

回顾与作业点评

写出下列反应的机理：

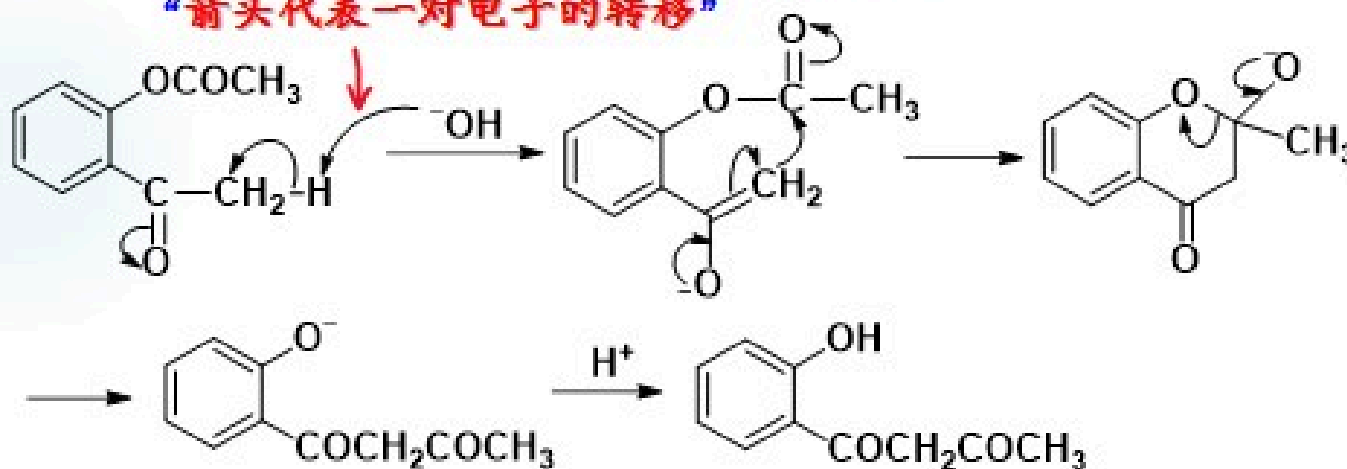


解题思路：

(1) α -H参与反应

(2) 哪个C-H反应？

“箭头代表一对电子的转移”

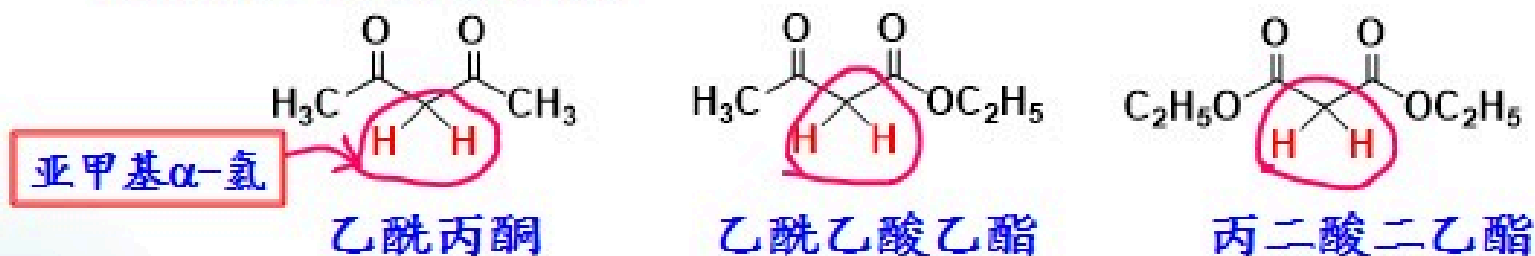


13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

13.2.2 β -二羰基化合物的反应

典型的二羰基化合物:



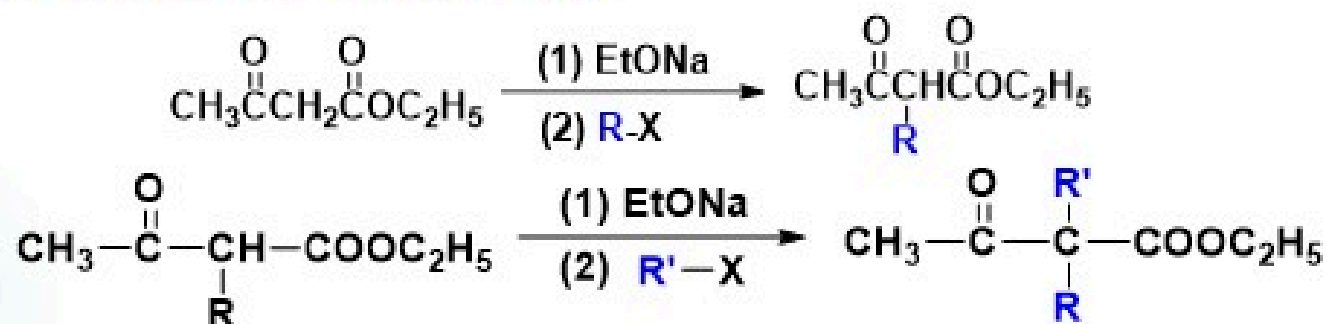
- (1) 亚甲基 α -氢的酸性 $\xrightarrow{\text{碱}}$ 转变为碳负离子 C^- $\xrightarrow{\text{遇到 } \text{C}^+}$ 形成新的 $\text{C}-\text{C}$ 键
“异性相吸”
- (2) 产物中仍含有羰基 $\text{C}=\text{O}$ $\xrightarrow{\text{反应}}$ 构建其它的官能化分子

13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

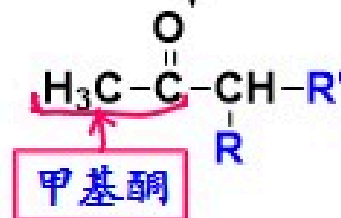
(1) α -烃基化

在碱作用下，乙酰乙酸乙酯的亚甲基上两个氢可先后分次失去、生成一烃基或者二烃基产物：



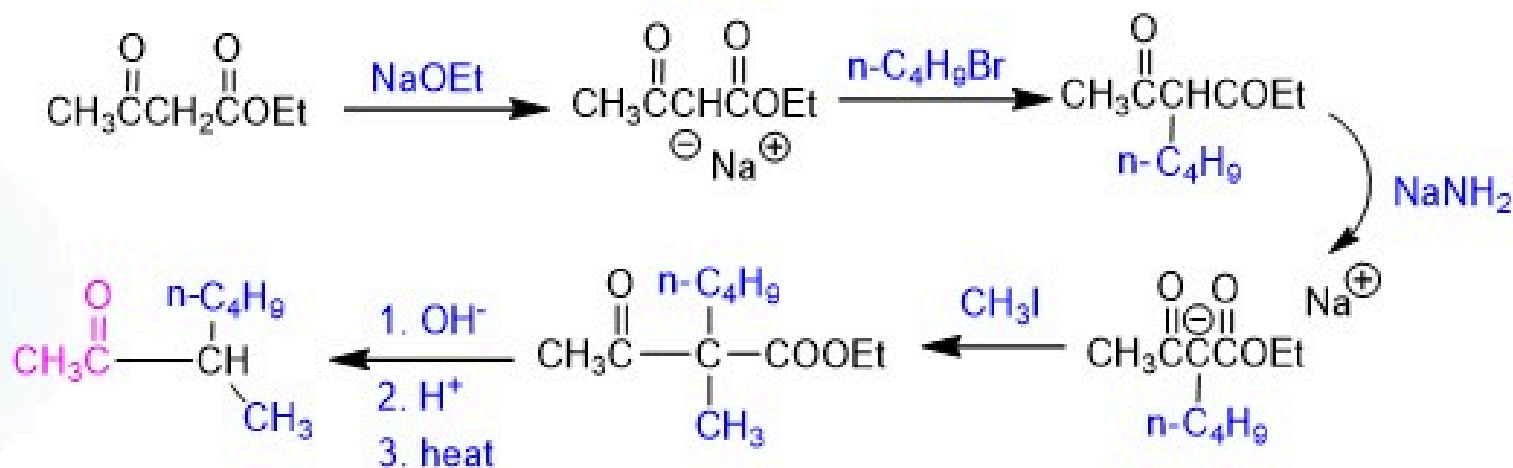
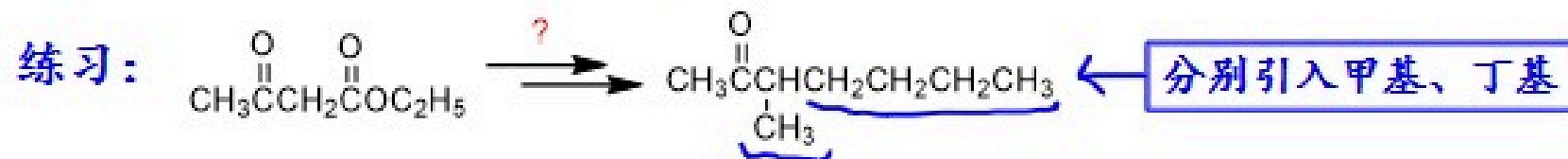
这三步反应合称为“成酮水解” \longrightarrow $\begin{matrix} \text{(1) OH}^- / \text{H}_2\text{O} \\ \text{(2) H}_3\text{O}^+ \end{matrix} \downarrow \begin{matrix} \text{(3) } \Delta \end{matrix}$

➤ 合成甲基酮类化合物



13. β-二羰基化合物

13.2 β-二羰基化合物的性质

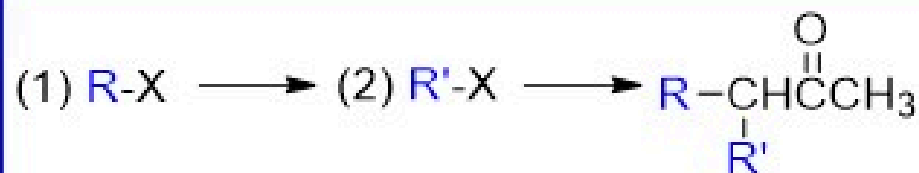


13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

特点:

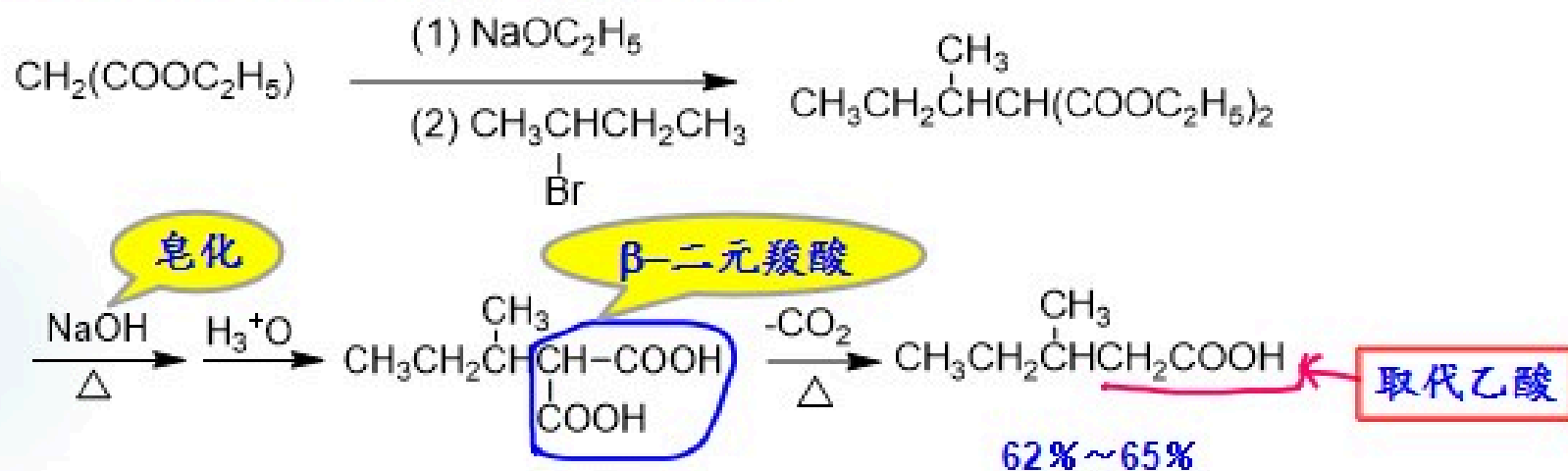
- 1、分步反应，烷基需分步引入；
- 2、卤代烃 $R-X$ 的适用范围：烷基伯、仲卤代烃可用，乙烯式及芳卤代烃不反应；
- 3、合成甲基酮的主要方法。



