

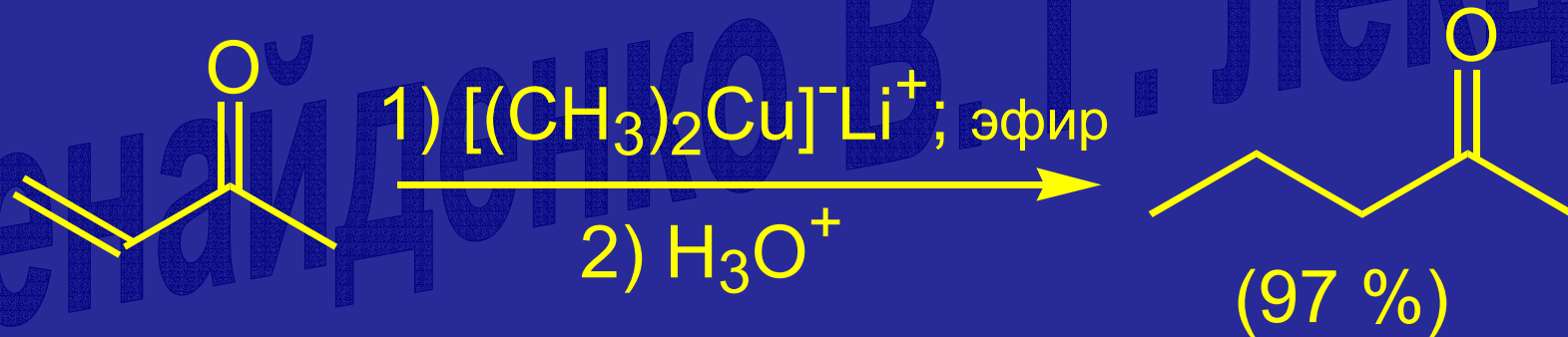
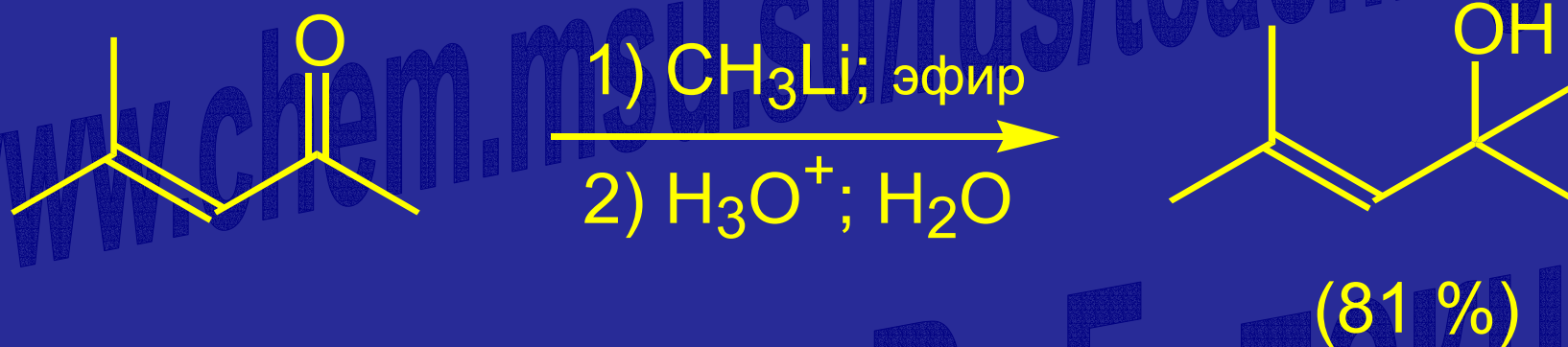
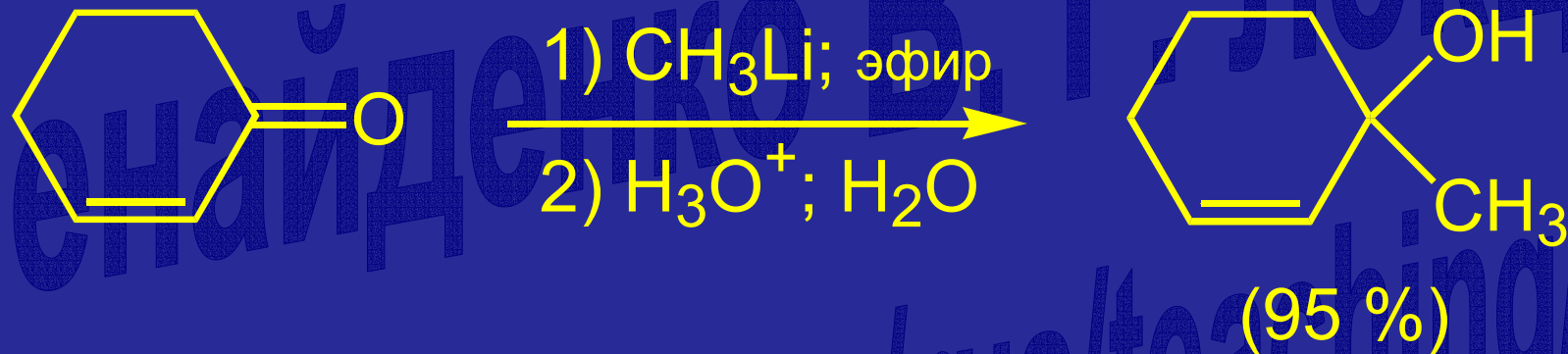
Лекция 32

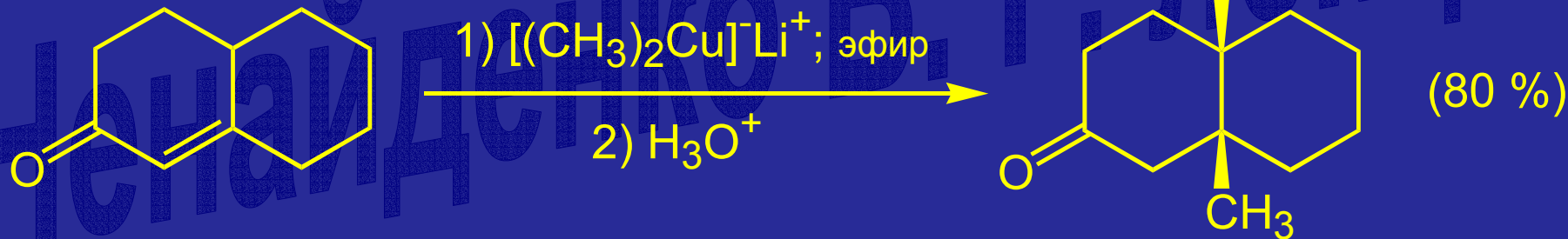
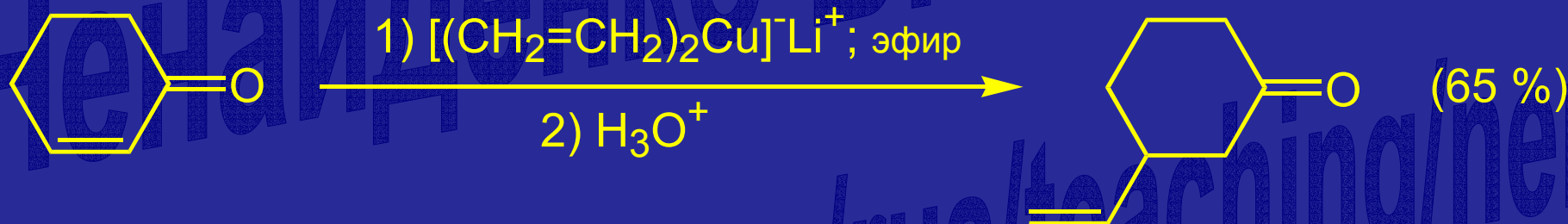
Карбонильные соединения. Реакция Михаэля. Аннелирование по Робинсону

- ◆ Aut Caesar, aut nihil
- ◆ Или Цезарь, или ничто

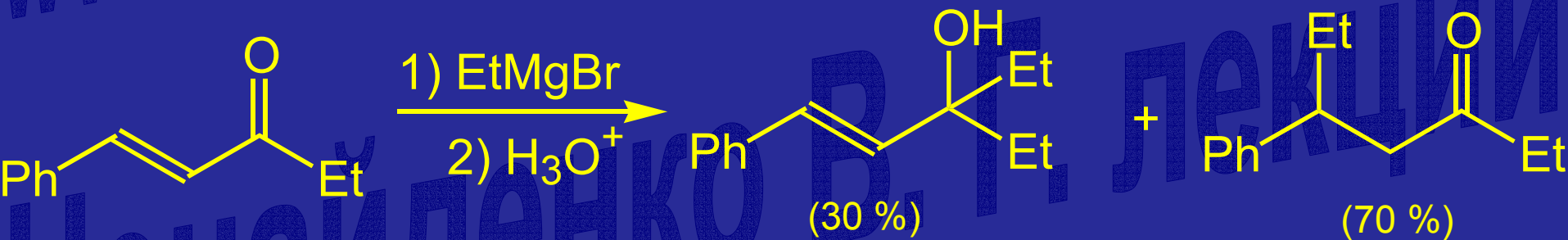
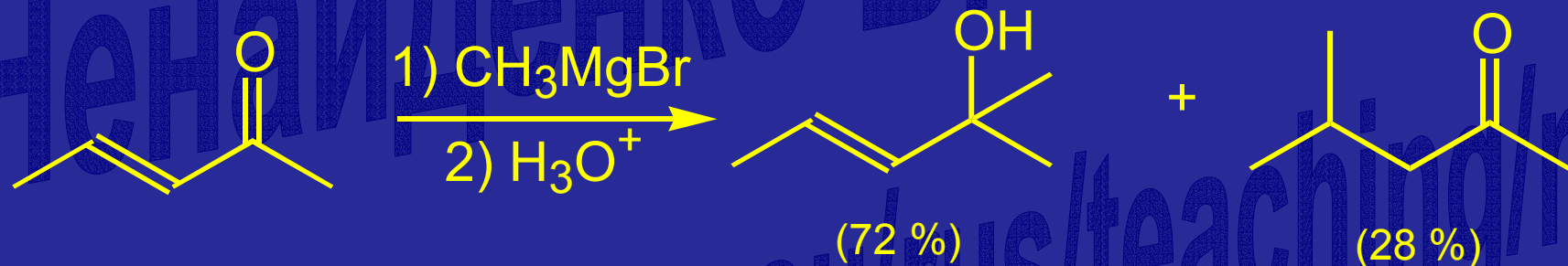
- ◆ Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, диалкил- и диарилкупратов.
- ◆ Восстановление непредельных карбонильных соединений. Восстановление растворяющимися металлами в жидком амиаке, региоселективное получение енолятов.
- ◆ Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль) к непредельным карбонильным соединениям. Использование оснований Манниха в качестве предшественников акцепторов Михаэля.
- ◆ Аннелирование Робинсона — метод получения циклогексенонов.

