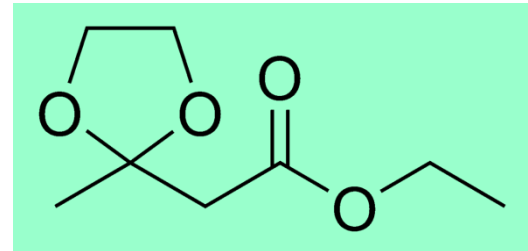
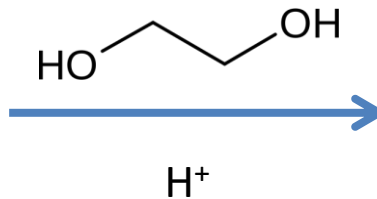
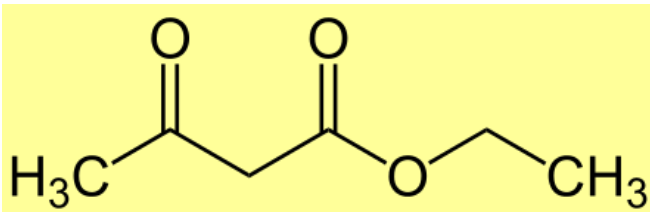


ΕΝΟΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ ΕΣΤΕΡΩΝ



Ακετοξικός αιθυλεστέρας

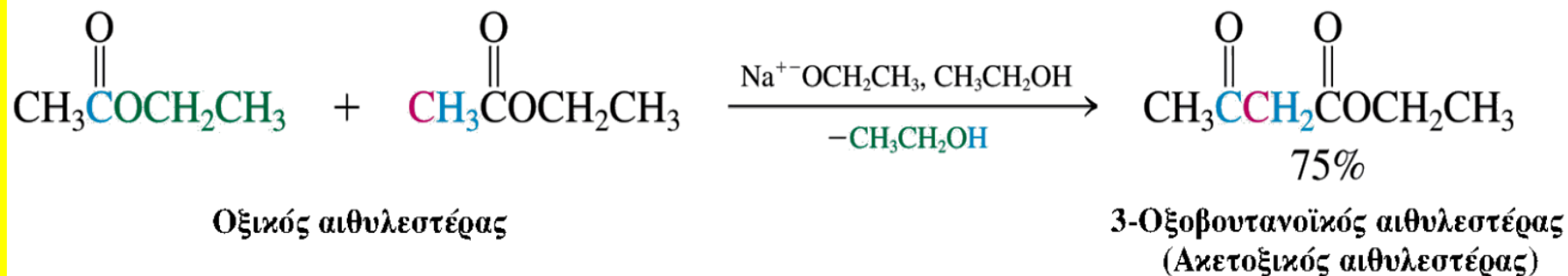
Χρήση στις βιομηχανίες χημικών,
φαρμάκων, καλλυντικών,
τροφίμων (σαν άρωμα)

