

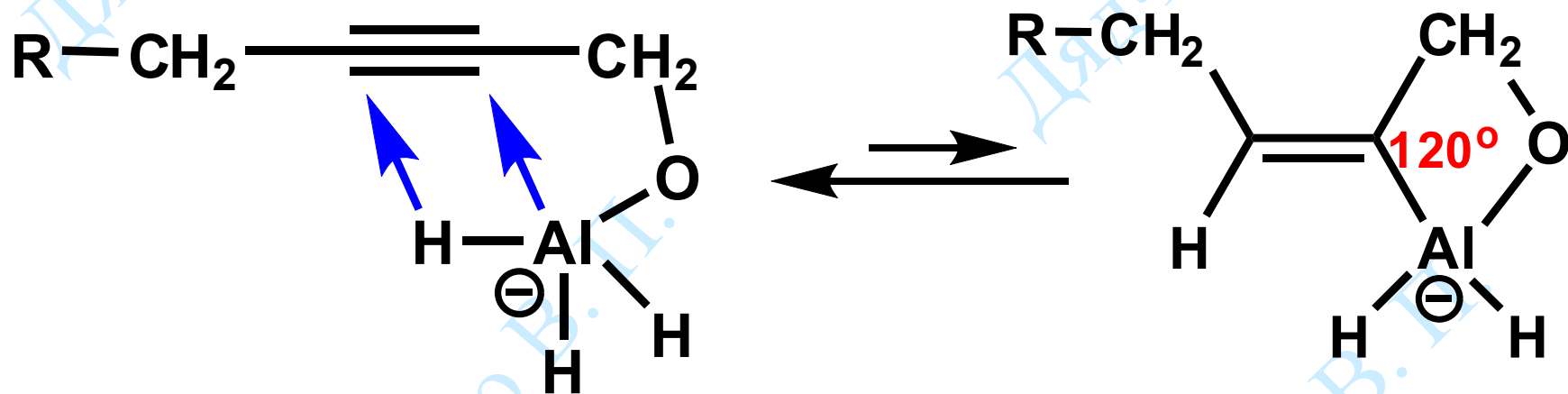
Методы органической химии

*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

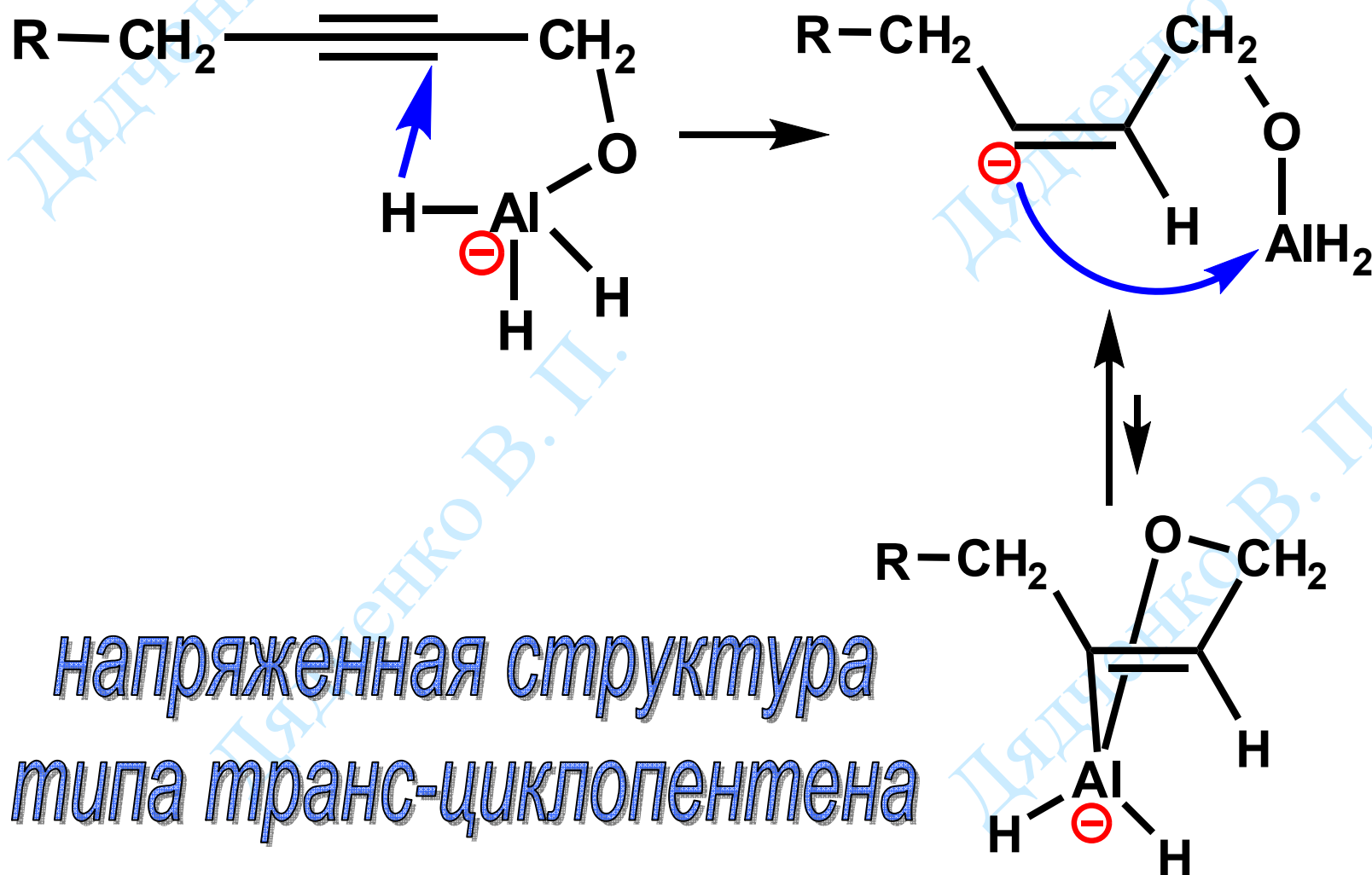
Лекция 10

Внутримолекулярное гидроалюминирование: невыгодное *сИН*-присоединение

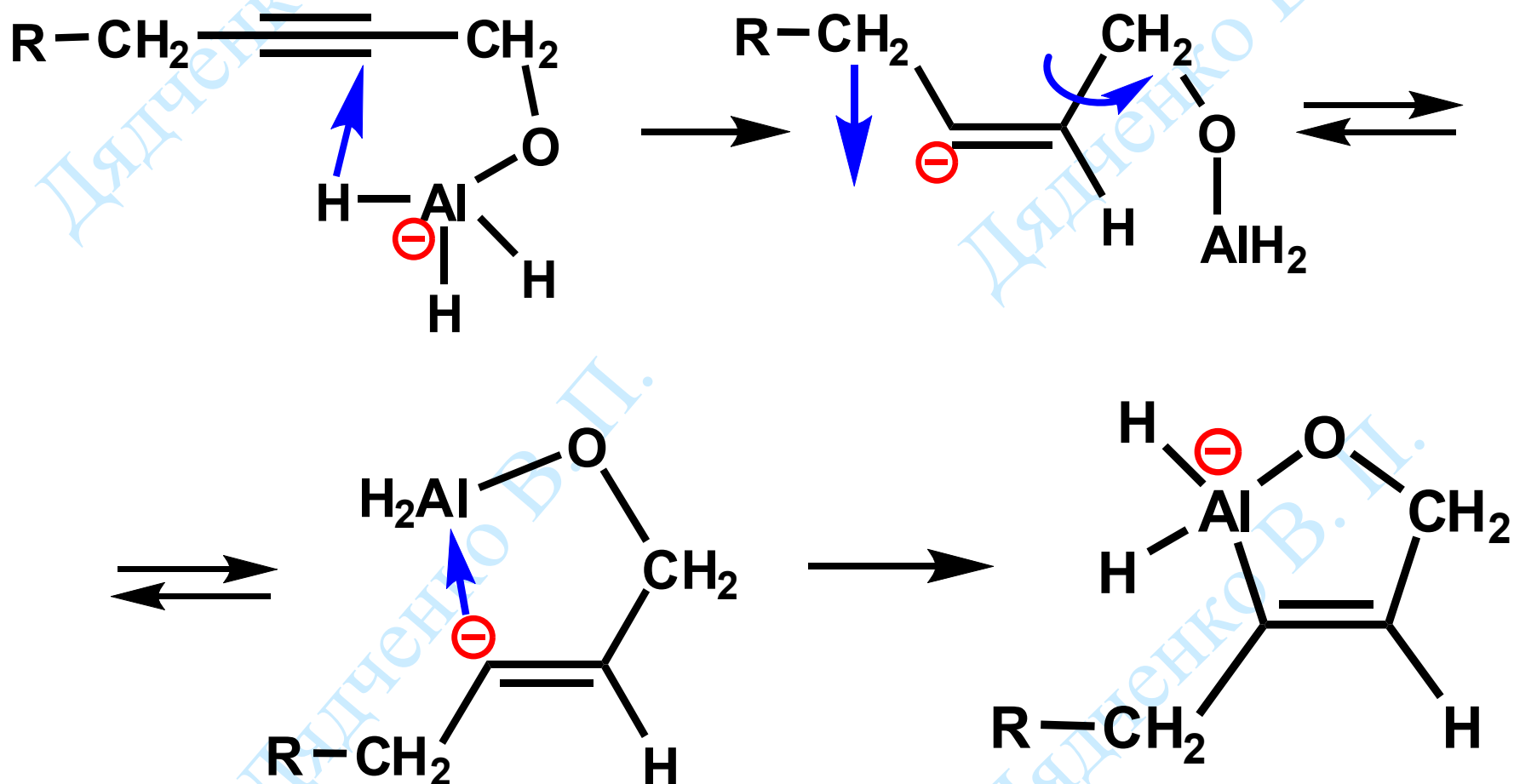


напряженная
структура

Внутримолекулярное гидроалюминирование: невыгодное **СИН**-присоединение



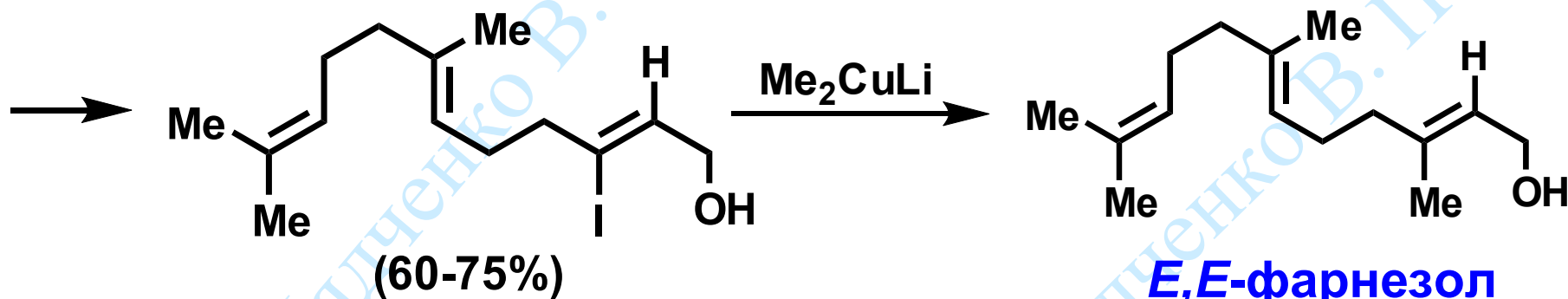
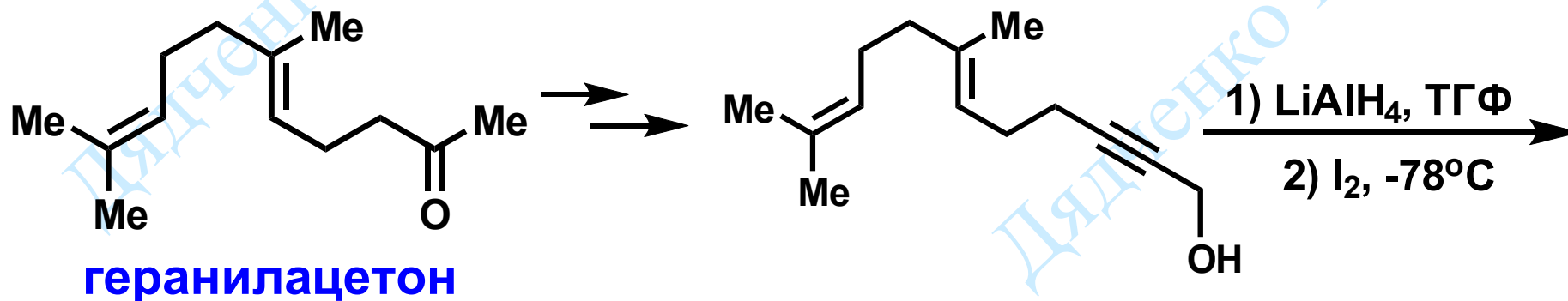
Внутримолекулярное гидроалюминирование: *выгодное анти-присоединение*



