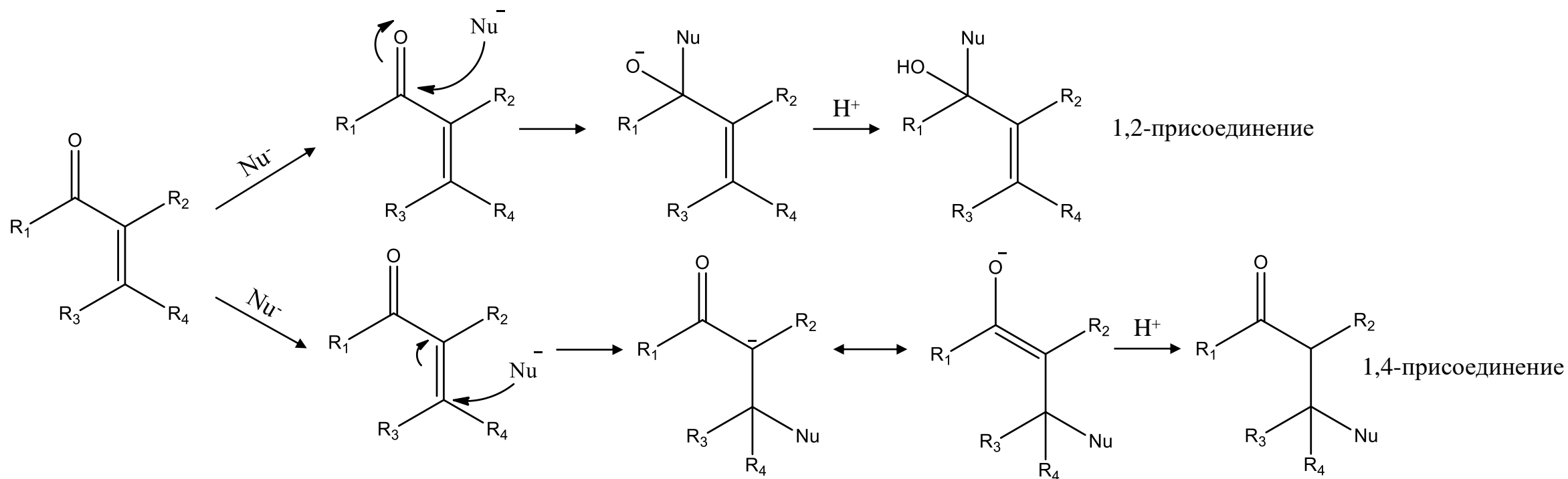


Кетоны и альдегиды,
сопряжённое присоединение

Козлов Максим Игоревич

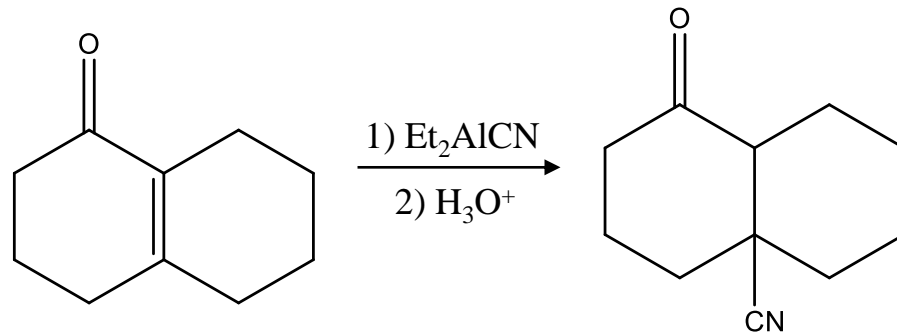
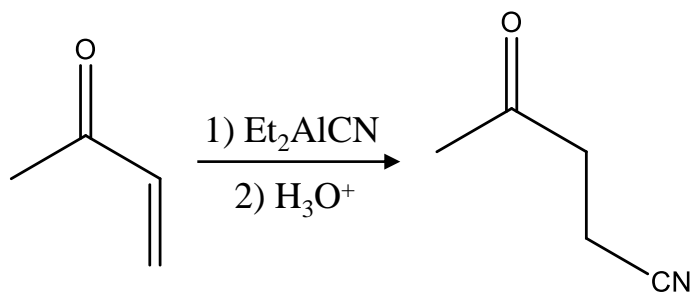
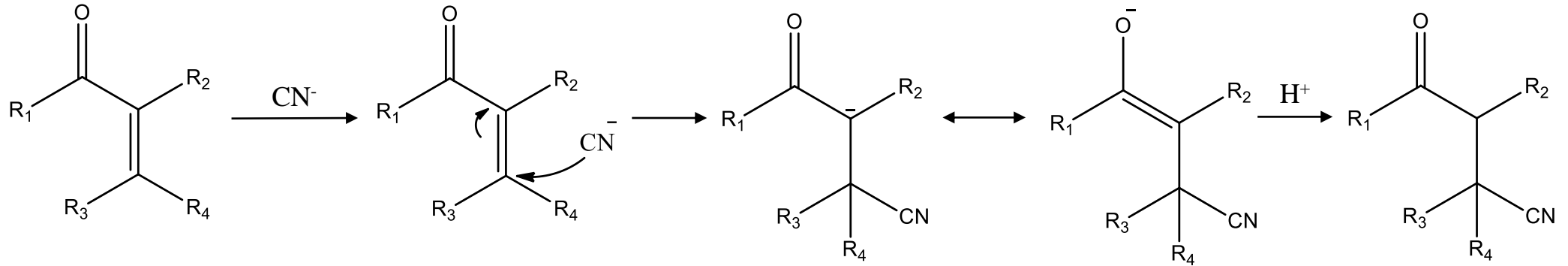
Москва, 2020

