

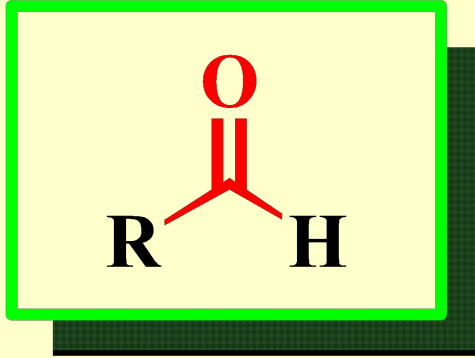


АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

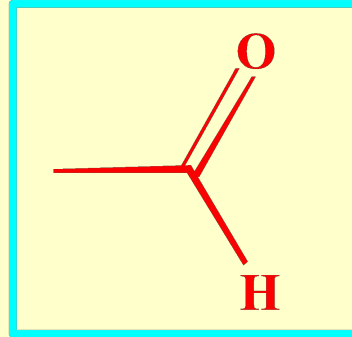
Лекции для 3-го курса Института Химии ТюмГУ

Профессор кафедры органической и экологической
химии,
д.х.н. Кулаков И.В.

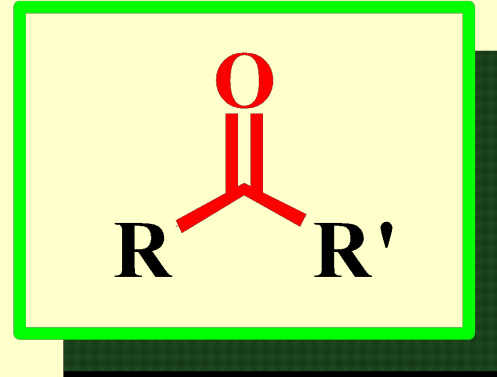
Альдегиды и кетоны – карбонильные соединения, общие формулы которых имеют следующий вид:



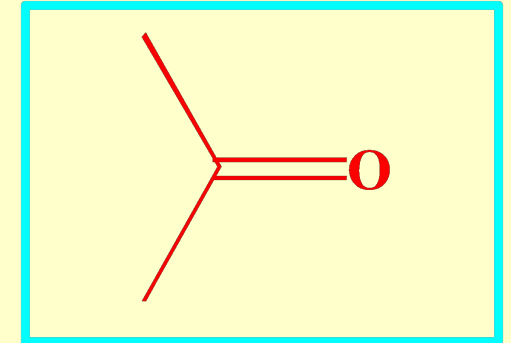
альдегид



альдегидная группа



кетон



карбонильная группа
(оксо- или кетогруппа)

И альдегиды и кетоны – соединения, которые содержат одну и ту же функциональную группу – *карбонильную* группу.

У альдегидов одна валентность затрачивается на связь с радикалом, вторая – на связь с водородом. У кетонов обе валентности карбонильного углерода затрачиваются на связь с углеводородными радикалами

В зависимости от углеводородного радикала альдегиды и кетоны подразделяются на *алифатические* (насыщенные и ненасыщенные), *алициклические* и *ароматические*.

Насыщенные АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Номенклатура. Изомерия

В номенклатуре альдегидов и кетонов используют тривиальные и систематические названия. *Тривиальные названия* альдегидов происходят от названия кислот, в которые они превращаются при окислении. Альдегид, при окислении которого получают муравьиную кислоту, называют муравьиный альдегид или формальдегид (от лат. *acidum formicum*); альдегид, при окислении которого образуется уксусная кислота, — уксусный альдегид или ацетальдегид (от лат. *acidum aceticum*) и т. д.

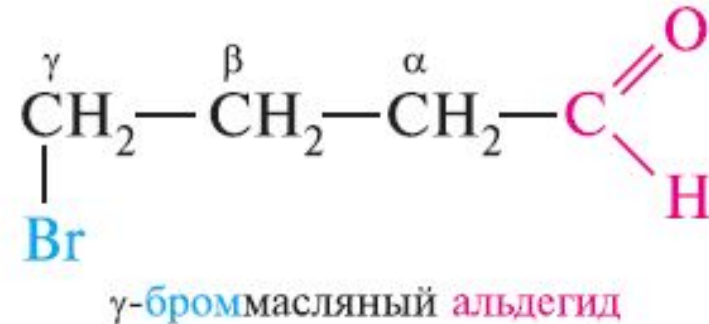
По *заместительной номенклатуре IUPAC* названия альдегидов образуют от названия углеводорода с тем же числом атомов углерода (включая атом углерода альдегидной группы), прибавляя суффикс *-аль*. Нумерацию главной углеродной цепи начинают с атома углерода альдегидной группы. Примеры названий альдегидов по тривиальной и заместительной номенклатуре приведены в табл. 23.1.

Названия альдегидов алифатического ряда

| Соединение | Название по номенклатуре | |
|---|--------------------------------------|------------------|
| | тривиальной | заместительной |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | Муравьиный альдегид; формальдегид | Метаналь |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | Уксусный альдегид; ацетальдегид | Этаналь |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | Пропионовый альдегид | Пропаналь |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | Масляный альдегид; бутиральдегид | Бутаналь |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$ | Изомасляный альдегид | 2-Метилпропаналь |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | Валериановый альдегид | Пентаналь |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$ | Изовалериановый альдегид | 3-Метилбутаналь |

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Нередко в названиях альдегидов положение заместителей указывают греческими буквами α , β , γ и др. (буквой α обозначают атом углерода, соседний с альдегидной группой):

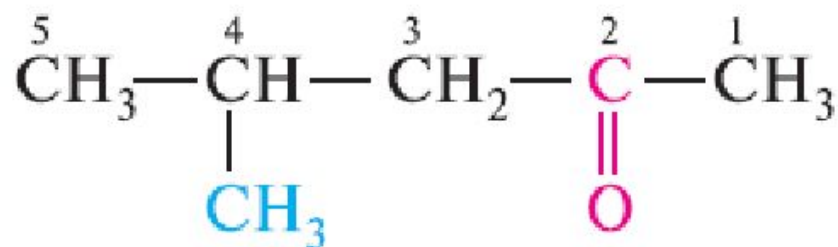


Для названий кетонов широко используют *радикало-функциональную номенклатуру*, согласно которой к названиям (в алфавитном порядке) углеводородных радикалов при карбонильной группе прибавляют суффикс **-кетон**:

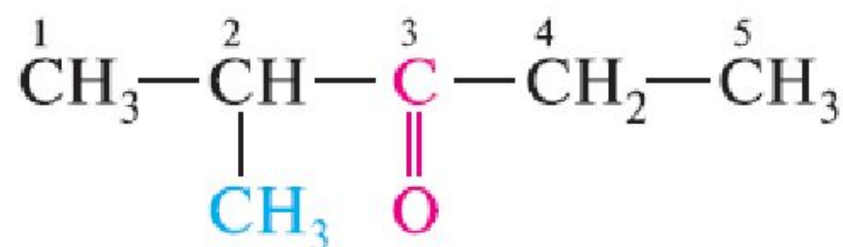


АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

При составлении названия кетонов по *заместительной номенклатуре* выбирают самую длинную углеродную цепь, в состав которой входит кетогруппа. Нумерацию проводят таким образом, чтобы атом углерода карбонильной группы получил возможно меньший номер. Затем к названию предельного углеводорода, содержащего такое же количество атомов углерода, прибавляют суффикс *-он* и цифрой обозначают атом углерода, входящий в кетогруппу:



4-метил-2-пентанон



2-метил-3-пентанон

Для некоторых кетонов сохранились *тривиальные названия*. Диметилкетон чаще называют ацетоном. Примеры названий кетонов по радикало-функциональной и заместительной номенклатуре приведены в табл. 23.2.

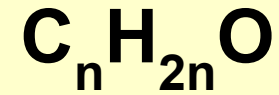
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Названия кетонов алифатического ряда

| Соединение | Название по номенклатуре | |
|--|--------------------------|----------------|
| | радикало-функциональной | заместительной |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ | Диметилкетон | Пропанон |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | Метилэтилкетон | Бутанон |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | Метилпропилкетон | 2-Пентанон |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | Диэтилкетон | 3-Пентанон |

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны изомерны:



общая формула
насыщенных

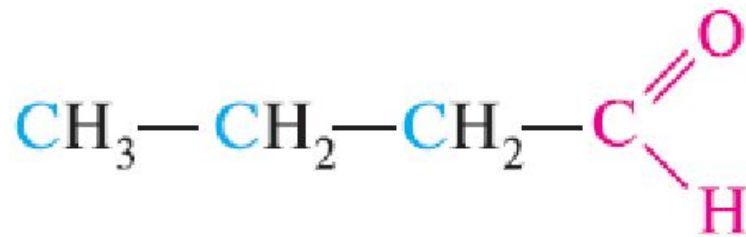
альдегидов и кетонов

Для карбонильных соединений характерна *структурная изомерия*. Альдегиды и кетоны, содержащие одинаковое количество атомов углерода, изомерны между

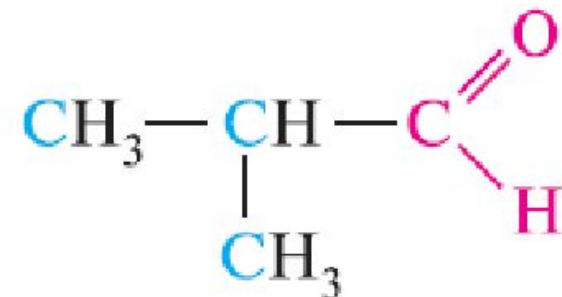
собой. Так, пропанон $CH_3-C(=O)-CH_3$ и пропаналь $CH_3-CH_2-C(=O)H$ являются

структурными изомерами (*изомерами функциональной группы*).

Изомерия альдегидов и кетонов может быть связана с различной *структурой углеродной цепи*:

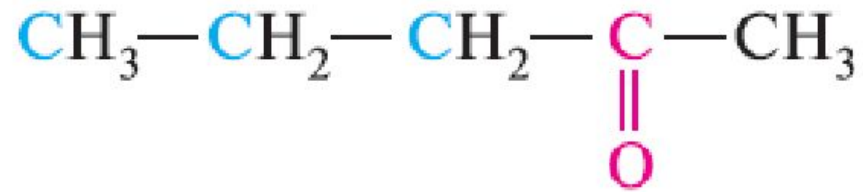


масляный альдегид

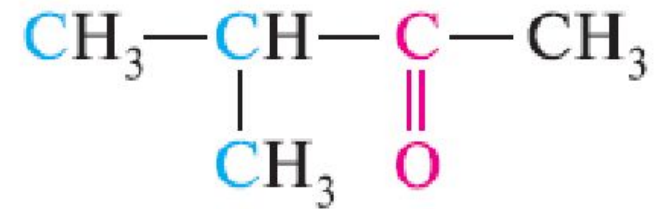


изомасляный альдегид

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

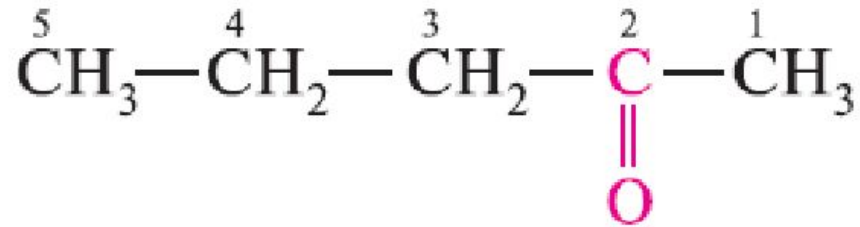


2-пентанон

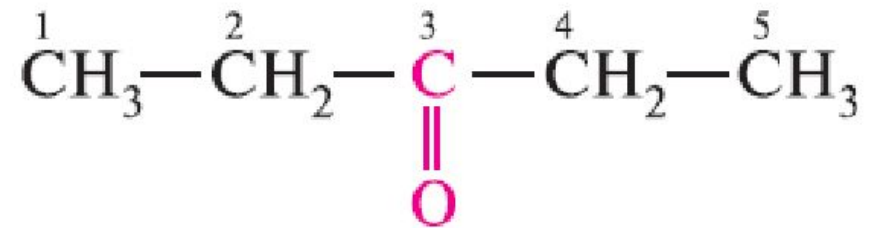


3-метилбутанон

Для кетонов характерна также изомерия, обусловленная положением карбонильной группы:



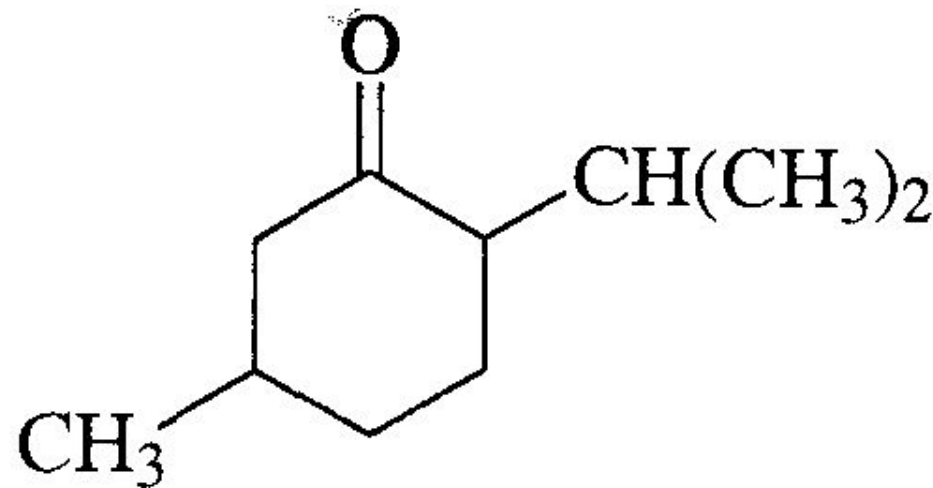
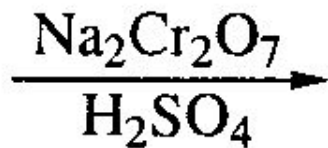
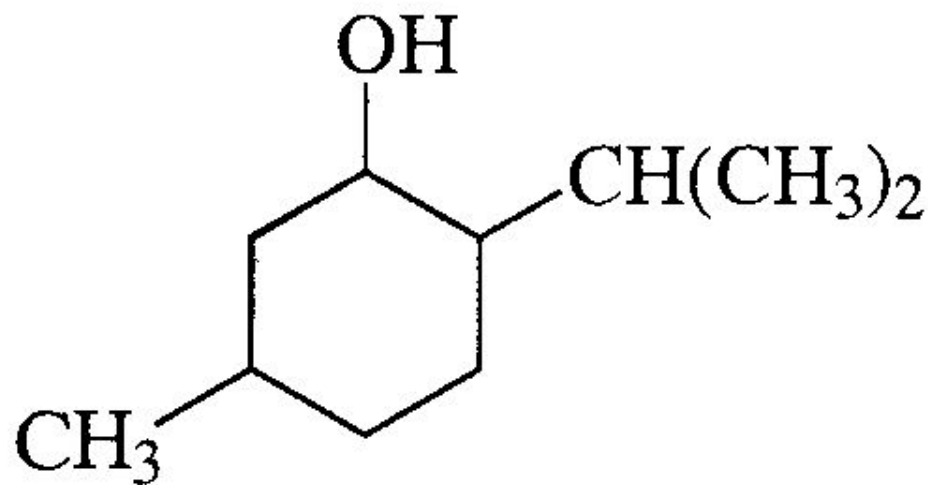
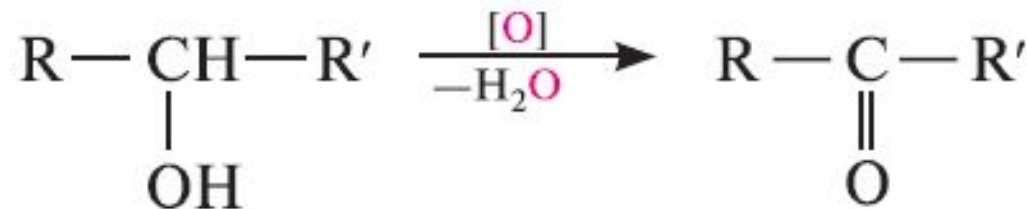
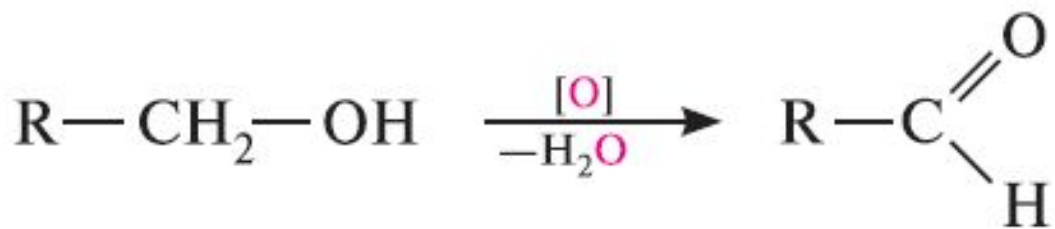
2-пентанон



3-пентанон

Способы получения

Окисление спиртов. Первичные спирты окисляются до альдегидов, а вторичные — до кетонов



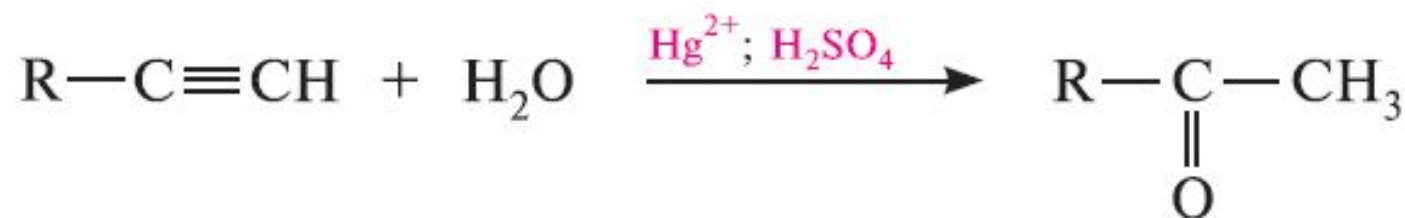
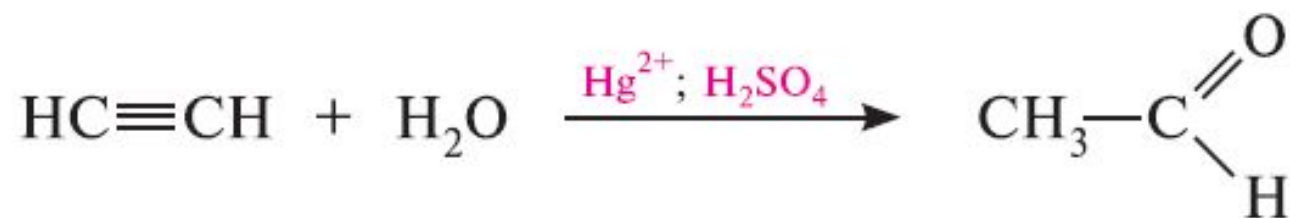
МЕНТОЛ

МЕНТОН

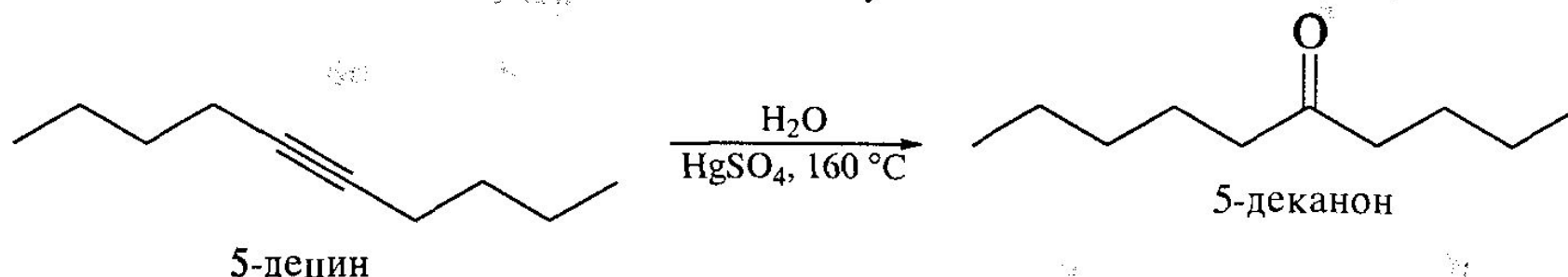
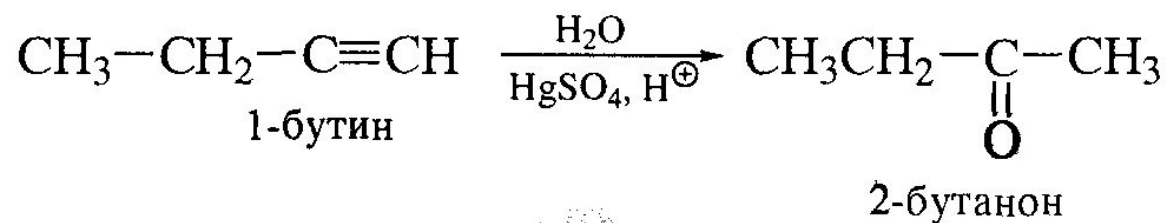
Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

В условиях реакции

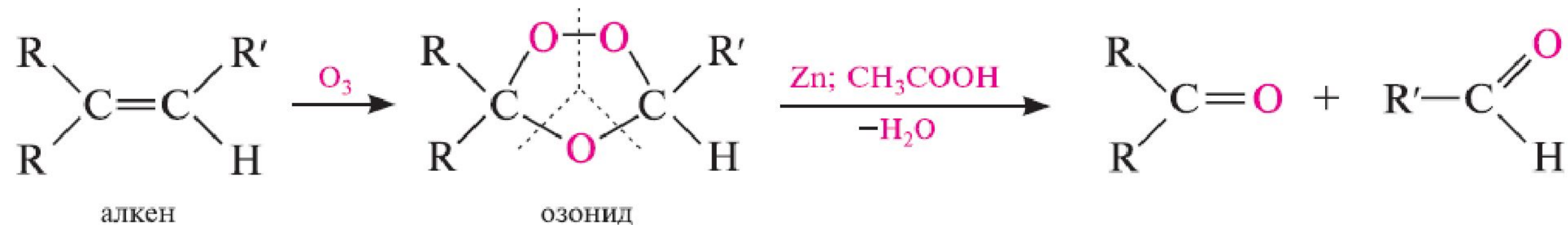
Кучерова из ацетилена образуется уксусный альдегид, из гомологов ацетилена — кетоны:



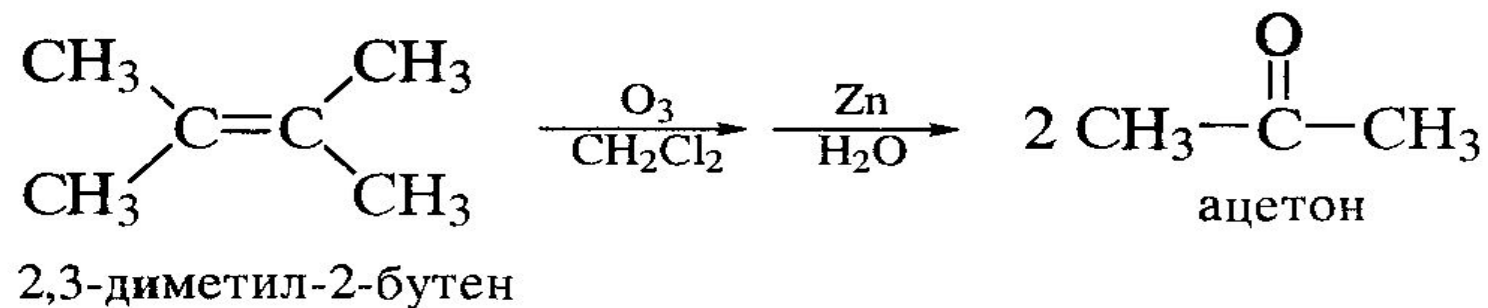
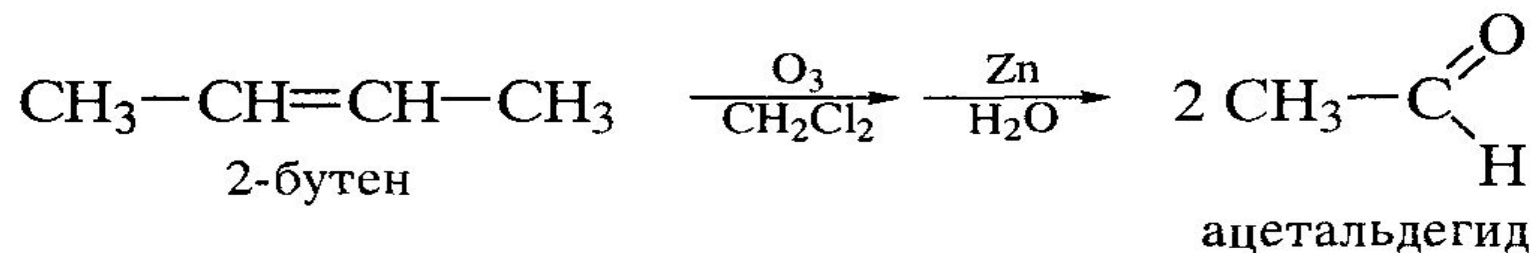
Гидратация дает хорошие результаты также в случае алкинов с концевой тройной связью и при применении к симметричным алкинам.



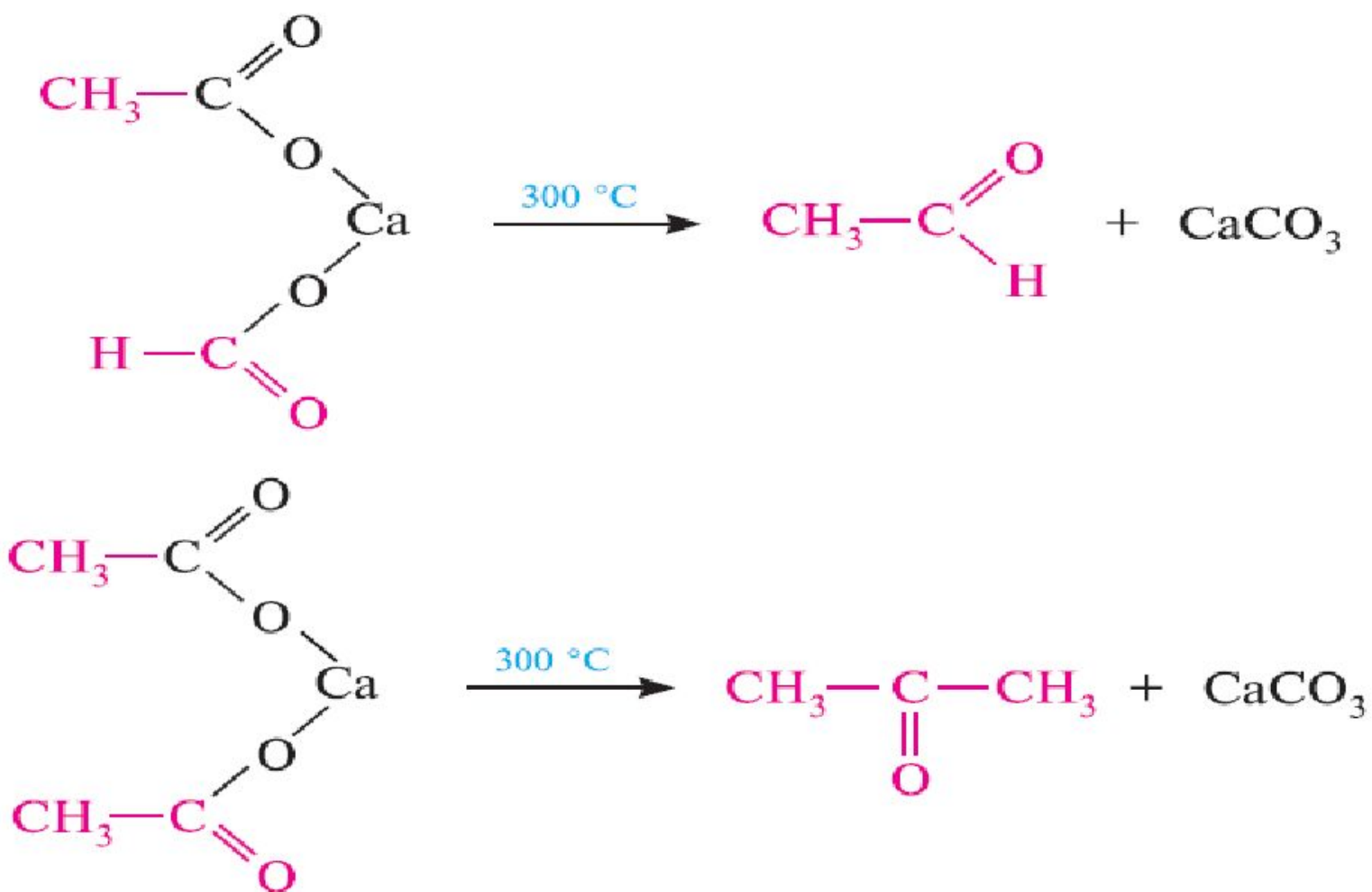
Озонолиз алкенов. При взаимодействии алкенов с озоном образуются *озониды* — циклические пероксидные соединения, которые легко расщепляются цинком в уксусной кислоте с образованием альдегидов или кетонов:



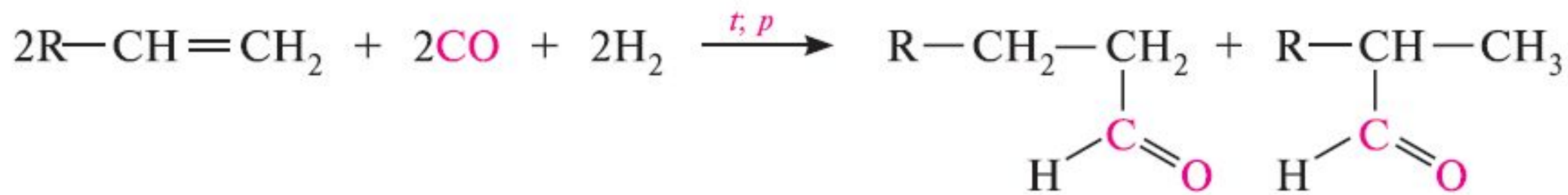
Этот способ распространен в лабораторной практике. Он дает особенно хорошие результаты при применении к симметричным алкенам



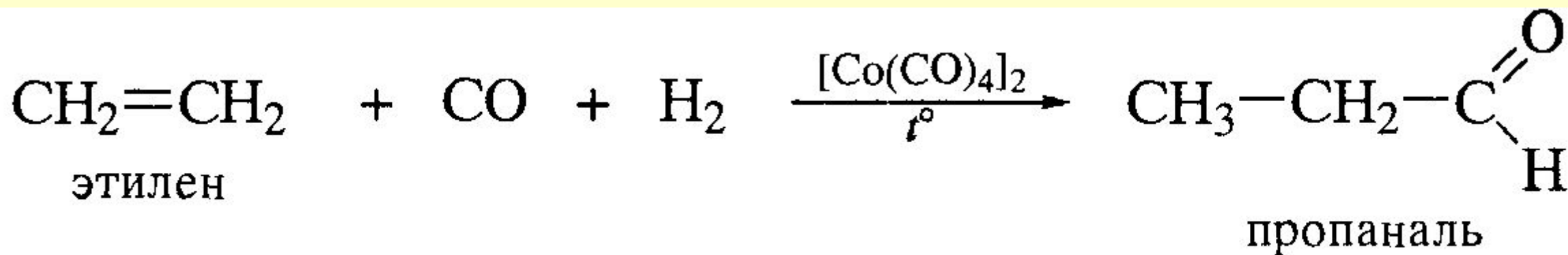
Пиролиз солей карбоновых кислот. При пиролизе (термическое разложение) кальциевых, бариевых или ториевых солей карбоновых кислот образуются соответствующие карбонильные соединения. Из смешанной соли муравьиной и другой карбоновой кислоты получают альдегиды, а в остальных случаях образуются кетоны:



Оксосинтез (гидроформилирование). В промышленности альдегиды получают взаимодействием алкенов с углерода (II) оксидом и водородом при повышенной температуре и давлении в присутствии платинового, никелевого или кобальтового катализаторов. Обычно образуется смесь изомеров:

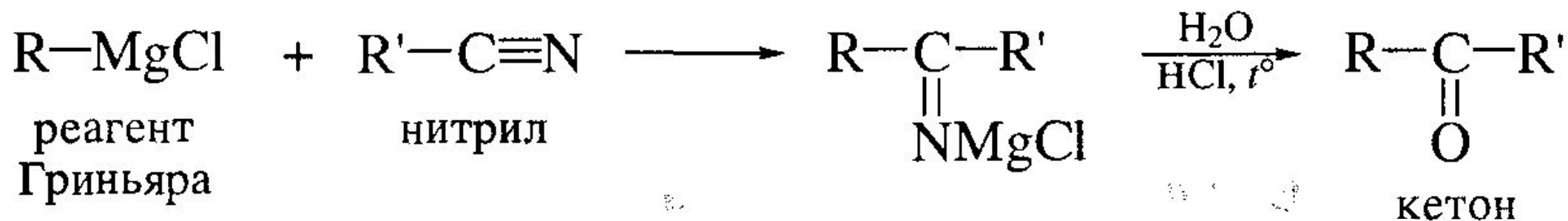


Этот способ относится к группе процессов оксосинтеза, основу которых составляют каталитические превращения смеси оксида углерода и водорода



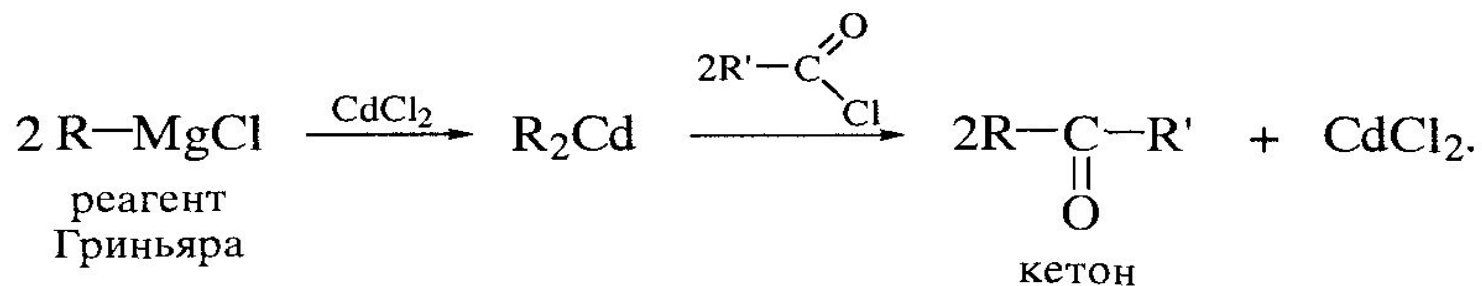
Присоединение реагентов Гриньяра к нитрилам

Присоединение реагентов Гриньяра к нитрилам алифатических и ароматических карбоновых кислот ведет к получению аддуктов, при гидролизе которых выделяют кетоны



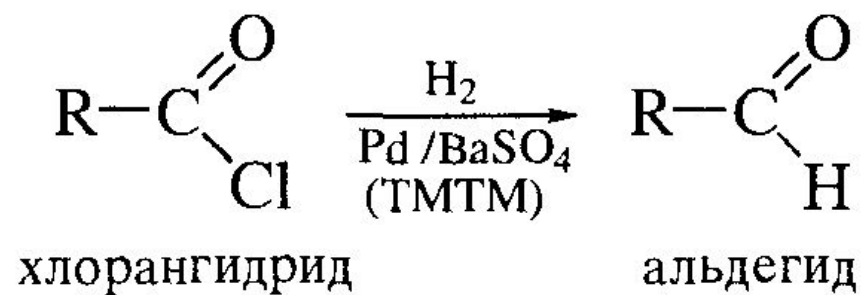
Реакции хлорангидридов карбоновых кислот с кадмийорганическими соединениями

Эти реакции впервые были проведены *Г. Гилманом* и *Дж. Нельсоном* (1936 г.). Они отличаются отсутствием побочных превращений и как следствие – высокими выходами целевых продуктов. Особенно удобны для получения кетонов в лабораторных условиях.



Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот

Для получения как алифатических, так и ароматических альдегидов пригодна *реакция Розенмунда–Зайцева* (А.М. Зайцев, 1873 г.; К. Розенмунд, 1918 г.). Чтобы избежать дальнейшего восстановления формильной группы в продукте реакции, активность катализатора снижают добавкой контактных ядов (фенилизотиоцианат, тиомочевина, 2-меркаптотиазол). Наиболее эффективным каталитическим ядом оказалась тетраметилтиомочевина (ТМТМ).



Физические свойства

Так как альдегиды и кетоны – полярные соединения, они имеют более высокие температуры кипения, чем неполярные соединения сравнимого молекулярного веса, но ниже, чем у спиртов, что указывает на отсутствие у оксосоединений существенной молекулярной ассоциации.

Низшие оксосоединения заметно растворимы в воде, вероятно, вследствие образования водородных связей; обладают резким запахом.

