Chapter 13　取代羧酸

13.1 羟基酸的制备

13.2 羟基酸的化学性质

13.3 羰基酸、酯

13.1 羟基酸的制备

化学方法合成羟基酸一般有五种方法：

1、卤代酸的水解

2、腈醇的水解

3、二元酸单酯的还原

4、内酯的水解

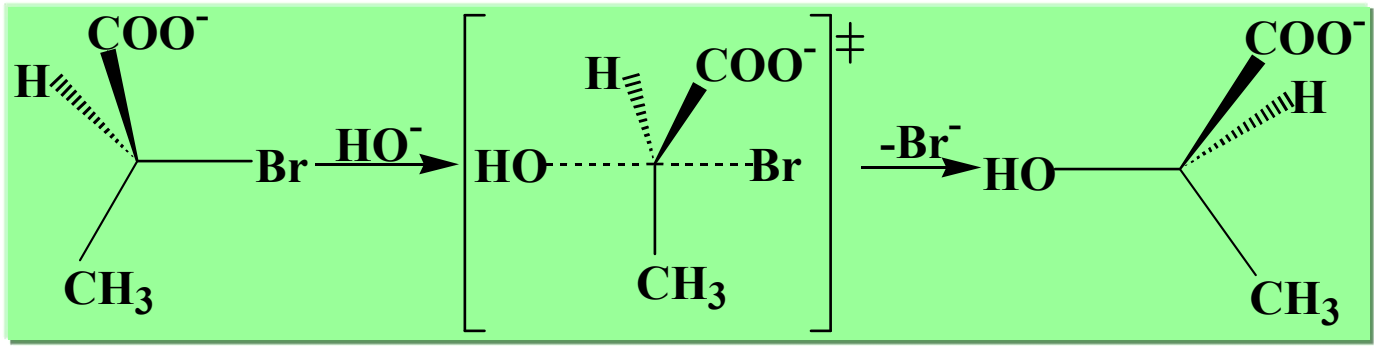
5、Reformatsky反应

6、由Kolbe——Schmidt反应制酚酸

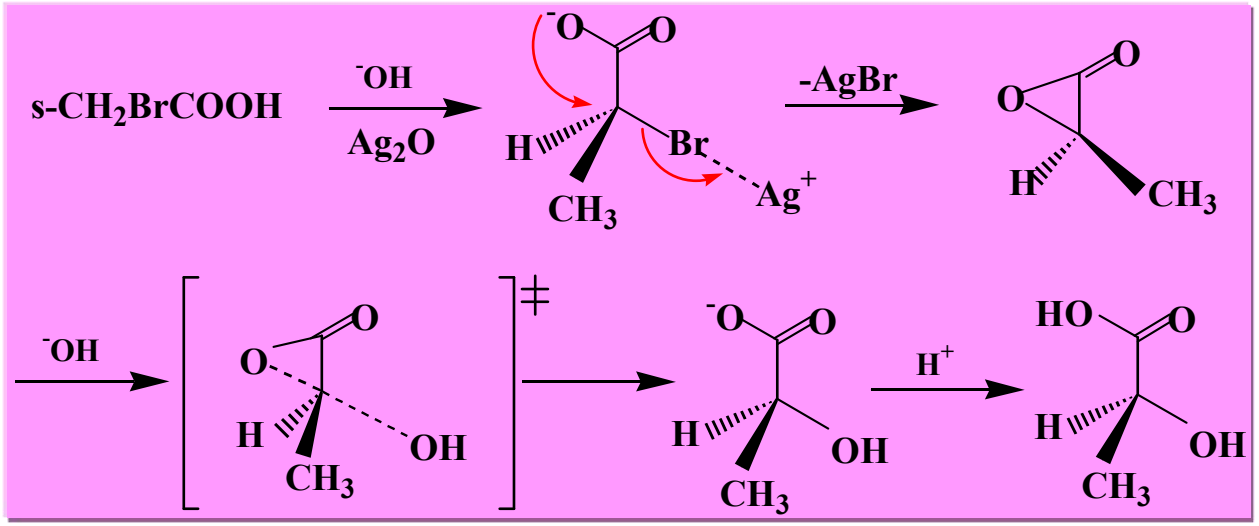
1、由卤代酸水解：

$$CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow[P]{Br_2} CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCOOH \xrightarrow{OH^-/H_2O} CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCOOH$$

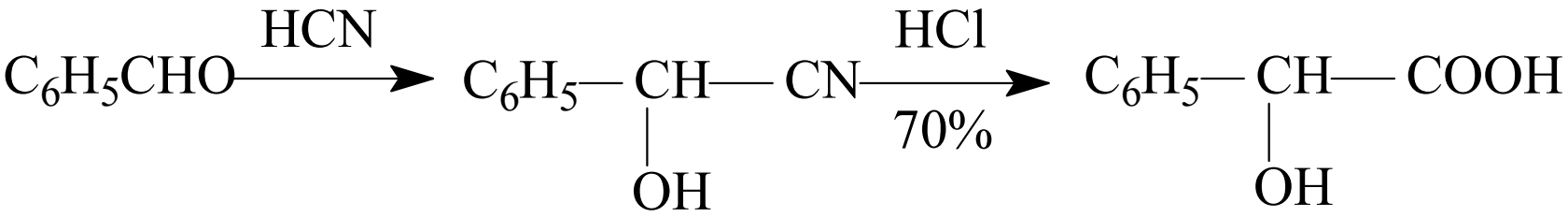
浓碱作用下，构型翻转。



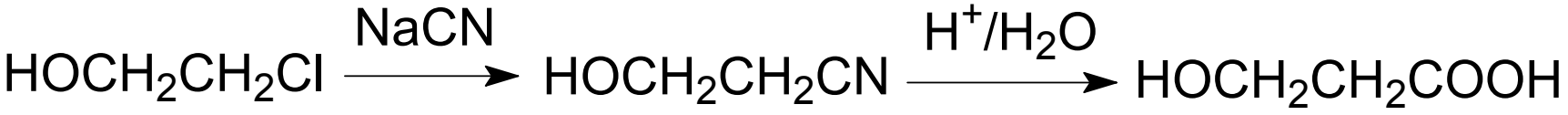
在Ag_2O存在下，用稀碱作用，构型保持。



2、由腈醇水解：



α-羟基酸



β-羟基酸

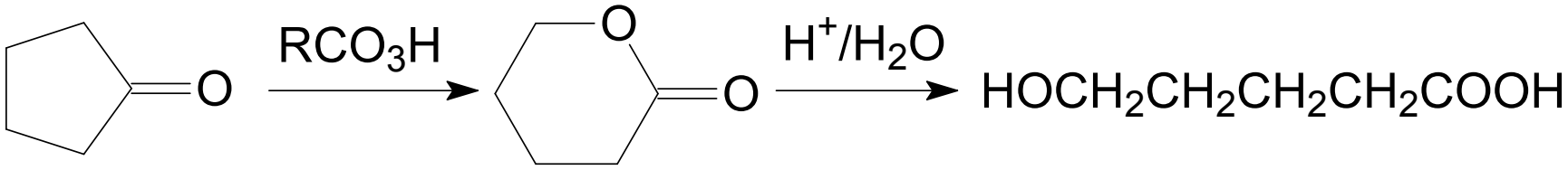
3、二元酸单酯还原

$$HOOC(CH_2)_nCOOC_2H_5 \xrightarrow[\text{or } LiBH_4]{Na + C_2H_5OH} \xrightarrow{H_2O} HOOC(CH_2)_nCH_2OH$$

ω-羟基酸的合成

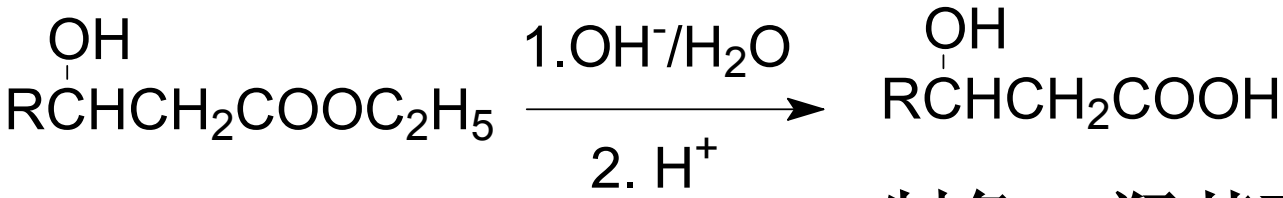
$LiBH_4$作为还原剂比$NaBH_4$活泼，但不如$LiAlH_4$

4、内酯的水解



δ-羟基酸

5、reformatsky反应：

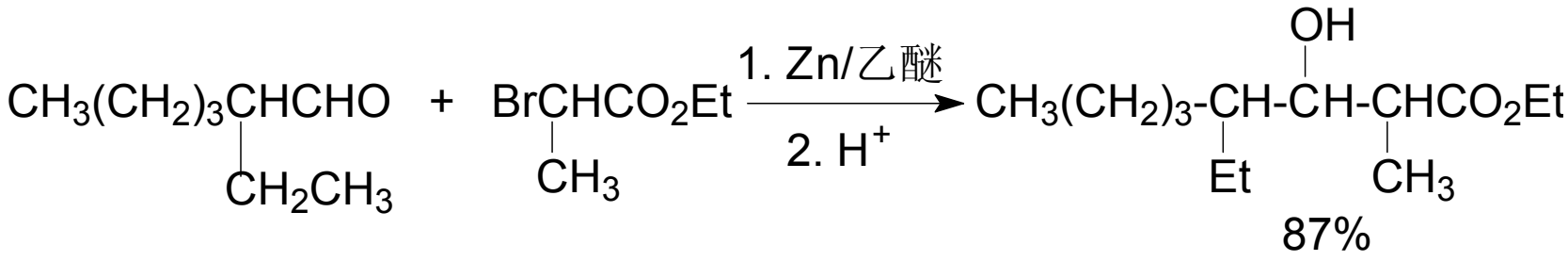


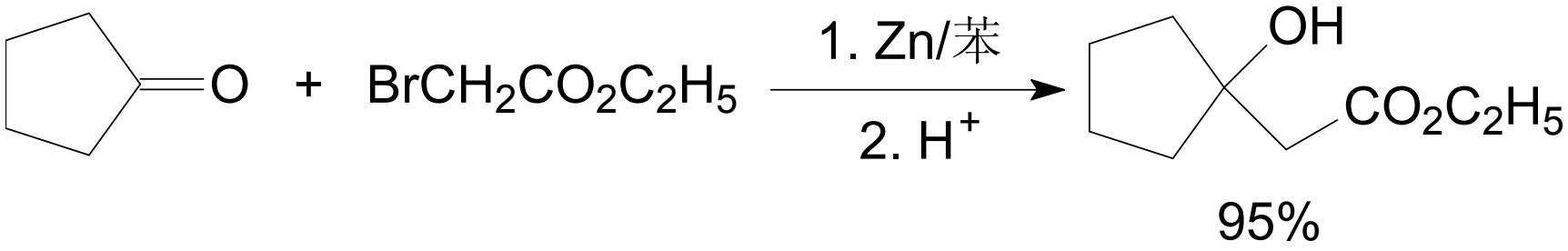
制备β-羟基酸的好方法

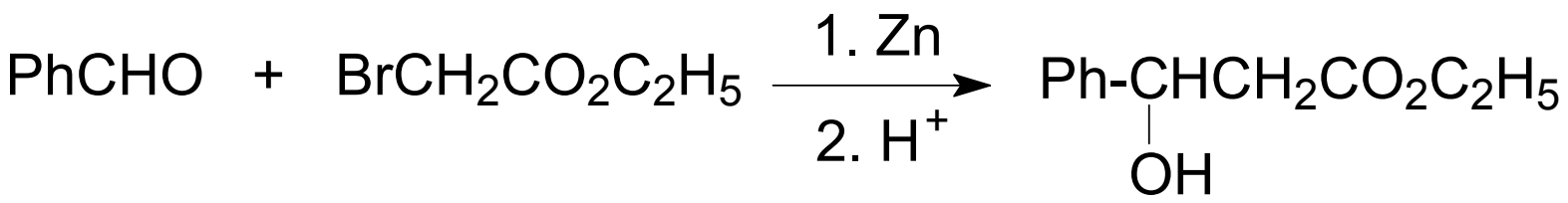
此反应类似于格氏试剂对羰基的加成，但有机锌试剂活性较差，在反应条件下不与酯羰基加成，故可以得到β-羟基酸酯。

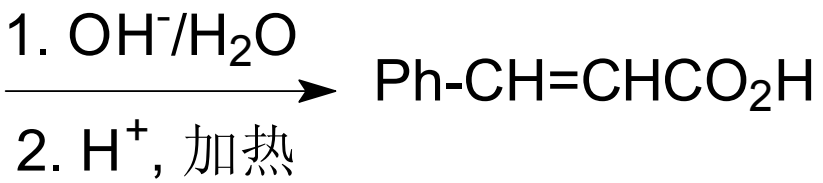
反应可采用脂肪或芳香醛、酮，一取代或不取代卤代乙酸酯。

该反应是制备β–羟基酸及衍生物的常用方法，当然β–羟基酸易脱水，所以也是制备α, β-不饱和酸的方法之一。

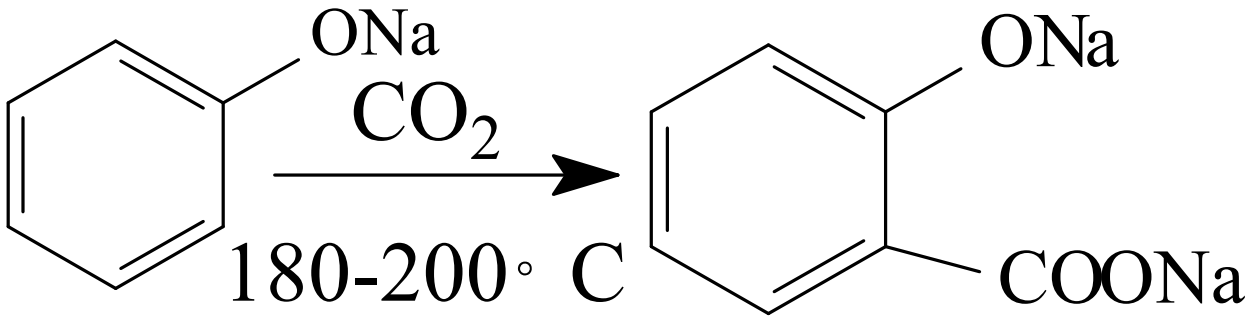

CH3(CH2)3CHCHO
CH2CH3
+
BrCHCO2Et
CH3
1. Zn/乙醚
2. H+
OH
CH3(CH2)3-CH-CH-CHCO2Et
Et
CH3
87%

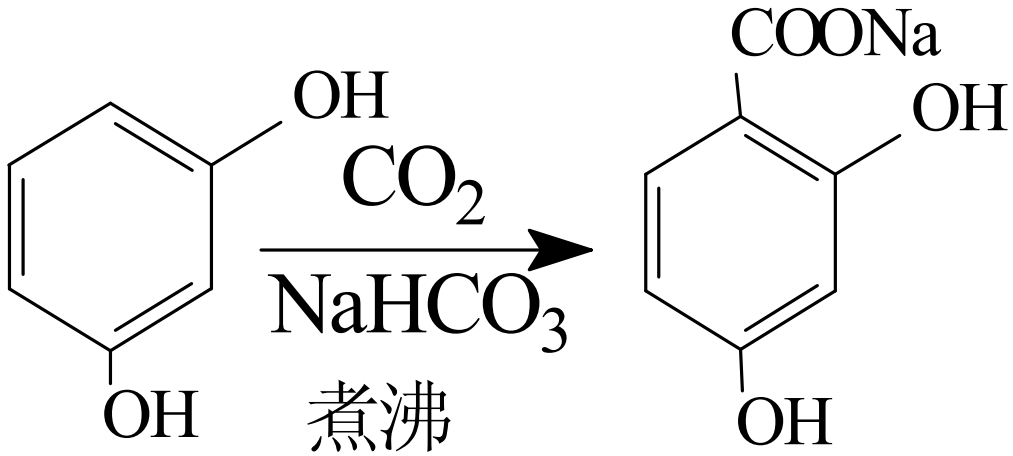

O
+
BrCH2CO2C2H5
1. Zn/苯
2. H+
OH
CO2C2H5
95%


PhCHO
+
BrCH2CO2C2H5
1. Zn
2. H+
Ph-CHCH2CO2C2H5
OH


1. OH-/H2O
2. H+, 加热
Ph-CH=CHCO2H

6、由Kolbe——Schmidt反应制酚酸：





13.2 羟基酸的化学性质

羟基酸分子中含有-OH和-COOH，所以羟基酸具有醇和酸的典型反应性能，又由于它们的相互影响，故又表现出一些为羟基酸所特有的性能。

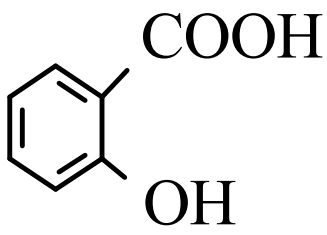
这些特性与-OH和-COOH的相对位置有关。

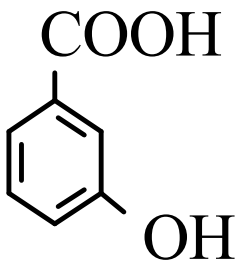
一、酸性：

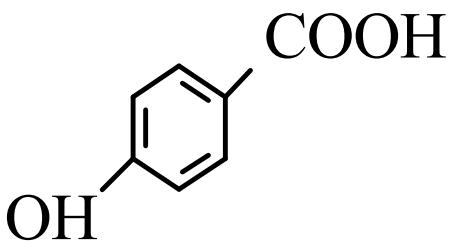
$CH_3CH_2CO_2H$　$HOCH_2CH_2CO_2H$　$CH_3CH(OH)CO_2H$

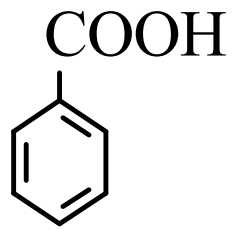
pKa:　4.88　　4.51　　3.86

诱导效应随链的增长而降低，-OH离-COOH越远，对酸性的影响越小。





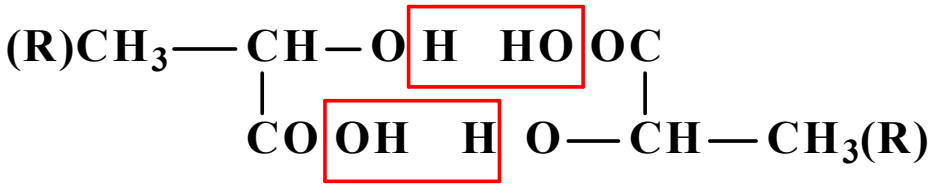




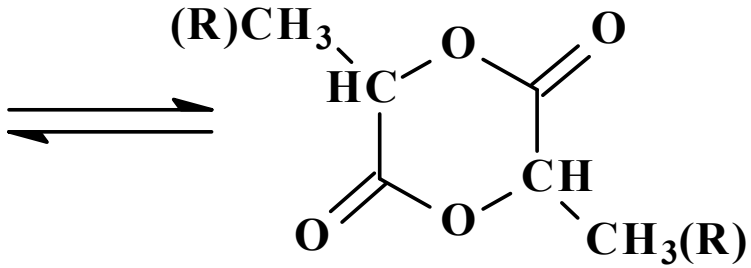
pKa　3.00　　4.12　　4.54　　4.17

2、脱水：

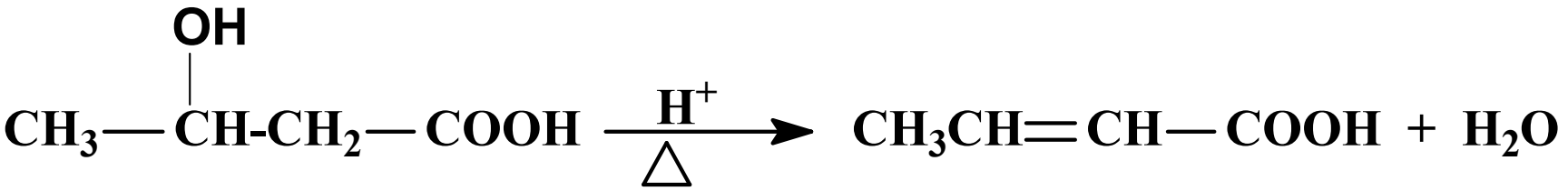
羟基酸加热即容易脱水，脱水产物因-OH与-COOH的相对位置不同而异。



α —羟基酸



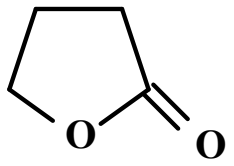
丙交酯

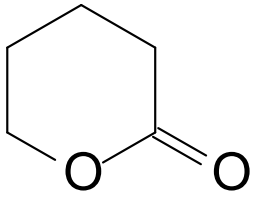


β—羟基酸

（α β —不饱和酸）

*若无α-H，则形成β-丙内酯

γ—羟基酸 $HOCH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{-H_2O}$  γ-丁内酯

δ—羟基酸 $HOCH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{-H_2O}$ 

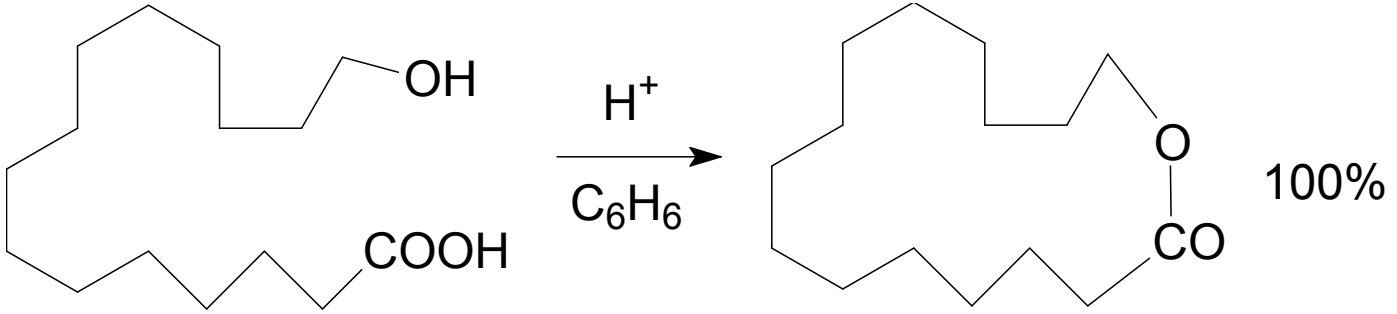
δ—戊内酯 （较难）

$$n\ \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-(CH_2)_xCOOH \longrightarrow H\left[O-CH_2(CH_2)_x-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\right]_n-OH$$ 聚酯 $x > 4$

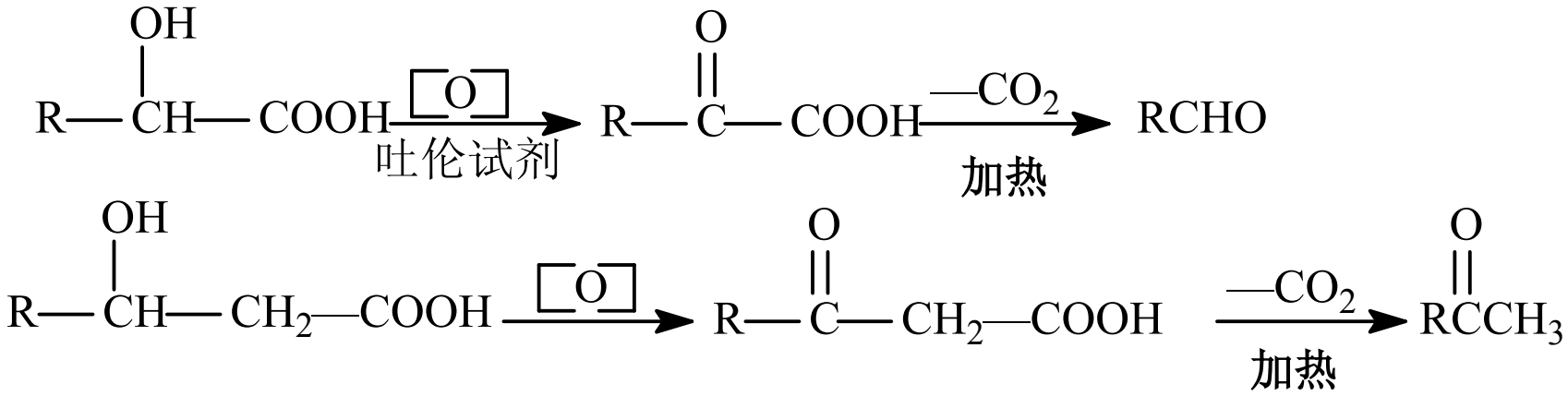
在适当条件下，更大的内酯也可以形成。

要求：１.在酸性条件下将生成的水从体系中去掉，使平衡右移。

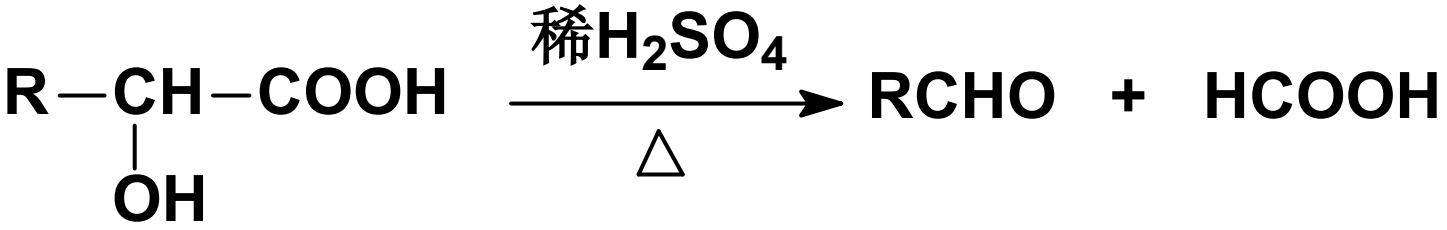
２.溶液浓度很稀，以减少分子间的酯化形成聚酯。



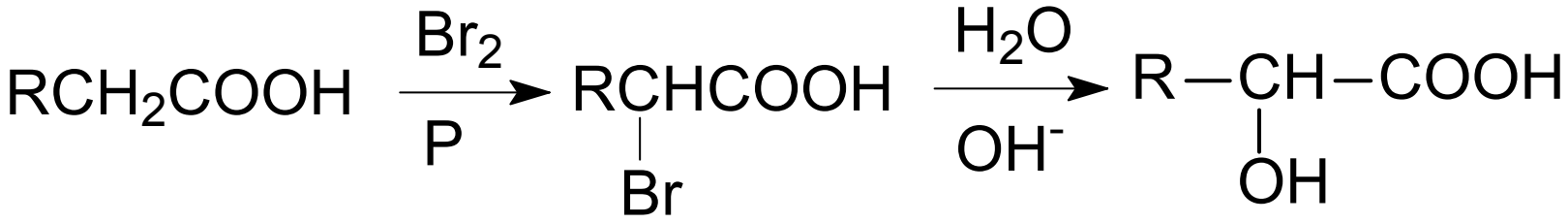
3、氧化反应：

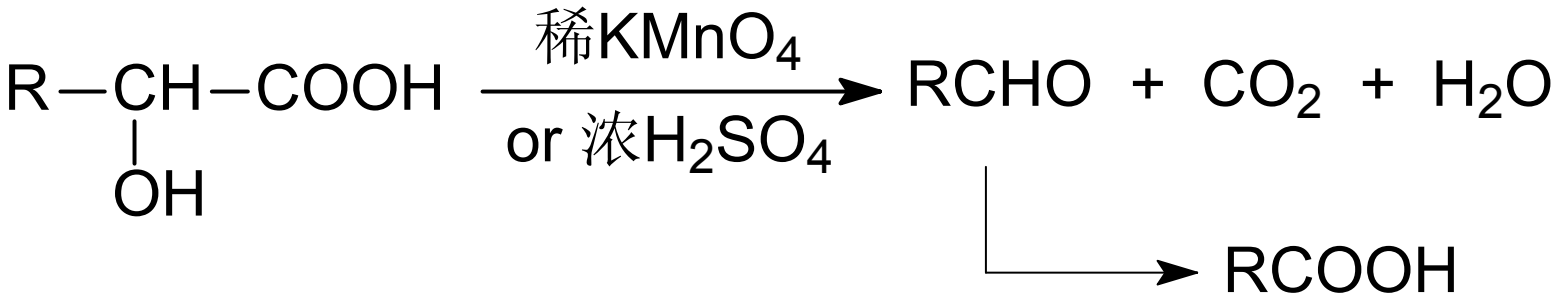

OH
R—CH—COOH
[O]
吐伦试剂
O
R—C—COOH
—CO2
加热
RCHO
OH
R—CH—CH2—COOH
[O]
O
R—C—CH2—COOH
—CO2
加热
O
RCCH3

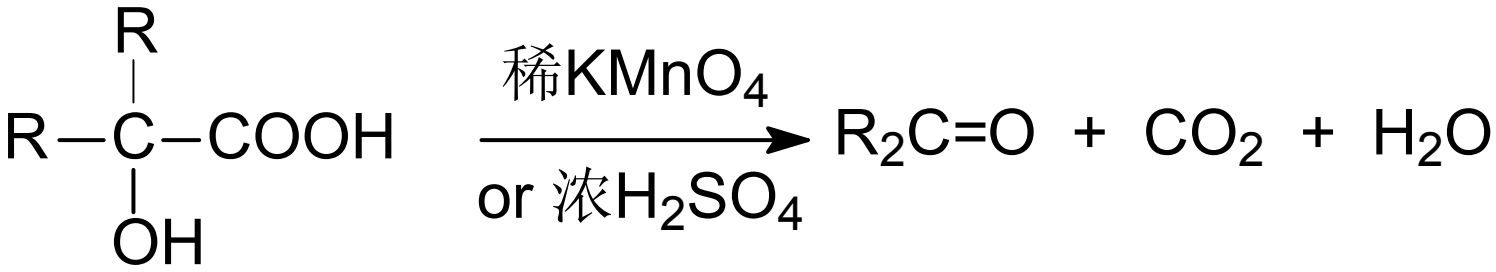
4、脱羧：


R—CH—COOH
OH
稀H2SO4
△
RCHO + HCOOH

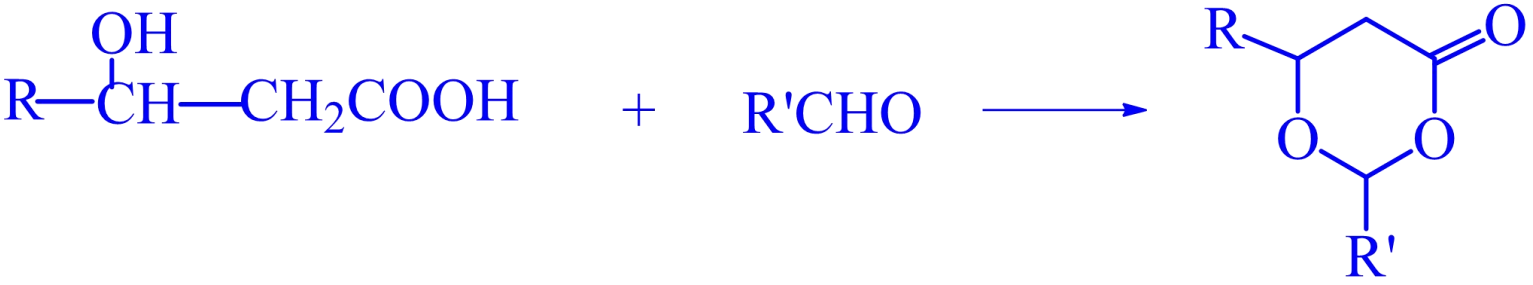
这个反应可用来从高级羧酸制备少一个碳的醛。





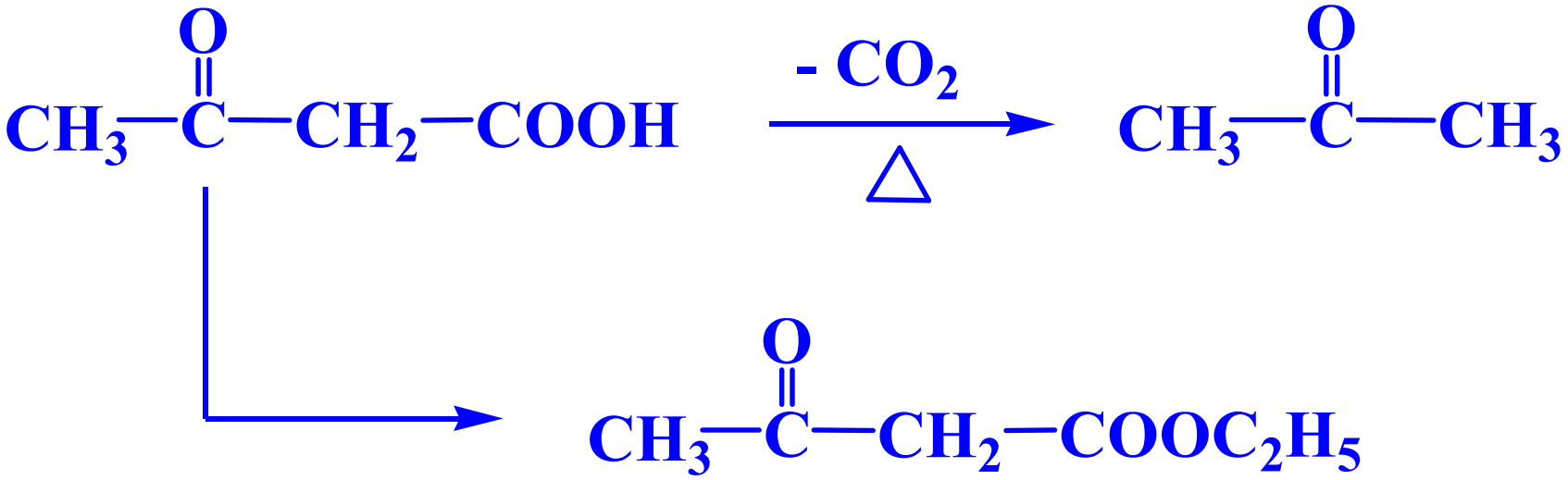


5. 与醛的反应



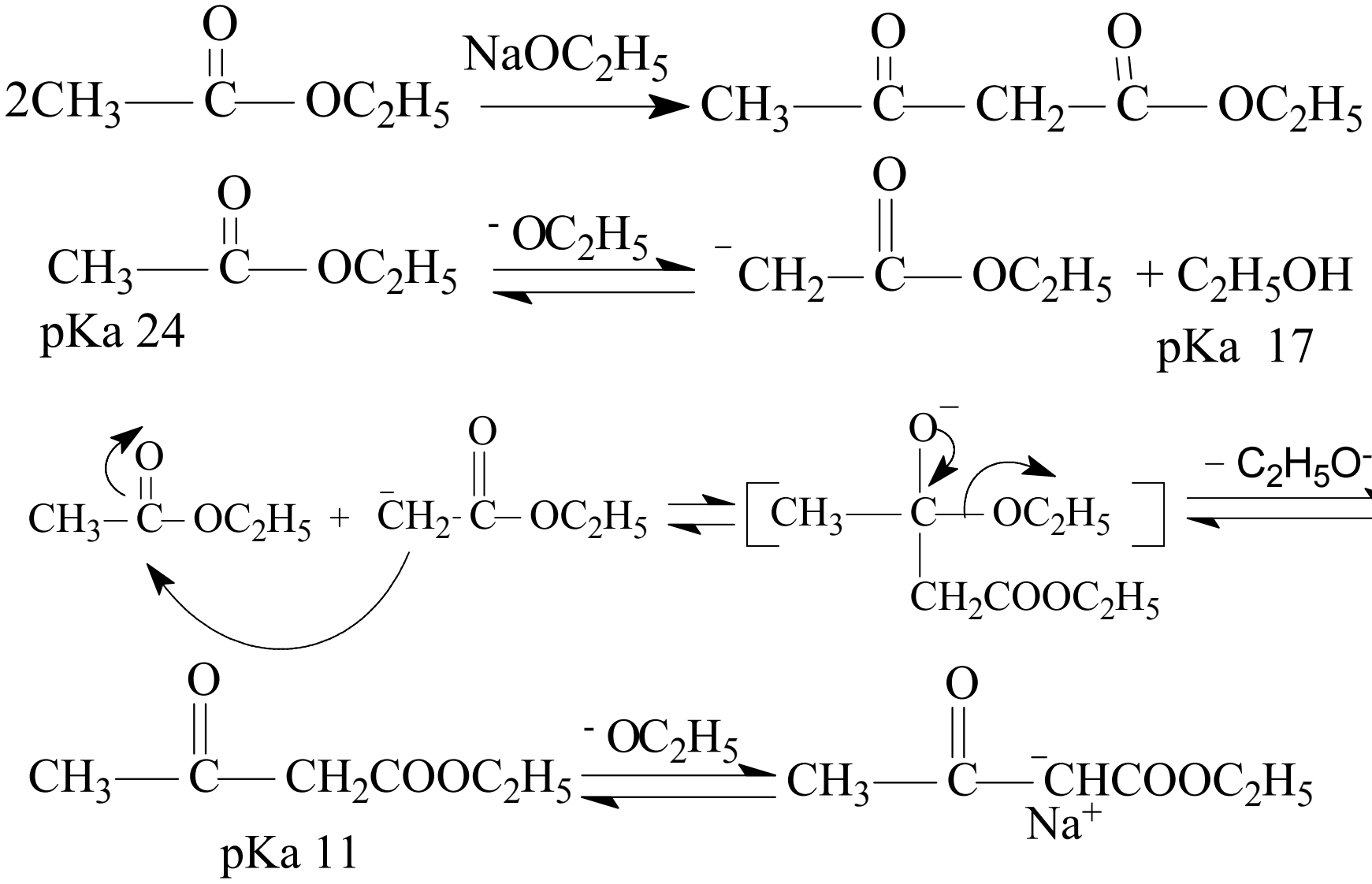
§13.3　羰基酸、酯

α,β-羰基酸不稳定



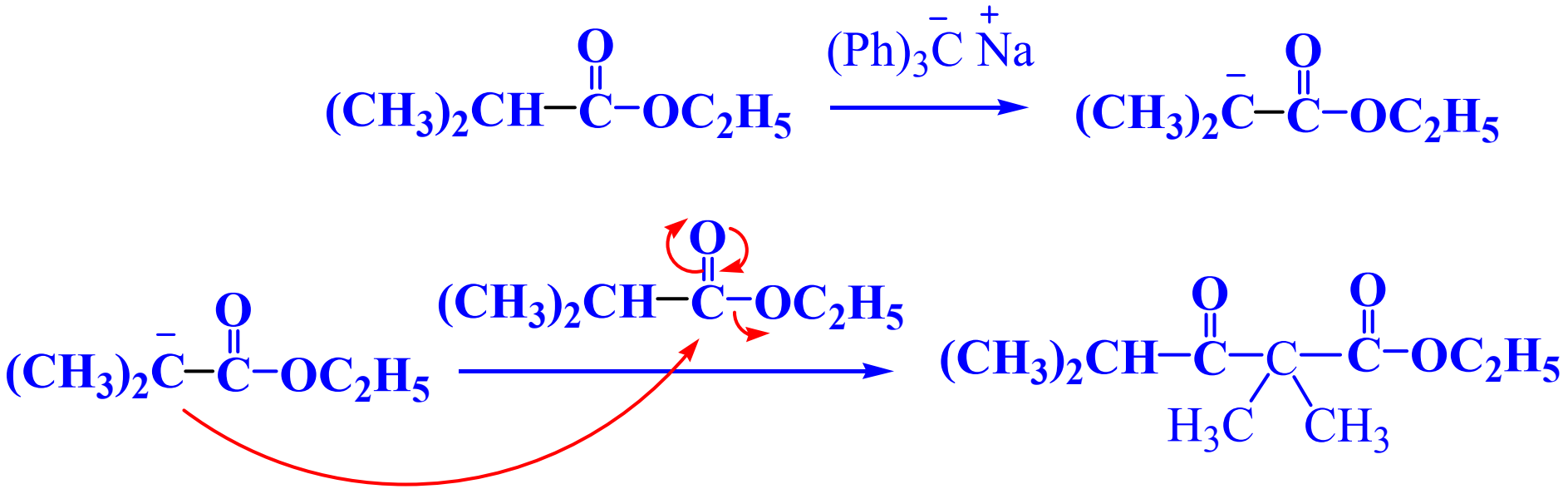
一、制备

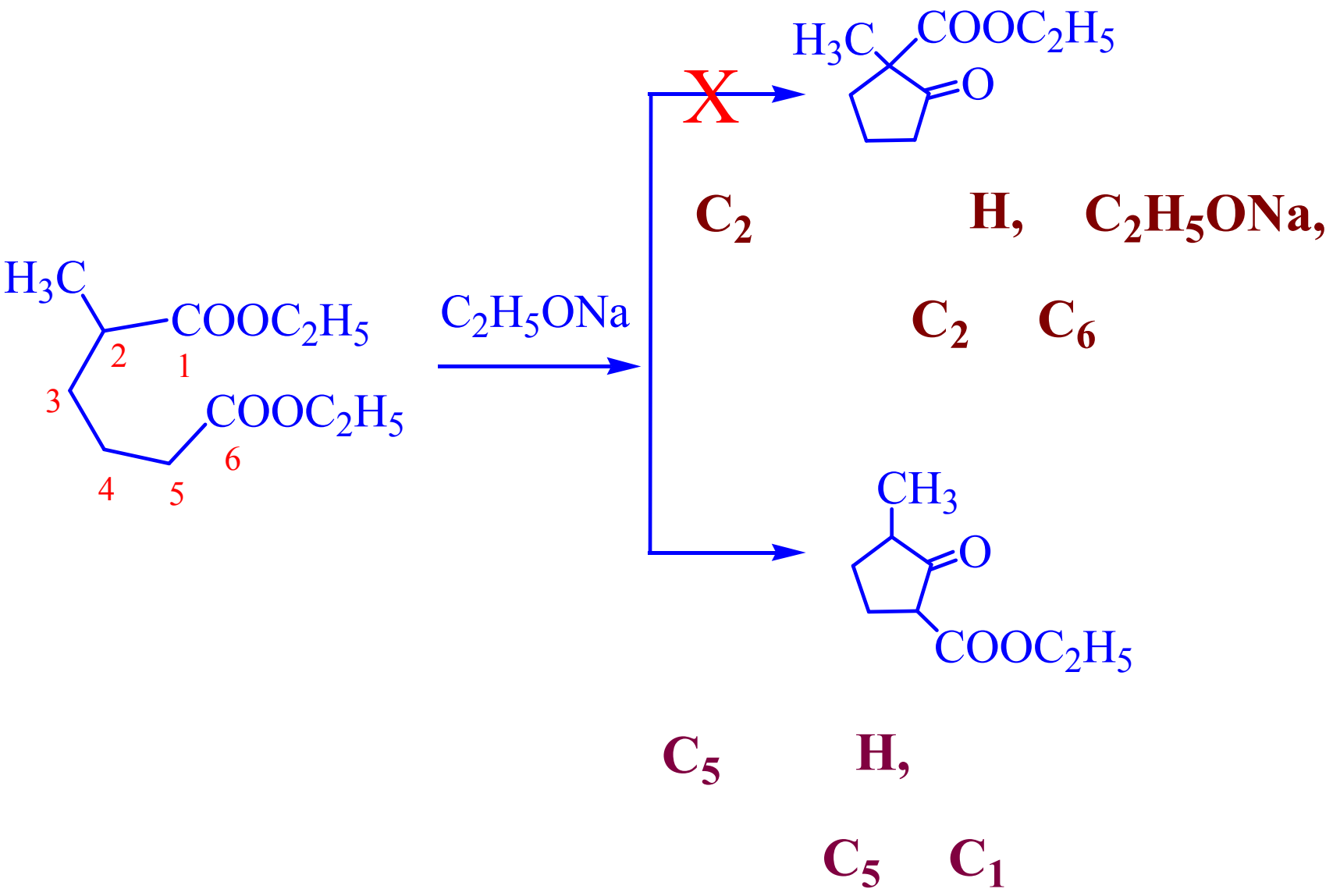
1、Claisen缩合：（同种酯的缩合）



前三个平衡都偏向左边，但最后一个平衡大大偏向右边，故反应能进行完全。

若酯的α–碳上只有一个H，则生成的β-羰基酯中两个羰基之间的C原子上已无H原子，不能与碱作用生成稳定的盐，反应便无法进行。必须用更强的碱，如三苯甲基钠为催化剂，使反应物全部生成α–负碳离子，平衡向右，反应方能进行：




H3C
COOC2H5
2
1
3
COOC2H5
6
4
5
C2H5ONa
X
H3C
COOC2H5
O
C2
H,
C2H5ONa,
C2
C6
CH3
O
COOC2H5
C5
H,
C5
C1

2、两种酯的缩合：

两种不同的酯的缩合：产物有两种，无制备意义。

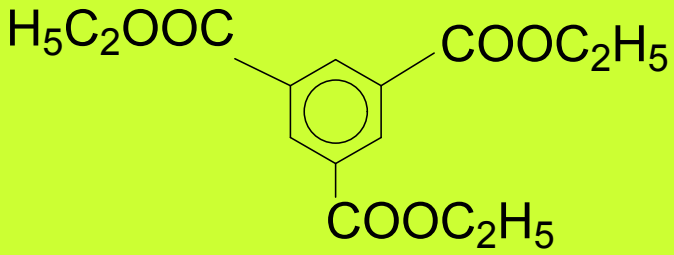
若选择一种酯不含α—H，只做受体，则产物唯一。

例:1、$C_6H_5COOCH_3$ + $CH_3CH_2COOC_2H_5$ $\xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ NaOH}$ $C_6H_5C(=O)-CH(CH_3)-COOC_2H_5$

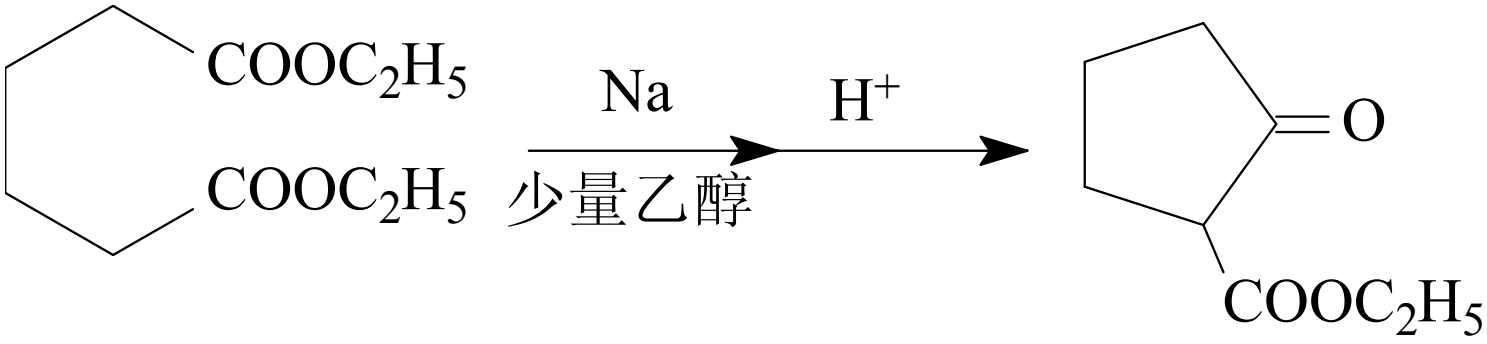
2、$C_2H_5OC(=O)-C(=O)-OC_2H_5$ + $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ $\xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ NaOH}$ $C_6H_5CH(C(=O)-COOC_2H_5)COOC_2H_5$

3、$HCOOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5$ $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ NaOH}$ $CHO-CH_2COOC_2H_5$

引发——聚合

$\xrightarrow{-3H_2O}$ 

3、分子内酯缩合（Dieckmann缩合）



二、乙酰乙酸乙酯

1、互变异构

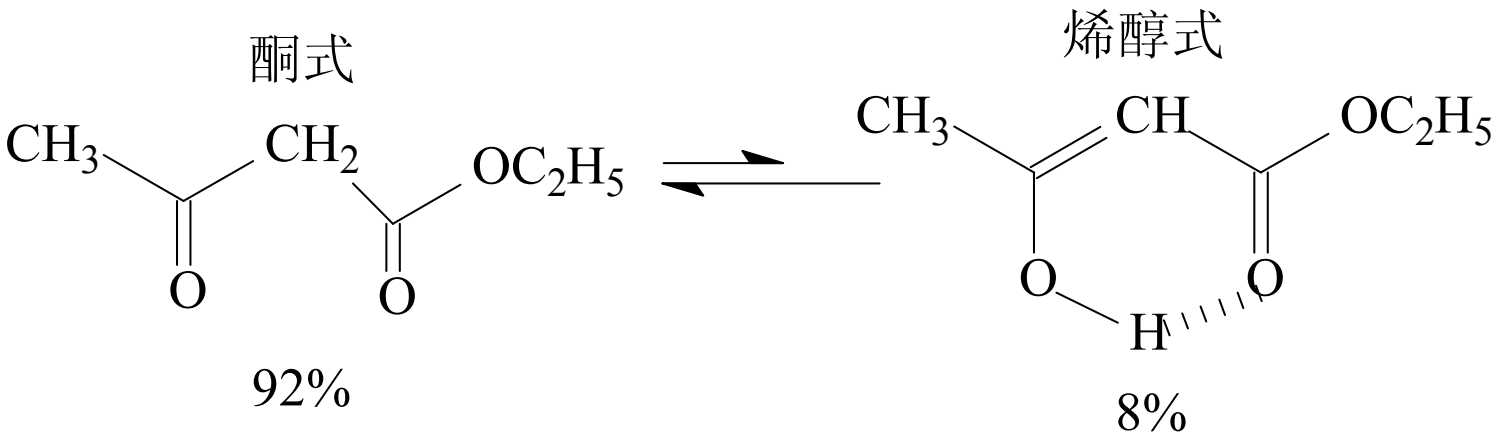
实验事实：

a：与NaCN加成；与$NaHSO_3$反应=>说明有 C=O；

b：与Na反应$H_2\uparrow$——>有OH；

Br_2褪色——>有C=C；

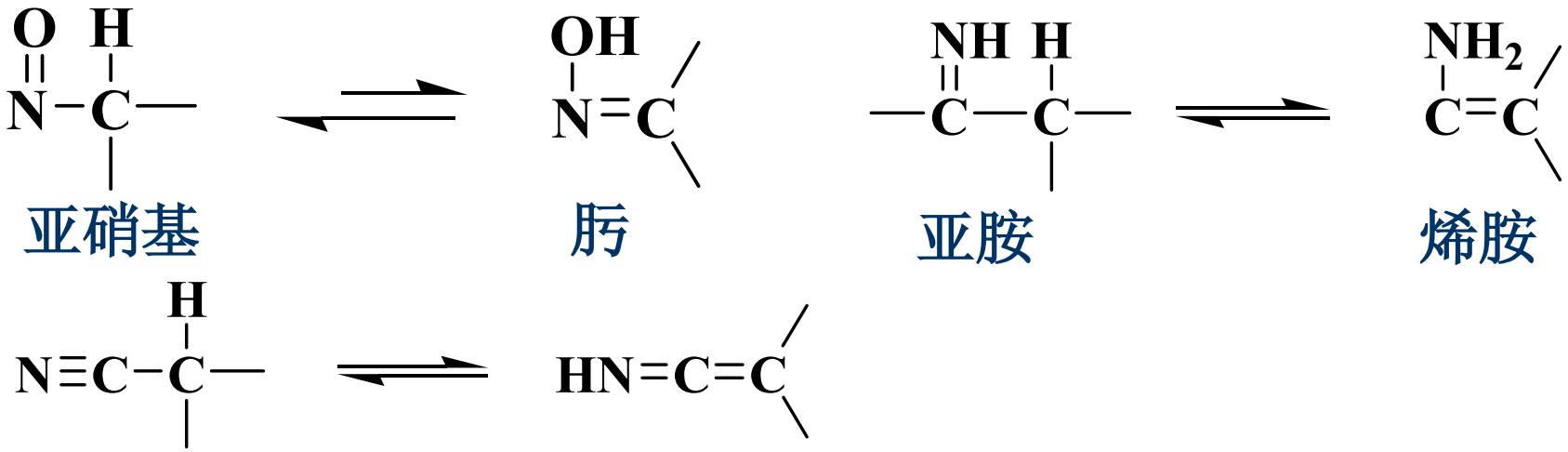
$FeCl_3$颜色反应——>有C=C—OH。



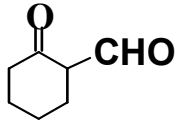
互变异构现象：当物质存在着几种不同结构的异构体，相互自行转变而达到动态平衡状态的现象。

具有这种关系的异构体互称为互变异构体。

酮式 ⟺ 烯醇式互变是普遍现象

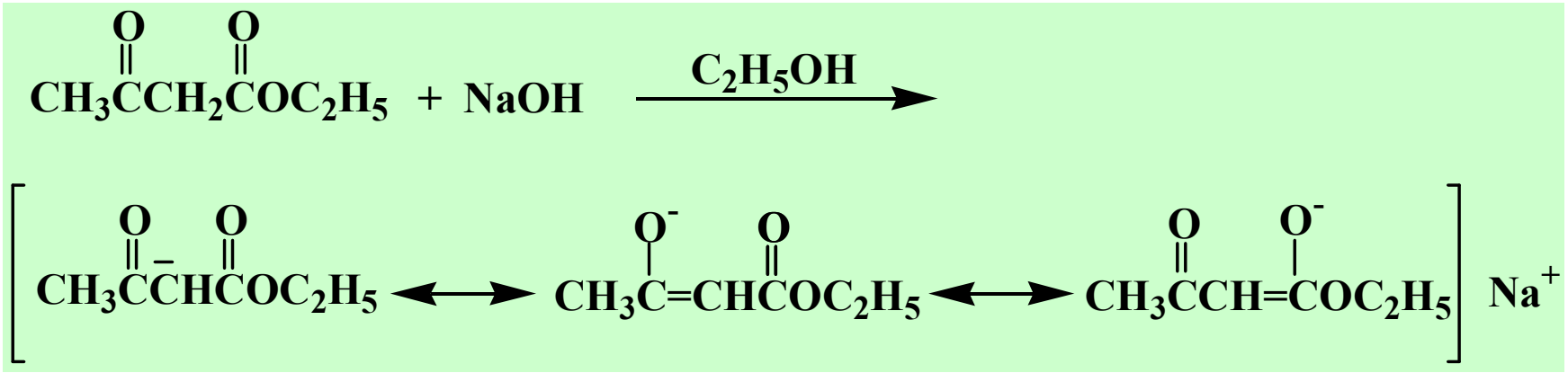


不同的化合物达到平衡时，烯醇式的含量不同。

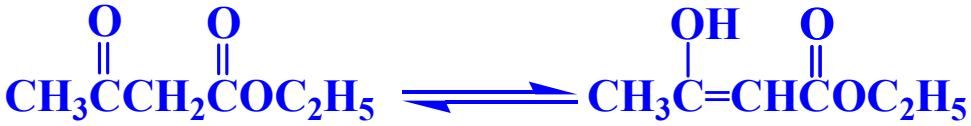
化合物	p*K*a	烯醇式含量
CH_3COCH_3	20	1.5×10^{-4}(痕量)
H_2O	16	
ROH	15	
$EtO_2CCH_2CO_2Et$	13.3	7.7×10^{-3}
$NCCH_2CO_2Et$	9	2.5×10^{-1}
$CH_3COCH_2CO_2Et$	10.3	7.3(纯液态)，气态46.1%, 水0.4%
$CH_3COCH_2COCH_3$	9	76.5
$C_6H_5COCH_2COCH_3$		99
		100

烯醇式的含量与分子的整个结构有关，它的含量随着α-H的活性增强，分子内氢键和共轭体系的形成而增强。

碳负离子可以写出三个共振式



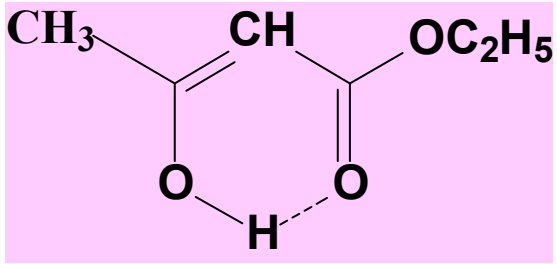
(1) > (2) > (3)



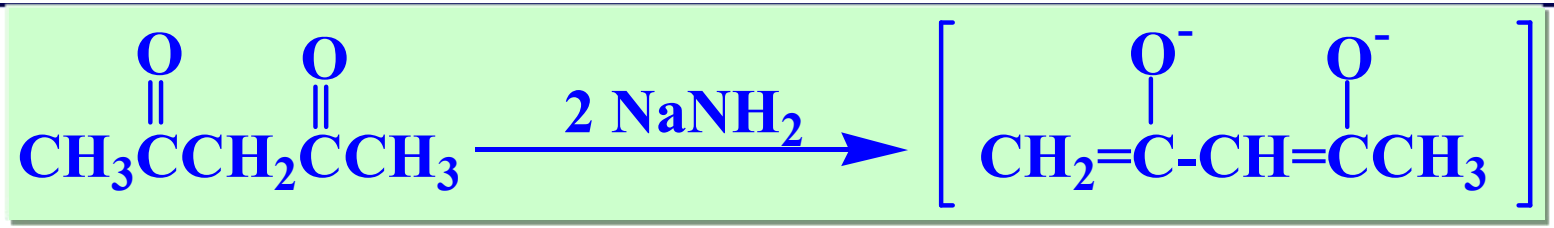
酮式（92.5%）　　烯醇式（7.5%）

41°C/2.66bar　　32°C/2.66bar

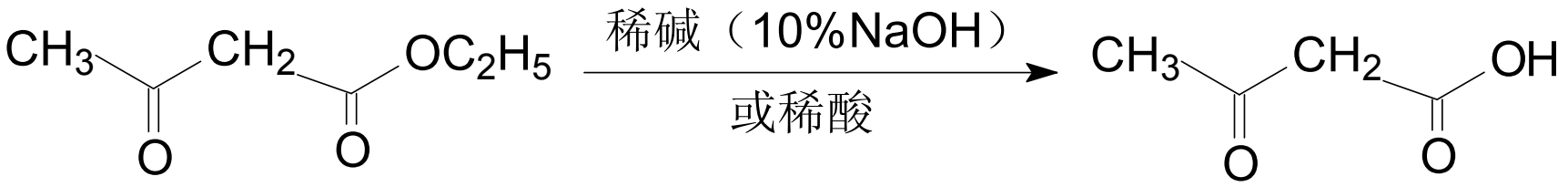
mp -39°C

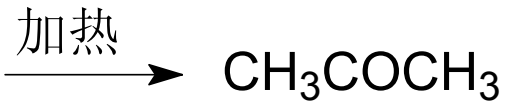


在极强碱的作用下，可以形成很不稳定的双负离子



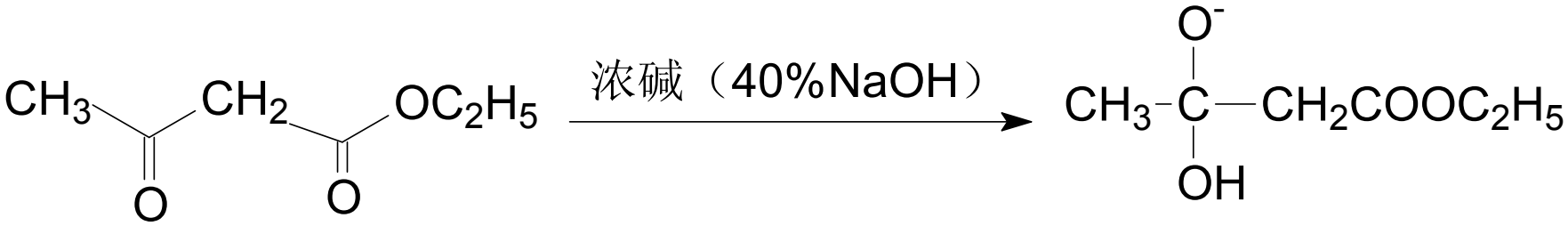
2、酮式分解和酸式分解

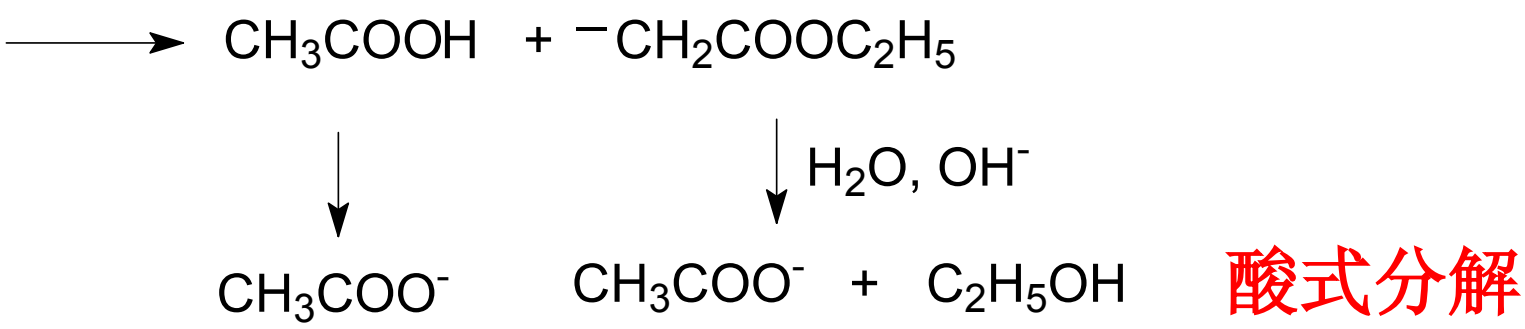




酮式分解

酮式分解在有机合成中很有用，与格氏反应和付-克反应齐名。

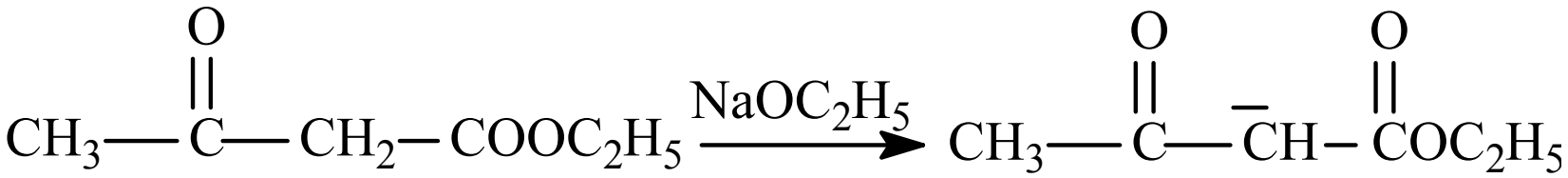


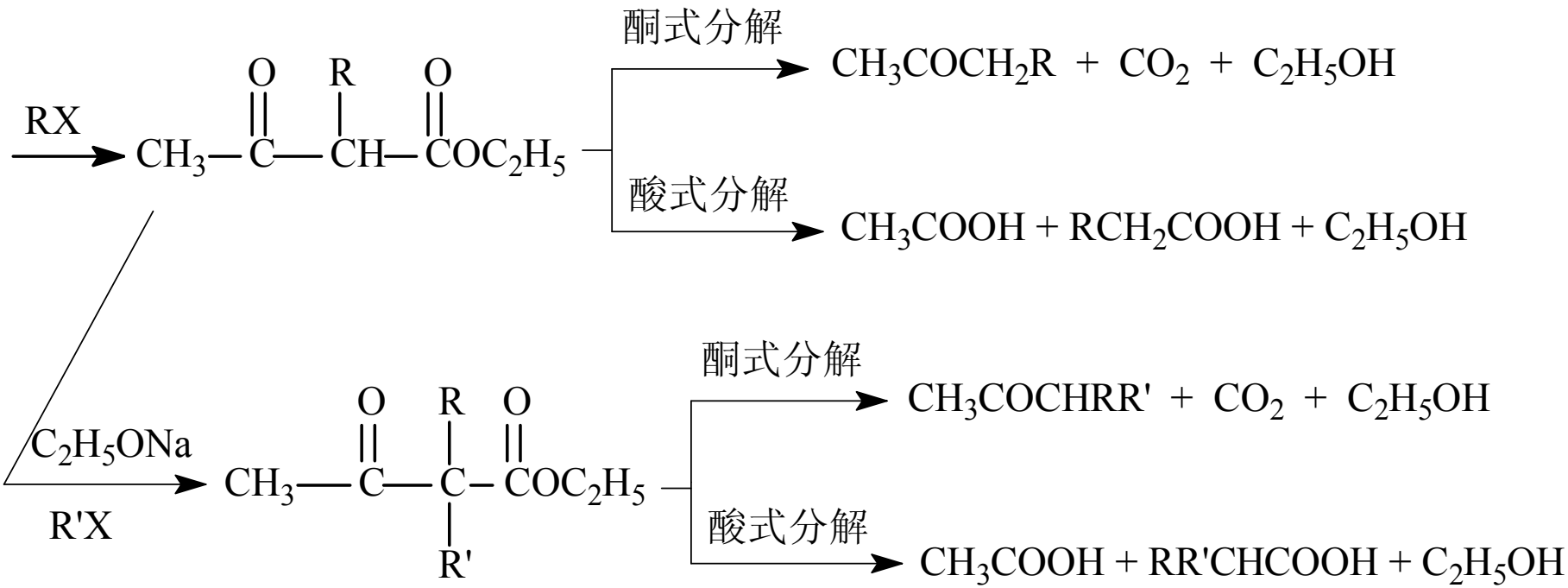


酸式分解

3、乙酰乙酸乙酯的反应

A、α-烷基化、 α-酰基化

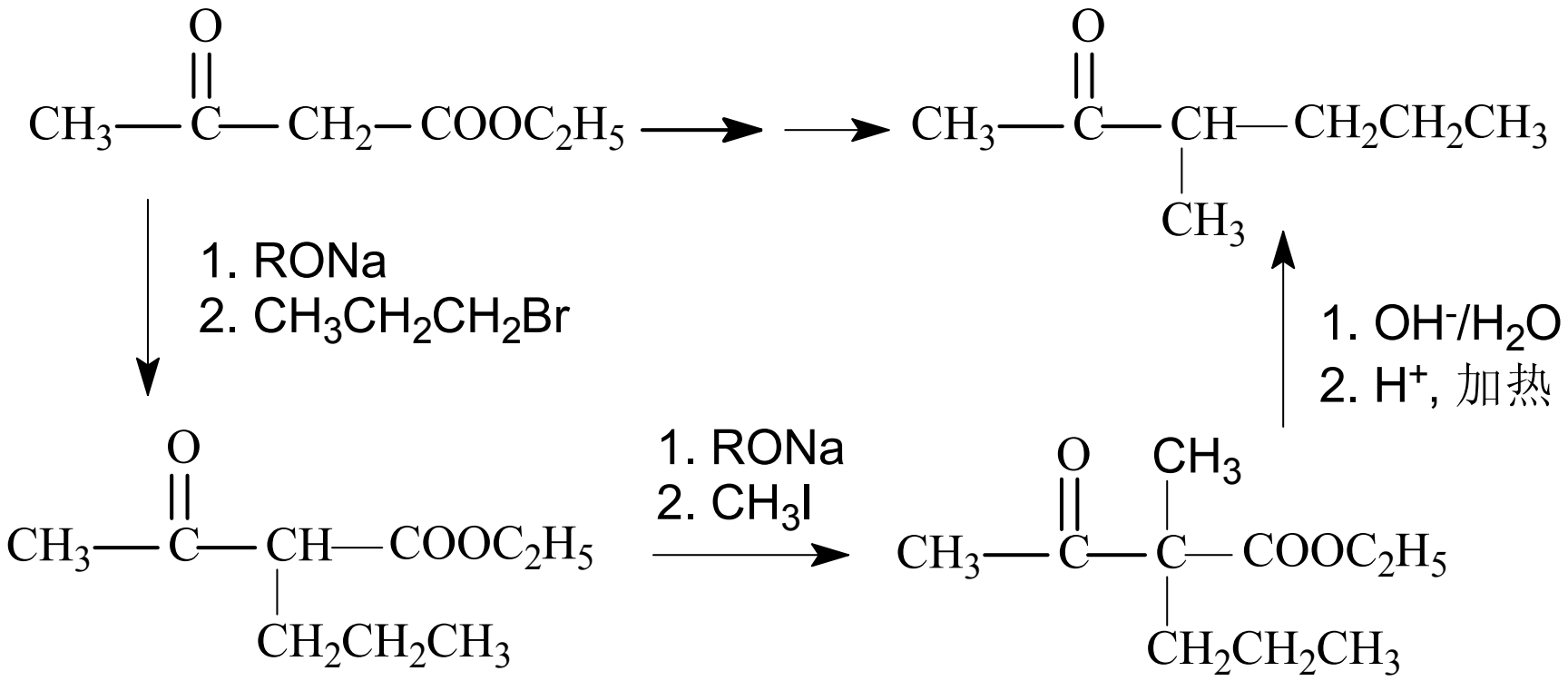




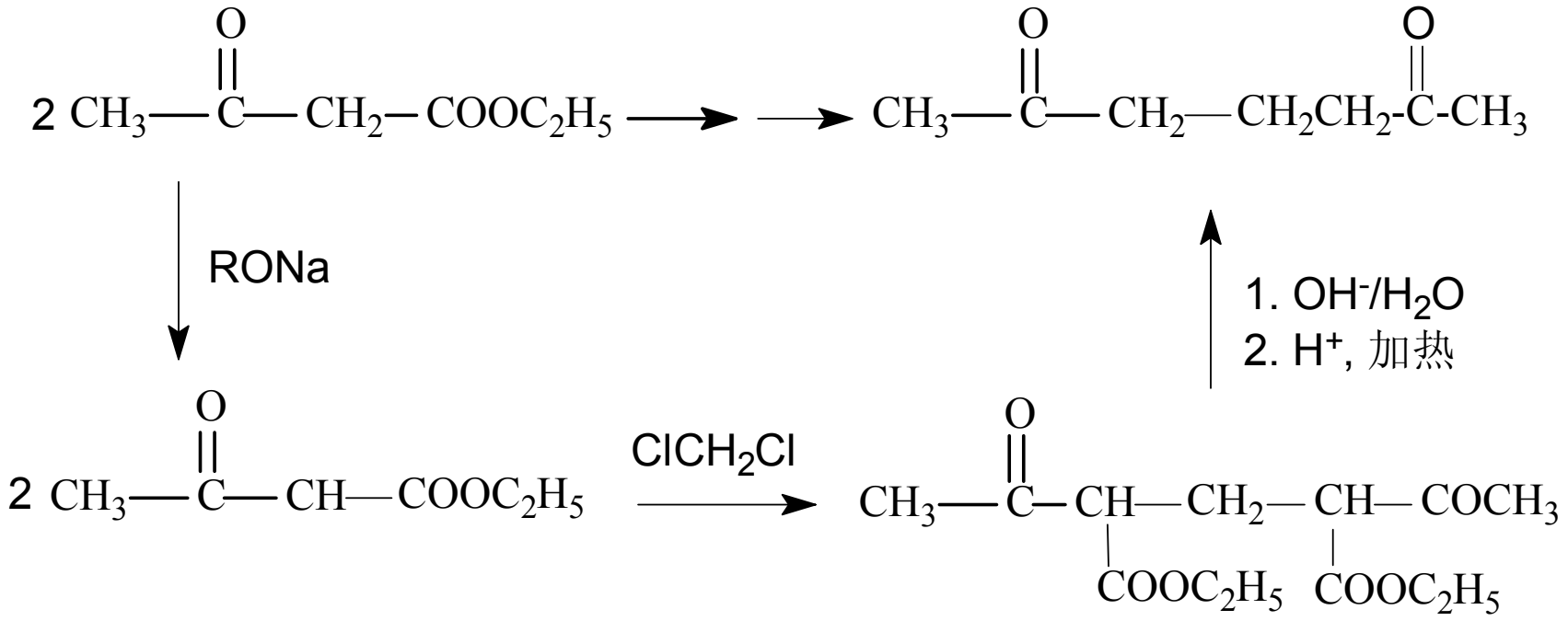
R,R'≠芳基、烯基（活性差）或3°（消除），最好为1°

采用单卤代烃，可以合成取代丙酮。

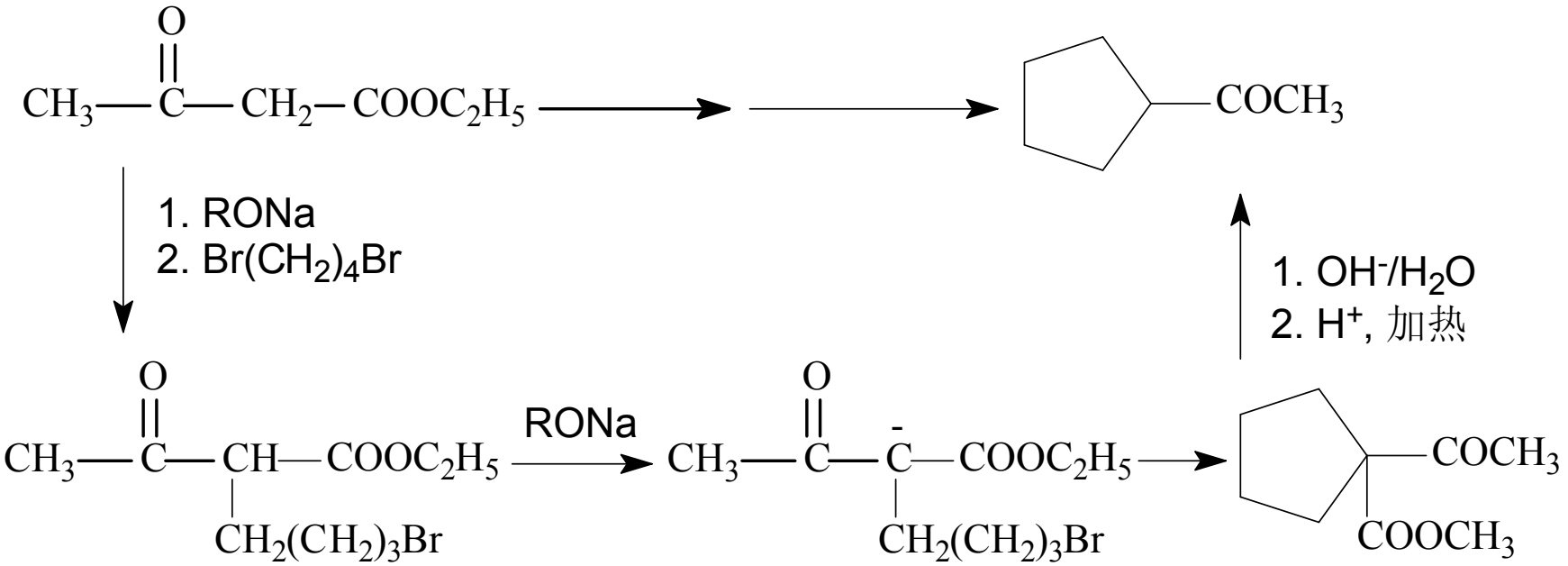
两个取代基不同时，先上空间位阻大的基团，后上空间位阻小的基团。



采用双卤代烃,可以合成二酮。

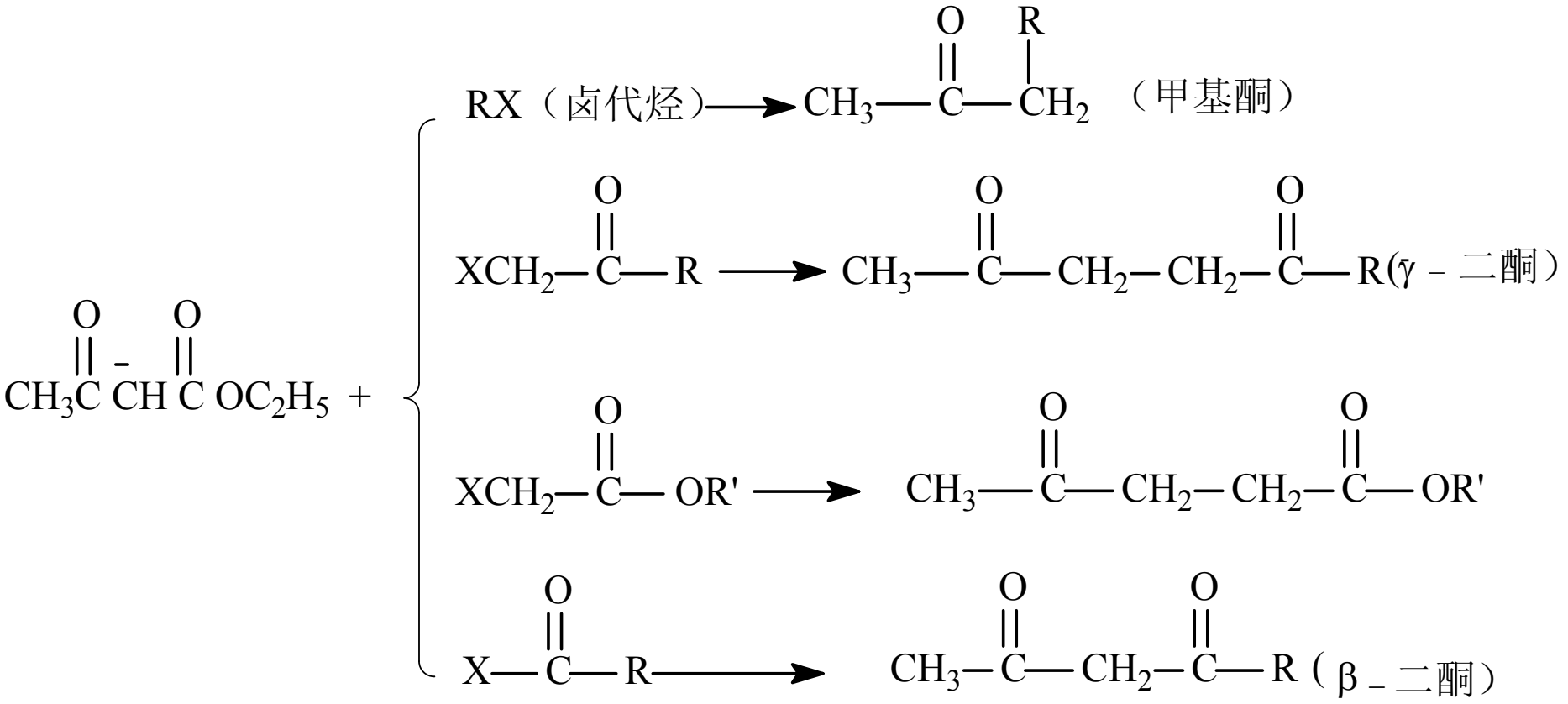


还可以合成环烷基取代的甲基酮。

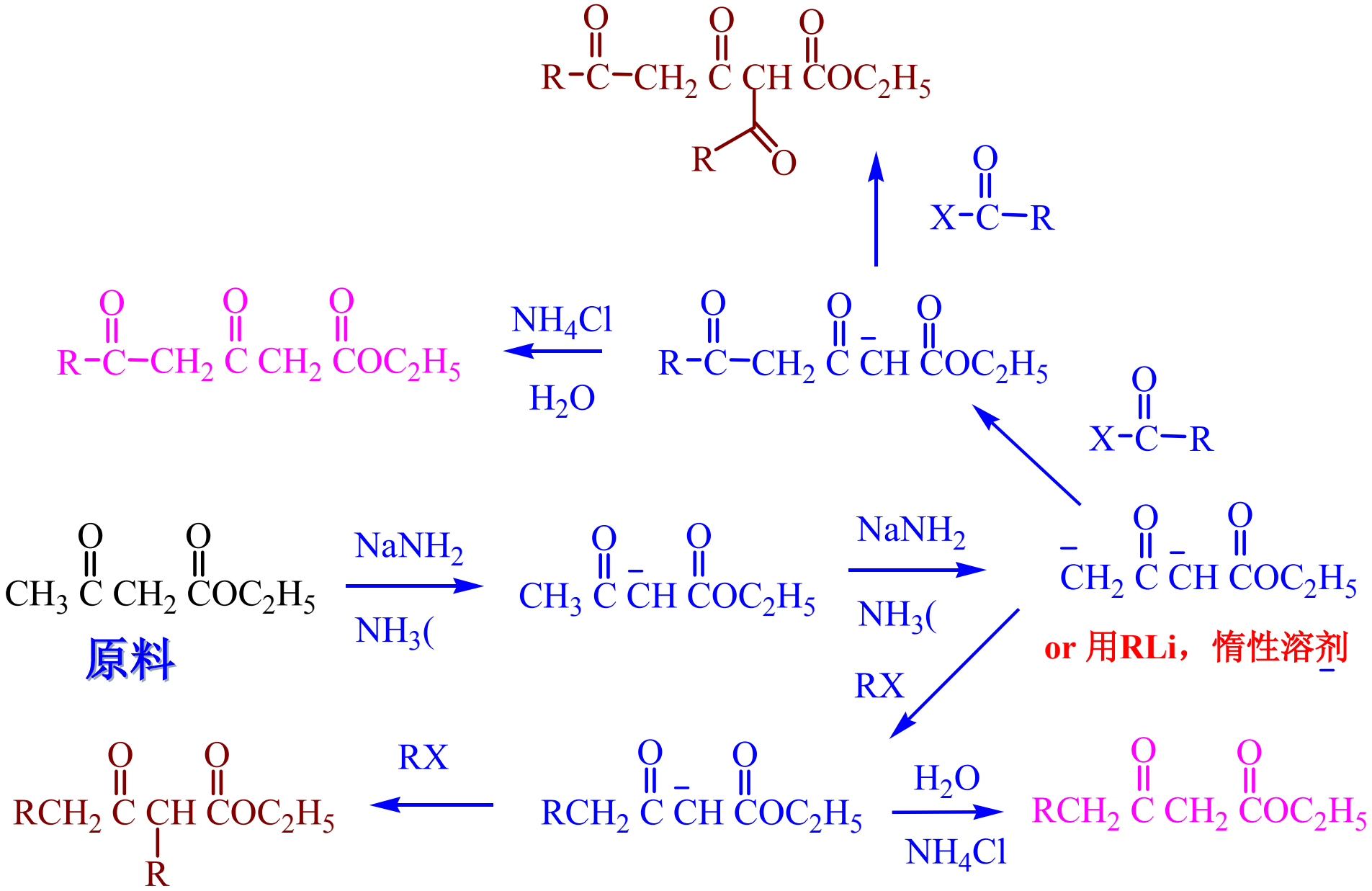


乙酰乙酸乙酯不能生成双钠盐，反应是以两次单钠盐的生成并分别进行亲核取代关环而成，故不能合成三、四元环。

可用带有官能团的α-卤代化合物代替卤代烃，合成双官能团化合物。



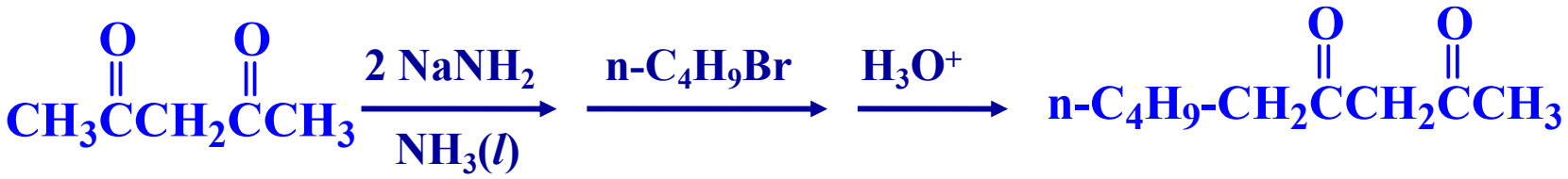
B、γ-位烷基化或酰基化　　需用2mol强碱



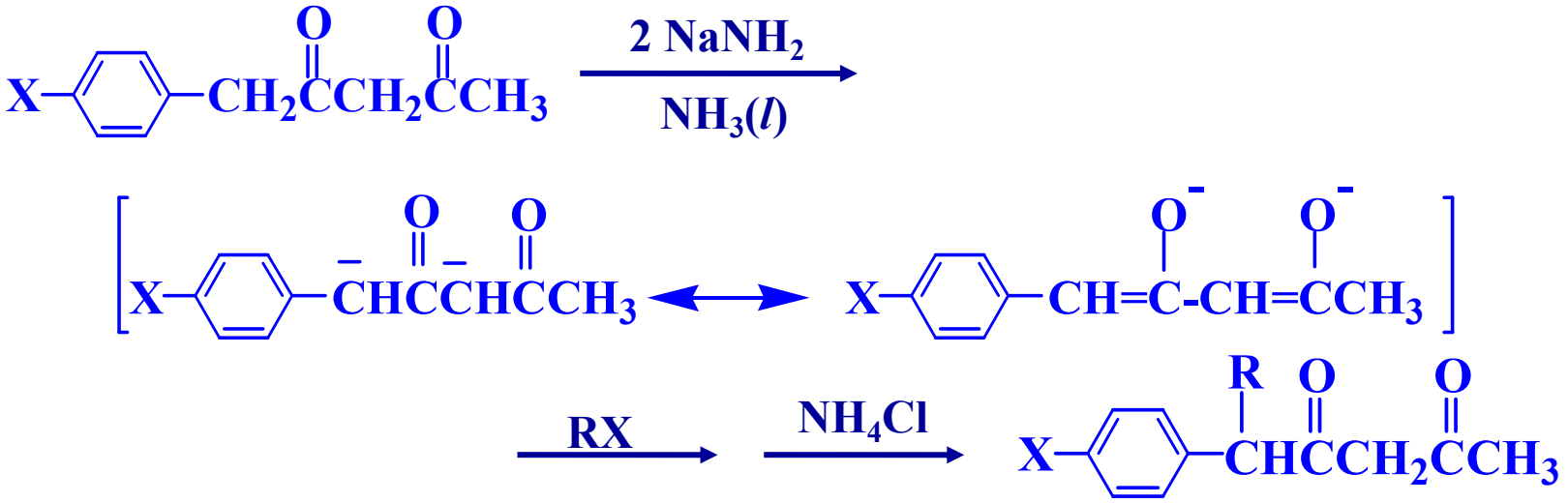
C、 β-二酮的γ-烷基化、γ-酰基化

烷基化用$NaNH_2$-$NH_3(l)$，酰基化用RLi-惰性溶剂。

其它的β-二羰基化合物(如β-二酮)也能发生同样的反应。



不对称β-二酮，有两个γ位，反应总在质子酸性较大的γ位发生。



三、丙二酸酯

1、丙二酸酯的制备：

$$ClCH_2COOH \xrightarrow[NaOH]{NaCN} NCCH_2COONa \xrightarrow[H_2SO_4]{C_2H_5OH} CH_2(COOC_2H_5)_2$$

