

Оксокарбоксилни и дикарбоксилни киселини. Синтези с ацетоцетов и с малонов естер.

I. Оксокарбоксилни киселини

Алдехидкарбоксилни	Кетокарбоксилни
OHC—COOH глиоксалова киселина 2-оксоетанова киселина	$\text{CH}_3\text{CO—COOH}$ пирогроздена (<i>Ac. pyruvicum</i>) 2-оксопропанова киселина
$\text{OHC—CH}_2\text{—COOH}$ формилоцетна киселина 3-оксопропанова киселина	$\text{CH}_3\text{CO—CH}_2\text{—COOH}$ ацетоцетна киселина (<i>Ac. acetoaceticum</i>) 3-оксобутанова киселина

II. Дикарбоксилни киселини

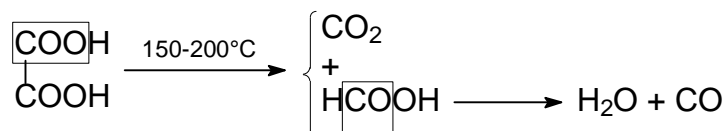
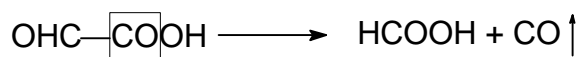
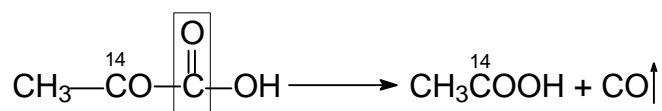
HOOC—COOH	оксалова (етандиова) киселина
$\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$	малонова (пропандиова) киселина (<i>Ac. malonicum</i>)
$\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	янтарна (бутандиова) киселина (<i>Ac. succinicum</i>)
$\text{HOOC—(CH}_2\text{)}_3\text{—COOH}$	глутарова киселина
$\text{HOOC—(CH}_2\text{)}_4\text{—COOH}$	адипинова киселина
\textit{o} -C ₆ H ₄ (COOH) ₂ \textit{m} -C ₆ H ₄ (COOH) ₂ \textit{p} -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	фталова киселина изофталова киселина терефталова киселина

Химични свойства

За оксокиселините е характерно елиминирането на въглероден монооксид или въглероден диоксид — в зависимост от мястото на карбонилната група. Кой точно въглероден атом се елиминира е било доказано с помощта на изотопно-белязани изходни съедине-

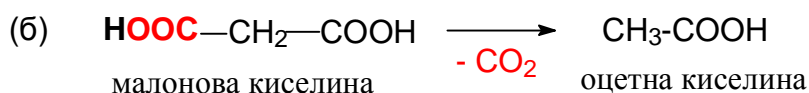
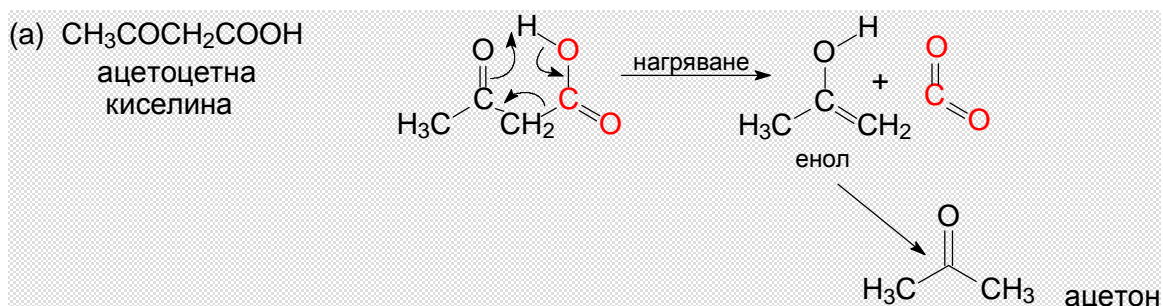
ния. За тази цел най-подходящ е изотопът ^{14}C (с период на полуразпад 5730 г.), който излъчва меки β -лъчи (поток от електрони).

1. **Декарбонилиране** — типично за α -оксокиселините:

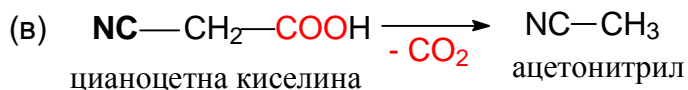


ускорява се от конц. H_2SO_4 !

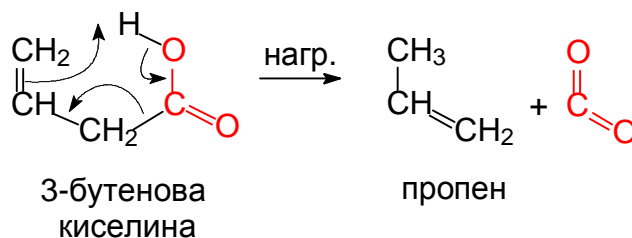
2. **Декарбоксилиране** — типично за β -оксо- и β -дикарбоксилните киселини, например ацетоцетната и малоновата (през цикличен електронен пренос):



Други заместени с електроноакцепторни групи на α -място карбоксилни киселини също се декарбоксилират лесно [изразете механизма на тези реакции чрез цикличен електронен пренос по аналогия с пример (а)]:



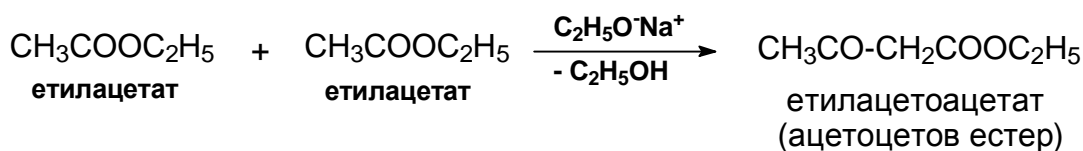
(д) аналогично разпадане се наблюдава и при β,γ -ненаситените киселини:



Ацетоцетов естер и синтези с него

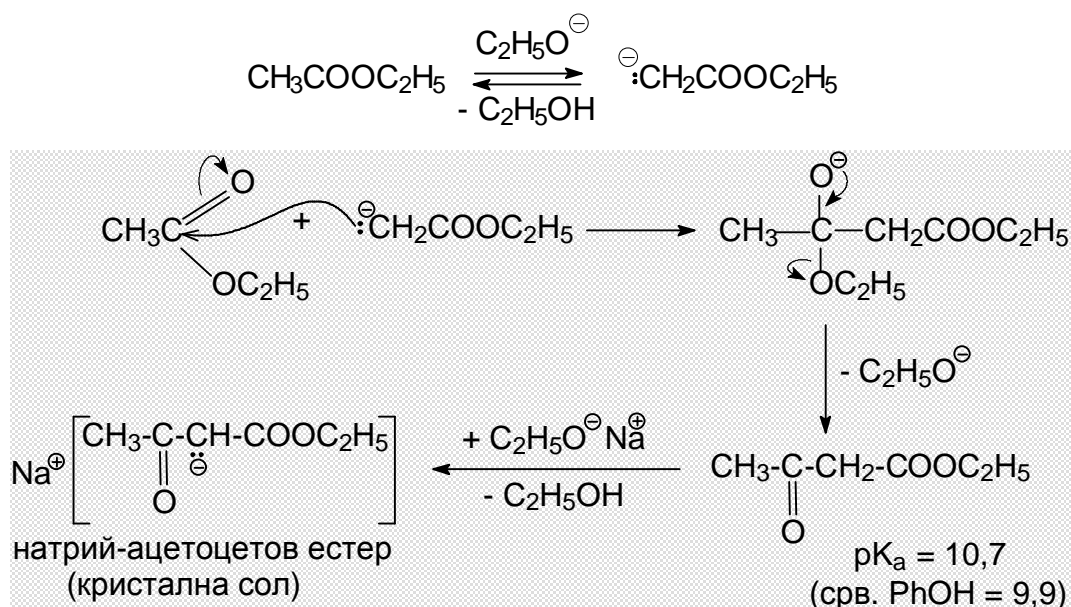
Под "ацетоцетов естер" обикновено се разбира **етилацетоацетат**, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Безцветна течност с приятна плодова миризма, т. к. 180-181 °С. По IUPAC се нарича **етил-3-оксобутаноат**.

1. **Получаване** — чрез *клайзенова естерна кондензация* от етилацетат в присъствие на натриев етоксид:



Реакцията е от алдолен тип!