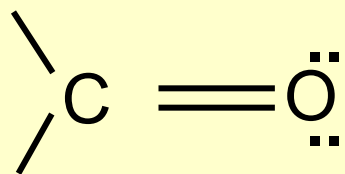
С увеличением размера молекул (начиная с C_5) растворимость резко уменьшается; высшие альдегиды и кетоны обладают приятным запахом

Физические свойства

Растворимость
альдегидов и
кетонов

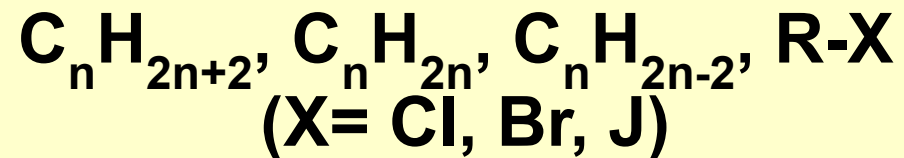
>

Растворимость
углеводородов и
галогенпроизводных
со сравнимой Mr



до C₅

>

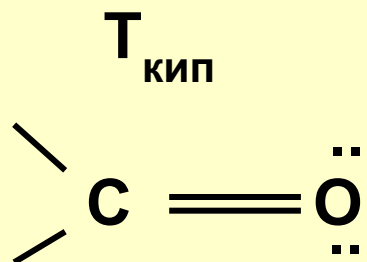
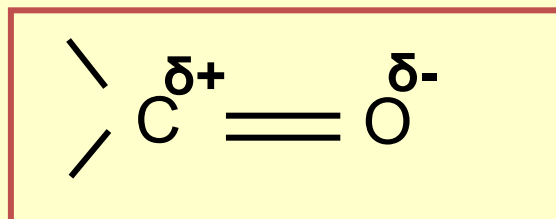


Физические свойства

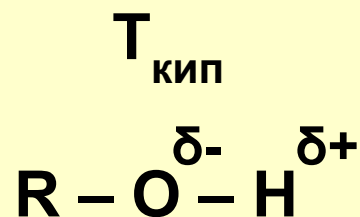
$T_{\text{кип}}$ альдегидов
и кетонов

>

$T_{\text{кип}}$ соединений со сравнимой
молекулярной массой



<



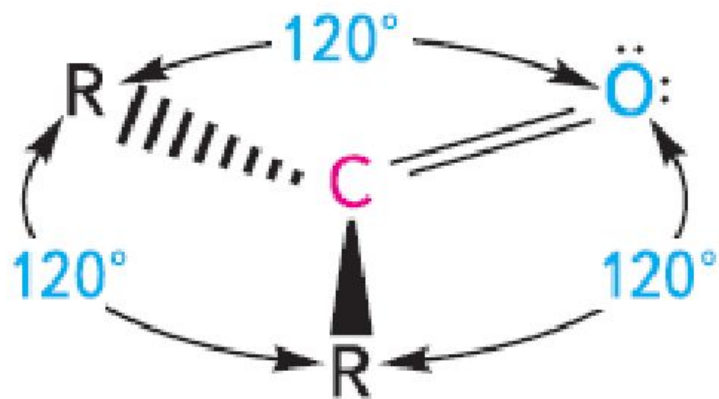
Физические характеристики альдегидов и кетонов

| Соединение | Температура, °С | | Плотность d_4^{20} |
|--|-----------------|---------|-------------------------|
| | плавления | кипения | |
| $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ | -92,0 | -21,0 | 0,815 (d_4^{-20}) |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ | -123,5 | 21,0 | 0,780 |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ | -81,0 | 48,8 | 0,807 |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ | -99,0 | 75,7 | 0,817 |
| $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ | -65,9 | 63,5 | 0,794 |

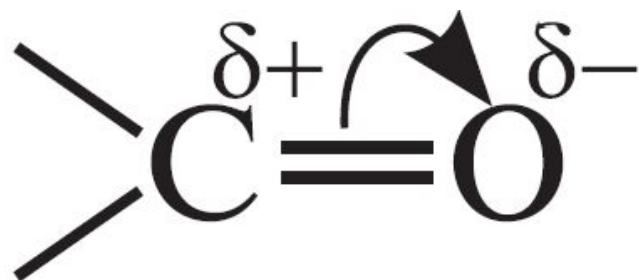
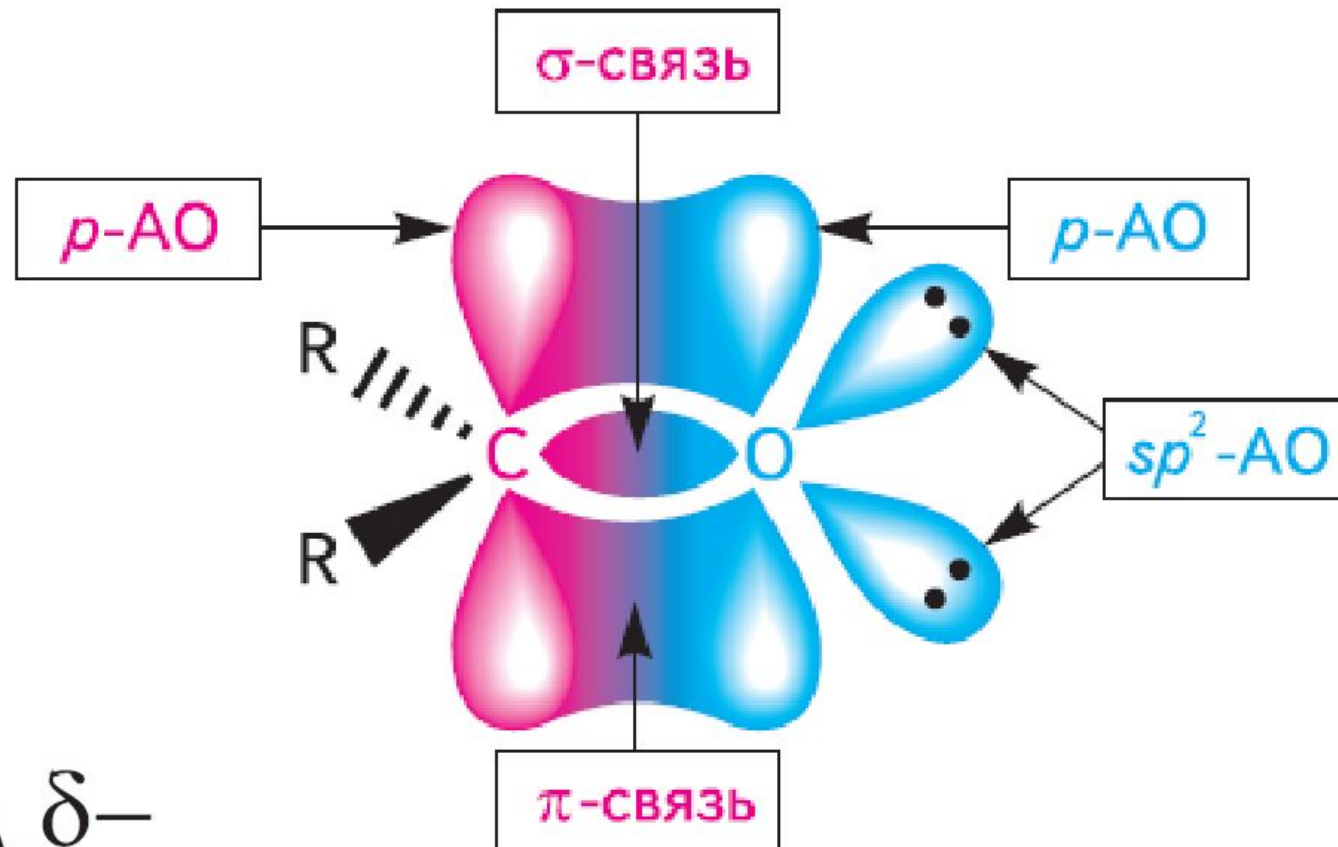
| | | | |
|---|-------|-------|----------------------|
| $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$ | -91,5 | 103,4 | 0,809 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | -51,0 | 92,5 | 0,803 (d_4^{17}) |
| $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$ | -95,0 | 56,5 | 0,792 |
| $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ | -86,4 | 79,6 | 0,805 |
| $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ | -77,8 | 101,7 | 0,809 |
| $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ | -42,0 | 102,7 | 0,816 (d_4^{19}) |

Химические свойства

СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ



плоская
форма

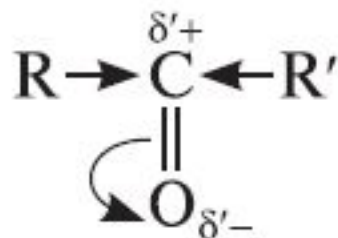
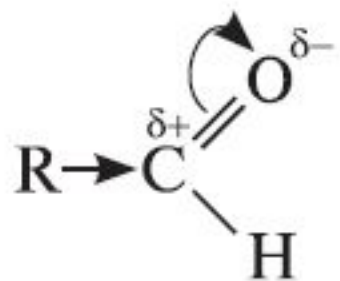


Полярность карбонильной группы

СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации и связан с окружающими его атомами тремя σ -связями, расположенными в одной плоскости под углом 120° . Негибридизованная p -орбиталь атома углерода перекрывается с p -орбиталью атома кислорода, образуя π -связь. Атом кислорода, как более электроотрицательного элемента, притягивает к себе σ - и π -электроны (последние более подвижны, так как значительно слабее удерживаются ядрами). Как результат, двойная связь карбонильной группы сильно поляризована, на атоме кислорода возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода — частичный положительный: $\text{>C}^{\delta+}=\overset{\delta-}{\text{O}}$. Благодаря такой поляризации альдегиды и кетоны способны вступать в реакцию с нуклеофильными реагентами, которые атакуют атом углерода карбонильной группы. Реакционная способность карбонильных соединений определяется величиной дробного положительного заряда на атоме углерода группы $\text{>C}=\text{O}$.

Альдегиды, как правило, более реакционноспособны, чем кетоны. Алкильные радикалы за счет $+I$ -эффекта уменьшают частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Наличие в молекуле кетона двух алкильных групп при карбонильной группировке приводит, по сравнению с молекулой альдегида, к большему понижению частичного положительного заряда:



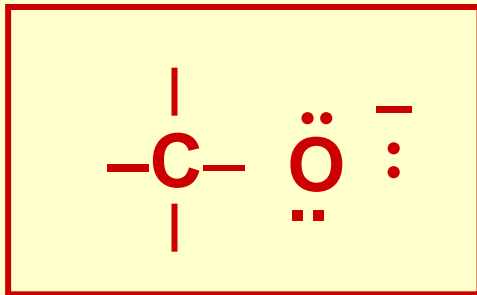
$$\delta+ > \delta'+$$

Кроме того, алкильные радикалы в молекуле кетона в большей степени затрудняют подход нуклеофила к карбонильной группе.

Наряду с реакциями, протекающими с участием карбонильной группы, для альдегидов и кетонов характерны также превращения по α -атому углерода. Исходя из вышеприведенного, реакции альдегидов и кетонов условно можно разделить на следующие группы:

- нуклеофильного присоединения;
- присоединения-отщепления;
- конденсации;
- с участием α -углеродного атома;
- полимеризации;
- окисления и восстановления.

Способность кислорода приобретать и нести отрицательный заряд:



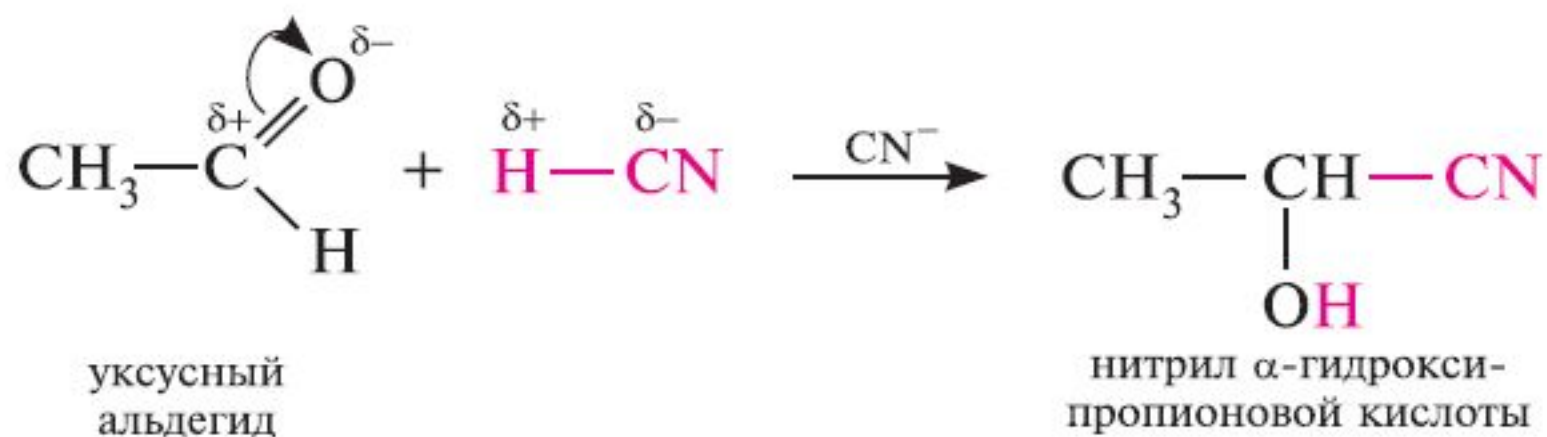
**В этом состоянии кислород
не проявляет большой
реакционной способности**

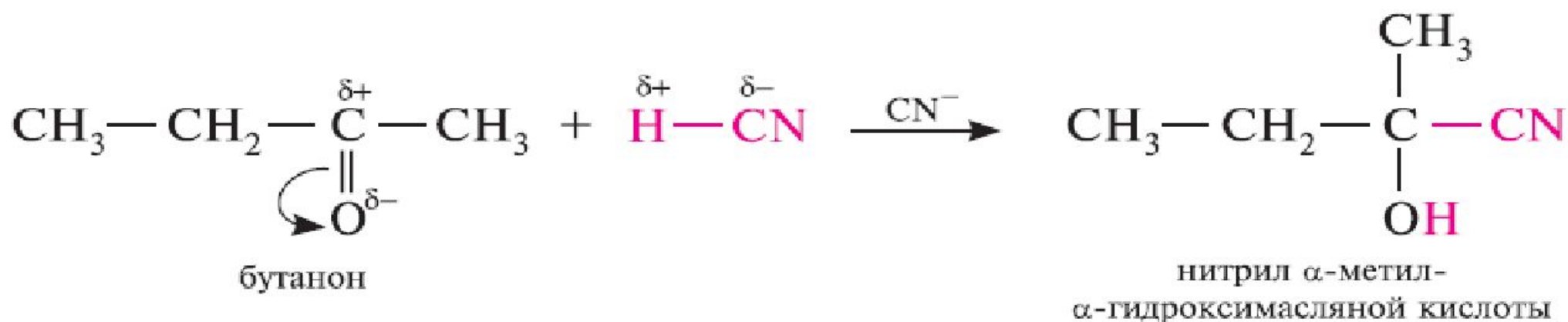
Вывод: типичными реакциями альдегидов и кетонов будут реакции нуклеофильного присоединения.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ (A_N)

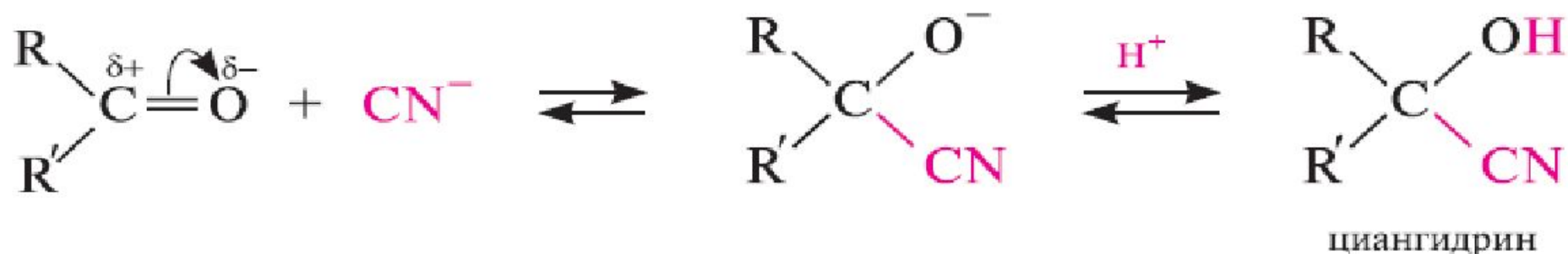
К реакциям A_N альдегидов и кетонов относят: присоединение циановодородной кислоты, натрия гидросульфита, воды, спиртов, взаимодействие с магнийорганическими соединениями. Нуклеофильное присоединение начинается с атаки нуклеофилом электронодефицитного атома углерода карбонильной группы. В качестве нуклеофила могут быть ионы или нейтральные частицы.

Присоединение циановодородной кислоты. Циановодородная кислота присоединяется к карбонильным соединениям, образуя *циангидрины*, или α -гидрокси-нитрилы:

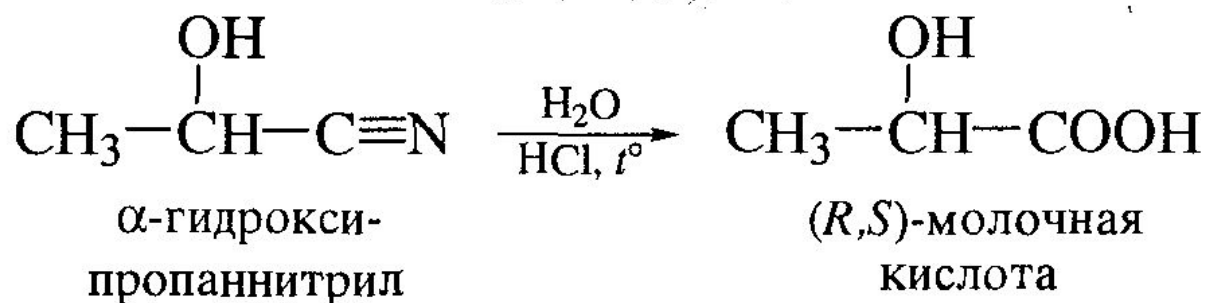




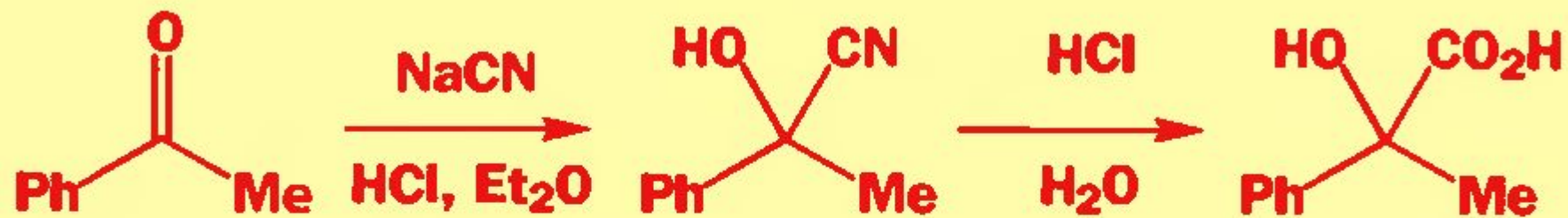
Реакция протекает в присутствии основания, нуклеофилом является цианид-ион:



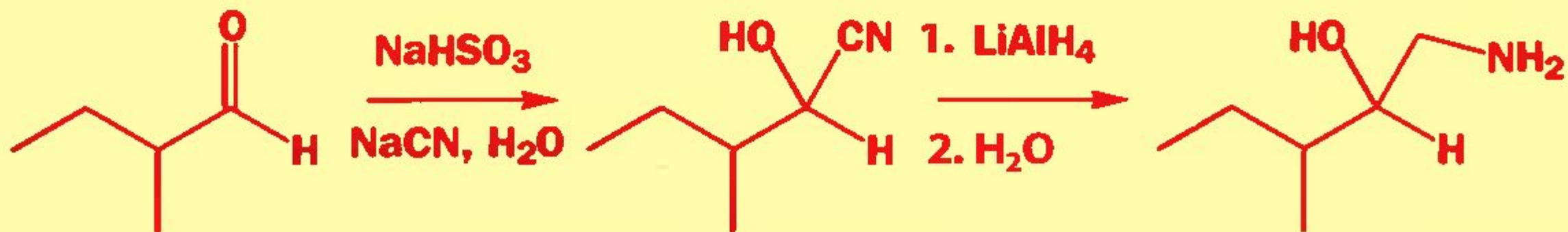
Образующиеся циангидрины можно легко гидролизовать до соответствующих α -гидроксикислот, а также для удлинения углеродной цепи сахаров.



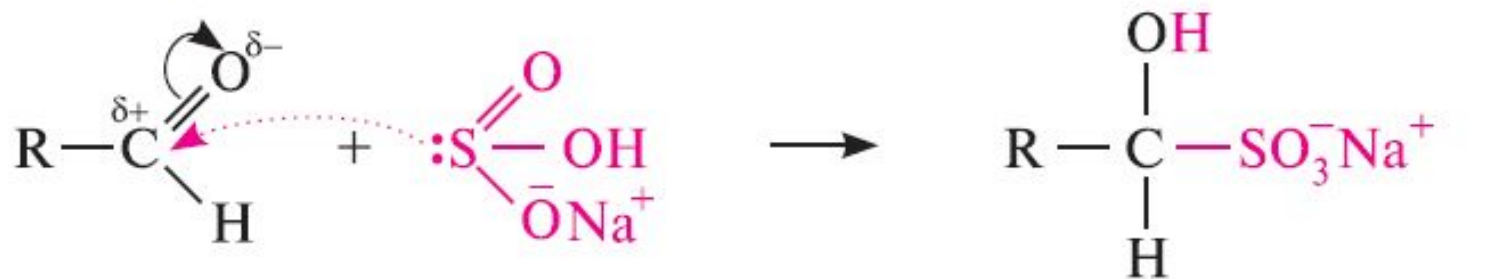
Гидроксикислоты, получаемые гидролизом CN-группы циангидрина



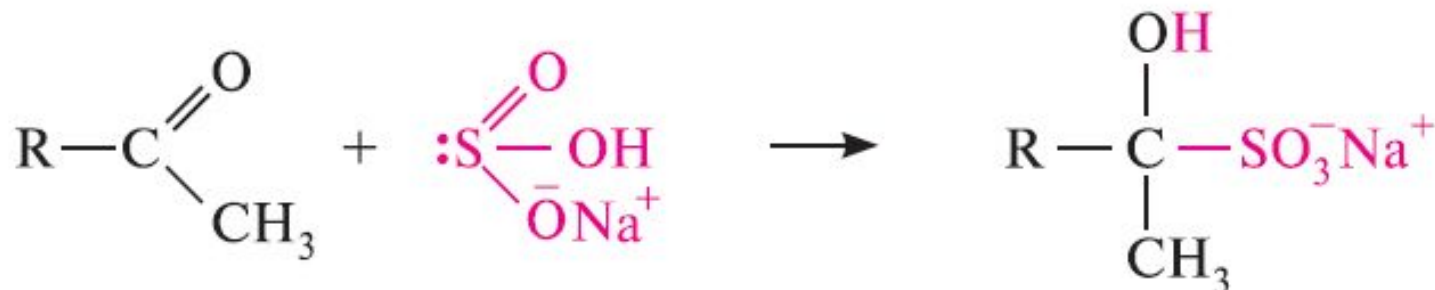
Аминоспирты, получаемые при восстановлении CN-группы циангидрина



Присоединение натрия гидросульфита. Альдегиды и метилкетоны реагируют с натрия гидросульфитом (бисульфитом), образуя *бисульфитные соединения* (α -гидроксисульфонаты). Кетоны более сложного строения в реакцию не вступают. Взаимодействие протекает без катализатора, так как гидросульфит-ион — достаточно сильный нуклеофил:



бисульфитное соединение;
натрия α -гидроксиалкансульфонат



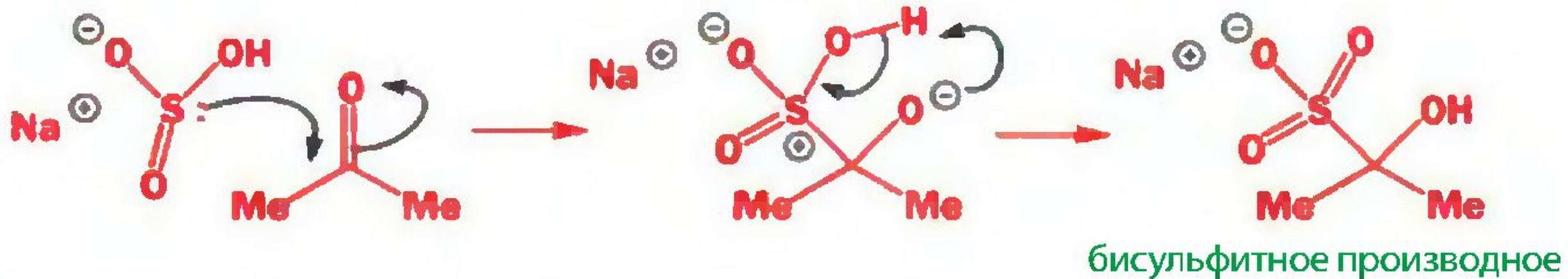
бисульфитное соединение

Бисульфитные соединения плохо растворимы в воде и выделяются в виде кристаллического осадка. Нагревание с водным раствором минеральной кислоты или натрия карбоната приводит к их разрушению с выделением свободного альдегида или кетона.

Реакция с натрия гидросульфитом является качественной на карбонильную группу, а также используется для выделения и очистки альдегидов и кетонов.



бисульфит натрия



Присоединение воды. Растворение альдегидов в воде сопровождается образованием *гидратов*, которые представляют собой *продукты присоединения молекулы воды по карбонильной группе*. Как правило, гидраты альдегидов неустойчивы. В водных растворах они находятся в динамическом равновесии с альдегидом:



гидратная форма альдегида;
гем-диол

Положение равновесия определяется строением карбонильных соединений. Формальдегид в воде практически полностью гидратирован, ацетальдегид — наполовину, а ацетон — почти не взаимодействует с водой. Гидраты альдегидов существуют только в растворе и выделить их невозможно; при перегонке они разлагаются. Существование гидратов доказывают с помощью физических методов исследования.

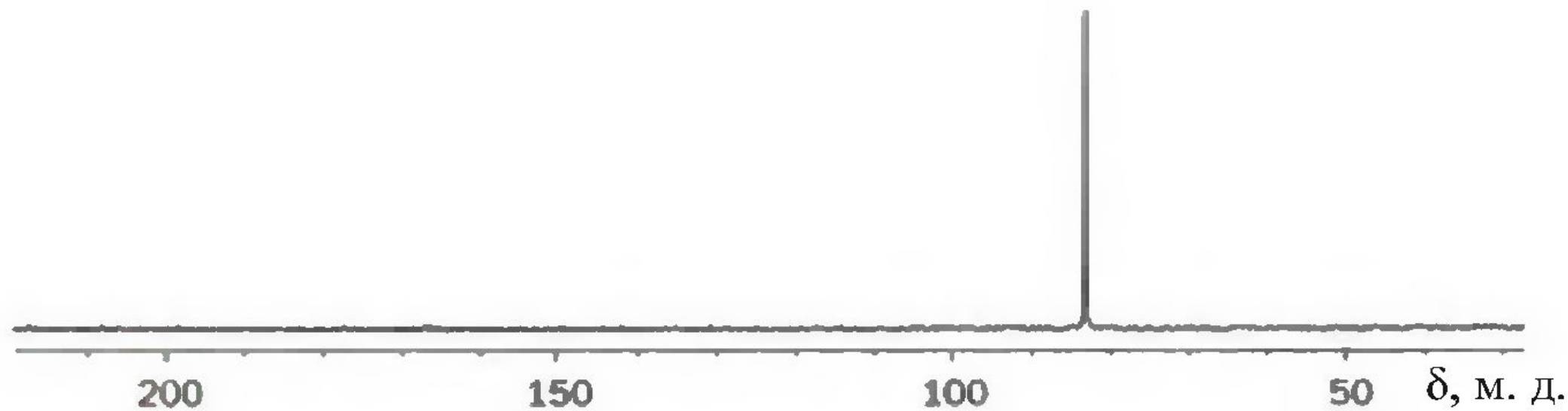
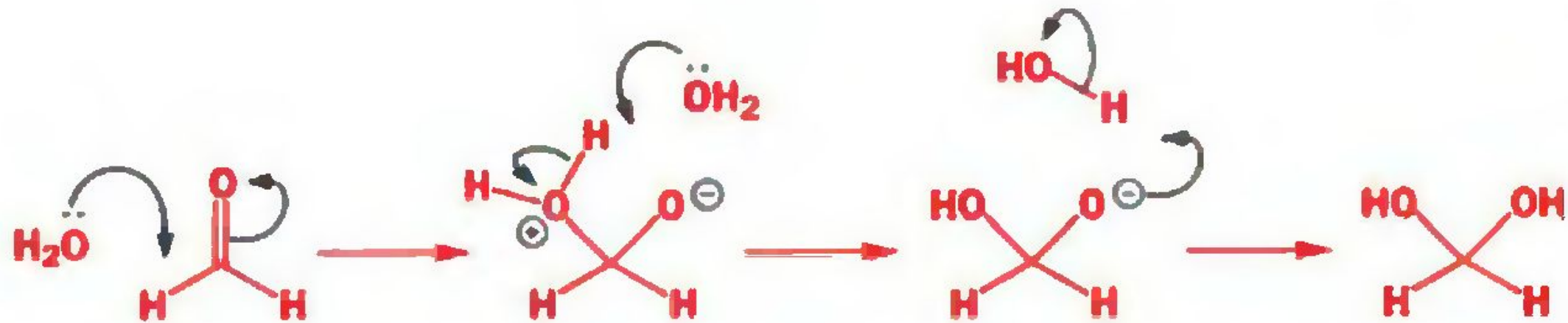
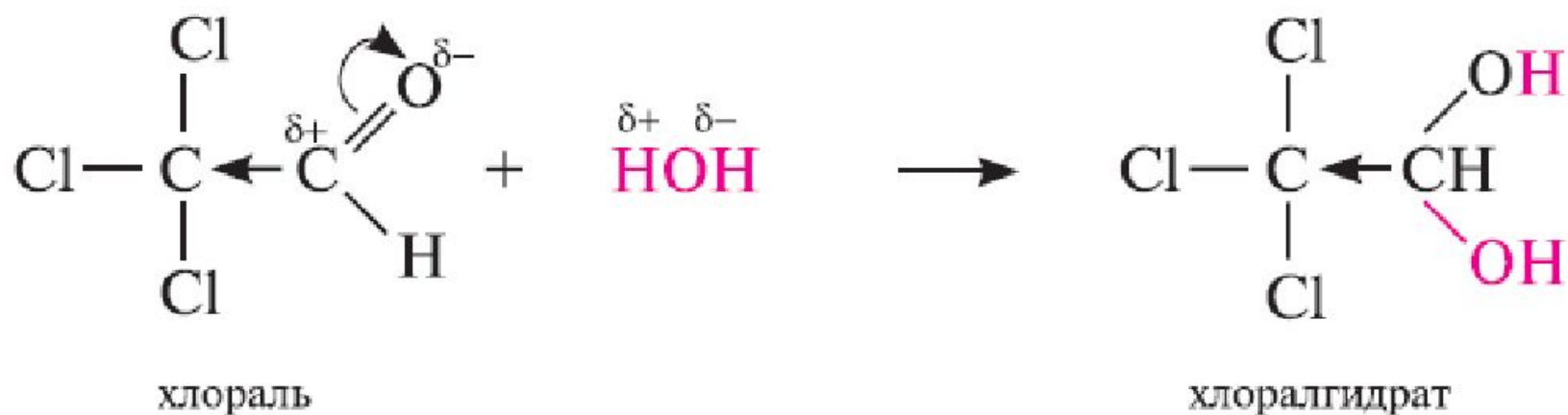


Рис. 6.1. Спектр ЯМР ^{13}C водного раствора формальдегида.

В некоторых случаях, когда карбонильная группа связана с сильным электроноакцепторным заместителем, образовавшийся гидрат может быть выделен в свободном виде. Трихлорацетальдегид (хлораль), присоединяя молекулу воды, превращается в хлоралгидрат, представляющий собой устойчивое кристаллическое вещество:



Отщепить воду от хлоралгидрата удастся только при действии серной кислоты. Хлоралгидрат применяется в медицинской практике как успокаивающее и противосудорожное средство.

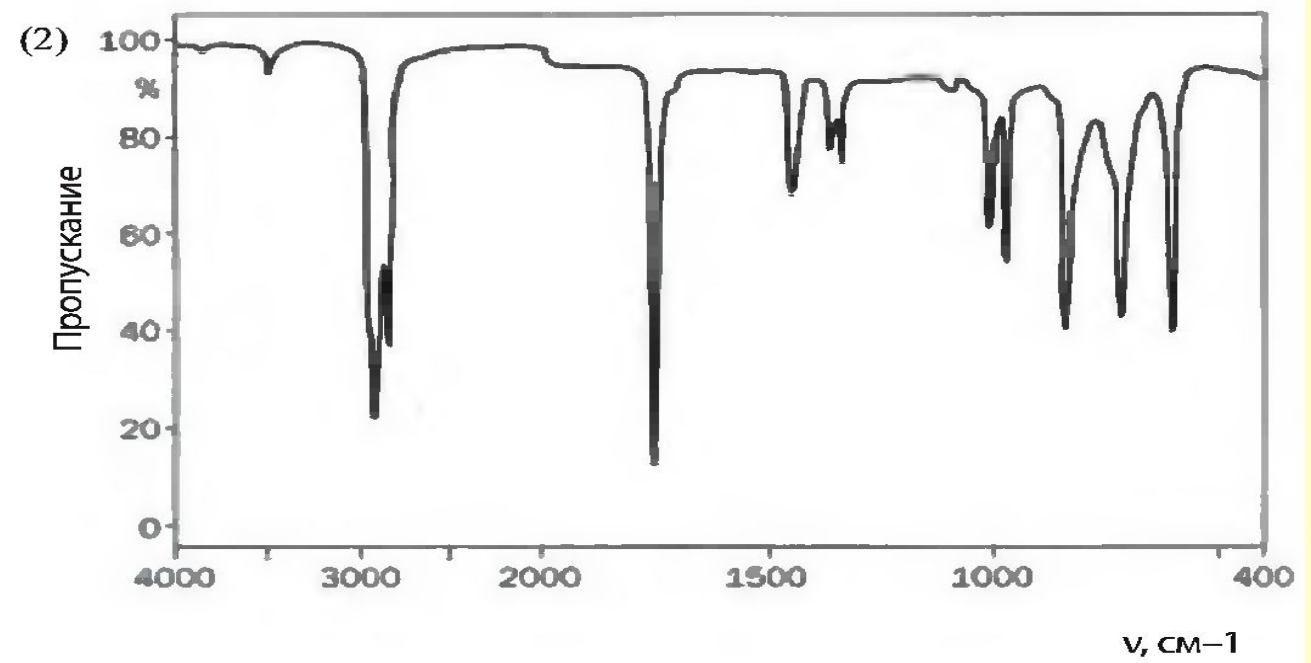
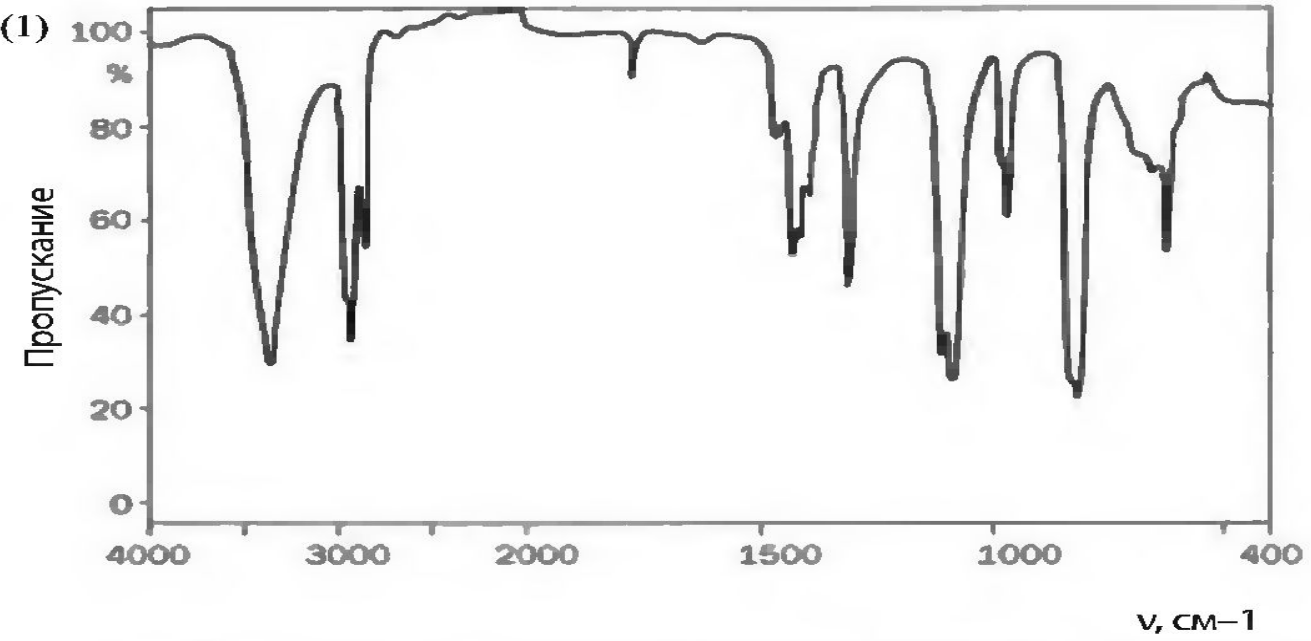
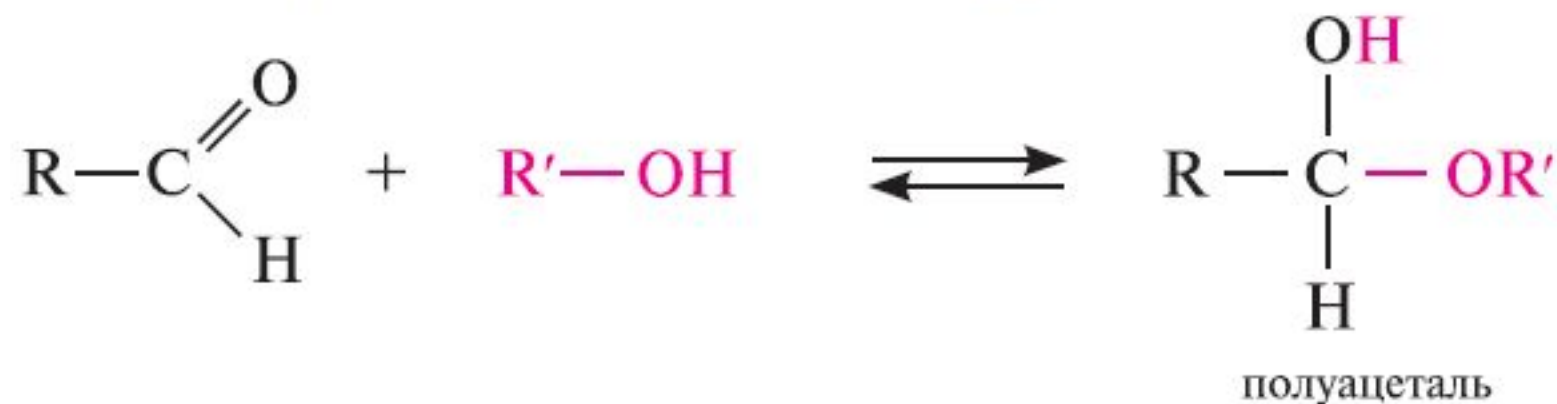


Рис. 6.2. ИК-Спектры хлоральгидрата (1) и хлорала (2) в вазелиновом масле.

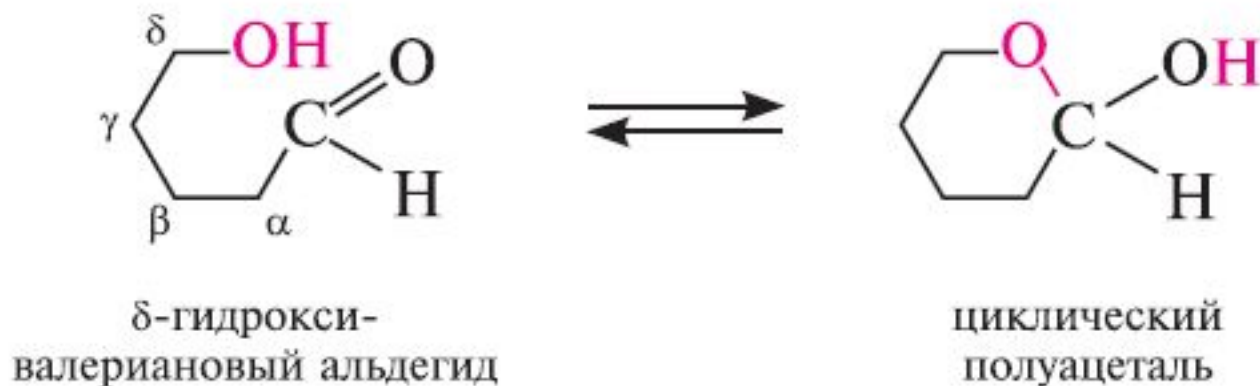


Присоединение спиртов. При взаимодействии альдегидов со спиртами образуются *полуацетали*, а в присутствии следов минеральных кислот — *ацетали*.

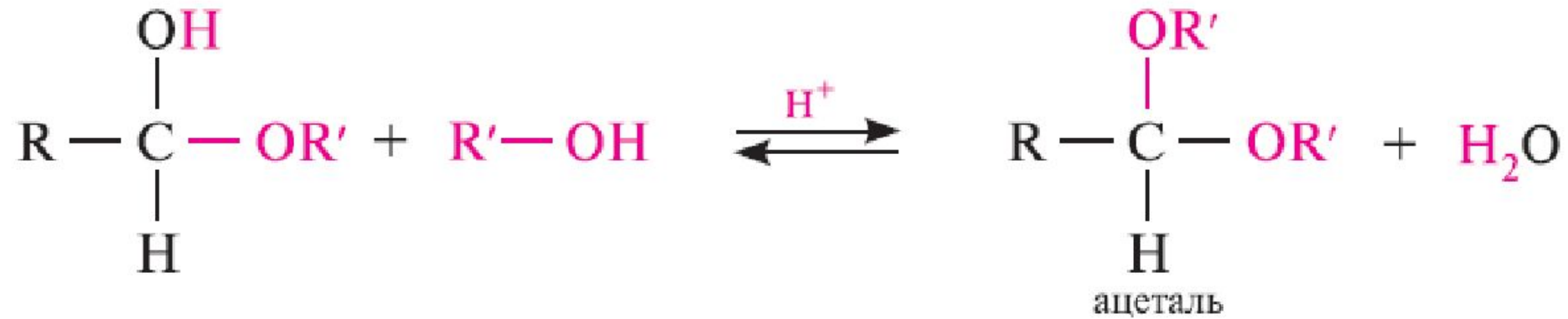


Полуацетали, как правило, малоустойчивы.

Исключение составляют циклические полуацетали, образующиеся самопроизвольно из γ - и δ -гидроксиальдегидов:

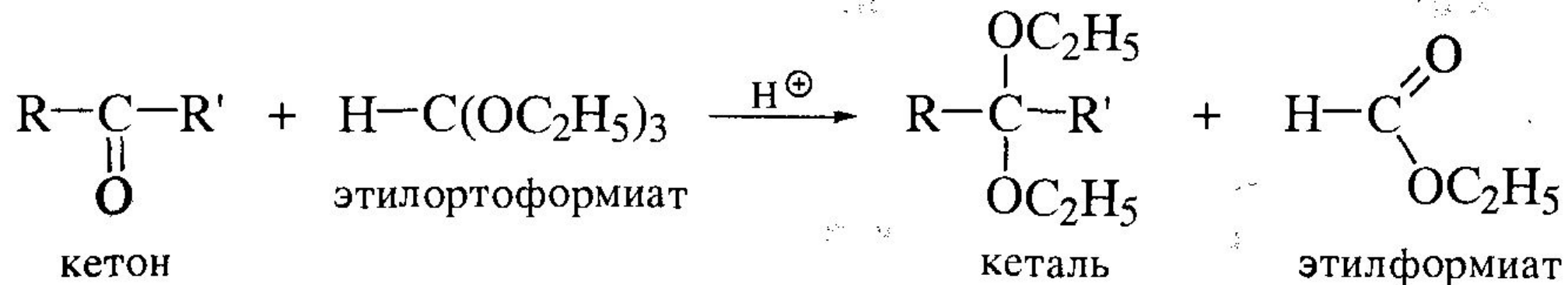


Полуацетали при последующем взаимодействии со второй молекулой спирта превращаются в ацетали:



Ацетали устойчивы в щелочной среде, но легко гидролизуются до свободного альдегида в разбавленных кислотах. Такое свойство ацеталей используется в органическом синтезе для защиты альдегидной группы.

Кетоны из-за низкой реакционной способности и пространственных препятствий со спиртами не взаимодействуют, поэтому кетали получают, используя другие синтетические методы.



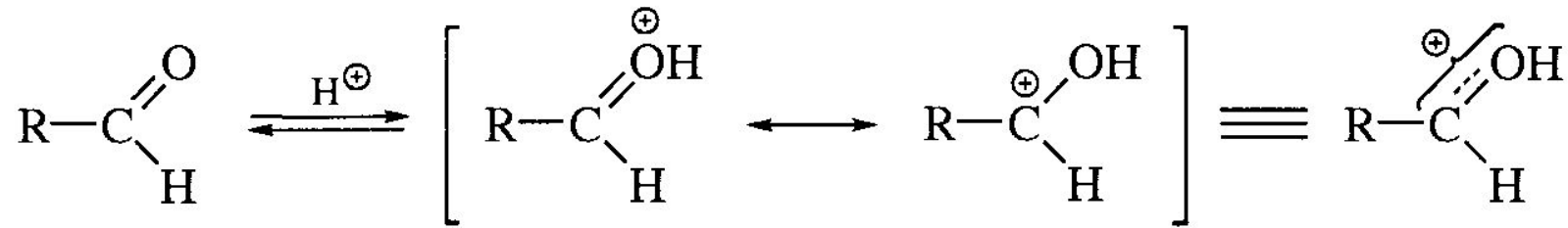
Полуацетали и полукетали – это моноэфиры двухатомных спиртов – *гем*-диолов. Они являются неустойчивыми соединениями, легко отщепляют спирт с образованием исходного альдегида или кетона. Положение равновесия при образовании полуацеталей и полукеталей весьма чувствительно к их пространственному строению. Группы большого размера как в карбонильном соединении, так и в спирте снижают устойчивость аддукта.

