**有机化学考研中乙酰乙酸乙酯合成法考点的分析**

马丽娜，纪卿

( 集宁师范学院 化学与化工学院，内蒙古 集宁 012000)

**摘 要**: 对大学有机化学考研中乙酰乙酸乙酯合成法考点进行具体分析，合成中先通过编号分析产物甲基酮化合物引入了含有几个碳原子的基团，然后在与甲基酮中间α-碳断键的新引入基团的碳上连接卤素，这个卤代物作为反应物,根据乙酰乙酸乙酯α-H的反应引入新基团，最后酮式分解脱去酯基得到甲基酮类化合物。以两所大学乙酰乙酸乙酯合成法考研试题为例，分析了两个题的具体合成过程，使有机化学科目的考生能理解和掌握此考点。

**关键词**: 乙酰乙酸乙酯;合成; 甲基酮

中图分类号: G642 文献标志码: A 文章编号:

**Analysis of Examination Point in Synthesis through Acetoacetic Easter in the Entrance Exams for Postgraduate Schools**

MA Li- na,Ji- qing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jining Normal University, Inner Mongolia, Wulanchabu, 012000)

**Abstract:** Synthesis through Acetoacetic Easter in Normal University Entrance Exams for Postgraduate Schools was reported. The number of introduced groups，and The number of carbon in introduced groups and the reaction condition were discussed. The Synthesis in Entrance Exams for Postgraduate Schools was introduced in detail，which made students have a better understanding and grasping of synthesis.

**Key words:** synthesis ; Acetoacetic Easter; Methyl ketone.

乙酰乙酸乙酯合成法是有机化学的重要内容，乙酰乙酸乙酯合成法的研究有重要的实际意义，例如，乙酰乙酸乙酯是典型的β-酮酸酯,具有羰基,活性亚甲基和酯基的反应特性,可转变为多种类型的化合物,是有机合成中的重要中间体。脱氢乙酸(DHA,Dehydroacetic),别名二乙酰基乙酰乙酸，固态呈白色或淡黄色结晶粉末， 无嗅、无味、熔点108-110℃,沸点270℃,是一种低毒高效防腐、防霉剂。在酸、碱条件下均有一定的抗菌作用,尤其对霉菌的抑制作用最强。目前我国食品防腐剂种类很少,种类和质量都满足不了我国食品工业的需要[1]。脱氢乙酸的工业生产常用的制法主要有两种:(1) 由双乙烯酮在催化剂存在下的惰性溶剂中发生二聚反应制得。(2)由乙酰乙酸乙酯在碳酸氢钠作用下制得[1]。

乙酰乙酸乙酯合成法在有机化学考研题中出现的频率比较高,辽宁科技大学、内蒙古大学、内蒙古师范大学、山西理工大学、中国科学技术大学等高校硕士研究生入学考试均已考此考点［2］，分值为5 ~ 8分。2022年高等院校西北大学、郑州大学、吉林大学、中国石油大学已考此考点。在平时的教学中发现许多学生知道反应条件需要加入的化合物,对反应是分步反应掌握不扎实，经常在此知识点失分。本文以2022年西北大学、郑州大学硕士研究生入学考试试题为例，对乙酰乙酸乙酯合成法的考研考点进行具体分析总结。希望能够给准备报考有机化学专业的学生提供一定的帮助［3］[4].

**1乙酰乙酸乙酯的α-H的反应及其水解反应**

乙酰乙酸乙酯[5][6]亚甲基-CH2-上有两个活泼氢原子，这可以被其它基团取代，生成取代产物。另外，乙酰乙酸乙酯在稀碱加热条件下可以分解成酮。因此，它是重要的有机合成试剂，用于合成具有CH3C–结构的甲基酮类化合物。

(1)亚甲基-CH2-上的取代反应 在乙醇钠或金属钠作用下,可以被钠取代生成钠盐,这个盐可以和卤代烃发生取代反应,生成烃基取代的乙酰乙酸乙酯。这个过程的反应条件及合成产物如表1所示。

表1 生成亚甲基(-CH2-)a-H上被烃基取代的乙酰乙酸乙酯的反应条件及合成产物

Table 1 The reaction conditionof Acetoacetic Easter and the structure of the product

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 反应条件 | 合成产物 |
| 第1-2步 | ①C2H5ONa | 盐(这个盐可以与卤代烃反应). |
| ②RX | 乙酰乙酸乙酯α-H被烃基取代生成 |

由表1可知，从乙酰乙酸乙酯制得烃基被取代的乙酰乙酸乙酯需要两步，一共需要两个反应条件。书写是一个注意点，书写时一定要标出①②。不可把反应条件堆在一起，卤代烃和乙醇钠作为一步反应时是威廉森合成醚的方法。卤代烃和乙醇钠分别是两步的反应条件要标出①C2H5ONa ②RX。反应条件可以写成 。

