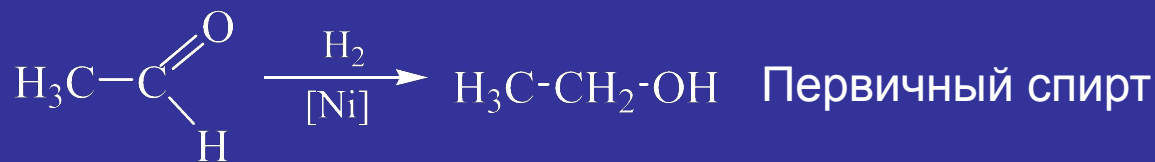


Восстановление карбонильных соединений

А) Присоединение водорода (образование спиртов):



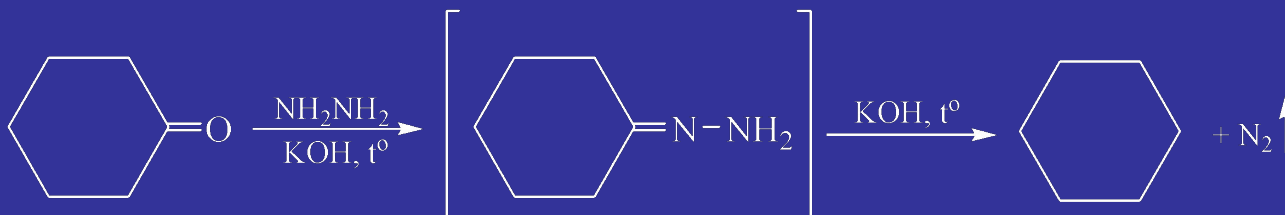
Б) Восстановление карбонильных соединений до углеводородов по Клемменсу:



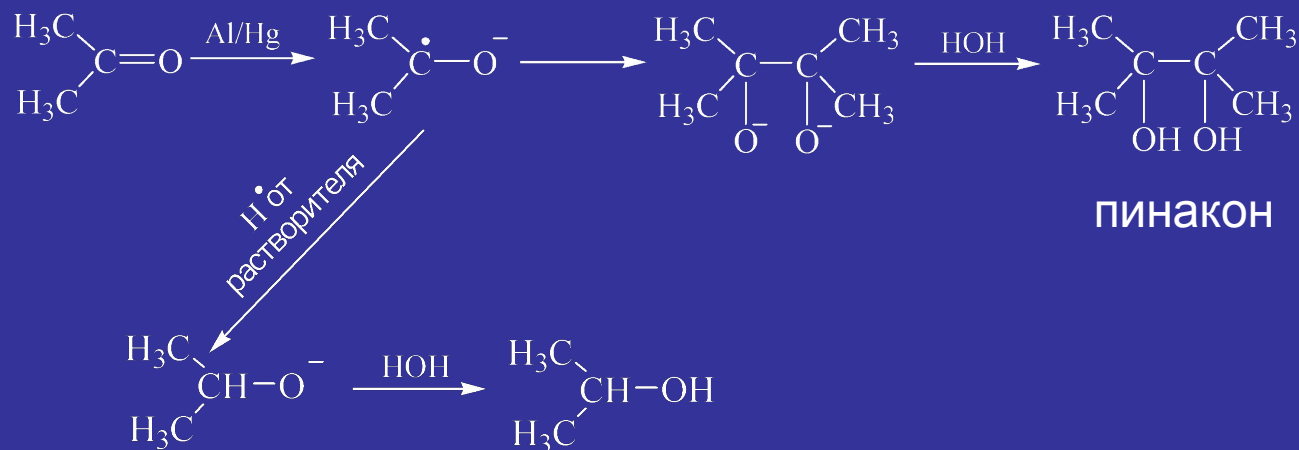
Ацетофенон

Этилбензол

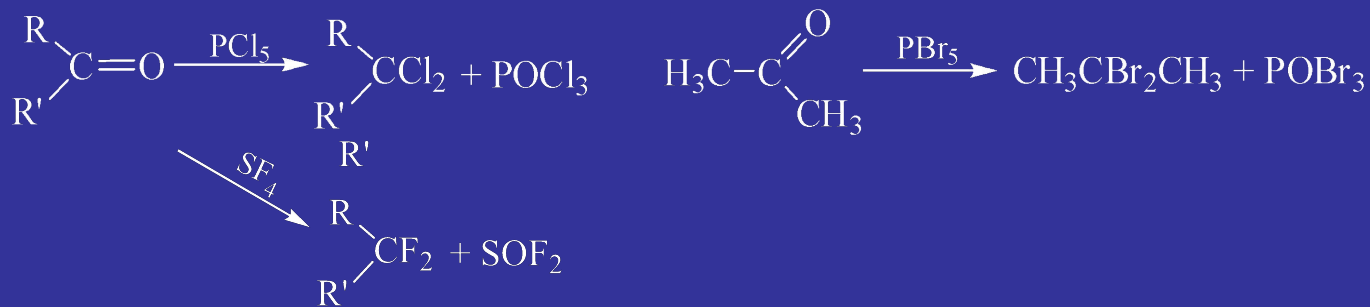
по Кишнеру-Вольфу:



В) Восстановление диолов:

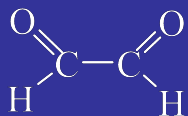


Замещение кислородного атома оксосоединений на галогены:

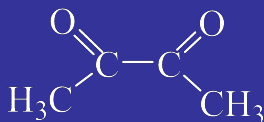


Поликарбонильные соединения

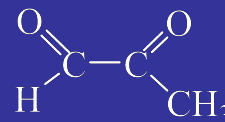
α -дикарбонильные соединения (1,2 дикарбонильные)



Этандион
Глиоксаль
Диформиль газ

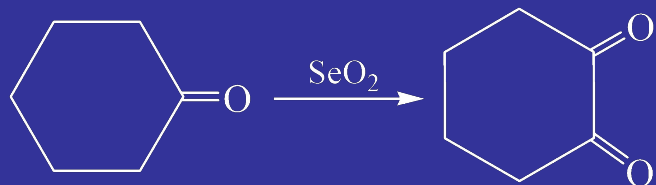
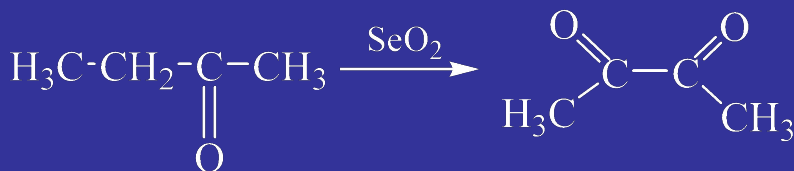
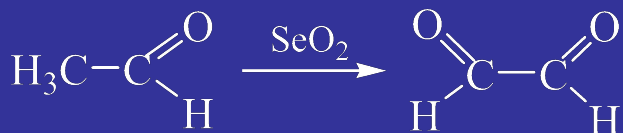


Бутандион-2,3
диметилгликоль



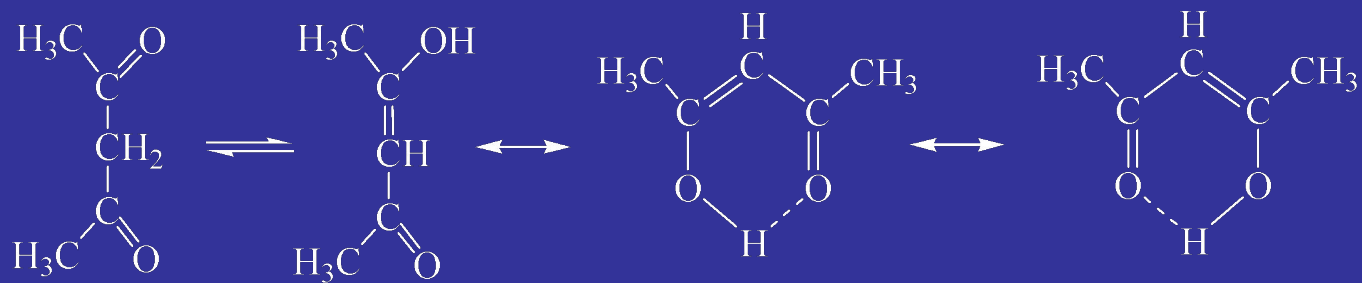
Пировиноградный
альдегид

Получение:

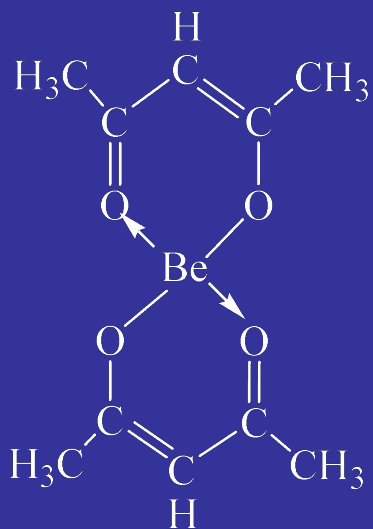


SeO_2 окисляет соседнюю с карбонилем метиленовую группу

β-дикарбонильные соединения (1,3 дикарбонильные)



Енольная форма стабилизируется за счет водородных связей. Енолы более кислые, чем спирты

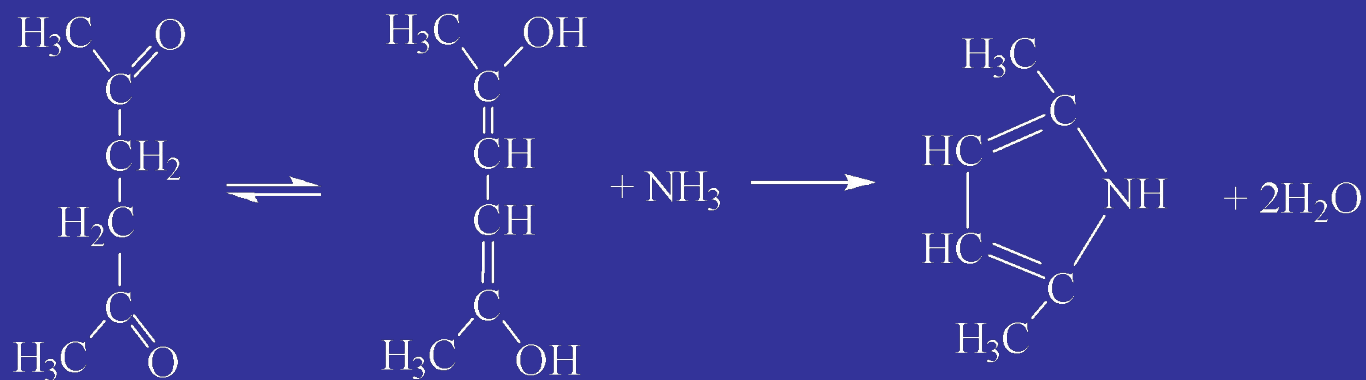


Ацетилацетонат бериллия растворим в органических растворителях

1,4 дикарбонильные соединения

Большинство реакций обычные, характерные для изолированных карбонильных групп.

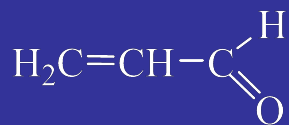
Важное исключение: образование производных пиррола:



Гексан2,5дион

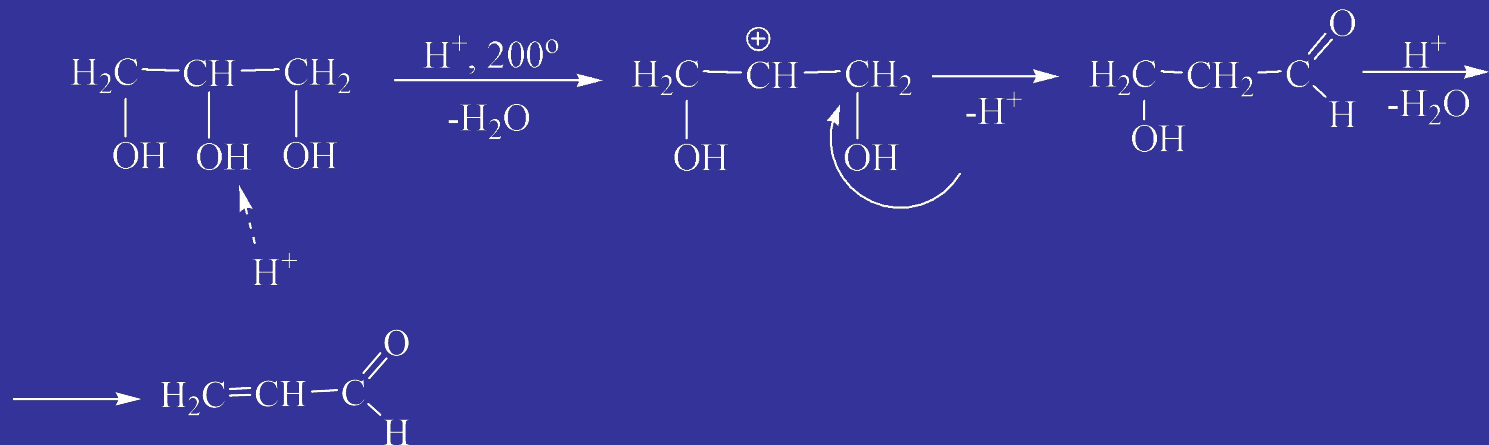
2,5диметилпиррол

Ненасыщенные карбонильные соединения

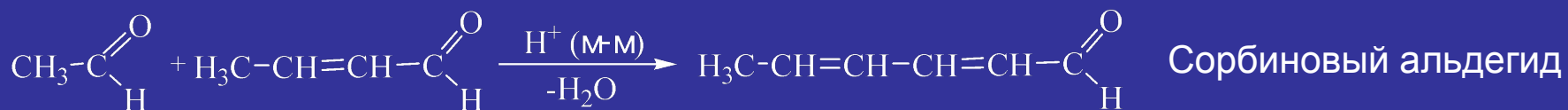
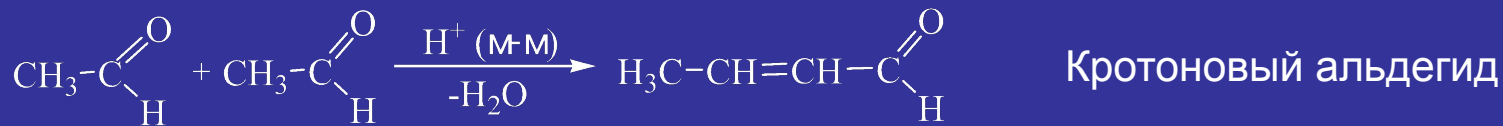


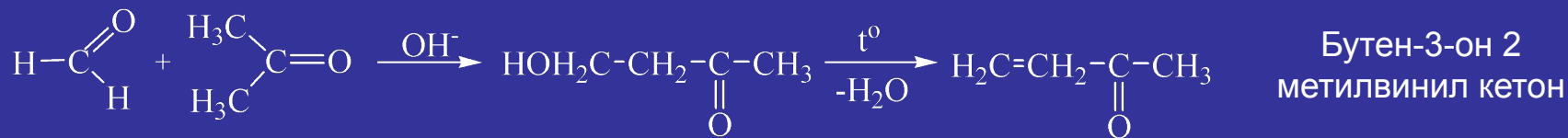
Акролеин (пропеналь) - лакриматор

Получение:



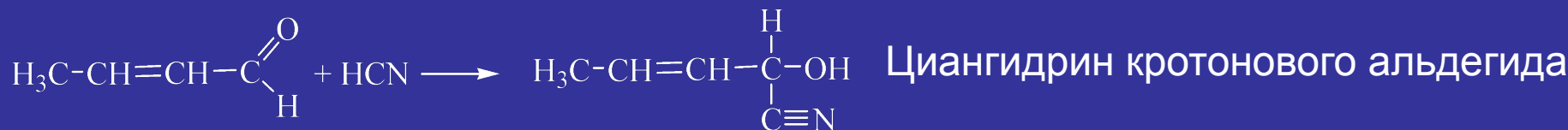
гомологи получают кротоновой конденсацией альдегидов:





Химические свойства α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

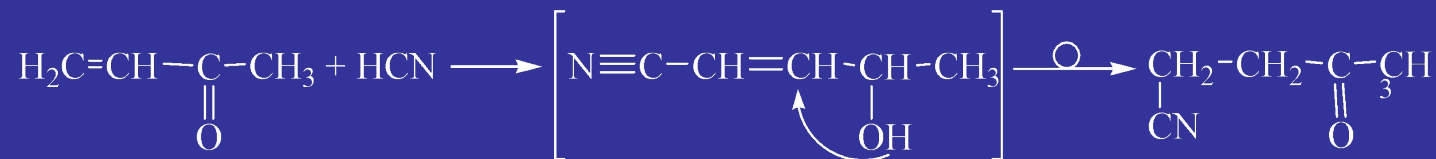
1) HCN и галогены с альдегидной группой реагируют быстрее, чем с кратной C=C-связью



В кетонах связь C=O прочнее:



Присоединение идет против правила Морковникова по механизму 1,4-присоединения (как в диенах):

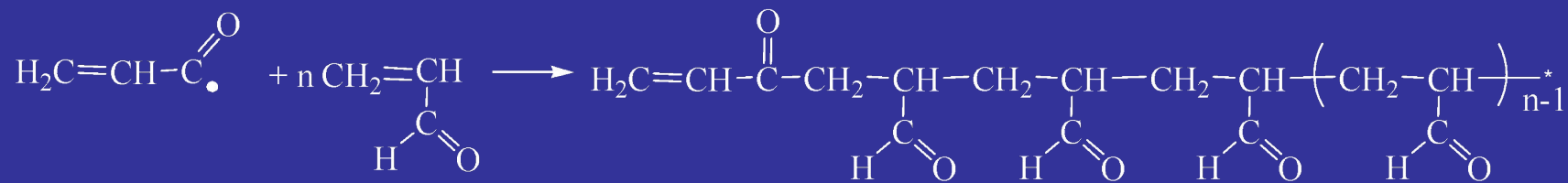
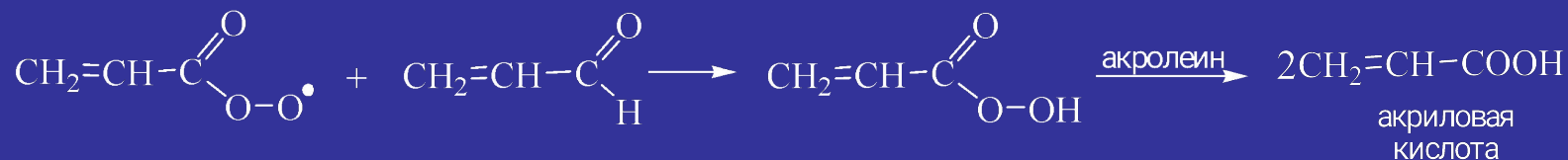
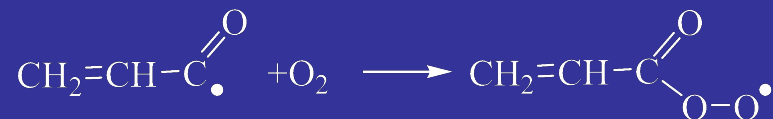
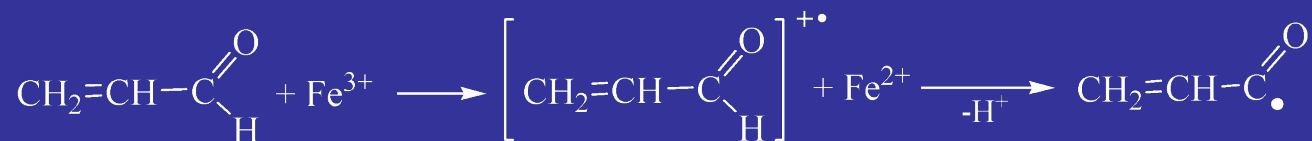


Аналогично присоединяется реактив Гриньяра, вода (в кислой среде), галогенводороды.

Написать реакции самостоятельно!

Непредельные альдегиды и кетоны легко полимеризуются

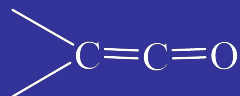
Муре объяснил механизм окисления и полимеризации акролеина:



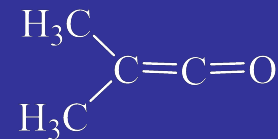
Ингибиторы окисления – фенолы, гидрохинон

Кетены

Соединения, содержащие кумулированные C=C и C=O-связи, называют кетенами:



метилкетен
(альдокетен)



диметилкетен
(кетокетен)

Получение:



α-бромацетилбромид

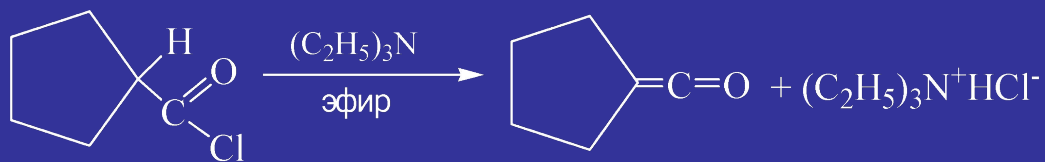
2. Пиролиз ацетона:



3. Пиролиз уксусной кислоты (промышленный способ):



4. Из галогенангидридов карбоновых кислот:

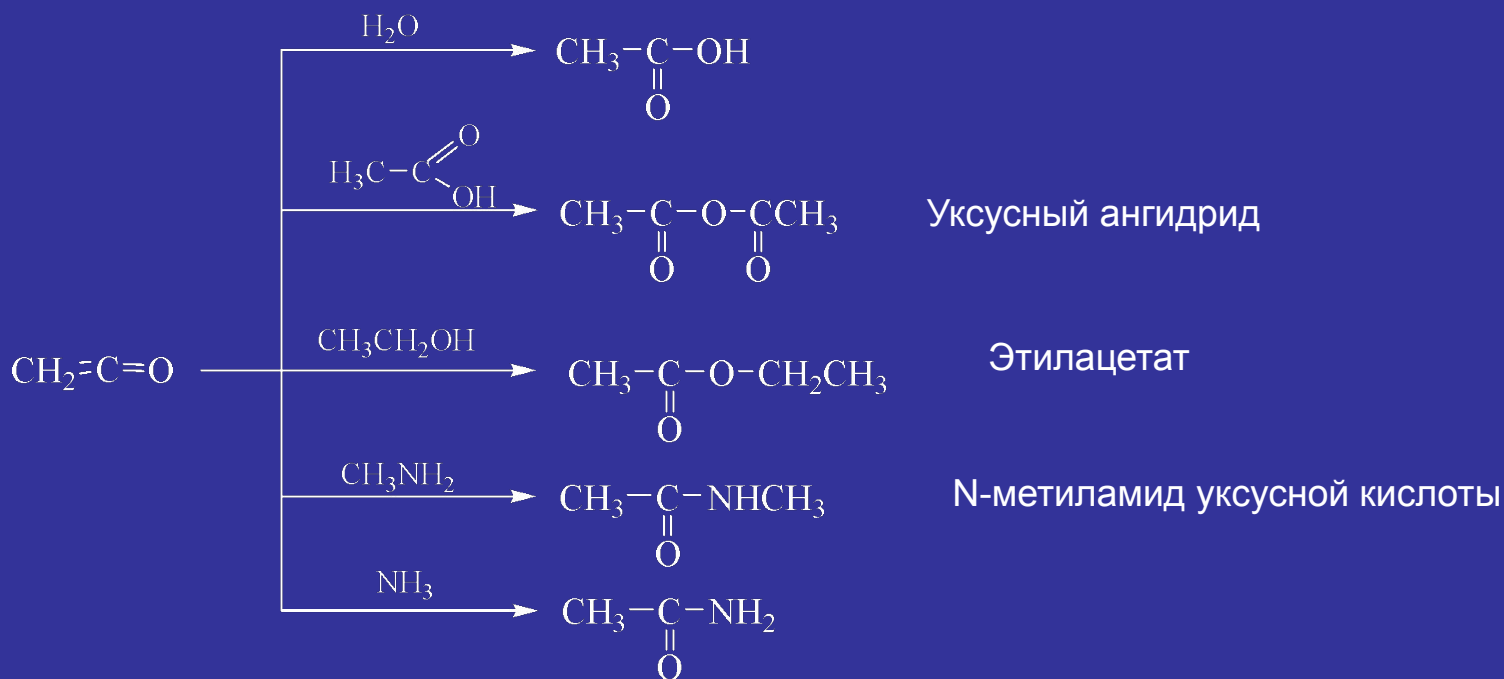


Хлорангидрид циклопентан
-карбоновой кислоты

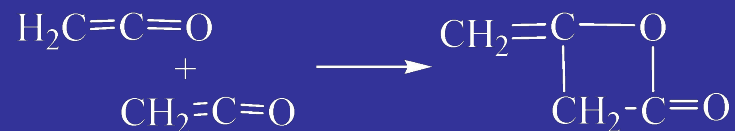
Тетраметилкетен

Химические свойства кетенов

Кетены сильные ацилирующие агенты

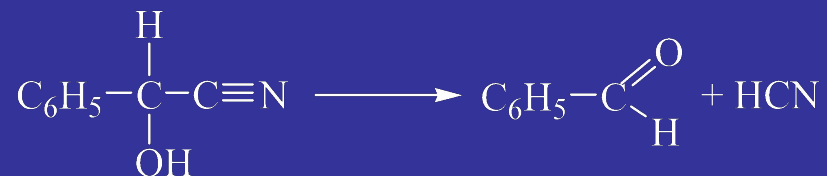


При хранении идет самопроизвольная димеризация в diketены:



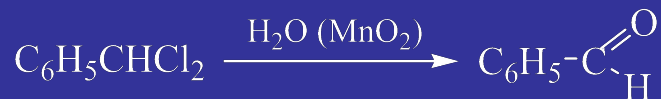
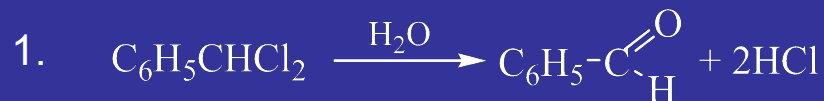
Ароматические альдегиды и кетоны

1905г Штаудингер

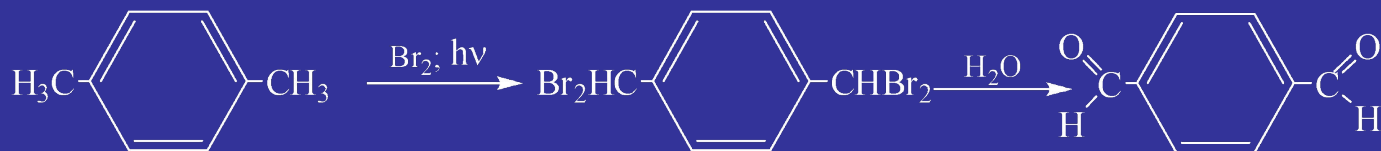


Оксинитрилбензальдегида

Получение:

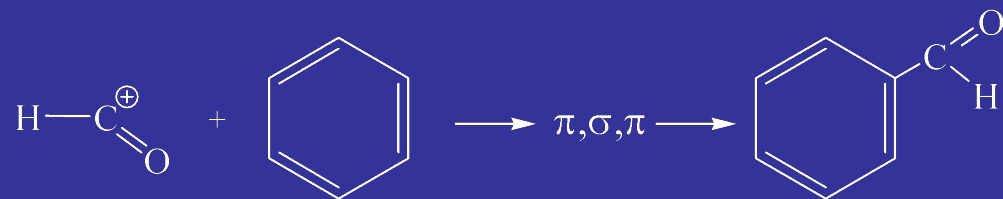
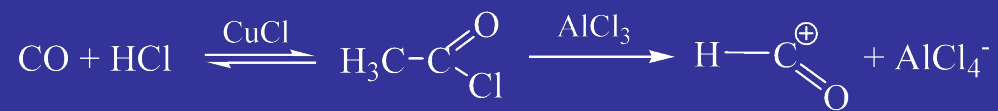


Хлористый бензил

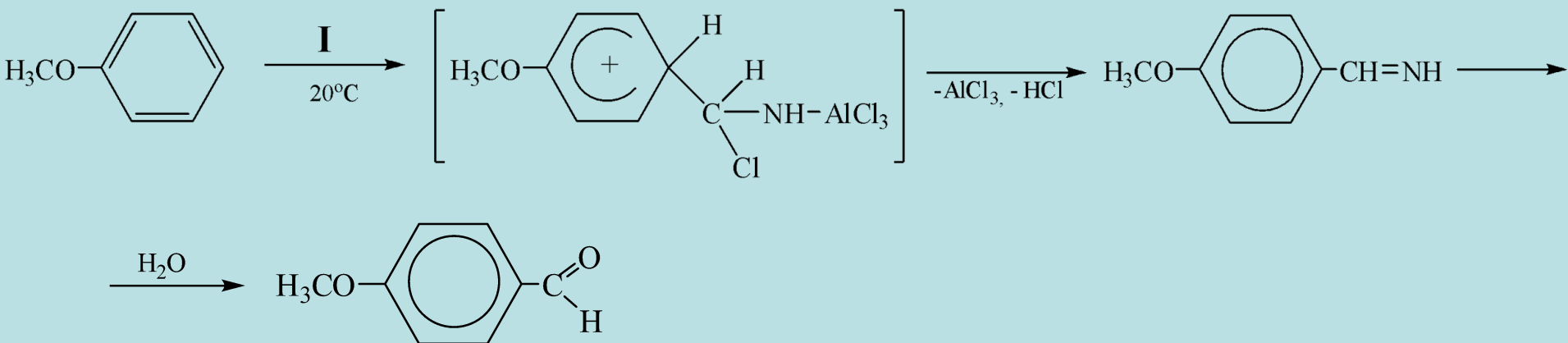
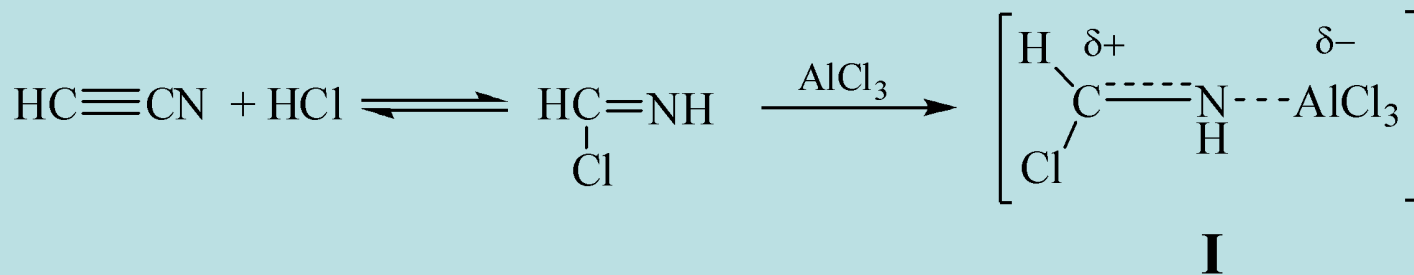


p-фенилдиальдегид

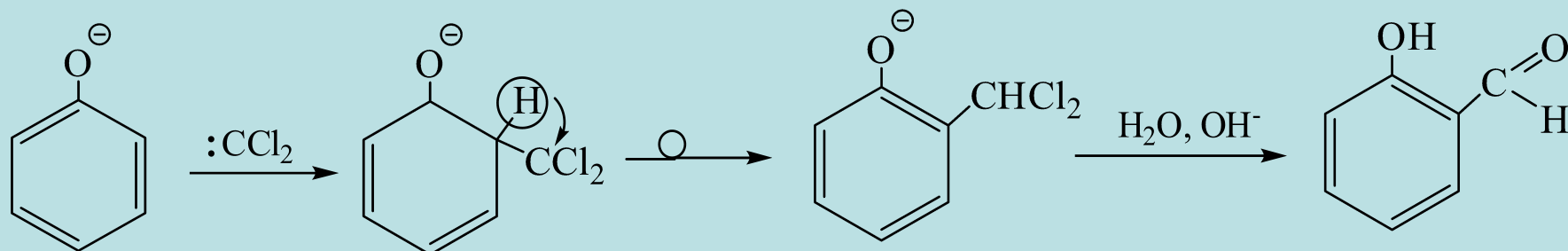
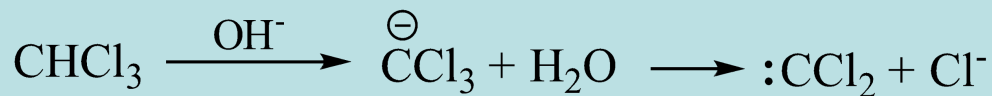
2. Формилирование бензола (метод Гаттермана-Коха):



Формилирование фенолов и их эфиров по Гаттерману



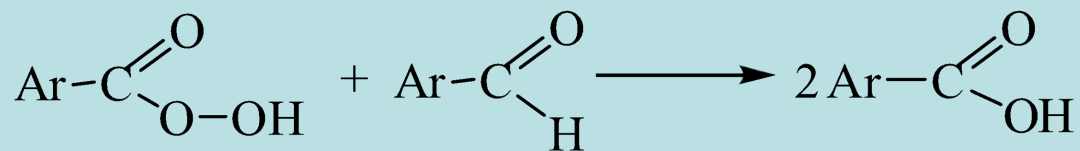
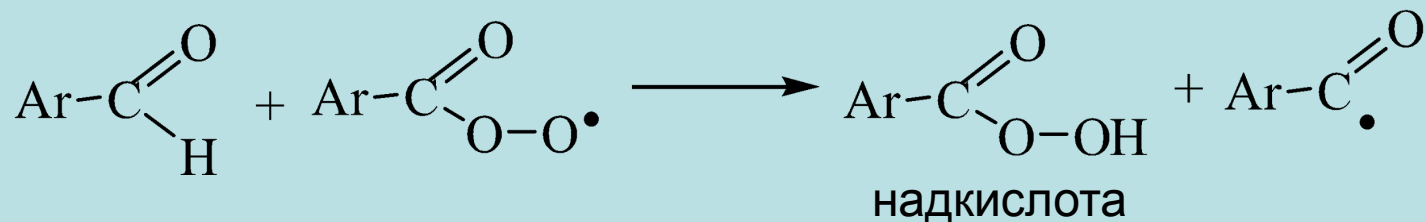
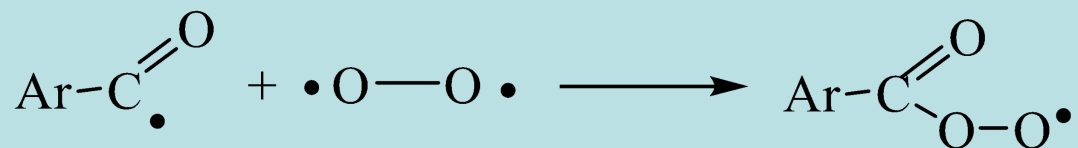
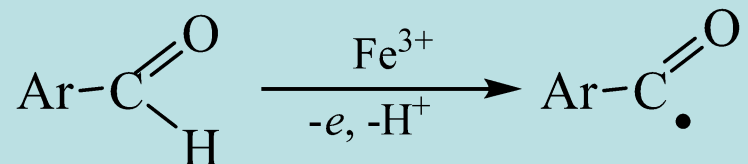
Метод Раймера-Тимана



Свойства ароматических альдегидов

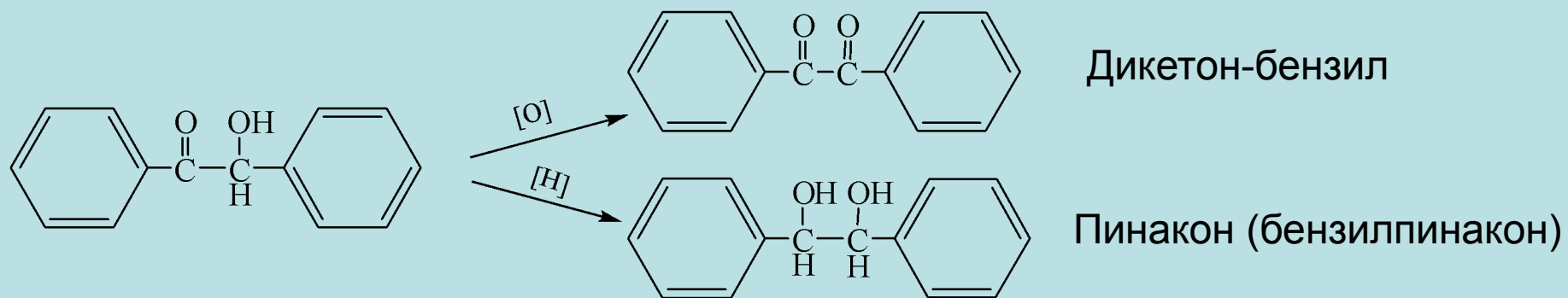
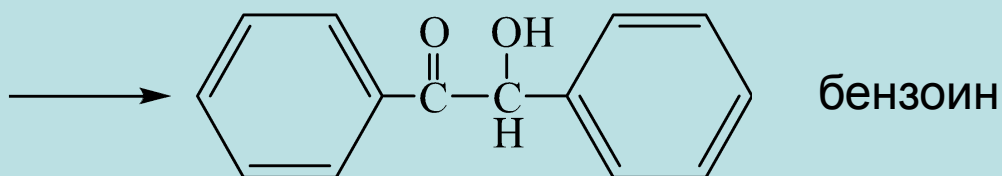
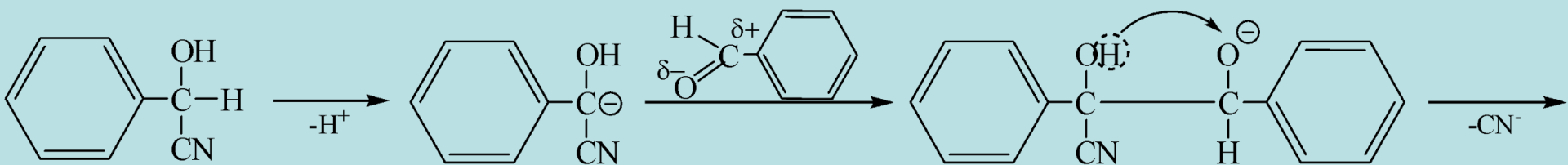
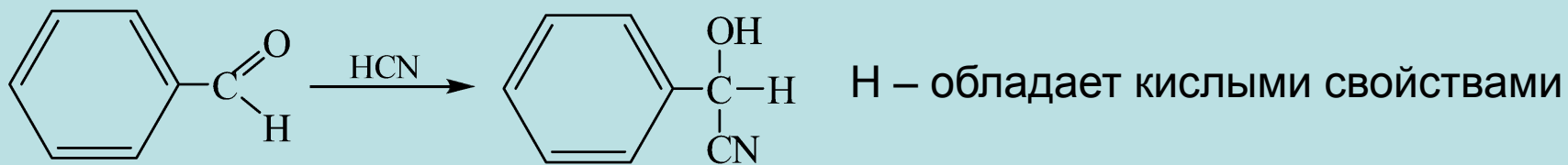
I. Реакции по альдегидной группе

1. Окисление (идет легче, чем в алифатических альдегидах)

