

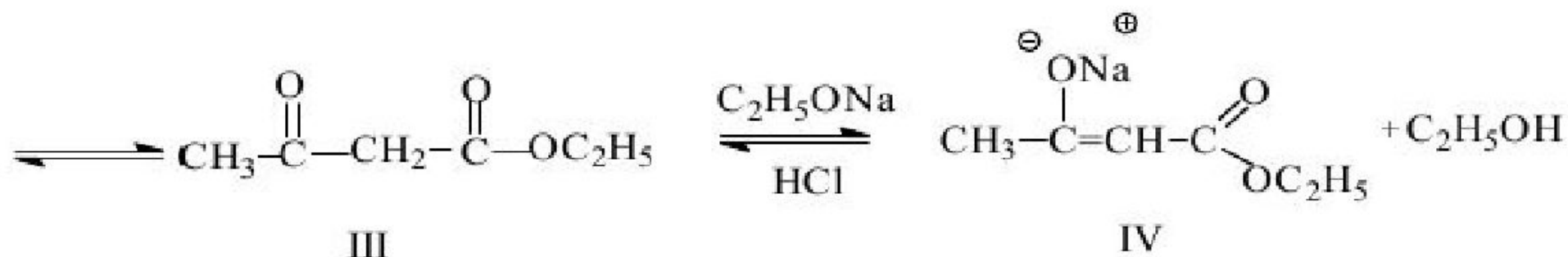
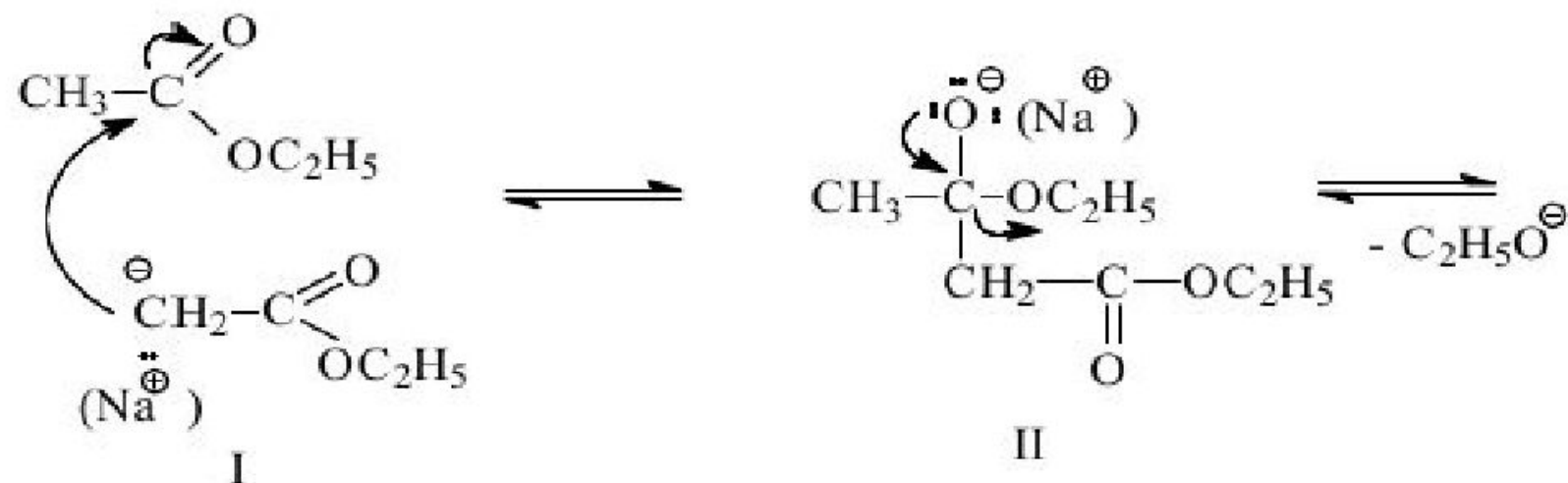
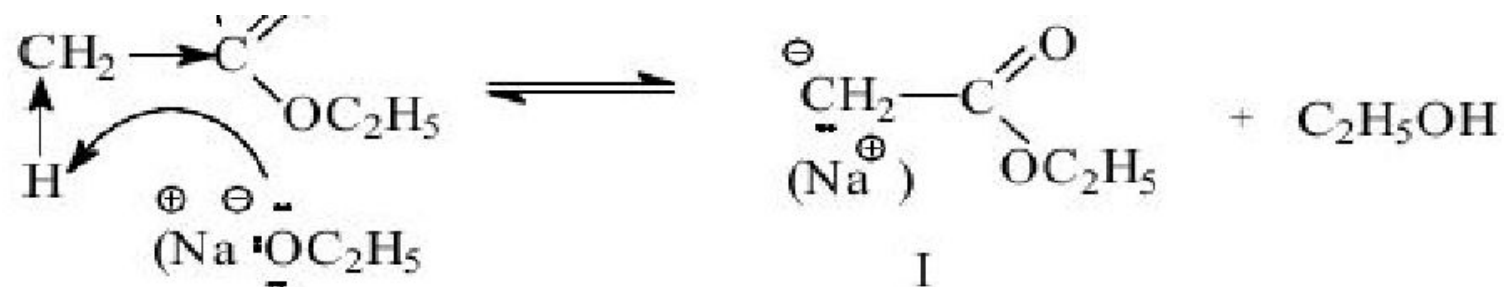
Сложноэфирная конденсация Кляйзена- Шмидта

Особенности реакции

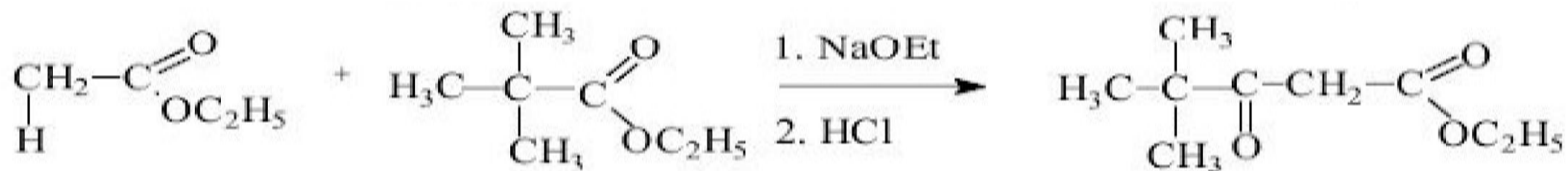
- В качестве катализаторов используют алкоголяты спиртов. Металлический натрий используют в качестве катализатора, так как сложные эфиры, полученные реакцией этерификации, содержат небольшое количество спирта. Если спиртов в сложных эфирах нет, то под действием металлического натрия происходит ацилоиновая конденсация.
- В качестве катализаторов могут выступать амиды натрия и калия, трифенилметилнатрий и т.д.

Механизм реакции

- Образующийся карбанион I, являющийся сильным нуклеофилом, атакует электрофильный атом углерода карбонильной группы второй молекулы этилацетата с образованием интермедиата II. При отщеплении этоксидного аниона образуется этиловый эфир 3-оксобутановой кислоты или ацетоуксусный эфир (III), который в присутствии этоксида натрия отщепляет атом водорода метиленовой группы и образуется анион. При подкислении смеси образуется ацетоуксусный эфир (III).

