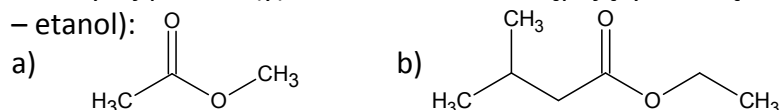


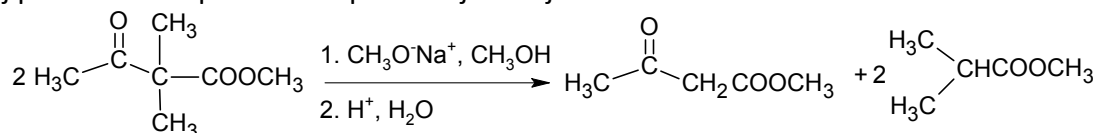
Lista 12. Kondensacja Claisena i inne reakcje zw. karbonylowych.

1. Napisz mechanizm kondensacji Claisena dla octanu etylu, z podziałem na etapy zaproponowane poniżej, w której użyto jako zasady etanolanu sodu. Etap1: formowanie jonu enolanowego z estru (formy rezonansowe). Etap2: addycja nukleofilowa. Etap3: eliminacja. Etap4: deprotonacja ketoestru powodująca przesunięcie równowagi. Etap5: protonacja w środowisku wodnym.

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



3. Wyjaśnij powstawanie produktów poniższej reakcji:

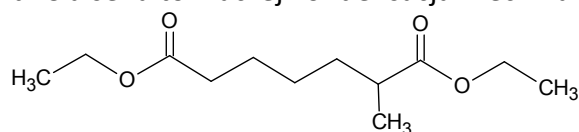


4. Narysuj możliwe produkty kond. Claisena mieszaniny estrów octanu etylu z propionianem etylu w obecności etanolanu sodu w etanolu.

5. W kond. 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.

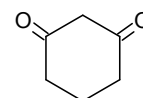
6. Czy mieszana kond. Claisena między mrówczanem etylu i octanem etylu da jeden produkt z dużą wydajnością? Wytłumacz i zaproponuj strukturę(y) produktu(ów).

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: Etap4 z zad 1.)

8. 1,3-Cykloheksadion (patrz: margines) może powstawać podczas wewnątrzcząsteczkowej kond. 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, H₂O (hydroliza); 2. H₂SO₄, H₂O, 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 zabezpieczania grupy karbonylowej związku wykorzystywanego do dalszych modyfikacji, które mogłyby naruszyć nie zabezpieczoną grupę. Uzupełnij poniższy schemat:

