

Лекция 7

Карбоновые кислоты и их производные — 5 Изонитрилы (изоцианиды)

Талант — это как деньги:
вовсе необязательно его иметь,
чтобы о нем говорить.

Ж. Ренар

♦ Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование цианид-иона. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов, взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями.

♦ Производные угольной кислоты: фосген, мочевины и ее производные, эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазид, ксантогенаты. Получение и основные свойства.

♦ Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Главные представители: щавелевая кислота. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами. Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних и макроциклов. Фталевая и терефталевая кислоты, промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид и его использование в синтезе. Непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация -оксикислот, реакция Кнёвенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина, синтез коричных кислот. Реакции присоединения по двойной $C=C$ связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования по Вагнеру ($KMnO_4$). Фумаровая и малеиновая кислоты. Ацетилендикарбоновая кислота.

♦ Изонитрилы. Методы получения, строение и реакционная способность

Нитрилы

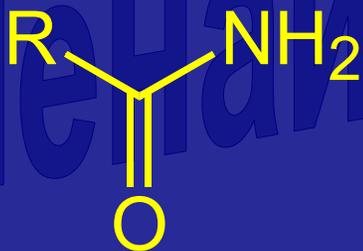
◆ CN

◆ ИК 2200-2250 cm^{-1}

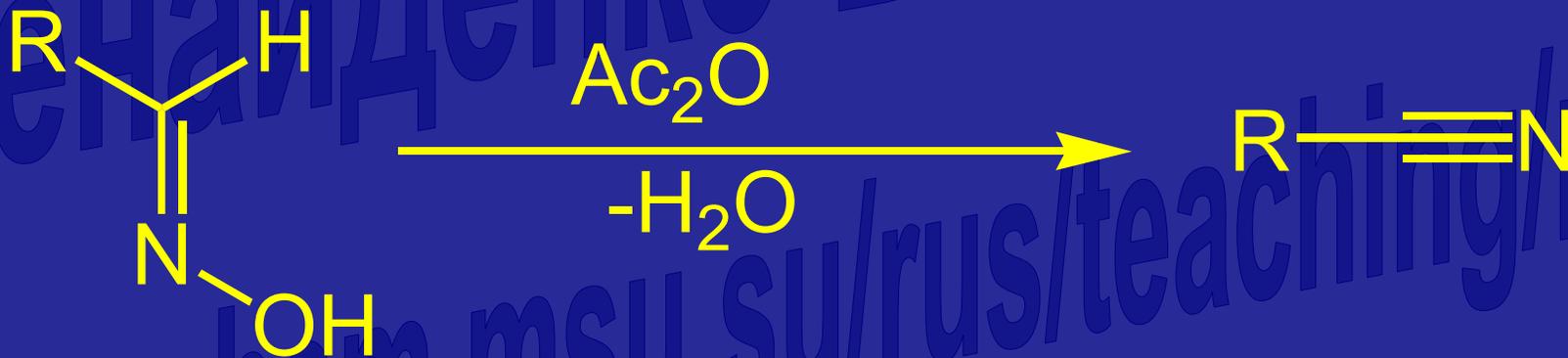
◆ ^{13}C 110-120 ppm

Синтез нитрилов

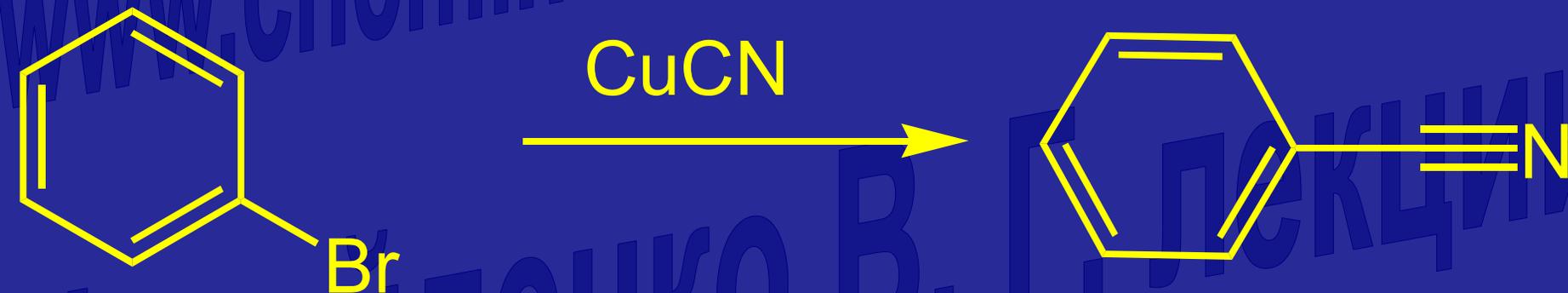
Отщепление воды от первичных амидов



Отщепление воды от альдоксимов

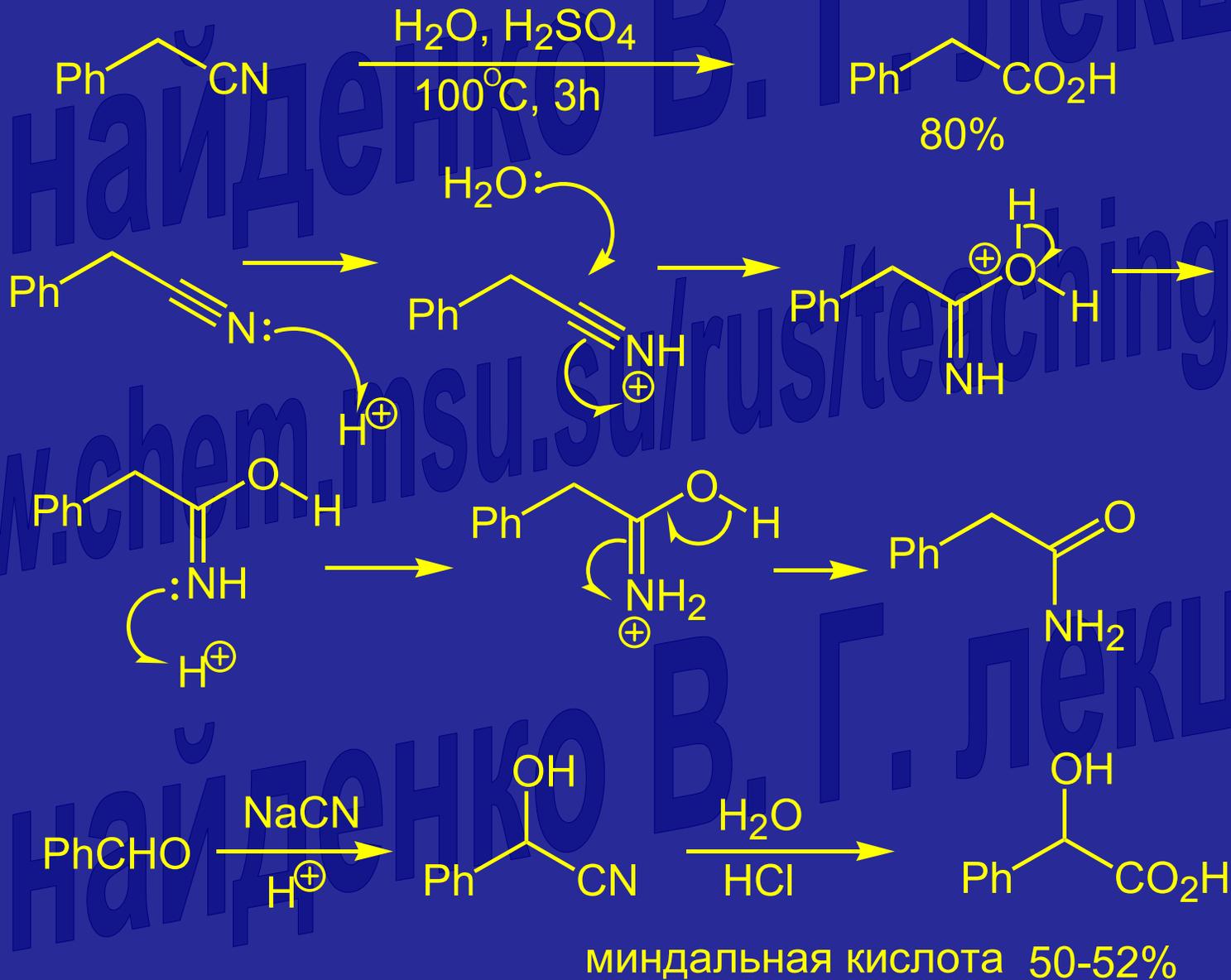


Нуклеофильное замещение галогенидов (сульфонатов)

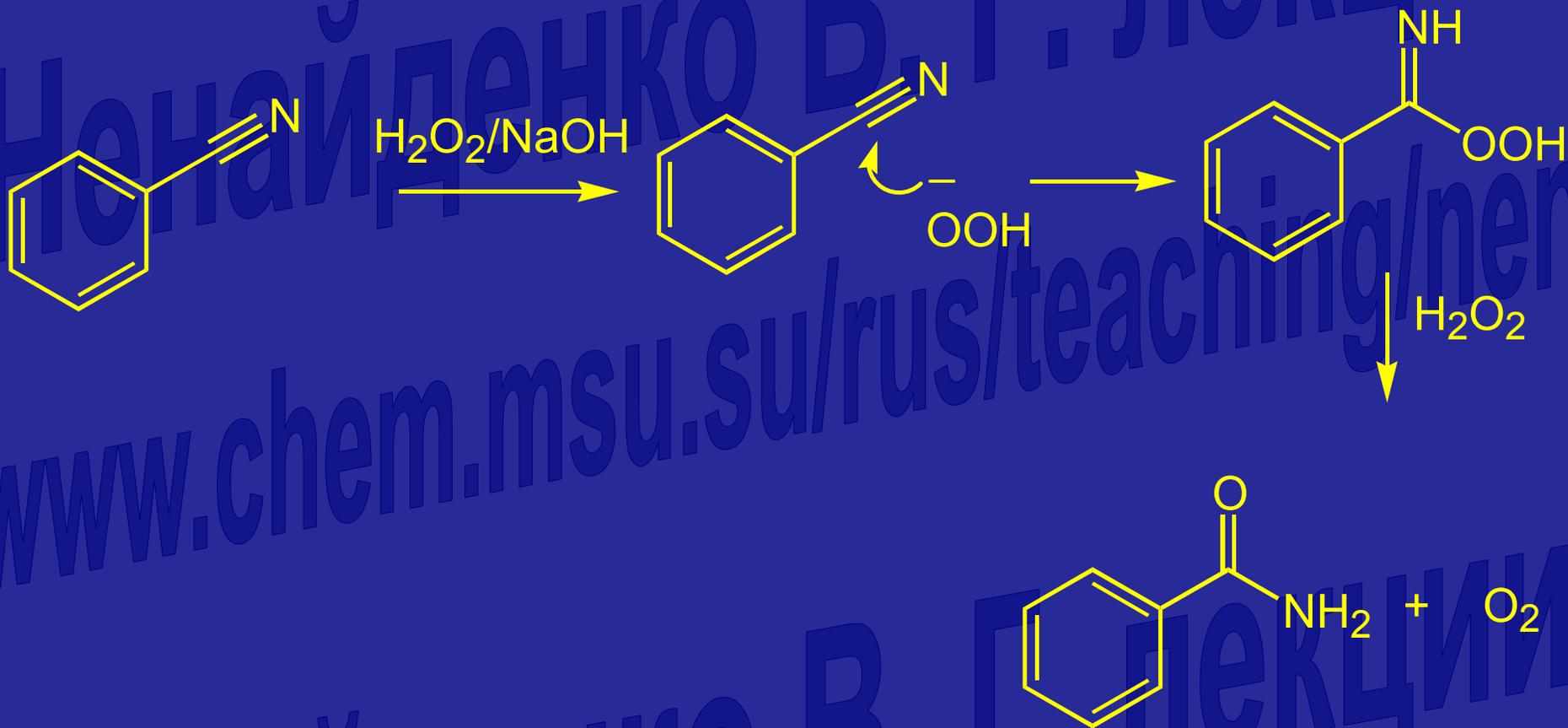


Свойства нитрилов

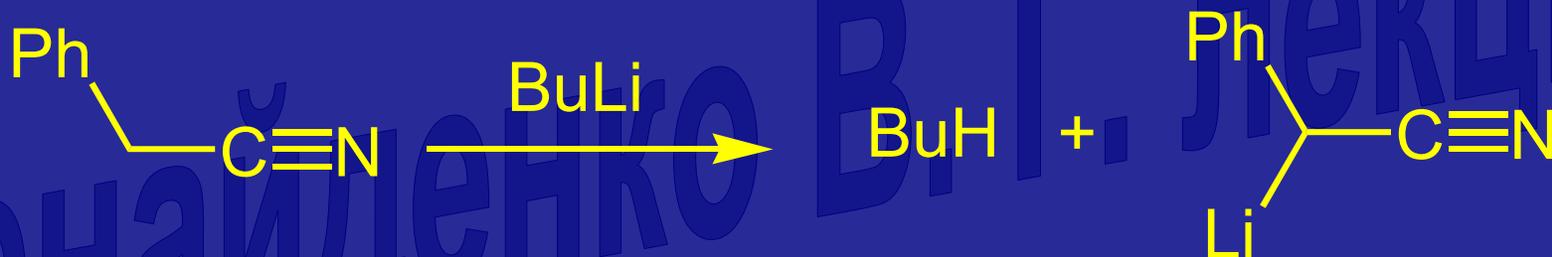
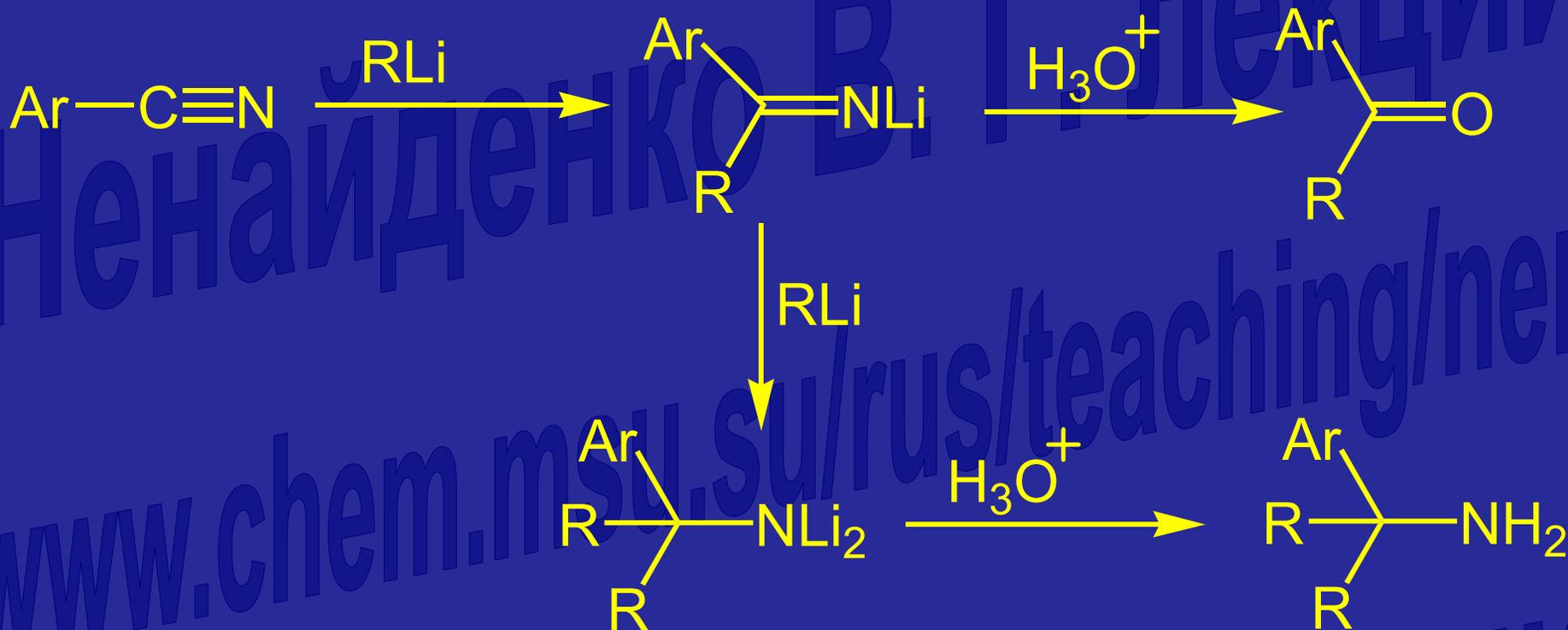
Кислый гидролиз (получение амидов и кислот)



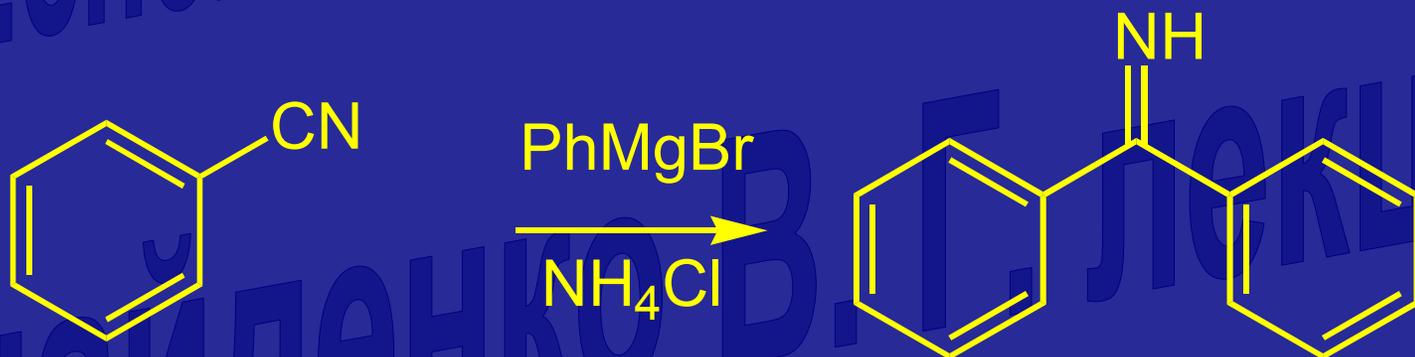
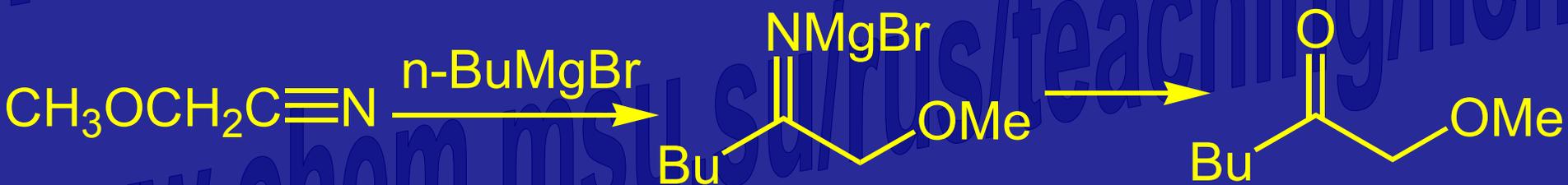
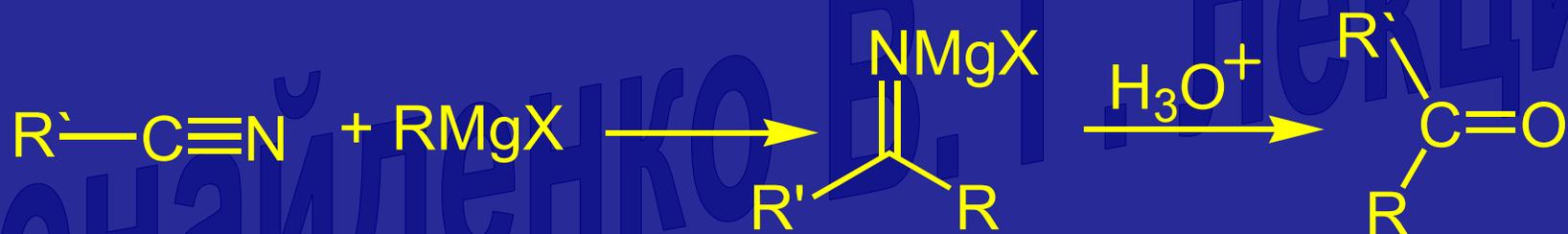
Гидролиз щелочной перекисью водорода



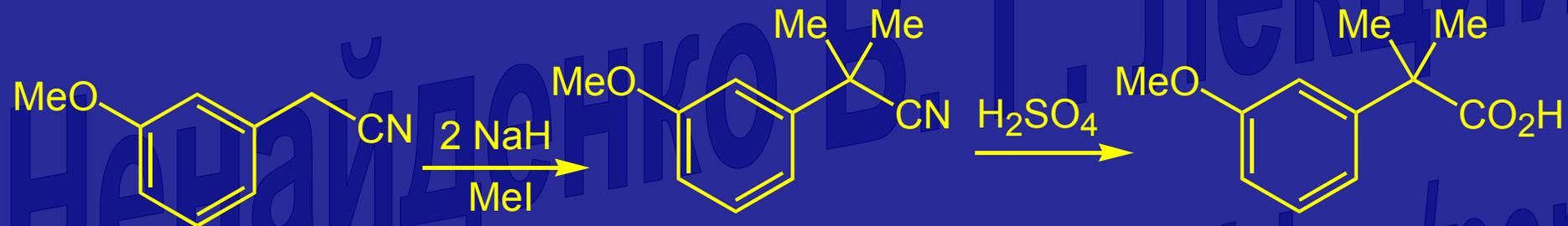
Взаимодействие с литийорганическими соединениями



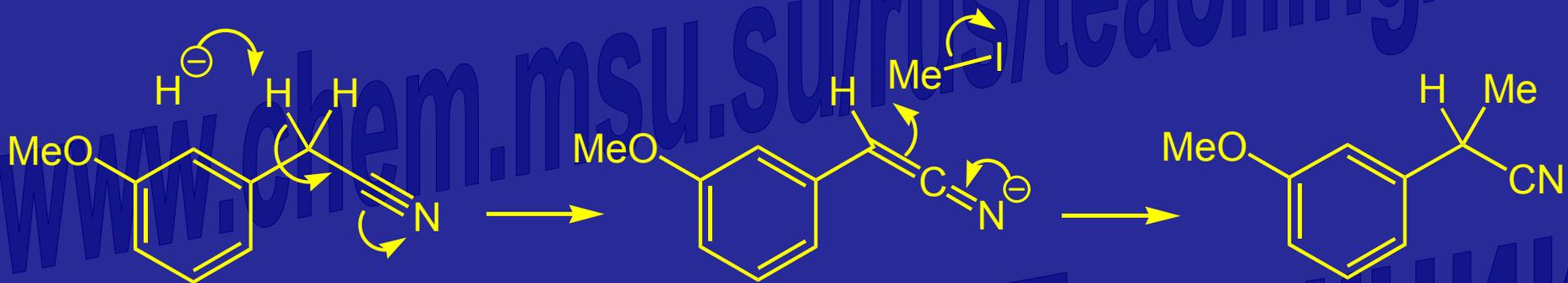
Побочная реакция - депротонирование



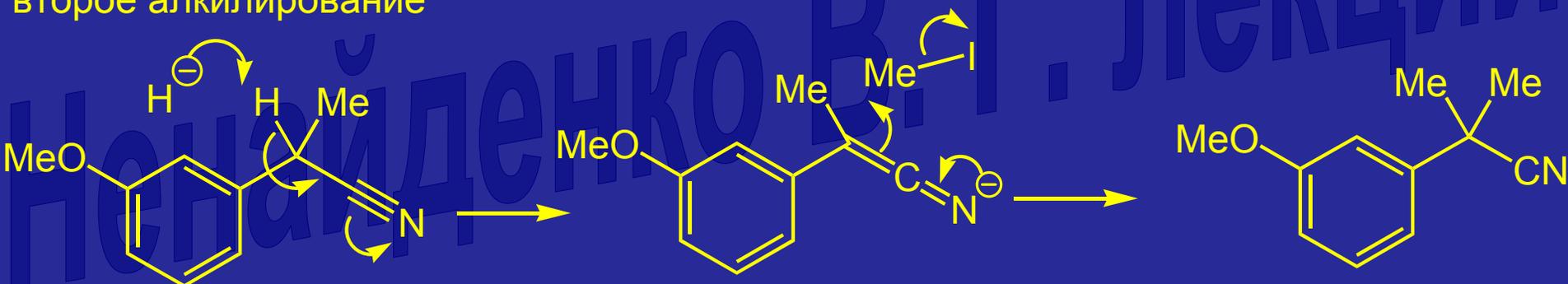
α -Алкилирование нитрилов

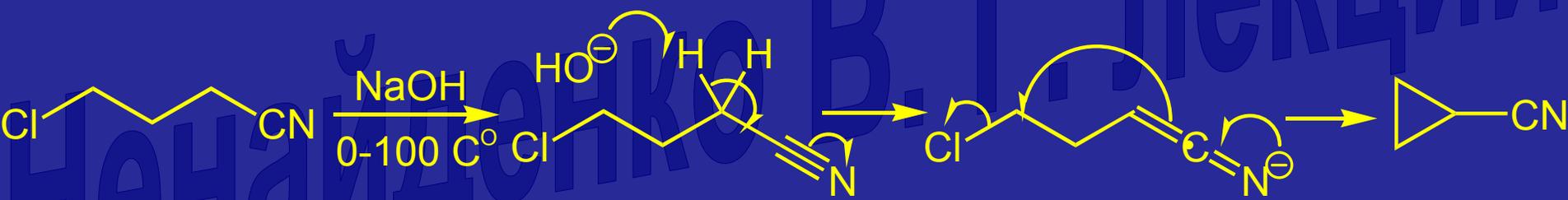
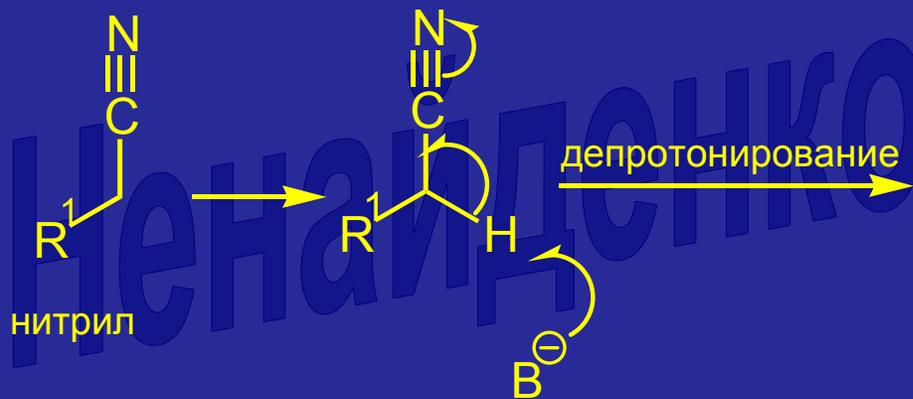


