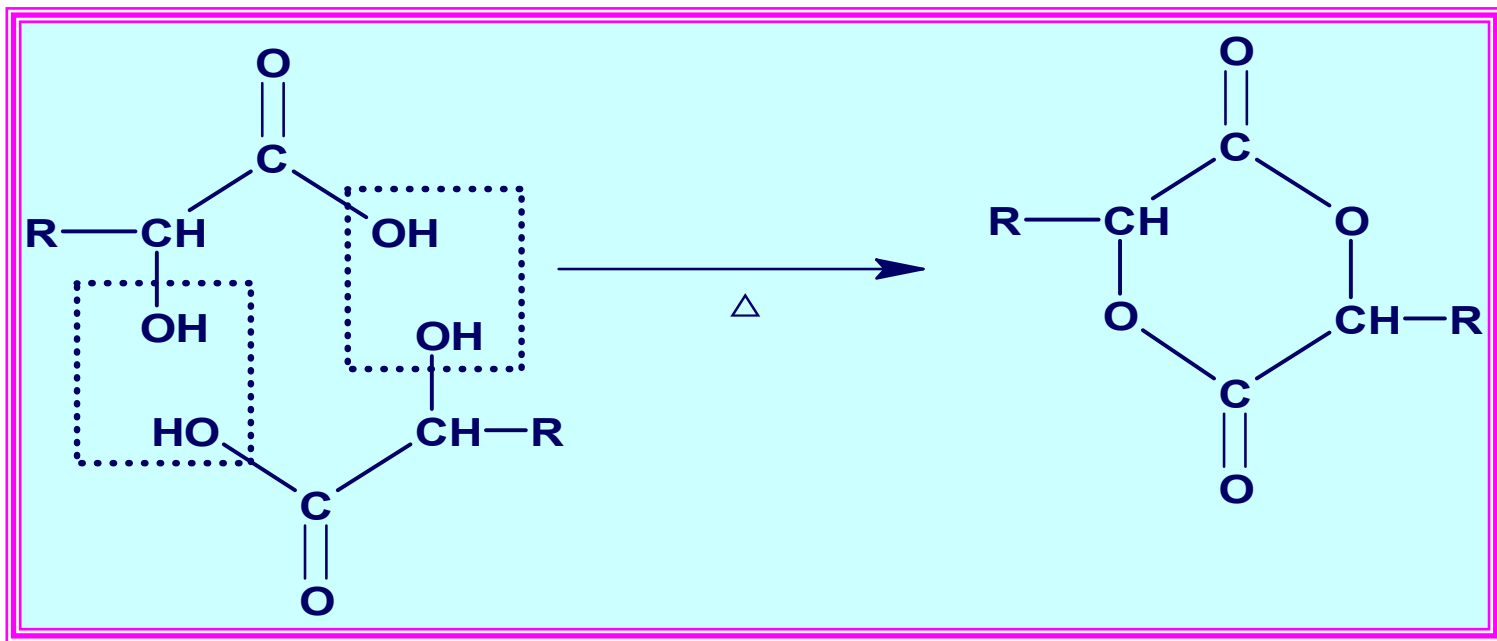
(2) α -羟基酸的分解反应：



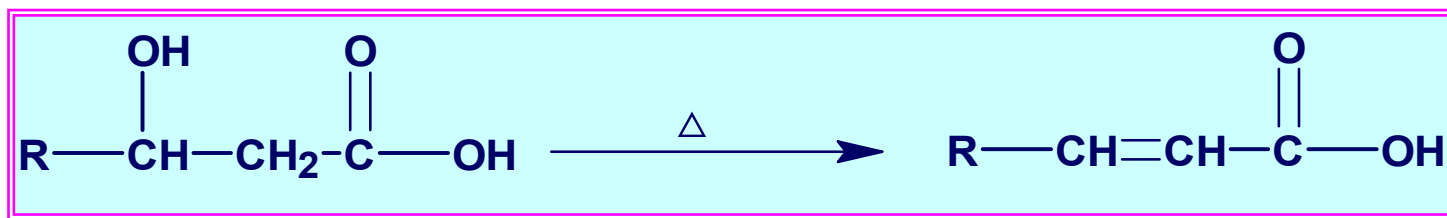
若为浓硫酸，则生成醛酮及CO和H₂O。

(3) 失水反应：

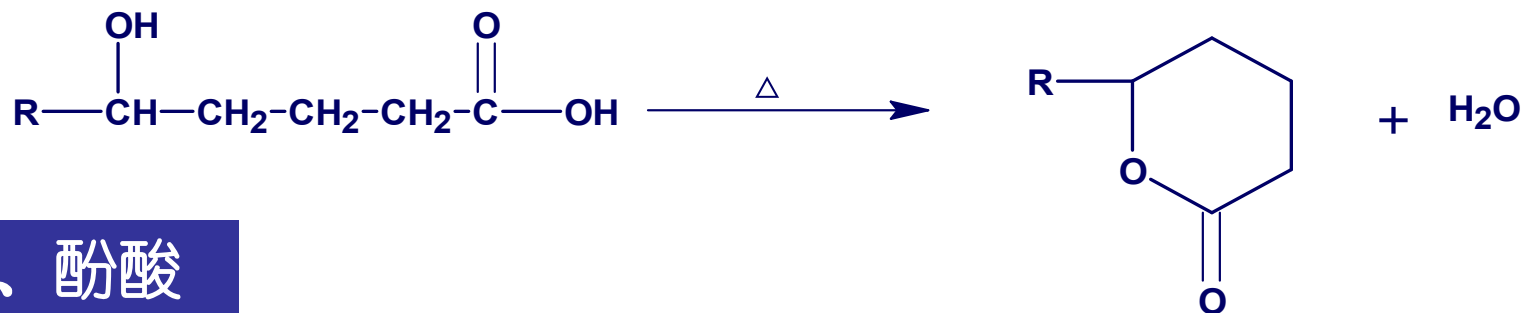
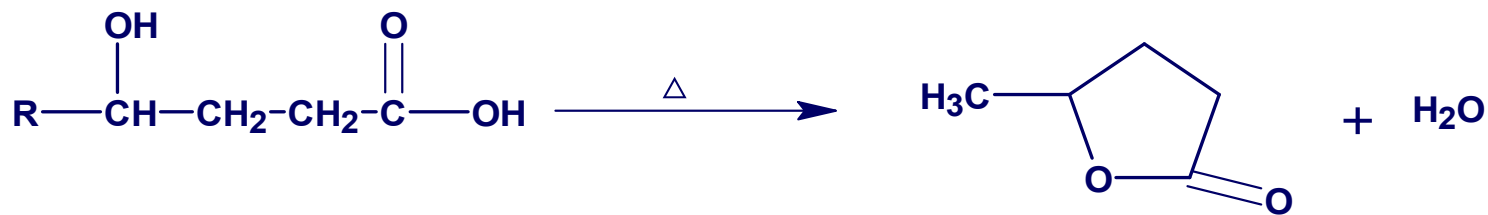
a、 α -羟基酸失水反应：双分子脱水反应，产物为交酯。



