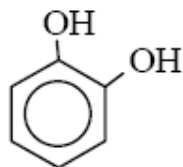


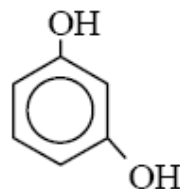
- Фенолы – тривиальные названия

S Z Vatsa



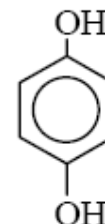
1,2-дигидроксибензол,
о-дигидроксибензол,
(пирокатехин)

S Z Vatsa



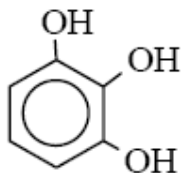
1,3-дигидроксибензол,
м-дигидроксибензол,
(резорцин)

S Z Vatsa



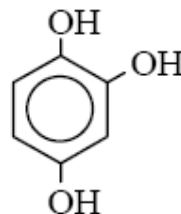
1,4-дигидроксибензол,
п-дигидроксибензол,
(гидрохинон)

S Z Vatsa



1,2,3-тригидроксибензол
(пирогаллол)

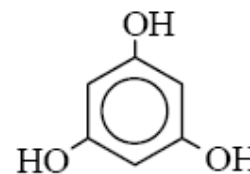
S



1,2,4-тригидроксибензол

S

S



1,3,5-тригидроксибензол
(флороглюцин)

S

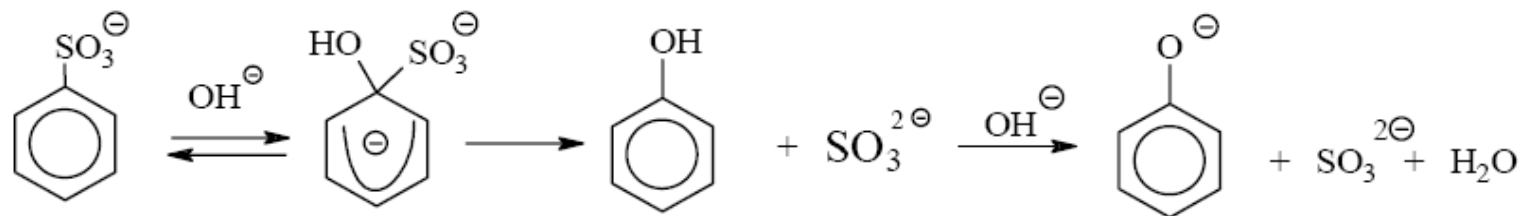
- Методы получения фенолов

Большинство важнейших методов синтеза фенолов известны из материалов предыдущих лекций:

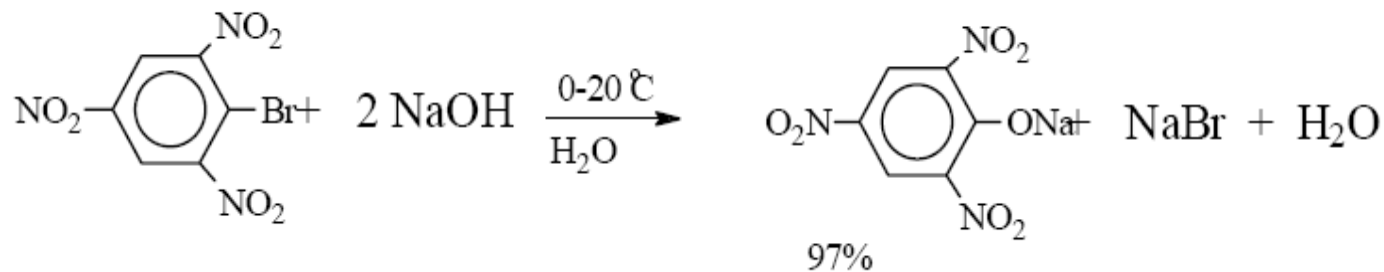
- 1) синтез через Na-соли сульфокислот;
- 2) гидролиз арилхлоридов;
- 3) через соли диазония;
- 4) кумольный метод.
- 5) гидроксирование активированных аренов по Фентону.
- 6) функционализация готовых фенолов

- Фенолы – синтезы

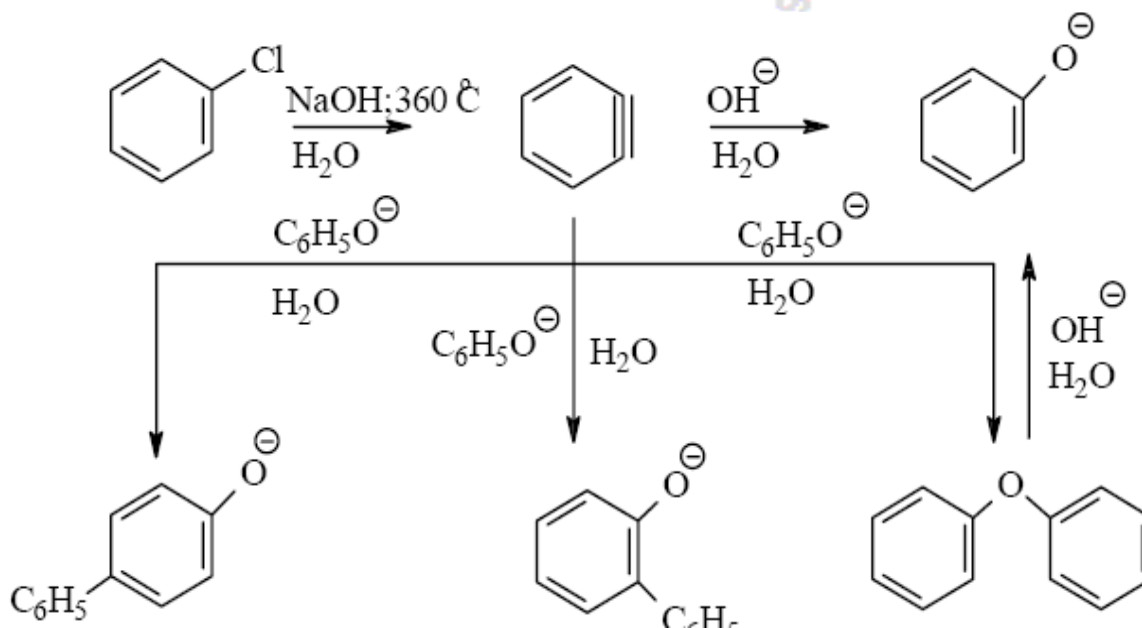
Щелочное плавление сульфонатов механизм присоединения-отщепления:



Замещение галогена – механизм присоединения-отщепления:

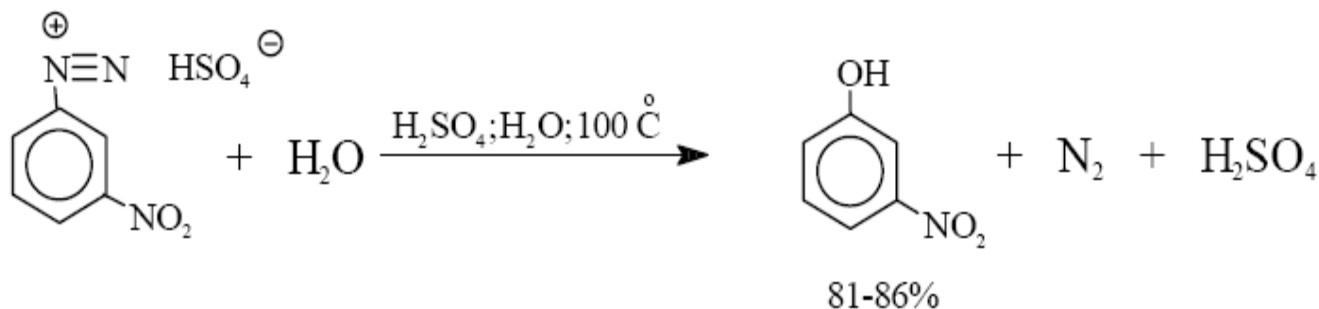
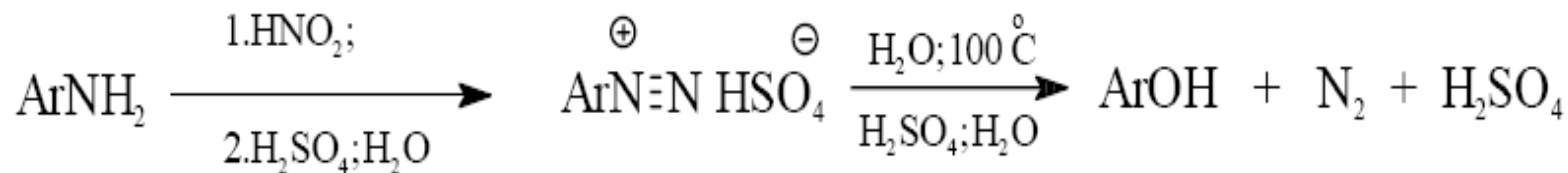


Замещение галогена – ариновый механизм
(в присутствии меди, однако, меняется на S_NAr):



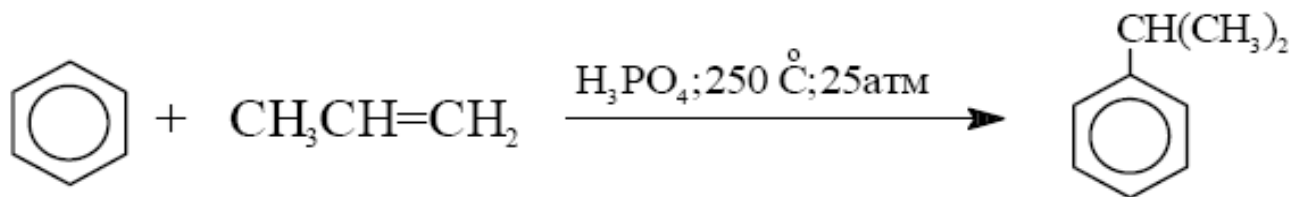
- Фенолы – синтезы

Замещение диазогруппы на гидроксил – мономолекулярный механизм:

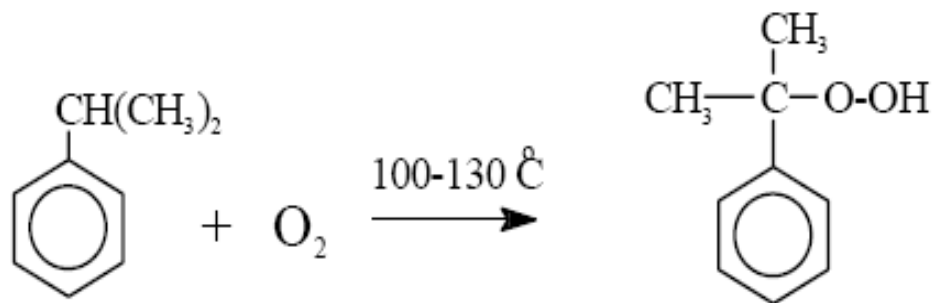


- Фенолы – синтезы

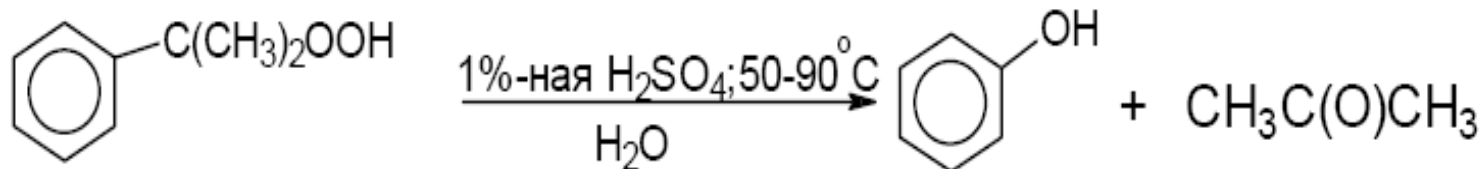
Кумольный синтез, налажен в СССР в 1949
(Удрис, СССР, 1942; Хок, Германия, 1944):



