

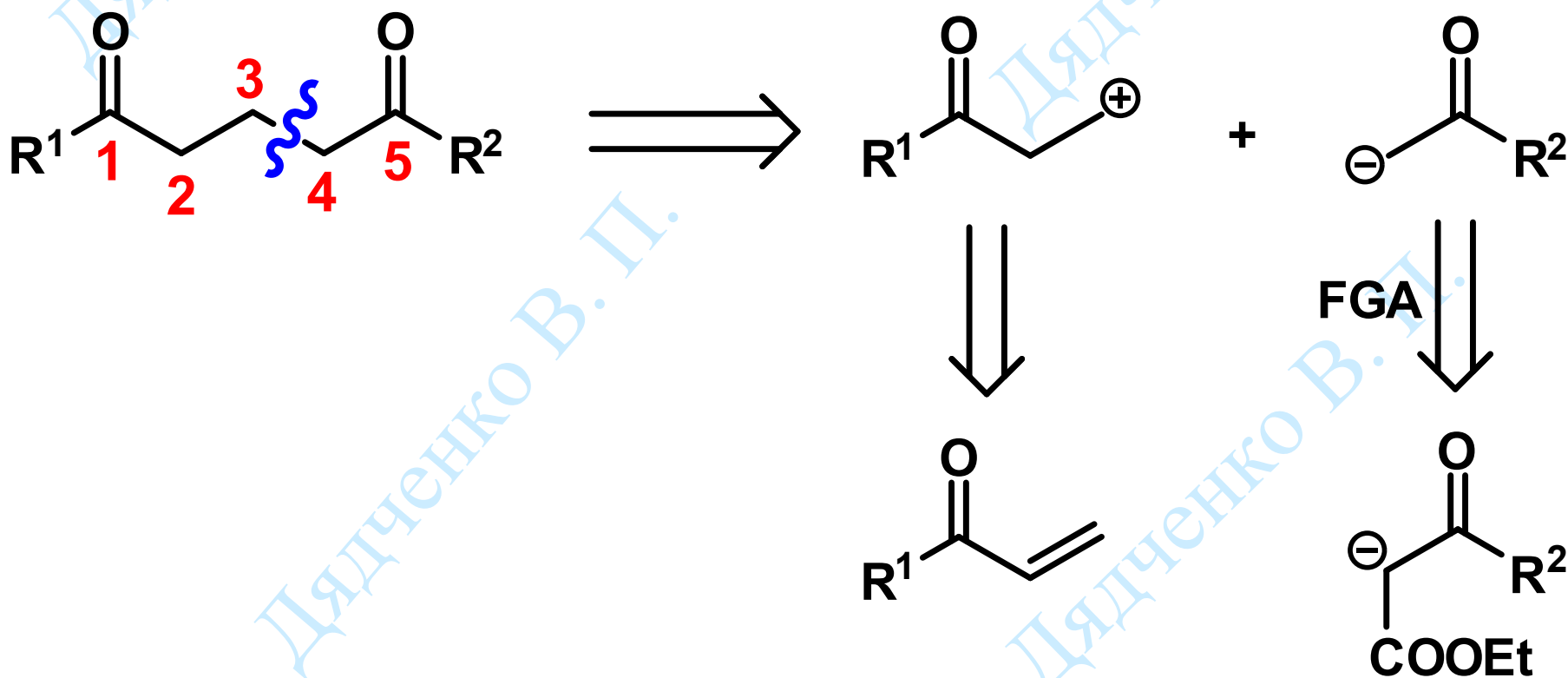
# Стратегия органического синтеза

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

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

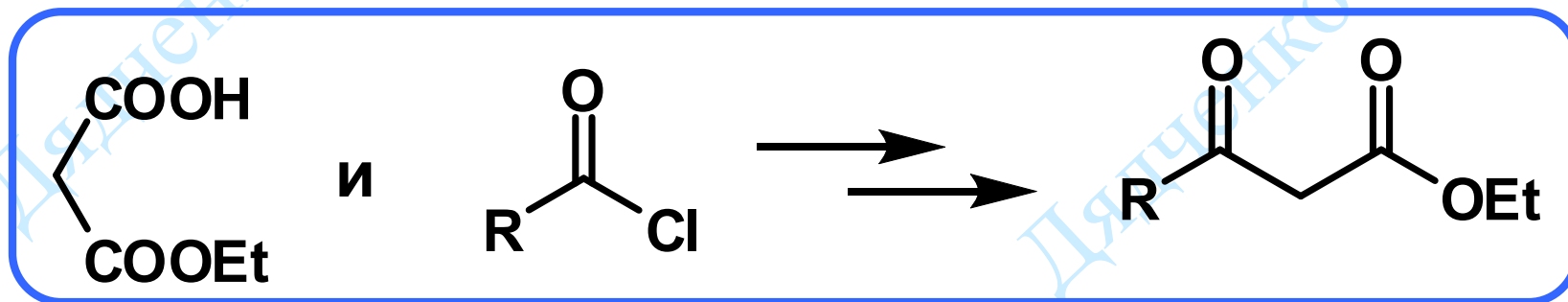
# Лекция 9

# Расчленение 1,5-ретрона: трансформ Михаэля



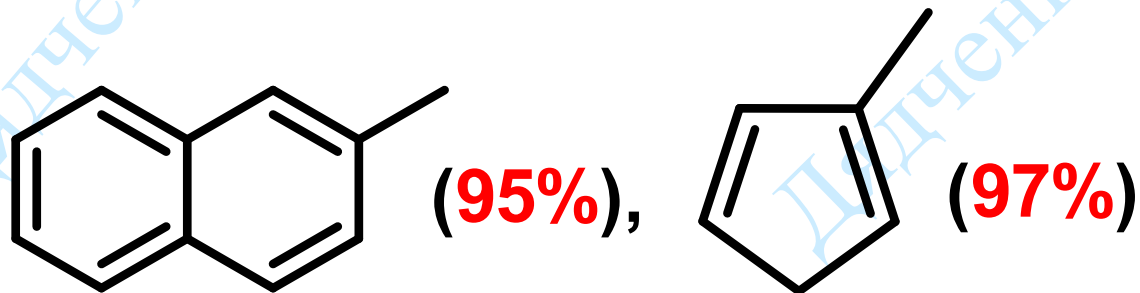
# Синтез $\beta$ -кетозэфиров

W. Wierenga, H. I. Skulnik, *J. Org. Chem.*, 1979, v. 44, p. 310



$R = C_3H_7$  (95%),  $n-C_4H_9$  (97%),  $Me_2CH$  (80%),

$Me_2CHCH_2$  (98%),  $Ph$  (97%),  $PhCH_2$  (99%),



*Ицерия*  
(австралийский желобчатый червец)  
*Icerya purchasi*



**Вредитель**  
цитрусовых, эвкалипта, лавра, чая,  
инжира, авокадо, австралийской акации

# Австралийская божья коровка *Rodolia cardinalis*



***Rodolia cardinalis***  
поедает желобчатого червеца

# *Coccinella septempunctata*

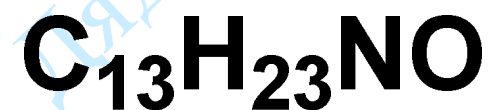
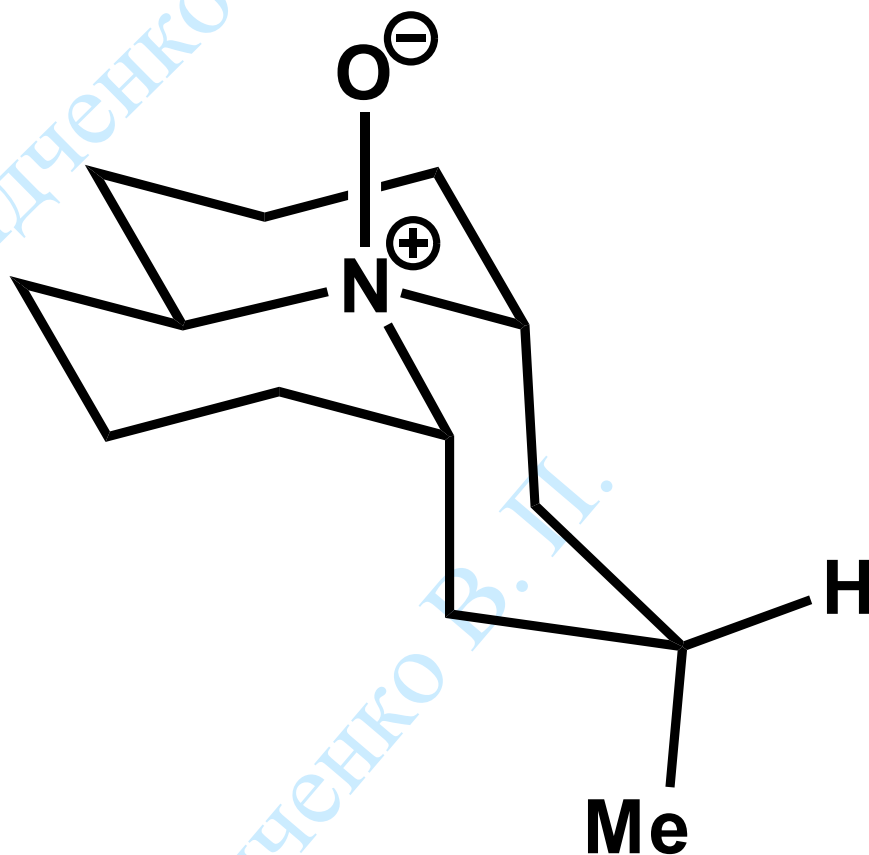


**1600**  
божьих коровок



**135 мг**  
соединения  $C_{13}H_{23}NO$

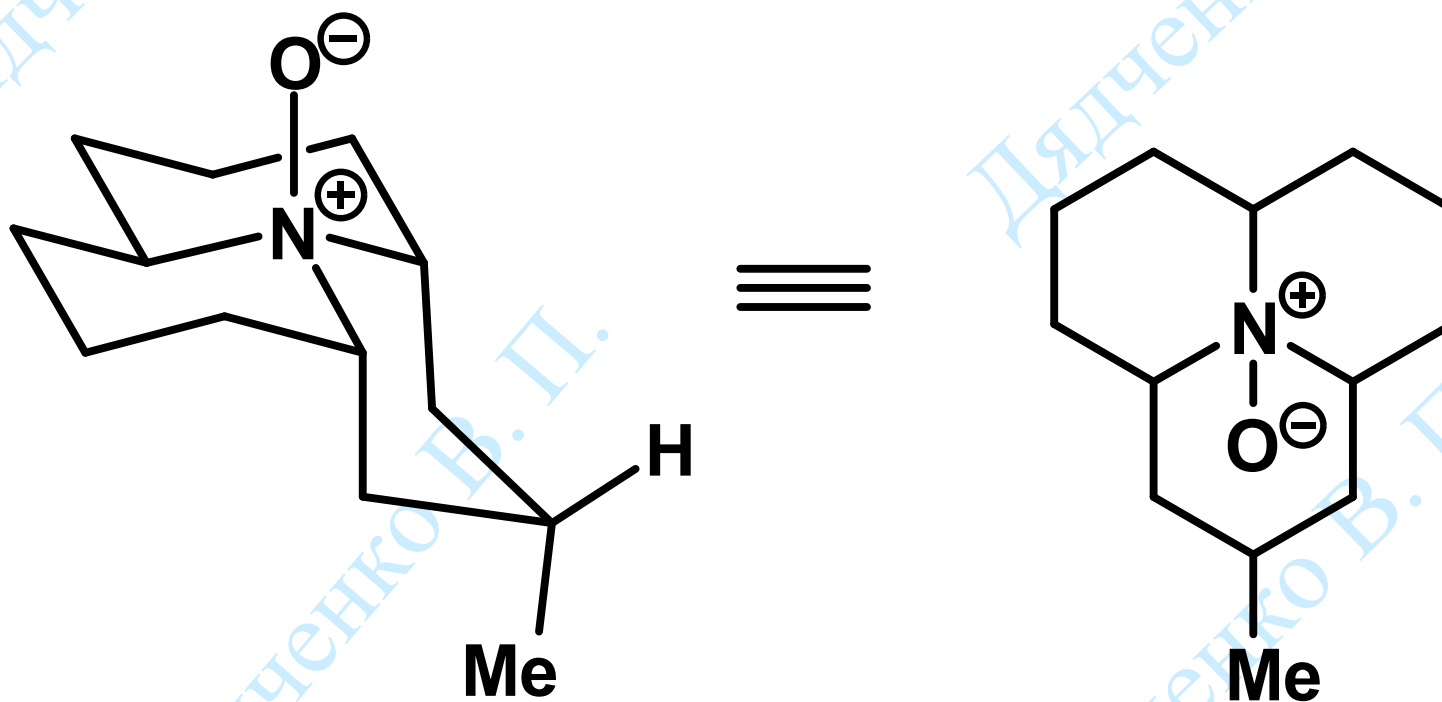
# Кокциnellин



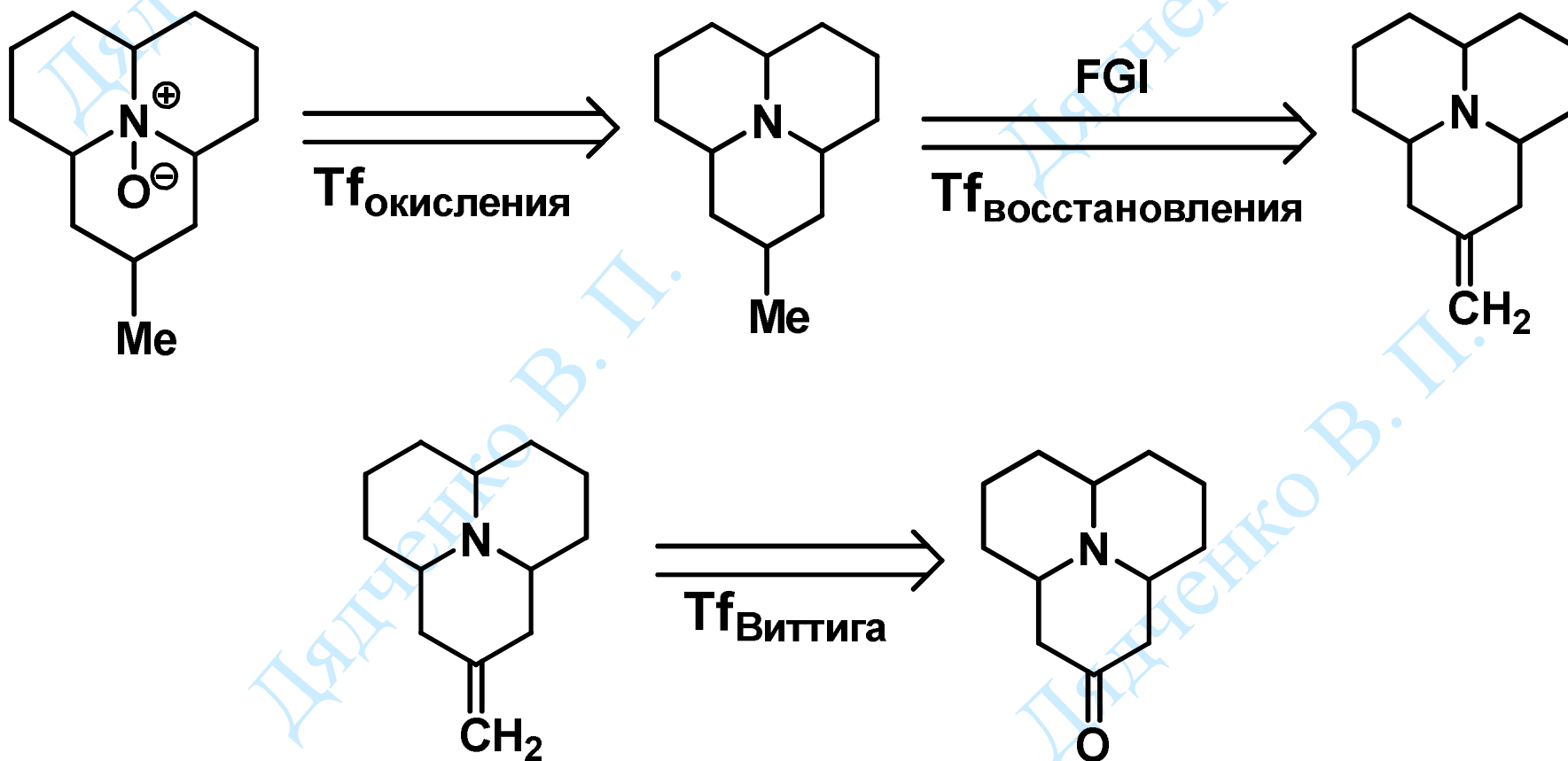
*Coccinellidae* – семейство божьих коровок



# Кокцинелин



# Начальные этапы ретросинтетического анализа кокциnellина



# Первичный цикл

**Первичным циклом**

**в полициклической структуре**

**называется цикл,**

**который *не является* “конвертом”,**

**огибающим другие циклы,**

**соединенные мостиками**

**или приконденсированные друг к другу**

# Стратегические связи

1. В полициклической системе

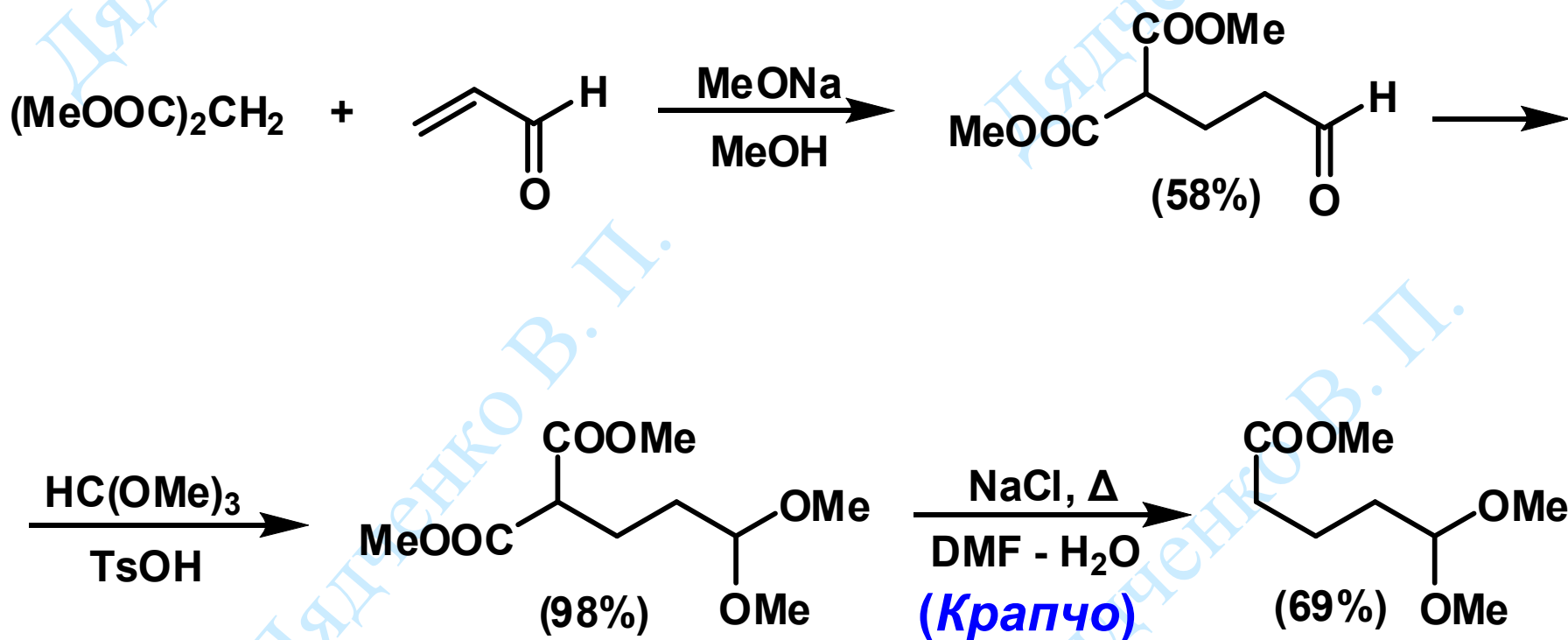
**стратегическими** являются те связи, которые составляют **“конверт”**, огибающий все первичные циклы.

2. Связи, **общие для двух первичных циклов**, стратегическими не являются.

Производить расчленение таких связей нельзя.

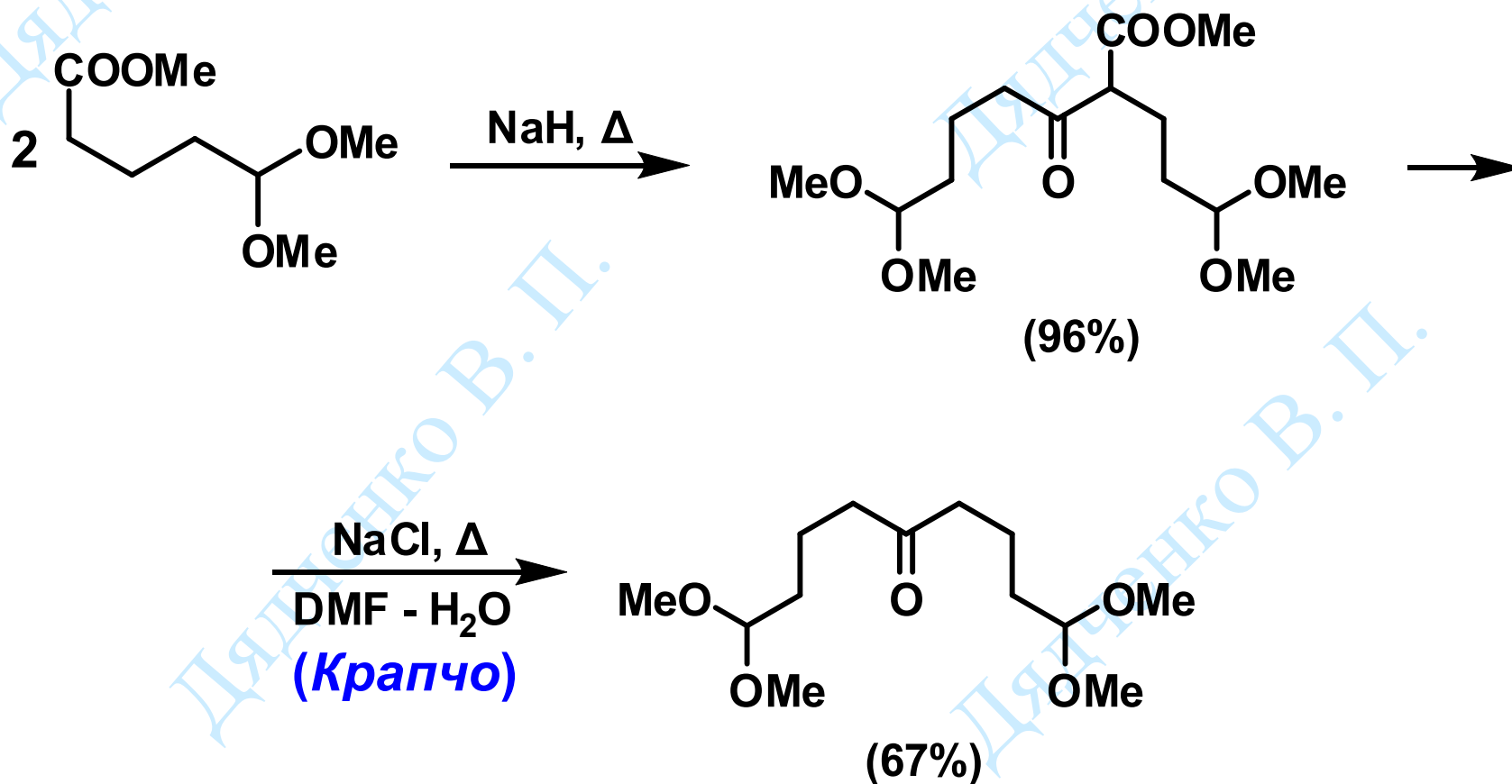
# Начальные стадии синтеза кокцинеллина

R. V. Stevens, A. W. M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 7032



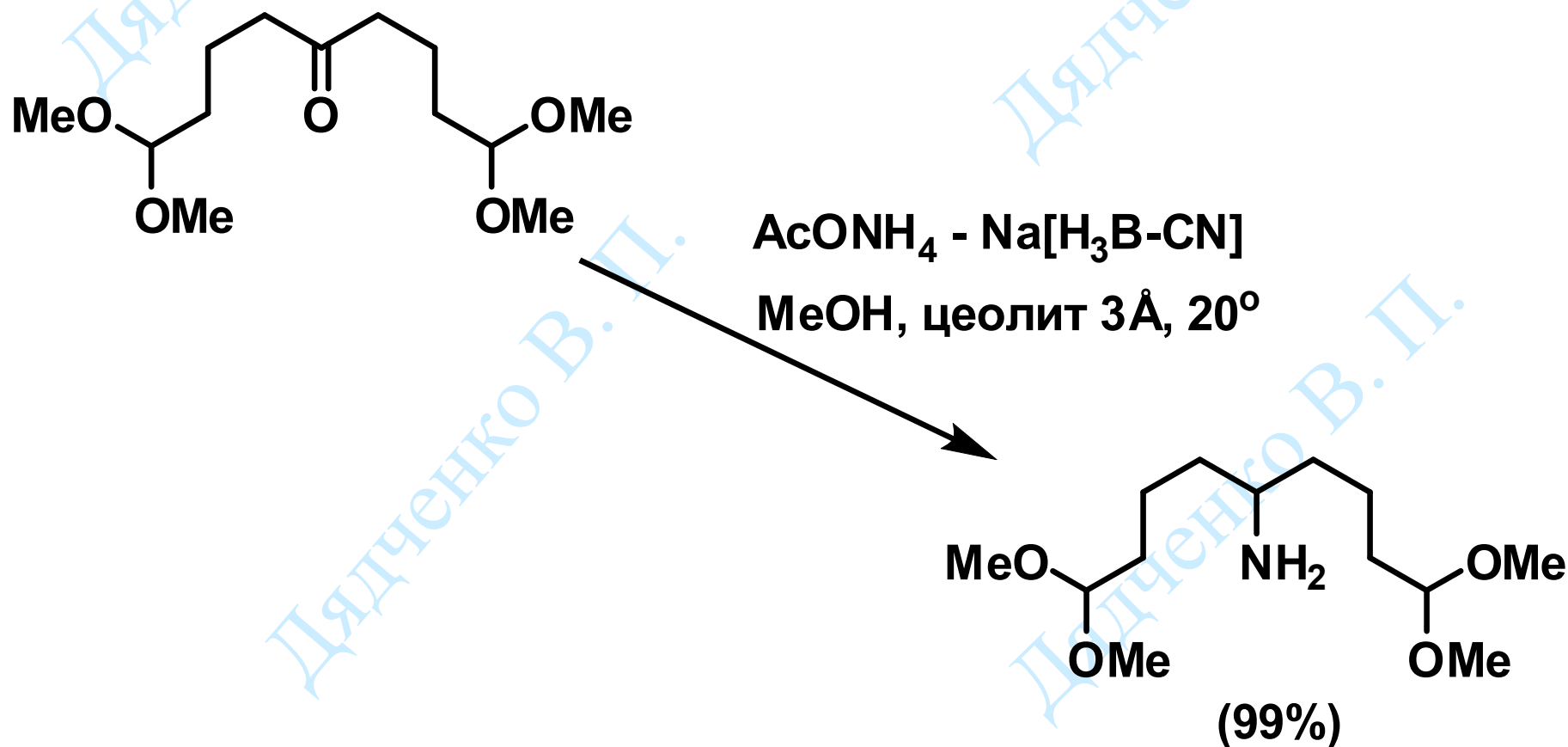
# Сложноэфирная конденсация и декарбоксилирование по Крапчо

R. V. Stevens, A. W. M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 7032

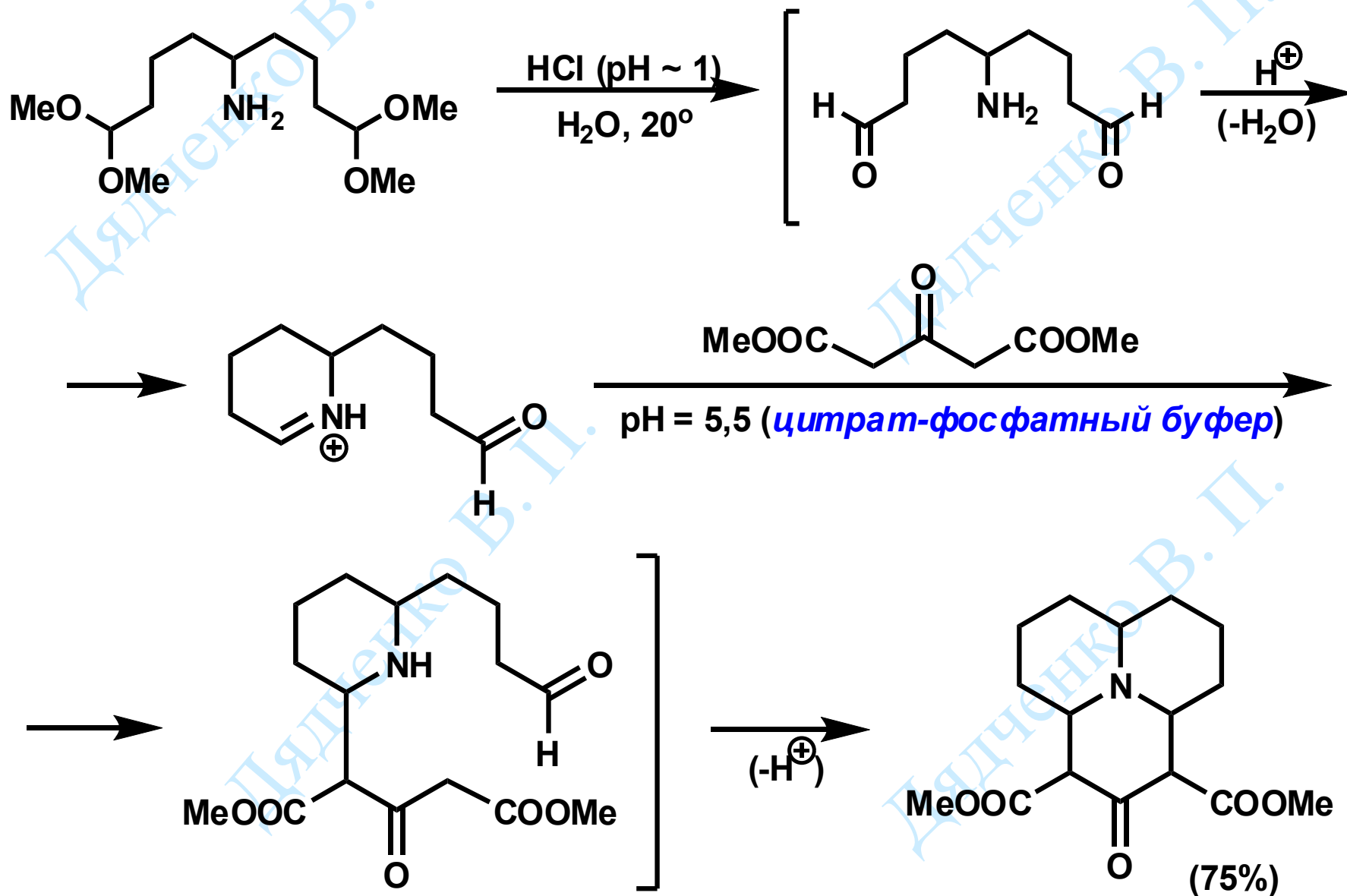


# Восстановительно аминирование кетона

R. V. Stevens, A. W. M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 7032



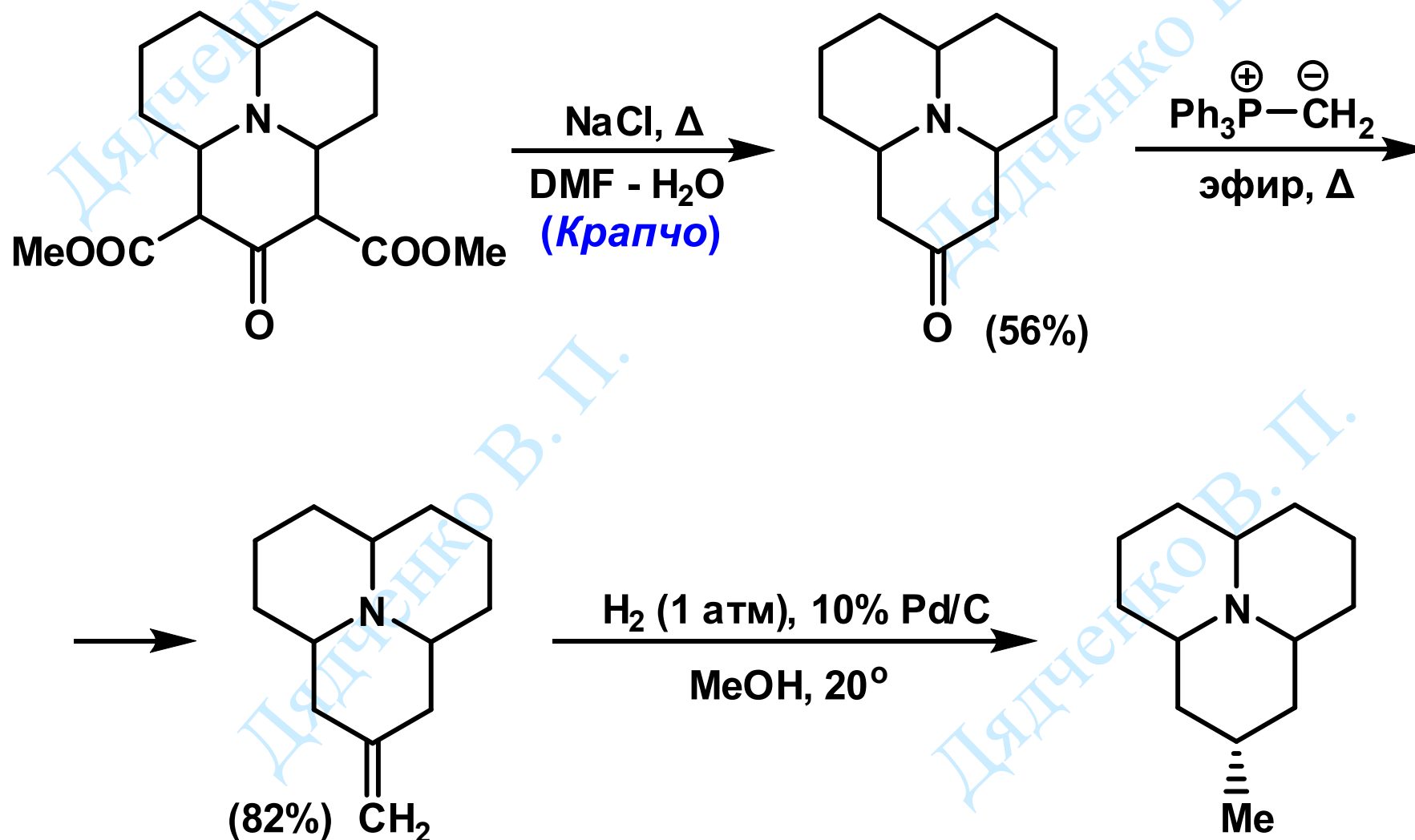
# Реакция Робинсона-Шёпфа



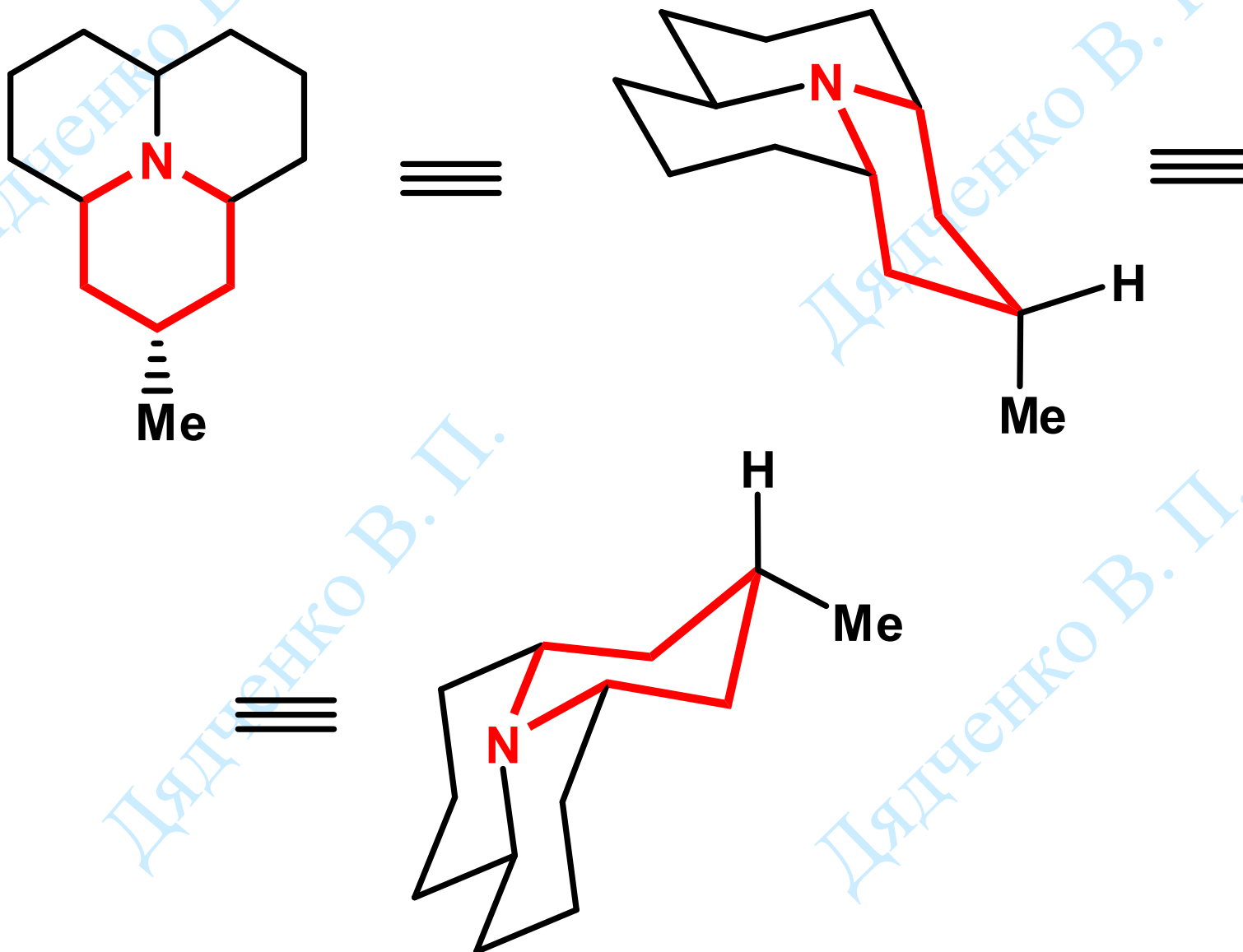


# Дальнейшие стадии синтеза кокцинеллина

R. V. Stevens, A. W. M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 7032

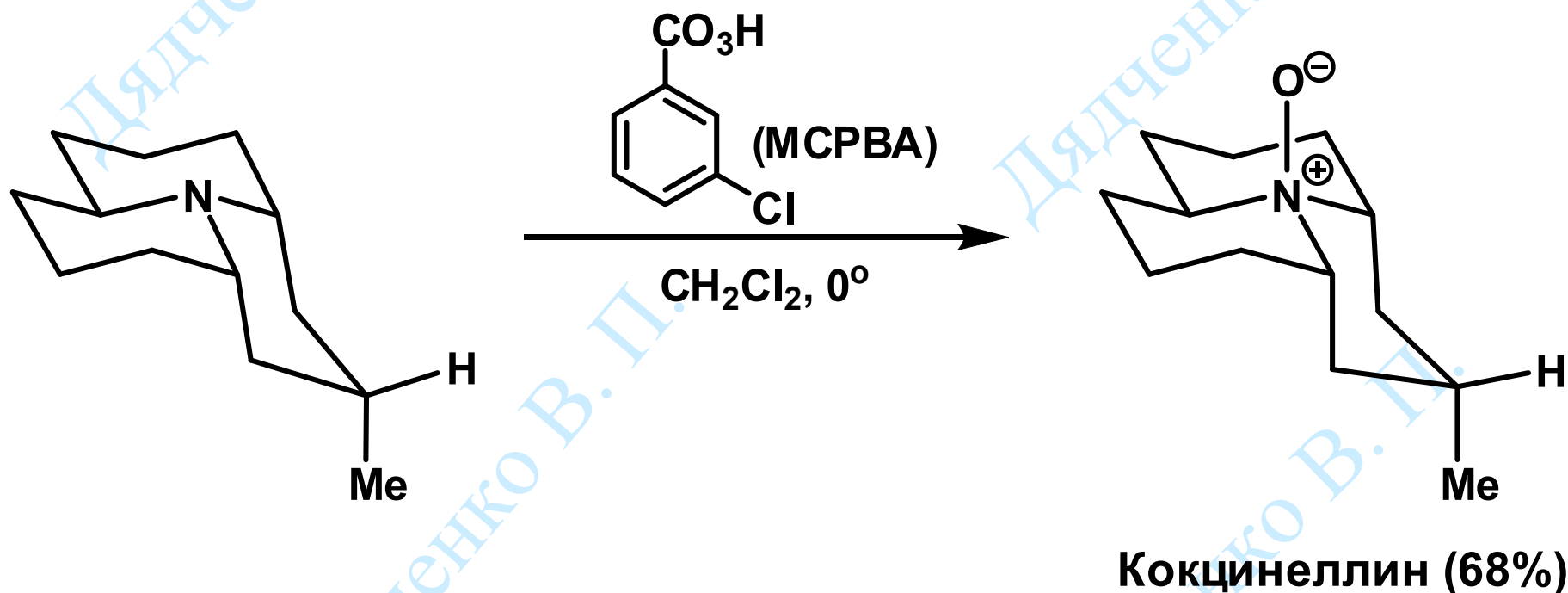


# Геометрия трициклического фрагмента



# Заключительная стадия синтеза

R. V. Stevens, A. W. M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 7032



Суммарный выход 9%  
(считая на акролеин)

## *Температуры плавления растворителей*

**Диметиловый эфир**    **-138,5°C**

**Пентан**    **-129,7°C**

**Диэтиловый эфир**    **-116,3°C**

**Этанол**    **-114,5°C**

**Тетрагидрофуран**    **-108,4°C**

**Метанол**    **-97,5°C**