

Методы органической химии

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

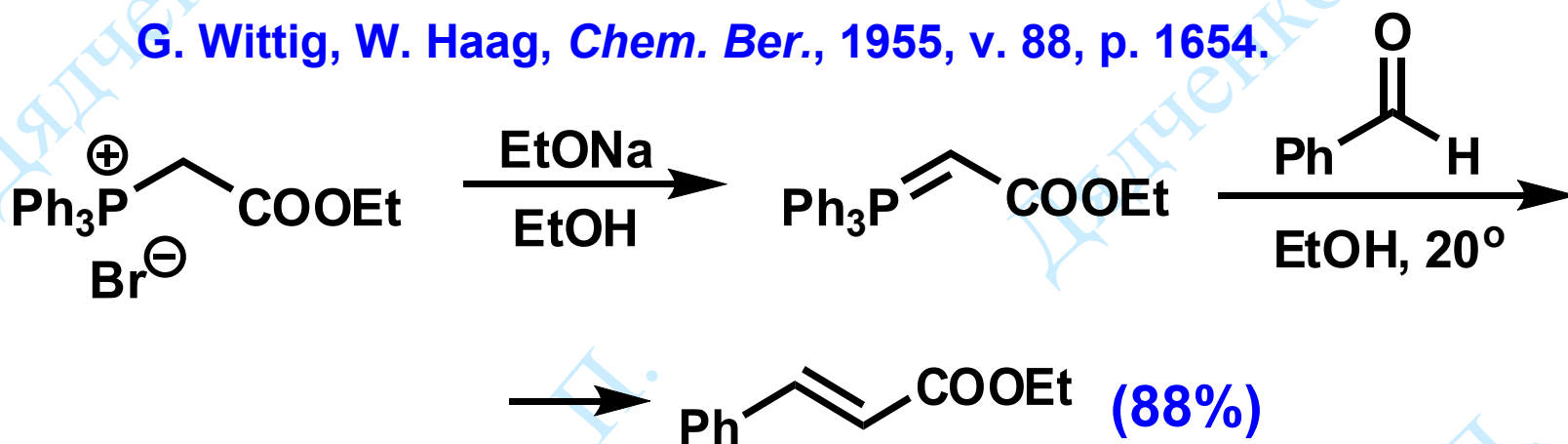
*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

Лекция 22

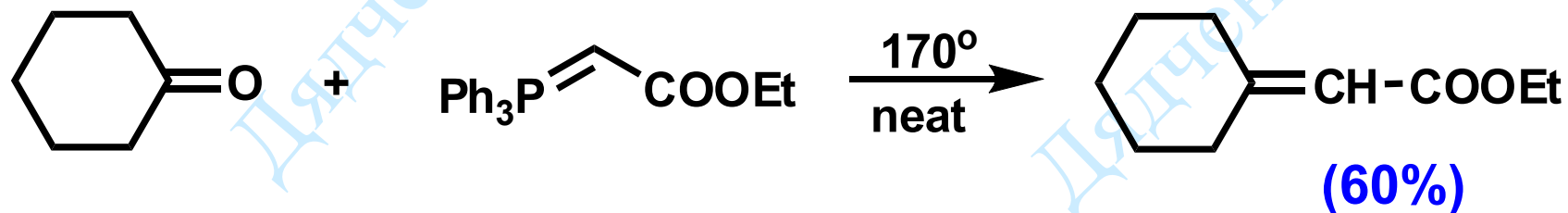
Нестабилизированные илиды
легко реагируют
как с альдегидами, так и с кетонами.

Стабилизированные илиды
относительно легко реагируют с альдегидами
и лишь с трудом – с кетонами.

G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.*, 1955, v. 88, p. 1654.



G. Fodor, I. Tömösközi, *Tetrahedron Lett.*, 1961, v. 2, p. 579.



Варианты реакции Виттига

1) Классический метод $\longrightarrow$ **Z**- или **E**-алкены
(*Виттиг*).

2) Фосфонатный метод $\longrightarrow$ **Z**- или **E**-алкены
(*Хорнер-Уодсворт-Эммонс*).

3) Фосфиноксидный метод $\longrightarrow$ **Z**-алкены
(*Виттиг-Хорнер*).

