

Лекция 31

Карбонильные соединения.

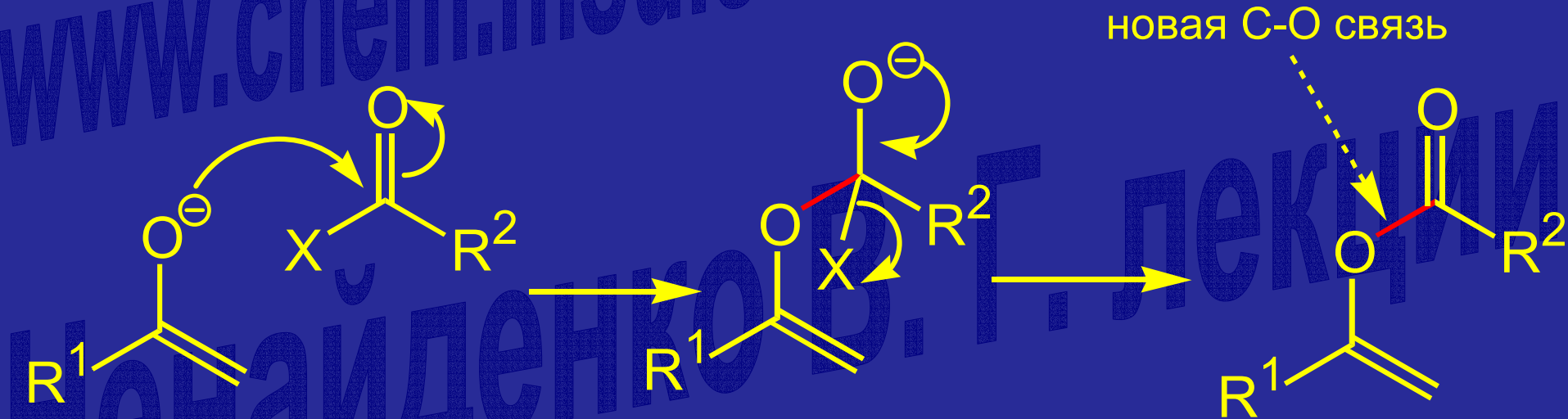
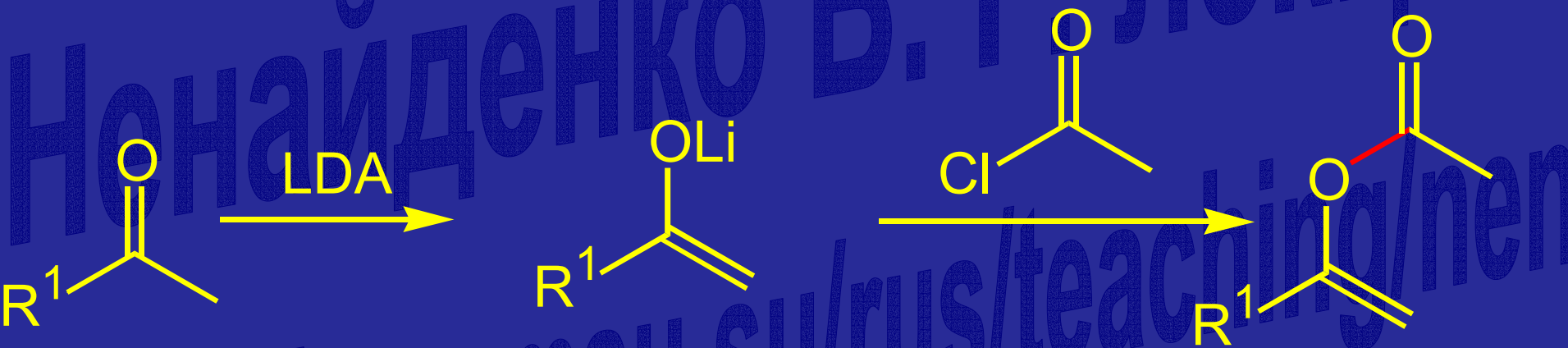
Конденсации. 1,2- и 1,4- присоединение
к непредельным системам

◆ *Ita sunt altae stirpes stultitiae*

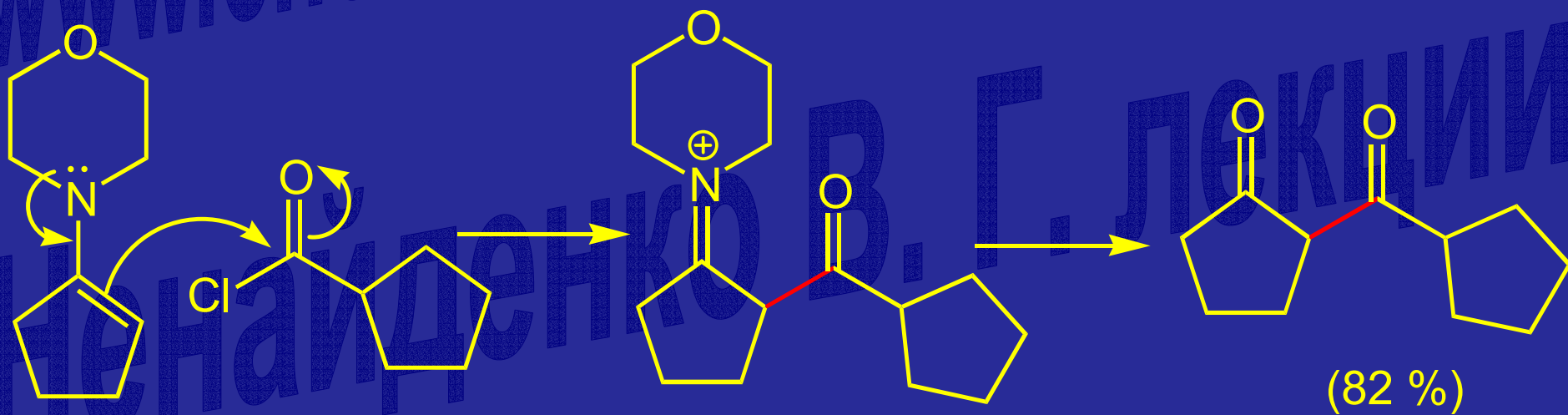
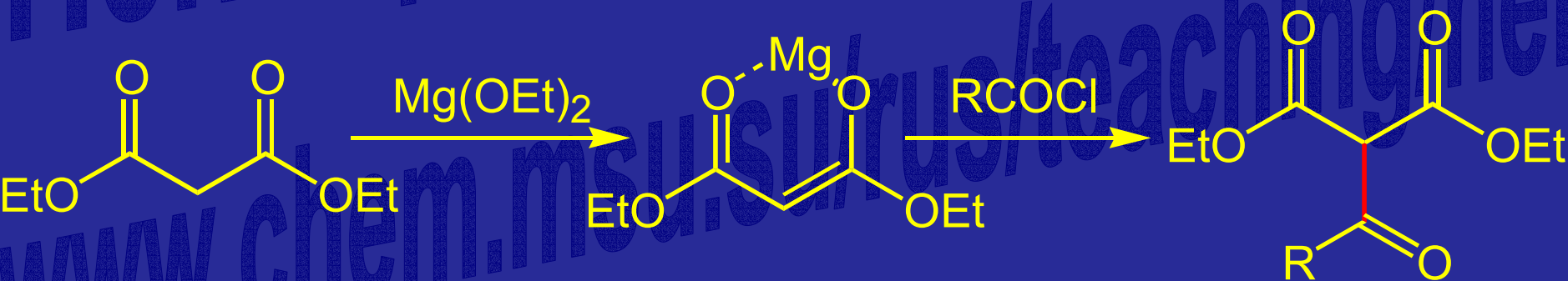
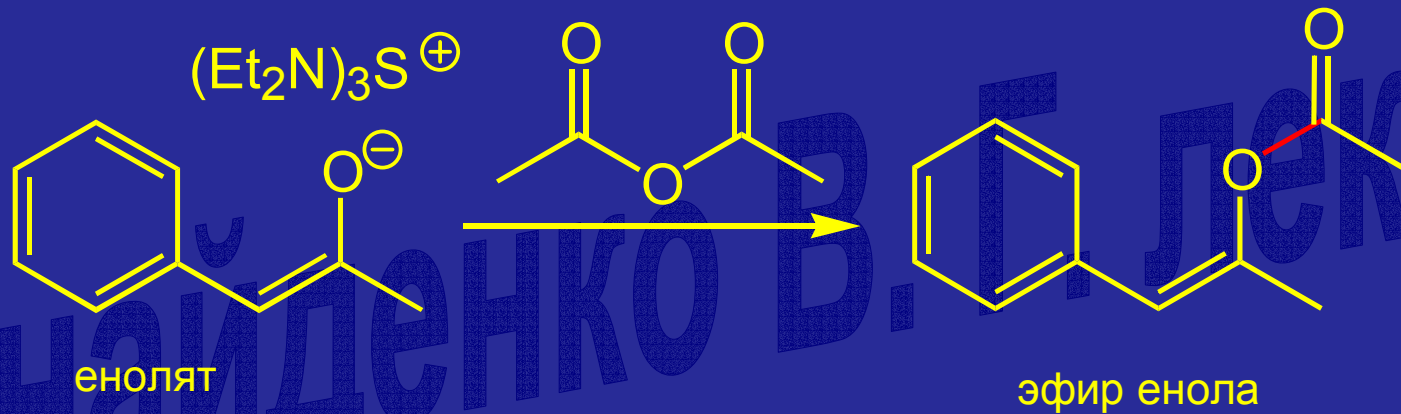
◆ Сколь глубоки корни глупости

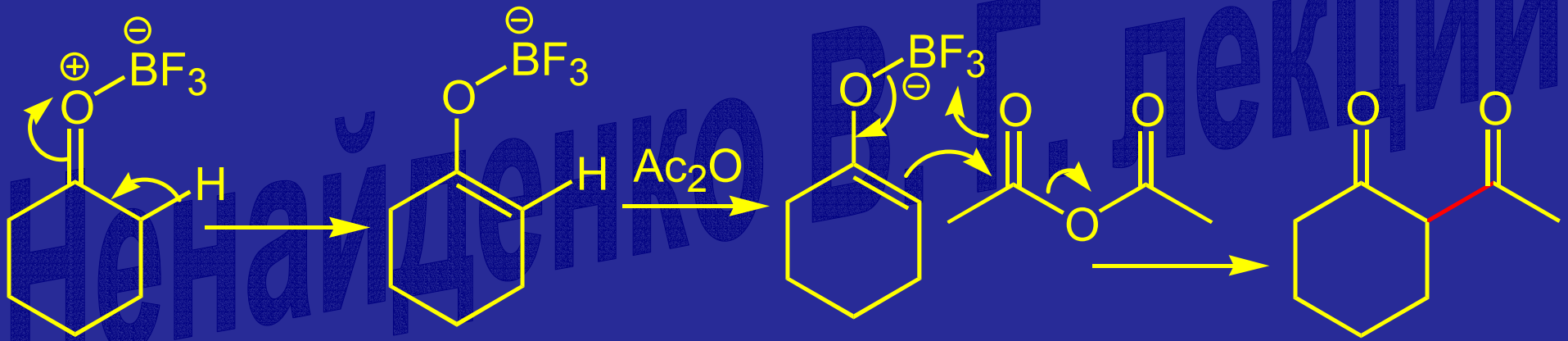
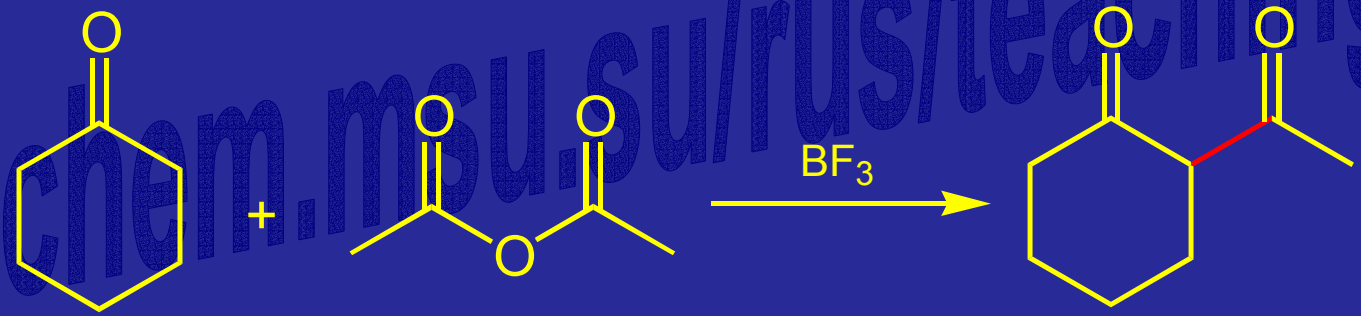
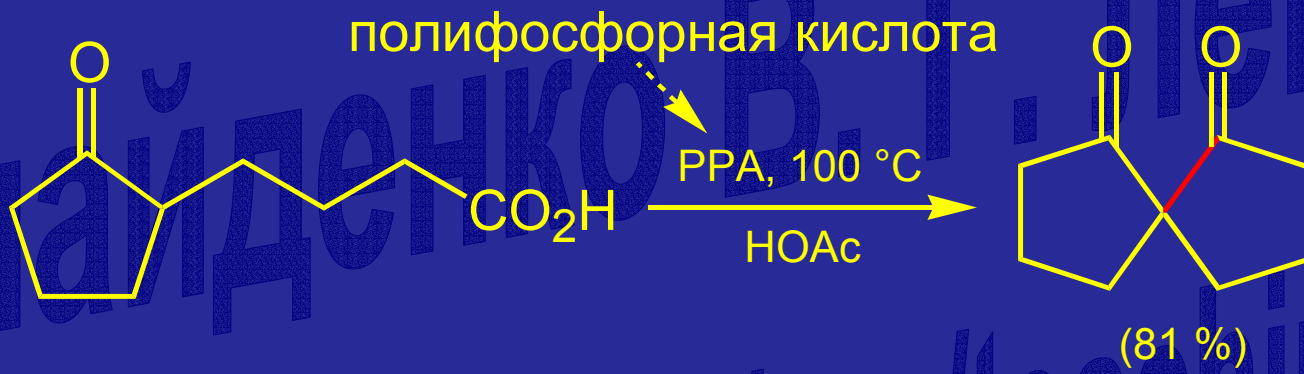
- ◆ Ацилирование енолятов и енолов. Конденсация Кляйзена, как метод получения 1,3-дикарбонильных соединений.
- ◆ Конденсация Дарзана, получение глицидных эфиров
- ◆ Реакция Байера-Виллигера
- ◆ Окисление альдегидов и кетонов
- ◆ Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения аминов, цианистого водорода, галогеноводородов.

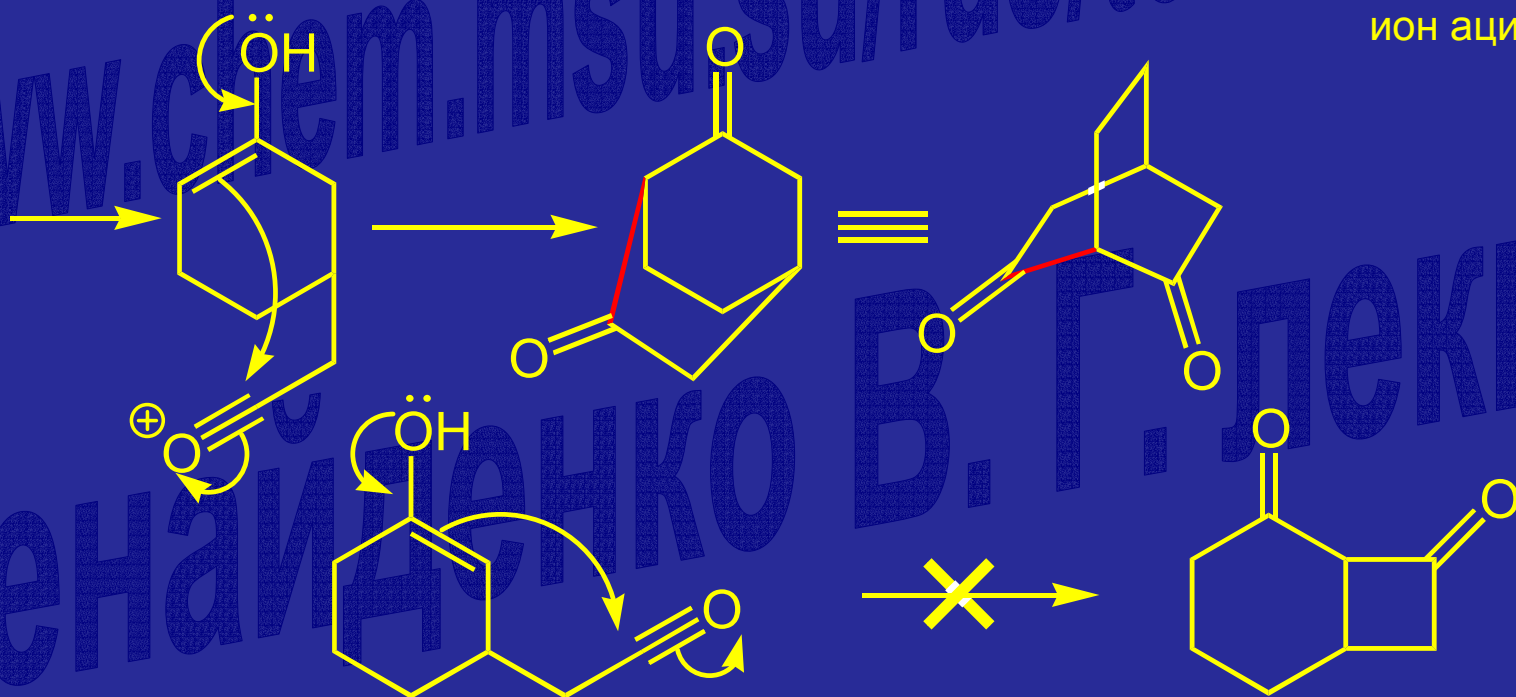
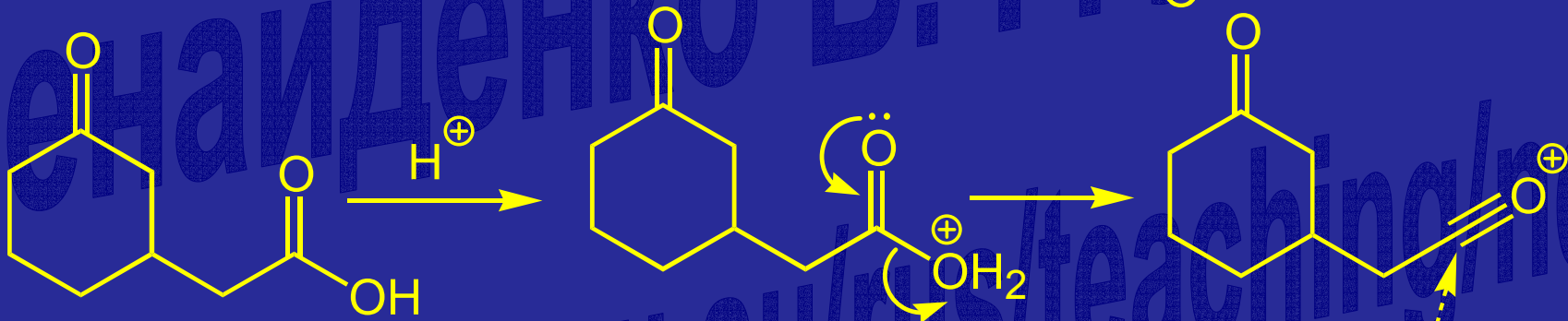
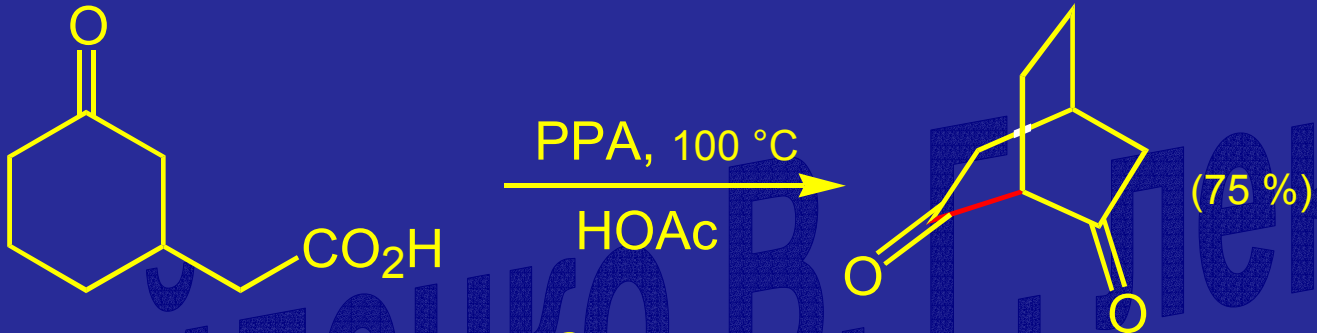
Ацилирование енолятов



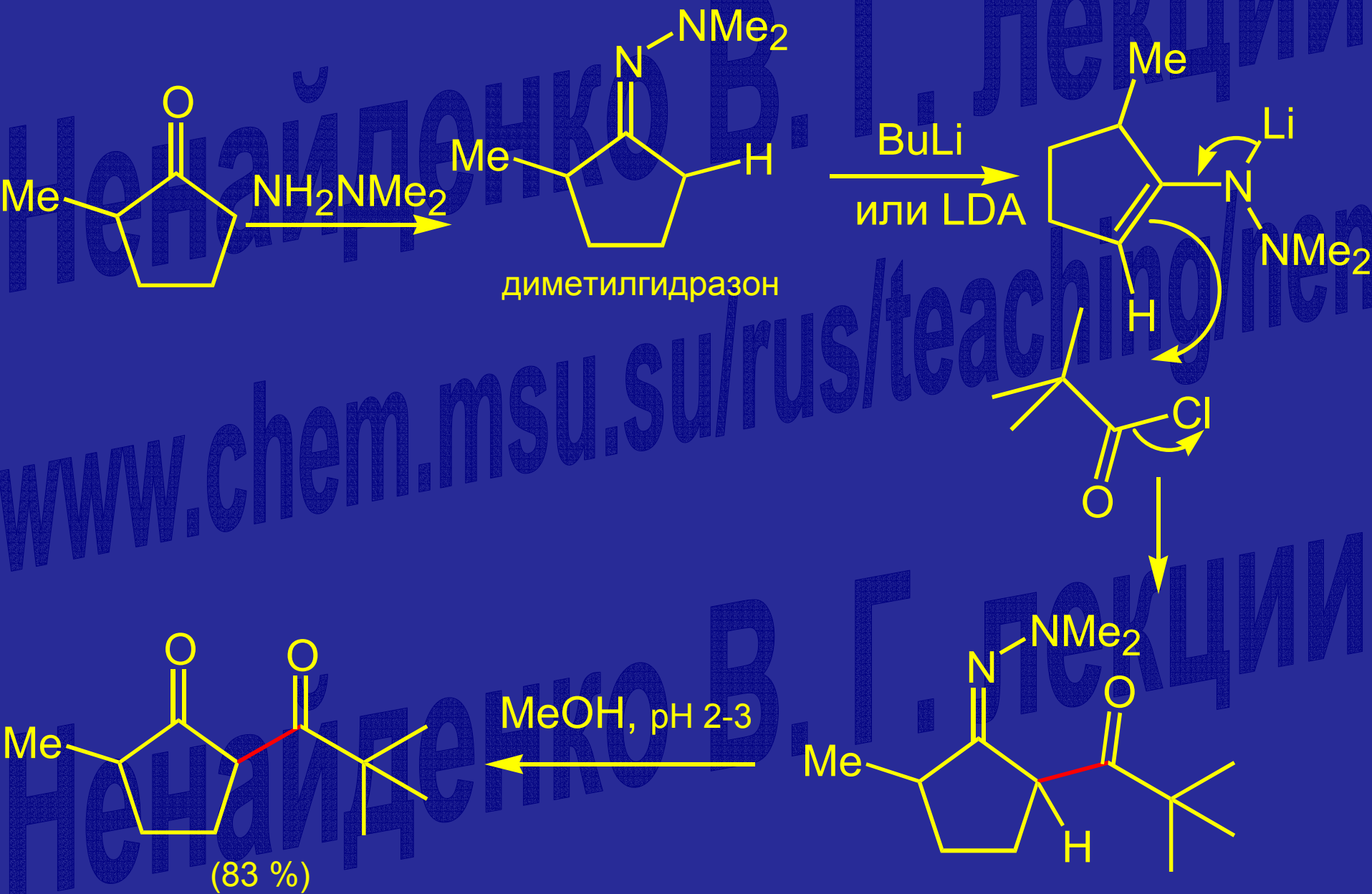
О-ацилирование енолятов



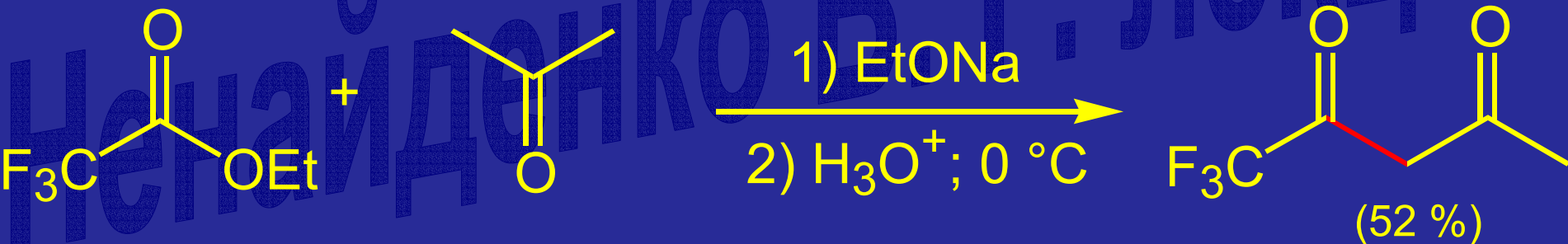
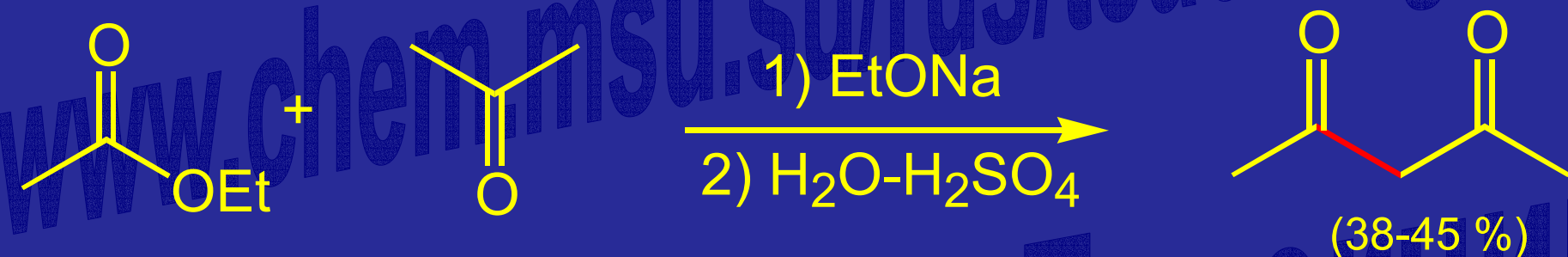
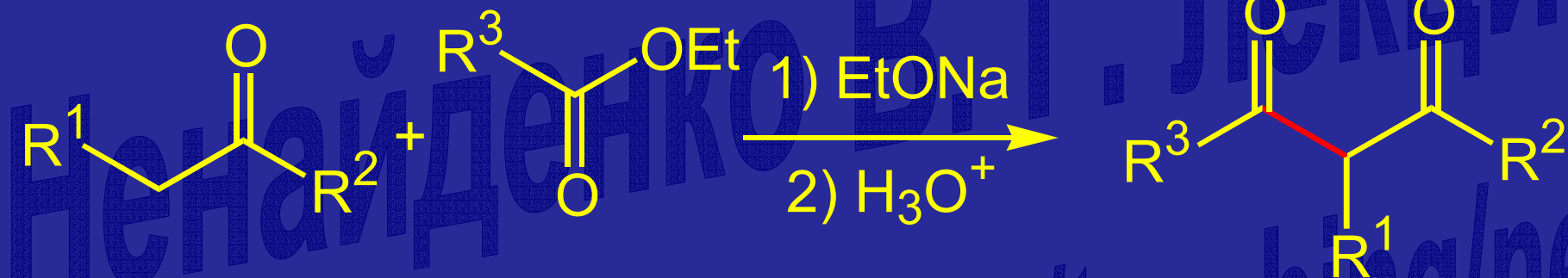




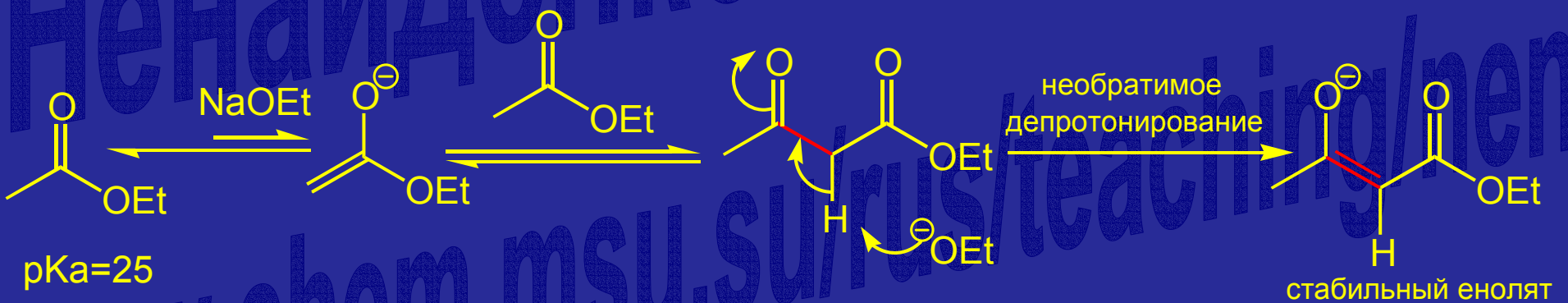
Ацилирование азаенолятов



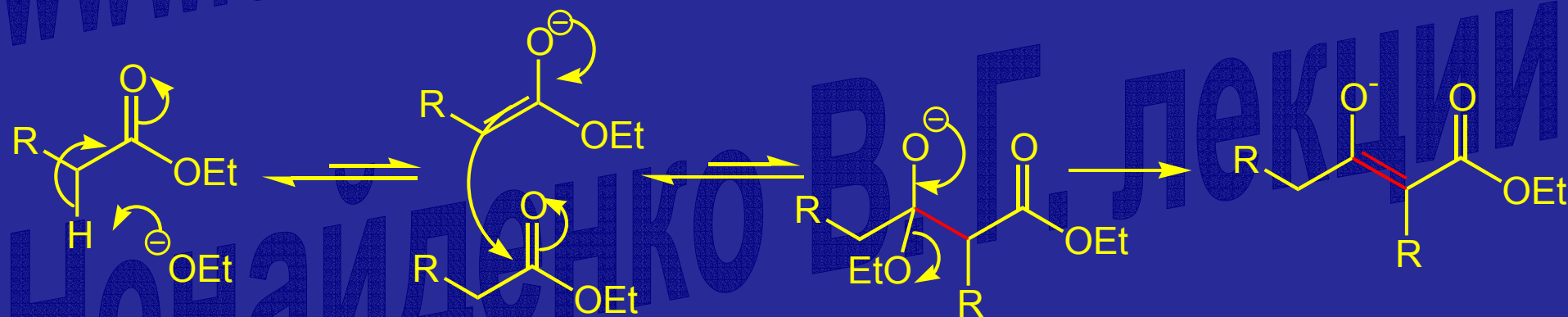
Конденсация Кляйзена



Самоконденсация эфиров



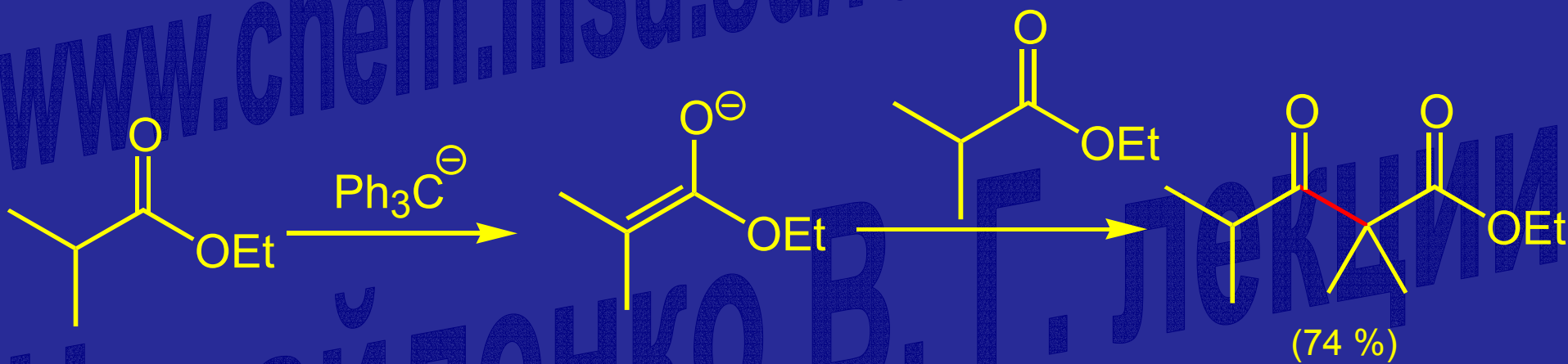
все стадии равновесия сдвинуты влево, только за счет депротонирования кетозэфира происходит реакция



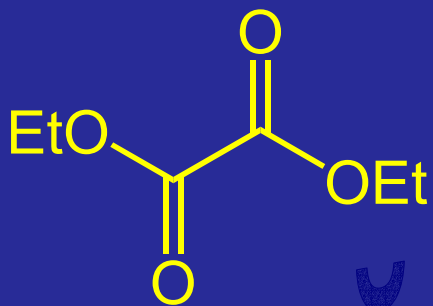


равновесие смещено влево

нет протонов, чтобы
получился енолят



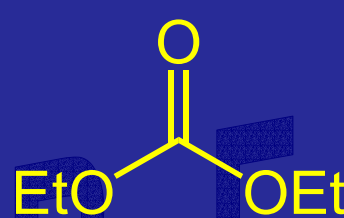
для протекания реакции необходимо сильное основание



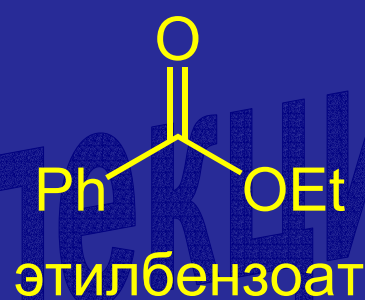
диэтилоксалат



этилформиат

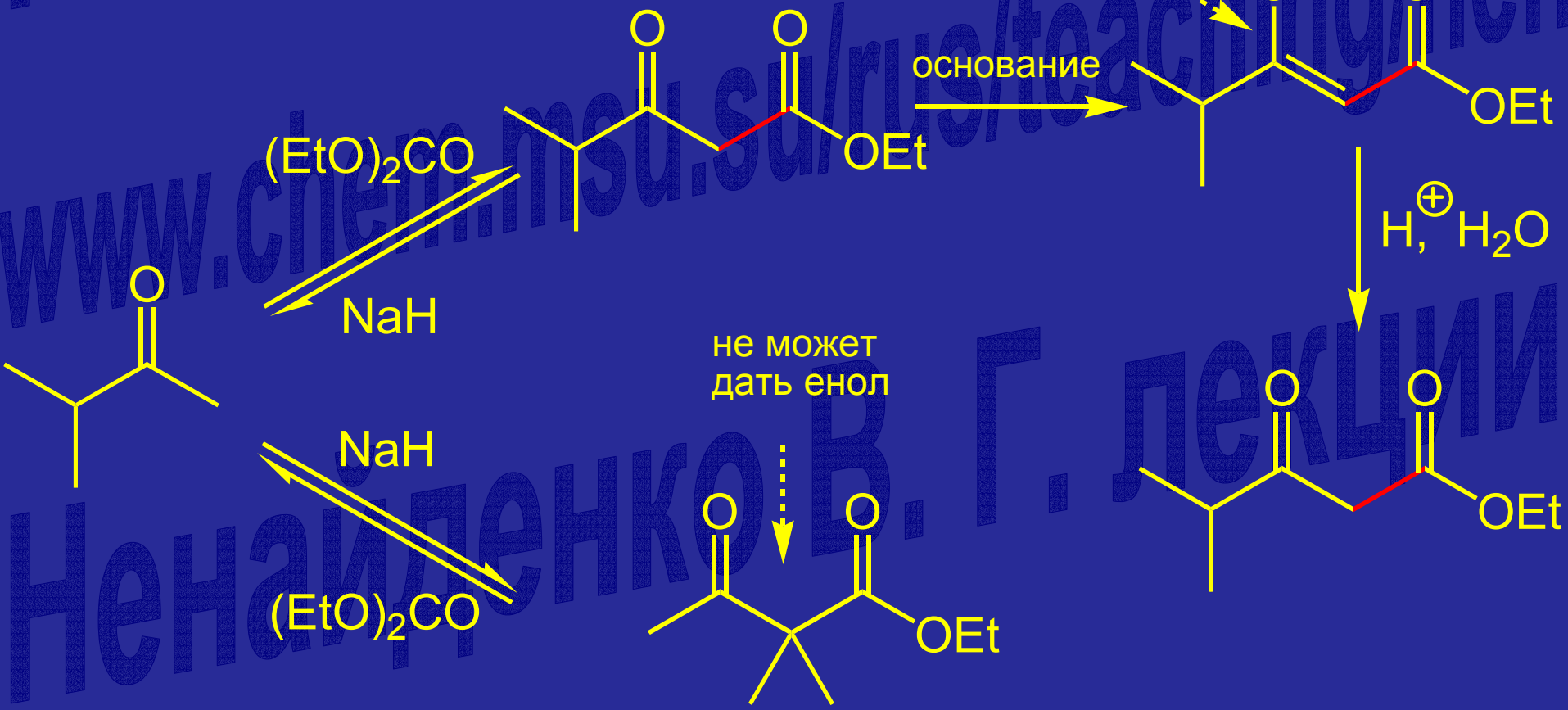


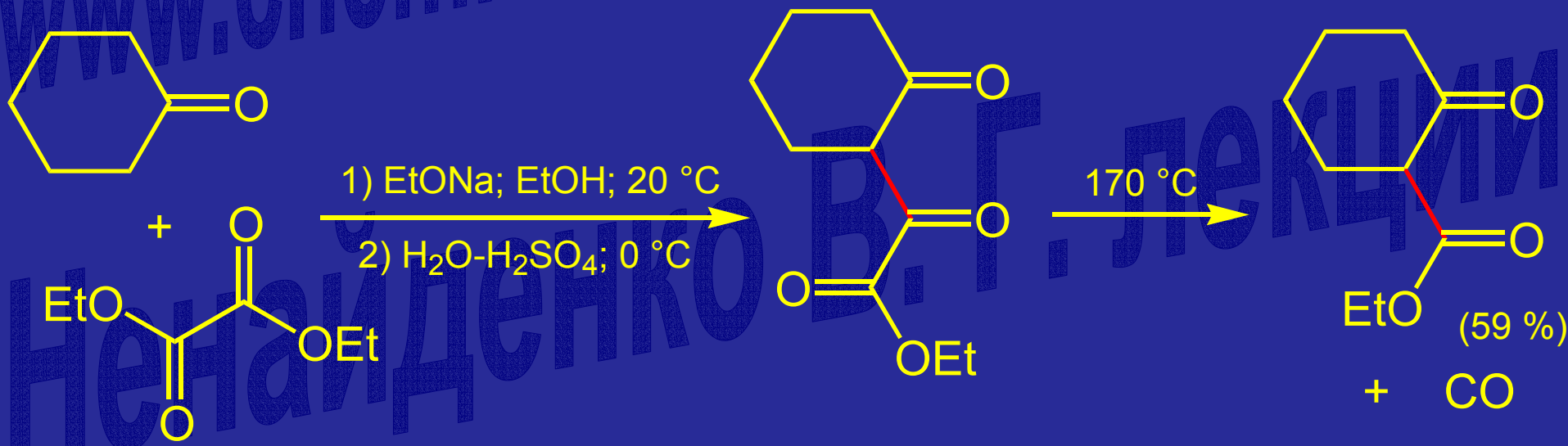
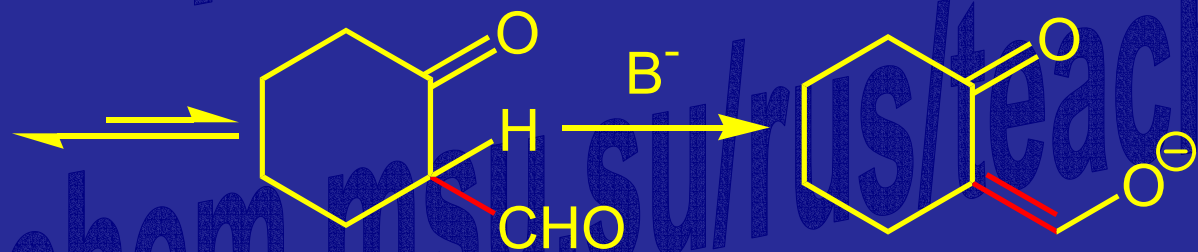
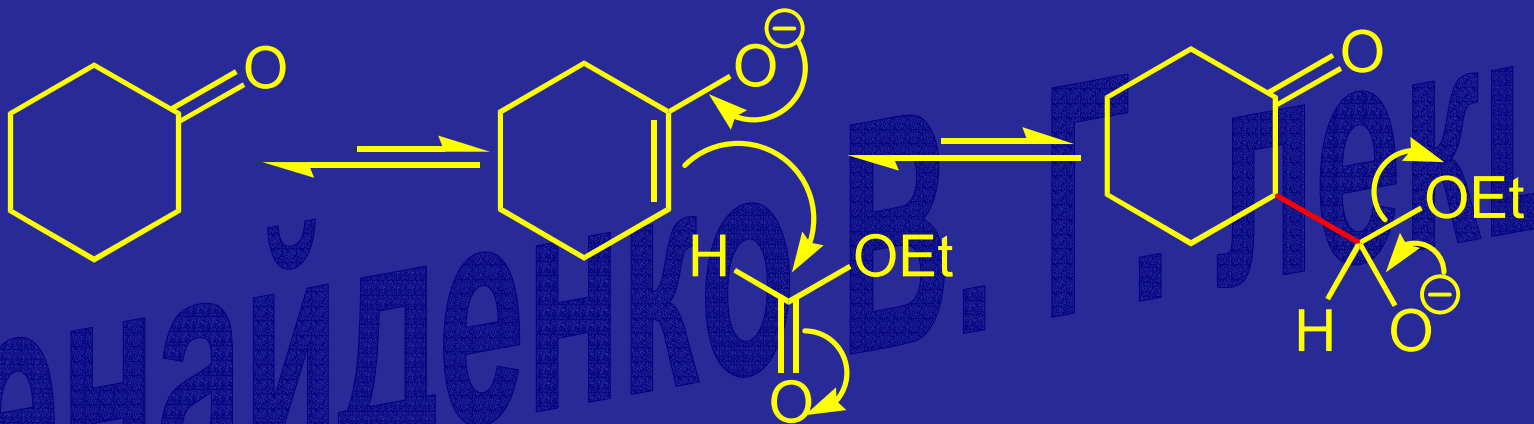
диэтилкарбонат

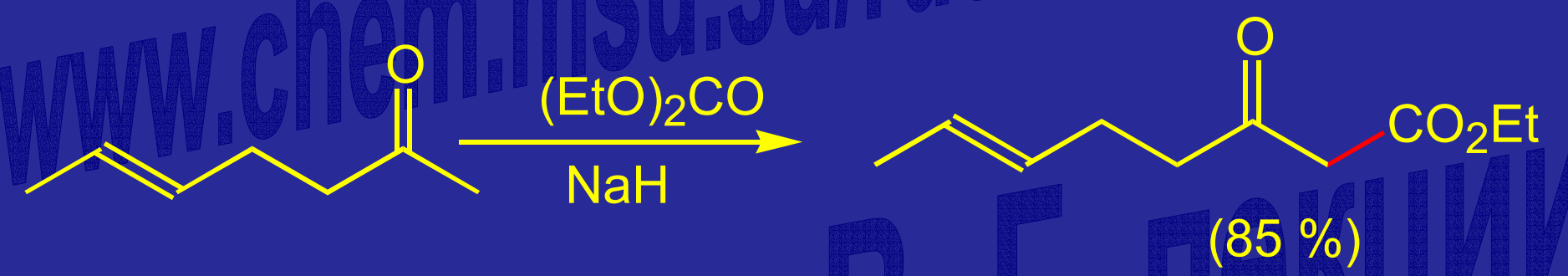


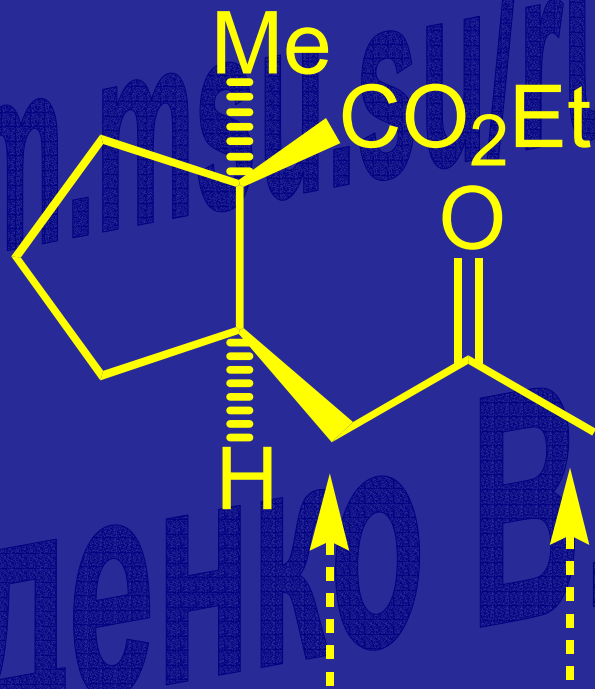
этилбензоат

стабильный енолят









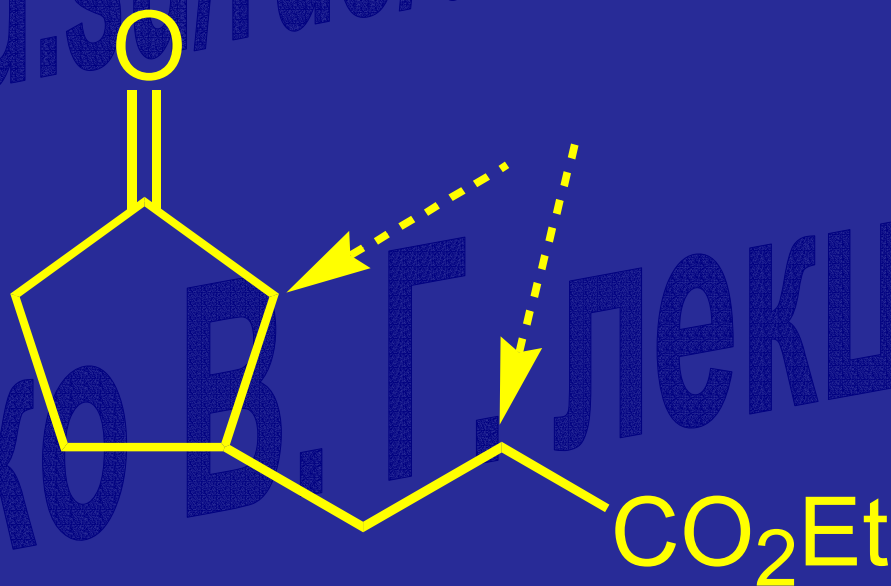
(82 %)

могут образоваться два енолят аниона

Задание на дом

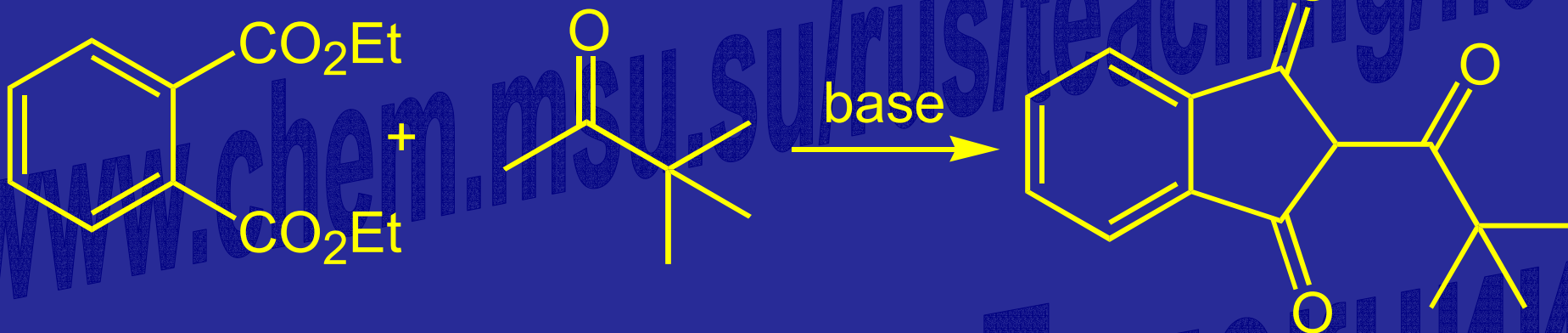
Конденсация дает единственный продукт, какой?

три возможных места для образования енолят аниона

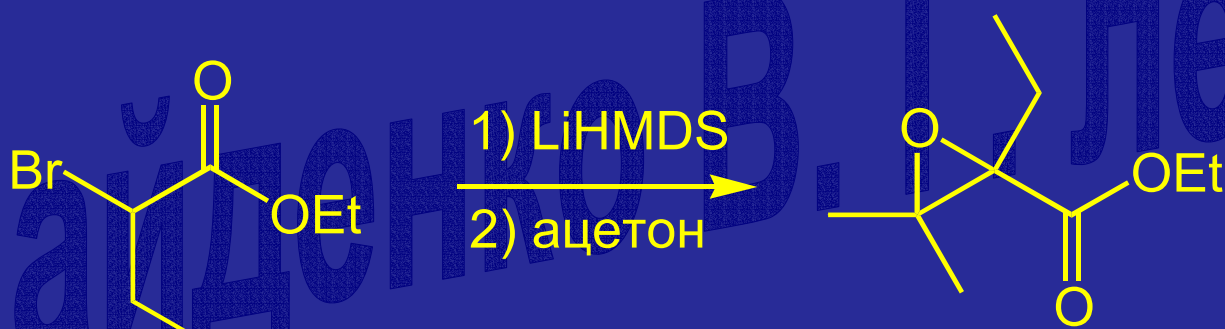
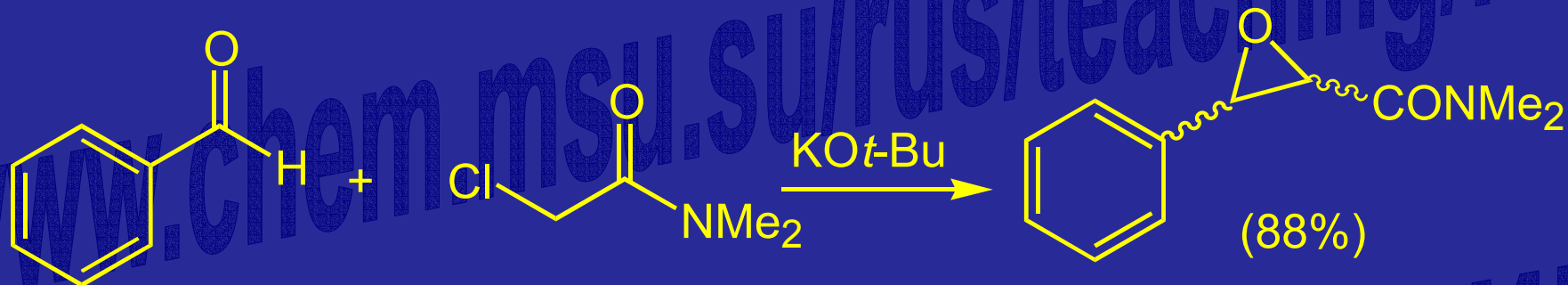
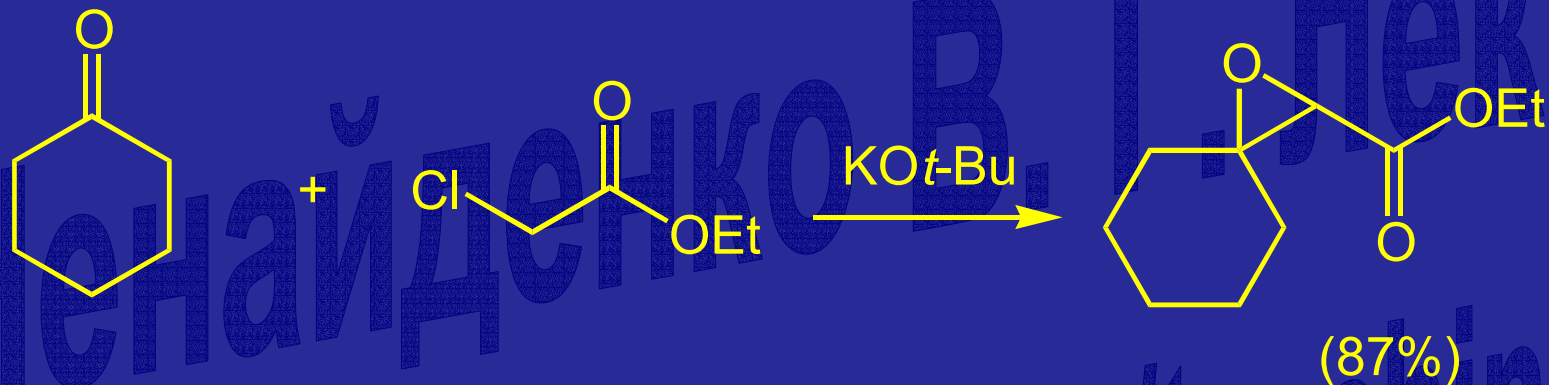


Задание на дом

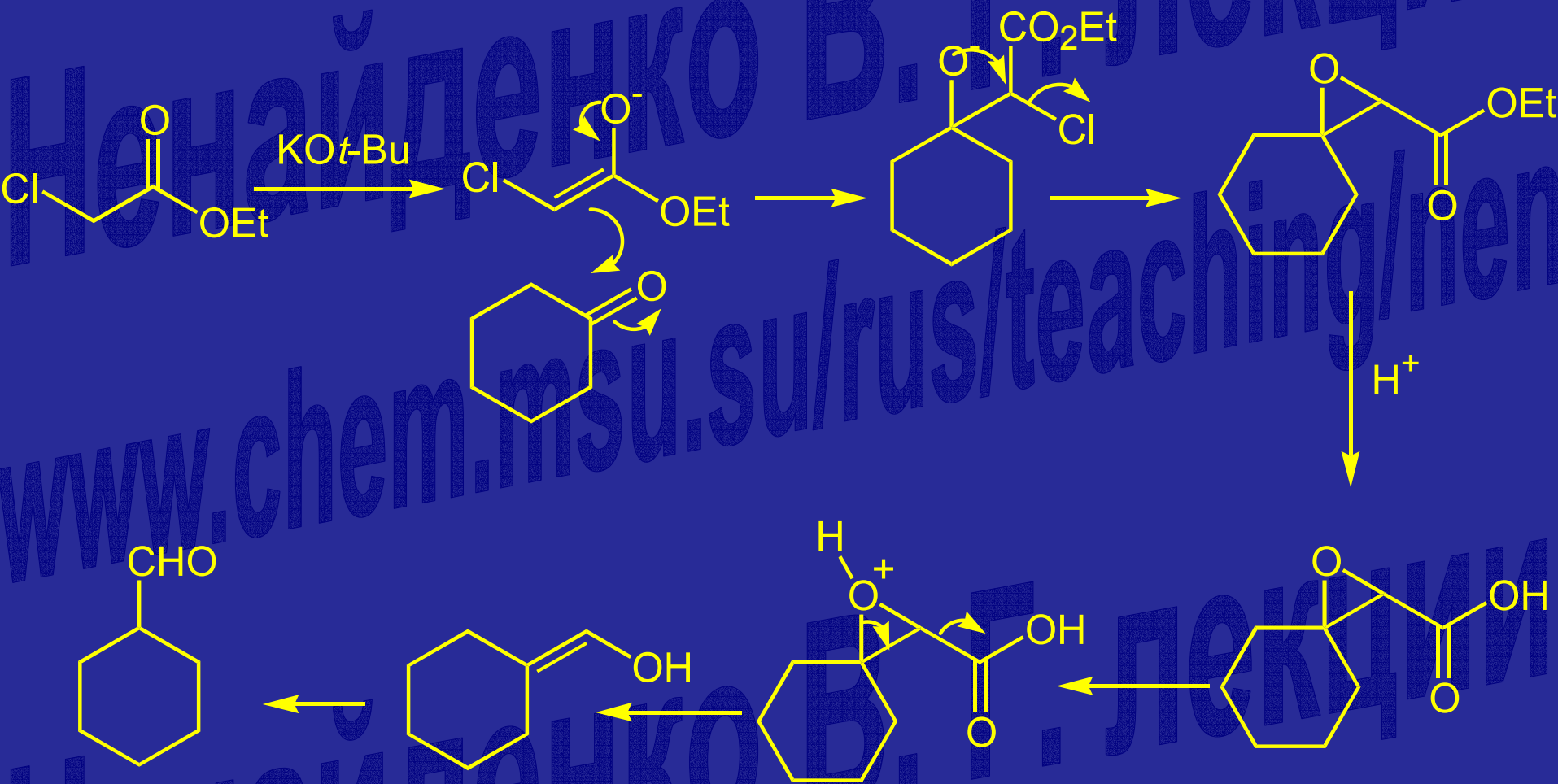
Приведите механизм и интермедиаты реакции



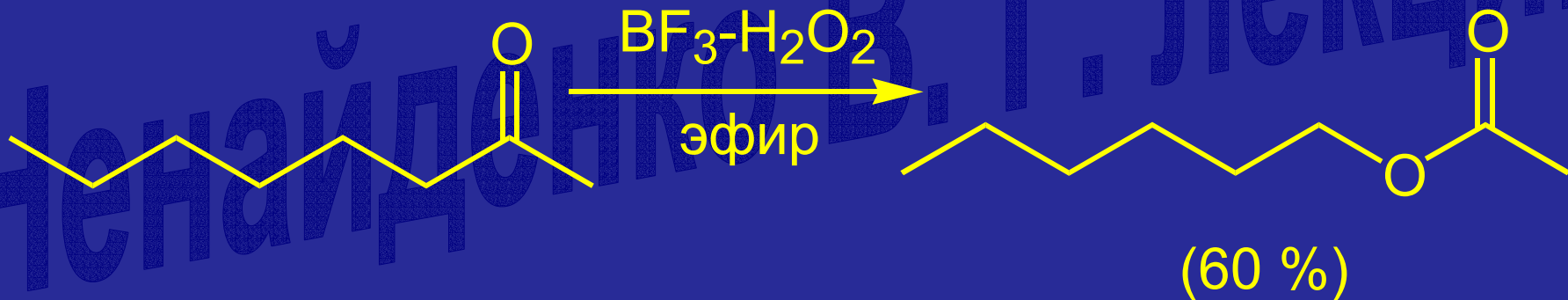
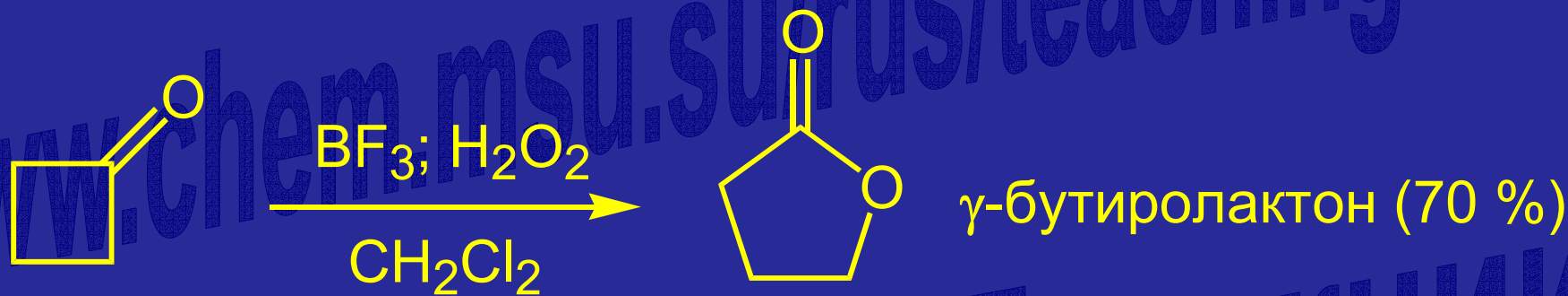
Конденсация Дарзана



Механизм конденсации Дарзана

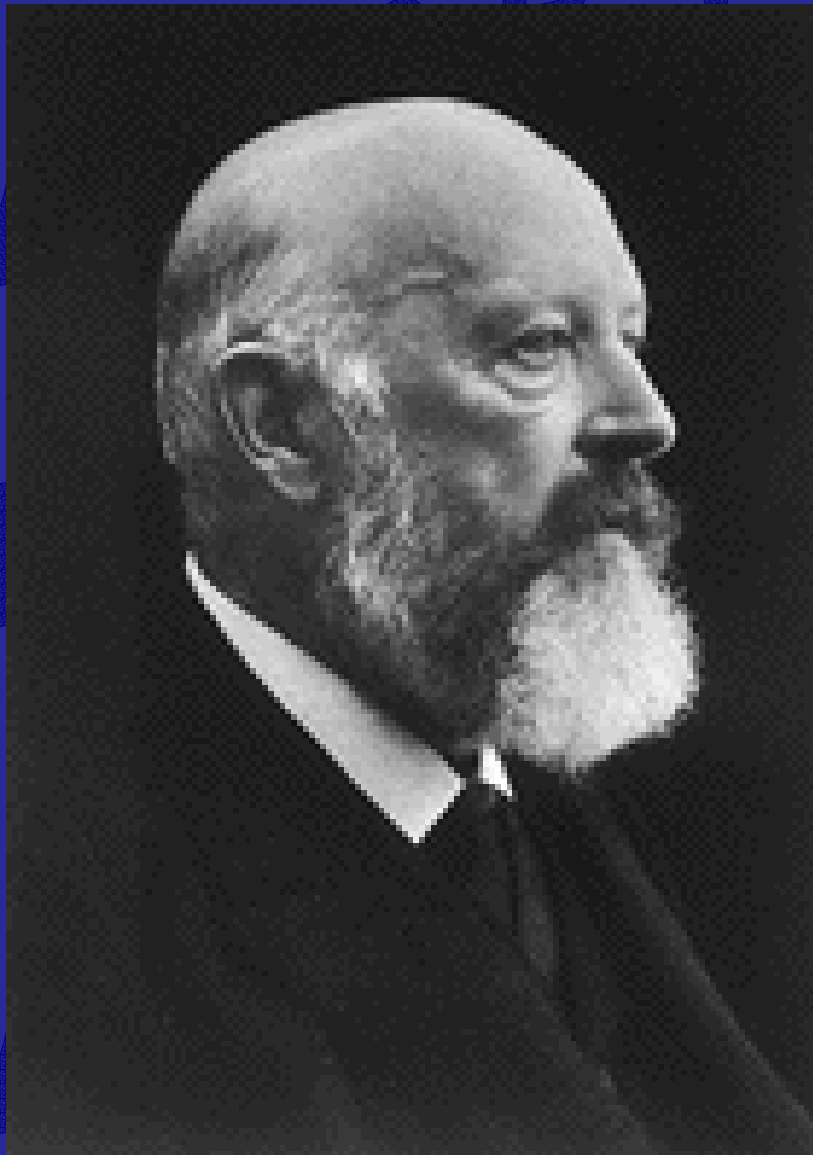


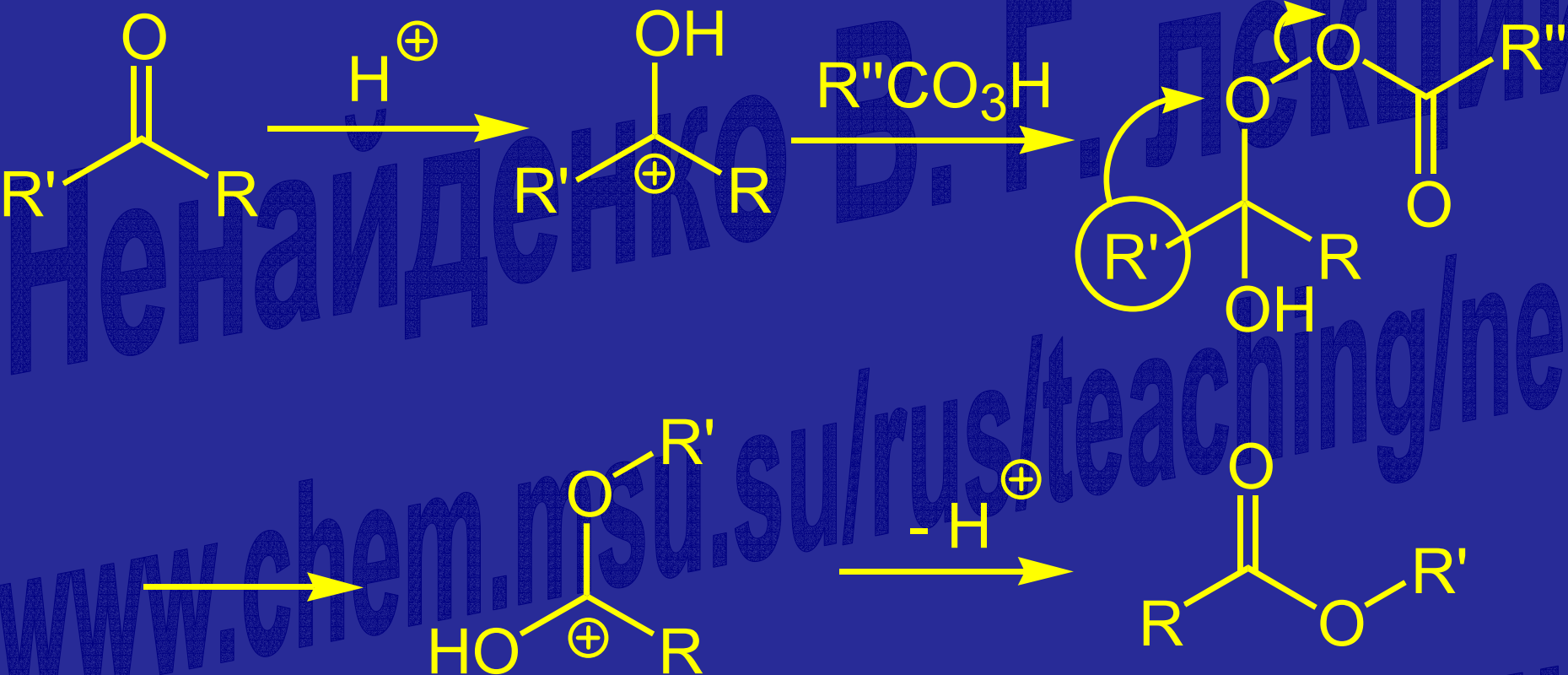
Реакция Байера-Виллигера (Baeyer-Villiger 1899)



Adolf von Baeyer

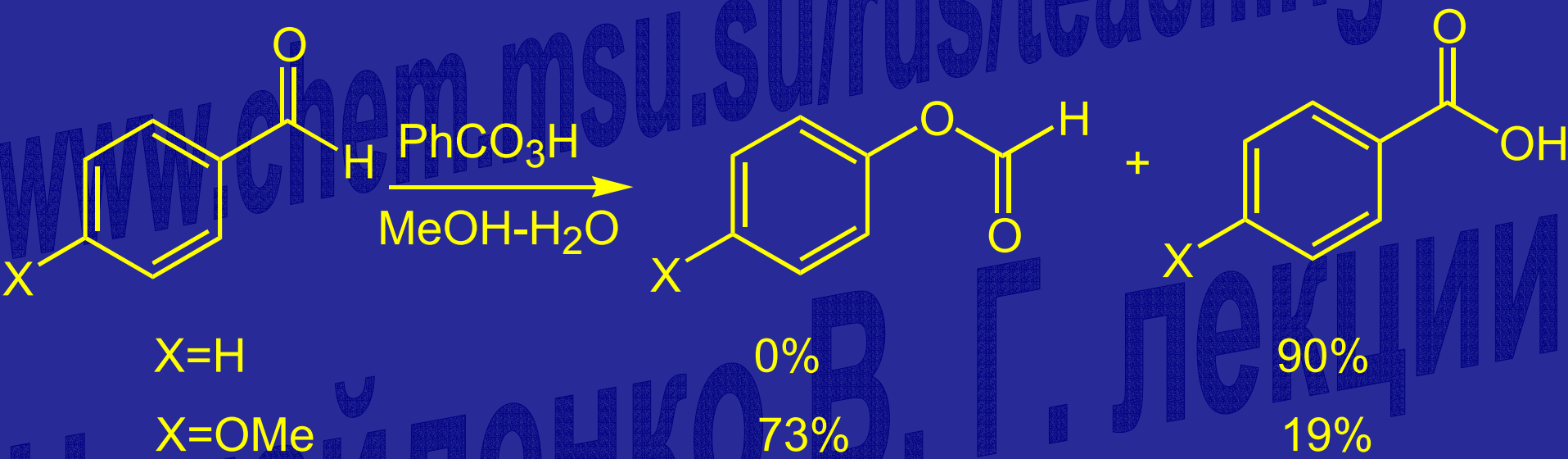
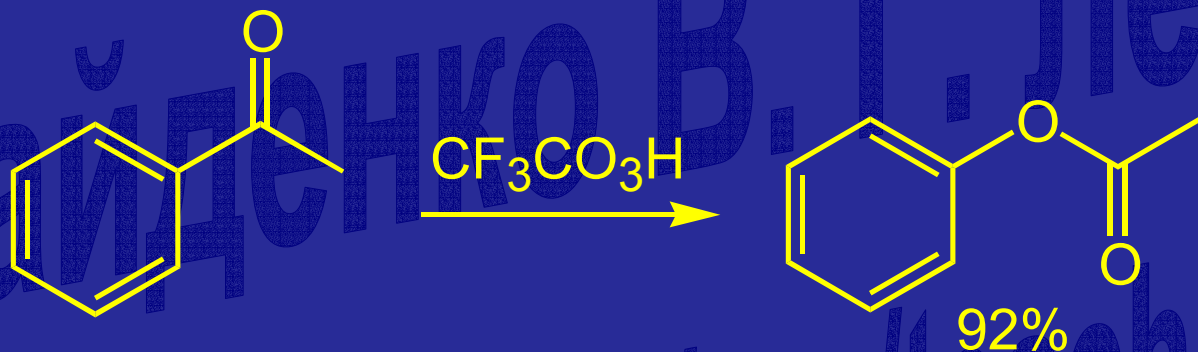
Нобелевская премия 1905г. (красители, индиго)





способность к миграции: чем донорнее, тем лучше

$\text{H} > \text{трет.-алкил} > \text{втор.-алкил} > \text{Vn} > \text{Ph} > \text{первичный} > > \text{CH}_3$



$\text{X}=\text{H}$

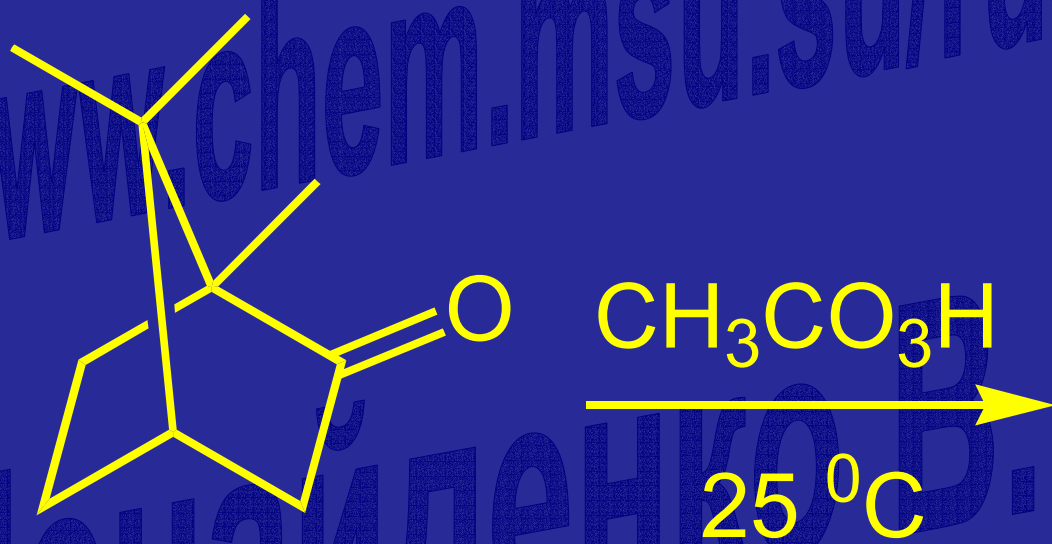
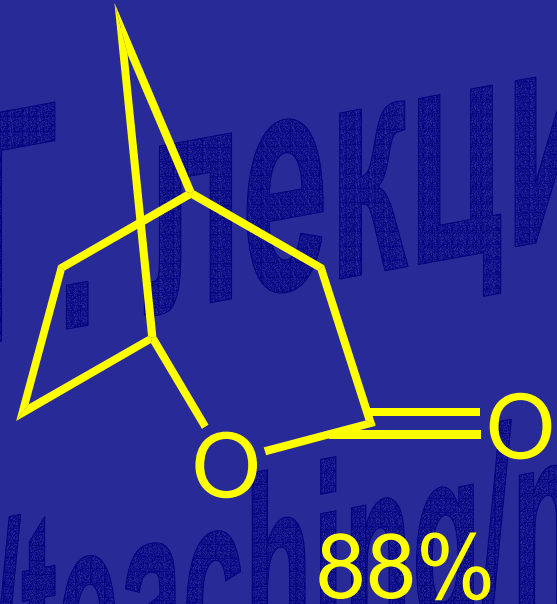
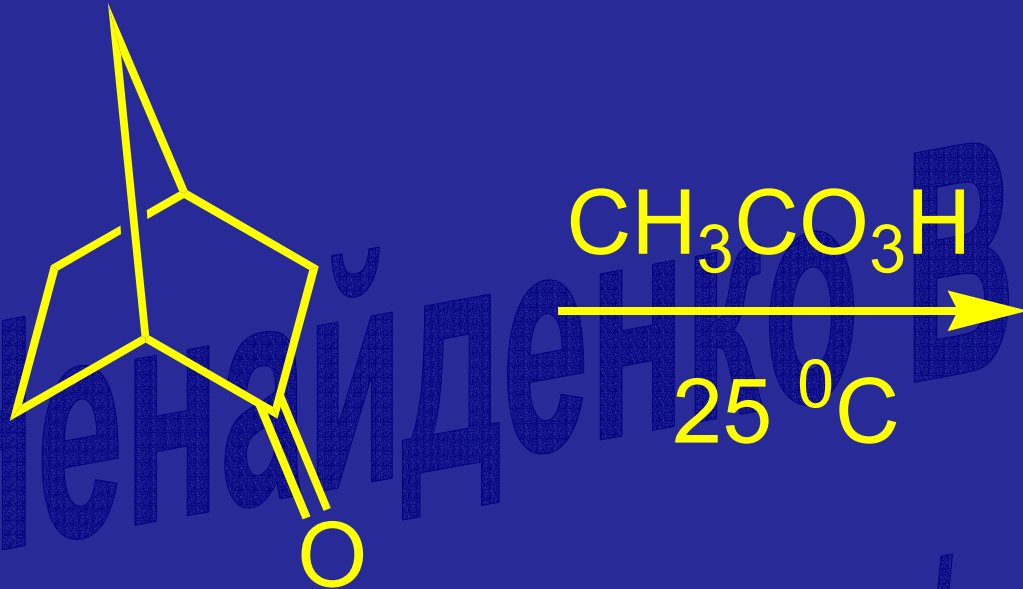
$\text{X}=\text{OMe}$

0%

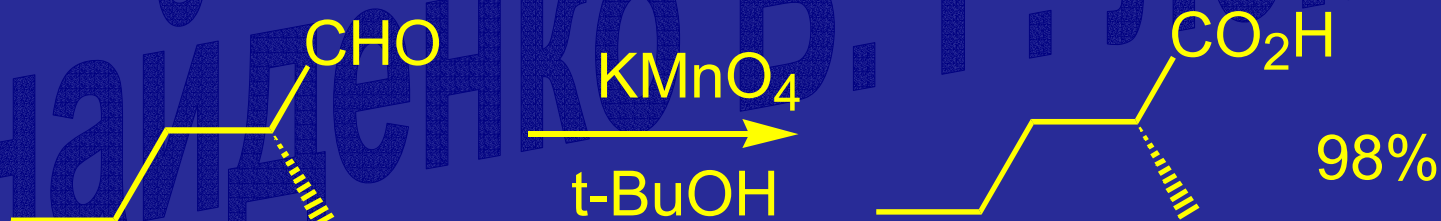
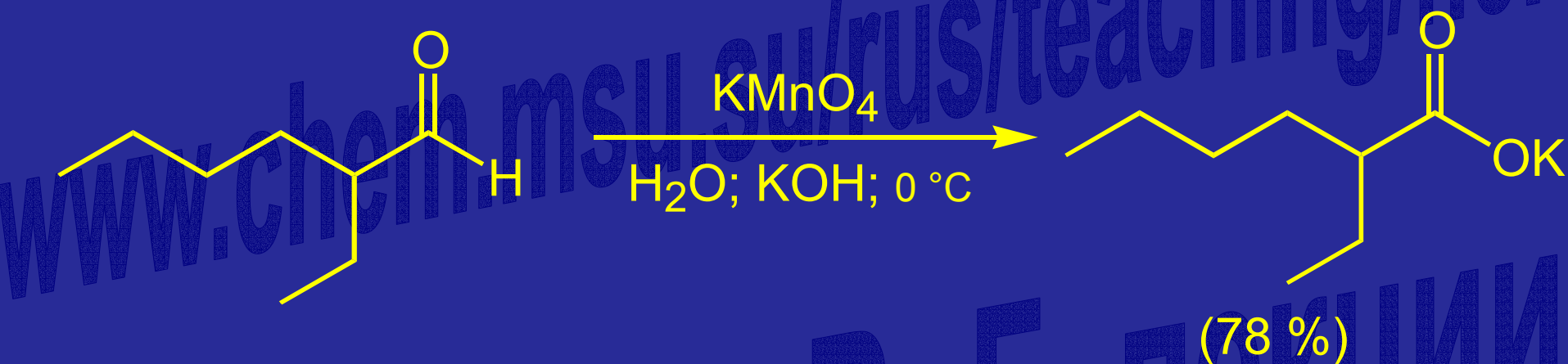
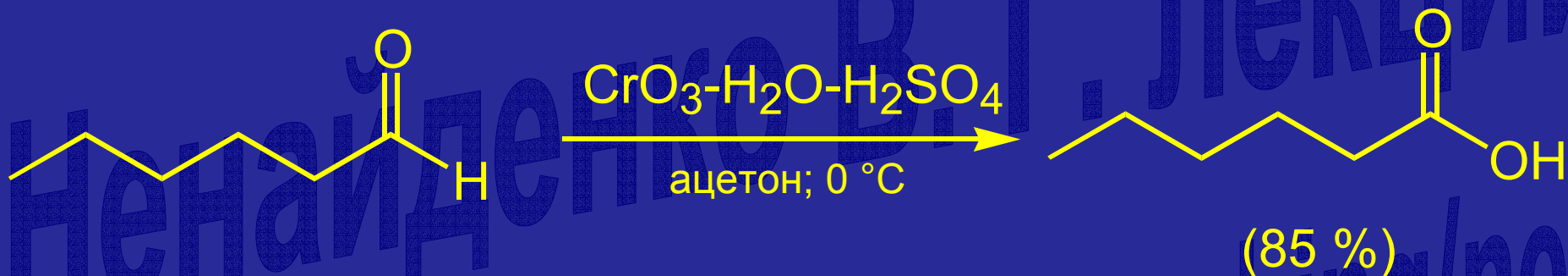
73%

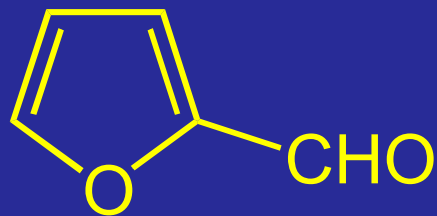
90%

19%

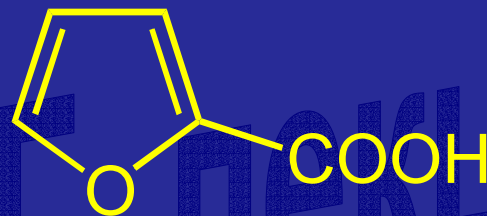


Окисление альдегидов

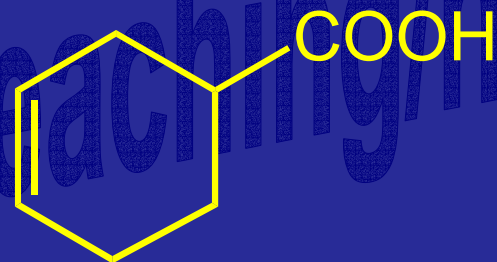




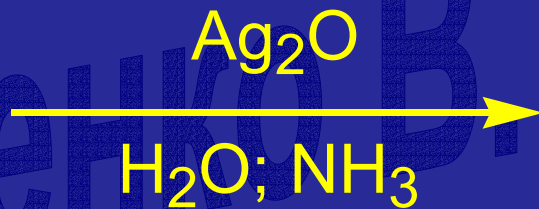
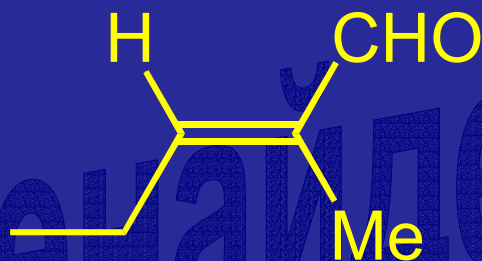
фурфурол



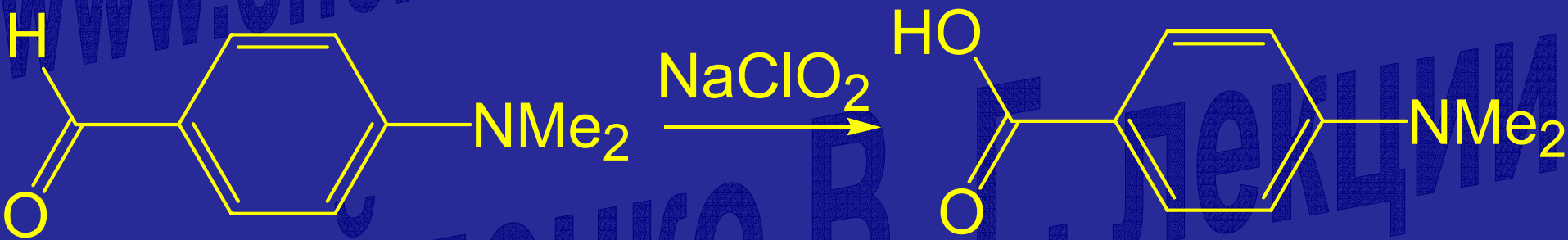
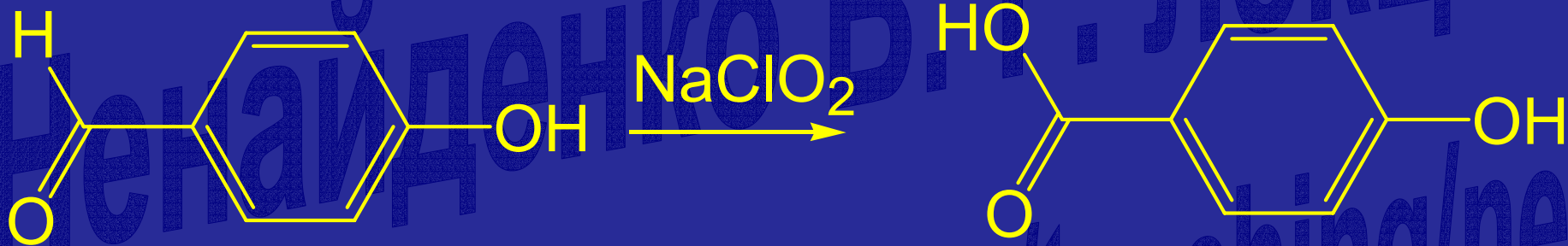
пиросульфидная кислота
(86 %)



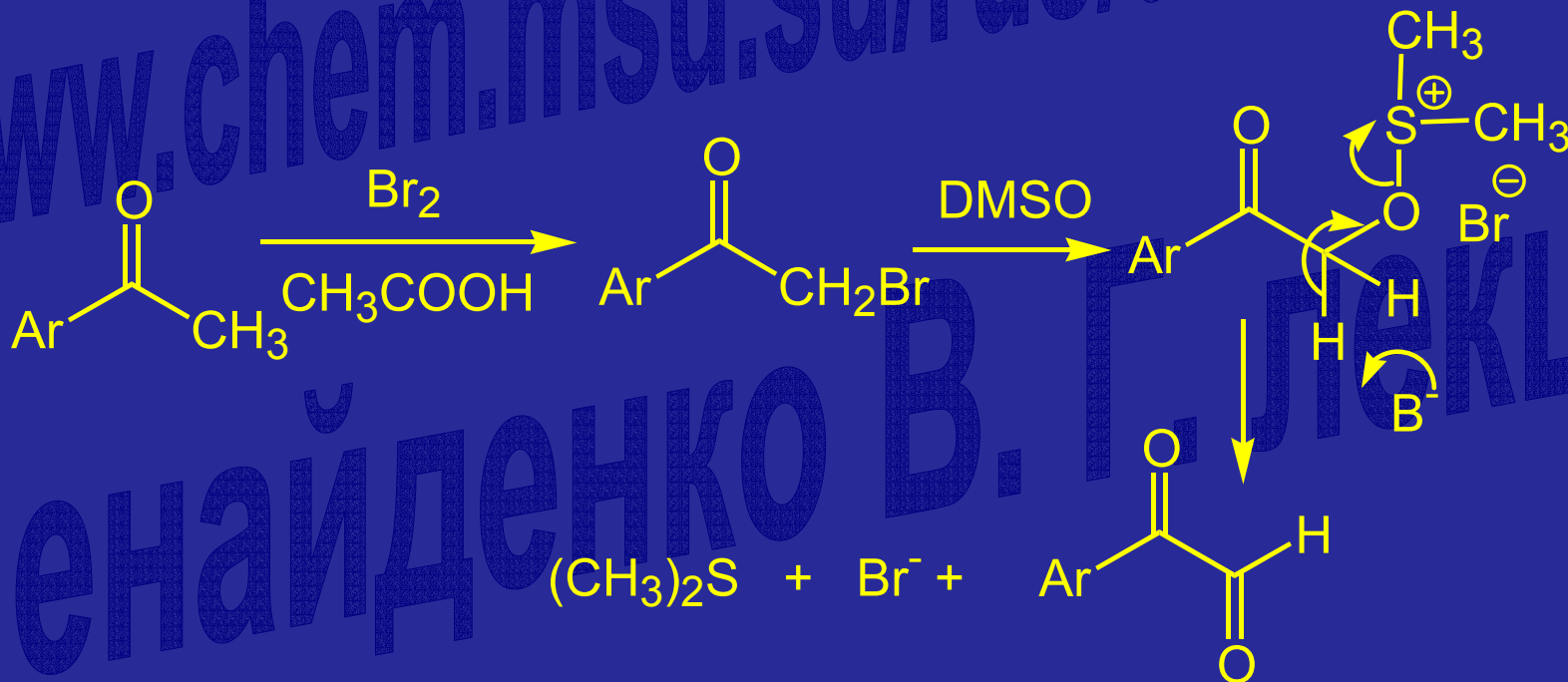
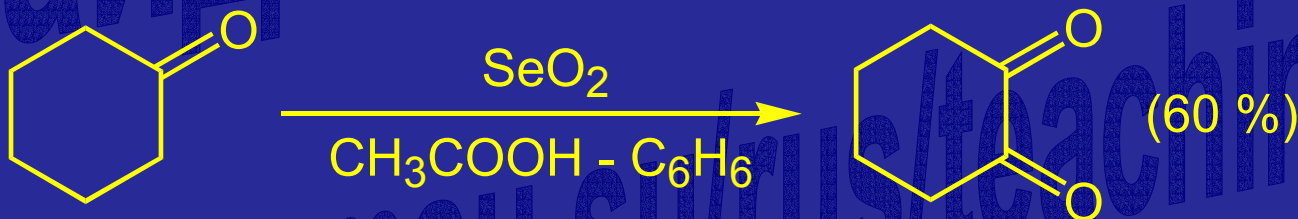
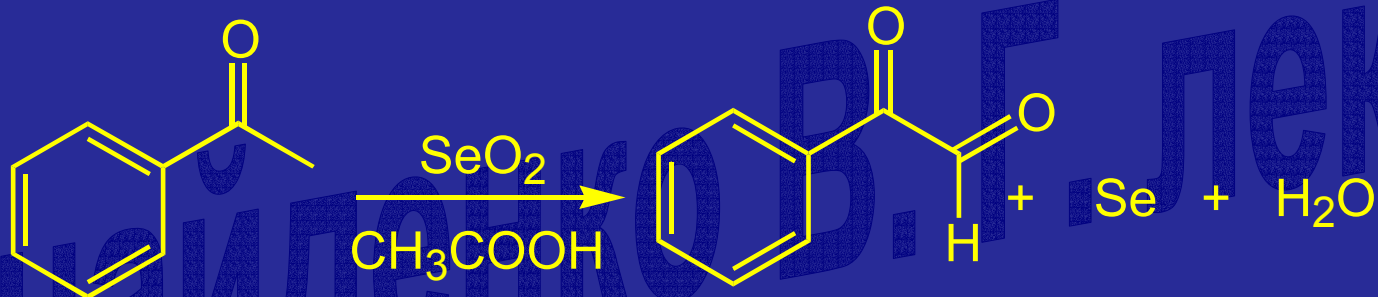
(97 %)



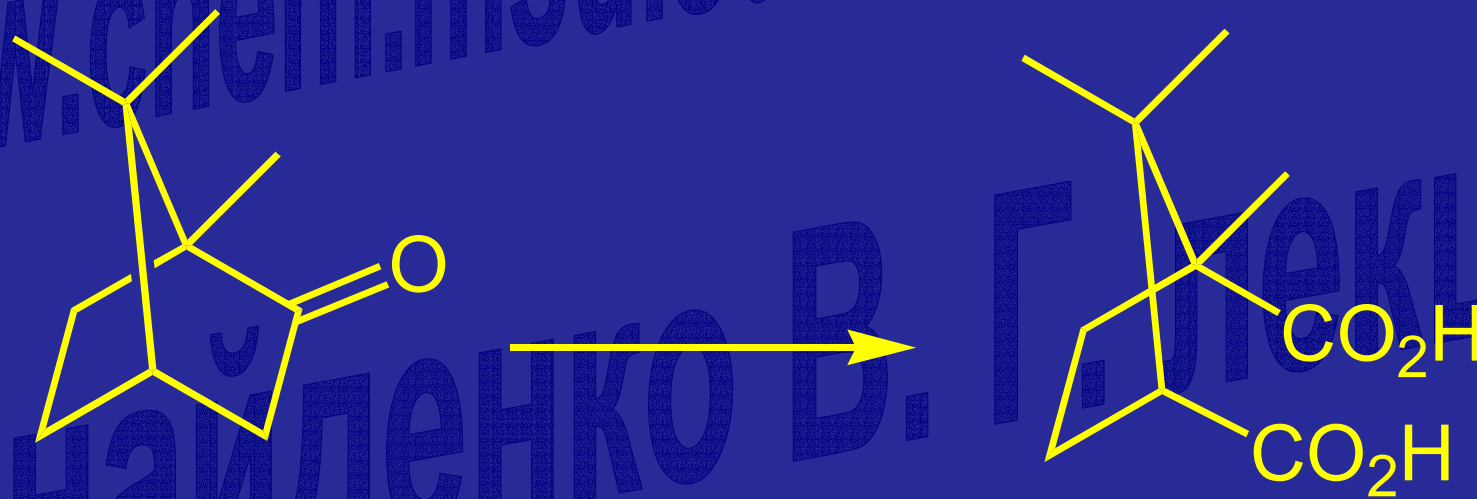
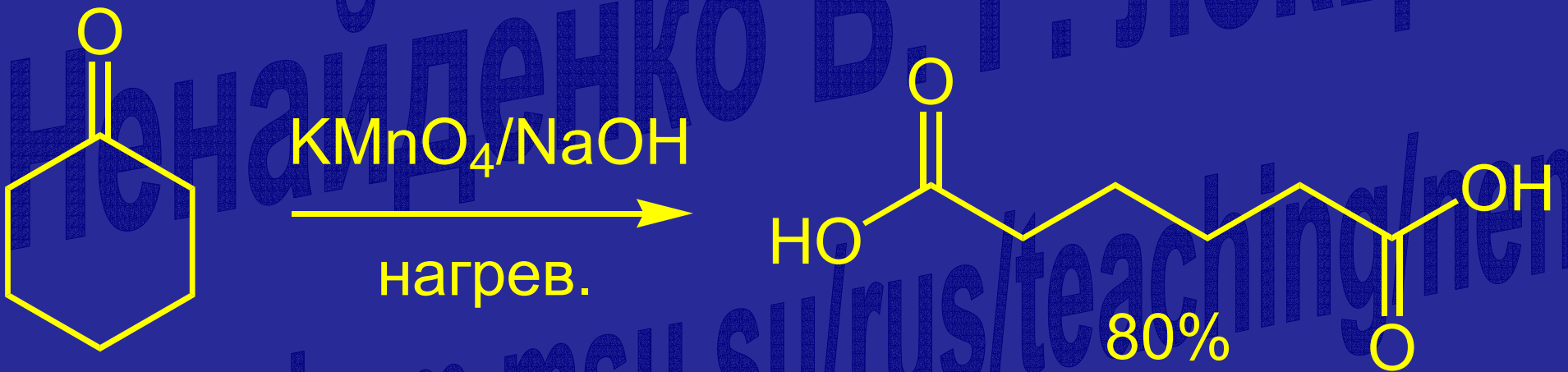
(98 %)



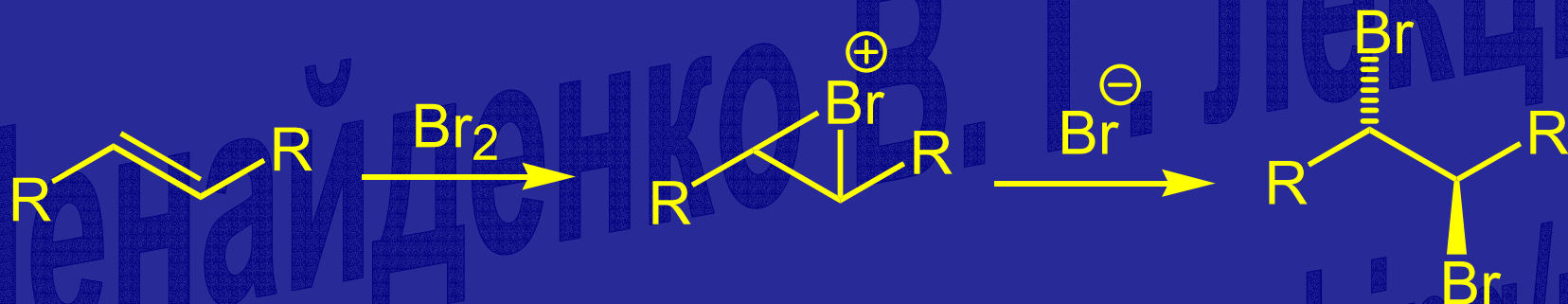
Окисление α -положения



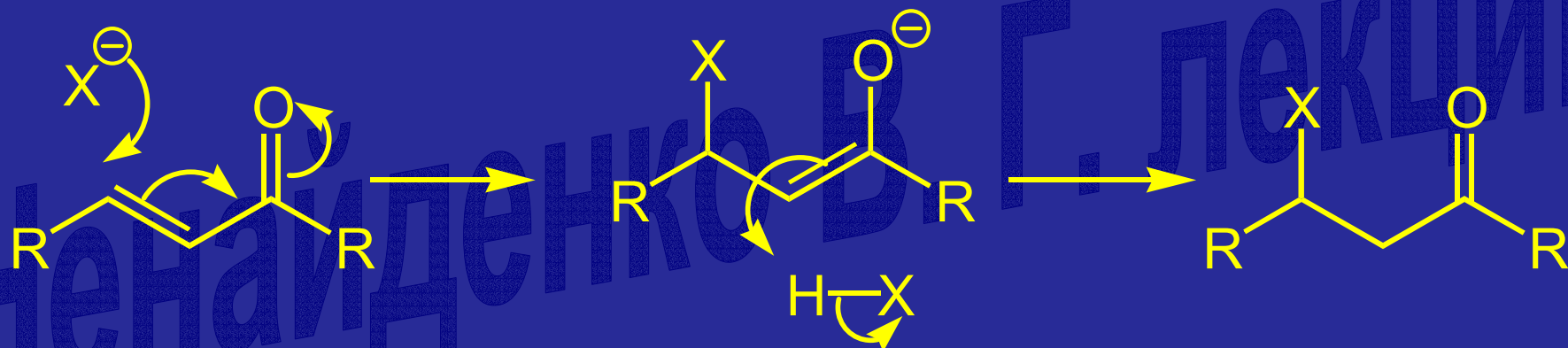
Окислительное расщепление кетонов

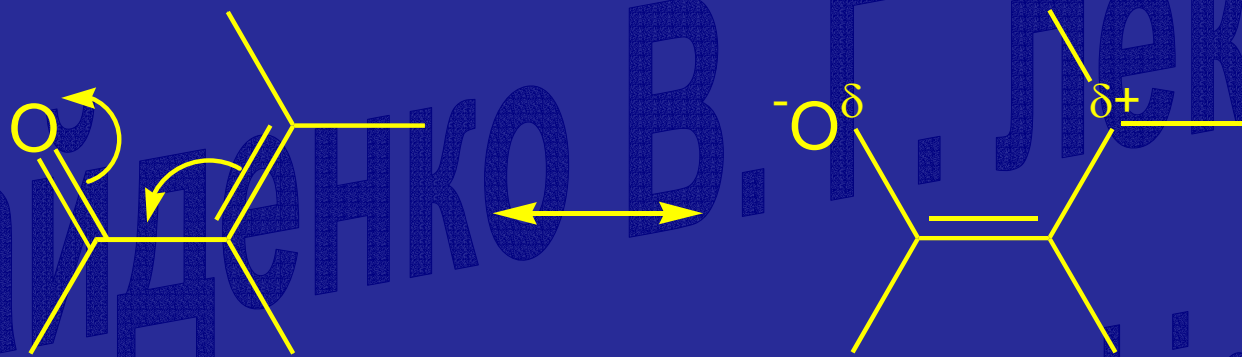


Непредельные альдегиды и кетоны

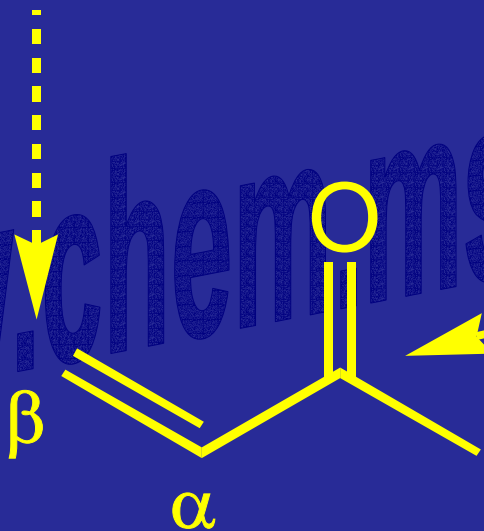


ЕНОЛЯТ

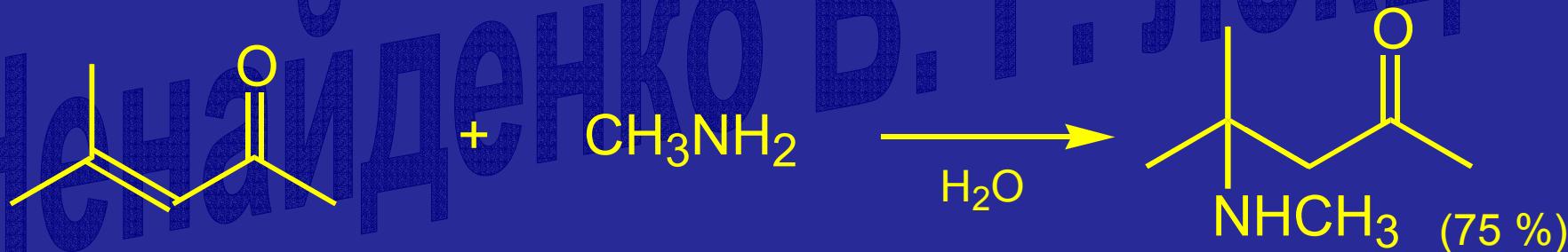
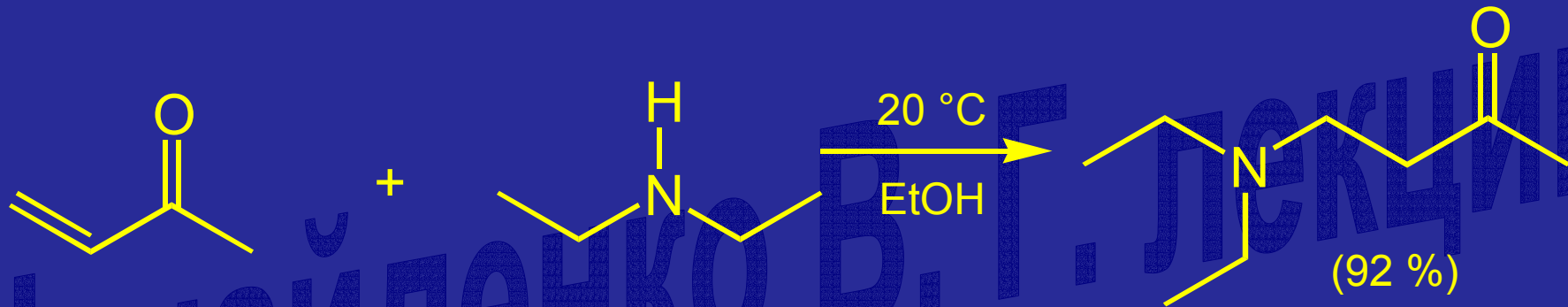


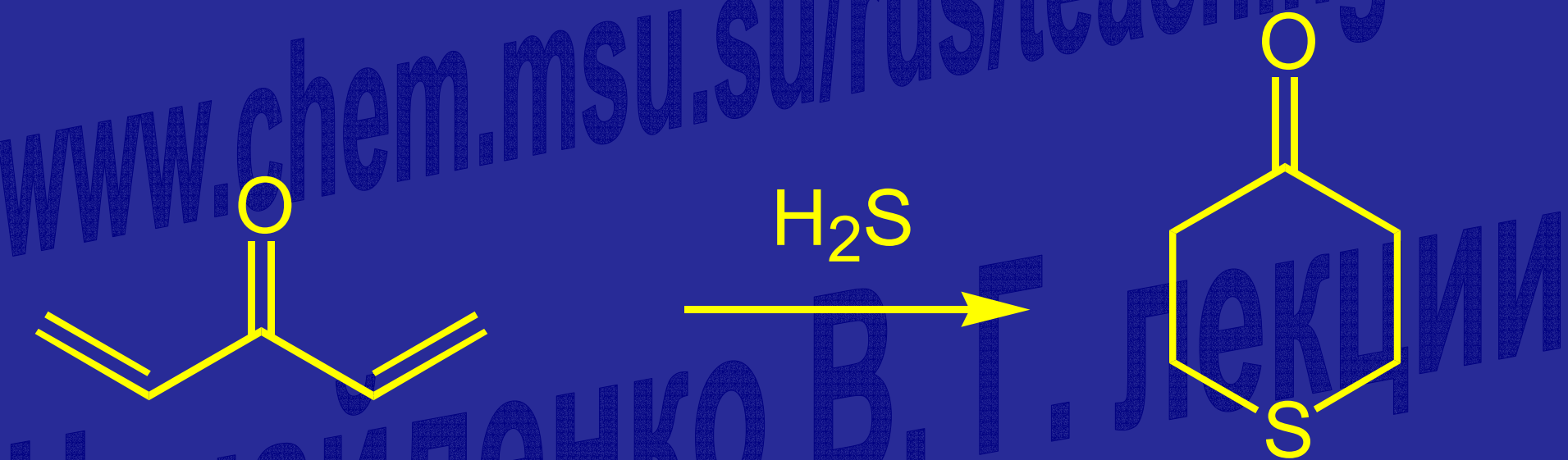
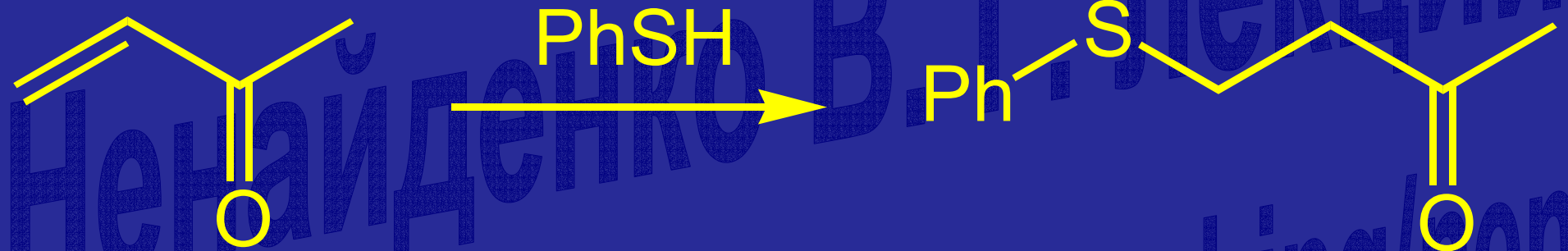


Мягкие электрофилы
делокализованный $\delta+$



Жёсткие электрофилы
локализованный $\delta+$





Задание на дом:

объясните образование продукта и стереоселективность реакции

