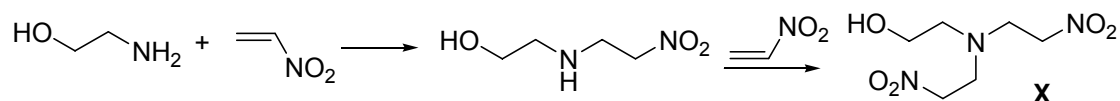


РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

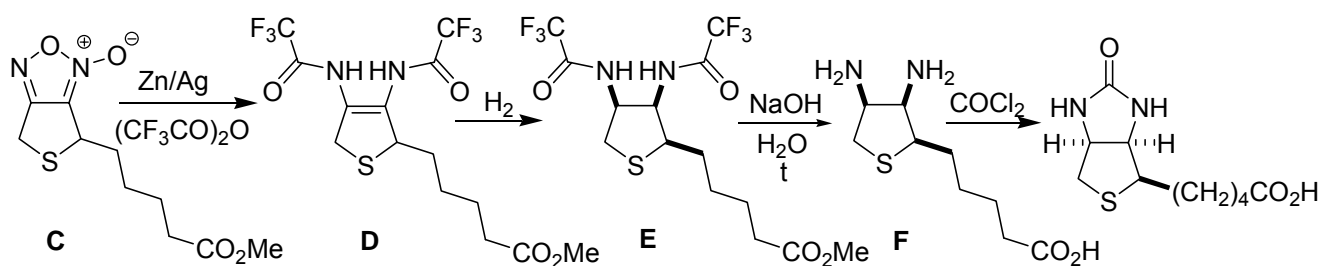
Задача 1 (авторы О.А. Иванова, И.В. Трушков)

1. Нитробензол восстанавливают в анилин H_2 в присутствии Pt и Zn в кислой среде. Нитробензол восстанавливается до азобензола алюмогидридом лития, до фенилгидроксиламина цинком в нейтральной среде, до дифенилгидразина цинком в щелочной среде, под действием метилата натрия в метаноле образуется азоксибензол.

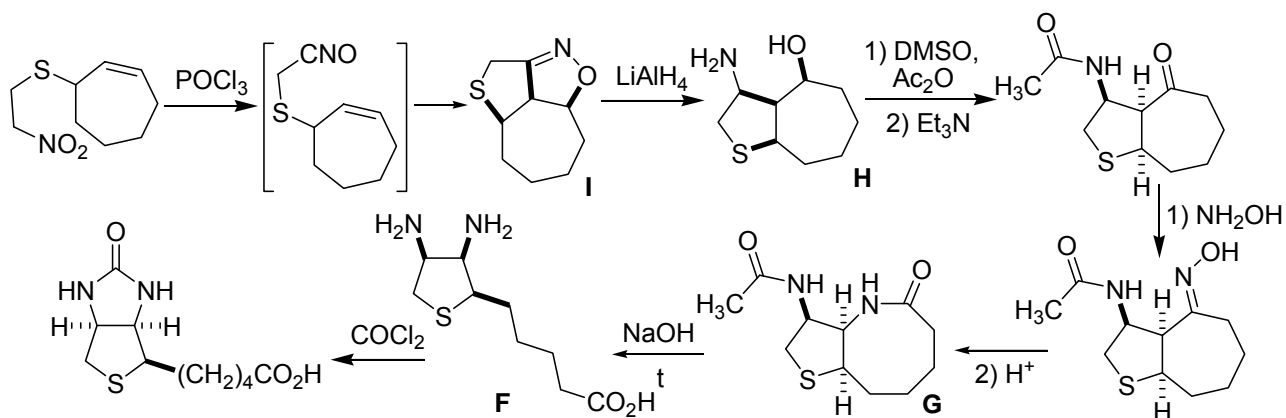
2. Судя по условию задачи, взаимодействие нитроэтилена с 2-аминоэтанолом – это реакция присоединения. Оба реагента имели по два атома С. Следовательно, число атомов С в продукте **X** тоже должно быть четным. Из данных по составу получаем, что отношение С : Н равно 2.9 : 6.3 или 1 : 2.17. Тогда **X** содержит 6 атомов С и 13 атомов Н. Это возможно, если **X** образован одной молекулой 2-аминоэтанола и двумя молекулами нитроэтилена. Тогда состав **X** $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$. Поскольку атом N более нуклеофилен, чем атом O, то 2-аминоэтанол присоединяется последовательно к двум молекулам нитроэтилена атомом азота:



3. Из данных по элементному составу получаем, что отношение С : Н равно 1 : 1.127 в **Y**, 1.142 : 1 в **Z** и 1 : 1.121 в **W**. Логично предположить, что хотя бы одно из этих соединений образуется в результате взаимодействия бензальдегида с нитрометаном в соотношении 1 : 1. Следовательно, оно содержит 8 атомов С. Проверим это предположение для всех трех продуктов **Y**, **Z** и **W**. Тогда **Y** содержит 9 атомов Н, а $M_Y = 167$, причем на N и O приходится $(167 - 12 \cdot 8 - 1 \cdot 9) = 62$. Следовательно, молекулярная формула **Y**: $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$. **Z** имеет 7 атомов Н, а $M_Z = 149$, при этом на N и O приходится $(149 - 12 \cdot 8 - 1 \cdot 7) = 46$. Следовательно, молекулярная формула **Z**: $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$. Наконец, если **W** содержит 9 атомов Н, то $M_W = 187$, причем на N и O приходится $(187 - 12 \cdot 8 - 1 \cdot 9) = 82$. Однако в этом случае решения уравнения $14n + 16m = 82$, где n и m – целые числа, нет. Значит, **W** содержит больше 8 атомов С. Иначе говоря, **W** – продукт взаимодействия реагентов в соотношении 2 : 1 (или более). Ответ можно найти двумя способами: рассмотреть структуры **Y** и **Z** и определить возможные химические превращения, либо формально проверить различные варианты соотношений реагентов. Отношение $\text{PhCHO} : \text{CH}_3\text{NO}_2 = 2 : 1$ не удовлетворяет условиям задачи по соотношению С : Н. А вот отношение 1:2 вполне

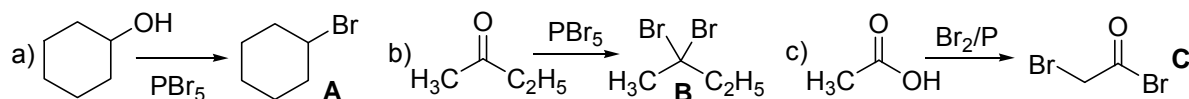


Проанализируем теперь нижнюю ветвь схемы. На первой стадии при действии POCl_3 происходит генерация нитрилоксида. В исходной молекуле присутствует двойная связь $\text{C}=\text{C}$, которая может внутримолекулярно прореагировать с фрагментом нитрилоксида. Протекание этой реакции подтверждается структурой соединения, образующегося из **H**. LiAlH_4 восстанавливает **I**. Поскольку далее происходит окисление **H** действием DMSO и Ac_2O , можно сделать вывод, что **H** – это аминоспирт. На этой стадии, с одной стороны, **H** ацилировался Ac_2O по более нуклеофильному атому N , а с другой стороны, окислялся до кетона. Далее кетон превращали в оксим и подвергали перегруппировке Бекмана, приводящей к **G**. Поскольку в биотине два атома N связаны с соседними атомами C , а следующий атом C содержит заместитель $-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, можно сделать вывод о направлении перегруппировки. Последующий гидролиз диамида **G** дает диаминокислоту **F**.



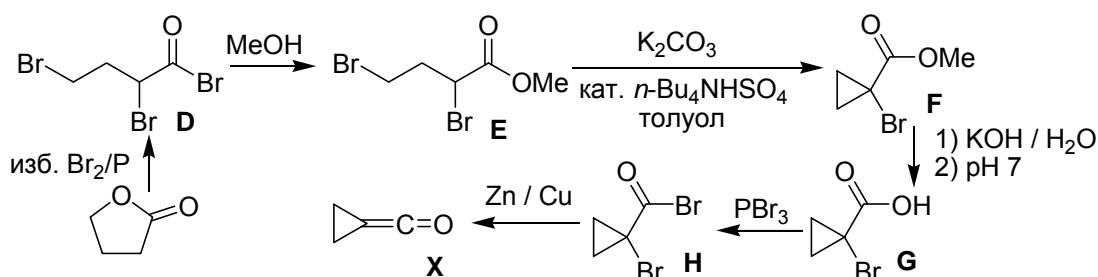
Задача 2 (автор Е.М. Будынина)

1. Реакция а) приводит к бромциклогексану **A** и представляет собой замещение OH -группы на Br . Продуктом реакции б) является 2,2-дибромбутан **B**, в реакции с) образуется бромангидрид бромуксусной кислоты **C** (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского).