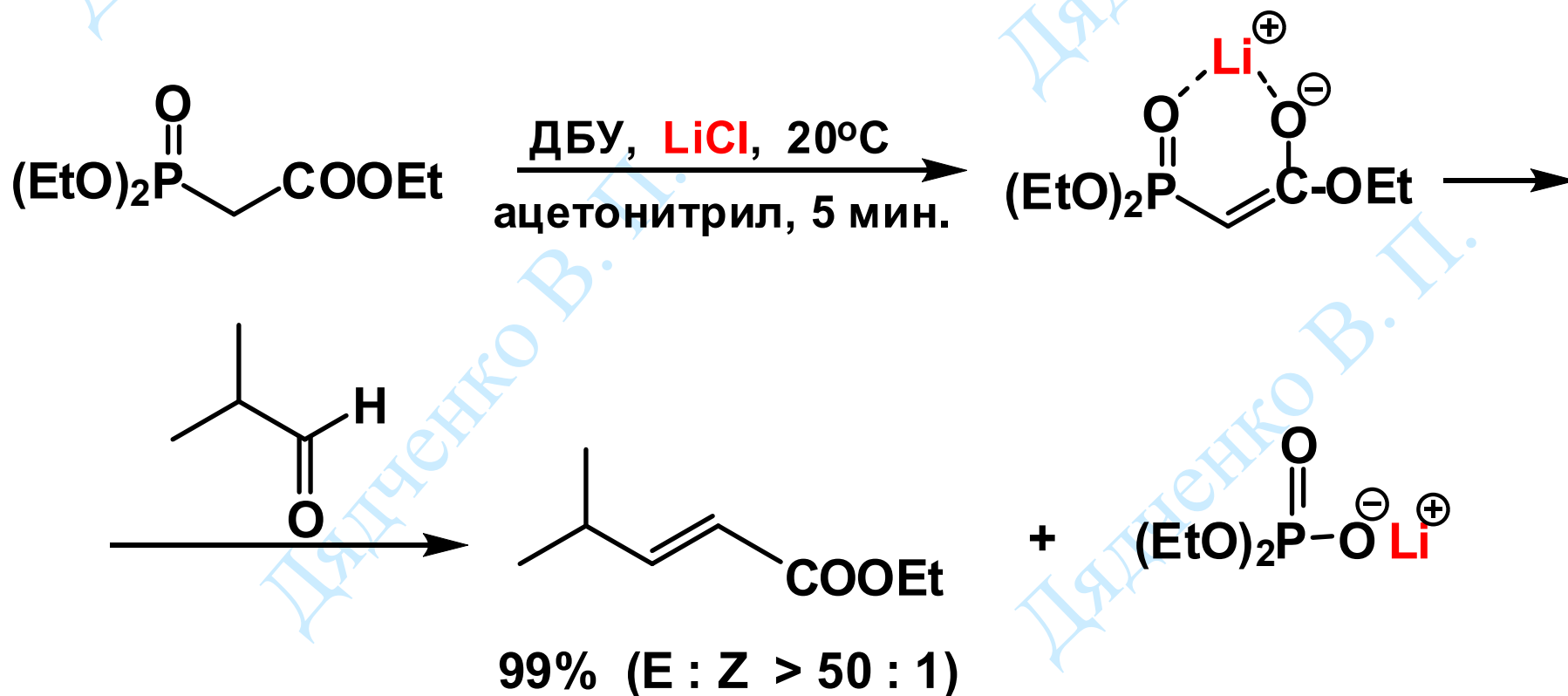


**Александр Ерминингельдович
Арбузов
(1877 – 1968)**

Реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса

Е-алкены

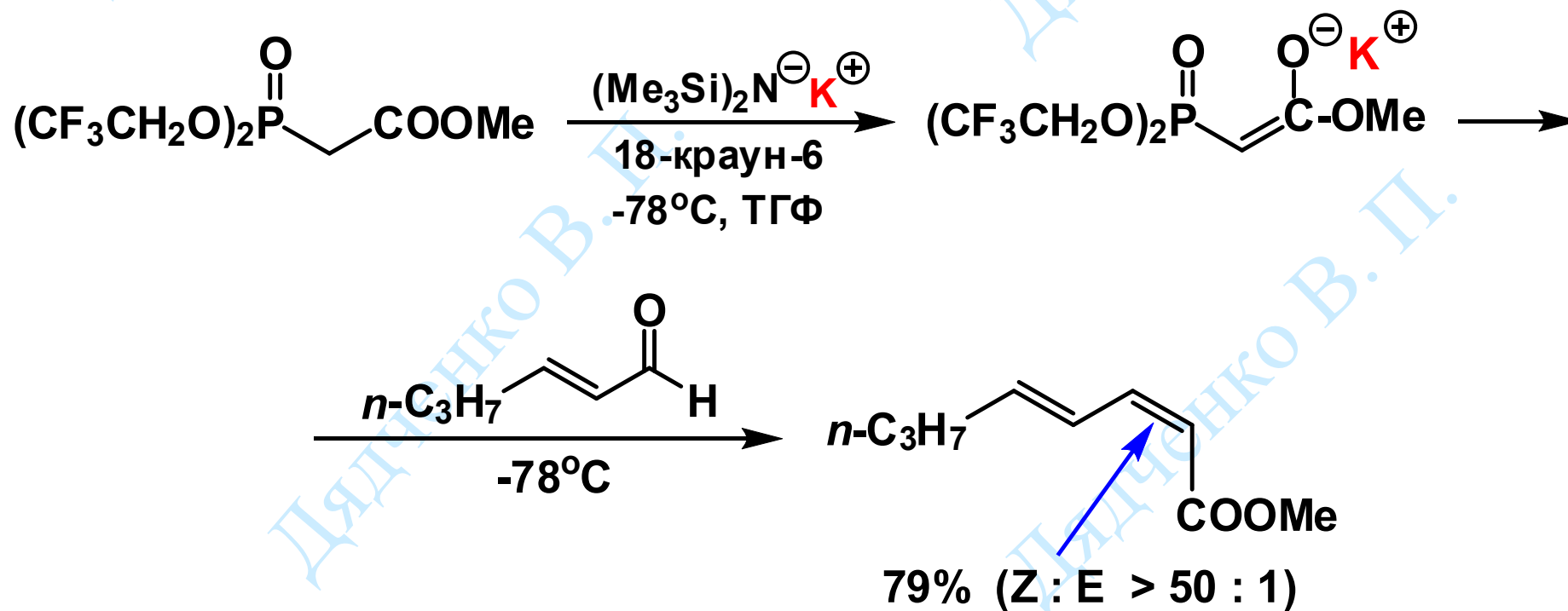
M. A. Blanchette, W. Choy, J. T. Davis, A. P. Essenfield, S. Masamune,
W. R. Roush, T. Sakai, *Tetrahedron Lett.*, 1984, p. 2183



Реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса

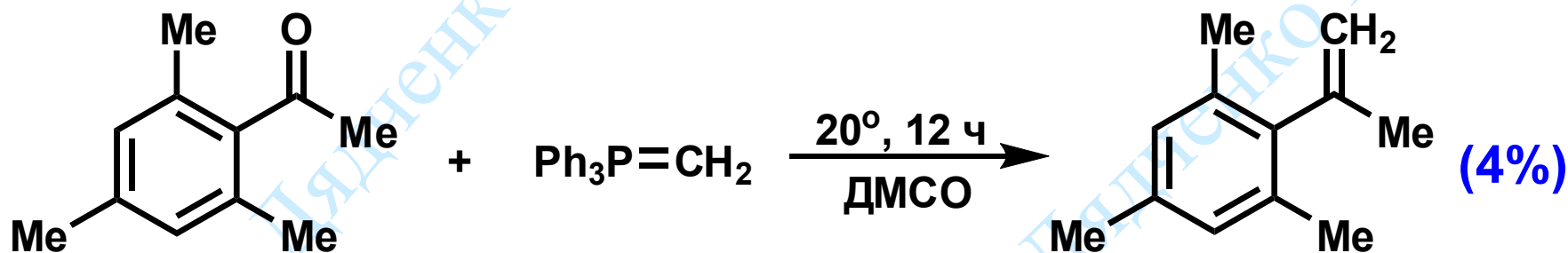
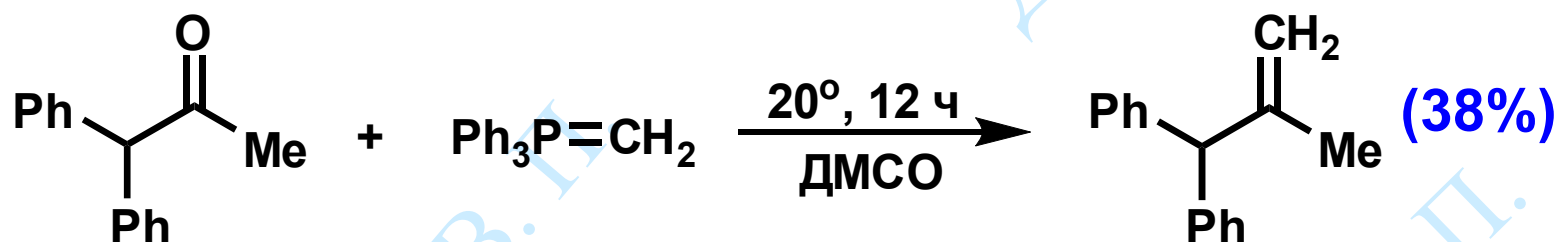
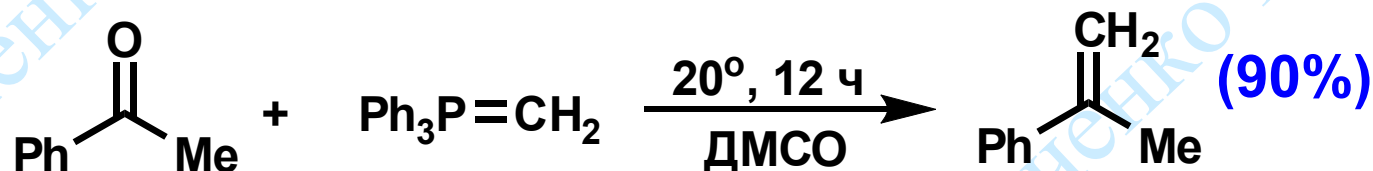
Z-алкены

W. C. Still, C. Gennari, *Tetrahedron Lett.*, 1983, v. 24, p. 4405



Реакци илида фосфора с кетонами

S. H. Pine, G. S. Shen, H. Hoang, *Synthesis*, 1991, p. 165



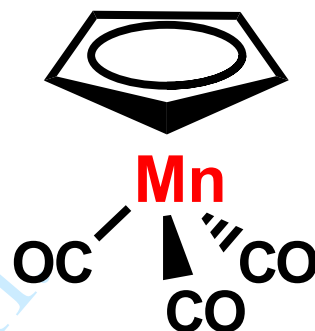
Циклопентадиенильные комплексы переходных металлов



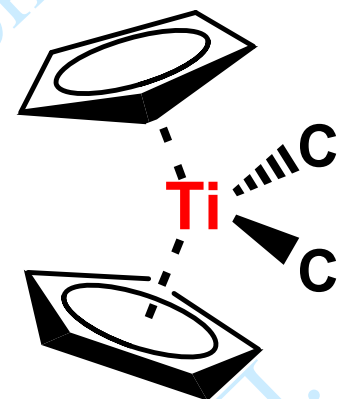
Fe



Ферроцен



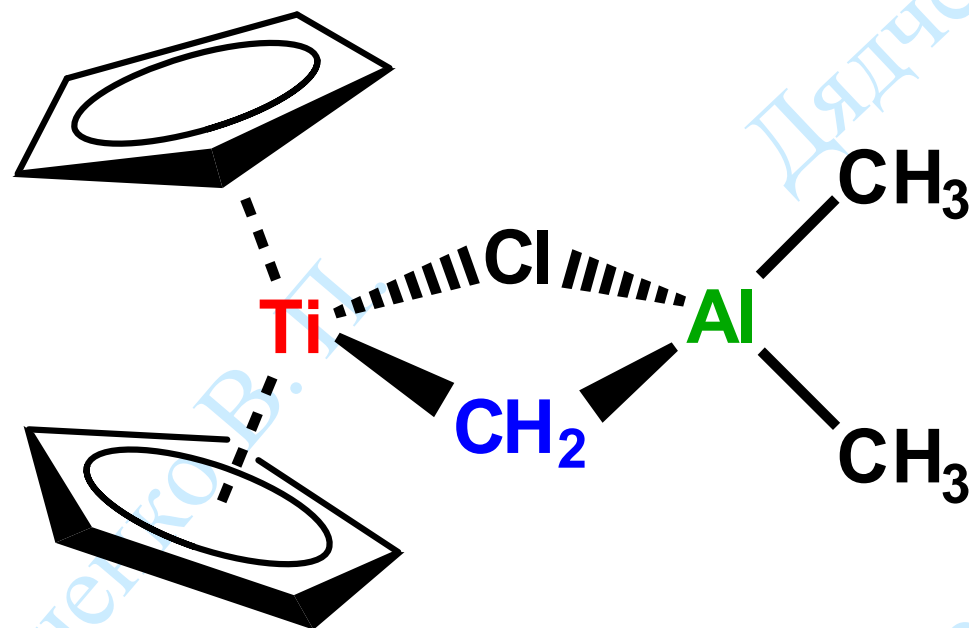
Циклопентадиенил-
трикарбонилмарганец



Титаноцен-
дихлорид

Реагент Теббе

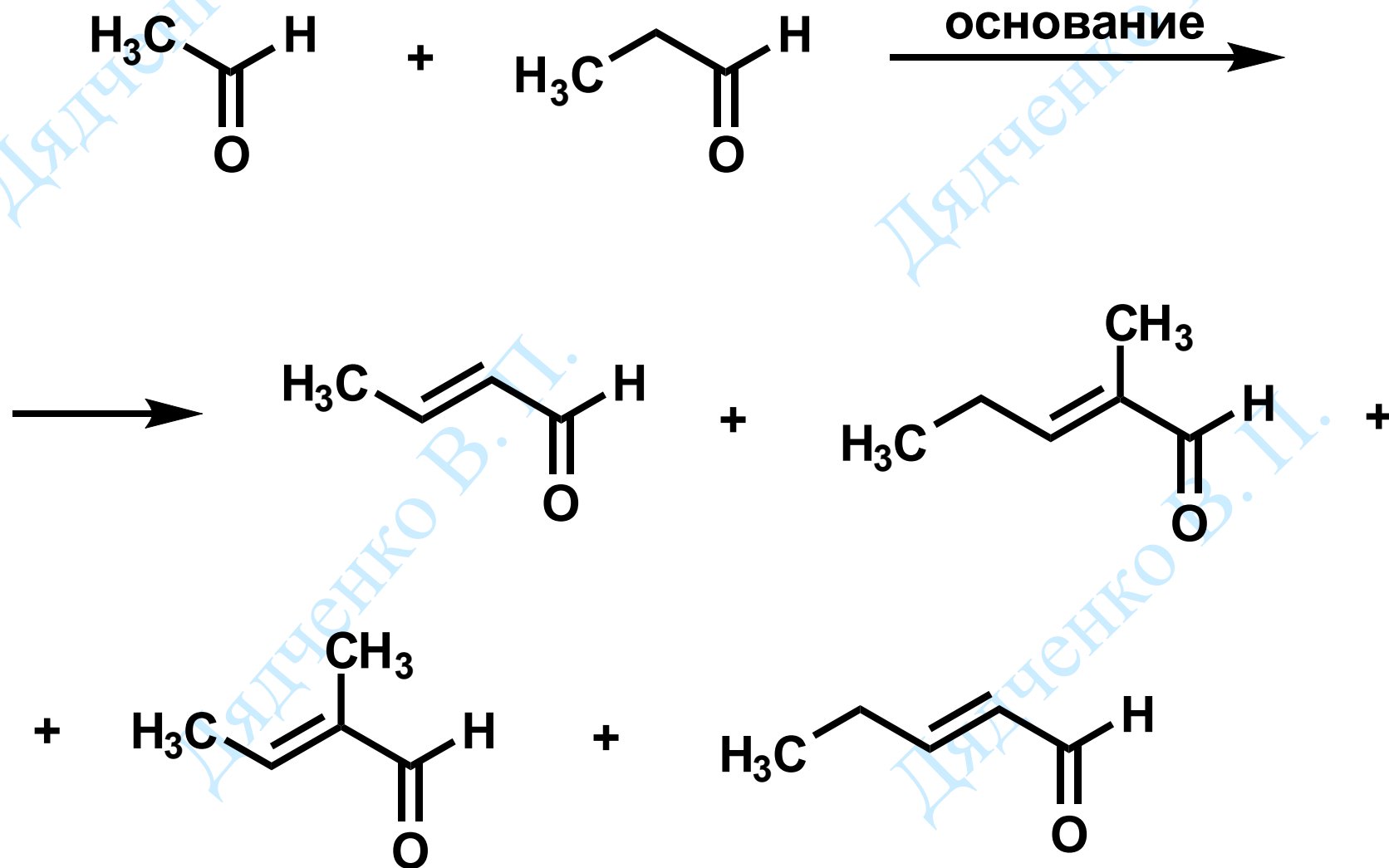
F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 3611



**Красное кристаллическое вещество,
чувствительное к кислороду и влаге**

Алкилирование енолятов и енаминов

Перекрестная конденсация

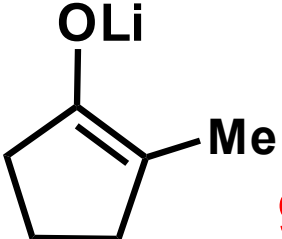
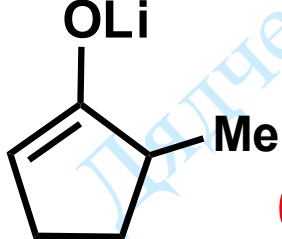
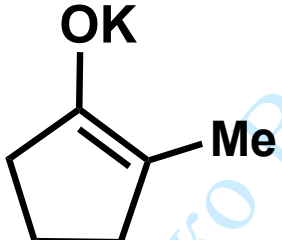
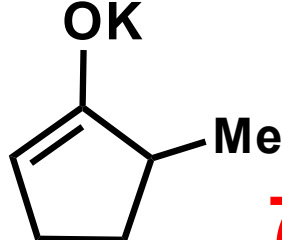
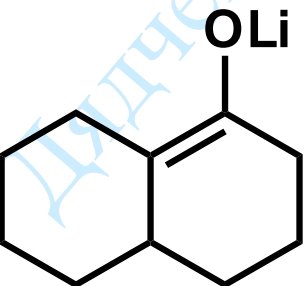
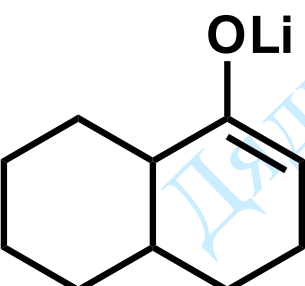


Термодинамический контроль енолизации кетонов

**В условиях равновесия
в смеси преобладает
наиболее замещенный енолят.**

Состав равновесных смесей енолятов

Н. О. House, В. М. Trost, *J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 1341.

Более замещенный енолят	Менее замещенный енолят
 94%	 6%
 22%	 78%
 66%	 34%

H. O. House, B. M. Trost, *J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 1341 (1344):

“... *kinetically controlled* generation of enolate anions will usually lead to mixtures of enolate anions in which *the less highly substituted enolate predominates*.

On the other hand, conversion of a ketone to its mixtures of enolate anions under circumstances which permit *equilibration* may lead to *an enolate anion mixture of rather different composition*. This is especially true with five- and six-membered cyclic ketones where the more highly substituted enolate is favored at equilibrium.”

**Состав равновесных смесей енолятов
в присутствии небольшого избытка кетона
(растворитель - 1,2-диметоксиэтан, 25° С)**

Более замещенный енолят	Менее замещенный енолят	Литера- тура
$n\text{-Bu}-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{OLi}$ 87%	$n\text{-Bu}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OLi})=\text{CH}_2$ 13%	[1]
$n\text{-Bu}-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{OK}$ 58%	$n\text{-Bu}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OK})=\text{CH}_2$ 42%	[1]
$\text{Et}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{OK}$ 3%	$\text{Et}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OK})=\text{CHMe}$ 97%	[2]

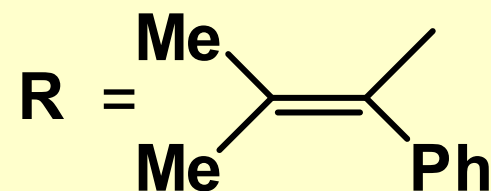
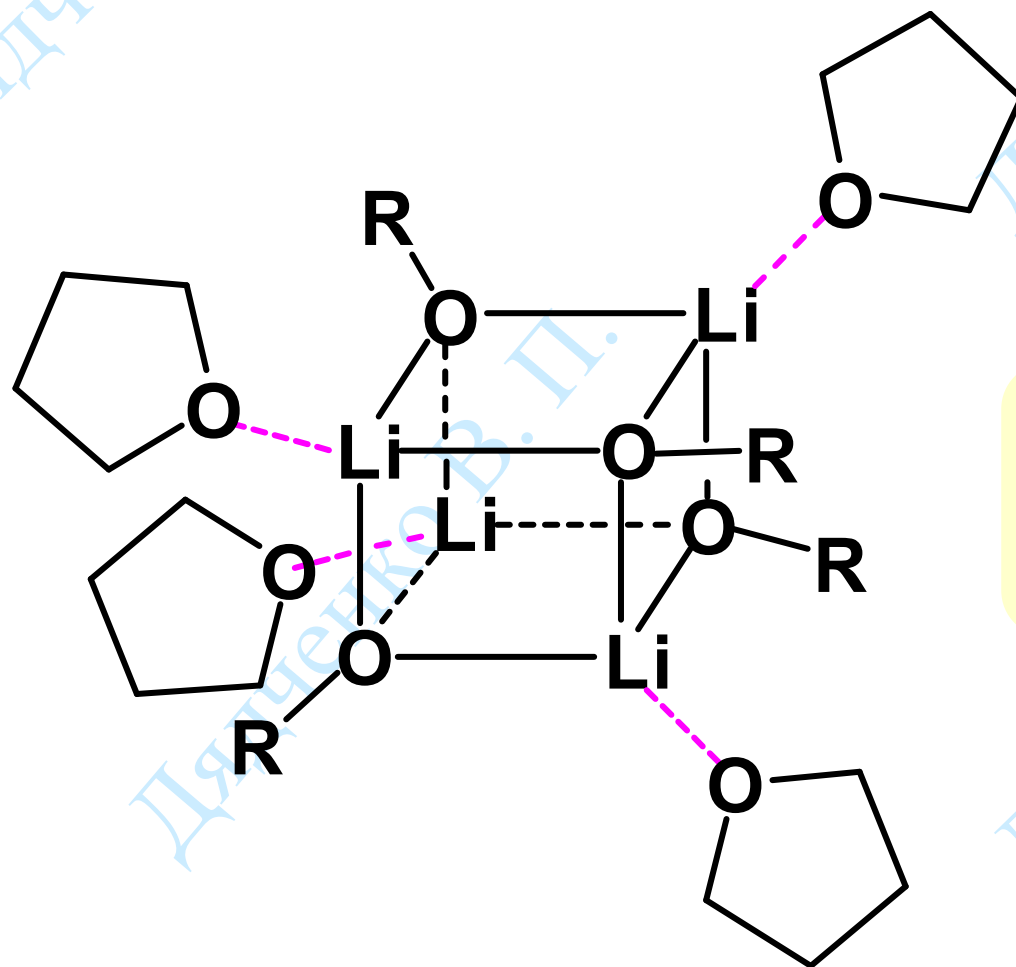
1. H. O. House, B. M. Trost, J. Org. Chem., 1965, v.30, p.1341.
2. H. O. House, V. Kramar, J. Org. Chem., 1963, v.28, p.3362.

Тетрамер енолята в ТГФ

L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron*, 1977, v. 33, p. 2737

L. M. Jackman, N. M. Czeverenyi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 4954

L. M. Jackman, B. C. Lange, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 4494



Димер енолята в 1,2-диметоксиэтано

L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron*, 1977, v. 33, p. 2737

L. M. Jackman, N. M. Czeverenyi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 4954

L. M. Jackman, B. C. Lange, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 4494

