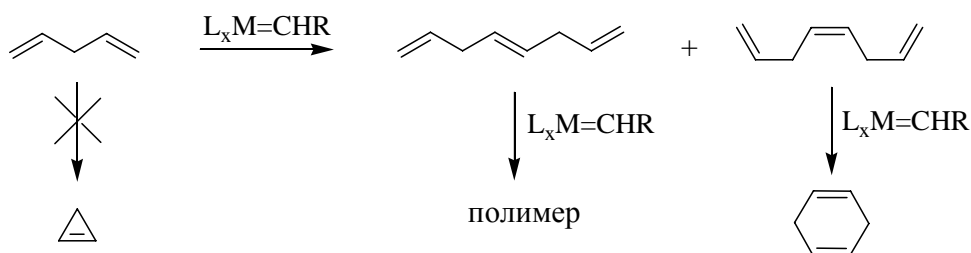


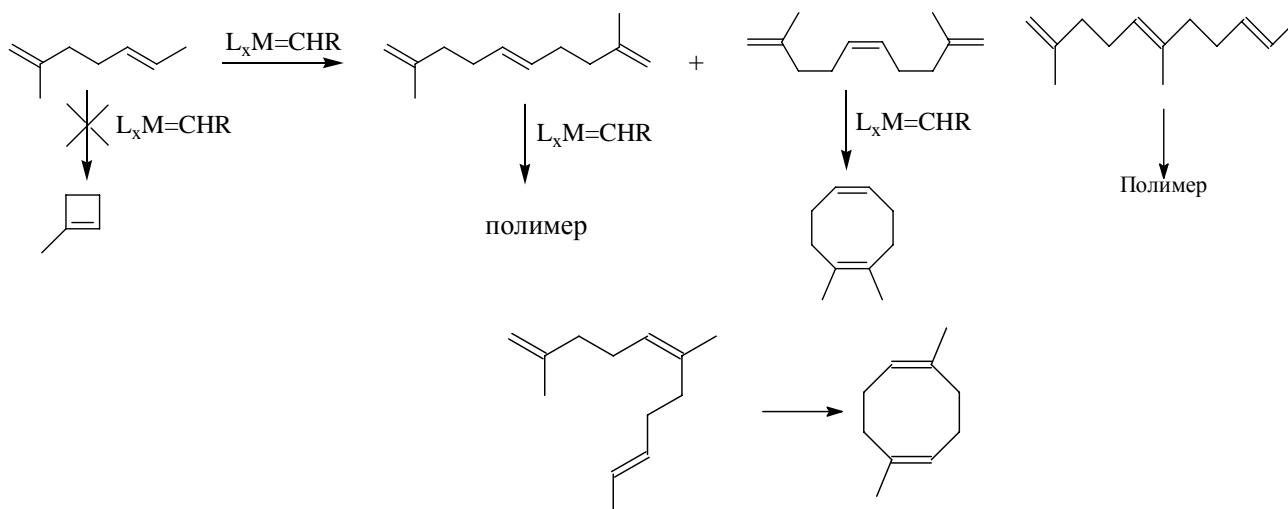
Органическая химия

Задача 1 (автор – Е. А. Катаев)

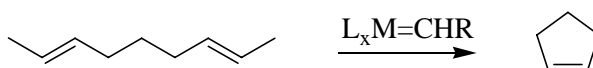
1. Хотя обычно соединения с двумя С=С связями используются для получения циклических производных по реакции метатезиса, не все указанные диены ведут себя «классическим образом». Диен (а) не может вступать во внутримолекулярную циклизацию, поскольку при этом должен образоваться высоконапряженный циклопропен. Поэтому первоначально должна происходить димеризация 1,4-пентадиена с образованием смеси *цис*- и *транс*-окта-1,4,7-триенов. *Цис*-изомер далее может образовать продукт циклизации: 1,4-циклогексадиен. *Транс*-изомер в такую реакцию вступить не способен, поэтому его дальнейшие превращения будут вести к образованию полимерного соединения $(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$.



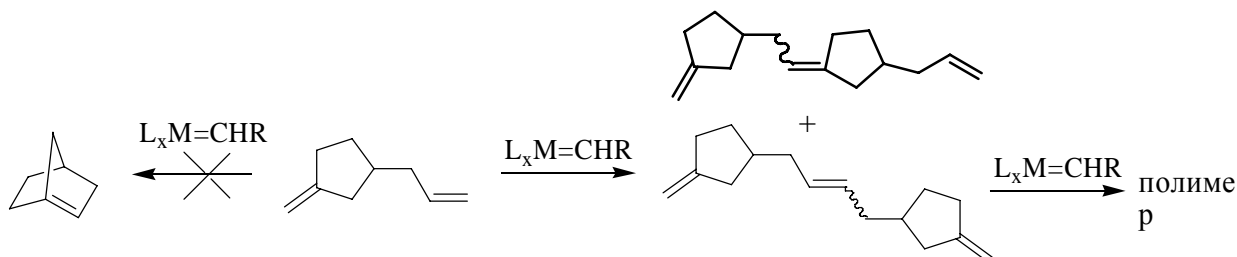
Аналогичная ситуация наблюдается в случае 2-метил-1,5-гептадиена (b): внутримолекулярная циклизация с образованием циклобутена не протекает из-за высокой эндотермичности процесса, а димеризация диена дает смесь 2,6- и 2,9-диметилдека-1,5,9-триенов. При этом *Z*-изомеры превращаются далее в 1,2- и 1,5-диметил-1,5-циклооктадиены, а *E*-изомеры – в полимерные (олигомерные) соединения:



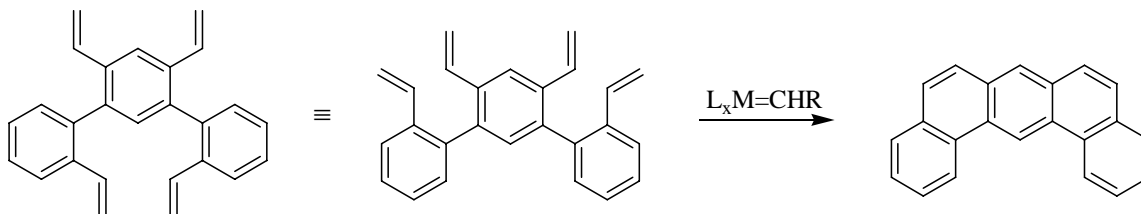
При использовании 2,7-октадиена (с) происходит «честная» внутримолекулярная циклизация с образованием циклопентена:



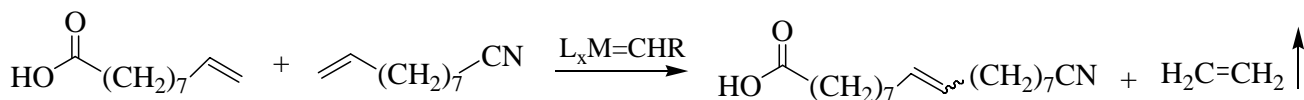
1-Аллил-3-метиленциклопентан (d) не может дать продукта циклизации, т.к. такое соединение должно содержать двойную связь C=C при атоме углерода в голове моста. По правилу Бредта такая ситуация возможна лишь для циклов очень больших размеров. Поэтому соединение (d) вместо циклического продукта образует полимер (олигомер):



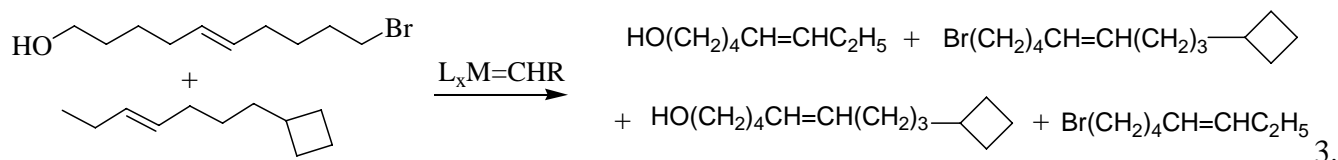
Наконец, в случае (e) молекула в изображенной конформации (чем-то напоминающей грозного викинга), очевидно, не может давать продукт циклизации. Однако простой поворот вокруг связи C-C приводит к другой (вполне мирной на вид) конформации, для которой очевидна легкость протекания обычной циклизации, ведущей к образованию дибензантрацена:



2. В реакции между дец-9-еновой кислотой и ее нитрилом один продукт – вещество с достаточно большой молекулярной массой и (что самое главное) – с высокой температурой кипения. Другой продукт – этилен, являющийся газообразным веществом. Удаление этилена из реакционной смеси сдвигает равновесие в сторону образования целевого продукта реакции:

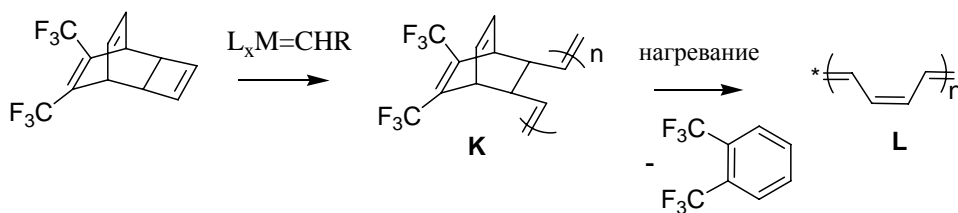


Напротив, в реакции между 10-бромдец-5-ен-1-олом и (гепт-4-ен-1-ил)циклобутаном могут образоваться разные продукты, а факторы, сдвигающие равновесие в сторону образования какого-либо одного соединения отсутствуют. Получение же сложной смеси продуктов реакции не может рассматриваться как эффективный способ получения любого из них.

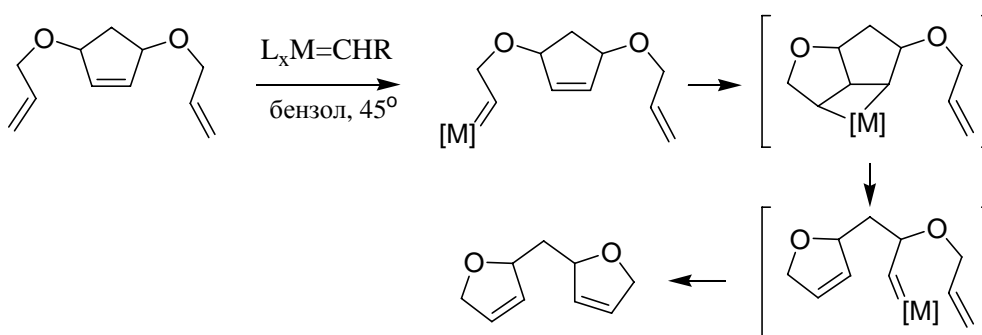


Продуктом двухстадийного синтеза является полиацетилен (соединение **L**), именно его синтез был предложен с использованием реакции метатезиса. На первой стадии в соответствии со схемой ПМРЦ происходит образование полимера **K** (в реакции участвует наиболее реакционноспособная

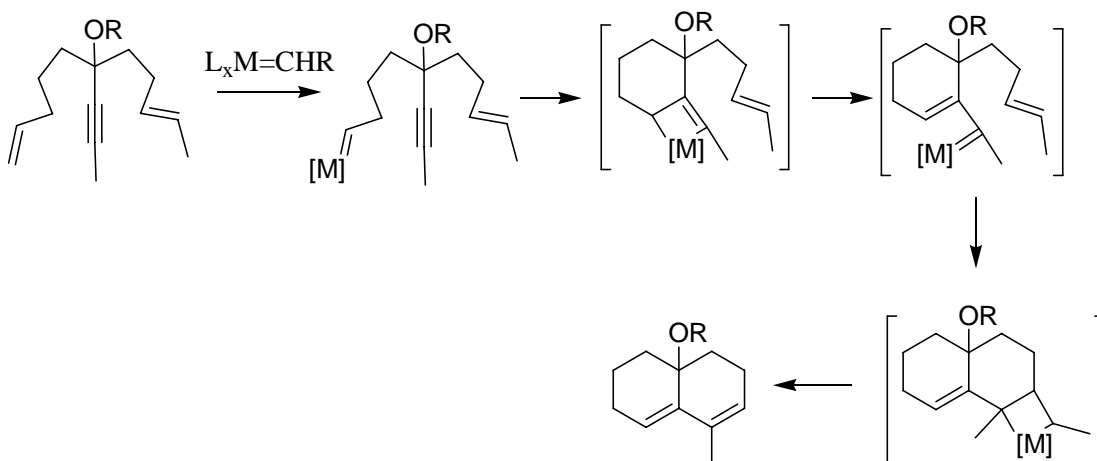
связь C=C), который впоследствии подвергается ретро-реакции Дильса-Альдера с отщеплением 1,2-бис(трифторметил)бензола.



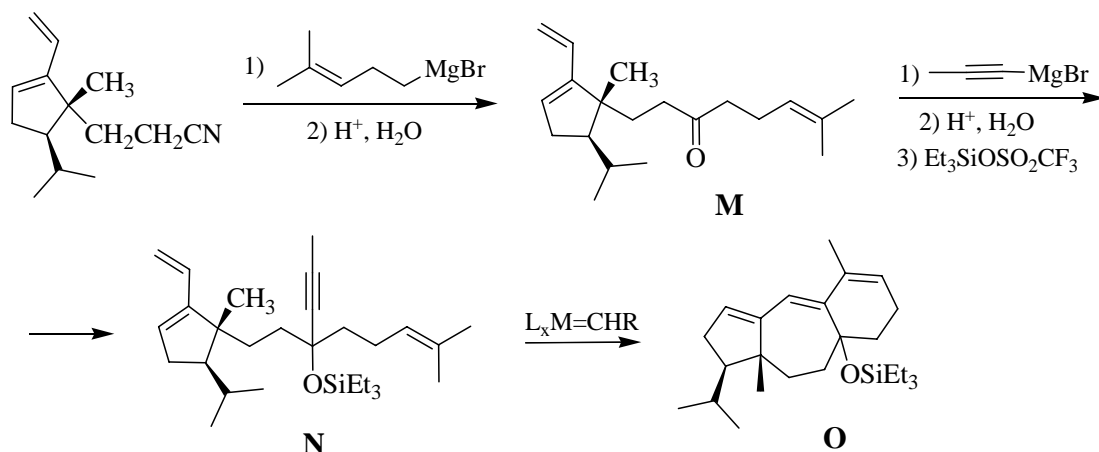
4. а) Поскольку две двойные связи располагаются достаточно далеко друг от друга, то сначала катализатор взаимодействует с одной из терминальных двойных связей, после чего образовавшийся карбеновый комплекс реагирует с двойной связью циклопентена, а потом с оставшейся двойной связью:



б) Исходное соединение содержит две двойные и одну тройную связи. Сначала катализатор взаимодействует с наиболее активной терминальной двойной связью. Образующийся карбеновый комплекс атакует более доступную для него тройную связь. Получающийся при этом интермедиат реагирует далее с двойной связью:



5.

**Задача 2 (автор - Решетова М. Д.)**

1. Образование соединения **A** представляет собой реакцию электрофильного замещения в ароматическом ряду. Взаимодействие ароматических соединений с ангидридами карбоновых кислот, катализируемое сильной кислотой (например, фосфорной), приводит к образованию арилалкилкетонов. В случае ангидрида дикарбоновой кислоты (в нашем случае янтарной) образуется кетокислота **A**, которая восстанавливается амальгамой цинка в присутствии HCl (восстановление по Клемменсену) с образованием γ -фенилмасляной кислоты **B**. Следующая стадия – внутримолекулярное ацилирование с образованием циклического кетона **C** ($C_{10}H_{10}O$). Эти реакции описываются во многих учебниках по органической химии.

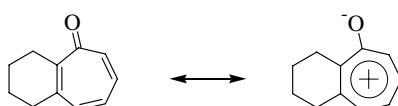
Превращение **C** в изомеры **D** и **E** является неочевидной реакцией. Для определения структур продуктов необходимо рассмотреть приведенные данные ПМР спектроскопии. Наличие группы сигналов в области 7-8 м.д. с интенсивностью «2» показывает присутствие двух или четырех ароматических протонов. Поскольку исходное соединение **C** содержало 4 таких протона, можно сделать вывод, что ароматический цикл в ходе реакции не затрагивается. В то же время из соотношения интенсивностей сигналов следует, что на 4 ароматических протона в изомерах **D** и **E** приходится по 8 протонов других типов. Таким образом, эти молекулы содержат 12 атомов водорода, на 2 больше, чем исходное соединение **C**. Это может быть в двух случаях: а) данная реакция представляет собой процесс восстановления (не удовлетворяет условиям задачи, поскольку при этом может образоваться единственный спирт в виде двух энантиомеров, имеющих одинаковые спектры ПМР) и б) реакция представляет собой процесс одноуглеродной гомологизации, т.е. изменения состава молекулы на одну группу CH_2 . Эта гомологизация происходит под действием $4-MeC_6H_4S(O)CH_2Cl$, который депротонируется в присутствии сильного основания диизопропиламида лития. Образовавшийся карбанион проявляет нуклеофильные свойства, а значит способен реагировать с электрофильным центром,

присутствующим в молекуле субстрата **C**. Следовательно, процесс гомологизации должен происходить в результате образования связи C-C между атомом углерода реагента и атомом углерода карбонильной группы. Результатом реакции может быть получение либо экзоциклического трехчленного оксиранового цикла, либо расширение шестичленного цикла в семичленный в результате внедрения CH₂ группы по одной из двух связей C(O)-C. Вариант с получением оксирана не удовлетворяет условиям задачи: если один из продуктов эпоксид, а другой – семичленный цикл, то при гидрировании они не смогут превратиться в одно и то же соединение **P**. Следовательно, **D** и **E** – два продукта расширения цикла; один образуется в результате внедрения группы CH₂ по связи C(Ar)-C(O), а другой – по связи C(O)-C(2). Механизм этого процесса довольно сложен, желающие могут ознакомиться с ним в журнале *Tetrahedron*, 1994, v. 50, № 41, 11839. Отнесение изомеров к конкретным структурам может быть сделано на основании спектров ПМР: в случае **E** сигнал одной из CH₂ групп наблюдается в виде синглета (т.е. не расщеплен на соседних атомах водорода). Это возможно только для протонов при атоме углерода, внедрившегося между бензольным кольцом и кето-группой. Положение этого сигнала в достаточно слабом поле (3.7 м.д.) подтверждает данное отнесение: CH₂ группа соседствует сразу с двумя экранирующими заместителями.

Поскольку **D**, **E**, **I** и **O** при гидрировании дают одно и то же соединение, можно предположить, что все они, а также продукт их гидрирования **P** имеют один и тот же углеродный скелет, т.е. систему конденсированных шести- и семичленного циклов. О наличии такой системы в **D** и **E** мы уже убедились; реагенты, использованные для получения **I** и **O** из **D** также не должны приводить к изменению углеродного скелета. Действительно, превращение **D** → **J** → **K** представляет собой восстановление карбонильной группы до спирта (образование **J**) и его дегидратация до углеводорода **K** при нагревании в присутствии кислоты. Поскольку гидрирование **M** в присутствии Pd/BaCO₃ приводит к образованию кетона **D**, можно сделать вывод, что: а) в присутствии Pd/BaCO₃ бензольное кольцо не гидрируется; и б) соединение **M** представляет собой кетон с тем же скелетом, что и **D**, но содержит дополнительно одну или несколько двойных связей C=C. Взаимодействие **L** с SeO₂ представляет собой реакцию аллильного окисления, которая может протекать как по имеющейся группе CH₂, так и со сдвигом двойной связи (аллильная перегруппировка), в результате чего наряду с **M** образуется второе соединение **N**, также содержащее кетогруппу и двойные связи C=C (поскольку его гидрирование приводит к образованию **O**, являющемуся изомером соединения **D**). Структура **O** однозначно выводится из его спектра ПМР, демонстрирующего высокую симметрию молекулы (четыре ароматических и две пары алифатических атомов водорода). Поскольку углеводород **K** уже содержал одну неароматическую двойную связь C=C, можно сделать вывод, что в условиях действия NBS в присутствии перекиси он подвергается либо аллильному бромированию, либо дегидрированию

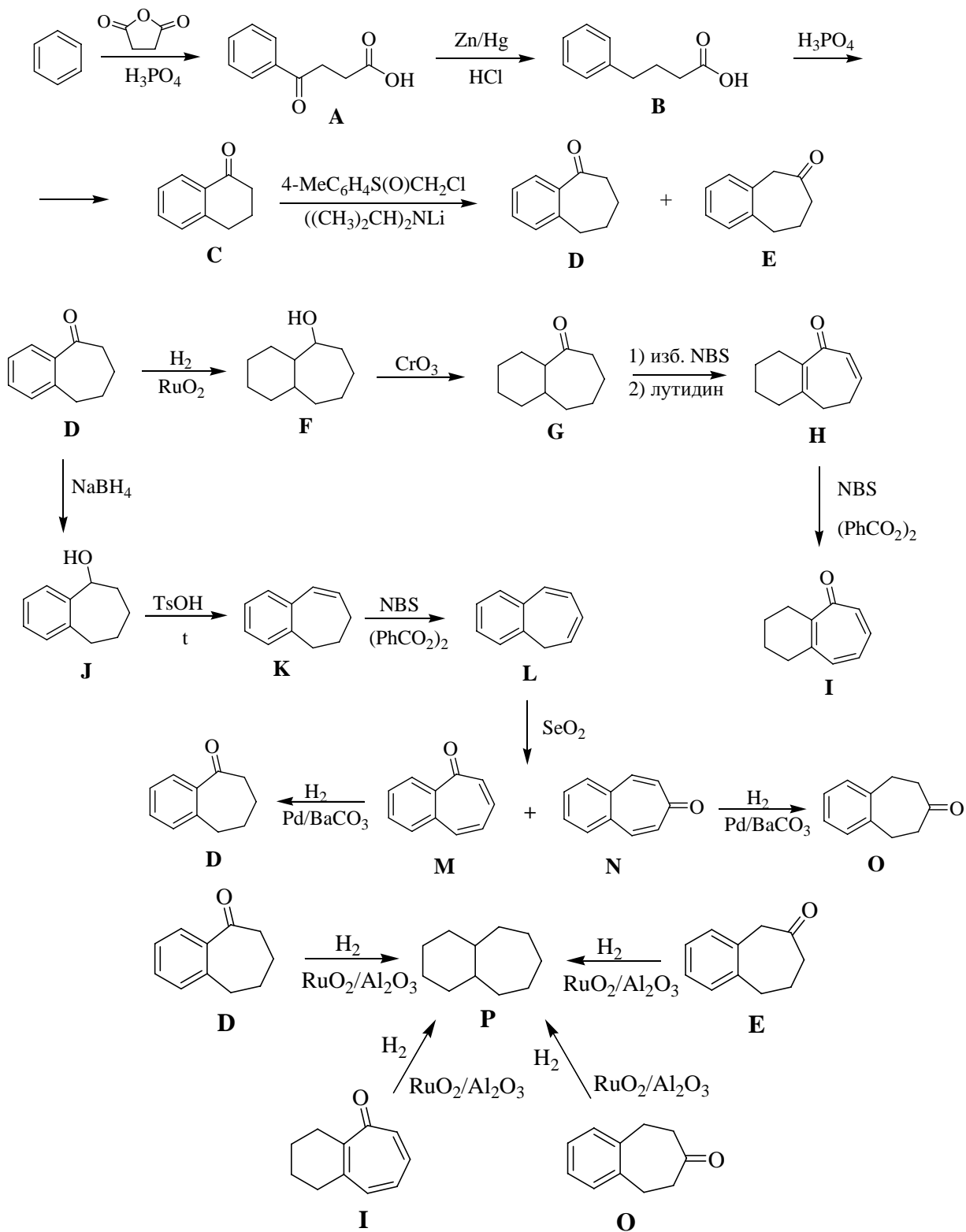
(например, в результате отщепления HBr от промежуточного бромида). Аналогичная реакция применялась для превращения **H** в **I**, продуктом ее является соединение, не содержащее атомов брома. Отсюда можно предположить, что и в случае **K** продукт не должен содержать брома, т.е. является результатом реакции дегидрирования и содержит две связи $\text{C}=\text{C}$ в семичленном цикле. Окисление этого продукта диоксидом селена ведет к двум изомерным бензотропонам (тропоном называют молекулу циклогептатриенона).

Гидрирование **D** над оксидом рутения приводит к продукту **F**, в котором карбонильная группа восстановлена до спиртовой, что следует из последующей стадии окисления **F** триоксидом хрома. Поскольку в результате окисления **F** образуется не исходный кетон **D**, а некий другой продукт **G** (имеющий, как уже отмечалось выше, тот же углеродный скелет из шести- и семичленного цикла с общим ребром), можно сделать вывод, что в результате этой реакции также произошло восстановление бензольного кольца с образованием производного циклогексана. Действительно, катализаторы на основе рутения и иридия намного эффективнее для гидрирования ароматических соединений по сравнению с катализаторами на основе платины, палладия или никеля. Обработка **G** N -бромсукцинимидом дает α, α' -дибромкетон, который подвергается элиминированию HBr при действии основания, образуя диенон **H**. Последний подвергается дальнейшему превращению в соединение **I** состава $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (изомер **D**, **E**, и **O**) в результате обработки NBS в присутствии перекиси. Структура бензотропона (1,2,3,4-тетрагидро-5H-бензо[7]аннулен-5-она) подтверждается спектром ПМР: 4 атома водорода тропонового цикла дают набор сигналов в области 7-8 м.д., поскольку тропон проявляет ароматические свойства вследствие вклада дипольной структуры (циклогептатриенильный катион и отрицательный заряд на атоме кислорода):



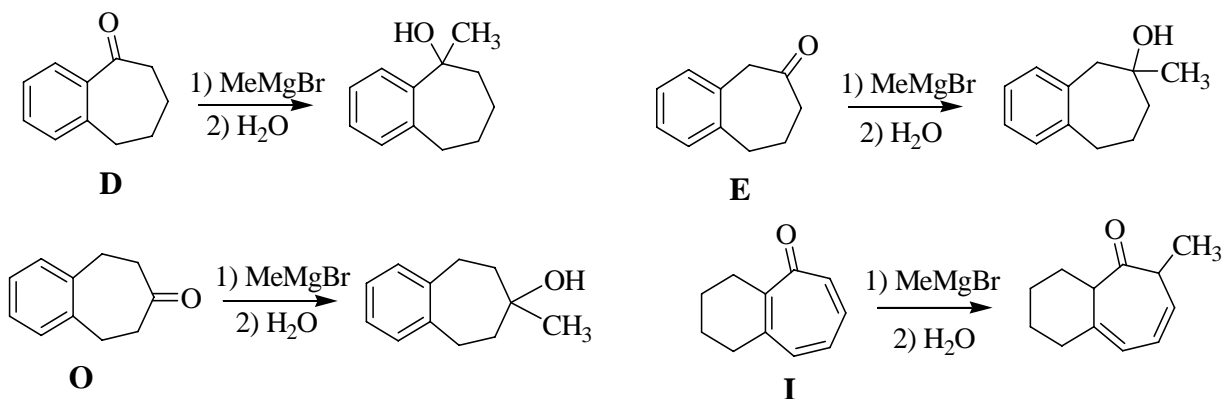
Гидрирование **D** в **P** в присутствии $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ отличается от гидрирования **D** в **F** использованием в качестве носителя оксида алюминия, который, как известно, способен проявлять кислотные свойства и индуцировать дегидратацию спиртов. Образующийся при этом алкен гидрируется далее, так что конечным продуктом является предельный бициклический углеводород. Очевидно, только такой углеводород может быть единственным продуктом также при гидрировании изомерных **E**, **I** и **O**, отличающихся расположением двойных связей и карбонильной группы. Таким образом, в данной задаче описаны превращения производных тропона: синтез бензосуберона **D**, превращение системы с ароматическим шестичленным циклом в систему с ароматическим циклом тропона (циклогептатриенона) **I**, образование полностью ароматических производных (**M**, **N**) и полностью насыщенных структур (**F**, **G**, **P**).

V – заключительный – этап

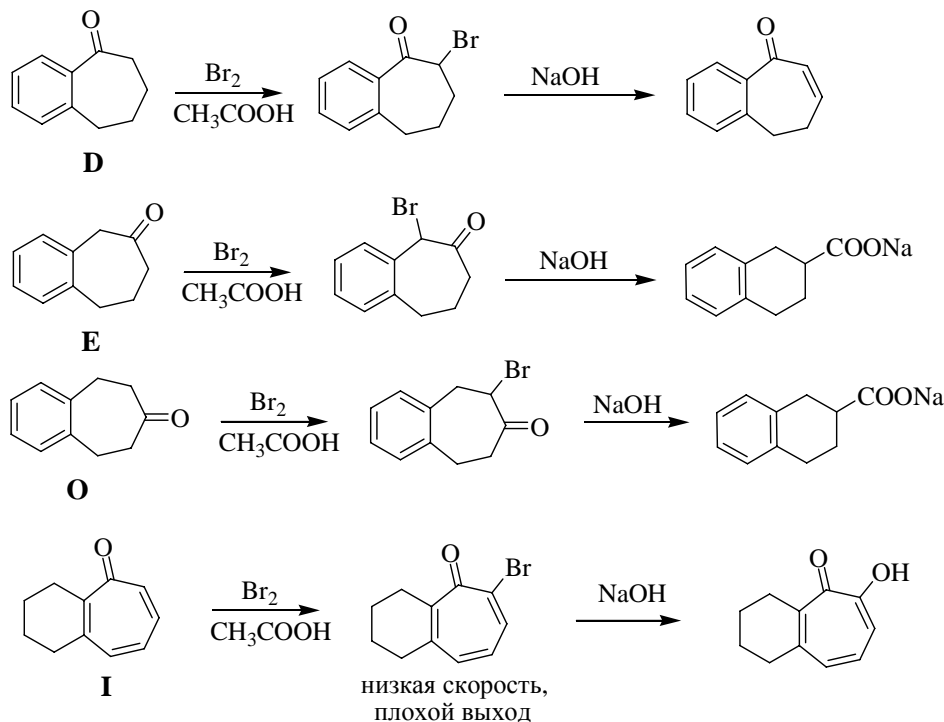


2. Кетоны **D**, **E** и **O** реагируют с метилмагнийбромидом, образуя обычные продукты присоединения по связи C=O. Производное тропона **I**, в котором положительный заряд делокализован по ароматическому семичленному циклу, реагирует по атому углерода цикла, преимущественно по атому C(2) со сдвигом двойных связей и образованием енолят-иона, который после гашения водой дает указанный на схеме продукт.

V – заключительный – этап



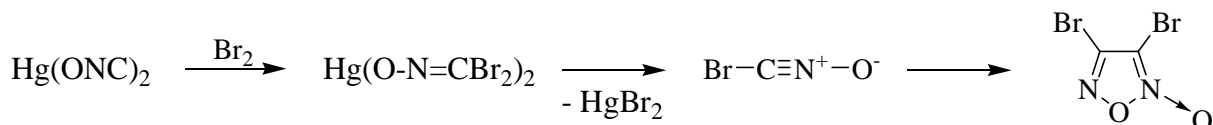
3. Кетоны **D**, **E** и **O** реагируют с бромом в уксусной кислоте через образование енола, давая α -бромокетоны (в случае **E** доля енола, сопряженного с бензольным кольцом, намного выше, чем изомерного енола). При реакции с NaOH только бромид, образовавшийся из **D**, дает обычный продукт элиминирования. Два других монобромида вступают в перегруппировку Фаворского. Тропон **I** проявляет очень низкую реакционную способность по отношению к электрофильным агентам, поскольку каждый атом углерода циклогептатриенового цикла несет частичный положительный заряд. Образующийся при этом бромид при действии NaOH медленно подвергается нуклеофильному замещению с образованием трополона:



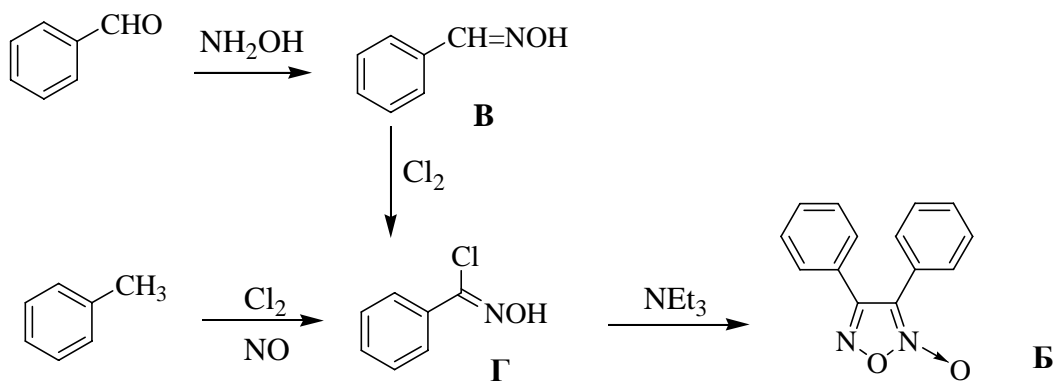
Задача 3. (автор - А.А. Зейфман)

1. Фульминат ртути ($\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-\text{N}=\text{C}$) содержит атом углерода изонитрильного типа, имеющий как свободную пару электронов, так и незанятую орбиталь. Этот атом склонен вступать в реакции как с электрофильными, так и с нуклеофильными реагентами, давая продукты присоединения. Действительно, из условия мы получаем, что $0,02$ моль соли ($5,7 \text{ г} : 285 \text{ г/моль} =$

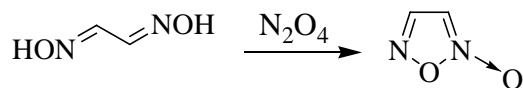
0,02) реагируют с 0,04 моль брома (6,4 г : 160 г/моль), т.е. каждый атом углерода присоединяет по одной молекуле брома. Образующийся продукт отщепляет бромид ртути, превращаясь в две молекулы BrCNO ; димеризация приводит к дибромфуроксану **A**:



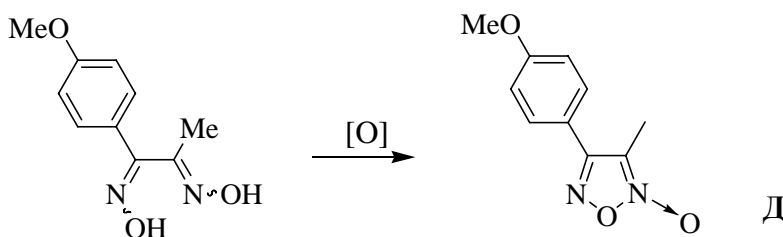
2. Реакция бензальдегида с гидроксиламином хорошо известна; продуктом ее является соответствующий оксим. Хлорирование бензальдоксима теоретически может протекать как по двойной связи, так и по ароматическому кольцу. Однако двойная связь должна проявлять гораздо более высокую активность по отношению к электрофилам. Более того, хлорирование оксима дает тот же продукт **Г**, который получается при действии на толуол хлора и NO . В последней реакции, очевидно, затрагивается только метильная группа. Наконец, из условия понятно, что фуроксан **Б** образуется в результате димеризации нитрилоксида, который получается из **Г** при обработке основанием в результате элиминирования HCl . Таким образом, схема выглядит следующим образом:



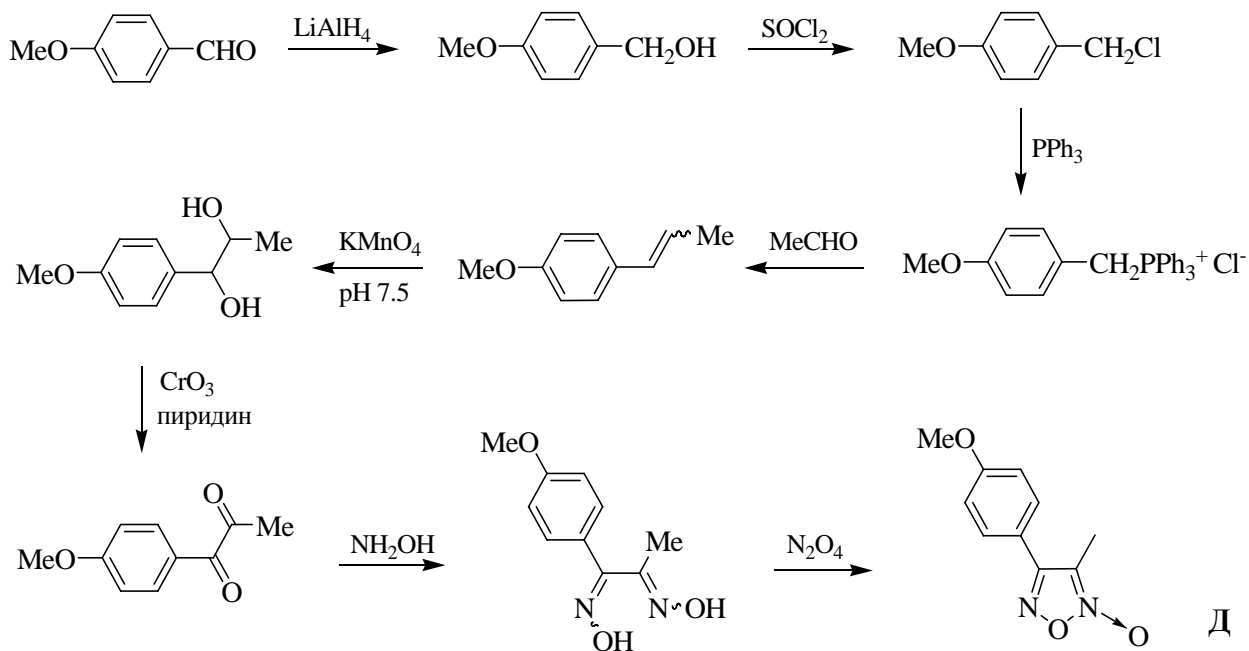
3. По брутто-формуле исходное соединение отличается от незамещенного фуроксана на два атома водорода. Можно предположить, что оно, как и фуроксан, имеет скелет N-C-C-N . Наиболее разумный вариант такой молекулы – диоксим глиоксаля:



4. Понятно, что последней стадией является взаимодействие двух нитрилоксидов, однако несимметрично замещенный фуроксан не получают межмолекулярной реакцией, т.к. в этом случае образуется сложная смесь продуктов перекрестной реакции и самоконденсации двух нитрилоксидов. Следовательно, реакция должна протекать внутримолекулярно. С учетом ответа на предыдущий вопрос, логично предположить, что лучшим предшественником фуроксана **Д** является соответствующий диоксим (в качестве окислителя можно использовать N_2O_4 , как в предыдущем вопросе, Br_2 , $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ и другие реагенты):

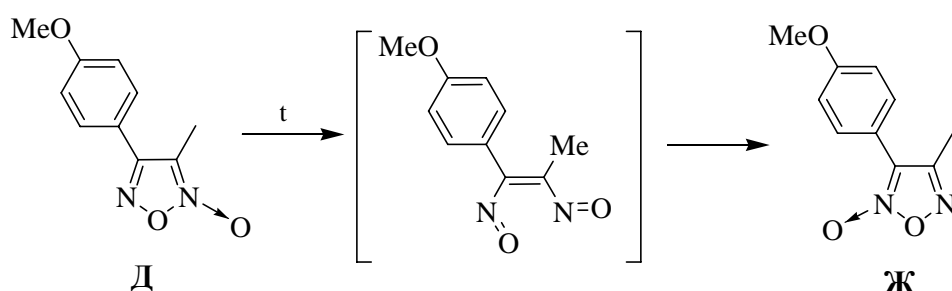


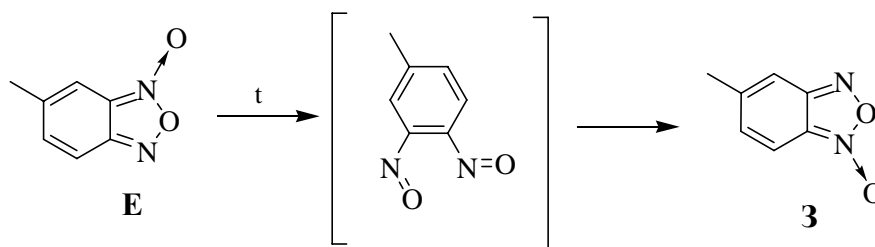
Диоксим получают из дикетона реакцией с гидроксиламином. Для получения дикетона существует немало способов, например:



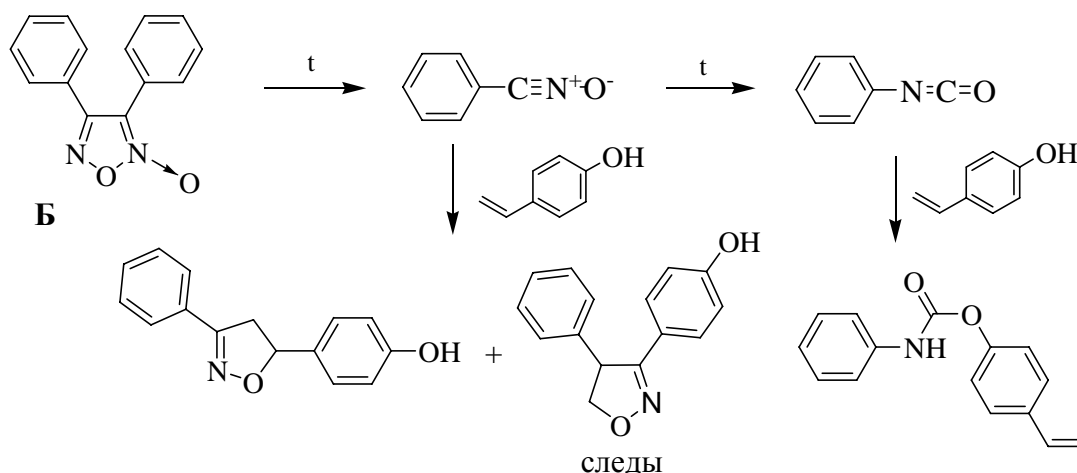
В качестве правильного ответа принимается любая другая последовательность (с указанием реагентов и, если нужно, условий проведения реакции), осуществленная без грубых ошибок.

5. Увеличение ровно вдвое числа сигналов в спектре ПМР при нагревании соединения **Д** вызвано образованием второго изомера, имеющего похожую структуру. Таким изомером, очевидно, является фуруксан **Ж**. Аналогично, бензофуруксан **Е** перегруппировывается в изомер **З**. Различие в поведении **Д** и **Е** обусловлено аннелированием фуруксана к бензольному циклу в соединении **Е**. Реакции изомеризации протекают через образование динитрозоалкена (динитрозобензола). В первом случае образование интермедиата сопровождается потерей энергии ароматичности фуруксанового цикла. Во втором, эта потеря в значительной степени компенсируется появлением ароматического бензольного кольца, поэтому равновесие достигается гораздо легче:



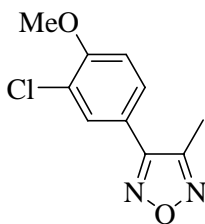


6. Фуроксаны образуются в результате димеризации нитрилоксидов. Можно предположить, что нагревание способствует протеканию обратной реакции разложения (“lysis”) фуроксана на два нитрилоксида. Появление удвоенного набора сигналов означает, что наряду с нитрилоксидом образуется изомерное ему соединение, которое также является монозамещенным производным бензола (PhOCN или PhNCO). Результаты проведения реакции в присутствии 4-винилфенола поддерживают это предположение и показывают, что второй изомер: PhNCO. Действительно, изоцианаты реагируют с фенолами с образованием карбаматов. Напротив, нитрилоксиды взаимодействуют с 4-винилфенолом по двойной связи по механизму [3+2]-циклоприсоединения (к такому механизму относится и димеризация нитрилоксидов; при этом роль винильной группы выполняет связь $C\equiv N^+$). Вследствие стерических требований реакция циклоприсоединения дает в основном 3,5-дизамещенный 4,5-дигидроизоксазол; 3,4-дизамещенный региоизомер образуется лишь в следовых количествах.



7. Бинарное соединение X содержит 14,87% фосфора. Значит, если молекула содержит 1 атом фосфора, ее молекулярная масса равна 208,5; если 2 атома фосфора – 417 и т.д. Этому условию удовлетворяет только PCl_5 . Это соединение обычно не обладает восстановительными свойствами. Однако известно, что существует равновесие $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$, сдвинутое обычно влево. В присутствии окислителя более сильного, чем хлор, PCl_3 взаимодействует с этим окислителем, в результате чего PCl_5 выступает в качестве восстановителя; при этом выделяется хлор. В обсуждаемом случае реакция не заканчивается на этой стадии, поскольку фуроксан содержал бензольное кольцо с сильно активирующим заместителем (метокси-группой). Активированное ароматическое соединение реагирует с хлором; эта реакция облегчается тем, что в реакционной

смеси присутствует кислота Льюиса. Таким образом, продукт реакции между X и Д имеет формулу:

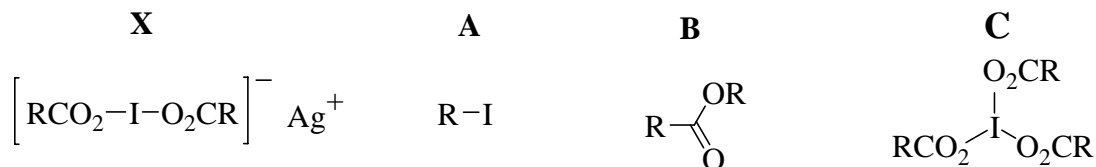


Задача 4(автор – С.А.Серяков)

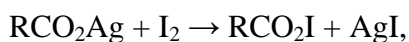
1. Расчет состава X, A – C приводит к следующему результату:

Соединение	X	A	B	C
Состав	$[(\text{RCO}_2)_2\text{I}]\text{Ag}$	RI	RCO_2R	$(\text{RCO}_2)_3\text{I}$

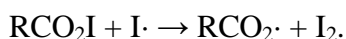
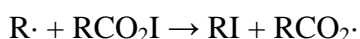
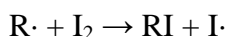
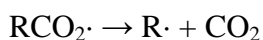
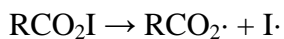
X – комплексное соединение, с RCO_2^- в качестве монодентатного лиганда. Центральным атомом в анионе X выступает I^+ , являющийся более сильным комплексообразователем, чем Ag^+ , с характерным координационным числом, равным 2. Структура A – наиболее очевидна: алкилгалогенид. Как видно, при нагревании с группой R ничего не происходит. Значит, B может быть только сложным эфиром. Избыточное количество Ag^+ в случае образования C требуется, чтобы обеспечить устойчивость продукта диспропорционирования I^+ в соответствии с упрощенной схемой: $2\text{I}^+ \rightarrow \text{I}^{3+} + \text{I}$. В качестве лиганда при I^{3+} выступает все тот же RCO_2^- . Структуры соединений:



2. Сначала происходит образование RCO_2I :

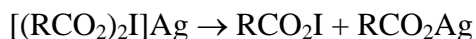


Затем протекают следующие реакции:



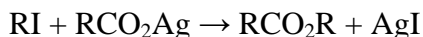
Связь O-I очень непрочная, при нагревании происходит её гомолитический разрыв. Карбокси-радикал подвергается декарбоксилированию с образованием очень активного радикала $\text{R}\cdot$, который далее может реагировать как с непрореагировавшим иодом, так и с RCO_2I .

3. Процесс превращения **X** в **B** можно описать следующим образом. Вначале происходит диссоциация **X**:



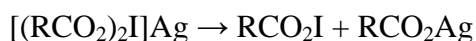
После этого протекает собственно реакция Бородина-Хундиккера: $\text{RCO}_2\text{I} \rightarrow \text{RI} + \text{CO}_2$

Образовавшийся алкилиодид вступает в реакцию нуклеофильного замещения ($\text{S}_{\text{N}}2$) с карбоксилатом серебра:

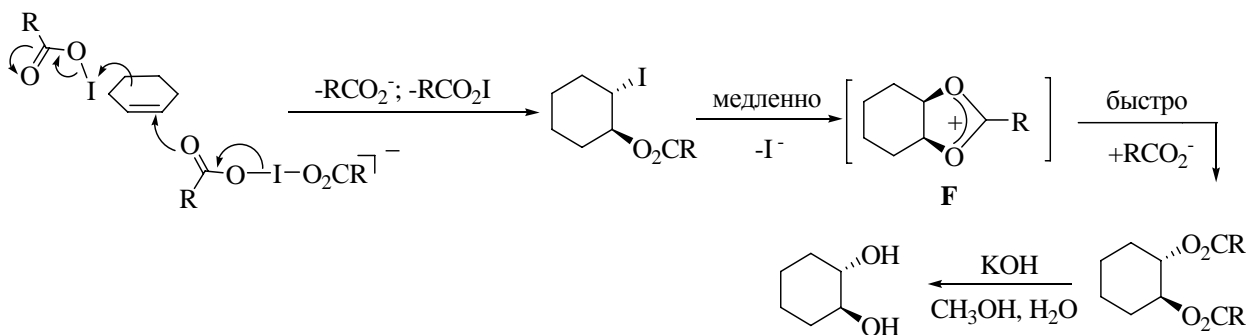


(координация Ag^+ по атому иода облегчает разрыв связи R-I, способствуя протеканию реакции).

4. Реакция присоединения комплексов Симонины к алкенам исследовалось Прево в 1933-37 гг. Когда реакцию проводят в неполярном растворителе CCl_4 , комплекс **X** диссоциирует на молекулярные составляющие:

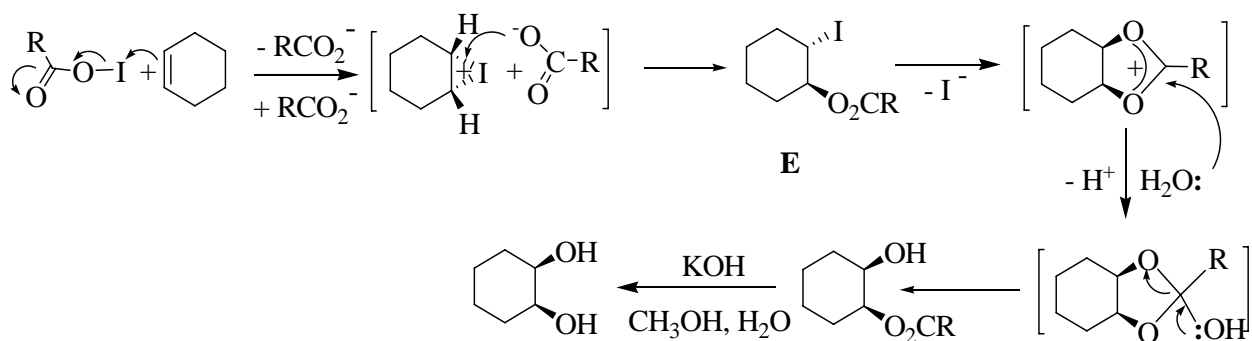


(Для последней соли возможно существование олигомерных ассоциатов, так, чтобы координационное число серебра было равно 2). Присоединение RCO_2I по двойной связи протекает как *анти*-присоединение, в противном случае образование указанного интермедиата будет невозможно. Интермедиат **F** взаимодействует с карбоксилат-ионом, образуя диэфир с *анти*-расположением карбоксилатных групп. Последующая обработка диэфира щелочью протекает как расщепление двух сложноэфирных групп и не затрагивает асимметрические центры молекулы:



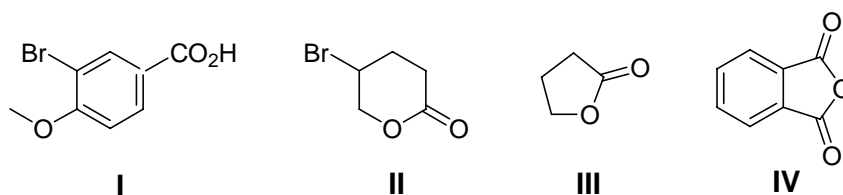
Уксусная кислота – сильный ионизирующий растворитель. Поэтому в растворе возможно существование ионов $(\text{RCO}_2)_2\text{I}^+$. Они вступают в реакцию с алкенами по механизму электрофильного присоединения с промежуточным образованием иодониевого иона и раскрытием его с тыльной стороны карбоксилат-ионом. Суммарным результатом такой реакции является *анти*-присоединение RCO_2I . Вода в данном случае выполняет роль нуклеофильного агента, атакующего по карбонильному атому углерода в интермедиате **F**. В результате образуется моноэфир *цис*-диола, гидролиз которого дает *цис*-1,2-циклогександиол:

V – заключительный – этап



Подобный подход к синтезу *цис*-диолов введен в практику лауреатом Нобелевской премии Р.Вудвордом в 50^е годы 20 века.

5. Структуры веществ представлены ниже:



В первом случае наличие в фенильном кольце сильного донорного заместителя благоприятствует протеканию реакции электрофильного ароматического замещения; выделяющийся при этом HBr превращает серебряную соль в кислоту и бромид серебра. Во второй реакции основным направлением также является не образование нестабильного RCOOBr , а электрофильное бромирование двойной связи. Образующийся при этом бромониевый ион вступает во внутримолекулярную реакцию с карбоксилатной группой, выступающей в качестве нуклеофила. Как и в других реакциях, протекающих по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, атака нуклеофила идет по наименее затрудненному атому углерода, а ее результатом является образование лактона **II**. Третий процесс – пример внутримолекулярной реакции Прево. В последней реакции иод реагирует с Ag_2O , образуя в ходе циклизации во фталевый ангидрид, смещая тем самым равновесие вправо.