Φρουκτόνη

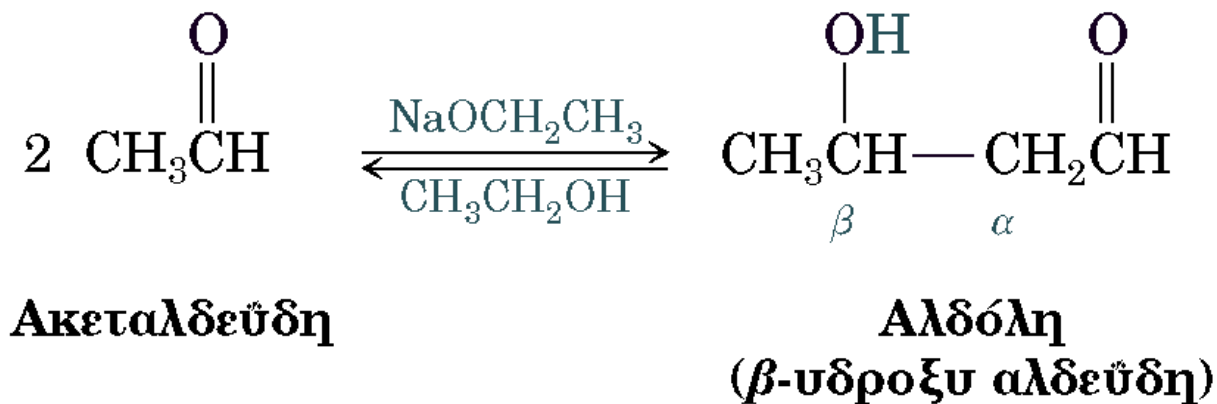
Οσμή μήλου-φράουλας

Συμπύκνωση Claisen

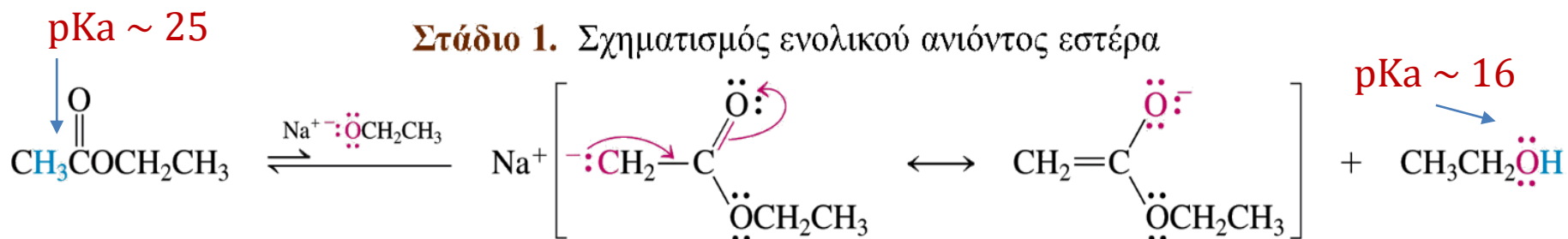
Συμπύκνωση Claisen οξικού αιθυλεστέρα



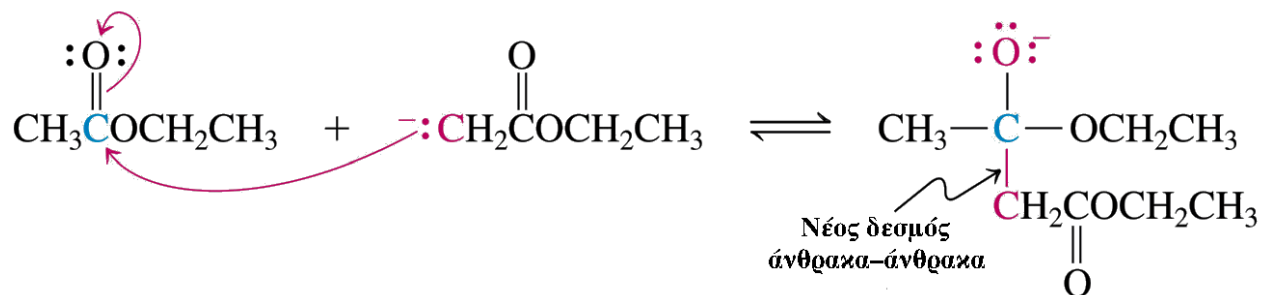
Αλδολική αντίδραση



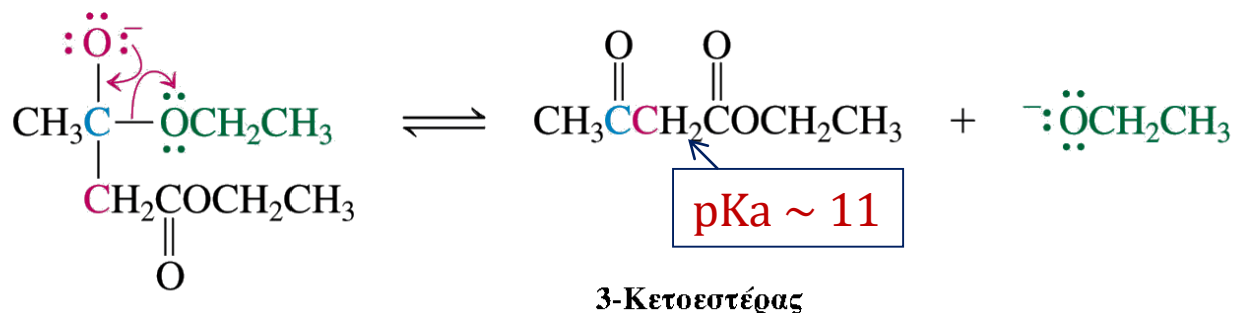
Μηχανισμός της συμπύκνωσης Claisen



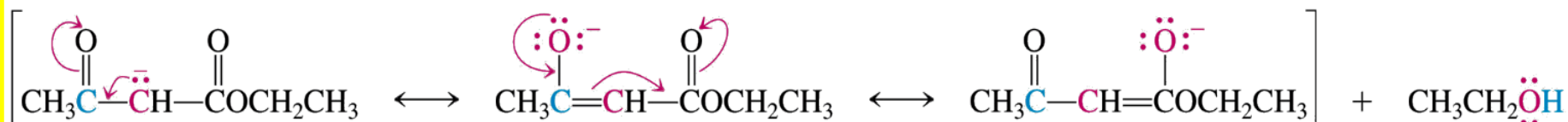
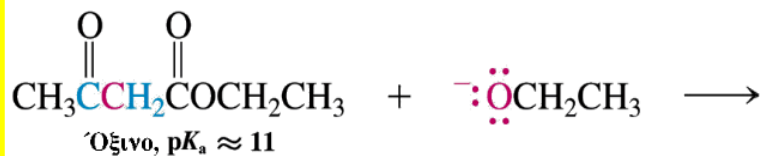
Στάδιο 2. Πυρηνόφιλη προσθήκη



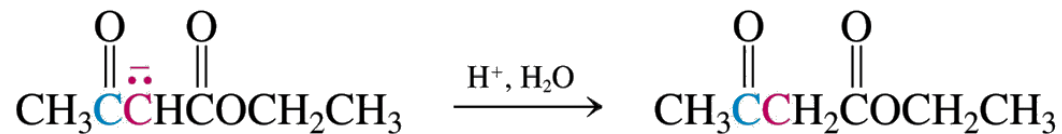
Στάδιο 3. Απόσπαση



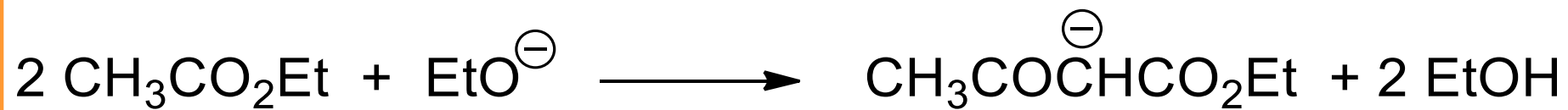
Στάδιο 4. Η αποπρωτονίωση του κετοεστέρα ελέγχει την ισορροπία



Στάδιο 5. Πρωτονίωση κατά την κατεργασία με νερό



ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ:



