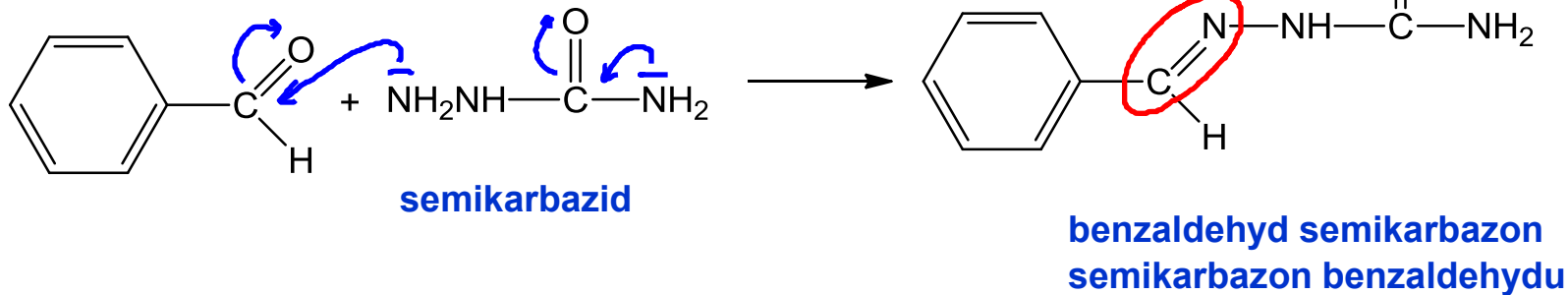
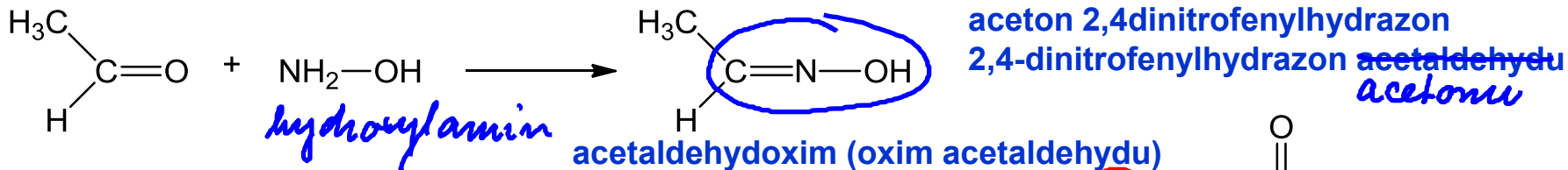
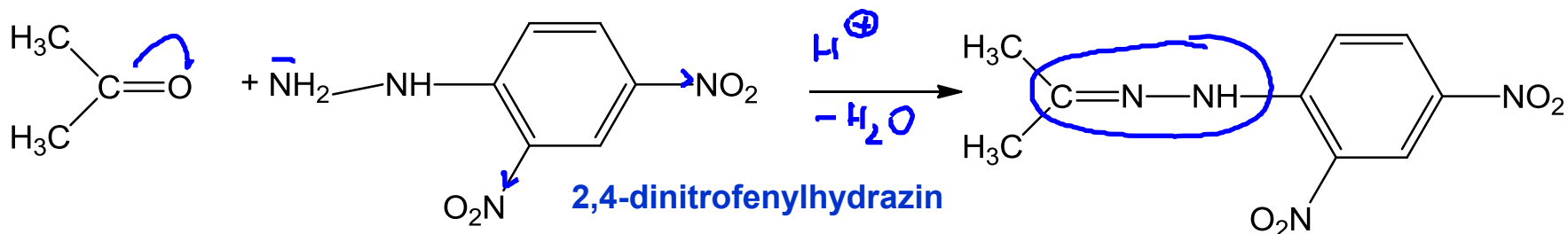
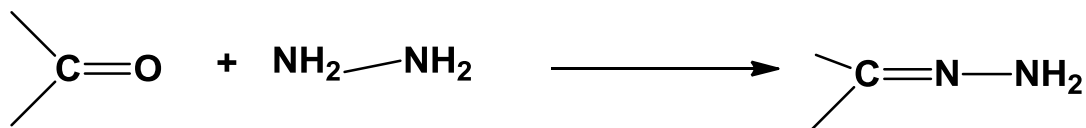


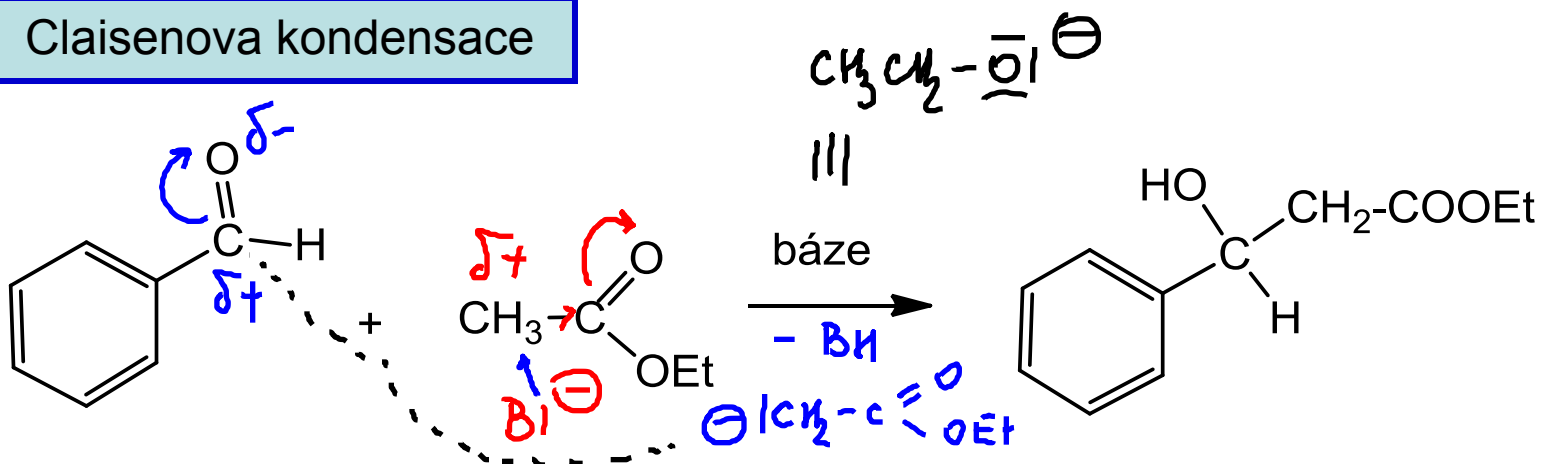
Reakce aldehydů a ketonů s N-nukleofily

Obdobně jako aminy se adují na karbonyl i jiné dusíkaté nukleofily:



Karbonylové sloučeniny - reakce aldolového typu

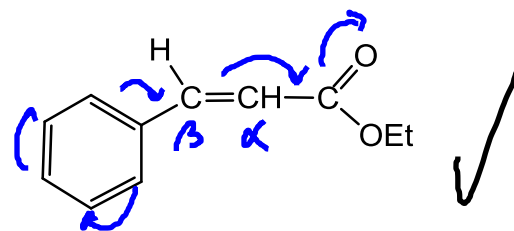
Claisenova kondensace



do reakce vstupuje aldehyd a ester karboxylové kyseliny za bazické katalýzy

bází bývá obvykle alkoholát od alkoholu vázaného esterovou vazbou

při okyselení často dochází ke štěpení vody a vzniku α,β -nenasyceného esteru

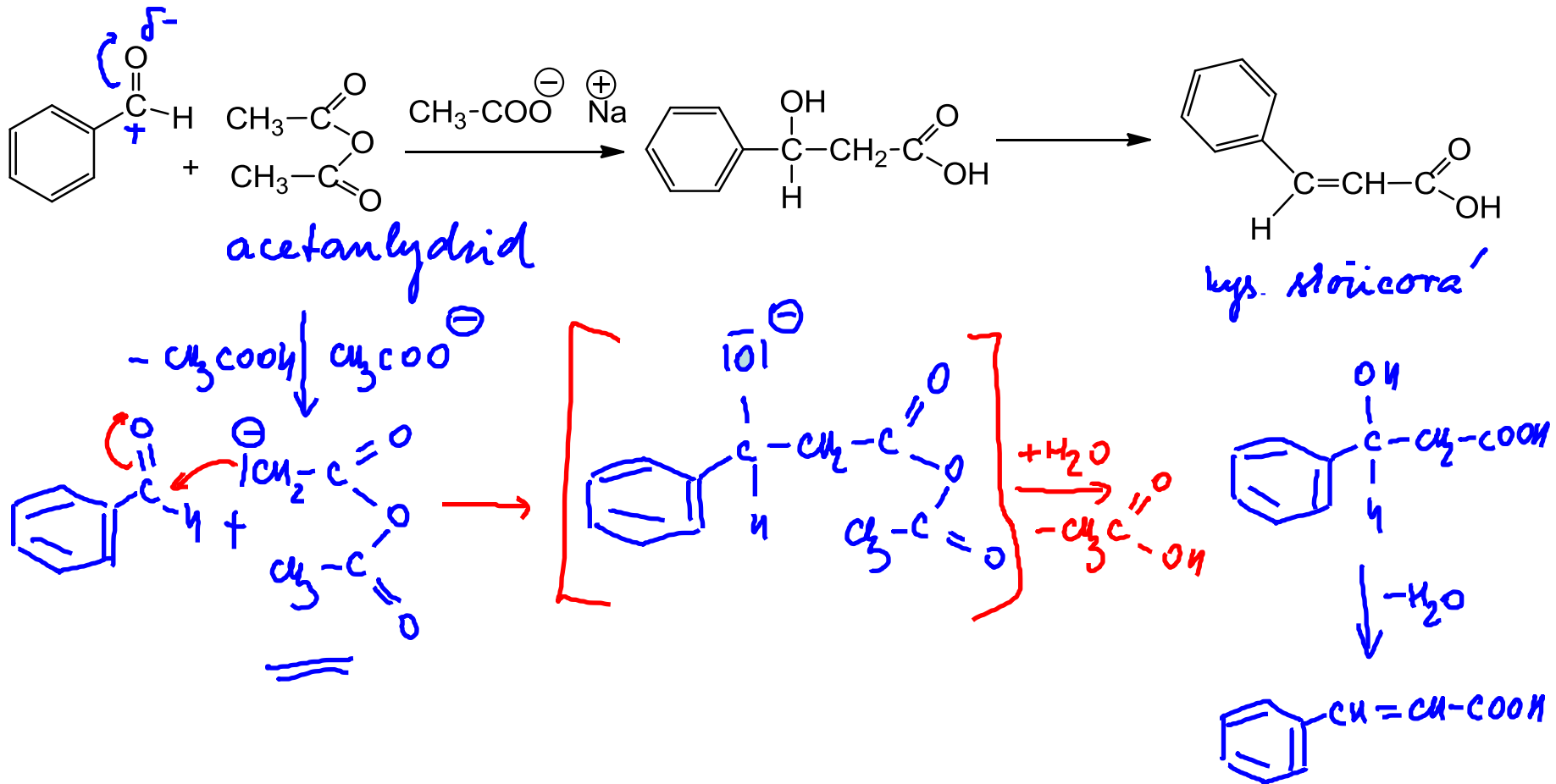


čím více prokonjugovaný systém při takové reakci vznikne, tím obtížnější je uchovat v molekule hydroxyskupinu

Reakce aldolového typu

PERKINOVA syntéza

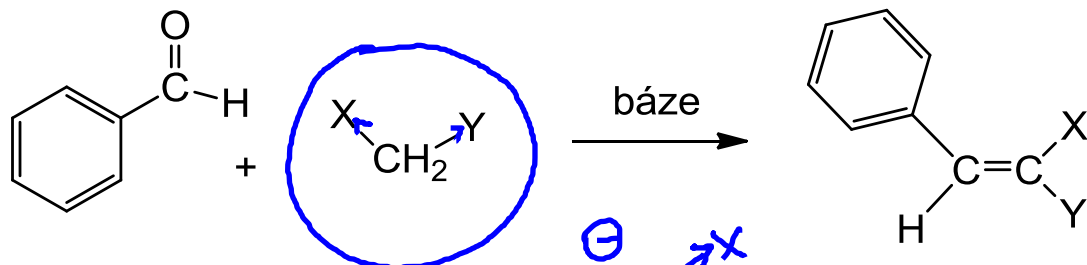
Aromatické aldehydy a acetyanhydrid za katalýzy báze



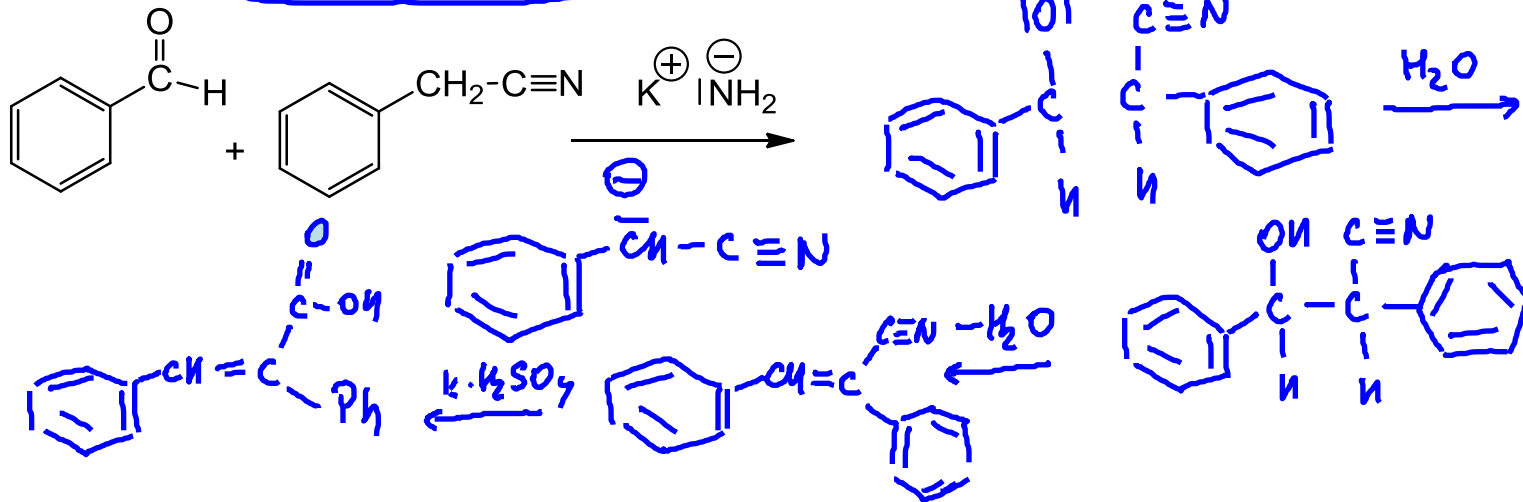
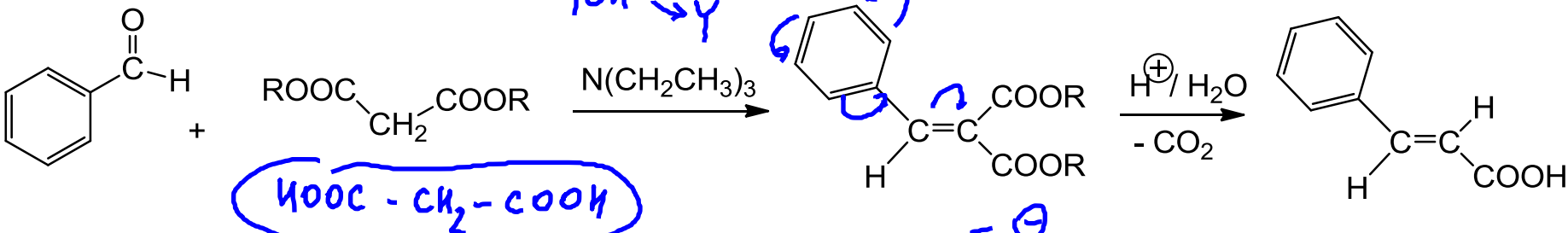
Reakce aldolového typu

Knoevenagelova kondenzace

Reakce aldehydů a ketonů s látkami s kyselou methylenovou skupinou



X, Y = CN, COOR, NO₂, COR, CHO
 = elektronakceptory



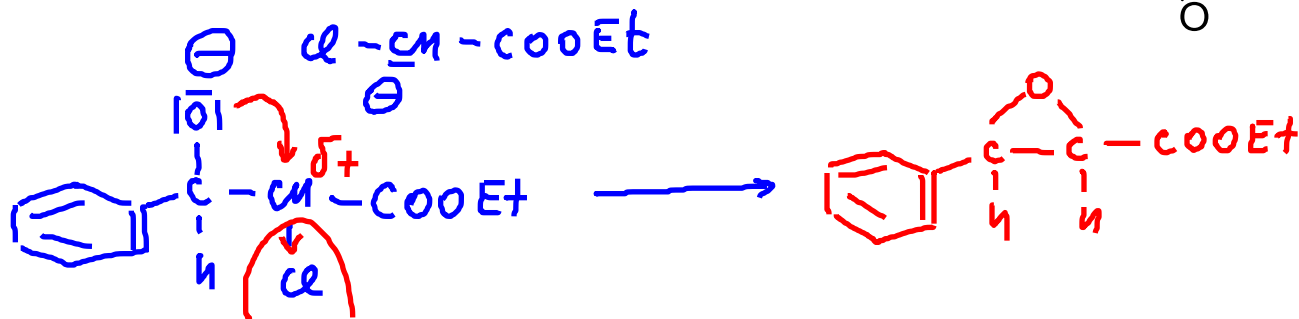
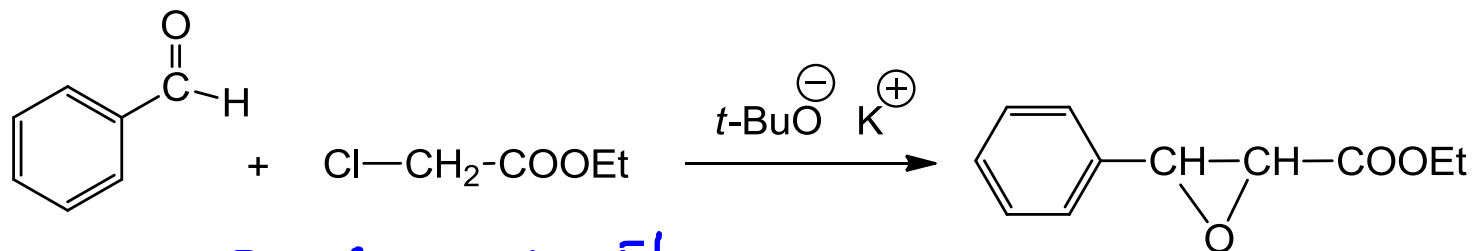
Konstanty kyselosti některých organických sloučenin

Typ sloučeniny	sloučenina	p <i>K</i> _a
karboxylová kyselina	CH ₃ CO ₂ H	5
1,3-diketon	CH₂(COCH₃)₂	9
1,3-ketoester	CH₃COCH₂CO₂C₂H₅	11
1,3-dinitril	CH₂(CN)₂	11
1,3-diester	CH₂(CO₂C₂H₅)₂	13
alkohol	CH ₃ CH ₂ OH	16
chlorid kyseliny	CH ₃ COCl	16
aldehyd	CH ₃ CHO	17
keton	CH ₃ COCH ₃	19
ester	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	25
nitril	CH ₃ CN	25
dialkylamid	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	30
amoniak	NH ₃	36
dialkylamin	HN(iso-C ₃ H ₇) ₂	40
alkyn	HC≡CH	25
alken	CH ₂ =CH ₂	44
alkan	CH ₃ CH ₃	60

Reakce karbonylových sloučenin

Darzenova reakce

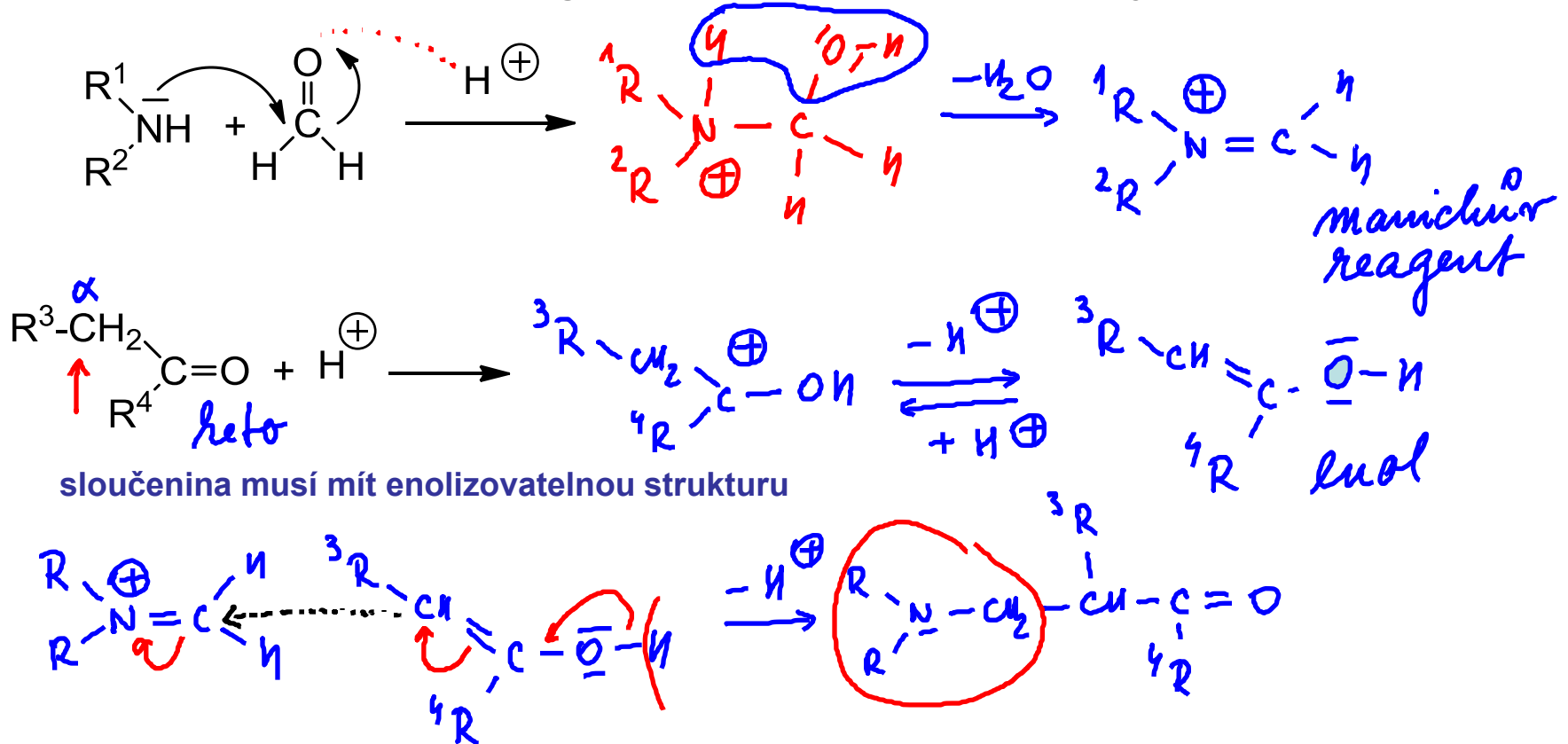
Reagují aldehydy s α -halogenestery



Reakce karbonylových sloučenin

Mannichova reakce

Reakce aldehydu (ketonu) v kyselém prostředí s Mannichovým reagentem (ten vzniká z formaldehydu a sekundárního aminu)

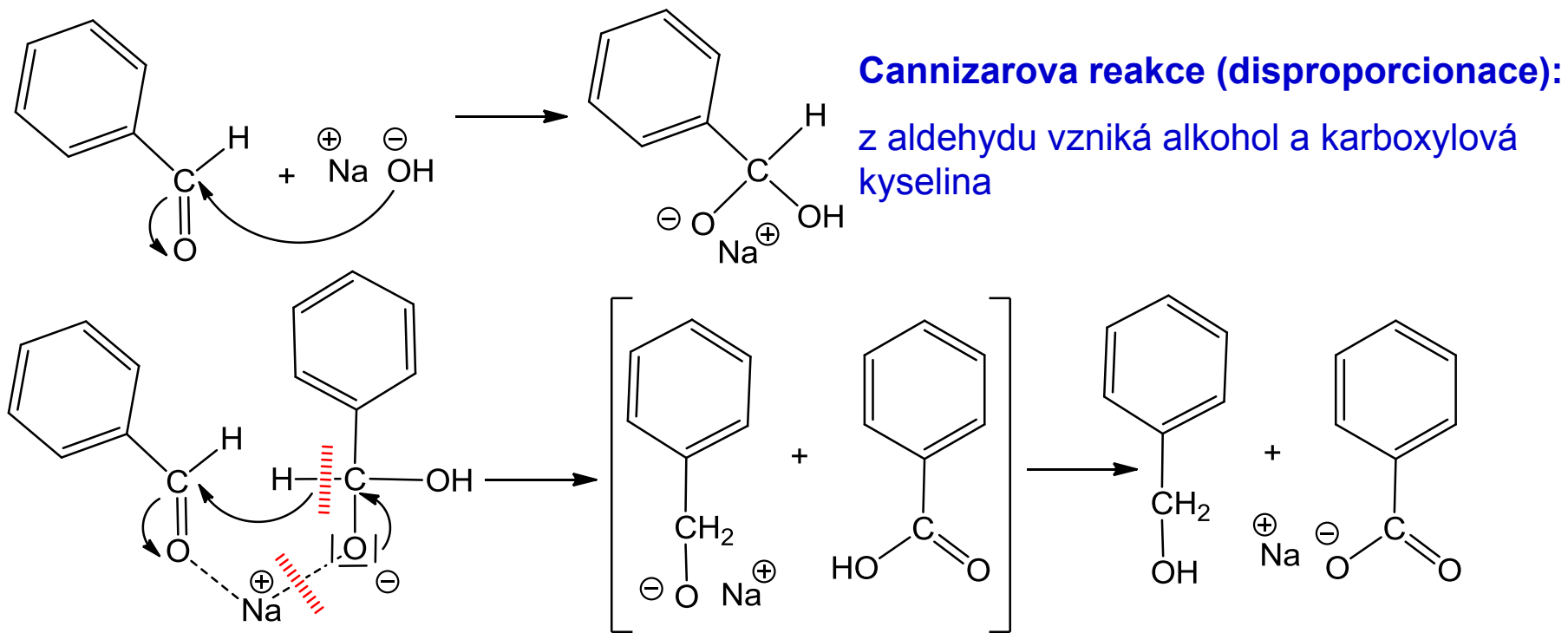


sloučenina musí mít enolizovatelnou strukturu

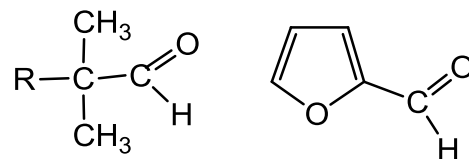
Příprava N,N-dialkylaminomethyl karbonylových sloučenin

Reakce karbonylových sloučenin **bez α -vodíků**

nemohou podléhat působením bází aldolizaci nebo aldolové kondenzaci



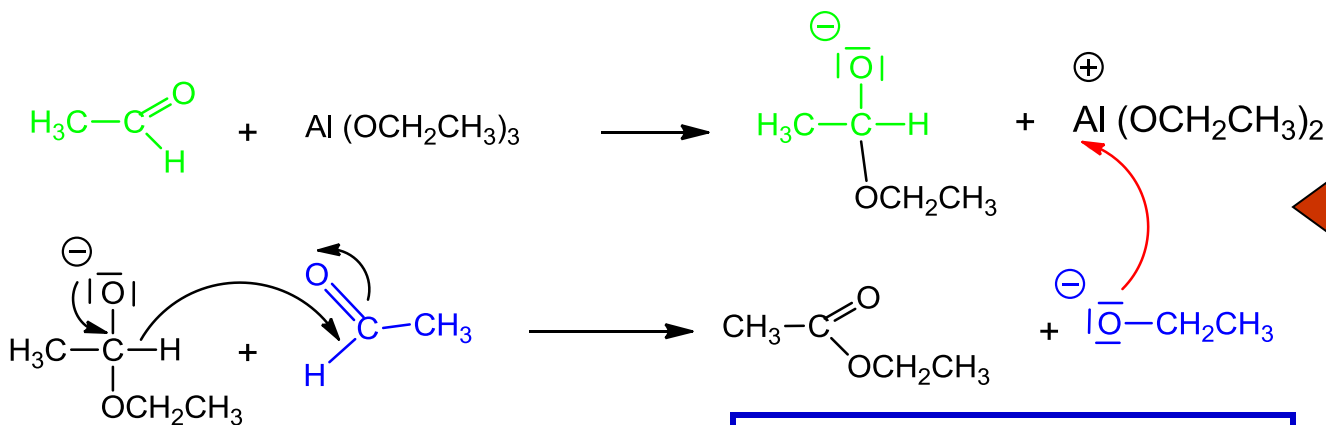
vedle benzaldehydu tak reagují např. i alifatické sloučeniny se substituovaným α -uhlíkem a jiné aromáty, např.



Reakce karbonylových sloučenin

Tiščenkova reakce

využívá alkoxid hlinitý
(katalyzátor)



regenerace
katalyzátoru

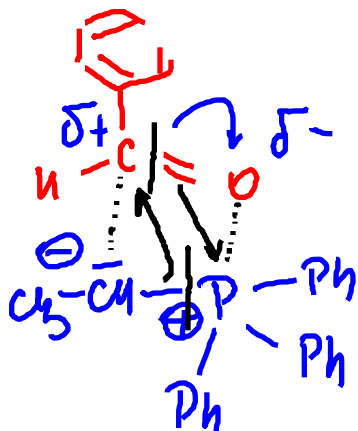
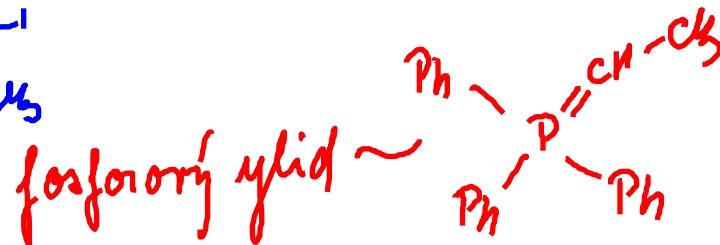
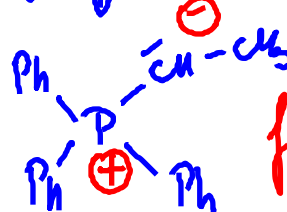
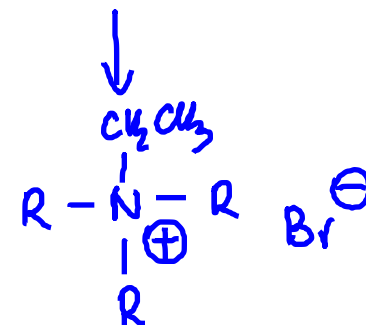
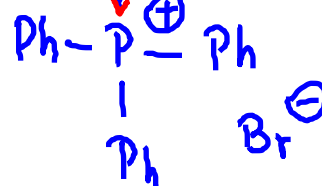
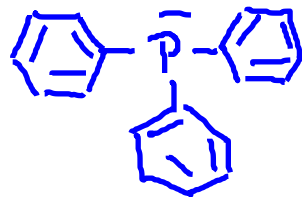
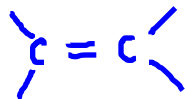
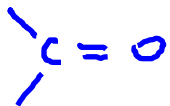
z aldehydu vzniká ester

alkoholát hlinitý jako slabá báze nevyvolá aldolizaci a reaguje na ester

Reakce karbonylových sloučenin

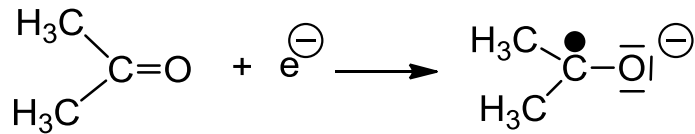
Wittigova reakce

Zavedení dvojné vazby místo karbonylu

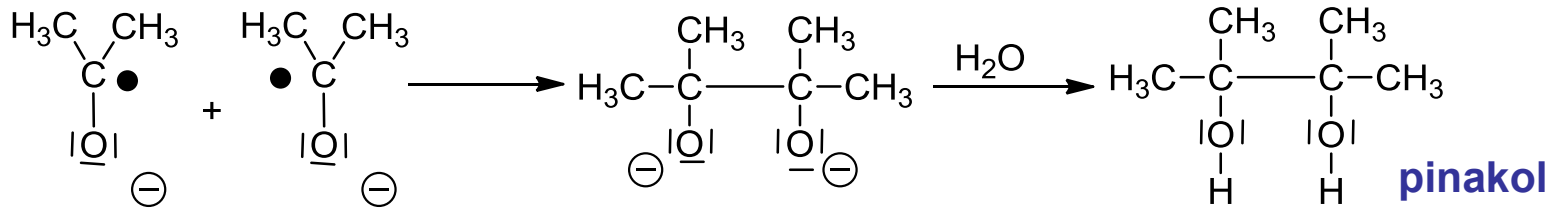


trifenylfosfin
oxid

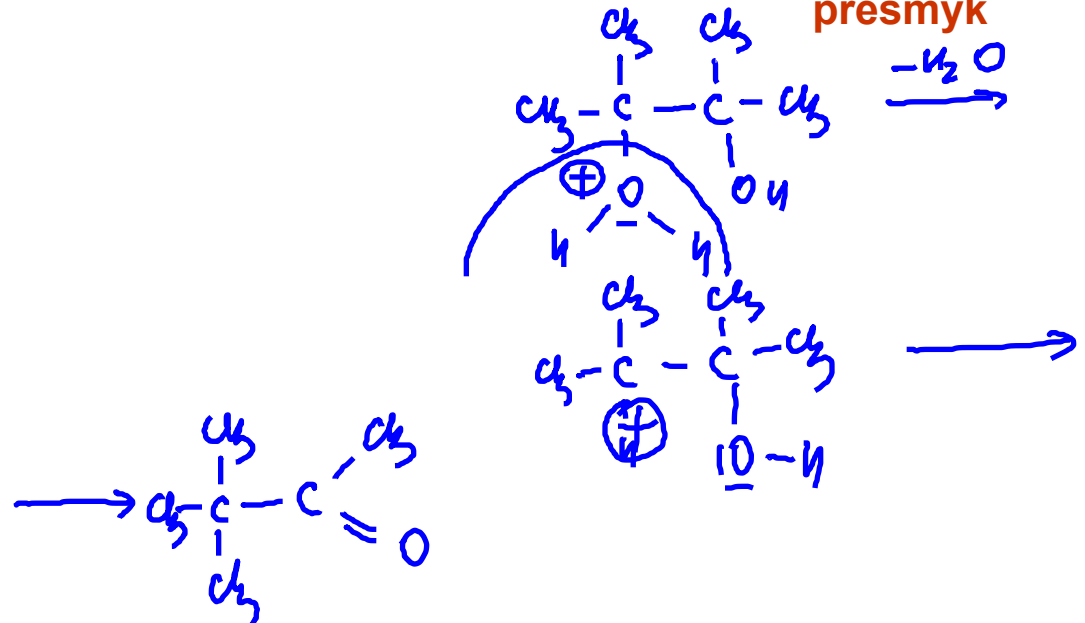
Redukce karbonylových sloučenin



redukce v nevodném prostředí např. v toluenu
kovem např. hořčíkem probíhá s přenosem
elektronu radikálovým mechanismem



↓ H⁺
**pinakolinový
přesmyk**



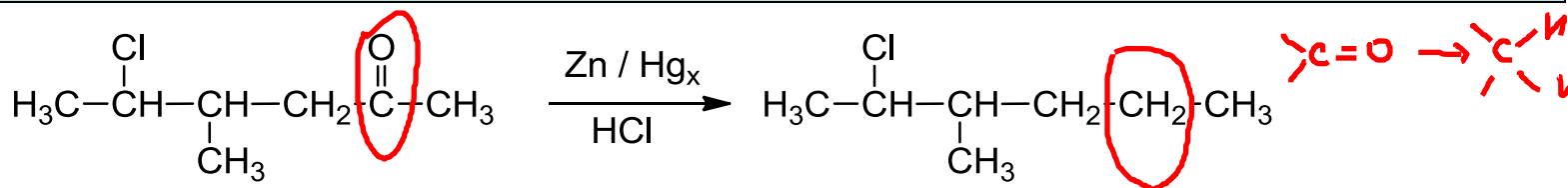
Redukce karbonylových sloučenin

Redukce aldehydů a ketonů až na uhlovodíky

1. Clemensenova redukce v kyselém prostředí

reakce vhodná pro systémy neobsahující skupiny citlivé na kyselé prostředí

Reakce se provádí v prostředí kyseliny chlorovodíkové, zdrojem vodíku je amalgamovaný zinek

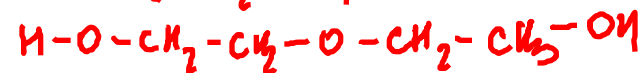
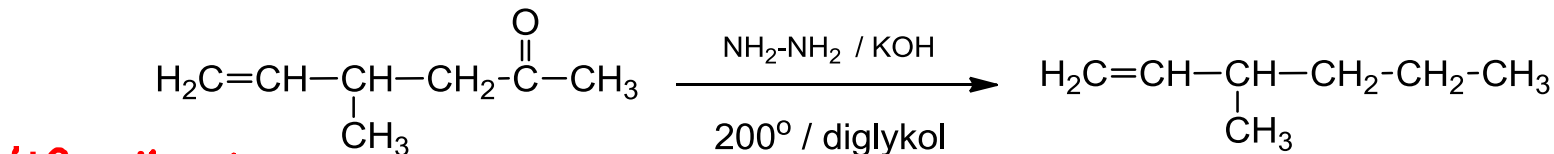


Poznámka: v alkalickém prostředí by mohla nastat substituce přítomného chloru

2. Kižněrova – Wolffova redukce v alkalickém prostředí

reakce vhodná na systémy neobsahující skupiny citlivé na působení alkalí

Reakce se provádí za vysoké teploty ve vysokovroucím rozpuštědle jako je diglykol, či triglykol v přítomnosti koncentrovaného hydroxidu

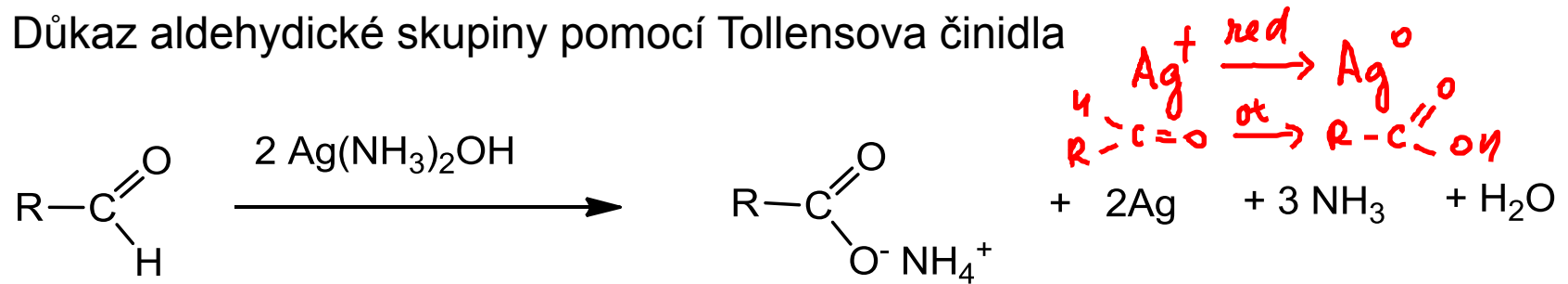


Poznámka: v kyselém prostředí by se adoval vodík ve "stavu zrodu" na násobnou vazbu

Oxidace karbonylových sloučenin

Aldehydy se velmi ochotně oxidují na karboxylové kyseliny a to i jemnými oxidačními činidly

Důkaz aldehydické skupiny pomocí Tollensova činidla

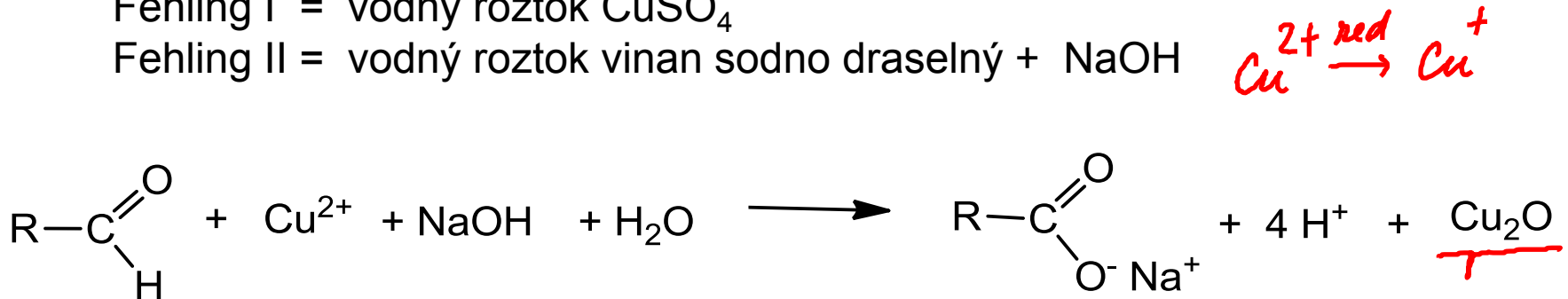


Důkaz pomocí Fehlingova roztoku

před reakcí se smísí Fehling I s Fehlingem II

Fehling I = vodný roztok CuSO_4

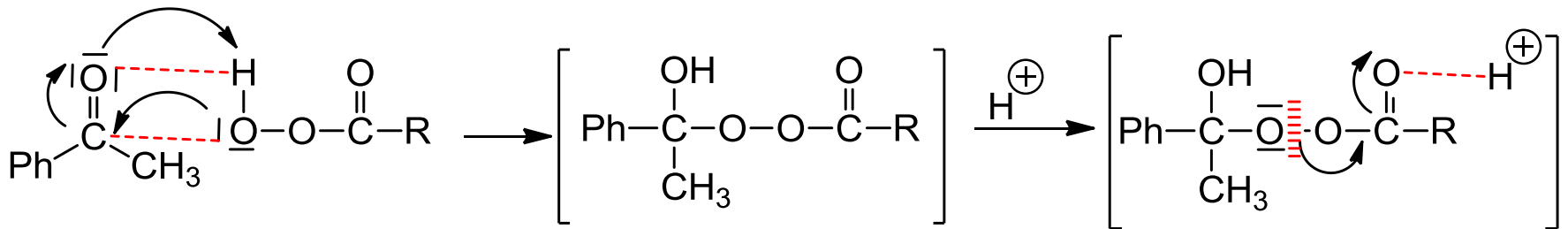
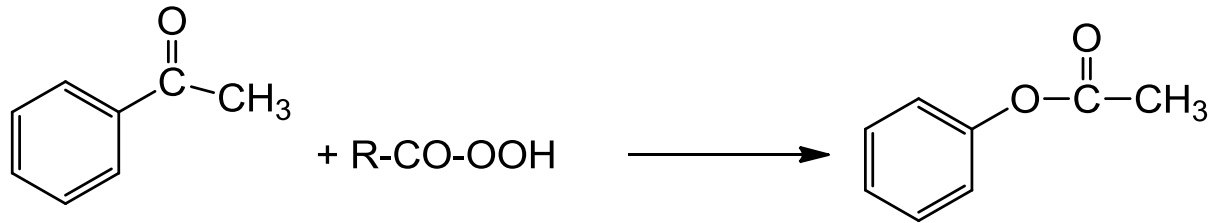
Fehling II = vodný roztok vinan sodno draselný + NaOH



Oxidace karbonylových sloučenin

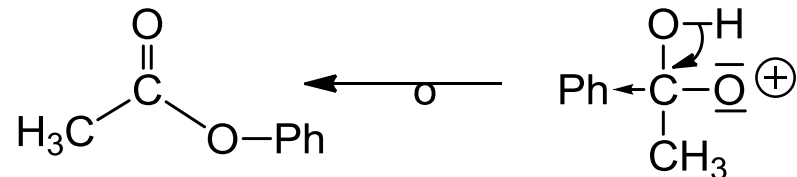
Baeyerova – Villigerova oxidace

jedná se o oxidaci aldehydů a ketonů peroxykyselinami na estery



Schopnost migrace je závislá na substituentech:

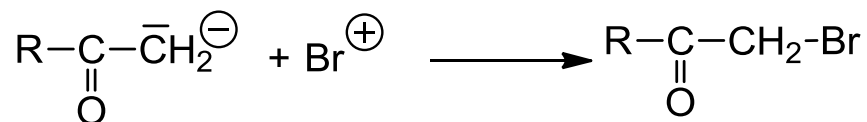
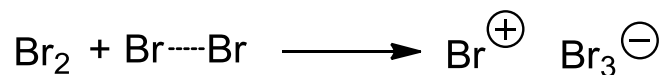
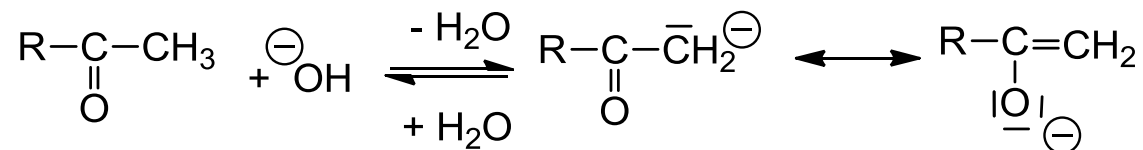
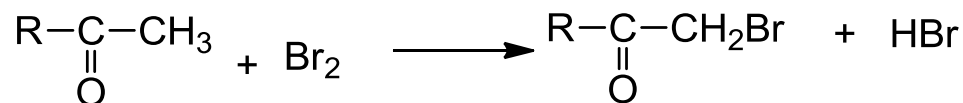
$H > Ph > t\text{-alkyl} > \text{sek.alkyl} > \text{prim.alkyl} > \text{methyl}$



Reakce na uhlíku v sousedství karbonylu

Vodíkové atomy v sousedství karbonylu jsou kyselé \longrightarrow aldolizace
a také jiné reakce

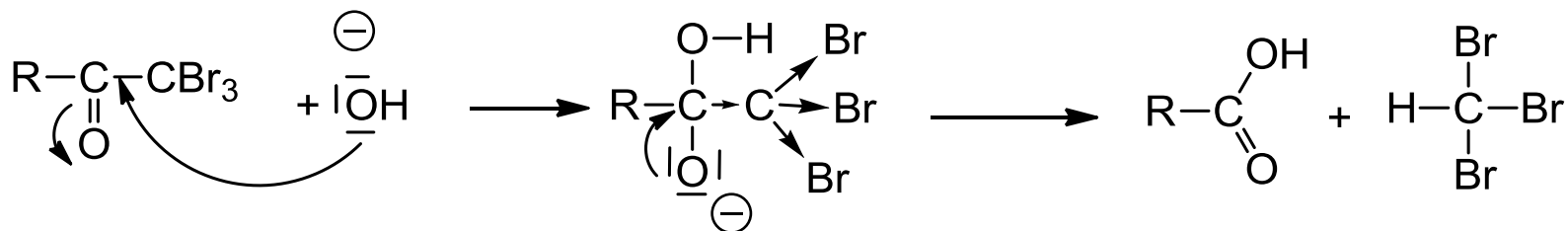
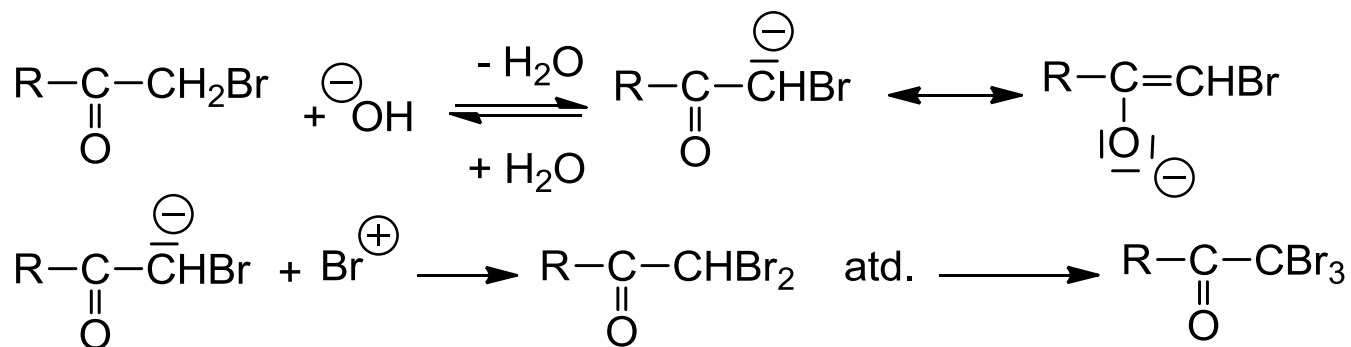
Halogenace v zásaditěm prostředí:



Protože halogen acidifikuje svým akceptorním efektem vodíkový atom v sousedství, probíhá halogenace do dalších stupňů snadněji než u nesubstituovaného derivátu a budeme setkávat s více halogenovanými deriváty.

Reakce na uhlíku v sousedství karbonylu

Haloformová reakce



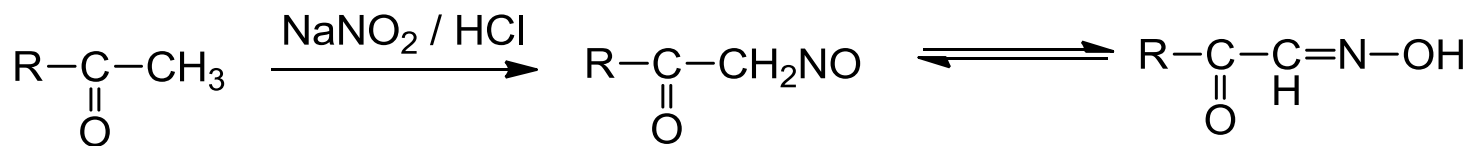
bromoform

Obecně vzniká haloform – látka s typickým zápachem:
chloroform a bromoform - kapalný
jodoform - krystalický

Reakce na uhlíku v sousedství karbonylu

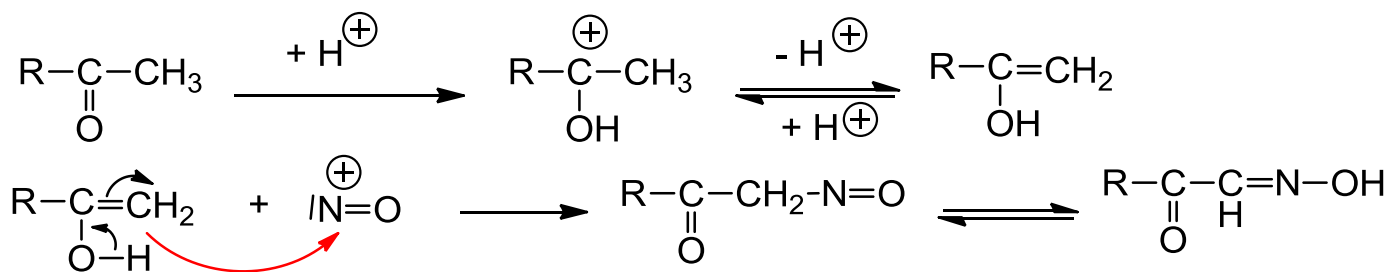
Nitrosace do α -polohy

působení dusitanu alkalického v kyselém prostředí

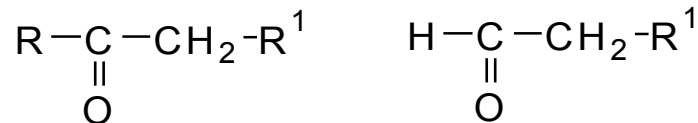


nitroso

oximo (isonitroso) tautomerie



Pro reakce lze využít i aldehydy či ketony s delším zbytkem než methyl

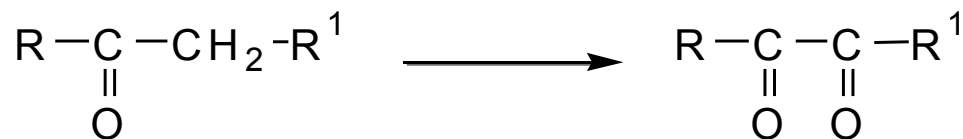


Reakce na uhlíku v susedství karbonylu

Methylová nebo methylenová skupina vedle karbonylu je citlivá k oxidaci, která vede k dialdehydům, diketonům nebo aldehydketonům

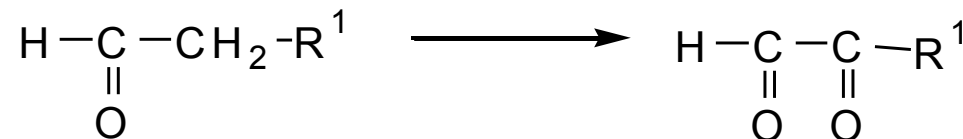
oxidačním činidlem je SeO_2

Podmínky: dioxan (voda), SeO_2 , 50 – 100 °C

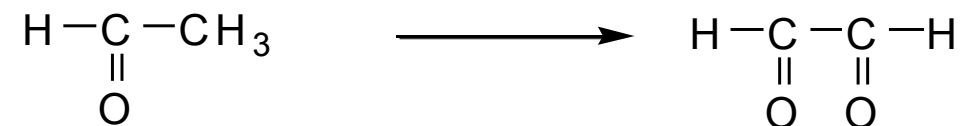


1,2-diketony

R, R¹ = Ph = benzil
= CH₃ = diacetyl



1,2-aldoketony



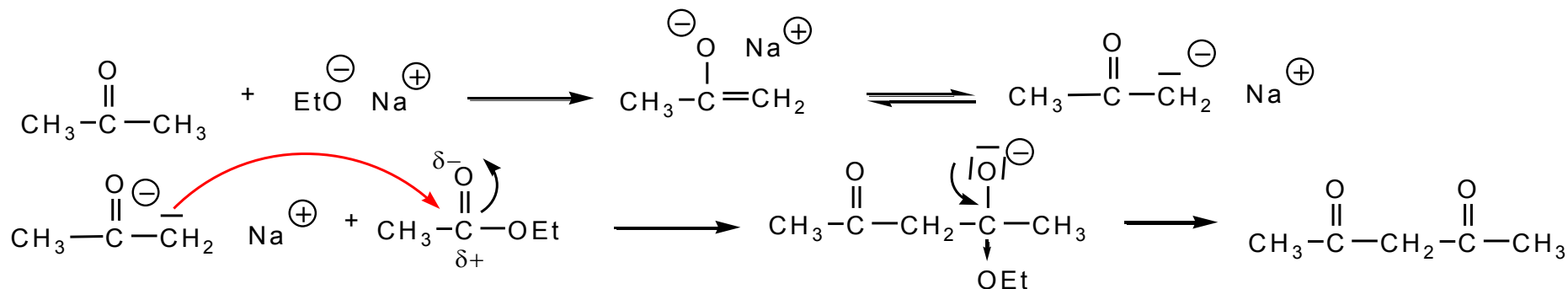
1,2-dialdehydy

1,2-dioxosloučeniny lze připravit rovněž oxidací acyloinů např. Cu^{2+} acetátem

1,3-diketony a 1,3-dioxosloučeniny

Claisenova kondenzace

Reakce esterů karboxylových kyselin s aldehydy a ketony



Reakcí ketonů s estery vznikají **1,3-diketony**

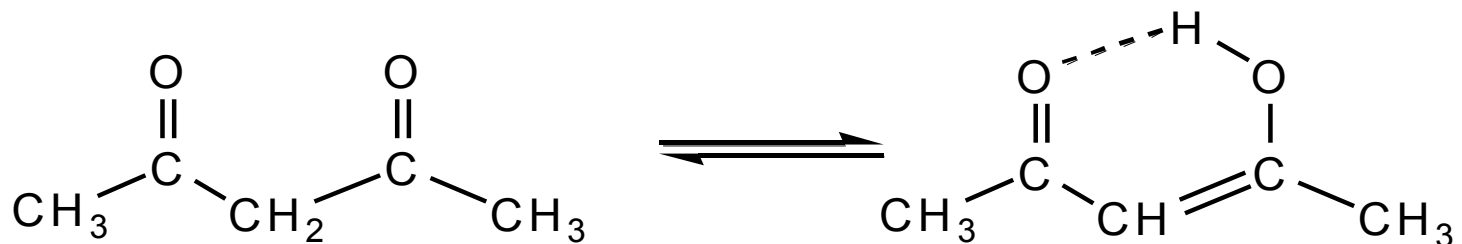
Reakcí aldehydů s estery vznikají **1,3-ketoaldehydy**

Kondenzace esterů vede ke vzniku **1,3-ketoesterů** (β -ketoesterů)

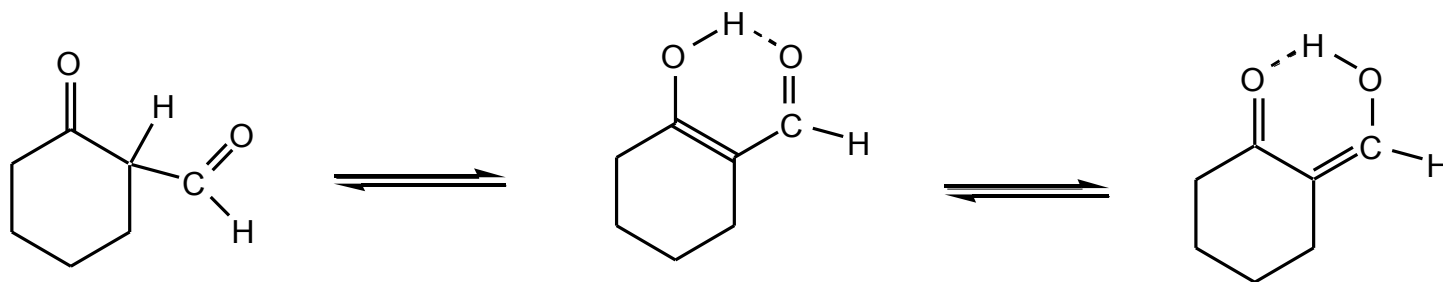
Katalyzátory reakcí jsou voleny podle kyselosti substrátů: alkoholáty alkalické, amid sodný nebo i samotný sodík

1,3-diketony a 1,3-dioxosloučeniny

I když je obecně rovnováha mezi keto a enol formou posunuta ke stabilnější keto formě, u 1,3-dikarboonylových sloučenin se setkáváme v závislosti na rozpouštědle k tvorbě enolformy. Její existence se vysvětluje možností vytváření stabilnějších cyklických struktur.

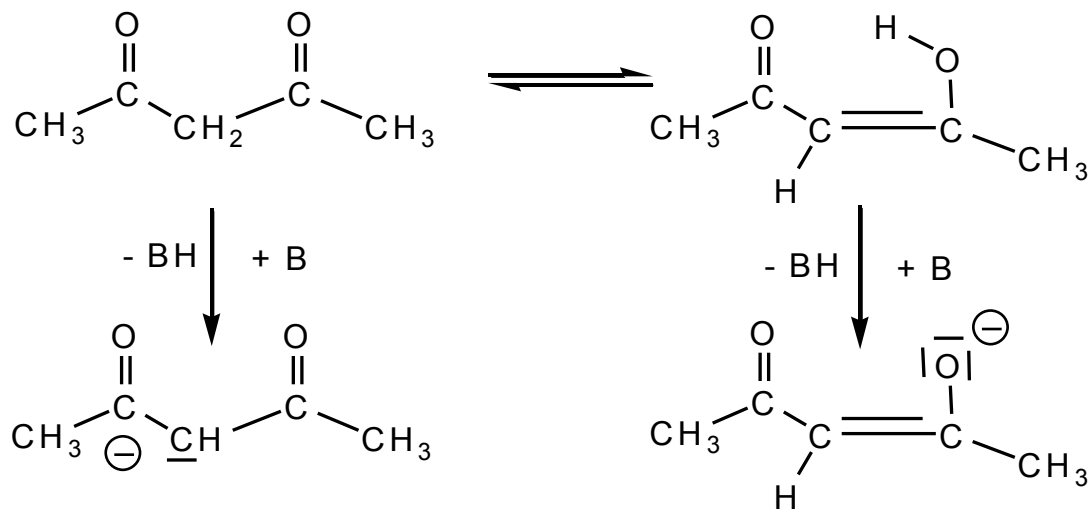


H ₂ O	84%	16%
Hexan	8%	92%

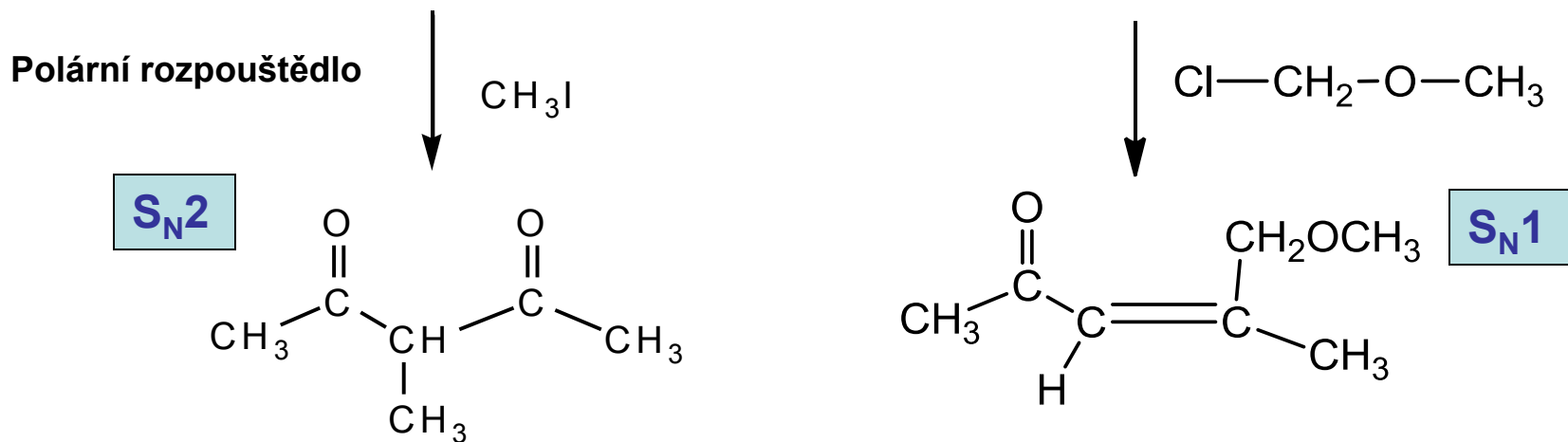


CCl ₄	0%	76%	24%
------------------	----	-----	-----

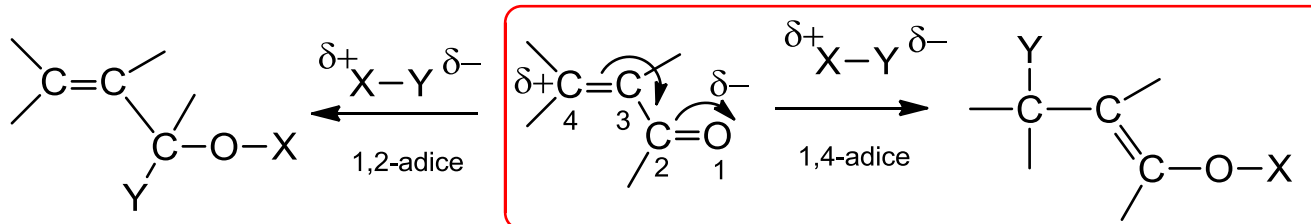
1,3-diketony a 1,3-dioxosloučeniny



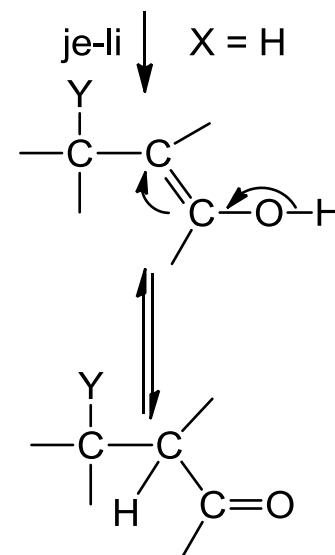
1,3-dioxosloučeniny mohou vytvářet působením bází ambidentní anionty. Ty reagují s činidlem podle jeho typu, při zachování Kornblumova pravidla.



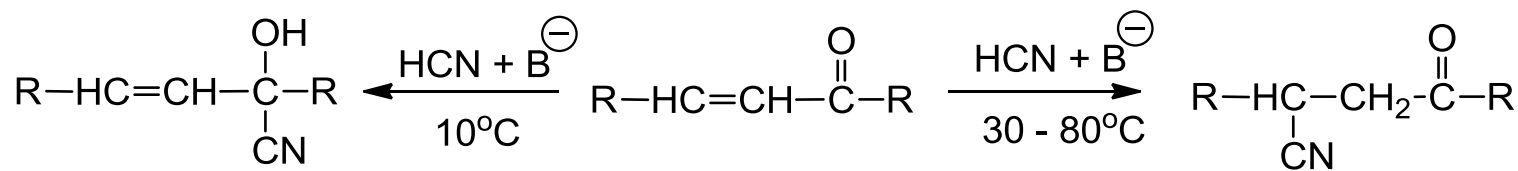
Konjugované adice na α,β -nenасыcené karbonylové sloučeniny



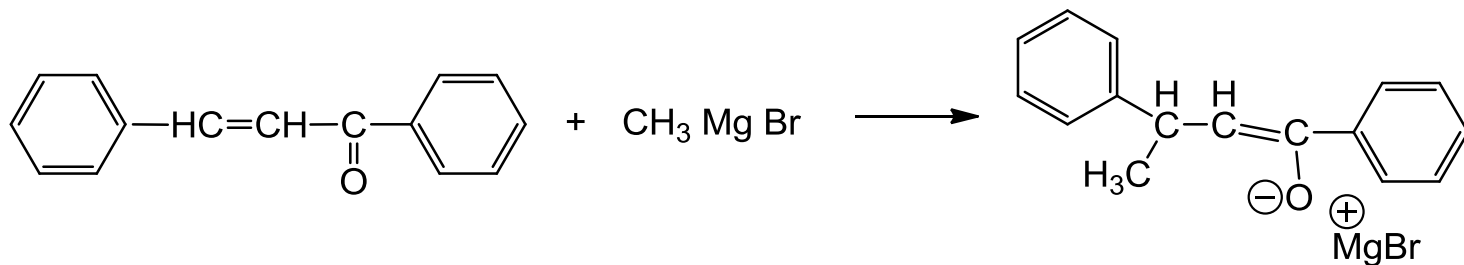
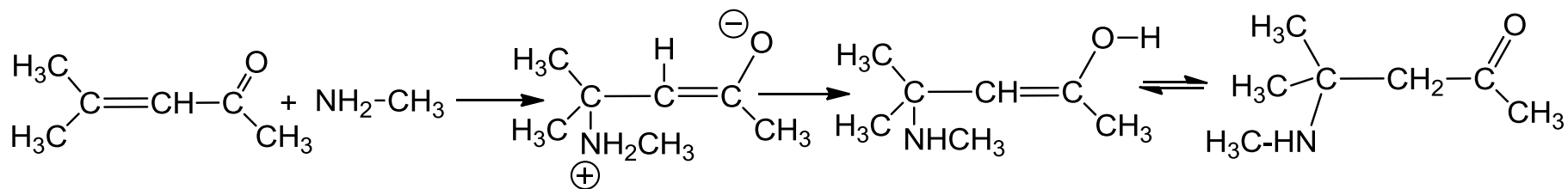
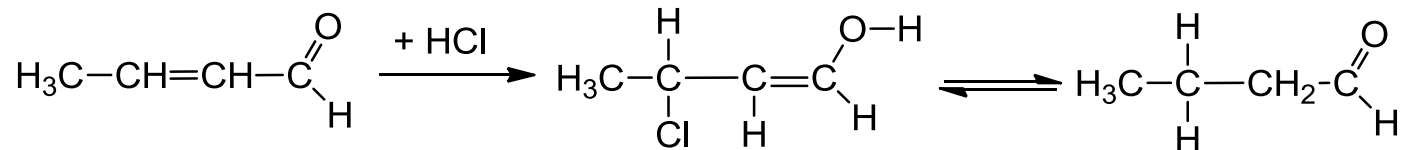
Reakce probíhají na systémech, kde karbonyl je součástí skupiny $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOR}$, CONH_2 nebo kde je místo něj $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SOR}$ nebo SO_2R



Jsou to nukleofilní adice, které jsou někdy, zejména u nitrilů, komplikovány také 1,2-adicí



Konjugované adice na α,β -nenасыcené karbonylové sloučeniny



Konjugované adice na α,β -nenасыcené karbonylové sloučeniny

Michaelova adice

1,4-adice nastávají se sloučeninami s kyselým vodíkovým atomem

Substráty jsou α,β -nenасыcené ketony, estery, nitrily

