

Nový karbaniontový přesmyk sloučenin síry a jeho využití

Abstrakt

Předložená disertační práce je zaměřena na studium neobvyklé metalační selektivity alkyl aryl sulfonů a sulfoxidů a její využití. Tyto sloučeniny, nehledě na to, že mají kyselé α -vodíkový atom, podléhají přímé *ortho*-metalaci při $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a výsledné aryllithné soli následně při zahřátí transmetalují na původně očekávané α -sulfonyllithné soli. Byl stanoven rozsah a omezení tohoto procesu. Sulfonylové karbanionty byly využity v reakcích s různými elektrofilny. α -Lithné soli sulfonů generované transmetalací byly uplatněny v Juliově olefinaci.

Dále jsou zde prezentovány výsledky mechanistických studií průběhu transmetalace. Pomocí kinetických měření, zkřížených experimentů, měření závislosti této reakce na koncentraci a studia přenosu protonu mezi různými *ortho*-sulfonyllithnými intermediáty bylo dokázáno, že zde převažuje součinný intermolekulární průběh transmetalace.

Na základě získaných informací byl vyvinut nový přístup k iridoidům vyskytujícím se v přírodě. Je založen na tandemové alkoxykarbonylaci/oxidativní radikálové cyklizaci olefinů, které byly připraveny Juliovou reakcí s využitím transmetalace. Dihydronepetalakton a dolicholakton byly připraveny s využitím výše popsané metodiky.