

# 第十三章 羧酸衍生物

## 一、概述



## 二、物理性质



## 三、化学性质



## 四、碳酸衍生物



## 五、1, 3-二羰基化合物在有机合成中的应用



### A. $\beta$ -二羰基化合物



### B. 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用



### C. 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用



### D. 其他反应



本章要求

## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 一、概述

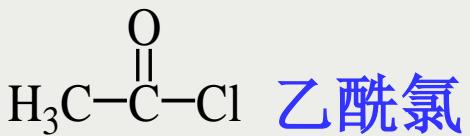
##### 1. 分类和命名

##### 2. 结构

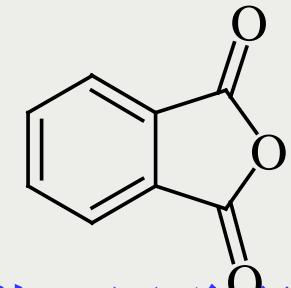
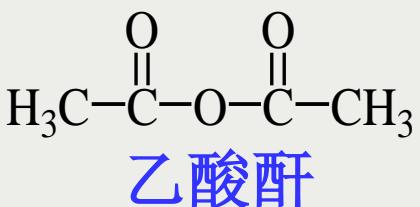
## 1. 分类和命名



► 酰卤  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{X}$



► 酸酐  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}$



邻苯二甲酸酐

► 酯  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{R}'$



► 酰胺  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{H(R)})_2$



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 一、概述

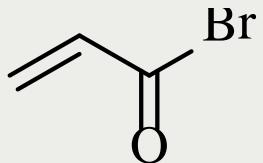
##### 1. 分类和命名

##### 2. 结构

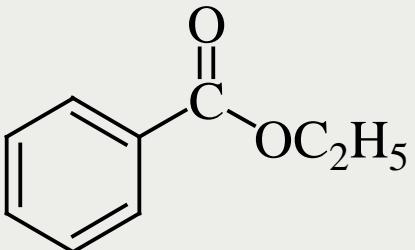
## 1. 分类和命名



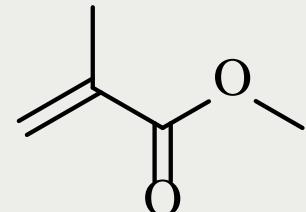
练习题:



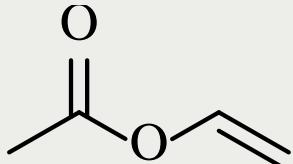
丙烯酰溴



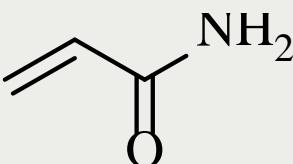
苯甲酸乙酯



$\alpha$ -甲基丙烯酸甲酯



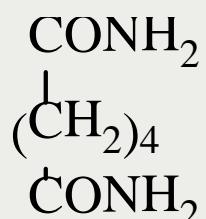
乙酸乙烯酯



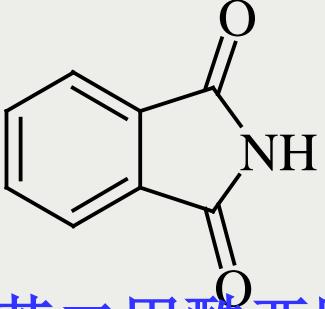
丙烯酰胺



$\epsilon$ -己内酰胺



己二酰胺



邻苯二甲酰亚胺



## 第十三章

### 羧酸衍生物

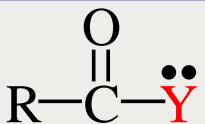
#### 一、概述

##### 1、分类和命名

##### 2、结构

## 2. 结构

☞ 结构特点:



-L	诱导效应 (-I)	p-π共轭效应 (+C)	-L的稳定性	反应活性
-Cl	最大	最小	最大	最大
-OCOR	大	小	大	大
-OR	中	中	中	中
-NH <sub>2</sub>	小	大	小	小

➤ 反应活性: 酰卤 > 酸酐 > 酯 > 酰胺。

影响因素: Y的离去性能, p-π共轭效应、诱导效应。



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 二、物理性质

1、气味

2、分子间氢键

3、光谱性质

#### 1、气味



酯：香味，常用作香料。

酰胺：无气味。

酰卤、酸酐：刺激性气味（水解生成酸性化合物）。

#### 2、分子间氢键

非取代酰胺由分子之间氢键。

#### 3、光谱性质

红外光谱： $\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 有强的吸收峰。

共轭效应增强，相应化合物的吸收频率减小。

核磁共振：与O相邻碳原子上的氢原子化学位移值增大。

## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 二、物理性质

1、气味

2、分子间氢键

3、光谱性质

### 3、光谱性质



红外光谱IR:  $\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 有强的吸收峰。

与酮羰基对比 ( $\text{C=O} \Rightarrow 1715\text{ cm}^{-1}$ )

酰卤（高于 酮）： $1800\text{ cm}^{-1}$ ；

酸酐（高于 酮）： $1760\text{ cm}^{-1}$ ,  $1820\text{ cm}^{-1}$ ;

酯（稍高于酮）： $1740\text{ cm}^{-1}$ ;

酰胺（低于酮）： $1690\text{ cm}^{-1}$ ；

N-H的伸缩振动频率  $3050\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ 。

## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 二、物理性质

1、气味

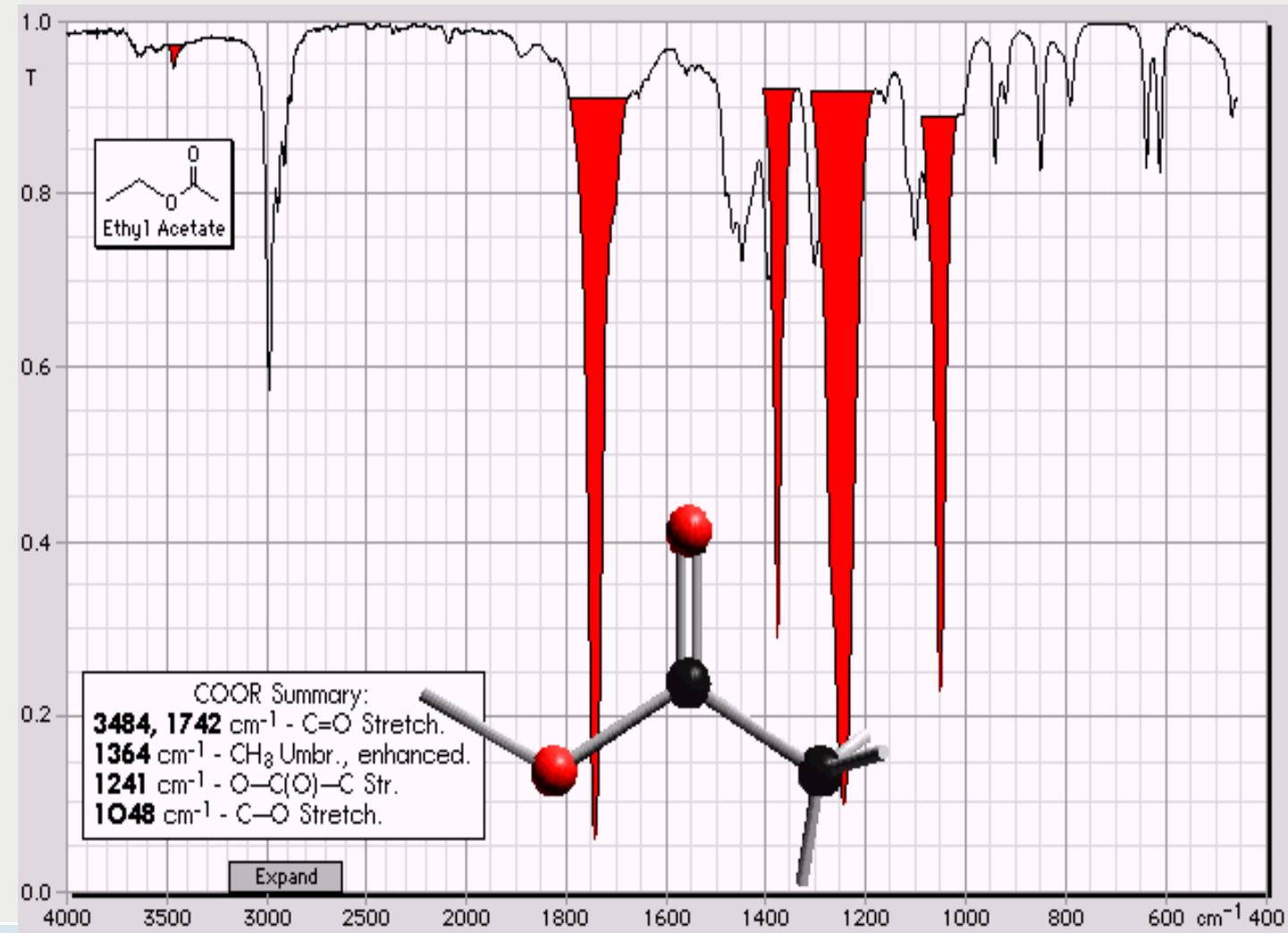
2、分子间氢键

3、光谱性质

### 3. 光谱性质



乙酸乙酯的红外谱图：





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 二、物理性质

1、气味

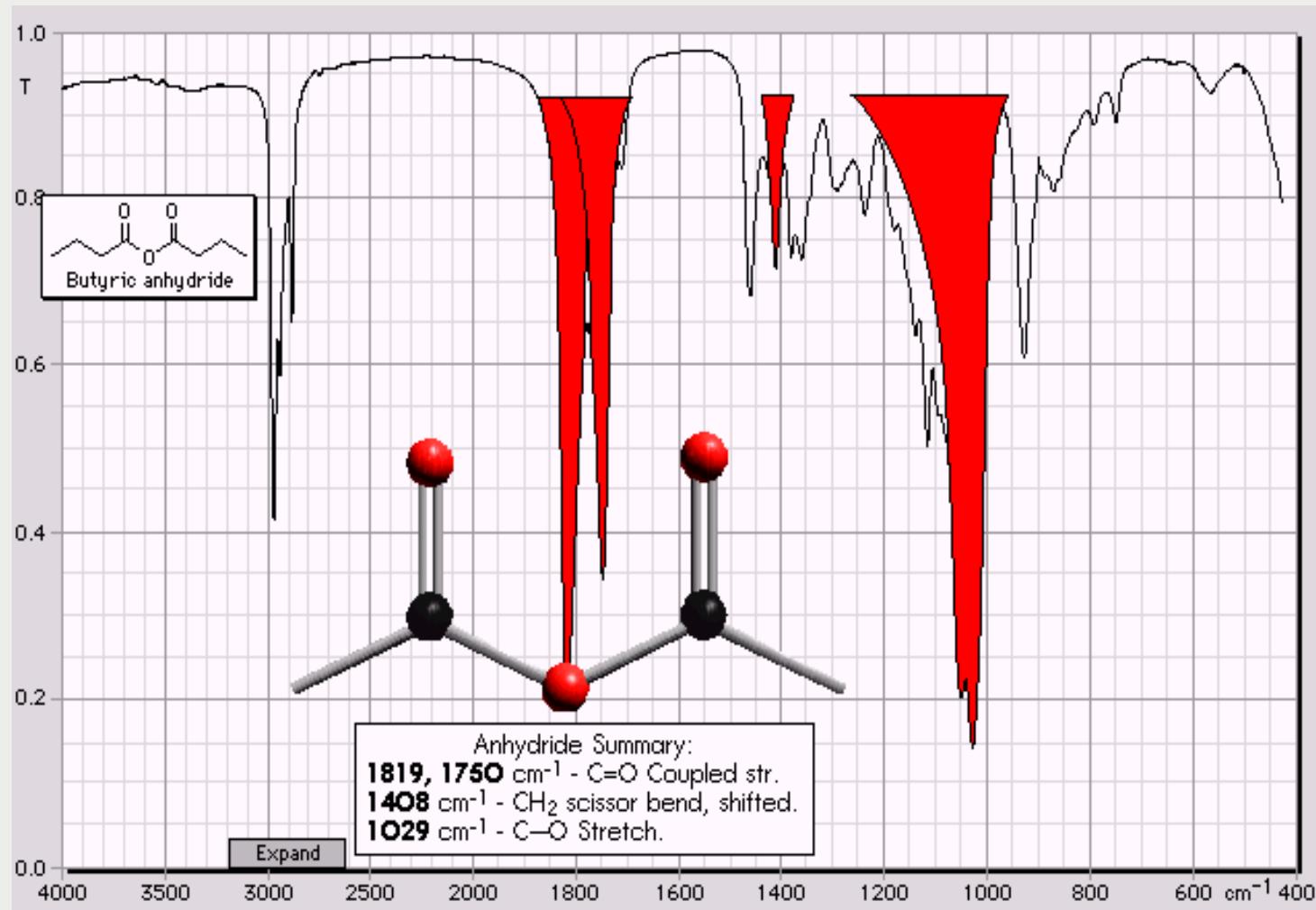
2、分子间氢键

3、光谱性质

### 3、光谱性质



丁酸酐的红外谱图：



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 二、物理性质

##### 1、气味

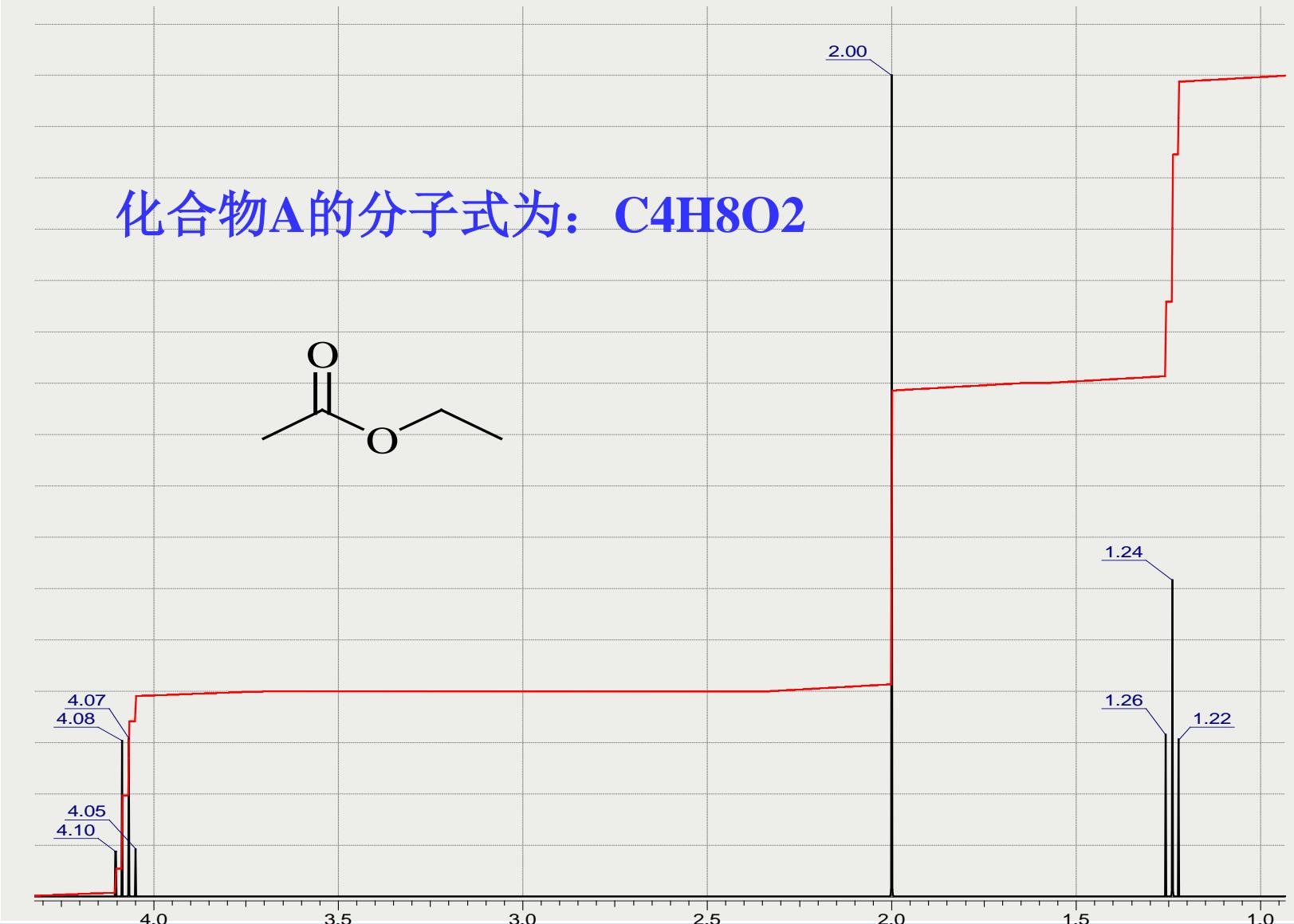
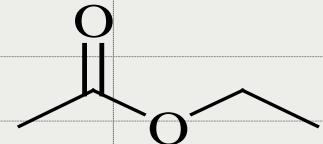
##### 2、分子间氢键

##### 3、光谱性质

### 3、光谱性质



化合物A的分子式为: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 二、物理性质

1、气味

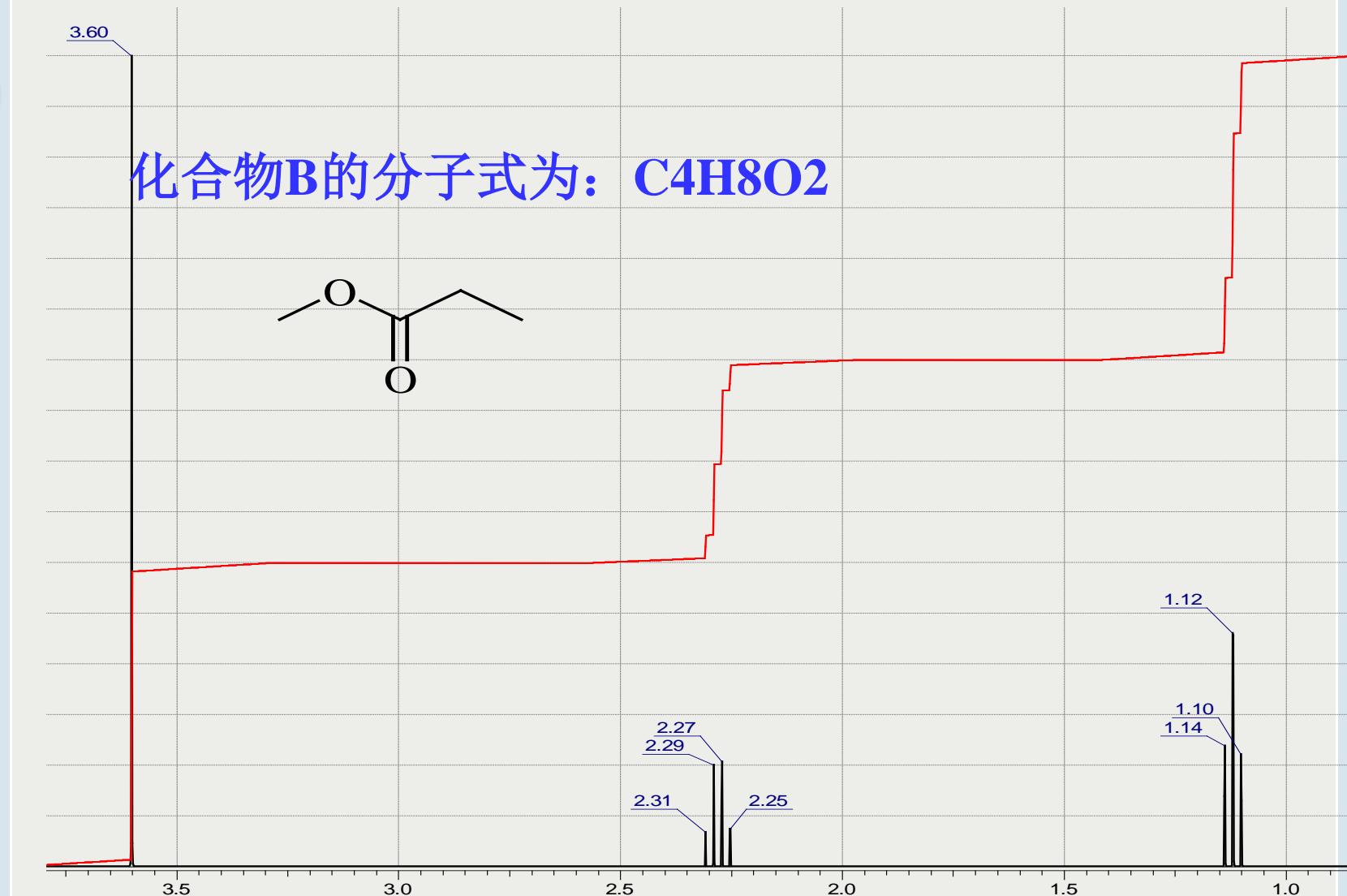
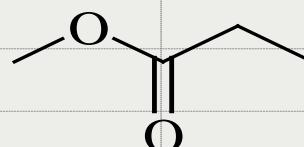
2、分子间氢键