Литийорганические соединения присоединяются по карбонильной группе, а купраты по двойной связи

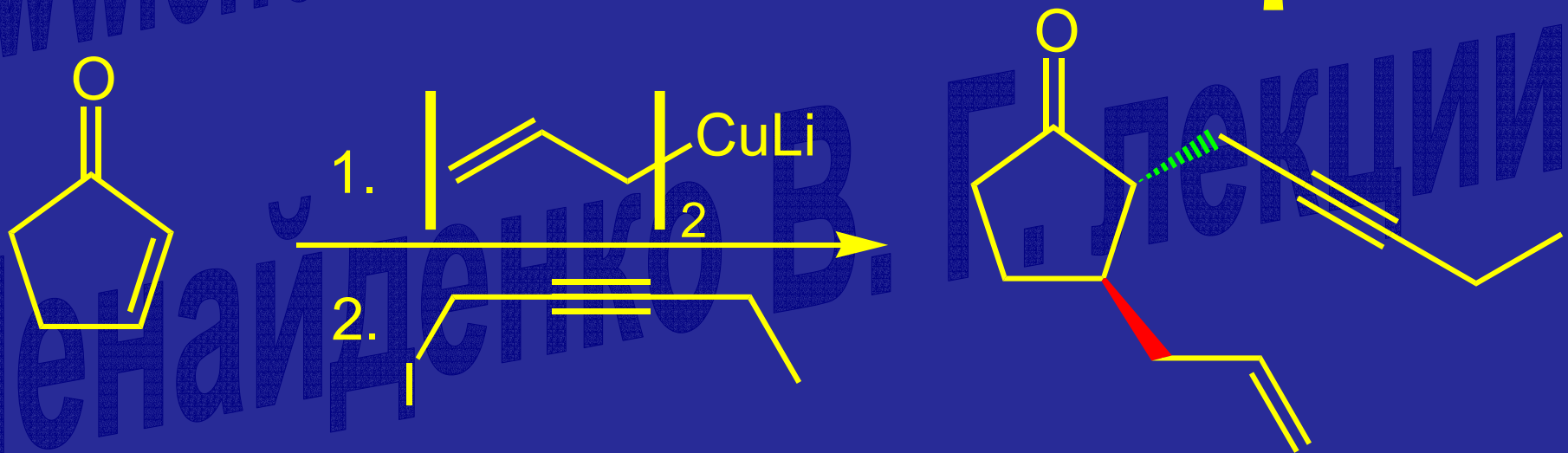




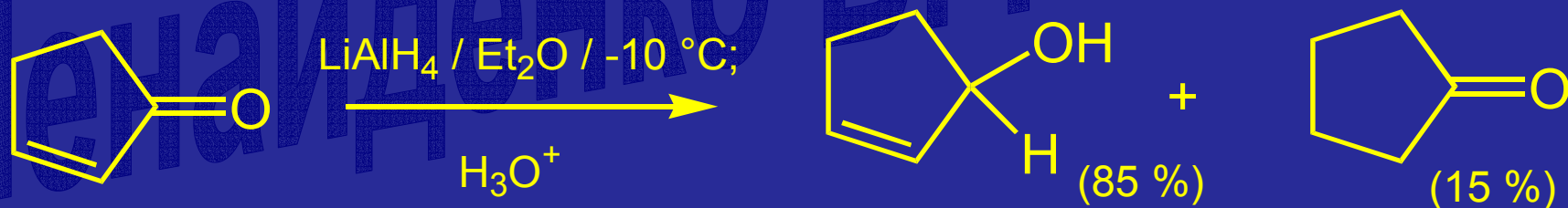
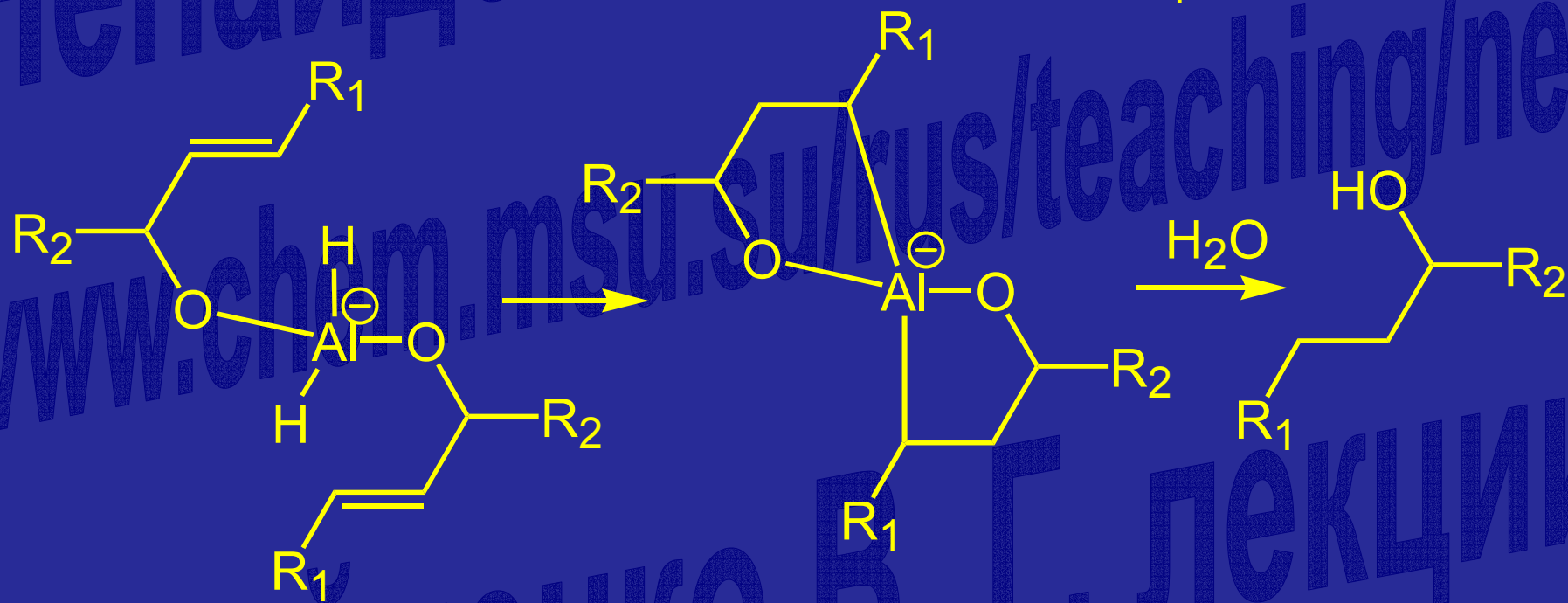
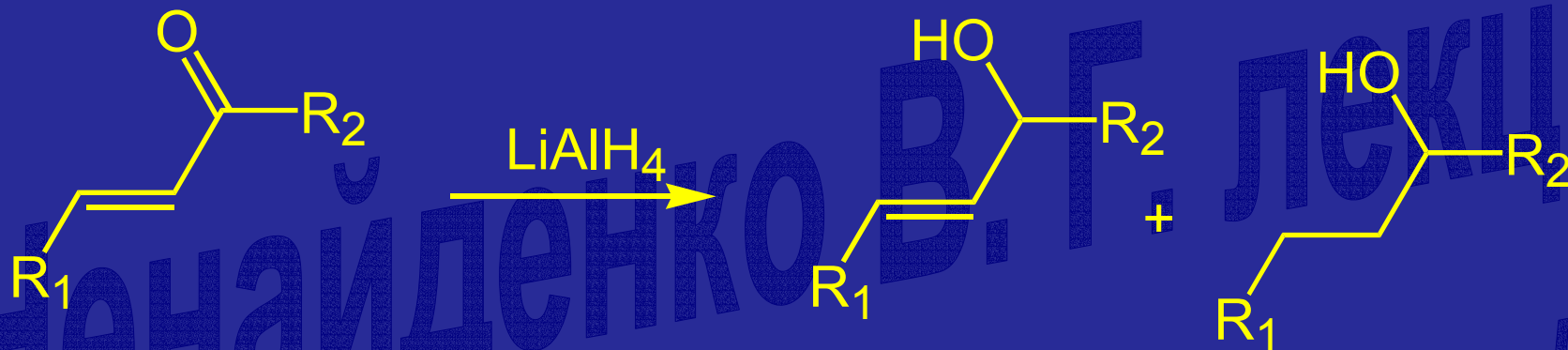
Реактивы Гриньяра дают смесь продуктов 1,2 и 1,4-присоединения

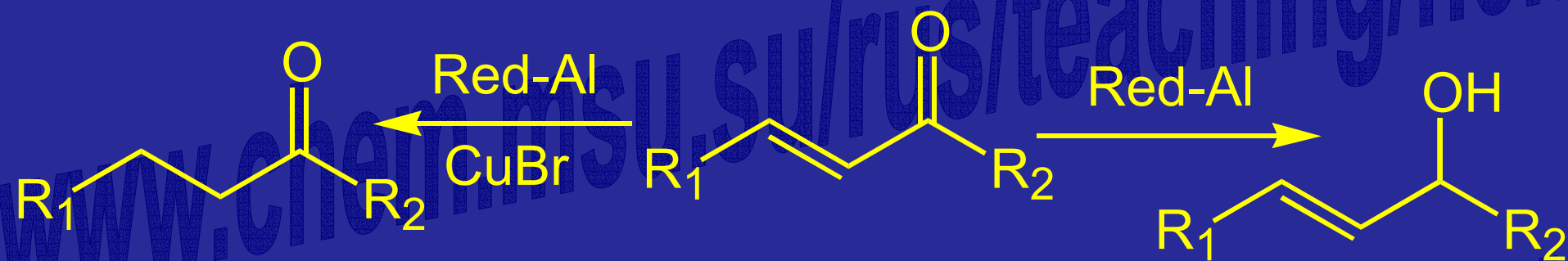
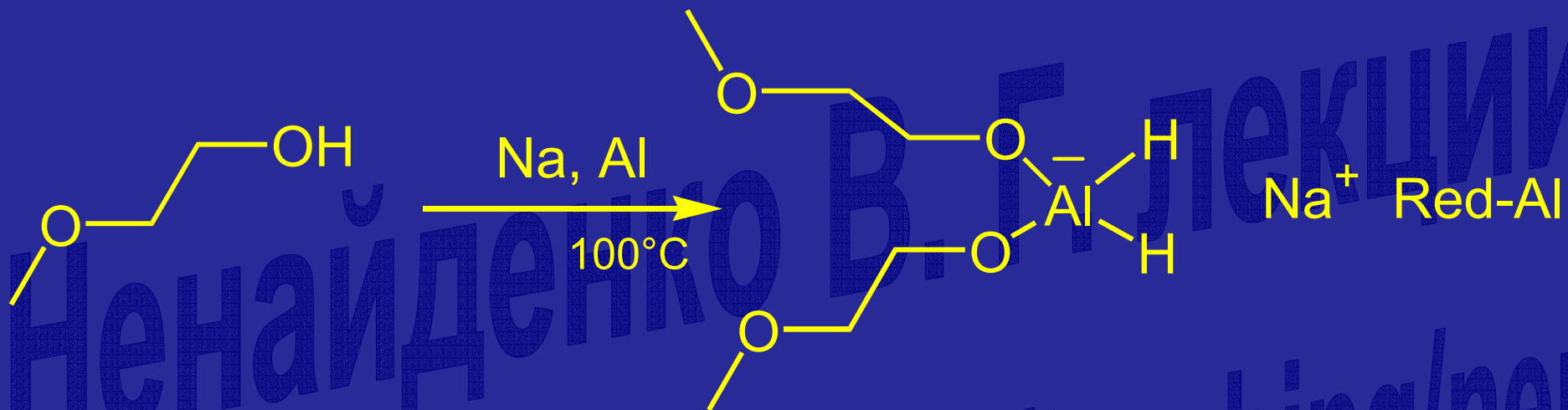


Алкилирование промежуточных енолятов



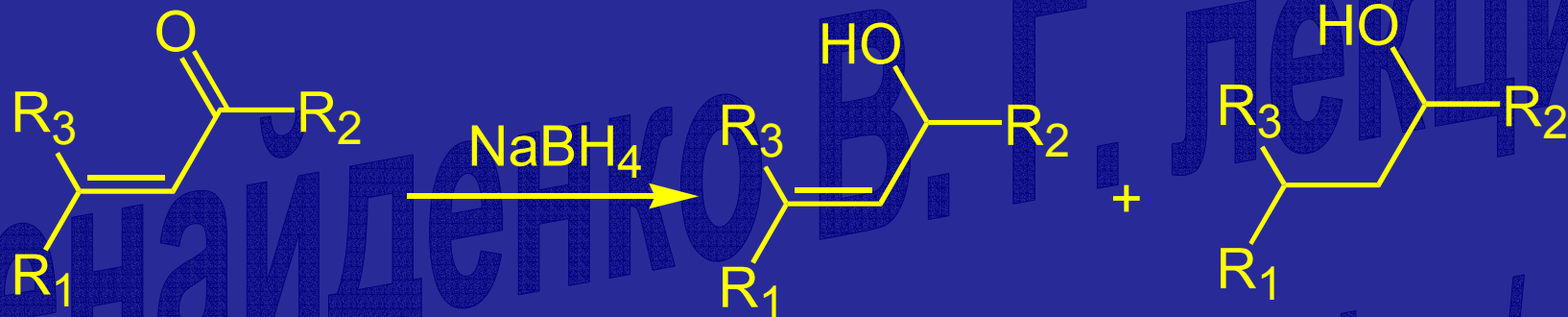
Восстановление непредельных кетонов





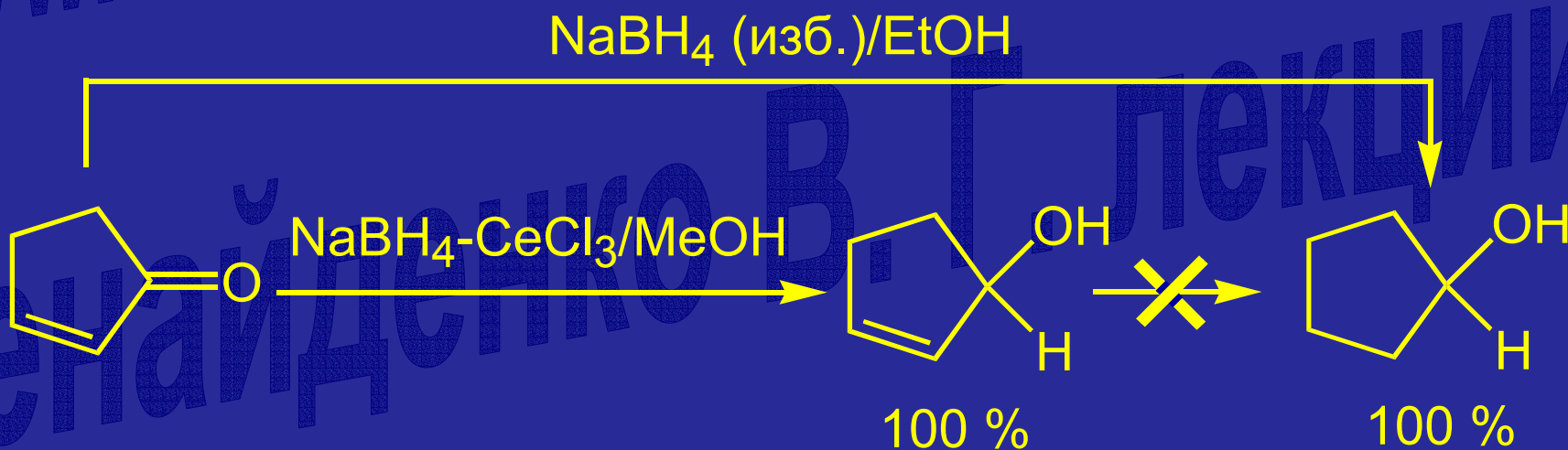
Red-Al похож по свойствам на LiAlH_4 ,
 но с непредельными кетонами дает 1,2-аддукты.
 Если добавлять эквивалент CuBr (медный Red-Al),
 то наоборот образуются 1,4-аддукты

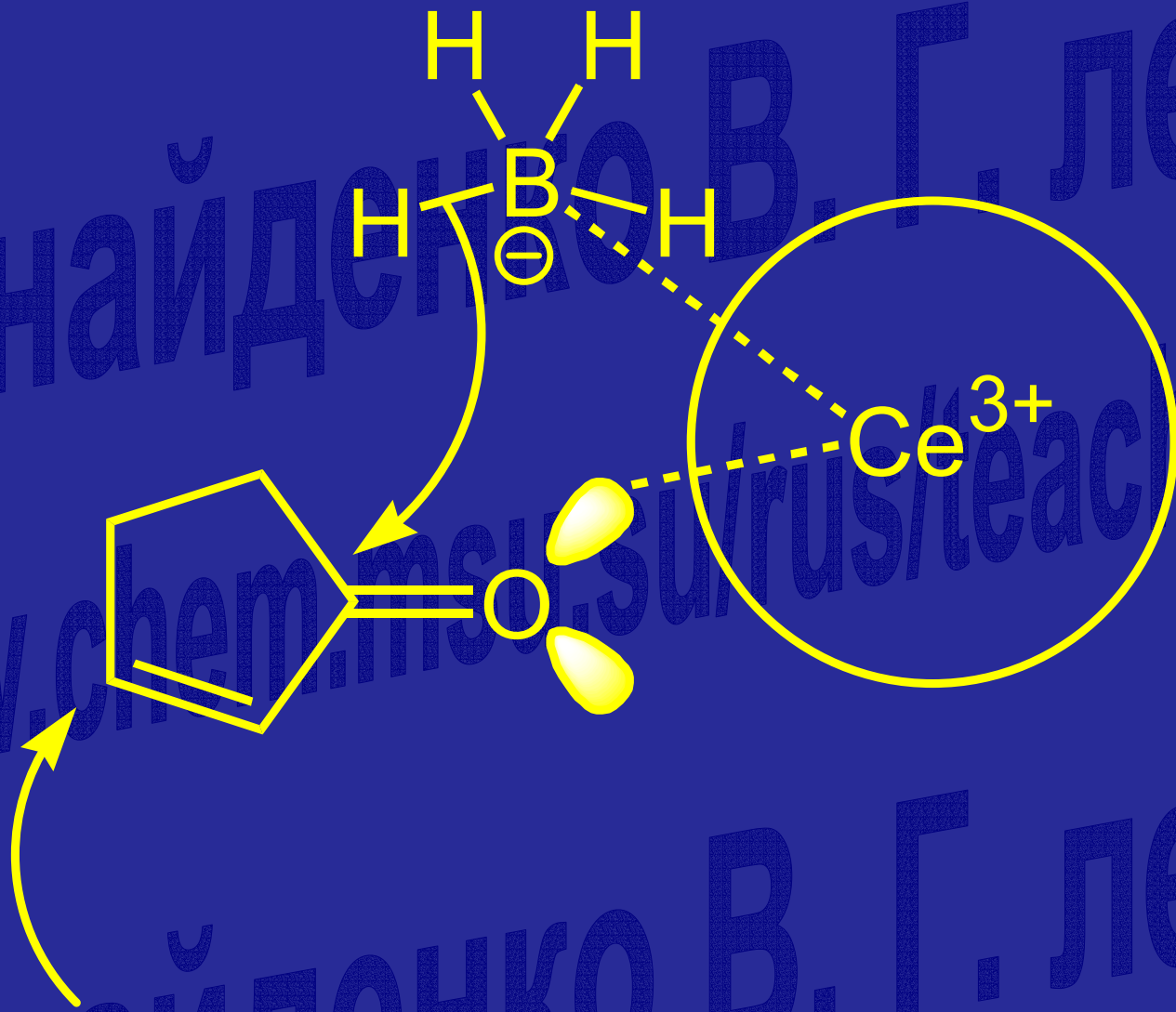
Восстановление непредельных кетонов боргидридами



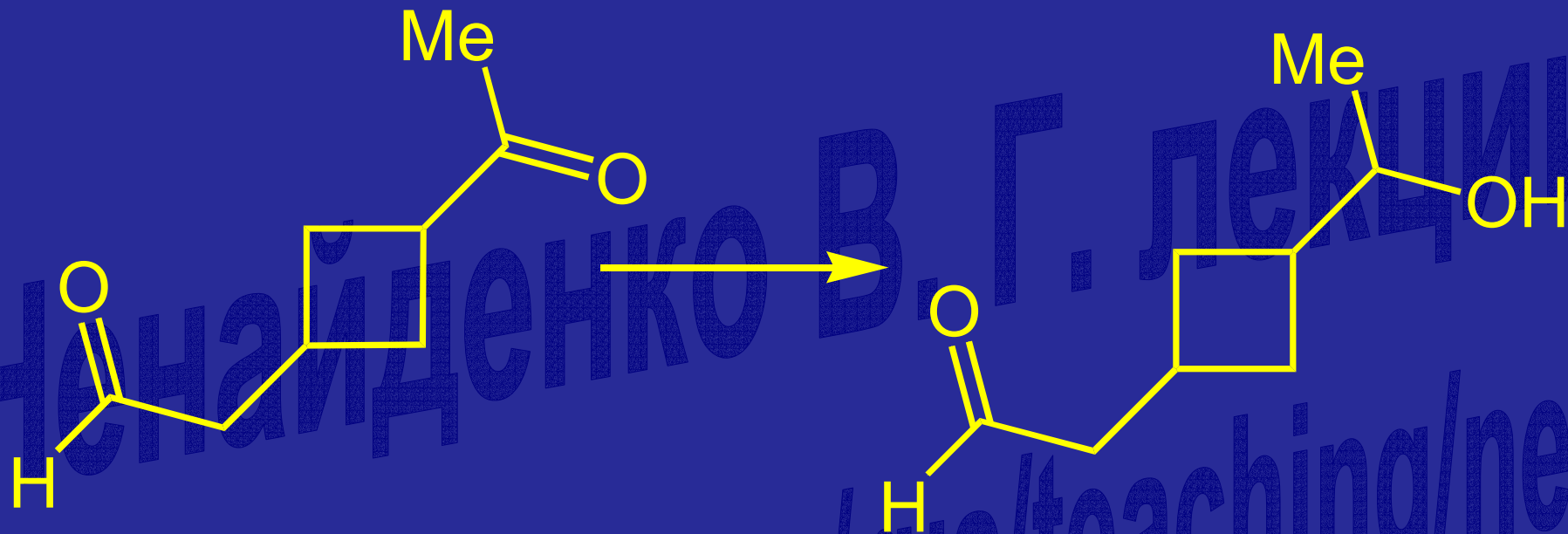
объемные заместители при двойной связи направляют реакцию по CO

проблема селективности решается применением добавок солей Ce, La, Sm

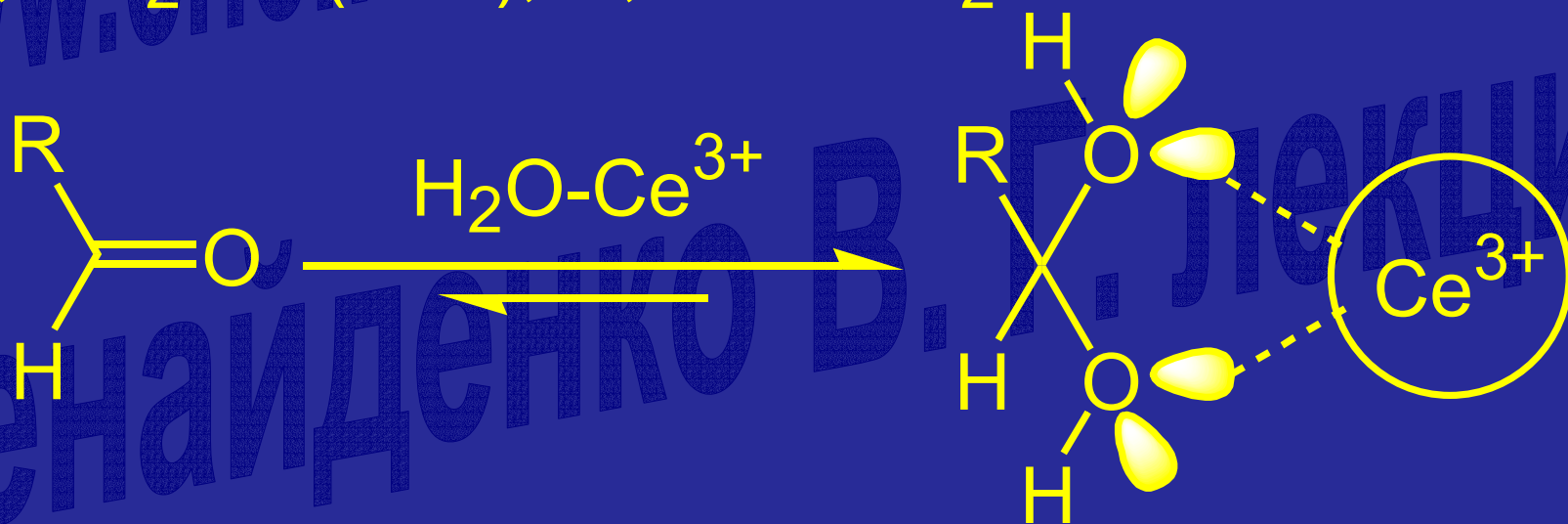


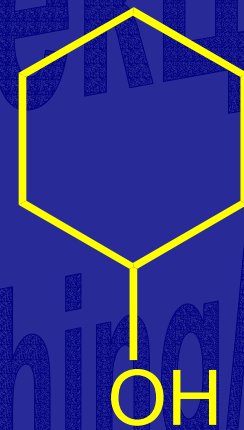
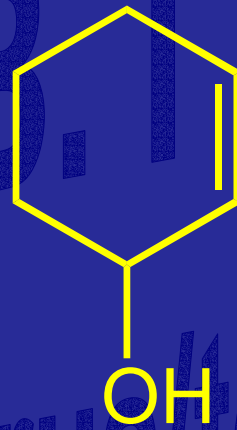
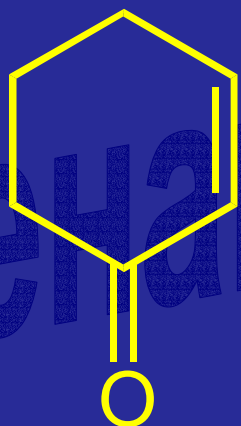
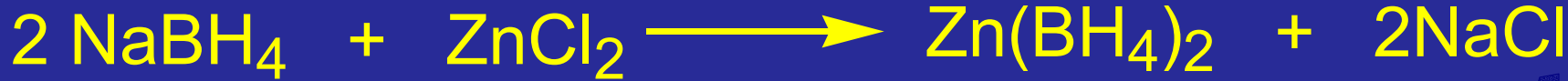


Слишком далеко для доставки H^- по двойной связи



Условия: i, $\text{CeCl}_3 / \text{EtOH} / \text{H}_2\text{O}$; ii, NaBH_4 (изб.);
 iii, Me_2CO (изб.); iv, $\text{NaCl} / \text{H}_2\text{O}$

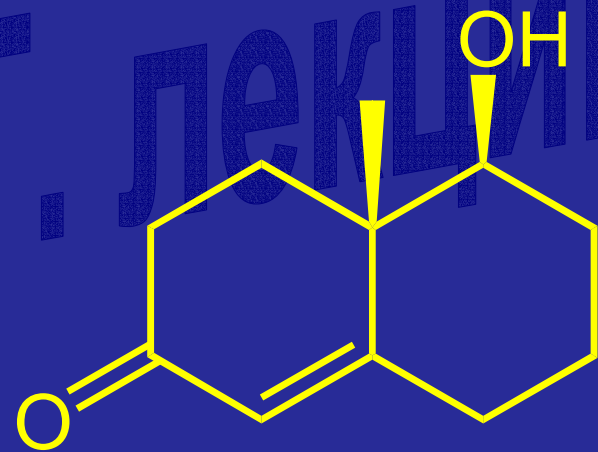
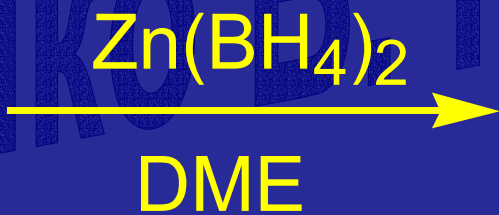
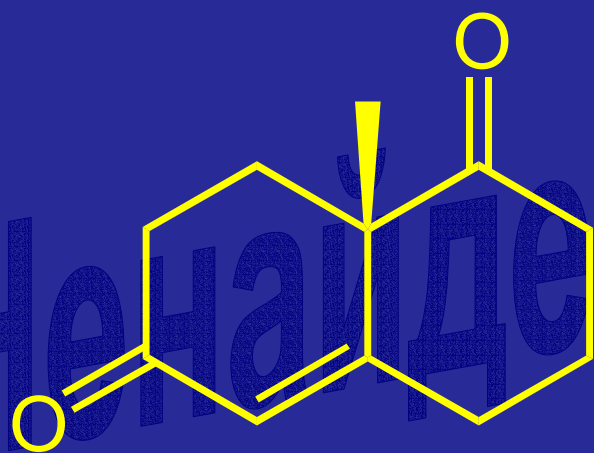


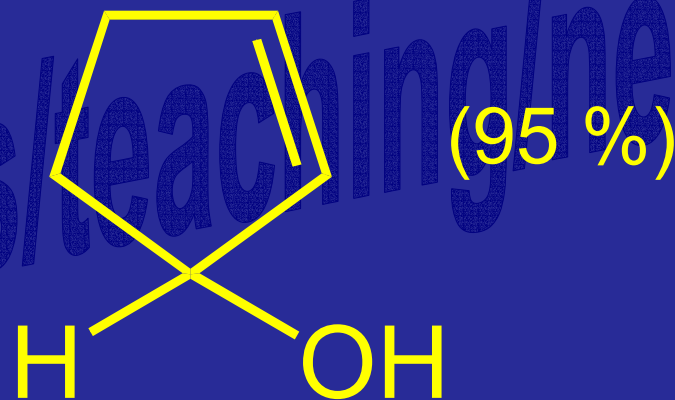


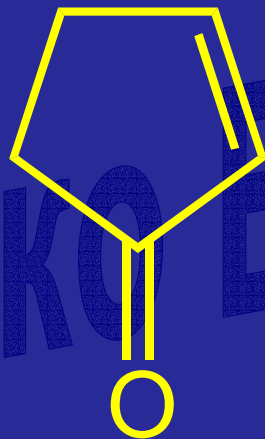
$\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$
 NaBH_4

96%
59%

4%
41%







1,2/1,4

LiAlH₄

85/15

NaBH₄

0/100

9-BBN

99/1

DIBAL-H

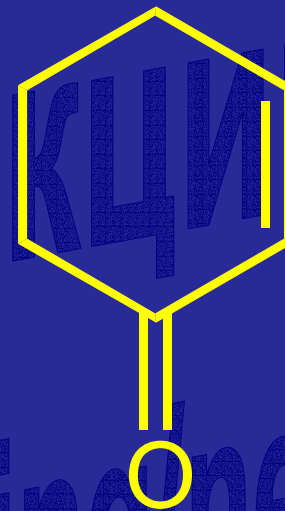
98/2

LiAlH(OtBu)₃

0/100

NaBH₄/CeCl₃

97/3



1,2/1,4

94/6

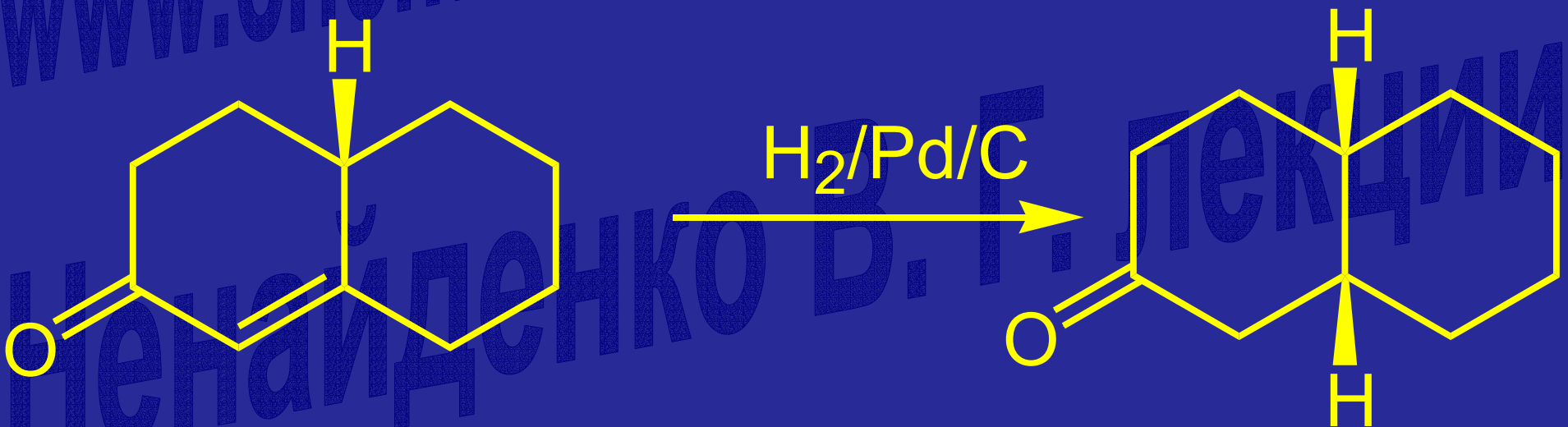
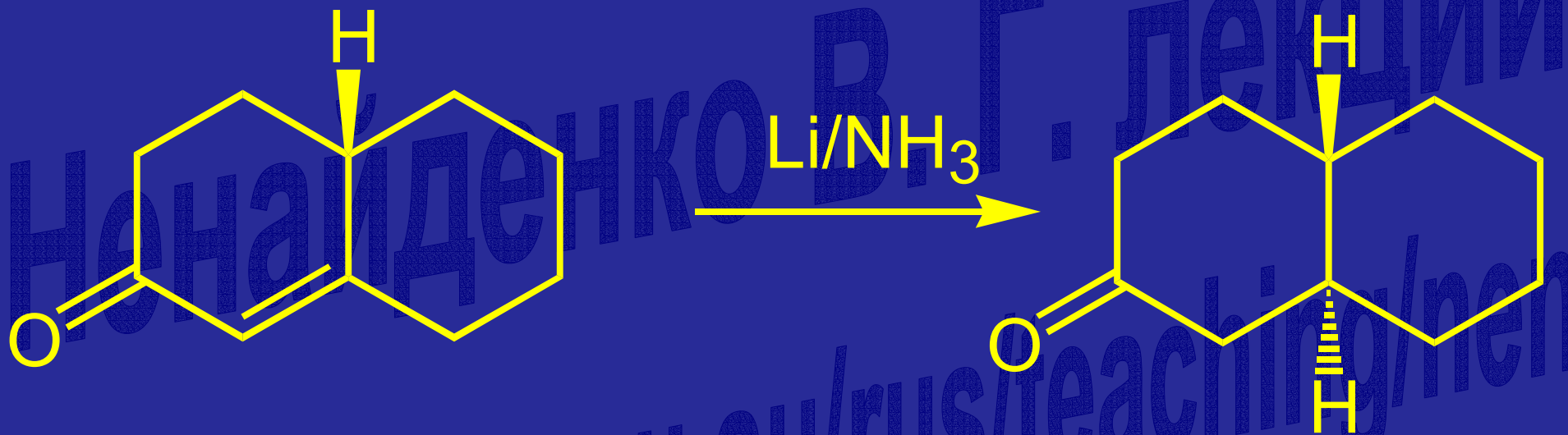
59/41

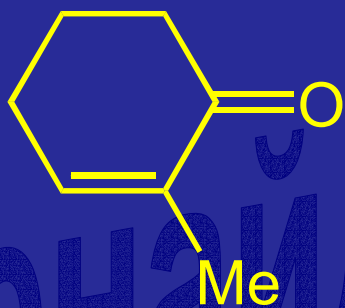
99/1

98/2

22/78

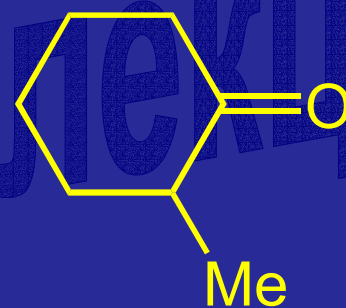
99/1





1) Li; NH₃ жидк.; -33 °C

2) NH₄Cl; HOH

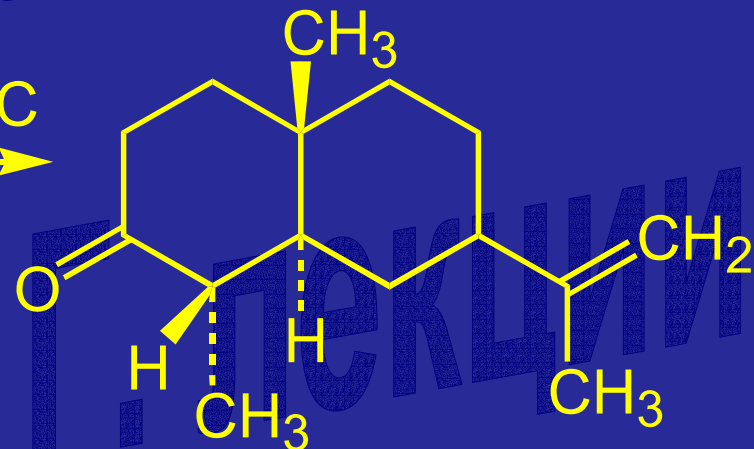


(50 %)



1) Li; NH₃ жидк.; -33 °C

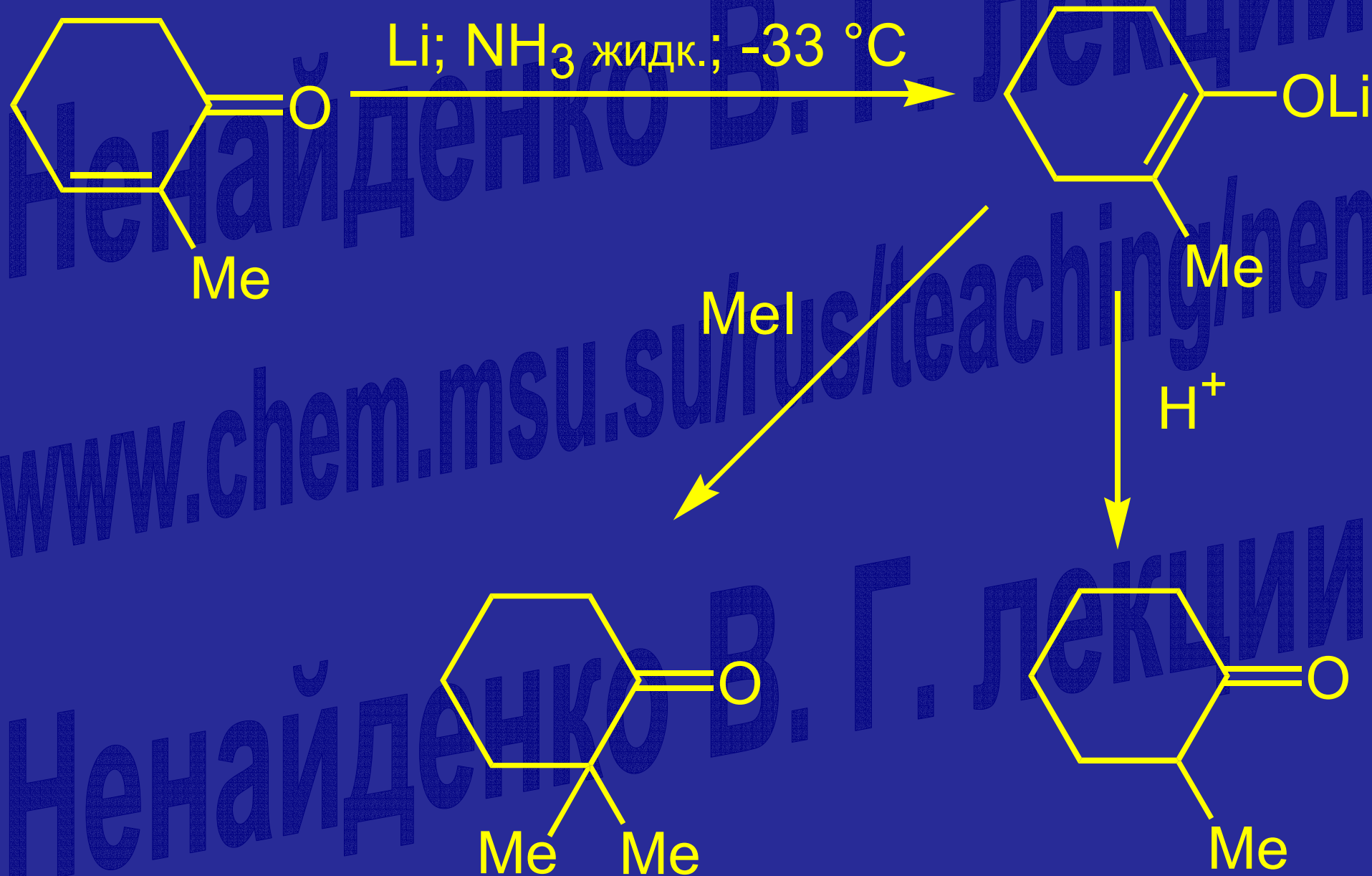
2) NH₄Cl; HOH



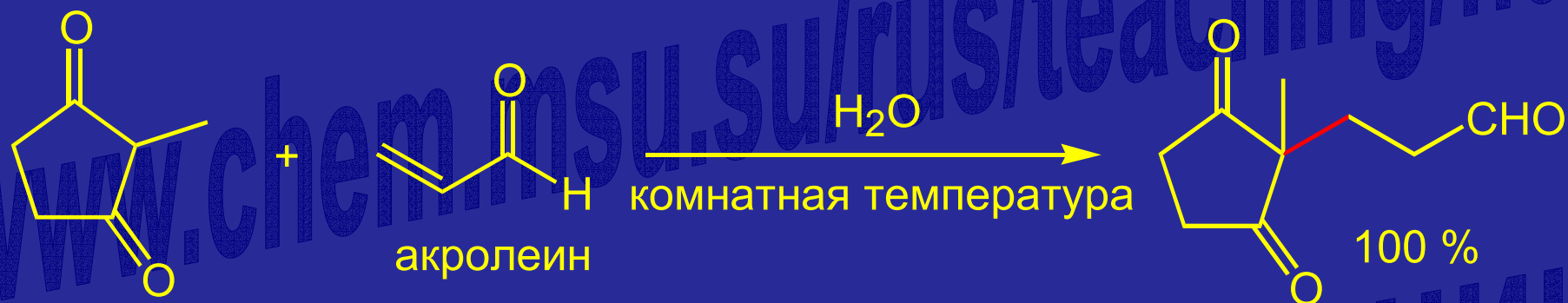
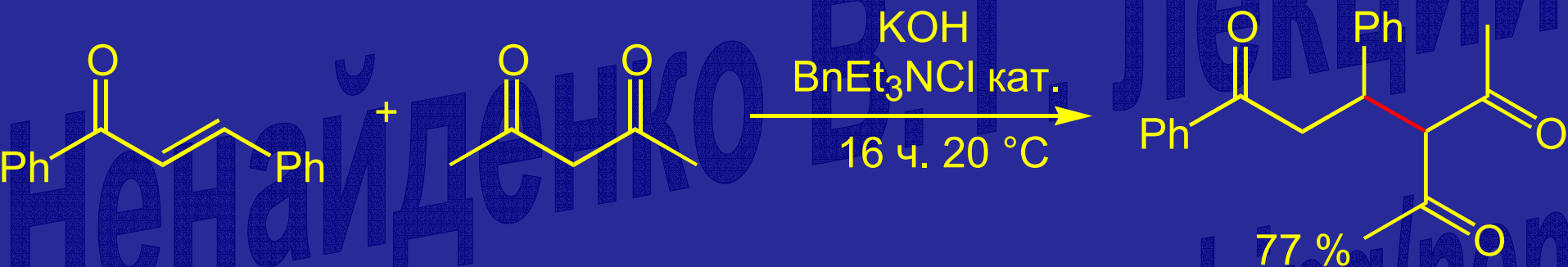
(98 %)

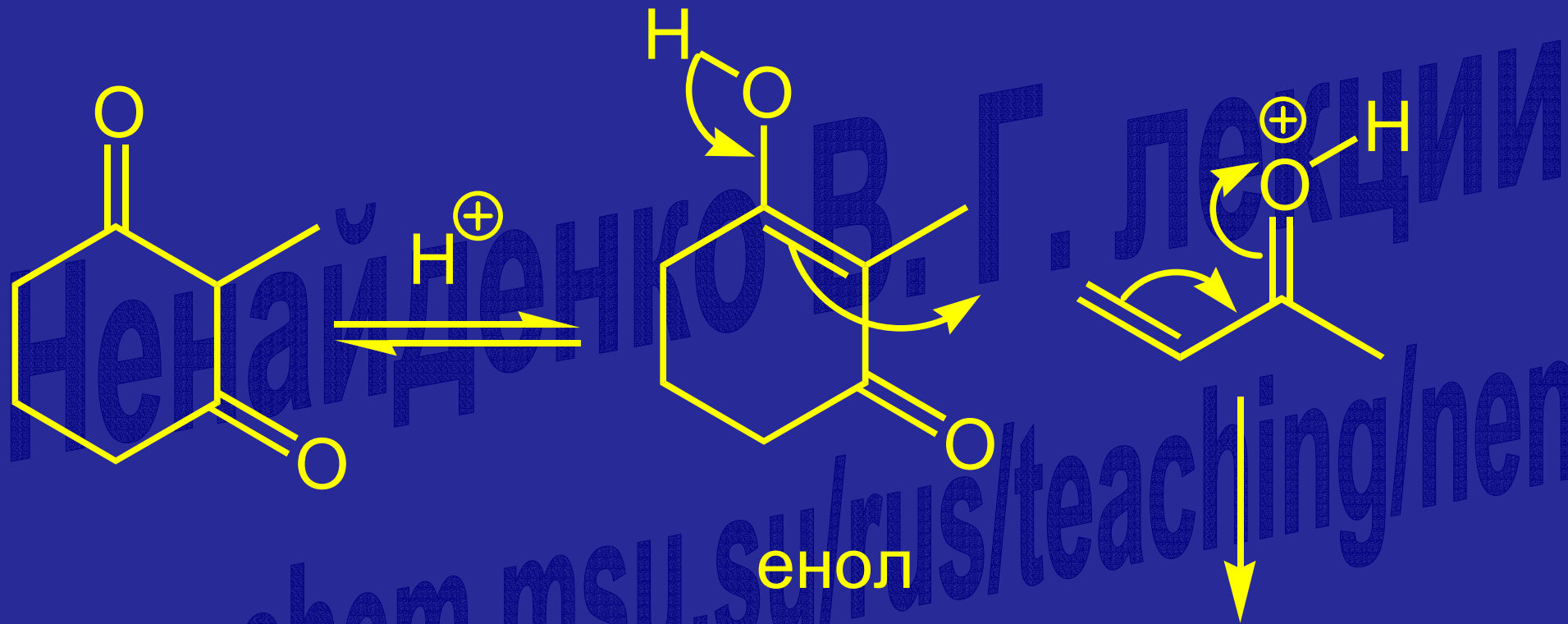


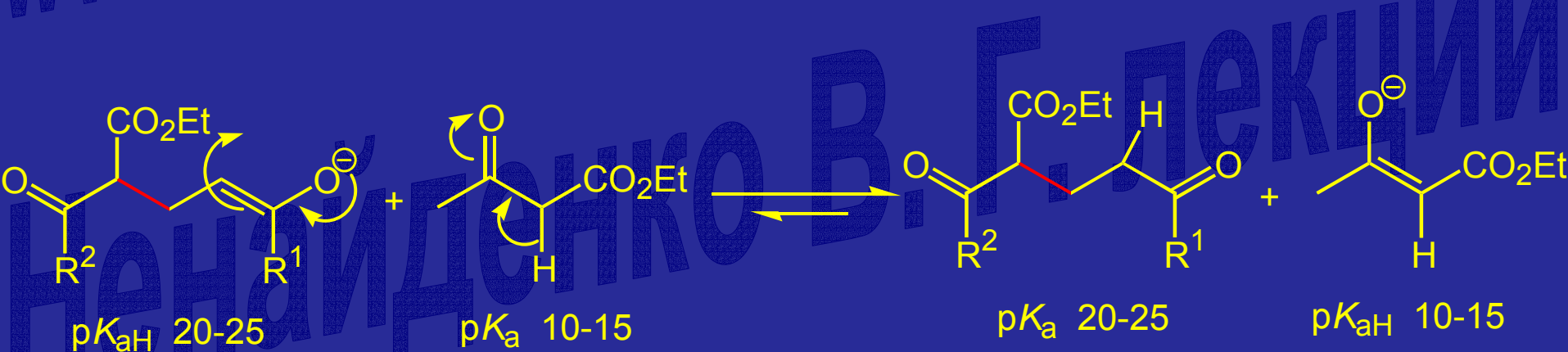
Региоселективное получение енолятов

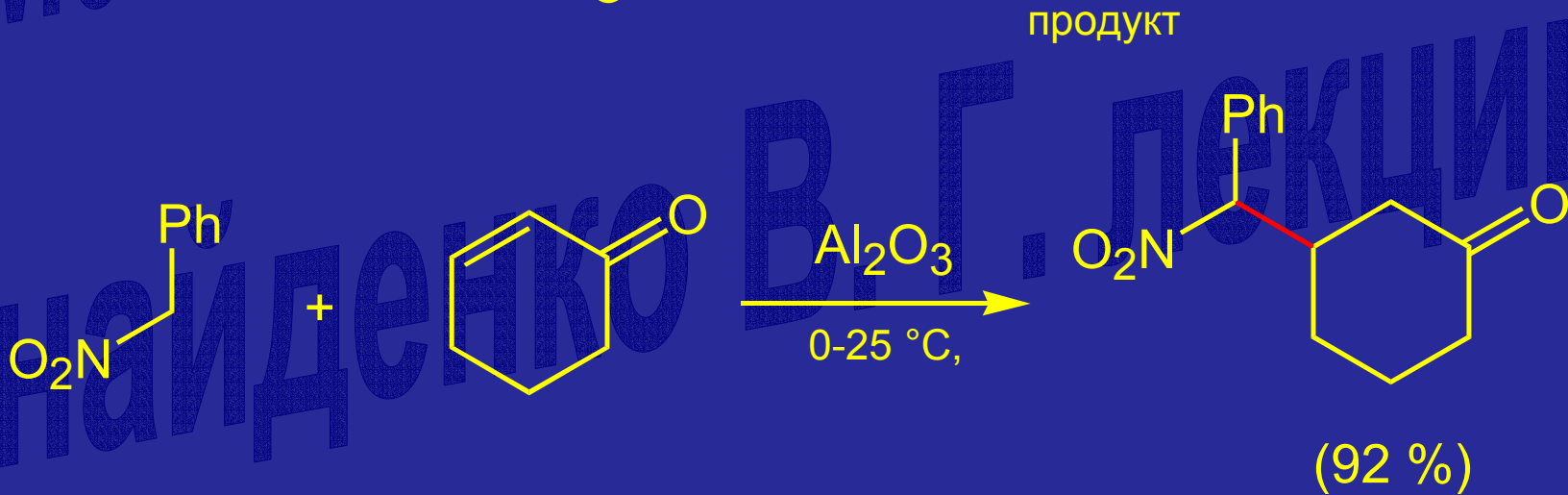


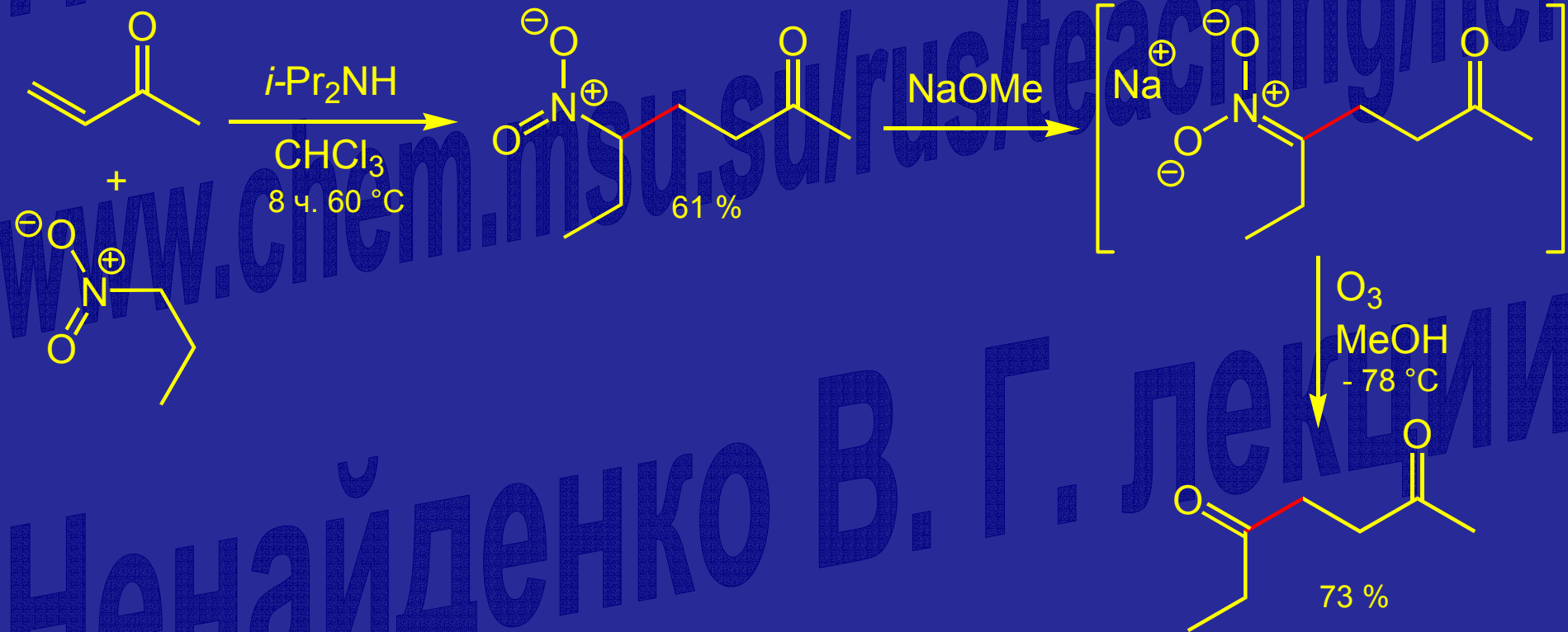
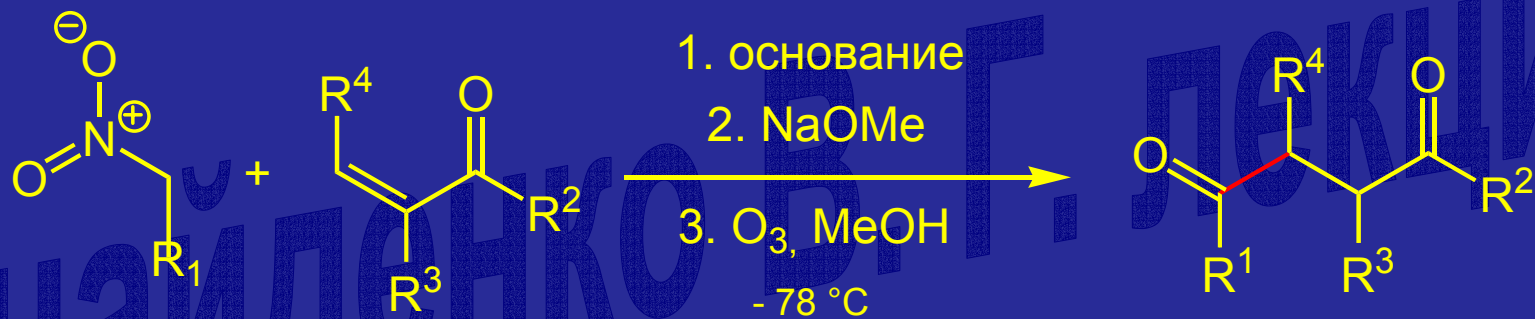
Реакция Михаэля (Michael)



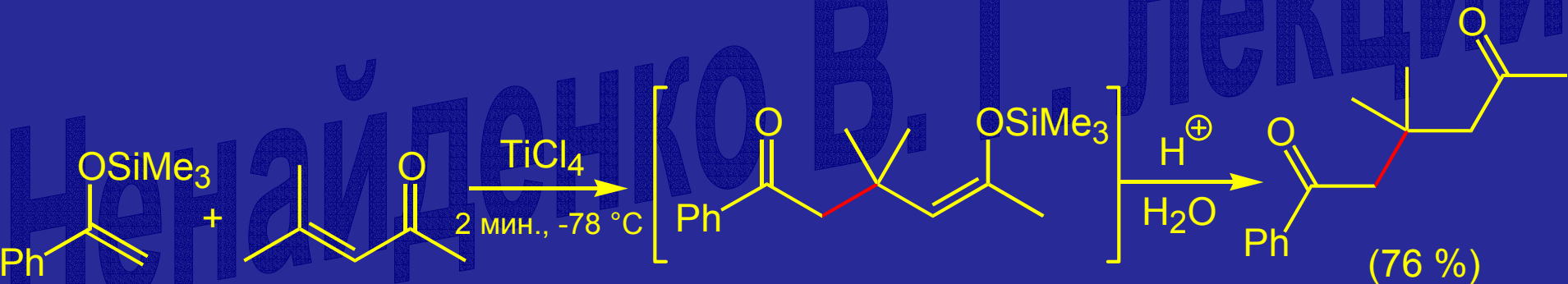
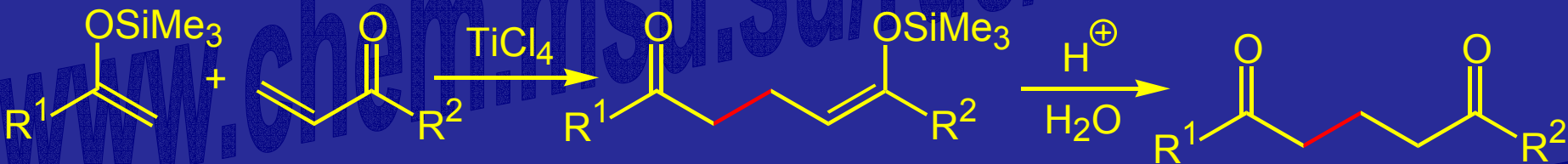
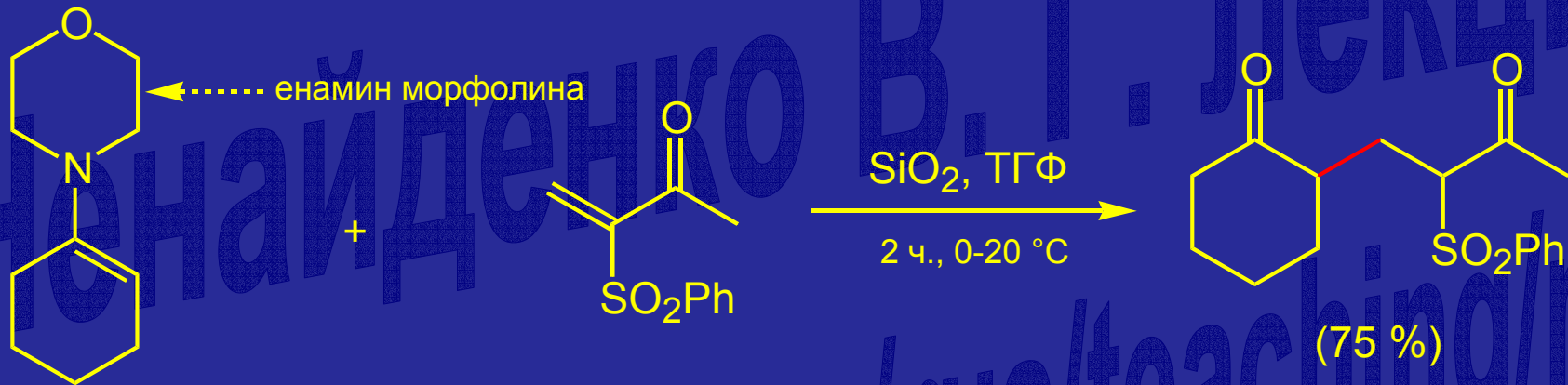




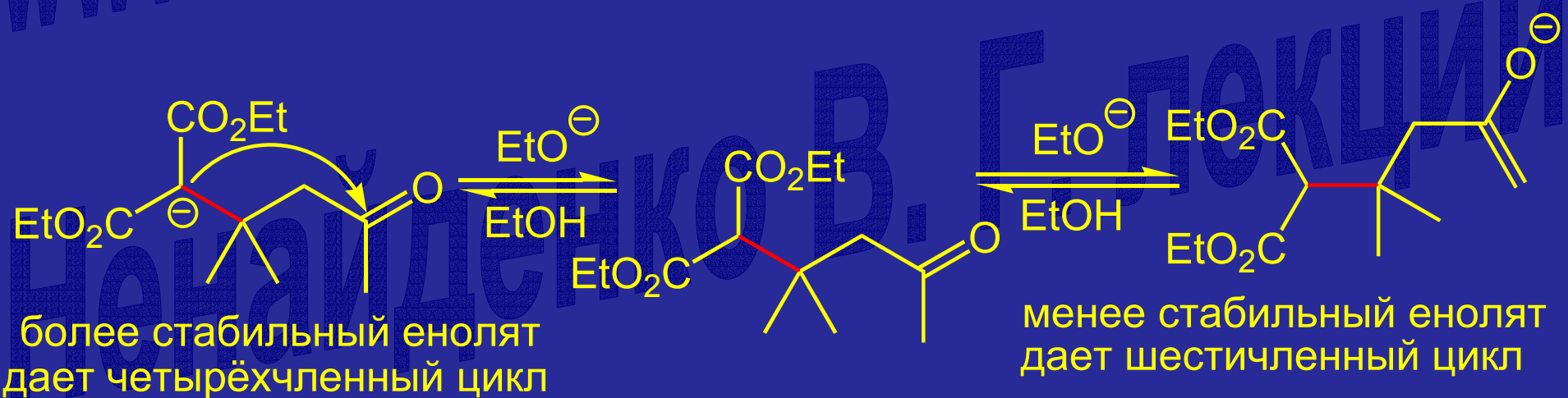
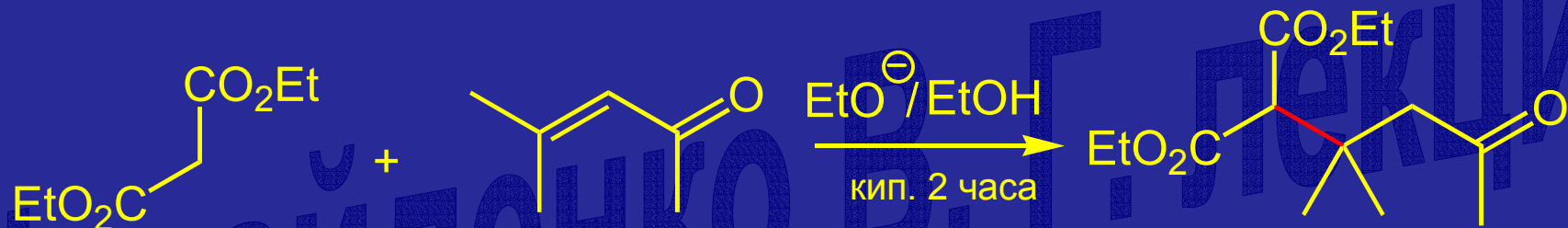


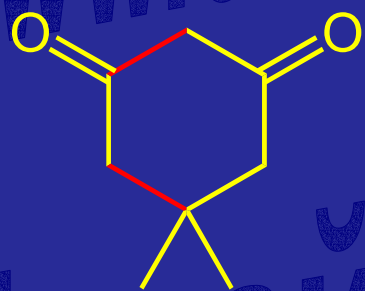


Реакция Михаэля с енаминами и силиловыми эфирами

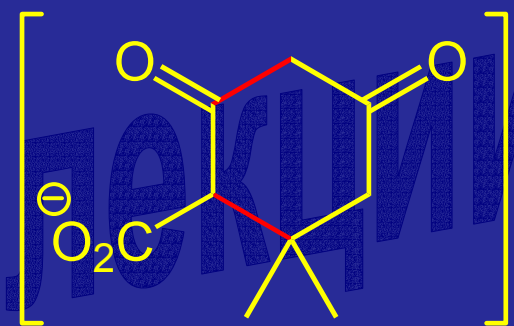
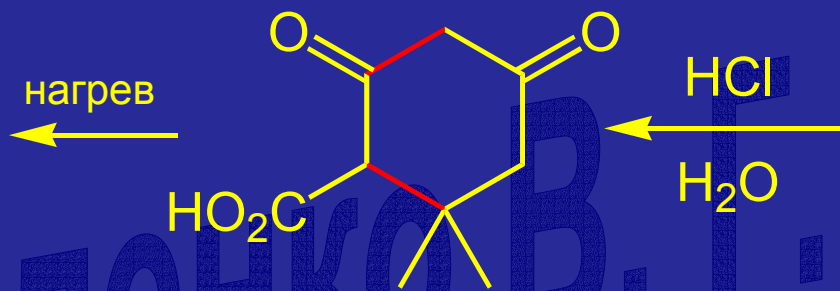


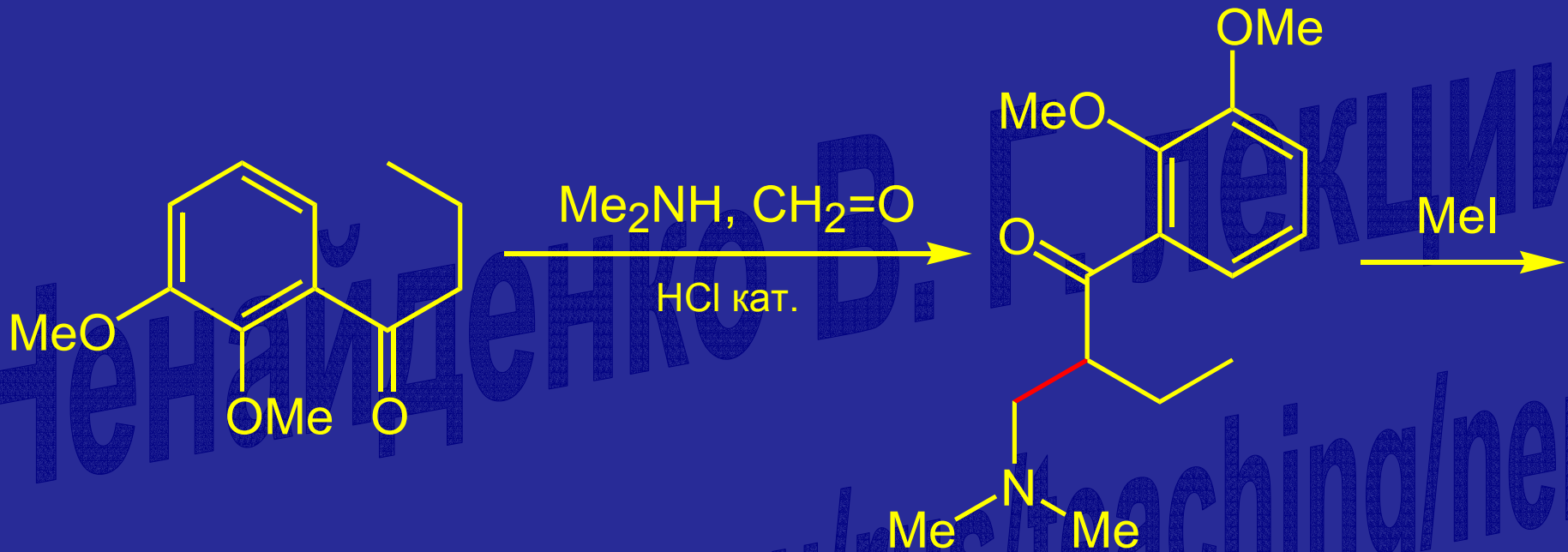
Синтез димедона



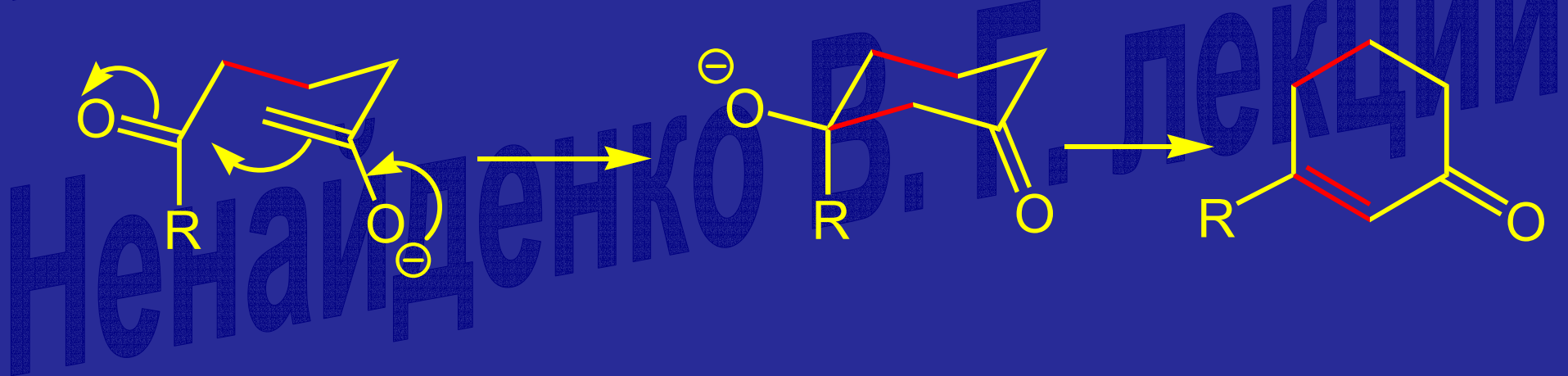
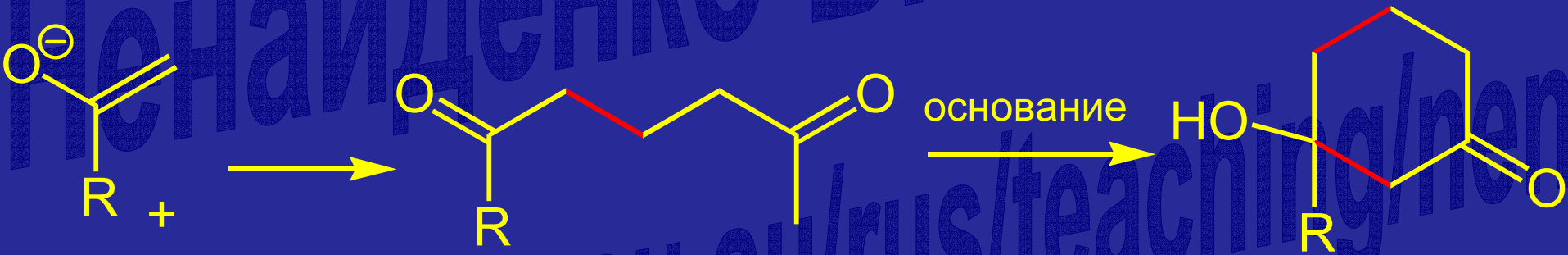


димедон

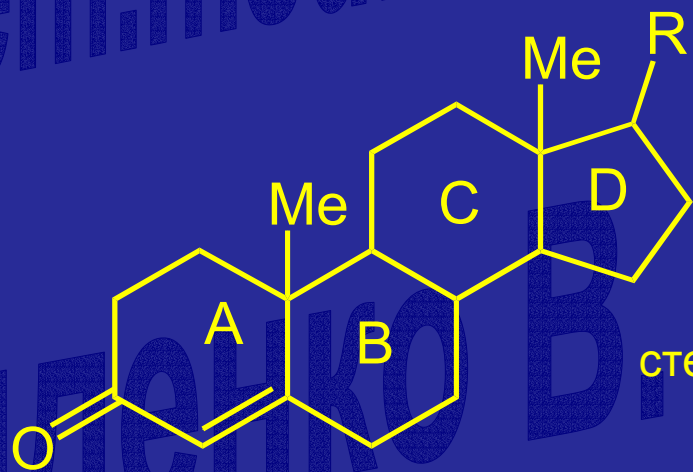
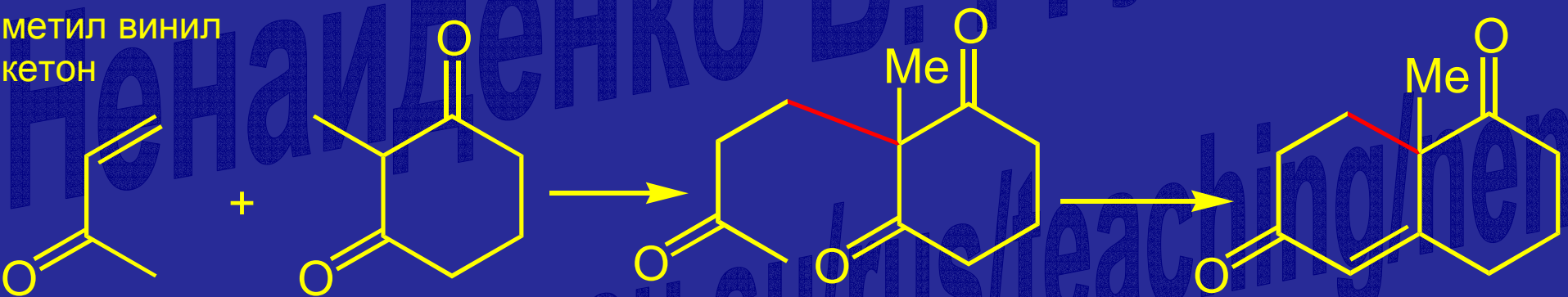




Аннелирование по Робинсону



метил винил
кетон

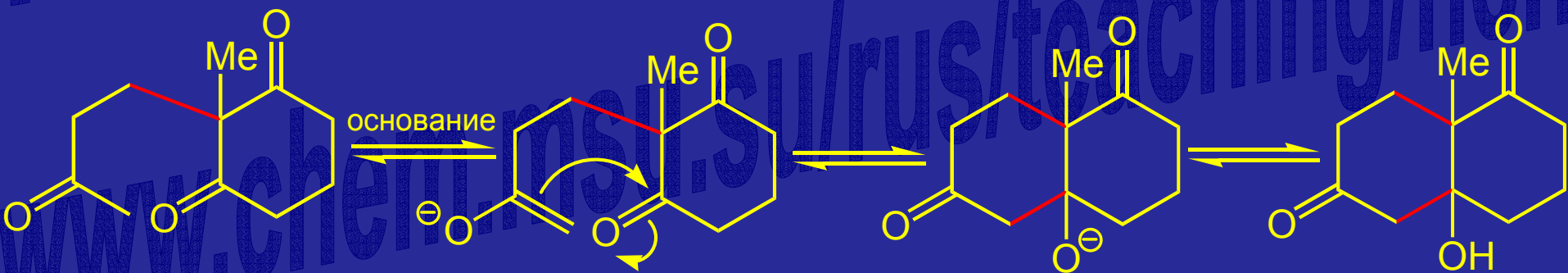


стероидная система

стадия 1: сопряжённое присоединение



стадия 2: внутримолекулярная альдольная конденсация



стадия 3: E1cB дегидратация