Ацетали и кетали. Ацетали (и кетали) являются диэфирами двухатомных спиртов (*гем*-диолов). По своим химическим свойствам они существенно отличаются от полуацеталей и полукеталей. Как и простые эфиры, ацетали не окисляются, не реагируют с восстановителями, устойчивы к действию оснований. Поэтому реакции ацетализации применяют для защиты карбонильной группы.

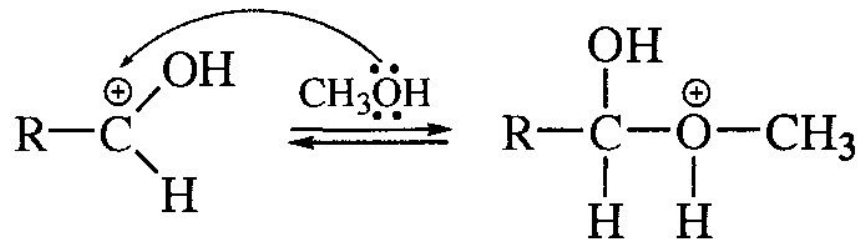
Образование ацеталей и кеталей катализируется только кислотами (HCl, *n*-толуолсульфокислота и т. д.). Реакцию следует рассматривать как нуклеофильное замещение гидроксигруппы на алкоксигруппу по механизму S_N1 .

Образование полуацеталя в присутствии кислоты. Механизм реакции включает следующие стадии.

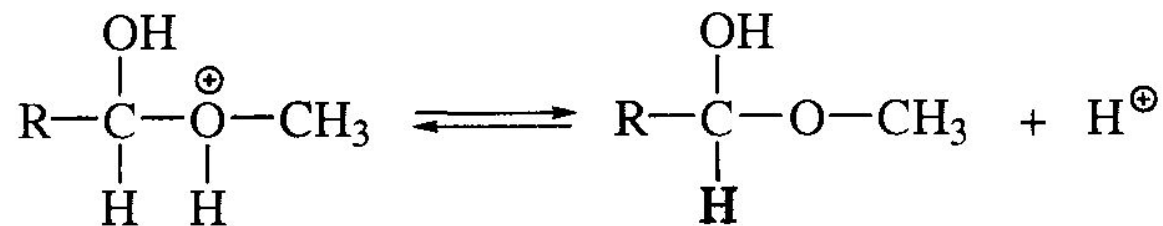
Стадия 1 – протонирование карбонильной группы, что приводит к увеличению электрофильности карбонильного углерода:



Стадия 2 – присоединение молекулы спирта как нуклеофила:

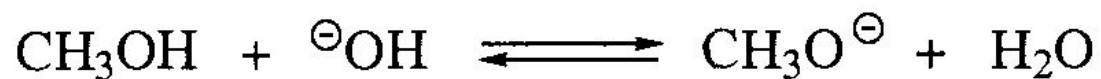


Стадия 3 – депротонирование продукта присоединения спирта:

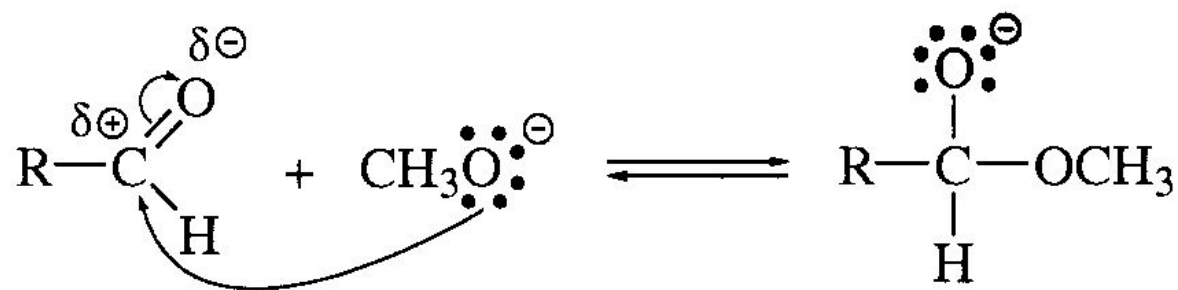


Образование полуацетала в присутствии основания. Механизм реакции включает следующие стадии.

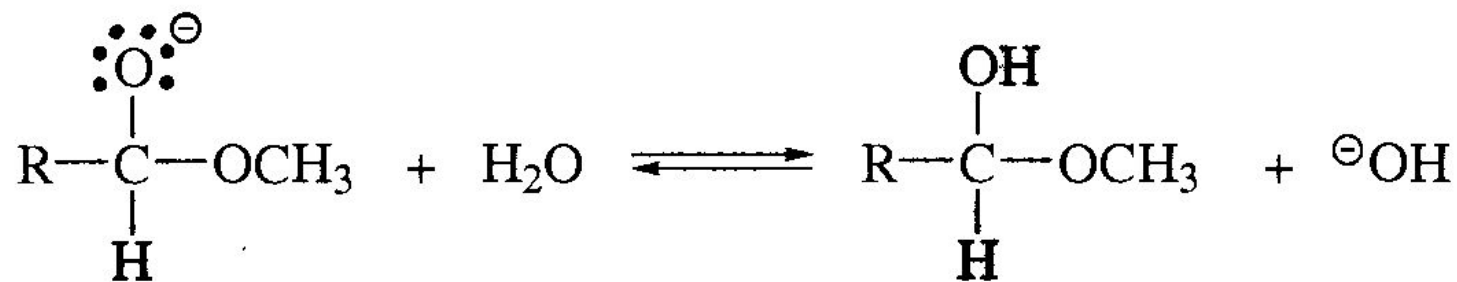
Стадия 1 – образование нуклеофильного реагента – алкоксид-иона:



Стадия 2 – присоединение нуклеофильного реагента по карбонильной группе с образованием алкоксид-иона:

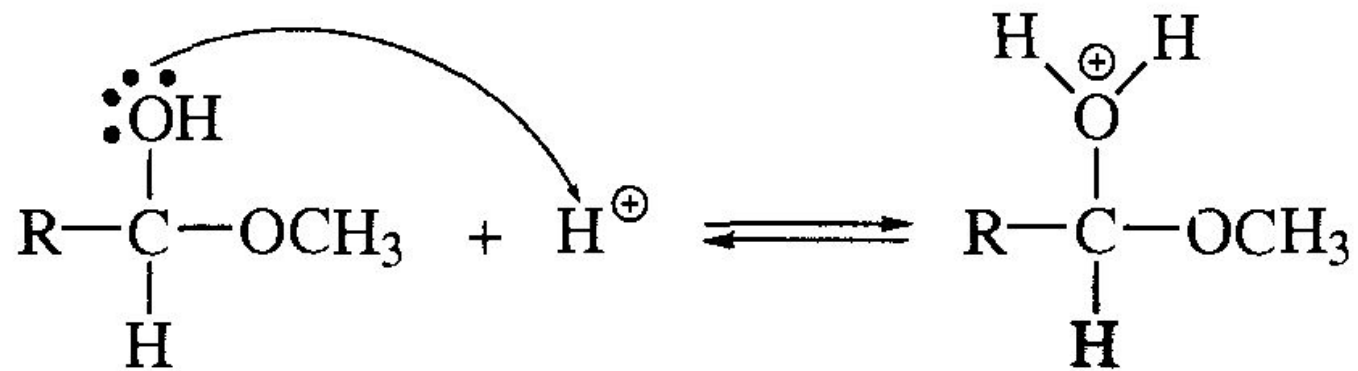


Стадия 3 – присоединение протона к алкоксид-иону:

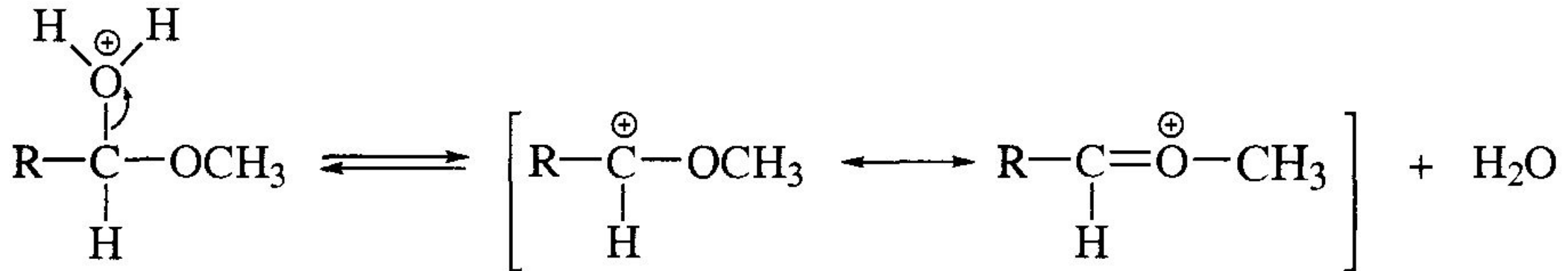


Ниже приводится механизм образования ацетала.

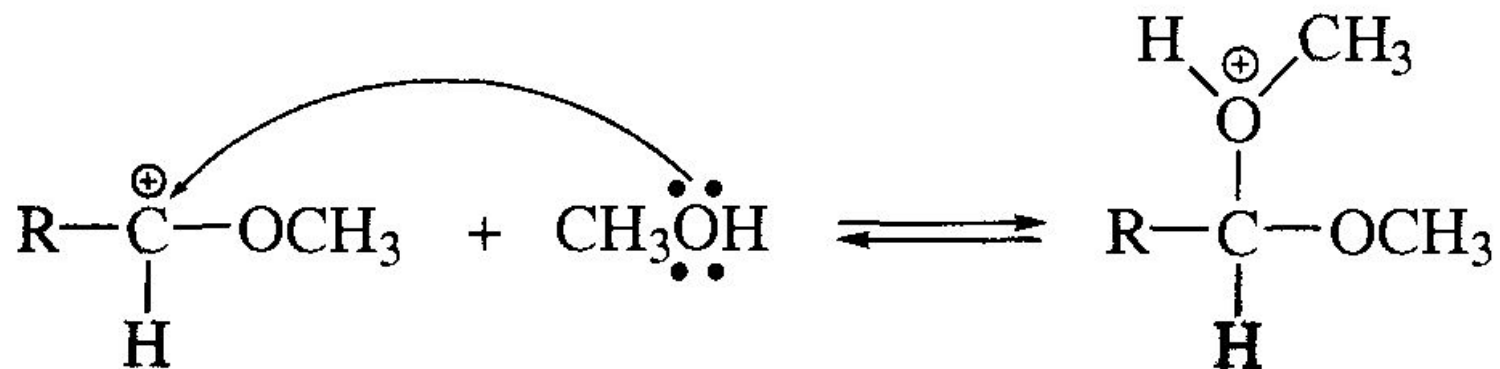
Стадия 1 – протонирование молекулы полуацетала:



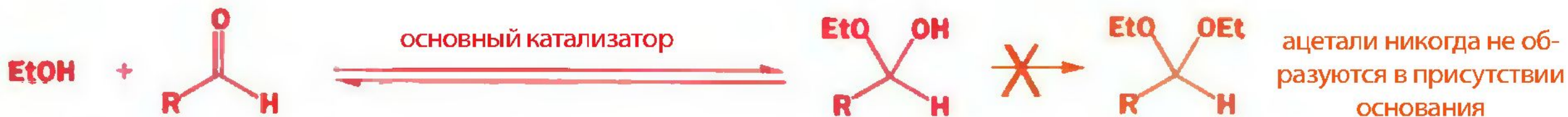
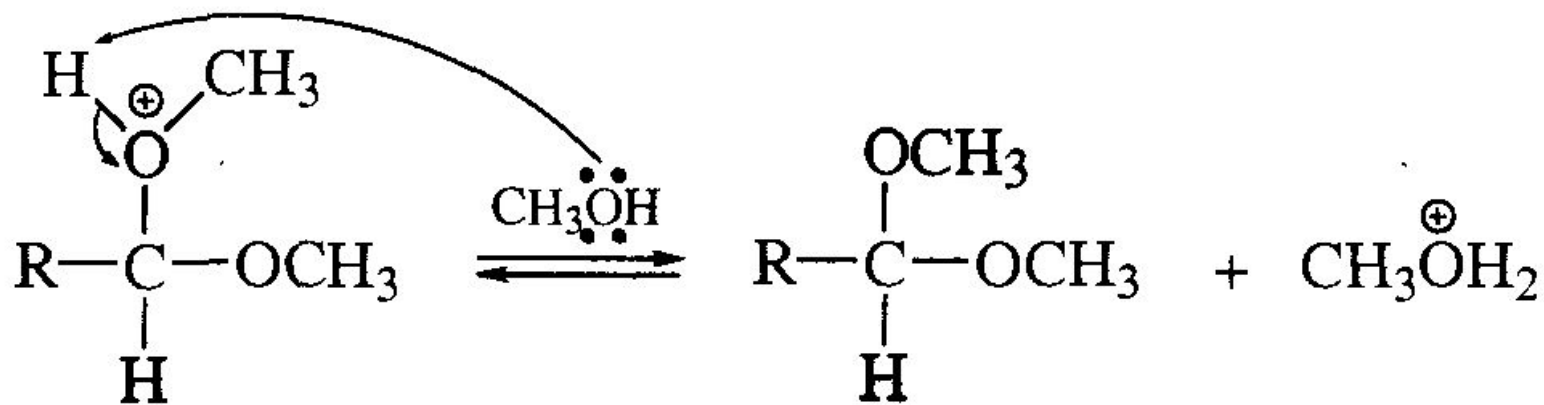
Стадия 2 – диссоциация гидроксониевого иона с отщеплением воды и образованием катиона, стабилизированного резонансом:

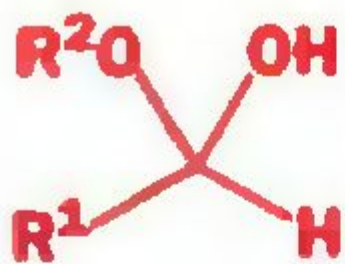


Стадия 3 – присоединение молекулы спирта как нуклеофила к катиону:

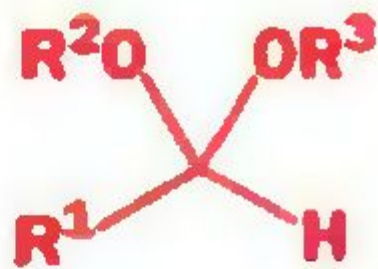


Стадия 4 – депротонирование гидроксониевого иона с получением ацетала:

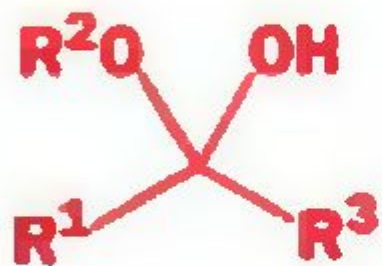




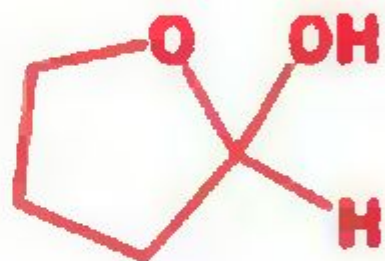
полуацеталь



ацеталь

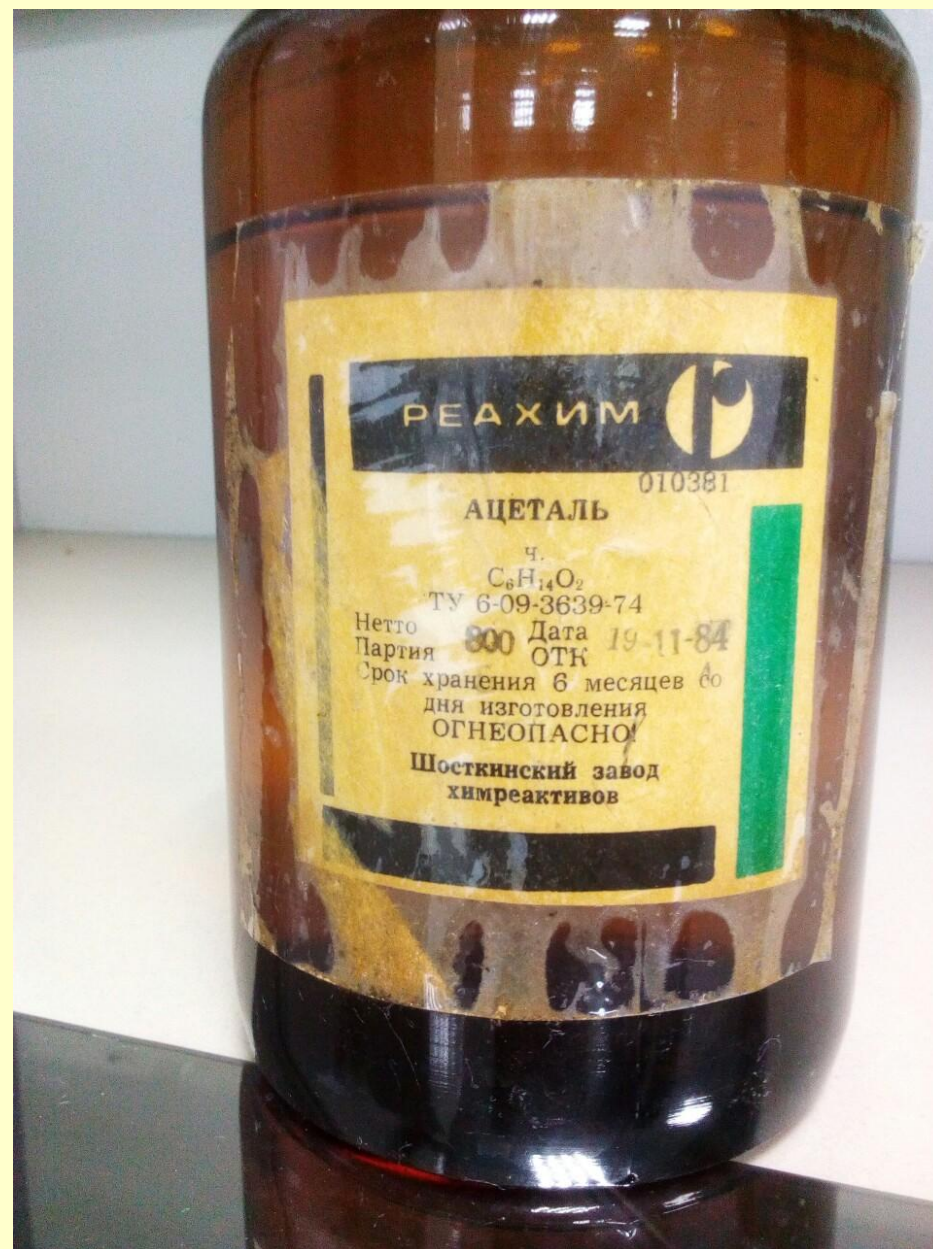


полуацеталь из
кетона («полу-
кеталь»)

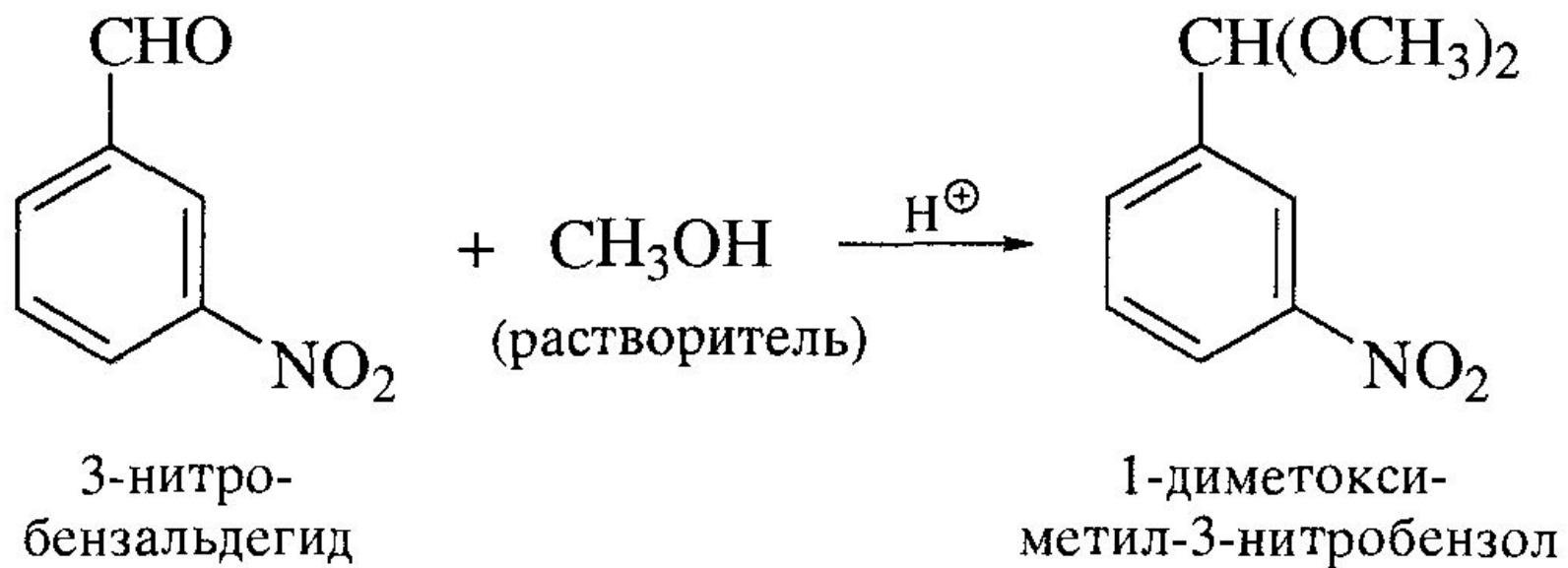


циклический
полуацеталь
(«лактол»)

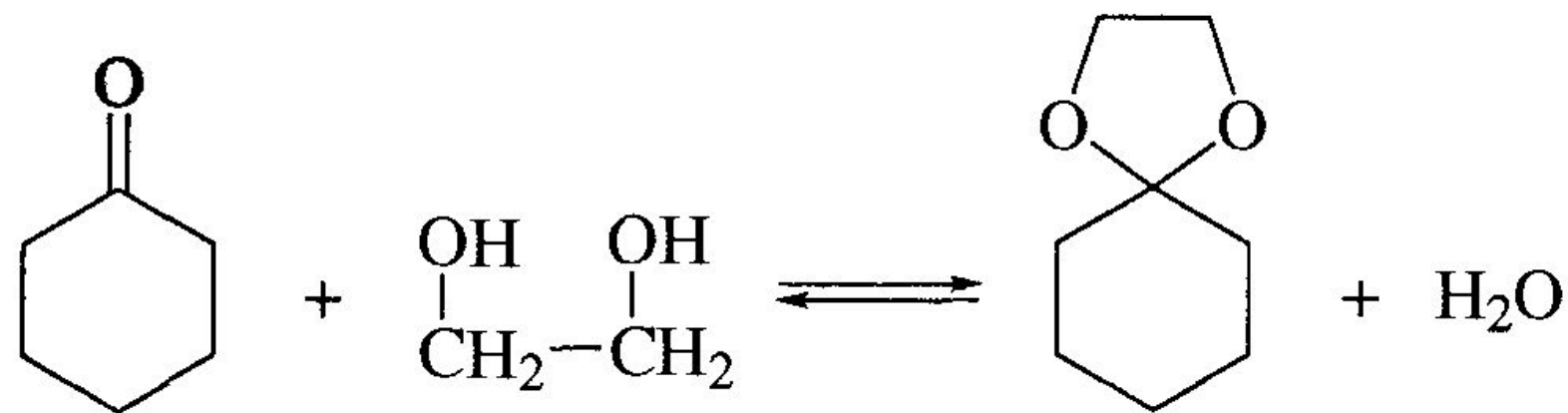
названия функциональных групп



Ацетализация (кетализация) альдегидов (кетонов) более сложного строения требует применения особых приемов. Например, применение соответствующего спирта в качестве растворителя позволяет сдвинуть равновесие вправо.



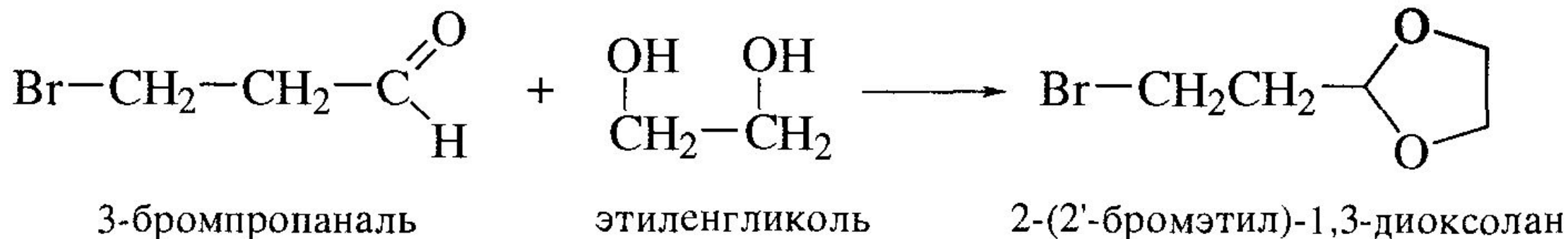
Эффективным приемом кетализации кетонов является применение 1,2- или 1,3-диолов для получения циклических кеталей.



цикло-
гексанон

этиленгликоль

2,2-пентаметилен-
1,3-диоксолан

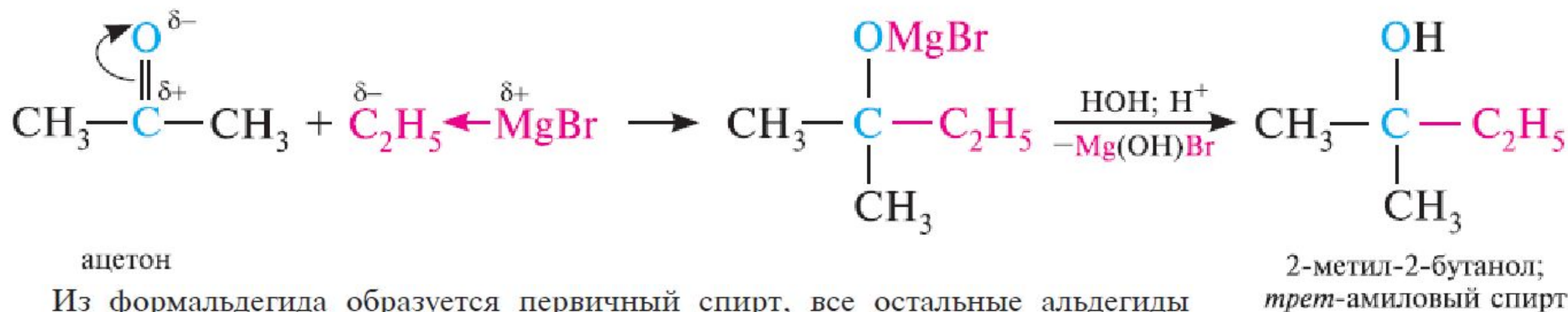


3-бромпропаналь

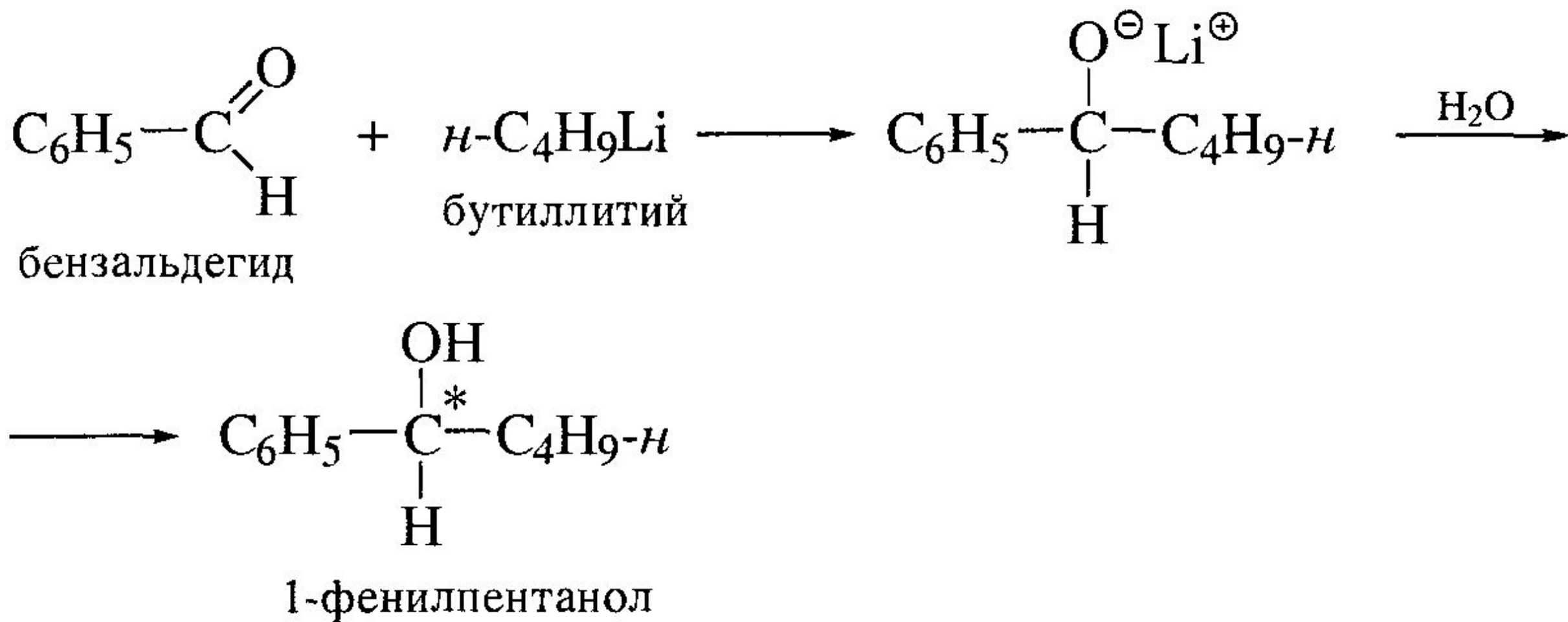
этиленгликоль

2-(2'-бромэтил)-1,3-диоксолан

Взаимодействие с магниорганическими соединениями. Альдегиды и кетоны реагируют с алкил- и арилмагнигалогенидами (реактивы Гриньяра) с образованием продуктов присоединения по карбонильной группе, которые гидролизуются в присутствии разбавленных минеральных кислот до спиртов:

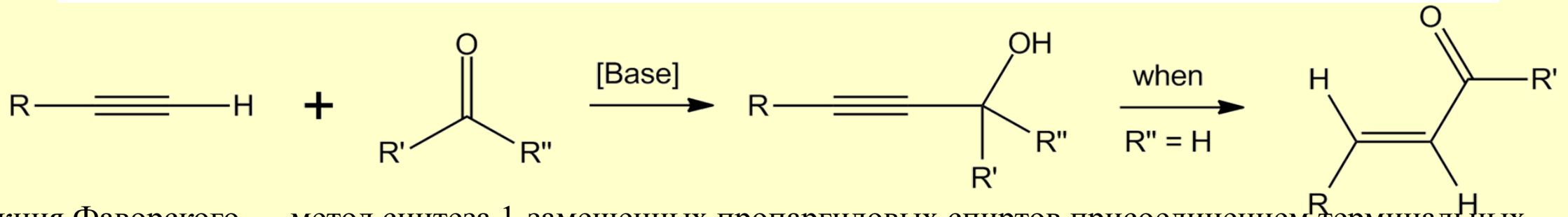
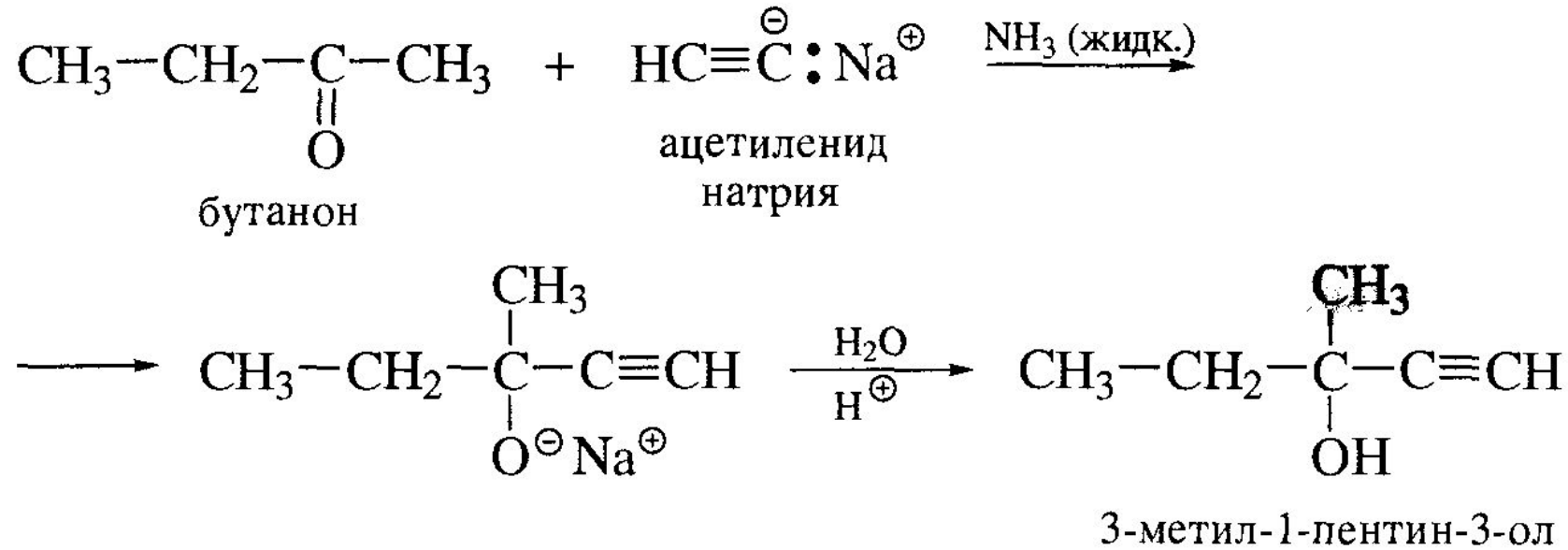


Из формальдегида образуется первичный спирт, все остальные альдегиды дают вторичные спирты, а кетоны — третичные. Реакция присоединения магниорганических соединений к альдегидам и кетонам является *одним из важных способов получения спиртов.*



Продуктом последней реакции является рацемическая форма, образованная двумя энантиомерами 1-фенилпентанола. Такой стереохимический результат объясняется тем, что оба реагента являются ахиральными.

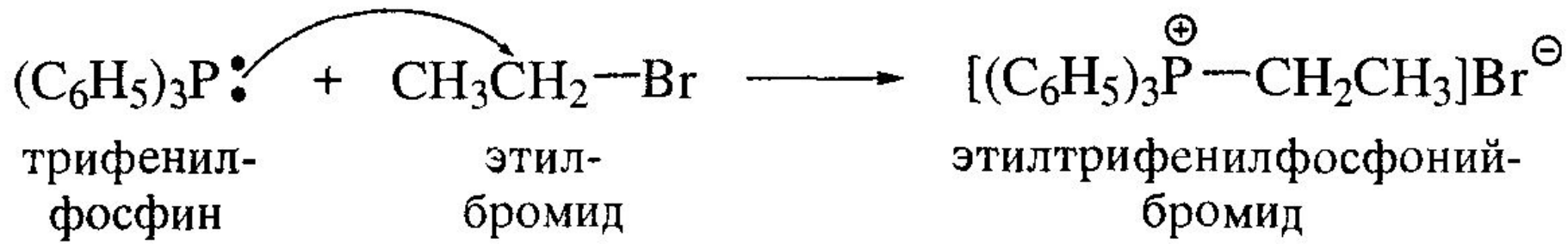
Присоединение ацетиленидов. Ацетиленид натрия в жидком аммиаке реагирует с альдегидами и кетонами с образованием алкоксидов, гидролизом которых получают соответствующие ацетиленовые спирты.



Реакция Фаворского — метод синтеза 1-замещенных пропаргиловых спиртов присоединением терминальных [алкинов](#) к карбонильной группе. Открыта А. Фаворским в 1905 году при изучении взаимодействия [фенилацетилен](#) с кетонами в присутствии гидроксида калия. Реакция Фаворского используется как метод синтеза ацетиленовых спиртов и α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов

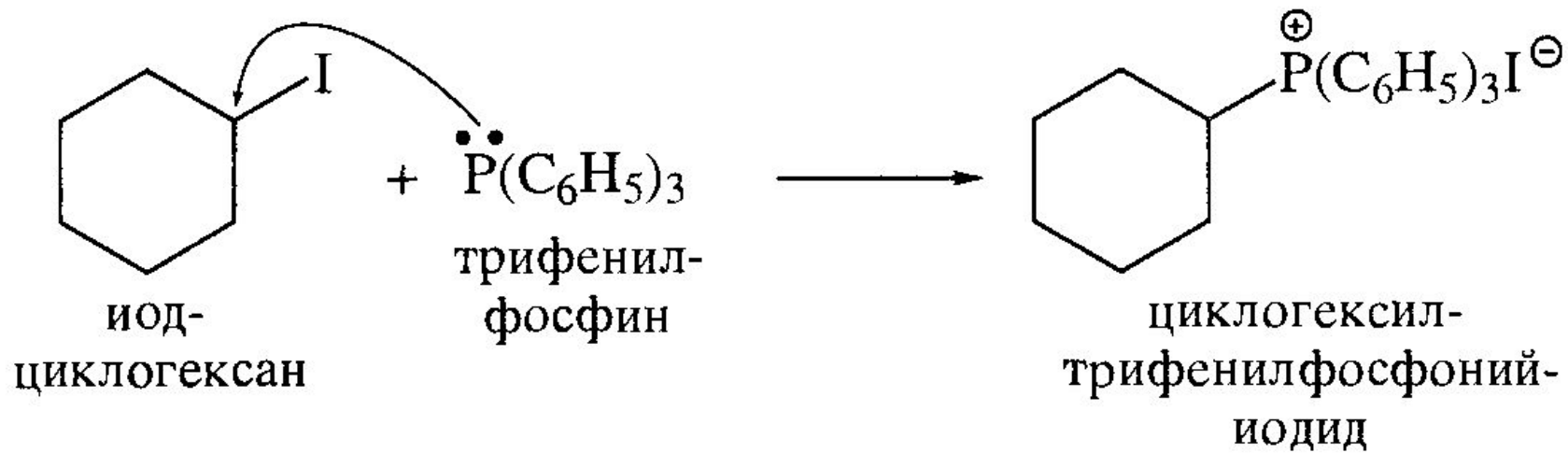
Реакция Виттига. Взаимодействие альдегидов и кетонов с реагентами Виттига с образованием алкенов называют *реакцией Виттига* (1949 г.). Реагент Виттига получают в две стадии.

Стадия 1 – взаимодействие трифенилфосфина (или других фосфинов) с галогеналканом, способным вступать в реакции S_N2 , с получением соли фосфония:

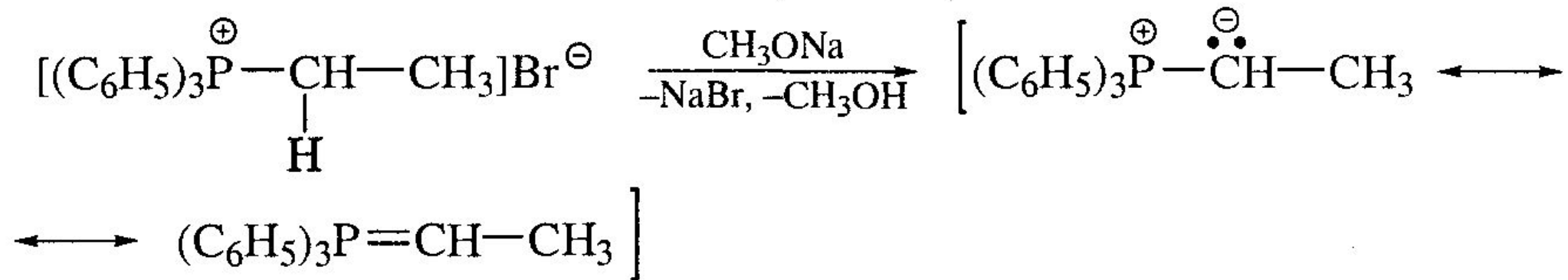


Поскольку фосфины являются хорошими нуклеофилами и слабыми основаниями, получение солей фосфония не осложняется реакцией элиминирования

даже при применении вторичных алкилгалогенидов.

