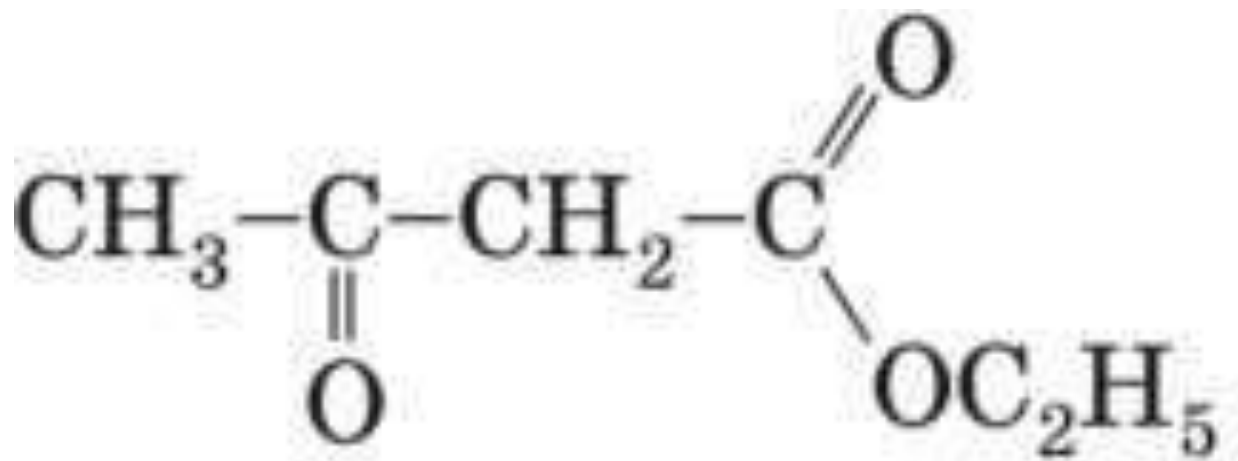


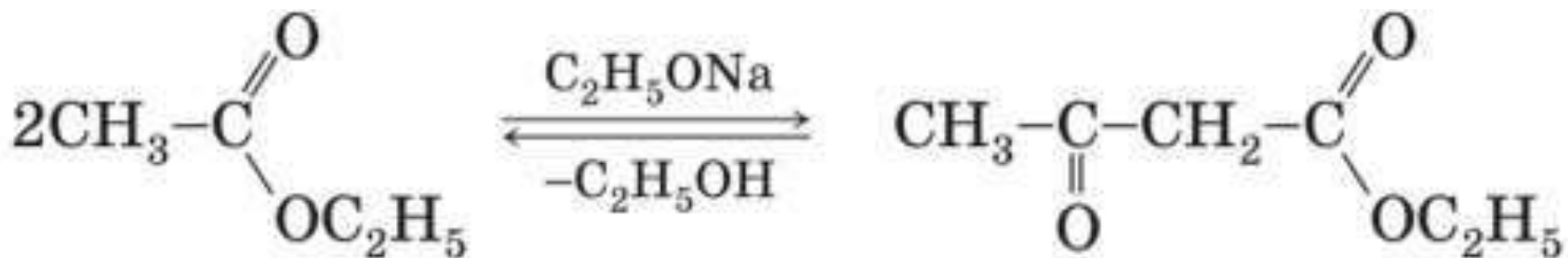
Д 10. Ацетосірке эфирі негізіндегі синтездер

Дәріскер: доцент Ескалиева Б.К.

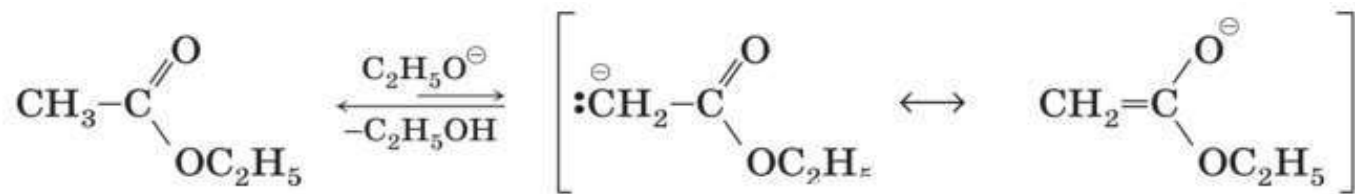
Ацетосірке эфирі немесе ацетосірке қышқылының этил эфирі- күрделі эфирге жататын органикалық қосылыс. Систематикалық атауы **этил-3-оксобутаноат**



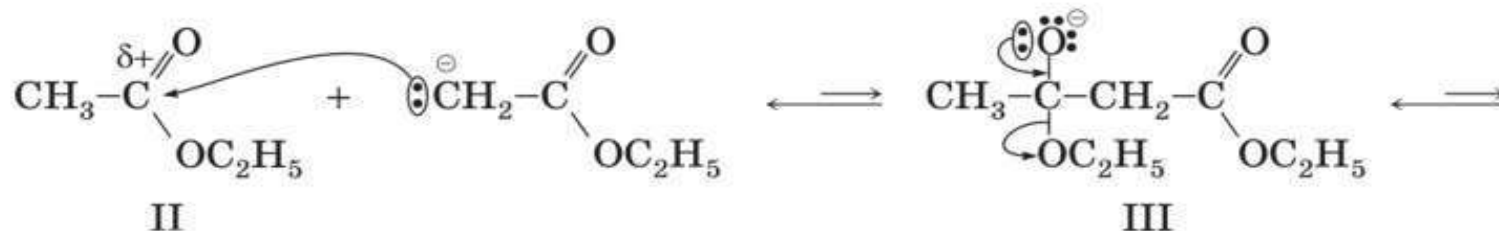
Ацетосірке эфирін алудың негізгі әдісі-**Кляйзеннің эфирлік конденсация реакциясы** (1887). Реакция этилацетаттың конденсациясы арқылы жүреді.



Ацетосірке эфирін алудың механизмі.

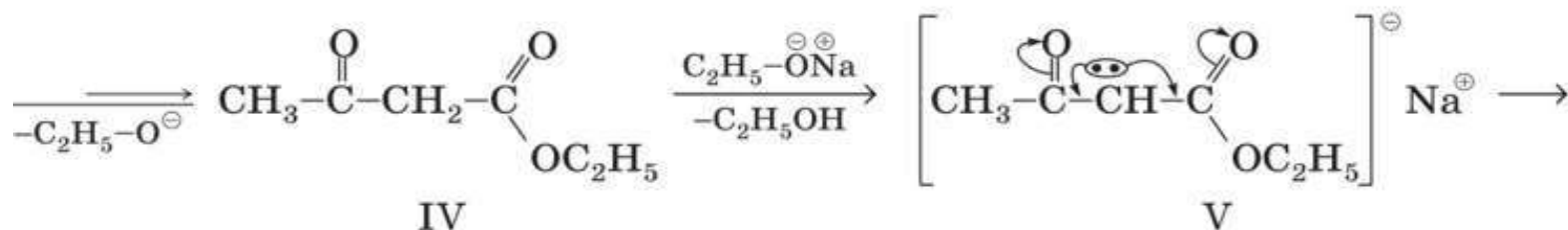


I



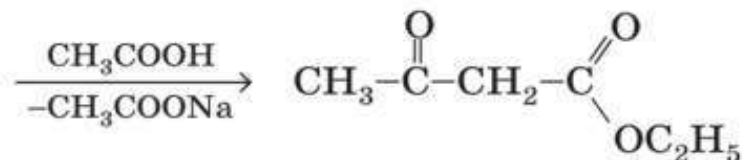
II

III

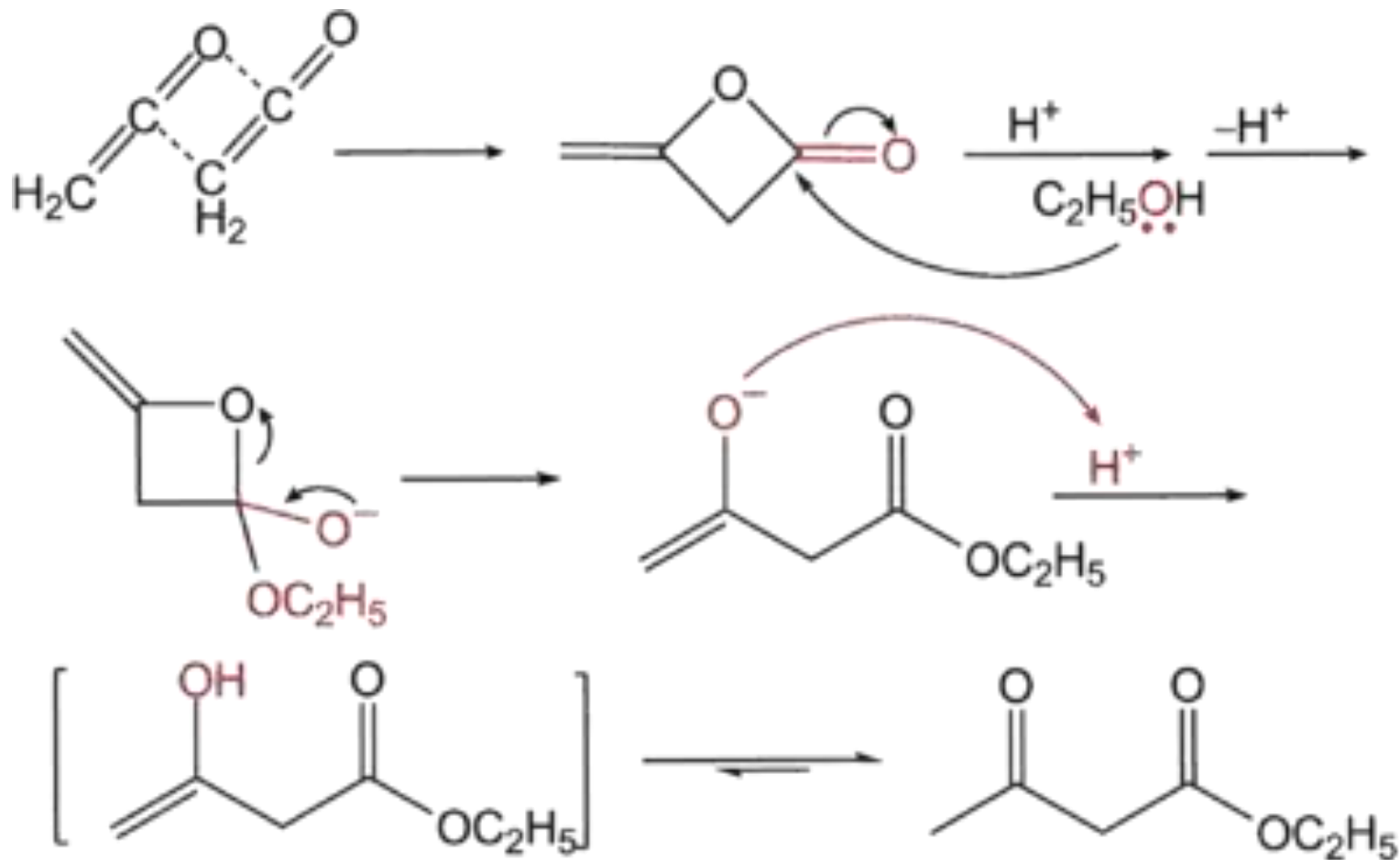


IV

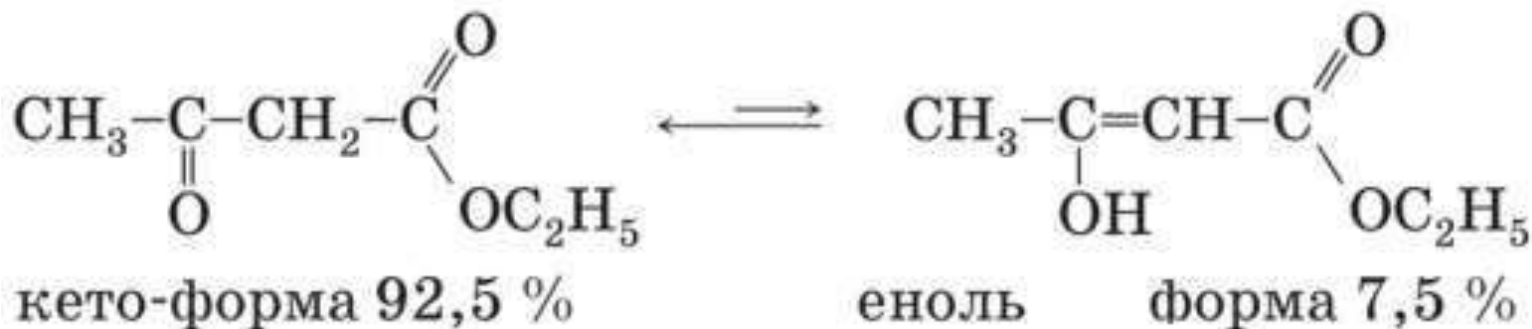
V