2、丙二酸酯性质：

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5} [\bar{C}H(COOC_2H_5)_2]Na^+ \xrightarrow{RX} RCH(COOC_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} RCH(COOH)_2 \xrightarrow{--CO_2} RCH_2COOH$$

与乙酸乙酰乙酯不同，可以一次导入两个相同R基。

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ RX]{1.\ NaOC_2H_5} R_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} R_2CHCOOH$$

3、在合成上的应用

根据RX中R的不同可以制备各种羧酸。

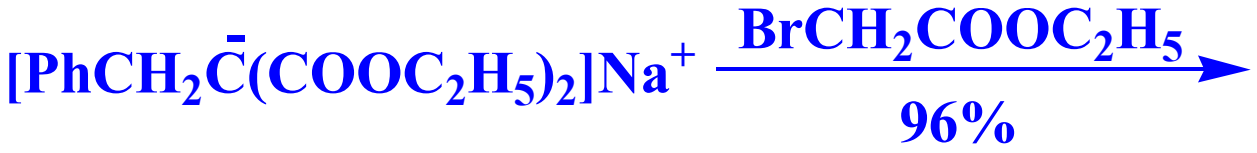
1）取代乙酸的制备

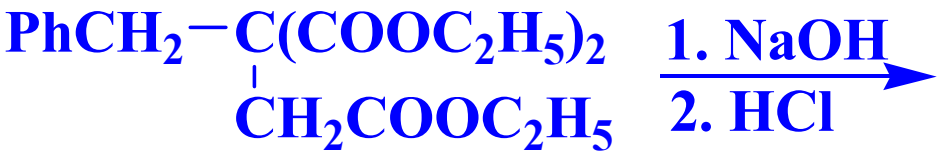
$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ RX]{1.\ NaOC_2H_5} RCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+\ 3.\ 加热]{1.\ NaOH} RCH_2COOH$$

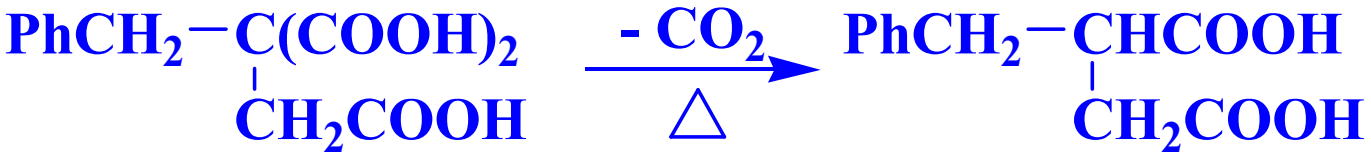
2）二酸的制备

$$2\ CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ BrCH_2CH_2Br]{1.\ 2\ NaOC_2H_5} \begin{array}{l} CH(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \end{array}$$

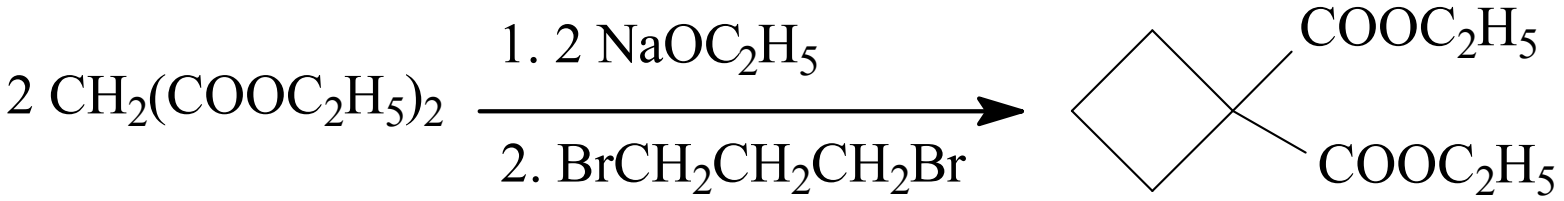
$$\xrightarrow[2.\ H_3O^+,\ 加热]{1.\ NaOH} \begin{array}{l} CH_2CH_2COOH \\ | \\ CH_2CH_2COOH \end{array}$$

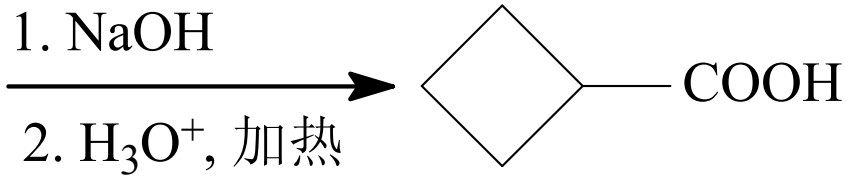

[PhCH2C(COOC2H5)2]Na+
BrCH2COOC2H5
96%


PhCH2—C(COOC2H5)2
CH2COOC2H5
1. NaOH
2. HCl

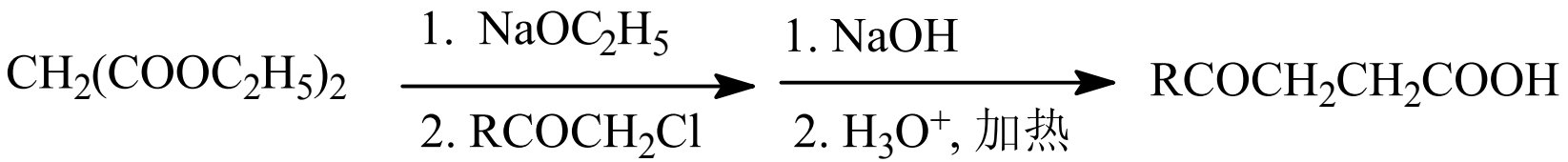

PhCH2—C(COOH)2
CH2COOH
- CO2
△
PhCH2—CHCOOH
CH2COOH

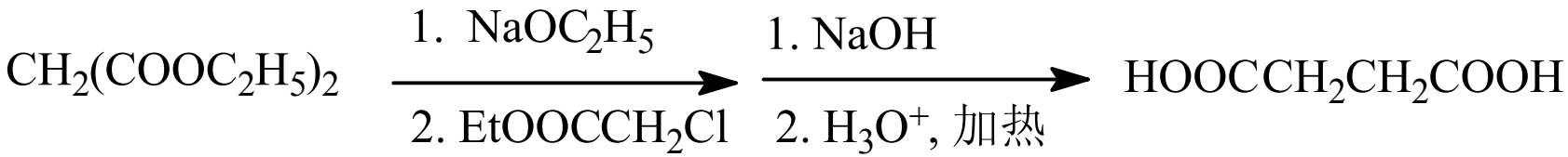
3）环烷酸的制备


2 CH2(COOC2H5)2
1. 2 NaOC2H5
2. BrCH2CH2CH2Br
COOC2H5
COOC2H5

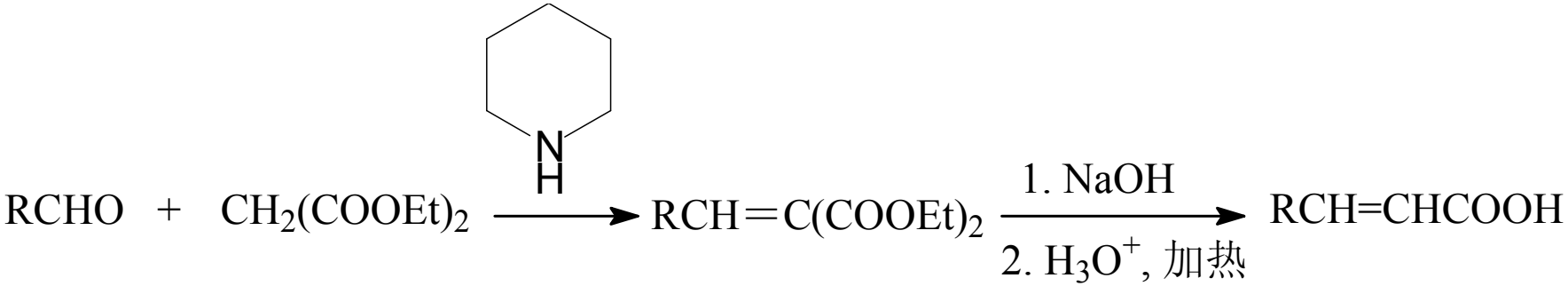

1. NaOH
2. H3O+, 加热
COOH

4）1，4-官能团化合物的制备

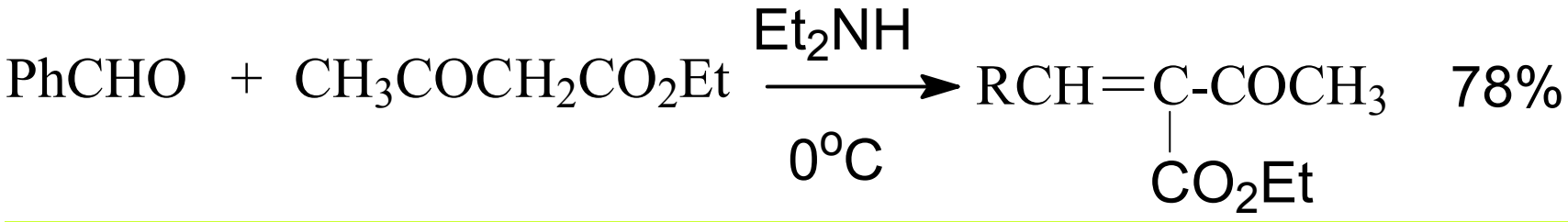


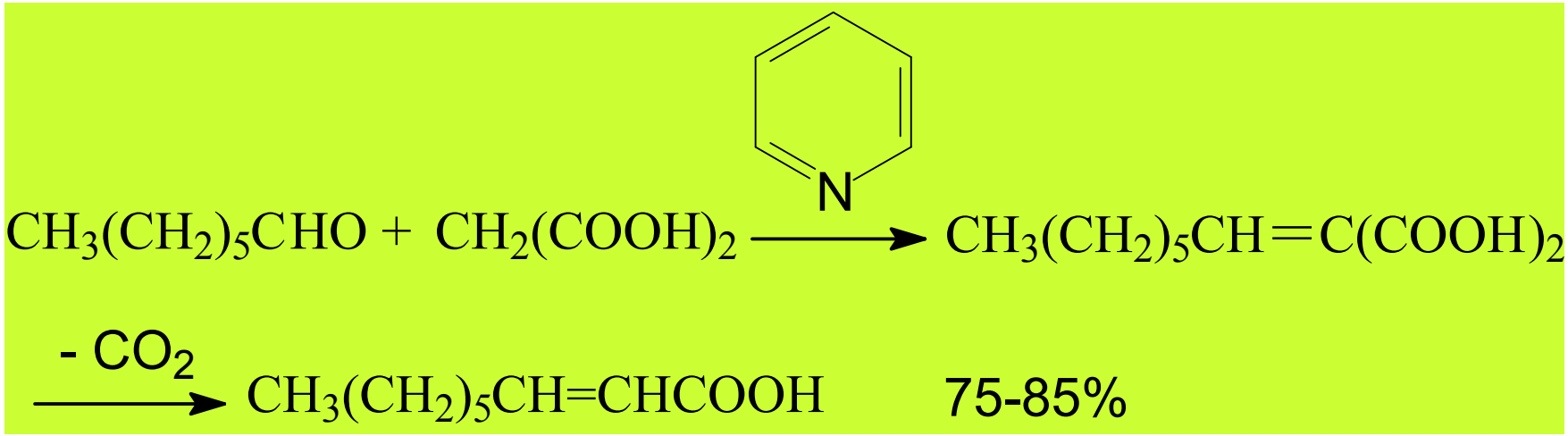


5) Knoevenagel反应



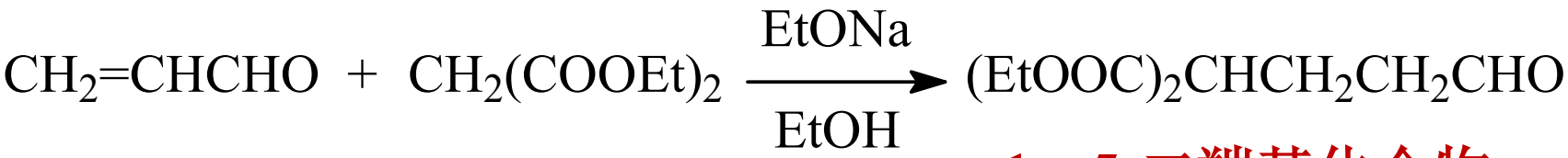
具有活泼α-H的化合物进行该反应均有较好的收率，如Y-CH_2-Y'类型的双重α-H化合物，Y, Y'=-$CO_2C_2H_5$, -CN, RCO-, -NO_2等拉电子基团。





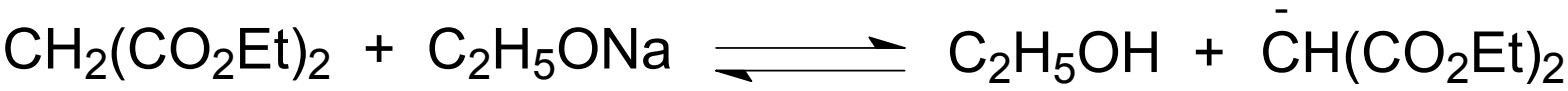
6）Michael反应

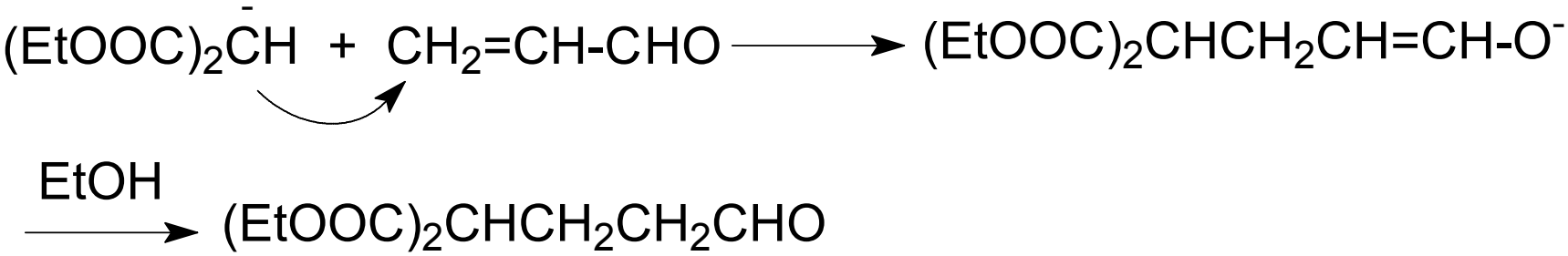
具有α-H的化合物与α, β–不饱和羰基化合物的1,4—加成，该反应叫**Michael反应**。



1，5-二羰基化合物

机理：





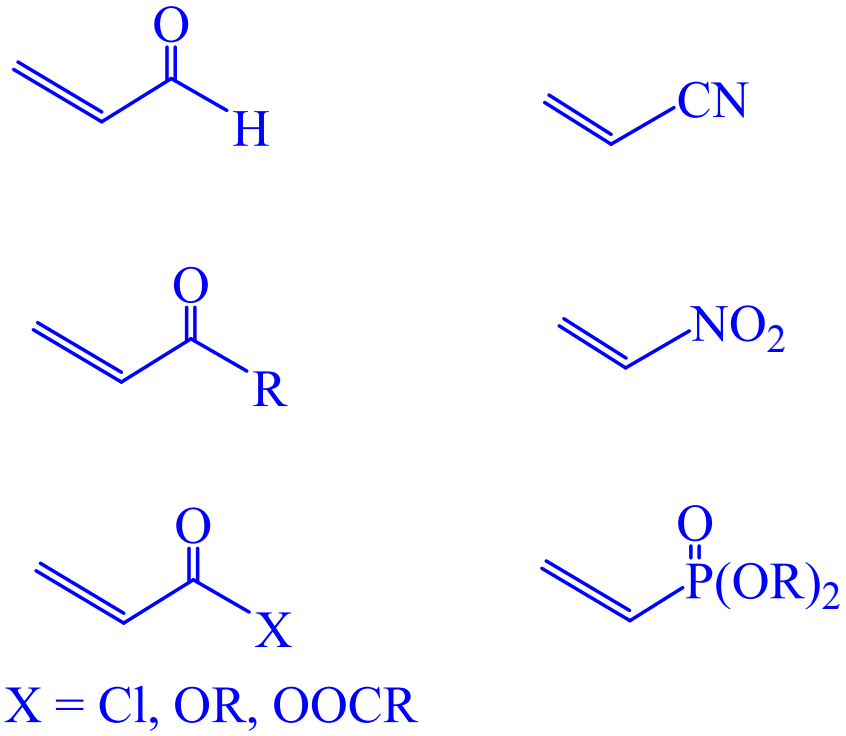
反应中常用的碱为：RONa， ROK，R_4NOH，NaOH，KOH等。

活泼α-H的化合物：$Y\text{-}CH_2\text{-}Y'$

$Y,Y'=CN, CO_2Et, COR, NO_2$等

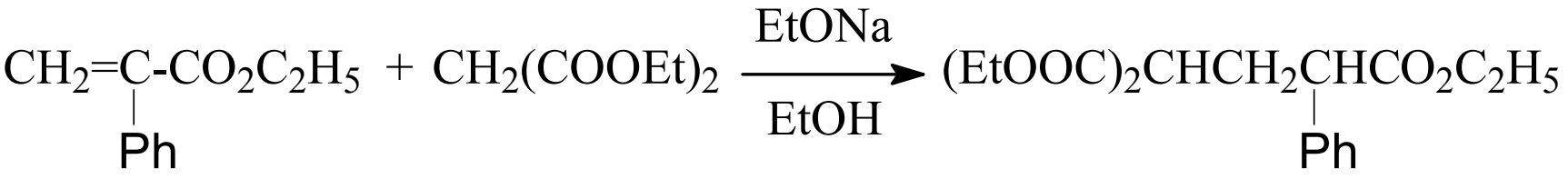
α, β–不饱和化合物： α, β–不饱和酯、醛、酮、腈等。

其它可做Michael加成受体的化合物：

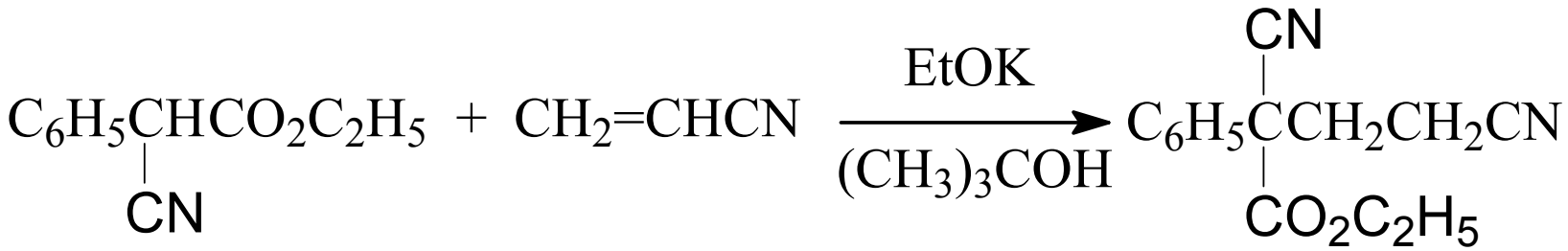


X = Cl, OR, OOCR

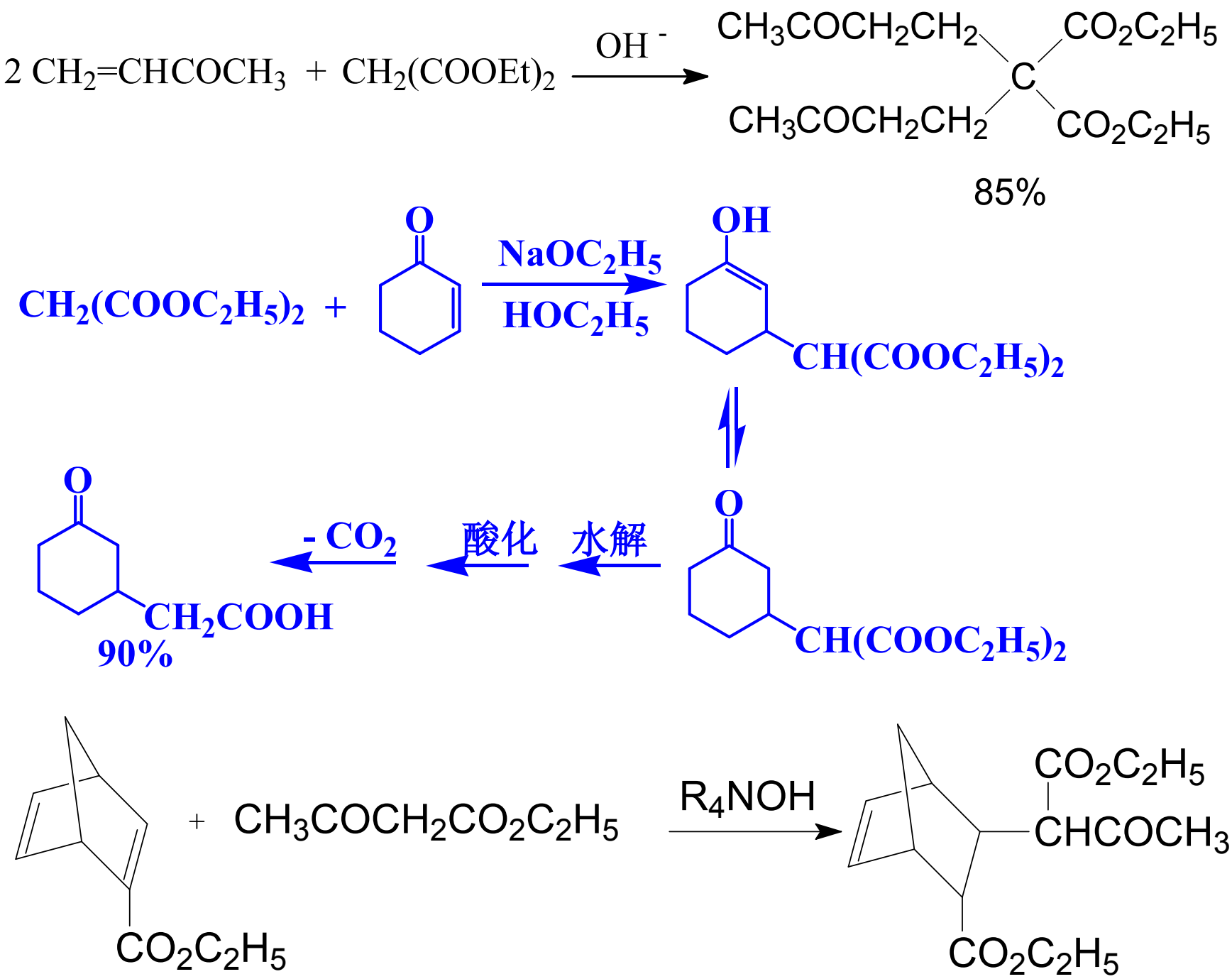
Michael加成是增长碳链的反应，在合成1,5-双官能团化合物上有重要应用。



55-66%

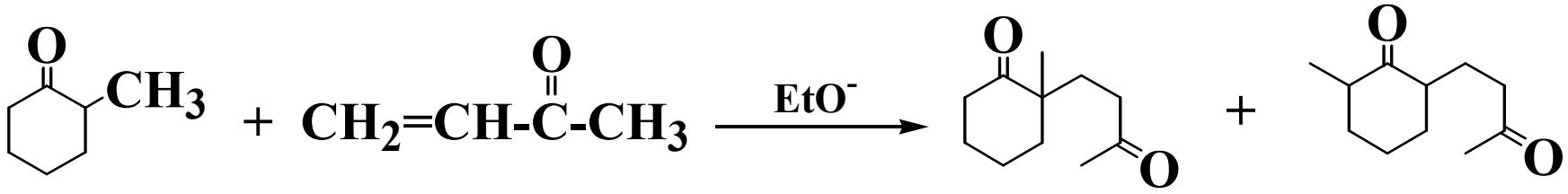


68-83%

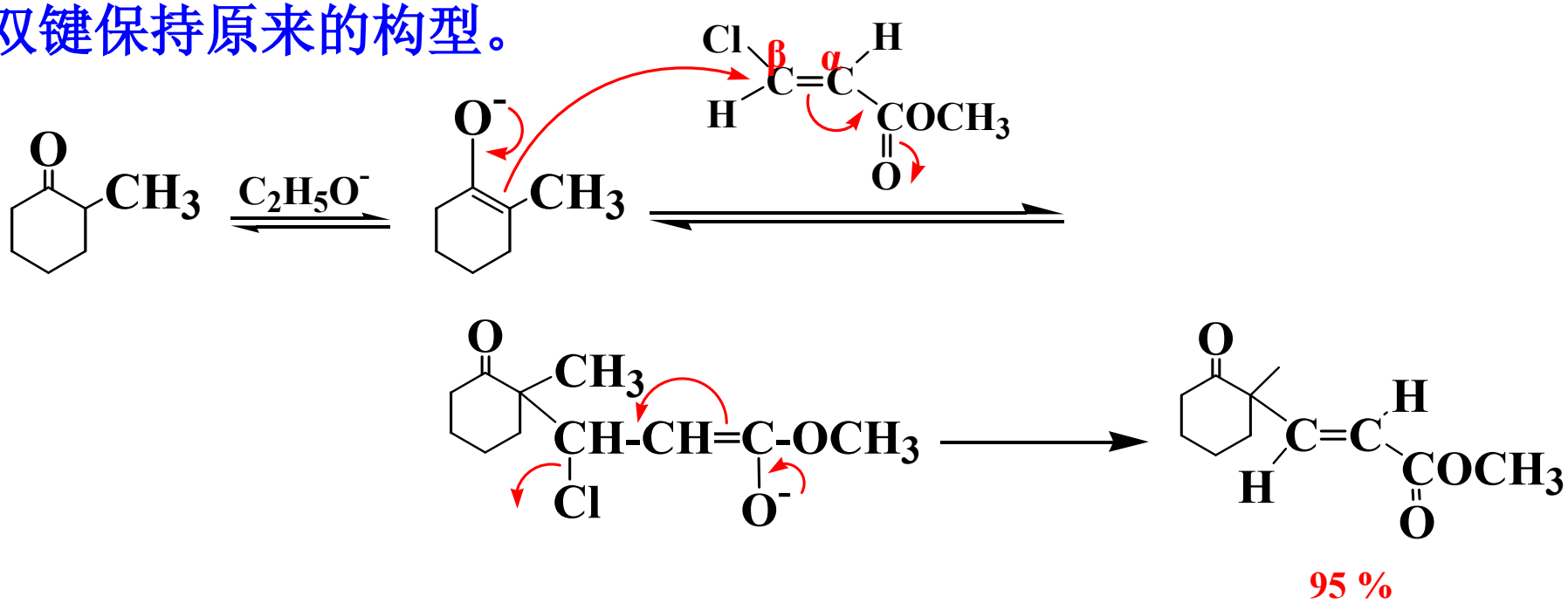

2 CH2=CHCOCH3 + CH2(COOEt)2
OH -
CH3COCH2CH2
CO2C2H5
C
CH3COCH2CH2
CO2C2H5
85%
CH2(COOC2H5)2 +
O
NaOC2H5
HOC2H5
OH
CH(COOC2H5)2
O
CH(COOC2H5)2
水解
酸化
- CO2
O
CH2COOH
90%
+ CH3COCH2CO2C2H5
CO2C2H5
R4NOH
CO2C2H5
CHCOCH3
CO2C2H5

