

Лекция 30

Карбонильные соединения.

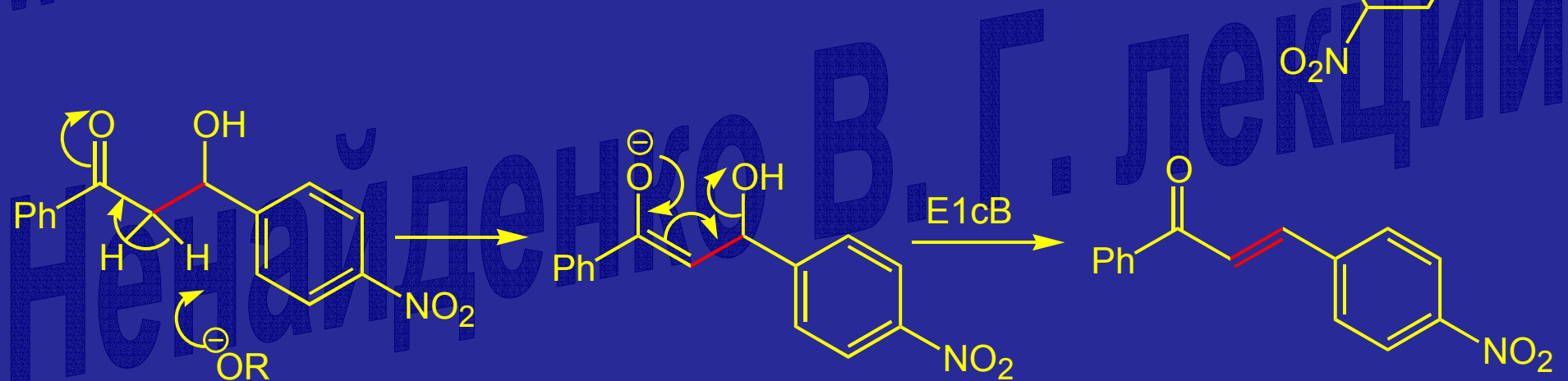
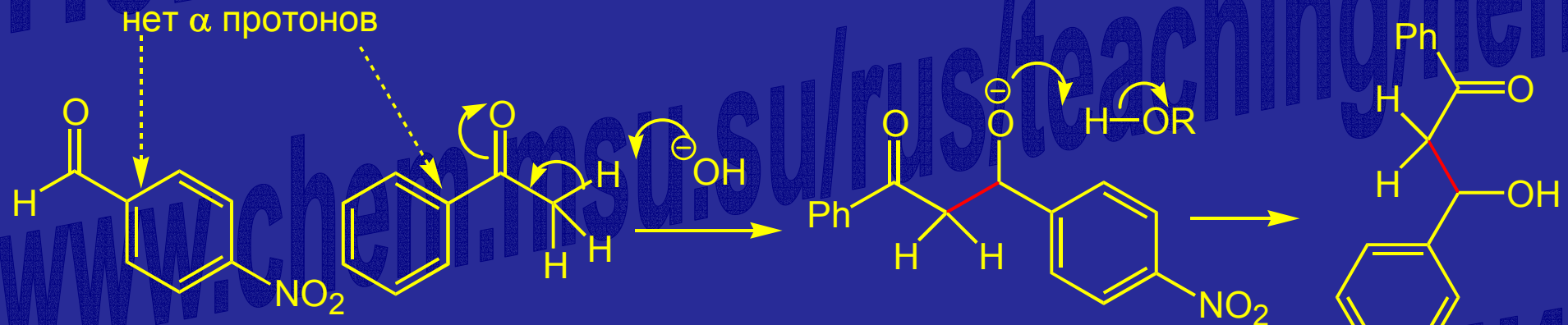
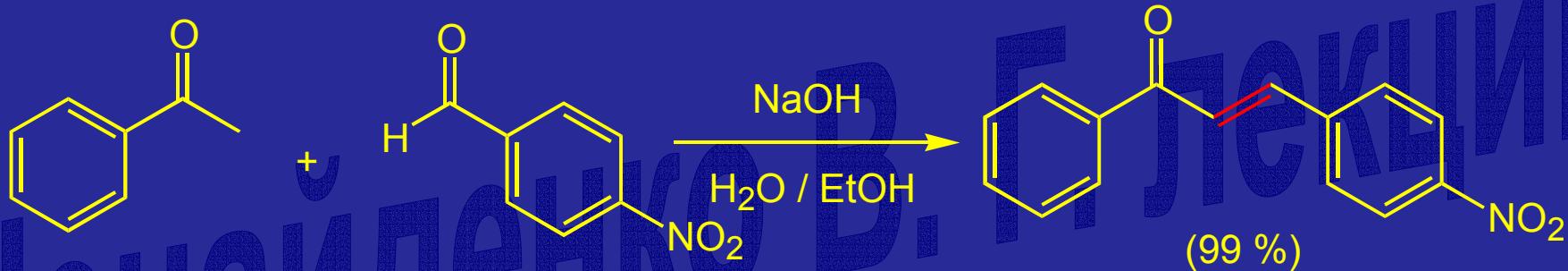
Реакции конденсации

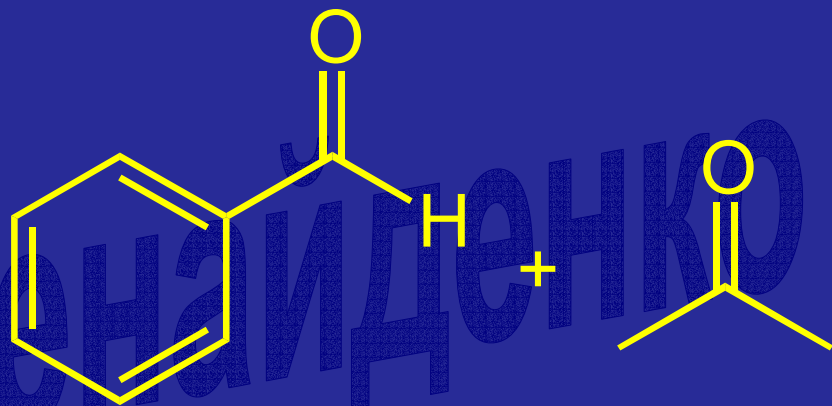
Doctrina multiplex, veritas una

Учений много, истина одна

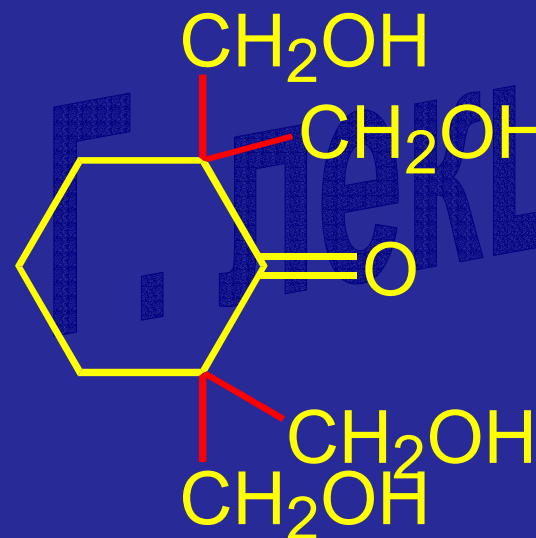
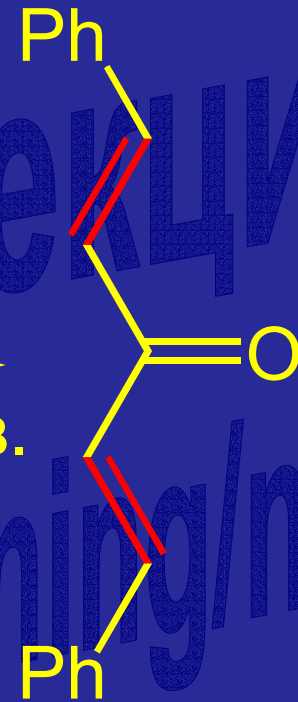
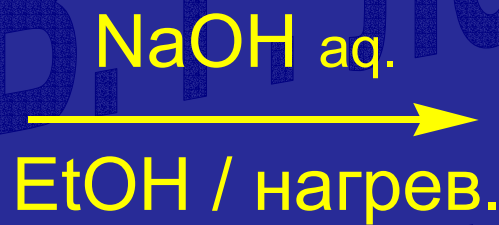
- ◆ Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых енолятов, аза-енолятов и кремниевых эфиров енолов. Синтезы циклических производных на основе внутримолекулярной альдольно-кратоновой конденсации.
- ◆ Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (реакция Кневенагеля).
- ◆ Реакция Реформатского
- ◆ Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции). Синтез пентаэритрита. Реакция Тищенко.
- ◆ Бензоиновая конденсация.
- ◆ Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних).

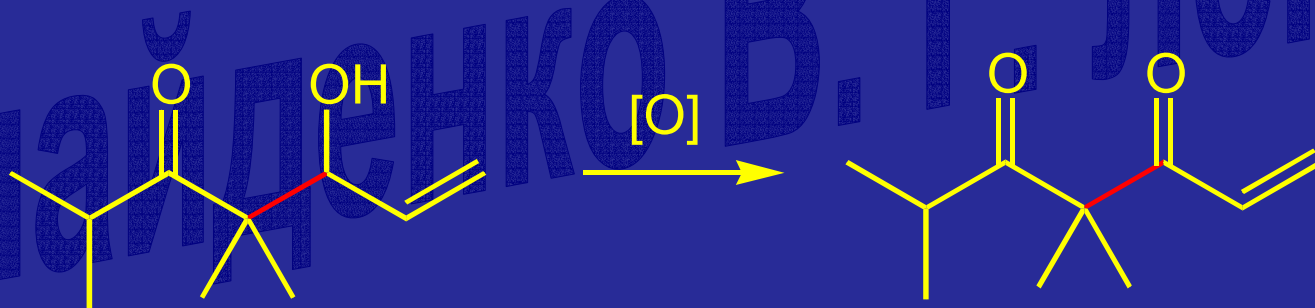
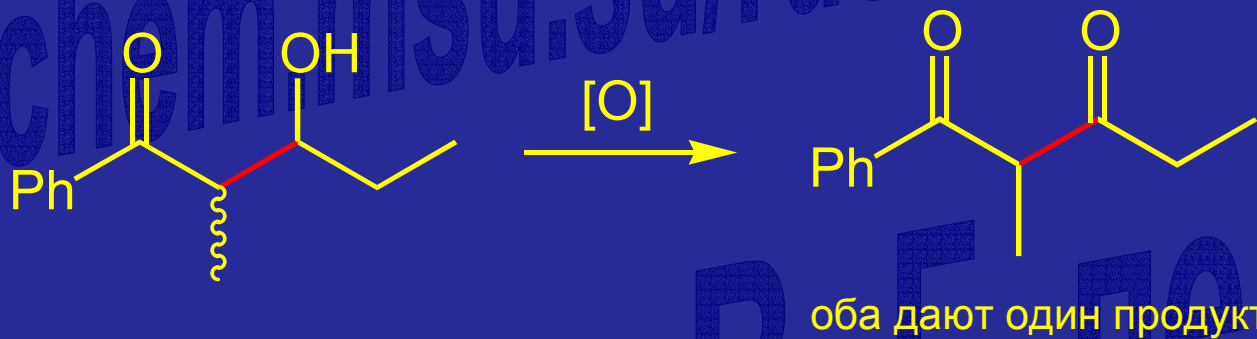
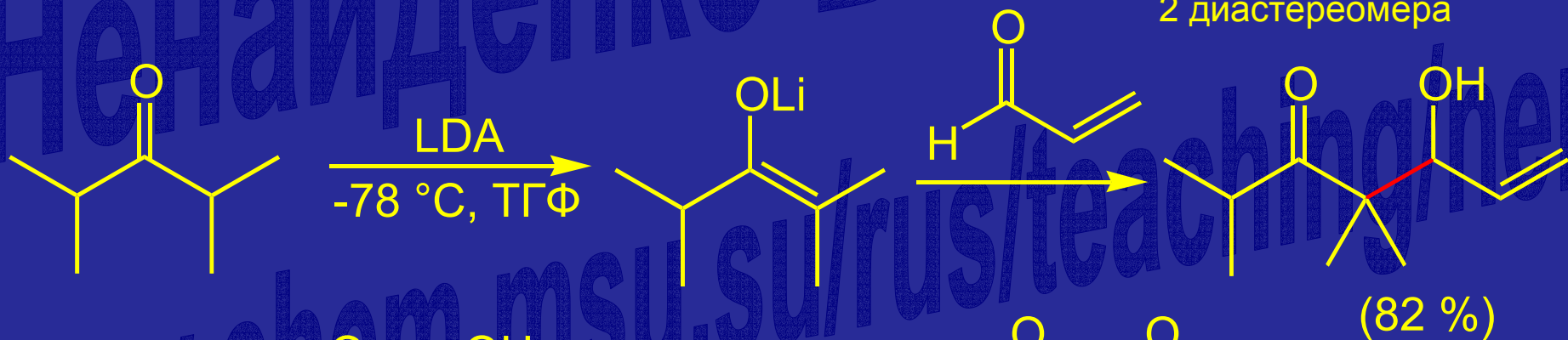
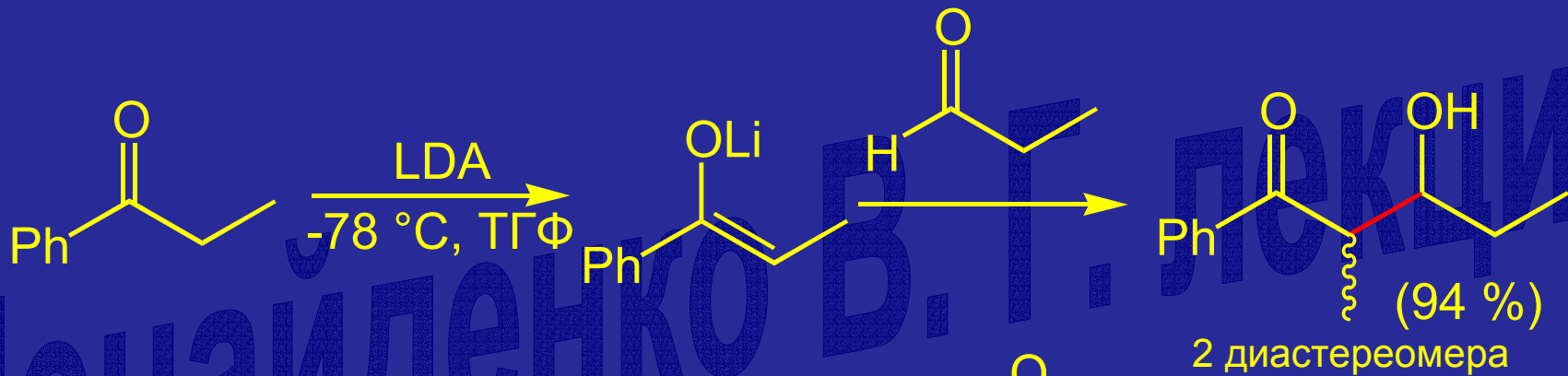
Перекрестная альдольная конденсация



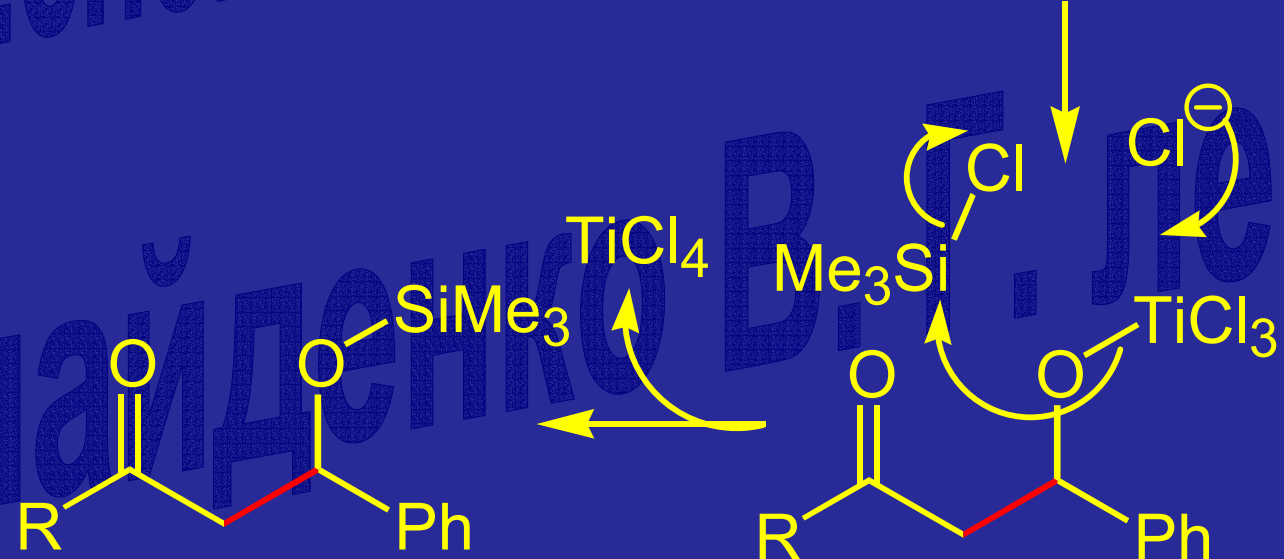
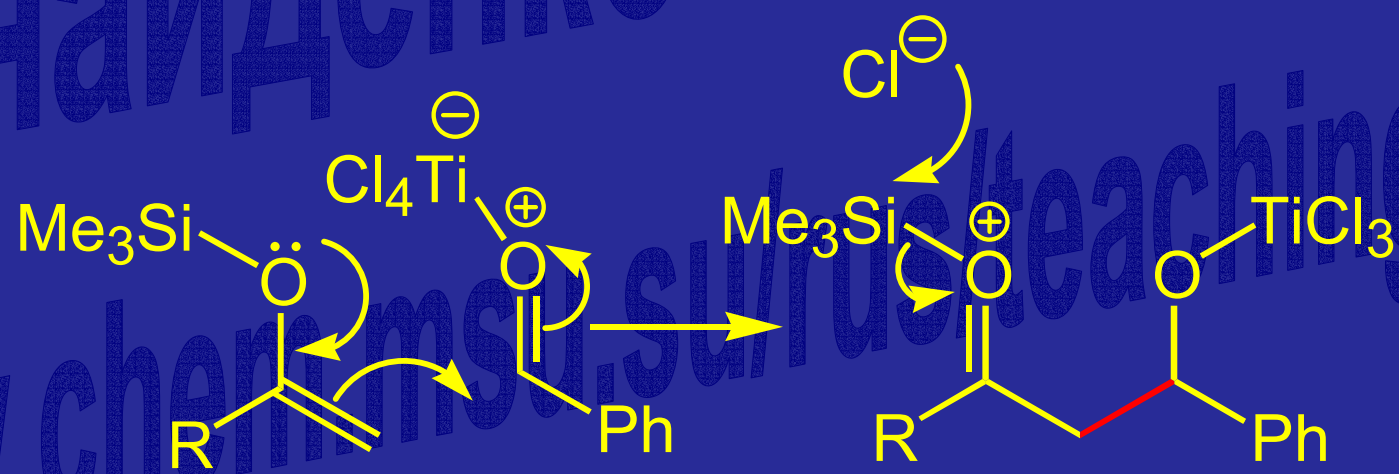
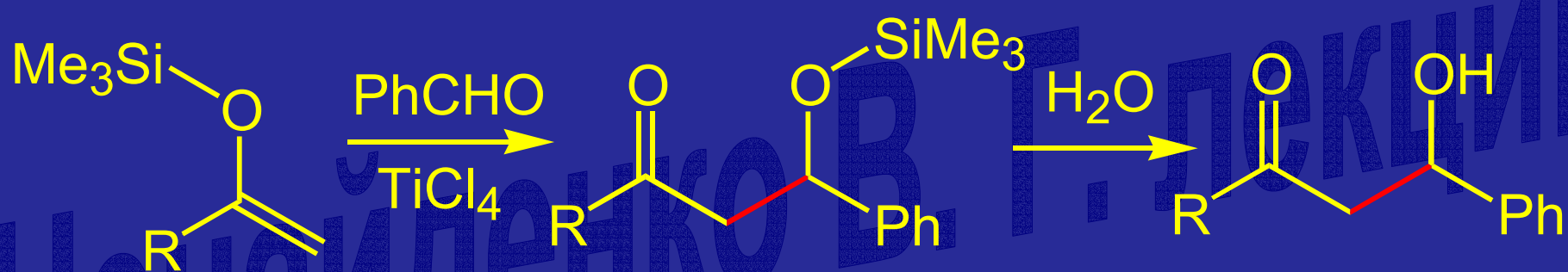


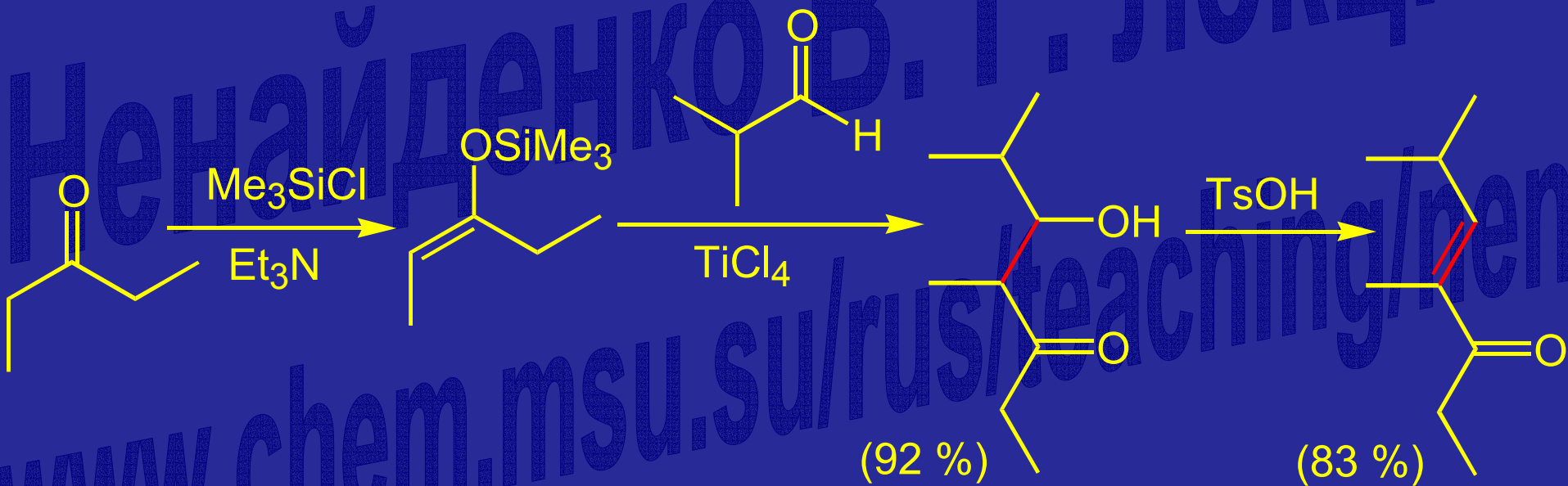
ИЗБЫТОК



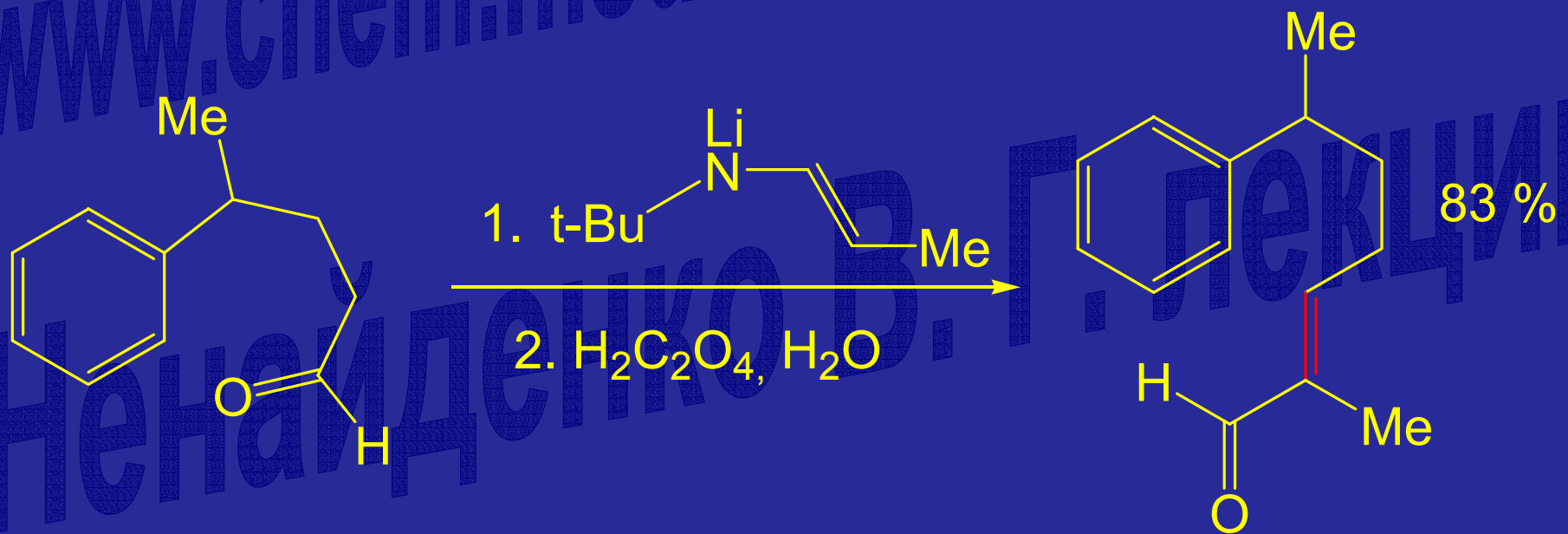
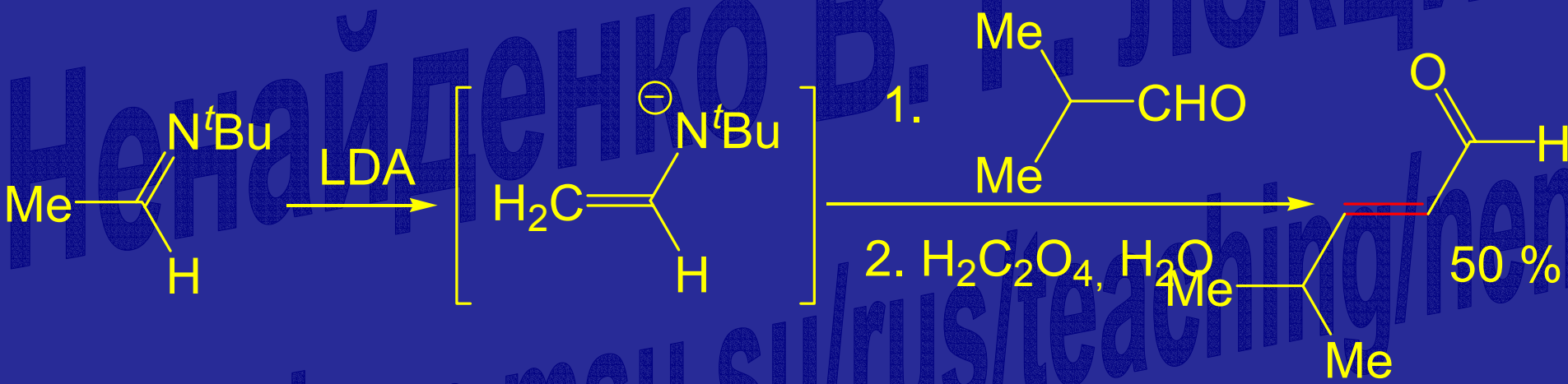


Направленная альдольная конденсация с силиловыми эфирами

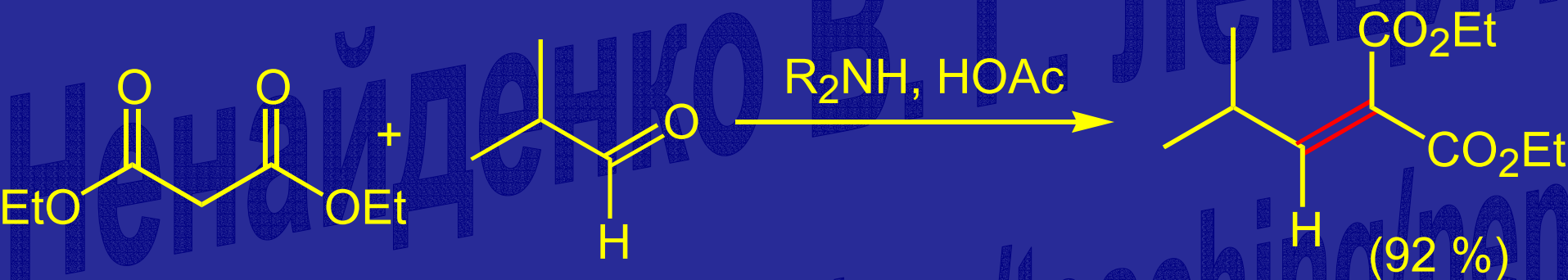


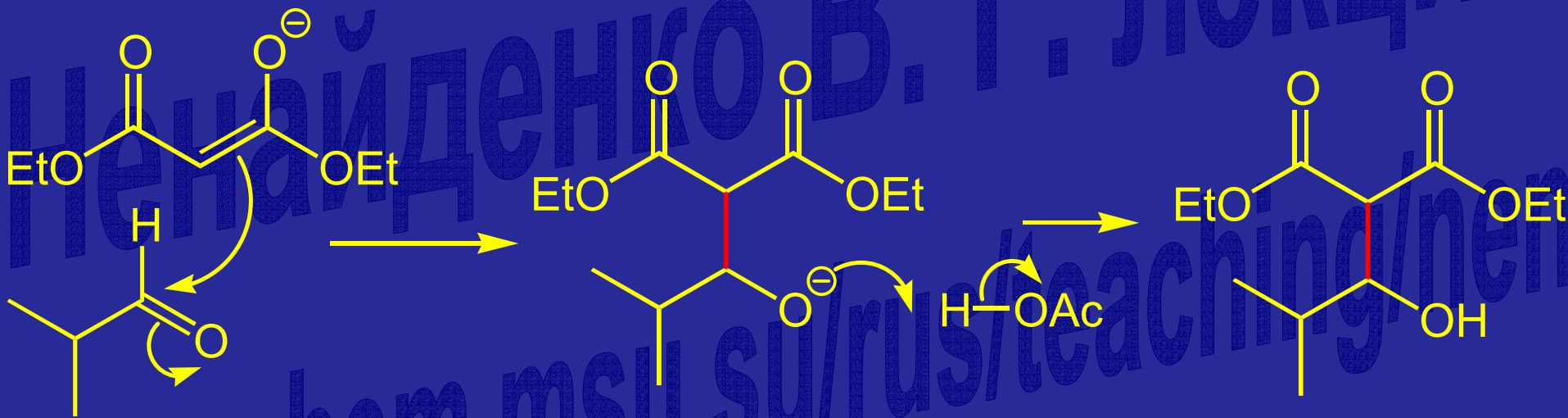


Использование аза-енолятов в направленной конденсации



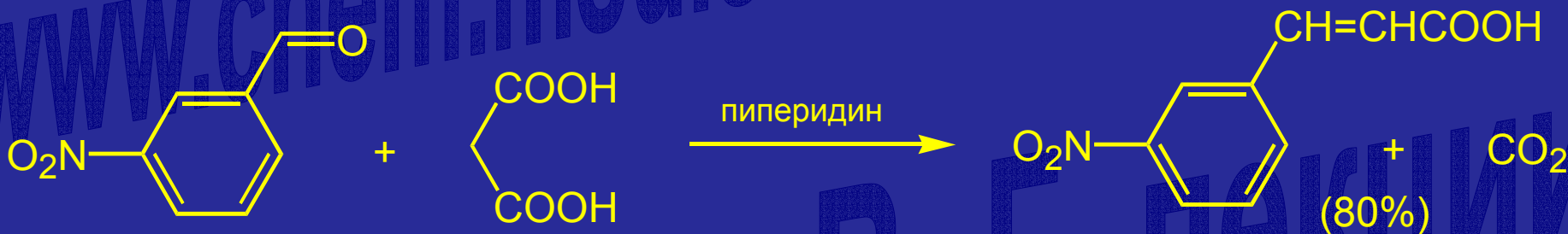
Конденсация Кневенагеля

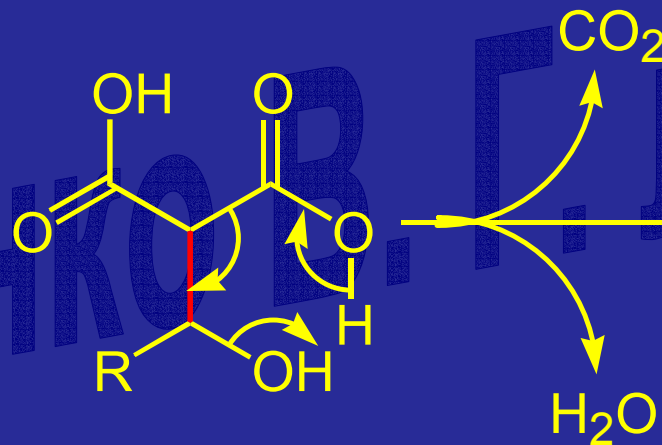
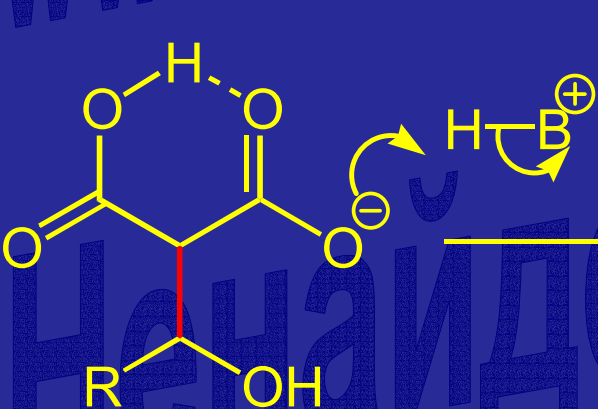
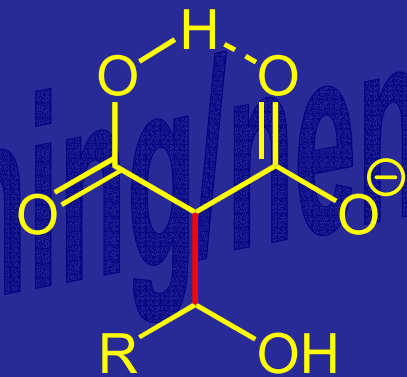
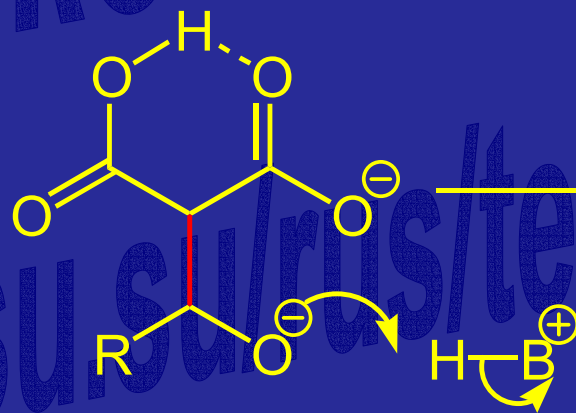
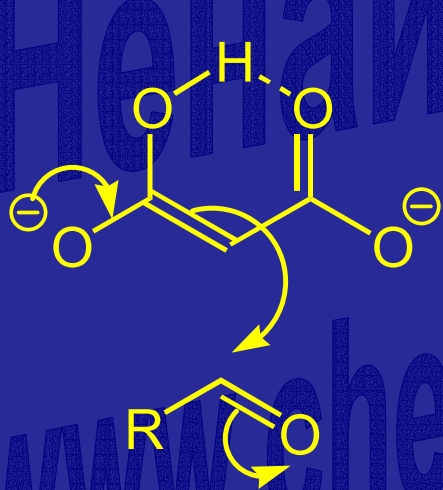
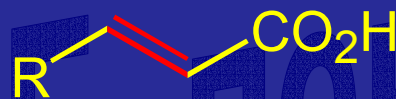
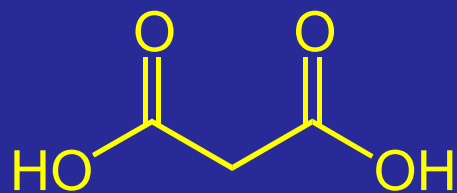