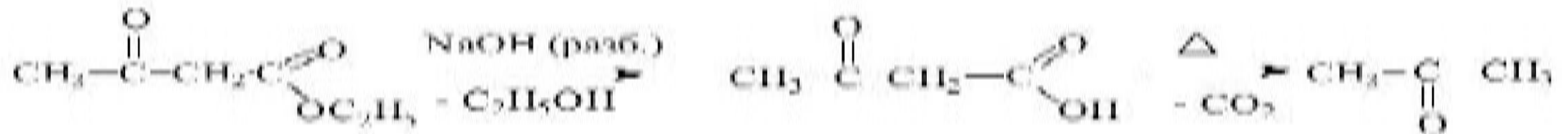


- В анионе натрийацетоуксусного эфира отрицательный заряд не локализован ни на атоме углерода или кислорода, а делокализован, рассредоточен по системе связей O-C-C-S-O.
- Аналогичные сложноэфирные конденсации протекают между сложными эфирами, имеющими в α-положении в карбонильной группе подвижные атомы водорода.
- Возможны перекрёстные конденсации, протекающие между двумя различными сложными эфирами. Может образоваться 4 продукта. По этому выгоднее использовать конденсацию Кляйзена только тогда, когда сложный эфир не имеет подвижного атома водорода.

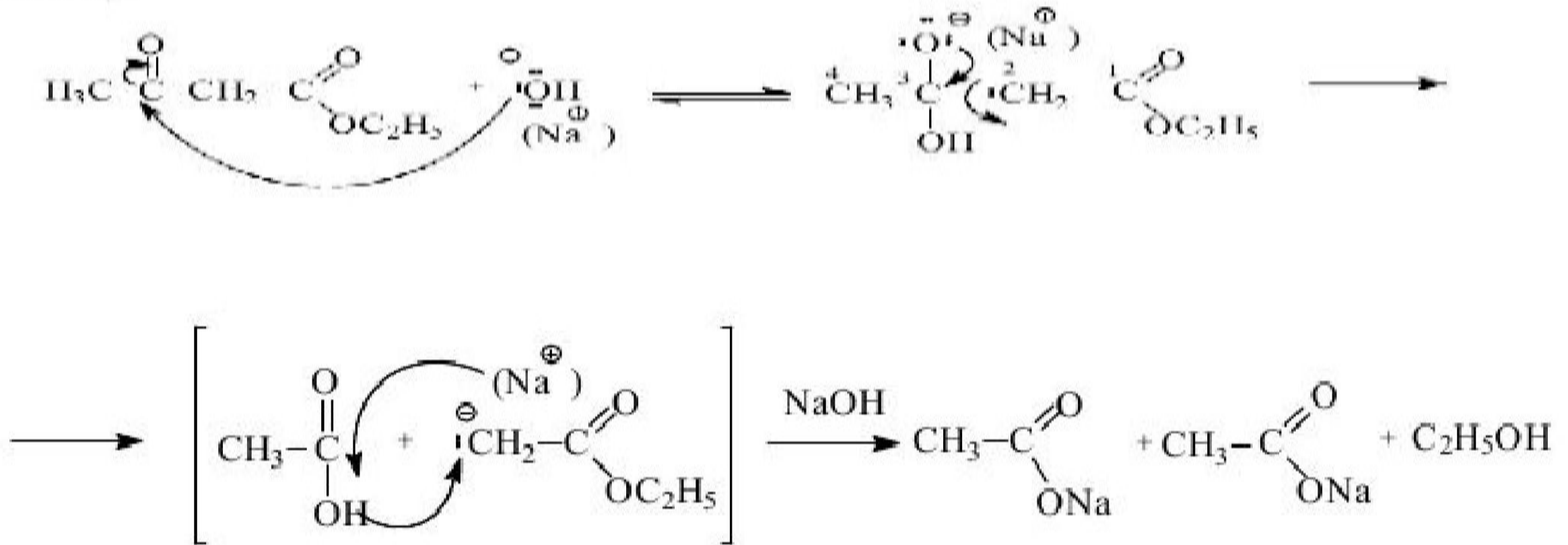


Синтезы на основе ацетоуксусного эфира

- Используются для синтеза различных органических соединений- кетонов и карбоновых кислот.
- Одним из таких превращений является способность ацетоуксусного эфира подвергаться кетонному расщеплению под действием разбавленных щелочей и оснований. Гидролизуется сложноэфирная группа и образуется неустойчивая ацетоуксусная кислота. При нагревании она декарбоксилируется с образованием ацетона

