

# Лекция 29

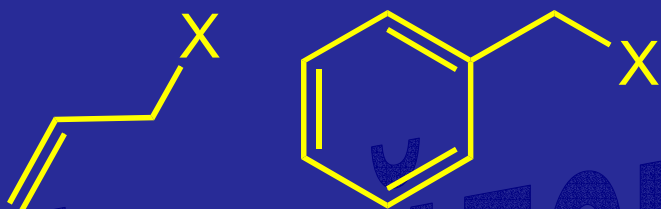
## Карбонильные соединения.

### Альдольно-кратоновая конденсация

- ◆ *Misce stultitiam consiliis brevem*
- ◆ Примешивай к благоразумию немного глупости

- ◆ Региоселективное получение енолятов. Алкилирование 1,3-дикарбонильных соединений, получение и алкилирование моно- и дианионов.
- ◆ Силовые эфиры енолов, использование для получения литиевых енолятов и в реакции с трет-алкилгалогенидами.
- ◆ Азаеноляты, получение и свойства.
- ◆ Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций.

# Алкилирование енолятов



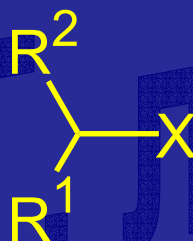
алкилирование  
идет очень хорошо

первичные



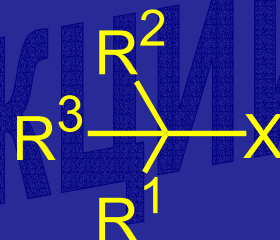
хорошо

вторичные



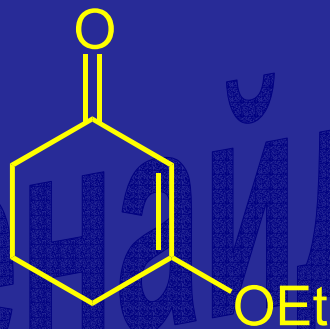
медленно

третичные



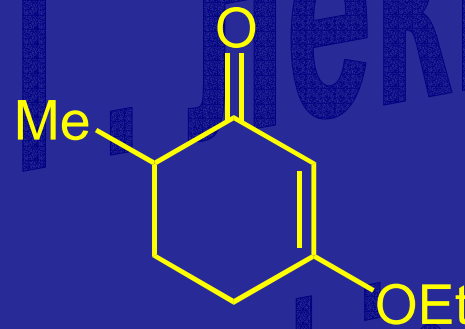
не идет



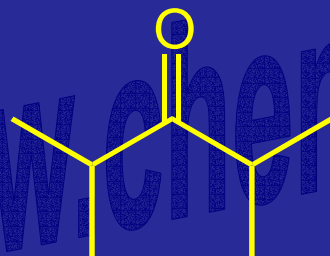


1. LDA  
THF, -78 °C

2. MeI  
-78 to 0 °C

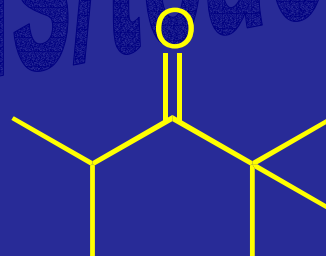


(93 %)

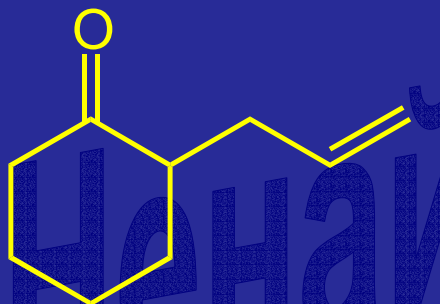


1) KH; THF, -78 °C

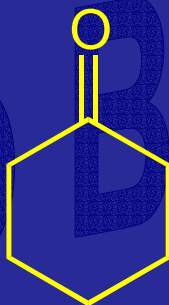
1) CH<sub>3</sub>I, -78 °C



(98 %)

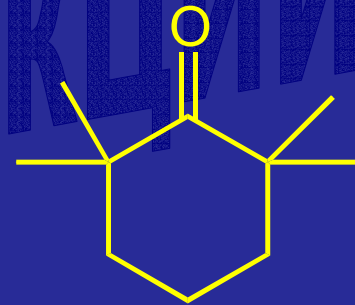


NaNH<sub>2</sub>  
Et<sub>2</sub>O



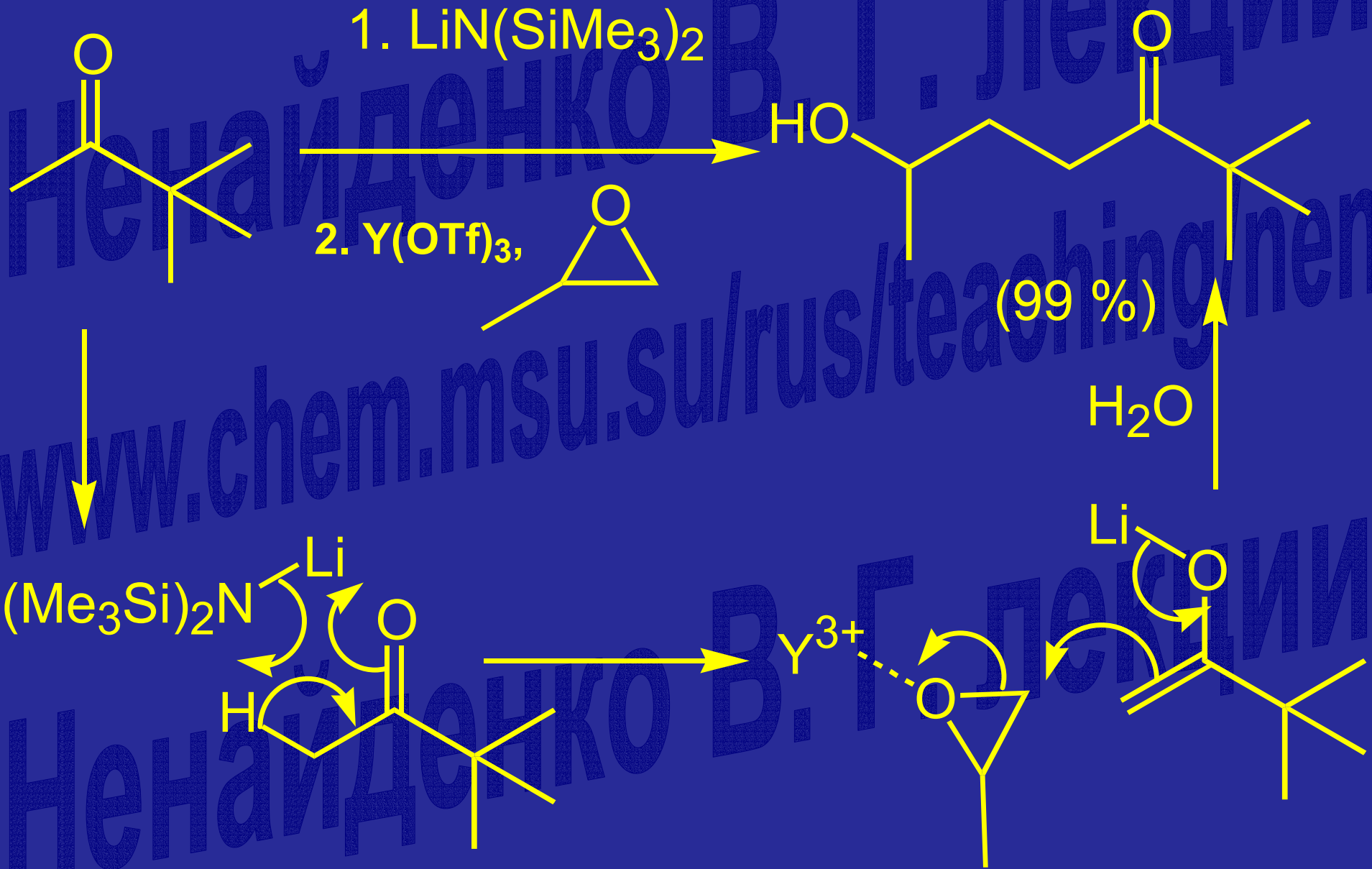
KH избыток

MeI избыток



(81 %)

# Алкилирование эпоксидами

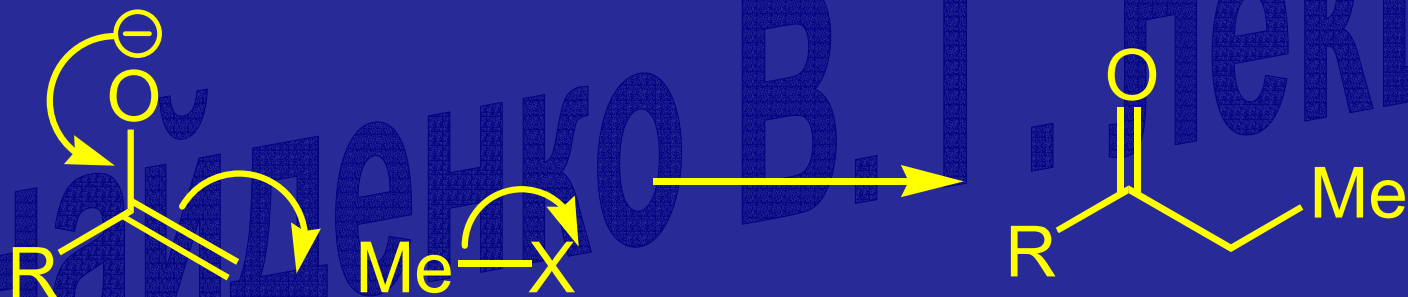


# C- и O-алкилирование

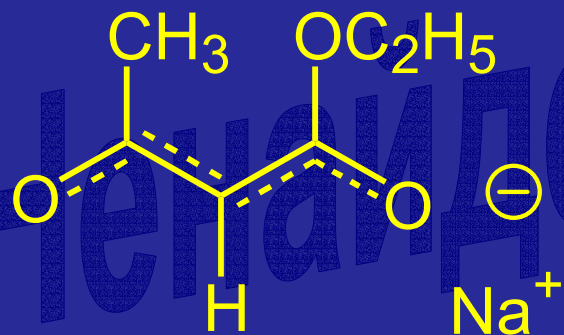
жесткие электрофилы реагируют по атому O



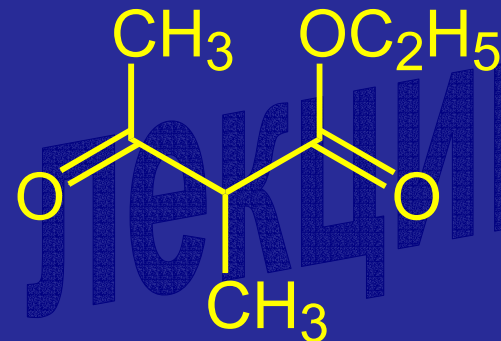
мягкие электрофилы реагируют по атому C

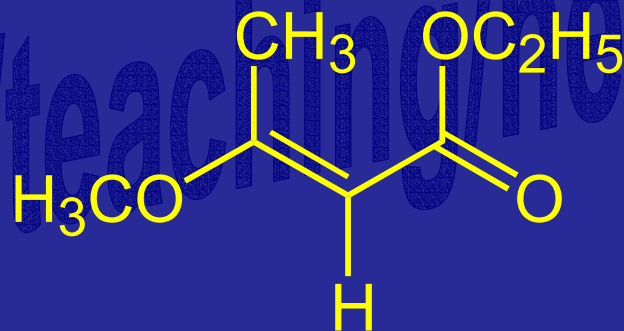






$$20\text{ }^\circ\text{C}$$

$$\xrightarrow{\text{ГМФТА}}$$


$$+$$


$$\text{X}$$

$$\text{C-изомер}$$

$$\text{O-изомер}$$

$$\text{X} = \text{I}$$

$$97\%$$

$$3\%$$

$$\text{X} = \text{OTs}$$

$$3\%$$

$$97\%$$

# С- и О-алкилирование

- ◆ Способствуют
- ◆ О-алкилированию

◆ Полярные апротонные растворители (ДМФА, ГМФА)

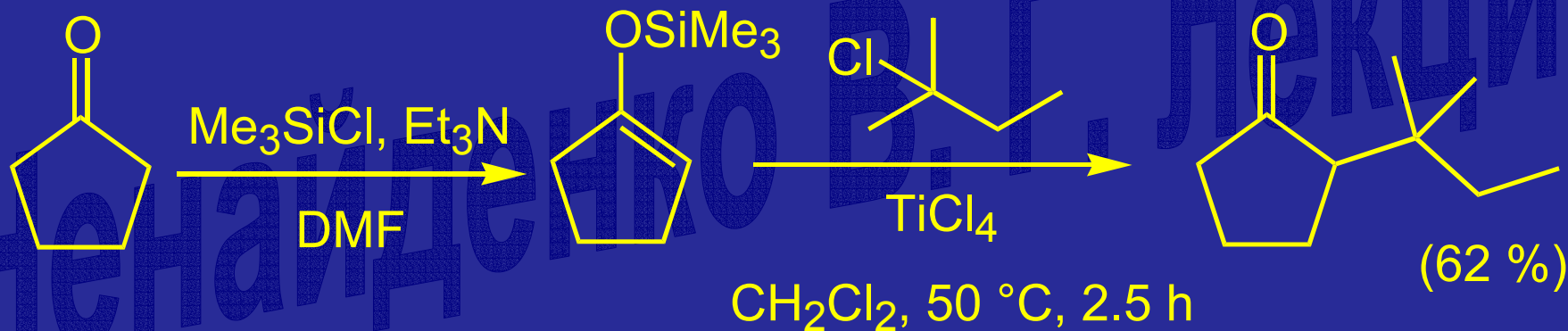
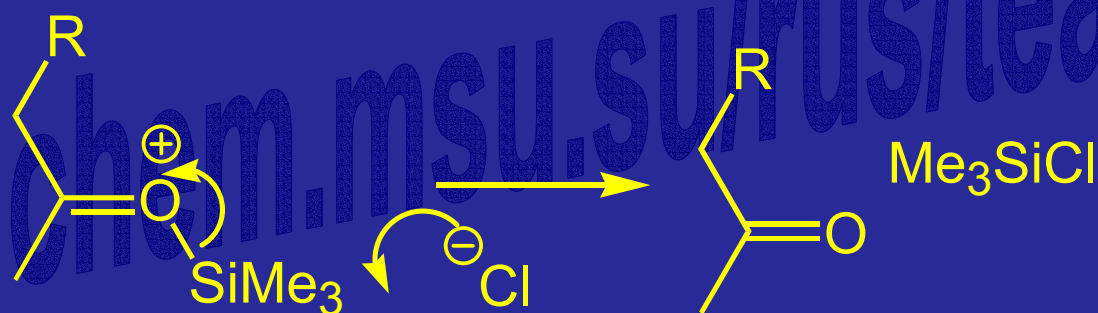
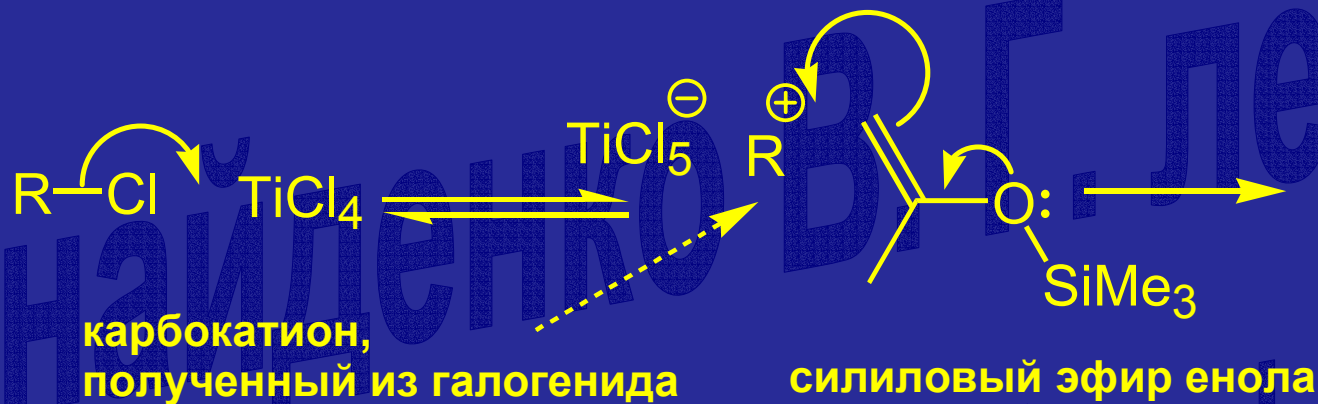
- ◆ Противоионы
- ◆  $Cs > Rb > K > Na > Li$

- ◆ Способствуют
- ◆ С-алкилированию

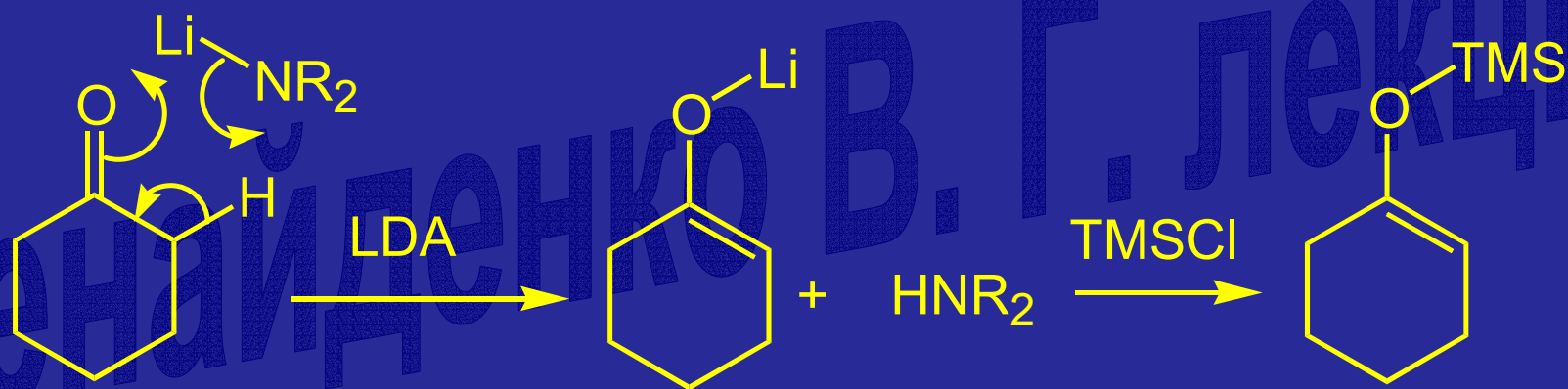
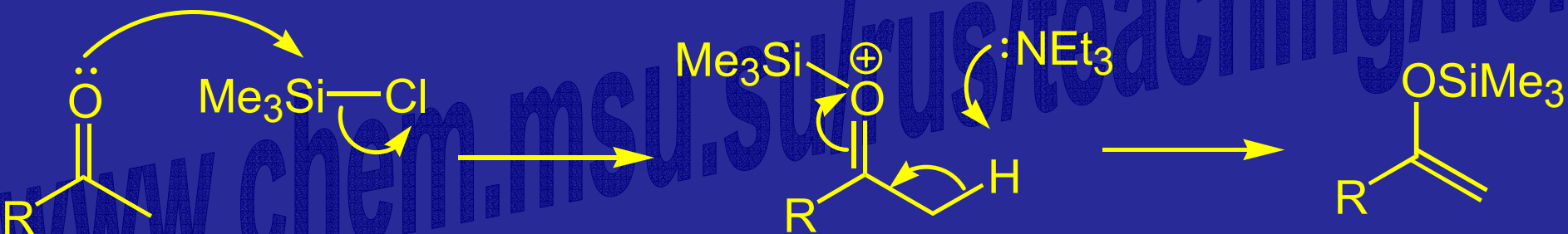
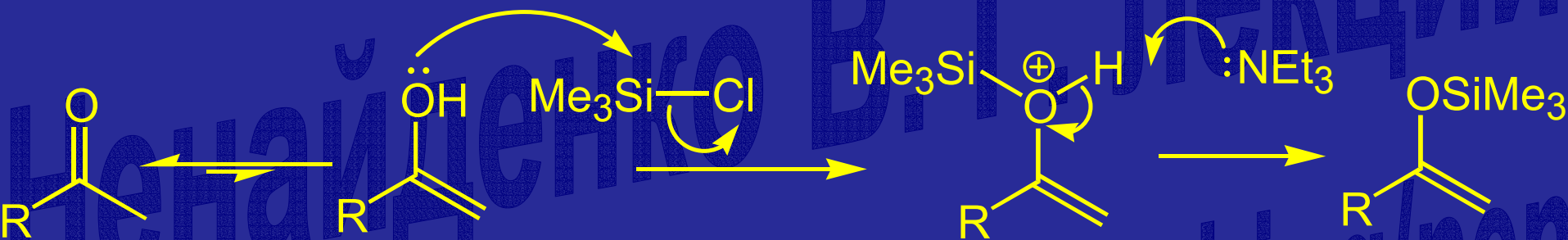
◆ Неполярные растворители ТГФ, эфир



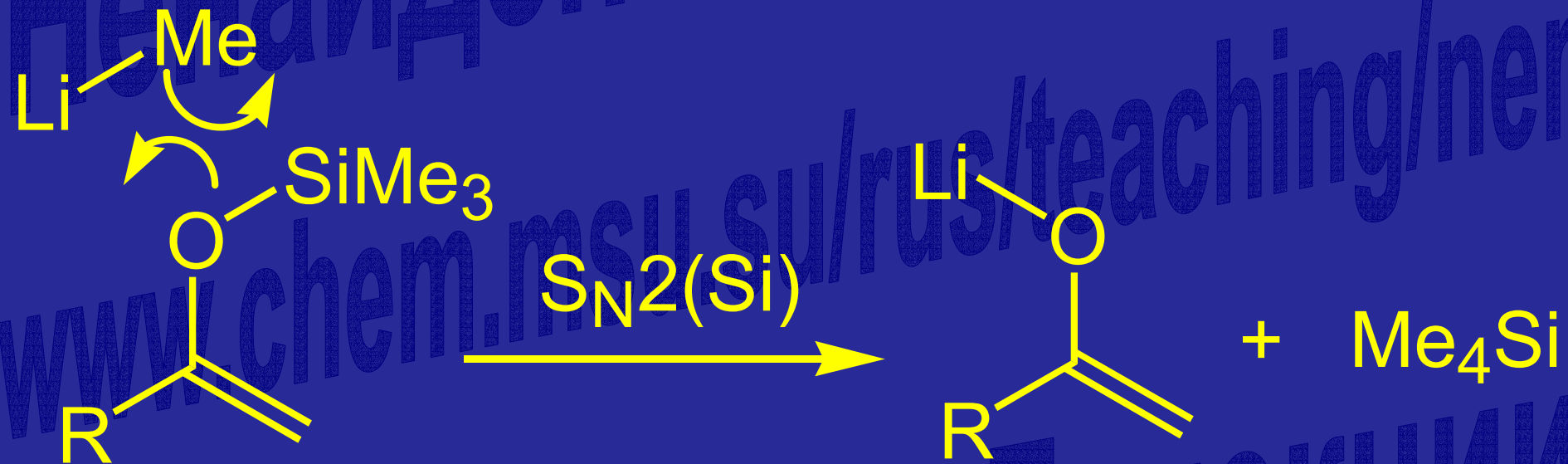
Для третичных алкилгалогенидов реакцию проводят иначе



# Получение силиловых эфиров енолов

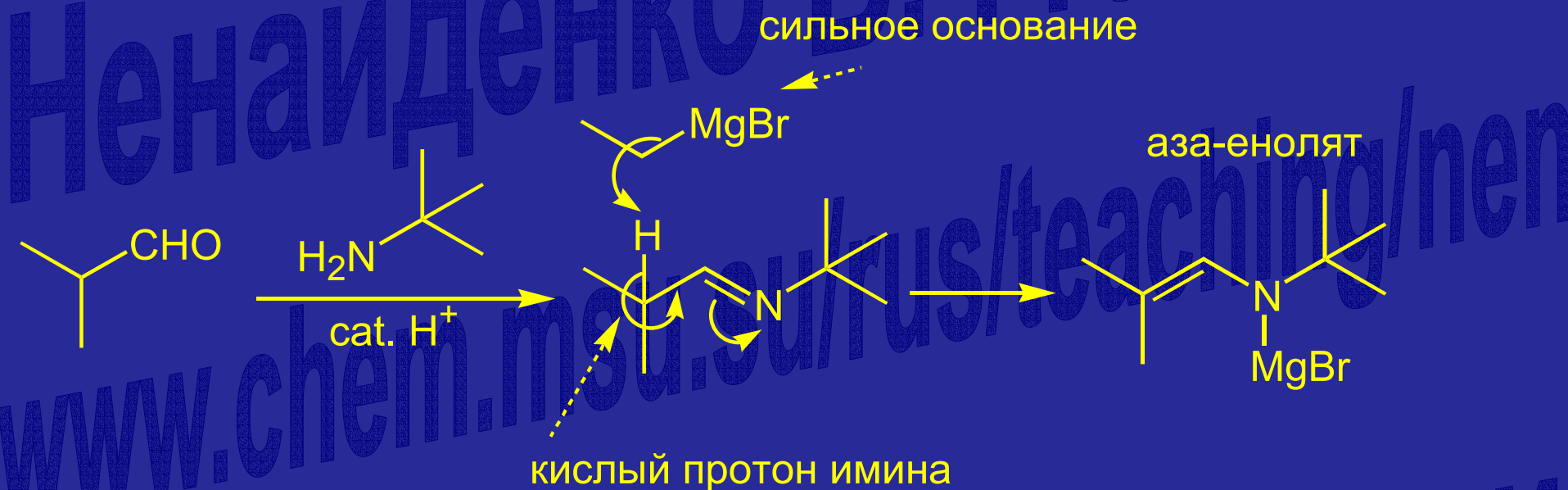


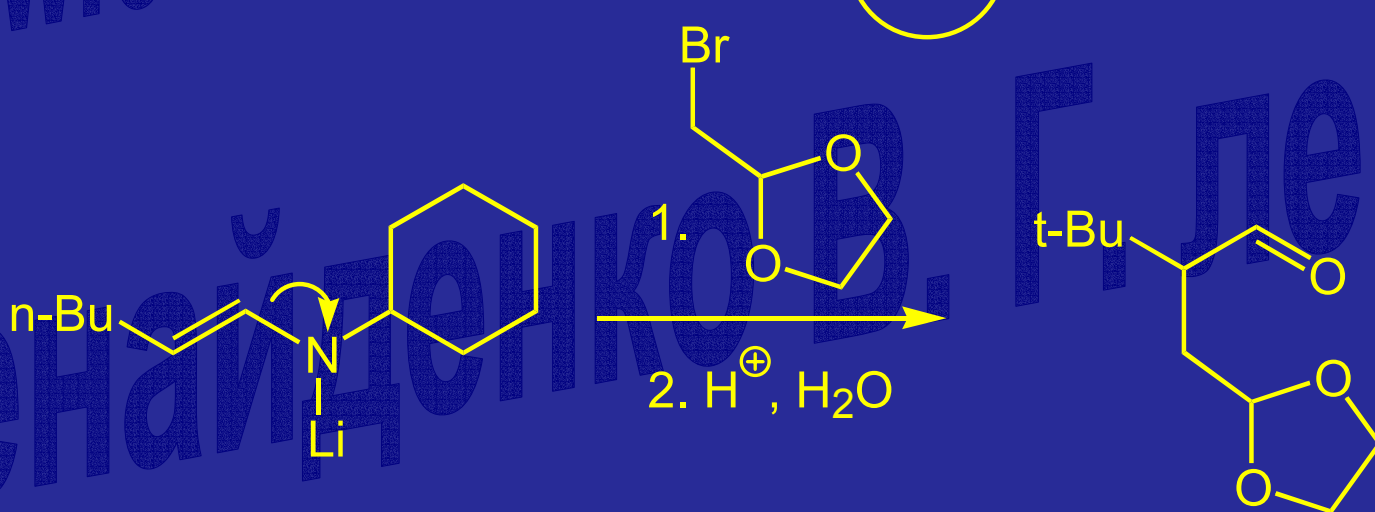
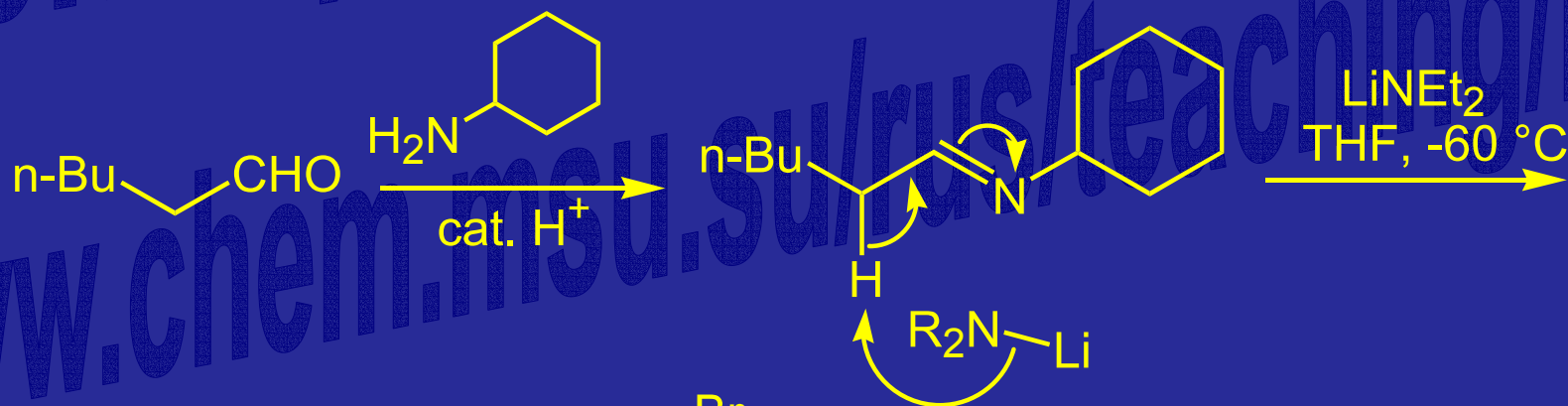
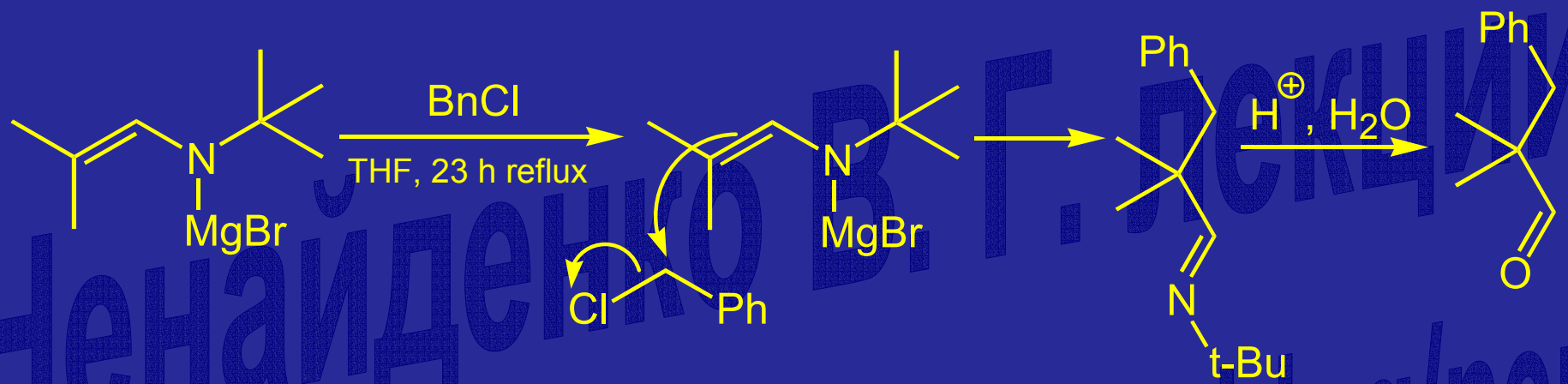
# Получение енолятов из силиловых эфиров



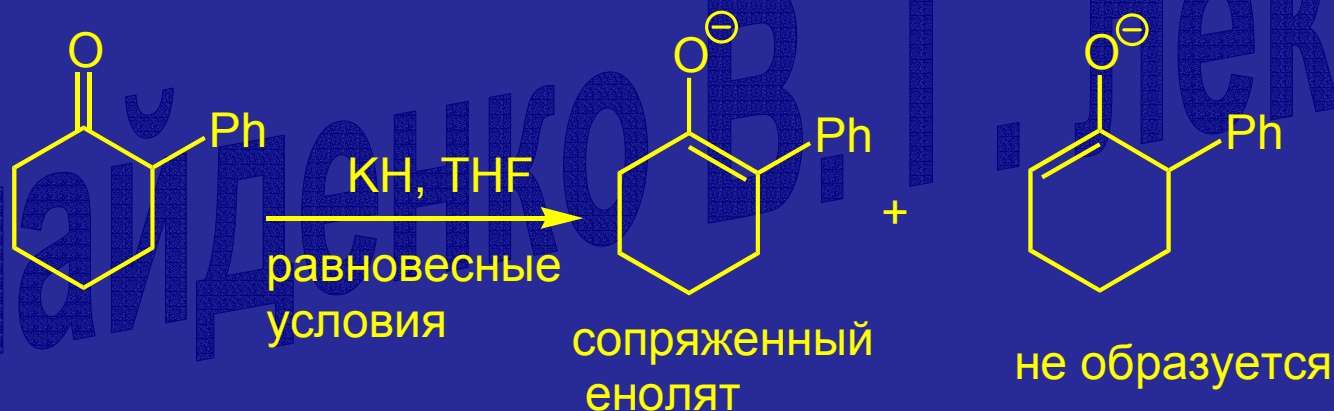
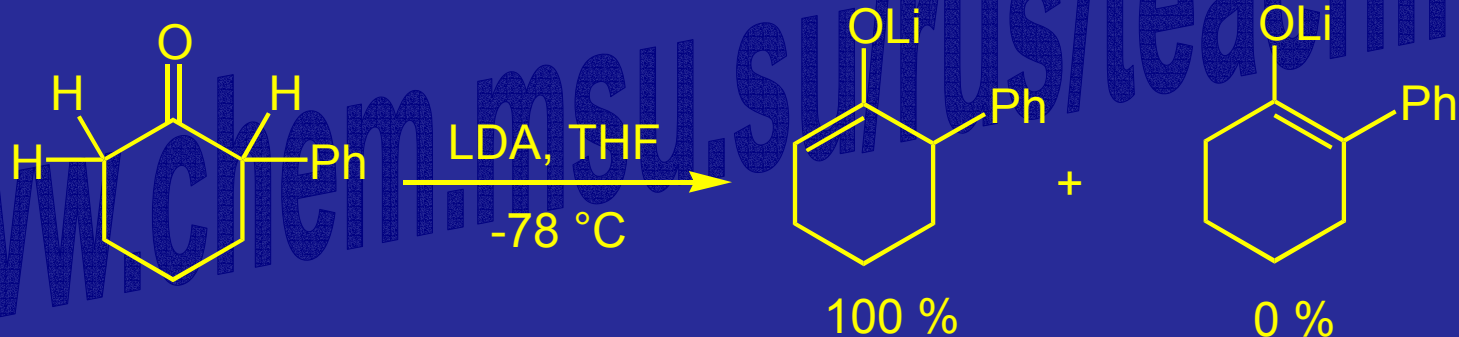


