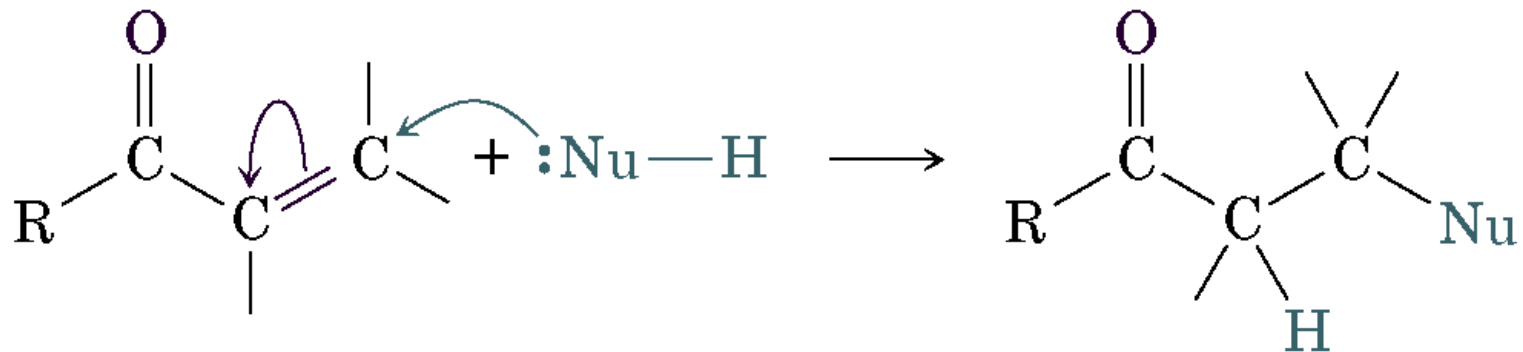


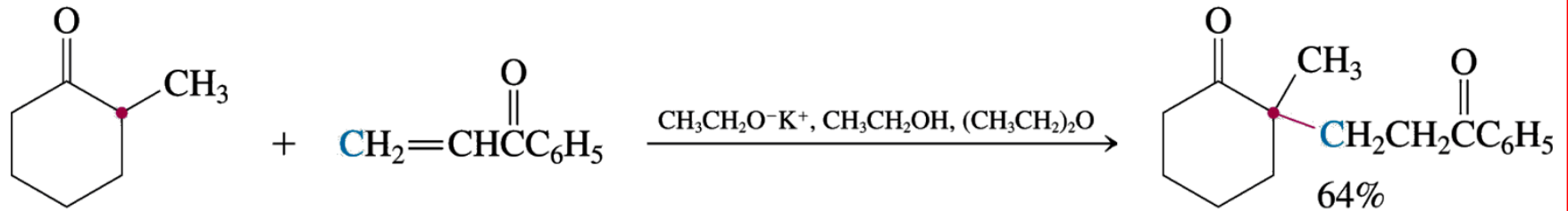
Προσθήκη Michael

Θυμόμαστε: 1,4-Προσθήκη ή συζυγής προσθήκη

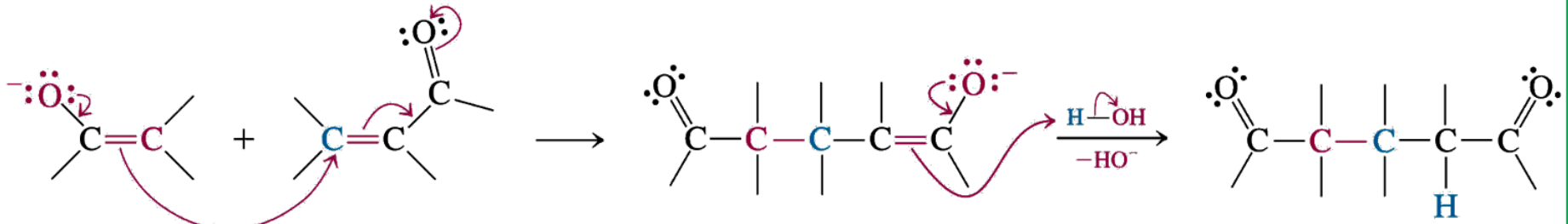


Προϊόν συζυγούς
προσθήκης

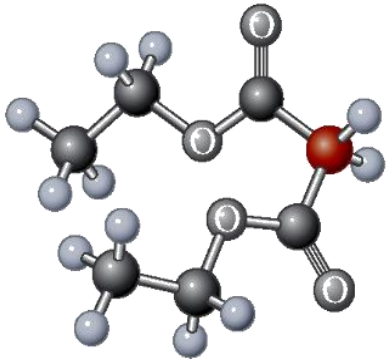
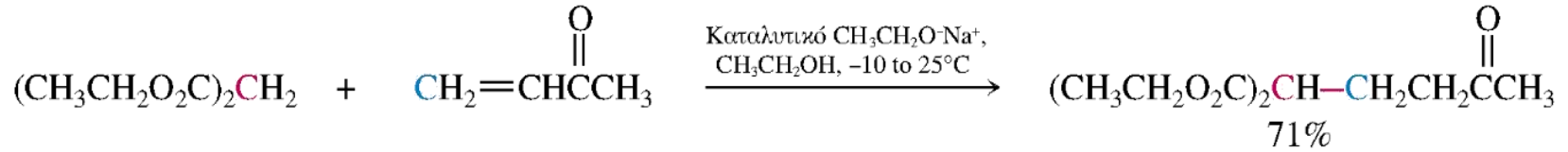
Προσθήκη Michael



Μηχανισμός της προσθήκης Michael: 1,4-προσθήκη ενός ενολικού ανιόντος

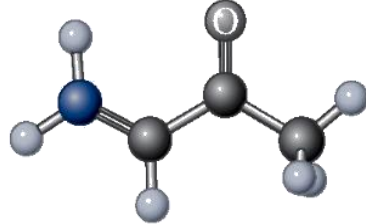


Προσθήκη Michael



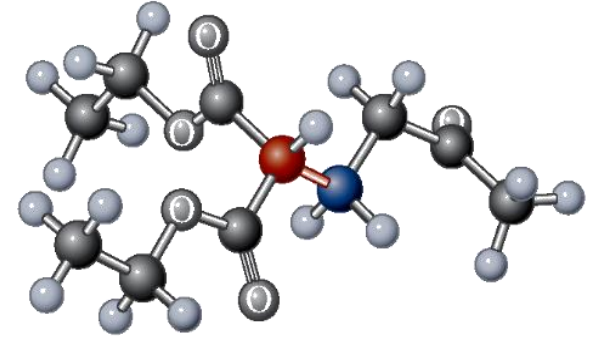
Προπανοϊκός διαιθυλεστέρας
(Μηλονικός διαιθυλεστέρας)

