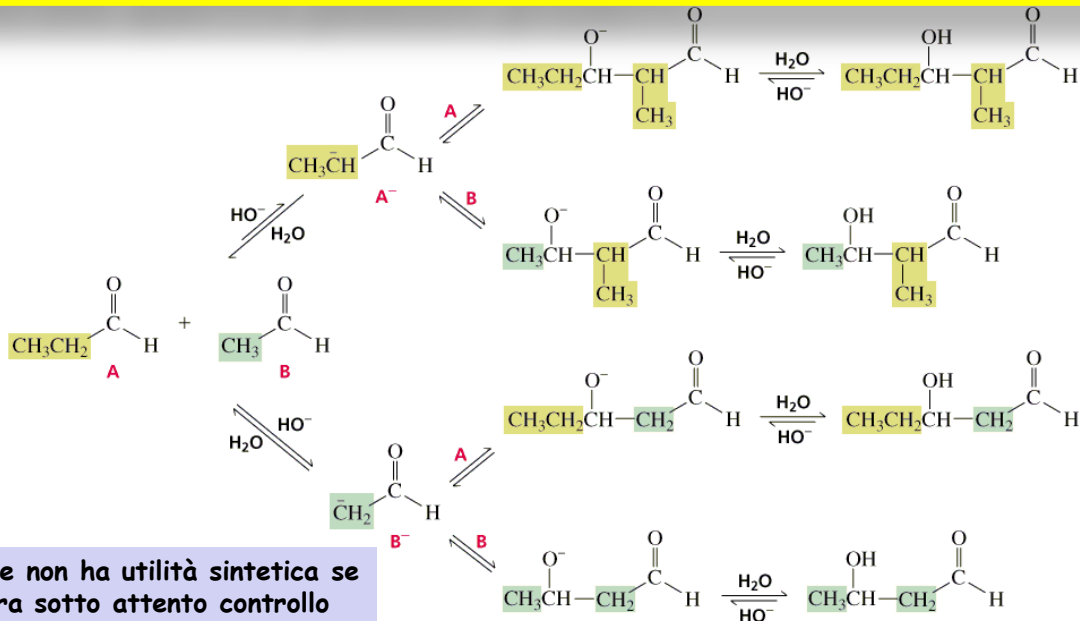
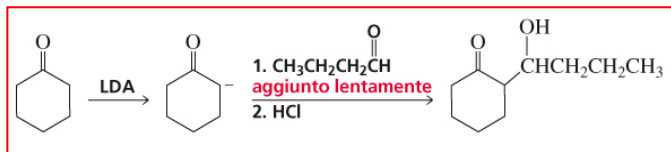


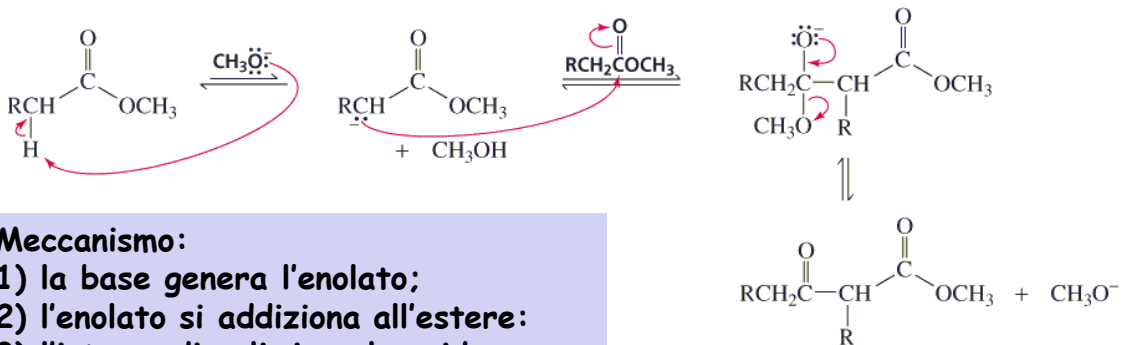
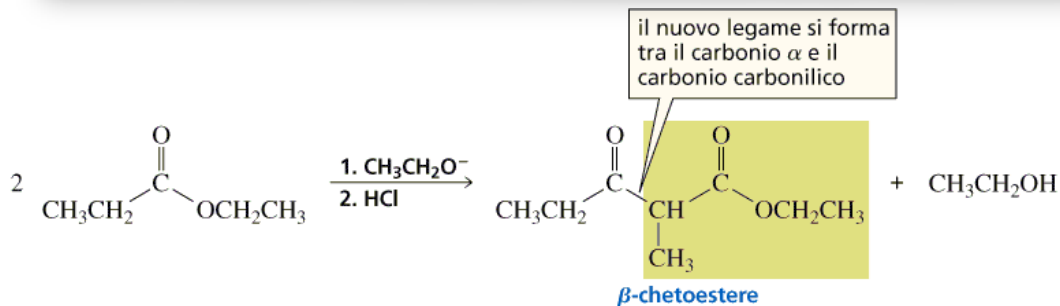
La addizione aldolica incrociata: due composti diversi generano quattro possibili prodotti



La reazione non ha utilità sintetica se non si opera sotto attento controllo sperimentale per favorire uno solo dei processi possibili. Si aggiunge lentamente il composto carbonilico all'enolato in modo da minimizzare la sua conversione ad enolato e la conseguente autocondensazione



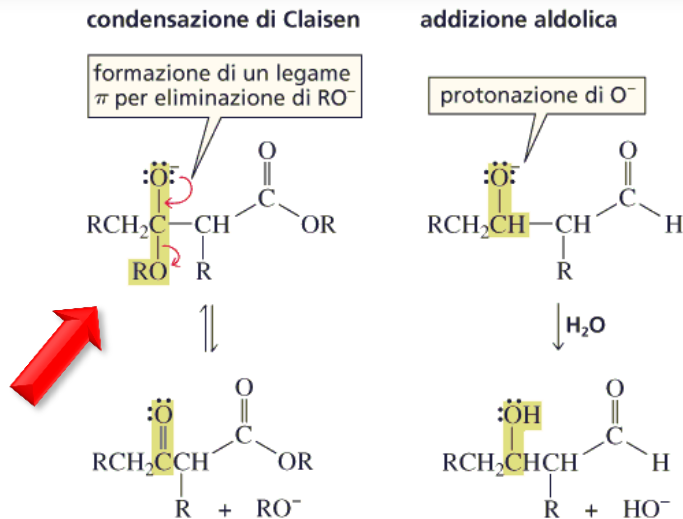
La condensazione di Claisen: addizione di enoli/enolati ad esteri e sintesi di β -chetoesteri



Meccanismo:

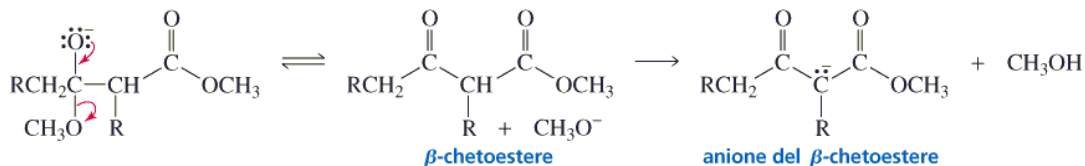
- 1) la base genera l'enolato;
- 2) l'enolato si addiziona all'estere;
- 3) l'intermedio elimina alcossido (Sost. Nucl. Acilica)

La condensazione di Claisen si differenzia dalla addizione aldolica nell'ultimo stadio

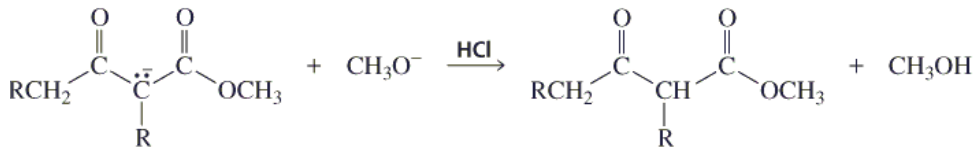


Gli esteri hanno un buon gruppo uscente, aldeidi e chetoni no

La condensazione di Claisen è reversibile

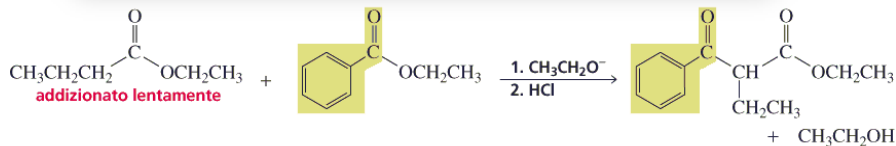


La condensazione di Claisen è reversibile: per completarla è necessario generare l'anione del β -chetoestere che non è reattivo con l'alcol. Si aggiunge una quantità stechiometrica o in eccesso di base.



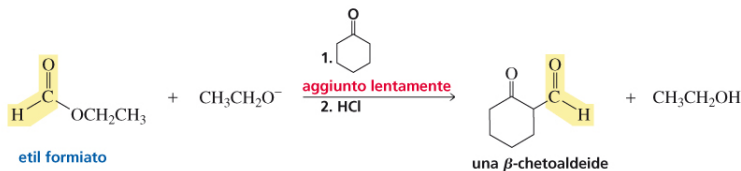
L'acidificazione finale consente il recupero del prodotto (es. distillazione) e inattiva il nucleofilo (l'alcoossido diventa alcol, scarsamente nucleofilo).

Le condensazioni incrociate

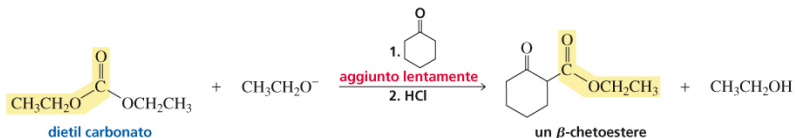


La condensazione di Claisen incrociata porta a β -chetoesteri se uno degli esteri non genera enolati

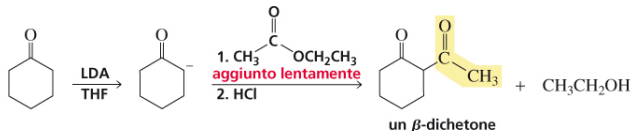
Si aggiunge lentamente il composto carbonilico con α -idrogeni in modo da minimizzare la sua conversione ad enolato e la conseguente autocondensazione



Chetone + formiato = β -chetoaldeide

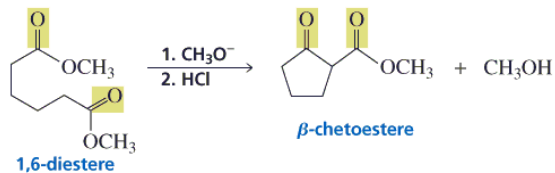


Chetone + carbonato = β -chetoestere

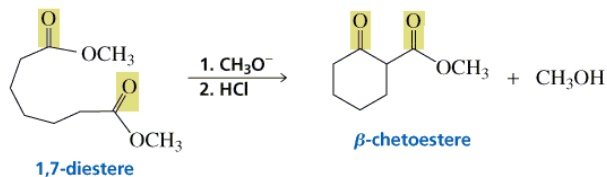


Chetone + estere = β -dichetone

Le condensazioni di Claisen intramolecolari (ciclizzazione di Dieckmann): sintesi di β -chetoesteri ciclici

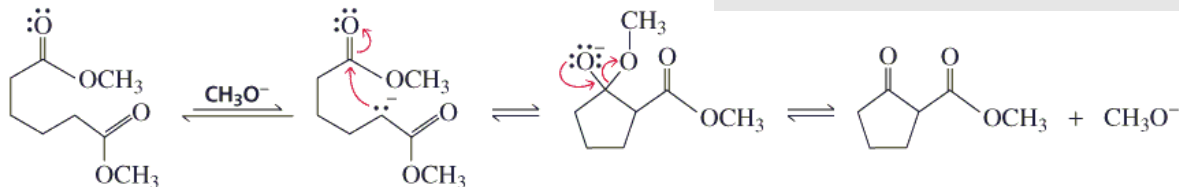


La distanza tra i carbonili determina la dimensione del cicloalcanone

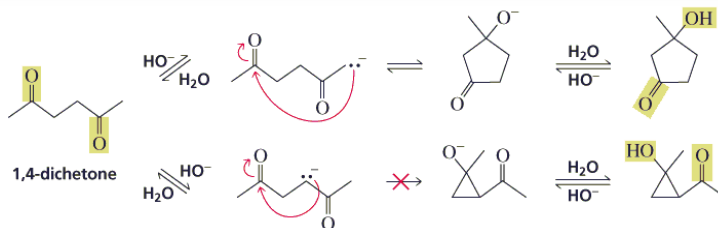


MECCANISMO DELLA CONDENSAZIONE DI DIECKMANN

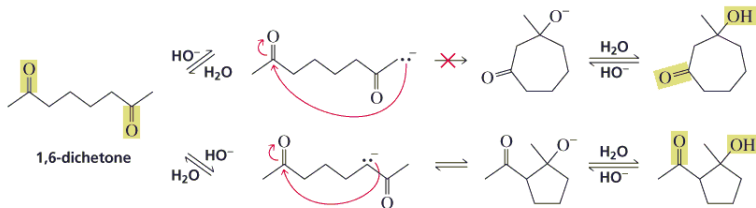
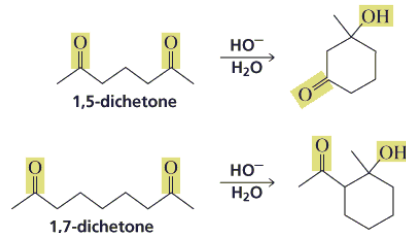
La reazione va a completezza con un eccesso di base



Le condensazioni aldoliche intramolecolari dei dichetoni: sintesi di sistemi β -idrossicarbonilici ciclici a 5 e 6 termini



La competizione tra enolati esterni e interni porta a cicli che differiscono di due atomi: prevalgono i più stabili



Verifica

- Quali prodotti si possono formare per condensazione aldolica incrociata ?
- Quali prodotti si formano per reazione degli enolati con gli esteri (condensazione di Claisen)?
- Come si effettua una addizione aldolica? Quali prodotti si generano ?
- In cosa si differenzia la condensazione di Claisen dalla addizione aldolica? E' reversibile o irreversibile ? Come si porta a completezza?
- Quali prodotti si formano per condensazione di Claisen intramolecolare? Da quali reagenti ?
- Quali prodotti si formano per condensazione aldolica intramolecolare dei dicetoni ?

