

# Szerves kémiai szintézismódszerek

---

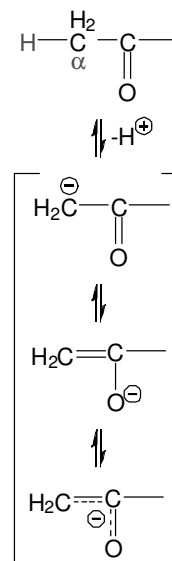
3. Alifás szén-szén egyszeres kötések  
kialakítása báziskatalizált reakciókban

Kovács Lajos

# C-H savak

Savas hidrogént tartalmazó szerves vegyületek

	$pK_a$		$pK_a$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$	30	$\begin{array}{c} \text{N}\equiv\text{CCHC}\equiv\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	11.8
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	25	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCHCOCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	10.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	25	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CCHCCH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	9.4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CCH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	20	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCHCCH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	8.9
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	17	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCHCH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	5.9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHNO}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$	8.6	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{NCHNO}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$	3.6

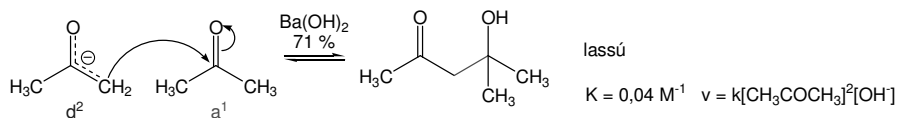
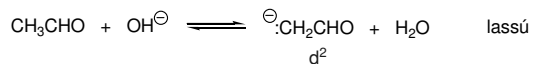
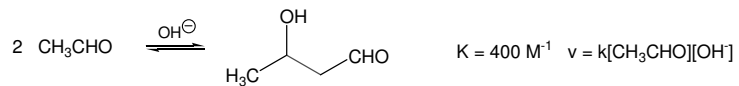


# Az aldol-reakció 1.

1,3-Difunkciós vegyületek előállítása karbonilvegyületek báziskatalizált reakciójával

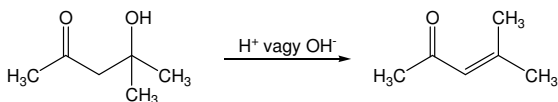


Charles Adolphe Wurtz  
(1817-1884)

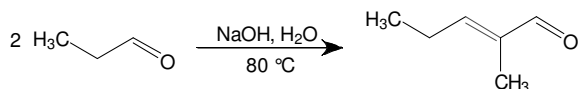


Az egyensúly eltolható Soxhlet-extraktorban használt bázissal

A reakció gyakran dehidatációval folytatódik:



- Tömény oldatban polimerizáció játszódik le
- megfelelő körülmények között a reakció megállítható a dimernél

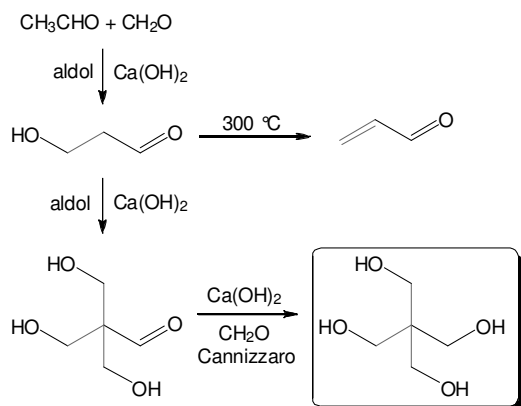


# Az aldol-reakció 2.

## Alkalmazások

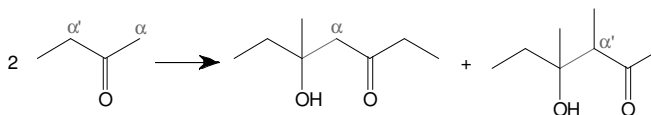
Ha az egyik aldehidben nincs  $\alpha$ -hidrogén, csak két termék lehetséges, ha ez az aldehid formaldehid, csak egy:

pl. a pentaeritrit előállításához aldol-kondenzációval és azt követő Cannizzaro-reakcióval:

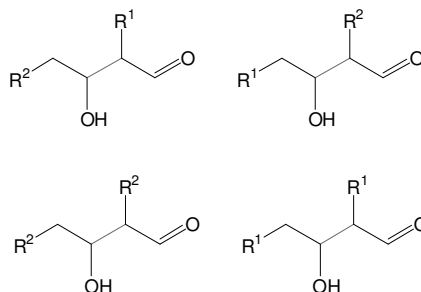


Évi szükséglet: 61 000 t/év (2002)

Aszimmetrikus ketonokból többféle termék keletkezhet:



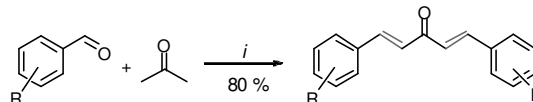
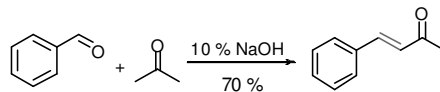
Két aldehid legalább egy-egy  $\alpha$ -hidrogénatommal négyféle terméket adhat:



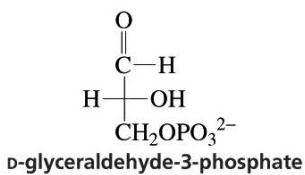
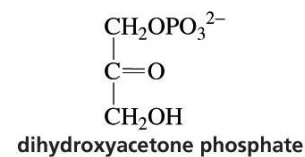
# Az aldol-reakció 3.

## Alkalmazások

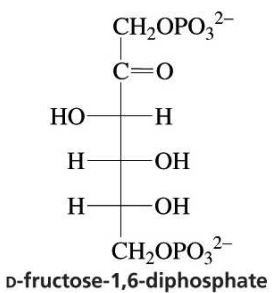
Aldehidek és ketonok vegyes aldol kondenzációja kétféle terméket eredményezhet, sőt, ha az aldehidben nincs  $\alpha$ -proton, csak egyet:



*i*, NaOH (2.5 ekv.), aldehid (1 ekv.), acetone (0.5 ekv.), H<sub>2</sub>O/EtOH, 0-25 c.  
 R = H, 4-Me, 4-t-Bu, 4-OMe, 2-OMe, 4-CF<sub>3</sub>, 3-CF<sub>3</sub>, 2-CF<sub>3</sub>, 2,4,6-Me<sub>2</sub>, 2,4,6-(OMe)<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl, 4-Br, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>, 4-NMe<sub>2</sub>, 3,4,5-(OMe)<sub>3</sub>, 3,5-(OMe)<sub>2</sub>.



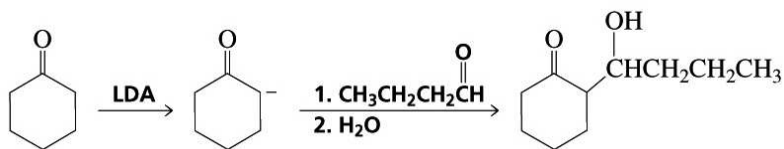
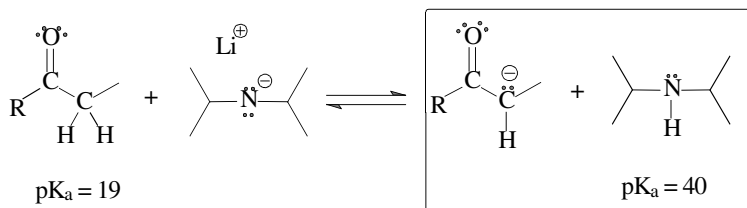
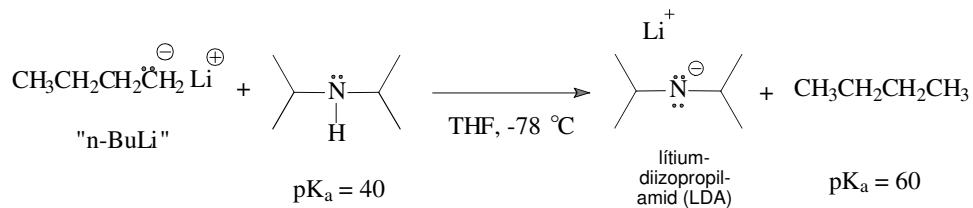
aldolase



