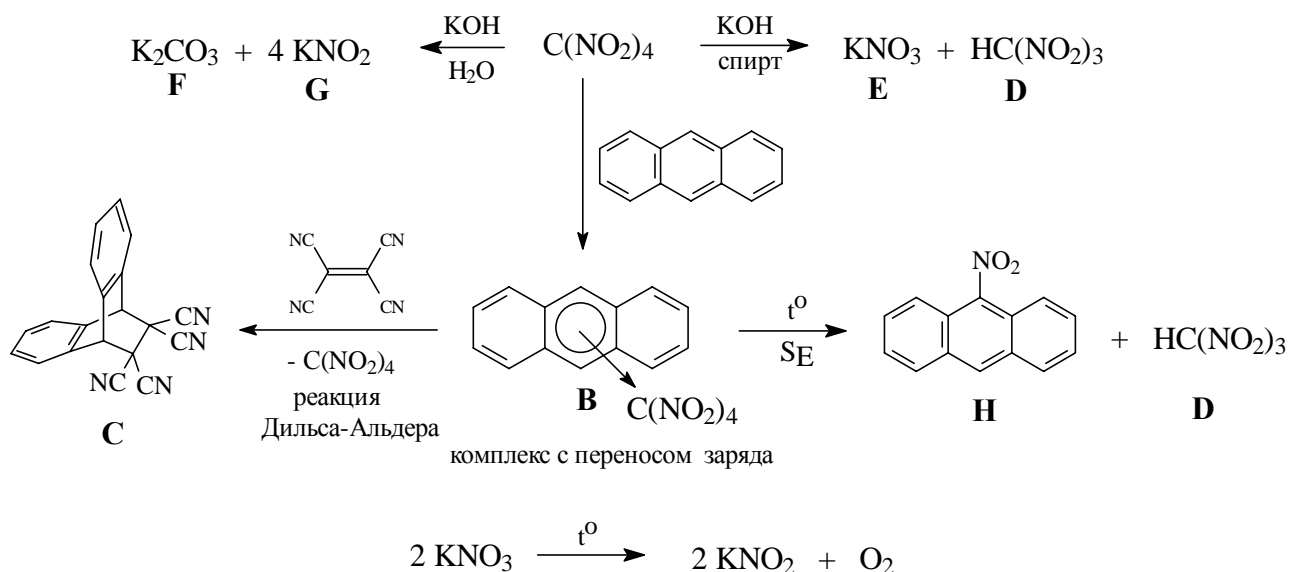


ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

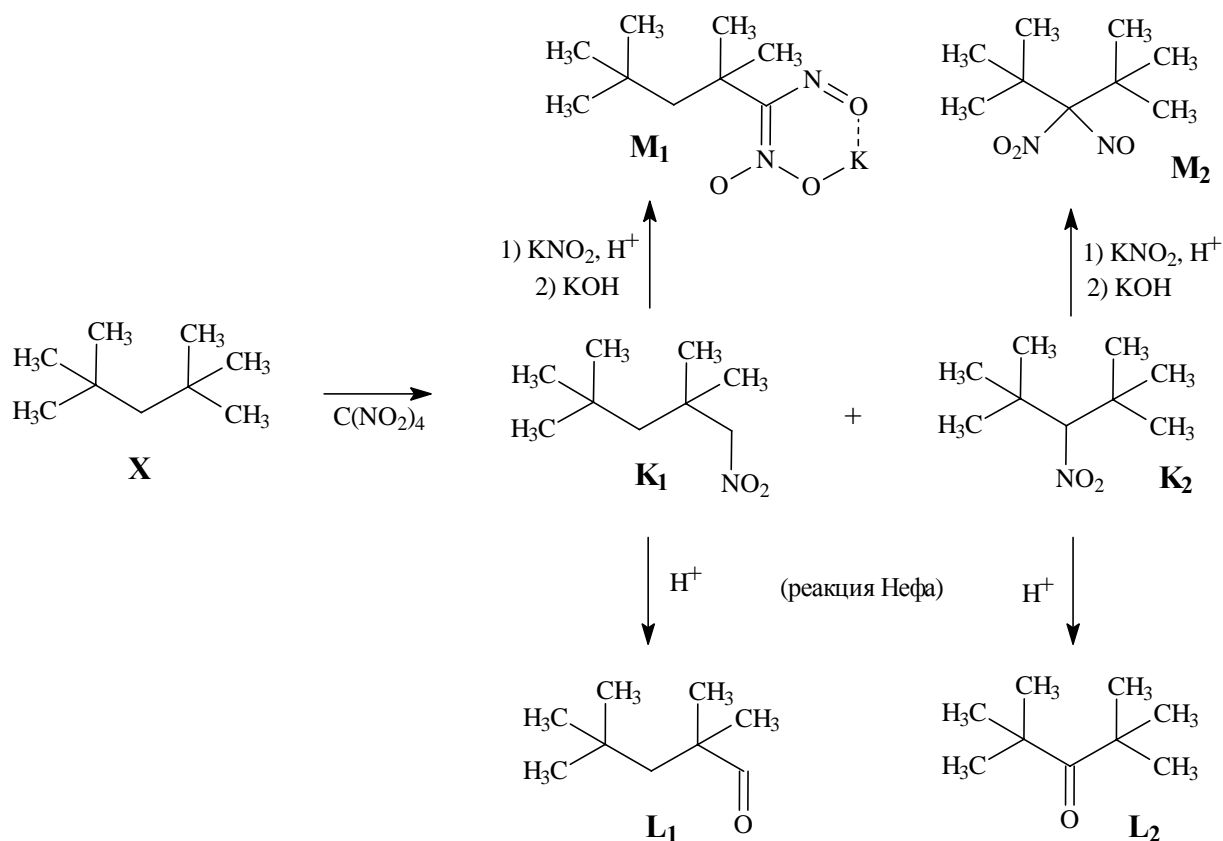
Задача 1 (автор С.А.Серяков)

1. Из последовательности превращений $A \rightarrow B \rightarrow C$ можно предположить, что **B** – аддукт антрацена с **A**, который при добавлении активного диенофила (тетрацианэтилена) обратимо отщепляет нековалентно связанное соединение **A**, образуя стабильный продукт **C** (валовой состав **C** соответствует продукту присоединения тетрацианэтилена к антрацену). Отсюда можно вывести формулу **A**: $A = B (C_{15}H_{10}N_4O_8) + C_6N_4 - C (C_{20}H_{10}N_4) = CN_4O_8$. Единственным устойчивым изомером такого состава является тетранитрометан (т.е. $A = C(NO_2)_4$). Аналогично, легко определяется структура соединения **D**, образующегося при нагревании комплекса антрацена с тетранитрометаном: $D = B (C_{15}H_{10}N_4O_8) - H (C_{14}H_9NO_2) = CHN_3O_6$. **H** – продукт нитрования антрацена, **D** – тринитрометан. При нагревании **A** со спиртовым раствором щелочи образуется **D** и **E**. Даже не зная этой реакции, можно определить, что $E = A + KOH - D = CN_4O_8 + KOH - CHN_3O_6 = KNO_3$. При нагревании KNO_3 разлагается с образованием KNO_2 и O_2 , т.е. $G = KNO_2$. Действительно, при действии KOH в водном растворе тетранитрометан образует карбонат и нитрит калия.



Нагревание **A** с алканом приводит к продуктам свободнорадикального мононитрования алкана **K**. Образование двух изомеров свидетельствует о наличии двух типов протонов в исходном алкане. Об их характере можно судить по тому, что кислоты расщепляют изомерные нитропроизводные **K** до карбонильных соединений **L** (при гидролизе нитроалканов эпоксиды не образуются) с разной скоростью. Поэтому можно сказать, что **X** содержит только первичные и вторичные эквивалентные атомы углерода. (Изомерные соединения $C_9H_{18}O$ не могут быть алиловыми спиртами, эпоксидами или циклоалканами вследствие их неустойчивости в кислой среде и невозможности образования из нитропро-

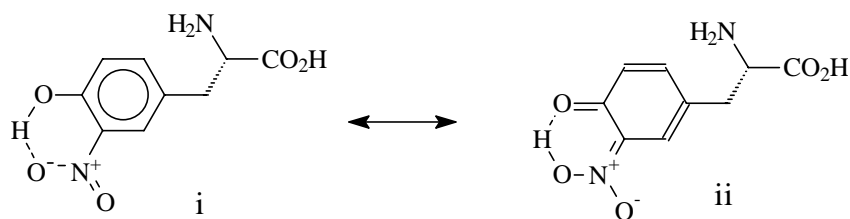
изводных). Единственным изомерным алканом C_9 , подходящим под указанные условия, является 2,2,4,4-тетраметилпентан (**X**). Тогда схема выглядит так:



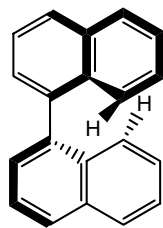
Окраска **M**₁ обусловлена наличием системы сопряженных связей; соединение **M**₂ окрашено в характерный для нитропроизводных зеленый цвет.

2. Отсутствие окраски означает, что с нитрогруппой связан третичный углеродный радикал.

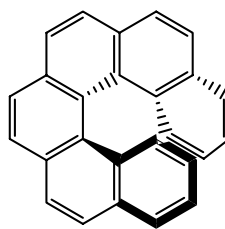
3. Окраска обусловлена вкладом хиноидной структуры (ii), образованию которой способствует внутримолекулярная водородная связь в (i):



4. Примеры таких молекул:



1,1'-бинафтил

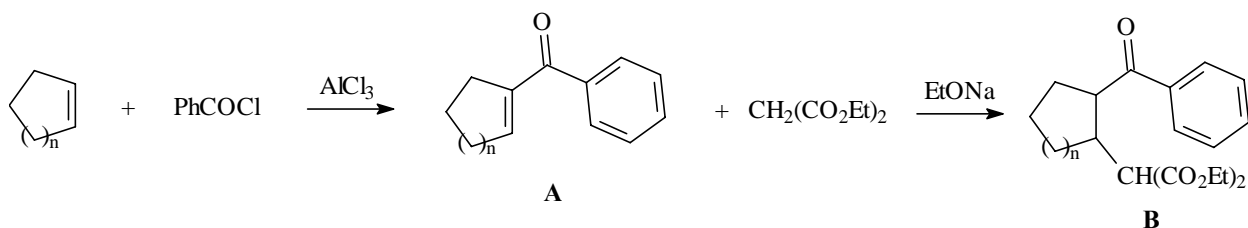


гексагелицен

Задача 2 (Решетова М. Д., Трушков И. В.)

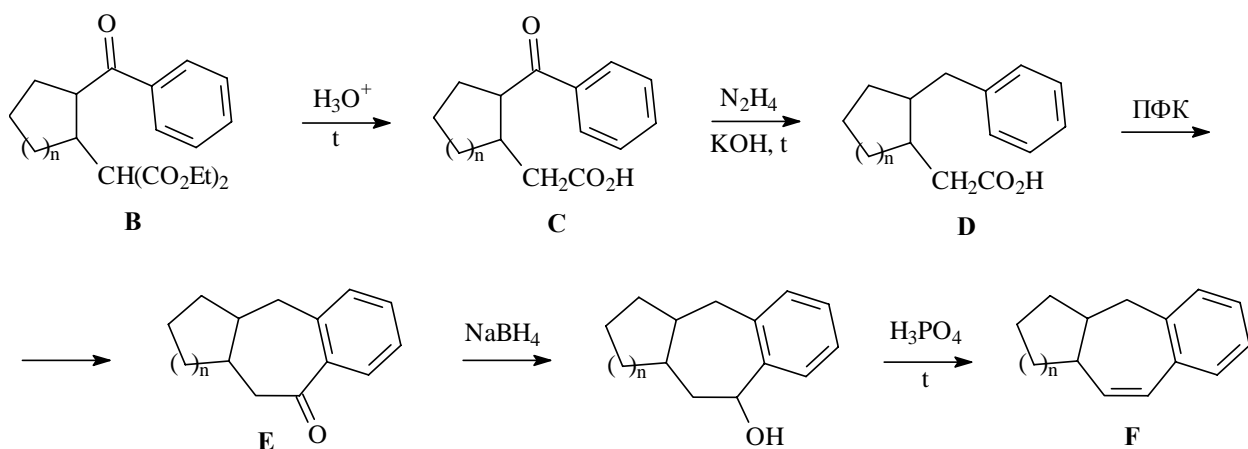
Среди углеводородов синяя окраска характерна только для производных азулена, содержащих конденсированные пяти- и семичленные циклы. Очевидно, ароматическое азуленовое производное образуется при дегидрировании одного из соединений **F** над платиной. Логично предположить, что этим соединением не может быть **F₆**, которое при дегидрировании циклогексанового кольца дает соответствующее производное бензола. Третий углеводород, отличающийся на два атома углерода, не дегидрируется, поскольку при этом должно образоваться антиароматическое соединение.

Рассмотрим теперь схему синтеза. Первая стадия – реакция ацилирования алкенов по Фриделю-Крафтсу (реакция Кондакова). Анион малонового эфира присоединяется к полученным ненасыщенным кетонам по Михаэлю:



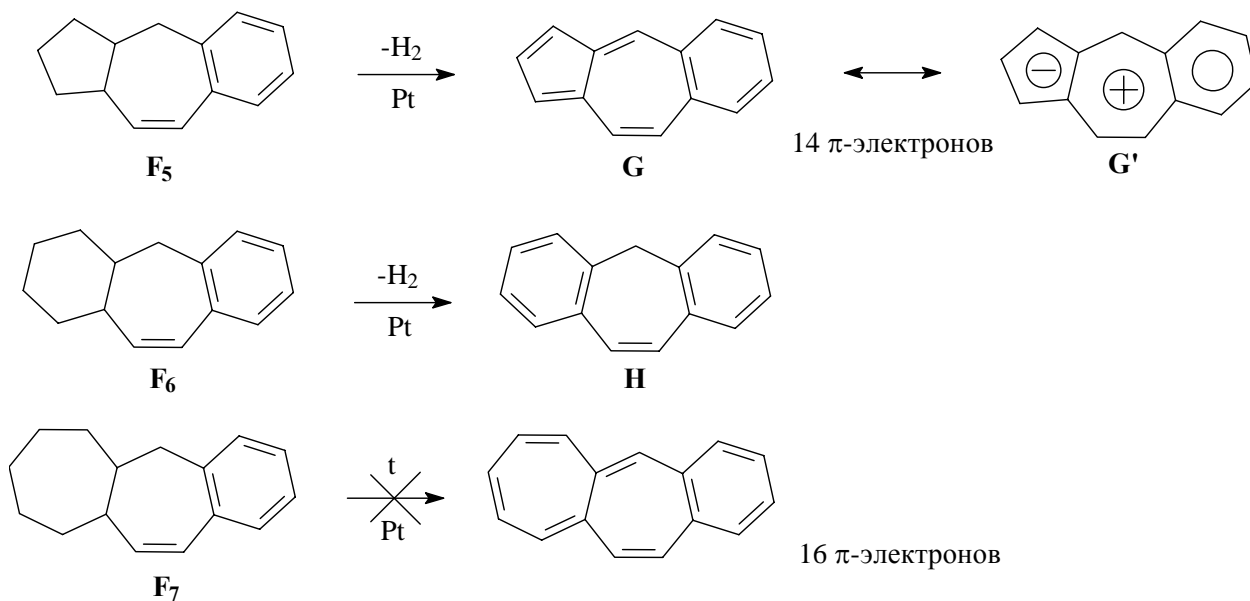
<В зависимости от условий ацилирование алкенов по Кондакову дает либо ненасыщенные кетоны (преимущественно, особенно при нагревании), либо кетохлориды, являющиеся продуктами присоединения ацилхлорида к алкену. Действием аниона малонового эфира такой кетохлорид также превращается в соединение **B**. Оба варианта ответа рассматриваются как правильные.>

Последующие стадии достаточно ясны; они ведут к образованию трех трициклических соединений:

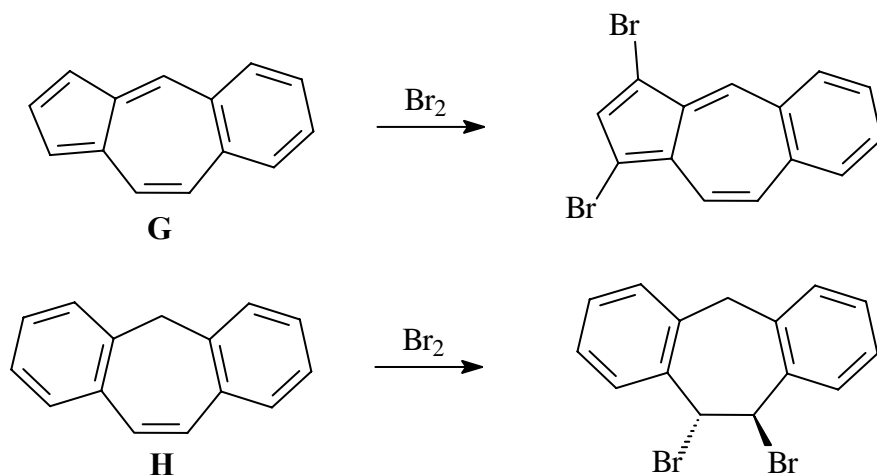


Поскольку центральный цикл содержит 7 атомов углерода, ясно, что производное азулена образуется из **F₅**. Соединение **F₆** превращается в дибензоциклогептатриен; в обоих случаях движущей силой дегидрирования является процесс ароматизации (для **F₅** - всей молекулы;

для **F₆** - шестичленного цикла). Поскольку дегидрирование **F₇** ведет к образованию не ароматического, а антиароматического соединения, реакция является термодинамически невыгодной и не реализуется.



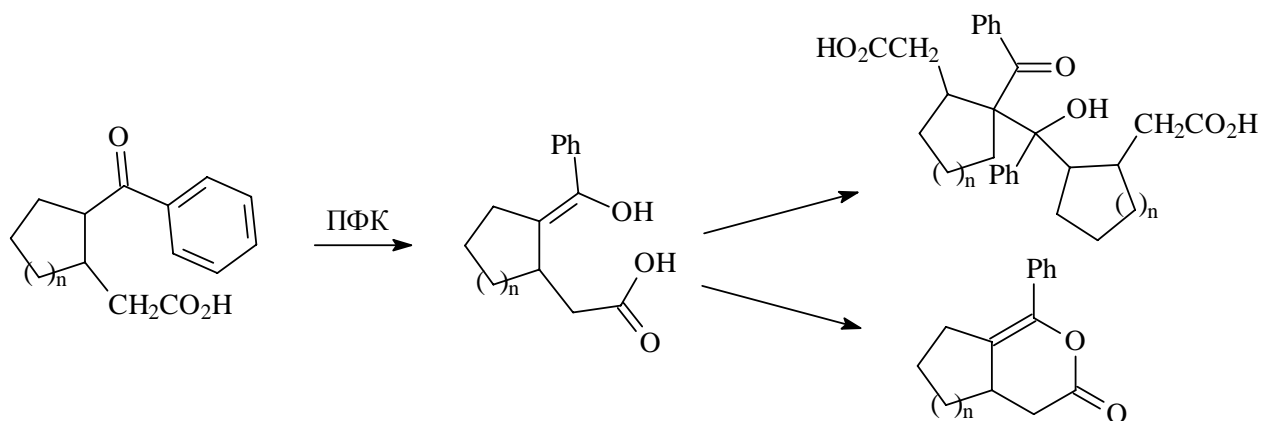
2. Соединение **H** при действии брома образует дибромид в результате обычной реакции электрофильного присоединения. Напротив, соединение **G** реагирует с бромом по реакции ароматического электрофильного замещения. Реакция протекает достаточно легко вследствие вклада биполярной структуры азулена **G'**. Вклад этой структуры определяет и место атаки электрофила:



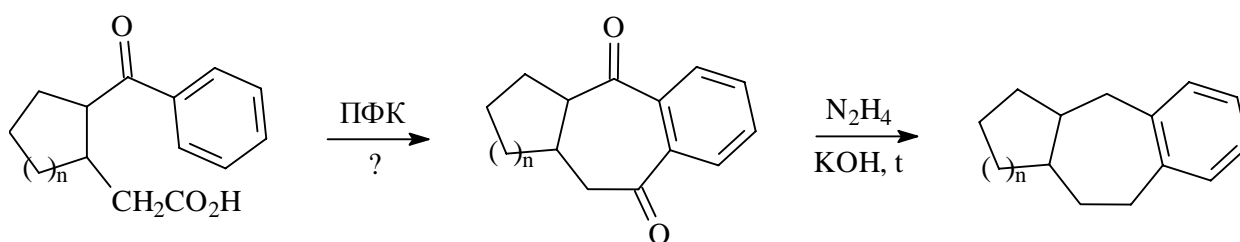
Молекулярные формулы дибромидов: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$ и $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Содержание брома в первой молекуле равно $(2 \times 80) \times 100 / (14 \times 12 + 8 + 2 \times 80) = 47,62\%$, а во второй молекуле – $45,45\%$. Разница в процентном содержании брома составляет $2,17\%$.

3. Нельзя. Во-первых, соединения **C**, в отличие от **D**, дезактивированы по отношению к реакциям электрофильного замещения и будут вступать в реакцию только в жестких усло-

Напротив, алкилкетоны под действием сильных кислот достаточно легко вступают в реакции конденсации, образуя смесь продуктов, например:

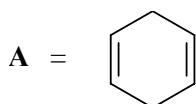


Во-вторых, даже если некоторая часть молекул прореагирует по Фриделю-Крафтсу, образовавшийся дикетон при восстановлении по Кижнеру-Вольфу превратится не в **Е**, а в соответствующее насыщенное производное:



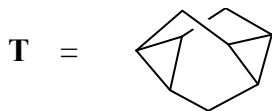
Задача 3 (автор Д. А. Малышев)

Соединение **А** имеет три степени ненасыщенности, т.е. может представлять собой гексатриен, циклогексадиен, бициклогексен или трициклогексан. Из данных ЯМР для соединения **А** следует, что оно содержит 4 атома водорода одного типа и 4 атома другого типа. Этому условию удовлетворяет только 1,4-циклогексадиен.

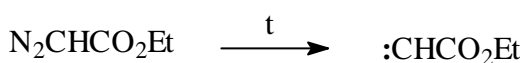


Определение структуры **Т** – более сложная задача. Из схемы его синтеза ясно, что циклогексановое кольцо по-прежнему присутствует в молекуле, поскольку ни на одной из стадий не используются реагенты, ведущие к разрыву С-С связи. Три дополнительных атома углерода, очевидно, вносят в молекулу diazomethane, CH_2N_2 , (один атом) и diazoacetic ester (два атома). Поскольку **В** подвергается щелочному гидролизу, этими двумя атомами не являются атомы углерода этильной группы ($\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$). Последней стадией синтеза **Т** является восстановление карбонильной группы по Кижнеру-Вольфу. Следовательно, про-

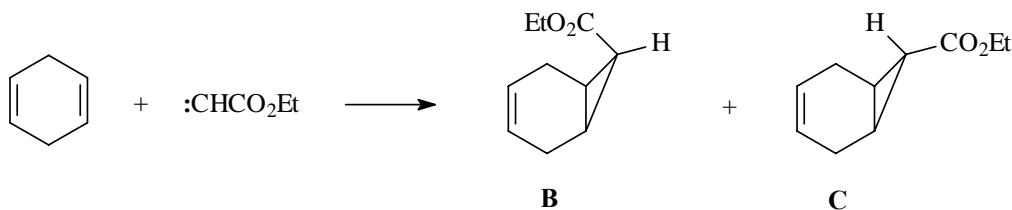
дукт **T** содержит хотя бы одну группу CH_2 . Однако, согласно условию, в этой молекуле имеется 6 атомов водорода одного типа и 6 атомов другого типа. Иначе говоря, молекула содержит не одну, а три группы CH_2 . Можно предположить, что две группы CH_2 1,4-циклогексадиена остались неизменными, тогда еще 6 атомов водорода входят в состав шести групп CH , причем молекула имеет такую симметрию, что группы CH и группы CH_2 идентичны. Это позволяет определить структуру триастерана:



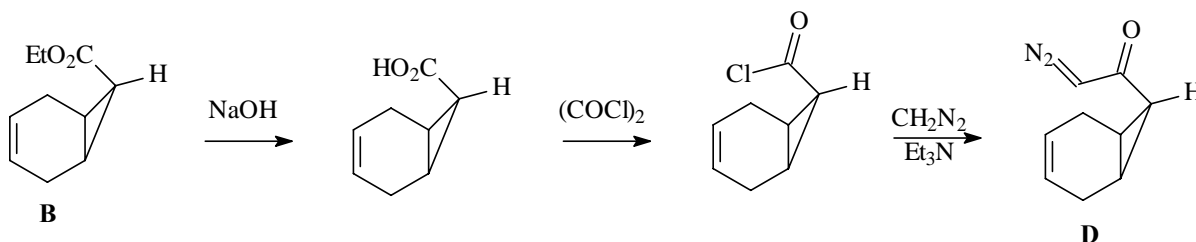
Правильность этого определения подтверждается синтезом. Диазосоединения термически неустойчивы; при нагревании они отщепляют молекулу азота с образованием карбена:



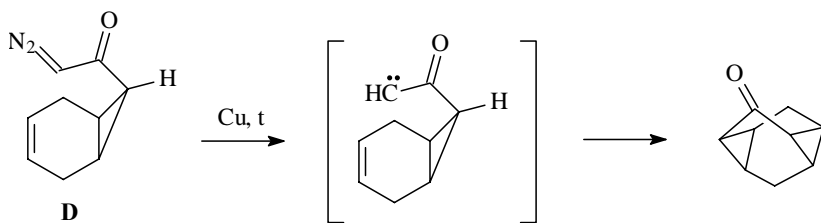
Существует две формы карбенов: синглетная и триплетная. В первой два электрона занимают одну p -орбиталь, а еще одна орбиталь остается свободной; во второй форме на каждой орбитали располагается по одному электрону (бирадикальная форма). Когда реакции образования карбенов катализируются медью, образуется только синглетный карбен, который реагирует с 1,4-циклогексадиеном с образованием циклопропановых производных **B** и **C**, отличающихся ориентацией этоксикарбонильной группы по отношению к циклогексеновому фрагменту (эндо- для **B**, экзо- для **C**).



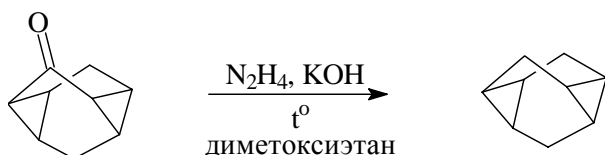
Экзо-изомер **C** термодинамически стабильнее, чем эндо-изомер **B**, поскольку в нем отсутствует отталкивание между этоксикарбонильной группой и атомами водорода циклогексенового фрагмента. Поэтому **C** образуется в большем количестве, чем **B**. Щелочной гидролиз сложного эфира дает карбоновую кислоту, которая превращается последовательно в хлорангидрид и диазокетон **D**:



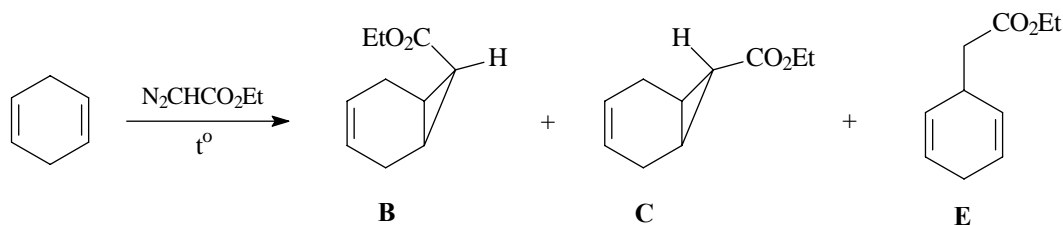
При нагревании диазокетона в присутствии меди образуется синглетный карбен, который внутримолекулярно атакует вторую двойную связь:



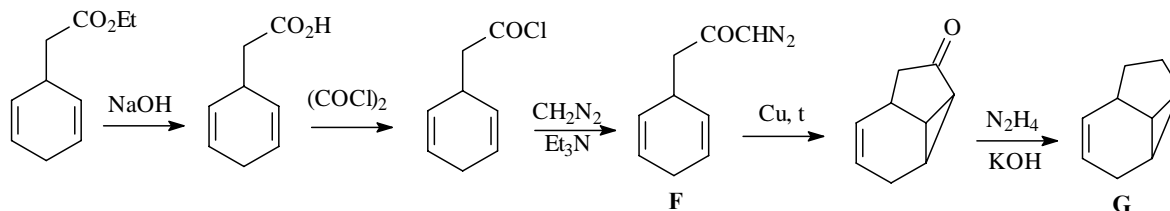
Нагревание с гидразином и основанием ведет к восстановлению полученного кетона в соответствующий углеводород (триастан):



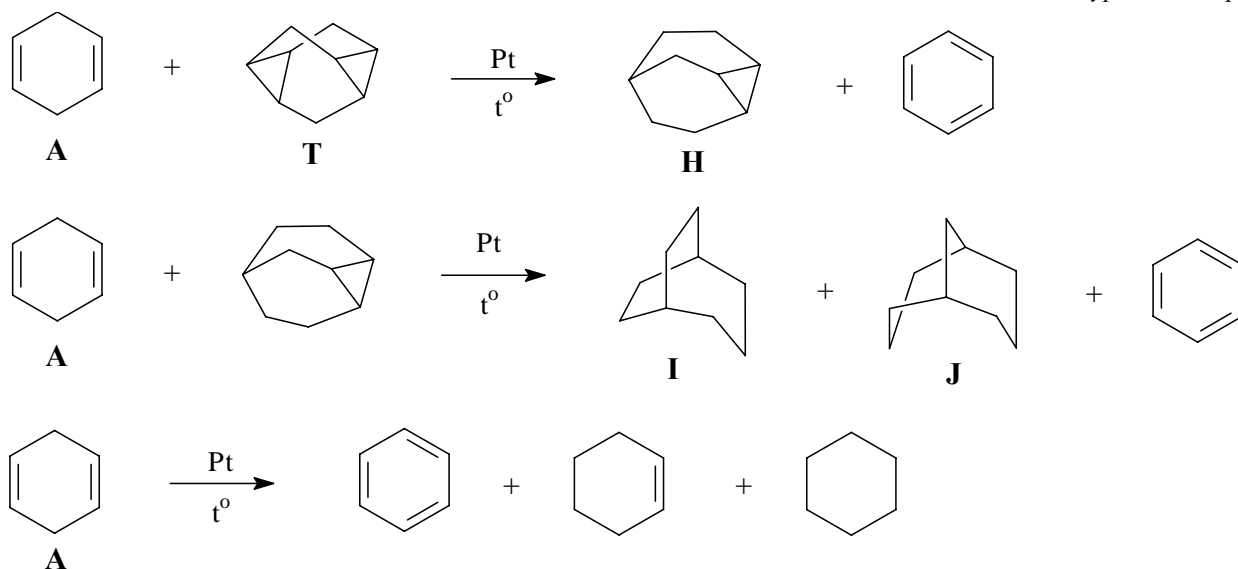
При некатализируемом термоллизе диазоуксусного эфира происходит образование как синглетного, так и триплетного карбена. Поэтому наряду с **B** и **C** образуется продукт внедрения триплетного карбена (бирадикала) по аллильной связи C-H:



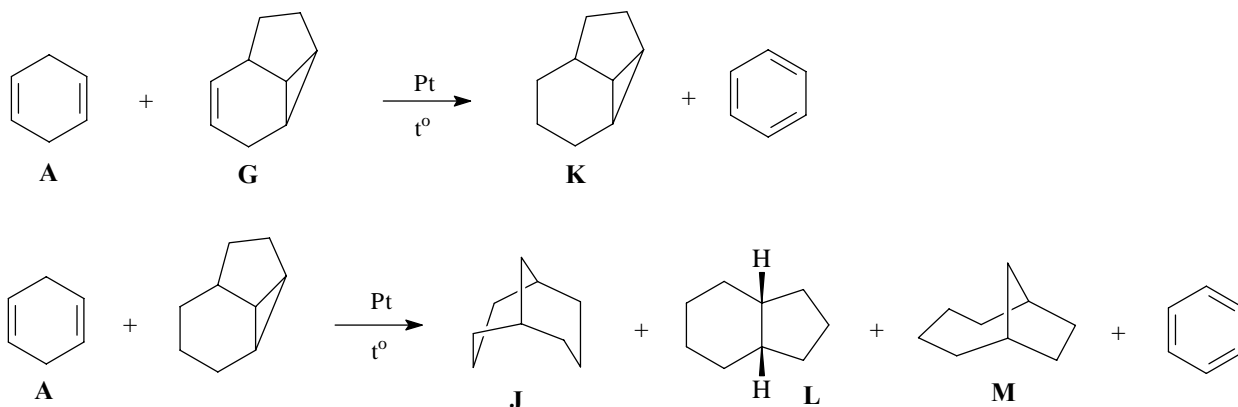
Дальнейшие превращения **E** осуществляются согласно схеме:



Известно, что 1,4-циклогексадиен при нагревании в присутствии платины подвергается дегидрированию, отщепляя молекулу водорода. В запаянной ампуле выделившийся водород вступает в реакцию гидрирования ненасыщенных соединений. Двойная связь C=C гидрируется легче, чем циклопропаны, однако в указанных условиях дегидрирования циклогексадиена легко реагируют обе функции. Поэтому при нагревании триастанера и 1,4-циклогексадиена протекают следующие реакции:

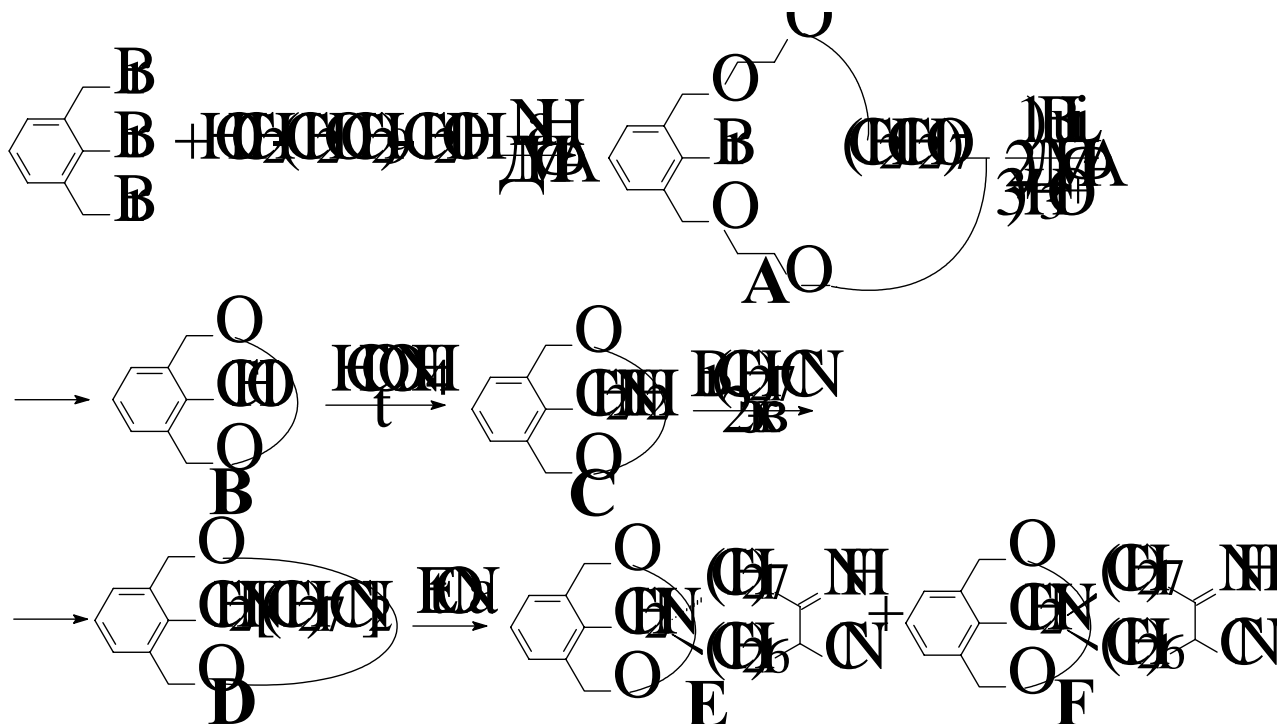


Реакция диспропорционирования циклогексадиена с образованием бензола и циклогексана (через промежуточное образование циклогексена) является основным процессом в данных условиях, поэтому триастеран реагирует лишь частично. Аналогично, при нагревании **A** и **G** восстановление последнего соединения протекает лишь частично из-за конкурентного гидрирования циклогексадиена. При этом образуются **J**, **K**, **L** и **M**.

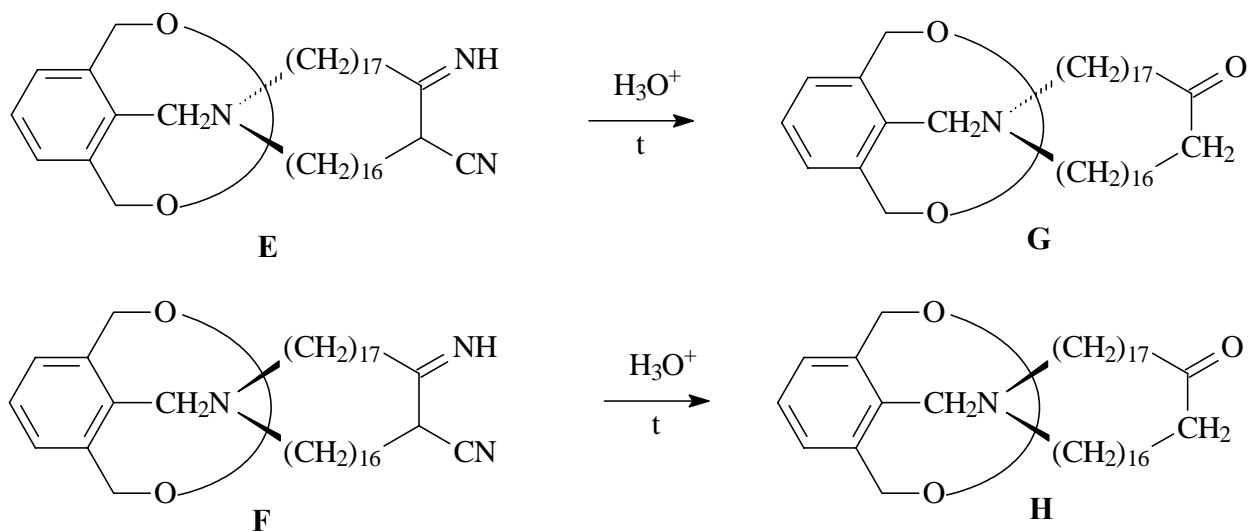


Задача 4 (авторы С. Дышловой, И. В. Трушков)

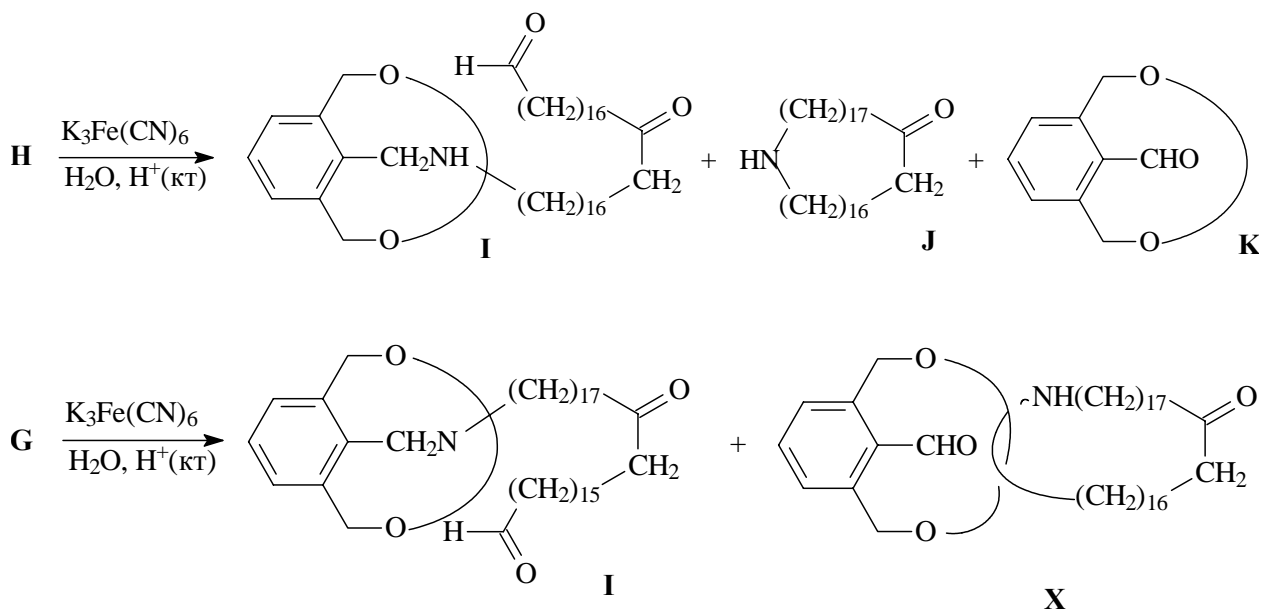
1. Схема синтеза:



Соединение **D** существует в виде смеси превращающихся друг в друга конформационных изомеров, когда две N-алкильные группы расположены по одну и по разные стороны краун-эфирного цикла. Циклизация динитрила под действием основания (реакция Торпа-Циглера) приводит к двум изомерным продуктам **E** и **F**, отличающимся расположением одного цикла относительно другого. Гидролиз этих аддуктов ведет к соответствующим кетокислотам, которые при нагревании декарбоксилируются.

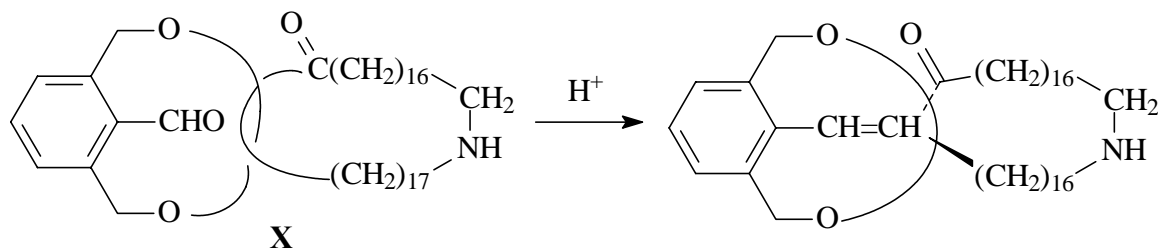


Известно, что $K_3Fe(CN)_6$ является эффективным одноэлектронным окислителем. В синтезированных молекулах **G** и **H** наиболее легко окисляемым центром является аминогруппа. При взаимодействии с $K_3Fe(CN)_6$ эти молекулы превращаются в катион-радикалы, которые в условиях реакции подвергаются расщеплению связи C-N. Поскольку соединения **G** и **H** имеют две неравноценные связи C-N, в обоих случаях образуется смесь продуктов:



2. **X** принадлежит к классу катенанов (от латинского *catena* – цепь). Особенность этих систем в том, что макроциклические молекулы соединены между собой без образования химической связи.

3. В условиях сильного разбавления межмолекулярные реакции протекают заметно медленнее, чем внутримолекулярные. Вторичный амин не образует стабильный продукт при реакции с ароматическим альдегидом (полуаминнали неустойчивы, а енамины не образуются). Однако в соединении **X** имеется еще кетогруппа, а два «волшебных кольца» легко вращаются друг относительно друга. Кислота катализирует реакцию альдольно-кетоновой конденсации между альдегидом и енольной формой кетона:



Продукт не является катенаном, поскольку два цикла соединены между собой химической связью.

4. Энтропийный фактор делает более предпочтительным образование менее симметричного изомера **F**. Кроме того, липофильный алкилбромид $Br(CH_2)_{17}CN$ лучше взаимодейству-

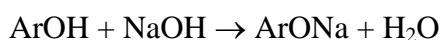
ет с липофильным остатком $(\text{CH}_2)_{17}\text{CN}$ продукта моноалкилирования, чем с краун-эфирным фрагментом $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x$, что также ведет к предпочтительному образованию **F**. На соотношение продуктов будет оказывать влияние растворитель, в котором проводится циклизация.

5. Поскольку катализируемая основанием конденсация динитрила **D** может проходить как внутримолекулярно, так и межмолекулярно, для того, чтобы направить реакцию в желаемом направлении, последнюю проводят в условиях высокого разбавления (метод Циглера), медленно прибавляя малые количества динитрила к раствору основания при интенсивном перемешивании.

Задача 5 (автор И. В. Трушков)

1. Дендролазин оптически неактивен. Можно предположить, что он не содержит асимметрических центров, поскольку природные соединения с хиральными центрами обычно не являются рацематами и оптически активны. Молекула дендролазина содержит один атом кислорода. Это может быть спирт, фенол, простой эфир, карбонильное соединение... Установливаем функциональную группу с помощью качественных реакций.

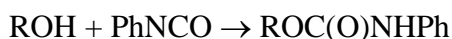
A) **D** не растворяется в щелочах. В молекуле нет фенольной группы.



B) **D** не растворяется в кислотах. Скорее всего, это не простой эфир (данный вывод не является однозначным).

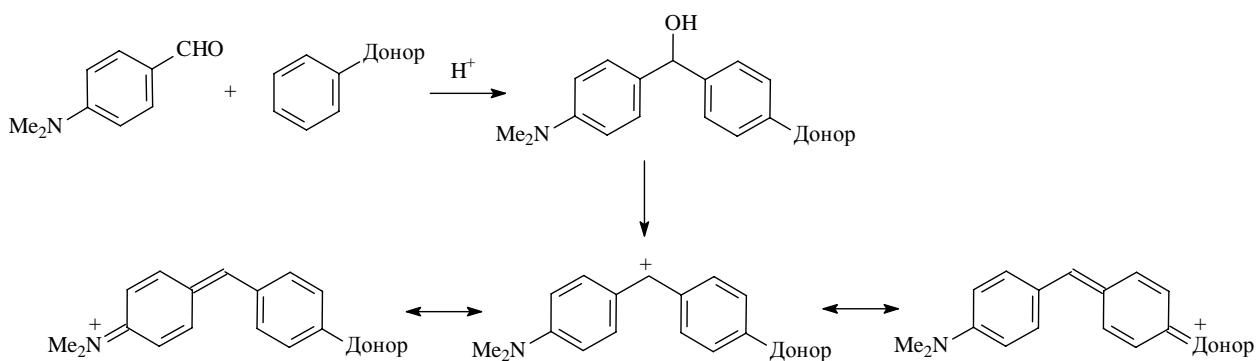
B) Он не реагирует с гидразином. В молекуле не присутствует карбонильная функция (кетон или альдегид). $\text{RR}'\text{C}=\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{RR}'\text{C}=\text{NNH}_2$.

Г) **D** не реагирует с фенилизотиоцианатом. В молекуле нет спиртовой группы.



Д) Полимеризация при хранении и при действии сильных кислот свидетельствует о наличии в молекуле $\text{C}=\text{C}$ связей. Гидрирование ведет к получению тетрагидро- и октагидропроизводных, хотя суммарная ненасыщенность молекулы равна 5. Следовательно, молекула содержит цикл и четыре неравноценные кратные связи (две из них гидрируются легче, чем две оставшиеся).

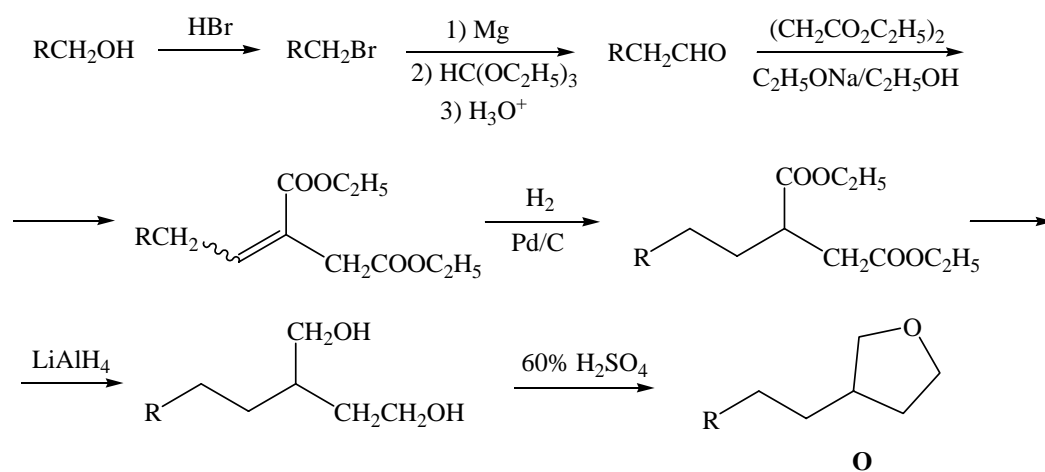
Е) Реакция с реактивом Эрлиха характерна для высокоактивных ароматических соединений (анилины, фенолы, индолы, пирролы, фураны).



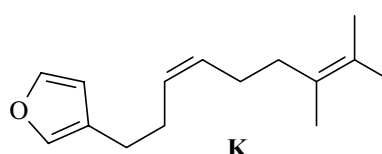
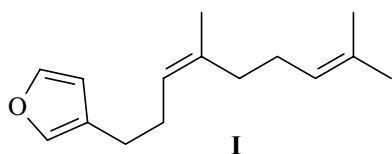
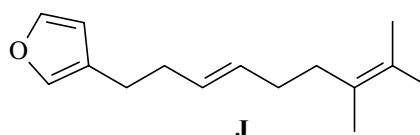
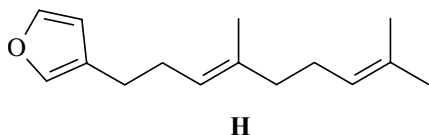
В сочетании с предыдущими качественными реакциями это позволяет предположить, что дендролазин представляет собой замещенный фуран, боковая цепь (цепи) которого содержит две двойные связи.

Ж) Наличие в продуктах его озонлиза ацетона свидетельствует о присутствии группировки $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$, а левулинового альдегида – о наличии фрагмента $=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$. Поскольку в боковой цепи имеются две двойные связи, эти группировки имеют общую двойную связь. При этом возможны две последовательности: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=$ или $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$.

Для определения места замещения в фурановом цикле и углеродного скелета заместителя рассмотрим схему встречного синтеза.

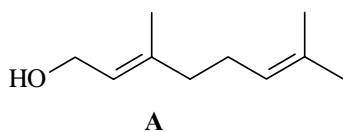


Встречный синтез показывает, что молекула дендролазина представляет собой фуран с заместителем в положении 3. Поскольку заместитель связан с фурановым циклом через группу $-\text{C}-\text{C}-$, из возможных изомеров состава $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$, содержащих определенные ранее фрагменты, приведенным условиям удовлетворяют только следующие структуры:



Структуры **J** и **K** не удовлетворяют условию невозможности провести селективное гидрирование с образованием дигидропроизводного, поскольку гидрирование дизамещенной двойной связи $C=C$ протекает намного быстрее, чем гидрирование более затрудненной тетразамещенной двойной связи. Следовательно, структура дендролазина описывается формулами **H** или **I**.

После проведения качественных реакций, гидрирования и озонлиза выделенного соединения авторы предположили, что **D** имеет структуру **H**, поскольку формула $C_{15}H_{22}O$ и наличие указанных фрагментов при озонлизе свидетельствуют о том, что молекула дендролазина представляет собой сесквитерпен, т.е. образована из трех молекул изопрена, а большинство таких производных имеют *E*-геометрию двойной связи. Поэтому в качестве исходного вещества **A** они использовали гераниол:



Доказать, что соединения **A** и **D** действительно представляют собой *E*-изомеры на основании приведенных в условии задачи данных невозможно. Для этого требуются дополнительные эксперименты.