3、光谱性质

### 3、光谱性质



化合物B的分子式为: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>



# 第十三章

## 羧酸衍生物

### 三、化学性质

## 1、水、醇、氨解

## 1.1、反应

## 1.2、反应机理

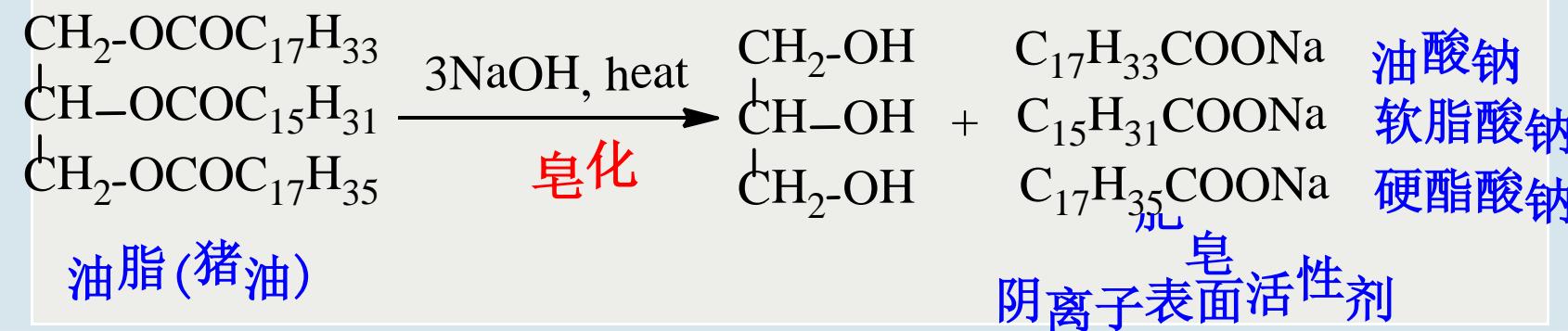
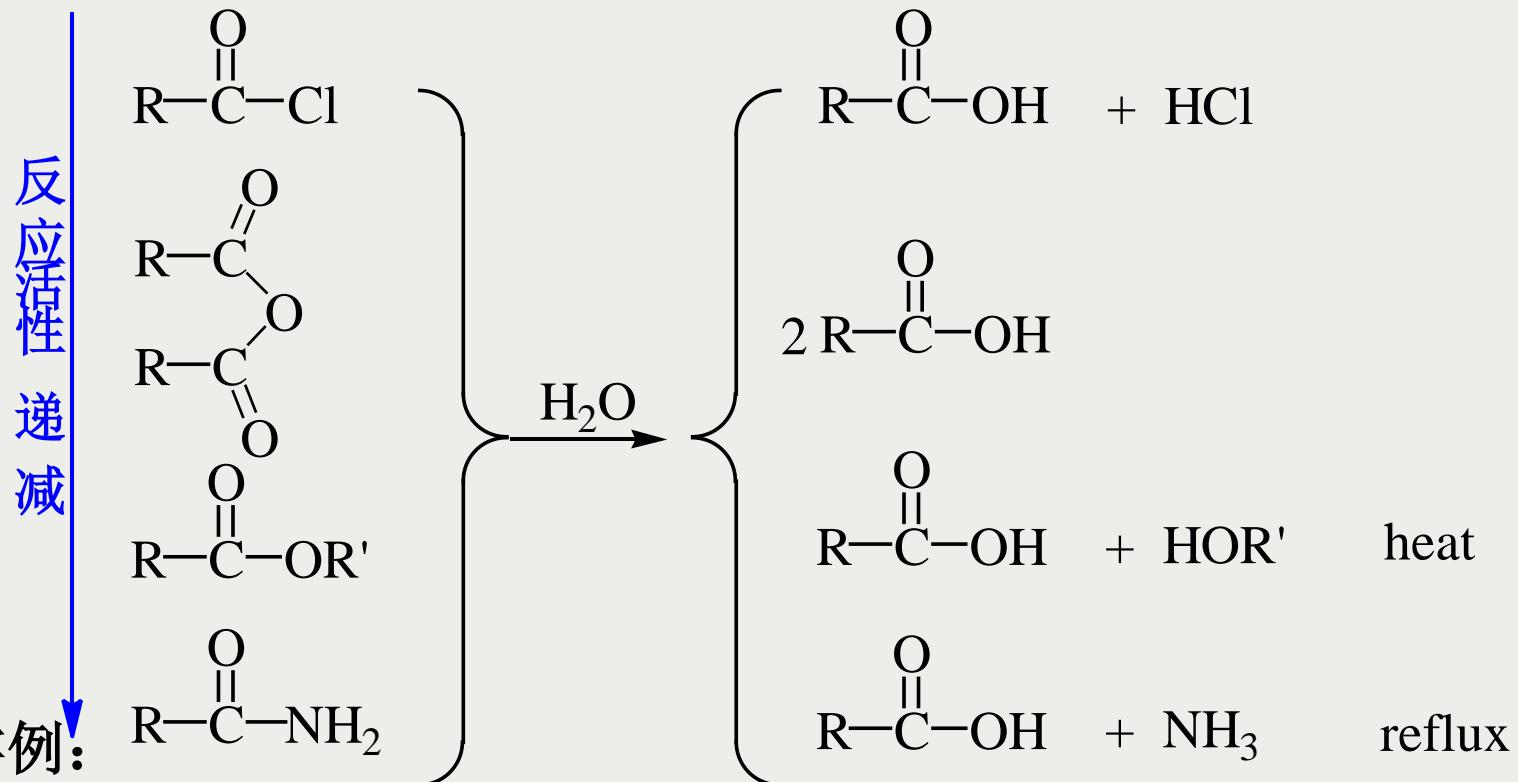
## 2、与格氏试剂反应

### 3. 还原反应

## 4、其他反应

**皂化值：1克油脂皂化时所要用的氢氧化钠的克数。**

## 1.1、水解：基本反应





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

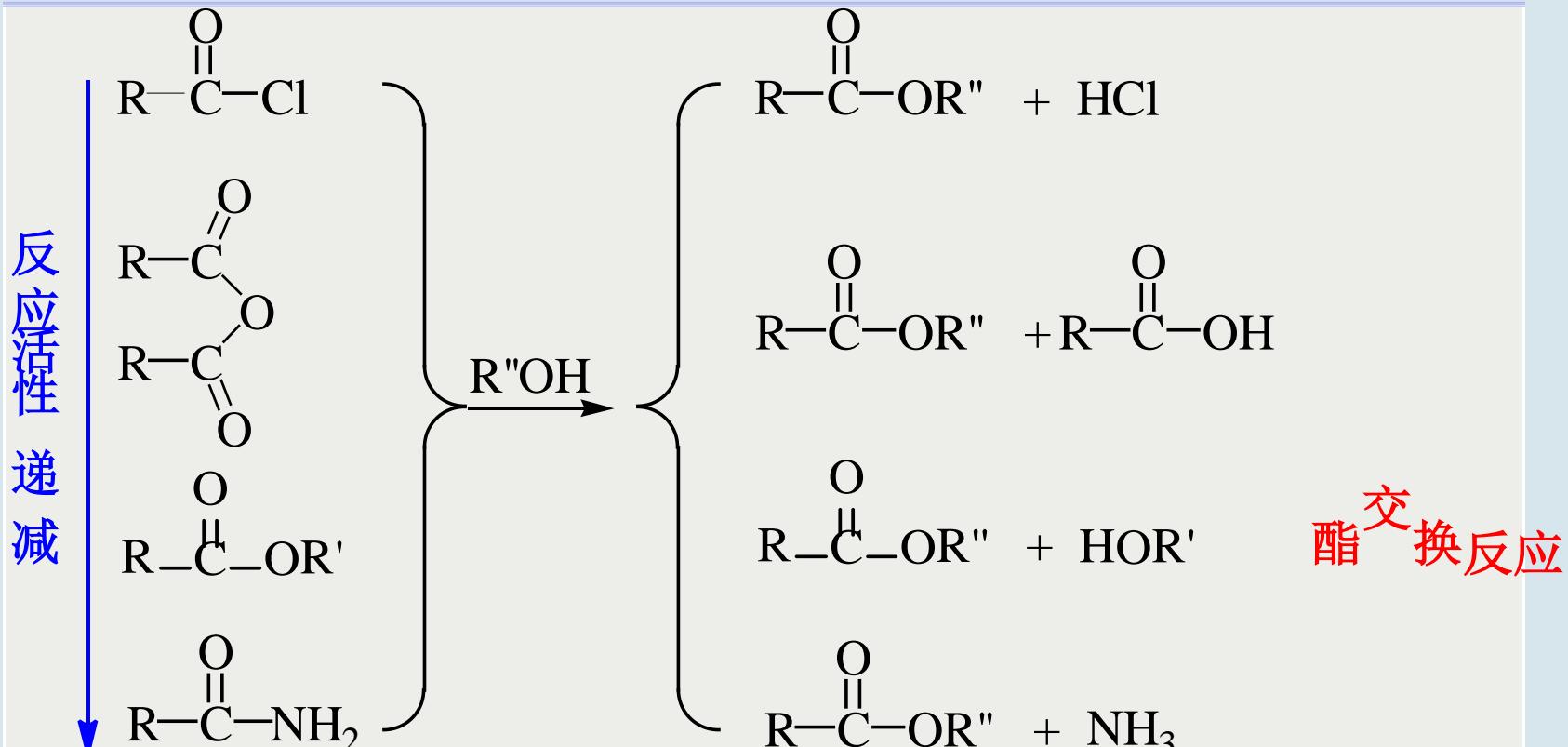
##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

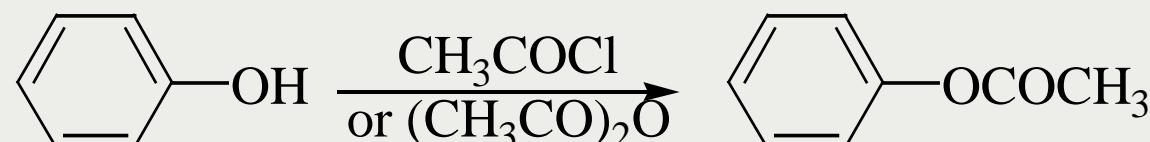
##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

## 1.1、醇解：基本反应



➤ 酰氯和酸酐醇解用于制备比较难于制备的酯。



➤ 酯交换反应常是因为价格因素或制备比较特殊的酯。



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

1、水、醇、氨解

1.1、反应

1.2、反应机理

2、与格氏试剂反应

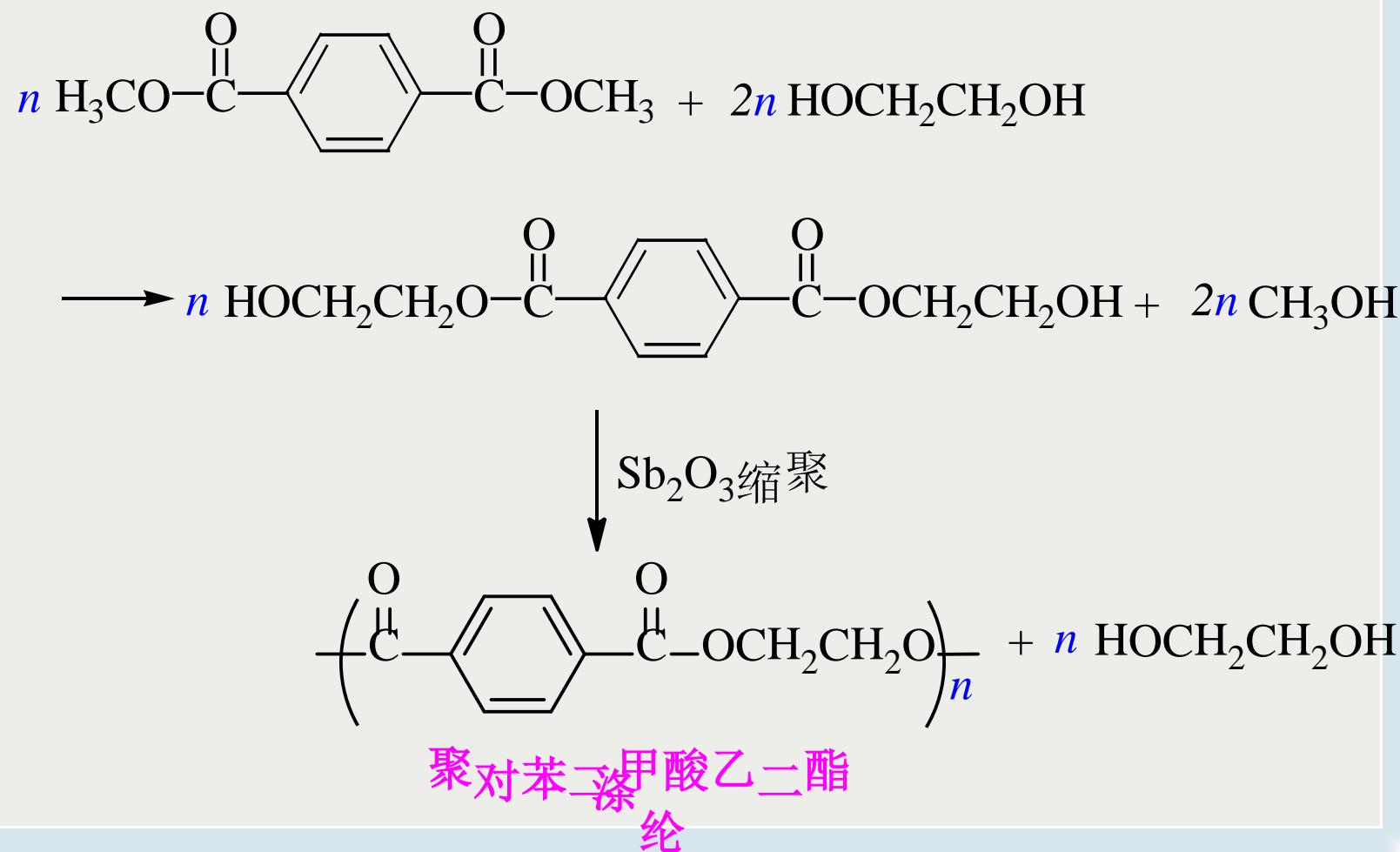
3、还原反应

4、其他反应

#### 1.1、醇解：基本反应



实例：



# 第十三章

## 羧酸衍生物

### 三、化学性质

## 1、水、醇、氨解

## 1.1、反应

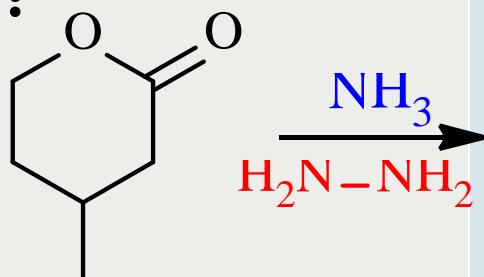
## 1.2、反应机理

## 2、与格氏试剂反应

### 3、还原反应

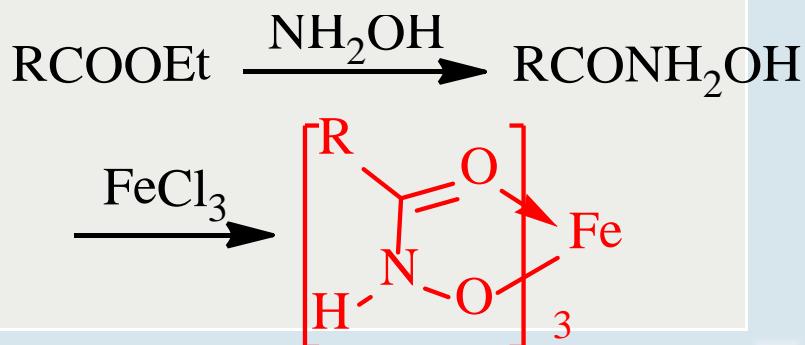
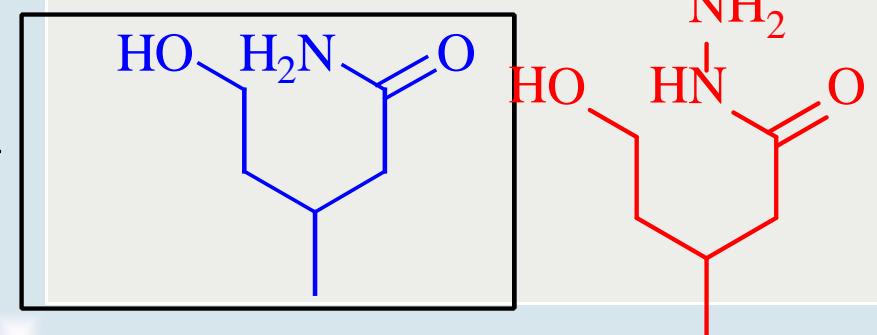
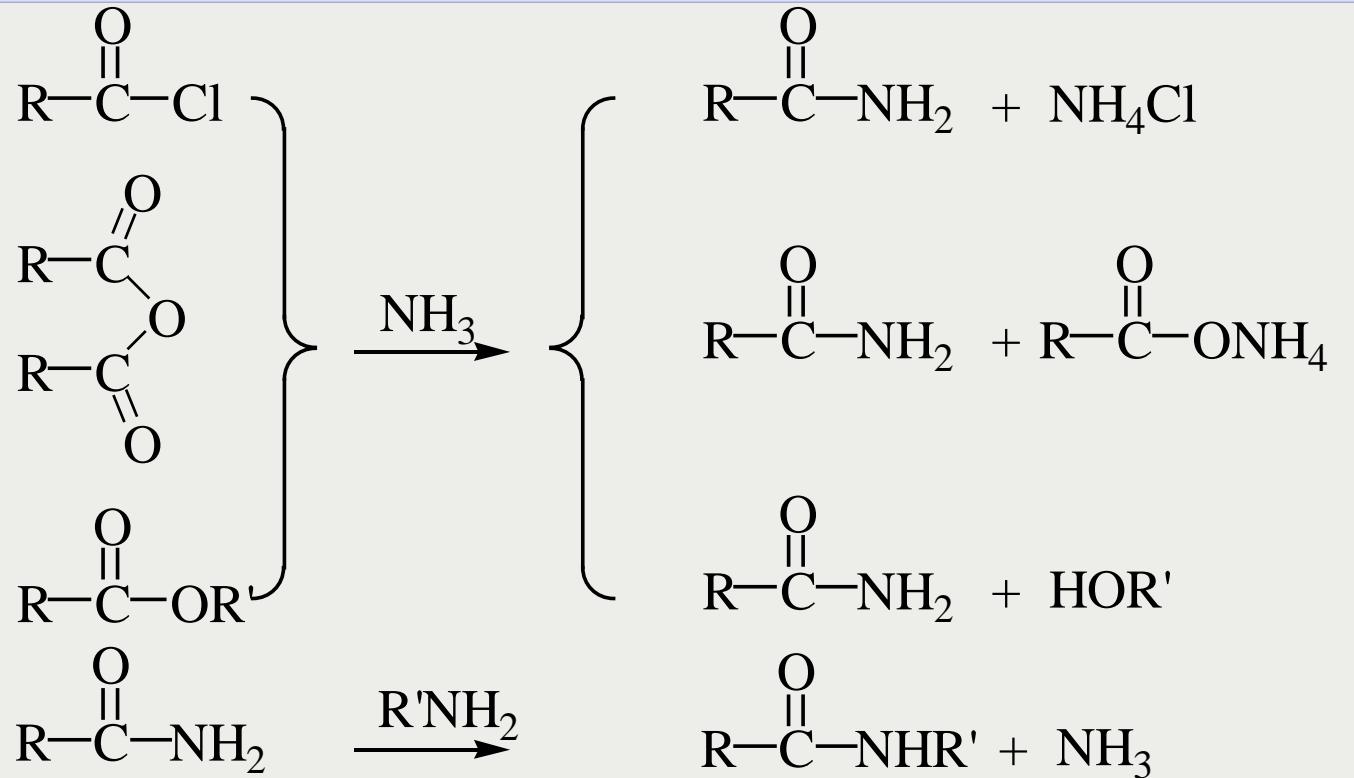
## 4、其他反应

例：



## 1.1、氨解：基本反应

反应活性递减





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

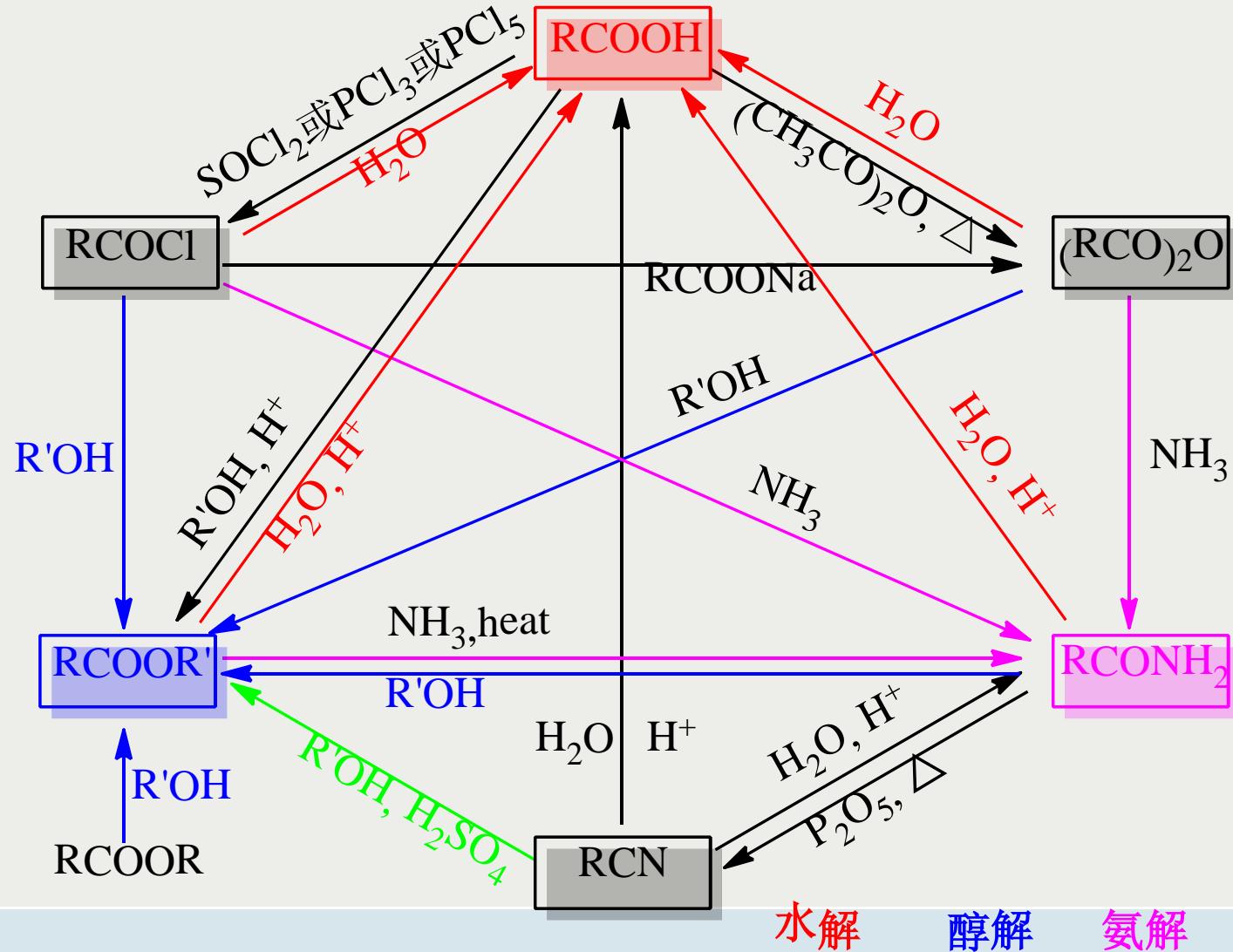
##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

### 羧酸及其衍生物的相互转换关系





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

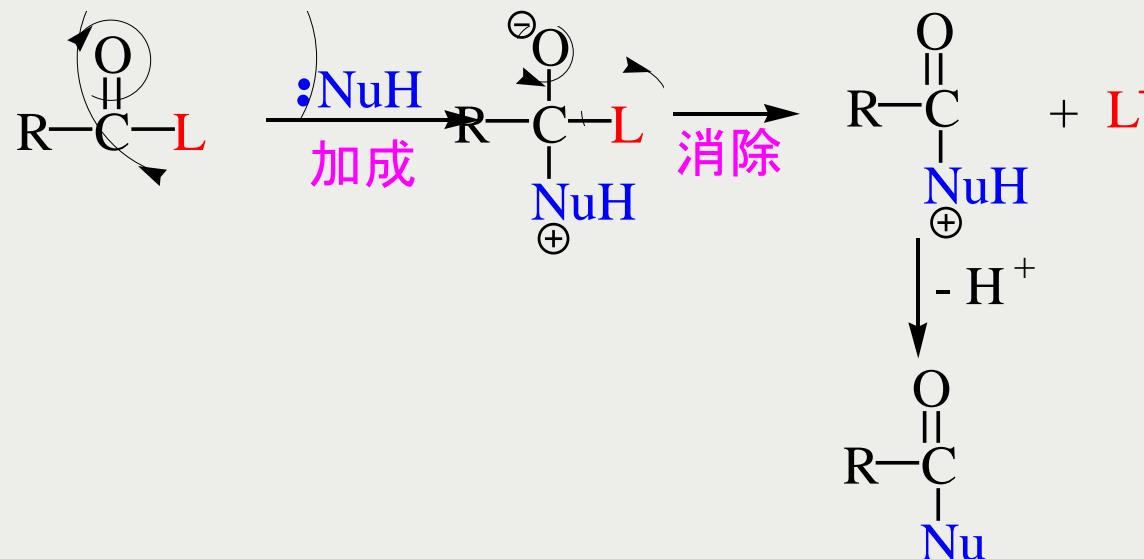
##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

## 1.2、反应机理

### ➤ 亲核取代反应（加成消除历程）

通式表示：



离去基团L: Cl, OR, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>.