Алдолен механизъм:

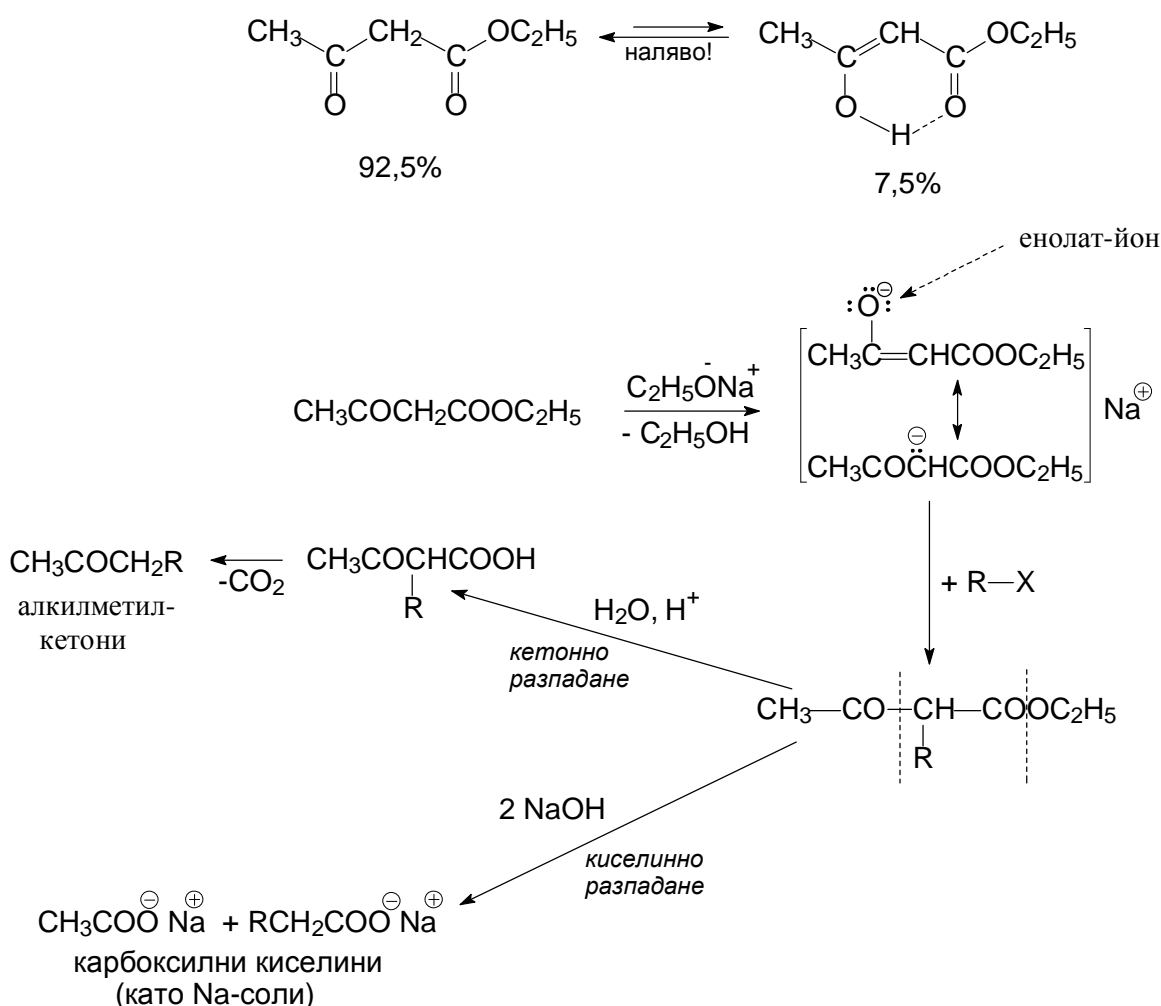


При смесване на натриевата сол с вода протича бърза хидролиза и неразтворимият етилацетоацетат се отделя като горен слой. Алкал-

ният воден слой трябва незабавно да се отдели, за да не настъпи осапунване.

2. Състав и приложение в органичния синтез:

В тавтомерната смес на ацетоцетовия естер се съдържа значително количество енолна форма. Той е доста силна СН/ОН-киселина ($pK_a = 10.7$) и под действието на база (напр. натриев етоксид) се превръща в резонансно стабилизиран анион с добре изразен нуклеофилен характер. Това дава възможност да се алкилира с помощта на халогенопроизводни чрез познатата реакция на нуклеофилно заместване. Получените (С-2)-заместени ацетоцетови естери се разпадат лесно както под действието на разредени киселини (*кетонно разпадане* – получават се заместени ацетони), така и под действието на основа (*киселинно разпадане* – образуват се карбоксилни киселини).



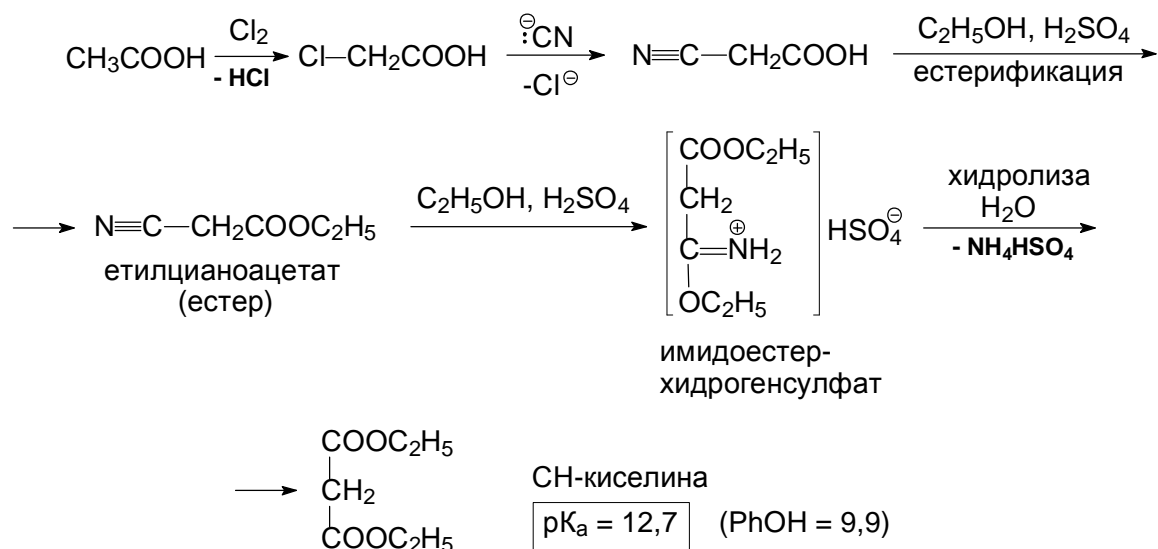
При подходящи условия могат да се осъществят и реакции на О-алкилиране на енолатния йон.

Малонов естер и синтеси с него

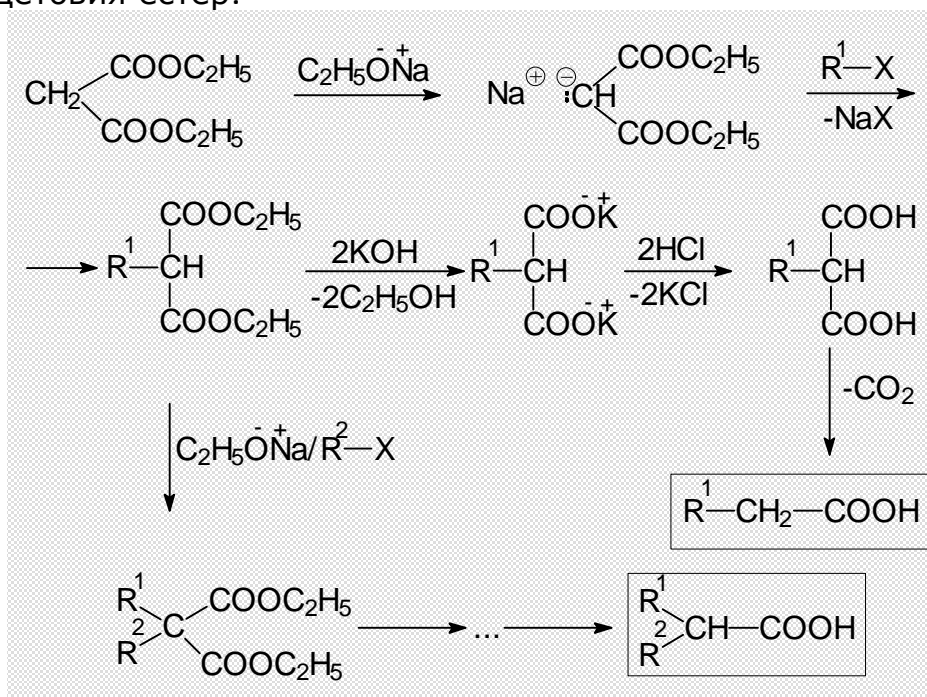
“Малонов естер” е прието да се нарича **диетилмалонатът**, съкратена формула: $C_2H_5OCO-CH_2-COOC_2H_5$. Безцветна течност с приятна плодова миризма, т. к. 198-199 °С.

По IUPAC названието му е **диетилпропандиоат**.

1. Получаване: От цианоцетов естер с безводен етанол в присъствие на сярна киселина; накрая солта на имидоестера се смесва с вода, за да се хидролизира. Малоновият естер се отделя като неразтворим във водата по-лек органичен слой.



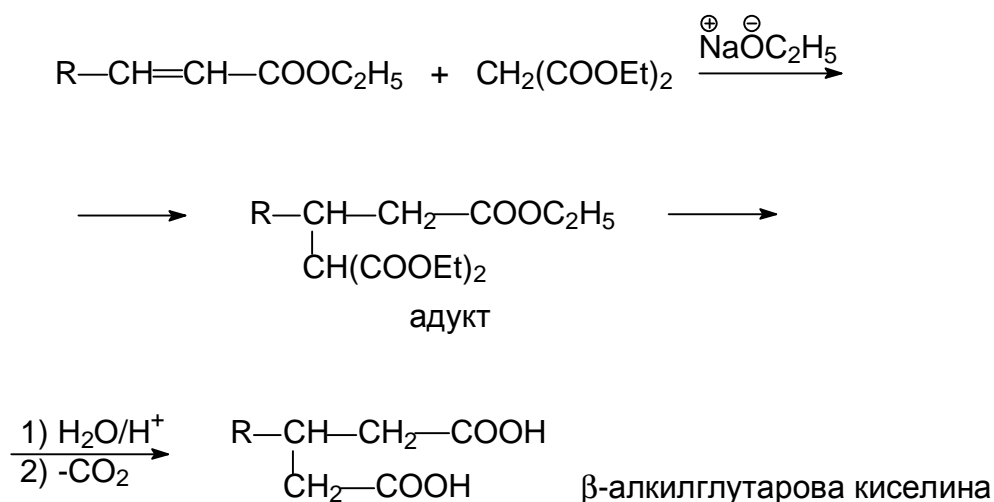
2. Строеж и приложение в органичния синтез — подобно на ацетоцетовия естер:



С помощта на халогенопроизводни и алкален алкоксид може последователно да се заместят един или два водородни атома в СН-киселинната метиленова група (вж. горната схема). По този начин могат да се получат разнообразни заместени оцетни киселини — общ метод за получаване на карбоксилни киселини.

3. Реакция на Михаел*:

α,β -Ненаситени карбонилни съединения присъединяват СН-киселини (например β -дикарбонилни съединения като малонов или ацетоцетов естер) в присъствие на силна основа (алкални алкоксиди, алкални амиди, метални хидриди и др.). По същество механизмът е спрегнато нуклеофилно присъединяване.



Под действието на етоксидния йон СН-киселинното съединение дава нуклеофилен карбанион, който се присъединява към β -въглеродния атом на спрегнатата електрофилна система, наричана често *михаелов акцептор*. Реакцията се означава като спрегнато нуклеофилно присъединяване (символ A'_{N}).

Задача: Напишете аналогично механизма на взаимодействието на канелен естер (етилцинамат) с ацетоцетов естер по *Михаел* и назовете крайния продукт.

4. Реакция на Кньовенагел:

Алдеhide или кетони реагират с СН-киселини до спрегнати α,β -ненаситени карбонилни съединения; реакцията се катализира от малки количества пиперидин (относително силна органична осно-

* *Артур Майкъл* (1853 – 1942); роден в гр. Бъфало (САЩ). Учил е в Хайделберг, Берлин и Париж — съответно при Бунзен, Хофман и Вюрц. През 1881 г. се е върнал отново в САЩ, вече като професор (на 28 г.). Реакцията на негово име е публикувана през 1887 г. В Европа е повече известен като „*Михаел*“.

