

# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Тема 9. Ароматические альдегиды и кетоны

1. Классификация ароматических карбонильных производных
2. Номенклатура ароматических альдегидов и кетонов
3. Способы получения ароматических альдегидов и кетонов: гидролиз галогенпроизводных; окисление алкильных и спиртовых групп; прямое формилирование и ацилирование...
4. Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов: окисление, восстановление, диспропорционирование; реакции конденсации; перегруппировки; электрофильное замещение в бензольное кольцо...

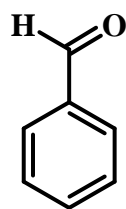
# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Классификация и номенклатура ароматических карбонильных соединений

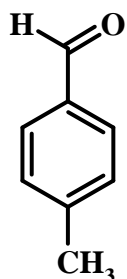
**Альдегиды** – ароматические и жирноароматические ( $\text{CH}=\text{O}$  в боковой цепи)

**Кетоны** – жирноароматические или полностью ароматические

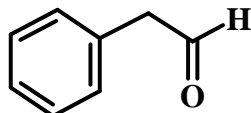
**Альдегиды** называют по кислоте, образующейся при их окислении (допустимо использование тривиальных названий).  $\text{CH}=\text{O}$ -группа как заместитель - **формил**



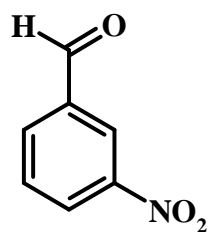
бензаль-  
дегид



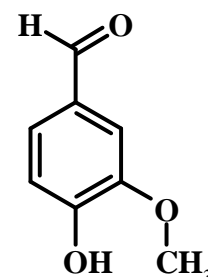
пара-толу-  
ловый  
альдегид



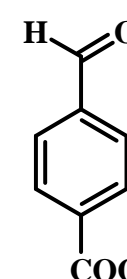
фенил-  
уксусный  
альдегид



мета-нитро-  
бензальдегид



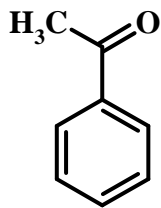
4-гидрокси-3-  
метоксибензаль-  
дегид (**ванилин**)



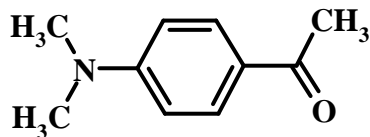
4-формил-  
бензойная  
кислота

**Кетоны** называют по названиям радикалов при карбонильной группе.

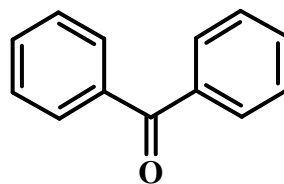
Допустимо использование тривиальных названий



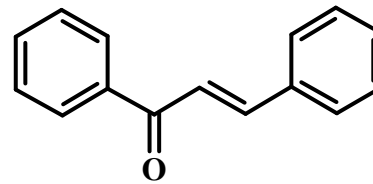
метилфенилкетон  
(**ацетофенон**)



4-N,N-диметиламино-  
ацетофенон



дифенилкетон  
(**бензофенон**)



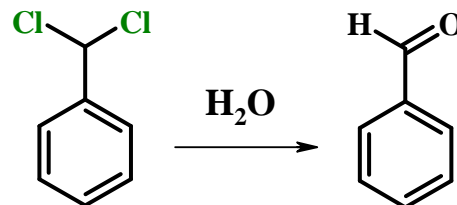
1,3-дифенил-  
пропенон (**халкон**)

# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

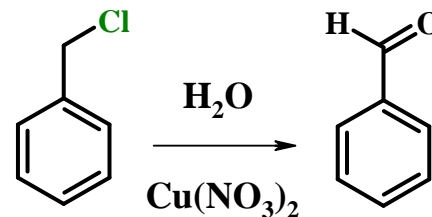
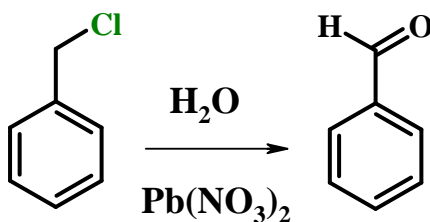
## Способы получения ароматических альдегидов

### 1. Гидролиз галогенпроизводных

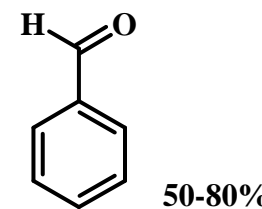
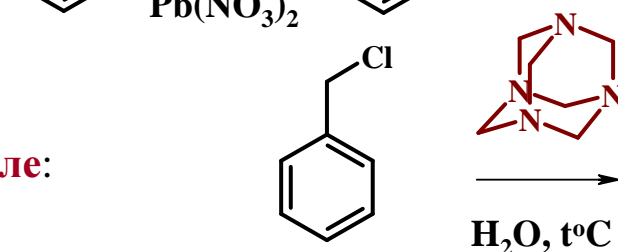
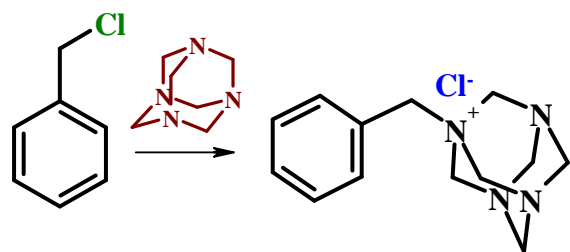
дигалогенпроизводные:



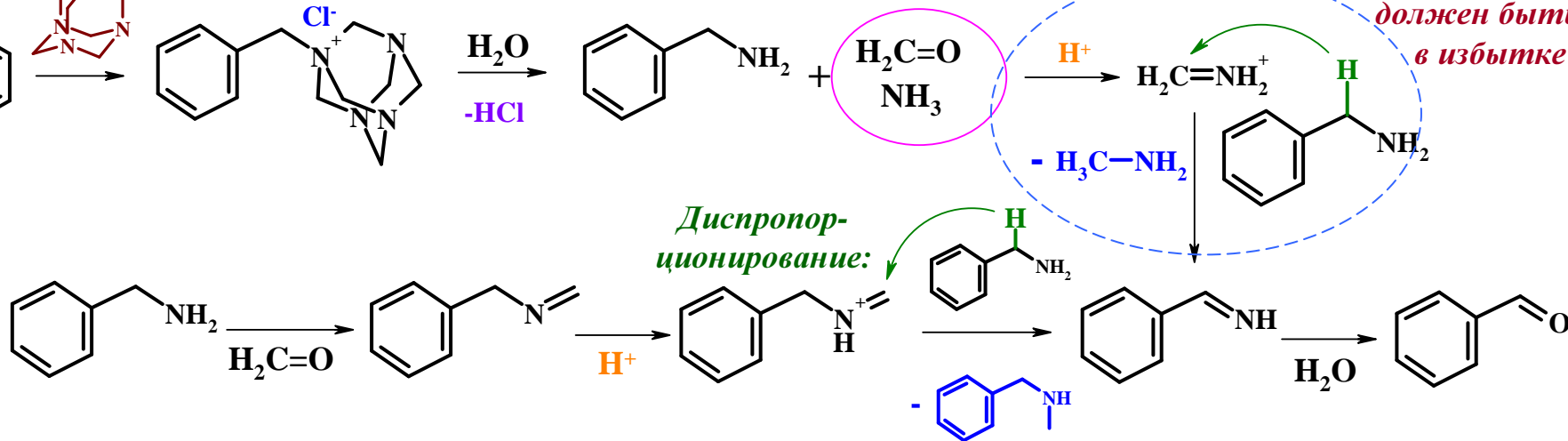
моногалогенпроизводные  
(гидролиз + окисление):



метод **Соммле**:



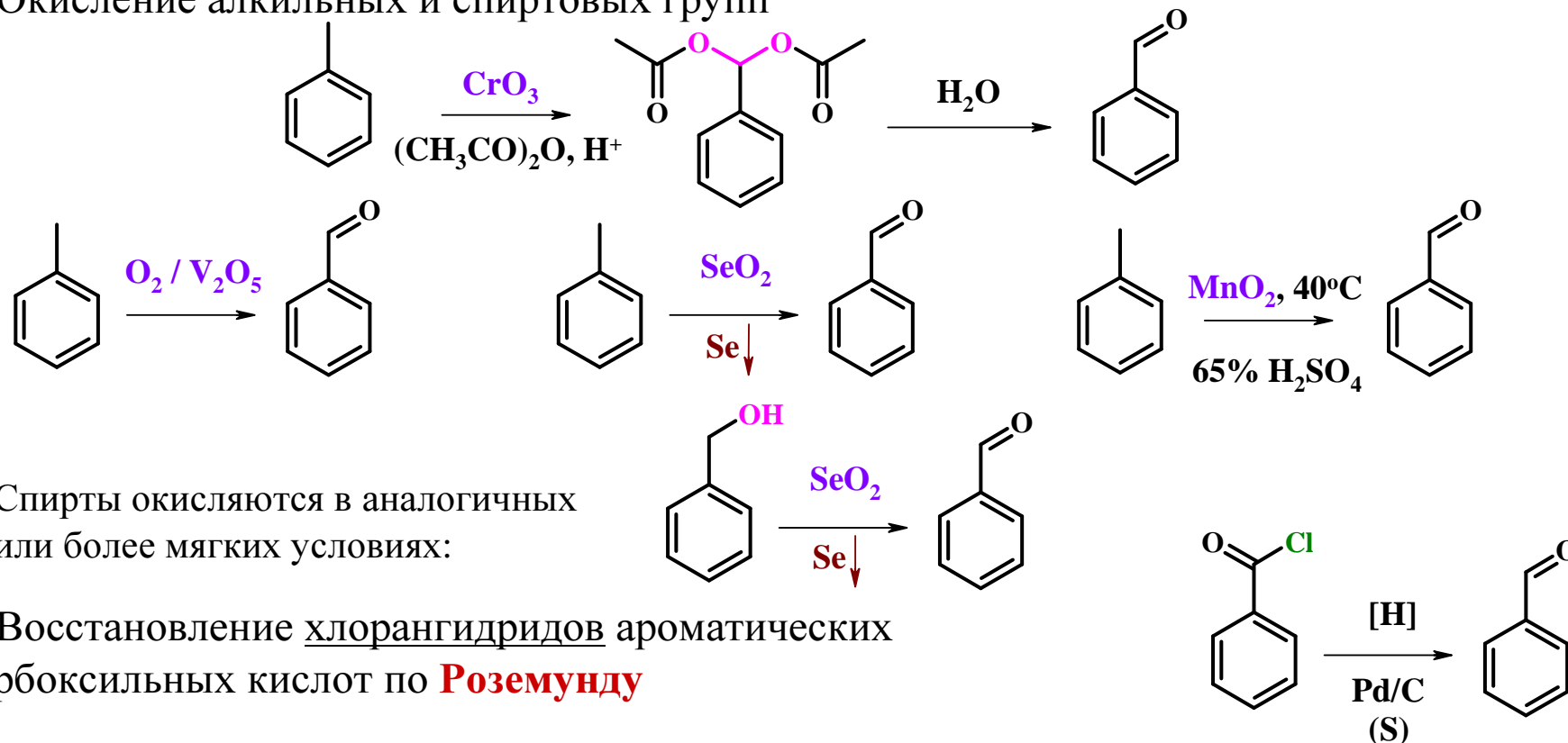
*Уротропин  
должен быть  
в избытке!*



# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Способы получения ароматических альдегидов

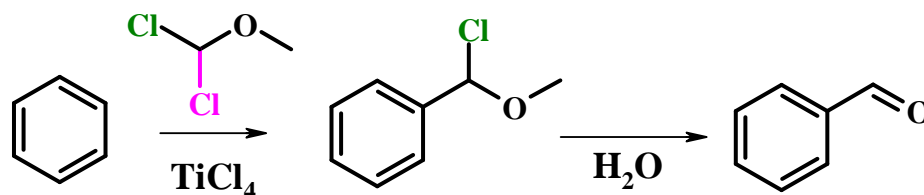
### 2. Окисление алкильных и спиртовых групп



### 3. Восстановление хлорангидридов ароматических карбоксильных кислот по **Роземунду**

### 4. Прямое формилирование – введение **CH=O** группы в бензольное кольцо

#### Формилирование по **Фриделю-Крафтсу**

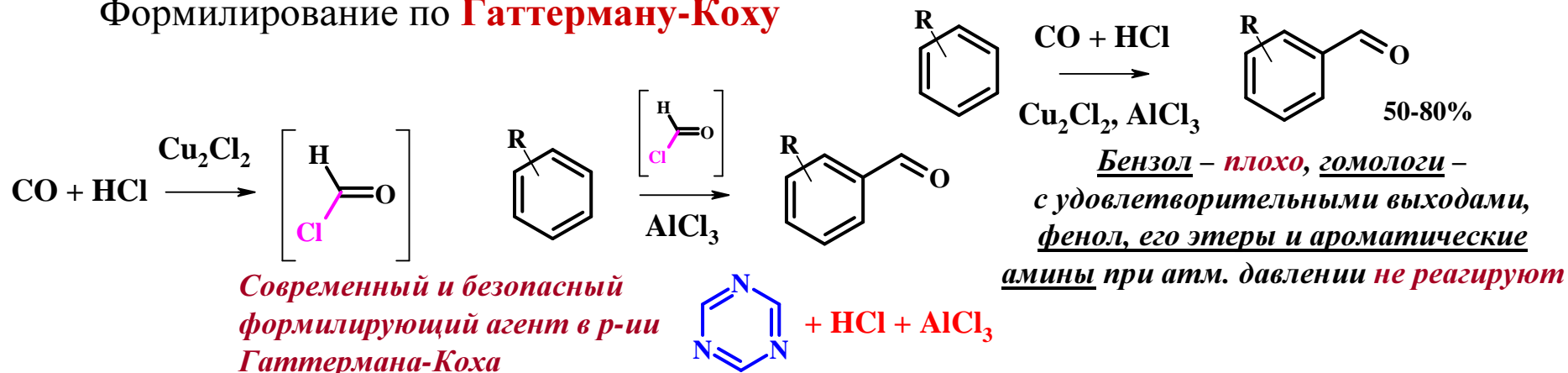


# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

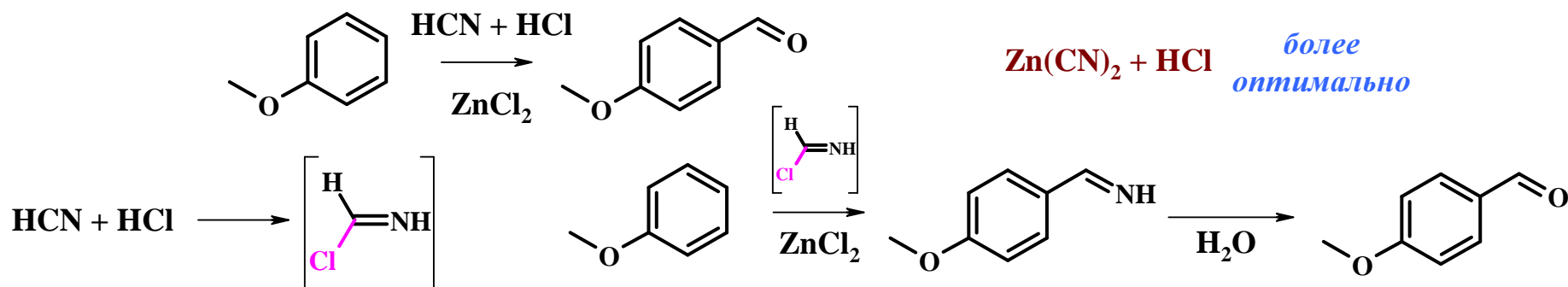
## Способы получения ароматических альдегидов

4. Прямое формилирование – введение **CH=O** группы в бензольное кольцо

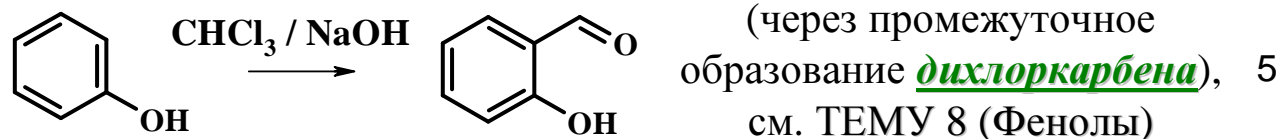
Формилирование по **Гаттерману-Коху**



Формилирование по **Гаттерману** (активированная ароматика)



Формилирование по **Реймеру-Тимману**



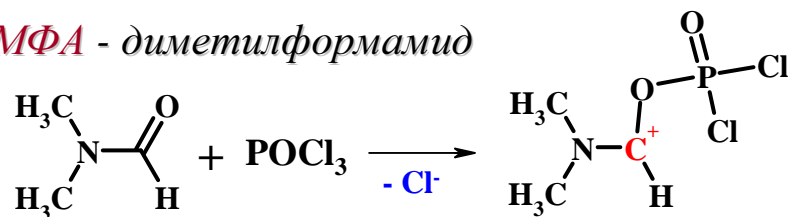
# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Способы получения ароматических альдегидов

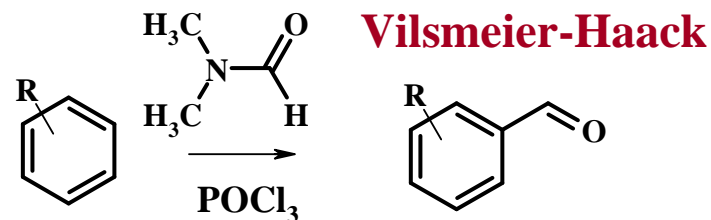
### 4. Прямое формилирование – введение $\text{CH=O}$ группы в бензольное кольцо

Формилирование по **Вильсмайеру(-Хааку)**

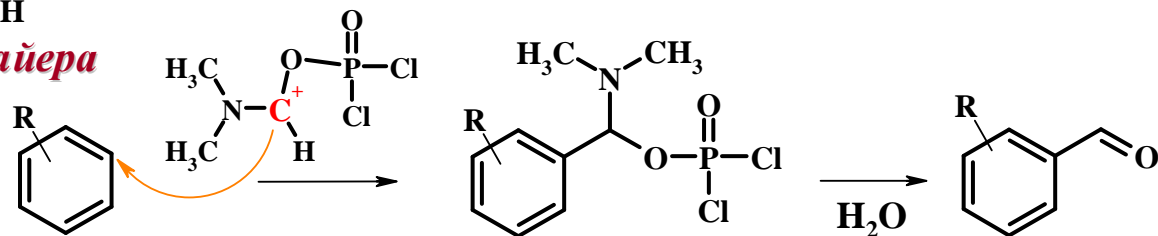
*ДМФА* - диметилформамид



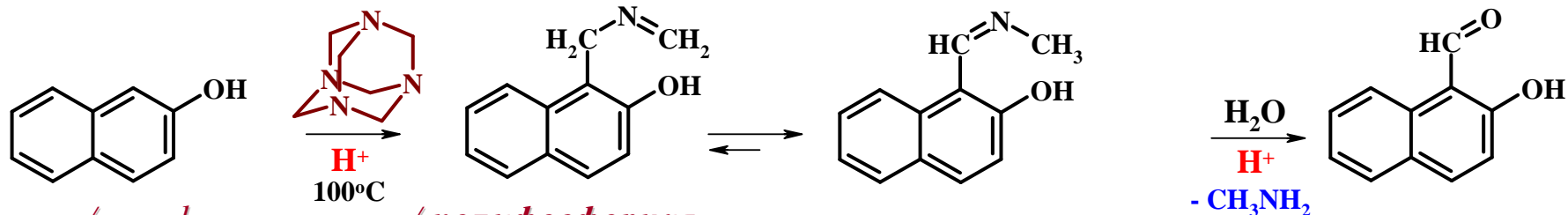
комплекс **Вильсмайера**



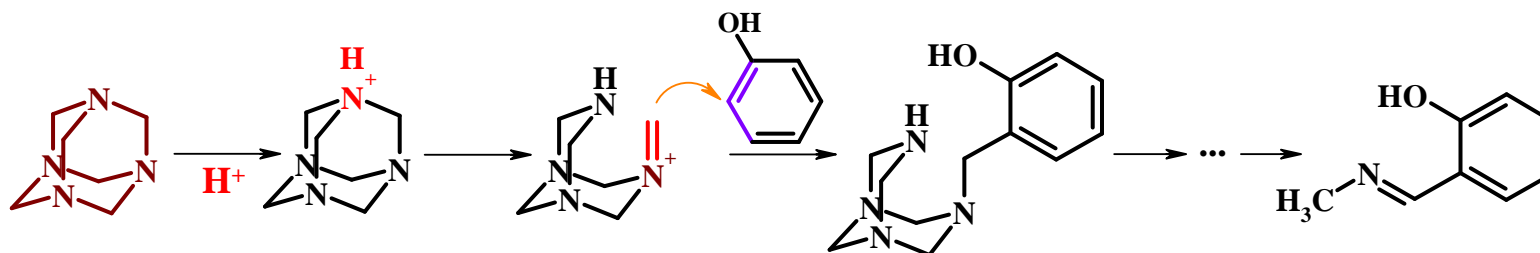
**Vilsmeier-Haack**



Орто-формилирование по **Даффу**



*уксусная / трифторуксусная / полифосфорная*



# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

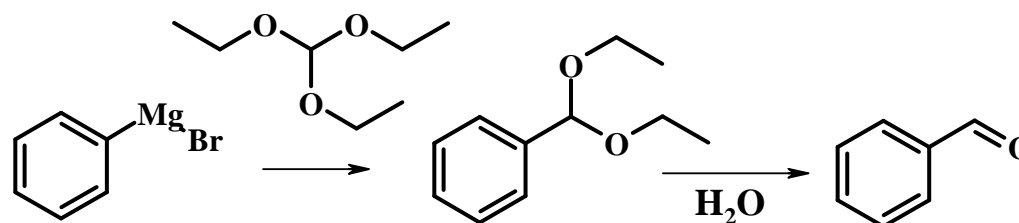
## Способы получения ароматических альдегидов

### 5. Синтезы с использованием металлоорганических соединений

присоединение эстера  
муравьиной к-ты

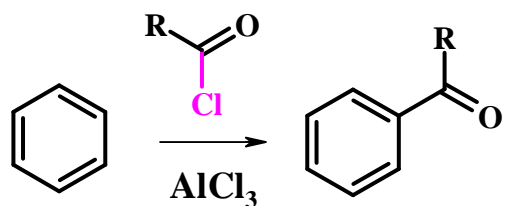


присоединение  
ортомуравьиного эфира  
(этилортоформиата)

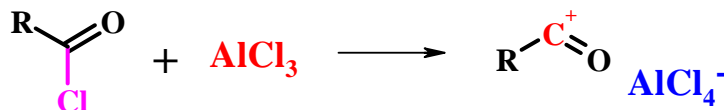
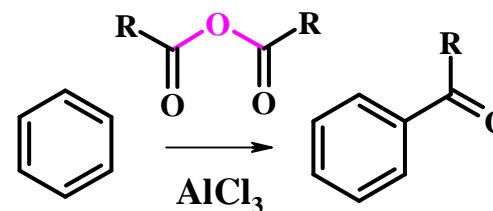


## Способы получения ароматических кетонов

### 1. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу



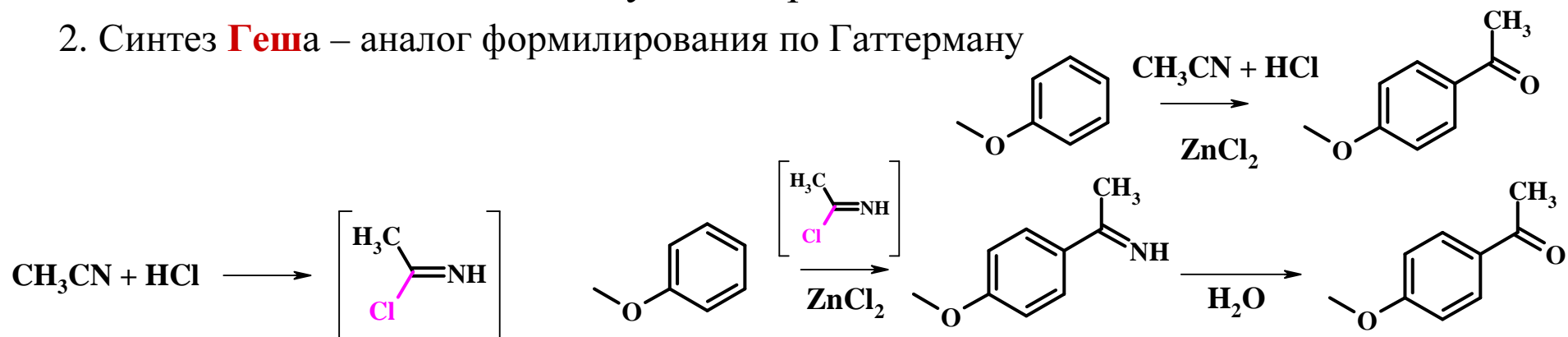
$\text{R}$  = алкил или арил



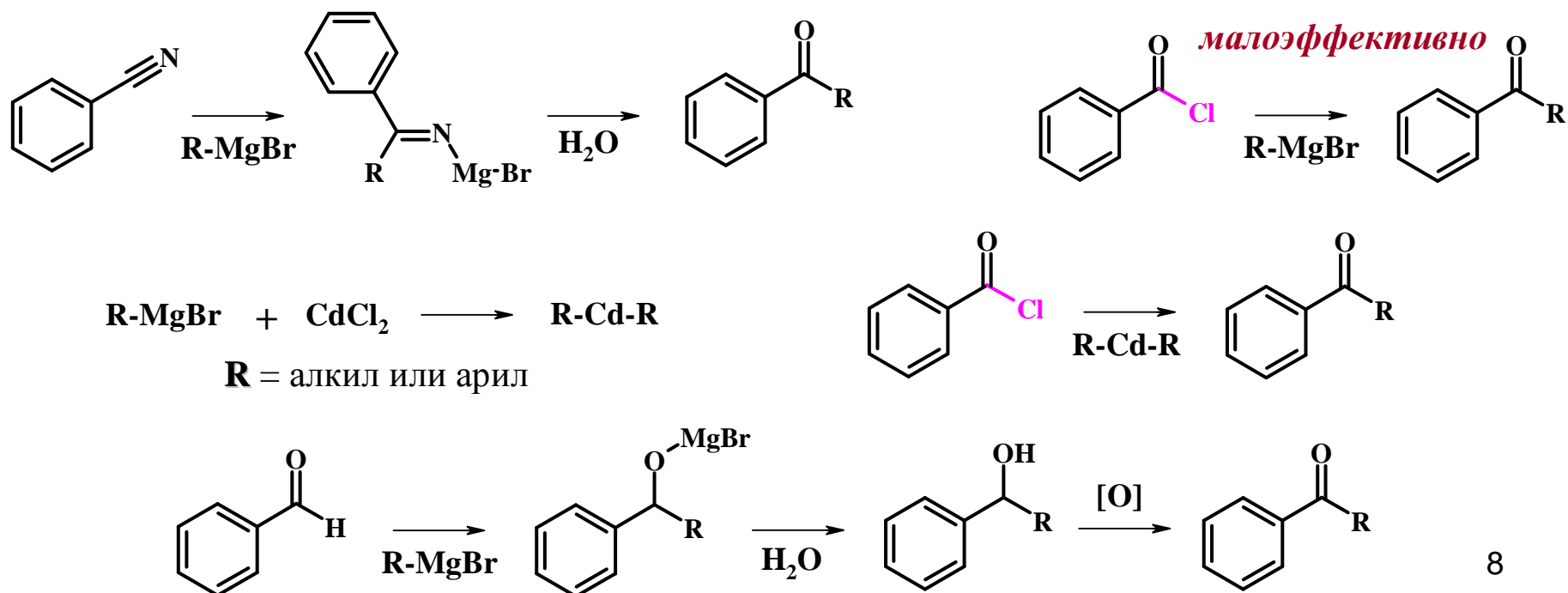
# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Способы получения ароматических кетонов

2. Синтез **Геша** – аналог формилирования по Гаттерману



3. Синтезы с использованием металлоорганических соединений

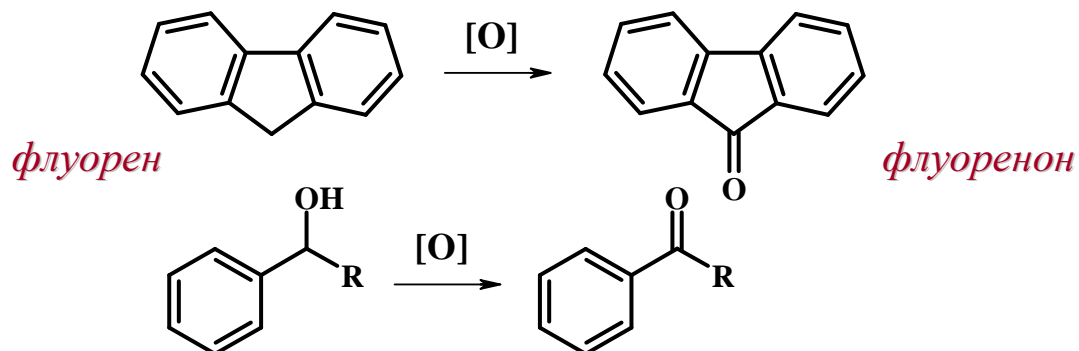




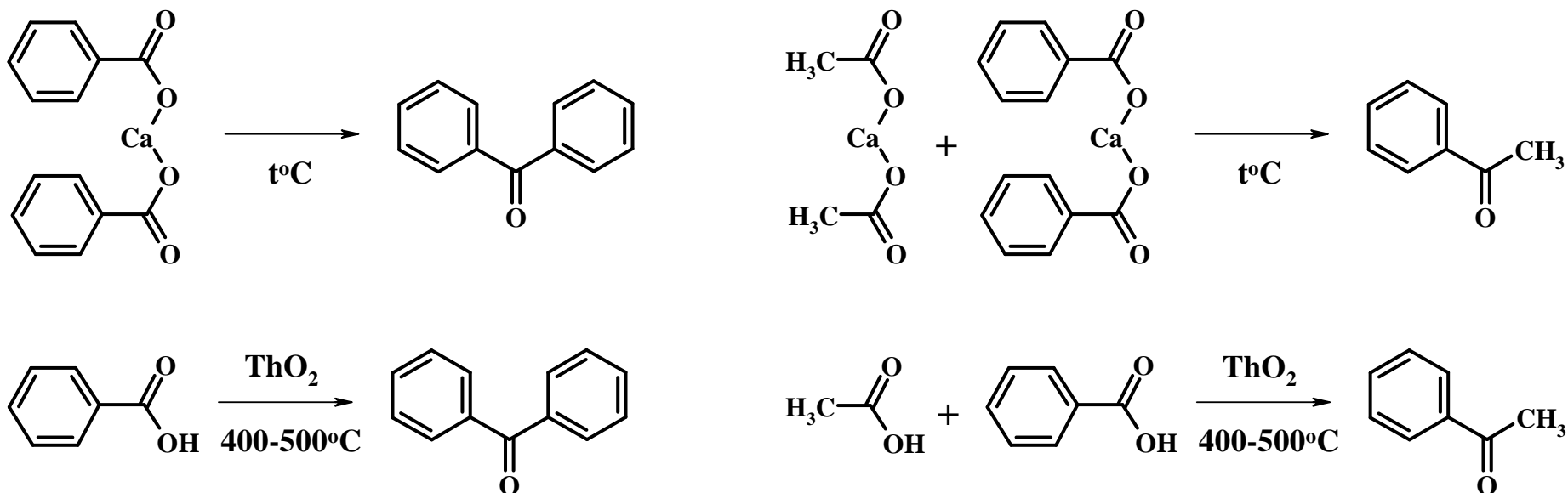
# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Способы получения ароматических кетонов

### 3. Окисление ароматических углеводородов и вторичных ароматических спиртов



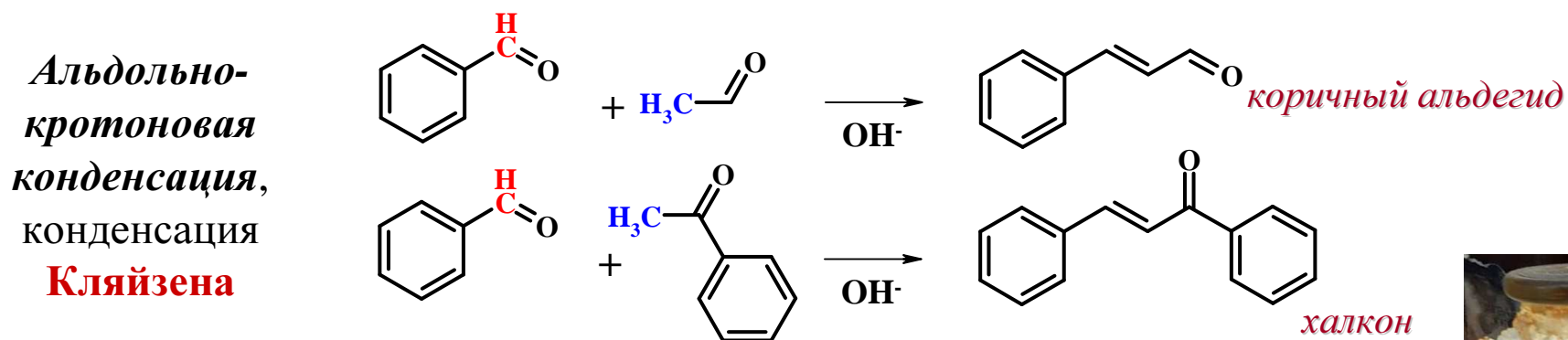
### 4. Пиролиз (солей) ароматических карбоксильных кислот



# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Способы получения ароматических альдегидов и кетонов

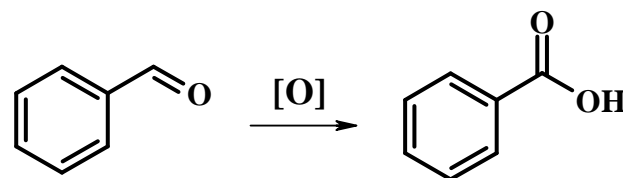
### 6. Непредельные ароматические альдегиды и кетоны



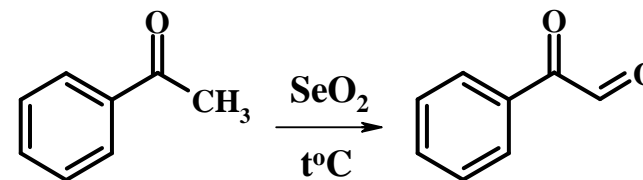
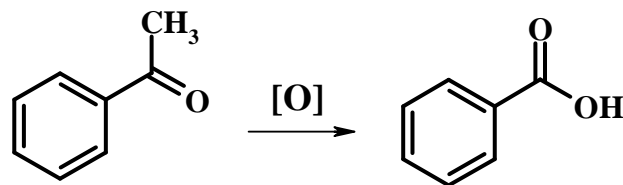
## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

### 1. Окисление ароматических альдегидов и кетонов

Самопроизвольно,  
кислородом воздуха,  
при УФ-облучении:



Под действием  
сильных  
окислителей:

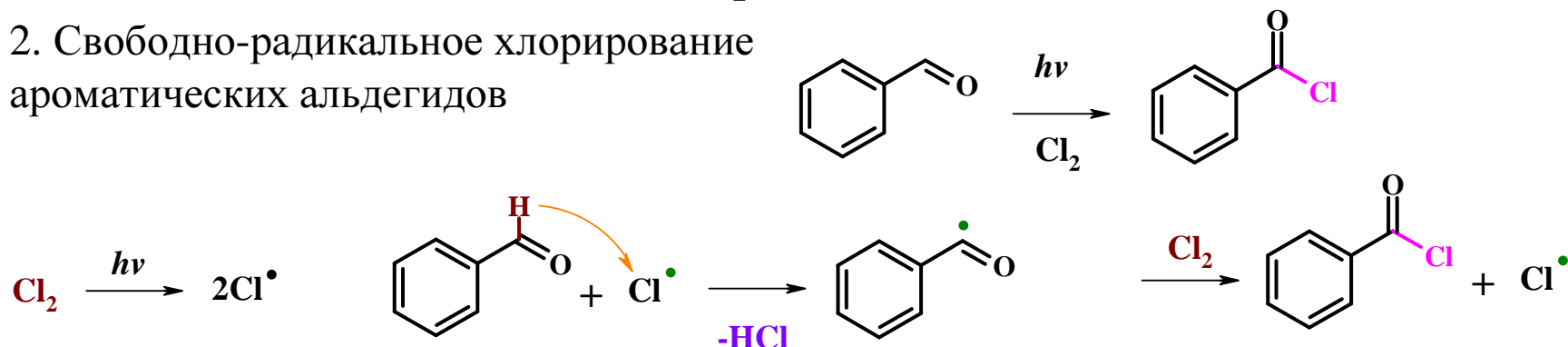


*кето-фенилуксусный альдегид,  
фенилглиоксаль*

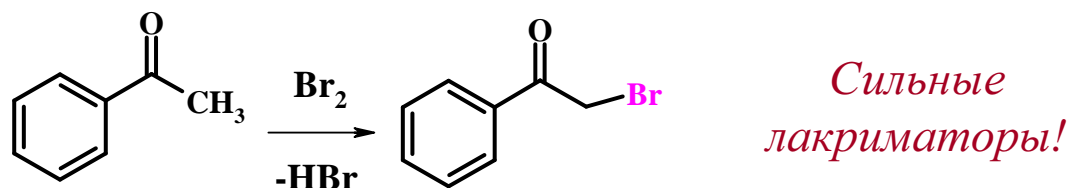
# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

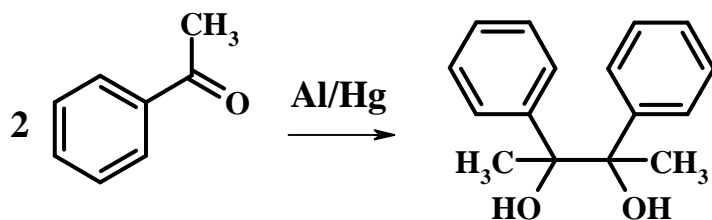
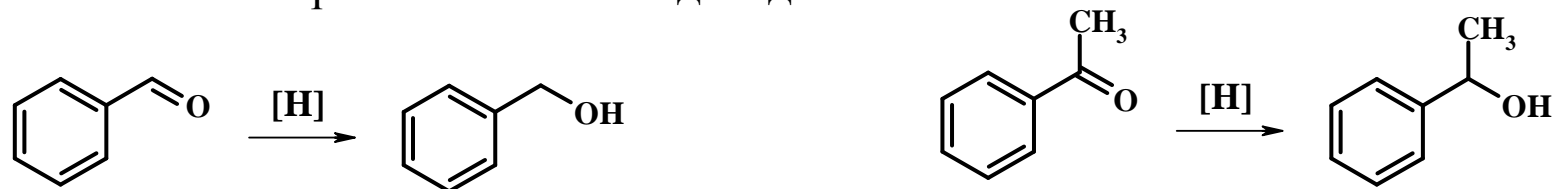
### 2. Свободно-радикальное хлорирование ароматических альдегидов



### 3. Галогенирование ацетофенонов в $\alpha$ -положение



### 4. Восстановление ароматических альдегидов и кетонов



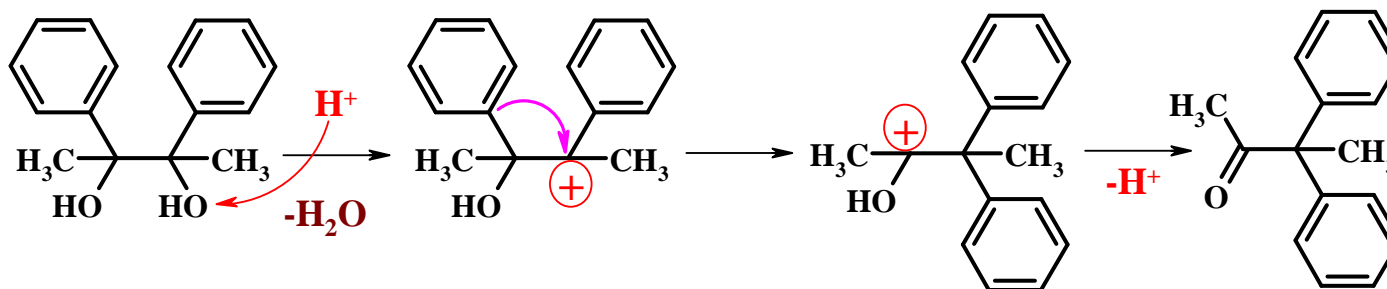
При восстановлении амальгамой алюминия ацетофеноны и бензофеноны образуют **пинаконы** (*пинаколы*)

# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

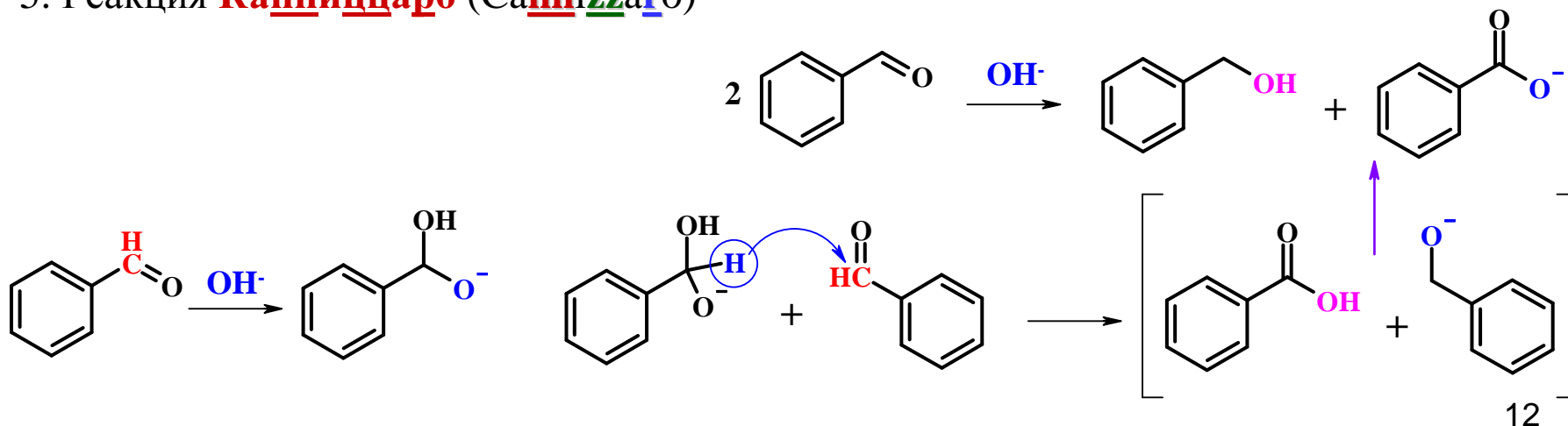
В кислой среде для пинаконов (пинаколов) характерна

### пинакон-пинаколиновая перегруппировка



pinacol – pinacolone  пинакон – пинаколин

## 5. Реакция Канниццаро (Cannizzaro)

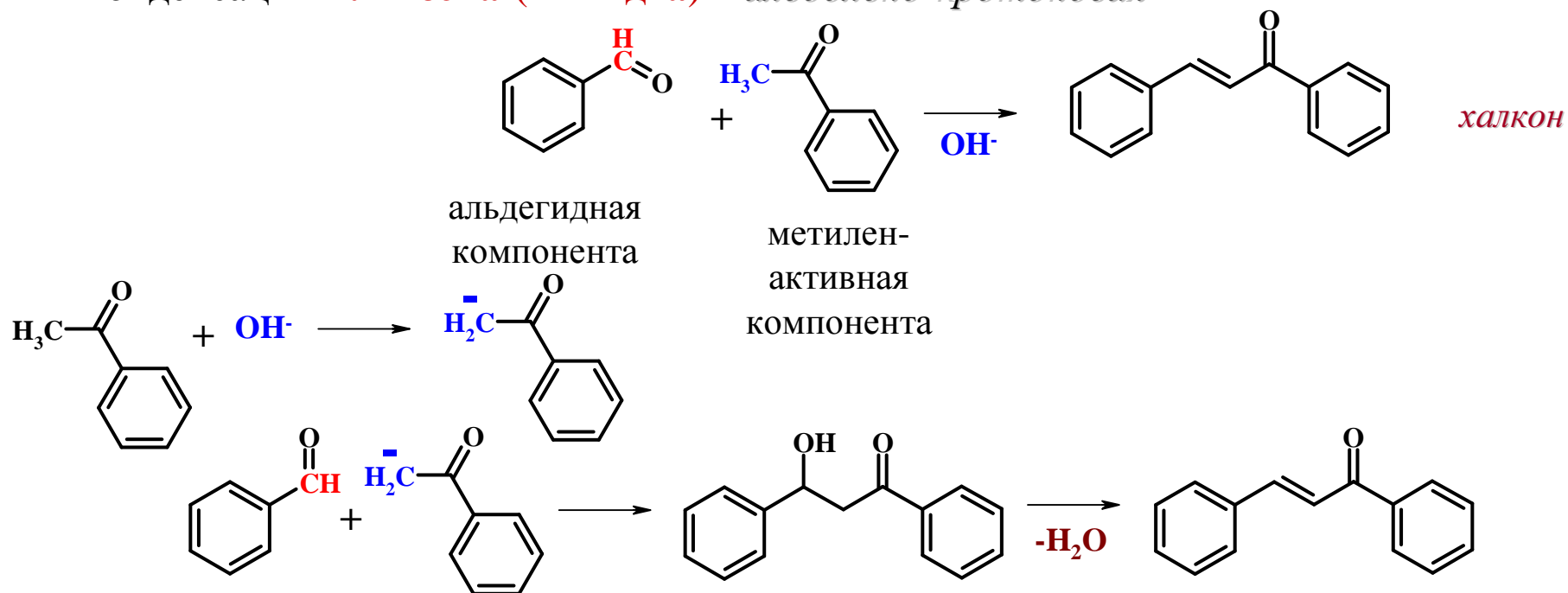


# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

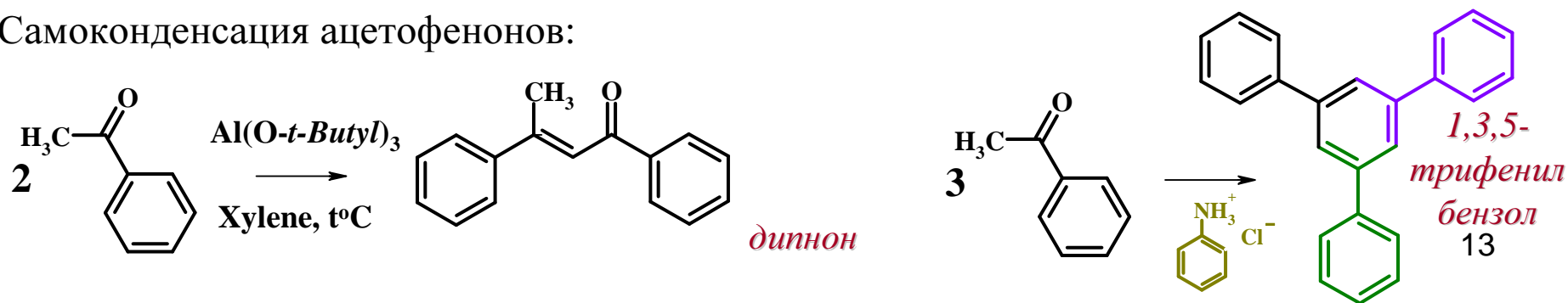
## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

### 6. Реакции конденсации

Конденсация **Кляйзена-(Шмидта)** – альдольно-кетоновая



Самоконденсация ацетофенонов:

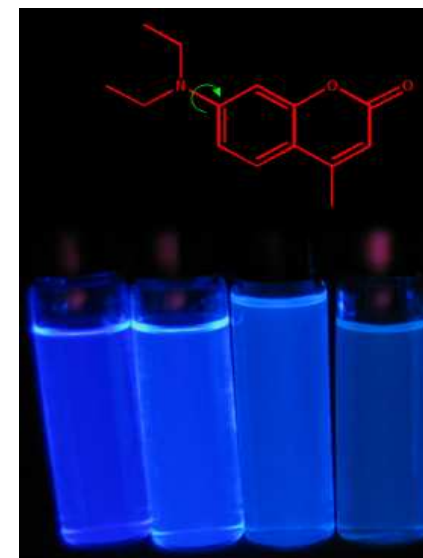
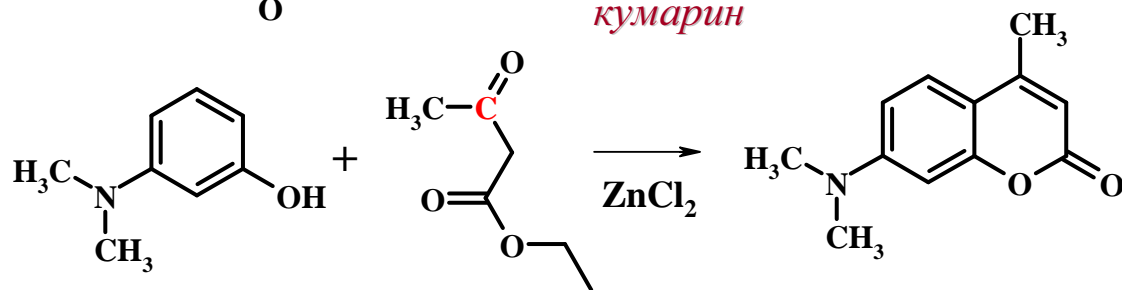
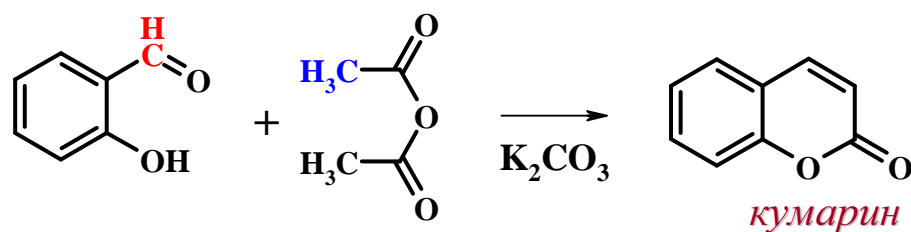
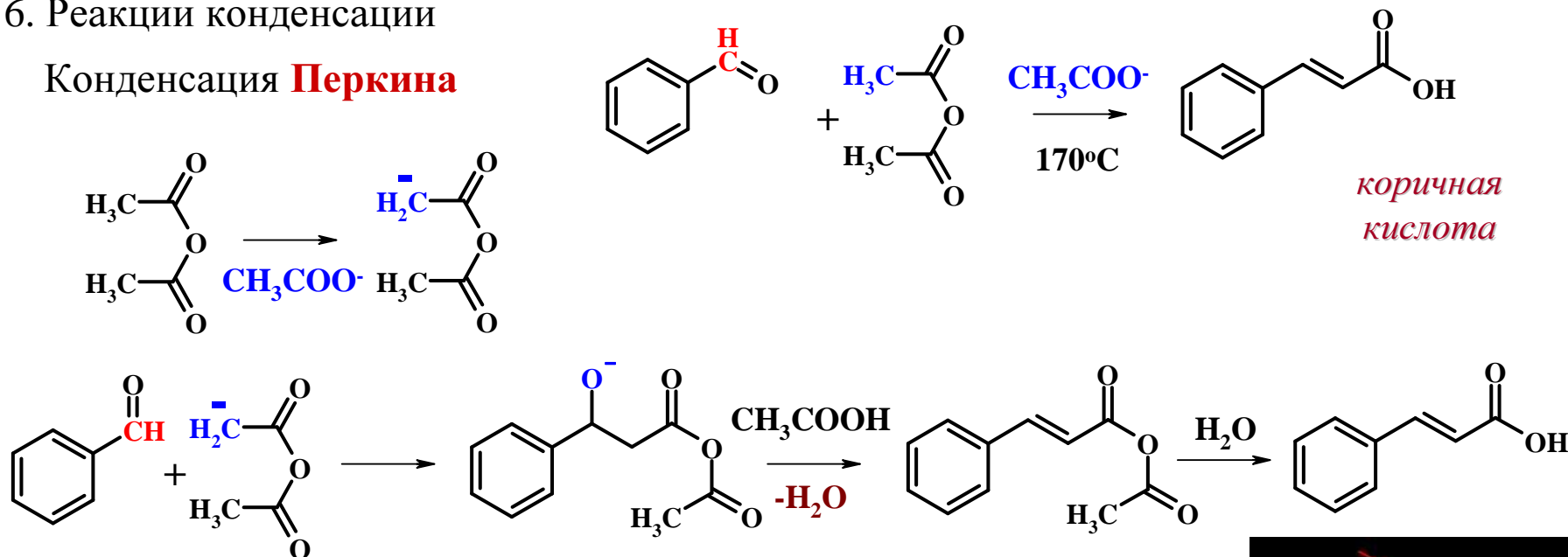


# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

### 6. Реакции конденсации

#### Конденсация **Перкина**



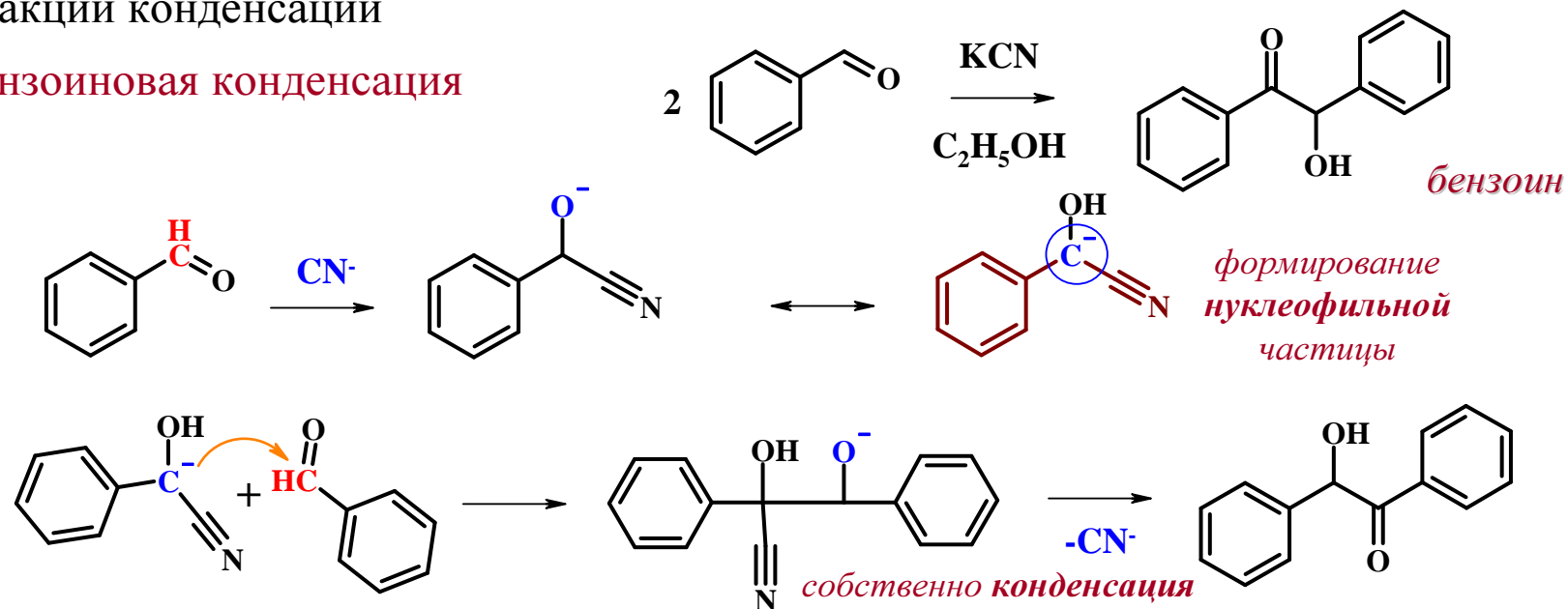
7-*N,N*-диметиламино-4-метил-кумарин, органический люминофор синего свечения

# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

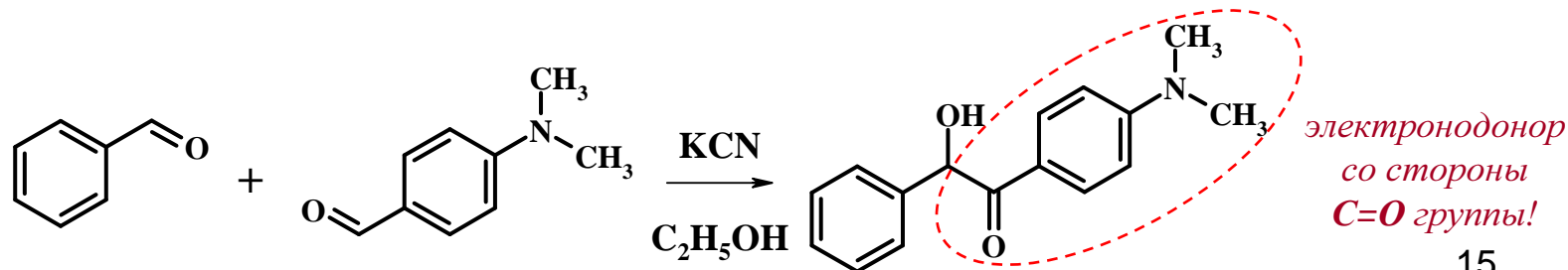
## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

### 6. Реакции конденсации

#### Бензоиновая конденсация



Альдегиды с сильными *электронодонорными* заместителями сами не вступают в бензоиновую конденсацию, но охотно образуют несимметричные бензоины с более активными альдегидами, например:

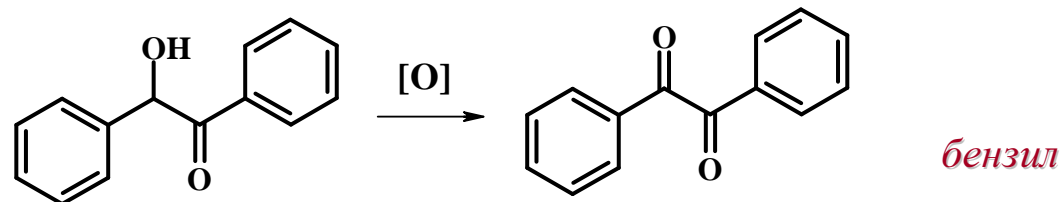


# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

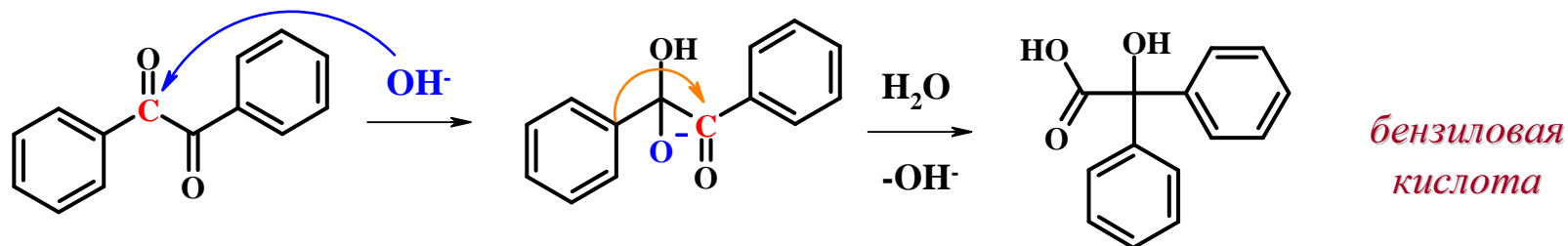
## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

### 6. Реакции конденсации

**Бензоиновая конденсация** – бензоин достаточно легко окисляется до бензила

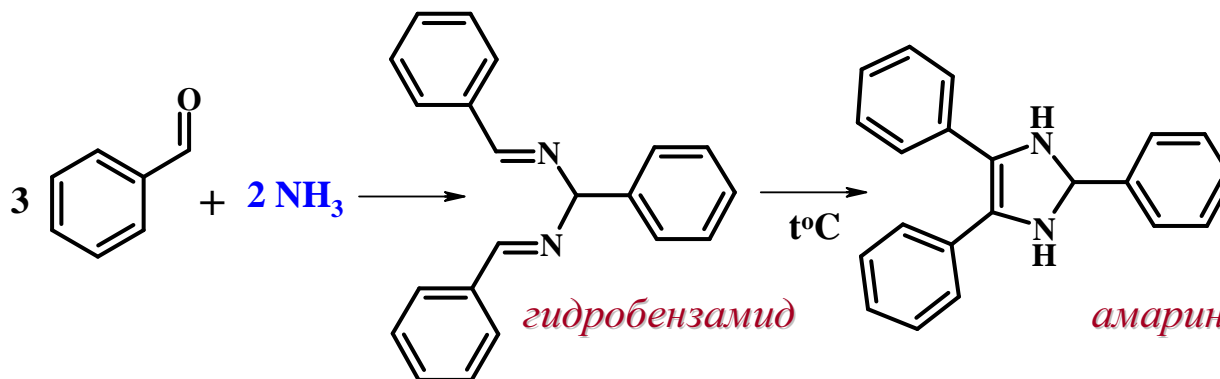


Под действием концентрированной щелочи бензил перегруппировывается в бензиловую к-ту:



Реакции конденсации с азотсодержащими нуклеофильными агентами

**Аммиак:**





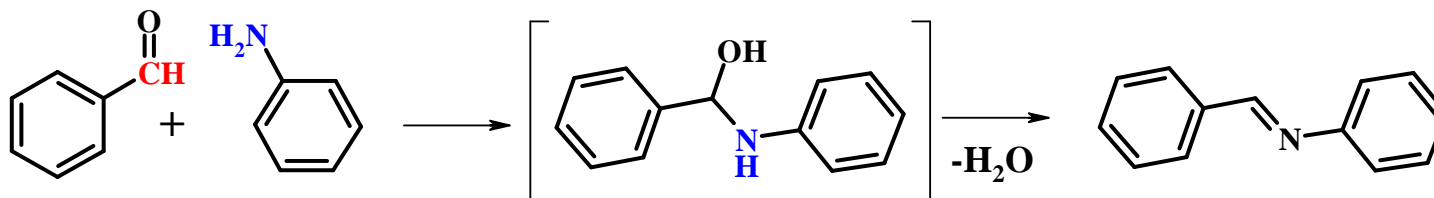
# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

### 6. Реакции конденсации

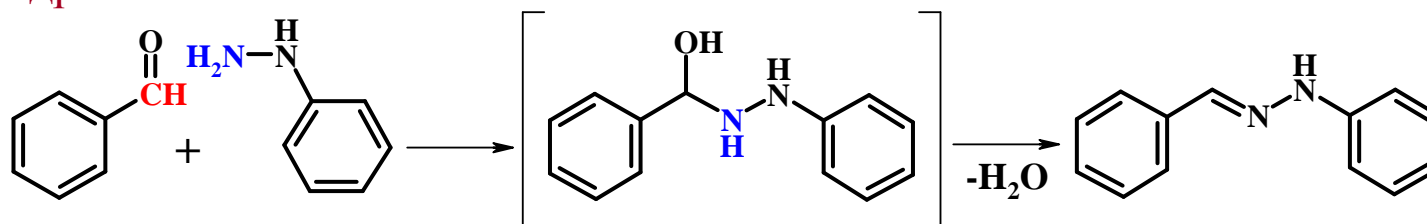
Реакции конденсации с **азотсодержащими** нуклеофильными агентами

Анилин:

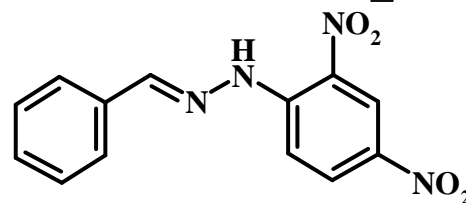


*азометин*, основание Шиффа

Фенилгидразин:

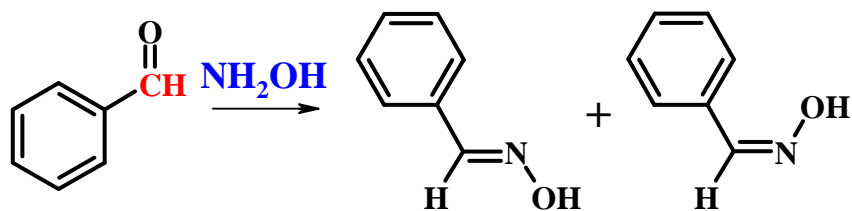


*фенилгидразон*

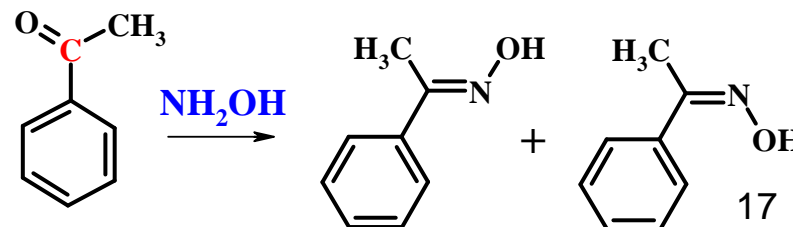


*2,4-динитрофенилгидразон*

Гидроксиламин:



*оксим, син-* (α) и *анти-* (β) изомеры  
T<sub>пл</sub> 39° 130°C



17

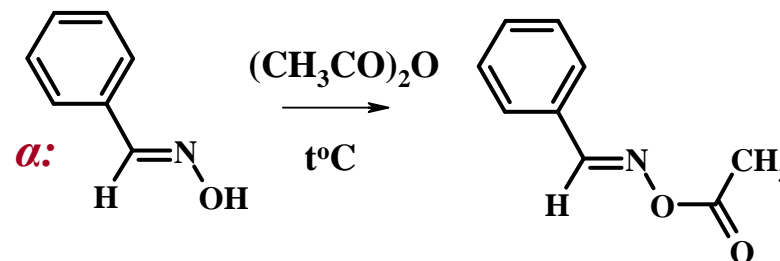
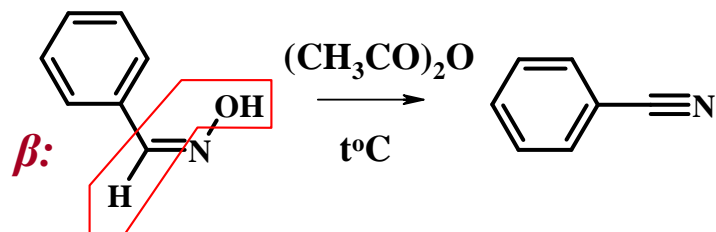
# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

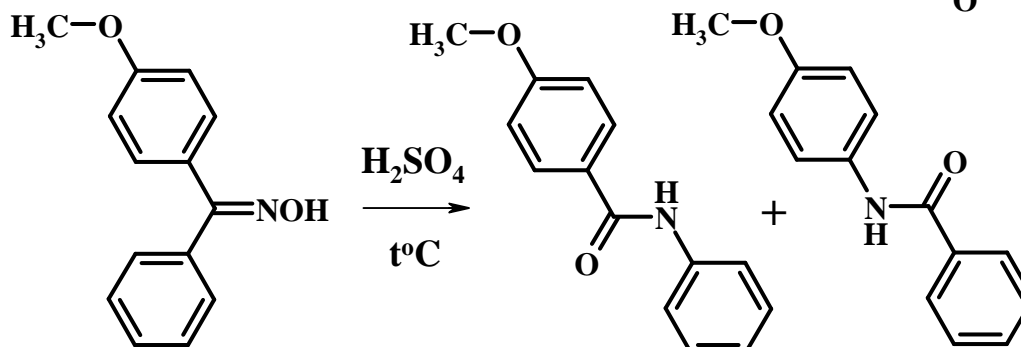
### 6. Реакции конденсации

Реакции конденсации с *азотсодержащими* нуклеофильными агентами

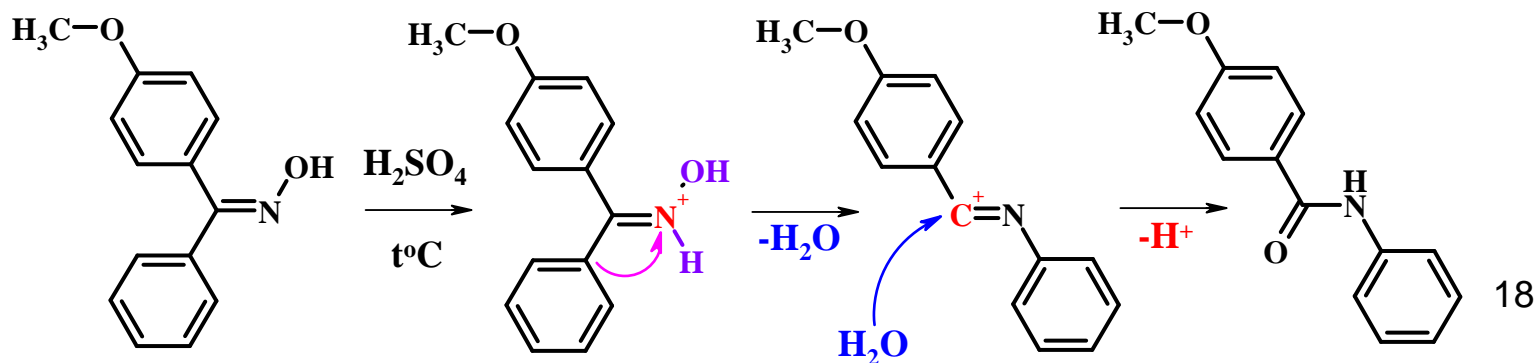
**Гидроксиламин:** некоторые реакции оксимов



Перегруппировка **Бекмана**:



**Стереохимия оксима** определяет **строение амида**, который получается в результате **перегруппировки Бекмана**:

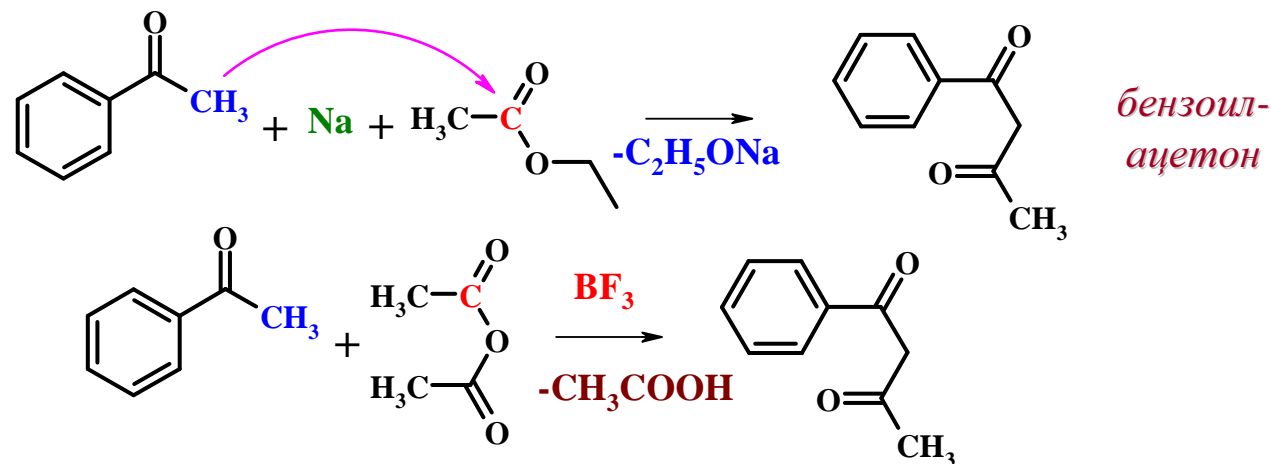


# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

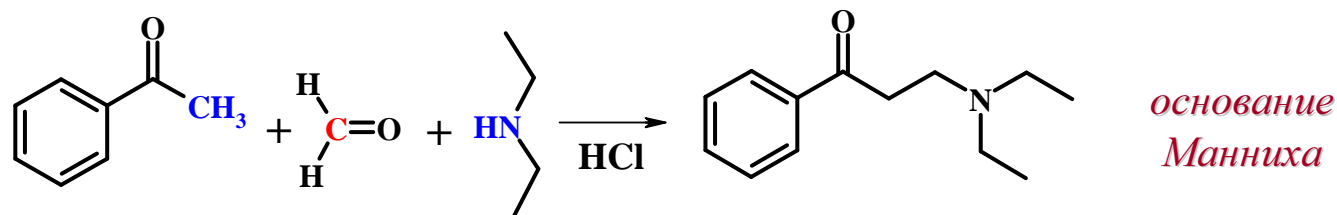
## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

### 6. Реакции конденсации

Конденсации, приводящие к образованию  **$\beta$ -дикетонов** (тоже **Кляйзена**)



Конденсация **Манниха**

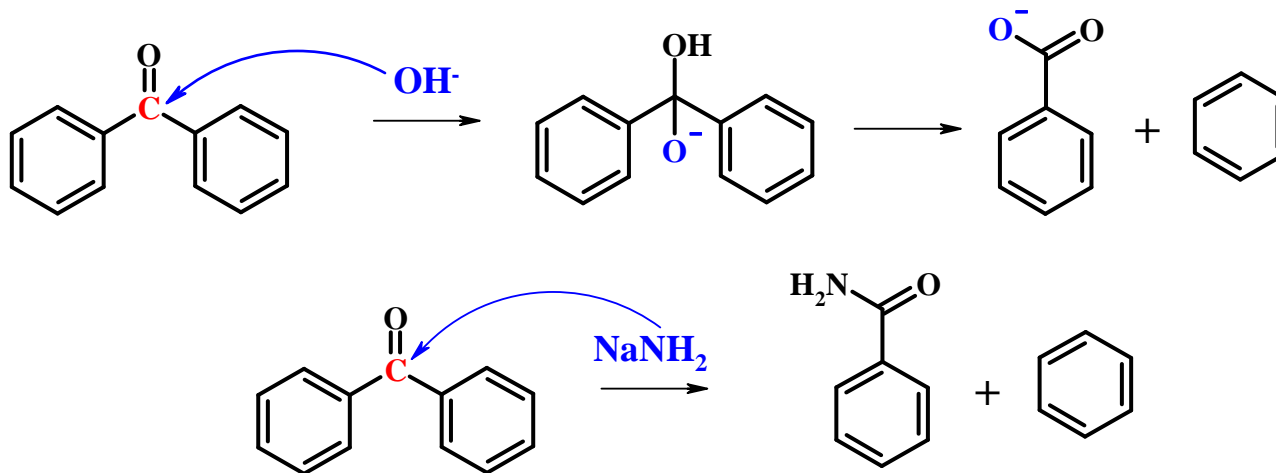


Конденсации с фенолами/анилинами, приводящие к образованию **ди-** и **триарилметанов** рассматривались в темах **6, 8** и еще будут – в теме **11**

# Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны

## Реакционная способность ароматических альдегидов и кетонов

### 7. Щелочное расщепление ароматических кетонов



### 8. Реакции **электрофильного** замещения в бензольное кольцо



Альдегидная и ацильная группы –  
дезактивирующие кольцо *мета*-ориентанты

# Органическая химия (10) – ароматические карбоновые к-ты



Консервант E210, E211