亲核试剂NuH: H<sub>2</sub>O, ROH, NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>R, NHR<sub>2</sub>.



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

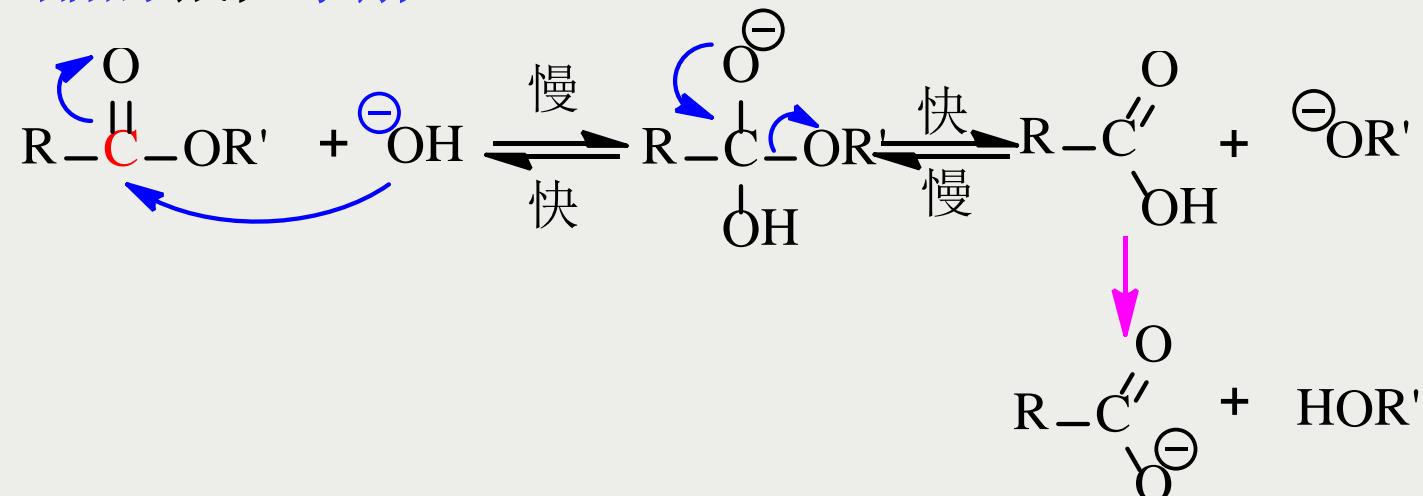
##### 4、其他反应

## 1.2、反应机理



➤ 酯的水解历程

☞ 酯的碱性水解



➤ 反应速度  $v = k[ \text{RCOOR}' ] [ \text{OH}^- ]$

➤ 酯的碱性水解为酰氧断裂的双分子历程 ( $\text{B}_{\text{Ac}}2$ )。

➤ 酯的碱性水解（皂化反应）得到的产物是羧酸盐，使反应不可逆，可以进行到底，因此酯的水解通常用碱催化。

## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

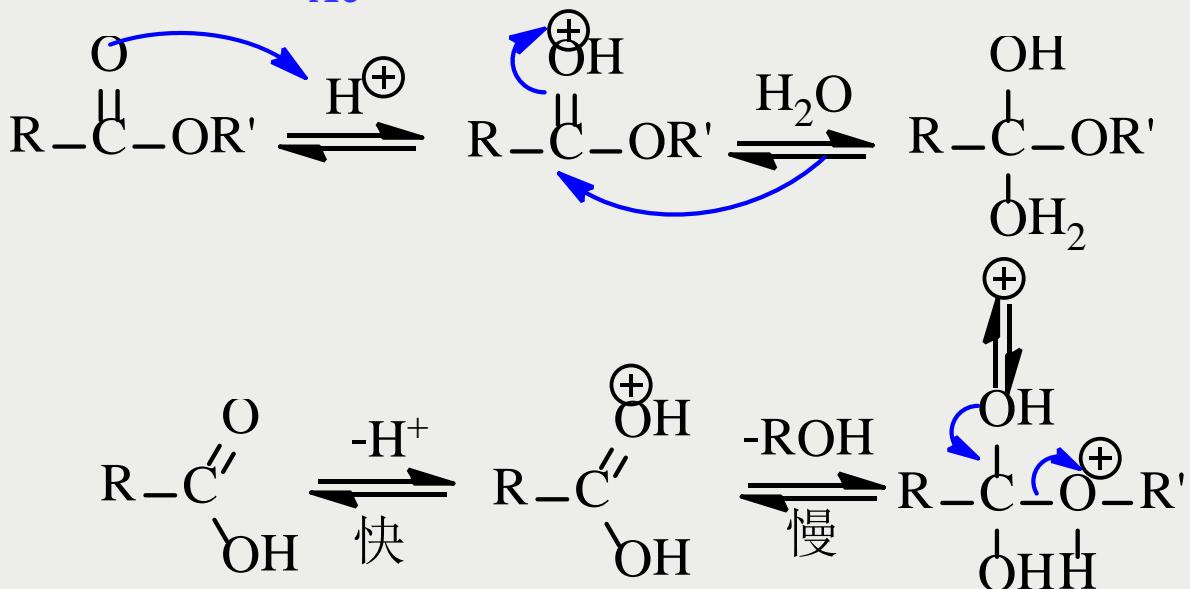
## 1.2、反应机理



➤ 酯的水解历程

☞ 酯的酸性水解

➤ 一级，二级醇酯绝大多数为酰氧断裂的双分子历程 ( $A_{Ac}2$ 历程)。



➤ 反应速度  $v = k[RCOOR'][H^+]$

## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

## 1.2、反应机理

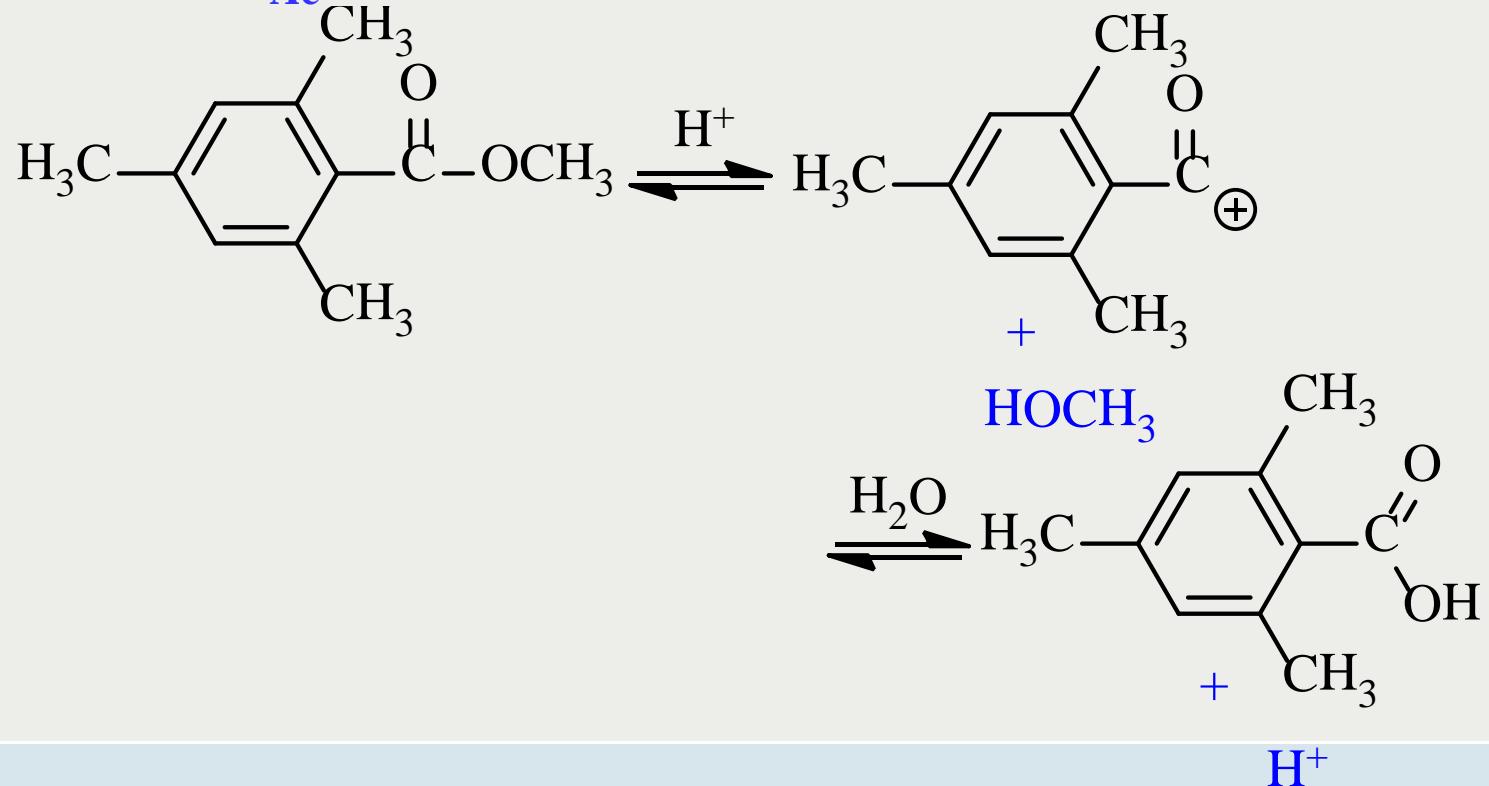


➤ 酯的水解历程

☞ 酯的酸性水解

➤ 少数特殊结构的酯为酰氧断裂的单分子历程

( $A_{Ac}$ 1历程)。





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

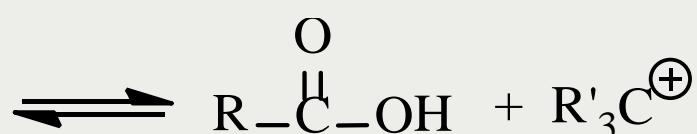
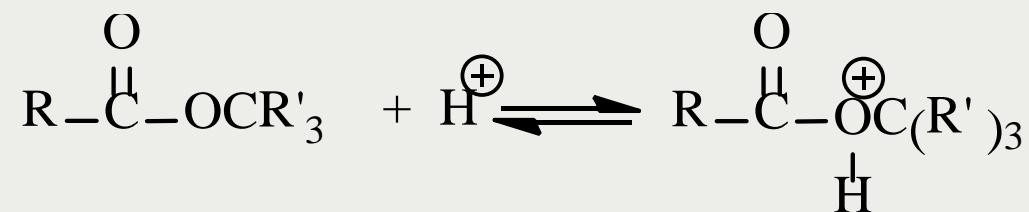
## 1.2、反应机理



➤ 酯的水解历程

☞ 酯的酸性水解

➤ 三级醇酯为烷氧断裂的单分子历程 (A<sub>Ac</sub>1历程)。





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

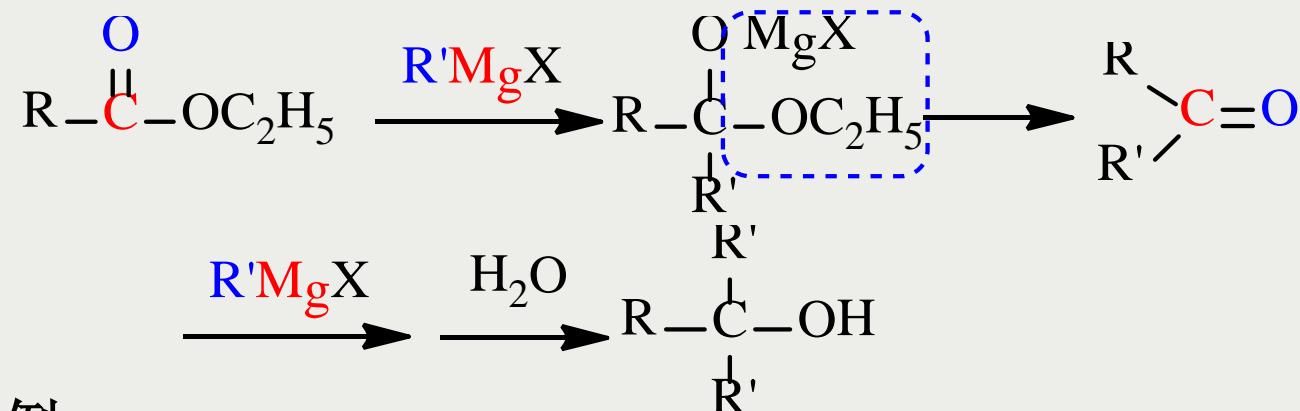
#### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

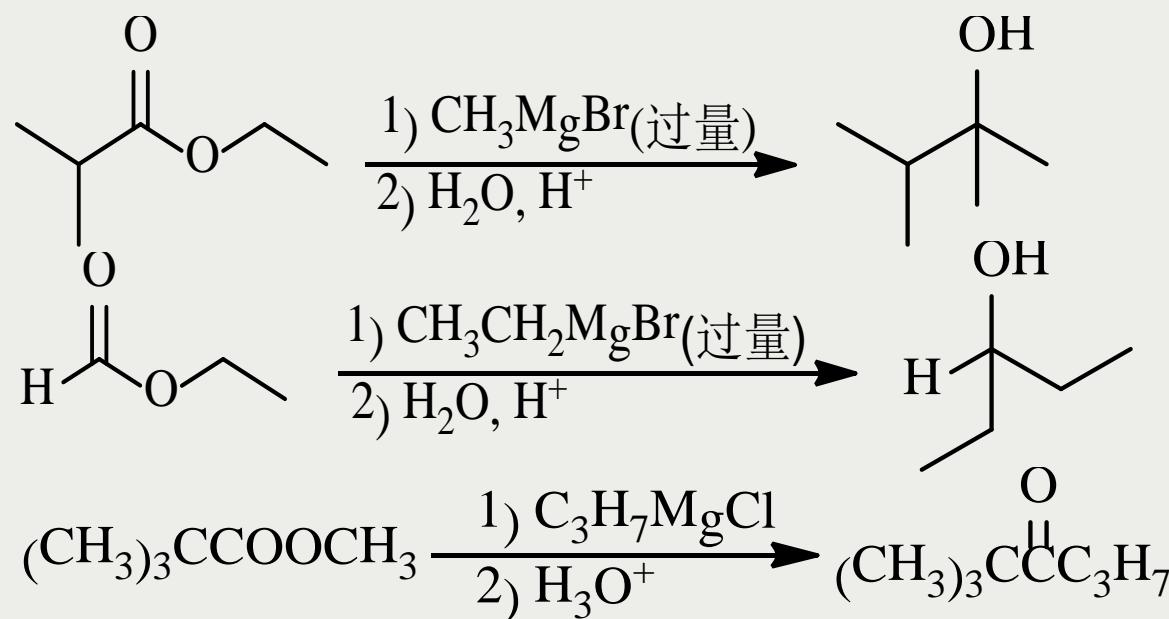
##### 4、其他反应

## 2、与格氏试剂反应

### ► 酯与格氏试剂的反应



例：



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

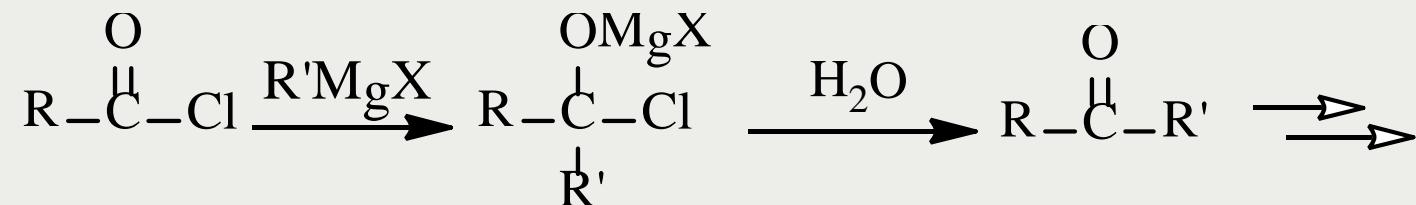
#### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

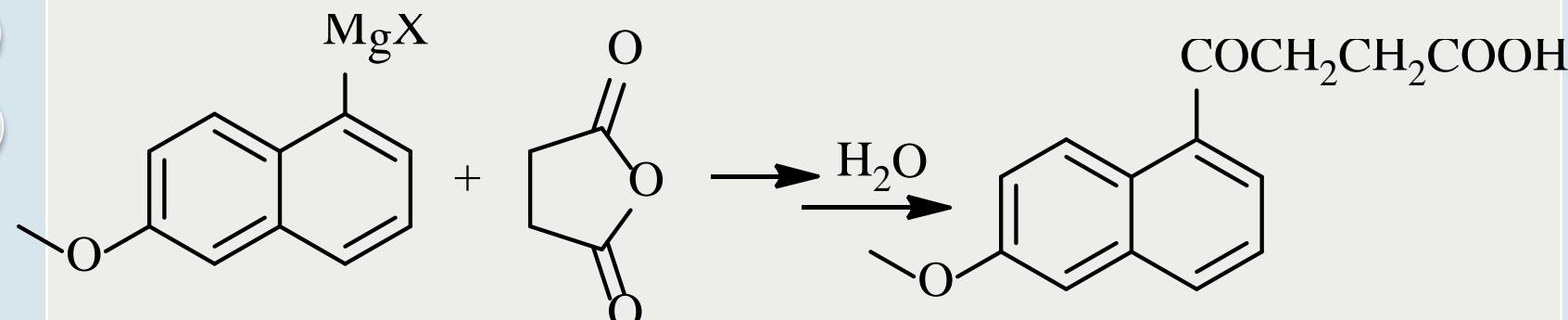
## 2、与格氏试剂反应

### ➤ 酸酐与格氏试剂的反应



常用1equ的格氏试剂反应得到酮。

### ➤ 酸酐与格氏试剂的反应



### ➤ 酰胺、腈类化合物与格氏试剂的反应

得到酮，与酰胺反应要过量的格式试剂。



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

#### 2、与格氏试剂反应

#### 3、还原反应

#### 4、其他反应

### 3. 还原反应



➤ 酰氯的还原：易  
Rosenmund还原

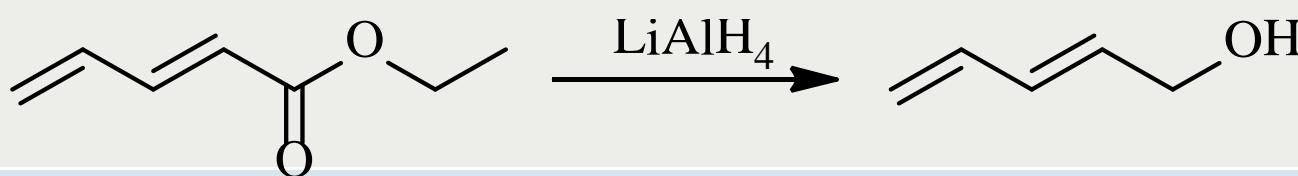
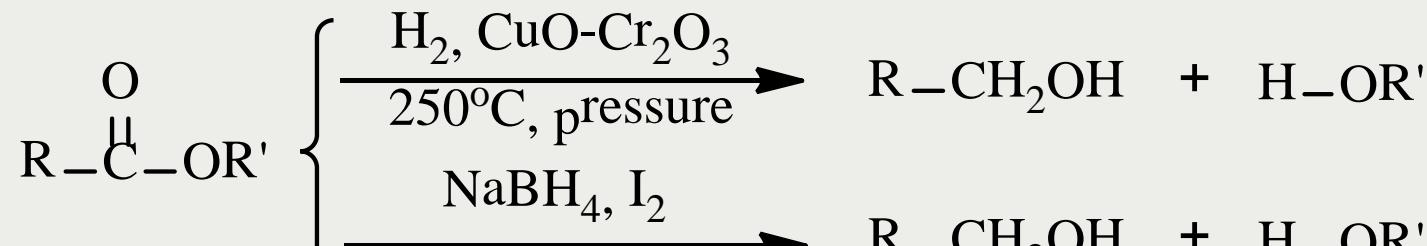


➤ 酰胺还原：难



➤ 酯的还原

☞ 酯的还原





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

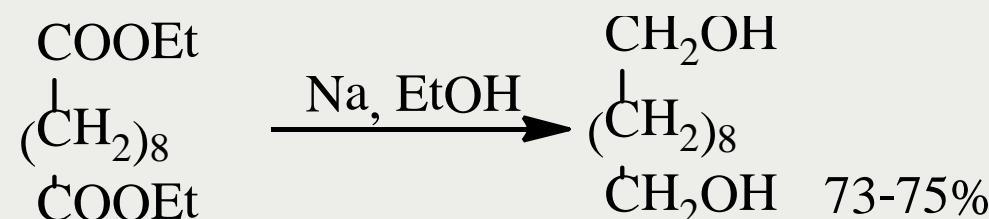
### 3、还原反应



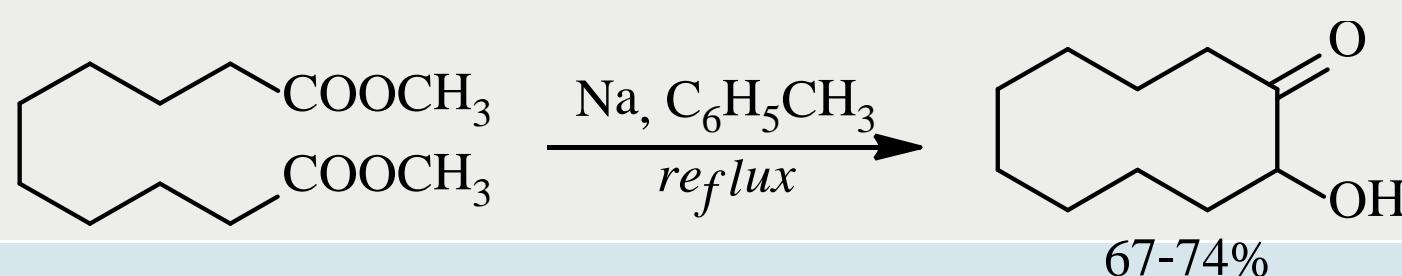
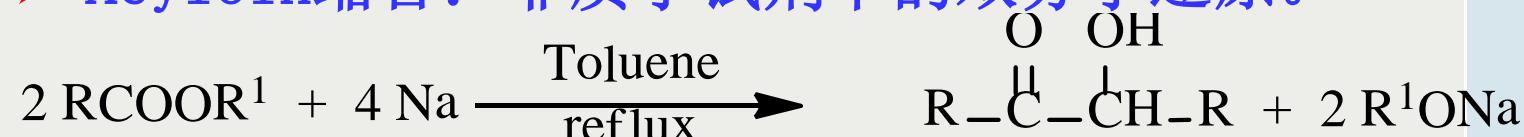
#### ➤ 酯的还原

☞ 酯的还原：金属钠参与的还原反应。

➤ Bouveaut -Blanc还原：沸腾，醇溶液，金属钠。



➤ Acyloin缩合：非质子试剂下的双分子还原。



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

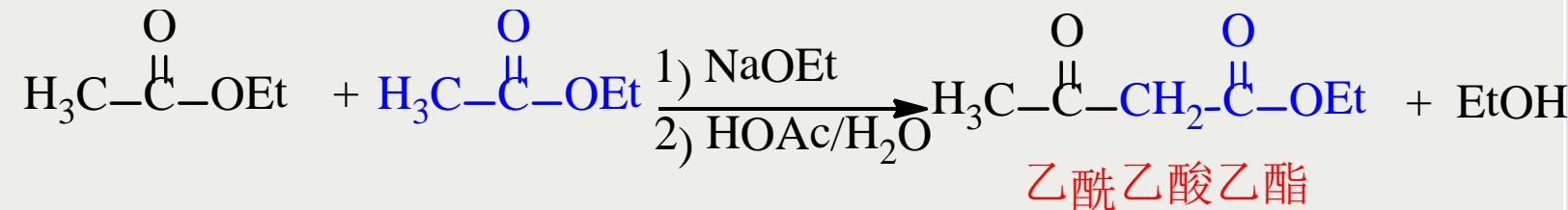
##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

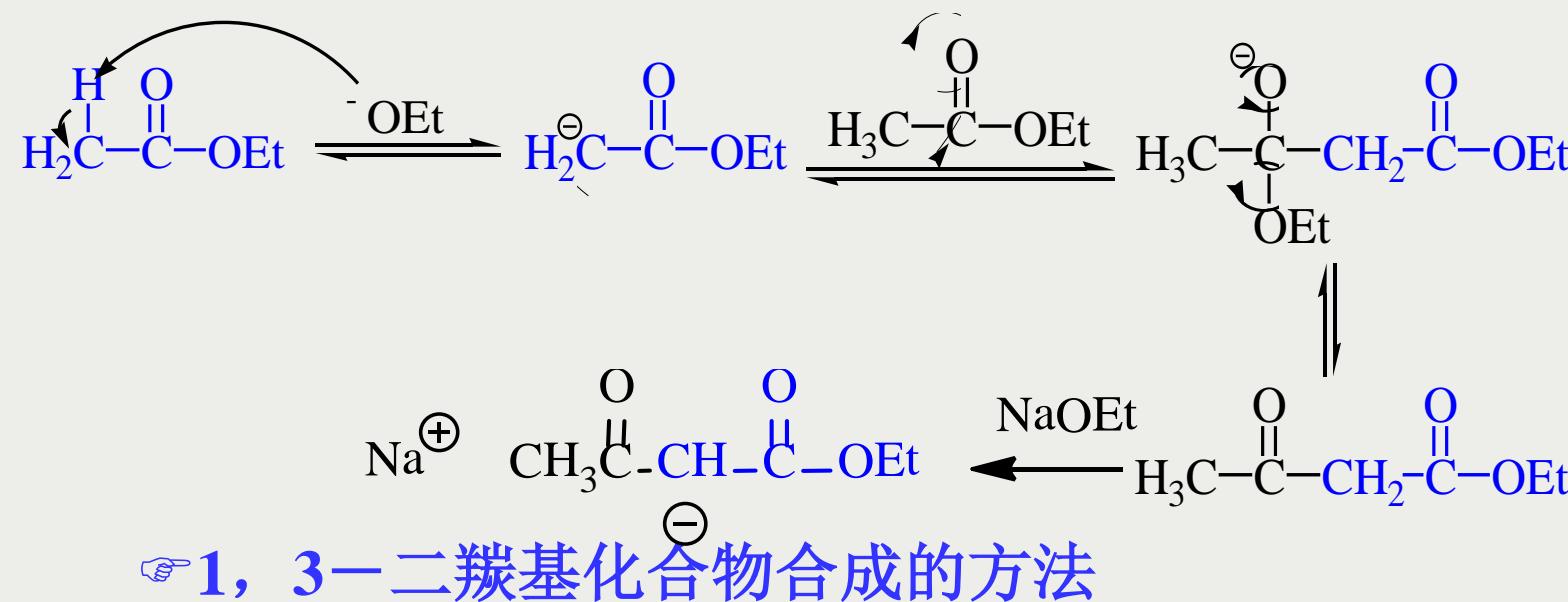
## 4、其他反应：酯的其他反应



➤ Claisen (克莱森) 酯缩合反应:



➤ 反应机理:



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

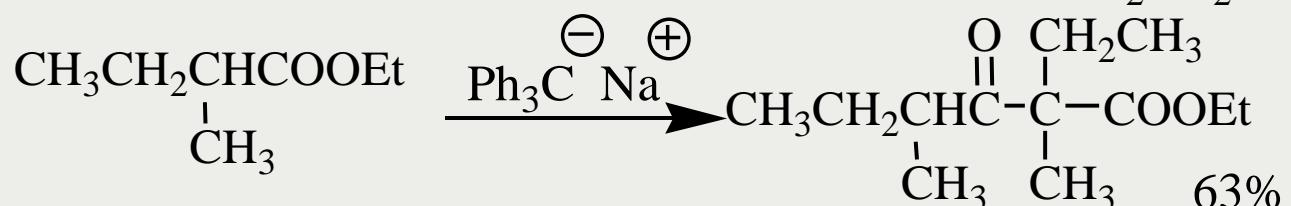
##### 4、其他反应

## 4、其他反应：酯的其他反应

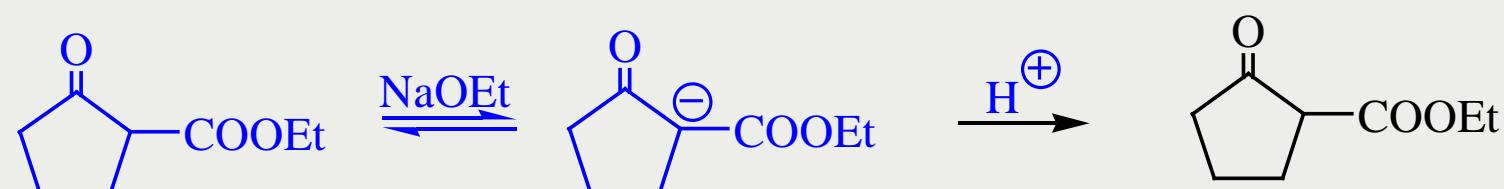
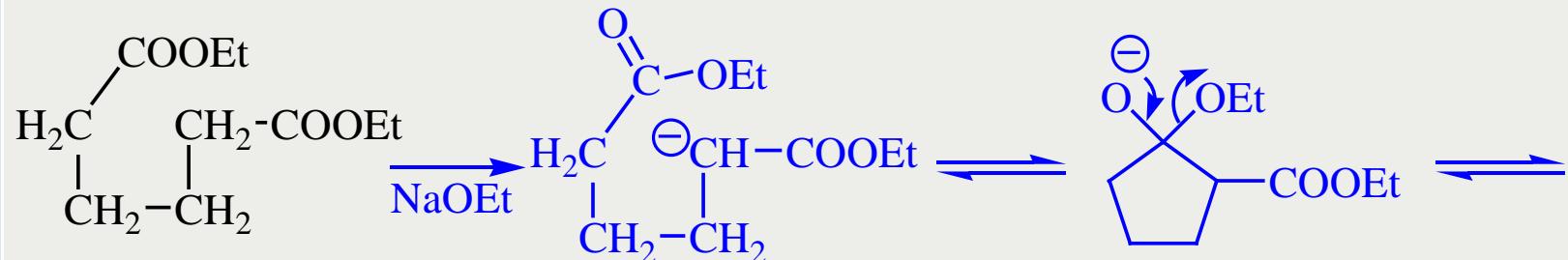


➤ Claisen (克莱森) 酯缩合反应:

### (1) 酯分子之间的缩合



### (2) 分子内酯缩合Dieckmann反应

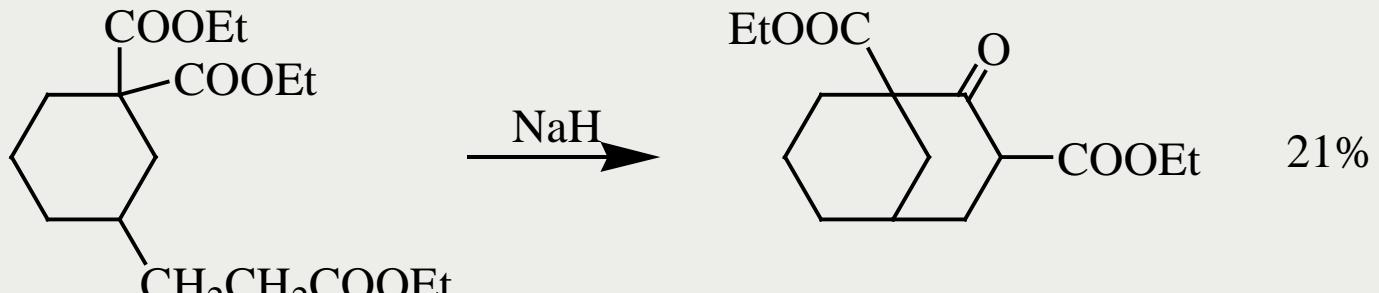
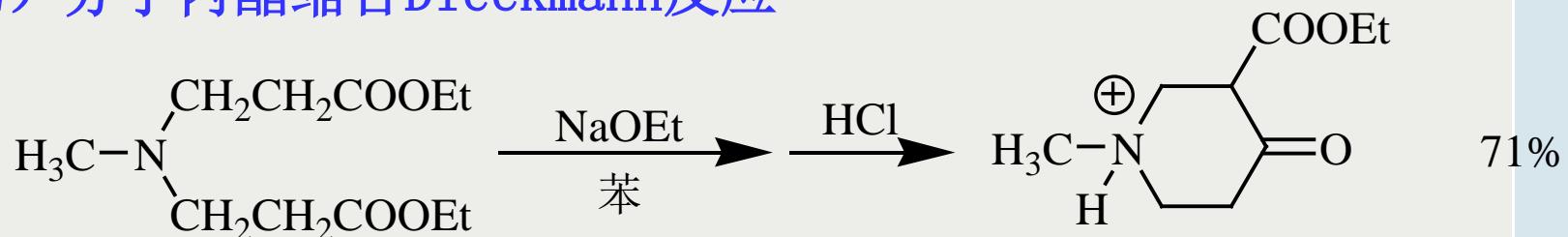




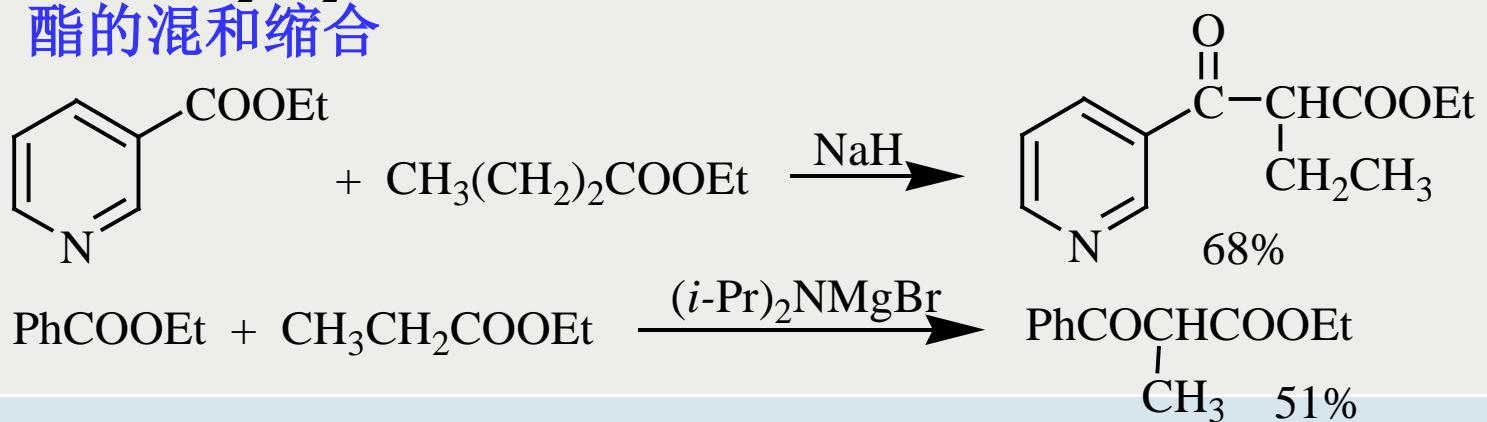
## 4. 其他反应：酯的其他反应

➤ Claisen (克莱森) 酯缩合反应:

(2) 分子内酯缩合Dieckmann反应



(3) 酯的混和缩合



## 第十三章

### 羧酸衍生物

三、化学性质

1、水、醇、氨解

1.1、反应

1.2、反应机理

2、与格氏试剂反应

3、还原反应

4、其他反应



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

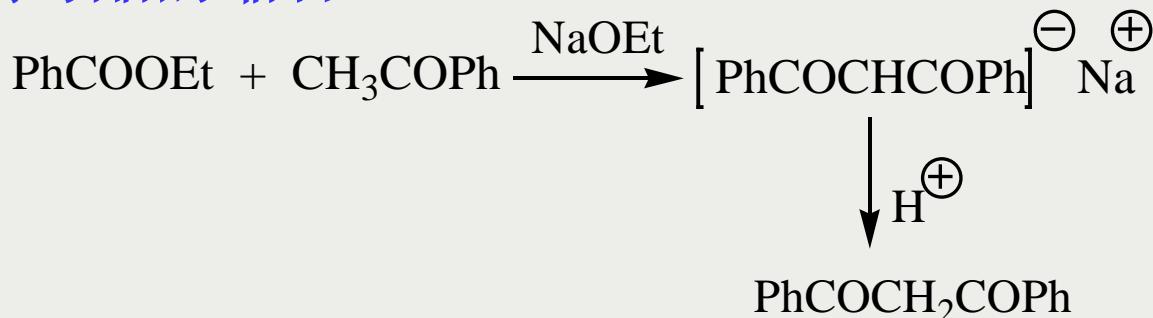
##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

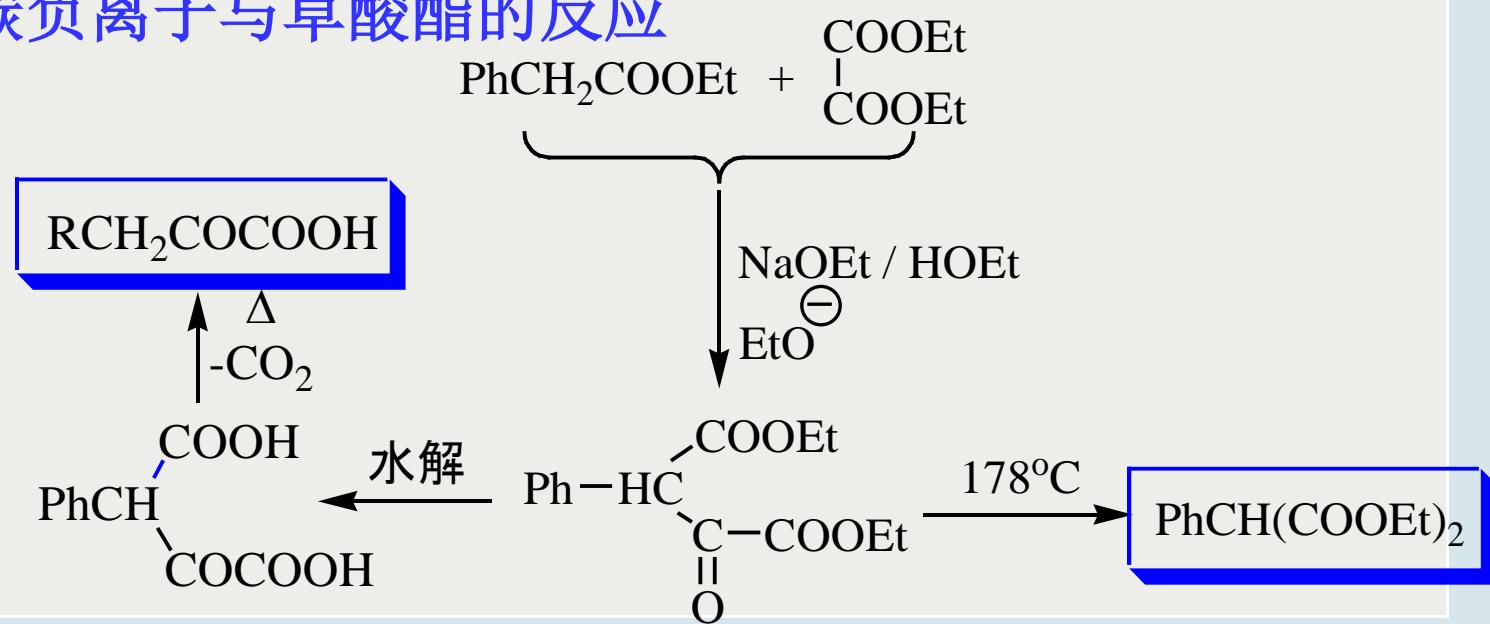
## 4、其他反应：酯的其他反应

➤ Claisen (克莱森) 酯缩合反应:

#### (4) 酮与酯的缩合



#### (5) 碳负离子与草酸酯的反应





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

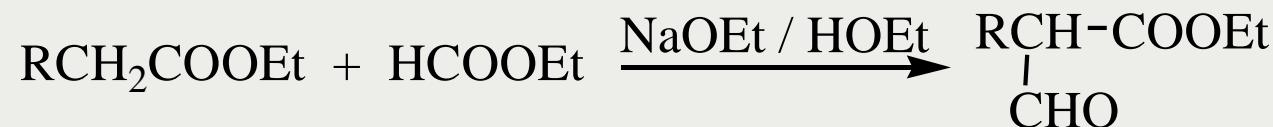
##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

## 4、其他反应：酯的其他反应

➤ Claisen (克莱森) 酯缩合反应：

(6) 碳负离子与甲酸酯、碳酸酯的反应

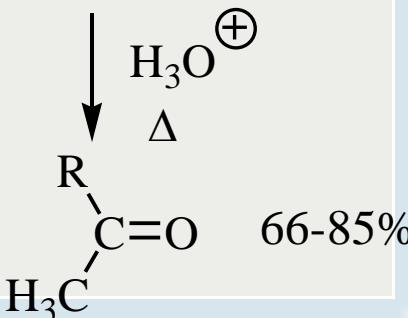


$\alpha$ -甲酰化产物，即  $\beta$ -醛-酯



导入乙氧甲酰基，从而可以合成取代丙二酸酯

(7) 烯醇镁盐的生成及其反应



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

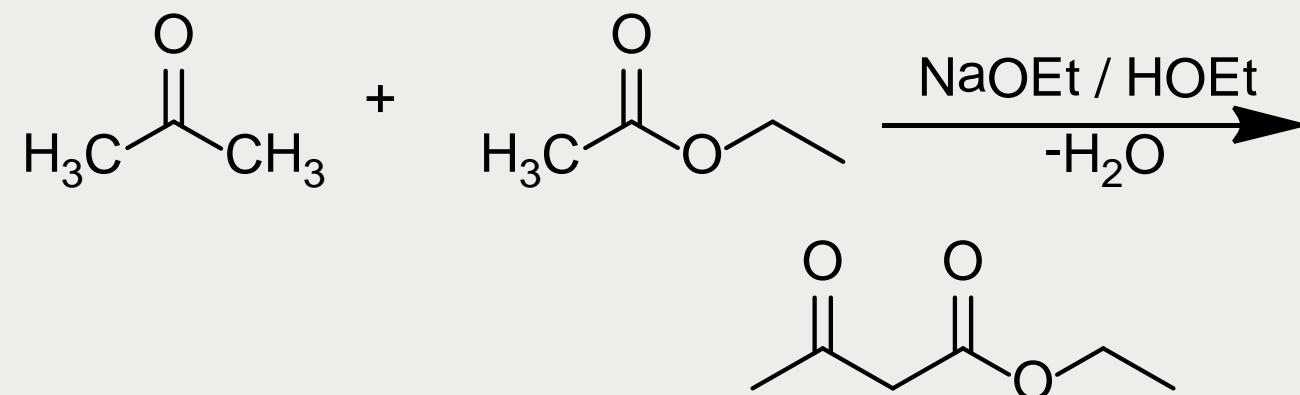
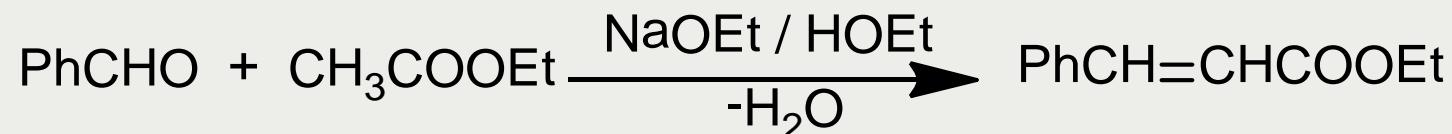
## 4、其他反应：酯的其他反应



### ► Claisen (克莱森) 缩合反应：

含有活性 $\alpha$ -H的羰基化合物和羰基（或酯基）之间的碱催化缩合反应称为Claisen缩合反应。

☞ 例如乙酸乙酯和苯甲醛在乙醇钠存在下，反应生成肉桂酸乙酯，产率约70%：





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

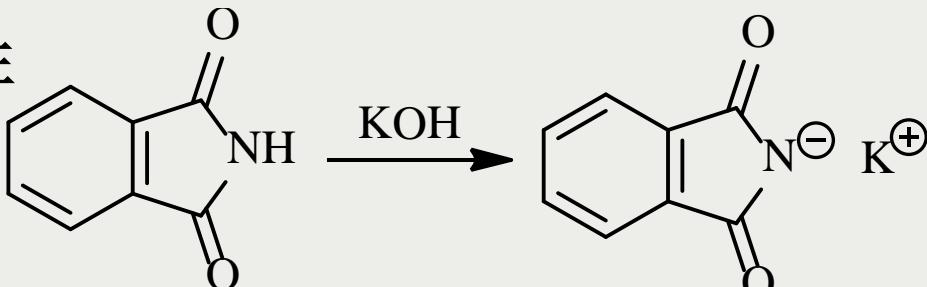
##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

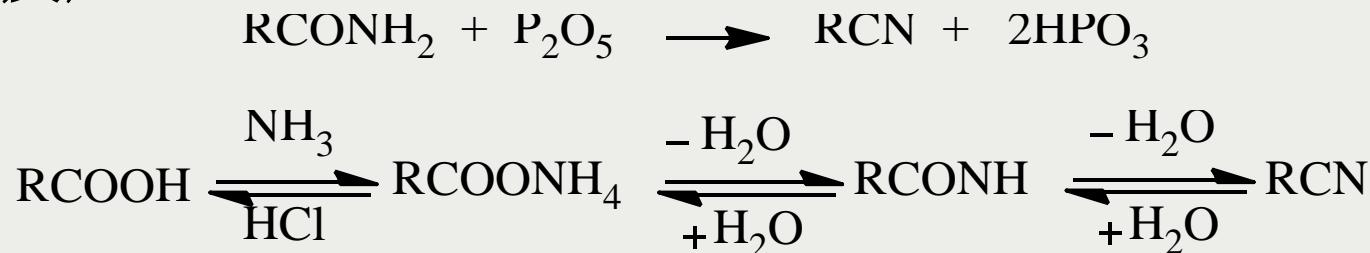
## 4、其他反应：酰胺的其他反应



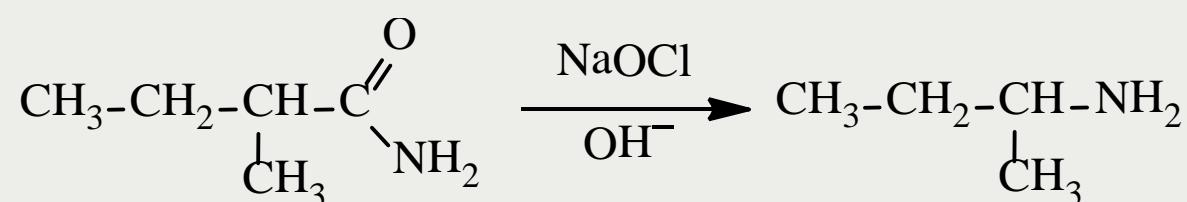
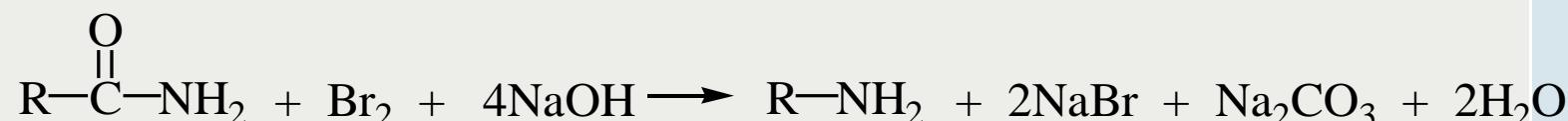
► 酰亚胺显弱酸性



► 脱水反应



► 霍夫曼 (Hofmann) 降级反应





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 三、化学性质

##### 1、水、醇、氨解

##### 1.1、反应

##### 1.2、反应机理

##### 2、与格氏试剂反应

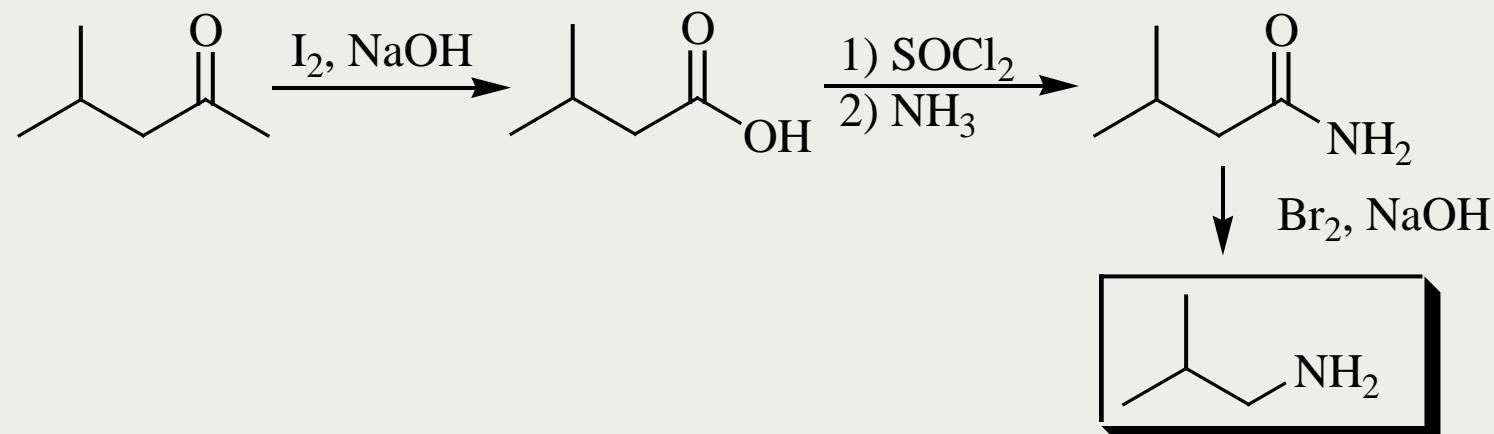
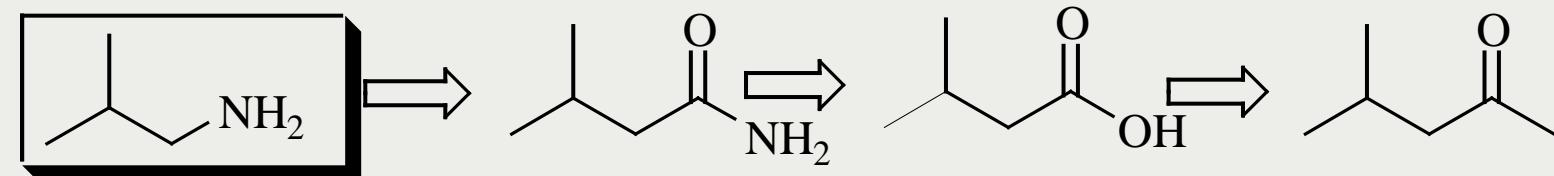
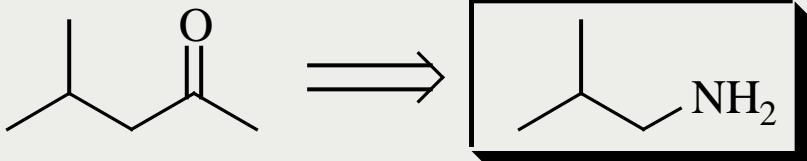
##### 3、还原反应

##### 4、其他反应

## 4、其他反应：酰胺的其他反应



►例题:



## 第十三章

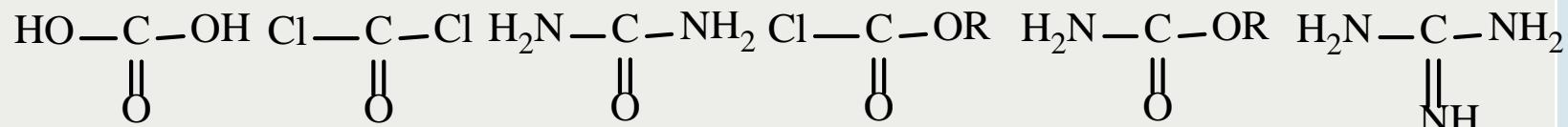
### 羧酸衍生物

#### 四、碳酸衍生物

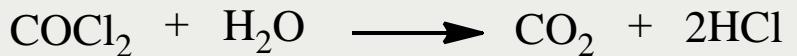
##### 1、光气

##### 2、尿素

## 1、光气

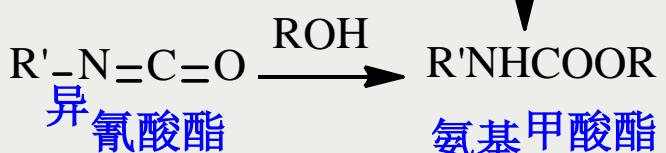


碳酸      碳酰氯      碳酰胺      碳酰胺      碳酰胺      脯



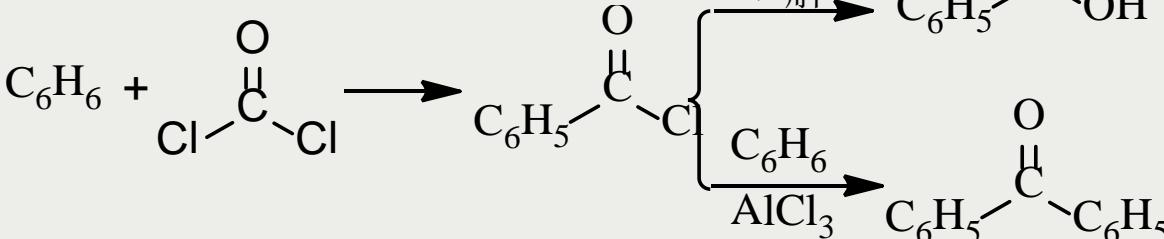
氯甲酸酯

碳酸酯



异氰酸酯

氨基甲酸酯



## 第十三章

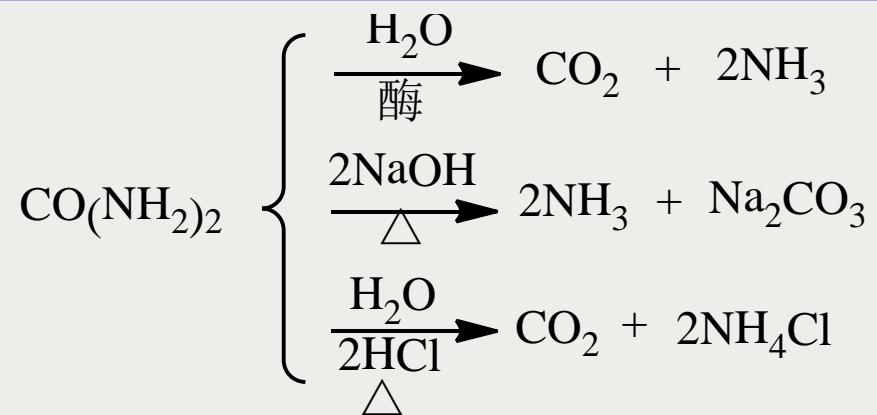
### 羧酸衍生物

#### 四、碳酸衍生物

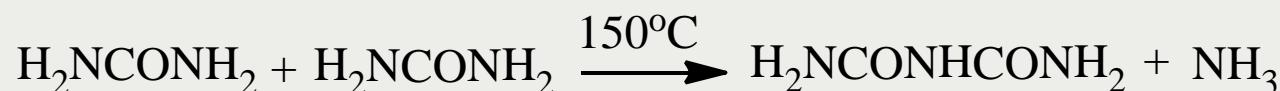
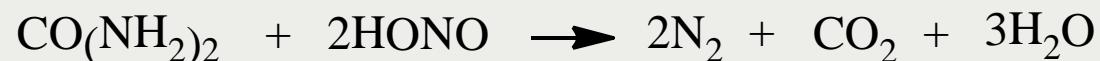
##### 1、光气

##### 2、尿素

## 2、尿素



硝酸脲(结晶固体不溶于水)



二缩脲在碱性溶液中与极稀的硫酸铜溶液能产生紫红色的颜色反应，这种颜色反应叫做缩二脲反应。



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### A、 $\beta$ -二羰基化合物

###### 1、活泼的亚甲基化合物

###### 2、烯醇式、酮式的互变异构

## 1、活泼的亚甲基化合物

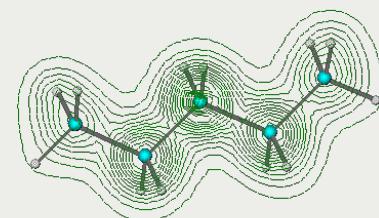
### ➤ 结构特征



G、G'：吸电子基团。

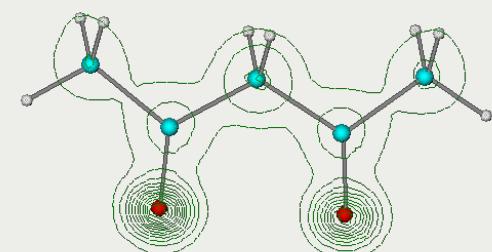
G、G'：COR, CHO, COOR,  
CN, NO<sub>2</sub>等吸电子基团。

戊 烷



1,3-戊二酮

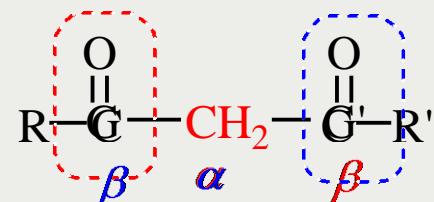
由于邻位两个吸电子基的影响，使亚甲基上电荷密度降低，碳氢化学键变得活泼。





# 1. 活泼的亚甲基化合物

## ➤ $\beta$ -二羰基化合物

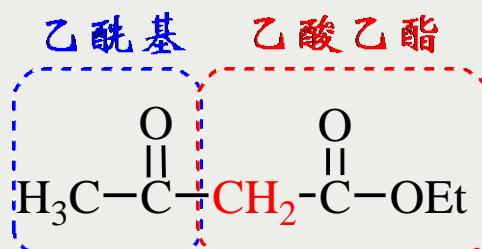


活泼的亚甲基化合物

$\beta$ -二羰基化合物

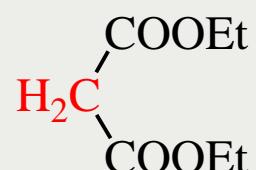
1,3-二羰基化合物

## ➤ 两个重要的 $\beta$ -二羰基化合物



$\beta$ -丁酮酸乙酯

乙酰乙酸乙酯



丙二酸二乙酯

## 五、 $\beta$ -二羰基化合物

### A、 $\beta$ -二羰基化合物

#### 1、活泼的亚甲基化合物

#### 2、烯醇式、酮式的互变异构



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### A、 $\beta$ -二羰基化合物

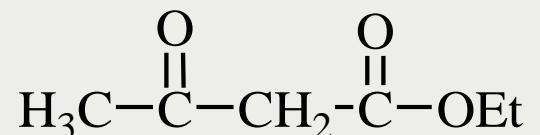
###### 1、活泼的亚甲基化合物

###### 2、烯醇式、酮式的互变异构

## 2、烯醇式、酮式的互变异构



►  $\beta$ -二羰基化合物的相关实验现象



- ☞ 与金属钠反应，放出氢气；
- ☞ 与溴水反应能够褪色；
- ☞ 与三氯化铁溶液反应，生成紫色络合物；
- ☞ 与2,4-二硝基苯肼溶液反应，生成黄色沉淀。



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### A、 $\beta$ -二羰基化合物

##### 1、活泼的亚甲基化合物

##### 2、烯醇式、酮式的互变异构

## 2、烯醇式、酮式的互变异构

### 互变异构



酮式	烯醇式	烯醇式(%)
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	0
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$	0
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	0.00015
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	0.1
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	7.5
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	76.0
$\text{Ph}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$\text{Ph}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}-\overset{\text{  }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	90.0



## 第十三章

### 羧酸衍生物

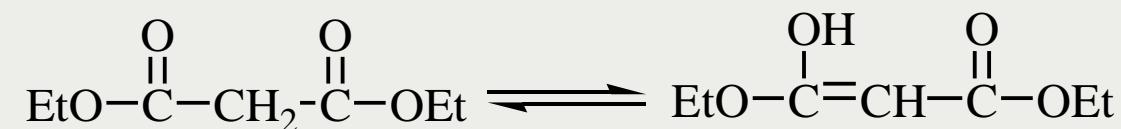
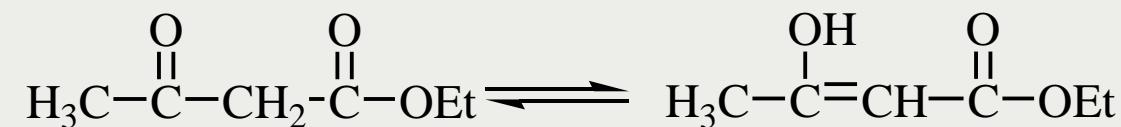
#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### A、 $\beta$ -二羰基化合物

###### 1、活泼的亚甲基化合物

###### 2、烯醇式、酮式的互变异构

## 2、烯醇式、酮式的互变异构



- 互变异构；
- 两种成份并存，超低温可以分开；



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

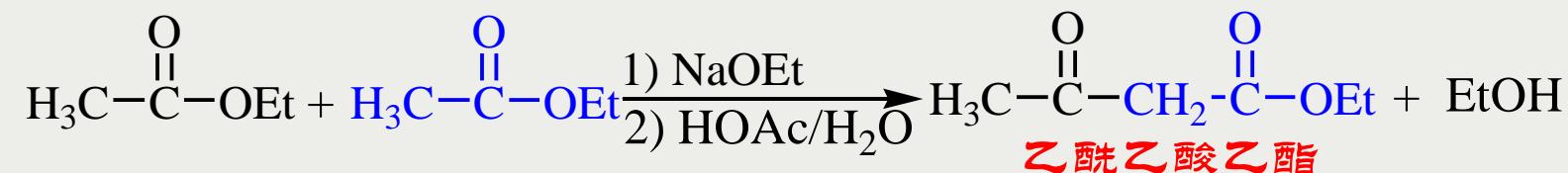
1、合成

2、碳负离子的生成

3、酮式与酸式分解

4、应用

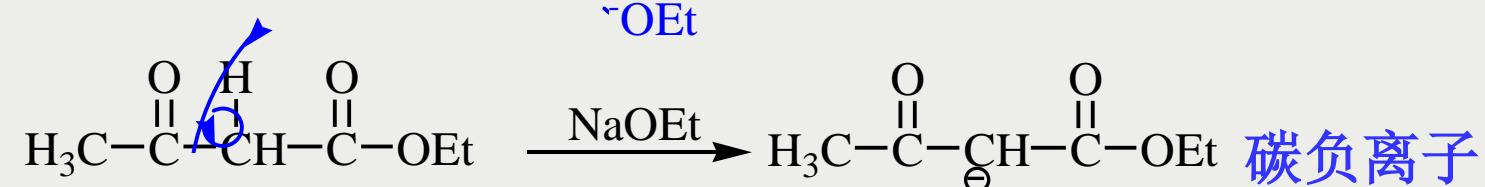
## 1、乙酰乙酸乙酯的合成



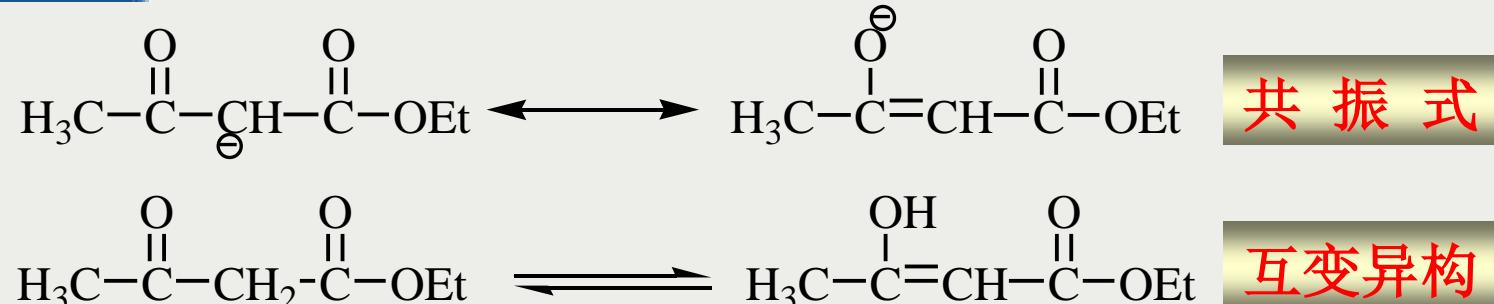
(上一章节已讲)

## 2、碳负离子的生成

乙酰乙酸乙酯与强碱（乙醇钠）的反应



？提示





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

###### 1、合成

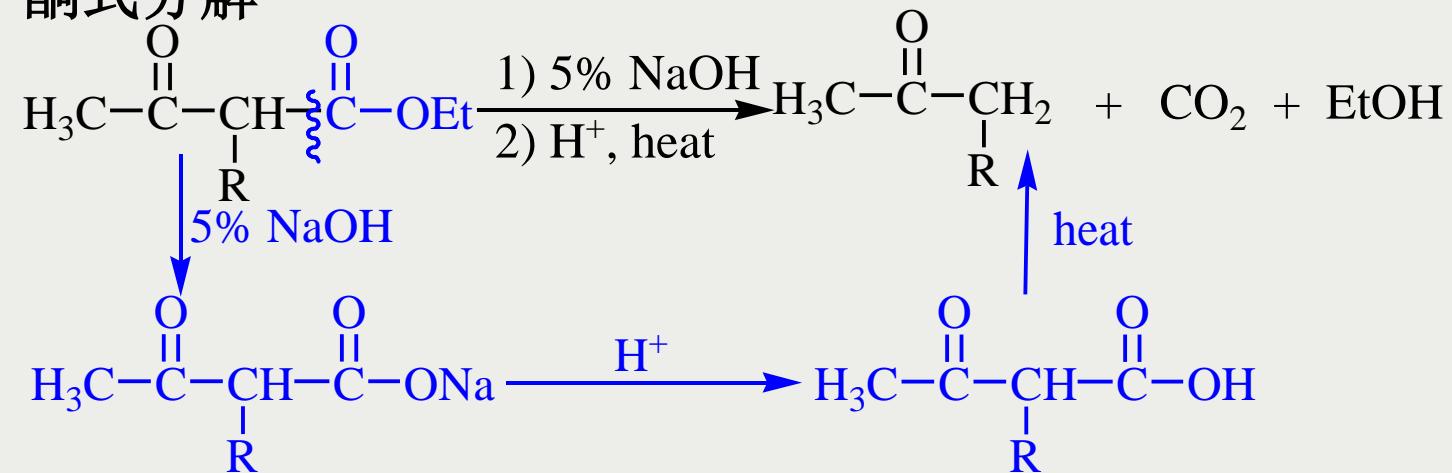
###### 2、碳负离子的生成

###### 3、酮式与酸式分解

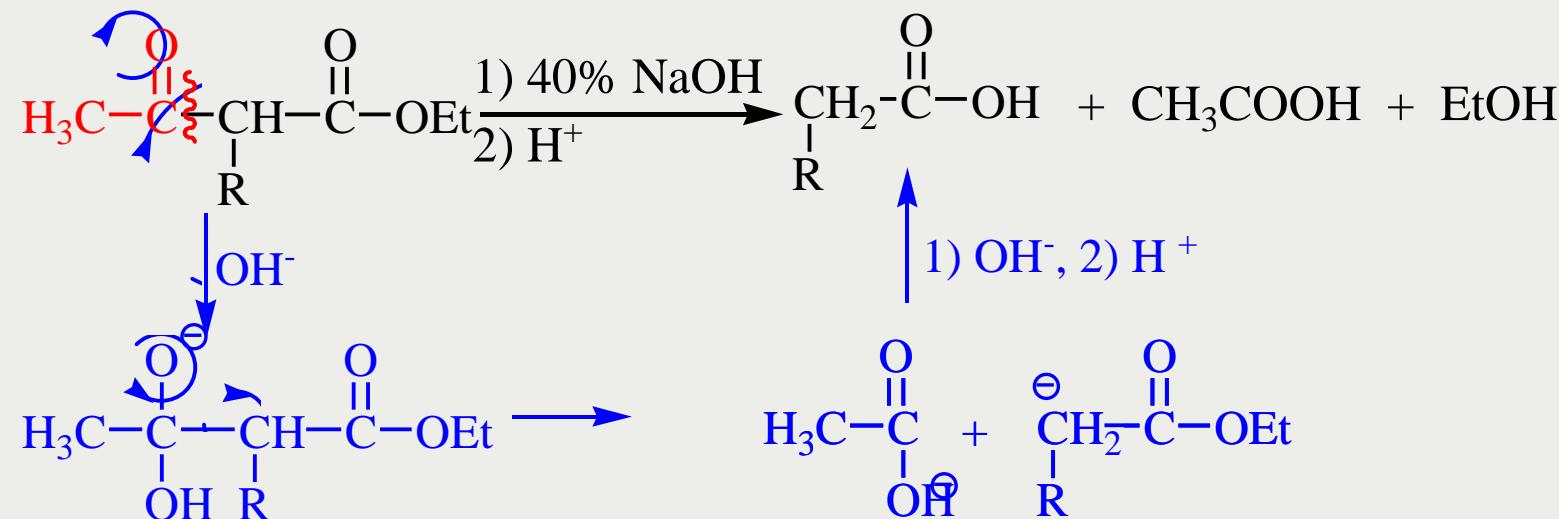
###### 4、应用

### 3、酮式与酸式分解

#### ► 酮式分解



#### ► 酸式分解





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

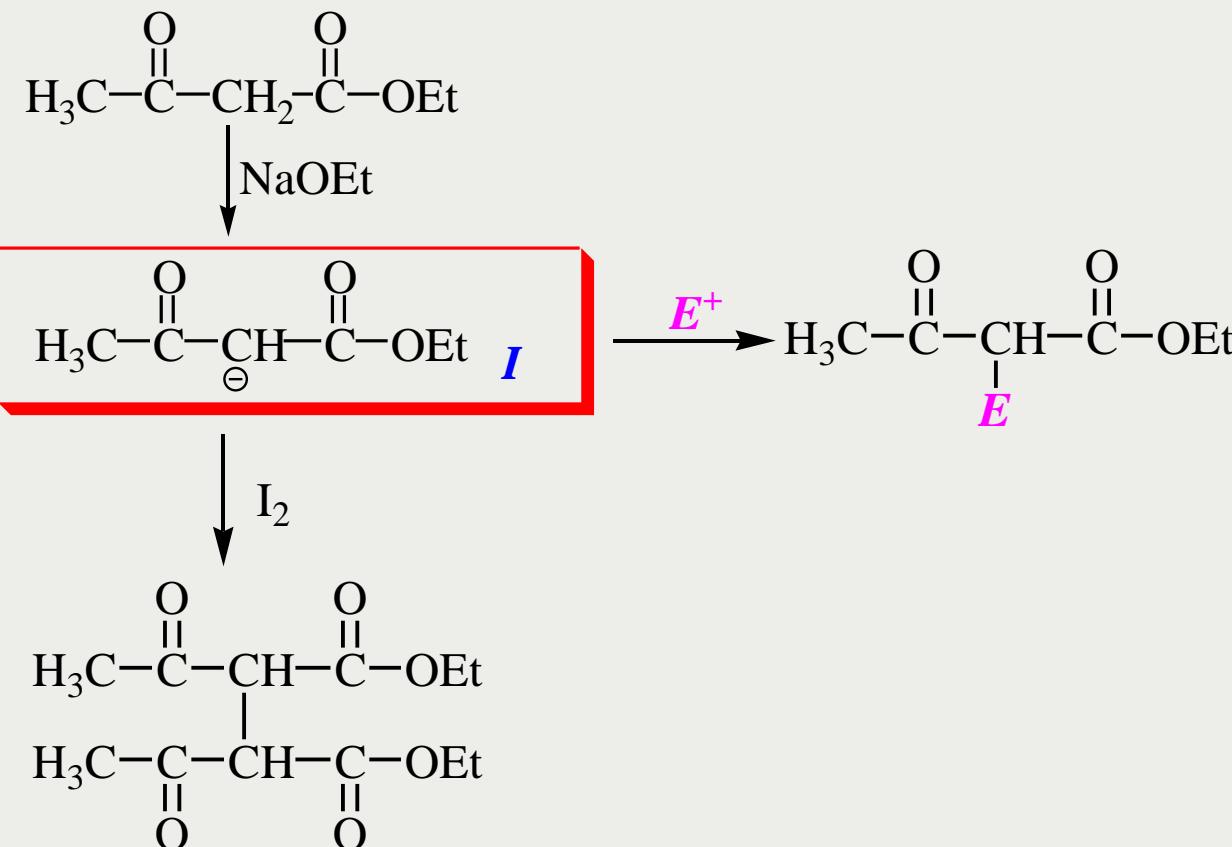
1、合成

2、碳负离子的生成

3、酮式与酸式分解

4、应用

## 4、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

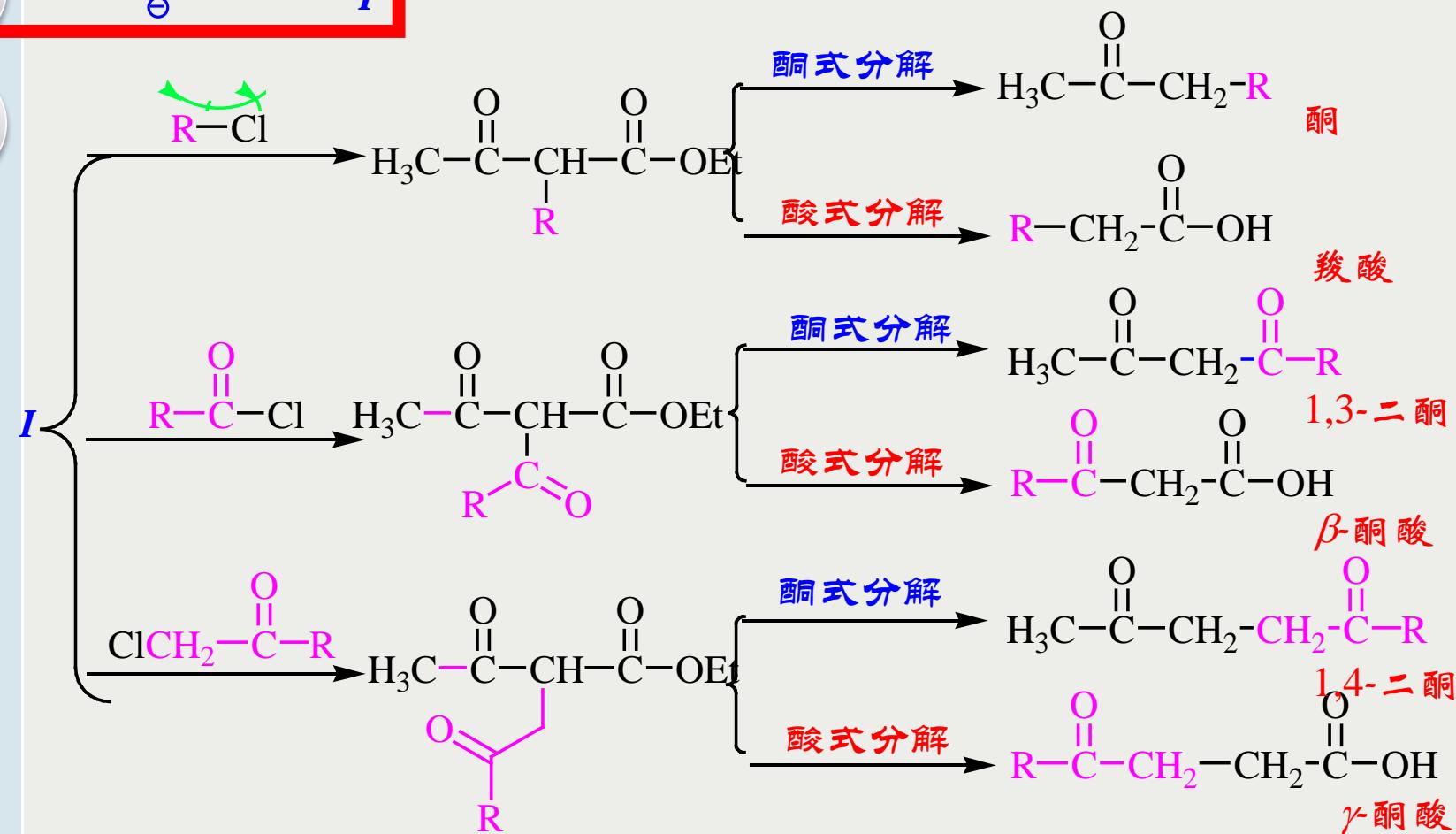
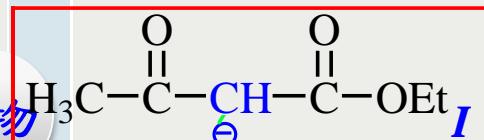
1、合成

2、碳负离子的生成

3、酮式与酸式分解

4、应用

## 4、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

##### 1、合成

##### 2、碳负离子的生成

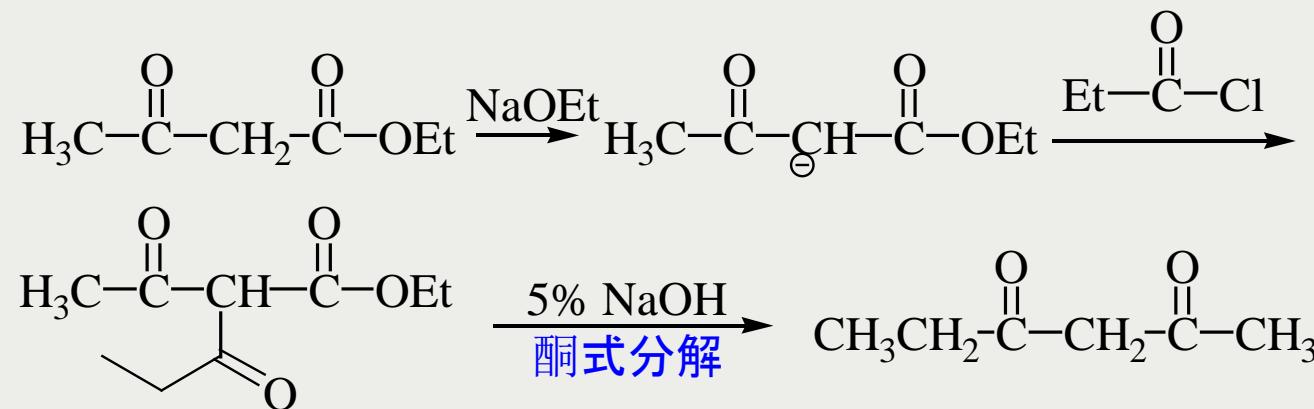
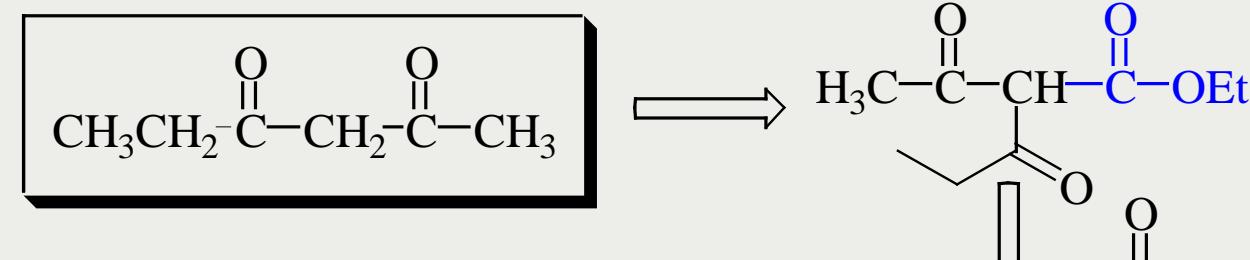
##### 3、酮式与酸式分解

##### 4、应用

## 4、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用



例题一：用乙酰乙酸乙酯合成：



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

1、合成

2、碳负离子的生成

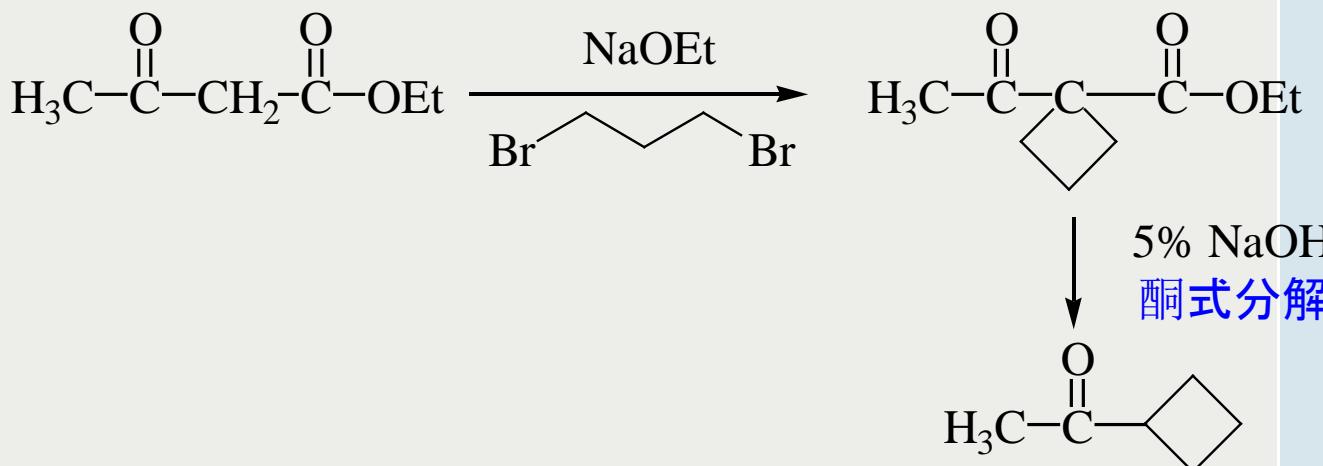
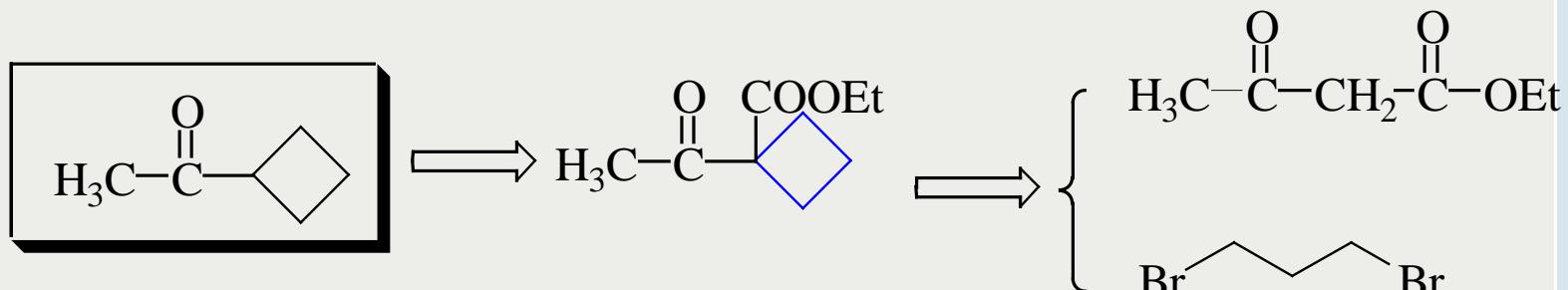
3、酮式与酸式分解

4、应用

## 4、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用



例题二：用乙酰乙酸乙酯合成：





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

##### 1、合成

##### 2、碳负离子的生成

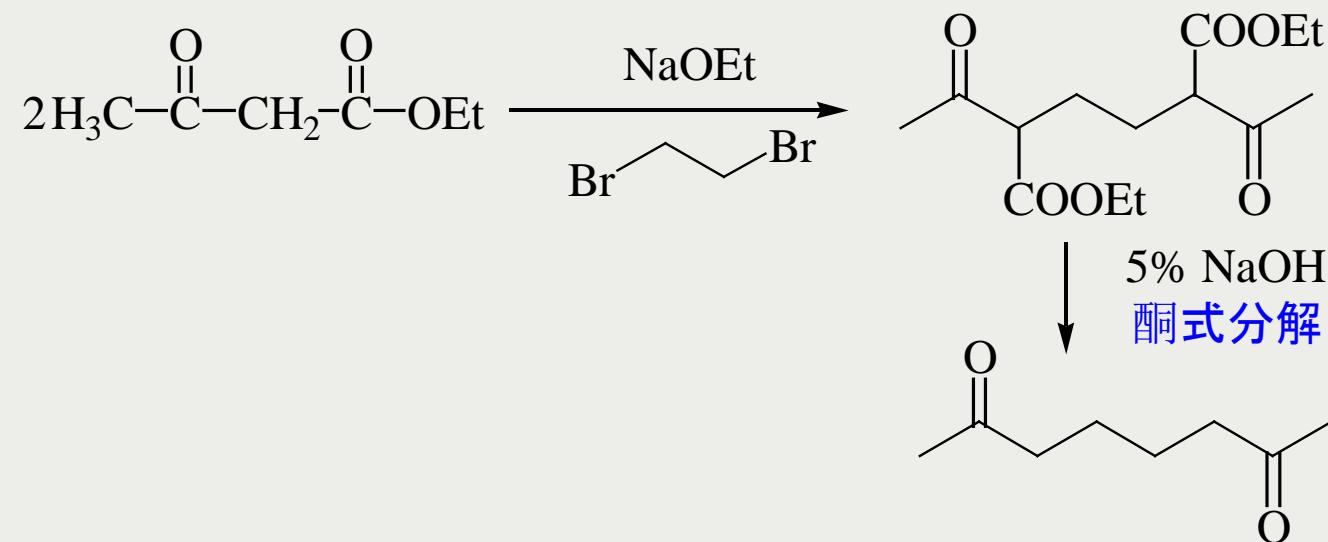
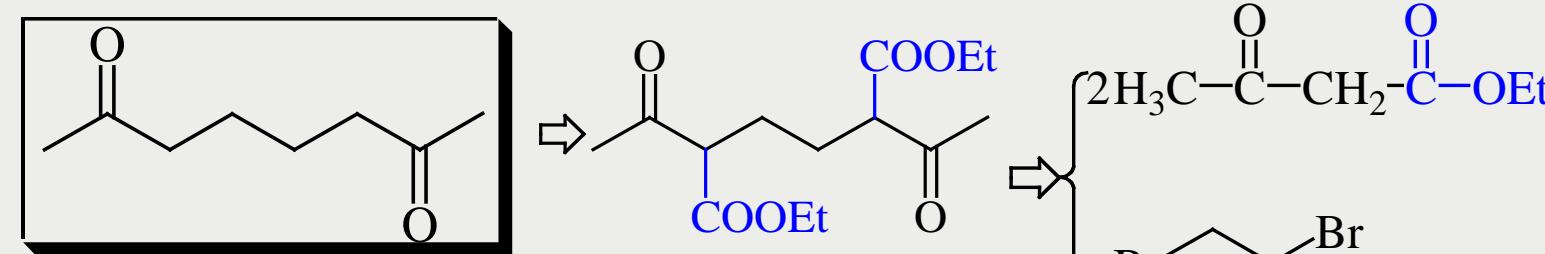
##### 3、酮式与酸式分解

##### 4、应用

## 4、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用



例题一：用乙酰乙酸乙酯合成：





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

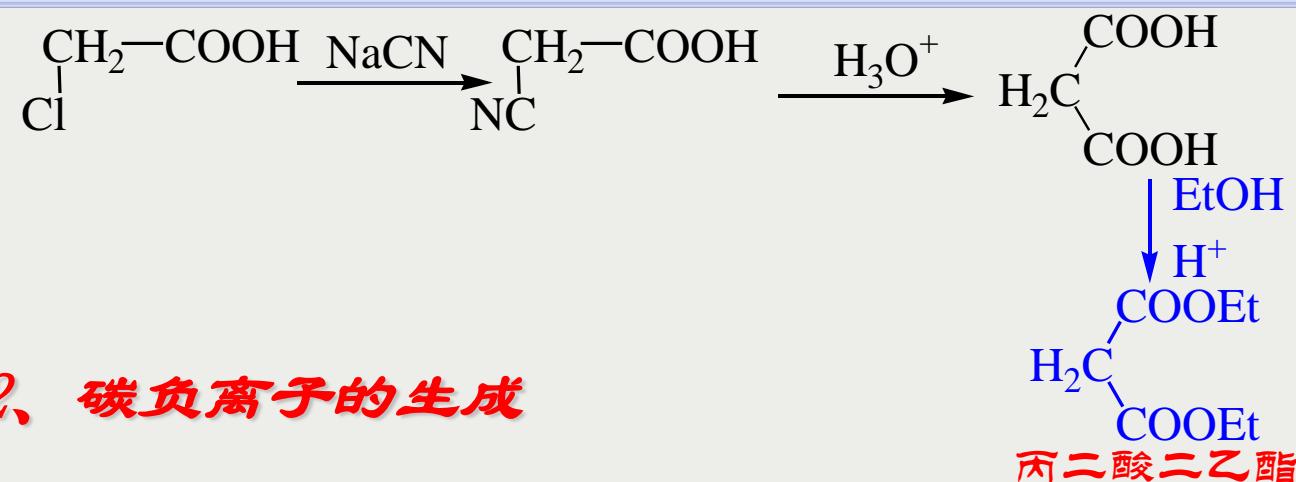
1、合成

2、碳负离子的生成

3、热分解

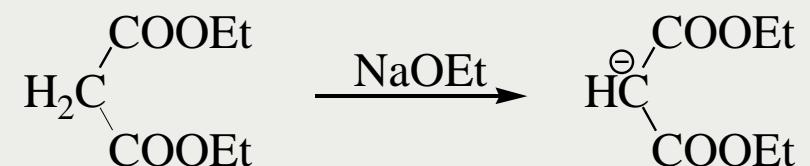
4、应用

### 1、丙二酸二乙酯的合成



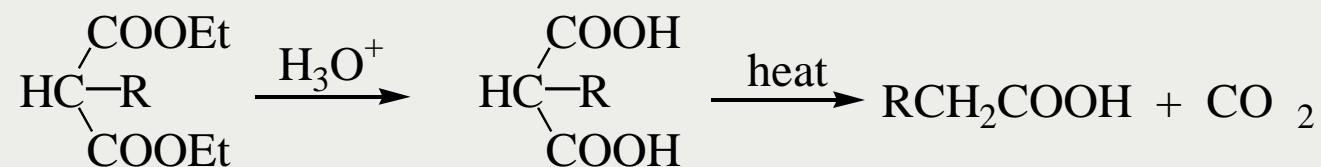
### 2、碳负离子的生成

丙二酸二乙酯与强碱（乙醇钠）的反应



活泼的亚甲基与强碱反应，生成碳负离子。

### 3、丙二酸的热分解：





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

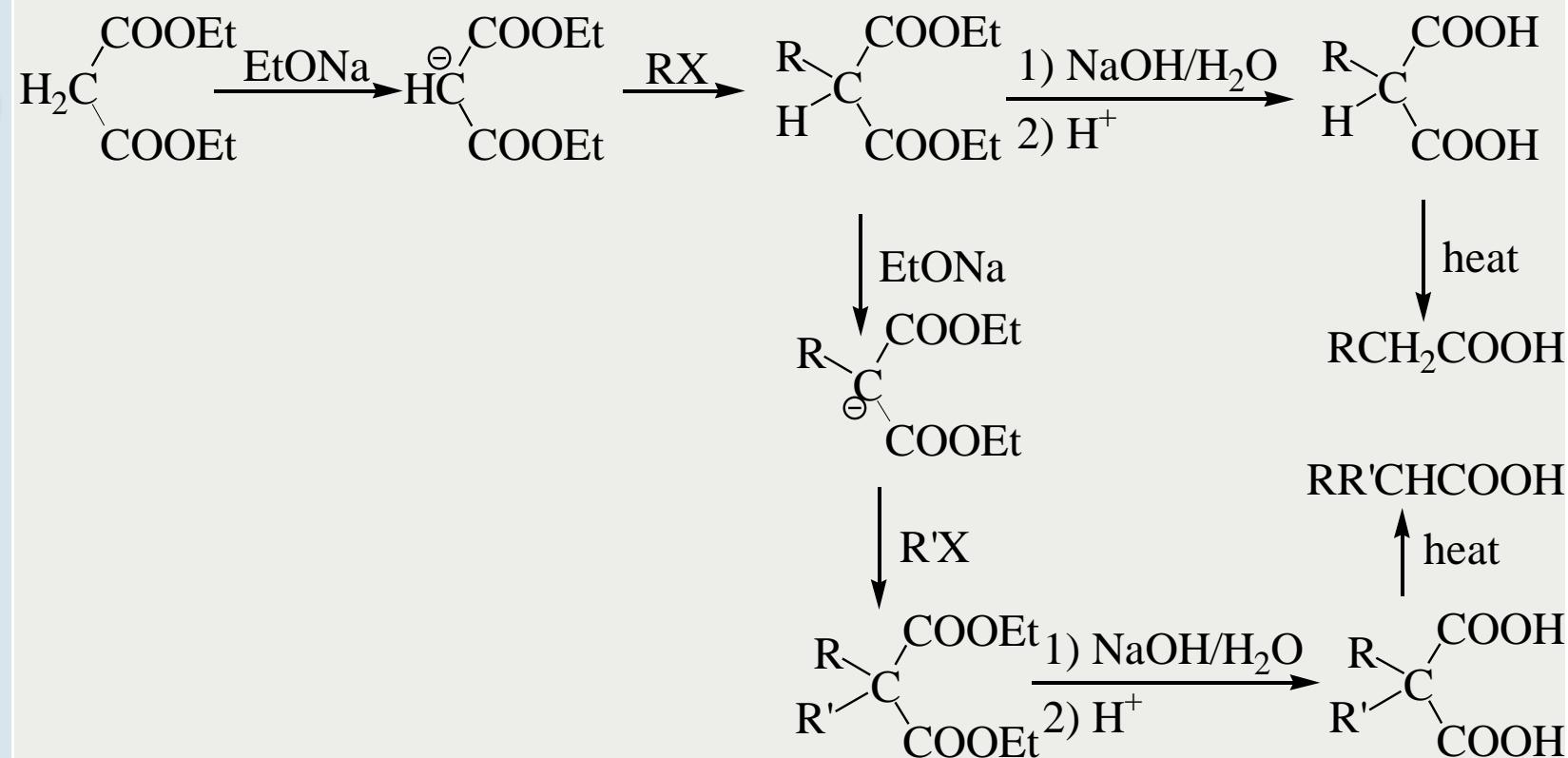
1、合成

2、碳负离子的生成

3、热分解

4、应用

#### 4、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

1、合成

2、碳负离子的生成

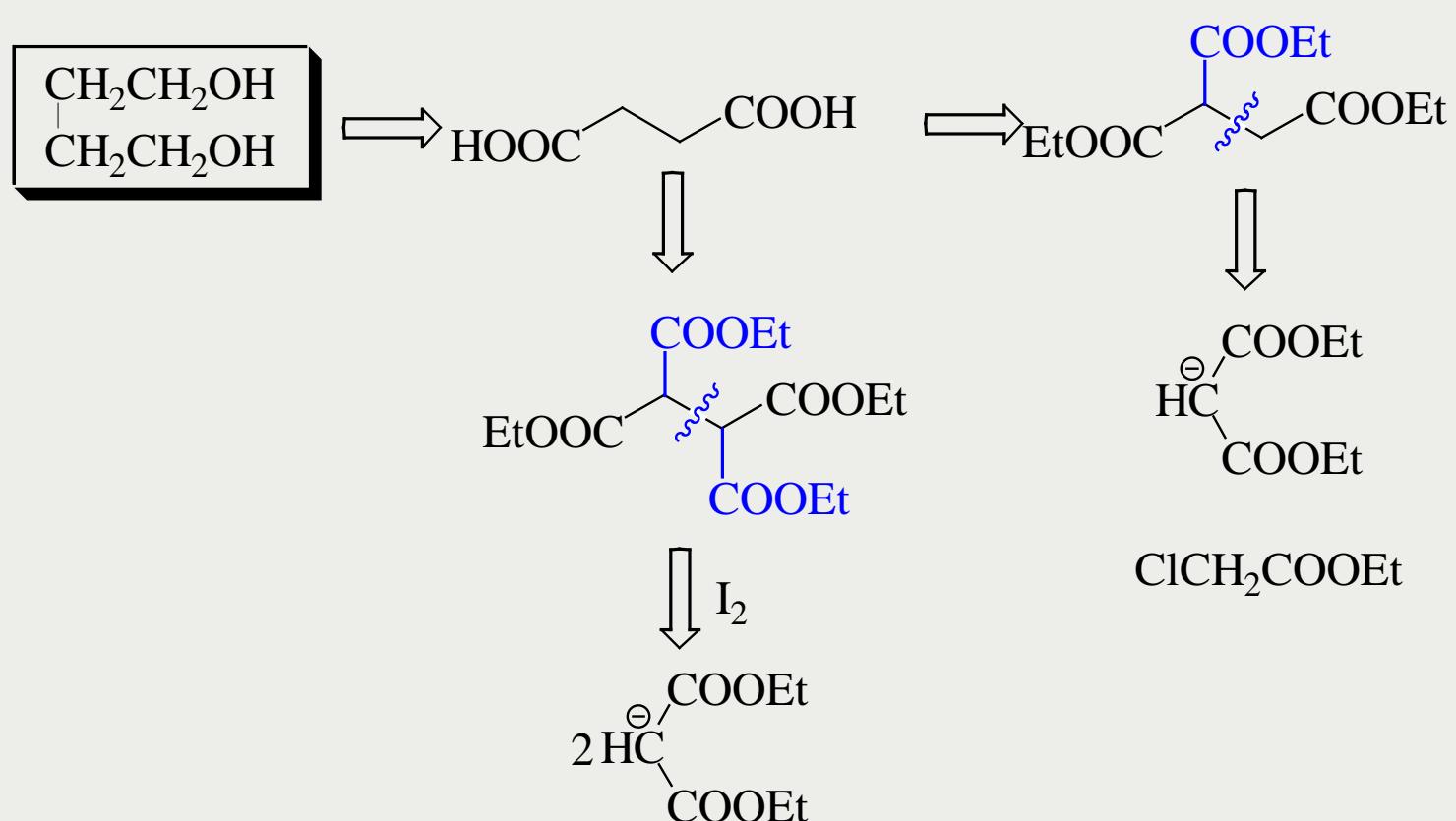
3、热分解

4、应用

## 4、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用



例题一：由丙二酸二乙酯和必要的试剂合成：





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

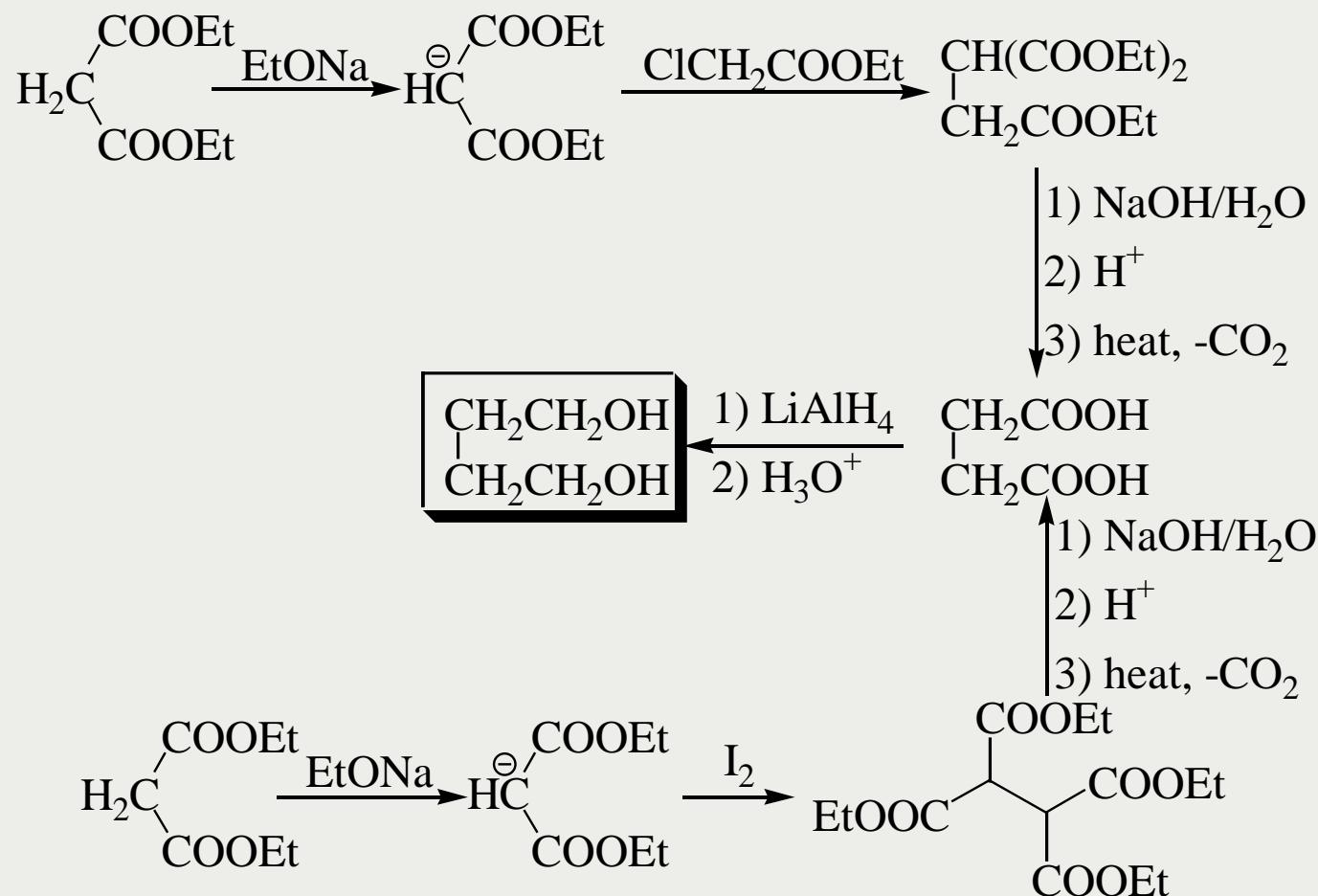
1、合成

2、碳负离子的生成

3、热分解

4、应用

## 4、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

#### 1、合成

#### 2、碳负离子的生成

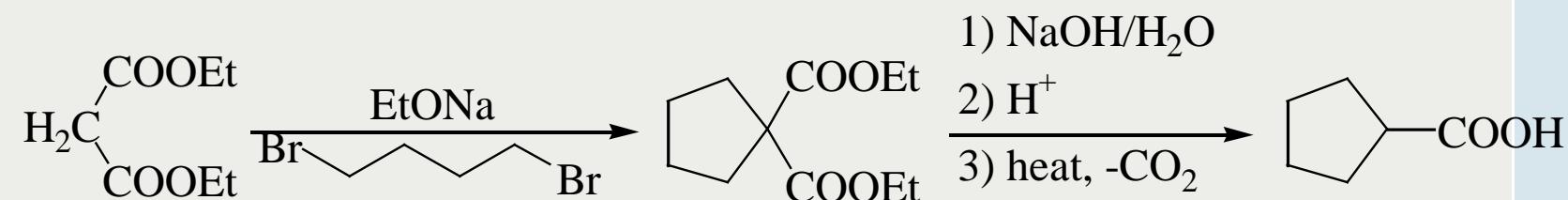
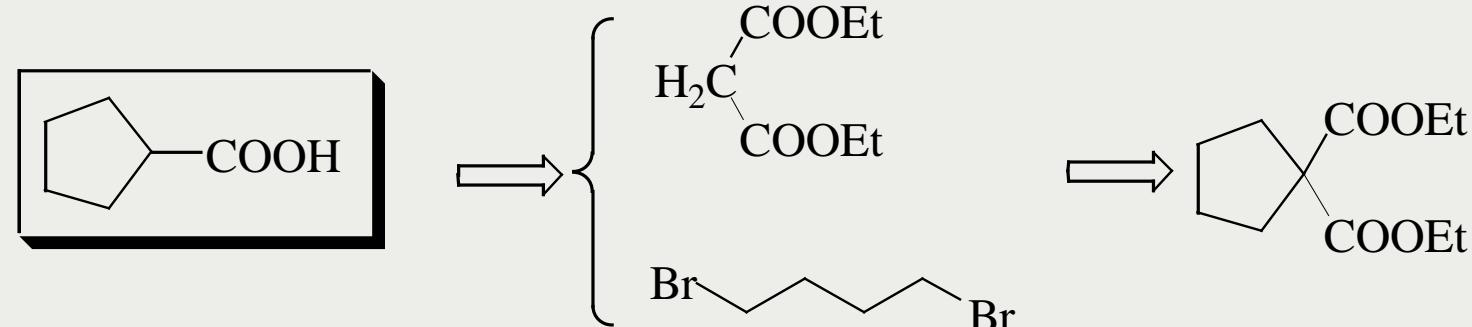
#### 3、热分解

#### 4、应用

## 4、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用



例题二：由丙二酸二乙酯和必要的试剂合成：



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

#### 1、合成

#### 2、碳负离子的生成

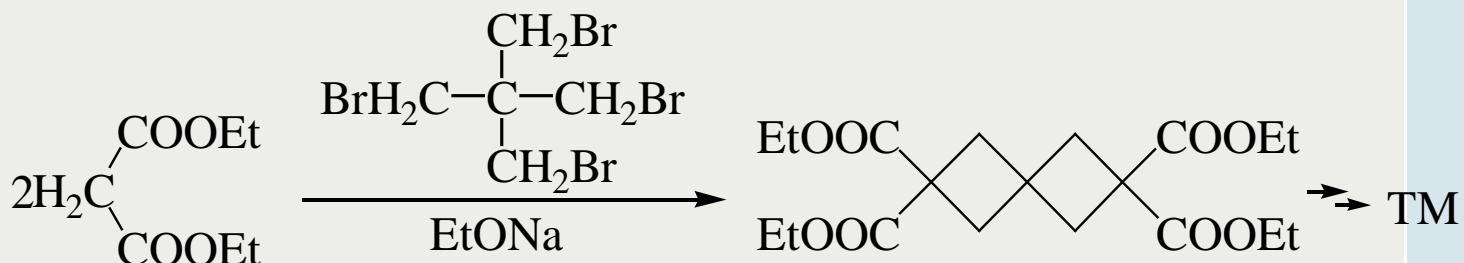
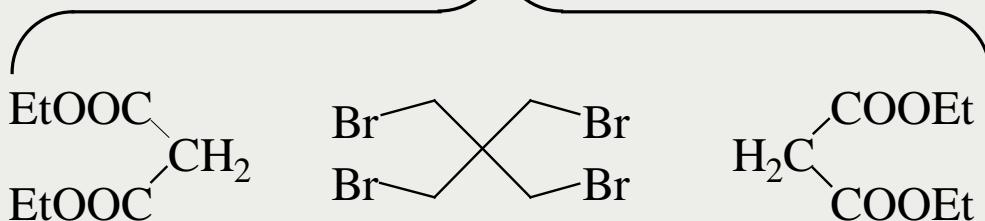
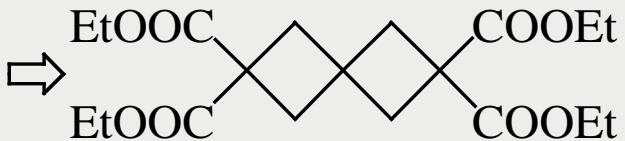
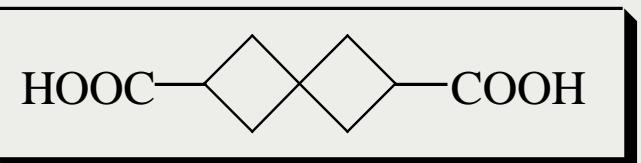
#### 3、热分解

