

Стратегия органического синтеза

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

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

Лекция 10



Dietmar Seyferth
born 1929

Температуры плавления растворителей

Ацетон **-94,6°C**

Метанол **-97,5°C**

Тетрагидрофуран **-108,4°C**

Этанол **-114,5°C**

Диэтиловый эфир **-116,3°C**

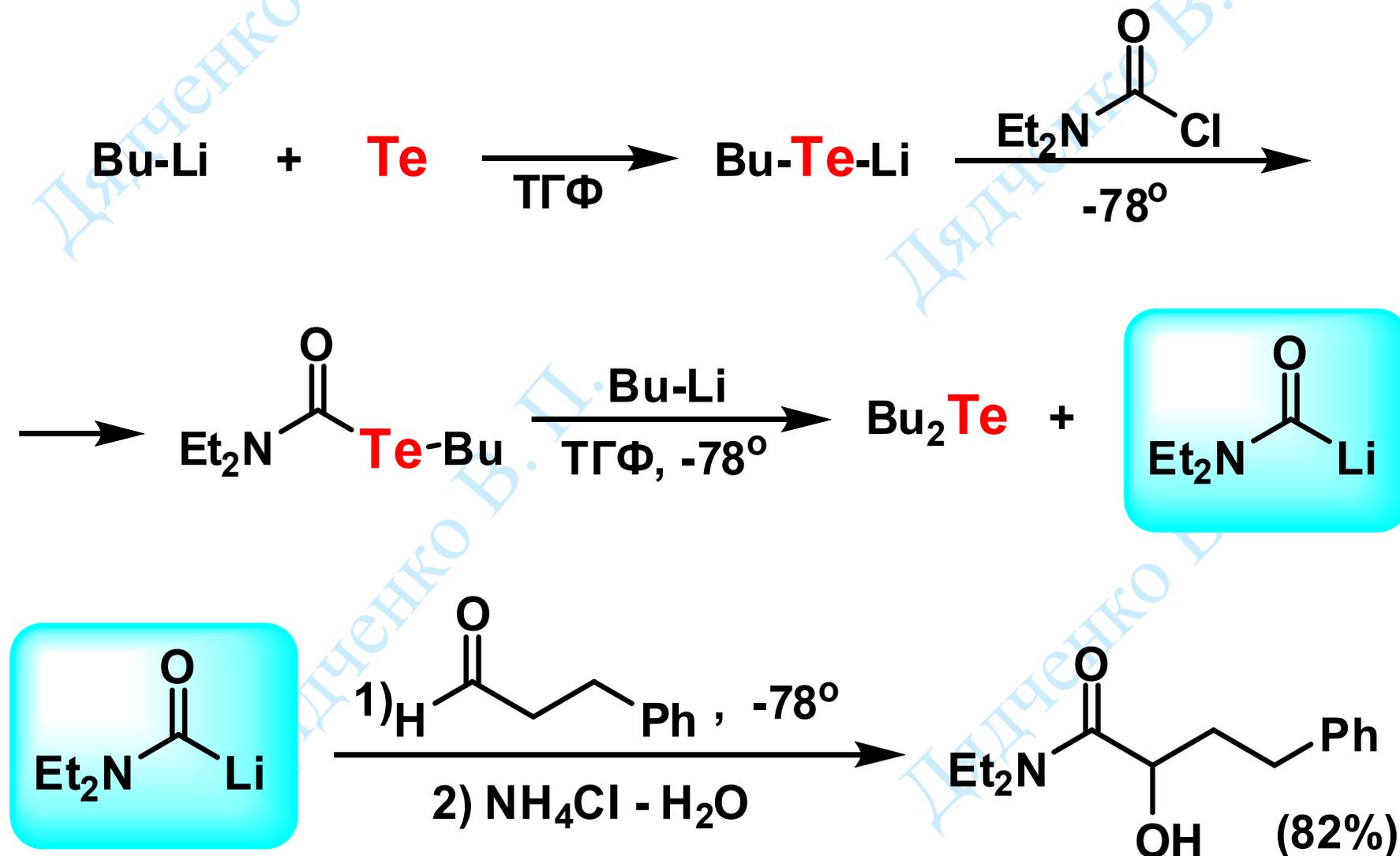
Пентан **-129,7°C**

Диметиловый эфир **-138,5°C**

Карбамоильное производное лития

N. Kambe, T. Inoue, N. Sonoda, *Org. Synth. Coll. Vol. 9*, 1998, p. 234;

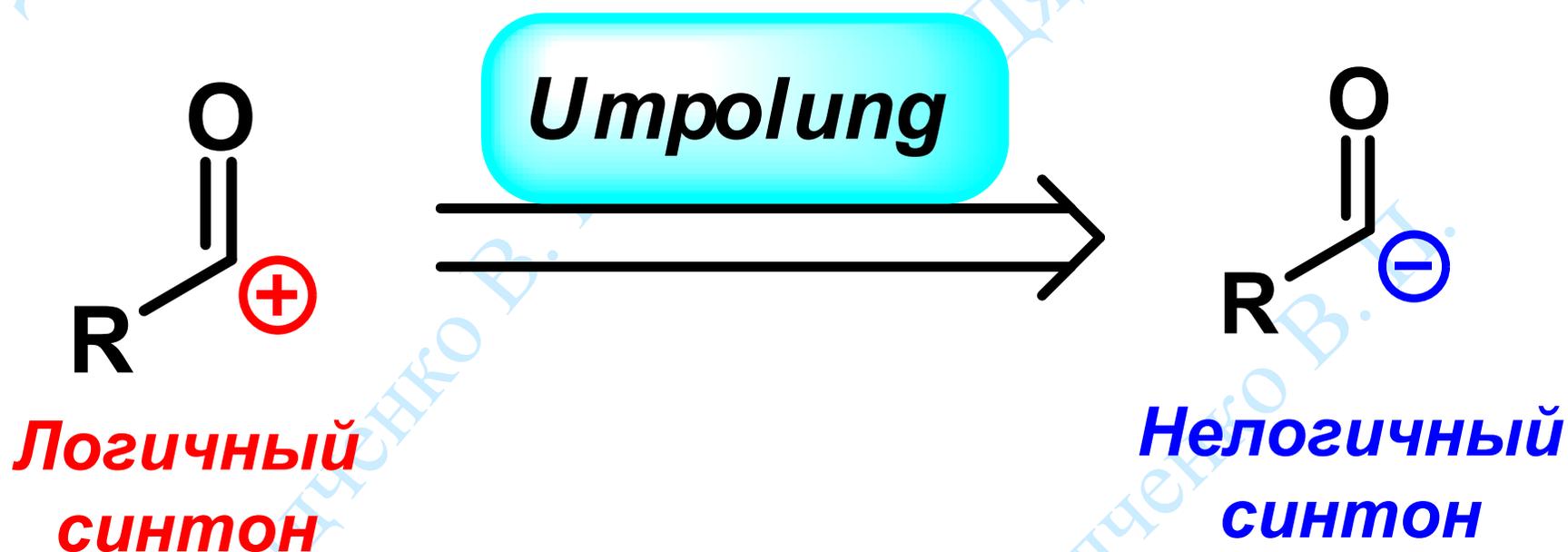
T. Hiroy, T. Mogami, N. Kambe, S. Fujiwara, N. Sonoda, *Synth. Commun.*, 1990, v. 20, p. 703.



Изменение полярности синтона

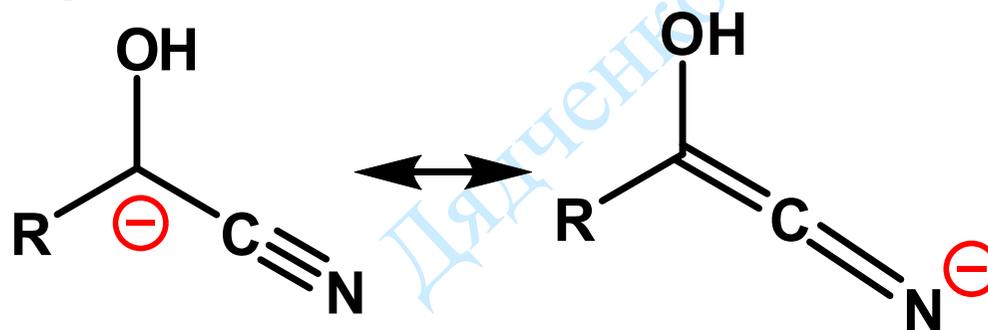
D. Seebach, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 1979, v. 18, p. 239-258;

T. A. Hase (Ed.), *Umpeled Synthons*, Wiley, New York, 1987.

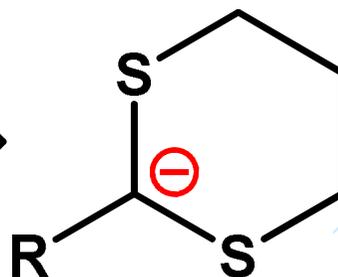
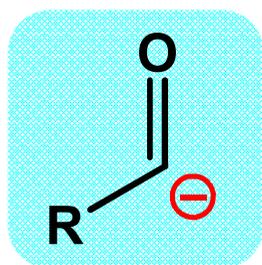


Два пути реализации *Umpolung*

стабилизация за счет
резонансной делокализации



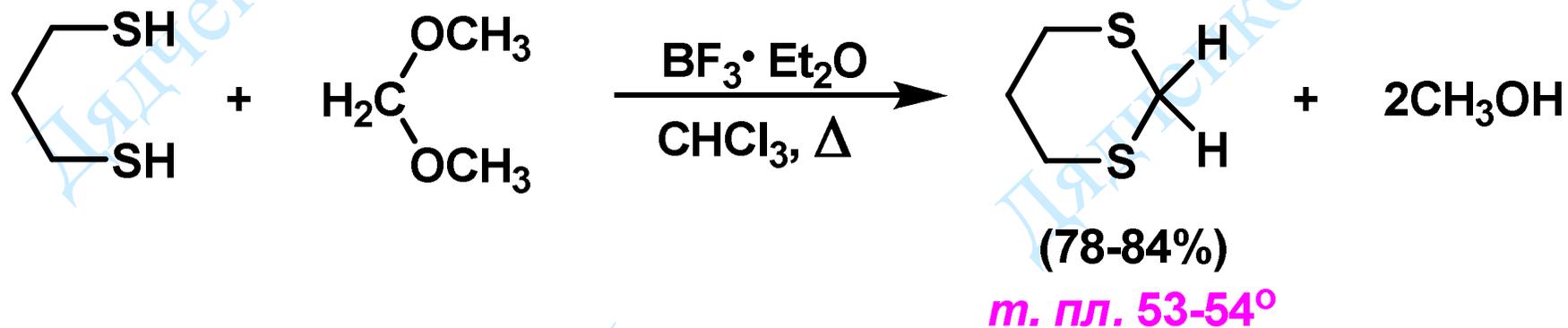
виртуальные реакции



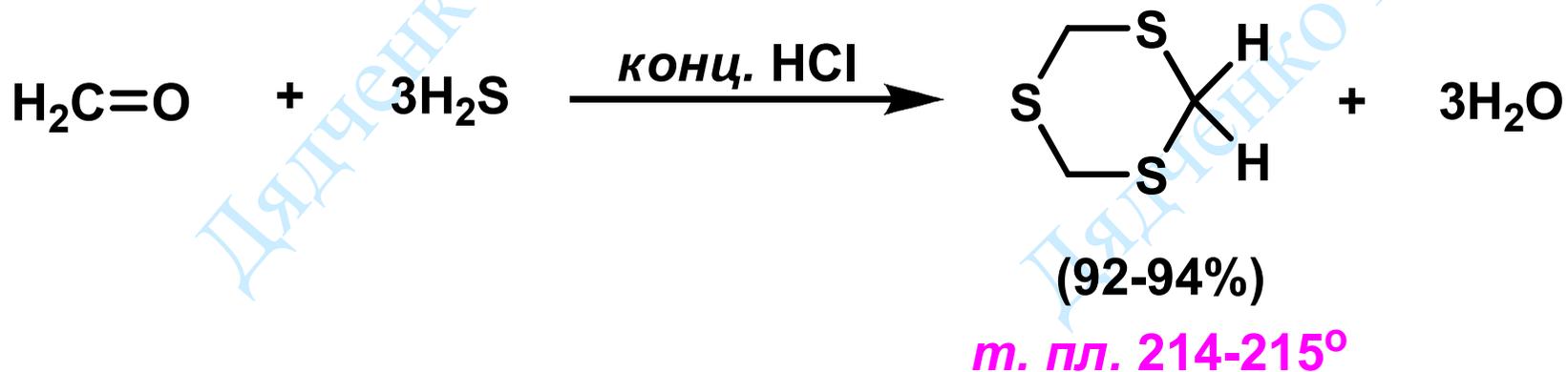
стабилизация за счет
гиперконъюгации
с σ^* -орбиталью
связи C-S

Синтез 1,3-дитиана и 1,3,5-тритиана

E. J. Corey, D. Seebach, *Org. Synth. Coll. Vol. 6*, 1988, p. 556

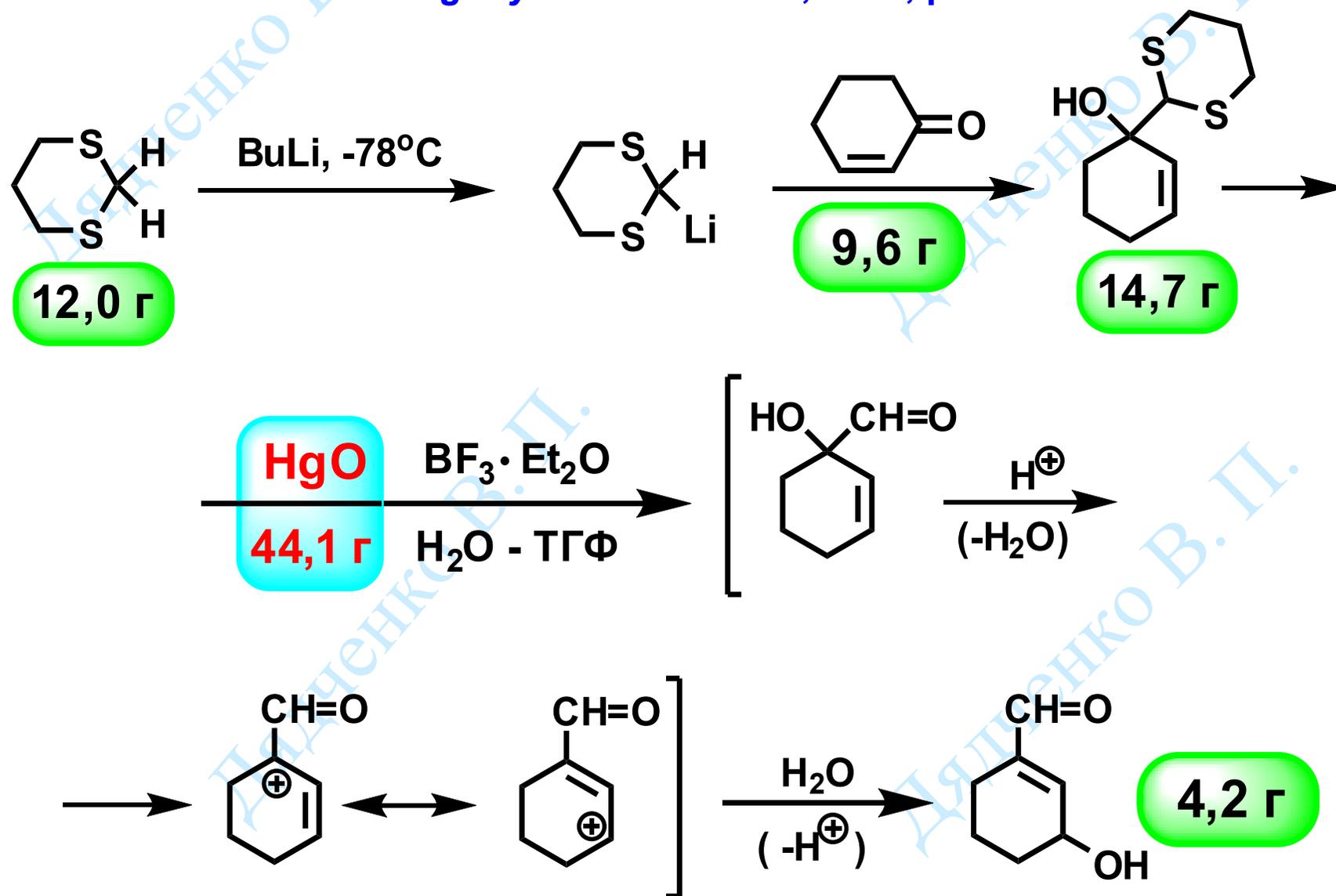


Р. Бюст, Е. Констэбль,
Синтезы органических препаратов, сб.2, 1949. с. 479



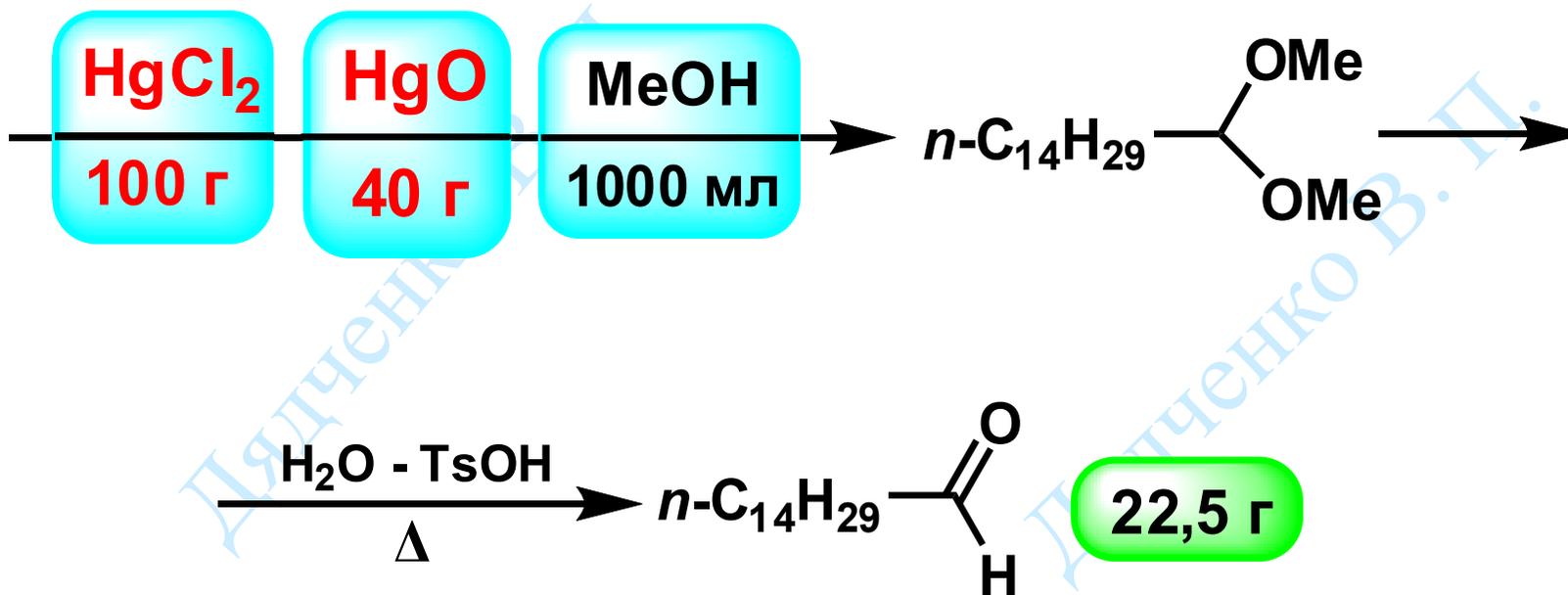
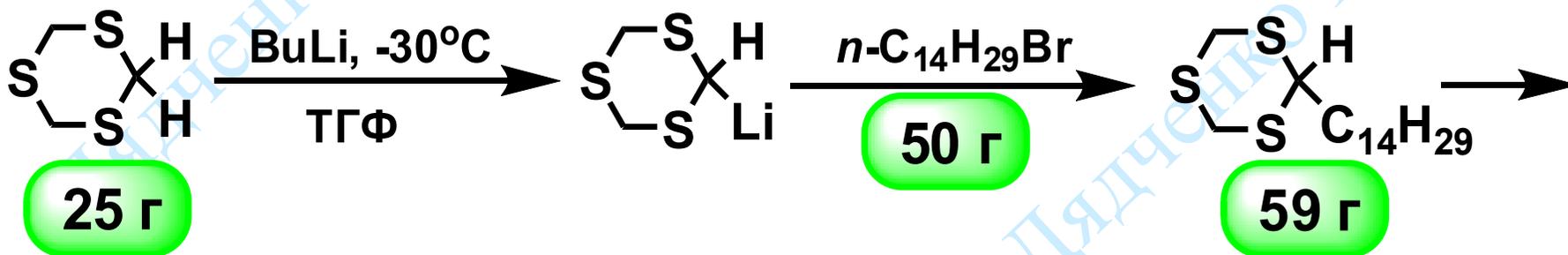
Литиевая соль 1,3-дитиана в синтезе альдегида

H. L. Rigby, M. Neveu, D. Pauley, B. C. Ranu, T. Hudlicky,
Org. Synth. Coll. Vol. 8, 1993, p. 309



Литиевая соль 1,3,5-трисульфана в синтезе альдегида

D. Seebach, A. K. Beck, *Org. Synth. Coll. Vol.6*, 1988, p. 869

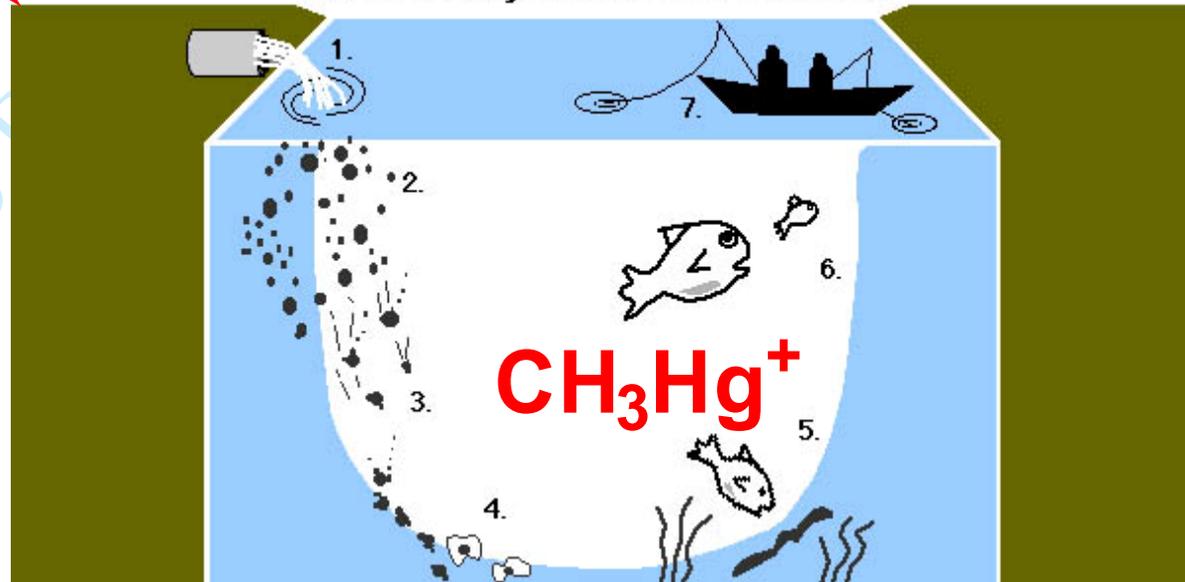


Болезнь Минаматы

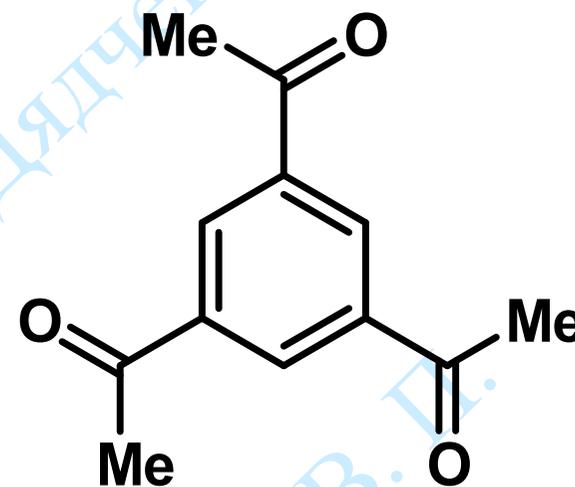
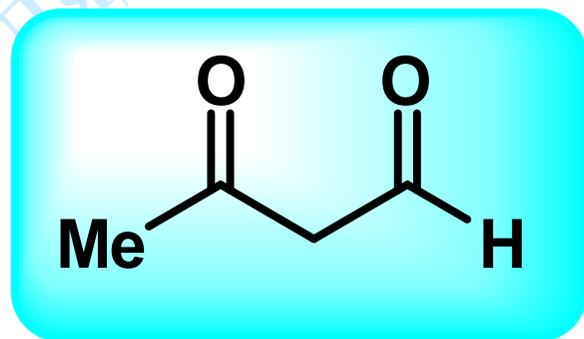
1956 год



How Mercury Enters the Food Chain

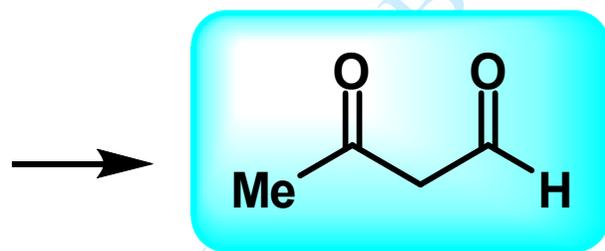
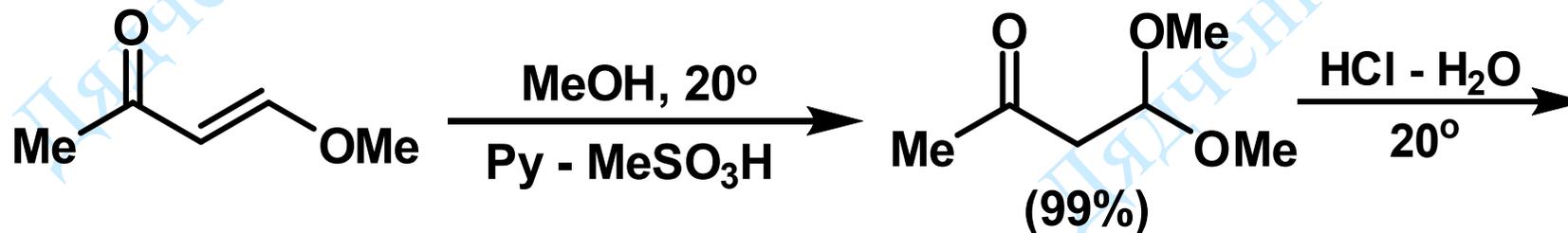


Ацетоуксусный альдегид

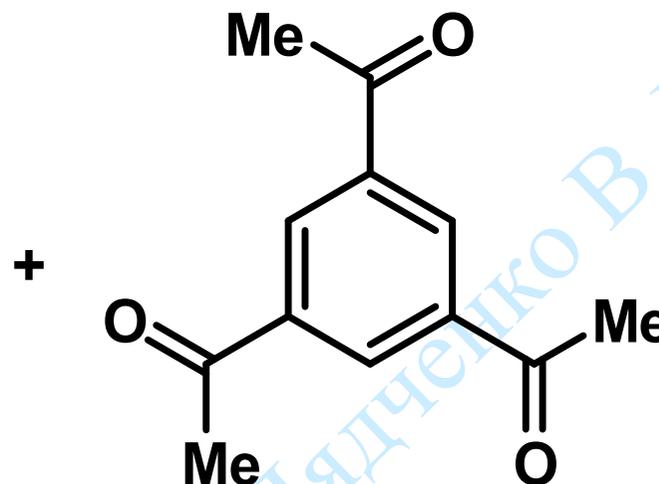


Синтез ацетоуксусного альдегида

D. B. Ramachari, R. Mondal, *Tetrahedron Lett.*, 2006, v. 47, p. 7689;
A. M. Martinez, G. E. Cushmac, J. Roček, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 6502

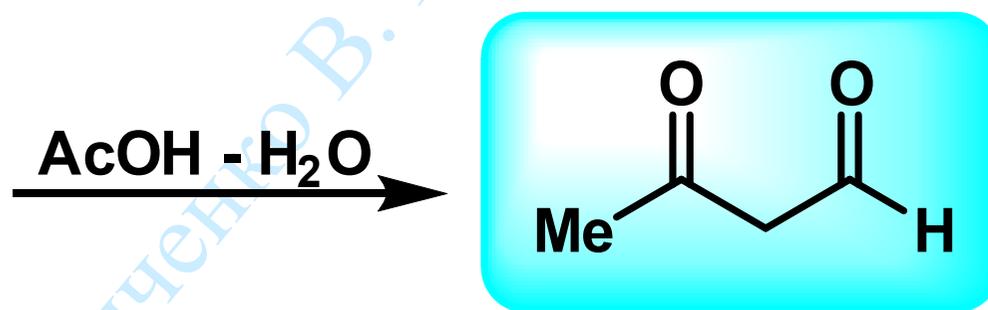
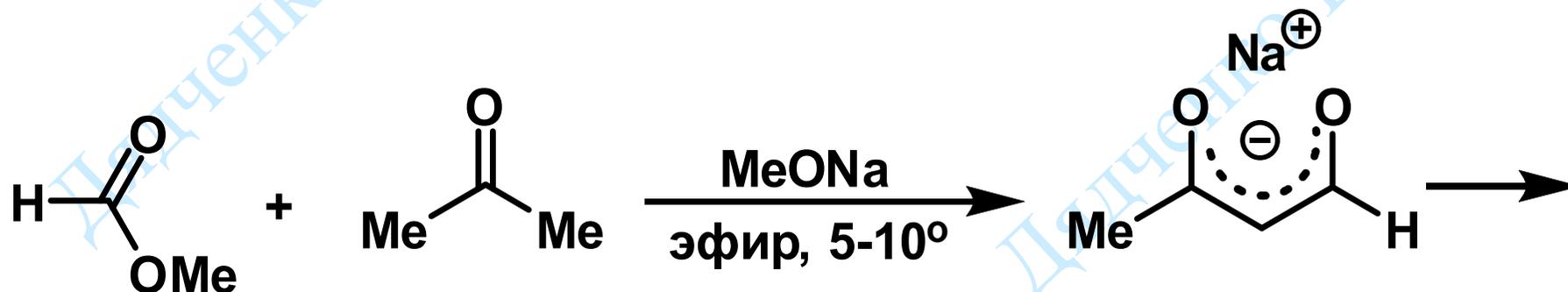


**В индивидуальном
состоянии
не выделен**



Синтез ацетоуксусного альдегида

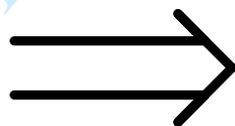
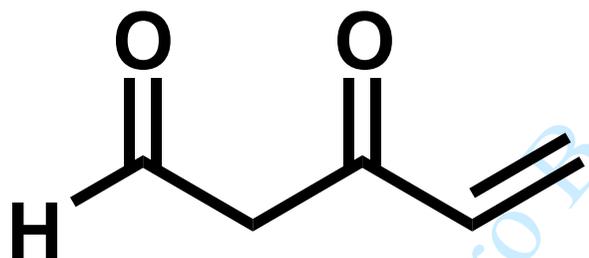
F. S. Güngör, O. Anaç, Ö. Seser, *Helv. Chim. Acta*, 2011, v.94, p. 1115



В индивидуальном состоянии не выделен.

Акрилоилацетальдегид и его синтетический эквивалент

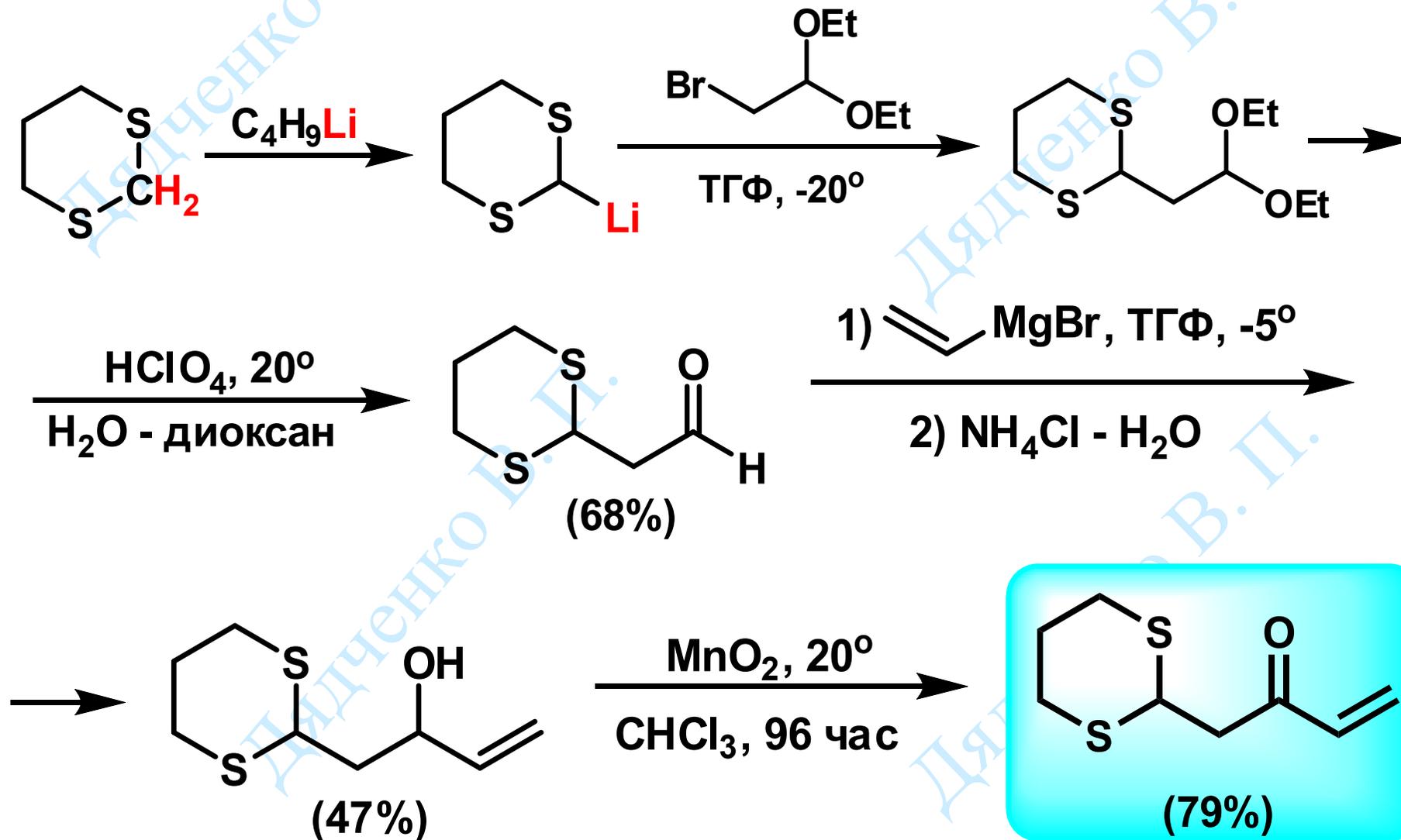
Акрилоил-
ацетальдегид



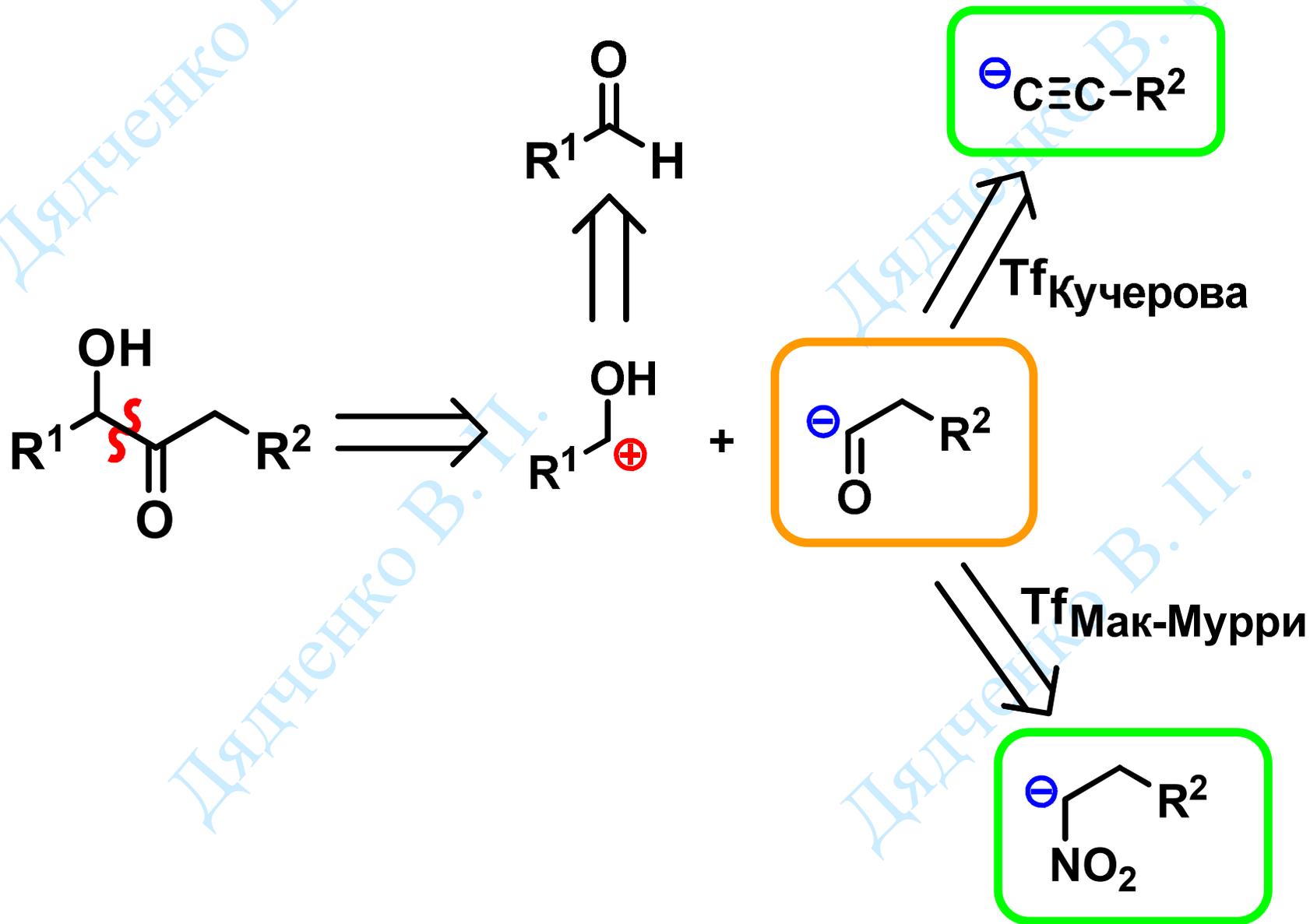
**Этот альдегид
неизвестен**

Синтез эквивалента акрилоилацетальдегида

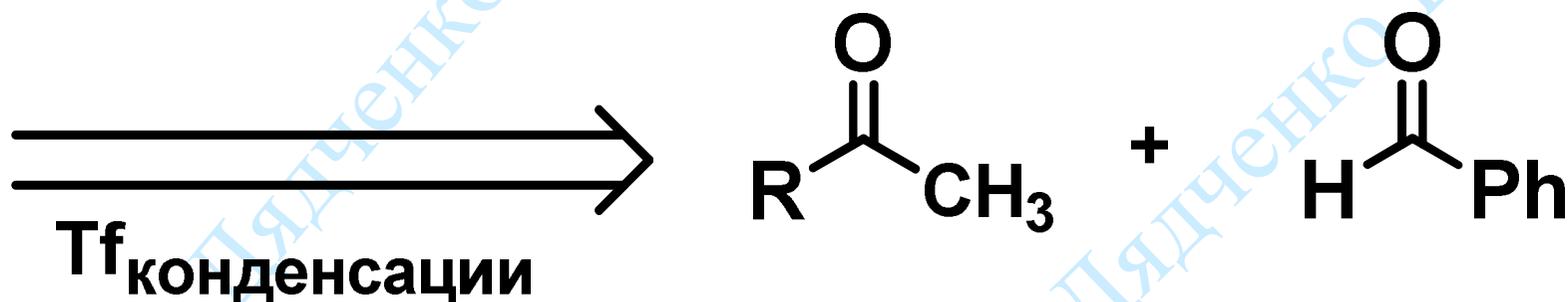
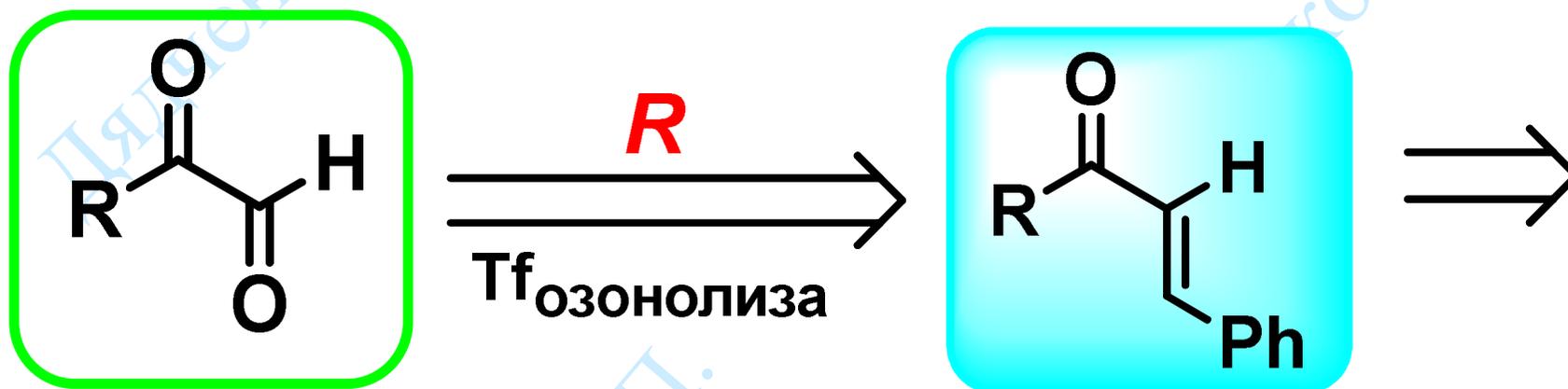
B. M. Trost, R. A. Kunz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 7152



Два пути анализа нелогичного синтона



Анализ 1,2-ретрона на основе сочленения



Три случая однозначного протекания конденсации

1. Самоконденсация.

**2. Один из компонентов
перекрестной конденсации
не енолизуется.**

**3. Внутримолекулярная
конденсация.**

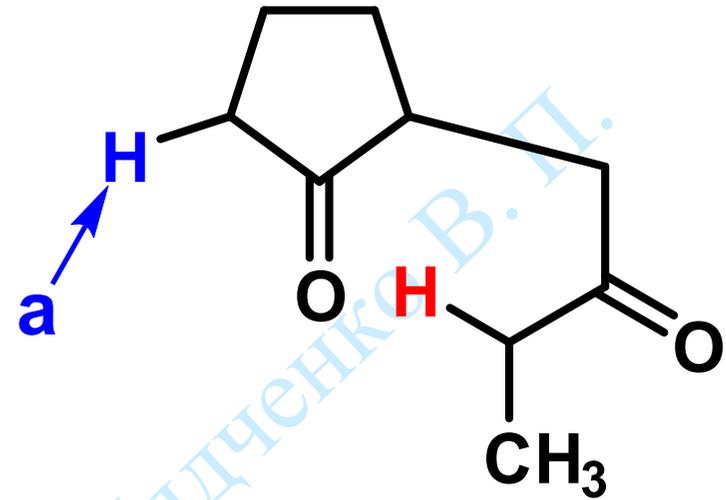
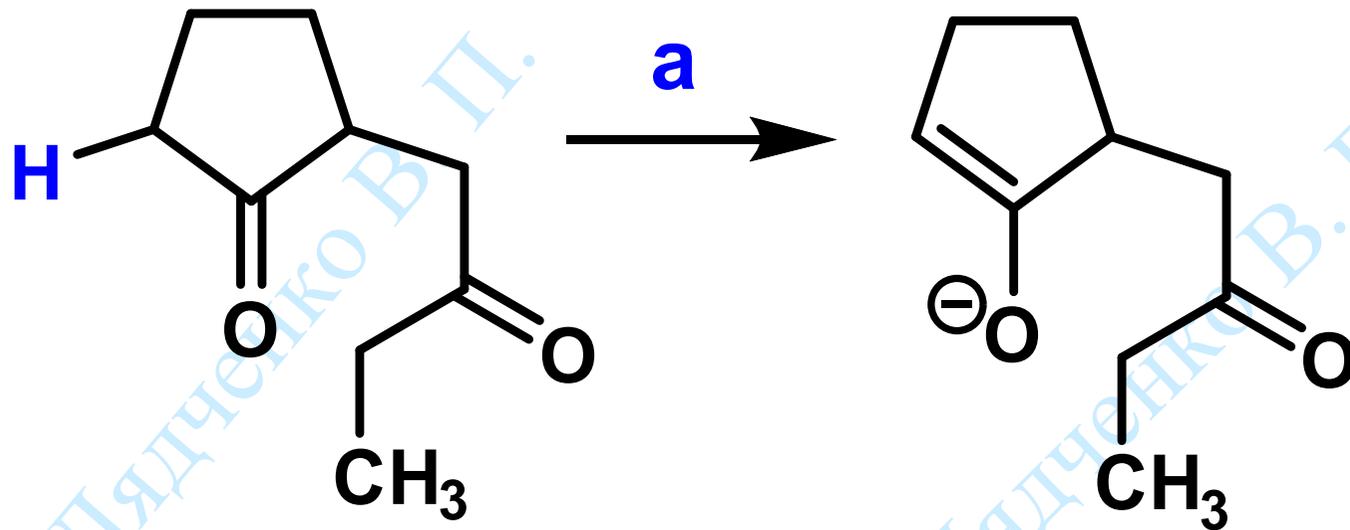
Внутримолекулярная конденсация

**Альдольная и сложноэфирная
конденсация**

**легко происходят внутримолекулярно,
если при этом:**

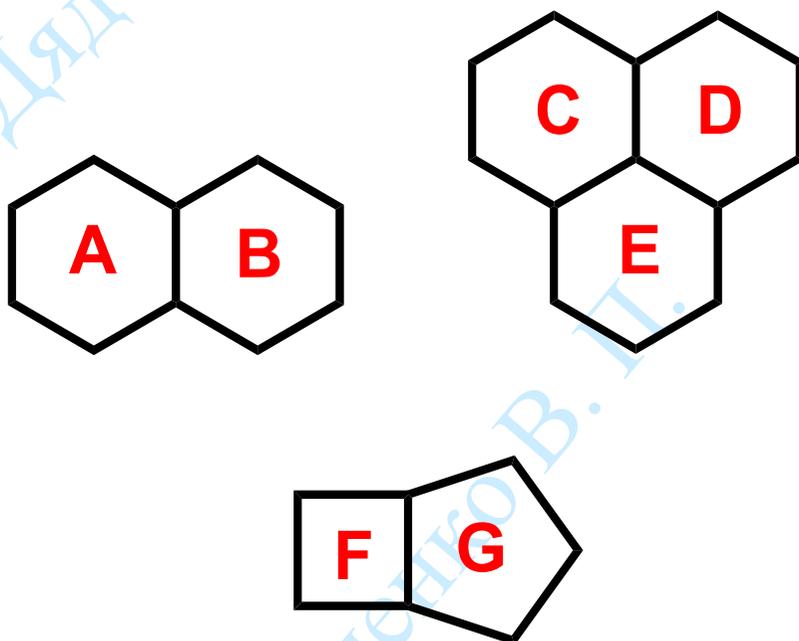
- 1) образуется 5-, 6- или 7-членный цикл;**
- 2) не возникают мостиковые структуры.**

Енолізація дикетона



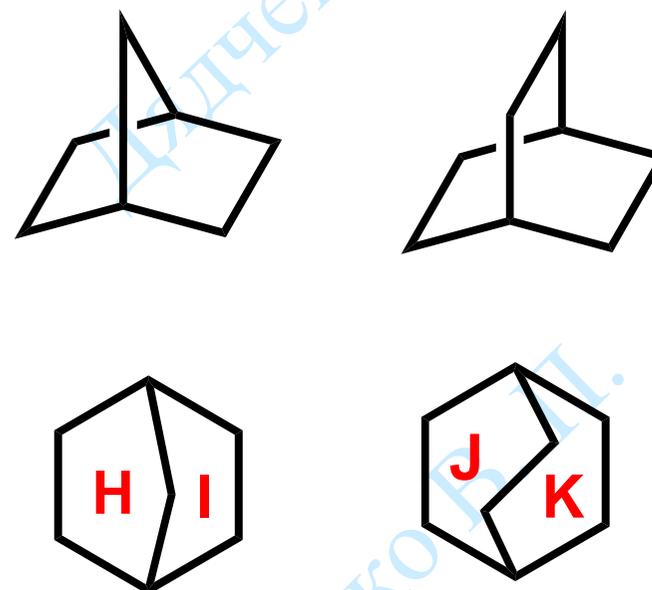
Полициклические системы

Конденсированные



Два соседних цикла имеют только одну общую сторону.

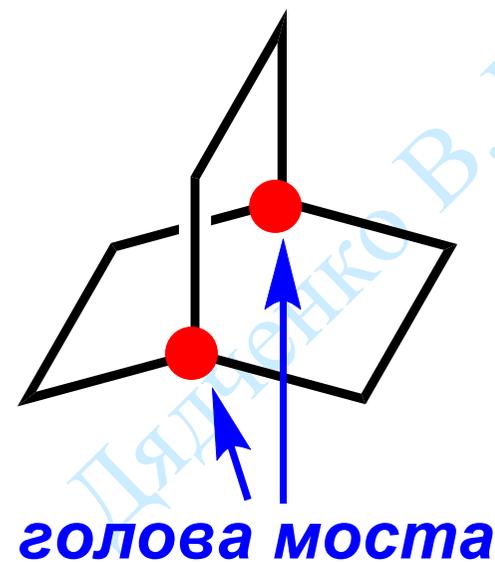
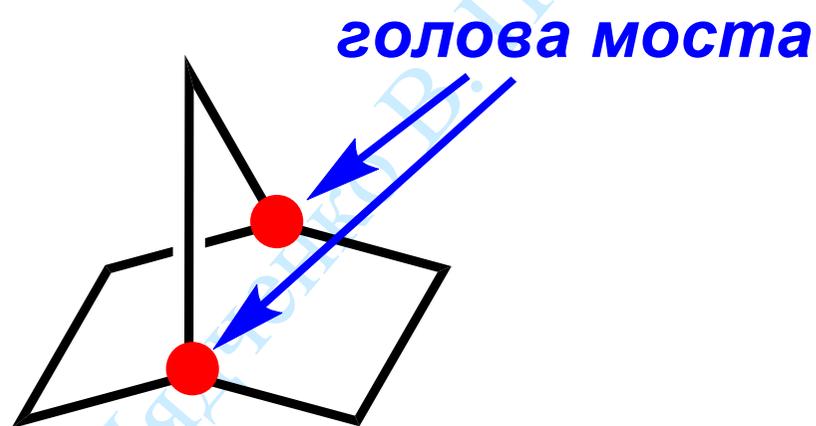
Мостиковые



Два соседних цикла имеют 2 и более общих стороны.

Запрет Бредта

**Двойная связь C=C
не может существовать
в голове моста
мостиковой бициклической системы**



Енолізація дикетона