кумол



гидропероксид кумола

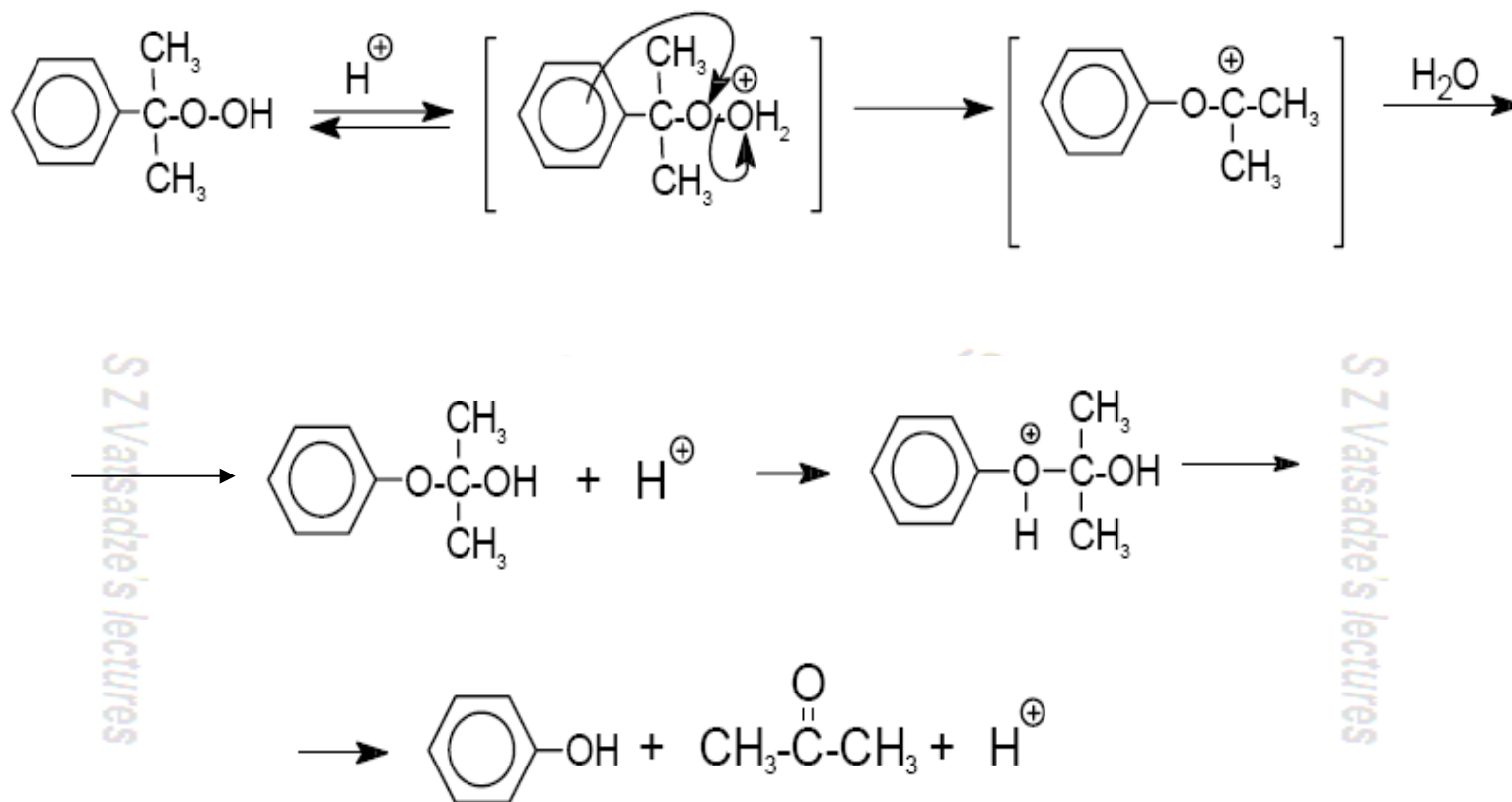


90%

фенол

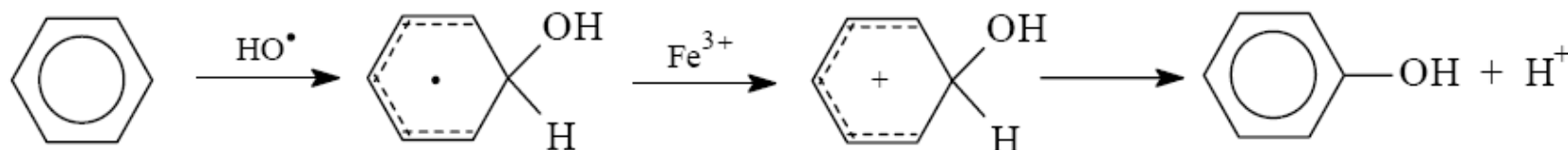
ацетон

Кумольный синтез – механизмы стадий:



- Фенолы – синтезы

Наиболее перспективный подход – гидроксирование бензола:



Генерация гидроксильного радикала – реактив Фентона:



Поиск условий, катализаторов и технологий актуален!!!

А для чего используется фенол? 2 важнейших полиамида!

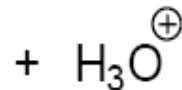
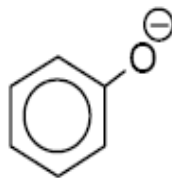
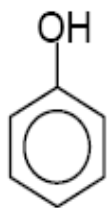
- Основные свойства фенолов

- 1) кислотность;
- 2) синтез сложных эфиров (ацилирование);
- 3) электрофильное замещение (см. тему "Электрофильное замещение в аренах");
- 4) реакции электрофильного замещения, не рассмотренные ранее: карбоксилирование по Кольбе, формилирование по Реймеру-Тиману, нитрозирование;
- 5) таутомерия, примеры;
- 6) синтез простых эфиров (алкилирование);
 - 6а) синтез аллиловых эфиров; 7) **перегруппировка Кляйзена**;
- 8) окисление фенолов, ароксильные радикалы, синтез хинонов;
- 9) *превращение PhOH в PhNR₂. Реакция Бухерера.*

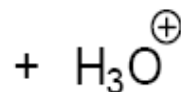
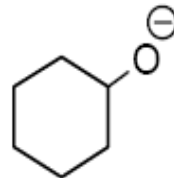
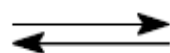
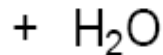
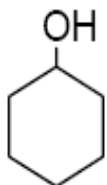
• Кислотность фенолов

Основность фенола – $pK_a = -7$

Кислотность фенола – $pK_a = 10$



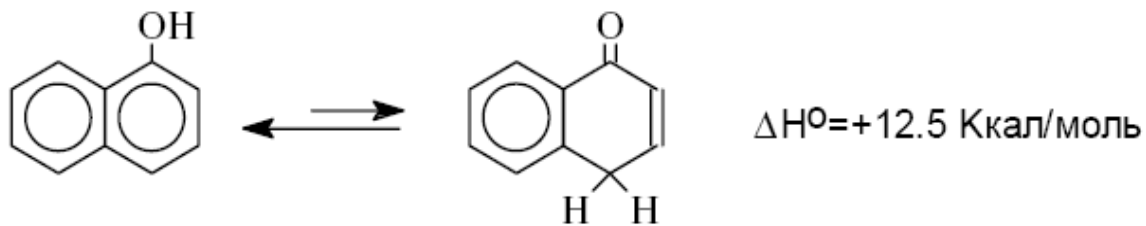
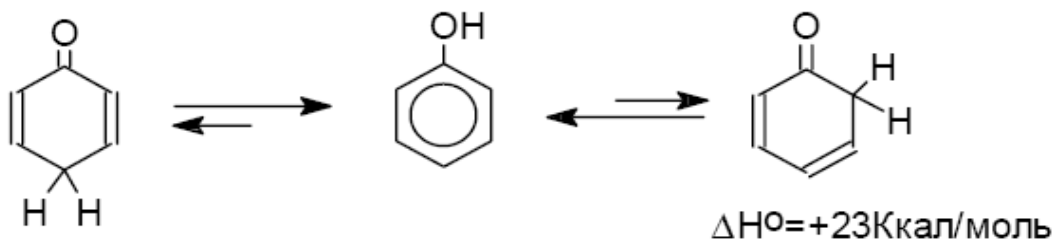
$pK_a=10.00$



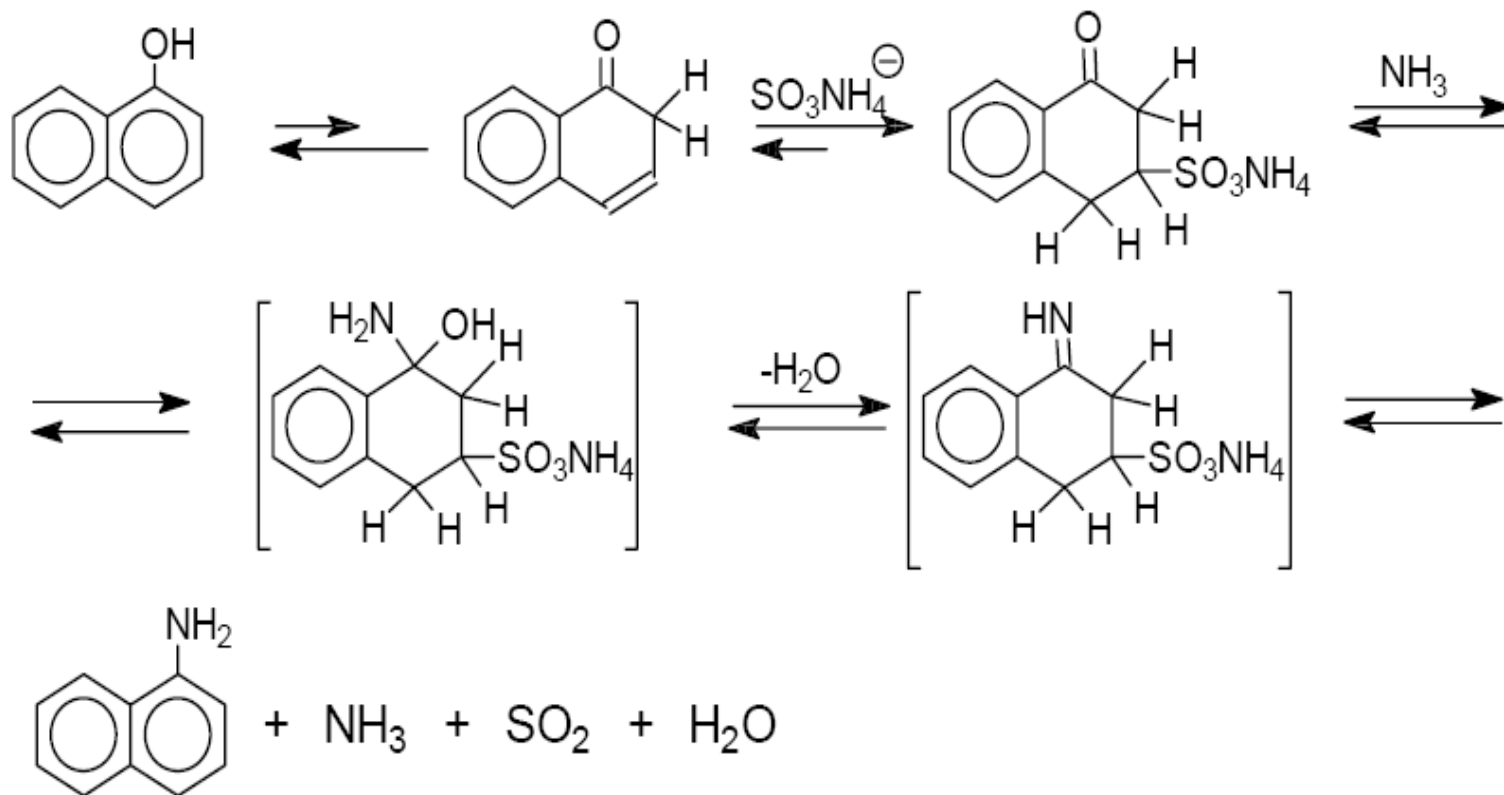
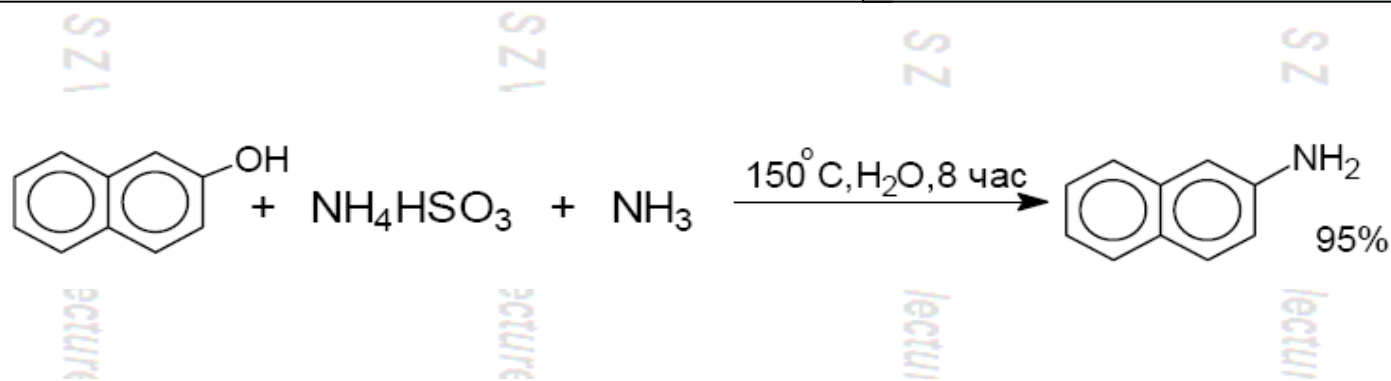
$pK_a=18.00$

• Таутомерия фенолов

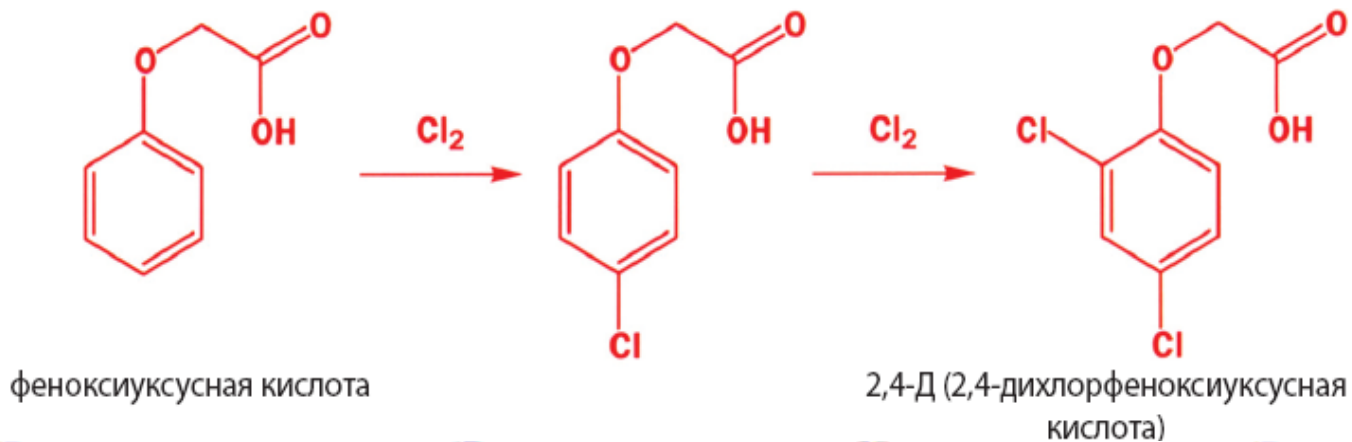
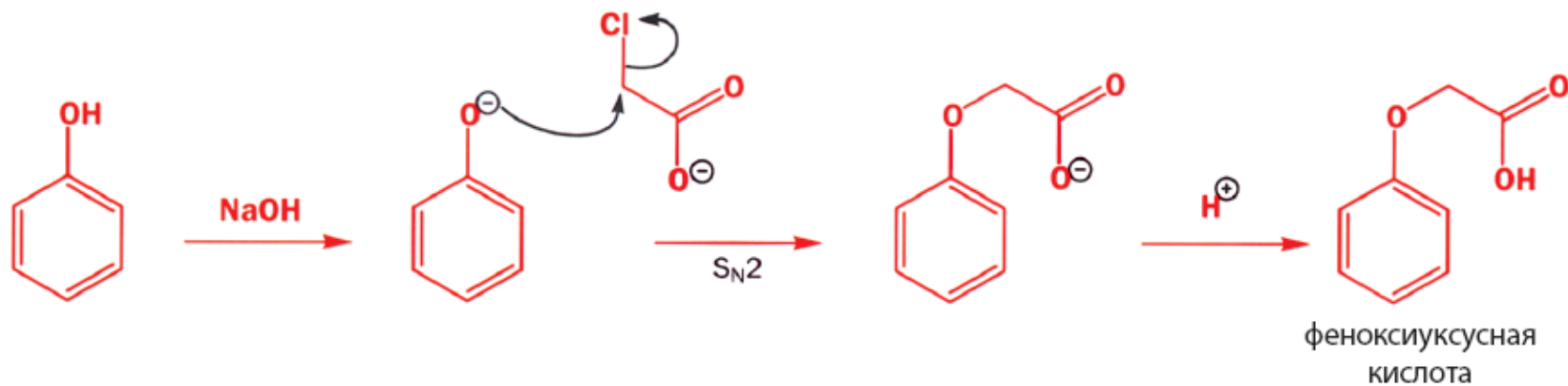
Глубокая аналогия с енолами, фенолят-анионы – с енолят-анионами



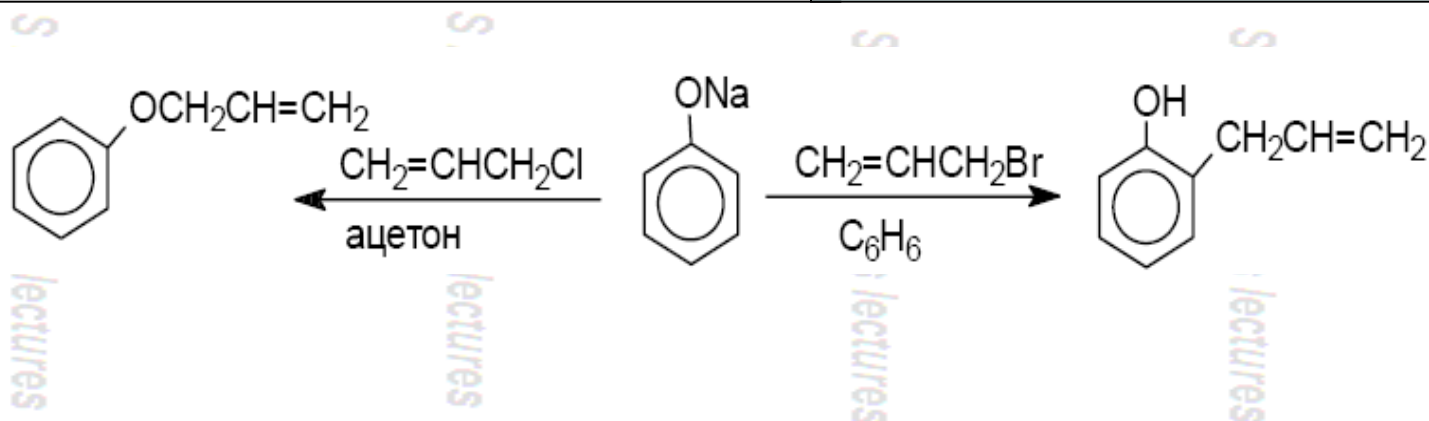
- Тавтомерия фенолов – реакция Бухерера (1904)



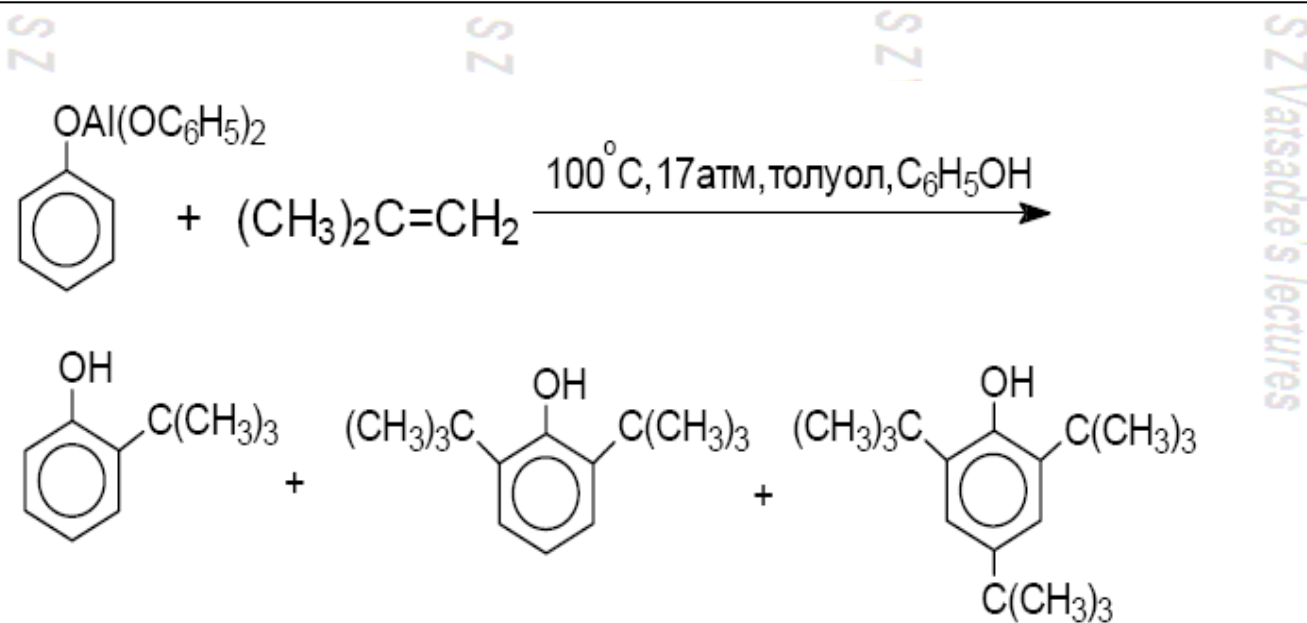
• Алкилирование фенолов



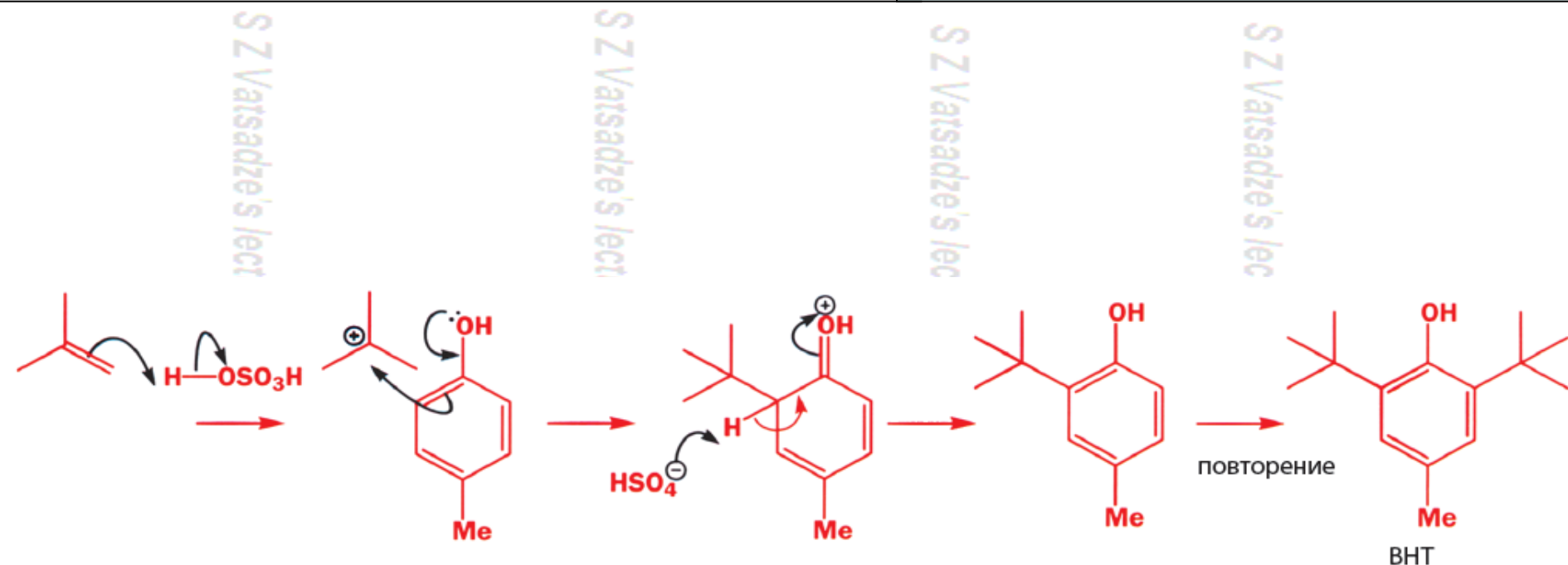
• Конкуренция C/O-алкилирования фенолов



Куда атакует diazometan?