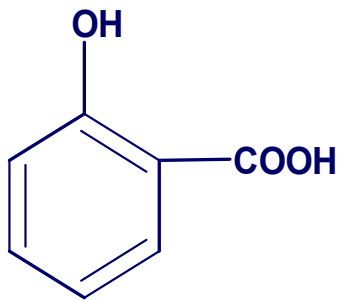
b、 β -羟基酸失水反应：分子内失水，形成 α 、 β -不饱和羧酸。



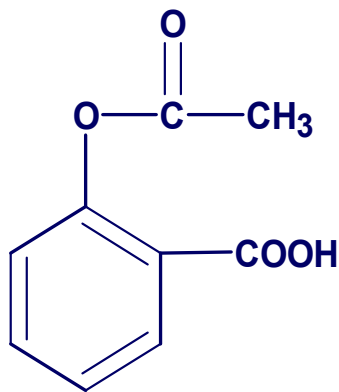
c、 γ 、 δ -羟基酸失水反应：分子内酯化反应，生成环状内酯。



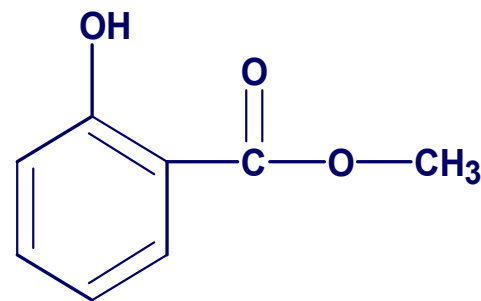
二、酚酸



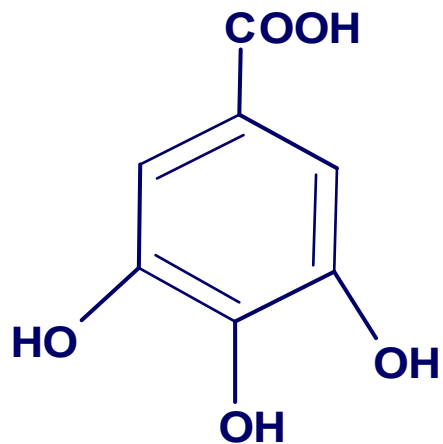
邻羟基苯甲酸



乙酰水杨酸
阿司匹林



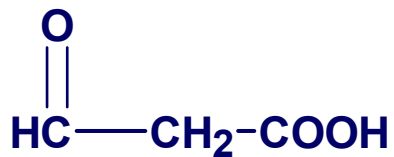
水杨酸甲酯



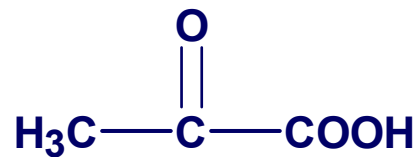
3, 4, 5-三羟基苯甲酸