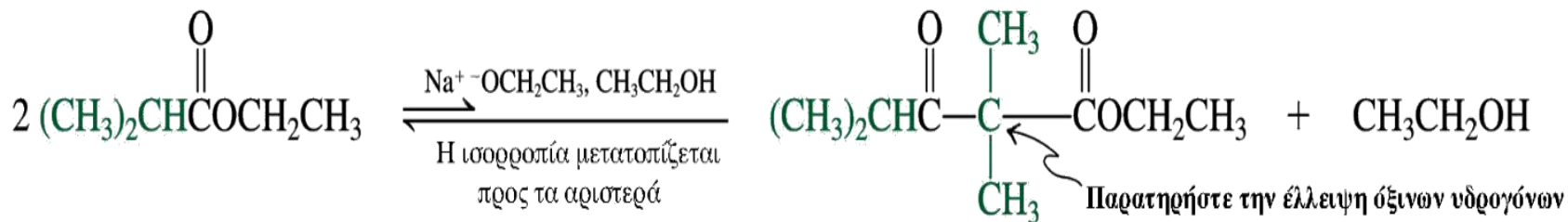
Πίνακας 23-1

Τιμές pK_a για β -δικαρβονυλικές και σχετικές ενώσεις

Όνομασία	Δομή	pK_a
2,4-Πεντανοδιόνη (Ακετυλακετόνη)	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	9
2-Κυανοξικός μεθυλεστέρας	$\text{NCCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_3$	9
3-Οξοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας (Ακετοξικός αιθυλεστέρας)	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_2\text{CH}_3$	11
Προπανοδινιτρίλιο (Μηλονοδινιτρίλιο)	NCCH_2CN	13
Προπανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας (Μηλονικός διαιθυλεστέρας)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OCCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_2\text{CH}_3$	13