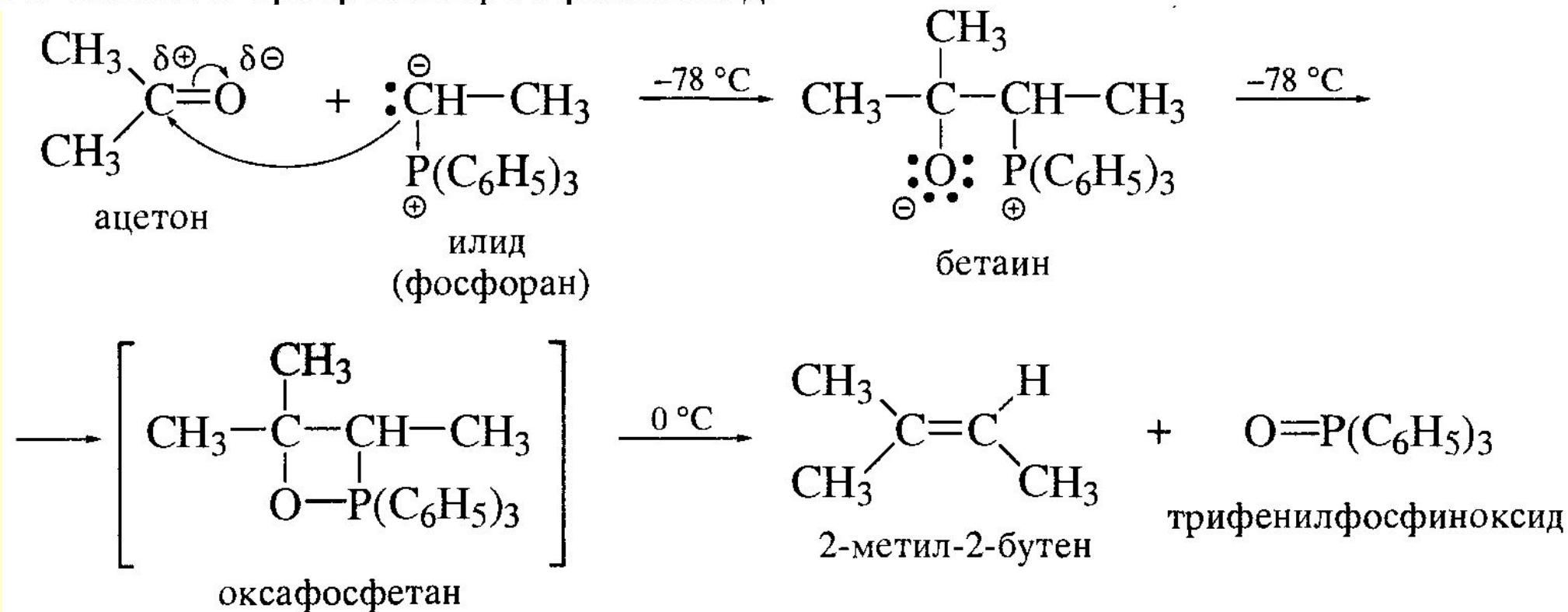


Стадия 2 – превращение соли фосфония действием сильных оснований [CH_3ONa , NaNH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$] в реагент Виттига, называемый илдом, или фосфораном:



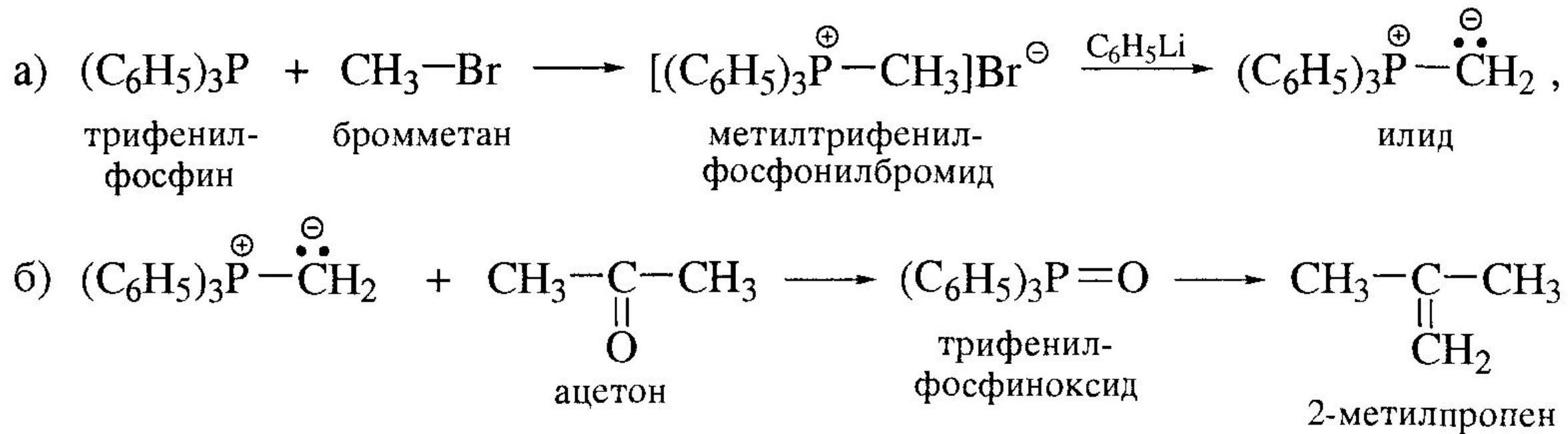
Легкость протекания этого превращения объясняется повышенной кислотностью протона алкильной группы, соседнего с положительно заряженным атомом фосфора в соли фосфония.

В последующей реакции с карбонильным соединением реагент Виттига карбанионным центром атакует атом углерода карбонильной группы альдегида или кетона. Промежуточно образуется продукт присоединения в виде внутренней соли (бетаин), которая при низкой температуре циклизуется до оксафосфетана. Оксафосфетан при нагревании до 0°C превращается далее в алкен и трифенилфосфиноксид.



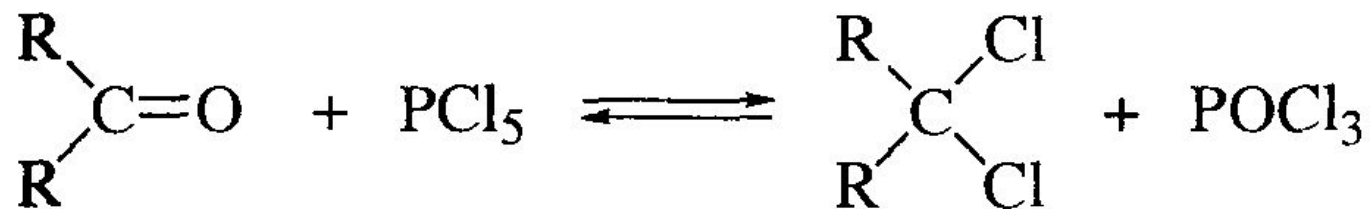
Реакция стереоселективна и сопровождается преимущественным образованием *транс*-изомера. Реакция Виттига служит прекрасным методом синтеза алкенов. Она названа в честь немецкого химика **Г. Виттига**, который за ее изучение в 1979 г был удостоен Нобелевской премии. Ниже приведены примеры получения алкенов с применением реактивов Виттига.

Получение 2-метилпропена:

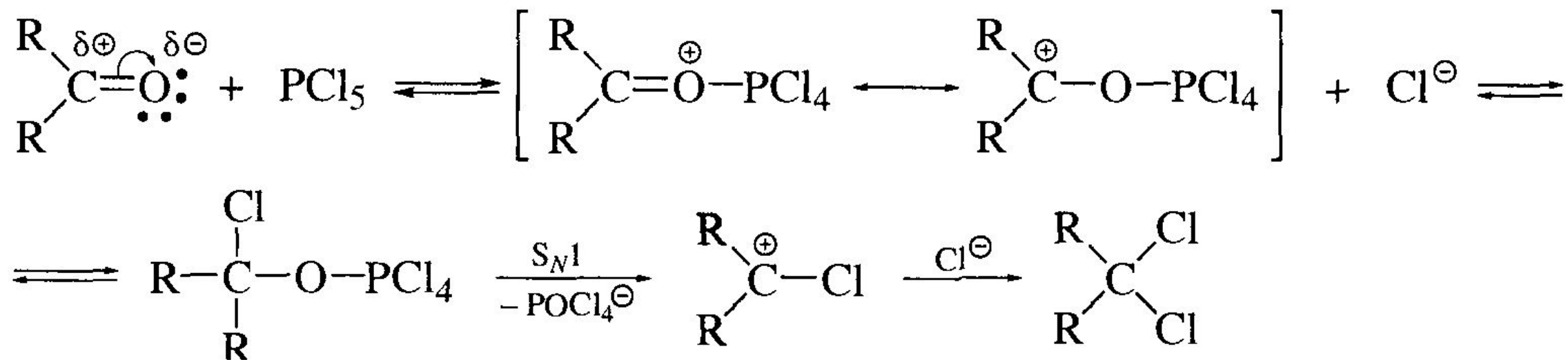


Галогеннуклеофилы

Альдегиды и кетоны по реакции Ad_N реагируют и с галогеннуклеофилами. В качестве реагентов применяют галогениды фосфора и серы, но чаще всего – хлорид фосфора(V).

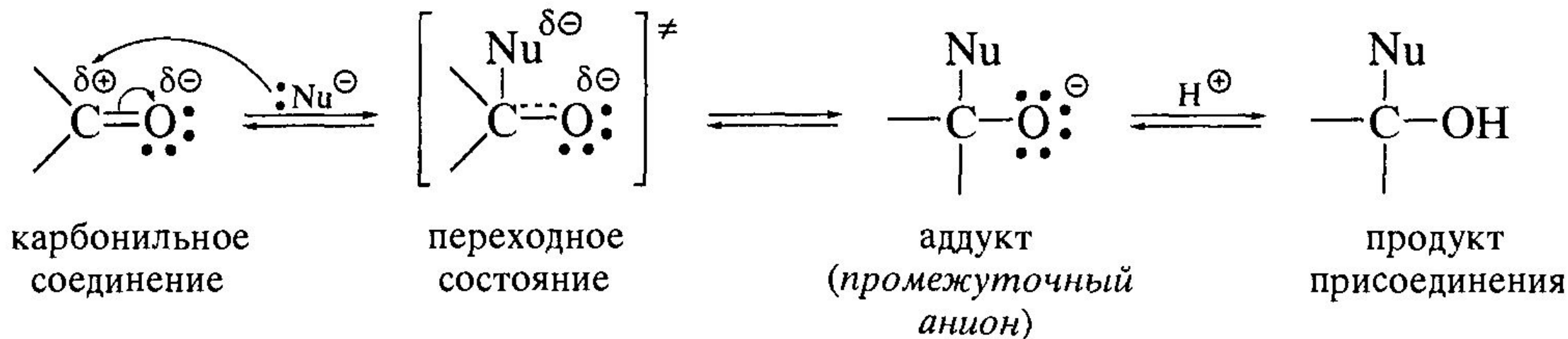


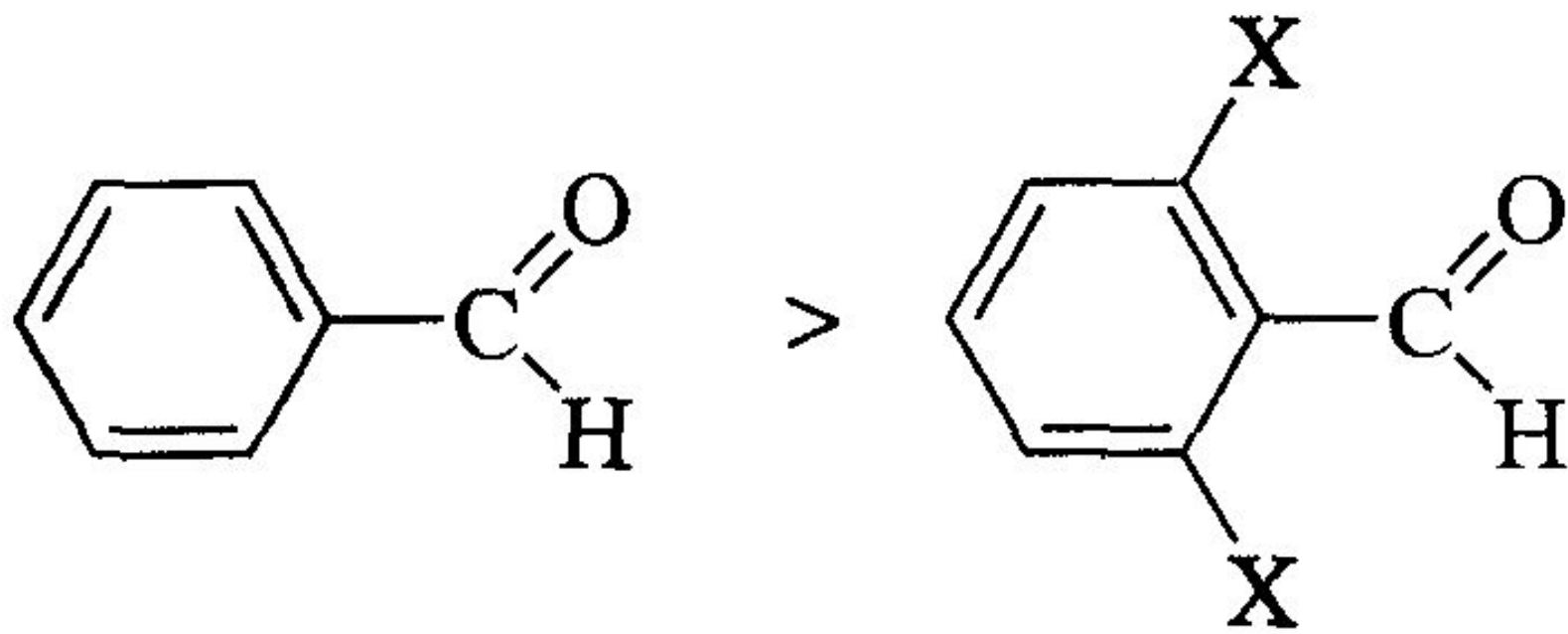
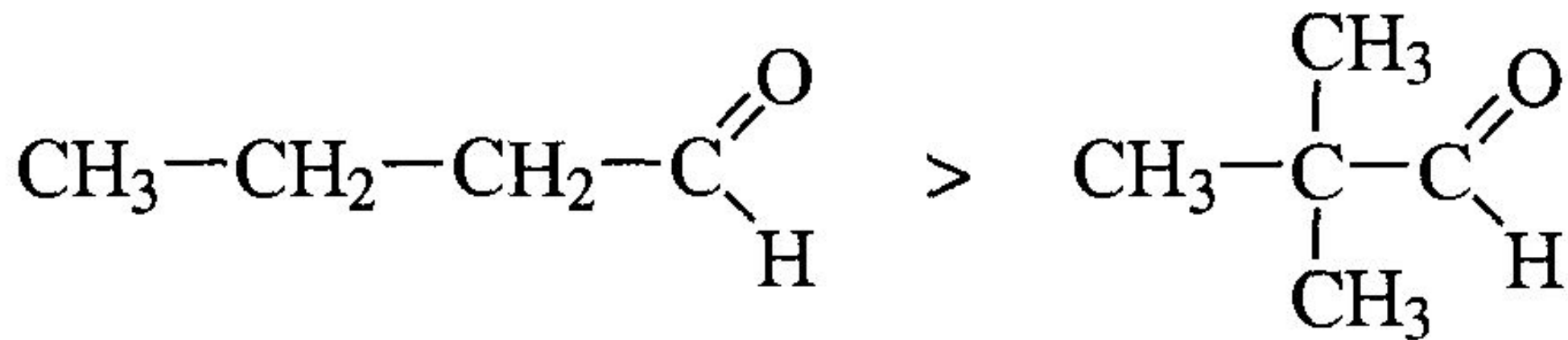
Продуктами реакции являются *гем*-дигалогенпроизводные. Они образуются по следующей схеме:



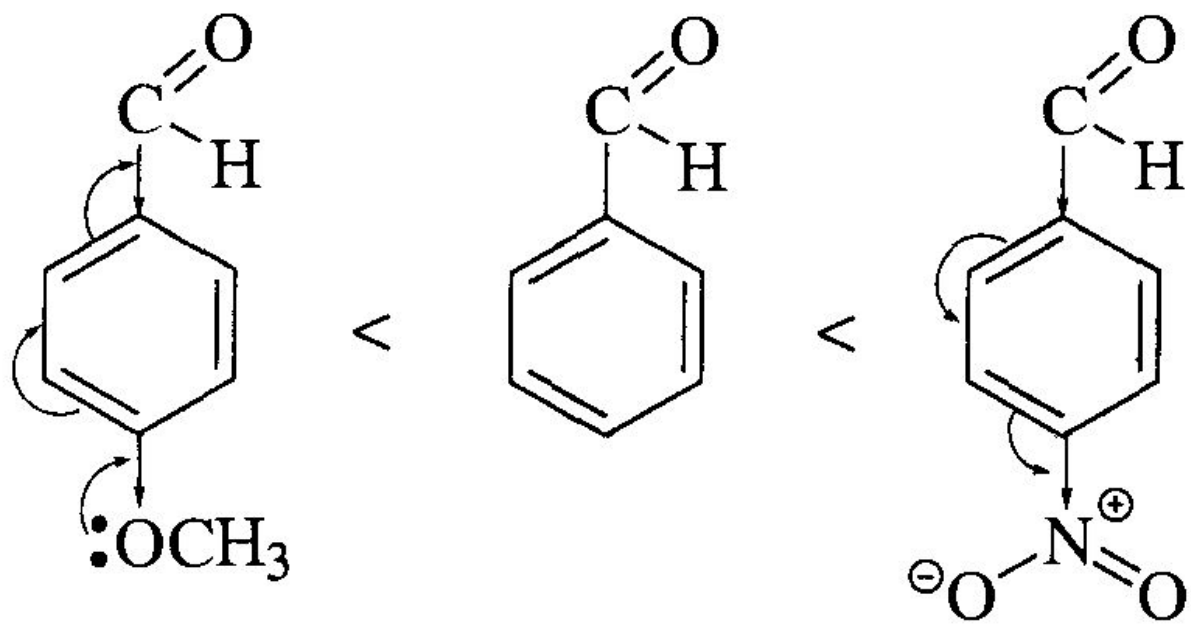
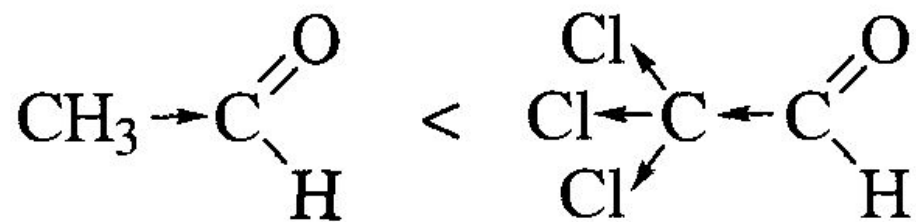
Относительная реакционная способность альдегидов и кетонов в реакциях нуклеофильного присоединения.

Как видно, все реакции Ad_N с карбонильными соединениями идут по следующей общей схеме:





Электронодонорные заместители, связанные с карбонильной группой, уменьшают, а электроноакцепторные – увеличивают реакционную способность карбонильного соединения:



РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ-ОТЩЕПЛЕНИЯ

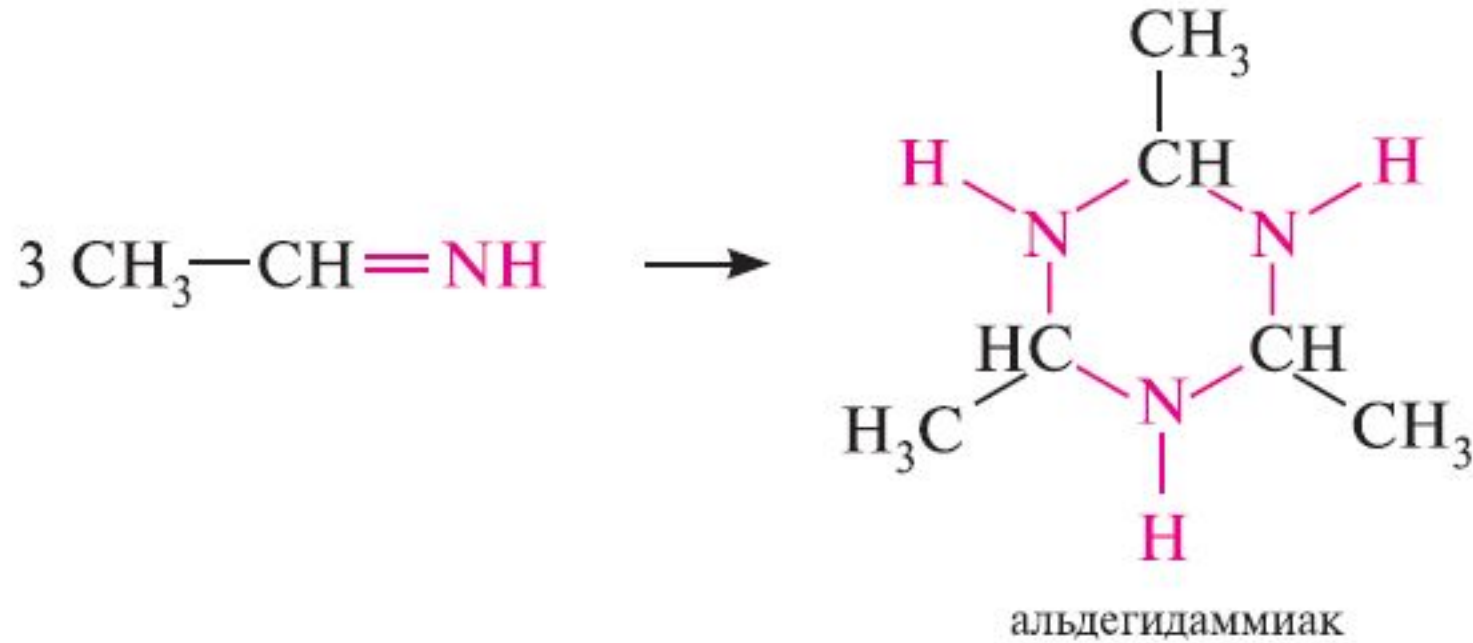
Альдегиды и кетоны взаимодействуют с азотистыми основаниями ($\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{X}$, где $\text{X} = -\text{H}, -\text{Alk}, -\text{Ar}, -\text{OH}, -\text{NH}_2$ и др.) с образованием неустойчивых продуктов нуклеофильного присоединения, которые стабилизируются путем отщепления молекулы воды. Эта группа реакций получила название «*реакций присоединения-отщепления*».

Реакции с N-нуклеофилами протекают в несколько стадий, среди которых следует выделить две:

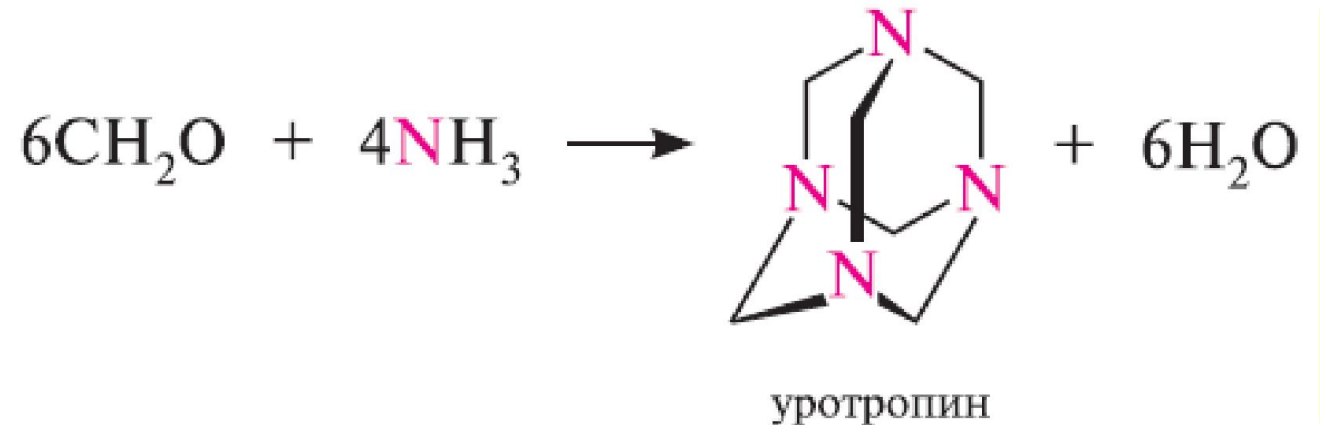
- 1) нуклеофильное присоединение (Ad_N),
- 2) отщепление (E).

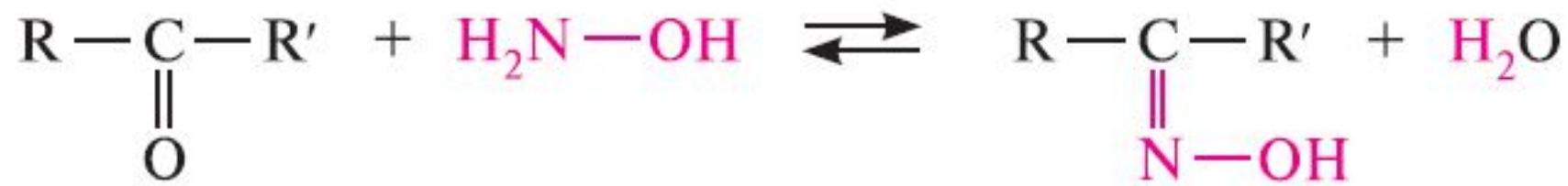
В соответствии с этим механизм взаимодействия альдегидов и кетонов с N-нуклеофилами можно классифицировать как механизм $\text{Ad}_\text{N}-\text{E}$.

Альдимины — неустойчивые соединения, они самопроизвольно циклотримеризуются с образованием альдегидаммиака:



Кетоны также взаимодействуют с аммиаком, но при этом образуются продукты более сложного строения.





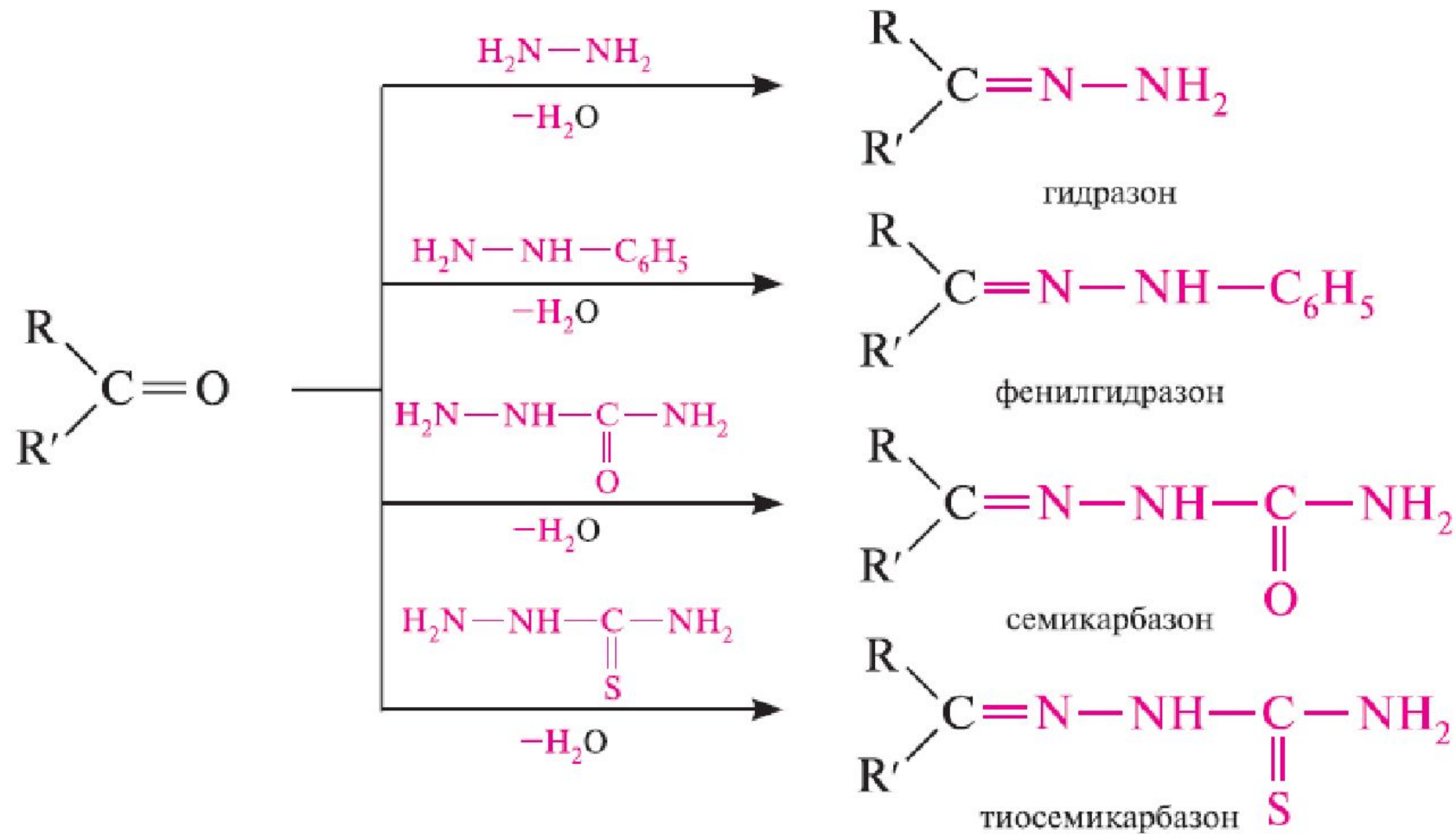
кетоксим

Альдоксимы и кетоксимы — кристаллические вещества с четкой температурой плавления. В кислой среде они легко гидролизуются с образованием исходных продуктов. Поэтому *реакцию образования оксимов используют для выделения и идентификации альдегидов и кетонов.*

Взаимодействие с гидразином и его производными. Альдегиды и кетоны реагируют с гидразином $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ и его производными — фенилгидразином $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$, семикарбазидом $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$, тиосемикарбазидом

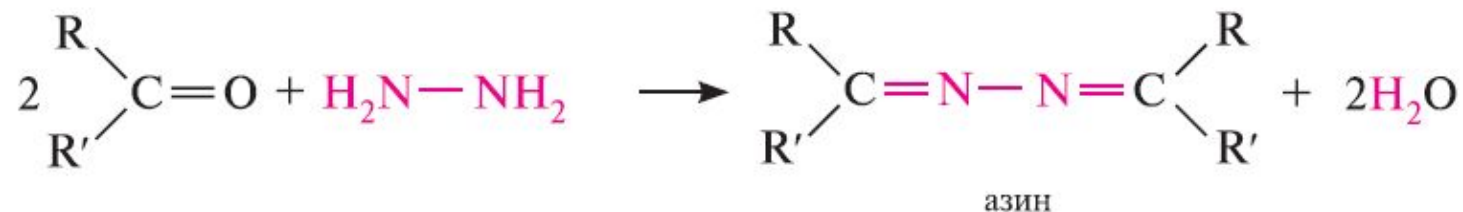
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ с образованием гидразонов, семикарбазонов и тиосеми-

карбазонов соответственно:

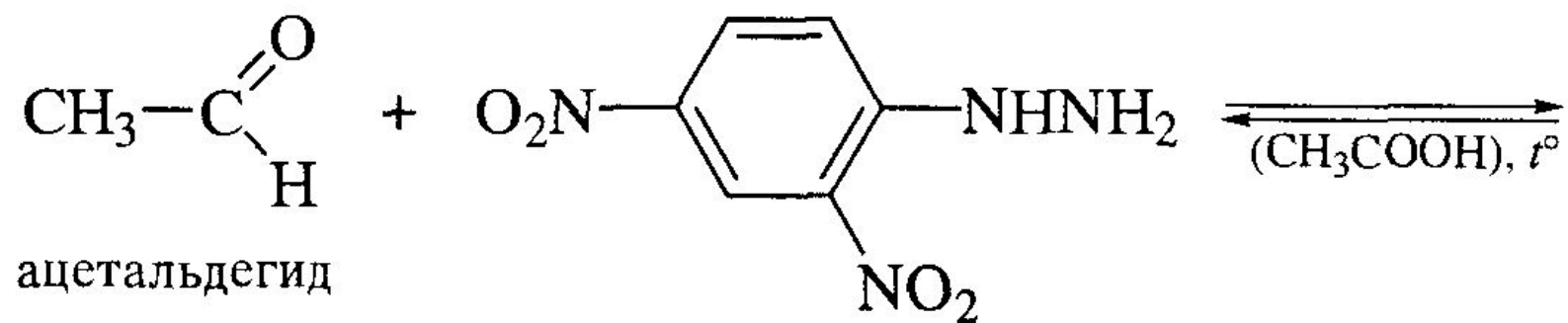


Продукты этих реакций, подобно оксимаам, хорошо кристаллизуются и используются для открытия альдегидов и кетонов, а также выделения их из смесей.

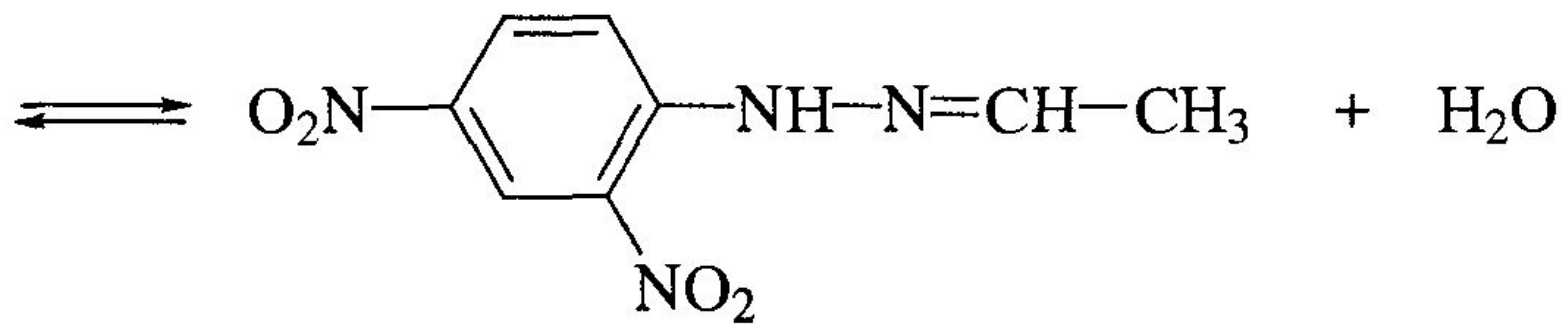
При взаимодействии с гидразином карбонильные соединения, наряду с гидразонами, образуют *азины*:



Продукты взаимодействия альдегидов и кетонов с арилгидразинами – *арилгидразоны* – твердые вещества с характерными температурами плавления. Их часто используют для идентификации альдегидов и кетонов. Обычно для этих целей получают 2,4-динитрофенилгидразоны.



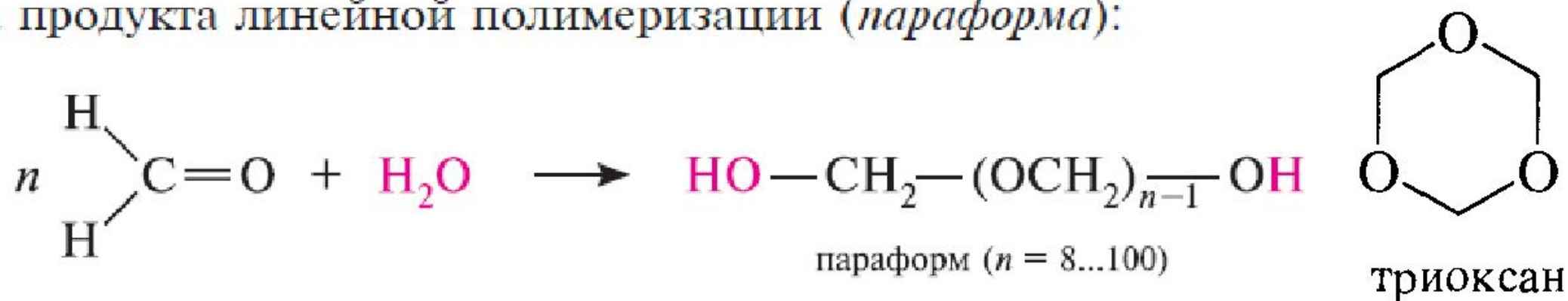
2,4-динитро-
фенилгидразин



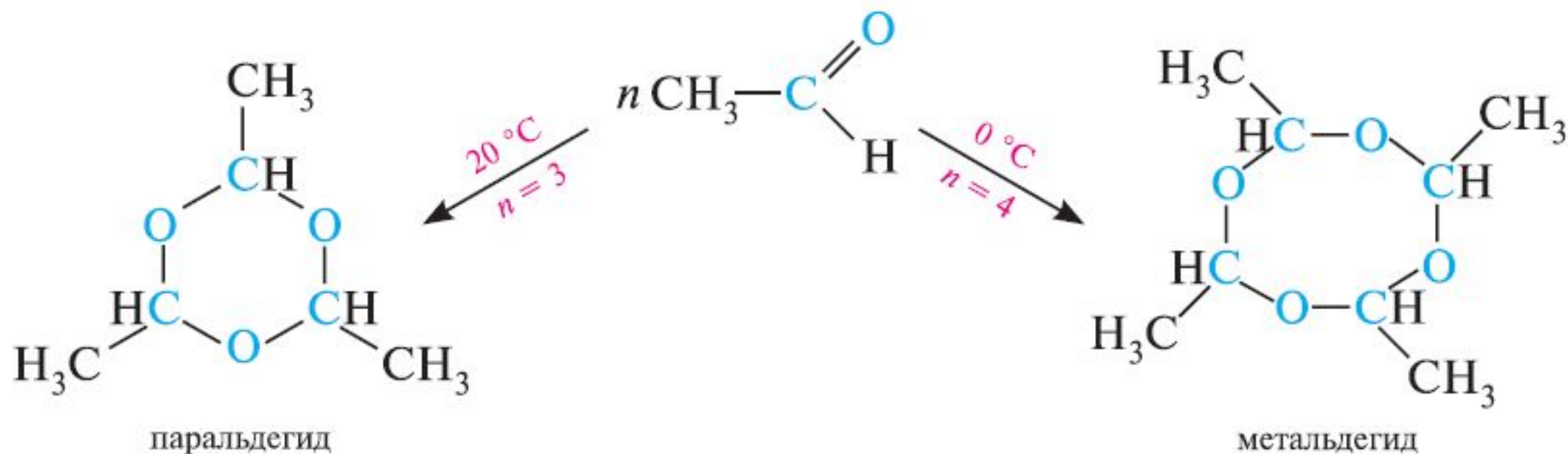
2,4-динитрофенилгидразон
ацетальдегида

РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Альдегиды, в отличие от кетонов, способны полимеризоваться. Реакция полимеризации протекает в обычных условиях и ускоряется в присутствии минеральных кислот. Так, уже при стоянии 40 %-ного водного раствора формальдегида (формалина), особенно при температуре ниже 9 °С, наблюдается выделение белого осадка продукта линейной полимеризации (*параформ*):



Полимеризация ацетальдегида в присутствии следов серной кислоты приводит к образованию в зависимости от условий двух циклических продуктов — паральдегида и метальдегида. Паральдегид образуется, если реакцию проводить при 20 °С, а метальдегид — при 0 °С:



Паральдегид — жидкость (т. кип. 128 °С), метальдегид — твердое вещество, используется в быту как сухое горючее под названием «сухой спирт».

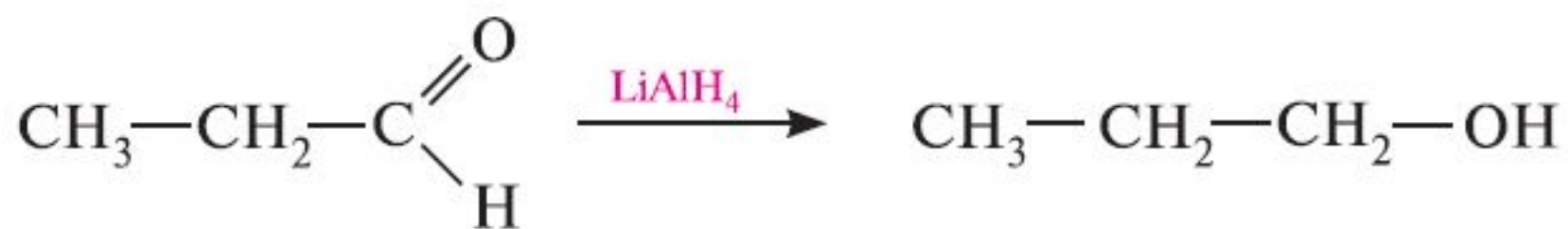
Реакция полимеризации обратима, при нагревании продуктов реакции с минеральными кислотами происходит их деполимеризация.

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

Реакции восстановления. Реакцию восстановления альдегидов и кетонов широко используют для получения спиртов (альдегиды восстанавливаются до первичных, а кетоны — до вторичных спиртов). В технике спирты получают в результате каталитического гидрирования; присоединение водорода происходит в присутствии кобальта, никеля или платины:



Восстановление альдегидов или кетонов до спиртов в лаборатории проводят лития алюмогидридом LiAlH_4 или водородом в момент выделения:



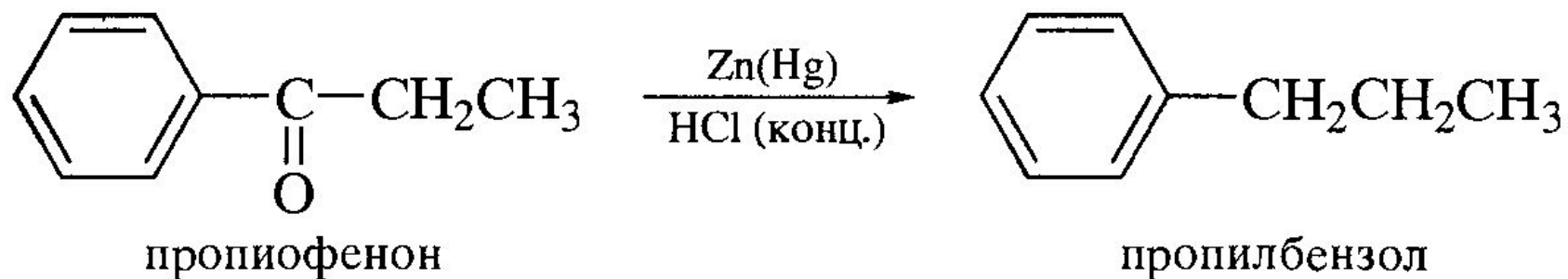
Натрийборгидрид значительно менее активен, чем литийалюминийгидрид, и как следствие – более избирателен. Его применяют для избирательного восстановления альдегидов и кетонов, содержащих и другие функциональные группы (COOR, CONH₂, COOH, CN, NO₂).

