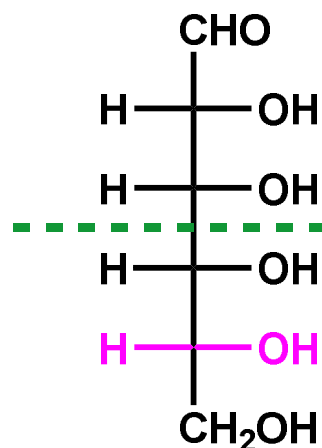


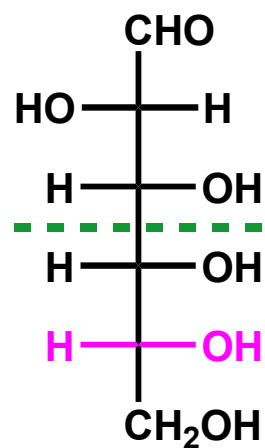
М е т о д ы
о р г а н и ч е с к о й х и м и и

Лекция 13

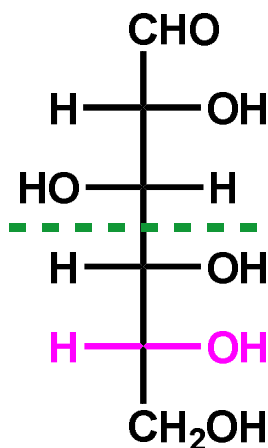
All altruists gladly make gums in gallon tanks.



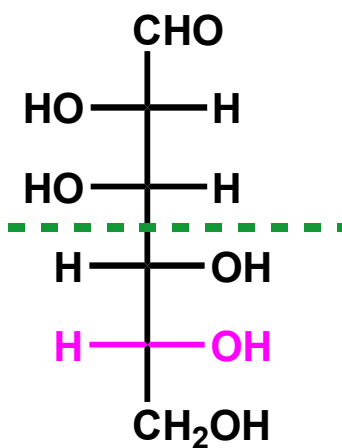
аллоза



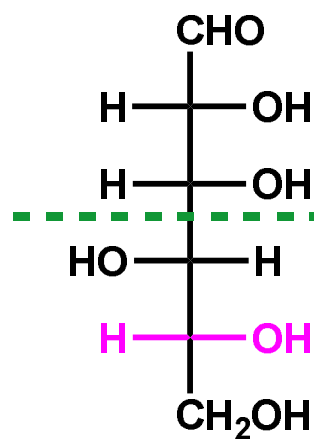
альтроза



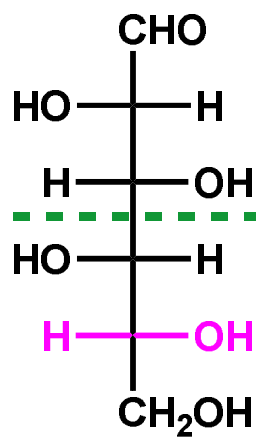
глюкоза



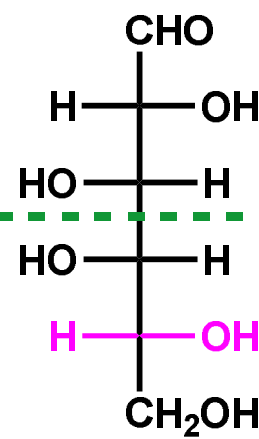
манноза



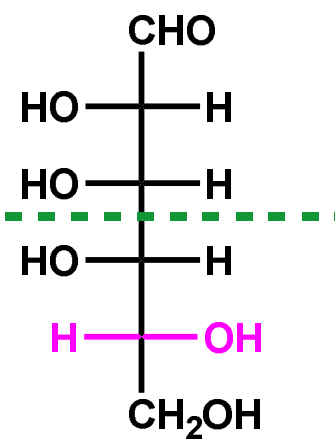
гулоза



идоза

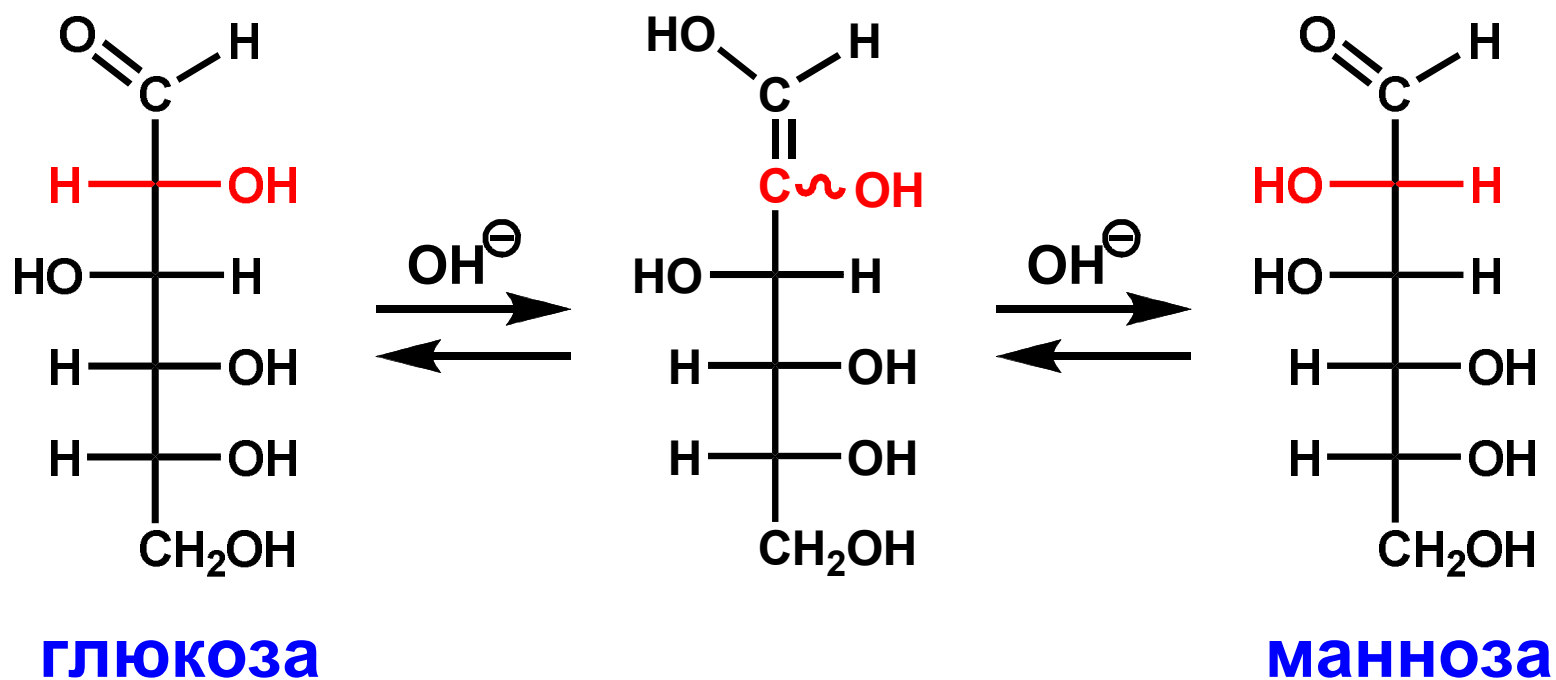


галактоза



талоза

Эпимеризация гексоз



Глюкоза и манноза - эпимеры

Compendium of Chemical Terminology.
Gold Book, IUPAC, 2014, version 2.3.3, p. 521

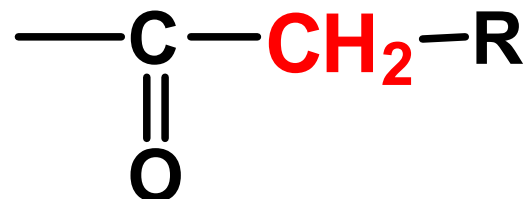
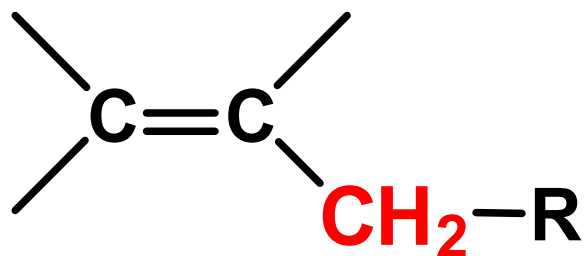
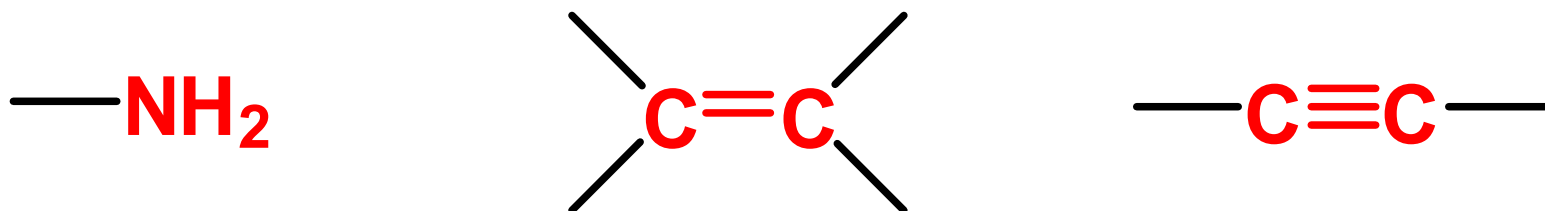
Epimers:

Diastereoisomers that have the opposite configuration at only one of two or more tetrahedral stereogenic centres present in the respective molecular entities.

Epimerization:

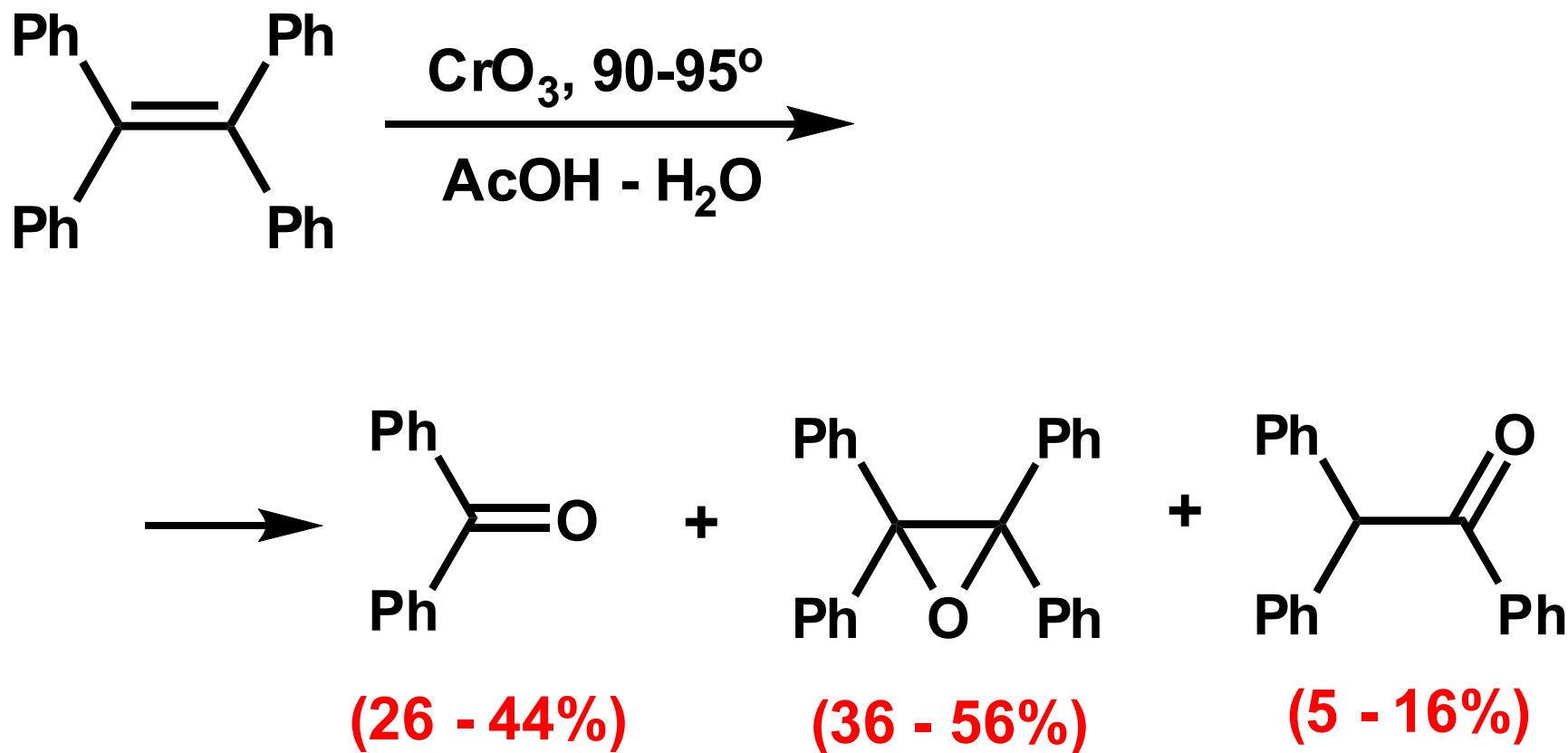
Interconversion of epimers.

*Соединения Cr(IV) и Cr(V)
могут окислять
следующие фрагменты:*



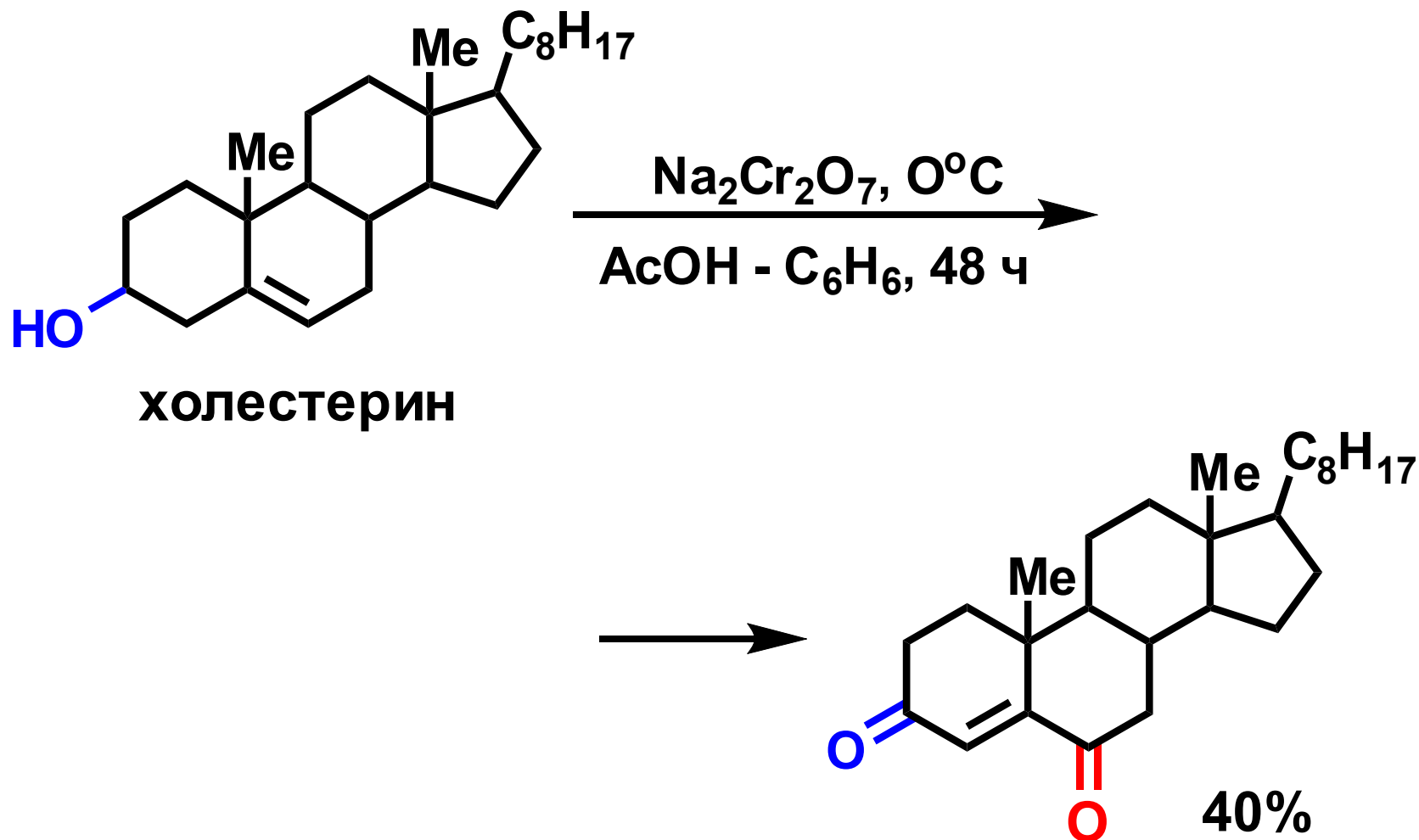
Окисление алкена соединением Cr(VI)

W. A. Mosher, F. W. Steffgen, P. T. Lansbury,
J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 670



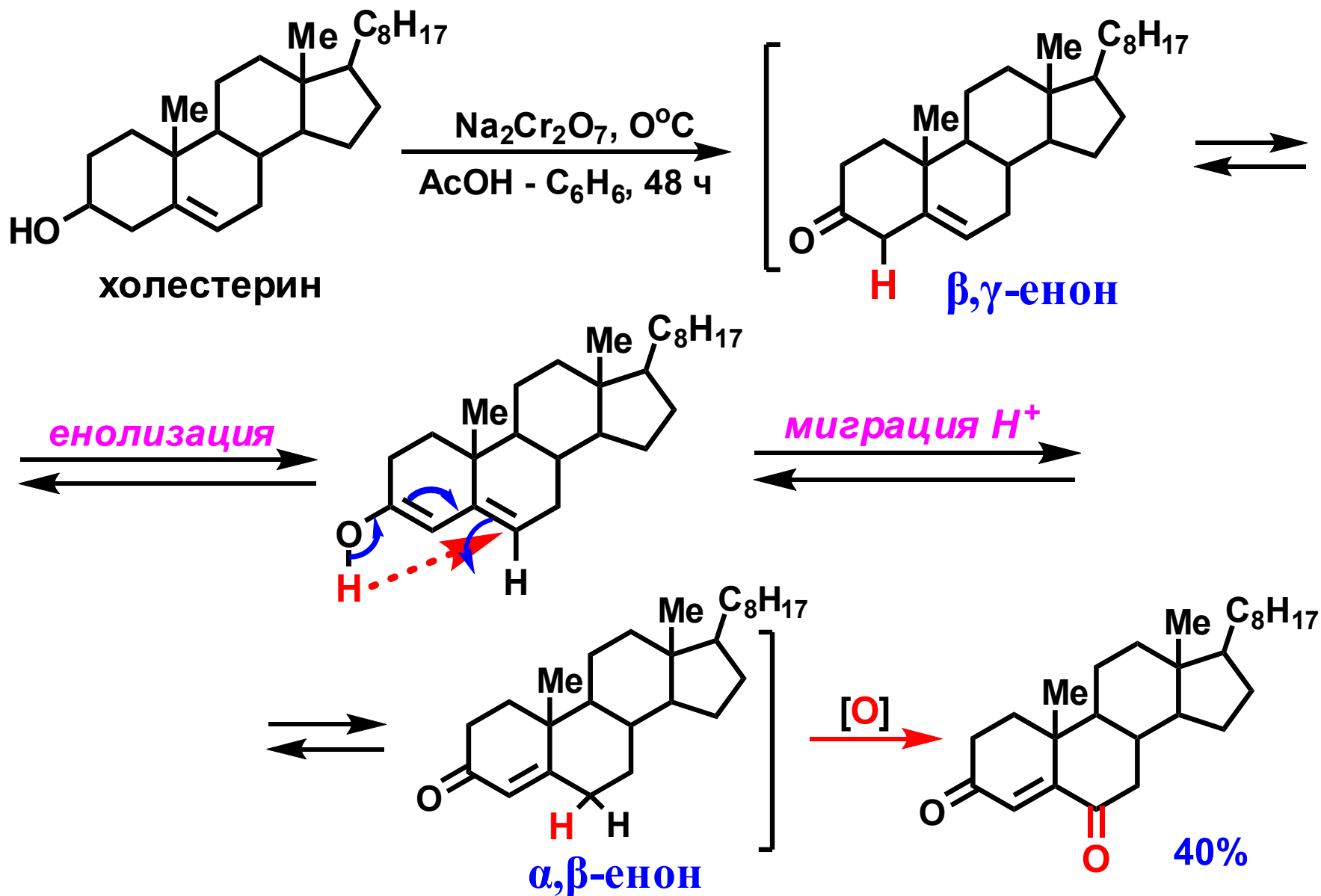
Окисление холестерина

Л. Физер, *Синтезы органических препаратов*, 1956, М., ИЛ, сб. 7, с.72



Окисление холестерина

Л. Физер, Синтезы органических препаратов, 1956, М., ИЛ, сб. 7, с.72





Ewart Jones
(1911 – 2002)

Реагент Джонса

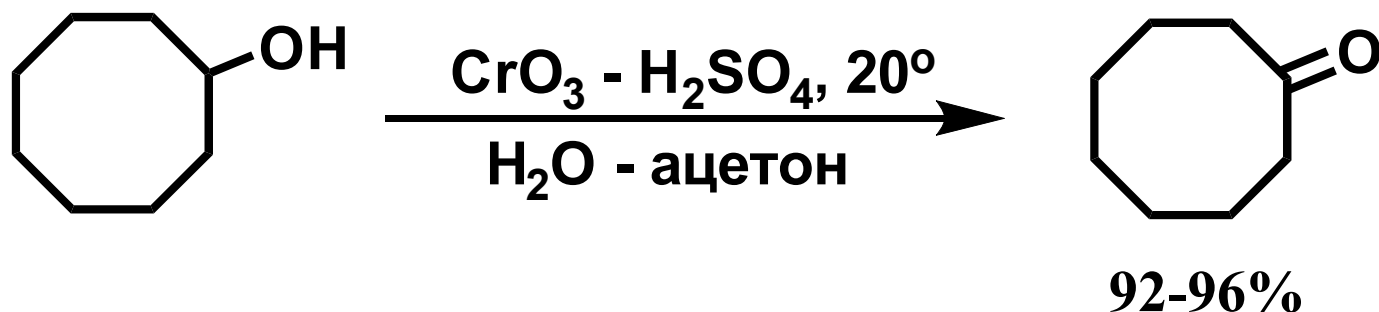
R. M. Moriarty, M. P. Duncan, R. K. Vaid, O. Prakash,
Org. Synth. Coll. Vol. 8, 1993, p. 45

- 1) Растворяют 13,36 г CrO_3 в 11,5 мл конц. H_2SO_4 .
- 2) Охлаждают раствор до 0°C .
- 3) Доводят объем полученного раствора до 50 мл медленным прибавлением воды.

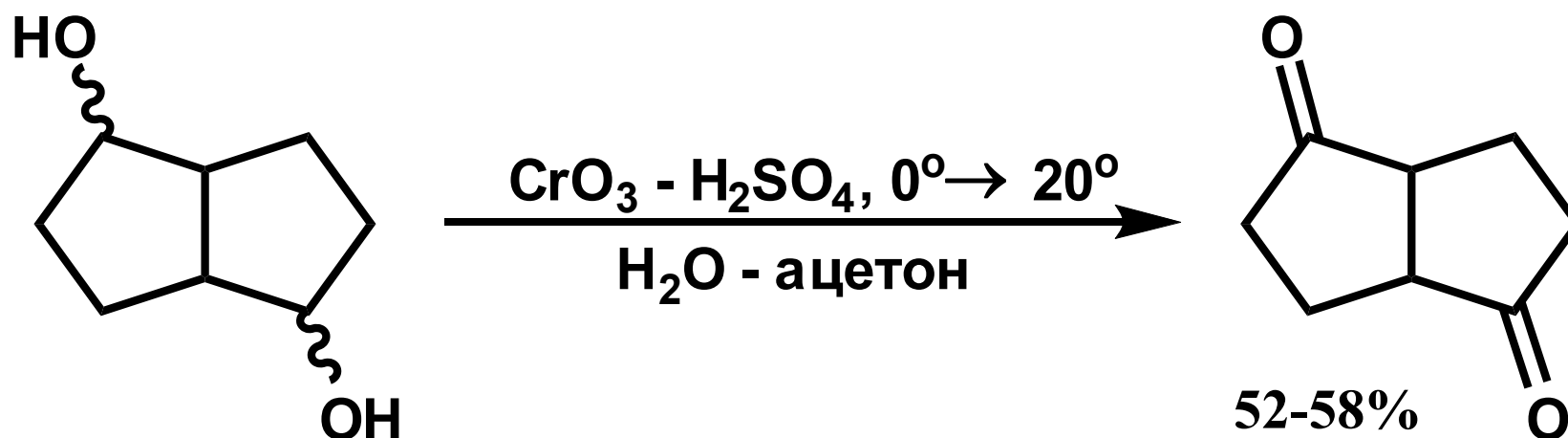
Получают 2,67 М раствор H_2CrO_4 .

Окисление вторичных спиртов по Джонсу

E. J. Eisenbraun, *Org. Synth. Coll. Vol. 5*, 1973, p.310

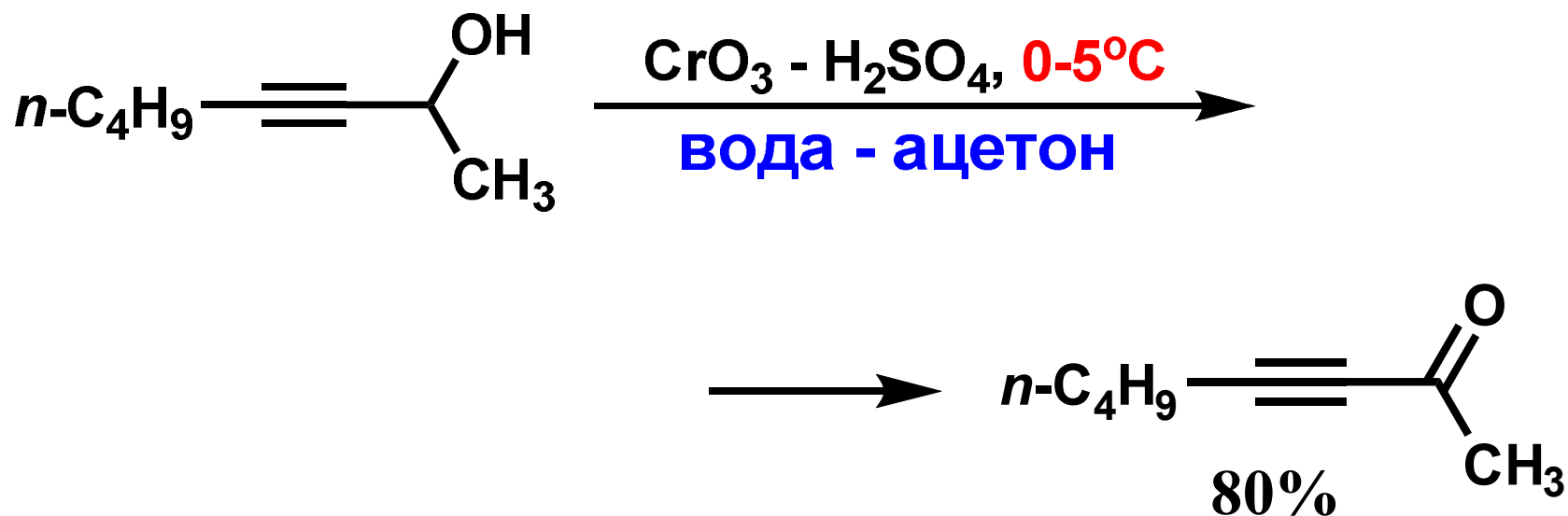


R. M. Moriarty, M. P. Duncan, R. K. Vaid, O. Prakash,
Org. Synth. Coll. Vol. 8, 1993, p. 43



Окисление непредельного спирта по Джонсу

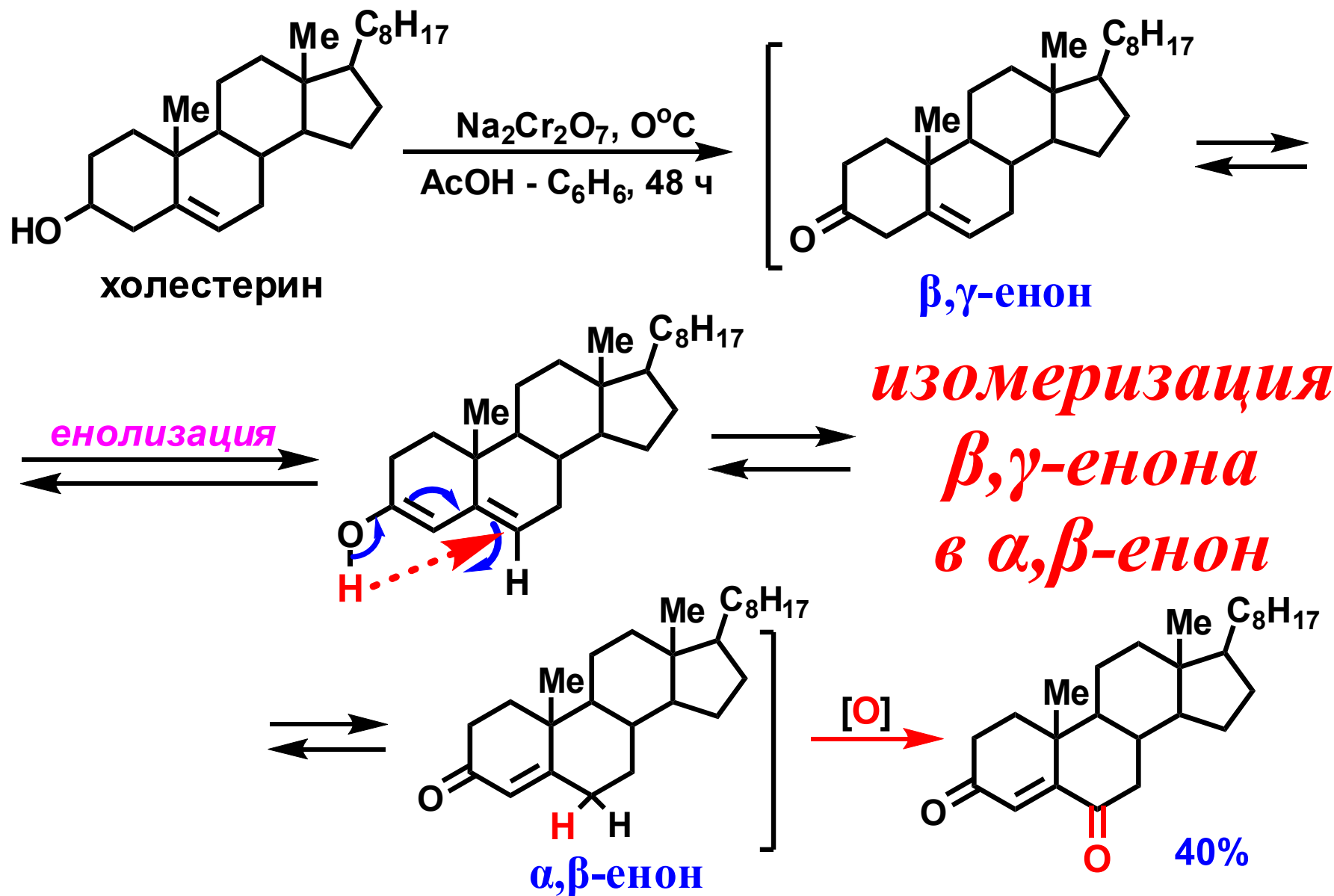
K. Bowden, I. M. Heilborn, E. R. H. Jones, B. C. I. Weedon,
J. Chem. Soc., 1946, p. 39



При температуре $0-5^\circ\text{C}$
не затрагивается
кратная связь углерод-углерод

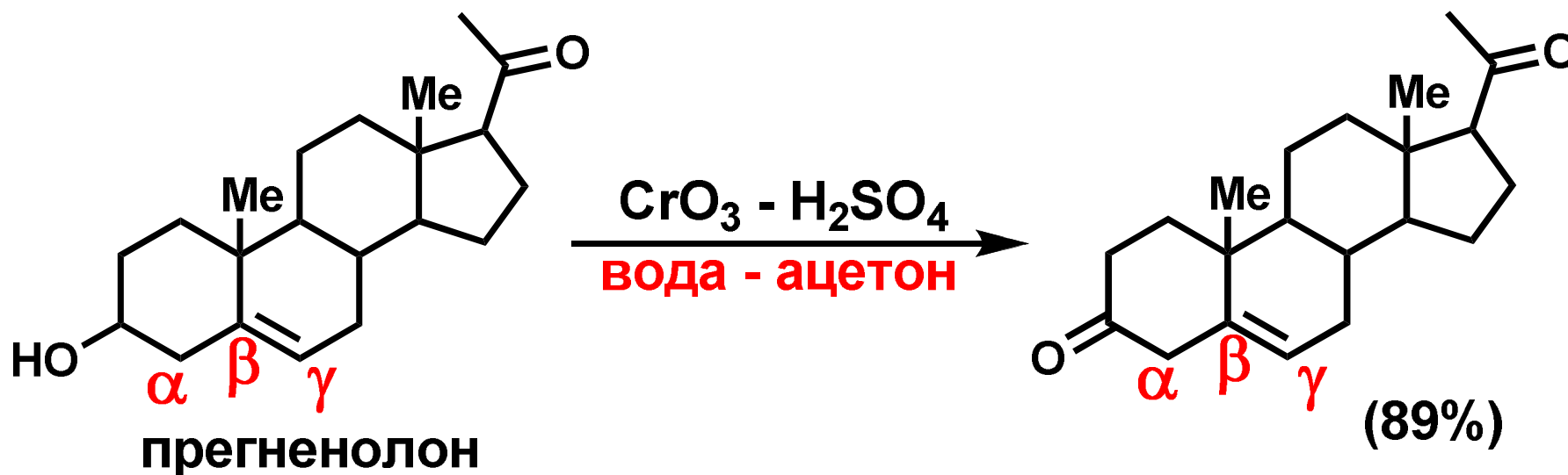
Окисление по Физеру

Л. Физер, Синтезы органических препаратов, 1956, М., ИЛ, сб. 7, с.72



Окисление по Джонсу

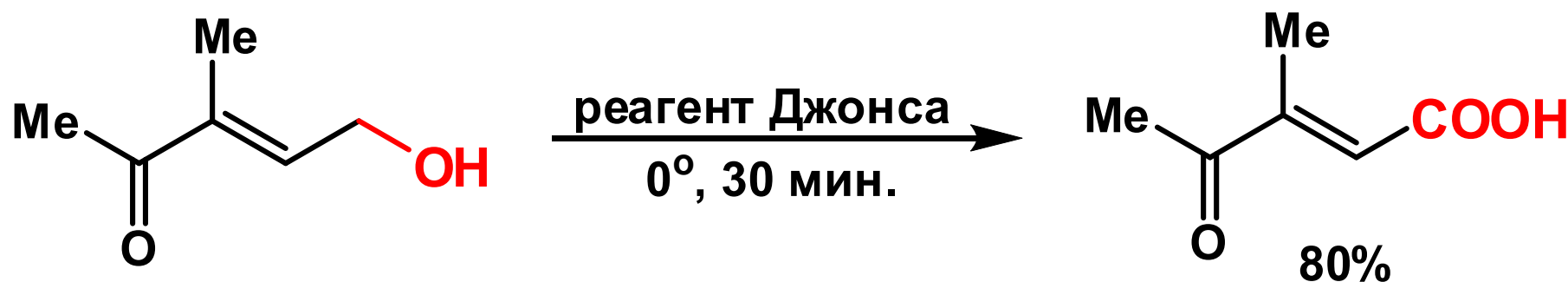
C. Djerassi, R. R. Engle, A. Bowers, *J. Org. Chem.*, 1956, v. 21, p. 1547



Не происходит изомеризация
 β, γ -енона в α, β -енон

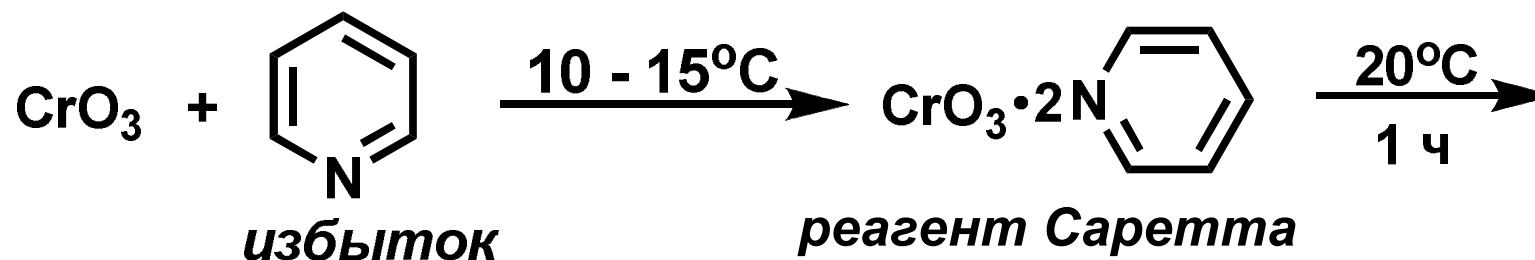
Окисление первичного спирта реагентом Джонса

J. Ishihara, J. Muakawa, T. Tsujimoto, A. Murai, *Syn. Lett.*, 1997, p. 1417

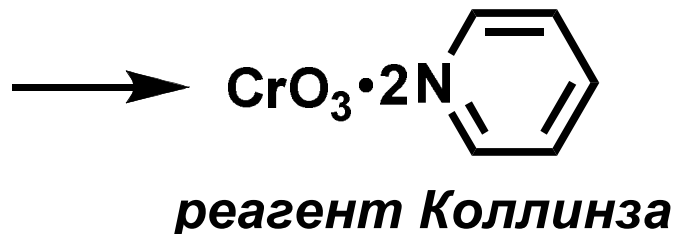


На стадии образования альдегида
остановить эту реакцию нельзя

Реагенты Саретта и Коллинза

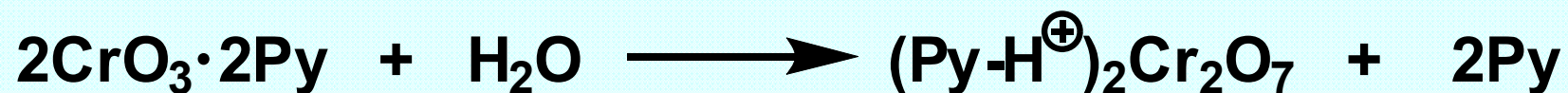


желтый



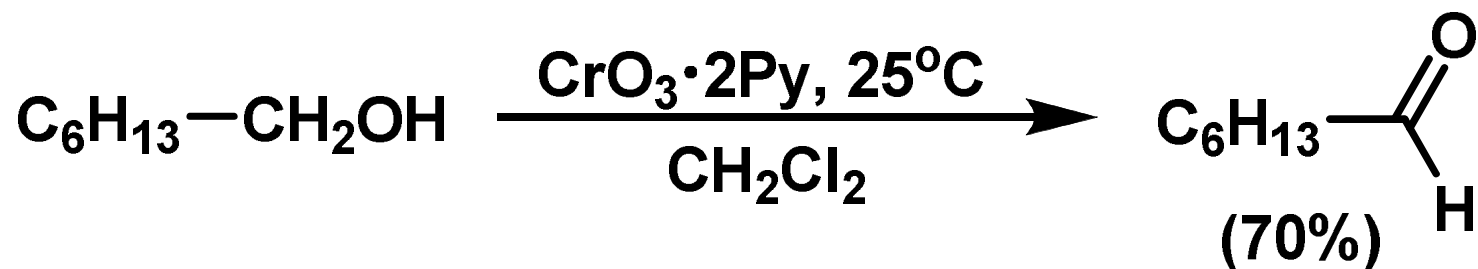
красный

Реагент гигроскопичен:

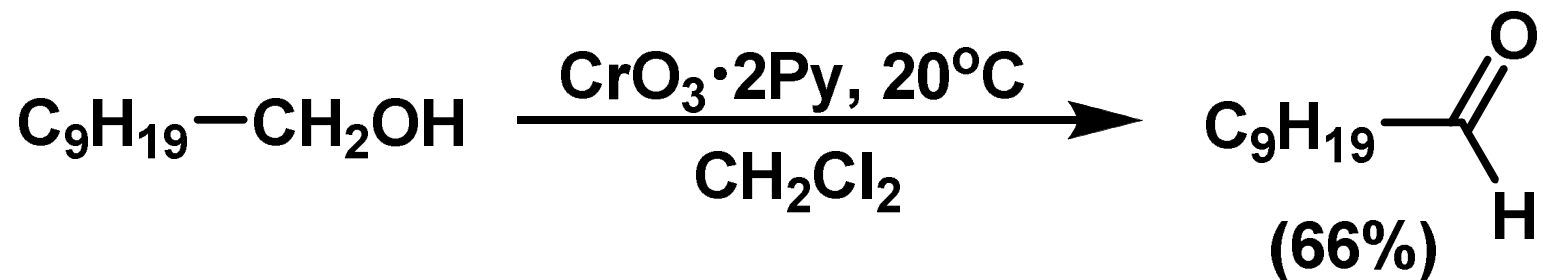


Окисление по Коллинзу

J. C. Collins, W. W. Hess, *Org.Synth. Coll. Vol. 6*, 1988, p. 644

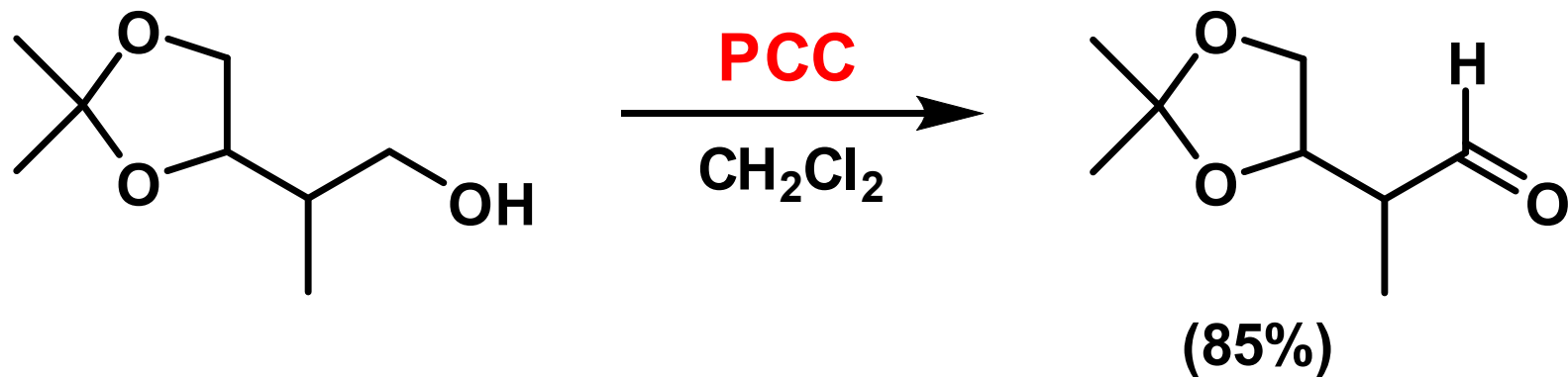
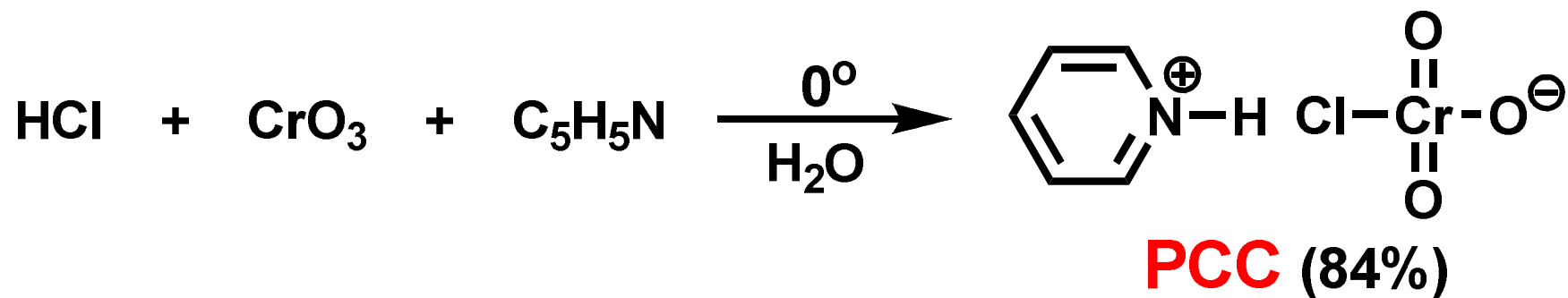


R. W. Ratcliffe, *Org. Synth. Coll. Vol. 6*, 1988, p. 373



Реагент Кори (хлорохромат пиридиния)

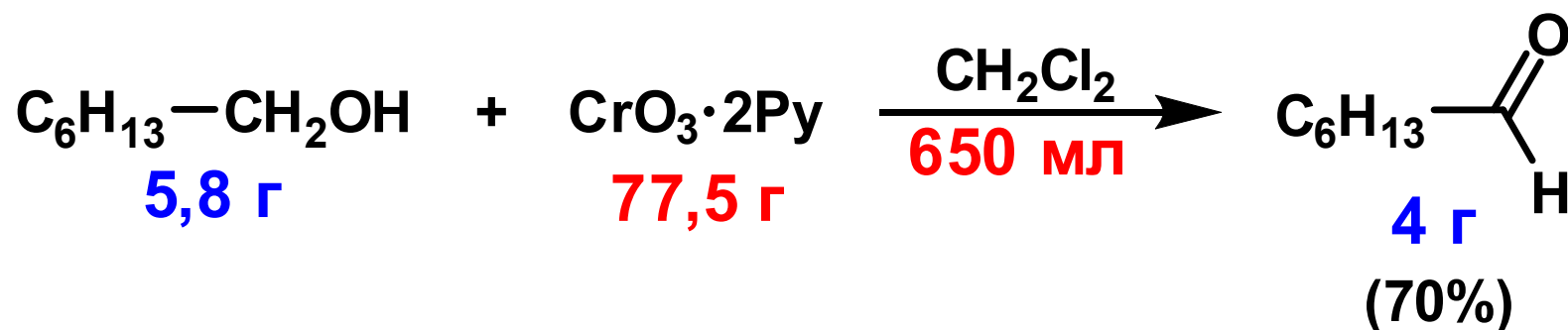
E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, 1975, p. 2647



Расход реагентов при окислении

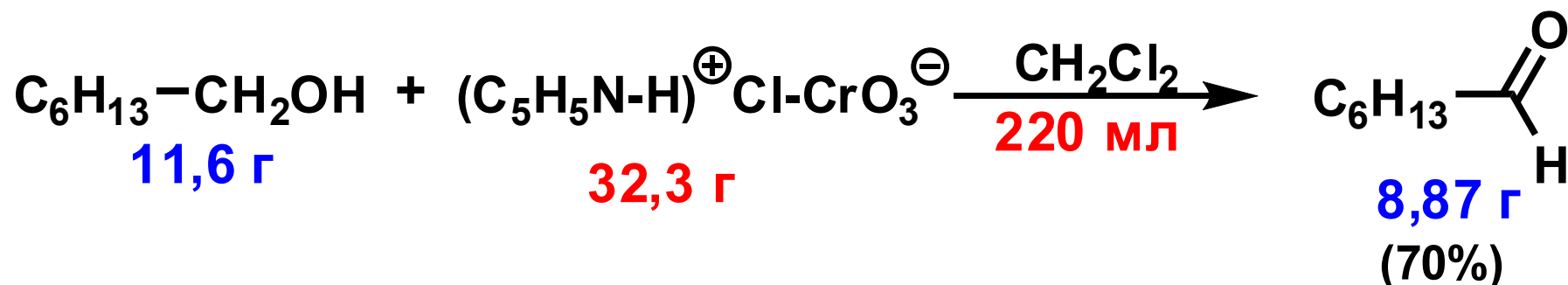
Окисление по Коллинзу

J. C. Collins, W. W. Hess, *Org. Synth. Coll. Vol. 6*, 1988, p. 644



Окисление по Кори

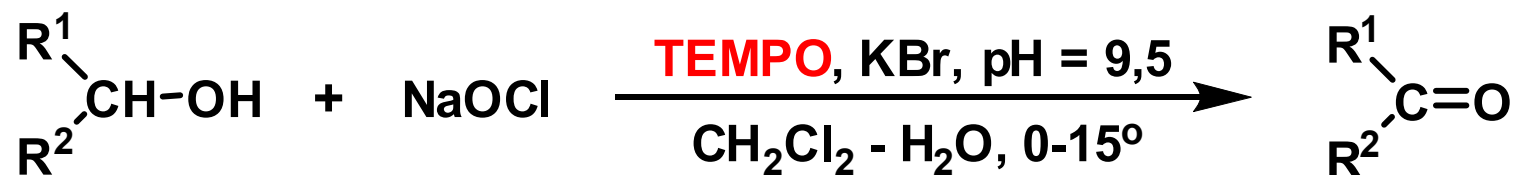
E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, 1975, p. 2647



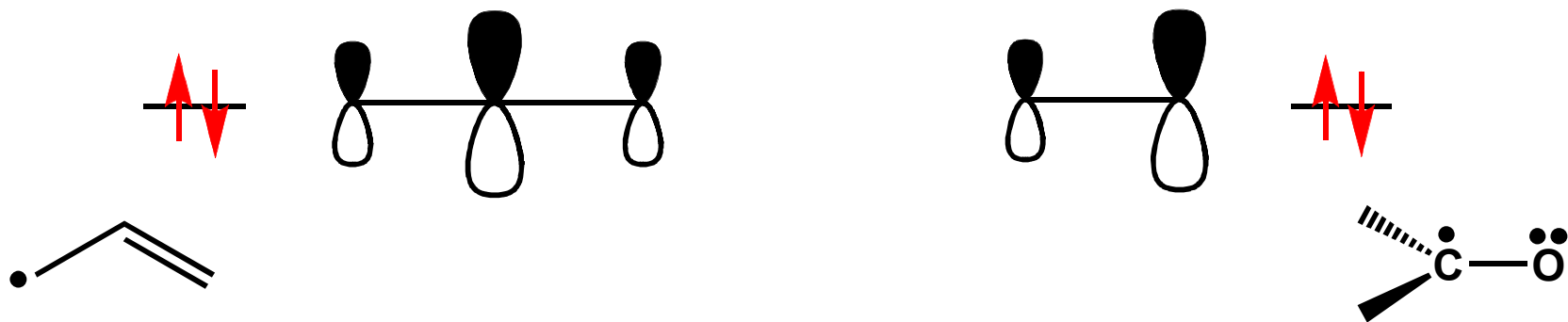
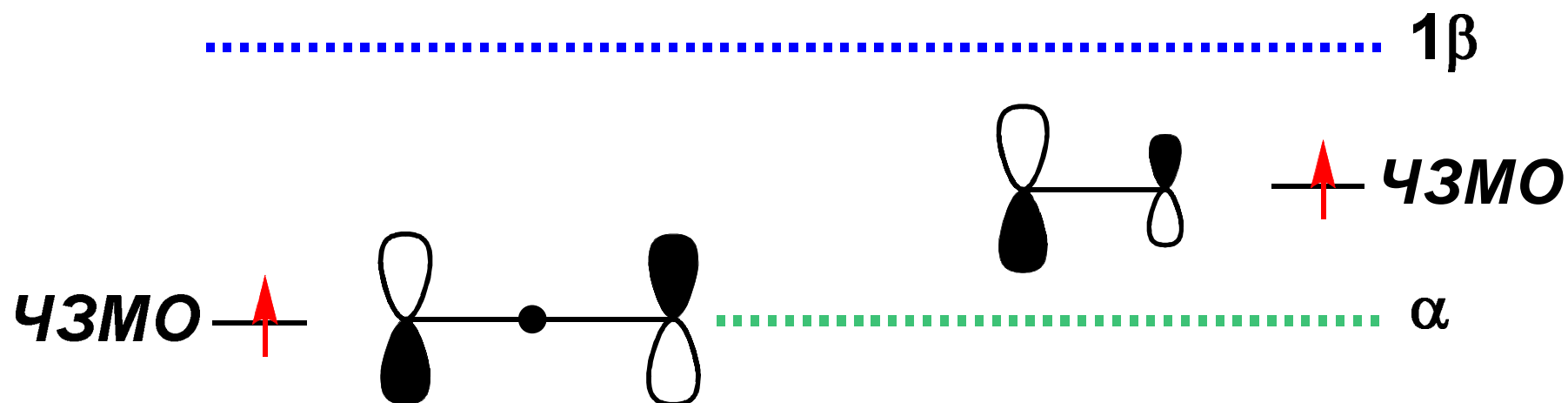
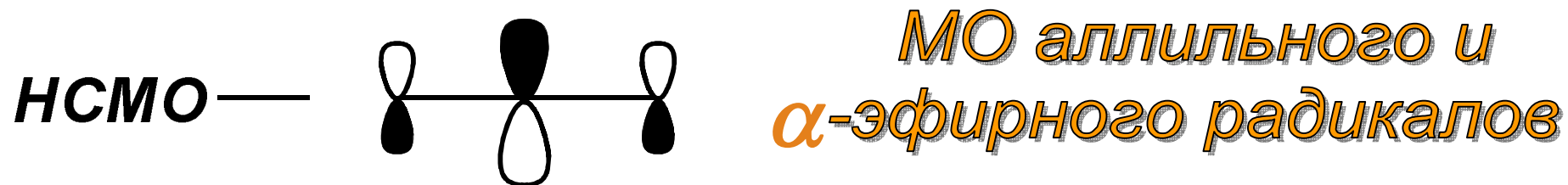
Окисление спиртов гипохлоритом натрия

P. L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.*, 1987, v. 52, p. 2559

P. L. Anelli, F. Montanari, S. Quici, *Org. Synth. Coll. Vol.* 8, 1993, p. 367

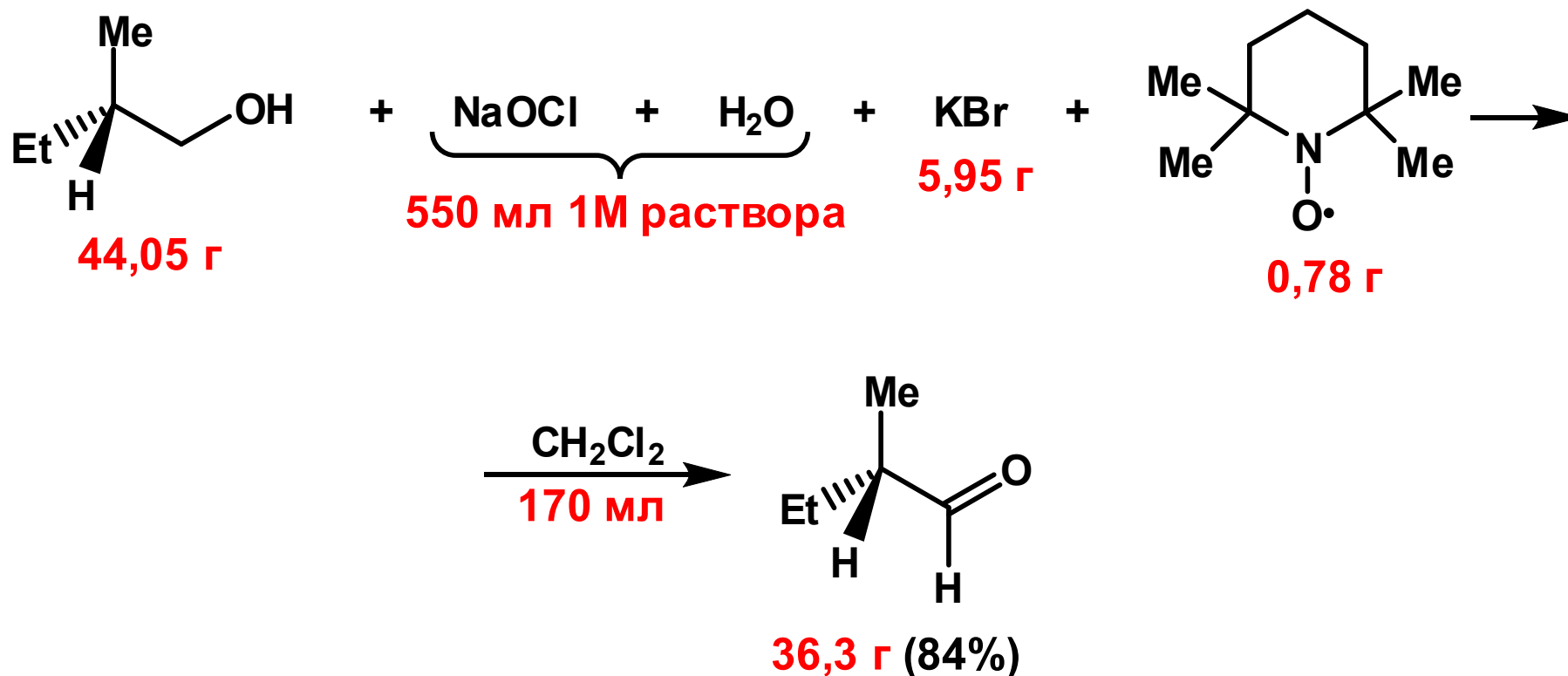


R ¹ (R ²)CH-OH	Время, мин.	Выход R ¹ (R ²)C=O, %
Гептанол-1	3	98
Нонанол-1	3	98
Ундеканол-1	3	98
Бензиловый спирт	3	95
4-Нитробензиловый спирт	3	100
4-Метоксибензиловый спирт	2	98
Октанол-2	10	99
Нонанол-2	10	98
Циклогексанол	7	98



Расход реагентов при окислении гипохлоритом натрия

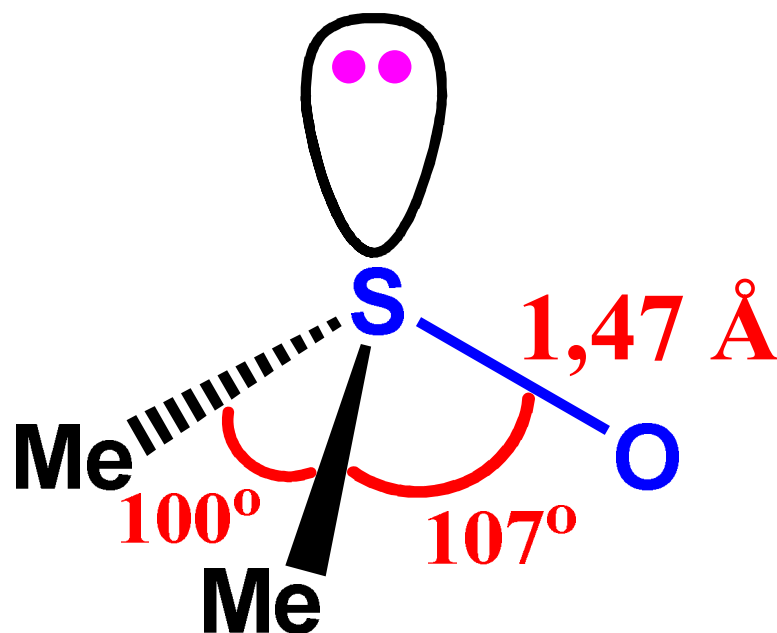
P. L. Anelli, F. Montanari, S. Quici, *Org. Synth. Coll. Vol. 8*, 1993, p. 367



Структура молекулы диметилсульфоксида

O. Bastiansen, H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, 1948, v. 2, p. 702

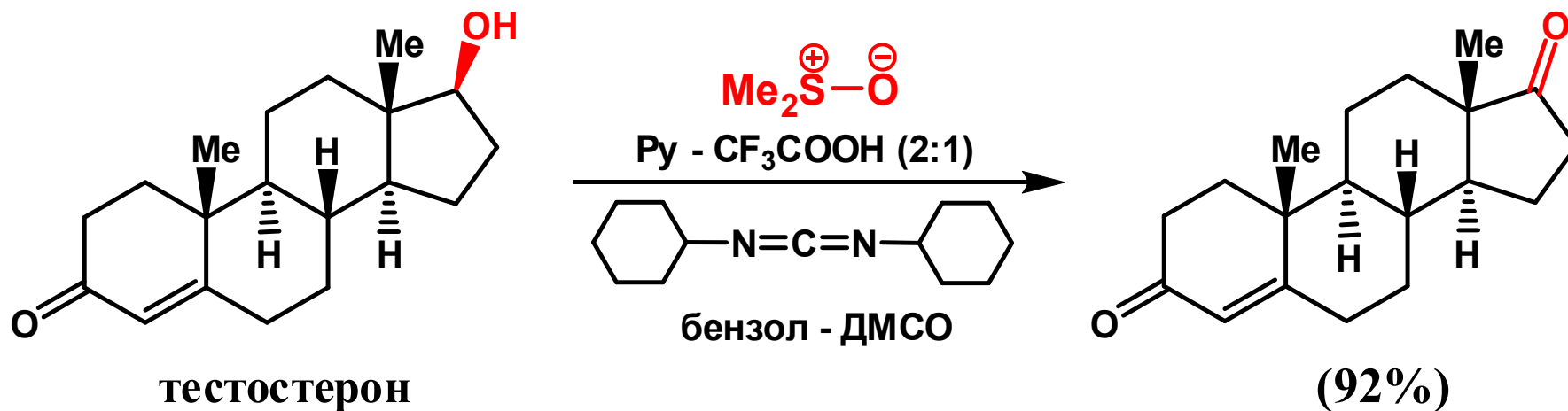
R. J. Gillespie, *Angew. Chem.*, 1967, v. 79, p. 885



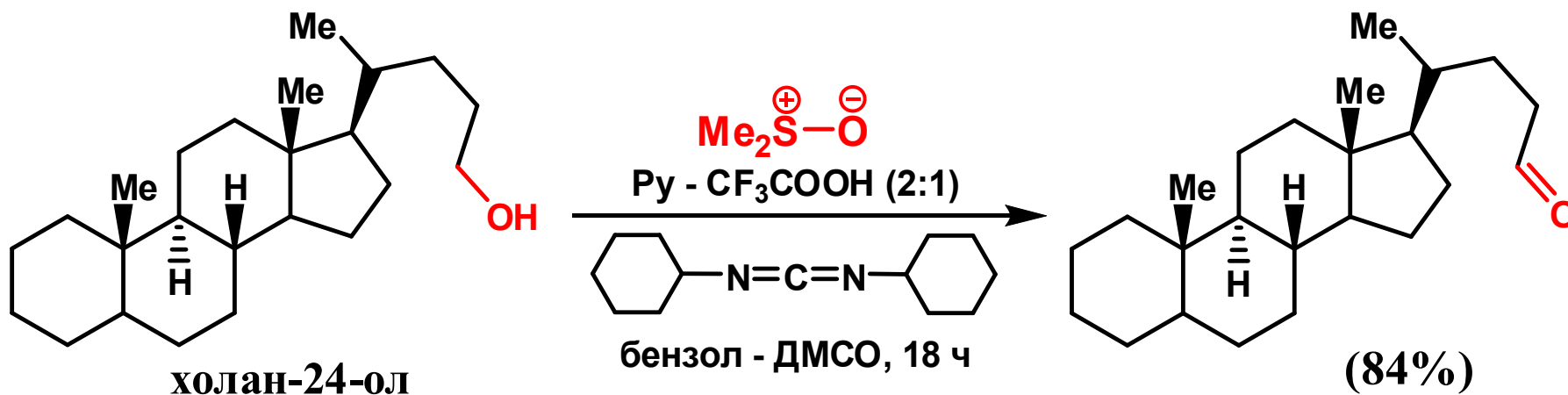
Порядок связи S-O = 1,5

Окисление по Моффетту

К. Е. Pfitzner, J. G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, v. 87, p. 5670

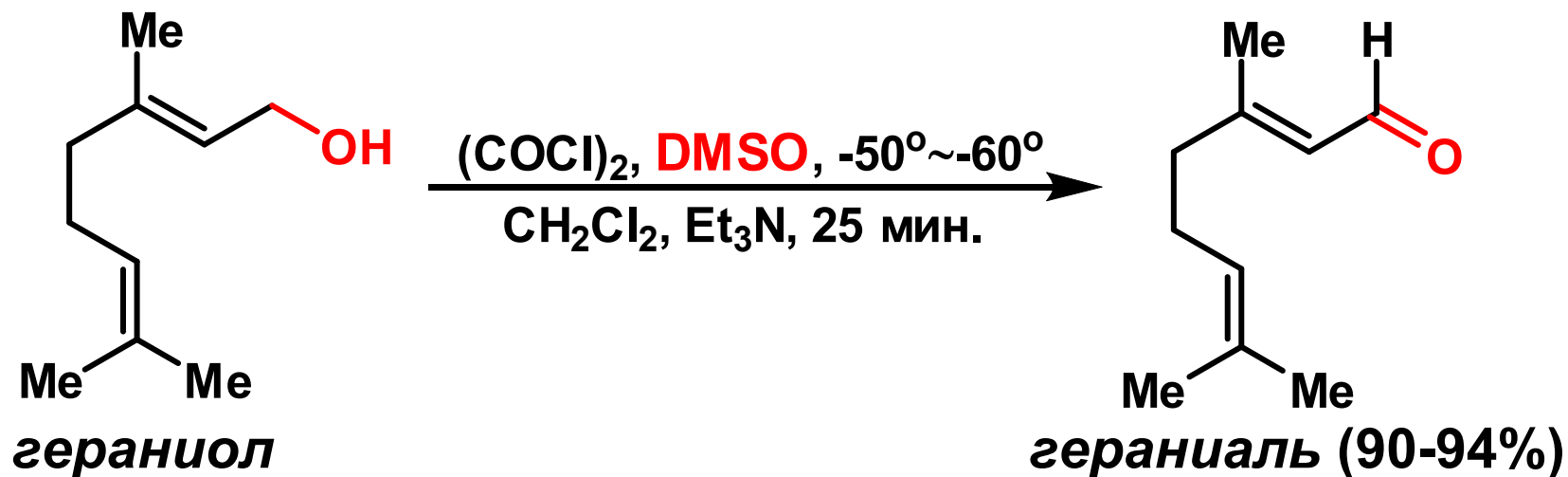


J. G. Moffatt, *Org. Synth. Coll. Vol. 5*, 1973, p. 242

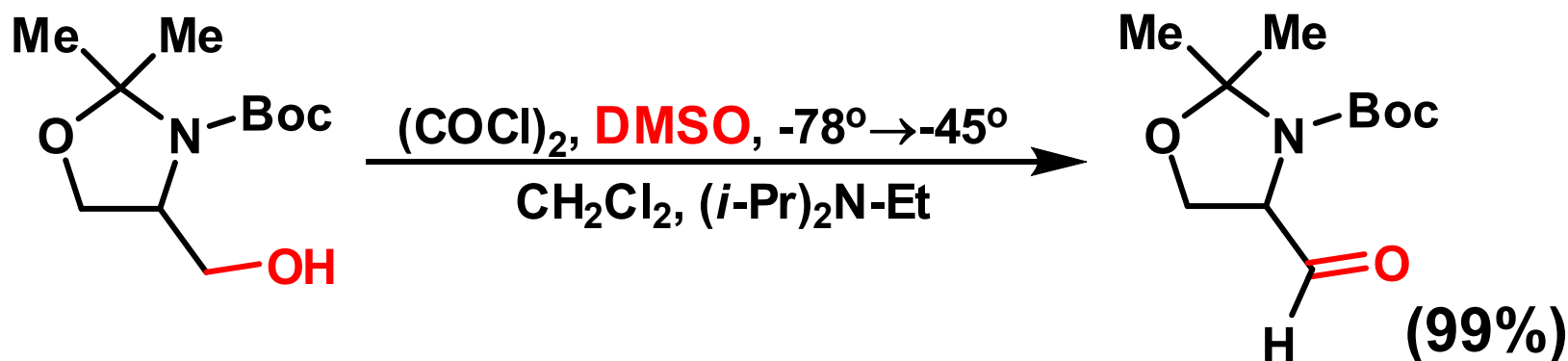


Окисление по Сверну

Е. J. Leopold, *Org. Synth. Coll. Vol. 7*, 1990, p. 258



A. Dondoni, D. Perrone, *Org. Synth. Coll. Vol. 10*, 2004, p. 320



**Смешение ДМСО и оксалилхлорида
при температуре выше -60°C
приводит к взрыву!**