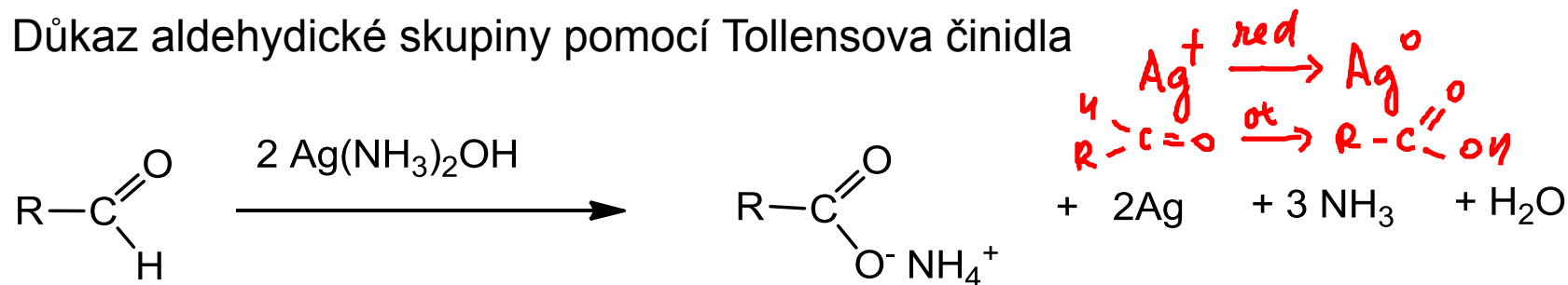


Oxidace karbonylových sloučenin

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

Důkaz aldehydické skupiny pomocí Tollensova činidla

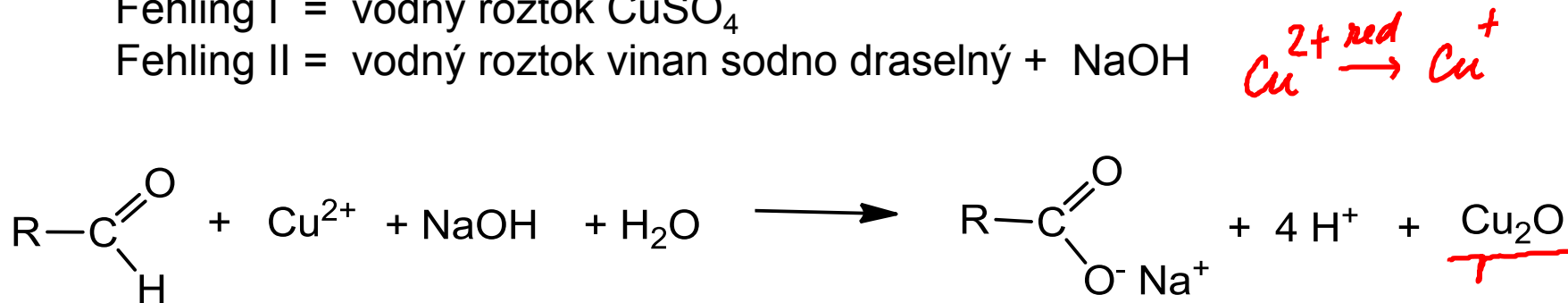


Důkaz pomocí Fehlingova roztoku

před reakcí se smísí Fehling I s Fehlingem II

Fehling I = vodný roztok CuSO_4

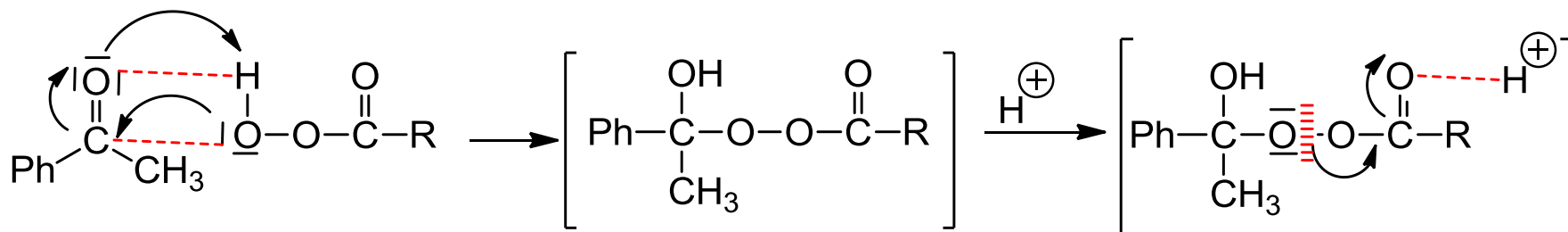
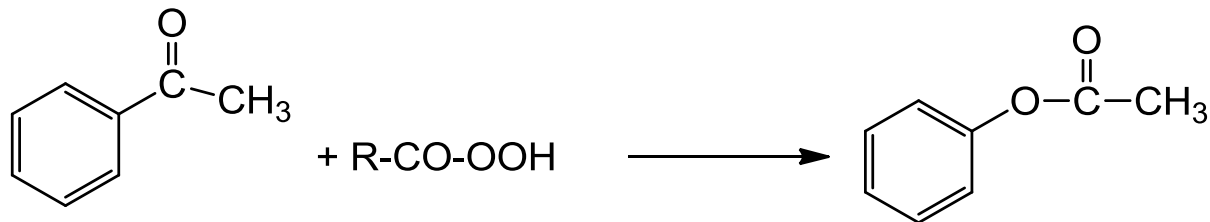
Fehling II = vodný roztok vinan sodno draselný + NaOH



Oxidace karbonylových sloučenin

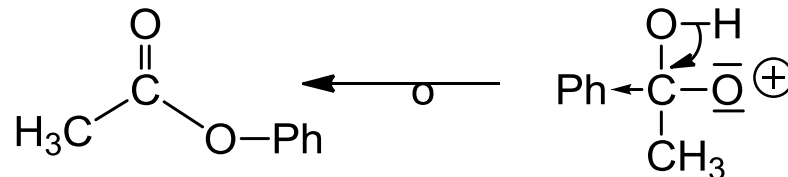
Baeyerova – Villigerova oxidace

jedná se o oxidaci aldehydů a ketonů peroxykyselinami na estery



Schopnost migrace je závislá na substituentech:

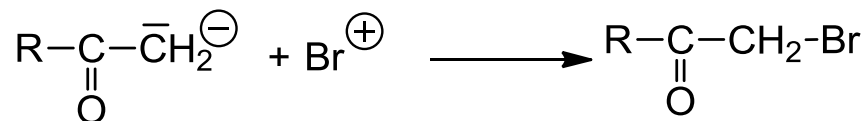
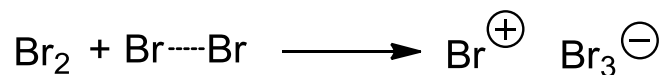
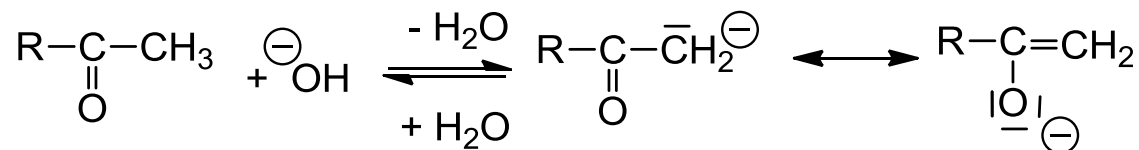
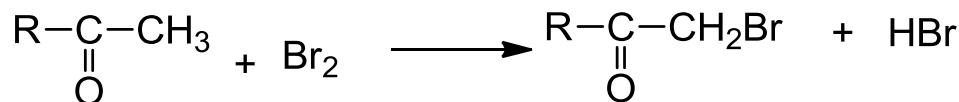
$H > Ph > t\text{-alkyl} > \text{sek.alkyl} > \text{prim.alkyl} > \text{methyl}$



Reakce na uhlíku v sousedství karbonylu

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

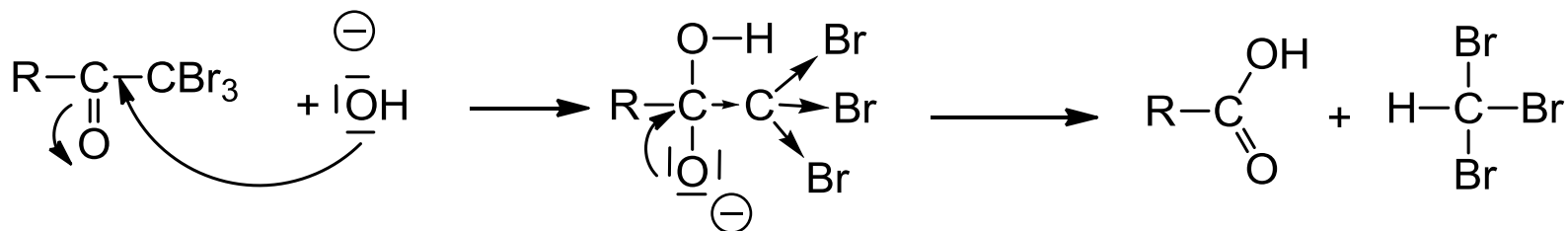
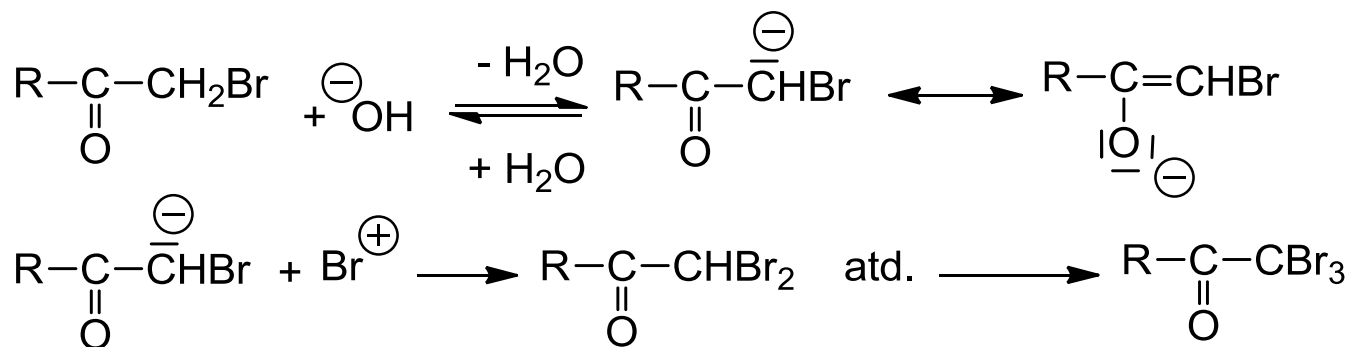
Halogenace v zásaditěm prostředí:



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



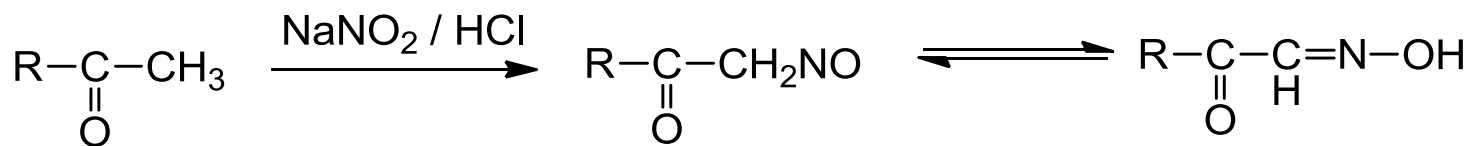
bromoform

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

Reakce na uhlíku v sousedství karbonylu

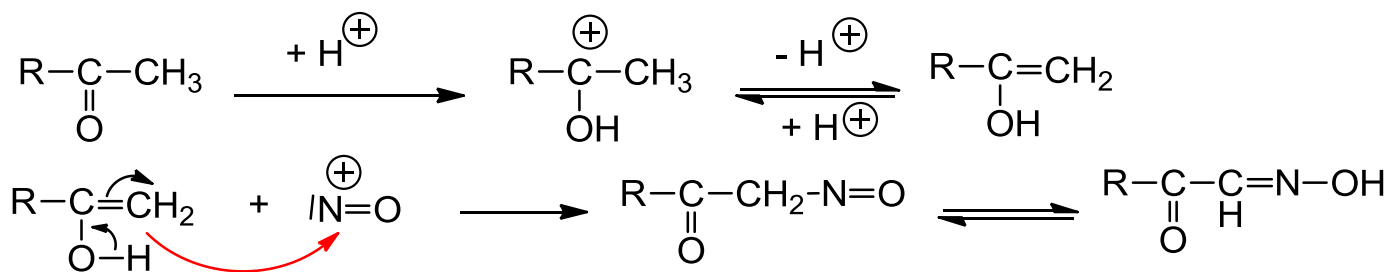
Nitrosace do α -polohy

působení dusitanu alkalického v kyselém prostředí

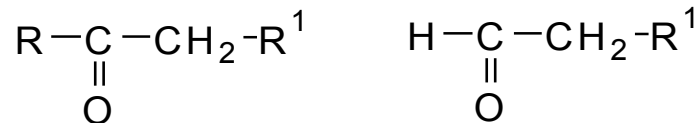


nitroso

oximo (isonitroso) tautomerie



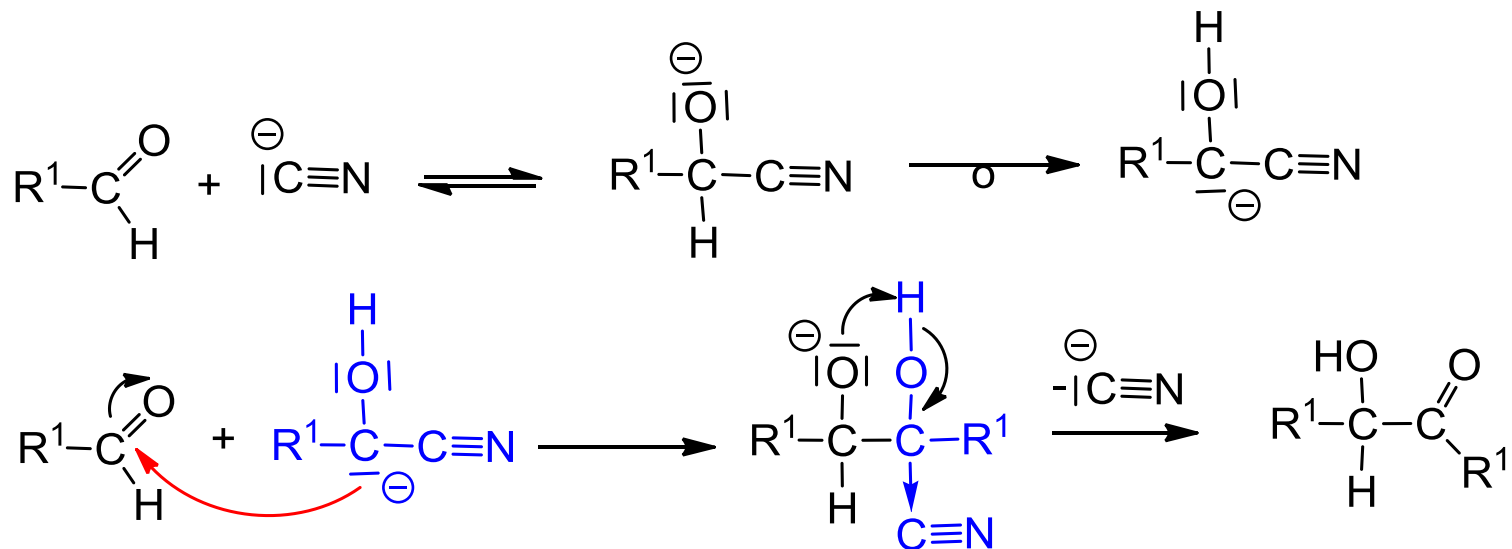
Pro reakce lze využít i aldehydy či ketony s delším zbytkem než methyl



Acyloinová kondenzace

reagují aldehydy bez α -vodíkových atomů (zejména aromatické)

při reakci vznikají acyloiny (α -hydroxyketony)

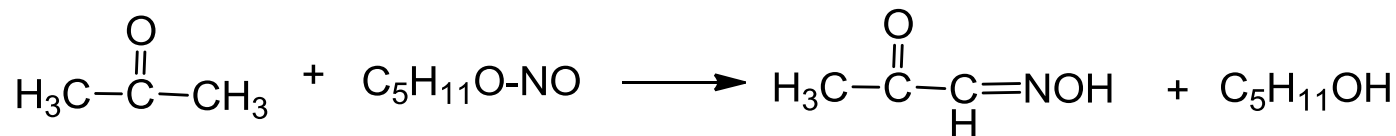
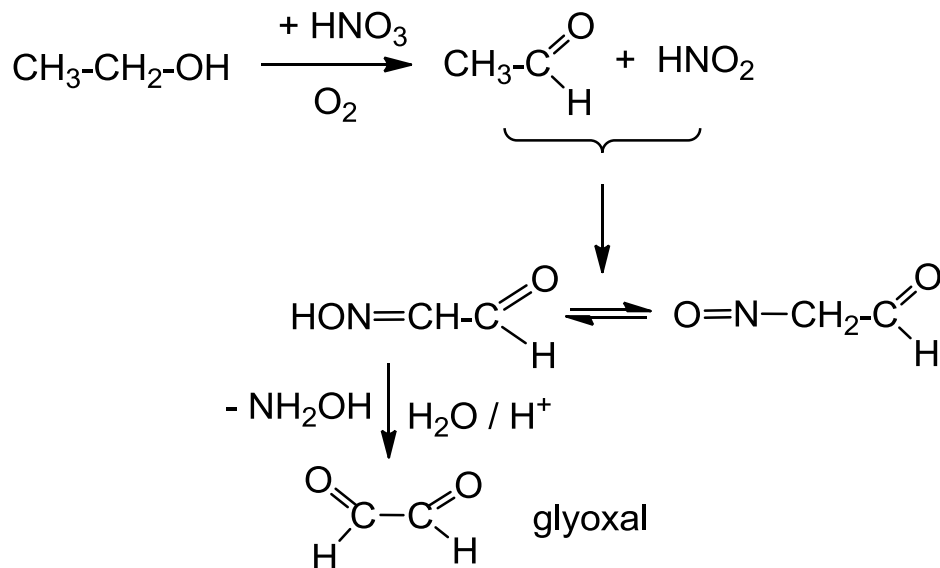


benzoinová kondenzace

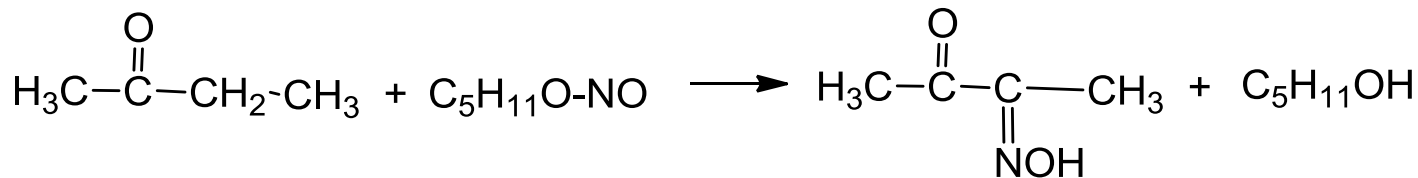
kyanidový anion jako katalyzátor

1,2-Dikarbonylové sloučeniny

dialdehydy



methylglyoxal



diacetyl

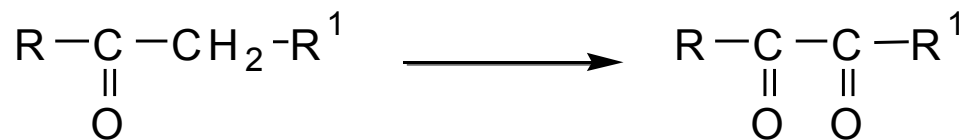
→ hydrolýza oximu poskytne oxoskupinu

1,2-Dikarbonylové sloučeniny

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

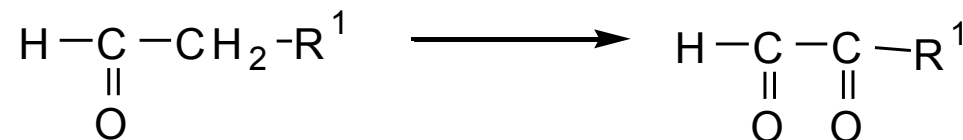
oxidačním činidlem je SeO_2

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

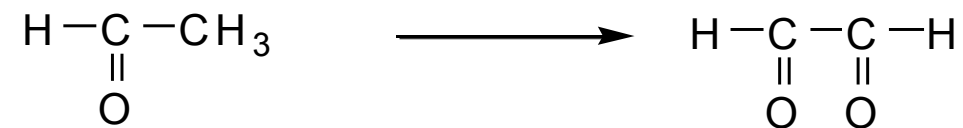


1,2-diketony

R, R¹ = Ph = benzil
= CH₃ = diacetyl



1,2-aldoketony



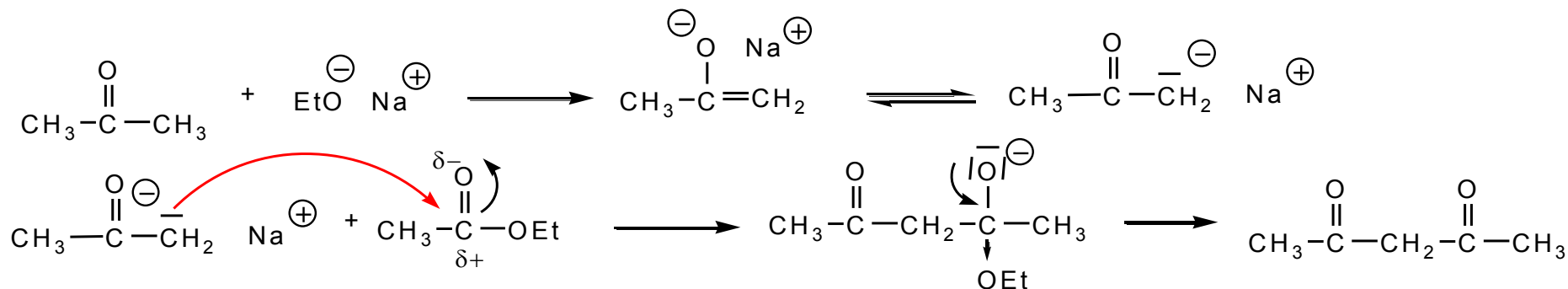
1,2-dialdehydy

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**

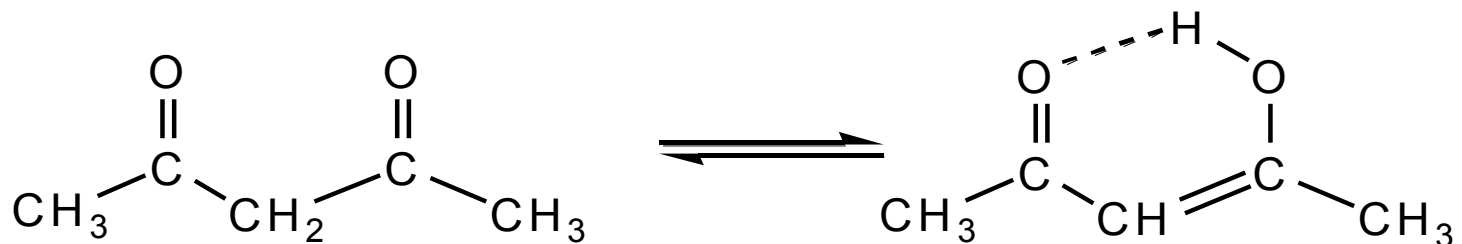
Reakcí aldehydů s estery vznikají **1,3-ketoaldehydy**

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

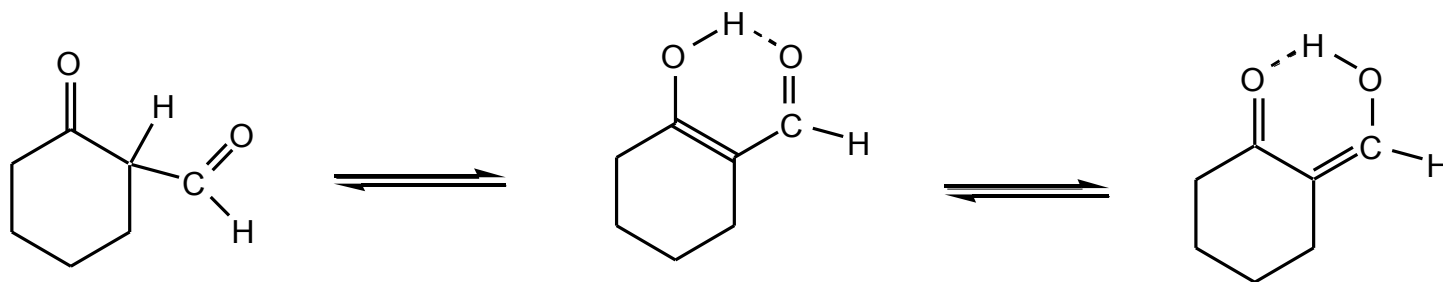
Katalyzátory reakcí jsou voleny podle kyselosti substrátů: alkoholáty alkalické, amid sodný nebo i samotný sodík

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.

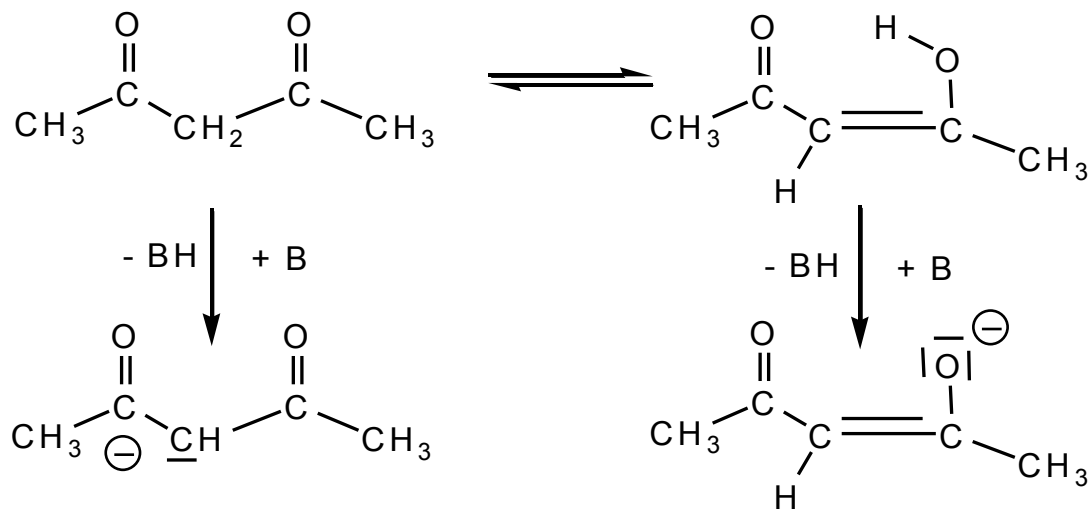


H ₂ O	84%	16%
Hexan	8%	92%

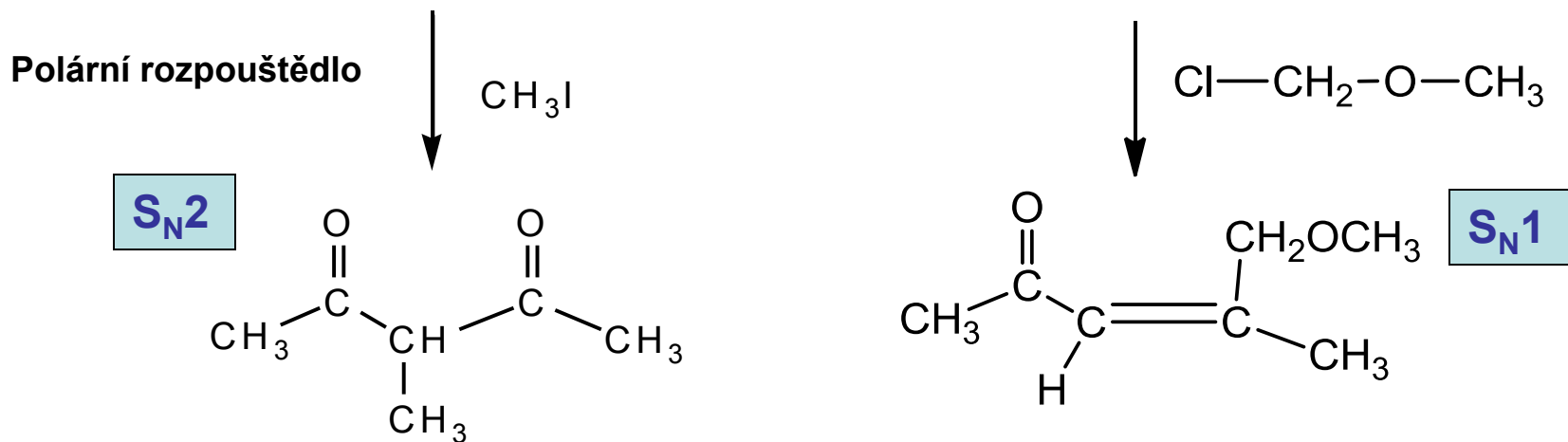


CCl ₄	0%	76%	24%
------------------	----	-----	-----

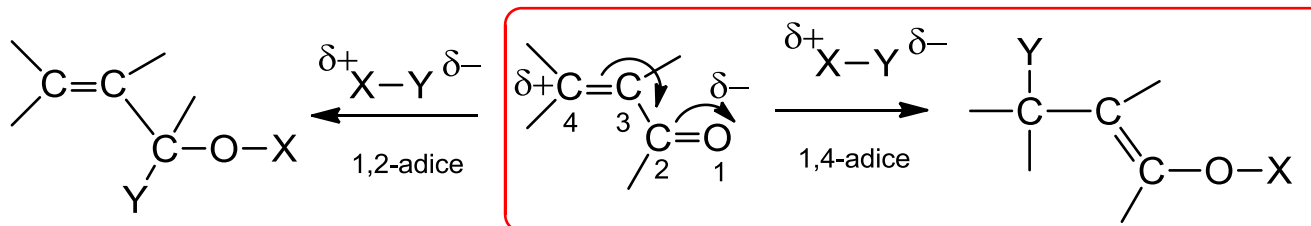
1,3-diketony a 1,3-dioxosloučeniny



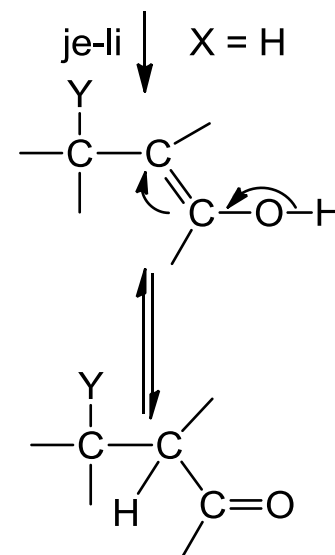
1,3-dioxosloučeniny mohou vytvářet působením bází ambidentní anionty. Ty reagují s činidlem podle jeho typu, při zachování Kornblumova pravidla.



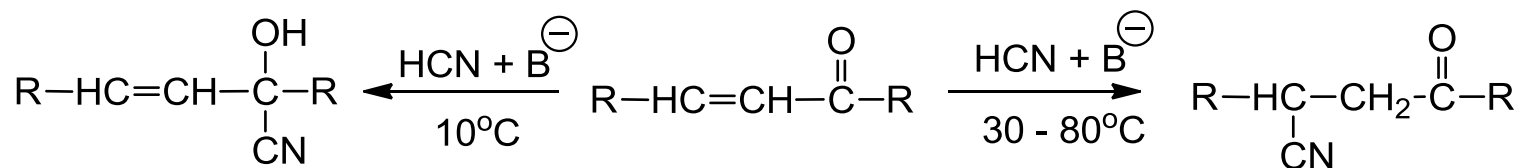
Konjugované adice na α,β -nenасыcené karbonylové sloučeniny



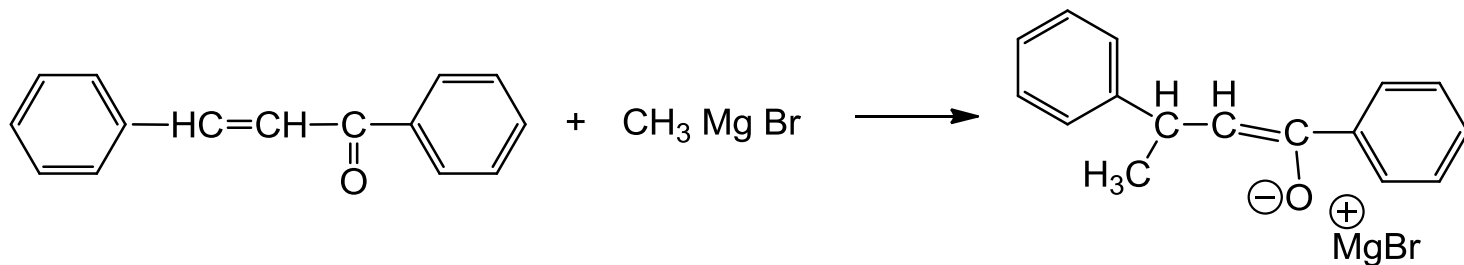
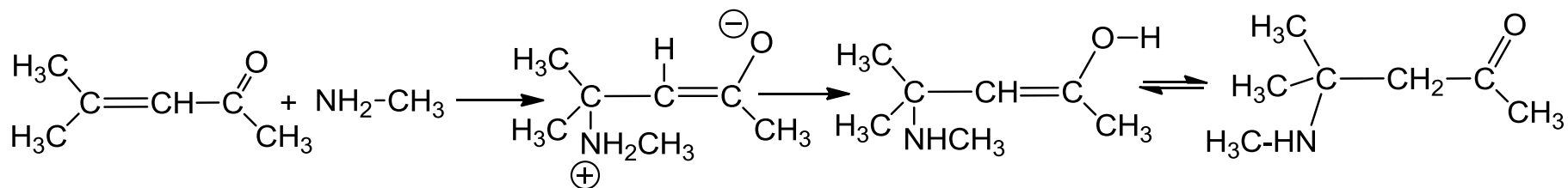
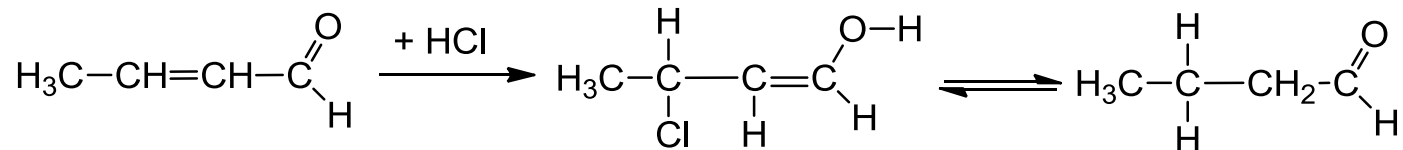
Reakce probíhají na systémech, kde karbonyl je součástí skupiny $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOR}$, CONH_2 nebo kde je místo něj $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SOR}$ nebo SO_2R



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



Konjugované adice na α,β -nenасыcené karbonylové sloučeniny

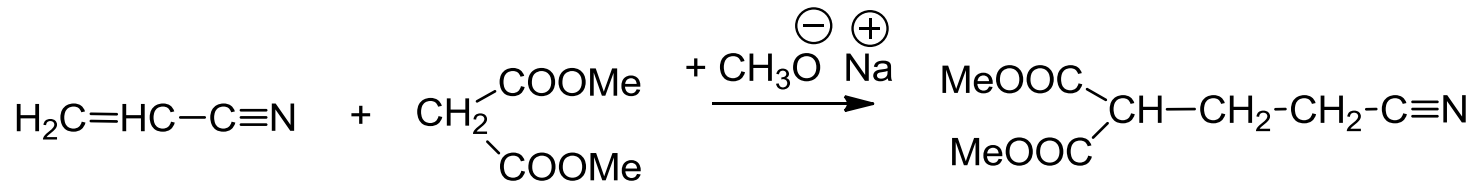
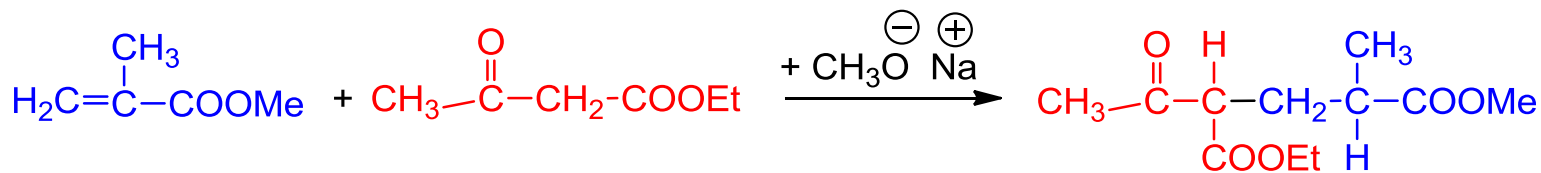
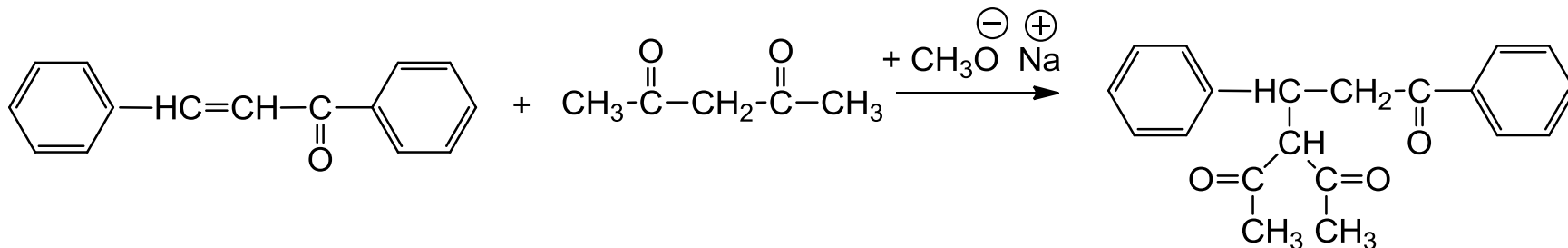


Konjugované adice na α,β -nenasyčené karbonylové sloučeniny

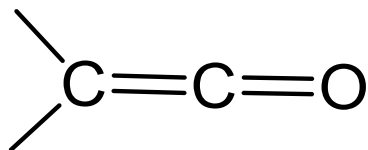
Michaelova adice

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

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

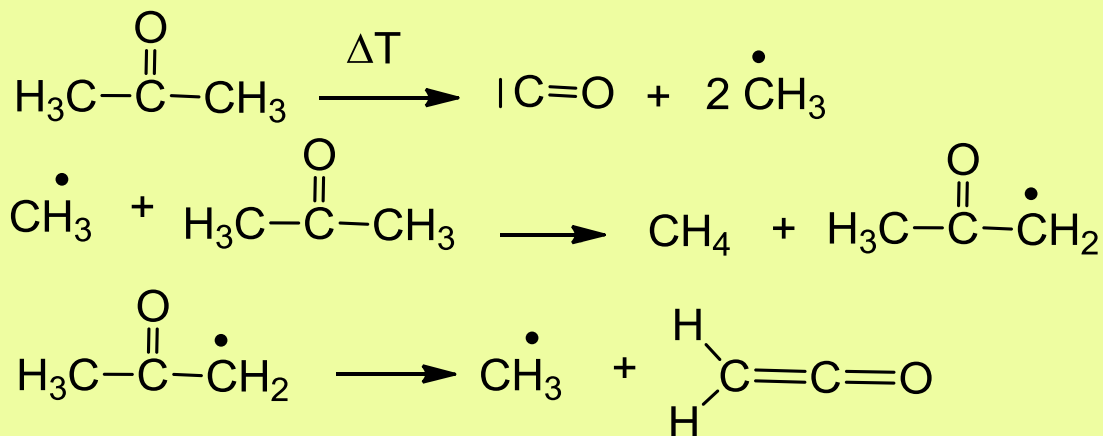


Keteny

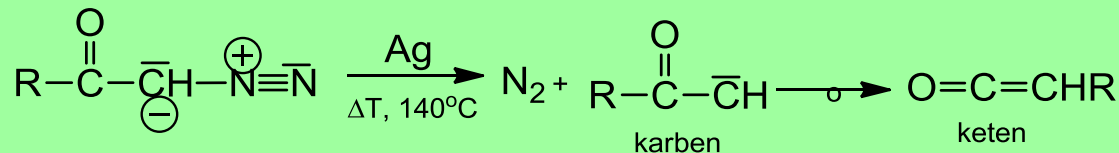
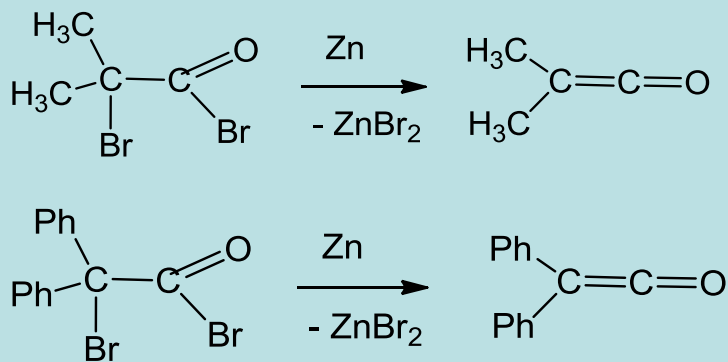


velmi reaktivní karbonylové sloučeniny
(reaktivnější než aldehydy a ketony)

Příprava:



„ketenová lampa“



Keteny