Карбонильная группа быстро и количественно восстанавливается также дибораном в эфире или в тетрагидрофуране. На первой стадии образуется эфир борной кислоты и соответствующего спирта, а на второй стадии выделяется спирт. Так из пропанала получают 1-пропанол.

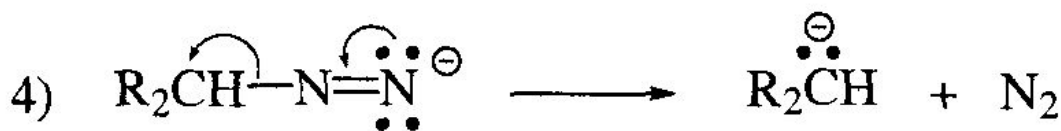
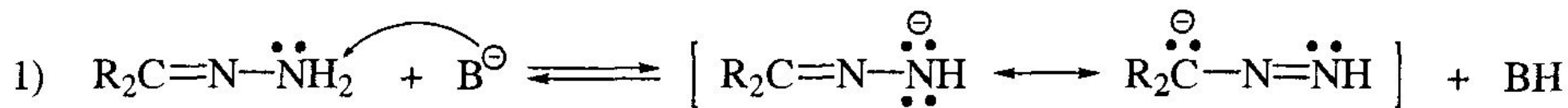
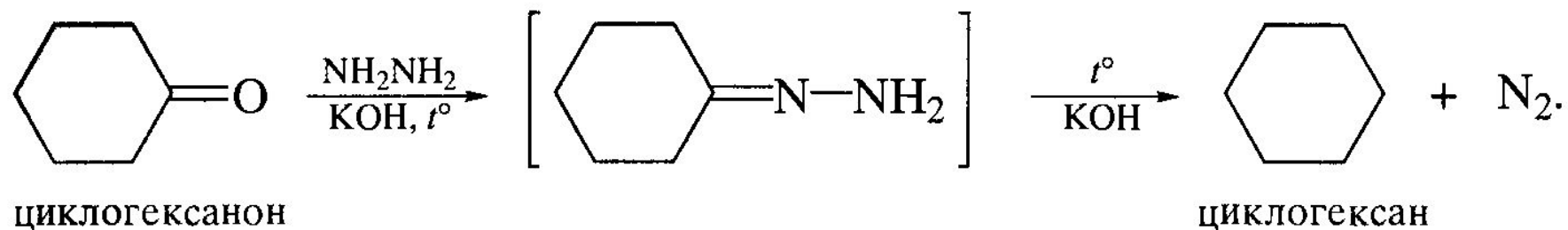


Получение углеводородов

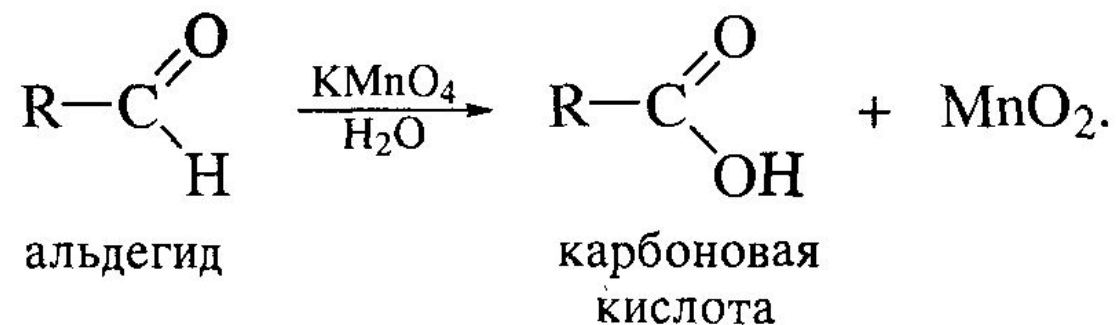
Восстановление по Клемменсену проводят действием амальгамированного цинка и соляной кислоты. Этот метод применяется для соединений, устойчивых к действию кислот.



При *восстановлении по Кижнеру–Вольфу* карбонильное соединение нагревают с избытком гидразина в присутствии щелочи (KOH, LiOH) в среде диэтиленгликоля (растворитель). Промежуточно образуется гидразон, который не выделяют. В присутствии щелочи гидразон разлагается с выделением азота и образованием углеводорода.



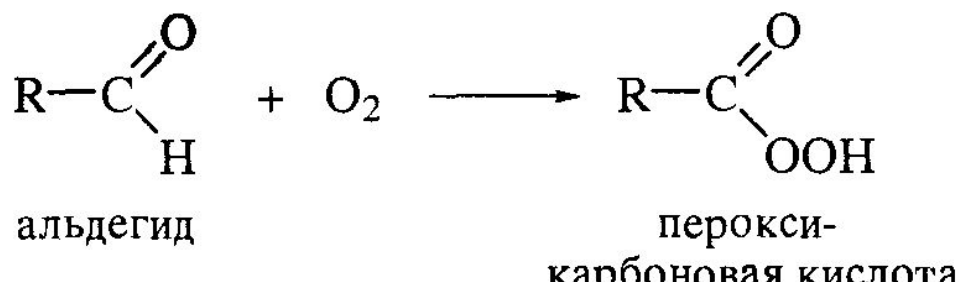
Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот. Окисление можно проводить на холоду разбавленным раствором KMnO_4 , раствором CrO_3 в H_2SO_4 , H_2O_2 , Ag_2O и пероксикарбоновыми кислотами.



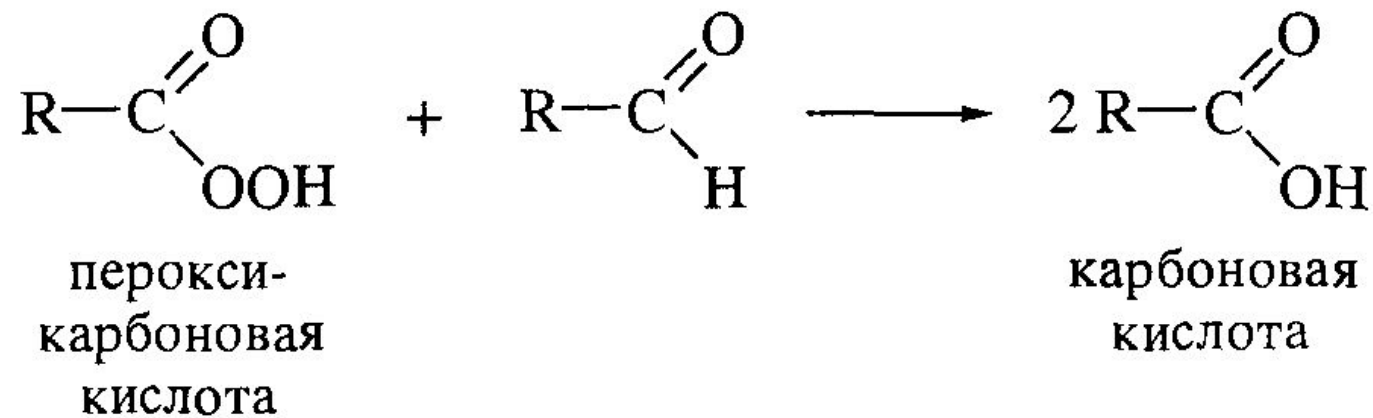
Автоокисление альдегидов

Альдегиды окисляются кислородом воздуха до соответствующих карбоновых кислот. Такие продукты окисления часто загрязняют альдегиды. Реакция представляет собой автоокисление альдегида и протекает в две стадии.

Стадия 1 – первоначально в результате свободнорадикального окисления кислородом альдегид превращается в пероксикарбоновую кислоту:



Стадия 2 – пероксикарбоновая кислота окисляет альдегид с образованием карбоновой кислоты:



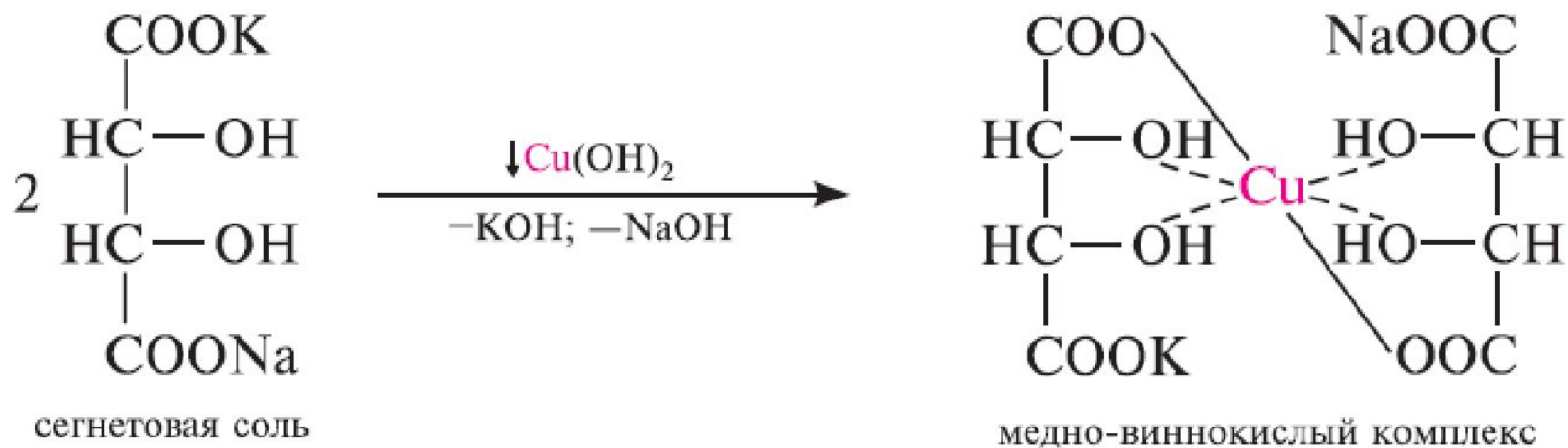
Реакции окисления. Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. Альдегиды очень легко окисляются; даже при действии таких слабых окислителей, какими являются ионы Ag^+ и Cu^{2+} , они превращаются в карбоновые кислоты.

Реакцию окисления альдегидов аммиачным раствором серебра оксида (*реактив Толленса*) называют *реакцией «серебряного зеркала»*. Ион серебра в этой реакции восстанавливается до свободного серебра, которое выделяется в виде зеркала на стенках пробирки:

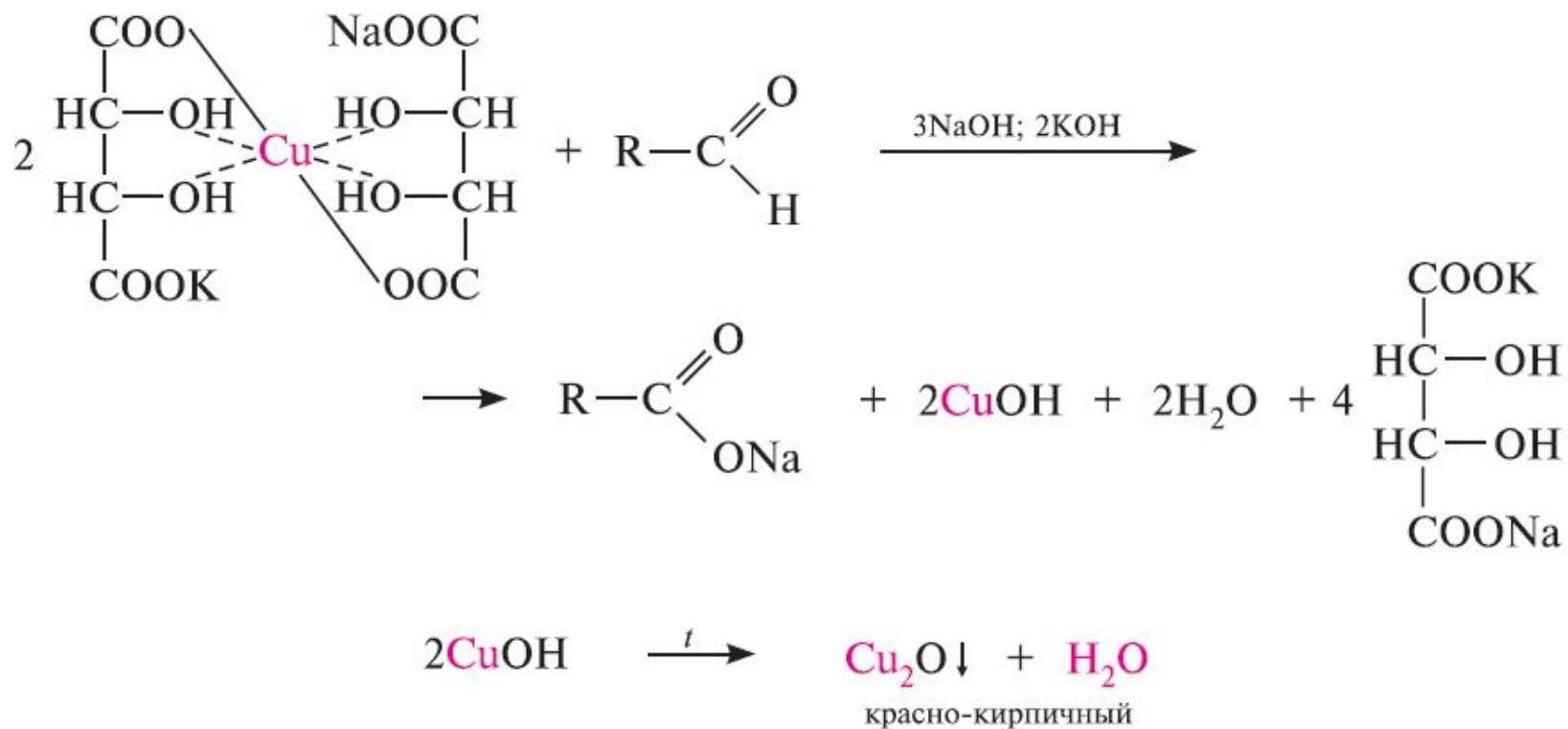


Алифатические альдегиды также восстанавливают реактив Фелинга (смесь раствора меди (II) сульфата со щелочным раствором калий-натриевой соли виннокаменной кислоты):



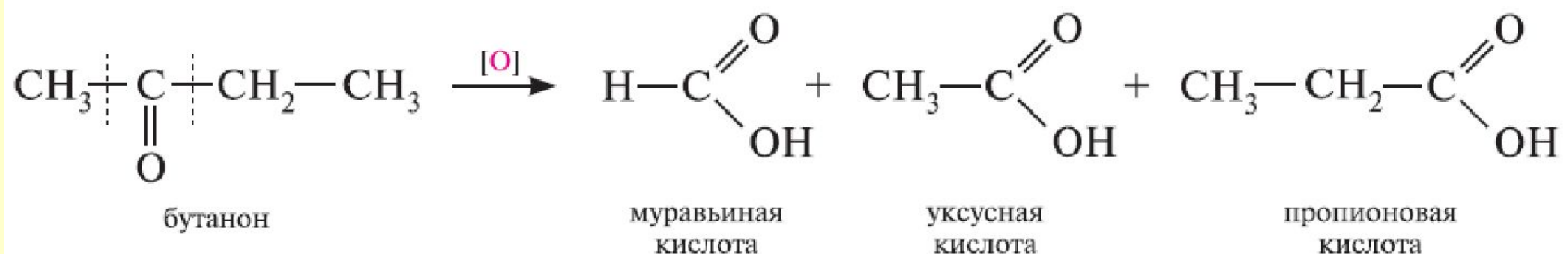


При нагревании альдегидов с фелинговой жидкостью образуется кирпично-красный осадок меди (I) оксида:



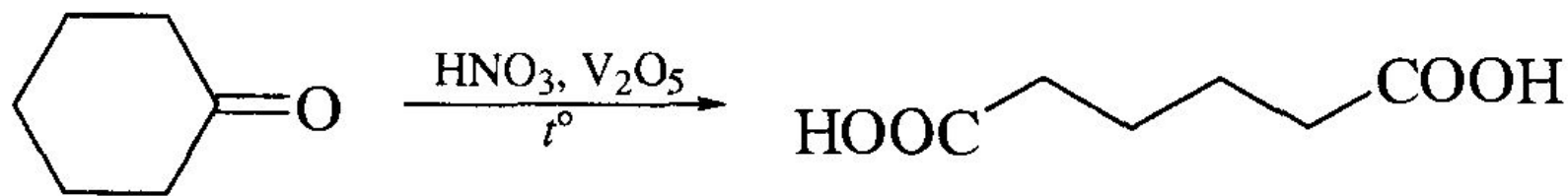
Реакции окисления альдегидов аммиачным раствором серебра оксида и реактивом Фелинга используются в аналитической практике для обнаружения альдегидной группы. Кетоны в этих условиях не окисляются, поэтому эти реакции могут быть использованы и для отличия альдегидов от кетонов.

Окисление кетонов происходит только в присутствии сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). При этом происходит разрыв связей $\text{C}-\text{C}$ между атомами углерода карбонильной группы и углеводородного радикала. В результате реакции образуется смесь карбоновых кислот:



По продуктам реакции окисления кетонов определяют их строение.

Практическое значение имеет окисление циклических кетонов, которые дают дикарбоновые кислоты, применяемые в производстве поликонденсационных полимеров. Например, циклогексанон окисляют азотной кислотой в присутствии пентаоксида ванадия и получают адипиновую кислоту – один из компонентов производства найлона – полимера группы полиамидов.

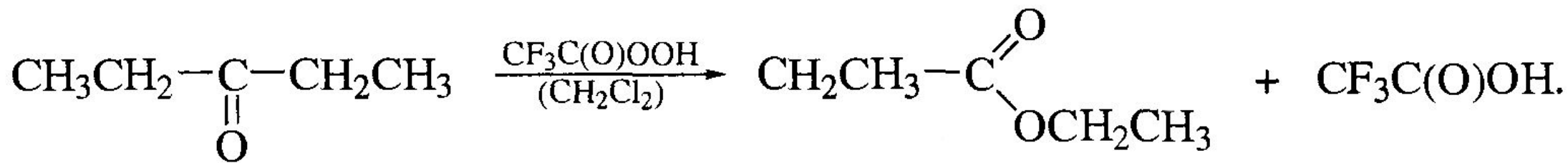


циклогексанон

адипиновая кислота

Реакция Байера–Виллигера

Кетоны окисляются пероксидами карбоновых кислот с образованием сложных эфиров (*реакция Байера–Виллигера*, 1899 г.).



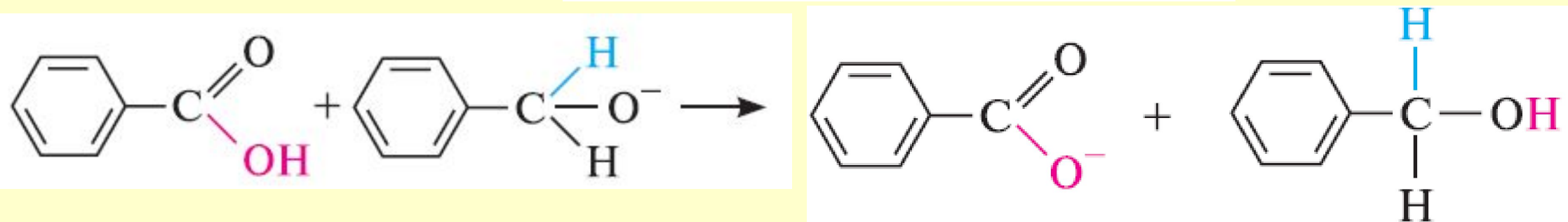
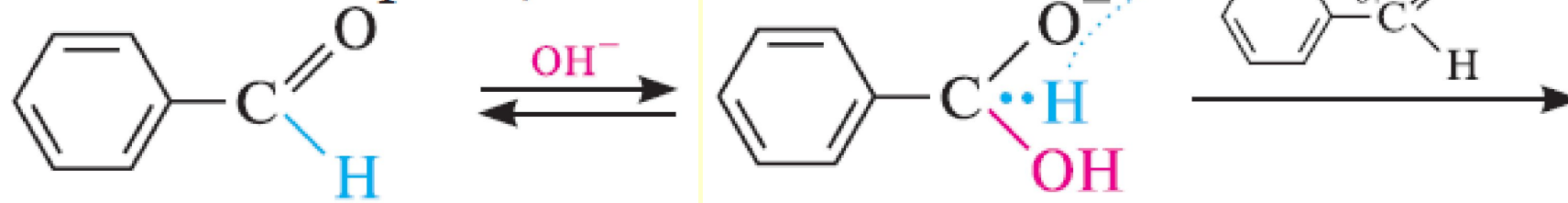
3-пентанон

этилпропаноат
(75%)

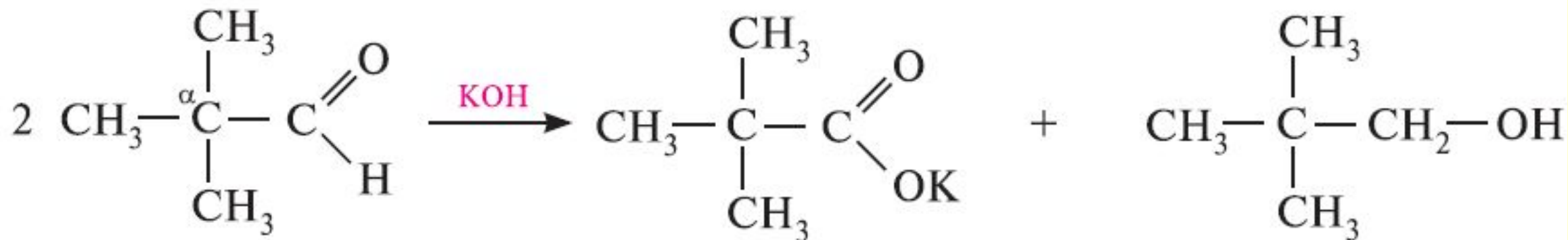
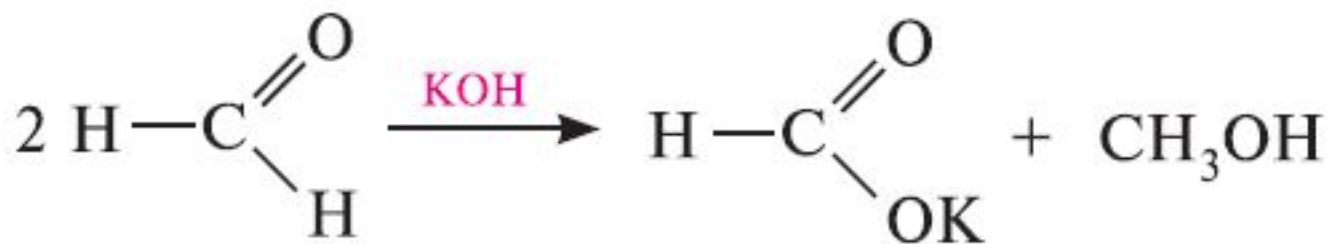
Реакция Канницаро. Открыта в 1853 году итальянским ученым Станислао Канницаро. В присутствии сильного основания или концентрированной щелочи ароматические альдегиды вступают в реакцию диспропорционирования. При этом одна из двух молекул альдегида окисляется до соответствующей кислоты, а другая — восстанавливается до спирта:



Механизм реакции:

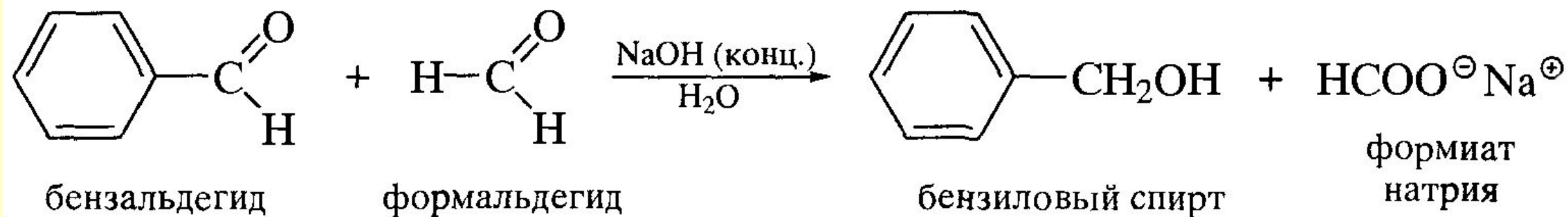


Реакция протекает с переносом гидрид-иона (H^-). В реакцию Канниццаро вступают также некоторые альдегиды жирного ряда, в частности, формальдегид и альдегиды, не содержащие атомов водорода при α -углеродном атоме



Альдегиды, содержащие атомы водорода при α -углеродном атоме, в условиях реакции Канниццаро осмоляются

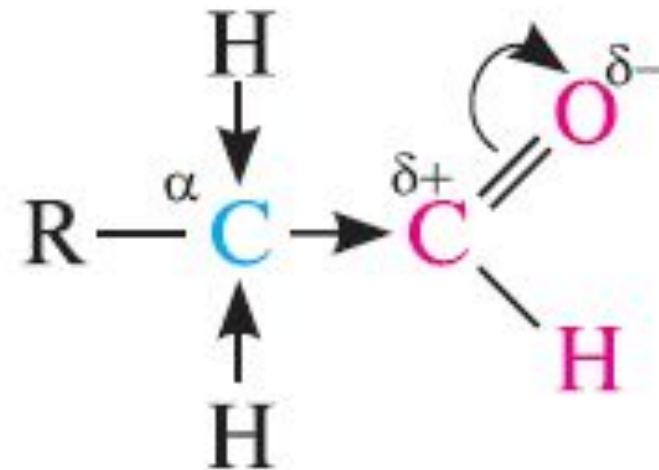
Известны и перекрестные реакции Канниццаро. Реакция между бензальдегидом и формальдегидом, например, приводит к окислению формальдегида до муравьиной кислоты (в виде формиата натрия) и восстановлению бензальдегида до бензилового спирта.



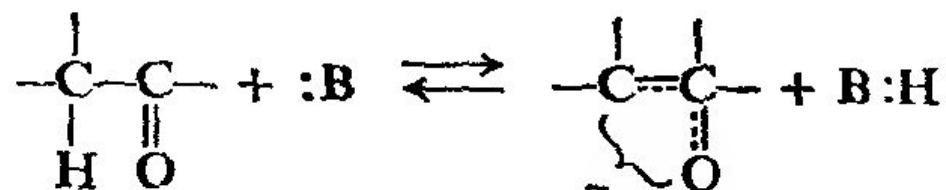
Этот результат объясняется тем, что формальдегид легче присоединяет нуклеофил (гидроксид-ион), чем ароматические альдегиды, у которых вследствие сопряжения карбонильной группы с ароматическим ядром понижена электрофильность карбонильного атома углерода.

Реакции с участием α -углеродного атома

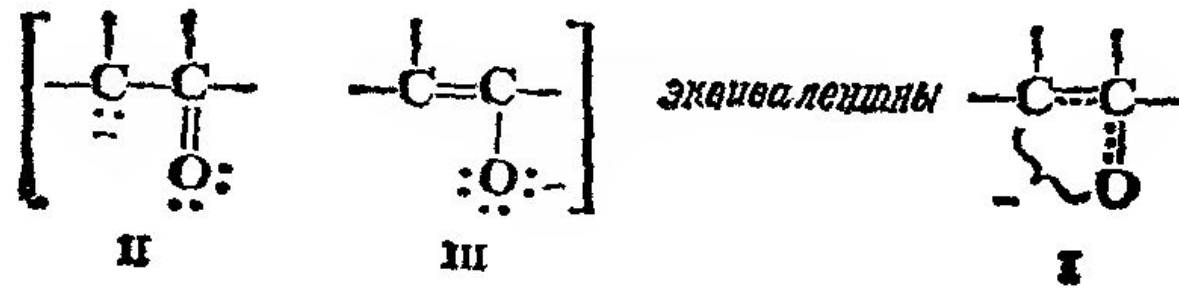
Карбонильная группа оказывает активирующее влияние на углеводородный радикал. Как электроноакцепторный заместитель она увеличивает подвижность атомов водорода при α -углеродном атоме (*CН-кислотность*):



Ионизация α -водородного атома

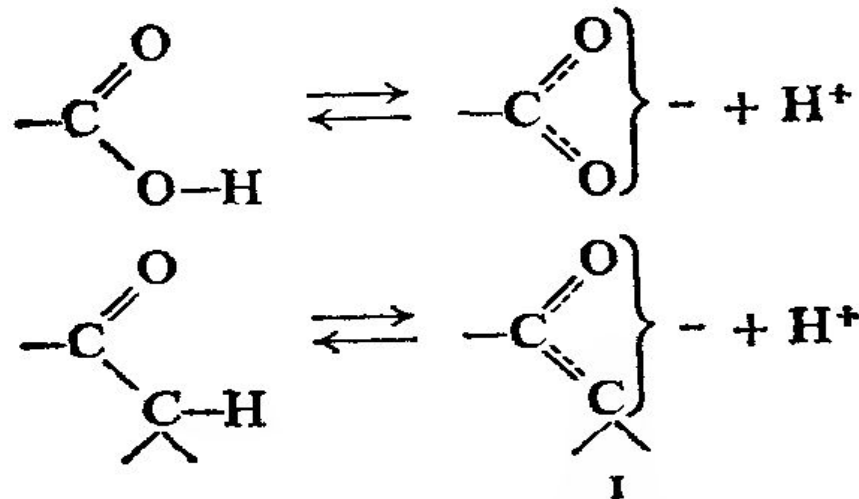


приводит к карбаниону I, представляющему собой резонансный гибрид двух структур (II и III), резонанс которых возможен лишь при участии карбонильной группы



Резонанс подобного типа *невозможен* для карбанионов, образующихся при ионизации β -, γ -водородных атомов и т. д. в насыщенных карбонильных соединениях.

Таким образом, карбонильная группа влияет на кислотность α -водородных атомов точно так же, как она влияет на кислотность карбоновых кислот: группа C=O участвует в делокализации отрицательного заряда аниона



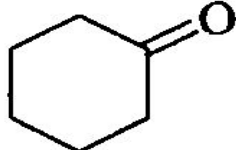
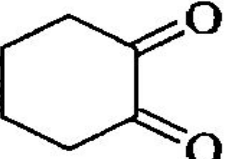
Резонанс в карбанионе I включает участие структур II и III, очень различающихся по стабильности, и поэтому он гораздо менее существен, чем резонанс с участием эквивалентных структур в карбоксилат-ионе. По сравнению с водородом COOH-группы α -водородные атомы в альдегиде или кетоне будут очень слабо кислыми; однако существенно, что они значительно более кислые, чем любые другие атомы водорода в молекуле, и их кислотность достаточно велика для того, чтобы создавалась вполне ощутимая, хотя и не очень большая, концентрация карбанионов.

Реакции енольных форм альдегидов и кетонов

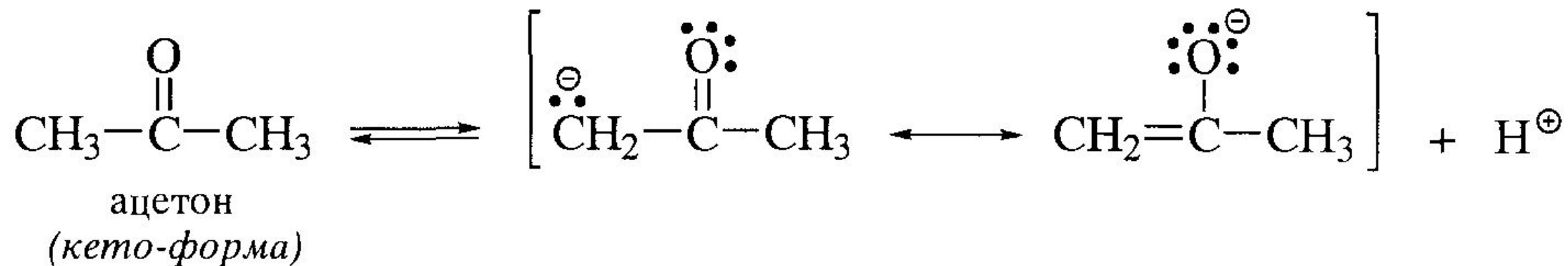
СН-кислотность и кето-енольная таутомерия

| Субстрат | pK_a |
|--|--------|
| CH_3-CH_3 этан | 50,0 |
| $\text{CH}_3-\text{COCH}_3$ ацетон | 20,0 |
| $\begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}$ ацетилацетон | 9,0 |

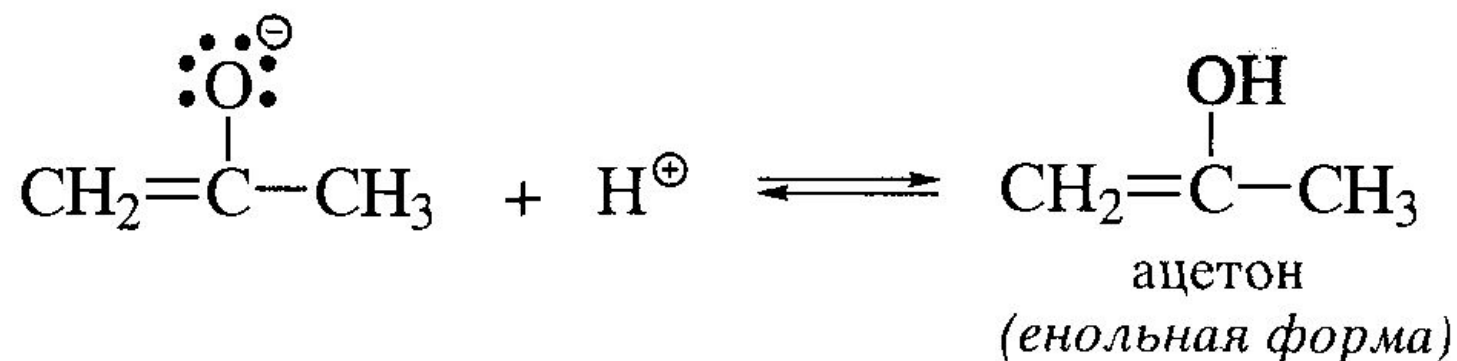
Содержание енольной формы в чистой жидкости при равновесии

| Структура | Название | Содержание енола, % |
|---|--------------------|---------------------|
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ | Ацетон | 0,00025 |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ | Диацетил | 0,0056 |
|  | Циклогексанон | 0,020 |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ | Ацетилацетон | 80 |
|  | 1,2-Циклогексадион | 100 |

Этот эффект относится, однако, только к α -С-Н-связям карбонильных соединений и имеет объяснение в терминах резонансной стабилизации карбаниона, образующегося при отщеплении протона, находящегося у α -углеродного атома.



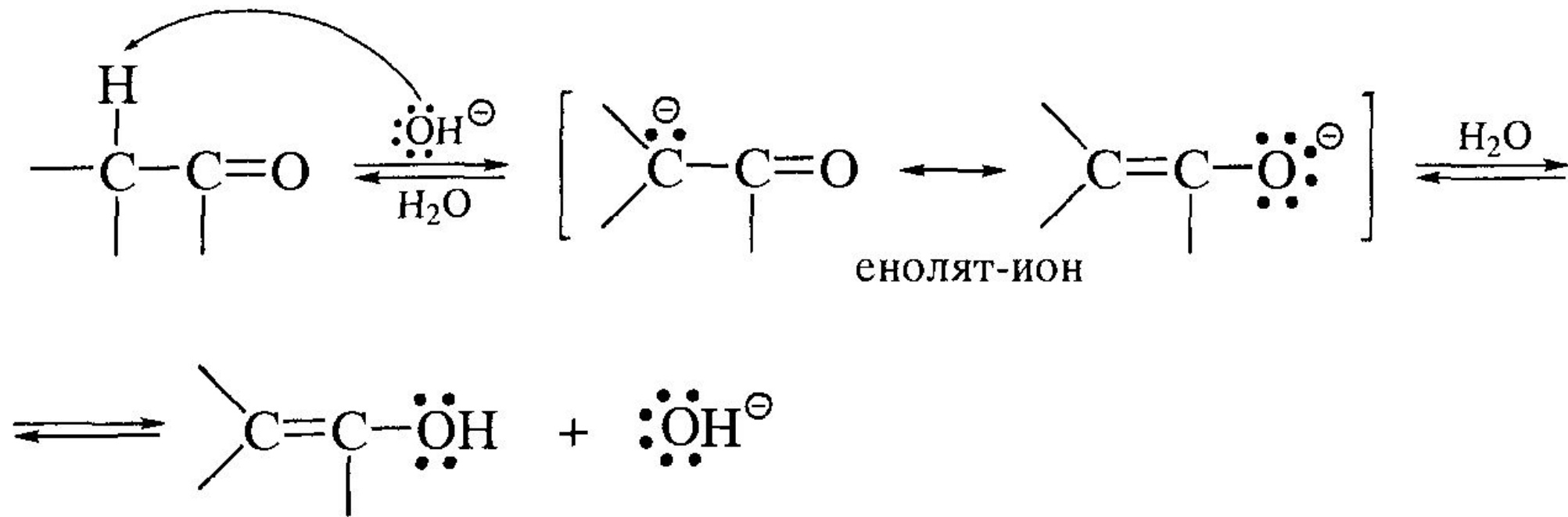
Участие атома кислорода в делокализации отрицательного заряда в этом анионе подтверждается возможностью электрофильной атаки, в том числе протонирования аниона по атому кислорода с образованием енольной формы ацетона.



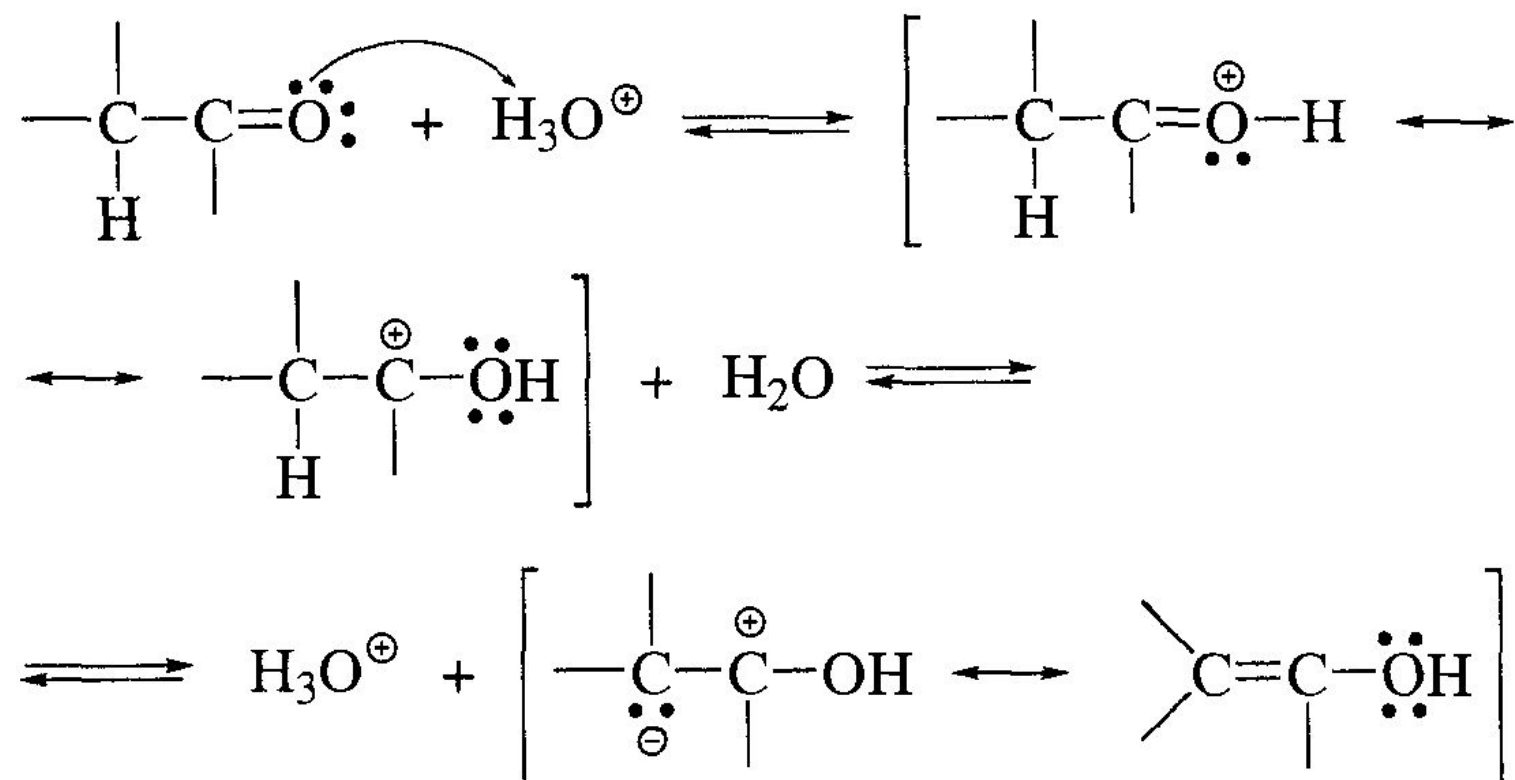
Енолизация

Процесс перехода кето-формы в енольную называют *енолизацией*. Скорость енолизации возрастает в присутствии оснований и кислот.