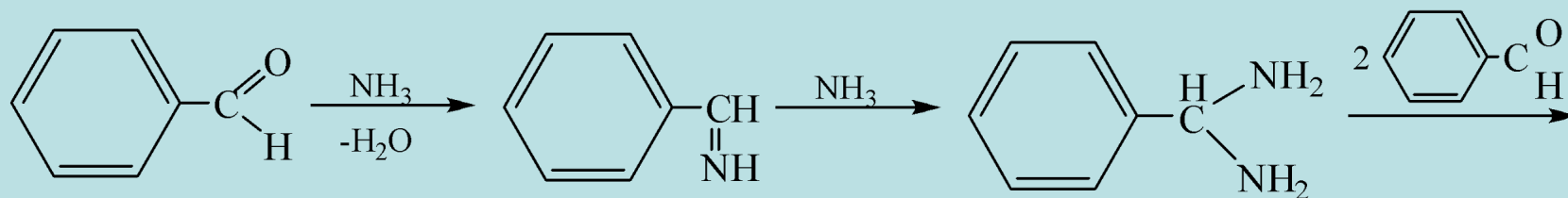


Неустойчивы в избытке альдегида

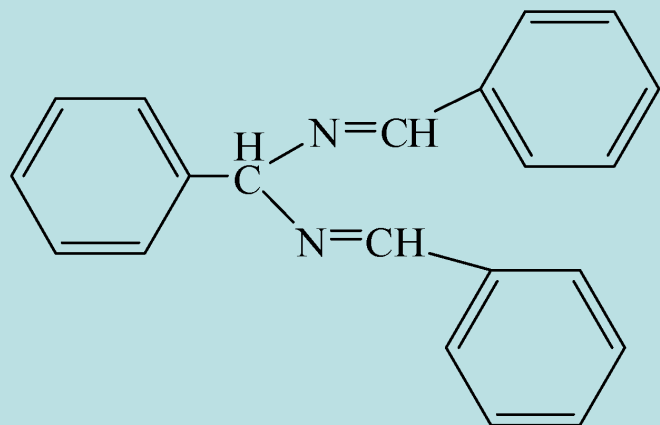
2. Реакция циангидринного синтеза



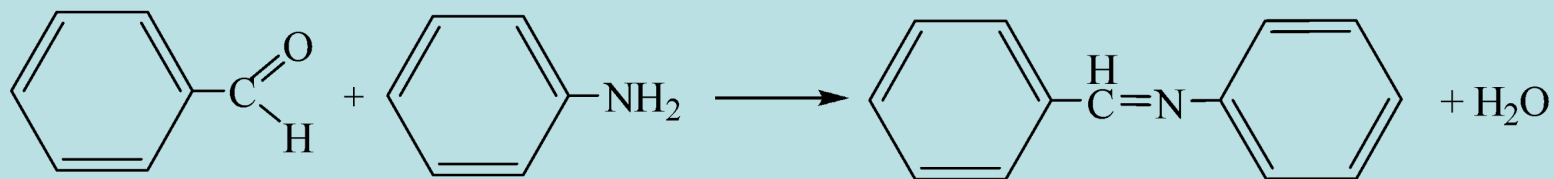
3. Конденсация с аммиаком



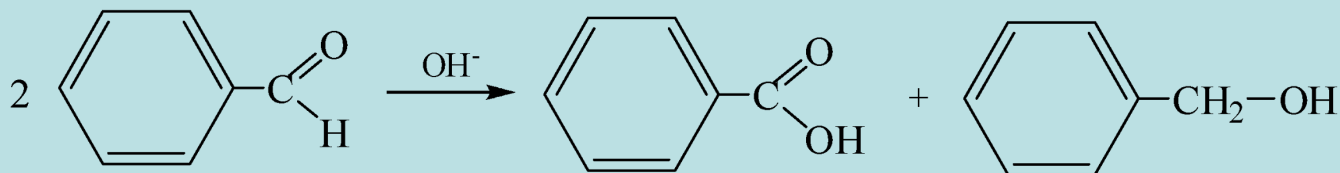
Имин бензальдегида



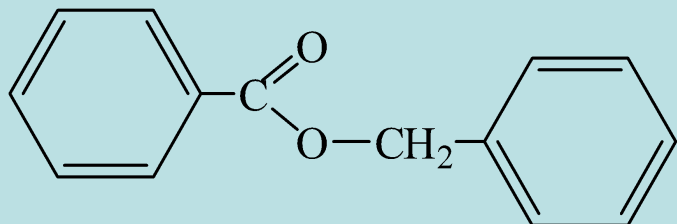
4. Образование оснований Шиффа (анилов)



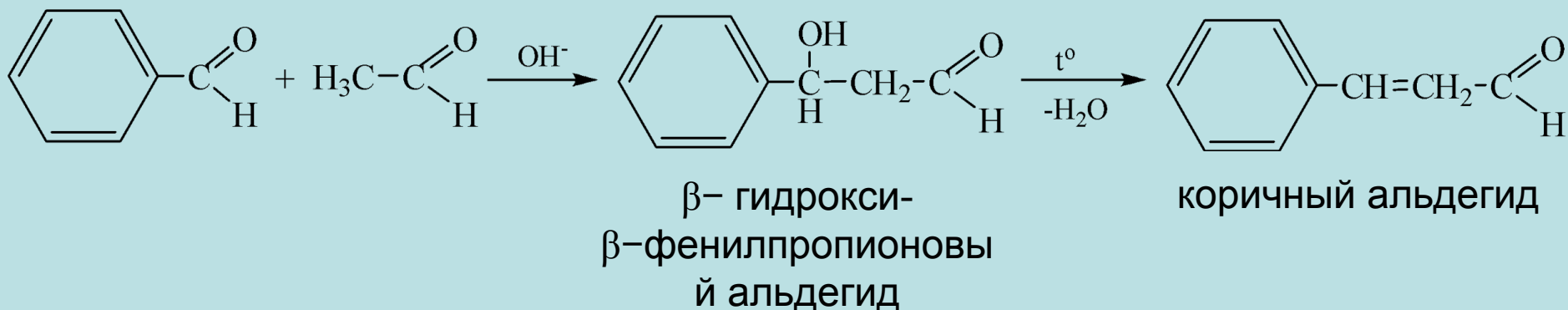
5. Реакция Каниццаро:

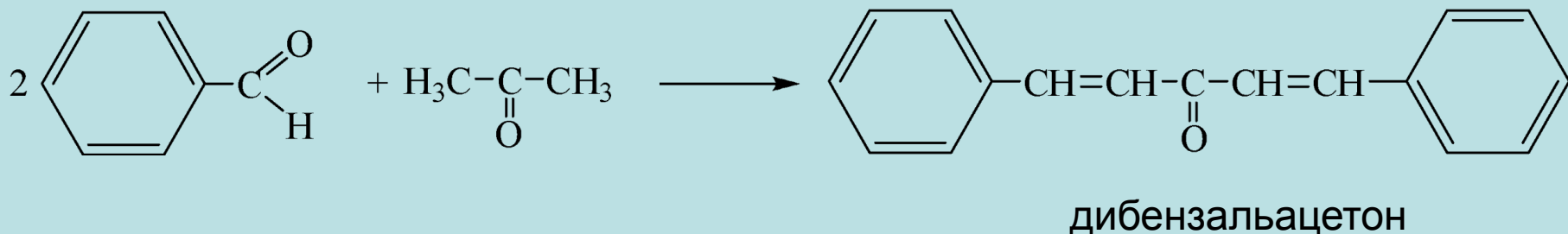
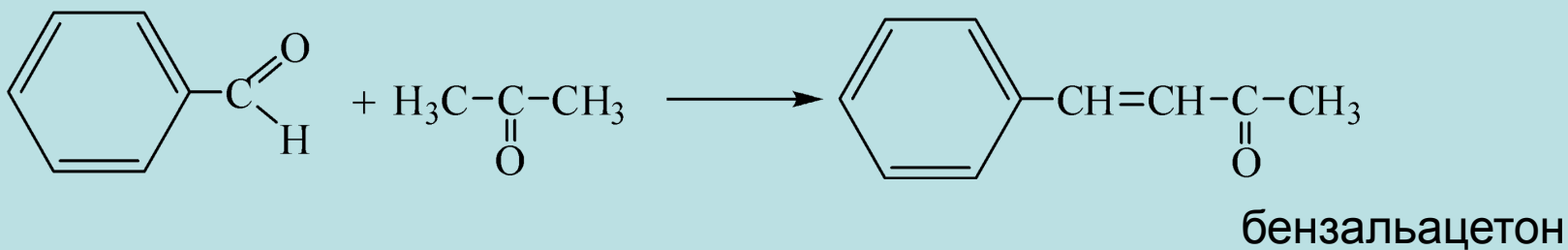


Бензойная кислота и бензиловый спирт используются в синтезе бензилового эфира бензойной кислоты – лекарства, применяемого для лечения больных чесоточным клещом.

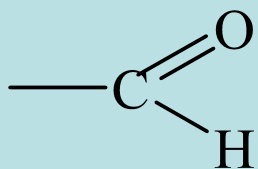


6. Альдольные и кротоновые конденсации бензальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами





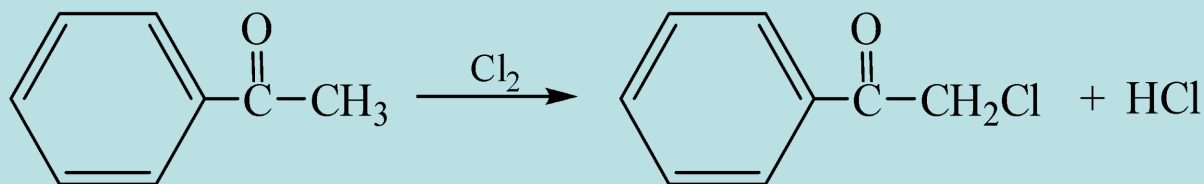
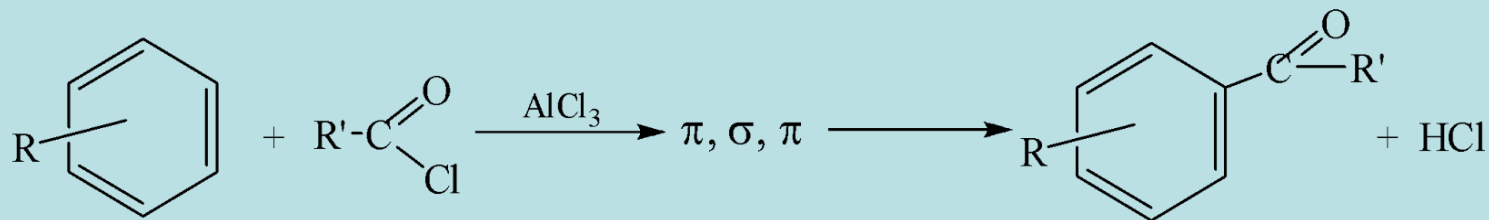
II. Реакции замещения бензальдегида в ядро



Ориентант 2 рода
(*m*-положение)

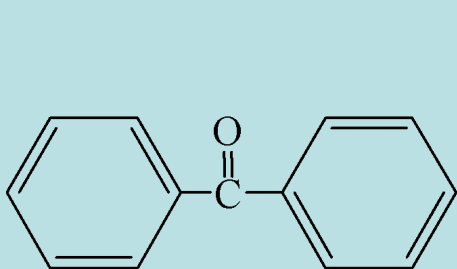
Ароматические кетоны

Получают ацилированием аренов по Фриделю-Крафтсу

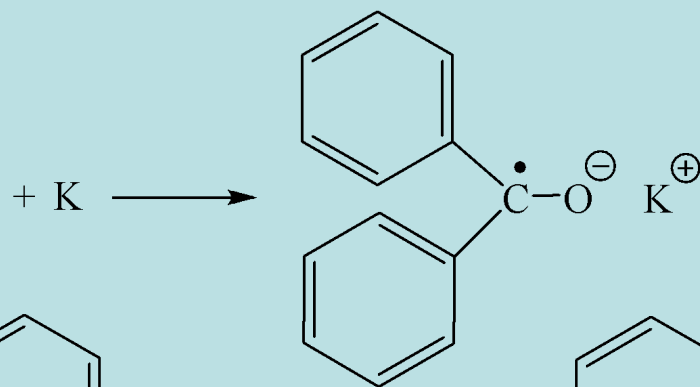


ацетофенон

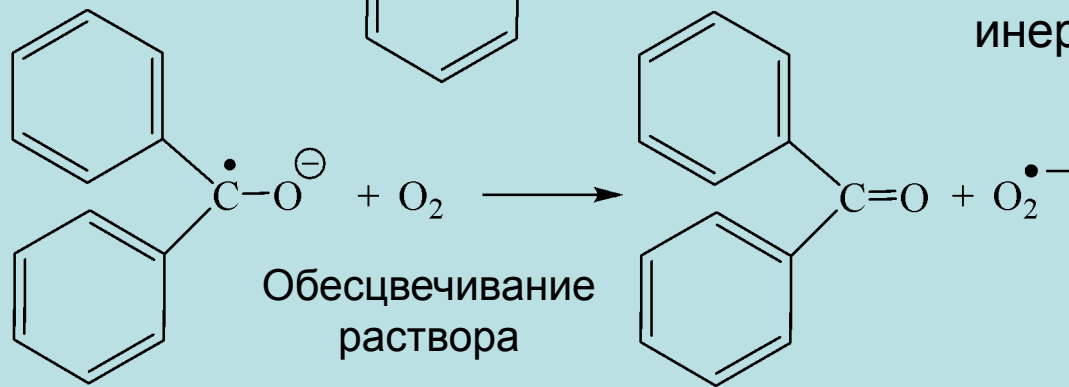
Хлорацетофенон («Черемуха»)



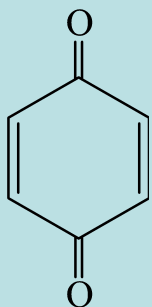
бензофенон



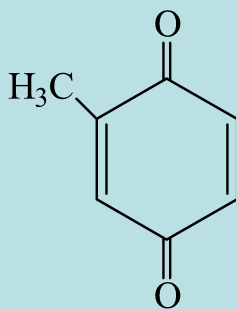
Кетил бензофенона (синий) – хорошая ловушка для небольших количеств кислорода например следовых количеств в инертном газе



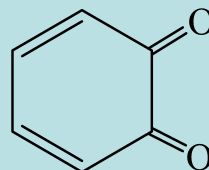
Хиноны



p-бензохинон

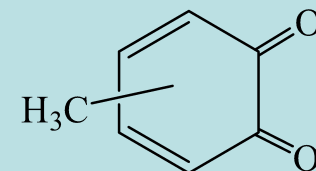


p-толуилхинон



o-бензохинон

неустойчив

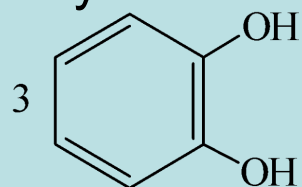


o-толуилхинон

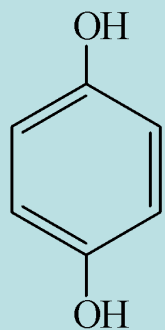
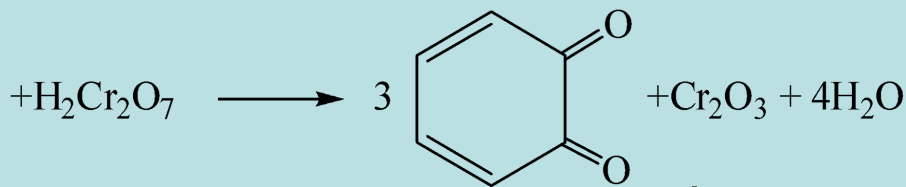
устойчив

устойчивы

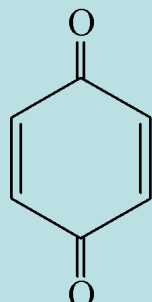
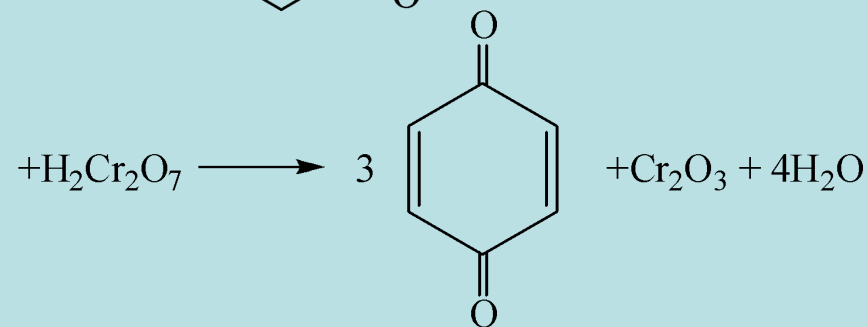
Получение:



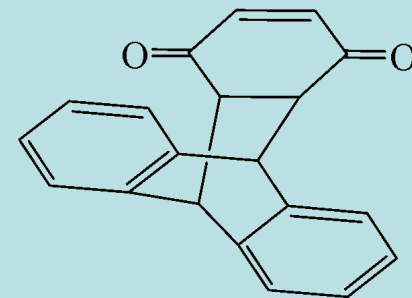
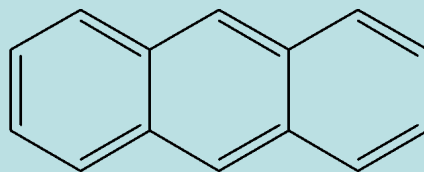
пирокатехин

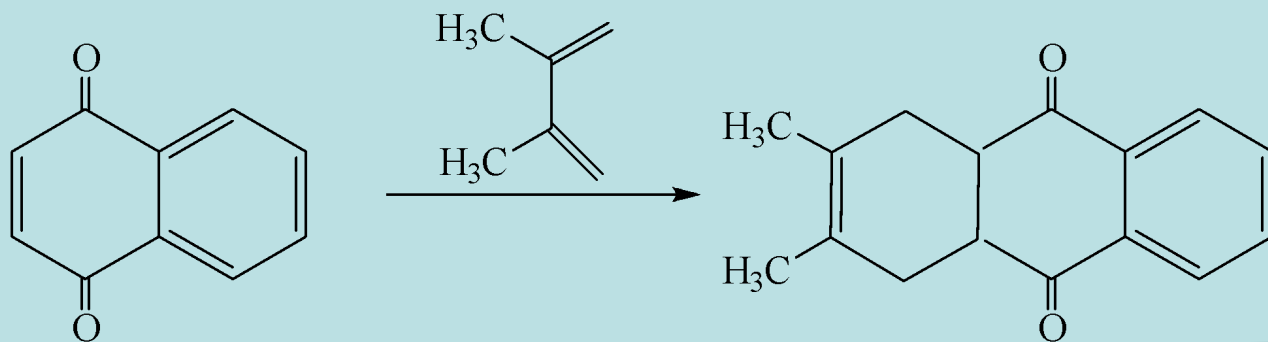
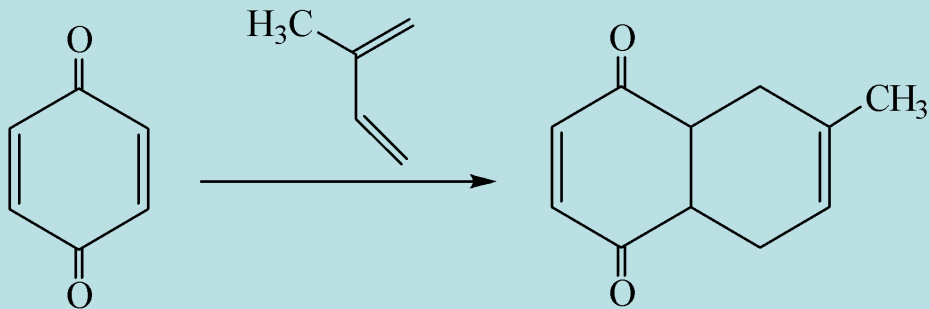


гидрохинон



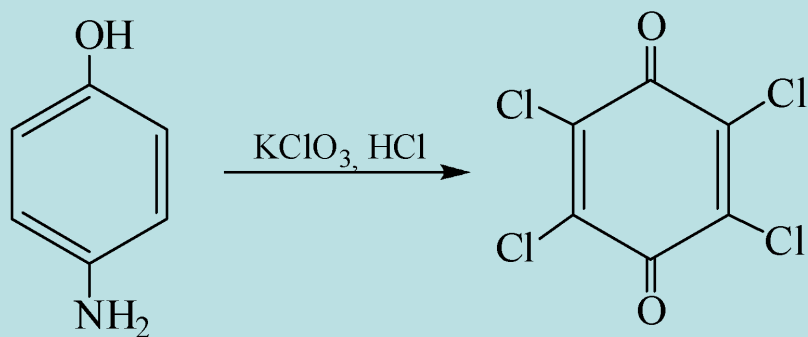
+

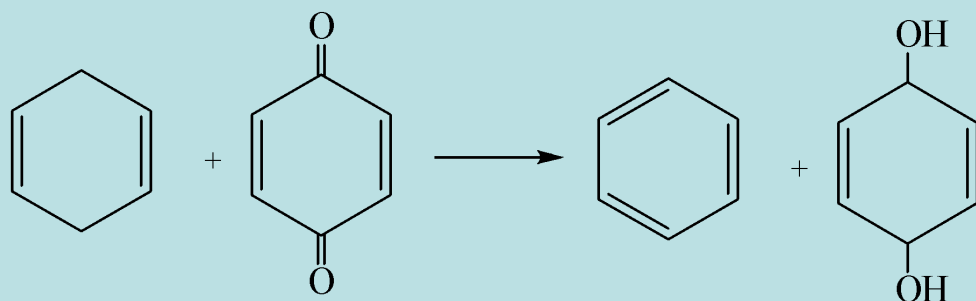




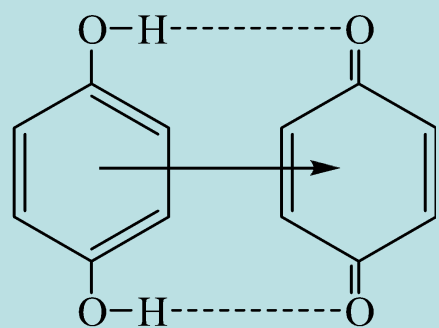
Применяется в
синтезе би- и
полициклических
систем

Хиноны – хорошие окислители, особенно тетрахлор-*p*-бензохинон (хлоранил):





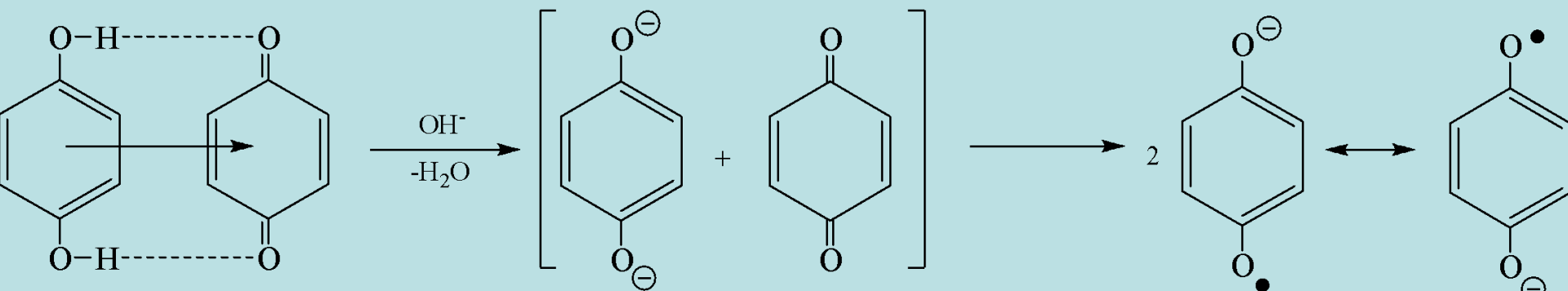
Ароматизация нефти



Фрагменты связаны переносом e (КПЗ) и водородными связями

хингидрон

Полный перенос электрона в хингидроне идет при добавлении щелочи:



парамагнитны

