

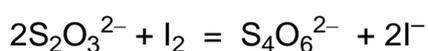
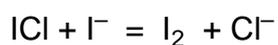
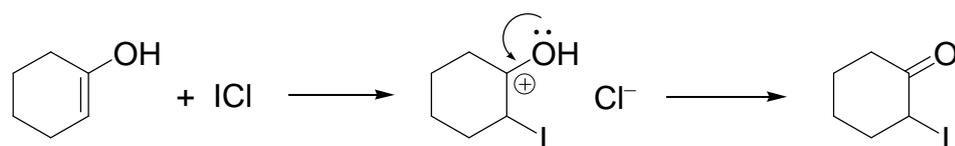
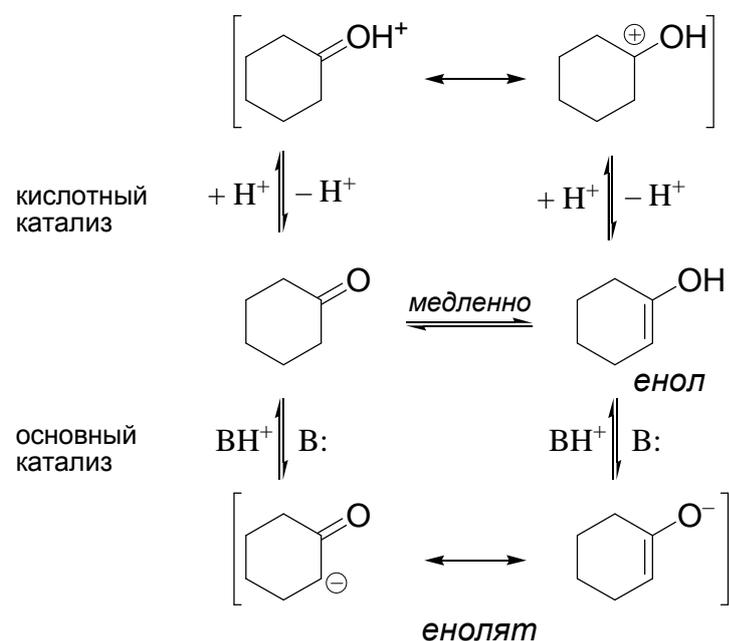
Задача 20. Кето-енольное равновесие

Решение

1-3. Кетоны непосредственно не реагируют с галогенами. Енолизуемые альдегиды и кетоны содержат соответствующие енолы, которые являются по химическим свойствам сильно-донорными олефинами, весьма реакционноспособными по отношению к галогенам. Реакции эти очень быстрые и количественные. В то же время, превращение кетона в енол весьма медленно, но катализируется кислотами и основаниями.

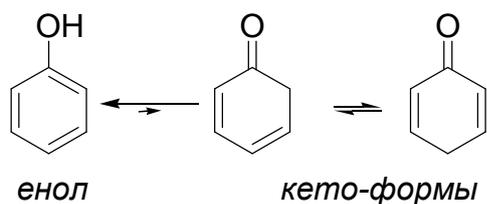
Таким образом, если проводить реакцию с галогеном быстро, только енол реагирует, а кето-форма остается. Чтобы избежать превращения в енол за счет катализа кислотой, высвобождающейся при реакции енола с галогеном, добавляют бикарбонат, который, в свою очередь сам по себе недостаточно основан, чтобы вызвать кето-енольное превращение, катализируемое основанием.

Монохлорид иода более удобен чем молекулярные галогены как реагент для титрования енолов, так как он более полярен и скорость реакции присоединения к двойной связи выше.



По приведенным данным расчет содержания енола должен дать величину 1.18%. Как было позднее показано более точными кинетическими и спектроскопическими измерениями, эта оценка сильно преувеличена. Истинная константа таутомерного превращения циклогексанона имеет порядок $pK = 5-6$.

4-5. Содержание енолов в простых кетонах ничтожно. Тем не менее, есть карбонильные соединения, у которых именно енольная форма стабильнее кето-формы. Один из наиболее явных примеров такого поведения – фенолы. Простые одноатомные фенолы практически не проявляют свойств, характерных для кето-форм, так как неароматическая кето-форма гораздо менее устойчива чем ароматическая енольная (фенольная) форма.

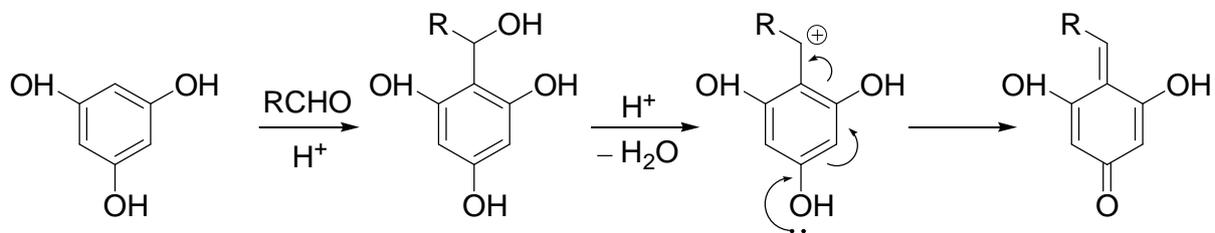


Однако для некоторых полиатомных фенолов, а также полициклических и гетероциклических фенолов присутствие кето-форм проявляется явно.

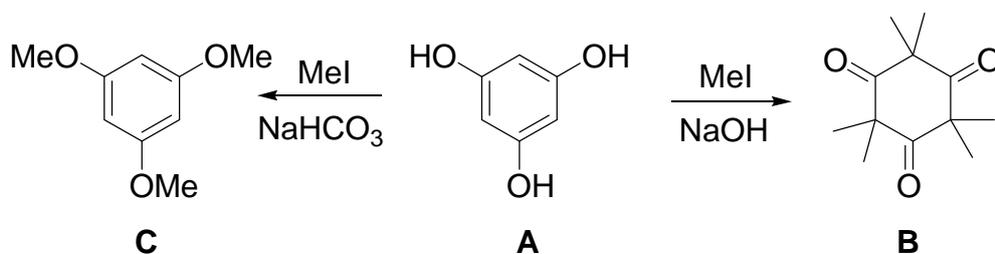
Превращения, рассмотренные во второй части задачи являются типичными именно для карбонильных соединений (реакции с гидроксиламином, бисульфитом, конденсация с альдегидами). Из брутто-формулы бисульфитного производного можно заключить, что в соединении 6 атомов углерода, а все остальные брутто-формулы, упомянутые в задаче суть делители настоящих формул.

Так соединение **A** имеет формулу $C_6H_6O_3$ и, согласно данным ^{13}C ЯМР является высокосимметричным соединением. Как можно понять из явных признаков наличия в этом соединении кето-групп, этим соединением может быть циклогексатрион-1,3,5, который в виде полной енольной формы известен как флороглюцин (1,3,5-тригидроксибензол).

Конденсация с альдегидами дает соответствующие альдоли, которые легко отщепляют воду с образованием хиноидной структуры, известного хромофора. В реакцию могут вступать две или три молекулы альдегида. При использовании альдегидов с функциональными группами (например, таких природных соединений как углеводы-альдозы или коричные альдегиды, являющиеся строительными блоками каркасного полимера древесины – лигнина) могут образовываться очень сложные окрашенные молекулы, что лежит в основе качественных реакций на углеводы или лигнин.



Метилирование может давать перметилированную кетонную (6 метилов) или фенольную (3 метила) формы.



Бисульфитное производное легко элиминирует воду с образованием 3,5-дигидроксibenзолсульфокислоты.

