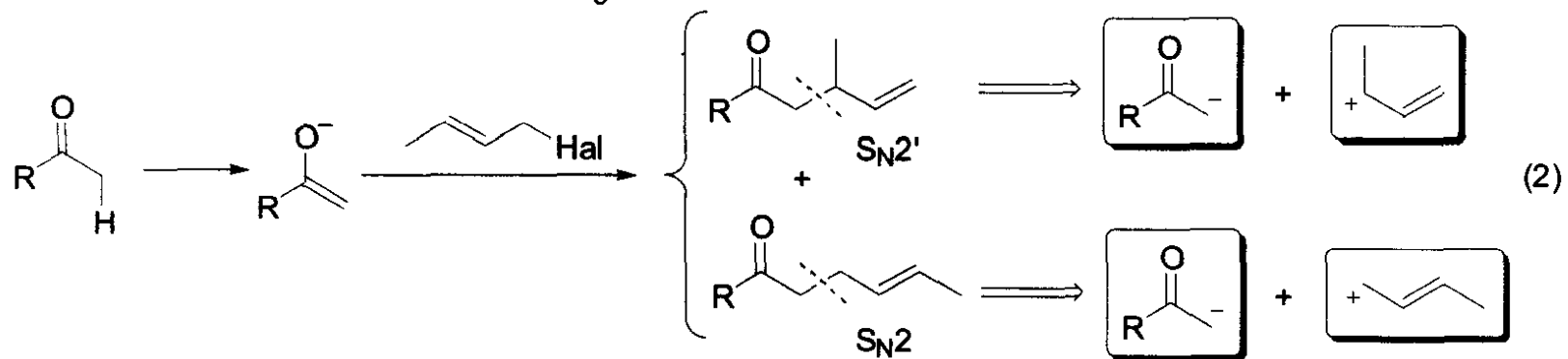
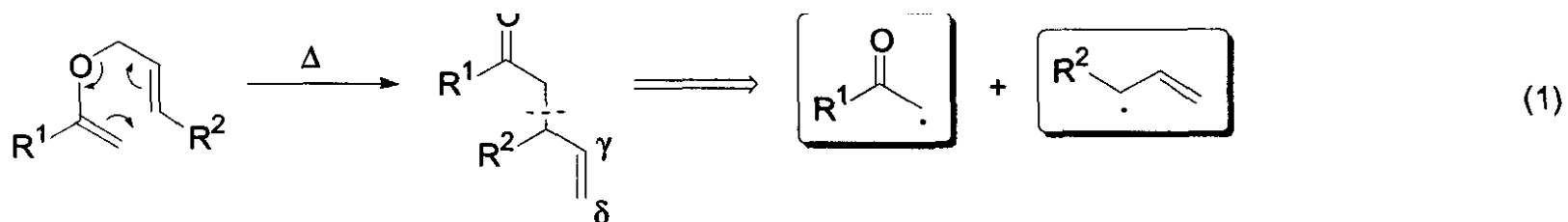
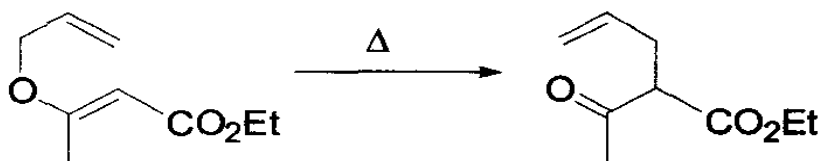
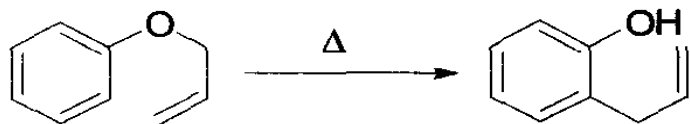
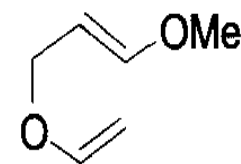
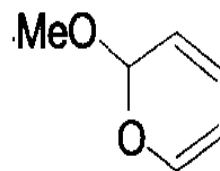
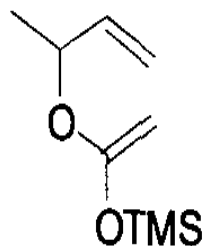
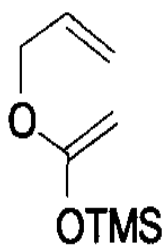
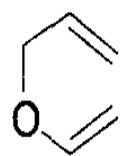
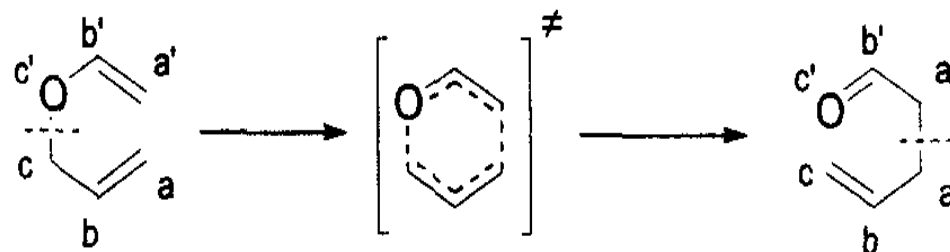


Перегрупування Кляйзена (1912), альтернативний підхід до синтезу γ,δ -ненасичених карбонільних сполук



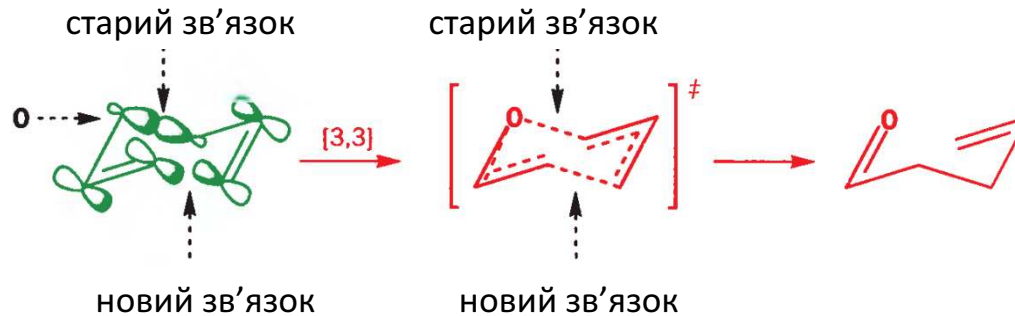
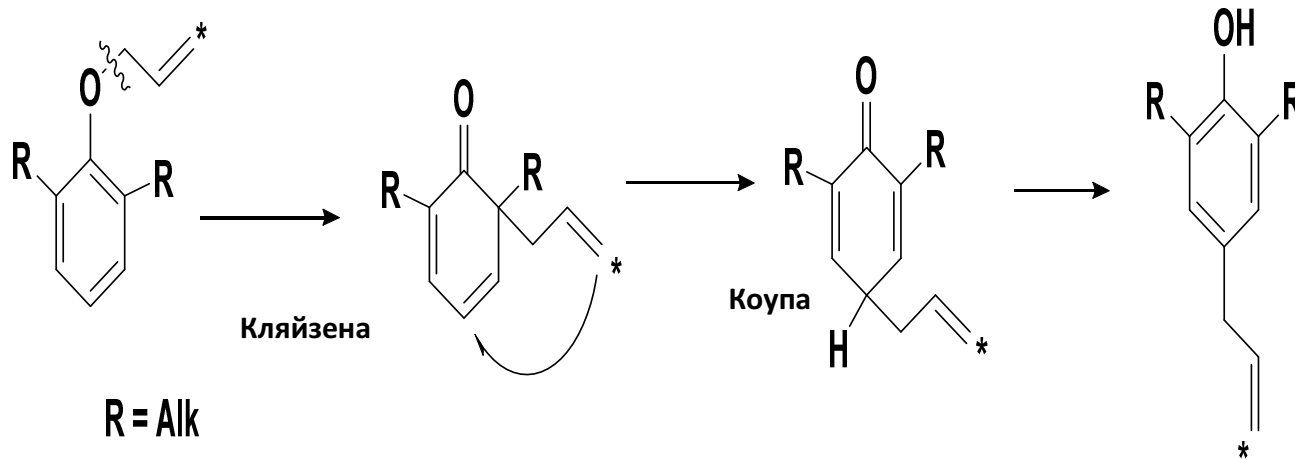
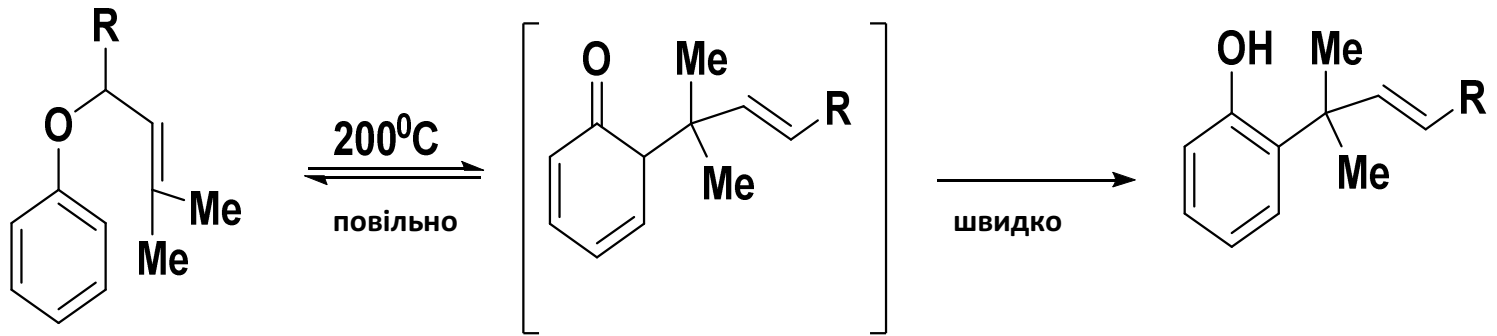
Перегрупування Кляйзена, вплив замісників

14.3



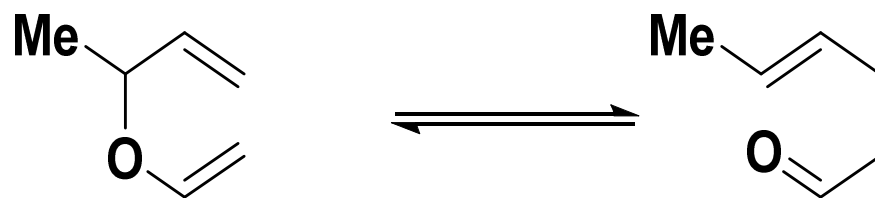
$t_{1/2}$, МИН	1.7×10^4	2.3×10^2	20	10^2	10
T, °C	80	32	30	80	80

