

Лекция 5

Карбоновые кислоты и их производные - 3

Труд освобождает нас от трех великих зол:
скуки, порока и нужды.

Вольтер

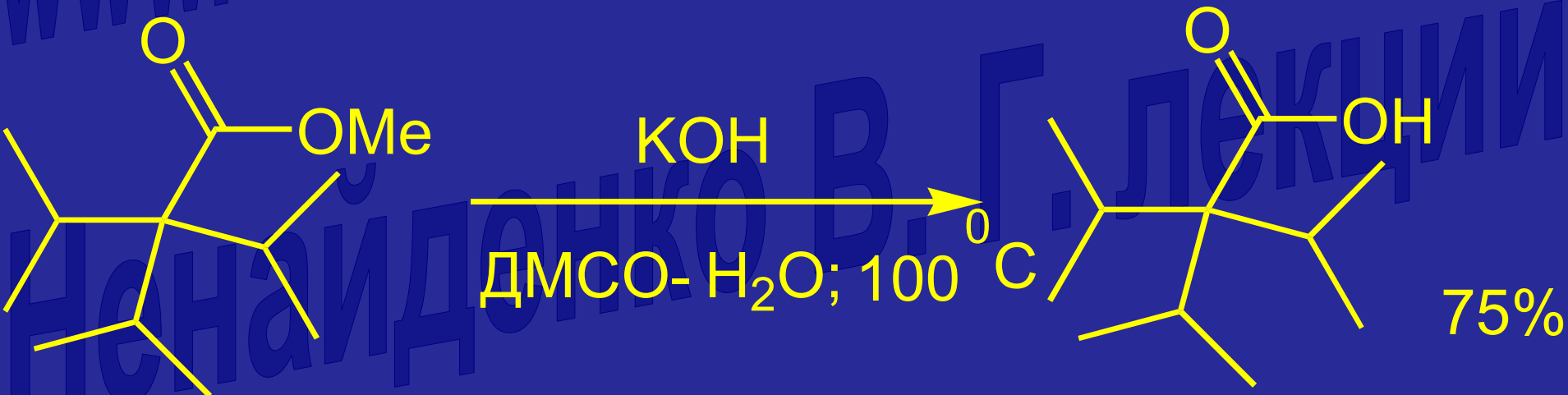
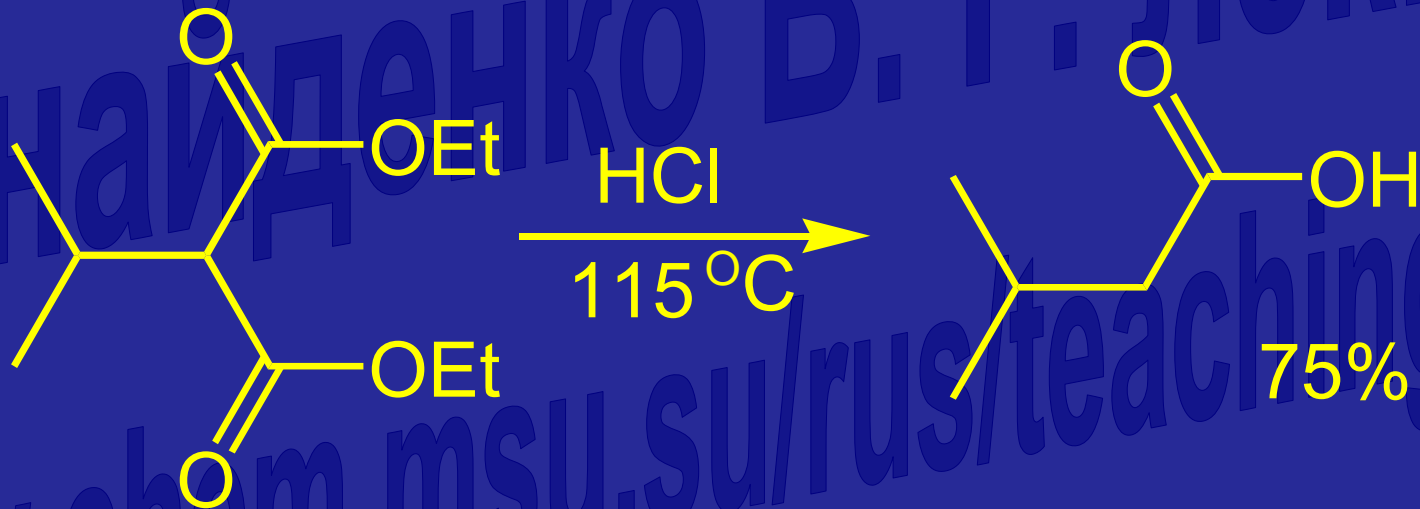
www.chem.msu.su/rus/teaching/mon

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов, реакции кислот с diazometаном. Методы синтеза циклических сложных эфиров - лактонов.

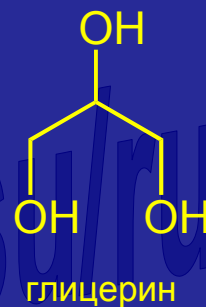
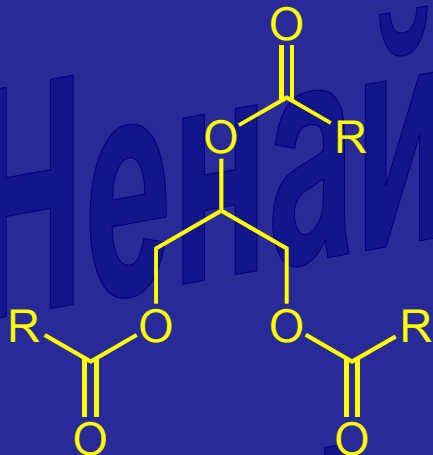
Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов комплексными гидридами металлов.

Свойства сложных эфиров

Сложные эфиры гидролизуются и в кислой и в основной среде (омыление)



Получение мыла из жиров



14 tetradecanoic acid = myristic acid



16 hexadecanoic acid = palmitic acid



18 octadecanoic acid = stearic acid

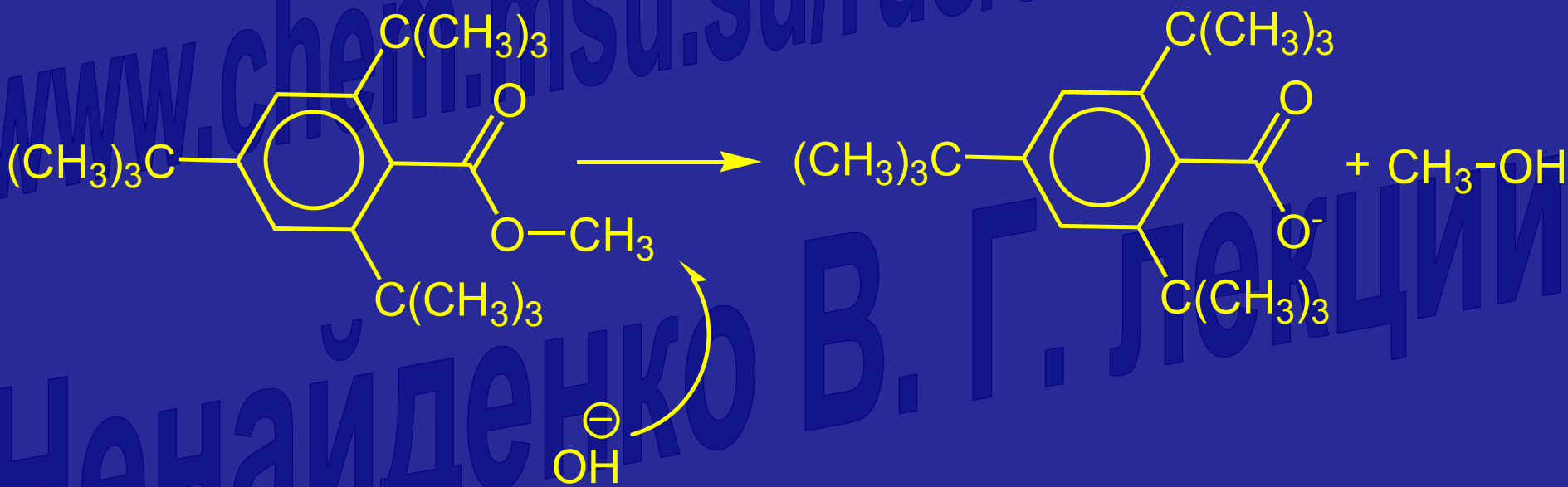
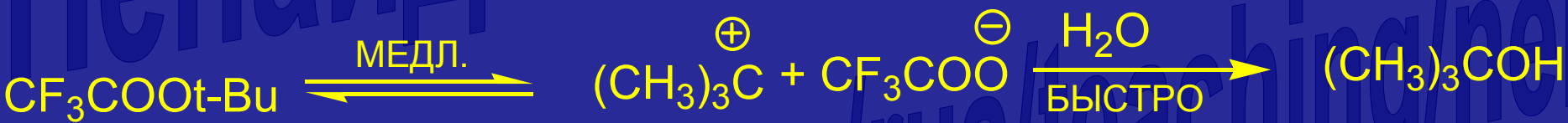
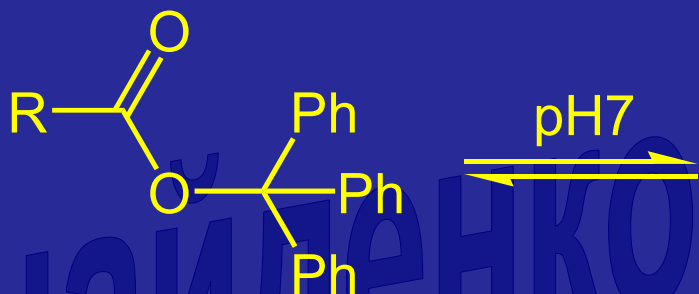
Гидролиз сложных эфиров может происходить по различным механизмам



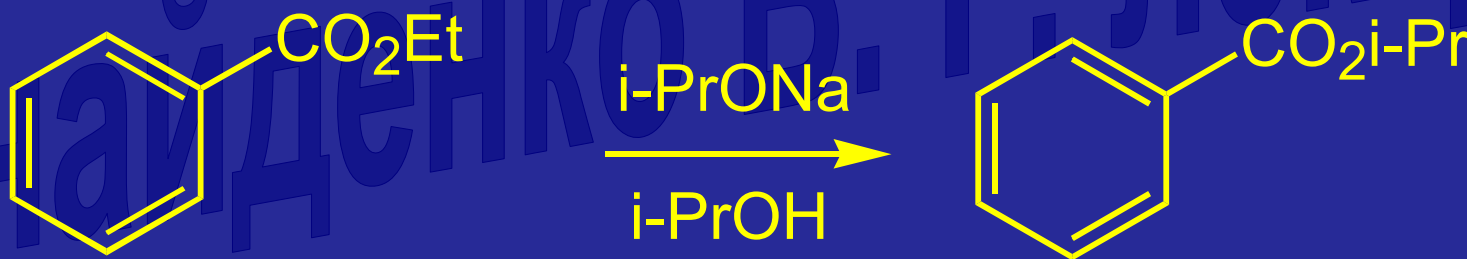
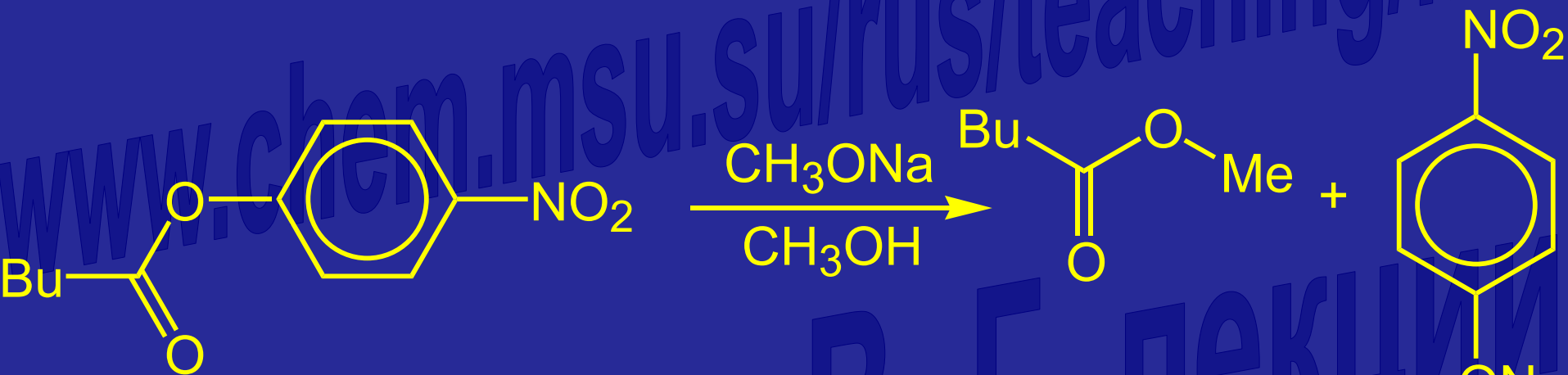
разрыв связи O-ацил



разрыв связи O-алкил

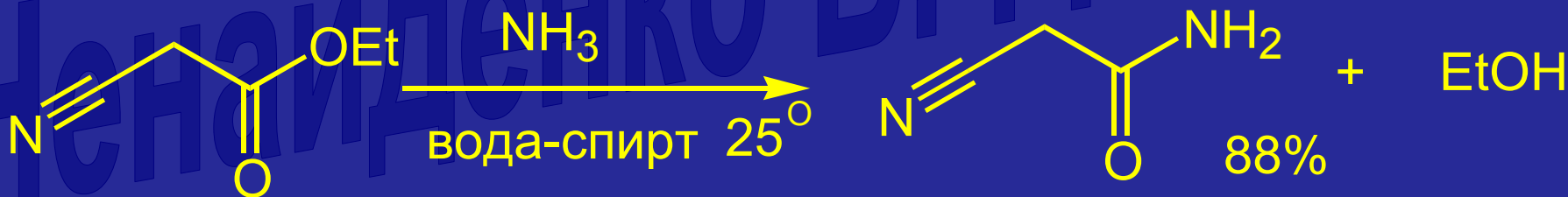
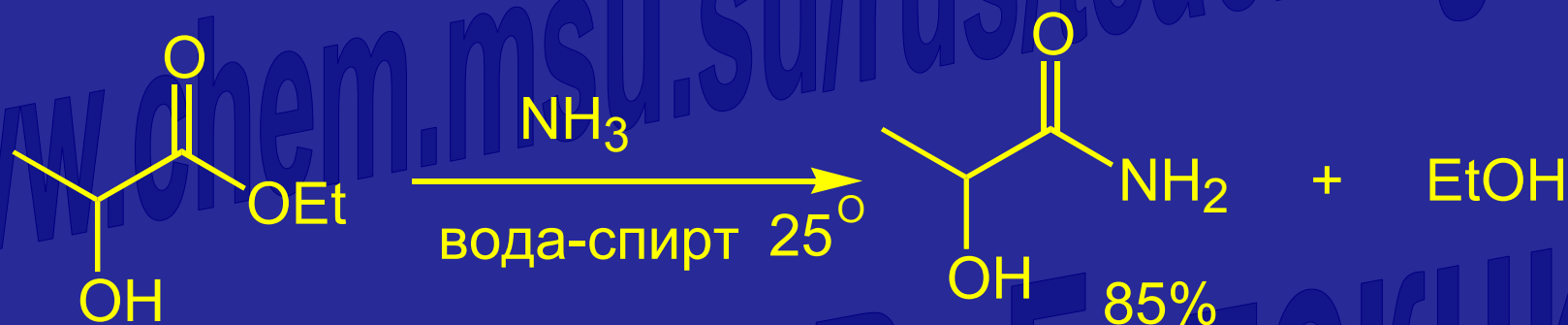
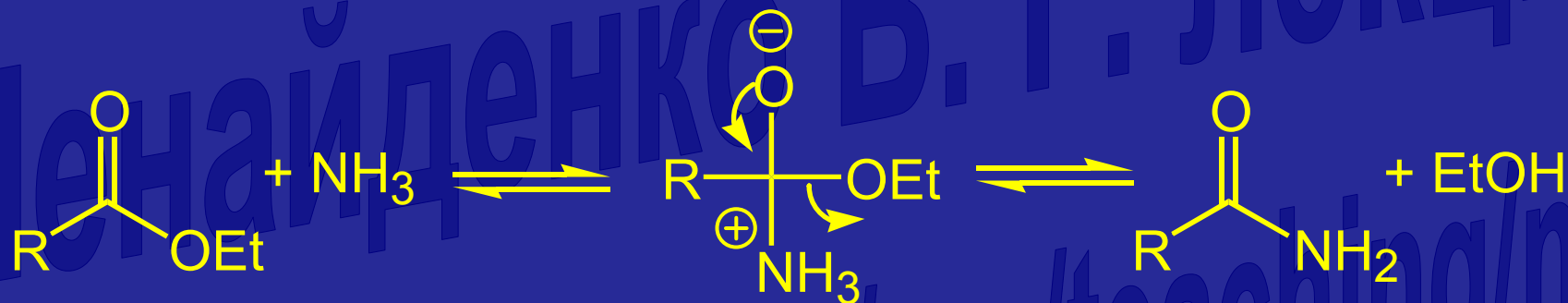


Реакция переэтерификации

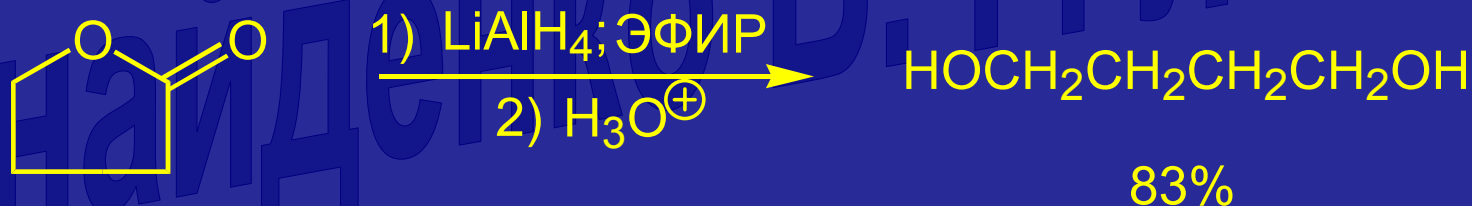
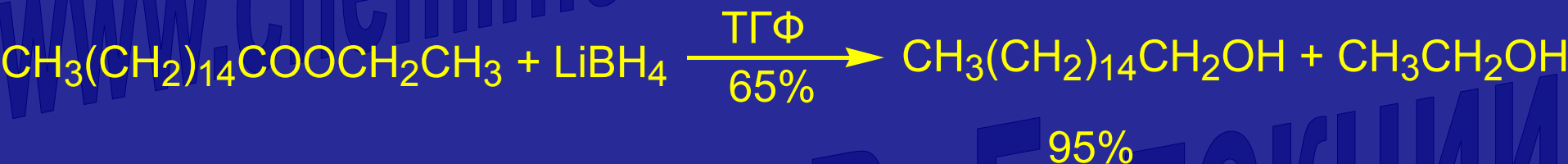


Аммонолиз сложных эфиров

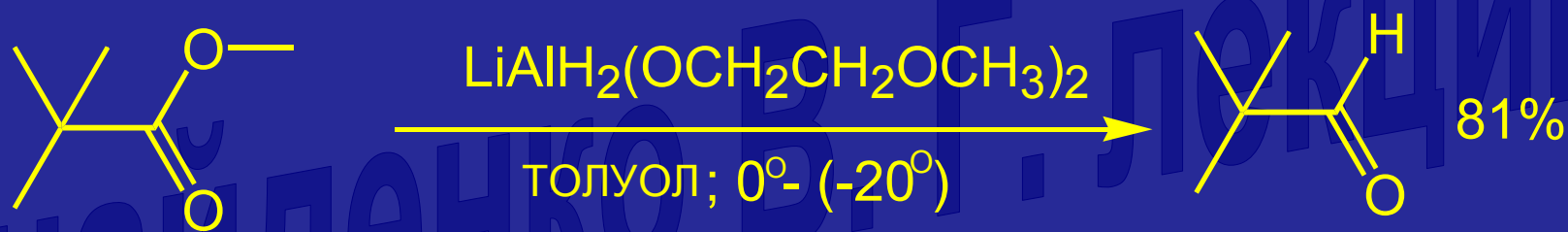
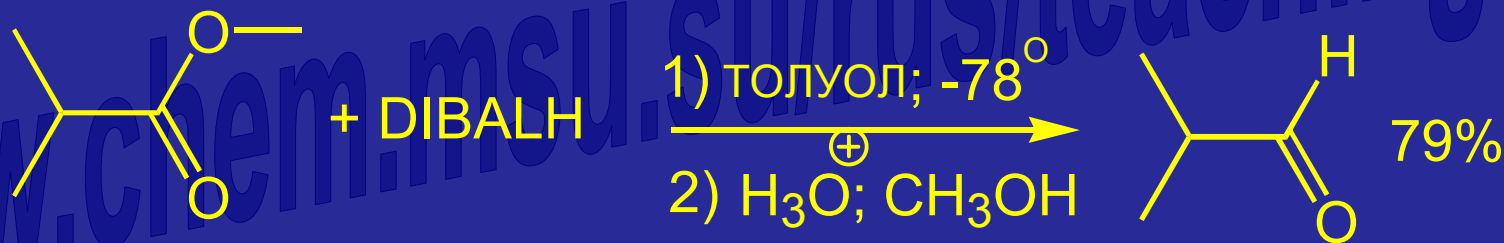
с другими аминами реакция идет в очень жестких условиях



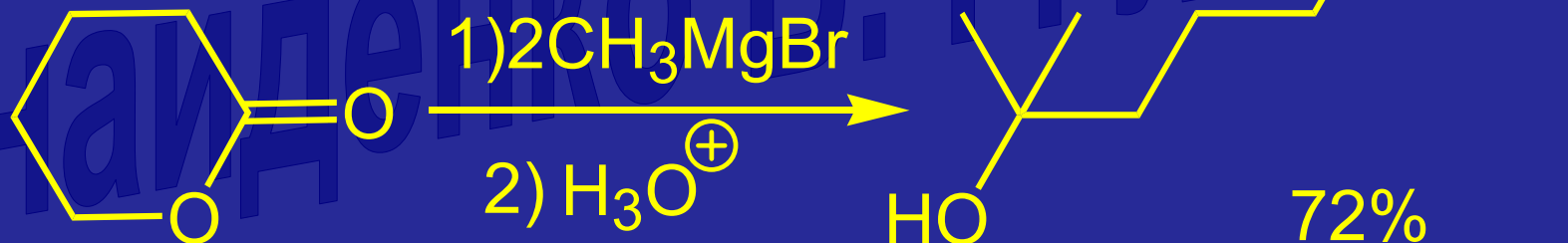
Восстановление сложных эфиров до спиртов



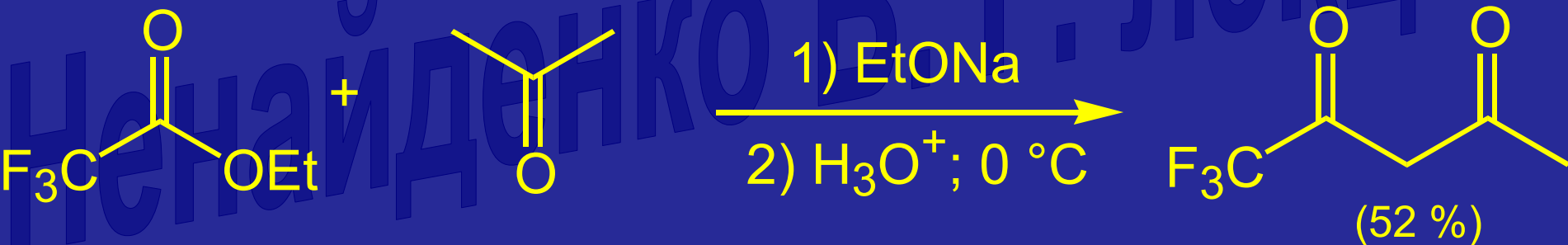
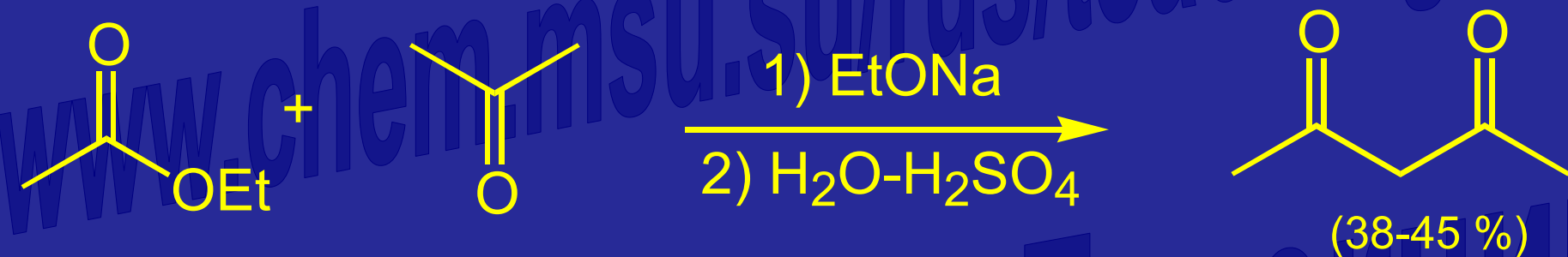
Восстановление сложных эфиров до альдегидов

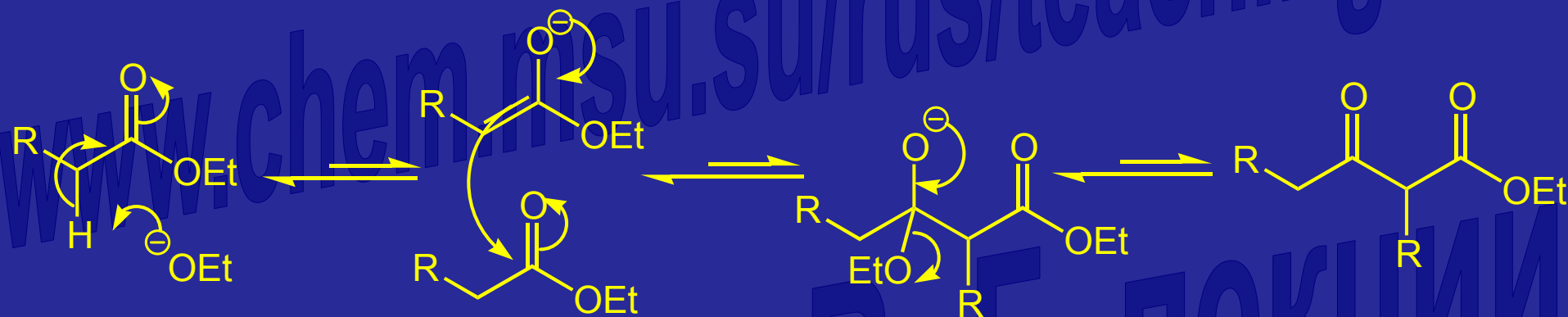
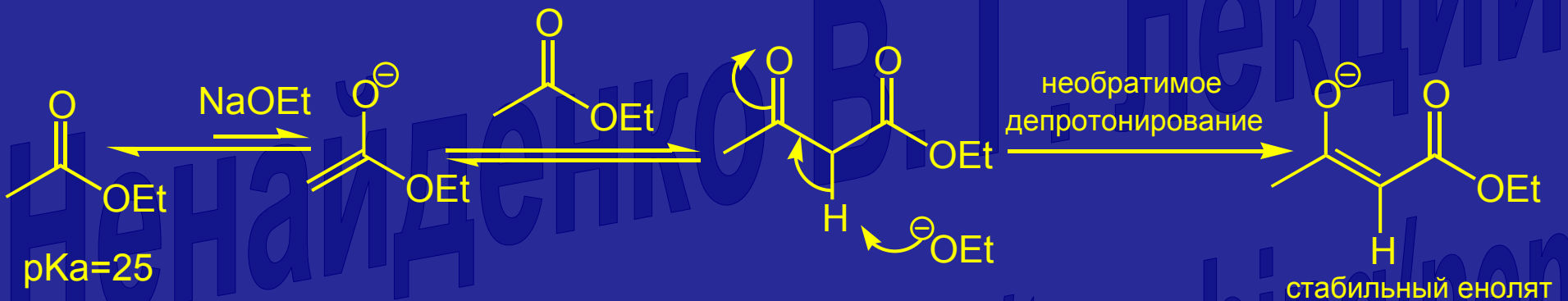


Получение третичных спиртов

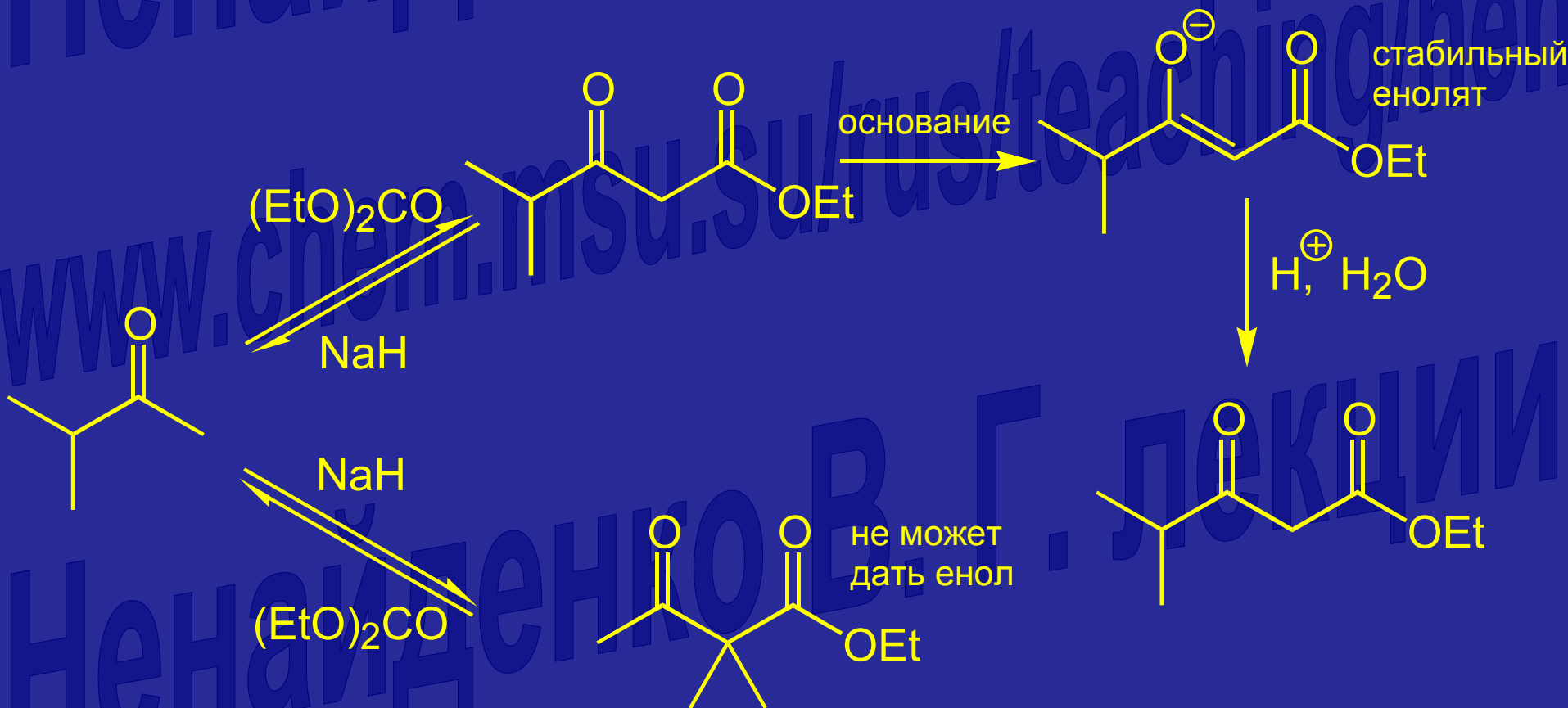
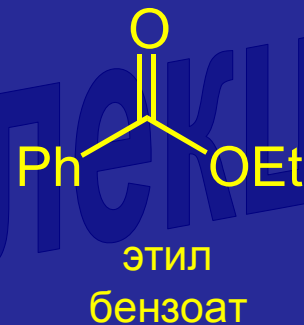
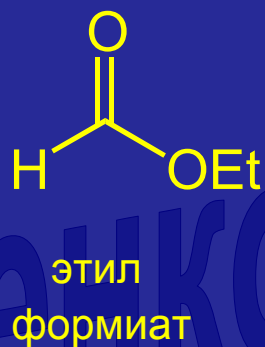
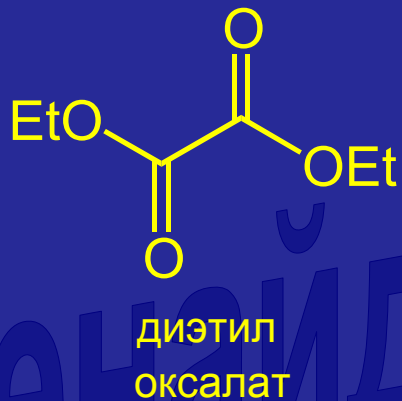


