

# Лекция 6

## Карбоновые кислоты и их производные - 4

Будь же настойчив и тверд

Цель от тебя не уйдет.

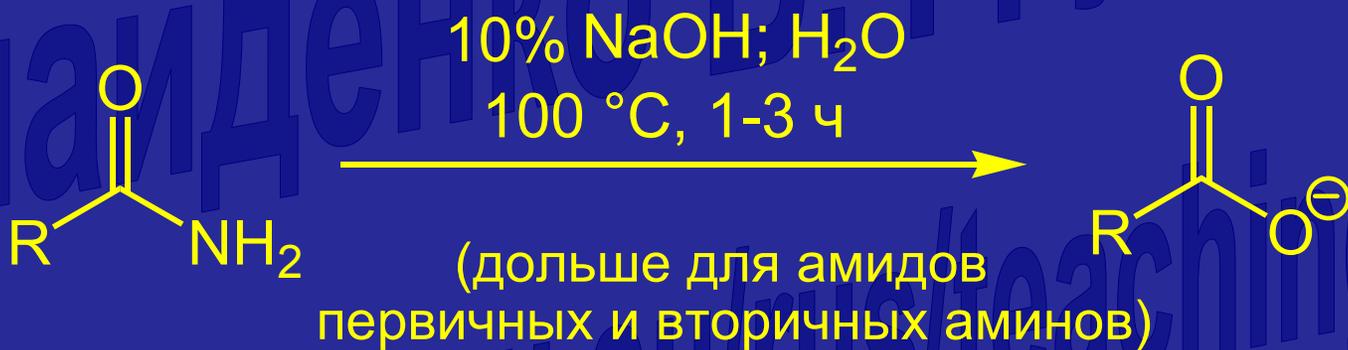
Овидий

♦ сложноэфирная конденсация. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе. Кето-енольная таутомерия эфиров 1,3-кетокислот и 1,3-дикетонов, амбидентный характер енолят-иона.

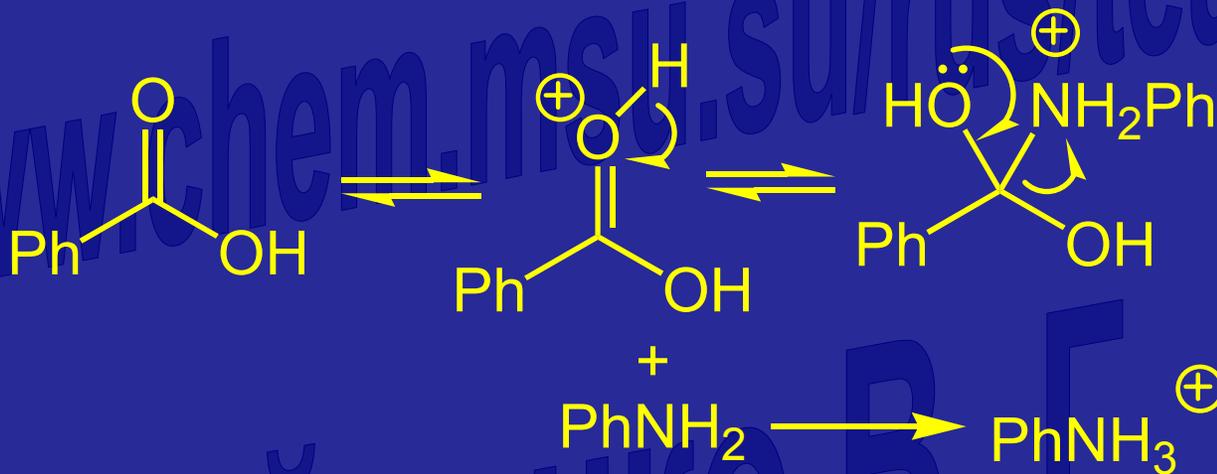
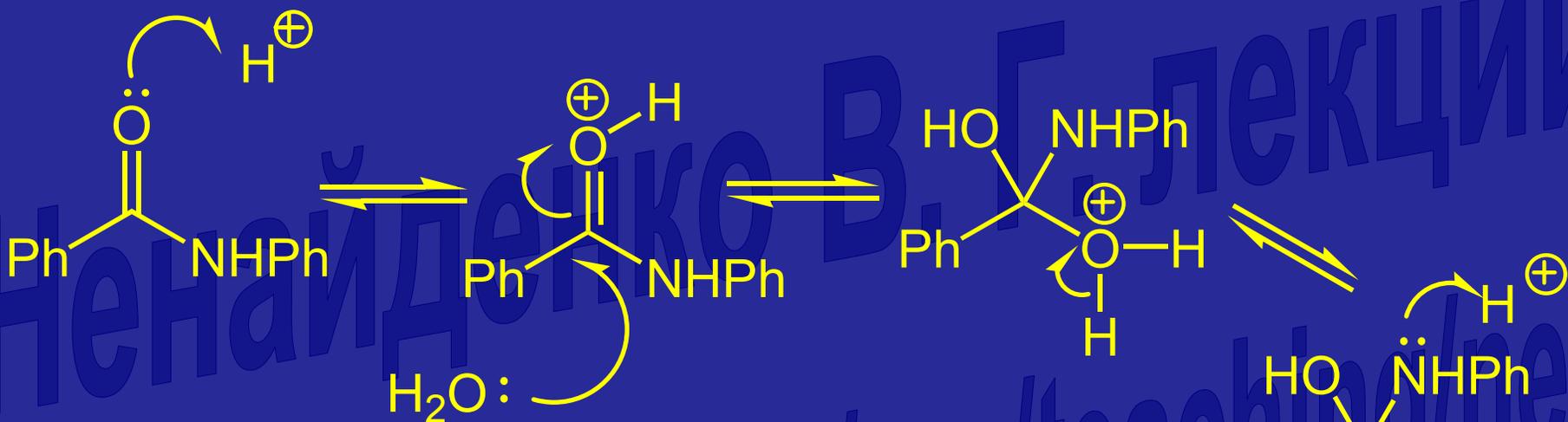
♦ Амиды. Строение карбамоильной группы. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, перегруппировка оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки А. Гофмана, Т. Курциуса, Лоссена, реакция Шмидта, Реакция Вильгельродта. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой.

Амиды гидролизуются в кислых или основных условиях

## Основной гидролиз



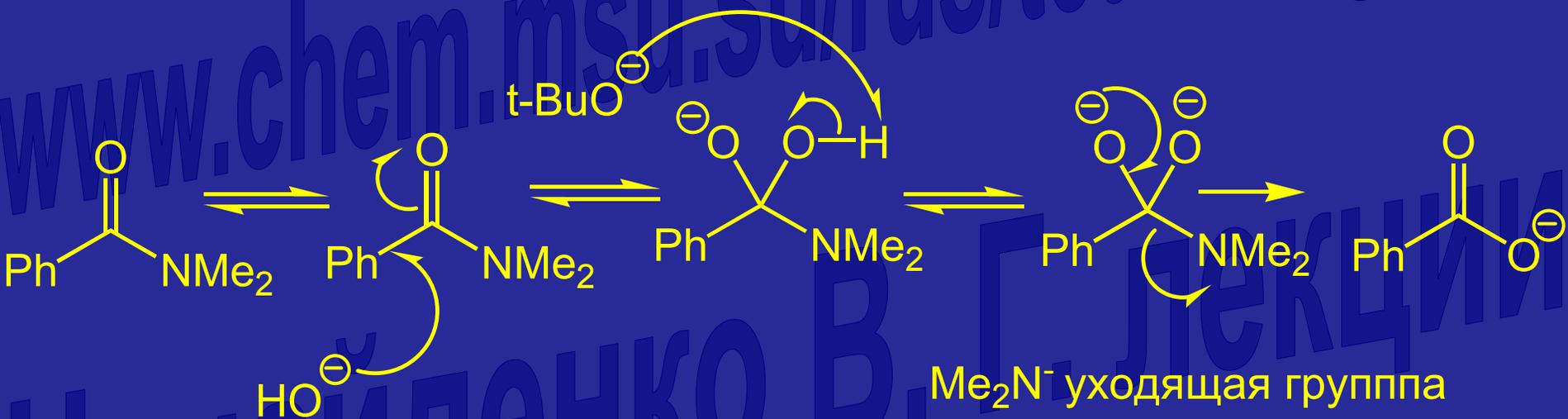
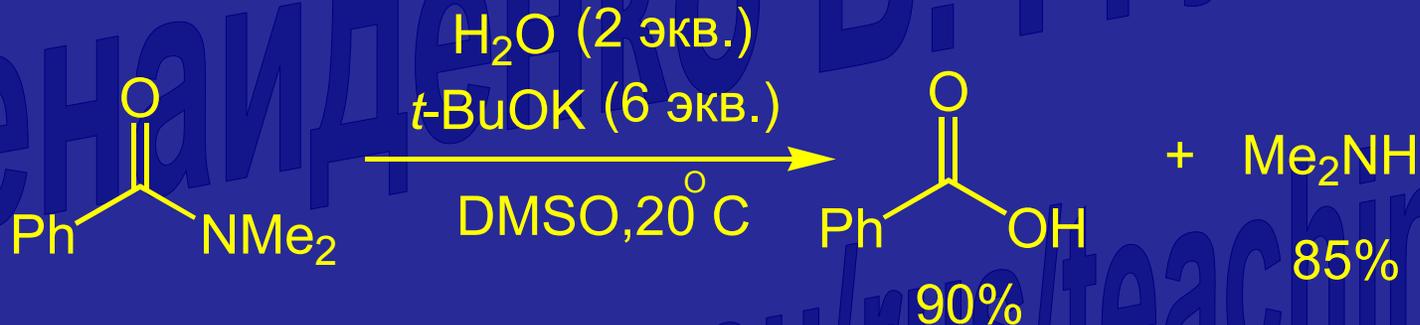
движущая сила: необратимое образование карбоксилата



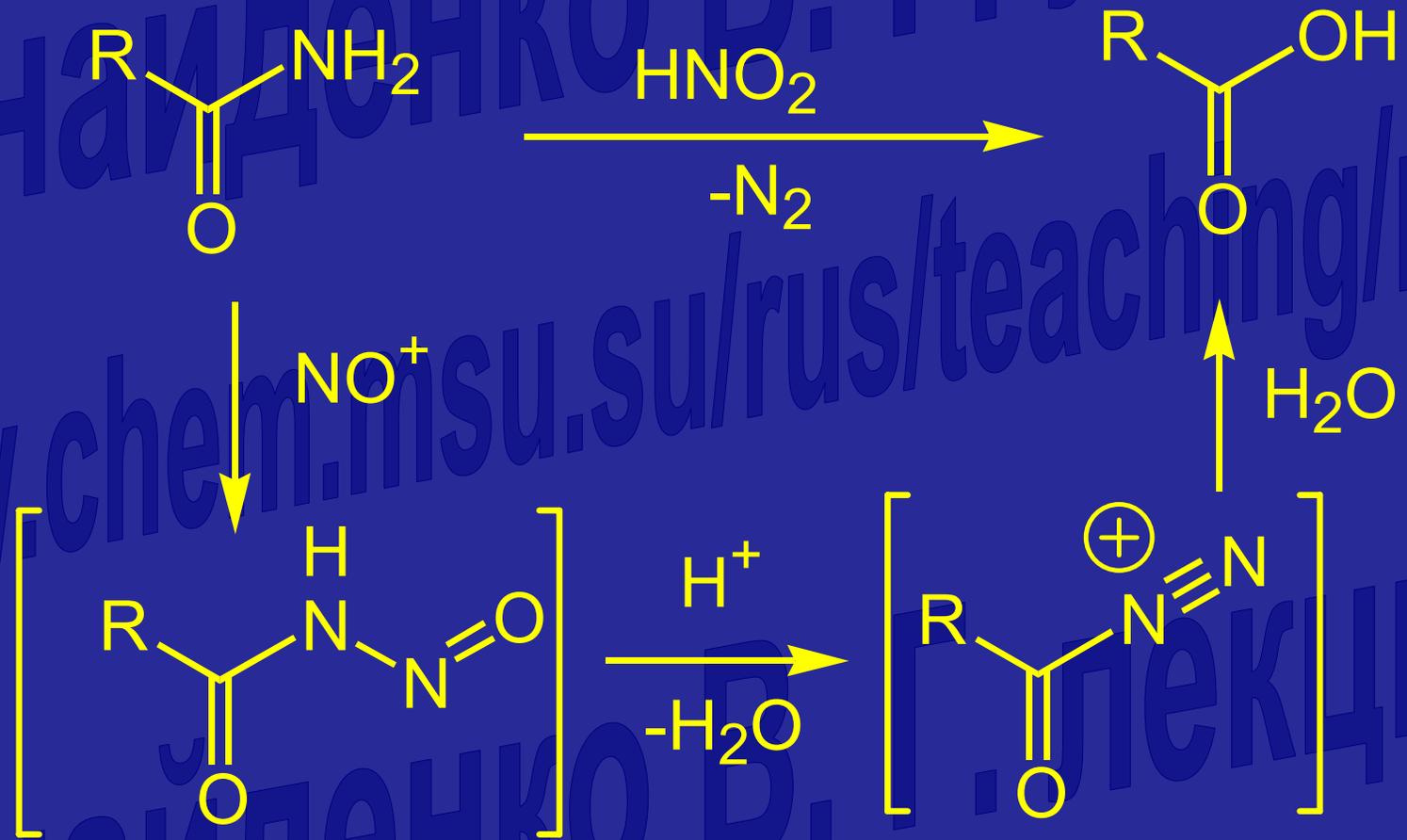
протонирование амина предотвращает обратную реакцию

гидролиз в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. даёт 70 % выход кислоты

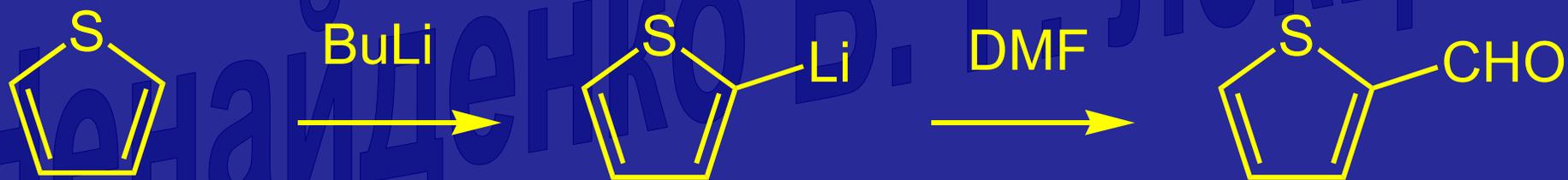
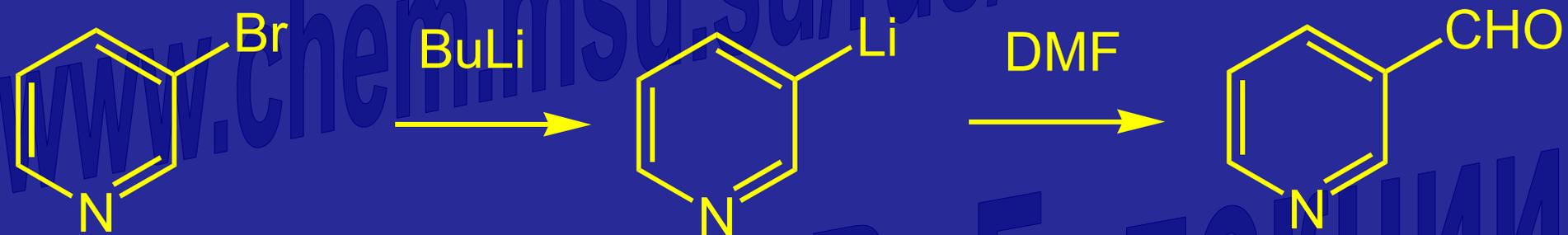
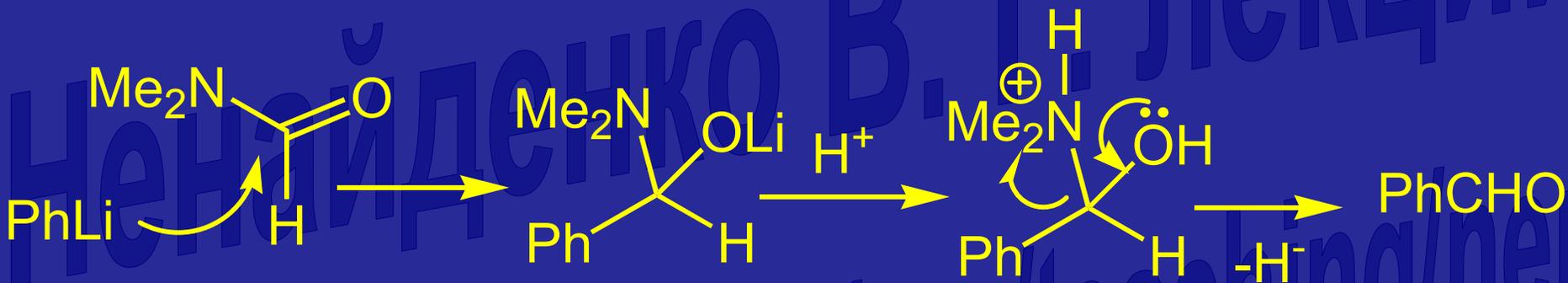
# Гидролиз амидов с *t*-BuOK



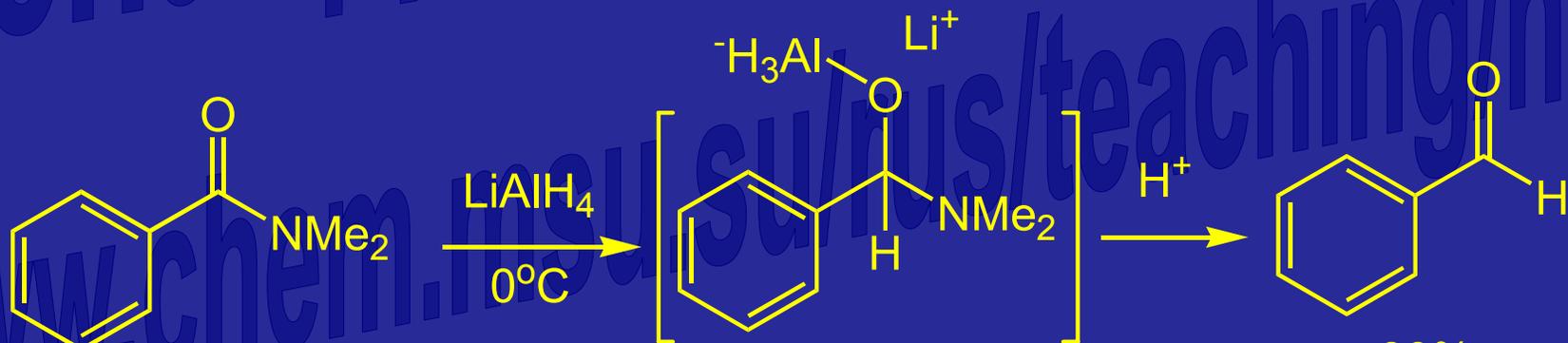
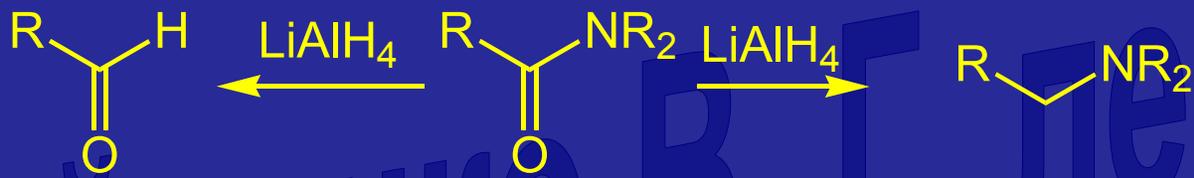
Первичные амиды можно гидролизовать диазотированием



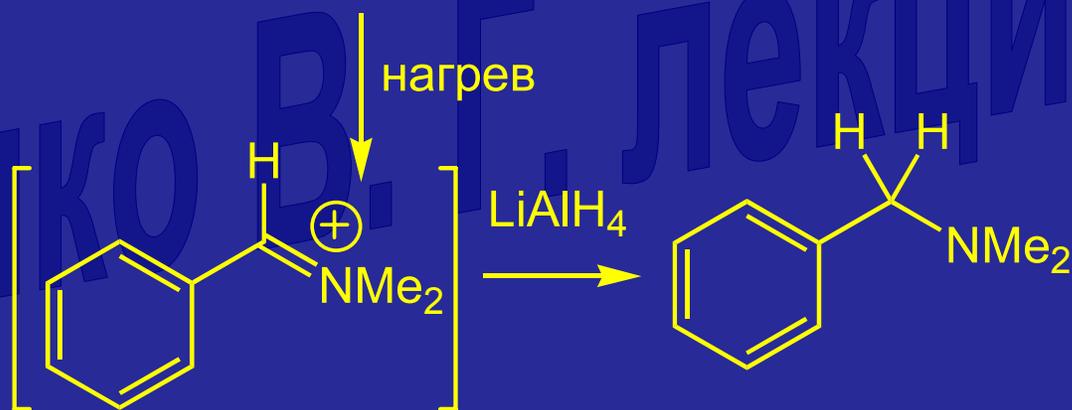
# Реакция с литийорганическими соединениями

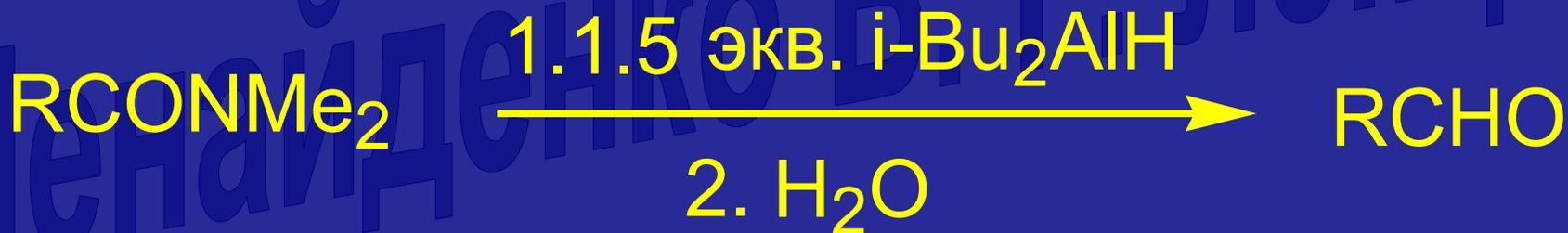
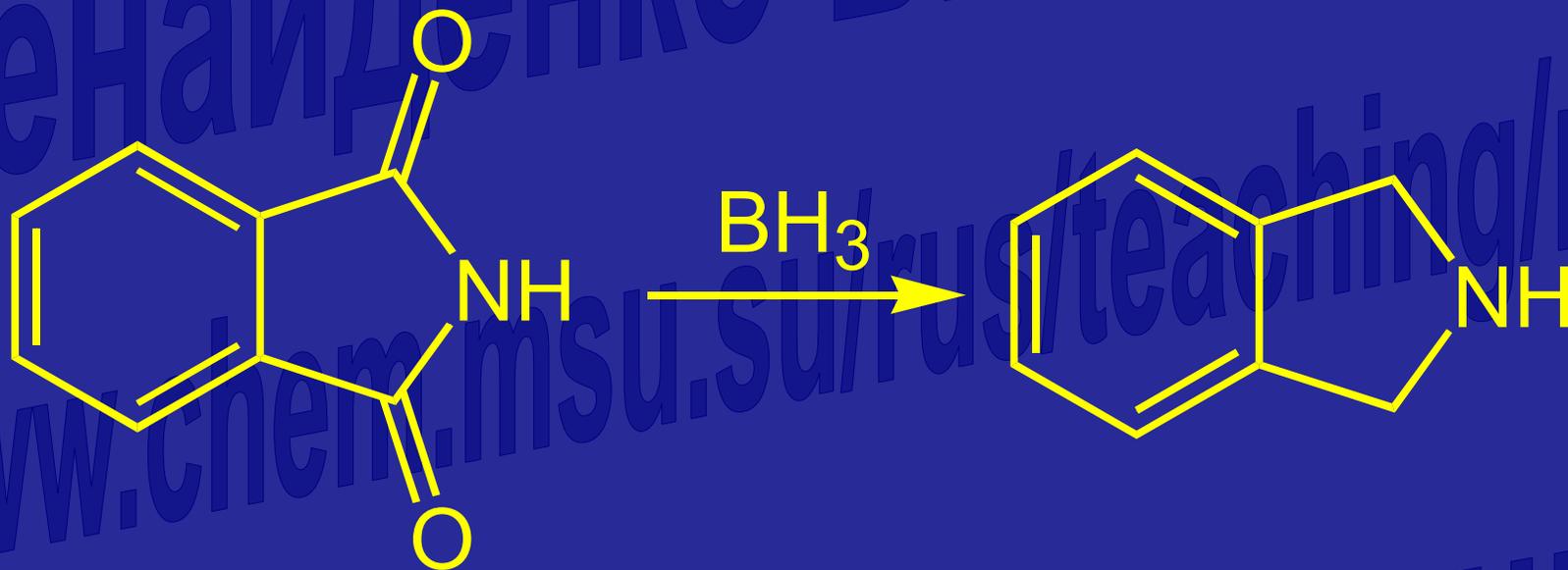
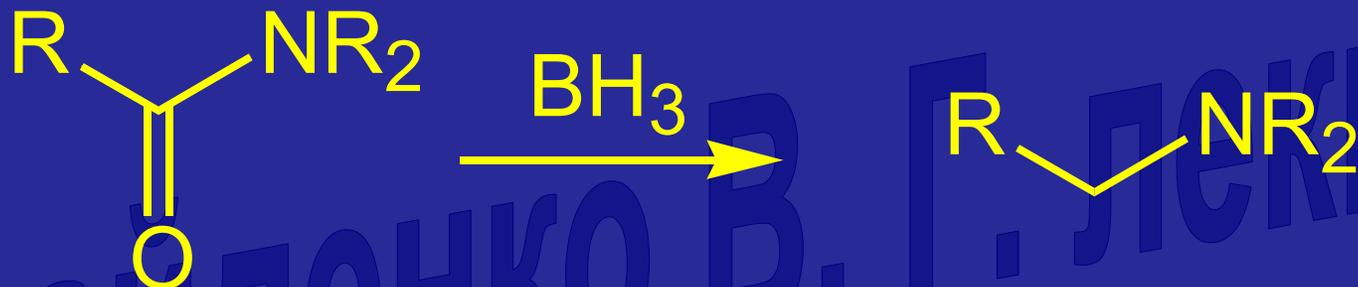


# Амиды можно восстанавливать до аминов или альдегидов

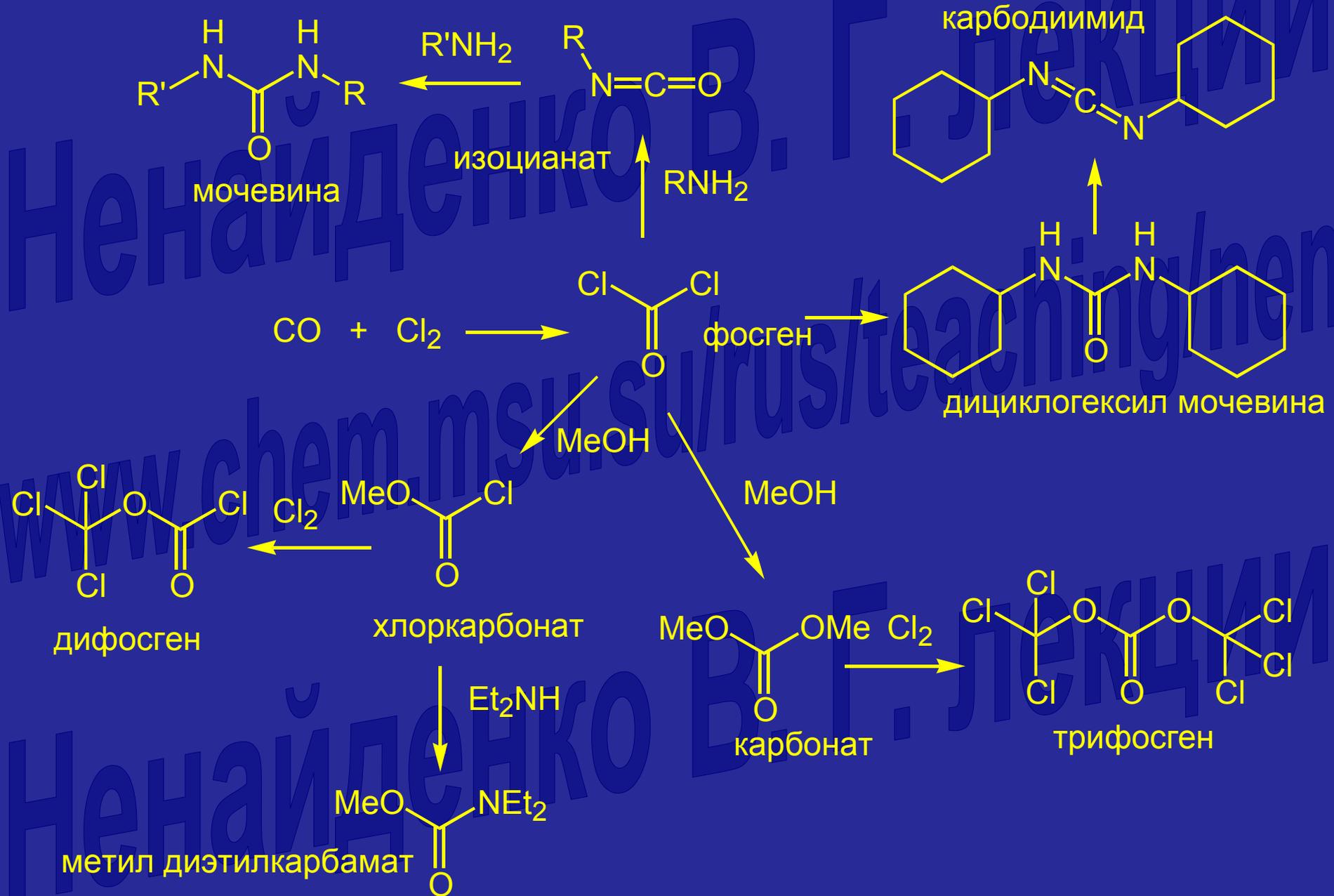


тетраэдрический интермедиат  
стабилен при низкой температуре





# Производные угольной кислоты



# Нитрилы

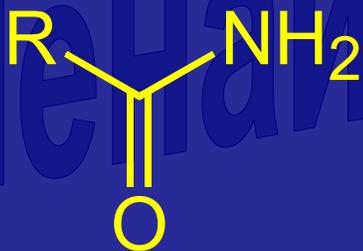
◆ CN

◆ ИК 2200-2250  $\text{cm}^{-1}$

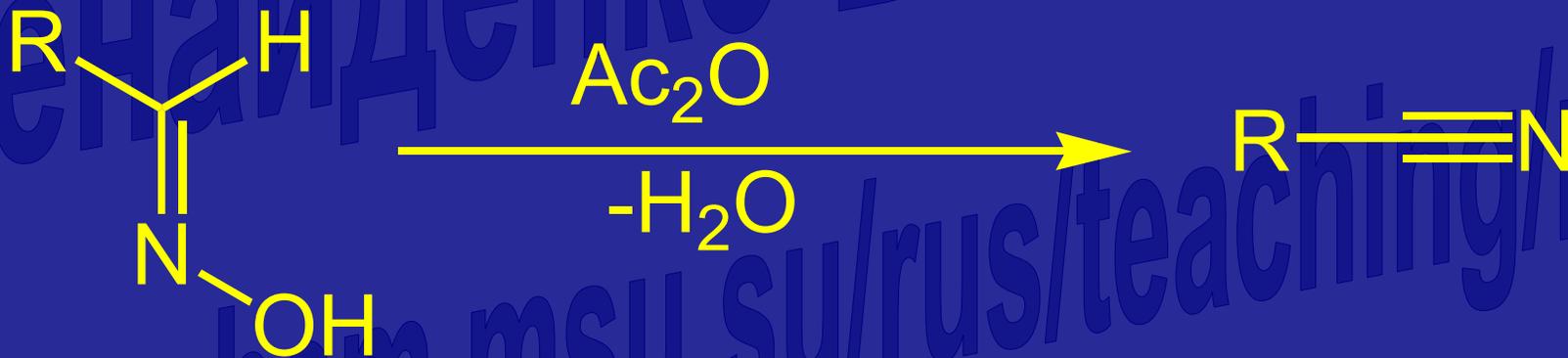
◆  $^{13}\text{C}$  110-120 ppm

# Синтез нитрилов

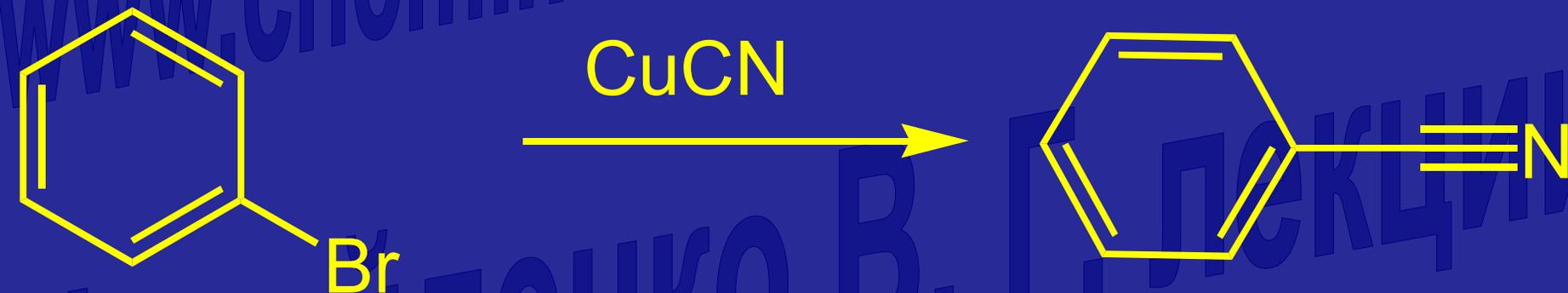
Отщепление воды от первичных амидов



# Отщепление воды от альдоксимов

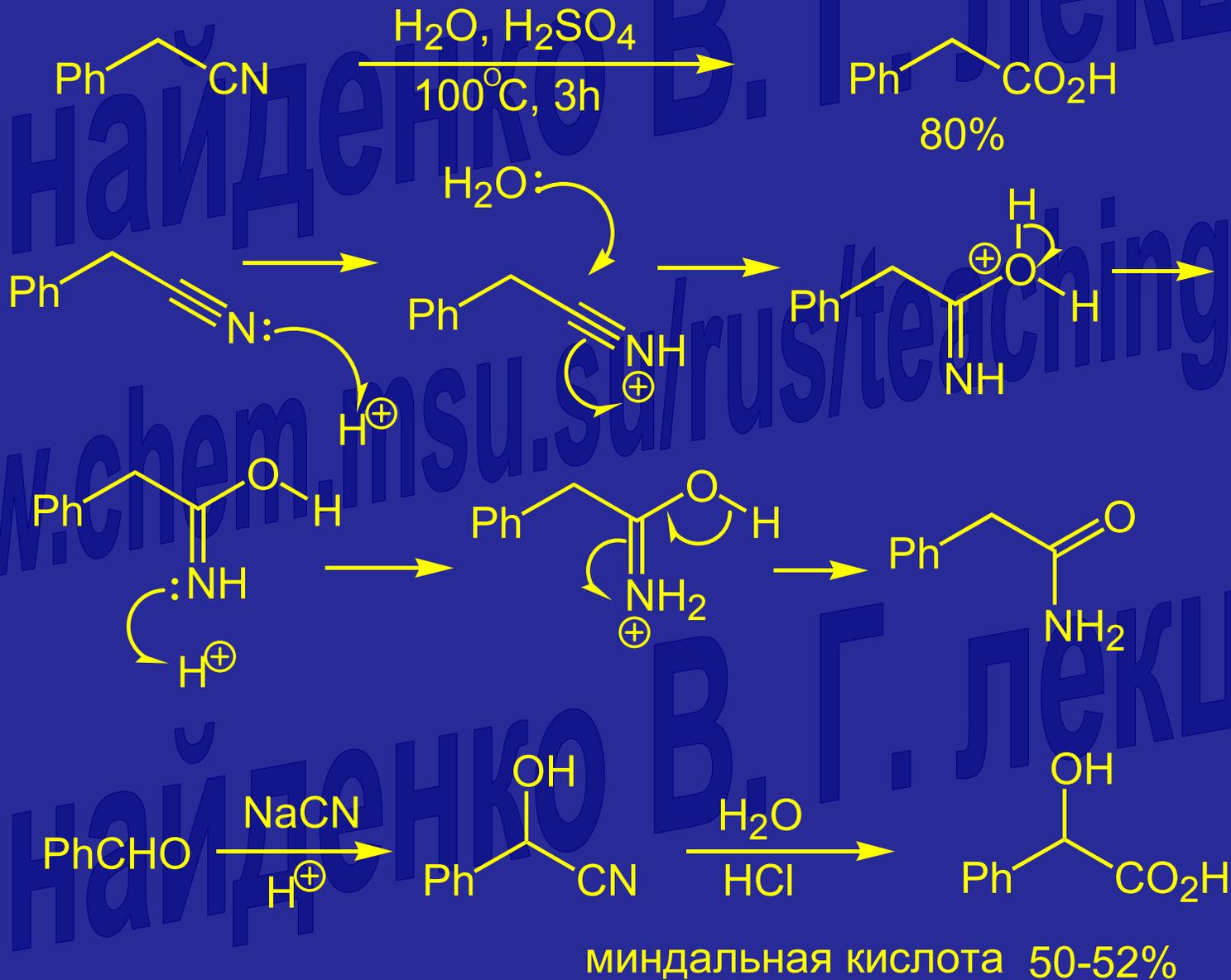


# Нуклеофильное замещение галогенидов (сульфонатов)

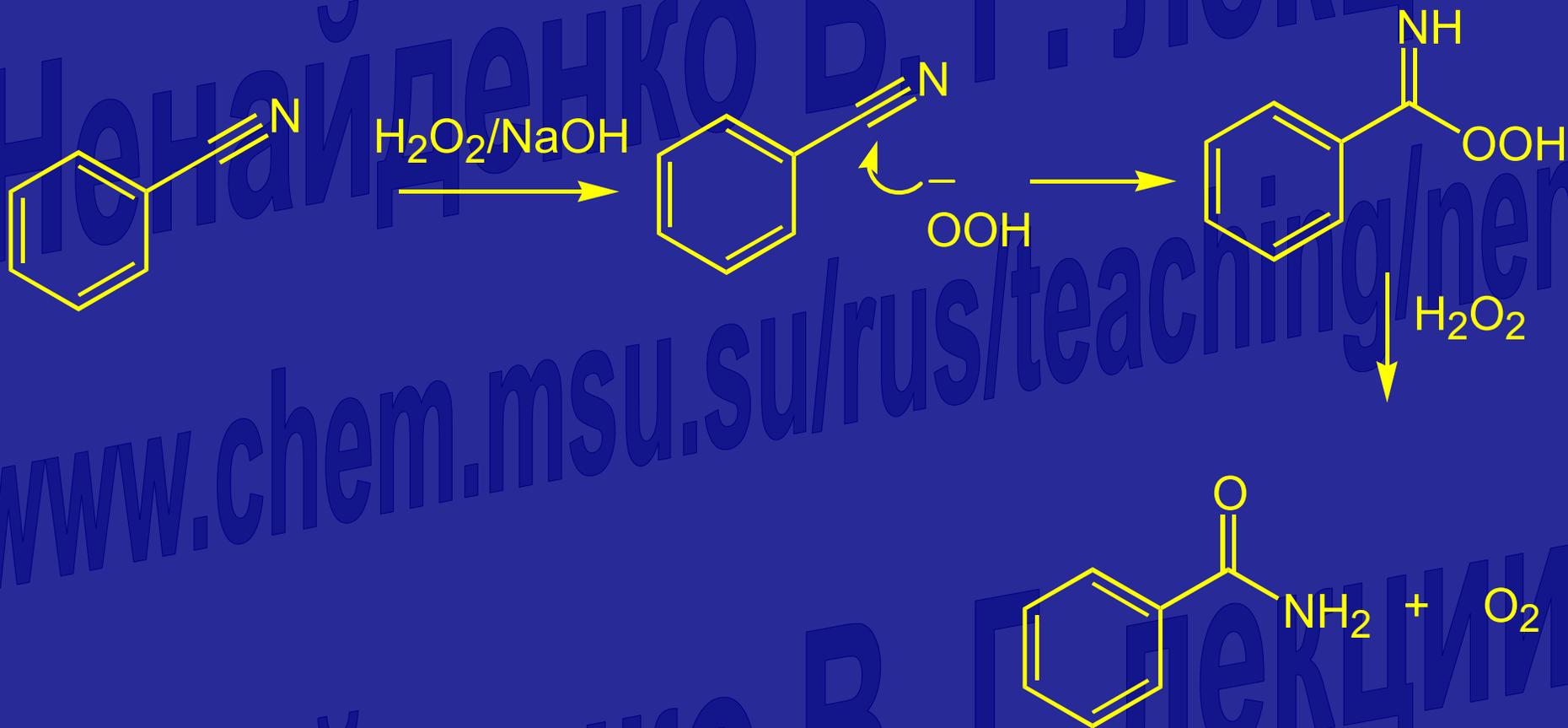


# Свойства нитрилов

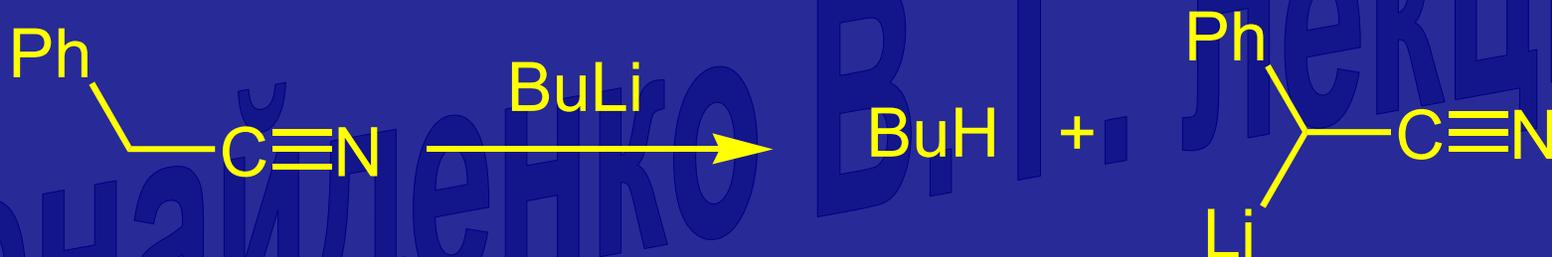
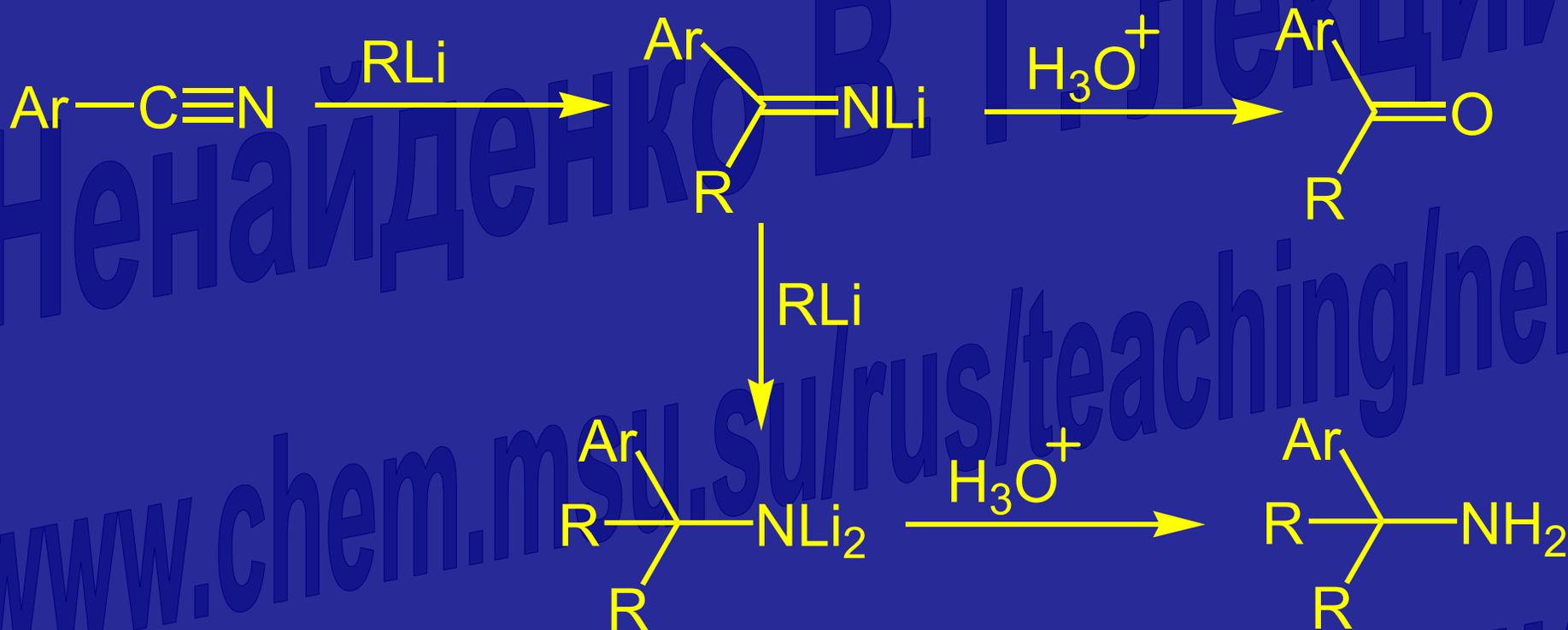
## Кислый гидролиз (получение амидов и кислот)



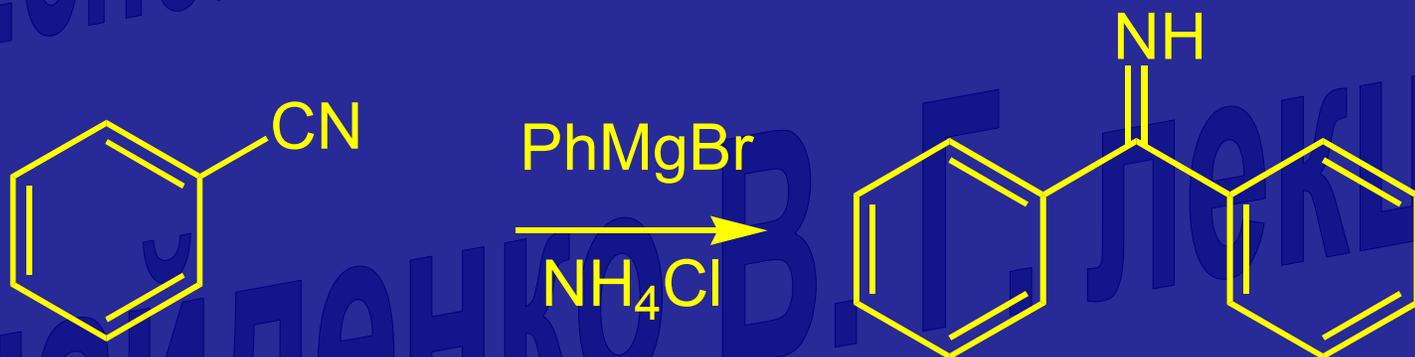
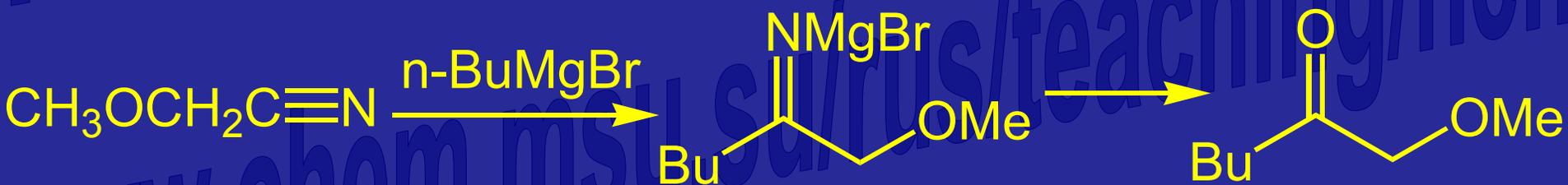
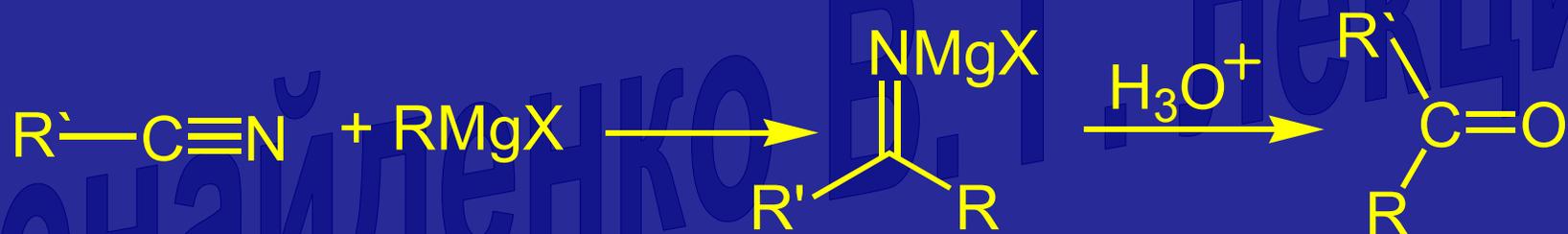
# Гидролиз щелочной перекисью водорода



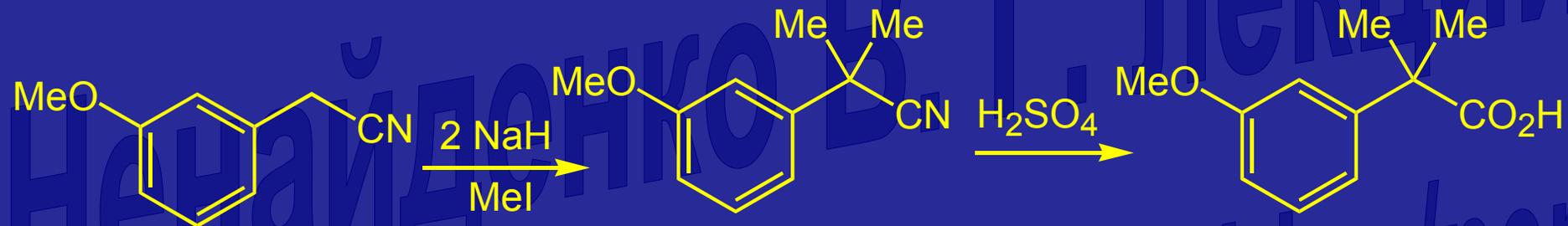
# Взаимодействие с литийорганическими соединениями



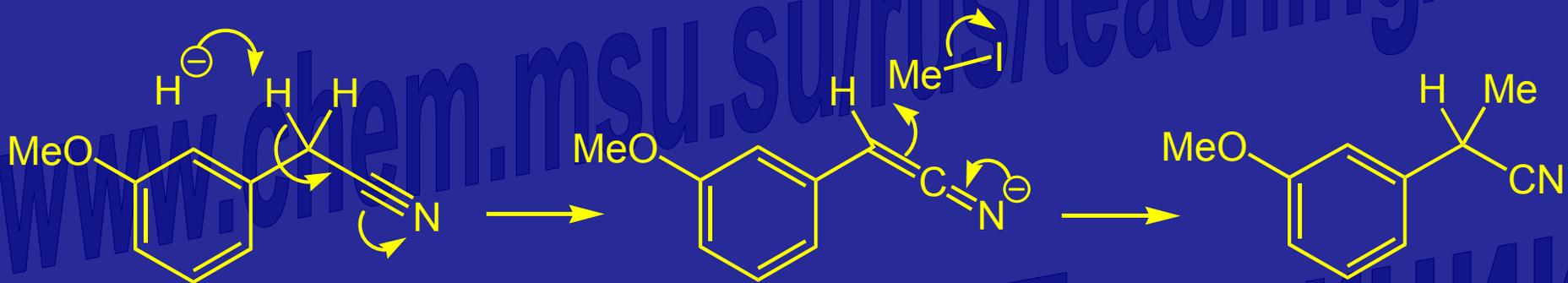
Побочная реакция - депротонирование



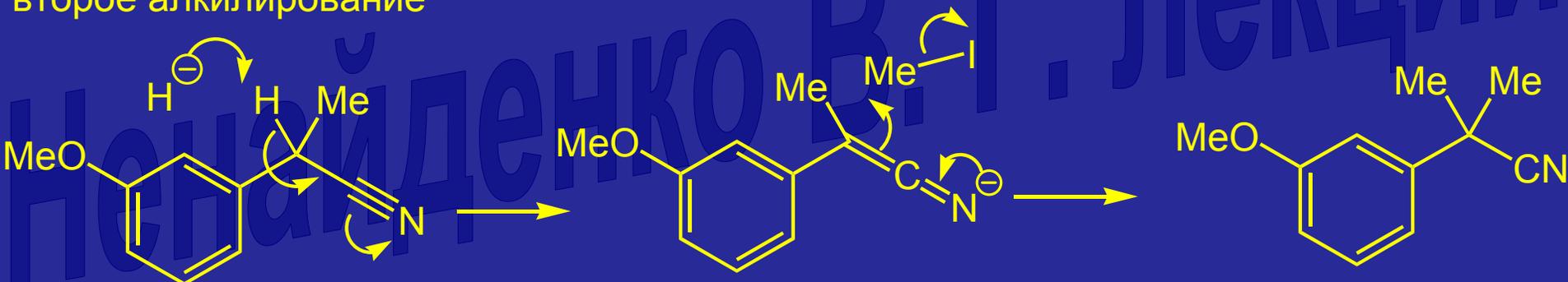
# $\alpha$ -Алкилирование нитрилов

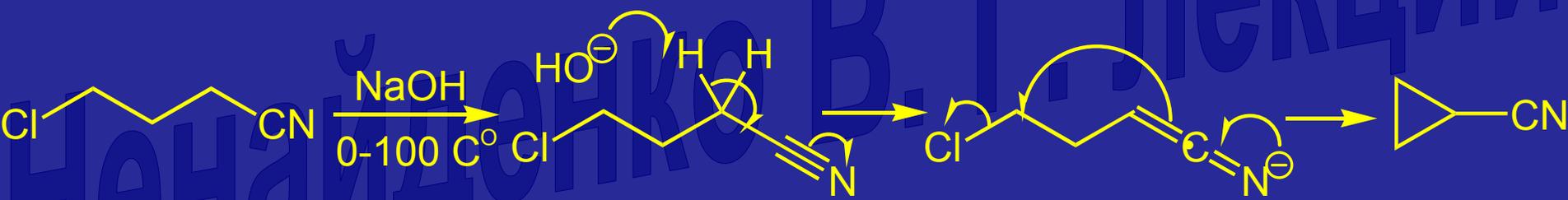
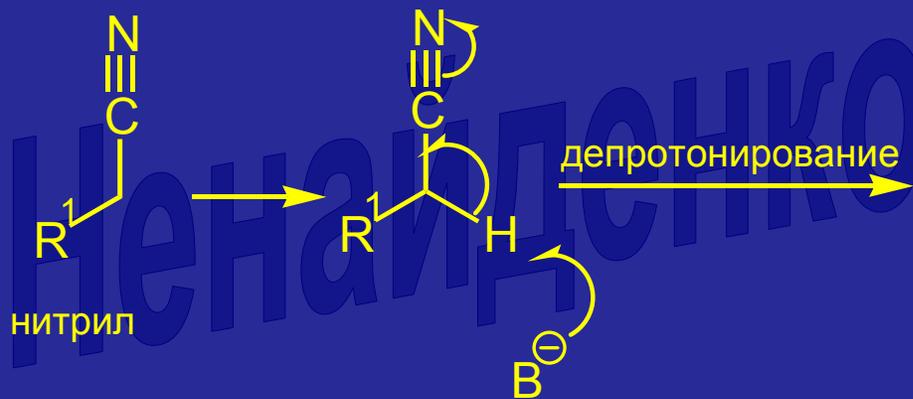


первое алкилирование

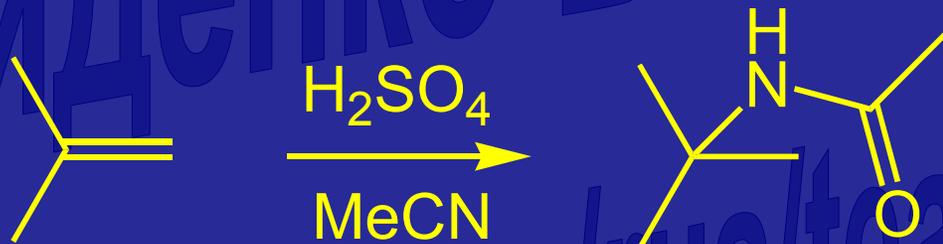


второе алкилирование





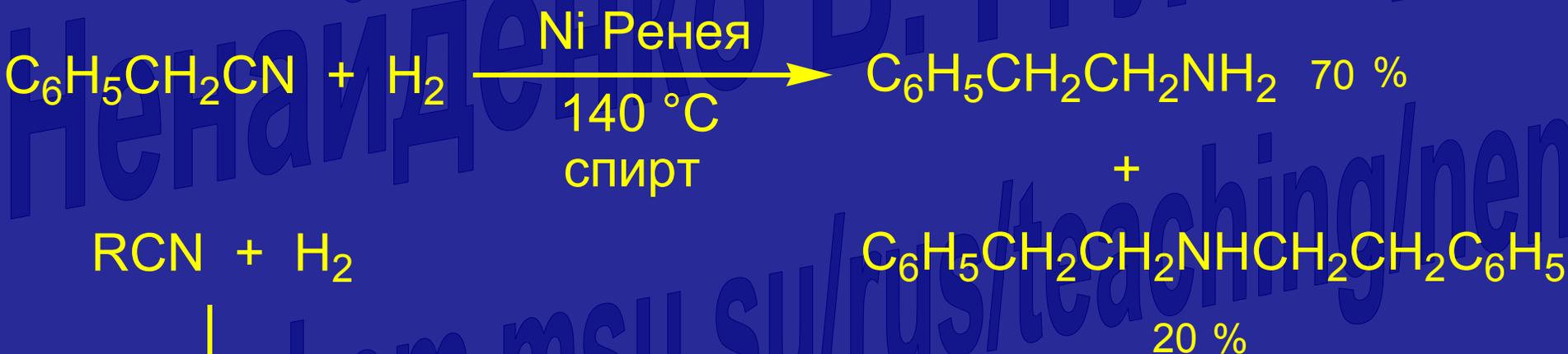
# Реакция Риттера – алкилирование нитрилов по азоту



# Восстановление нитрилов



# Каталитическое гидрирование нитрилов

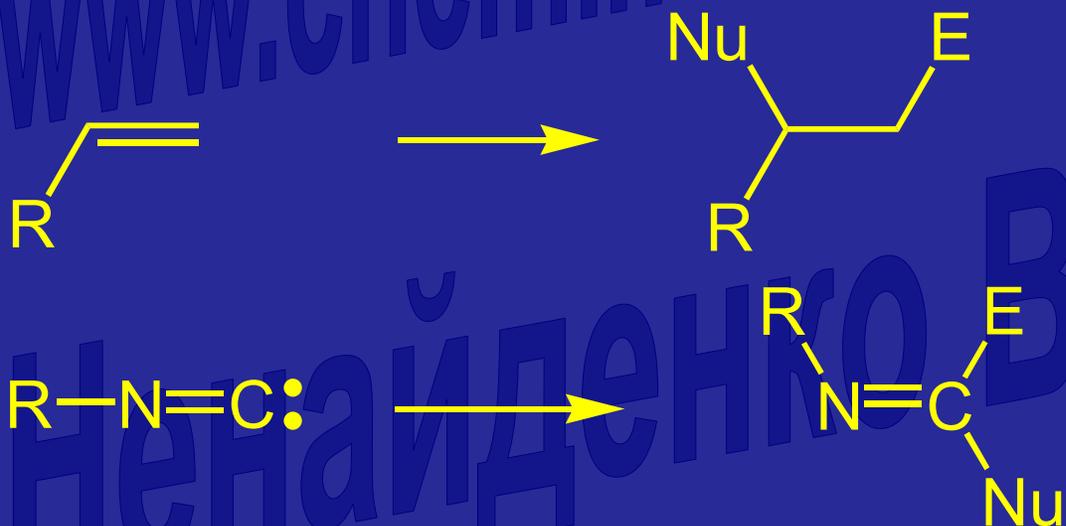




# Изонитрилы (изоцианиды) - устойчивые карбены

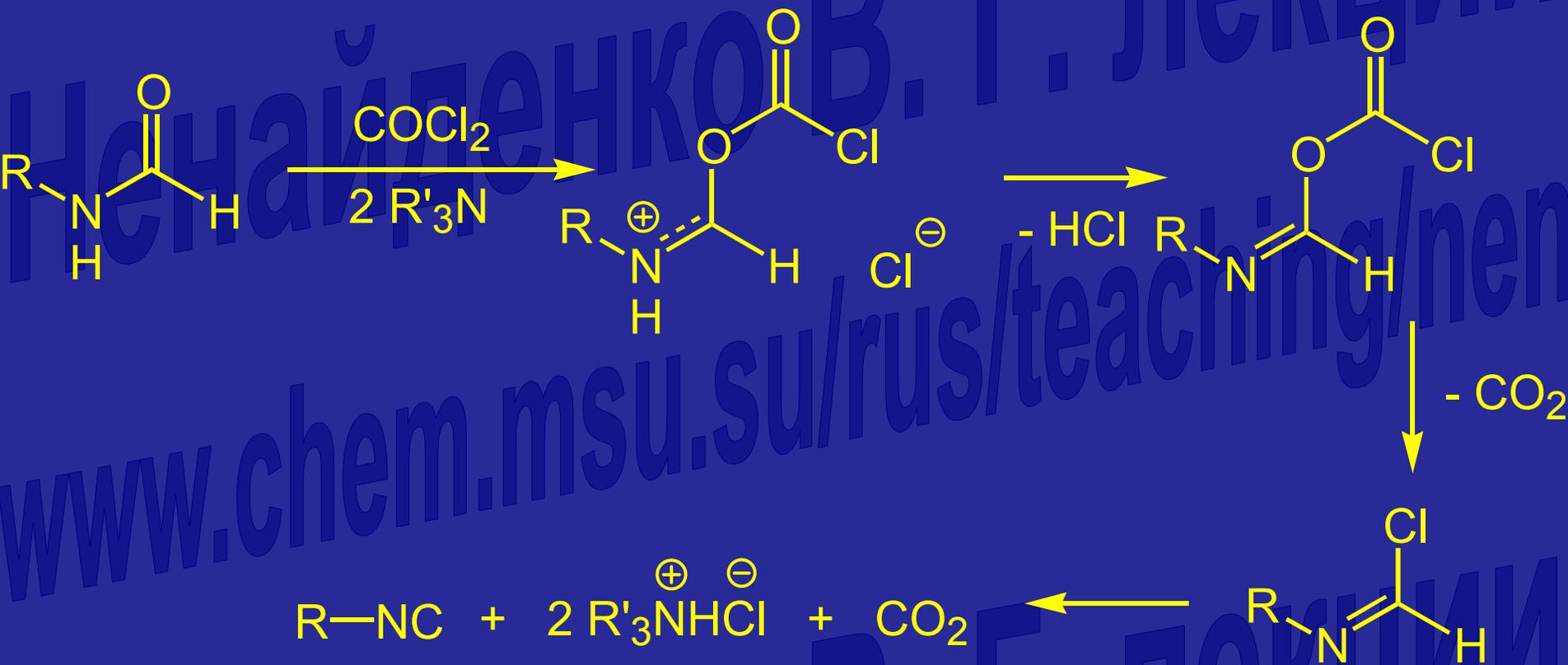


ИК 2100- 2200  $\text{cm}^{-1}$   $^{13}\text{C}$  150-160 ppm



для алкенов характерно  
1,2 -присоединение;  
для изоцианидов  
характерно  
1,1 - присоединение

# Синтез изонитрилов: отщепление воды от формамидов

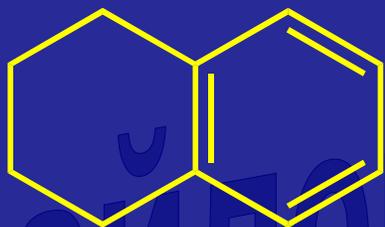




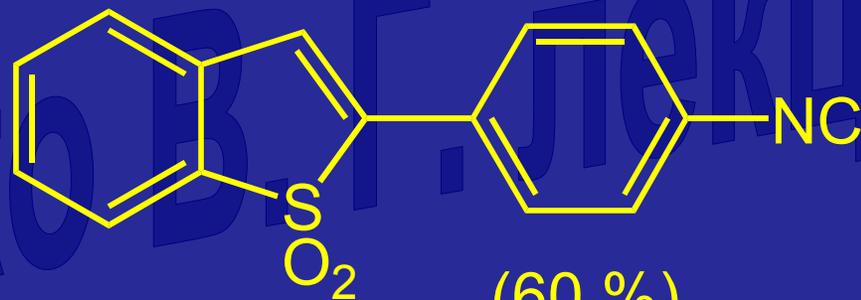
(77 %)



(71 %)



(93 %)

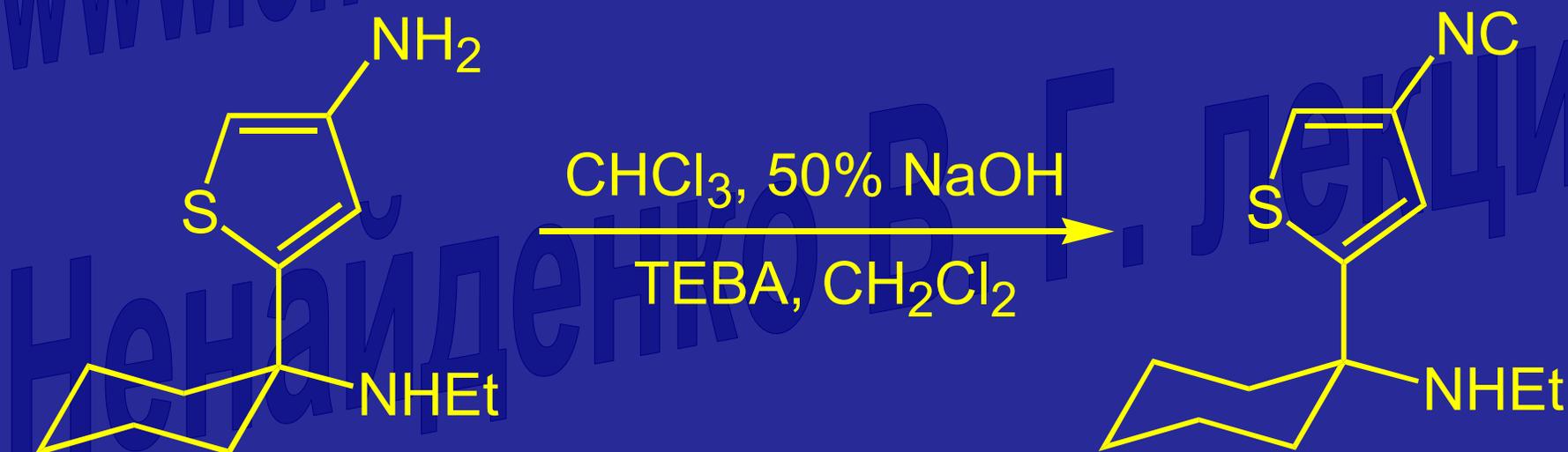
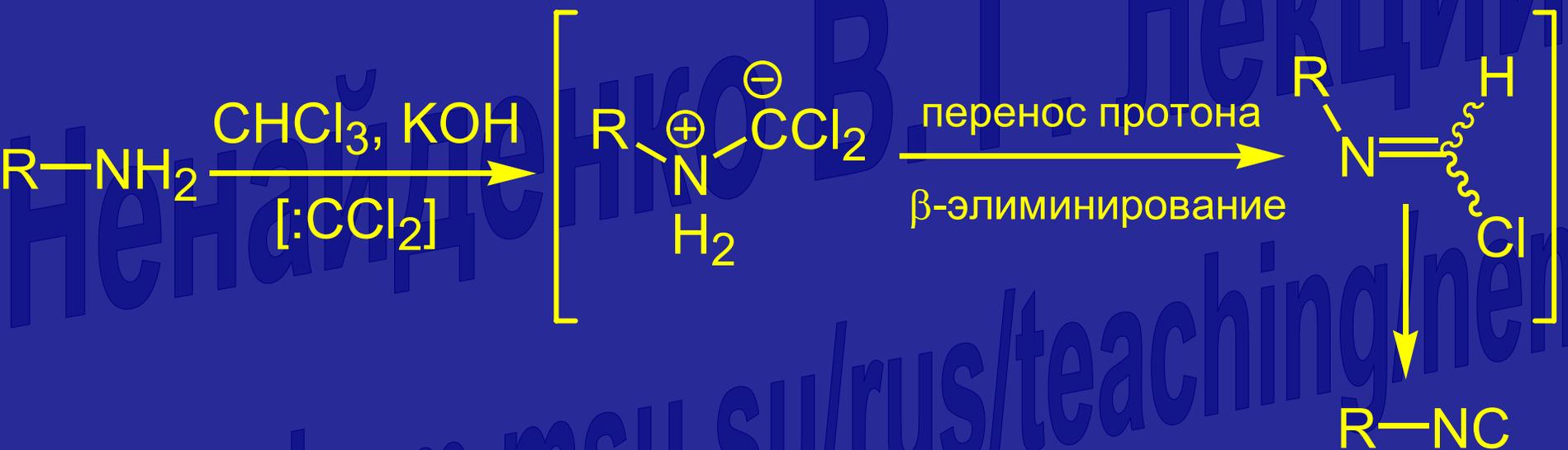


(60 %)

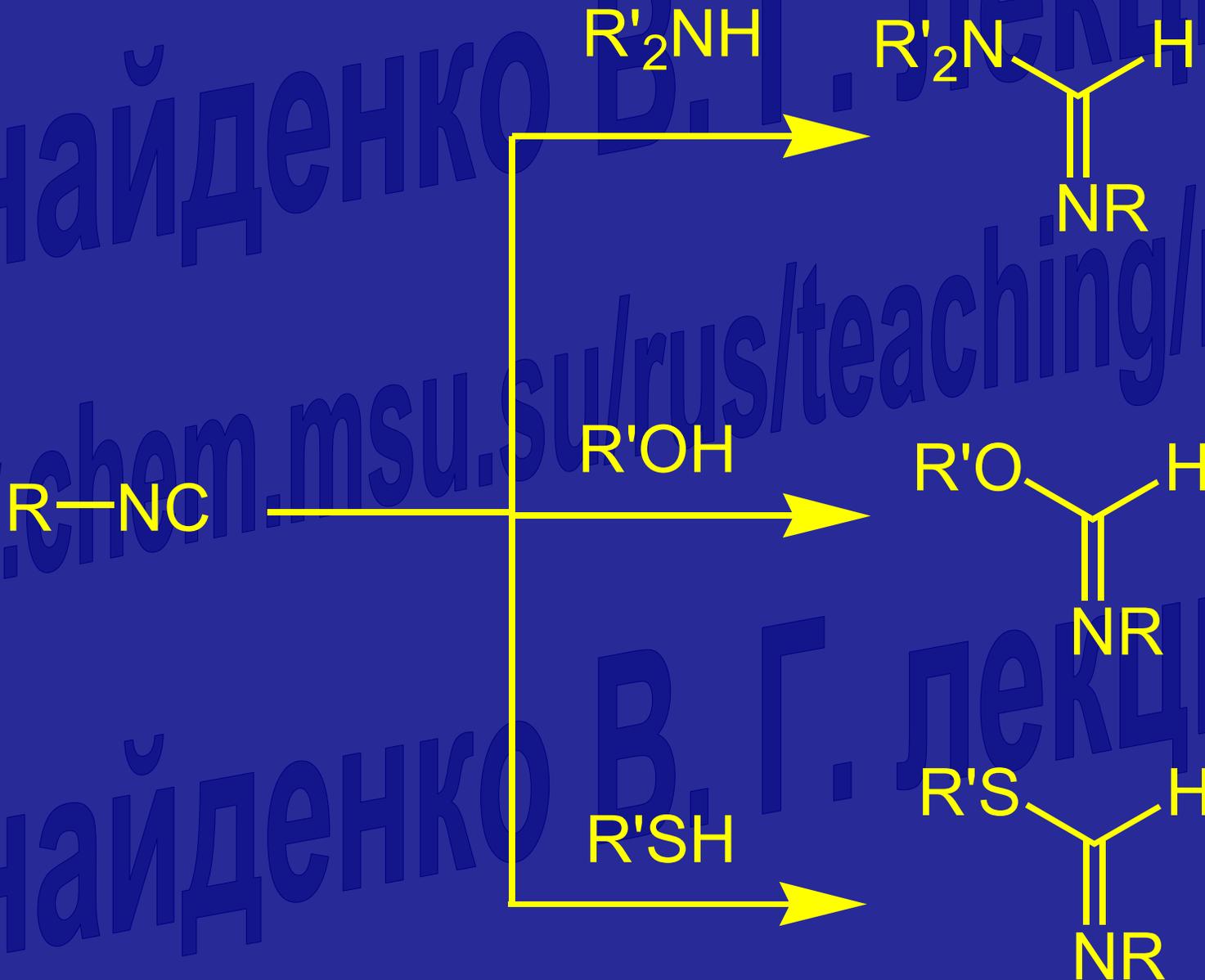
# Алкилирование цианида серебра

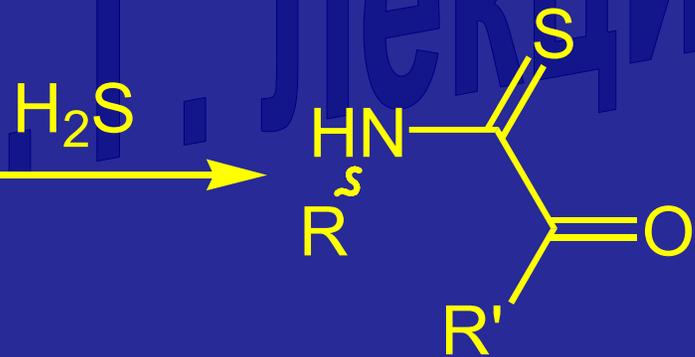
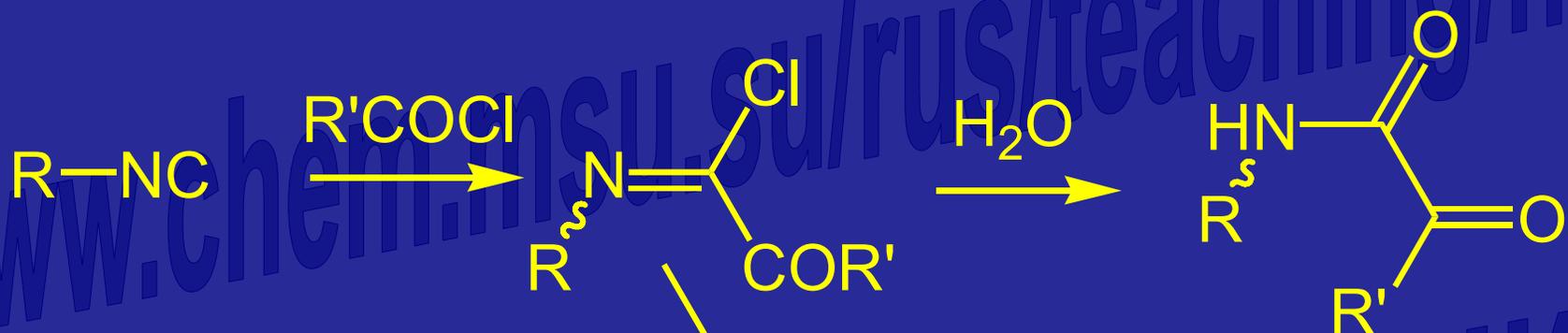
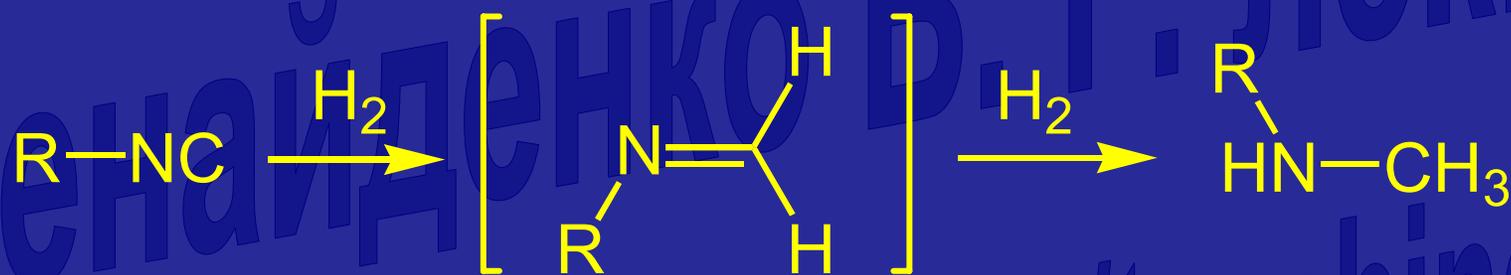


# Присоединение дихлоркарбена к аминам

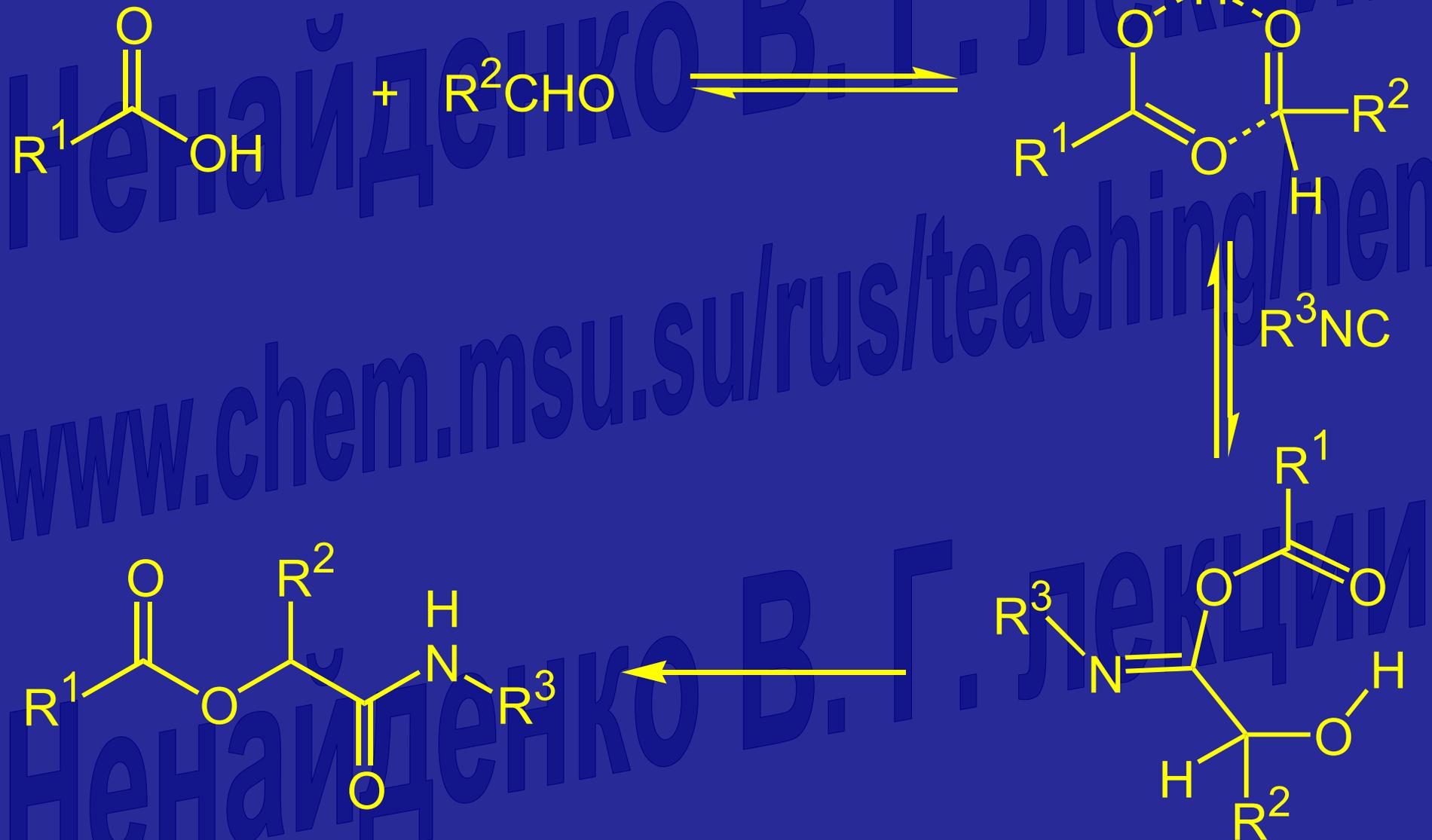


# Реакции присоединения X-H



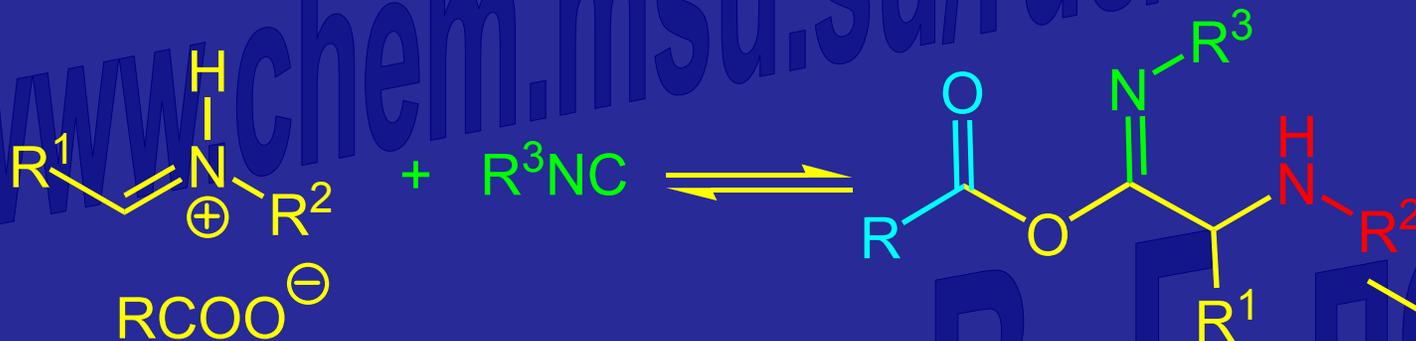


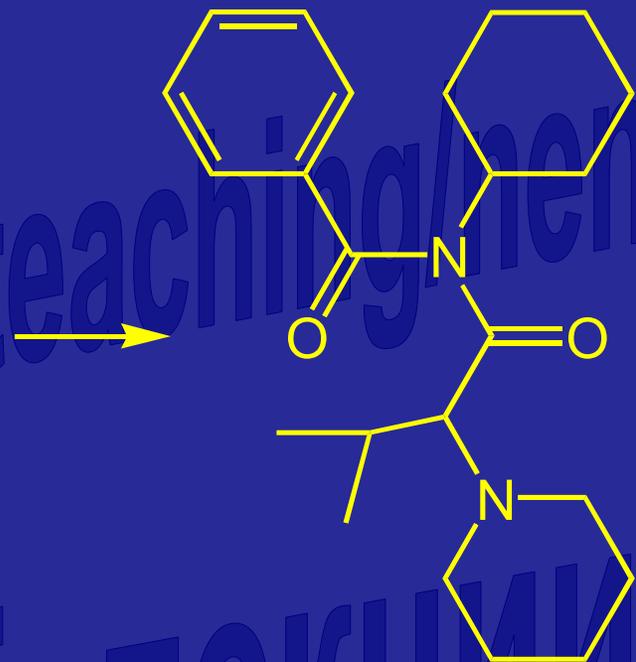
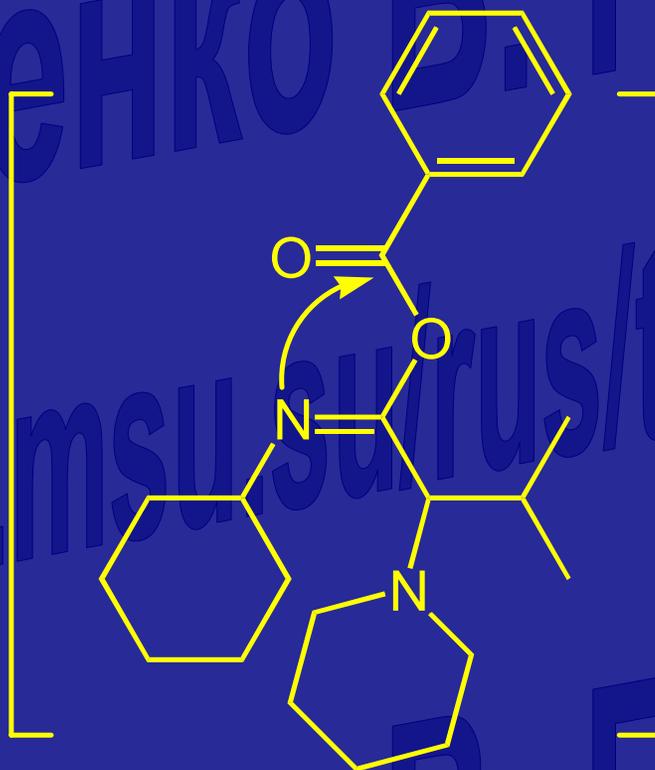
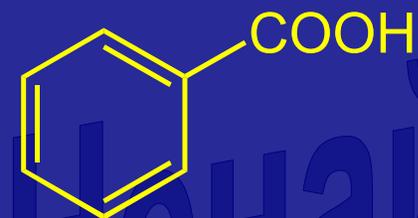
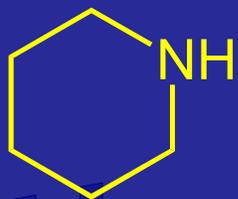
# Реакция Пассерини



# Реакция Уги.

Изонитрилы скрепляющие синтетические узлы





Комбинаторная химия

$4 \cdot 10 = 40$  исходных соединений дают  $10^4$  продуктов