Перегрупування Кляйзена



Перегрупування Кляйзена

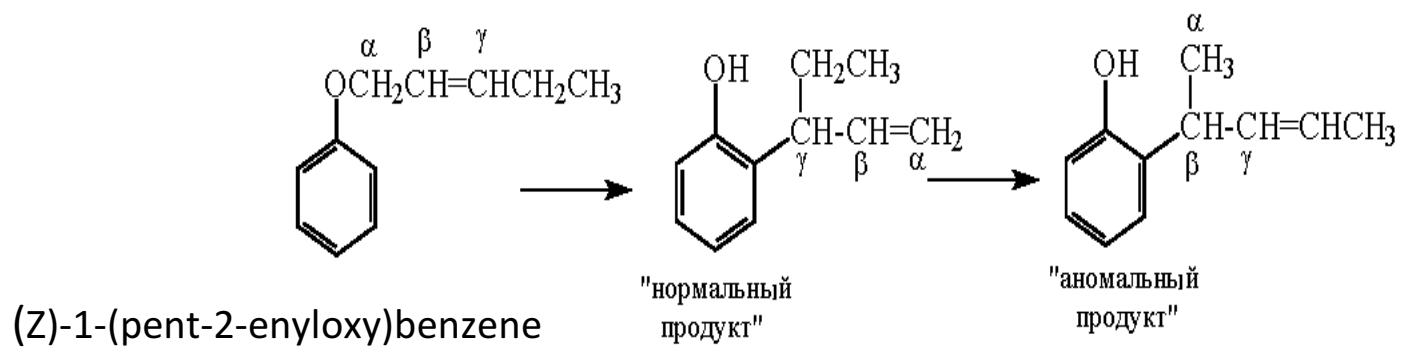
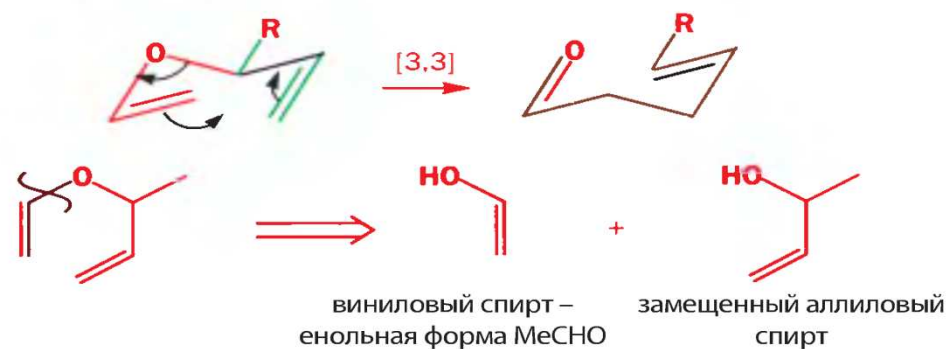
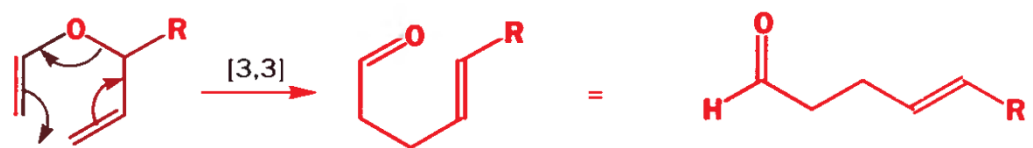
- 1. Перший кінетичний порядок по ефіру
- 2. Відсутність продуктів перехресної міграції при нагріванні суміші двох алілових ефірів
- 3. Слабкий вплив природи замісника на проходження реакцій (електронодори слабо підвищують швидкість, електроакцептори незначною мірою знижують її)
- 4. Вплив розчинника інколи буває суттєвим (швидкість зростає до 300 разів). Найбільш вдалий розчинник – CF₃COOH, в якому реакція проходить при кімнатній температурі.



3-(vinyloxy)but-1-ene

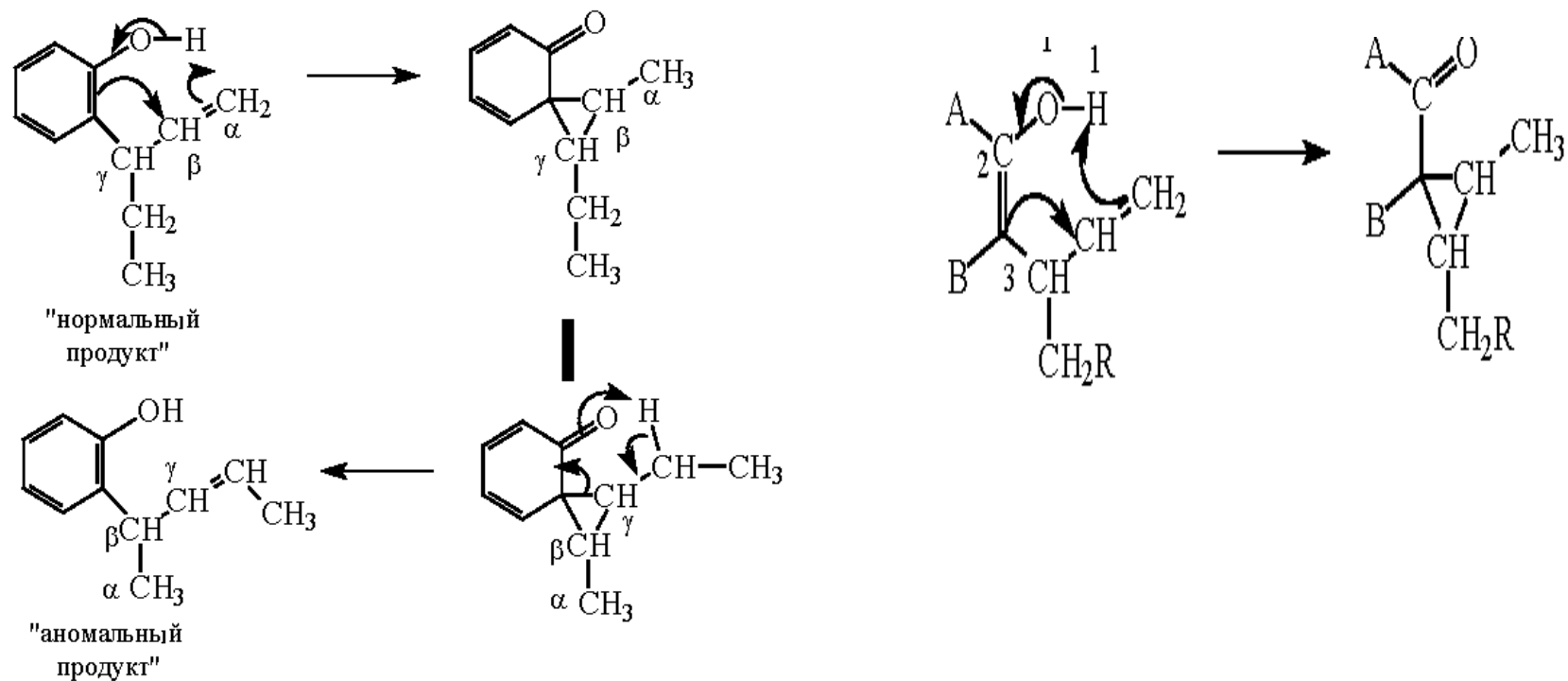
(E)-hex-4-enal

Перехідний стан перегрупування Аномальне перегрупування Кляйзена.



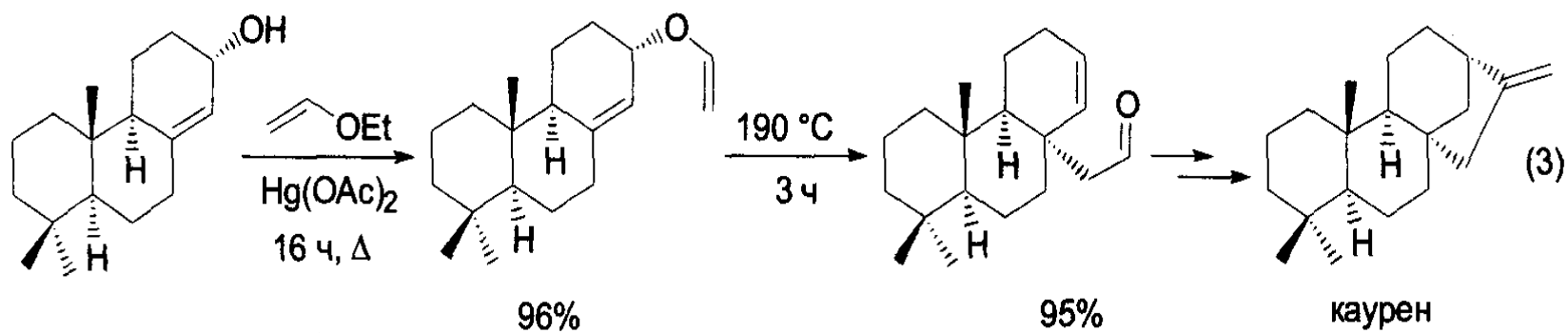
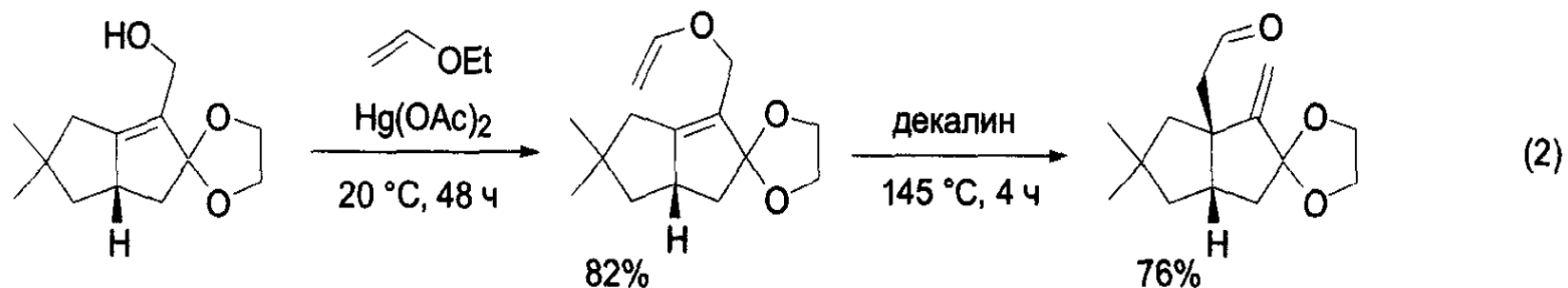
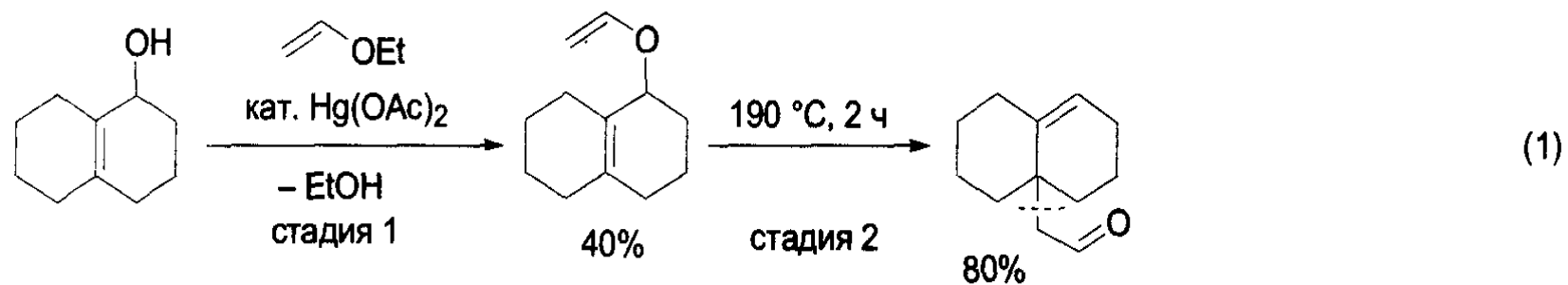
Транс,-транс-критиловий ефір