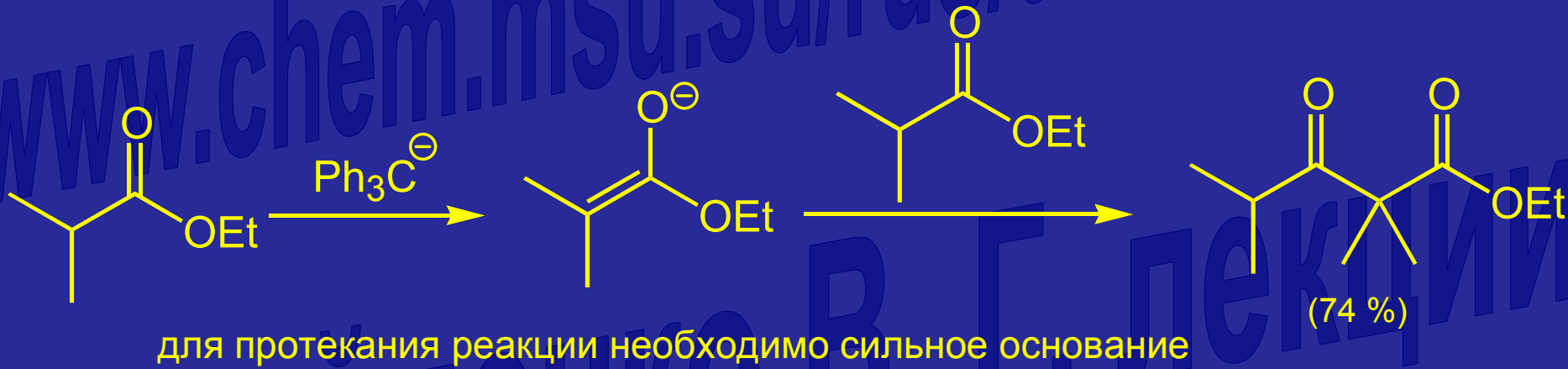
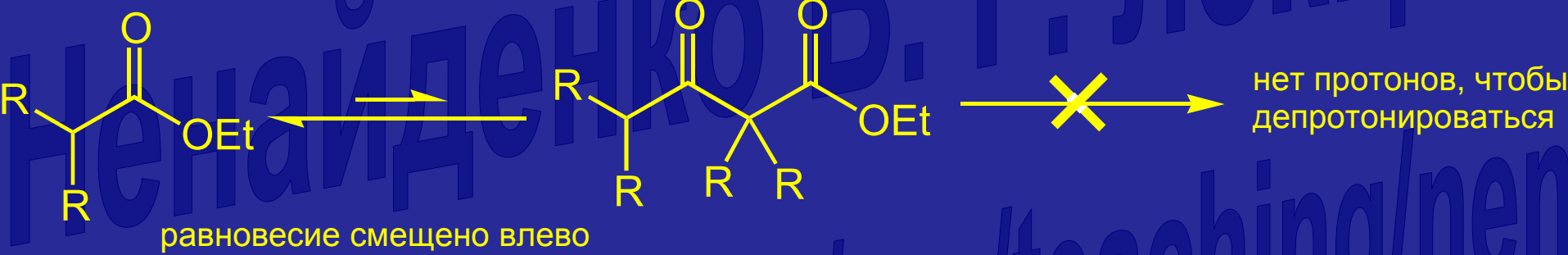
Конденсация Кляйзена

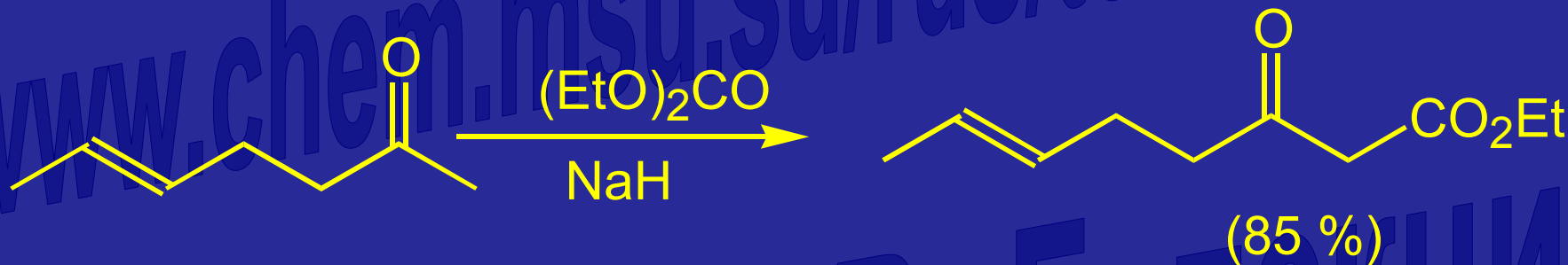


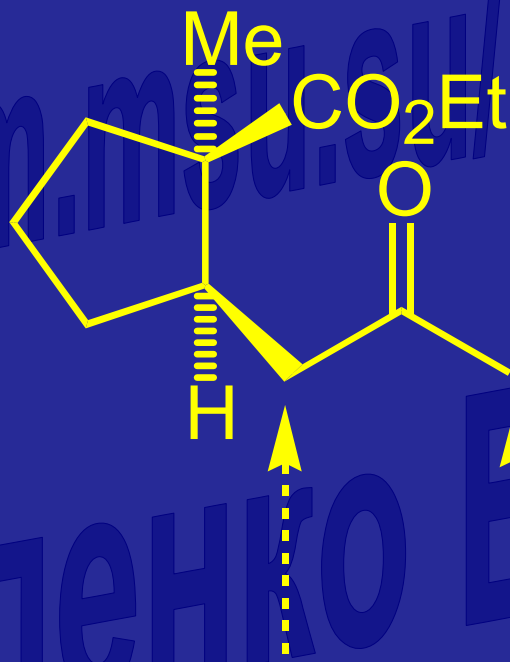


все стадии равновесия сдвинуты влево, только за счет депротонирования кетоэфира реакция происходит







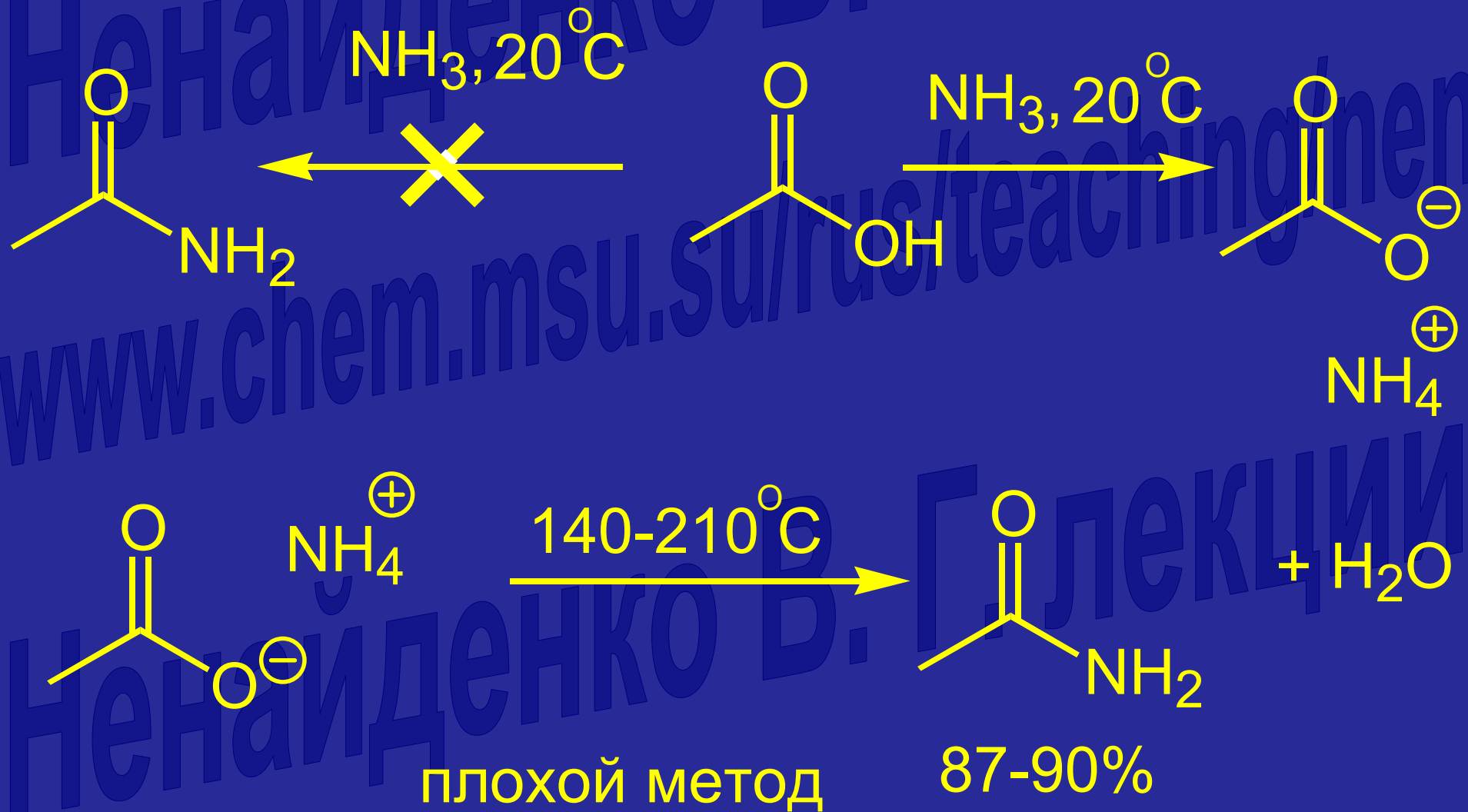


(82 %)

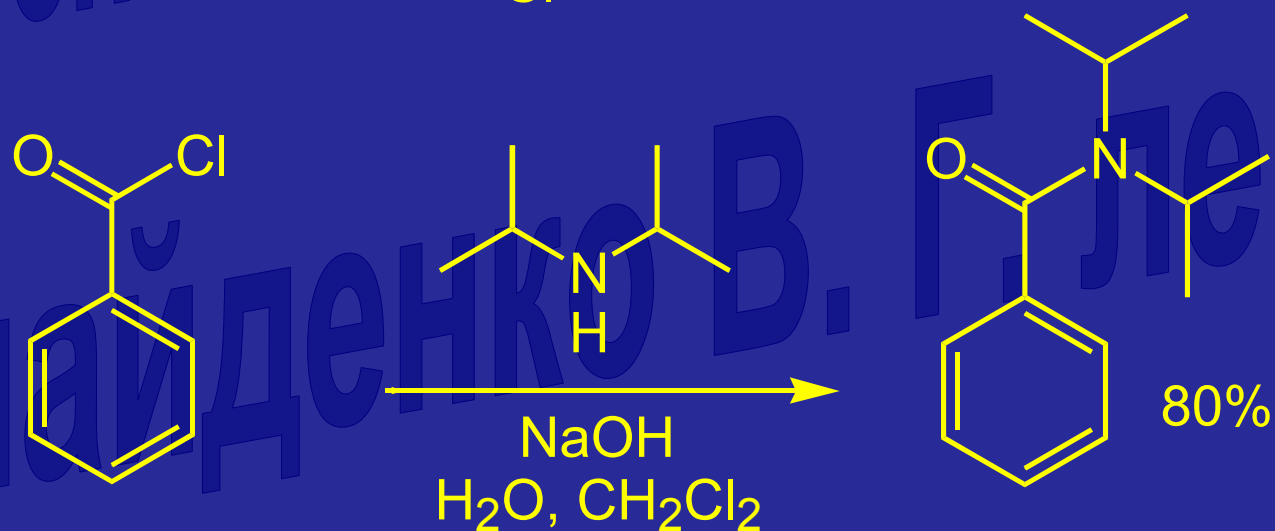
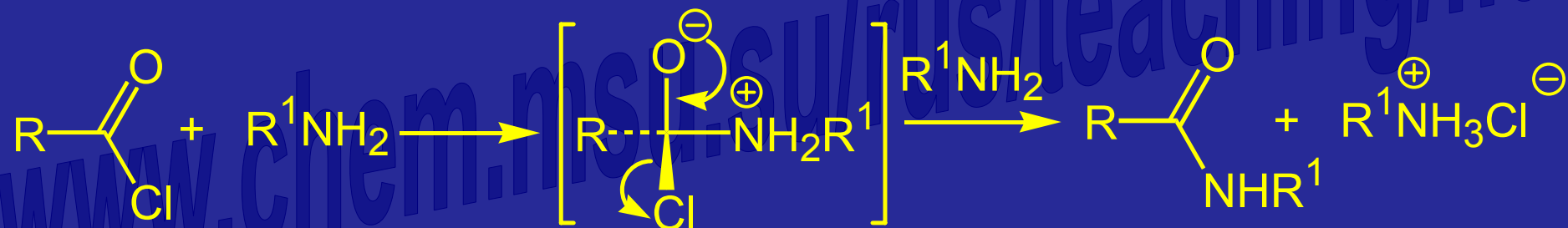
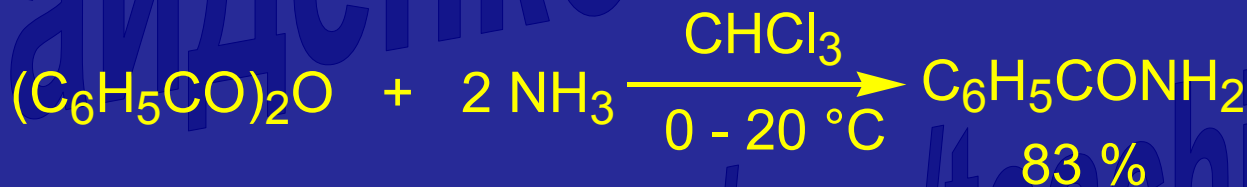
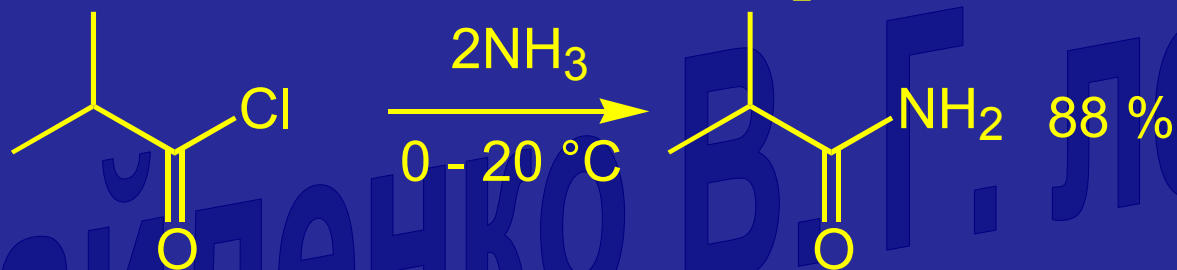
могут образоваться
два енолят аниона

Синтез амидов

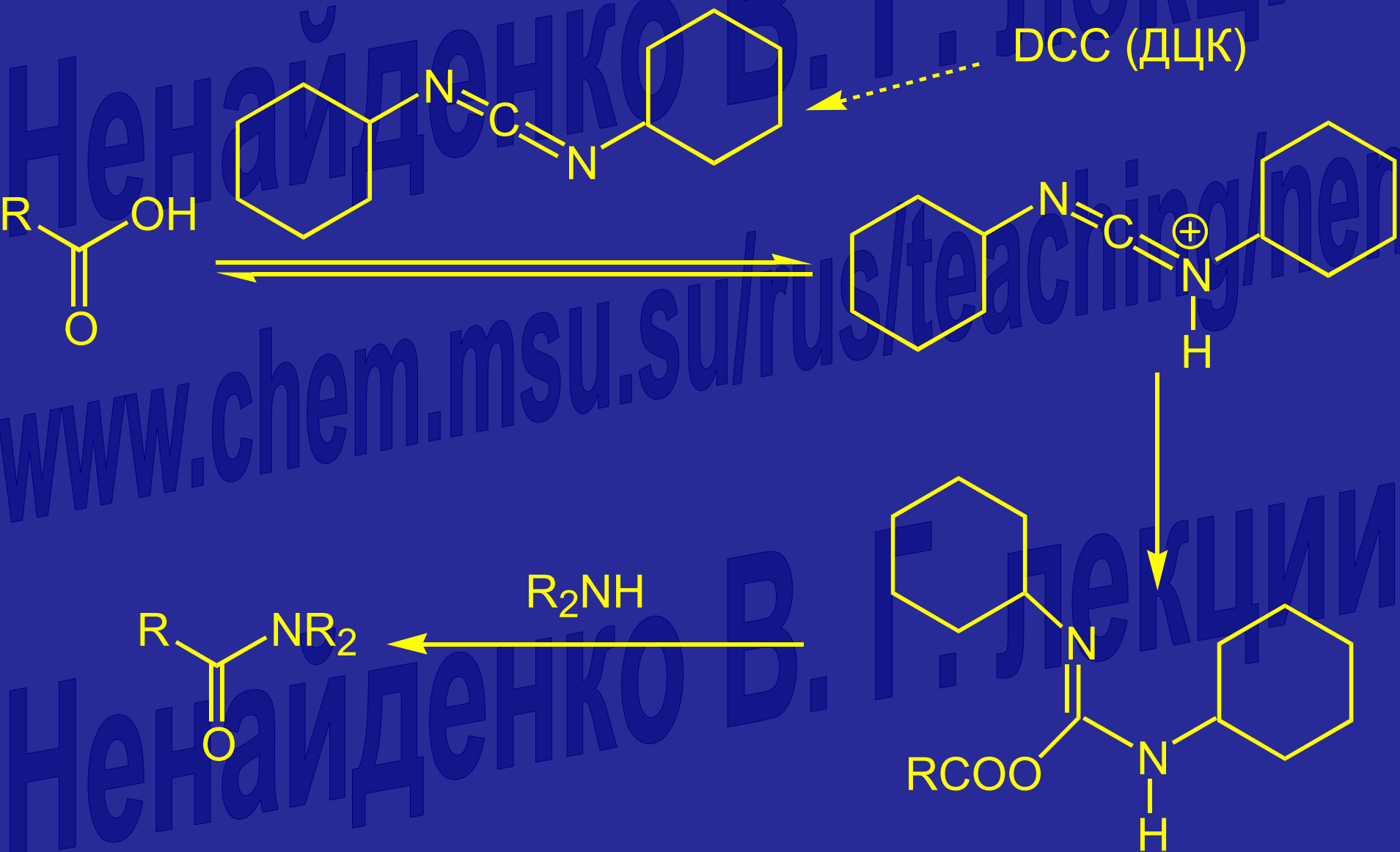
Пиролиз солей аммония

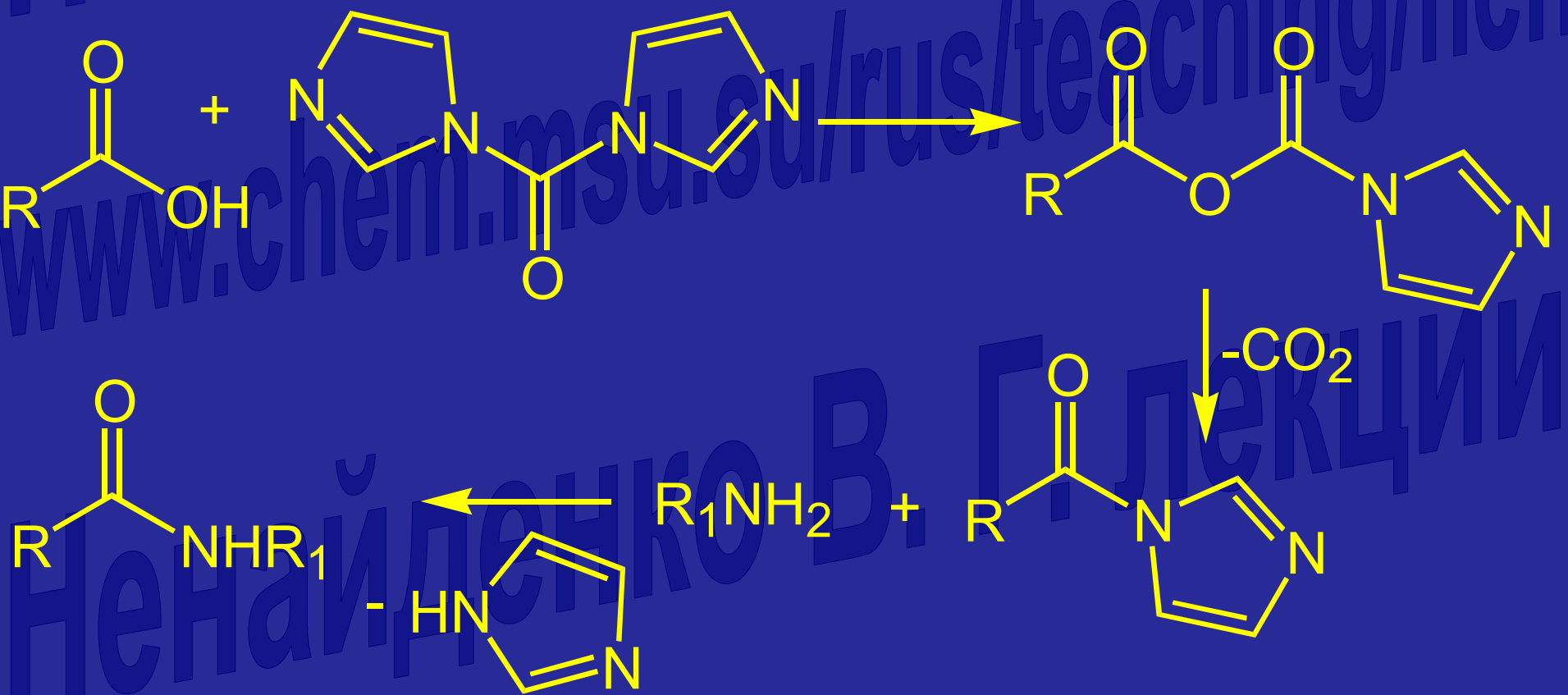
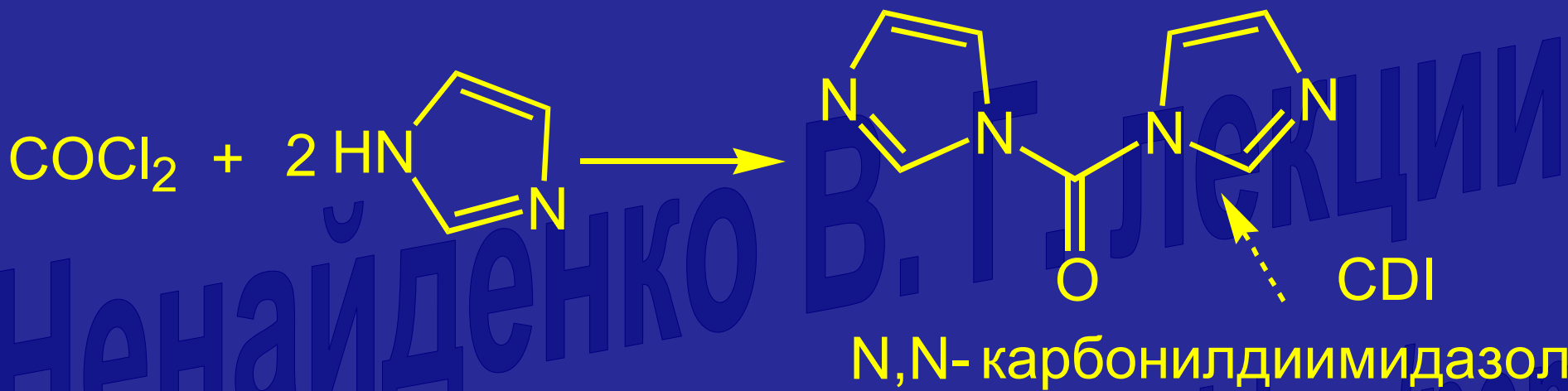


Реакция аминов с галогенангидридами и ангидридами

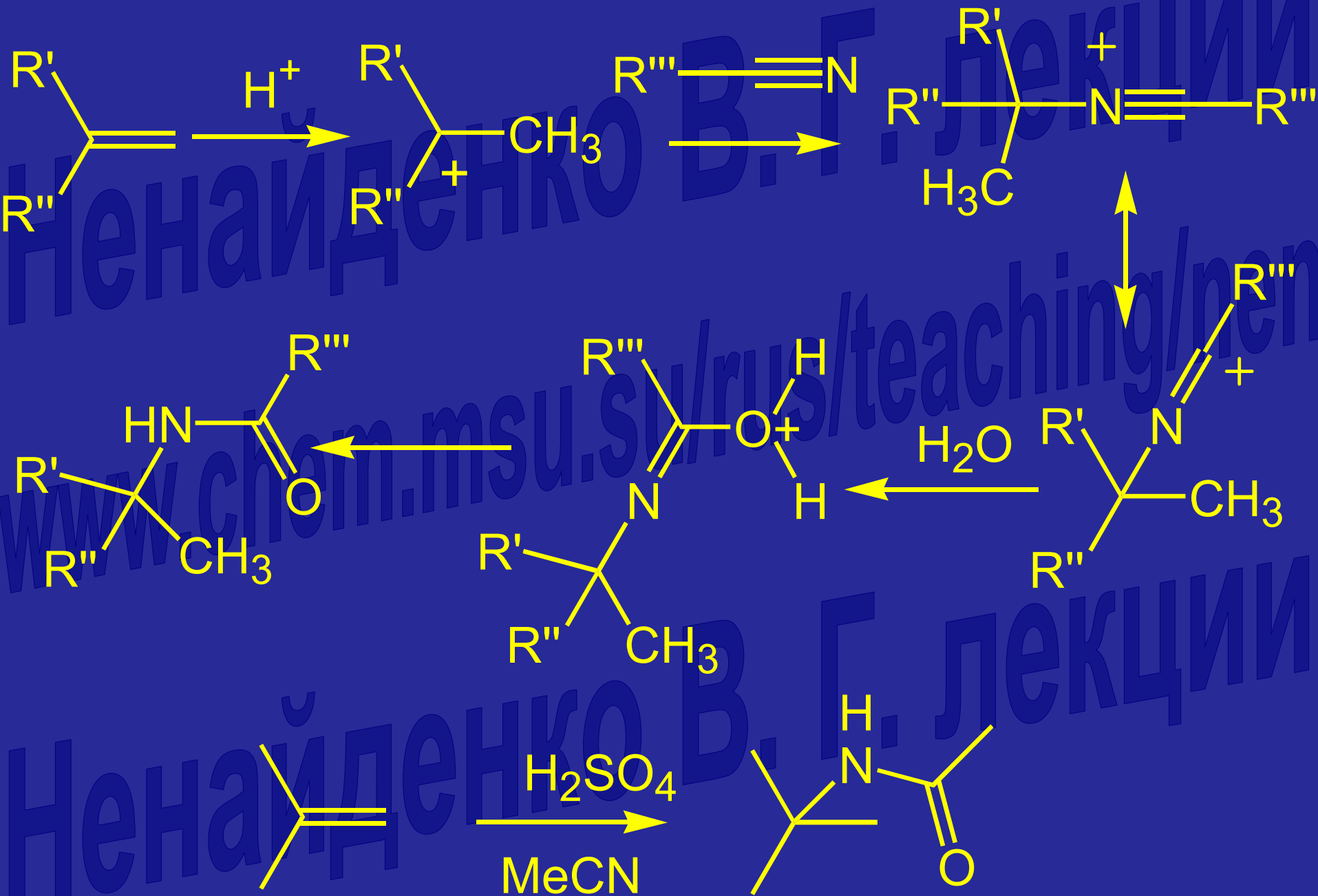


Активация карбоновых кислот ДЦК

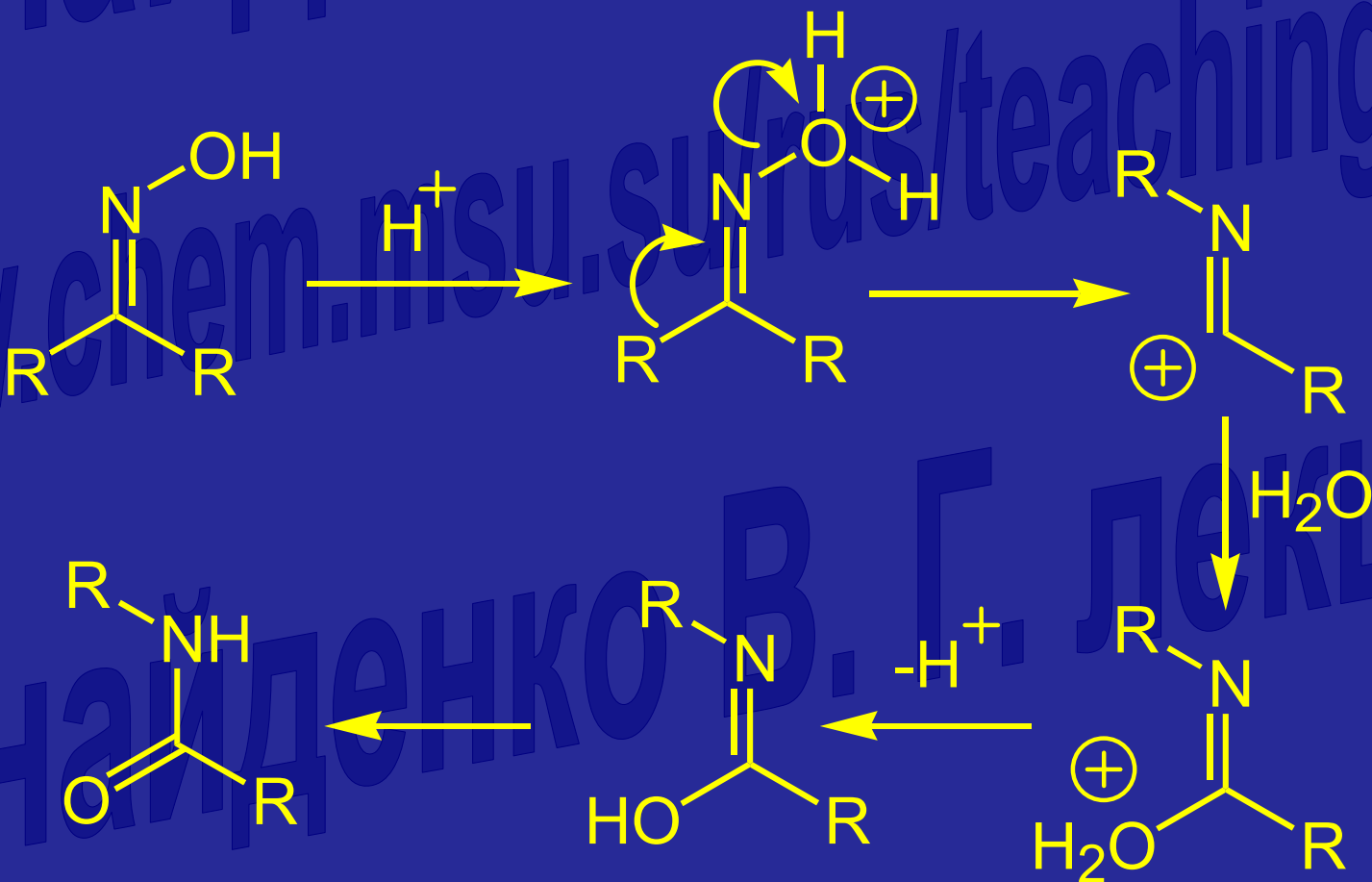
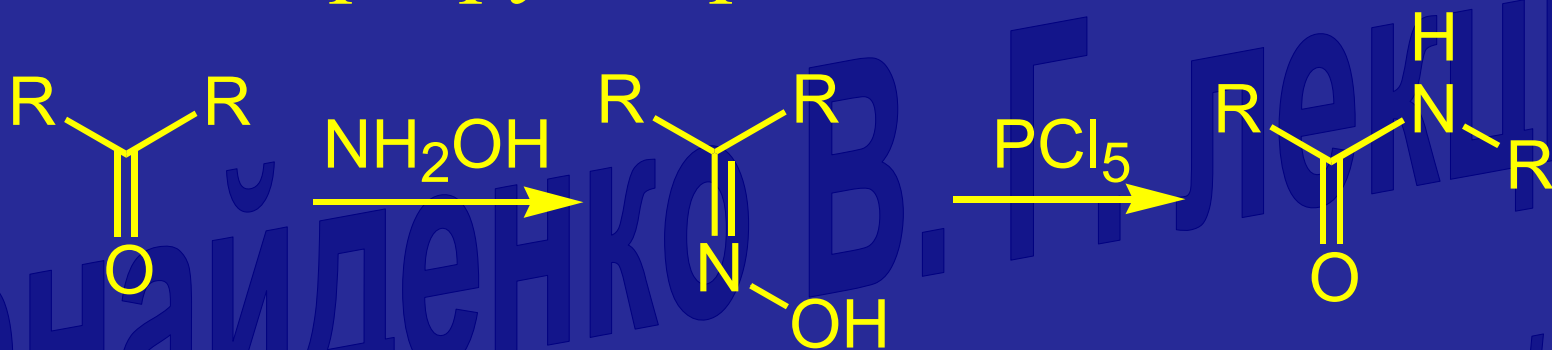




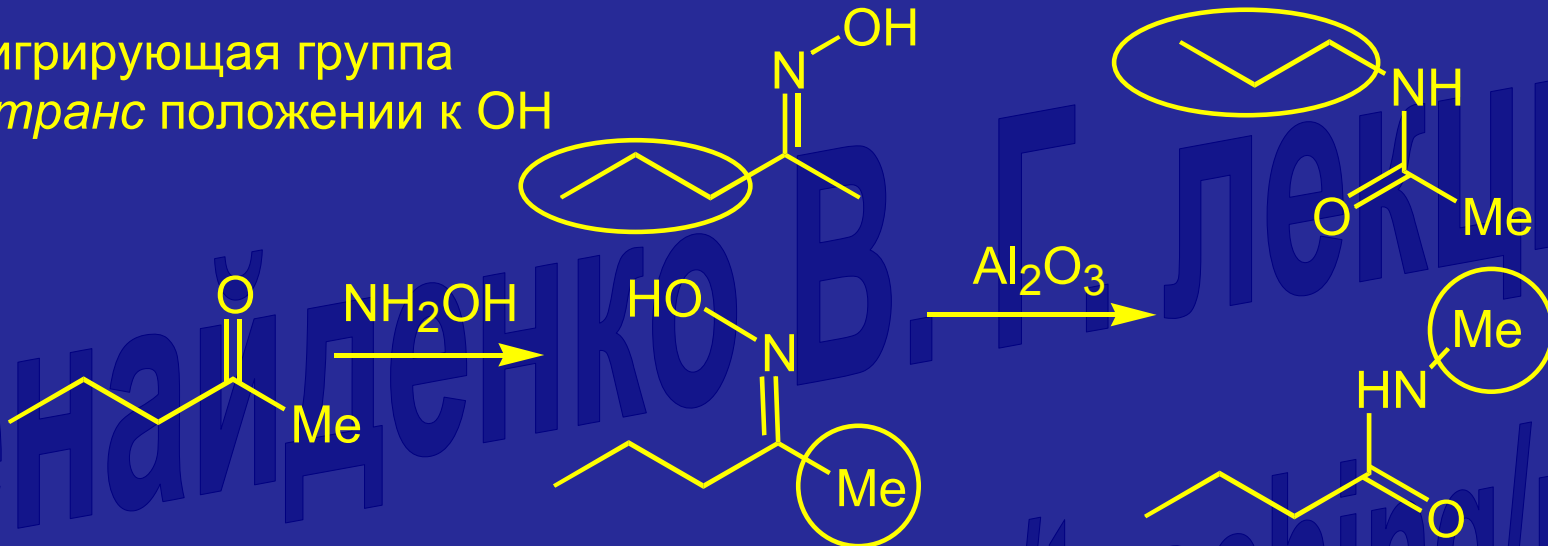
Реакция Риттера



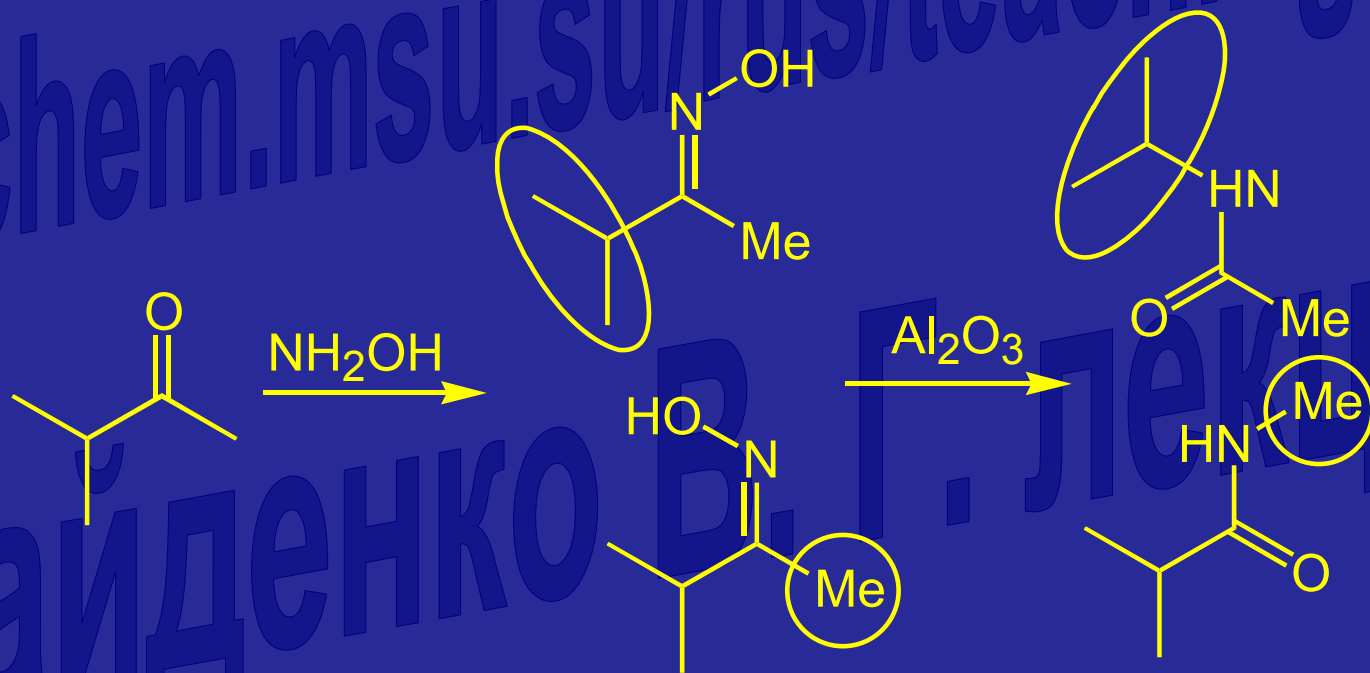
Перегруппировка Бекмана



мигрирующая группа
в *транс* положении к OH

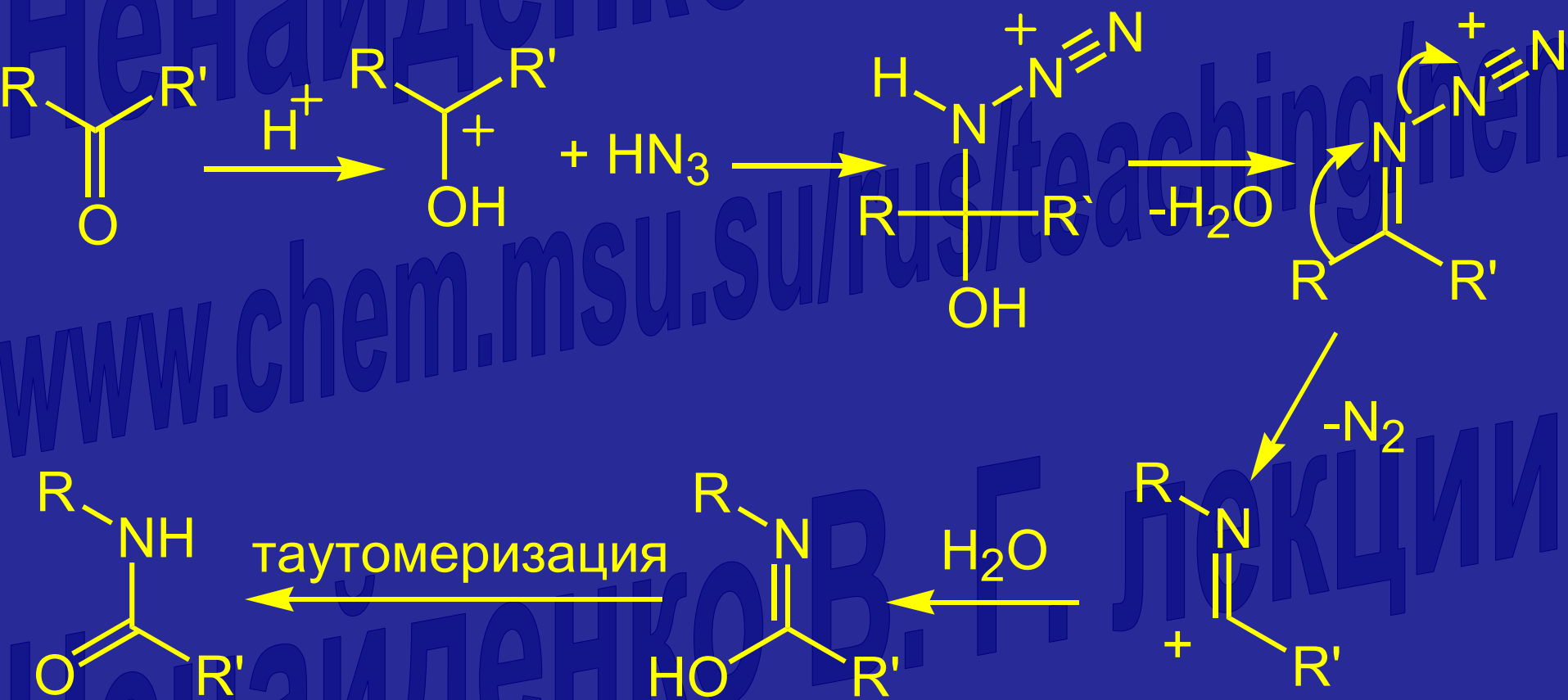


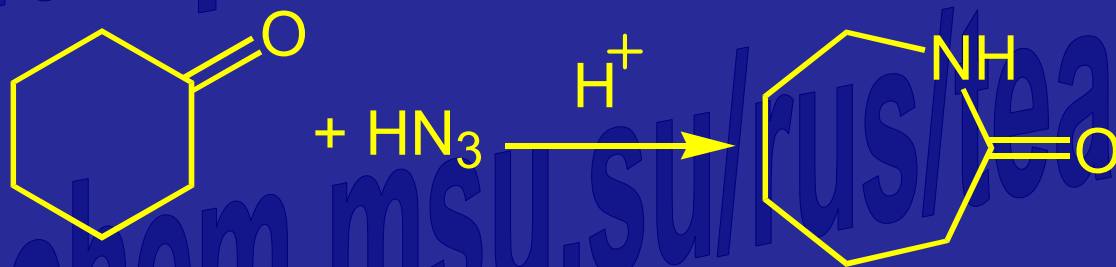
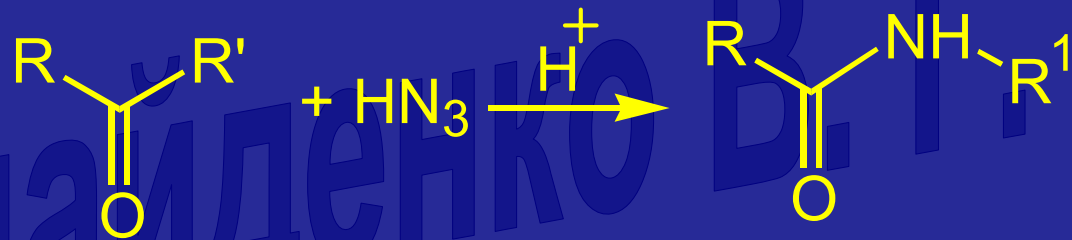
75:25 соотношение изомеров 73:27



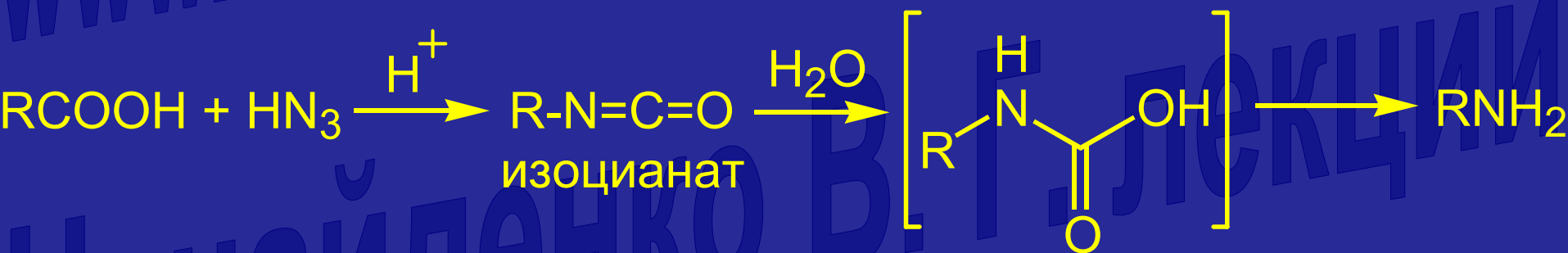
84:16 соотношение изомеров 88:12

Реакция Шмидта

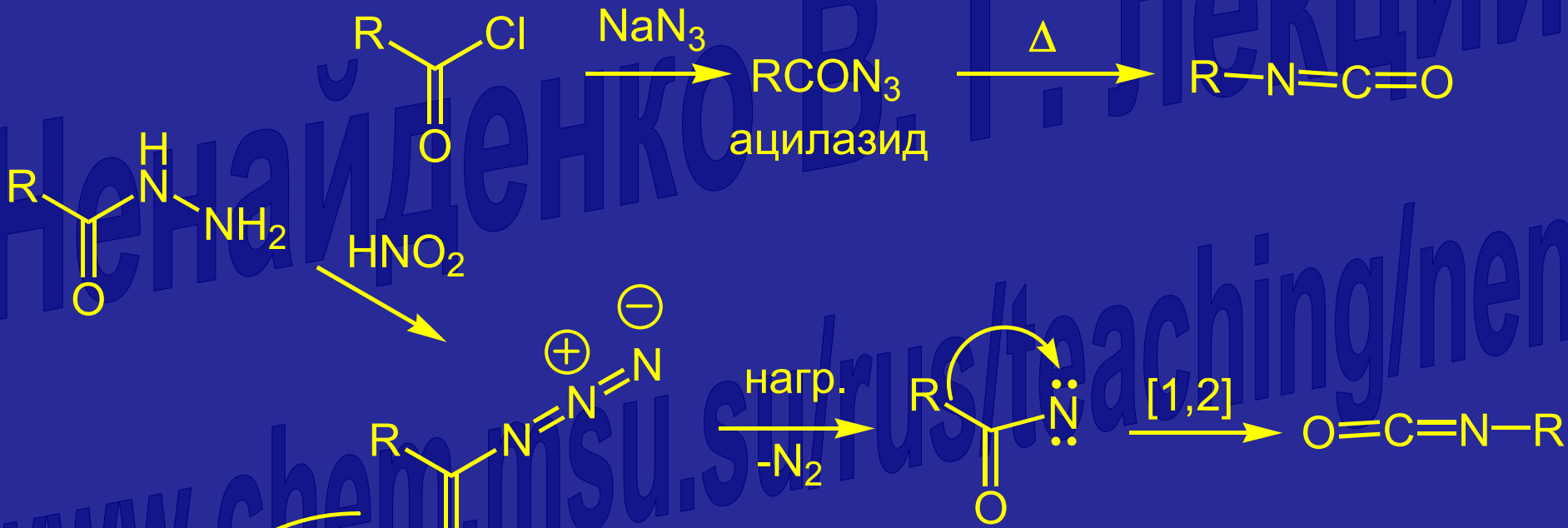




КАПРОЛАКТАМ



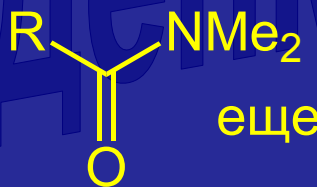
Перегруппировка Курциуса



ацилнитрен перегруппировывается в изоцианат

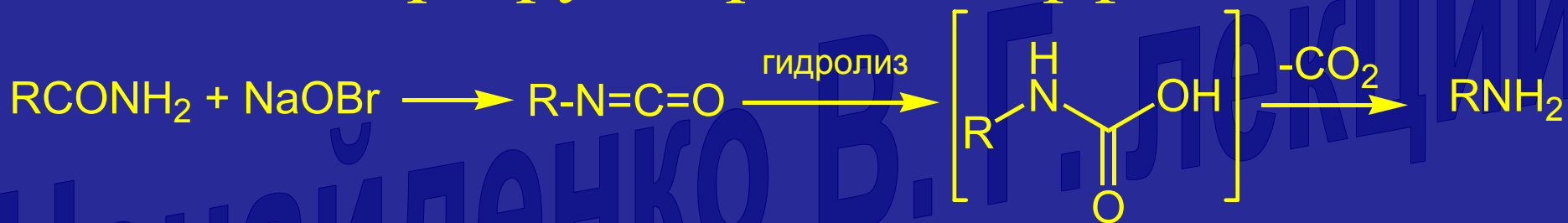
ацилазиды активные ацилирующие реагенты азидная группа - хорошо замещается на нуклеофилы

Me_2NH

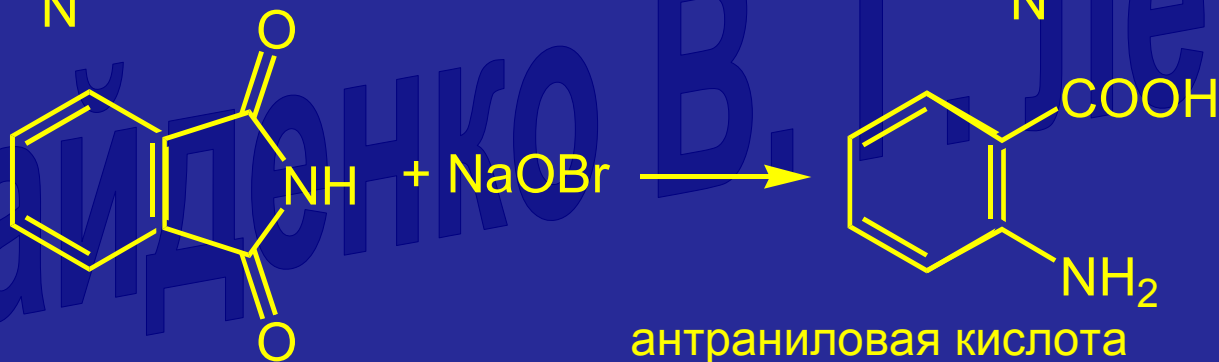
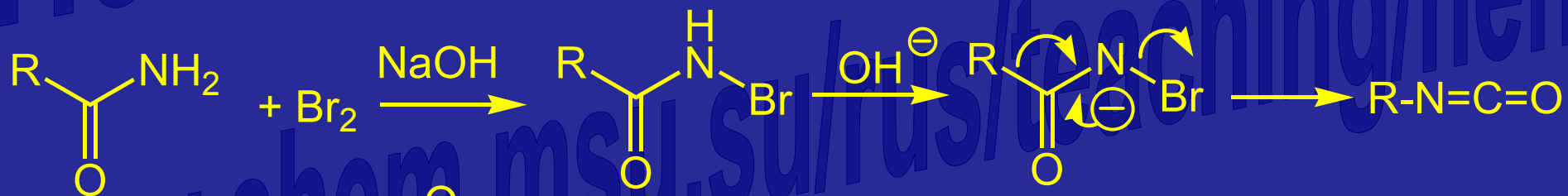


еще один метод получения амидов

Перегруппировка Гоффмана

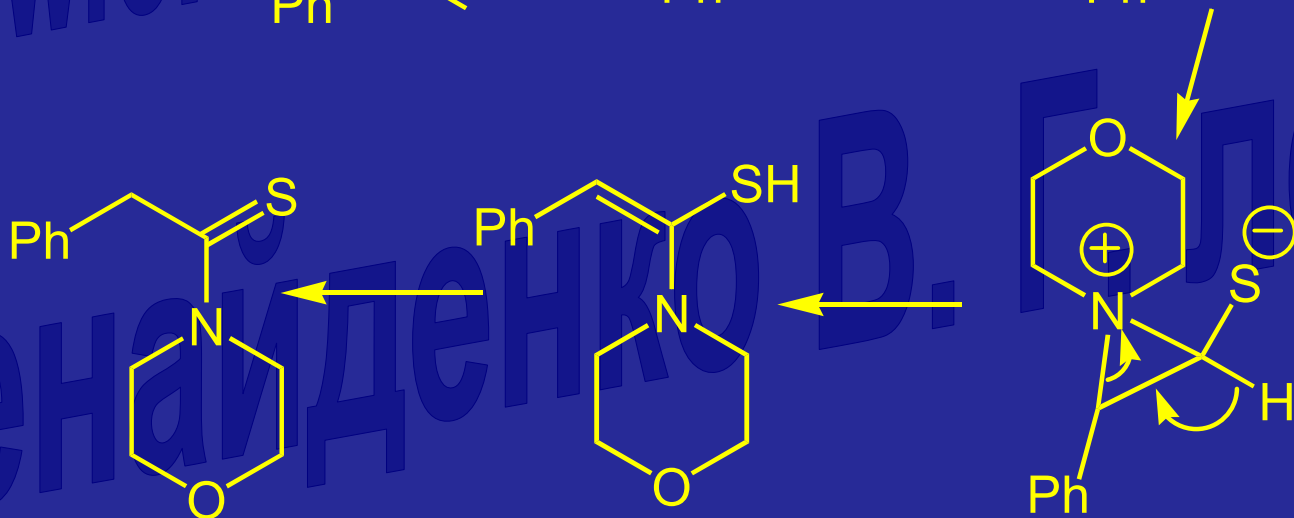
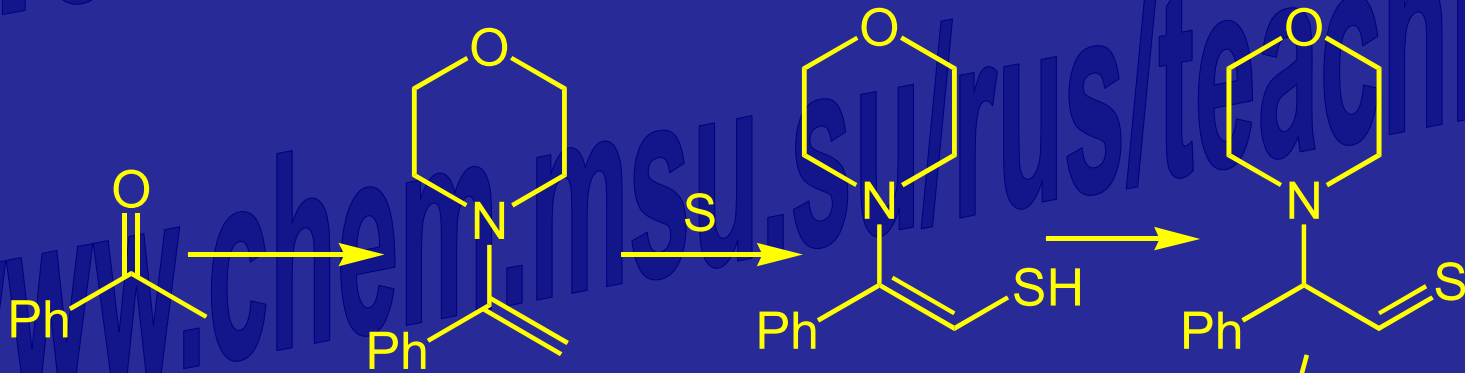
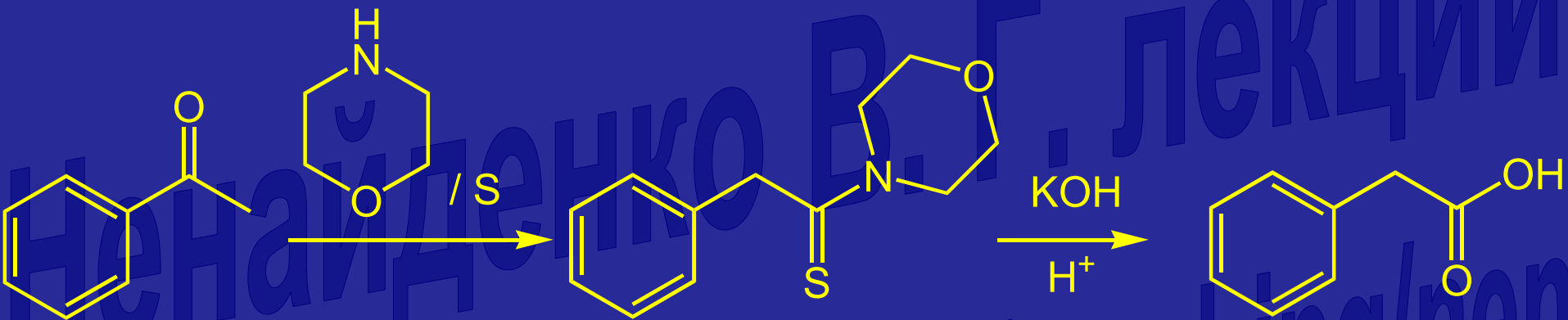


Замещённая карбаминовая кислота

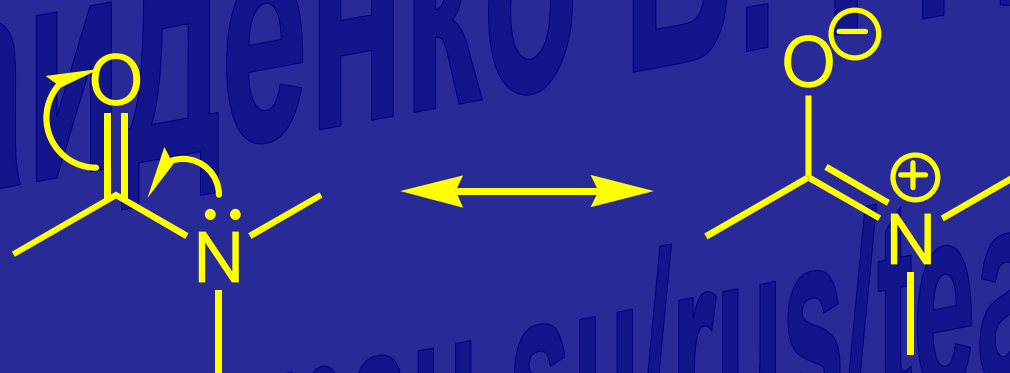


антраниловая кислота

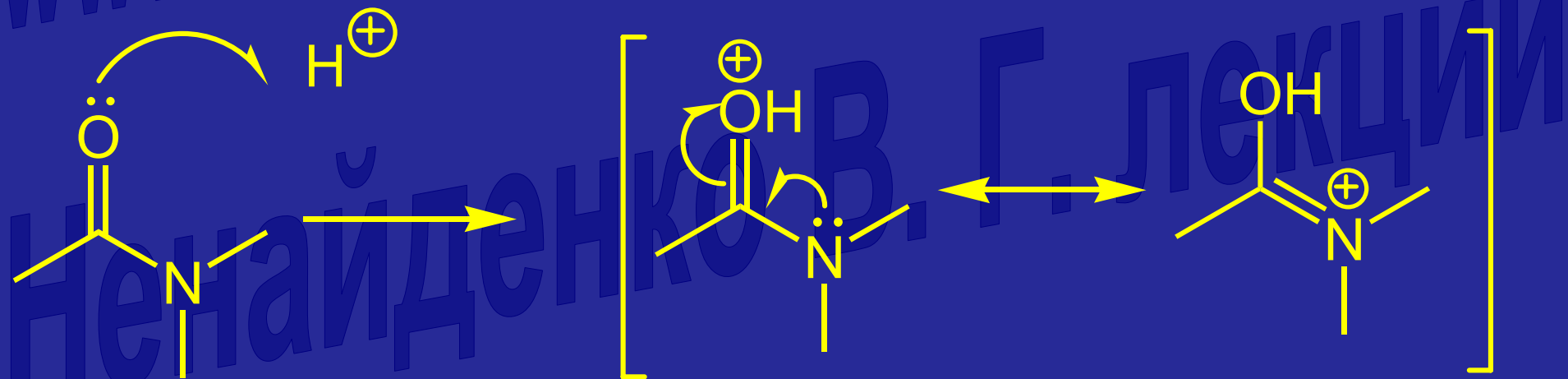
Реакция Вильгельмродта



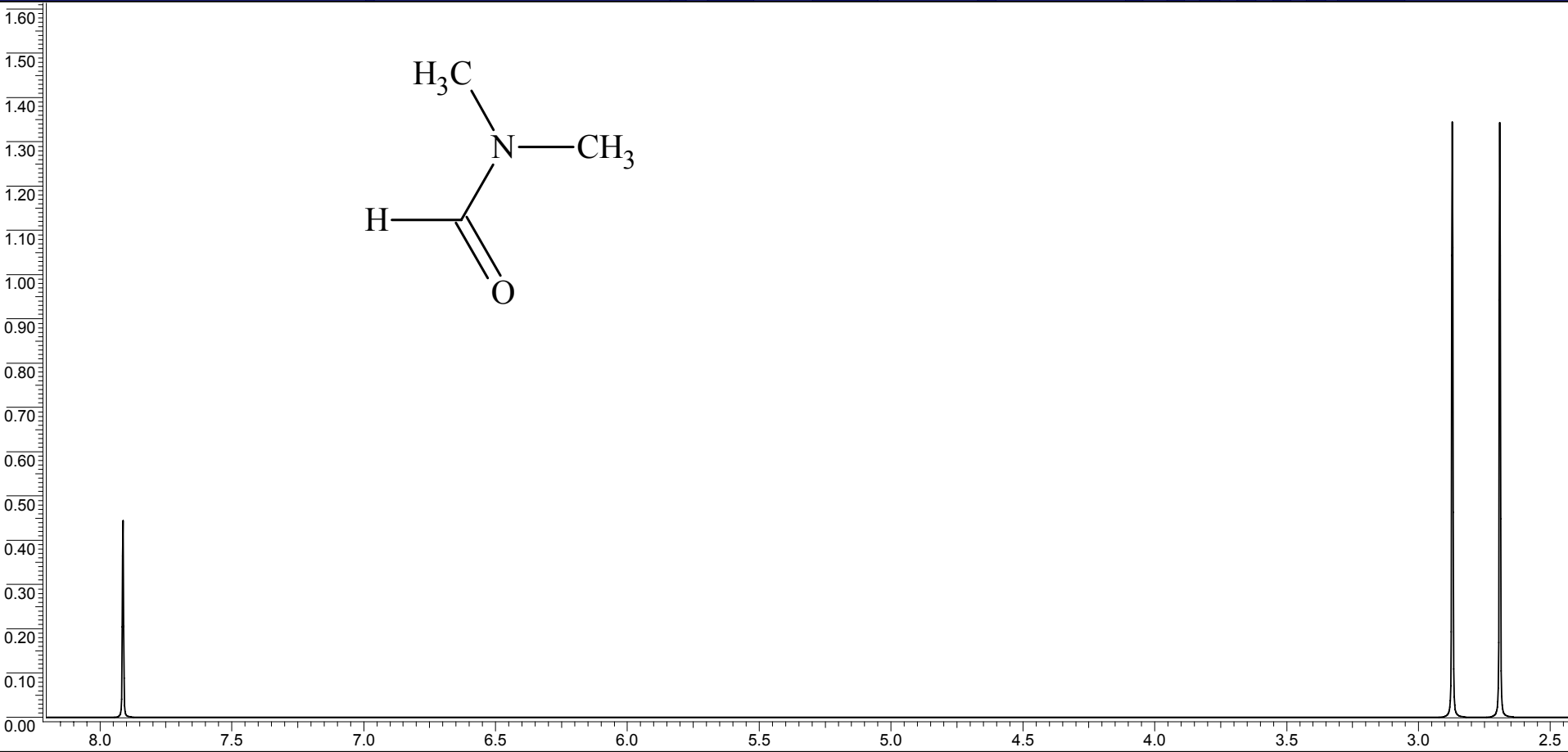
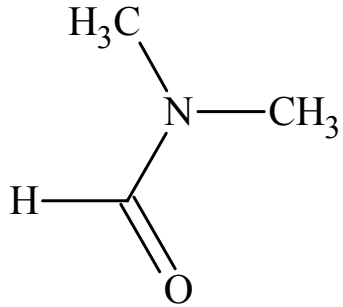
Электрофильность карбонильного атома углерода в амидах снижена



протонирование кислорода повышает электрофильность



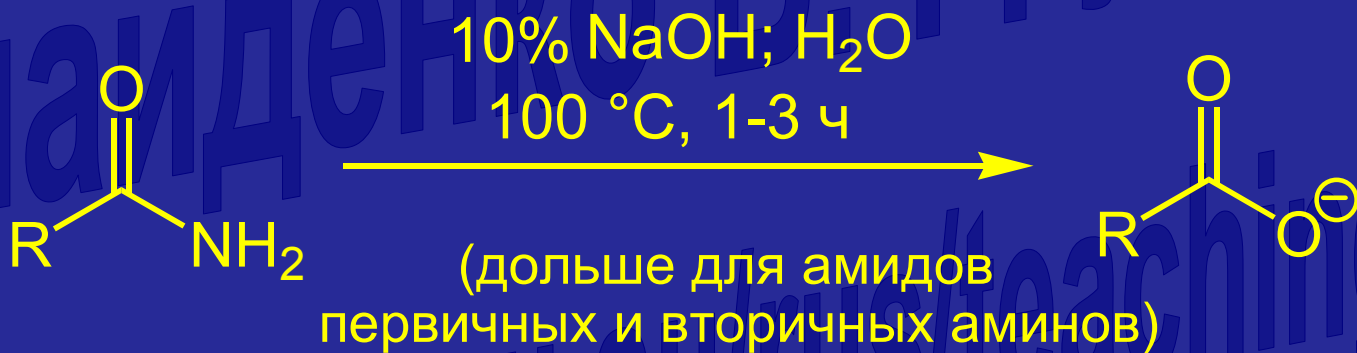
ПМР спектр диметилформаида



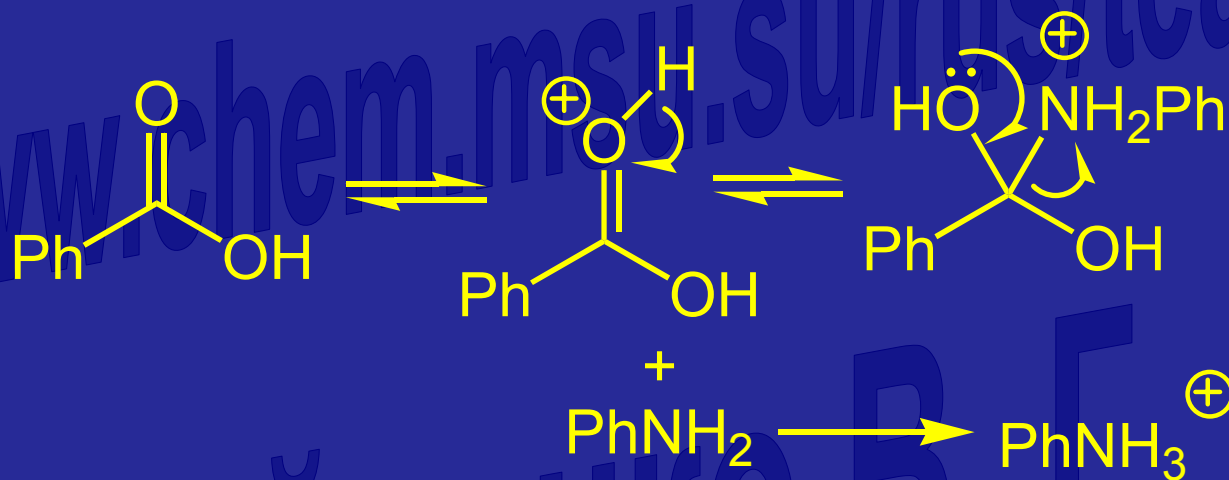
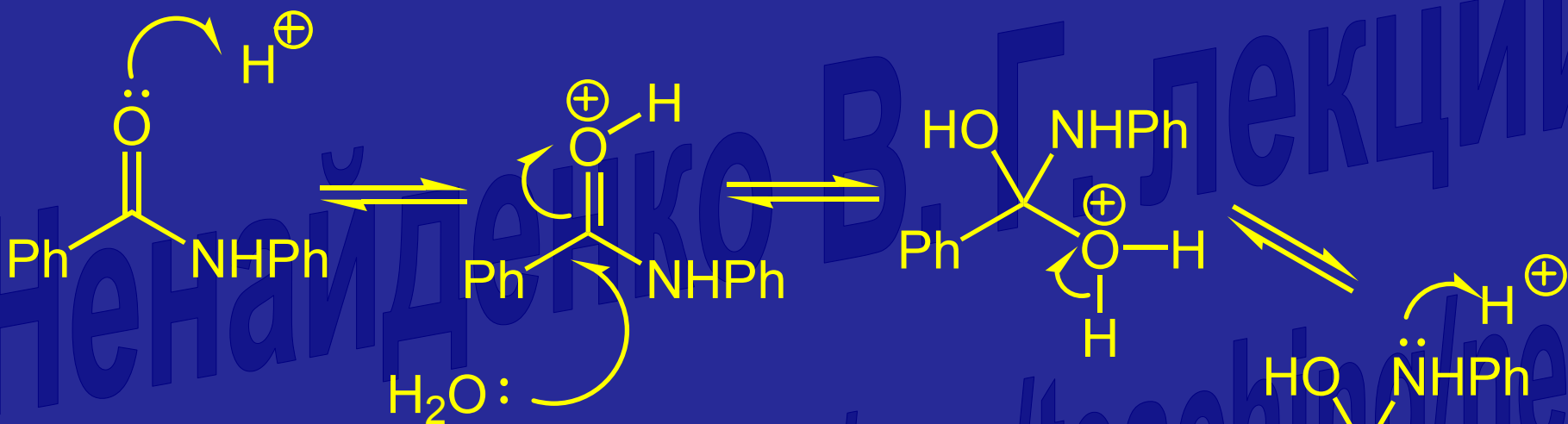
Ненаиденко В. П.

Амиды гидролизуются в кислых или основных условиях

Основной гидролиз



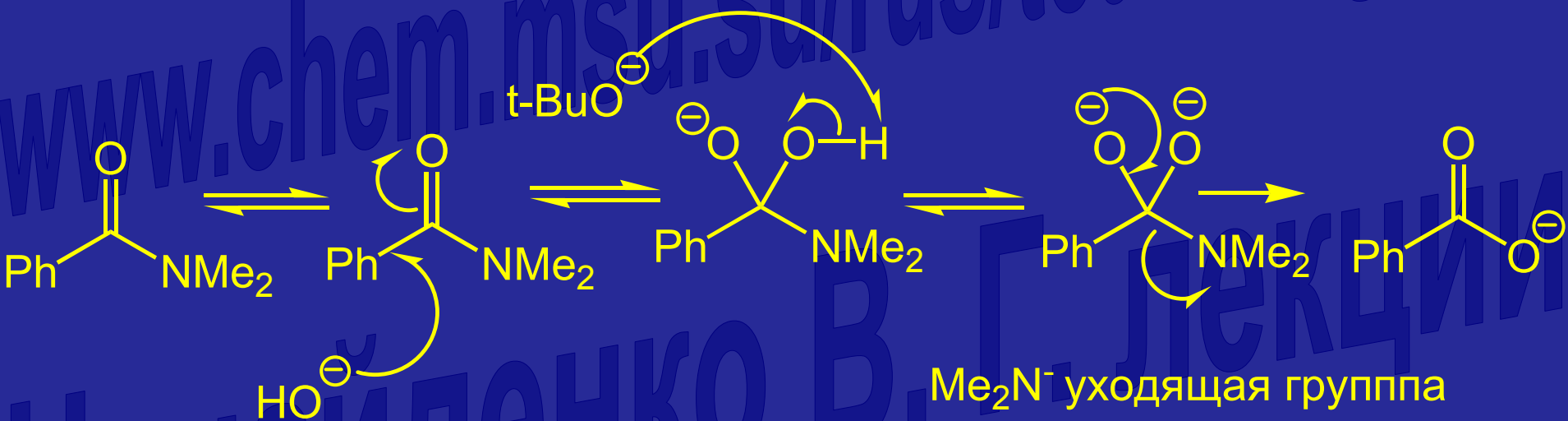
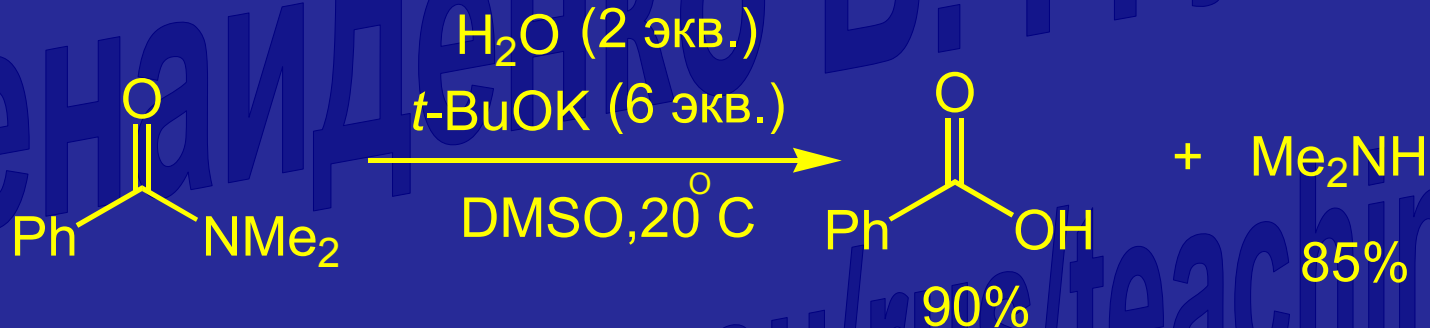
движущая сила: необратимое образование карбоксилата



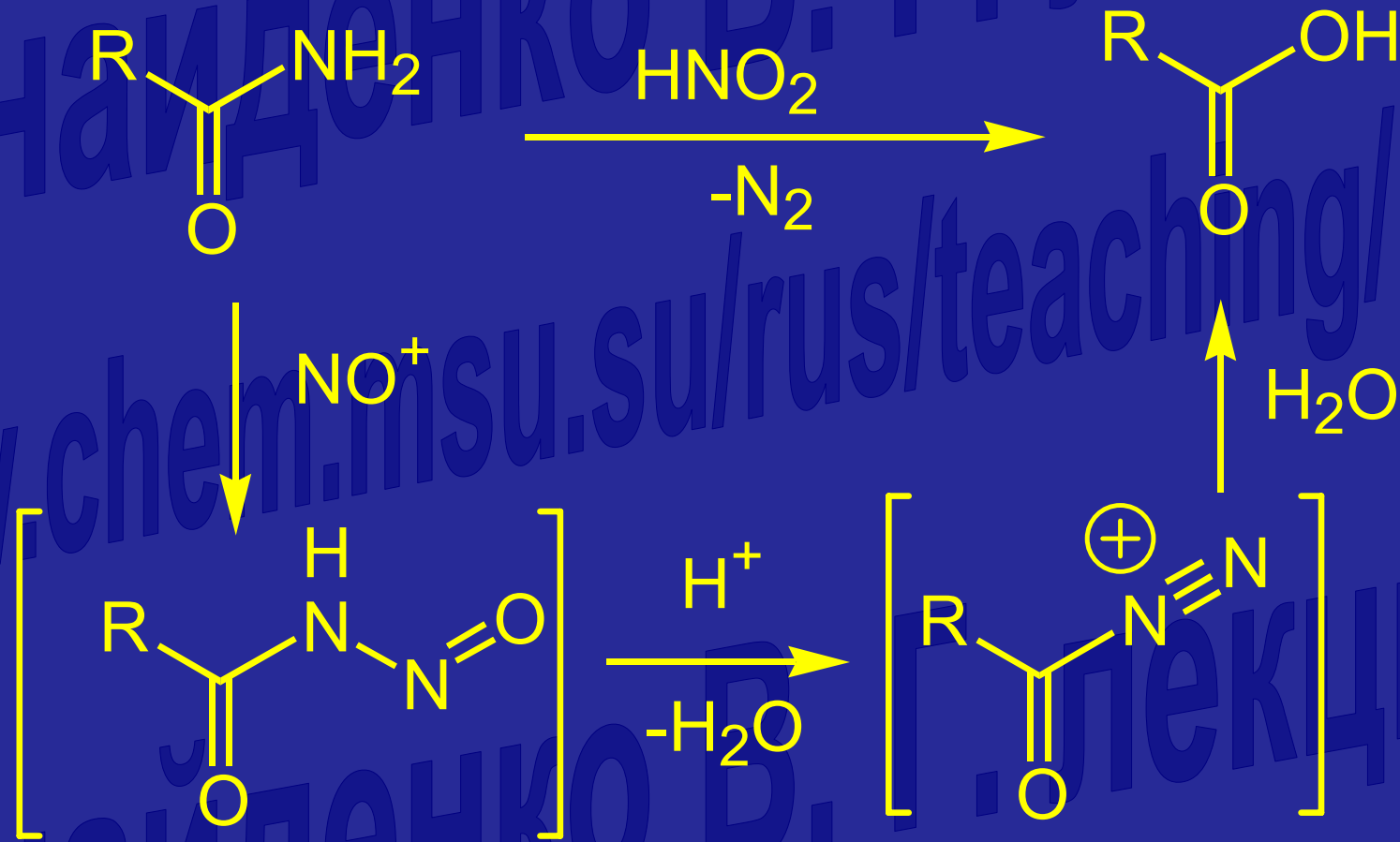
протонирование амина предотвращает обратную реакцию

гидролиз в 70% H_2SO_4 при 100 °C в течение 3 ч. даёт 70 % выход кислоты

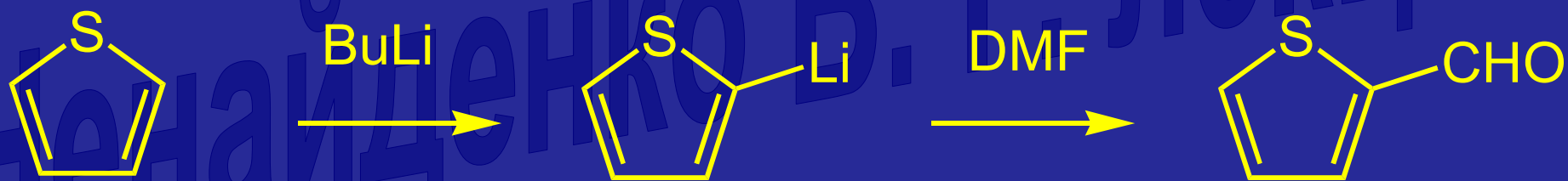
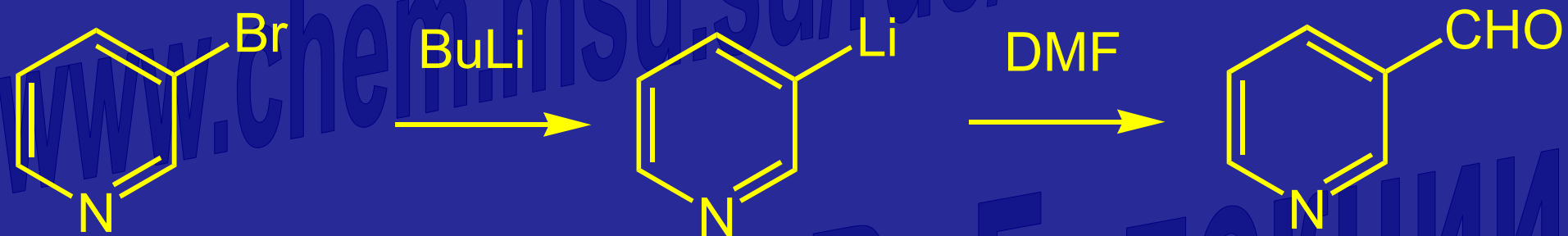
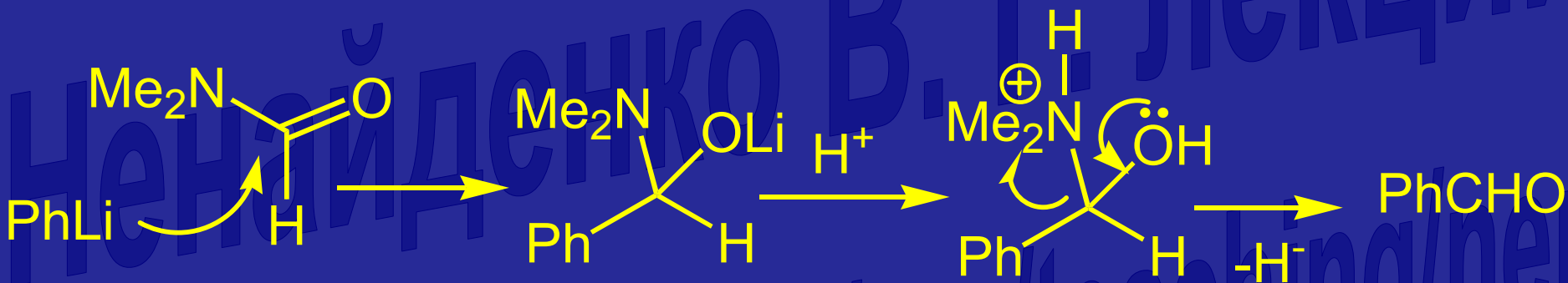
Гидролиз амидов с *t*-BuOK



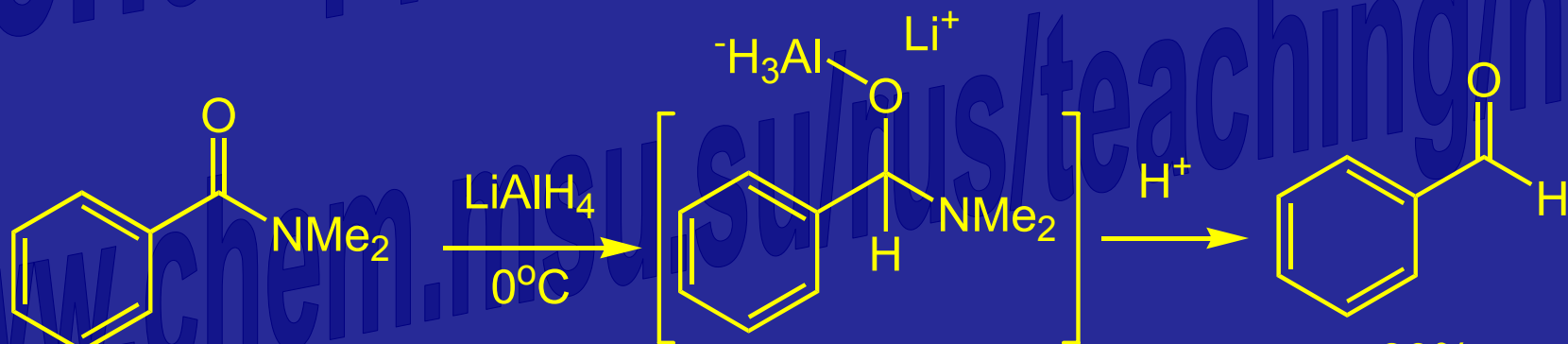
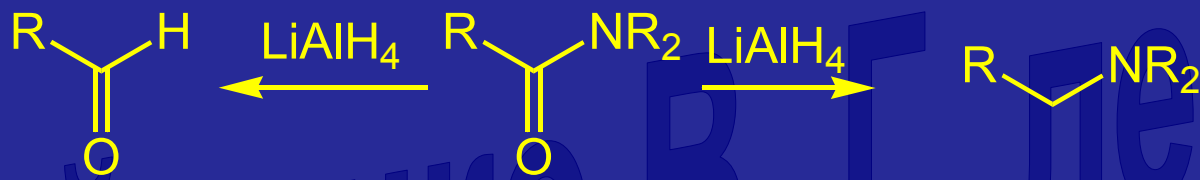
Первичные амиды можно гидролизовать диазотированием



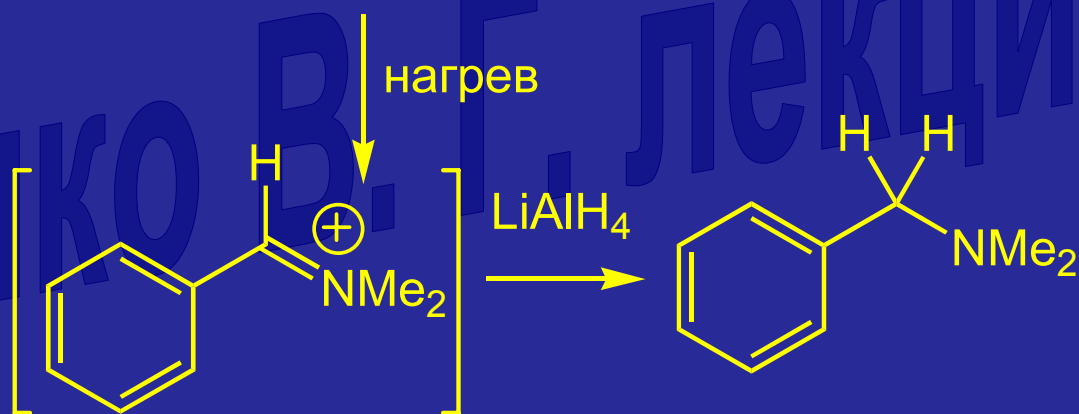
Реакция с литийорганическими соединениями

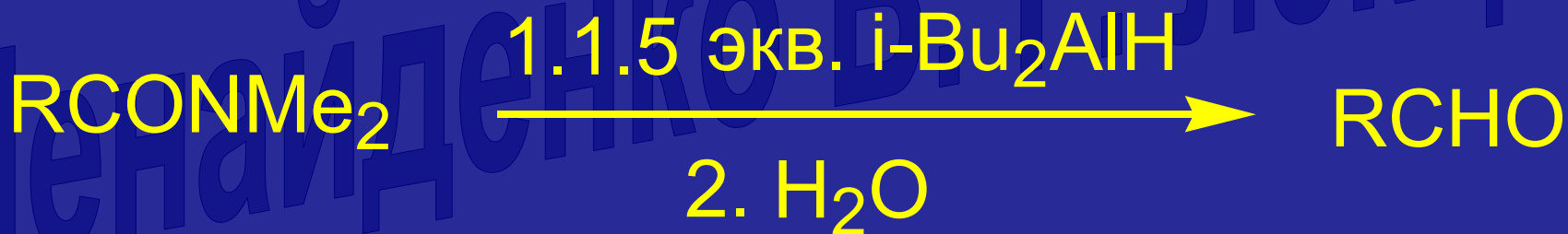
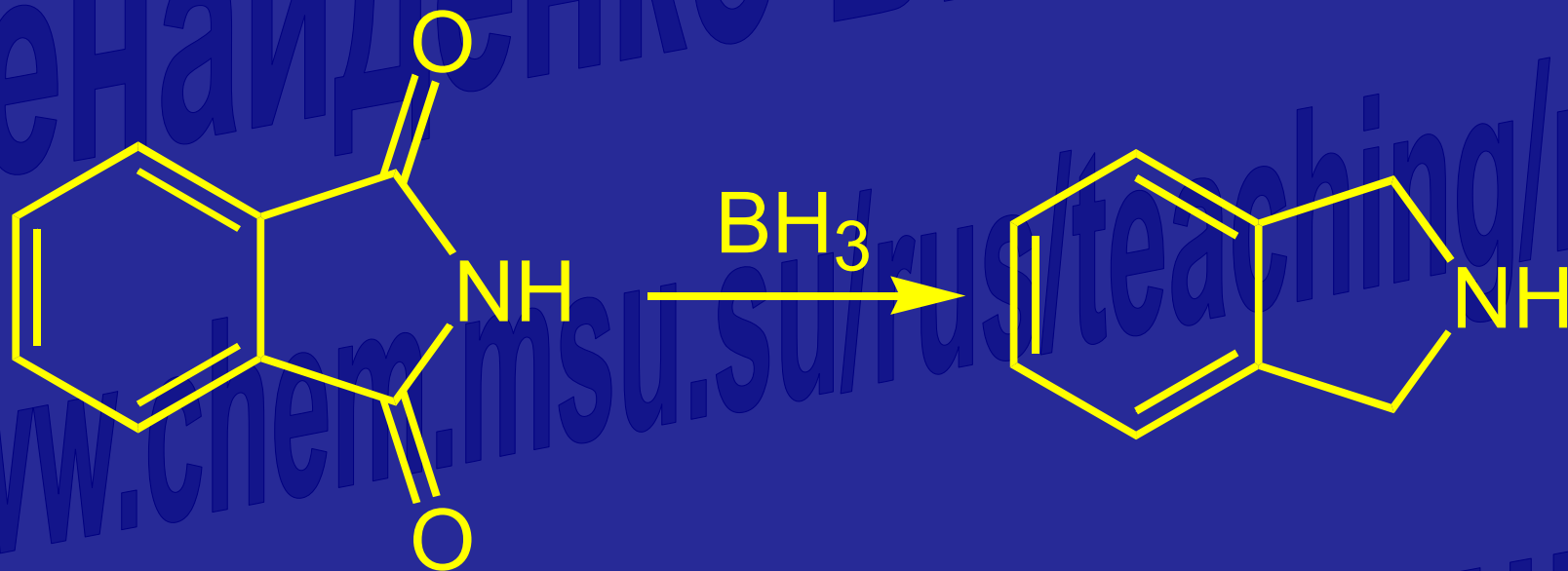
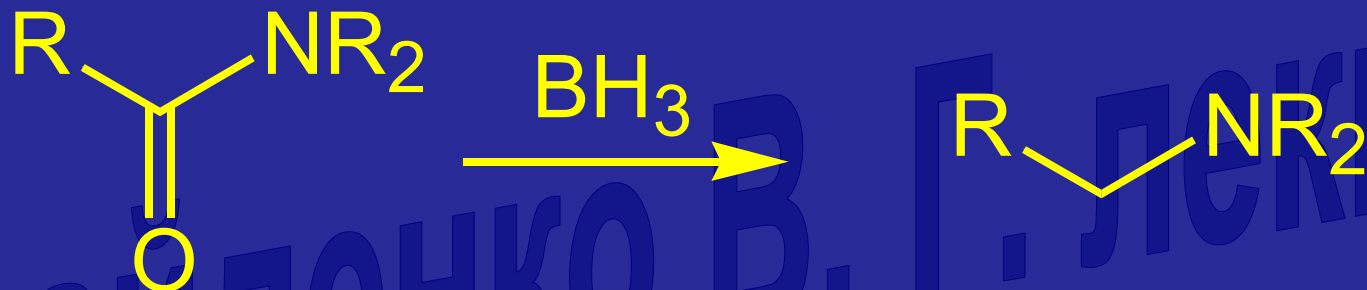


Амиды можно восстанавливать до аминов или альдегидов



тетраэдрический интермедиат стабилен при низкой температуре





Производные угольной кислоты