规律：

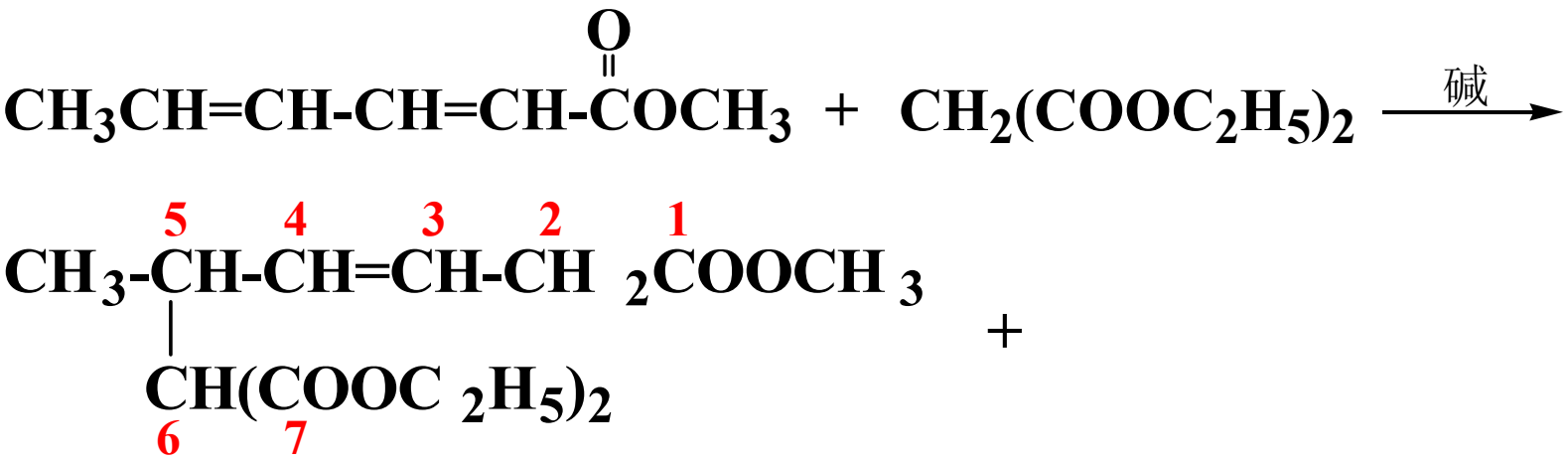
* 不对称酮进行麦克尔加成时，反应总是在多取代α -C上发生。



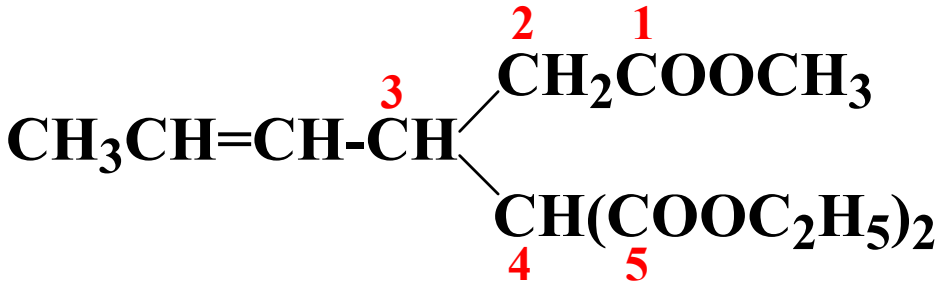
* 用β-卤代乙烯酮或β-卤代乙烯酸酯作为反应受体时，反应后，双键保持原来的构型。



* 若受体共轭体系进一步扩大，也可制备1,7-官能团化合物。

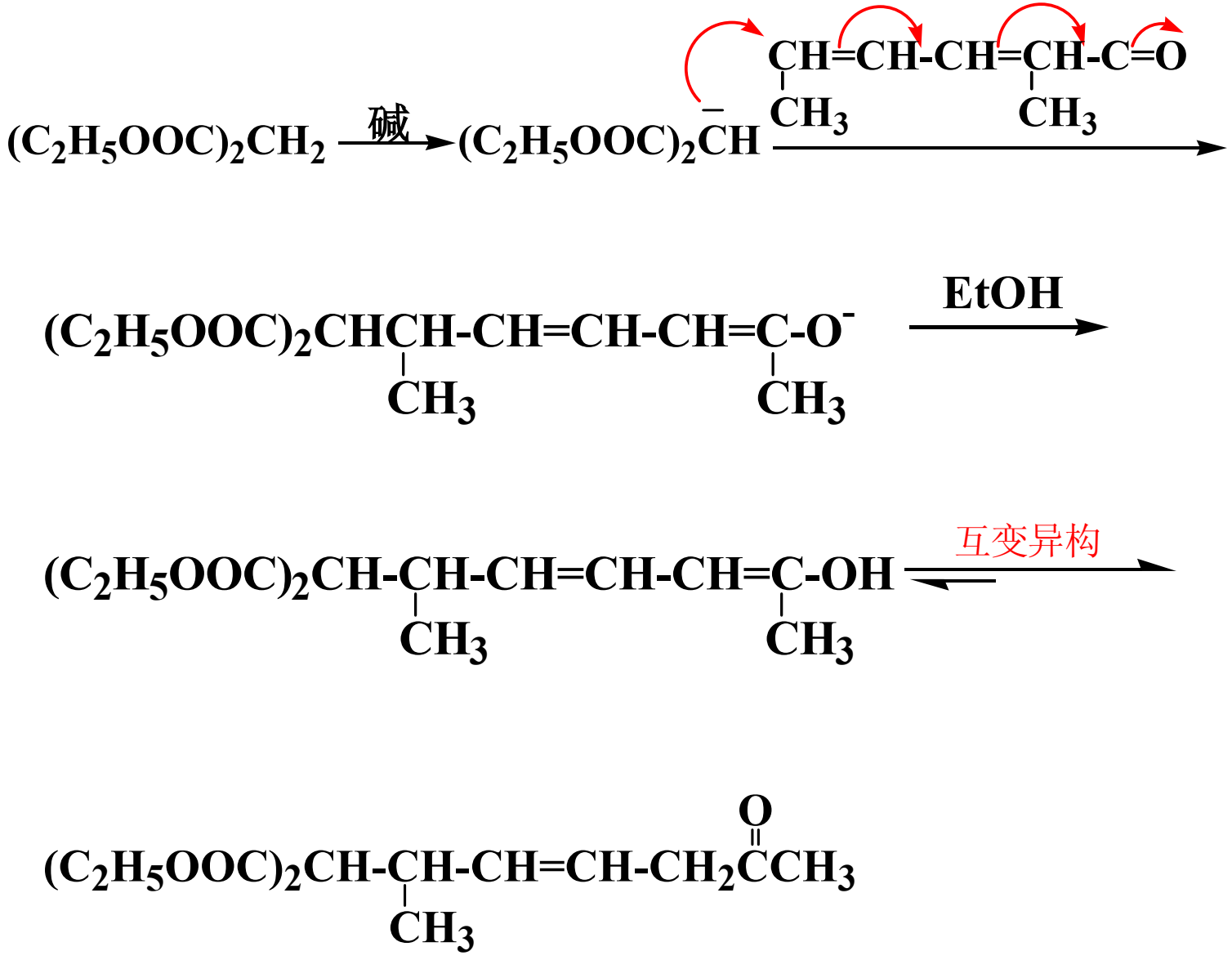


1,6-加成产物 (72 %)



1,4-加成产物 (8 %)

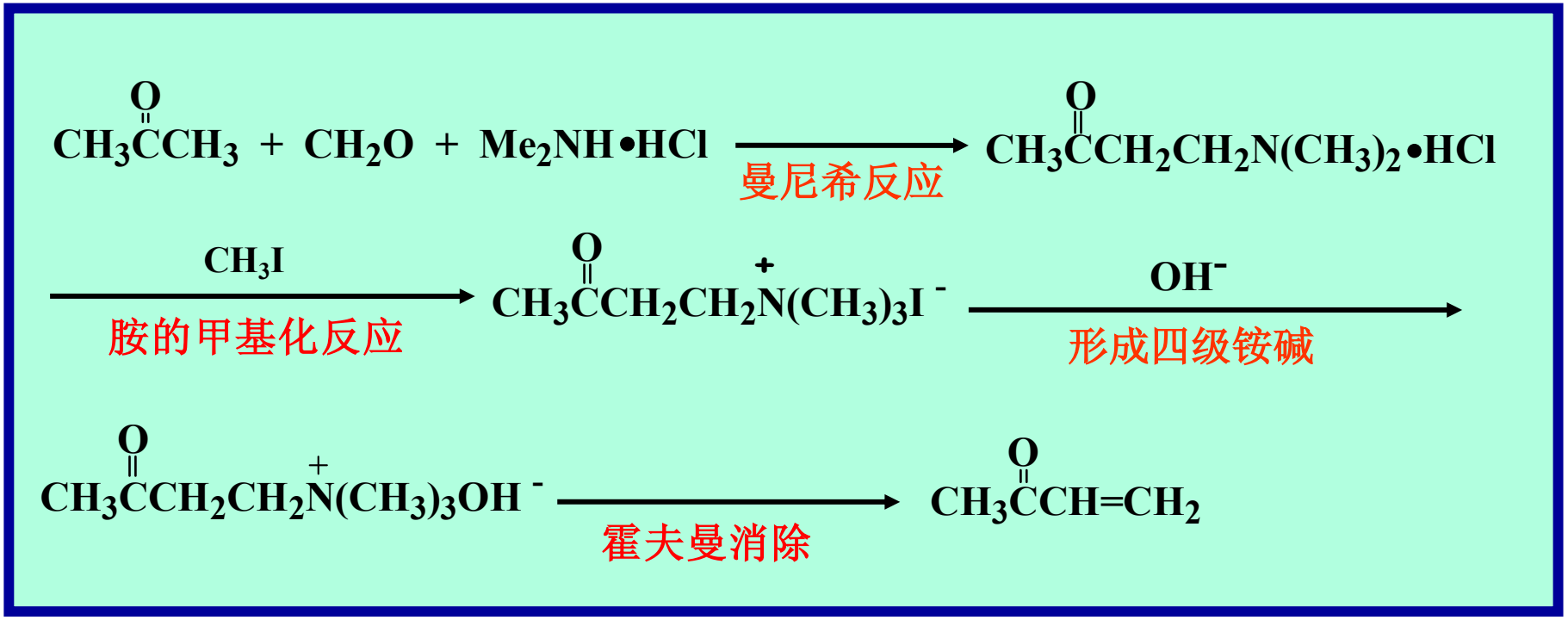
1,6-加成的反应机理


(C2H5OOC)2CH2
碱
(C2H5OOC)2CH
CH=CH-CH=CH-C=O
CH3
CH3
EtOH
(C2H5OOC)2CHCH-CH=CH-CH=C-O-
CH3
CH3
(C2H5OOC)2CH-CH-CH=CH-CH=C-OH
CH3
CH3
互变异构
O
(C2H5OOC)2CH-CH-CH=CH-CH2CCH3
CH3

制备α,β-不饱和醛酮的方法

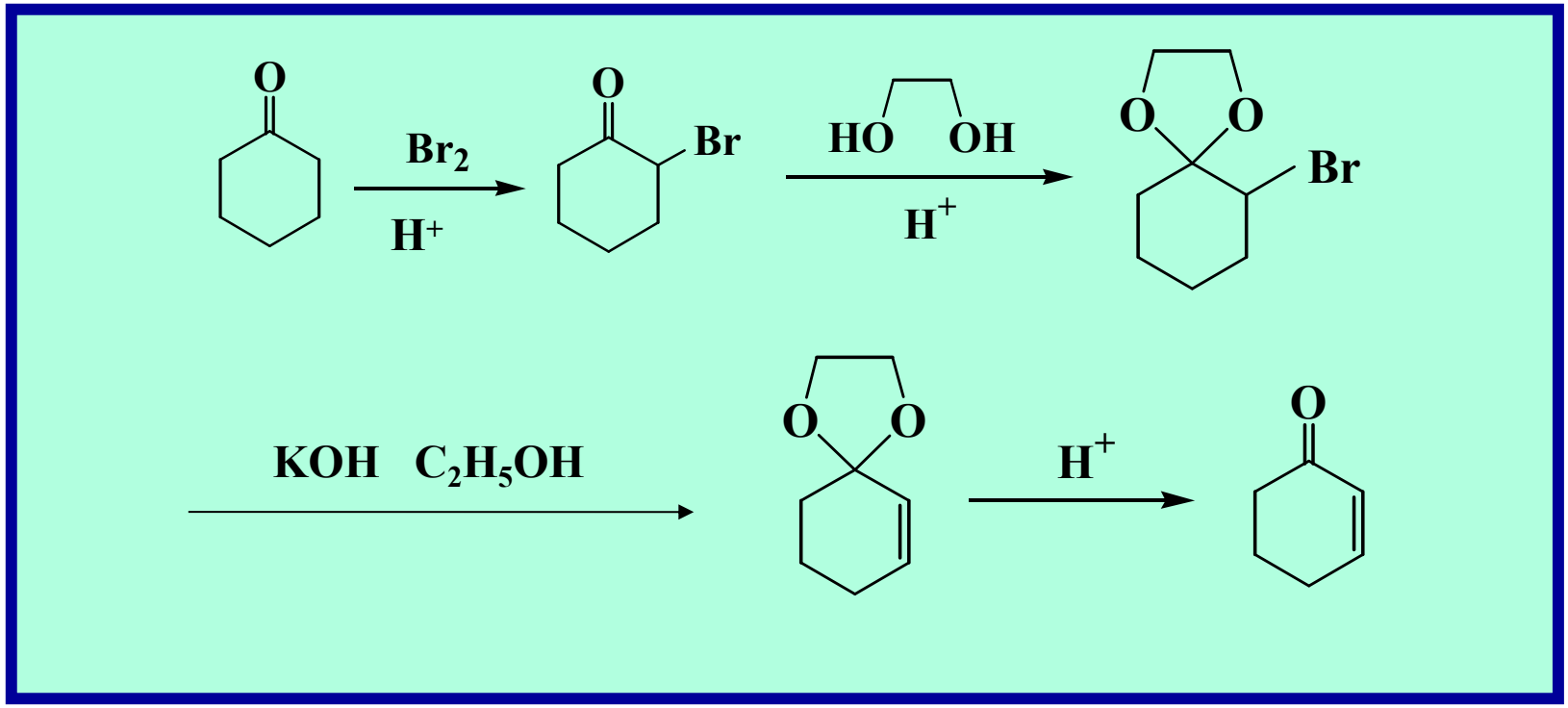
α,β-不饱和醛酮是麦克尔加成反应的重要原料，下面归纳了制备α,β-不饱和醛酮的几种方法。

A 曼尼希碱热消除法



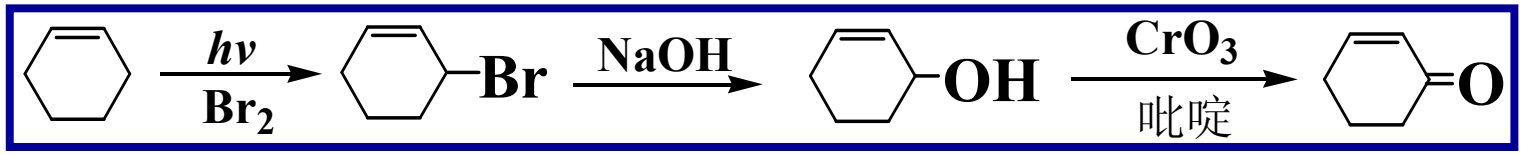
B　醇醛缩合法

C　由α-卤代酮制备

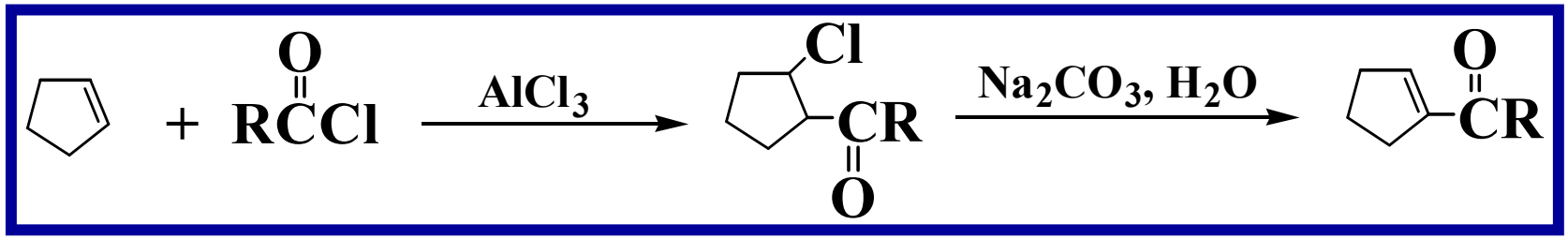


羰基不保护会发生法沃斯基重排.

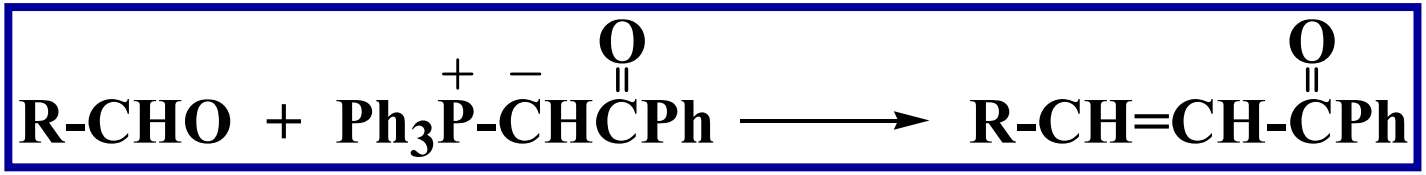
D 由α- 卤代烯制备



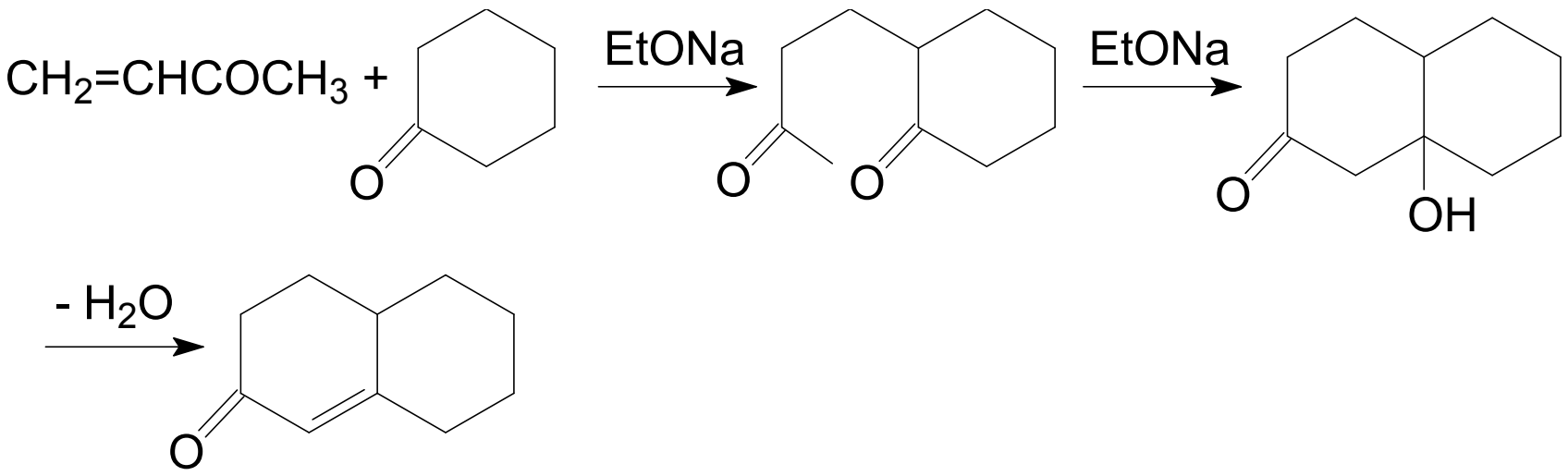
E 通过烯烃和酰卤的反应制备



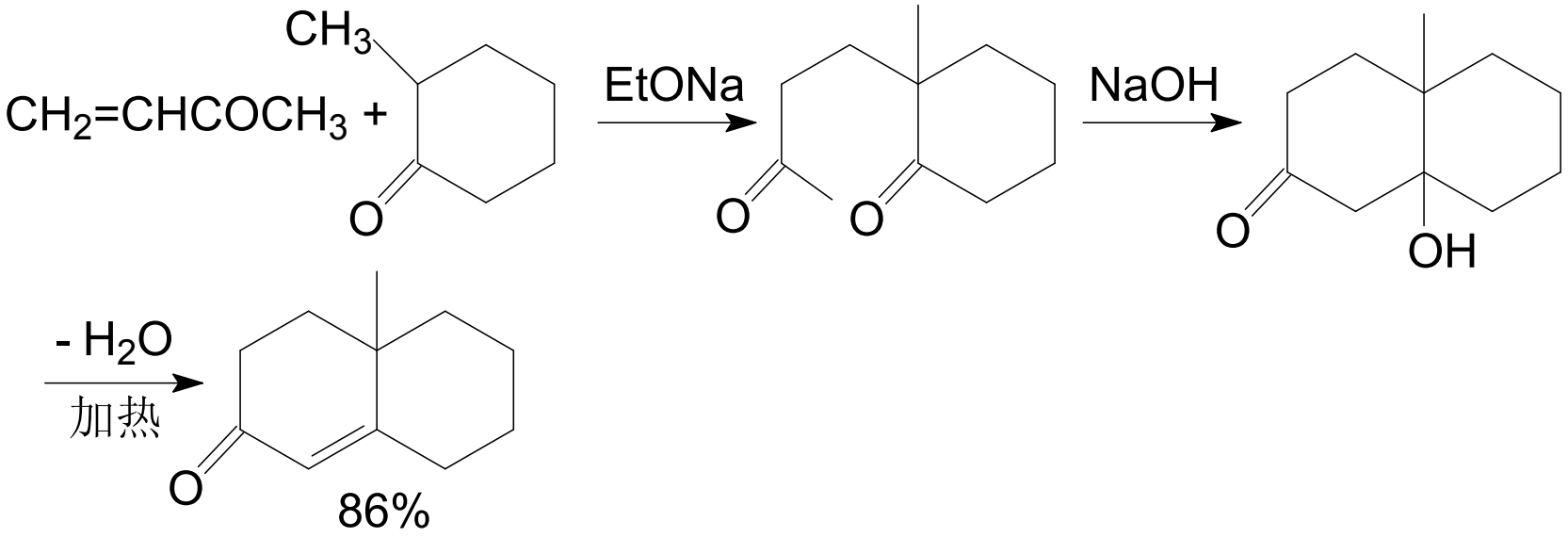
F 通过魏悌息反应来制备



Michael反应的另一重要用途是用来合成环状化合物，称为Robinson关环。

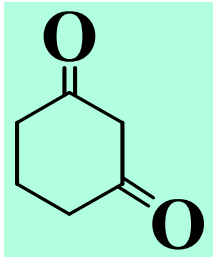


Robinson关环反应常用于甾族化合物的全合成，甾族化合物具有上述环状的骨架结构，此方法可有效的引入甾族体系所特有的角甲基，这是它成功的关键。

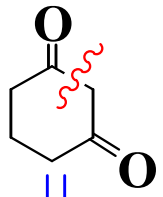


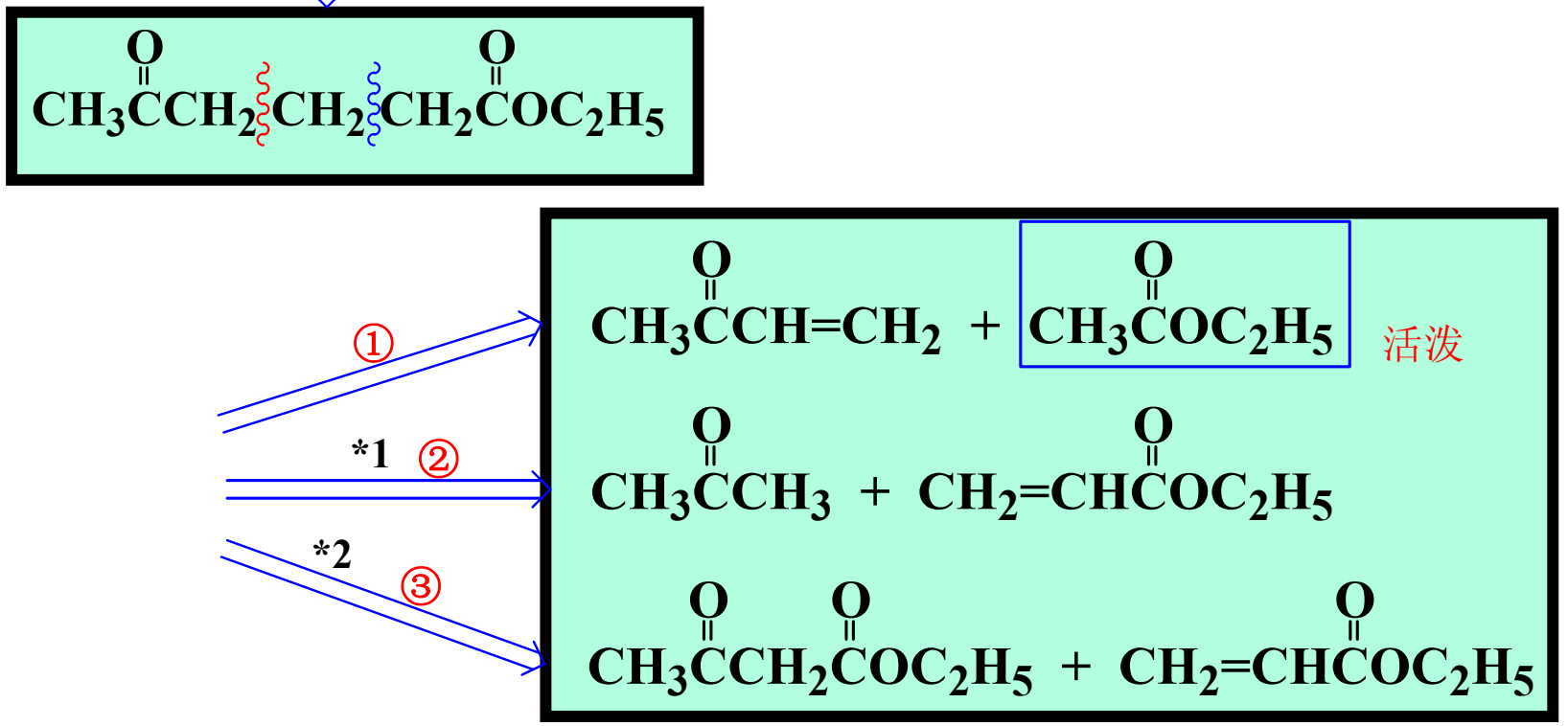
应用：

例1． 选用合适的原料合成



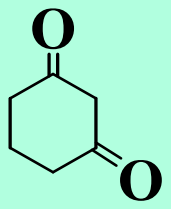
剖　析





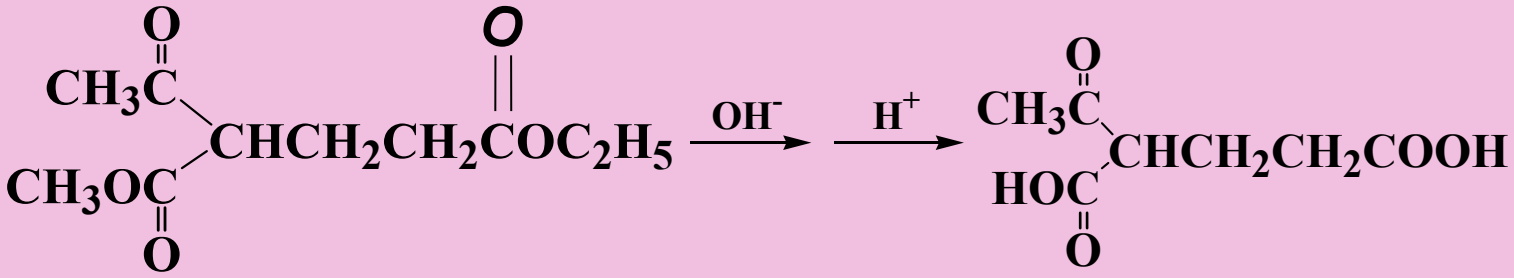
合 成

*1 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_2{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow[EtOH]{NaOEt}$

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{EtONa}$ 

合 成

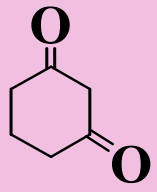
*2 $CH_3COCH_2COC_2H_5 + CH_2=CHCOC_2H_5 \xrightarrow[EtOH]{EtONa}$



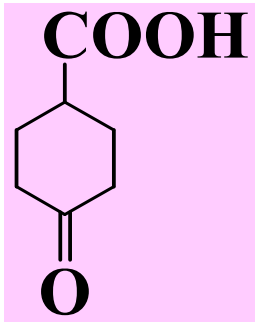
$\xrightarrow[\triangle]{-CO_2}$ $CH_3COCH_2CH_2CH_2COH$ $\xrightarrow[H^+]{EtOH}$

~160°C

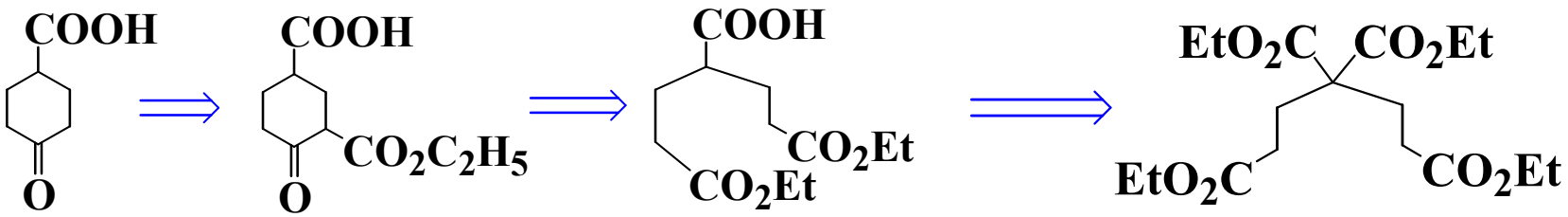
$CH_3COCH_2CH_2CH_2COC_2H_5 \xrightarrow{EtONa}$

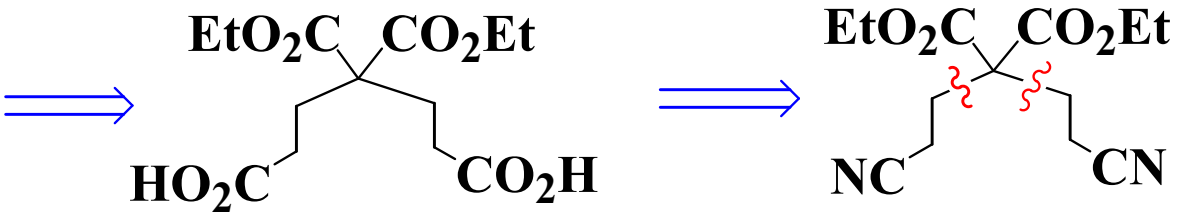


例2. 选用合适的原料合成



剖析





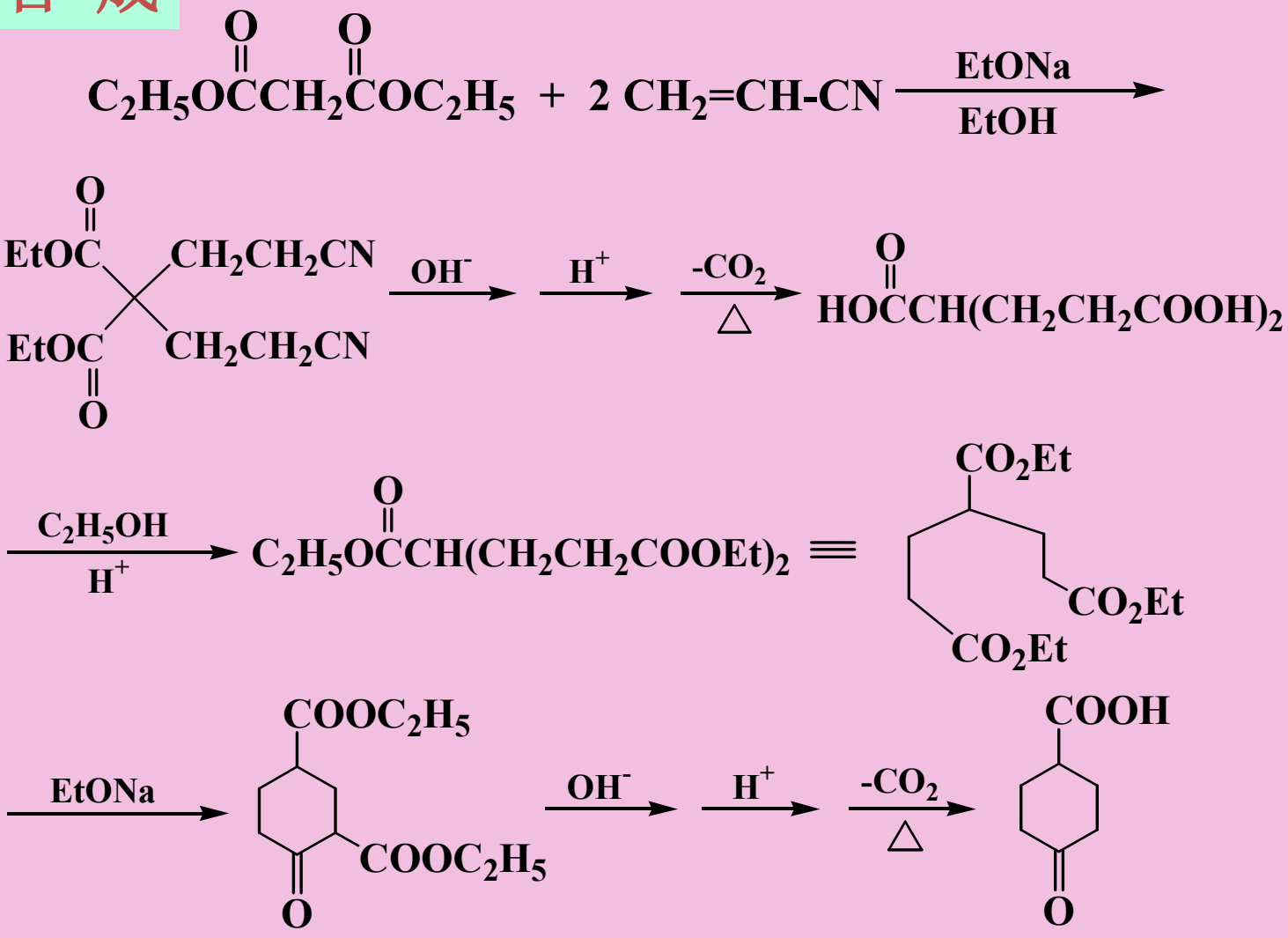
$Et_2O_2CCH_2CO_2Et$

\+

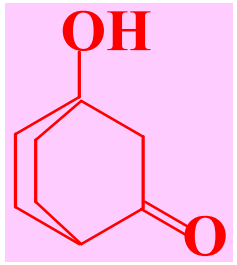
2 CH_2=CH-CN

合成路线

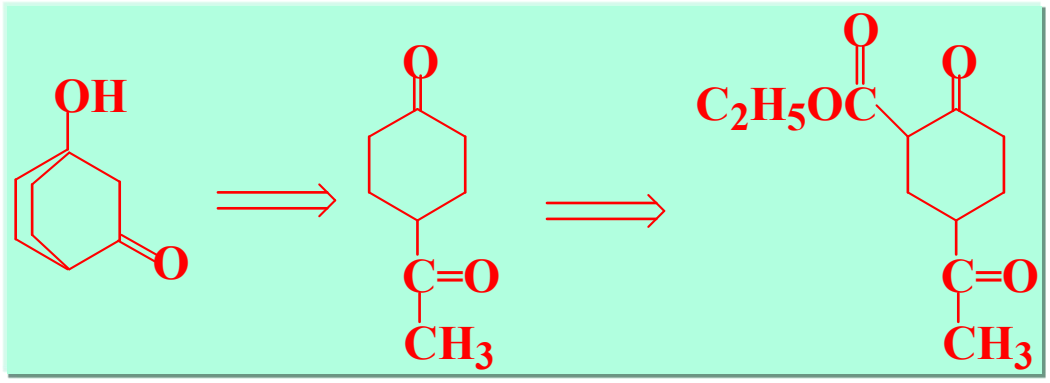
合 成

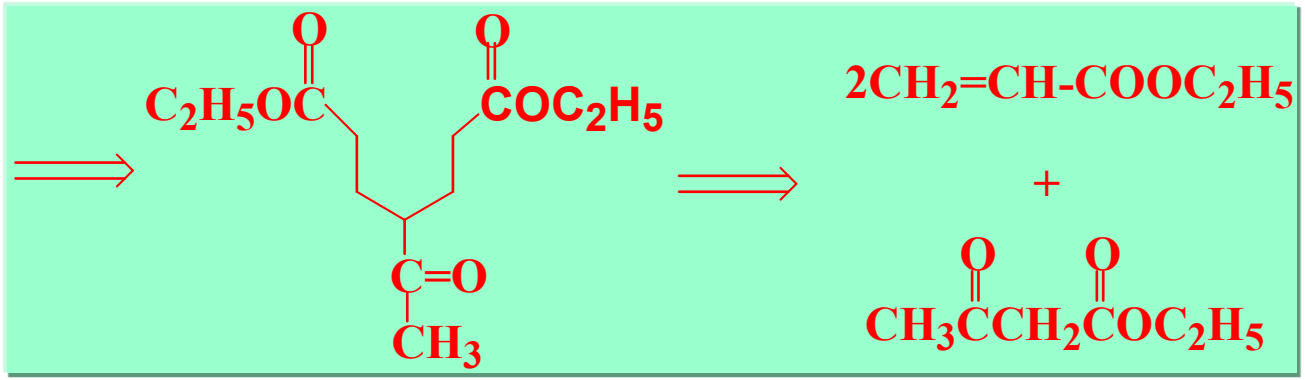

C2H5OCCH2COC2H5 + 2 CH2=CH-CN
EtONa
EtOH
EtOC
CH2CH2CN
EtOC
CH2CH2CN
OH-
H+
-CO2
△
HOCCH(CH2CH2COOH)2
C2H5OH
H+
C2H5OCCH(CH2CH2COOEt)2
CO2Et
CO2Et
CO2Et
EtONa
COOC2H5
COOC2H5
OH-
H+
-CO2
△
COOH

例3. 选用合适的原料合成

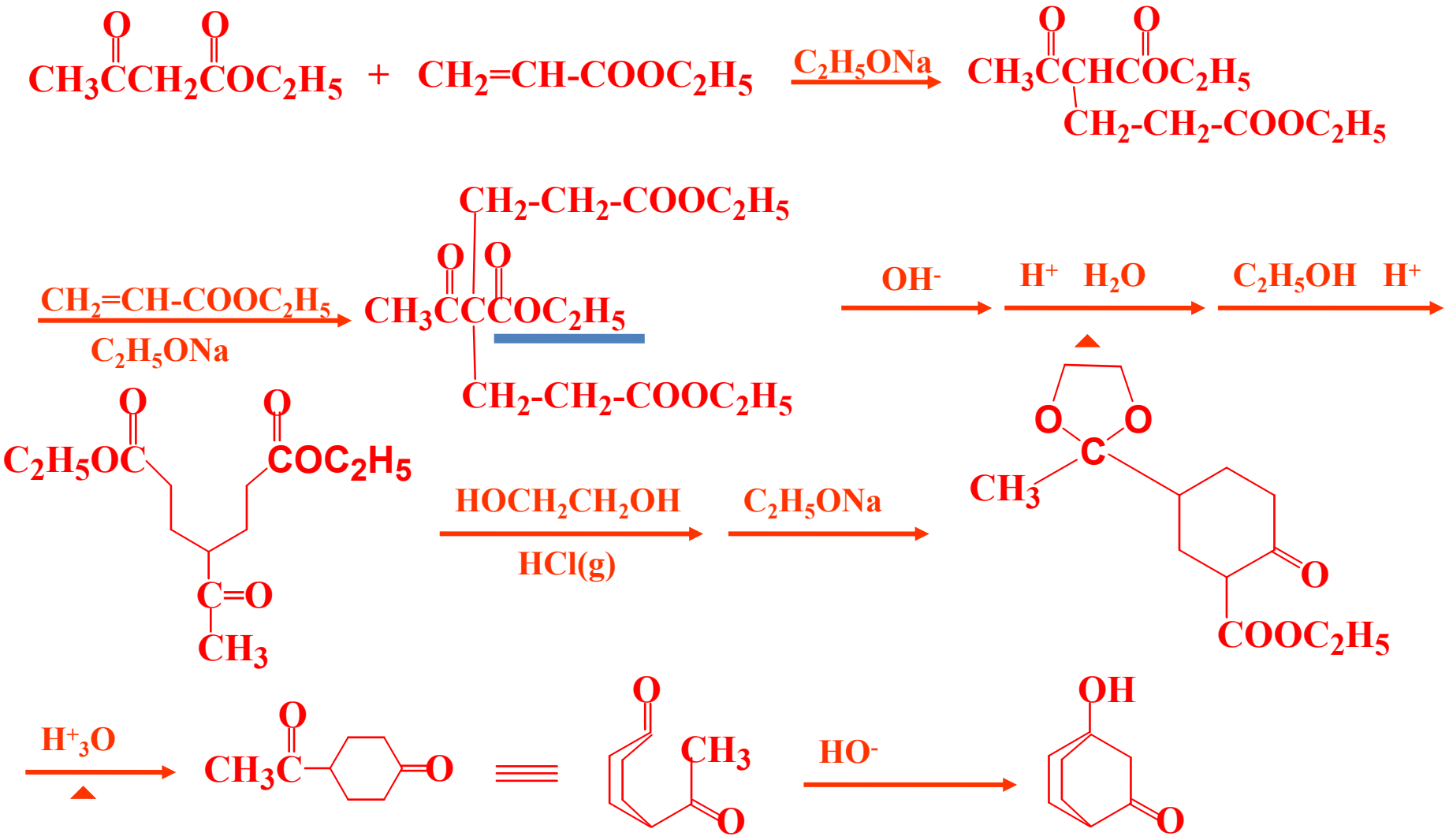


剖 析

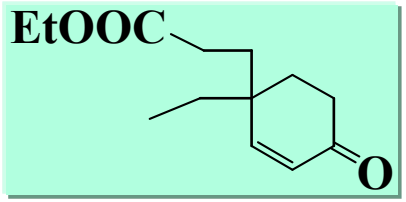




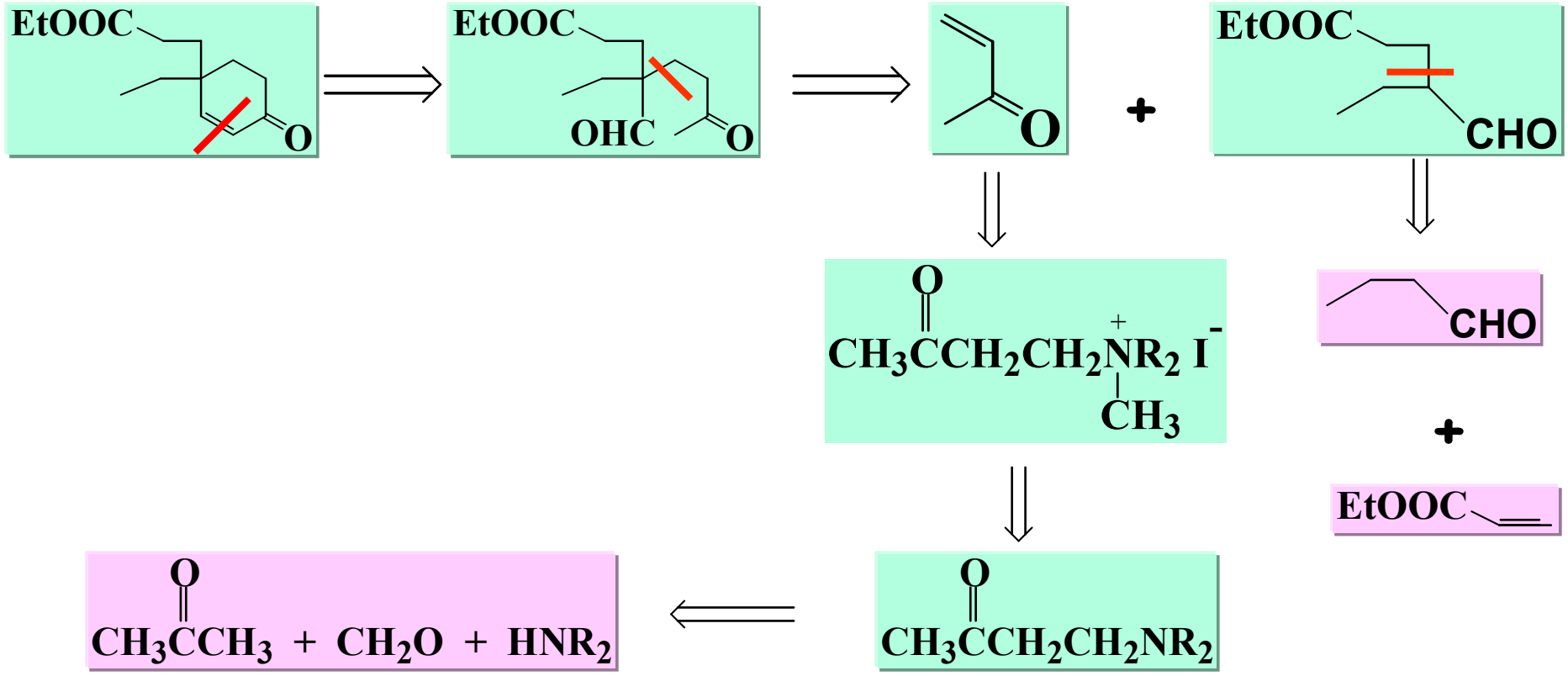
合 成


CH3CCH2COC2H5 + CH2=CH-COOC2H5
C2H5ONa
CH3CCHCOC2H5
CH2-CH2-COOC2H5
CH2=CH-COOC2H5
C2H5ONa
CH3CCCOC2H5
CH2-CH2-COOC2H5
CH2-CH2-COOC2H5
OH-
H+ H2O
C2H5OH H+
C2H5OC
COC2H5
C=O
CH3
HOCH2CH2OH
HCl(g)
C2H5ONa
O
O
C
CH3
O
COOC2H5
H+3O
CH3C
O
CH3
O
HO-
OH
O

例4. 选用合适的原料合成



剖　析

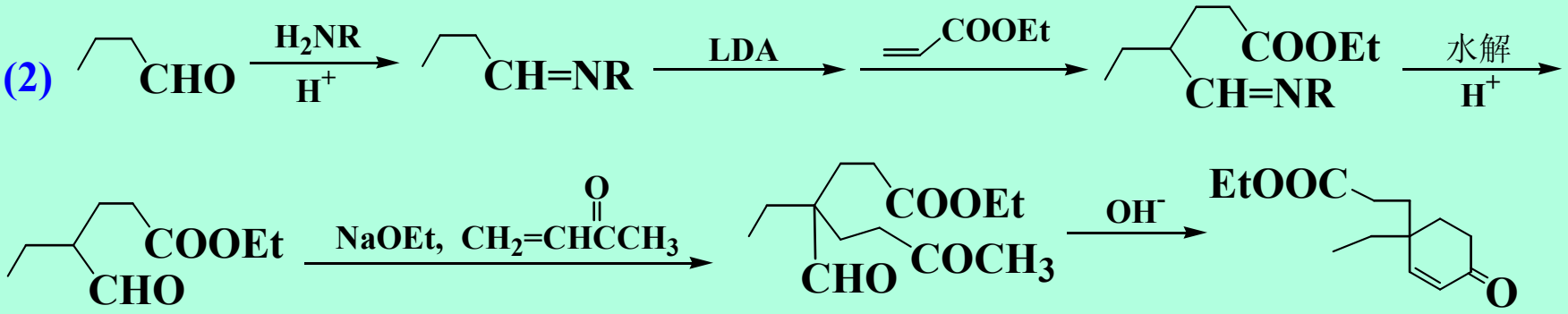


合成

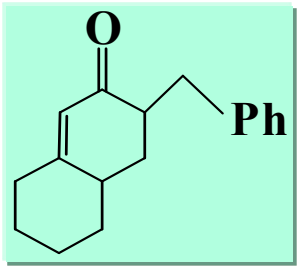
(1) $CH_3COCH_3 + HCHO + HNR_2 \xrightarrow{HCl} CH_3COCH_2CH_2NR_2 \xrightarrow{CH_3I}$

$CH_3COCH_2CH_2\overset{+}{N}R_2(CH_3)\ I^- \xrightarrow{OH^-} CH_3COCH{=}CH_2 + R_2NCH_3 + I^- + H^+$

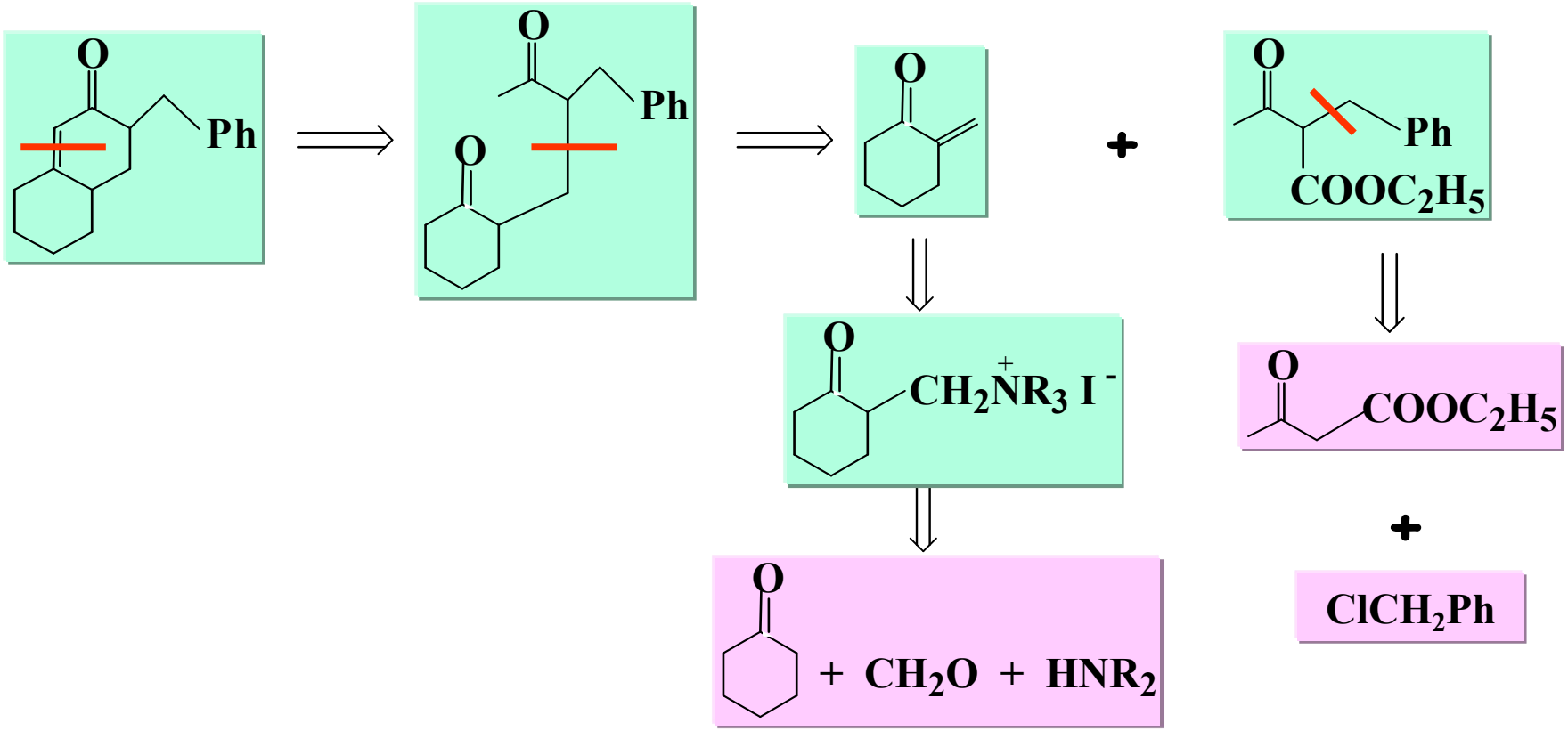
(2)



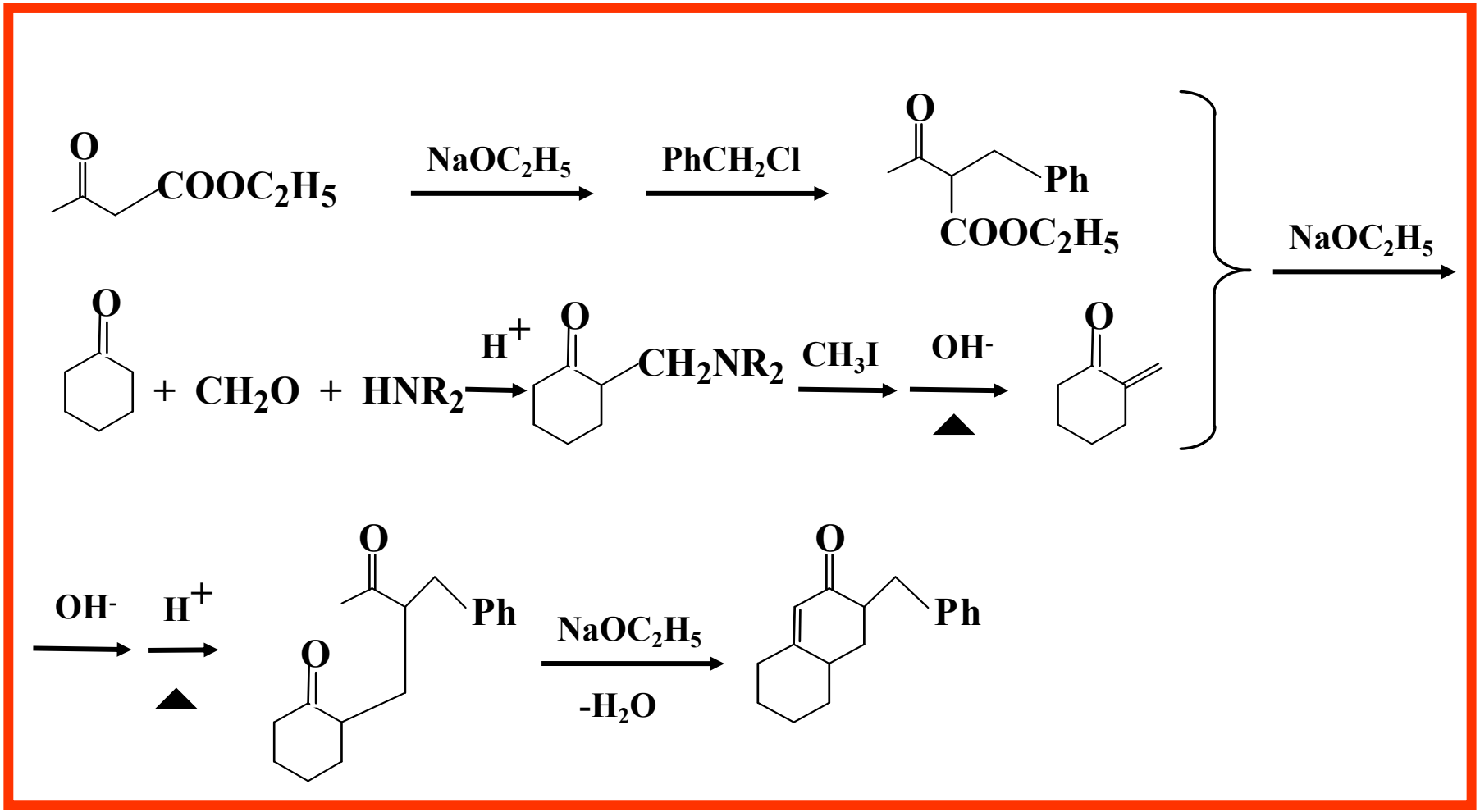
例5. 选用合适的原料合成



剖　　析



合成：


O
COOC2H5
NaOC2H5
PhCH2Cl
Ph
COOC2H5
NaOC2H5
O
+ CH2O + HNR2
H+
O
CH2NR2
CH3I
OH-
O
OH-
H+
O
O
Ph
NaOC2H5
-H2O
O
Ph

四、与酯缩合、酯的烷基化、酰基化相类似的反应

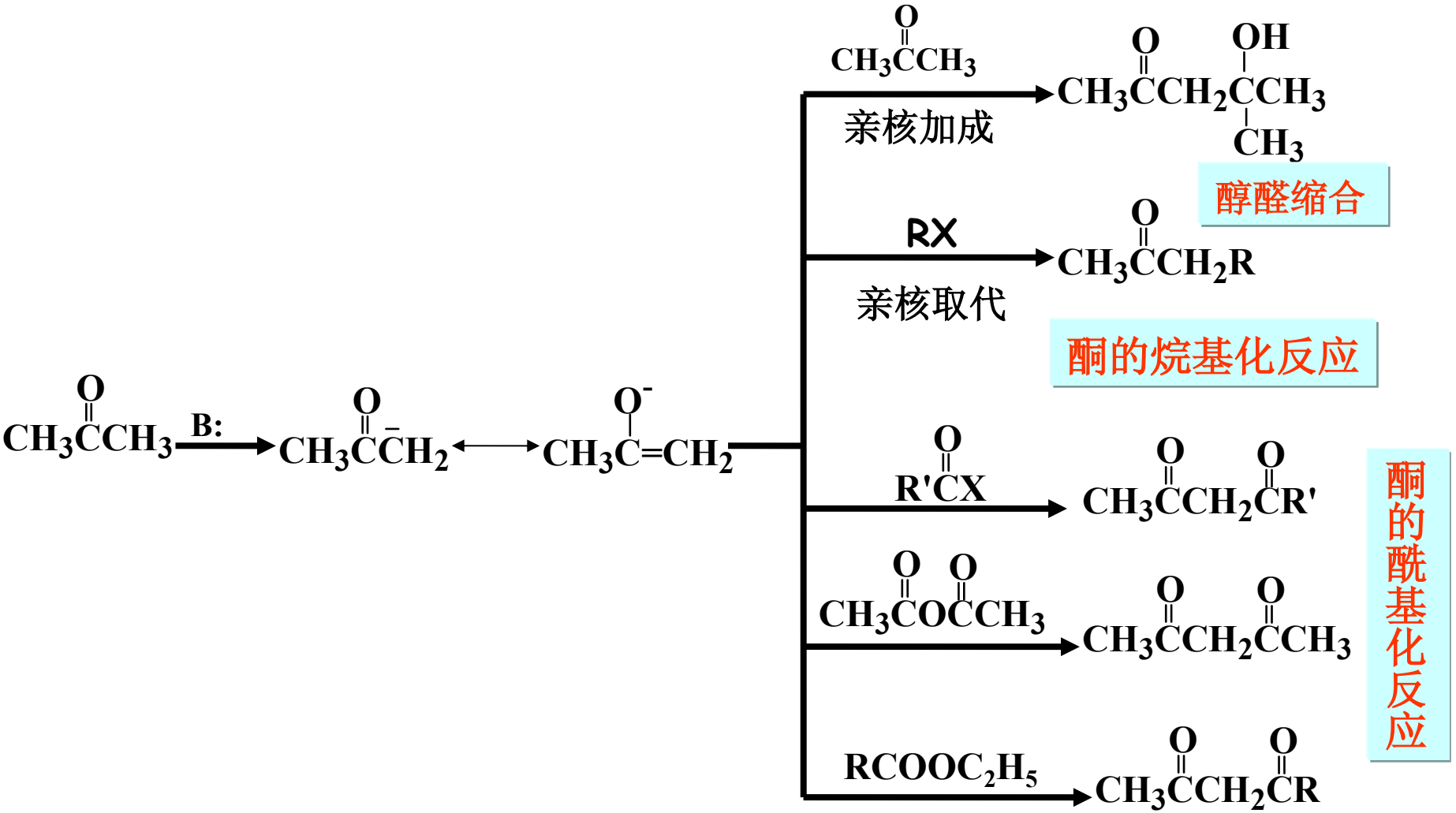
1、 酮的类似反应总述

2、 酮的烃基化反应

3、 酮的酰基化反应

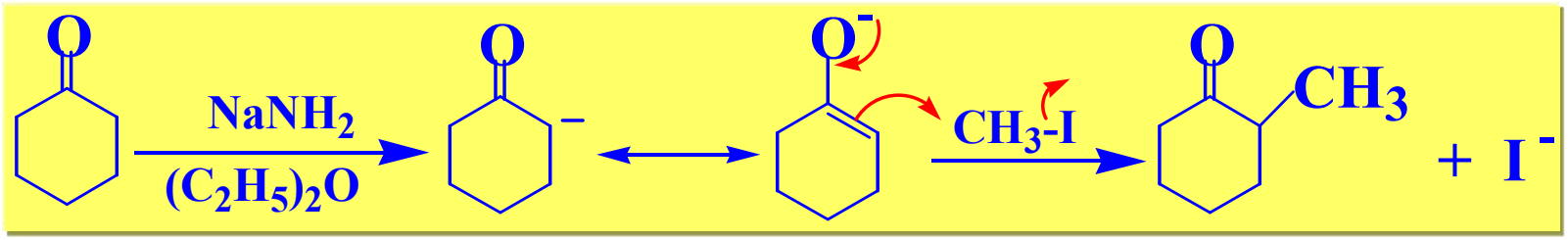
4、 醛的烃基化反应

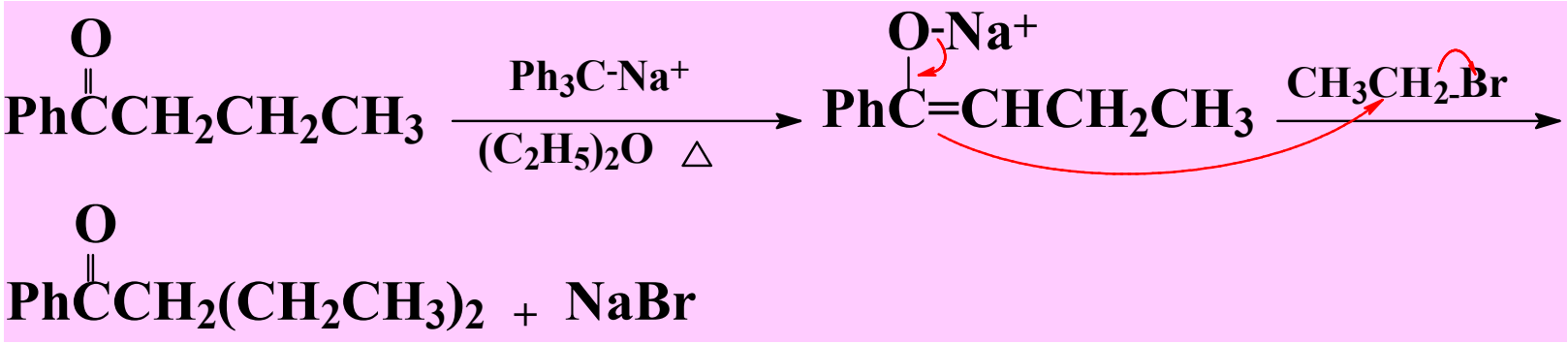
1、酮的类似反应总述


CH3CCH3
O
B:
CH3CCH2
CH3C=CH2
O-
亲核加成
CH3CCH2CCH3
OH
CH3
醇醛缩合
RX
CH3CCH2R
亲核取代
酮的烷基化反应
R'CX
CH3CCH2CR'
CH3COCCH3
CH3CCH2CCH3
RCOOC2H5
CH3CCH2CR
酮的酰基化反应

2、酮的烃基化反应

1）只有一种α-H的酮的烃基化反应

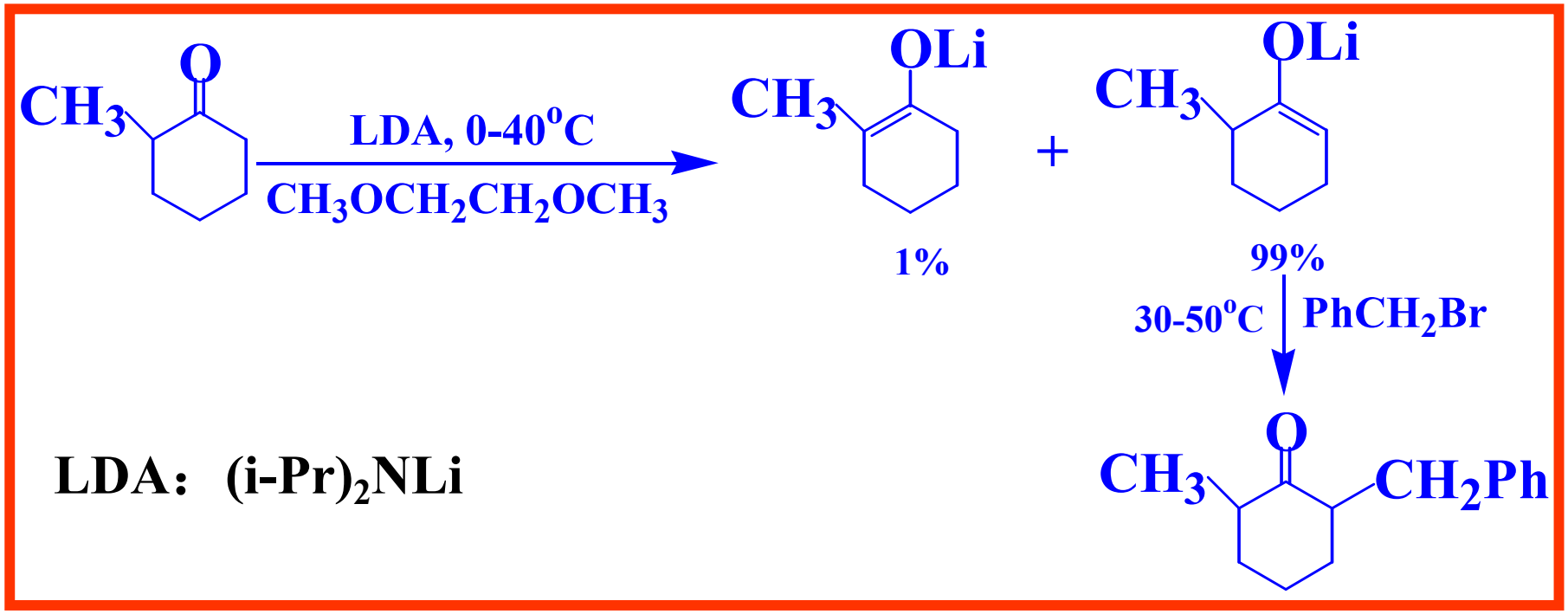




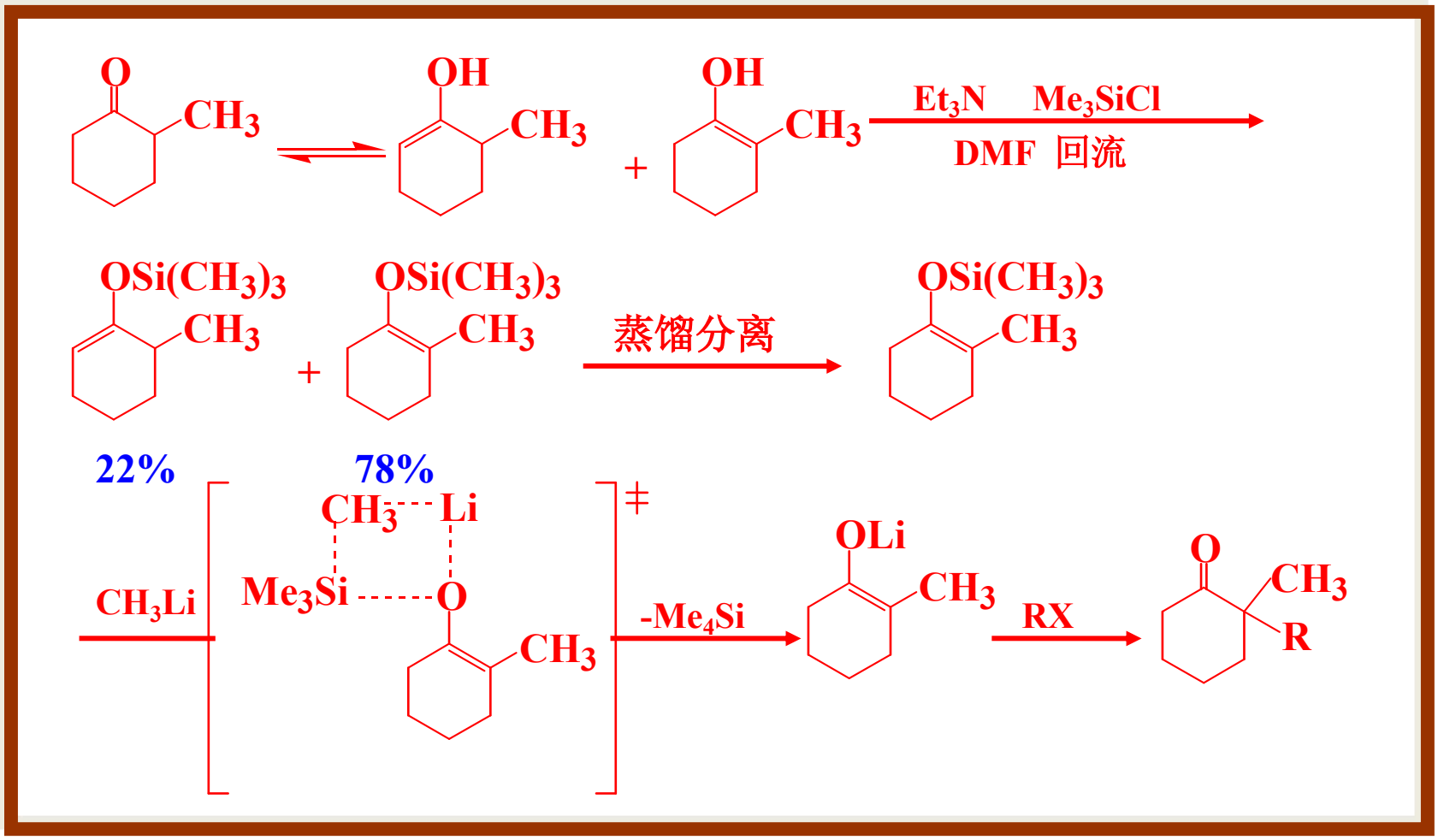
* 为了在反应中抑制Aldol反应(羟醛缩合)，使用强碱（如$NaNH_2$、Ph_3CNa、NaH）将反应物迅速地全部变为碳负离子。
* 反应要在非质子溶剂中进行。
* 烷基化反应主要在碳端发生（C亲核性强）。

2）有两种α-H的不对称酮的烃基化反应

A、用LDA处理，得动力学控制产物



B、用三甲基氯硅烷和锂盐处理，得热力学控制产物



3、酮的酰基化反应

A. 酮酯缩合是可逆的，酮与酰卤、酸酐的反应是不可逆的。

B. 酸酐、酰卤和空阻大的酯要用强碱催化，在非质子溶剂中进行反应。

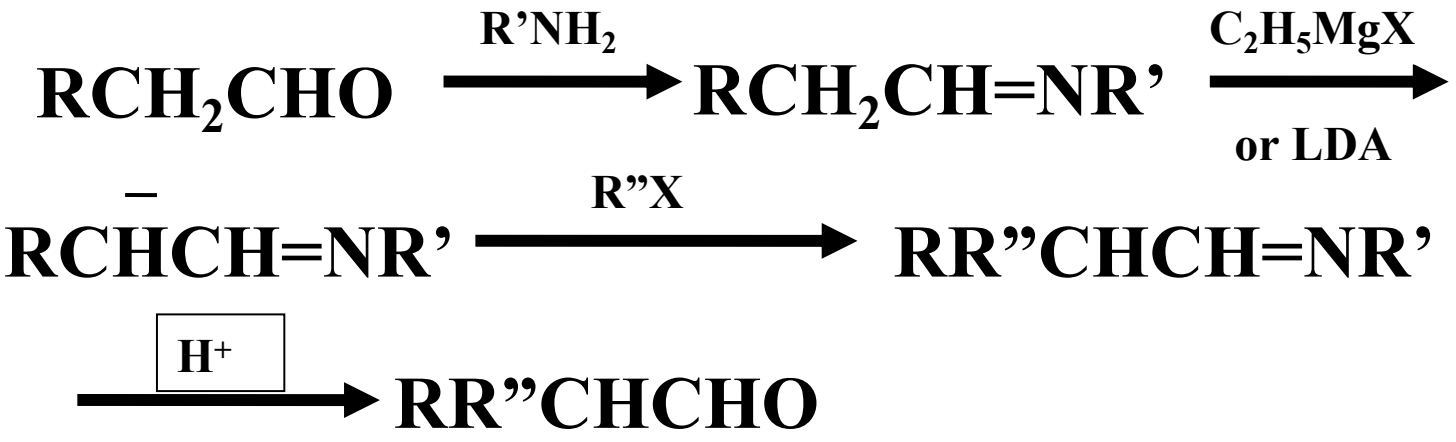
C. 烯醇负离子是两位负离子，要使酰基化反应在碳端发生，烯醇负离子必须过量。

D. 对于不对称酮，有热力学控制与动力学控制两种酰基化产物，通常，空阻大的碱、强碱、低温、非质子溶剂有利于动力学产物产生。

4、醛的烃基化反应

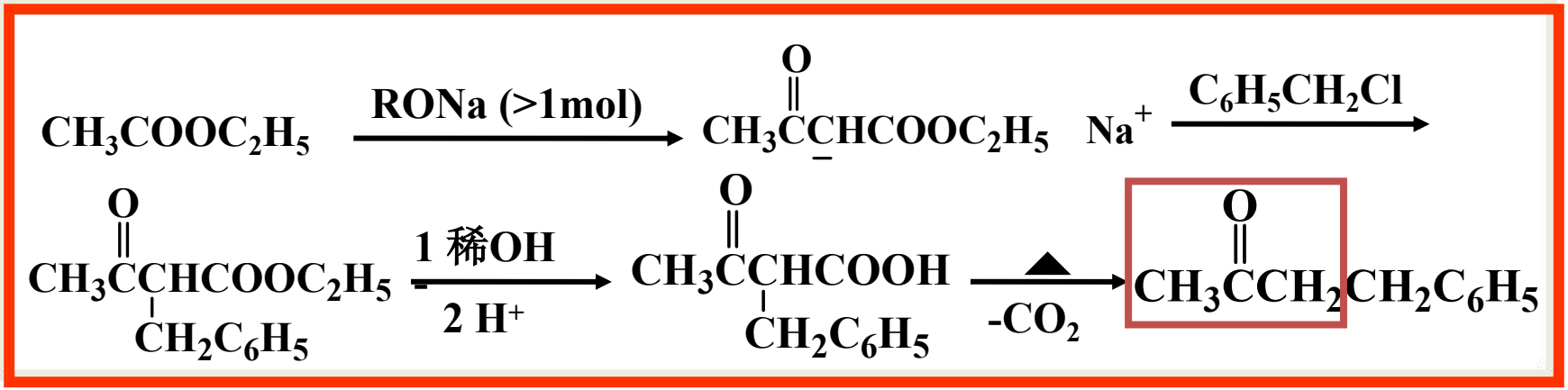
醛在碱性条件下，易发生羟醛缩合反应，所以很难使它通过负碳离子直接发生烷基化、酰基化反应。

但如能在反应前将醛基予以保护，则烷基化反应还是可以发生的。

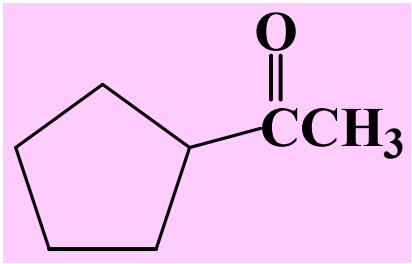


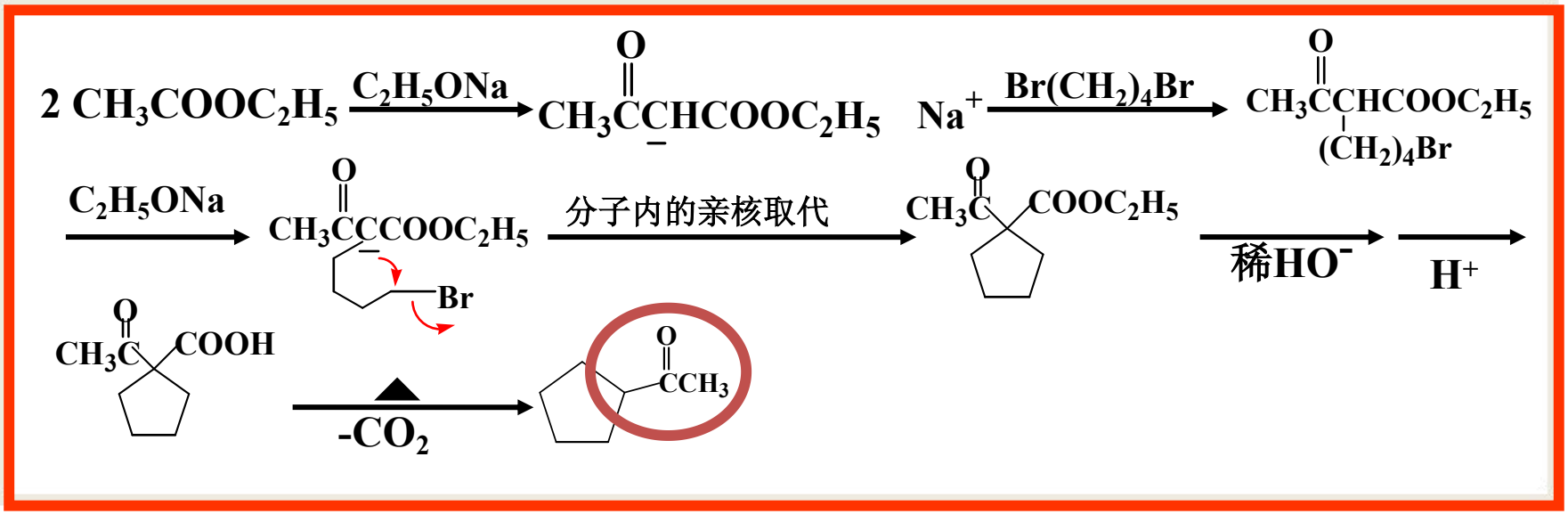
五、β-二羰基化合物在合成中的应用

例 1: 以乙酸乙酯为原料合成4-苯基-2-丁酮

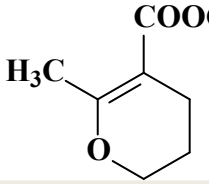
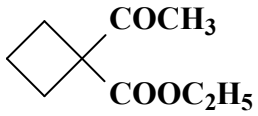


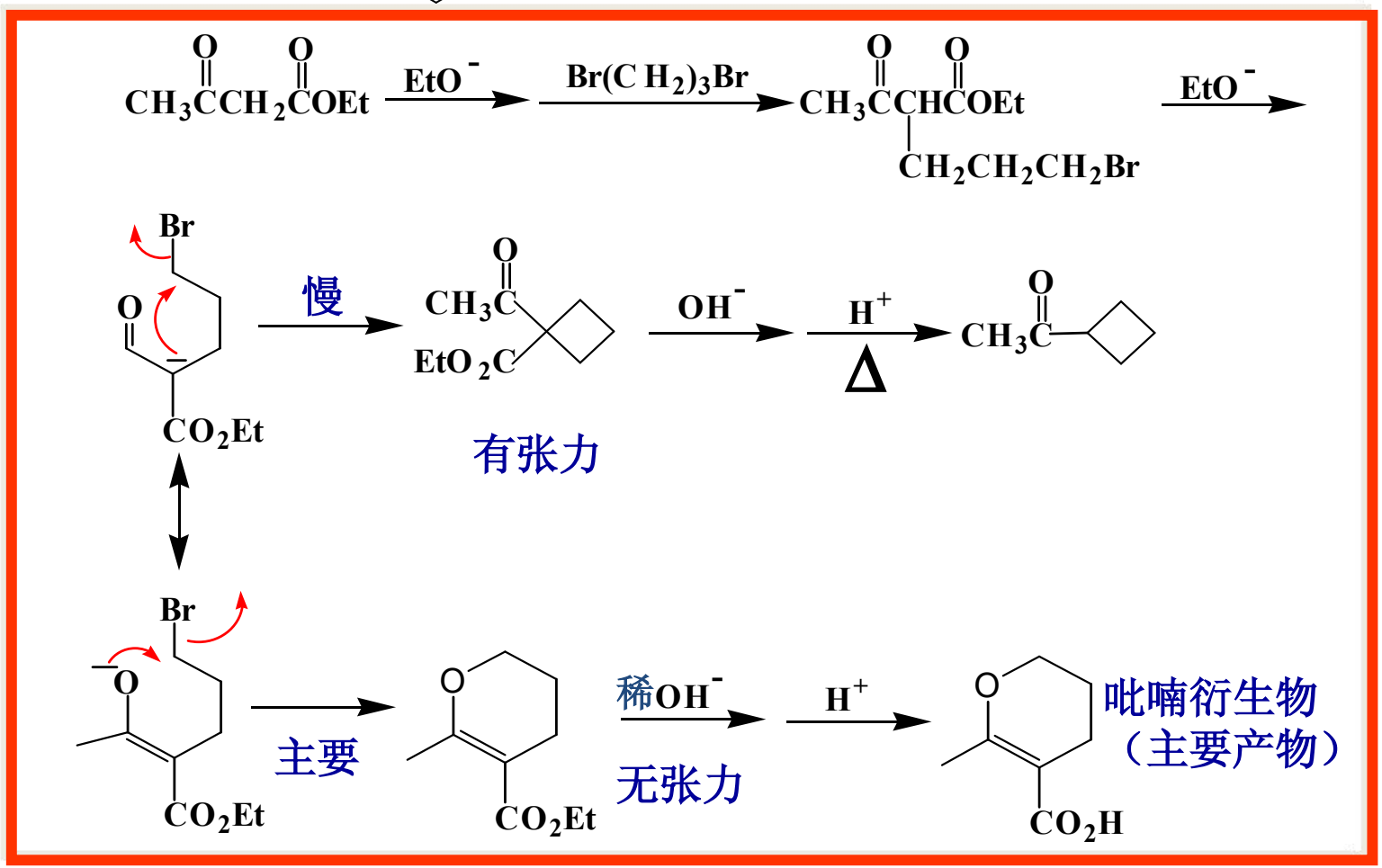
例2：选用不超过4个碳的合适原料制备



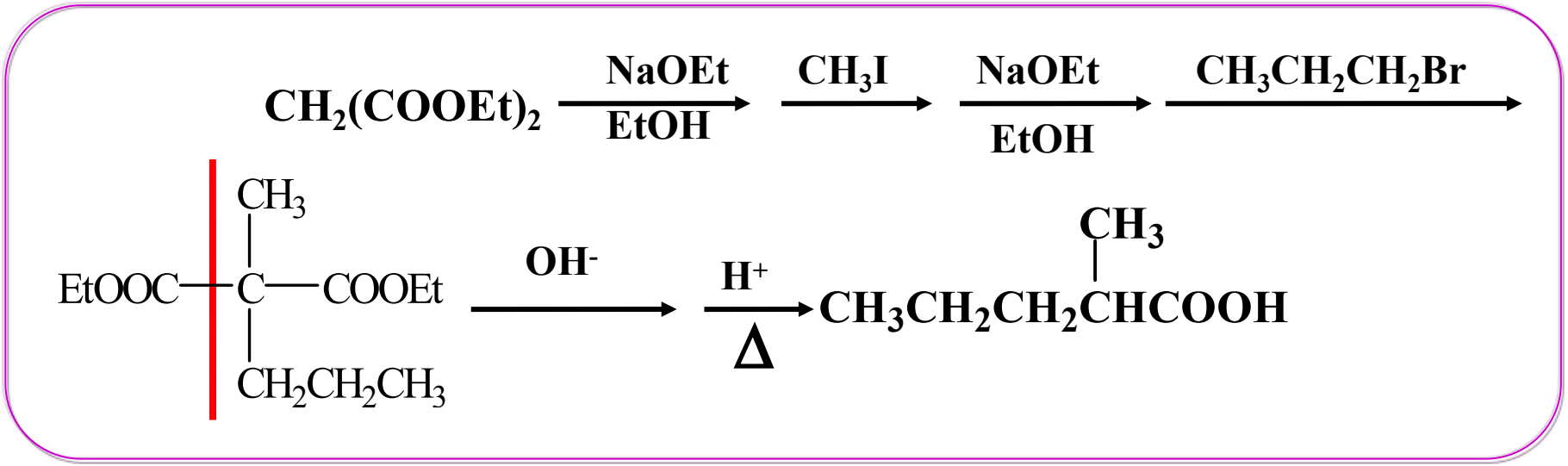


例3: 乙酰乙酸乙酯与$BrCH_2CH_2CH_2Br$在醇钠作用下反应，

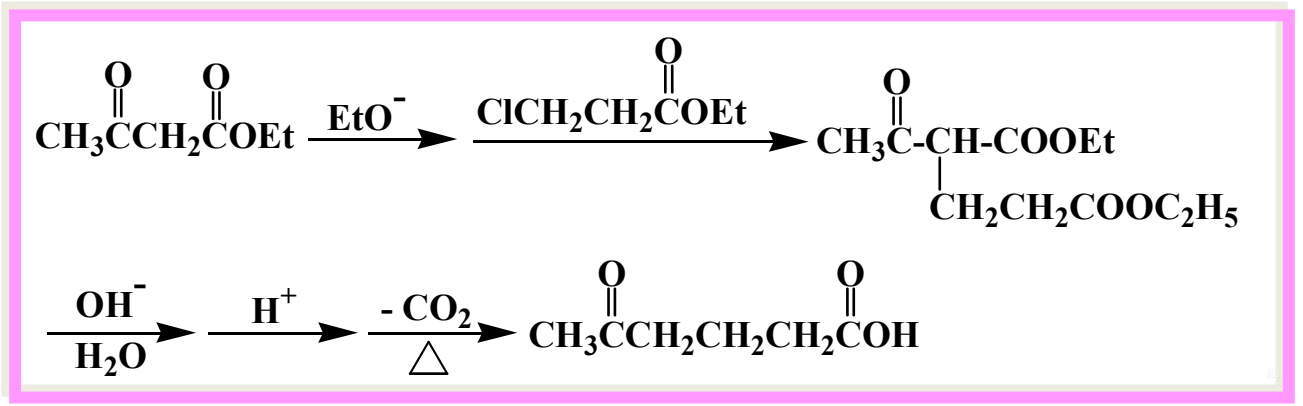
主要得到  而不是  。请解释原因。

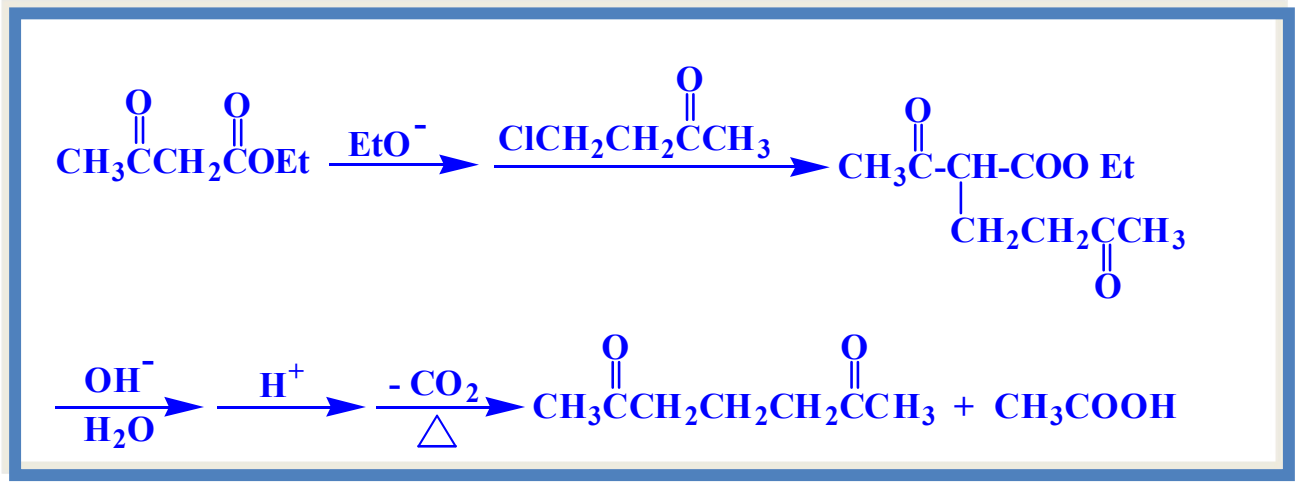


例4: 制备 $CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOH$

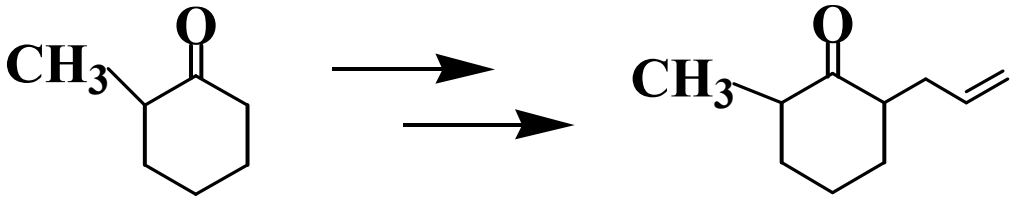


例5: 选用合适的原料制备下列结构的化合物。

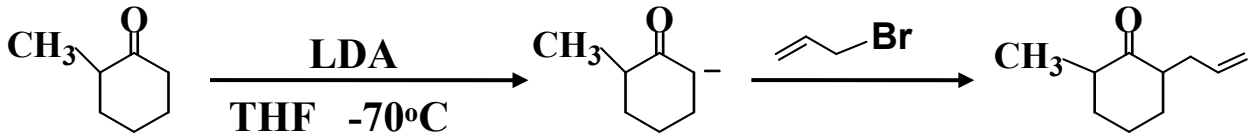




例6：如何实现下列转换

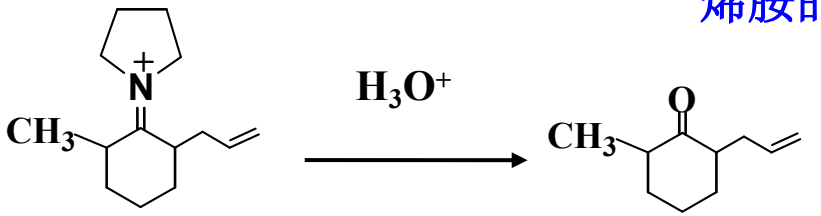


合成一：

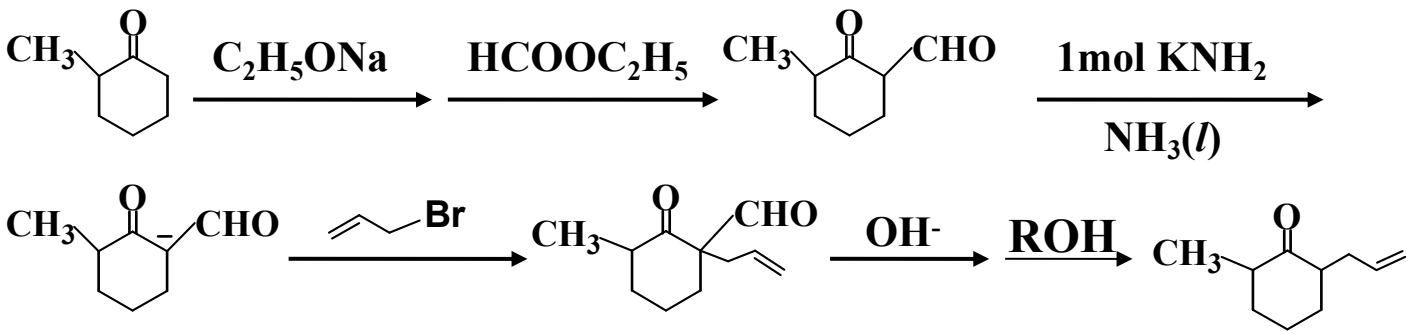


合成二：

烯胺的制备与应用见下章

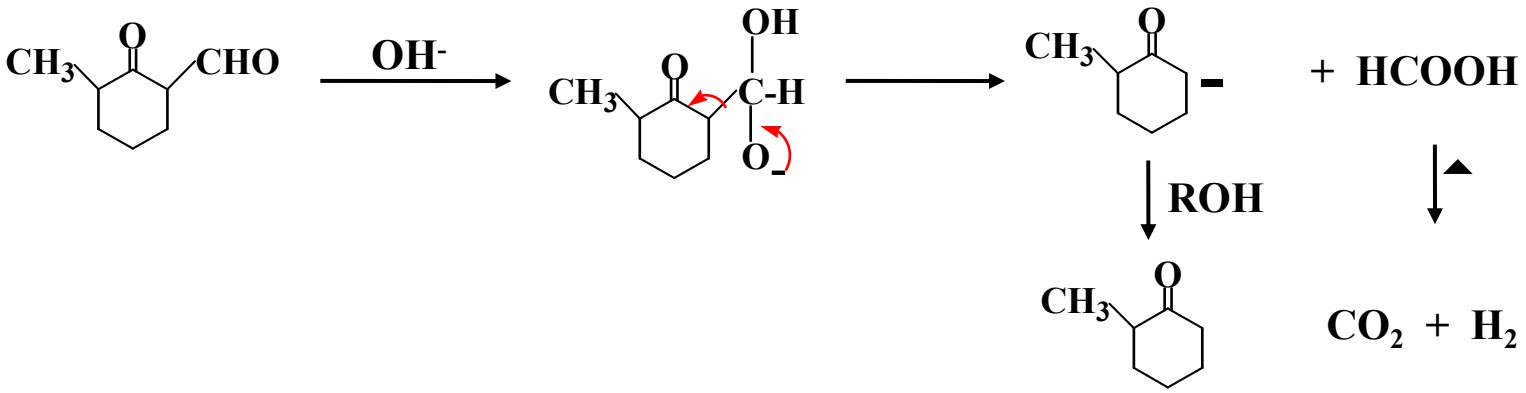


合成三：

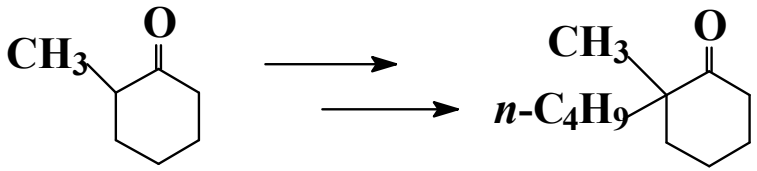


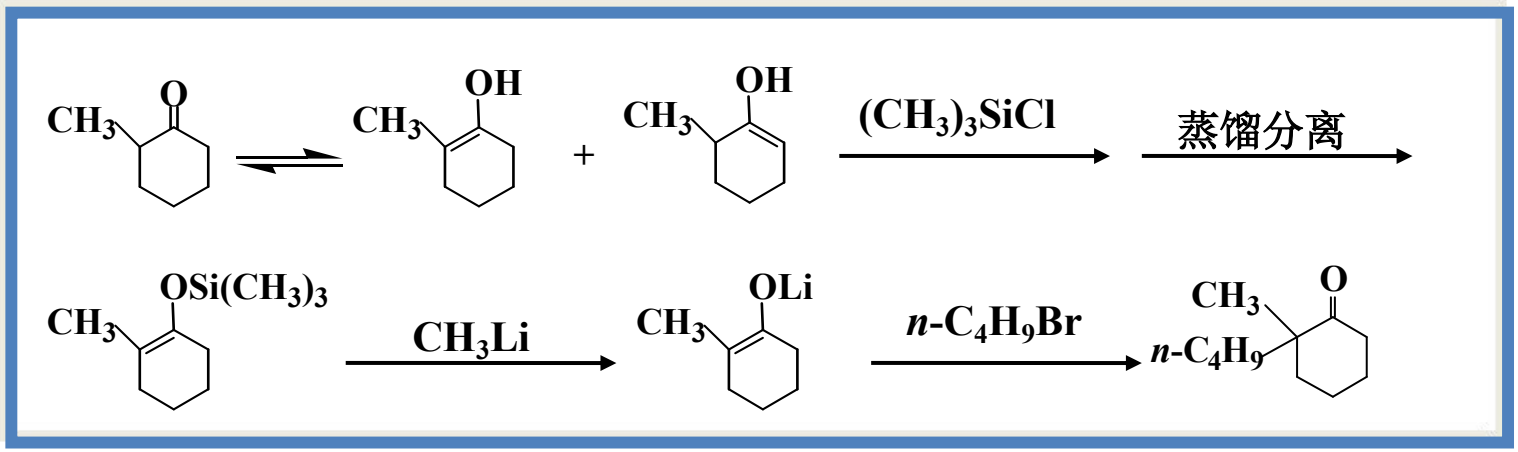
*1. 引入醛基的目的是为了使反应能定向进行。

*2. 若β-二羰基化合物中的一个羰基是醛基，则在稀碱存在下，也能发生酮式分解。

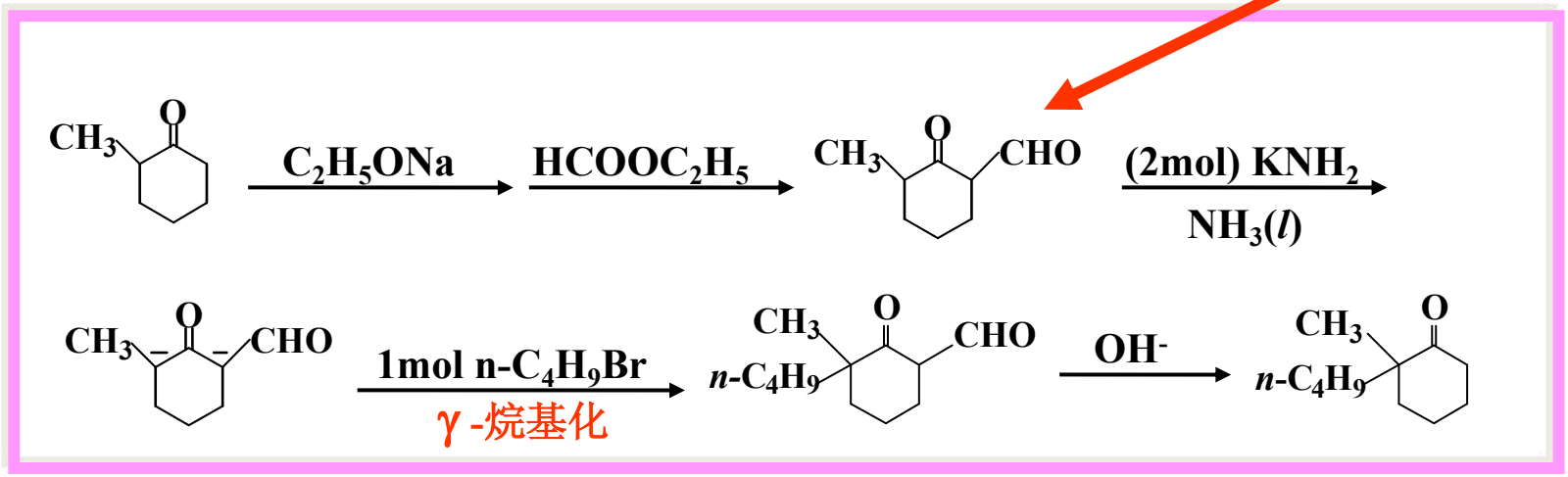


例7：如何实现下列转换

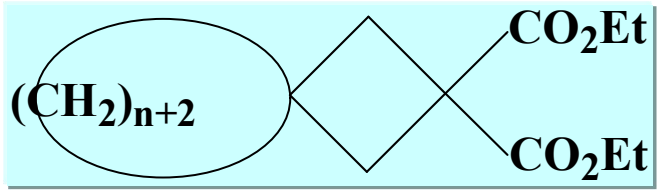


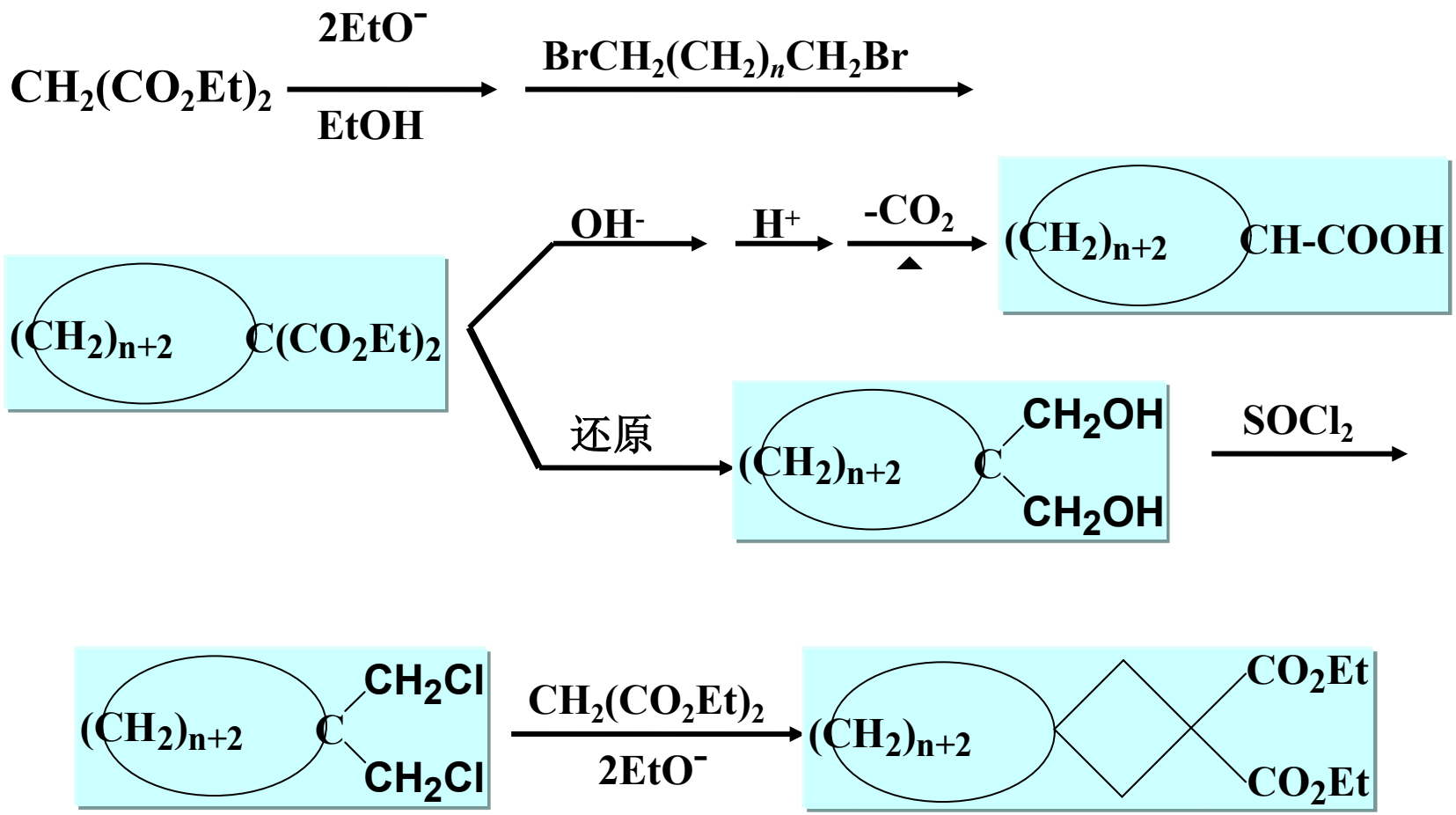


引入醛基的目的是帮助定向。

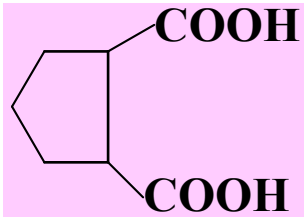


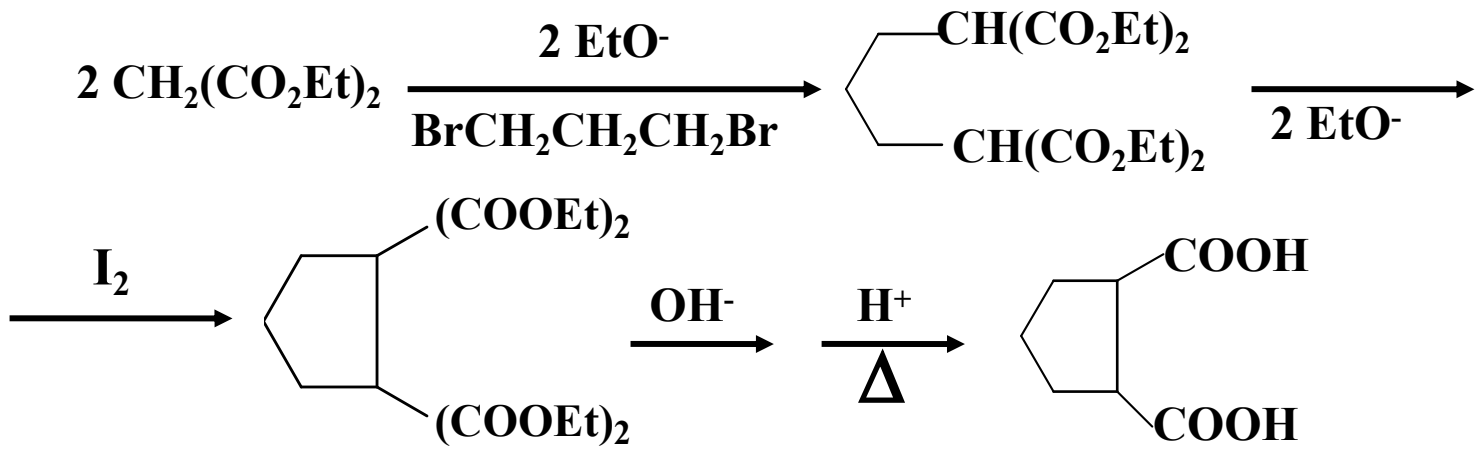
例8：合成螺环化合物


(CH2)n+2
CO2Et
CO2Et

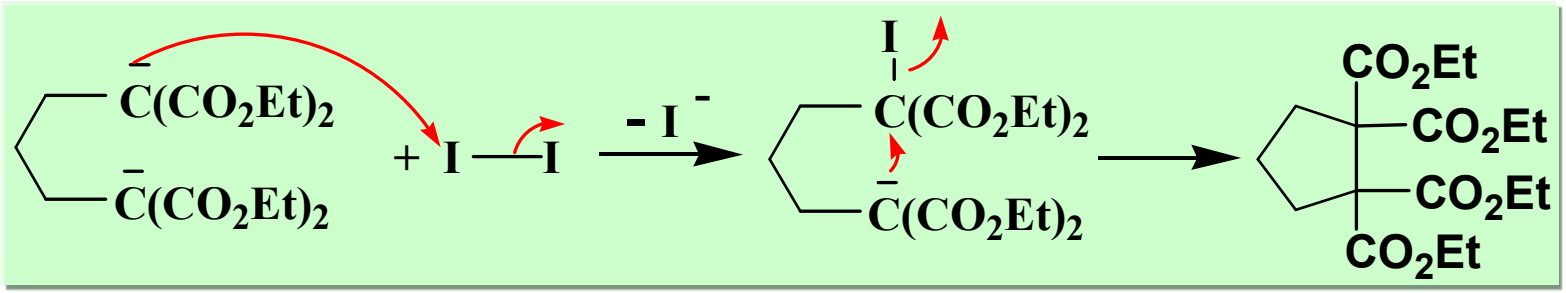

2EtO-
CH2(CO2Et)2
EtOH
BrCH2(CH2)nCH2Br
(CH2)n+2
C(CO2Et)2
OH-
H+
-CO2
(CH2)n+2
CH-COOH
还原
(CH2)n+2
C
CH2OH
CH2OH
SOCl2
(CH2)n+2
C
CH2Cl
CH2Cl
CH2(CO2Et)2
2EtO-
(CH2)n+2
CO2Et
CO2Et

例9： 用简单的有机原料合成

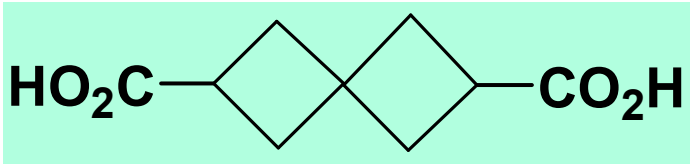




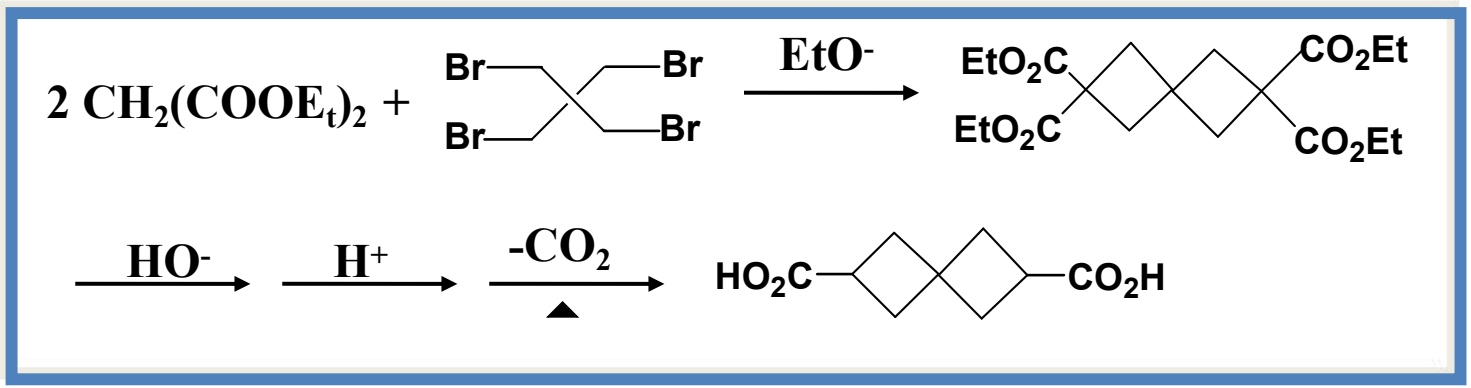
I_2在例9中的作用

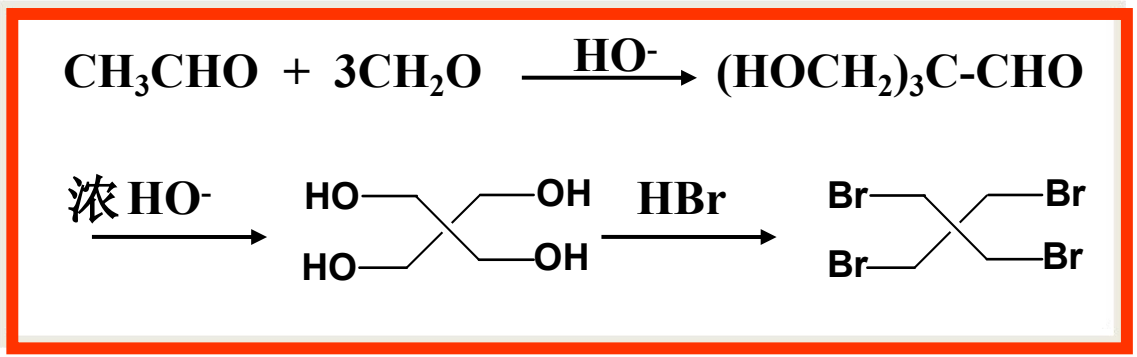


例 10 用简单的有机原料合成



(螺环二元羧酸)





例11 用简单的有机原料合成