没食子酸

羧基酸

一、结构：含羰基的羧酸



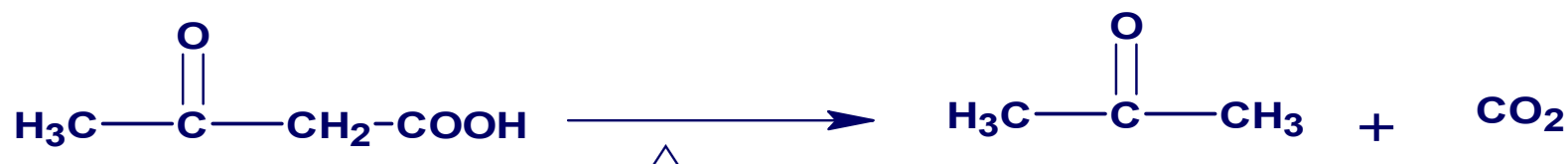
丙醛酸
3-氧代丙酸



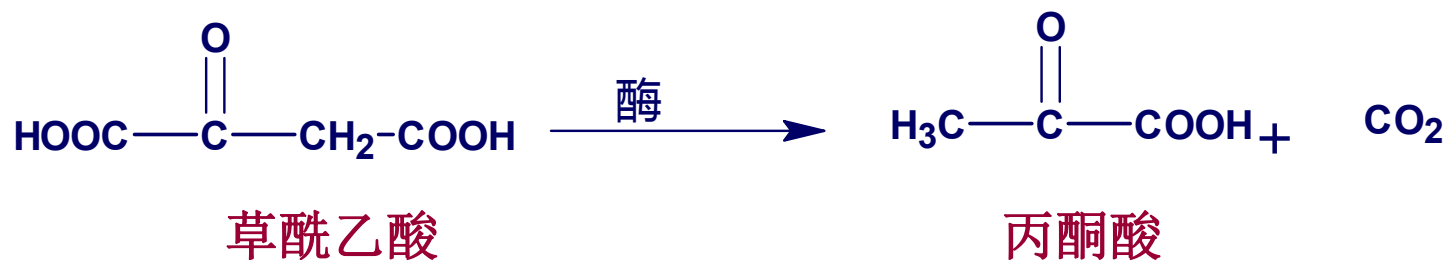
丙酮酸
2-氧代丙酸

二、羧酸的化学性质

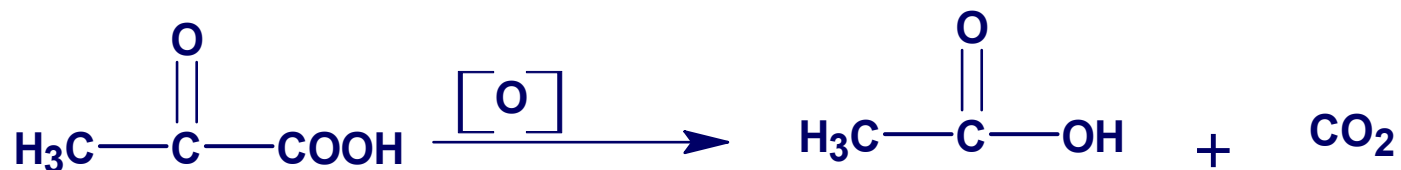
1. 脱羧反应 α -酮酸和 β -酮酸都容易进行脱羧反应。



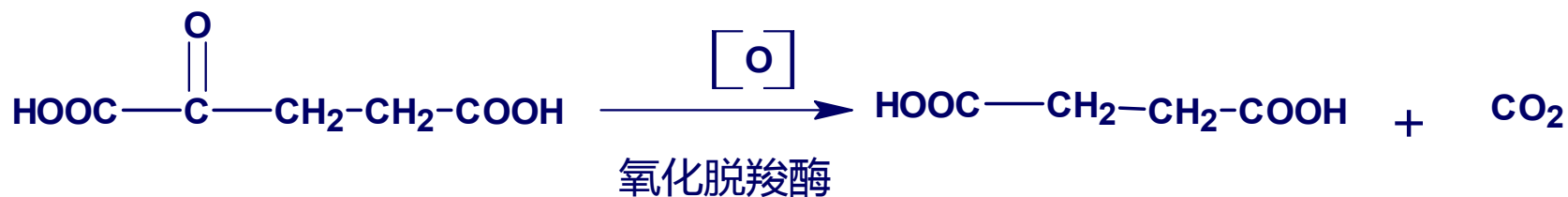
生物体内在酶催化下可以发生脱羧反应：



2. 氧化分解反应：酮和羧酸都不易氧化，但酮酸易氧化。



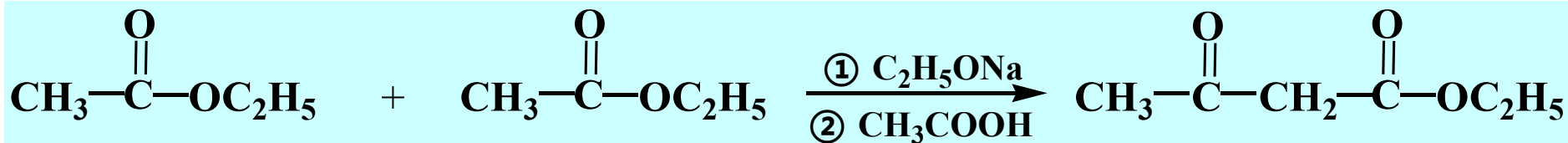