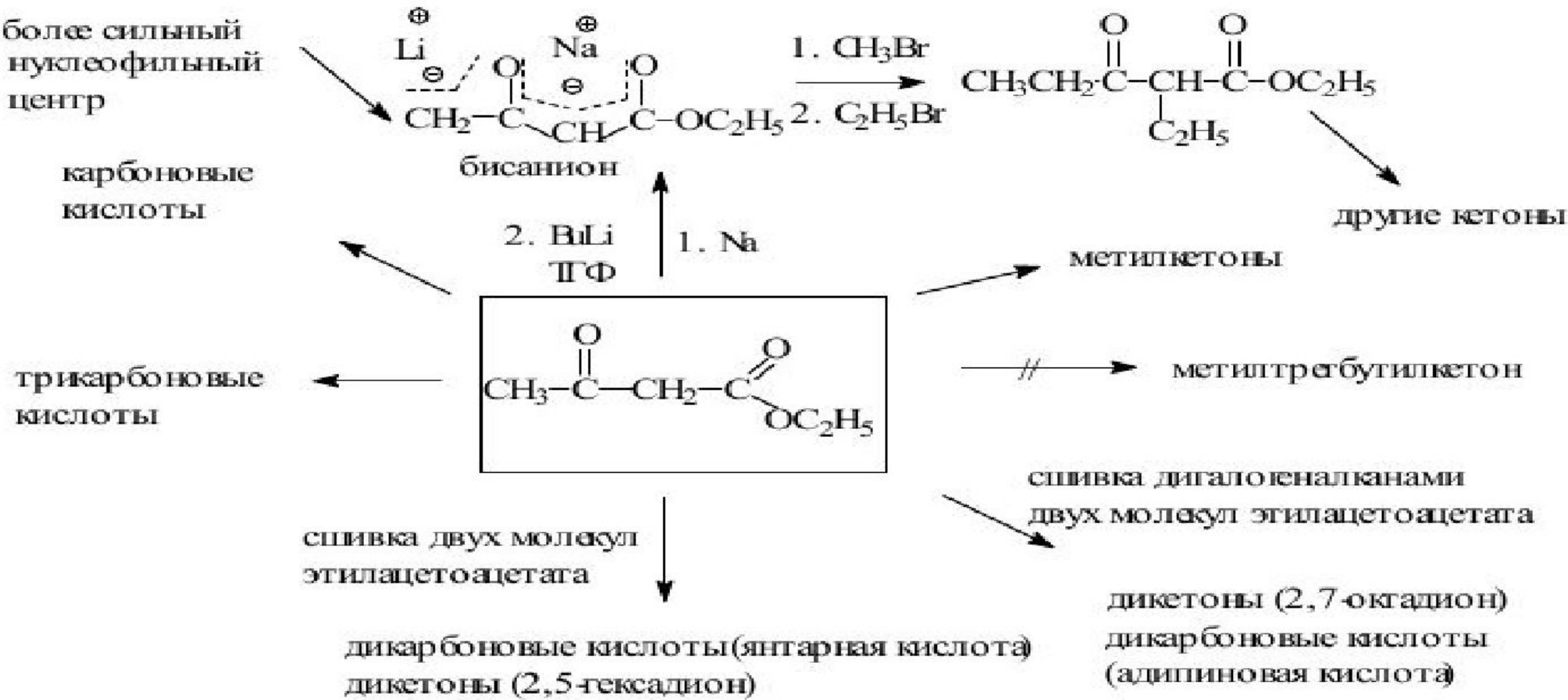


- При воздействии на ацетоуксусный эфир концентрированной щёлочи происходит его кислотное расщепление



Гидроксид-анион атакует атом углерода карбонильной группы ацетоуксусного эфира с образованием интермедиата, из которого в результате отщепления C_2-C_3 связи образуется две молекулы натриевой соли уксусной кислоты.

Для препаративных синтезов используют алкильные и алильные производные ацетоуксусного эфира



- В.А. Великородов «Органический синтез» Учебное пособие.