1,2- и 1,4-присоединение



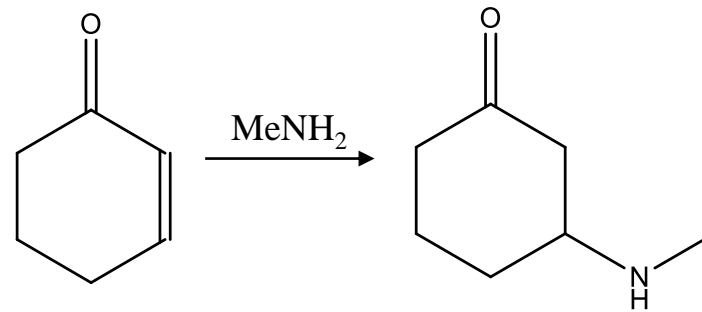
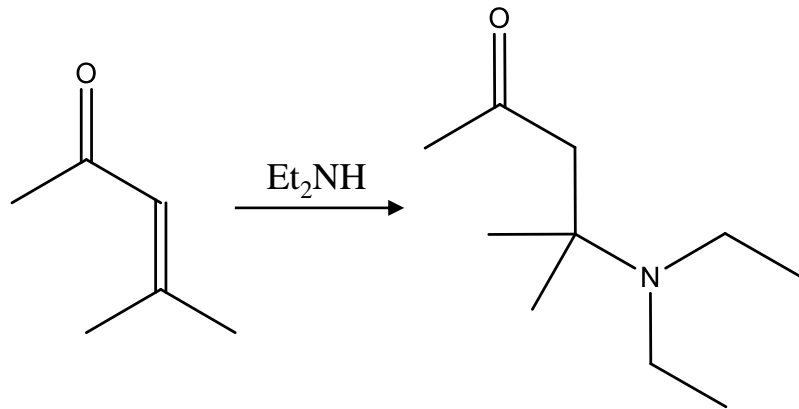
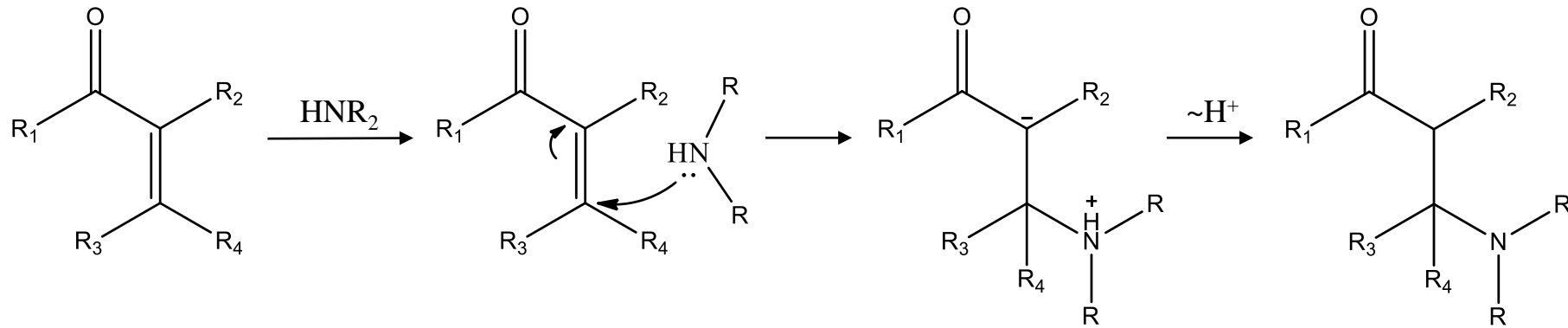
В случае кетонов, сопряжённых с двойной связью, нуклеофильное присоединение может протекать по двум направлениям. Согласно теории ЖМКО, жёсткие реагенты (гидриды, литийорганические соединения) присоединяются по 1,2-механизму, а мягкие реагенты (амины, еноляты, цианиды) по 1,4-механизму.