生物体内在氧化脱羧酶的催化下也能发生类似的氧化脱羧反应。



乙酰乙酸乙酯在合成上的应用

(一) 乙酰乙酸乙酯的制备

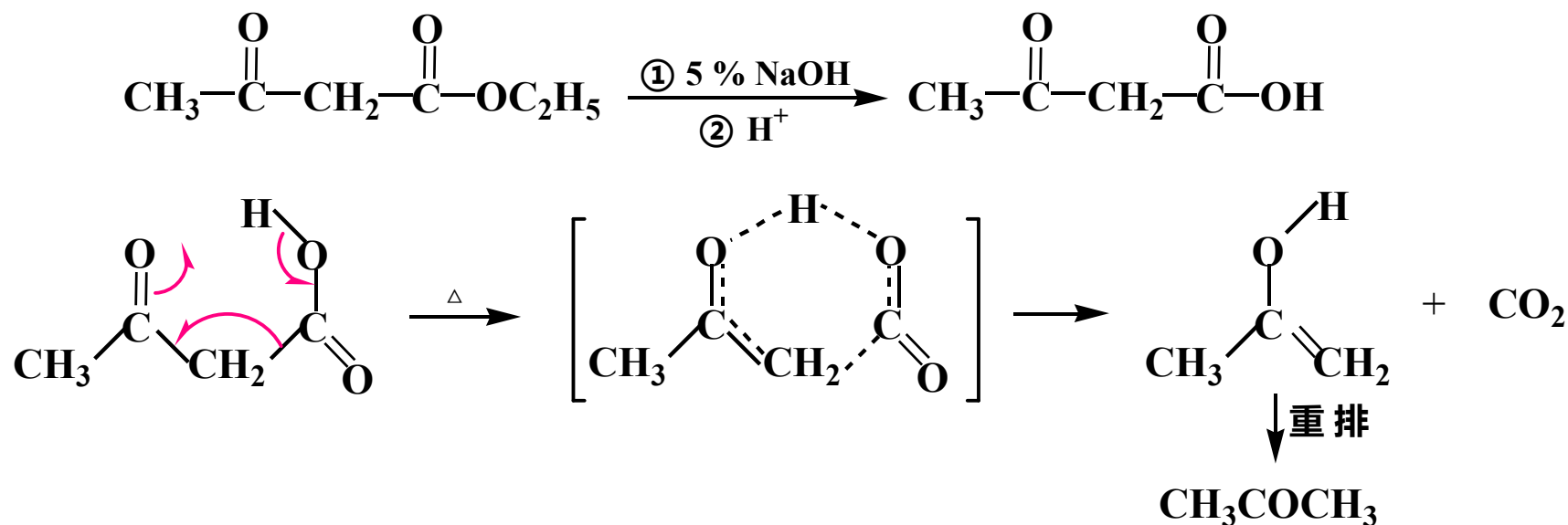
Claisen酯缩合



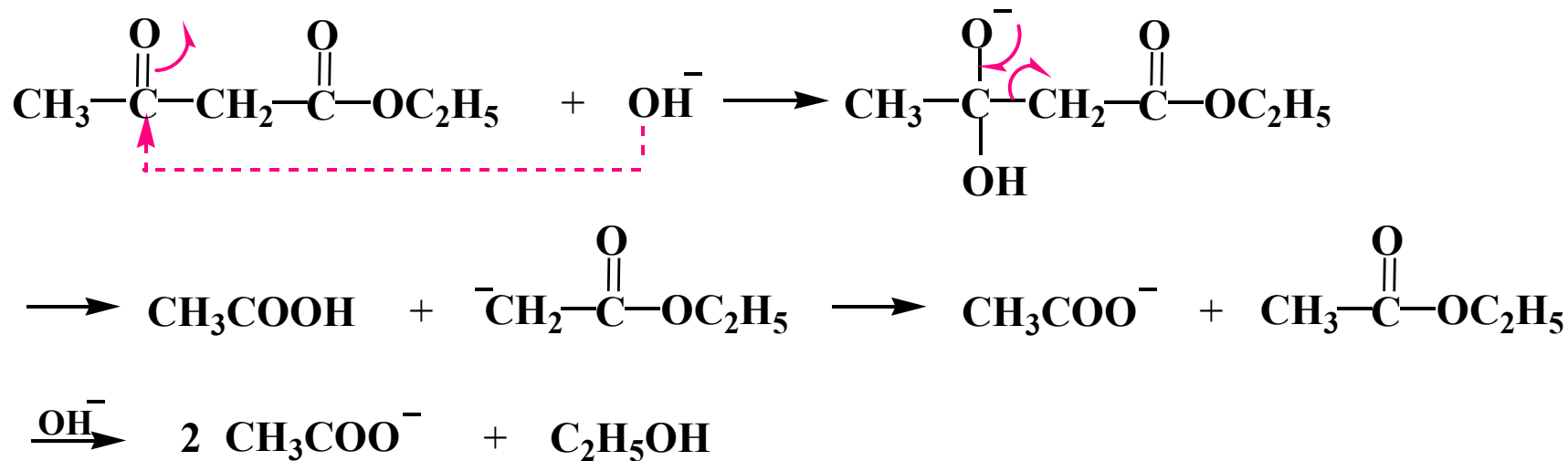
(二) 乙酰乙酸乙酯的化学性质

1. 酮式分解和酸式分解

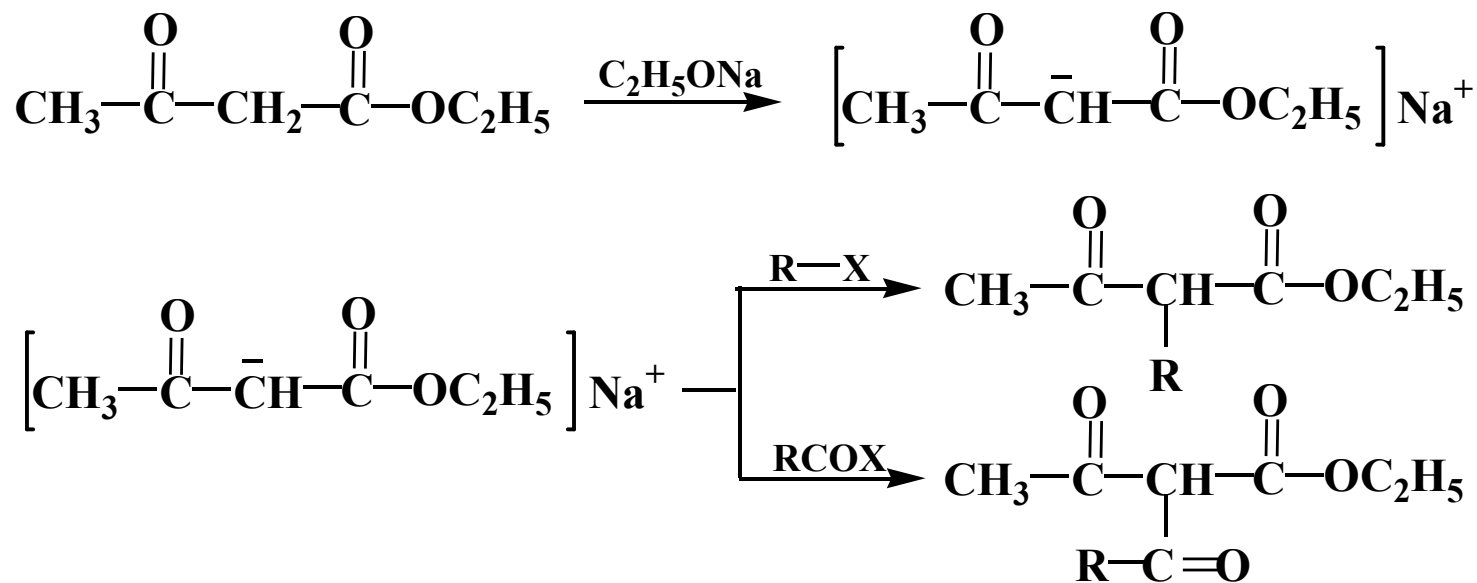
(1) 乙酰乙酸乙酯在**稀碱**作用下，首先水解生成乙酰乙酸，后者在加热条件下，脱羧生成**酮**。



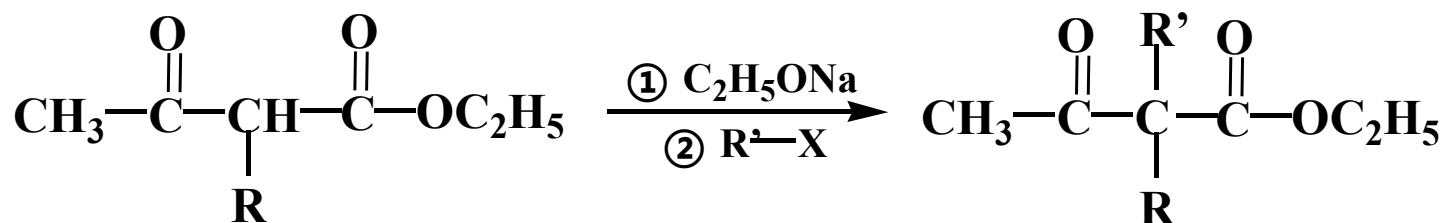
(2) 乙酰乙酸乙酯与**浓碱**共热，则在 α -和 β -碳原子间断键，生成两分子**乙酸盐**，该分解称为酸式分解。



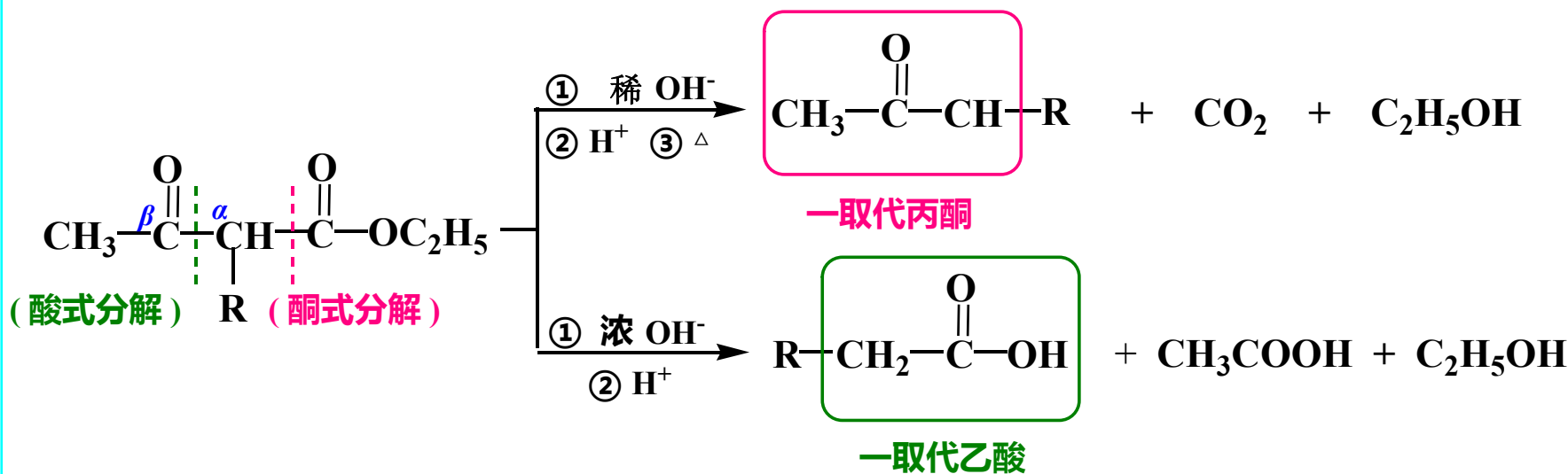
2. 乙酰乙酸乙酯活泼亚甲基上的反应



这是一个亲核取代反应，主要生成烷基化和酰基化产物。
 β -酮酸酯 α -碳原子上的两个氢原子均可被烷基取代。



(三) 乙酰乙酸乙酯在合成上的应用



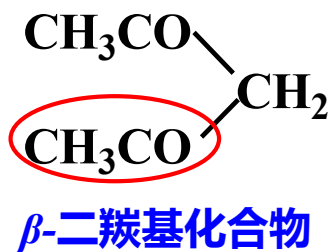
同理，二取代乙酰乙酸乙酯进行酮式分解将得到二取代丙酮；进行酸式分解将得到二取代乙酸。

1. 合成甲基酮

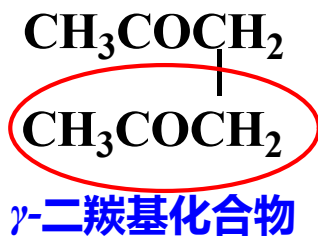
经乙酰乙酸乙酯合成：



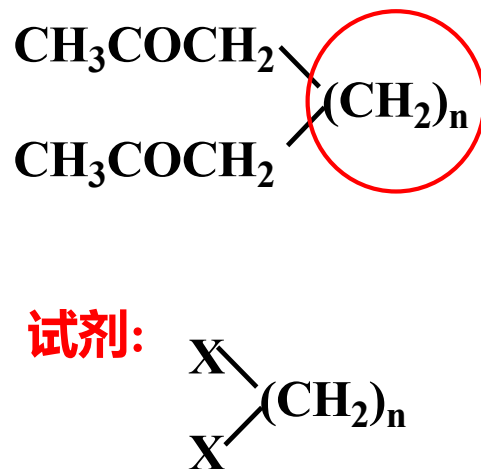
2. 合成二羰基化合物



引入基团为 $-\text{COCH}_3$
试剂: CH_3COCl



引入基团为 $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$
试剂: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$
或用 I_2 偶合



这里值得注意的是：用 I_2 偶合或用 $X(CH_2)_nX$ 作烃基化试剂时，需要与2mol的乙酰乙酸乙酯。

3. 合成酮酸



引入基团 $-(CH_2)_nCOOH$

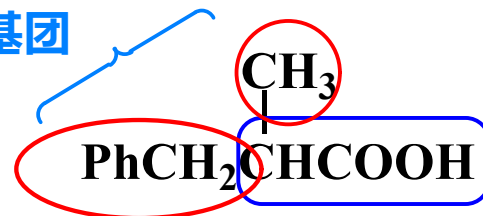
注意：在引入基团时，要用卤代酸酯 $-X(CH_2)_nCOOC_2H_5$ ，而不能使用卤代酸 $X(CH_2)_nCOOH$ 。（卤代酸的稳定性较差）

4. 合成一元羧酸

引入基团



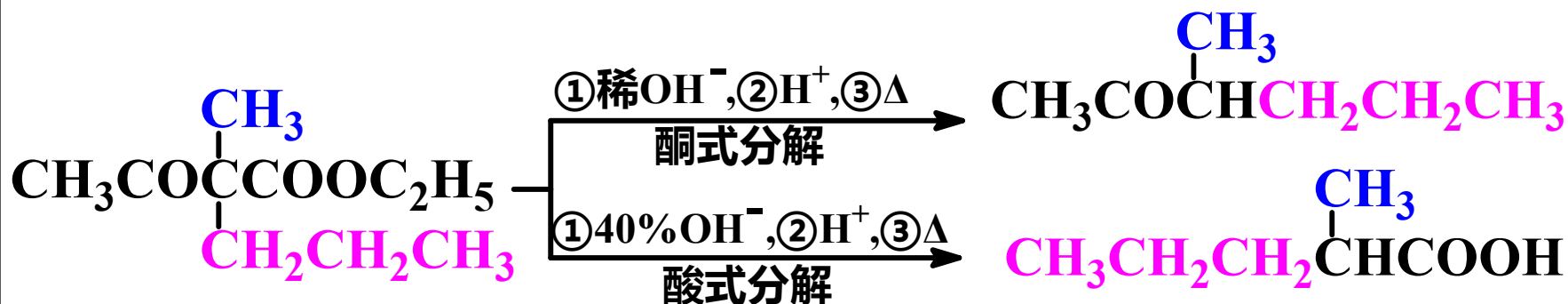
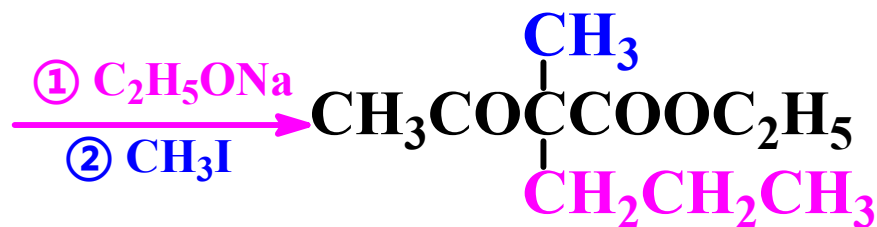
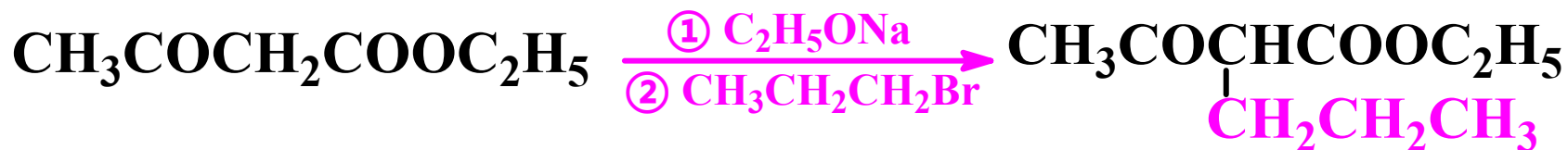
引入基团