A monoszacharidok bioszintézise is aldol-reakcióval játszódik le a természetben

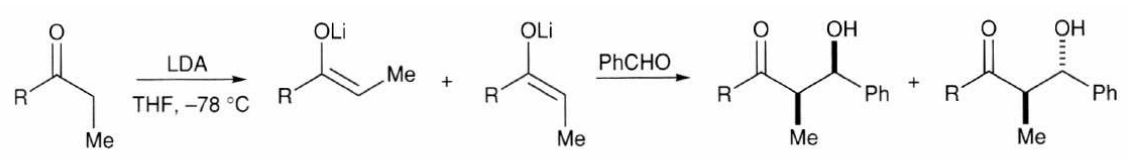
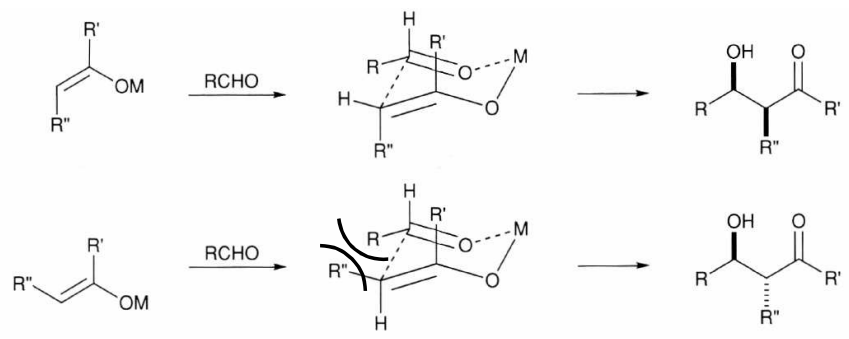
## Az aldol-reakció 4.

A vegyes aldol-reakciók sokféle terméke háttérbe szorítható előre elkészített enolátok segítségével



# Az aldol-reakció 5.

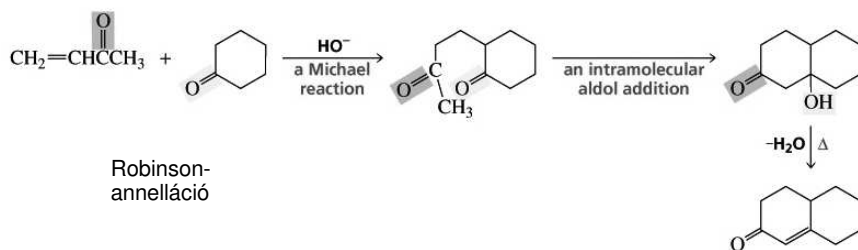
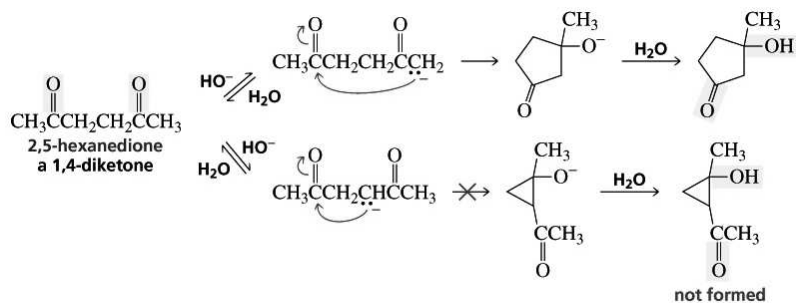
Az aldol-reakció diasztereoselektivitása



R	<i>cis</i> : <i>trans</i>	<i>syn</i> : <i>anti</i>
Et	30 : 70	64 : 36
<sup>t</sup> Bu	>98 : <2	>98 : <2

# Az aldol-reakció 6.

Intramolekuláris változatok



Sir Robert Robinson  
(1886-1975)  
Nobel-díj: 1947

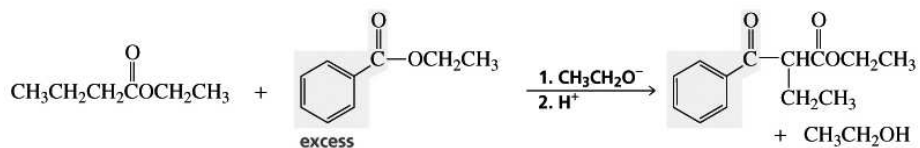
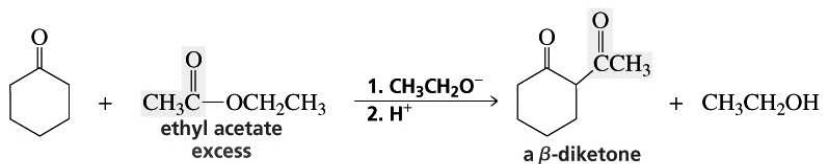
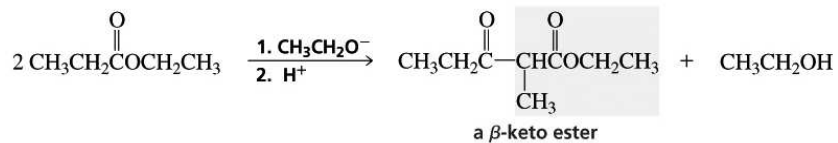


# A Claisen-kondenzáció 1.

Aldehidek és észterek vagy észterek és észterek kondenzációs reakciója: 1,3-dikarbonil-vegyületek előállítása



Ludwig Claisen  
(1851-1930)

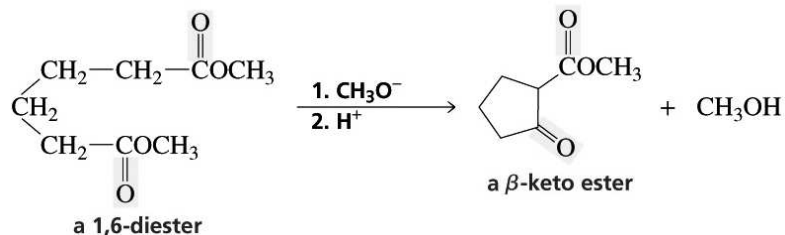


## A Claisen-kondenzáció 2.

Intramolekuláris változat: a Dieckmann-kondenzáció

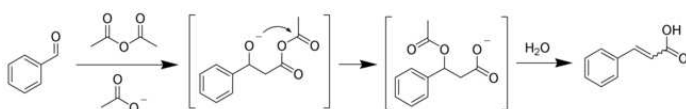


Walter Dieckmann  
(1869-1925)

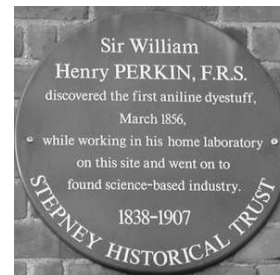


Sir William Henry Perkin  
(1838-1907)

Aldehidok, savanhidridek és karboxilátok reakciója drasztikus körülmények között: a Perkin-reakció

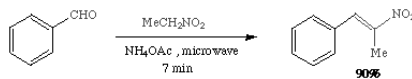
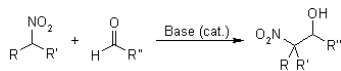


A reakciót elektronvonzó csoportok elősegítik, elektronküldők gátolják

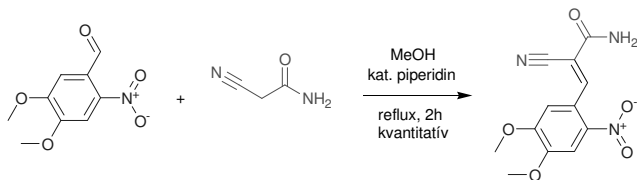
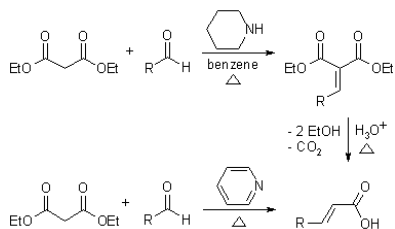


# Más kondenzációs reakciók 1.

Az Henry-reakció: 1,2-difunkciós vegyületek előállítása nitro-aldol kondenzációval

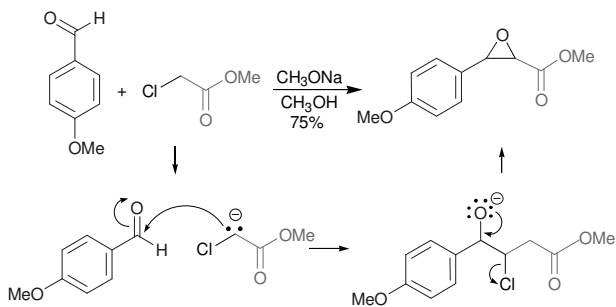


Knoevenagel-kondenzáció: malonészter és származékai reakciója aldehidekkel szerves bázisok jelenlétében

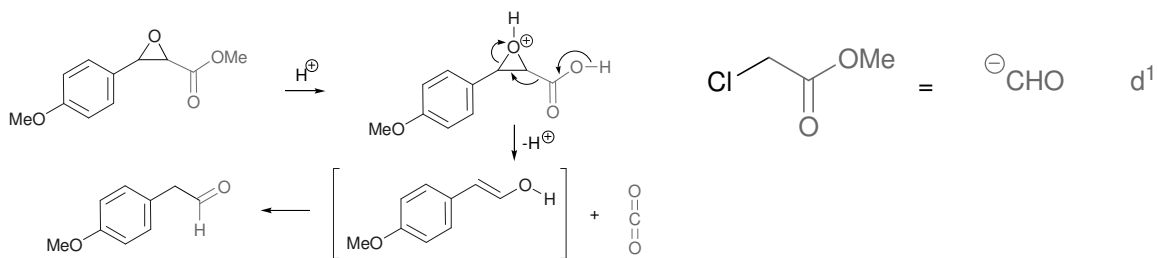


## Más kondenzációs reakciók 2.

A Darzens-reakció:  $\alpha,\beta$ -epoxiészterek előállítása

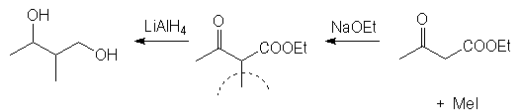
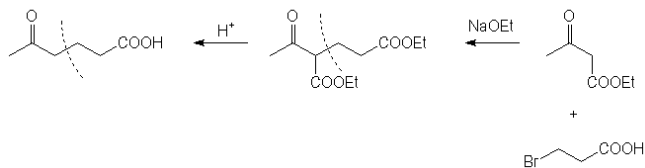
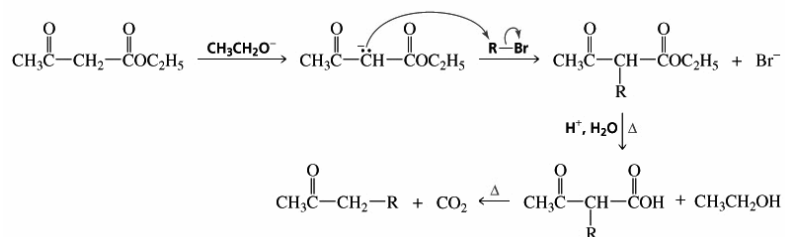


Savas hidrolízis: karbonilvegyületek  $d^1$ -láncszabítás



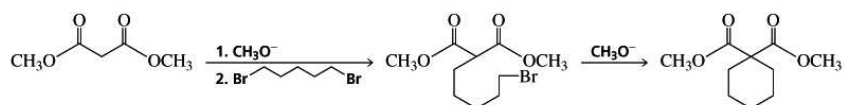
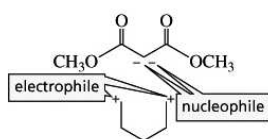
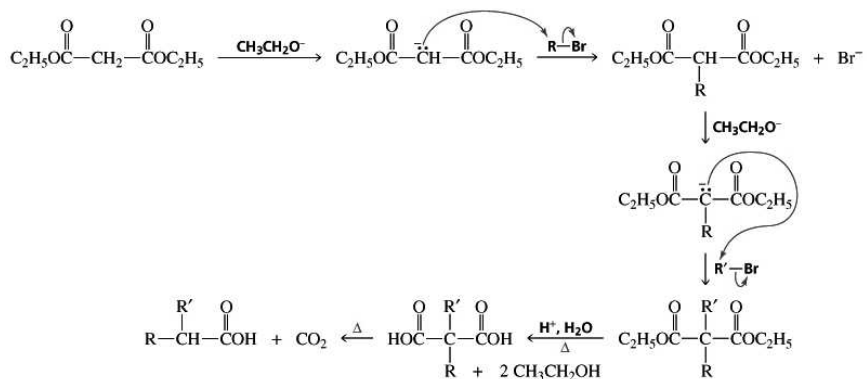
# Enolátok alkilezése 1.

Acetecetészter-szintézis

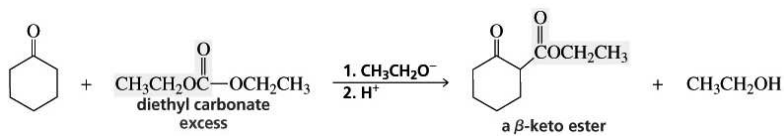
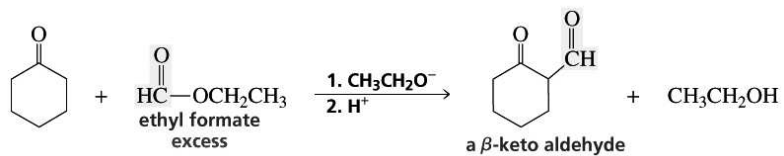
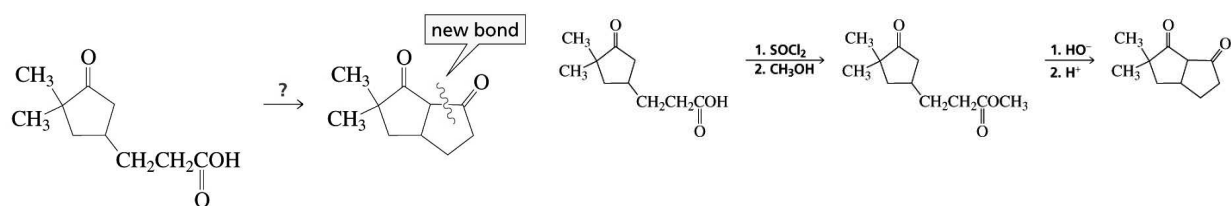


# Enolátok alkilezése 2.

## Malonészter-szintézis



## További példák enolátok alkalmazására

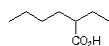


## Feladatok 1.

F3.1. Hogyan lehet 3-metil-2-pentanont előállítani etil-acetoacetátból?



F3.2. Hogyan lehet heptán-3-karbonsavat előállítani dietil-malonátból?





## Feladatok 2.

F3.3. Hogyan lehet 3-fenilpropionsavat előállítani báziskatalizált reakcióban?

F3.4. Hogyan lehet izoprént (2-metil-1,3-butadién) előállítani acetecetészterből?

## Ajánlott olvasmányok

- J.-H. Fuhrhop, G. Li (2003): Organic synthesis. Concepts and methods. 3rd ed. Wiley-VCH, Weinheim. 517 pages. pp. 43-51.
- J. R. Hanson (2002): Organic synthetic methods. Royal Society of Chemistry, Cambridge. 175 pages. pp. 32-53.
- C. Willis, M. Wills (1995): Organic synthesis. (Series Ed: S. G. Davies. Oxford Chemistry Primers, 31.) Oxford University Press, Oxford. 92 pages. pp. 15-33.
- R. O. C. Norman, J. M. Coxon (1993): Principles of organic synthesis. 3rd ed. Blackie Academic and Professional, London. 811 pages, pp. 206-250.
- <http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/bruice2/chapter19/deluxe.html>