первое алкилирование

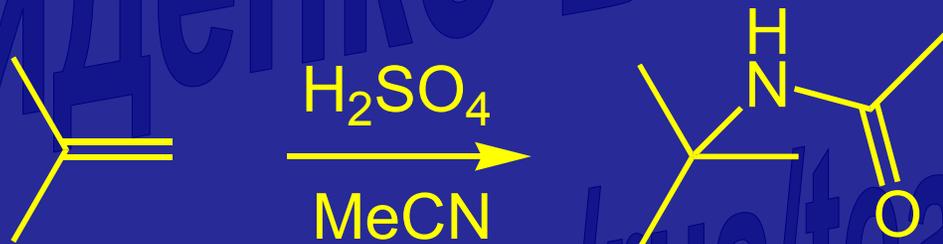


второе алкилирование





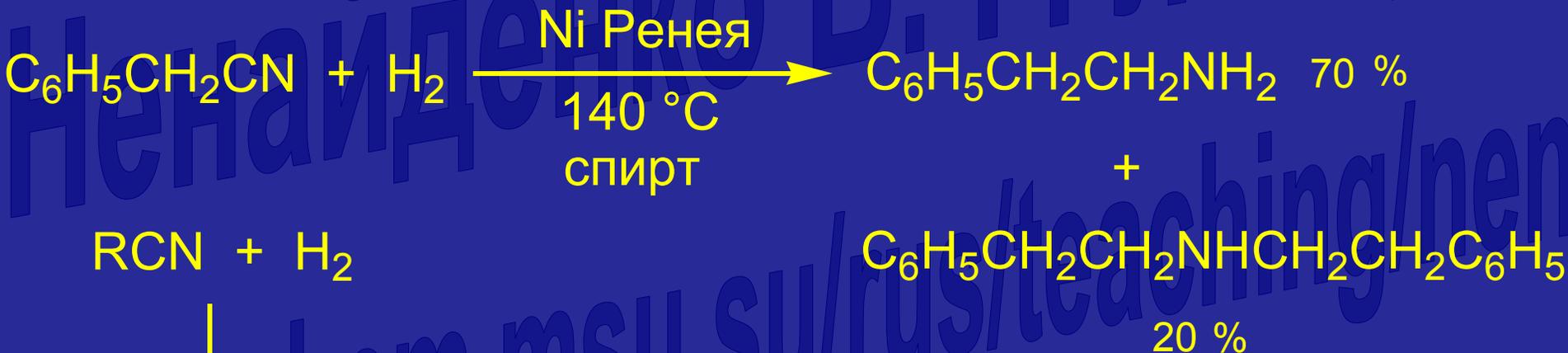
Реакция Риттера – алкилирование нитрилов по азоту



Восстановление нитрилов



Каталитическое гидрирование нитрилов

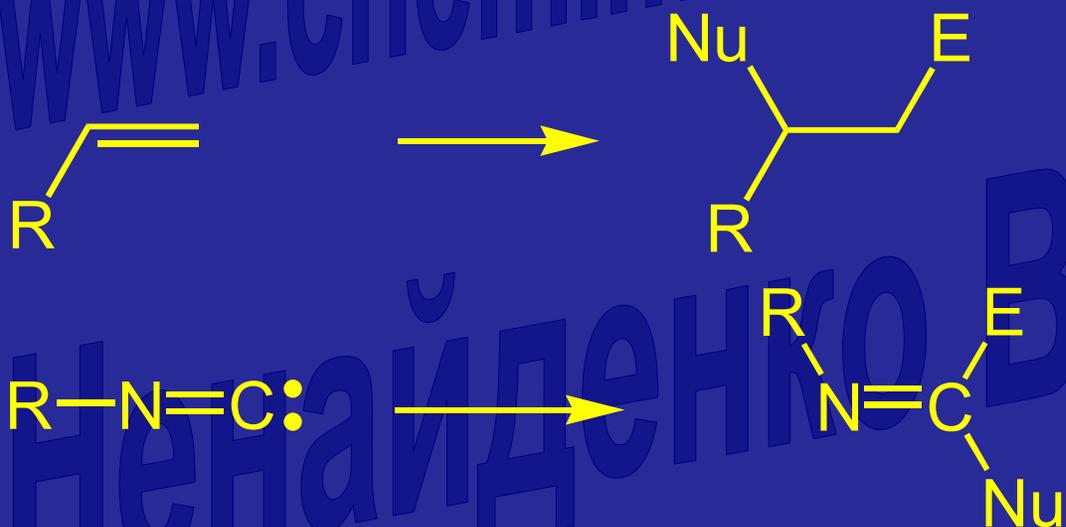




Изонитрилы (изоцианиды) - устойчивые карбены

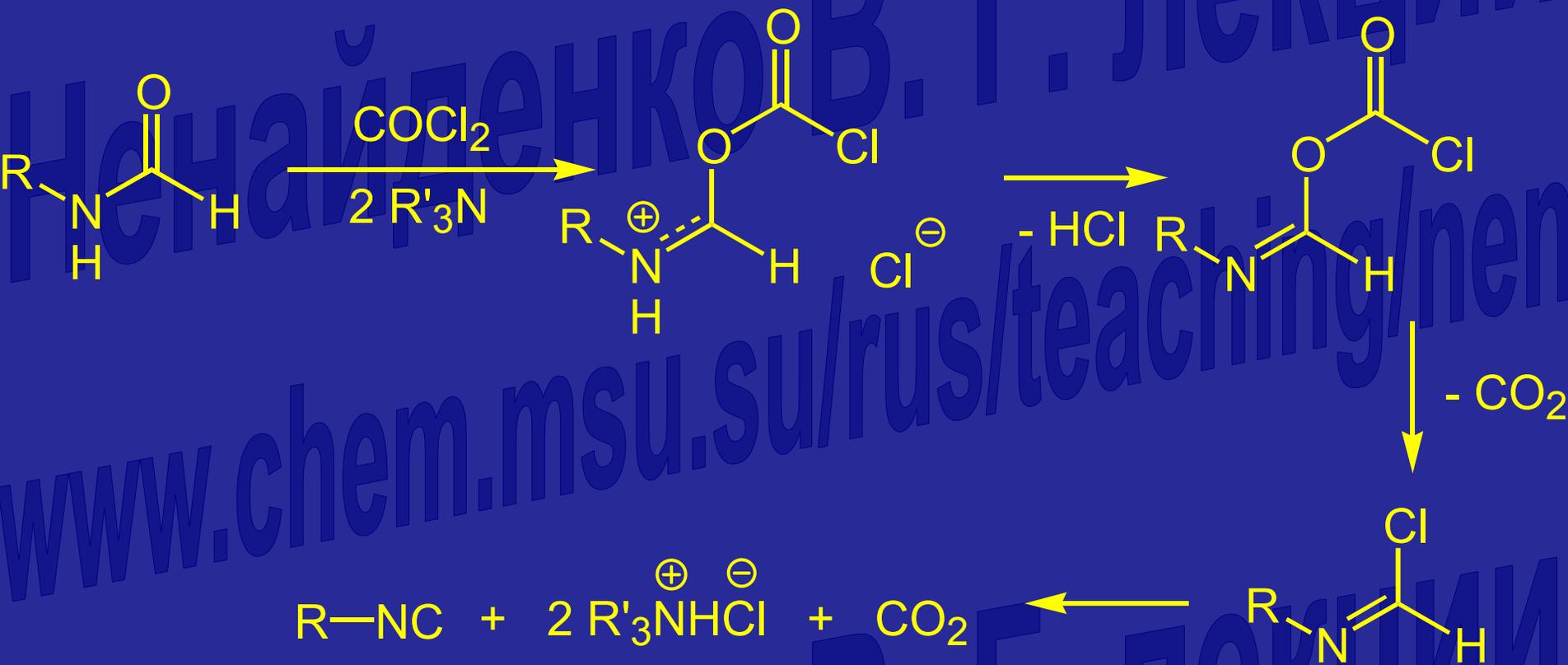


ИК 2100- 2200 cm^{-1} ^{13}C 150-160 ppm



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

Синтез изонитрилов: отщепление воды от формамидов

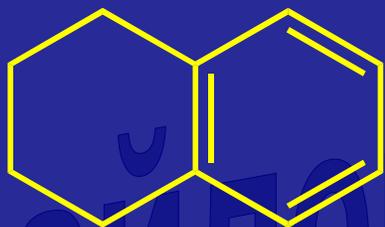




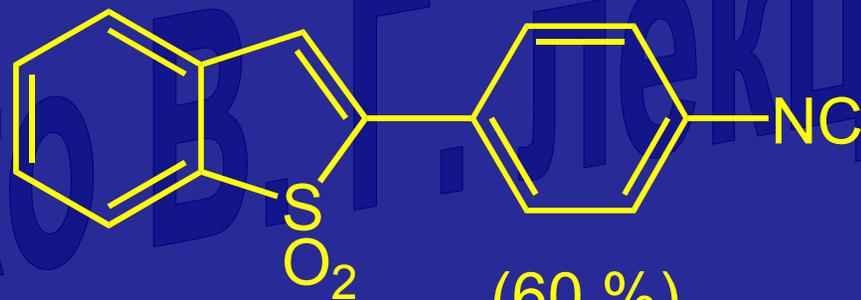
(77 %)



(71 %)

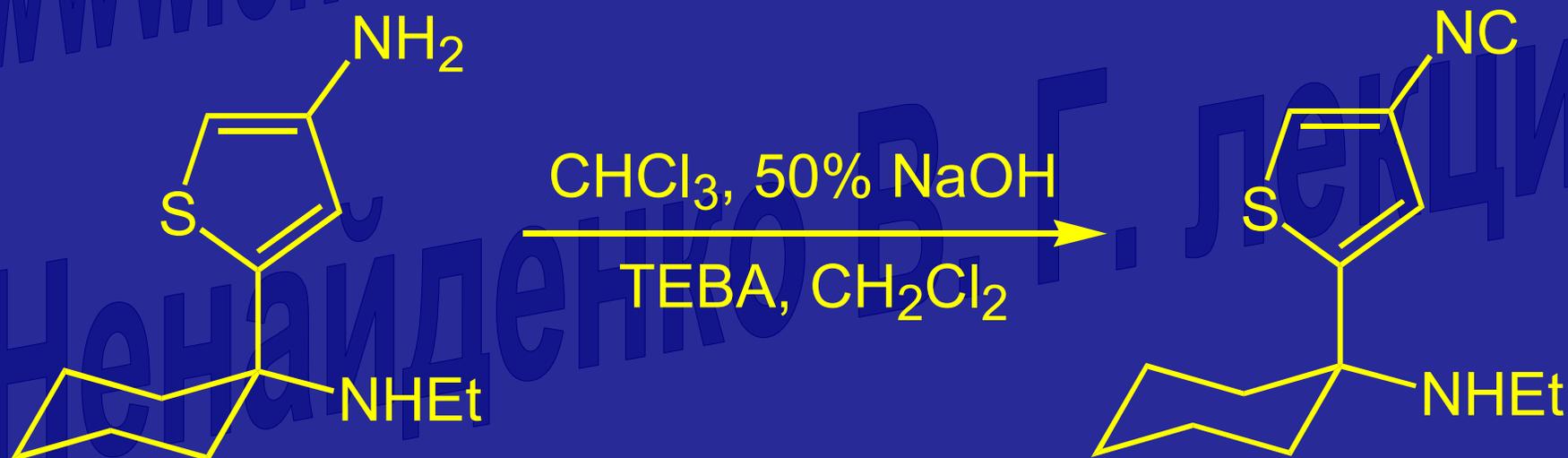
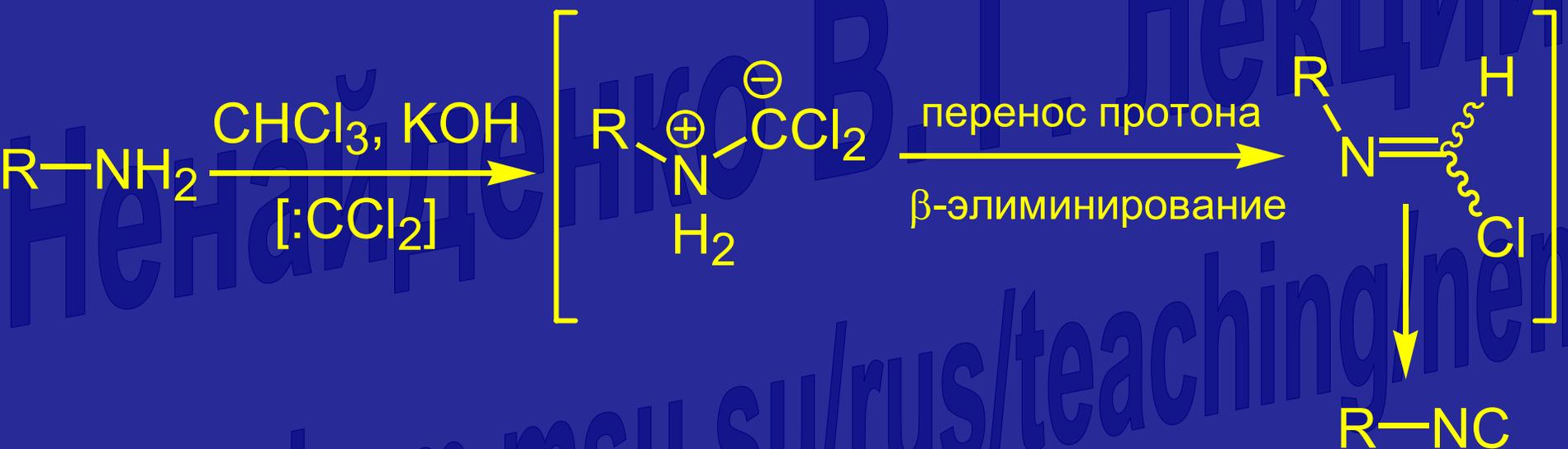


(93 %)

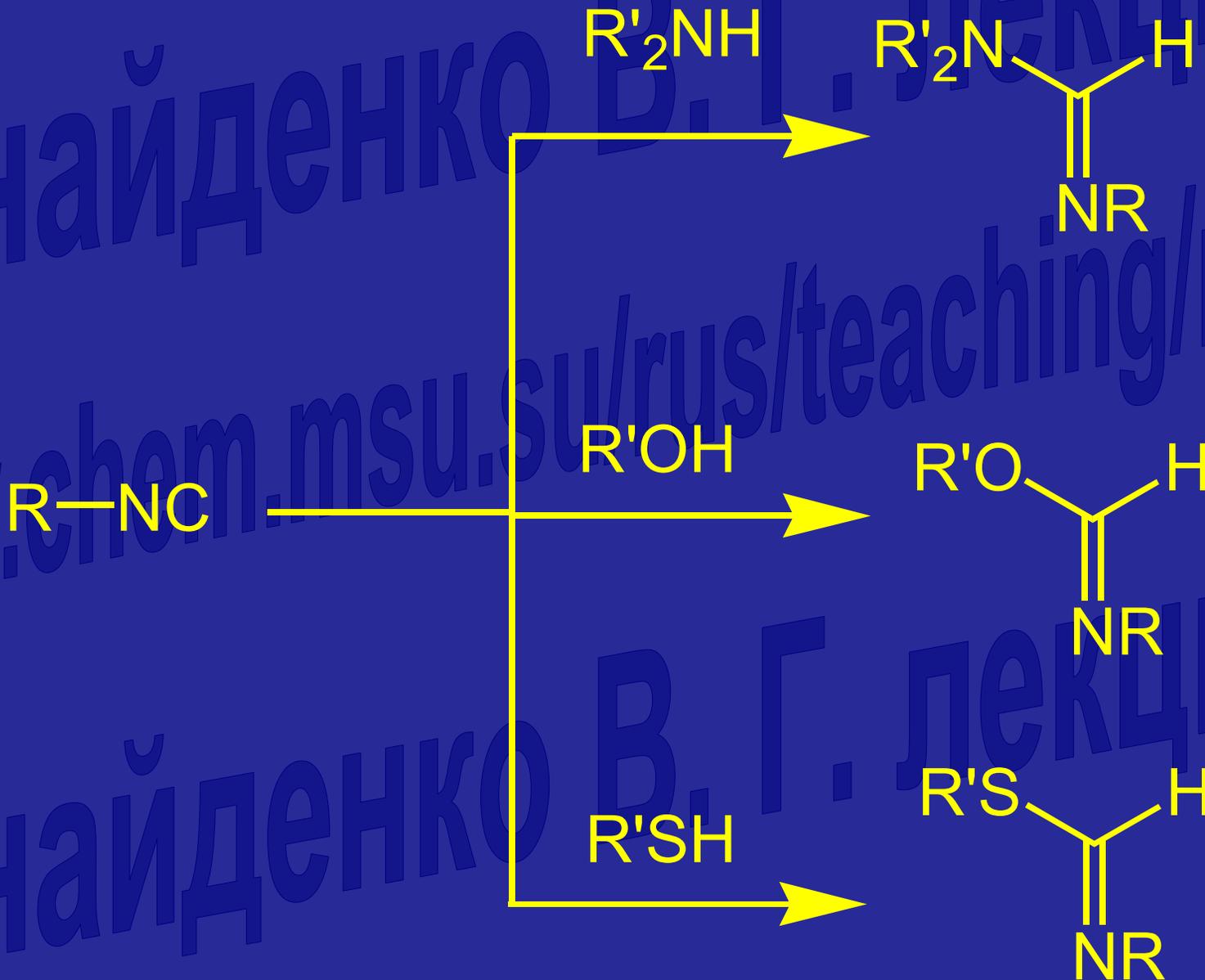


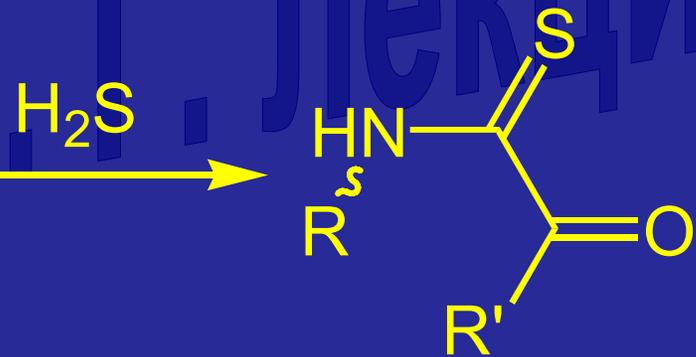
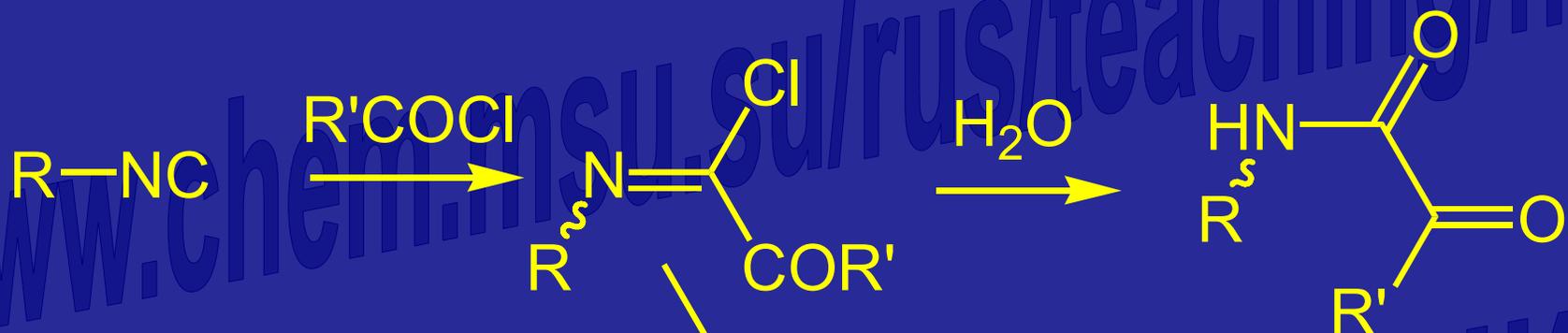
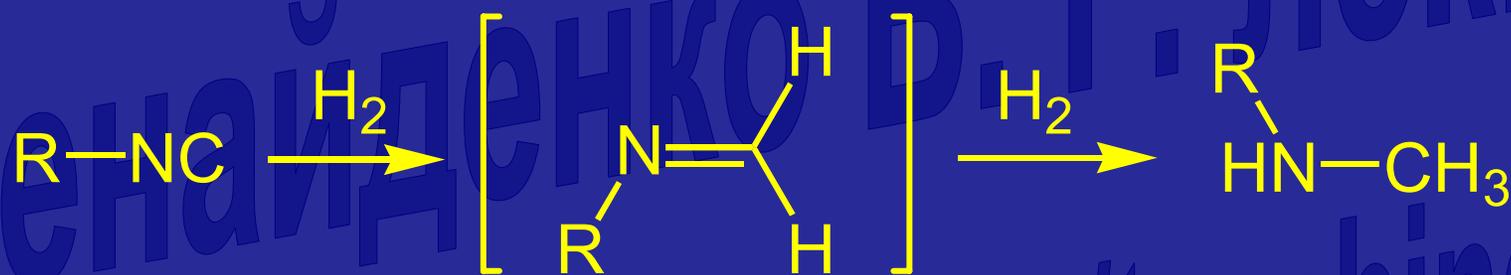
(60 %)