13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

在碱作用下，丙二酸二乙酯的亚甲基上两个氢可先后失去、也可同时失去生成一烃基或者二烃基产物：

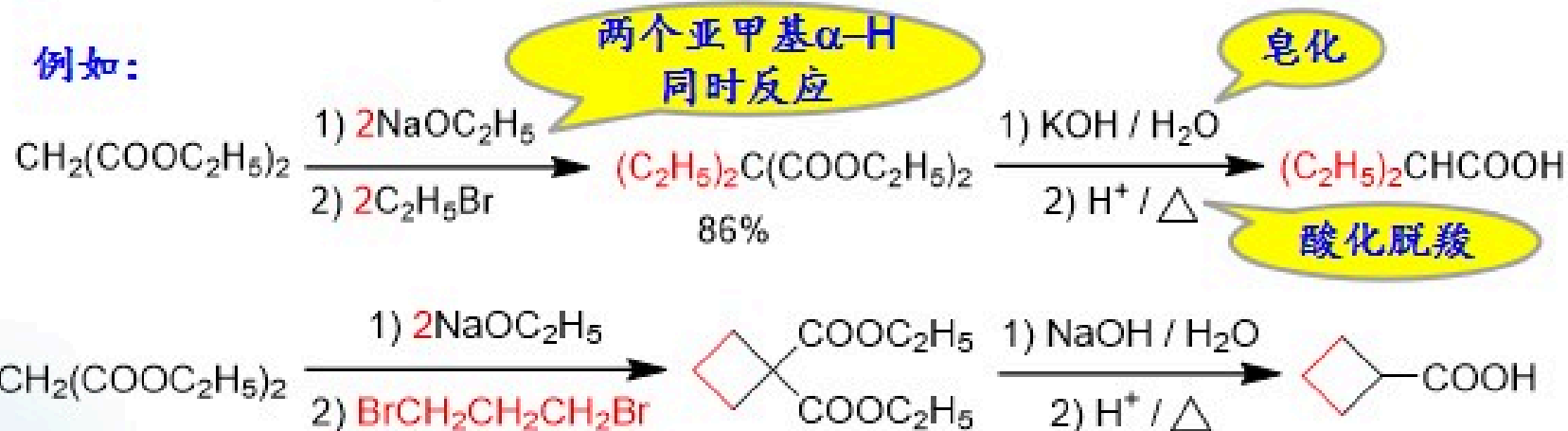


➤ 合成取代乙酸类化合物

13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

例如：



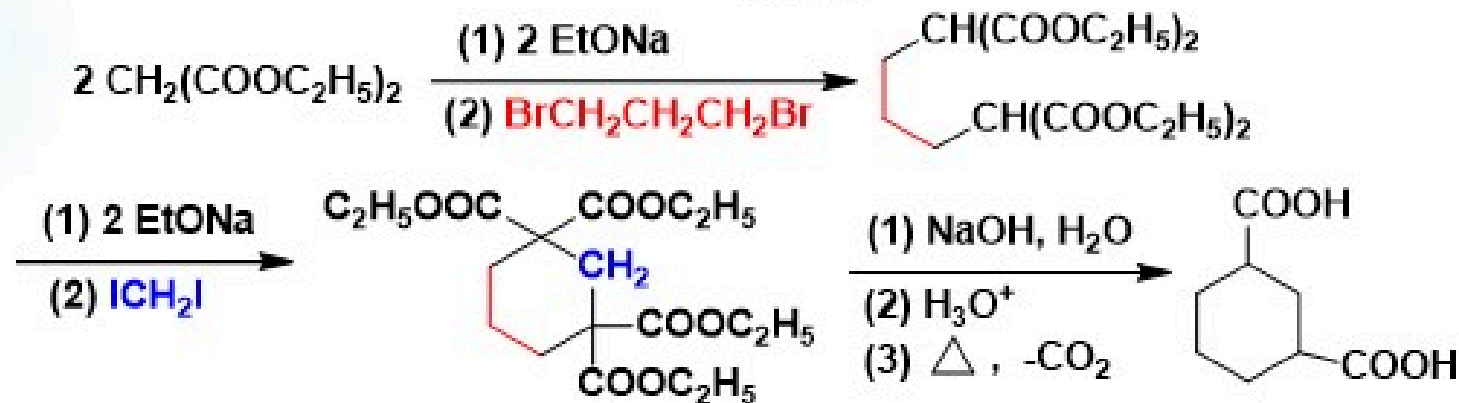
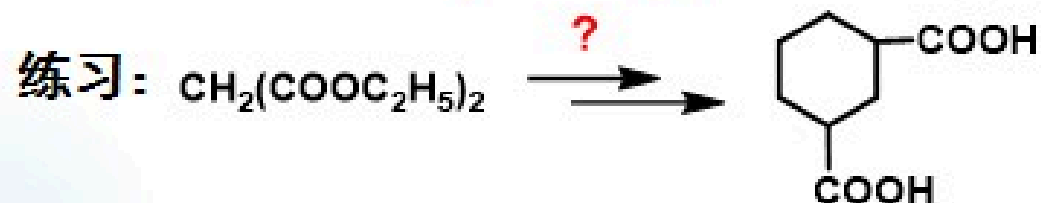
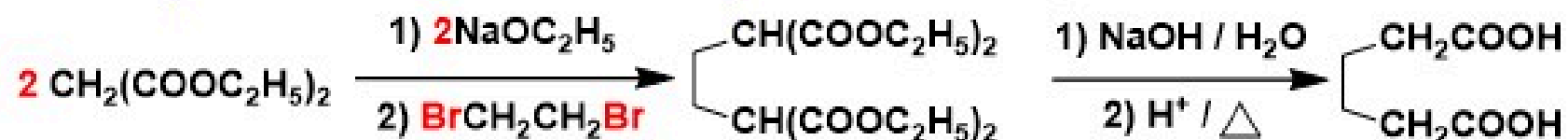
丙二酸二乙酯与乙酰乙酸乙酯不同之处是：

丙二酸二乙酯的两个亚甲基 α -氢可以同时参与反应、一次导入两个相同的烃基。

13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

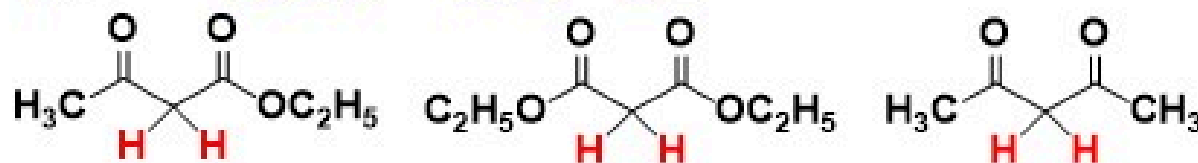
因此，丙二酸二乙酯的反应中，需要注意**投料比**！



13. β -二羰基化合物

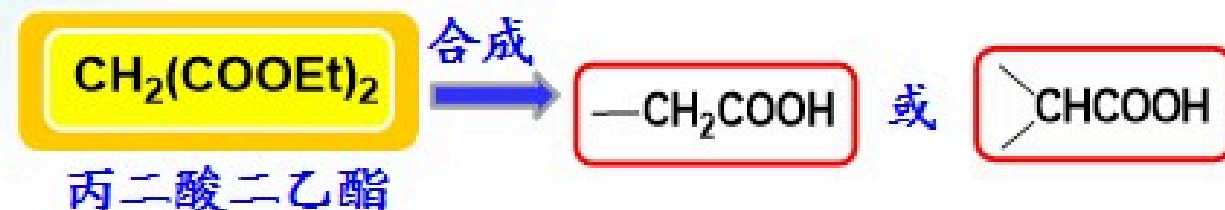
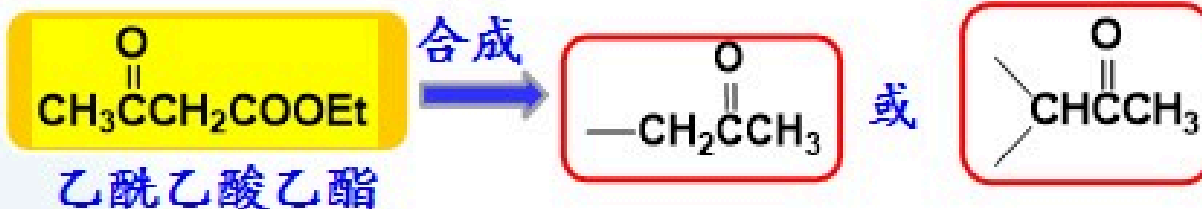
13.2 β -二羰基化合物的性质

