

ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΦΟΙΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΑΘΗΝΩΝ

Δρ. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΣ ΚΟΚΟΤΟΣ

Email: ckokotos@chem.uoa.gr

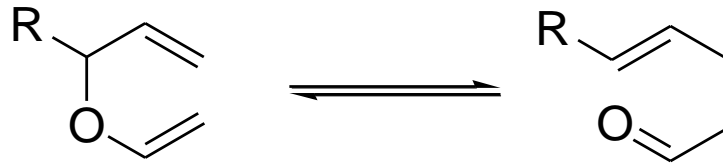
ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

Τα σχήματα προέρχονται από τα παρακάτω βιβλία και υπόκεινται στους περιορισμούς περί πνευματικών δικαιωμάτων:

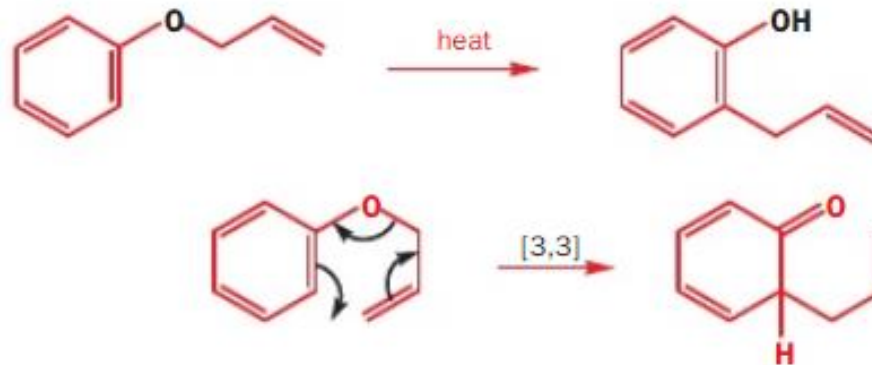
1. Οργανική Χημεία I, Μετάφραση D. Klein, Utopia Publishing, ISBN-13: 978-618-5173-01-2, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 50657700
2. Οργανική Χημεία II, Μετάφραση D. Klein, Utopia Publishing, ISBN-13: 978-618-5173-02-9, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 50657702
3. Οργανική Χημεία, Μετάφραση Clayden-Greeves-Warren, Τόμος I, Utopia Publishing, ISBN-13: 978-618-5173-20-3, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 59380842
4. Οργανική Χημεία, Μετάφραση Clayden-Greeves-Warren, Τόμος II, Utopia Publishing, ISBN-13: 978-618-5173-21-0, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 59384178
5. Οργανική Χημεία, Μετάφραση John E. McMurry, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, ISBN 978-960-524-054-7, ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΤΟΝ ΕΥΔΟΞΟ: 22689357

ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

[3,3]-ΣΙΓΜΑΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗ CLAISEN

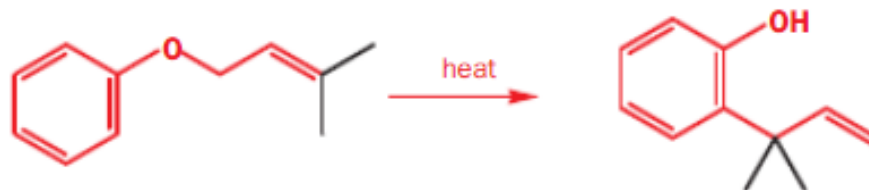
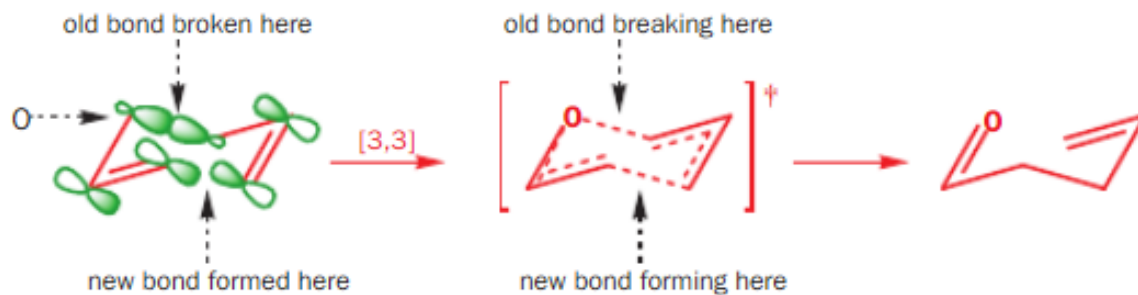
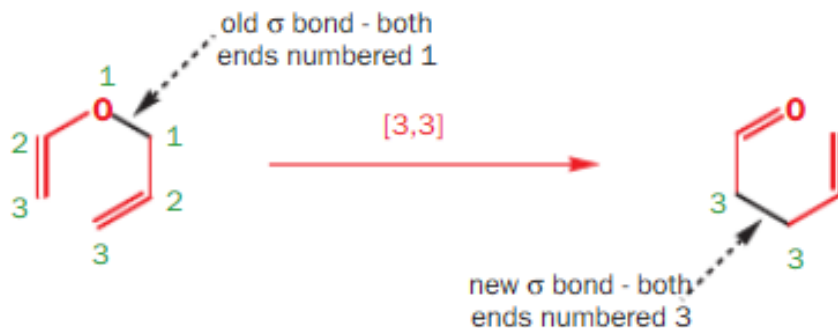


Claisen, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1912**, 45, 3157.



ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

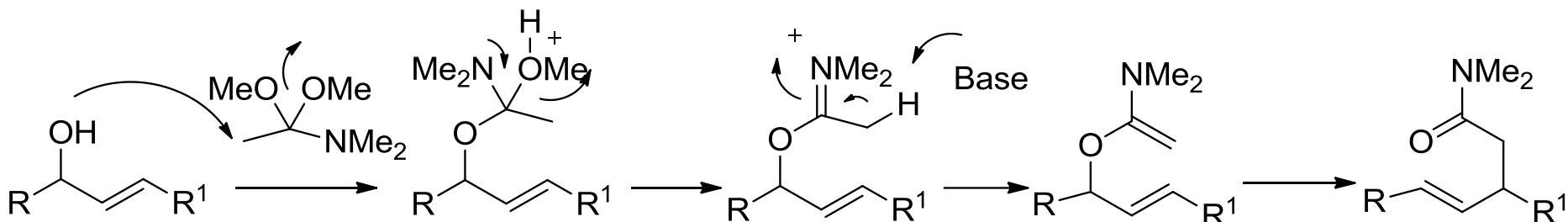
[3,3]-ΣΙΓΜΑΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗ CLAISEN



ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

[3,3]-ΣΙΓΜΑΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗ ESCHENMOSER-CLAISEN

Μετάθεση Claisen αμιδοακεταλών

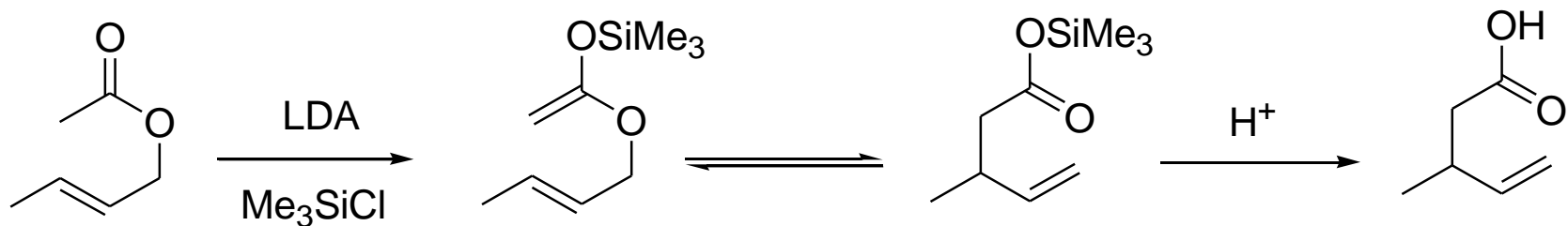


Eschenmoser, A et al. *Helv. Chim. Acta.*, **1964**, 47, 2425.

ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

[3,3]-ΣΙΓΜΑΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗ IRELAND-CLAISEN

Μετάθεση Claisen σιλυλοεστέρων

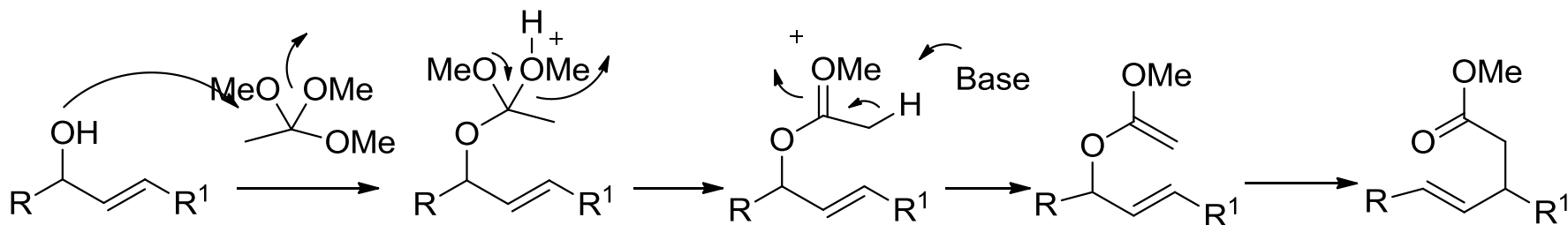


Ireland, R. E. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 5897.

ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

[3,3]-ΣΙΓΜΑΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗ JOHNSON-CLAISEN

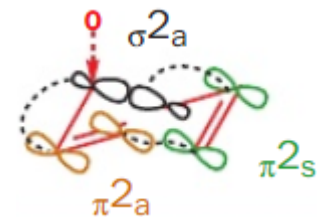
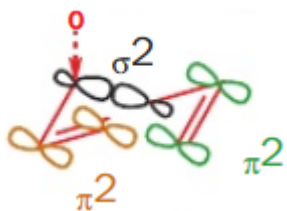
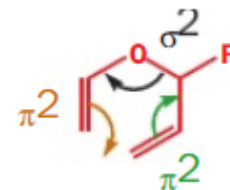
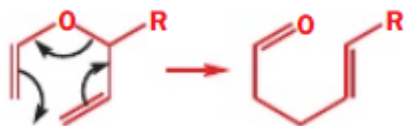
Μετάθεση Claisen ορθοεστέρων



Johnson, W. S. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 741.

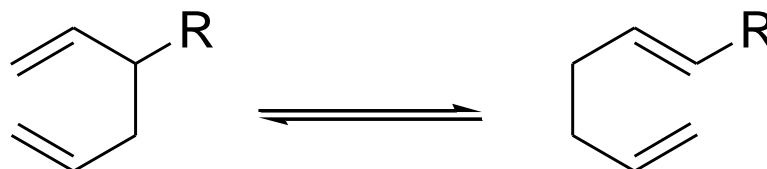
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

[3,3]-ΣΙΓΜΑΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗ CLAISEN



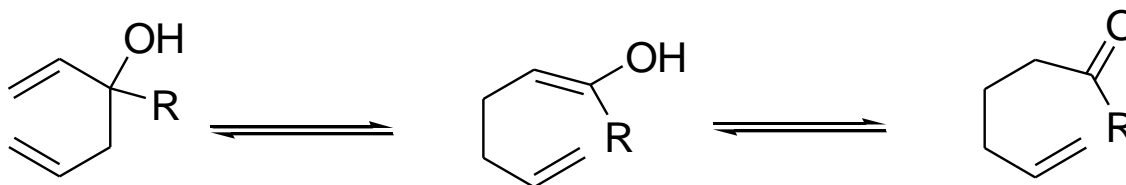
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

[3,3]-ΣΙΓΜΑΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗ CORE



Cope, A. C. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 441.

[3,3]-ΣΙΓΜΑΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗ OXY-CORE

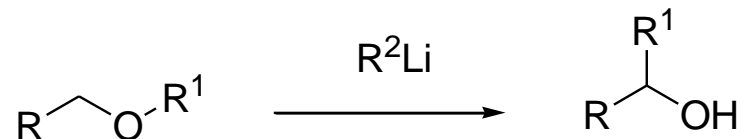


Cope, A. C. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 441.

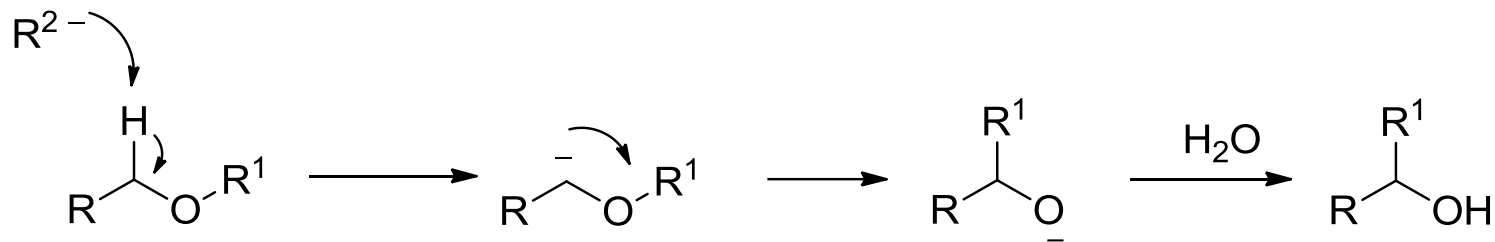
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ [1,2]-WITTIG

- Αντίδραση αιθέρων με αλκυλλίθια δίνοντας αλκοόλες.



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

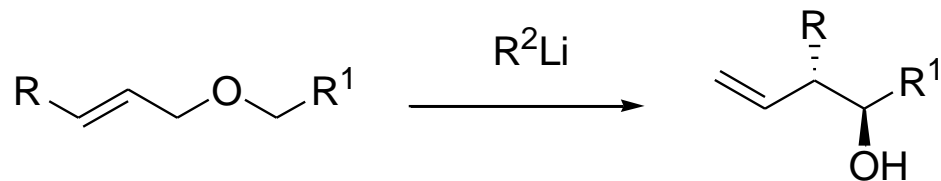


Wittig, G. et al. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1942**, 550, 260.

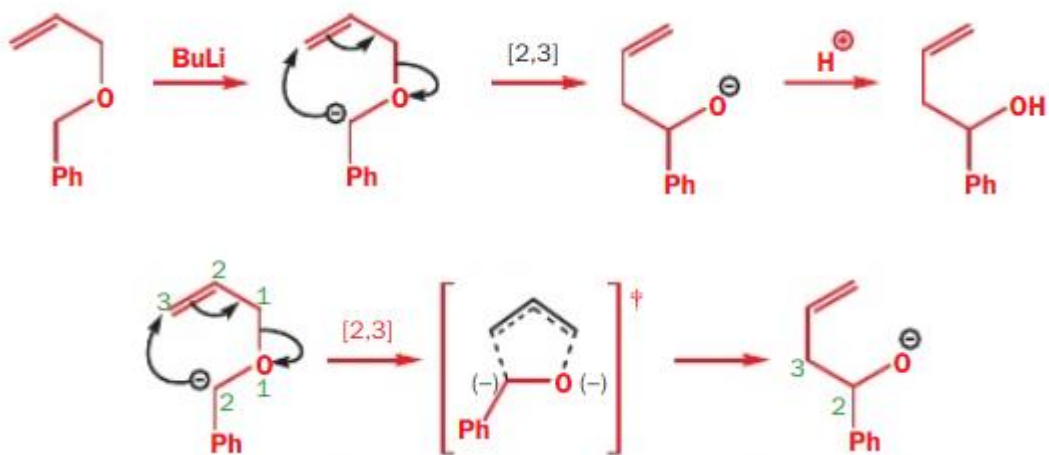
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ [2,3]-WITTIG

Αντίδραση αλλυλοαιθέρων με αλκυλολίθια δίνοντας ομοαλλυλικές αλκοόλες.



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ



Cast, J. et al. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3521.

ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ



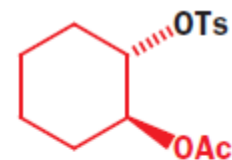
reacts with water
600 times faster than



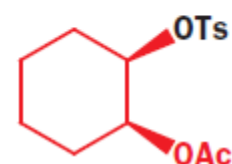
reacts with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
3000 times faster than



reacts with acetic acid
 10^{11} times faster than



reacts with acetic acid
670 times faster than



$\text{S}_{\text{N}}1$ reaction of ethoxymethyl chloride

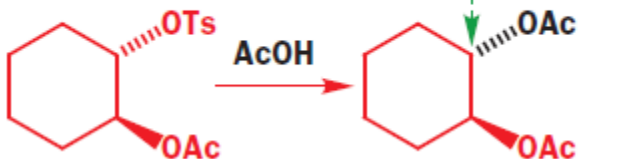


neighbouring group participation of a sulfide

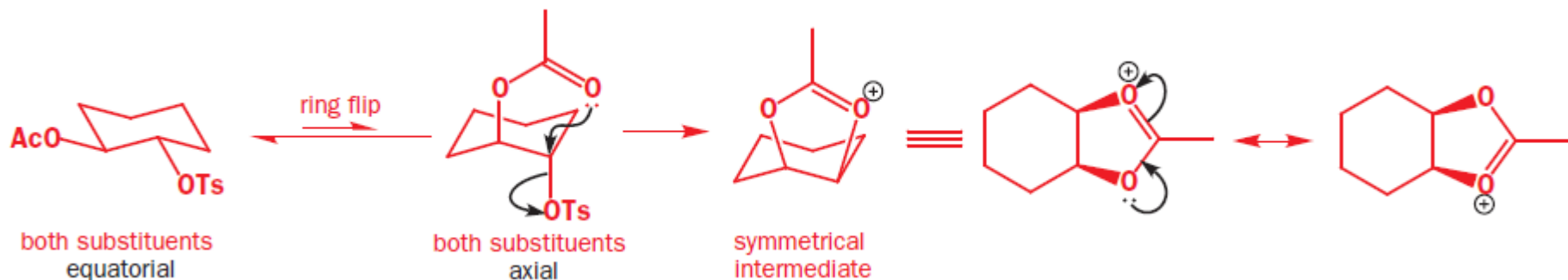
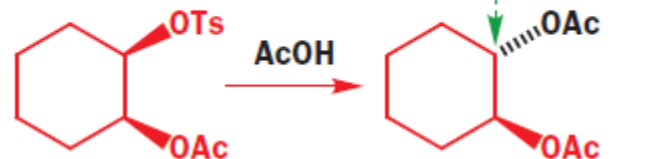


ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

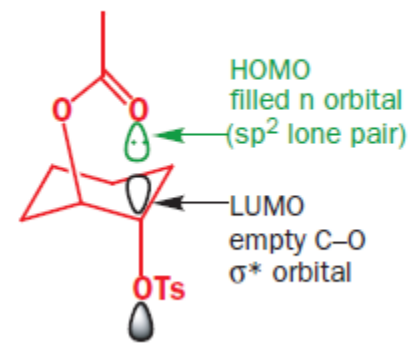
anti
diastereoisomer



syn
diastereoisomer

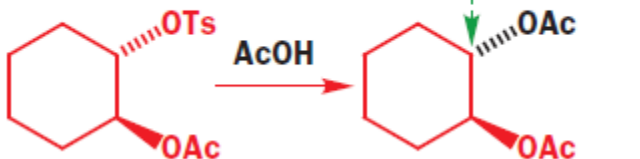


orbitals involved in participation

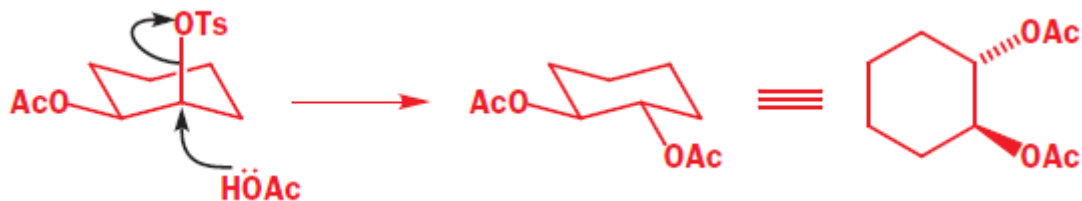
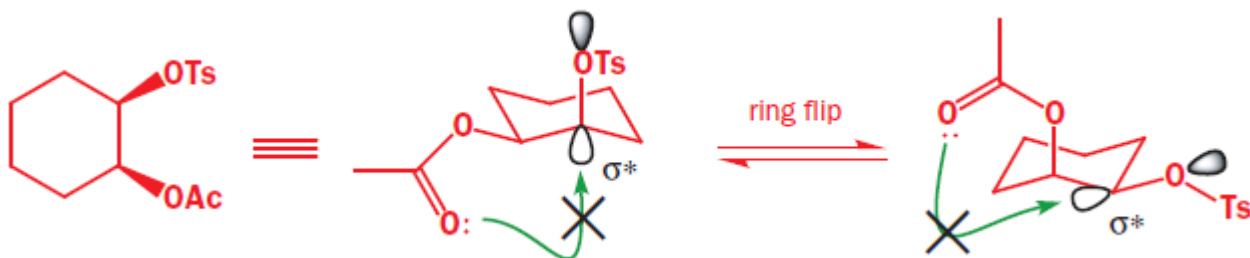
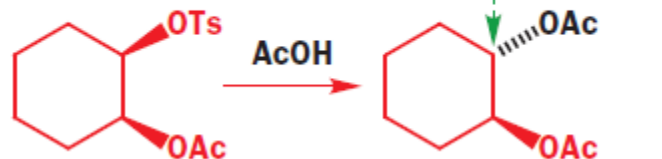


ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

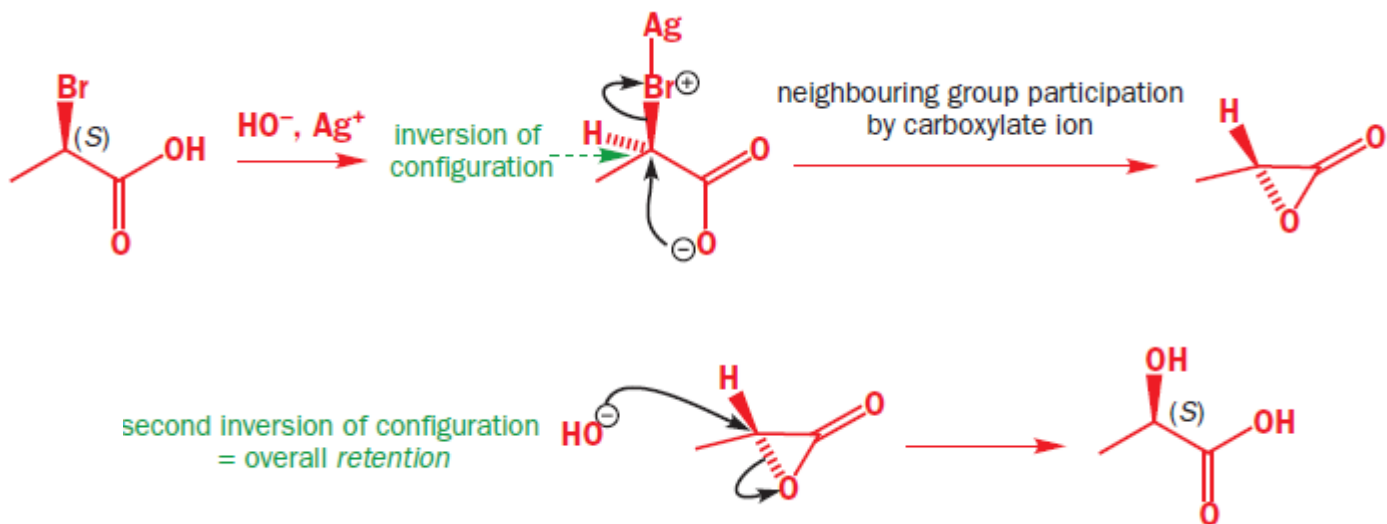
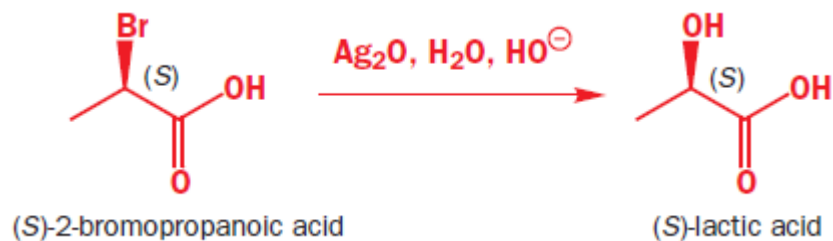
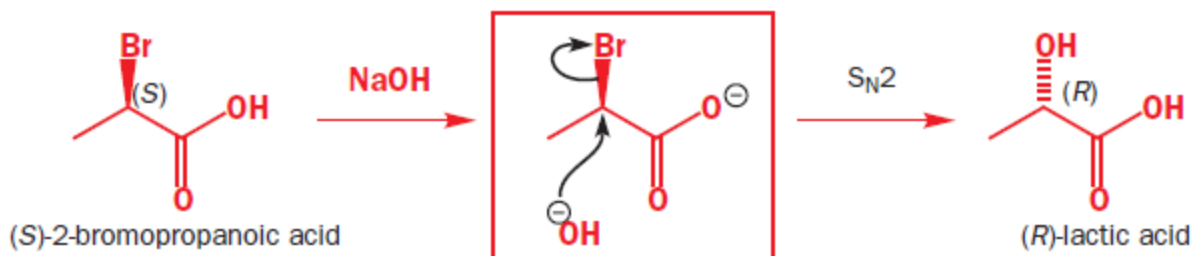
anti
diastereoisomer



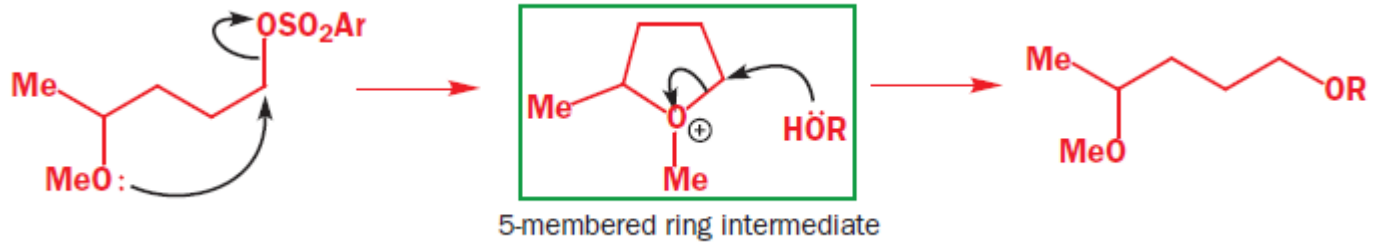
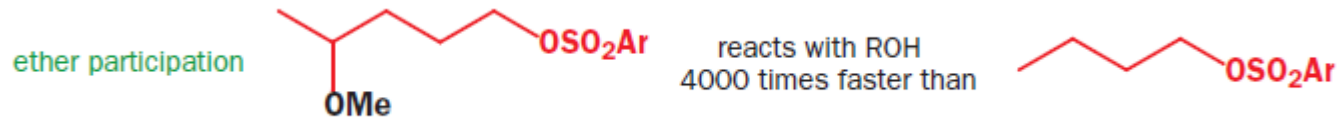
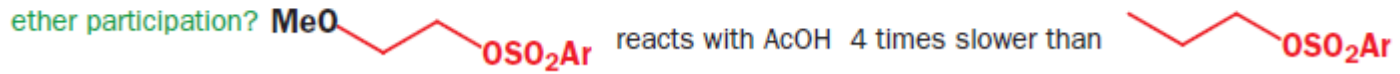
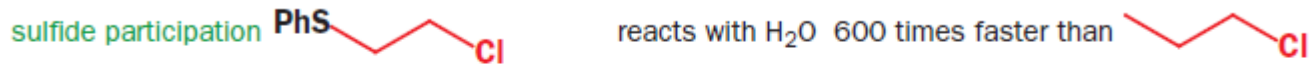
syn
diastereoisomer



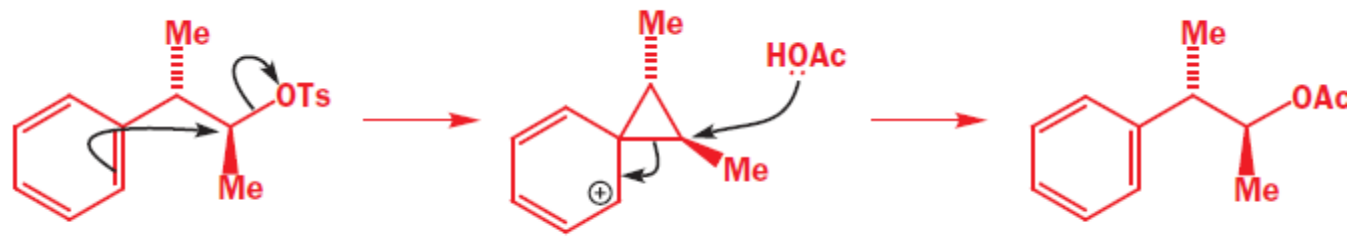
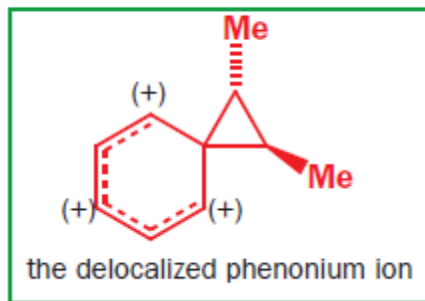
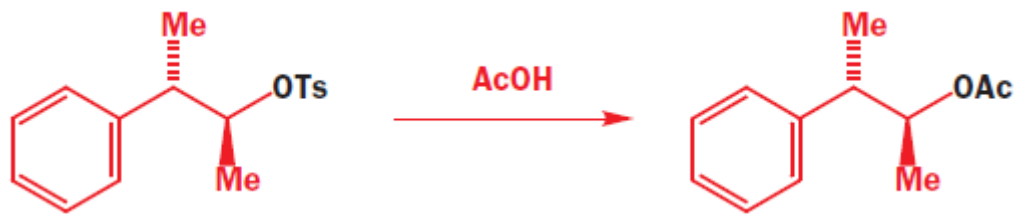
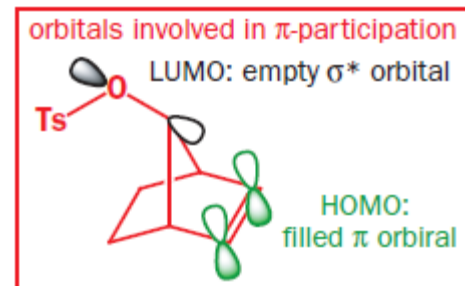
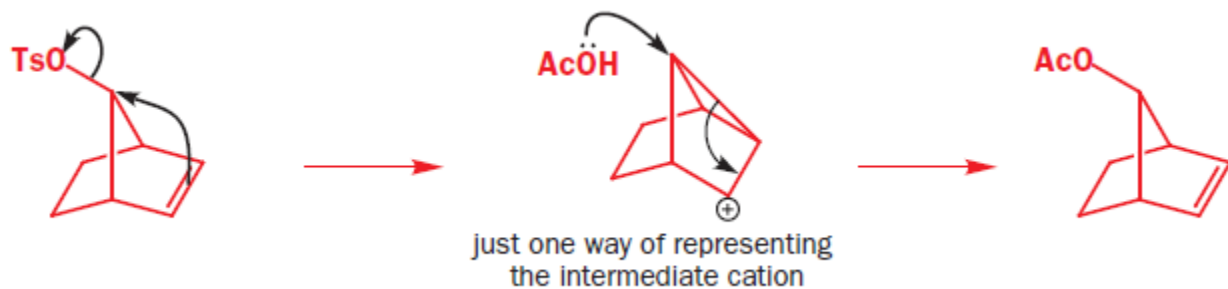
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ



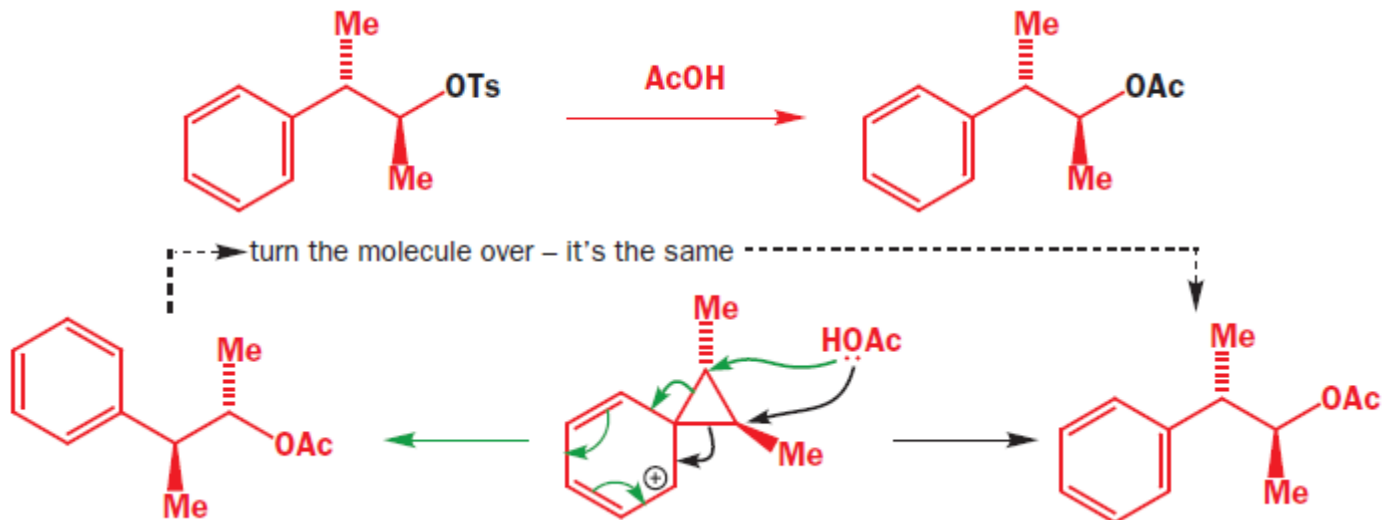
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ



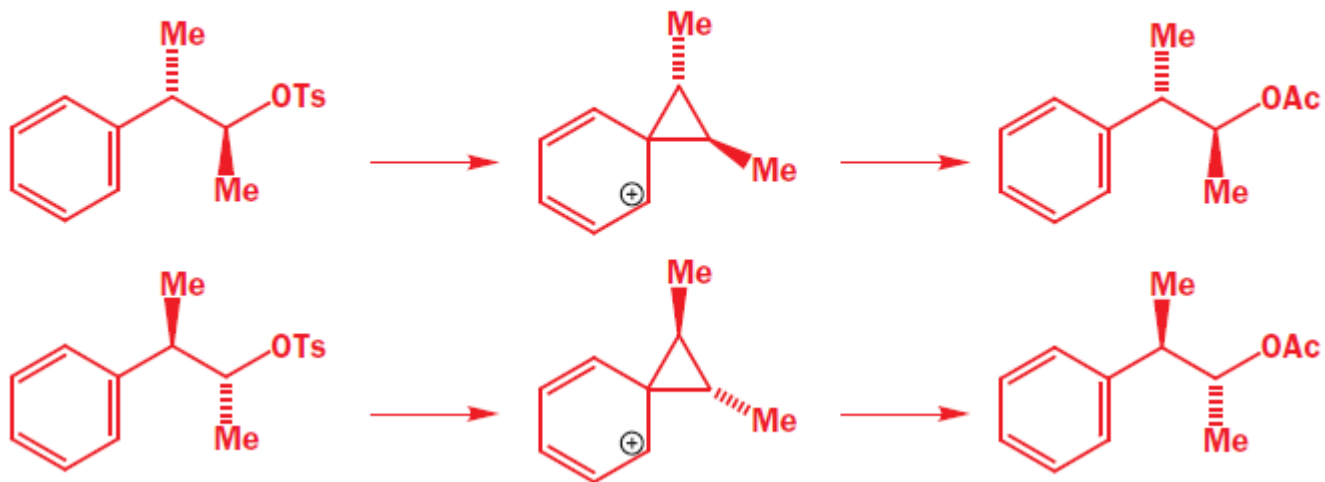
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ



ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

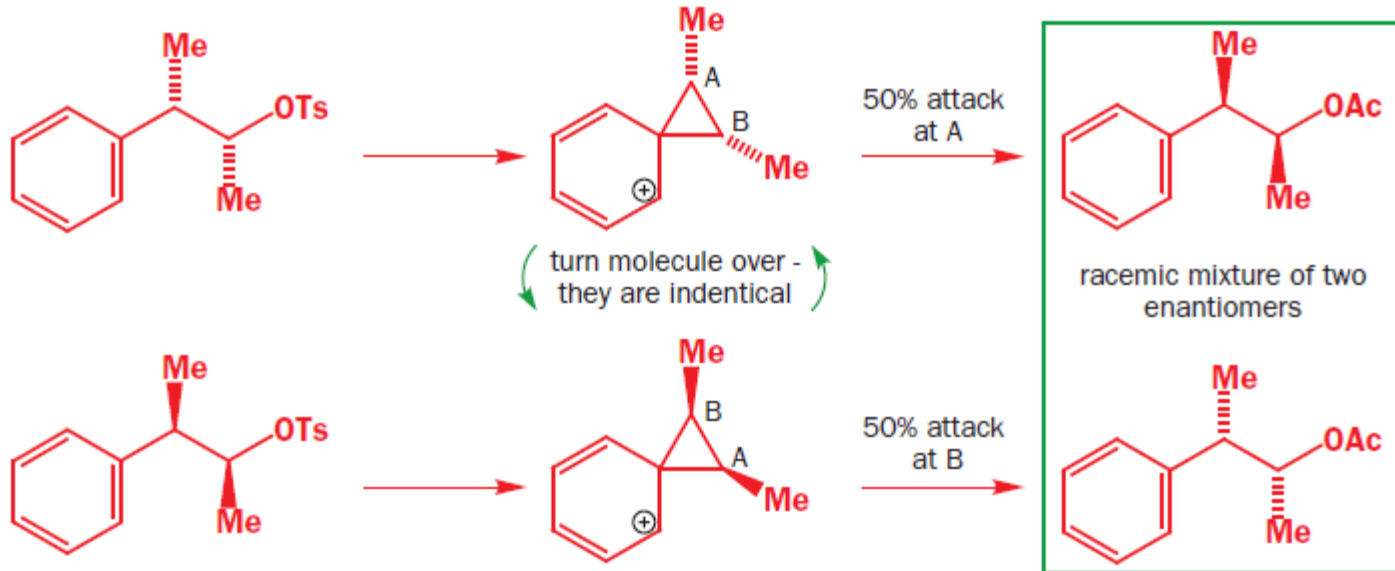


start with this enantiomer of tosylate . . . we get this phenonium ion . . . and therefore this enantiomer of product
whichever end the acid attacks



ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

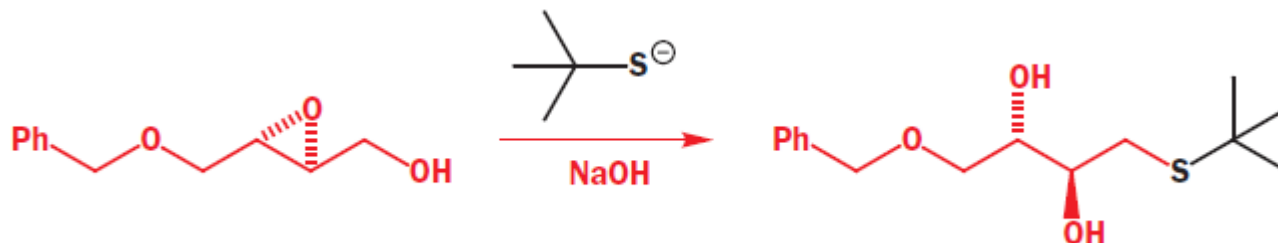
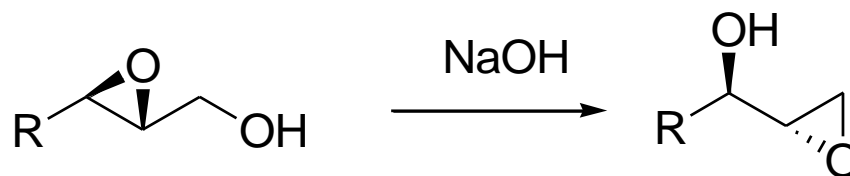
start with either enantiomer . . . we get the same achiral phenonium ion . . . and therefore racemic product



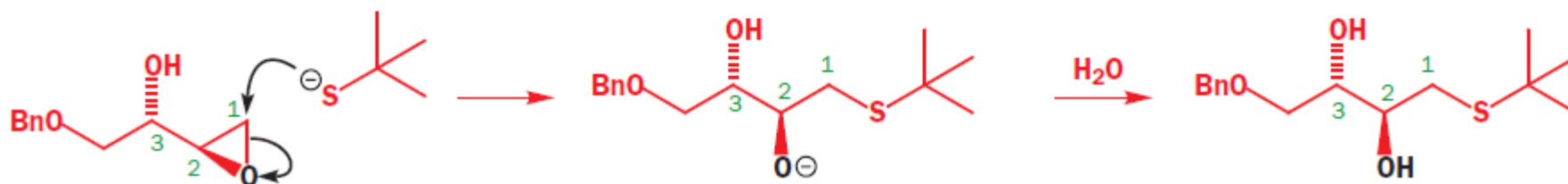
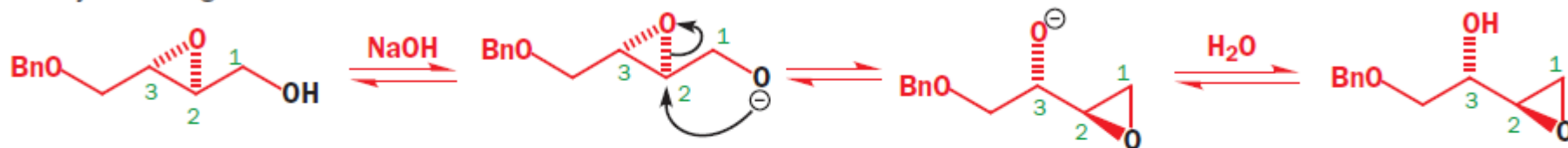
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ PAYNE

Ισομερίωση 2,3-εποξυ αλκοολών με τη χρήση βάσης.



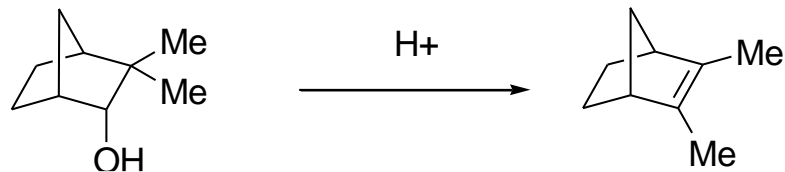
the Payne rearrangement



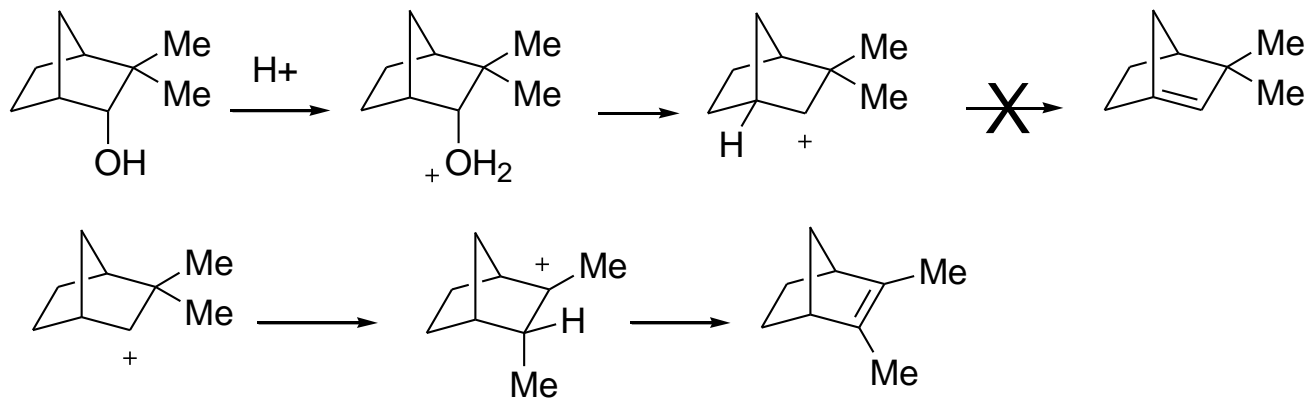
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ WAGNER-MEERWEIN

Μετάθεση αλκυλ ομάδας σε κατιοντικό κέντρο.



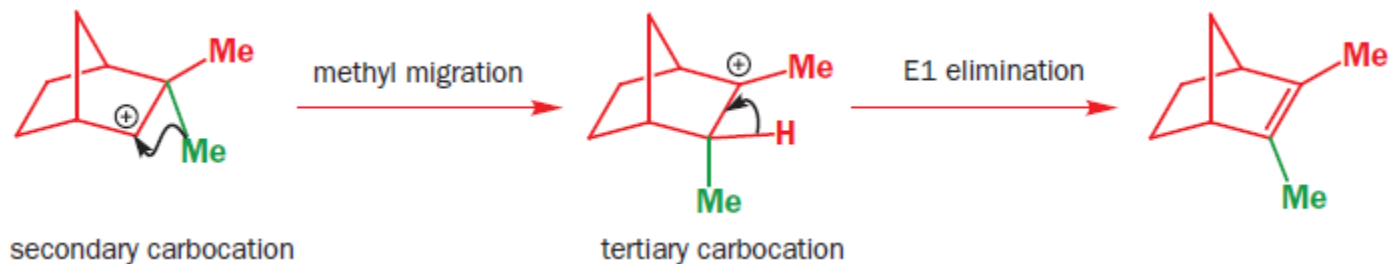
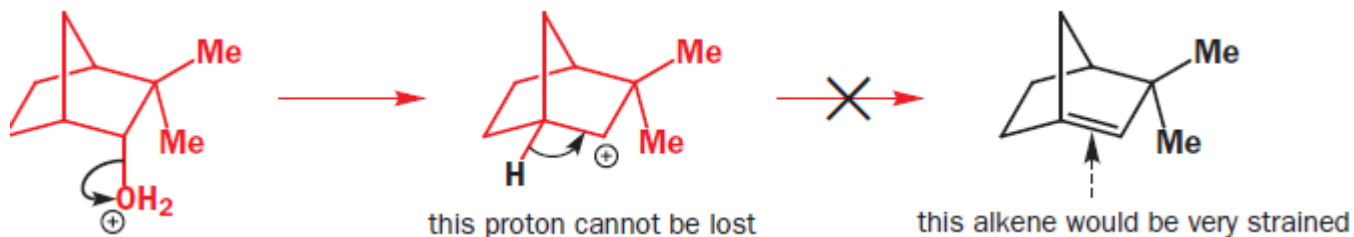
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ



Wagner, G. *Russ. Phys. Chem. Soc.*, **1899**, 31, 690.

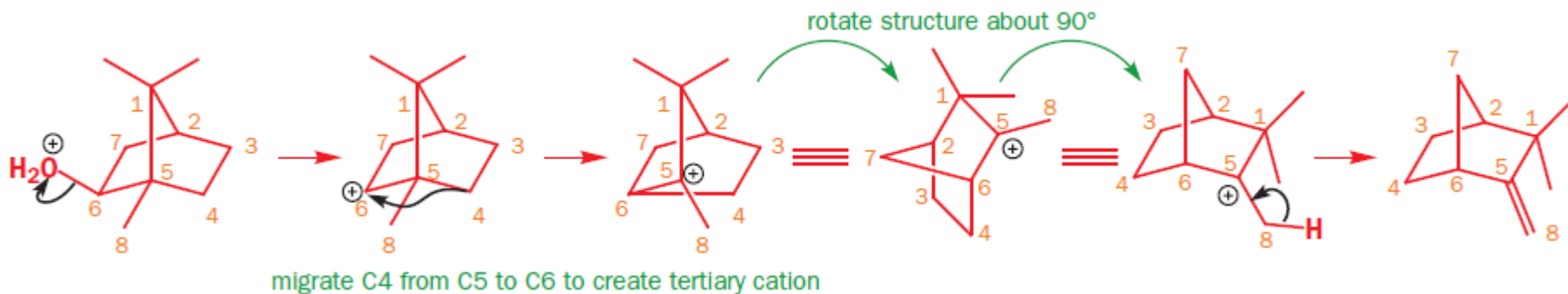
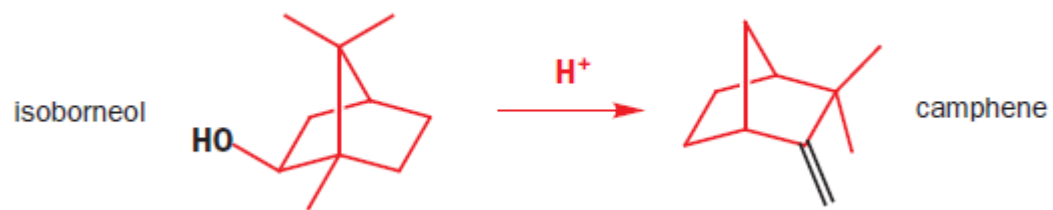
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ WAGNER-MEERWEIN

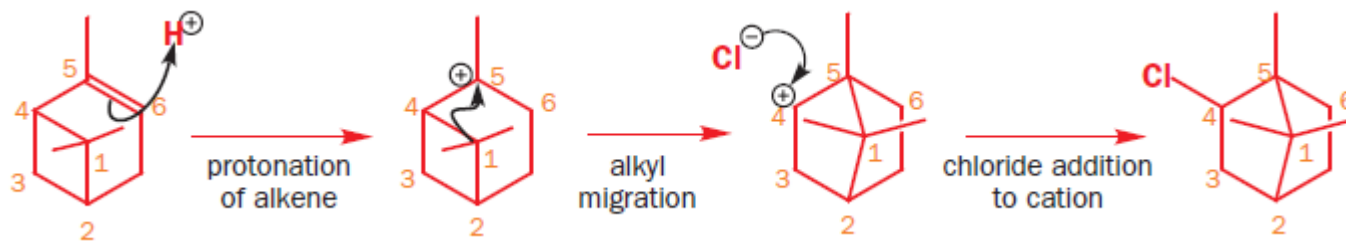
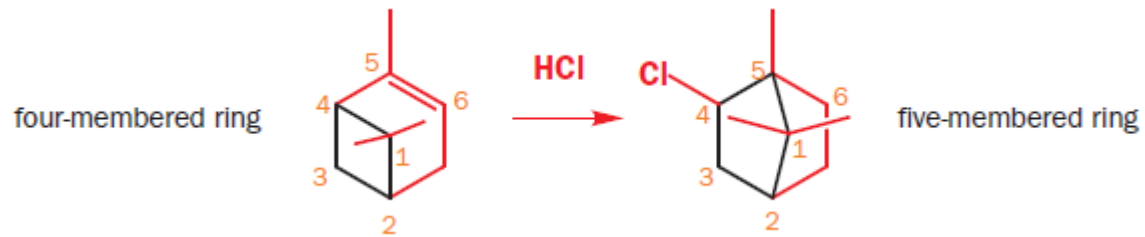


ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

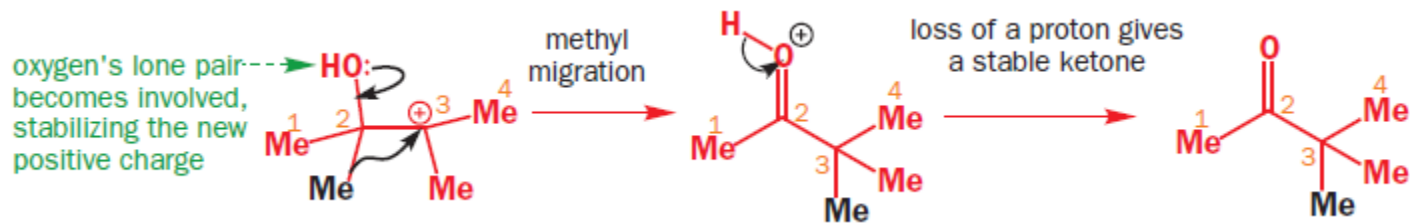
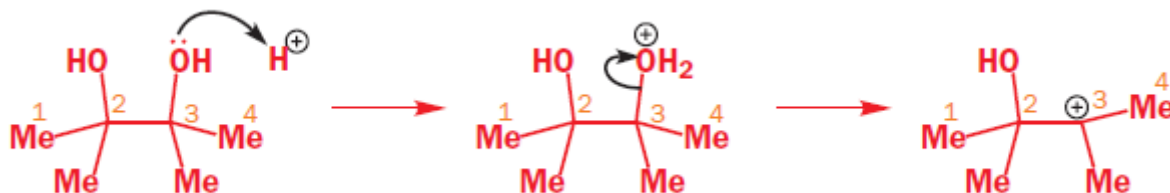
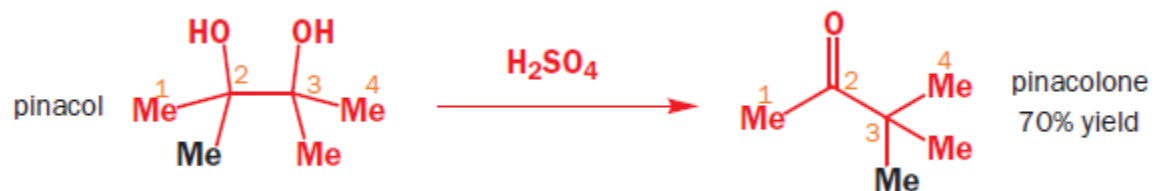
ΜΕΤΑΘΕΣΗ WAGNER-MEERWEIN



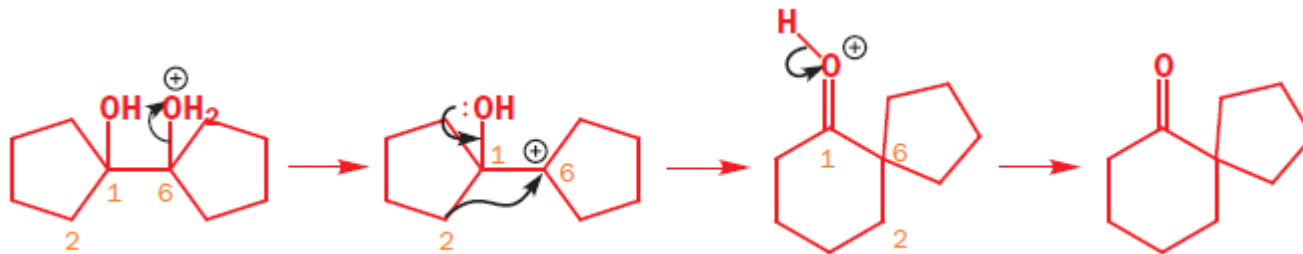
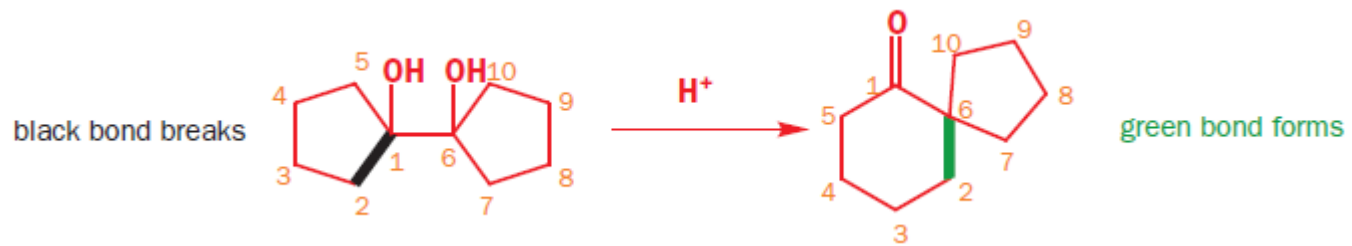
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ



ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ



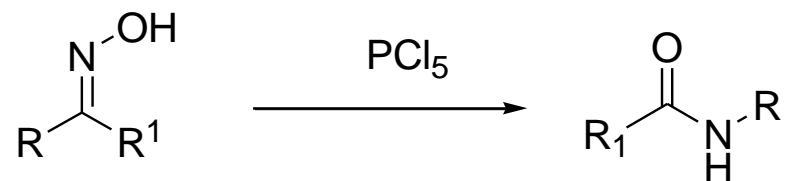
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ



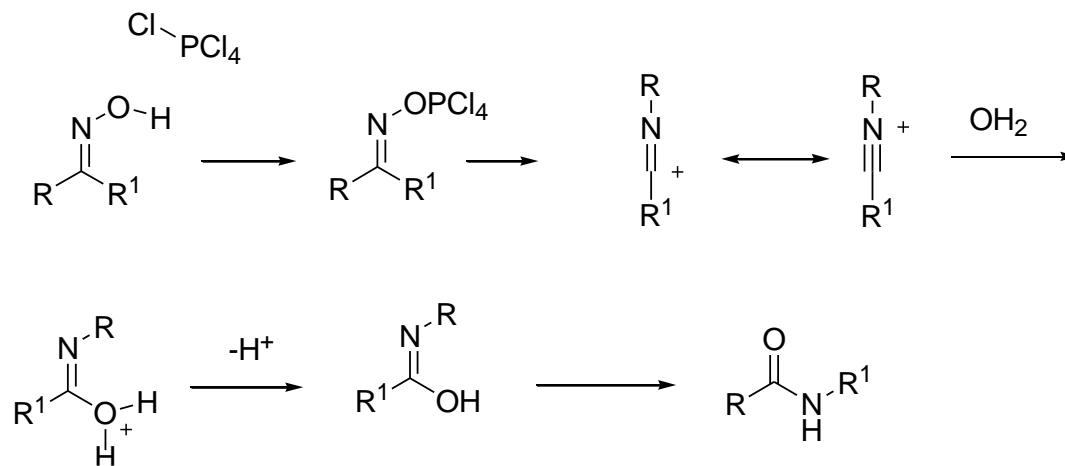
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ BECKMANN

Ισομερίωση οξιμών σε αμίδια υπό όξινες συνθήκες.



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

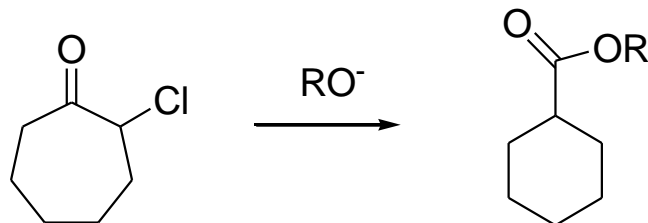


Beckmann, E. *Chem. Ber.*, **1886**, 89, 988.

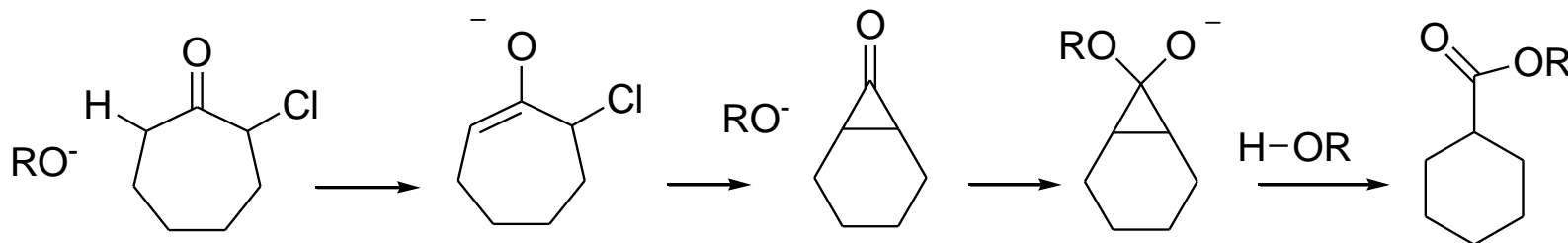
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ FAVORSKII

Ισομερίωση α-αλογονοκετονών σε εστέρες μέσω μετάθεσης καταλυόμενη από βάση.



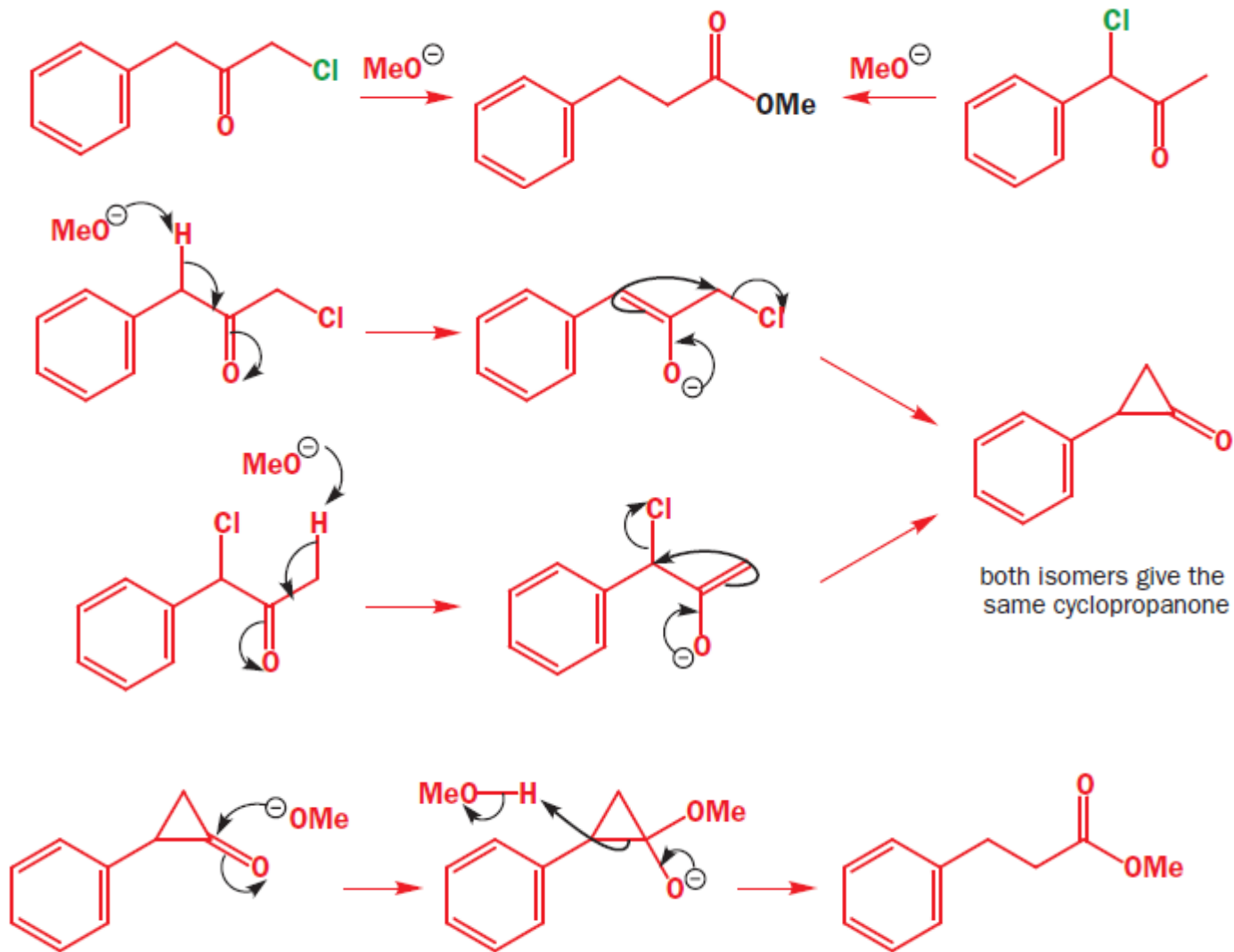
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ



Favorskii, A. *J. Prakt. Chem.*, **1895**, 51, 533.

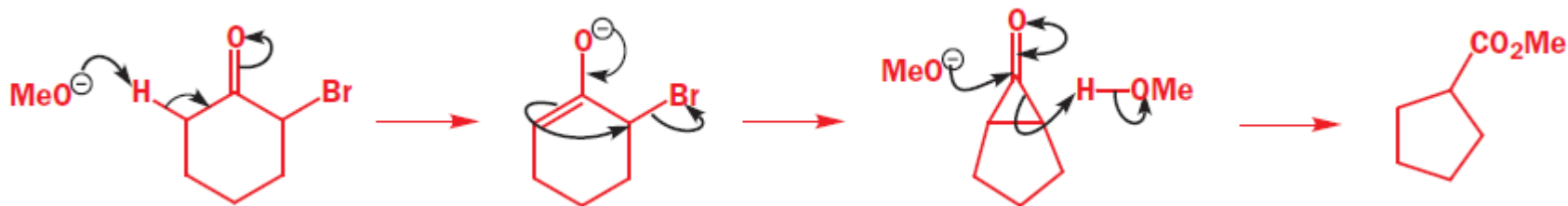
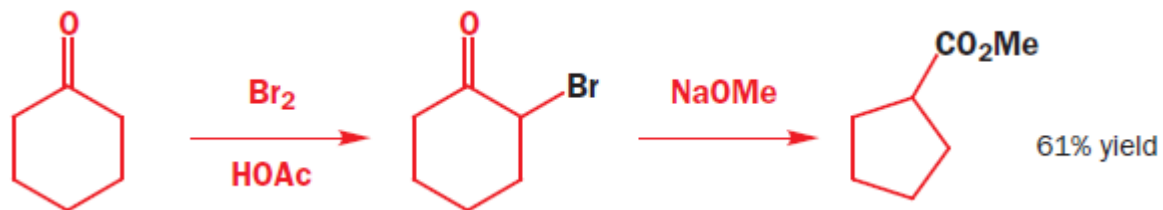
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ FAVORSKII



ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ FAVORSKII



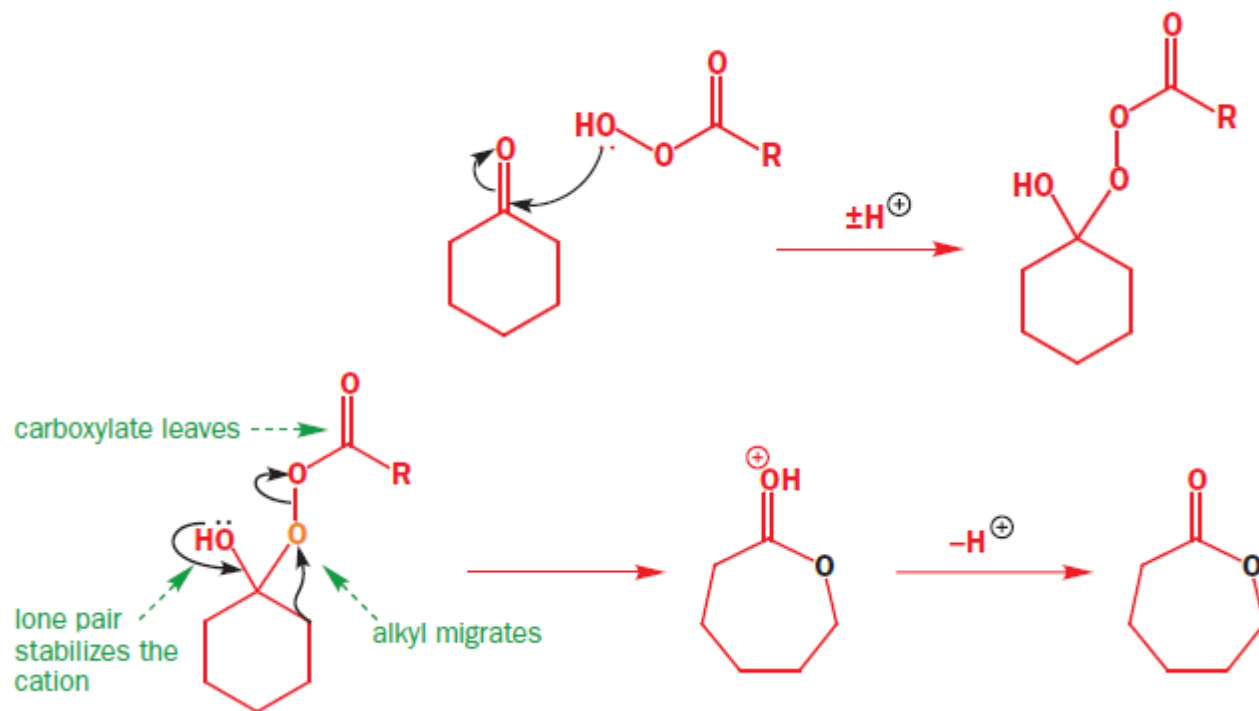
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ BAYER-VILLIGER

Τοποεκλεκτική οξείδωση κετονών προς εστέρες ή λακτόνες με τη χρήση υπεροξειδίων.

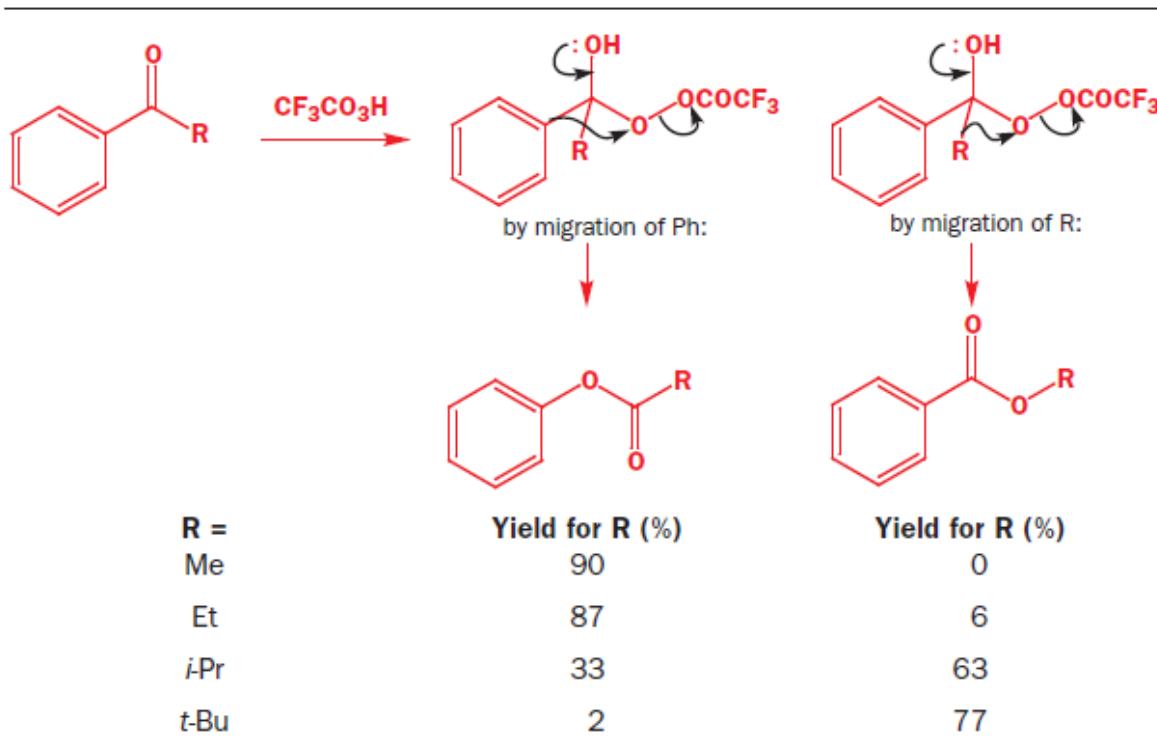


ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ



ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ BAYER-VILLIGER



ΠΟΙΑ ΟΜΑΔΑ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΕΙ!!!

Όταν η κετόνη είναι συμμετρική δεν τίθεται θέμα.

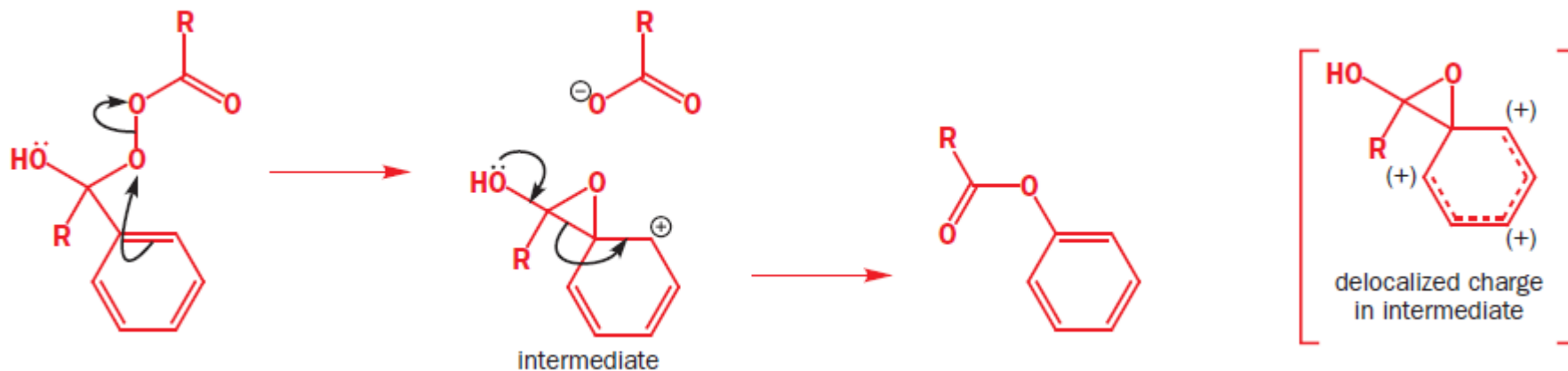
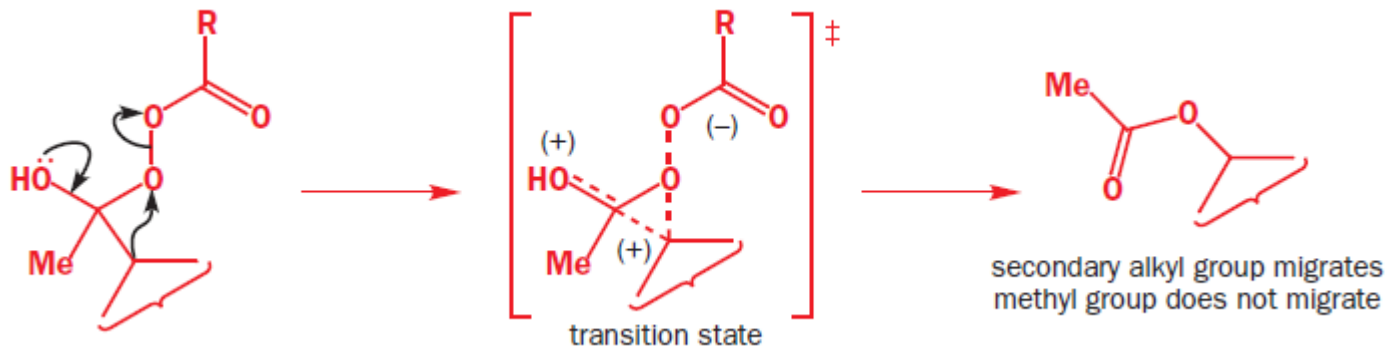
Όταν η κετόνη δεν είναι συμμετρική, τότε ακολουθείται η εξής σειρά:

$t\text{Bu} > 2^\circ \text{ alkyl} > \text{cyclohexyl} > \text{benzyl} > \text{phenyl} > 1^\circ \text{ alkyl} > \text{methyl} \gg \text{H}$

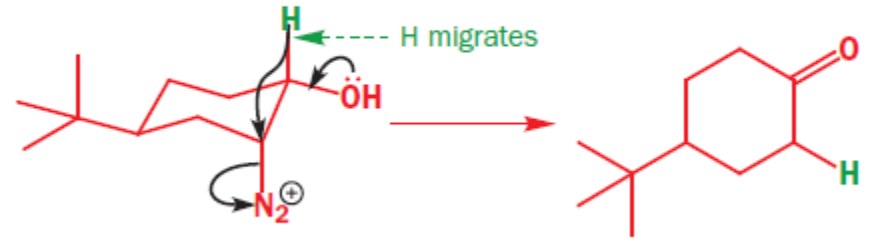
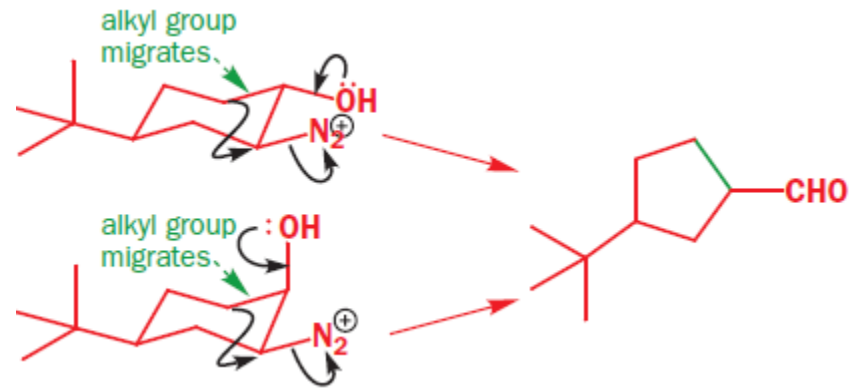
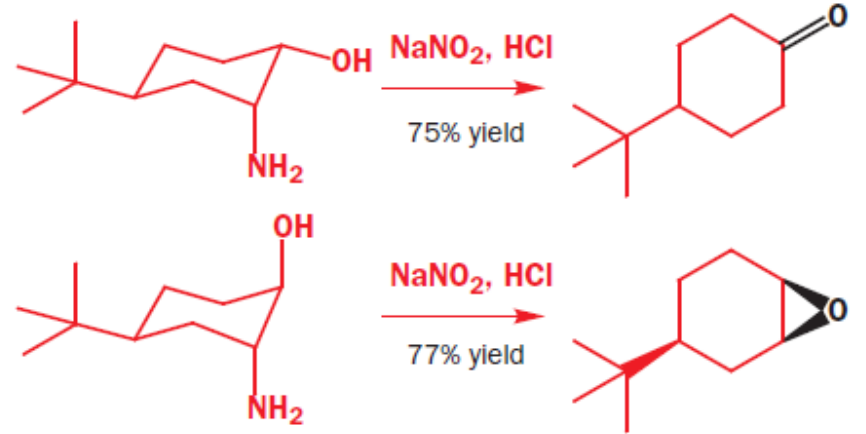
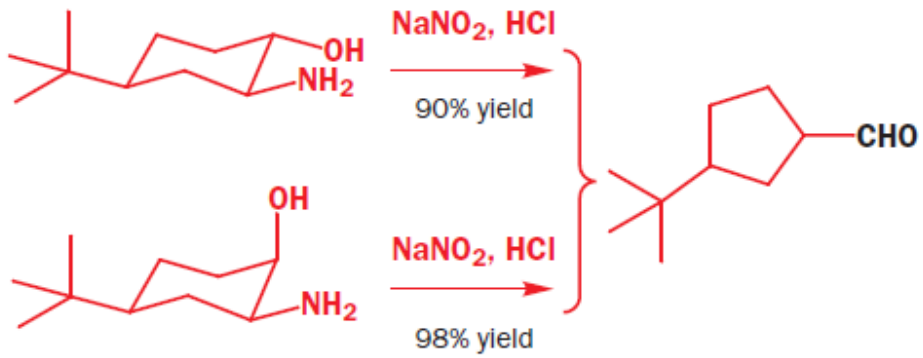
Η ικανότητα μετανάστευσης των αρωματικών ομάδων αυξάνει με υποκαταστάτες που δίνουν ηλεκτρόνια (π.χ. $p\text{MeOPh}$) ενώ μειώνεται με υποκαταστάτες που τραβούν ηλεκτρόνια (π.χ. $p\text{NO}_2\text{Ph}$).

ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

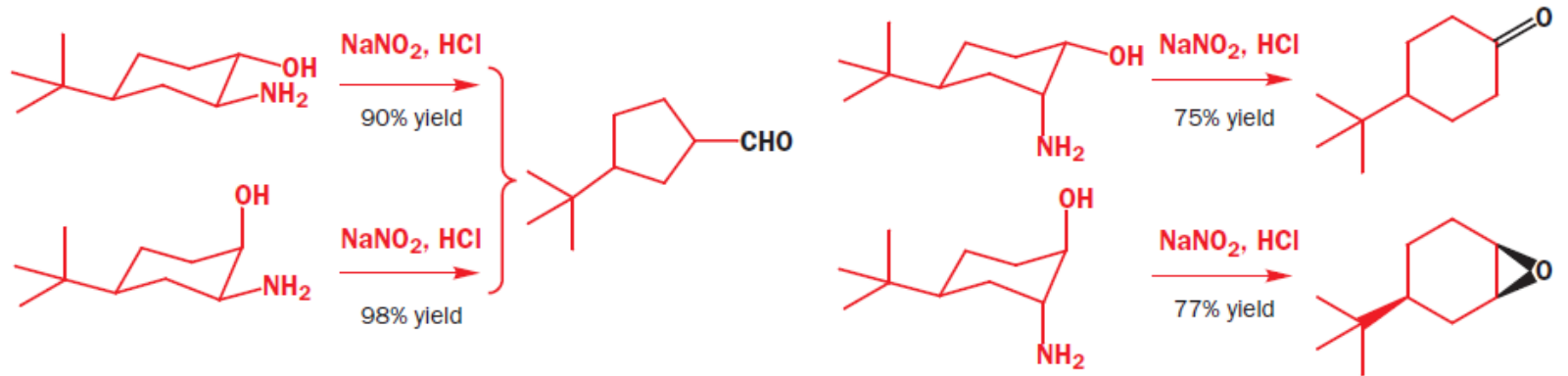
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ BAYER-VILLIGER



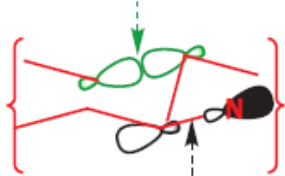
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ



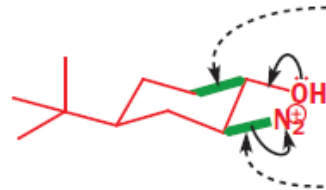
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ



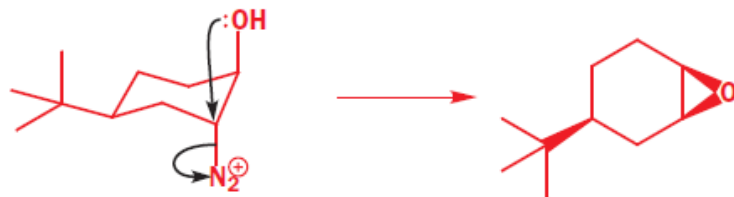
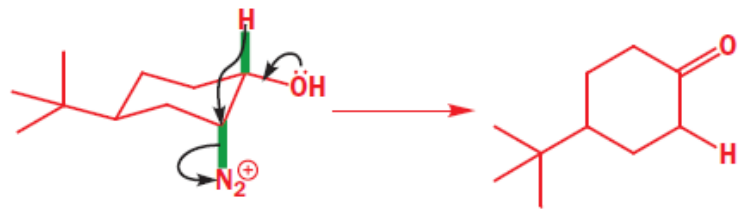
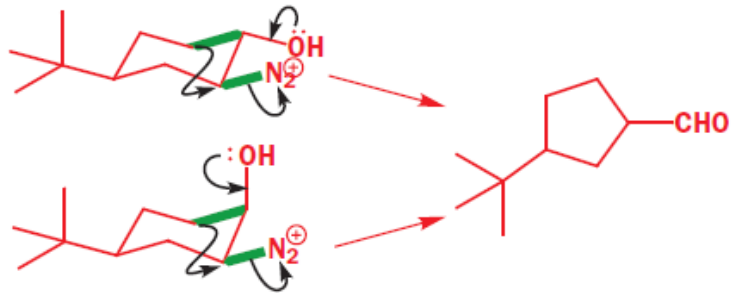
electrons in this filled σ orbital



have to move into this empty σ^* orbital



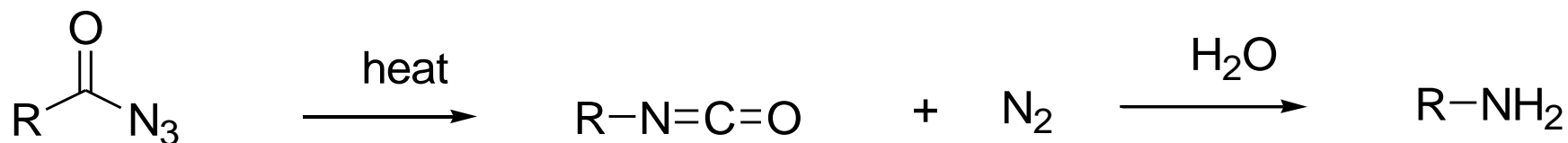
best overlap if the two green bonds are anti-periplanar



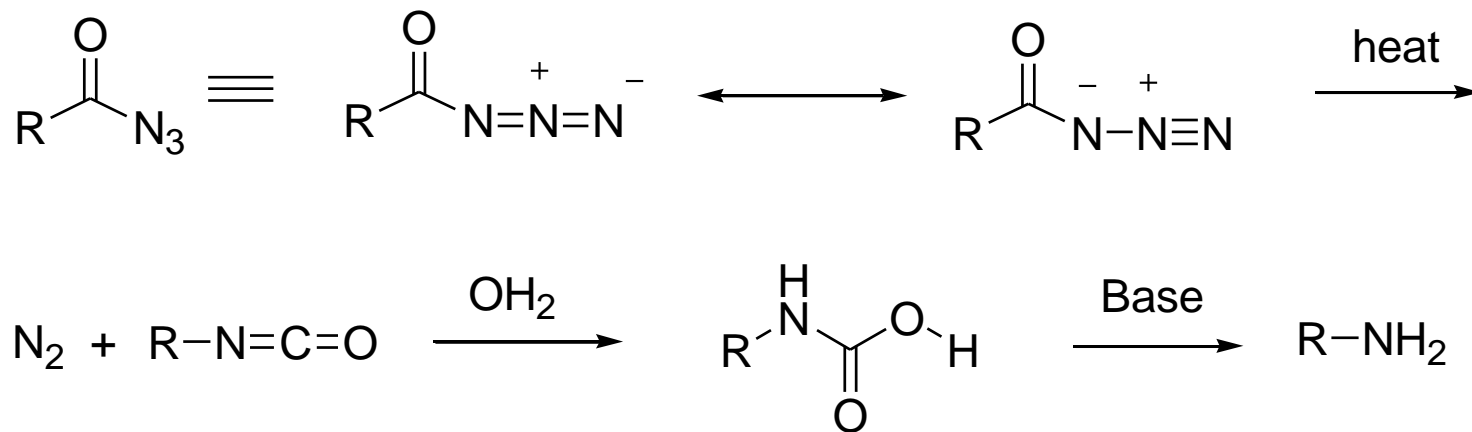
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ CURTIUS

Θερμική διάσπαση ακυλ αζιδίων σε αμίνες μέσω ισοκυανικών ενδιάμεσων.



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

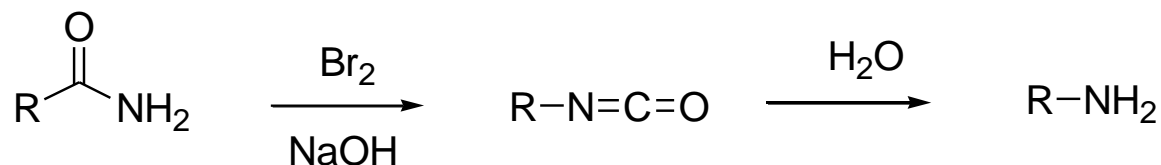


Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1890**, 23, 3023.

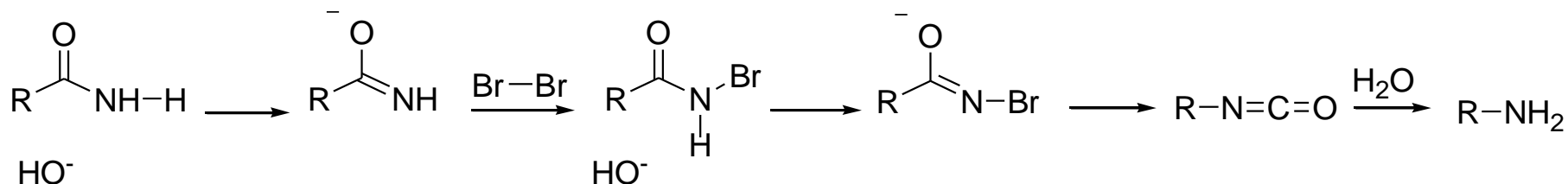
ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ

ΜΕΤΑΘΕΣΗ ΗΟΦΜΑΝΝ

Θερμική διάσπαση ακυλ αζιδίων σε αμίνες μέσω ισοκυανικών ενδιάμεσων.



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ



Hofmann, A. W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1881**, 14, 2725.