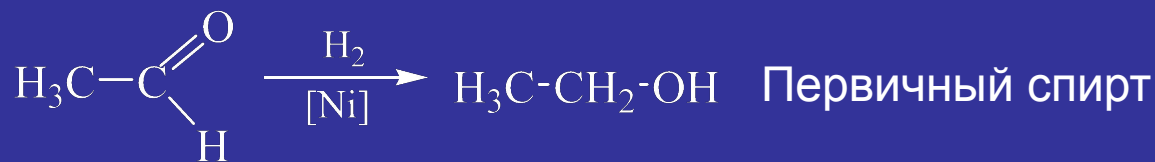


# Восстановление карбонильных соединений

А) Присоединение водорода (образование спиртов):



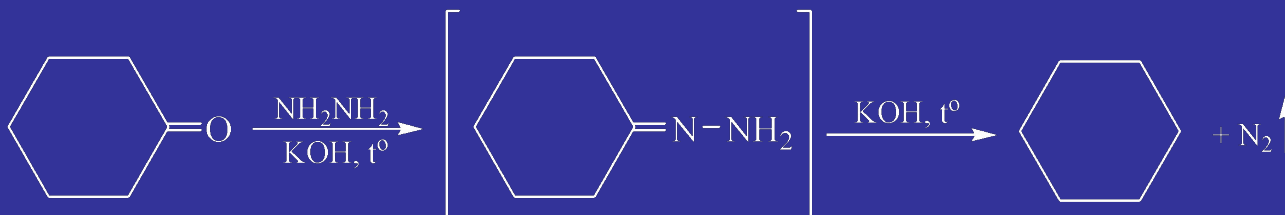
Б) Восстановление карбонильных соединений до углеводородов по Клемменсу:



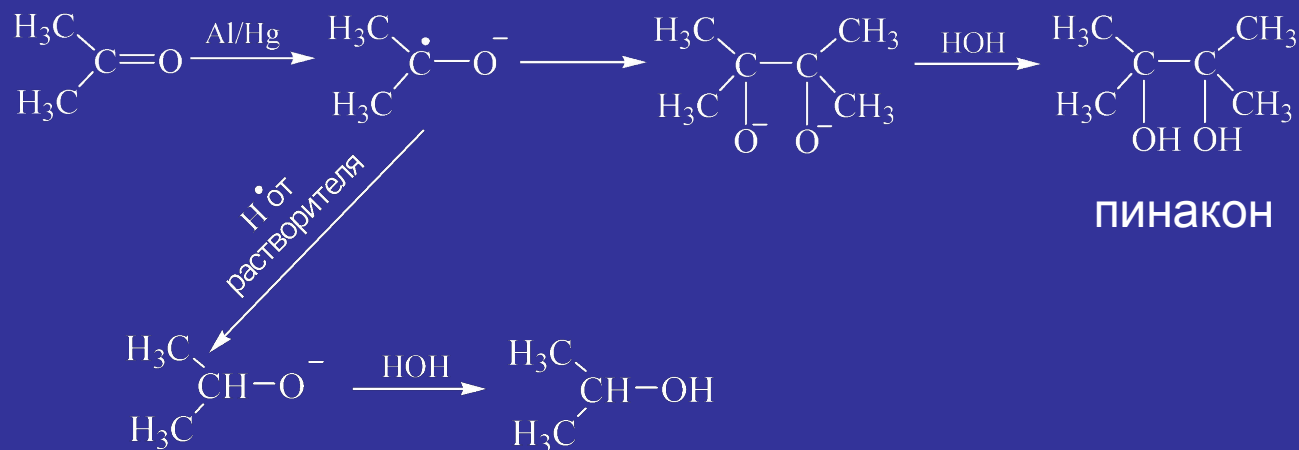
Ацетофенон

Этилбензол

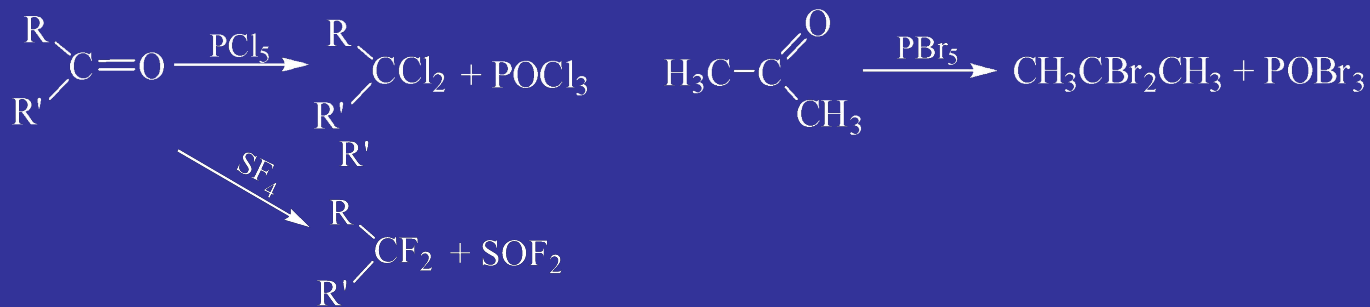
по Кишнеру-Вольфу:



## В) Восстановление диолов:

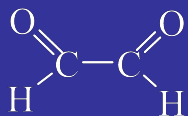


## Замещение кислородного атома оксосоединений на галогены:

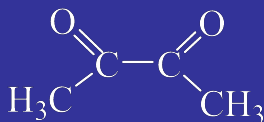


# Поликарбонильные соединения

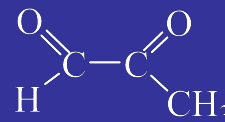
$\alpha$ -дикарбонильные соединения (1,2 дикарбонильные)



Этандион  
Глиоксаль  
Диформиль газ

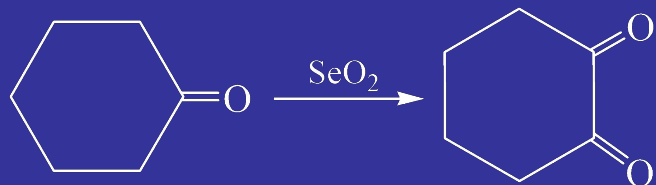
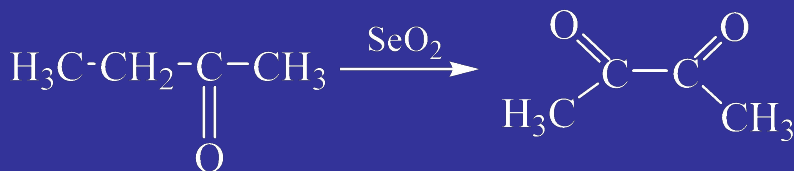
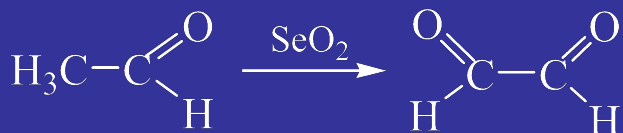


Бутандион-2,3  
диметилгликоль



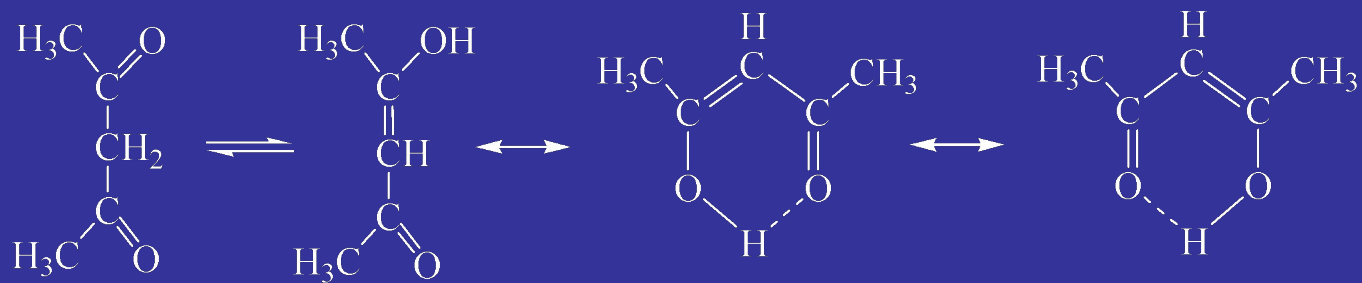
Пировиноградный  
альдегид

## Получение:

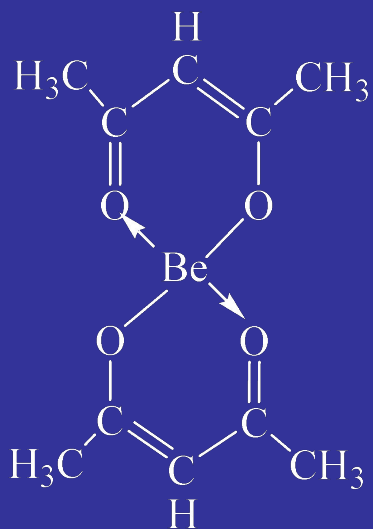


$\text{SeO}_2$  окисляет соседнюю с карбонилем метиленовую группу

## β-дикарбонильные соединения (1,3 дикарбонильные)



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

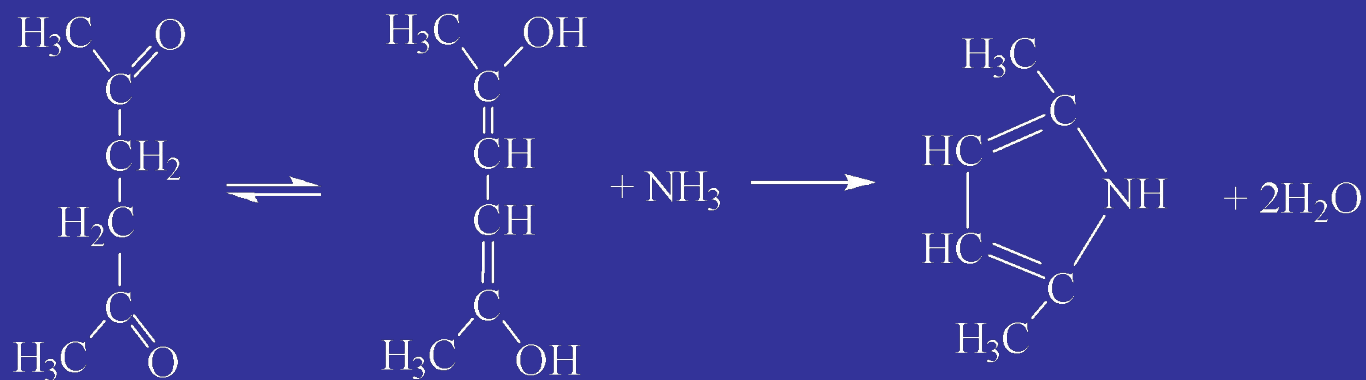


Ацетилацетонат бериллия растворим в органических растворителях

## 1,4 дикарбонильные соединения

Большинство реакций обычные, характерные для изолированных карбонильных групп.

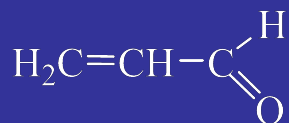
Важное исключение: образование производных пиррола:



Гексан-2,5-дион

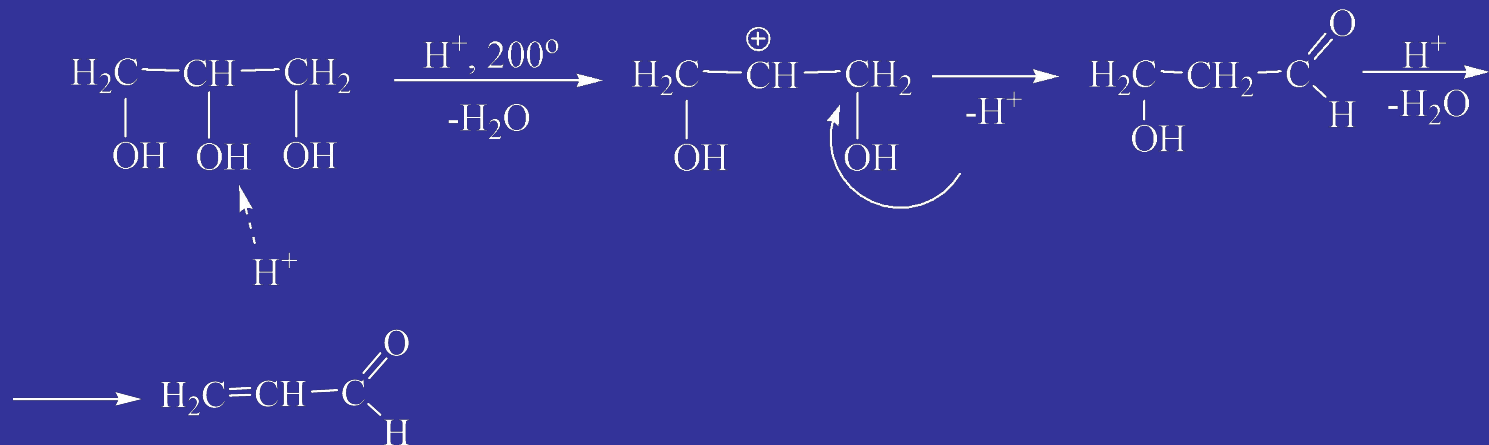
2,5-диметилпиррол

# Ненасыщенные карбонильные соединения

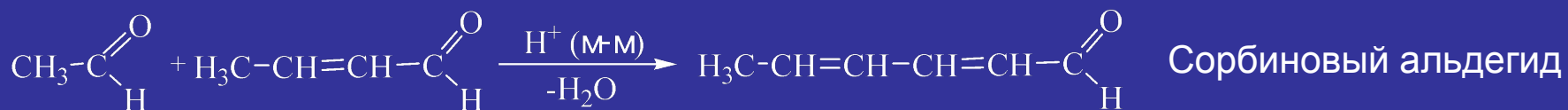
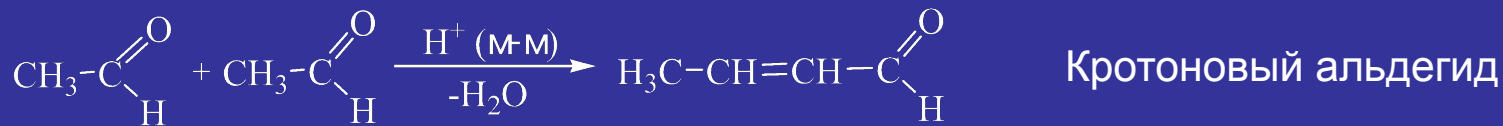


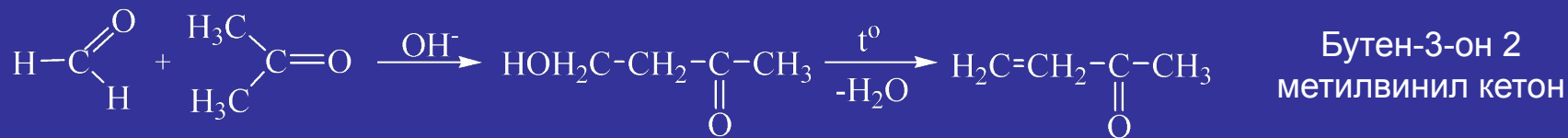
Акролеин (пропеналь) - лакриматор

Получение:



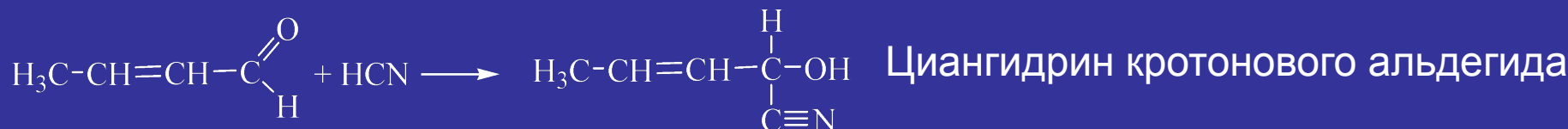
гомологи получают кротоновой конденсацией альдегидов:





## Химические свойства $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений

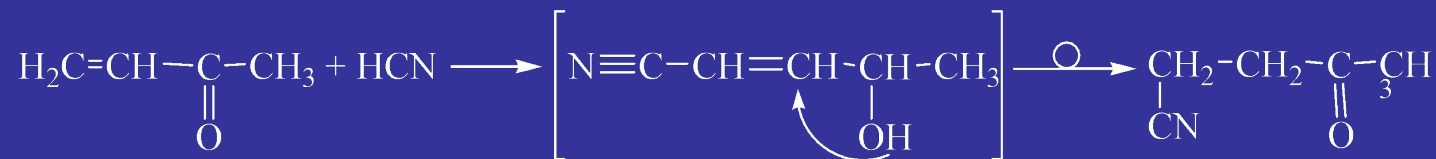
1) HCN и галогены с альдегидной группой реагируют быстрее, чем с кратной C=C-связью



В кетонах связь C=O прочнее:



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

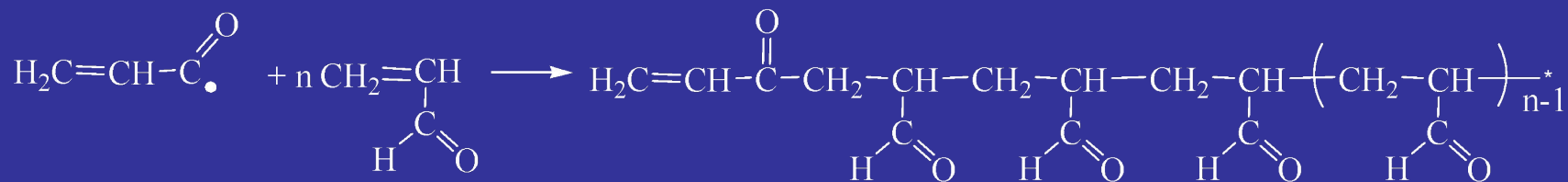
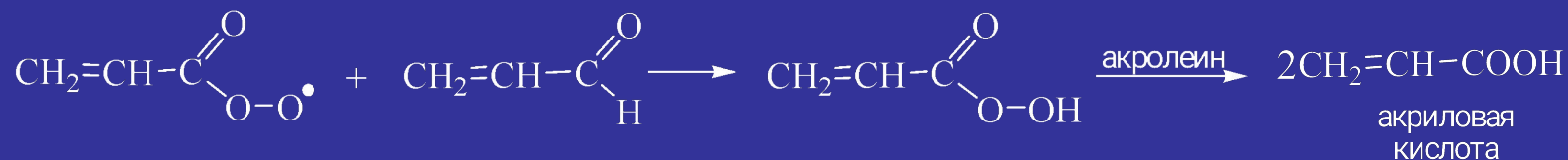
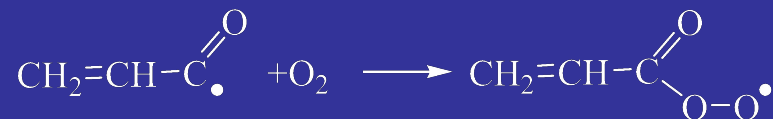
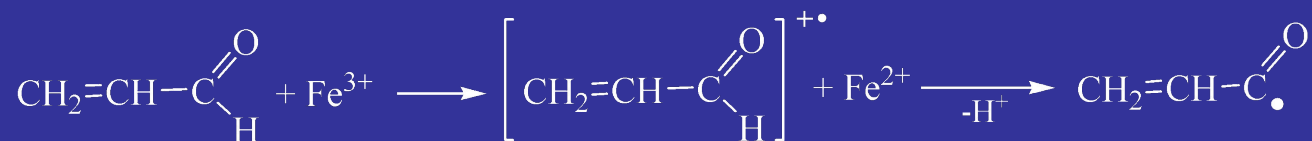


Аналогично присоединяется реактив Гриньяра, вода (в кислой среде), галогенводороды.

Написать реакции самостоятельно!

Непредельные альдегиды и кетоны легко полимеризуются

Муре объяснил механизм окисления и полимеризации акролеина:

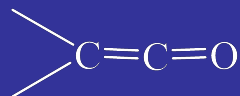


Ингибиторы окисления – фенолы, гидрохинон

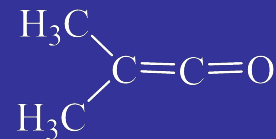


# Кетены

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



метилкетен  
(альдокетен)



диметилкетен  
(кетокетен)

## Получение:

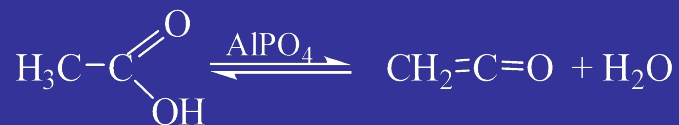


α-бромацетилбромид

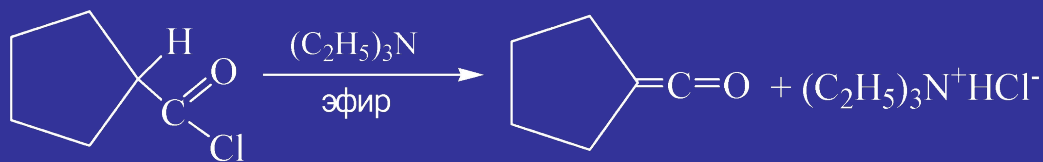
2. Пиролиз ацетона:



3. Пиролиз уксусной кислоты (промышленный способ):



#### 4. Из галогенангидридов карбоновых кислот:

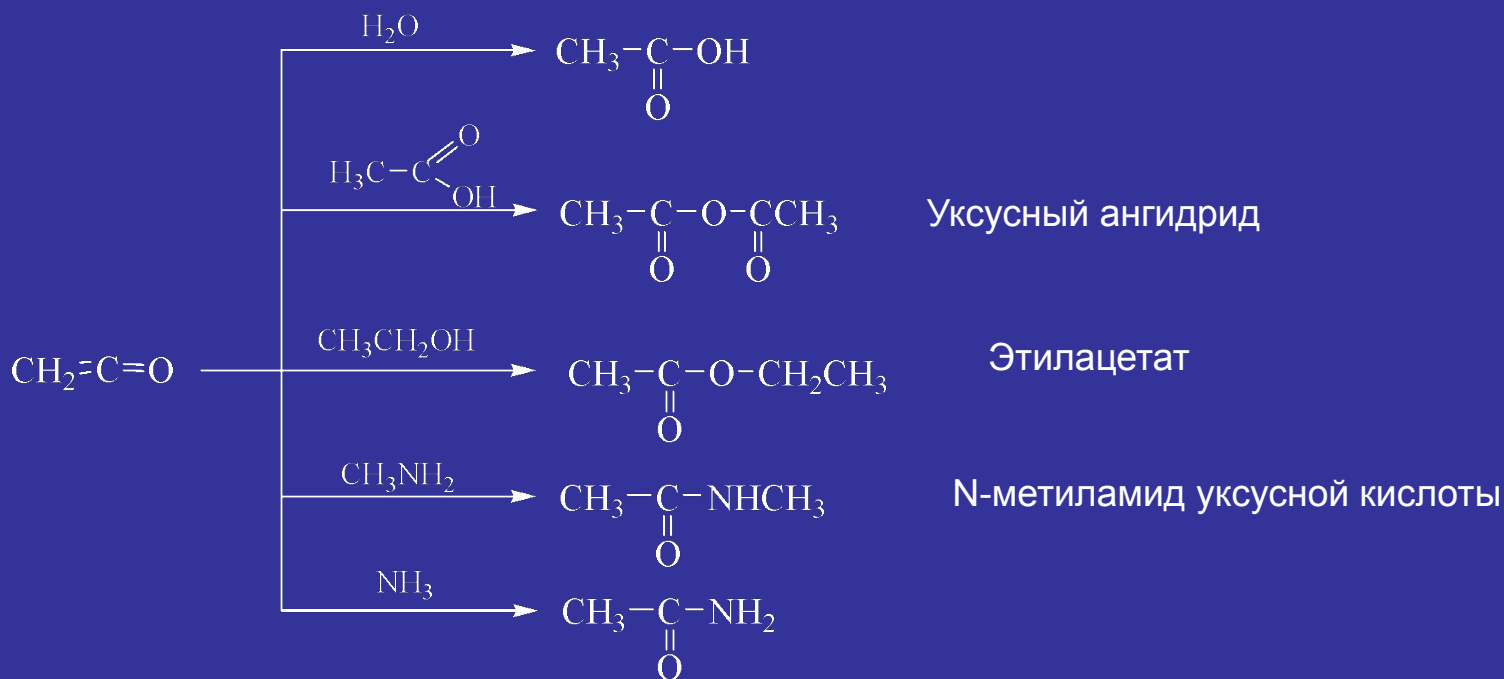


Хлорангидрид циклопентан  
-карбоновой кислоты

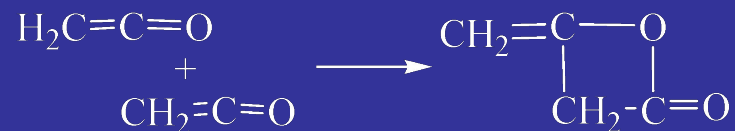
Тетраметилкетен

## Химические свойства кетенов

Кетены сильные ацилирующие агенты

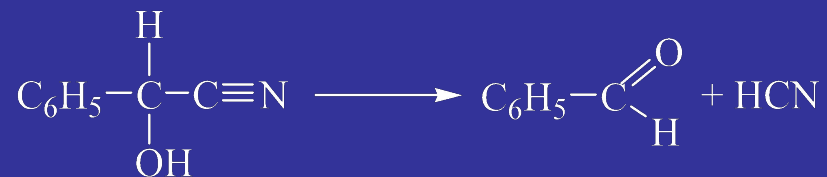


При хранении идет самопроизвольная димеризация в дикетены:



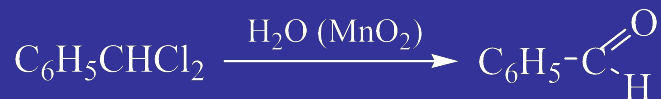
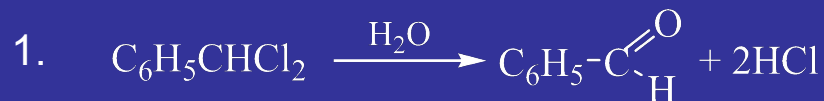
## Ароматические альдегиды и кетоны

1905г Штаудингер

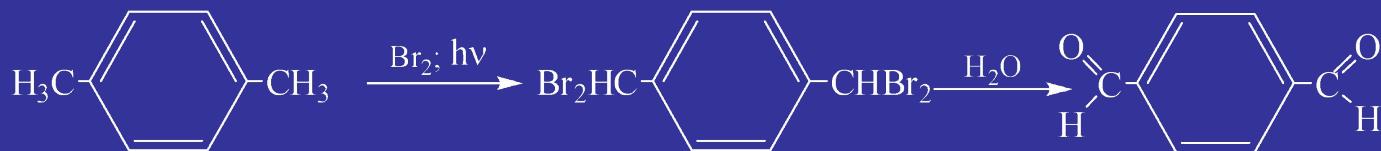


Оксинитрилбензальдегида

### Получение:

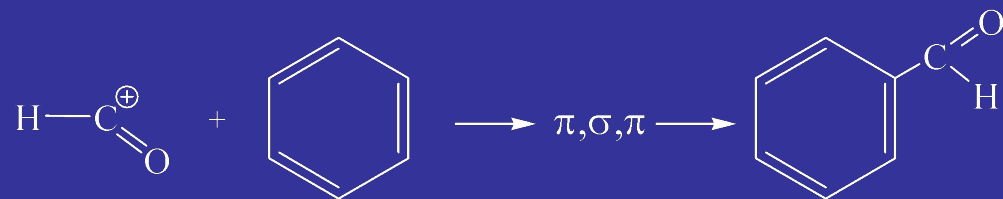
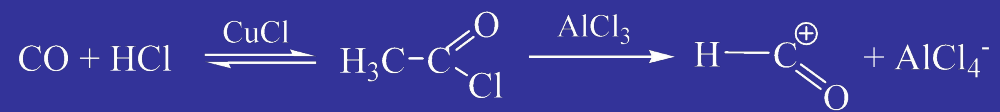


Хлористый бензил

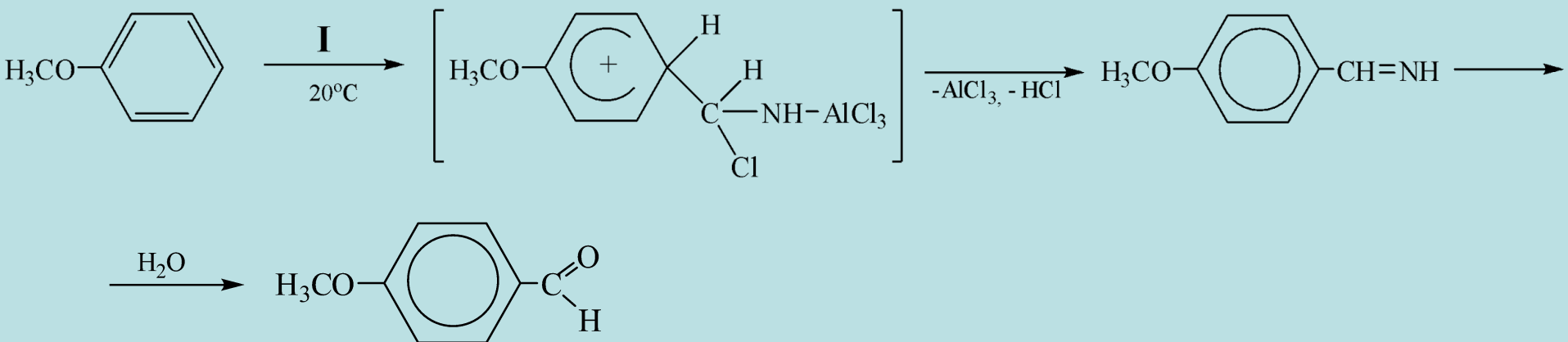
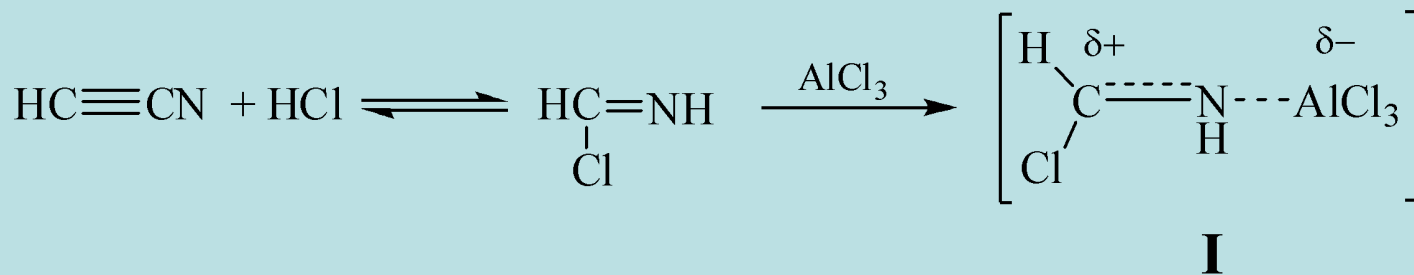


*p*-фенилдиальдегид

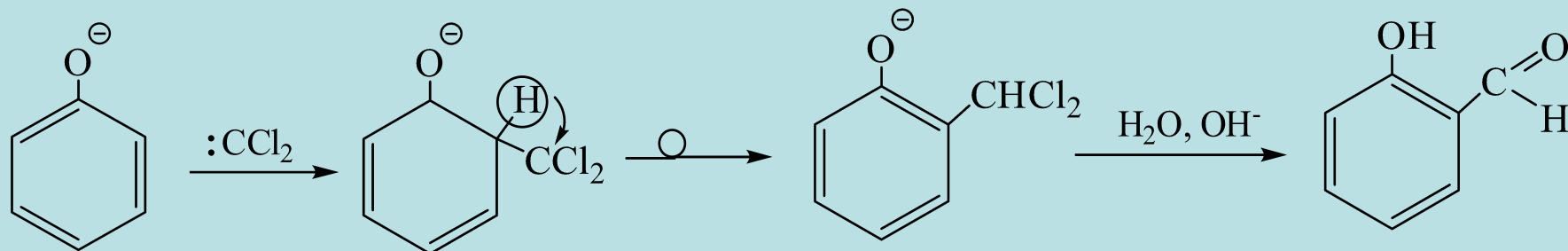
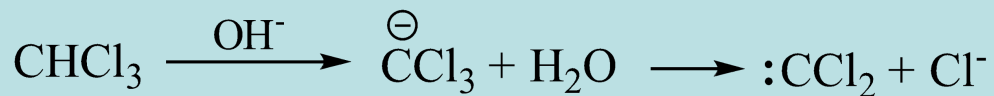
## 2. Формилирование бензола (метод Гаттермана-Коха):



# Формилирование фенолов и их эфиров по Гаттерману



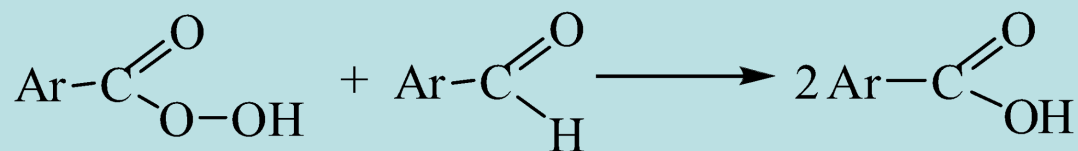
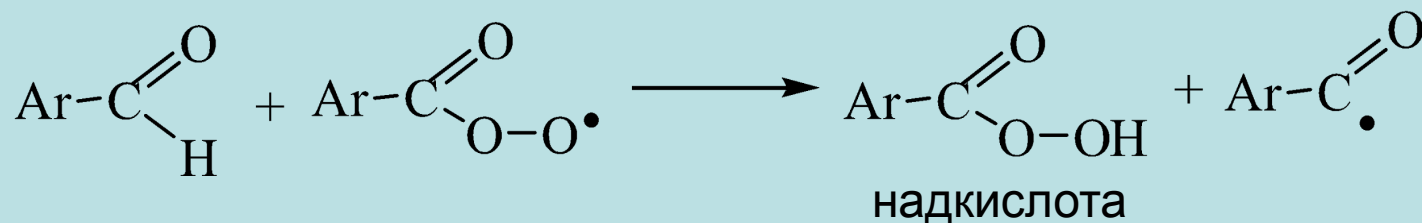
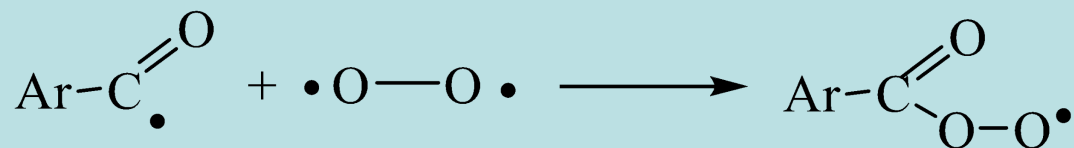
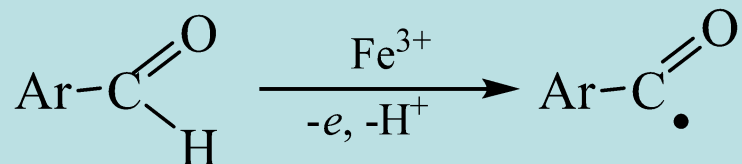
## Метод Раймера-Тимана



# Свойства ароматических альдегидов

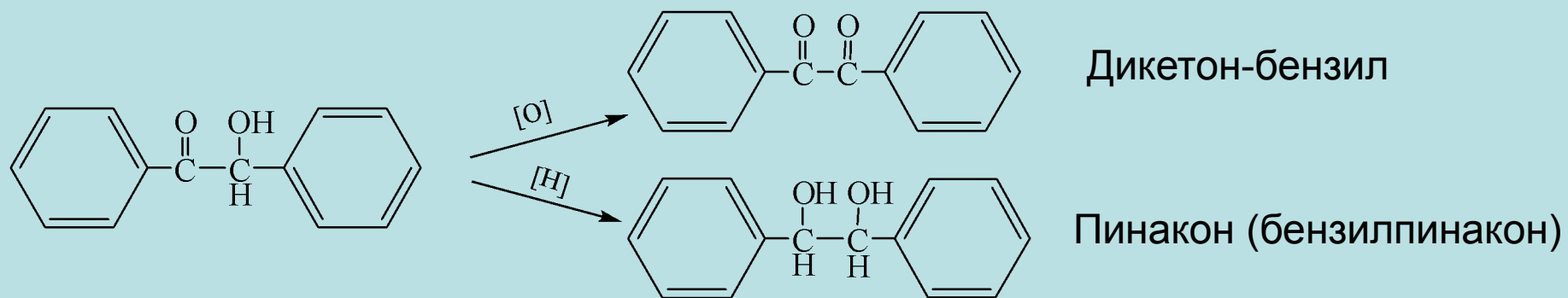
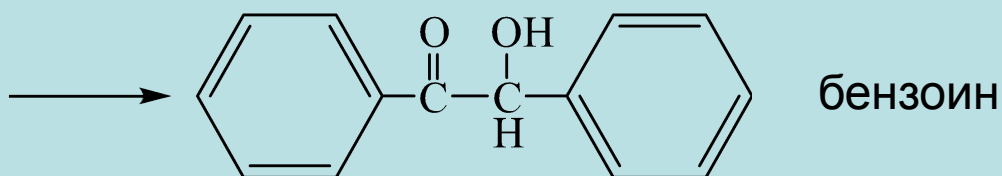
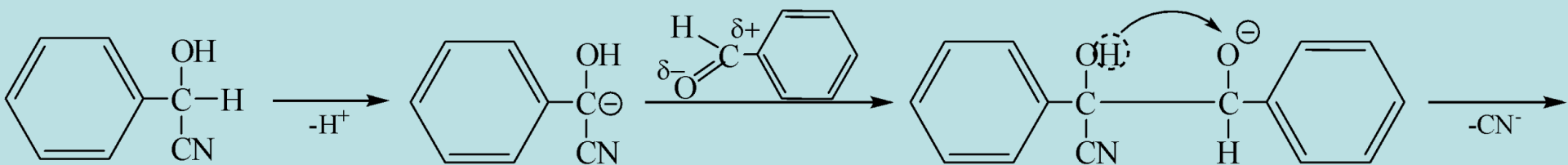
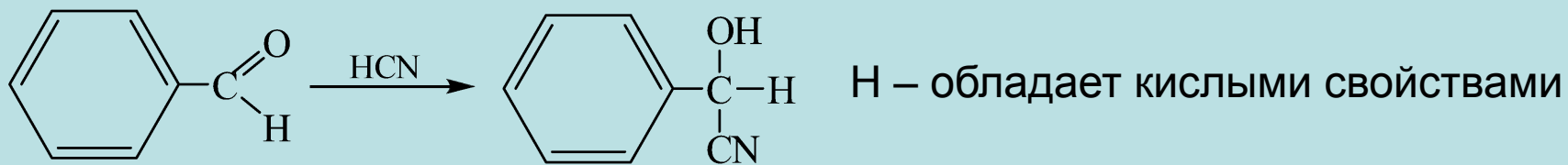
## I. Реакции по альдегидной группе

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

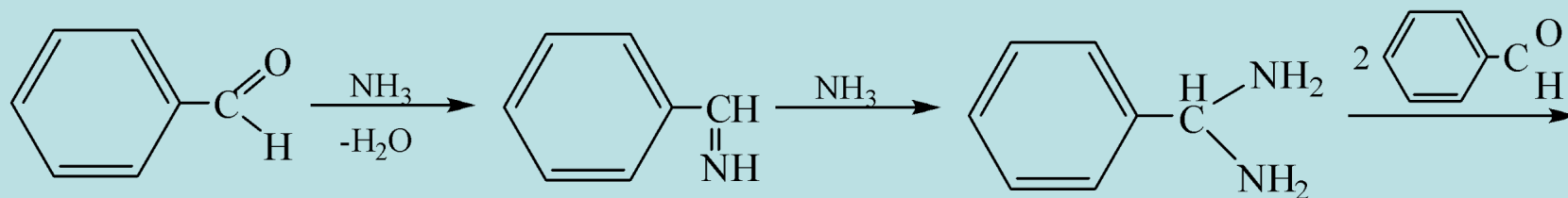


Неустойчивы в избытке альдегида

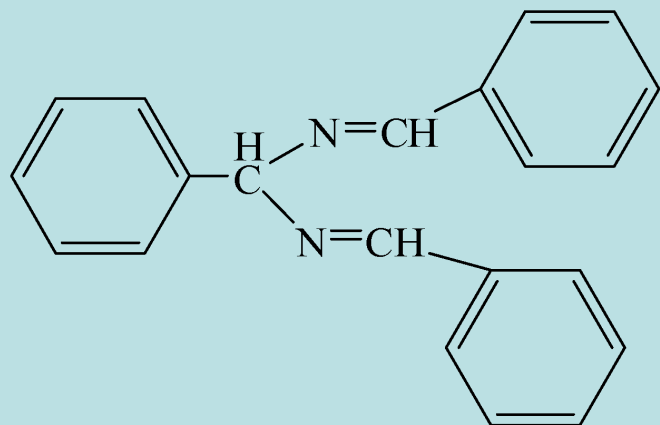
## 2. Реакция циангидринного синтеза



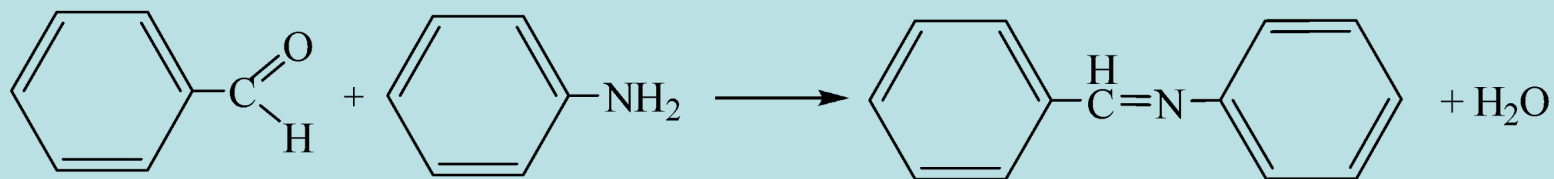
### 3. Конденсация с аммиаком



Имин бензальдегида

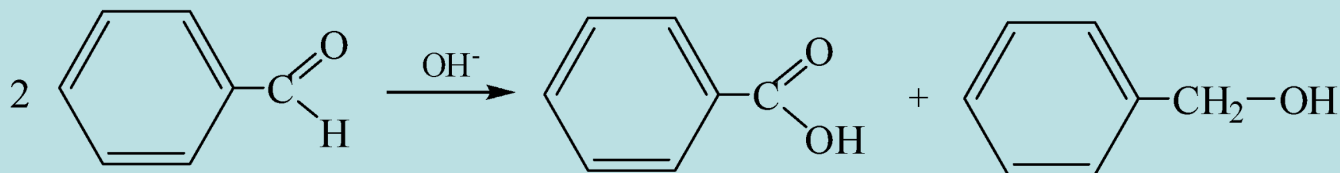


### 4. Образование оснований Шиффа (анилов)

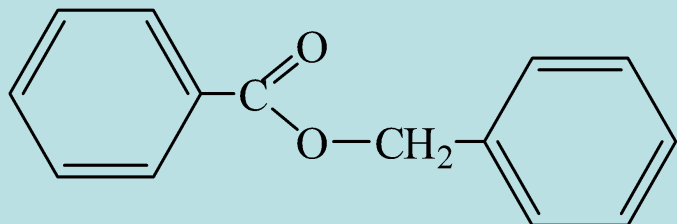




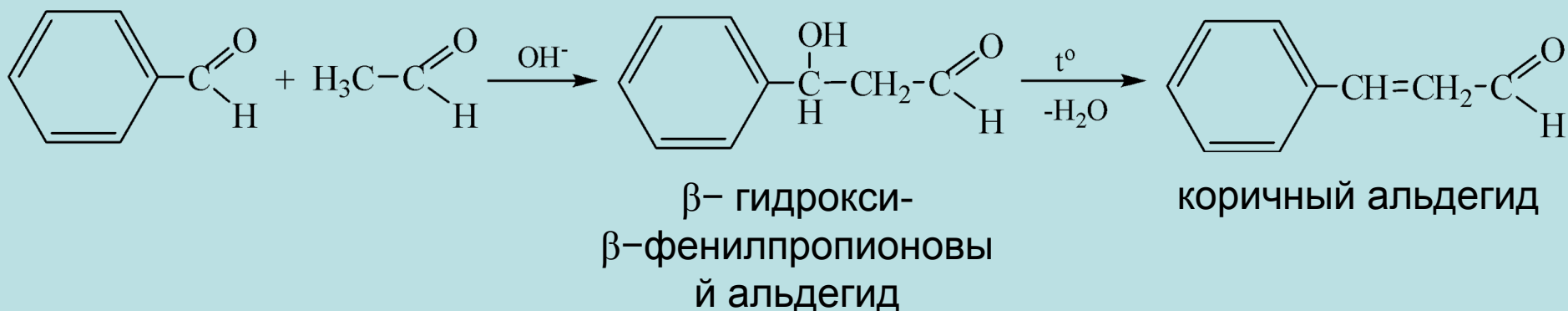
## 5. Реакция Каниццаро:

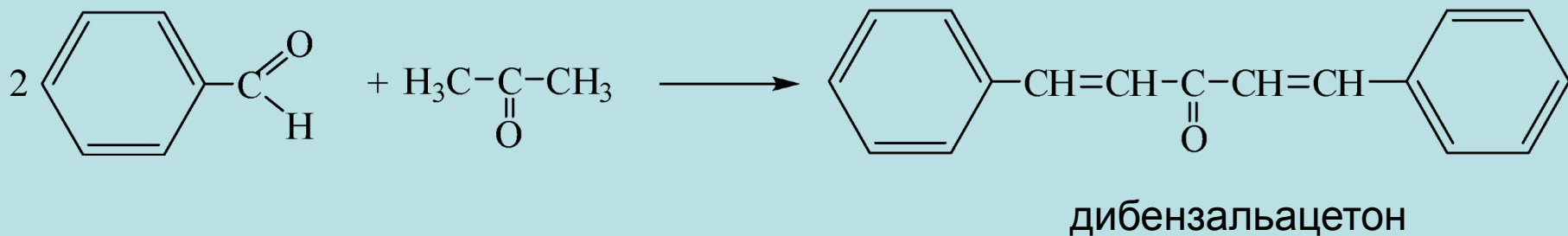
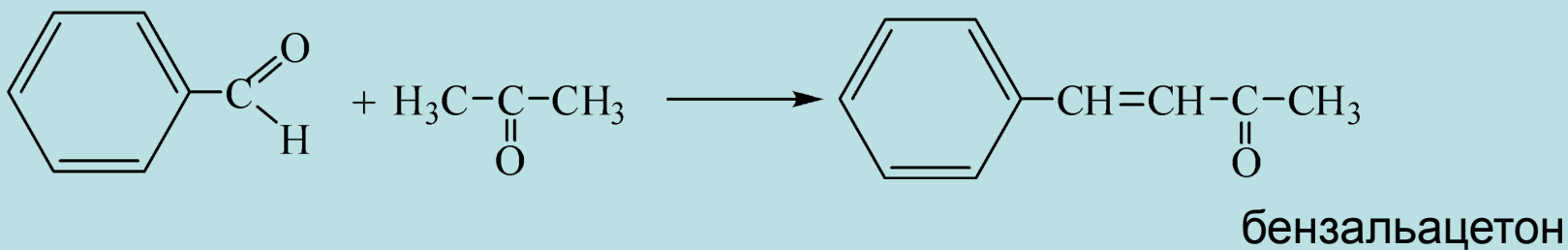


Бензойная кислота и бензиловый спирт используются в синтезе бензилового эфира бензойной кислоты – лекарства, применяемого для лечения больных чесоточным клещом.

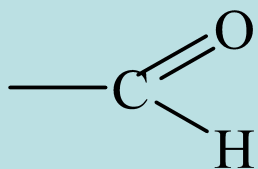


## 6. Альдольные и кротоновые конденсации бензальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами





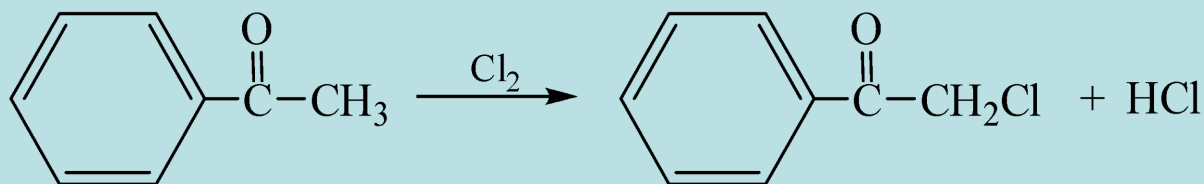
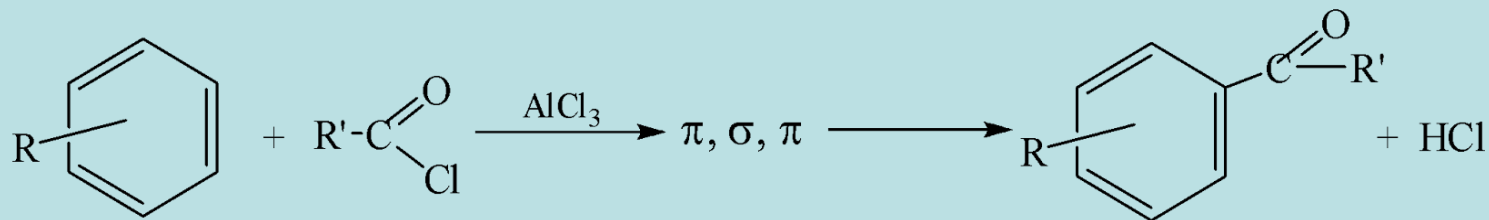
## II. Реакции замещения бензальдегида в ядро



Ориентант 2 рода  
(*m*-положение)

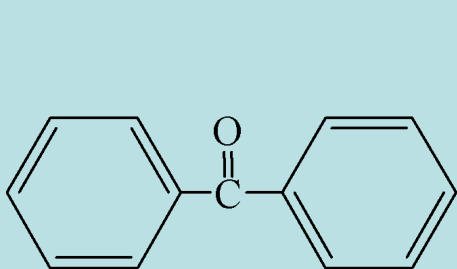
# Ароматические кетоны

Получают ацилированием аренов по Фриделю-Крафтсу

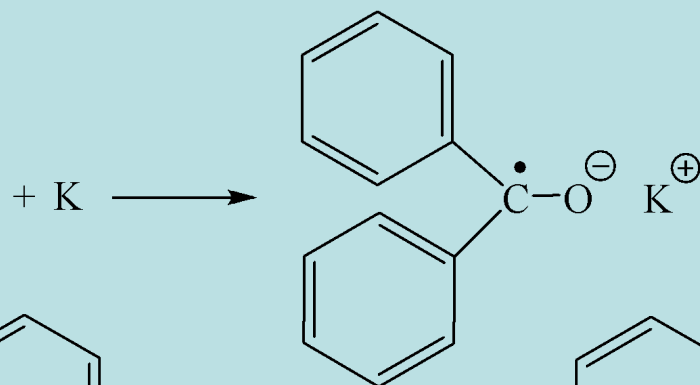


ацетофенон

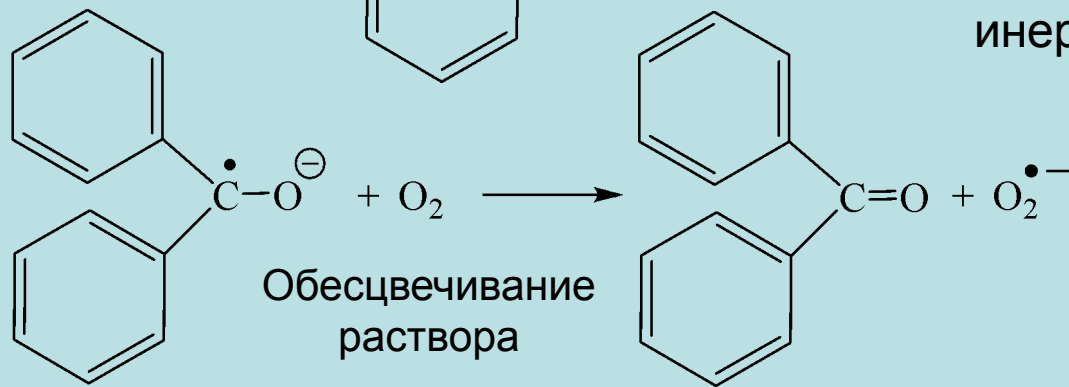
Хлорацетофенон («Черемуха»)



бензофенон

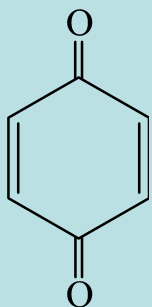


Кетил бензофенона (синий) – хорошая ловушка для небольших количеств кислорода например следовых количеств в инертном газе

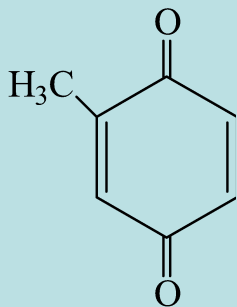


Обесцвечивание раствора

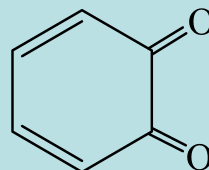
# Хиноны



*p*-бензохинон

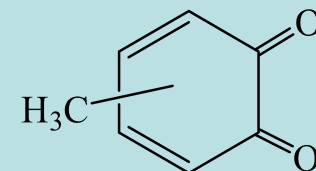


*p*-толуилхинон



*o*-бензохинон

неустойчив

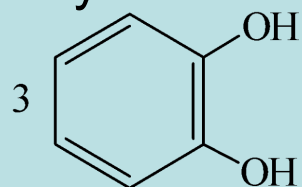


*o*-толуилхинон

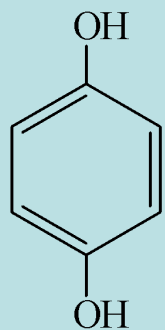
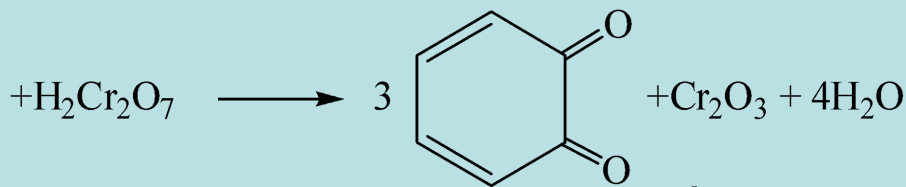
устойчив

устойчивы

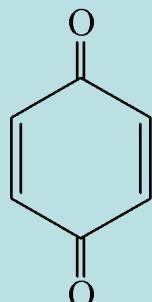
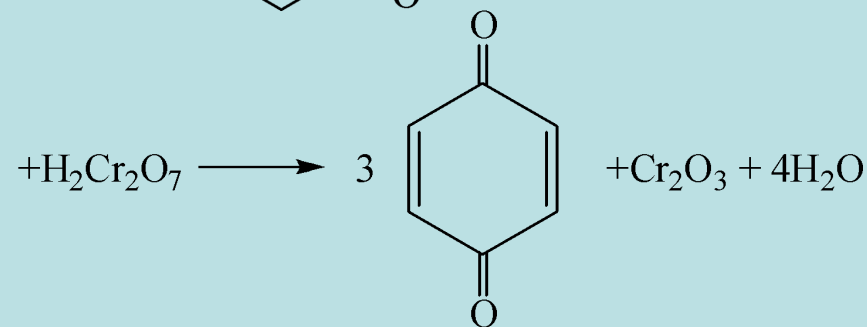
Получение:



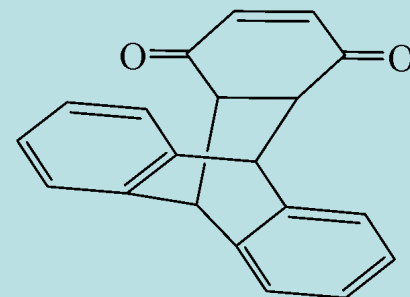
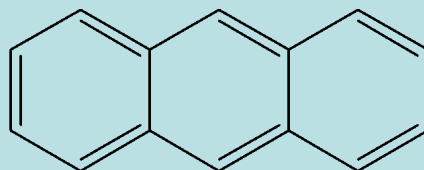
пирокатехин

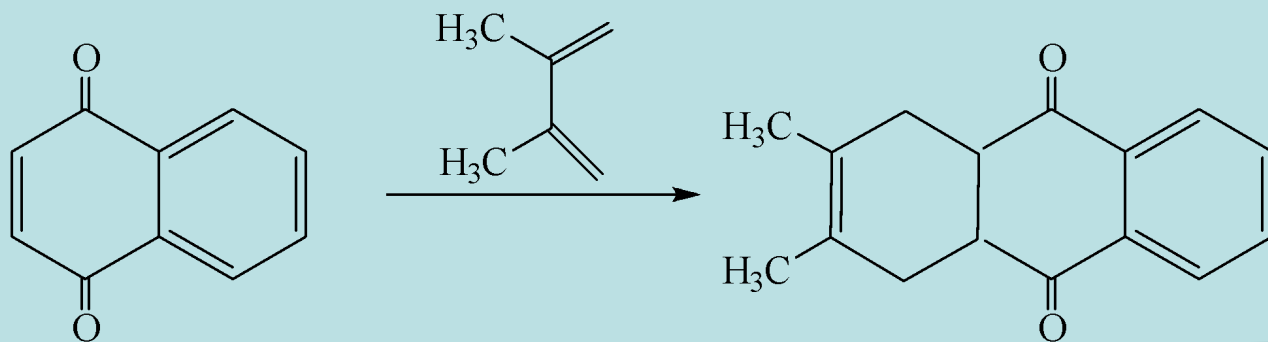
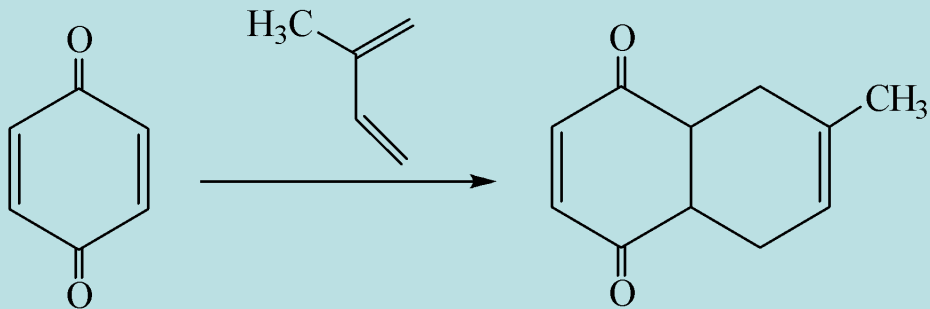


гидрохинон



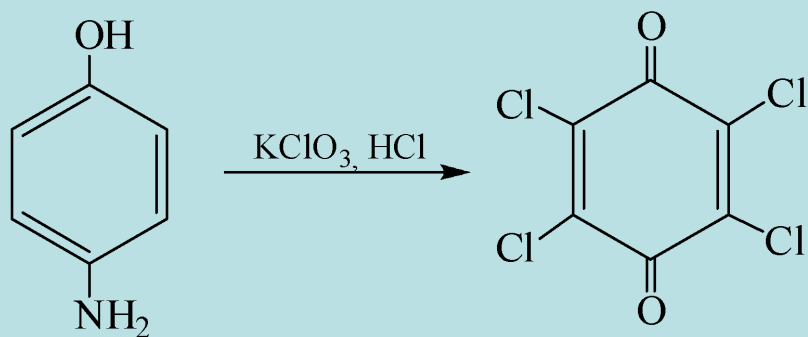
+

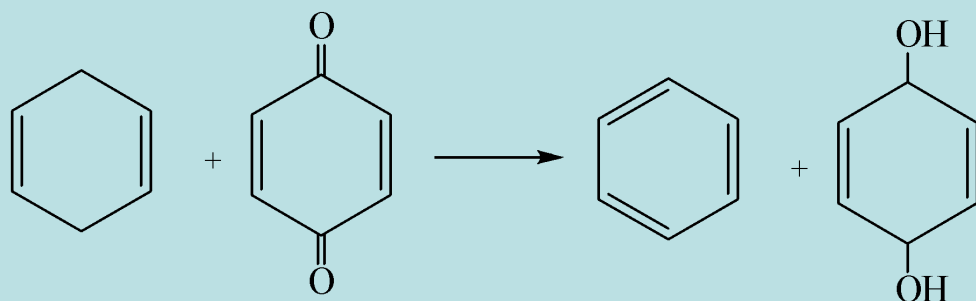




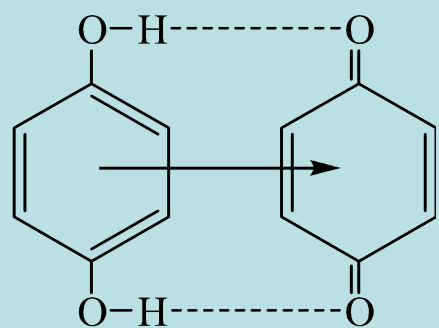
Применяется в  
синтезе би- и  
полициклических  
систем

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





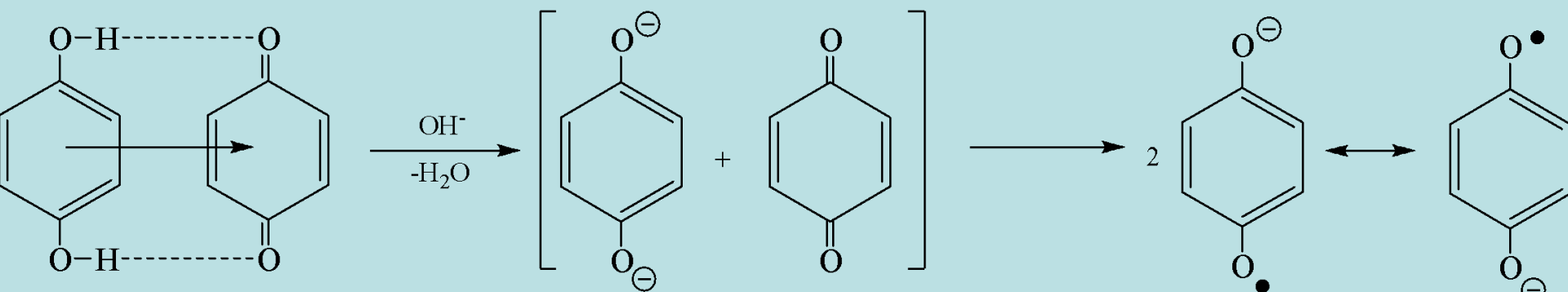
Ароматизация нефти



Фрагменты связаны переносом  $e$  (КПЗ) и водородными связями

хингидрон

Полный перенос электрона в хингидроне идет при добавлении щелочи:



парамагнитны

