

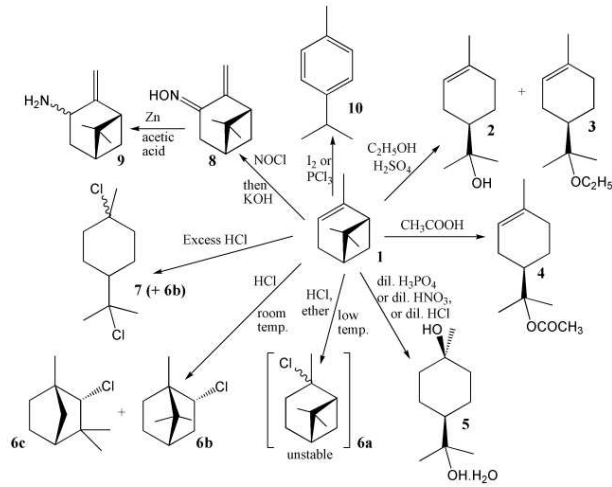
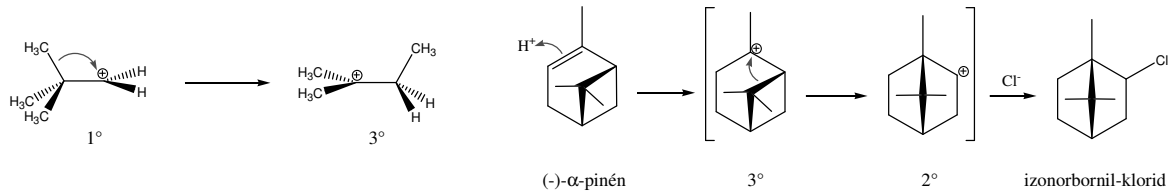
Szerves kémiai szintézismódszerek

7. Átrendeződések.
Szén-nitrogén kötések kialakítása.

Kovács Lajos

Átrendeződések elektronhiányos szénre 1.

A Wagner-Meerwein-átrendeződés



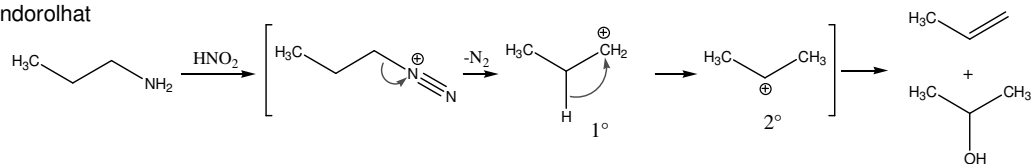
A karbokation generálása:

- alkének protonálása
- alkoholok savkatalizált reakciója
- aminok diazotálása
- alkil-halogenidek reakciója ezüst-ionnal

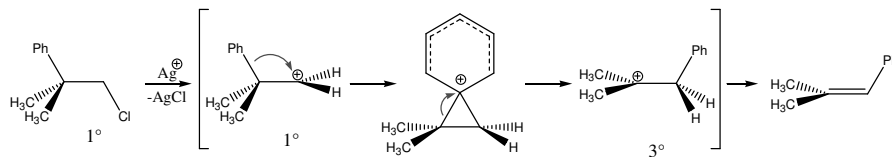
Átrendeződések elektronhiányos szénre 2.

