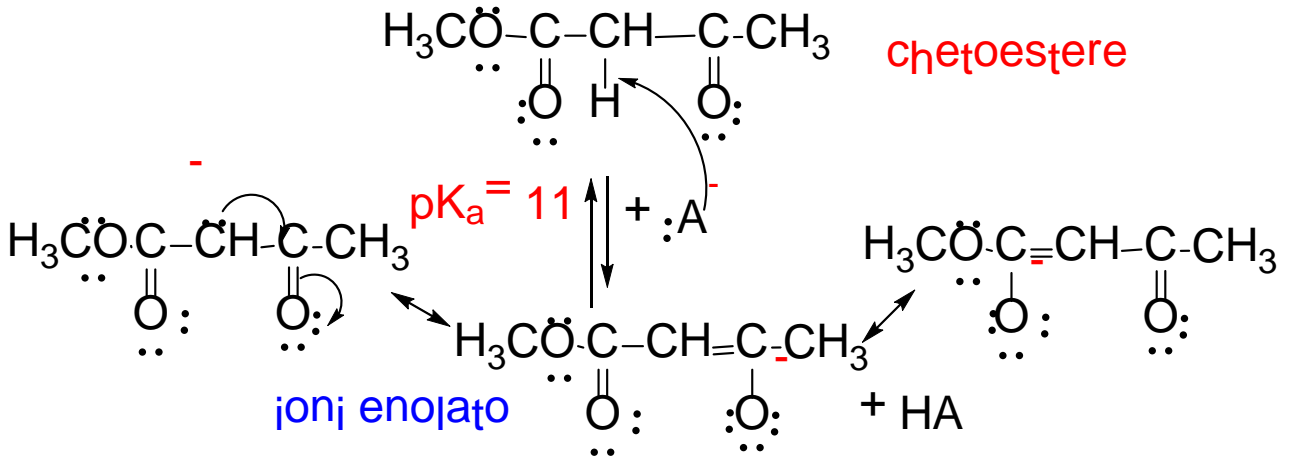
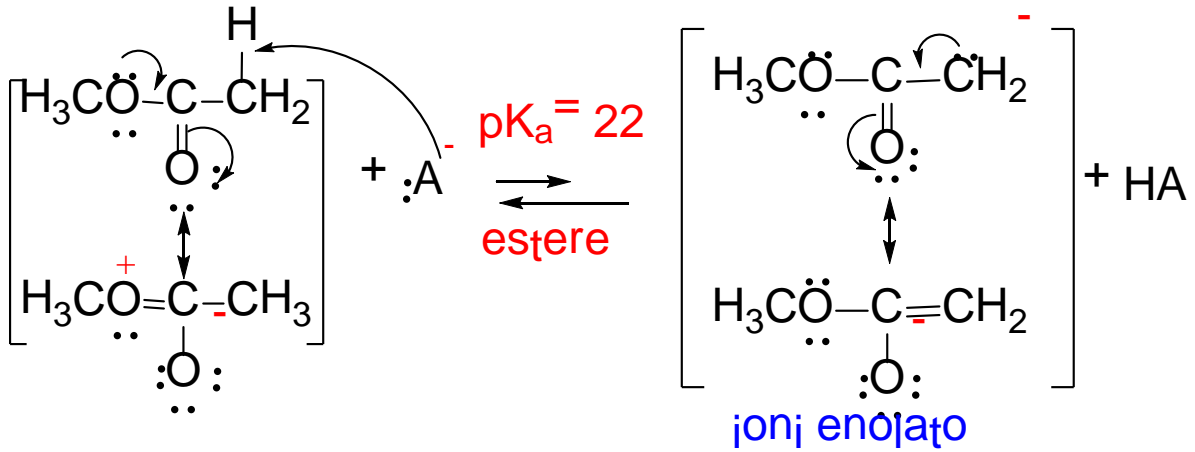
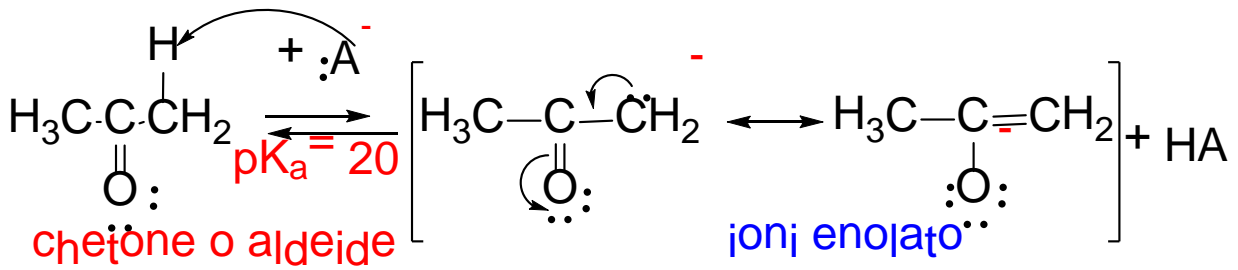


# Anioni enolato

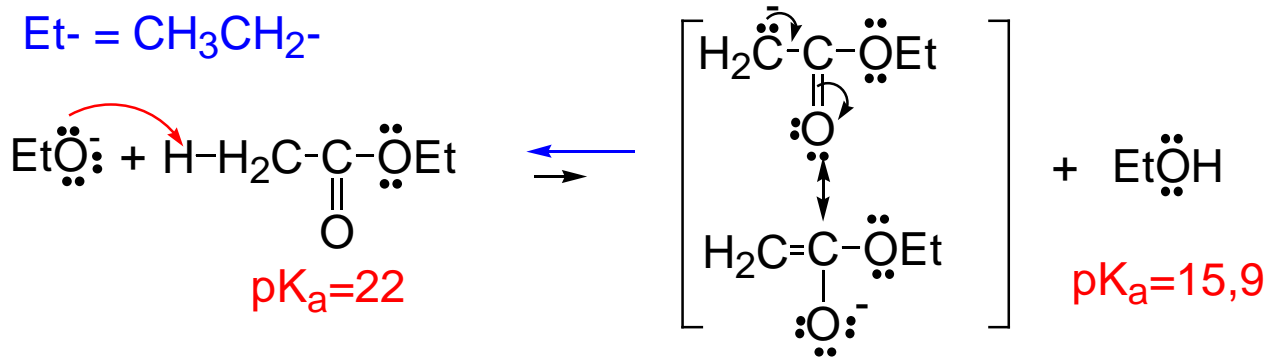


## Condensazione di Claisen

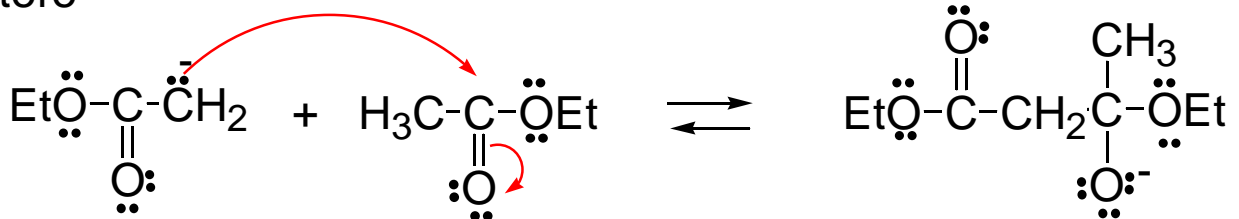
Avviene tra **esteri che hanno idrogeni in  $\alpha$**  e porta alla formazione di  $\beta$ -chetoesteri. In questo caso per produrre lo ione enolato, che è anche in questo caso l'intermedio di reazione, è necessario usare una base più forte di NaOH perchè i protoni in  $\alpha$  degli esteri sono meno acidi di quelli delle aldeidi e chetoni. Inoltre l'uso di una base acquosa produrrebbe la idrolisi (saponificazione) dell'estere. Quindi si usano gli alcolati (etilato o metilato di sodio in alcool etilico o metilico, rispettivamente).

# Meccanismo della Condensazione di Claisen

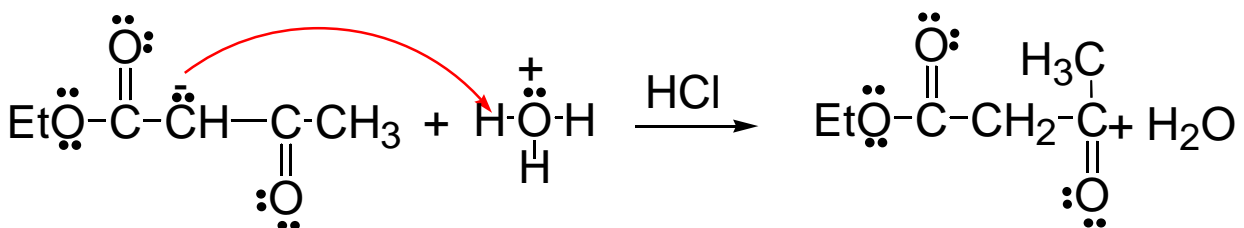
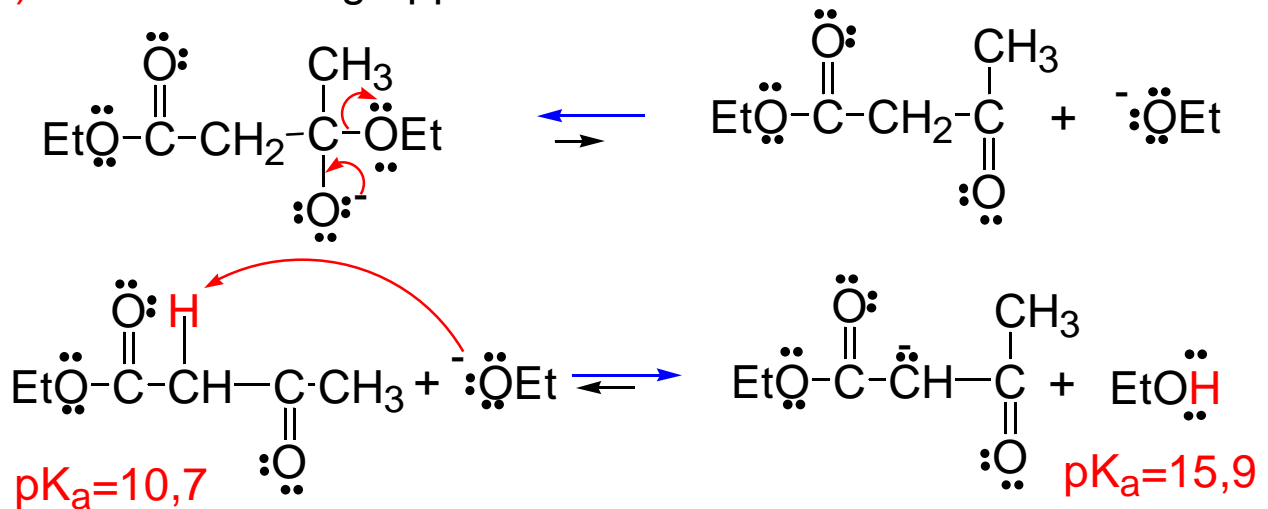
1) La base rimuove un H in  $\alpha$  al carbonile dell'estere per dare uno ione enolato stabilizzato per delocalizzazione



2) Attacco nucleofilo dell'enolato su una seconda molecola di estere

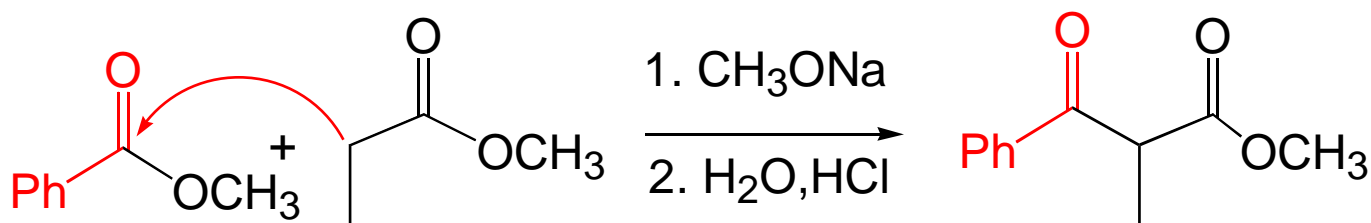
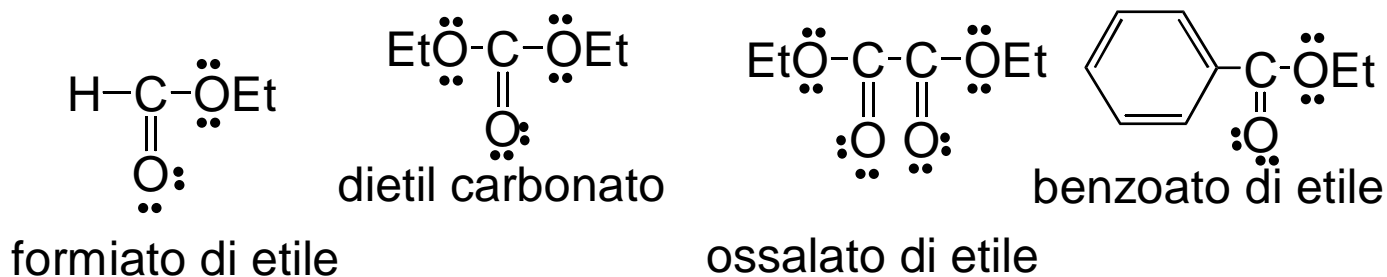


3) Fuoriuscita del gruppo uscente



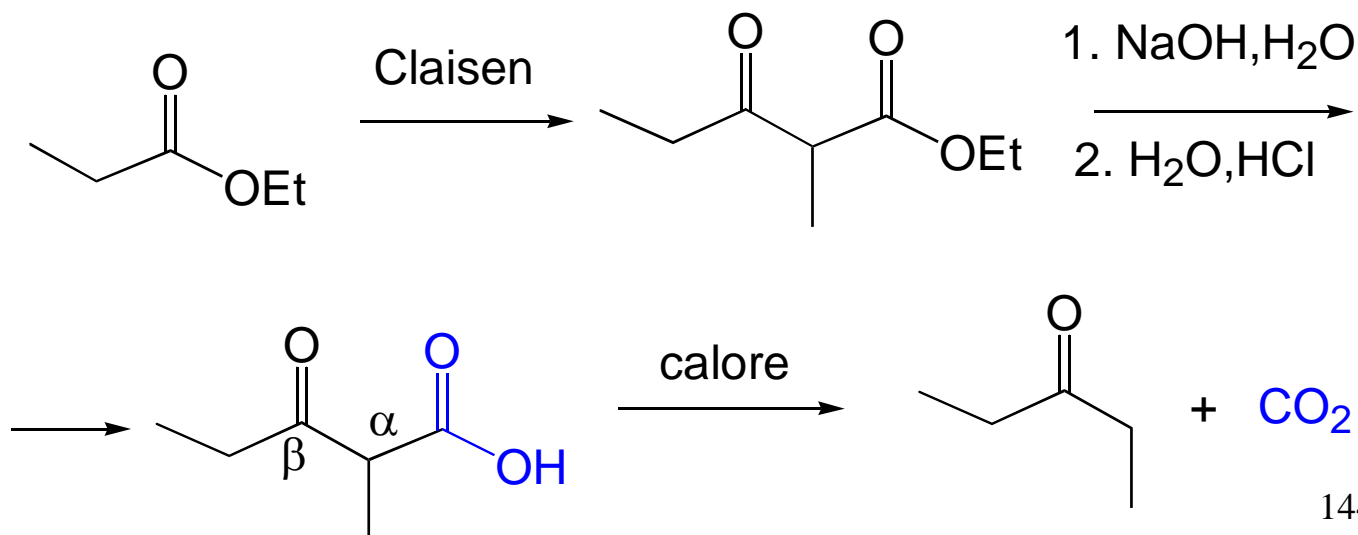
# Condensazione di Claisen incrociata

esempi di esteri senza H in  $\alpha$  che, quindi non danno enolato

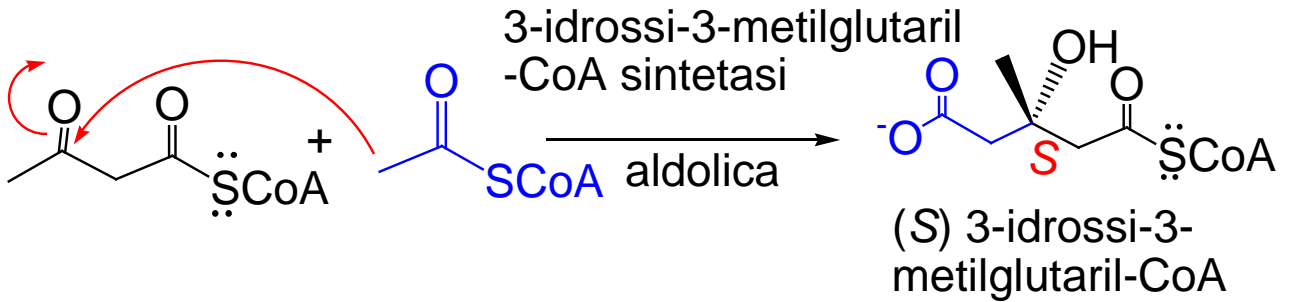
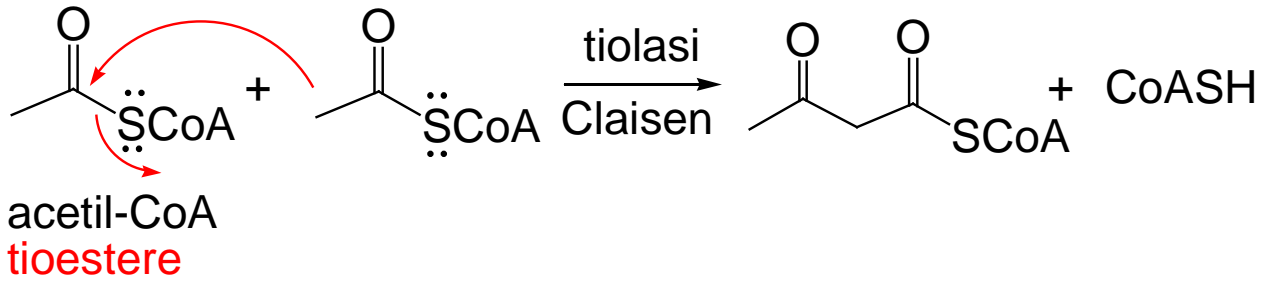


## Idrolisi e decarbossilazione dei $\beta$ -chetoesteri

Poichè i  $\beta$ -chetoacidi, così come gli acidi  $\beta$ -dicarbossilici, subiscono facilmente decarbossilazione, anche i  $\beta$ -chetoesteri, previa idrolisi in ambiente basico e successiva acidificazione decarbossilano

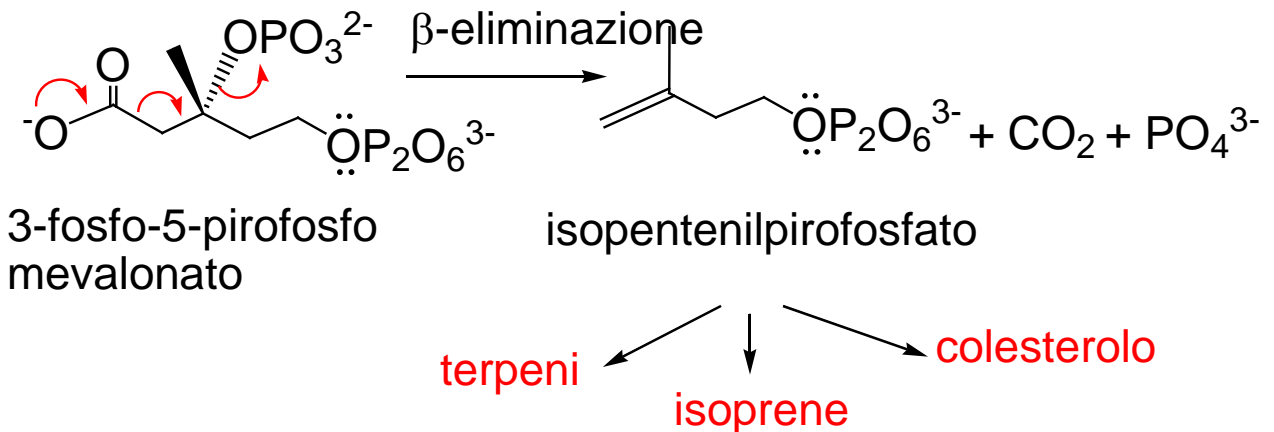
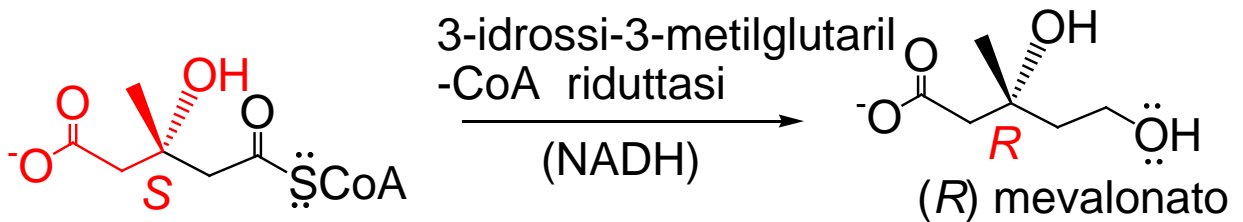


# Condensazioni aldoliche e di Claisen in biologia



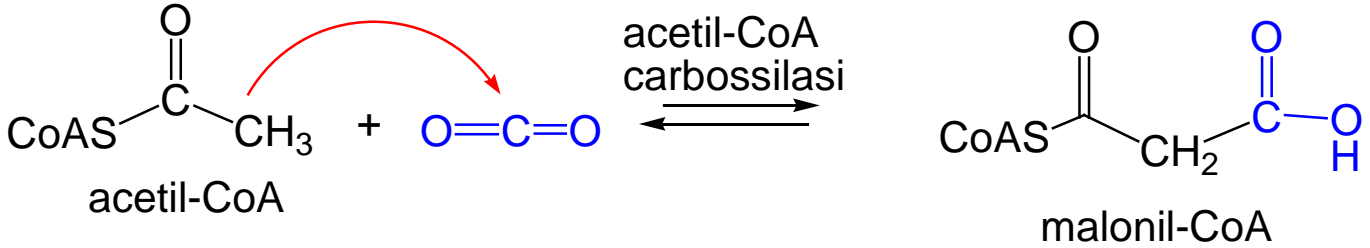
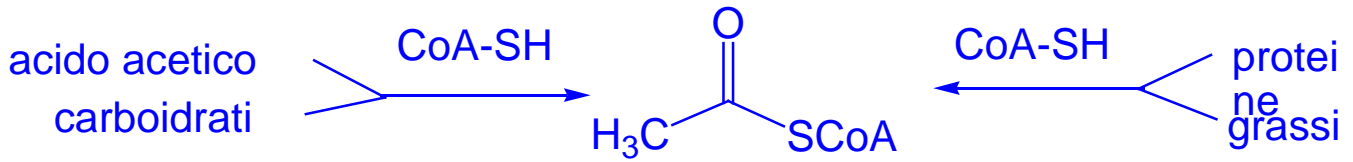
1. La formazione del nuovo stereocentro è selettiva, solo S

2. la condensazione aldolica è accoppiata con la idrolisi del gruppo tioestere

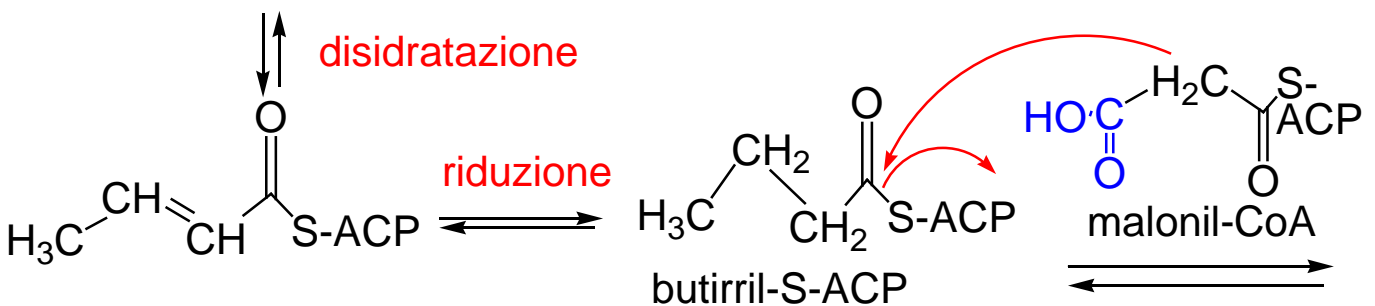
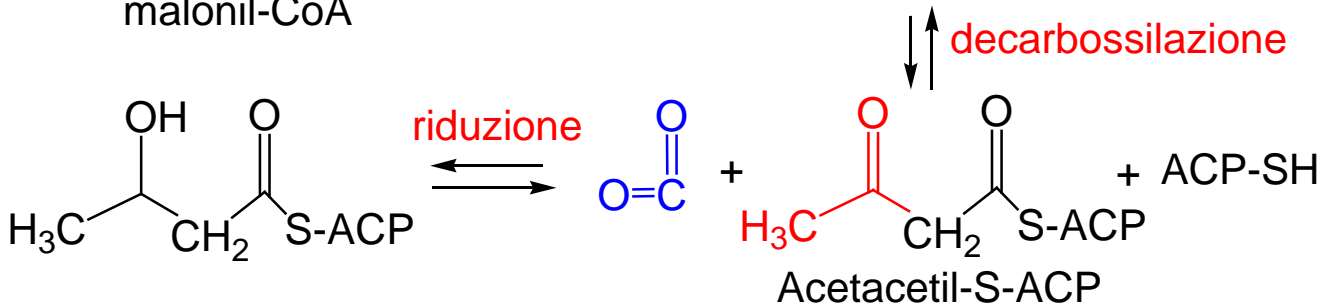
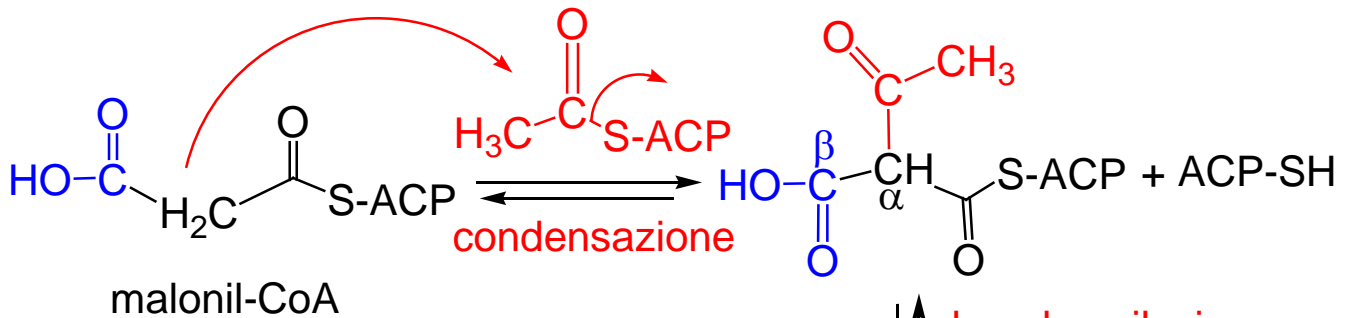


# biosintesi acidi grassi

L'Acetil Coenzima A si ottiene per acetilazione a livello cellulare ad opera dell'acido acetico, anche da carboidrati, proteine e grassi

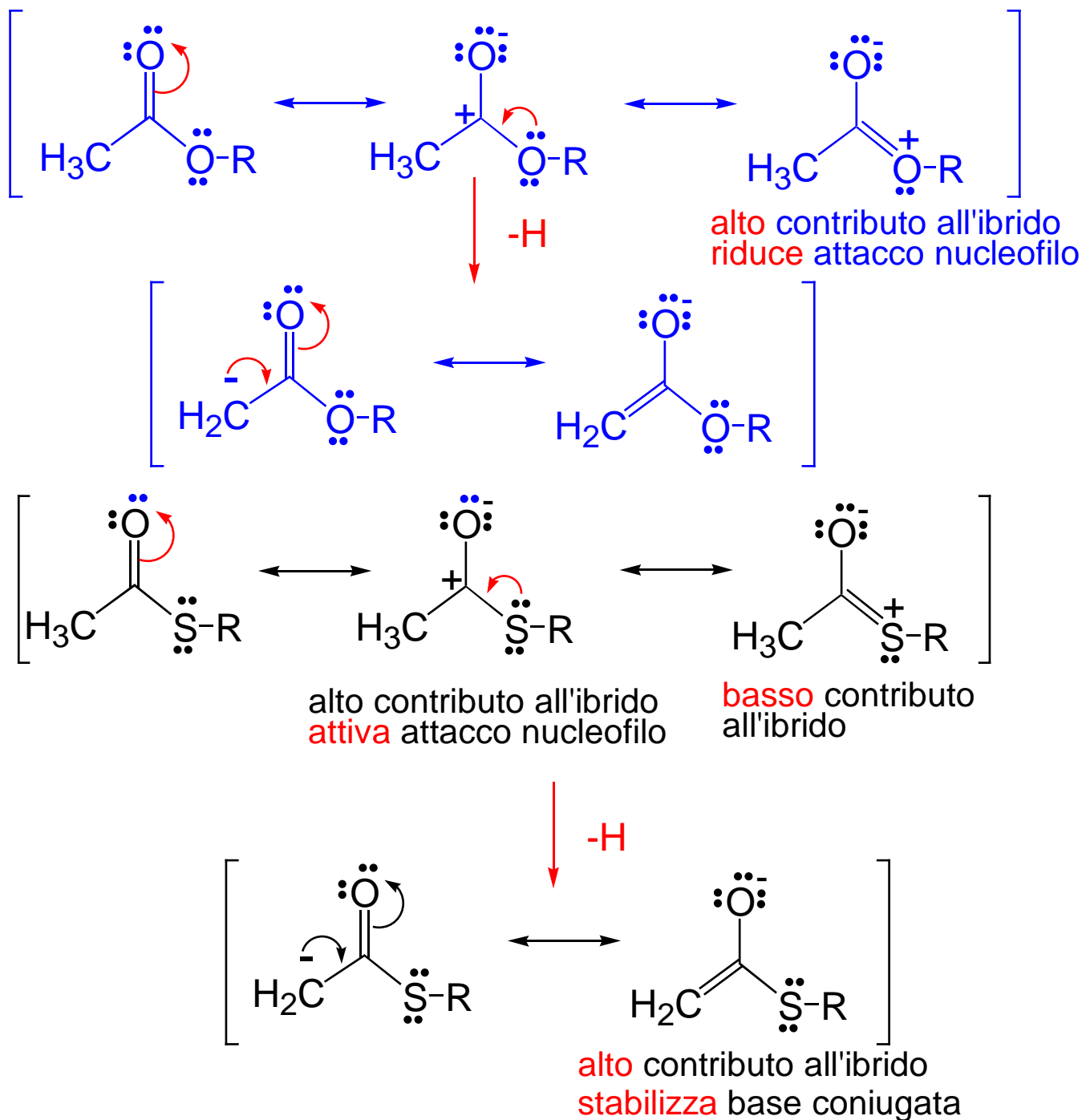


trasferimento dei gruppi acilici del malonil ed acetilCoA al gruppo SH di una proteina detta ACP-SH



si ripete il ciclo e la catena carboniosa si allunga di altri due atomi di C 146

## Tioesteri



**differenza di reattività di un tioestere rispetto ad un estere**

1. più reattivo per l'attacco nucleofilo al carbonile
2. H in  $\alpha$  più acido
3. Il legame C-SR di un tioestere più debole del C-OR di un estere e  $^-\text{SR}$  migliore gruppo uscente di  $^-\text{OR}$