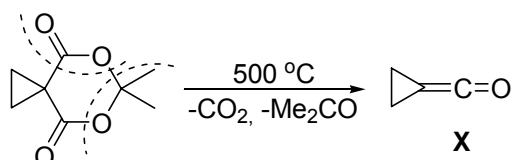


2. Исходя из изотопного состава брома, находим, что в масс-спектре **A** ($C_6H_{11}Br$) молекулярному иону (M^+) соответствуют две линии (дублет) со значениями m/z (m – масса, z – заряд) 162 и 164 и относительными интенсивностями 1 : 1. Молекула продукта реакции **b**) – 2,2-дибромбутан **B** ($C_4H_8Br_2$) может содержать следующие сочетания изотопов брома: $C_4H_8^{79}Br_2$, $C_4H_8^{79}Br^{81}Br$, $C_4H_8^{81}Br^{79}Br$, $C_4H_8^{81}Br_2$. Тогда в масс-спектре $C_4H_8Br_2$ будет наблюдаться молекулярный ион в виде триплета (3 линии) со значениями m/z 214, 216, 218 и относительными интенсивностями 1 : 2 : 1.

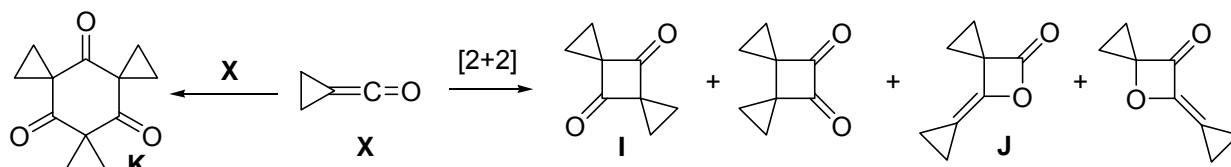
3. На первой стадии при обработке γ -бутиролактона (внутреннего эфира 4-гидроксипропановой кислоты) избытком Br_2 в присутствии каталитических количеств красного фосфора образуется вещество **D**, содержащее 77.7% брома по массе. В масс-спектре **D** молекулярному иону отвечает квадруплет. Следовательно, молекула **D** содержит 3 атома Br. Отсюда: $M_D = 3 \cdot 80 \cdot 100 / 77.7 = 309$. Предполагая, что число атомов C при трансформации γ -бутиролактона в **D** не изменилось и равно 4, получаем брутто-формулу для **D** $C_4H_mBr_3O_n$. Тогда: $M_D = 12 \cdot 4 + 1 \cdot m + 80 \cdot 3 + 16 \cdot n = 309$ или $m + 16 \cdot n = 21$. При $n = 1$ получаем молекулярную формулу для **D** $C_4H_5Br_3O$. Этой формуле отвечает бромангидрид 2,4-дибромпропановой кислоты, который образуется в результате раскрытия цикла и реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского. Последующий метанолиз **D** приводит к соединению, содержащему 2 атома Br (пик молекулярного иона наблюдается в виде триплета). Так как бромангидрид более сильный электрофил, чем алкилбромид, именно эта функция и вступает в реакцию. **E** – метиловый эфир 2,4-дибромпропановой кислоты. Обработка эфира **E** K_2CO_3 как основанием в толуоле в присутствии $n-Bu_4NHSO_4$, выступающего в качестве катализатора межфазного переноса, дает продукт 1,3-дегидрогалогенирования – метиловый эфир 1-бромциклопропанкарбоновой кислоты **F**. Образование **F** начинается с отщепления основанием протона в α -положении к сложноэфирной группе. Затем следует внутримолекулярное нуклеофильное замещение бромидом. Молекулярному иону **F** соответствует дублет, подтверждающий наличие одного Br. Продуктом щелочного гидролиза **F** является 1-бромциклопропанкарбоновая кислота **G**. В результате реакции **G** с PBr_3 образуется бромангидрид 1-бромциклопропанкарбоновой кислоты **H**, дегалогенирование которого под действием цинк-медной пары дает кетен **X**.



Альтернативно структуру **X** можно определить из анализа схемы термоллиза **Y**. Отщепление ацетона и CO_2 возможно единственным способом.



Кетены в отсутствие нуклеофилов могут димеризоваться или тримеризоваться. Действительно, соотношение молекулярных масс $M_X : M_I : M_J : M_K = 1 : 2 : 2 : 3$. Следовательно, **I** и **J** – изомерные димеры **X**, а **K** – его тример. Димеризация кетенов протекает как [2+2]-циклоприсоединение при комбинации двух связей $\text{C}=\text{C}$ или одной связи $\text{C}=\text{C}$ и одной связи $\text{C}=\text{O}$. В принципе, могут получиться 4 продукта:



Первые две структуры имеют только один тип атомов водорода (один синглет в спектре ЯМР ^1H) и три типа атомов углерода (три сигнала в спектре ЯМР ^{13}C). Однако только первая структура имеет 3 плоскости симметрии. Следовательно, это **I**. Только третья структура является лактоном. Это и есть **J**. Для тримера **K** спектры ЯМР ^1H и ^{13}C схожи со спектрами **I**. Значит, веществу **K** удовлетворяет следующая структура.