+

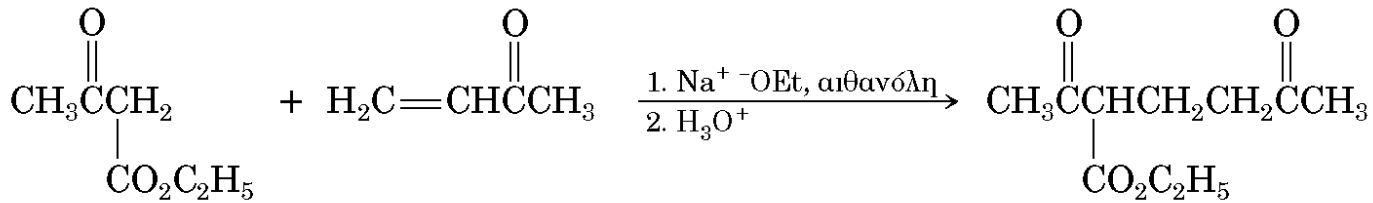


3-Βουτεν-2-όνη
(Μεθυλο-βινυλοκετόνη)
(Δέκτης Michael)

→



2-(3-Οξοβουτυλο)προπανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας

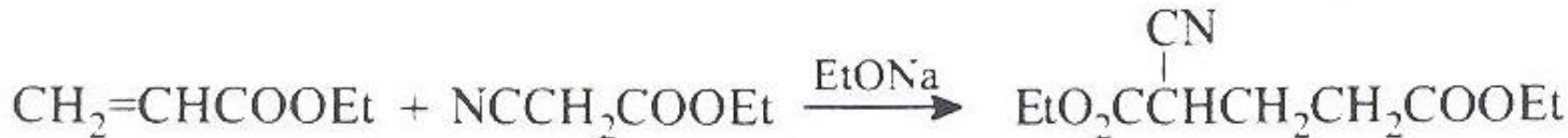
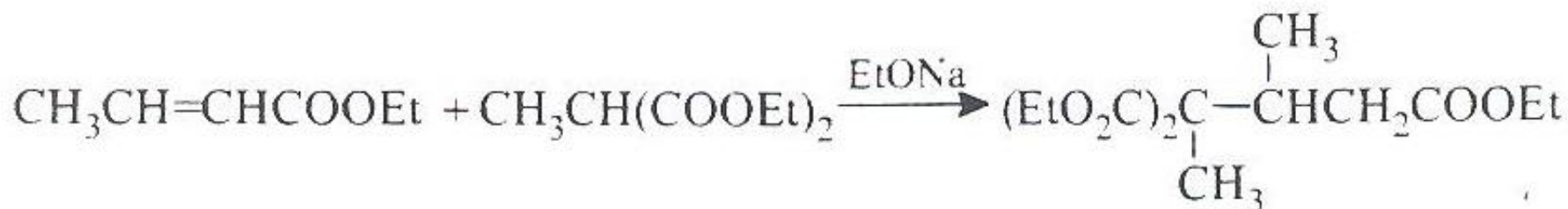
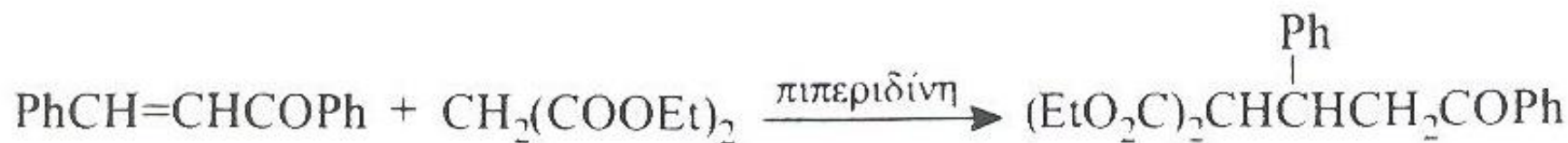


Ακετοξικό αιθύλιο

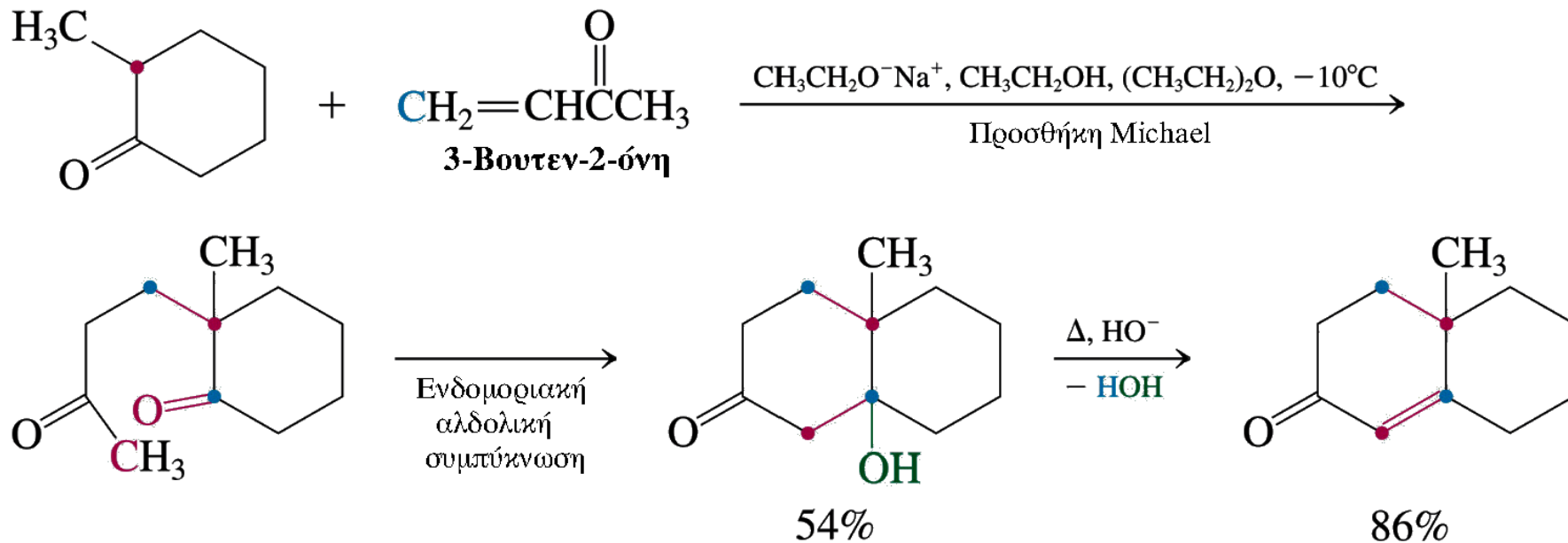
3-Βουτεν-2-όνη

94%

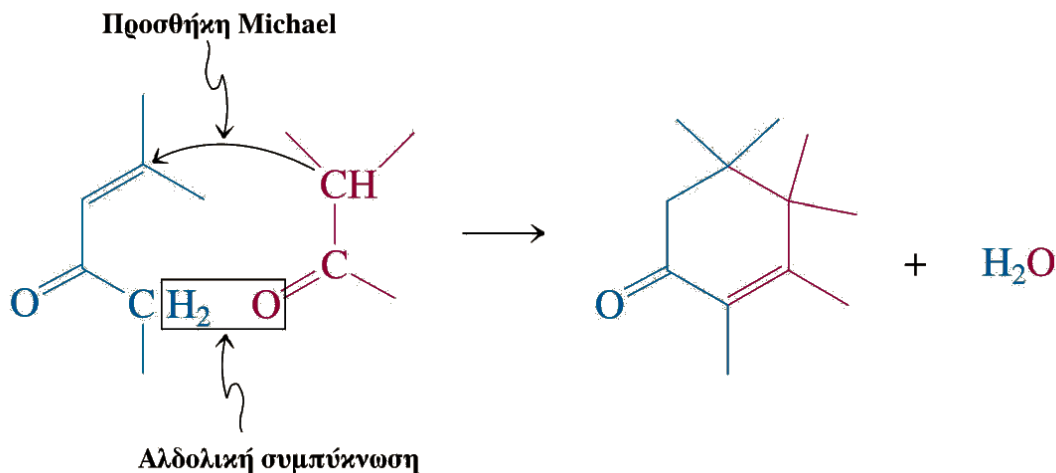
Προσθήκη Michael



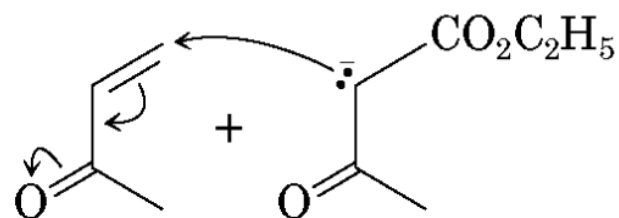
Προσθήκη Michael ακολουθούμενη από ενδομοριακή συμπύκνωση



Κυκλοποίηση Robinson

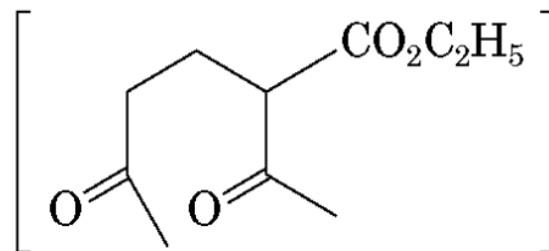
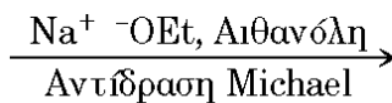


Κυκλοποίηση Robinson

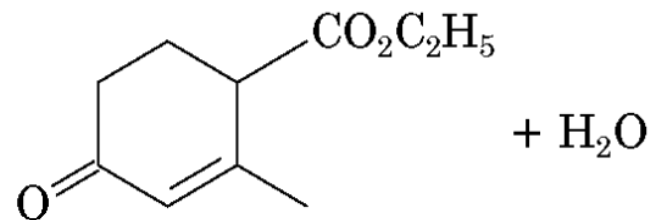
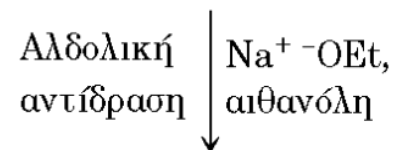


3-Βουτεν-2-όνη

Ακετοξικό
αιθύλιο

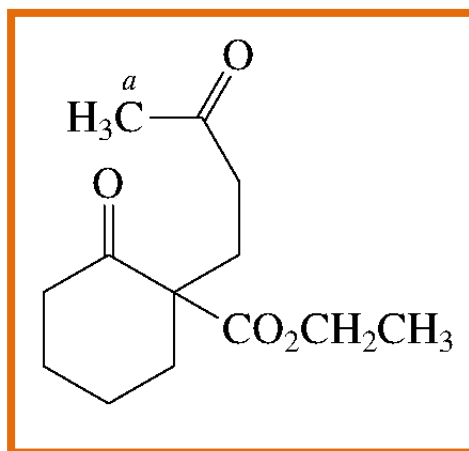
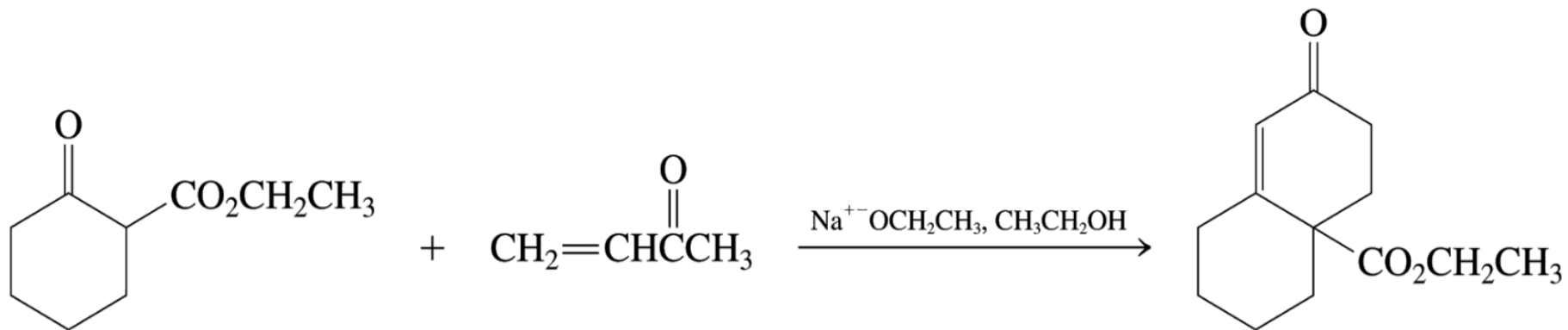


Προϊόν Michael

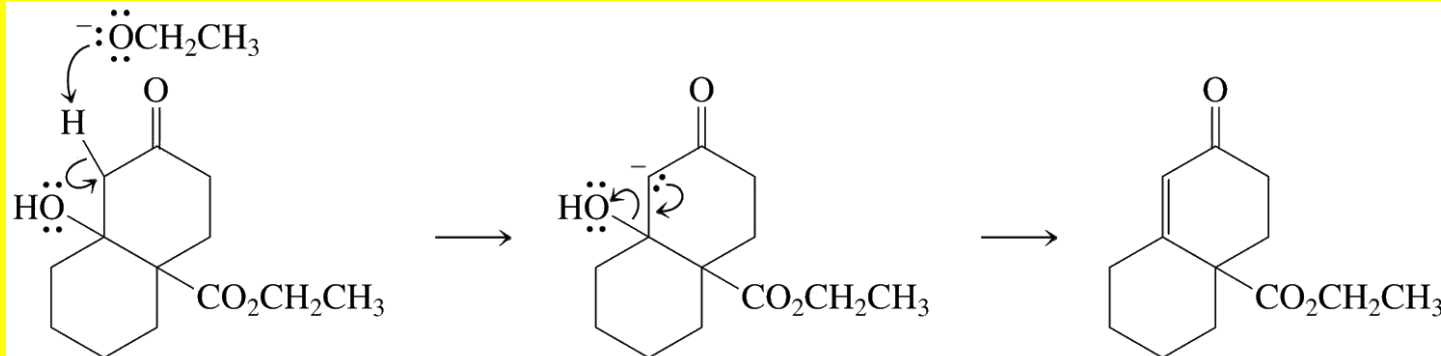
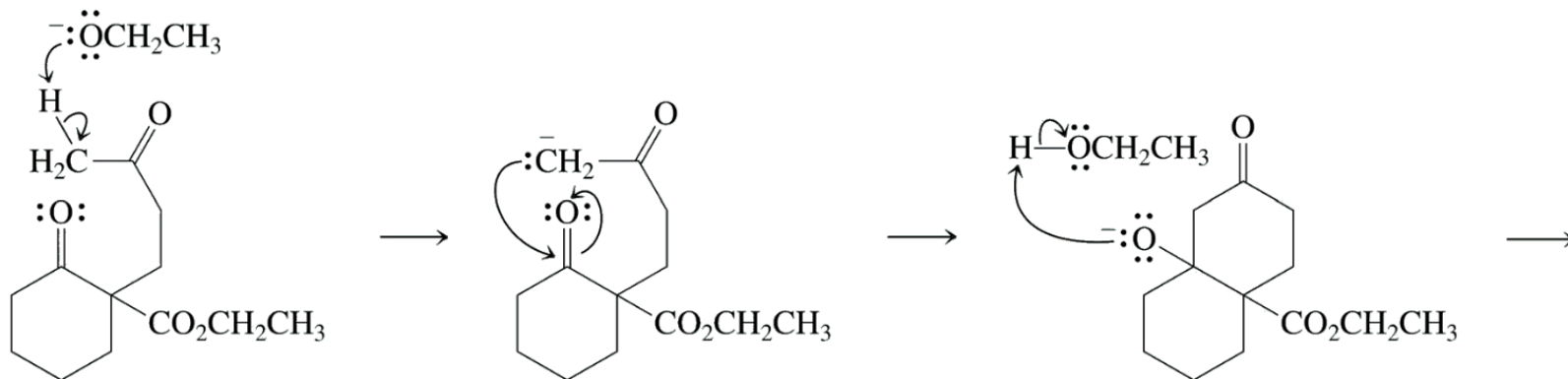
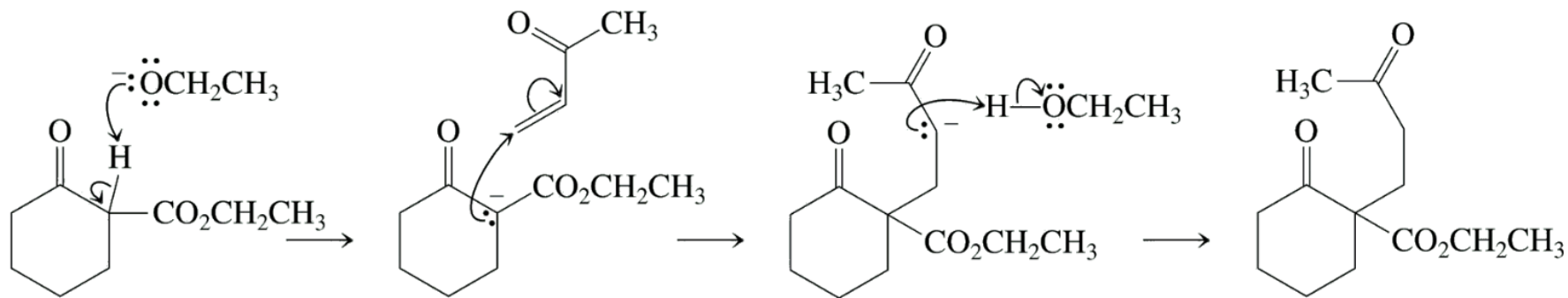