Альдегиды слишком активны, их нельзя депротонировать LDA, необходимо превращать в аза-еноляты

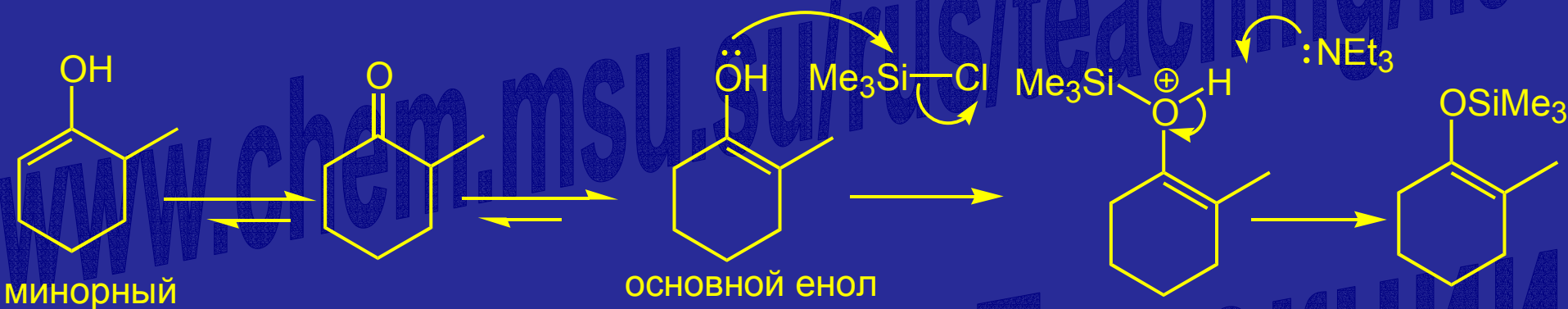
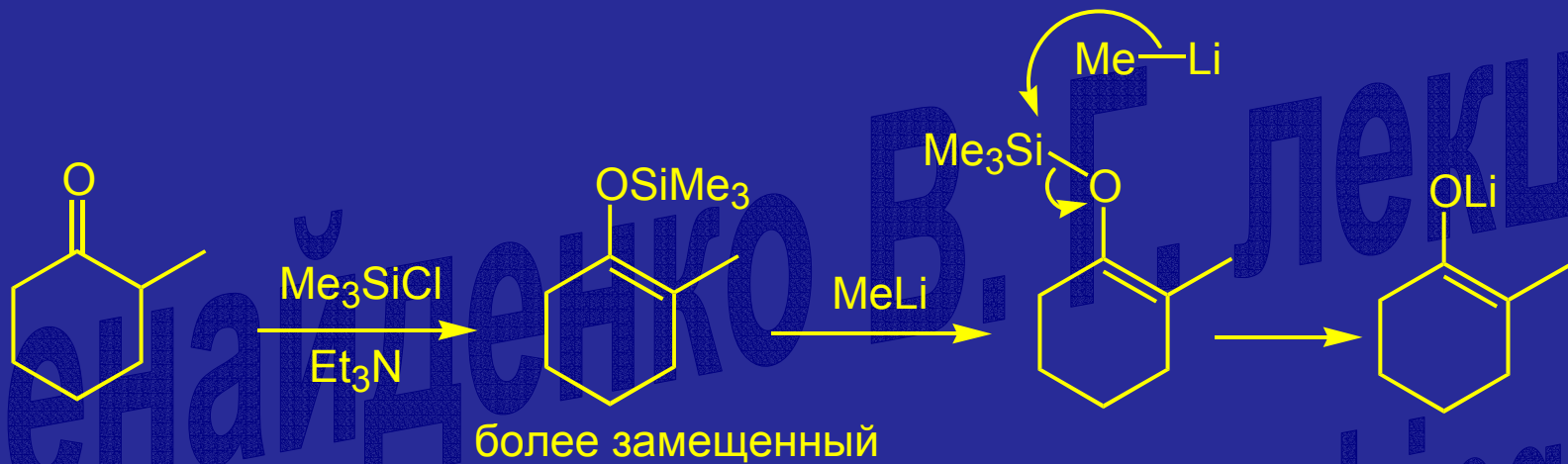




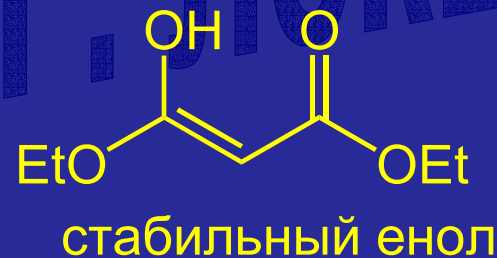
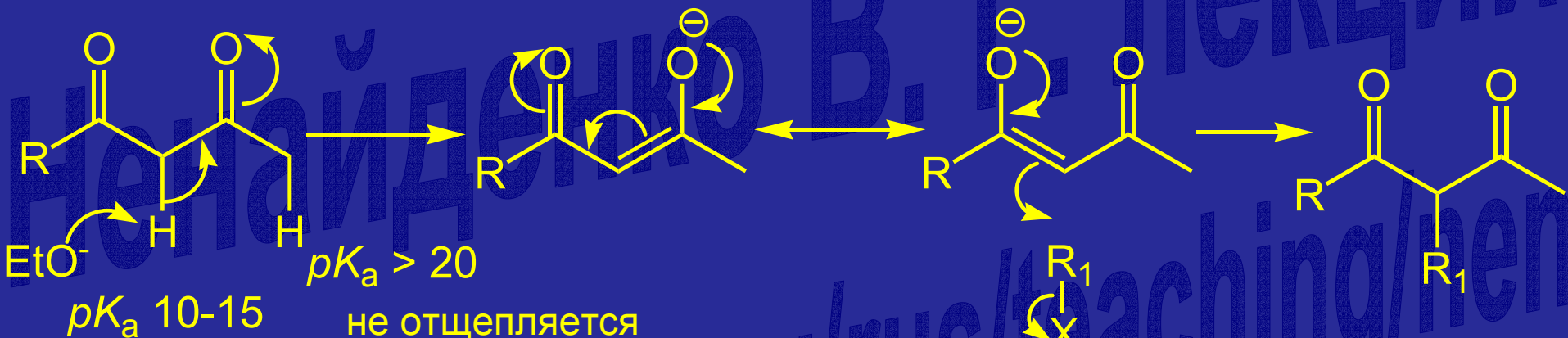
# Управление региохимией енолизации

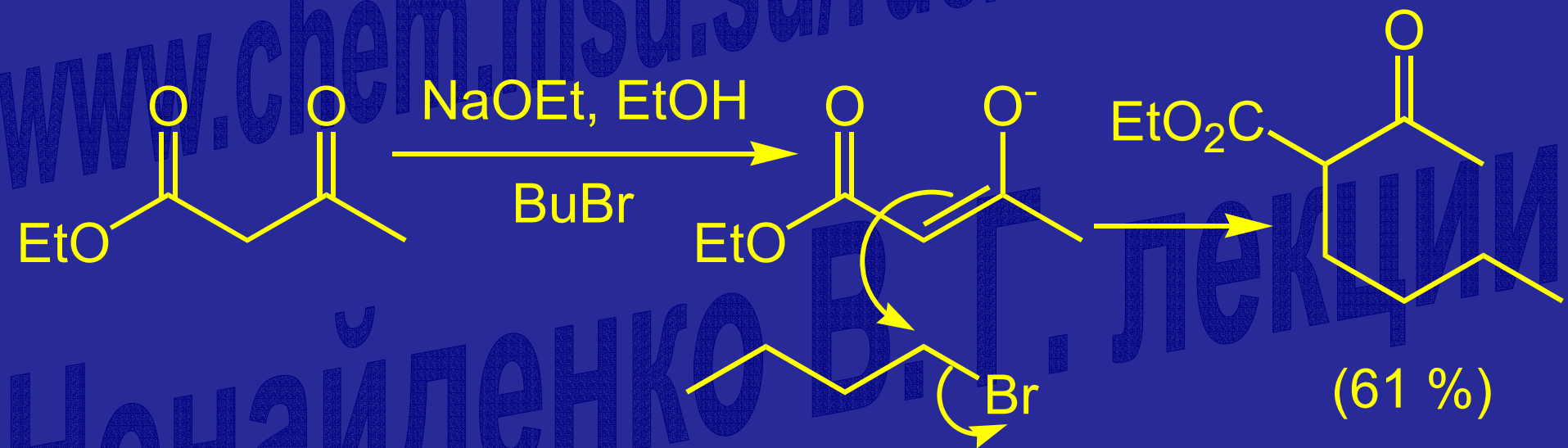
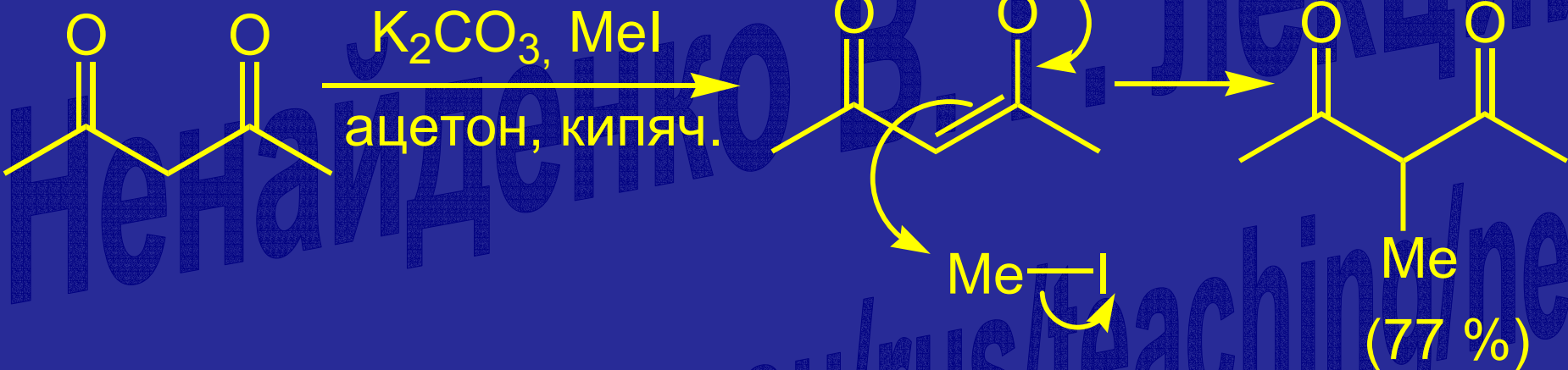