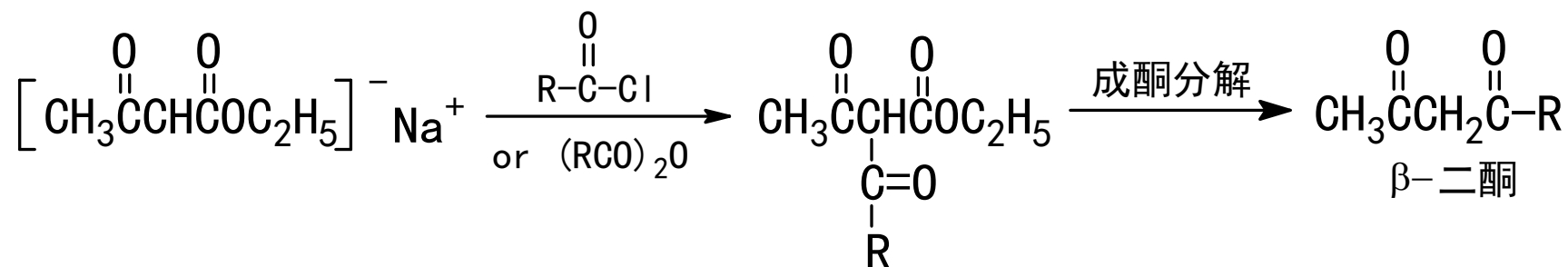
******由于酸式分解的同时必然伴随酮式分解，故合成羧酸通常采用丙二酸酯法。

乙酰乙酸乙酯在合成上的应用举例

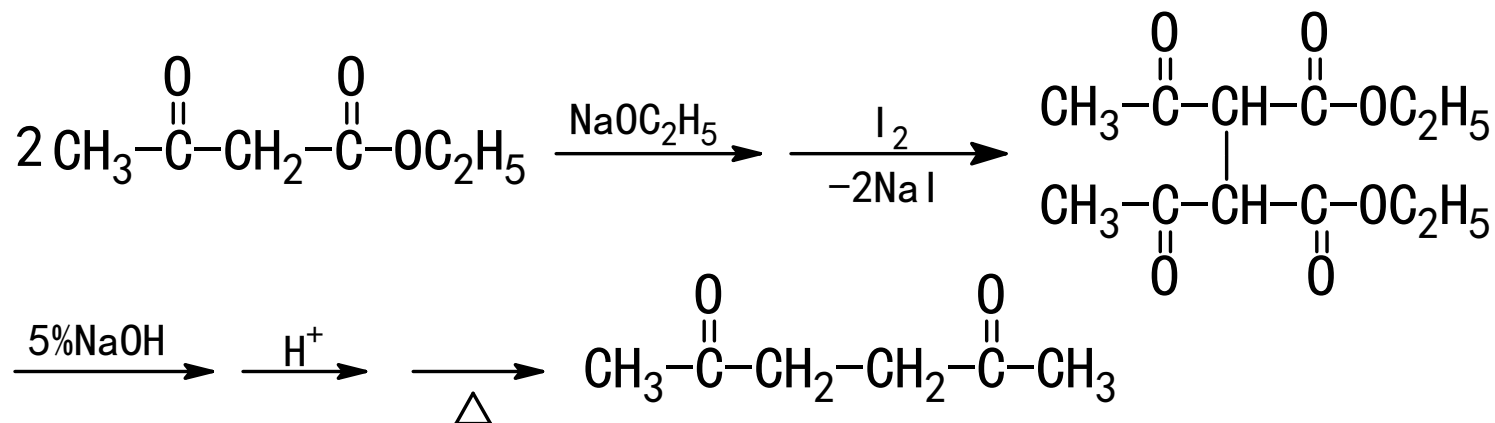
制备甲基酮:



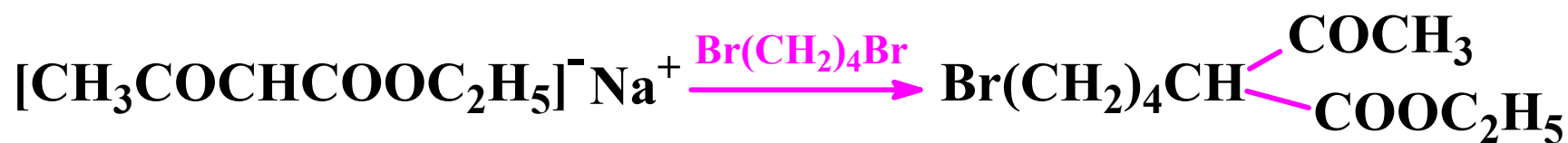
制备 β -二酮 (1, 3-二酮):



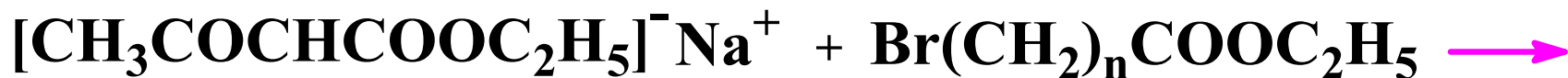
制备 1, 4-二酮:



制备环烷基酮：

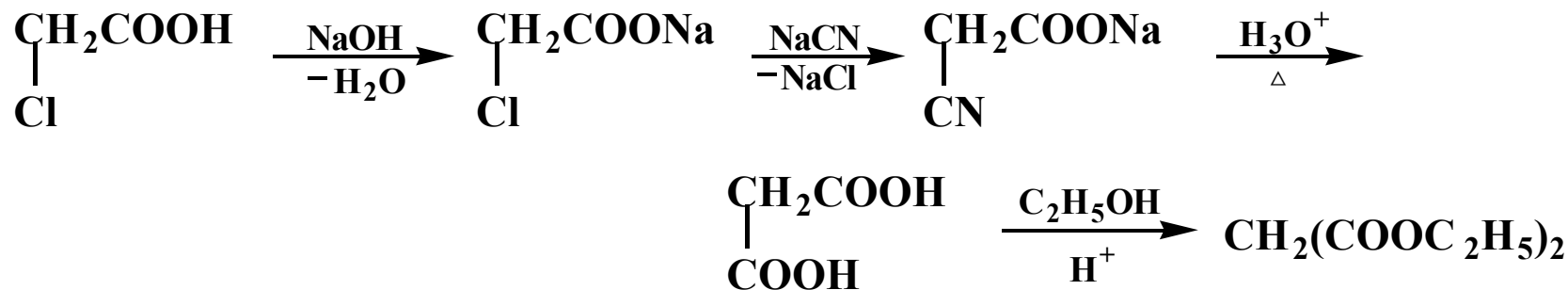


制备高级酮酸：



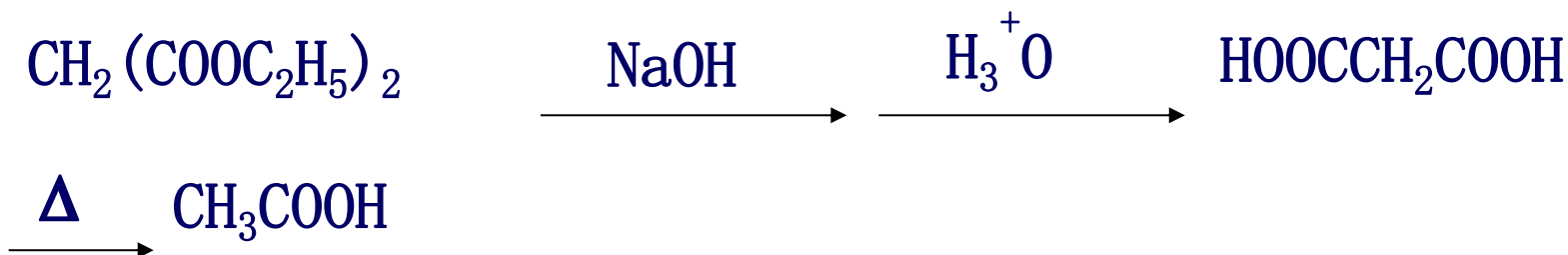
丙二酸二乙酯在合成上的应用

1、丙二酸二乙酯制备方法：

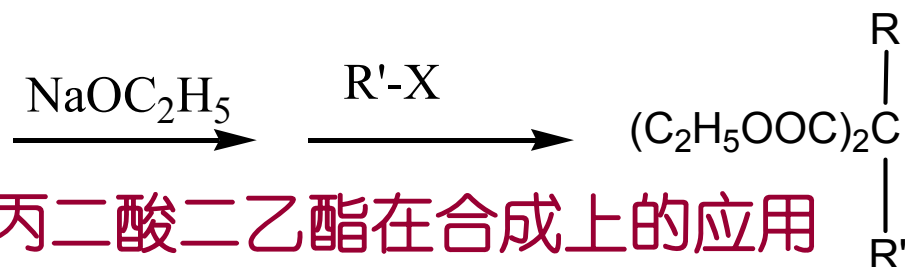
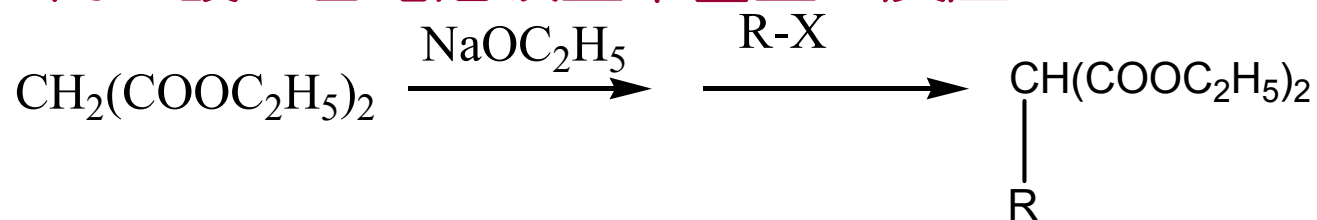


2、丙二酸二乙酯的化学性质：

① 在碱性条件下水解，加热后脱羧生成乙酸。

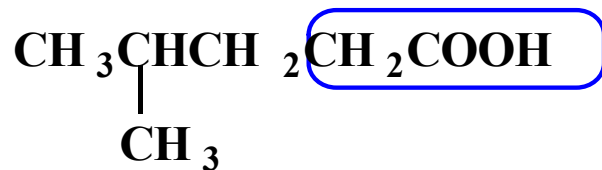


② 丙二酸二乙酯活泼亚甲基上的反应

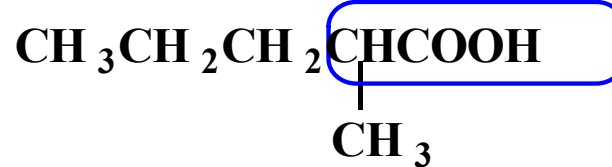
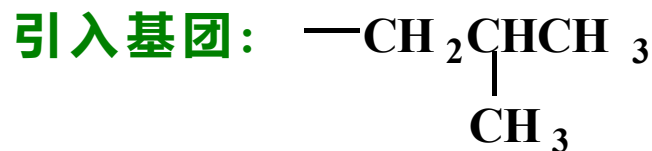


3、丙二酸二乙酯在合成上的应用

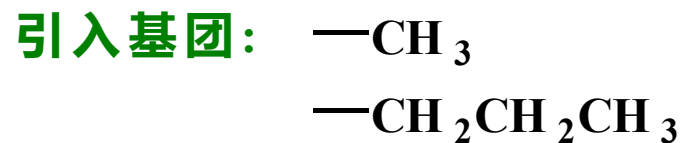
①. 合成一元酸



—取代乙酸

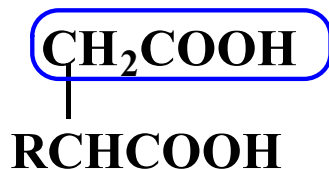


二取代乙酸



②. 合成二元酸

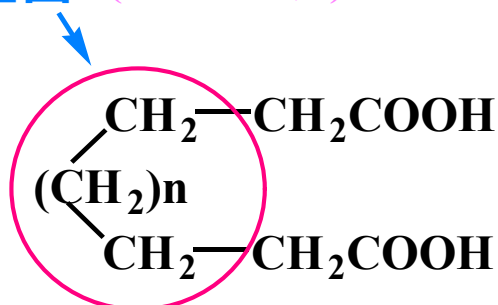
a. 带支链的二元酸



注意：在引入基团时要用卤代酸酯，而不能使用卤代酸。

b. 高级直链二元酸

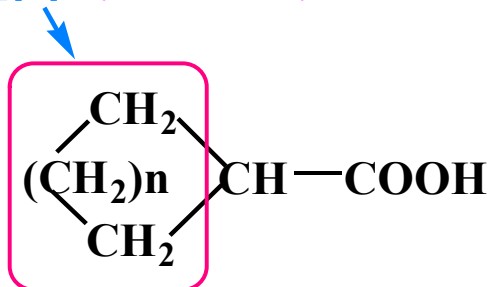
引入基团 (二卤代烷)



需要两分子的丙二酸二乙酯

③. 合成环状羧酸

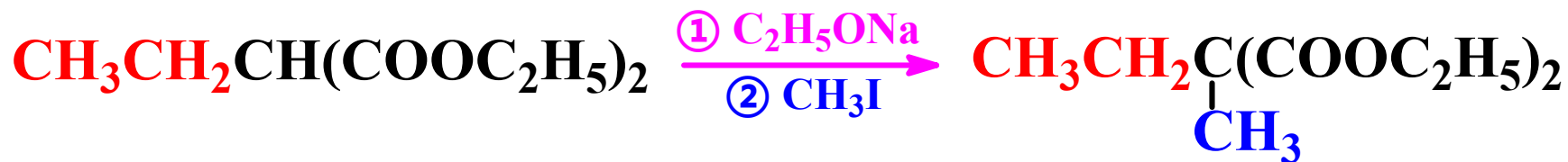
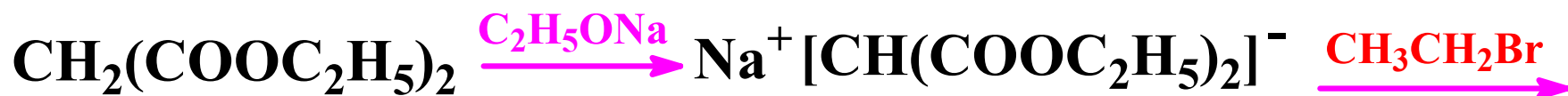
引入基团 (二卤代烷)



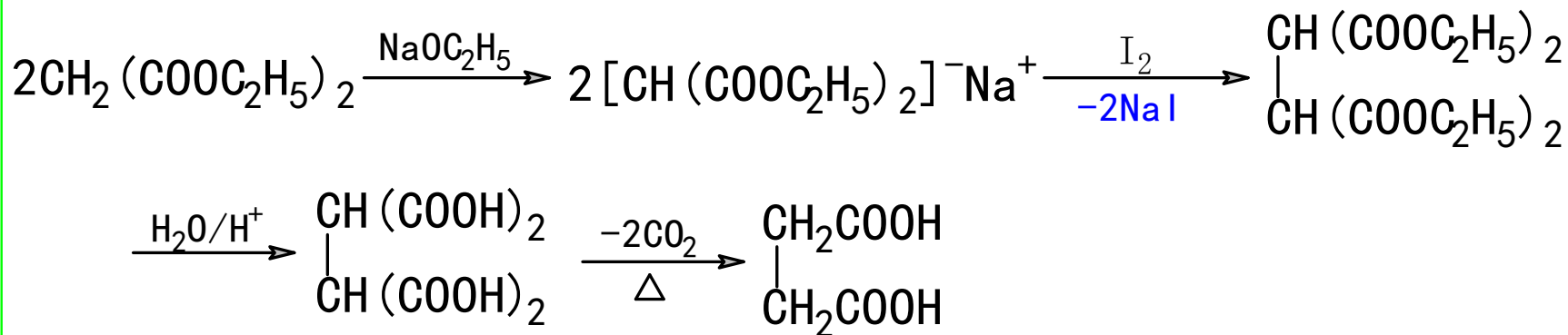
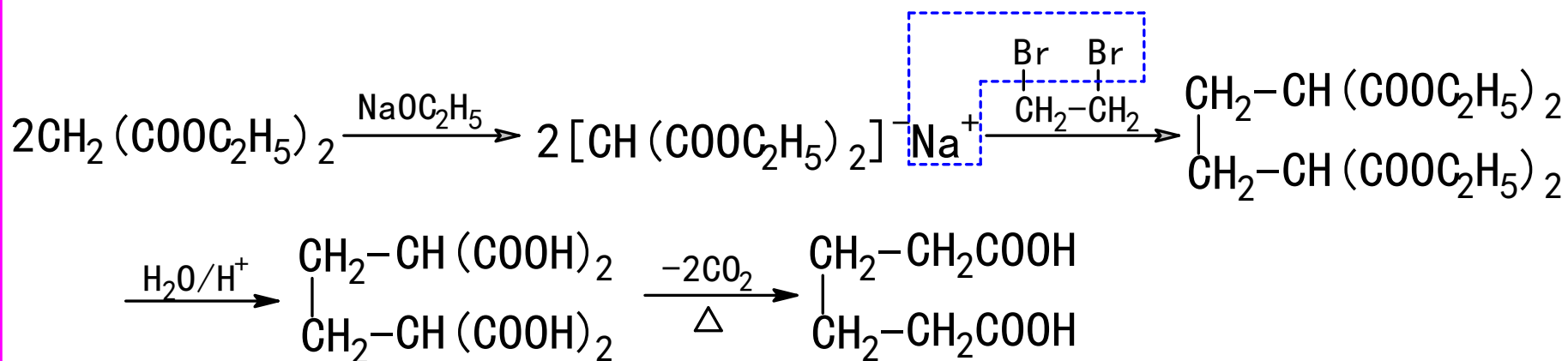
只需一分子的丙二酸二乙酯

丙二酸二乙酯在有机合成中的应用举例

合成取代乙酸：



制二元羧酸：



主要内容:

- 理解羧基酸和羧基酸的结构，掌握羧基酸和羧基酸的化学性质。
- 掌握乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯结构和性质，掌握乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯的在合成中的应用。

作业： P389页 11-1 (1) (3); 11-2 (2);11-4 (4) (5) (7) (11); 11-6; 11-8 (2) (5); 11-9 (1) (2);11-11 (2) (4); 11-13.