

Bloc temàtic 3: Reaccions dels compostos carbonílics

TEMA 3.3: Compostos carbonílics. Reaccions sobre la posició alfa i reaccions de condensació

Classe: 3.10: Reaccions de Compostos β -dicarbonílics



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

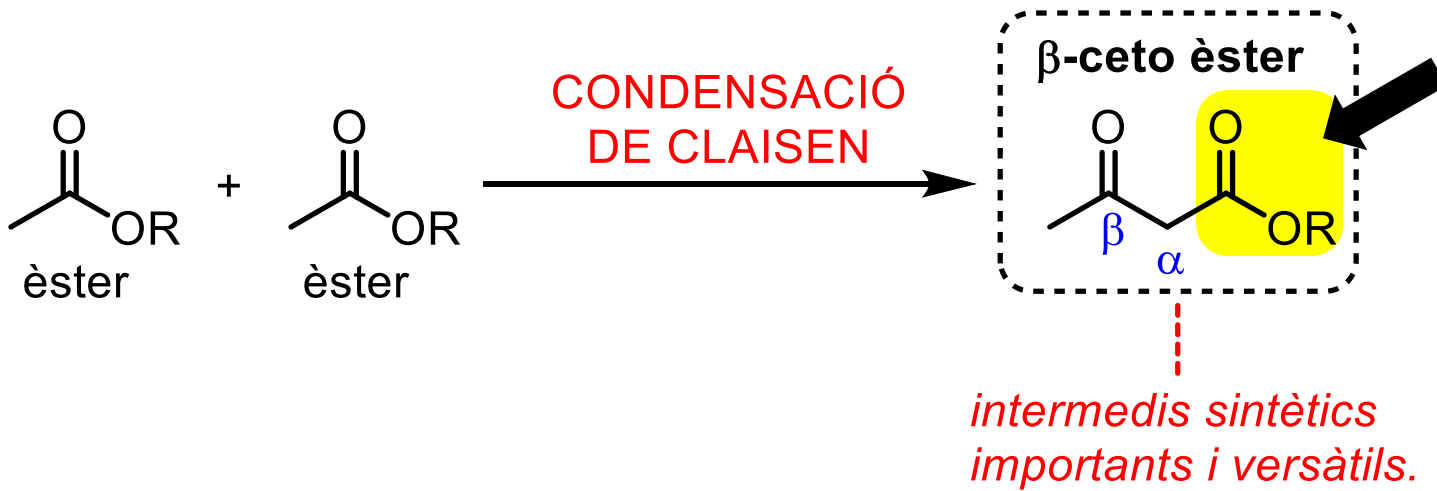
Química Orgànica II
Curs 2023-24
Dr. Ben Bradshaw

Classe 3.10: Objectius d'aprenentatge

1. *Com fer compostos β -dicarbonílics.*
2. *Entendre com el grup èster addicional fa que el compost carbonil sigui més fàcil d'utilitzar en la química de tipus enolat.*
3. *Saber eliminar el grup èster de compostos β -dicarbonílics després d'una síntesi si no el necessitem en el nostre producte final.*

Introducció

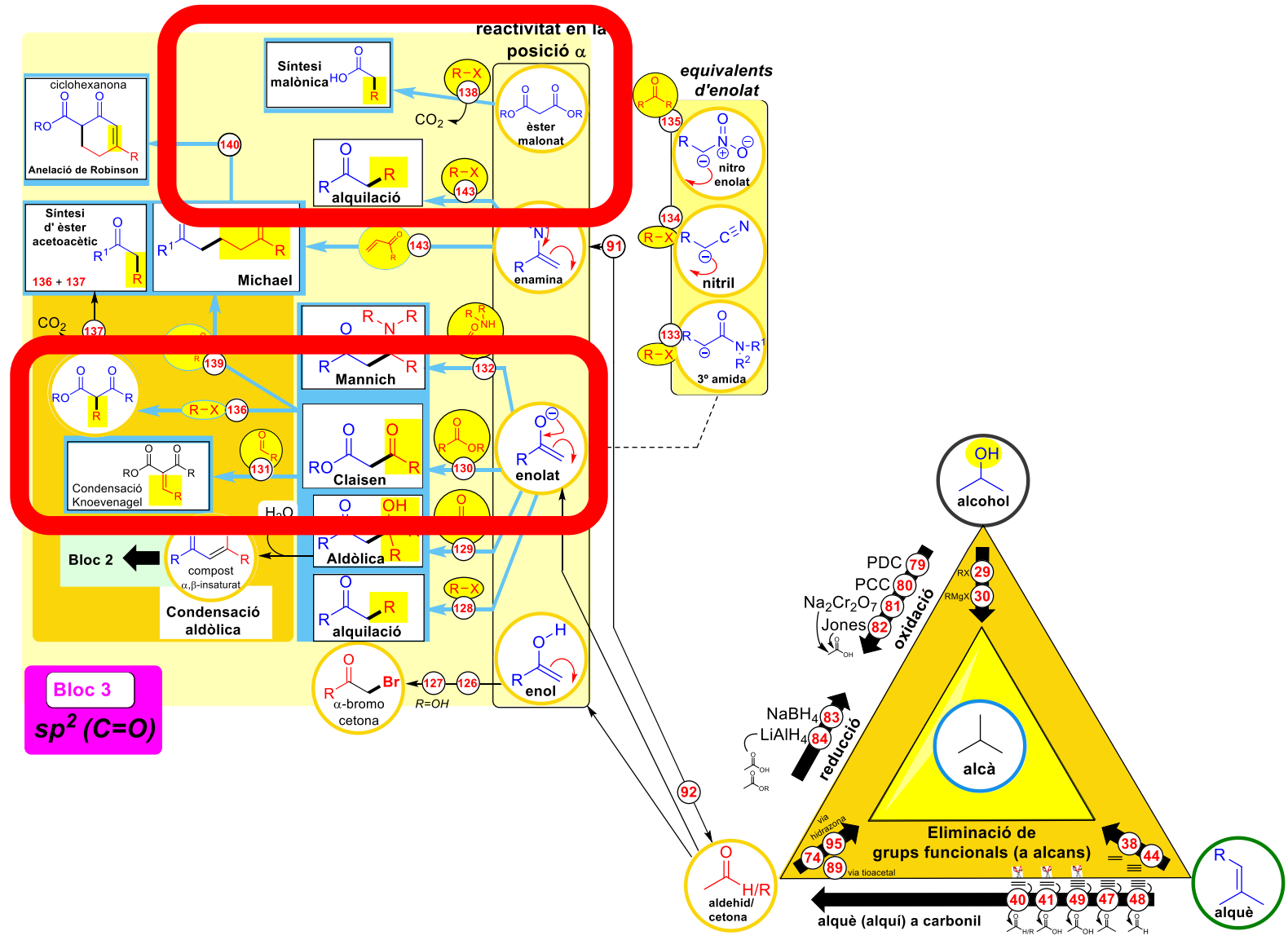
A la secció anterior vam aprendre a utilitzar una condensació de Claisen per preparar un β -cetoèster:



En aquesta classe veurem com els β -cetoèsters són productes intermedis sintètics importants i versàtils.

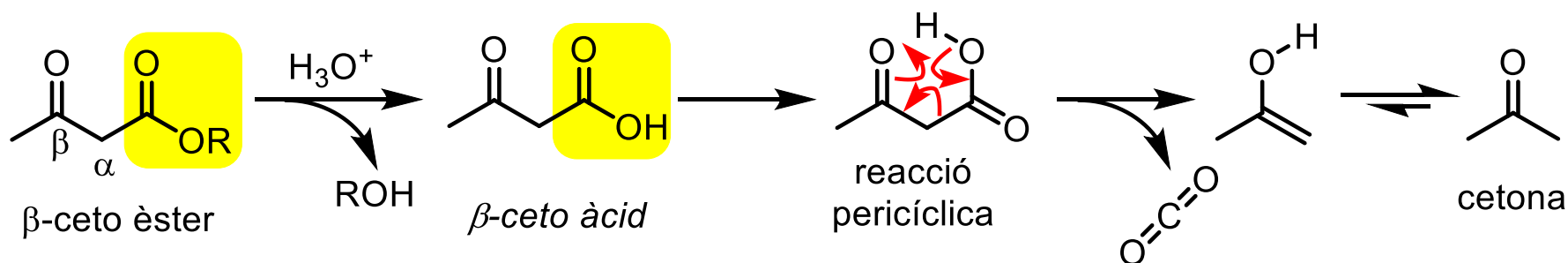
Compostos β -dicarbonílics en síntesi

L'ús de compostos β -dicarbonílics és una forma important de fer cetones, èsters i àcids carboxílics utilitzant halogenurs d'alquil per introduir els grups que necessitem. També es poden fer reaccionar amb aldehyds i cetones per formar compostos insaturats.



Descarboxilació

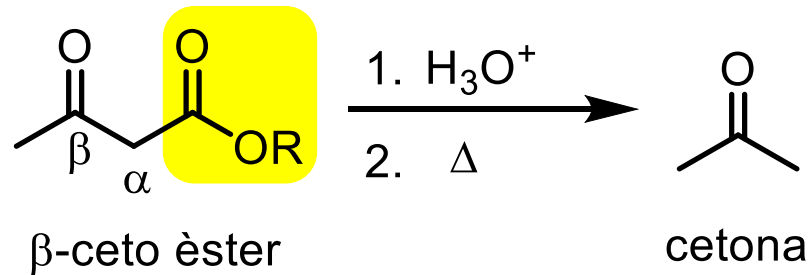
- Hi ha algunes tècniques sintètiques molt útils que comencen amb β -ceto èsters.
- Quan vam explorar la química dels derivats de l'àcid carboxílic, vam veure que els èsters es poden hidrolitzar per donar àcids carboxílics.
- Podem utilitzar exactament el mateix procés per hidrolitzar un β -cetoèster, com aquest:



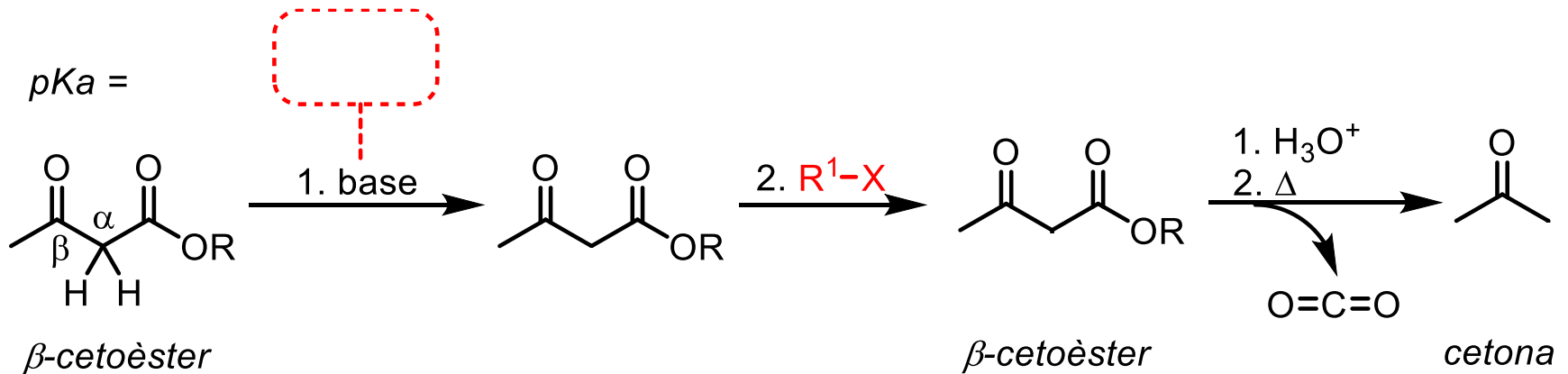
- Els β -cetoàcids són molt inestables i pateixen fàcilment l'eliminació de diòxid de carboni o simplement la descarboxilació en condicions suaus mitjançant una reacció pericíclica.
- Es forma l'enol que es tautomeritza ràpidament fins al producte cetònic final.

La síntesi de l'èster acetoacètic

Hem vist un β -cetoèster (que és el producte d'una condensació de Claisen) es pot hidrolitzar per produir un β -cetoàcid. Després, podem escalfar aquest compost i hem expulsat el grup carboxil:



Imaginem-nos que primer alquilem el β -ceto èster :

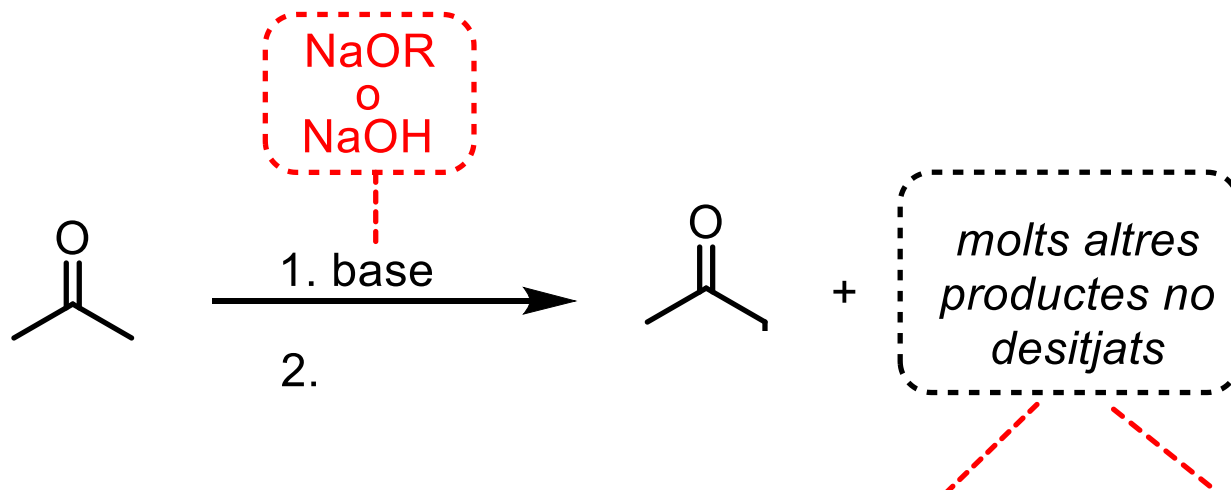


Això proporciona un mètode per fabricar una àmplia varietat de derivats substituïts de l'acetona.

L'alquilació directa de cetones no és viable / possible

Per què no alquilem la cetona directament? Aquesta seria una ruta més directa

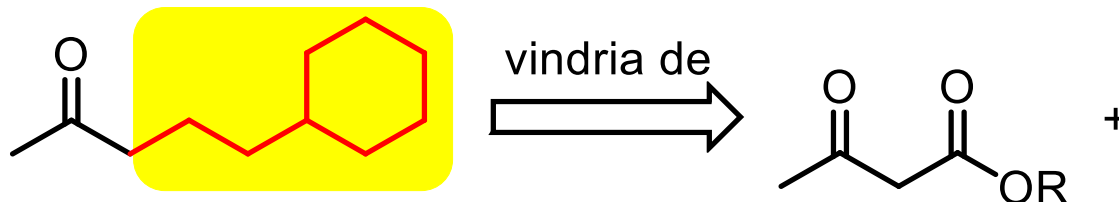
Tot i això, ens trobaríem amb un obstacle si intentéssim alquilar l'acetona directament:



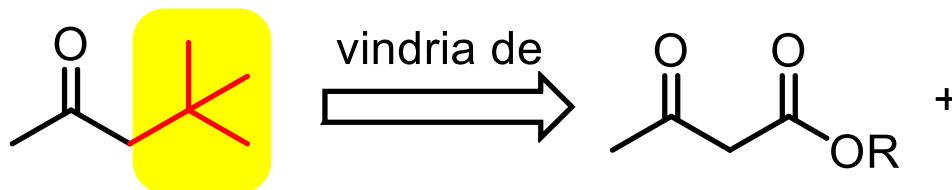
Per tant, l'estratègia que hem après (La síntesi de l'èster acetoacetic) proporciona una manera neta de fer derivats substituïts de l'acetona.

Límits de la síntesi de l'èster acetoacètic.

Recordeu que l'etapa d'alquilació és un procés S_N2 , de manera que els halurs d'alquil primaris seran més eficients. En altres paraules, podeu utilitzar aquesta estratègia per preparar el compost següent:

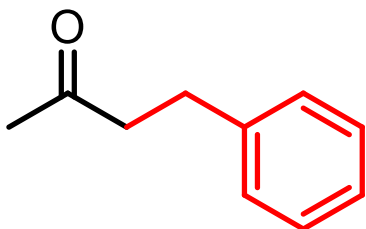
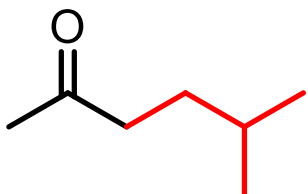
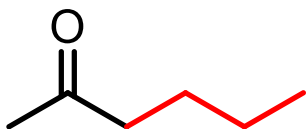


Però no podríeu utilitzar aquesta estratègia sintètica per fer aquest compost:

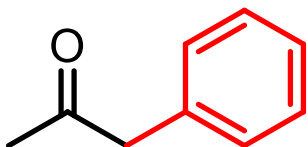


No funciona amb
processos S_N2

PROBLEMES Demostreu que preparareu cadascun dels compostos següents a partir de l'acetoacetat d'etil:

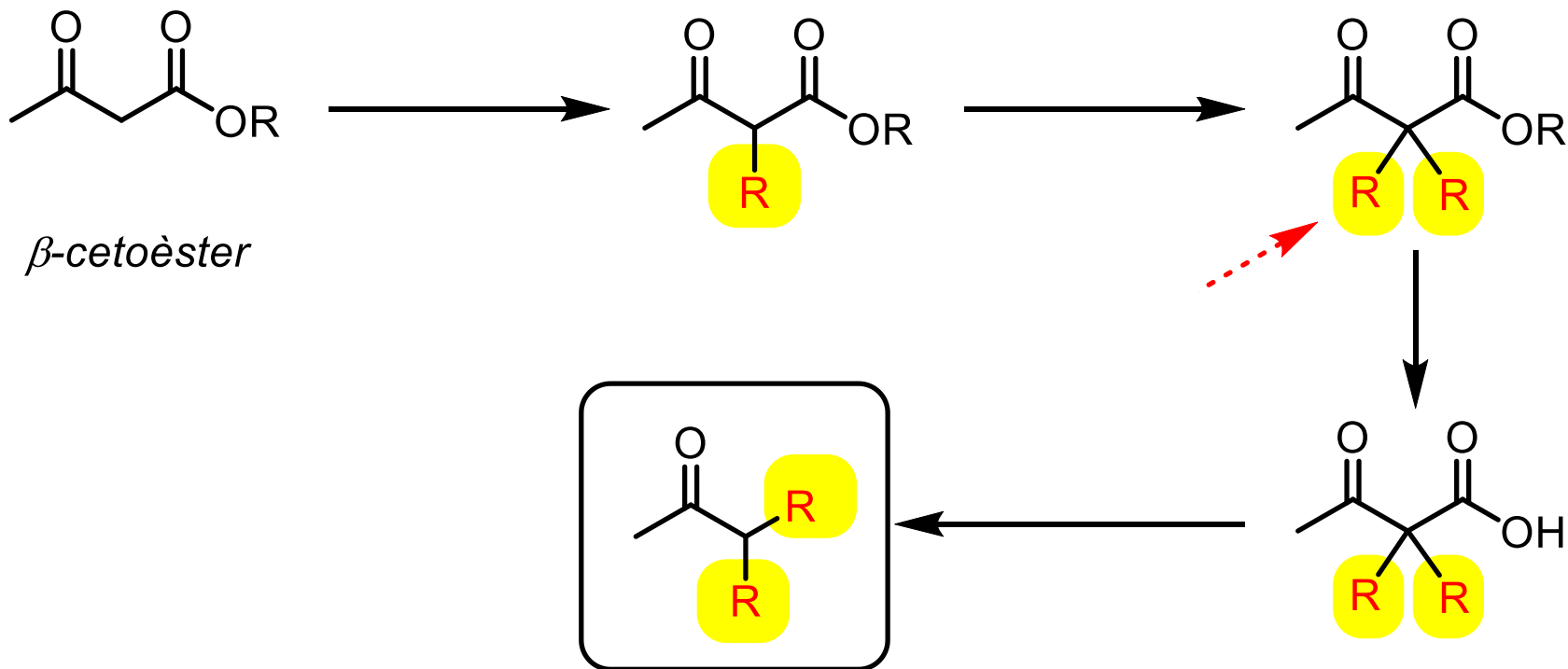


Expliqueu per què no es pot fer el compost següent amb una síntesi d'ester acetoacètic.



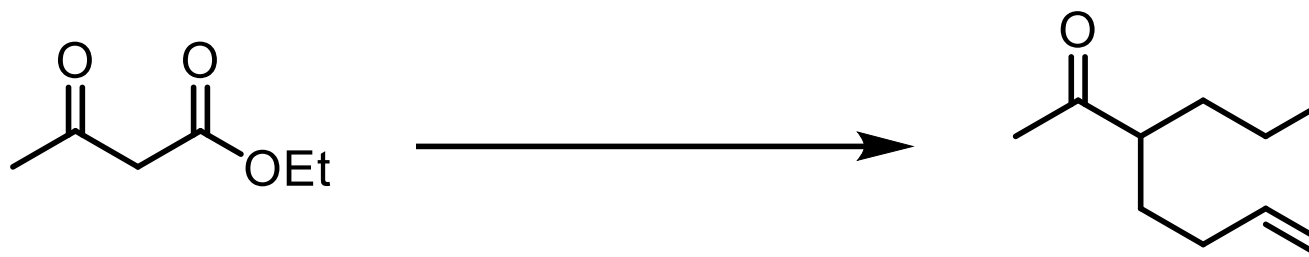
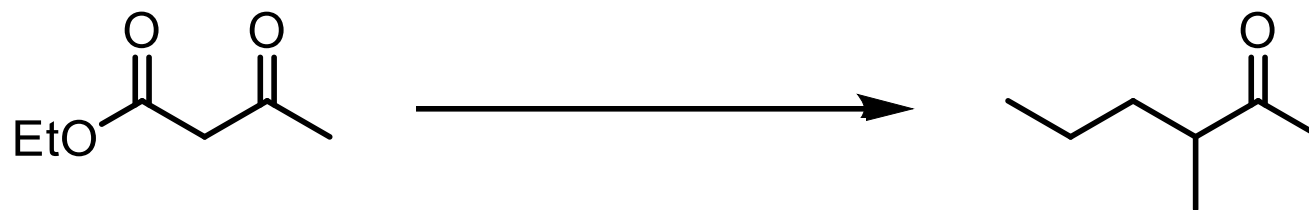
Dialquilació de l'èster acetoacètic

En tots els problemes que hem fet fins ara, ens hem centrat en l'alquilació una vegada. Però també és possible alquilar dos cops, cosa que donaria un producte amb dos grups alquils:

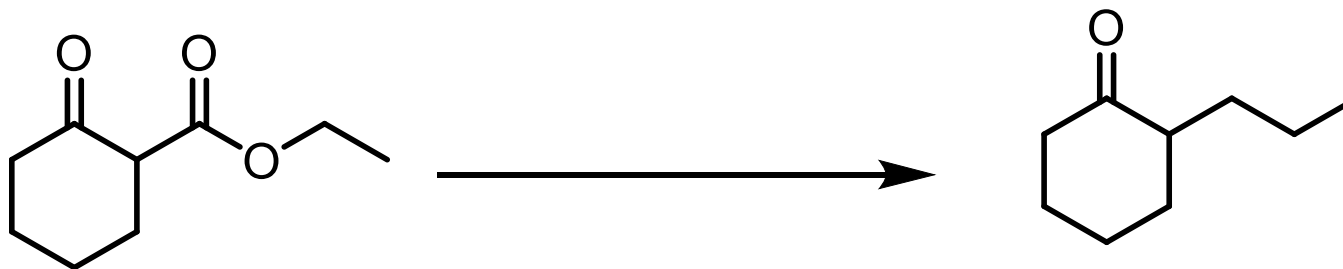


Els grups R ni tan sols han de ser els mateixos: els grups alquil poden ser diferents.

Mostra com prepararies els compostos següents a partir d'acetoacetat d'etil:

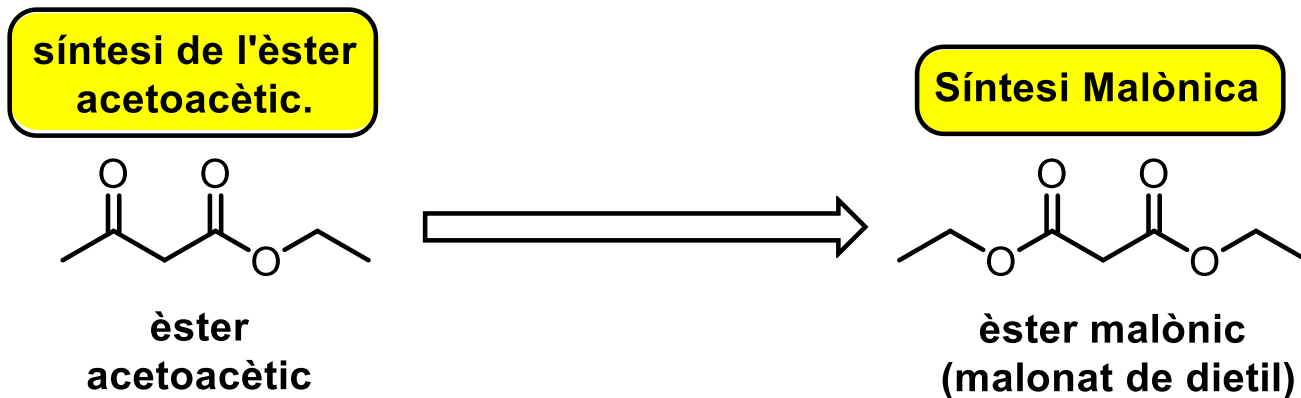


Proposar una síntesi per a la següent transformació. (Suggeriment: aquesta reacció és similar a la síntesi d'un èster acetoacètic, però tot just estem començant amb un β -cetoèster diferent):

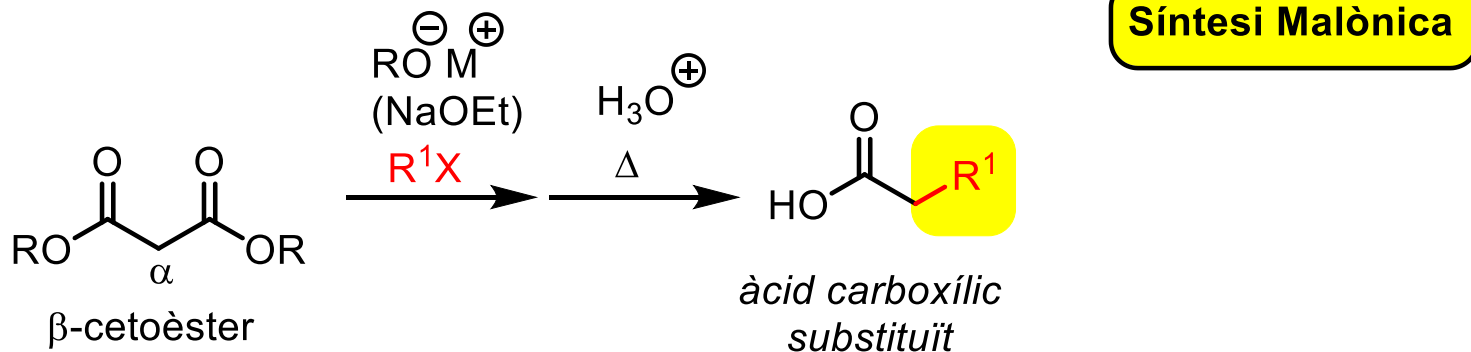


La síntesi d'èsters malònics (*Síntesi d'àcid carboxílics*)

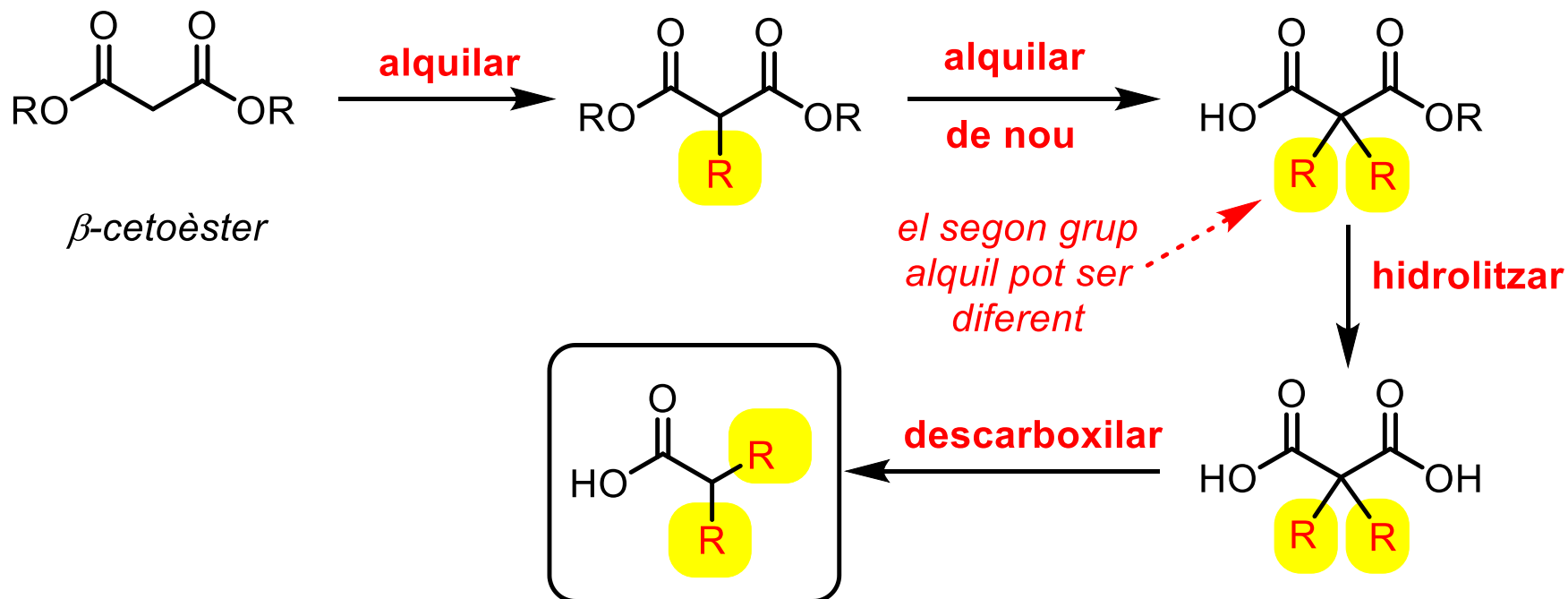
- Hi ha una altra estratègia sintètica comuna que utilitza els mateixos conceptes que la **síntesi d'èster acetoacètic**.
- Es denomina **síntesi d'èsters malònics**, perquè el material de partida és un èster malònic (anomenat malonat de dietil) i, per tant, el nostre producte serà lleugerament diferent.



Seguim els mateixos tres passos que vam seguir en la nostra estratègia anterior: alquilar, hidrolitzar i decarboxilar.



Aquesta síntesi també es pot utilitzar per instal·lar dos grups alquils (tal com vam fer amb la síntesi d'èster acetoacètic). Simplement, alquilaríem dues vegades al principi del procediment:

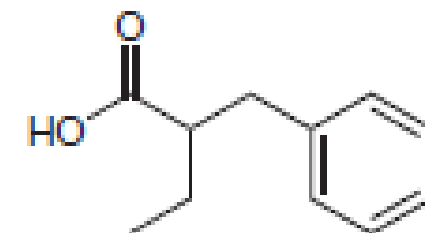
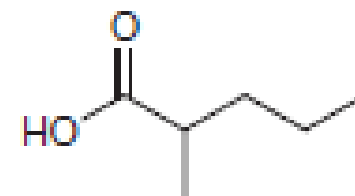
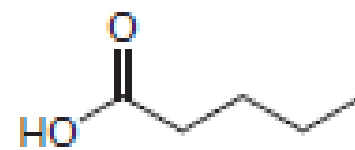


- Aquesta estratègia és molt útil, ja que seria molt difícil alquilar un àcid carboxílic directament: *no podem formar un enolat d'un àcid carboxílic a causa de la presència d'un protó àcid.*
- Per tant, la síntesi d'èsters malònics ens dóna una manera d'eludir aquest obstacle i proporciona un mètode per fabricar àcids carboxílics substituïts.

EXERCICI A partir del malonat de dietil, mostreu com prepararia el compost següent:

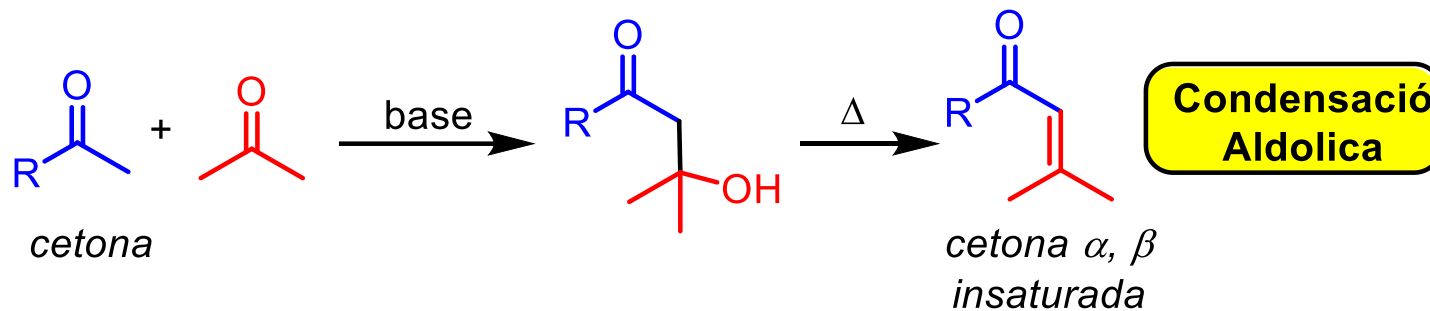


PROBLEMES Identifiqueu quins reactius faríeu servir per aconseguir cadascuna de les transformacions següents:

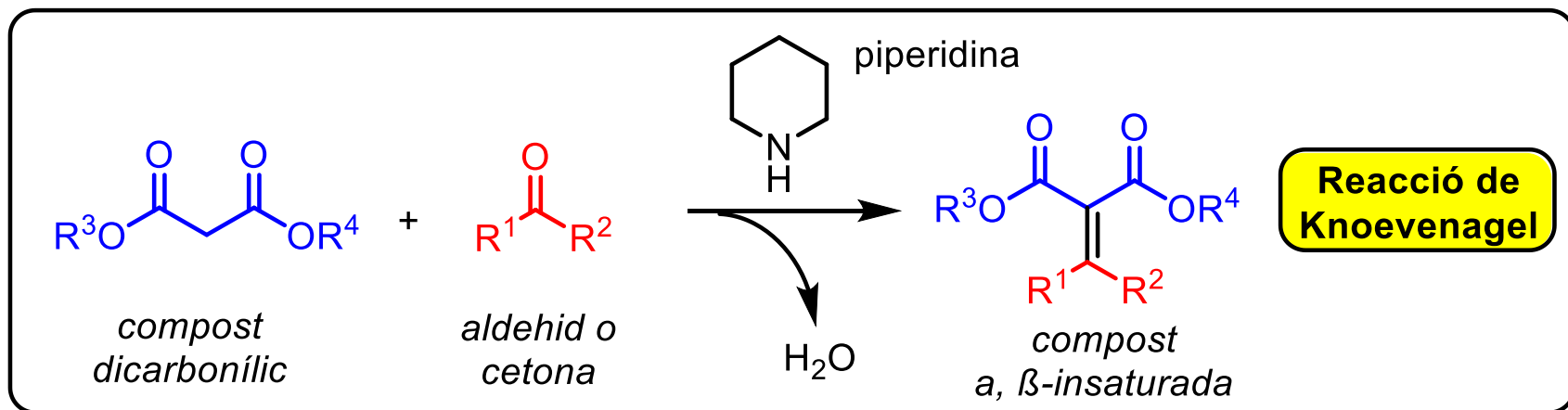


Reacció de Knoevenagel

Fins ara hem vist que quan una cetona reacciona amb una altra cetona en presència de base obtenim una cetona α,β insaturada.



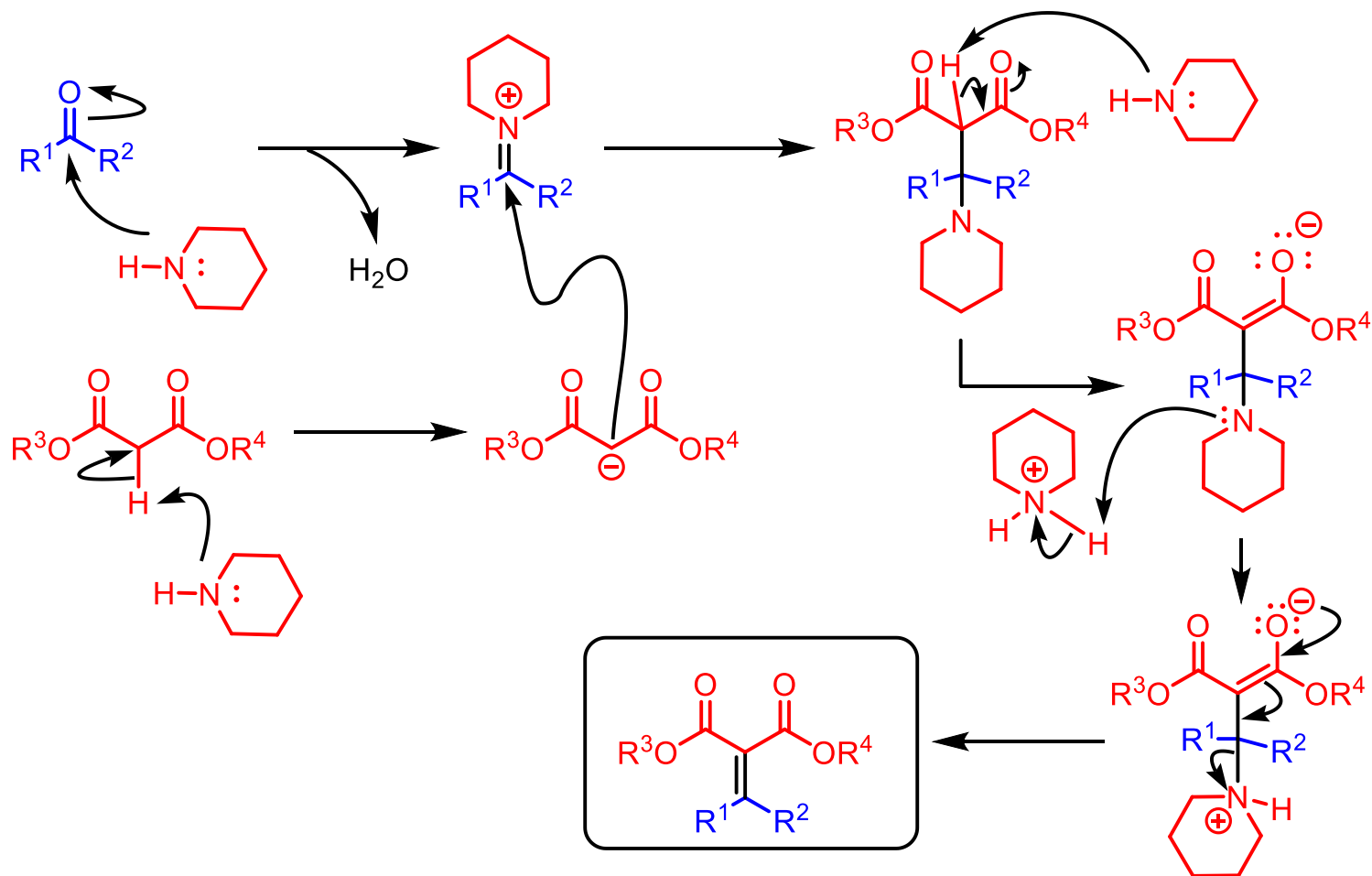
També podem produir una reacció similar utilitzant un compost dicarbonílic com a nucleòfil - la reacció de Knoevenagel.



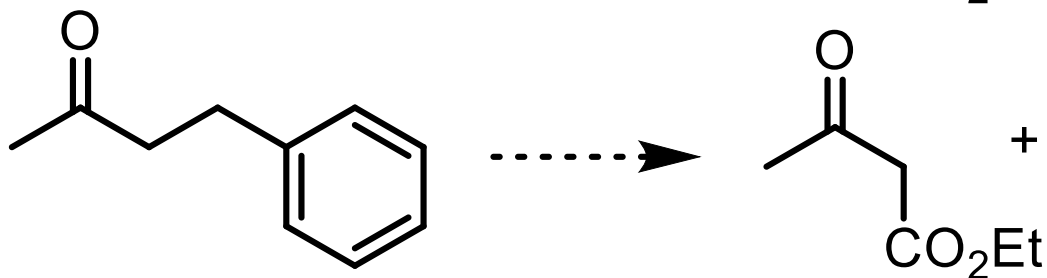
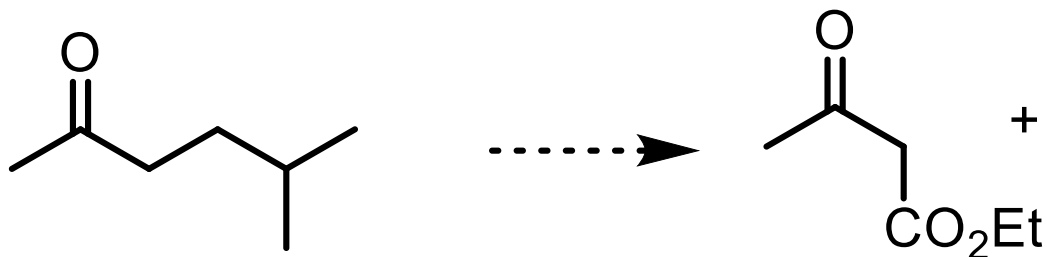
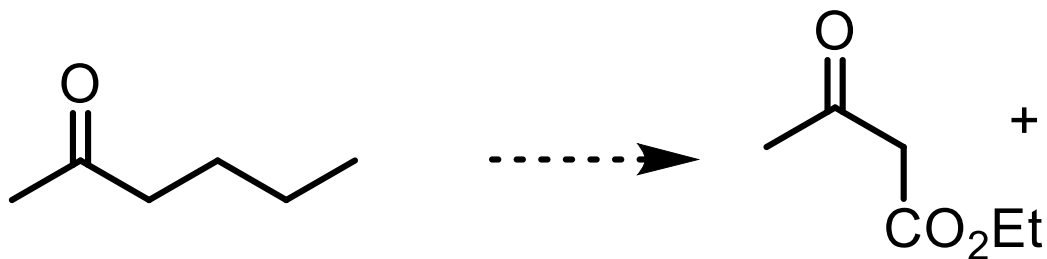
La piperidina actua com a base i també per fer l'aldehid o la cetona més electròfil mitjançant la formació d'una sal d'imina.

Mecanisme de la Reacció de Knoevenagel

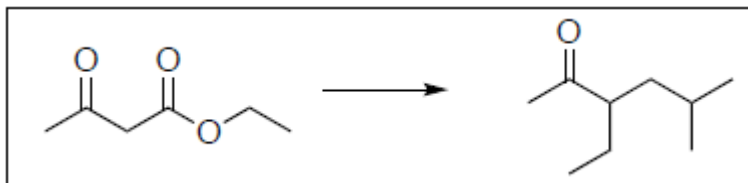
- L'amina activa l'aldehid o cetona generant un intermedi imini.
- L'amina també desprotona el compost dicarbonílic, fent que es formi l'enolat que atacarà a l'intermedi imini.
- Desprotonació per donar un altre enolat i reordenament en el que s'allibera la base, i es produeix el producte final.



Identifiquen els reactius necessaris per sintetitzar les cetones següents a partir del beta cetoester



Indiqueu com es podrien dur a terme la següent transformació. Es pot emprar qualsevol reactiu orgànic o inorgànic que es consideri necessari.



Resum de Classe: 3.10: Reaccions de Compostos β -dicarbonílics