Присоединение дихлоркарбена к аминам

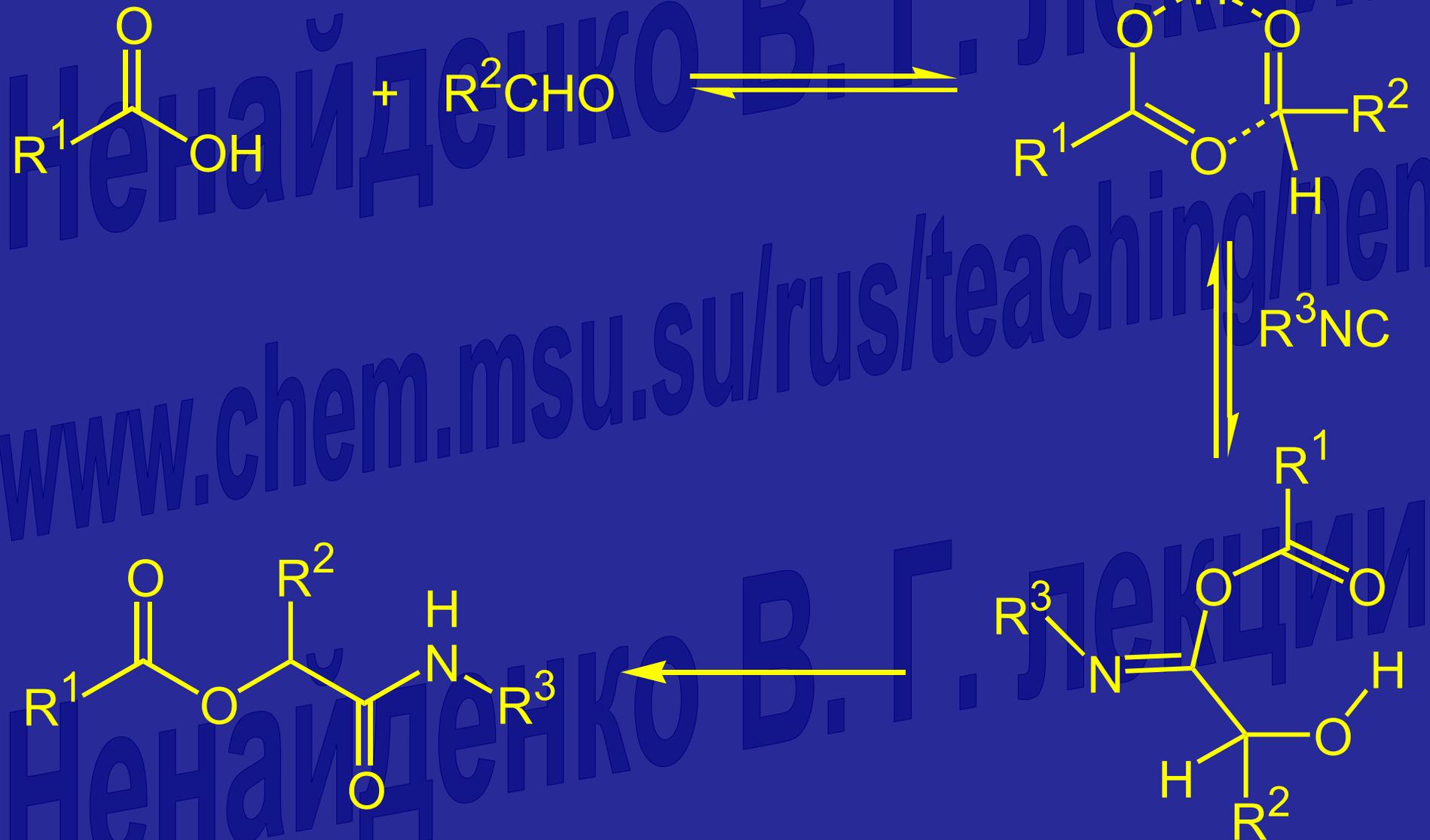


Реакции присоединения X-H



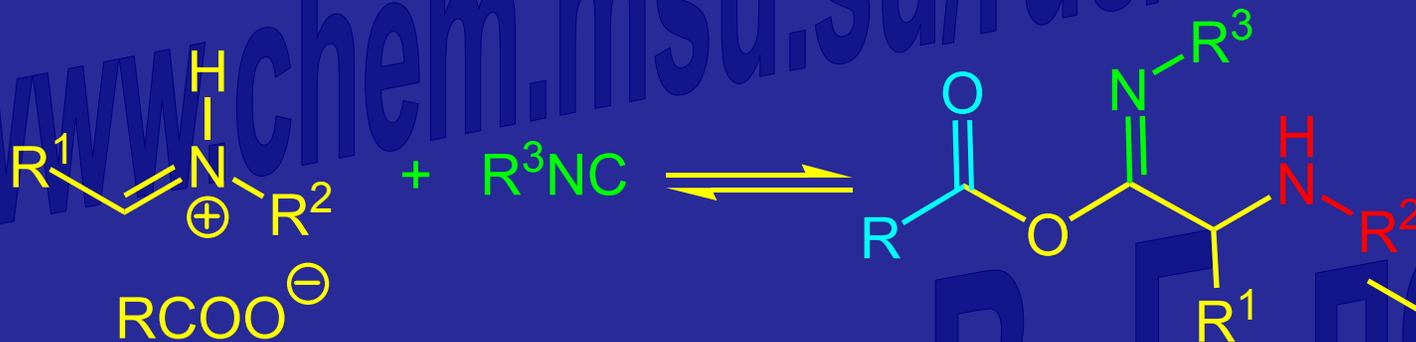


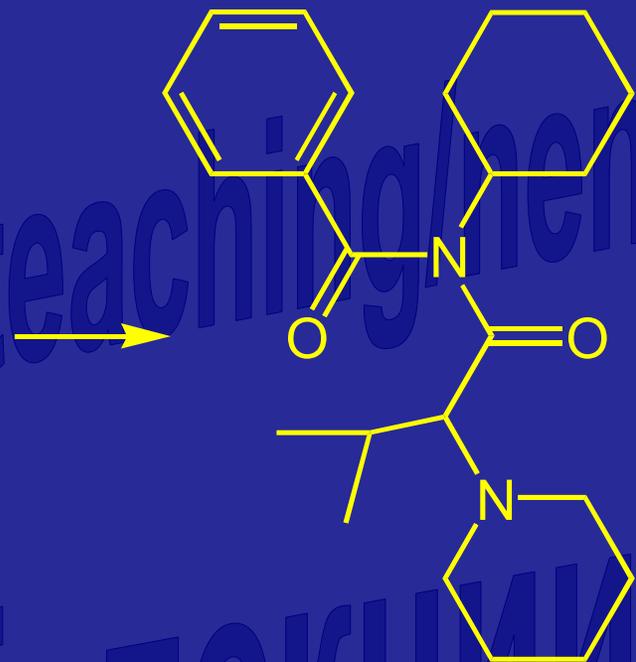
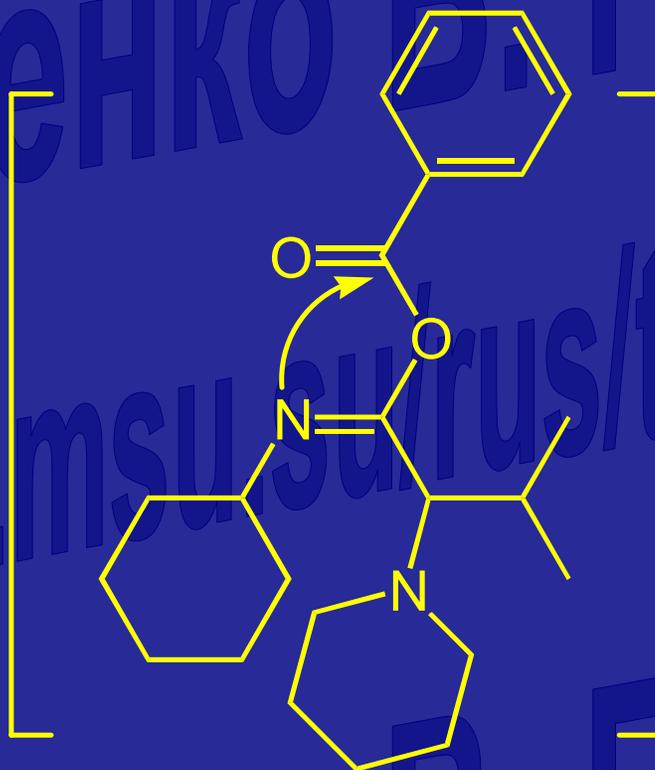
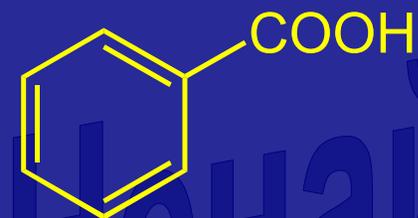
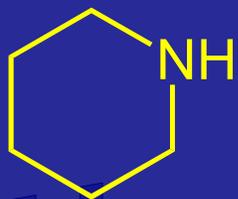
Реакция Пассерини



Реакция Уги.

Изонитрилы скрепляющие синтетические узлы

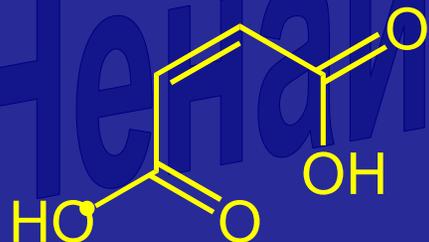




Комбинаторная химия

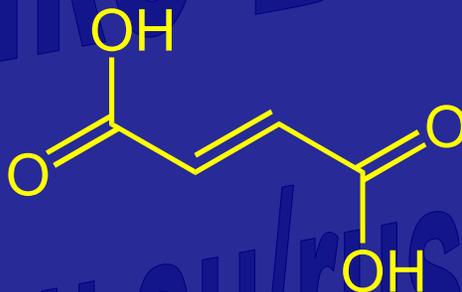
$4 \cdot 10 = 40$ исходных соединений дают 10^4 продуктов

Дикарбоновые и непредельные кислоты



1.92/6.23

малеиновая к-та



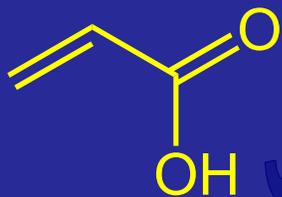
3.02/4.38

фумаровая к-та

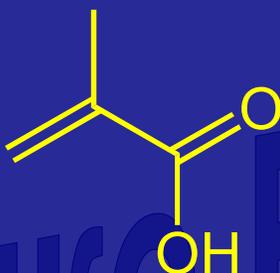


2.95/5.41

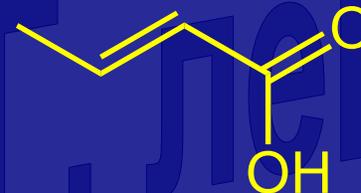
фталевая к-та



акриловая



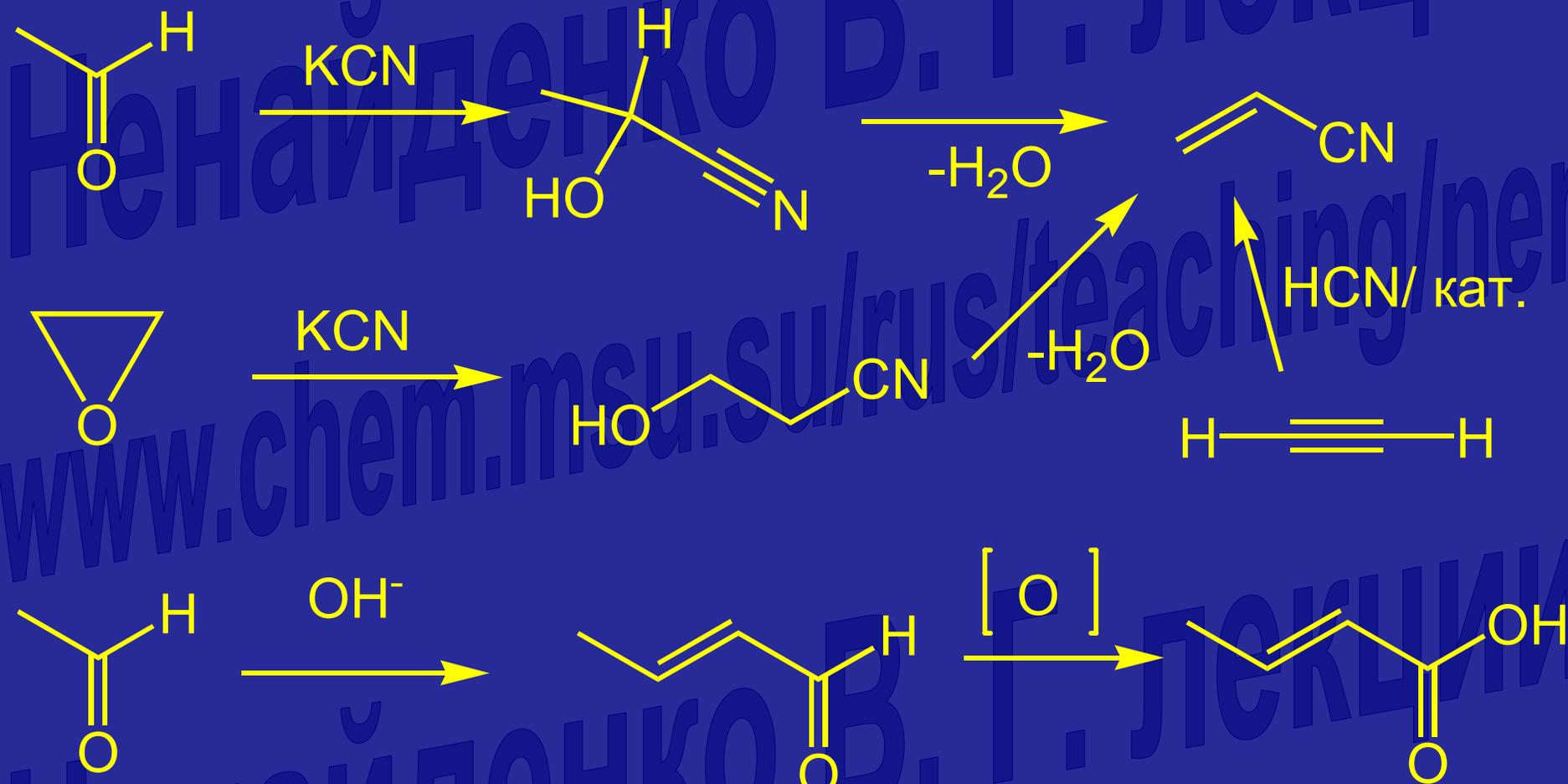
метакриловая

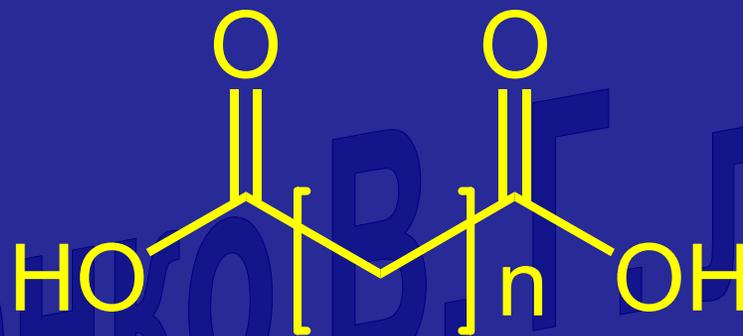


котоновая

Характерны реакции с электрофилами, реакции Дильса -Альдера и Михаэля

Синтез непредельных кислот

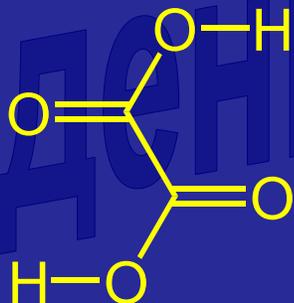
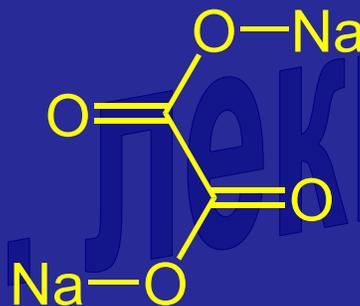




- 0 Щавелевая 1.23 4.19
- 1 Малоновая 2.83 5.69
- 2 Янтарная 4.19 5.58
- 3 Глутаровая 4.34 5.42
- 4 Адипиновая 4.42 5.41
- 5 Пимелиновая 4.48 5.42
- 6 Пробковая 4.52 5.40

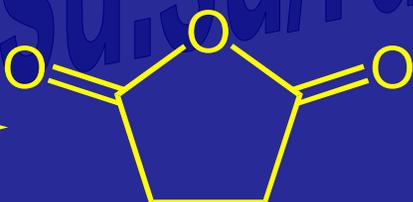
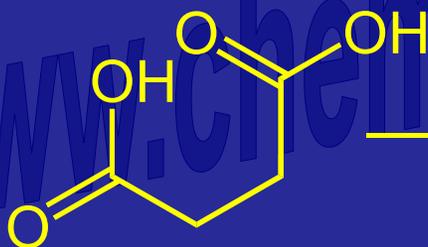


нагревание

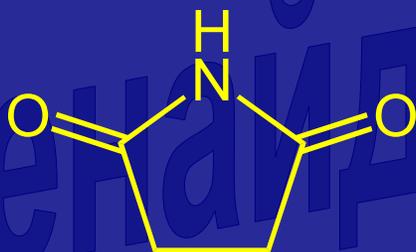
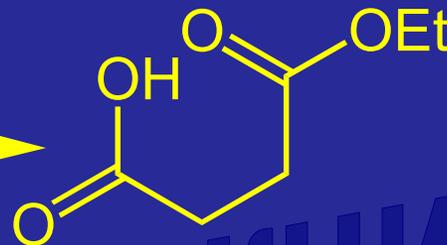


окисление

CO₂



EtOH



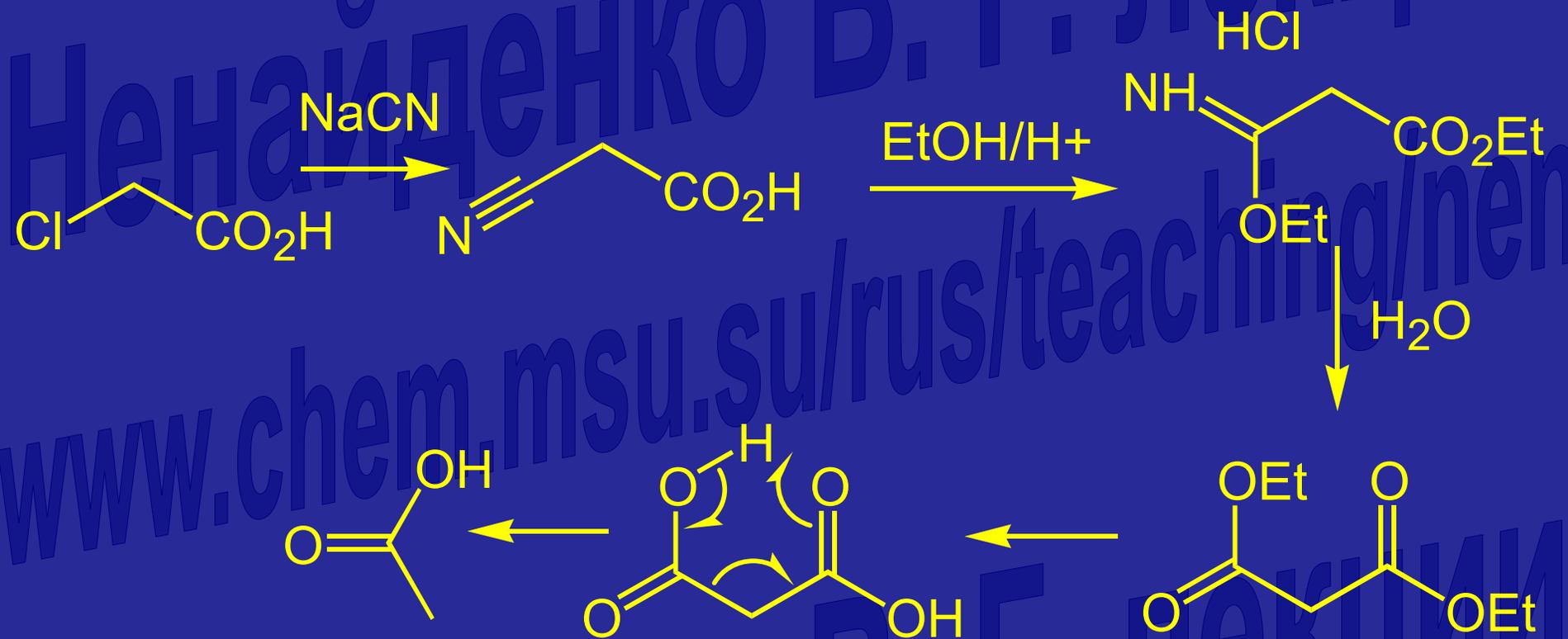
Br₂

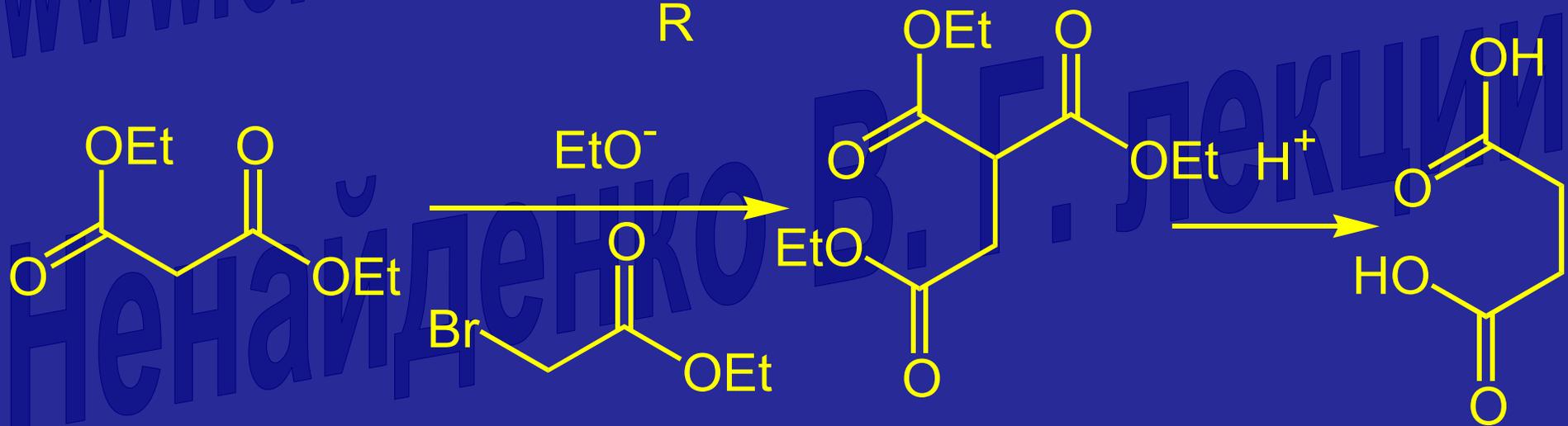
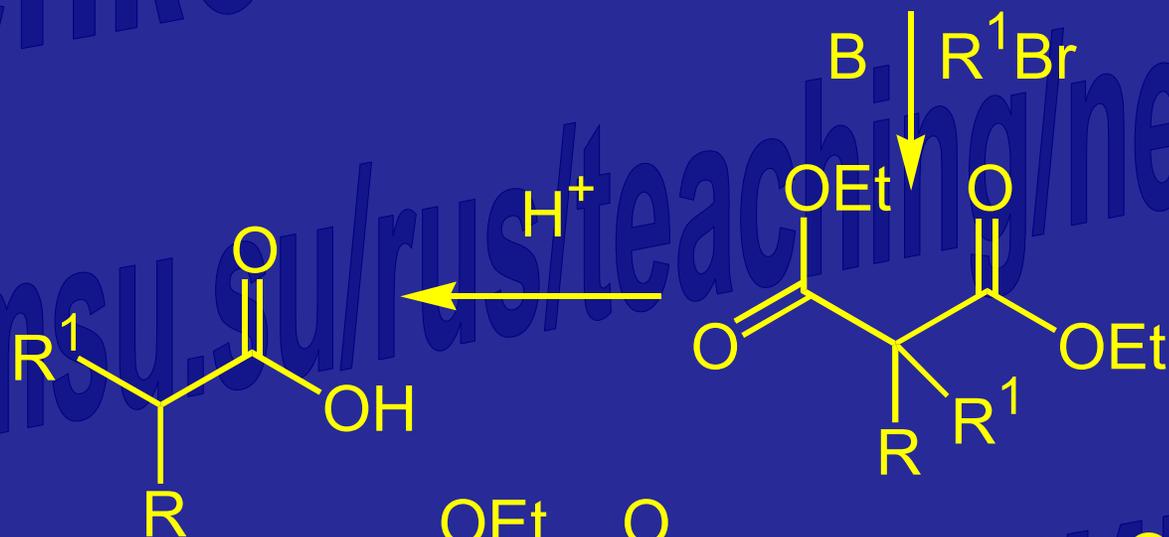
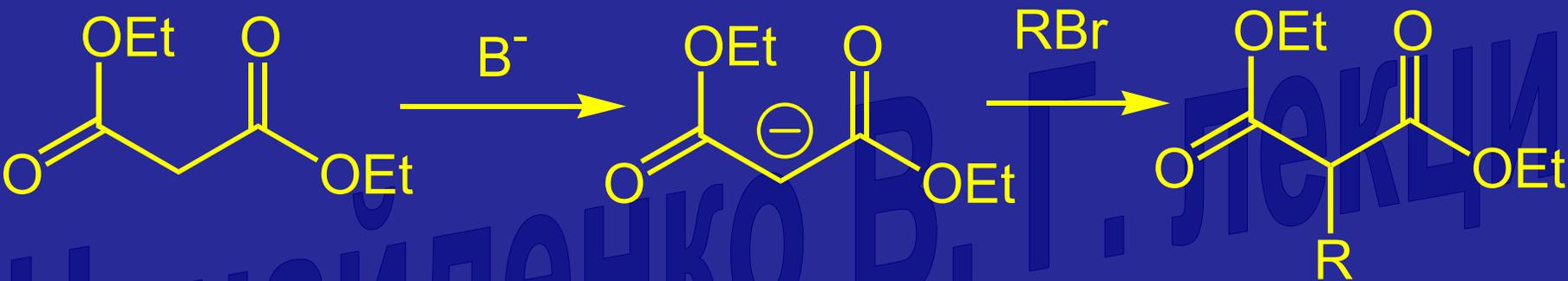
NaOH

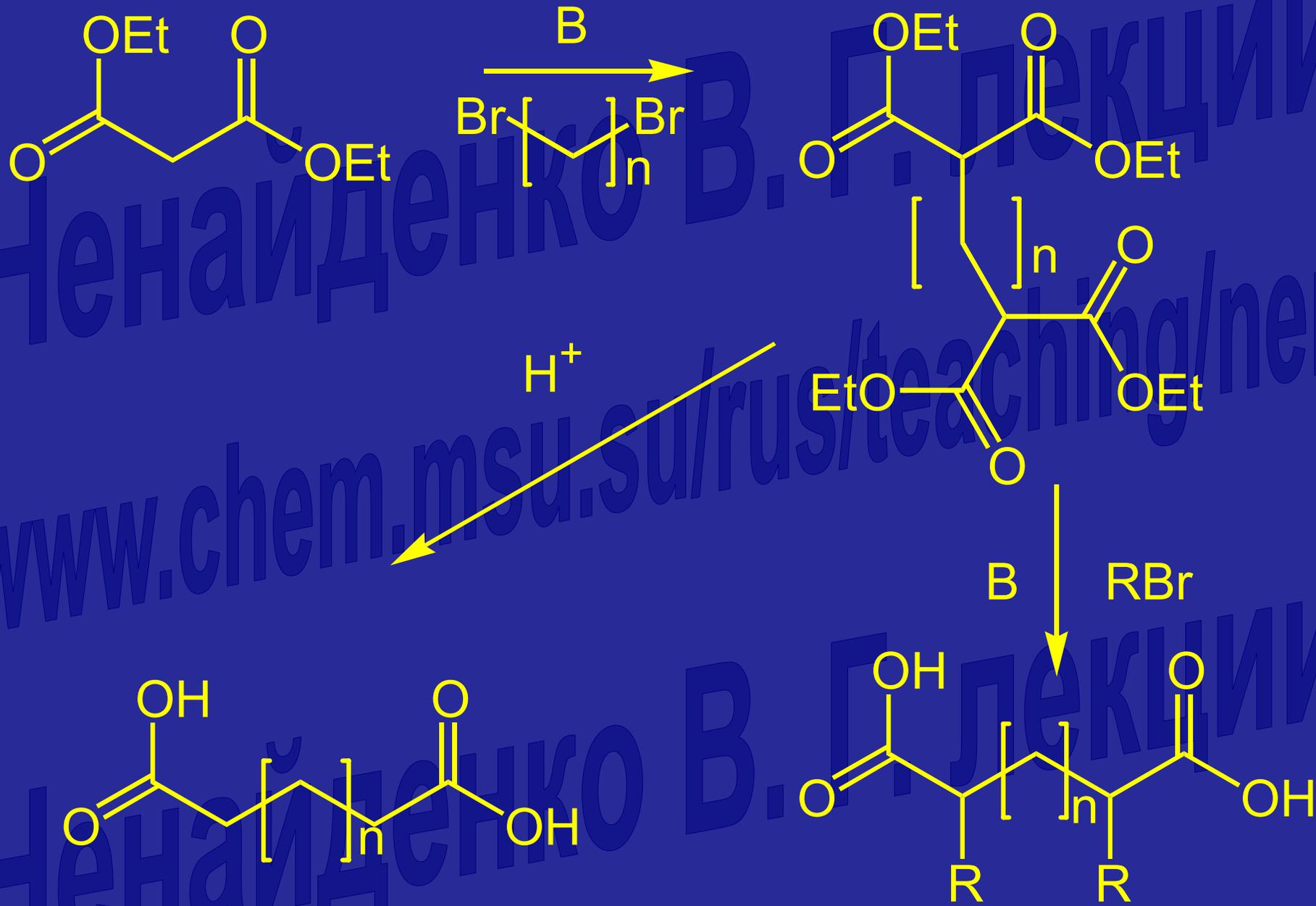


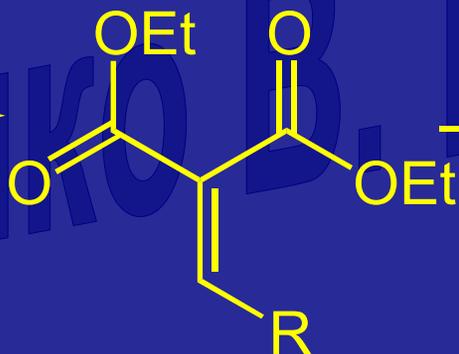
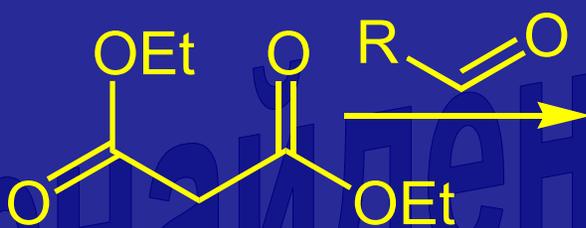
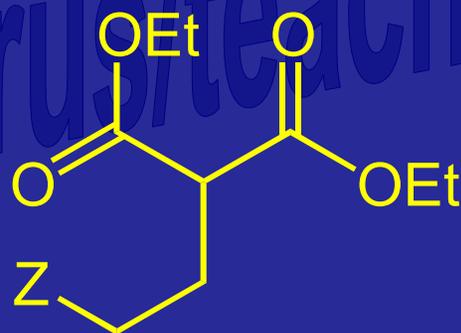
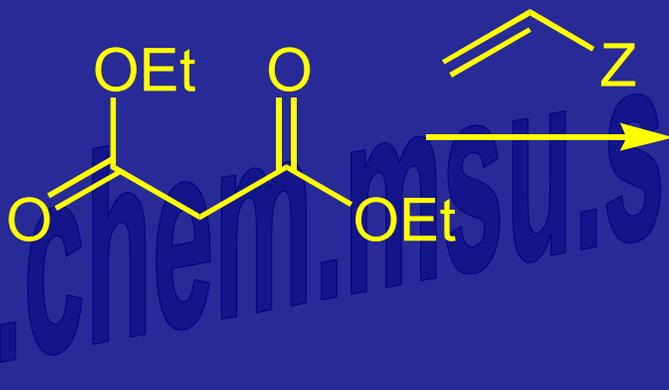
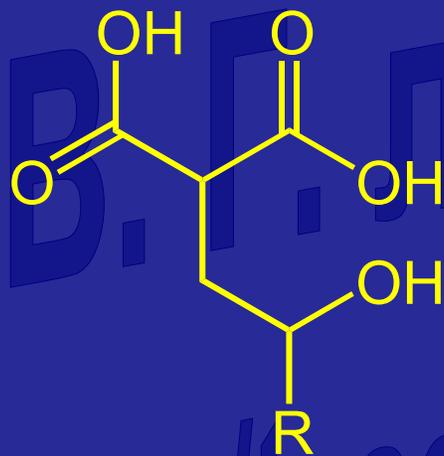
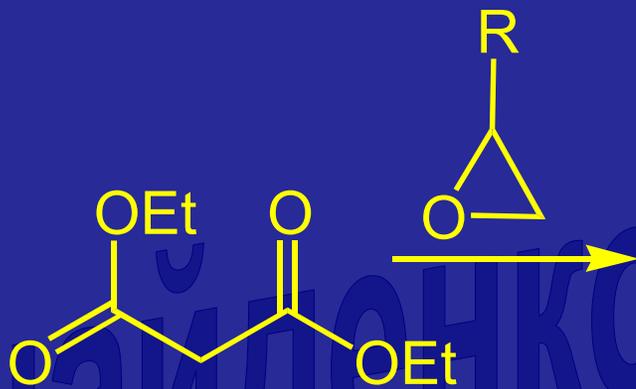
NBS

Получение дикарбоновых кислот

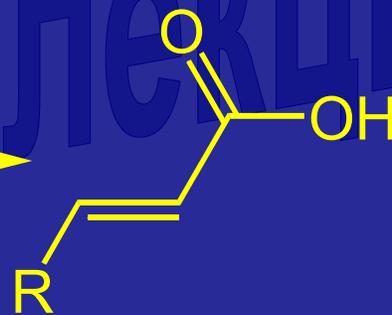


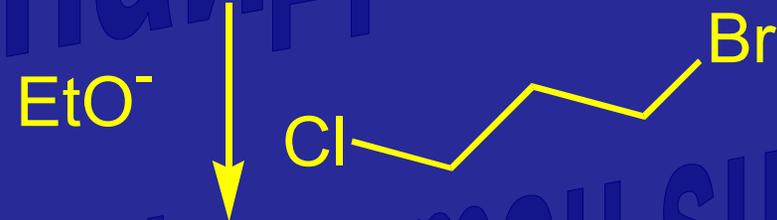
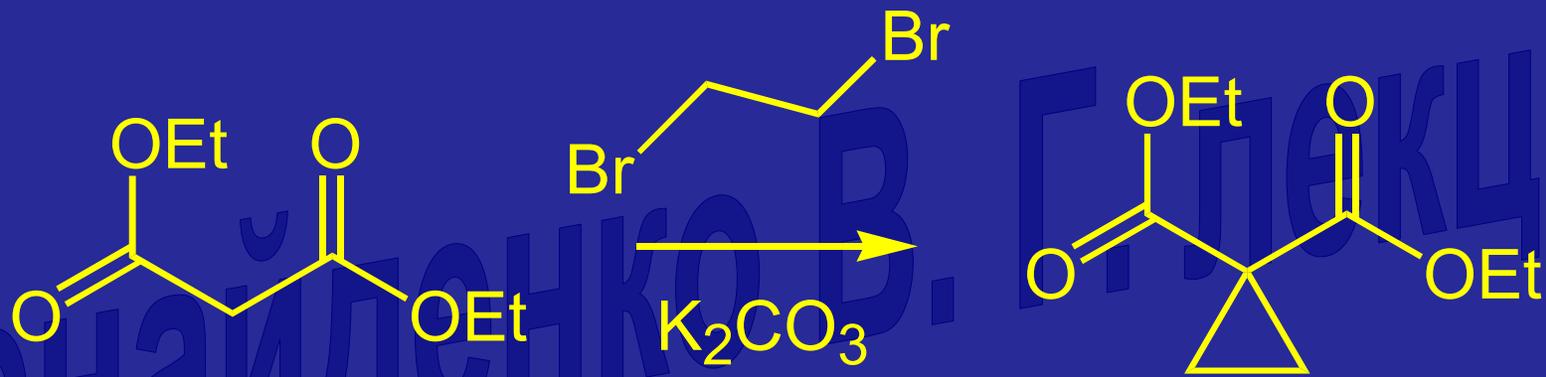






H⁺

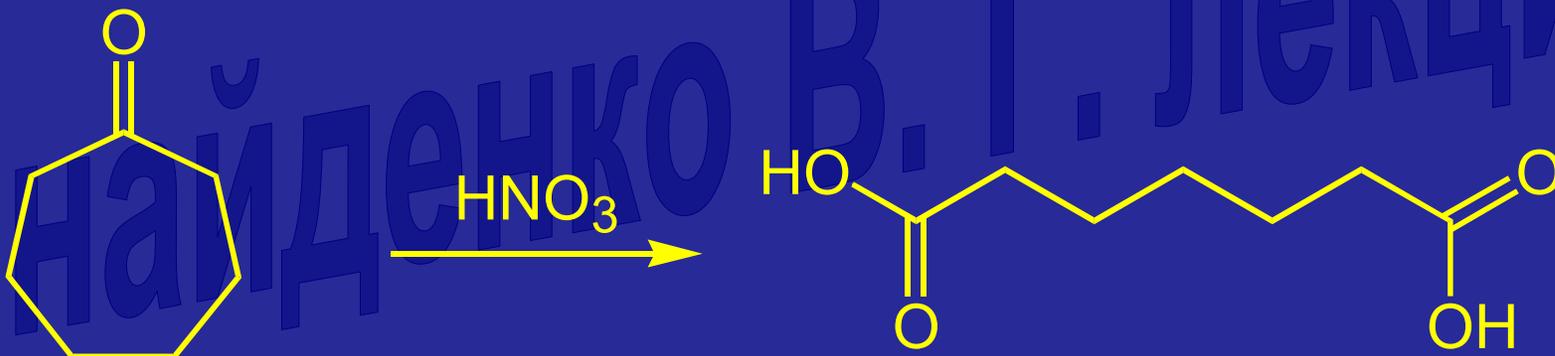
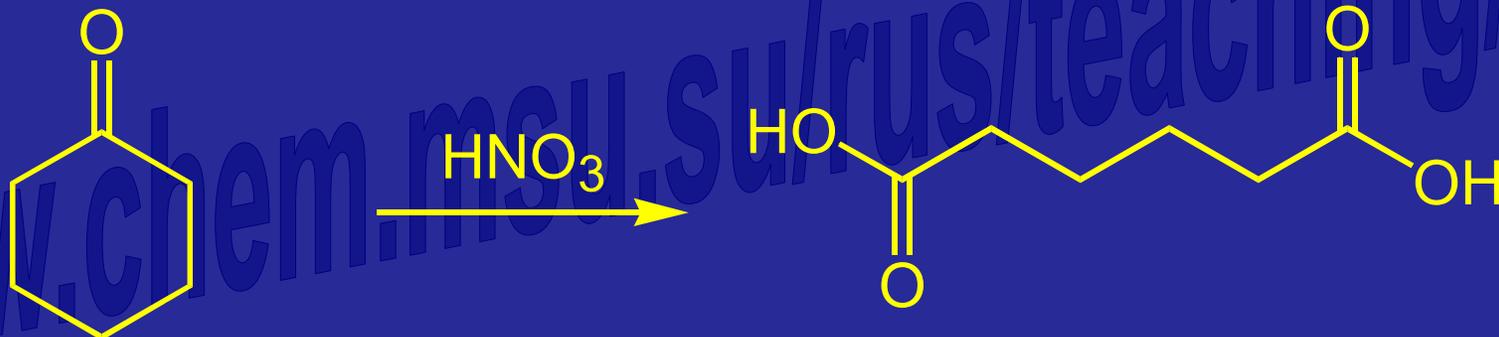
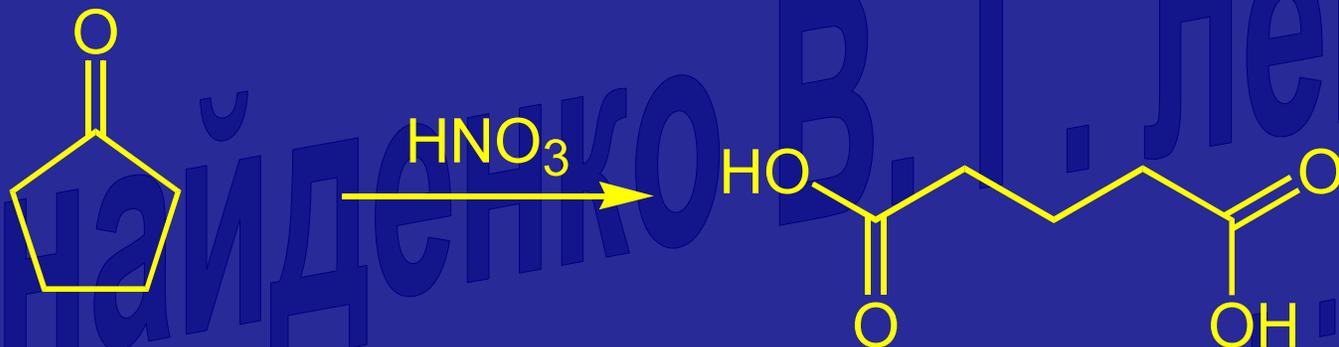




NaCl/DMF; LiI /DMSO

работают для диэфиров и кетоэфиров

Окислительное раскрытие циклических кетонов



Получение алициклов. Пиролитическая кетонизация



5
6
7
8
9-12
15-16

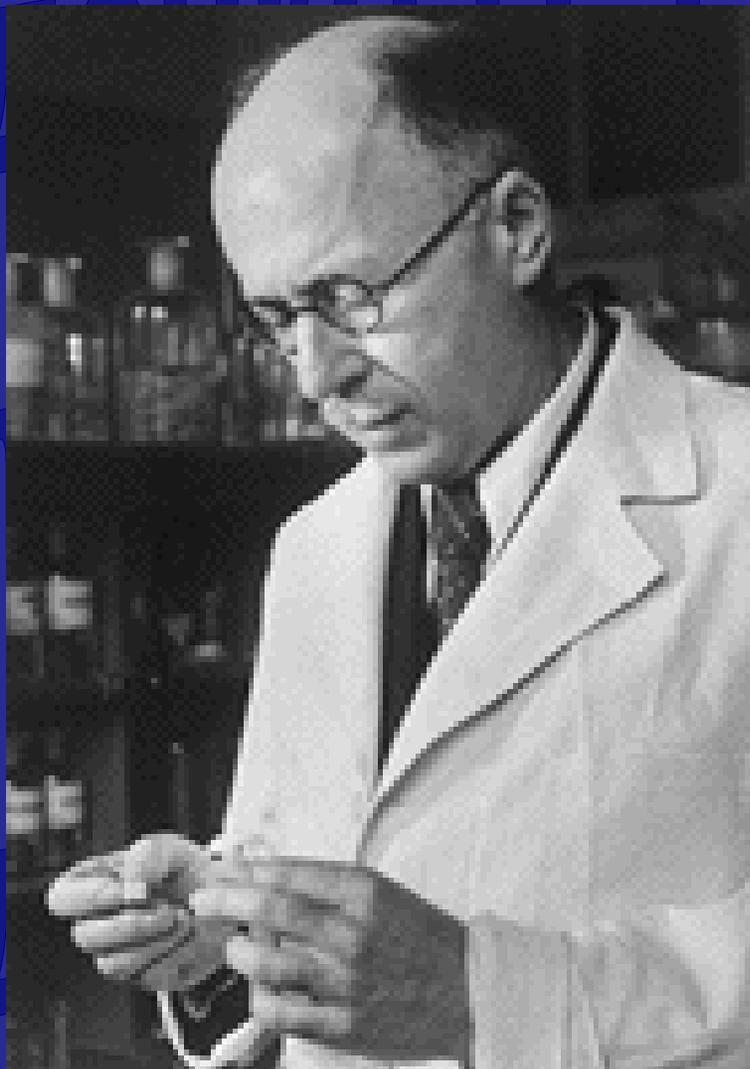
CaO

45
45
35
5
0
0

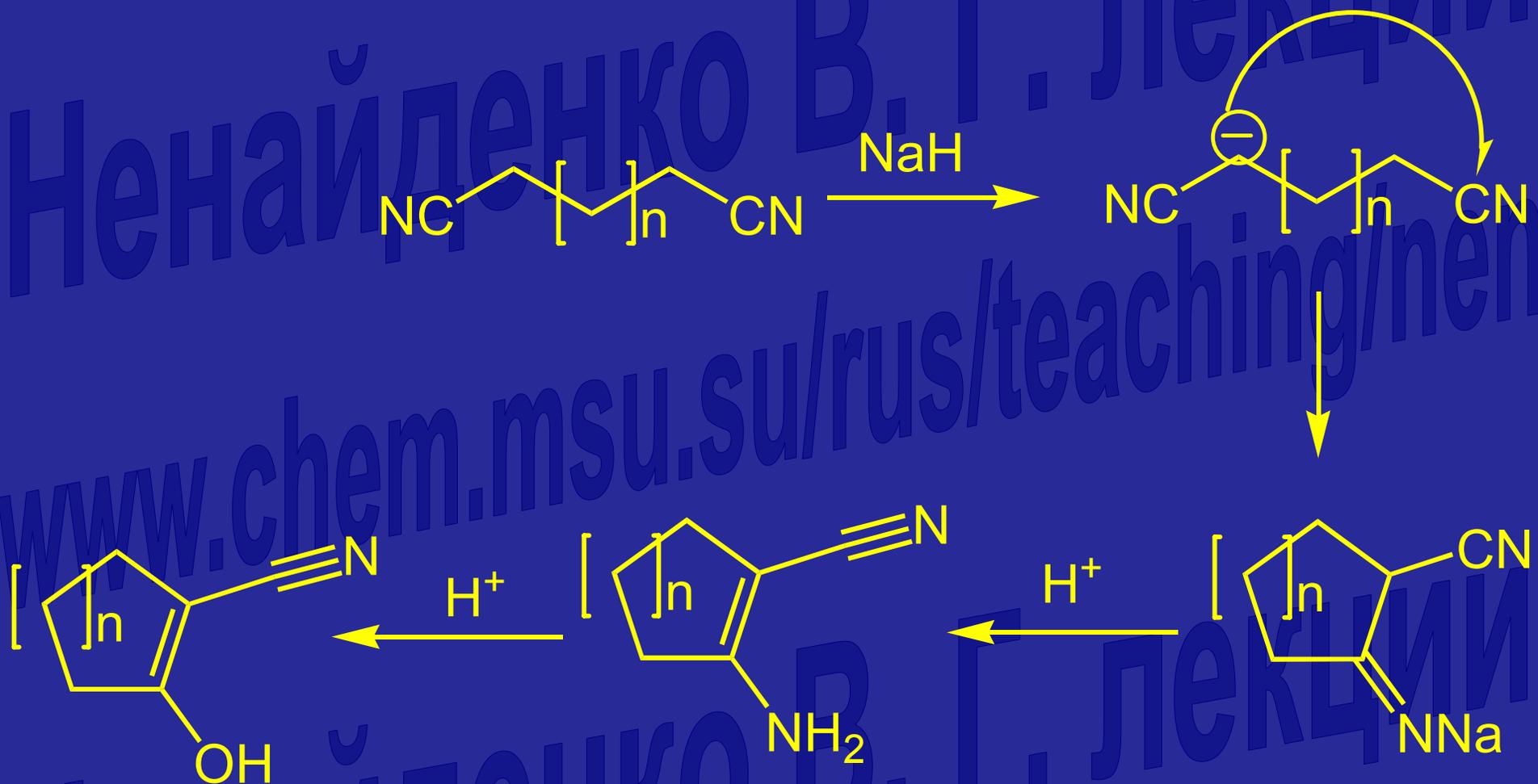
ThO₂

15
70
50
20
1
5

Леопольд Ружицка (Швейцария)
Нобелевская премия по химии 1939 г.
(достижения в химии терпенов)

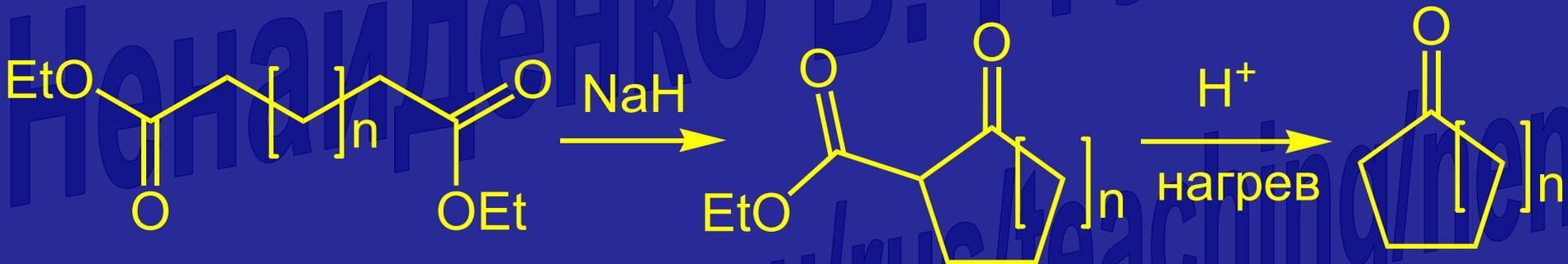


Циклизация Торпа-Циглера

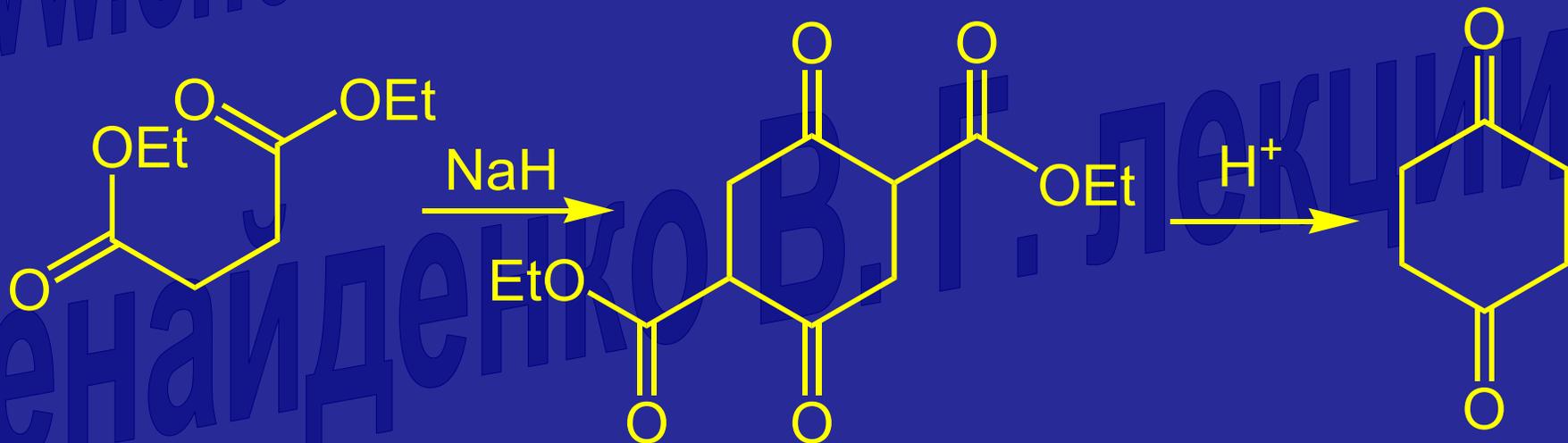


хорошо замыкаются циклы с размером 5-8 и 13-33

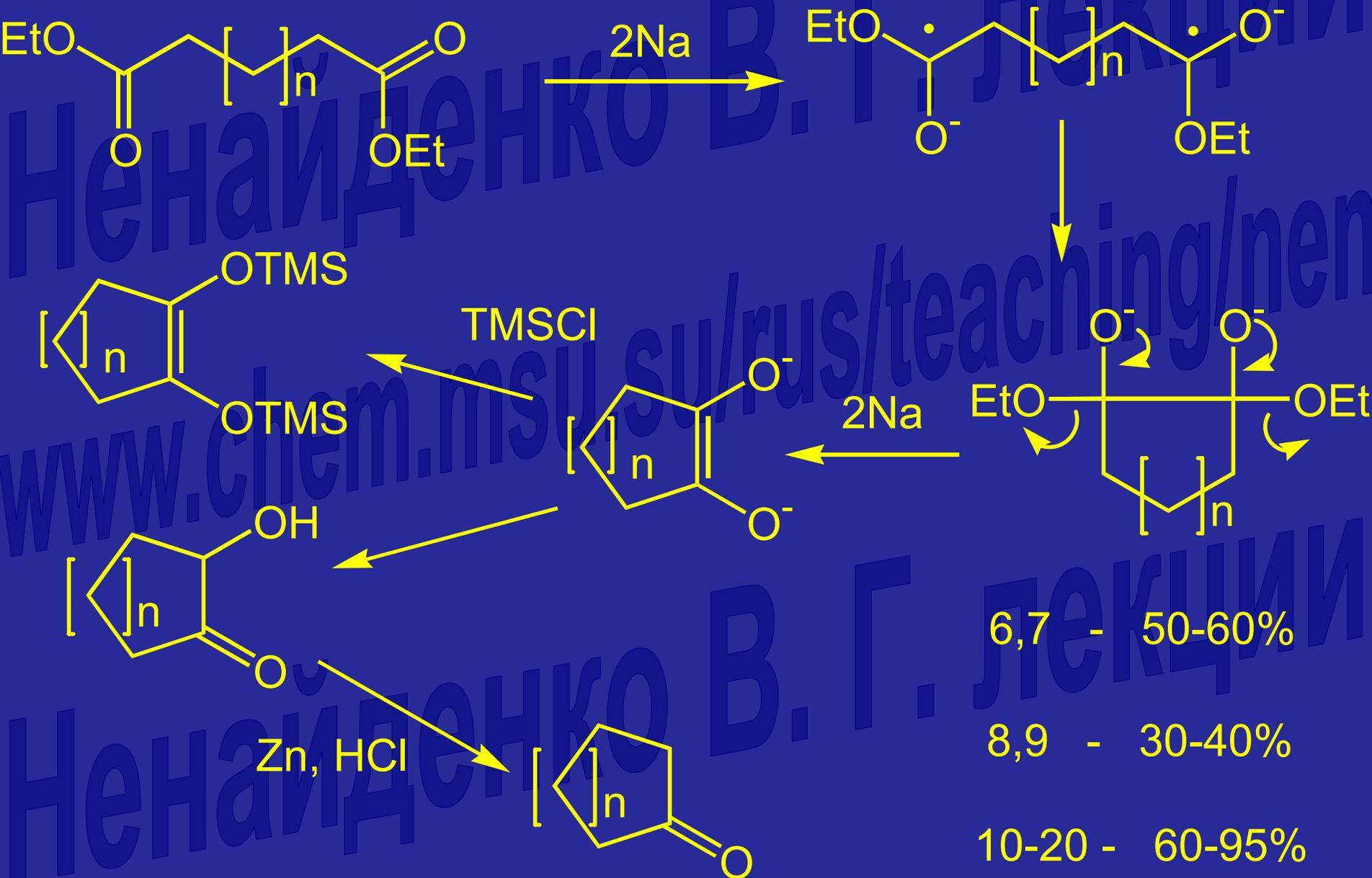
Циклизация Дикмана – внутримолекулярный вариант реакции Кляйзена



хорошо работает только для замыкания 5-6 циклов



Ацилоиновая конденсация (Прелог) универсальна



Владимир Прелог (Швейцария)

Нобелевская премия 1975 г.

(достижения в стереохимии и реакциях)