Аномальне перегрупування Кляйзена

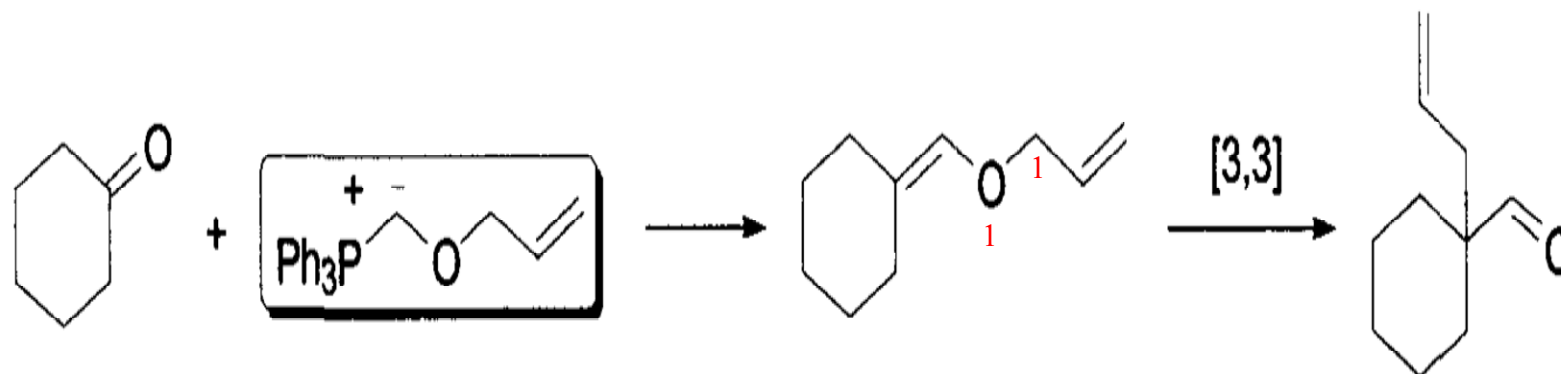
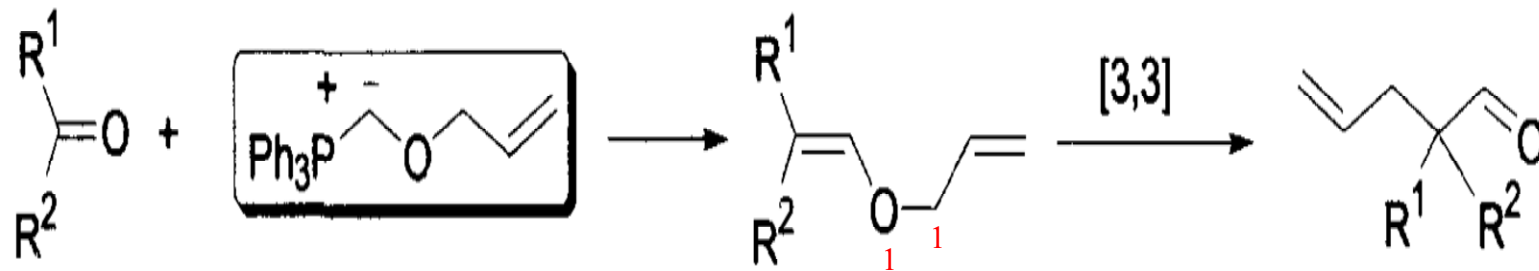
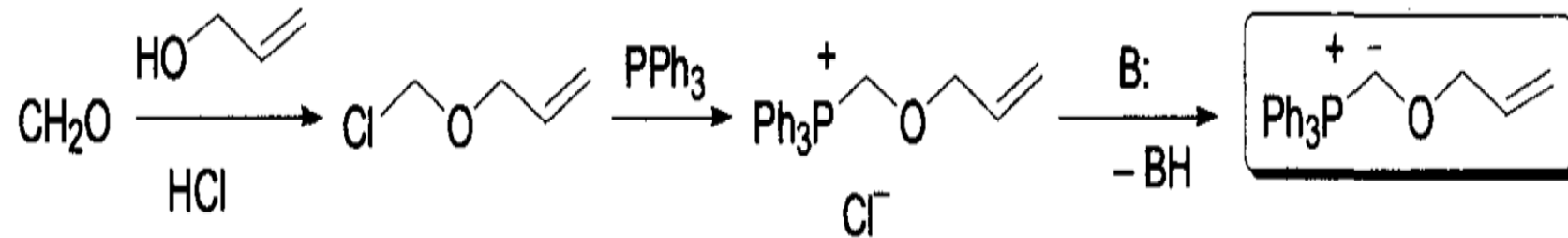


еноленоове перегрупування або гомо-1,5-сигматропний зсув водню, в яке вступають карбонільні сполуки з γ – подвійним зв'язком

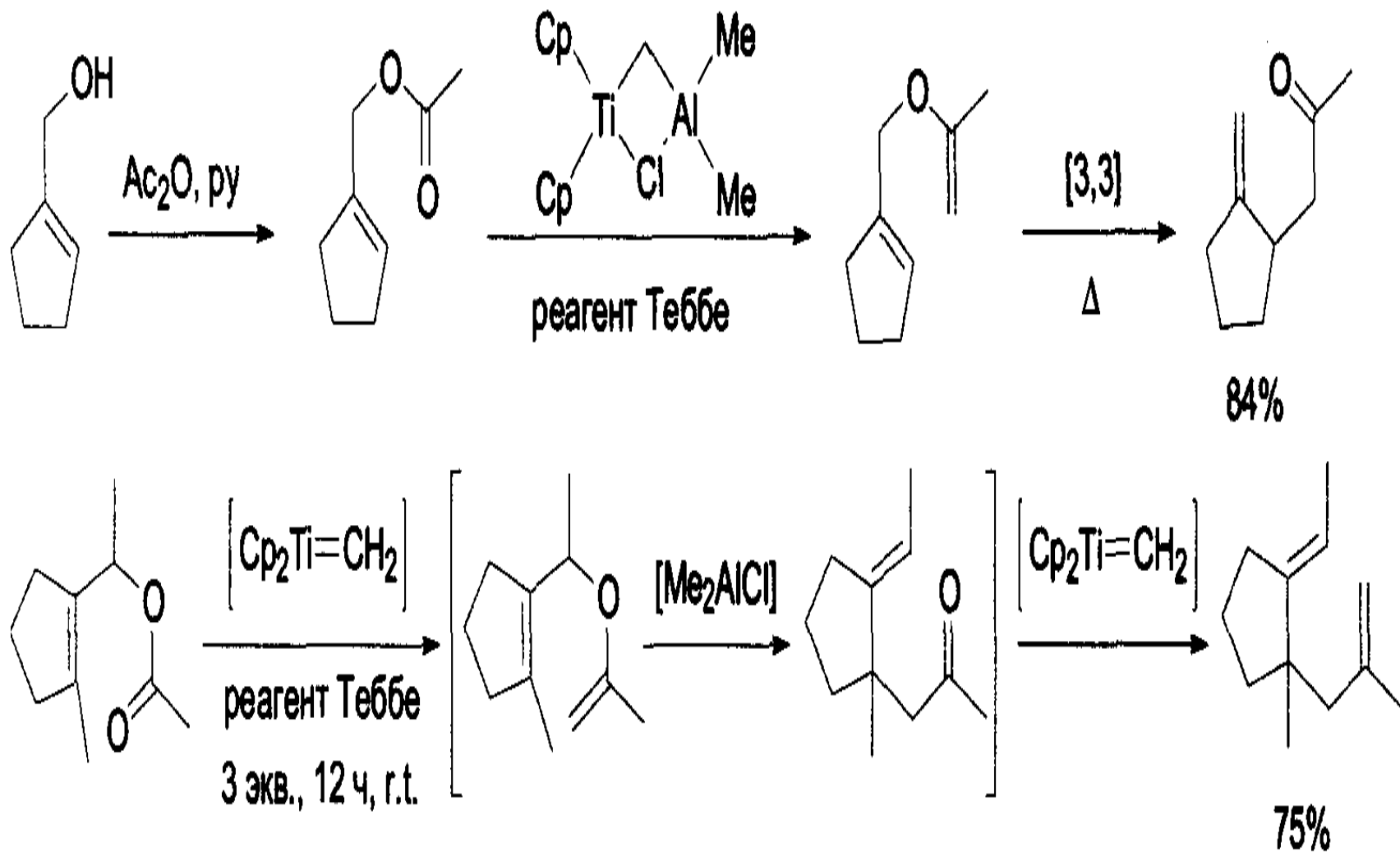
Використання в синтезі природних сполук. Синтез вінілалілових ефірів



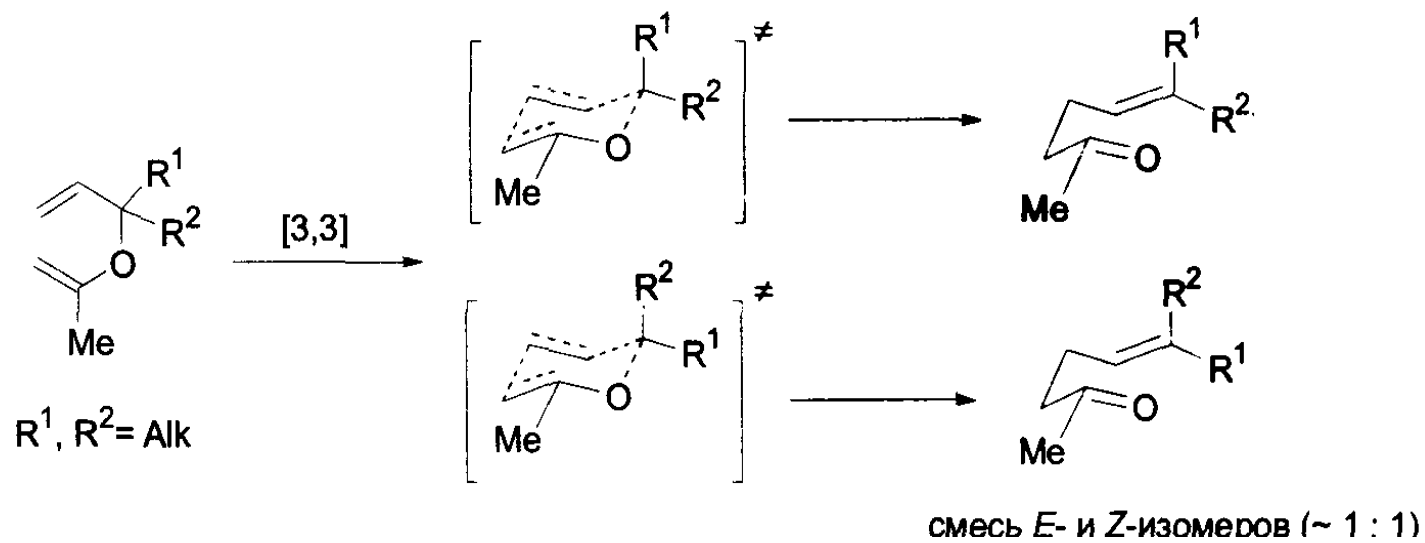
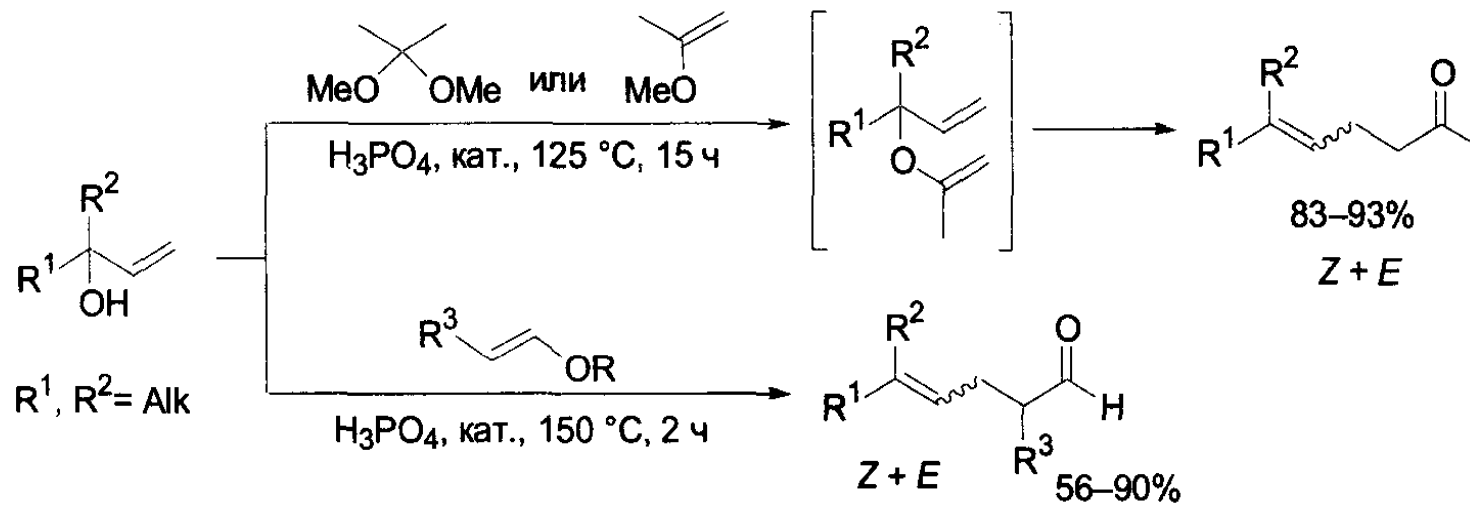
Синтез вінілалілових ефірів (Віттіг)



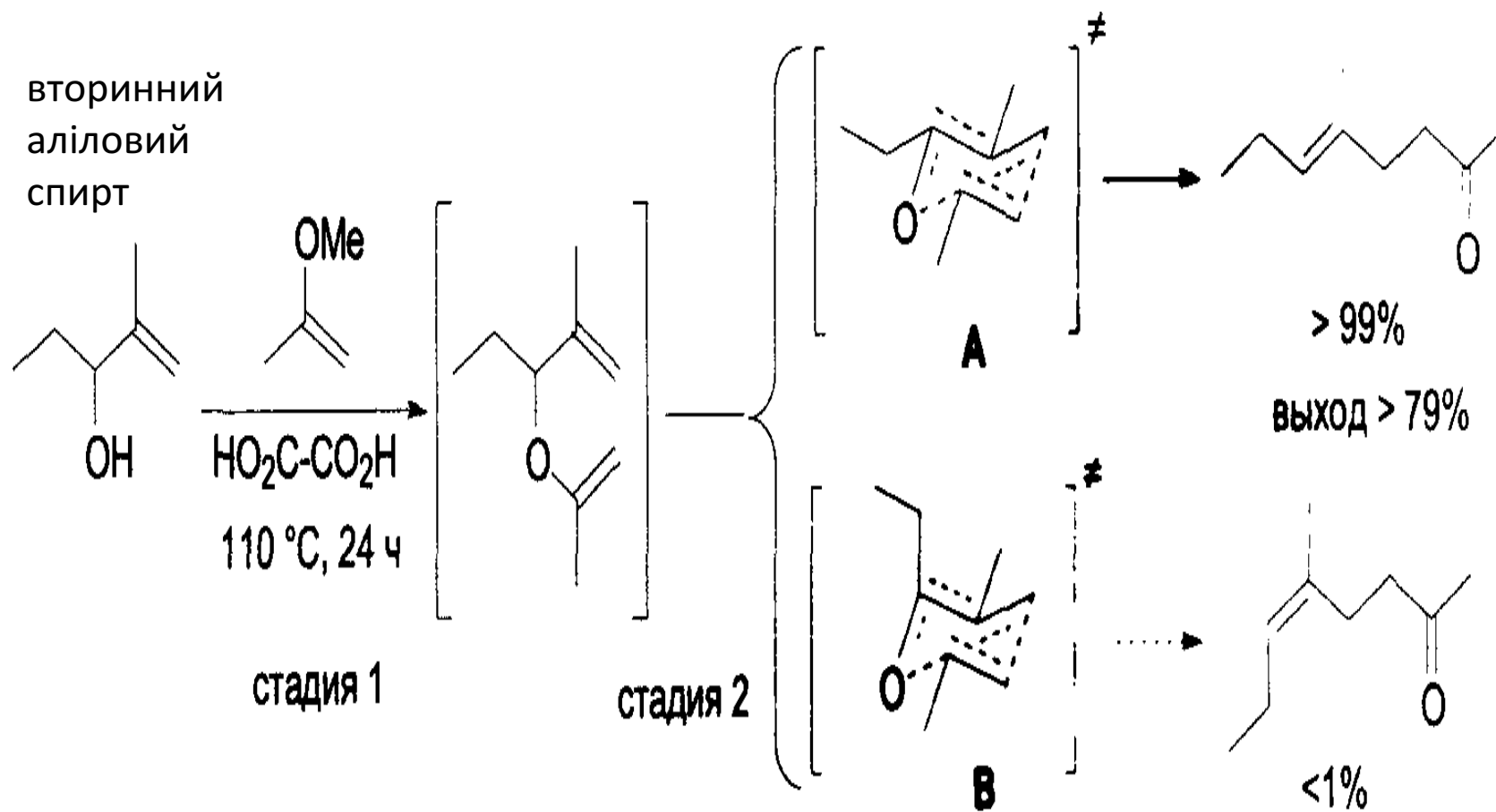
Синтез вінілалілових ефірів (Теббе)



Перегрупування Кляйзена

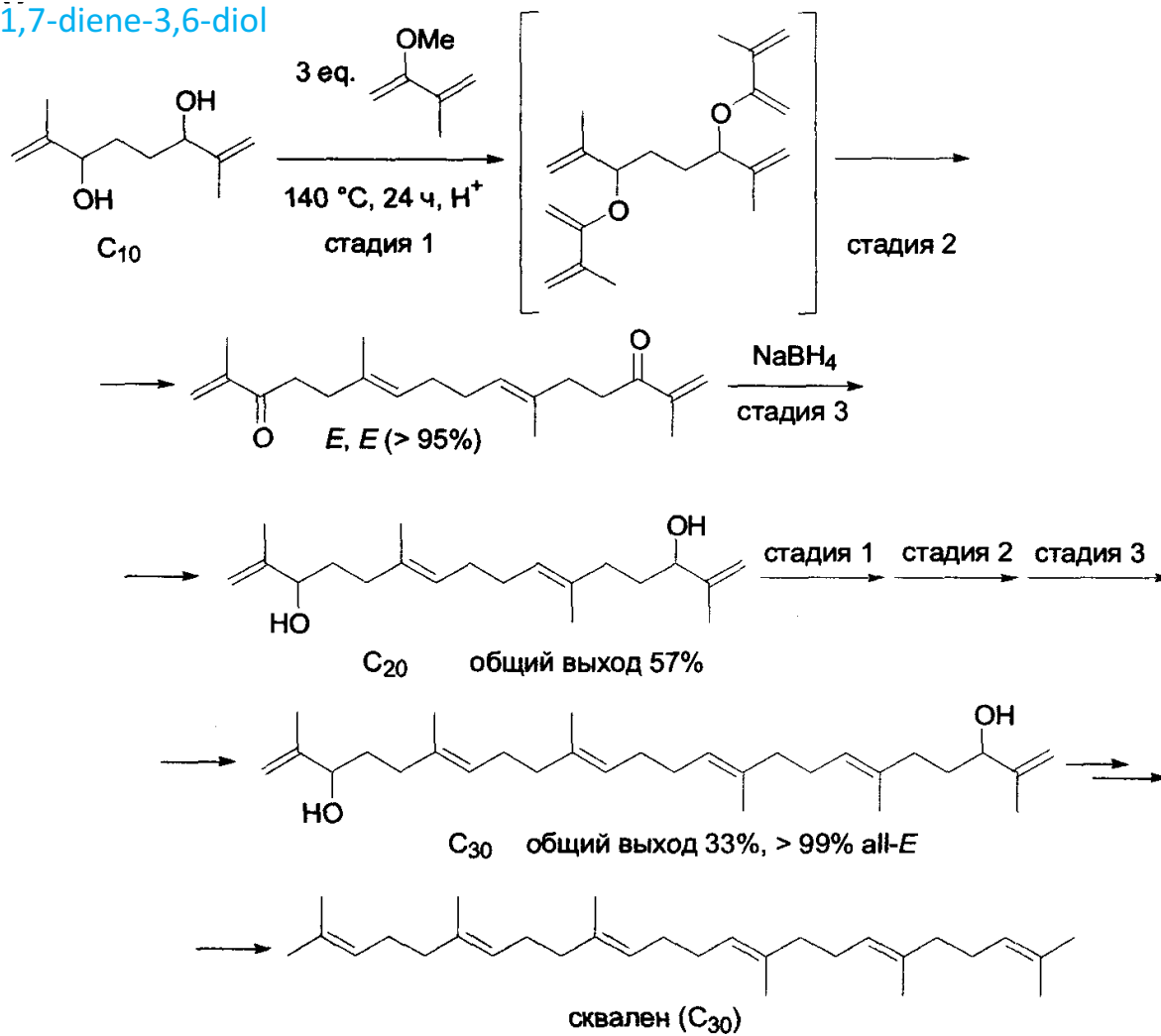


Перегрупування Кляйзена



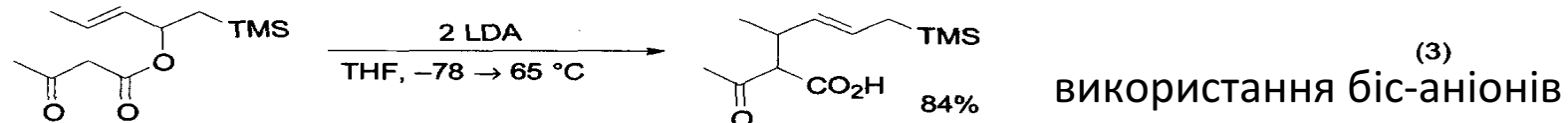
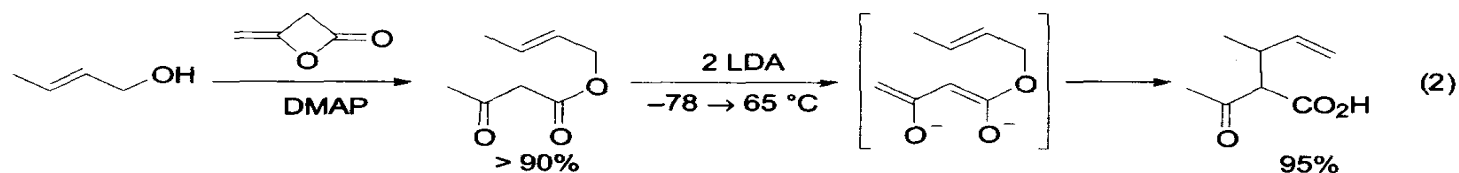
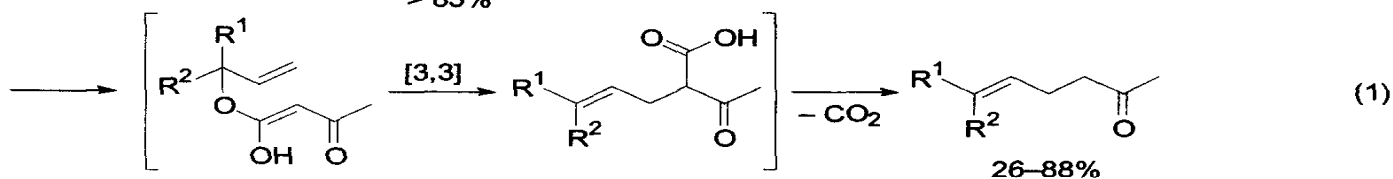
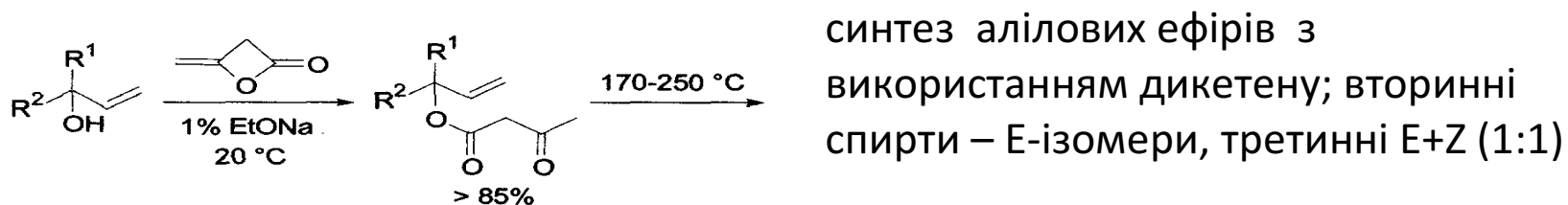
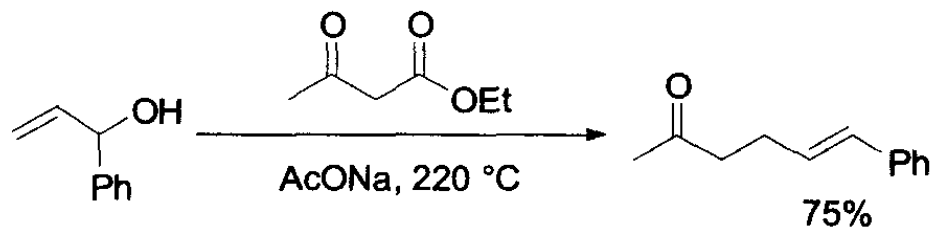
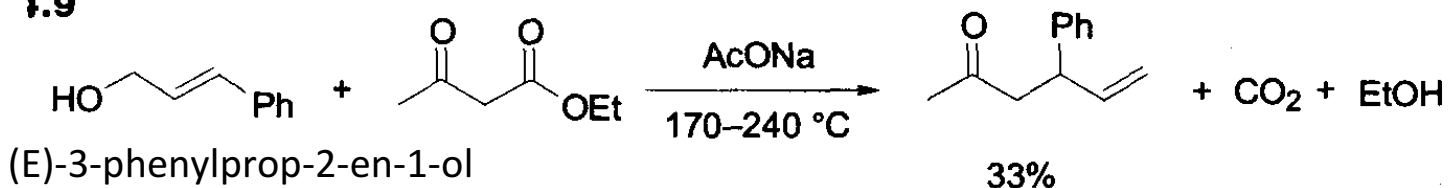
Перегрупування Кляйзена

2,7-dimethylocta-1,7-diene-3,6-diol

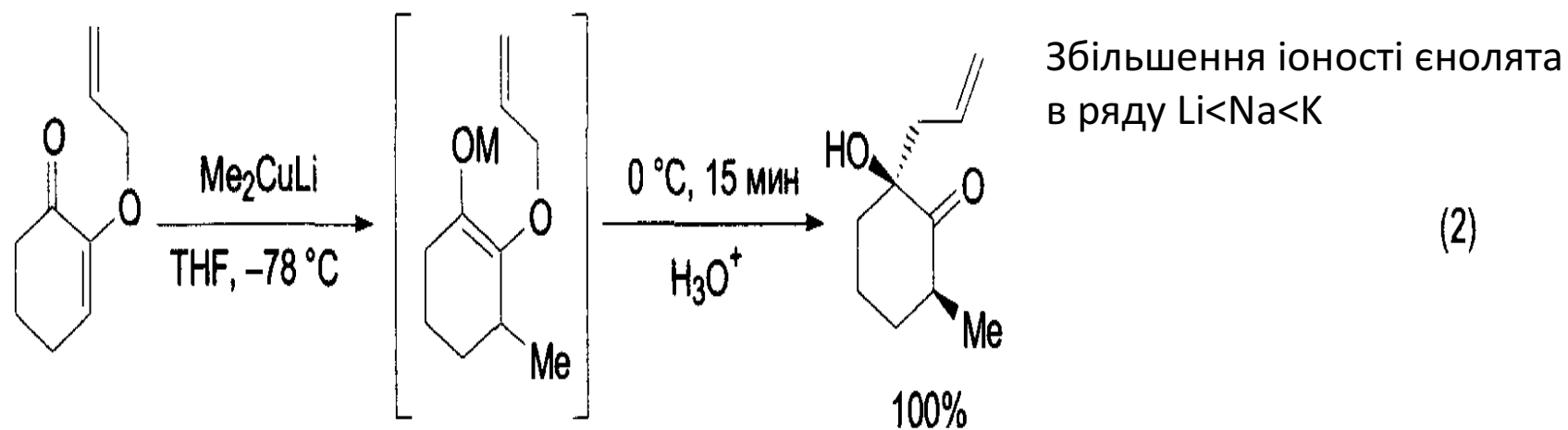
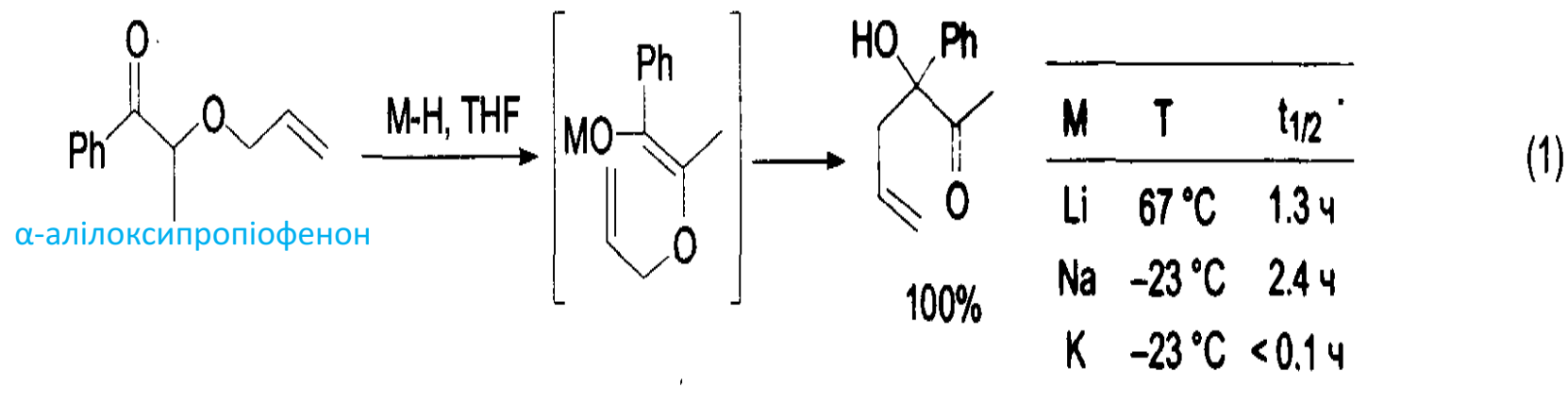


Реакція Керола –перегрупування алілових ефірів β-кетокислот

1.9



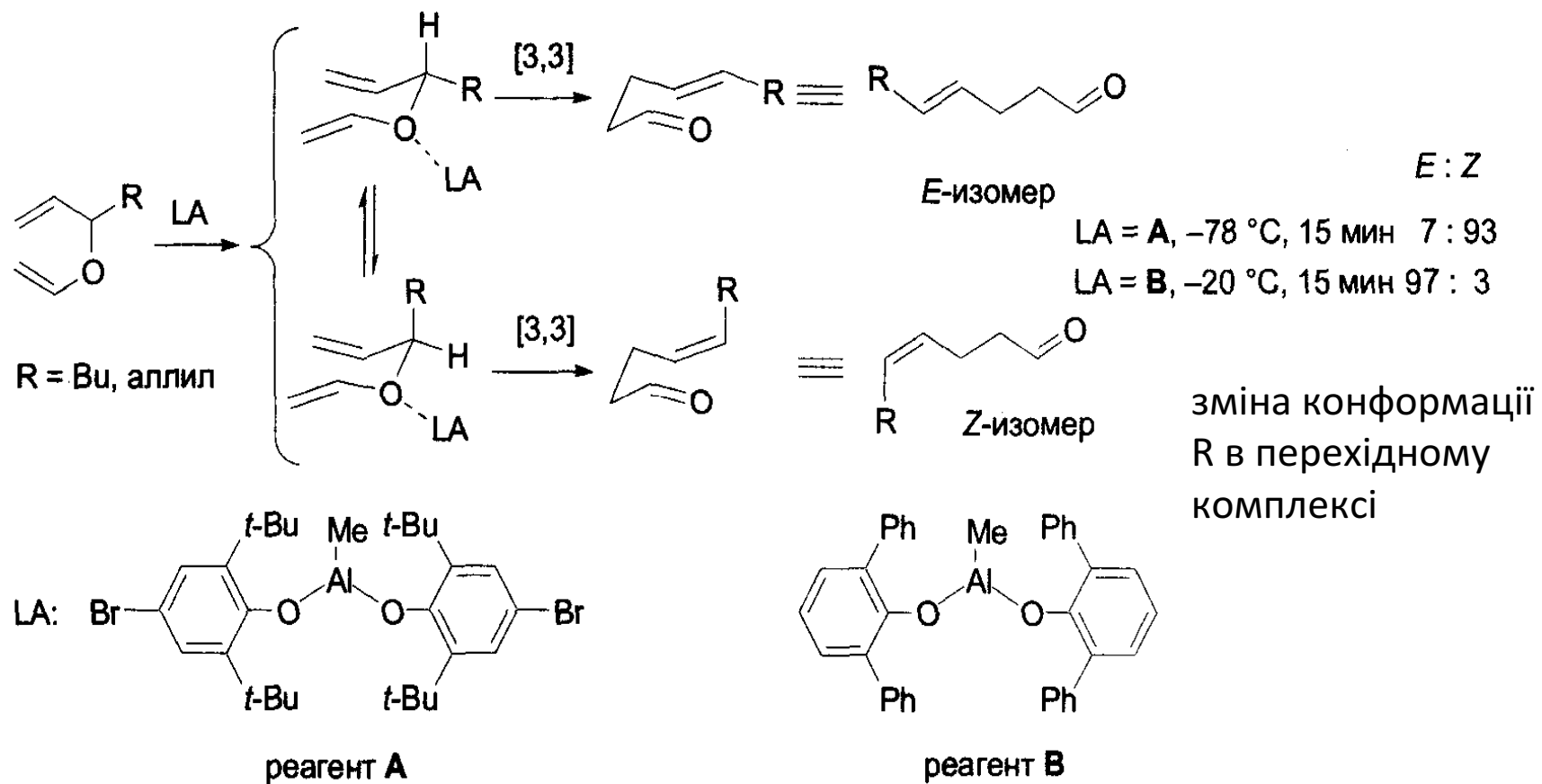
Перегрупування Кляйзена в присутності гідридів металів



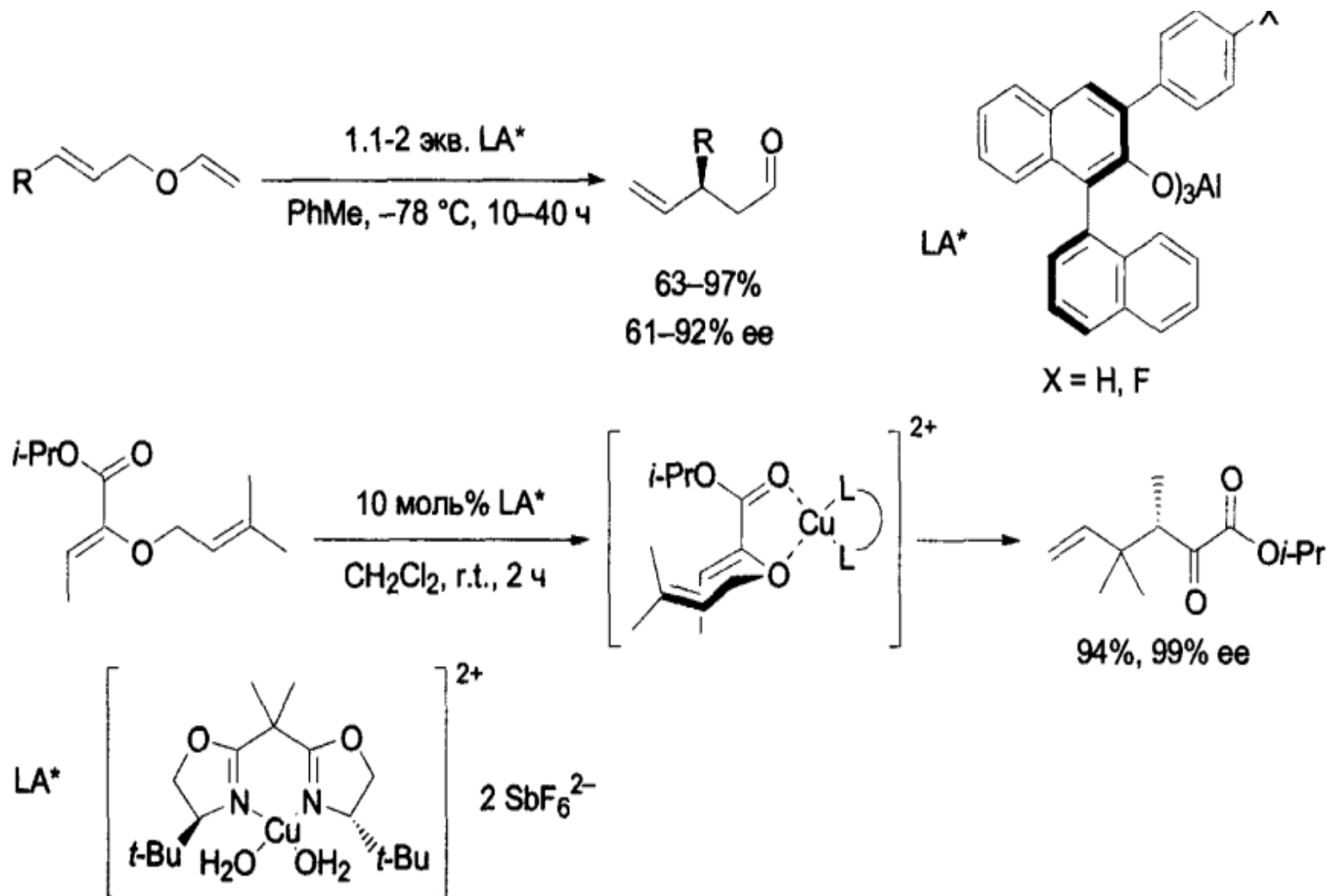
приєднання металкупратного реагента за C=C зв'язком

Перегрупування Кляйзена, каталіз кислотами Льюїса (1980 рр.)

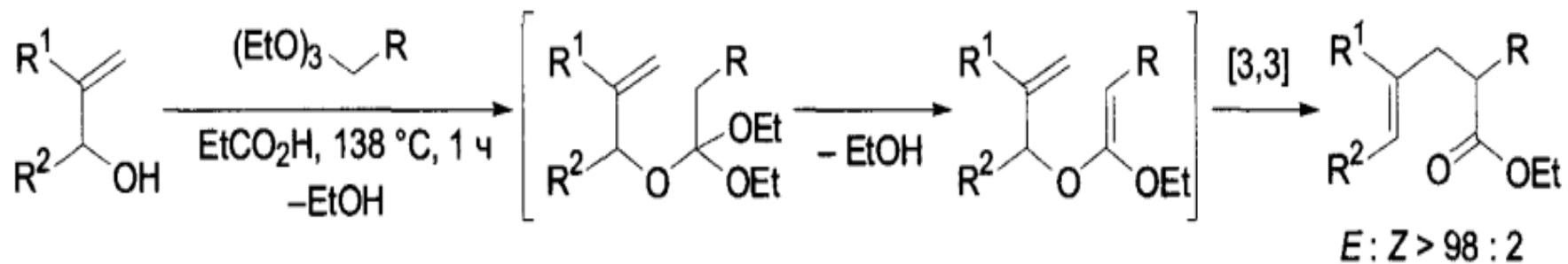
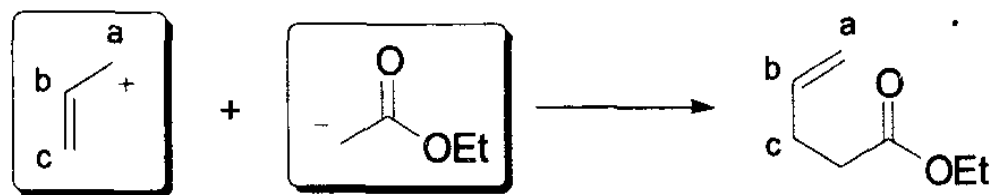
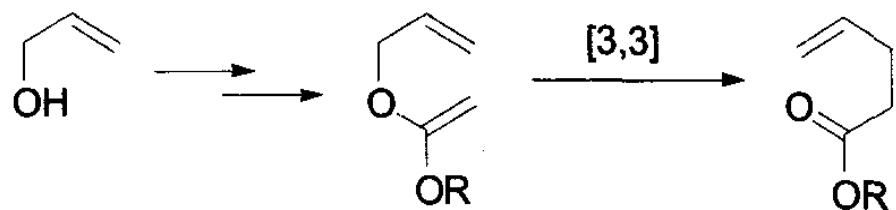
Схема 14.12



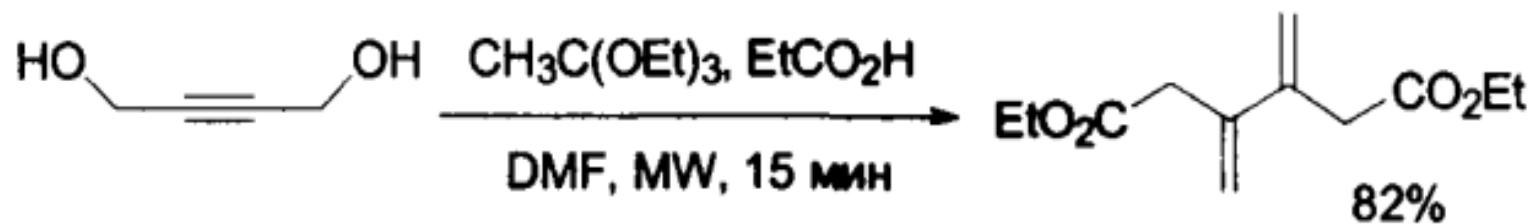
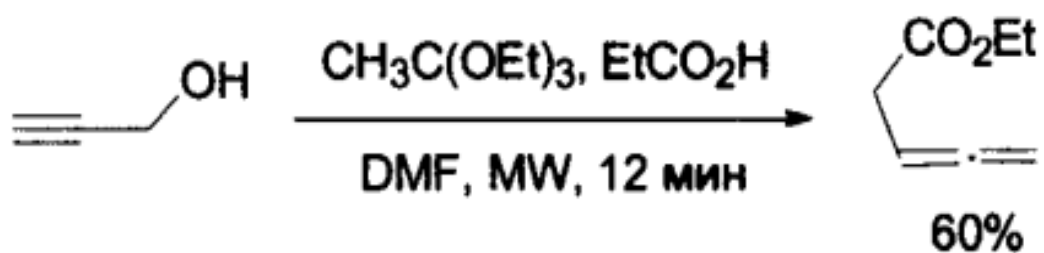
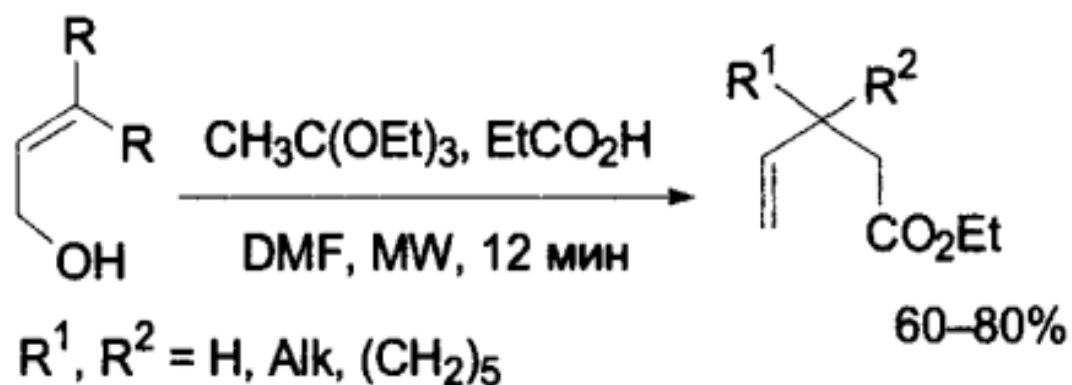
Перегрупування Кляйзена, каталіз кислотами Льюїса



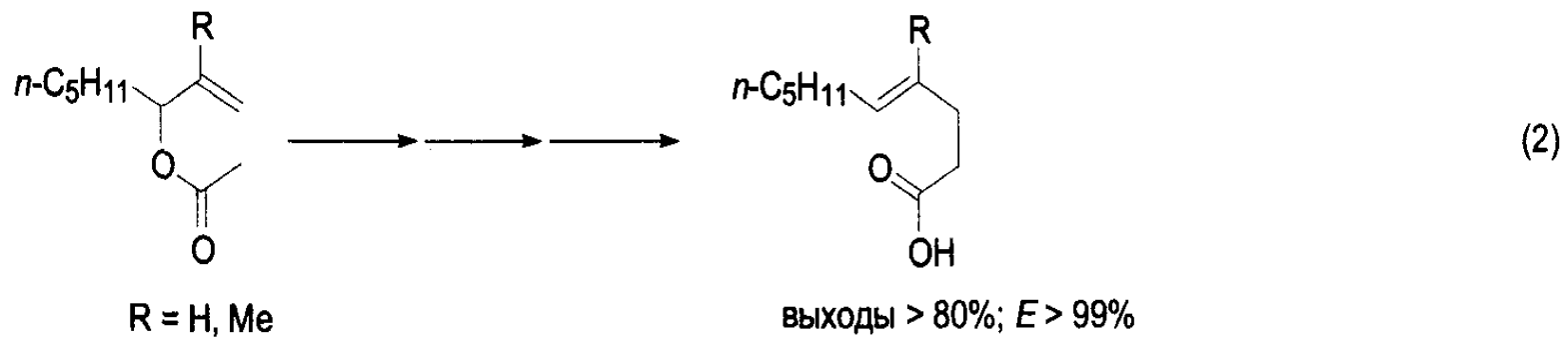
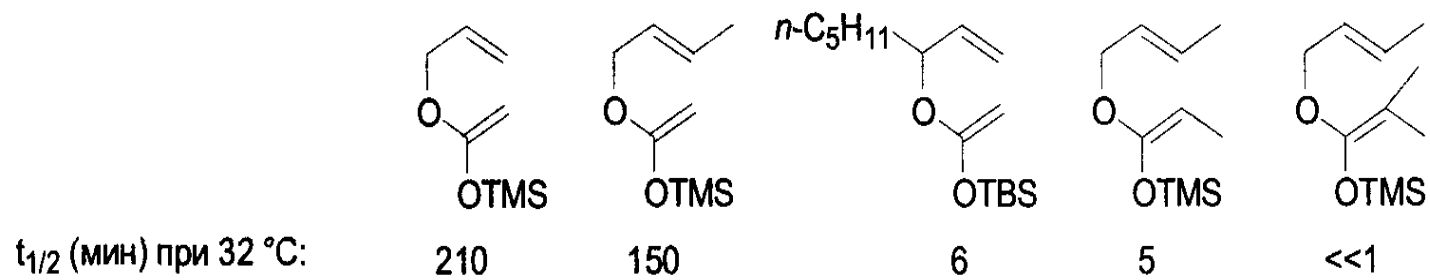
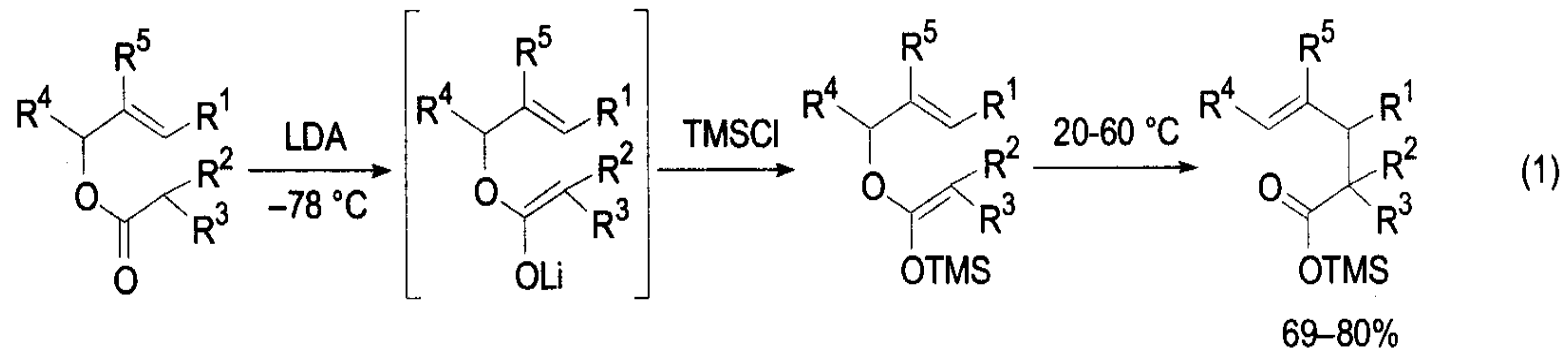
Перегрупування ацеталей кетенів (варіант Джонсона)



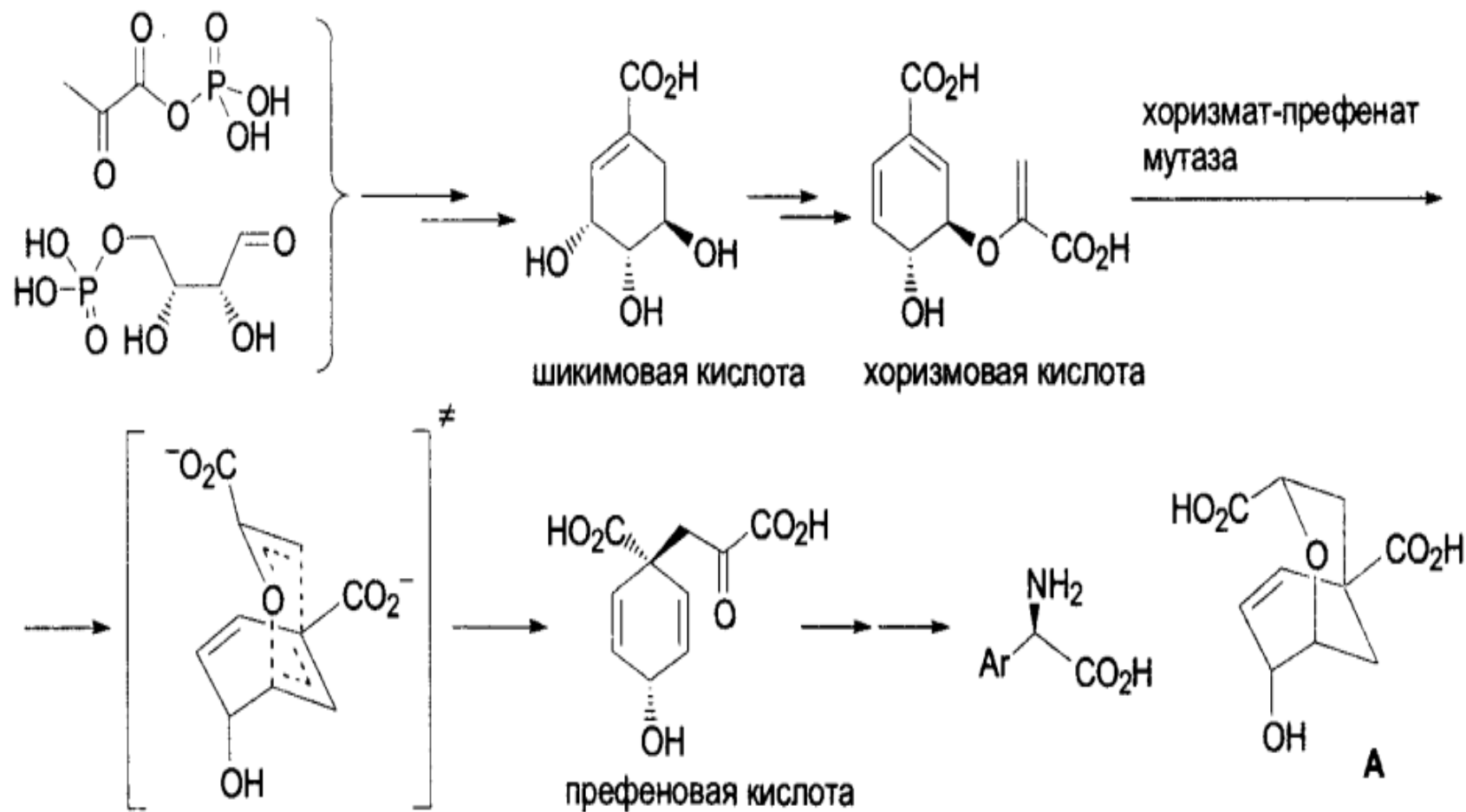
Перегрупування ацеталей кетенів (варіант Джонсона)



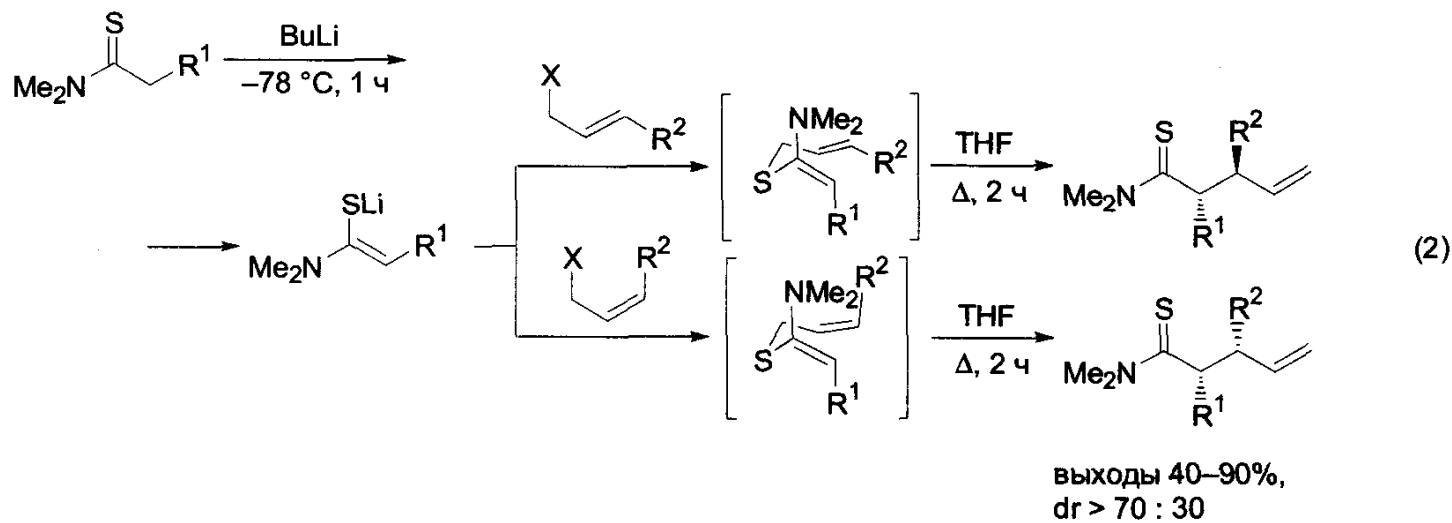
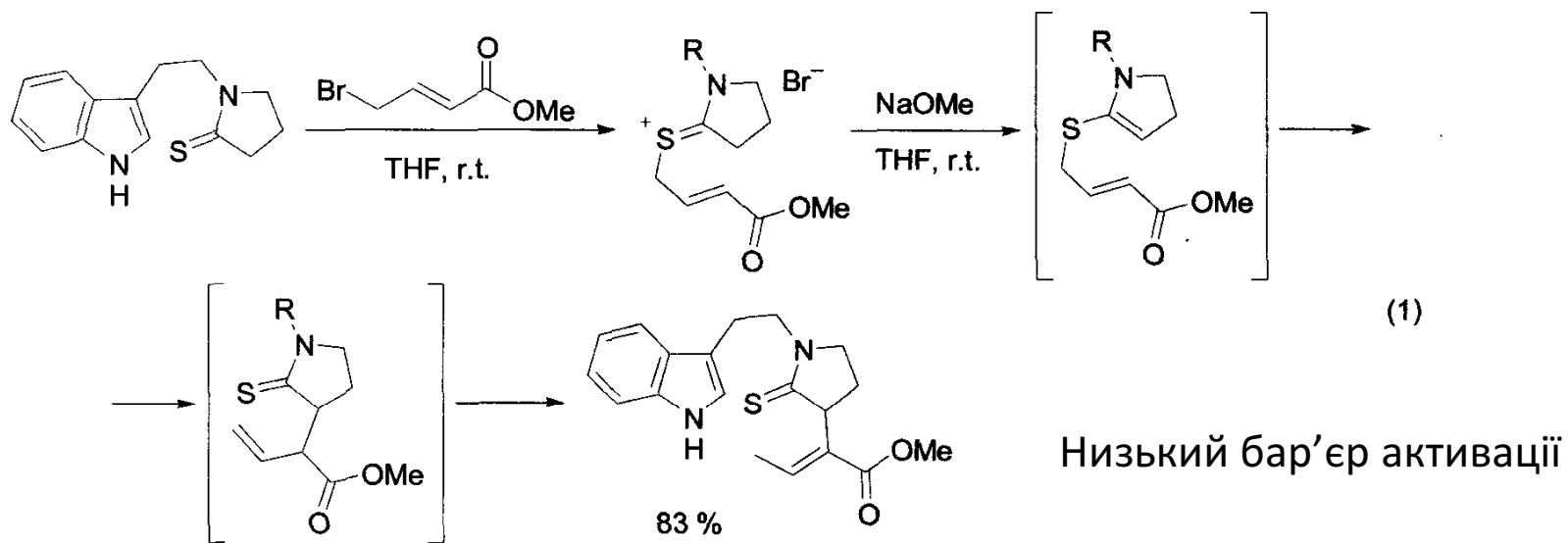
Сілацеталі в перегрупуванні Кляйзена



Перегрупування Кляйзена в біохімічних системах

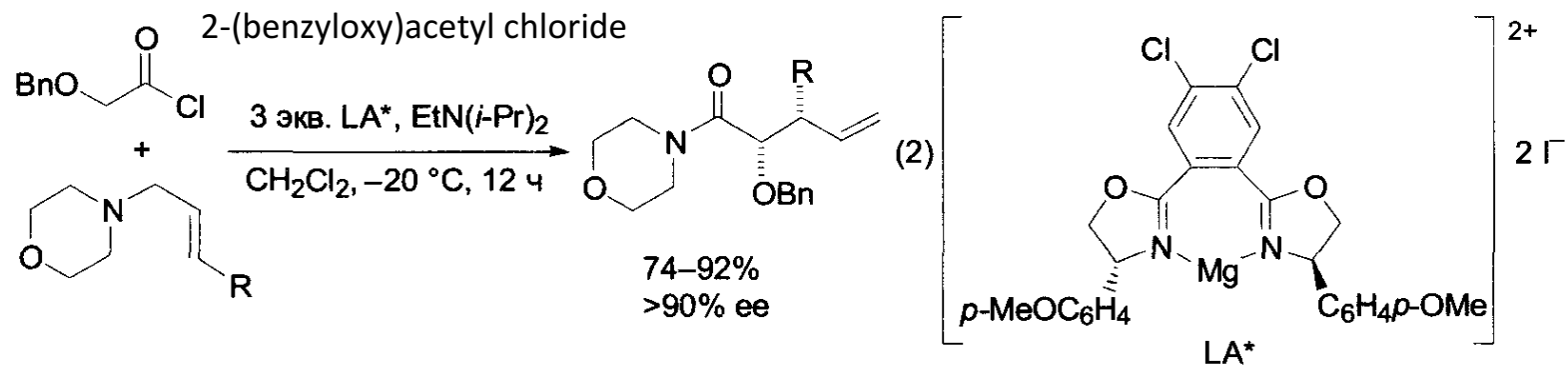
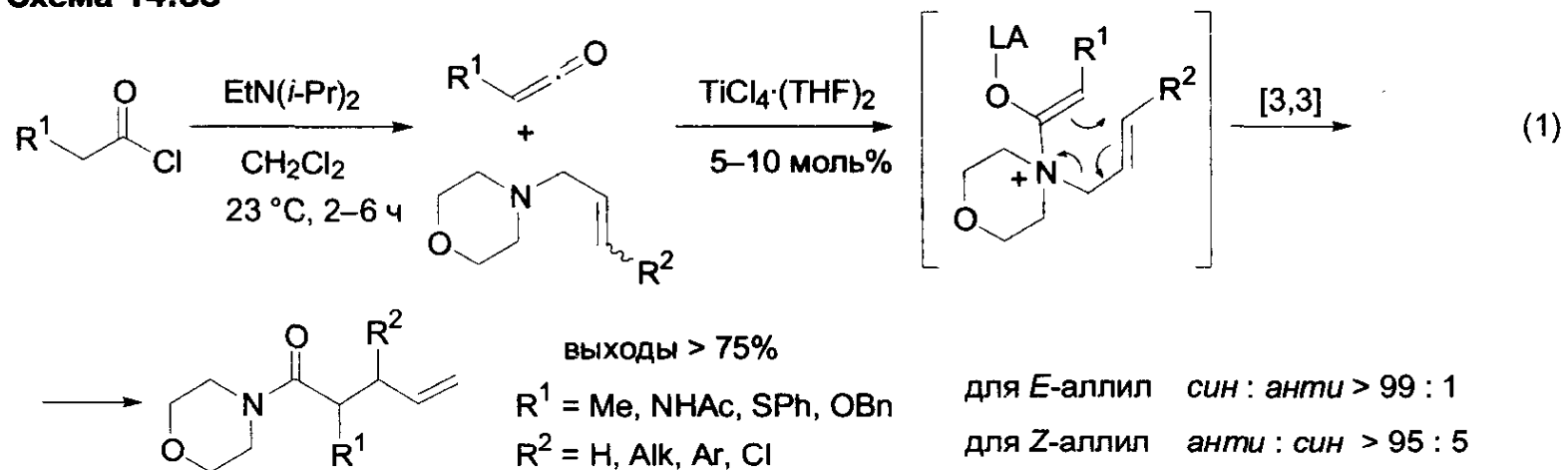


Тіо-перегрупування Кляйзена



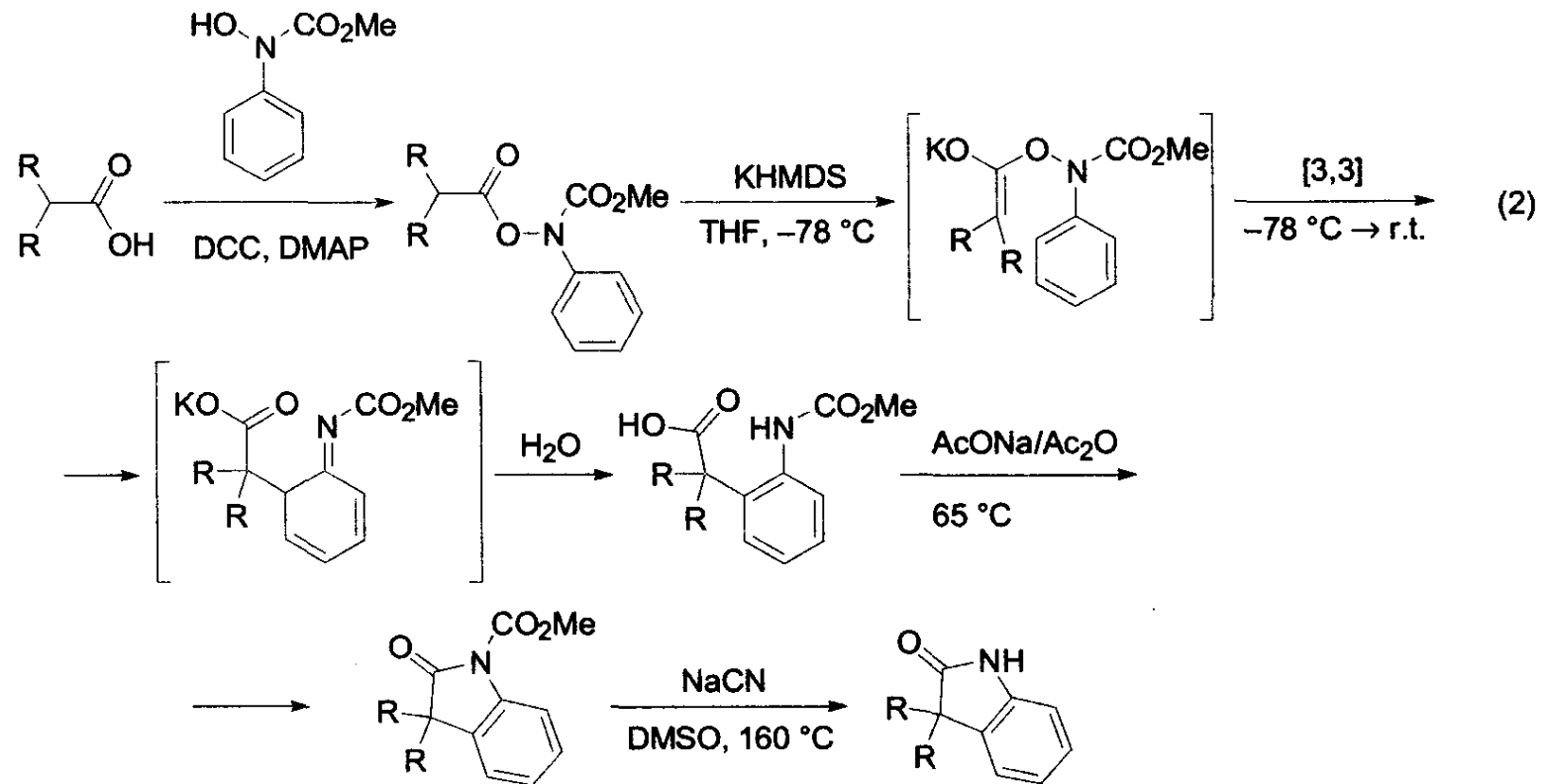
Аміно-Кляйзен

Схема 14.33



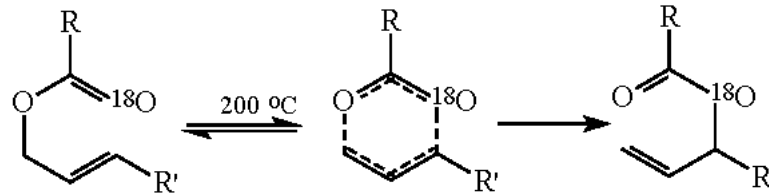
енергія активація вища за звичайний Кляйзен

Аміно-Кляйзен



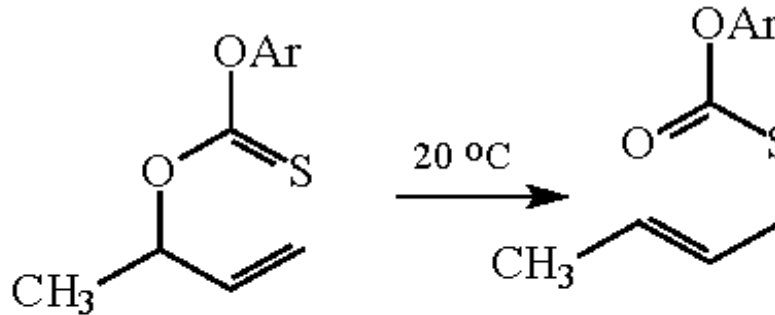
KHMDS – гексаметилдісілозан $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Інші приклади перегрупувань



Перегрупування алілових ефірів карбонових кислот

Перегрупування
тіокарбонатів



Перегрупування
іміноєфірів