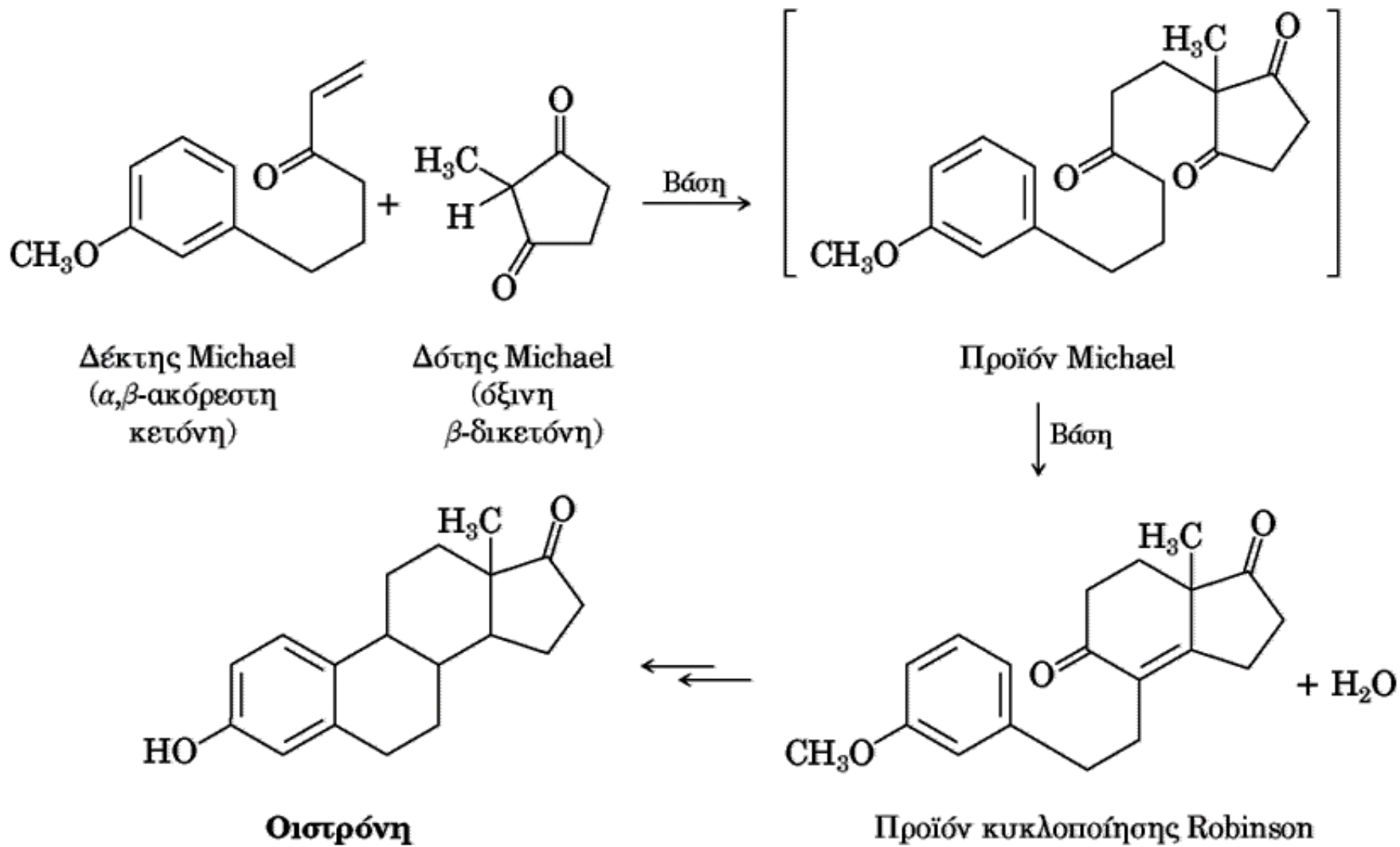
Προϊόν κυκλοποίησης

Κυκλοποίηση Robinson

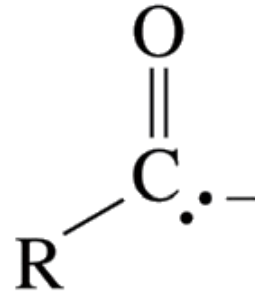


Μηχανισμός κυκλοποίησης Robinson





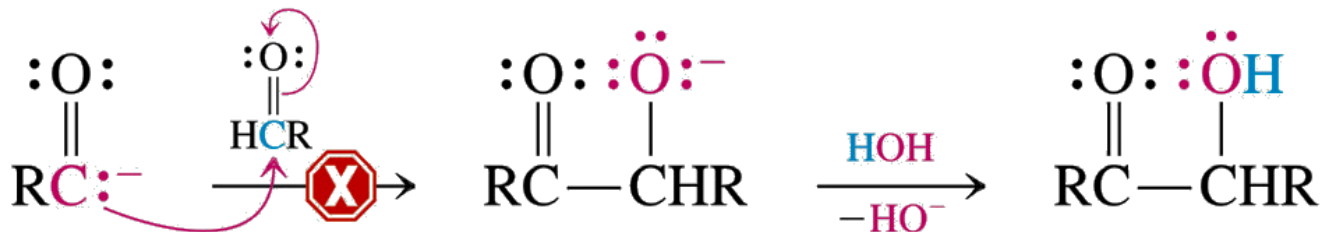
Ισοδύναμα ανιόντων ακυλίου



Ανιόν ακυλίου

(υποθετικό)

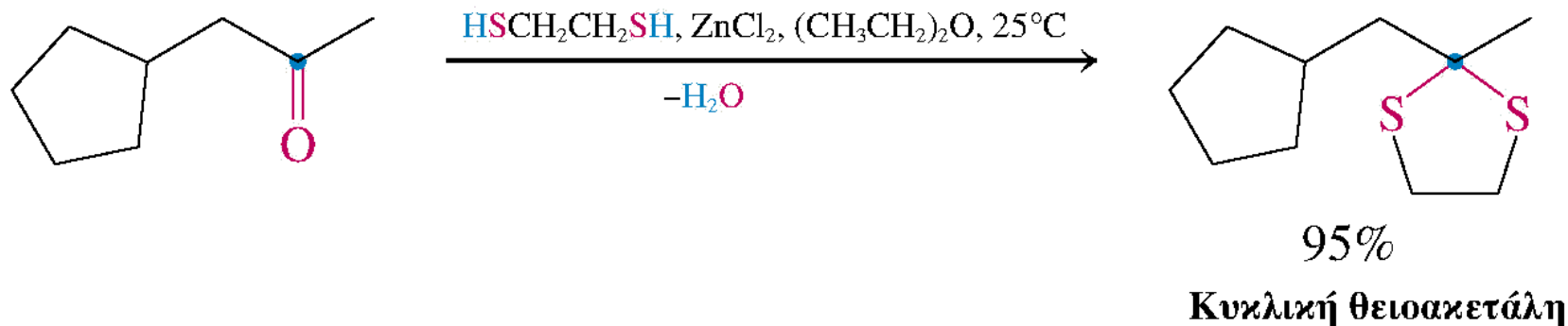
Μία ευλογοφανής (αλλά μη εφικτή) σύνθεση α-υδροξυκετονών



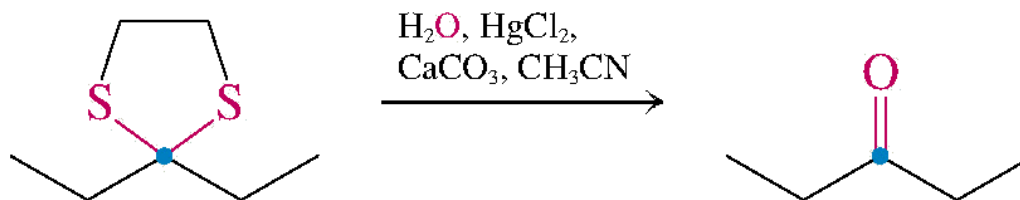
Ανιόν ακυλίου
(δεν μπορεί
να γίνει)

Κυκλικές διθειακετάλες

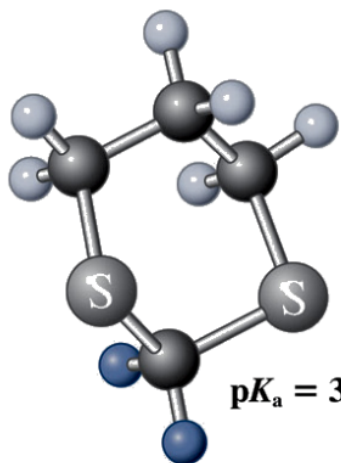
Σχηματισμός κυκλικής θειοακετάλης από μία κετόνη



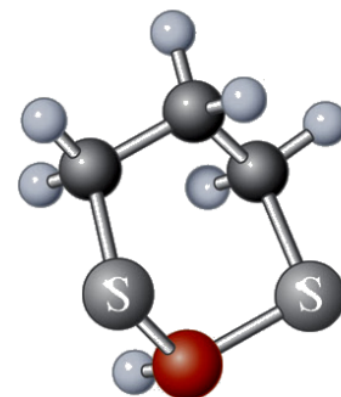
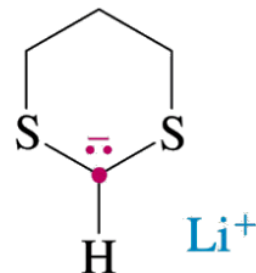
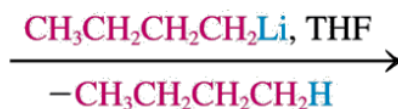
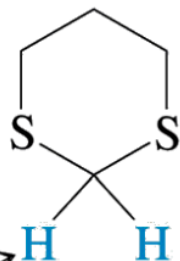
Υδρόλυση θειοακετάλης



Αποπρωτονίωση του 1,3-διθειακυκλοεξάνιου, μιας κυκλικής θειοακετάλης, με βουτυλολίθιο



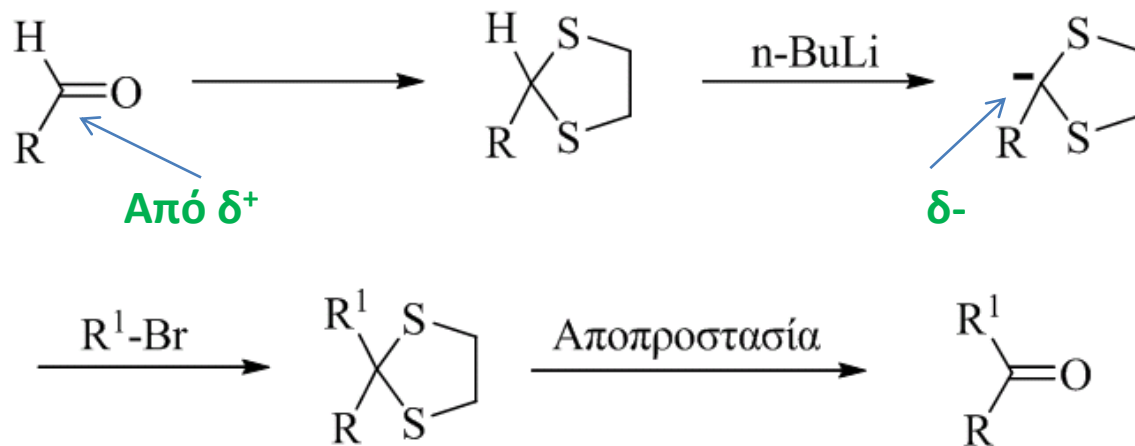
$pK_a = 31,1$

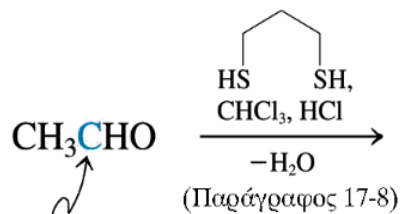


1,3-Διθειακυκλοεξάνιο

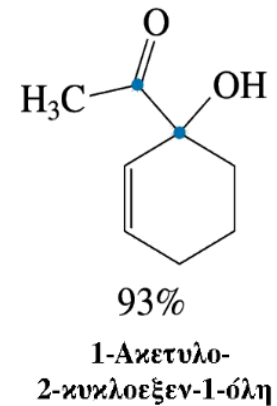
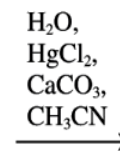
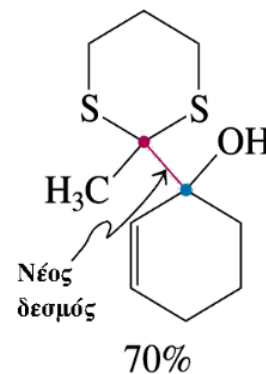
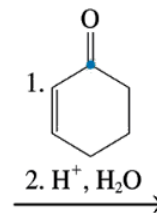
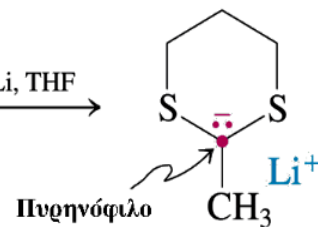
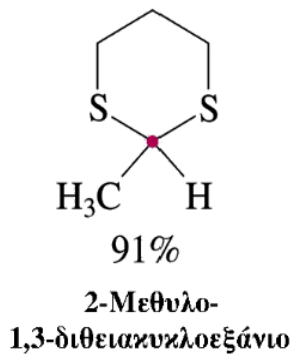
Li

Umpolung

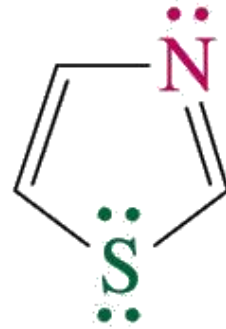




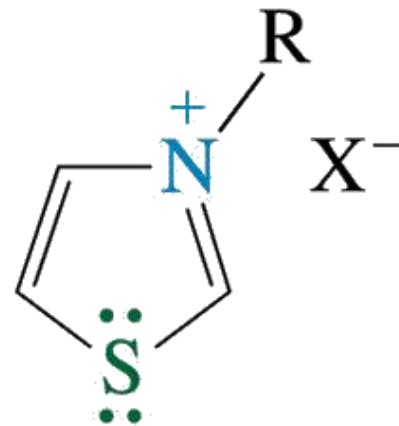
Ηλεκτρονιόφιλο



Θειαζολωνιακά άλατα

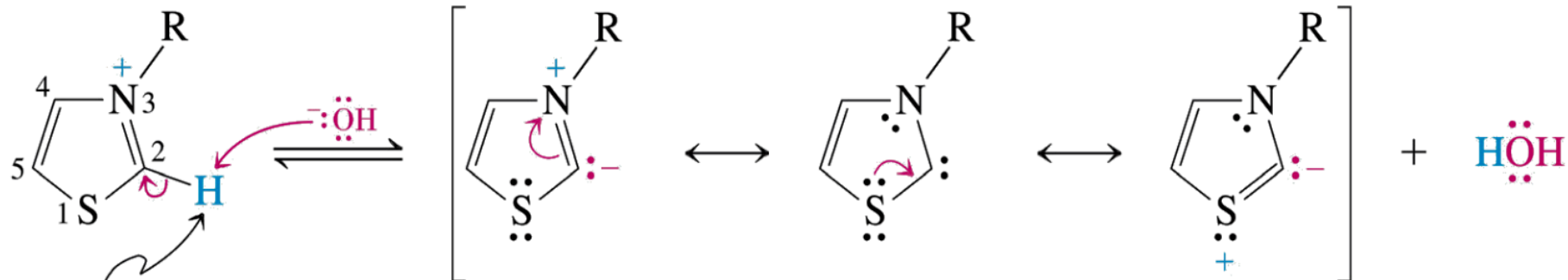


Θειαζόλιο



Θειαζολωνιακό άλας

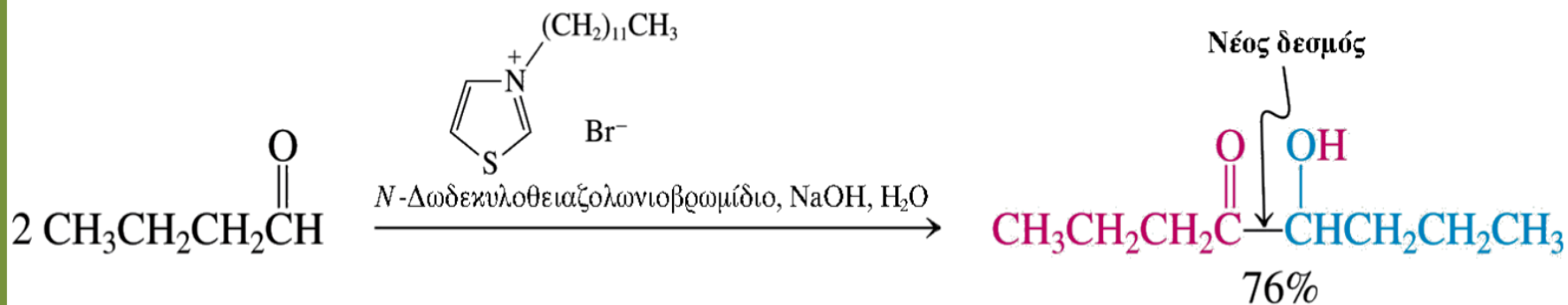
Τα θειαζολωνιακά άλατα είναι όξια



Θειαζολωνιακό
άλας

Σταθεροποιούμενη με συντονισμό
συζυγής βάση θειαζολωνιακού άλατος

Σύζευξη αλδεΐδης



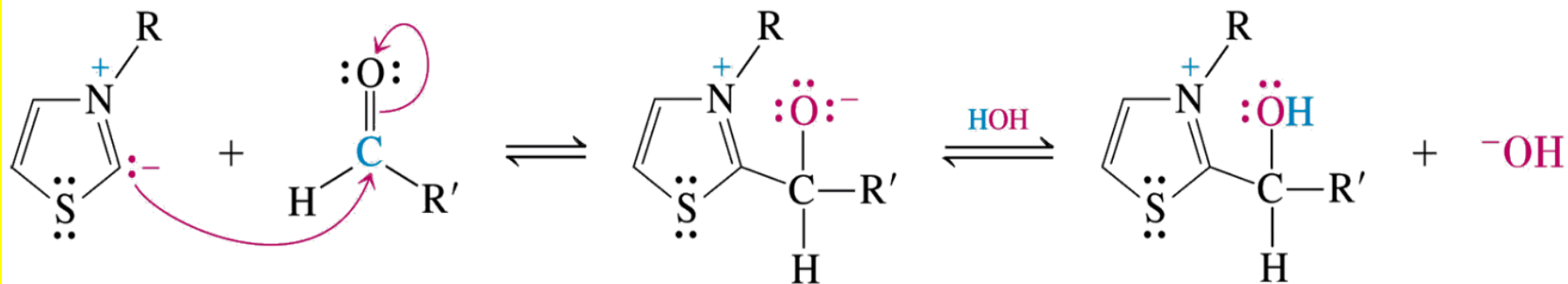
Βουτανάλη

5-Υδροξυ-4-οκτανόνη

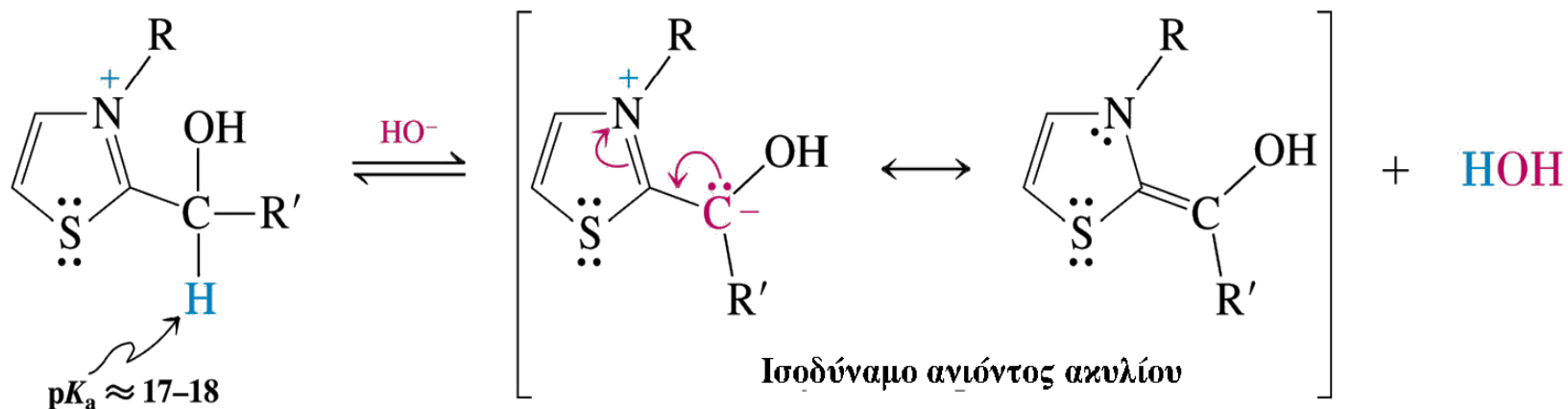
Μηχανισμός της κατάλυσης από θειαζολωνιακό άλας στη σύζευξη αλδεΐδης

Στάδιο 1. Αποπρωτονίωση θειαζολωνιακού άλατος

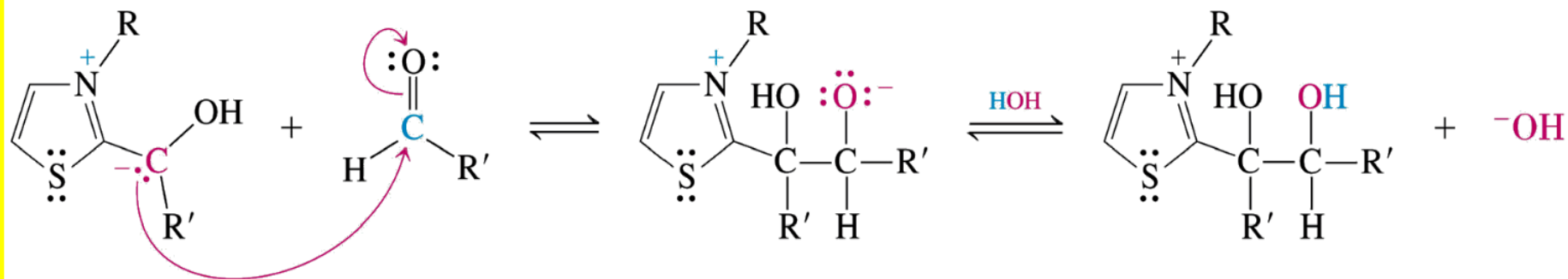
Στάδιο 2. Πυρηνόφιλη προσβολή από τον καταλύτη



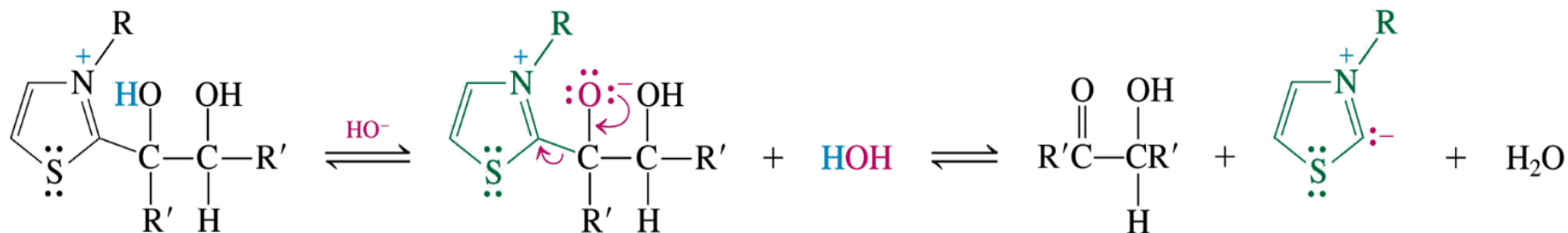
Στάδιο 3. Σχηματισμός μεταμφιεσμένου ανιόντος ακυλίου

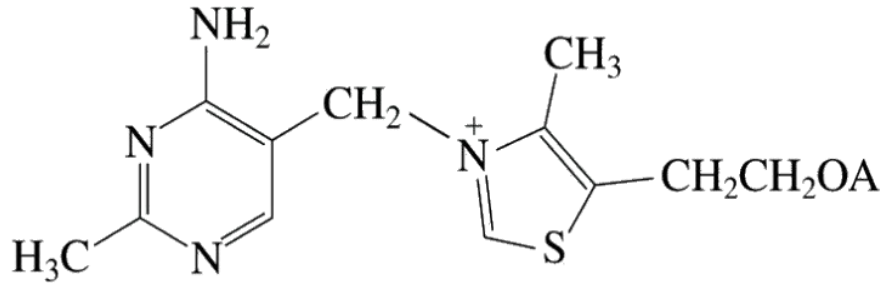


Στάδιο 4. Πυρηνόφιλη προσβολή στη δεύτερη αλδεΐδη

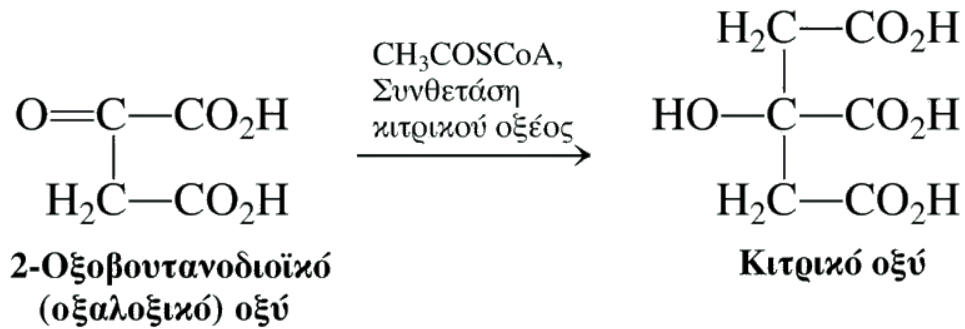
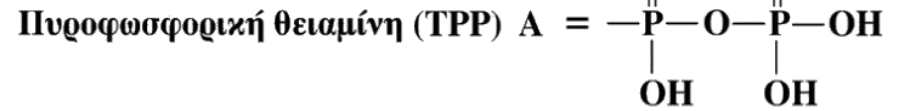


Στάδιο 5. Απελευθέρωση α-υδροξυκετόνης

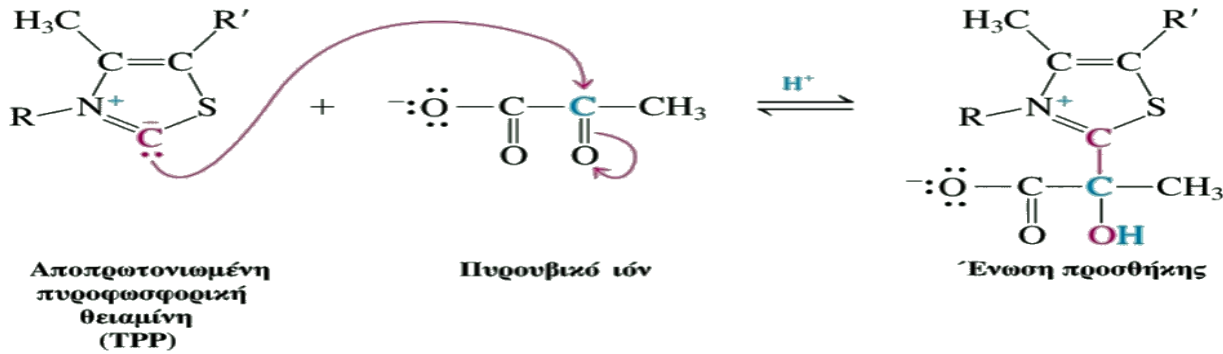




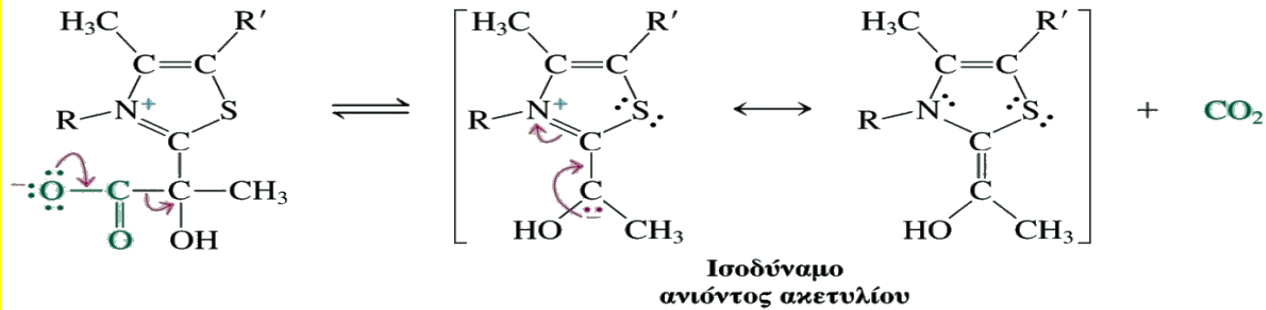
Θειαμίνη (A = H)



Σχηματισμός προϊόντος προσθήκης του πυρροϋβικού ιόντος



Αποκαρβοξυλίωση



Μεταφορά ακετυλομάδας και σχηματισμός του ακετυλο-CoA

