

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、 β -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





第十三章

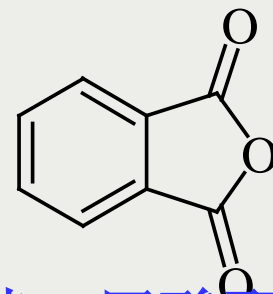
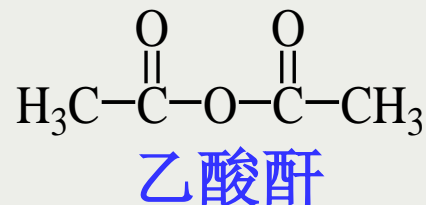
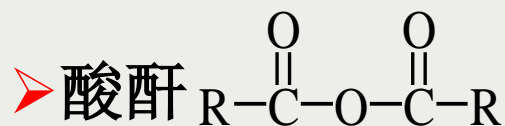
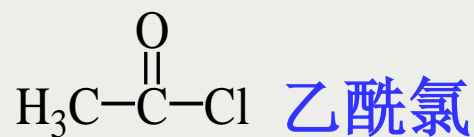
羧酸衍生物

一、概述

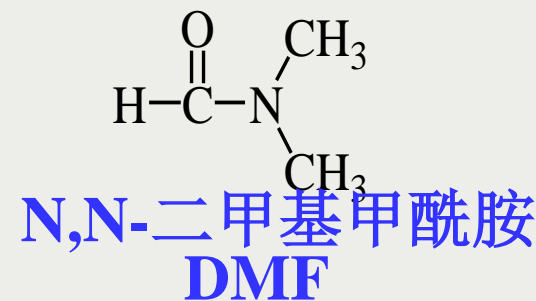
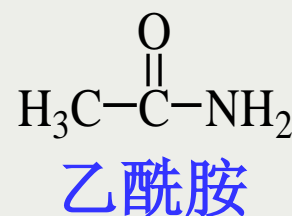
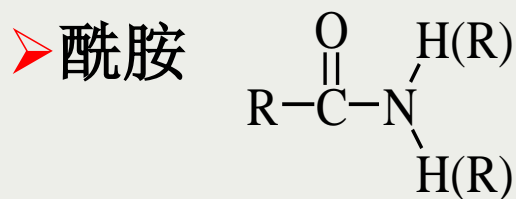
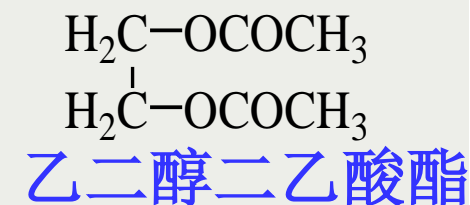
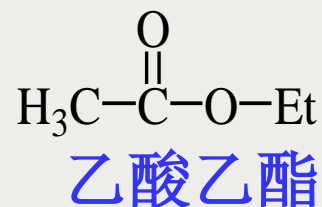
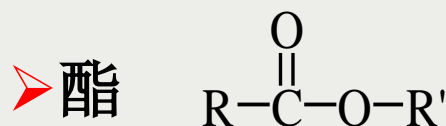
1、分类和命名

2、结构

1、分类和命名



邻苯二甲酸酐





第十三章

羧酸衍生物

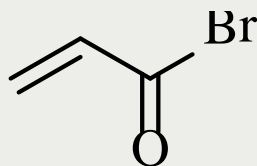
一、概述

1、分类和命名

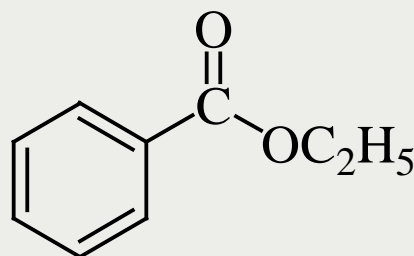
2、结构

1、分类和命名

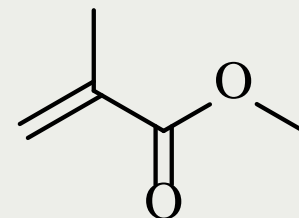
练习题:



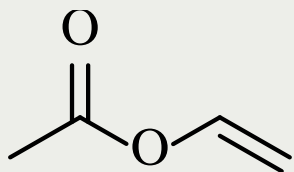
丙烯酰溴



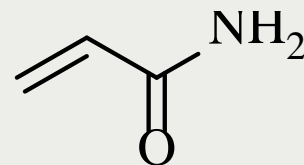
苯甲酸乙酯



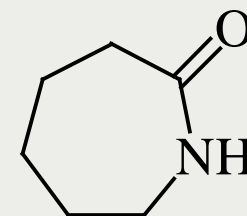
α -甲基丙烯酸甲酯



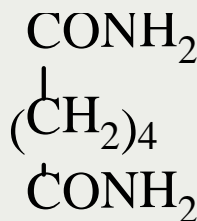
乙酸乙烯酯



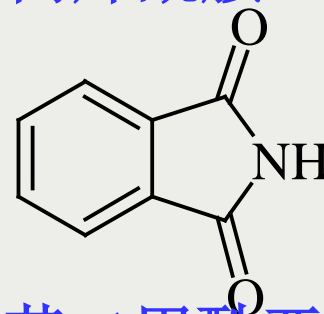
丙烯酰胺



ϵ -己内酰胺



己二酰胺



邻苯二甲酰亚胺



第十三章

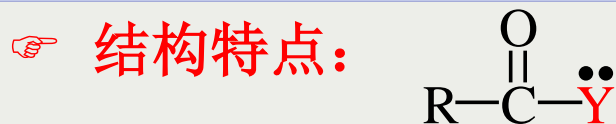
羧酸衍生物

一、概述

1、分类和命名

2、结构

2、 结构



-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 ₂	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：~1700cm⁻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 ($\text{C}=\text{O} \Rightarrow 1715\text{ cm}^{-1}$)

酰卤 (高于 酮) : 1800 cm^{-1} ;

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

酯 (稍高于 酮) : 1740 cm^{-1} ;

酰胺 (低于 酮) : 1690 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

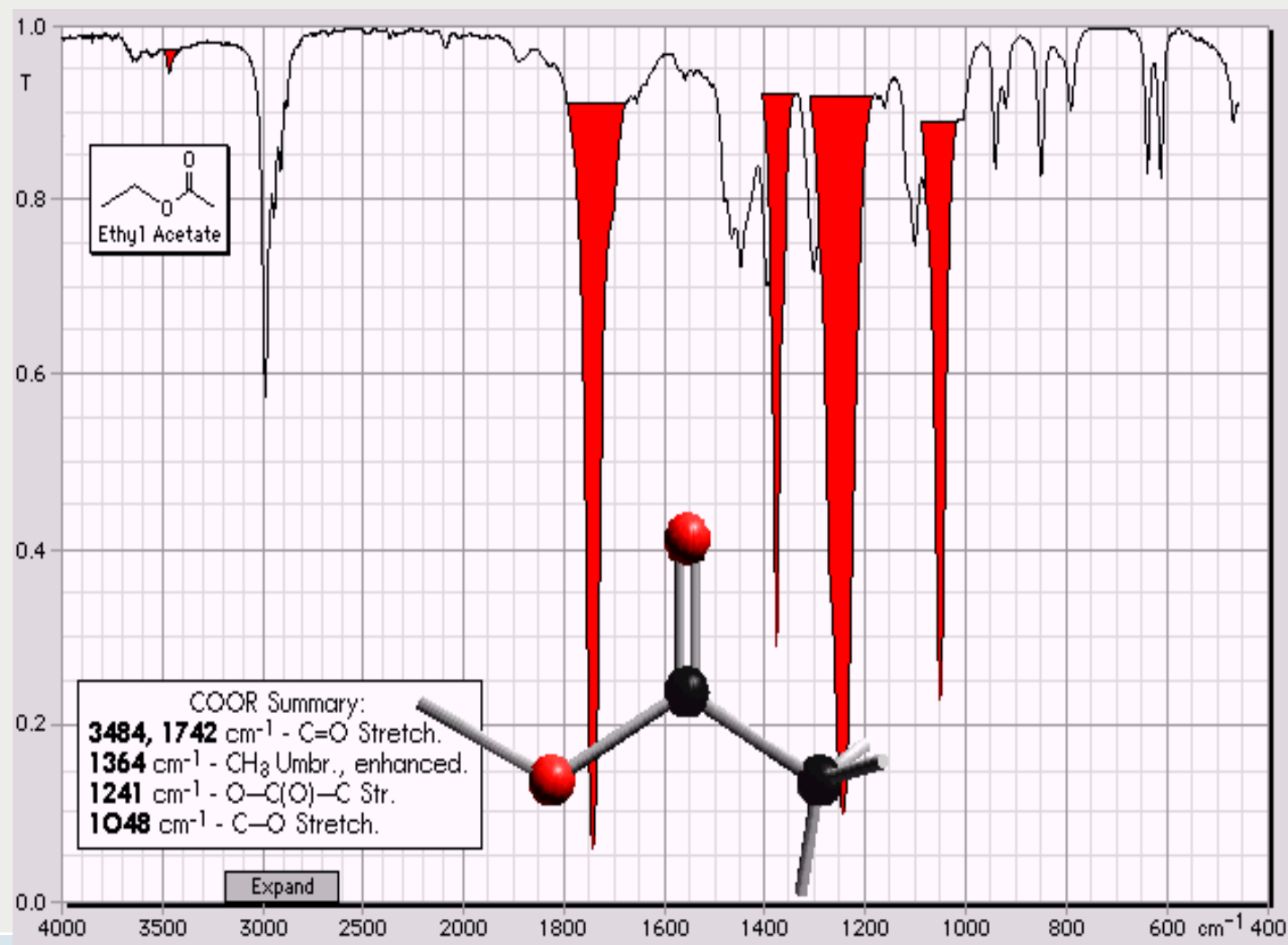
1、气味

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

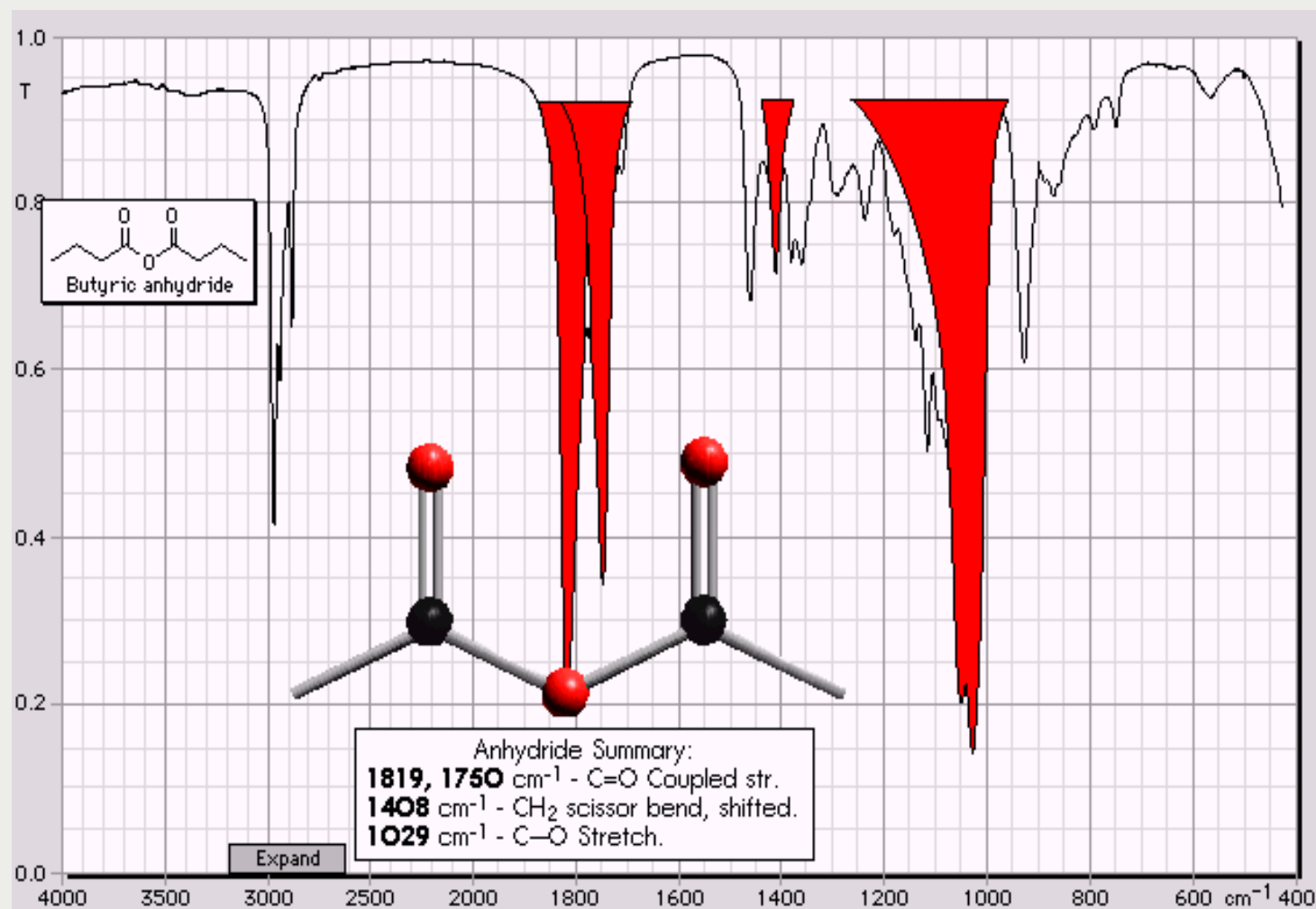
1、气味

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

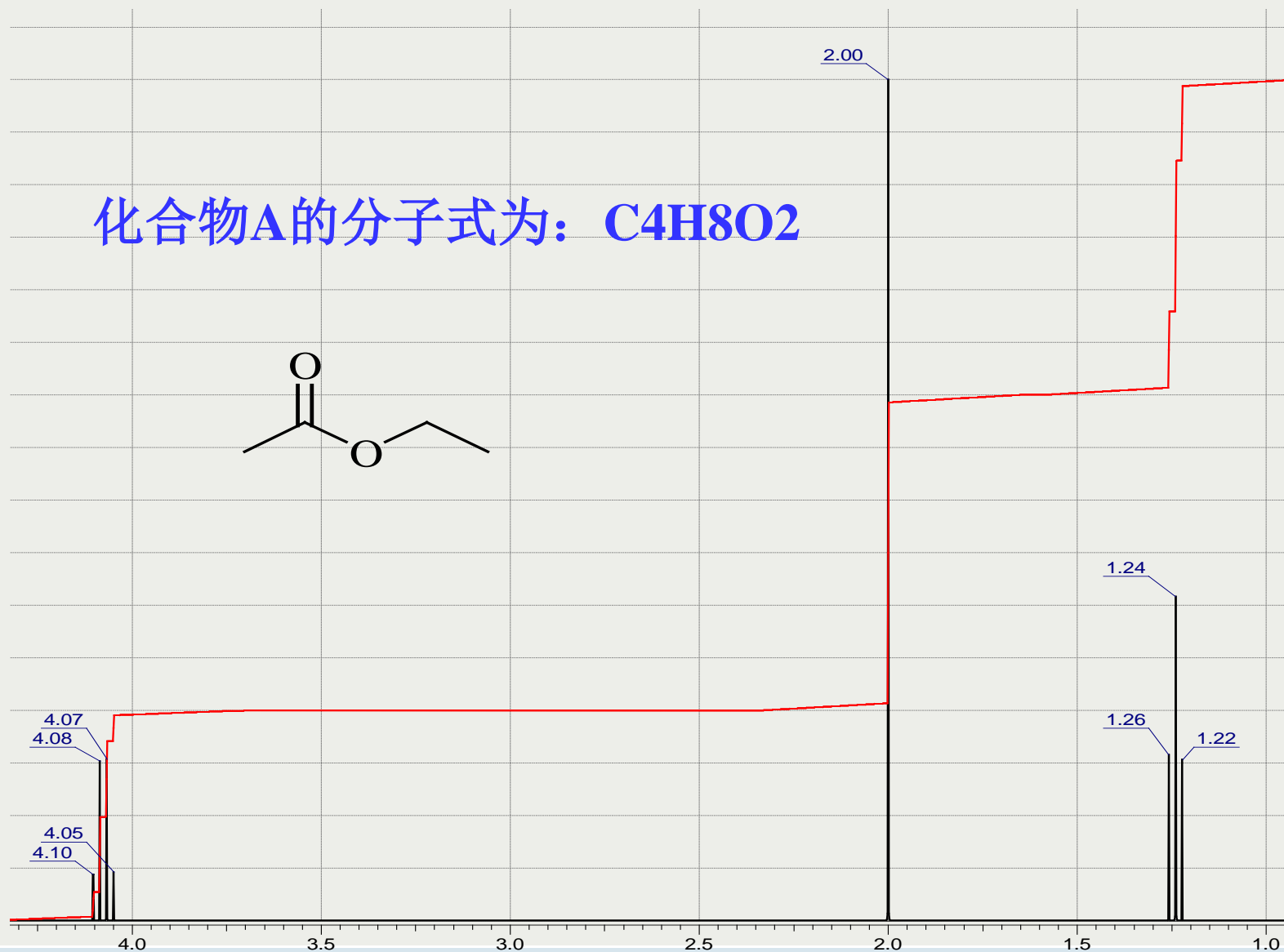
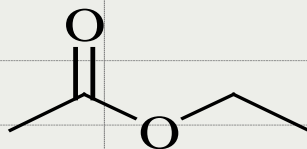
1、气味

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: $C_4H_8O_2$





第十三章

羧酸衍生物

二、物理性质

1、气味

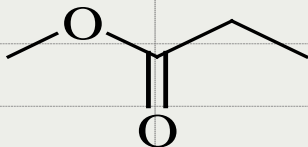
2、分子间氢键

3、光谱性质

3、光谱性质



化合物B的分子式为: $C_4H_8O_2$





第十三章

羧酸衍生物

三、化学性质

1、水、醇、氨解

1.1、反应

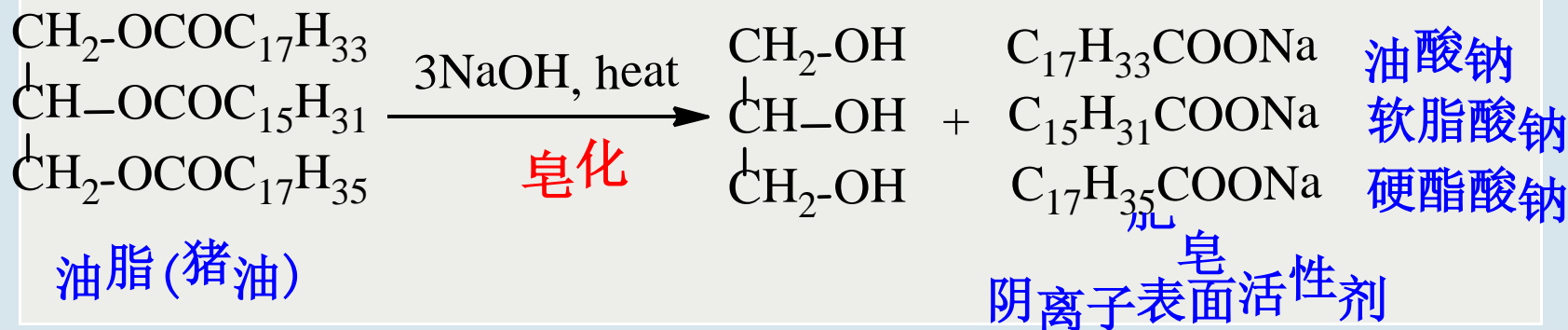
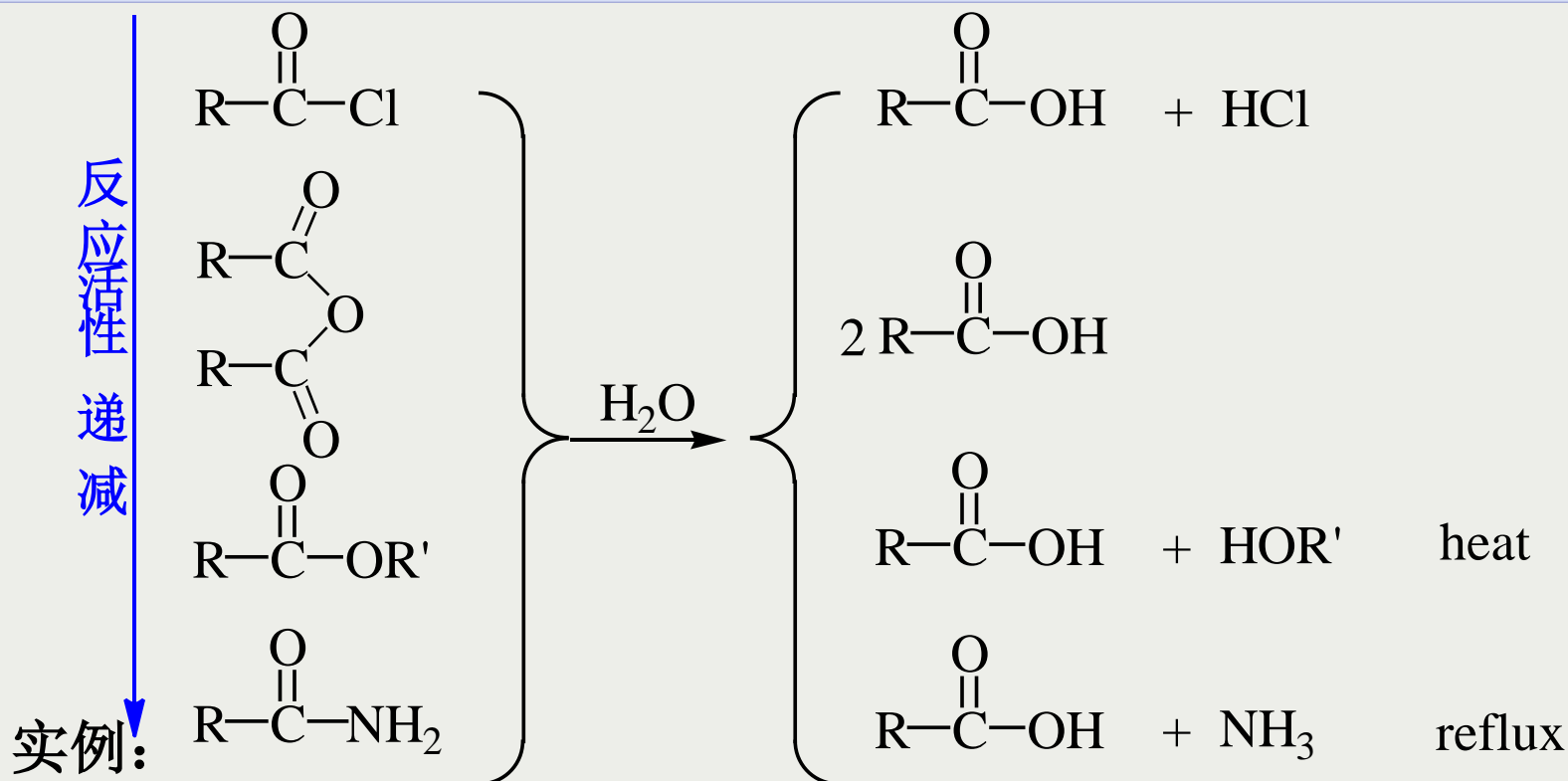
1.2、反应机理