Αποτυχία μιας συμπύκνωσης Claisen

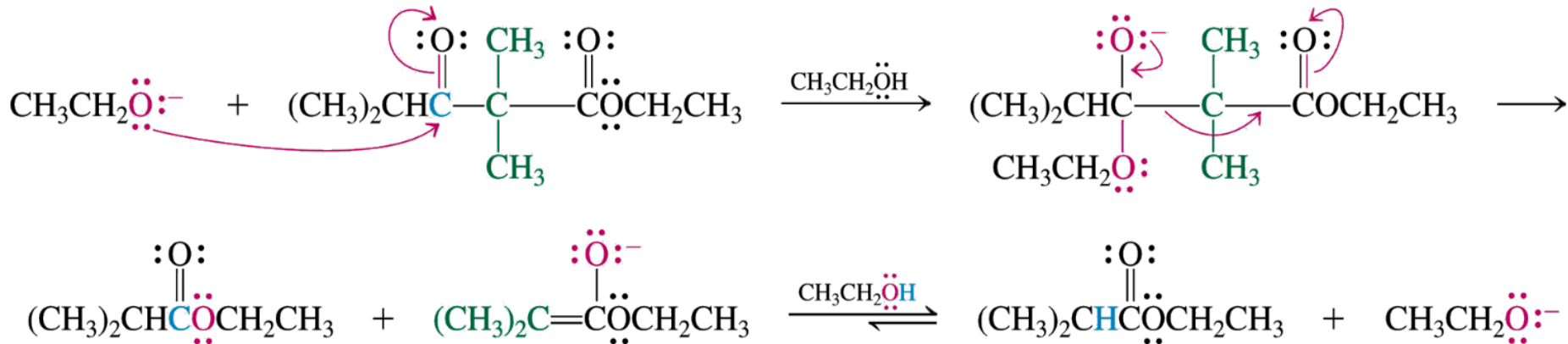


2-Μεθυλοπροπανοϊκός αιθυλεστέρας

2,2,4-Τριμεθυλο-3-οξαπεντανοϊκός αιθυλεστέρας

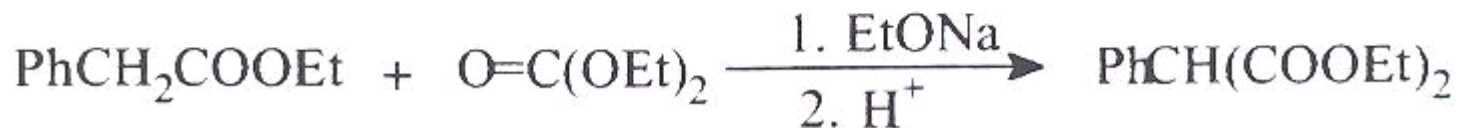
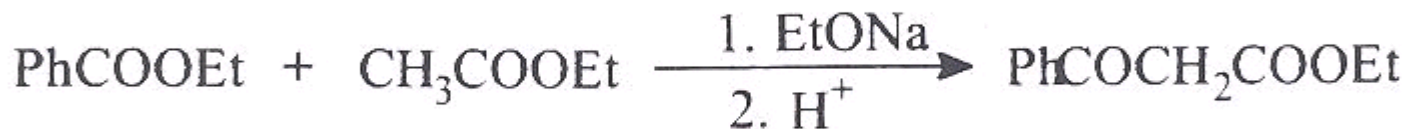
(Δεν παρατηρήθηκε)

Αντίστροφη αντίδραση μιας συμπύκνωσης Claisen (συμπύκνωση retro-Claisen)