*Структура, свободная
от напряжений*

Синтез фарнезола

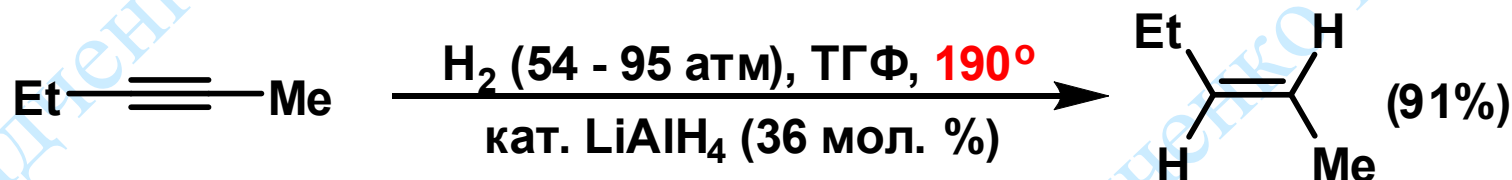
E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 4245



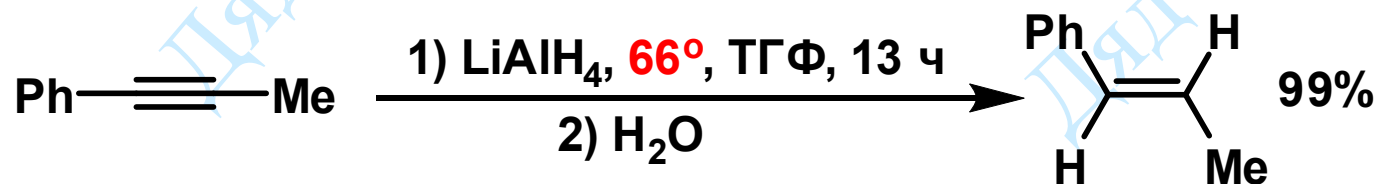
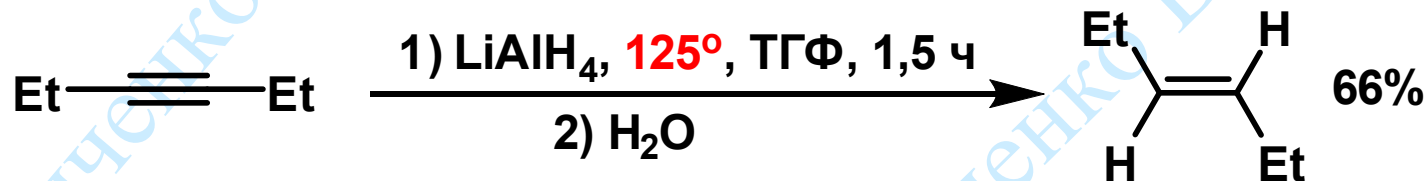
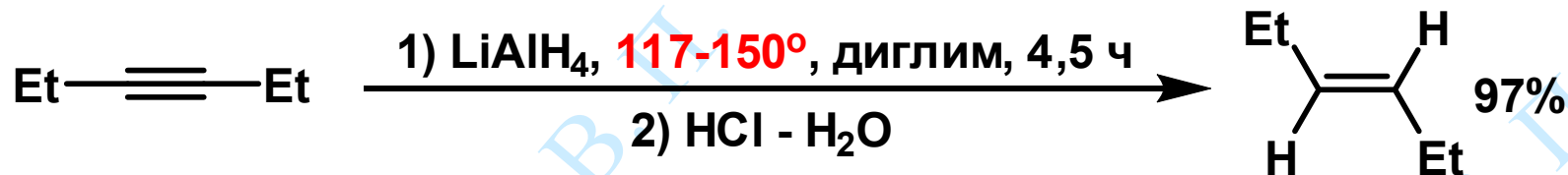
запах ландышей
и цветов липы