2、与格氏试剂反应

3、还原反应

4、其他反应

1.1、水解：基本反应



皂化值：1克油脂
皂化时所要用的氢
氧化钠的克数。



第十三章

羧酸衍生物

三、化学性质

1、水、醇、氨解

1.1、反应

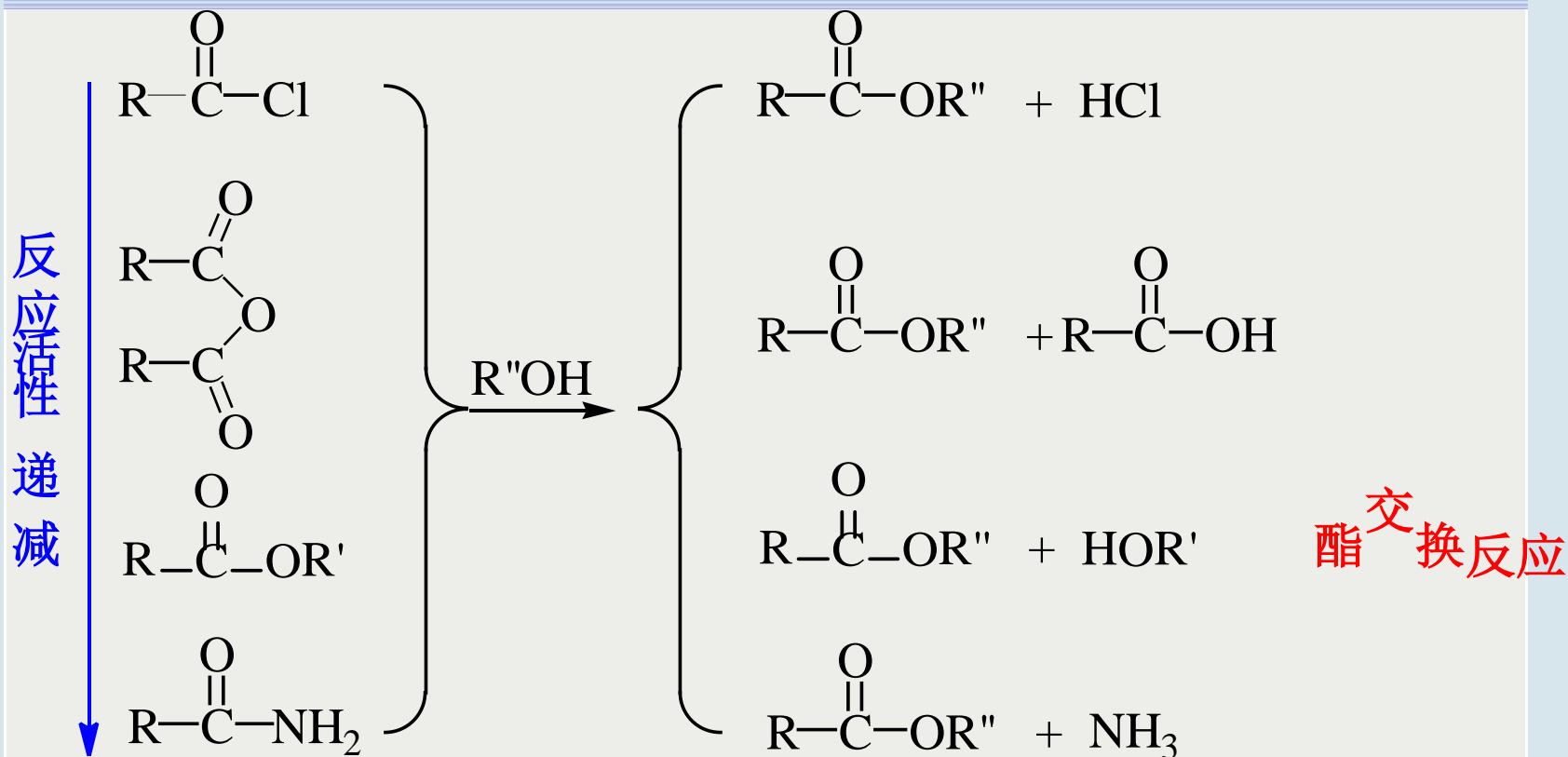
1.2、反应机理

2、与格氏试剂反应

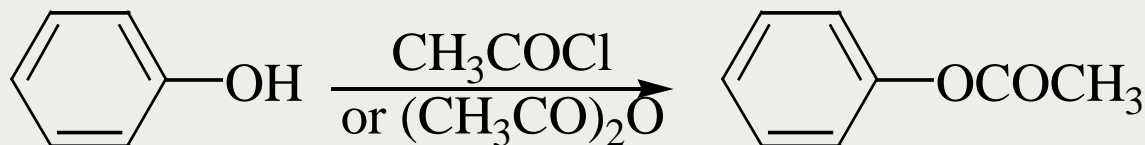
3、还原反应

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

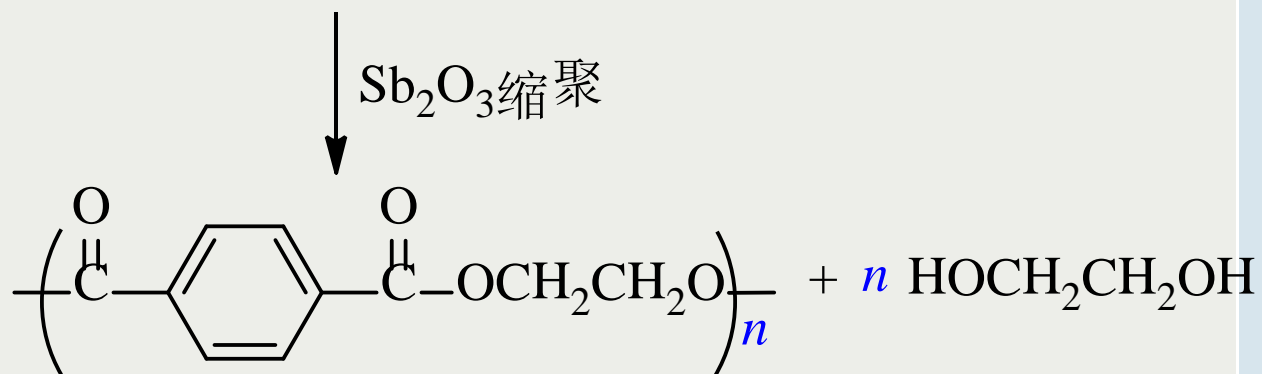
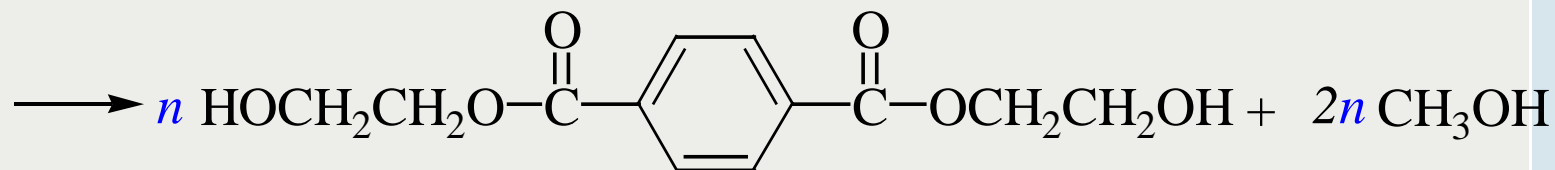
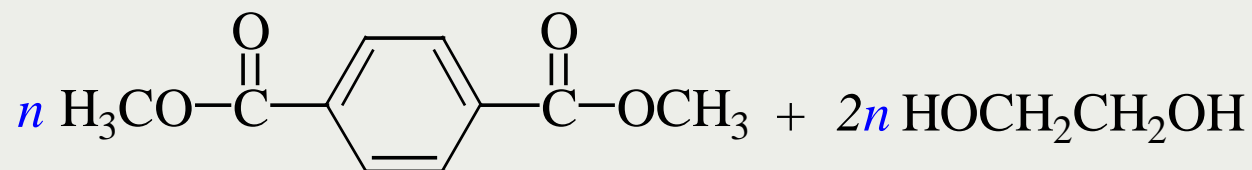
2、与格氏试剂反应

3、还原反应

4、其他反应

1.1、醇解：基本反应

实例：



聚对苯二甲酸乙二醇酯
涤纶



第十三章

羧酸衍生物

三、化学性质

1、水、醇、氨解

1.1、反应

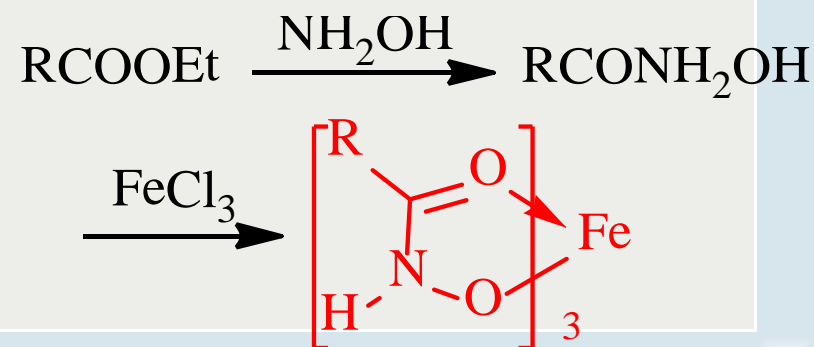
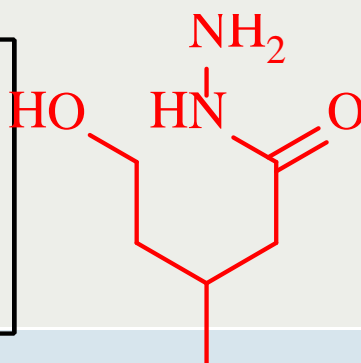
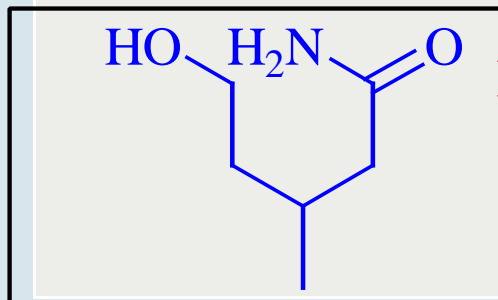
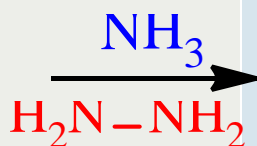
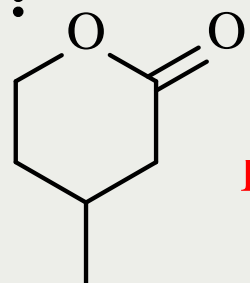
1.2、反应机理

2、与格氏试剂反应

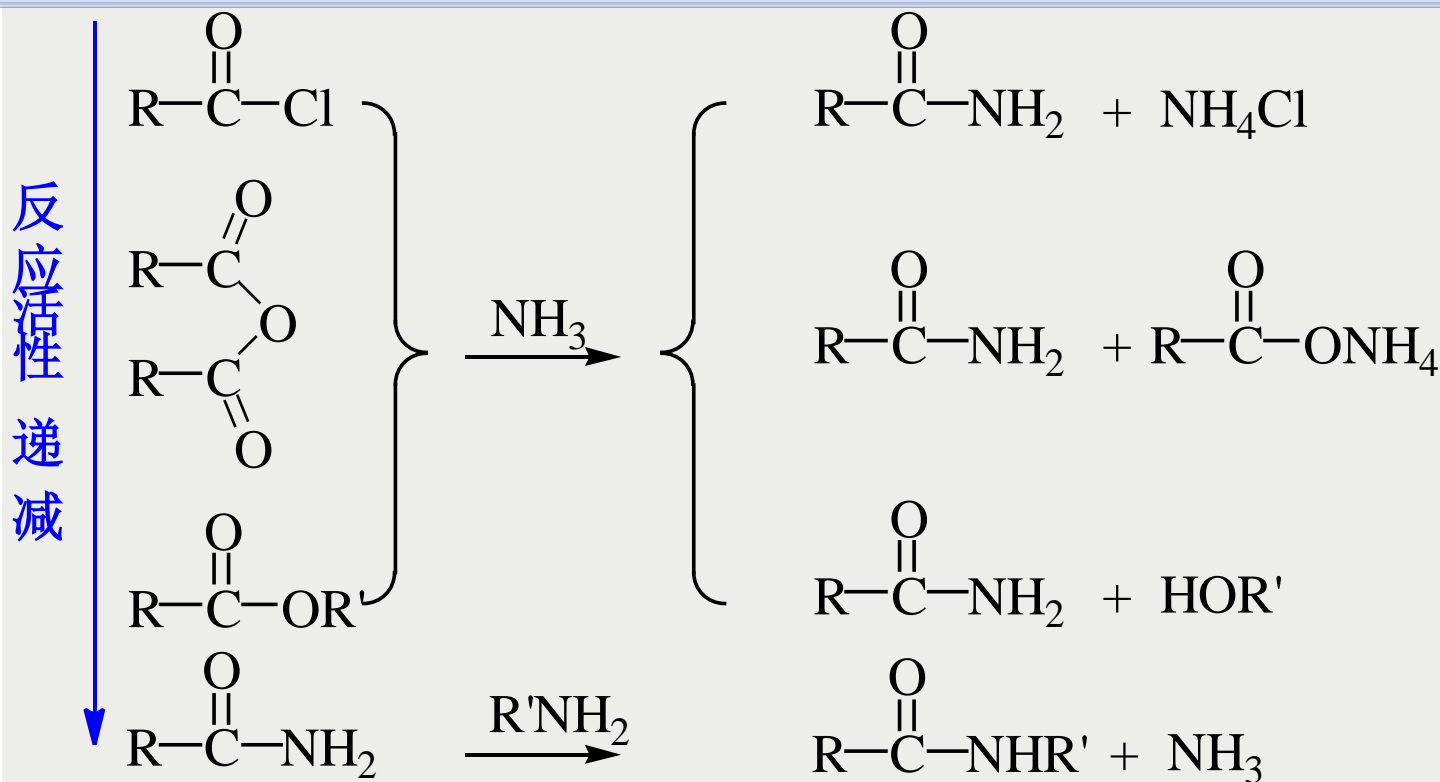
3、还原反应

4、其他反应

例:



1.1、氨解：基本反应





第十三章

羧酸衍生物

三、化学性质

1、水、醇、氨解

1.1、反应

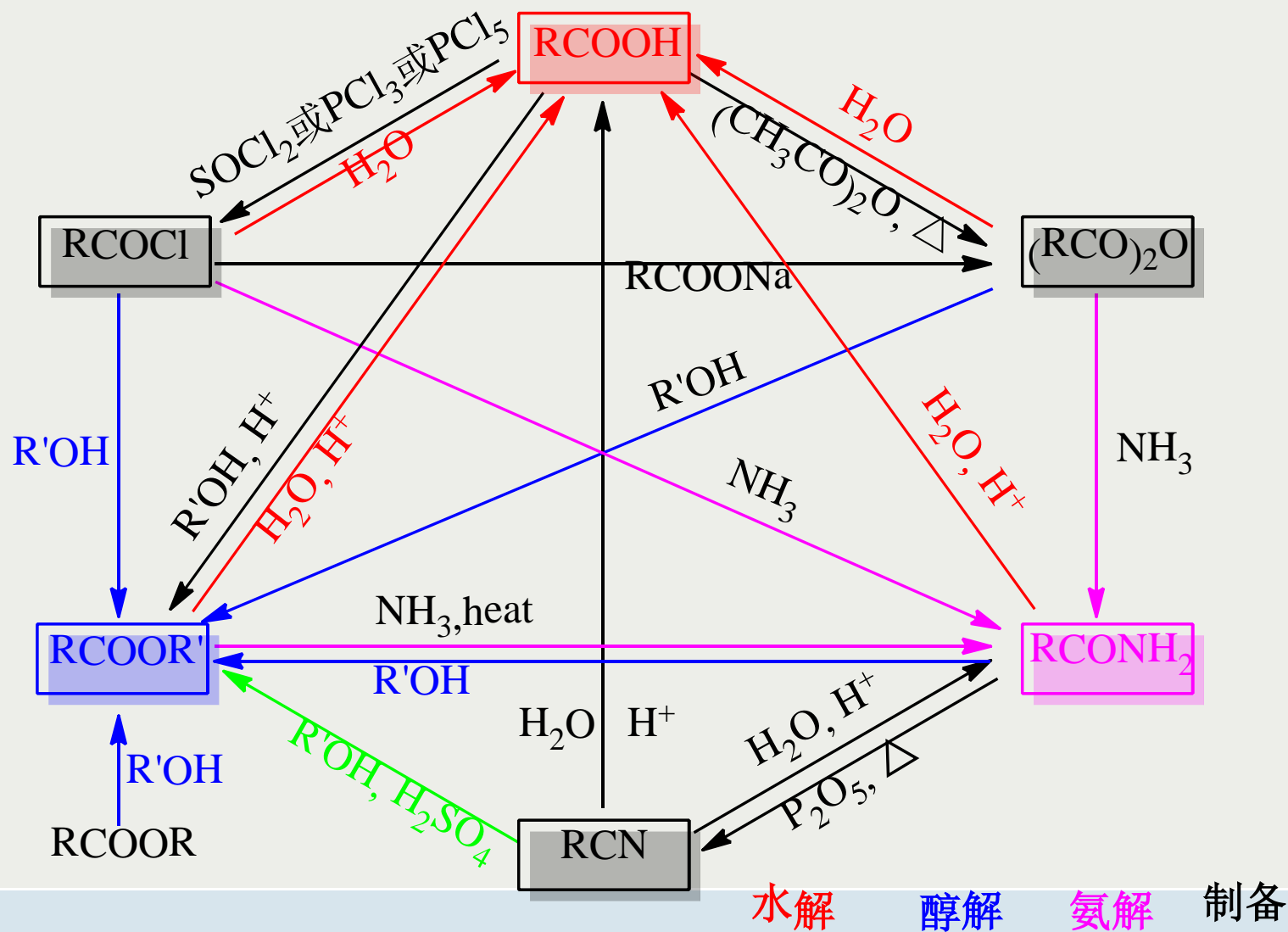
1.2、反应机理

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

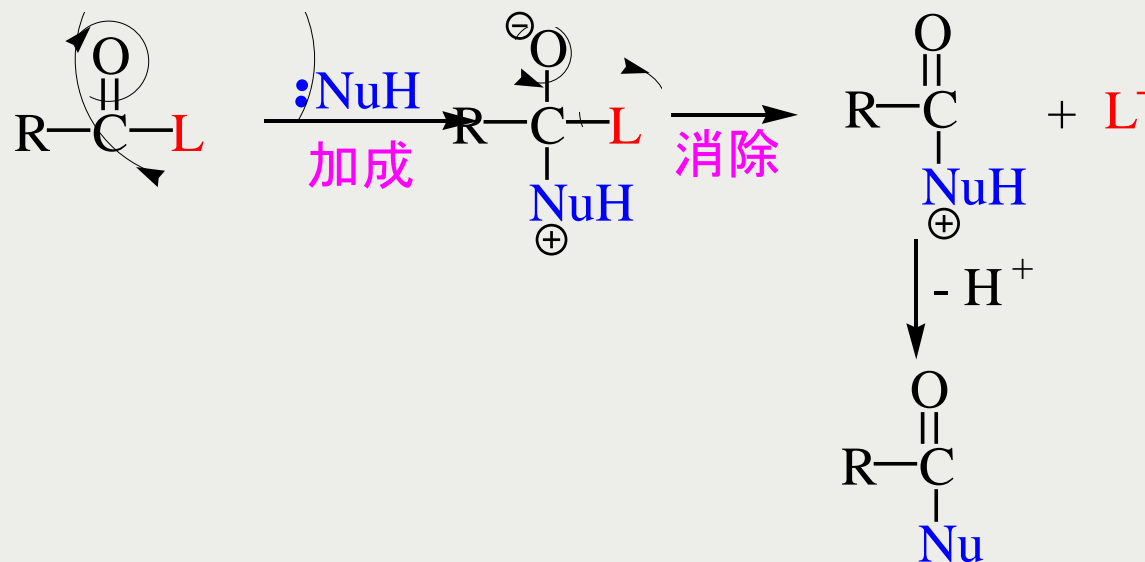
3、还原反应

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_2 , NHR , NR_2 .

亲核试剂 NuH : H_2O , ROH , NH_3 , NH_2R , NHR_2 .



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

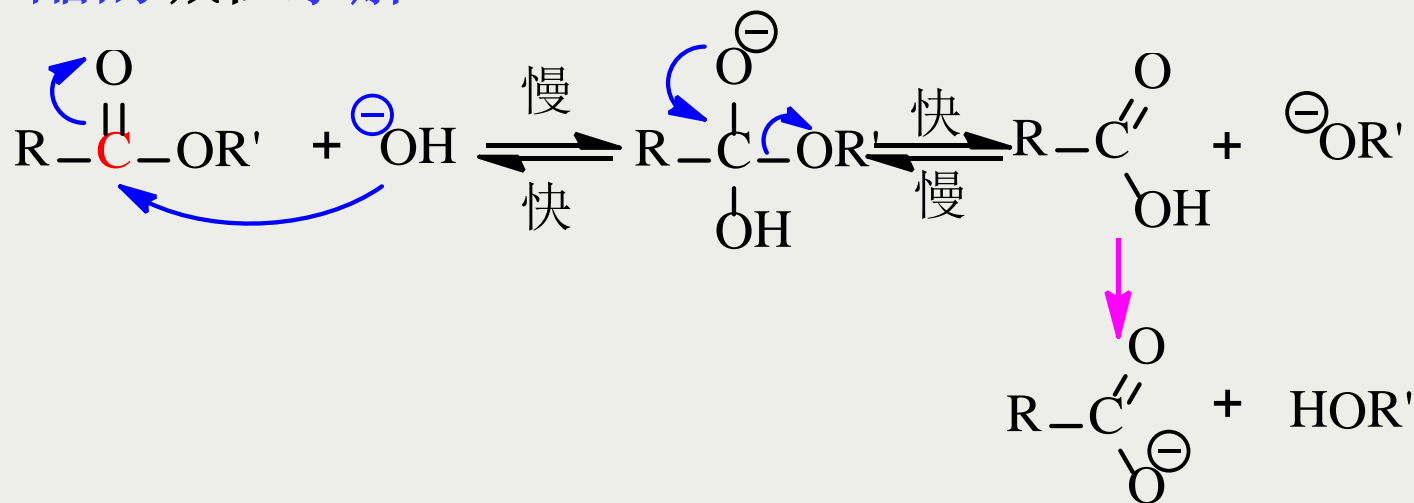
3、还原反应

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

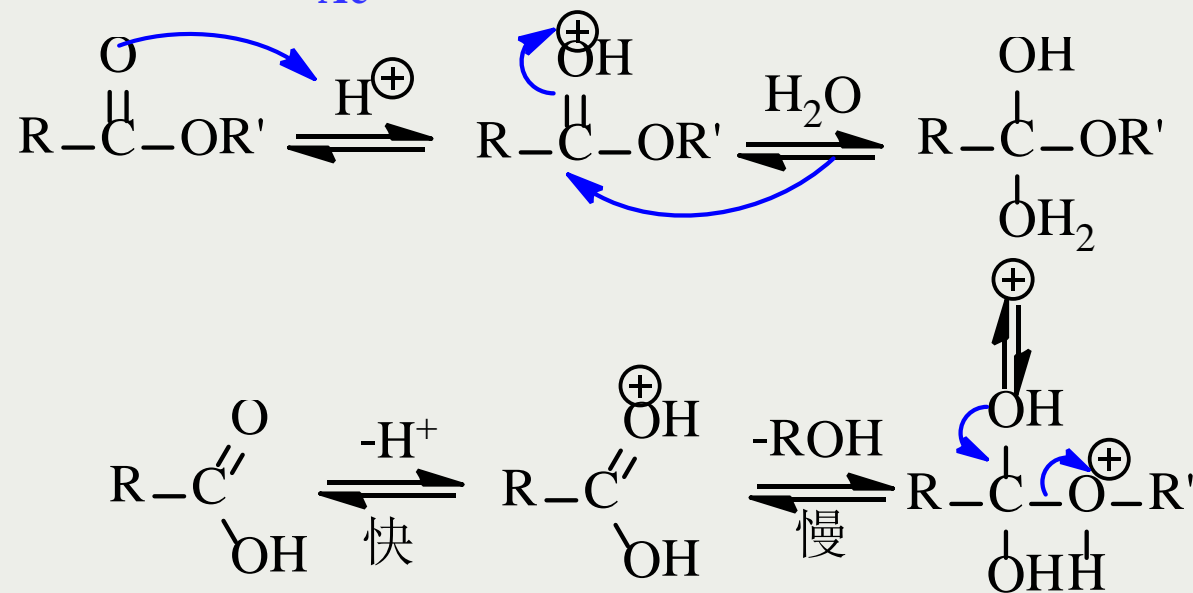
4、其他反应

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 $v = k[\text{RCOOR}'][\text{H}^+]$

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

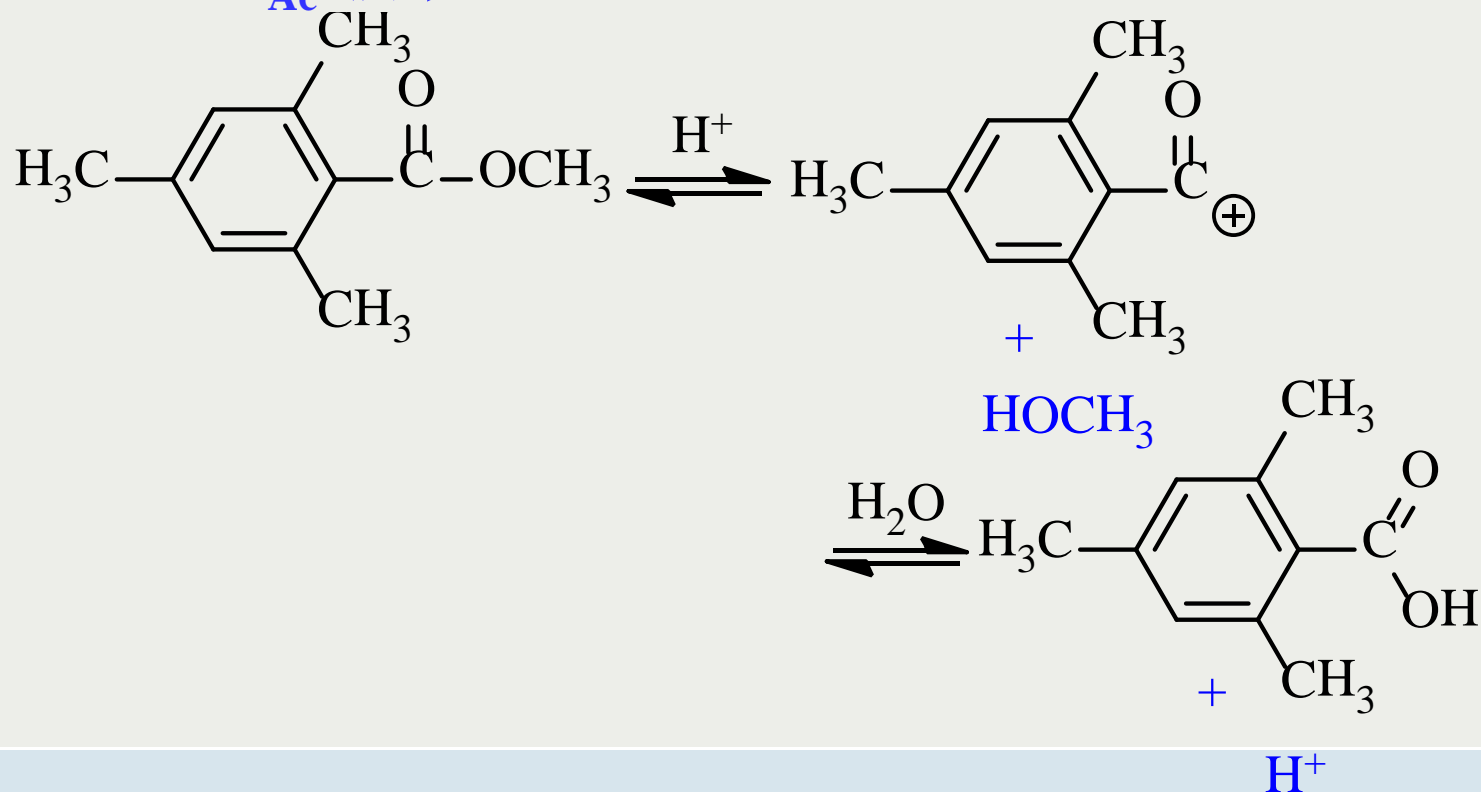
1.2、反应机理

➤ 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

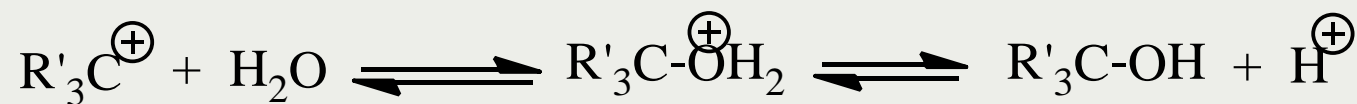
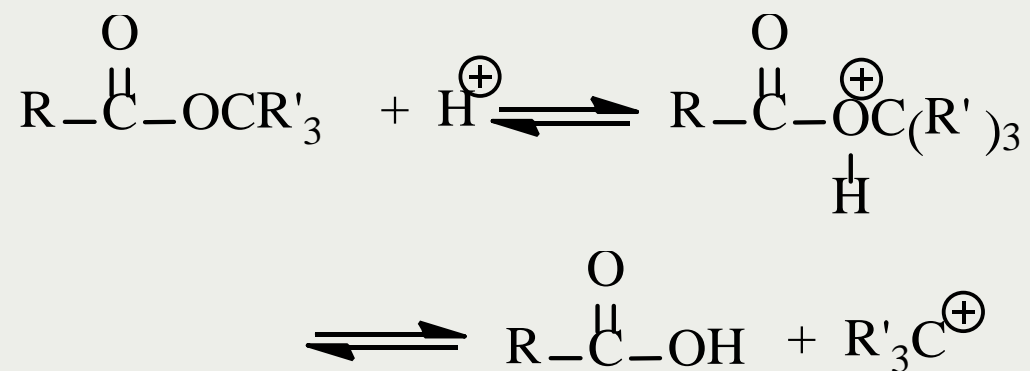
4、其他反应

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_{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

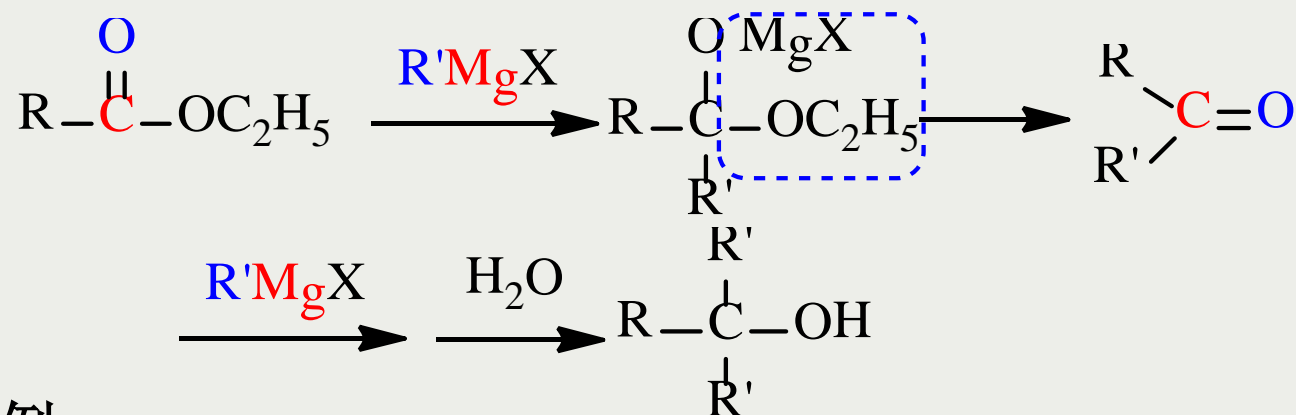
2、与格氏试剂反应

3、还原反应

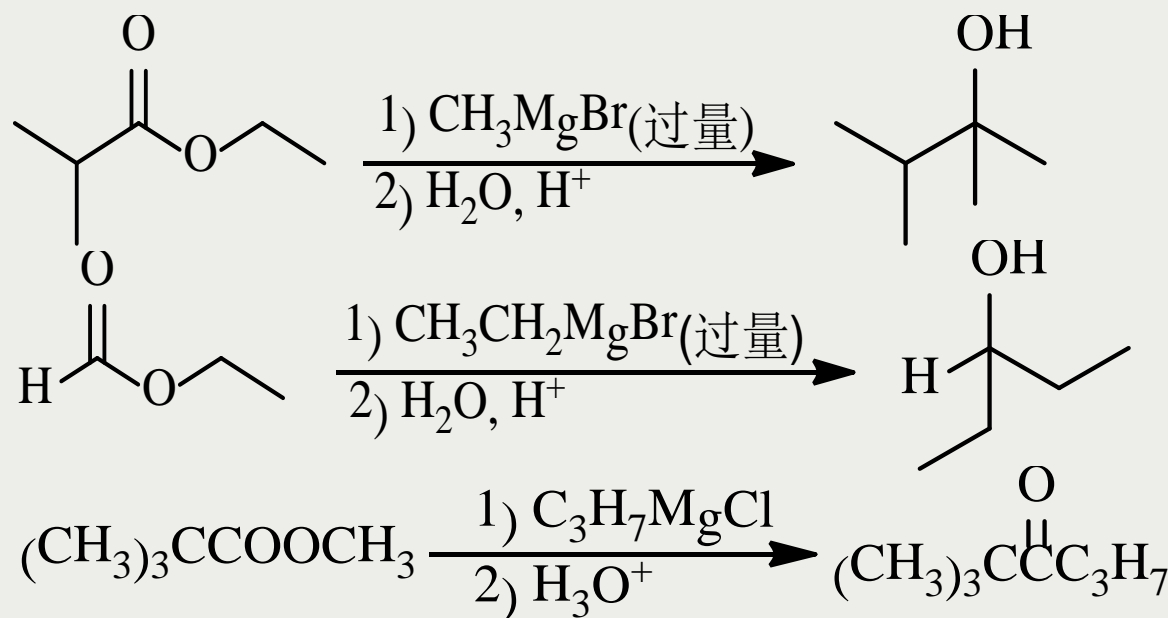
4、其他反应

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

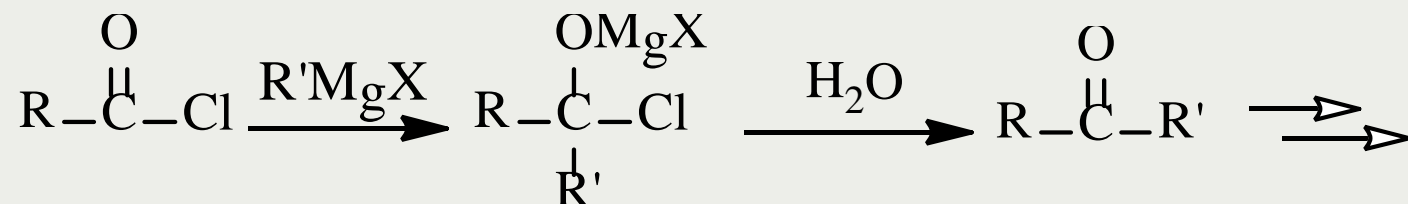
2、与格氏试剂反应

3、还原反应

4、其他反应

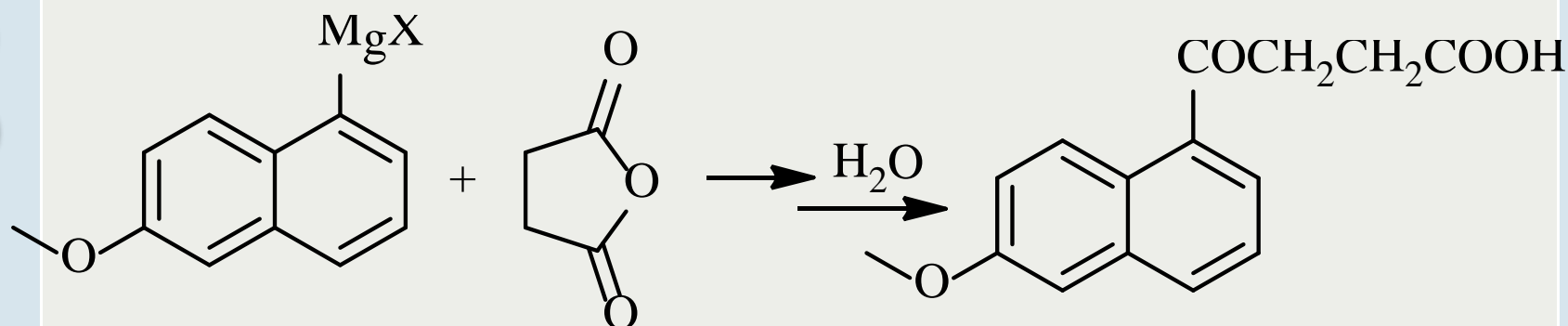
2、与格氏试剂反应

➤ 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

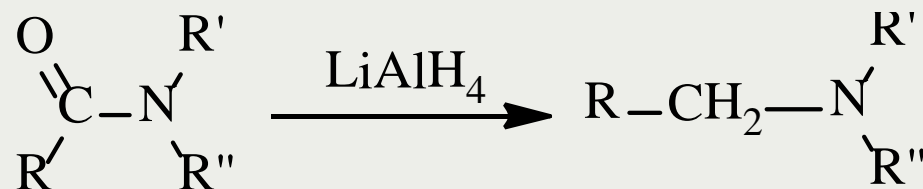
4、其他反应

3、还原反应

➤ 酰氯的还原：易
Rosenmund还原

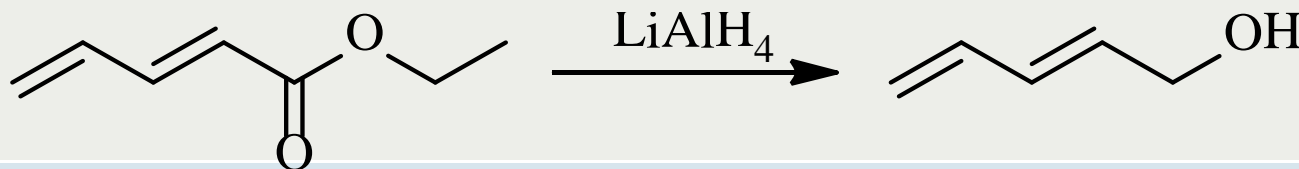
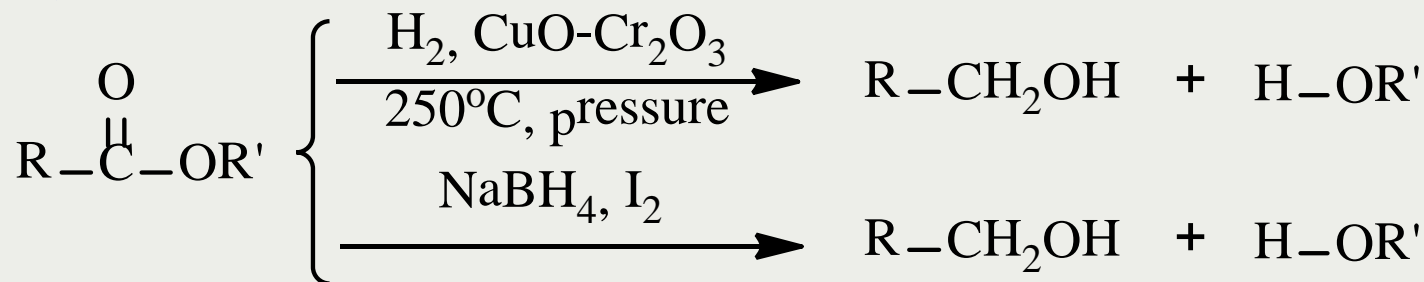


➤ 酰胺还原：难



➤ 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

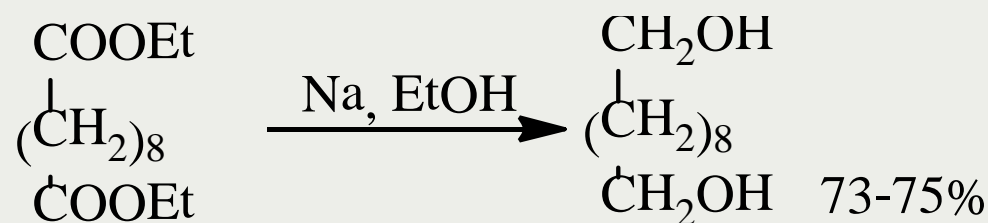
4、其他反应

3、还原反应

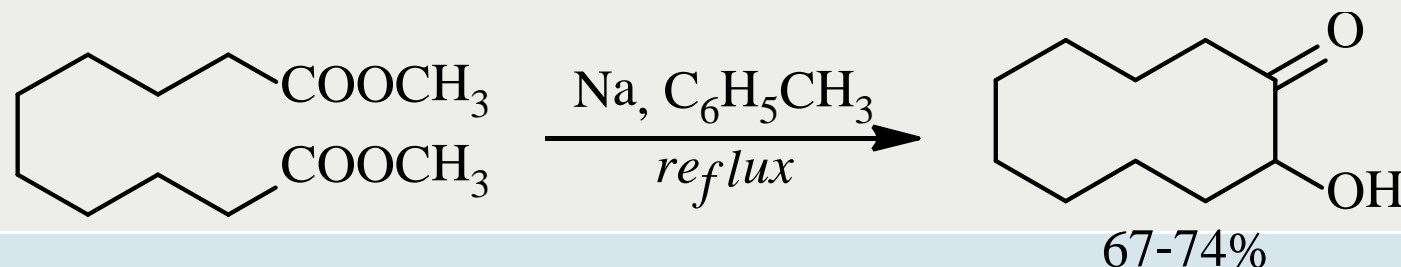
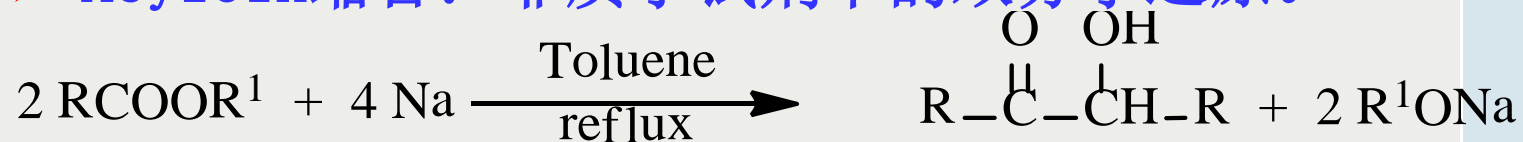
➤ 酯的还原

☞ 酯的还原：金属钠参与的还原反应。

➤ Bouveault -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

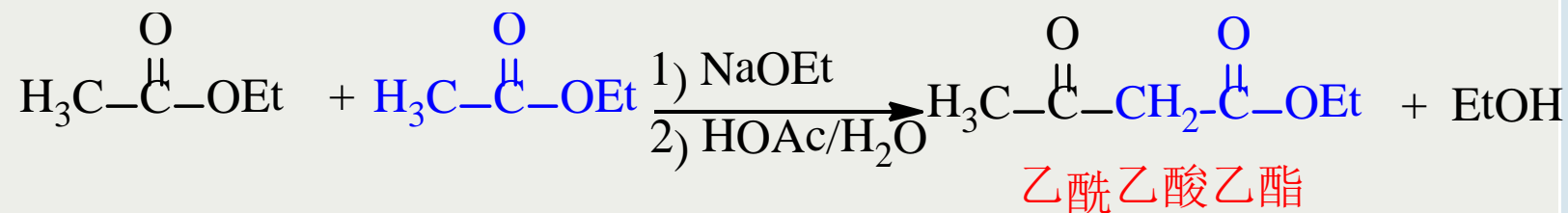
2、与格氏试剂反应

3、还原反应

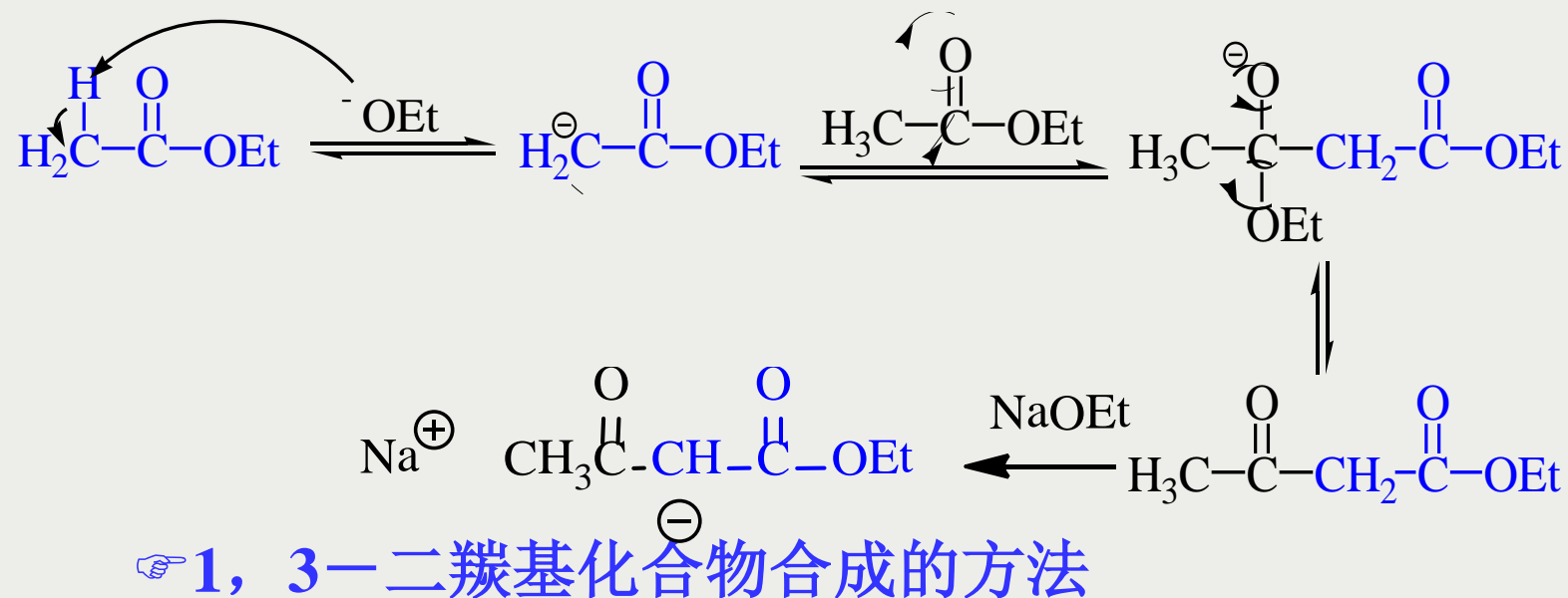
4、其他反应

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

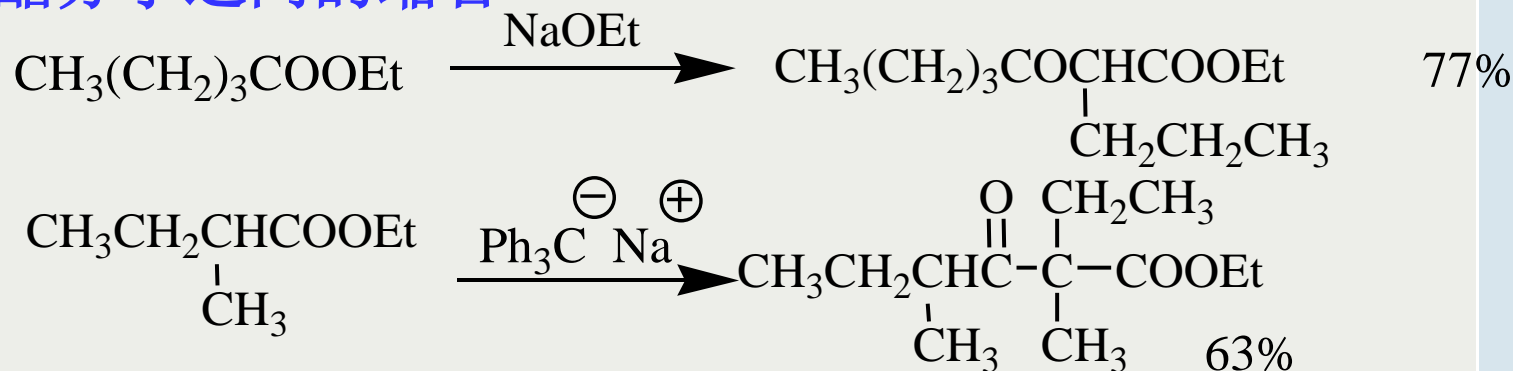
3、还原反应

4、其他反应

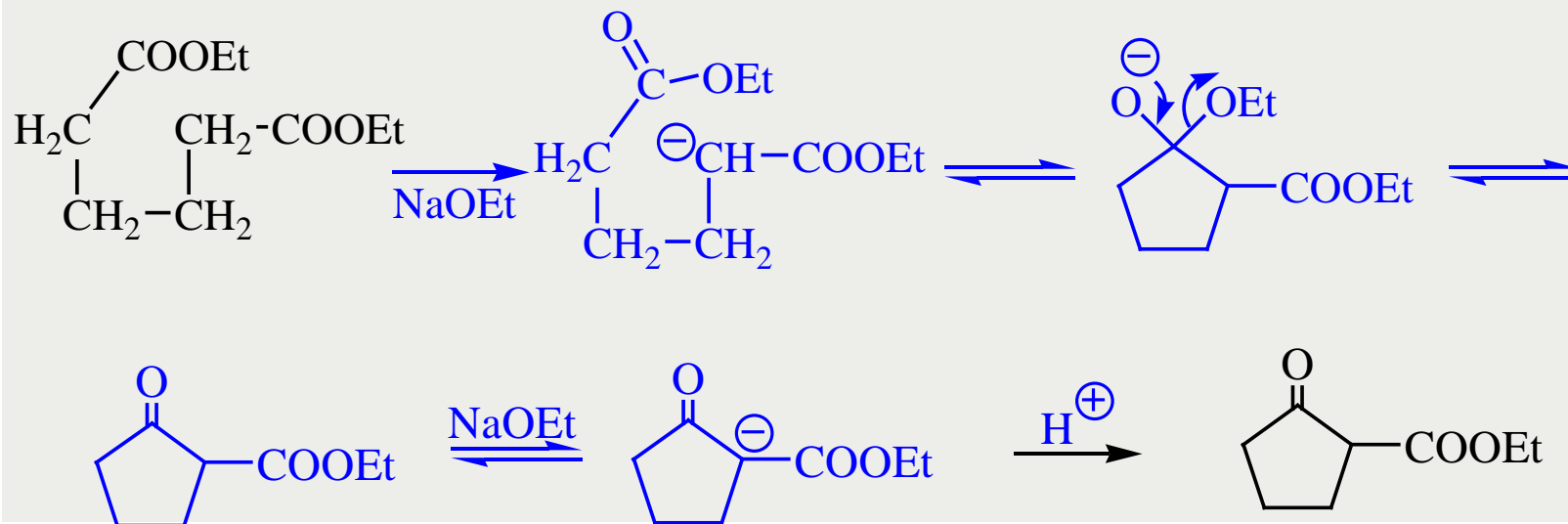
4、其他反应：酯的其他反应

➤ 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



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

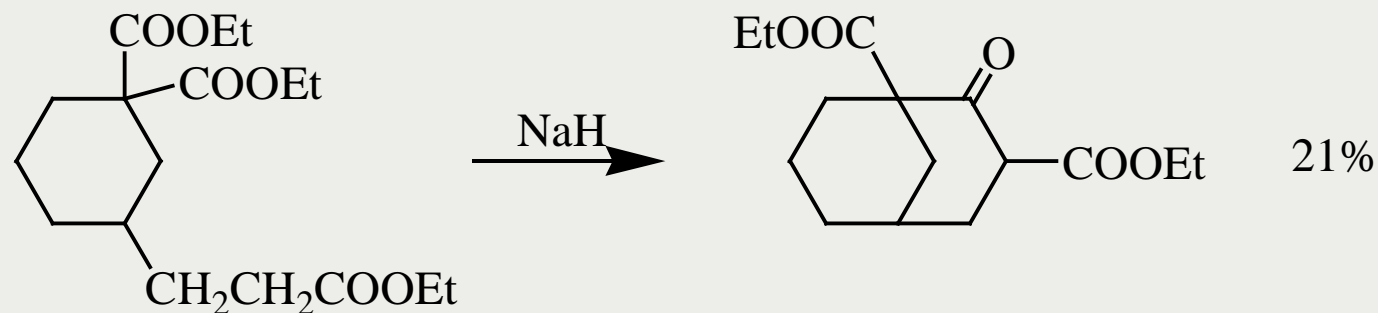
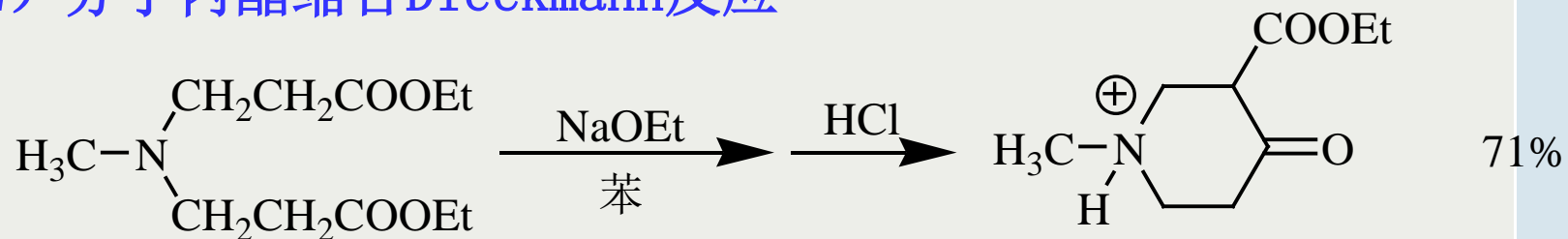
3、还原反应

4、其他反应

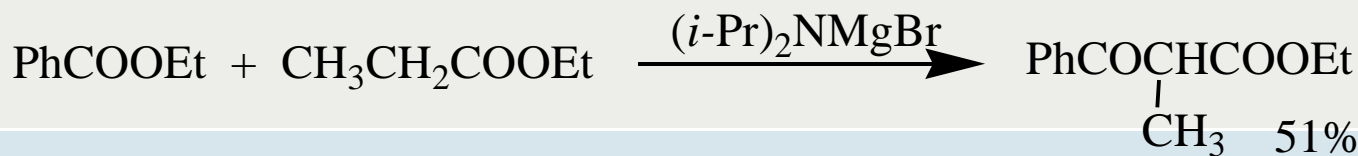
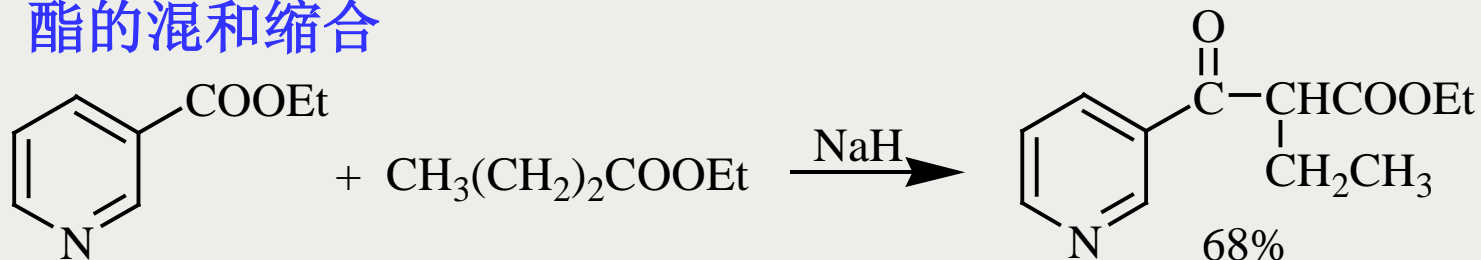
4、其他反应：酯的其他反应

➤ Claisen (克莱森) 酯缩合反应:

(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

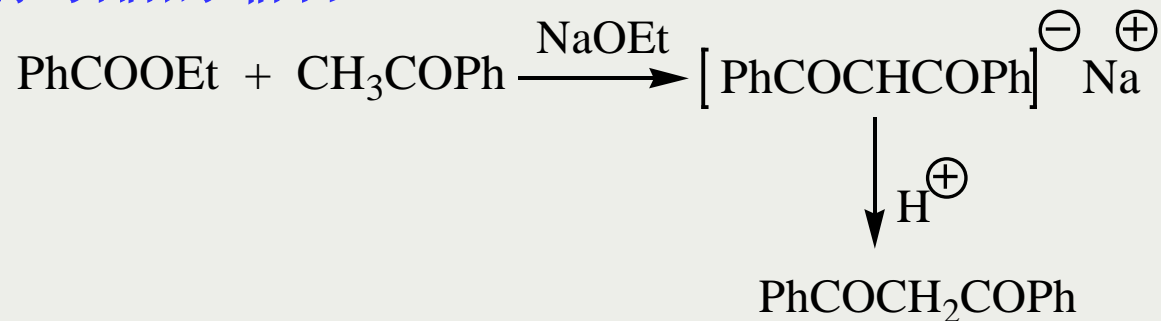
3、还原反应

4、其他反应

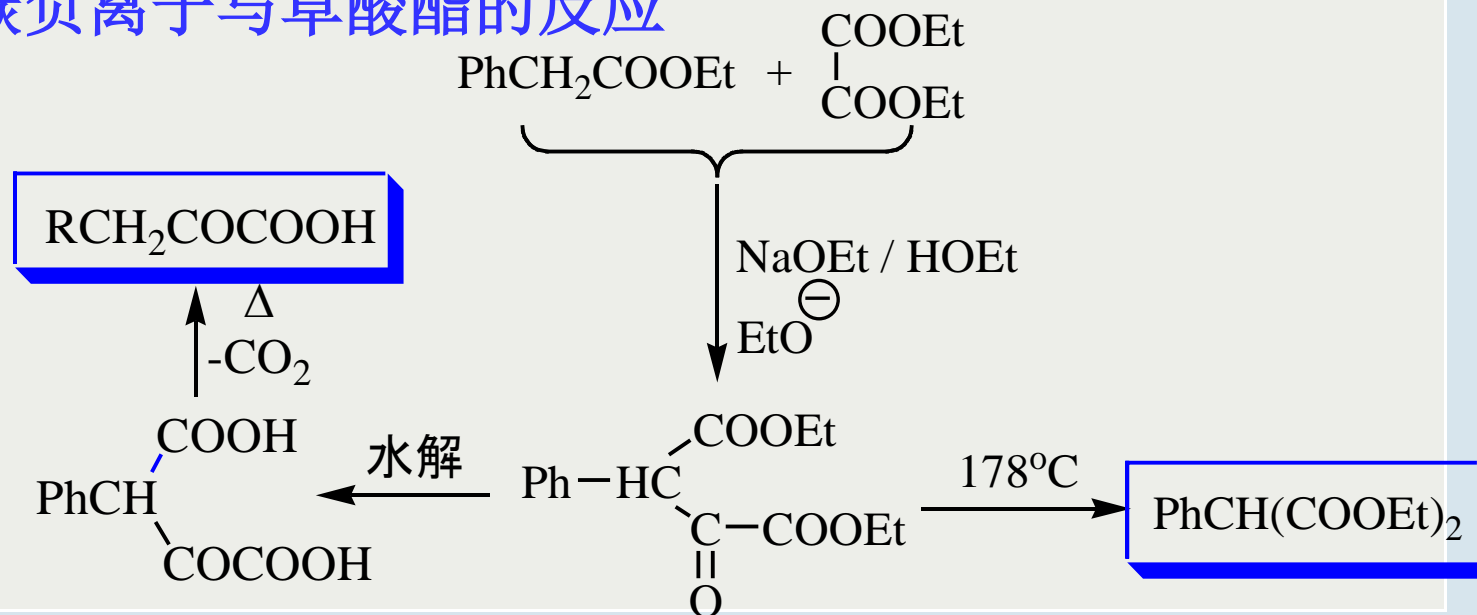
4、其他反应：酯的其他反应

➤ 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

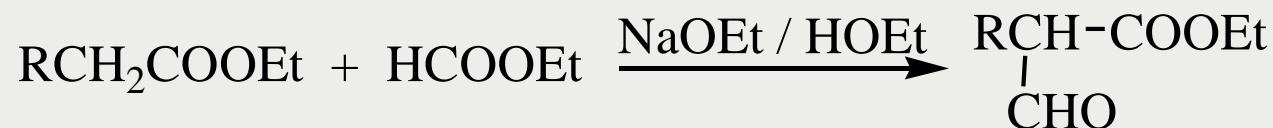
3、还原反应

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

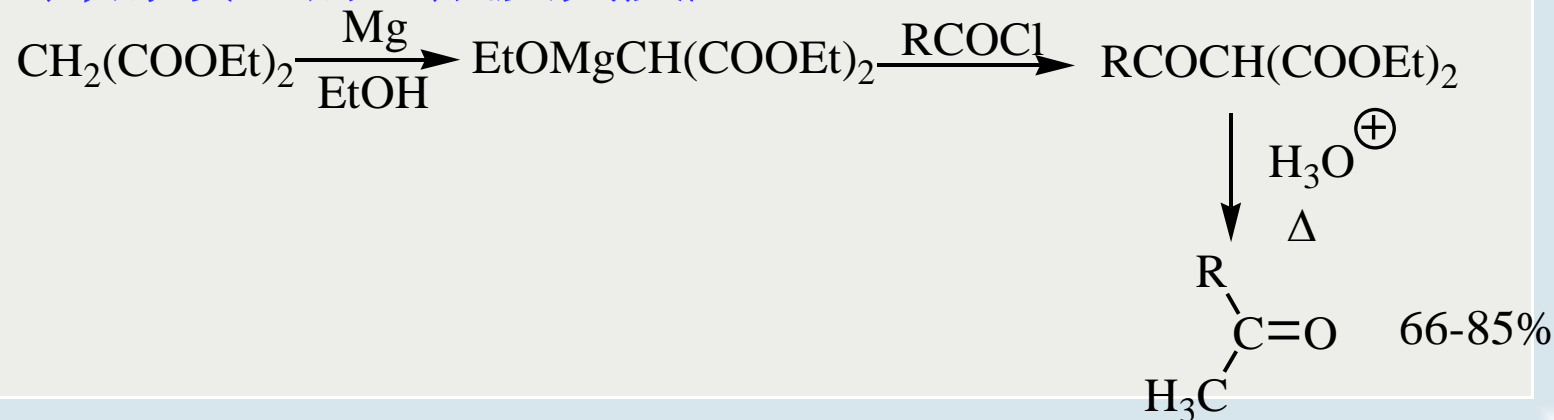


α -甲酰化产物, 即 β -醛-酯



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

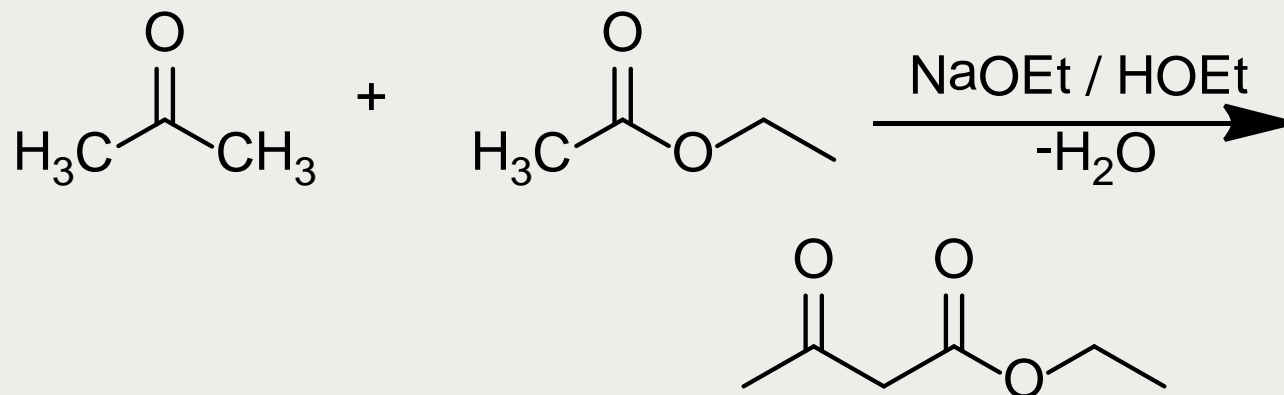
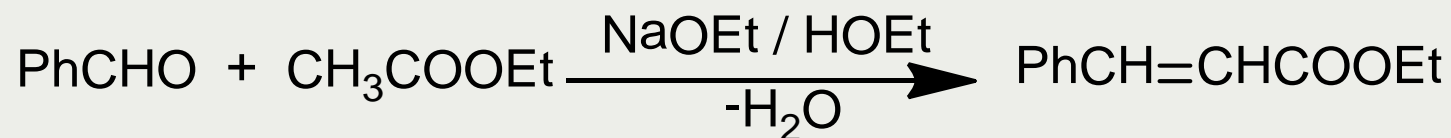
4、其他反应

4、其他反应：酯的其他反应

➤ Claisen（克莱森）缩合反应：

含有活性 α -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

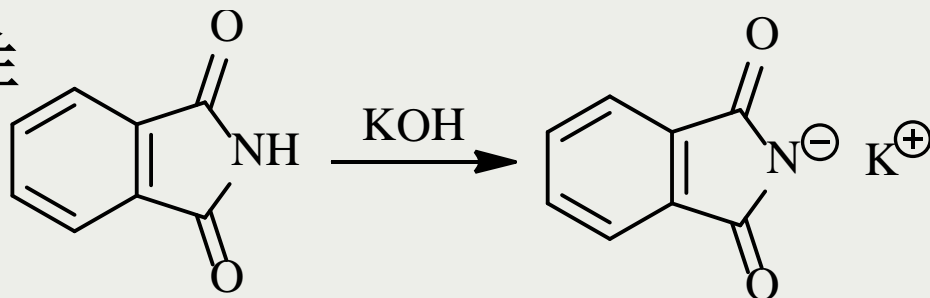
2、与格氏试剂反应

3、还原反应

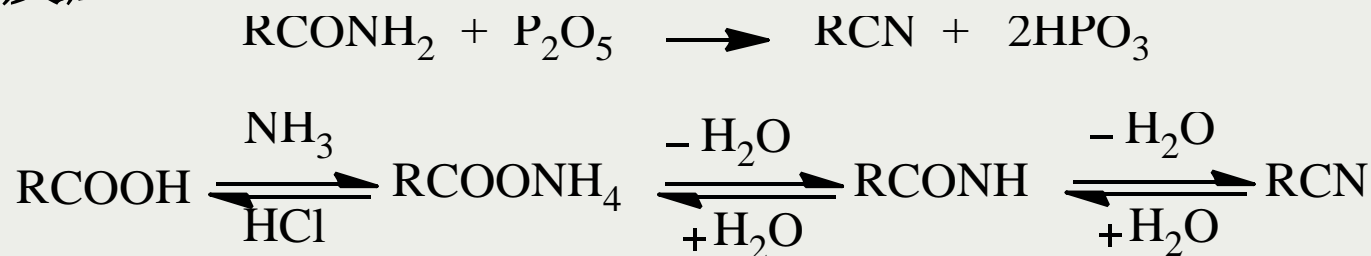
4、其他反应

4、其他反应：酰胺的其他反应

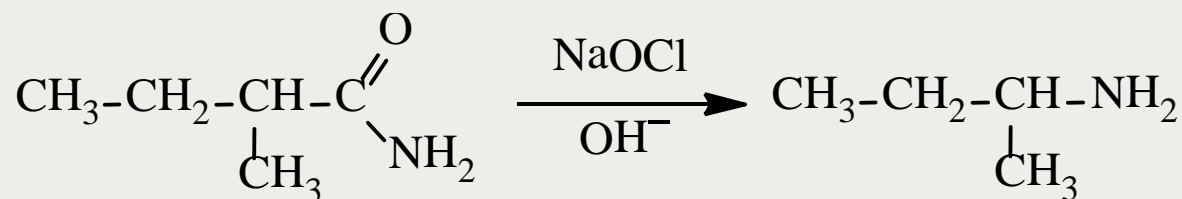
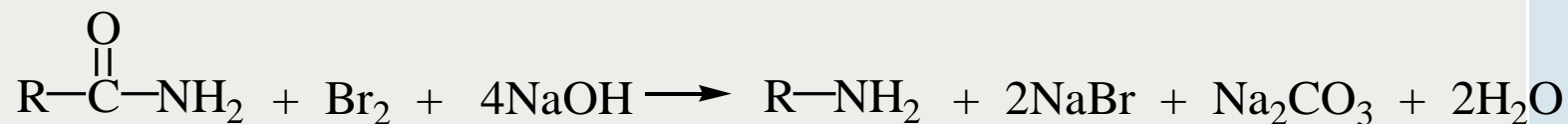
➤ 酰亚胺显弱酸性



➤ 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

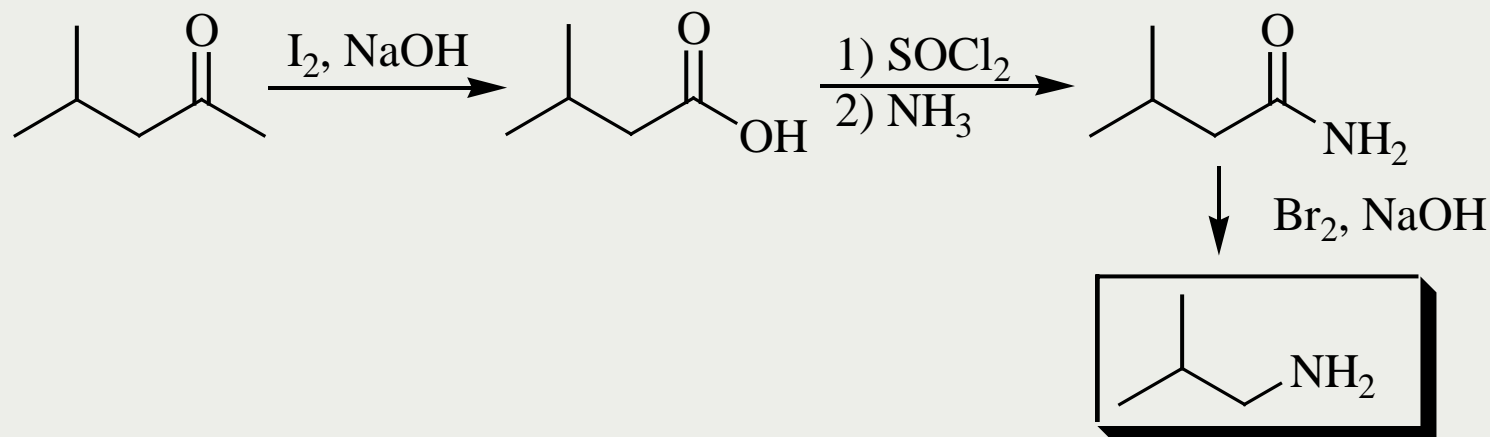
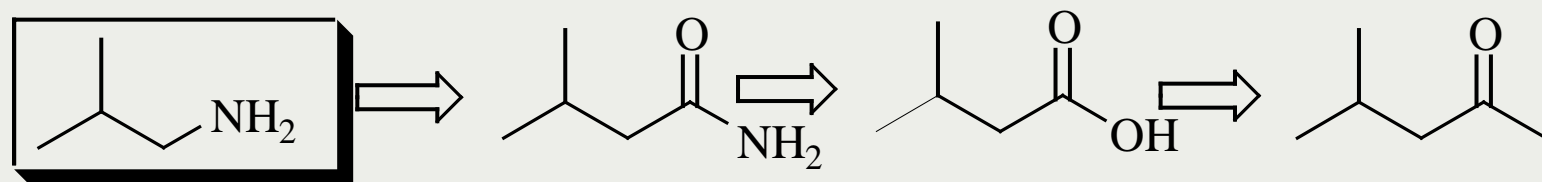
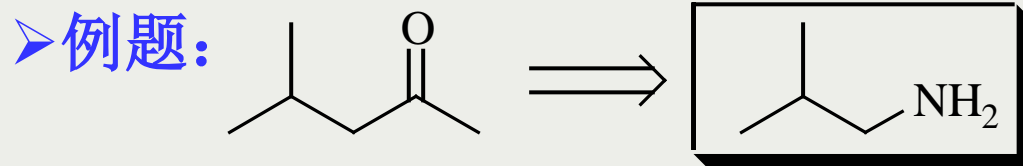
1.2、反应机理

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



第十三章

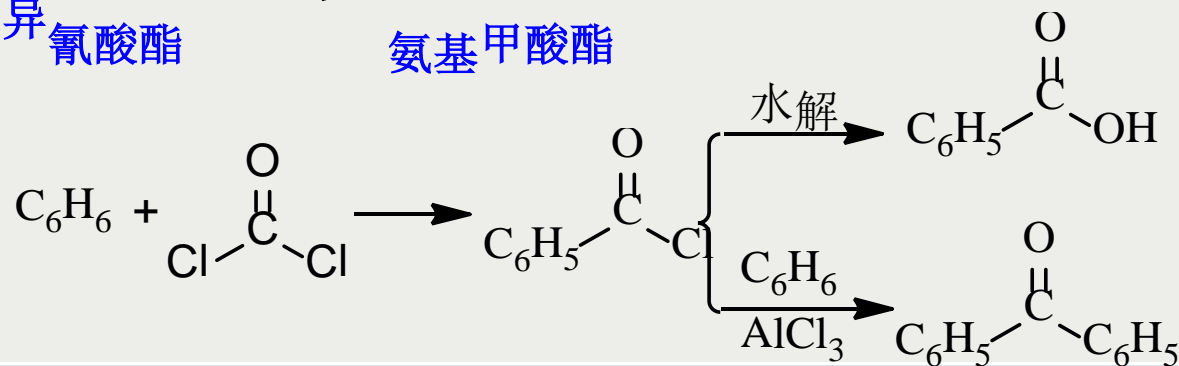
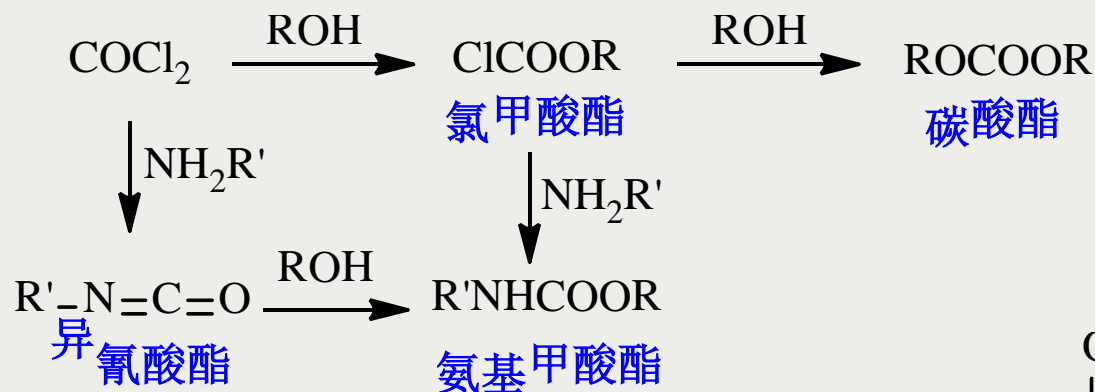
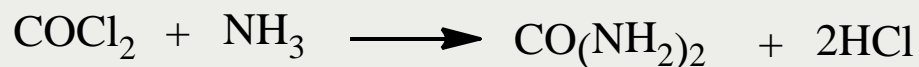
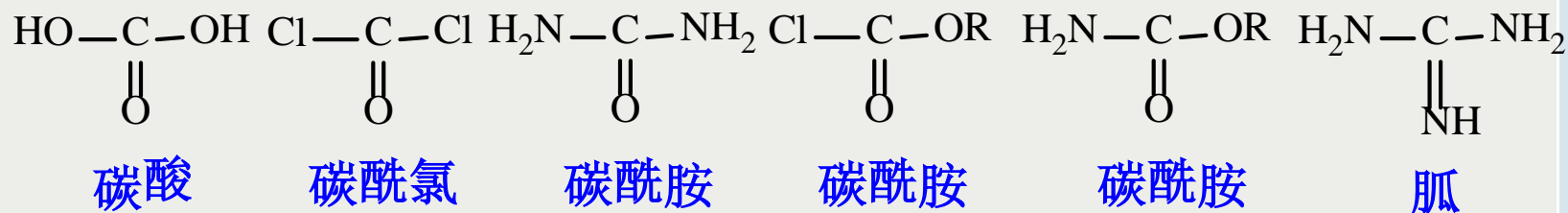
羧酸衍生物

四、碳酸衍生物

1、光气

2、尿素

1、光气





第十三章

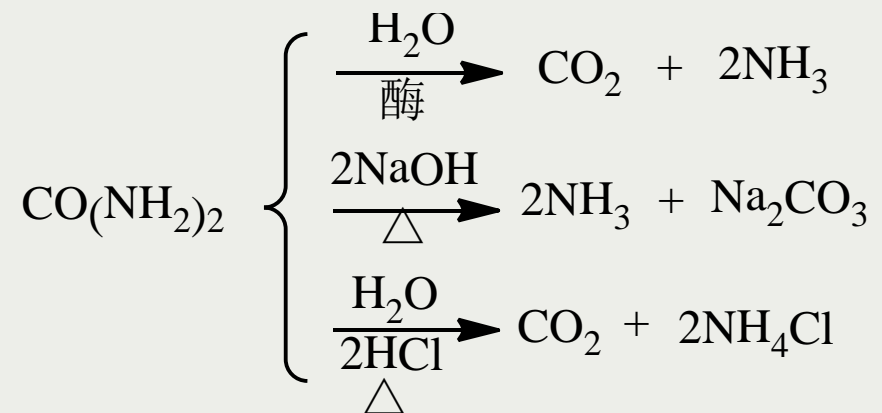
羧酸衍生物

四、碳酸衍生物

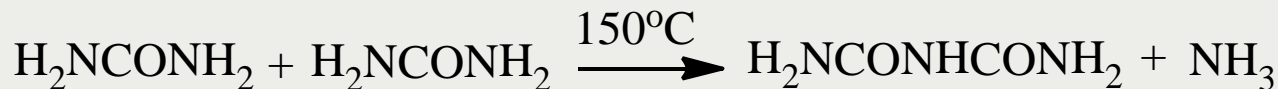
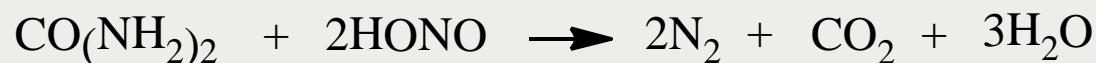
1、光气

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缩脲反应。



第十三章

羧酸衍生物

五、 β -二羰基化合物

A、 β -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

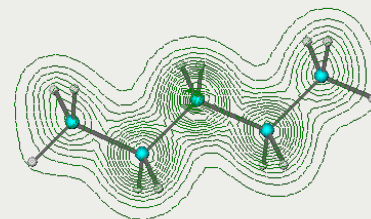
➤ 结构特征



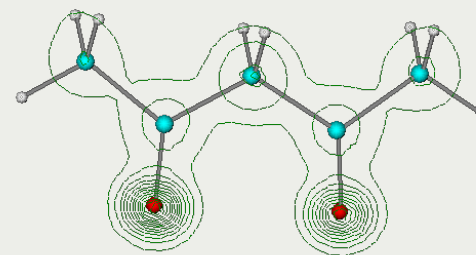
G、G'：吸电子基团。

G、G'：COR, CHO, COOR, CN, NO₂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。



第十三章

羧酸衍生物

五、 β -二羰基化合物

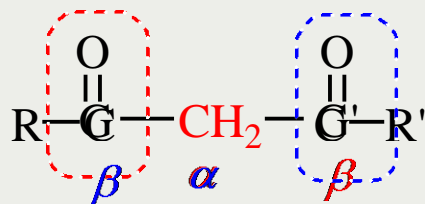
A、 β -二羰基化合物

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

➤ β -二羰基化合物

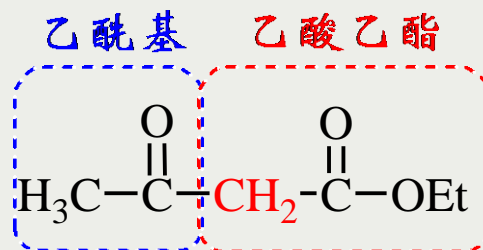


活泼的亚甲基化合物

β -二羰基化合物

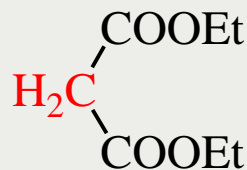
1,3-二羰基化合物

➤ 两个重要的 β -二羰基化合物



β -丁酮酸乙酯

乙酰乙酸乙酯



丙二酸二乙酯



第十三章

羧酸衍生物

五、 β -二羰基化合物

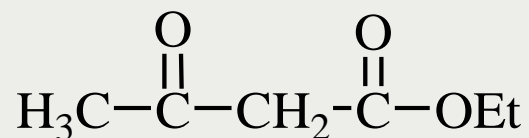
A、 β -二羰基化合物

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

➤ β -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2,4-二硝基苯肼醇溶液反应，生成黄色沉淀。



第十三章

羧酸衍生物

五、 β -二羰基化合物

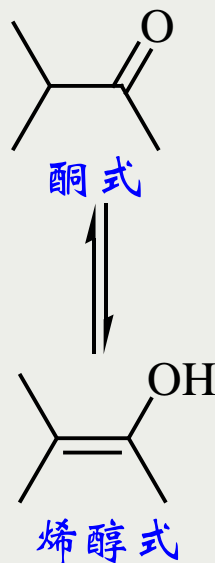
A、 β -二羰基化合物

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



第十三章

羧酸衍生物

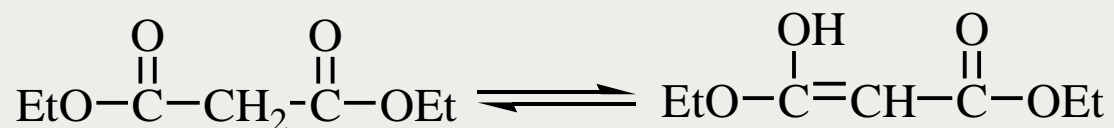
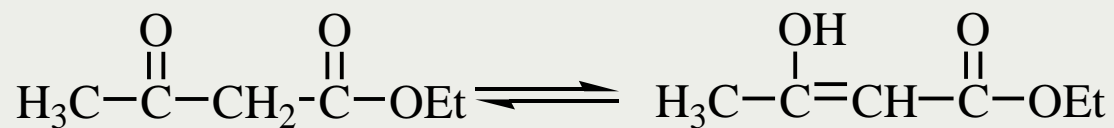
五、 β -二羰基化合物

A、 β -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、 β -二羰基化合物

B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

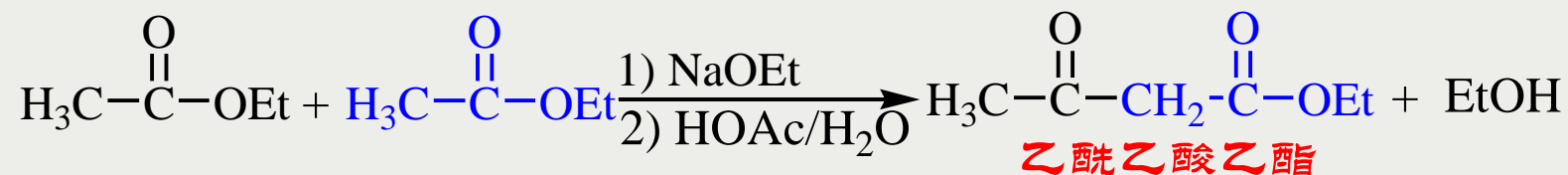
1、合成

2、碳负离子的生成

3、酮式与酸式分解

4、应用

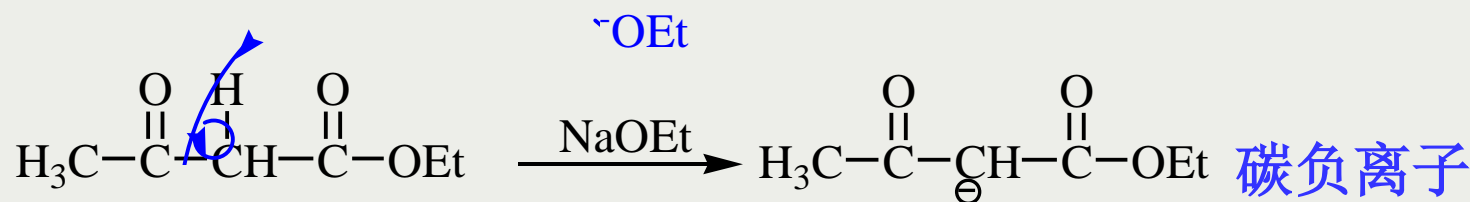
1、乙酰乙酸乙酯的合成



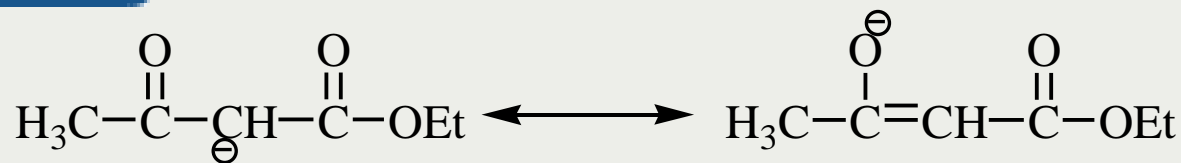
(上一章节已讲)

2、碳负离子的生成

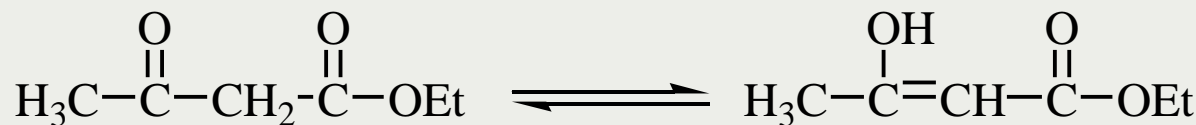
乙酰乙酸乙酯与强碱（乙醇钠）的反应



提示



共振式



互变异构

第十三章

羧酸衍生物

五、 β -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

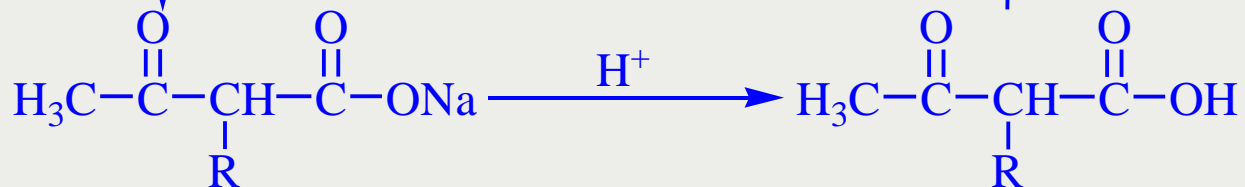
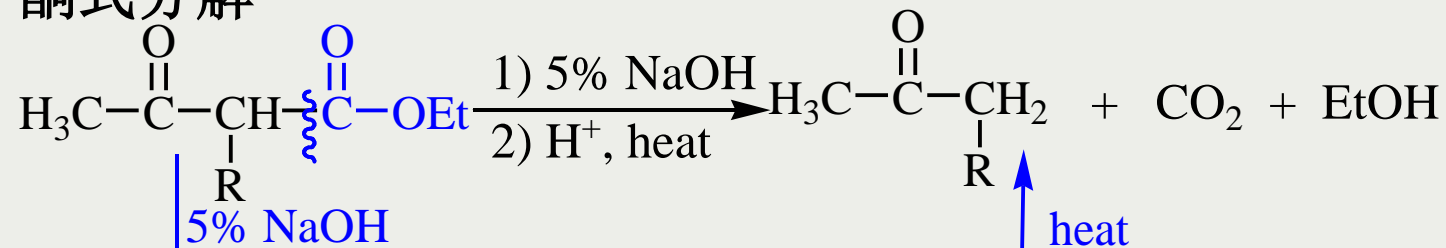
2、碳负离子的生成

3、酮式与酸式分解

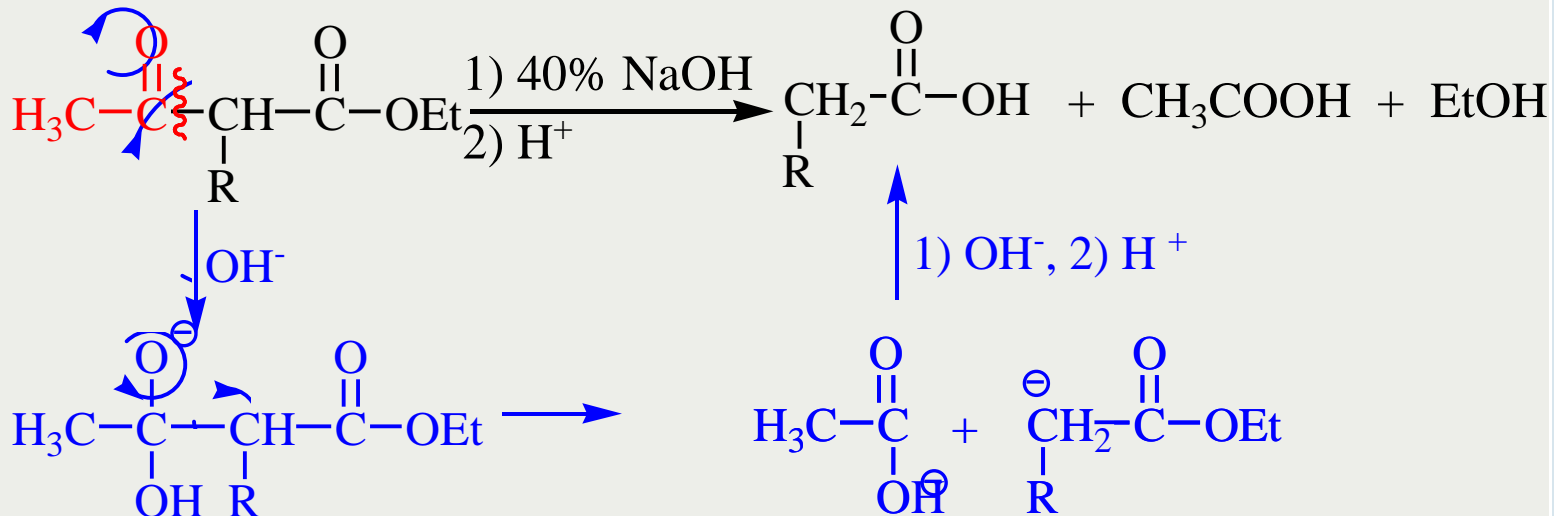
4、应用

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、 β -二羰基化合物

B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

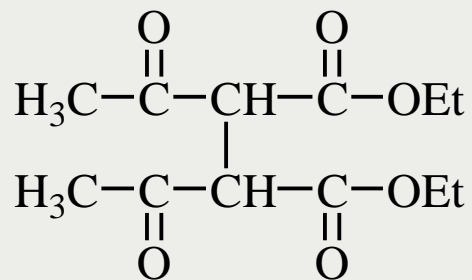
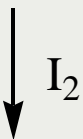
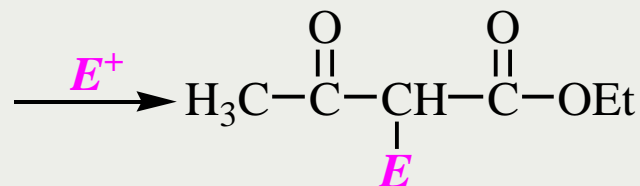
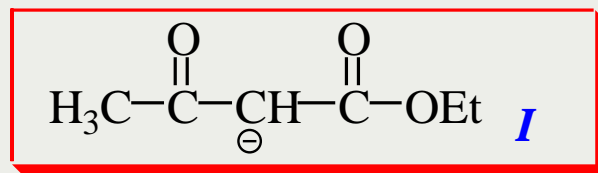
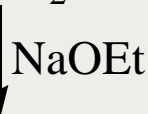
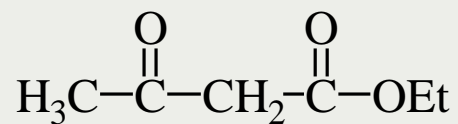
1、合成

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、 β -二羰基化合物

B、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用

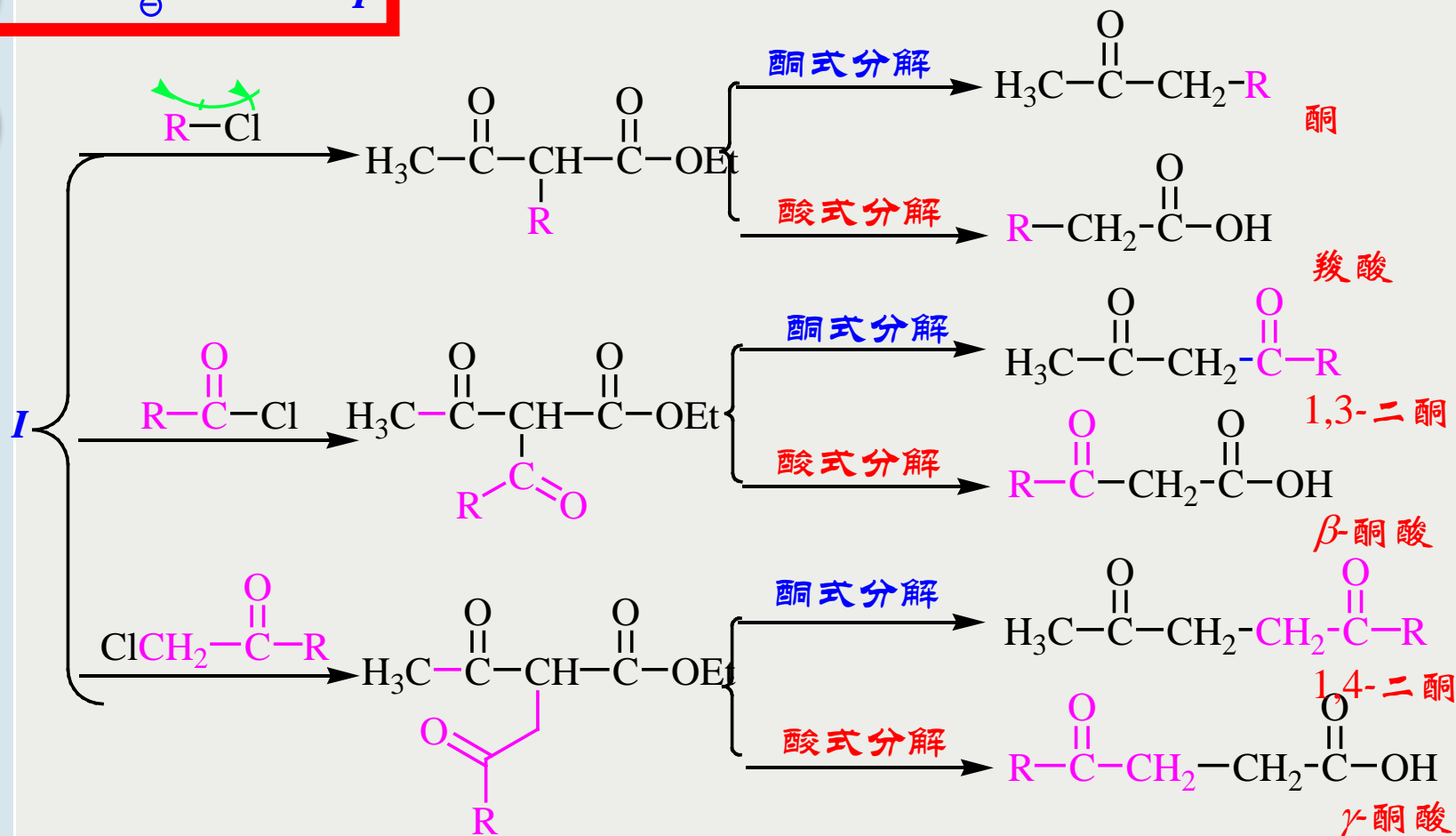
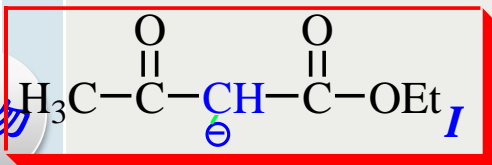
1、合成

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、 β -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

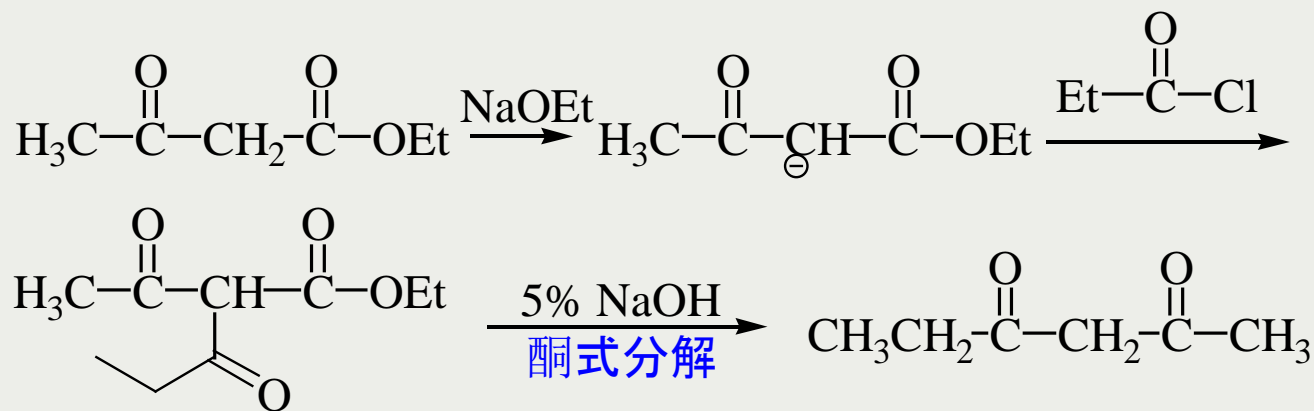
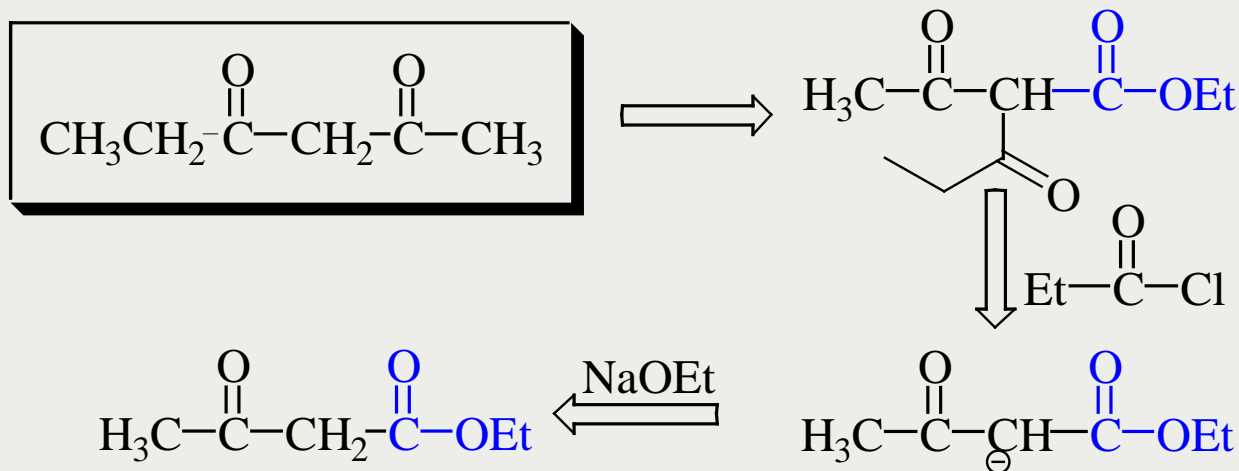
2、碳负离子的生成

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、β-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

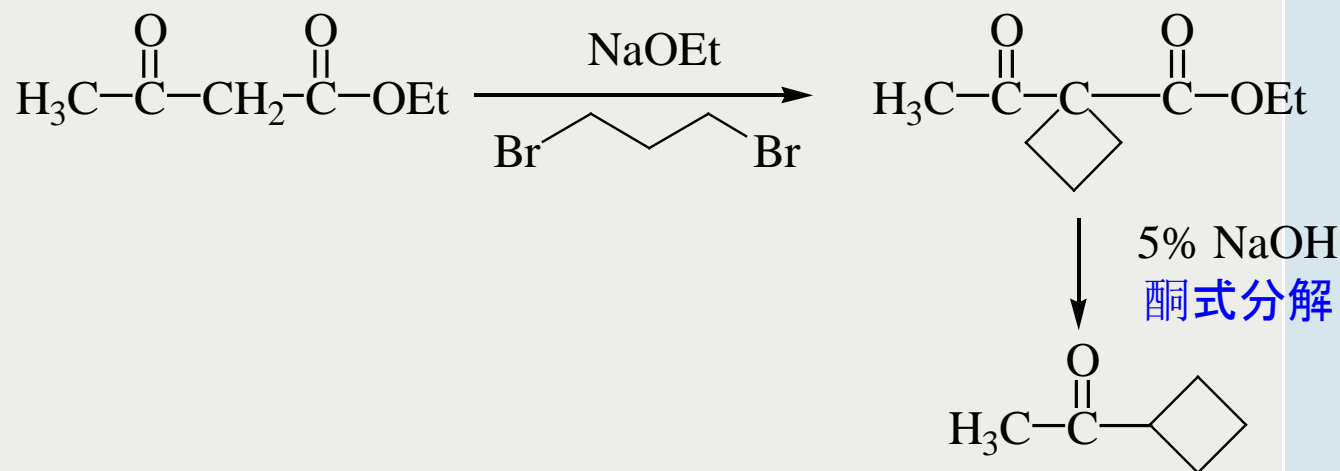
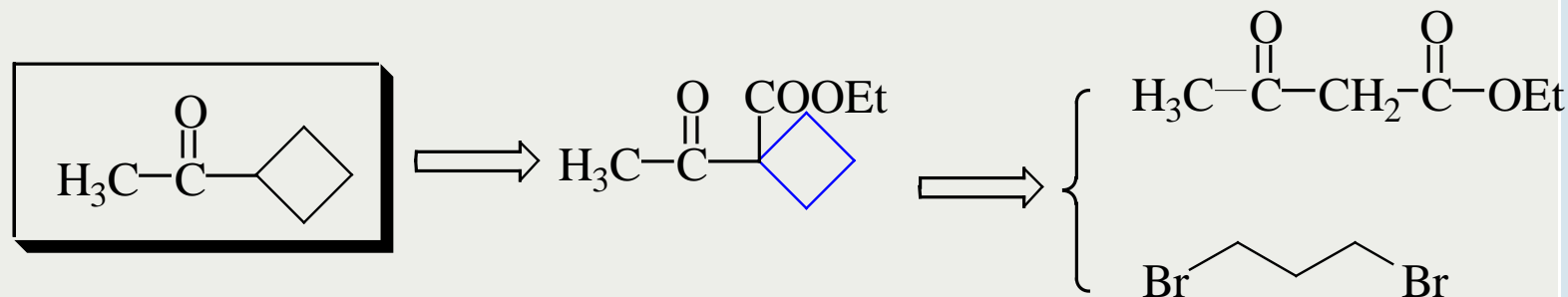
2、碳负离子的生成

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、 β -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

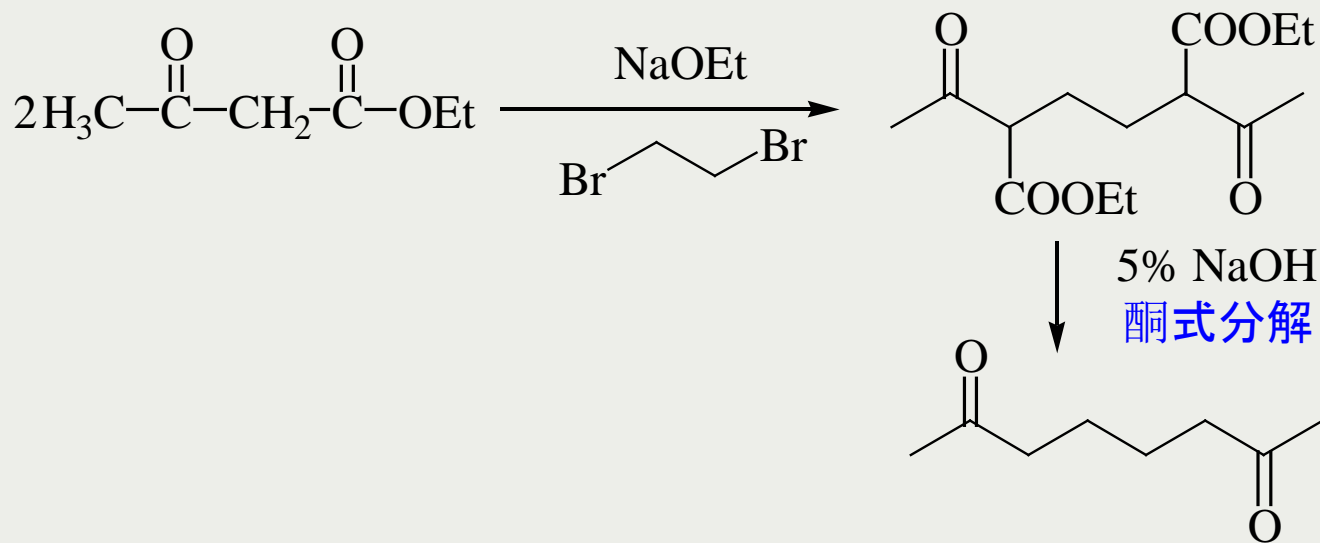
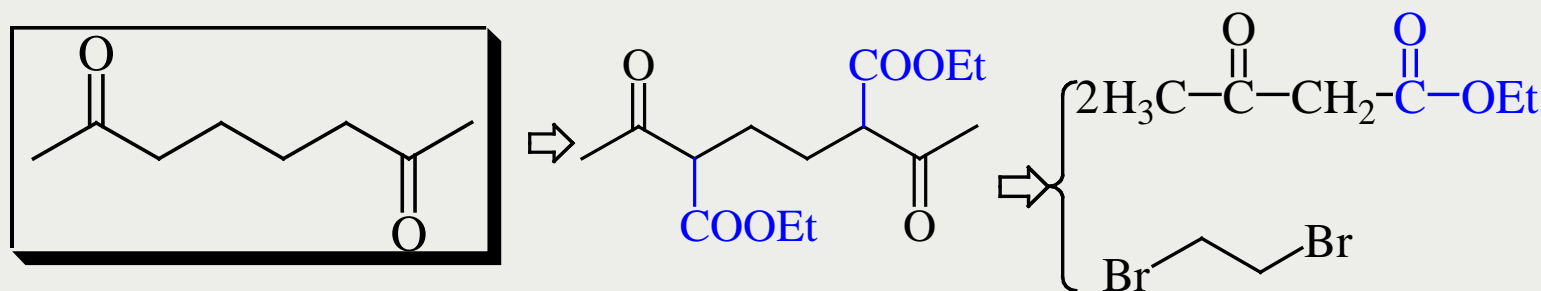
2、碳负离子的生成

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、 β -二羰基化合物

C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

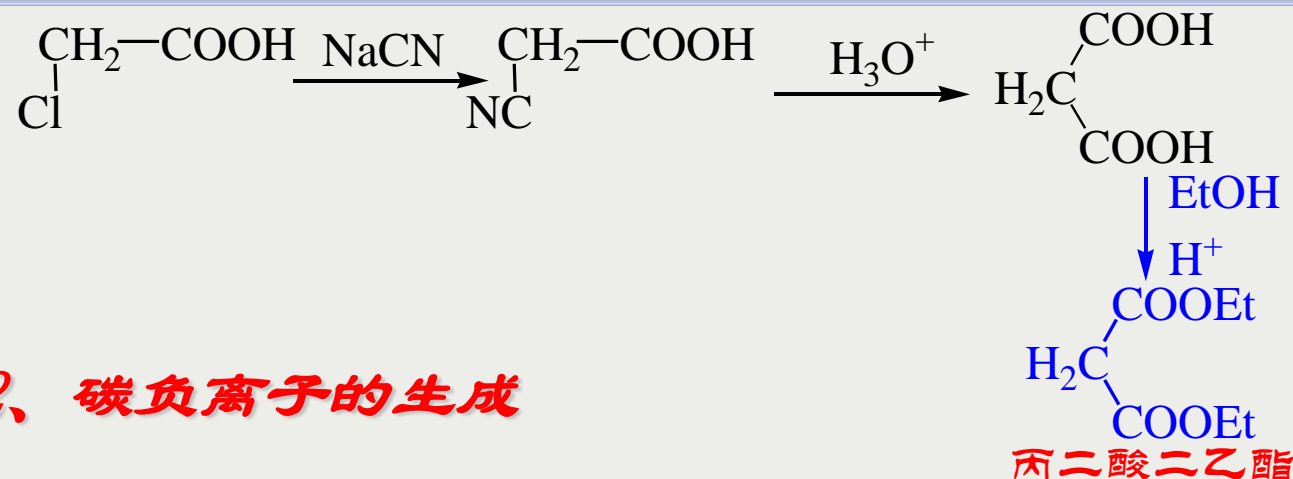
1、合成

2、碳负离子的生成

3、热分解

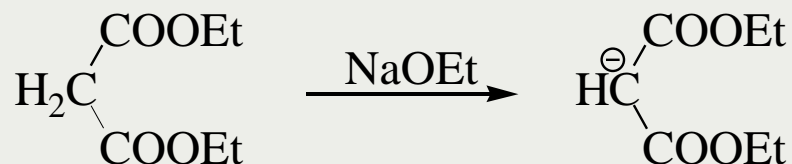
4、应用

1、丙二酸二乙酯的合成



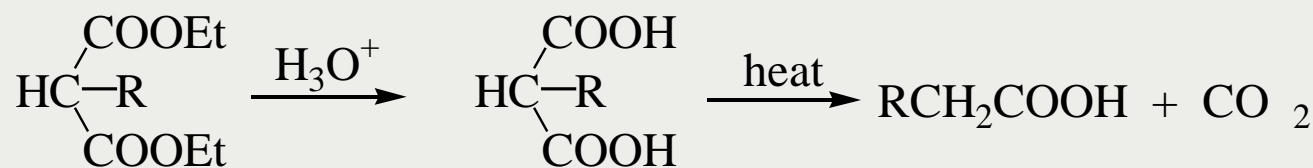
2、碳负离子的生成

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、 β -二羰基化合物

C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

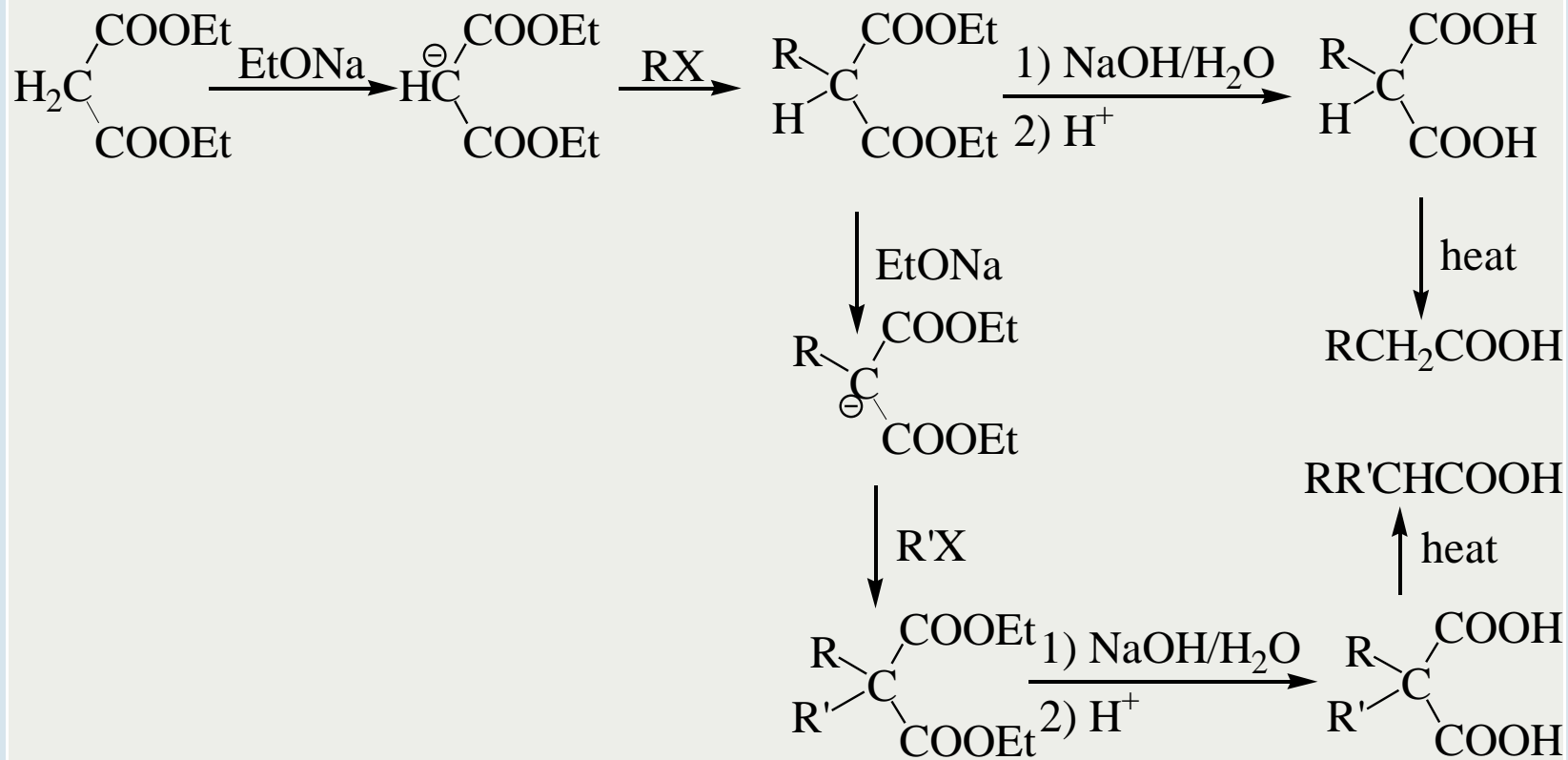
1、合成

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、 β -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

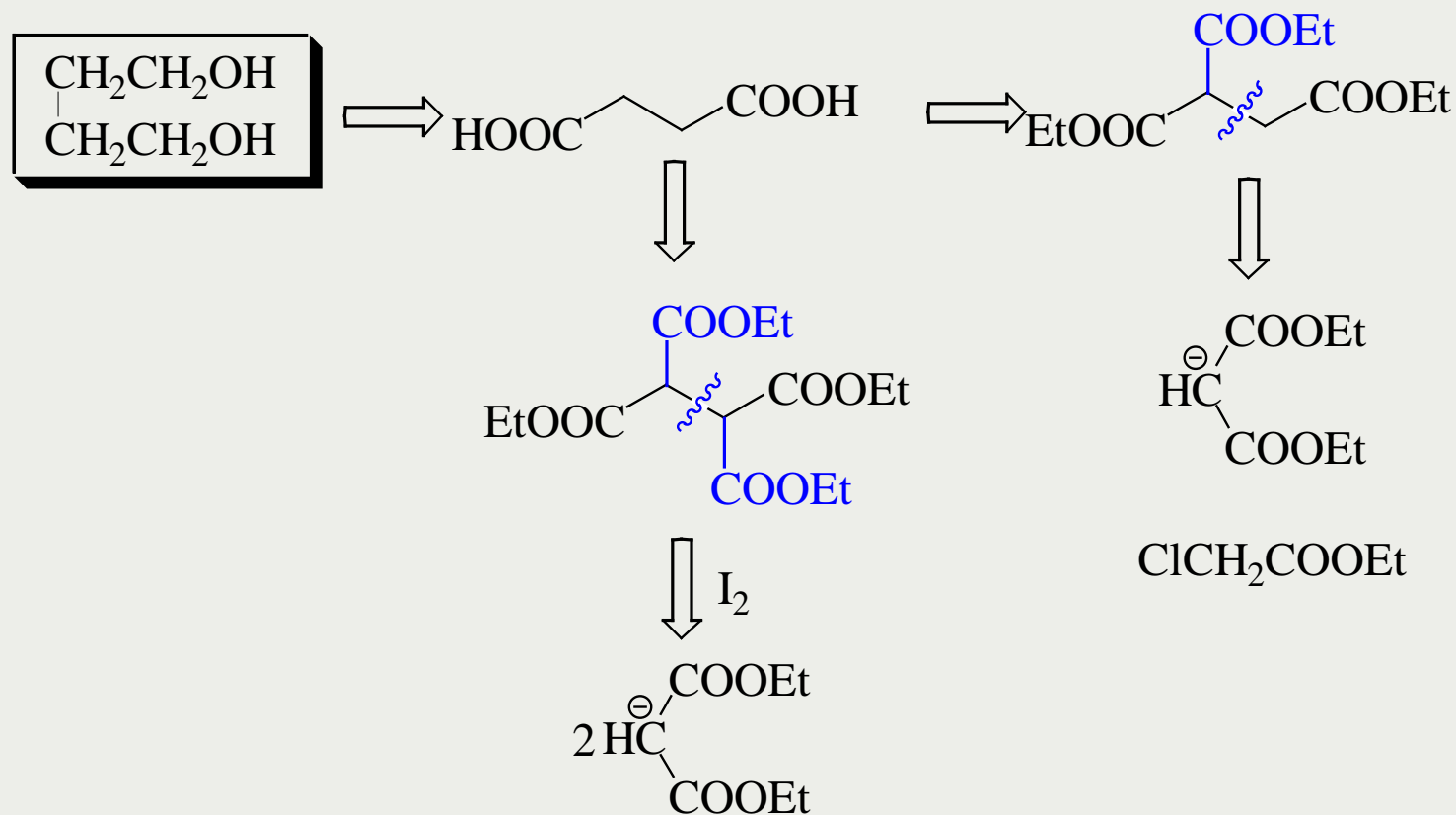
2、碳负离子的生成

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、 β -二羰基化合物

C、丙二酸二乙酯在有机合成中的应用

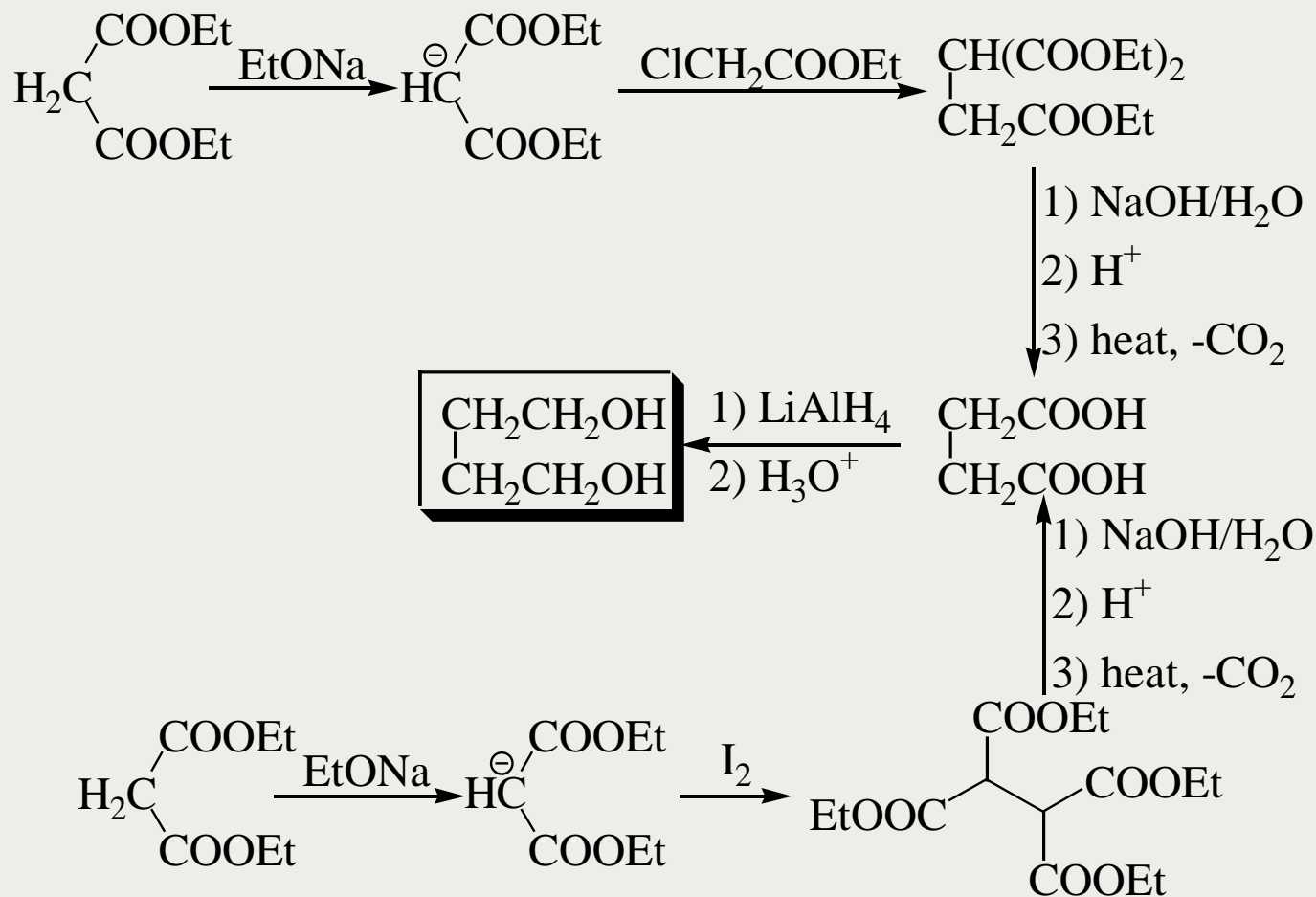
1、合成

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、 β -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

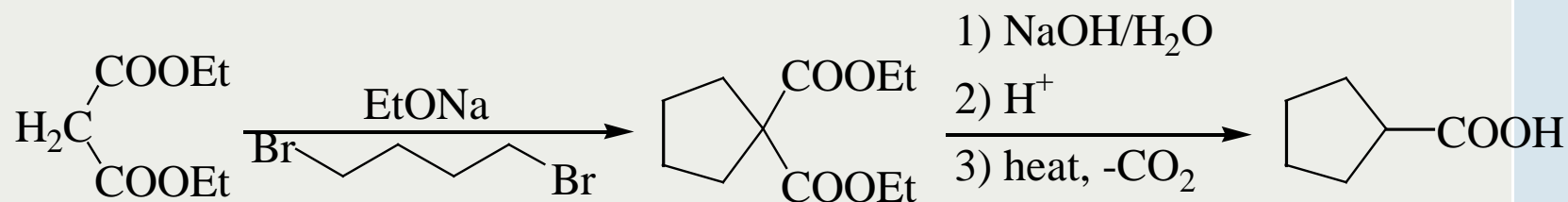
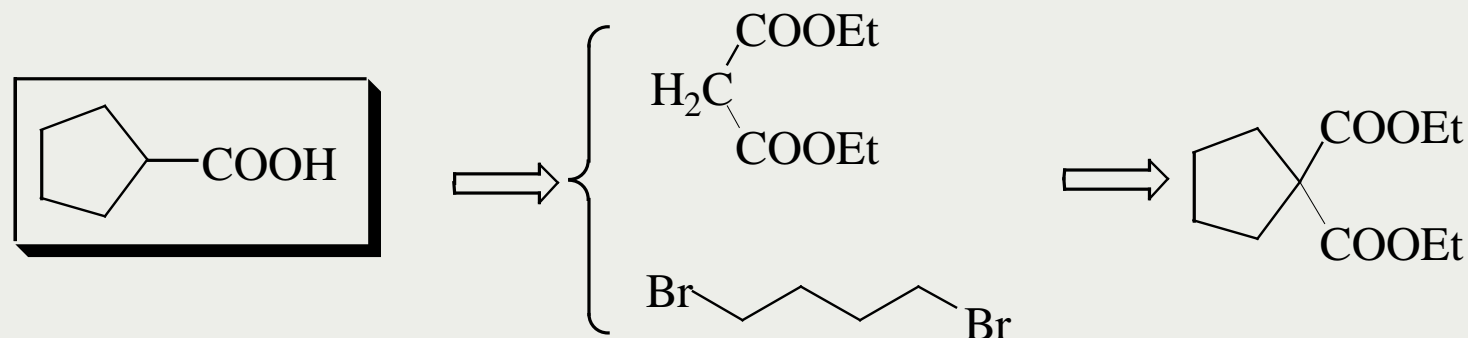
2、碳负离子的生成

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、 β -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

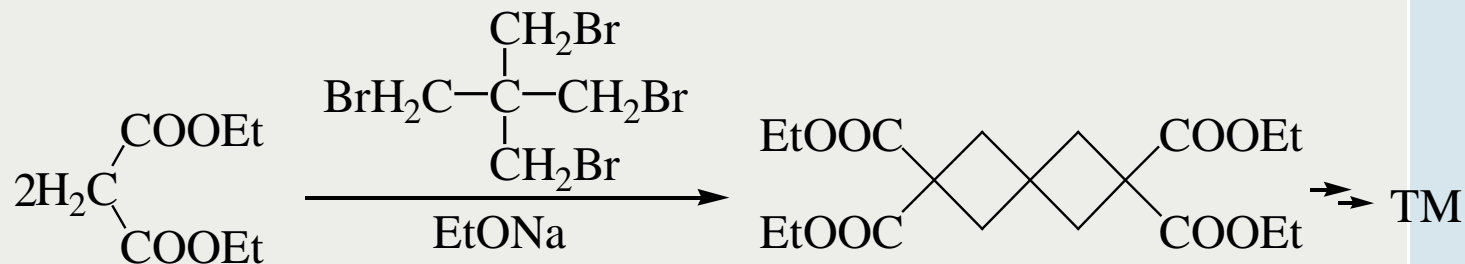
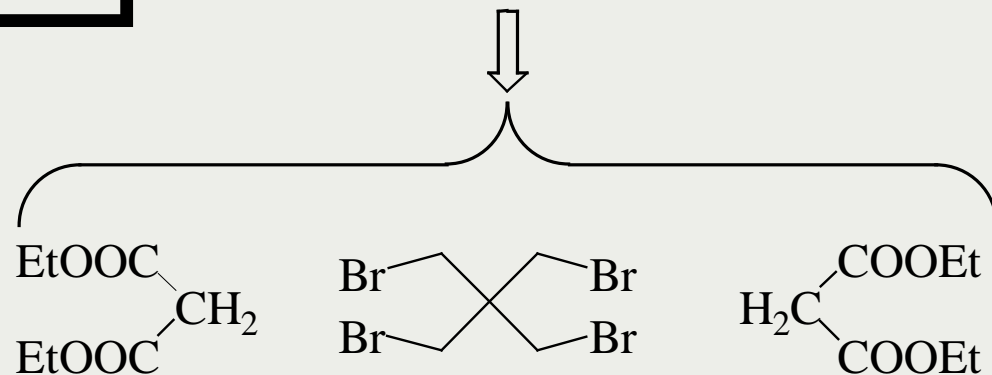
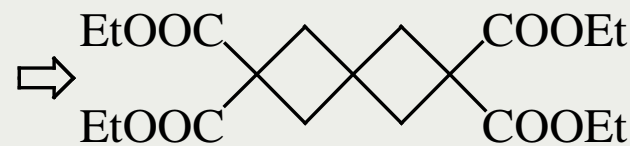
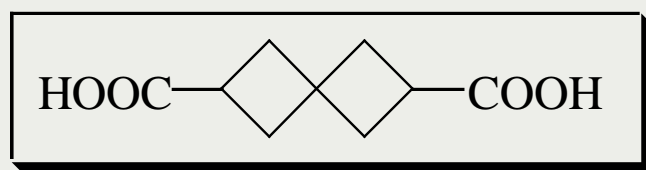
2、碳负离子的生成

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、 β -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

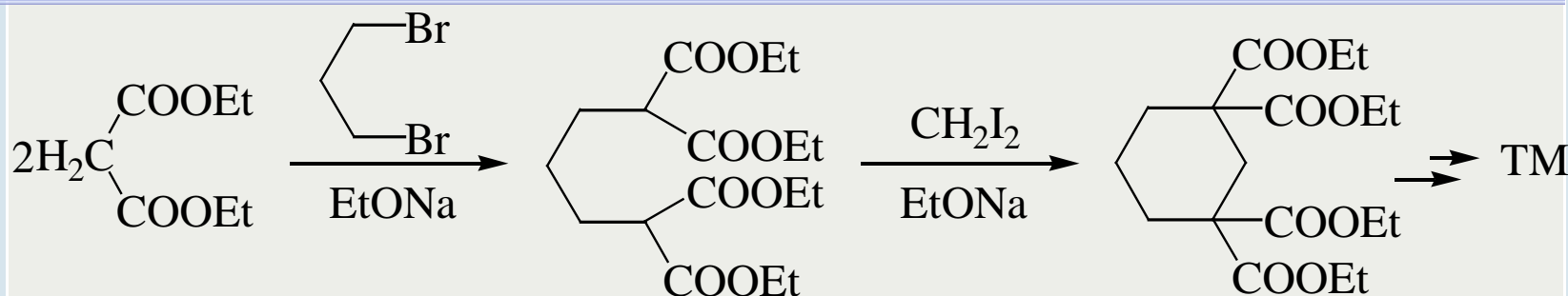
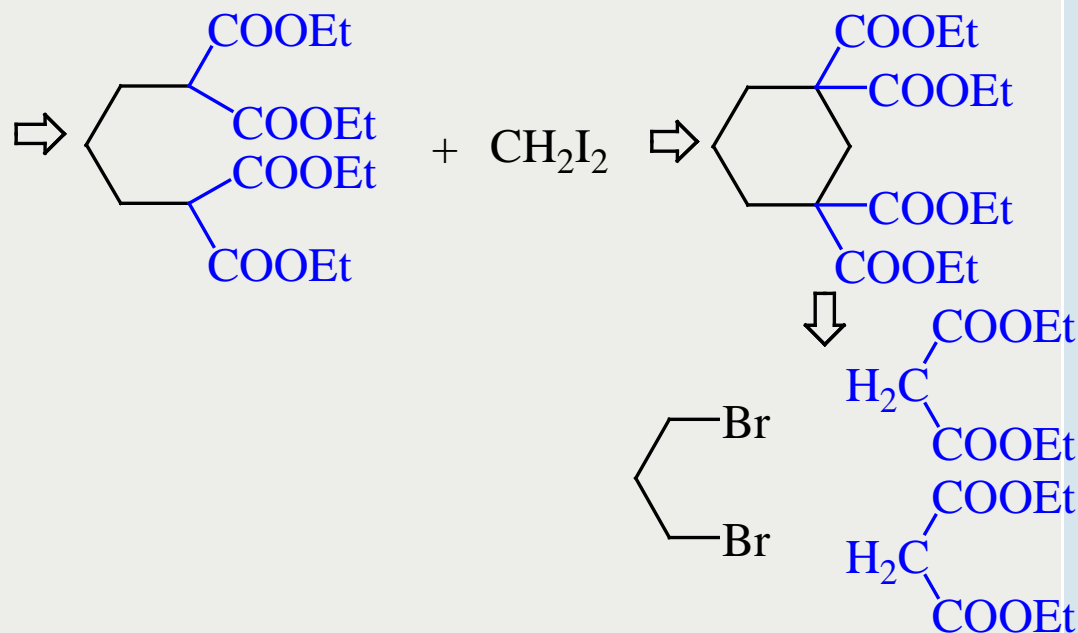
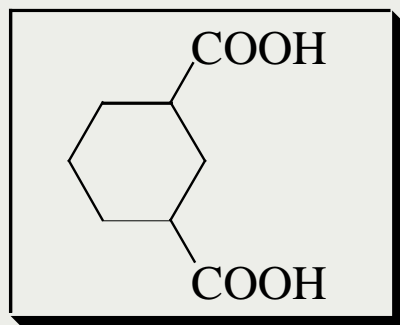
2、碳负离子的生成

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、 β -二羰基化合物

D、其他反应

1、Perkin 反应

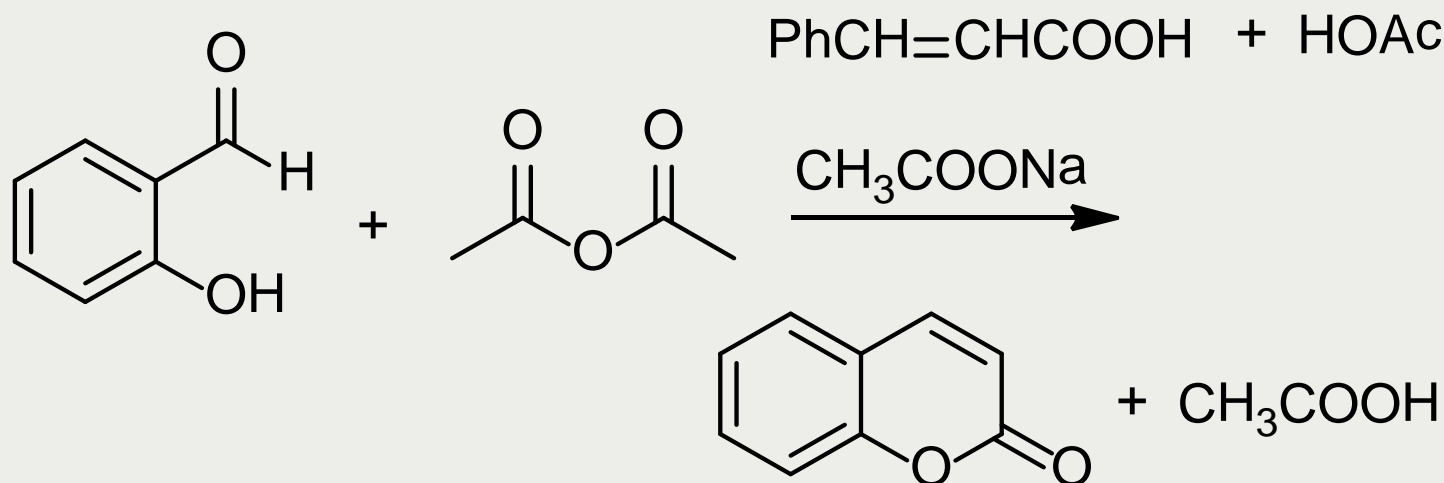
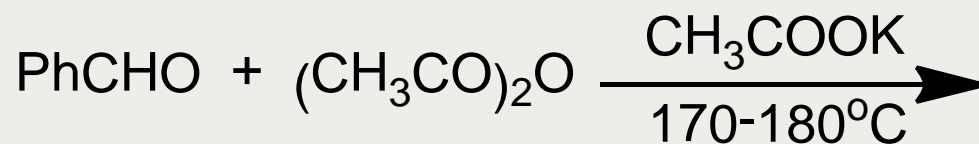
2、Knoevenagel 反应

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℃进行，例如：





第十三章

羧酸衍生物

五、 β -二羰基化合物

D、其他反应

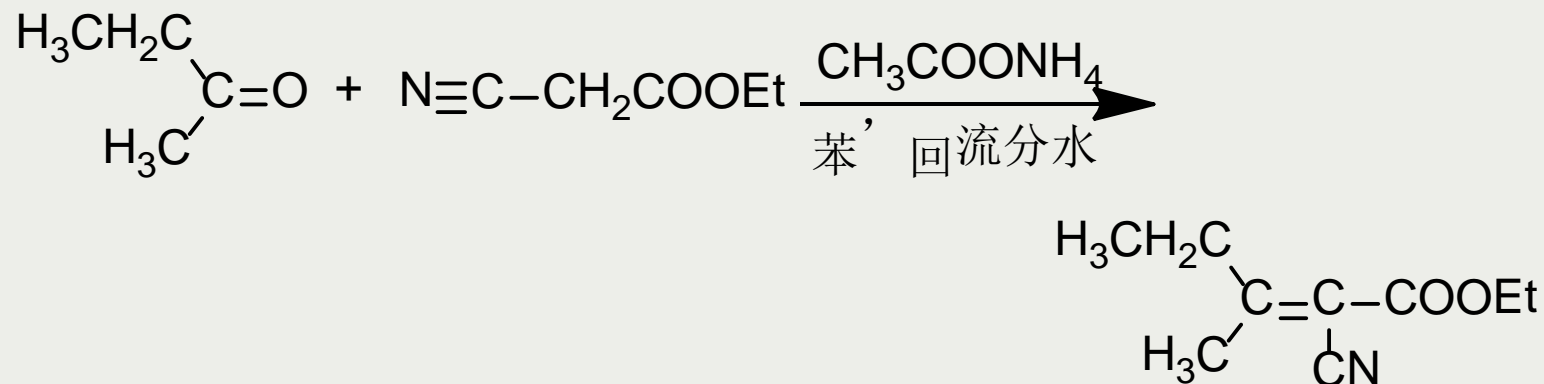
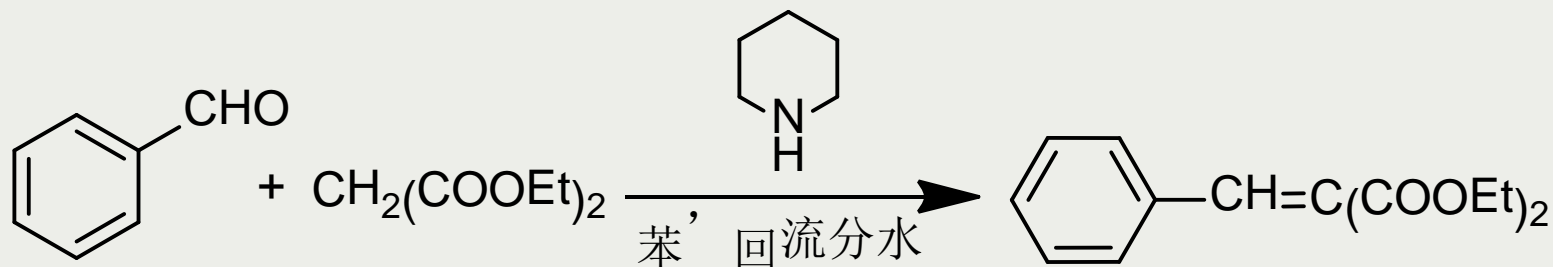
1、Perkin 反应

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 α,β -不饱和羰基化合物，称为Knoevenagel反应。





第十三章

羧酸衍生物

五、β-二羰基化合物

D、其他反应

1、Perkin 反应

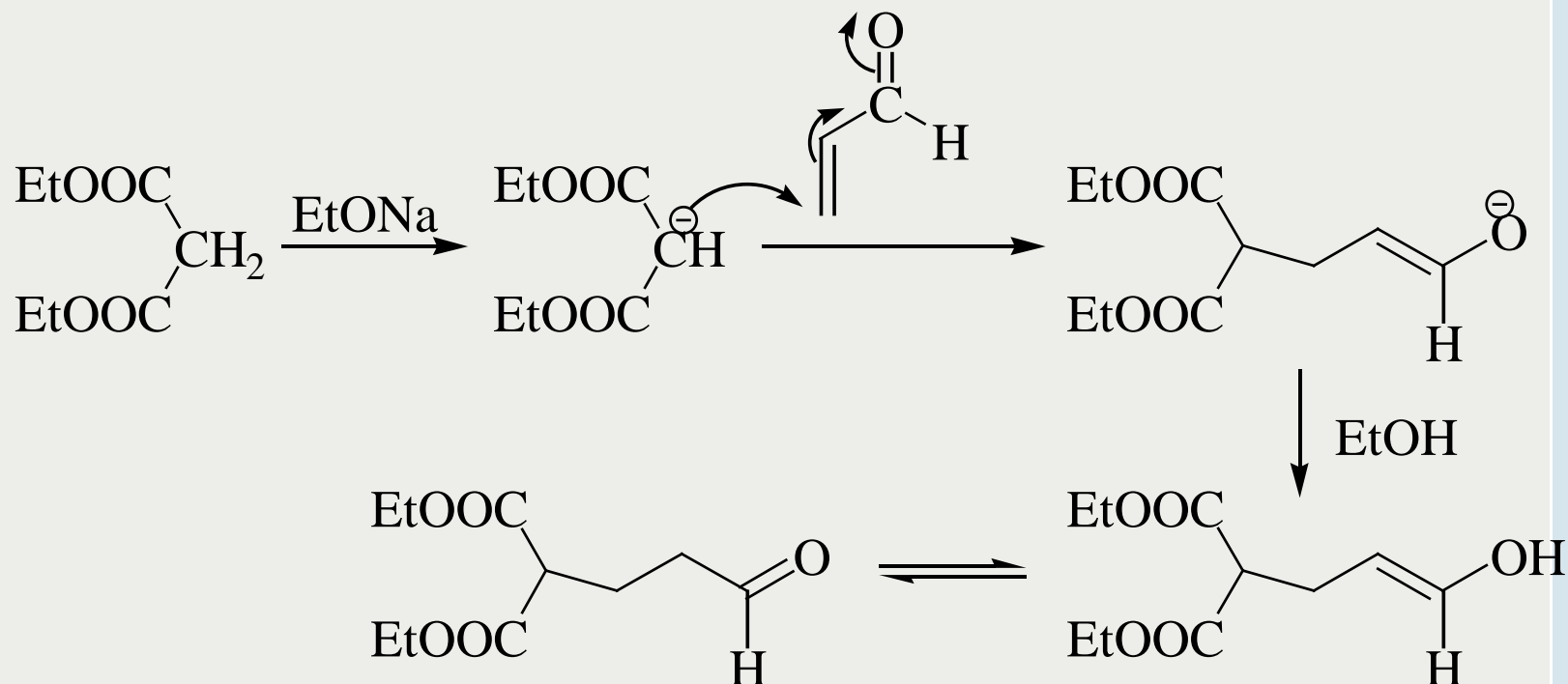
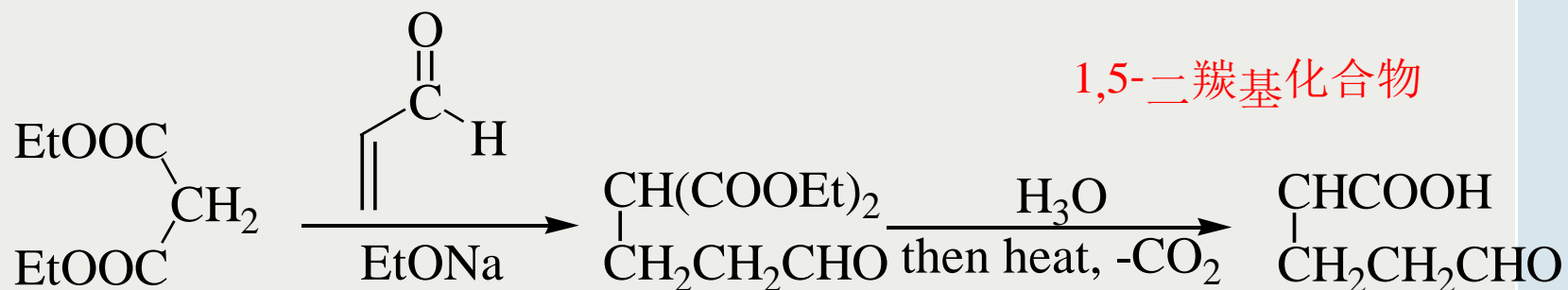
2、Knoevenagel 反应

3、Michael 加成

3、Michael 加成

活泼的亚甲基化合物与α,β-不饱和羰基化合物的反应

1,5-二羰基化合物





第十三章

羧酸衍生物

五、 β -二羰基化合物

D、其他反应

1、Perkin 反应

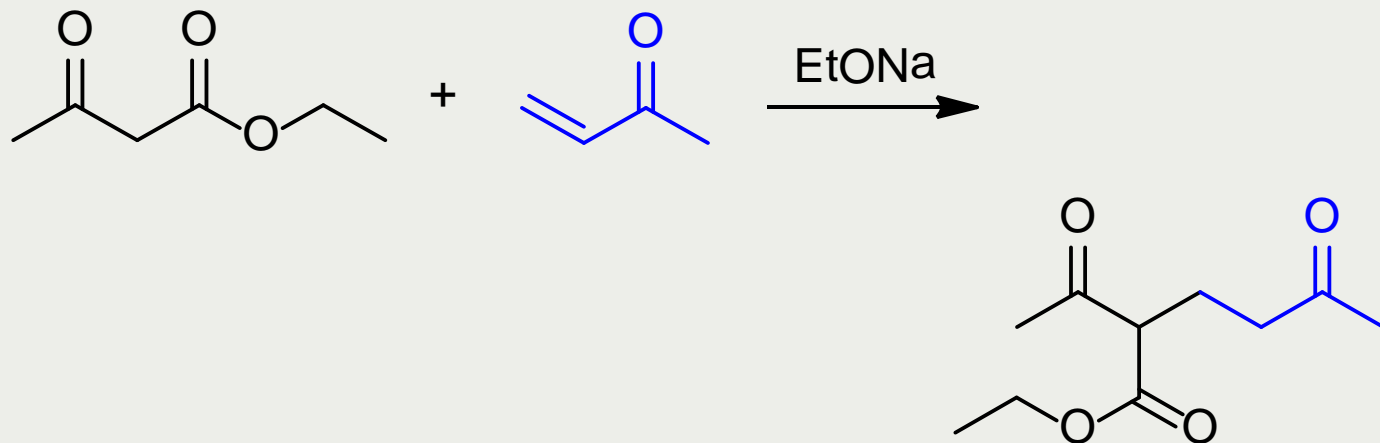
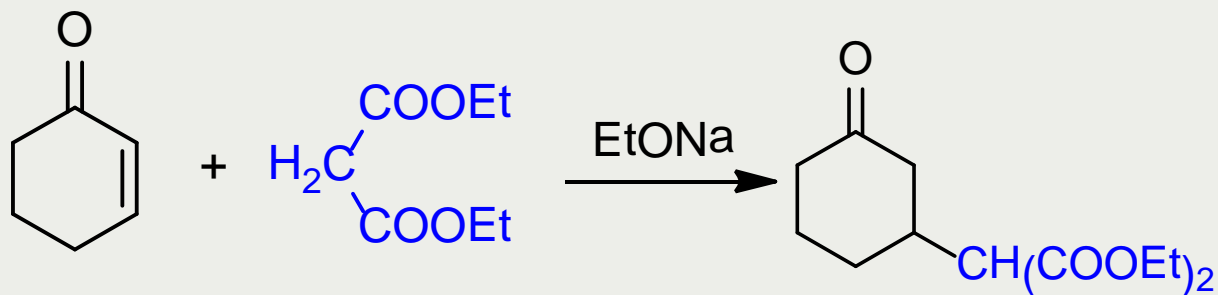
2、Knoevenagel 反应

3、Michael 加成

3、Michael 加成

活泼的亚甲基化合物与 α,β -不饱和羰基化合物的反应

实例：





第十三章

羧酸衍生物

五、 β -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 α,β -不饱和羰基化合物的反应

练习：