Ацетосірке эфирін этанолды дикетенмен ацилдеу арқылы да синтездеуге болады, бұл әдіс синтездің өнеркәсіптік әдісі болып табылады:



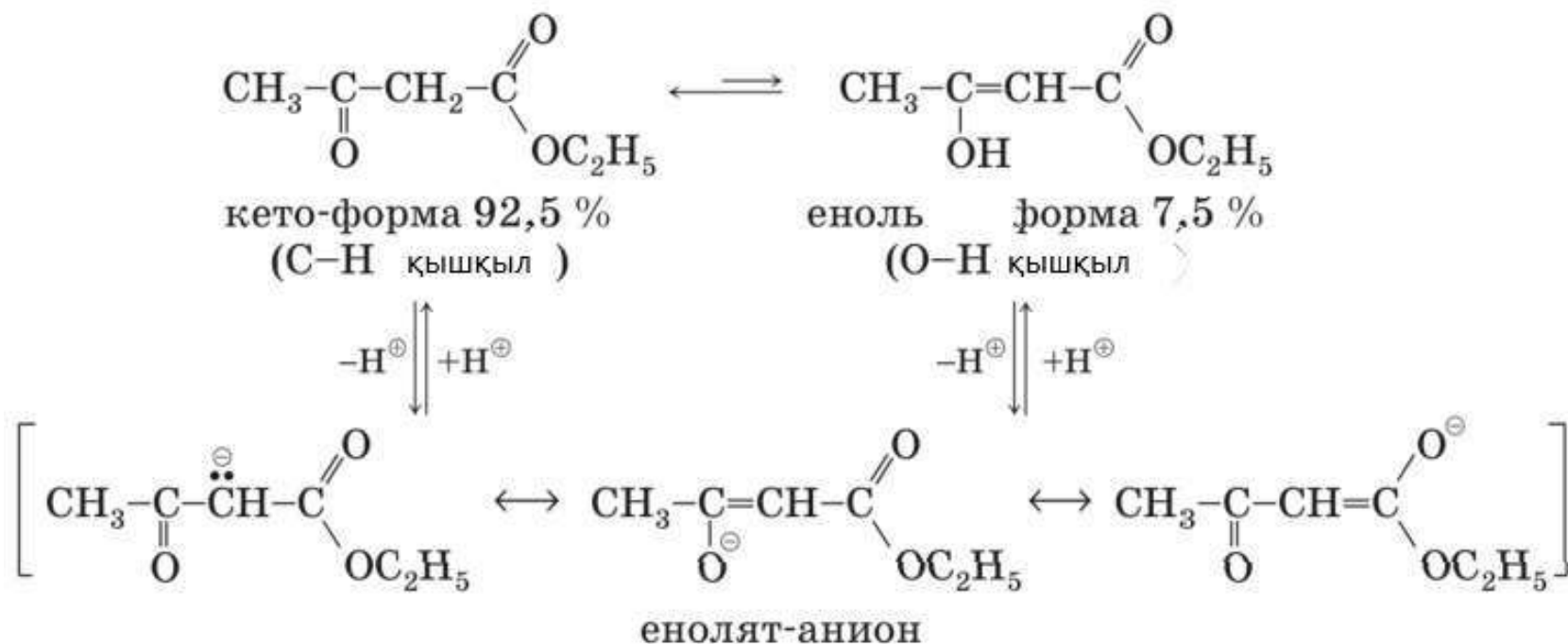
Ацетосірке эфирі екі таутомерлі форманың тепе теңдік қоспасы:



Кетон мен еноль формасы арасындағы ауысу энергиясы шамамен **8 кДж/моль** құрайды. Оксоқосылыстар сияқты, таутомердің ауысуы қышқылдар мен негіздермен катализденеді

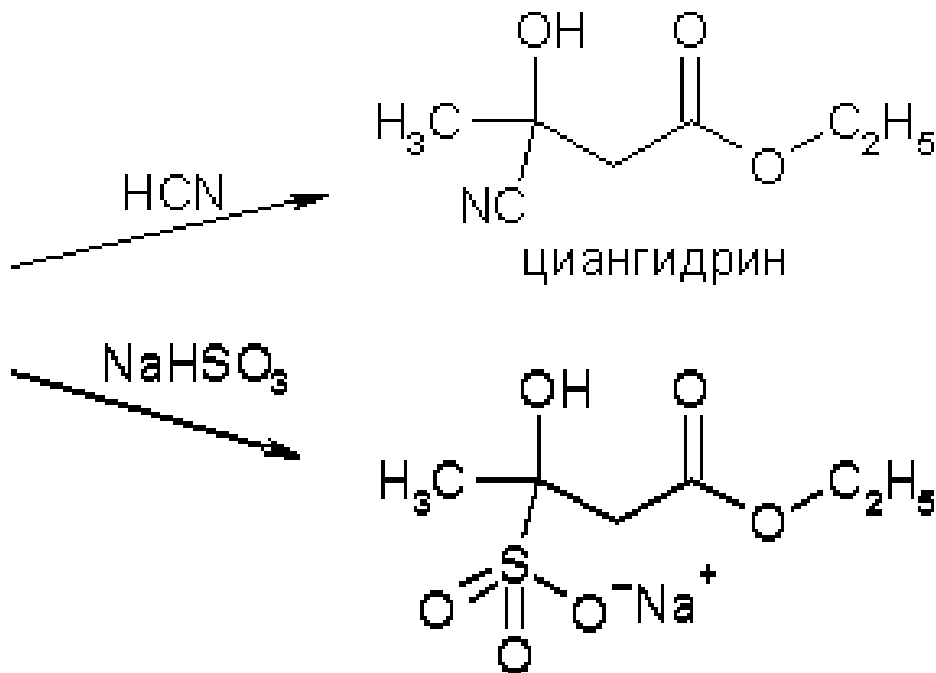
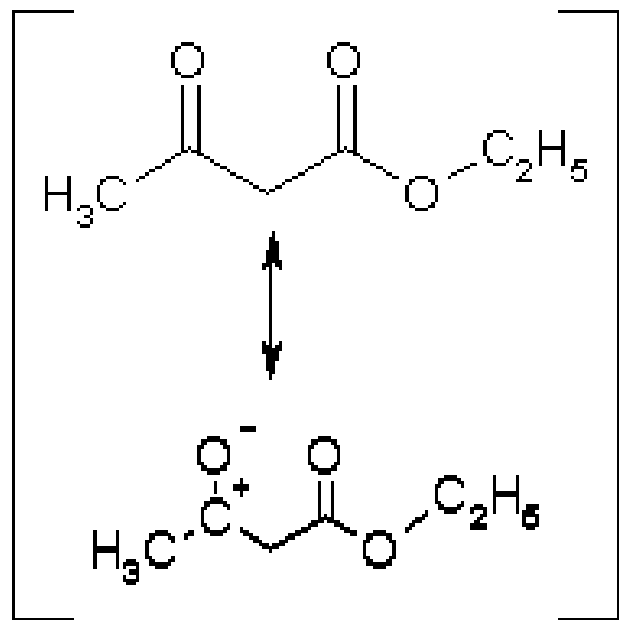
СН-қышқылдық

Ацетосірке эфирі күшті негіздермен өңделген кезде тұз тәрізді қосылыстар түзуге бейім. Бұл құбылысты ацетосірке эфирінің **СН қышқылдығы** деп аталады

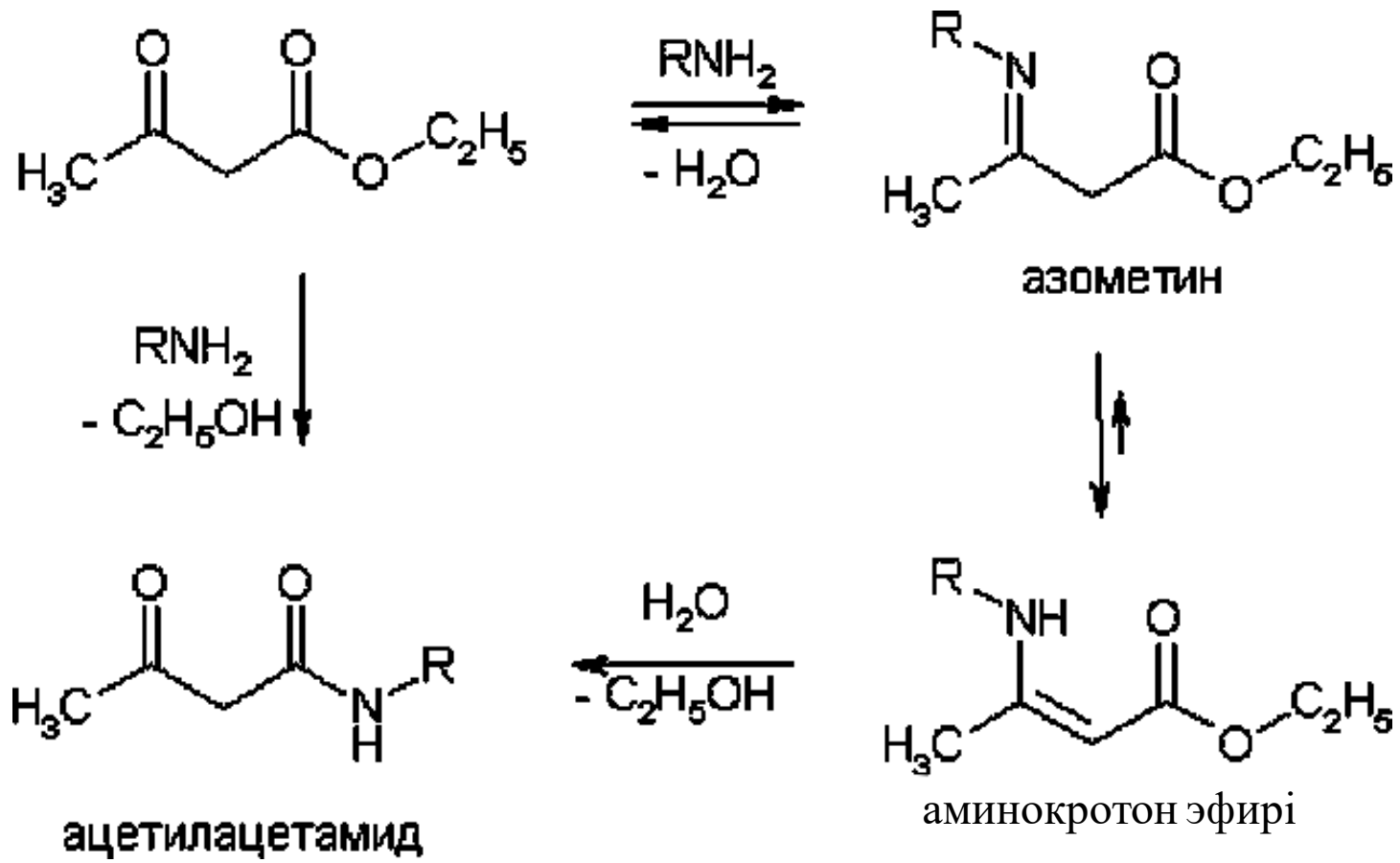


Кетонды форма бойынша реакциялар

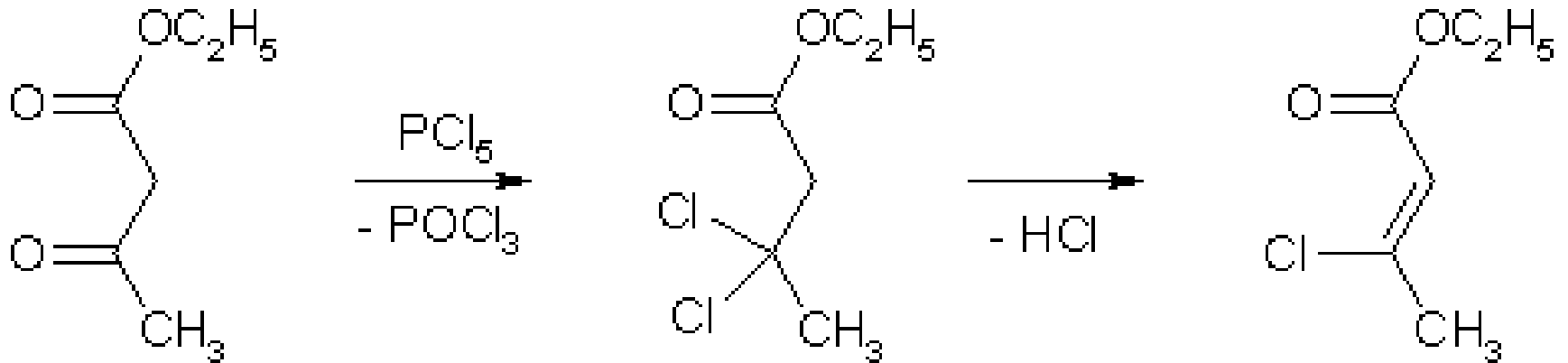
Ацетосірке эфирі, басқа кетондар сияқты, цианид сутегімен және натрий бисульфитімен әрекеттесіп қоспалар түзеді



Ацетосірке эфирінің біріншілік аминдермен реакциясы нәтижесінде **азометин** түзіледі., ол неғұрлым тұрақты таутомерлер – **аминокротон эфирі** түрінде болады. Шифф негіздерінің синтезі сияқты, бұл реакция қайтымды және суды кетіру кезінде жақсы жүреді.

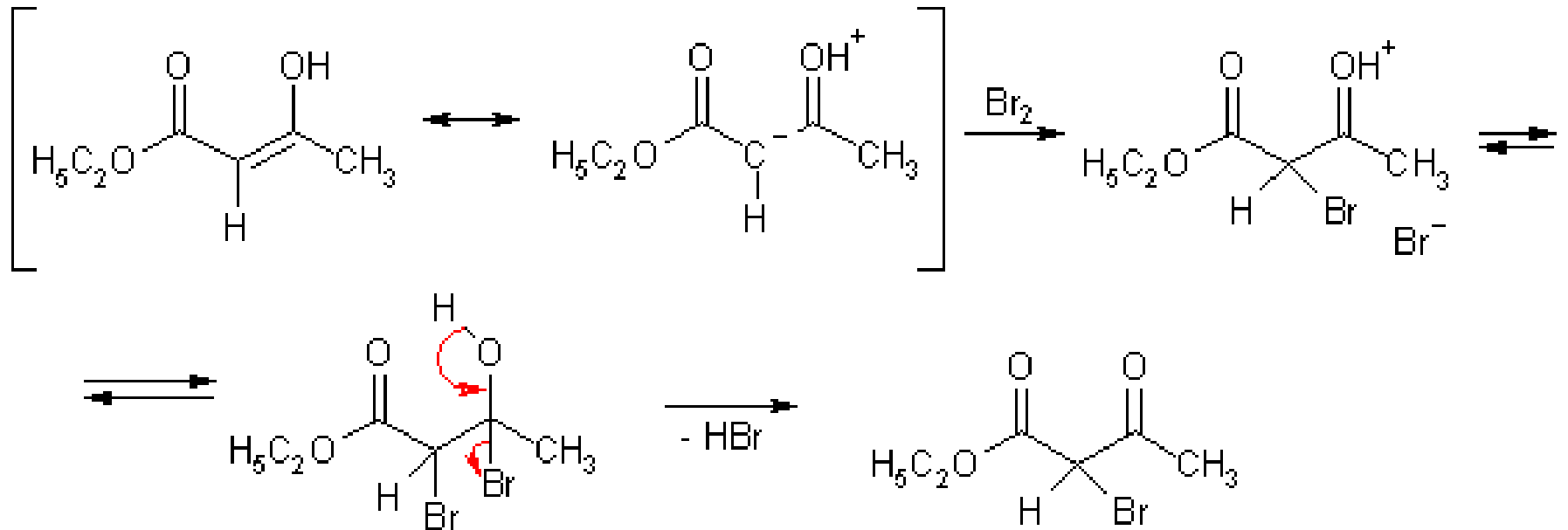


Фосфор пентахлоридін қосу арқылы ацетосірке эфирін β -хлоркротонды эфирге («енол хлорангидридi») айналдыруға болады:

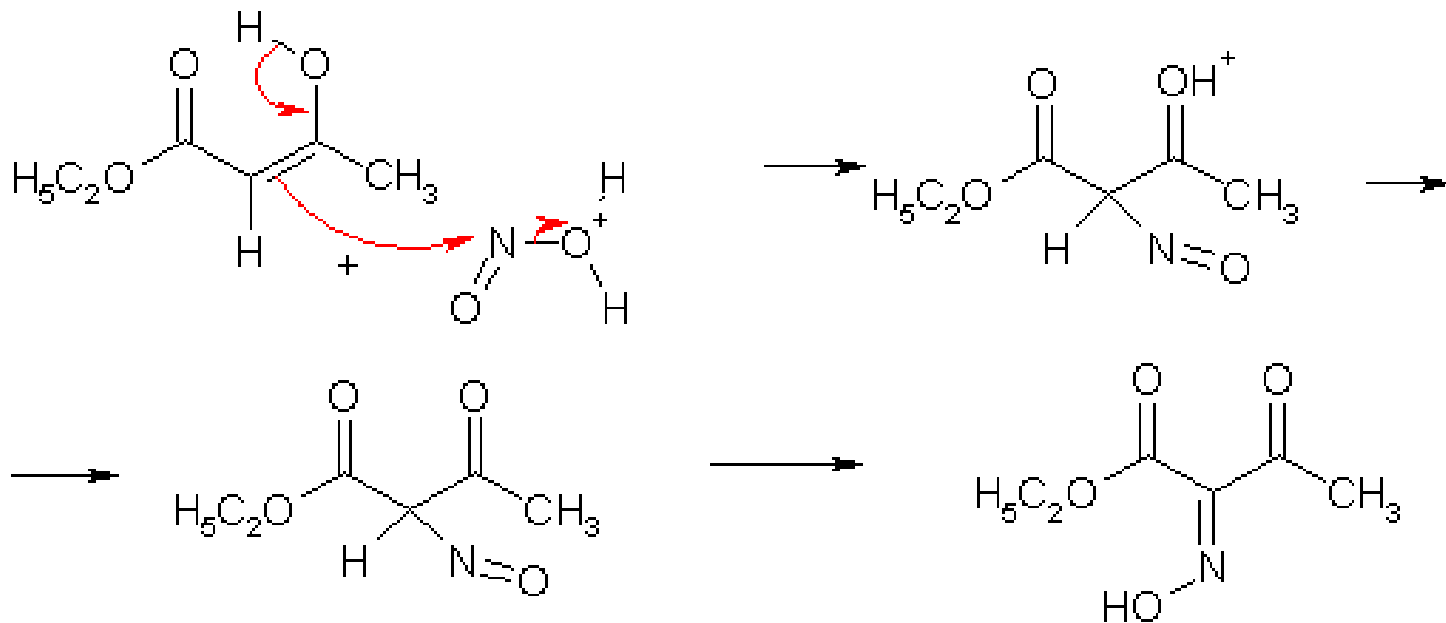
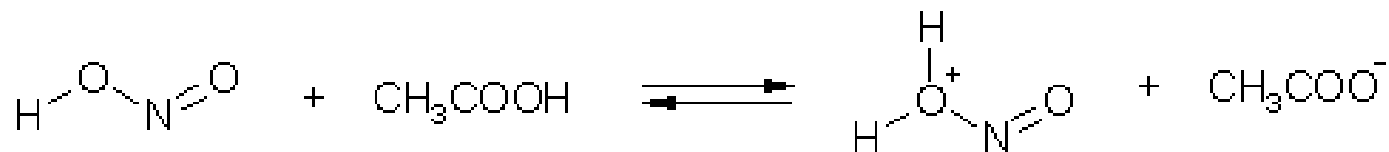
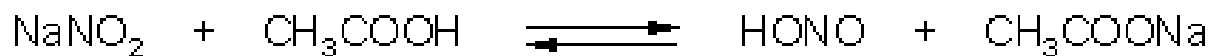


Енолды форма бойынша реакциялар

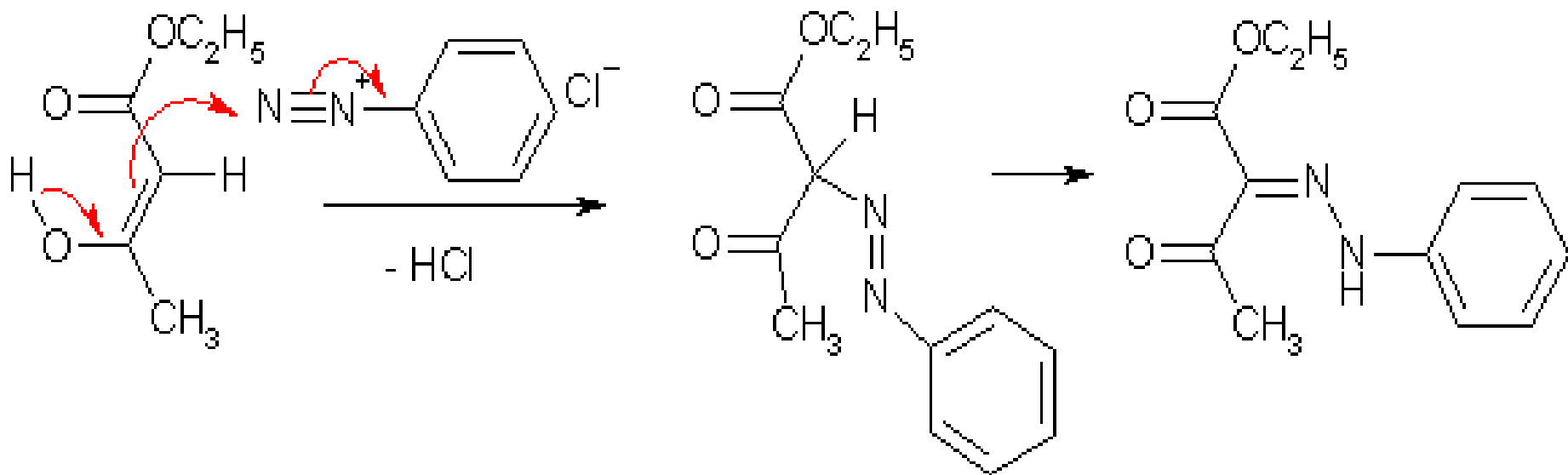
Ацетосірке эфирінің броммен реакциясы



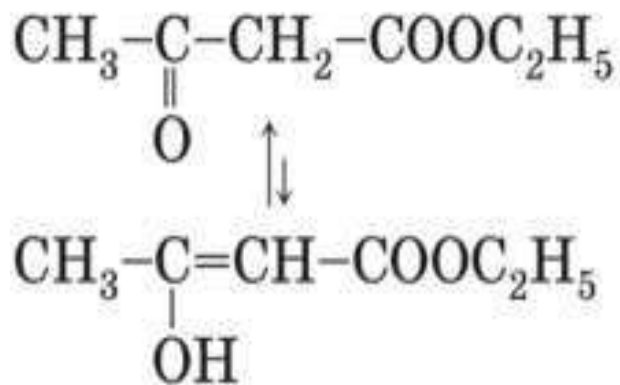
Ацетосірке эфир натрий нитриті мен минералды немесе органикалық қышқылдан түзілетін азот қышқылымен өңделген кезде нитрозданады. Реакция өнімі α,β -дикетоэфир монооксиді болып табылады.



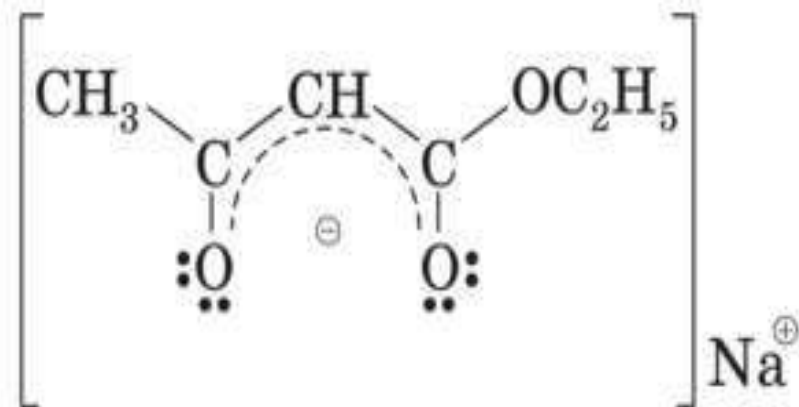
Әлсіз электрофилдермен ацетосірке эфирінің реакцияларына рН мәні 7-ге жақын ерітіндіде жүргізілетін азоқосылыстар жатады.



Ацетосірке эфирінің күшті негіздермен ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, NaNH_2) реакциясы

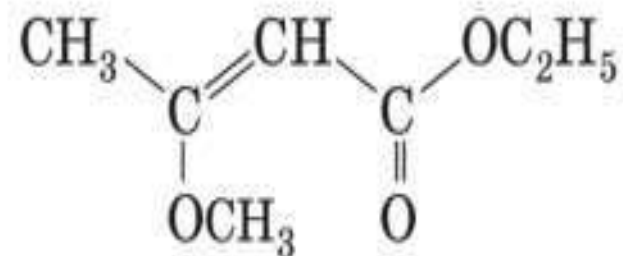
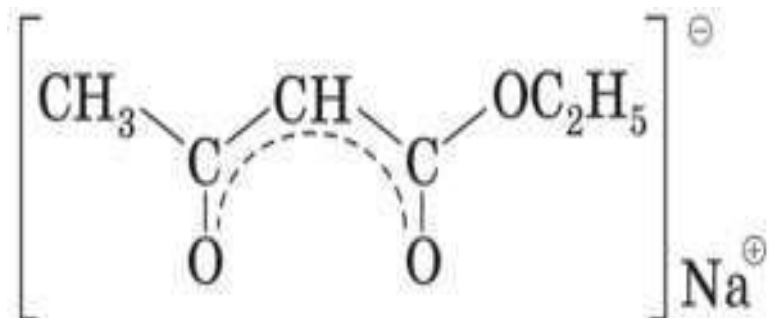


ацетоуксусный
эфир



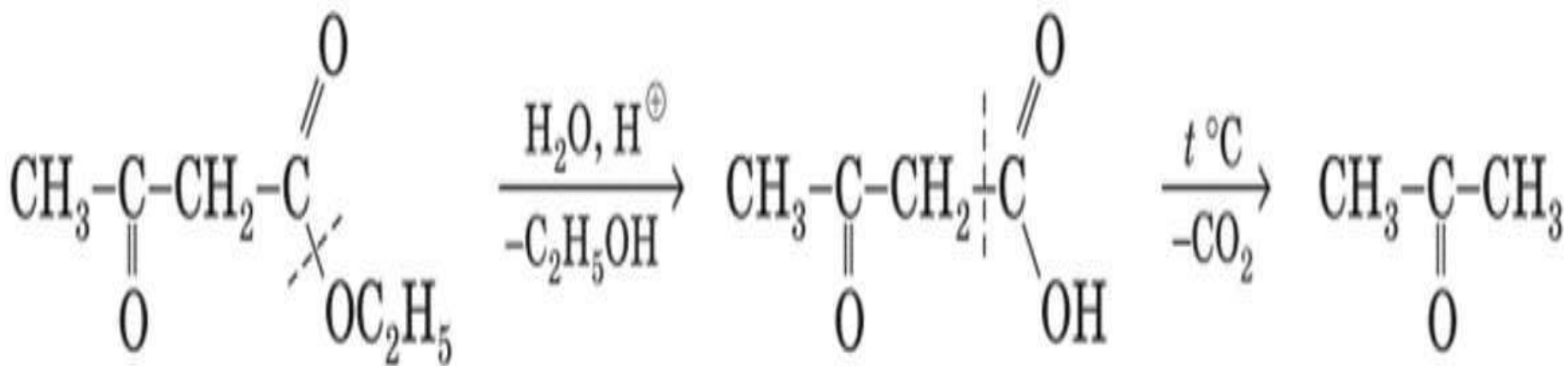
Na-АУЭ

- O-алкилдеу:



этил-3-метоксибут-2-еноат

- Ацетосірке эфирі қышқылдардың (немесе сілтілердің) сұйылтылған сулы ерітінділерімен әрекеттескенде гидролиз жүріп ацетосірке қышқылы пайда болады. Ацетосірке қышқылы 100°C тан жоғары температурада салыстырмалы түрде оңай декарбоксилденіп ацетон түзіледі:



Ацетосірке эфиріне негізделген карбон қышқылдары мен кетондарды синтездеу схемасы