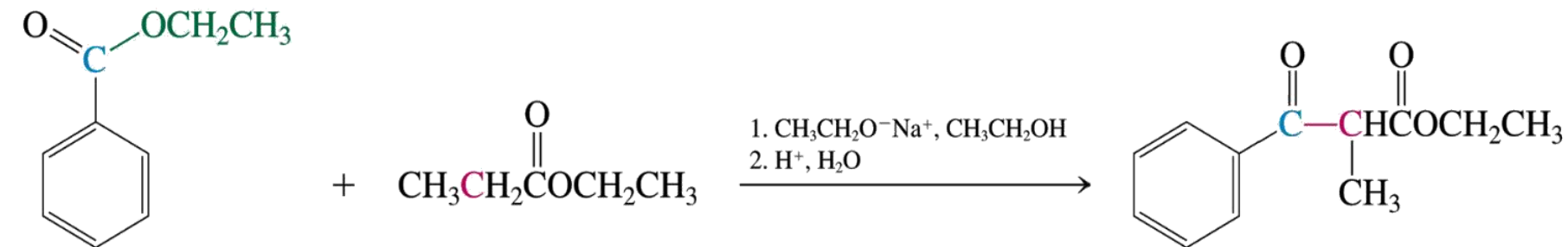


Μικτή συμπύκνωση Claisen

Είναι δυνατή μόνο όταν ο ένας εστέρας δεν έχει α-υδρογόνο



Μία εκλεκτική μικτή συμπύκνωση Claisen

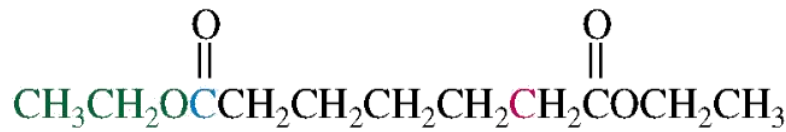


Βενζοϊκός αιθυλεστέρας

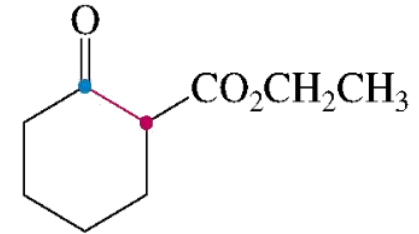
71%
2-Μεθυλο-3-οξο-3-φαινυλο-
προπανοϊκός αιθυλεστέρας

Συμπύκνωση Dieckmann

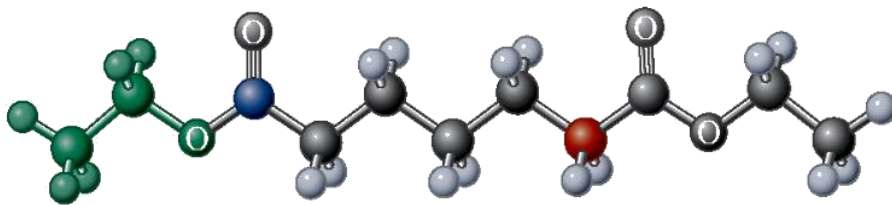
Είναι η ενδομοριακή συμπύκνωση Claisen



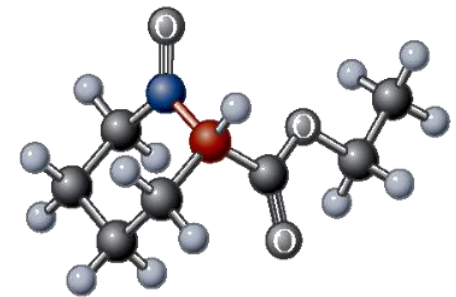
1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
2. H^+ , H_2O



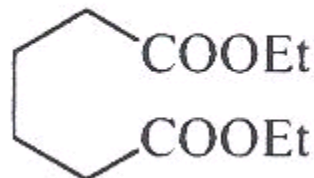
60%



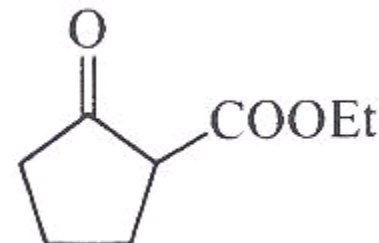
Επτανodioϊκός διαιθυλεστέρας



2-Οξοκυκλοεξανοκαρβοξυλικός αιθυλεστέρας

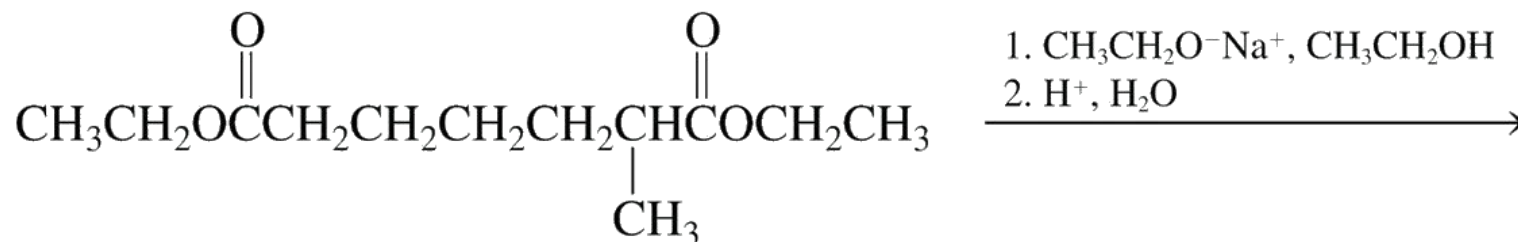


1. EtONa
2. H^+

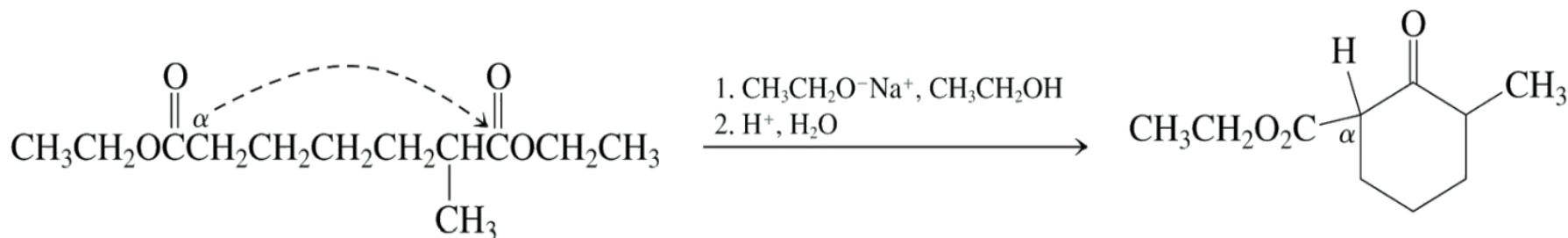
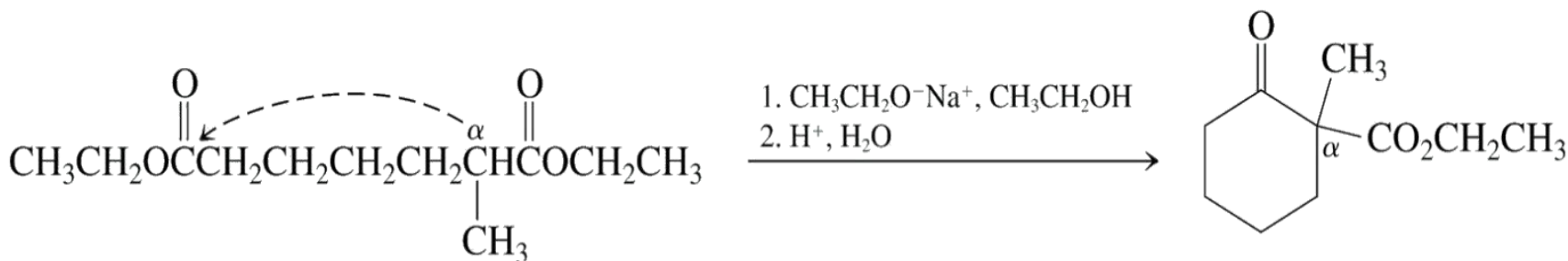


Ερώτημα:

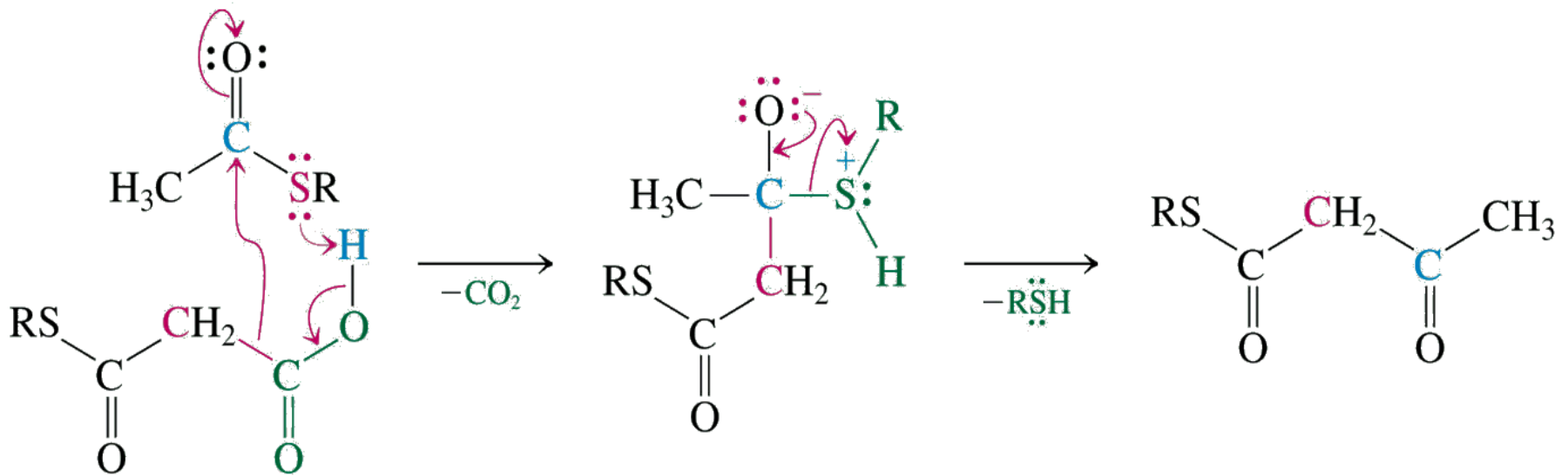
Ποιο θα είναι το προϊόν της παρακάτω συμπύκνωσης Dieckmann;



Πιθανά προϊόντα:

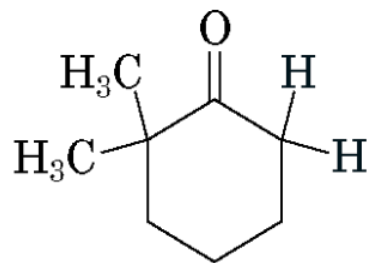
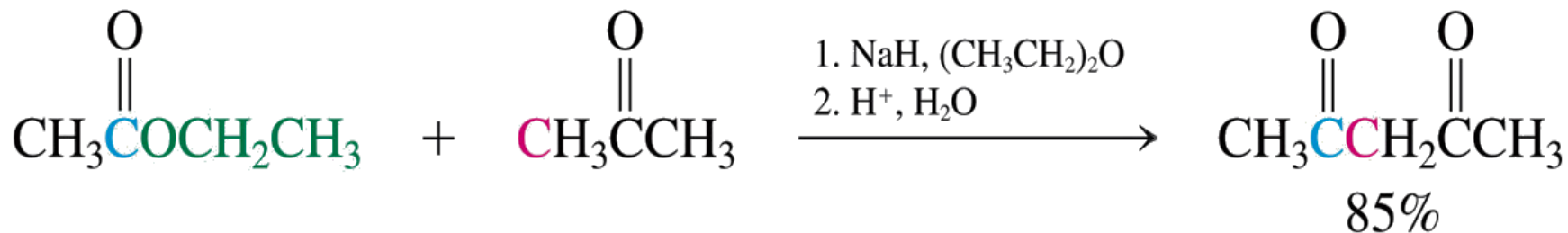


Συμπυκνώσεις Claisen σε βιολογικές δράσεις

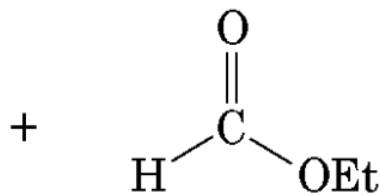


(RSH = πρωτεΐνη μεταφορέας ακυλίου· δείτε Παράγραφο 19-13.)

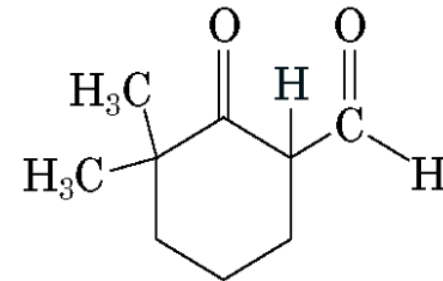
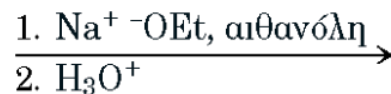
Οι κετόνες σε μικτές συμπυκνώσεις Claisen



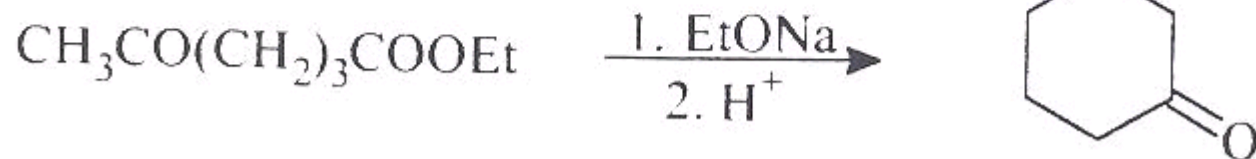
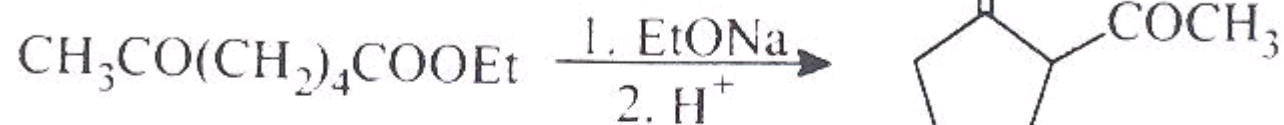
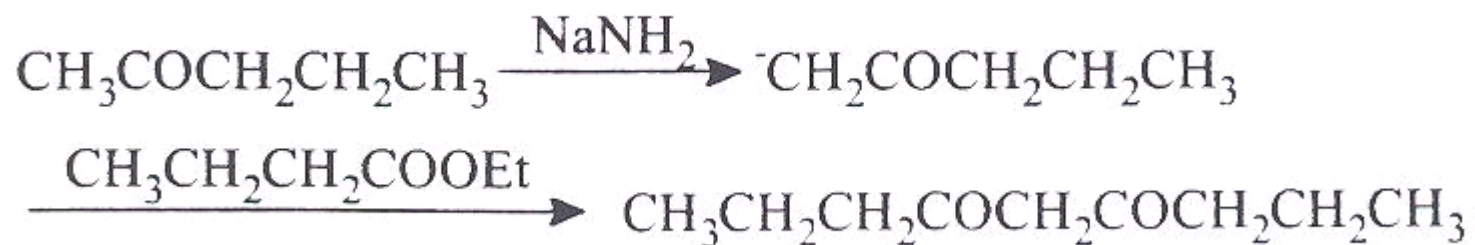
2,2-Διμεθυλοκυκλοεξανόνη
(δότης)



Φορμικό αιθύλιο
(δέκτης)



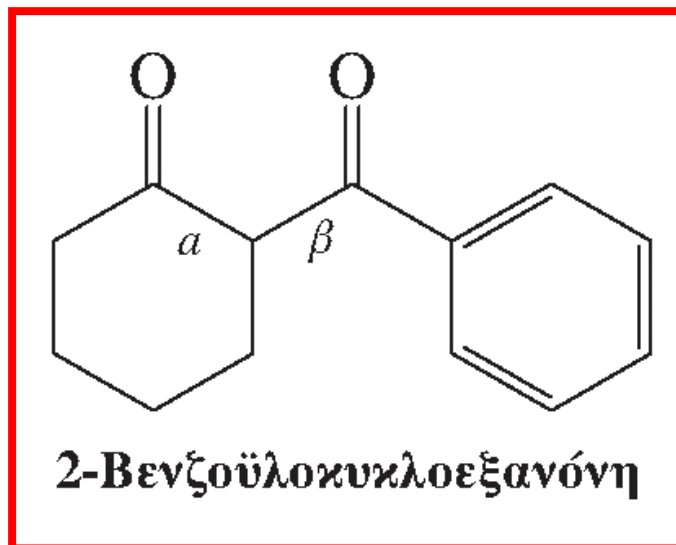
β-Κετο αλδεϋδη
(91%)



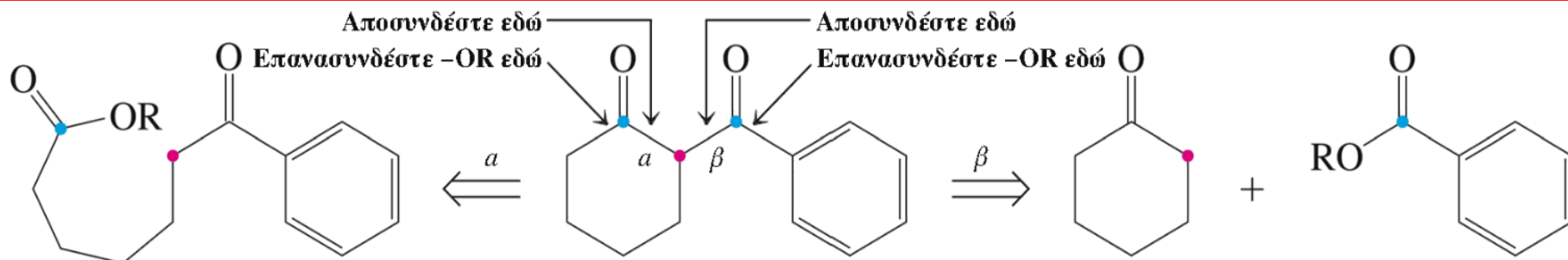
Στις συμπυκνώσεις τύπου Claisen:

- (1) Σχηματίζονται πάντα 1,3-δικαρβονυλικές ενώσεις
- (2) Ένα τουλάχιστον από τα συστατικά της αντίδρασης είναι εστέρας
- (3) Το δεύτερο συστατικό της αντίδρασης πρέπει να φέρει δύο τουλάχιστον όξινα α-H (στον ίδιο C)
- (4) Για μικτές συμπυκνώσεις Claisen, θα πρέπει το ένα συστατικό να μη μπορεί να αυτοσυμπυκνωθεί (να μη φέρει α-H)

Ερώτημα: Πώς μπορούμε να συνθέσουμε την παρακάτω ένωση;



Ρετροσυνθετική ανάλυση:



Σύνθεση:

