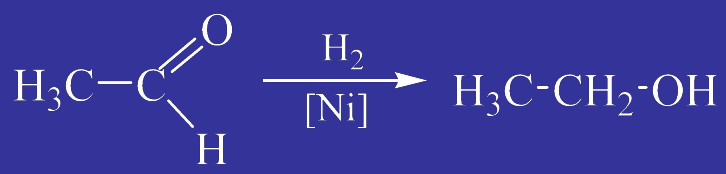
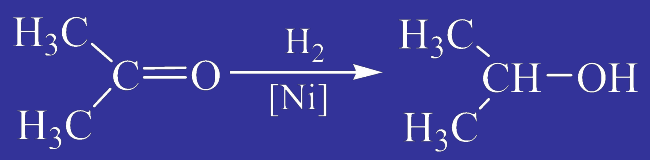
Восстановление карбонильных соединений

А) Присоединение водорода (образование спиртов):

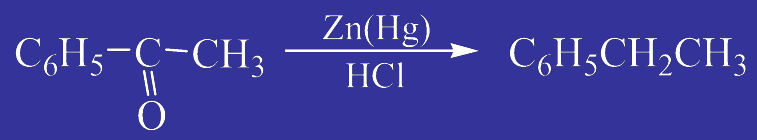


Первичный спирт



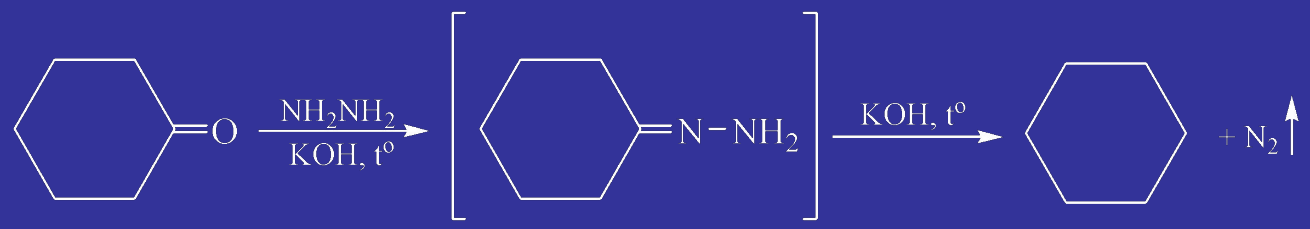
Вторичный спирт

Б)Восстановление карбонильных соединений до углеводородов по Клемменсу:

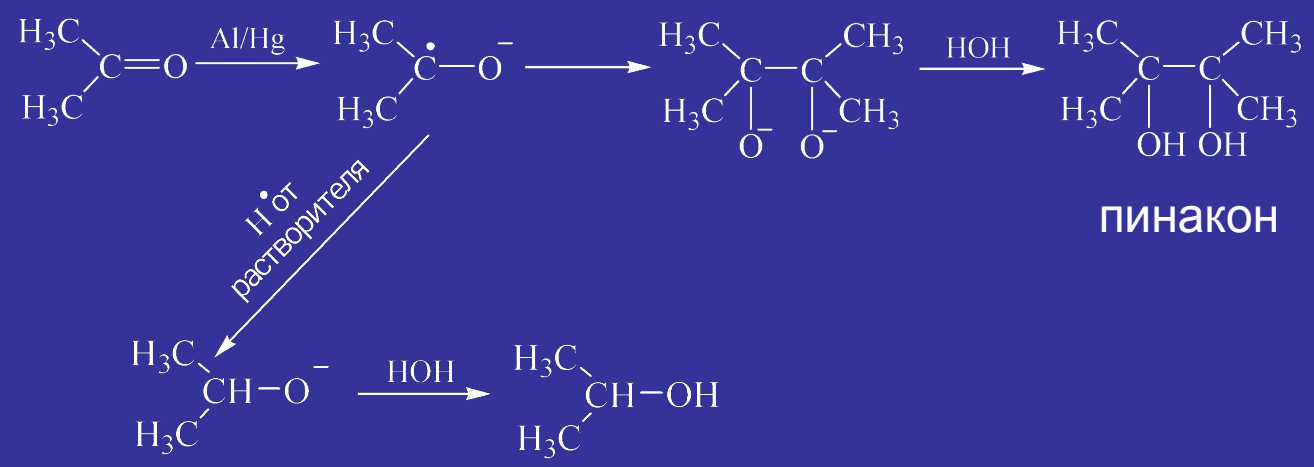


Ацетофенон Этилбензол

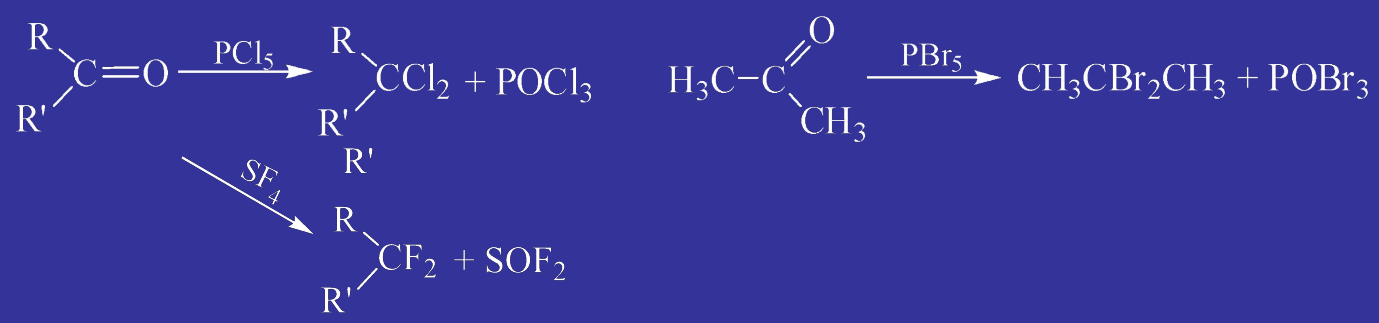
по Кишнеру-Вольфу:



В)Восстановление диолов:

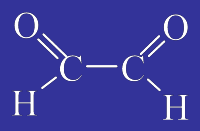


Замещение кислородного атома оксосоединений на галогены:

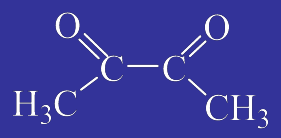


Поликарбонильные соединения

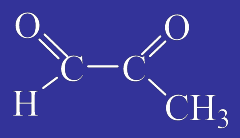
α-дикарбонильные соединения (1,2 дикарбонильные)



Этандион
Глиоксаль
Диформиль газ

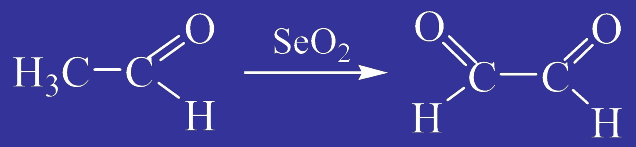


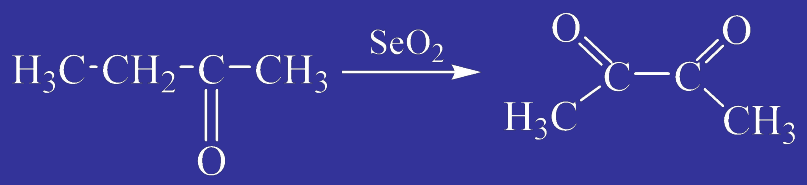
Бутандион-2,3
диметилгликоль

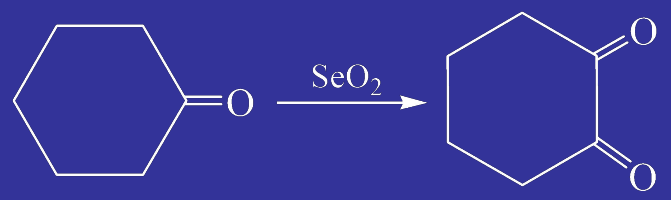


Пировиноградный
альдегид

<u>Получение:</u>

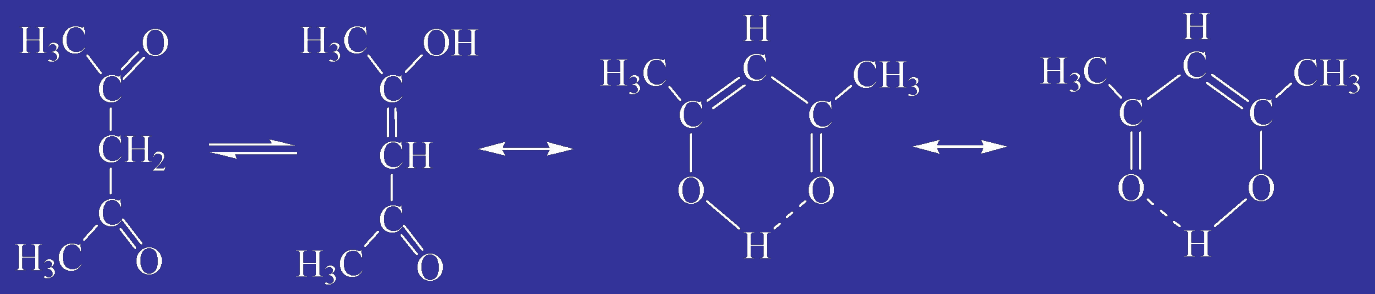




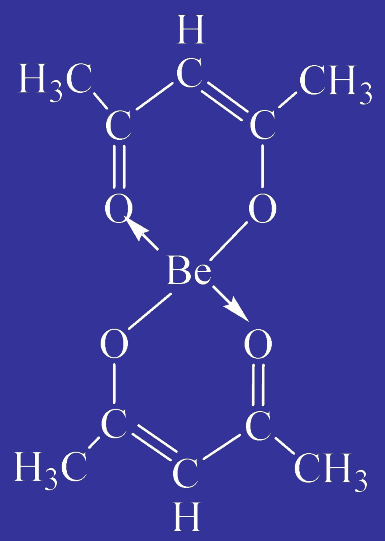


SeO_2 окисляет соседнюю с карбонилом метиленовую группу

β-дикарбонильные соединения (1,3 дикарбонильные)



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

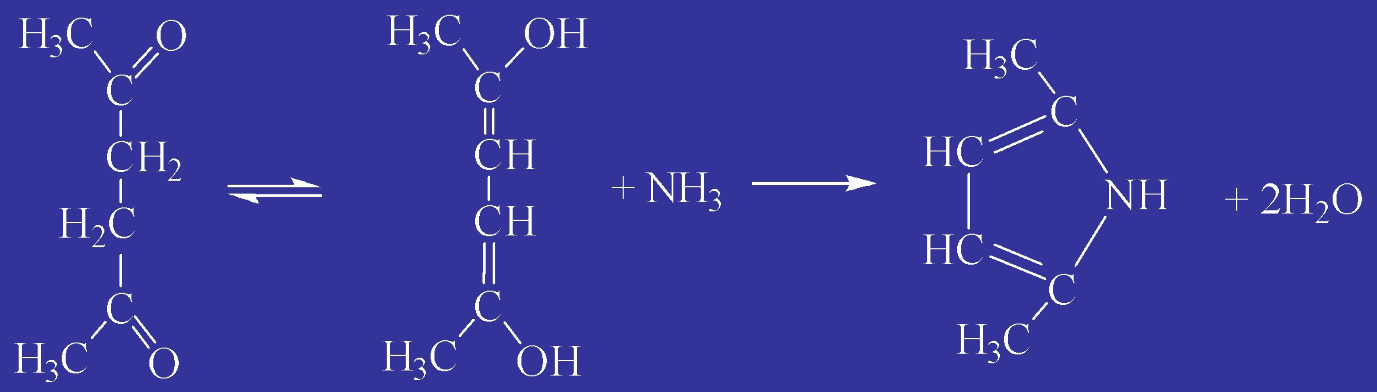


Ацетилацетонат бериллия растворим в органических растворителях

1,4 дикарбонильные соединения

Большинство реакций обычные, характерные для изолированных карбонильных групп.

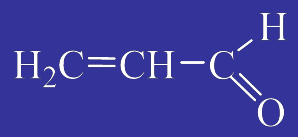
Важное исключение: образование производных пиррола:



Гексан2,5дион

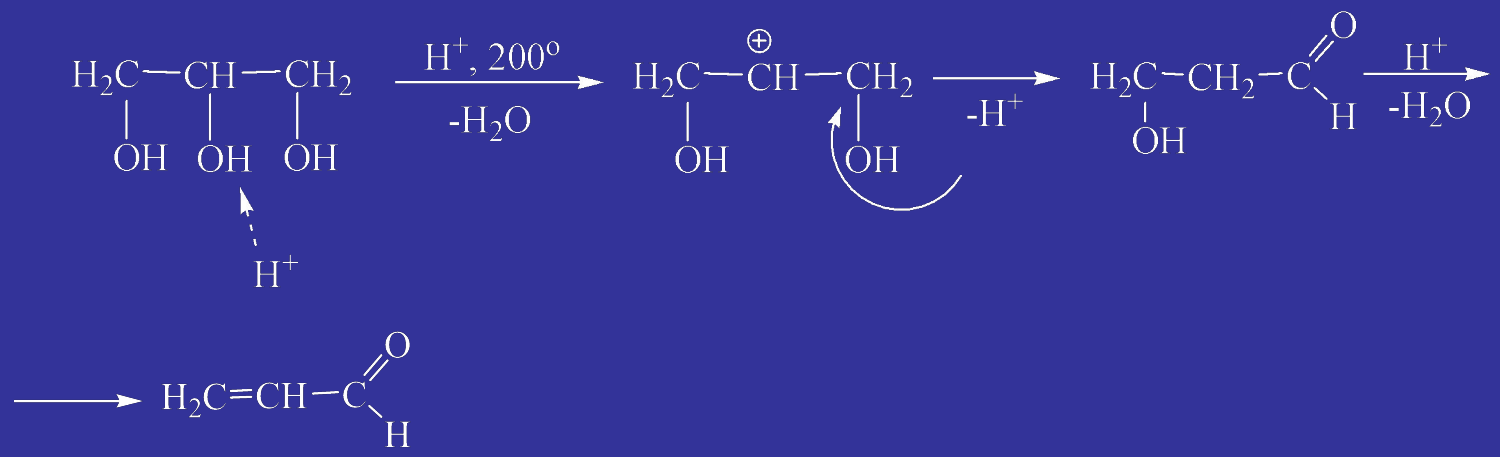
2,5диметилпиррол

Ненасыщенные карбонильные соединения

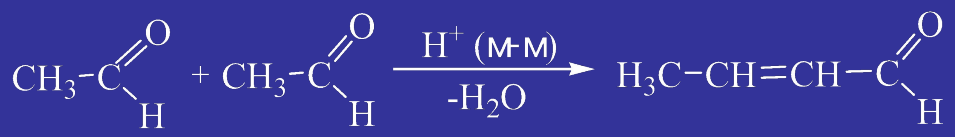


Акролеин (пропеналь) - лакриматор

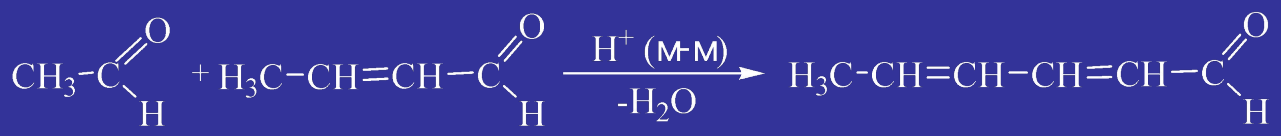
Получение:



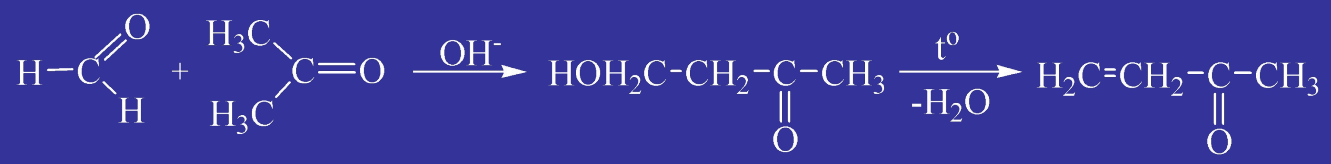
гомологи получают кротоновой конденсацией альдегидов:



Кротоновый альдегид



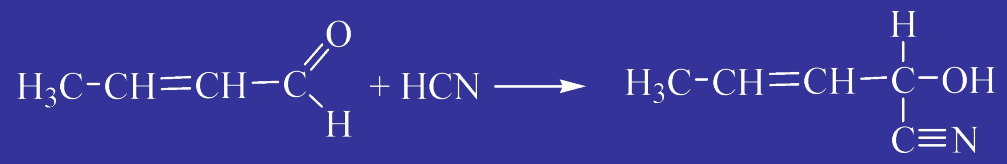
Сорбиновый альдегид



Бутен-3-он 2
метилвинил кетон

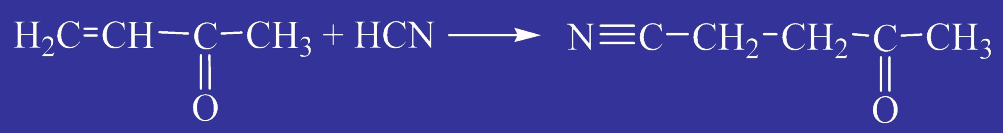
Химические свойства α,β-ненасыщенных карбонильных соединений

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

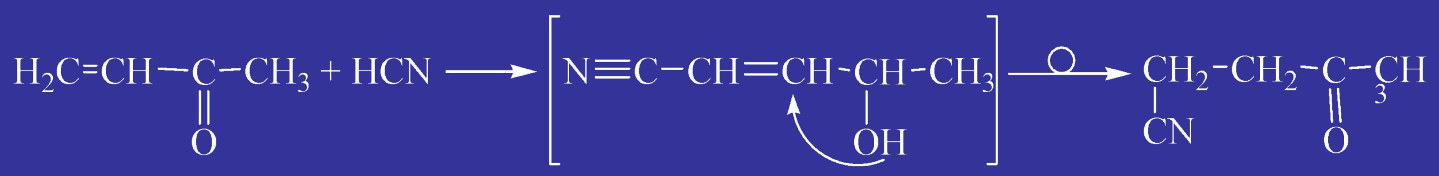


Циангидрин кротонового альдегида

В кетонах связь C=O прочнее:



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

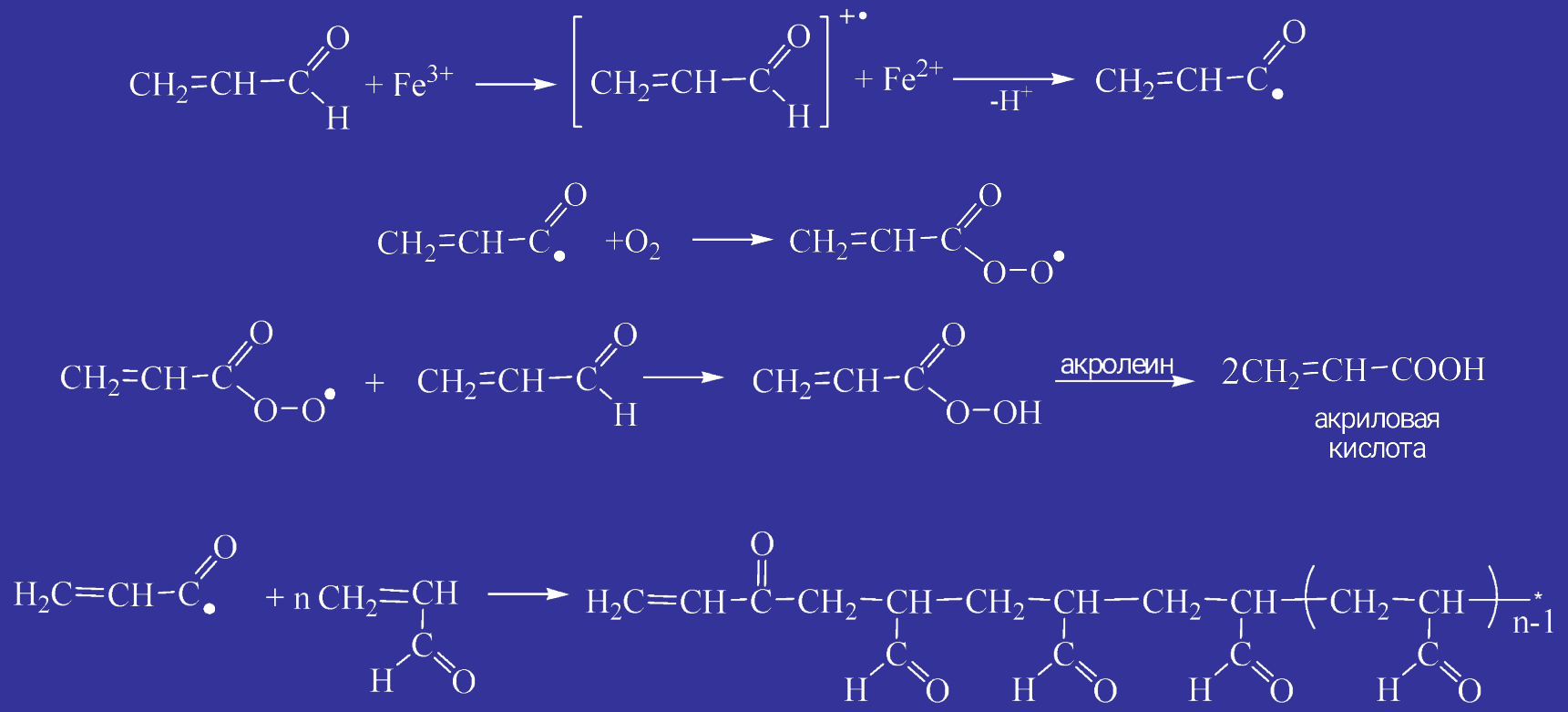


Аналогично присоединяется реактив Гриньяра, вода (в кислой среде), галогенводороды.

<u>Написать реакции самостоятельно!</u>

Непредельные альдегиды и кетоны легко полимеризуются

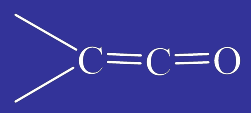
Муре объяснил механизм окисления и полимеризации акролеина:



Ингибиторы окисления – фенолы, гидрохинон

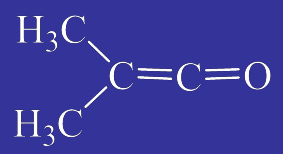
Кетены

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



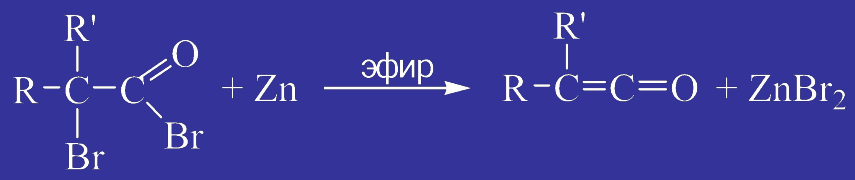
$H_3C-CH=C=O$

метилкетен
(альдокетен)



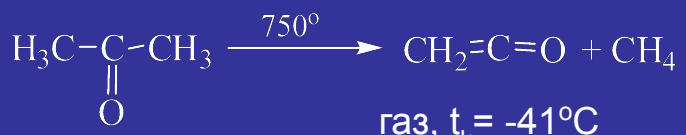
диметилкетен
(кетокетен)

Получение:

1. 

α-бромацетилбромид

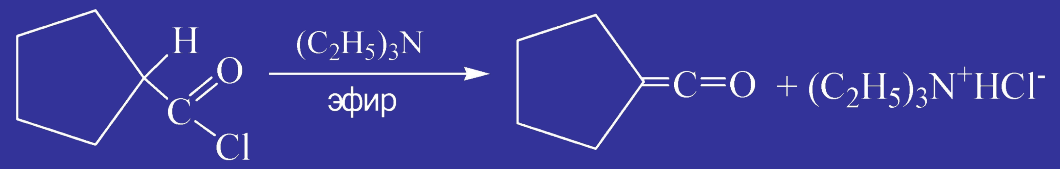
2.Пиролиз ацетона:



газ, t_k= -41°C

3.Пиролиз уксусной кислоты (промышленный способ):

4. Из галогенангидридов карбоновых кислот:

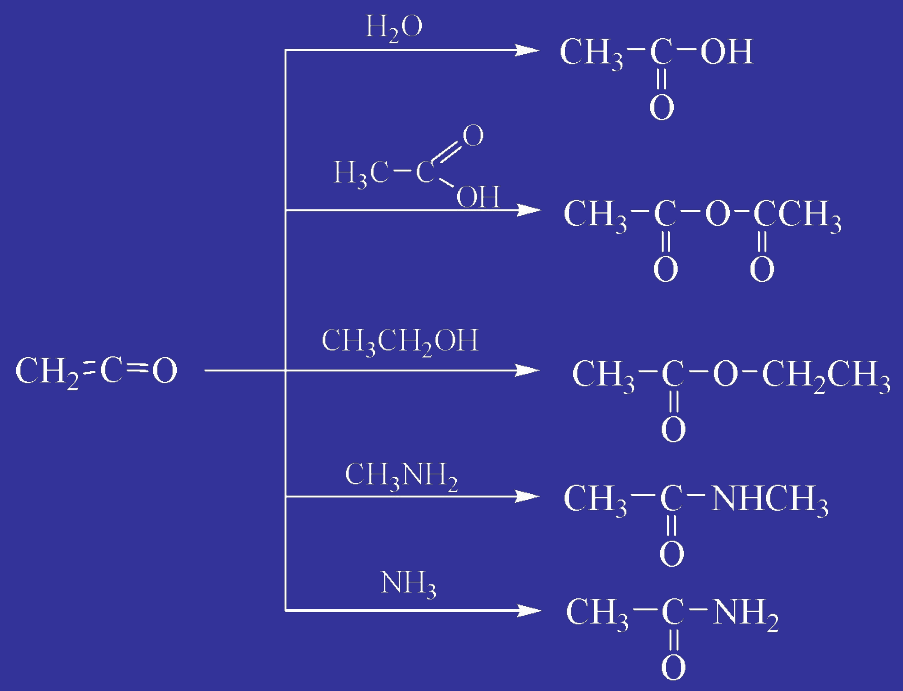


Хлорангидрид циклопентан -карбоновой кислоты

Тетраметилкетен

Химические свойства кетенов

Кетены сильные ацилирующие агенты

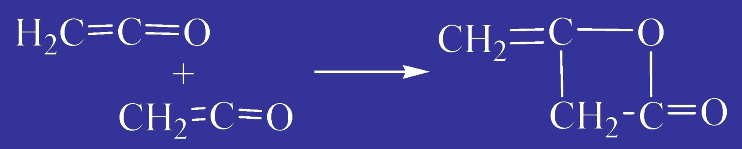


Уксусный ангидрид

Этилацетат

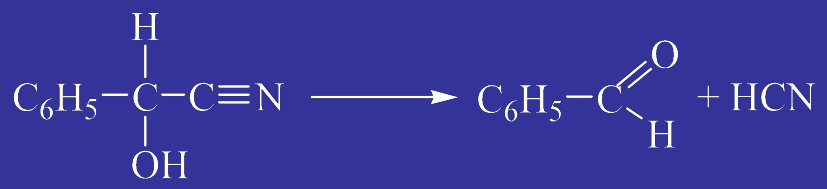
N-метиламид уксусной кислоты

При хранении идет самопроизвольная димеризация в дикетены:



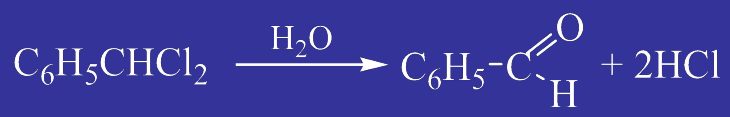
Ароматические альдегиды и кетоны

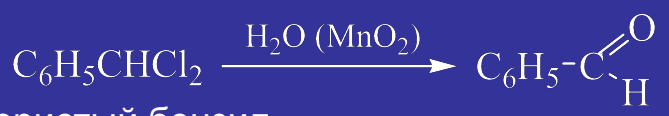
1905г Штаудингер



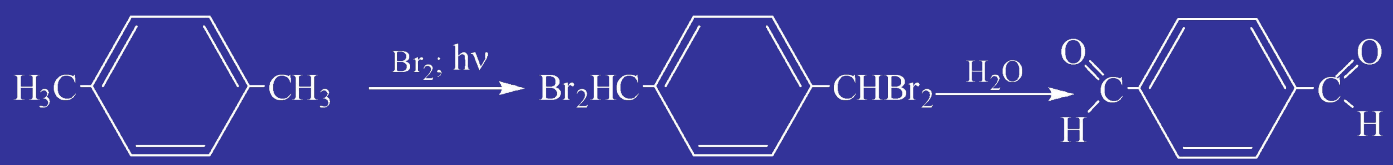
Оксинитрилбензальдегида

Получение:

1. 

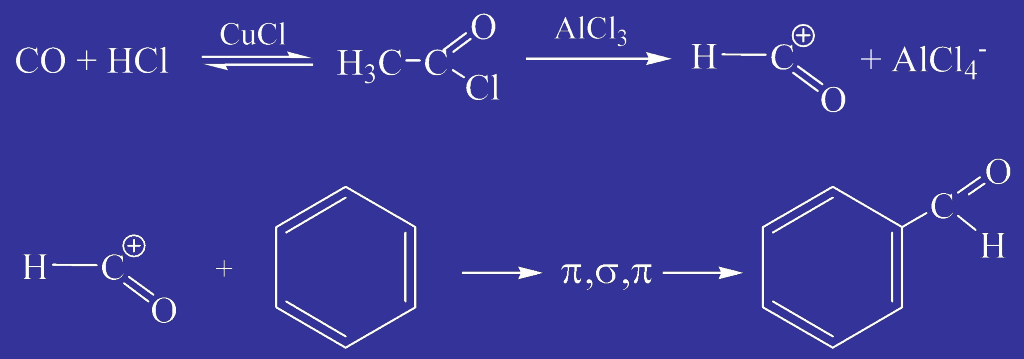


Хлористый бензил

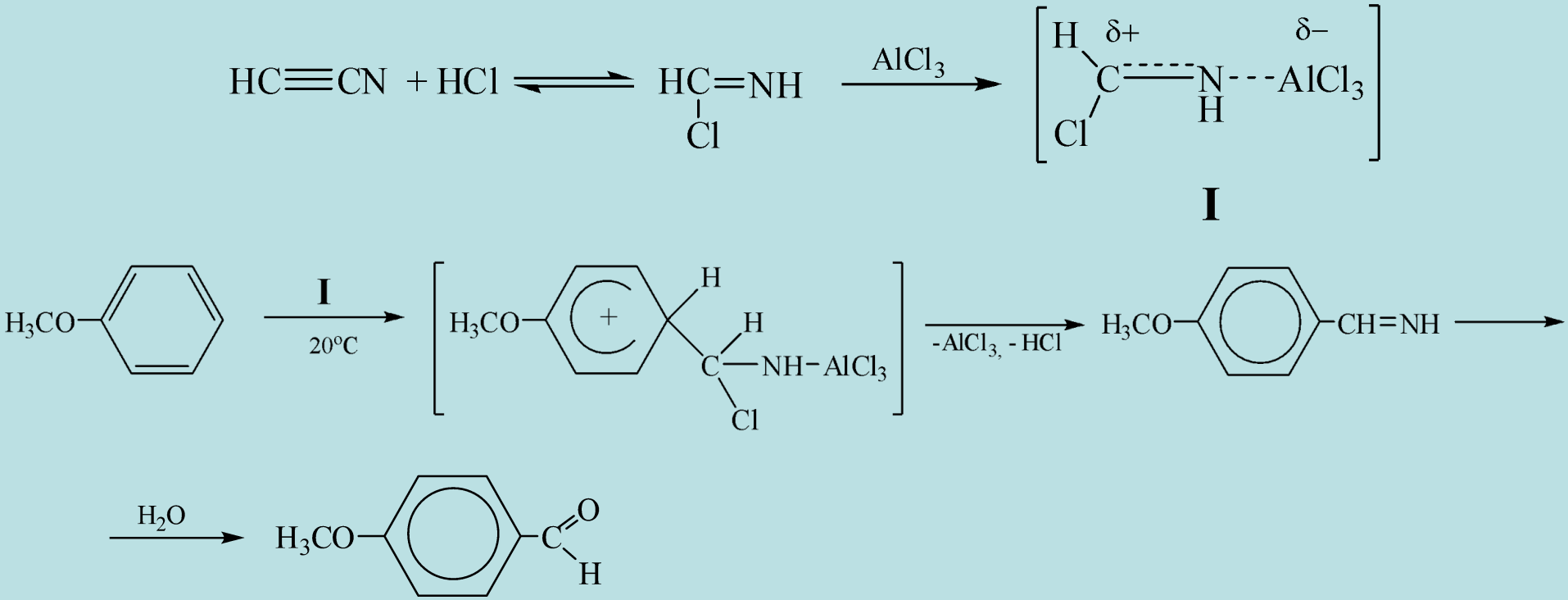


п-фенилдиальдегид

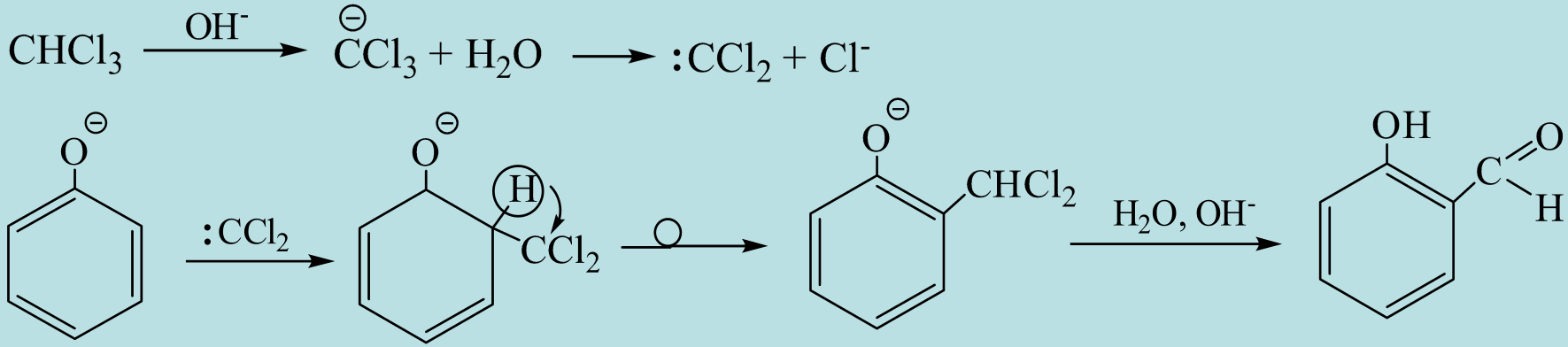
2. Формилирование бензола (метод Гаттермана-Коха):



Формилирование фенолов и их эфиров по Гаттерману



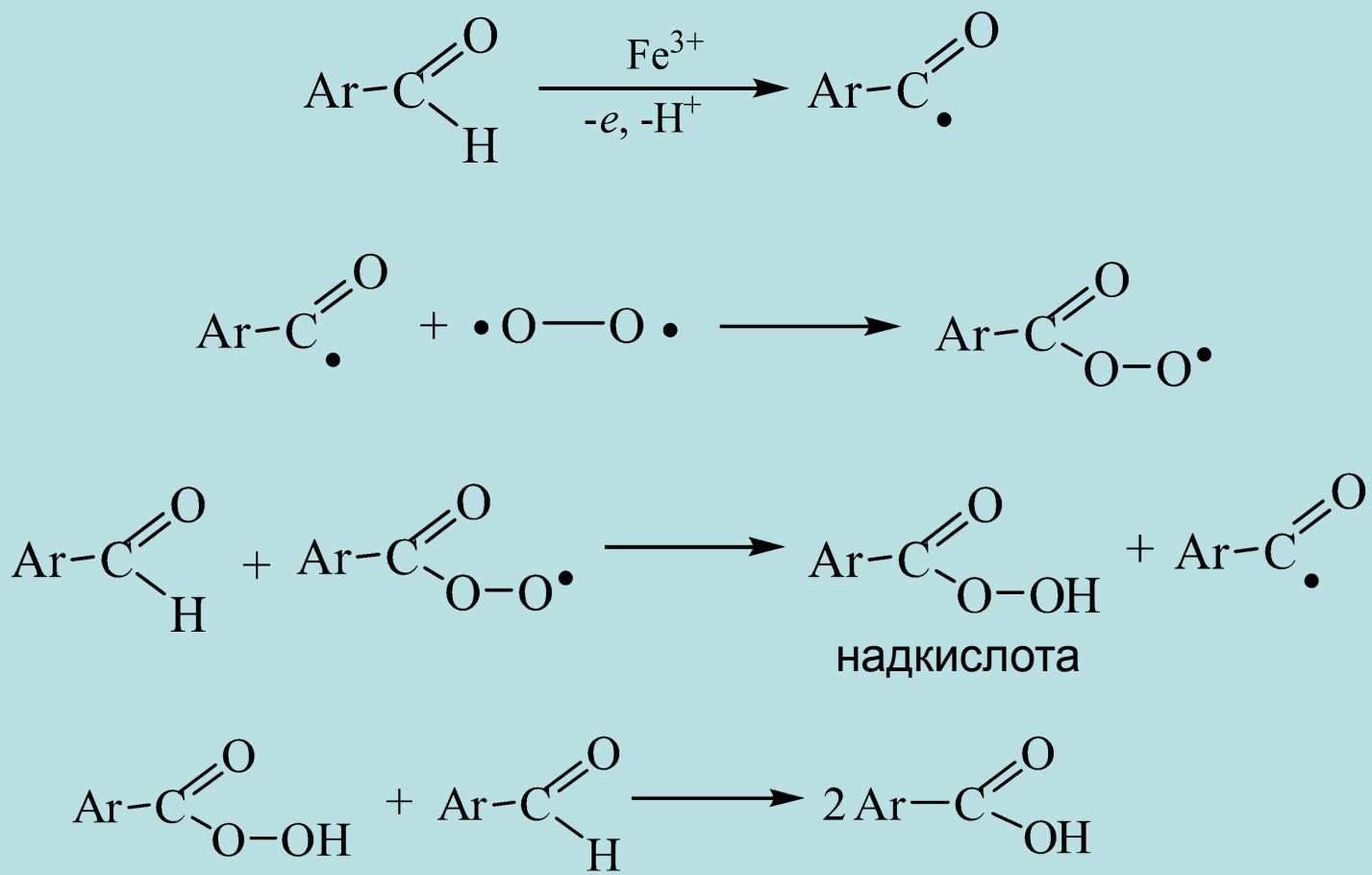
Метод Раймера-Тимана



Свойства ароматических альдегидов

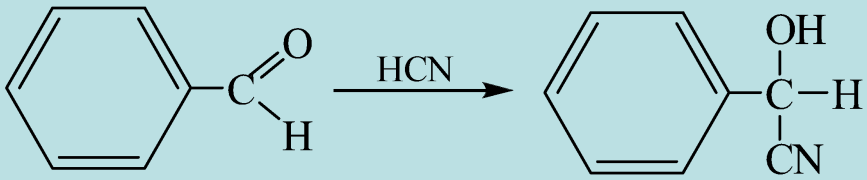
I. Реакции по альдегидной группе

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

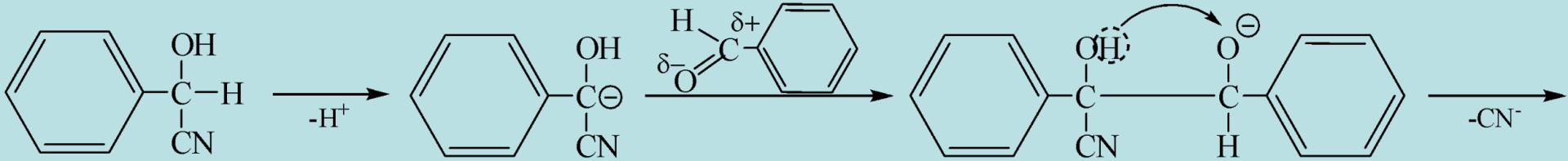


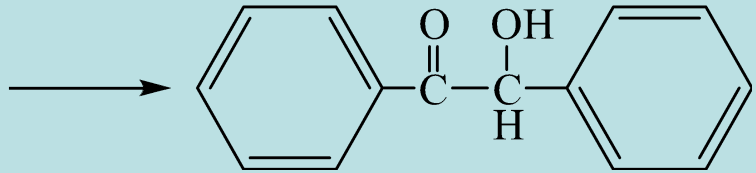
Неустойчивы в избытке альдегида

2. Реакция циангидринного синтеза

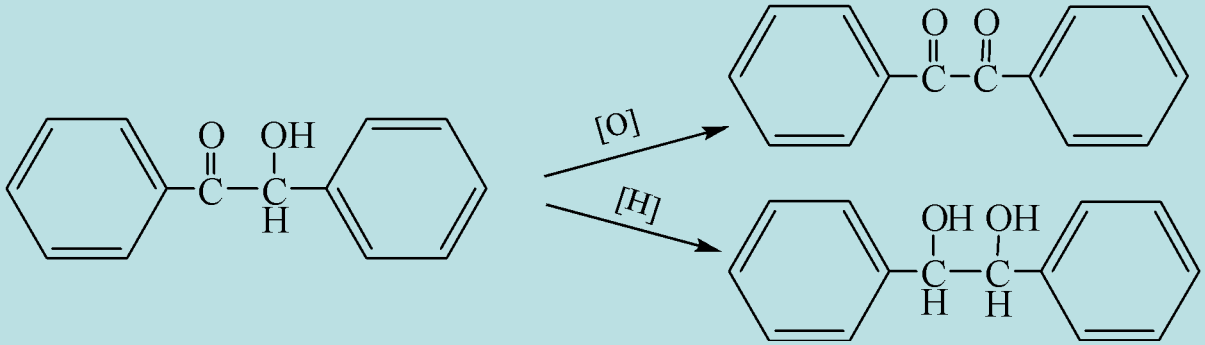


H – обладает кислыми свойствами





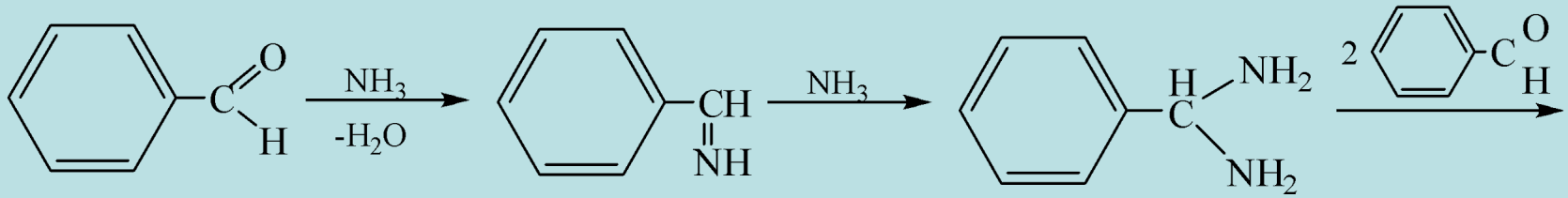
бензоин



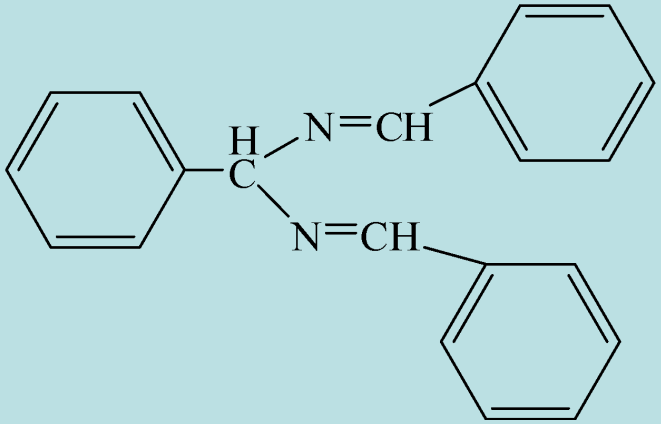
Дикетон-бензил

Пинакон (бензилпинакон)

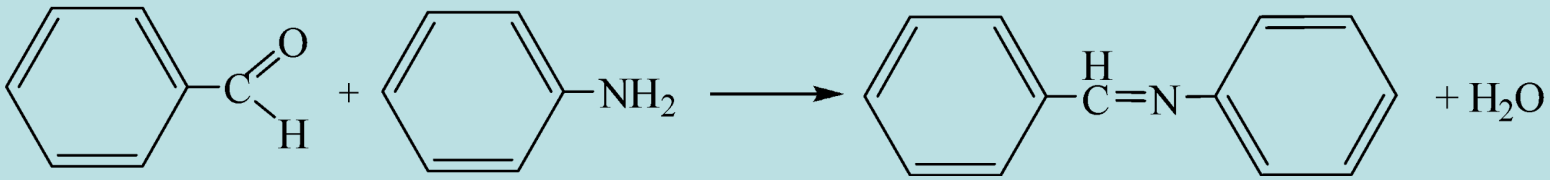
3. Конденсация с аммиаком



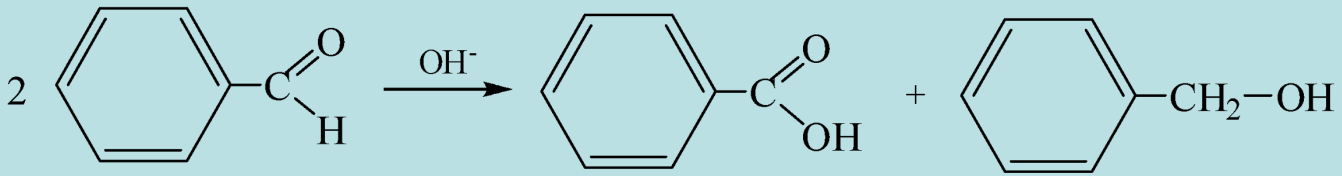
Имин бензальдегида



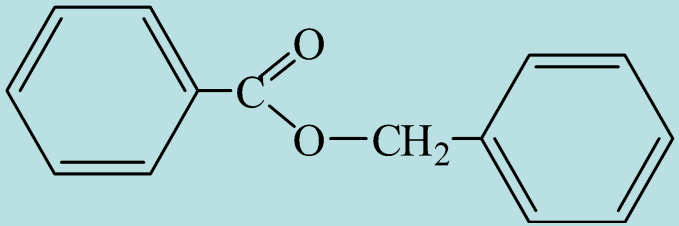
4. Образование оснований Шиффа (анилов)



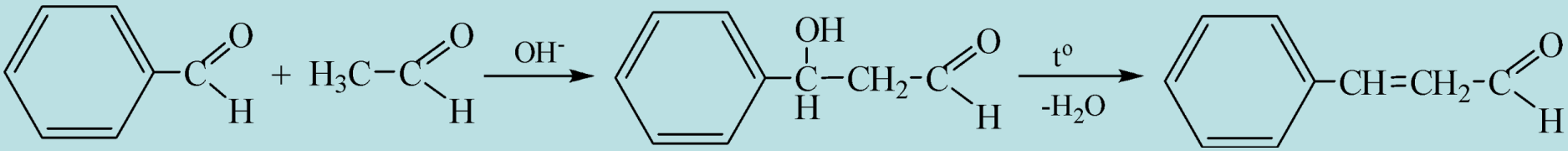
5. Реакция Каниццаро:



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

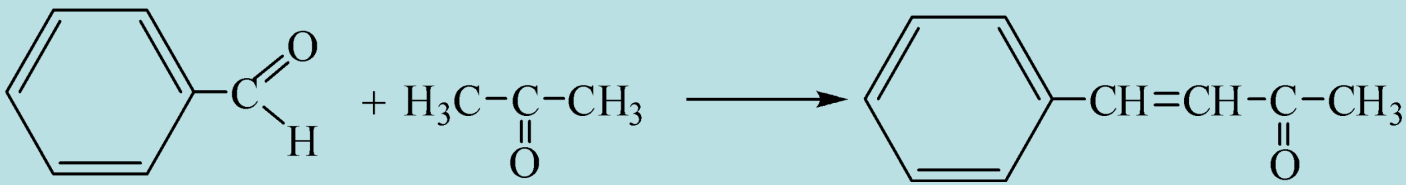


6. Альдольные и кротоновые конденсации бензальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами

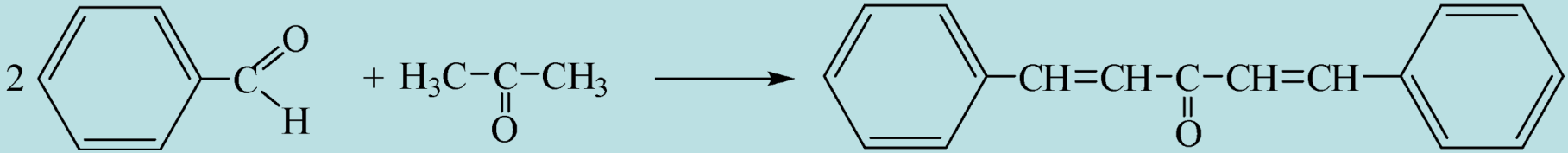


β− гидрокси-β−фенилпропионовый альдегид

коричный альдегид

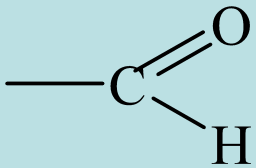


бензальацетон



дибензальацетон

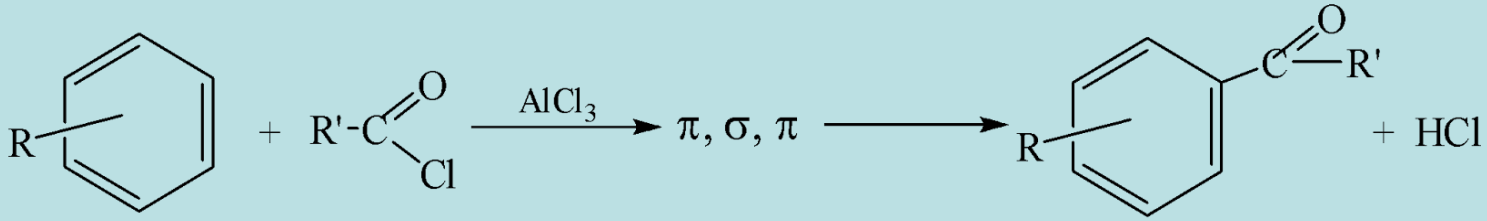
II. Реакции замещения бензальдегида в ядро

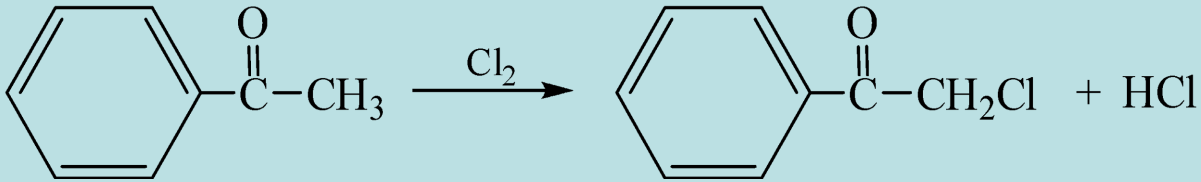


Ориентант 2 рода
(*м-положение)*

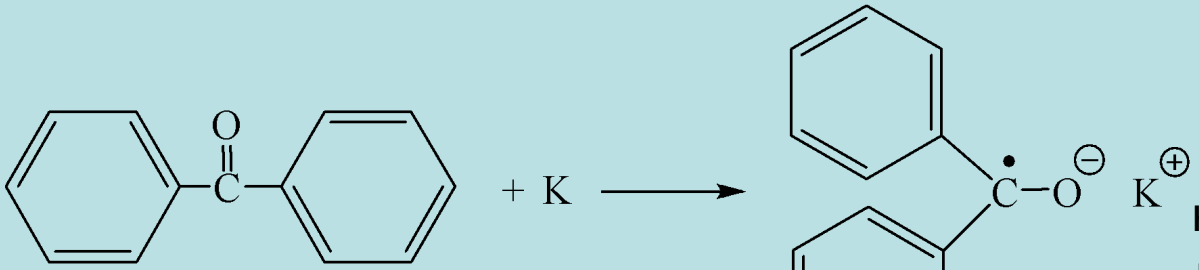
Ароматические кетоны

Получают ацилированием аренов по Фриделю-Крафтсу



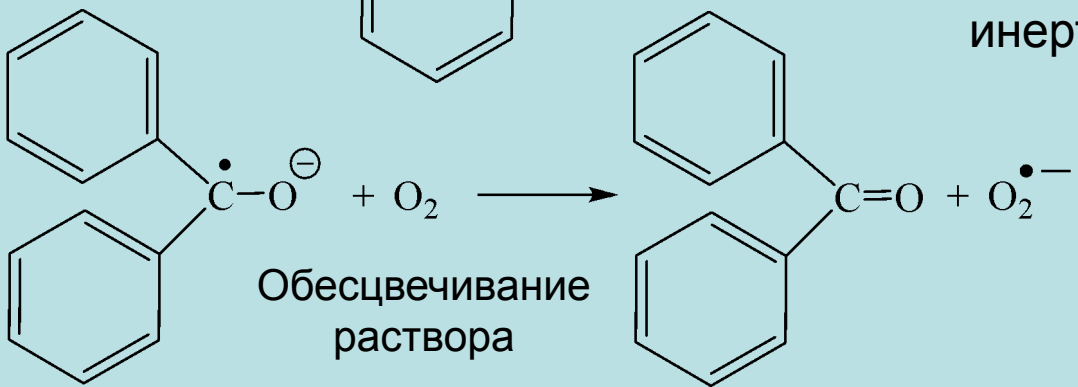


ацетофенон Хлорацетофенон («Черемуха»)



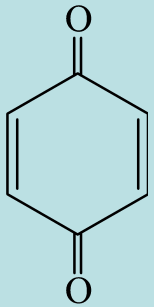
бензофенон

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

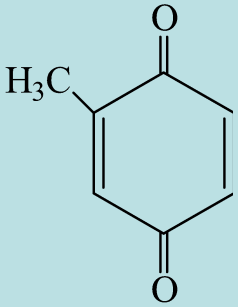


Обесцвечивание раствора

Хиноны

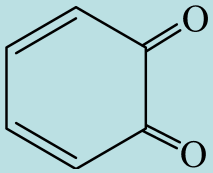


п-бензохинон



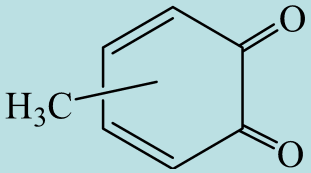
п-толуилхинон

устойчивы



о-бензохинон

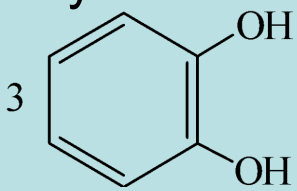
неустойчив



о-толуилхинон

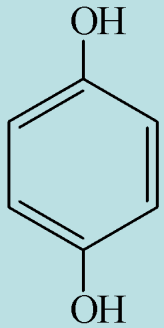
устойчив

Получение:



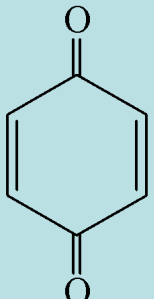
пирокатехин

$$3 + H_2Cr_2O_7 \longrightarrow 3 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

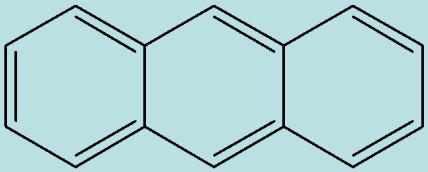


гидрохинон

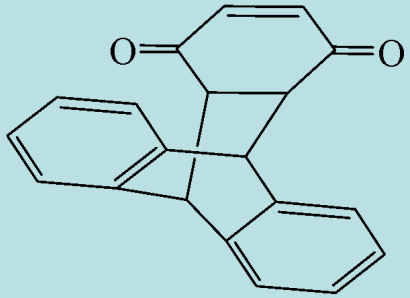
$$+H_2Cr_2O_7 \longrightarrow 3 \quad + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

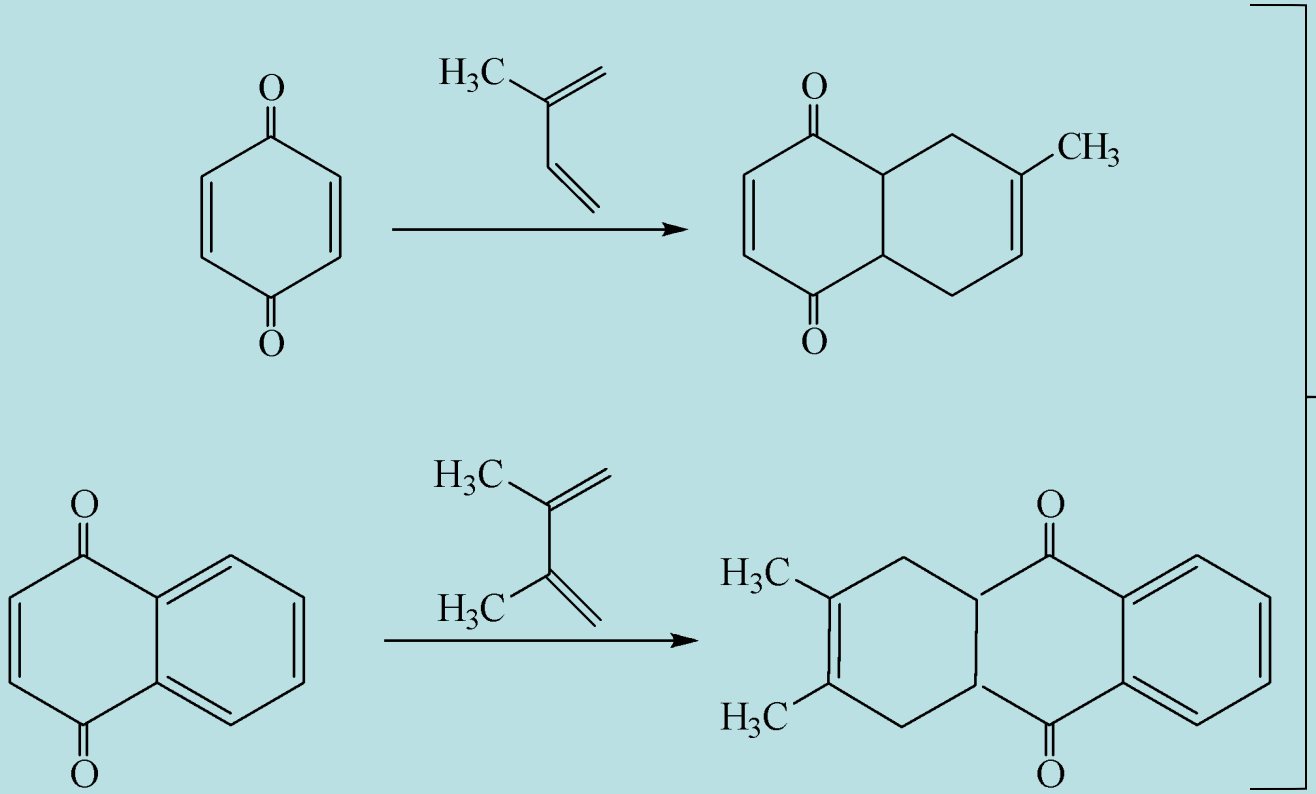


+



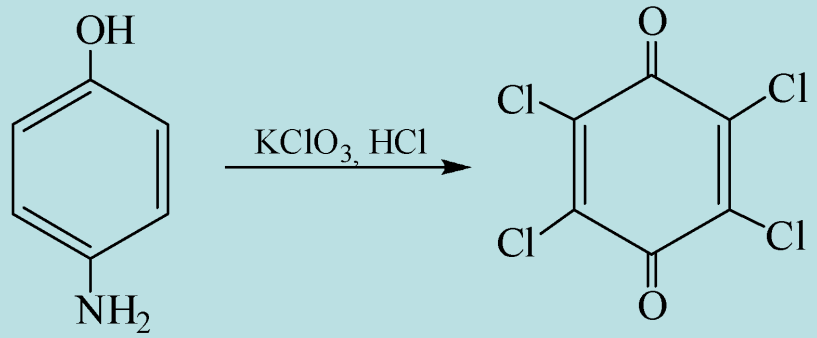
$\longrightarrow$

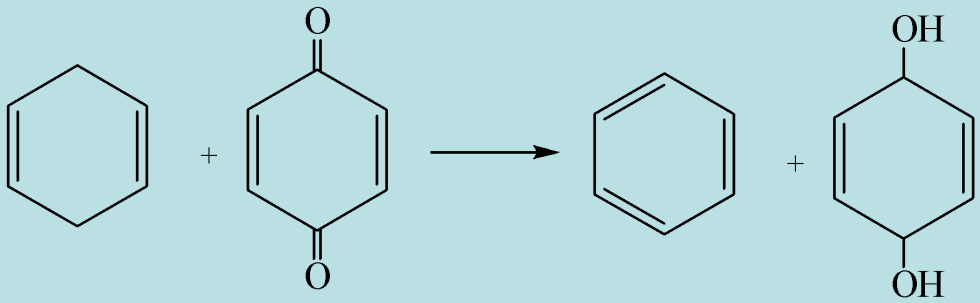




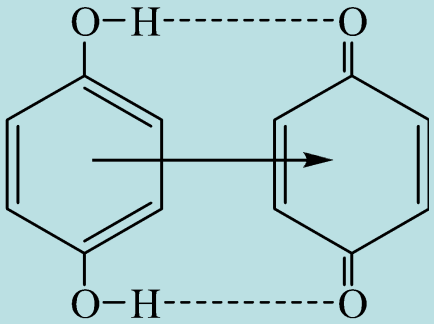
Применяется в синтезе би- и полициклических систем

<u>Хиноны</u> – хорошие окислители, особенно тетрахлор-*п*-бензохинон (хлоранил):





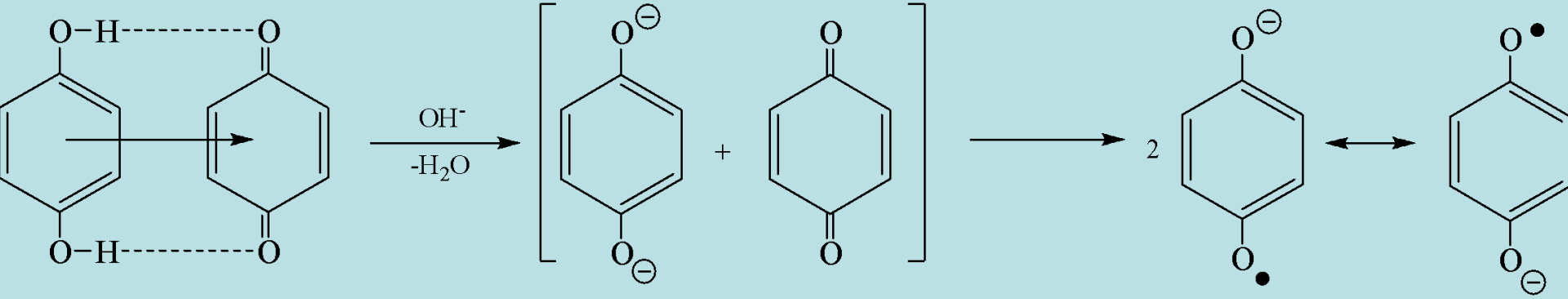
Ароматизация нефти



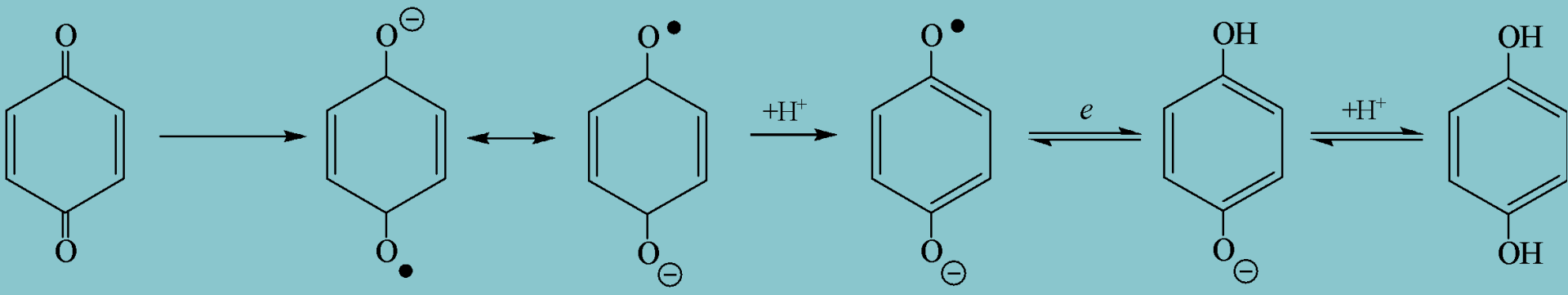
хингидрон

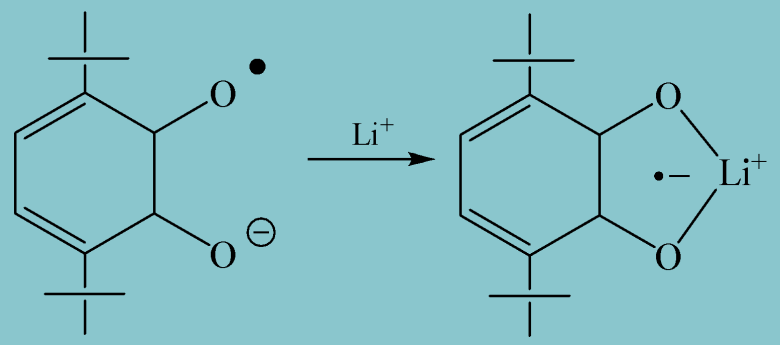
Фрагменты связаны переносом *e* (КПЗ) и водородными связями

Полный перенос электрона в хингидроне идет при добавлении щелочи:



парамагнитны


O
O
O
O
O
O
+H+
O
O
e
OH
O
+H+
OH
OH


O
O
Li+
O
O
Li+