#### 4、应用

## 4、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用



例题三：由丙二酸二乙酯和必要的试剂合成：





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

1、合成

2、碳负离子的生成

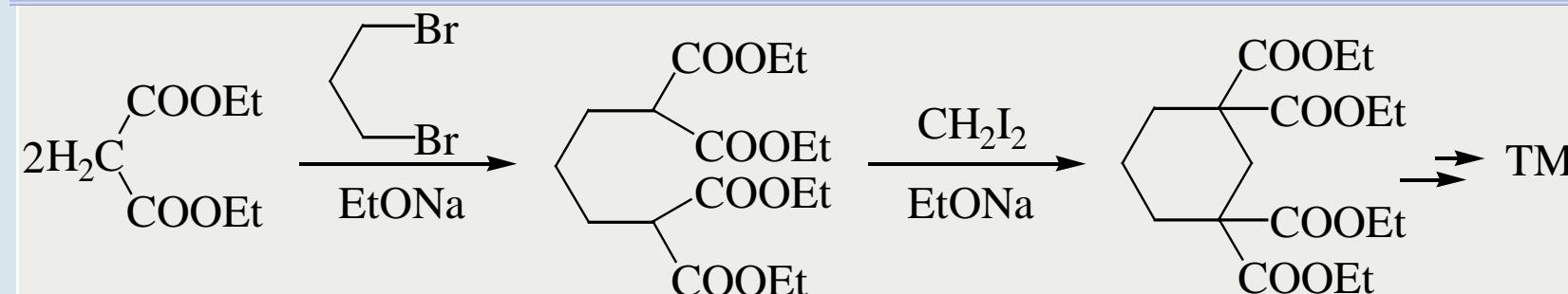
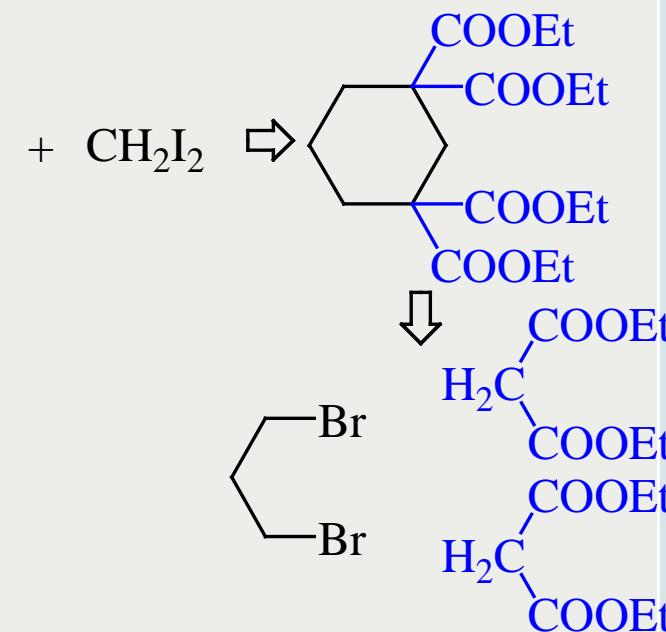
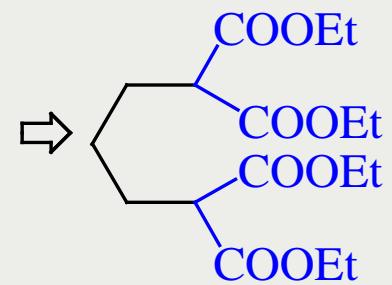
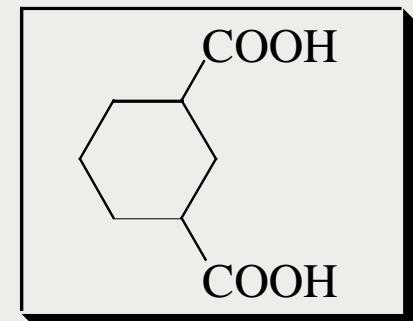
3、热分解

4、应用

## 4、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用



例题四：由丙二酸二乙酯和必要的试剂合成：





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### D、其他反应

###### 1. Perkin 反应

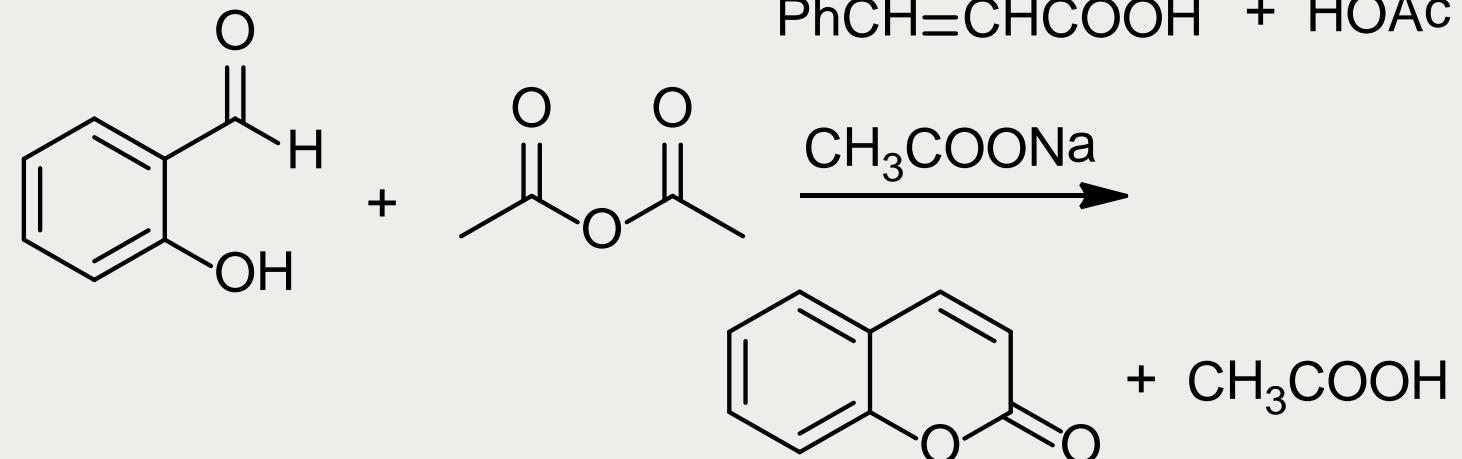
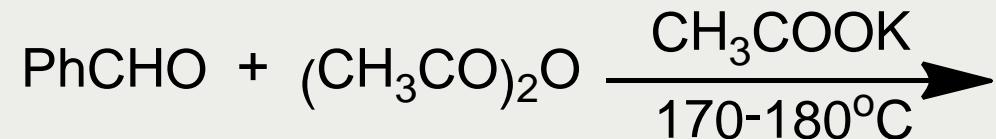
###### 2. Knoevenagel 反应

###### 3. Michael 加成

## 1. Perkin 反应

芳香醛和脂肪酸酐及其盐，在加热下缩合生成肉桂酸衍生物的反应，通称Perkin反应。

由于酸酐的活性较差，反应一般在150—200°C进行，例如：





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### D、其他反应

###### 1、Perkin 反应

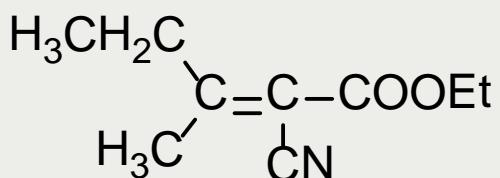
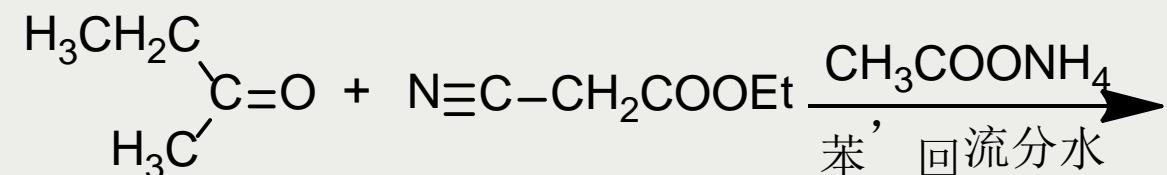
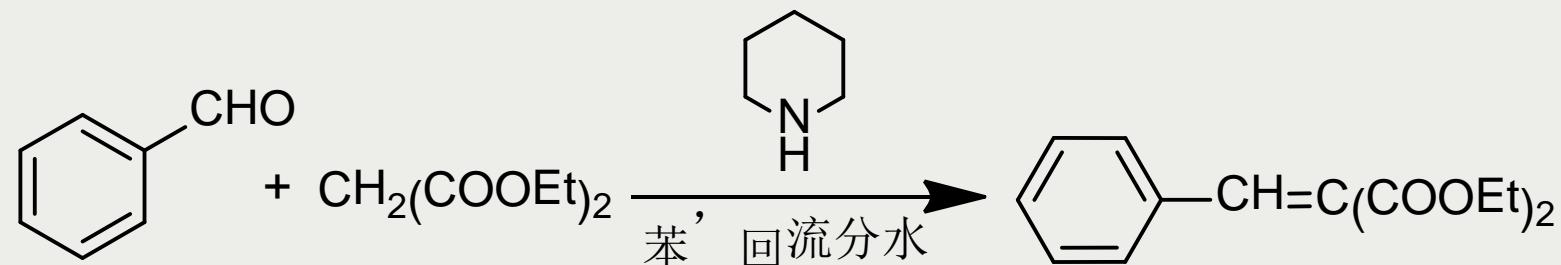
###### 2、Knoevenagel 反应

###### 3、Michael 加成

## 2、Knoevenagel 反应



醛（酮）与活性比较高的亚甲基化合物如乙酰乙酸乙酯、丙二酸酯、氰乙酸酯等，在弱碱（如四氢吡咯、六氢吡啶、吗啉等胺）催化下可缩合成相应的 $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物，称为Knoevenagel反应。





## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### D、其他反应

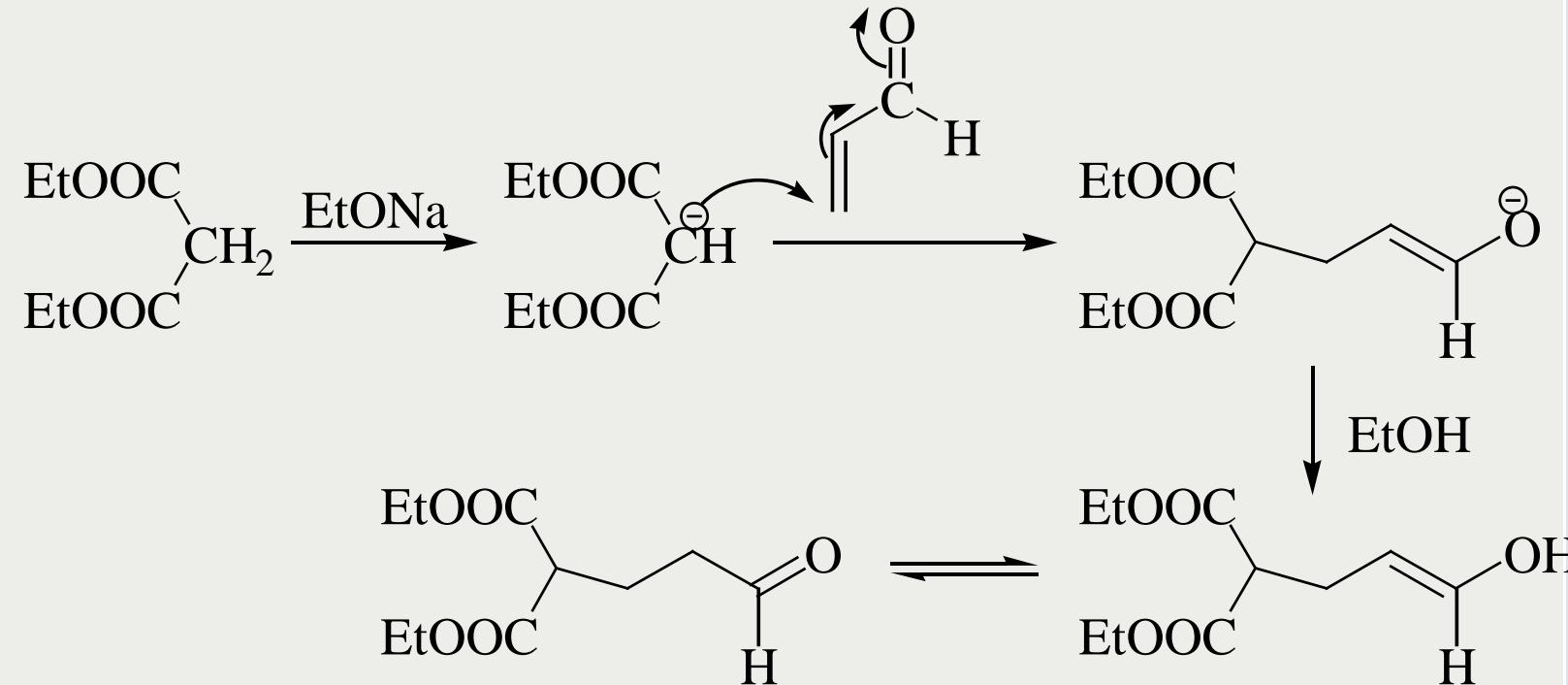
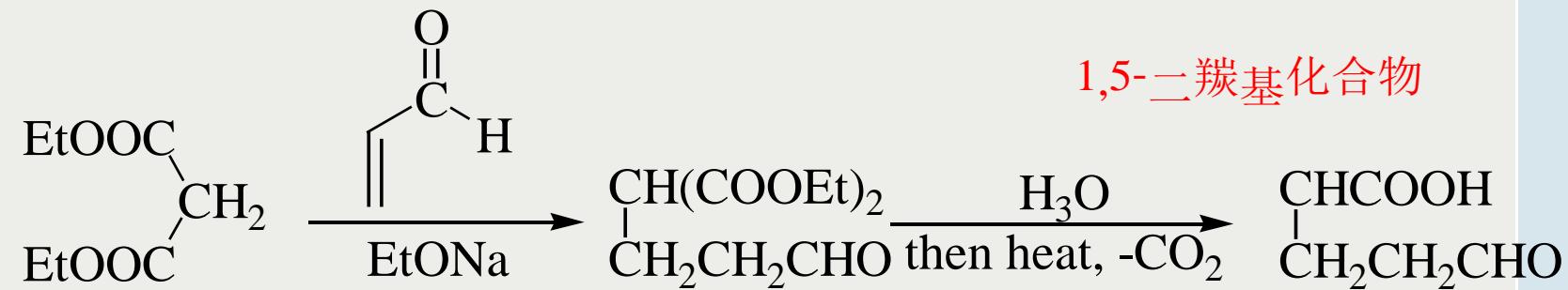
##### 1、Perkin 反应

##### 2、Knoevenagel 反应

##### 3、Michael 加成

### 3、Michael 加成

活泼的亚甲基化合物与 $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物的反应

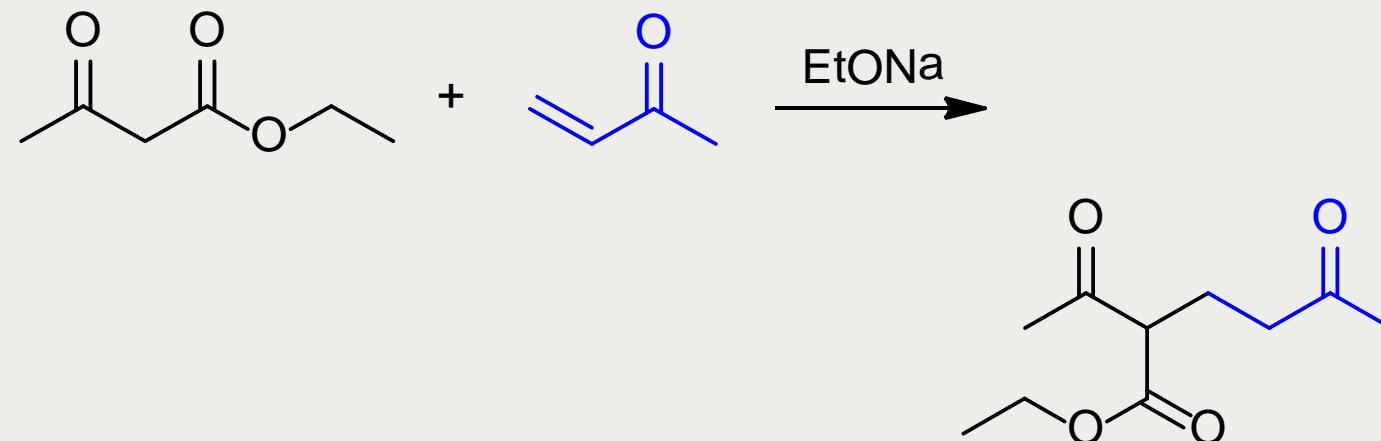
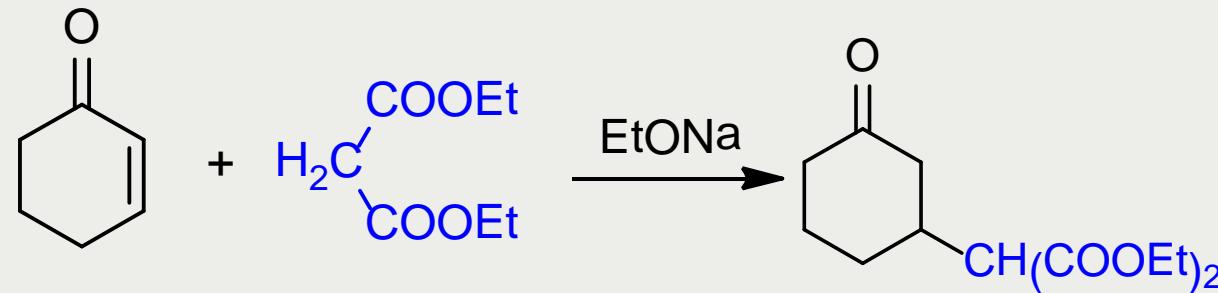




### 3、Michael加成

活泼的亚甲基化合物与 $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物的反应

实例：



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

##### D、其他反应

###### 1、Perkin 反应

###### 2、Knoevenagel 反应

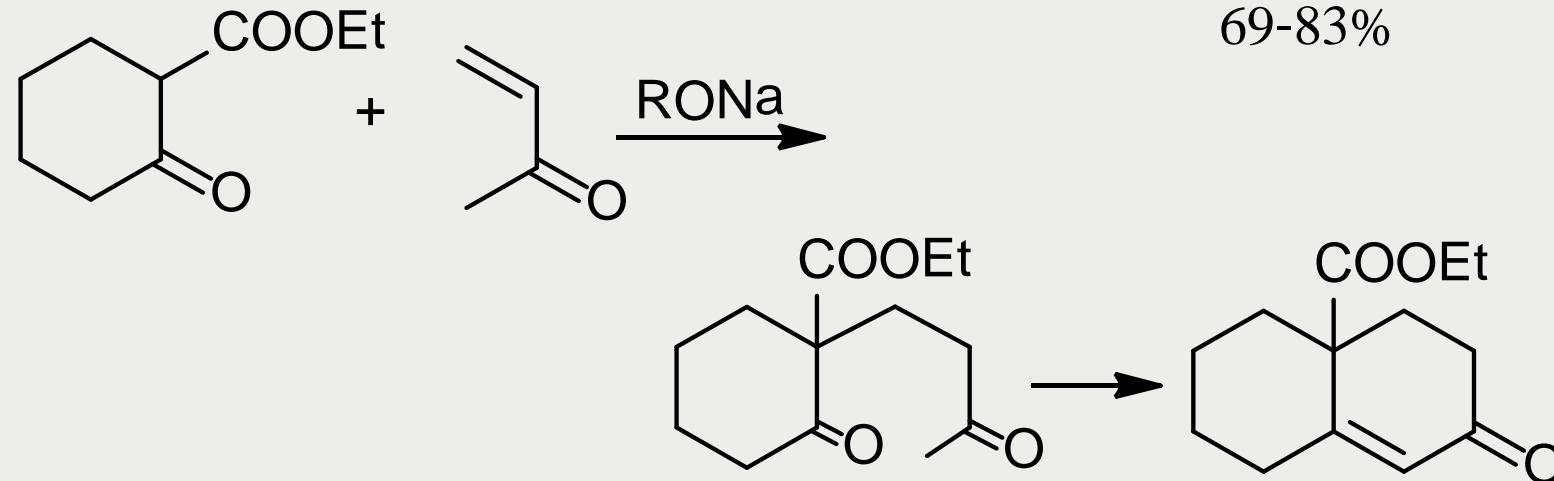
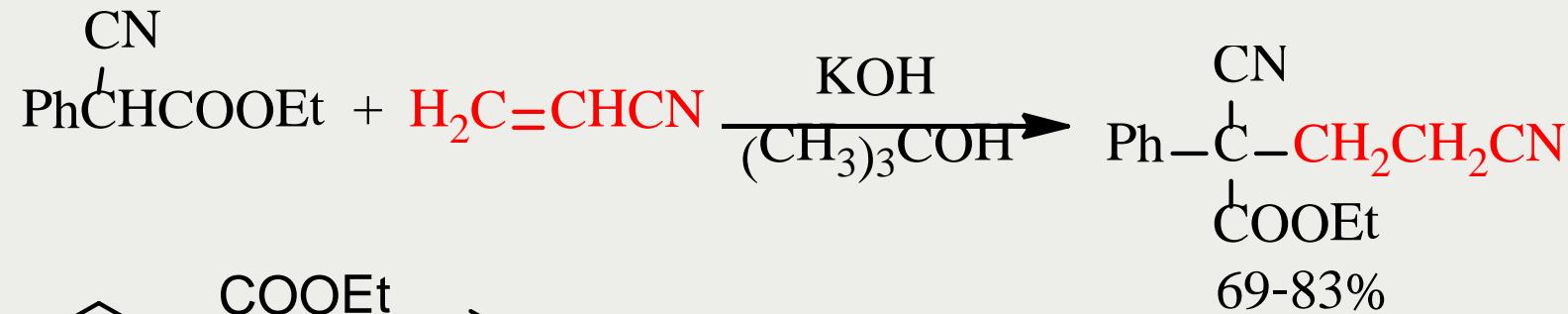
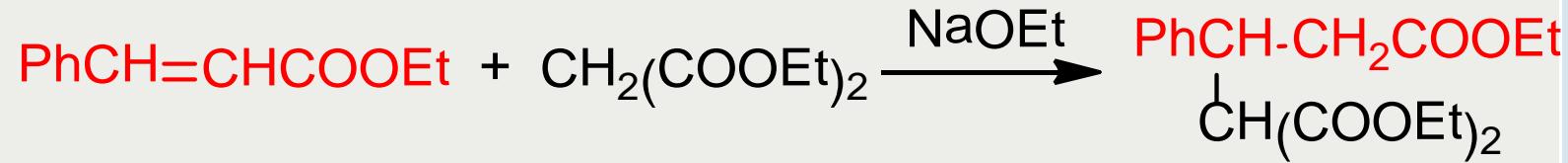
###### 3、Michael加成



### 3、Michael加成

活泼的亚甲基化合物与 $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物的反应

练习：



## 第十三章

### 羧酸衍生物

#### 五、 $\beta$ -二羰基化合物

#### D、其他反应

#### 1、Perkin 反应

#### 2、Knoevenagel 反应

#### 3、Michael加成