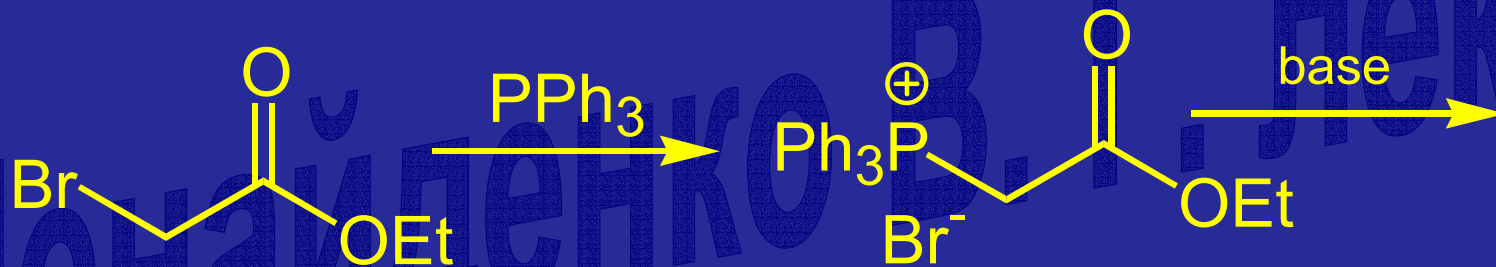


где X и Y = COOH, COOR, CN, NO₂

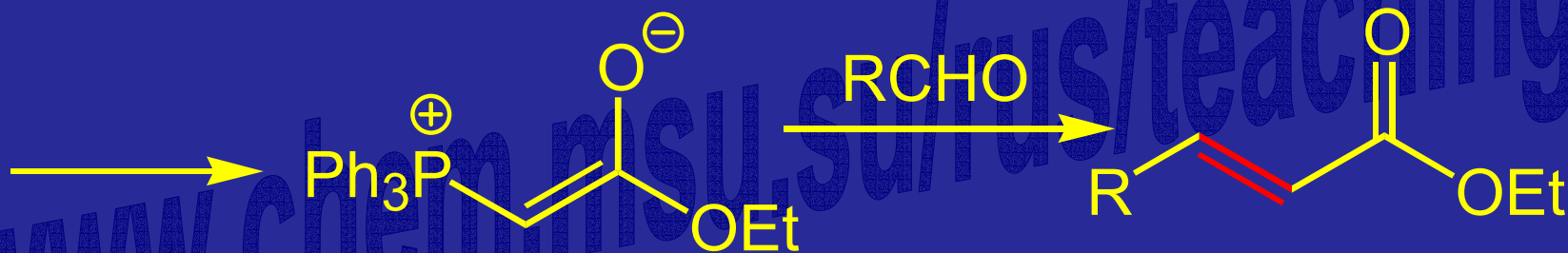




Непредельные карбонильные соединения по реакции Виттига



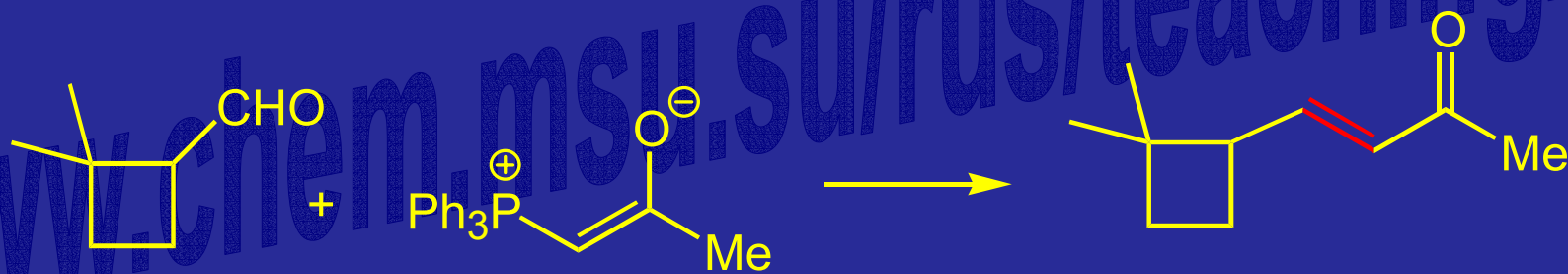
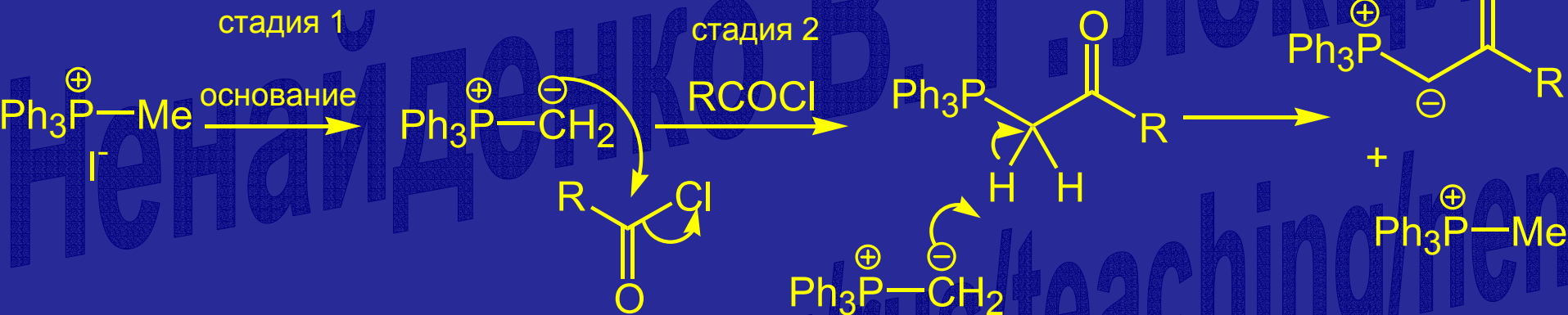
base



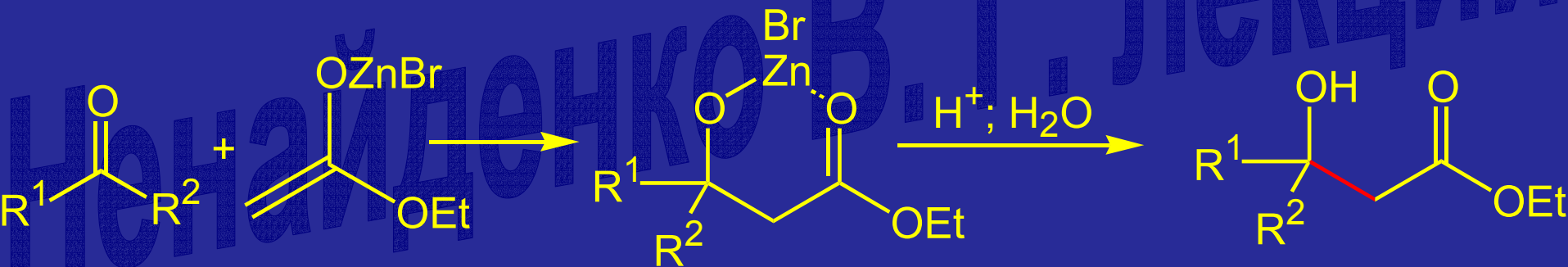
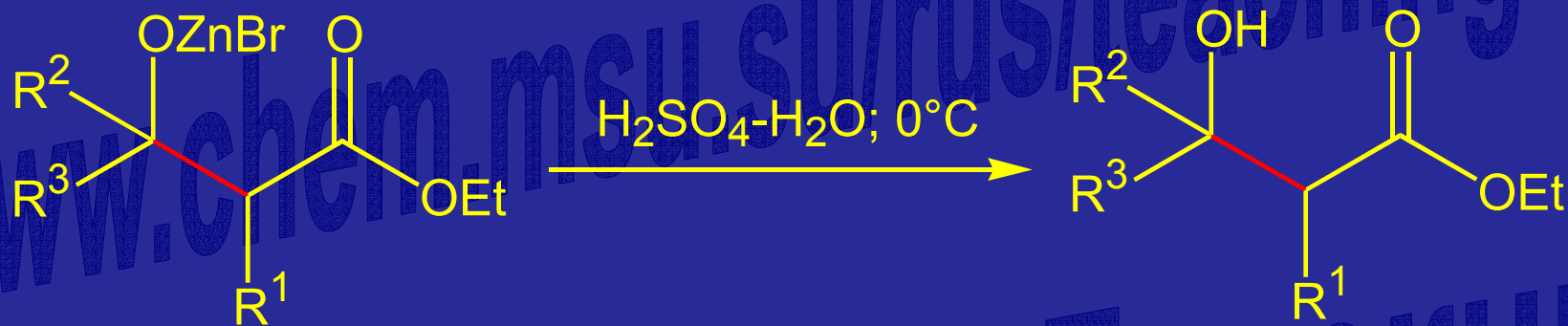
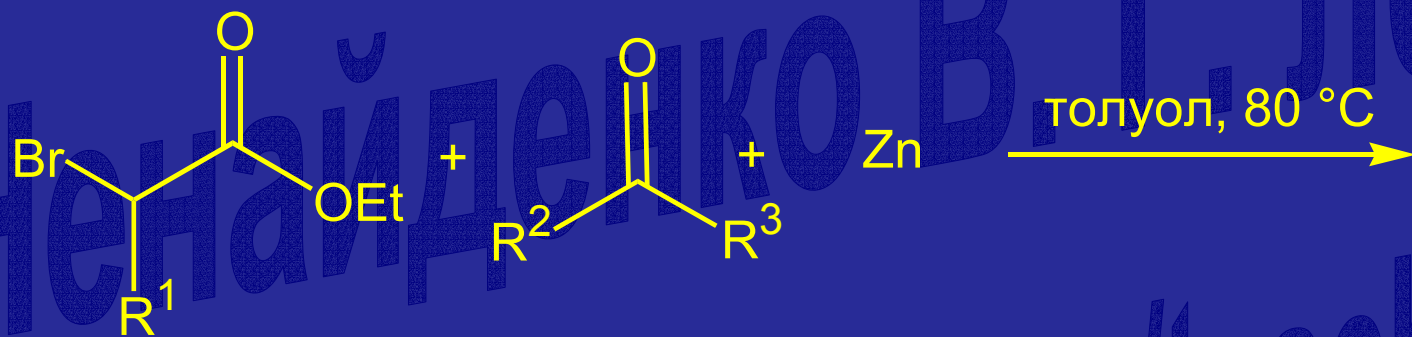
$T_{\text{пл}} 185-188^\circ\text{C}$

коммерчески доступен

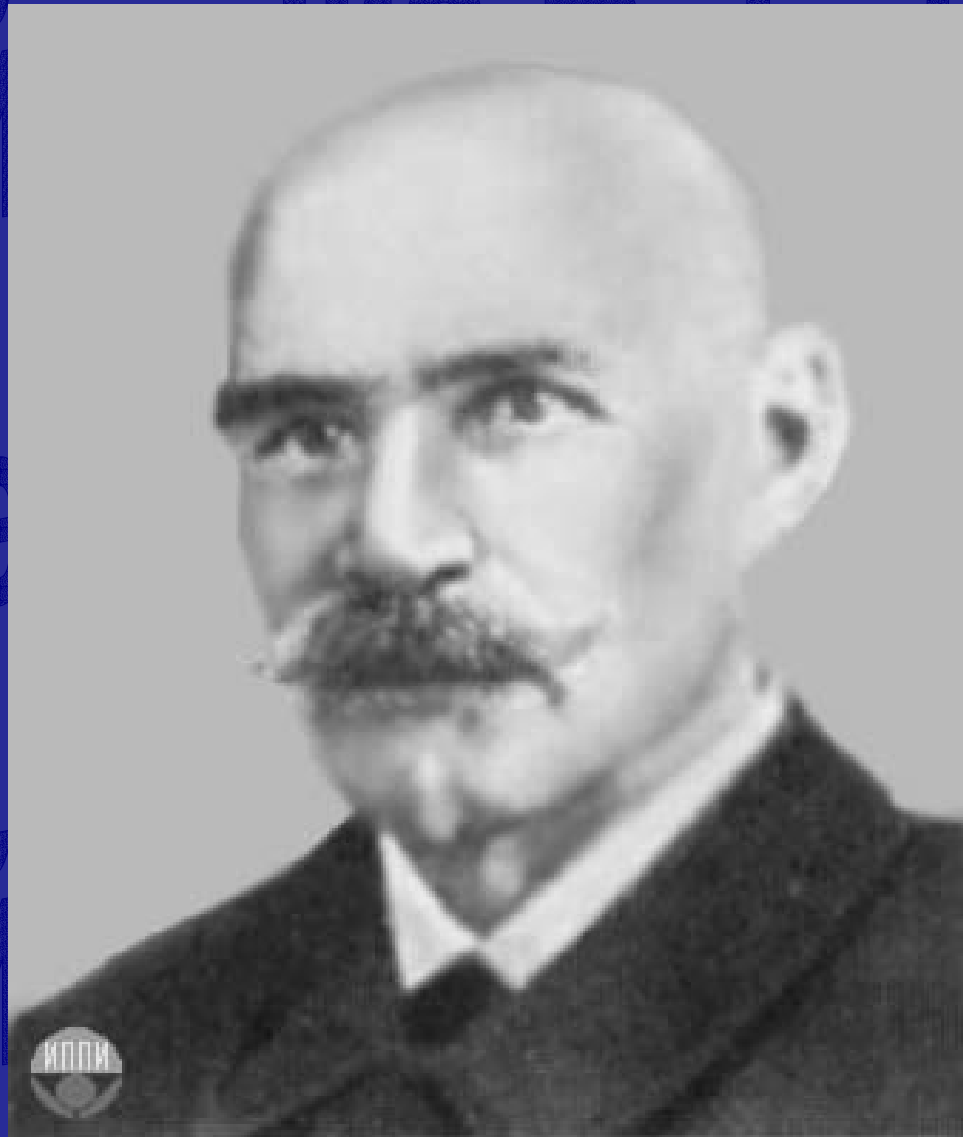
альдегид

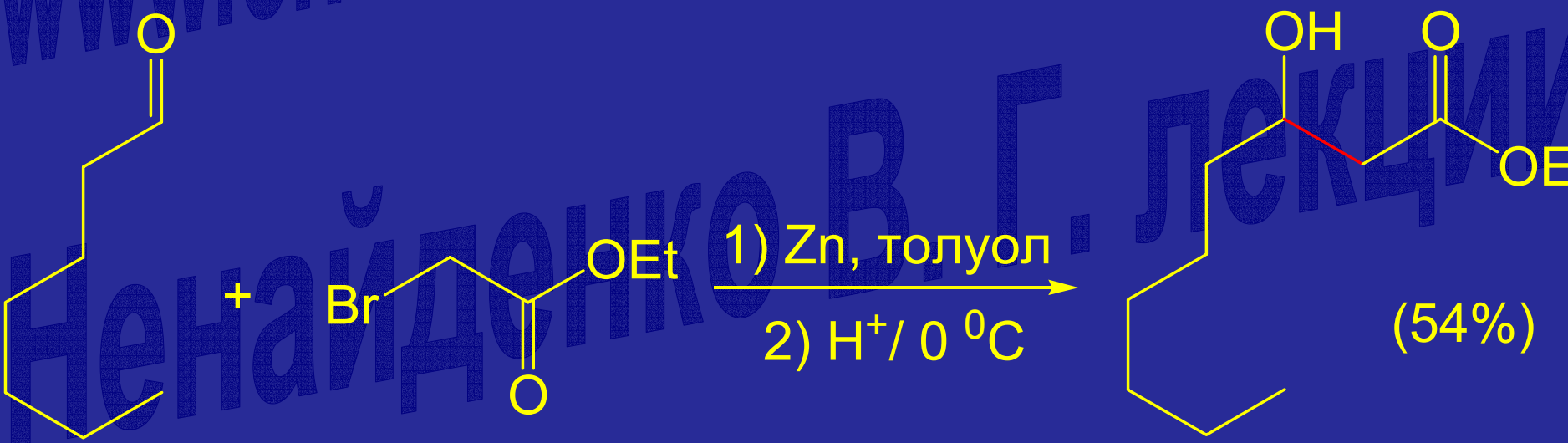
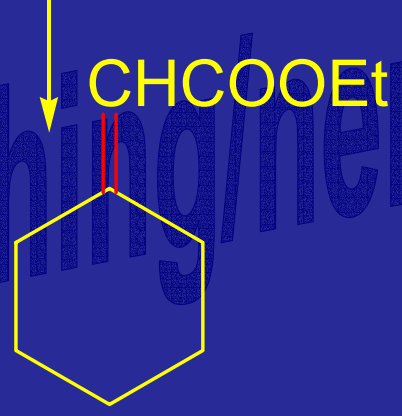
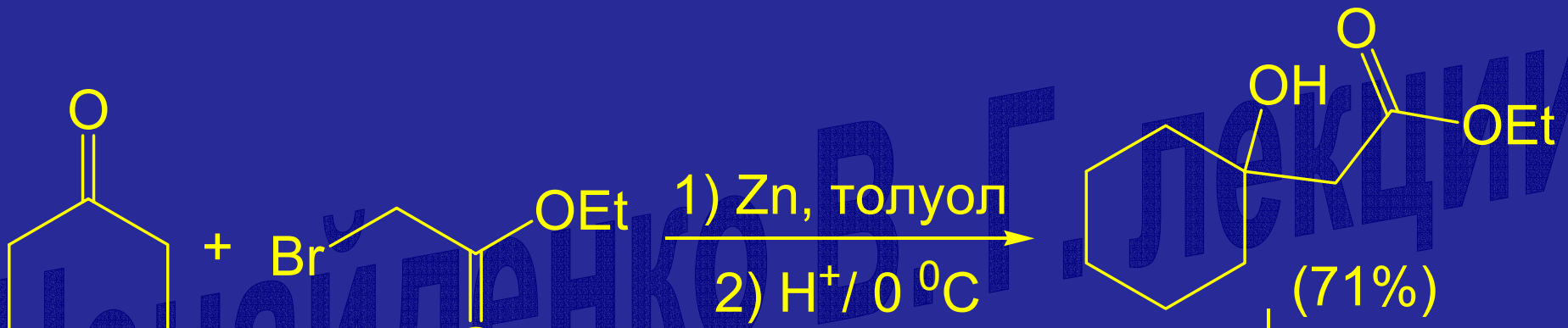


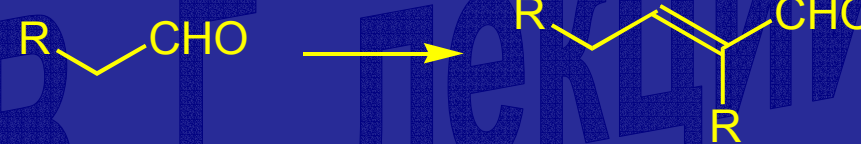
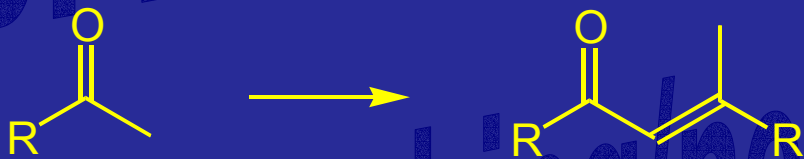
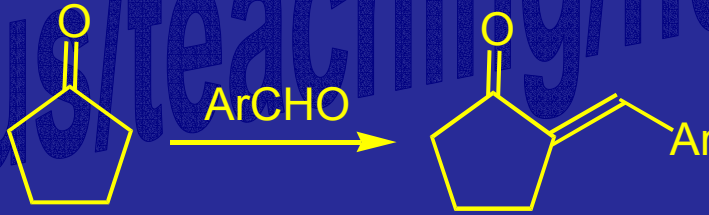


Реакция Реформатского 1887 г.



Реформатский Сергей Николаевич (1860-1934)





Тип реакции	Условия	Пример
самоконденсация альдегидов	2 % NaOH водный этанол	
самоконденсация кетонов	HCl, Al(OR) ₃ , NaOH/ KOH	
перекрёстная конденсация енолизуемого и неенолизуемого альдегида	NaOH, KOH, Na ₂ CO ₃ HCl/ H ₂ SO ₄	
перекрёстная конденсация арил метил кетонов неенолизуемых альдегидов	разб. HCl или NaOH	
реакции циклизации	2 % NaOH водный этанол или HCl, или H ₂ SO ₄	

Альдольная конденсация с высокоенолизуемыми соединениями

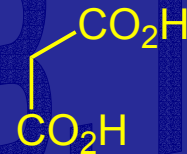
1,3-Дикарбонильное соединение Условия

Пример

малоновая кислота



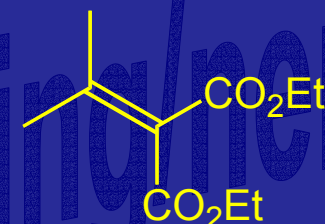
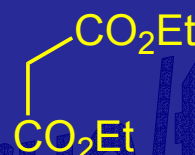
пиперидин,
DMSO



малоновые эфиры

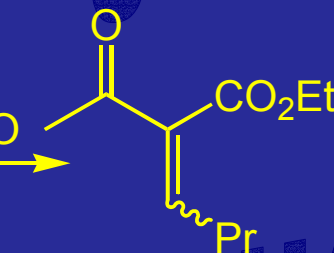
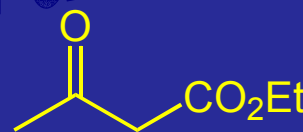


$\text{NH}_4^+\text{AcO}^-$



ацетоуксусный эфир

пиперидин, EtOH,
комнатная температура



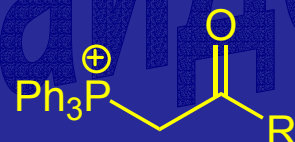
нитро соединения



NaOH, H₂O



Реагенты Виттига

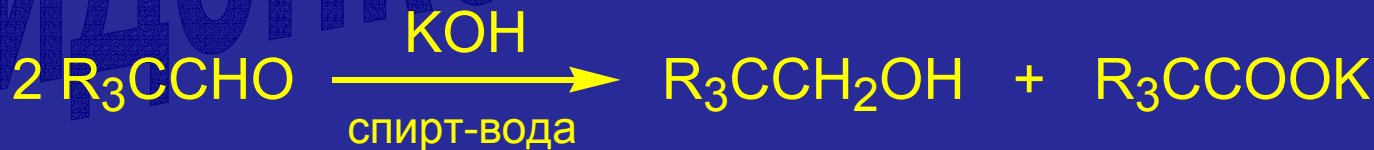
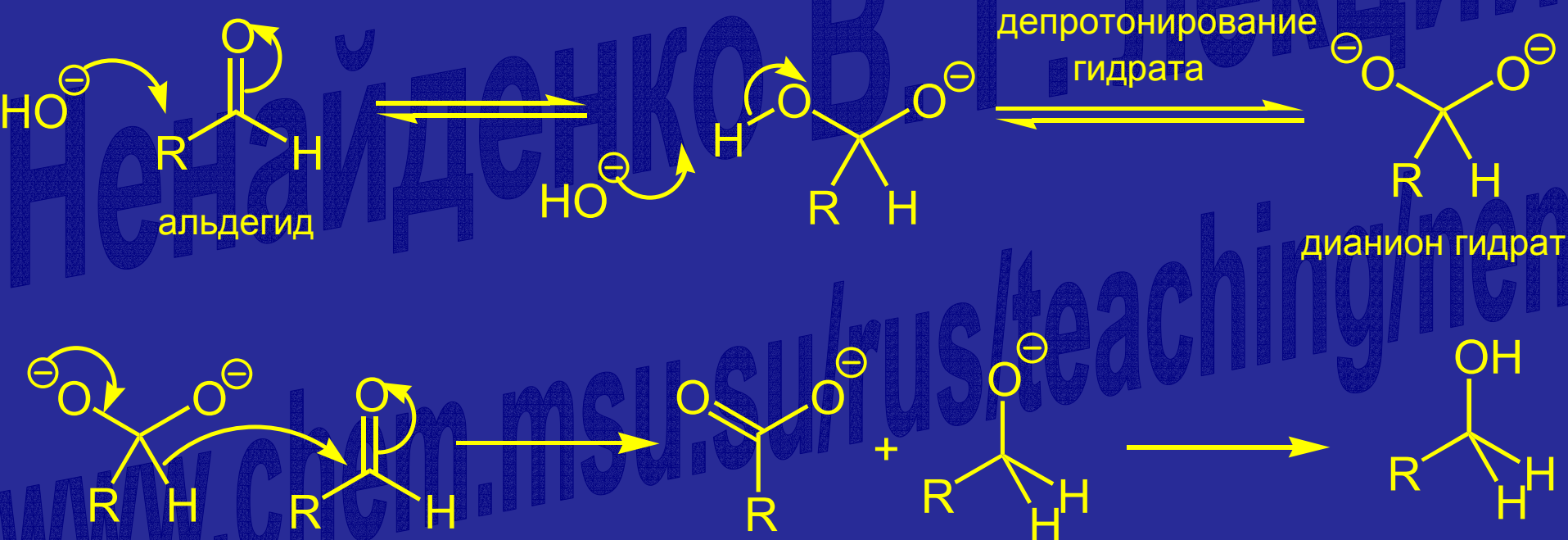


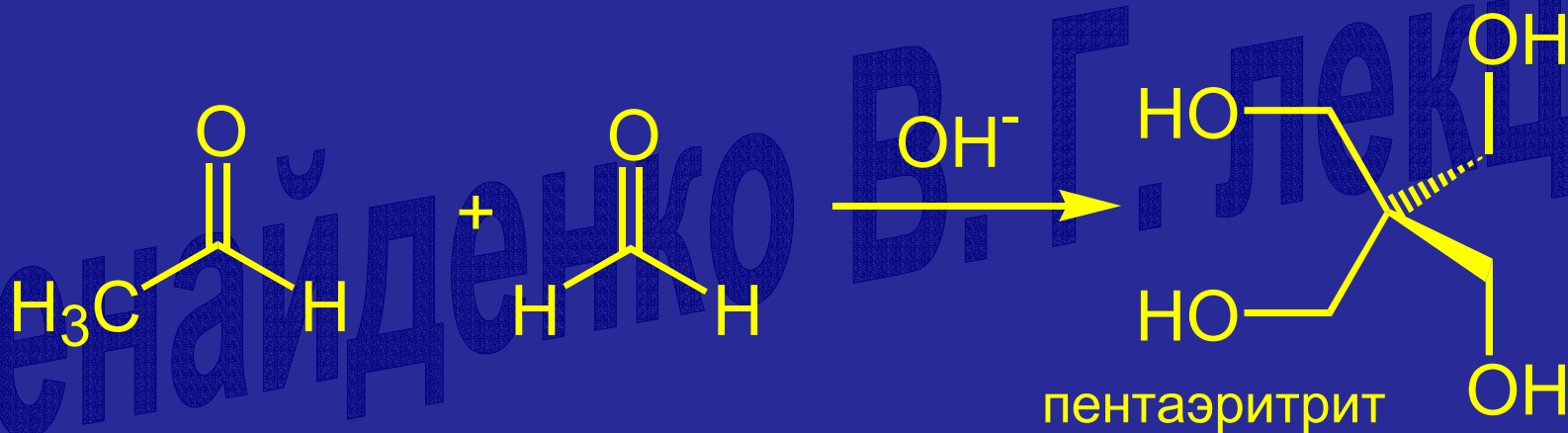
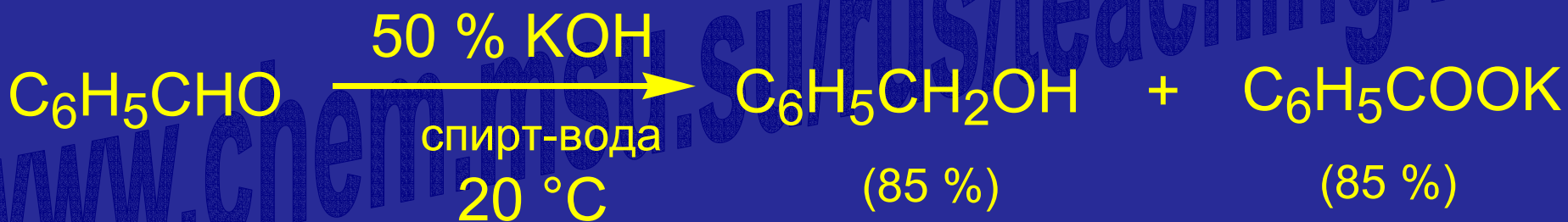
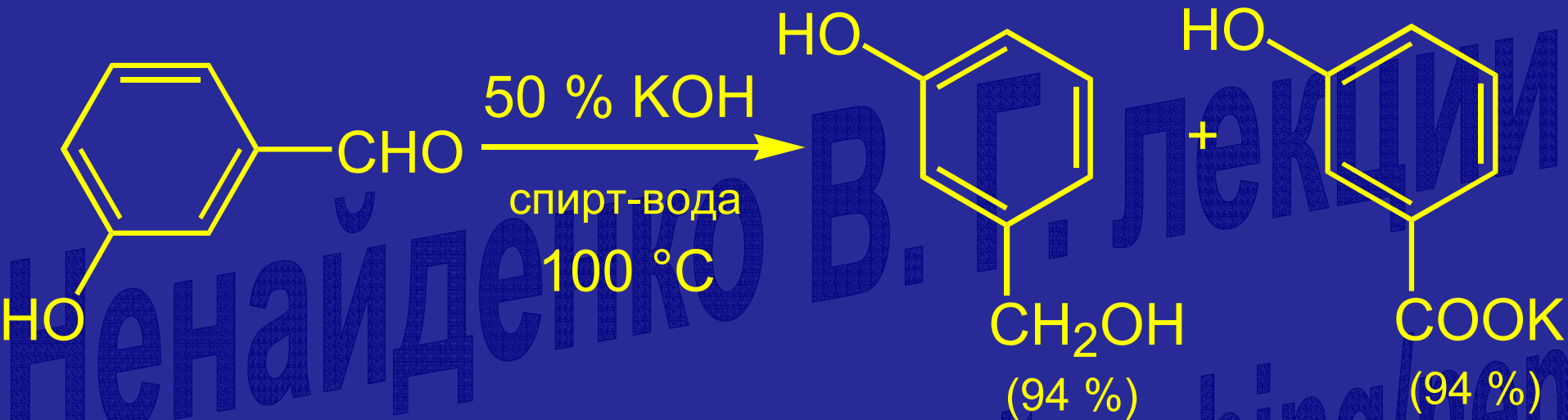
NaOMe, MeOH

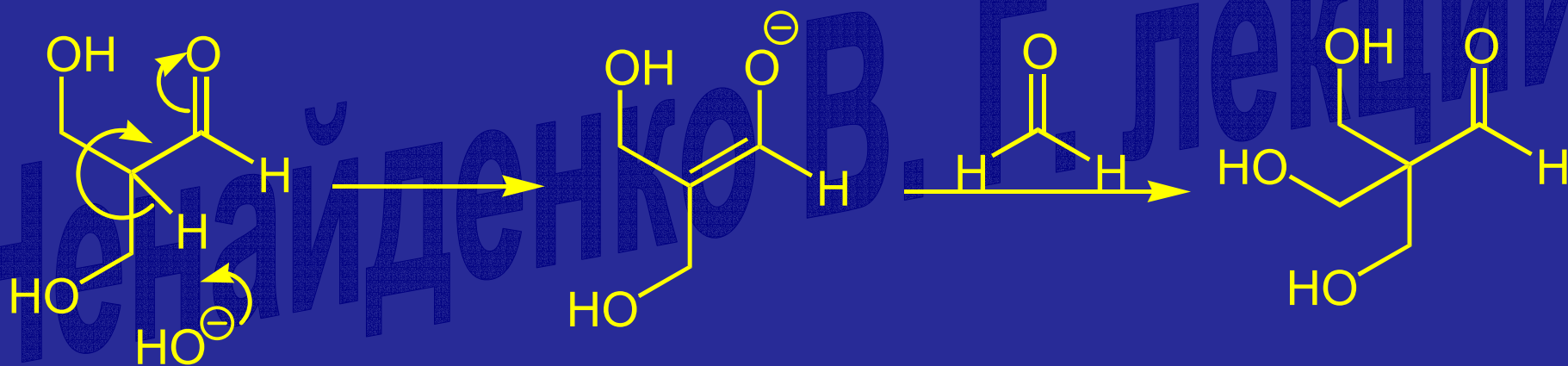
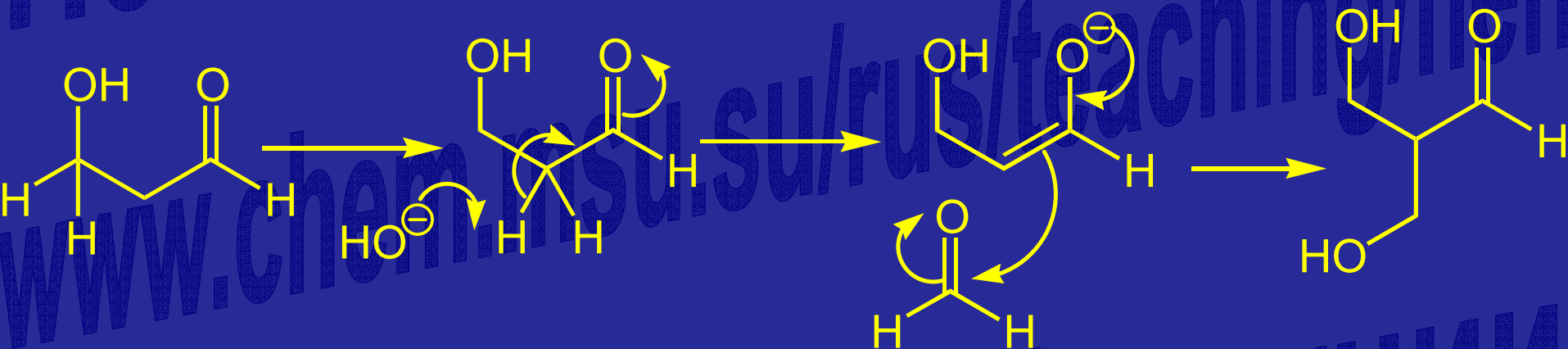
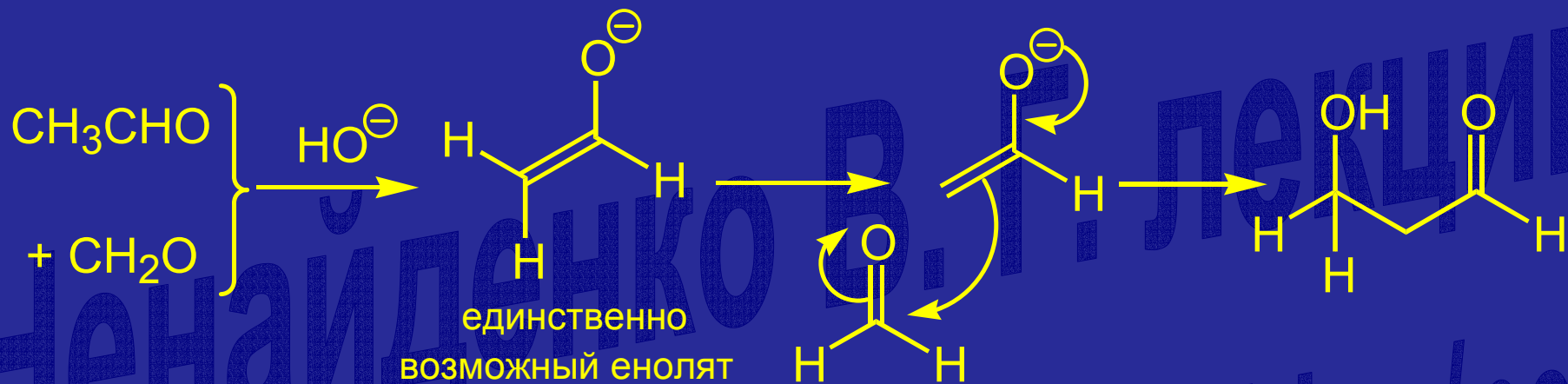


Реакция Каницарро-

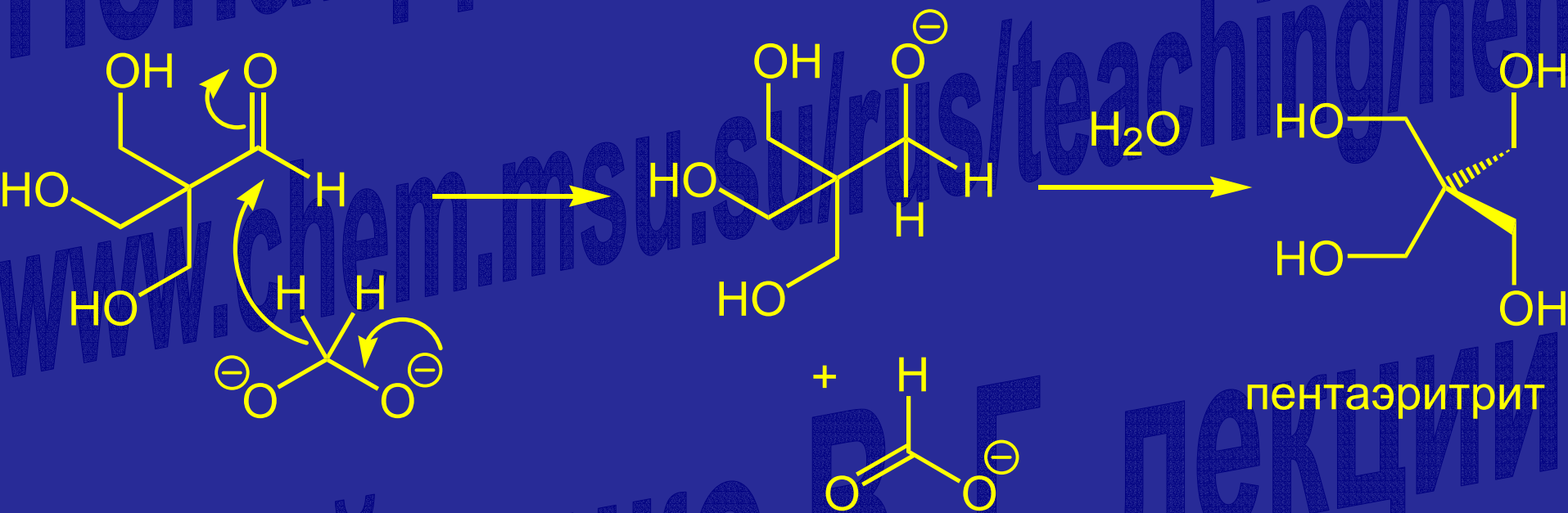
диспропорционирование неенолизирующихся альдегидов



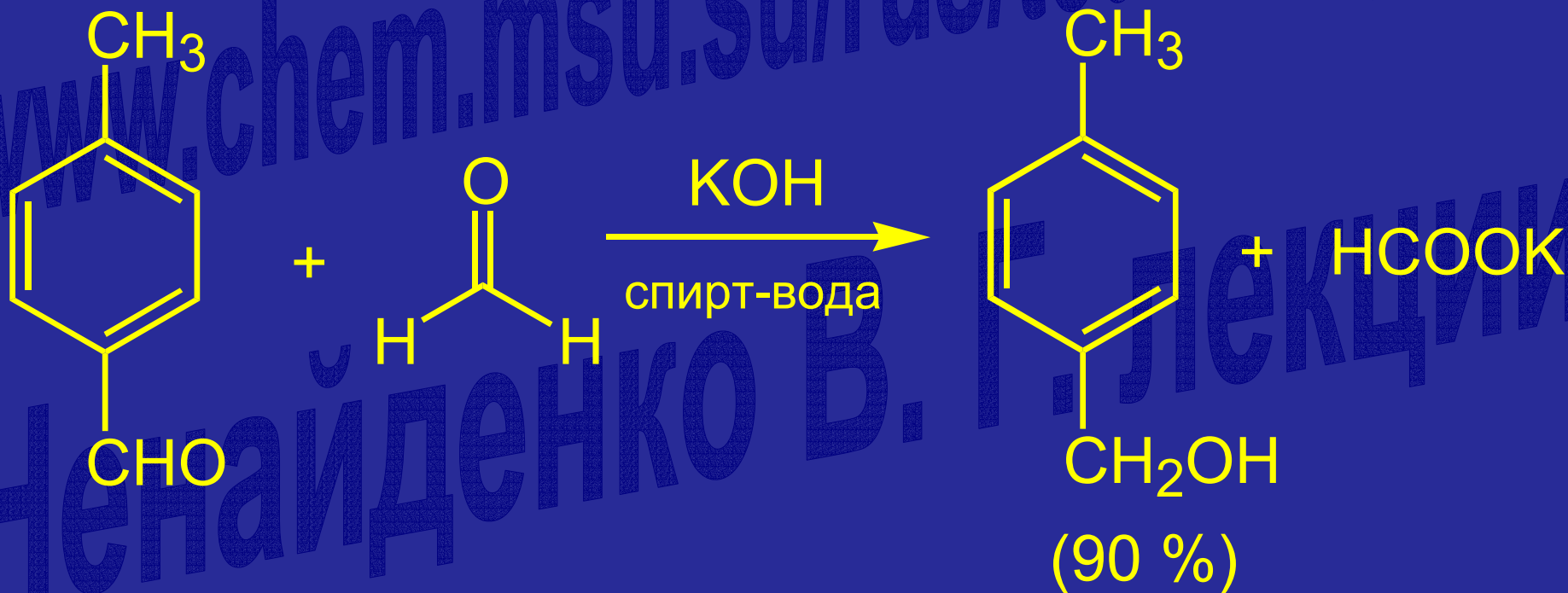




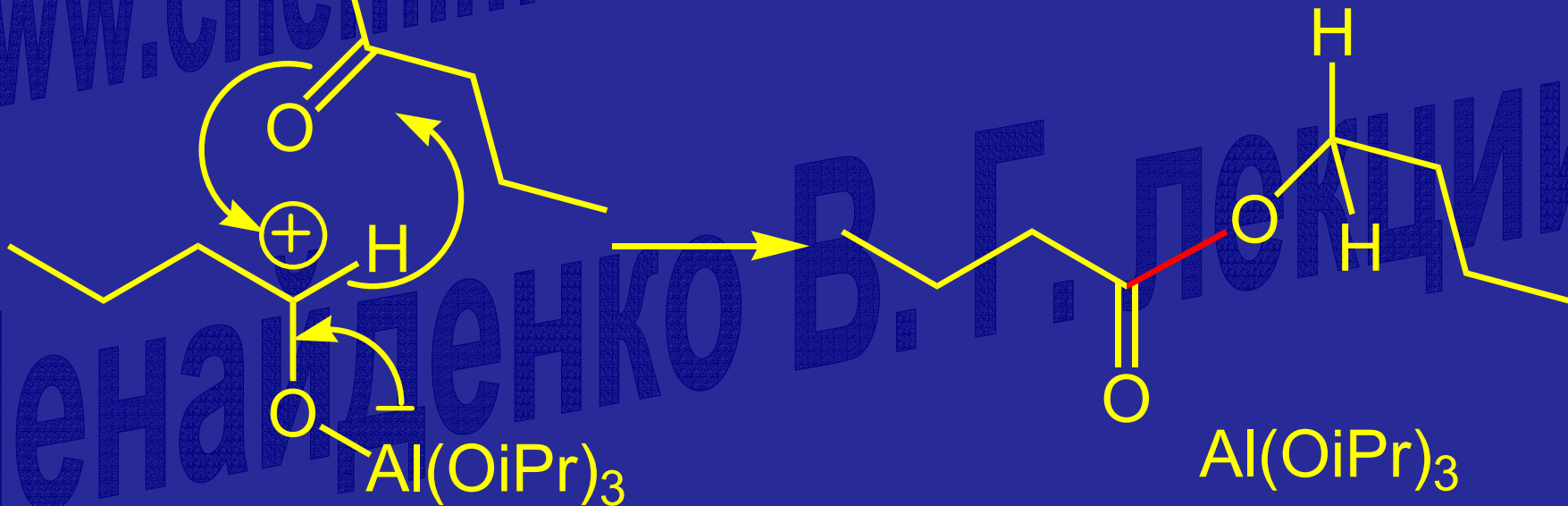
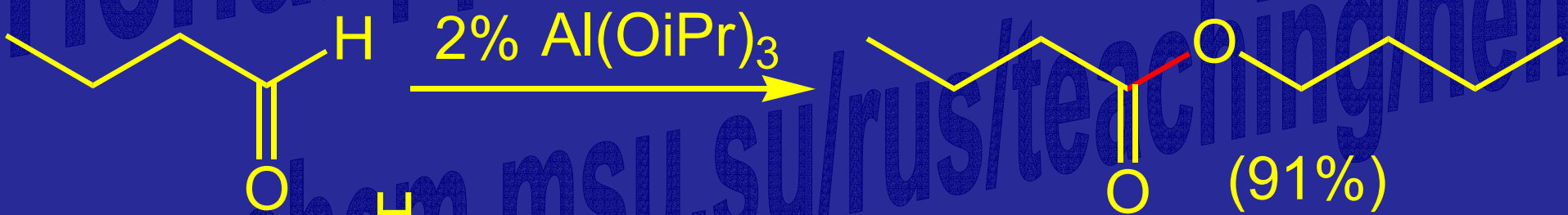
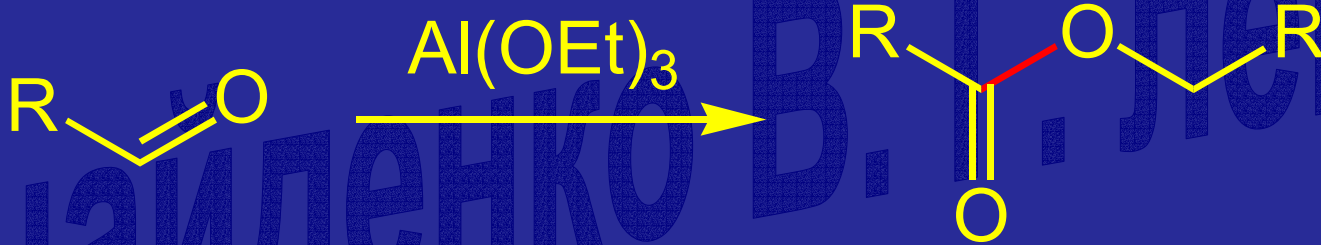
Реакция Канницаро



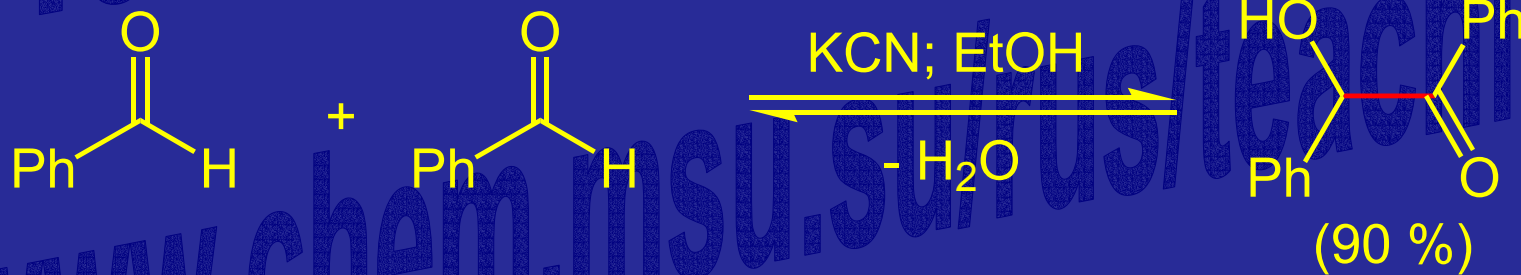
Перекрестная реакция Каницарро

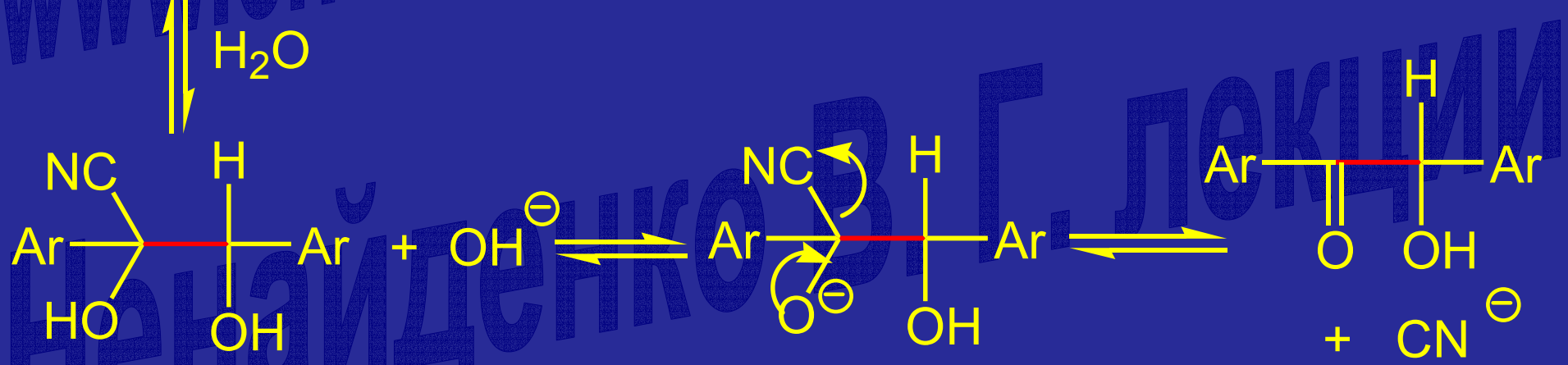
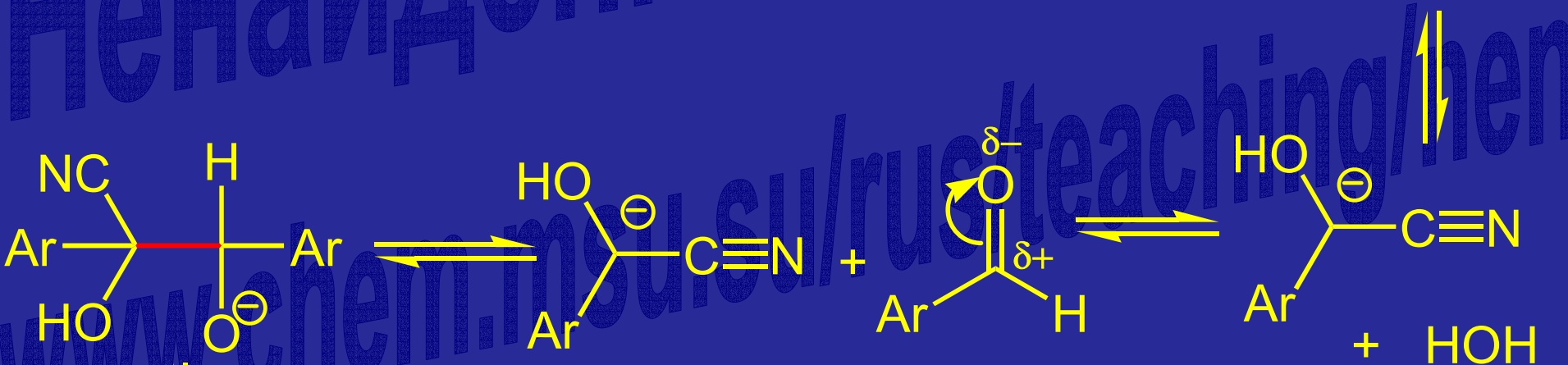
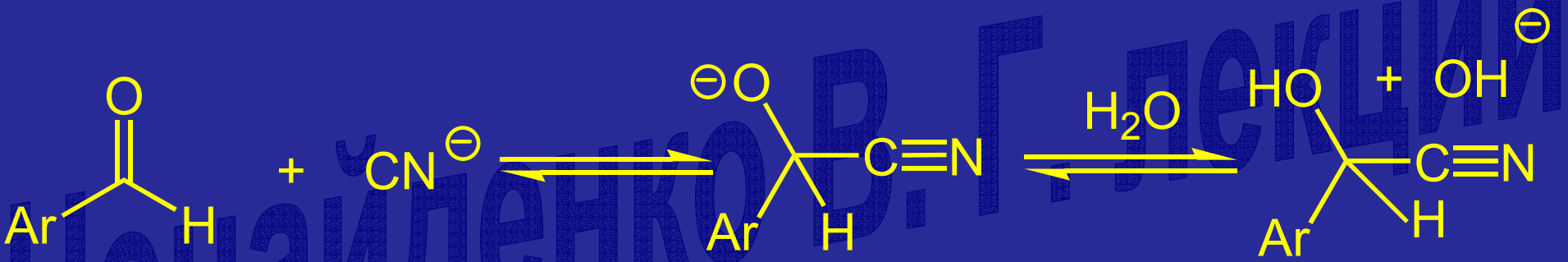


Реакция Тищенко

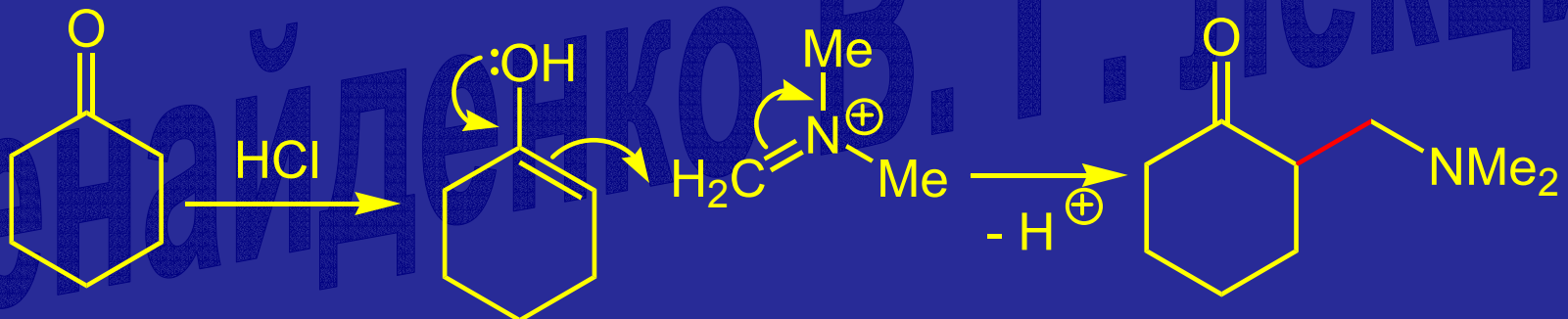
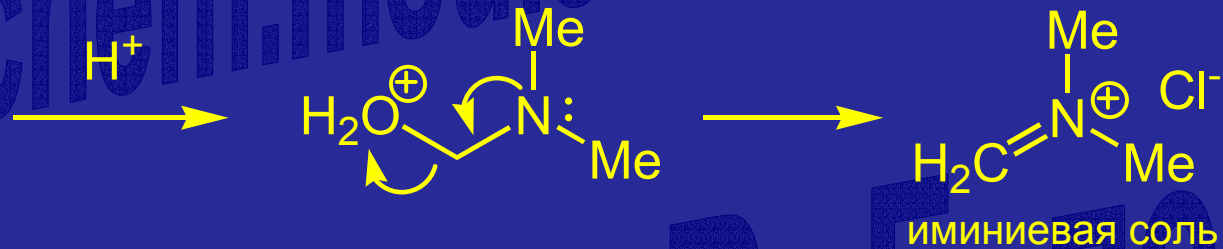
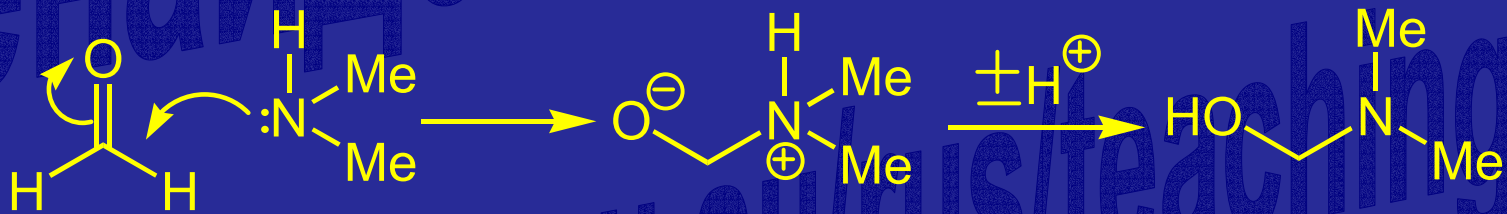
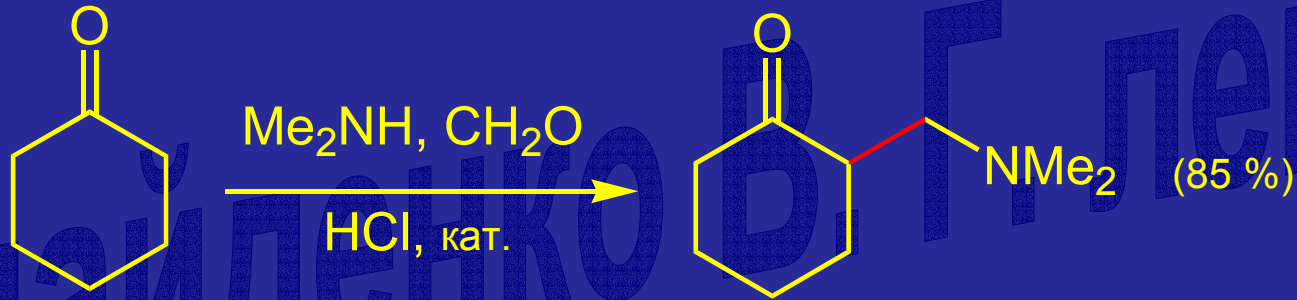