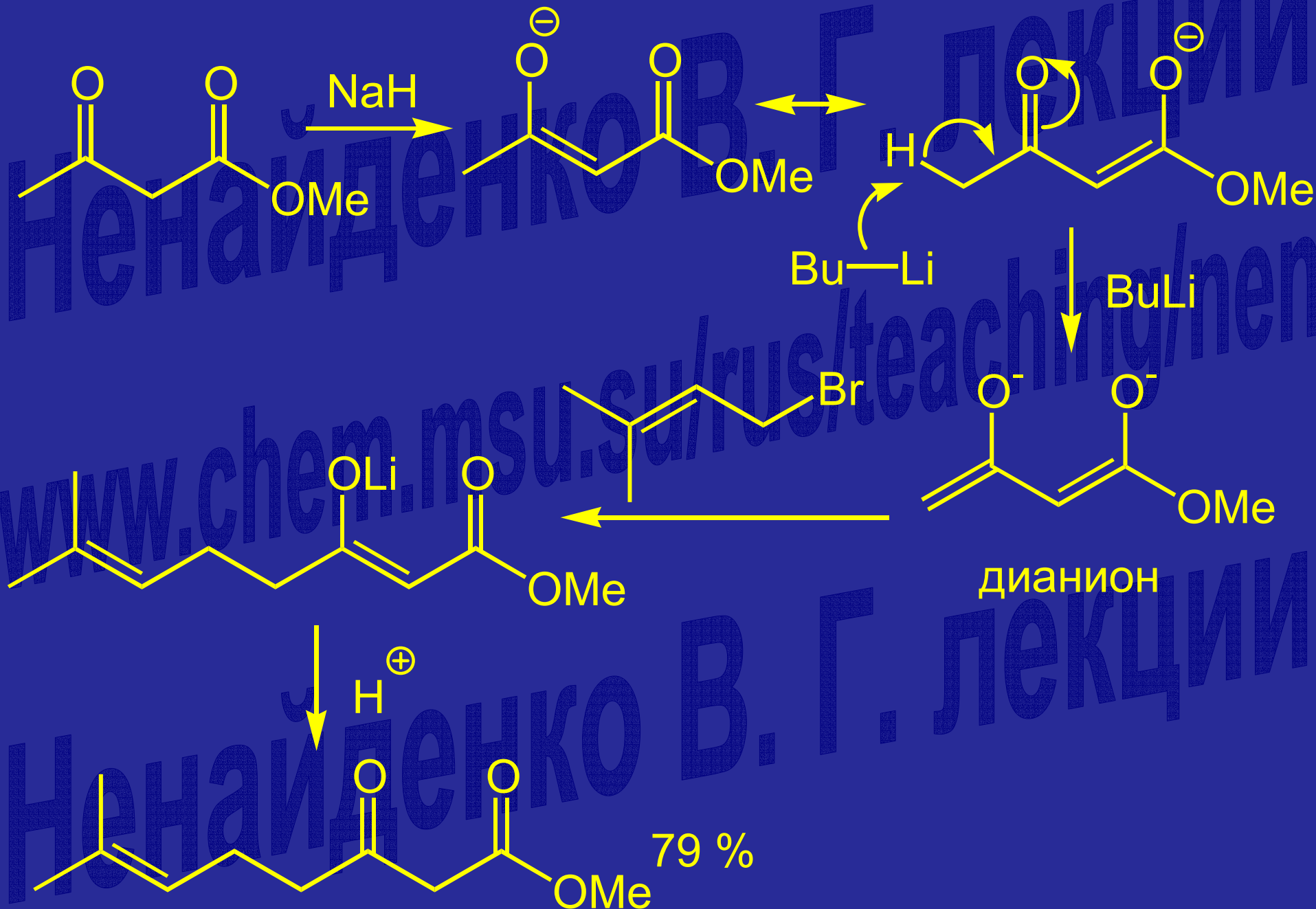
# Алкилирование 1,3-дикарбонильных соединений

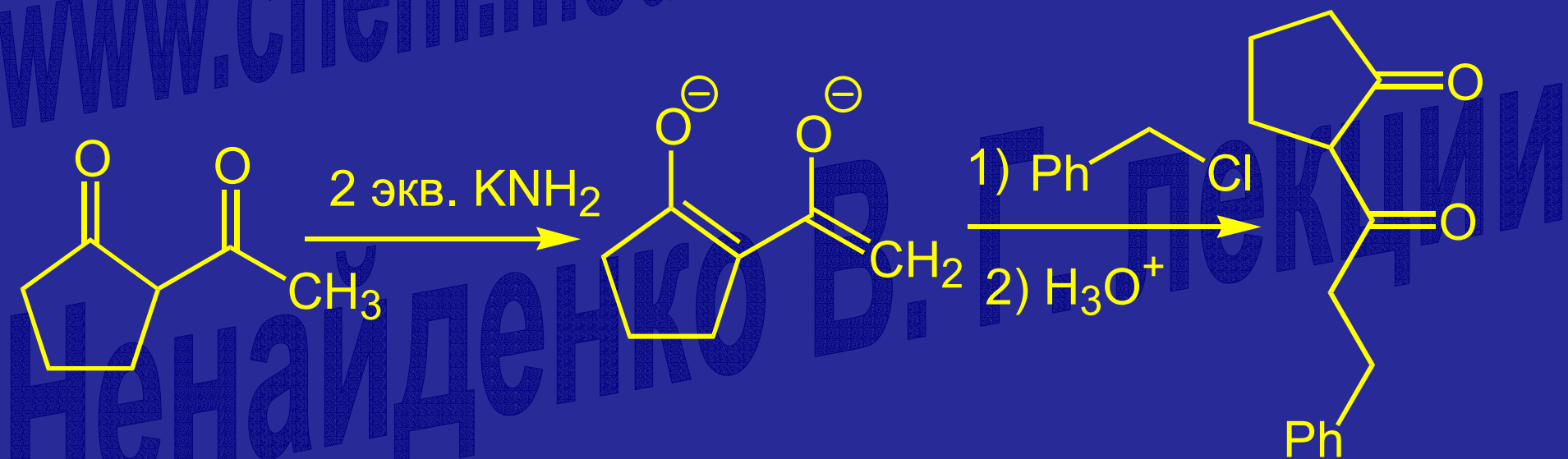
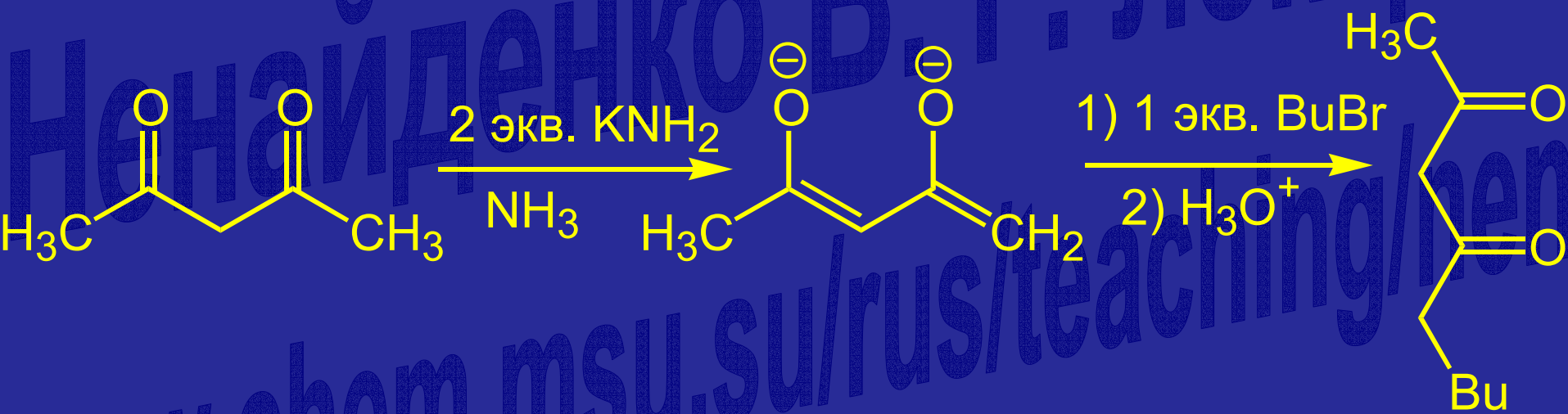




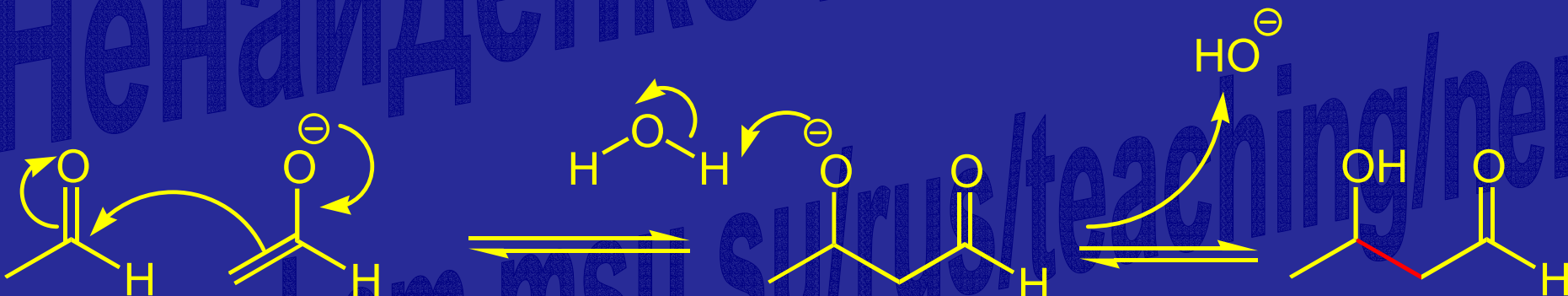
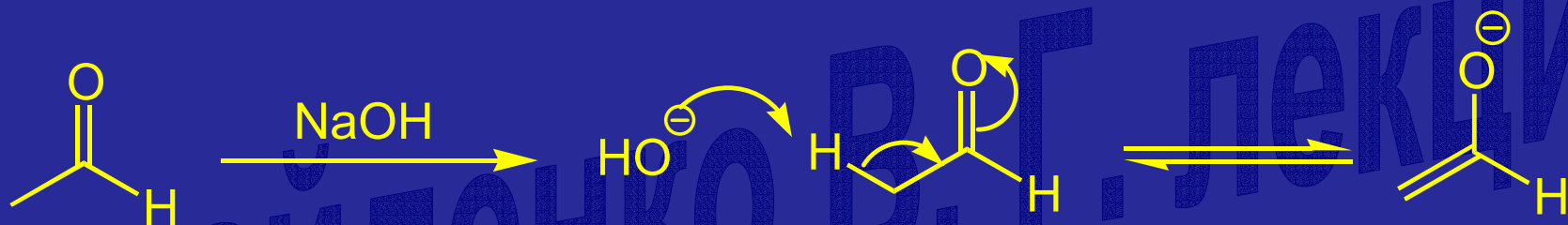


# Дианионы алкилируются иначе

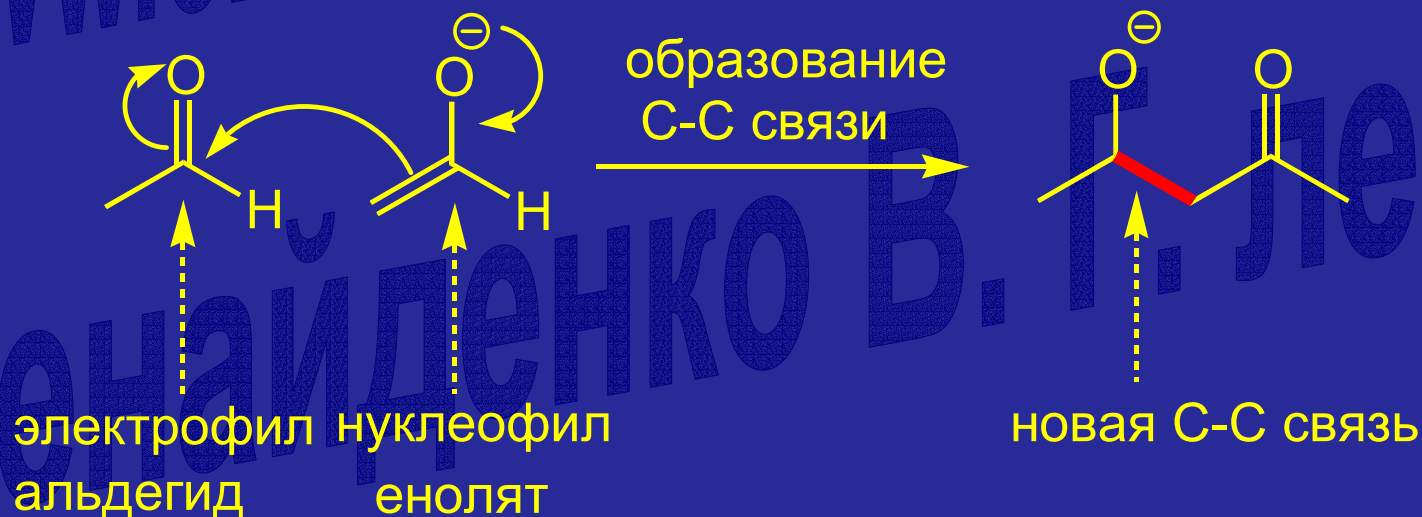




# Альдольная конденсация



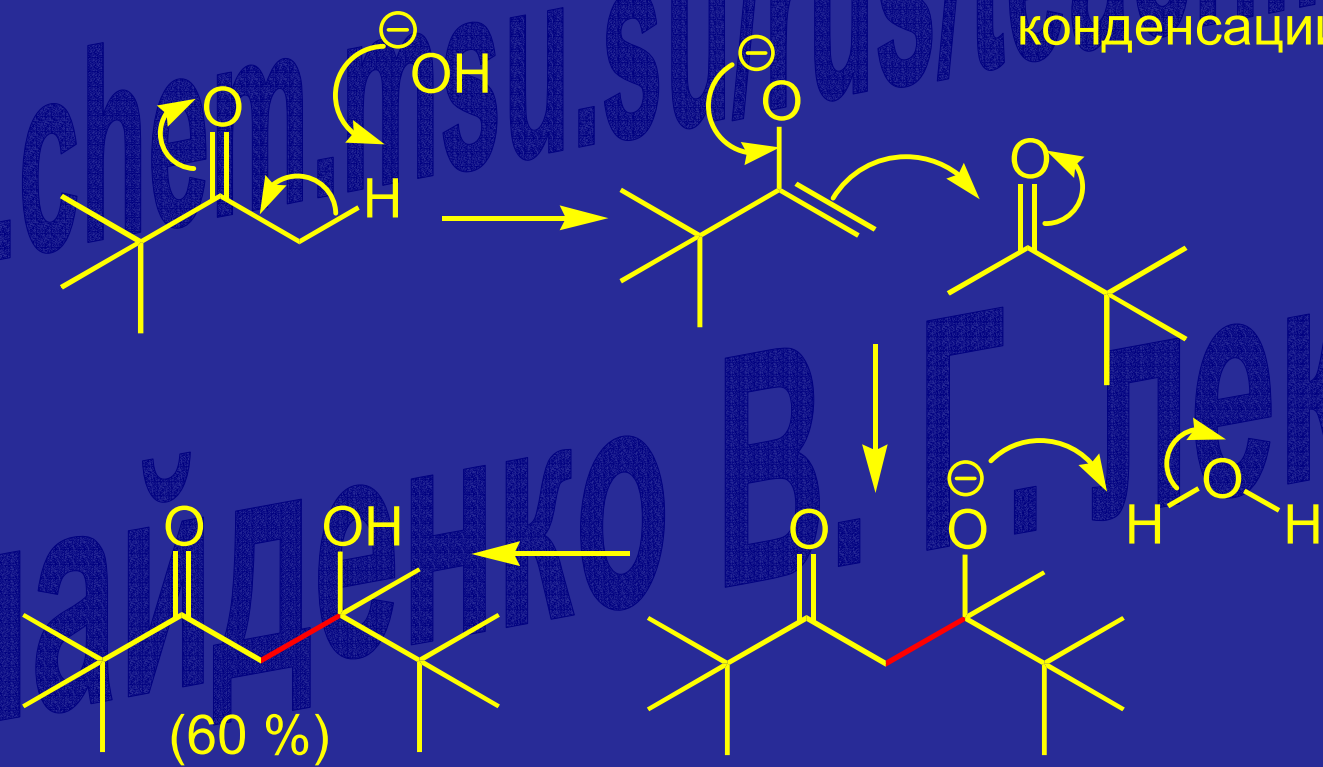
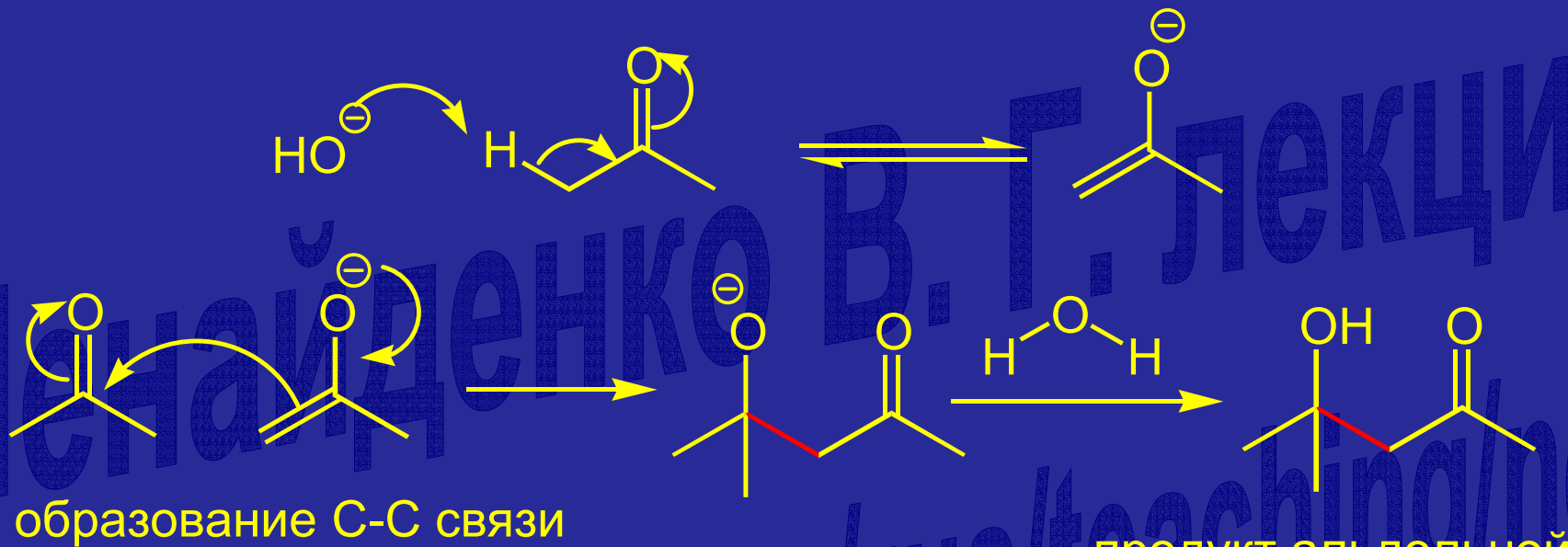
альдол  
3-гидроксибутаналь



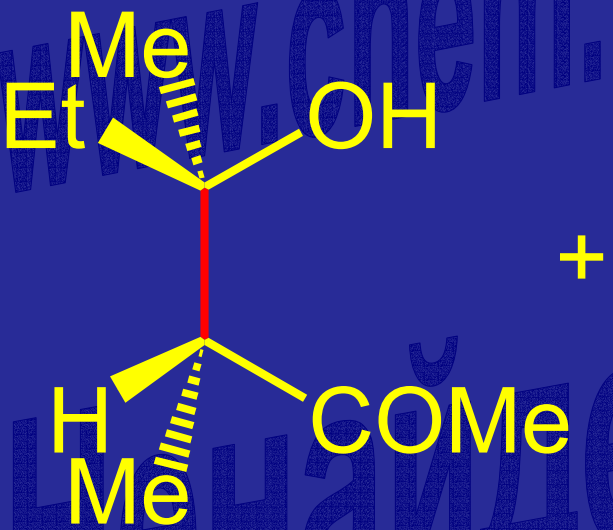
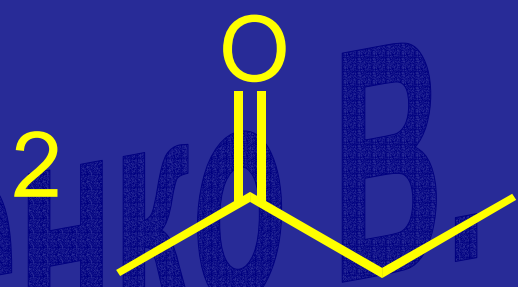


# Бородин Александр Порфирьевич (1834-1887)

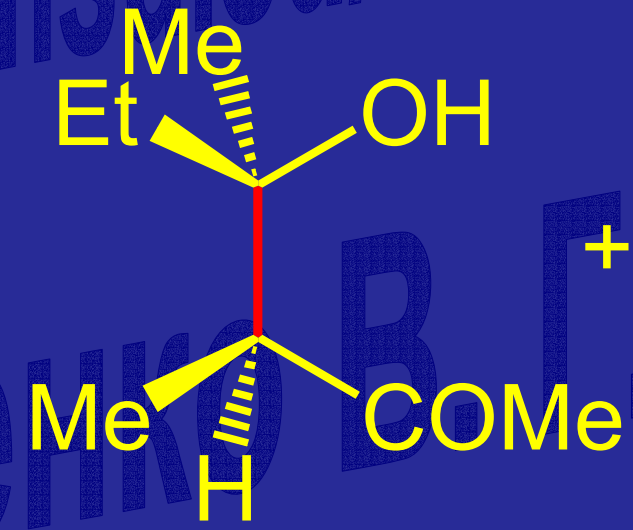




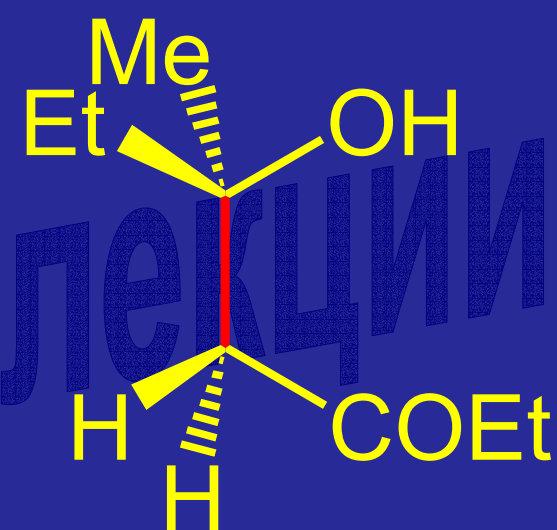
Ненайденко В. Г. лекции  
www.chem.msu.su/rus/teaching/nen



