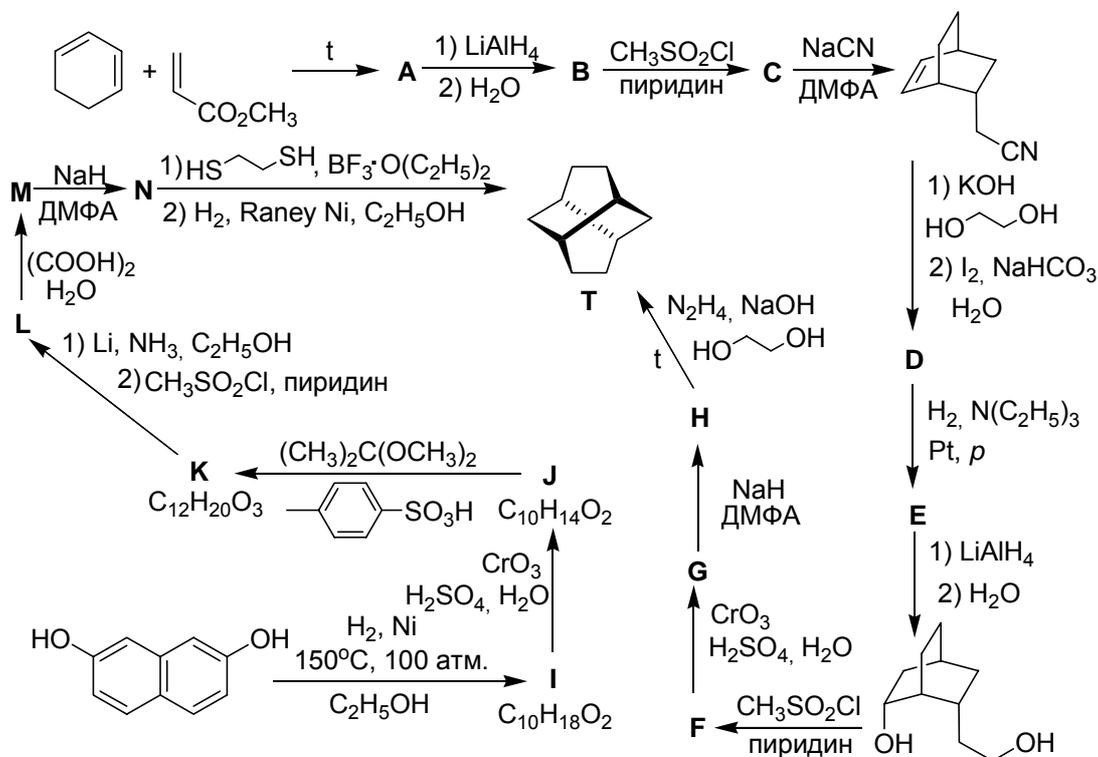


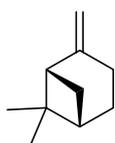
РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Ниже приведены две схемы синтеза твистана (Т):



1. Расшифруйте данные схемы синтеза твистана, приведите структурные формулы всех промежуточных продуктов А – N.
2. Хиральна ли молекула твистана? Если да, укажите асимметрические центры и их конфигурацию по R/S номенклатуре для структуры твистана, приведенной в схеме.
3. Сколько моноклорпроизводных возможно для молекулы твистана?
4. Ниже приведена структура одного из природных изомеров твистана – (-)-β-пинена. Сколько моноклорпроизводных существует для этого соединения?



(-)-β-пинен

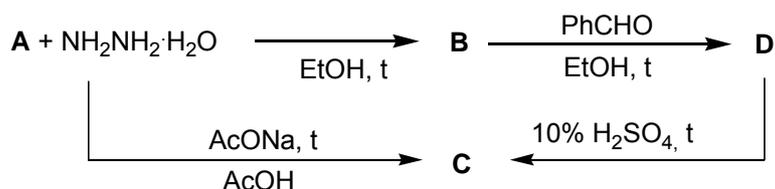
5. Приведите структурную формулу изомера твистана, для которого возможно существование шестнадцати моноклорпроизводных (конформеры не учитывать).

Задача 2

Соединения, содержащие аминогруппу (амины, гидразины, гидроксиламины) обладают типичными свойствами нуклеофилов: они реагируют с алкилгалогенидами, галогенангидридами кислот, карбонильными соединениями.

1. Запишите реакции *N,N*-диметилгидразина и *N*-метилгидроксилamina с одним эквивалентом метилиодида, ацетилхлорида и ацетона.

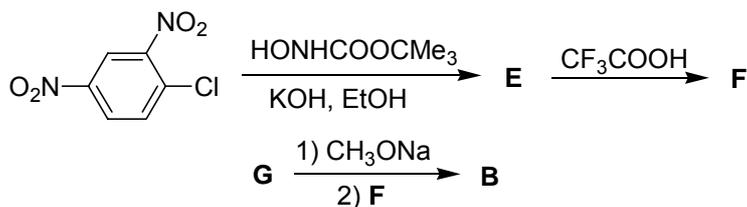
Взаимодействие фталевого ангидрида (**A**) с гидразином протекает неоднозначно и в зависимости от условий реакции приводит к образованию изомерных соединений **B** или **C**. Соединение **B** при плавлении, а также при кипячении с водой в течение 15 минут перегруппировывается в **C**; в присутствии кислоты или щелочи перегруппировка ускоряется. Соединение **B**, в отличие **C**, легко реагирует с бензальдегидом с образованием продукта конденсации **D**, который в присутствии горячей 10%-ной H_2SO_4 быстро превращается в **C**.



2. Напишите структуры соединений **B**, **C** и **D**.

3. Превращение **D** в **C** протекает в две стадии. Укажите структуру соединения, образующегося на первой стадии.

Выход продукта **B** по указанной выше схеме составляет 35-40%. Позднее был разработан другой метод получения **B** с суммарным выходом 88%:



4. Запишите структуры соединений **E**, **F** и **G** и реакцию соединения **F** с циклогексаноном.

Окисление **B** тетраацетатом свинца в инертных растворителях (хлористый метилен, *сим*-тетрахлорэтан) ведет к генерированию высокореакционноспособного интермедиата **I**, который при комнатной температуре в течение 10 минут почти с количественным выходом превращается в **G**, а при длительном нагревании (145°C, 19 ч) образует сложную смесь продуктов, среди которых обнаружены **G** (34%) и

соединение **J** (12%). В ИК-спектрах **G** и **J** имеются полосы поглощения валентных колебаний при 1670 см^{-1} (**G**) и при 1855 см^{-1} (**J**).

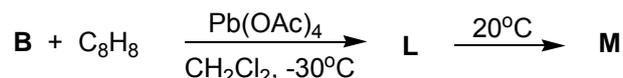
Соединение **J** в растворе SO_2ClF в присутствии кислоты $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$ (5:1) образует продукт **K**. В таблице представлены спектры ЯМР соединения **J** и **K** (s – синглет, m – мультиплет, br.m. – уширенный мультиплет).

Спектр ЯМР	^1H	^{13}C
J	7.86(m), 8.08(m); 1:1	123.8, 136.8, 173.2, 194.2
K	8.82(br.m.), 11.4(s); 2:1	127.5, 146.0, 169.8, 196.9

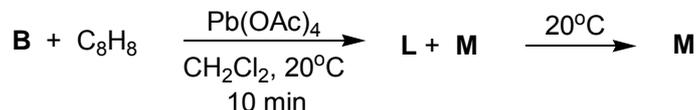
5. Приведите структуры интермедиата **I**, соединений **J** и **K**.

При окислении **B** тетраацетатом свинца в присутствии углеводорода C_8H_8 (спектр ЯМР ^1H которого содержит 3 мультиплета с центрами 5.22, 5.74, 6.69 м.д. и сложный мультиплет в области 7.1 – 7.5 м.д., относительная интенсивность сигналов равна 1:1:1:5), были получены следующие результаты:

а) Проведение реакции при -30°C приводит к образованию только соединения **L**, которое при повышении температуры до комнатной полностью изомеризуется в **M**.



б) Если реакцию проводить при 20°C в течение 10 минут, образуется смесь обоих соединений, которая при хранении переходит в **M**.

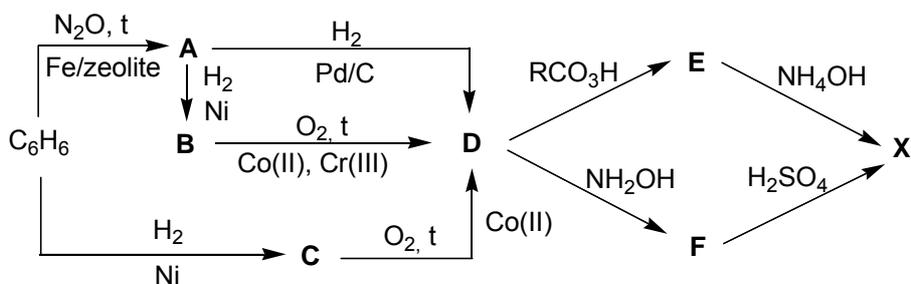


Спектры ЯМР ^1H соединений **L** и **M** однотипны: в каждом из них присутствуют сложные мультиплеты в области 7 – 7.5 м.д. с относительной интенсивностью 9 и по три мультиплета единичной интенсивности: для одного соединения при 2.97, 3.73 и 3.75 м.д.; для другого – при 2.72, 2.86 и 3.52 м.д.

6. Приведите структуры соединений **L**, **M** и углеводорода C_8H_8 .

Задача 3

Оксимы альдегидов и кетонов имеют большое значение в органическом синтезе. Так, именно оксим является промежуточным соединением в промышленном получении важного полимера **P**, образующегося из мономера **X**, некоторые методы синтеза которого приведены на следующей схеме:



1. Расшифруйте схему синтеза **X**, написав структурные формулы **A – F** и **X**.
2. Дайте название полимера **P**.

Обработка метилпропилкетона гидроксиламином и последующее нагревание продукта с серной кислотой дает смесь *N*-пропилацетамида и *N*-метилбутирамида в отношении 3:1. Аналогичная обработка изопропилметилкетона приводит к смеси соединений **Y** и **Z** в отношении **Y:Z = 7:1**.

3. Определите структуру продуктов **Y** и **Z**.

Син-изомером оксима называют изомер, в котором в *цис*-положении к младшему заместителю находится группа OH. Когда *син*-оксим 4-метокси-4'-нитродибензилкетона (**G**) нагревают с концентрированной серной кислотой, образуется смесь изомеров **H** и **I**. Однако если **G** обработать *n*-толуолсульфохлоридом в присутствии пиридина и нагреть образующийся продукт **J** с кислотой, образуется единственный продукт **I**. Напротив, при действии на **J** этоксида натрия и гашении реакционной смеси соляной кислотой образуется гидрохлорид соединения **K**, изомерного **H** и **I**.

4. Напишите формулы продуктов **H**, **I** и **K**.

Недавно разработаны методы арилирования кетонов по α-положению к карбонильной группе. С их помощью 4-метокси-4'-нитродибензилкетон превратили в изомерные 1-(4-метоксифенил)-3-(4-нитрофенил)-3-фенилпропанон-2 (**L**) и 1-(4-метоксифенил)-3-(4-нитрофенил)-1-фенилпропанон-2 (**M**). Далее **L** и **M** обработали *O*-тозилгидроксиламином, после чего нагрели с кислотой. Данные хромато-масс-спектрометрии показывают, что из одного соединения при этом образуется два основных продукта, для обоих молекулярные ионы имеют массу 376; два основных продукта в реакции другого соединения имеют молекулярные ионы массой 214 и 162.

5. Напишите структурные формулы продуктов, образующихся из **L** и **M**.