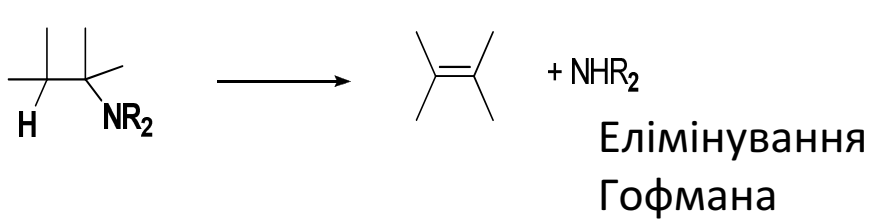
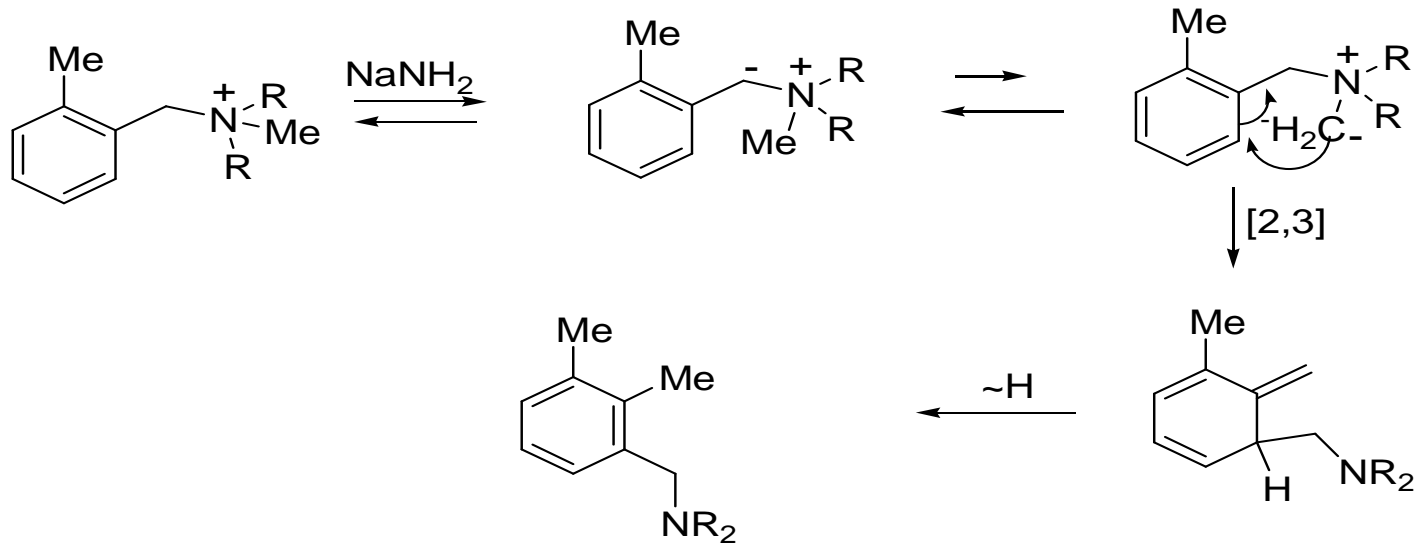
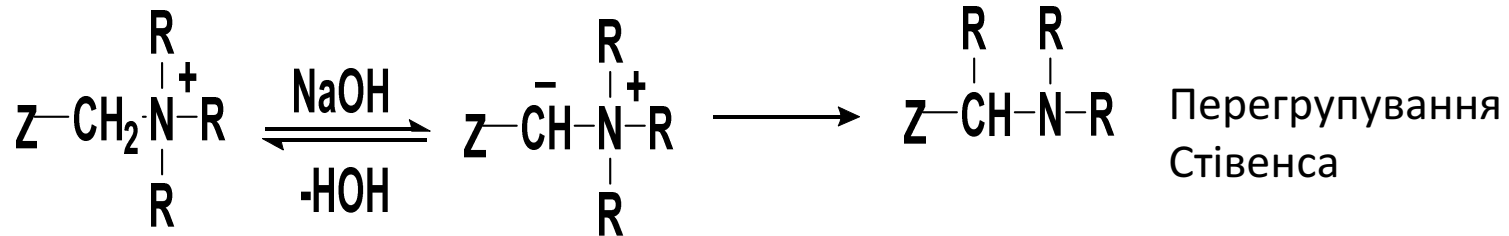


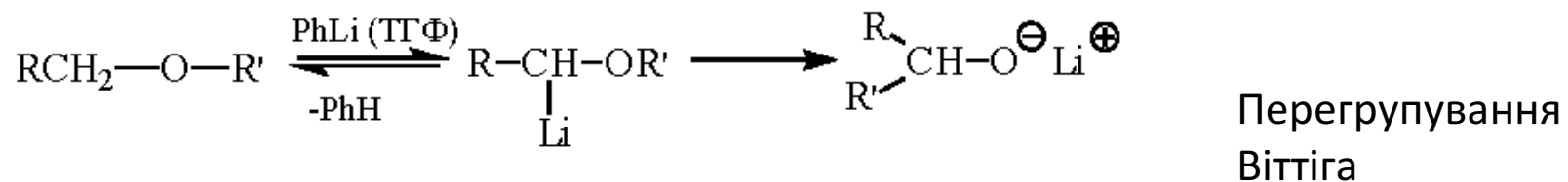
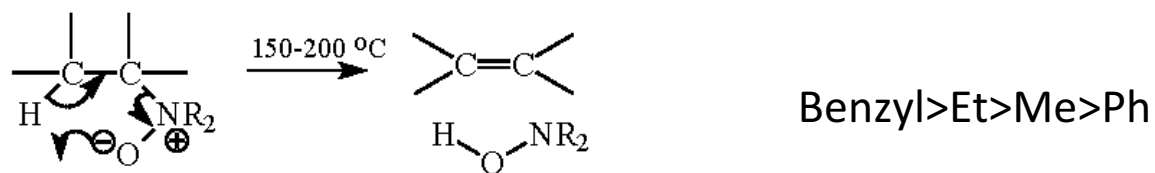
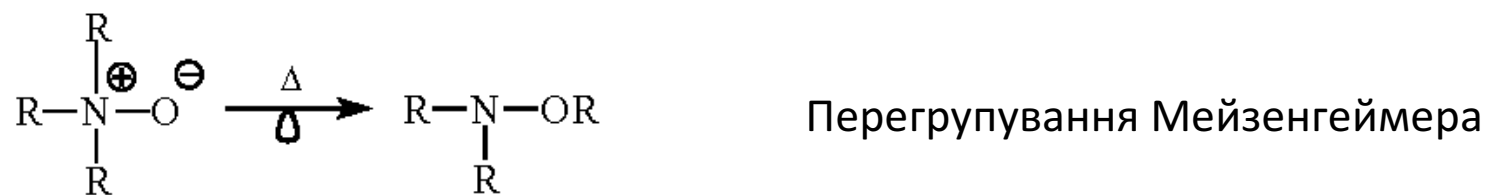
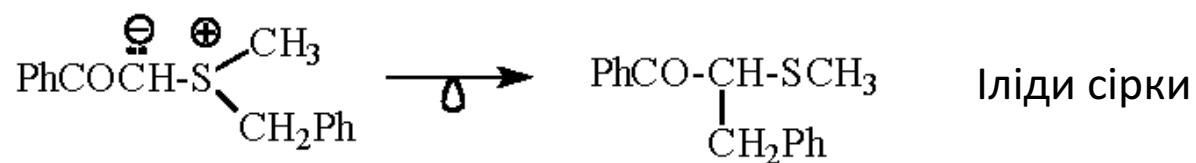
# Електрофільні перегрупування



Перегрупування Сомле-Хаузера

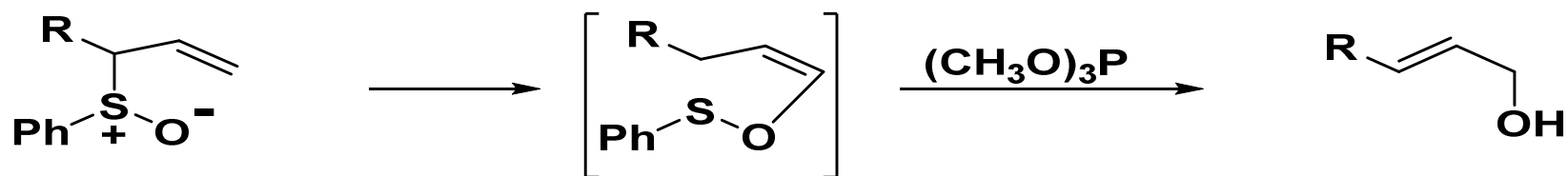
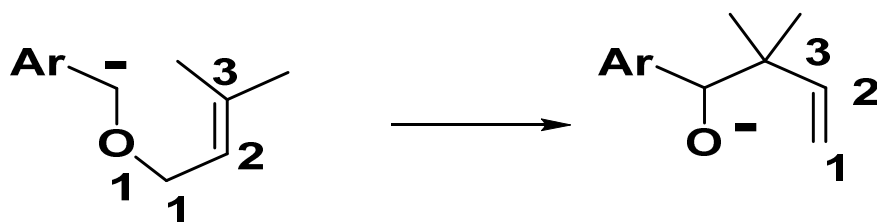
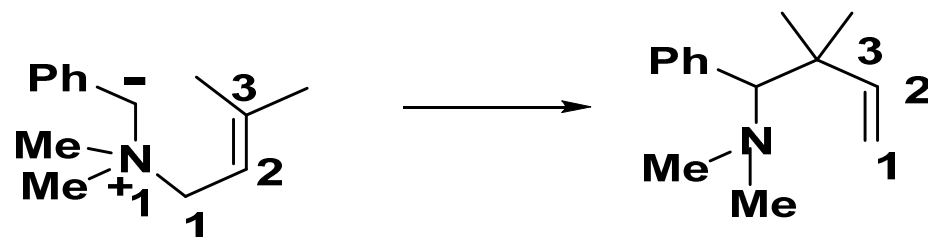
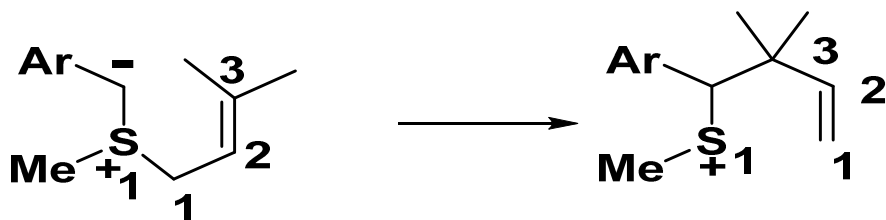
## Електрофільні перегрупування

Такі перегрупування є 1,2-алкільними зсувами

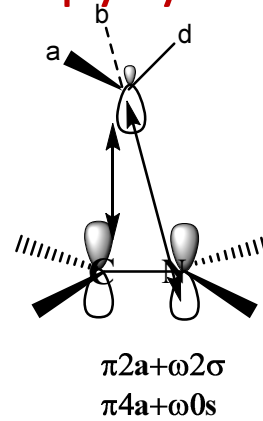
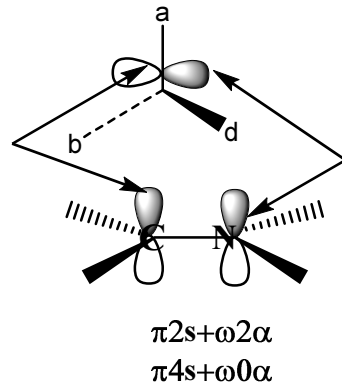


## Приклади аніонних 2,3-сигматропних зсувів

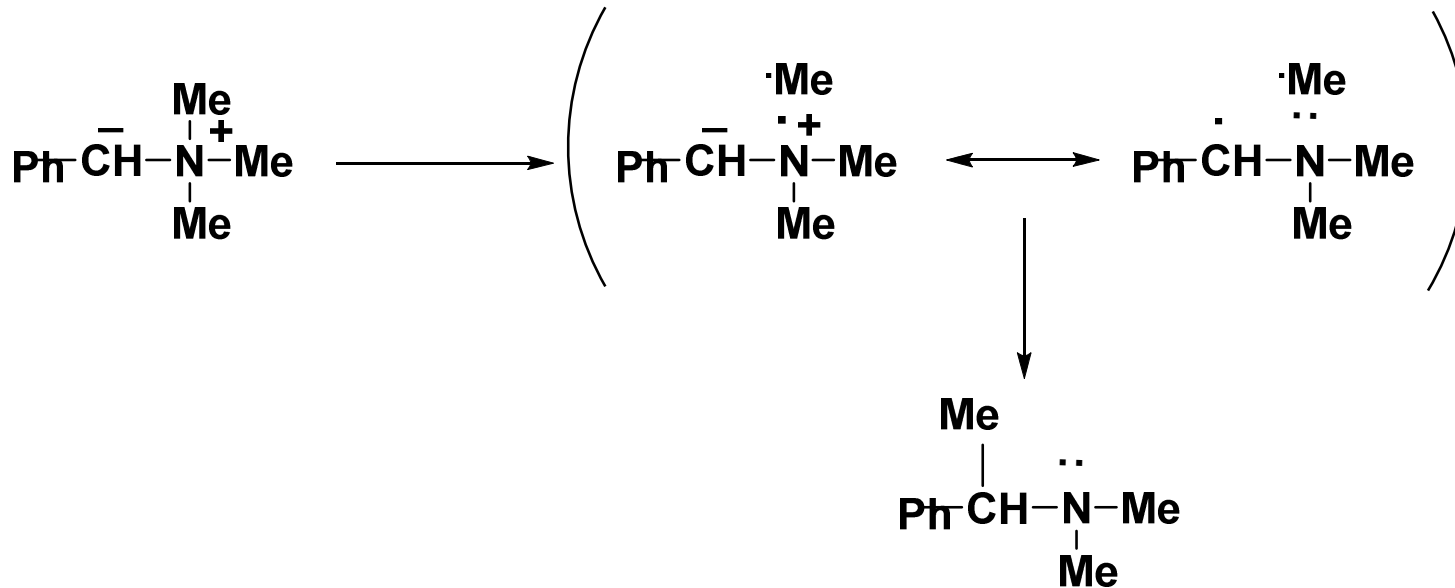
Коли мігрує алільний фрагмент - 2,3-зсуви



## Електрофільні перегрупування



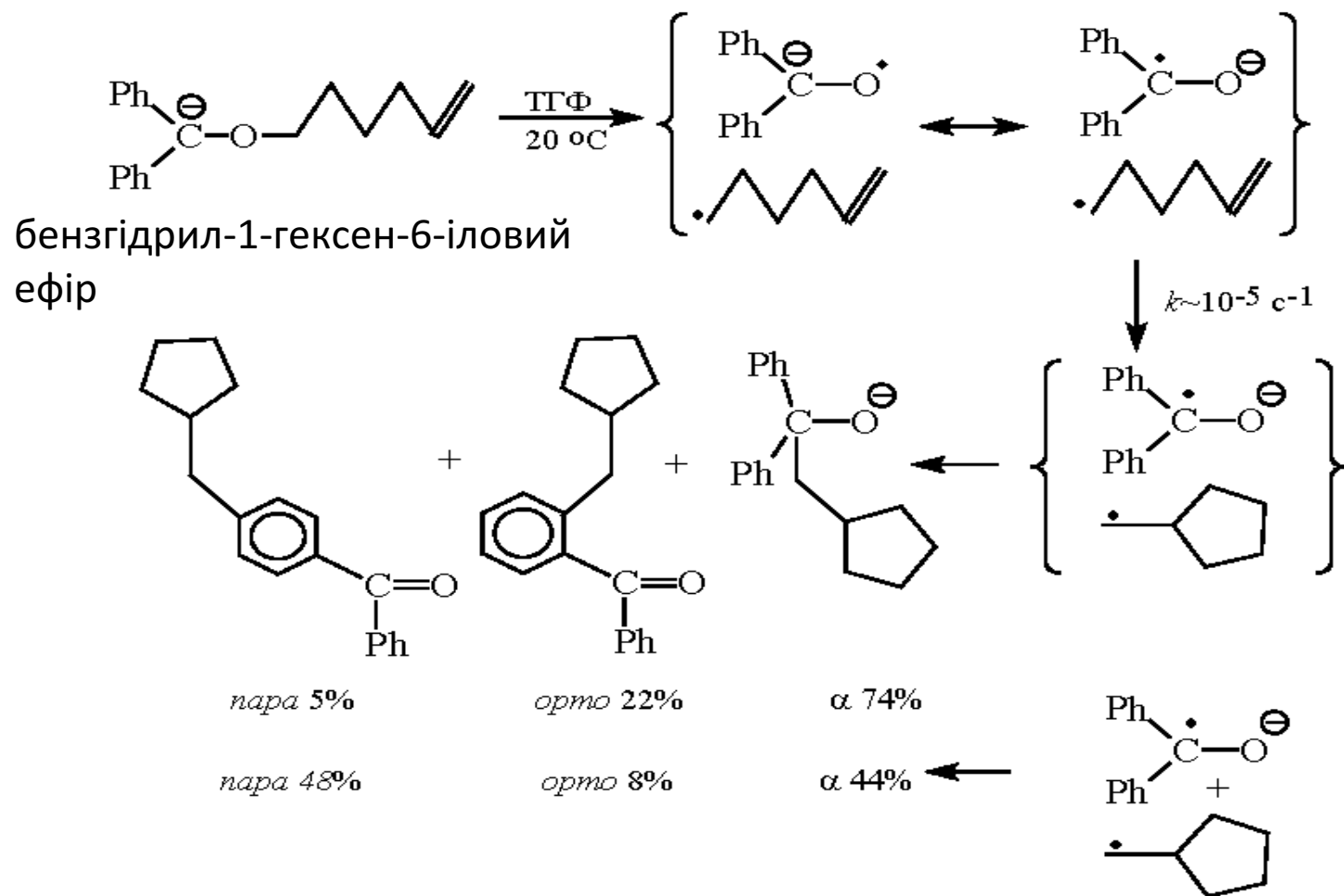
1. Супраповерхнева міграція, зміна конфігурації
2. Антараповерхнева міграція, збереження конфігурації



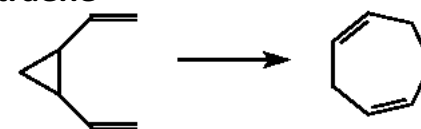
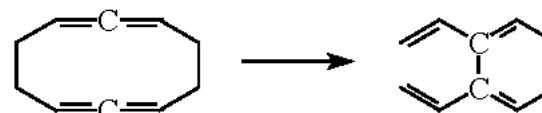
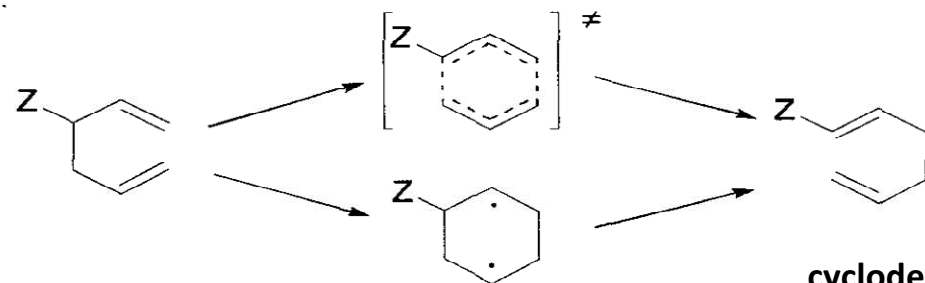
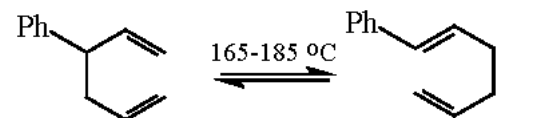
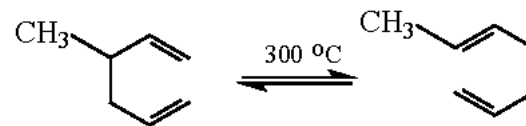
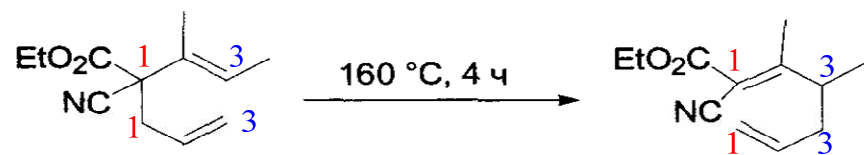
### Стереохімія і ефекти ЕПР в 1,2-сигматропних зсувах

Субстрат	Мігруюча група	% збереження конфігурації	Ефект ХПЯ або ЕПР
	Перегрупування	Стівенса	
$\text{PhCO}\bar{\text{C}}\text{H}-\text{N}(\text{Me})_2\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$	$\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$	97	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\bar{\text{C}}\text{HCOCH}-\text{N}(\text{Me})_2\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$	$\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$	90	
$\text{PhCO}\bar{\text{C}}\text{H}-\text{N}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{CH}_2\text{Ph}$		+
$\text{PhCO}\bar{\text{C}}\text{H}-\text{S}(\text{Me})\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{CH}_2\text{Ph}$		+
	Перегрупування	Віттіга	
$\text{Ph}\bar{\text{C}}\text{H}-\text{OC}(\text{Me})(\text{Et})\text{Ph}$	$\text{C}(\text{Me})(\text{Et})\text{Ph}$	80-90	
$\text{Ph}\bar{\text{C}}\text{H}-\text{OCH}(\text{Me})(\text{Et})$	$\text{CH}(\text{Me})(\text{Et})$	62	
$\text{Ph}\bar{\text{C}}\text{H}-\text{OC}(\text{Me})_3$	$\text{C}(\text{Me})_3$		+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\bar{\text{C}}\text{HOCH}(\text{Me})(\text{Et})$		74	
Перегрупування	Мезенгеймера		
$\text{O}\bar{\text{N}}(\text{Me})_3\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{CH}_2\text{Ph}$	80	+

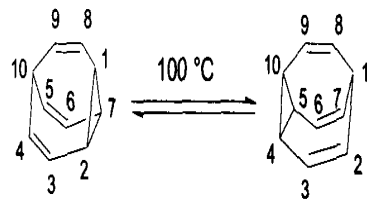
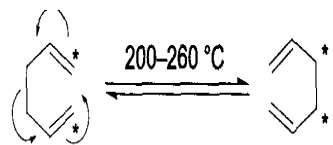
## Перегрупування Віттіга



## Перегрупування Коупа (1940)



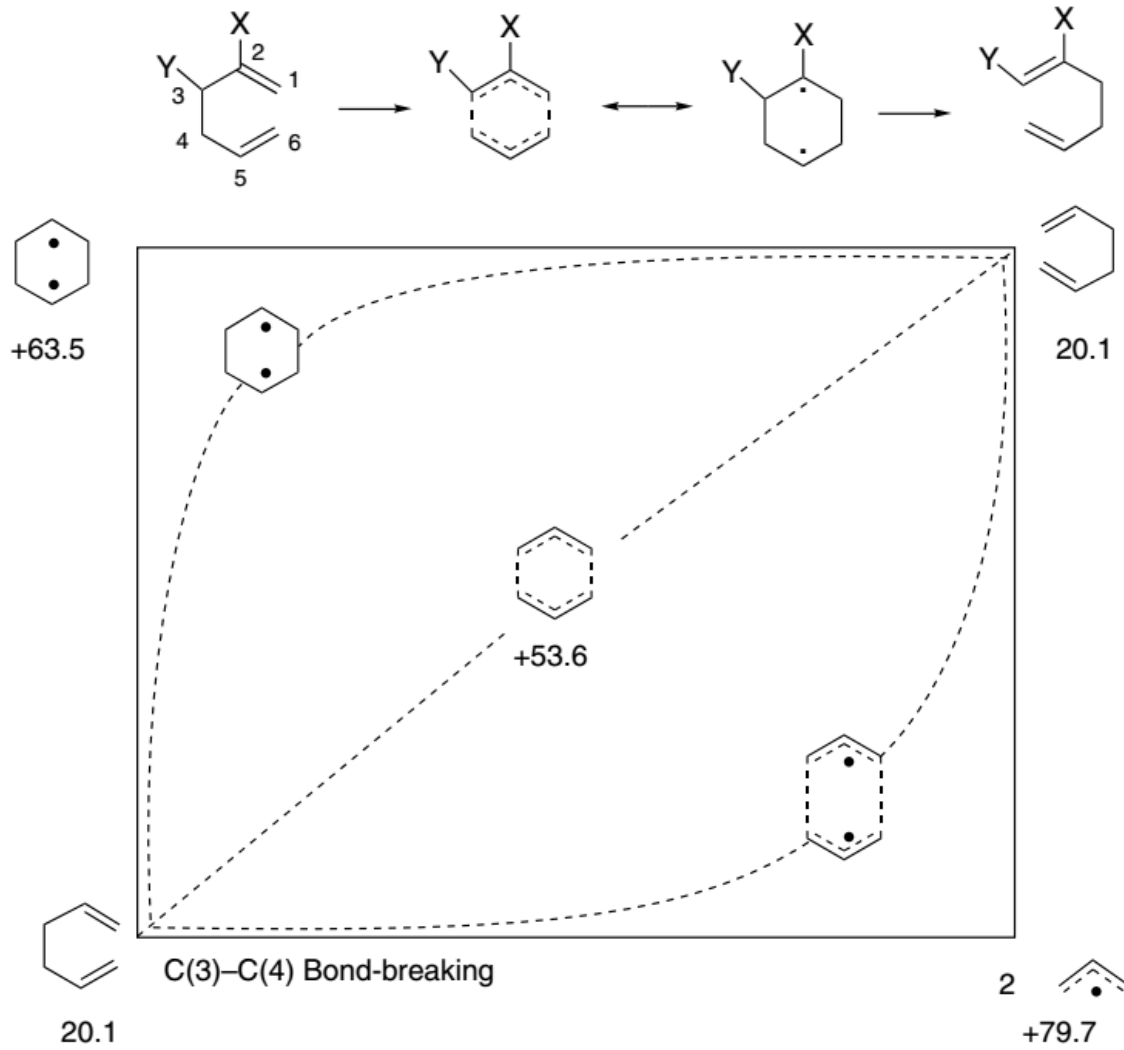
етиловий ефір аліл-(1-метилпропеніл)ціанооцтової кислоти