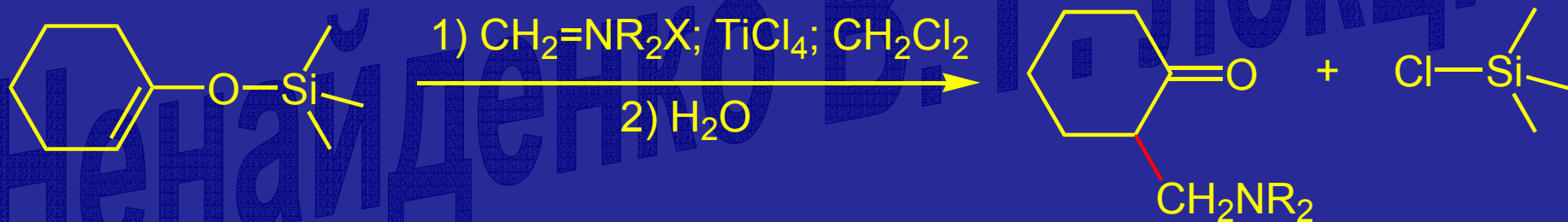
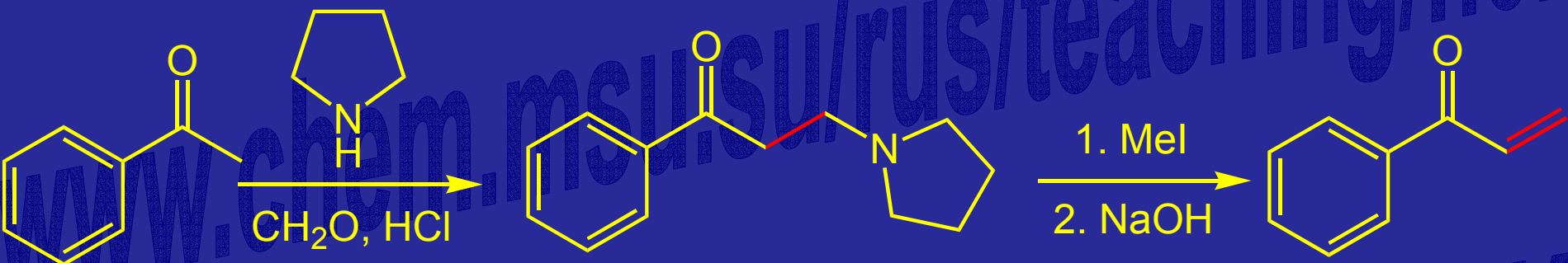
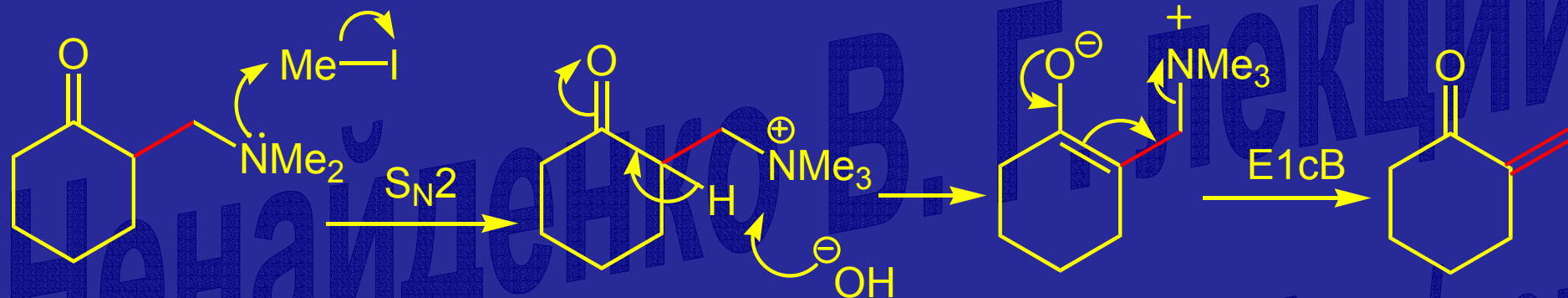
Бензоиновая конденсация



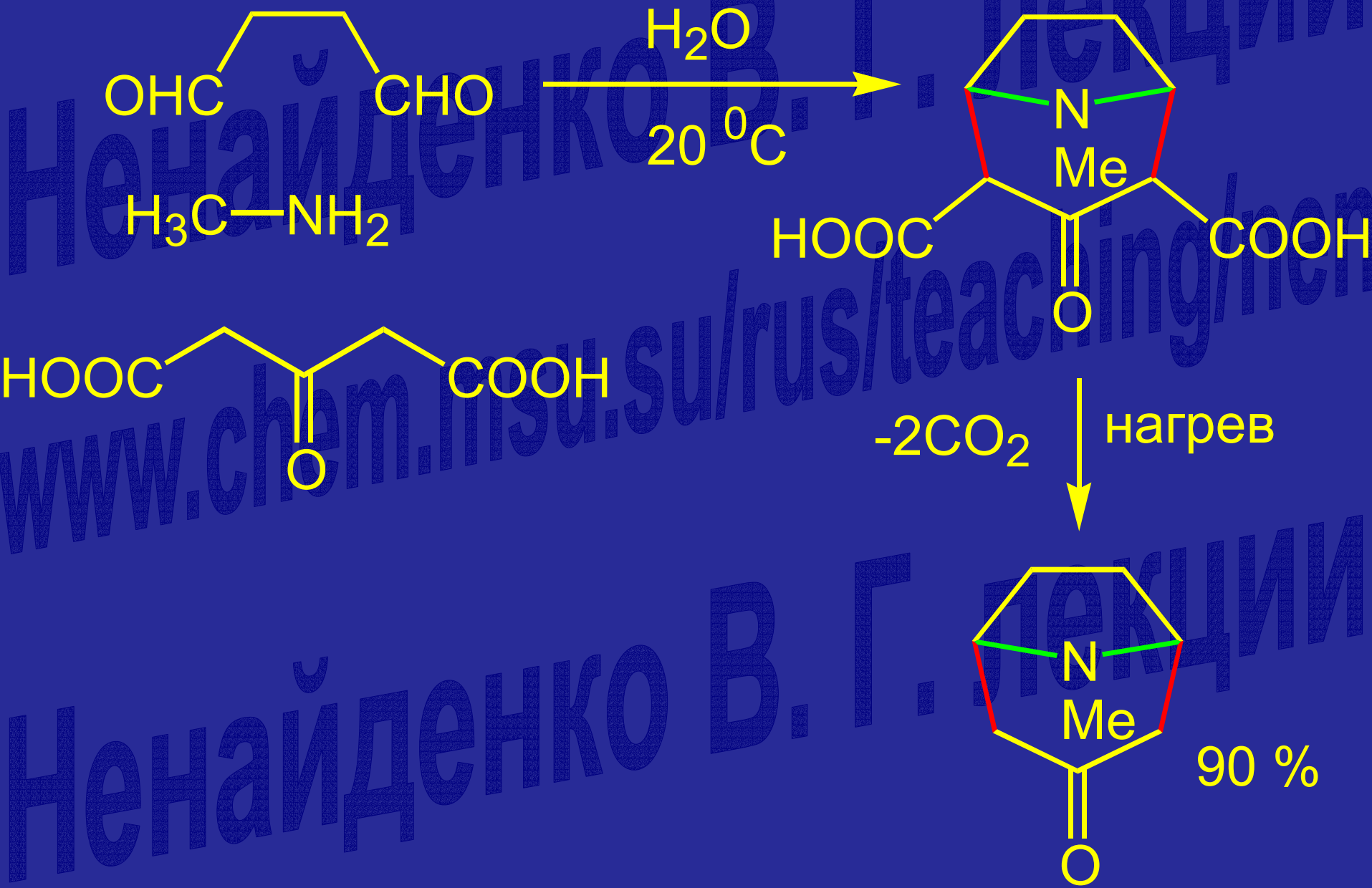


Реакция Манниха

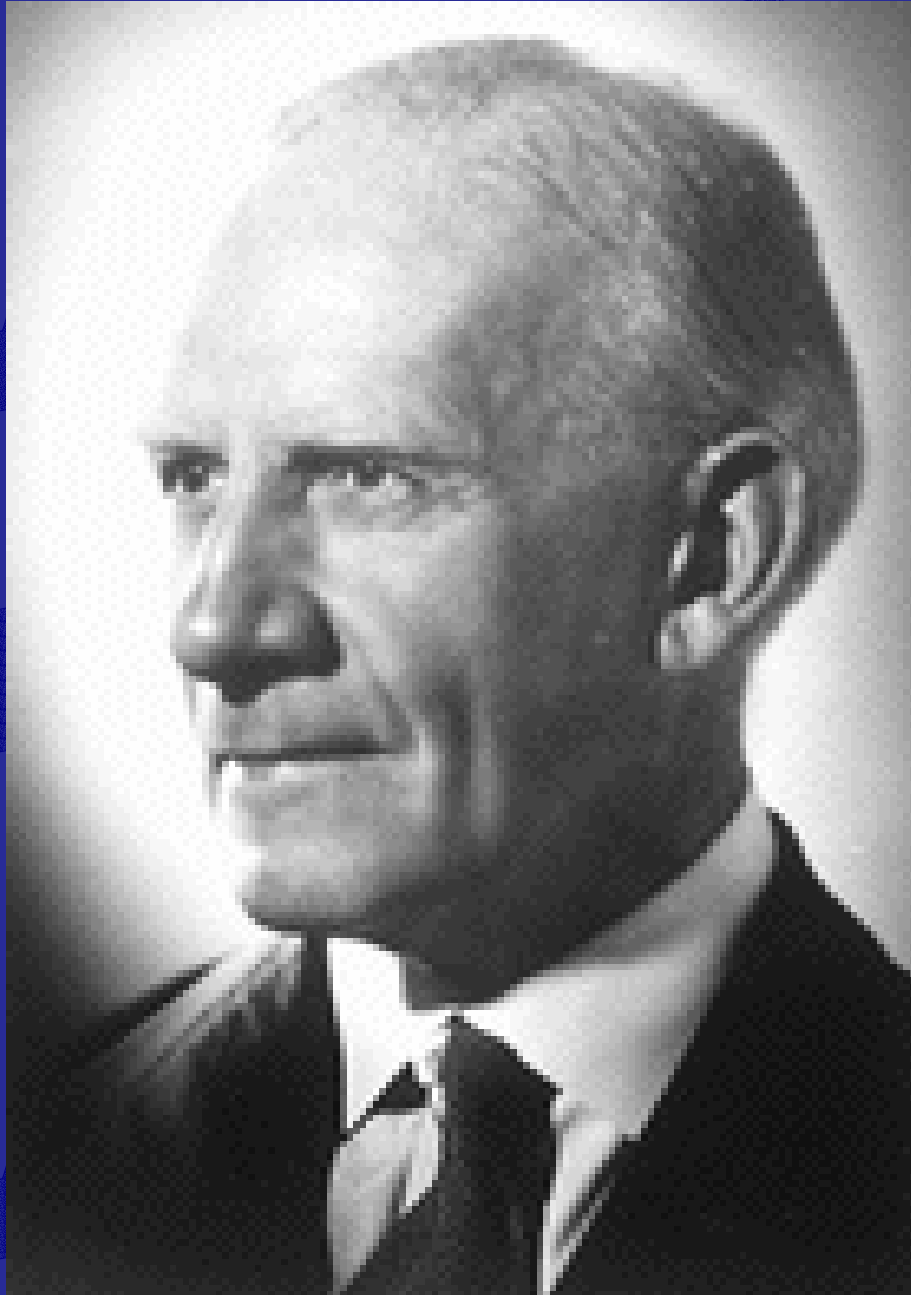




Синтез тропинона (Р. Робинсон) 1917 г.



Р.Робинсон Нобелевская премия 1947г.



Ненай

www.che

Ненай

лекции

ching/nem

лекции