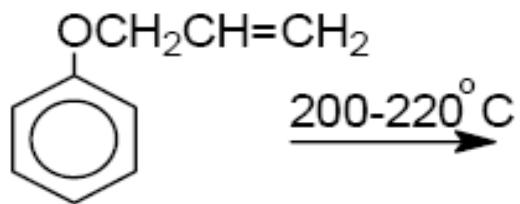
- Электрофильное замещение в фенолах



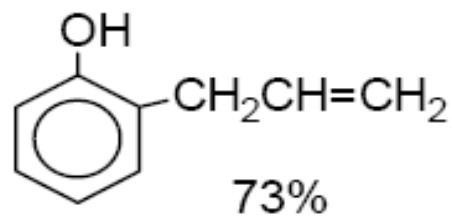
Бутилированный гидрокситолуол (1940-е) – известный антиоксидант

• Перегруппировка Кляйзена (1912)

S Z Varsadze's lectures

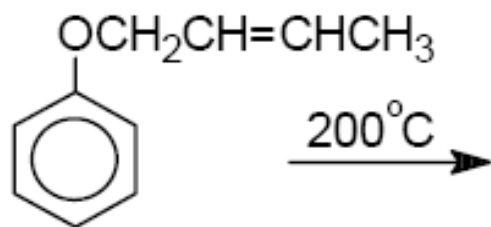


S Z Va

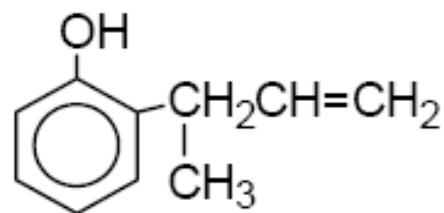


S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



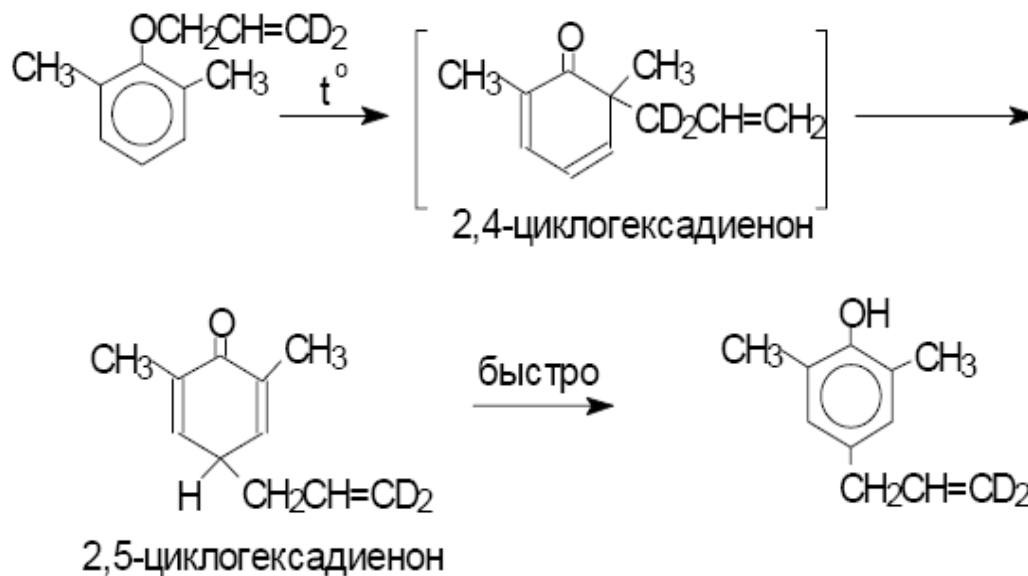
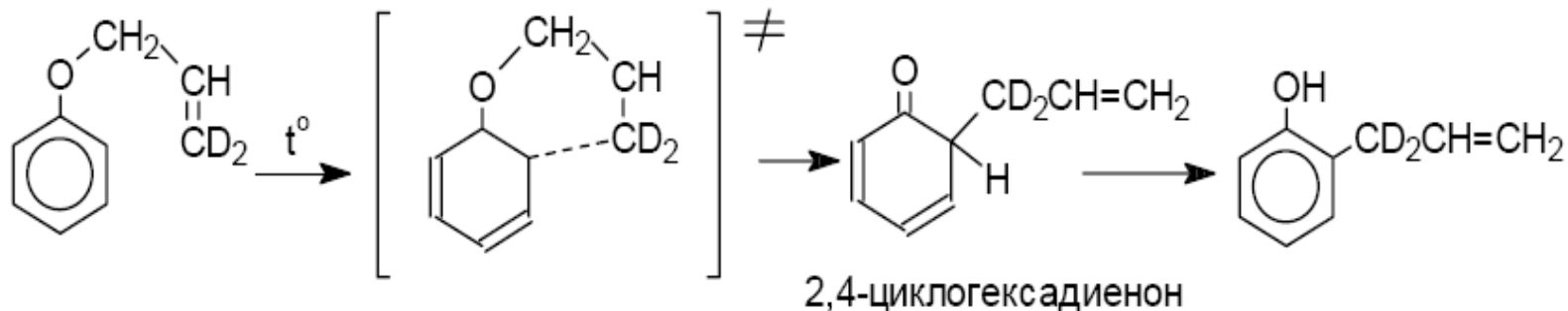
tures



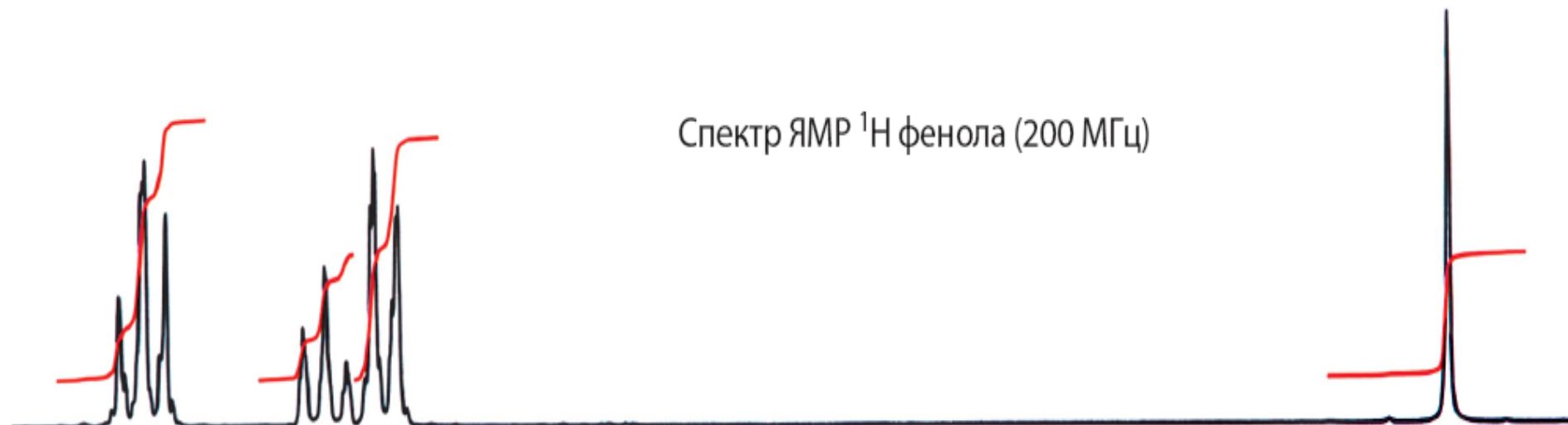
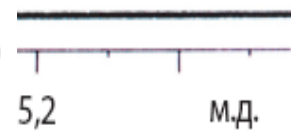
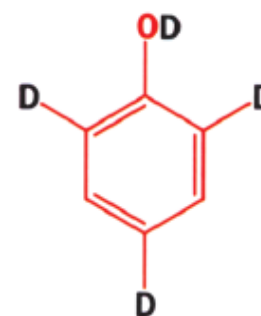
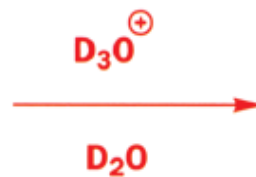
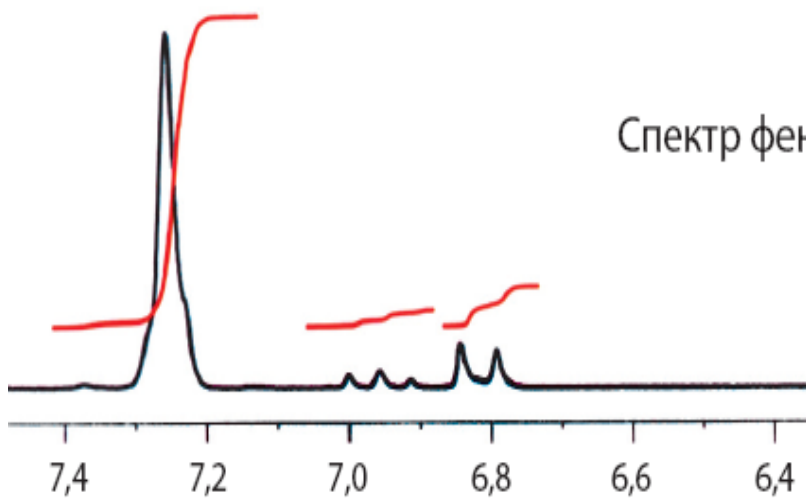
S Z Varsadze's lectures

- Перегруппировка Кляйзена

(3,3)-сигматропная перегруппировка (ср. потом с синтезом индолов по Фишеру!):

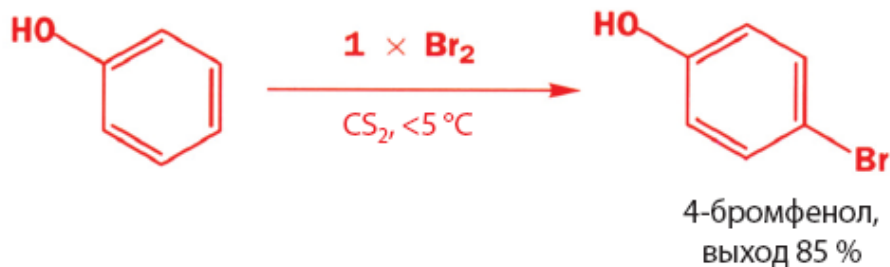
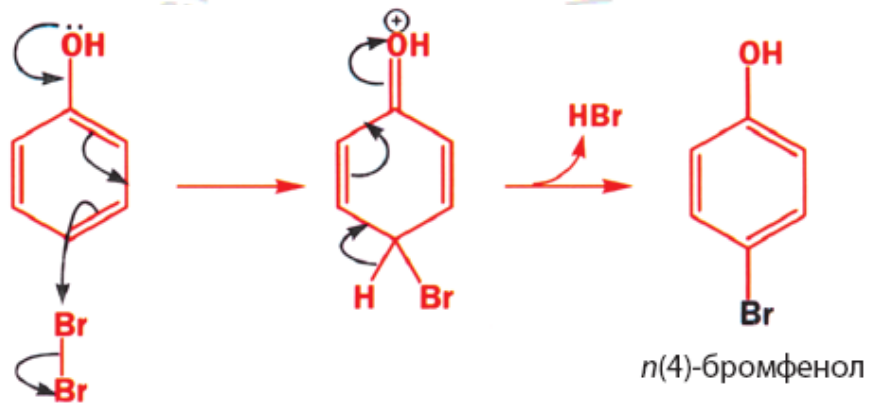


• Электрофильное замещение

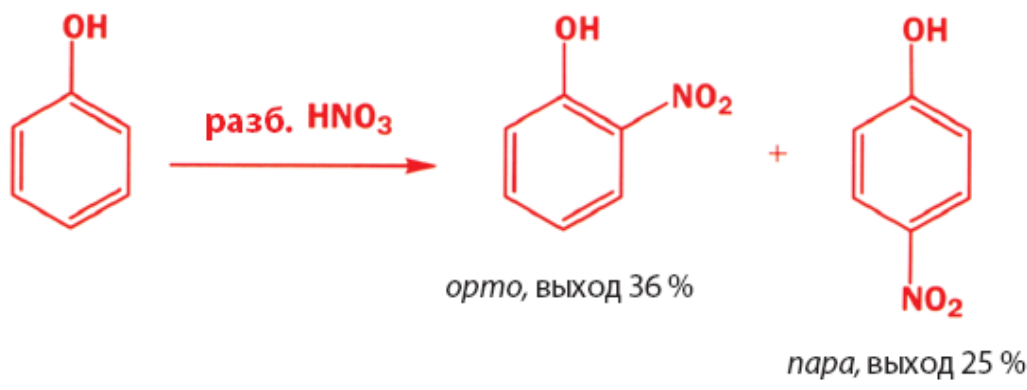
Спектр ЯМР ^1H фенола (200 МГц)Спектр фенола после встряхивания с D_3O^+ (200 МГц)

- Фенолы

Глубокая аналогия с енолами, фенолят-анионы – с енолят-анионами



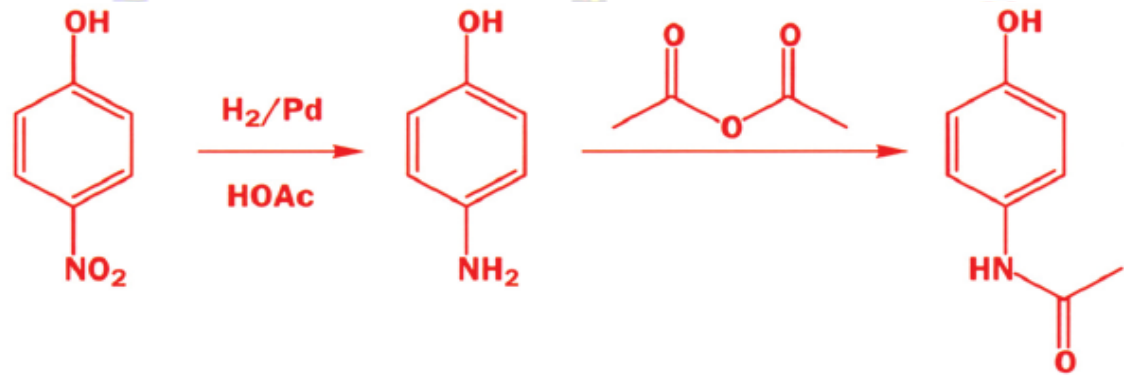
S Z Vatsadze's lectures



S Z Vatsadze's lectures

Как разделяют?

S Z Va



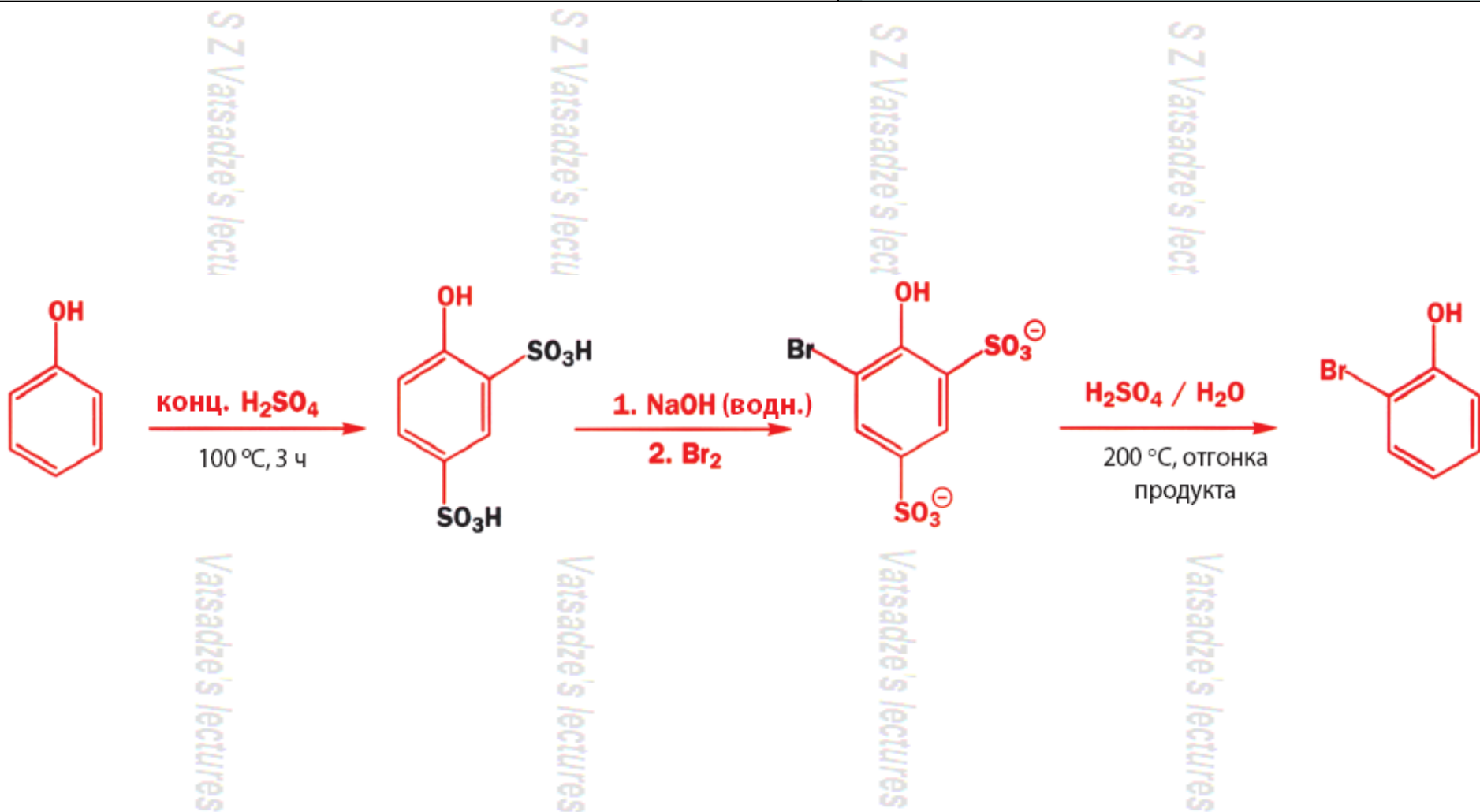
n-ацетиламинофенол
(парацетамол)

S Z Va

S Z Va

S Z Va

- Электрофильное замещение в фенолах

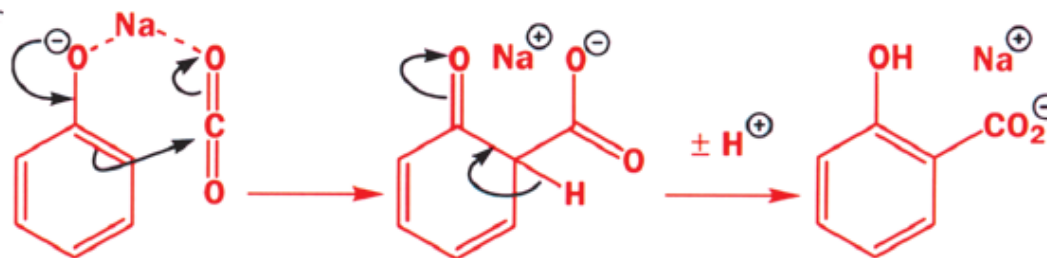


- Карбоксилирование фенолов

Реакция Коульбе-Шмитта:

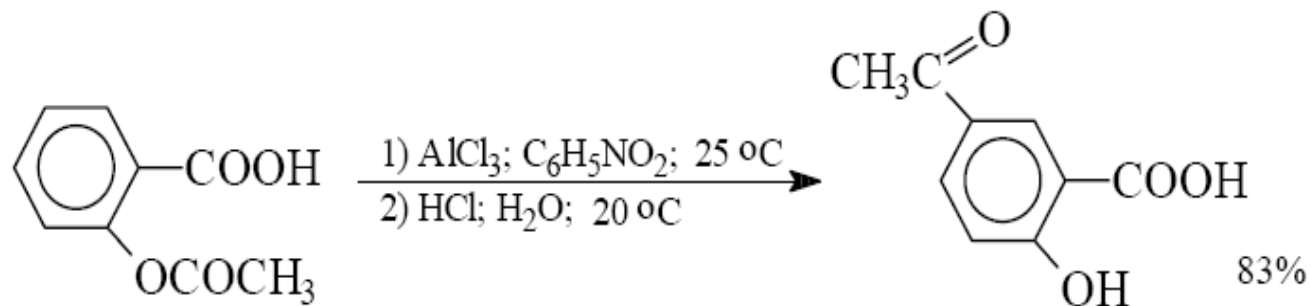
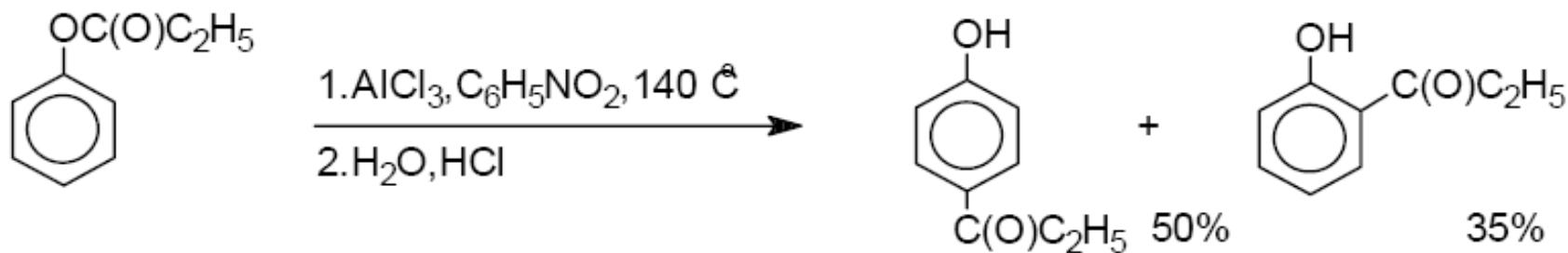


Ацилирование НЕ идет в кольцо, только по гидроксилу!

Предполагаемый механизм для Na^+ 

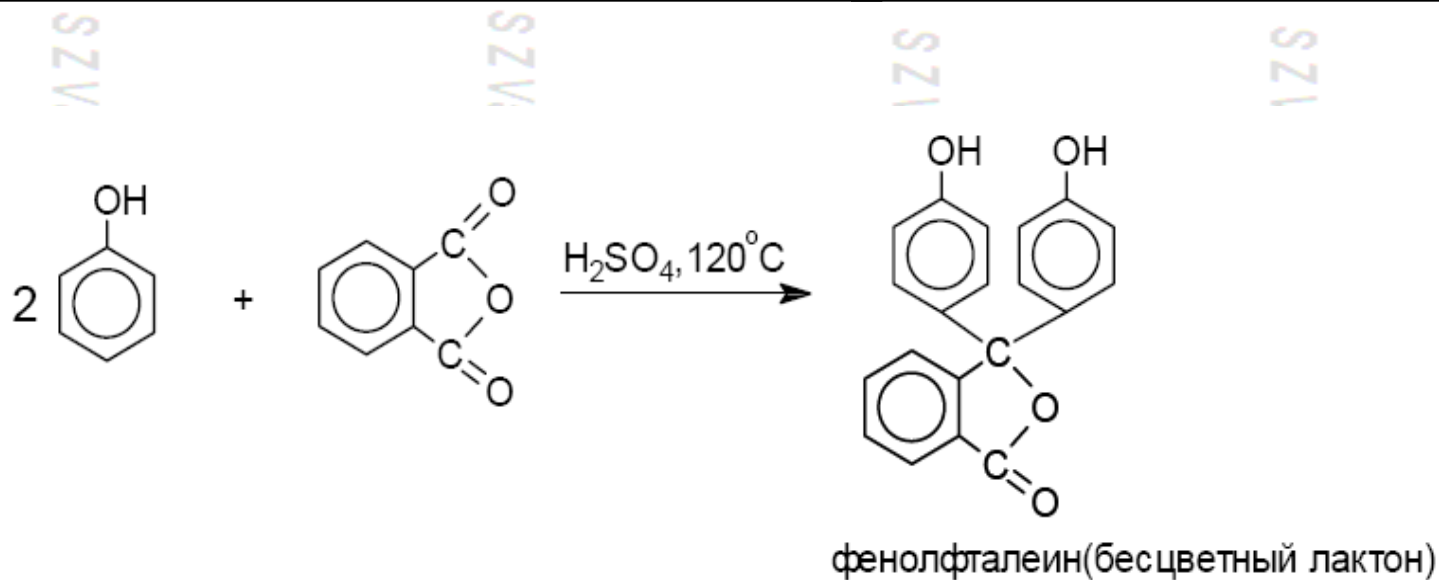
- Ацилирование фенолов в кольцо

Перегруппировка Фриса (1908):

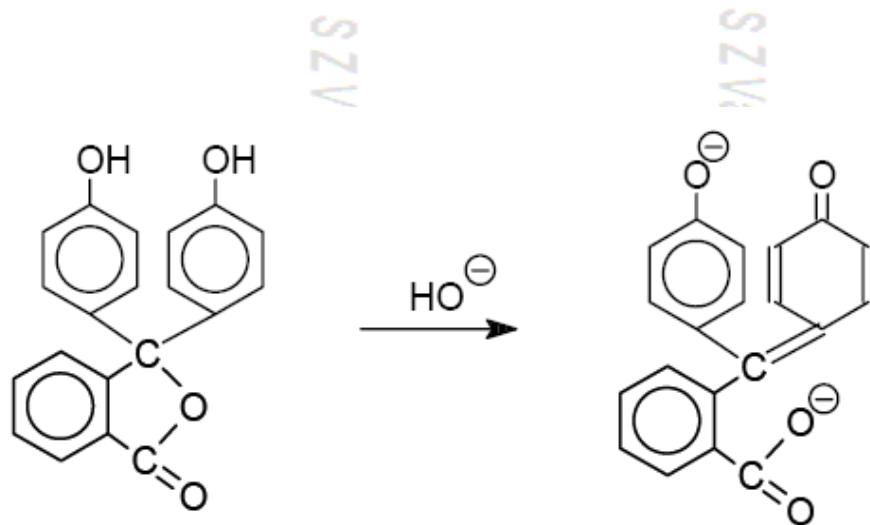


Вспомнить реакцию Губена-Геша!

- Ацилирование фенолов



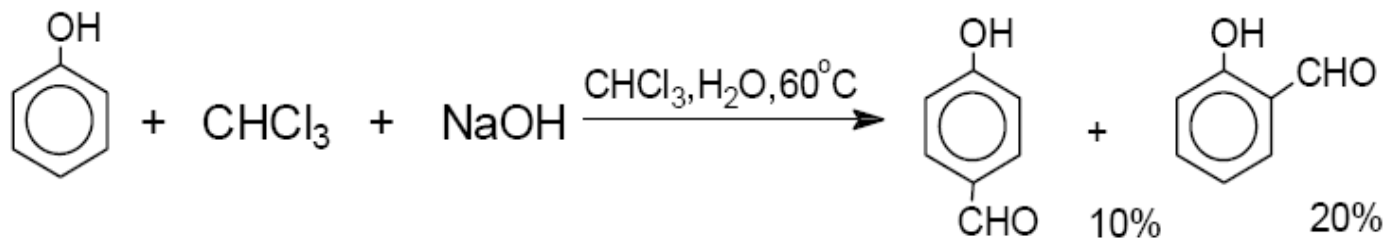
SZ Varsadze's lectures



SZ Varsadze's lectures

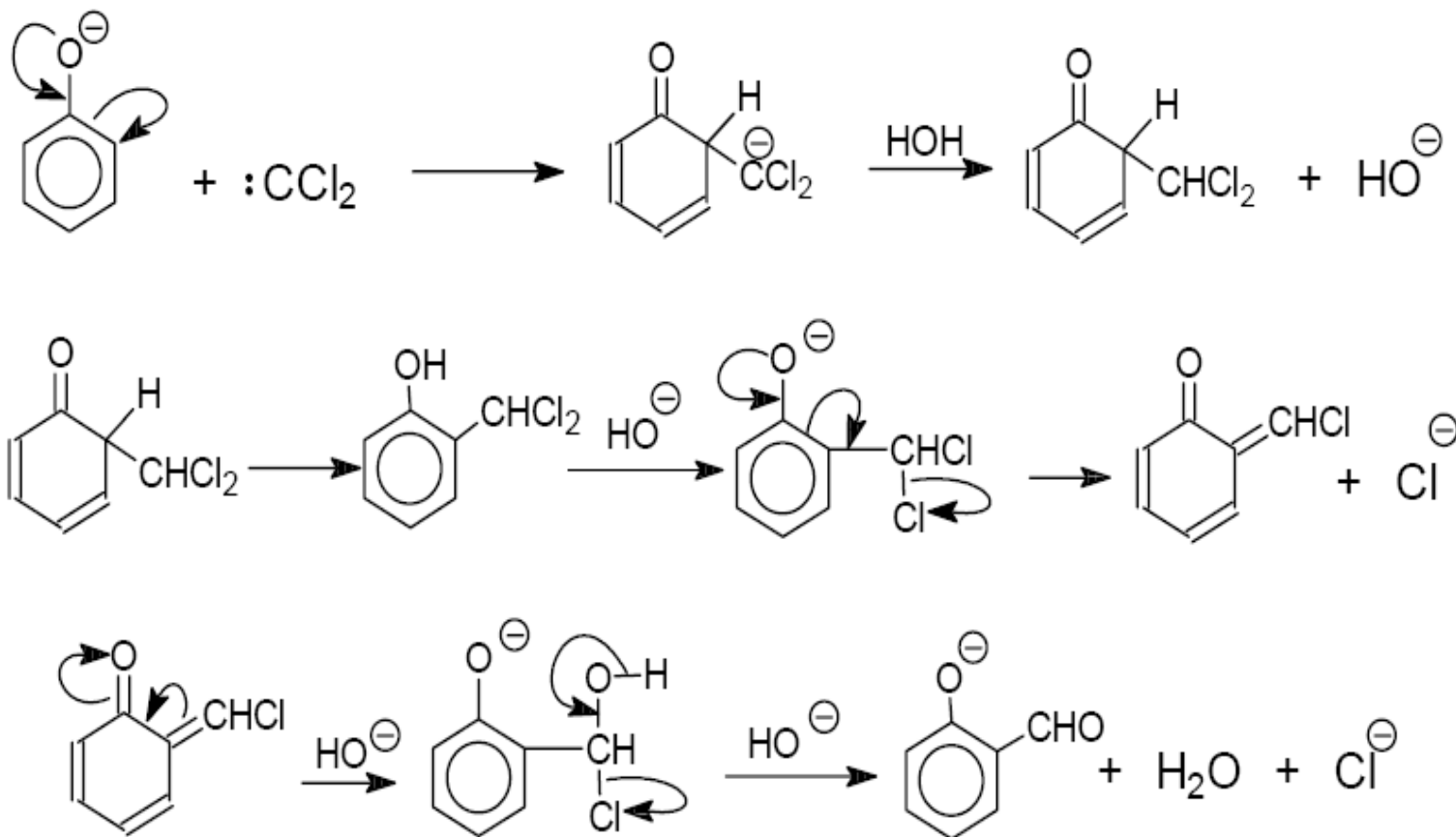
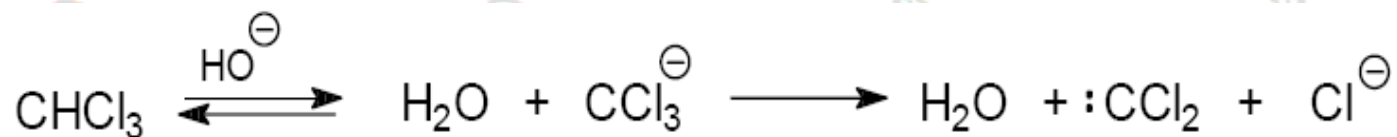
• Формилирование фенолов

Реакция Реймера-Тимана (1876):



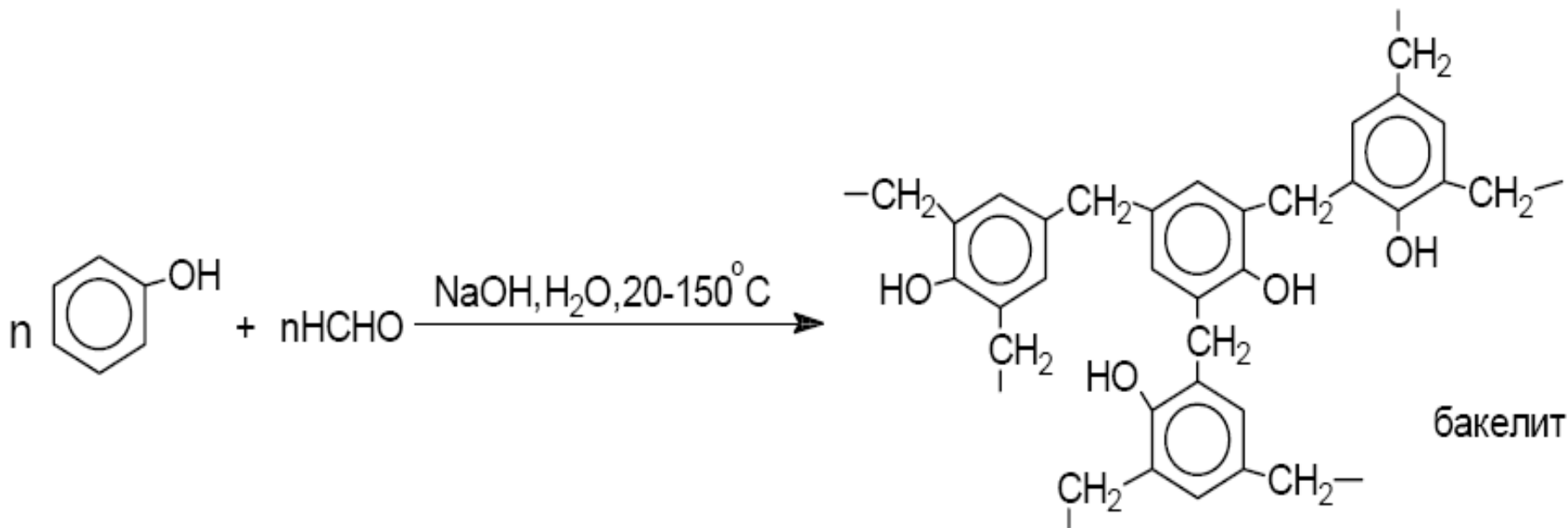
- Формилирование фенолов

Реакция Реймера-Тимана – механизм:



- Конденсации фенолов

Фенолформальдегидные смолы (Л.Бакелунд, 1909):



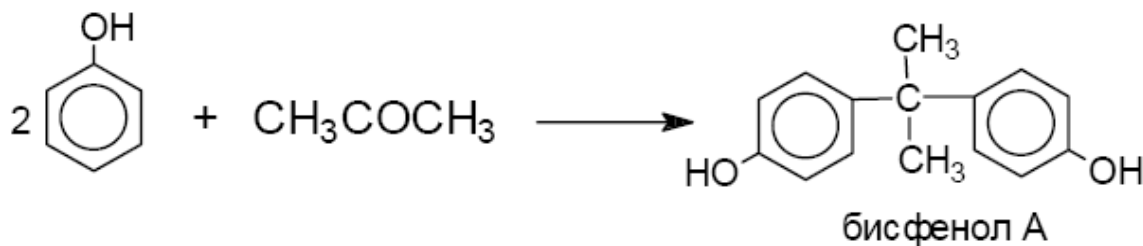
Подумать о механизме!

S Z Vatsava's lectures

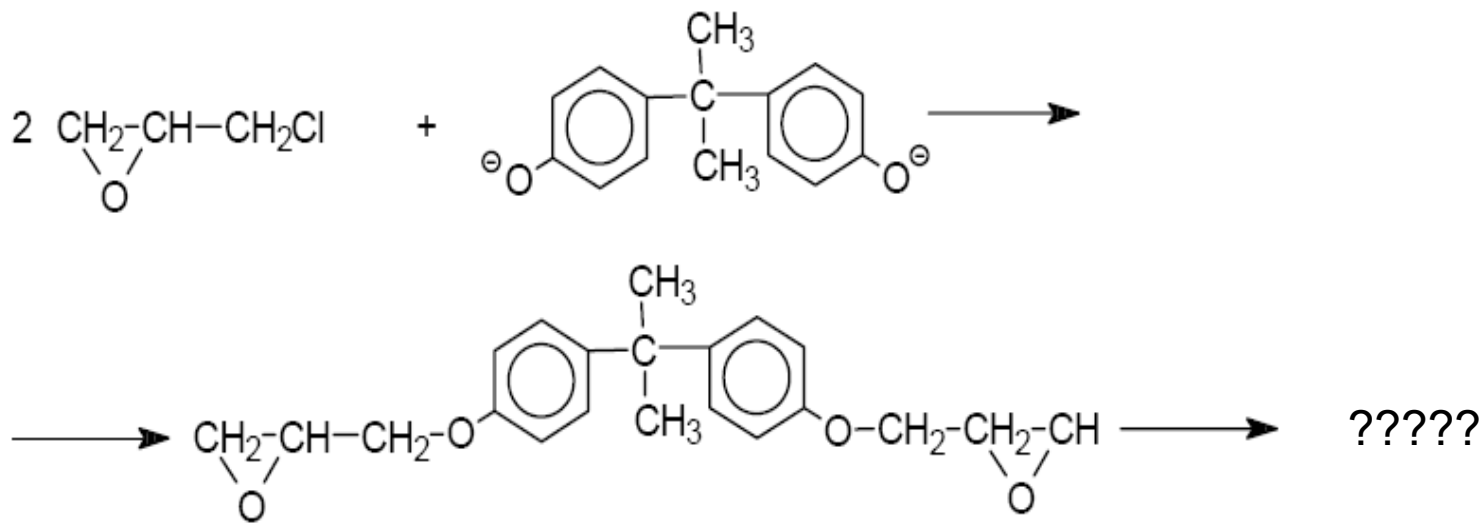
S Z Vats

S Z Vats

S Z Vatsava's lectures

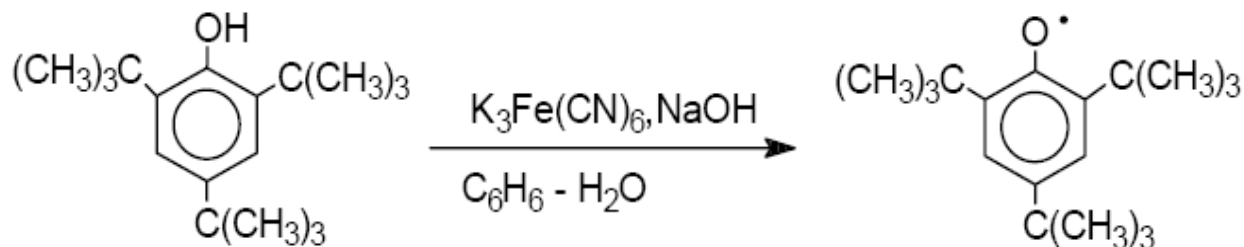


Эпоксидные смолы:

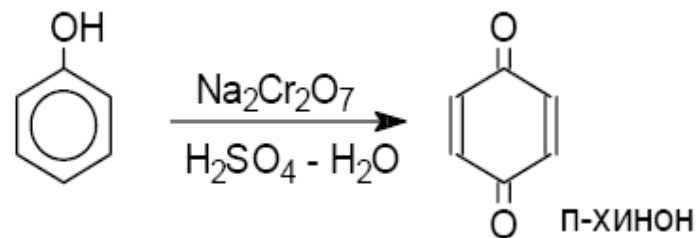


- Окисление фенолов

Два направления реакций – образование фенокисльных радикалов или хинонов:



Также: соль Фреми $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{NO}$
 Ag_2O
 PbO_2



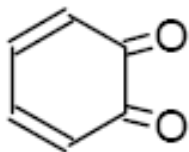
Также: соль Фреми $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{NO}$
 Ag_2O
 Другие хиноны

Окисляются гидрохиноны,
 пирокатехины, пара-
 амниофенолы

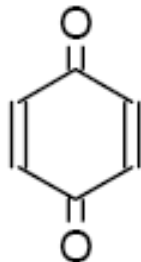
- Хиноны

1. Строение хинонов.
2. Получение хинонов. Окисление гидрохинона, семихион, хингидрон.
3. Хлоранил, 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-хинон (DDQ).
4. Свойства хинонов: а) окислительно-восстановительные реакции, б) 1,2- и 1,4-присоединение, в) реакция Дильса-Альдера.

- Хиноны – представители

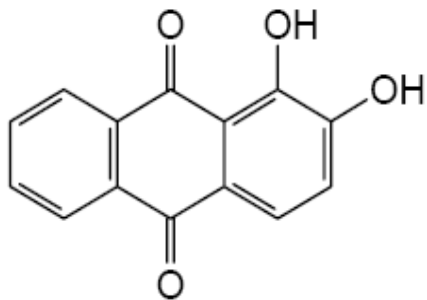


1,2-бензохинон
(орто-бензохинон)

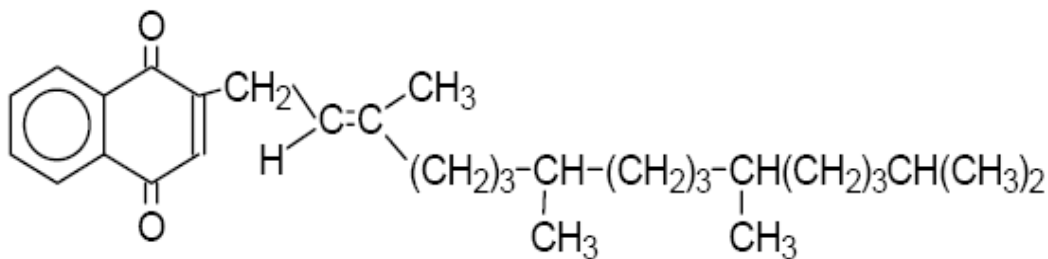


1,4-бензохинон
(пара-бензохинон)

Получен А.А.Воскресенским в 1838 г. при окислении *хинной* кислоты



ализарин
(протравной краситель)
1,2-дигидрокси-9,10-
антрахинон

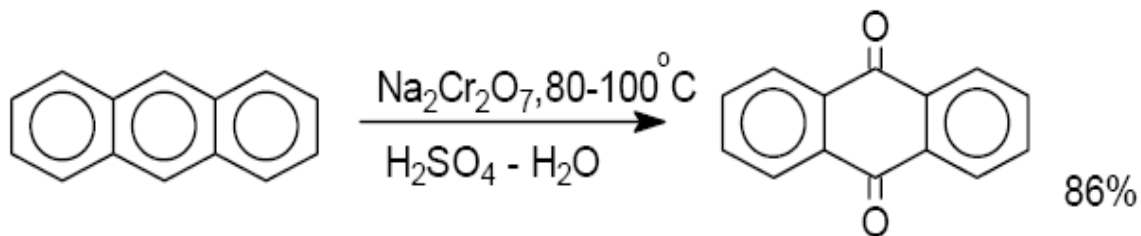
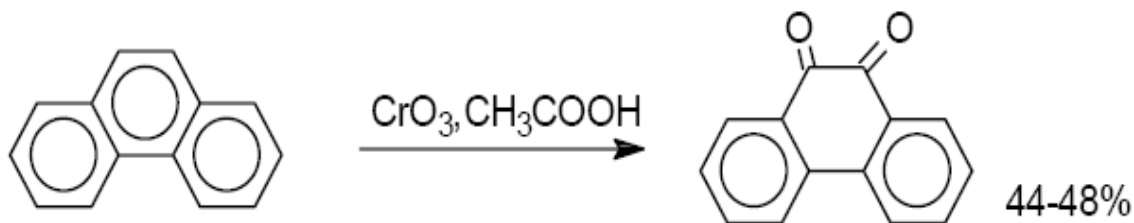
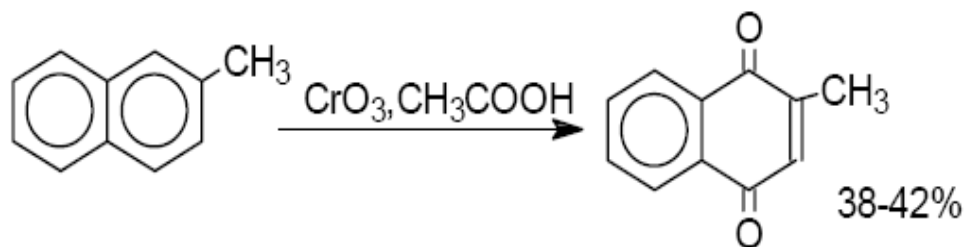


витамин К₁ (филлохинон)

• Хиноны – синтез

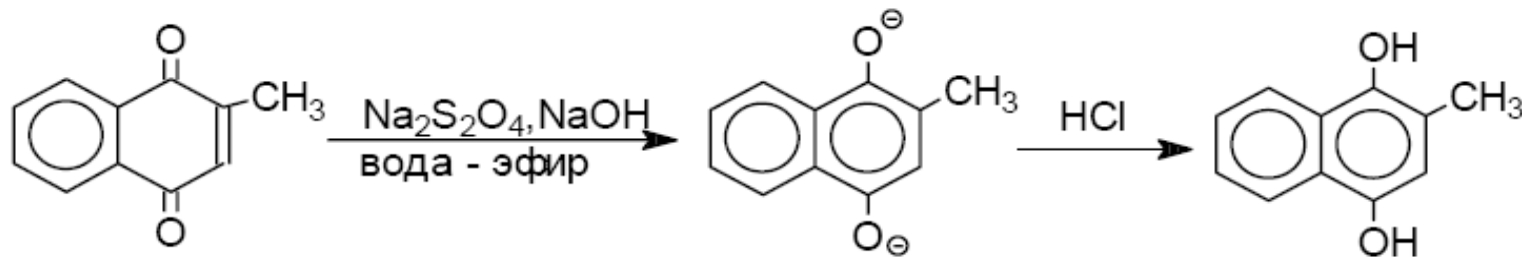
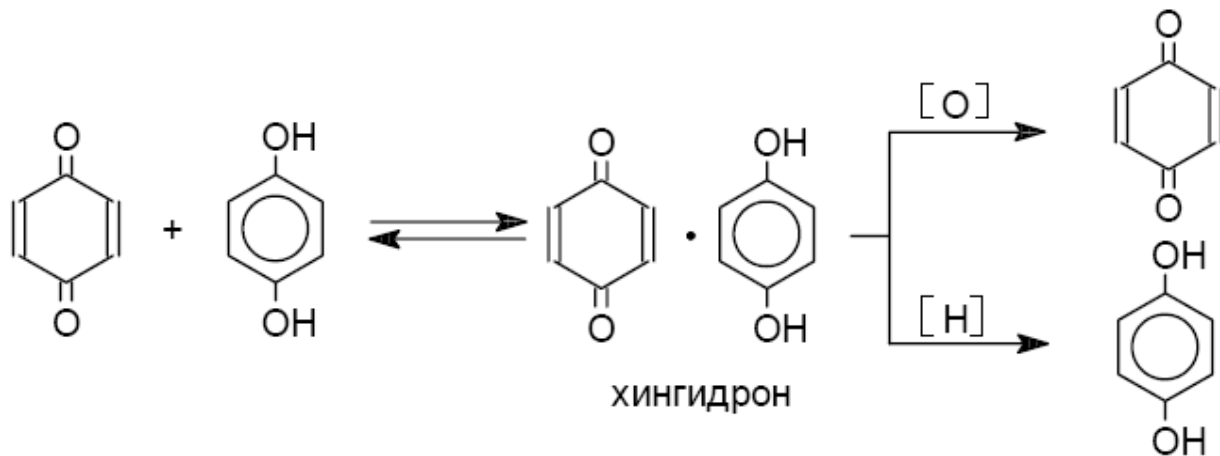
Бензольный ряд – см. окисление фенолов.

Нафталины, фенантрены, антрацены – Cr(VI):



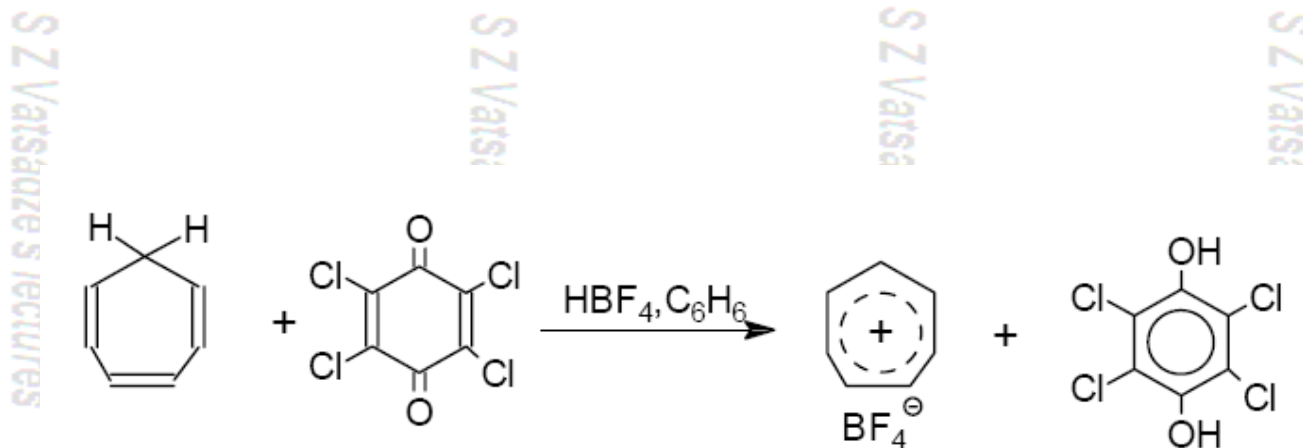
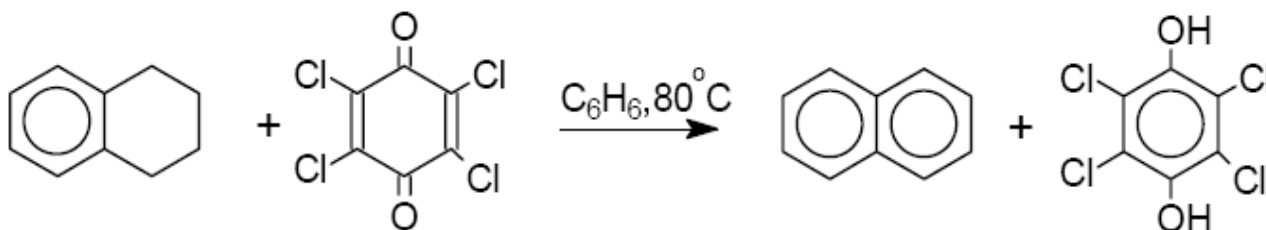
- Хиноны – восстановление

Восстанавливаются до соответствующих гидрохинонов:



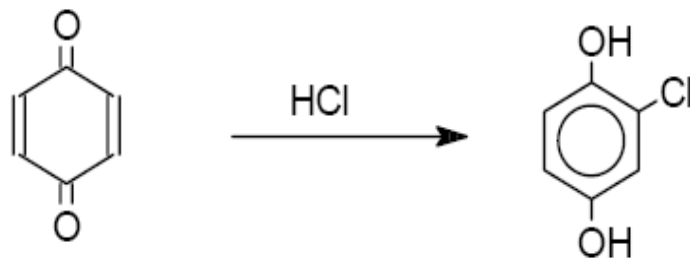
- Киноны – дегидрирующие свойства

Дегидрирование = окисление

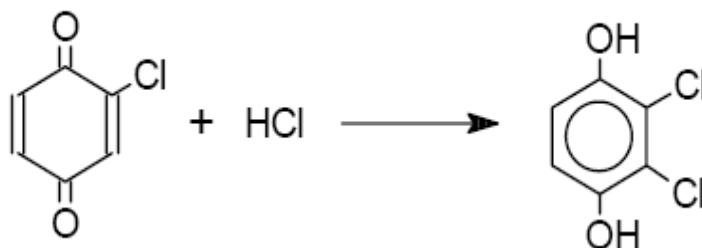
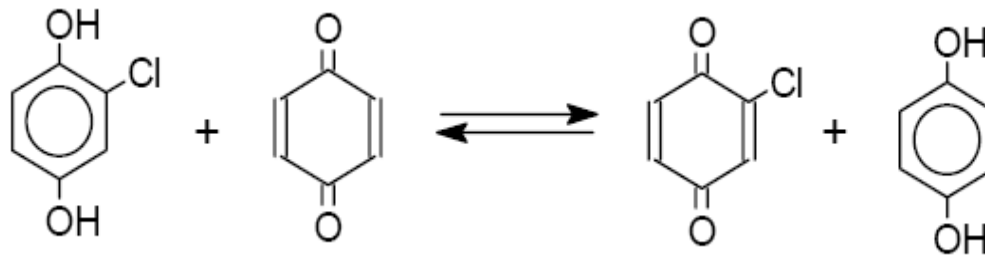


- Хиноны – 1,2- и 1,4-присоединение

1,4-Хиноны представляют собой типичные α,β -ненасыщенные кетоны и для них характерны реакции 1,2- и 1,4-присоединения к сопряженной системе:



...однако:



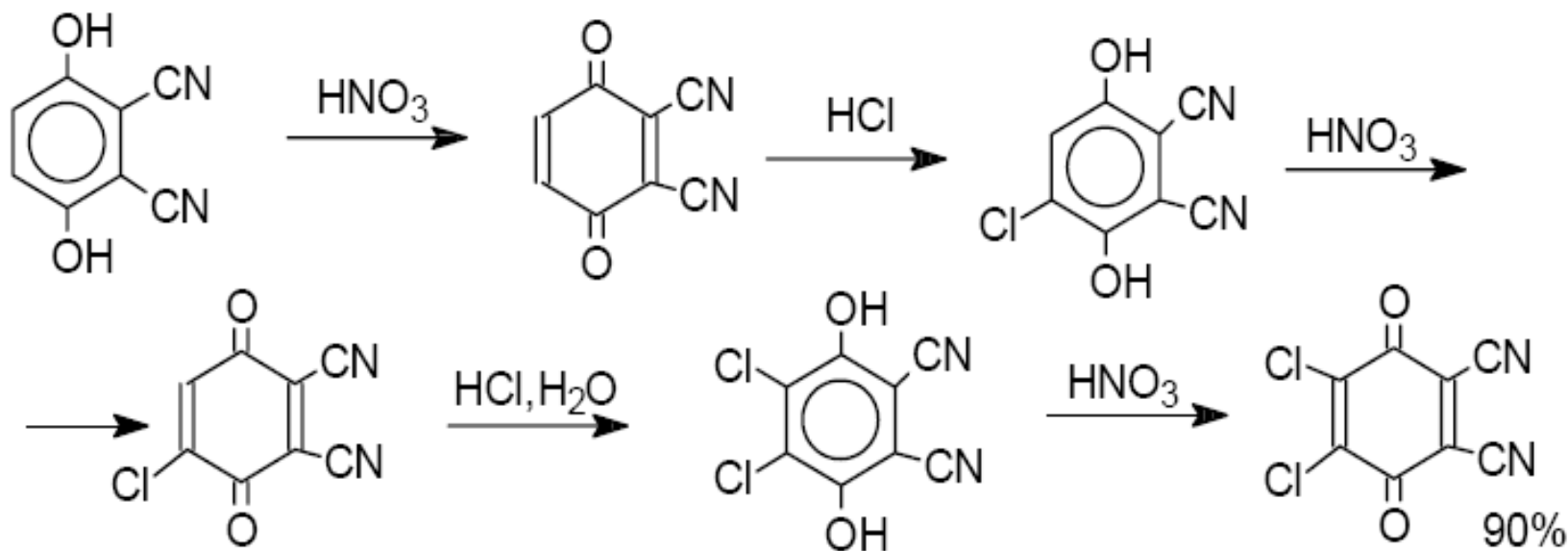
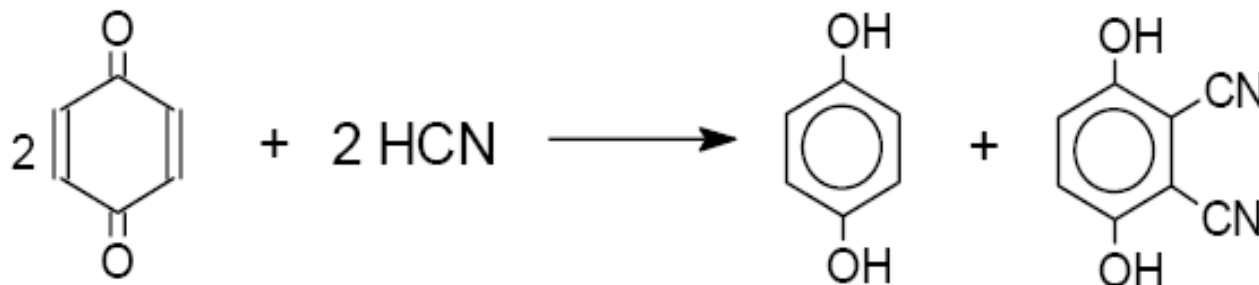
- Хиноны – 1,2- и 1,4-присоединение

SZVa

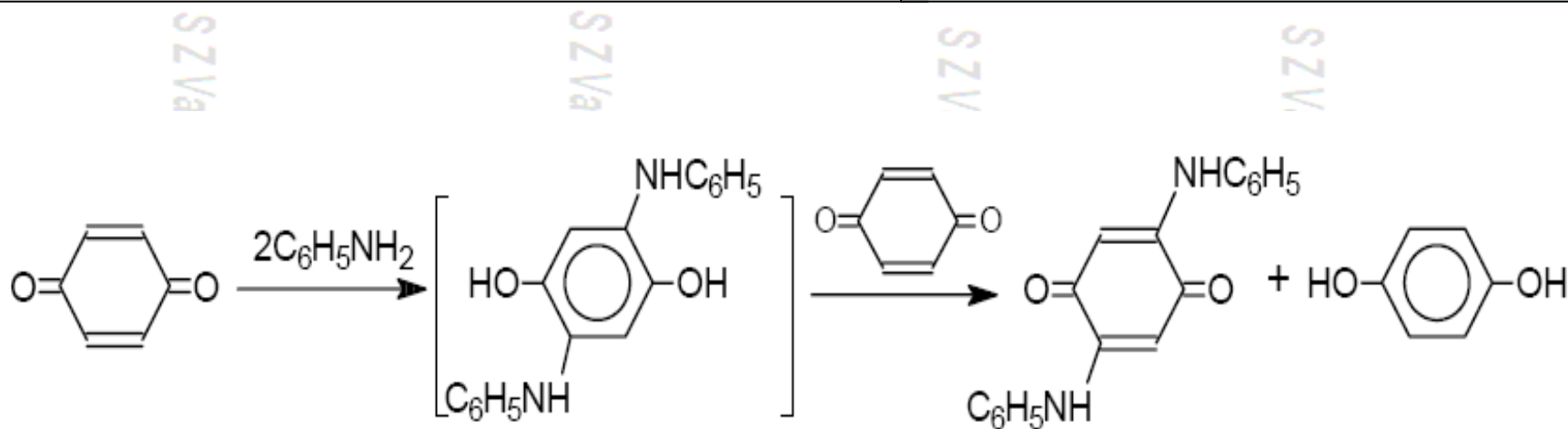
SZVa

SZV

SZV



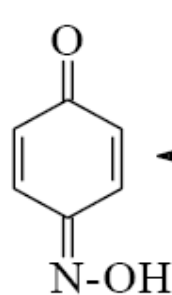
- Хиноны – 1,2- и 1,4-присоединение



...однако:

SZ Varsadze's lectures

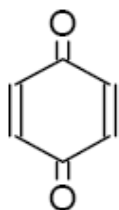
SZ Va



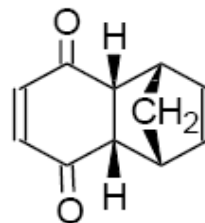
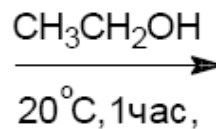
SZ Varsadze's lectures

SZ Varsadze's lectures

- Хиноны как диенофилы



+



эндо-цис 1:1-аддукт

Предложите синтетический подход к ализарину на основе диенового синтеза

• ХИНОНЫ

Какие два продукта образуются в след реакции:

