

## Lista 17. Kondensacja Claisena i inne reakcje zw. karbonylowych.

1. Napisz mechanizm kondensacji Claisena dla octanu etylu, z podziałem na etapy zaproponowane poniżej, w której użyto, jako zasady etanolanu sodu.

Etap 1.: formowanie jonu enolanowego z estru (formy rezonansowe).

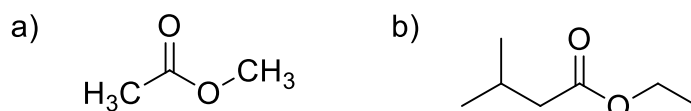
Etap 2.: addycja nukleofilowa.

Etap 3.: eliminacja.

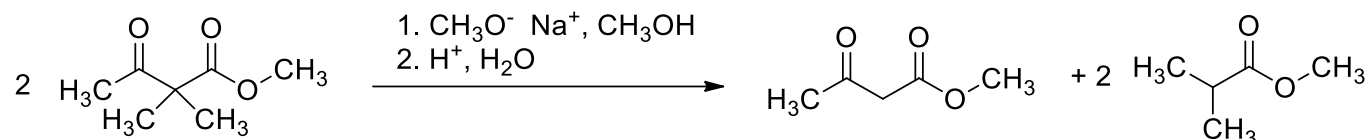
Etap 4.: deprotonacja ketoestru powodująca przesunięcie równowagi.

Etap 5.: protonacja w środowisku wodnym.

2. Narysuj produkt(y) kondensacji Claisena następujących związków (zasada to etanolan sodu!, rozpuszczalnik – etanol):



3. Wyjaśnij powstawanie produktów poniższej reakcji:

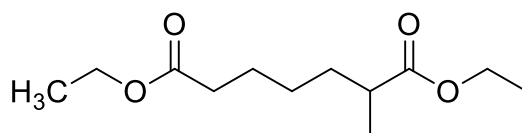


4. Narysuj możliwe produkty kondensacji Claisena mieszaniny estrów octanu etylu z propionianem etylu w obecności etanolanu sodu w etanolu.

5. W kondensacji Claisena mogą brać udział dwa różne estry, w wyniku czego otrzymujemy mieszane produkty. Zaproponuj tak dobrane reagenty, aby powstawał z dużą wydajnością tylko jeden 3-ketoester.

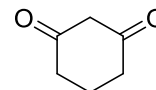
6. Czy mieszana kondensacja Claisena między mrówczanem etylu i octanem etylu da jeden produkt z dużą wydajnością? Wytłumacz i zaproponuj strukturę(y) produktu(ów).

7. Wewnątrzcząsteczkowa kond. Claisena to inaczej kondensacja Dieckmanna. W tej reakcji związek



może dawać dwa produkty, ale tworzy się tylko jeden z nich. Wyjaśnij dlaczego? (Wskazówka: Etap 4. z zad 1.)

8. 1,3-Cykloheksadion (patrz: margines) może powstawać podczas wewnątrzcząsteczkowej kondensacji Claisena między grupą ketonową a estrową. Jaką strukturę ma substrat użyty do tej reakcji?



9. Zaproponuj mechanizm dekarboksylacji kwasu metylomalonowego.

10. Zaproponuj dwa związki 1,3-dikarbonylowe, z których jeden pod wpływem

1. NaOH, H<sub>2</sub>O (hydroliza)

2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, Δ (dekarboksylacja)

będzie dawał keton a drugi kwas karboksylowy.

11. Narysuj produkt addycji Michaela 2-metylocykloheksanonu do 3-buten-2-onu. Na powstający związek podziałaj etanolanem sodu w podwyższonej temperaturze (*kondensacja aldolowa*) i narysuj powstający produkt annulacji Robinsona.

12. Jakiego produktu należy się spodziewać w reakcji annulacji Robinsona 2-metylo-1,3-cyklopentanodionu z 3-buten-2-onem?

13. Dlaczego anion acylowy nie tworzy się z aldehydów pod wpływem zasady?

14. Cykliczne tioacetale tworzą się w reakcji ditioli z aldehydami bądź ketonami. Reakcja ta służy do zabezpieczenia grupy karbonylowej związku wykorzystywanego do dalszych modyfikacji, które mogłyby naruszyć nie zabezpieczoną grupę. Uzupełnij poniższy schemat:

