

# 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**

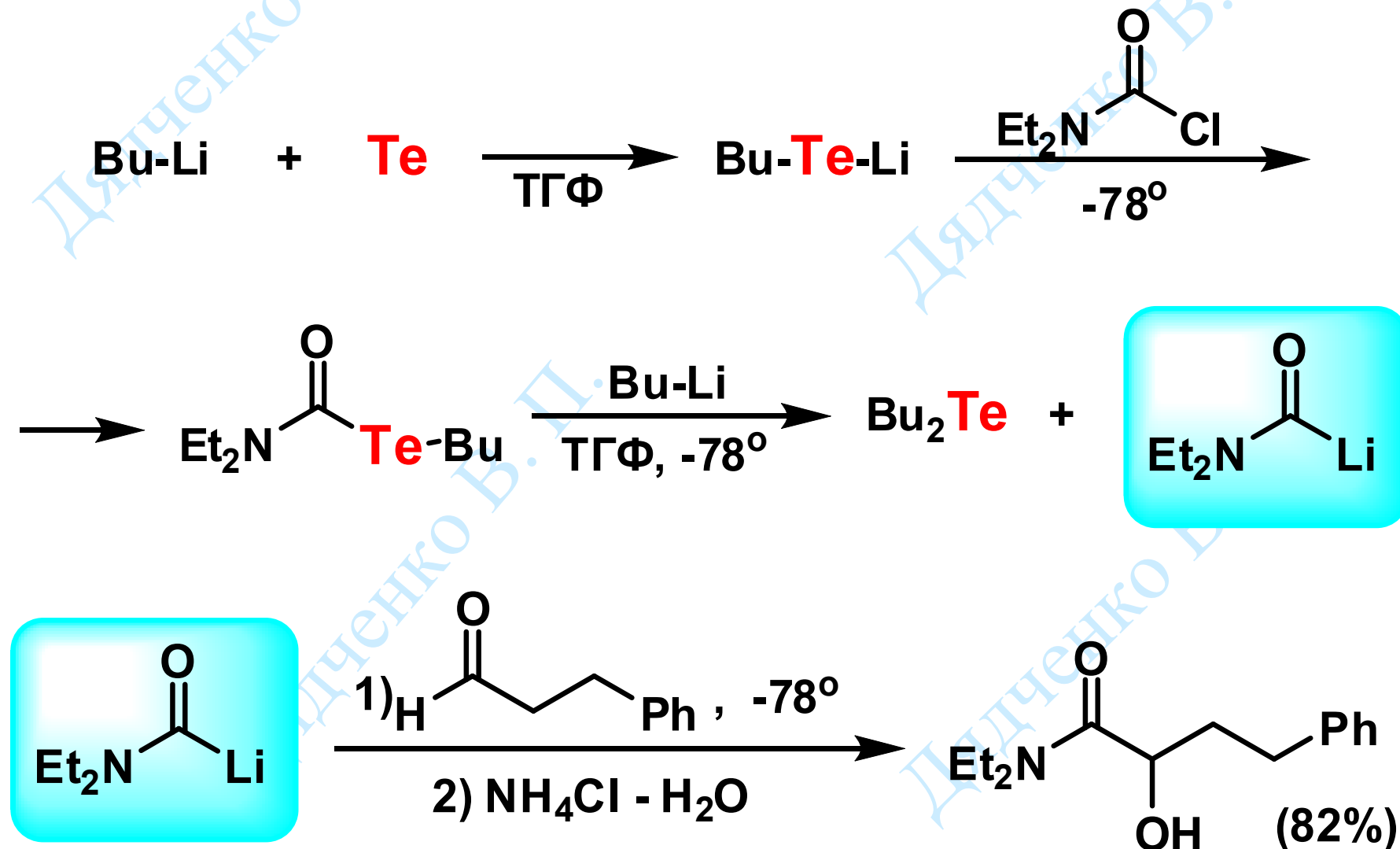
**Пентан** **-129,7°C**

**Диметиловый эфир** **-138,5°C**

# Карбамоильное производное лития

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

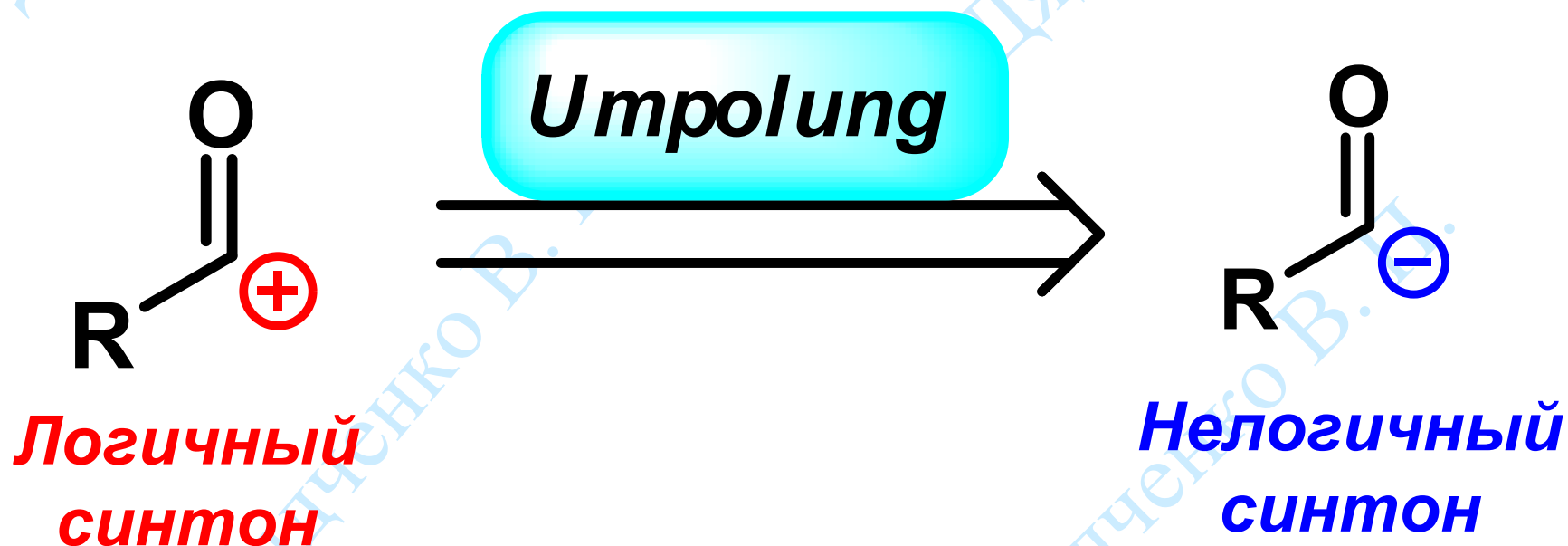
T. Hiroy, T. Mogami, N. Kambe, S. Fujiwara, N. Sonoda, *Synth. Commun.*, 1990, v. 20, p. 703.



# Изменение полярности синтона

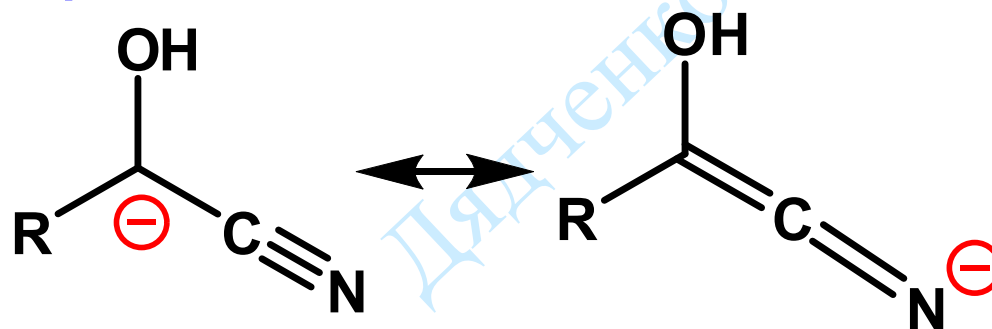
D. Seebach, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 1979, v. 18, p. 239-258;

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

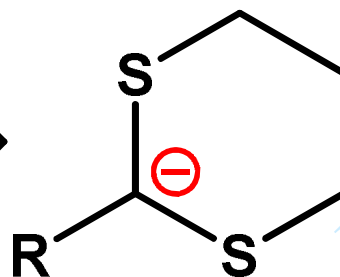
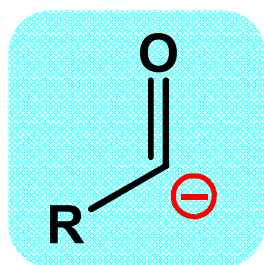


# Два пути реализации *Umpolung*

стабилизация за счет  
резонансной делокализации



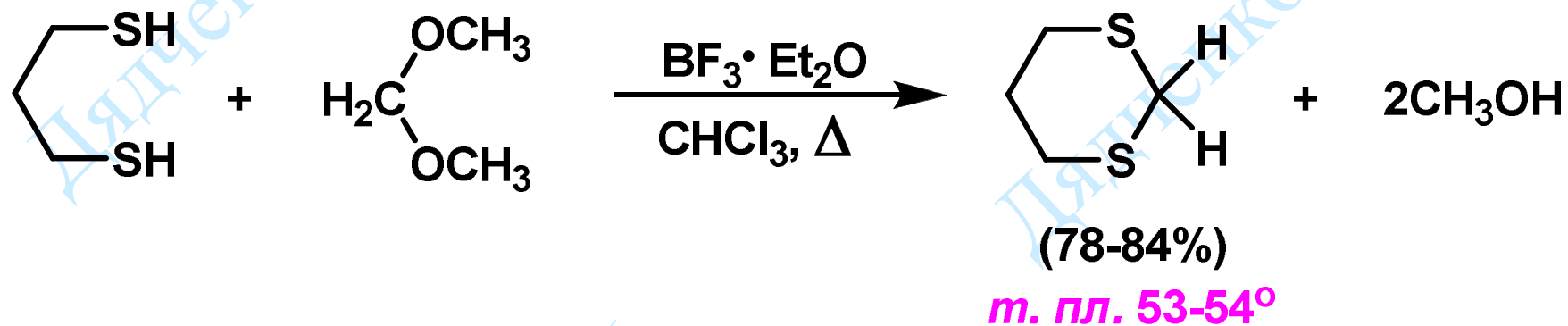
виртуальные реакции



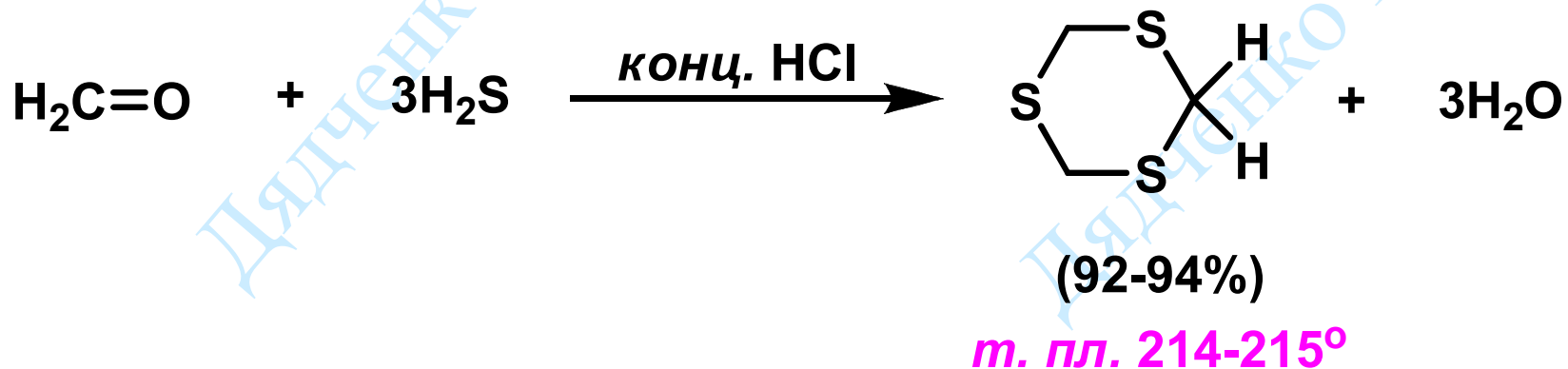
стабилизация за счет  
гиперконъюгации  
с  $\sigma^*$ -орбиталью  
связи C-S

# Синтез 1,3-дитиана и 1,3,5-тритиана

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



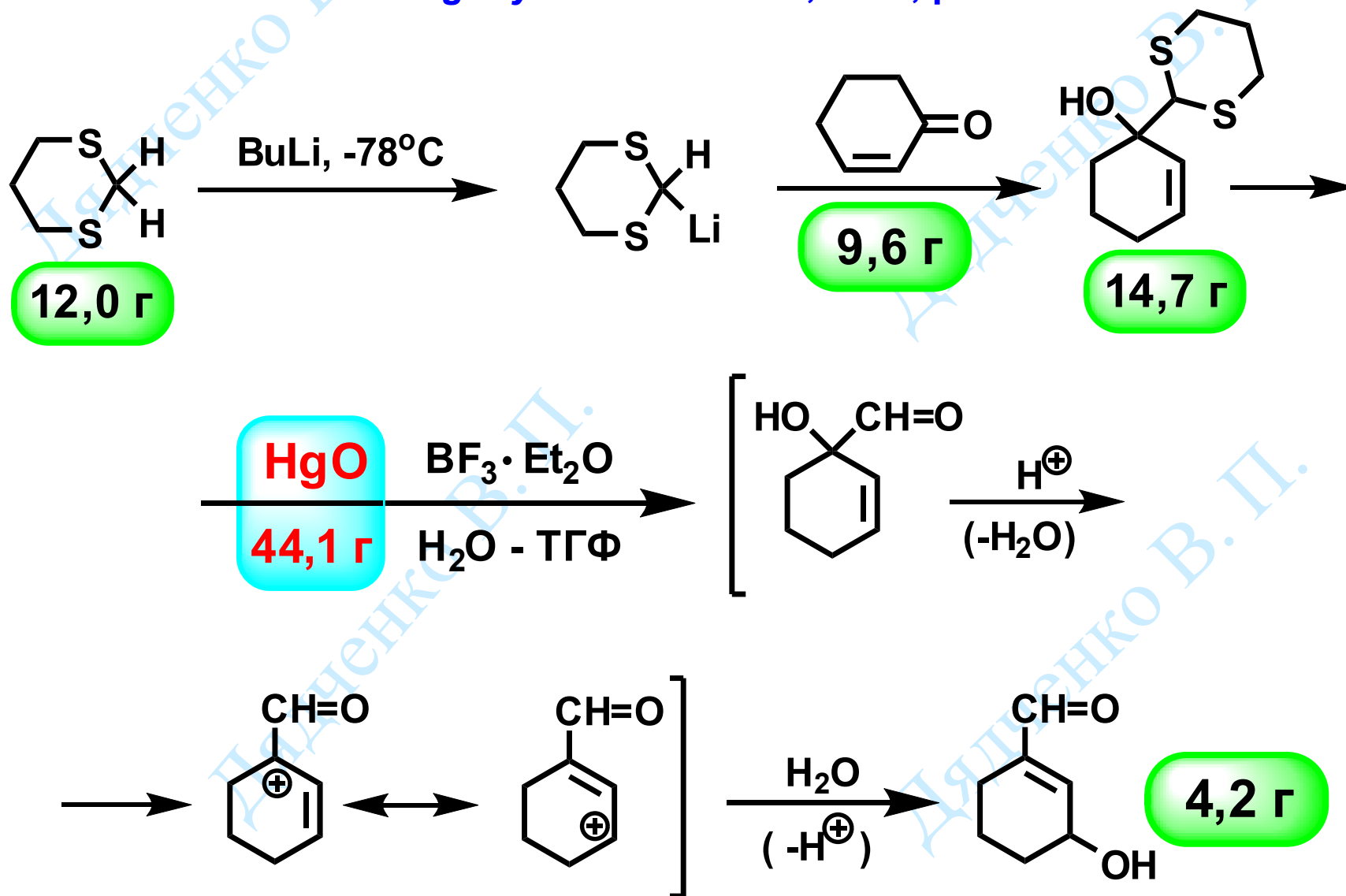
Р. Бюст, Е. Констэбль,  
*Синтезы органических препаратов, сб.2*, 1949. с. 479





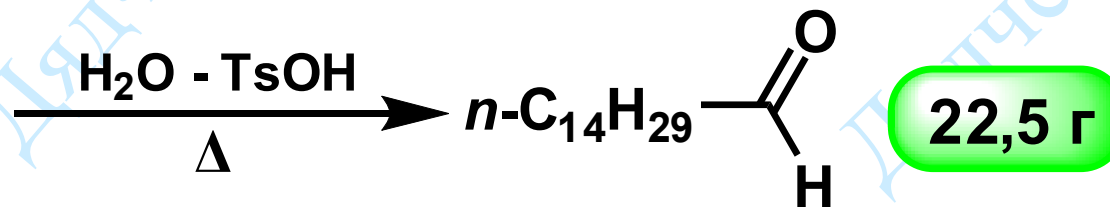
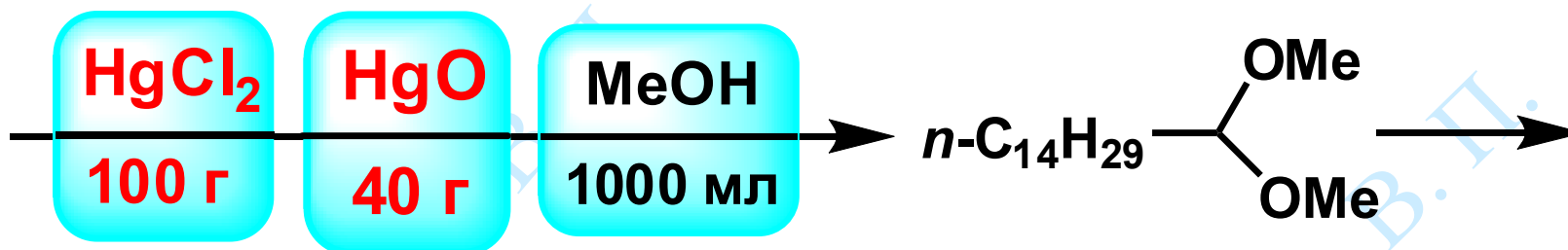
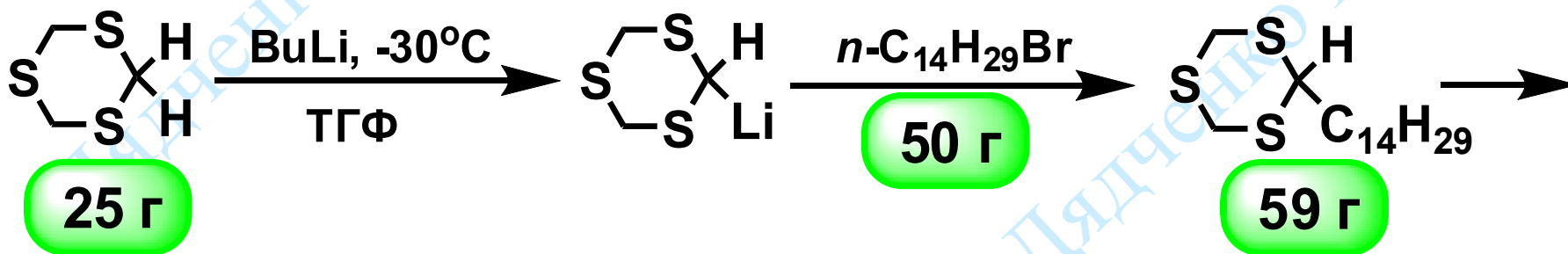
# Литиевая соль 1,3-дитиана в синтезе альдегида

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



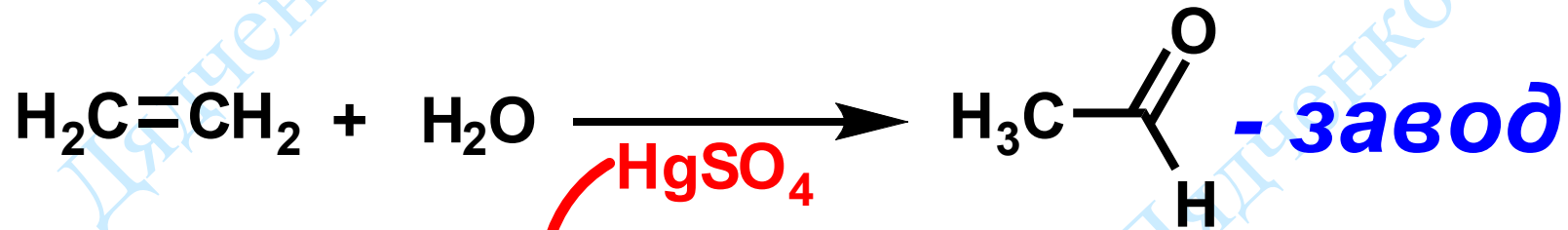
# Литиевая соль 1,3,5-трисульфана в синтезе альдегида

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

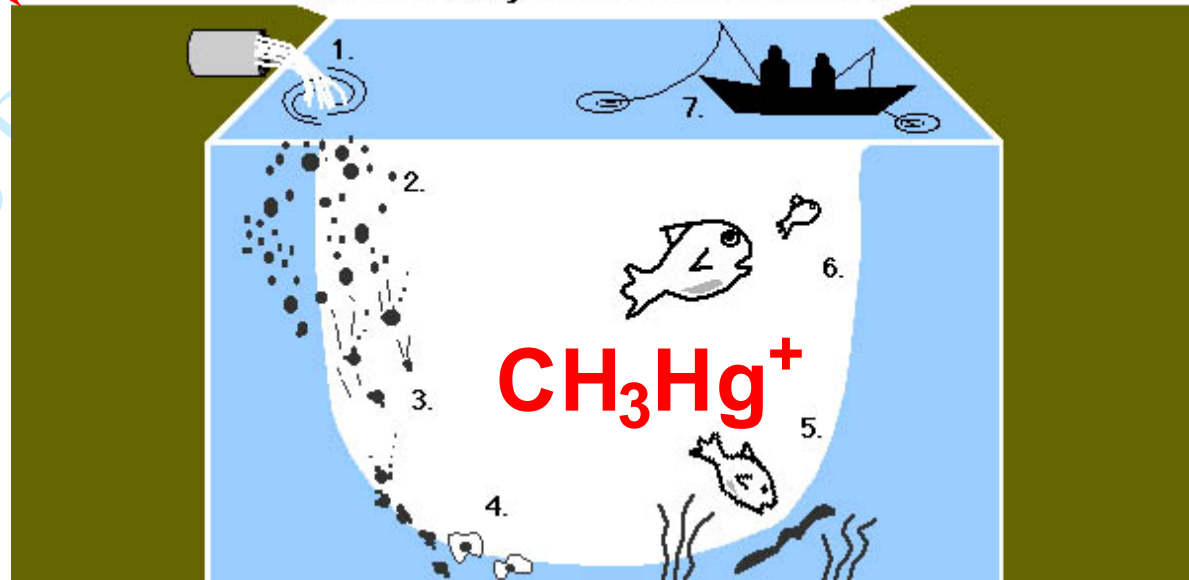


# Болезнь Минаматы

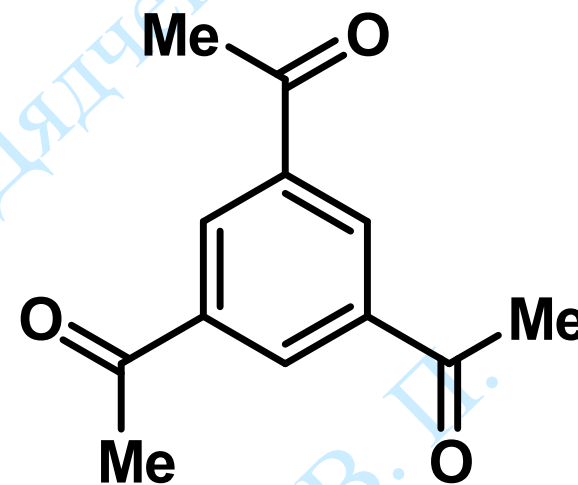
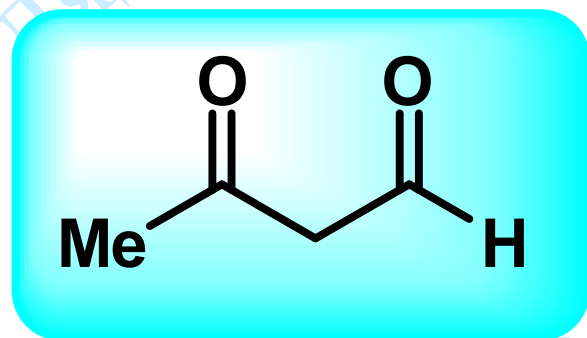
1956 год



How Mercury Enters the Food Chain

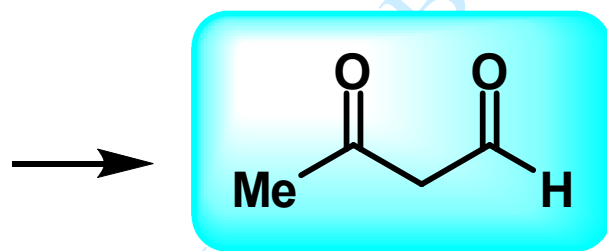
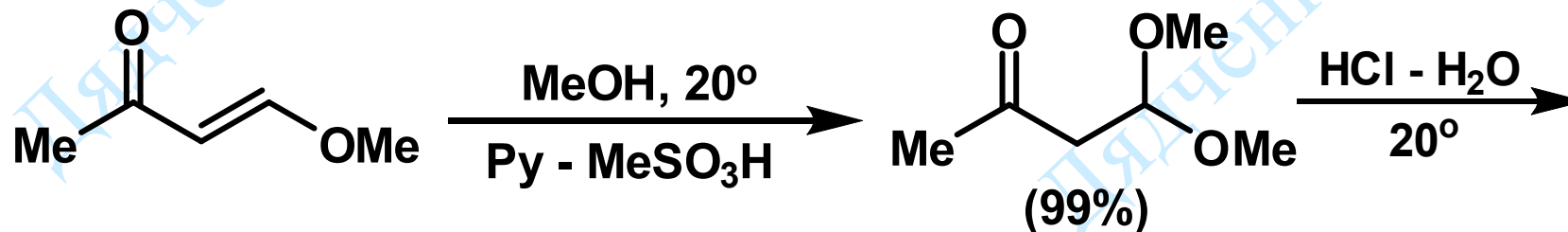


# Ацетоуксусный альдегид

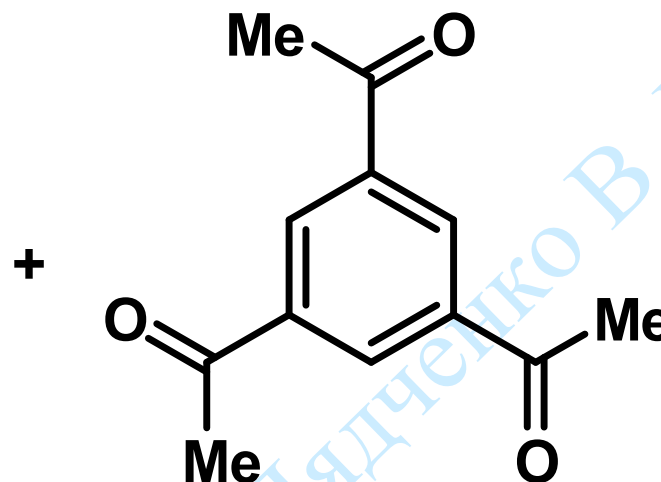


# Синтез ацетоуксусного альдегида

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

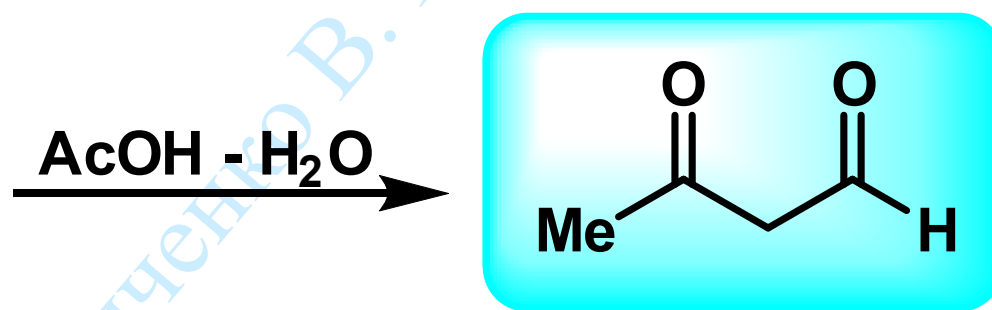
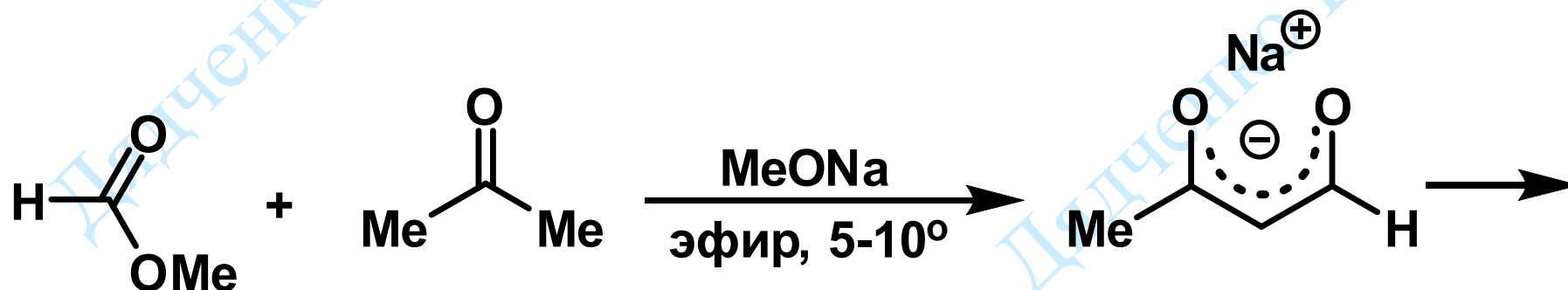


**В индивидуальном  
состоянии  
не выделен**



# Синтез ацетоуксусного альдегида

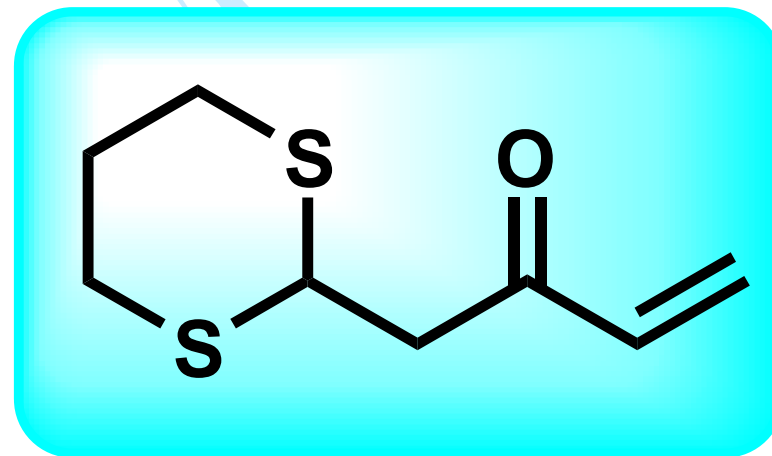
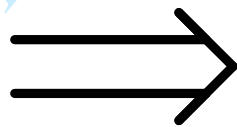
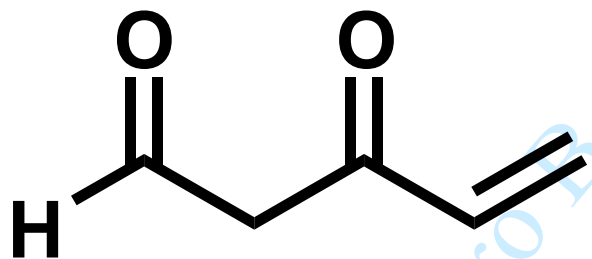
F. S. Güngör, O. Anaç, Ö. Seser, *Helv. Chim. Acta*, 2011, v.94, p. 1115



**В индивидуальном состоянии не выделен.**

# Акрилоилацетальдегид и его синтетический эквивалент

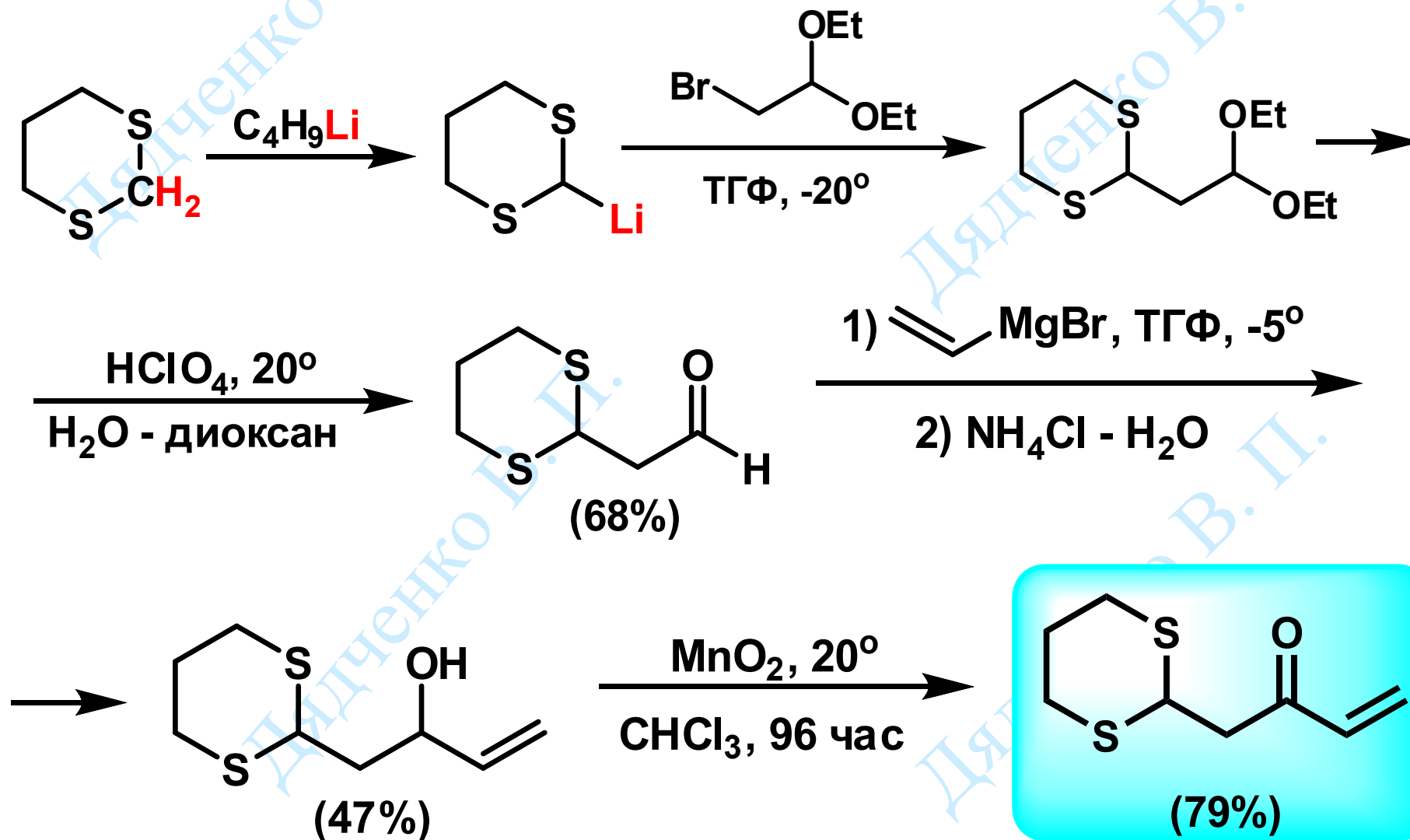
Акрилоил-  
ацетальдегид



**Этот альдегид  
неизвестен**

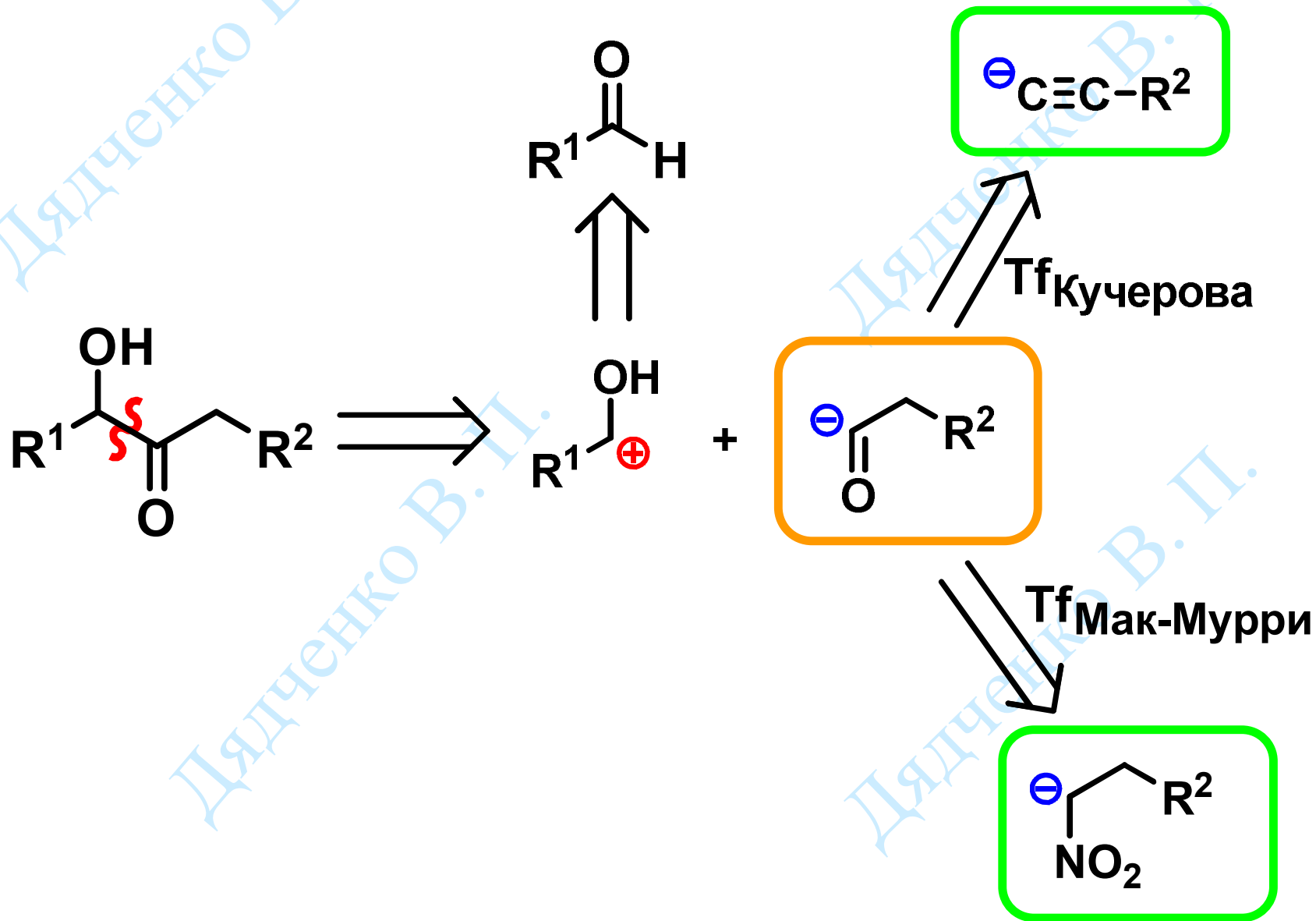
# Синтез эквивалента акрилоилацетальдегида

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

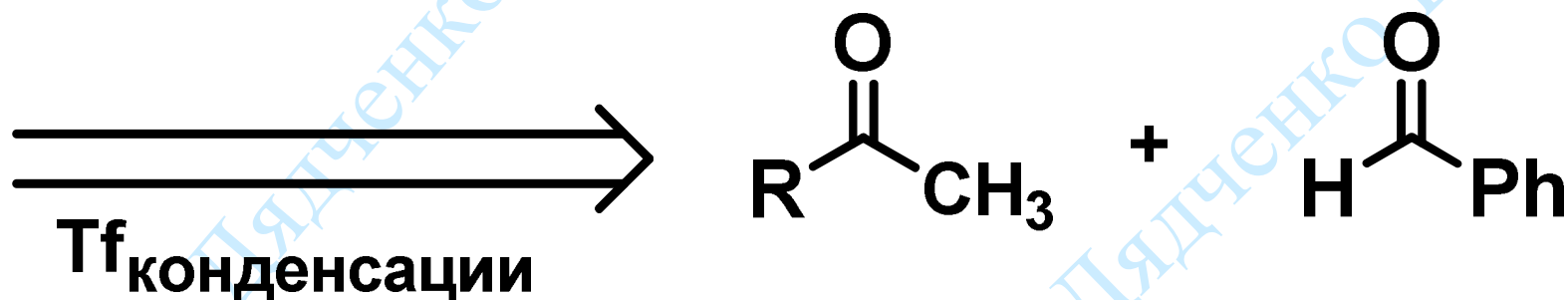
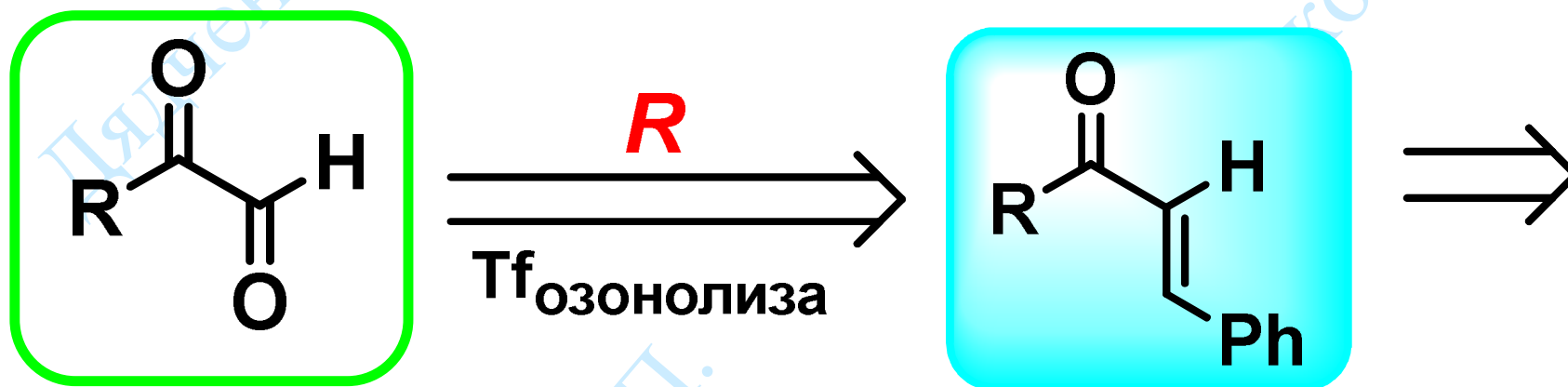




# Два пути анализа нелогичного синтона



# 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.**

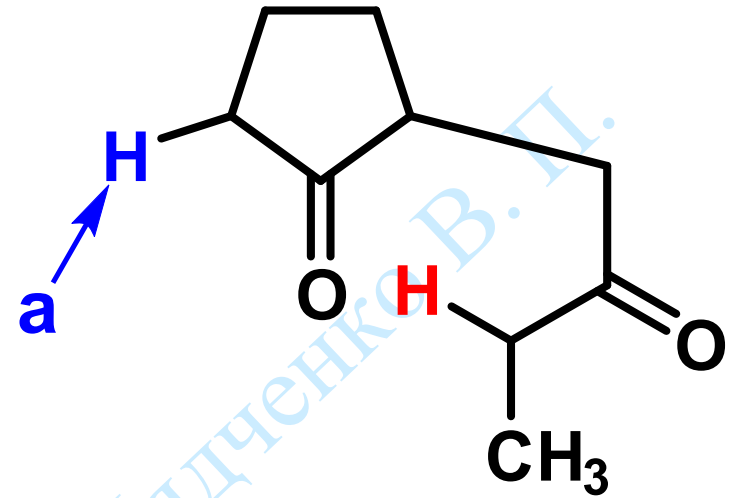
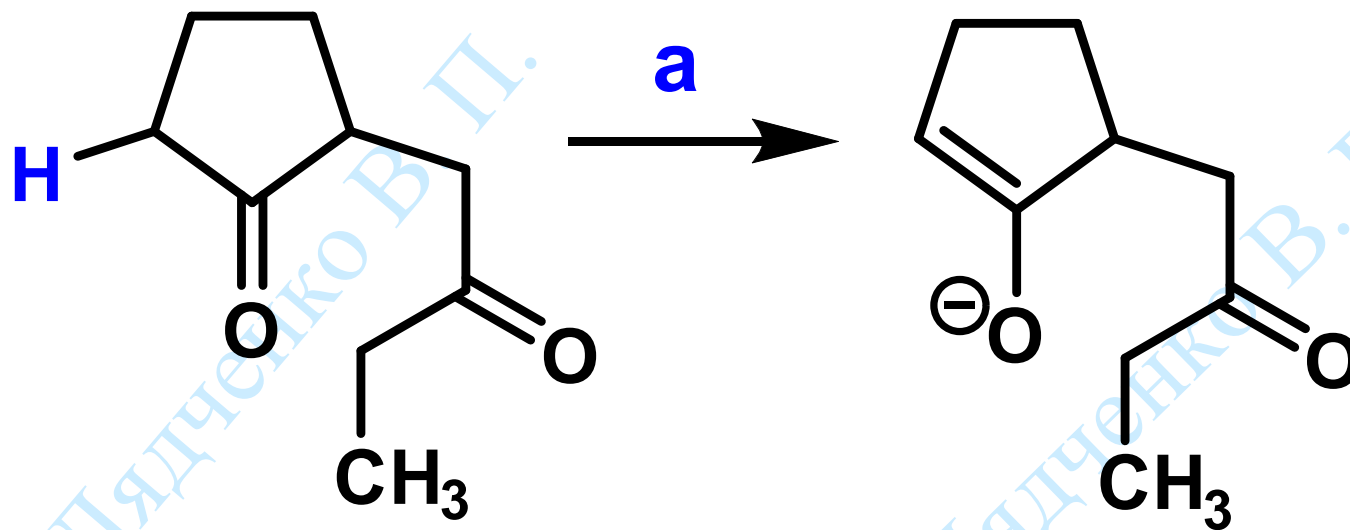
# **Внутримолекулярная конденсация**

**Альдольная и сложноэфирная  
конденсация**

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

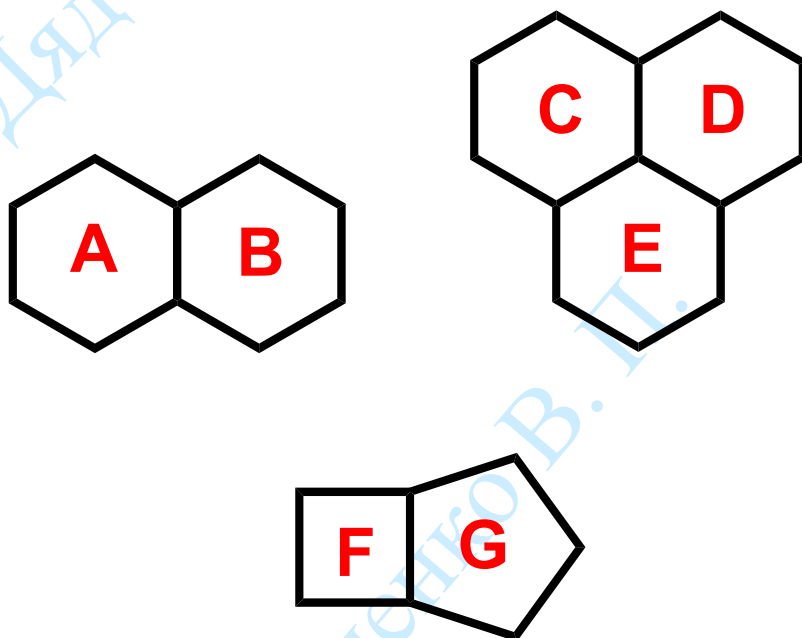
- 1) образуется 5-, 6- или 7-членный цикл;**
- 2) не возникают мостиковые структуры.**

# Енолізація дикетона



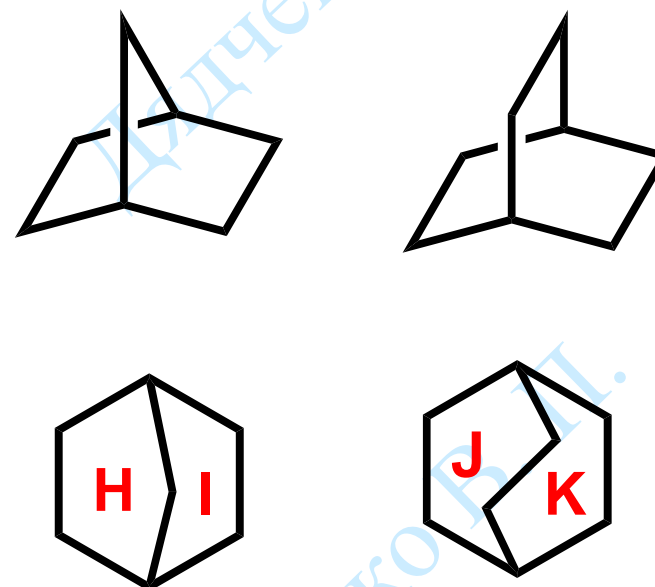
# Полициклические системы

## Конденсированные



Два соседних цикла имеют только одну общую сторону.

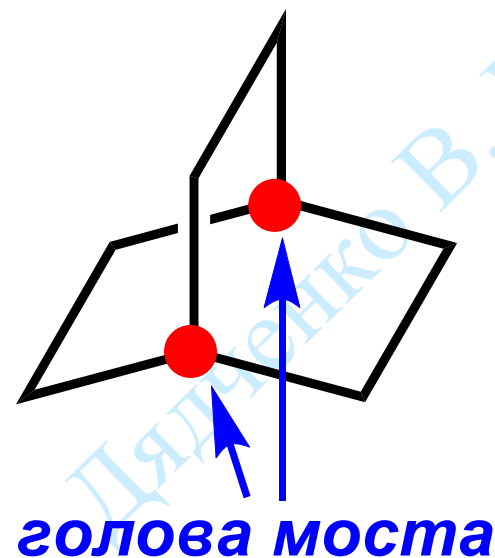
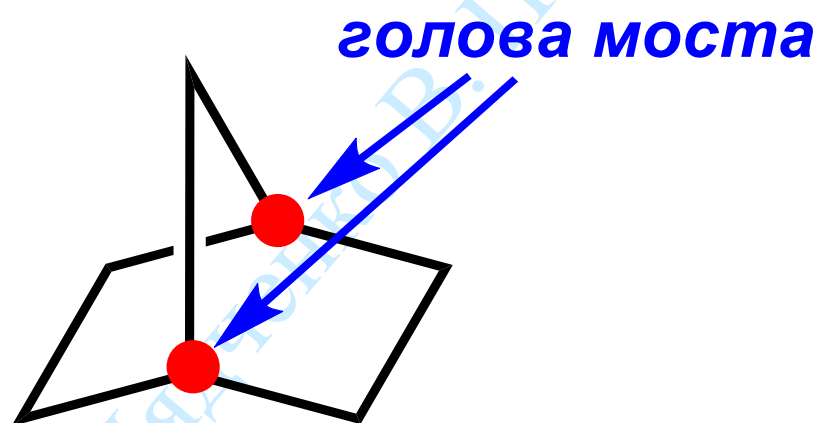
## Мостиковые



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