В присутствии основания. Енолизация начинается с отрыва протона от α -С-атома и образования *енолят-иона*.

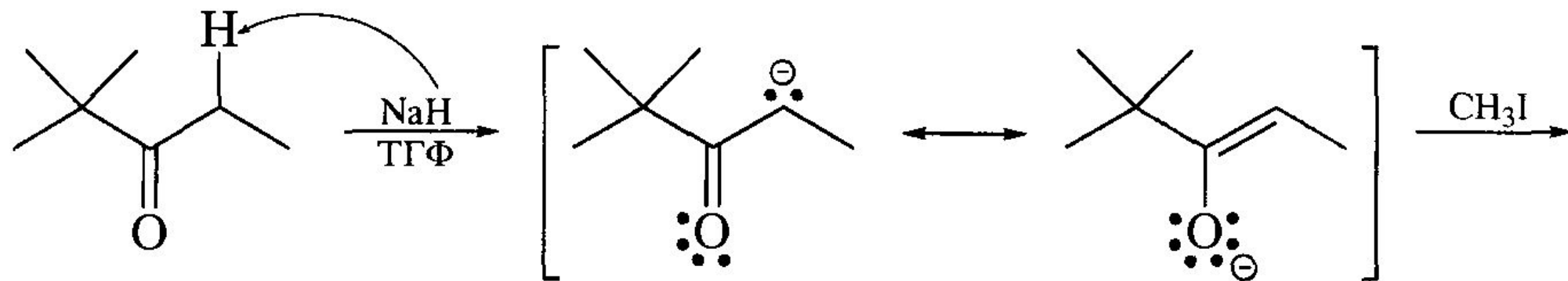


В присутствии кислот. Енолизация в полярных протонных растворителях начинается с протонирования О-атома карбонильной группы.



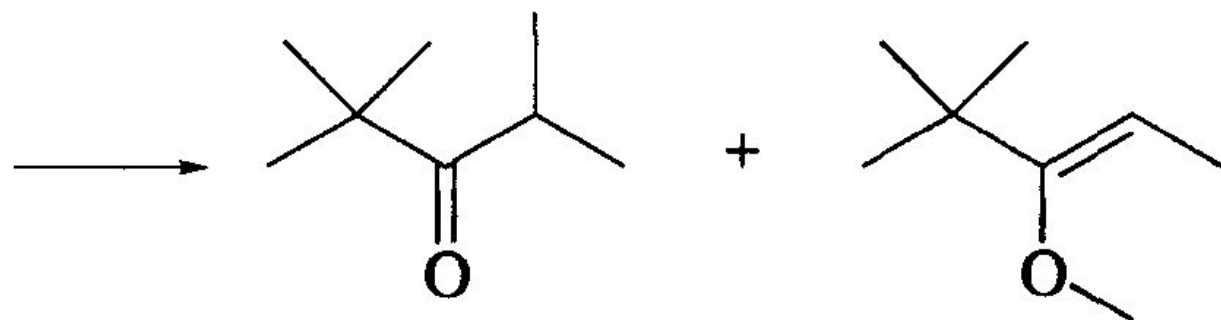
Енолят-ионы являются амбидентными нуклеофилами: в зависимости от растворителя и строения субстрата они могут реагировать в условиях реакций S_N2 как по атому углерода, так и по атому кислорода. В спиртах и других протонных растворителях атом кислорода енолят-иона сильно сольватирован, поэтому реакция с галогеналканами идет почти исключительно по атому углерода. В апротонных растворителях (диметилсульфоксид, диме-

токсиэтан, гексаметилфосфортриамид) атом кислорода енолят-иона не сольватирован, вследствие чего содержание продуктов O-алкилирования резко возрастает.



2,2-диметил-
3-пентанон

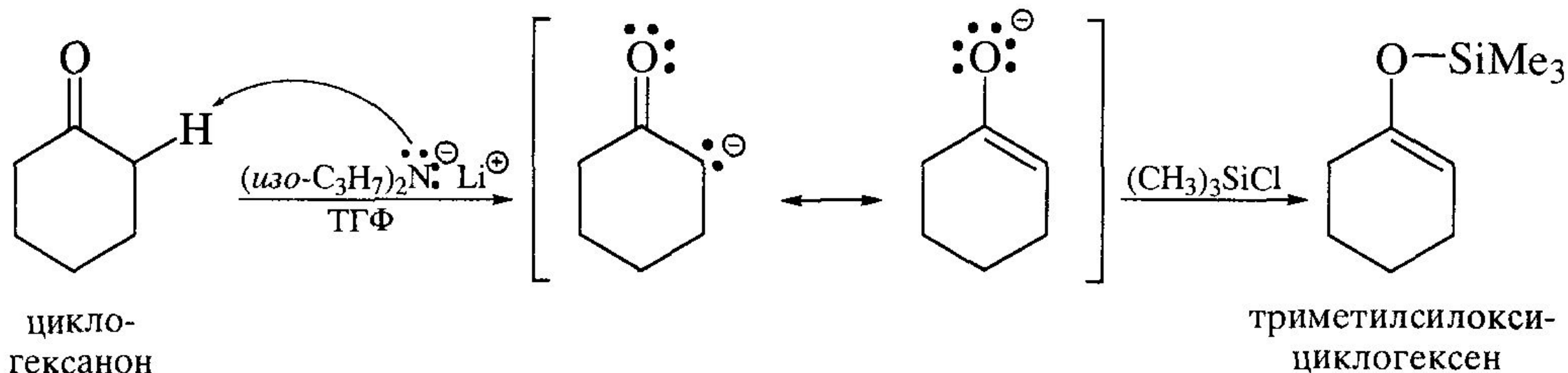
енолят-ион



2,2,4-триметил-
-3-пентанон
(С-алкилирование)

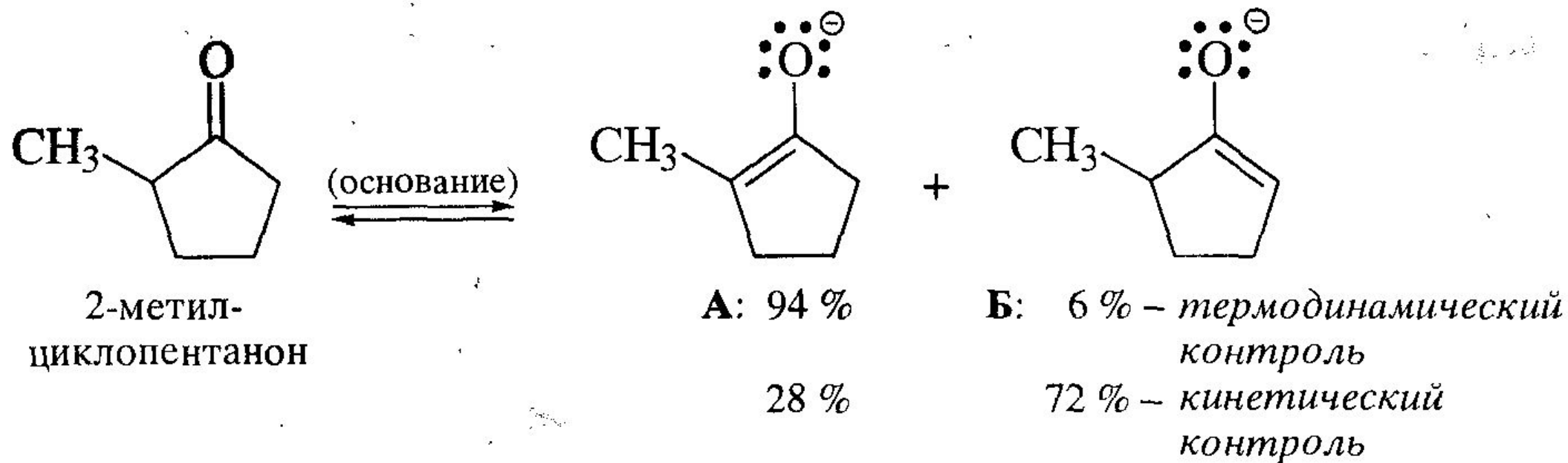
4,4-диметил-3-метокси-
2-пентен
(O-алкилирование)

Применение высокоактивных субстратов также способствует О-алкилированию. В частности, хлорсиланы реагируют с енолят-ионами преимущественно по атому кислорода.



Если кетон имеет два α -положения, из которых в присутствии подходящего основания могут отщепляться протоны, то место ионизации во многом определяется устойчивостью промежуточно образующегося енолят-иона. При этом если в α -положении к карбонильной группе имеется алкильная группа, то более устойчивым оказывается енолят с более замещенной двойной связью.

Например, при ионизации 2-метилциклопентанона в равновесной смеси находится ~94% енолята **А** и лишь 6% енолята **Б**.



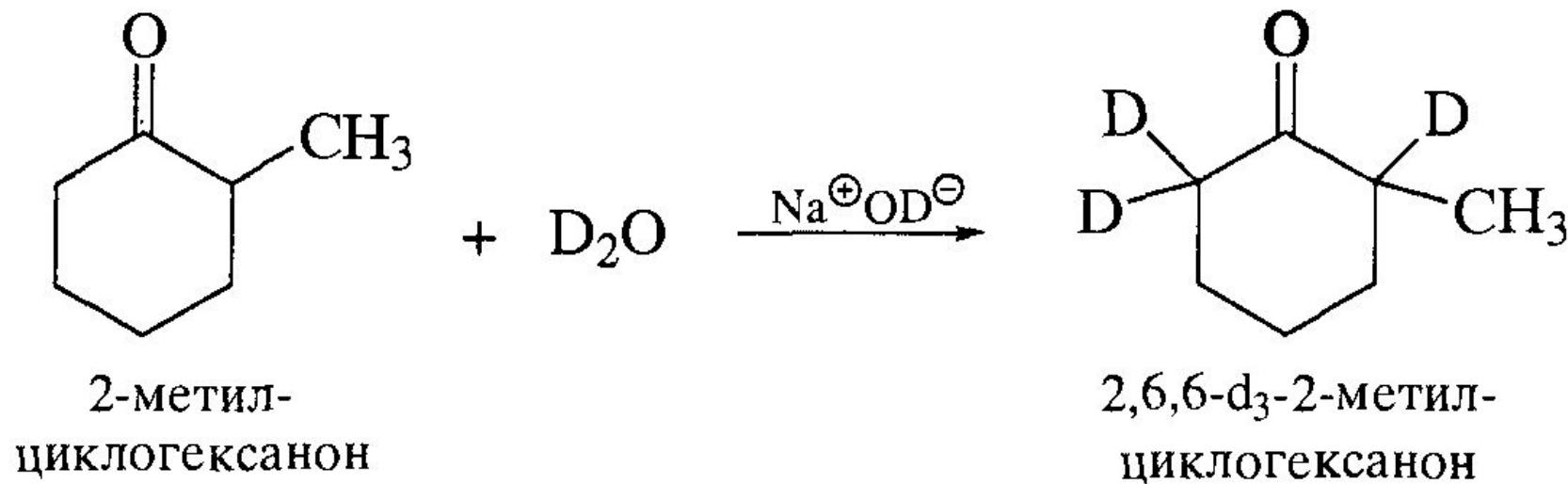
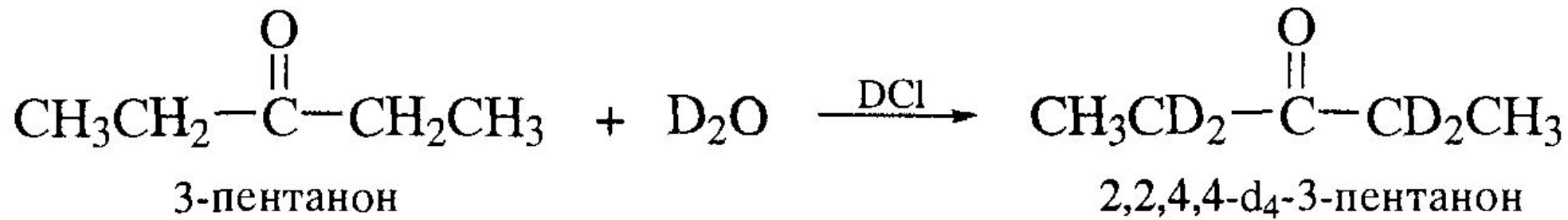
Кетонная и енольная формы являются изомерами. Они различаются положением атома водорода, двойной и простой связей. Такой вид изомерии называют *таутомерией* (см. разд. 6.4.3). В случае кетонов и альдегидов речь идет о кето-енольной таутомерии. Хотя содержание енольной формы в альдегидах и кетонах, как правило, невелико, их способность переходить в енольную форму в значительной мере определяет их химическое поведение.

Кроме того, оказалось, что на положение равновесия довольно сильно влияют растворители. Электролитически диссоциирующие растворители благоприятствуют образованию кетонной формы («кетизируют»), а неполярные растворители благоприятствуют образованию енольной формы («енолизируют»). Это видно из следующих данных о содержании енольной формы ацетоуксусного эфира в разных растворителях (вычислены по присоединению брома при 18 °С к растворенному ацетоуксусному эфиру после установления равновесия между обеими формами)

| Растворитель | Содержание енола % | Растворитель | Содержание енола % |
|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Вода | 0,4 | Амиловый спирт . | 15,3 |
| Метиловый спирт | | Диэтиловый эфир . | 27,1 |
| 50%-ный | 1,5 | Сероуглерод . . . | 32,1 |
| безводный . . . | 6,9 | Гексан | 46,4 |
| Этиловый спирт . . | 12,0 | | |

Дейтерообмен

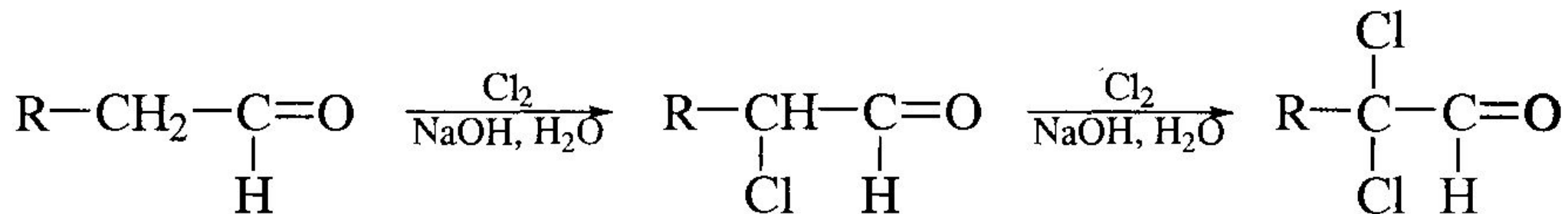
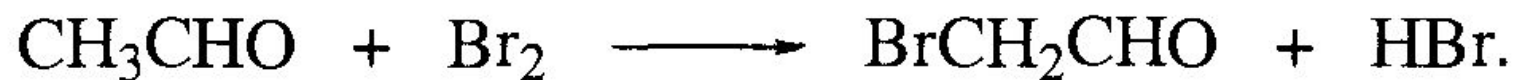
Способность кетонов находиться в енольной форме доказывается благодаря протеканию реакции дейтерообмена. При растворении кетона в D_2O , содержащем DCl или $NaCl$, все α -атомы водорода (и только !) замещаются на дейтерий.



α -Галогенирование альдегидов и кетонов

Следствием СН-кислотности альдегидов и кетонов является их способность реагировать с галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2) с замещением атомов водорода при α -углеродном атоме.

Реакции ускоряются в присутствии как кислот, так и оснований.

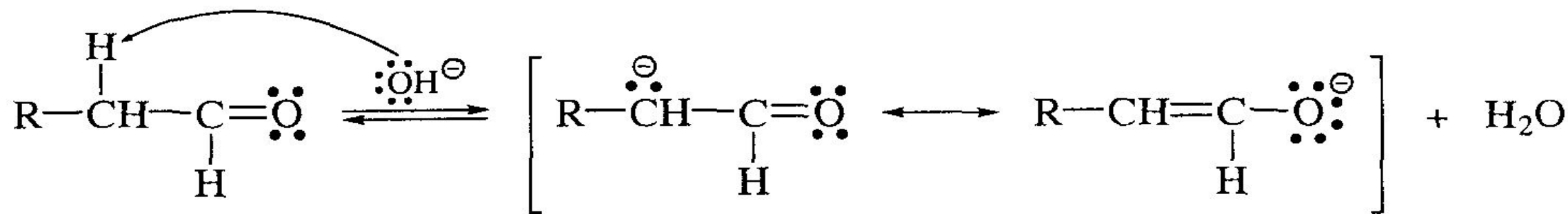


альдегид

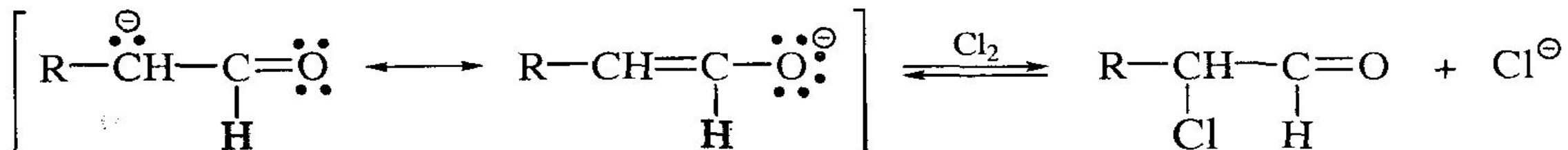
Скорости реакций галогенирования в присутствии катализатора (основания или кислоты) не зависят от природы и концентрации галогена, но зависят от концентрации катализатора. Его роль заключается в ускорении процесса енолизации карбонильного соединения.

Механизм основно-катализируемой реакции приведен ниже.

Стадия 1 – медленное образование енолят-иона:



Стадия 2 – быстрое взаимодействие галогена с енолят-ионом:

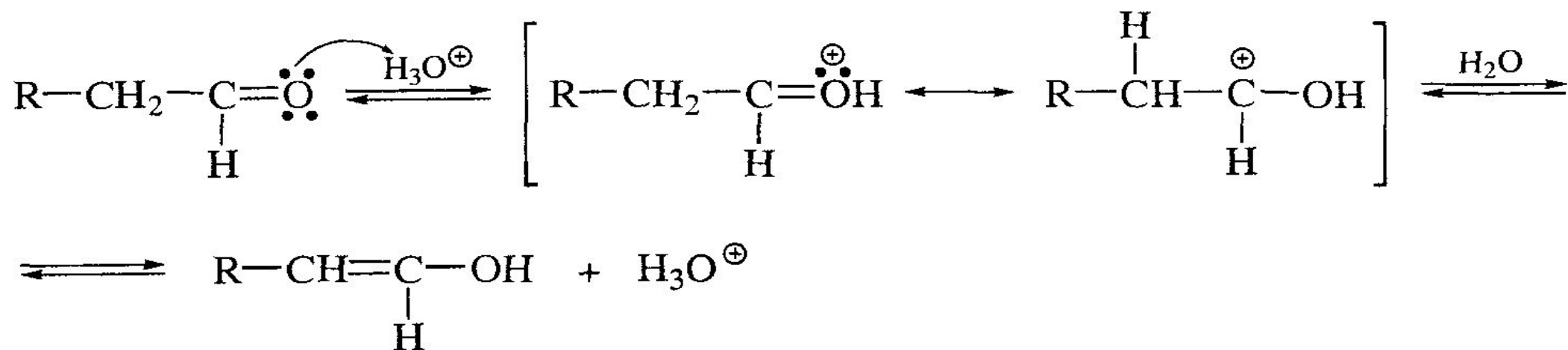


В щелочной среде реакцию трудно остановить на стадии моногалогенирования, поскольку в этих условиях моногалогенпроизводное быстрее подвергается енолизации (а следовательно, и последующему галогенированию), чем исходный альдегид или кетон. Поэтому в указанных условиях легко образуются продукты *исчерпывающего галогенирования*.

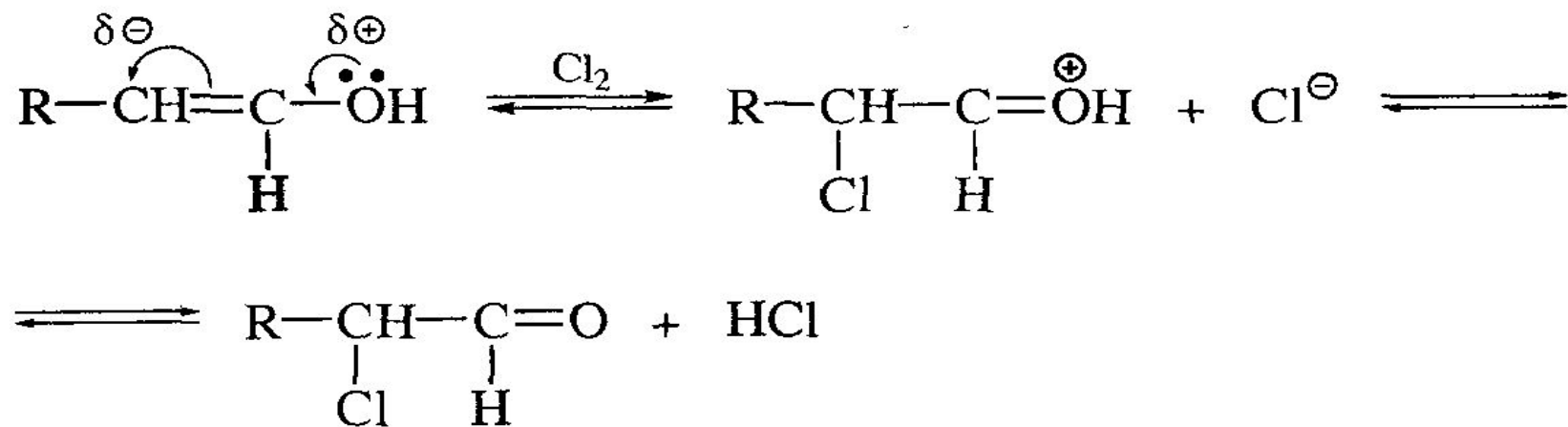
Моногалогенкарбонильные соединения получают обычно в присутствии кислот. В этих условиях образующийся моногалогенкетон медленнее подвергается енолизации (а соответственно и последующему галогенированию), чем исходный кетон.

Механизм кислотно-катализируемой реакции включает следующие стадии.

Стадия 1 – медленное образование енола:

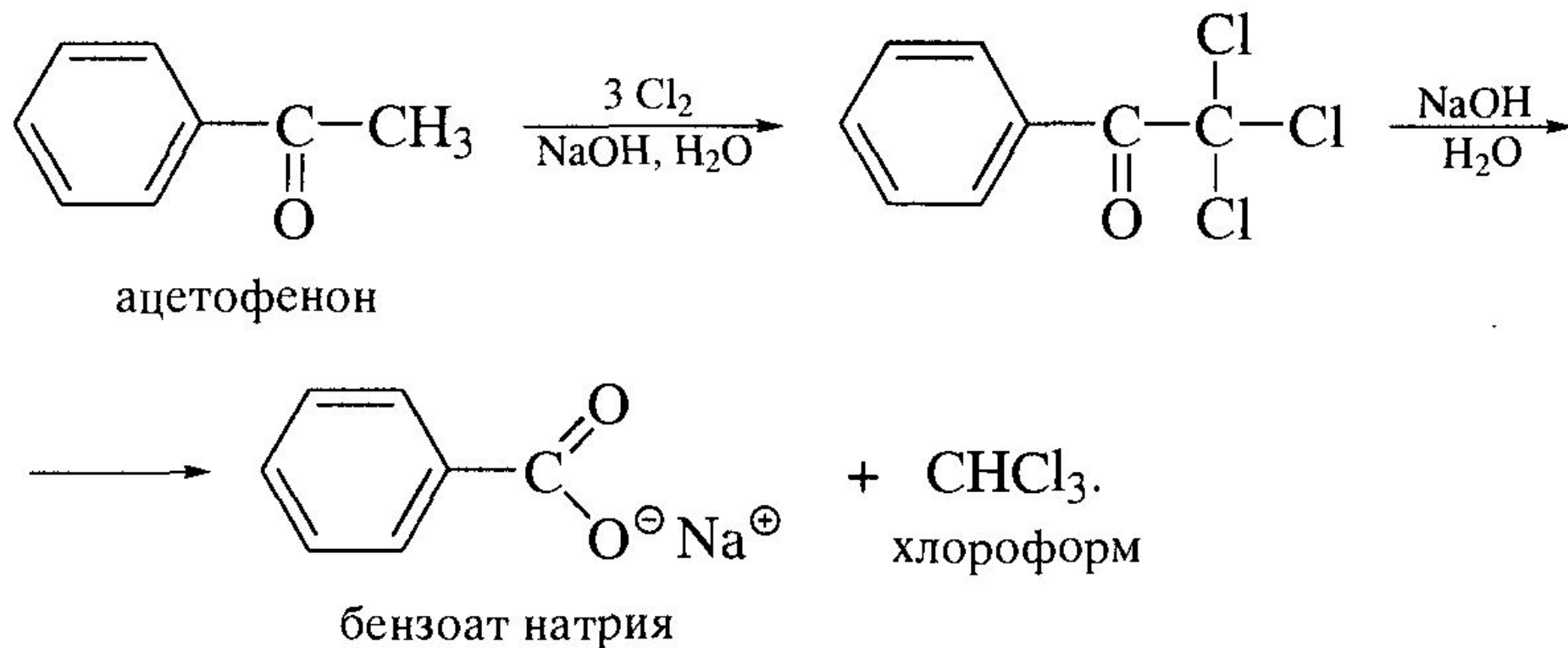


Стадия 2 – быстрое электрофильное присоединение галогена по C=C-связи енола:



Галоформная реакция

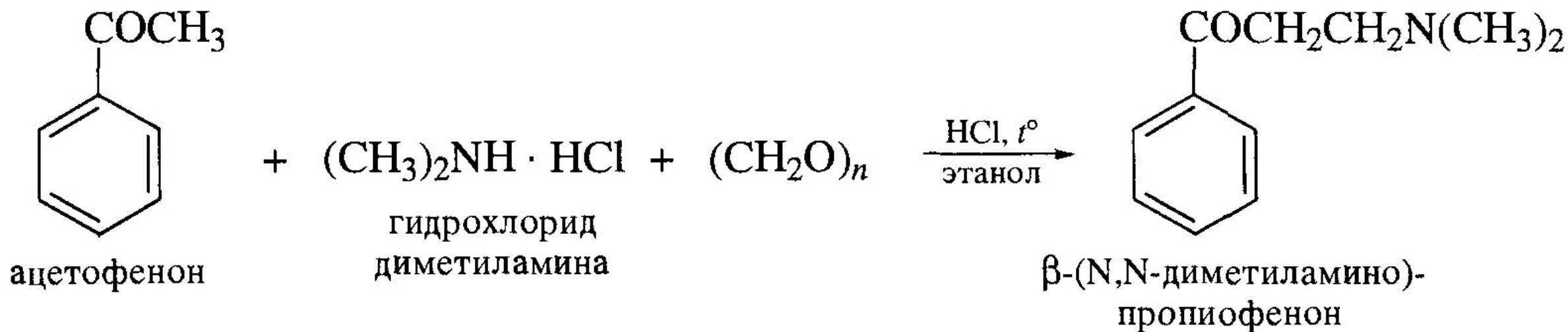
Реакция метилкетона с галогеном (Cl_2 , Br_2 , I_2) в концентрированном растворе щелочи приводит к получению тригалогенметилкетона, который легко расщепляется щелочью.



Продуктами реакции являются карбоновая кислота (в виде натриевой соли) и галоформ.

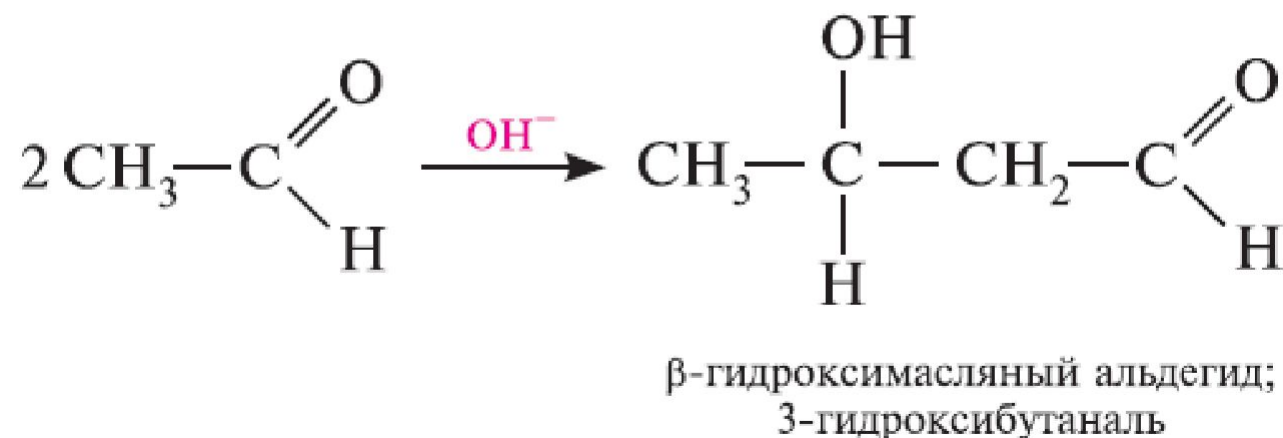
Аминометилирование по Манниху

Протонная подвижность атомов водорода, находящихся в альдегидах и кетонах в α -положении к карбонильной группе, обнаруживает себя и в реакции аминотетилирования (*реакция Манниха*, 1912 г.). Аминотетилирование соединений с подвижным атомом водорода проводят действием формальдегида и аммиака. Например, при нагревании ацетофенона с диметиламином и параформом в присутствии HCl с хорошим выходом получают β -(N,N-диметиламино)пропиофенон.

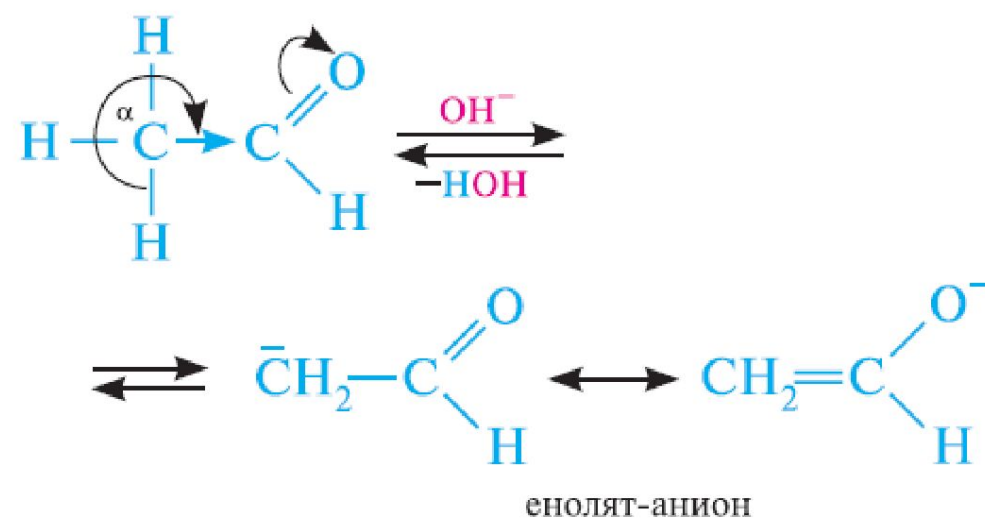


РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

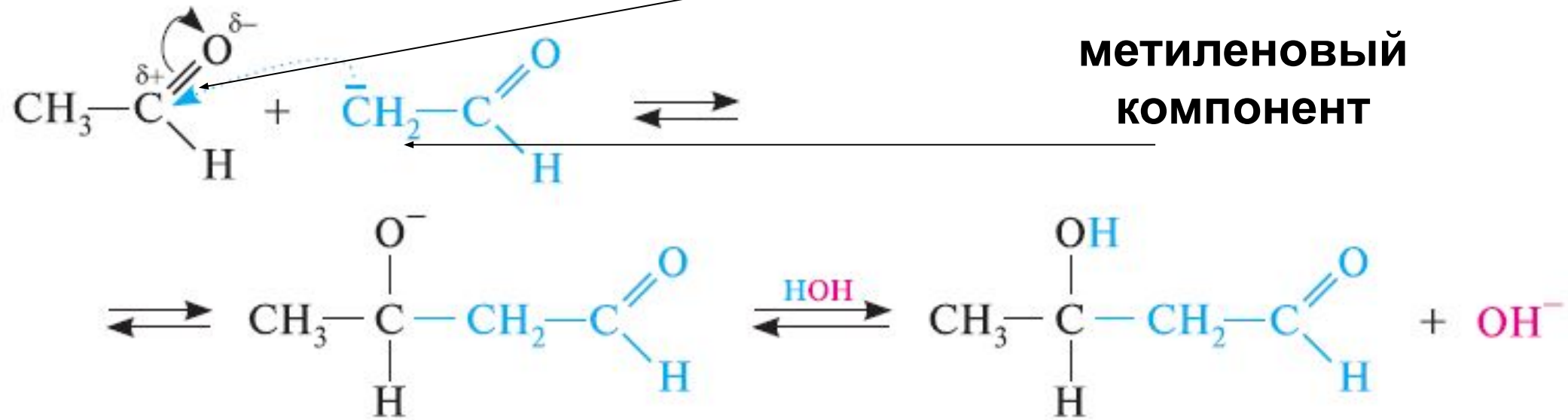
Альдольная конденсация. Альдегиды, содержащие атомы водорода у α -углеродного атома, в присутствии каталитических количеств основания способны вступать в реакцию *альдольной конденсации*. Взаимодействие осуществляется при участии подвижного α -атома водорода одной молекулы и карбонильной группы другой молекулы альдегида и приводит к образованию соединения со спиртовой и альдегидной группой (*альдоль*).



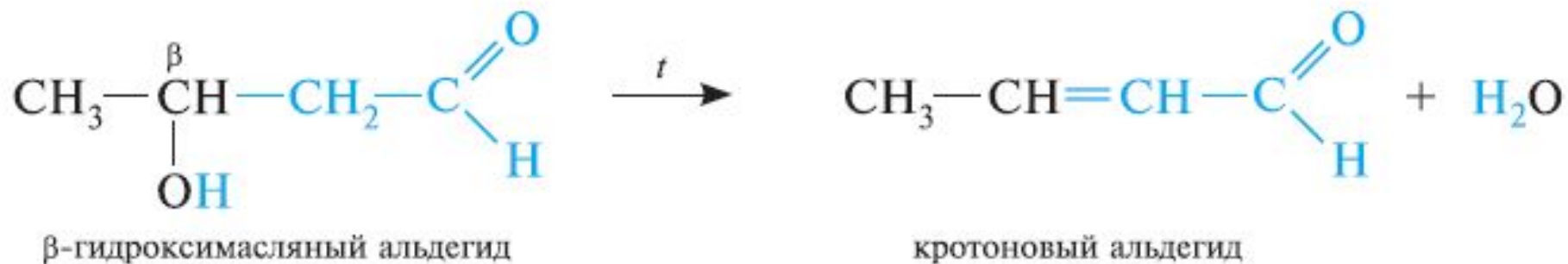
В слабощелочной среде гидроксид-ион отщепляет протон от α -углеродного атома альдегида с образованием сопряженного енолят-аниона:



Енолят-анион обладает сильными нуклеофильными свойствами и атакует атом углерода карбонильной группы второй молекулы альдегида с образованием альдоля:



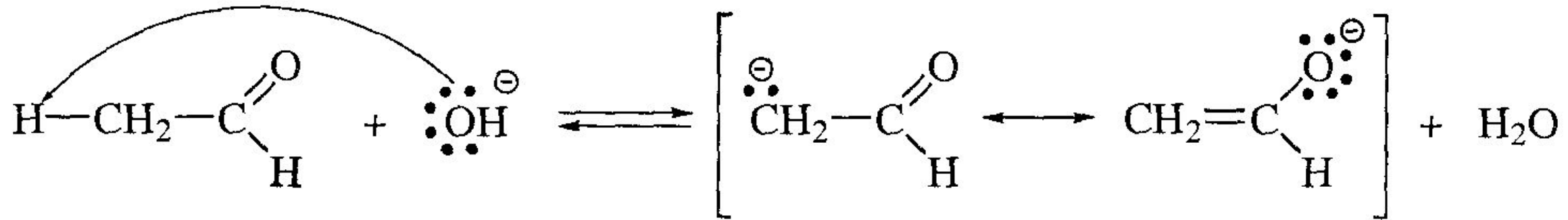
Продукты альдольной конденсации — β-гидроксиальдегиды — при нагревании легко теряют воду, превращаясь в α,β-ненасыщенные альдегиды:



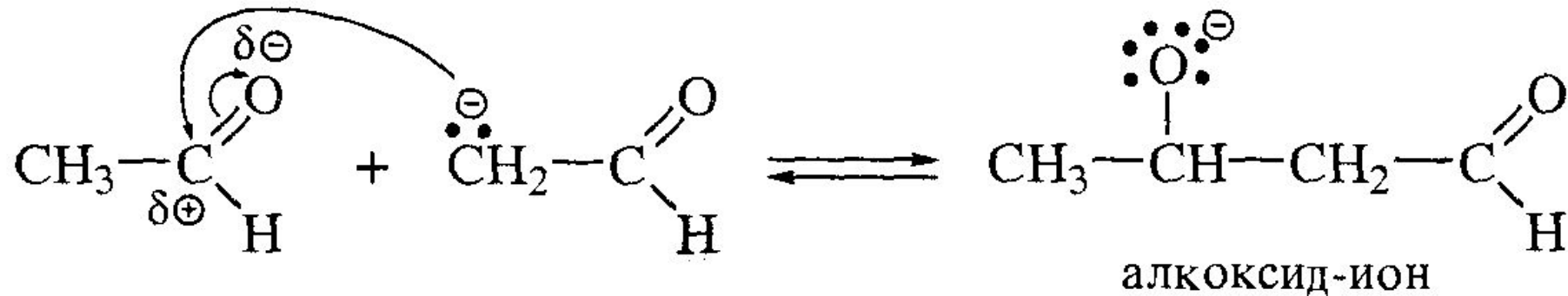
Механизм альдольной конденсации

Схема альдольной конденсации рассмотрена ниже на примере реакции, катализируемой основанием.

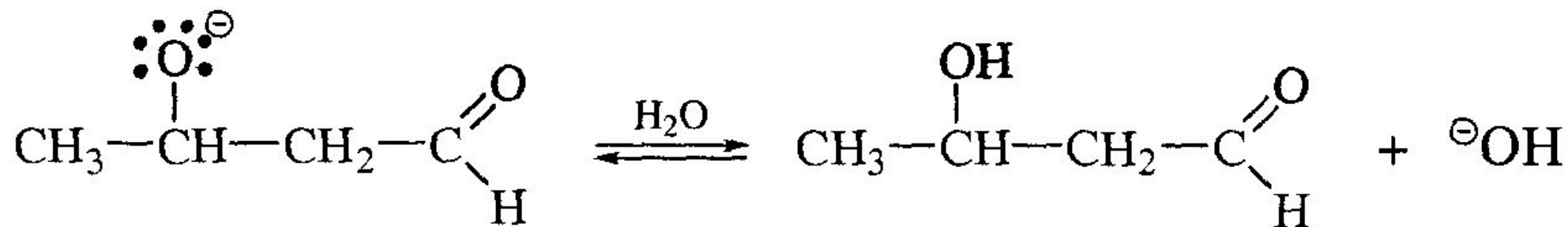
Стадия 1 – образование енолят-иона – сильного нуклеофила:



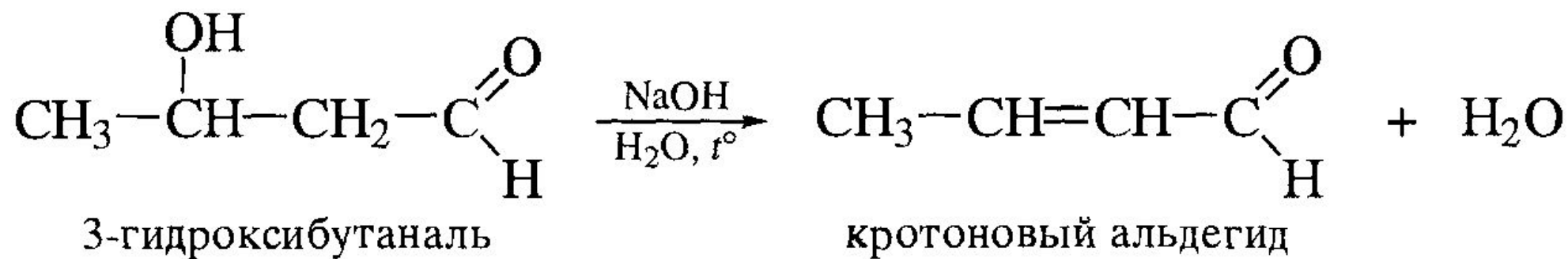
Стадия 2 – нуклеофильное присоединение енолят-иона к карбонильной группе неионизированной молекулы альдегида:



Стадия 3 – протонирование алкоксид-иона с регенерацией катализатора – гидроксид-иона:



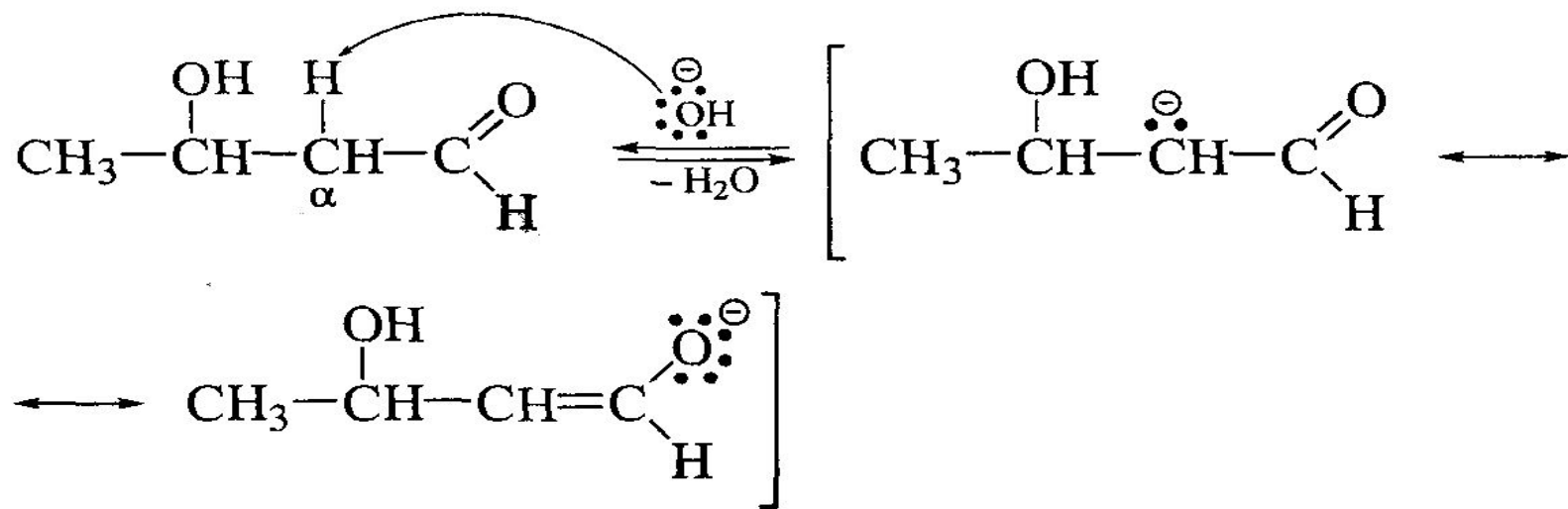
Продукты альдольной конденсации – β -гидроксиальдегиды и β -гидроксикетоны – в присутствии оснований при слабом нагревании легко отщепляют воду. При этом образуются α,β -ненасыщенные альдегиды и кетоны – продукты *кратоновой конденсации*.



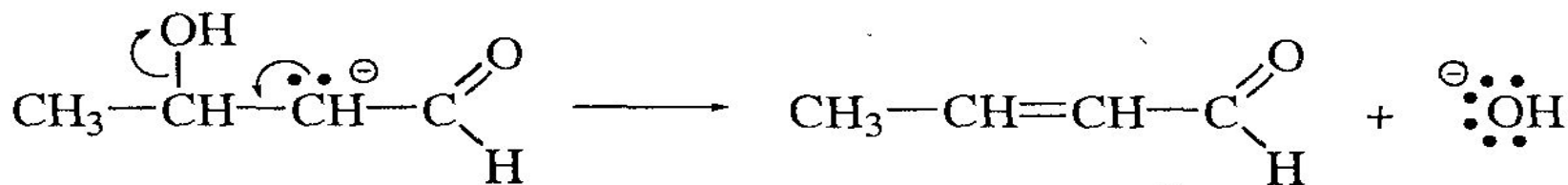
Механизм кротоновой конденсации

Кротоновая конденсация начинается с образования альдоля. Последующая дегидратация β -гидроксикарбонильного соединения, катализируемая основанием, протекает через сопряженное основание – енолят-ион. Схема кротоновой конденсации приведена ниже.

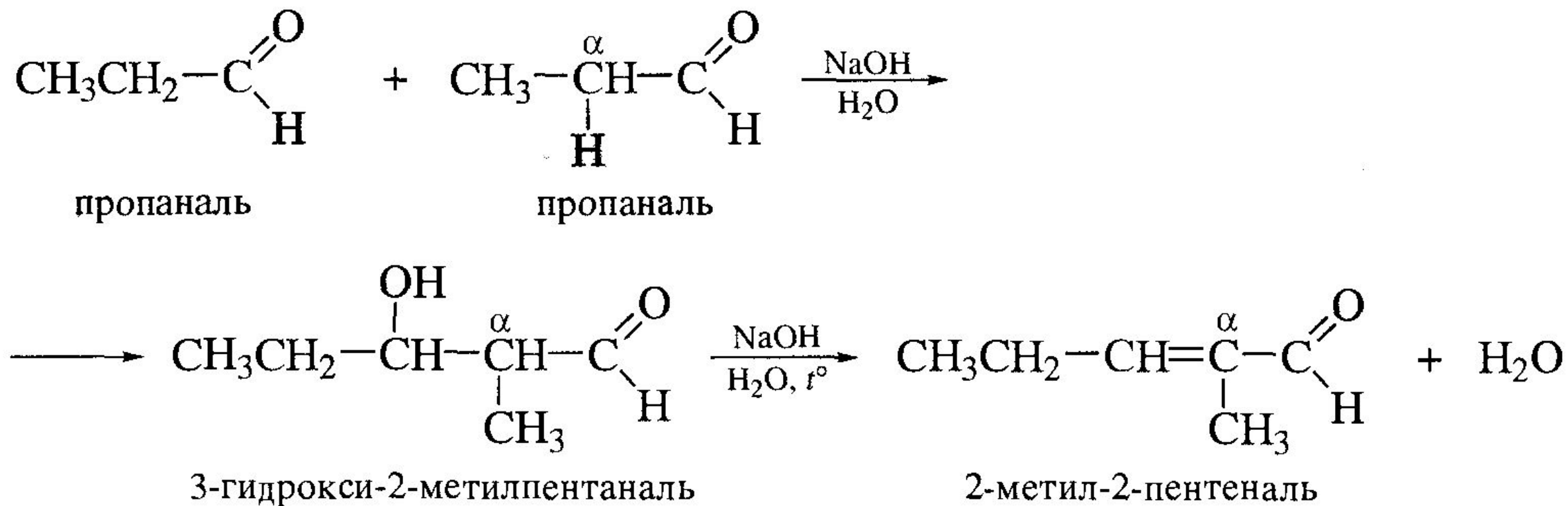
Стадия 1 – медленное образование енолят-иона:



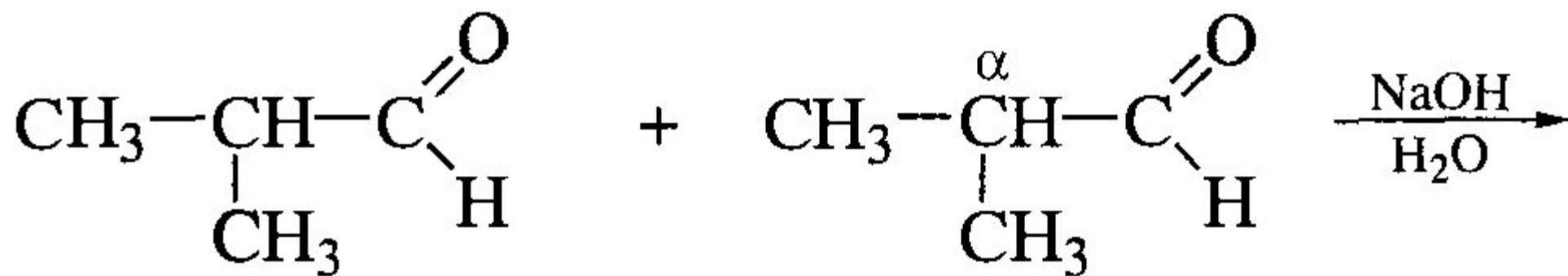
Стадия 2 – быстрое отщепление гидроксид-иона от енолят-иона:



На примере пропаналь видно, что с гомологами ацетальдегида альдольная и кротоновая конденсации протекают аналогично.

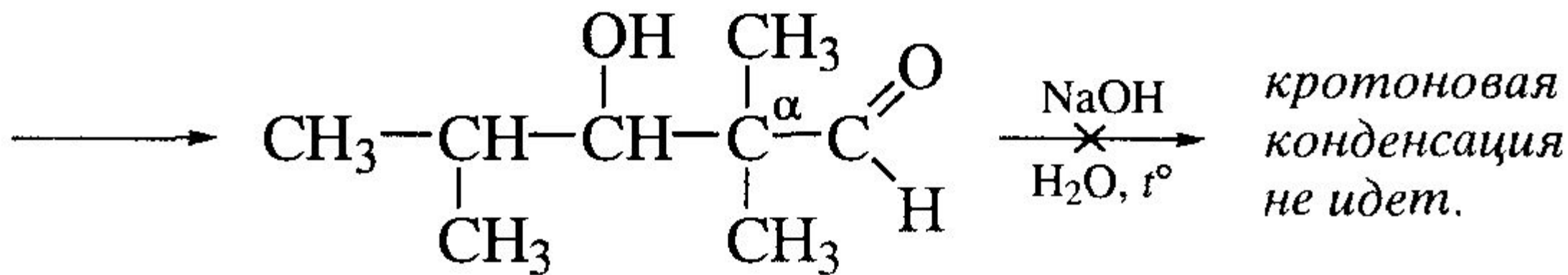


Продукты альдольной конденсации, не содержащие атомов водорода при α -углеродном атоме, не отщепляют воду в присутствии оснований. Их дегидратация возможна только в присутствии кислот по механизму *E1*.



2-метилпропаналь

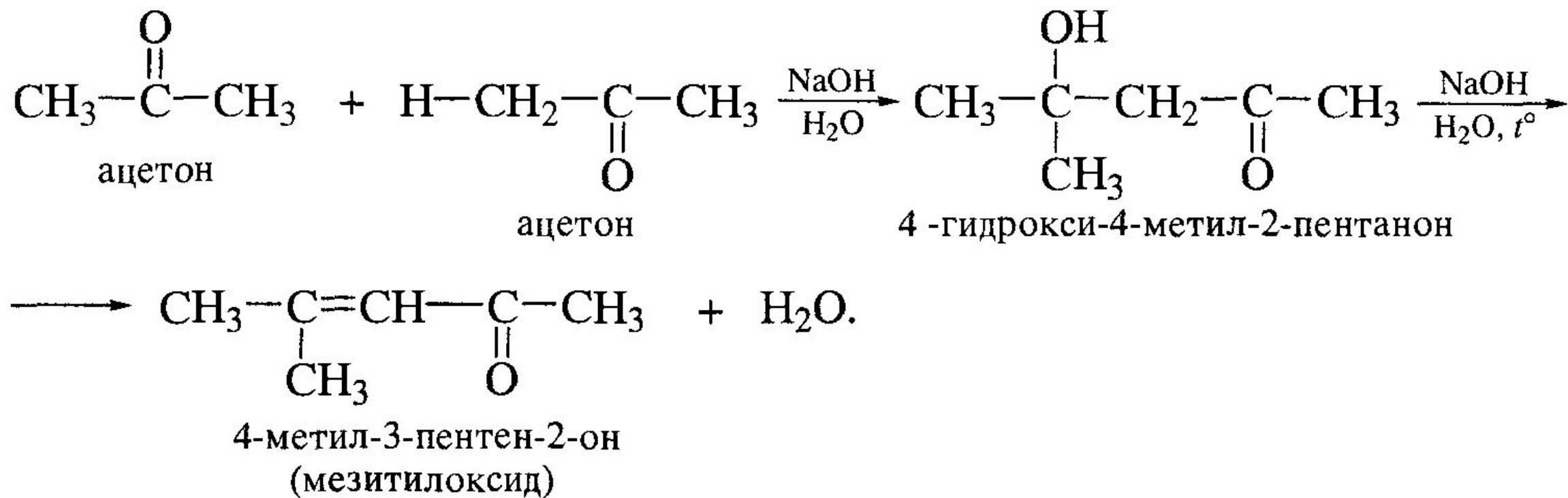
2-метилпропаналь



*кратоновая
конденсация
не идет.*

3-гидрокси-2,2,4-триметил-
пентаналь

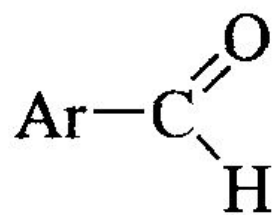
По сравнению с альдегидами кетоны значительно труднее вступают в реакцию альдольного присоединения. При проведении реакции с концентрированными щелочами или в присутствии кислот продукты альдольного присоединения не удастся выделить с хорошим выходом. В результате реакции преимущественно образуются продукты кротоновой конденсации.



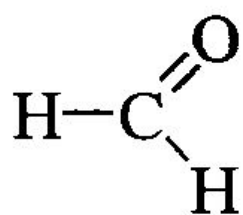
Перекрестные конденсации

Во всех приведенных выше примерах в реакциях альдольной и кротоновой конденсаций участвовали только те альдегиды и кетоны, у которых имеется водород при α -углеродном атоме, т. е. альдегиды и кетоны, способные к енолизации.

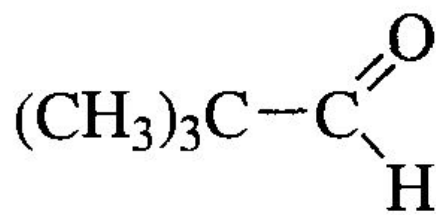
Реакции альдольной и кротоновой конденсаций не идут с альдегидами и кетонами, у которых отсутствует водород при α -C-атоме, т. е. с теми альдегидами и кетонами, которые не способны к образованию енольных форм.



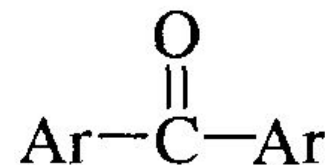
ароматические
альдегиды



формальдегид



пивалевый
альдегид



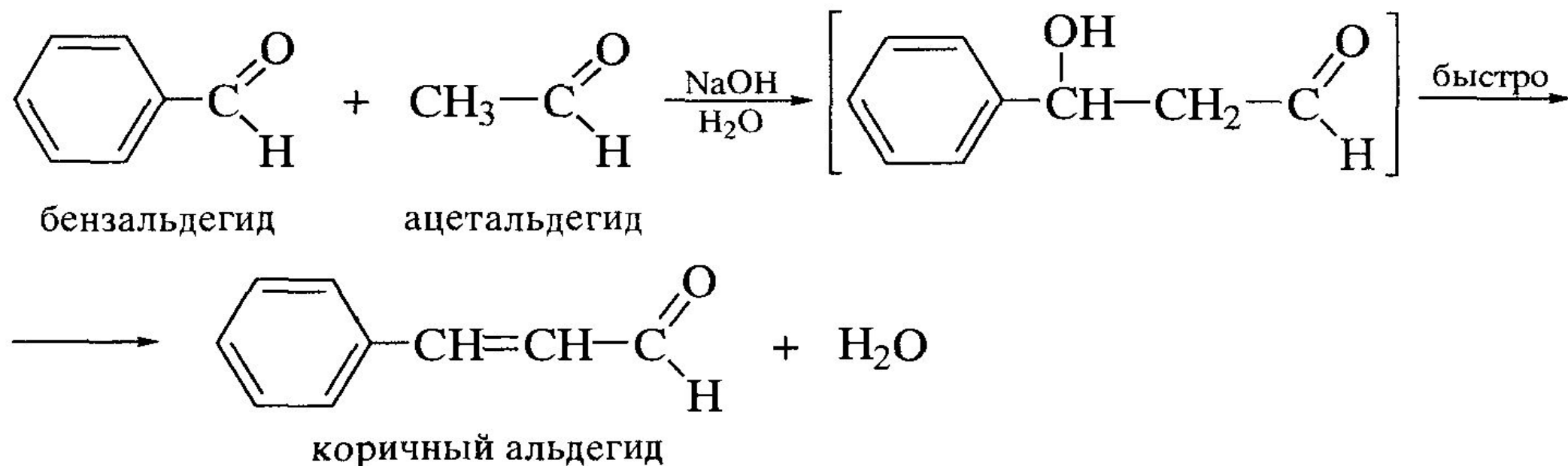
диарилкетон

Однако хотя перечисленные альдегиды и кетоны и не могут ионизироваться с образованием енолят-ионов, они могут участвовать в **перекрестных конденсациях**, выступая в них в виде неионизированных форм.

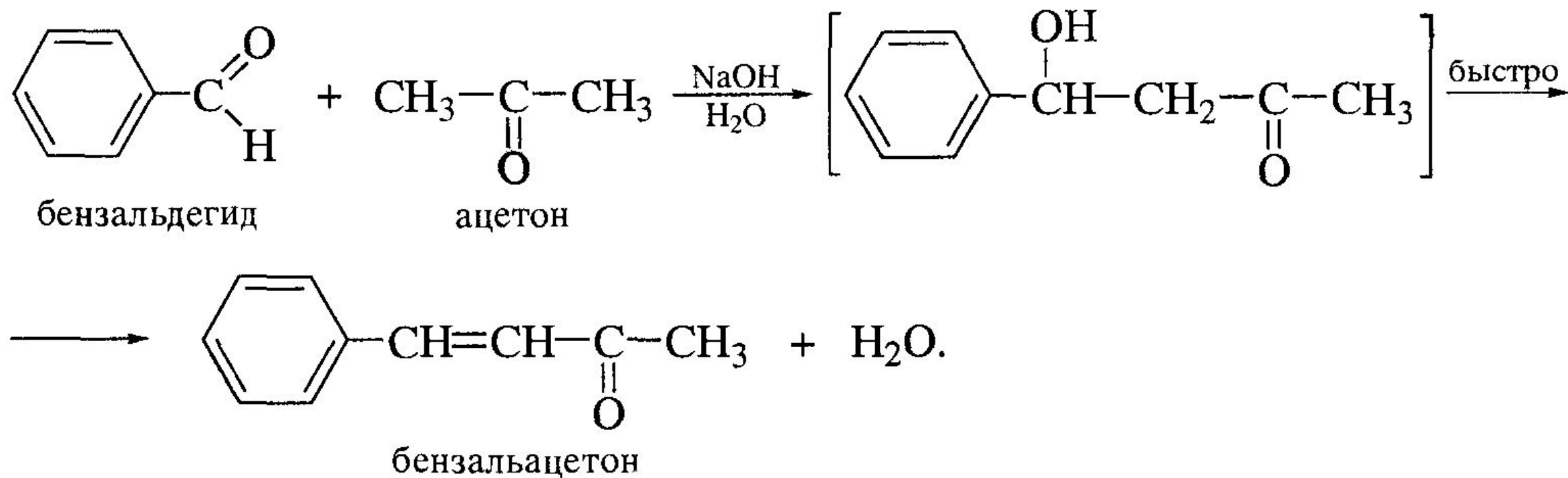
Реакция Кляйзена–Шмидта

Например, перекрестная конденсация ароматических альдегидов с енолизуемыми алифатическими альдегидами и кетонами, катализируемая основаниями, приводит к гидроксикарбонильным соединениям, в которых гидроксигруппа находится рядом с ароматическим ядром. Такие гидроксикарбонильные соединения столь быстро дегидратируются при комнатной температуре, что их невозможно выделить. При этом образуются α,β -ненасыщенные альдегиды и кетоны, стабилизированные сопряжением с ароматическим ядром (*реакция Кляйзена–Шмидта*, 1881 г.).

Ниже приведены примеры получения *коричного альдегида*:



и бензальацетона:

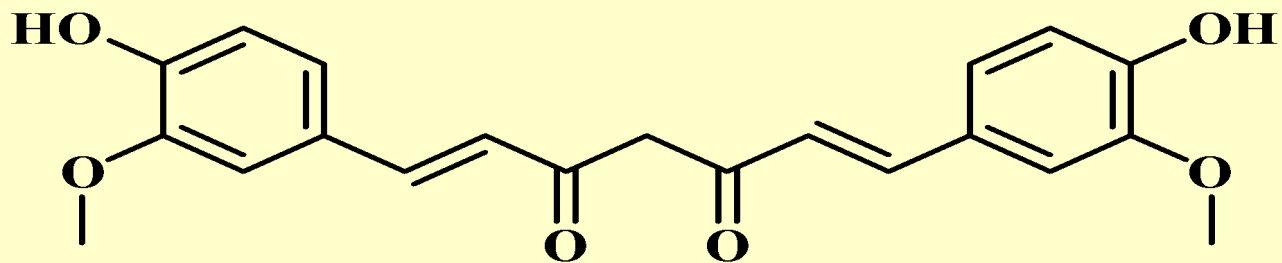


Так же легко протекает реакция перекрестной конденсации бензальдегида и с алкилароматическими кетонами.

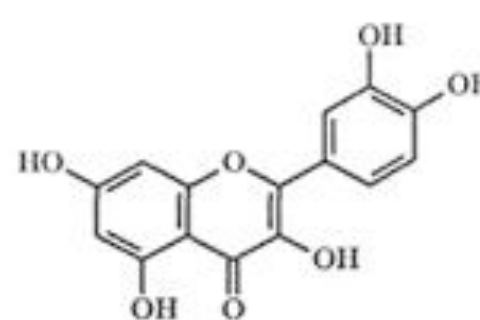
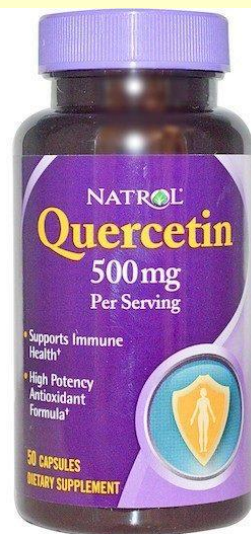
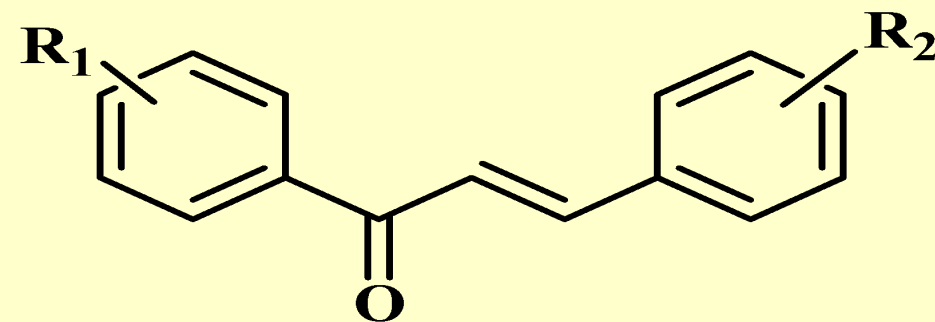
Биологическая активность

Халкон (бензальацетофенон). Бензальдегид (46 г; 0,43 моль) прибавляют к охлажденному льдом раствору ацетофенона (52 г; 0,42 моль) и едкого натра (21,8 г; 0,54 моль) в смеси воды (200 мл) и этанола (125 мл). Смесь размешивают в течение нескольких часов, после чего продукт отфильтровывают в виде светло-желтых кристаллов, т. пл. 55–57 °С. Выход 77 г (88%).

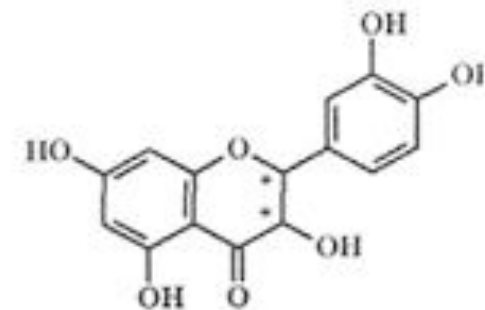
Противоопухолевые, антиоксидантные, противовоспалительные, противодиабетические агенты¹



Куркумин



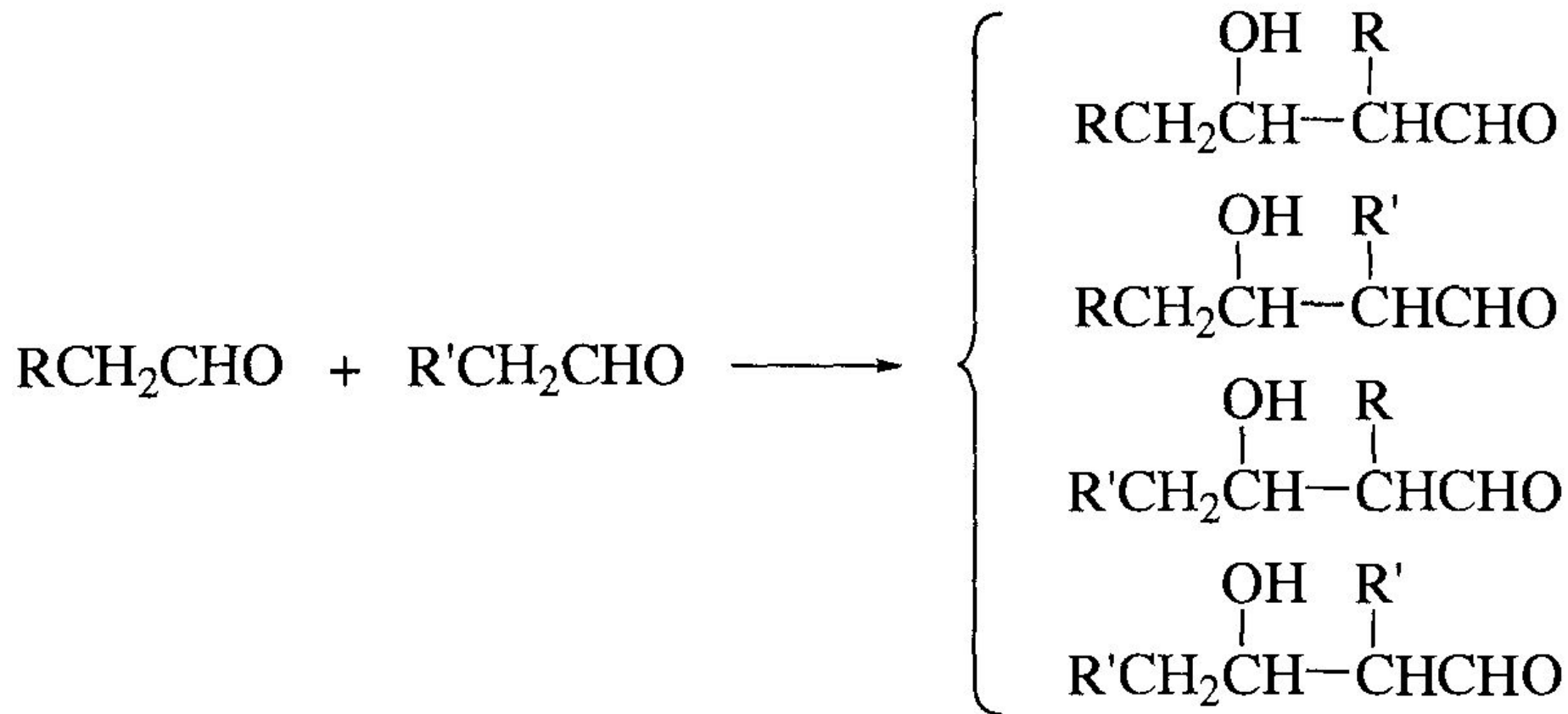
Кверцетин



Дигидрокверцетин

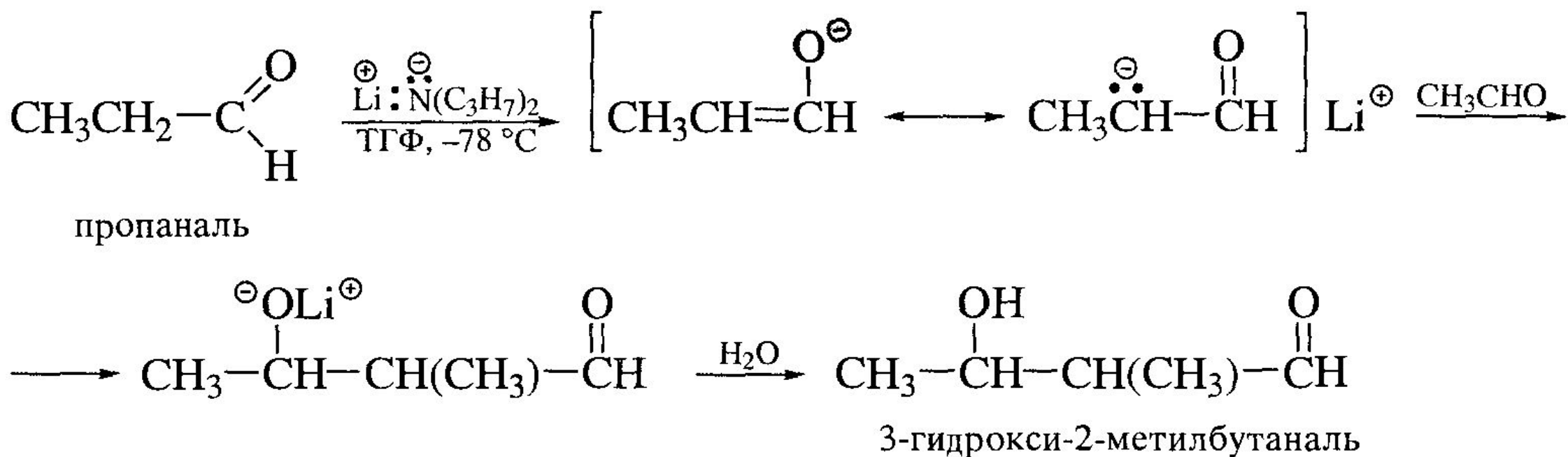
Структурные формулы важнейших представителей диквертина.

Перекрестные конденсации возможны и между различными карбонильными соединениями, каждое из которых имеет водород у α -углеродного атома. Однако если альдольная конденсация таких соединений проводится по обычной методике, то ее результатом оказывается сложная смесь продуктов. Четыре различных альдоля могут образоваться в альдольной конденсации двух альдегидов, каждый из которых способен к альдольной конденсации.

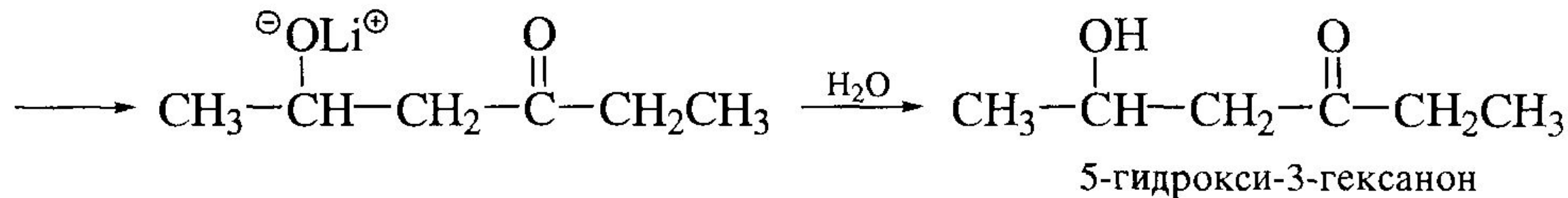
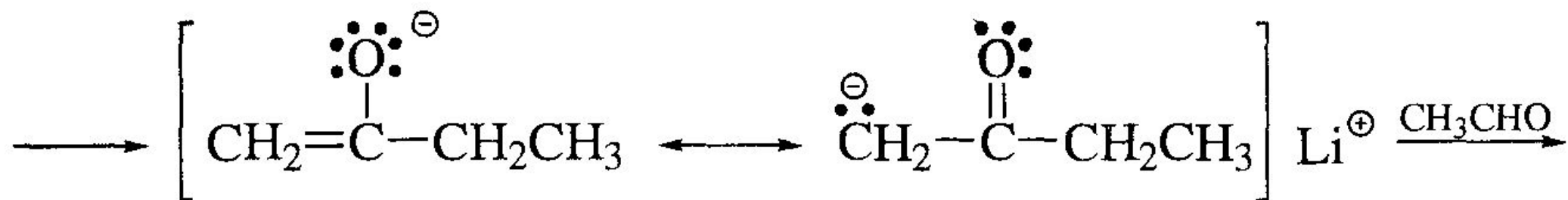
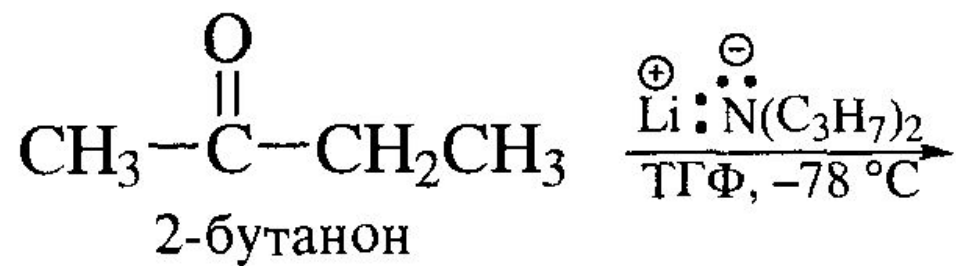


Препаративного значения такие перекрестные конденсации не имеют. Однако разработаны методики, по которым подобные конденсации удаётся проводить с высоким выходом целевого альдоля.

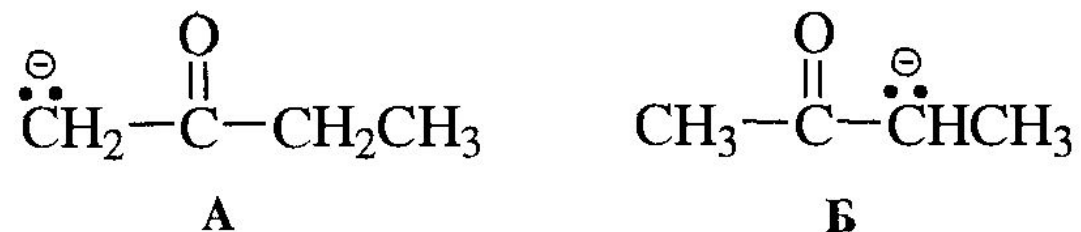
По одной из таких методик вместо гидроксид-иона в воде или этоксид-иона в этаноле в качестве катализатора применяют значительно более сильное основание, например литийдиизопропиламид. Это основание количественно превращает альдегид или кетон в енолят-ион, что исключает альдольную конденсацию. Вместе с тем, если к полученному енолят-иону добавить другой кетон или альдегид, с высоким выходом протекает перекрестная альдольная конденсация.



Применение очень сильного основания и апротонного растворителя позволяет избирательно провести перекрестную альдольную конденсацию даже с участием несимметричного кетона.



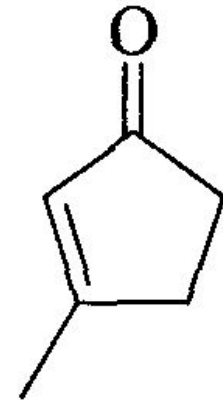
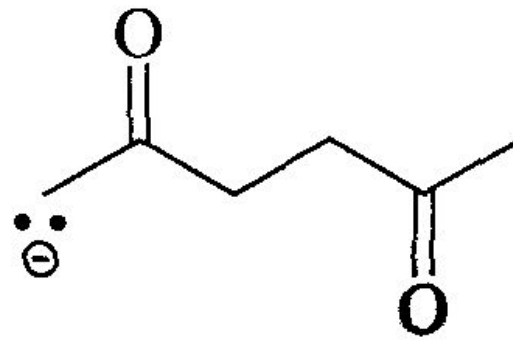
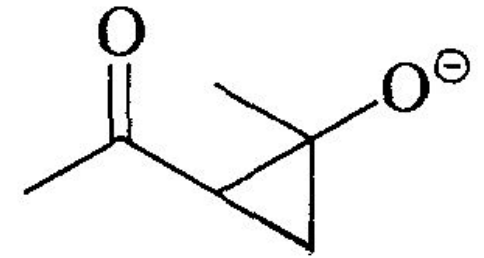
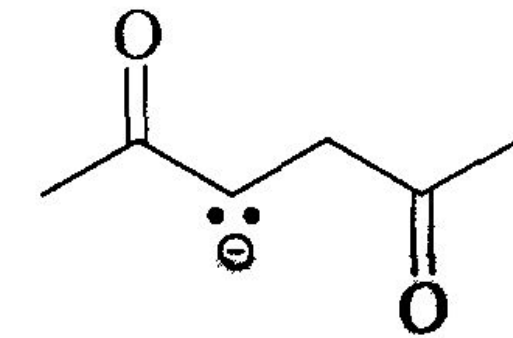
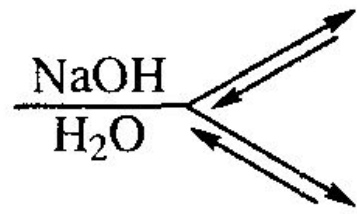
Этот пример необходимо обсудить более подробно. Под действием основания молекула 2-бутанона может ионизироваться как по метиленовой группе, так и по α -метильной группе. Однако, как показано выше, ионизация метильной группы в апротонном растворителе более предпочтительна и идет с образованием карбаниона (А).



Более того, такой карбанион по пространственным причинам является и более реакционноспособным в последующем нуклеофильном присоединении к карбонильной группе неионизированного ацетальдегида.

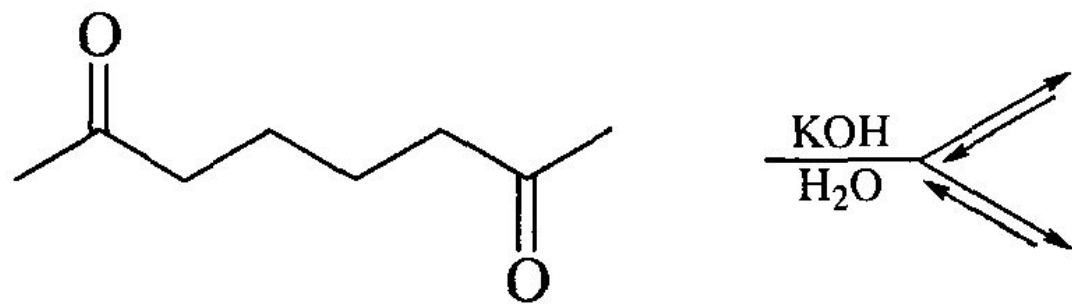
Следующие два примера показывают, что направление альдольной конденсации зависит и от других факторов, в частности от термодинамики переходного состояния.

Например, внутримолекулярная циклизация 2,5-гександиона в водном растворе едкого натра обнаруживает ионизацию одной из концевых метильных групп. Продуктом реакции является 3-метил-2-циклопентенон. Образования напряженного производного циклопропана, которому должна была бы предшествовать ионизация метиленовой группы, не наблюдается.

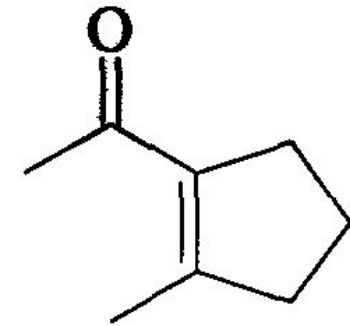
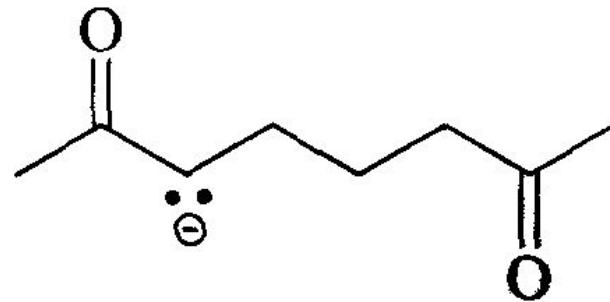
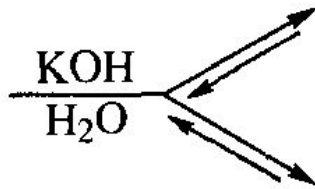
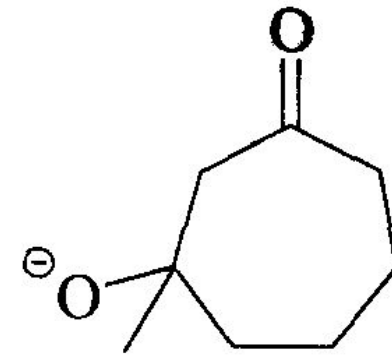
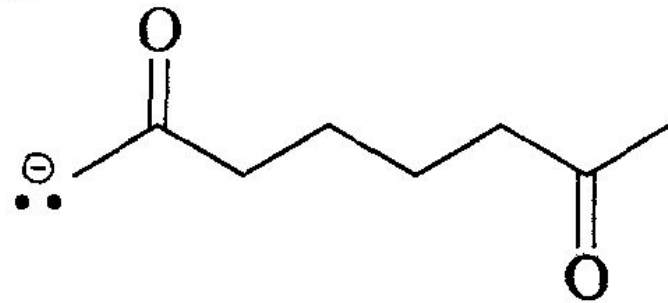


3-метил-2-циклопентенон

Напротив, при обработке основанием 2,7-октандиона внутримолекулярную нуклеофильную атаку одной из карбонильных групп осуществляет лишь углеродный атом ионизированной метиленовой группы.



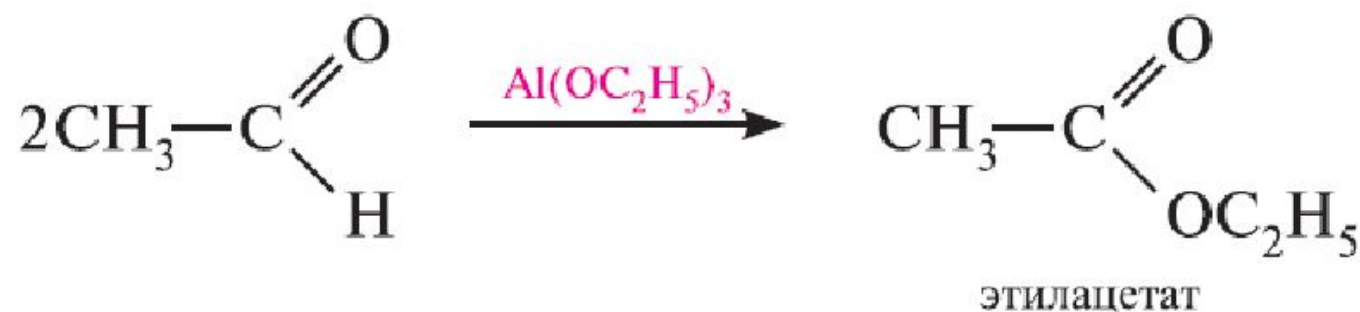
2,7-октандион



1-ацетил-2-метил-
циклопентен

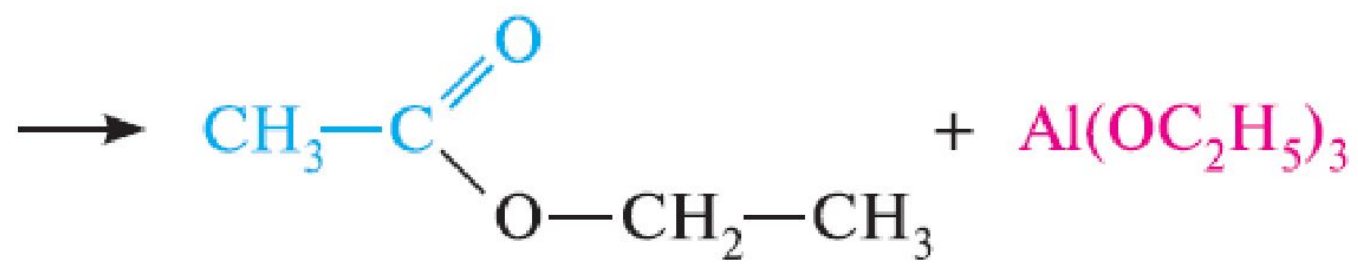
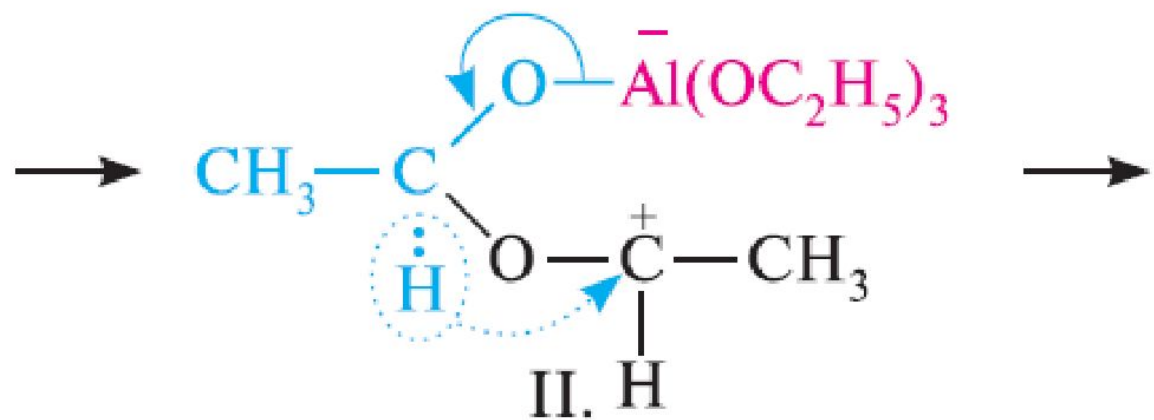
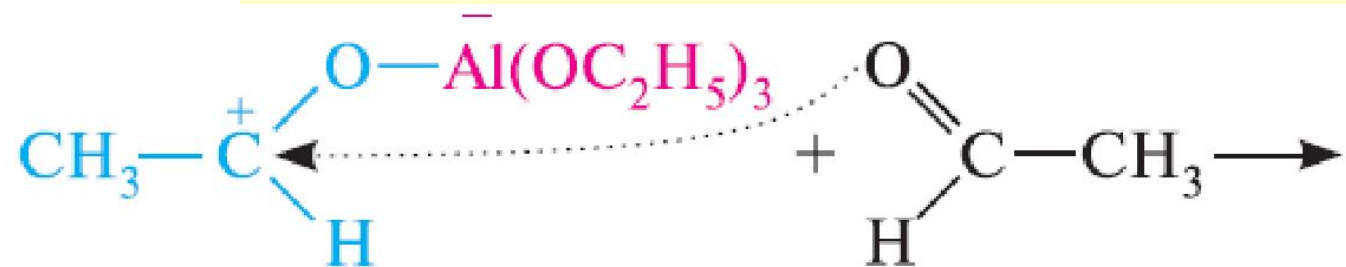
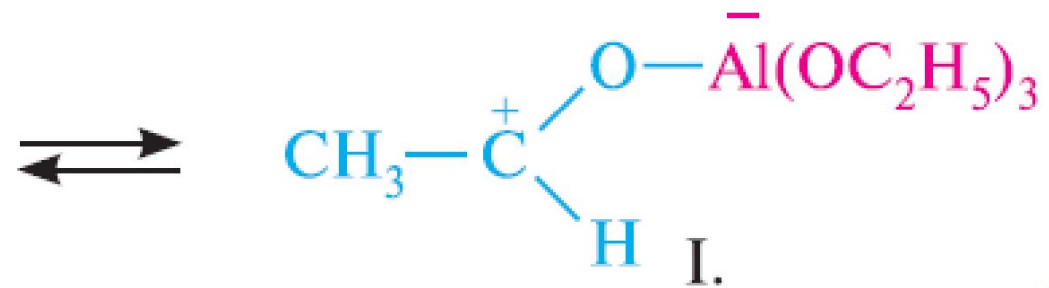
Образование пятичленного цикла в переходном состоянии (что ведет к получению 1-ацетил-2-метилциклопентена) оказывается явно более предпочтительным, чем циклизация до производного циклогептанона.

Сложноэфирная конденсация (реакция Тищенко). Русский химик Вячеслав Евгеньевич Тищенко в 1906 году обнаружил, что при нагревании альдегидов с алюминия этилатом образуются сложные эфиры карбоновых кислот:



В этой реакции одна молекула альдегида восстанавливается до спирта, а вторая — окисляется до кислоты. Реакции, в процессе которых происходит самоокисление-самовосстановление соединения, получили название «диспропорционирования», или «дисмутации».

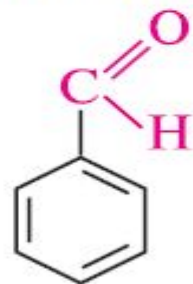
В начале реакции происходит присоединение алюминия этилата к карбонильной группе альдегида. Продукт присоединения (I) вступает во взаимодействие с другой молекулой альдегида, образуя неустойчивое промежуточное соединение (II), в котором происходит перенос гидридного иона (H^-), отщепление алюминия этилата и формирование молекулы сложного эфира:



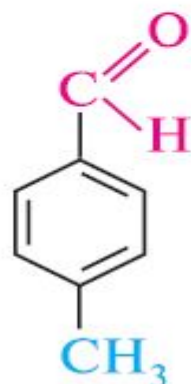
АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

КЛАССИФИКАЦИЯ. НОМЕНКЛАТУРА

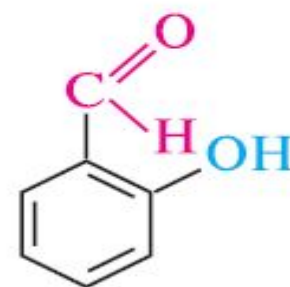
В ряду ароматических альдегидов выделяют *альдегиды, содержащие альдегидную группу в бензольном ядре (аренкарбальдегиды)* и *содержащие альдегидную группу в боковой цепи*. Простейшим представителем первой группы является бензальдегид или бензойный альдегид, получивший название от кислоты, в которую он превращается при окислении.



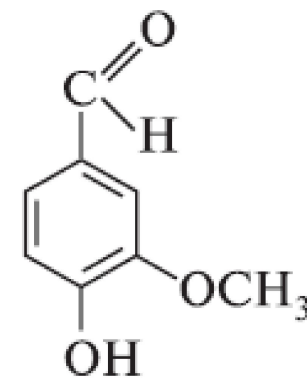
бензальдегид;
бензойный альдегид



4-метилбензальдегид;
п-толуиловый альдегид



2-гидроксибензальдегид;
салициловый альдегид



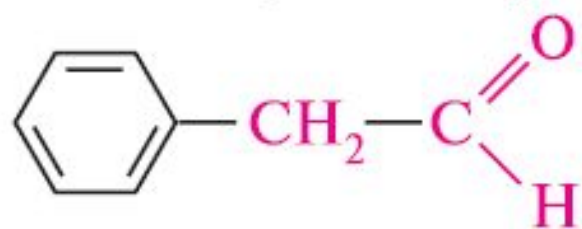
Ванилин

Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид). Кристаллическое вещество (т. пл. 81—83 °С), хорошо растворимо в спирте, эфире, мало растворимо в воде.

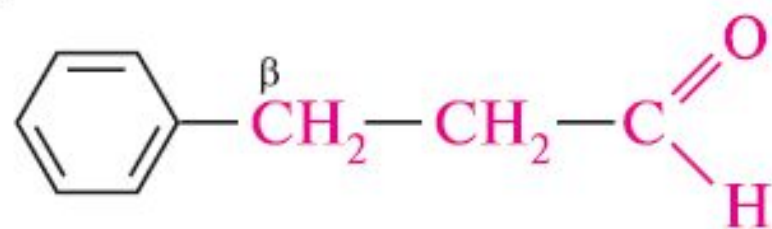
Ванилин как душистое вещество используют в пищевой и парфюмерной промышленности, является исходным веществом в синтезе противотуберкулезного препарата «Фтивазида».



Альдегиды, содержащие функциональную группу в боковой цепи, называют как производные альдегидов жирного ряда. Положение фенильного радикала обычно указывают буквами греческого алфавита:



фенилуксусный альдегид



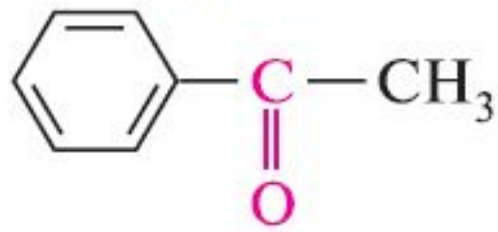
β-фенилпропионовый альдегид;
гидрокоричный альдегид

В ряду ароматических кетонов выделяют *чисто ароматические* и *жирно-ароматические кетоны*. В молекуле чисто ароматических кетонов карбонильная группа связана с двумя ароматическими радикалами. Если один из радикалов алифатический, то такие кетоны относят к жирно-ароматическим. Для названий ароматических кетонов чаще используют радикало-функциональную номенклатуру

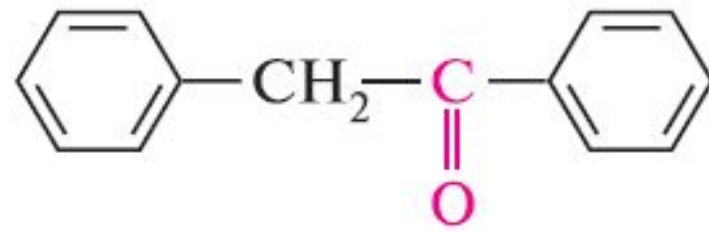
Широко применяют также тривиальные названия:



дифенилкетон;
бензофенон



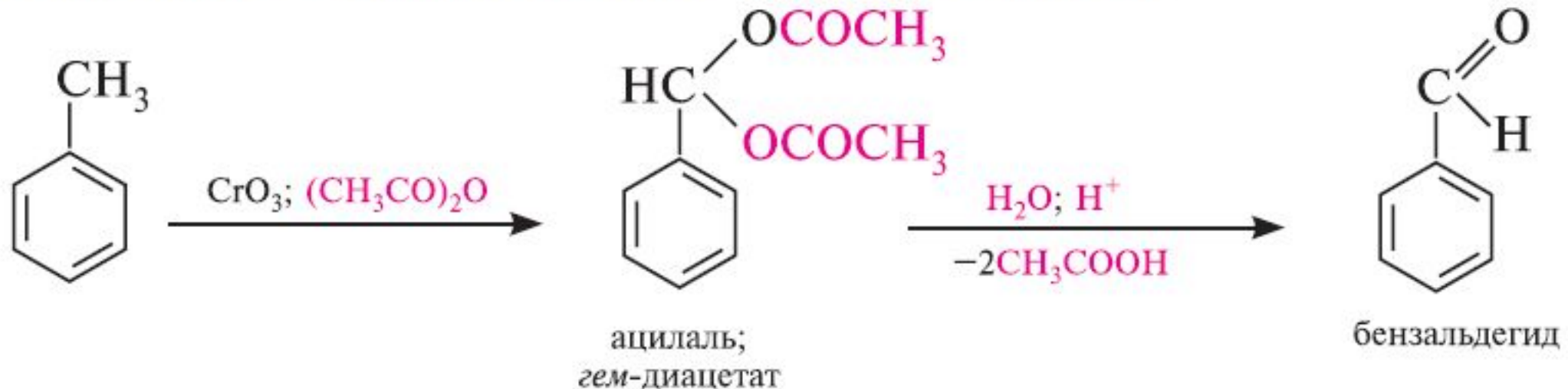
метилфенилкетон;
ацетофенон



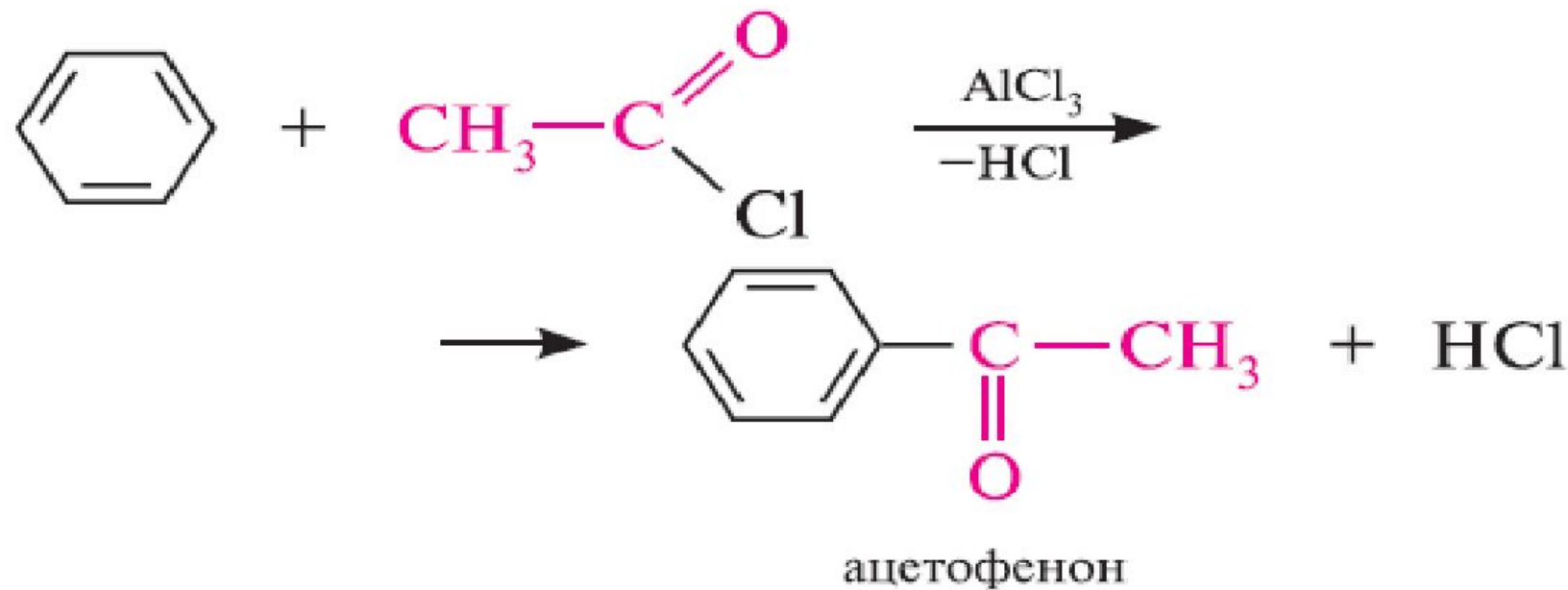
бензилфенилкетон

Способы получения

Окисление ароматических углеводородов. Прямое окисление толуола или других производных, содержащих метильную группу, связанную с бензольным кольцом (метиларенов), приводит к соответствующим альдегидам. В качестве окислителей могут быть использованы хрома (VI) оксид, ванадия (V) оксид, марганца (IV) оксид и др. Окисление хрома (VI) оксидом проводят в среде уксусного ангидрида. Образующийся в процессе окисления *ацилаль* (сложный эфир гидратной формы альдегида) не подвергается дальнейшему окислению, а в результате его последующего гидролиза с хорошим выходом получают альдегид:

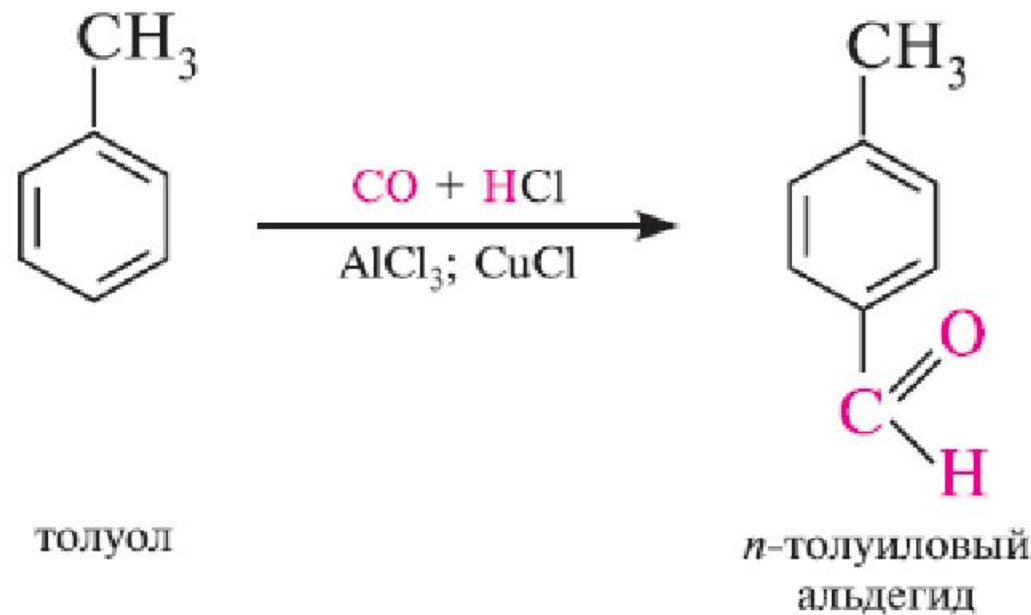


Реакция Фриделя — Крафтса. Основным методом получения ароматических кетонов является ацилирование ароматических углеводородов по Фриделю — Крафтсу. В качестве ацилирующих реагентов чаще всего используют галогенангидриды или ангидриды карбоновых кислот:

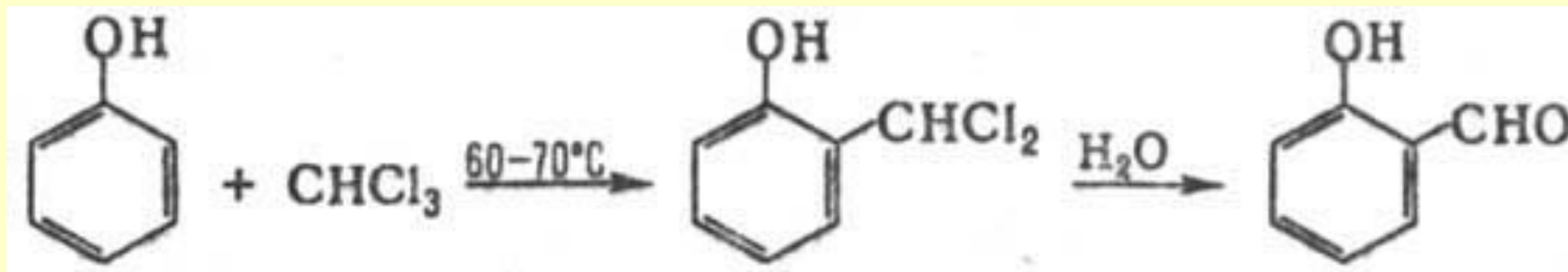


Реакция протекает по механизму S_E (см.

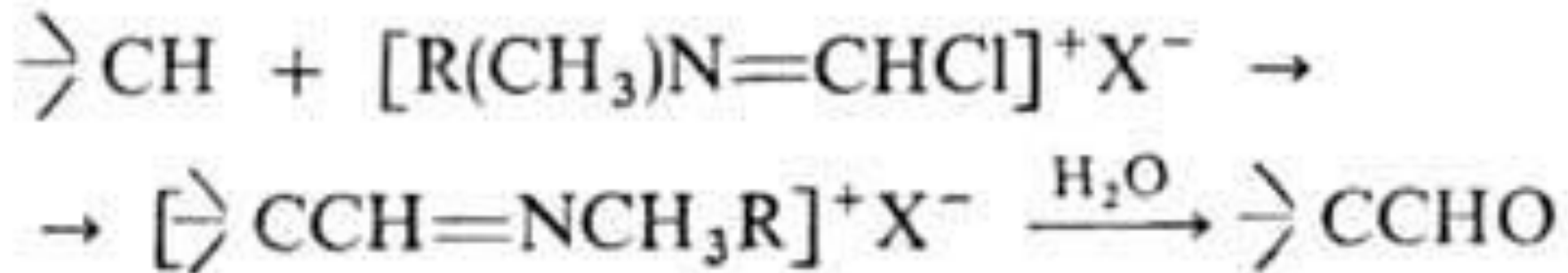
Реакция Гаттермана — Коха. Метод основан на прямом введении альдегидной группы в бензольное ядро. Данную реакцию также называют *реакцией формилирования*. Формилирование ароматических углеводородов проводят смесью углерода (II) оксида и хлороводорода в присутствии алюминия хлорида и меди (I) хлорида:



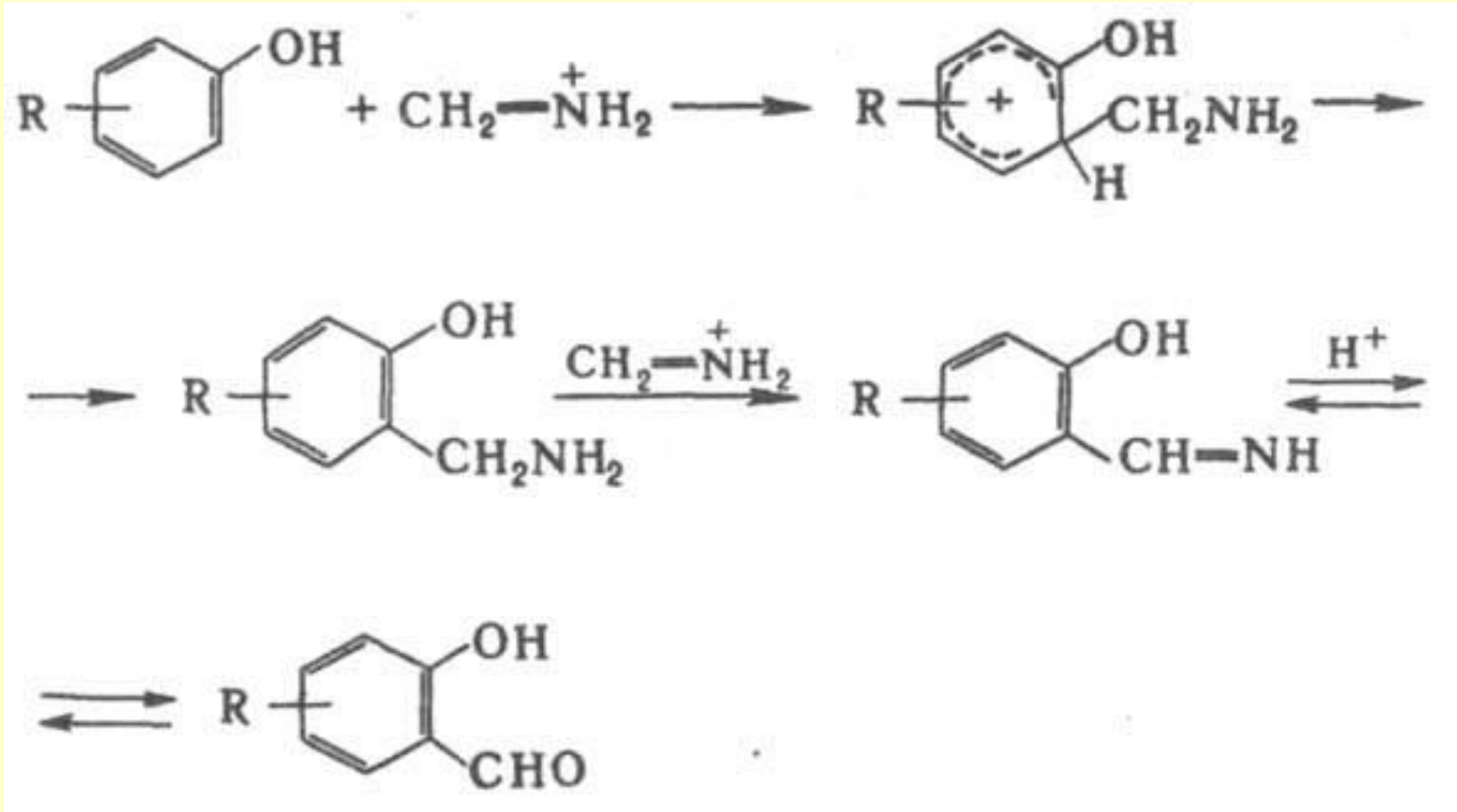
РАЙМЕРА-ТИМАНА РЕАКЦИЯ, получение ароматич. о-гидроксиальдегидов формулированием фенолов при нагр. с хлороформом и щелочью, напр.:



ВИЛЬСМАЙЕРА РЕАКЦИЯ (p-ция Вильсмайера - Хаака), образование новой связи C—C при действии на орг. соедин. N-замещенных формамида, а также POCl_3 , SOCl_2 или COCl_2 . Обычно используется для введения в молекулу формильной группы. На первой стадии p-ции возникает иминиевый комплекс $[\text{R}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CHCl}]^+\text{OX}^-$ или $[\text{R}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CHOX}]^+ \text{Cl}^-$, где $\text{X} = \text{POCl}_2, \text{C}(\text{O})\text{Cl}, \text{S}(\text{O})\text{Cl}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}$ или Ph. При взаимодействии этого комплекса с субстратом образуется альдегид, напр.:

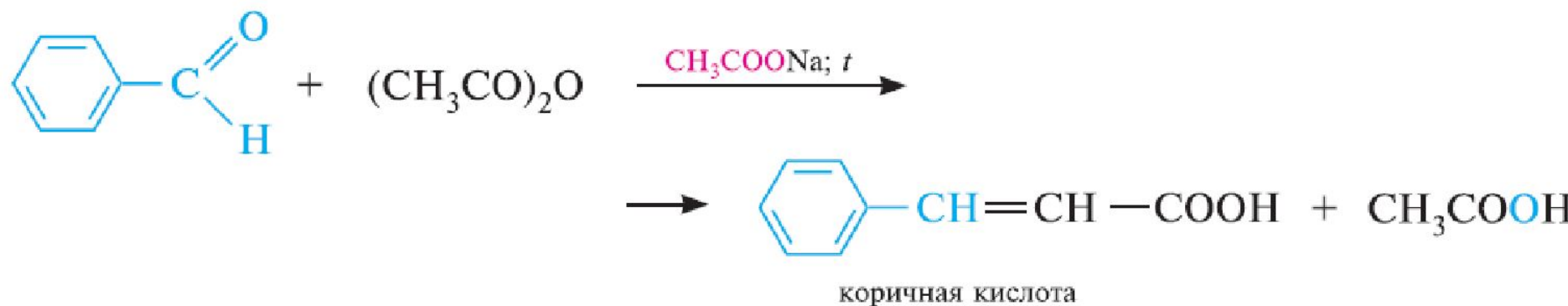


ДАФФА РЕАКЦИЯ, формилирование фенолов в орто-положение нагрыванием с уротропином(гексаметилентетрамином) и H_3BO_3 с послед. кислотным гидролизом образовавшегося ароматич. ими́на:



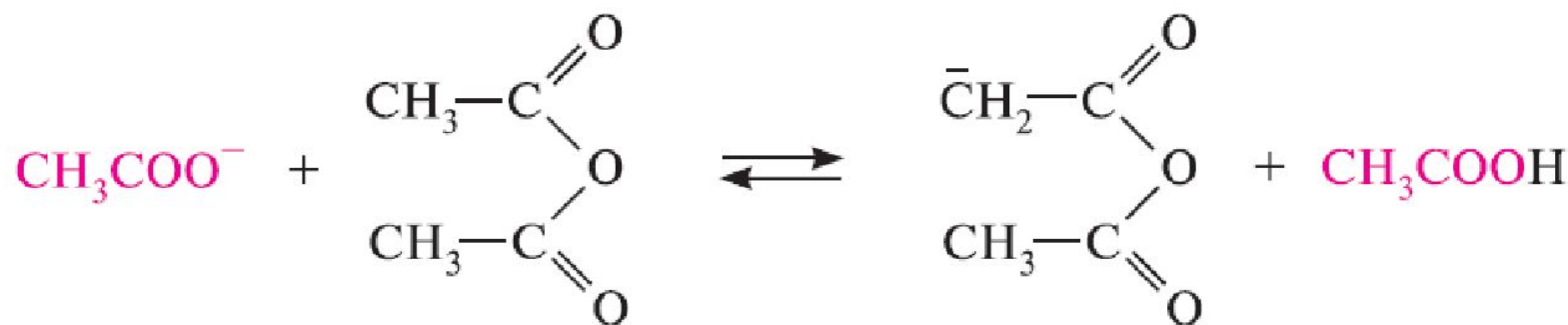
Реакции

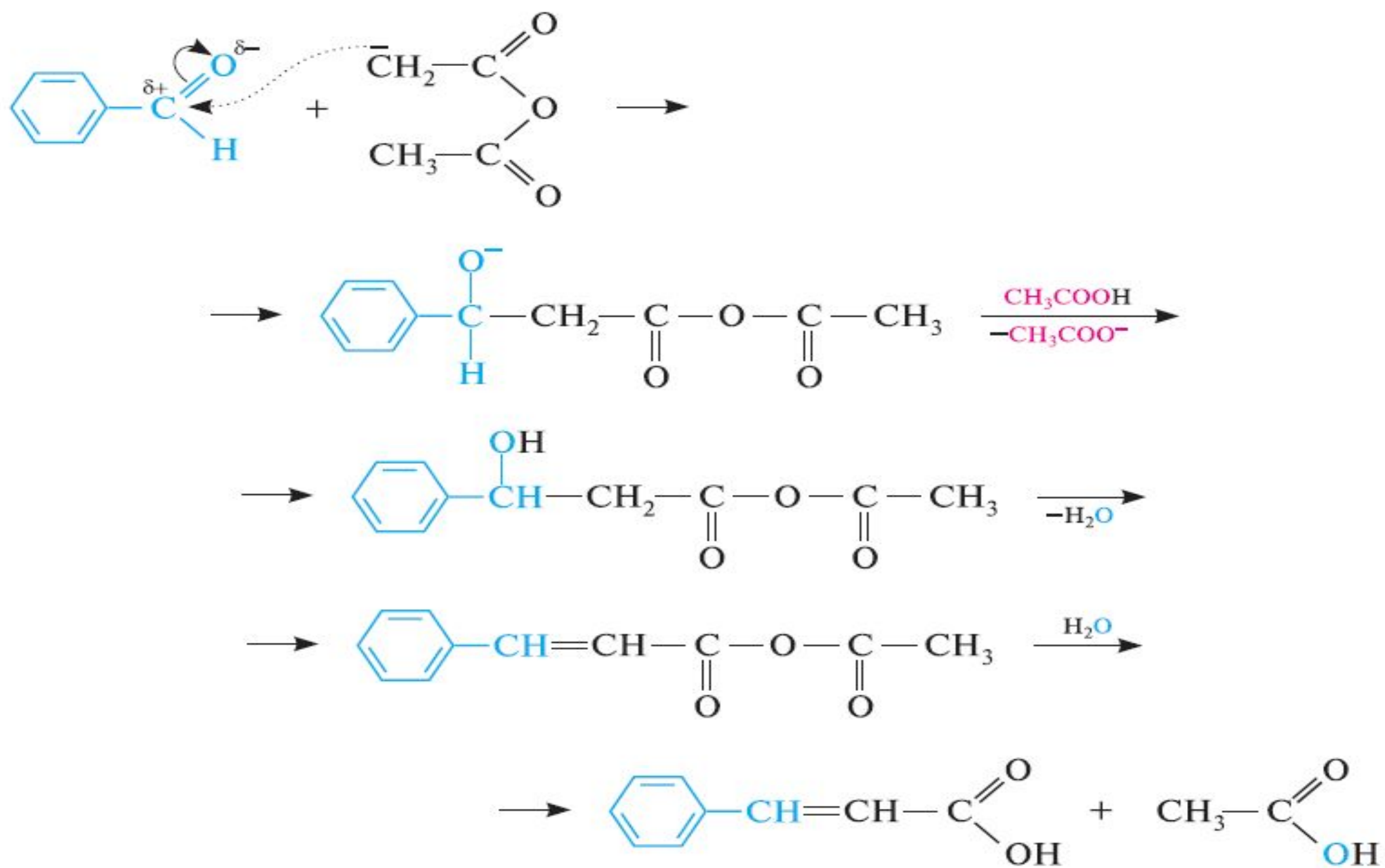
Реакция ароматических альдегидов с ангидридами алифатических карбоновых кислот в присутствии оснований известна как *реакция Перкина* (1868 г.). Продуктами такой конденсации являются α,β -ненасыщенные карбоновые кислоты. Так, при взаимодействии бензальдегида с уксусным ангидридом в присутствии натрия или калия ацетата образуется коричная кислота:



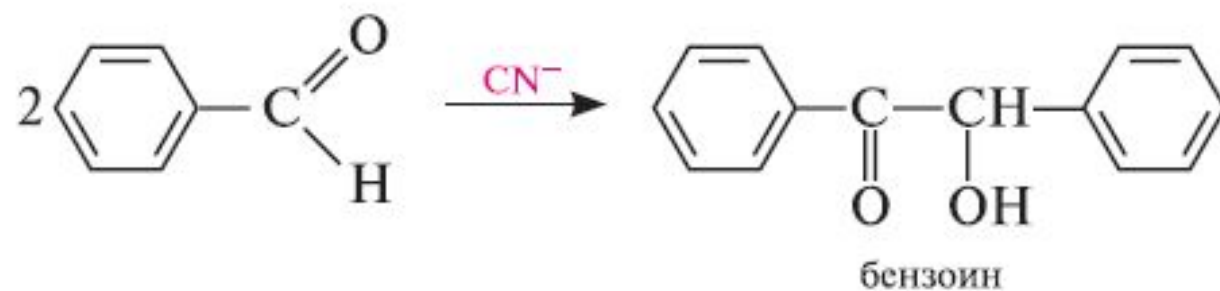
Уильям Генри ПЕРКИН
(старший)
(1838—1907)

Механизм реакции:

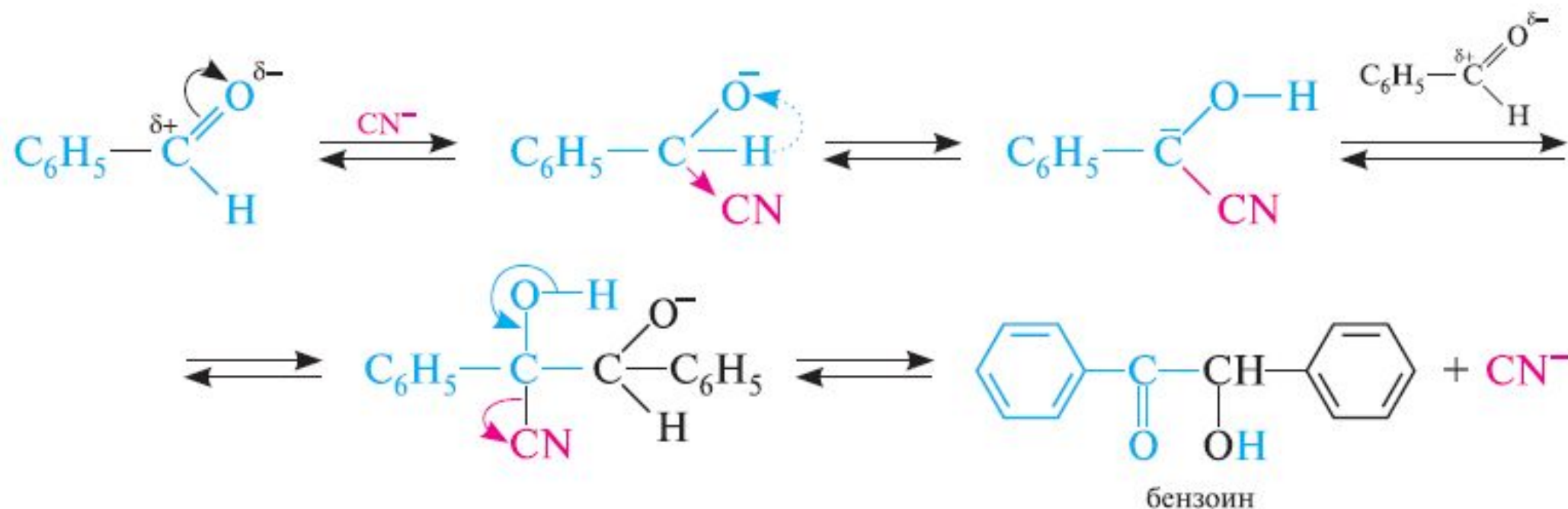




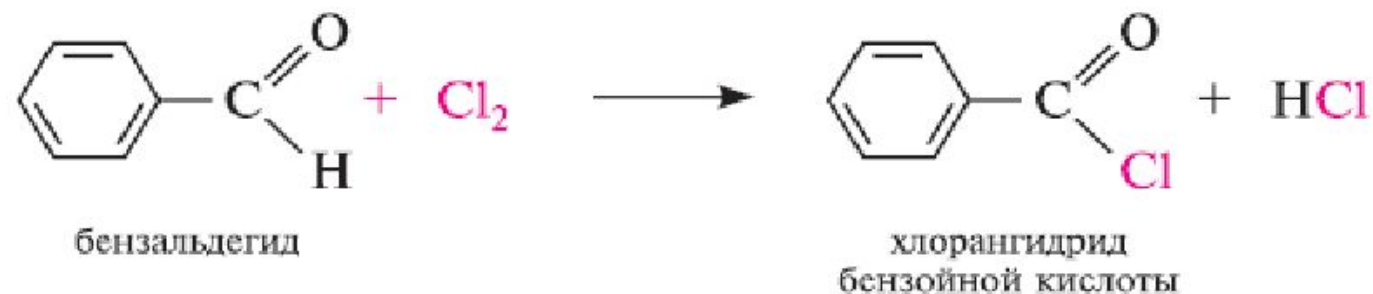
Бензоиновая конденсация. Специфической реакцией альдегидов ароматического ряда является *бензоиновая конденсация*. Сущность этой реакции заключается в конденсации двух молекул альдегида в присутствии солей циановодородной кислоты с образованием ароматических α -гидроксикетонов (*бензоинов, ацилоинов*):



Механизм бензоиновой конденсации:

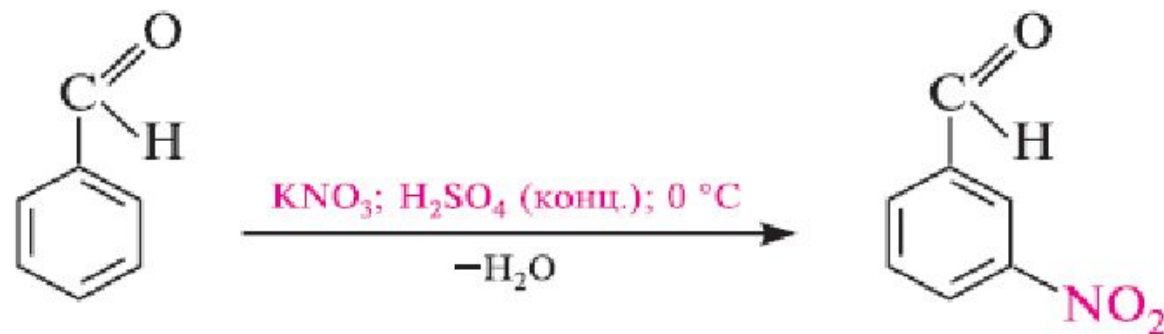


Галогенирование. При действии хлора на бензальдегид образуется хлорангидрид бензойной кислоты:



В случае алифатических альдегидов реакция протекает по углеводородному радикалу (см. с. 405).

Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре. Для ароматических альдегидов, наряду с реакциями, протекающими по альдегидной группе, характерны реакции электрофильного замещения с участием бензольного ядра (сульфирование, нитрование и др.). Альдегидная группа направляет заместитель в *m*-положение:



В реакции *S_E* ароматические альдегиды вступают труднее, чем ароматические углеводороды, что связано с электроноакцепторным влиянием альдегидной группы на бензольное ядро.