Присоединение цианидов



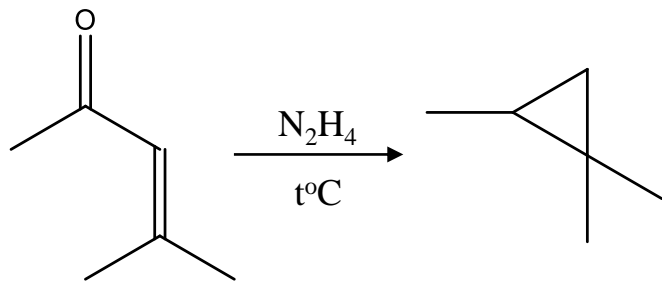
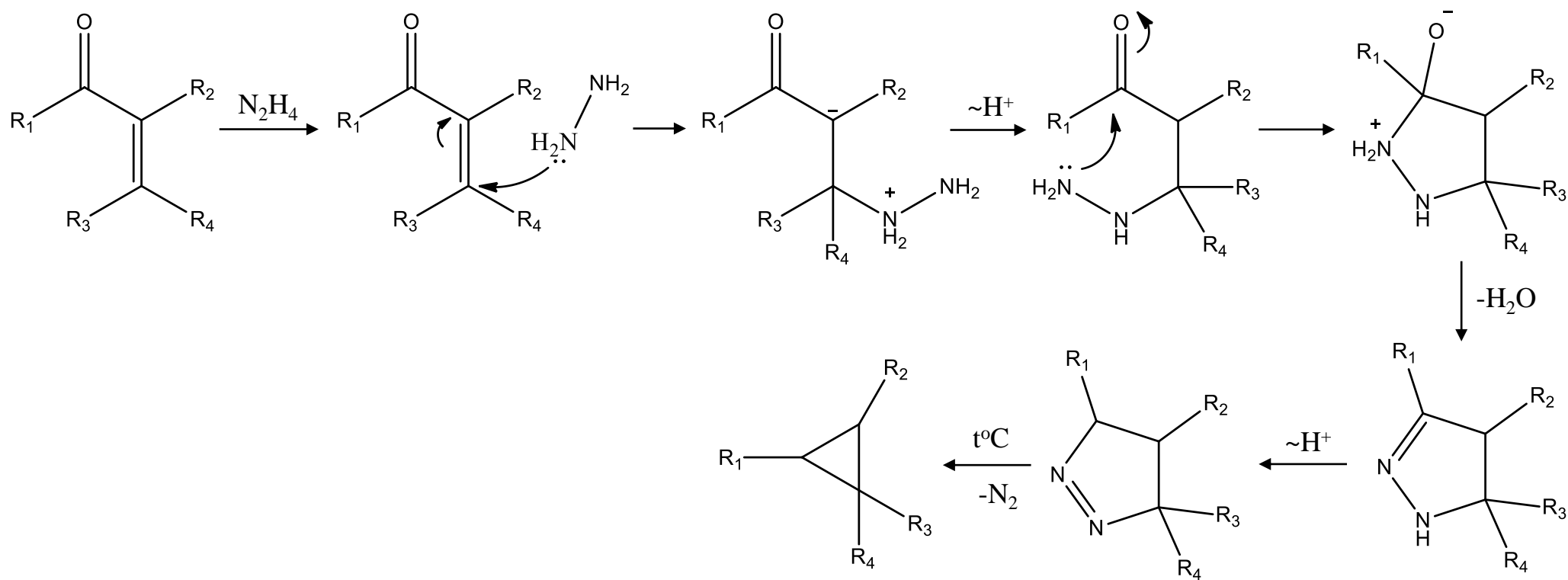
При присоединении синильной кислоты происходит как 1,2-, так и 1,4-присоединение. Для специфичного 1,4-присоединения вместо синильной кислоты используют Et_2AlCN .