+



+

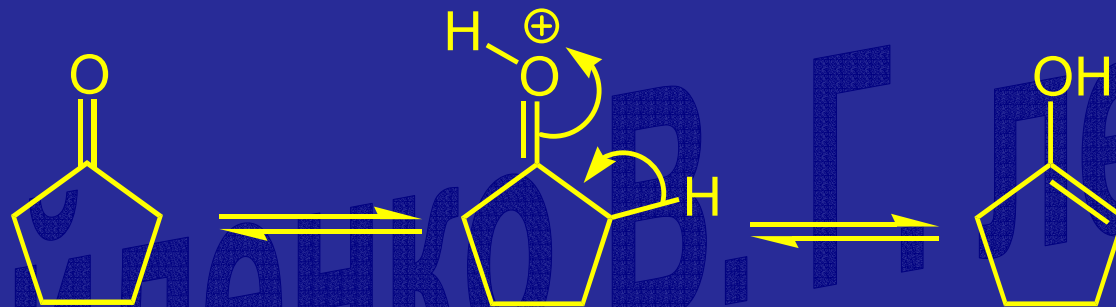




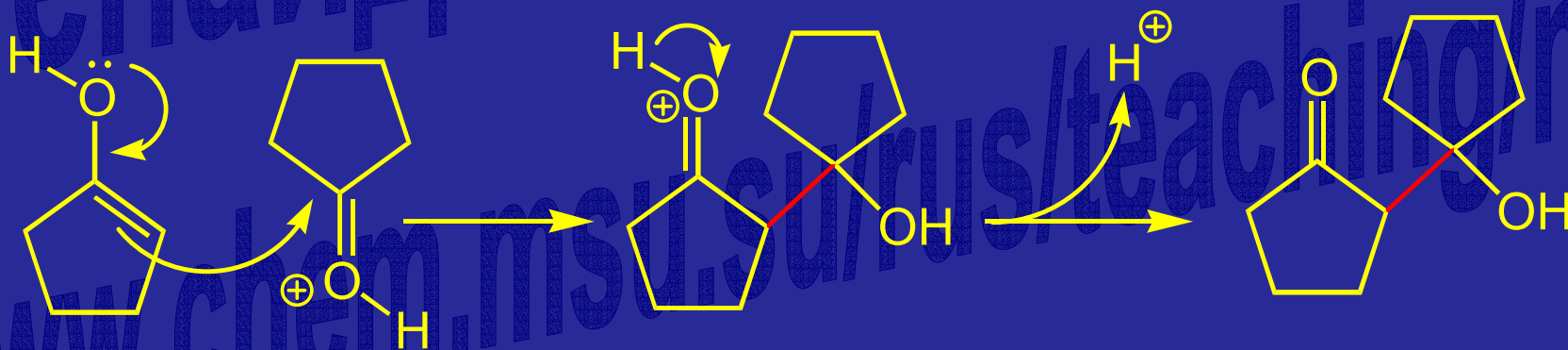
# Кротоновая конденсация



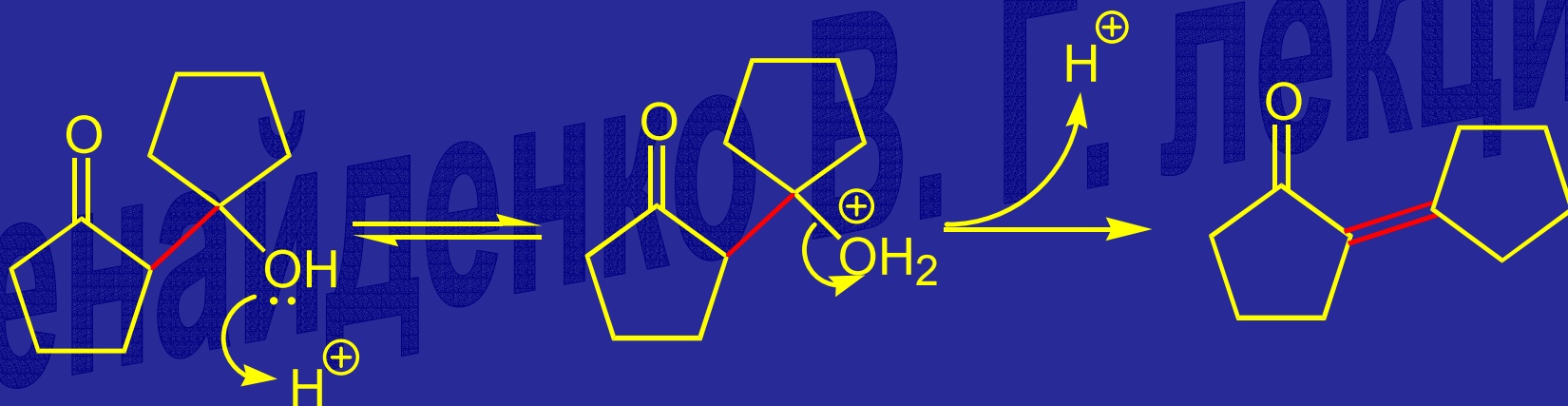
катализируемая кислотой енолизация

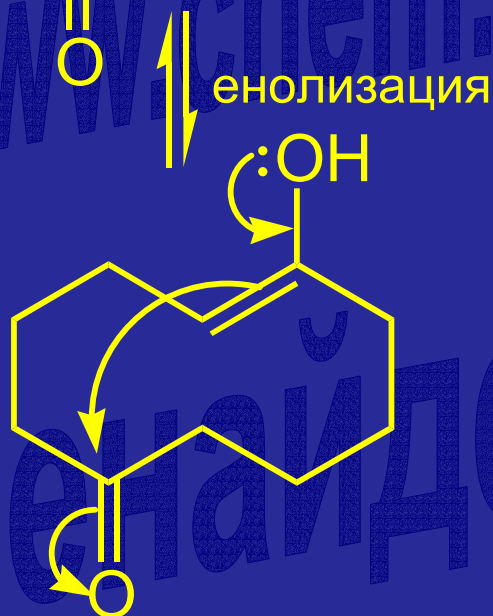
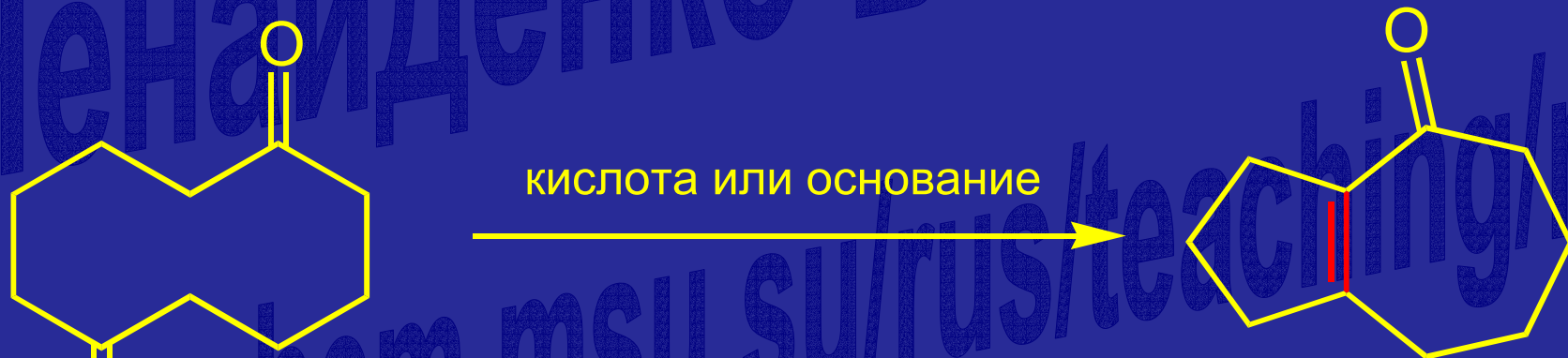
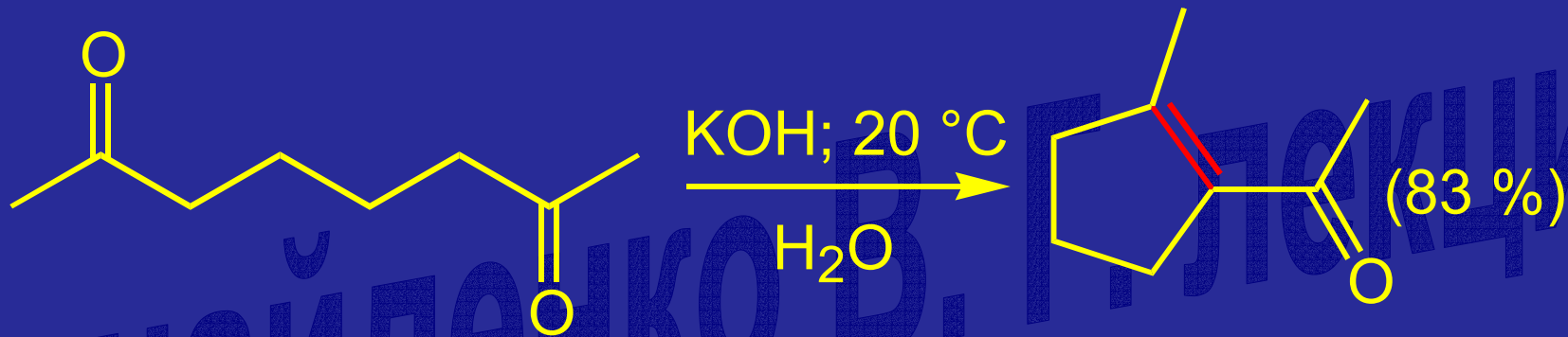


конденсация



катализируемое кислотой  $\text{E}_1$  элиминирование



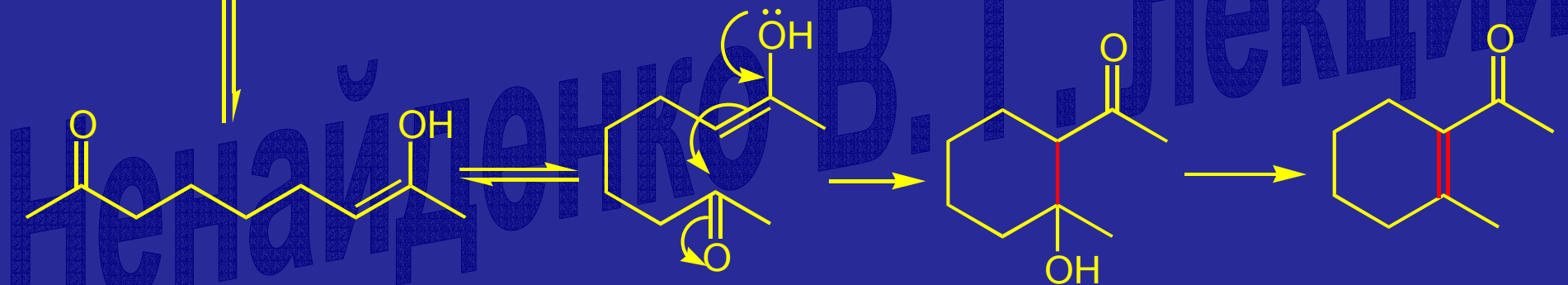
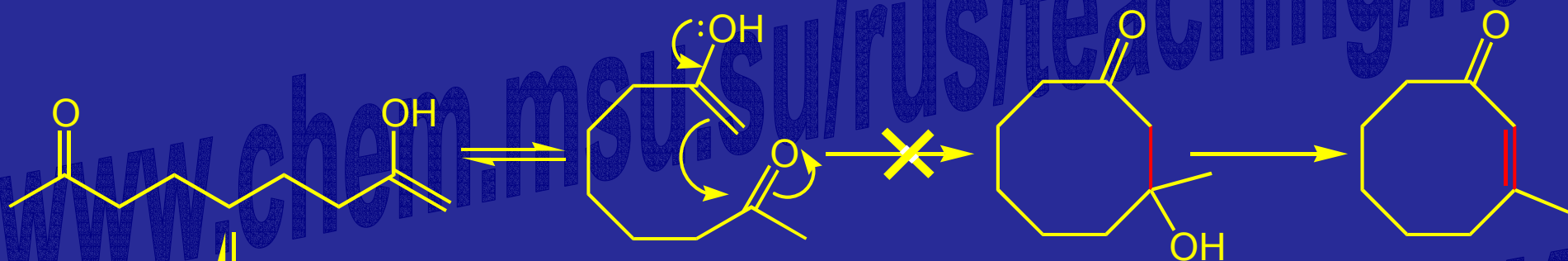


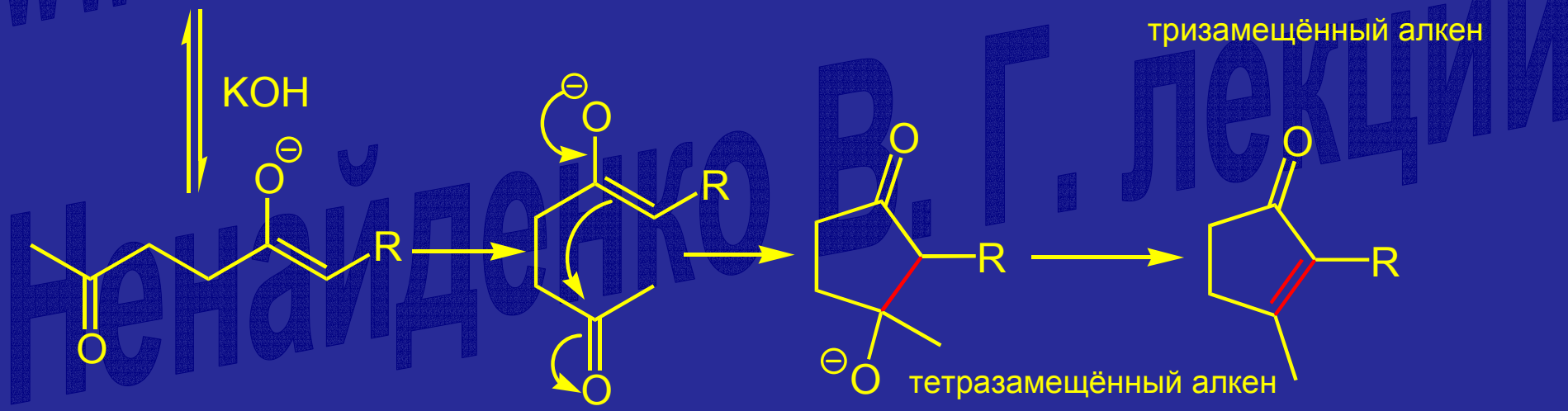
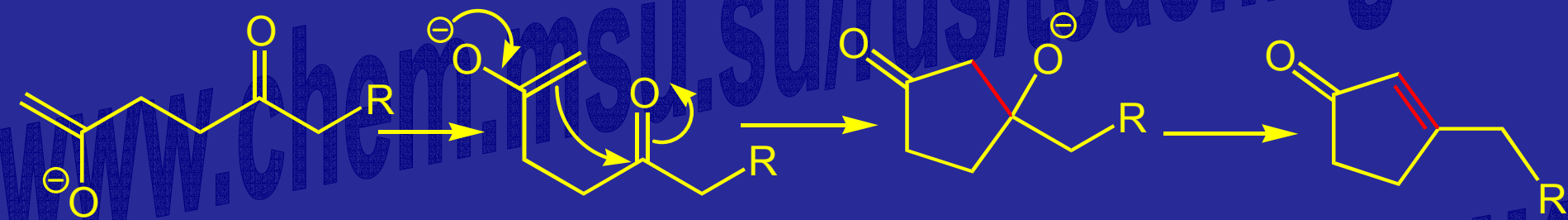
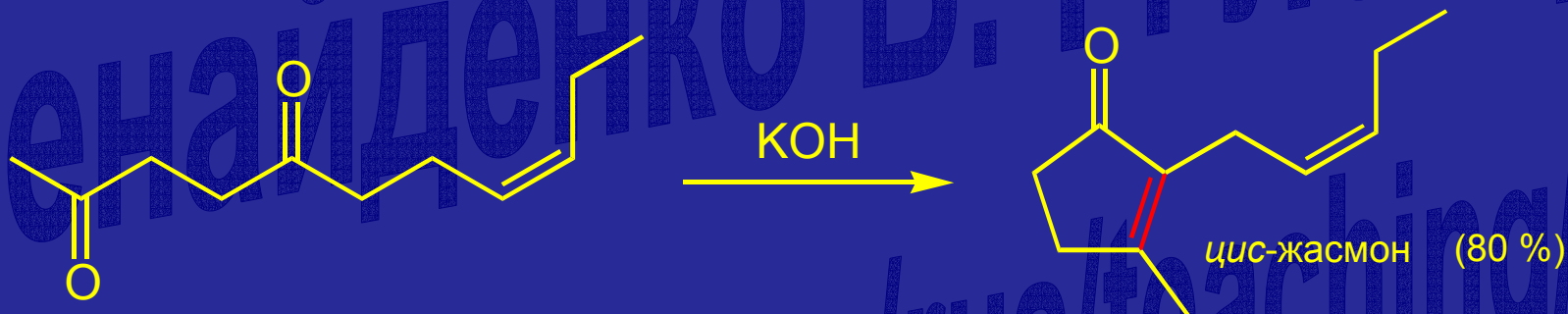
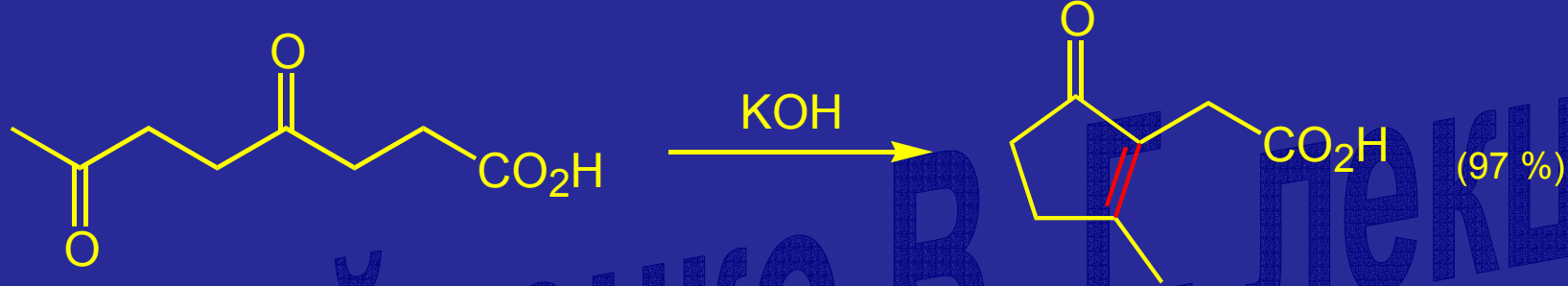
внутримолекулярная альдольная конденсация





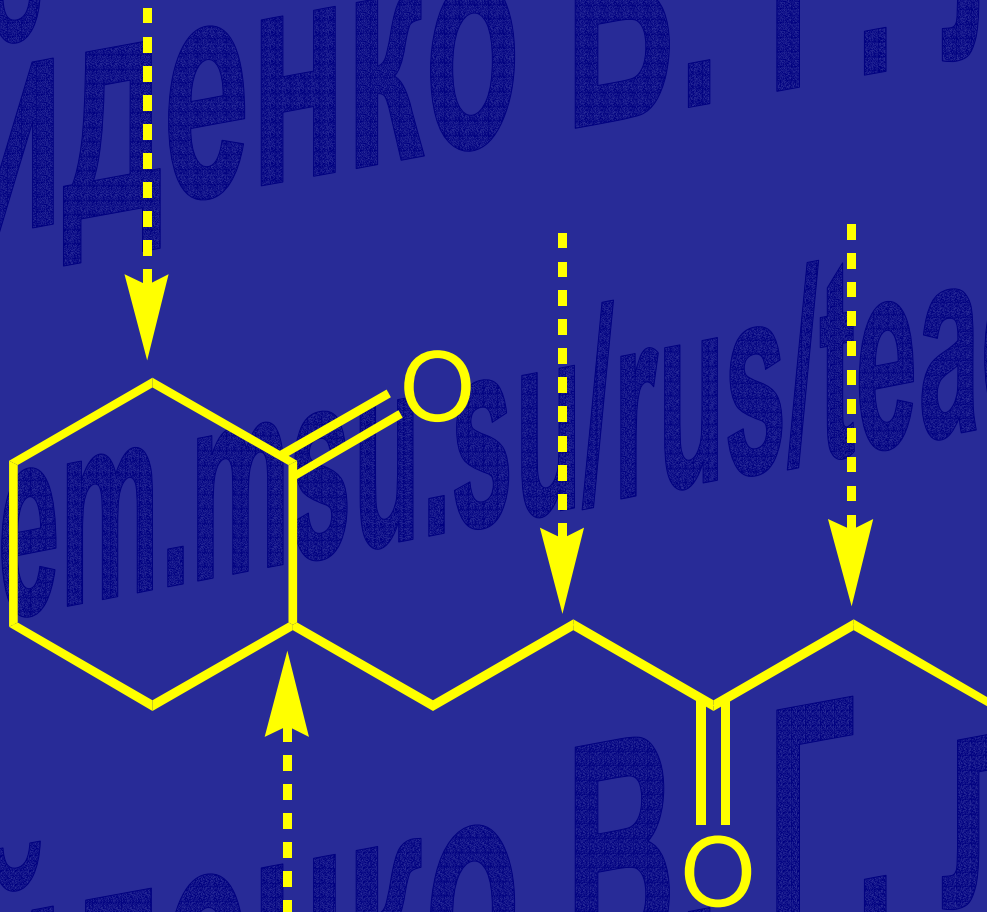
# Хорошо замыкаются 5 и 6-членные циклы





## Задание на дом

Конденсация дает единственный продукт, какой?



4 положения для енолизации