

Методы органической химии

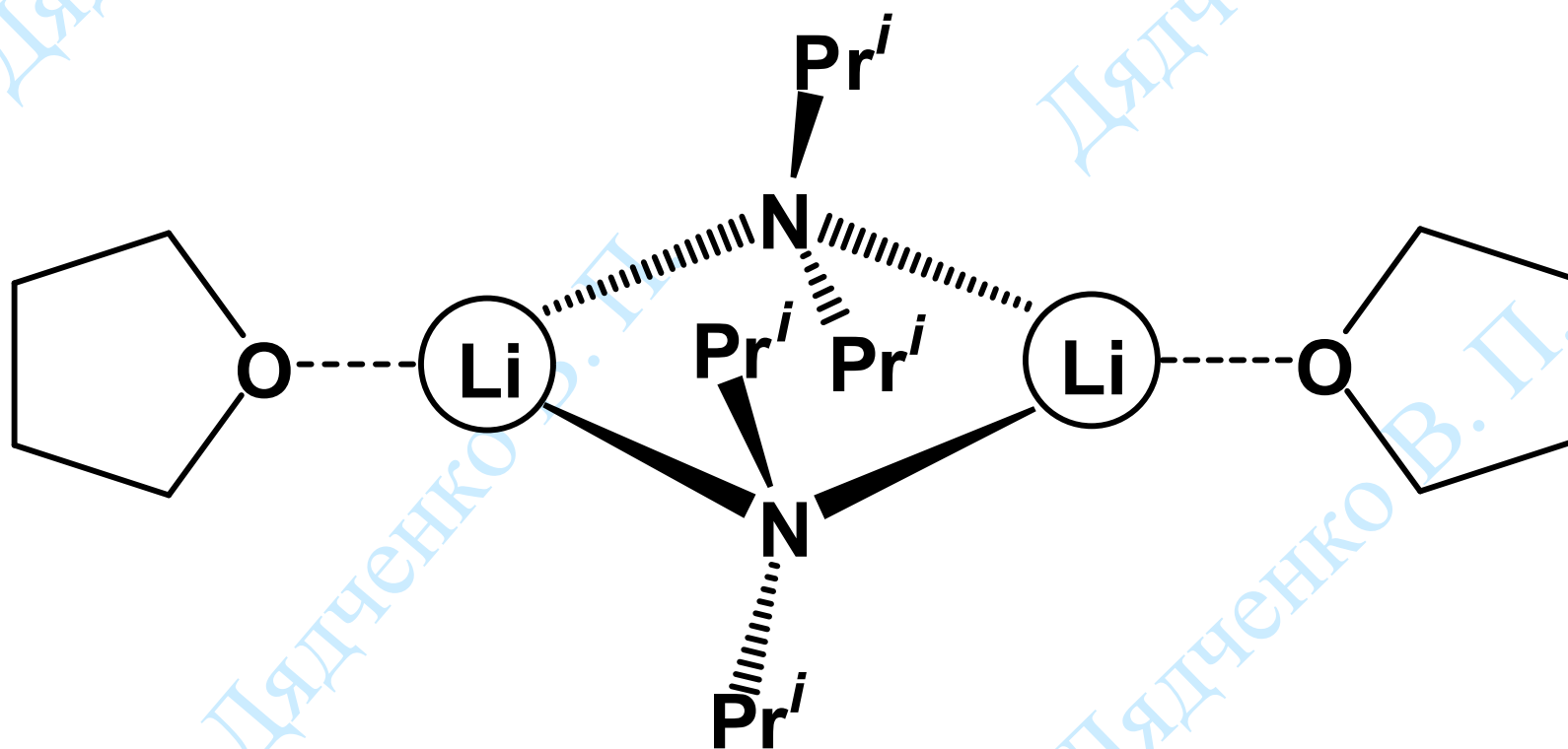
*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

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

Лекция 23

Димерная структура сольвата ЛДА с тетрагидрофураном

P. G. Williard, J. M. Salvino, *J. Org. Chem.*, 1993, v. 58, p. 1

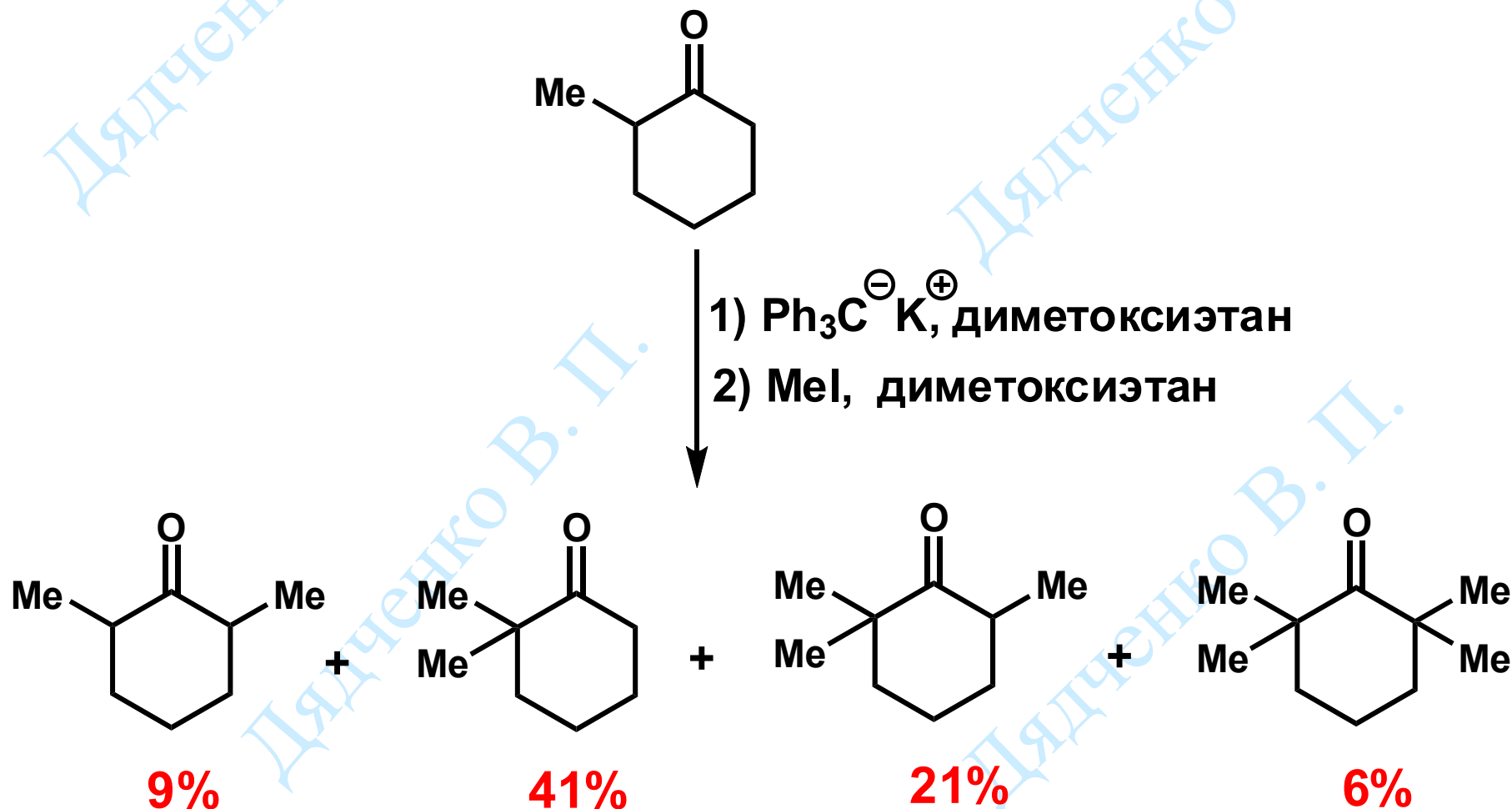


Кинетический контроль енолизации кетонов

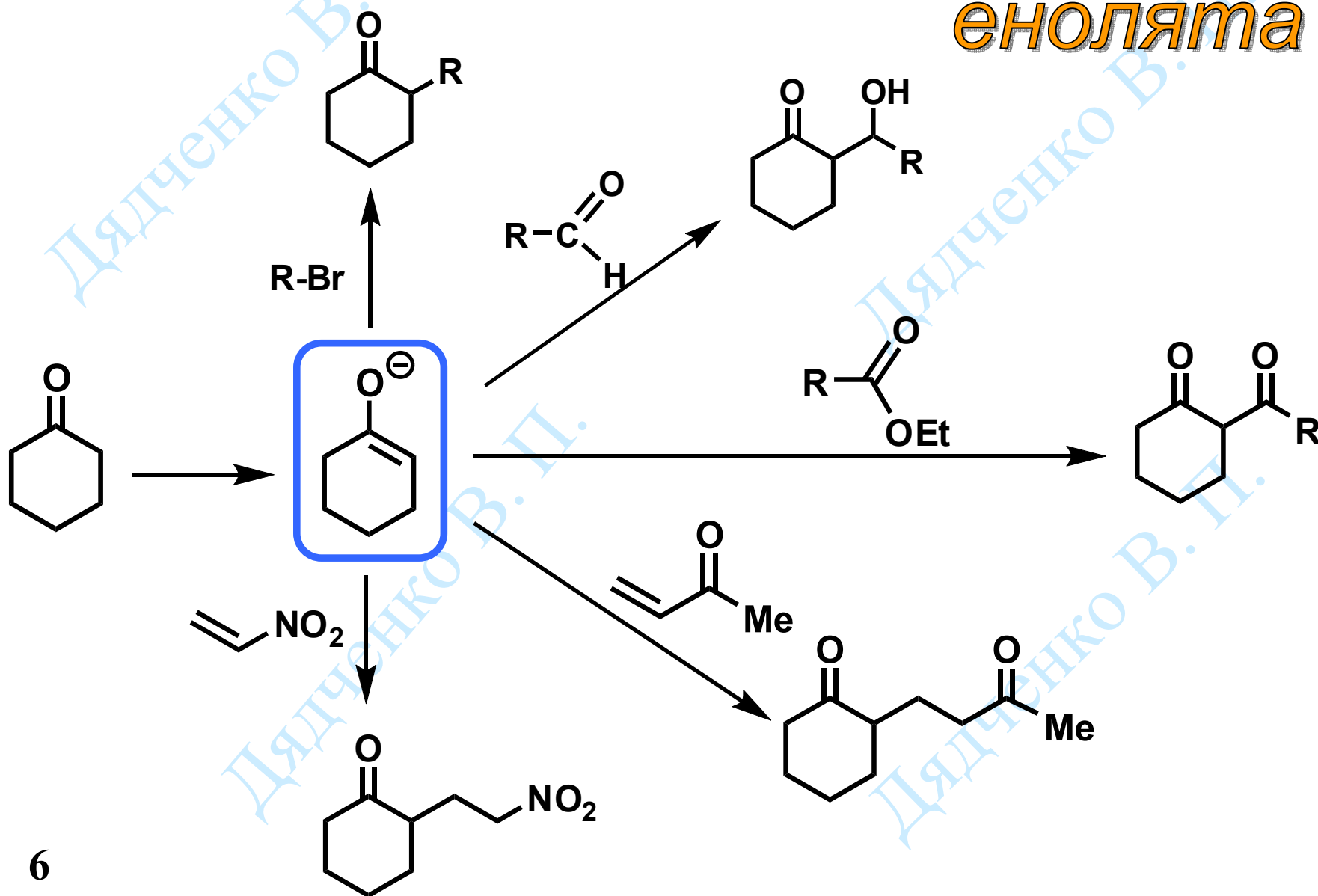
**В кинетически контролируемых
условиях енолизации
в основном образуется
наименее замещенный енолят.**

Состав смеси продуктов алкилирования 2-метилциклогексанона

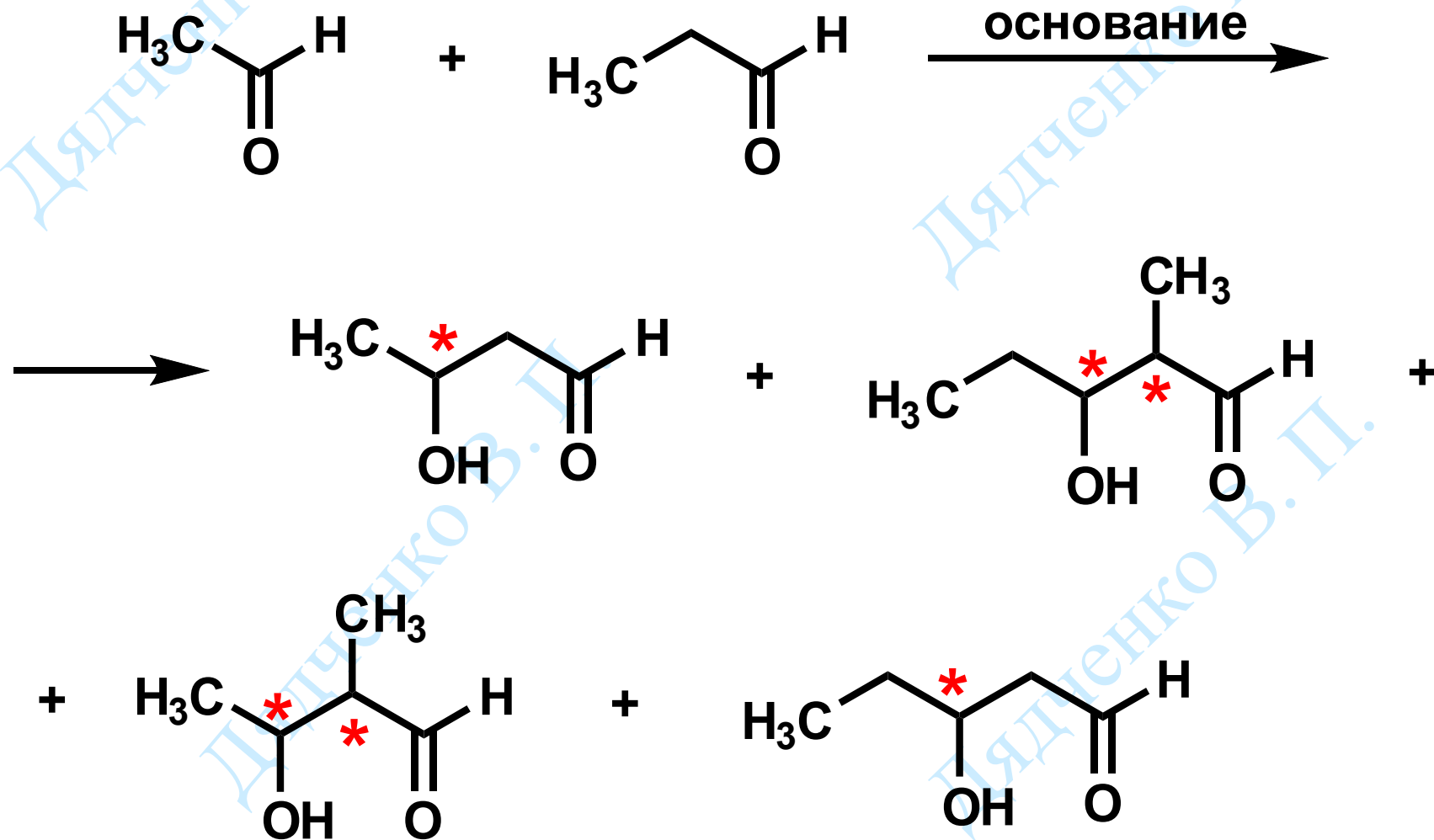
Н. О. House, V. Kramer, *J. Org. Chem.*, 1963, v. 28, p. 3362



Алкилирование и ацилирование енолята

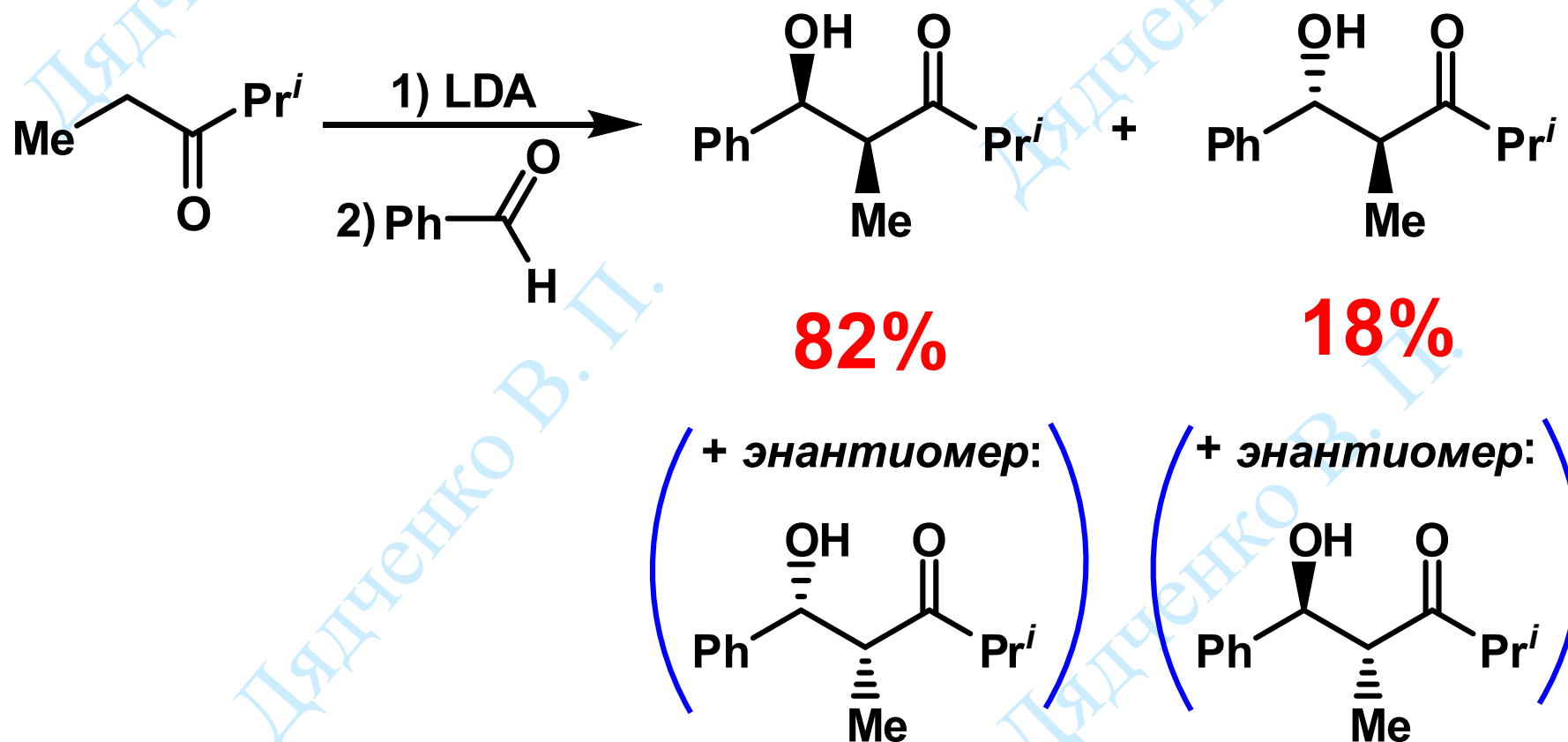


Перекрестная конденсация

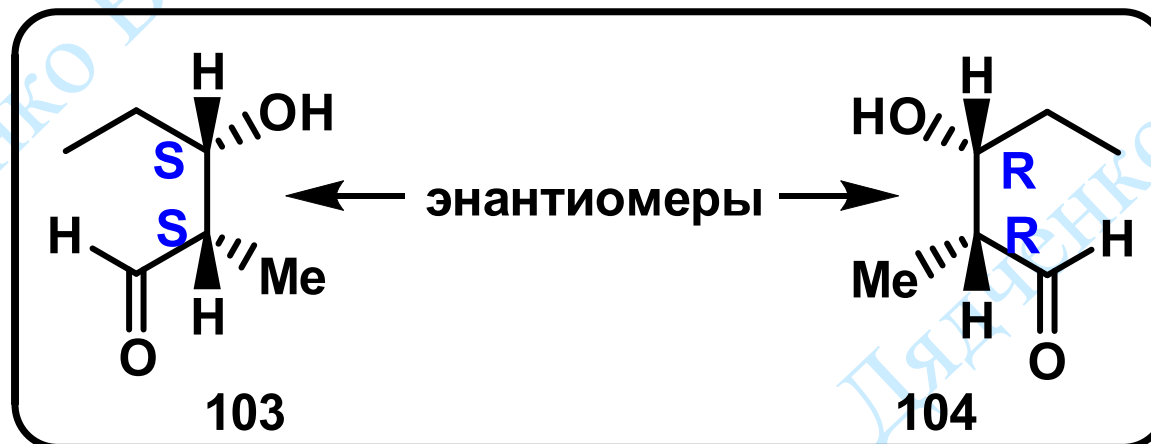


Диастереоселективность в альдольной конденсации

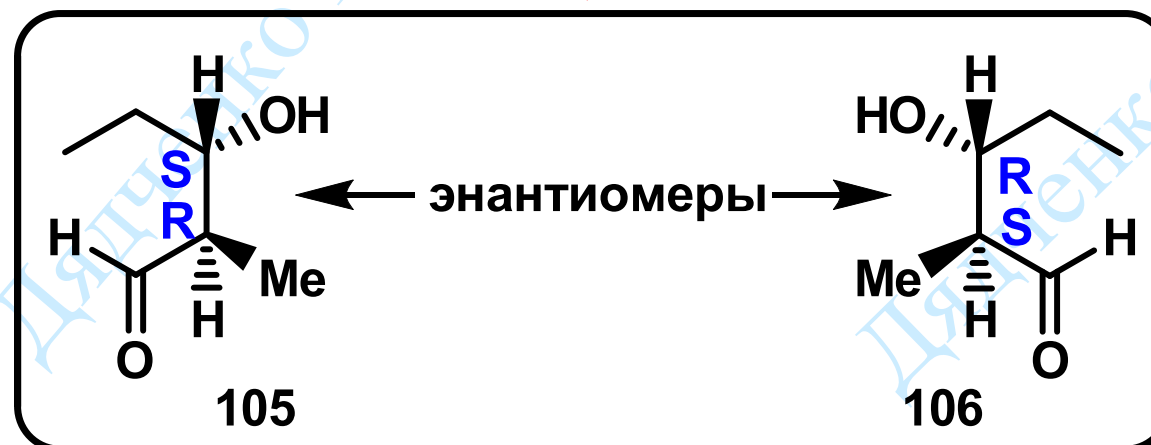
С. Н. Heathcock, С. Т. Buse *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1980, v. 45, p. 1066

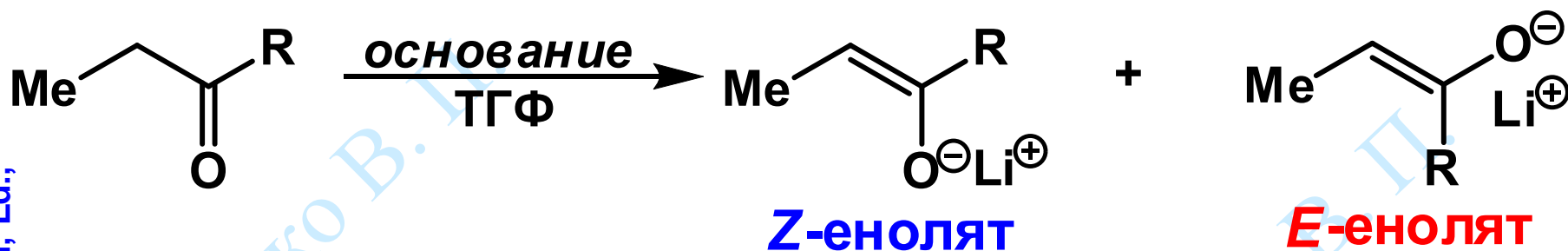


Стереοизомерные альдоли



диастереοмеры



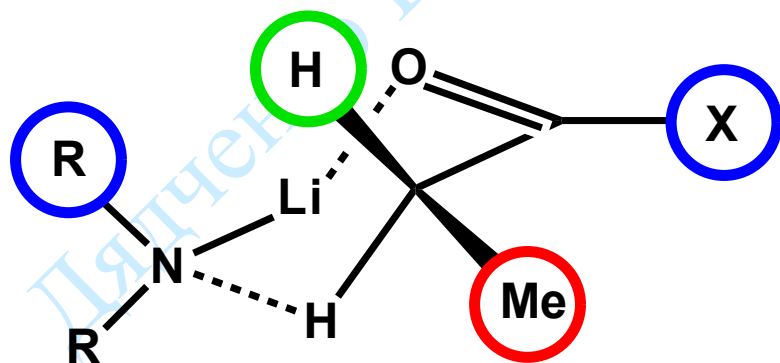


LDA - диизопропиламид дития
LTMP - 2,2,6,6-тетраметилпиперидид лития

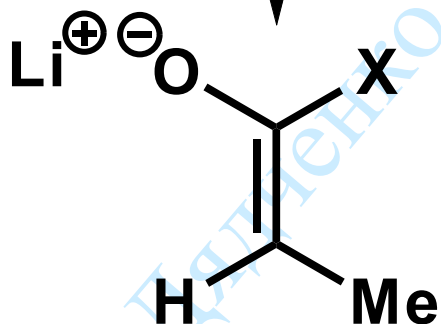
№	R	Основание	Z : E
1	Et	<i>LDA</i>	23 : 77
2	Et	<i>LTMP</i>	14 : 86
3	Et	<i>LTMP/HMPTA</i>	92 : 8
4	<i>i</i> -Pr	<i>LDA</i>	60 : 40
5	<i>i</i> -Pr	<i>LTMP</i>	32 : 68
6	<i>t</i> -Bu	<i>LDA</i>	98 : 2
7	Ph	<i>LDA</i>	98 : 2
8	Мезитил	<i>LDA</i>	5 : 95

Модель Айреленда

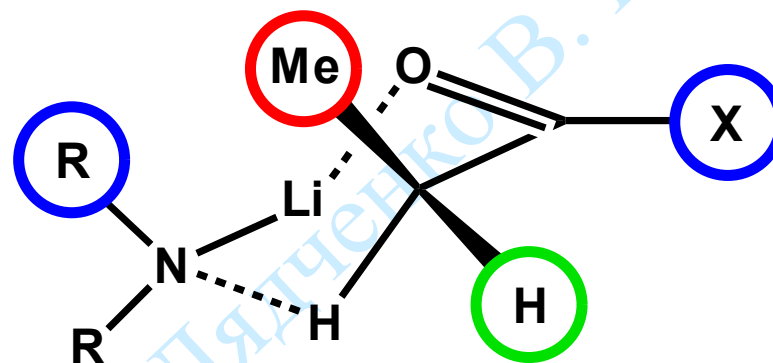
R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 2868



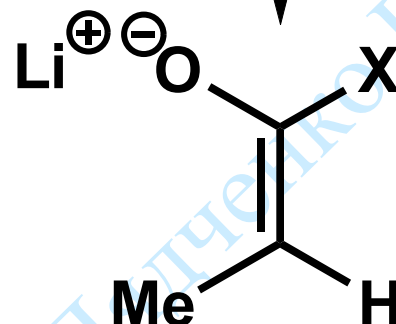
ПС-1



E-енолят

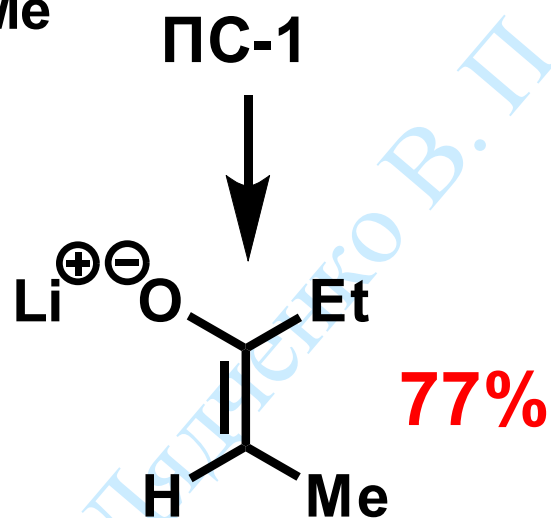
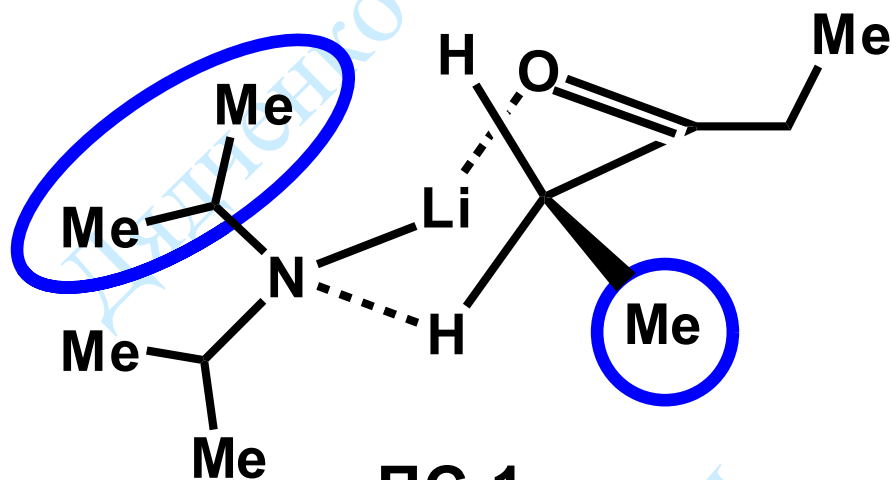


ПС-2

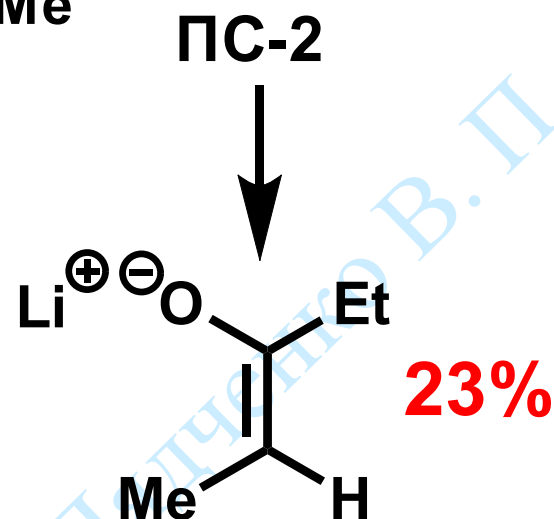
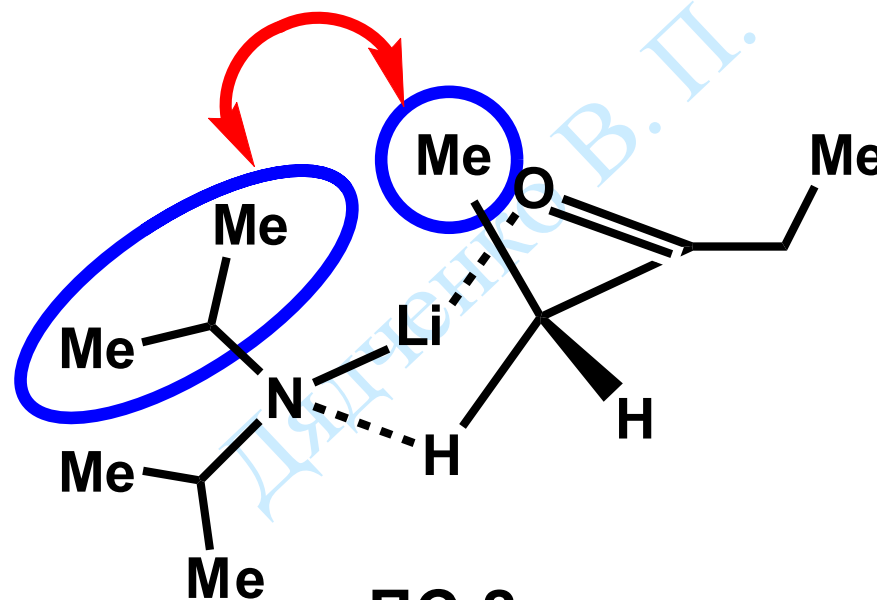


Z-енолят

Модель Айреленда: диэтилкетон

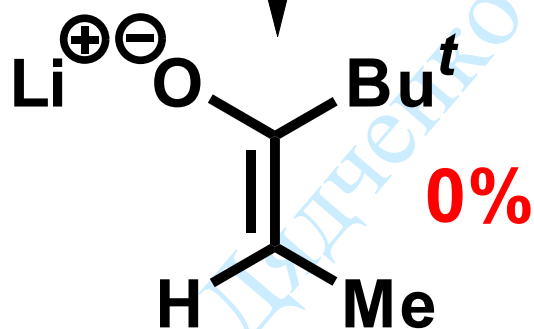
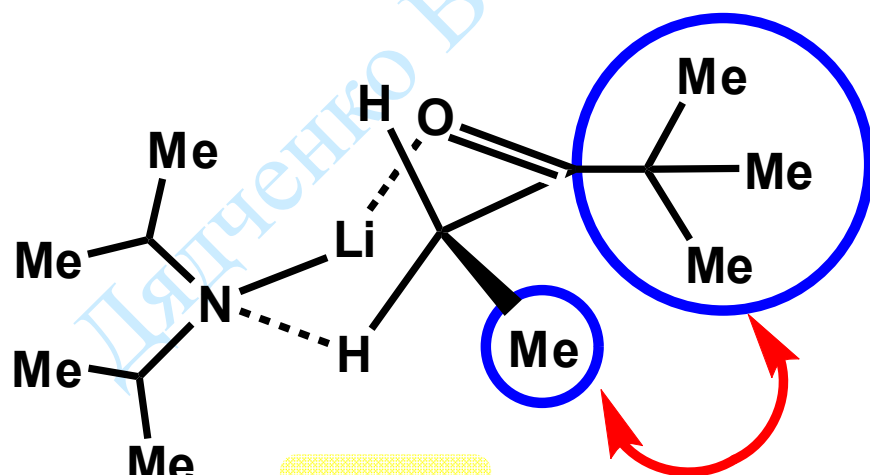


***E*-енолят**

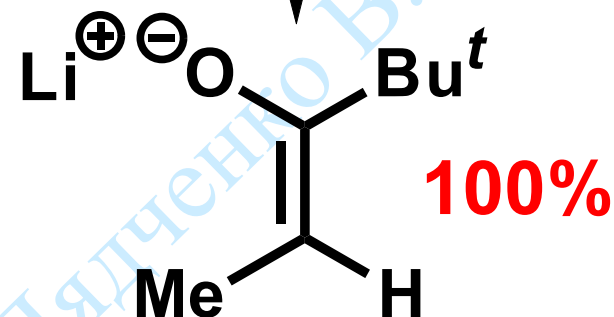
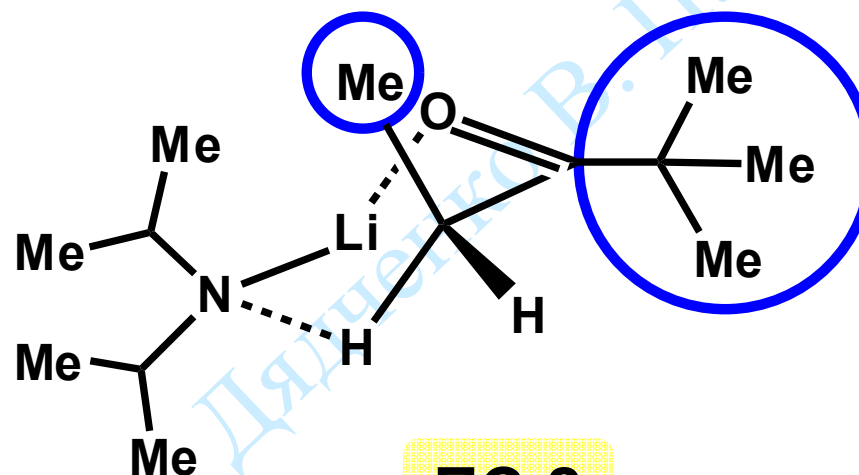


***Z*-енолят**

Модель Айреленда: этил-трет.-бутилкетон

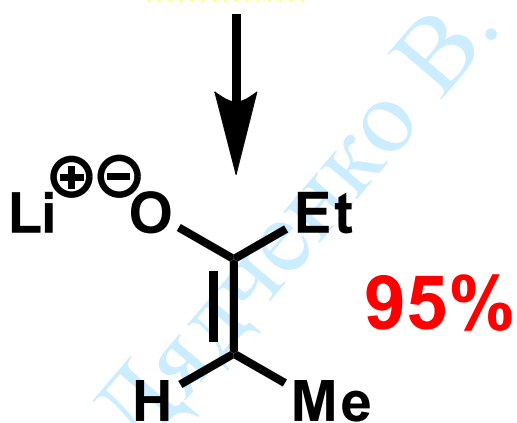
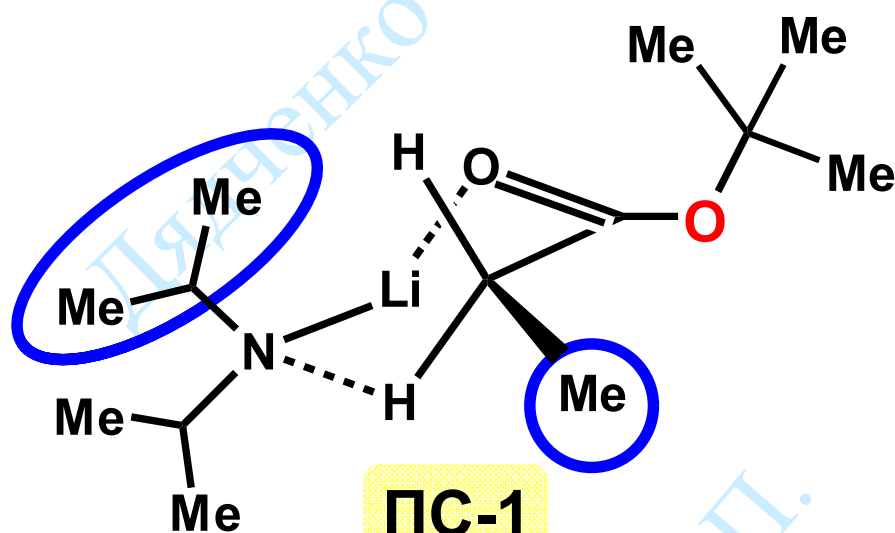


E-енолят

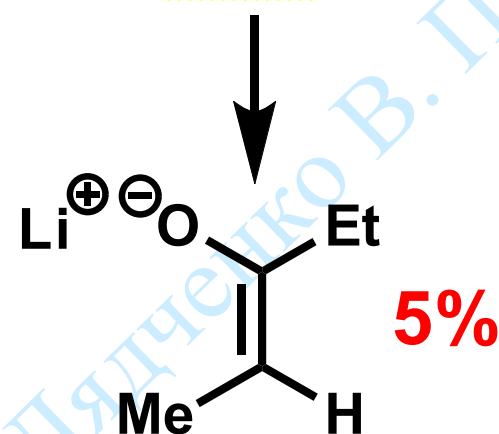
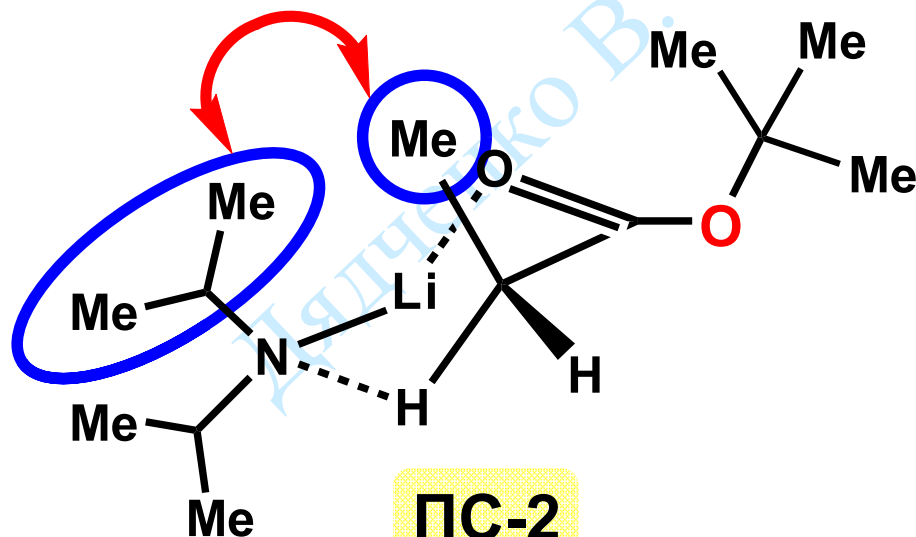


Z-енолят

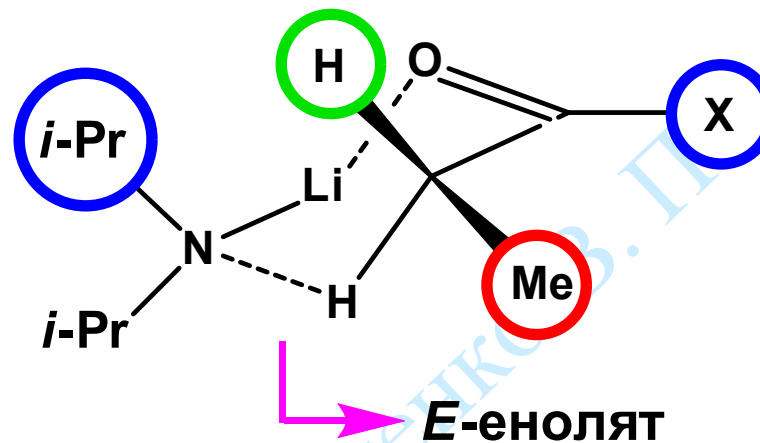
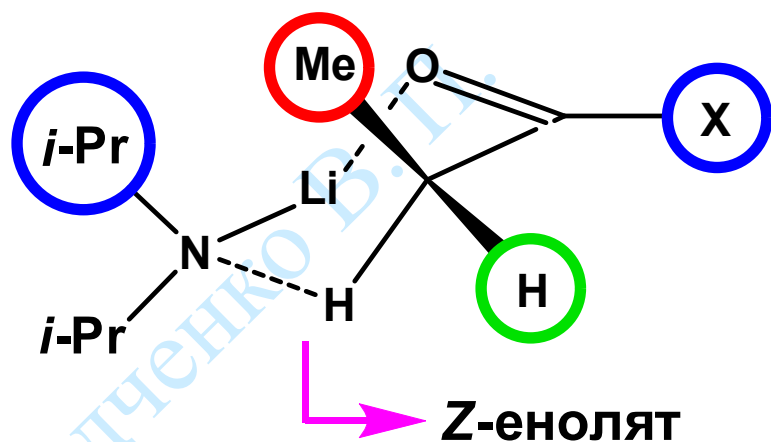
Модель Айреленда: *трет.*-бутиловый эфир пропионовой кислоты



E-енолят

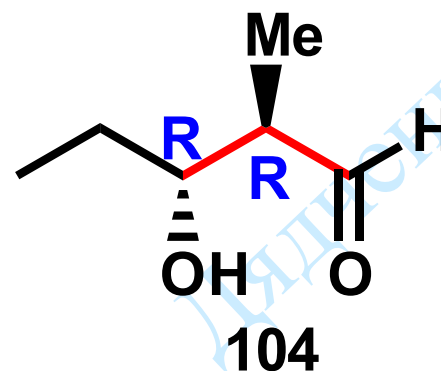
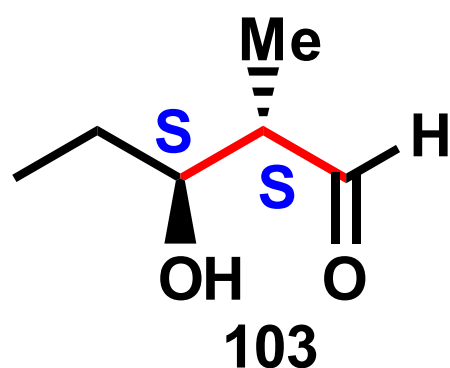


Z-енолят

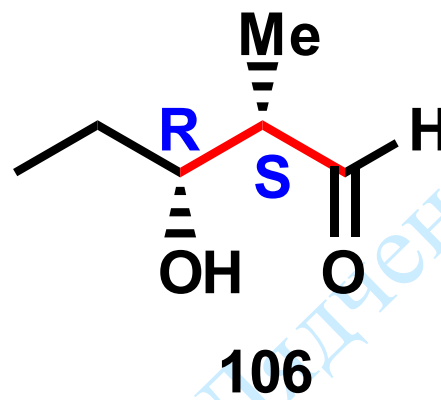
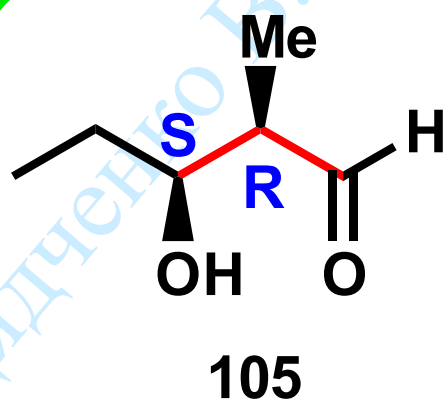


<i>№</i>	X	Содержание Z-енолята, %	Содержание E-енолята, %
1	MeO	5	95
2	<i>t</i> -BuO	5	95
3	<i>t</i> -Bu	100	0
4	Et	23	77
5	<i>i</i> -Pr	60	40
6	Ph	100	0
7	Et ₂ N	100	0

Син- и анти-изомеры альдолей

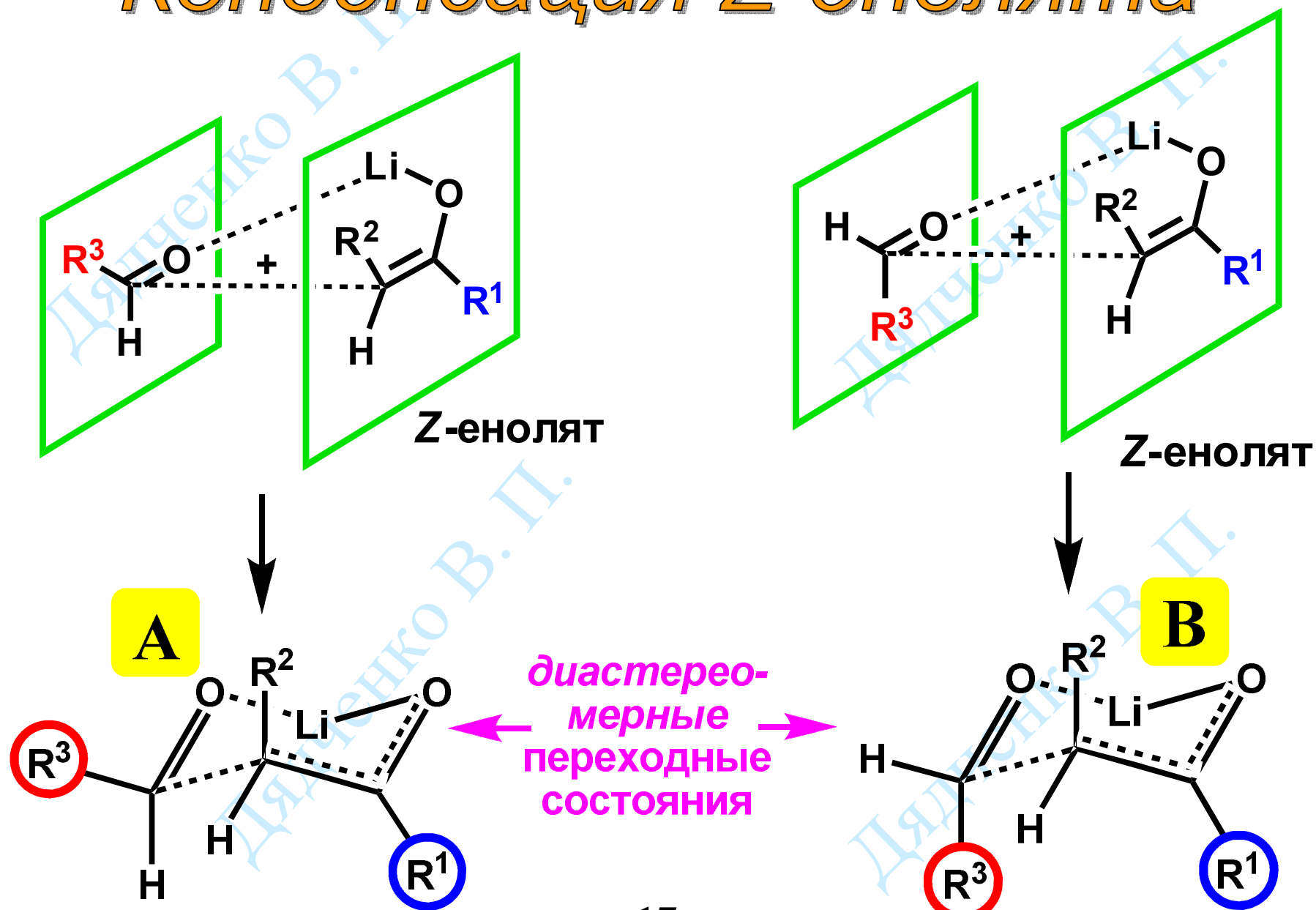


анти-изомеры

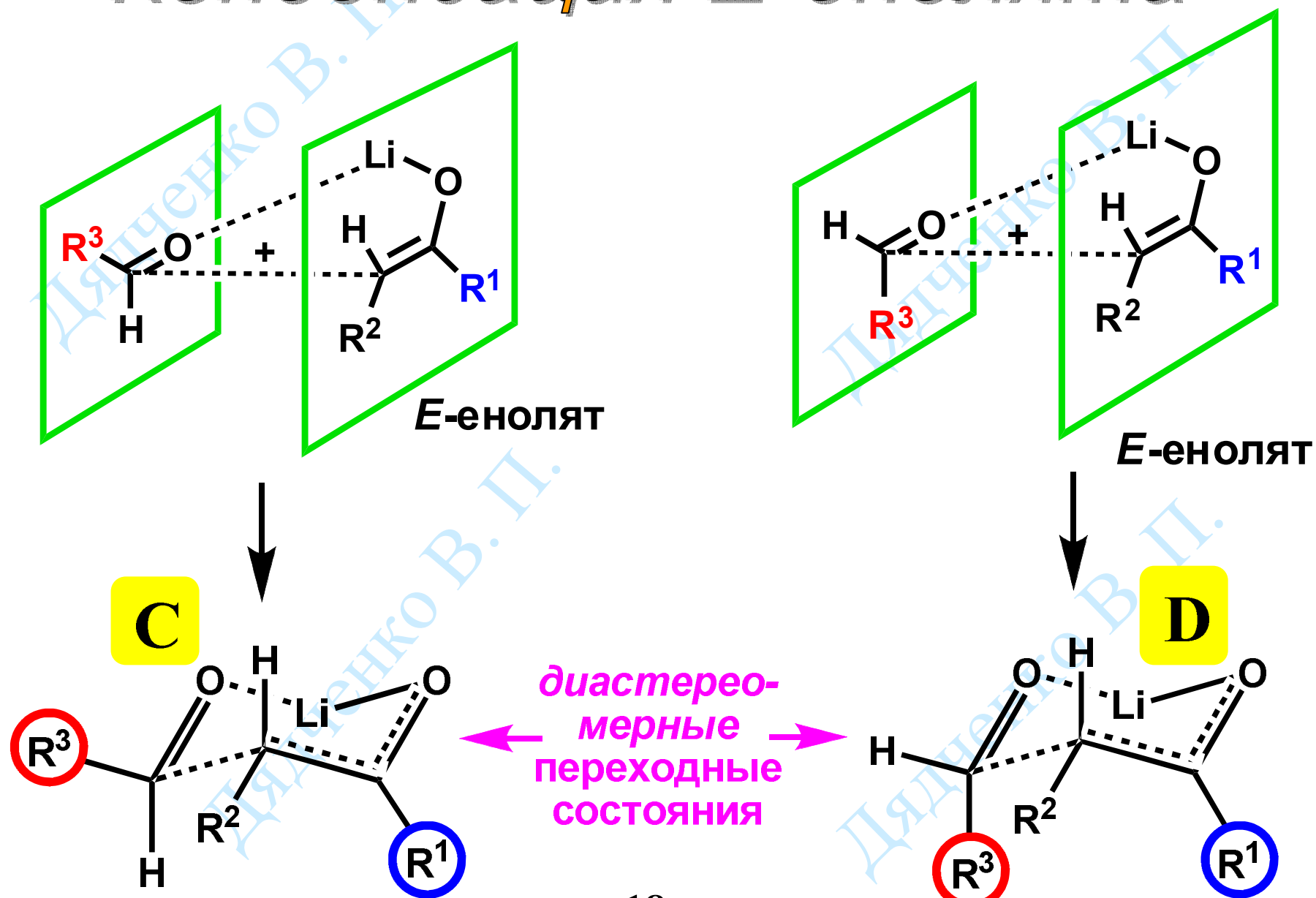


син-изомеры

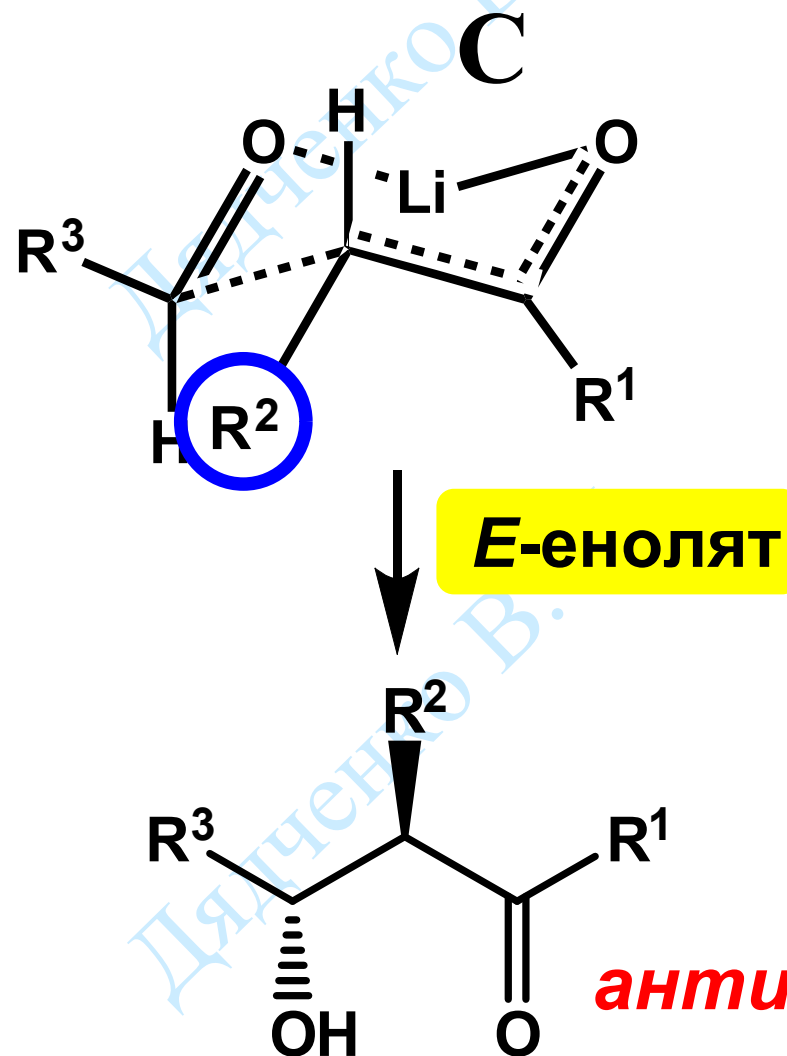
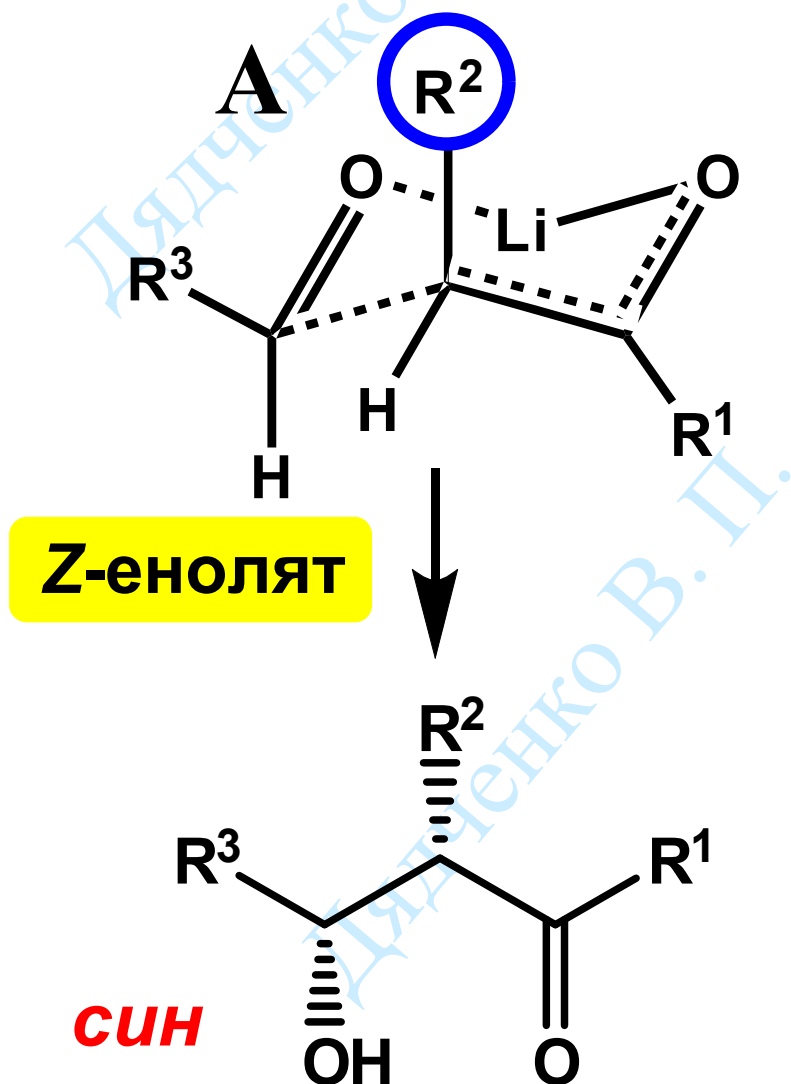
Конденсация Z-енолята

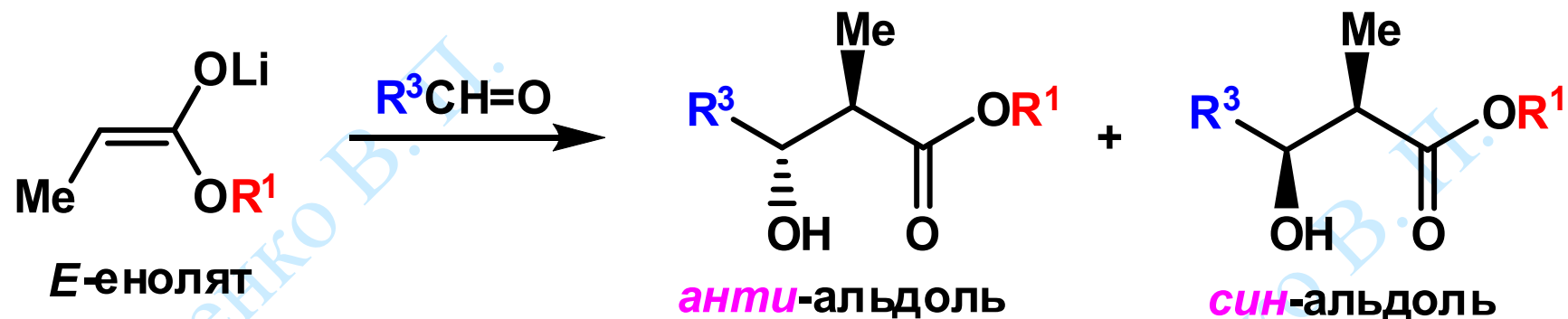


Конденсация *E*-енолята



Предпочтительные переходные состояния





R^1	R^3	Выход <i>анти</i> -альдоля, %	Выход <i>син</i> -альдоля, %
Me	Me	57	43
Me	Ph	55	45
Me	<i>i</i> -Pr	55	45
MeOCH ₂	Me	67	33
MeOCH ₂	<i>i</i> -Pr	90	10
2,6-Диметилфенил	Ph	88	12
2,6-Диметилфенил	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	86	14
2,6-Диметилфенил	<i>i</i> -Pr	98	2
2,6-Диметилфенил	<i>t</i> -Bu	98	2

Мощные реакции

Реакция Виттига

Альдольная конденсация

Реакция Михаэля

Реакция Михаэля