亚甲基(-CH2-)a-H上被烃基取代的乙酰乙酸乙酯中剩下的一个活泼氢原子，可以继续被取代，可以生成两个烃基被取代的乙酰乙酸乙酯。被一个烃基取代的乙酰乙酸乙酯的次甲基(-CH-)上a-H继续被烃基取代的反应条件及合成产物如表2所示。

表2 烃基被一取代的乙酰乙酸乙酯继续被取代的反应条件及合成产物

Table 2 The reaction condition of Acetoacetic Easter substituded and and the product

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 反应条件 | 合成产物 |
| 第3-4步 | ①C2H5ONa | 盐(这个盐可以与卤代烃反应). |
| ②R’X | 乙酰乙酸乙酯α-H继续被烃基取代生成 |

由表2可知，从一个烃基取代的乙酰乙酸乙酯制得被两个烃基取代的乙酰乙酸乙酯需要两步，一共需要两个反应条件。考虑到卤代烃和乙醇钠作为一步反应条件时会被认为是威廉森合成醚的方法。书写时一定要标出①C2H5ONa ②R’X。

(2)(取代的)乙酰乙酸乙酯在稀碱溶液中发生酯的水解反应，生成取代的乙酰乙酸盐。经酸化得乙酰乙酸再加热即发生脱羧生成具有CH3C–结构的甲基酮类化合物,称为酮式分解。从取代的乙酰乙酸乙酯制得甲基酮的反应条件及合成产物如表3所示。

表3 取代的乙酰乙酸乙酯生成具有CH3C–结构的甲基酮的反应条件及合成产物

Table 3 The synthetic condition of methyl ketone and the structure of intermediate .

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 反应条件 | 合成产物 |
| 第5-6步得具有CH3C–结构的甲基酮类化合物 | ①稀NaOH | 生成羧酸钠 ① ，烃基取代的部分不变。 |
| ②H+,△ | 生成羧酸② ,烃基取代的部分不变。 |

①酯基转化成羧酸钠(与高中学的酯的碱性水解反应有相同点RCOOR’+NaOH→RCOONa+R’OH)，羧酸钠可以转化成羧酸再加热发生脱羧反应),

② (和强酸H+反应得到。此反应同RCOONa(弱酸盐)+H+(强酸)→RCOOH(弱酸)+Na+(盐)，羧酸再脱羧(—COOH)得。(酯基难脱去，羧基易脱去。RCOOH→RH)。

由表3可知，酯基转化成羧基需要酯基碱性水解转化成羧酸钠，这是一步，羧酸钠再与酸反应得到羧酸加热，这是一步。这是一个两步反应，稀OH–和H+不会同时作为一个一步反应的反应条件，稀OH–和H+会中和，应该稀OH–是一个步骤的反应条件，H+是一个步骤的反应条件。因此一共需要两个反应条件，书写时注意一定标出①②，反应条件可以写成 。

**2解题思路及**重**点**

**2.1**新引人基团的确定

新引人基团需要切割法确定，甲基酮CH3C–结构里中间的a-碳原子(即3号碳)上的基团是新引人基团，的α-碳上R、R’是新引入的基团，先分析新引入一个基团还是两个基团，再通过编号分析引入新基团的碳原子个数，合成中在与甲基酮中间α-碳断键的新引入基团的碳上连接卤素—X，根据乙酰乙酸乙酯α-H的反应条件引入新基团，然后根据酮式分解反应条件，生成具有CH3C–结构的甲基酮类化合物。

2.2**解题**重**点**

从乙酰乙酸乙酯制得酮至少需要4步，一共需要4个反应条件，这个过程的反应条件及合成产物如表1、2所示。

由表1、2可知这四个反应条件的掌握是一个重点，第1-2步反应条件可以写成

，有第3-4步，反应条件可以写成，没有第3-4步，此步不写。第5-6步反应条件可以写成 。

书写是一个注意点，书写时注意一定分写4步或标注①②写出4个反应条件，不可把反应条件堆在一起，这里是两个两步反应，不是两个一步反应。

引入基团的碳原子个数是重点，通过给新引入基团的碳原子编号一定要给碳原子个数数正确，不可丢碳原子。

**3考点分析**

 以下例题均是合成具有CH3C–结构的甲基酮类化合物。

例1(西北大学2022年硕士研究生入学考试试题）以乙酰乙酸乙酯等为原料合成[7]



考点:经得到甲基酮化合物。

分析： **由**与格氏试剂CH3MgX制得。中

新引人的基团需要切割法确定，要出现CH3C–结构，需要断两次，中间的α-碳原子(即3号碳)的是新引人基团，通过给新引入基团的碳原子编号知道引入新基团的碳原子个数是5。

综上所述，新引入基团的碳原子个数是5。

在与甲基酮中间α-碳断键的新引入基团的碳上连接卤素—X，牢记四步的反应条件书写合成过程。第1、2步反应条件可以写成，第5、6步反应条件可以写成 得到目标产物。合成过程如表4所示。

表4 例1中乙酰乙酸乙酯生成具有CH3C=OC结构的酮的反应条件及合成产物

Table 4 The synthetic condition of methyl ketone and the structure of intermediatein in eg.1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 反应条件 | 合成产物 |
| 第1-2步 | ①C2H5ONa | 盐(这个盐可以与卤代烃反应). |
| ② | 乙酰乙酸乙酯α-H被取代生成 |
| 第3-4步，一元取代物中剩下的一个活泼氢原子，可以继续被取 | ①C2H5ONa | 盐(这个盐可以与卤代烃反应). |
| ② | 乙酰乙酸乙酯α-H继续被分子内取代成环 |
| 第5-6步 | ①稀NaOH | 生成羧酸钠 |
| ②H+,△ | 生成羧酸，再脱(—COOH)得。烃基取代的部分不变。 |

合成过程可书写如下。



例2（郑州大学2022年硕士研究生入学考试试题）由乙酰乙酸乙酯合成



考点:经得到甲基酮化合物

分析： 新引人基团需要切割法确定,中间的α-碳(即3号碳)上的 是新引入的基团，新引入基团的碳原子个数是7。

综上所述，新引入基团的碳原子个数是7。

在与甲基酮中间α-碳断键的新引入基团的碳上连接卤素—X，牢记四个步骤的反应条件书写合成过程。第1-2步反应条件可以写成得到，第5-6步反应条件可以写成 得到目标产物。

合成过程可书写如下。



**4小结**

有机化学考研中乙酰乙酸乙酯合成法考点的思路是先分析具有CH3C=OC结构的甲基酮的中间α-碳（即3号碳）上引入了几个新基团，然后通过编号分析新引入基团的碳原子个数，与甲基酮中间α-碳断键的新引入基团的碳上连接卤素—X，牢记第1-2步，第5-6步这四步的反应条件，根据乙酰乙酸乙酯α-H的反应条件引入新基团，然后根据酮式分解反应条件，生成具有CH3C–结构的甲基酮类化合物。

教材中的有些知识没有给出具体的例子,考研真题作为例子可以说明教材中一些反应式的运用，同时使学生更好的体验考研题与普通题的差别。期末测试此考点，学生掌握反应是分步反应,书写反应条件时不再失分,此考点得分率高于上一届。通过网络教学平台与学生沟通交流，学生对此种教学方式和方法评价良好，取得了良好的教学效果。此种教学方式和方法可以为新生本科院校其它课程的教学提供借鉴。

参考文献

[1]刘希慧,卓馨.乙酰乙酸乙酯合成1,1-二苯基-1-丁烯-3-酮的研究[J].唐山学院学报,2013,26(6):61

[2]任庆云,[王松涛](https://kns.cnki.net/kns/popup/knetsearchNew.aspx?sdb=CJFQ&sfield=%e4%bd%9c%e8%80%85&skey=%e7%8e%8b%e6%9d%be%e6%b6%9b&scode=000027726058&acode=000027726058" \t "https://kns.cnki.net/kns/brief/knet),[王志平](https://kns.cnki.net/kns/popup/knetsearchNew.aspx?sdb=CJFQ&sfield=%e4%bd%9c%e8%80%85&skey=%e7%8e%8b%e5%bf%97%e5%b9%b3&scode=000032380046&acode=000032380046" \t "https://kns.cnki.net/kns/brief/knet),等.将考研考点引入《有机化学》课程教学的研究[J].广州化工,2019,47(10) : 151．

[3]王松涛任庆云,对于陕西师大仪器分析考研试题的分析[J].广东化工,2014,41(4) : 117．

[4]马丽娜.有机化学考研中取代苯合成考点的分析[J].广州化工,2014,42(24):197.

[5]汪小兰.有机化学(第5版)[M].北京:高等教育出版社,2000:228

[6]李景宁,杨定乔,潘玲,等.有机化学(下第6 版)[M].北京:高等教育出版社,2018:52．

[7]2022年西北大学有机化学考研真题-360文库https://wenku.so.com/d/e08c73962b96fdc096392b185d2cd956

作者简介：马丽娜(1981-),女，讲师，从事有机化学相关教学及教学研究。

通信地址内蒙古乌兰察布市集宁区友谊街师院小区、联系电话15848035586、

电子邮箱masuju2000@163.com