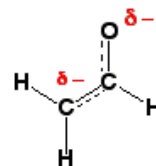
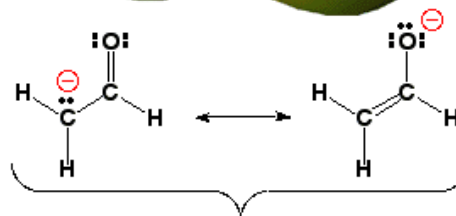
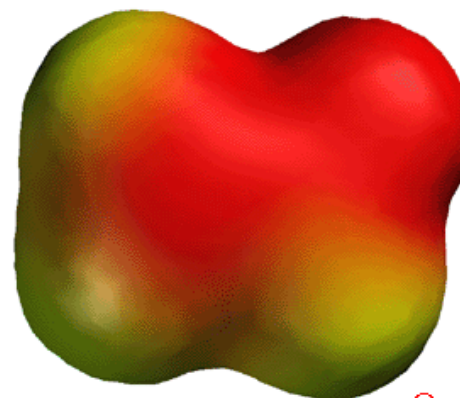
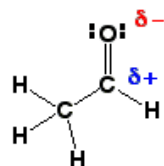
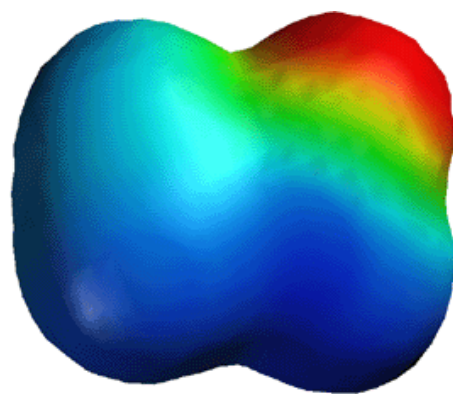
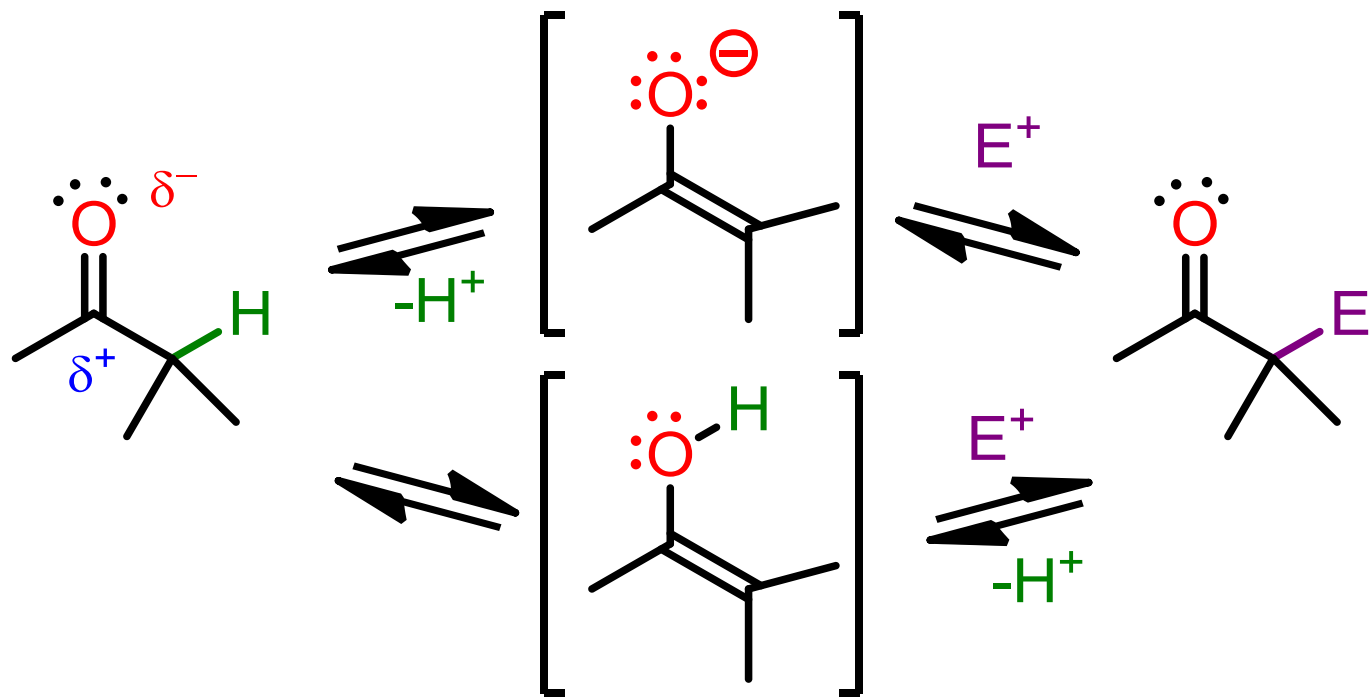
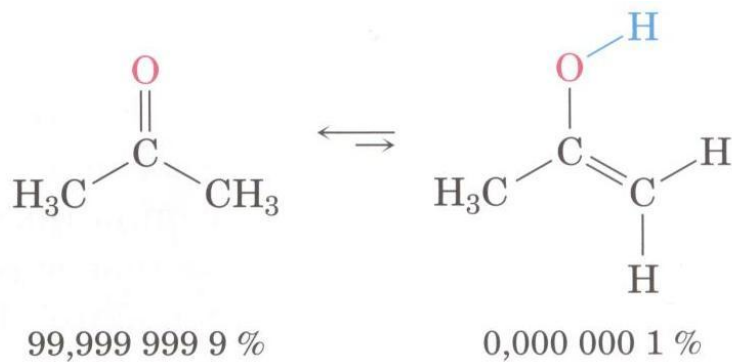
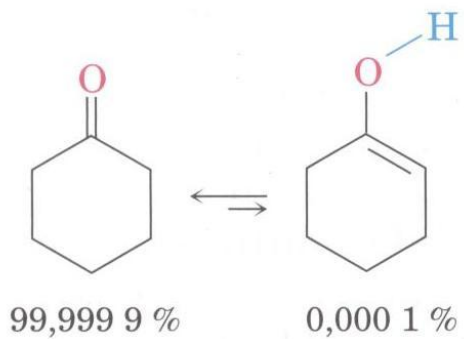
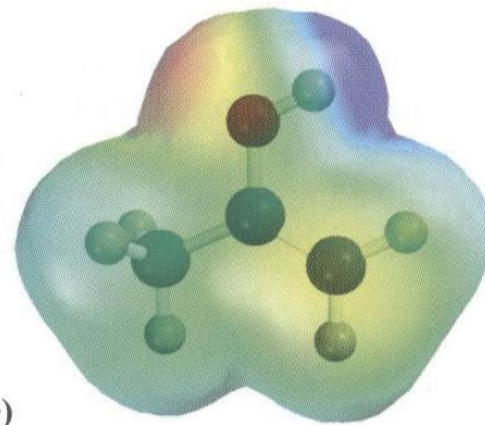
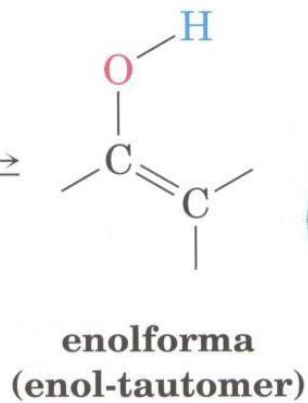
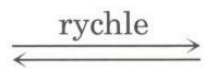
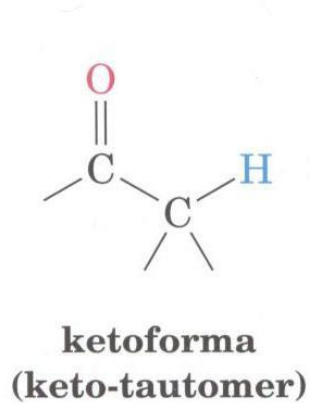
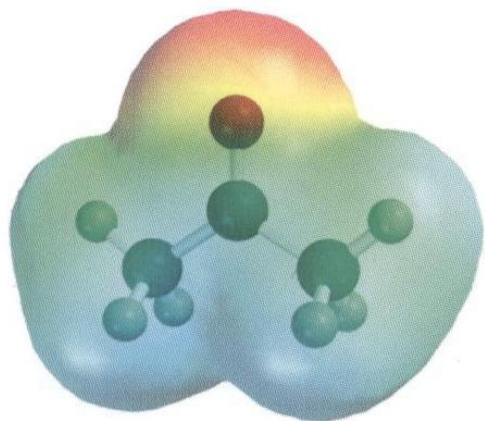


Substituční reakce v α - poloze ke karbonylu

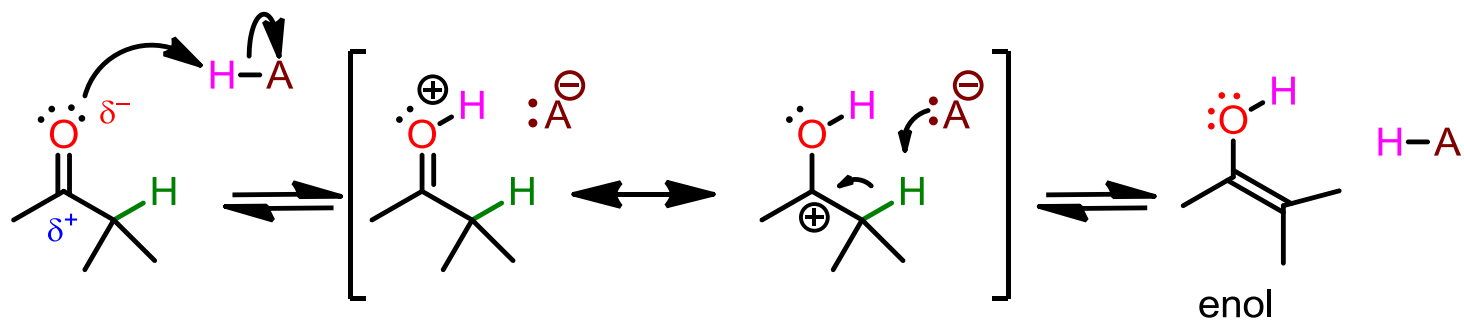


Reaktivita v α -poloze

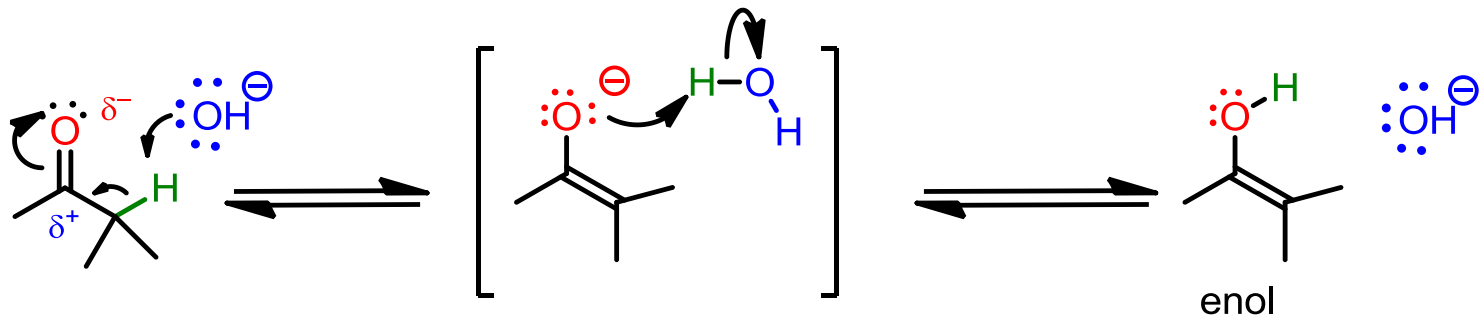




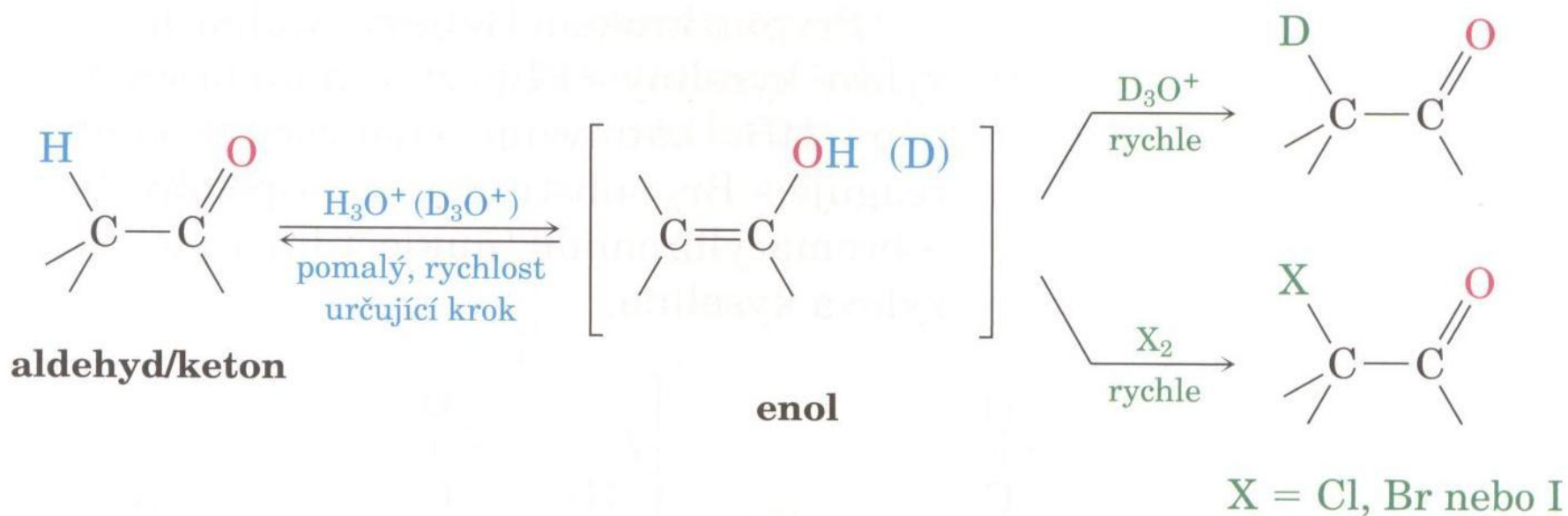
Kysele katalyzovaná tvorba enolu



Bazicky katalyzovaná tvorba enolu

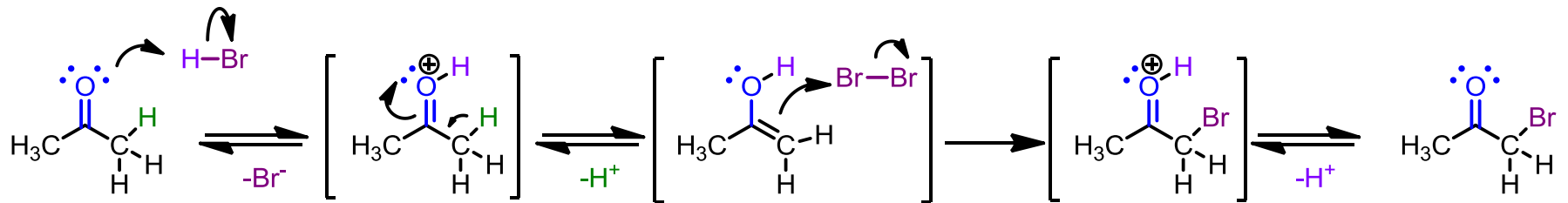
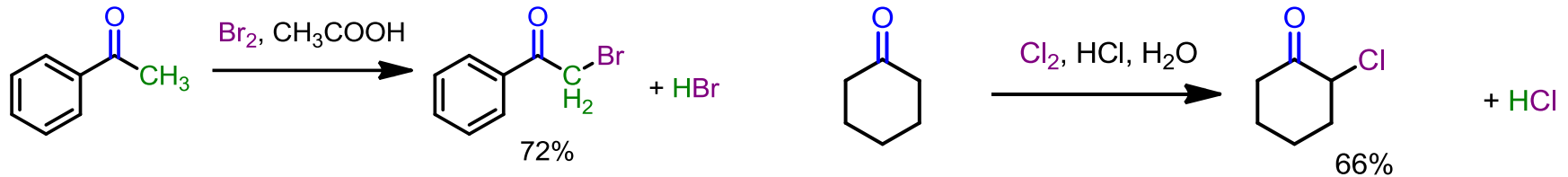


Kysele katalyzované substituce v α -poloze

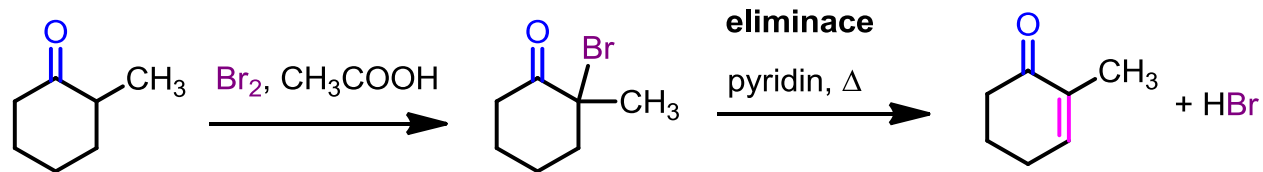


Kysele katalyzované substituce v α -poloze

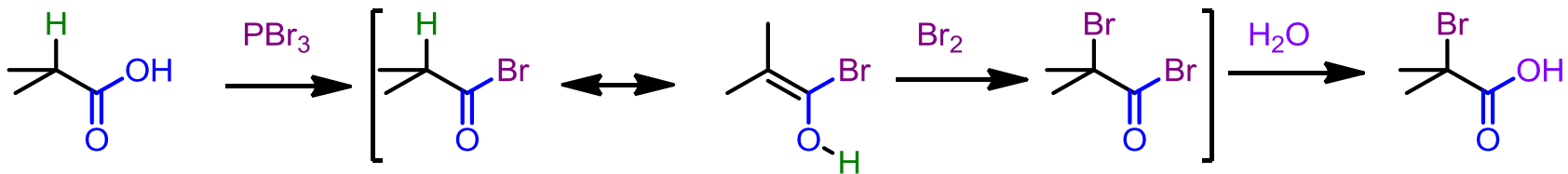
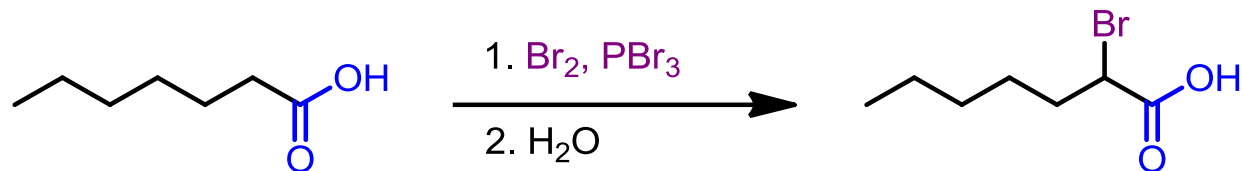
Kysele katalyzované halogenace aldehydů a ketonů



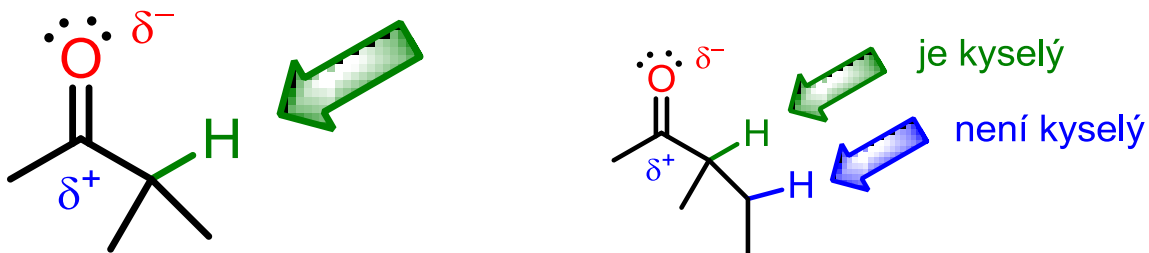
α -Bromketony jsou prekurzory pro α,β -nenasycené ketony



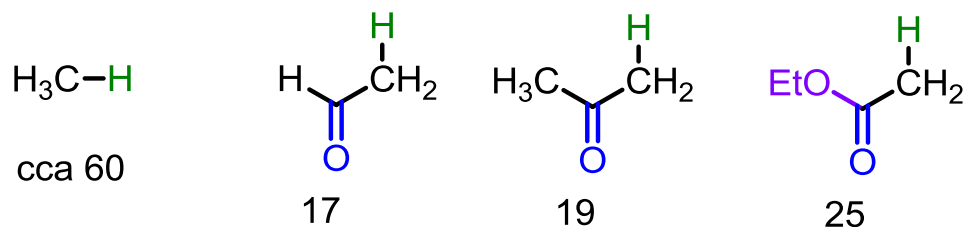
Pro kyseliny a estery kyselá katalyzovaná halogenace nefunguje, ale probíhá Hell-Volhard-Zelinského reakce



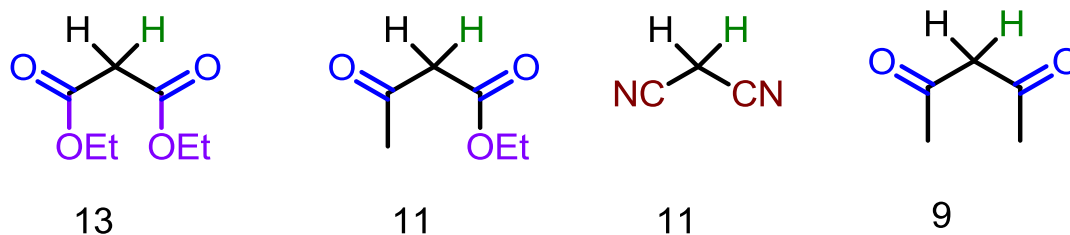
Vodíky v α -poloze ke karbonylu jsou kyselé



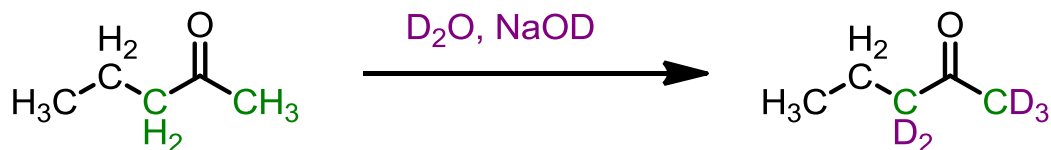
Hodnoty pK_a

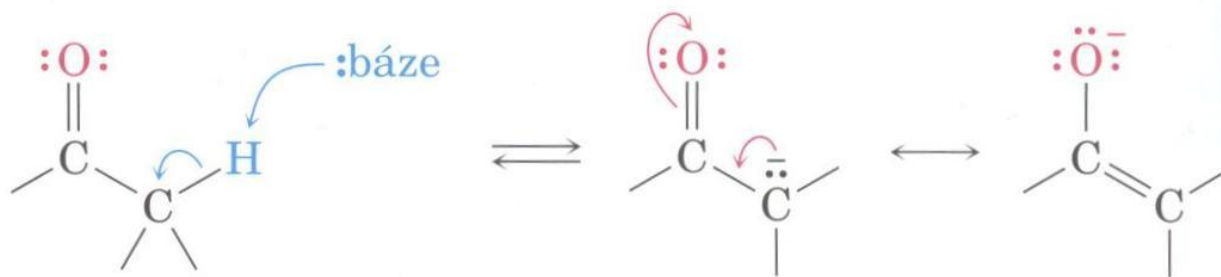


C-kyseliny



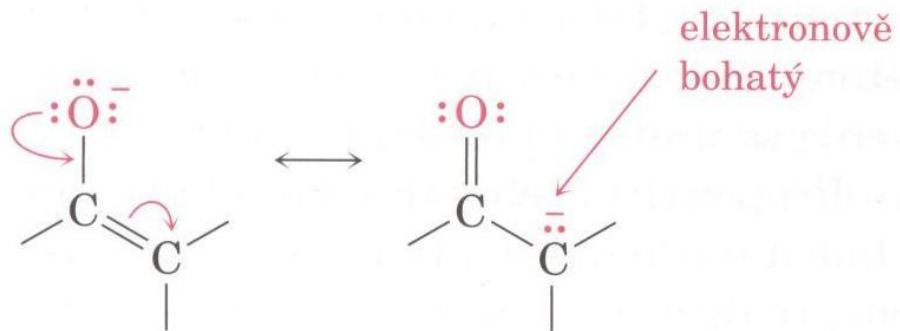
Výměna kyselých vodíků za deuterium



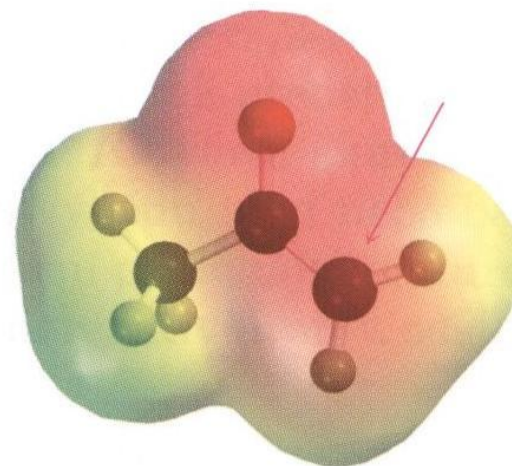


karbonylová sloučenina

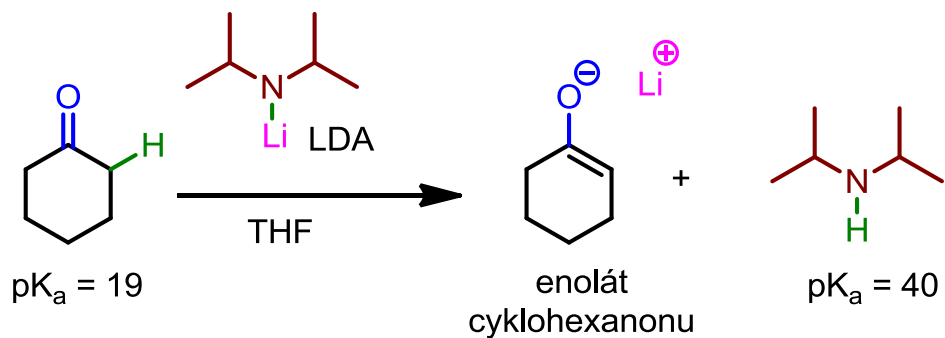
enolátový ion



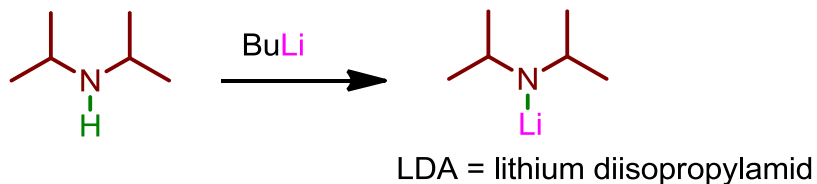
enolátový ion



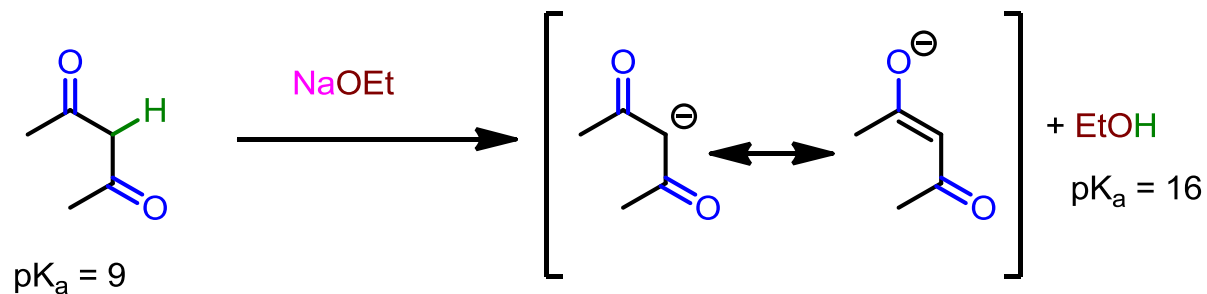
Pro deprotonaci ketonů nebo esterů je nutné použít velmi silné (nenukleofilní) báze



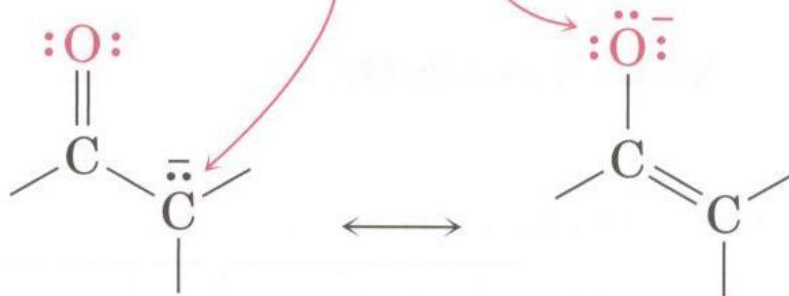
LDA je silná (nenukleofilní) báze obecně vhodná pro deprotonace karbonylových sloučenin



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

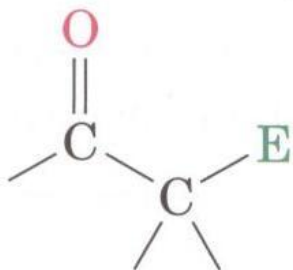
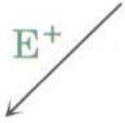


reaguje zde NEBO zde

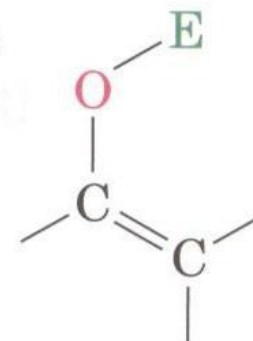


α-oxokarbanion
(α-oxoalkanid)

vinylalkoxid

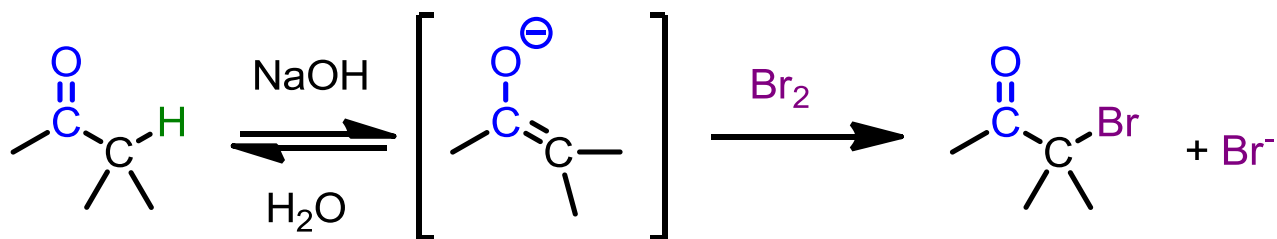


α-substituovaná
karbonylová sloučenina



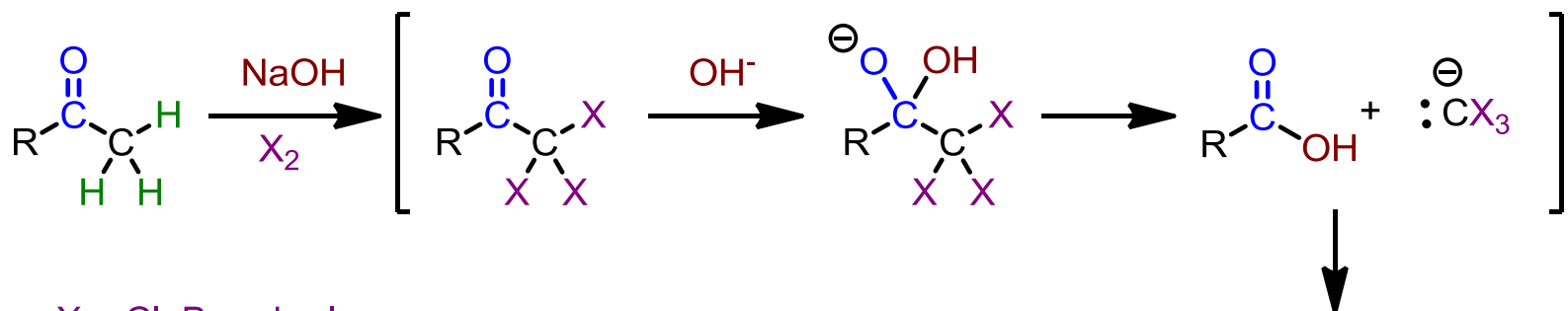
derivát enolu

Halogenace v bazickém prostředí probíhá přes enolát

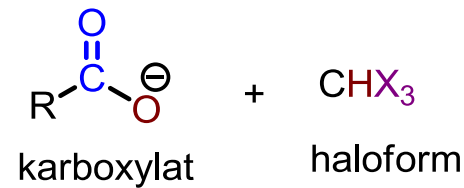
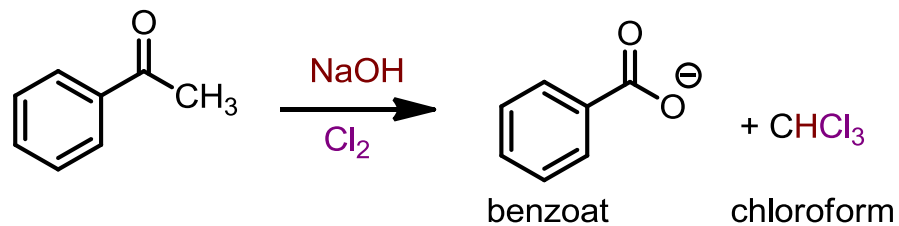


reakci je ovšem obtížné zastavit a probíhá do vyšších stupňů

Haloformová reakce

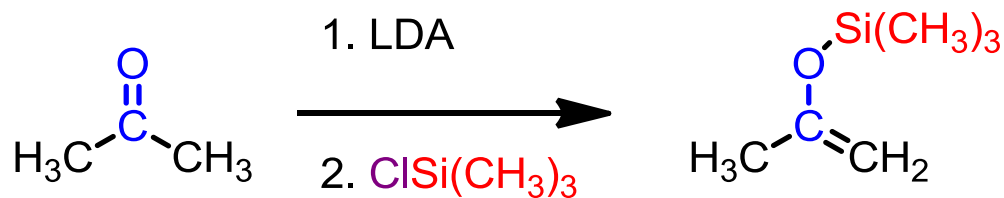
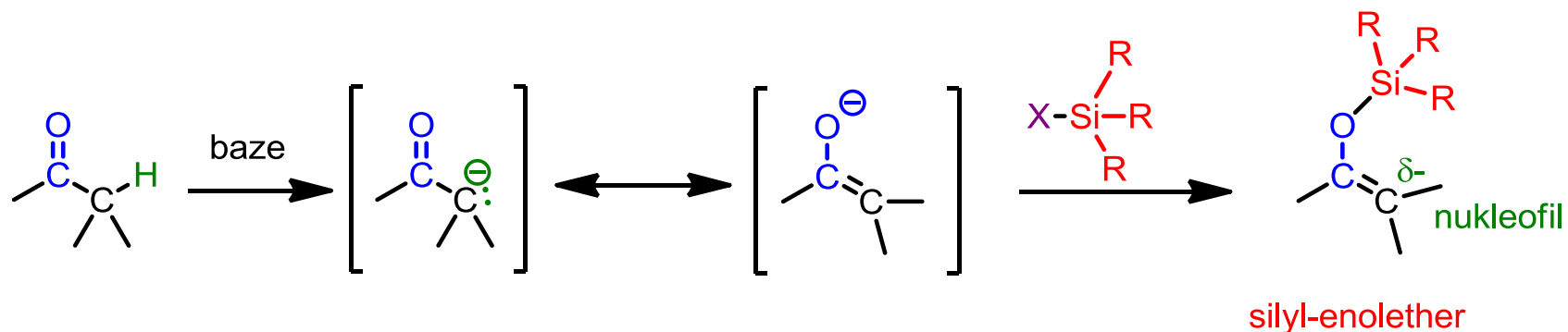


X = Cl, Br nebo I

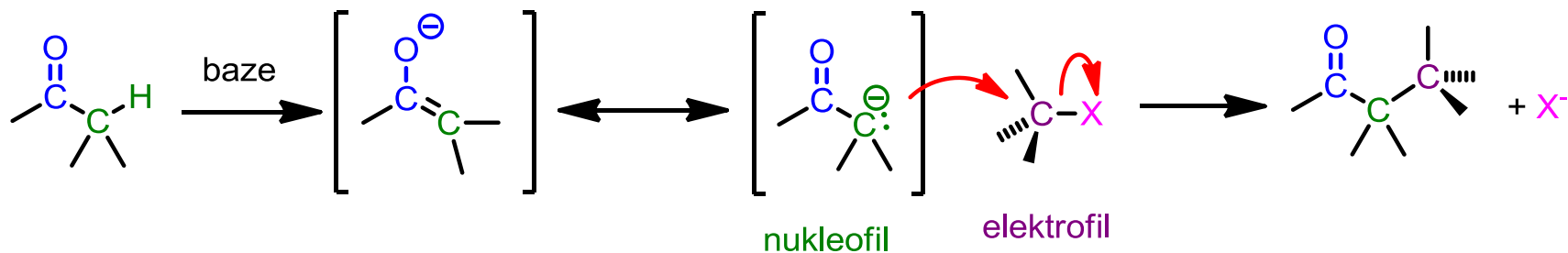


Alkylace enolátů - O-silylace

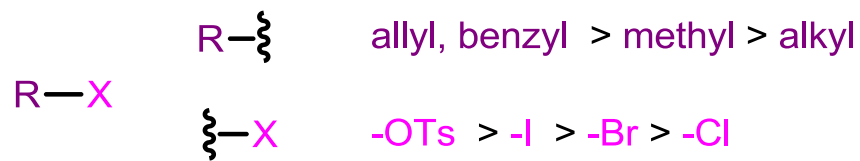
Reakce na kyslíku jsou méně běžné, ale s některými elektrofilými převažují, např. s halogen(trialkyl)silany vznikají silyl-enoletery, což jsou užitečné intermediaáty pro aldolizaci (viz další přednáška)



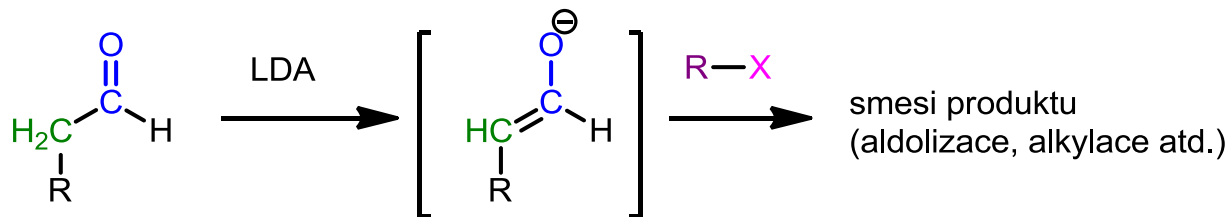
Alkylace enolátů - C-alkylace



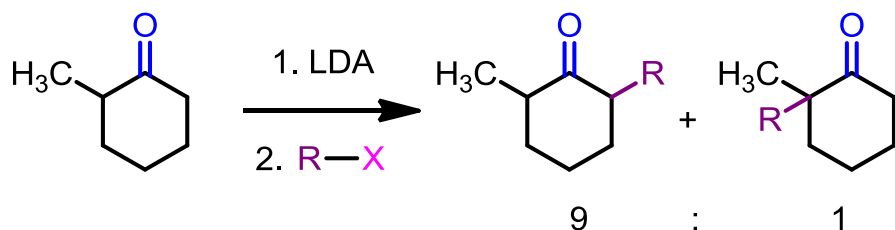
Alkylační činidla (elektrofily)



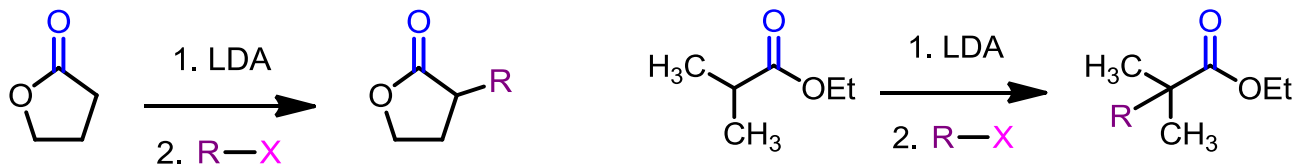
U aldehydů se alkylace enolátů nepoužívají, protože převažují aldolizace enolátů a vznikají směsi produktů



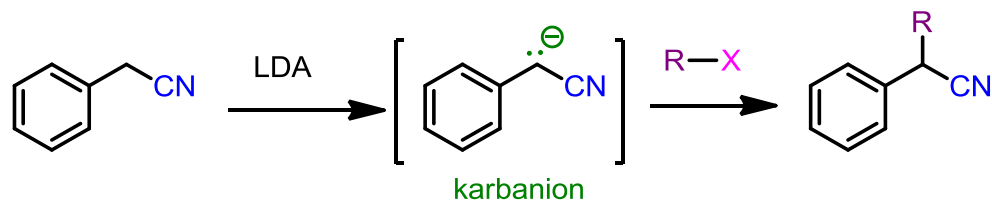
U ketonů alkylace enolátů lze použít, ale často vznikají směsi alkylačních produktů



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

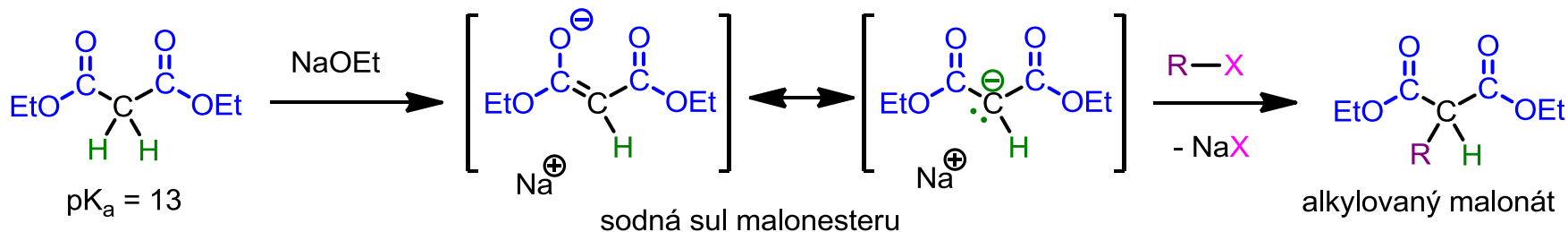


Také z nitrilů lze LDA vygenerovat karbanion, který podléhá alkylnaci

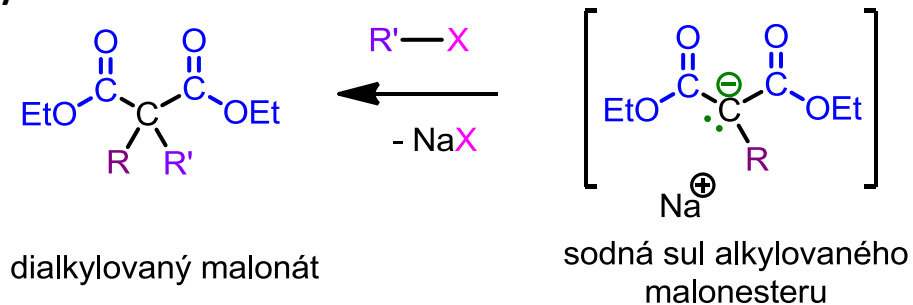


Alkylace enolátů – solí C-kyselin

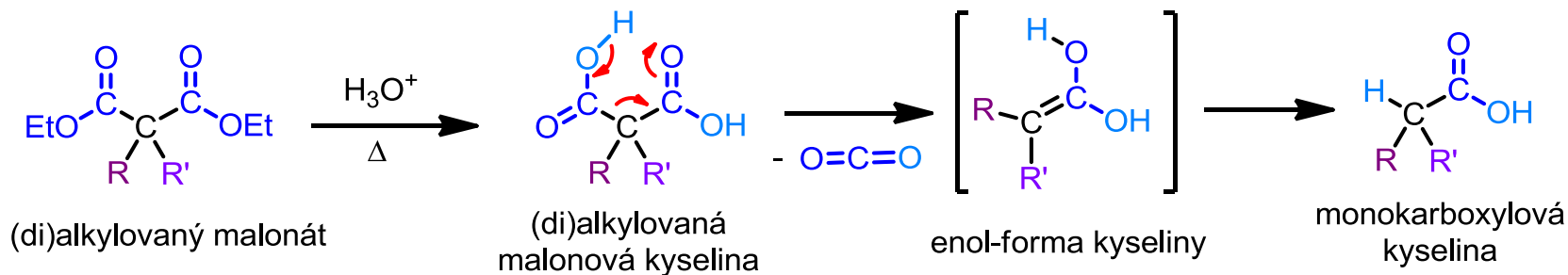
Diethyl-malonát je silnější kyselina, takže jej lze deprotonovat slabšími bázemi, např. NaOEt. Alkylace probíhá velmi čistě.



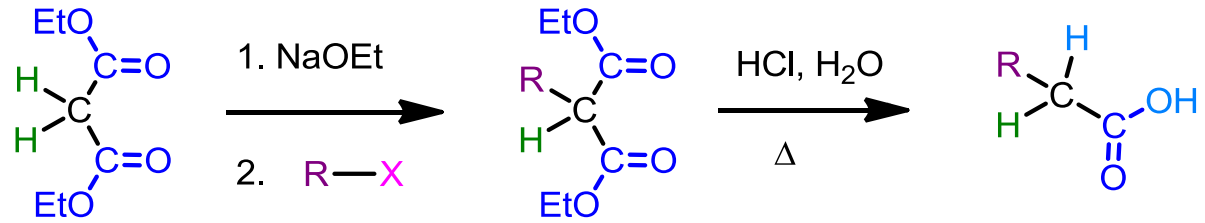
Monoalkylovaný diethyl-malonát lze znovu deprotonovat dalším ekvivalentem NaOEt a provést druhou alkylici.



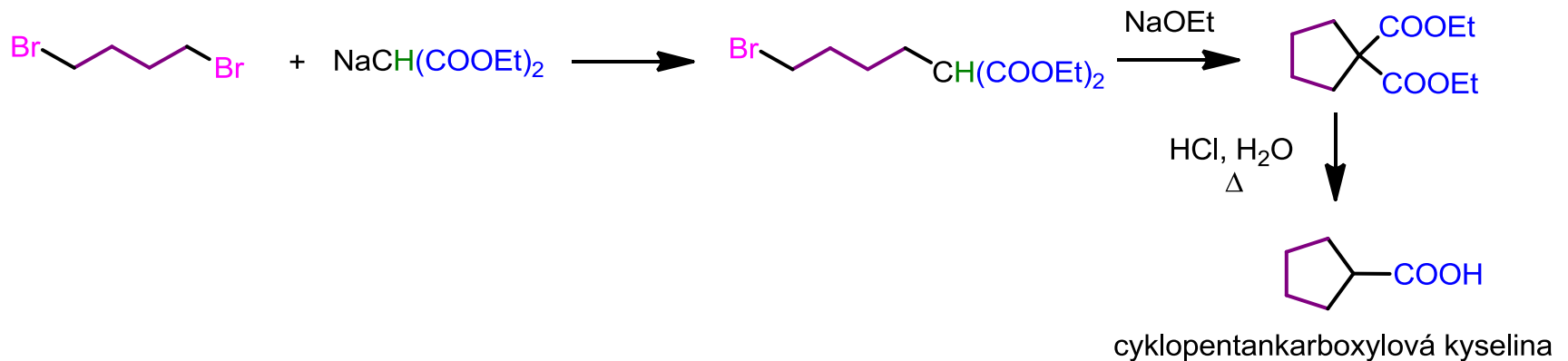
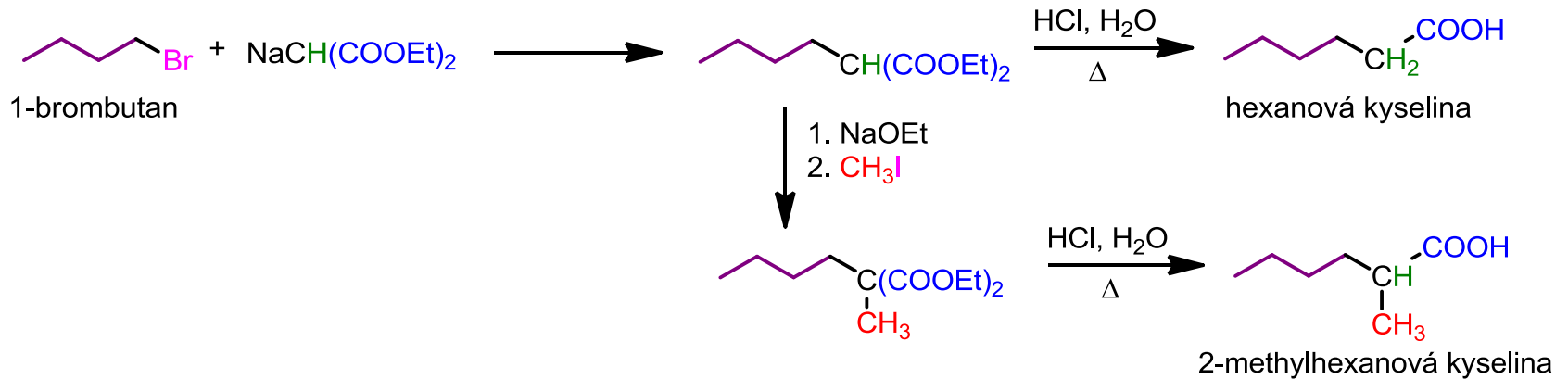
Při kyselé hydrolýze malonátů dochází k dekarboxylaci a vzniká substituovaná monokarboxylová kyselina



Malonesterová syntéza

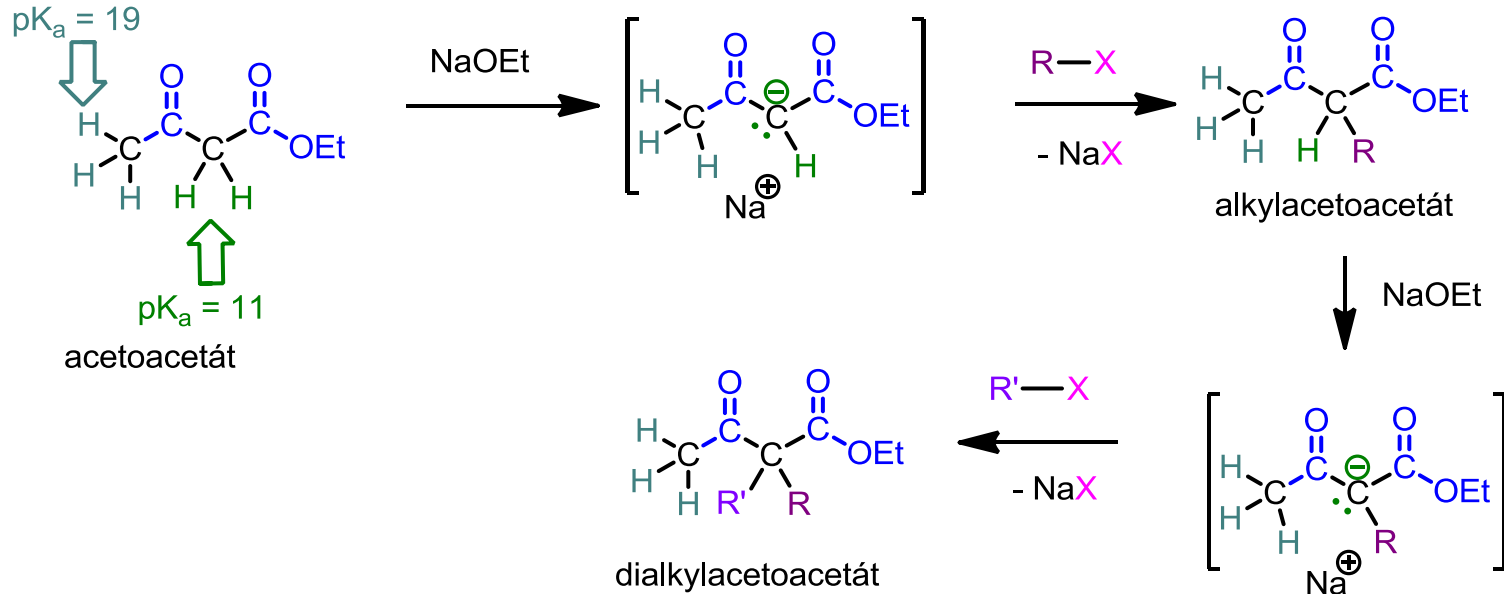


karboxylová kyselina
delsí o 2 uhlíky

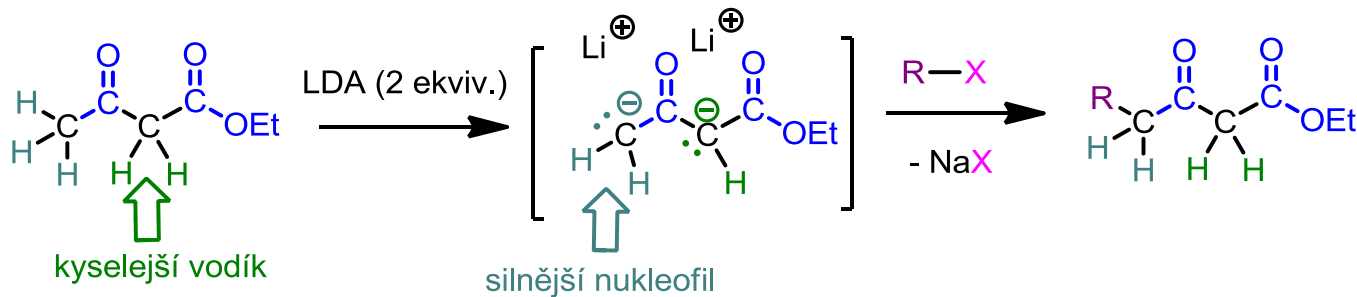


Alkylace enolátů – solí C-kyselin

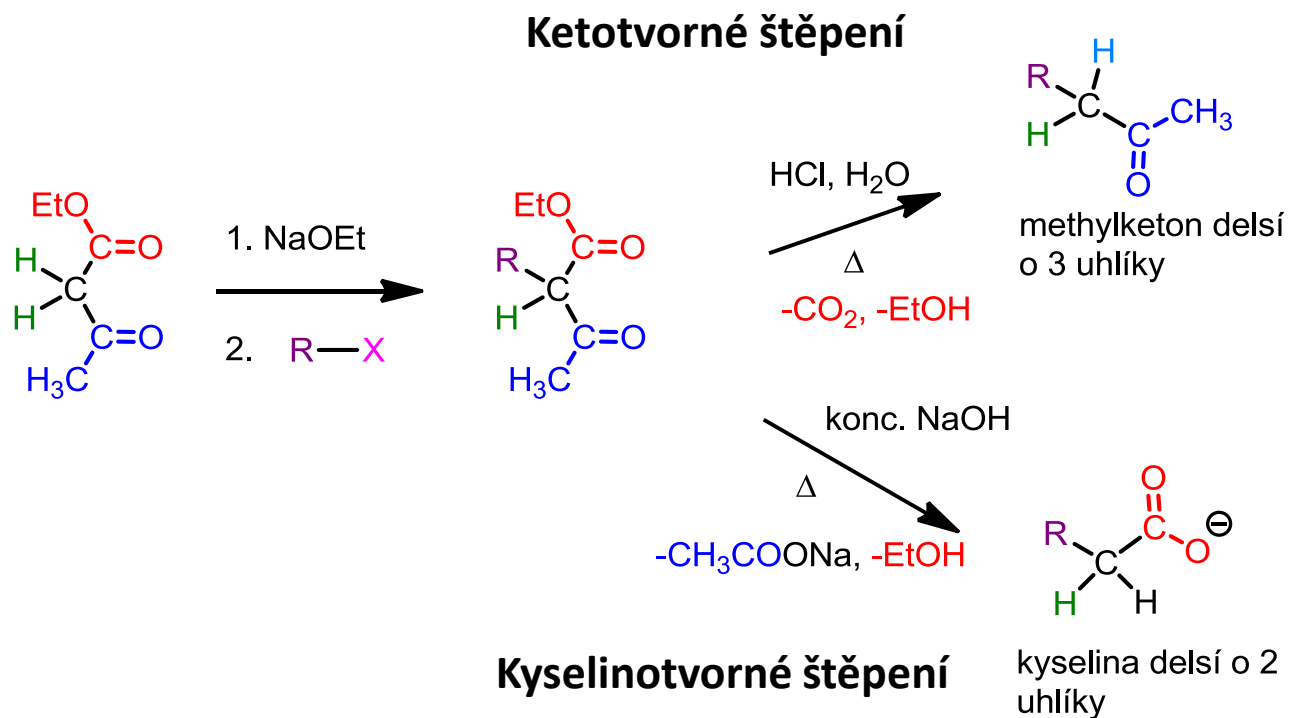
Ethyl-acetoacetát je ještě kyslejší než malonát a alkyluje se analogicky.



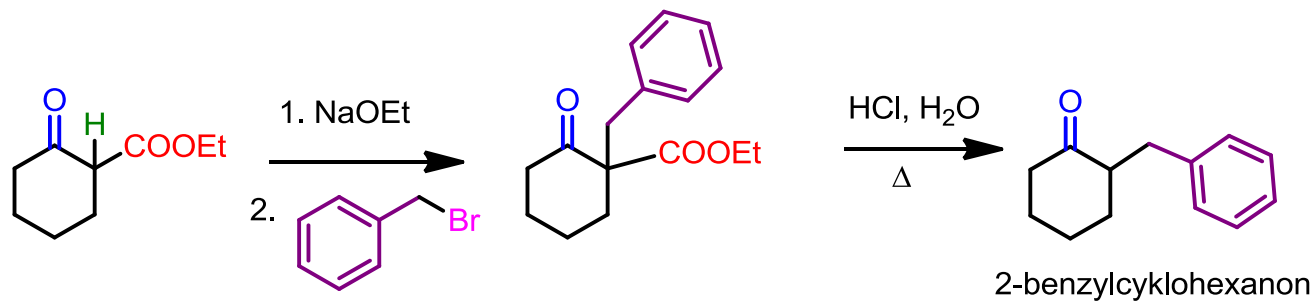
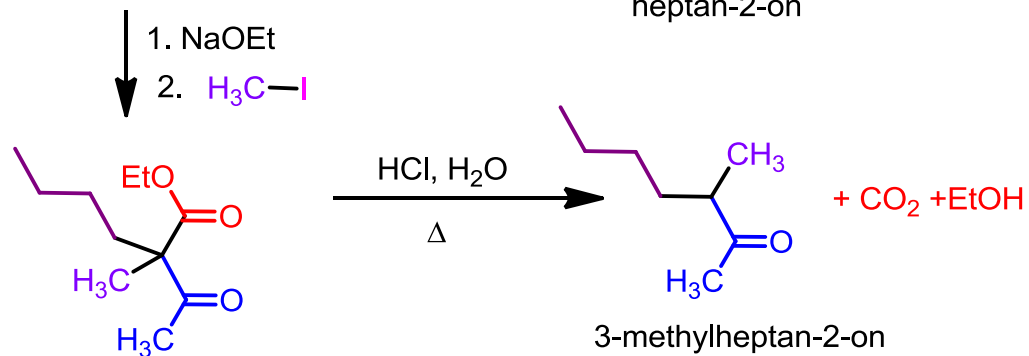
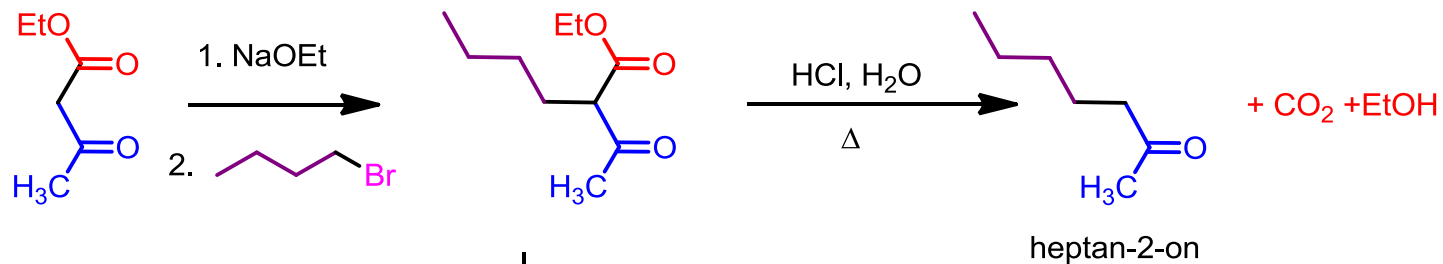
Dvojitá deprotonace acetoacetátu vede k dianiontu, který se alkyluje na uhlíku C-4, který je silnějším nukleofilem.



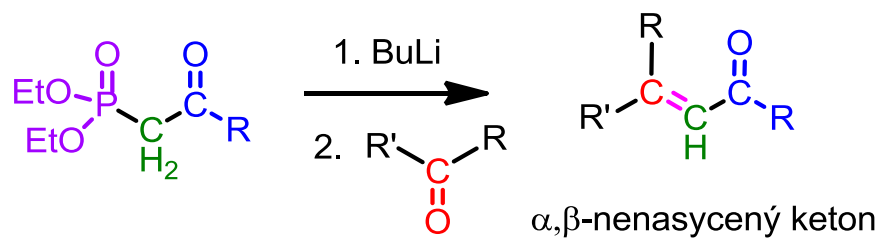
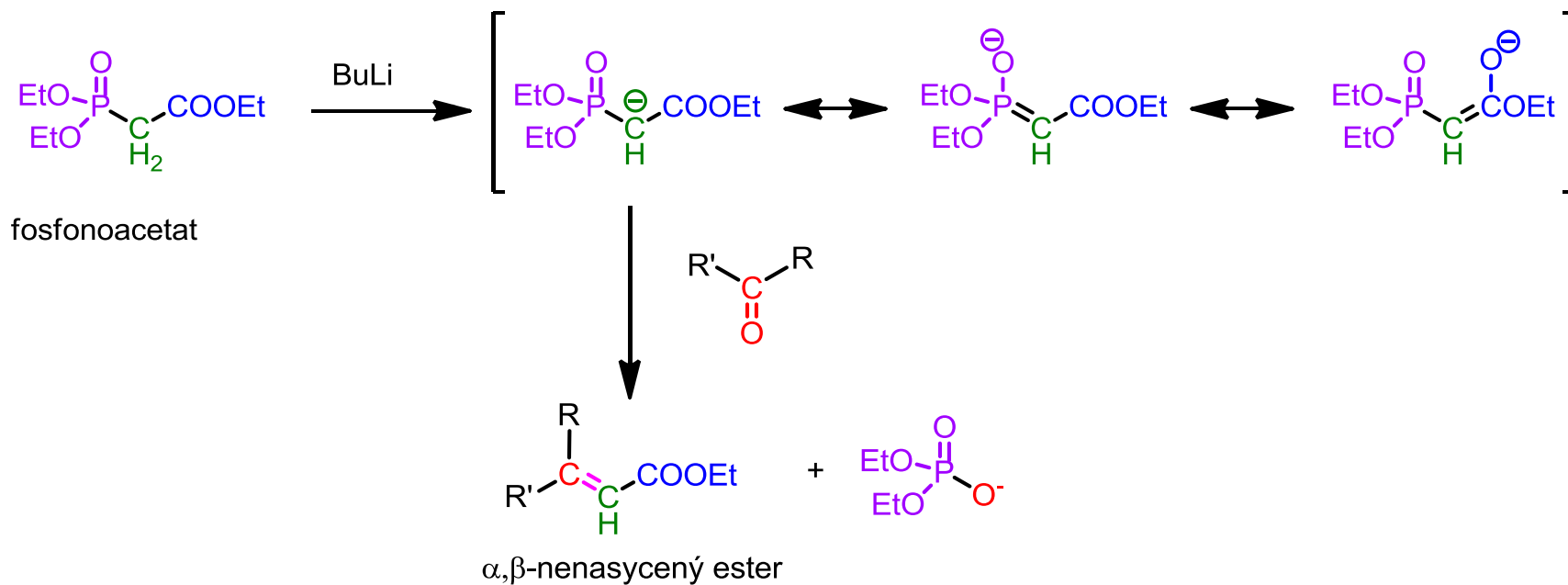
Acetoacetátová syntéza



Acetoacetátová syntéza

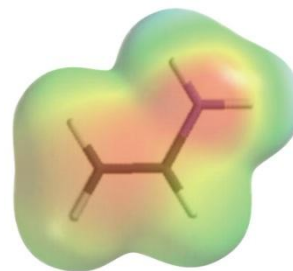
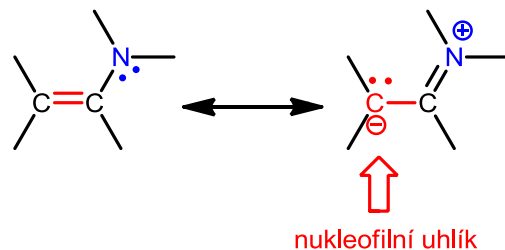


Horner-Wadsworth-Emmonsova reakce

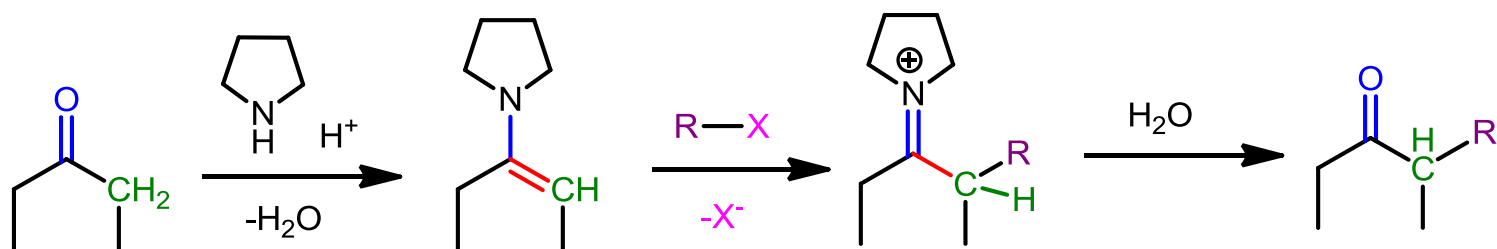


Alkylace enaminů

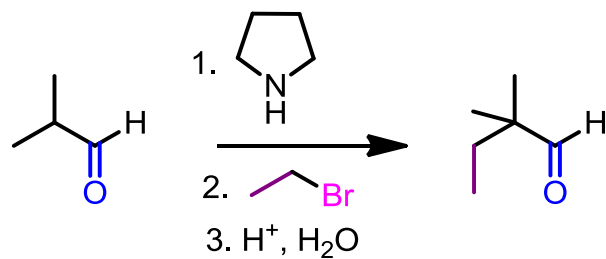
Enaminy



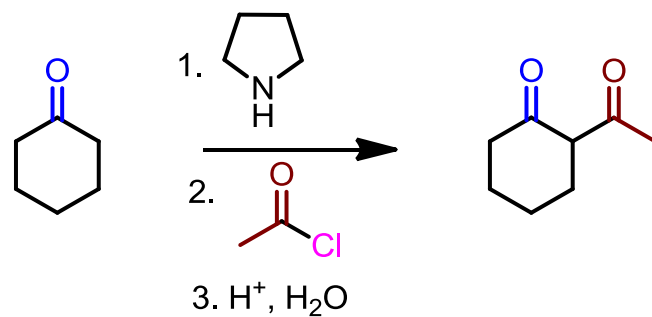
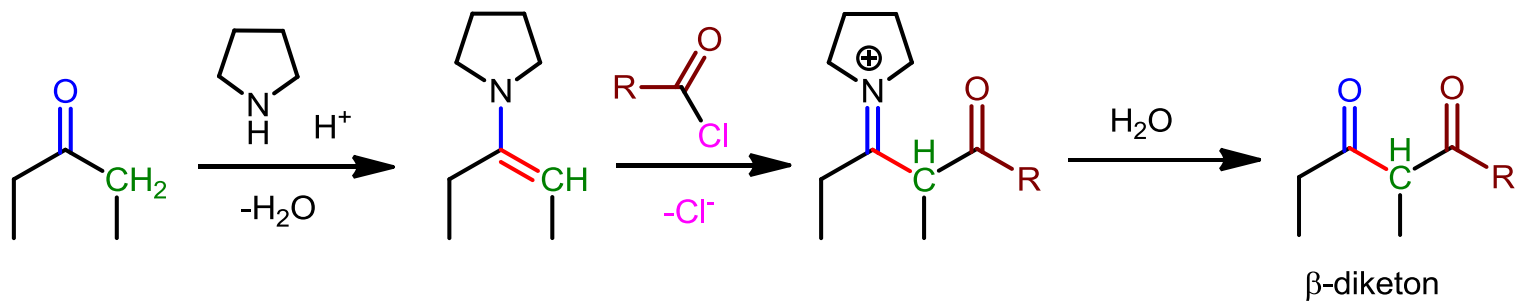
Ethenamine



Alkylaci enaminů lze využít pro α -alkylaci ketonů i aldehydů

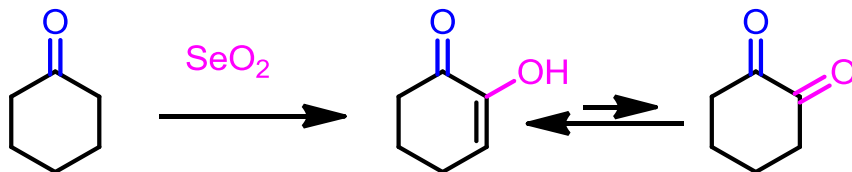


Elektrofilem pro reakci s enaminy může být i acylchlorid a acylace vede k β -diketonům



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