Присоединение аминов



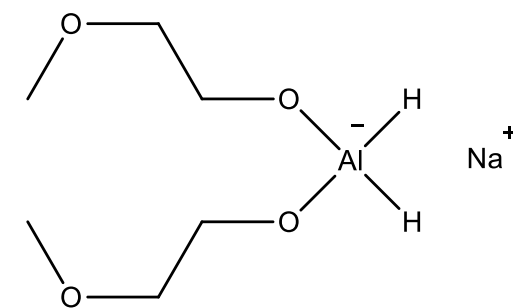
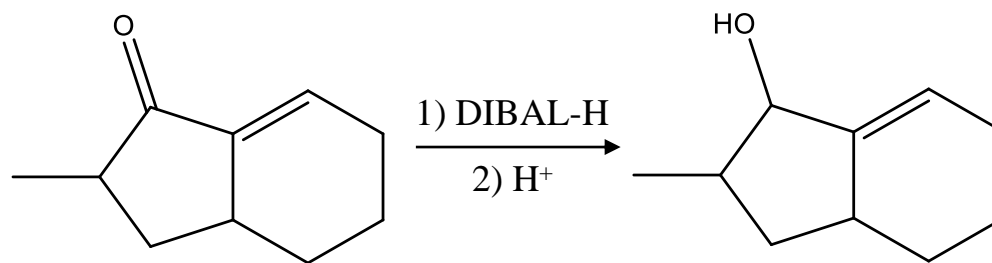
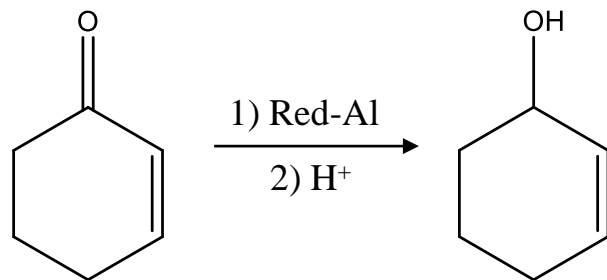
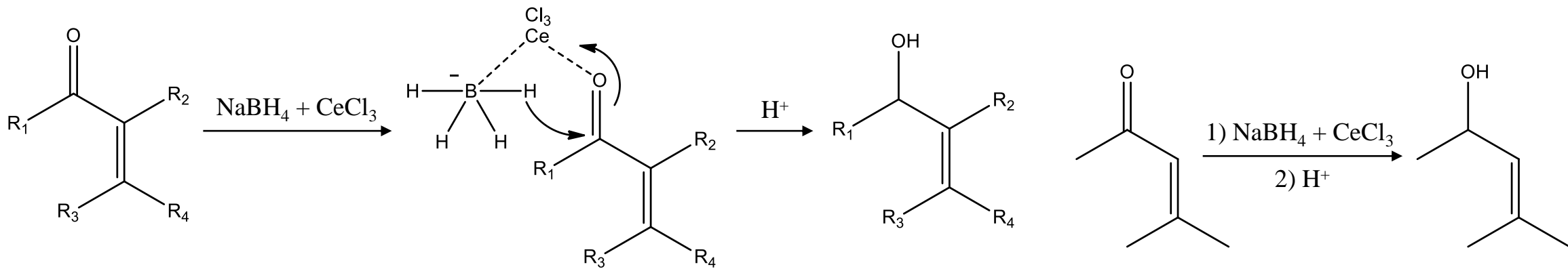
Присоединение аминов приводит к образованию β -аминокетонов.

Циклопропанирование по Кижнеру



Восстановление

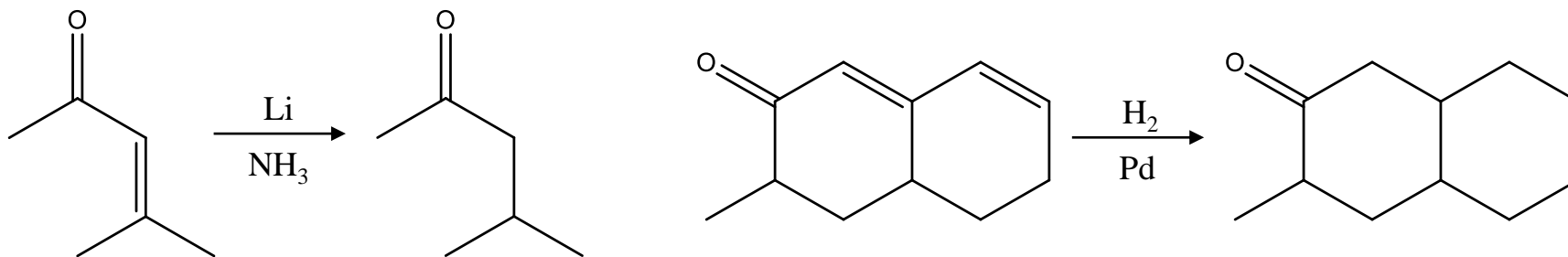
При восстановлении непредельных кетонов и альдегидов с помощью NaBH_4 или LiAlH_4 образуется смесь продуктов. Для селективного восстановления применяют смесь $\text{NaBH}_4 + \text{CeCl}_3$ или замещённые алюмогидриды: DIBAL-H или Red-Al.



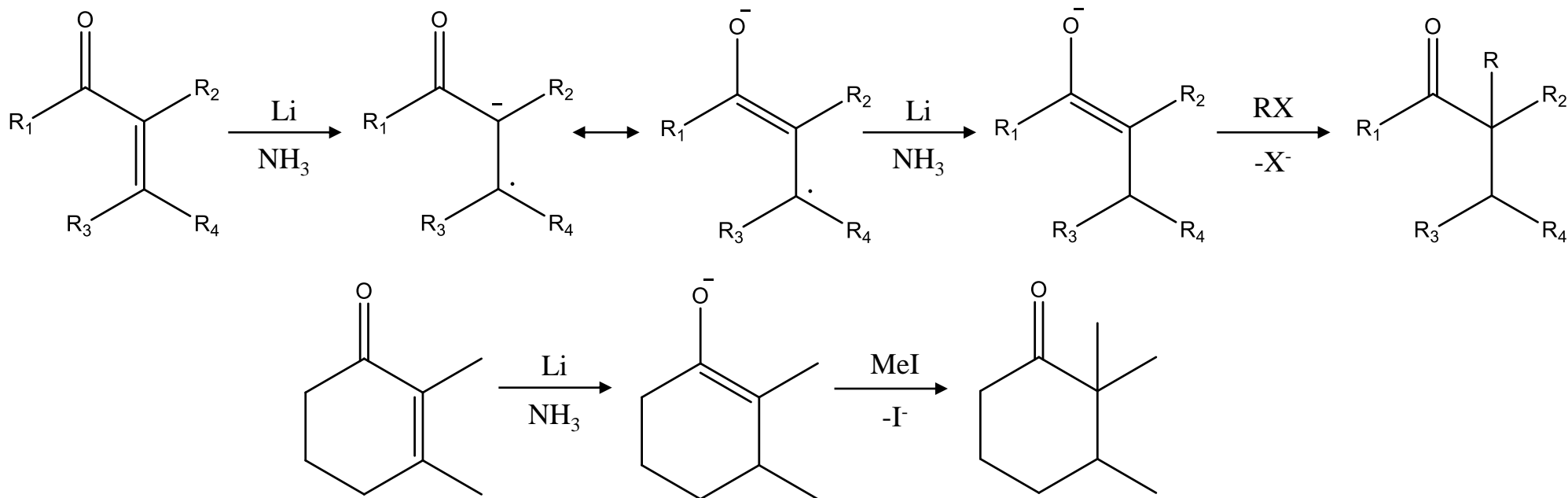
Red-Al

Восстановление

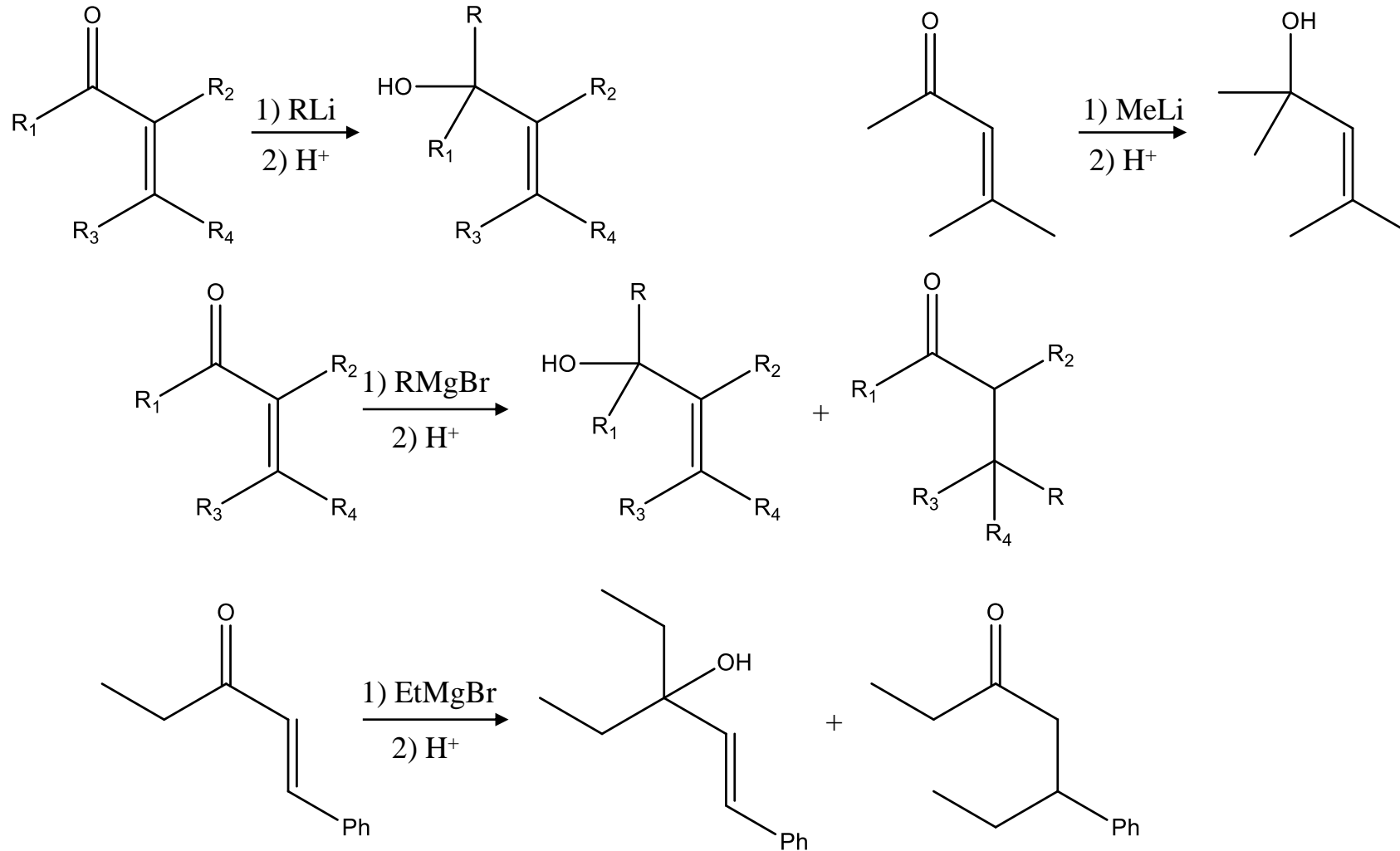
Двойную С-С связь можно восстановить либо каталитическим гидрированием, либо восстановлением щелочными металлами в жидком аммиаке.



При добавлении галогеналканов возможно алкилирование промежуточно образующегося енолята.

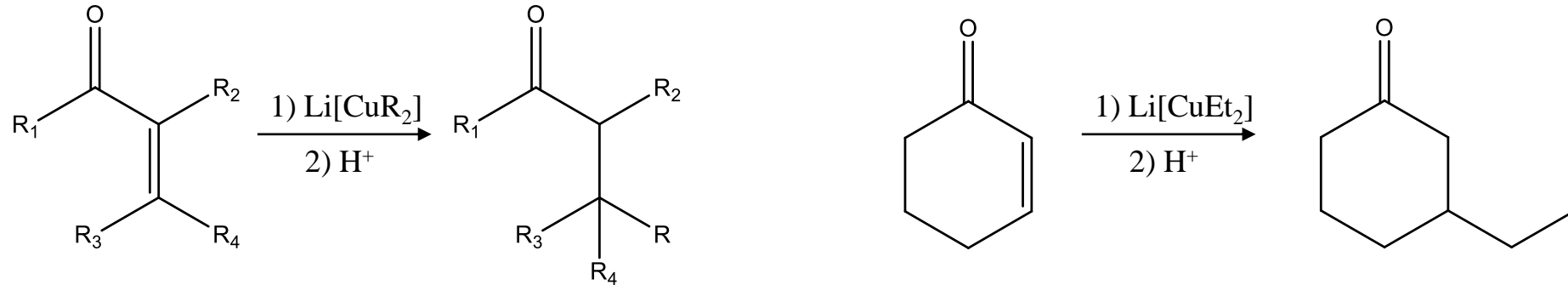
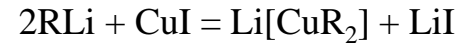


Присоединение металлоорганики

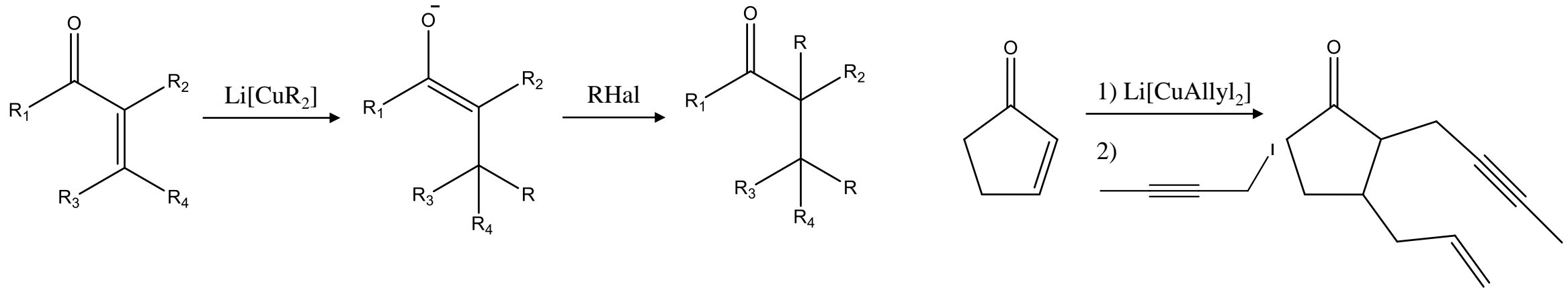


Реакция с литийорганическими соединениями протекает как 1,2-присоединение; реактивы Гриньяра дают оба продукта.

Присоединение металлоорганики

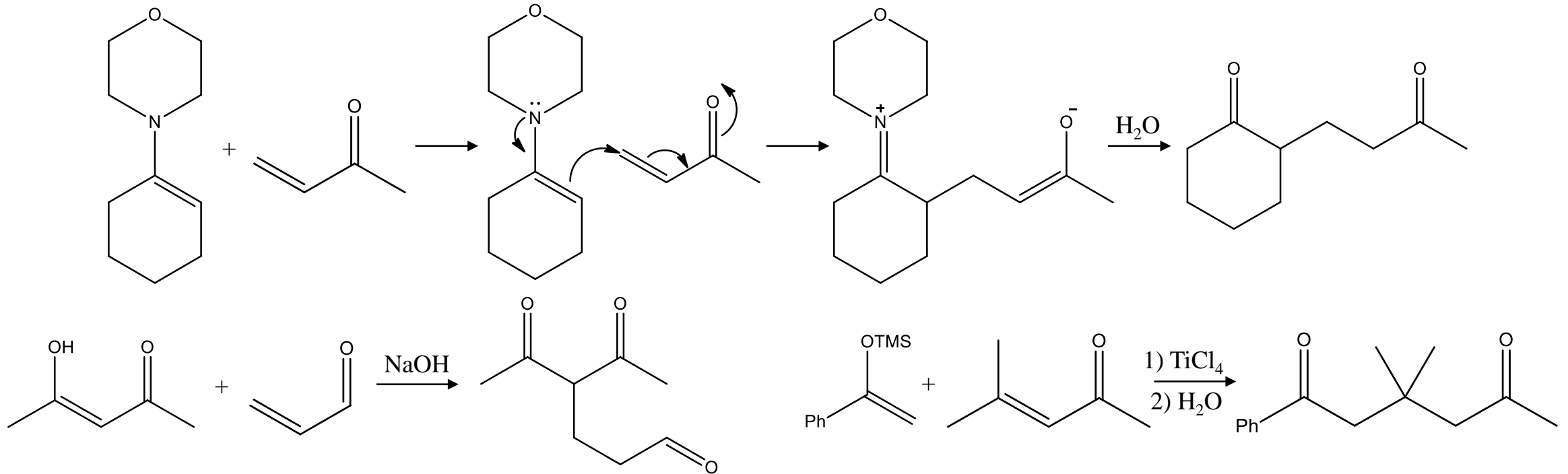


Для 1,4-присоединения используют литийдиалкилкупраты Li[CuR₂].

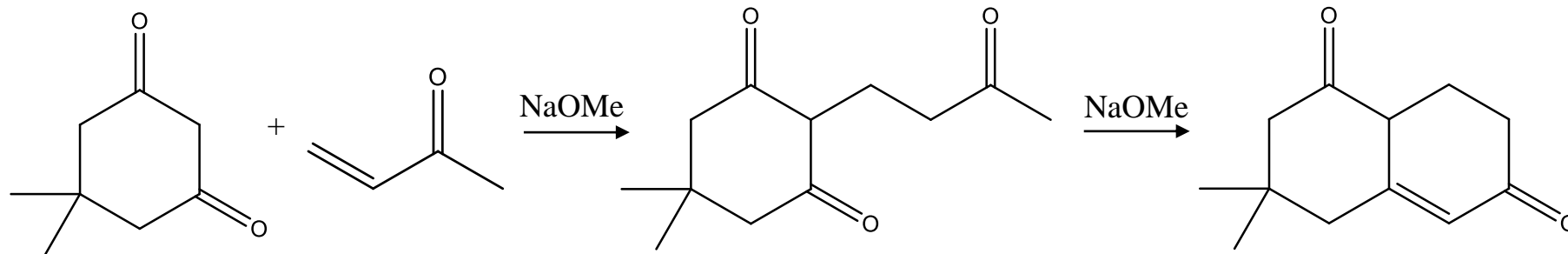


При добавлении галогеналканов возможно алкилирование промежуточно образующегося енолята.

Реакция Михаэля

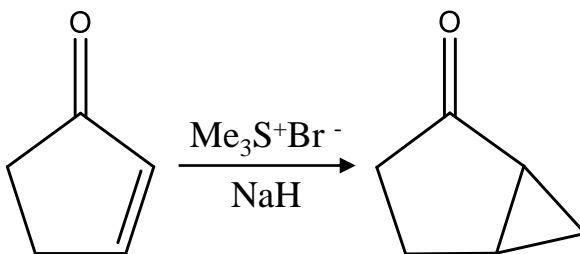
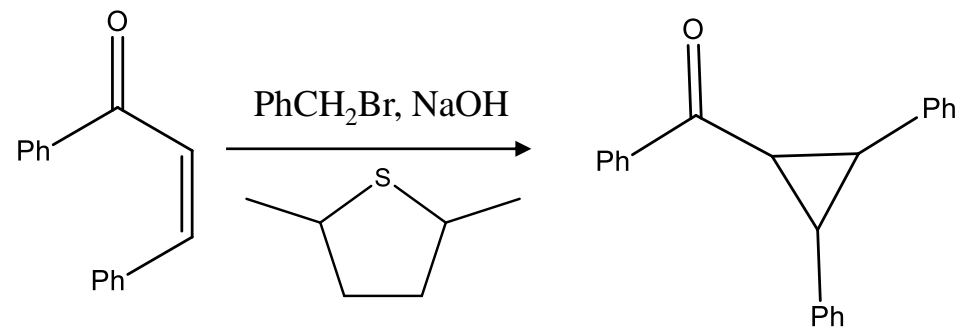
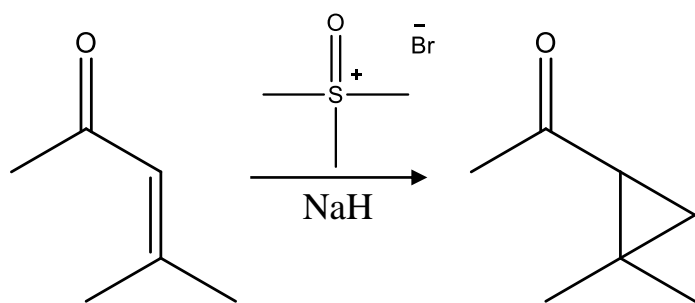
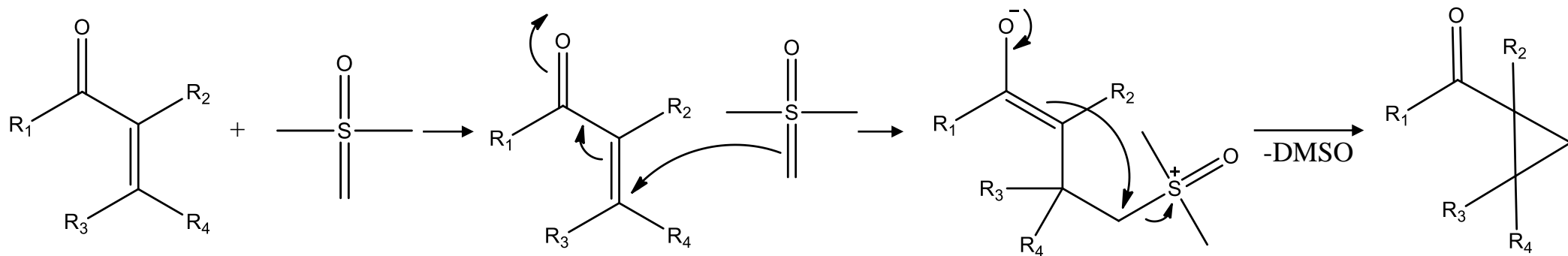


Еноляты, енамины и силиловые эфиры являются мягкими основаниями, поэтому присоединяются по двойной связи.



Последовательное присоединение по Михаэлю и альдольно-кетоновая конденсация называют аннелированием по Робинсону.

Реакция Кори-Чайковского



Реакция с илидами фосфора и титана протекает по карбонильной группе, а реакция с илидами серы приводит к циклопропанированию.