бульвален

1. Від'ємна енергія активації
2. Низька чутливість до замісників електронодонорної або електроноакцепторної природи та середовища
3. Висока стереоселективність

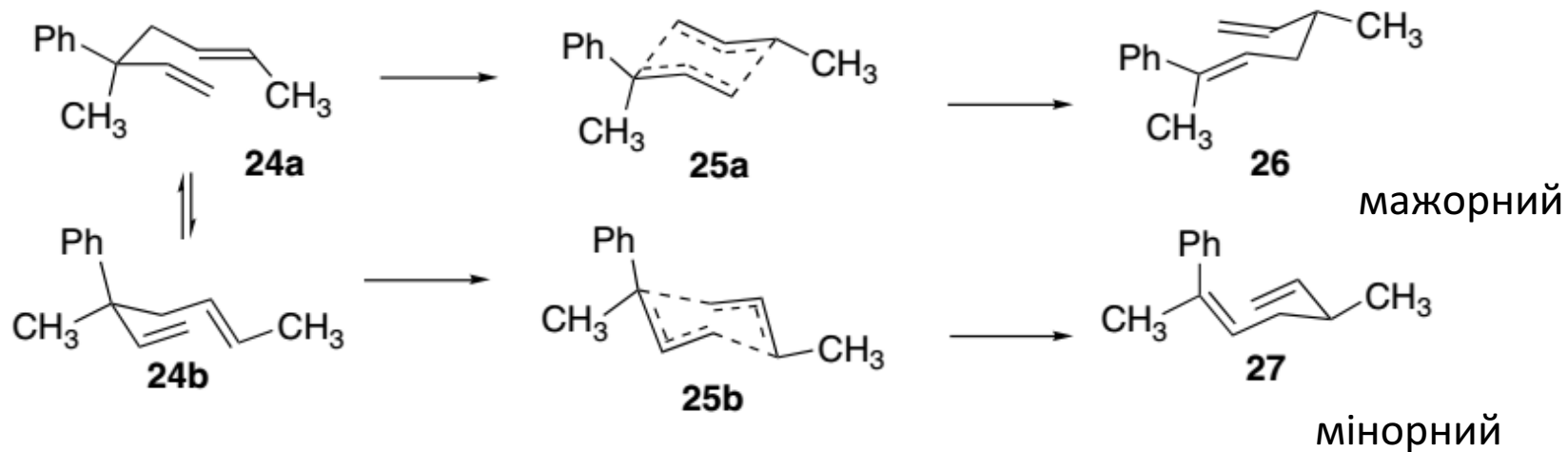
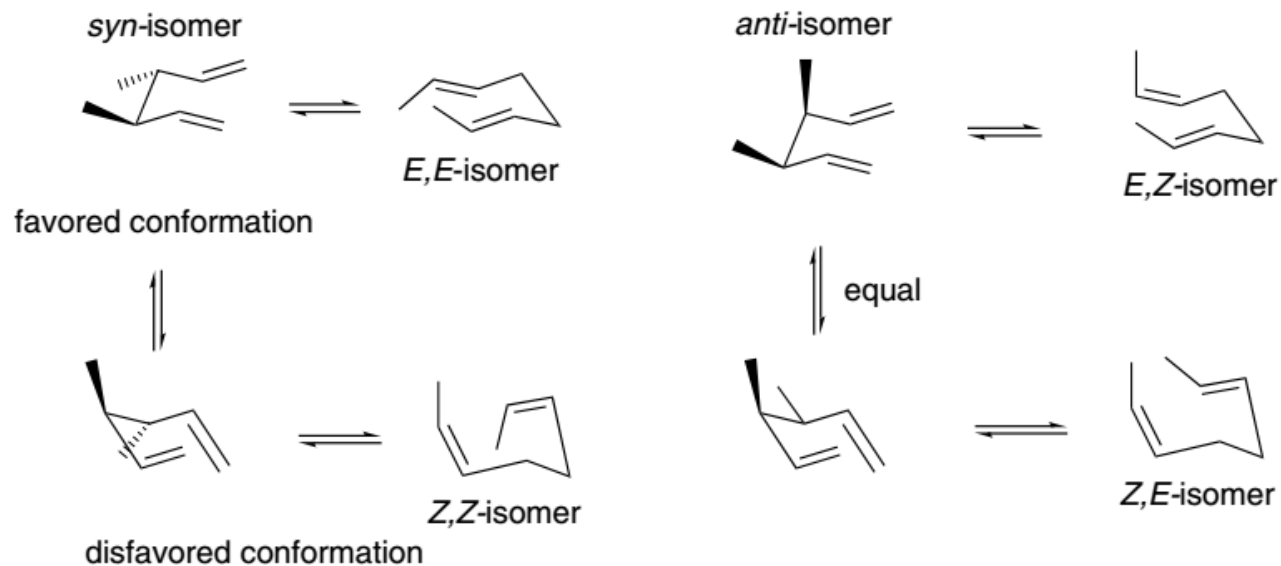
## Перегрупування Коупа



Енергетичні параметри для перциклічного та радикального типів перегрупування

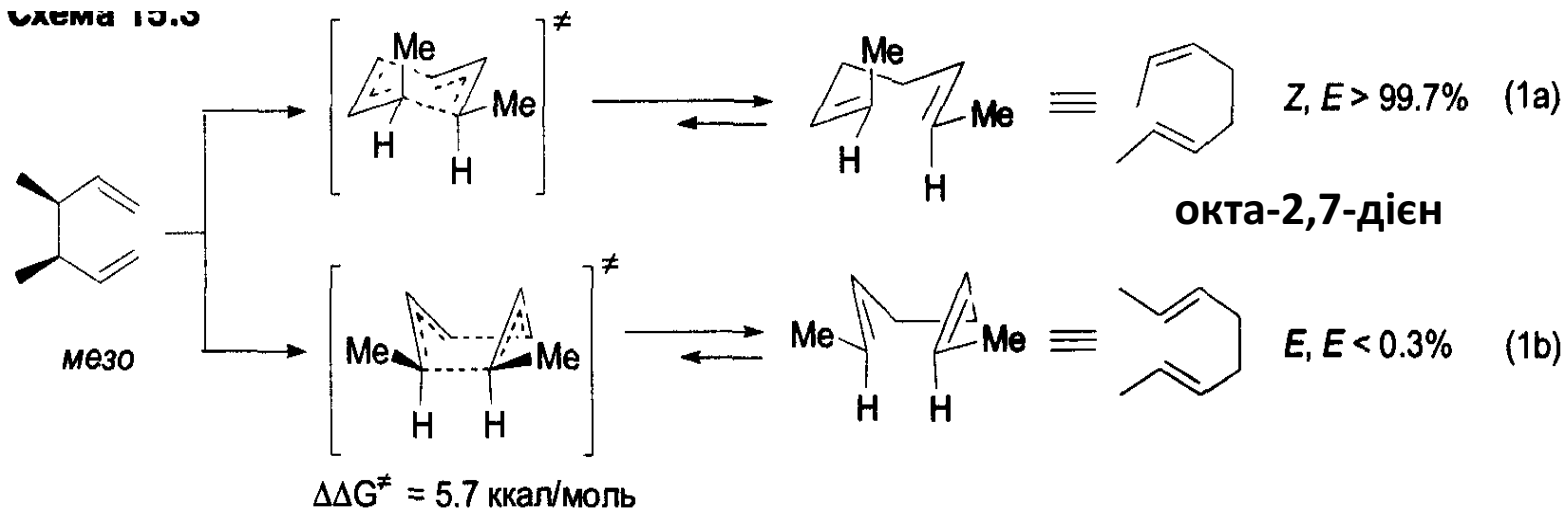


# Перегрупування Коупа

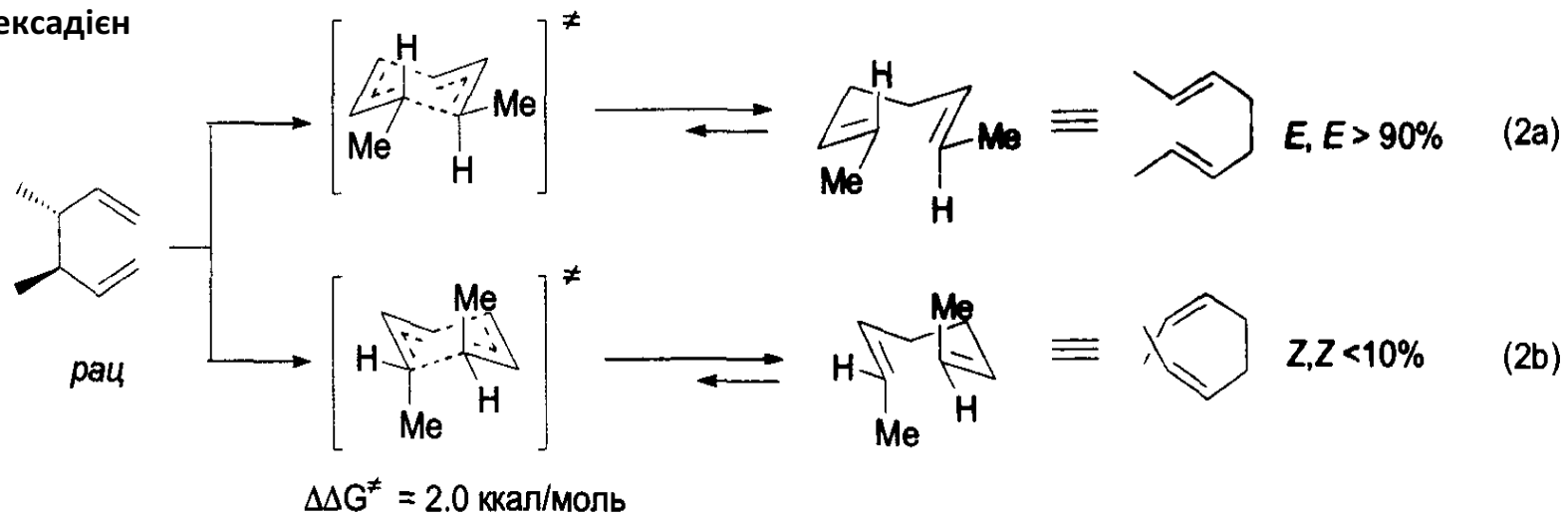


## Перегрупування Коупа

Схема 13.3



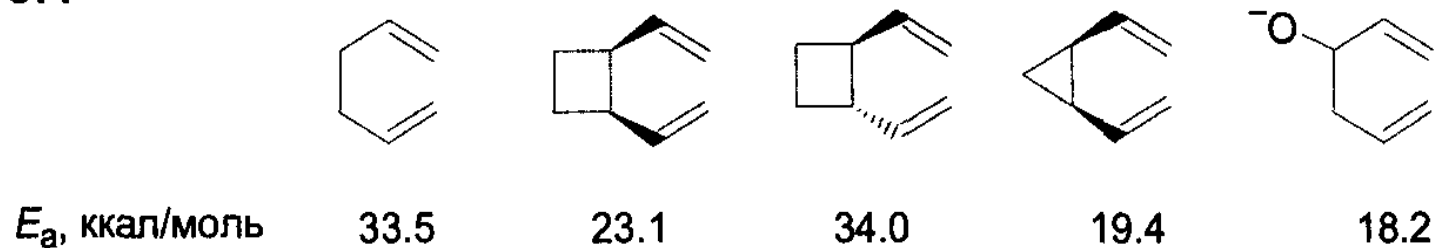
3,4-диметил-1,5-гексадієн



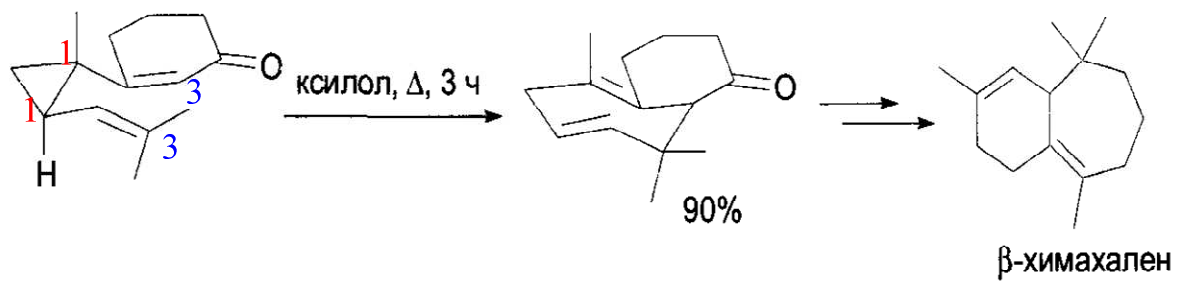
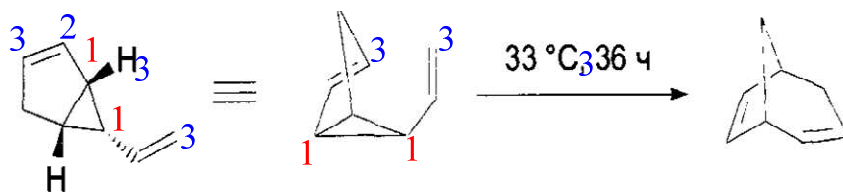
## Перегрупування Коупа

15.4

Мах наближена до  
перехідного стану



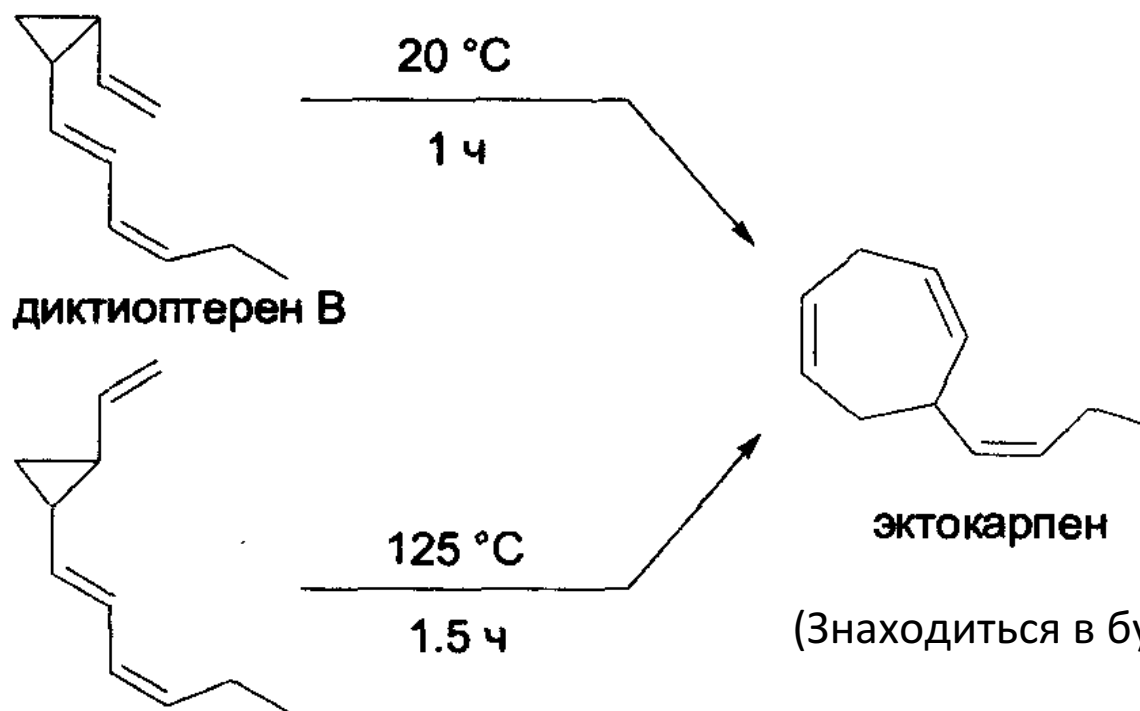
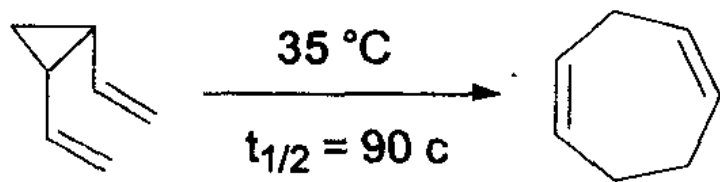
Біцикло[3.1.0]гексен



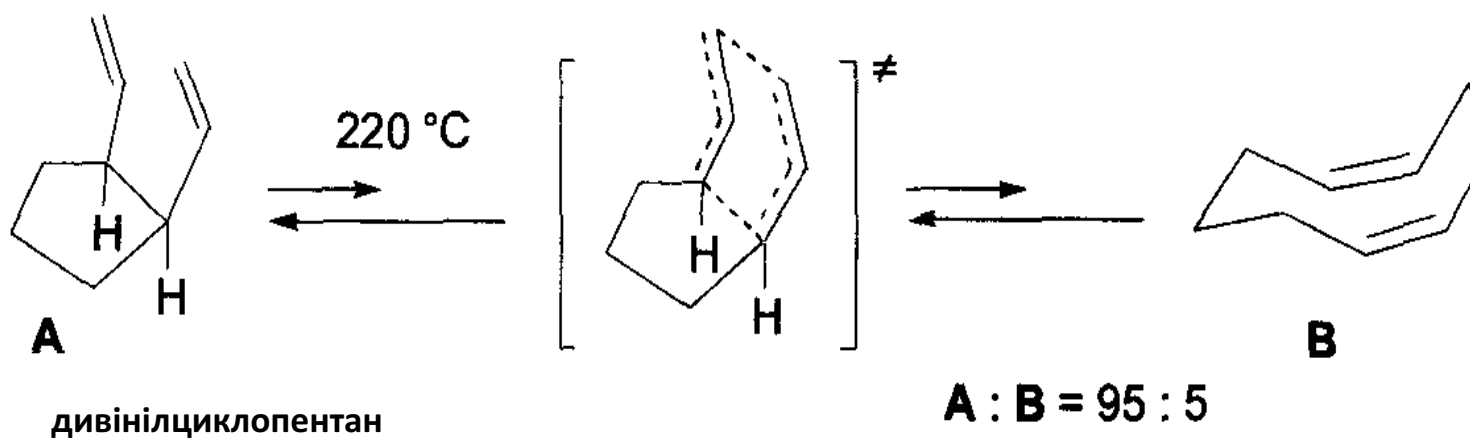
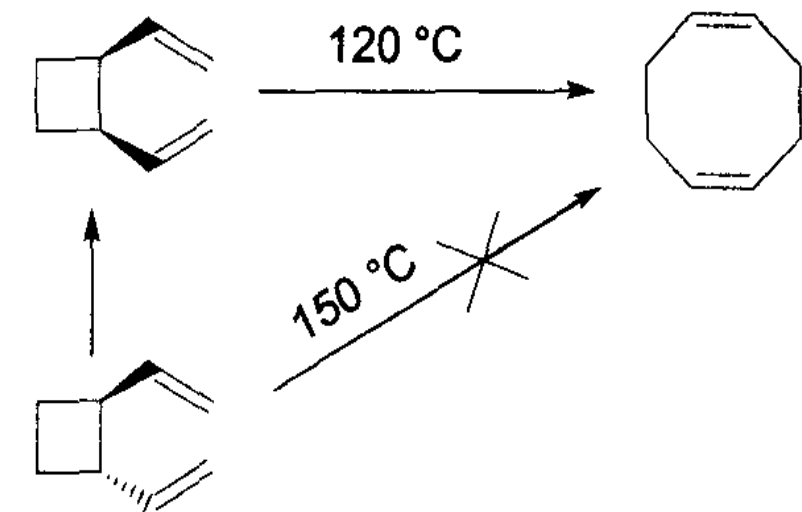
Сесквітерпен

$\beta$ -химахален

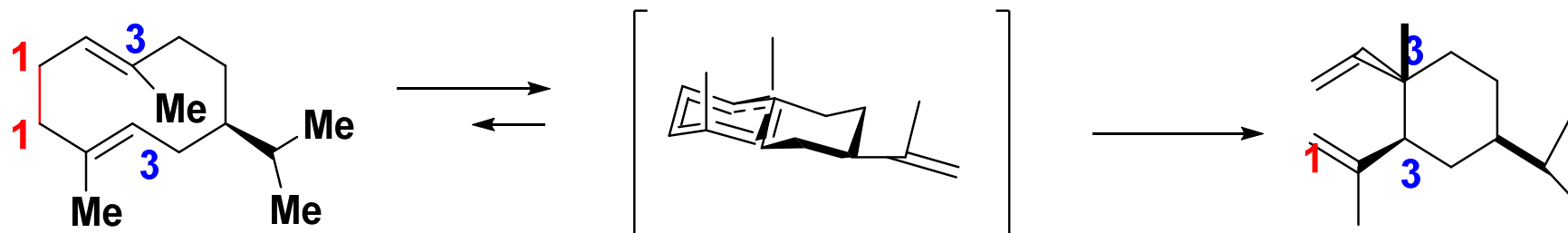
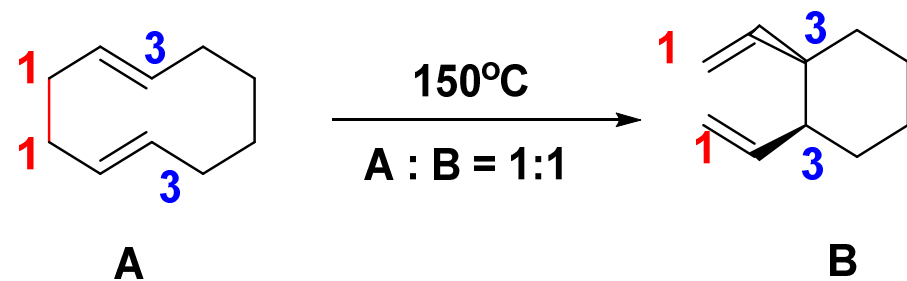
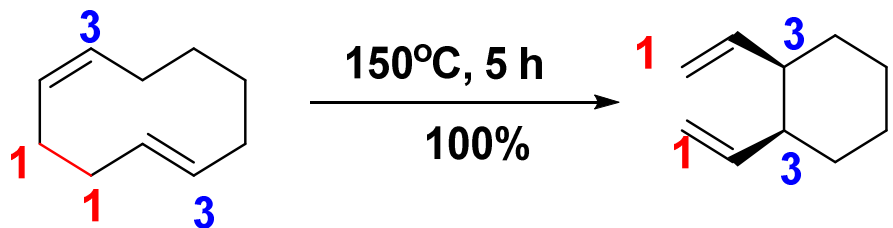
## Перегрупування Коупа- спосіб модифікації циклічних структур



## Перегрупування Коупа



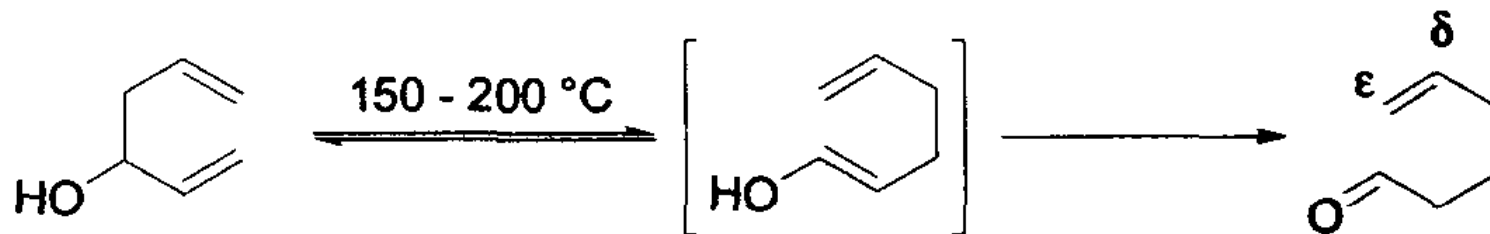
## Перегрупування Коупа



hermakrene- A

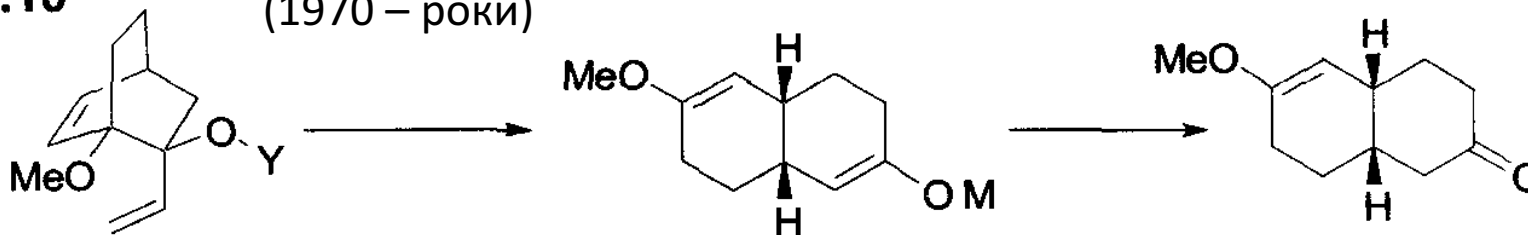
elemene

## Окси-Коуп (3-гідрокси-1,5-дієни)



5.10

(1970 – роки)



$Y = H, 175 - 215 \text{ } ^\circ\text{C}$

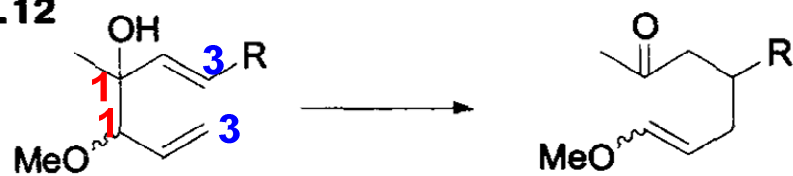
THF,  $66 \text{ } ^\circ\text{C}$  {

- $Y = Li, MgBr, 24 \text{ ч, нет реакции}$
- $Y = Na, t_{1/2} = 2 \text{ ч}$
- $Y = K, t_{1/2} = \text{несколько минут}$

Y	$E_a$ (ккал/моль)
H	35.9
K	19.4
K, 18-краун-6	18.2

## Окси-Коуп

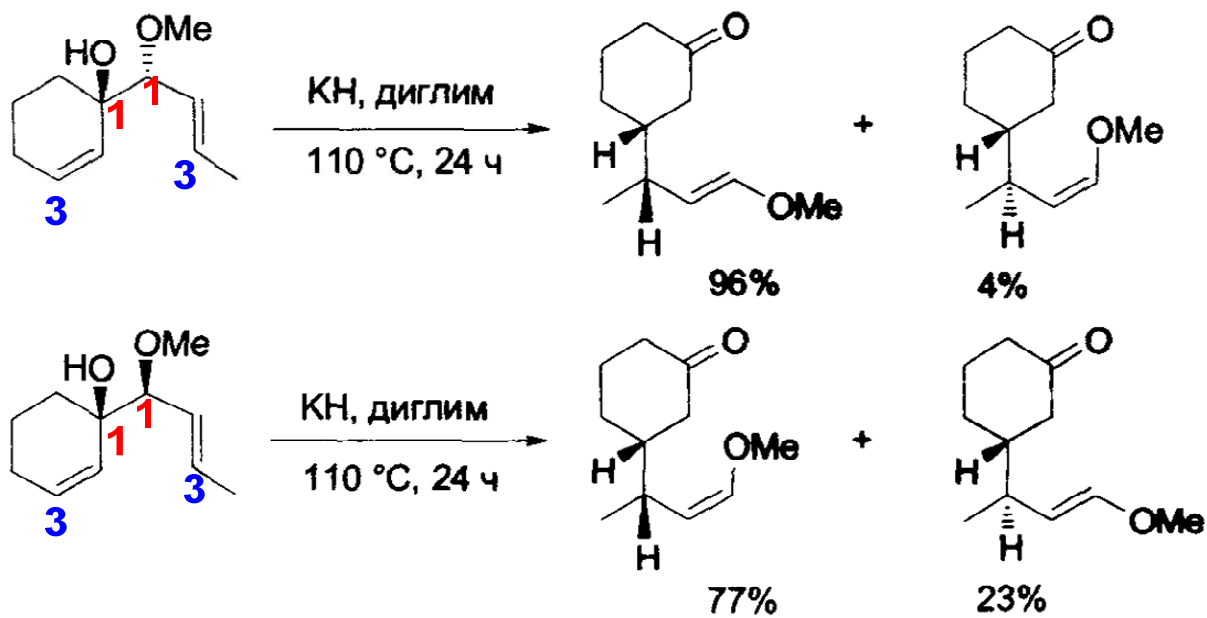
Схема 15.12



R = H; KН, THF, 66 °С, 9.5 ч 85%

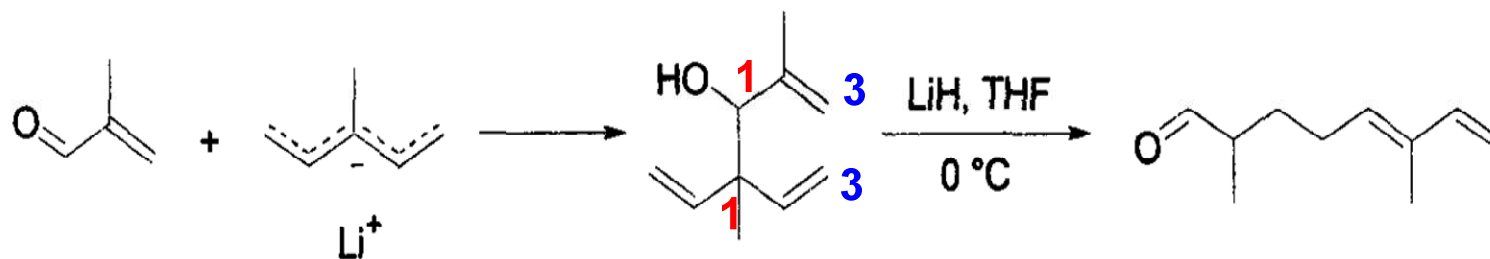
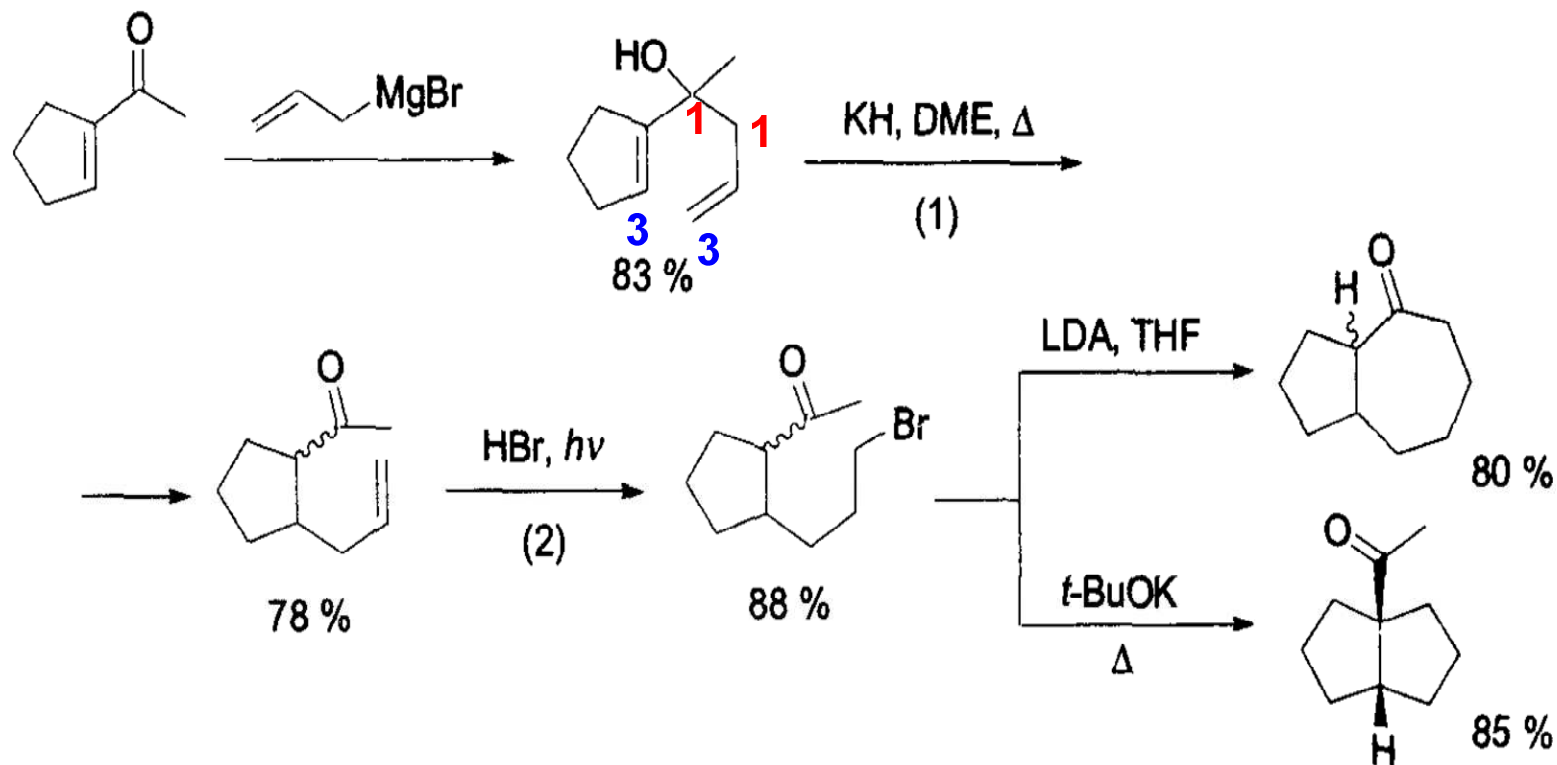
R = Me; KН, 85 °С, 6 ч 79%

R = Me; 230 °С, 8 ч 93%

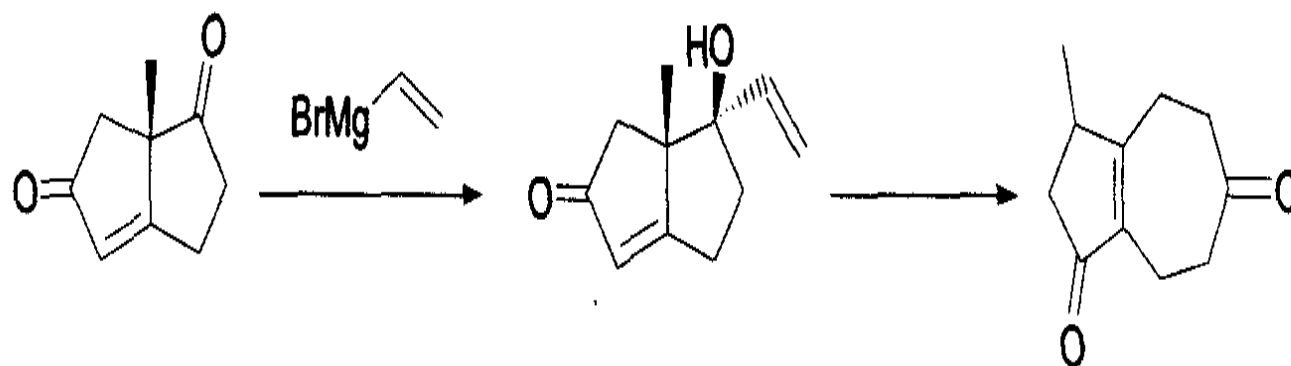
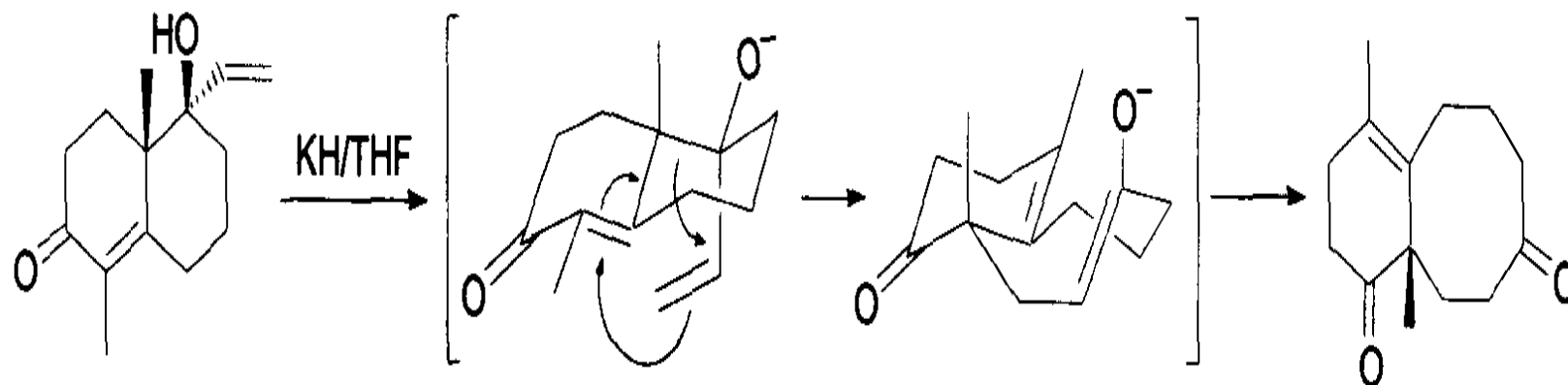




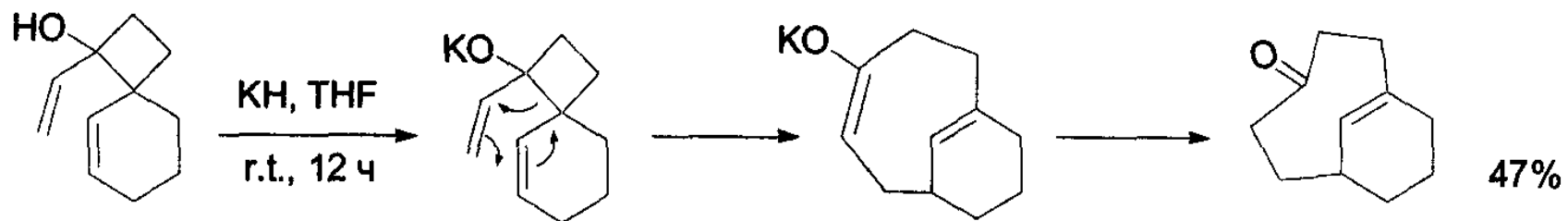
## Препаративна цінність окси-Коупа



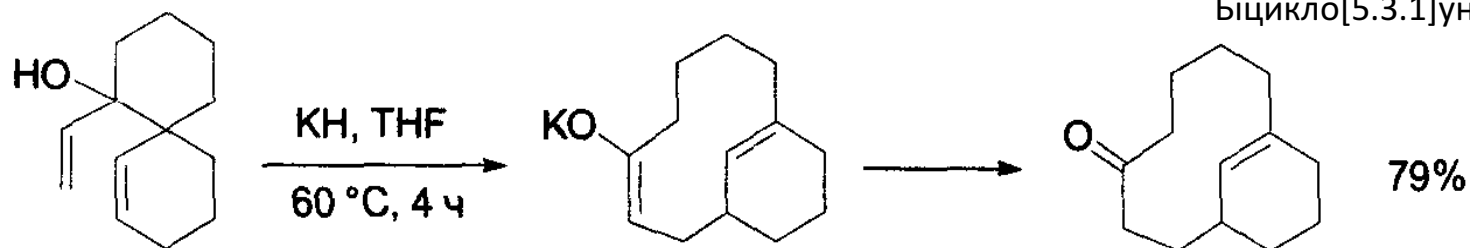
## Препаративна цінність окси-Коупа



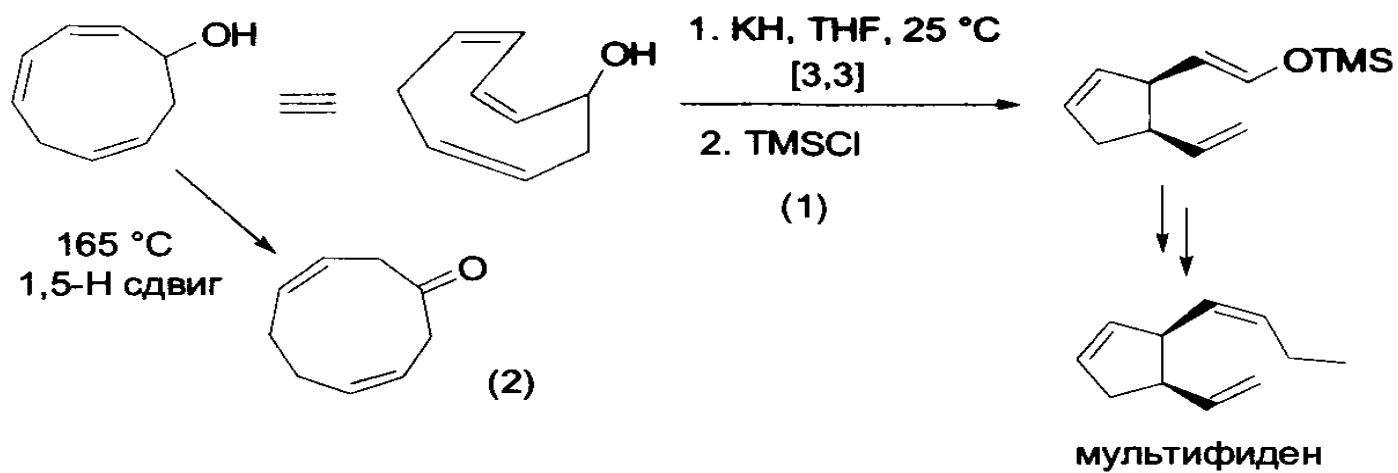
## Окси-Коуп



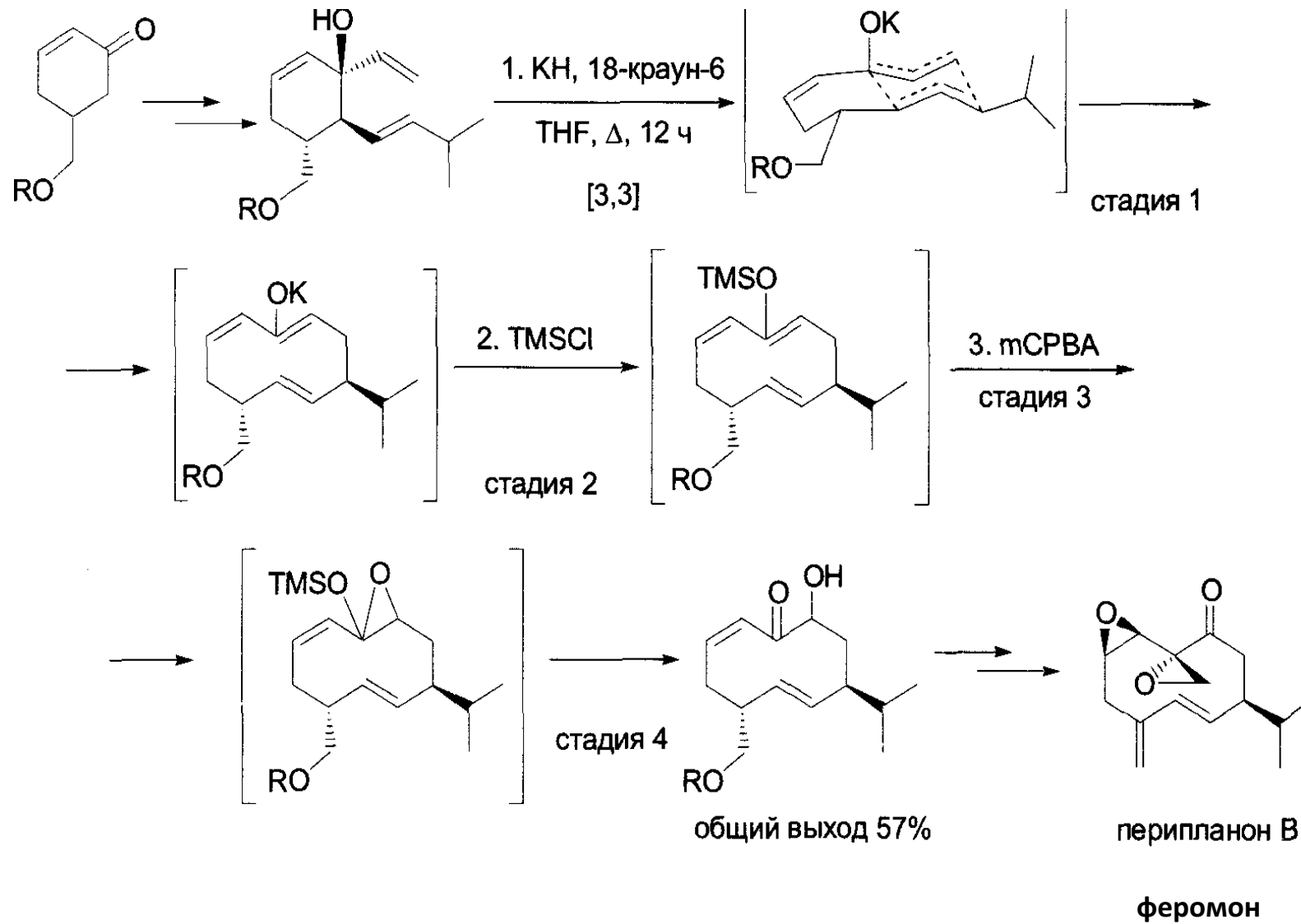
Біцкло[5.3.1]ундецен



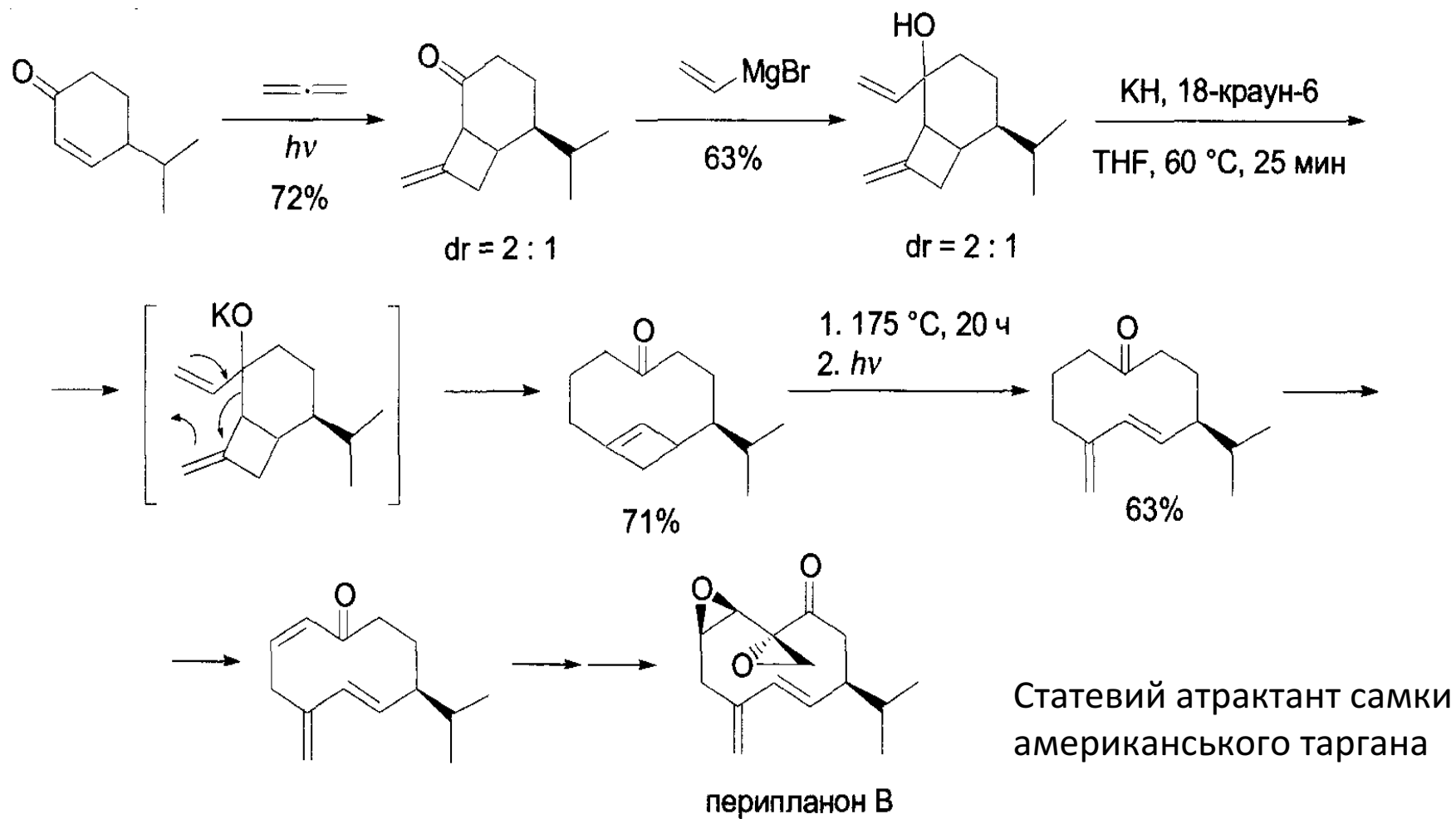
Біцкло[7.3.1]тридецен



## Синтез перипланона В

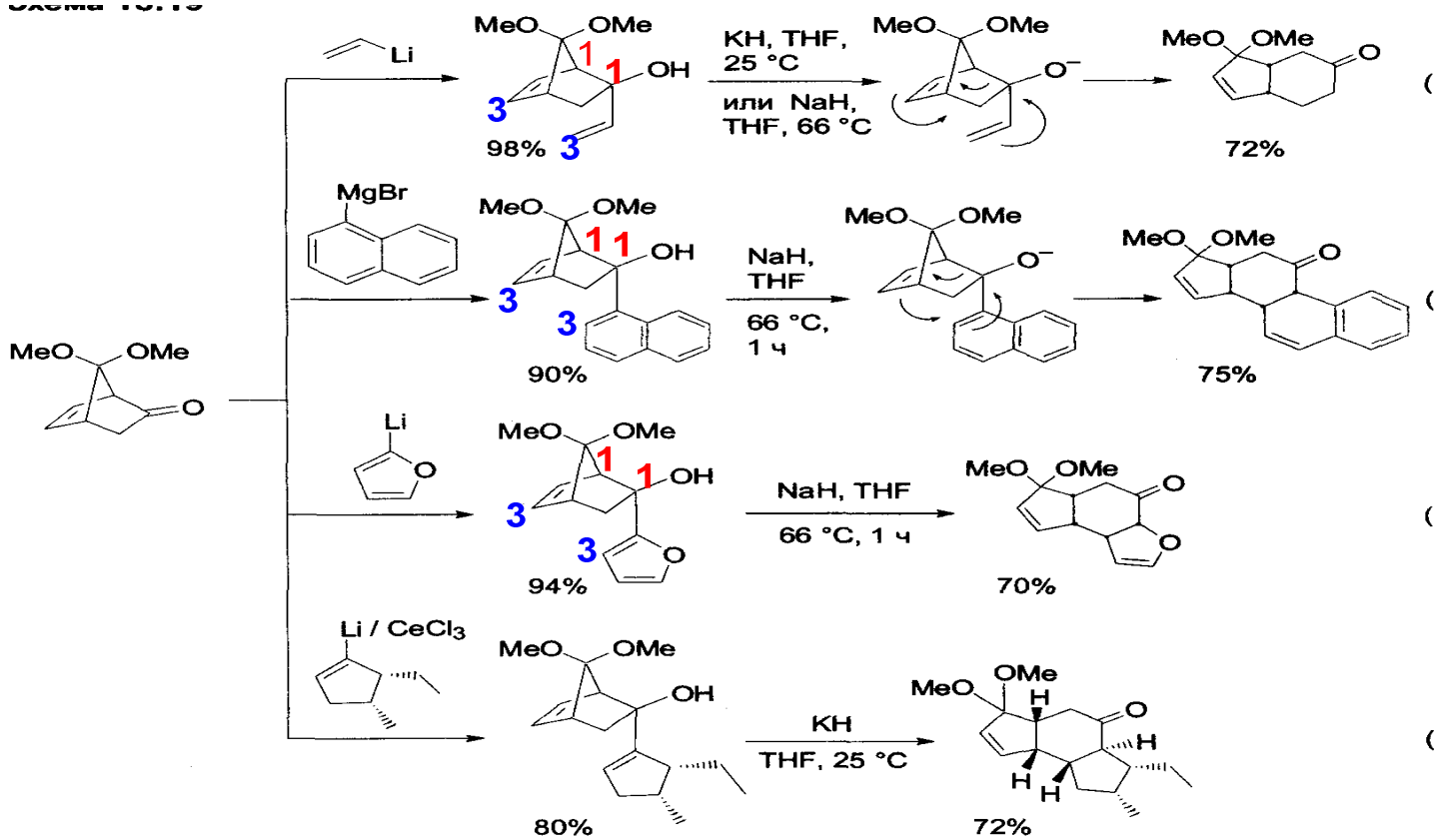


## Синтез перипланона В



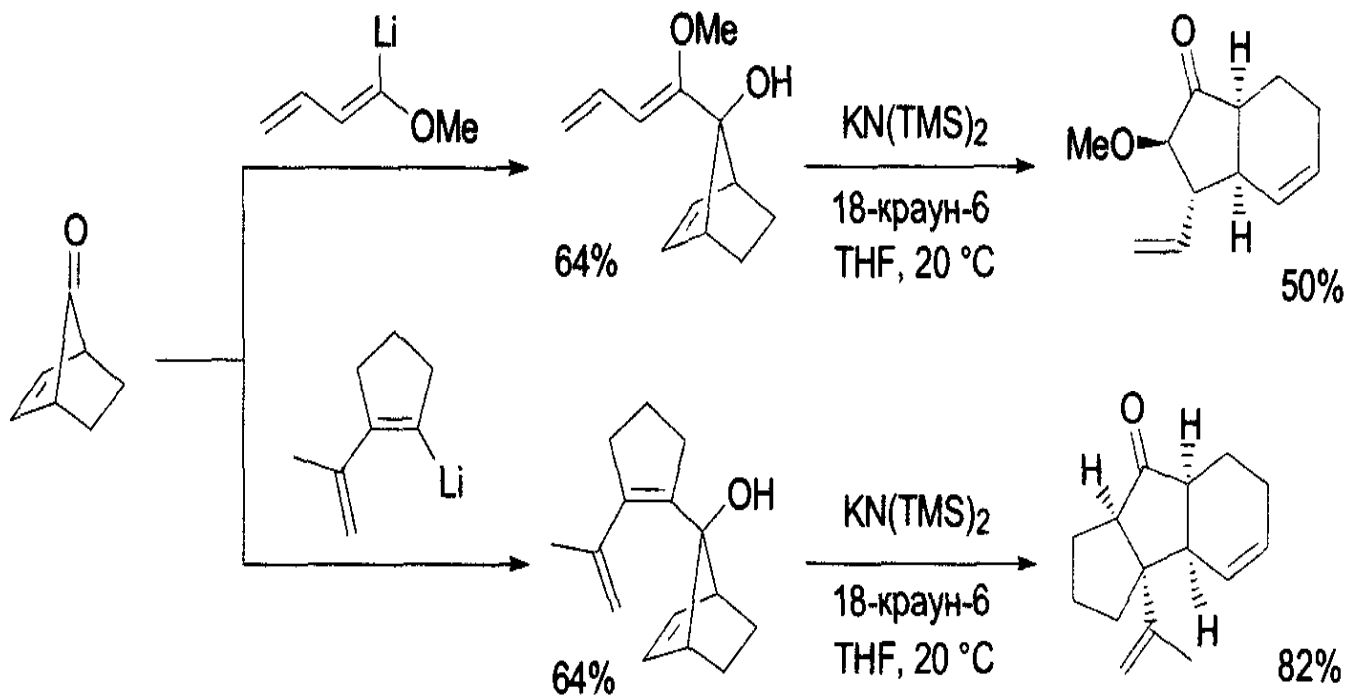
## Приклади перегрупувань

Схема 10.119

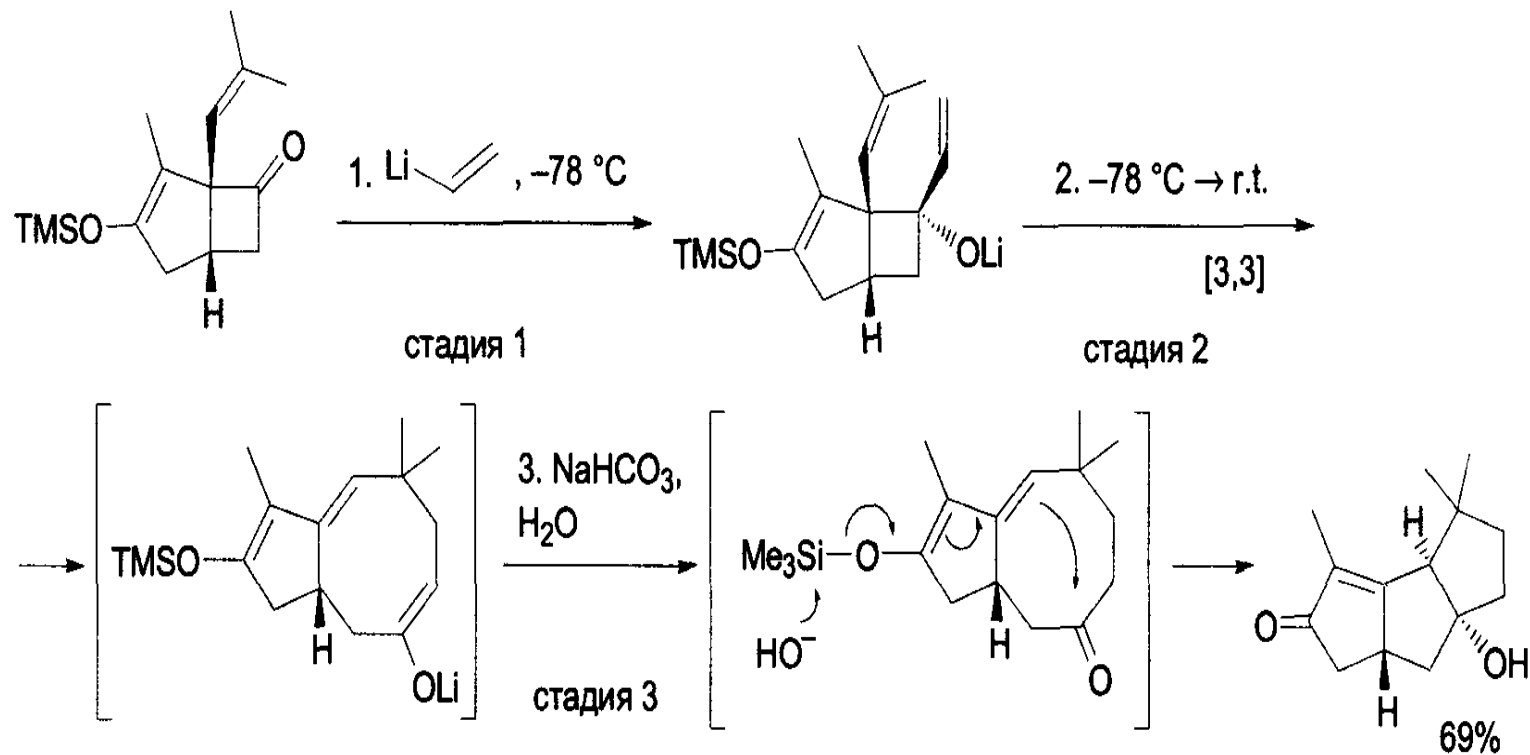


## Приклади перегрупувань

Схема 15.20

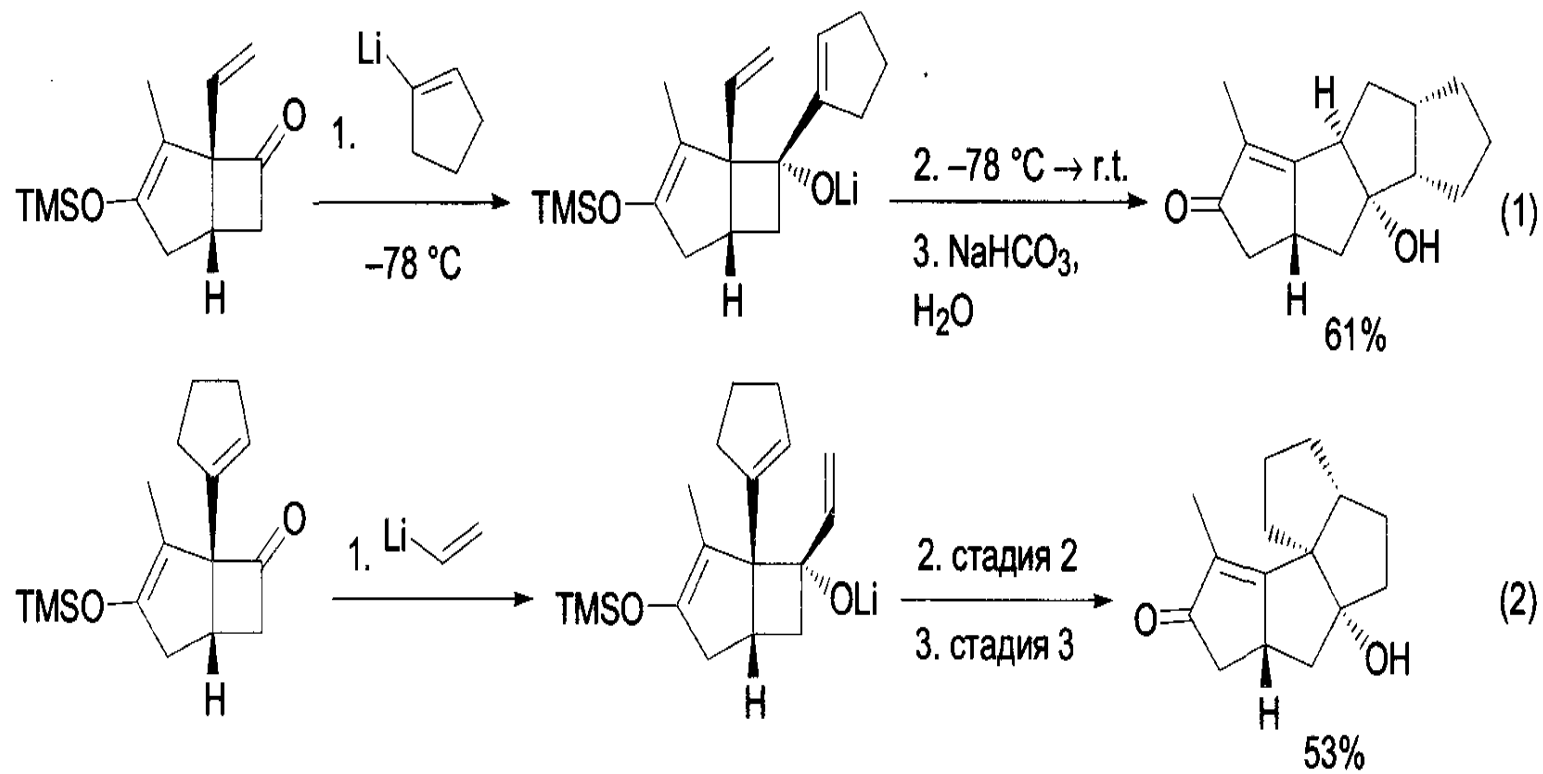


## Каскадні перетворення за участю перегрупування Коупа

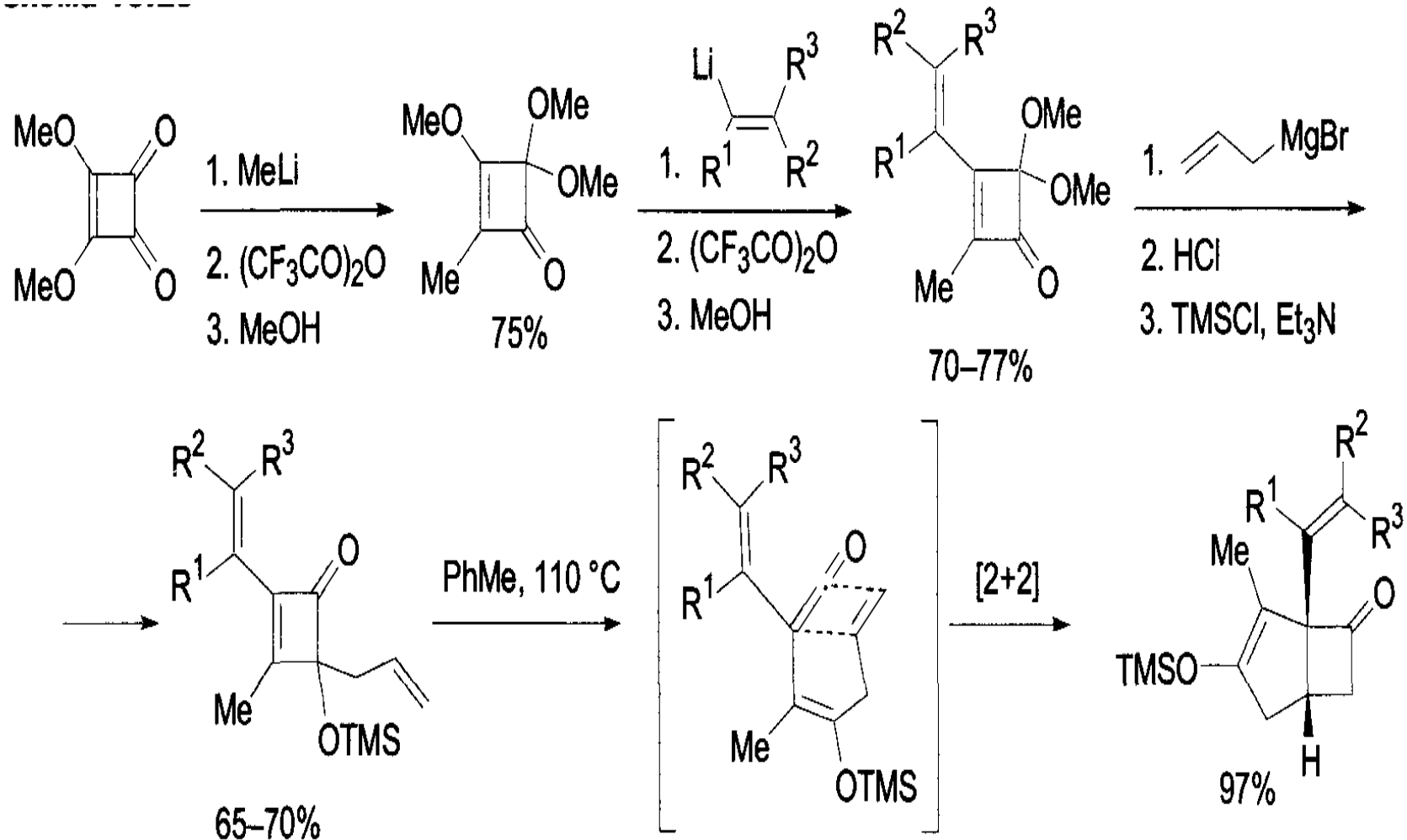




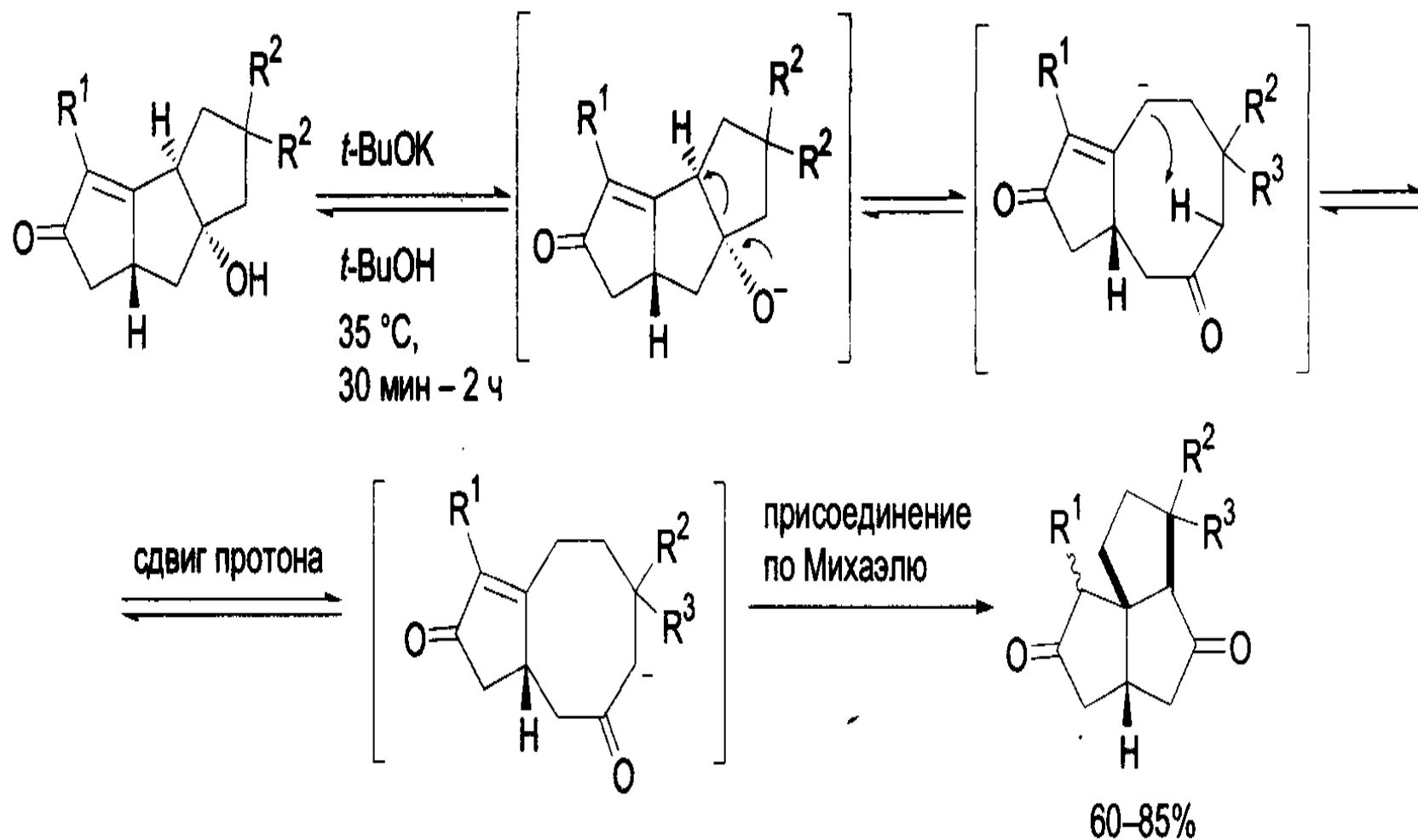
## Каскадні перетворення за участю перегрупування Коупа



## Каскадні перетворення за участю перегрупування Коупа



## Каскадні перетворення за участю перегрупування Коупа



## Каскадні перетворення за участю перегрупування Коупа

