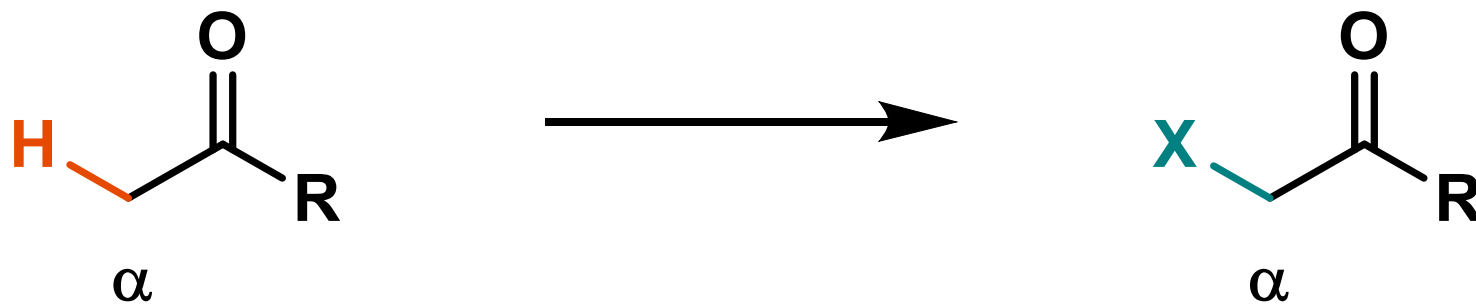
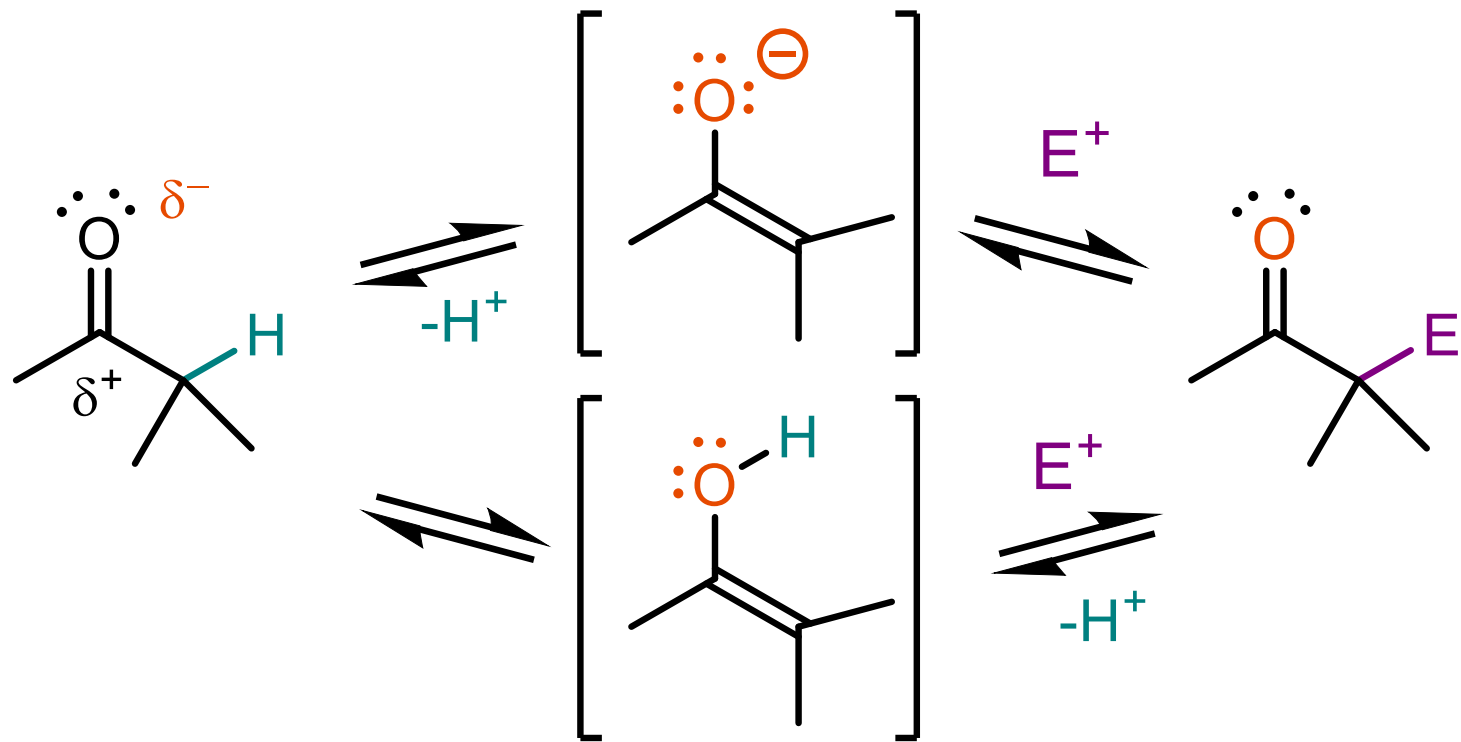
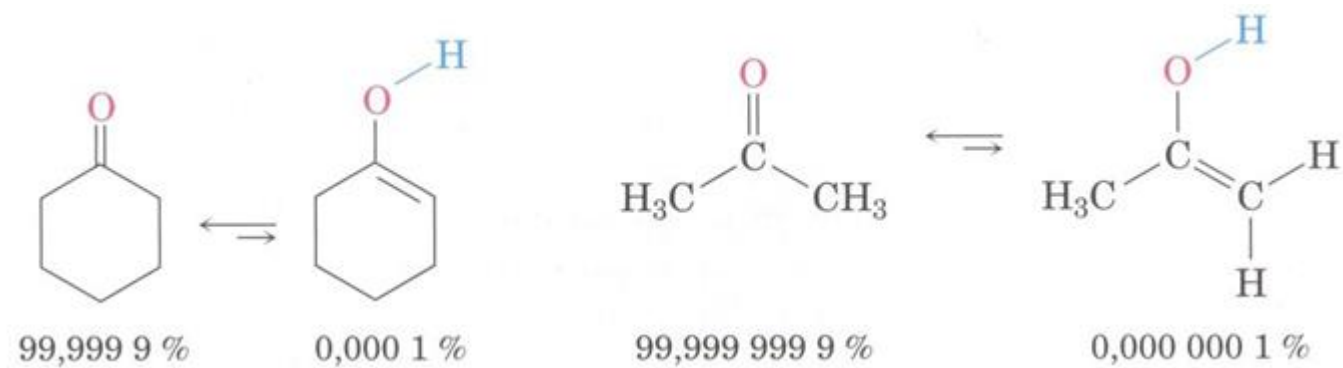
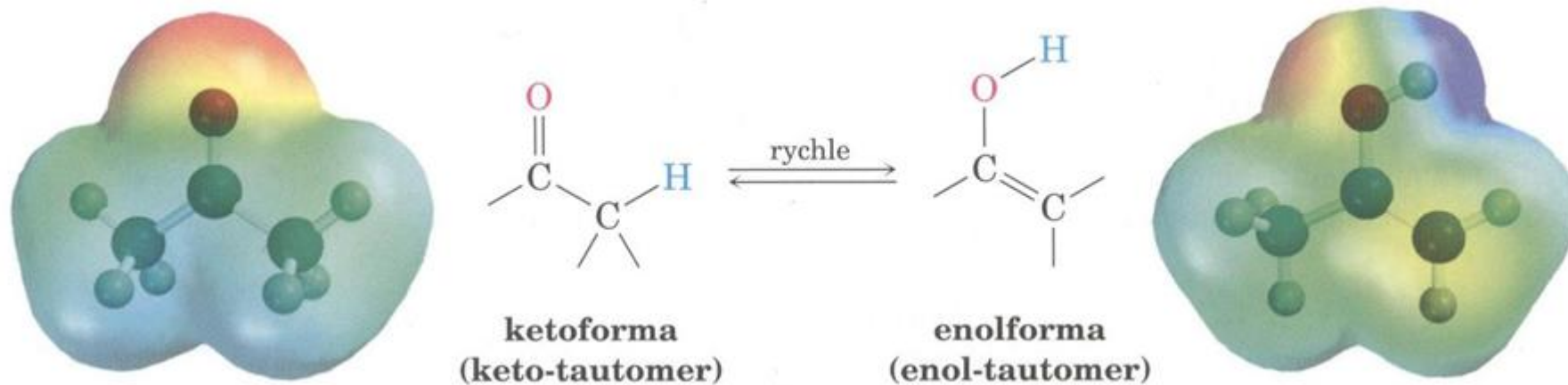


Substituční reakce v α -poloze ke karbonylu

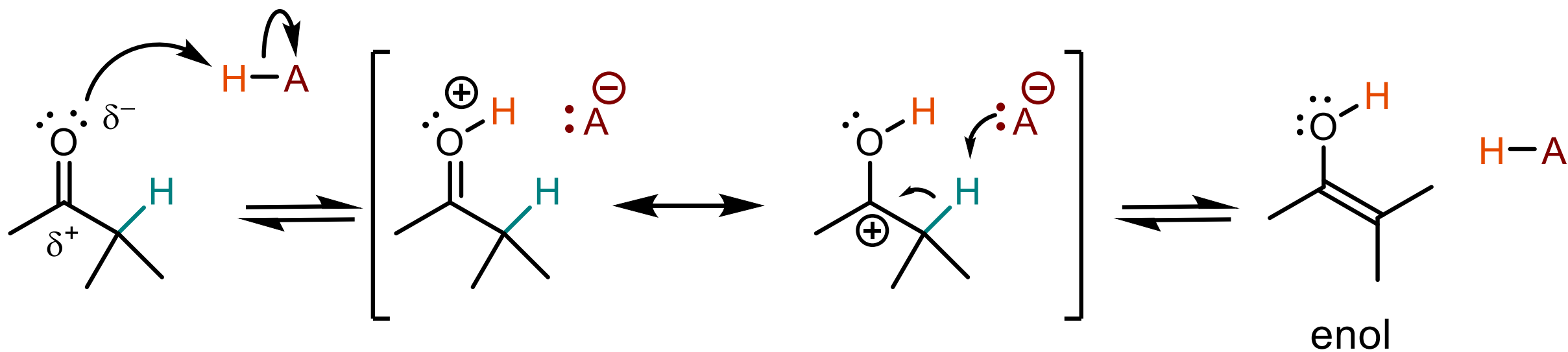


Reaktivita v α -poloze

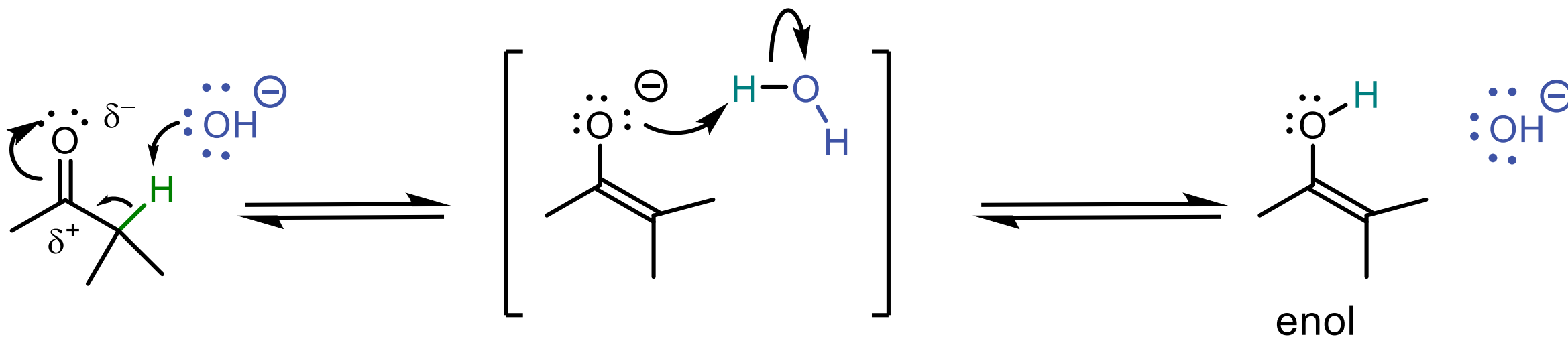




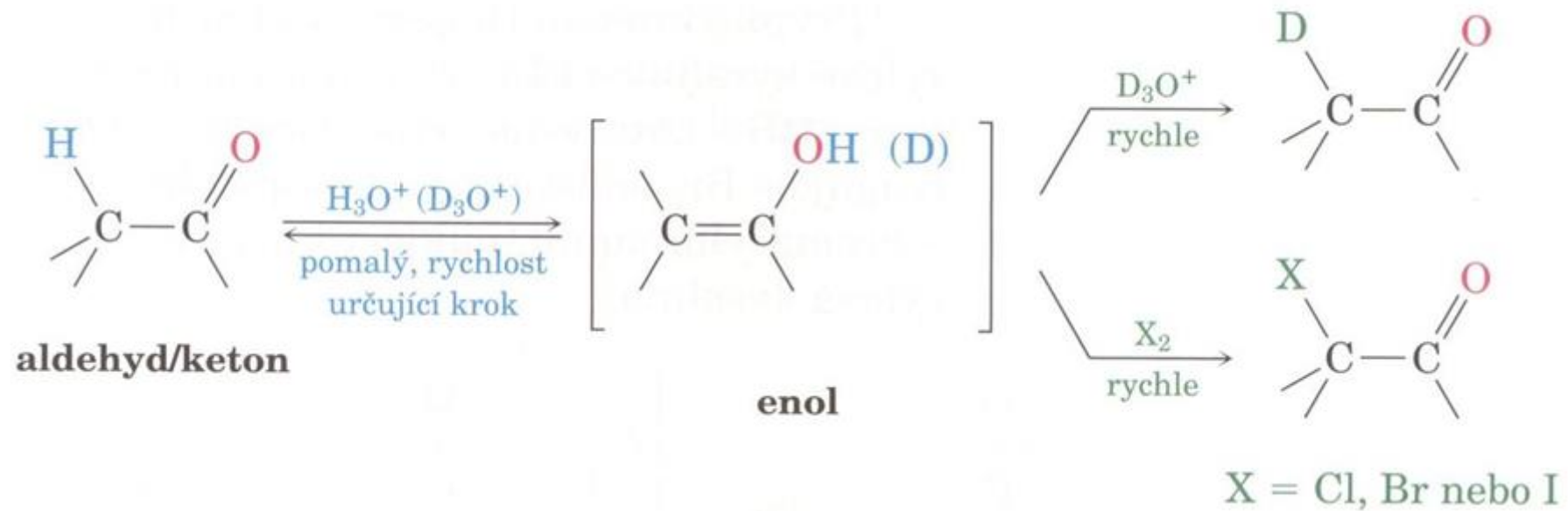
Kysele katalyzovaná tvorba enolu



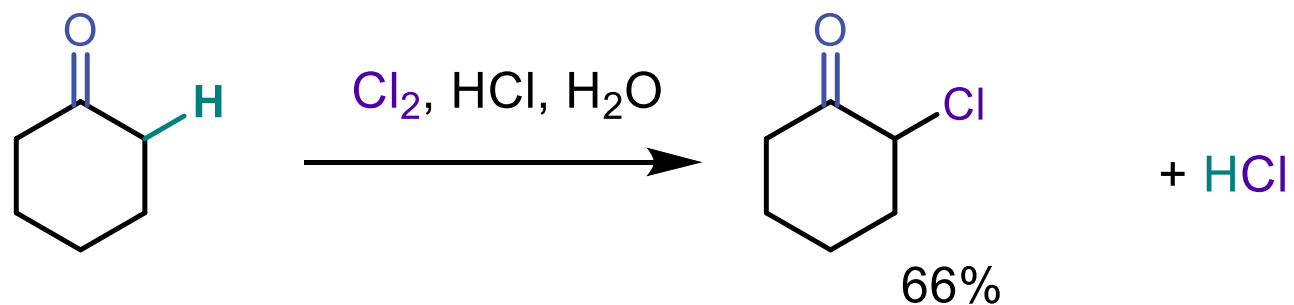
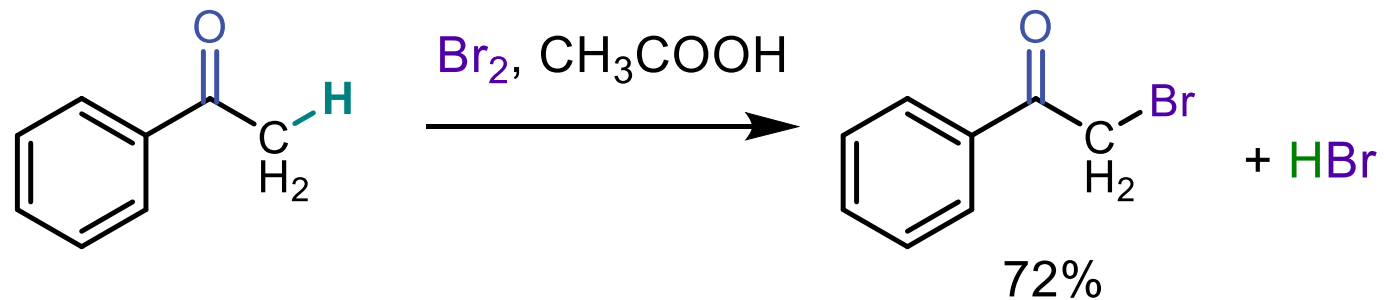
Bazicky katalyzovaná tvorba enolu



Kysele katalyzované substituce v α -poloze

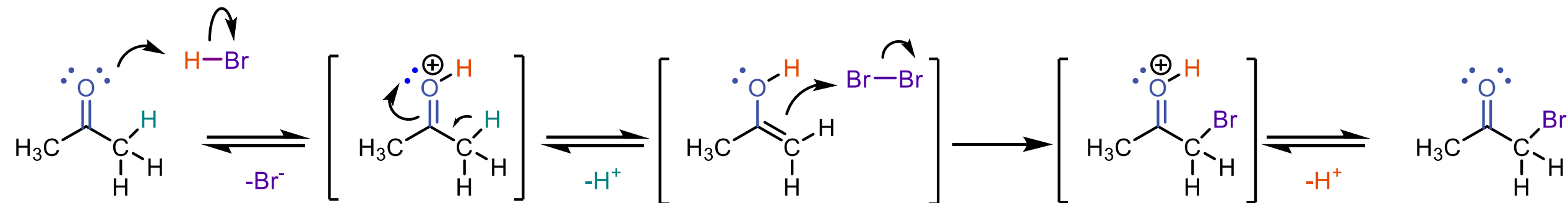


Kysele katalyzované substituce v α -poloze

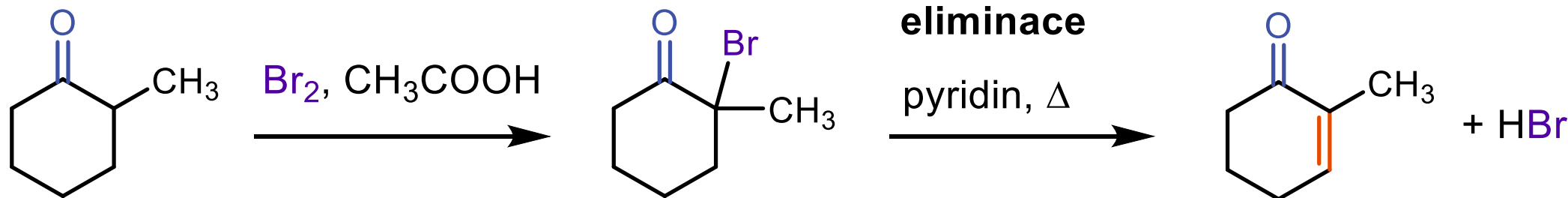


Kysele katalyzované substituce v α -poloze

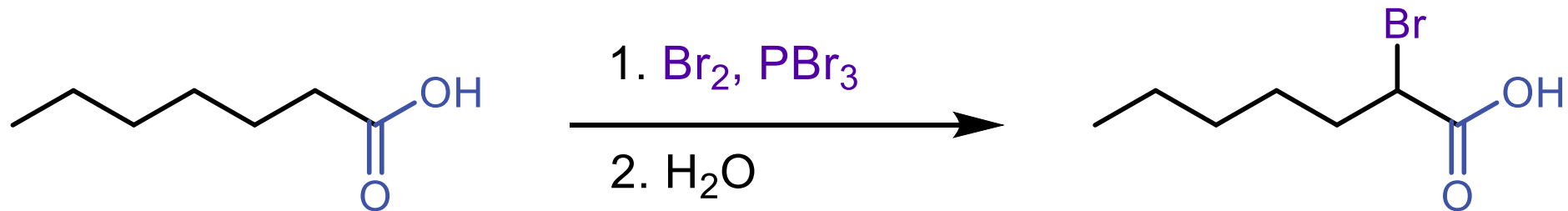
mechanismus



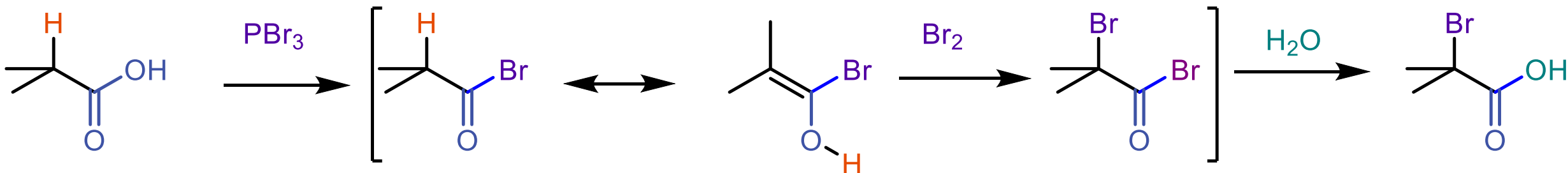
α -Bromketony jsou prekurzory pro α,β -nenasycené ketony



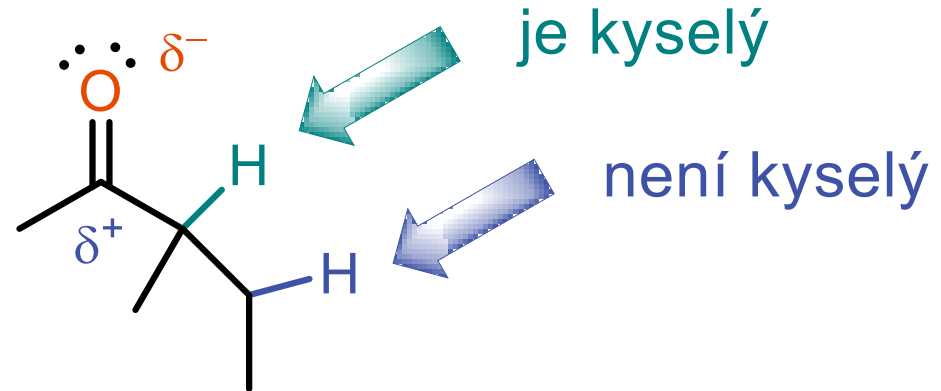
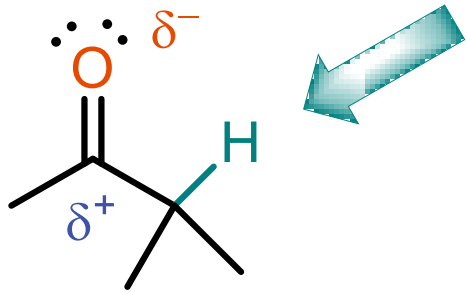
Pro kyseliny a estery kysele katalyzovaná halogenace nefunguje, ale probíhá **Hell-Volhard-Zelinského reakce**



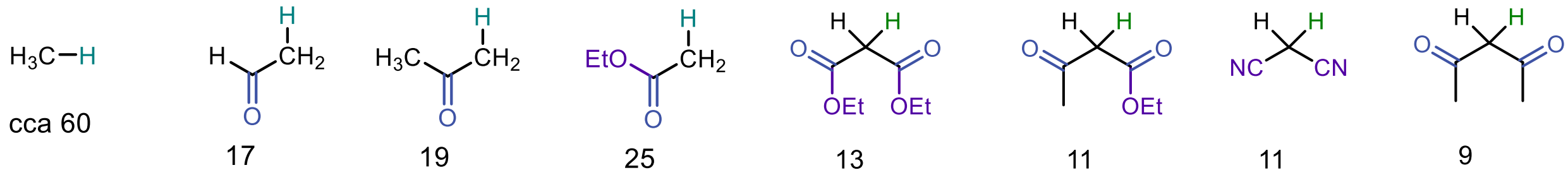
mechanismus



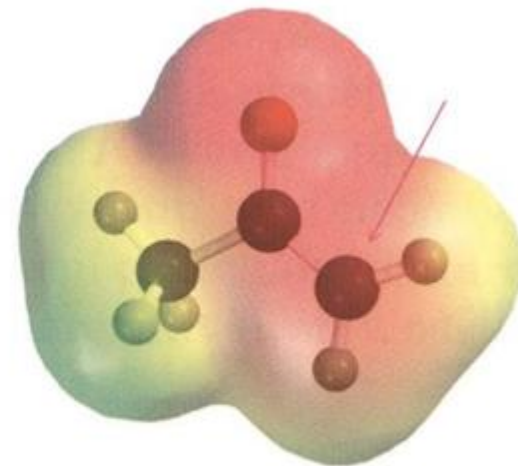
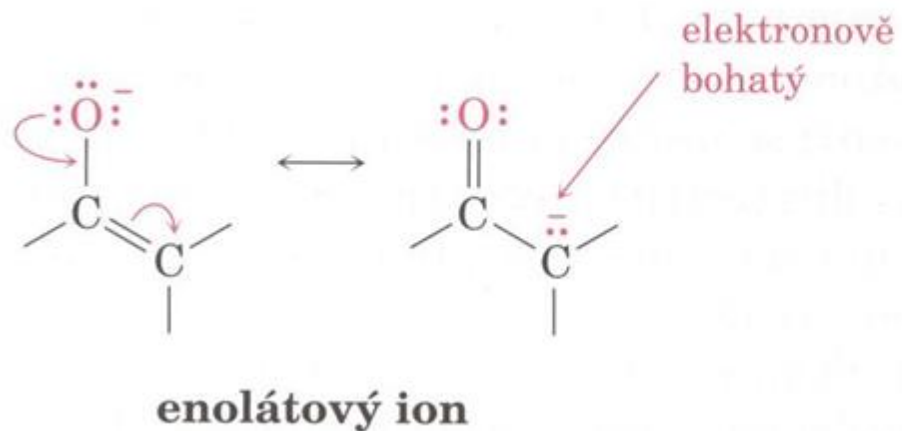
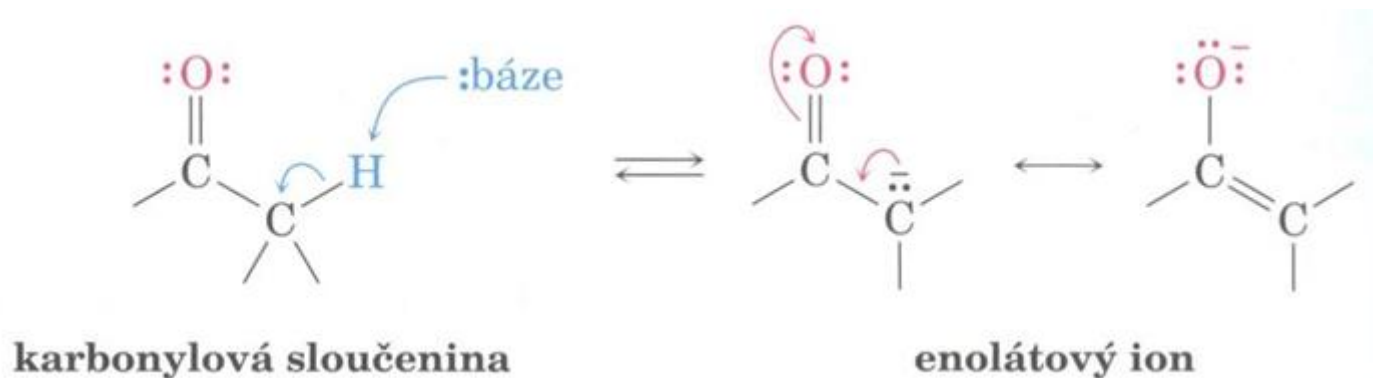
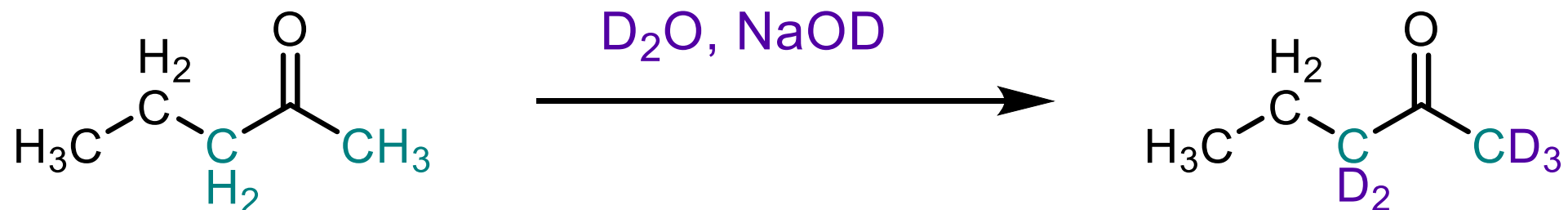
Vodíky v α -poloze ke karbonylu jsou kyselé



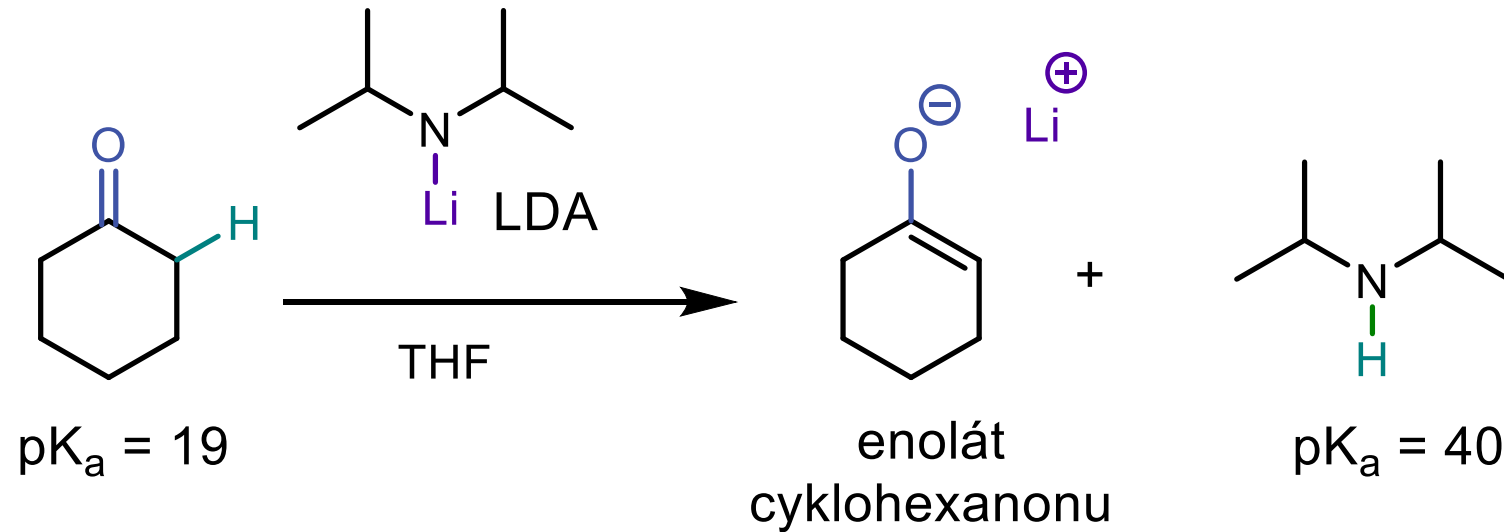
Hodnoty pK_a



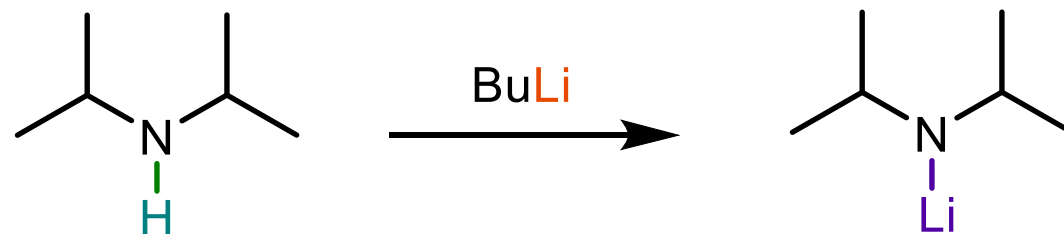
Výměna kyselých vodíků za deuterium



Pro deprotonaci ketonů nebo esterů je nutné použít velmi silné (nenukleofilní) báze

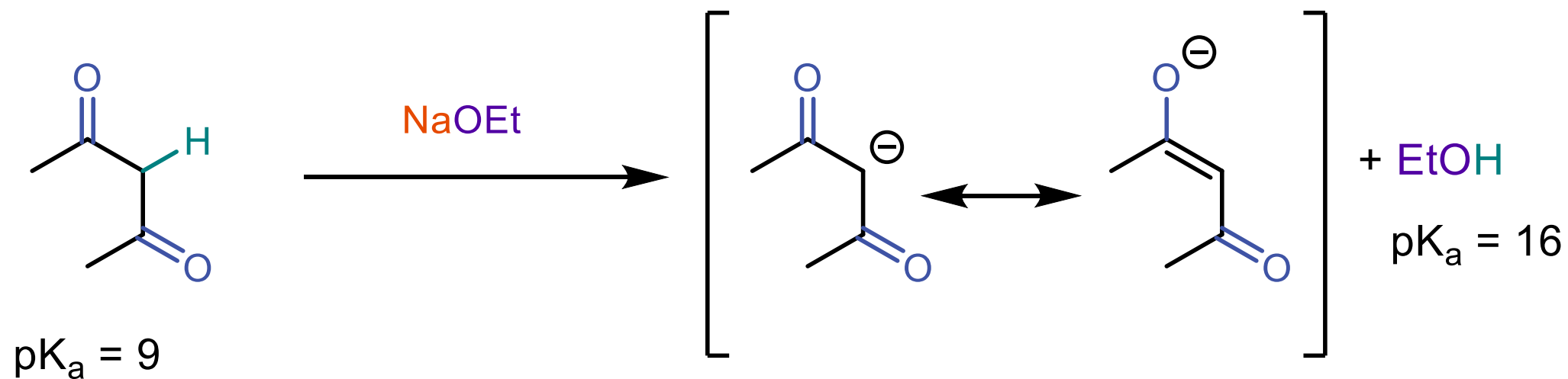


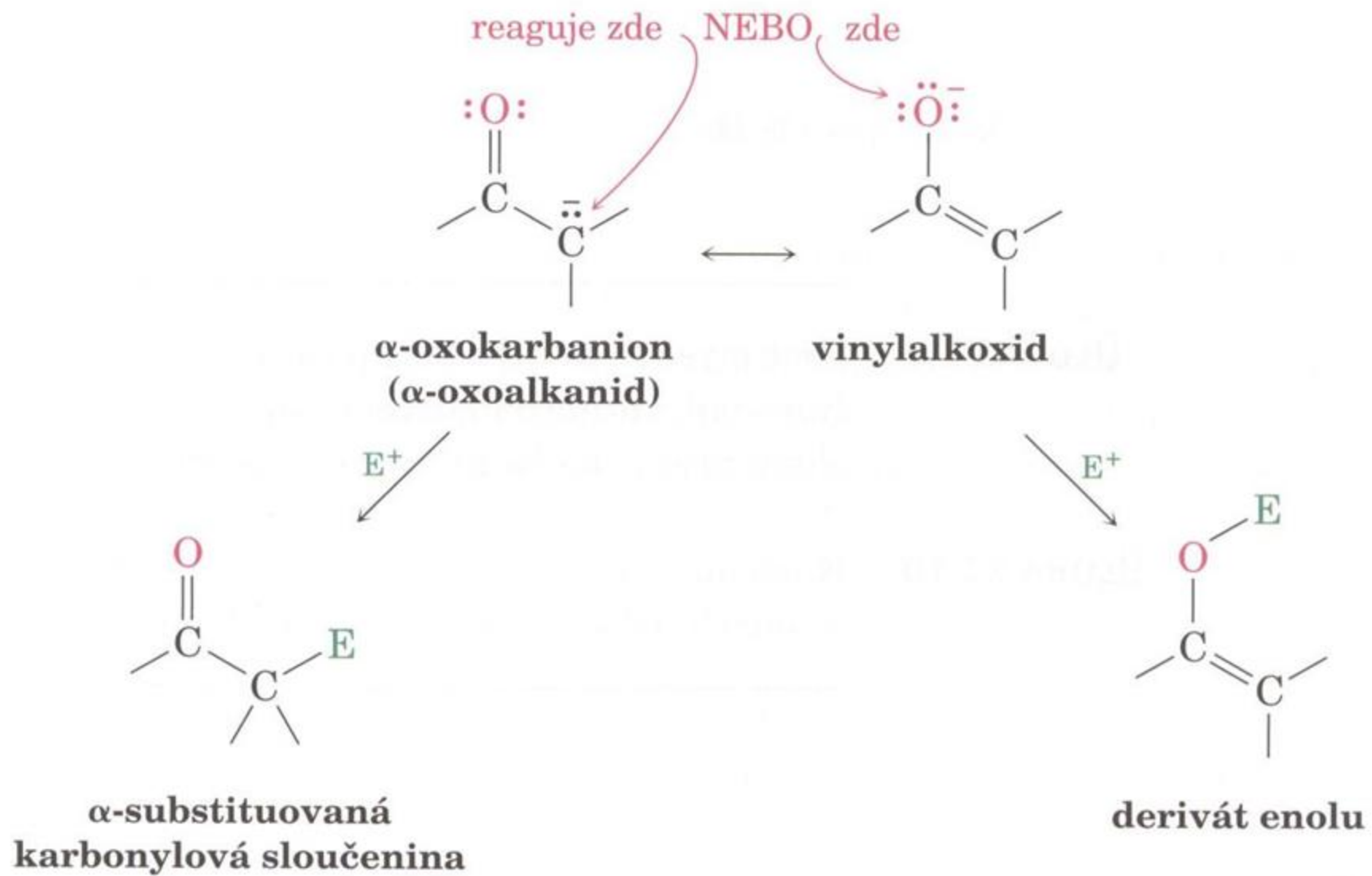
LDA je silná (nenukleofilní) báze obecně vhodná pro deprotonace karbonylových sloučenin



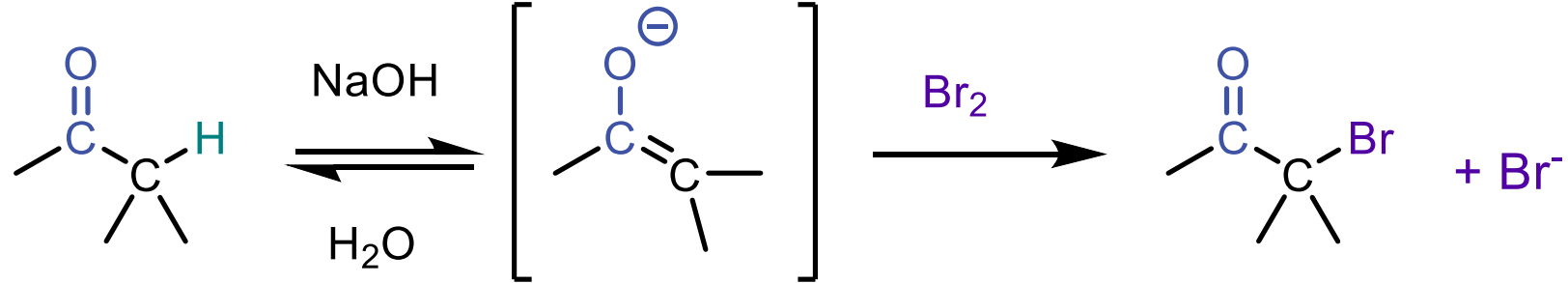
LDA = lithium diisopropylamid

Pro deprotonaci dikarbonylových sloučenin lze použít slabší báze (např. NaOEt)



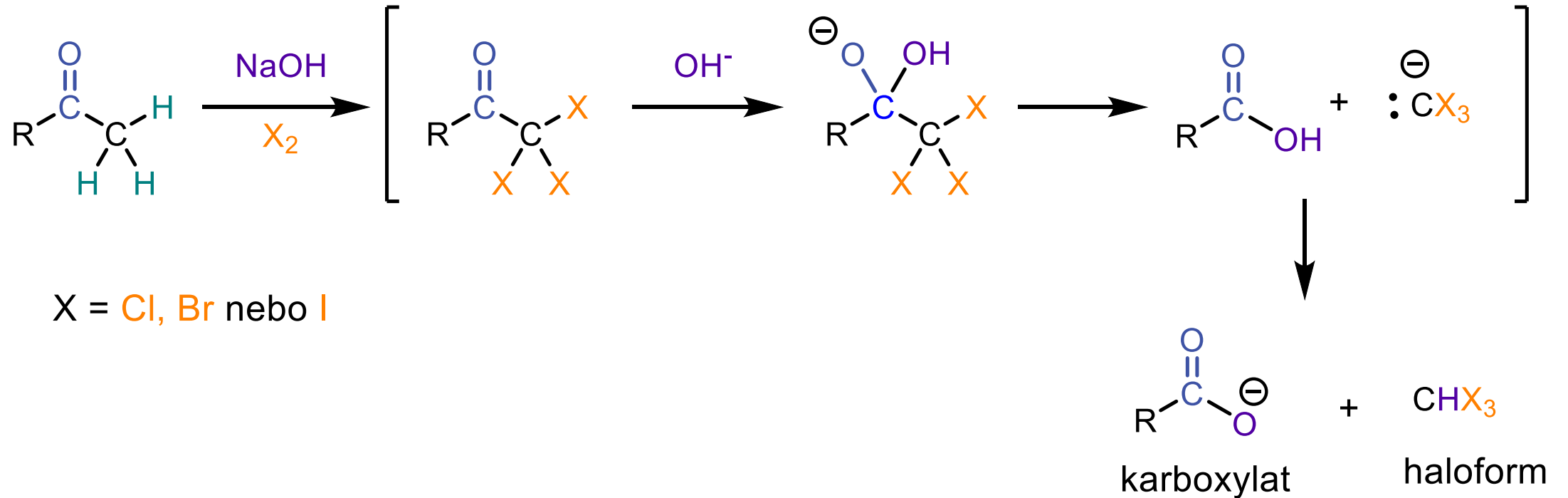


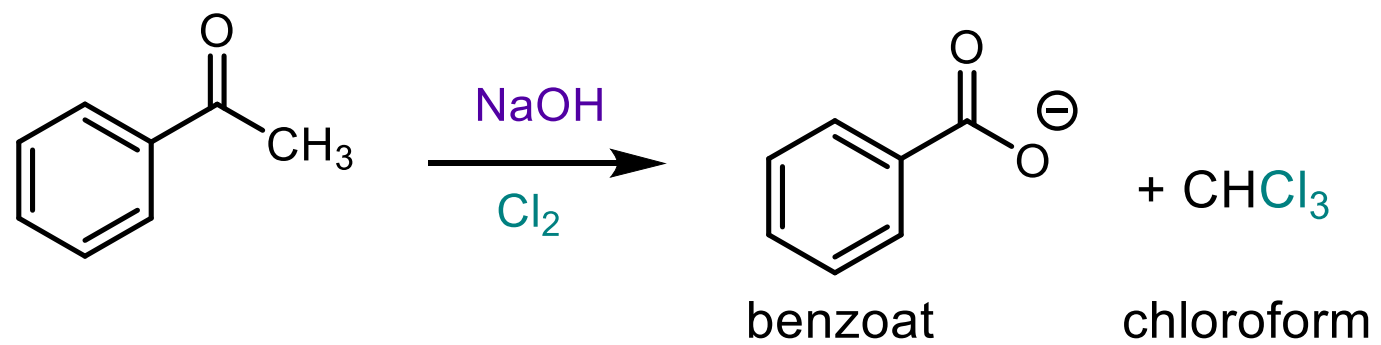
Halogenace v bazickém prostředí probíhá přes enolát



- reakci je ovšem obtížné zastavit a probíhá do vyšších stupňů

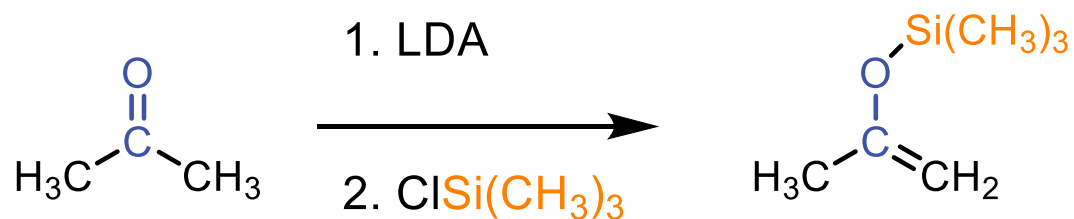
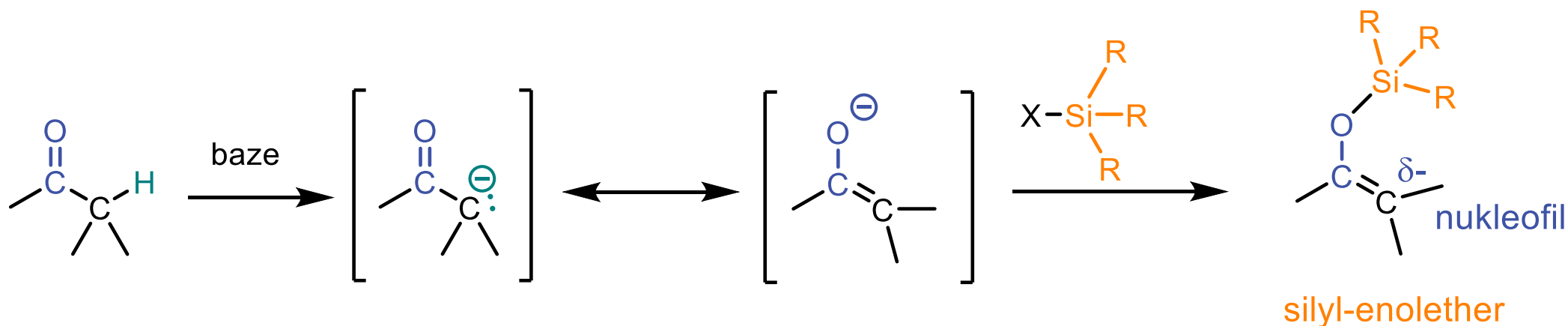
Haloformová reakce



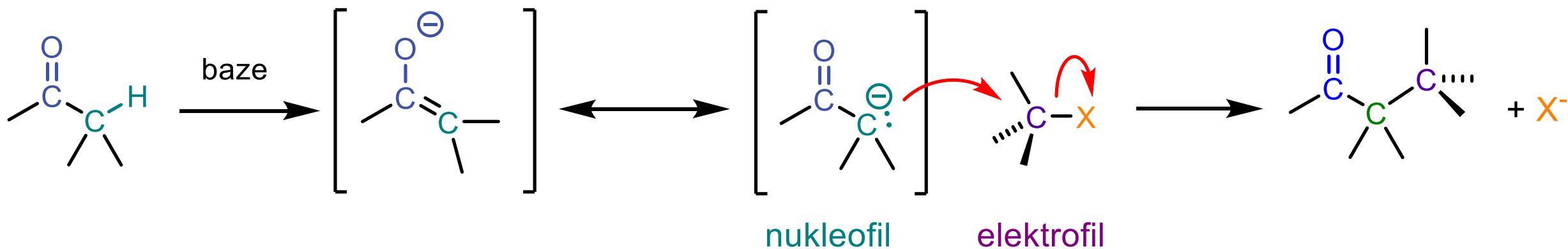


Alkylace enolátů - O-silylace

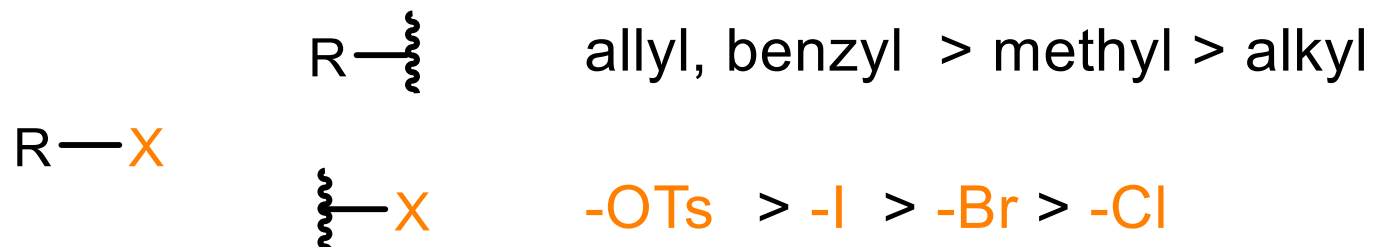
Reakce na kyslíku jsou méně běžné, ale s některými elektrofilů převažují, např. s halogen(trialkyl)silany vznikají silyl-enolethery, což jsou užitečné intermediáty pro aldolizace (více další přednáška)



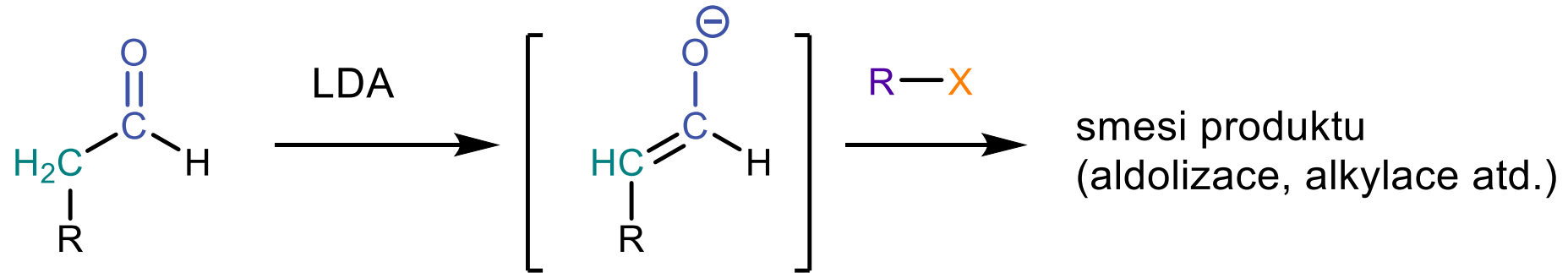
Alkylace enolátů - C-alkylace



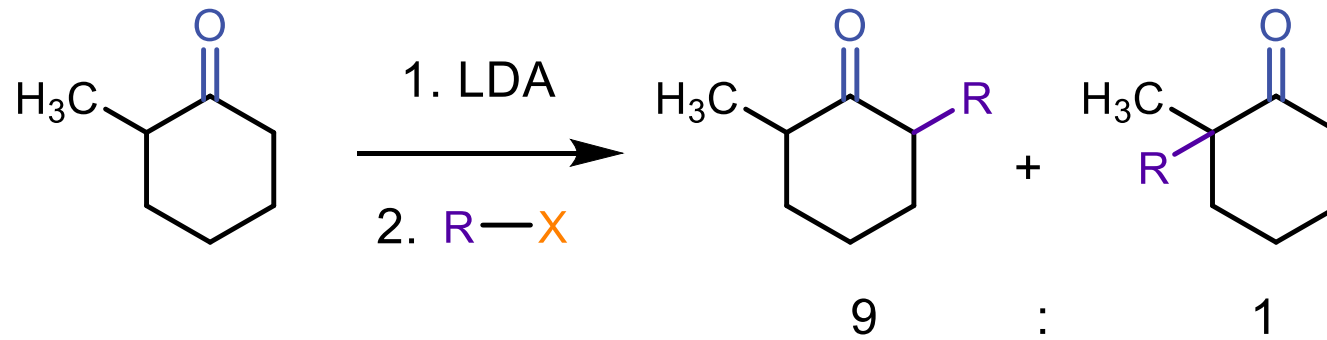
Alkylační činidla (elektrofily)



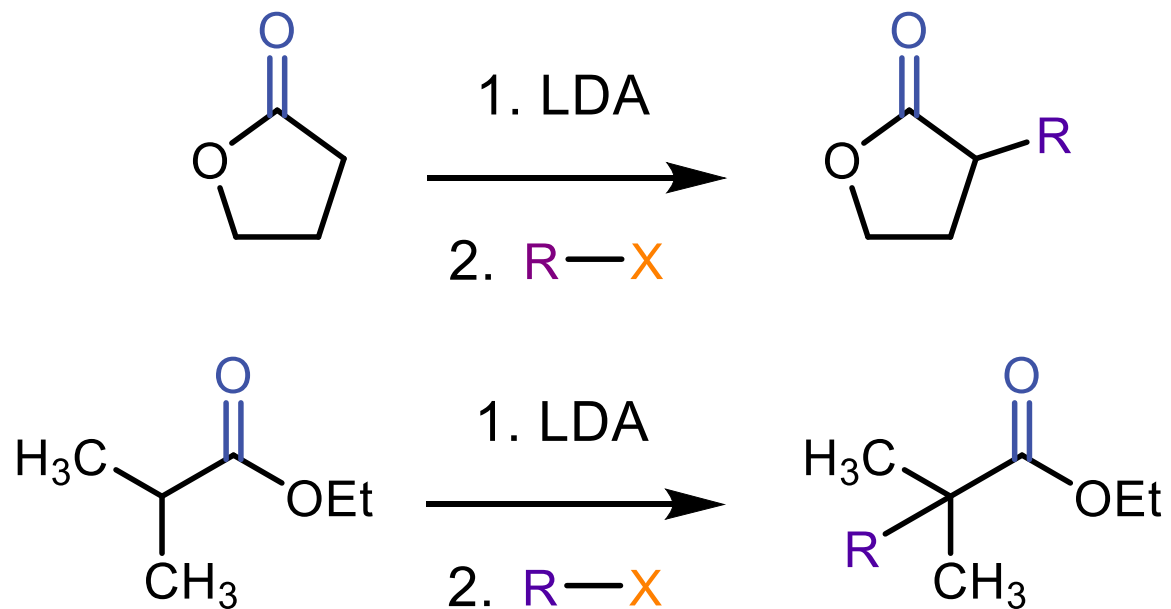
U aldehydů se alkylace enolátů nepoužívají, protože převažují aldolizace enolátů a vznikají směsi produktů



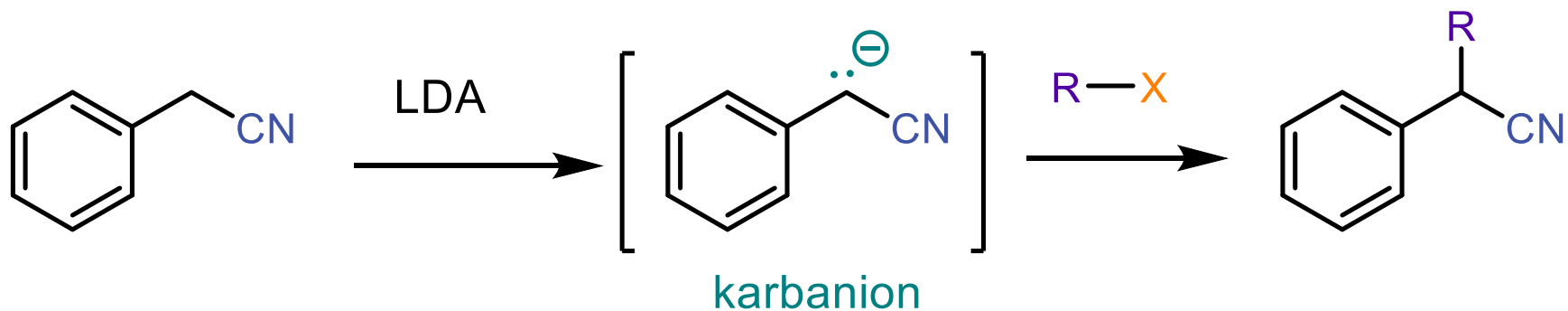
U ketonů alkylace enolátů lze použít, ale často vznikají směsi alkylačních produktů



U laktonů a esterů je alkylace enolátů synteticky využitelná, ale pořád nutno použít velmi silné báze (LDA)



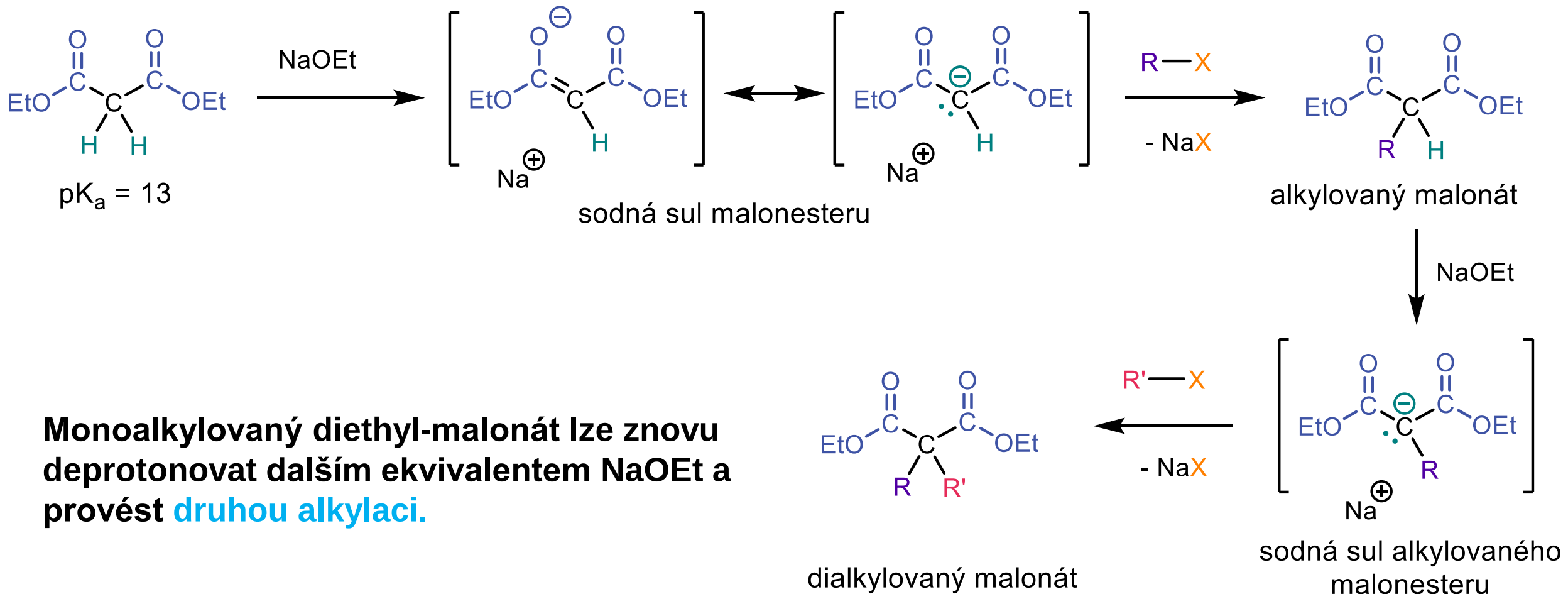
Také z nitrilů lze LDA vygenerovat karbanion, který podléhá alkylosti



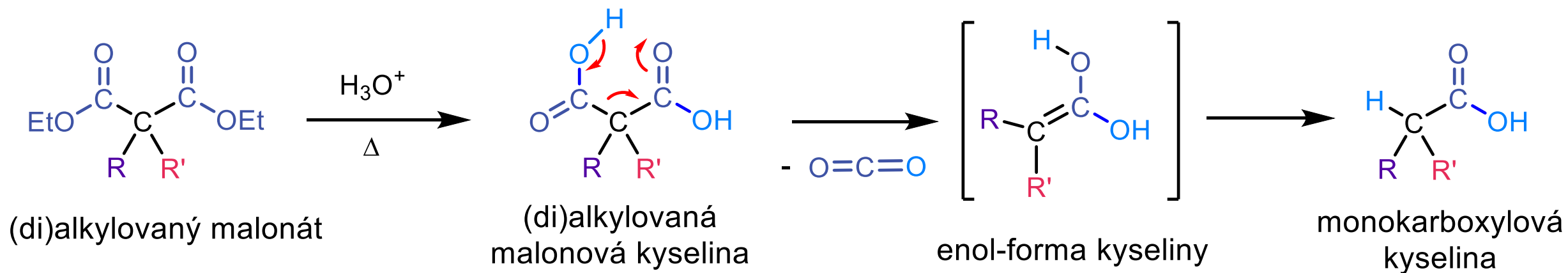
Alkylace enolátů – soli C-kyselin

Diethyl-malonát je silnější kyselina, takže jej lze deprotonovat slabšími bázemi, např. NaOEt.

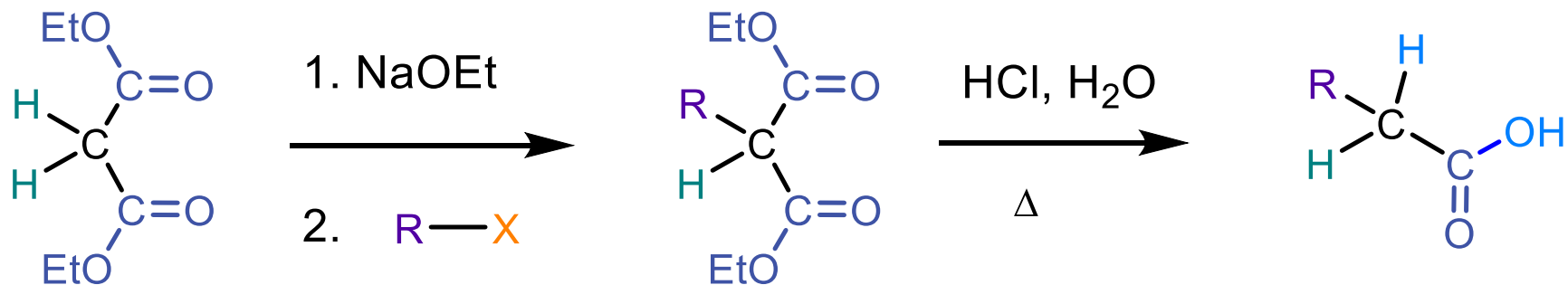
Alkylace probíhá velmi čistě.



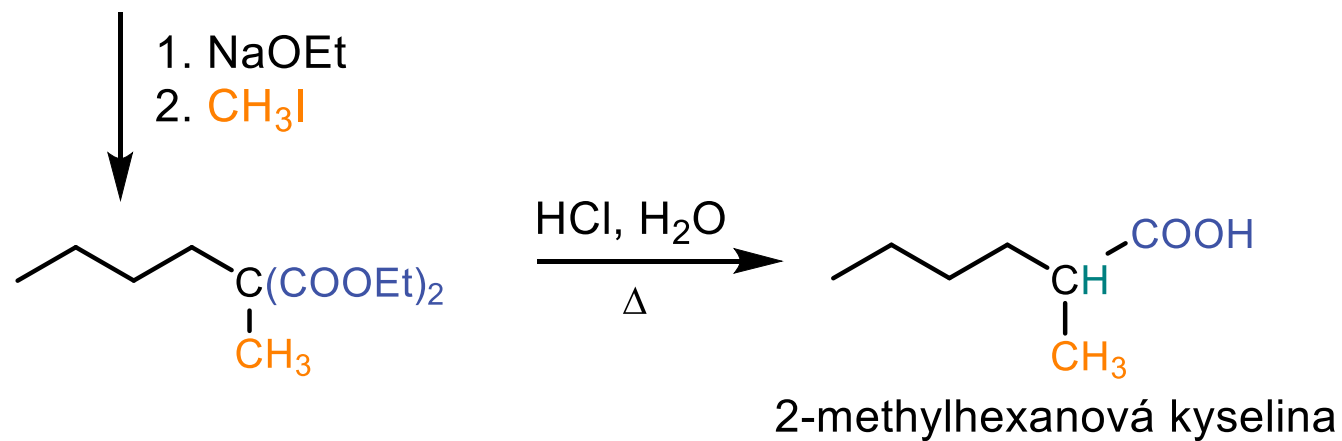
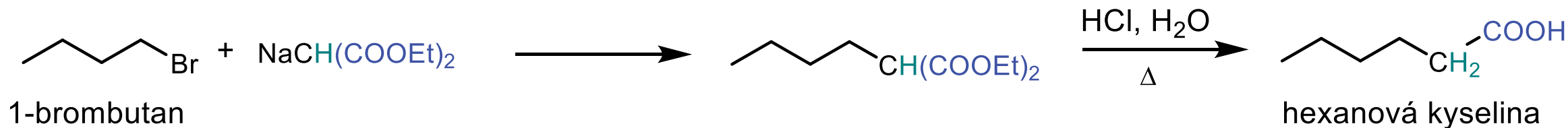
Při kyselé hydrolýze malonátů dochází k dekarboxylaci a vzniká substituovaná monokarboxylová kyselina

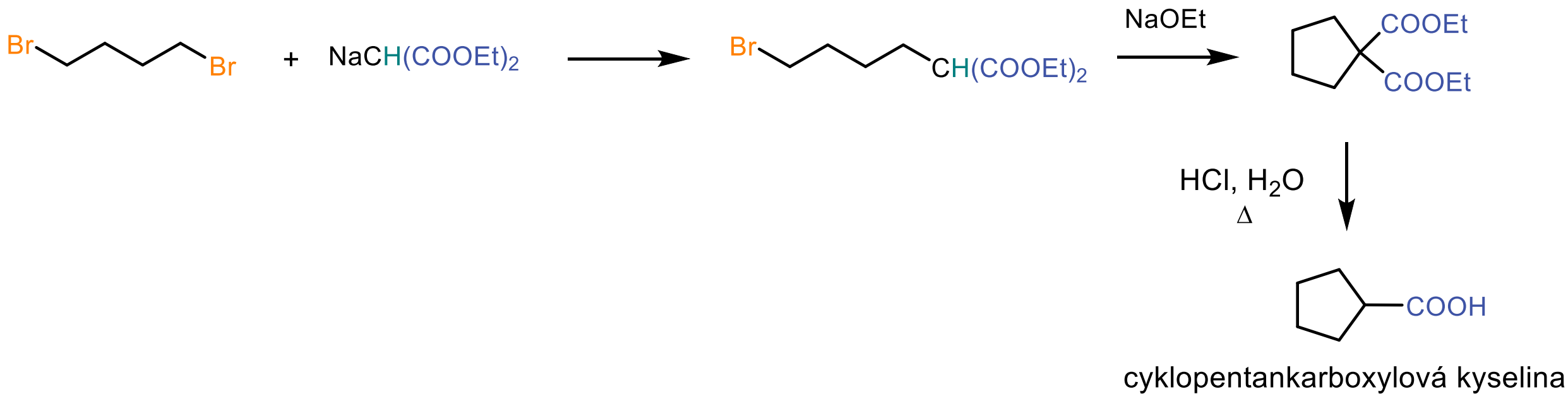


Malonesterová syntéza



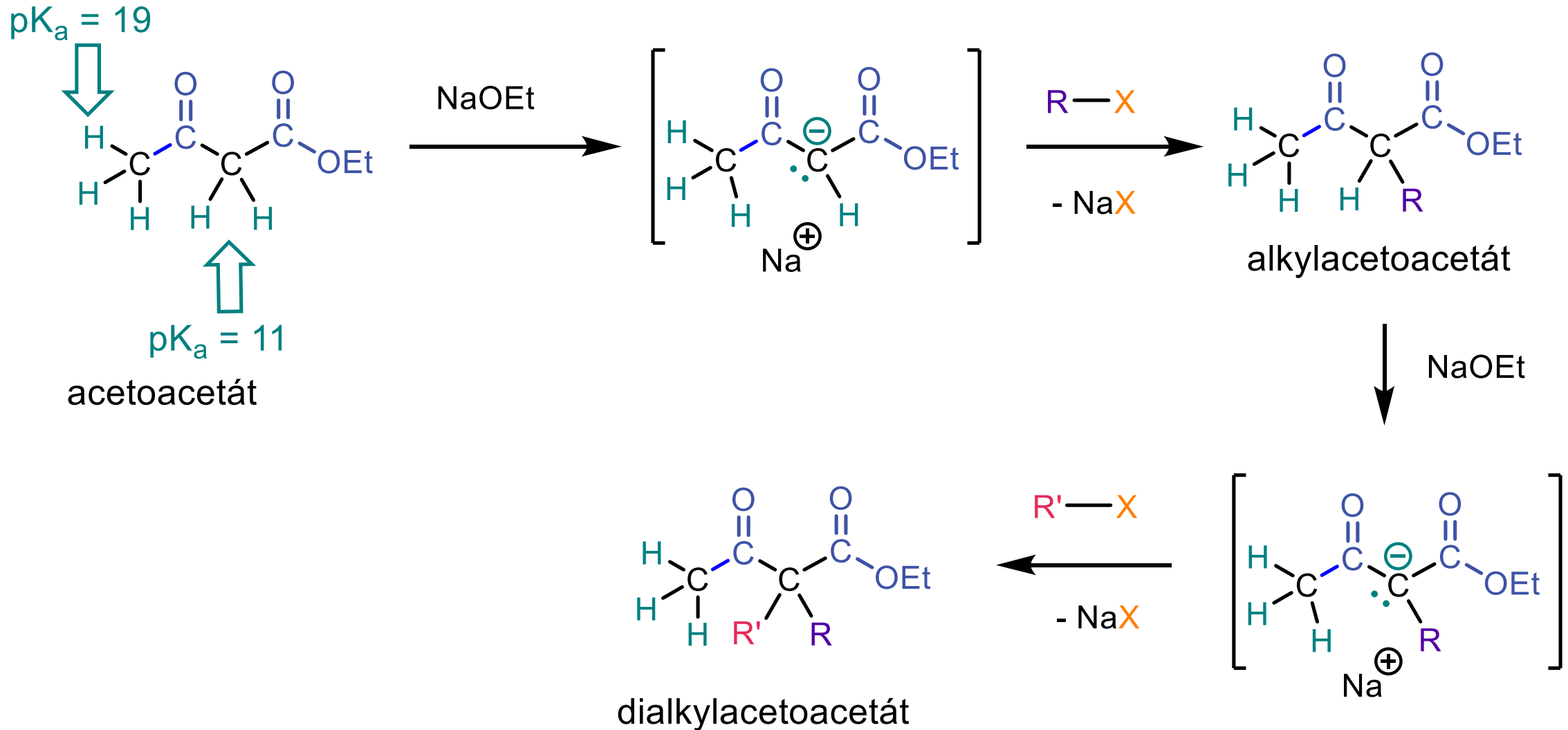
karboxylová kyselina
delsí o 2 uhlíky



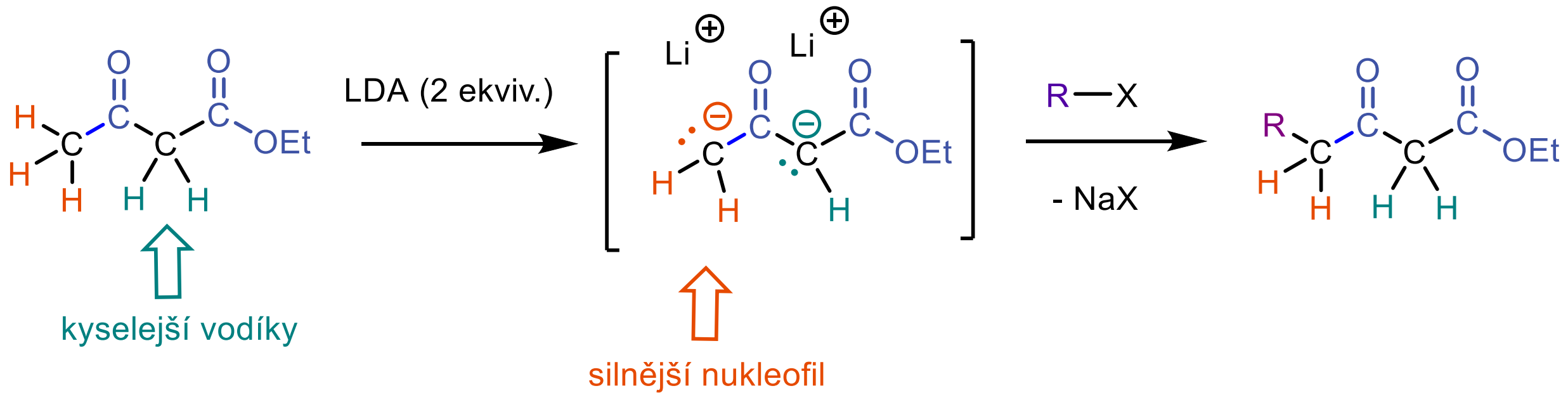


Alkylace enolátů – soli C-kyselin

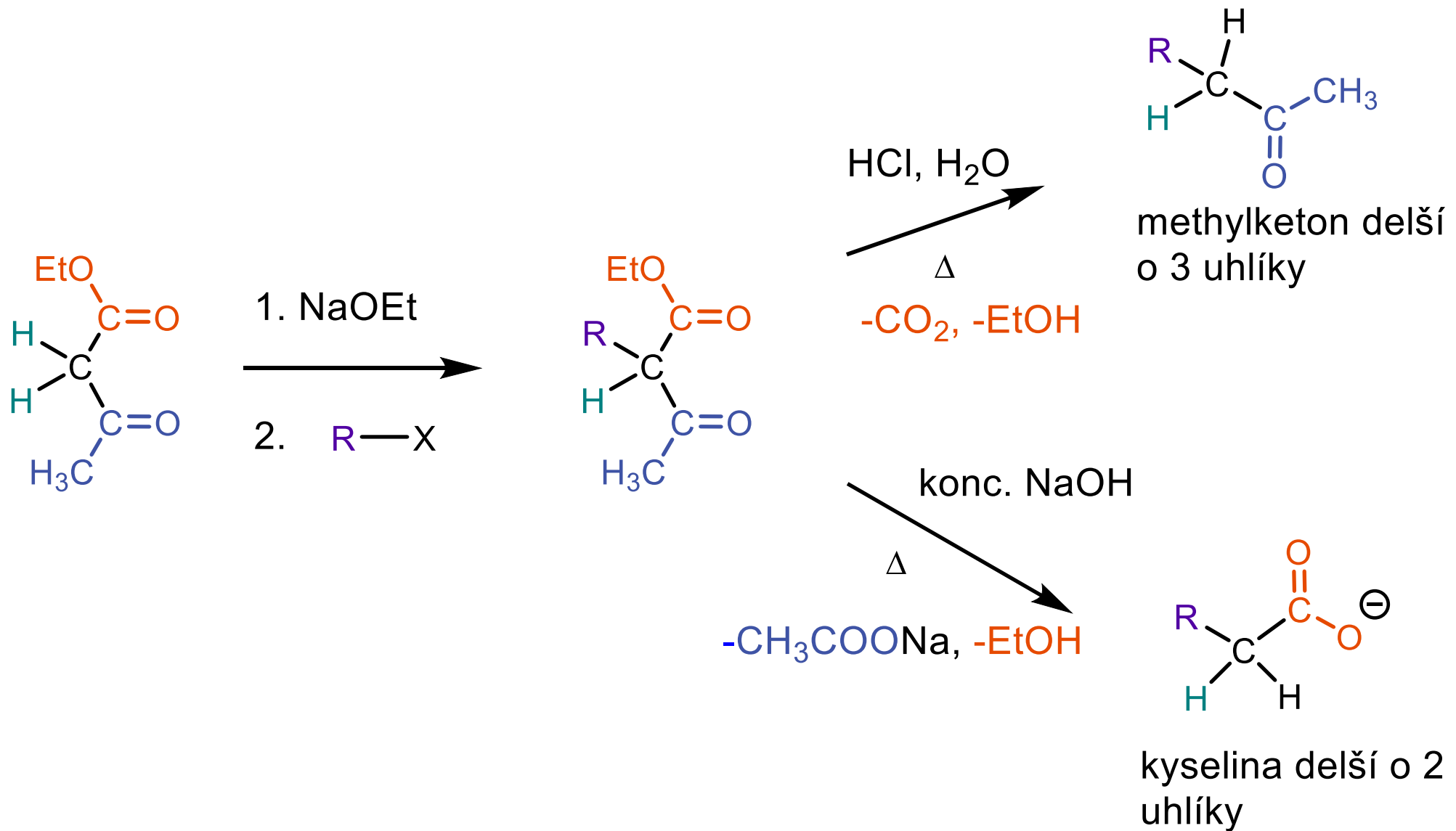
Ethyl-acetoacetát je ještě kyselejší než malonát a alkyluje se analogicky.



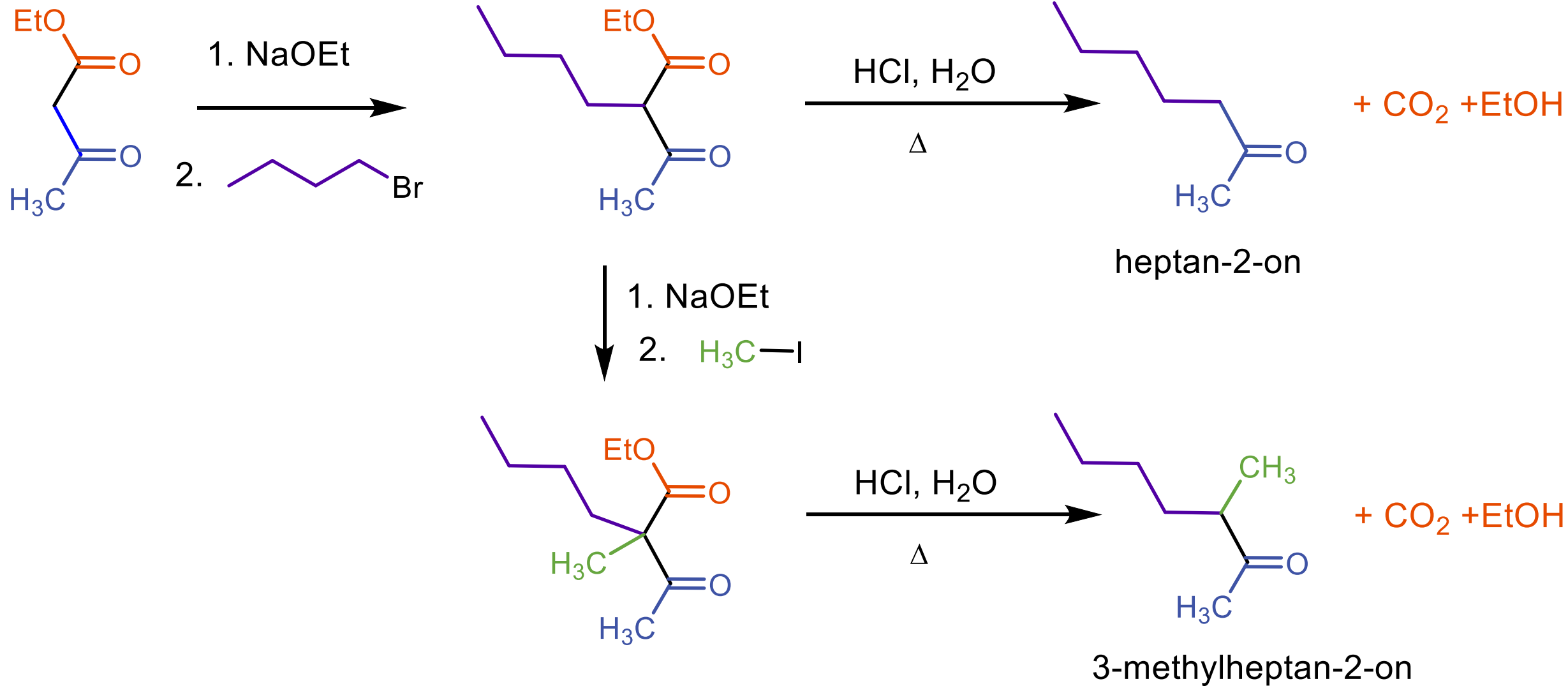
Dvojitá deprotonace acetoacetátu vede k **dianiontu**, který se alkyluje na uhlíku C-4, který je **silnějším nukleofilem**.

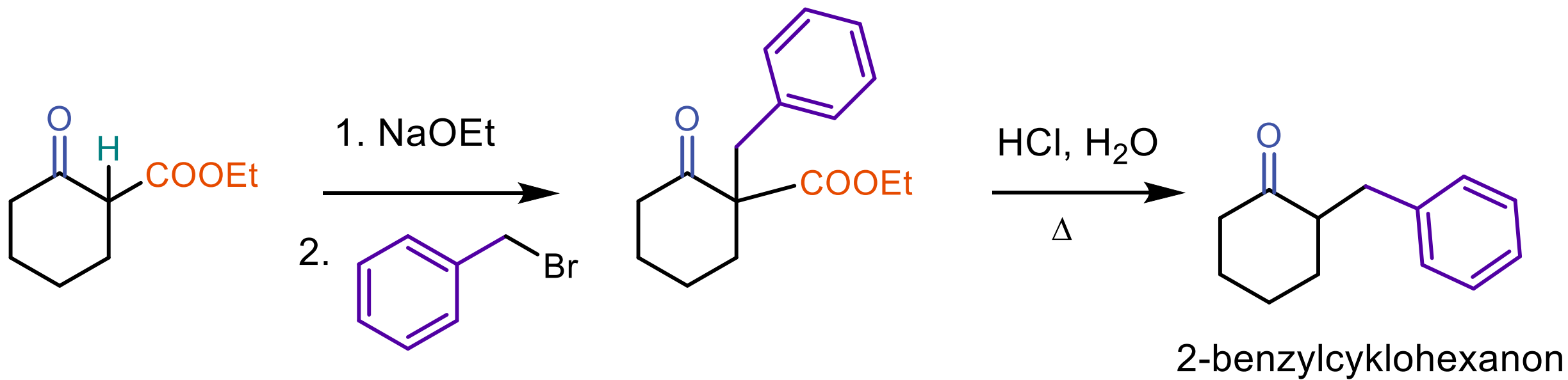


Acetoacetátová syntéza

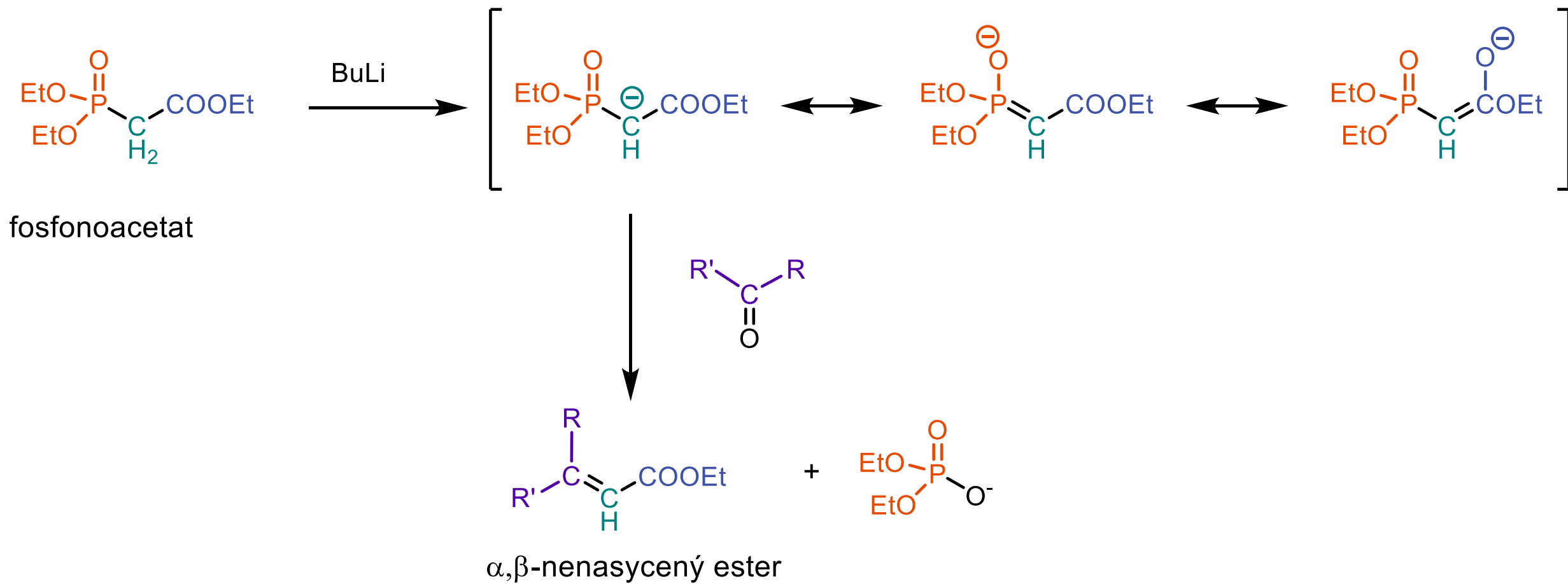


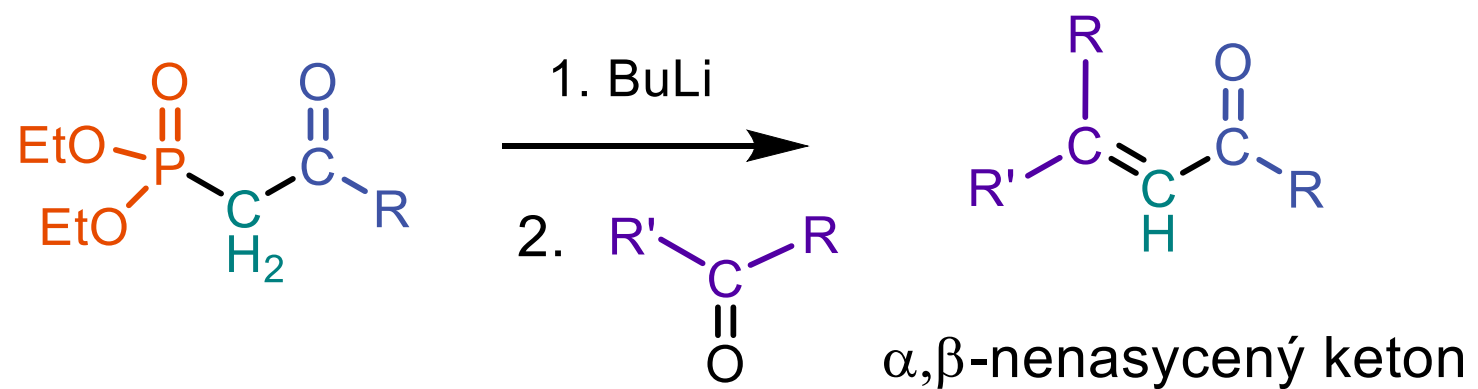
Acetoacetátová syntéza



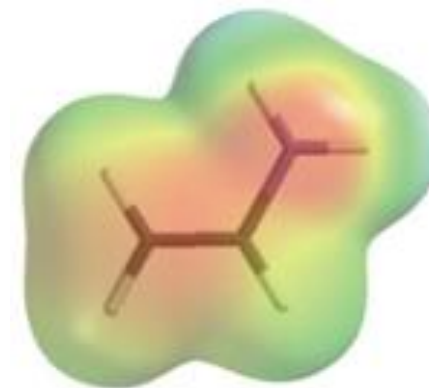
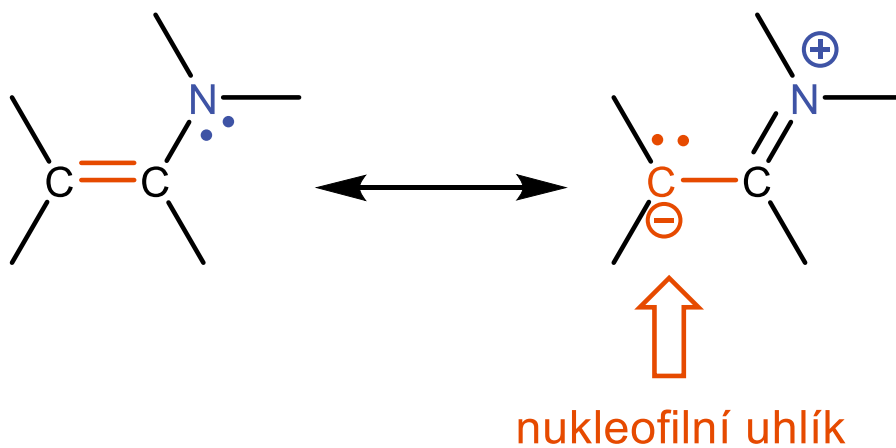


Horner-Wadsworth-Emmonsova reakce

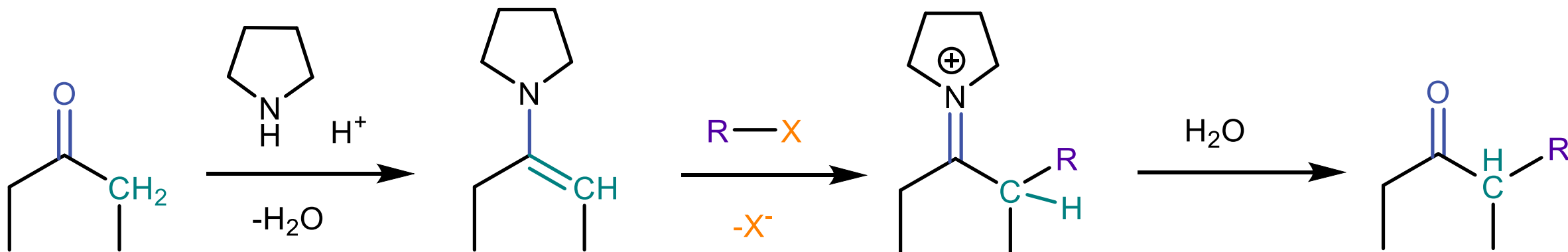




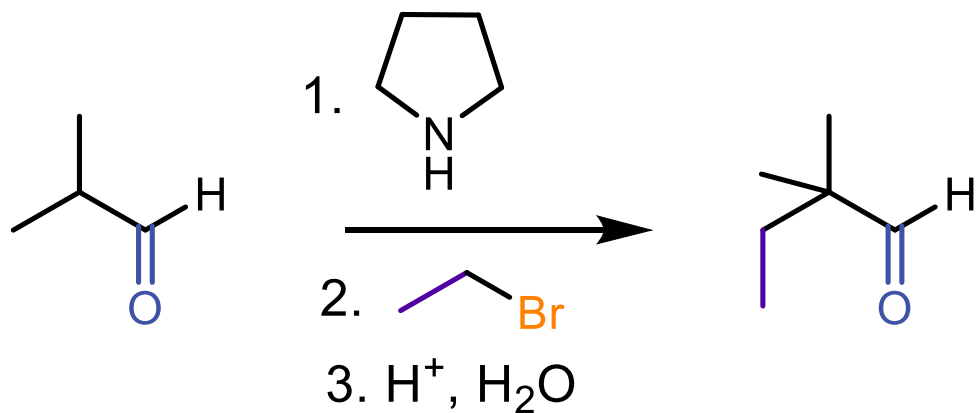
Alkylace enaminů



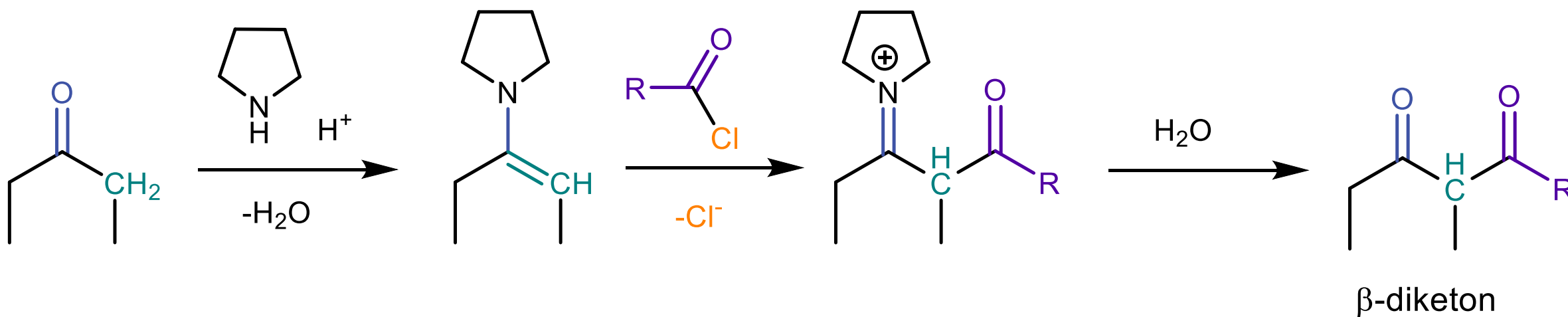
Ethenamine

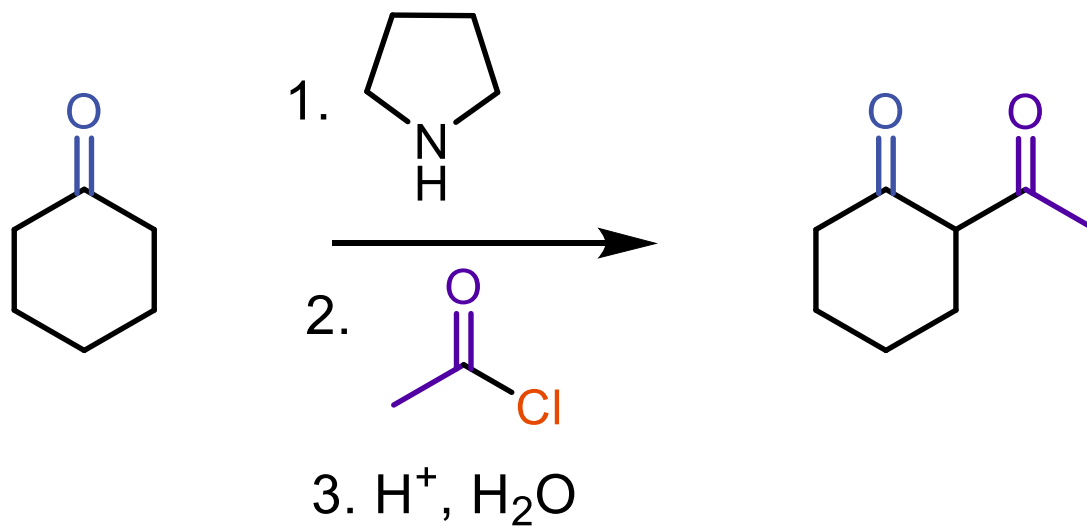


Alkylaci enaminů lze využít pro α -alkylaci ketonů i aldehydů



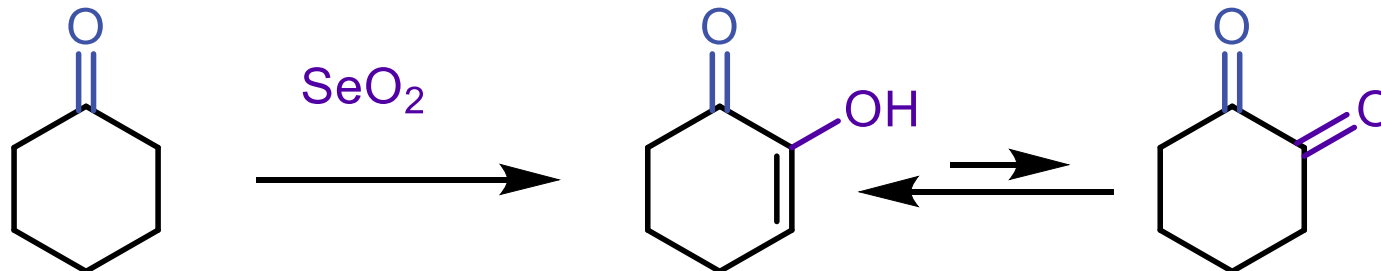
Elektrofilem pro reakci s enaminy může být i acylchlorid a acylace vede k β -diketonům





Další synteticky významné reakce v α -poloze

Oxidace enolizovatelných ketonů oxidem seleničitým vede k α -diketonům, u kterých převažuje enol-forma



Nitrosace karbonylových sloučenin vede k oximům

