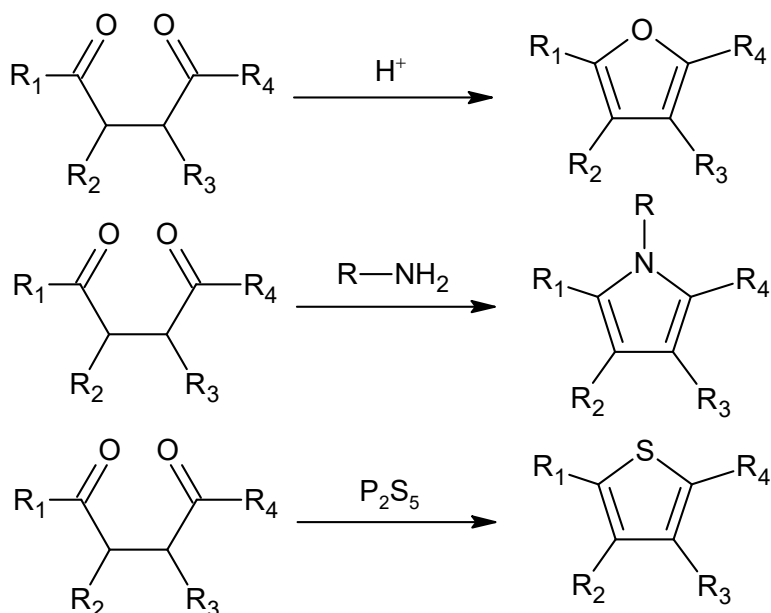
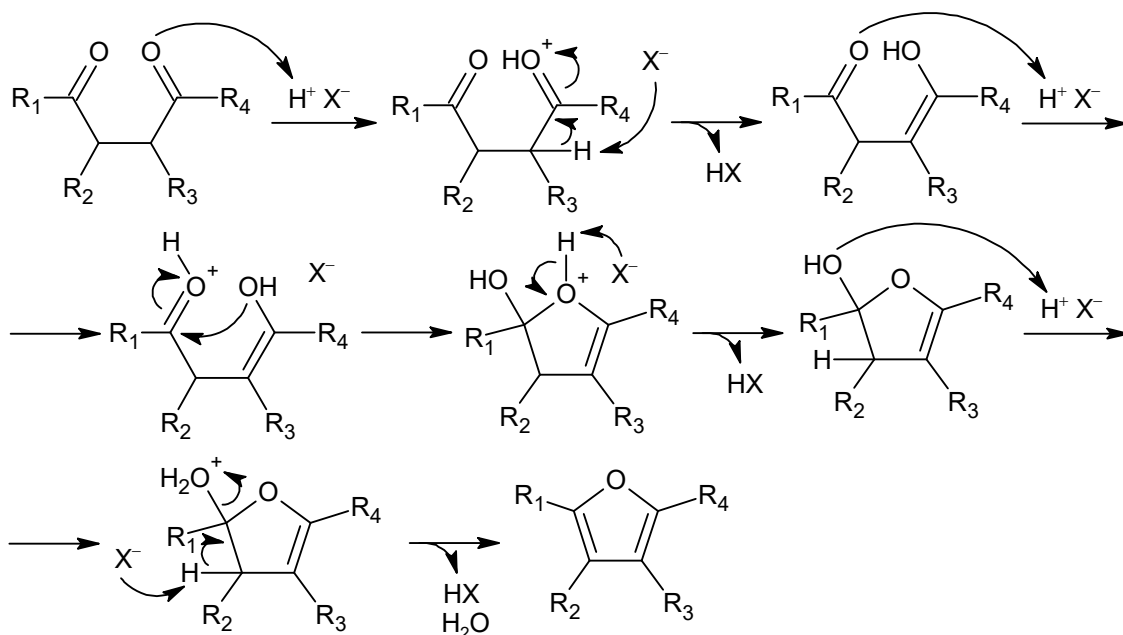


**Paal-Knorrova syntéza**  
(Paal-Knorr synthesis)

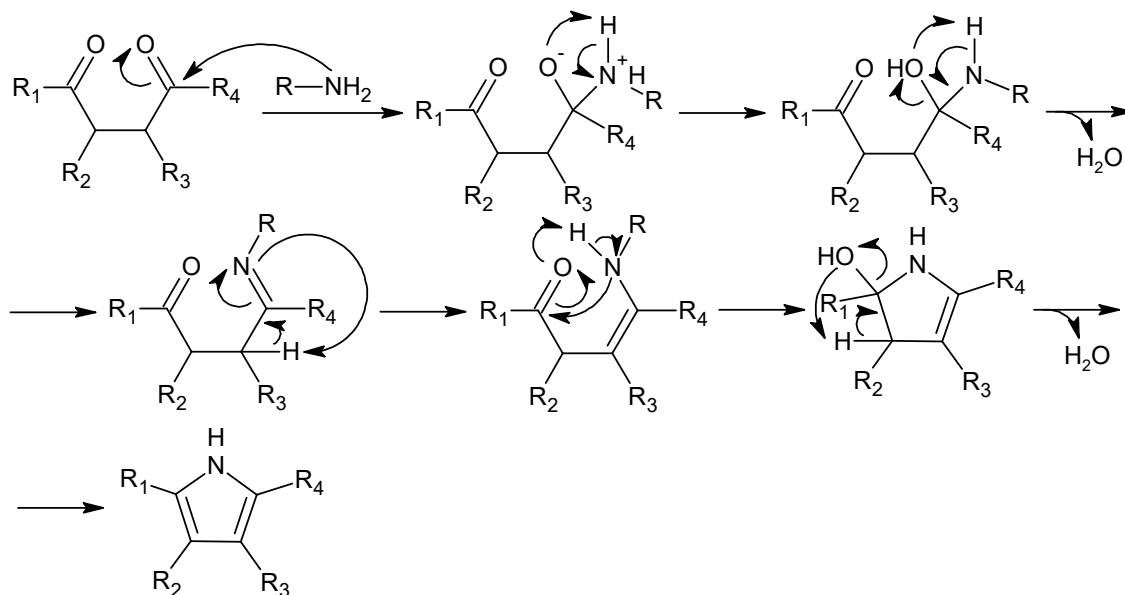


Paal-Knorrova syntéza je metóda prípravy furánov, derivátov pyrolu a tiofénov z 1,4-diketozlúčenín.

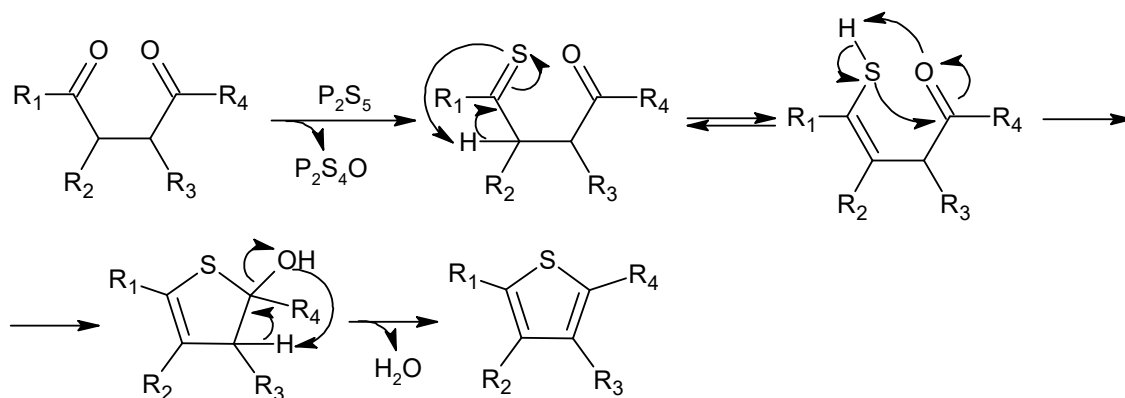
**Mechanizmus**



Syntéza furánov prebieha z 1,4-diketozlúčenín v kyslom prostredí. Najprv dochádza k protonácii jedného z ketónov, za následného vzniku jeho enol formy. Po protonácii druhej ketoskupiny dochádza k nukleofilnému ataku susednej hydroxyskupiny a k vzniku heterocyklu. Posledným krokom je kyslo katalyzovaná dehydratácia za vzniku konečného produktu, furánu.



Syntéza pyrolu začína nukleofilným atakom amínu ( $R = \text{alkyl}$ ) alebo amoniaku ( $R = \text{H}$ ) na jeden z karbonylových uhlíkov. Po odchode vody dochádza k vytvoreniu imínu, ktorý poskytuje svoju tauométnu formu, énamín. V následnom kroku dochádza k vytvoreniu heterocyklu a po následnej dehydratácii k vzniku pyrolu.



Tiofén sa pripravuje reakciou 1,4-diketónov so sulfidom fosforečným. Po vzniku tíónu dochádza k vytvoreniu jeho tautométnej formy, éntiolu, ktorý cyklizuje za vzniku heterocyklu. Po dehydratácii dochádza k vytvoreniu tiofénu.

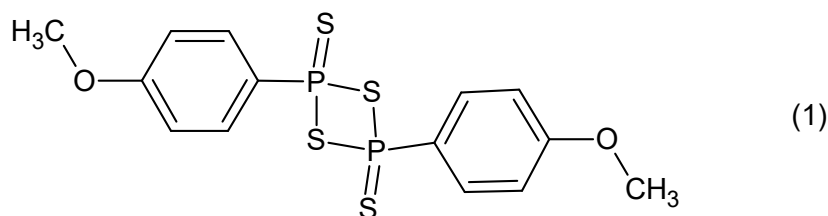
*Poznámka:*

*Pri tvorbe furánov sa namiesto kyseliny, ktorou najčastejšie býva kyselina chlorovodíková vo vodnom alebo alkoholovom roztoku, môže použiť aj oxid fosforečný ( $P_2O_5$ ).*

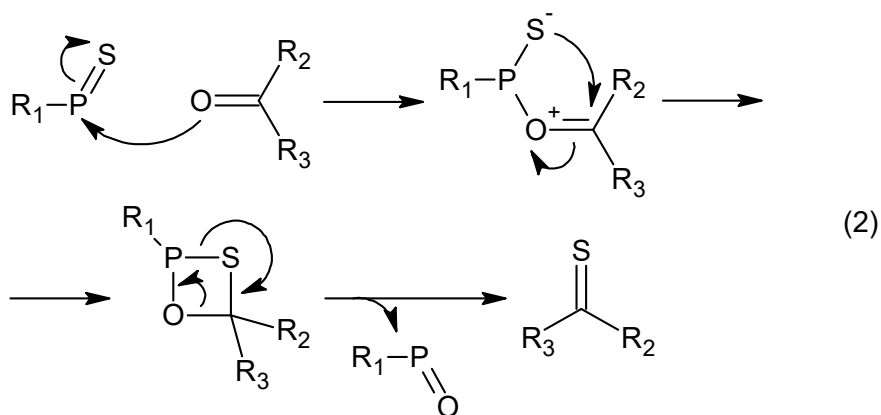
*V syntéze furánov môže dôjsť k prvej enolizácii aj odtrhnutím vodíka z alkylovej skupiny reprezentovanej v schéme značením  $R_4$ .*

*Pri syntéze pyrolu reakcia beží omnoho rýchlejšie v jemne kyslých podmienkach. Tieto sa zabezpečia najlepšie prídavkom kyseliny octovej.*

Pri syntéze tiofénu sa využíva najčastejšie  $P_2S_5$  alebo Lawessonovo činidlo (1).



Mechanizmus vzniku tiónu v prípade syntézy tiofénu nie je úplne známy. Predpokladá sa však vytvorenie tioxafosfétánového intermediátu, ktorý sa vytvára a ďalej reaguje podobne ako fosfóniové ylidy vo Wittigovej reakcii (vid' Wittigova reakcia) (2).



Reakcia je pomenovaná po jej objaviteľoch, nemeckých chemikoch Karl Paalovi (1860 – 1935) a Ludwig Knorrovi (1859 – 1921).

---

Amarnath V., Anthony D.C., Amarnath K., Valentine W.M., Wetterau L.A., Graham D.G.: Intermediates in the Paal-Knorr synthesis of pyrroles. *J Org Chem*, 56, 1991, s. 6924-6931.

Amarnath V., Anthony D.C.: Intermediates in the Paal-Knorr Synthesis of Furans. *J Org Chem*, 60, 1995, s. 301-307.

Vollhardt K.P.C., Shore N.E.: *Organic Chemistry: Structure and Function*. 6. vyd. W.H. Freeman and Company, NY, 2011, s. 1174-1175. ISBN 978-1-4292-0494-1.