Алюмогидрид лития: редкие случаи образования транс-алкенов

L. H. Slaugh, *Tetrahedron*, 1966, v. 22, p. 1741:

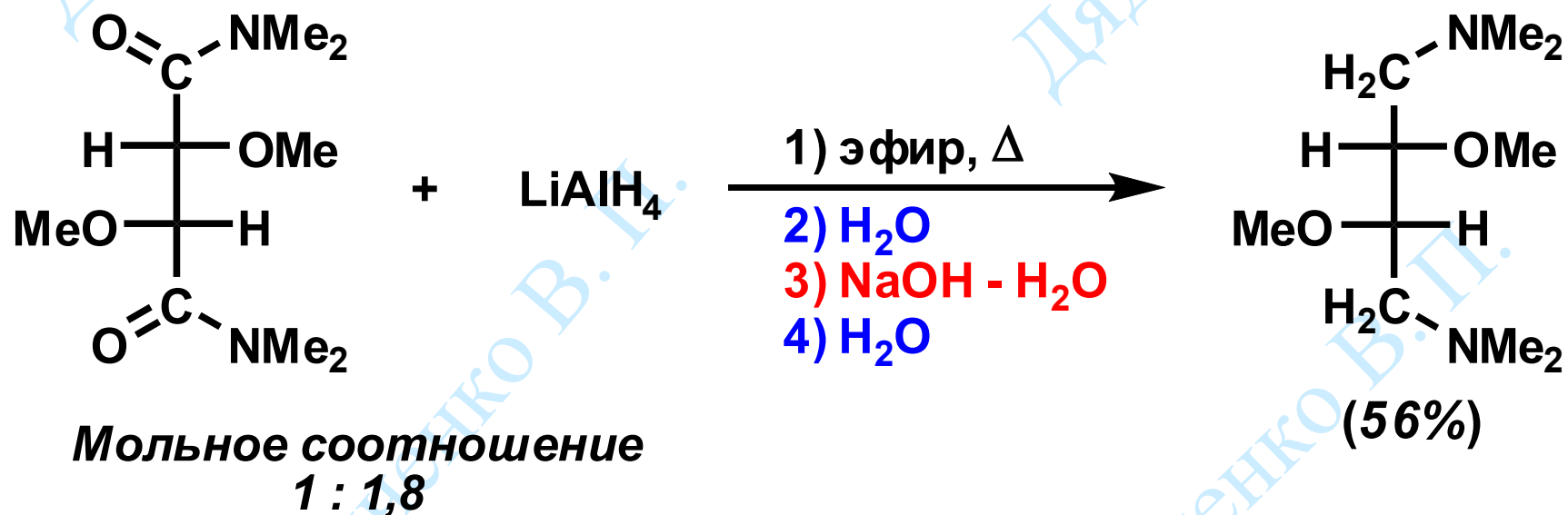


E. F. Magoon, L. H. Slaugh, *Tetrahedron*, 1967, v. 23, p. 4509:

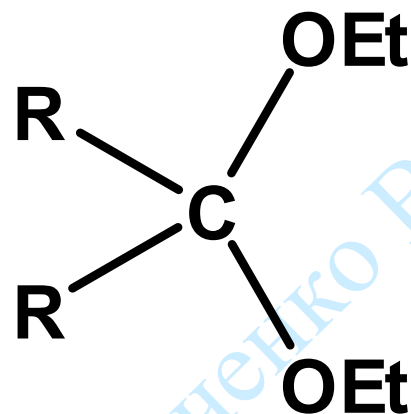
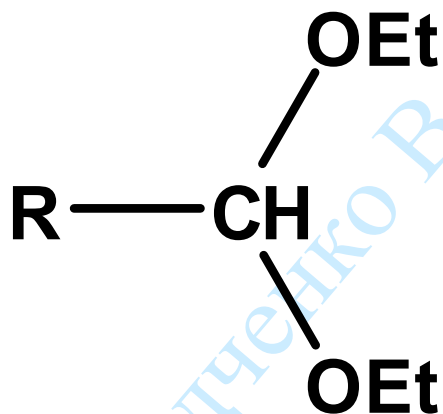


Восстановление третичного амида

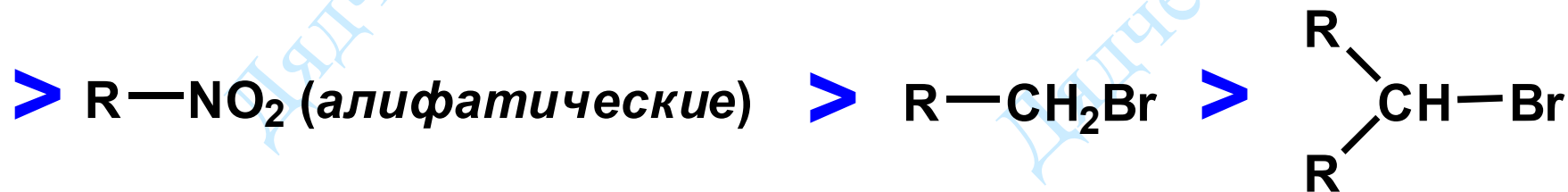
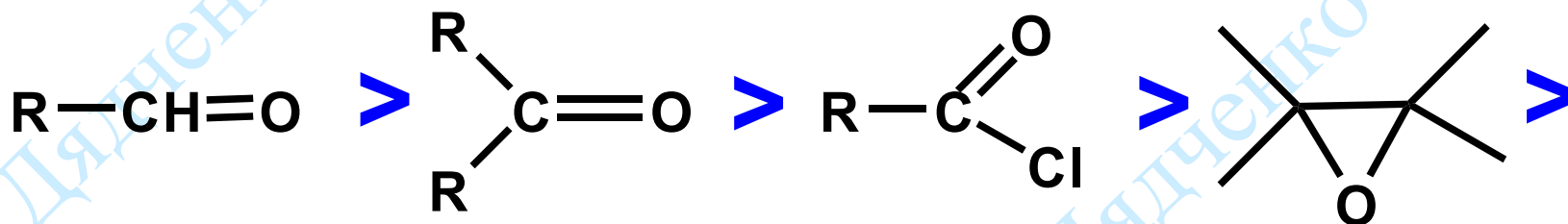
Л. Титце, Т. Айхер, *Препаративная органическая химия*,
М., Мир, 1999, с. 101



LiAlH_4 и NaBH_4
не восстанавливают
ацетали и кетали:

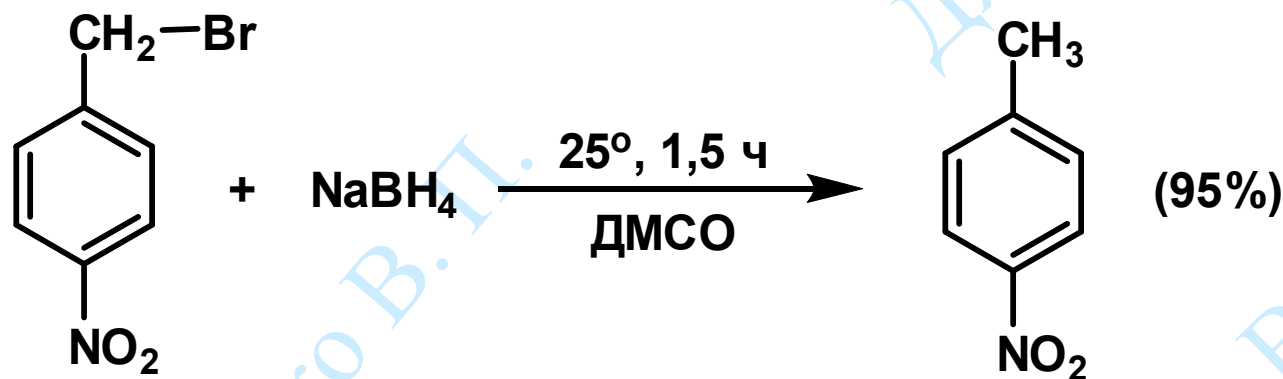
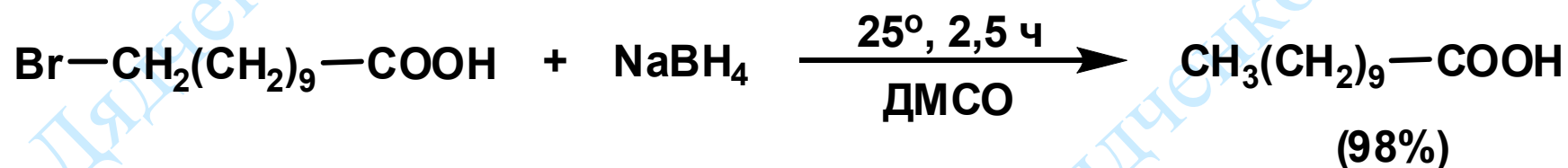


Скорость восстановления алюмогидридом лития

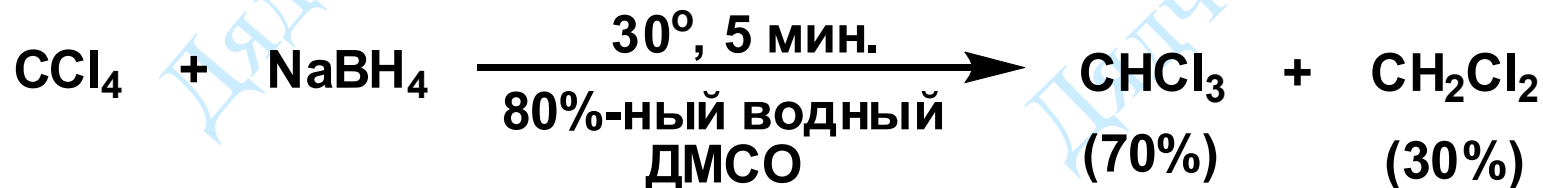


Восстановление соединений, содержащих галоген, в ДМСО

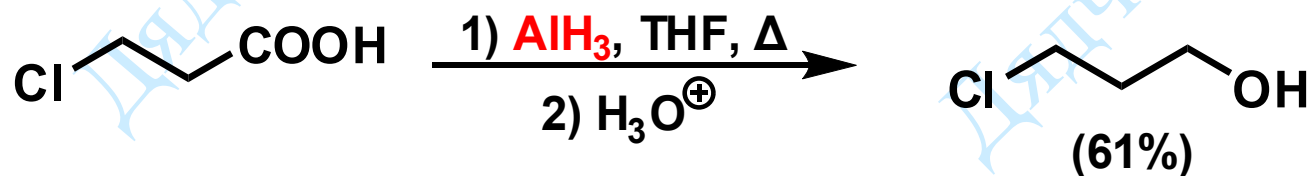
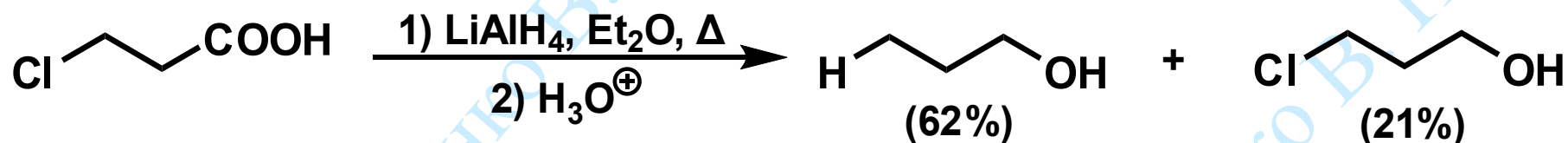
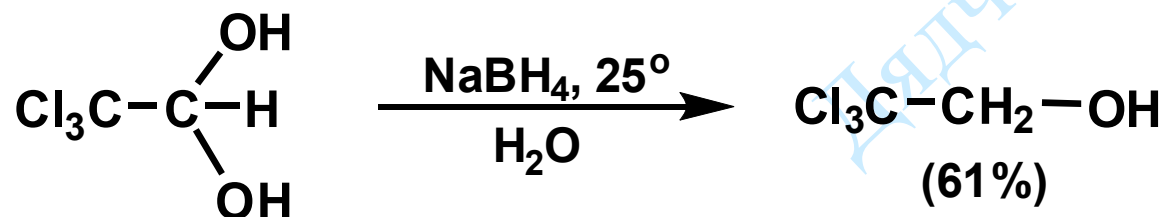
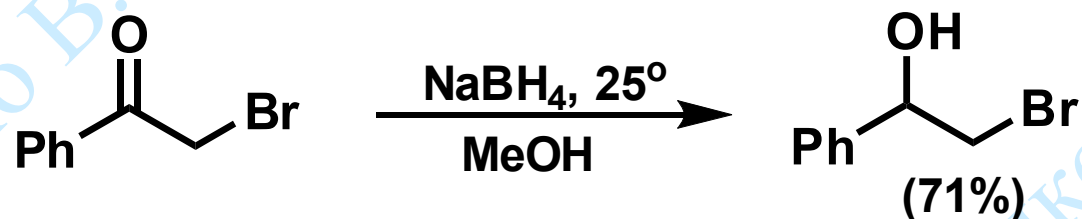
R. O. Hutchins, D. Hoke, J. Keogh, D. Koharski, *Tetrahedron Lett.*, 1969, p. 3495



H. M. Bell, C. W. Vanderslice, A. Spehar, *J. Org. Chem.*, 1969, v. 34, p. 3923

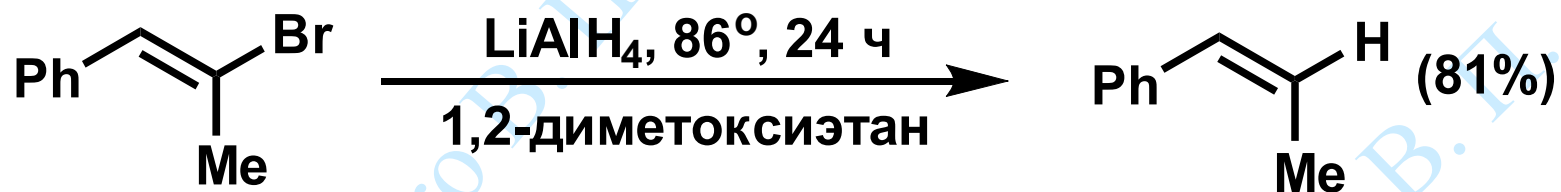


Восстановление соединений, содержащих галоген

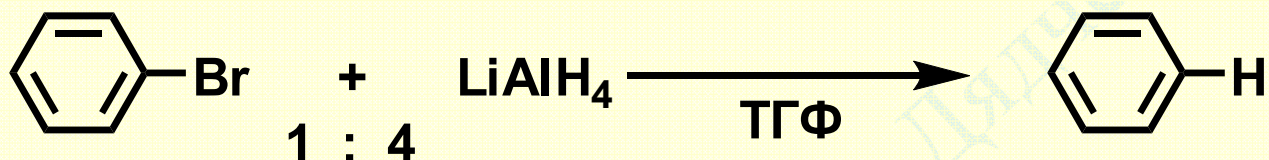
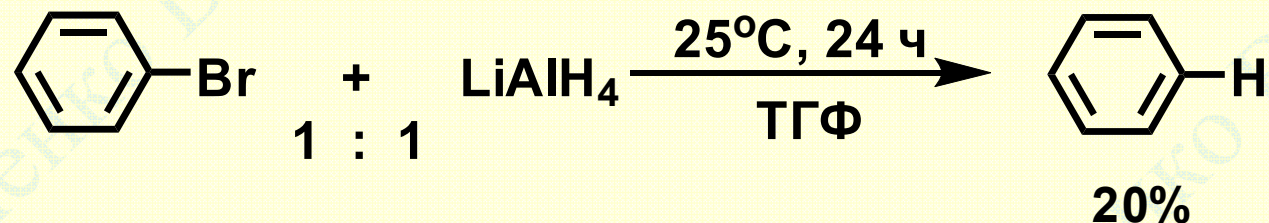


Дегалогенирование

C. W. Jefford, D. Kirkpatrick, F. Delay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 8905



H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.*, 1969, v. 34, p. 3918



время	температура	выход
24 ч	25°C	92%
6 ч	65°C	97%

P. Olavi, I. Virtanen, P. Jaakkola, *Tetrahedron Lett.*, 1969, p. 1223



Алкоксигидриды алюминия и алкилгидриды бора



увеличение нуклеофильности,
а следовательно, и
восстанавливающей способности

**Алкилгидриды
бора**

$\text{Li}[\text{Et}_3\text{B-H}]$
Супергидрид

$\text{Li}[\text{sec-Bu}_3\text{B-H}]$
L-Селектрид

$\text{Li}[\text{Sia}_3\text{B-H}]$
LS-Селектрид

уменьшение нуклеофильности,
а следовательно, и
восстанавливающей способности

**Алкоксигидриды
алюминия**

$\text{Li}[(\text{MeO})_3\text{Al-H}]$ $\text{Li}[(\text{EtO})_3\text{Al-H}]$
LTMA **LTEA**

$\text{Li}[(t\text{-BuO})_3\text{Al-H}]$
LTBA

$\text{Na}[(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{AlH}_2]$
Redal