小结——典型的二羰基化合物：



注意点：

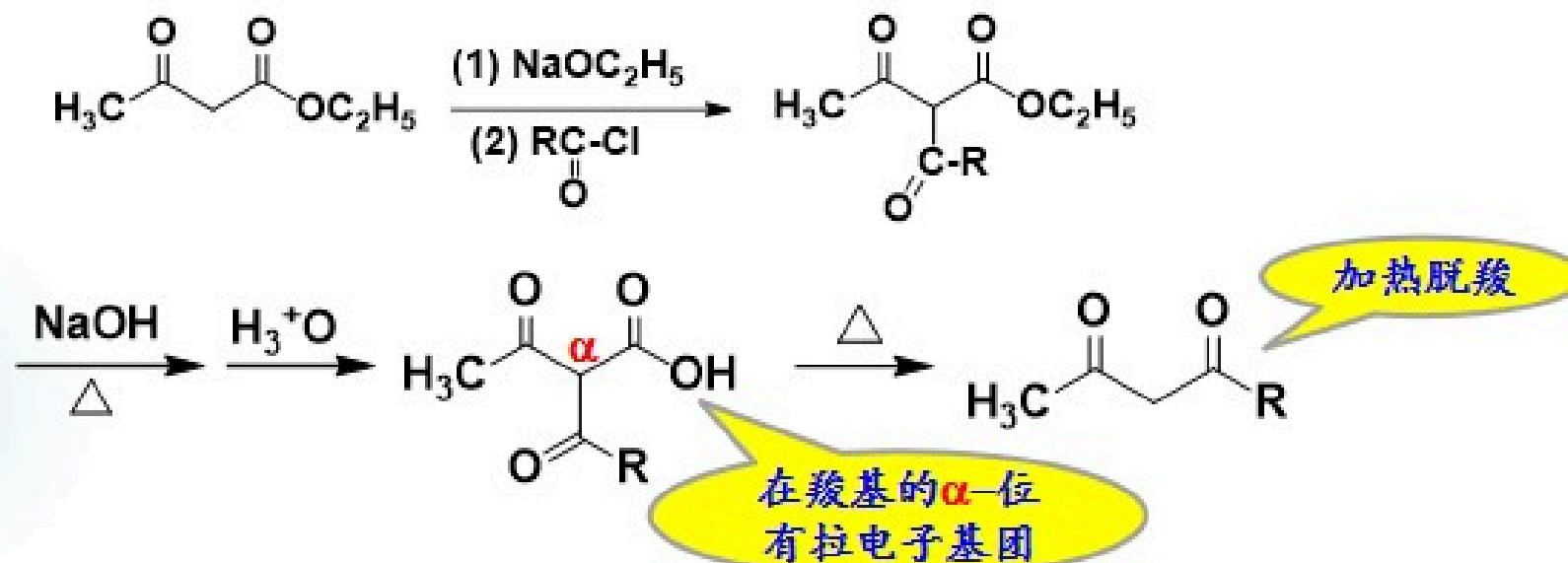
- (1) 反应的选择性
- (2) 官能团兼容性
- (3) 反应物投料比



13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

(2) α -酰基化

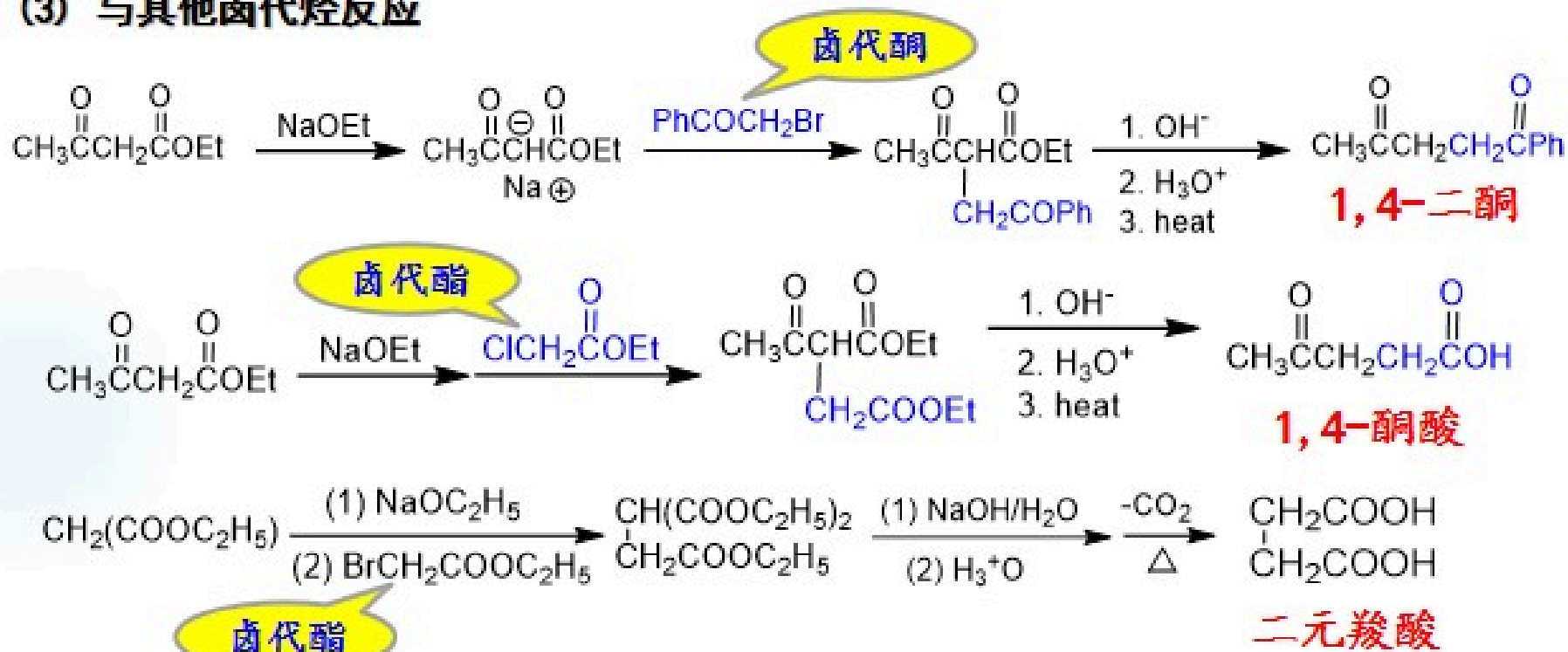


➤ 合成1,3-二羰基类化合物

13. β-二羰基化合物

13.2 β-二羰基化合物的性质

(3) 与其他卤代烃反应

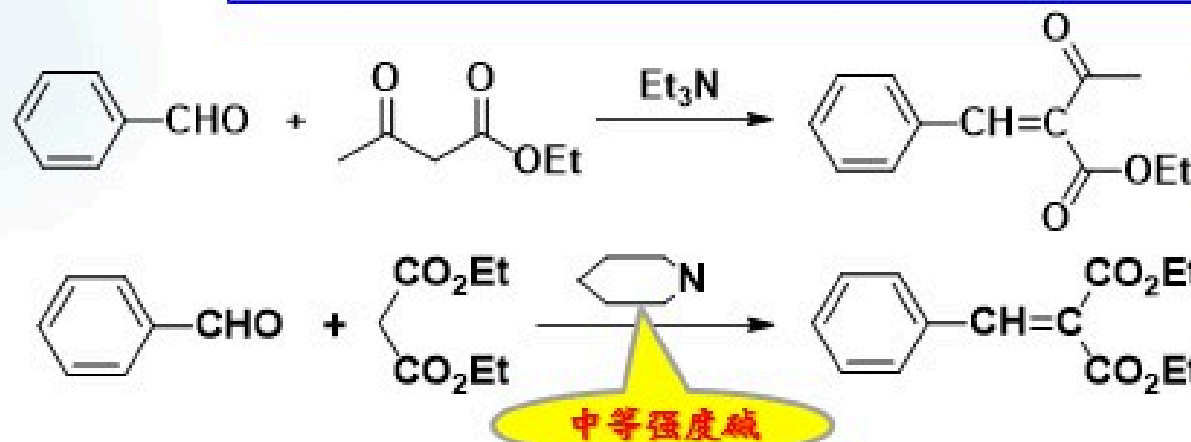
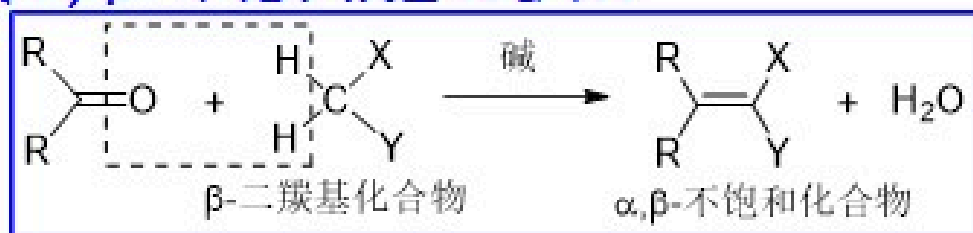


13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

(4) 克脑文格尔缩合 (Knoevenagel condensation)

在碱的作用下, β -二羰基化合物可分别与醛、酮发生克脑文格尔缩合生成 α, β -不饱和羰基化合物:



选择合适强度的碱
很重要, 可避免醛
的自身缩合!

13. β -二羰基化合物

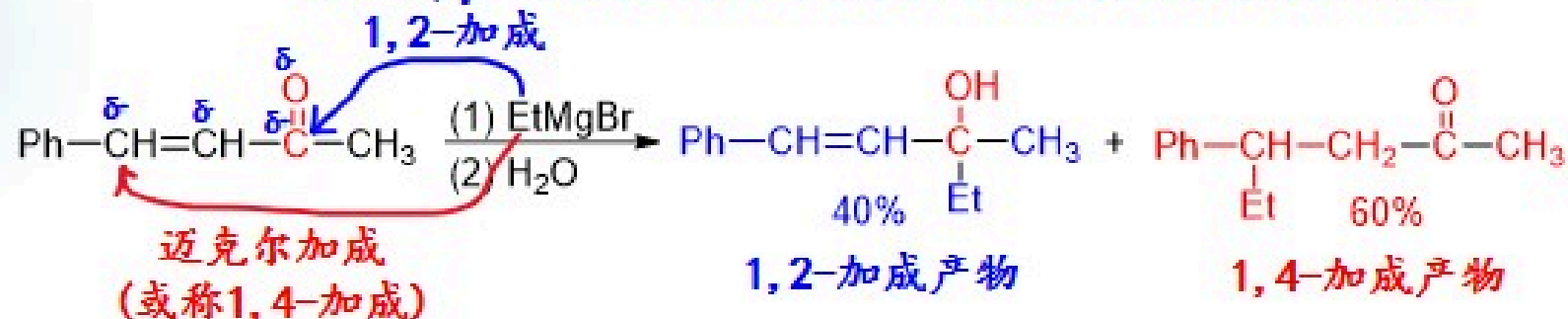
13.2 β -二羰基化合物的性质

(5) 迈克尔加成

上册内容回顾：(1) 醛、酮与格氏 (Grignard) 试剂发生亲核加成：



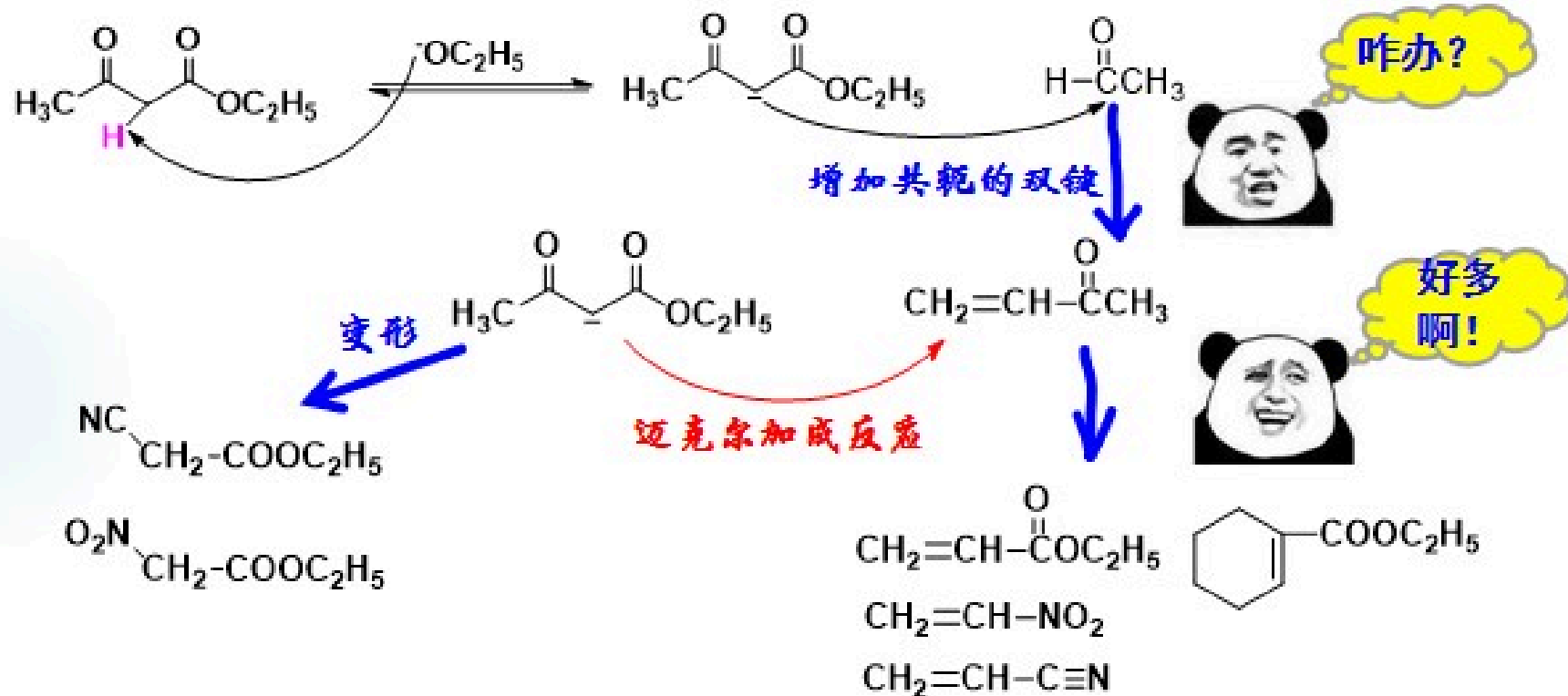
(2) α, β -不饱和醛、酮与格氏试剂发生亲核加成：



13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

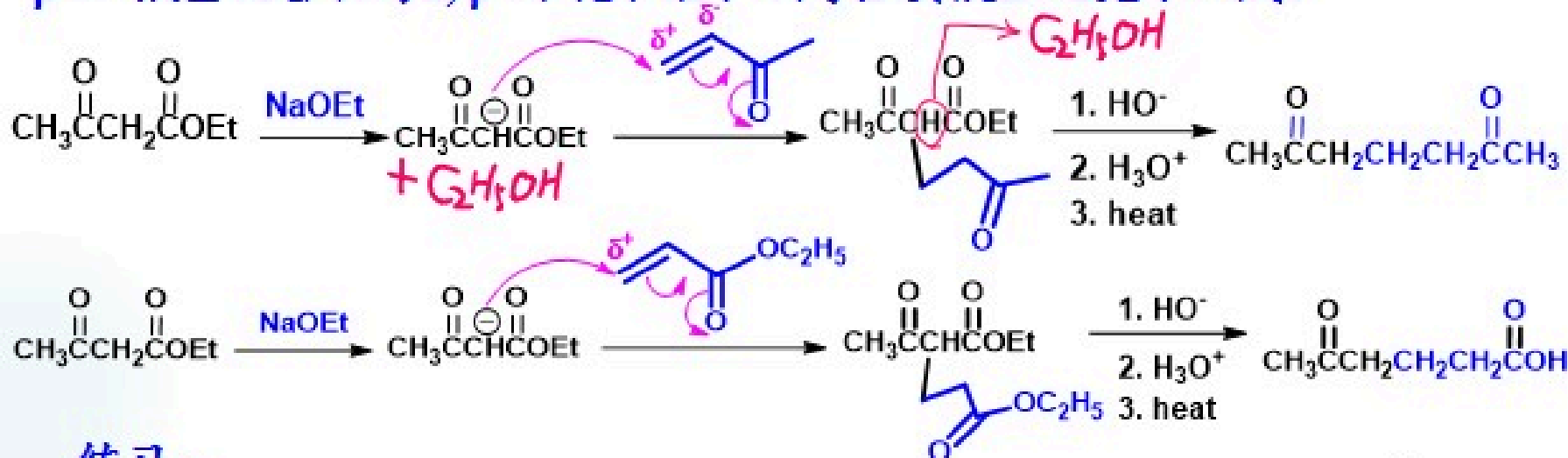
羰基化合物的缩合反应：简单缩合反应；迈克尔加成反应



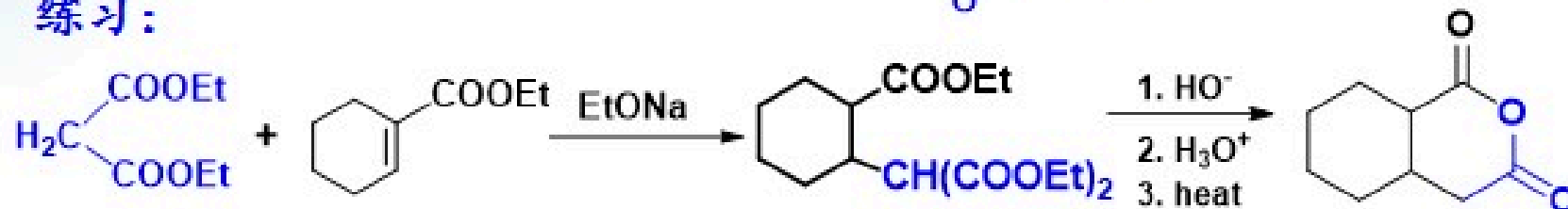
13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

β -二羰基化合物与 α, β -不饱和醛、酮等主要发生迈克尔加成：



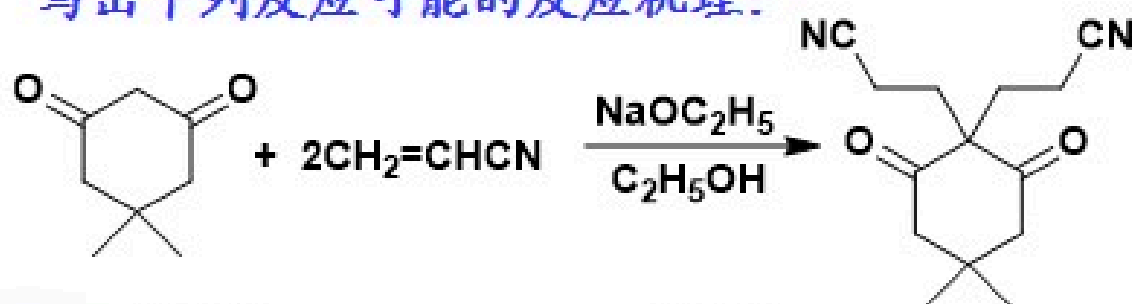
练习：



13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

写出下列反应可能的反应机理：

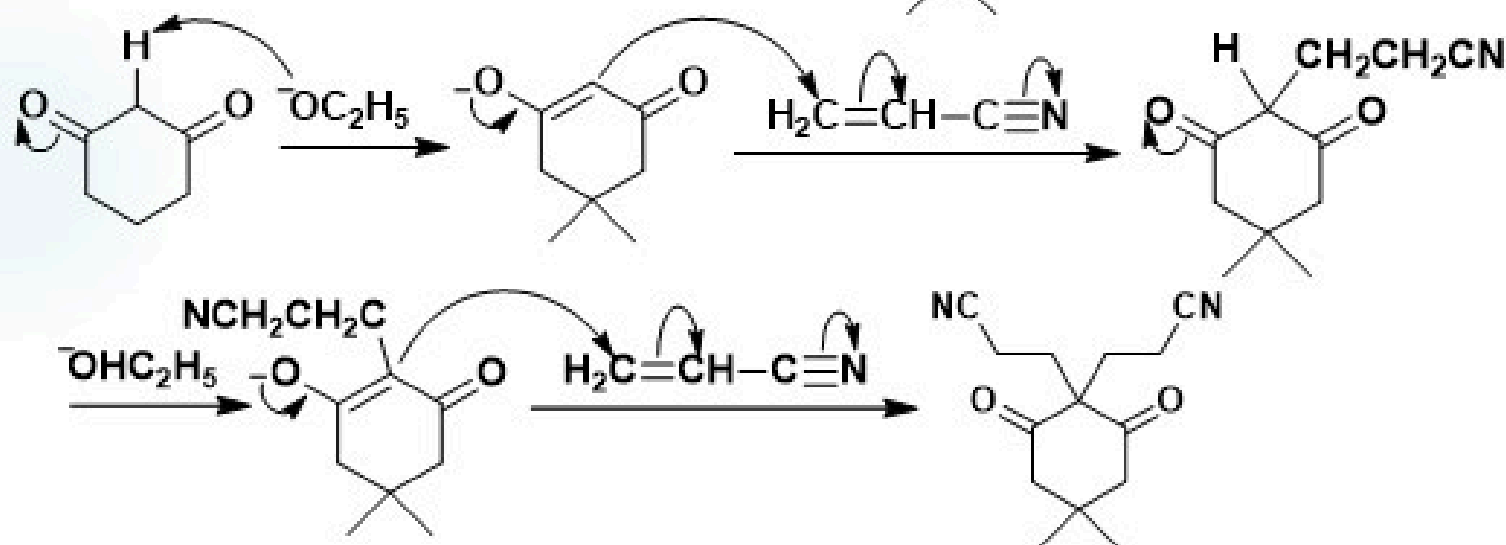


分析：



电子效应
类似？
 $\text{C}=\text{O}$

类似 α, β -不饱和醛酮？

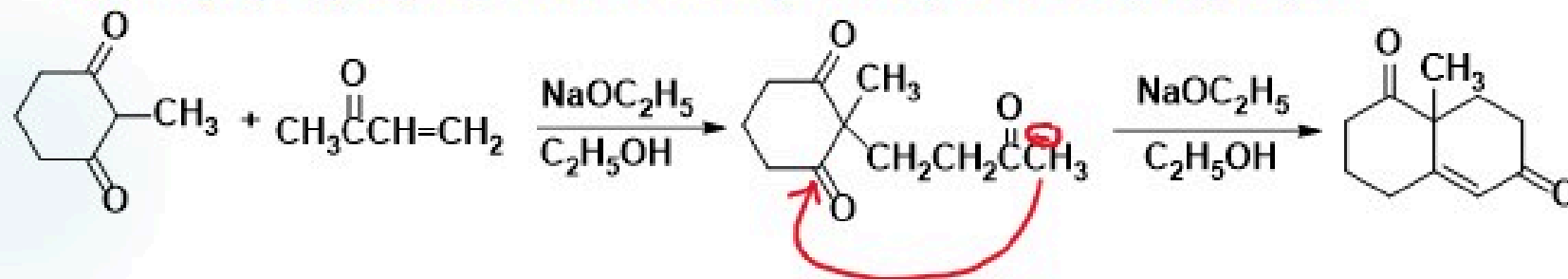


13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

(6) 罗宾森 (Robinson) 成环反应

若 β -二羰基化合物具有酮羰基，而 α,β -不饱和酮具有 α -氢，那么反应生成的1,5-二羰基化合物在碱的作用下会继续发生分子内的羟醛缩合反应，形成一个新的六元环，该反应称为罗宾森反应。



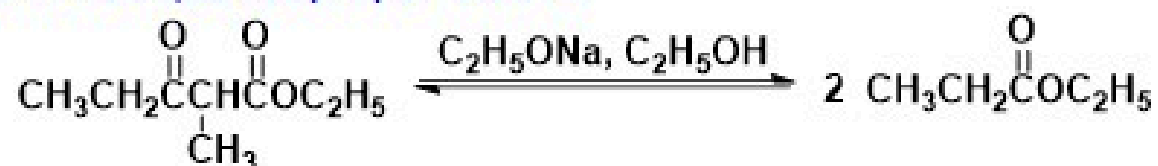
罗宾森反应常用于合成含六元环的多环复杂化合物。

13. β -二羰基化合物

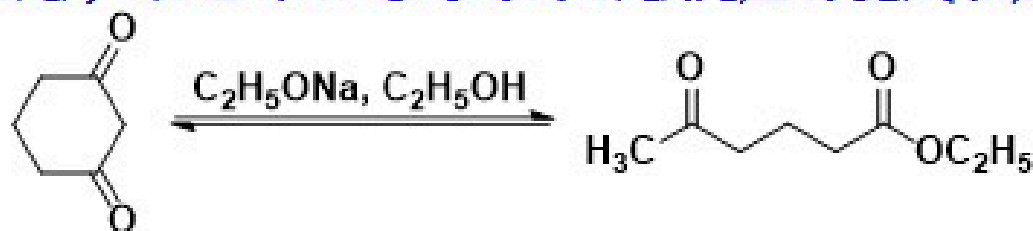
13.2 β -二羰基化合物的性质

13.2.2.4 酯缩合反应的逆反应

酯缩合反应是可逆的。 β -二羰基化合物也可以通过逆向的酯缩合反应回到相应的原料。例如：



酮酯缩合产物也可以通过逆向缩合反应转变成相应的原料。例如：

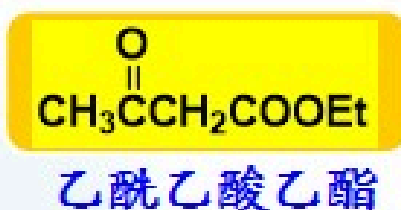
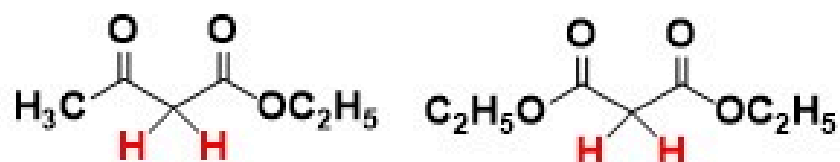


特别提醒：酯的热分解反应——总结酯的反应

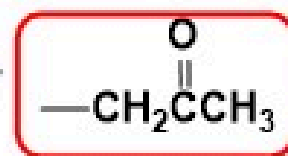
13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

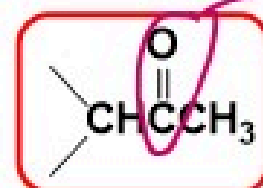
小结——典型的二羰基化合物：



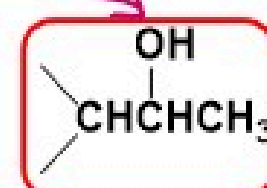
合成



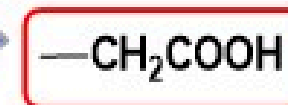
或



或



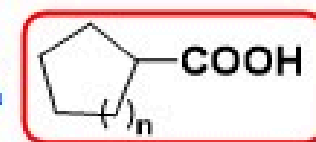
合成



或



或



羧酸衍生物

13. β -二羰基化合物

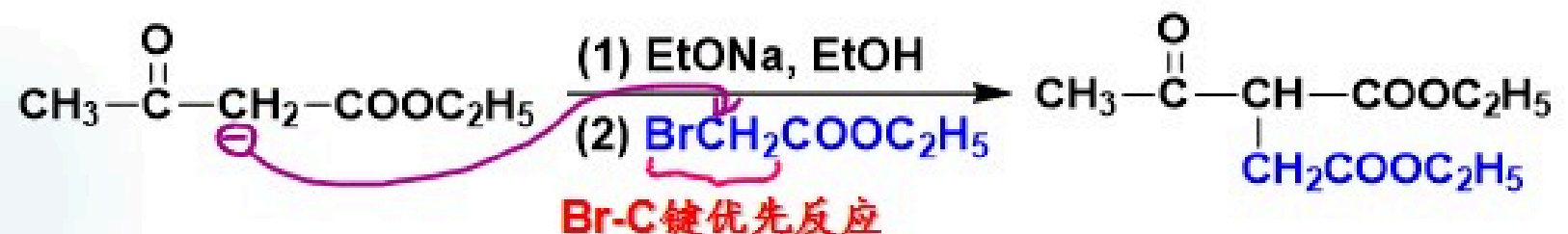
13.2 β -二羰基化合物的性质

由乙酰乙酸乙酯或者丙二酸二乙酯为起始原料，合成 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

分析：(1) 采用哪个为起始原料？——乙酰乙酸乙酯

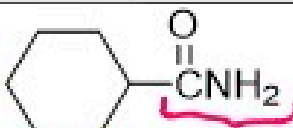
(2) 如何引入右侧羧基？——卤代酸酯， $\text{X-CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

甲基酮 取代乙酸



13. β -二羰基化合物

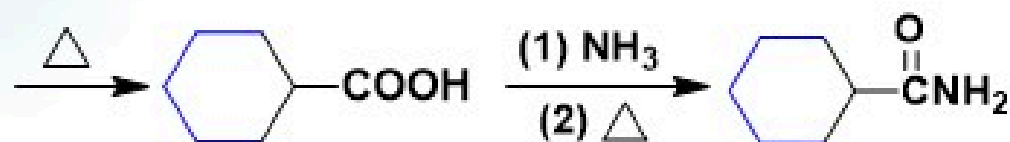
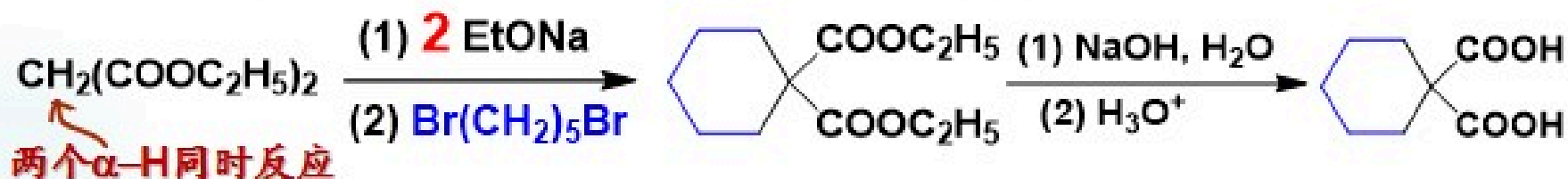
13.2 β -二羰基化合物的性质

由乙酰乙酸乙酯或者丙二酸二乙酯为起始原料，合成 

分析：（1）采用哪个为起始原料？——丙二酸二乙酯

酰胺如何合成——羧酸

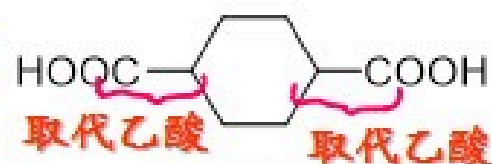
（2）如何构建六元环？——二卤代烃，控制投料比



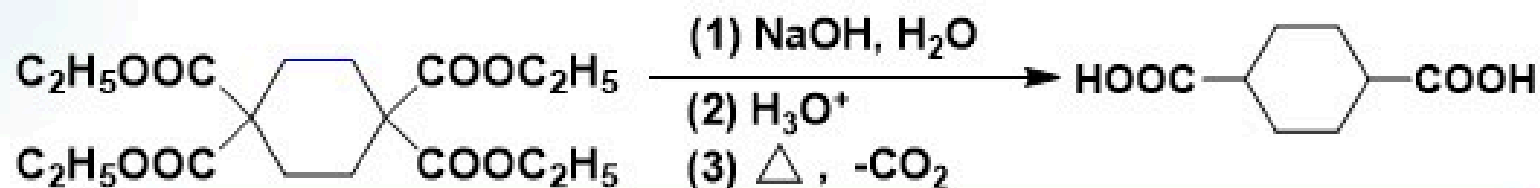
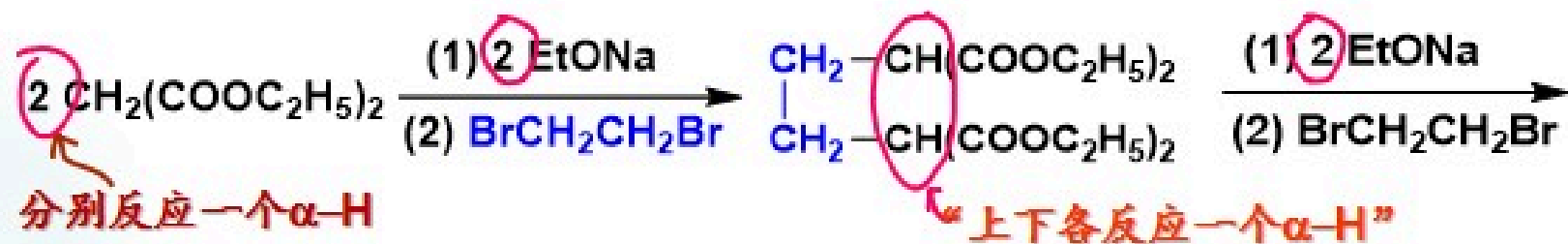
13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

由丙二酸二乙酯为起始原料，合成



分析：（1）如何同时构建环与两元羧酸？——控制投料比

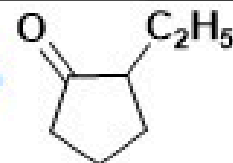


因此，丙二酸二乙酯的反应中，需要特别注意投料比！

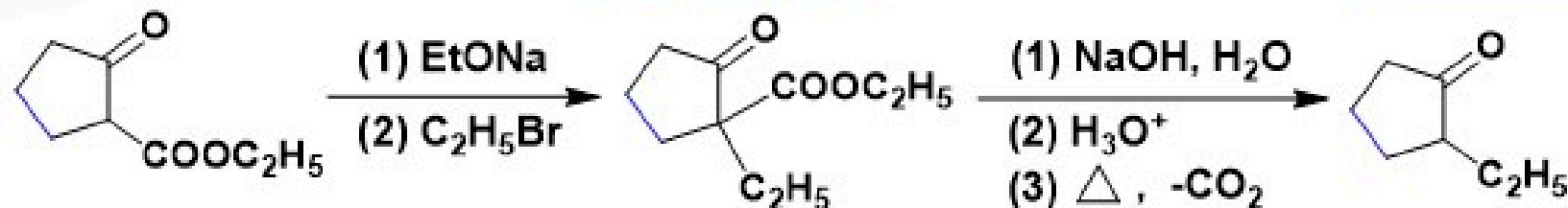
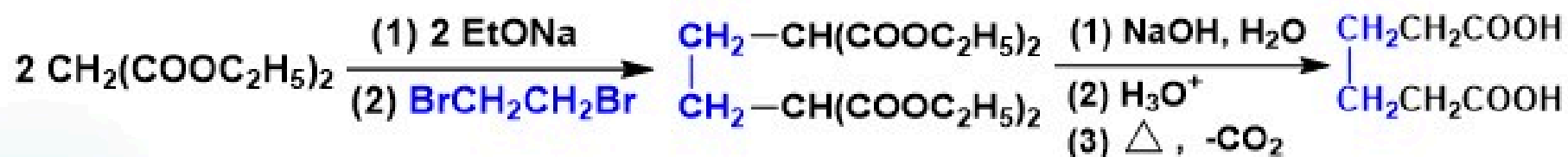
13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质

由乙酰乙酸乙酯或者丙二酸二乙酯为起始原料，合成

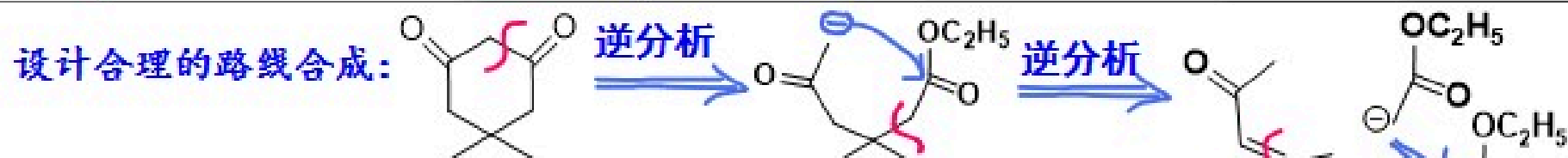


分析：如何构建环酮衍生物——分子内的缩合反应

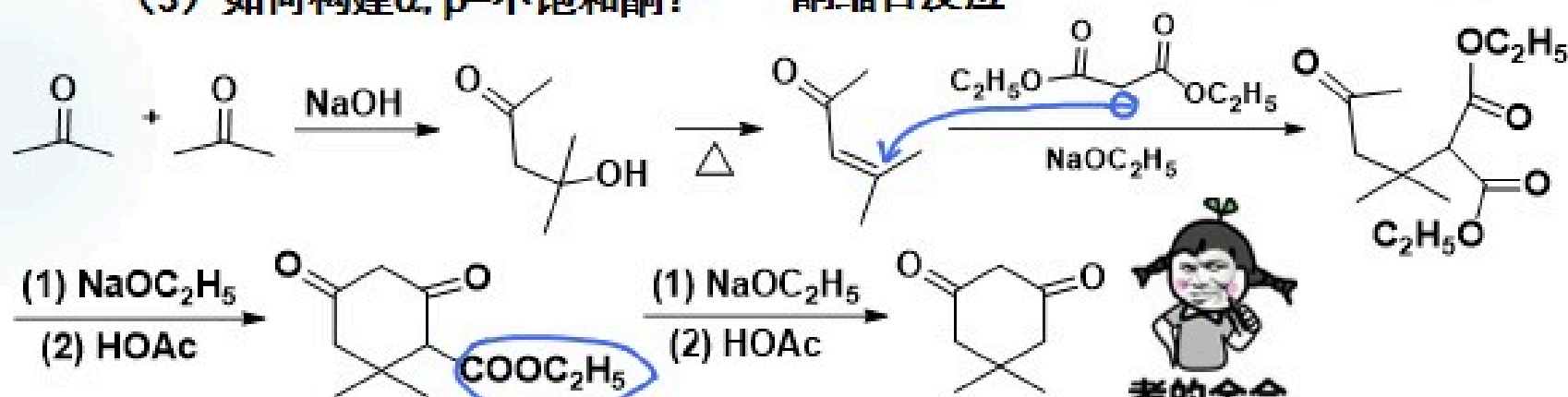


13. β -二羰基化合物

13.2 β -二羰基化合物的性质



- 分析:
- (1) 如何构建1,3-二羰基化合物——酮酯缩合反应
 - (2) 如何同时引入羰基和酯基?——迈克尔加成反应
 - (3) 如何构建 α, β -不饱和酮?——酮缩合反应



脱除酯基——原来就为了构建一个活性高的碳负离子!