A Wagner-Meerwein-átrendeződés

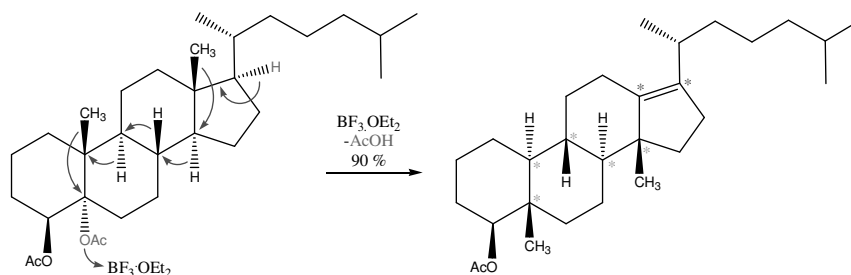
Hidrogén is vándorolhat



Arilcsoportok szívesen vándorolnak

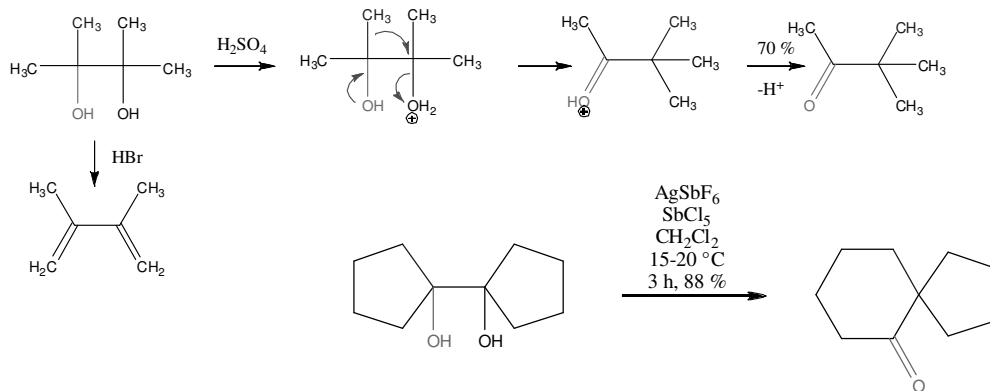


Sorozatreakciók is előfordulhatnak



Átrendeződések elektronhiányos szénre 3.

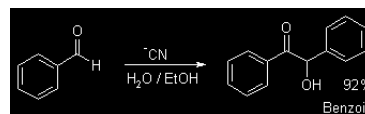
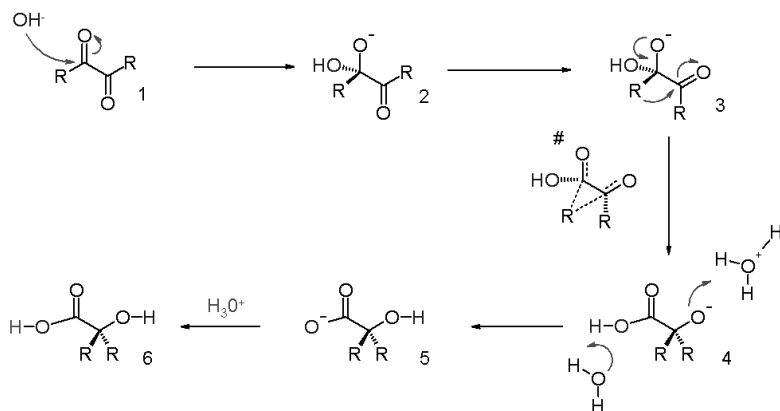
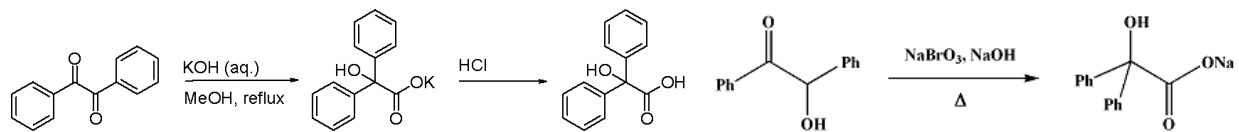
A pinakol-átrendeződés: α -hidrogént nem tartalmazó 1,2-diolok átalakulása ketonokká



- aril- és alkilcsoportok vándorolhatnak
- az arilcsoportok könnyebben vándorolnak, mint az alkilcsoportok
- az arilcsoportok elektrontaszító szubsztituense elősegíti a reakciót
- a vándorlási hajlamnál fontosabb a stabilabb karbokation képzése
- a vándorló csoport *anti*-helyzetű a távozócsoporthoz képest

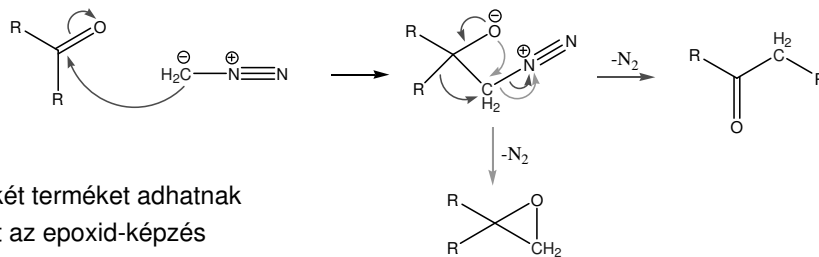
Átrendeződések elektronhiányos szénre 4.

A benzilsav-átrendeződés

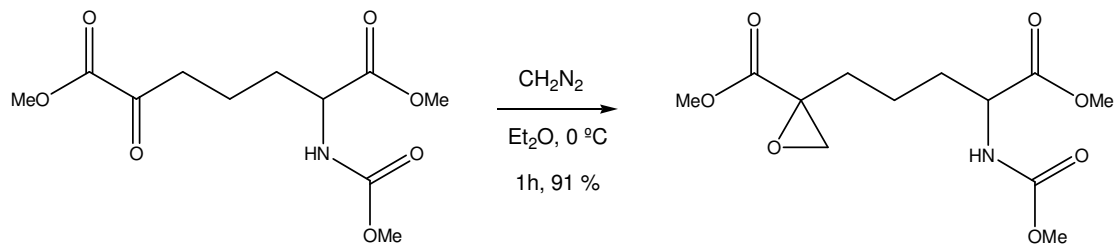


Átrendeződések elektronhiányos szénre 5.

Diazometánnal kapcsolatos átrendeződések: reakció ketonokkal

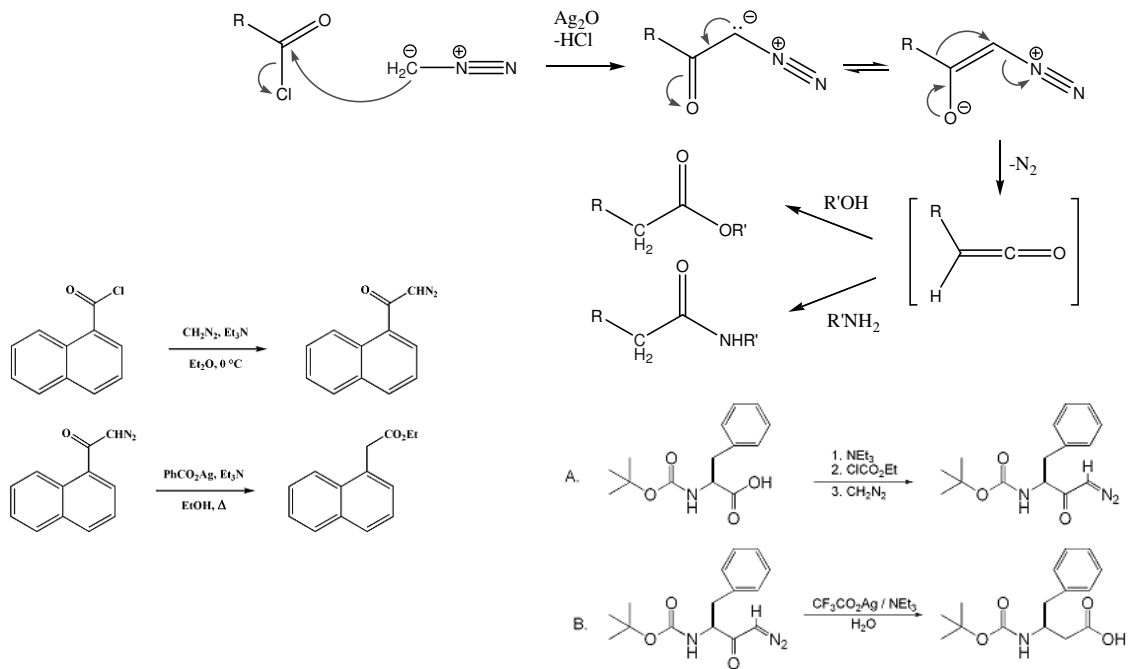


- aszimmetrikus ketonok két terméket adhatnak
- konkurrens reakció lehet az epoxid-képzés



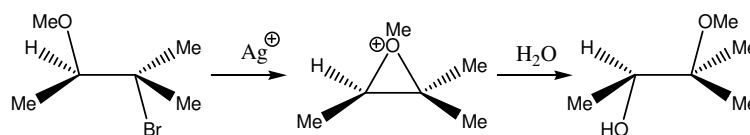
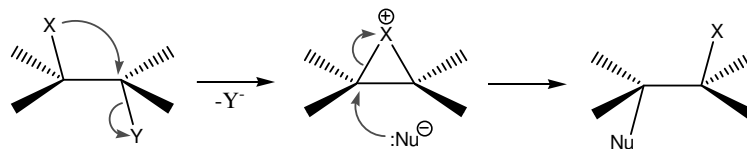
Átrendeződések elektronhiányos szénre 6.

Diazometánnal kapcsolatos átrendeződések: az Arndt-Eistert-reakció

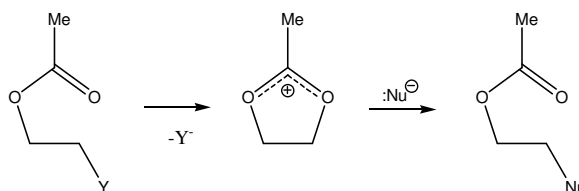


Átrendeződések elektronhiányos szénre 7.

Halogén, oxigén, kén és nitrogén vándorlása

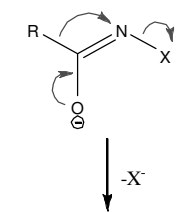


szomszédcsoport-hatás miatt
ugyanazon az atomon is
bekövetkezhet a nukleofil támadás

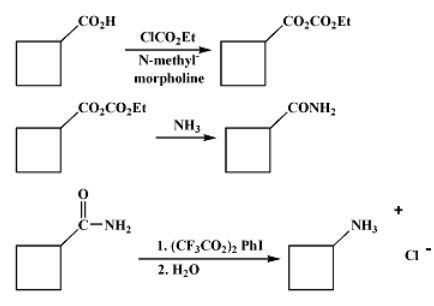
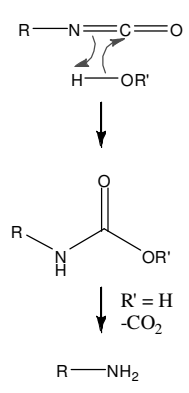
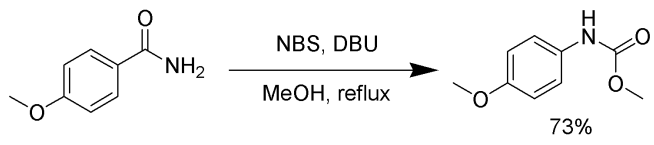


Átrendeződések elektronhiányos nitrogénre 1.

Hofmann-, Curtius-, Schmidt- és Lossen-átrendeződések



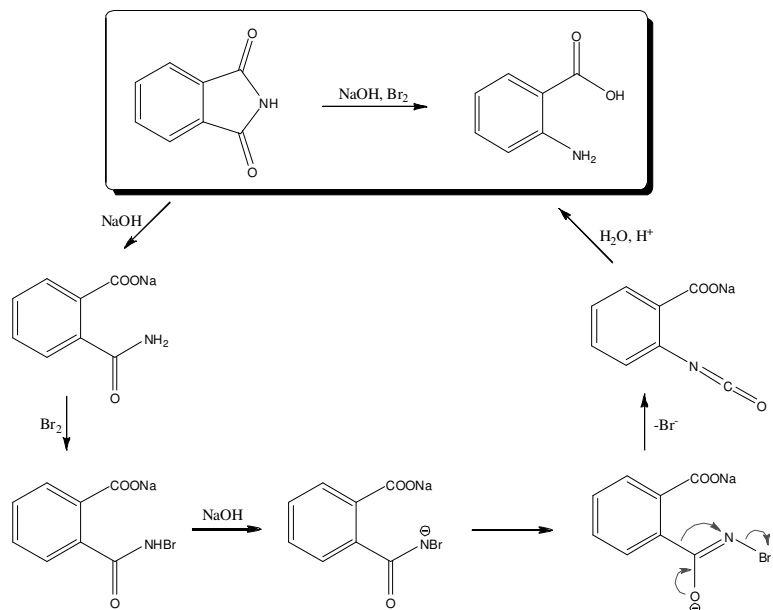
$\text{X} = \text{Br}$ Hofmann
 $\text{X} = \text{N}_2^+$ Curtius, Schmidt
 $\text{X} = \text{OCOR}$ Lossen



August Wilhelm von Hofmann (1818-1892)

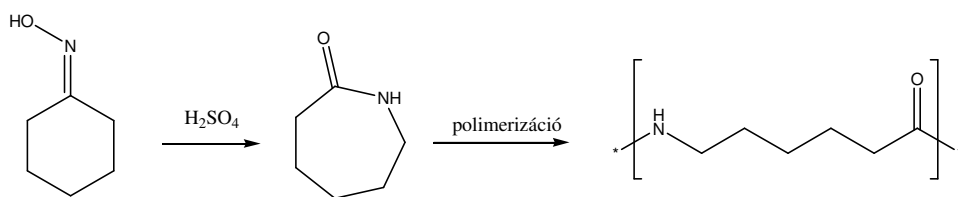
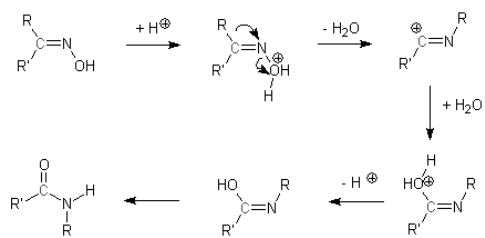
Átrendeződések elektronhiányos nitrogénre 2.

Hofmann-lebontás: alkalmazások



Átrendeződések elektronhiányos nitrogénre 3.

Beckmann-átrendeződés: oximok átalakulása amidokká

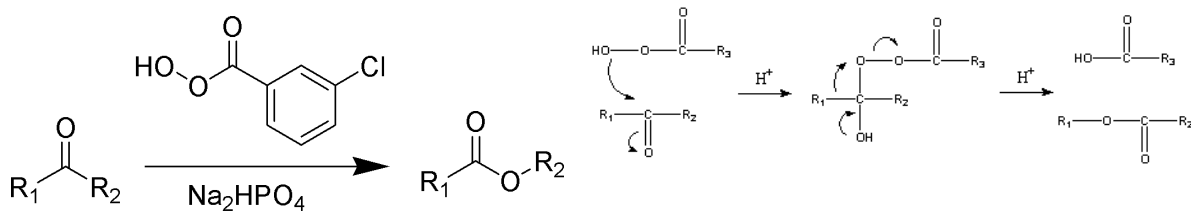


Nylon 6

- DSM: 8 millió t/év (2002)
- Nylon 6-ből regenerálható

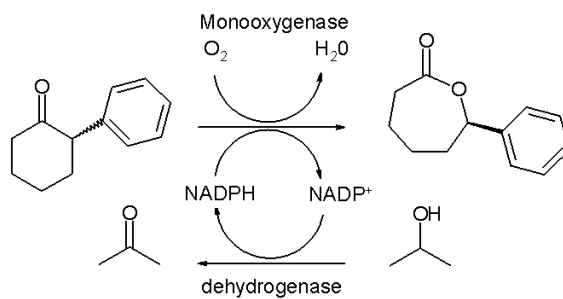
Átrendeződések elektronhiányos oxigénre

A Baeyer-Villiger-reakció: ketonok átalakítása észterré



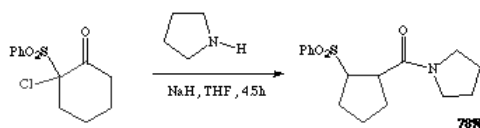
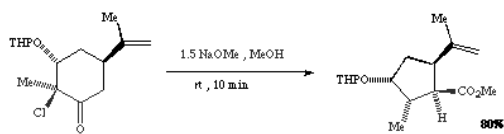
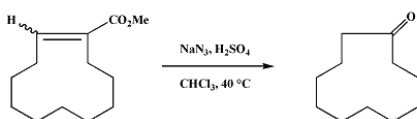
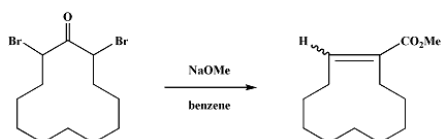
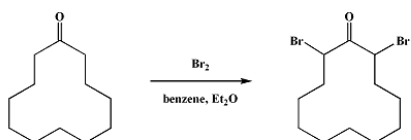
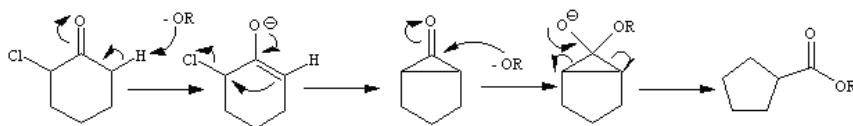
vándorlási hajlam: 3° > 2° > 1°; aril > alkil csoport

a reakció biokatalitikus módon is megvalósítható a Baeyer-Villiger monooxygenáz enzimmel



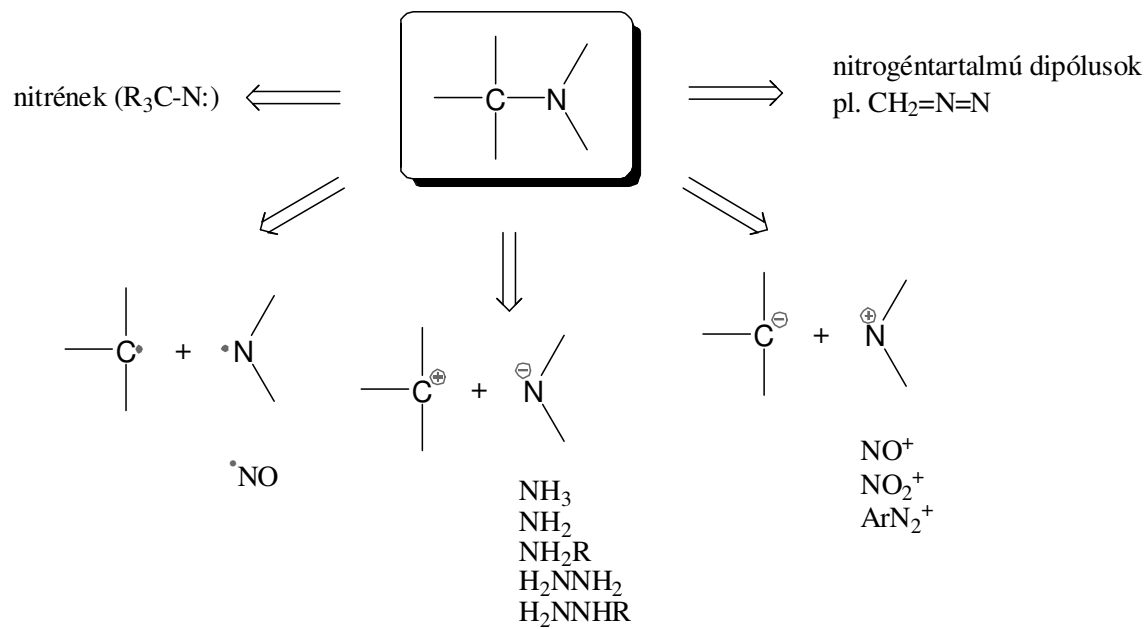
Átrendeződések elektronban gazdag szénre

Favorszkij-átrendeződés



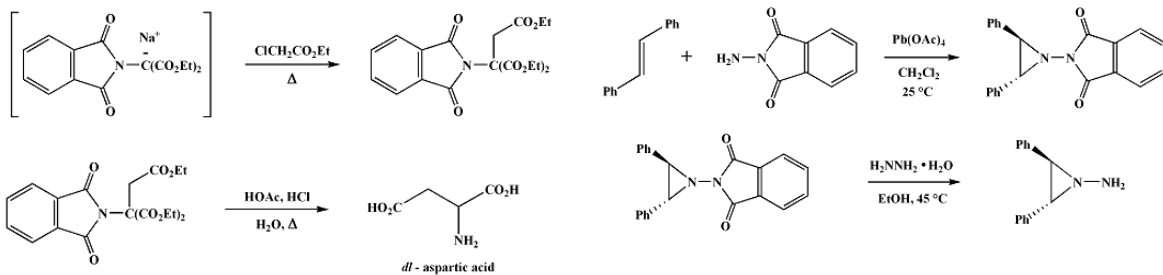
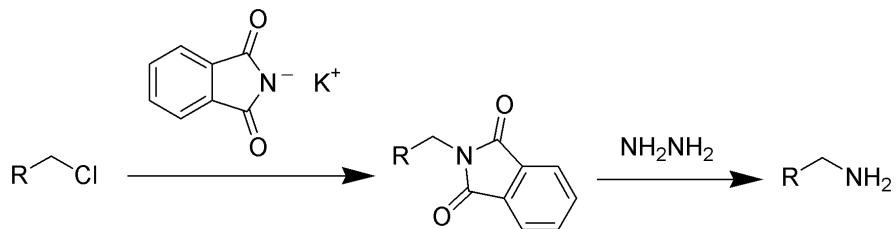
Nitrogéntartalmú vegyületek előállítása

Áttekintés



Nukleofil nitrogén reakciója alifás szénen

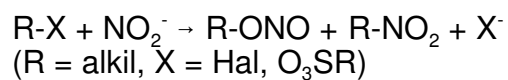
Primer aminok előállítása: a Gabriel-szintézis



Nukleofil nitrogén reakciója alifás szénen 2.

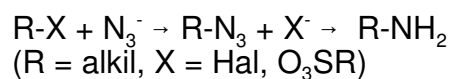
Más *N*-nukleofilek

■ Nitrition reakciója



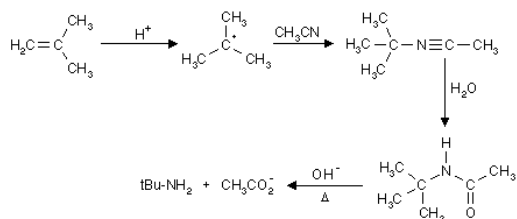
- AgNO₂/Et₂O inkább nitrogyületet ad
- KNO₂ vagy NaNO₂ inkább nitriteket ad
- a nitrogyületek aránya a 1° > 2° > 3° alkilcsoport sorrendben csökken
- dipoláris aprotikus oldószerek (DMF, DMSO) alkáli-nitritekkel is növelik a nitrogyületek arányát

■ Azidok reakciója



Nukleofil nitrogén reakciója telítetlen szénre

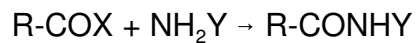
- Aldehidek
 - a keletkező N,O-acetálok rendszerint nem stabilak és tovább reagálnak (gyakran polimerizálnak)
- Ketonok csak akkor reagálnak, ha a további reakciókban stabil termékek képződnek
- Szekunder aminok enamínokat adnak
- Oxovegyületek kristályos szemikarbazonokat ill. hidrazonokat adnak
 - $R_2C=NNHCONH_2$, $R_2C=NNHAr$ (Ar = Ph, 2,4-dinitrofenil)
- nitrilek ammóniával amidineket adnak
- Ritter-reakció: savamidok nitrilekből



Egyéb reakciók

▪ Szubsztitúció nukleofil nitrogénnel telített szénatomon

- Amidok, hidrazidok, hidroxámsavak



(R = alkil, aril, X = Hal, OCOR, N₃, SR, OR, Y = H, NH₂, OH)

▪ Elektrophil nitrogén reakciója

- Nitrozil-kation (NO⁺): nitrozo-vegyületek
- Nitrónium-kation (NO₂⁺): nitrovegyületek (főleg aromás vegyületek)
- Diazónium-kation (ArN₂⁺): azovegyületek (Ar-N=N-Ar')
 - azofestékek

Feladatok 1.

F7.1. Hogyan lehet előállítani β -alanint átrendeződési reakcióban?

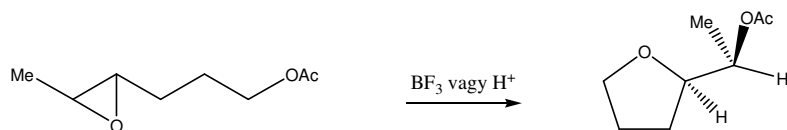
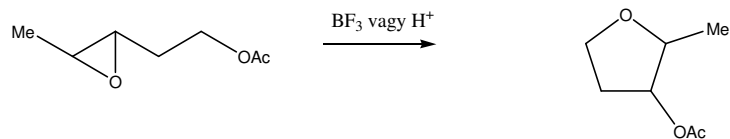
Feladatok 2.

F7.2. Hogyan reagál az ammónia az alábbi reagensekkel?

- metil-jodid
- acetil-klorid
- formaldehid
- etilén-oxid
- 2,5-hexándion
- acetonitril
- fenil-izotiocianát

Feladatok 3.

F7.3. Hogyan mennek végbe az alábbi átalakulások?



Ajánlott olvasmányok

- R. O. C. Norman, J. M. Coxon (1993): Principles of organic synthesis. 3rd ed. Blackie Academic and Professional, London. 811 pages, pp. 429-457.
- J. R. Hanson (2002): Organic synthetic methods. Royal Society of Chemistry, Cambridge. 175 pages. pp. 73-74, 78-95.
- C. Willis, M. Wills (1995): Organic synthesis. (Series Ed: S. G. Davies. Oxford Chemistry Primers, 31.) Oxford University Press, Oxford. 92 pages. pp. 21, 54, 65-66.
- P. D. Bailey, K. M. Morgan (1996): Organonitrogen chemistry. (Series Ed: S. G. Davies. Oxford Chemistry Primers, 31.) Oxford University Press, Oxford. 96 pages.
- Pinakol-átrendeződés:
 - <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/pinacol-rearrangement.shtm>
- Arndt-Eistert-reakció:
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Arndt-Eistert_synthesis
- Hofmann-, Curtius-, Schmidt- és Lossen-átrendeződések:
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Hofmann_rearrangement
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Curtius_rearrangement
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Lossen_rearrangement
- Beckmann-átrendeződés:
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Beckmann_rearrangement
- Baeyer-Villiger-átrendeződés:
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Baeyer-Villiger_oxidation
- Favorszkij-átrendeződés:
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Favorskii_rearrangement
- Ritter-reakció:
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Ritter_reaction
 - <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/ritter-reaction.shtm>
- Mitsunobu-reakció:
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Mitsunobu_reaction
 - <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/mitsunobu-reaction.shtm>
- Gabriel-reakció:
 - <http://fachschaft.cup.uni-muenchen.de/~schleifi/reaktion/reaction/gabriel.html>
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Gabriel_synthesis