4. **I** и **J** образуются из кетена **X** в результате [2+2]-циклоприсоединения.

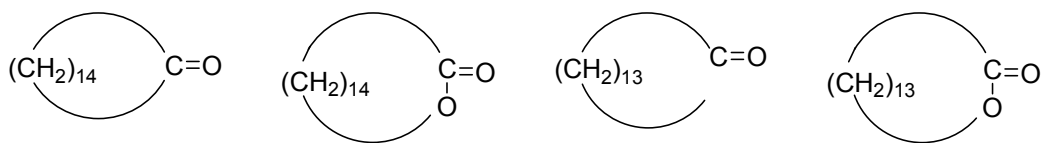
Задача 3 (автор Е.Н. Швед)

1-2. Представим простейшую формулу вещества **A** как $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

$$x : y : z = (80.36/12) : 12.50 : (7.14/16) = 15 : 28 : 1; \quad \text{формула } \text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$$

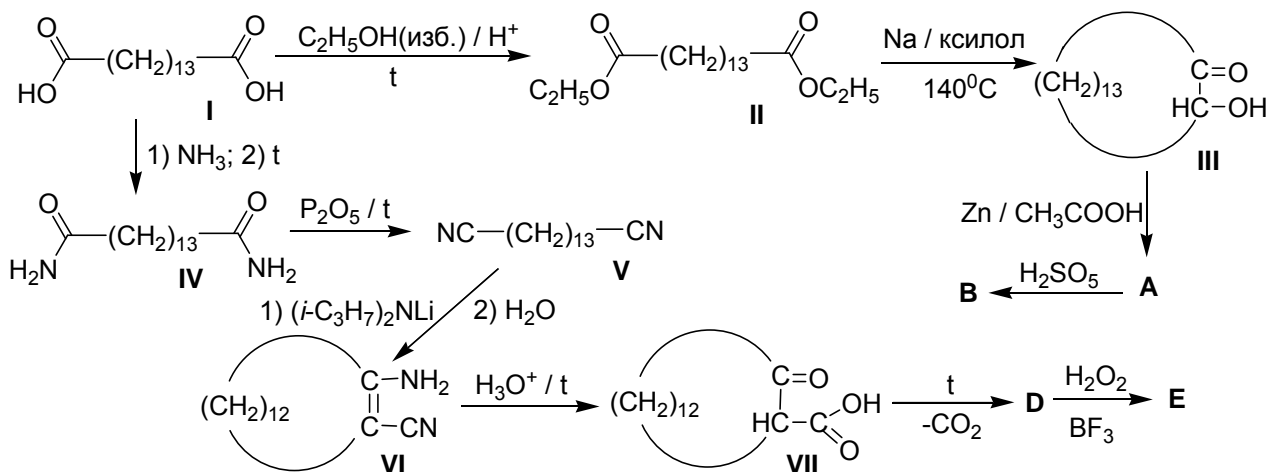
Следовательно, **A** – кетон, причем по условию циклический и неразветвленный. Вещество **B** содержит столько же CH_2 -групп и в два раза больше кислорода, т.е. его молекулярная формула $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Оно образуется при действии на **A** надкислоты – это окисление кетонов до эфиров (реакция Байера-Виллигера). **D** – гомолог **A**, его синтез

включает стадию декарбосилирования, т.е. он содержит на один атом С меньше. Значит, его формула $C_{14}H_{26}O$. **Е** – соответствующий лактон.

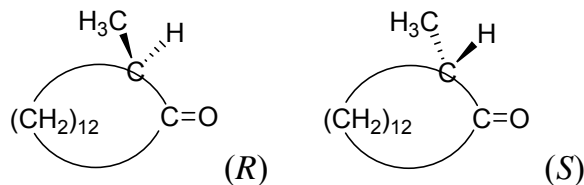


А запах мускуса **В** запах мускуса **Д** запах кедра **Е** запах кедра

3.



4. Из имеющихся реагентов соединение, в спектре ЯМР 1H которого имеется дублет, могут образовать только CH_3I и Me_3SiCH_2Cl . Поскольку **Д** и **А** – гомологи, то единственно возможен CH_3I , то есть **А1** – метилзамещенный кетон. Он образуется из неразветвленного циклического кетона при депротонировании сильным основанием ($i-C_3H_7$) $_2NLi$ с последующим алкилированием (гидразин и этилат натрия – слишком слабые основания, а бутиллитий атакует кетоны по группе $C=O$). Наибольшую кислотность в кетоне имеют протоны в α -положении к CO -группе, поскольку образуется енолят-ион. Следовательно, **А1** – 2-метилциклотетрадеканон. Он существует в виде двух энантимеров:



5. Схема превращения **Д** → **А1**:

