

ЗАДАЧИ ПО
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
С РЕШЕНИЯМИ



А. Л. Курц, М. В. Ливанцов, А. В. Чепраков,
Л. И. Ливанцова, Г. С. Зайцева, М. М. Кабачник

ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ с решениями

Допущено Советом по химии УМО
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по специальности 011000 — Химия



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2004

УДК 547
ББК 24.2я73
К93

Куриц А. Л.

К93 Задачи по органической химии с решениями / А. Л. Куриц, М. В. Ливанцов, А. В. Чепраков, Л. И. Ливанцова, Г. С. Зайцева, М. М. Кабачник. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. — 264 с., ил.

ISBN 5-94774-053-2

Учебное пособие содержит задачи по общему курсу органической химии, которые предлагались студентам III курса химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова в рейтинговых контрольных работах. Все задачи снабжены подробными решениями, а там, где это необходимо, комментариями. Разделы соответствуют программе преподавания основного курса органической химии на химическом факультете МГУ. Задачи заметно различаются по сложности; в решениях учтены условия и реагенты, обычные при проведении многих ключевых химических превращений. Такой методический прием способствует выработке у студентов самостоятельного подхода к построению скелета сравнительно сложных органических молекул.

Для студентов вузов, изучающих органическую химию, аспирантов, преподавателей.

УДК 547
ББК 24.2я73

Учебное издание

Куриц Александр Леонидович, Ливанцов Михаил Васильевич,
Чепраков Андрей Владимирович, Ливанцова Людмила Ивановна,
Зайцева Галина Степановна, Кабачник Мария Мартиновна
ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ С РЕШЕНИЯМИ

Ведущий редактор канд. хим. наук Почкаева Т. И.
Технический редактор Блэнцева Т. Н.
Компьютерная верстка Ланко О. Г.

Лицензия на издательскую деятельность № 06331 от 26 ноября 2001 г.
Подписано в печать 5.11.03 г. Формат 60 × 90/16. Гарнитура Таймс.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 16,50. Тираж 3000 экз. Заказ 3771

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»
Телефон (095)955-0398 E-mail: lbz@aha.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в полиграфической фирме «Полиграфист»
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3

По вопросам приобретения обращаться:
«БИНОМ. Лаборатория знаний» (095) 955-03-98, email: lbz@aha.ru

ISBN 5-94774-053-2

© коллектив авторов, 2004
© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004

ПРЕДИСЛОВИЕ

Несколько лет назад на кафедре органической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова было принято решение о введении в учебный процесс рейтинговых контрольных работ. С помощью этих контрольных работ предполагалось достичь нескольких целей: проверить усвоение текущего материала; научить конструировать и последовательно реализовать схемы синтеза относительно сложных органических молекул, т. е. уже на ранних стадиях обучения ознакомить студентов с основными приемами ретросинтетического анализа, не вводя его в качестве специального предмета. Фактически предлагаемое читателю пособие преследует те же цели в рамках программы основного курса органической химии.

Вошедшие в пособие задачи различны по степени сложности, и мы сознательно приводим решения всех задач с тем, чтобы продемонстрировать конкретные условия и конкретные реагенты для проведения тех или иных химических превращений.

Для решения подавляющего большинства задач вполне достаточно знаний, полученных студентами на лекциях, семинарах и коллоквиумах в рамках университетской программы по органической химии. По нашему мнению, систематическое решение подобного рода задач поможет студентам лучше усвоить основной материал общего курса органической химии и, кроме того, овладеть стратегией синтеза относительно сложных органических молекул, в основе которой положен прием расчленения их скелета на более простые составляющие фрагменты (ретросинтетический анализ).

При желании многие задачи легко могут быть разделены на несколько частей, упрощены или усложнены, что делает материал пособия весьма полезным при составлении контрольных работ различного уровня. Часть задач взята из оригинальной химической

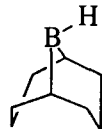
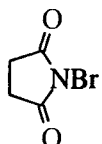
литературы, но большинство придумано нами на основе реальных химических процессов.

Пособие предназначено прежде всего для студентов химических факультетов университетов, особенно для тех, кто намерен стать химиками-органиками, и, конечно же, для преподавателей и аспирантов тех вузов, где органическая химия входит в число основных учебных курсов.

По нашему мнению, этот задачник будет полезным и необходимым дополнением к учебнику *Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П.* «Органическая химия» (в 4-х томах. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004).

Авторы с благодарностью примут от коллег конструктивные замечания и предложения.

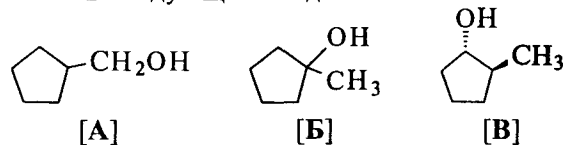
ОБОЗНАЧЕНИЯ

AIBN или АИБН	азобис(изобутиронитрил)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{N} \equiv \text{C} \text{---} \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C} \equiv \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
9-BBN	9-борабциклононан	
<i>втор-</i>	вторичный	
ДИБАЛ-Н	диизобутил-алюминийгидрид	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$
ДМСО	диметилсульфоксид	$\text{Me}_2\text{S}^{\oplus} \text{---} \text{O}^{\ominus}$
ДМФА	диметилформаид	$\text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2$
<i>i-</i>	изо-	
LDA или ЛДА	диизопропиламид лития	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$
<i>n-</i>	нормальный	
NBS	N-бромсукцинимид	
ПФК	полифосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_4\text{O}_{10}$
P-2-Ni	коллоидальный никель	$\text{Ni}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]_2 / \text{NaBH}_4 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

1-7. Предложите метод синтеза *эритро*-1-бромбутандиола-2,3 из ацетилена, метилиодида и любых других реагентов.

1-8. Предложите химические способы превращения *транс*-децена-5 в *цис*-децен-5.

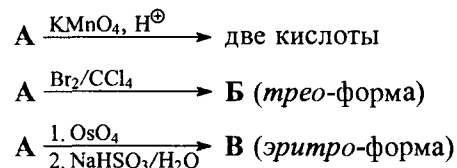
1-9. Используя любые необходимые реагенты, превратите метиленициклопентан в следующие соединения:



1-10. Из ацетилена, пропилена и других необходимых реагентов получите *Z,Z*- и *E,E*-декадиены-4,6.

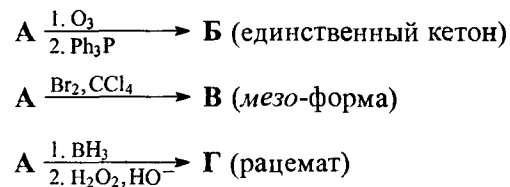
1-11. Исходя из ^{14}C -пропанола-1, меченного по всем атомам углерода, и любых других реагентов, не содержащих ^{14}C , получите (*E*)-2-бромгексен-2, все атомы углерода которого мечены ^{14}C .

1-12. Углеводород C_5H_{10} [A] вступает в следующие реакции:



Напишите уравнения реакций и структурные формулы A, B и B, а для соединений B и B также стандартные проекции Фишера.

1-13. Углеводород C_8H_{16} [A] вступает в следующие реакции:



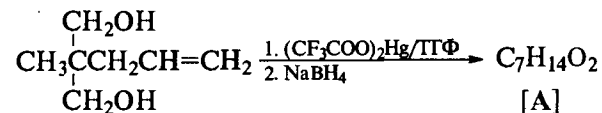
Напишите уравнения реакций и структурные формулы A, B, B и Г, а для соединений B и Г также стандартные проекции Фишера.

1-14. Получите 1-(дейтерометил)циклопентен из 1-(хлорметил)циклопентана и неорганических реагентов.

1-15. Предложите схему синтеза 3,4-дидейтеро-2-метил-2-этоксипентана из 2-метилбутена-2, этанола и любых неорганических реагентов.

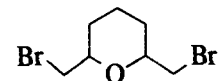
1-16. При обработке пентен-4-ола-1 бромом в четыреххлористом углероде образовалось вещество с брутто-формулой $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrO}$. Напишите структурную формулу этого вещества и предложите возможный механизм его образования.

1-17. Предскажите структурную формулу продукта A и предложите механизм его образования:



Сколько пространственных изомеров возможно для A?

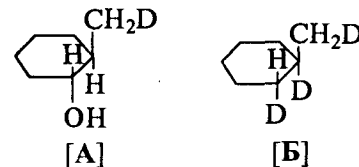
1-18. При обработке гептадиена-1,6 бромной водой образовалось вещество следующего строения:



Предложите возможный механизм реакции.

1-19. Из бутена-2, метилбромида и любых других необходимых реагентов получите *цис*- и *транс*-изомеры пентена-2.

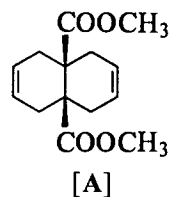
1-20. Из метиленициклогексана и других необходимых реагентов (некоторые содержат изотопную метку) получите следующие соединения:



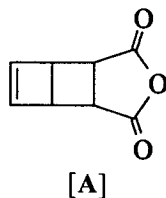
1-21. Исходя из ацетилена, этилбромида и любых других реагентов, получите *транс*-1-дейтеробутен-1 [A] и 2-дейтеробутен-1 [B].

1-22. Используя любые необходимые реагенты, превратите метиленициклопентан в *транс*-2-дейтеро-1-метилциклопентан [A] и 1-дейтеро-1-метилциклопентан [B].

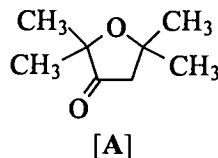
1-36. Исходя из бутадиена, ацетилен и формальдегида, получите диен А.



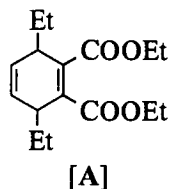
1-37. Из малеинового ангидрида, бутадиена-1,3 и неорганических реагентов получите соединение А, которое является предшественником бензола Дьюара.



1-38. Исходя из ацетилен, ацетона и других необходимых реагентов, получите 2,2,5,5-тетраметил-3-оксотетрагидрофуран [А].



1-39. Из ацетилен, этилбромид, формальдегида и других необходимых реагентов получите соединение А. Напишите структурную формулу продукта реакции соединения А с хлороформом и водной щелочью в присутствии ТЭБАХ (конечный продукт содержит только два атома хлора).



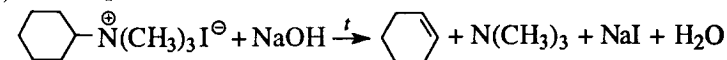
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ, ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

2-1. Превратите (*R*)-бутанол-2 в следующие соединения: (*S*)-2-фторбутан [А], (*R*)-бутантиол-2 [Б] и (*R,S*)-втор-бутилэтиловый эфир [В].

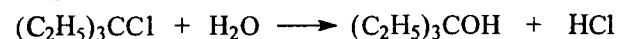
2-2. Превратите (*S*)-бутанол-2 в следующие соединения: (*R*)-2-фторбутан [А], (*S*)-втор-бутилацетат [Б] и (*R,S*)-втор-бутилформиат [В].

2-3. Сравните скорости реакций в разных растворителях.

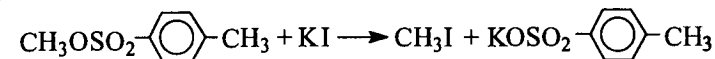
а) Растворители: C_2H_5OH (1) и ДМСО (2):



б) Растворители: H_2O (1) и смесь H_2O /ацетон (2):



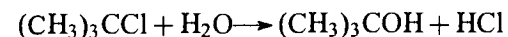
в) Растворители: CH_3OH (1) и ДМФА (2):



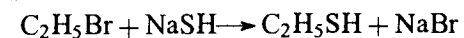
Укажите механизмы приведенных реакций.

2-4. Сравните скорости реакций в разных растворителях.

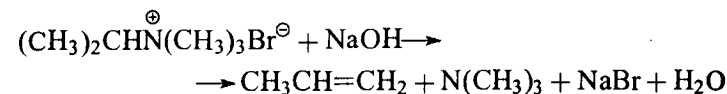
а) Растворители: H_2O (1) и смесь H_2O /диоксан (2):



б) Растворители: H_2O (1) и ДМФА (2):



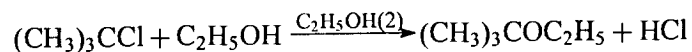
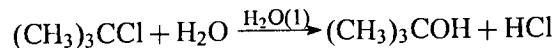
в) Растворители: H_2O (1) и ДМСО (2):



Укажите механизмы приведенных реакций.

2-5. Сравните скорости реакций в разных растворителях:

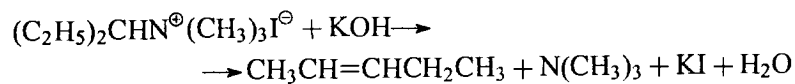
а) Растворители: H₂O (1) и C₂H₅OH (2):



б) Растворители: H₂O (1) и CH₃OH (2):

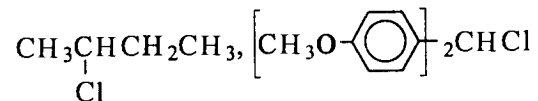
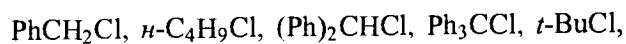


в) Растворители: H₂O (1) и ДМСО (2):



Укажите механизмы приведенных реакций.

2-6. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения скорости сольволиза в муравьиной кислоте:



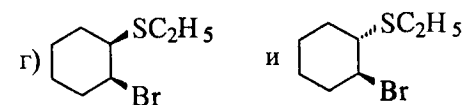
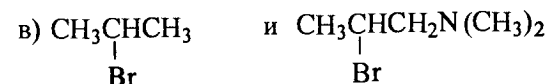
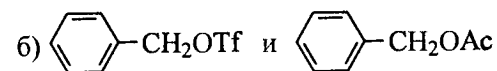
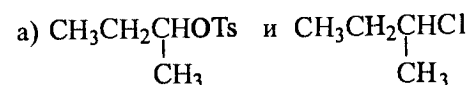
2-7. Расположите соединения RCl в порядке уменьшения реакционной способности в следующей реакции:



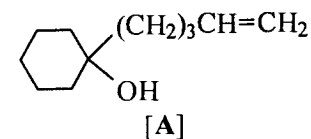
где R = *n*-C₃H₇, *втор*-C₄H₉, *изо*-C₄H₉, CH₃, PhCH₂, CH₂=CH, CH₃C(O)CH₂, CH₂=CHCH₂.

2-8. Соединение А с брутто-формулой C₃H₇ClO легко подвергается сольволизу в этаноле (0 °С, период полупревращения 10 мин). Соединение Б с той же брутто-формулой в тех же условиях реагирует в 10⁵ раз медленнее, чем соединение А. Соединение В с брутто-формулой C₃H₇Cl реагирует с фенолятом натрия в этиловом спирте при 80 °С с образованием продукта замещения в 10³ раз медленнее, чем этилхлорид. Предложите структурные формулы соединений А, Б и В.

2-9. Сравните скорости сольволиза в муравьиной кислоте для следующих пар соединений:



2-10. Из пентен-4-ола-1, циклогексанола и других необходимых реагентов получите соединение А. Напишите структурную формулу продукта с брутто-формулой C₁₁H₂₀O, который образуется, если соединение А последовательно обработать ацетатом ртути в ТГФ и боргидридом натрия.

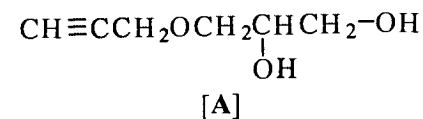


2-11. Из гексена-3 и других необходимых реагентов получите гексанон-2.

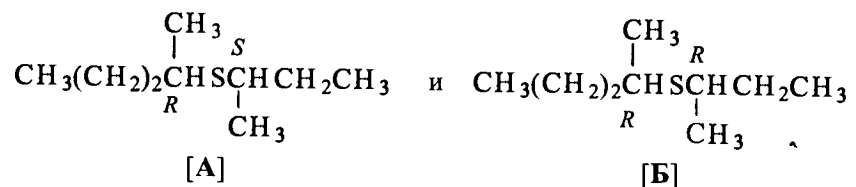
2-12. Из ацетилена, (*R*)-пентанола-2 и других необходимых реагентов получите *цис*-(4*R*,7*S*)-4,7-диметилдецен-5. Обладает ли этот продукт оптической активностью?

2-13. Исходя из бутина-1, метилиодида, этилбромида и других необходимых реагентов, получите 5-метилгексаналь.

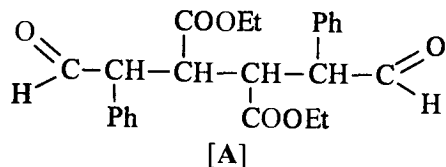
2-14. Из пропилена и других необходимых реагентов получите 1-монопропаргильный эфир глицерина [A].



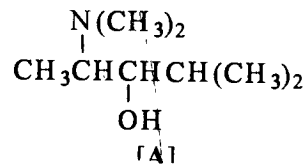
2-15. Из (*R*)-бутанола-2, (*R*)-пентанола-2 и других необходимых реагентов получите сульфиды **A** и **B**.



2-16. Исходя из стирола, диэтилового эфира малеиновой кислоты и других необходимых реагентов, получите соединение **A** следующего строения:

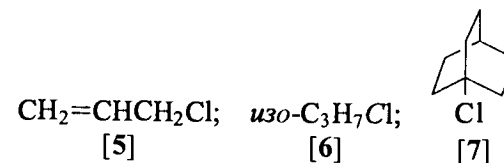
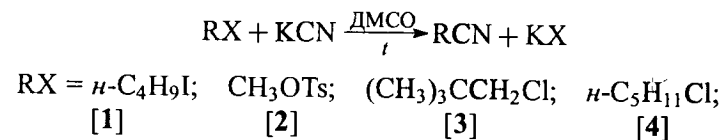


2-17. Из изопропилацетилен (3-метилбутина-1), метилбромид, диметиламина и других необходимых реагентов получите соединение **A**. Превратите соединение **A** в 3-изопропилпентадиен-1,4, используя метилбромид, винилбромид и другие необходимые реагенты.



2-18. Определите строение трех (**A**, **B** и **B**) первичных хлоридов $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, если известно, что изомер **A** реагирует в реакции Вильямсона с этилатом натрия в этаноле в 100 раз медленнее, чем изомер **B**. Изомер **B** в этой реакции реагирует в 10^5 раз медленнее, чем **B**. Напишите уравнения реакций изомеров **A**, **B** и **B** с этилатом натрия в этаноле и обсудите их механизм.

2-19. Расположите соединения **RX** в порядке уменьшения их реакционной способности в следующей реакции:



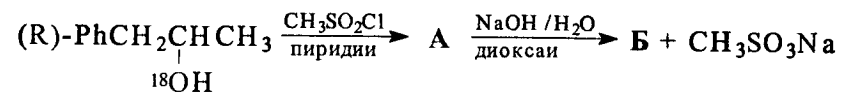
Предложите механизм данной реакции.

2-20. Гидролиз третичного аллильного галогенида **A** с брутто-формулой $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ и изомерного ему первичного аллильного галогенида **B** приводит к смеси двух изомерных спиртов **B** и **Г** в одном и том же соотношении. Напишите структурные формулы соединений **A**–**Г**, уравнения реакций гидролиза и укажите механизм гидролиза.

2-21. Получите 3-метилбутен-1 **A** и 2-метилбутен-2 **B** из изопропанола, этанола и неорганических реагентов.

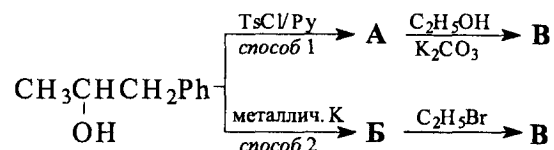
2-22. Получите метиленициклогексан **A** (а) и 1-метилциклогексен **B** (б) из бромциклогексана и метанола.

2-23. (*R*)-1-Фенилпропанол-2, содержащий изотопную метку ^{18}O , введен в следующую цепочку превращений:



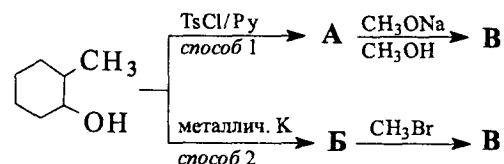
Какова конфигурация соединений **A** и **B**? В каком из конечных продуктов окажется изотопная метка ^{18}O ? Ответ подробно мотивируйте.

2-24. Исходя из оптически активного 1-фенилпропанола-2, был получен простой эфир **B** двумя путями:

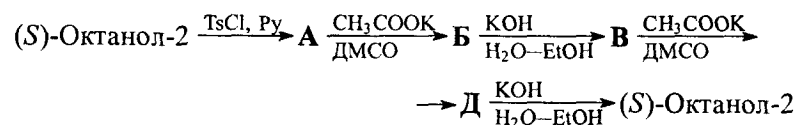


Угол вращения плоскости плоскополяризованного света для эфира **B**, полученного по способу 1, составил $[\alpha]_D^{20} = -20,0^\circ$, а по способу 2 — $[\alpha]_D^{20} = +23,0^\circ$. Для образцов простого эфира **B**, полученных двумя способами, объясните причину различия угла вращения по величине и по знаку.

2-25. Сравните углы вращения плоскости плоскополяризованного света для простого эфира **B**, полученного двумя различными способами из оптически активного спирта:

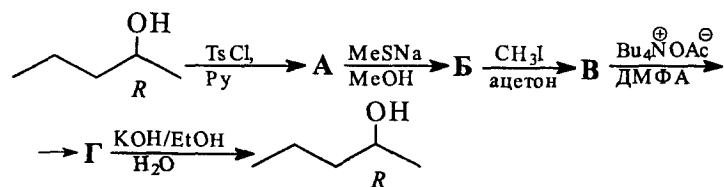


2-26. Расшифруйте цепочку превращений и укажите конфигурацию (*R* или *S*) соединений на каждой из стадий:



2-27. Напишите основные продукты (не менее трех) ацетолиза (сольволиза в уксусной кислоте) тозилата циклогексен-4-ола.

2-28. Расшифруйте цепочку превращений и укажите конфигурацию (*R* или *S*) соединений на каждой стадии:



2-29. Исходя из гексена-3 необходимой конфигурации, метилиодида, бромформа, Cu_2Br_2 и других необходимых реагентов получите *транс*-1,1-диметил-2,3-диэтилциклопропан.

2-30. Исходя из (*R*)-бутанола-2, фенилацетилена и других необходимых реагентов, получите *Z*- и *E*-изомеры (*S*)-3-метил-1-фенилпентена-1.

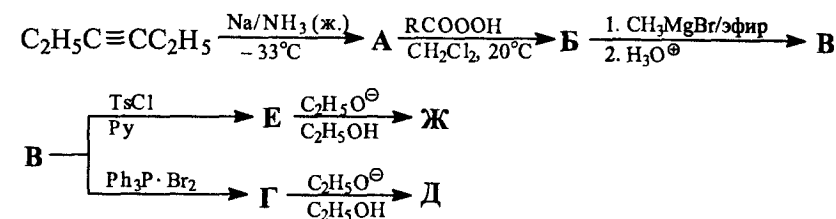
2-31. Из цикlopentанола, метилиодида и других необходимых реагентов получите *цис*-1,2-диметилциклопентан.

2-32. Исходя из цикlopentанола и других необходимых реагентов, получите *цис*-1-метокси-2-фторциклопентан.

2-33. Из ацетилена и неорганических реагентов синтезируйте динитрил гексен-3-диовой кислоты.

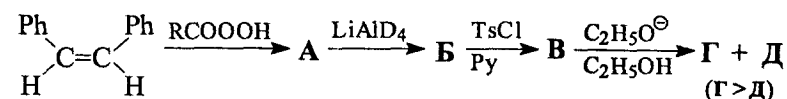
2-34. Из ацетилена и неорганических реагентов получите гекса-триен-1,3,5.

2-35. Расшифруйте цепочку превращений:



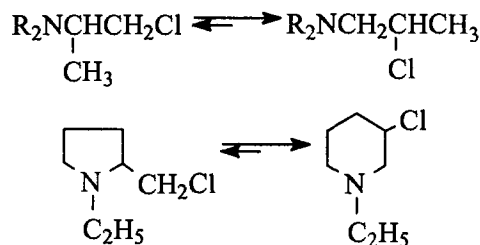
Ответ подробно мотивируйте, используя стереохимические формулы.

2-36. Расшифруйте цепочку превращений:

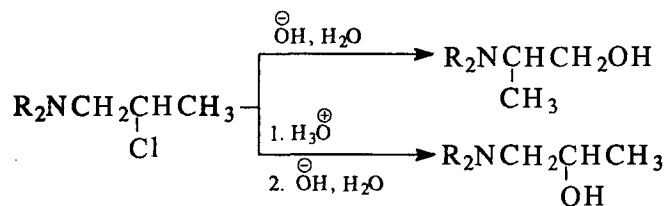


Ответ подробно мотивируйте, используя стереохимические формулы.

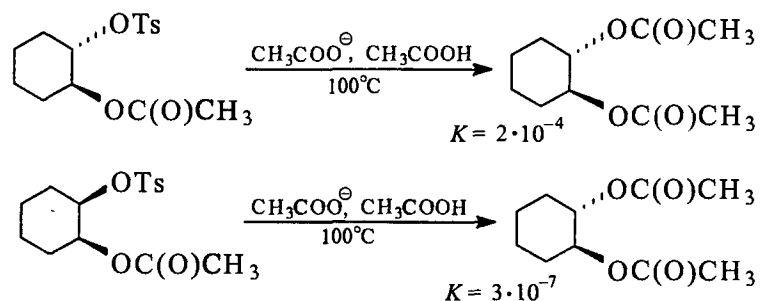
2-37. Напишите механизм изомеризации β -галогенаминов:



Почему в равновесии преобладает галогенид, содержащий галоген у вторичного атома углерода? Почему гидролиз β -хлораминов $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ в щелочной и кислой средах приводит к изомерным β -аминоспиртам? Объясните.



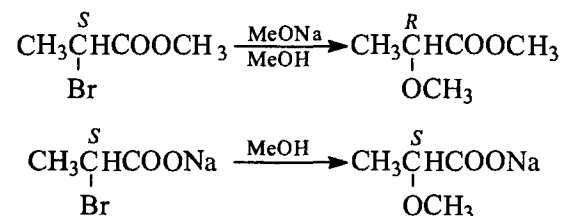
2-38. Скорости ацетолита *цис*- и *транс*-изомеров 2-ацетоксициклогексилтозилата в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия резко различаются: *транс*-изомер реагирует в 670 раз быстрее, чем *цис*-изомер. При этом в обоих случаях образовавшийся диацетат имеет *транс*-конфигурацию.



При ацетолите в данных условиях оптически активного *транс*-2-ацетоксициклогексилтозилата образуется рацемический *транс*-ди-ацетат. Объясните:

- 1) резкое различие в скорости ацетолита исходных *цис*- и *транс*-тозилатов;
- 2) наблюдаемый стереохимический результат ацетолита этих изомеров;
- 3) образование рацемического *транс*-ди-ацетата при ацетолите оптически активного *транс*-2-ацетоксициклогексилтозилата.

2-39. Объясните различный стереохимический результат взаимодействия метилового эфира (*S*)-2-бромпропионовой кислоты с метилатом натрия и Na-соли (*S*)-2-бромпропионовой кислоты с метанолом.



Какое влияние на скорость второй реакции окажет добавление солей серебра? Изменится ли при этом ее стереохимический результат?

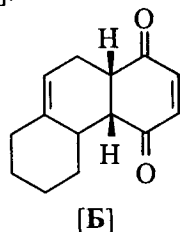
2-40. Из циклогексена и других необходимых реагентов получите *транс*-1-дейтеро-2-фторциклогексан.

2-41. Из фенилацетилена, винилбромида и других необходимых реагентов получите *E*-1-фенилбутадиен-1,3.

2-42. Из циклогексанола и этанола получите 2-этокси-1-этилциклогексанол.

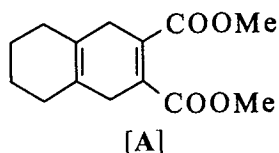
2-43. Из аллилового спирта и ацетона получите 3,4-диметилциклогексен-3-карбальдегид (4-формил-1,2-диметилциклогексен).

2-44. Диен А в реакции Дильса—Альдера с *n*-бензохиноном образует циклоаддукт [Б].



Напишите структурную формулу диена А и получите его из циклогексанола, ацетилена и неорганических реагентов.

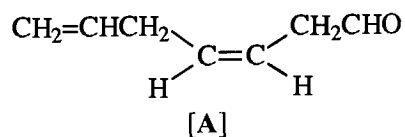
2-45. Из каких диена и диенофила получен циклоаддукт А?



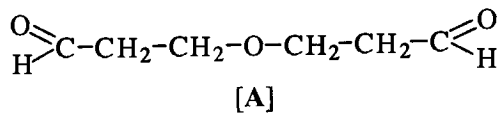
Предложите метод синтеза данного диена из бутадиена-1,3, диметилового эфира малеиновой кислоты и необходимых реагентов.

2-46. Предложите синтез *цис*- и *транс*-тетрадецен-11-алей (феромонов) из декандиовой кислоты, бутина-1 и других необходимых реагентов, используя на одной из стадий защитную группировку.

2-47. Из этилена, ацетилена, аллилбромида и других необходимых реагентов получите соединение А.



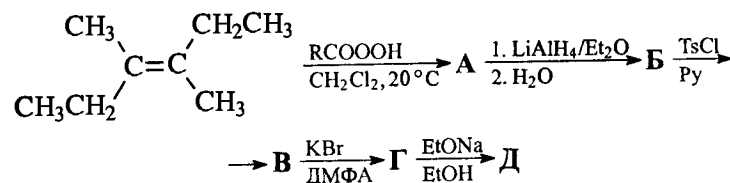
2-48. Исходя из ацетилена, формальдегида и других необходимых реагентов, получите соединение А.



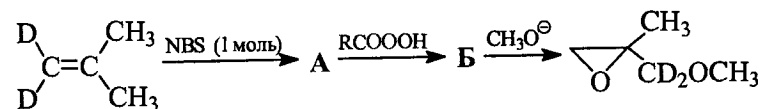
2-49. Исходя из 3-метилбутина-1, этилиодида и других необходимых реагентов, получите 5-метилгексанон-2 [А] и 5-метилгексаналь [Б]. Оба соединения должны быть получены из одного и того же предшественника.

2-50. Из пропилена, ацетилена и неорганических реагентов получите *Z*-октен-4-он-2 [А].

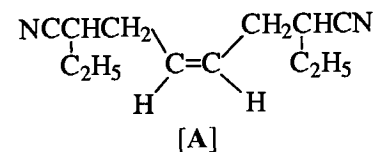
2-51. Расшифруйте цепочку превращений, изобразив стереохимические формулы продуктов.



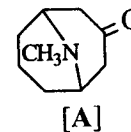
2-52. Расшифруйте цепочку превращений и укажите возможный механизм последней стадии.



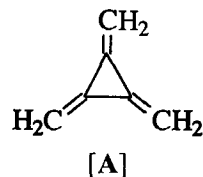
2-53. Из бутена-1, ацетилена, *m*-хлорпербензойной кислоты и неорганических реагентов получите динитрил *цис*-2,7-диэтилоктен-4-диовой кислоты [А].



2-54. Из алкалоида А и других необходимых реагентов получите циклооктагтриен-1,3,5 [Б].



2-55. Из триэтилового эфира циклопропан-1,2,3-триовой кислоты получите триметенциклопропан (*радиален*) [A]. Используйте любые необходимые реагенты.

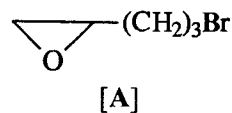


Замечание: В присутствии кислотных реагентов и Al_2O_3 продукт A совершенно нестабилен.

2-56. Из бромциклогексана и других необходимых реагентов получите (фторметил)циклогексилкетон.

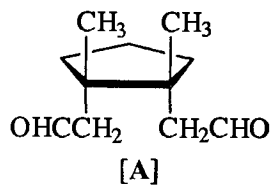
2-57. Исходя из пентандиола-1,5, дигидропирана, пропина-1 и других необходимых реагентов, получите 8-гидроксиоктаналь [A].

2-58. Из пропилена, этиленоксида и других необходимых реагентов получите 2-(3-бромпропил)оксиран [A]. Какое соединение образуется при обработке соединения A метилмагнийбромидом? Напишите структурную формулу.

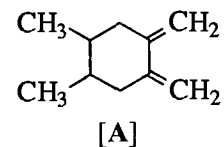


2-59. Исходя из изобутилена и других необходимых реагентов, получите 2,5-диметилгексадиен-1,4 [A] и 2,5-диметилгексадиен-1,5 [B].

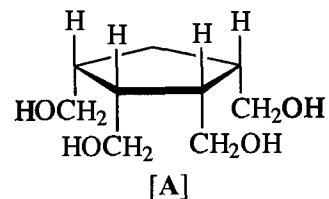
2-60. Получите соединение A, исходя из бутадиена-1,3, диметилового эфира 1-циклопентен-1,2-дикарбоновой кислоты и других необходимых реагентов.



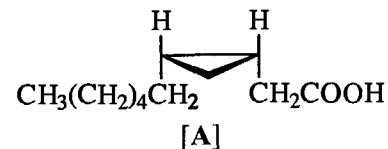
2-61. Из ацетона, диметилового эфира малеиновой кислоты и других необходимых реагентов получите сопряженный диен A следующего строения:



2-62. Из циклопентадиена, диметилового эфира малеиновой кислоты и других необходимых реагентов получите соединение A.

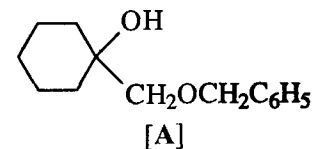


2-63. Из бутанола-1, ацетилен, этиленоксида и других необходимых реагентов получите природное соединение каскарилловую кислоту [A].

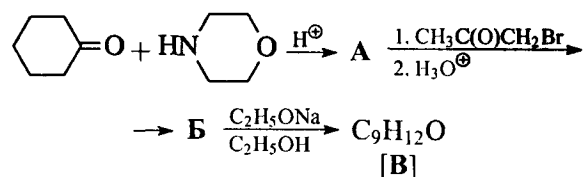


2-64. Исходя из ацетилен, этилена и этилиодида, получите нитрил *цис*-гептен-4-овой кислоты [A].

2-65. Из циклогексанона, метилиодида, трифенилфосфина и других необходимых реагентов получите 1-(бензилоксиметил)циклогексанол-1 [A].



3-6. Расшифруйте цепочку превращений:

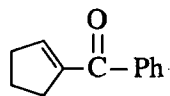


3-7. Из уксусного альдегида, ацетона, бензальдегида и других необходимых реагентов получите 3-гидрокси-3-метил-5-фенилпентаналь — душистое вещество с запахом ландыша, используемое в парфюмерии.

3-8. Предложите путь синтеза лактона 5-гидроксипентановой кислоты из циклогексанона.

3-9. Исходя из изомаляного альдегида (2-метилпропаналь), пиперидина и метилвинилкетона, получите 4,4-диметилциклогексен-2-он.

3-10. Из бромбензола, циклогексанона и других необходимых реагентов получите кетон следующего строения:

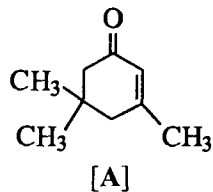


3-11. Исходя из акролеина $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ и других необходимых реагентов, получите пропандиаль.

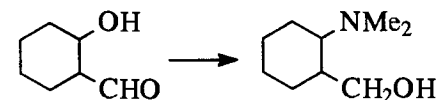
3-12. Из 5-гидроксипентанона-2, метилацетилена и любых необходимых реагентов получите октин-6-он-2.

3-13. Из малонового эфира и этиленоксида получите γ -бутиролактон — циклический эфир 4-гидроксипентановой кислоты.

3-14. Из ацетона, ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов получите соединение А:



3-15. Осуществите следующее превращение:



3-16. Предложите методы синтеза 1-бензил-2-метил- и 1-бензил-3-метилциклогексанов, исходя из 4-метилциклогексанона, бензильного спирта, толуола и других необходимых реагентов.

3-17. Из циклогексанона, бромбензола и других необходимых реагентов получите 3-фенилциклогексанон и 2-фенилциклогександиен-1,3.

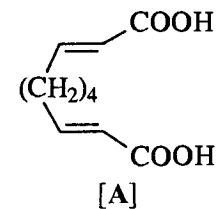
3-18. Исходя из ацетона и неорганических реагентов, получите 3,3-диметил-2-оксобутаналь. Что происходит при обработке его концентрированным раствором гидроксида калия при нагревании? Приведите механизм последней реакции.

3-19. Исходя из меченного по C_1 этанола $\text{CH}_3^*\text{CH}_2\text{OH}$ и любых неорганических реагентов, не содержащих углеродную метку, получите меченную по C_1 , C_2 и C_3 2-метилбутановую кислоту $\text{CH}_3^*\text{CH}_2^*\text{CH}(\text{CH}_3)^*\text{COOH}$.

3-20. Из 6-бромгептанона-3 и любых других необходимых реагентов получите 5-оксогептановую кислоту.

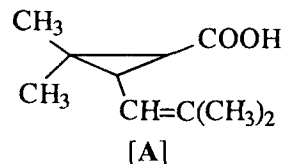
3-21. Из пентанона-3, ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов получите 4-метилгептандион-2,5.

3-22. Предложите схему синтеза ненасыщенной дикарбоновой кислоты А из циклогексанола, трифенилфосфина и этилового эфира бромуксусной кислоты.

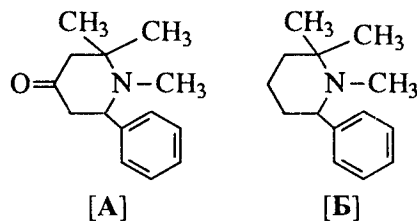


3-23. Из циклопентанона, метилиодида и других необходимых реагентов получите 1,3,3-тридегтеро-1-метилциклопентан.

3-24. Исходя из ацетона, малоновой кислоты, трифенилфосфина и любых других необходимых реагентов, получите хризантемовую кислоту [А].



3-25. Исходя из ацетона, бензальдегида и метиламина, получите соединение А и восстановите его до соединения Б.



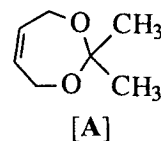
3-26. Предложите рациональный метод синтеза 1-(диметиламино)пентанона-3, исходя из этилена и пропионовой кислоты. Используйте любые амины.

3-27. Получите 5-оксогексен-3-овую кислоту из ацетона, ацетальдегида и других необходимых реагентов.

3-28. Получите 3-(3-бромпропил)циклогексанон из циклогексанона, аллилхлорида и других необходимых реагентов.

3-29. Из бензальдегида, этилформиата и других необходимых реагентов получите циклон (2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиен-2,4-он).

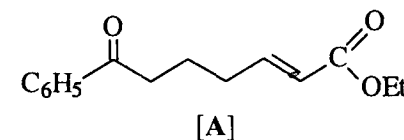
3-30. Исходя из ацетона, формальдегида и ацетилен, получите циклический ацеталь А.



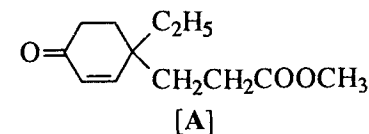
3-31. Из бутадиена, этилакрилата, диэтилмалоната и неорганических реагентов получите 3-(циклогексен-3-ил)пропановую кислоту.

3-32. Из этилового эфира фенилуксусной кислоты, фосгена, этанола и неорганических реагентов получите диэтиловый эфир фенилмалоновой кислоты.

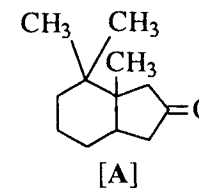
3-33. Получите этиловый эфир 7-оксо-7-фенилгептен-2-овой кислоты [А] из циклопентанона, бромбензола, этилового эфира бромуксусной кислоты, трифенилфосфина и других необходимых реагентов.



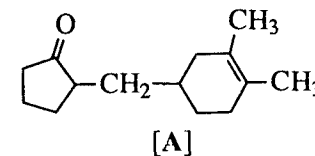
3-34. Исходя из *n*-бутанала, метилвинилкетона, метилакрилата, пирролидина и других необходимых реагентов, получите соединение А.



3-35. Предложите метод синтеза бициклического кетона А из 2,2-диметилциклогексанона, ацетона, метилиодида и других необходимых реагентов.



3-36. Исходя из 2,3-диметилбутадиена-1,3, этилового эфира акриловой (пропеновой) кислоты, пирролидина и циклопентанона, получите кетон следующего строения:

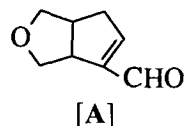


3-37. Исходя из метилового эфира кротоновой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$, 1,3-дигиана и других необходимых реагентов, получите (2-метилциклобутил)амин.

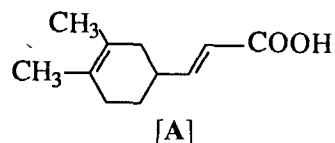
3-38. Из циклогексанола, пропанола-1, трифенилфосфина и других необходимых реагентов получите додекадиен-3,9 ($C_{12}H_{22}$ [A]).

3-39. Получите этиловый эфир 4-фенилбутен-2-овой кислоты, исходя из этилена, бромбензола, этилового эфира бромуксусной кислоты, трифенилфосфина и других необходимых реагентов.

3-40. Исходя из бутадиена-1,3, малеинового ангидрида и других необходимых реагентов, получите соединение А.

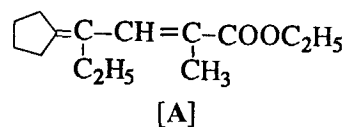


3-41. Исходя из ацетона, акролеина, малоновой кислоты и других необходимых реагентов, получите соединение А.



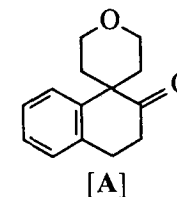
3-42. Получите левулиновую (4-оксопентановую) кислоту из малонового эфира, ацетилен, формальдегида и неорганических реагентов.

3-43. Исходя из адипиновой (гександиовой) кислоты, бутанола и этилового эфира 2-бромпропионовой кислоты, получите соединение А. Пусть в распоряжении имеются также диизопропиламид лития (LDA), трифенилфосфин и любые неорганические реагенты.



3-44. Исходя из (4-метилпентен-3-он-2)мезитилоксида, пропанола и этилового эфира бромуксусной кислоты, получите этиловый эфир 4,5,7-триметилдодекадиен-2,4-овой кислоты. Пусть в распоряжении имеются также диизопропиламид лития (LDA), трифенилфосфин и любые неорганические реагенты.

3-45. Исходя из β -тетралона (2-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин), уксусной кислоты, этанола и неорганических веществ, получите спирокетон А.

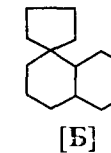
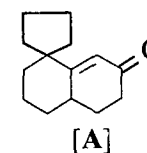


3-46. Из бутадиена-1,3, малеинового ангидрида, этанола и неорганических реагентов получите 4-оксоциклопентан-1,2-дикарбоновую кислоту.

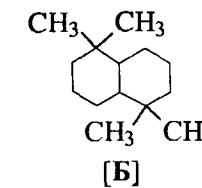
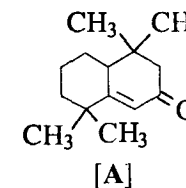
3-47. Исходя из бромбензола, циклогексанола, этанола и неорганических реагентов, получите этиловый эфир 6-фенил-6-оксогексановой кислоты.

3-48. Исходя из 2-фенилэтилового спирта, ацетофенона (метилфенилкетона) и этилового эфира 2-бромпропионовой кислоты, получите этиловый эфир 2-метил-4,5-дифенилгексадиен-2,4-овой кислоты. В распоряжении имеются также диизопропиламид лития (LDA), трифенилфосфин и любые неорганические реагенты.

3-49. Из циклопентанона, метилвинилкетона и других необходимых реагентов получите трициклический кетон А и превратите его в насыщенный трициклический углеводород Б.

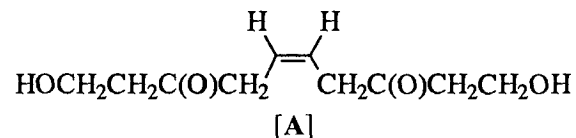


3-50. Из ацетона, 2,2-диметилциклогексанона и других необходимых реагентов получите бициклический кетон А и превратите его в насыщенный бициклический углеводород Б.



3-51. Получите 3-диметиламино-4-аллилциклогексанон из 3-метоксициклогексен-2-она, пропилена, диметиламина и других необходимых реагентов.

3-52. Из диметилацетилена, 1,3-дитаана, и других необходимых реагентов получите следующее соединение:



3-53. Исходя из пропилена, ацетилхлорида и других необходимых реагентов, получите 2-метилоктандиол-3,5.

3-54. Получите 4-метилгептан, исходя из *n*-пропанола, этанола и других необходимых реагентов.

3-55. Получите 2-метил-3-этилпентан, исходя из *n*-пропанола, этанола и любых неорганических реагентов.

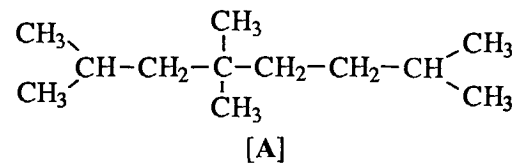
3-56. Получите 2-метилоктандион-4,5 из бутанола-1, 3-метилбутанола-1, 1,3-дибромпропана, *n*-бутиллития и неорганических реагентов.

3-57. Получите 2-ацетилциклопентадиен-1,3 из адипиновой (гександиовой) кислоты, ацетальдегида, 1,3-дибромпропана, *n*-бутиллития и неорганических реагентов.

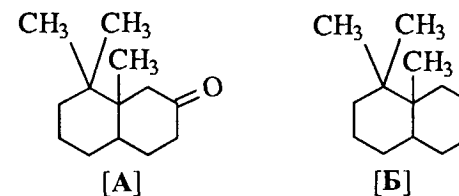
3-58. Предложите метод синтеза 1,3-диизопропил-4-этилциклогексана из циклогексанона, пропанола-2, этилбромида и других необходимых реагентов.

3-59. Исходя из ацетона и этанола, получите *Z*-3,3,5-триметилгептен-2. Используйте любые необходимые реагенты.

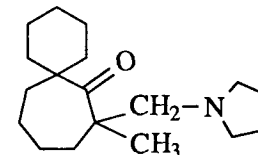
3-60. Исходя из изомасляного альдегида (2-метилпропаналя), получите 2,4,4,7-тетраметилоктан [A]. Используйте любые необходимые реагенты.



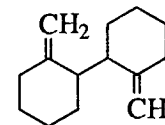
3-61. Из 2,2-диметилциклогексанона, этанола, метилиодида, 4-диметиламинобутанон-2-гидрохлорида и других необходимых реагентов получите бициклический кетон [A] и превратите его в насыщенный бициклический углеводород [Б].



3-62. Исходя из циклогексанона, метилиодида, формальдегида, пирролидина и неорганических реагентов, получите следующее соединение:



3-63. Исходя из гептандиовой кислоты, пиперидина, метилиодида и других необходимых реагентов, получите следующее соединение:



3-64. Предложите метод синтеза октадиена-2,4, исходя из ацетальдегида, этилбромида, *n*-бутанола и других необходимых реагентов.

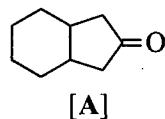
3-65. В распоряжении имеются уксусный альдегид, пропандиол-1,3, циклогексанон, любые основания и неорганические реагенты. Предложите способ синтеза 3-ацетилциклогексанона, не используя реакцию Гриньяра.

3-66. Исходя из бензальдегида, ацетофенона, ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов, получите этиловый эфир 4,6-дифенил-2-оксоциклогексен-3-карбоновой кислоты.

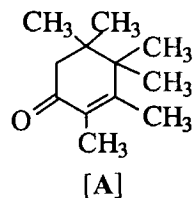
3-67. Исходя из изопропилового спирта, метилвинилкетона, ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов, получите 6-изопропил-3-метилциклогексен-2-он-1.

3-68. Получите этиловый эфир 5-изопропилиден-2-оксоциклогексанкарбоновой кислоты из ацетона, малонного эфира и неорганических реагентов.

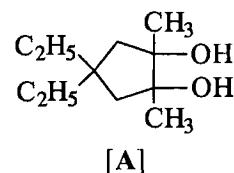
3-69. Из ацетона, циклогексанона, пирролидина и других необходимых реагентов получите бициклический кетон [A] следующего строения:



3-70. Из 2-хлорпропана, метилэтилкетона, ацетона и ацетилхлорида получите непредельный кетон А.

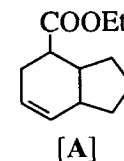


3-71. Из диэтилкетона, ацетона и других необходимых реагентов получите вицинальный диол А следующего строения:

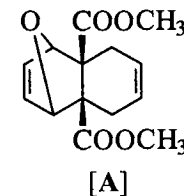


3-72. Из ацетофенона, акролеина и других необходимых реагентов получите 5-оксо-5-фенилпентаналь [A]. При обработке А концентрированным раствором КОН при нагревании выделено соединение Б с брутто-формулой $C_{11}H_{14}O_3$. Напишите структурную формулу Б и механизм его образования.

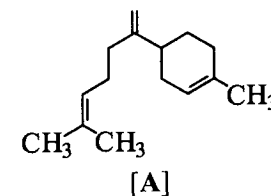
3-73. Исходя из трифенилфосфина, этилбромацетата, аллилбромида и циклопентена, получите сложный эфир А. Используйте внутримолекулярную циклизацию Дильса—Альдера.



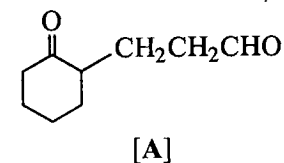
3-74. Исходя из фурана, ацетилен, формальдегида и бутадиена-1,3, получите соединение А.



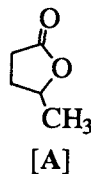
3-75. Получите изомер дитерпена бисаболена (β - или изобисаболена) [A] из ацетона, трифенилфосфина, метилиодида, ацетилен, метилвинилкетона и 2-метилбутадиена-1,3.



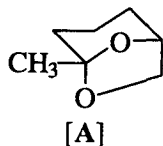
3-76. Получите соединение А из циклогексанона, этилхлорформиата, акролеина и неорганических реагентов.



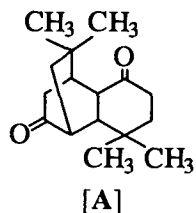
3-77. Исходя из метилвинилкетона, этиленгликоля и этилхлорформиата получите лактон (циклический эфир) 4-гидроксипентановой кислоты [A].



3-78. Исходя из ацетоуксусного эфира, этилакрилата, этиленгликоля, метилиодида, трифенилфосфина и других необходимых реагентов получите бициклический кеталь А.

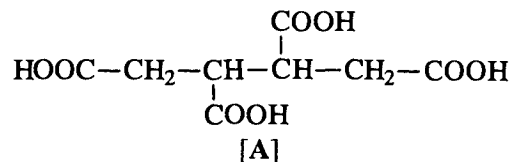


3-79. Исходя из метилвинилкетона, изомаляного альдегида и пирролидина, получите соединение А.



3-80. Исходя из бромбензола, циклогексанона, этанола, этиленгликоля и неорганических реагентов, получите 1,10-дифенилдекандион-1,10.

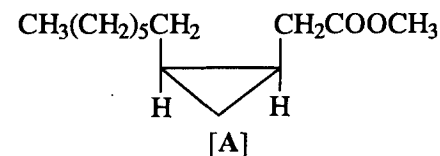
3-81. Из бутадиена-1,3, малеиновой кислоты и неорганических реагентов получите 1,2,3,4-бутантетракарбовую кислоту А.



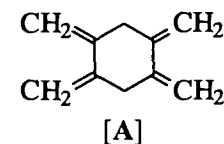
3-82. Исходя из гексина-3, получите нонаналь, используя любые необходимые реагенты.

3-83. Исходя из ацетилена, дигидропирана, формальдегида и необходимых неорганических реагентов, получите *мезо*-1,2,3,4-бутантетраол [A].

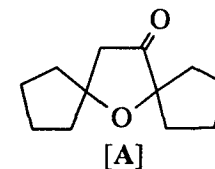
3-84. Исходя из гептанола-1, этиленоксида, ацетилена, диазометана и других необходимых реагентов, получите метиловый эфир каскарilloвой кислоты [A].



3-85. Исходя из ацетона, малеинового ангидрида и неорганических реагентов, получите 1,2,4,5-тетраметиленициклогексан [A].

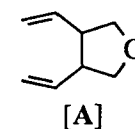


3-86. Исходя из ацетилена, циклопентанона и неорганических реагентов, получите соединение А.



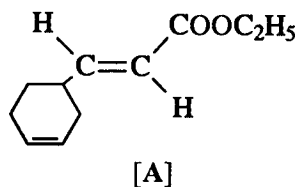
3-87. Спирт *транс*-додецен-10-ол-1 и его ацетат являются половыми феромонами одного из видов насекомых-вредителей овощных культур. Получите этот спирт из азелаиновой (нонандиовой) кислоты, ацетилена, метилиодида, дигидропирана и других необходимых реагентов.

3-88. Из бутадиена-1,3, малеиновой кислоты и других необходимых реагентов получите простой эфир А.

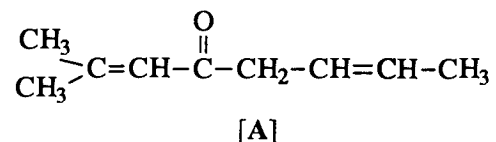


3-89. Исходя из 4-гидроксициклогексанкарбальдегида, метилиодида и других необходимых реагентов, получите 4-гидрокси-4-метилциклогексанкарбальдегид.

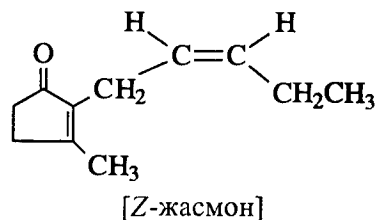
3-90. Из бутадиена-1,3, акролеина, этилового эфира бромуксусной кислоты, трифенилфосфина и других необходимых реагентов получите *E*-изомер непредельного сложного эфира А.



3-91. Из уксусного альдегида, ацетона и других необходимых реагентов получите ненасыщенный кетон А следующего строения:

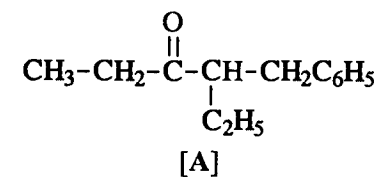


3-92. Исходя из бутандиоля-1,4, пропандитиола-1,3, метилиодида, бутина-1, этиленоксида и других необходимых реагентов, получите природное соединение *Z*-жасмон, широко используемое в парфюмерии.

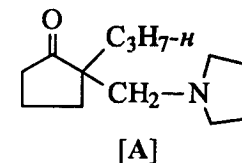


3-93. Из ацетона, бутина-1, формальдегида и других необходимых реагентов (исключая пропандитиол-1,3) получите *Z*-жасмон (см. задачу 3-92).

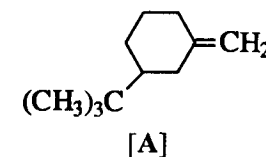
3-94. Исходя из пентанона-3, бромбензола, этилбромид и других необходимых реагентов, получите 4-бензилгексанон-3 [A].



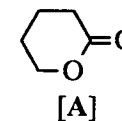
3-95. Из адипиновой кислоты, пирролидина, *n*-пропилбромид, формальдегида и других необходимых реагентов получите кетон А следующего строения:



3-96. Из ацетона, метилвинилкетона, метилиодида, трифенилфосфина и других необходимых реагентов получите 3-*трет*-бутил-1-метиленциклогексан [A].



3-97. Из диэтиладипата и других необходимых реагентов получите δ -валеролактон [A].



3-98. Из пропаргилового спирта (пропин-2-ол-1), малонового эфира и других необходимых реагентов получите левулиновую (4-оксопентановую) кислоту.

3-99. Из метилвинилкетона, этиленгликоля и других необходимых реагентов получите левулиновую (4-оксопентановую) кислоту.

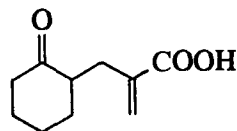
3-100. Из этилового эфира фенилуксусной кислоты, этилакрилата и других необходимых реагентов получите 1-фенил-4-оксоциклогексанкарбоновую кислоту.

3-101. Из 3-метилбутанона-2, пропионового альдегида, ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов получите 3-изопропил-5-этилциклогексен-2-он и превратите его в насыщенный кетон.

3-102. Из ацетона, изопропилбромиды, метилиодида и других необходимых реагентов получите изобутилнеопентилкетон.

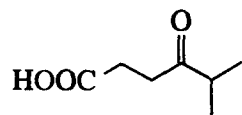
3-103. Из ацетофенона, ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов получите 1-фенилпентадион-1,4.

3-104. Из 2,3-дибромпропена-1, циклогексанона и других необходимых реагентов получите соединение А. При обработке этилового эфира соединения А основанием образуется эфир бициклической кетокислоты Б. Напишите структурную формулу Б и приведите механизм его образования.

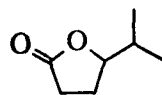


[A]

3-105. Из ацетоуксусного и малонового эфиров, метилиодида и других необходимых реагентов получите кетокислоту А и превратите ее в лактон Б.

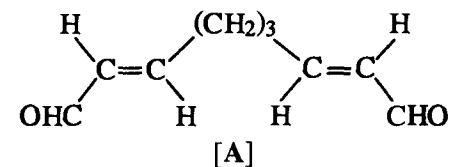


[A]



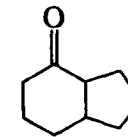
[B]

3-106. Исходя из циклопентена, этилового эфира бромуксусной кислоты, трифенилфосфина и других необходимых реагентов, получите непредельный диальдегид А.



[A]

3-107. Исходя из циклогексанона, бутен-3-ола-1 и других необходимых реагентов, получите бициклический кетон А.

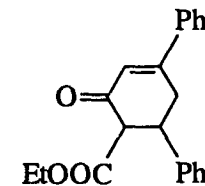


[A]

3-108. Из бензальдегида, уксусного альдегида и других необходимых реагентов получите 3-фенилглутаровый альдегид $\text{ОНССН}_2\text{СН(Ph)СН}_2\text{СНО}$.

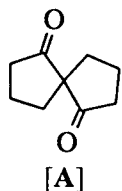
3-109. Из ацетоуксусного эфира, метилиодида, этиленоксида и неорганических реагентов получите 1-метил-1-ацетилциклопропан.

3-110. Исходя из бензальдегида, ацетофенона, ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов, получите ненасыщенный циклический кетон А.

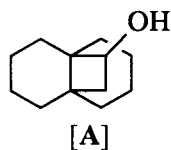


[A]

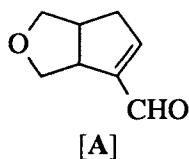
3-111. Исходя из адипиновой кислоты, γ -бутиролактона (циклический эфир 4-гидроксипропановой кислоты) и других необходимых реагентов, получите спироdikетон [A].



3-112. Из ацетилена, формальдегида, бутадиена-1,3, триметилхлорсилана и других необходимых реагентов получите спирт А, содержащий циклобутанольный фрагмент.

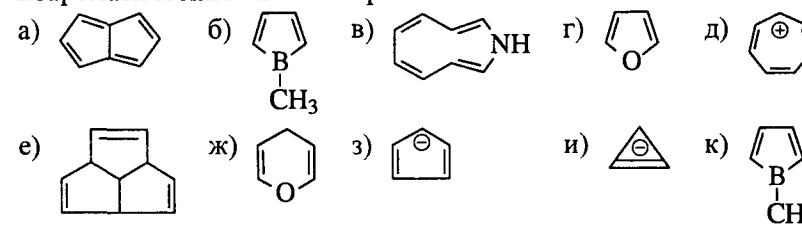


3-113. Исходя из бутадиена-1,3, малеинового ангидрида и других необходимых реагентов, получите соединение А.

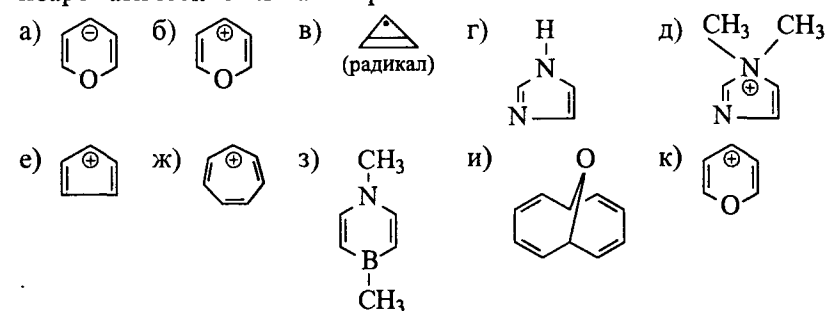


ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ И НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

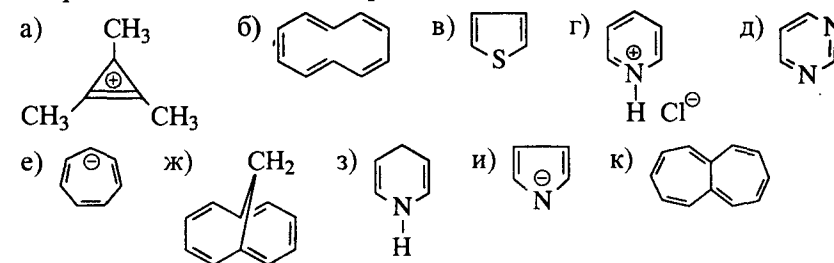
4-1. Среди приведенных ниже структур выберите ароматические, неароматические или антиароматические:



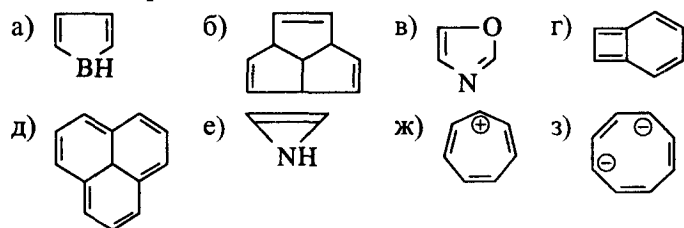
4-2. Среди приведенных ниже структур выберите ароматические, неароматические или антиароматические:



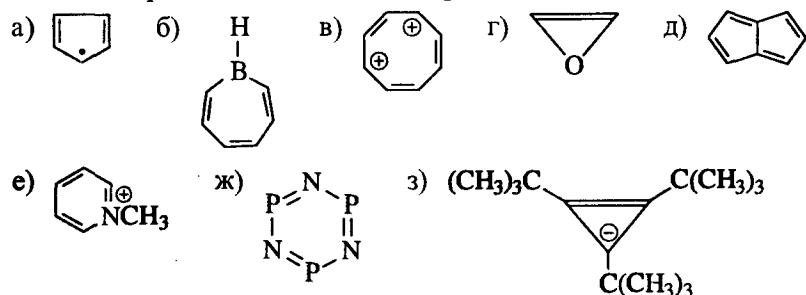
4-3. Среди приведенных ниже структур выберите ароматические, неароматические или антиароматические:



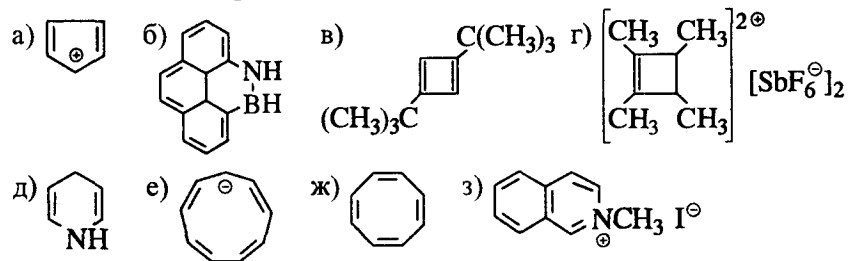
4-4. Какие из приведенных ниже структур являются ароматическими, неароматическими и антиароматическими?



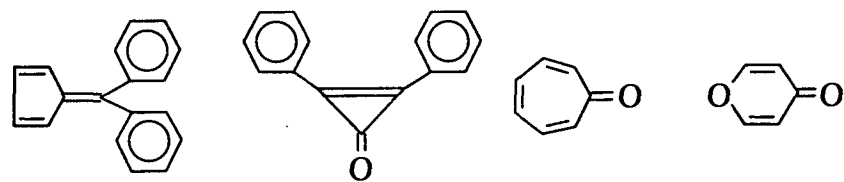
4-5. Какие из приведенных ниже структур являются ароматическими, неароматическими и антиароматическими?



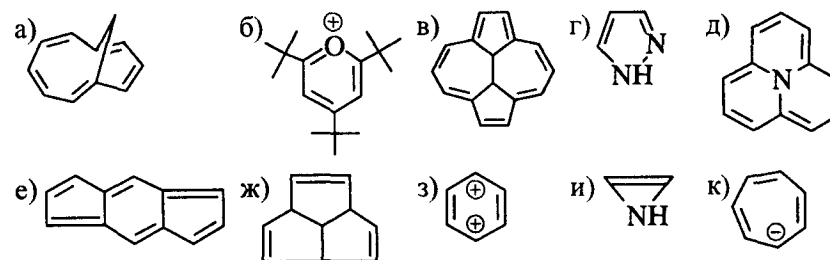
4-6. 1) Какие из перечисленных ниже молекул являются ароматическими, антиароматическими или неароматическими?



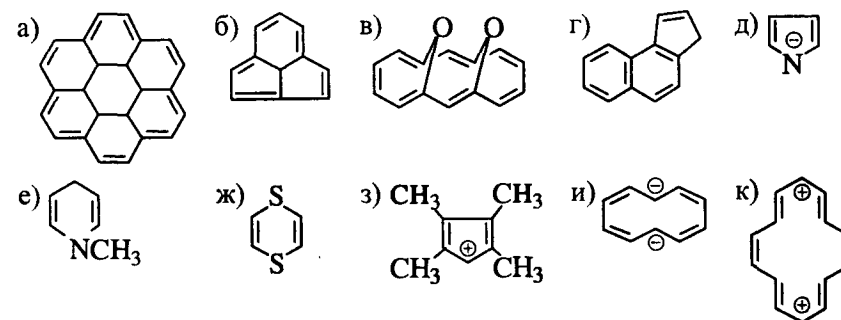
2) Приведенные ниже молекулы обладают аномально высокими дипольными моментами. Предложите объяснение.



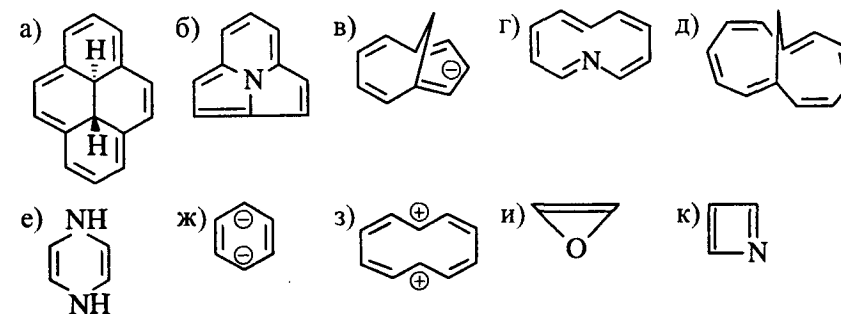
4-7. Какие из приведенных ниже структур являются ароматическими, неароматическими или антиароматическими?



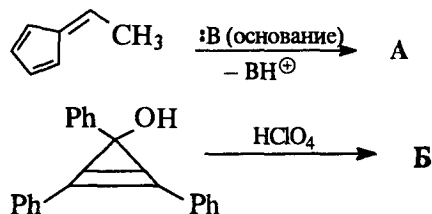
4-8. Какие из приведенных ниже структур являются ароматическими, неароматическими или антиароматическими?



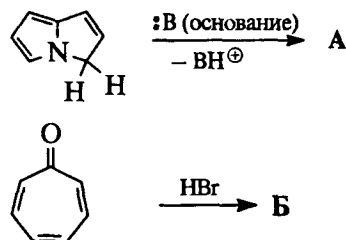
4-9. Какие из приведенных ниже структур являются ароматическими, неароматическими или антиароматическими?



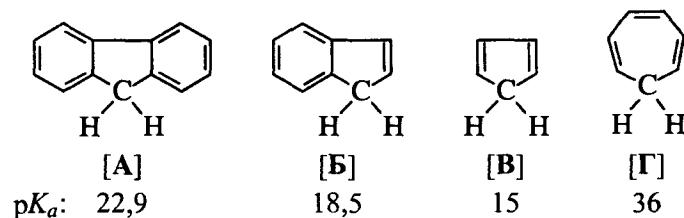
Какие из следующих реакций образуются устойчивые (в атмосфере) солеобразные продукты. Какие это продукты и как они образуются?



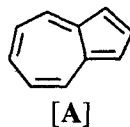
4-11. В результате следующих реакций образуются устойчивые (в инертной атмосфере) солеобразные продукты. Какие это продукты и как они образуются?



4-12. Объясните различие CH -кислотности метиленовых протонов в следующих соединениях:

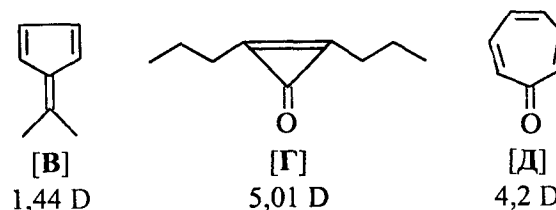


4-13. а) При взаимодействии азулена А с 1 моль серной кислоты образуется кристаллическое соединение $[\text{C}_{10}\text{H}_9]^\oplus\text{HSO}_4^\ominus$ [Б]. Предложите структурную формулу Б.

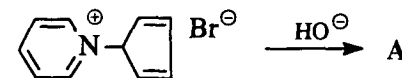


4. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматическом ряду 49

б) Известно, что соединения В—Д обладают аномально высокими дипольными моментами. Объясните этот факт.



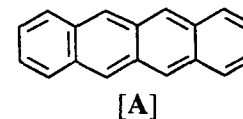
4-14. а) Соединение А, образующееся в результате приведенной ниже реакции, обладает высоким дипольным моментом (13,5 D). Дайте объяснение этому факту и приведите строение соединения А.



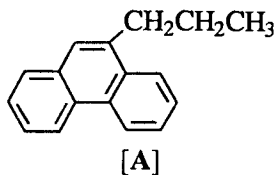
б) Циклопентадиен-2,4-он по сравнению с циклопептатриен-2,4,6-оном является весьма лабильным соединением и легко димеризуется при комнатной температуре. Объясните причину этого различия и напишите структурную формулу димера циклопентадиен-2,4-она.

4-15. Исходя из бензола, этанола и неорганических реагентов, получите 1-бром-2,4,6-триэтилбензол. Подействуйте на это соединение а) амидом калия в жидком аммиаке; б) амидом калия в жидком аммиаке в присутствии металлического калия.

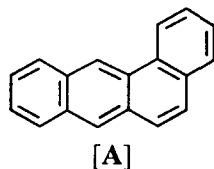
4-16. Из бензола, 2,3-диметилнафталина и неорганических реагентов получите тетрацен [А].



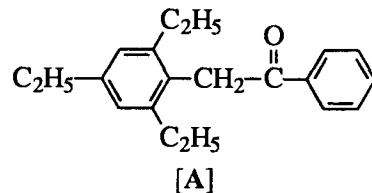
4-17. Из нафталина, пропанола-1, янтарного ангидрида и любых неорганических реагентов получите 9-(*n*-пропил)фенантрен [А].



4-18. Исходя из нафталина и неорганических реагентов, получите бенз[а]антрацен [А].

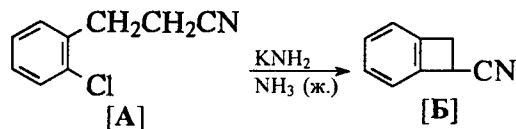


4-19. Из бензола, этанола, уксусной кислоты и неорганических реагентов получите кетон А следующего строения:



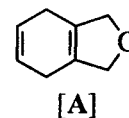
4-20. Из толуола или этилбензола и других необходимых реагентов получите *n*-диацетилбензол [А] и *o*-диацетилбензол [Б] без примеси других изомеров.

4-21. Предложите механизм следующей реакции:



Получите исходное соединение А из этилбензола.

4-22. Из *o*-ксилола и других необходимых реагентов получите простой эфир А.

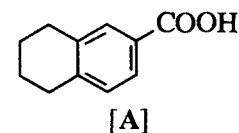


4-23. Исходя из нафталина, бензола, уксусной кислоты и неорганических реагентов, получите 9-ацетилантрацен [А].

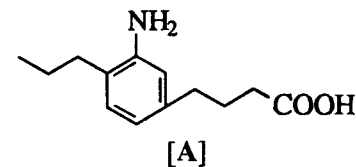
4-24. Из фторбензола и других необходимых реагентов селективно получите изомерные *o*- и *m*-фторанилины [А и Б], не прибегая к реакции диазотирования.

4-25. Исходя из изобутанола, уксусной кислоты, бензола и неорганических реагентов, получите бруфен — 2-(4-изобутилфенил)пропановую кислоту [А].

4-26. Получите соединение [А], исходя из бромбензола, янтарного ангидрида и других необходимых реагентов:



4-27. Получите 4-(3-амино-4-пропилфенил)бутановую кислоту [А] из бензола, янтарного ангидрида и других необходимых реагентов.



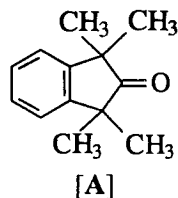
4-28. Предложите путь синтеза 3-бром-2,5-диметилбензальдегида [А] из толуола.

4-29. Предложите путь синтеза 4',5-ди(*трет*-бутил)-2-(*n*-пропил)бензофенона [А] из бензола и других необходимых неароматических реагентов.

4-30. Из бензола и других необходимых реагентов получите 5-амино-4-бром-2-нитробензойную кислоту [A], не используя ни на одной из стадий солей диазония.

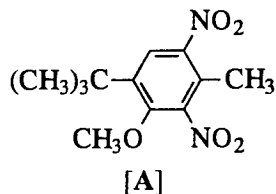
4-31. Из хлорбензола и неорганических реагентов получите 3,4',5-трихлорбензофенон [A].

4-32. Из бромбензола, диизопропилкетона и других необходимых реагентов получите кетон A.



4-33. Из бензола, этанола, метилбромида и неорганических реагентов получите 1,3,5-триацетилбензол [A].

4-34. Из *трет*-бутилбензола, метанола и неорганических реагентов получите синтетический компонент A душистого вещества амбрового мускуса.



4-35. Исходя из бензола и неорганических реагентов, получите 2,6-динитродифениловый эфир [A].

4-36. Из толуола и других необходимых неароматических реагентов получите 3,5-динитро-4-метоксибензойную кислоту [A].

4-37. Из анилина и других необходимых неароматических реагентов получите 3,4,5-тринитробромбензол [A].

4-38. Из бензола, этанола, пропанола-1 и неорганических реагентов получите *n*-этил-*n*-пропилбензол [A].

4-39. Из анизолла и неорганических реагентов получите 3,5-диаминоанизол [A].

4-40. Из *n*-ксилола, бутадиена-1,3 и неорганических реагентов получите нафталин-1,4-дикарбоновую кислоту [A].

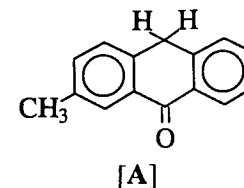
4-41. Из фенола, метилата натрия и других необходимых реагентов получите 1,3,5-триметоксибензол [A].

4-42. Из нафталина, янтарного ангидрида и других необходимых реагентов получите 9-метилфенантрен [A].

4-43. Из фторбензола получите 1-бром-2-фторбензол [A]. Какое соединение образуется при действии на A амида натрия? Объясните механизм реакции. Какое соединение образуется при действии на A амида натрия при УФ облучении?

4-44. Предложите путь синтеза фенил-(2,4-динитрофенил)ацетилена [A] из бромбензола и любых других реагентов.

4-45. Исходя из толуола, *o*-ксилола и неорганических реагентов, получите соединение A. Какое соединение образуется при реакции A с ацетилхлоридом в присутствии пиридина? Какое строение имеет продукт ацилирования соединения A?

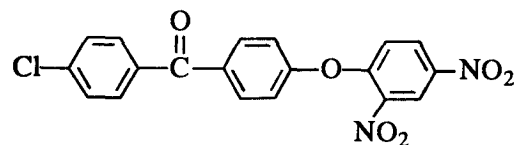


4-46. Исходя из *o*-ксилола и янтарного ангидрида, получите 1-(3,4-диметилфенил)-6,7-диметилнафталин [A].

4-47. В распоряжении имеются бензол, метанол, янтарная кислота и любые неорганические реагенты. Предложите способ синтеза 4-метил-1-фенилнафталина [A].

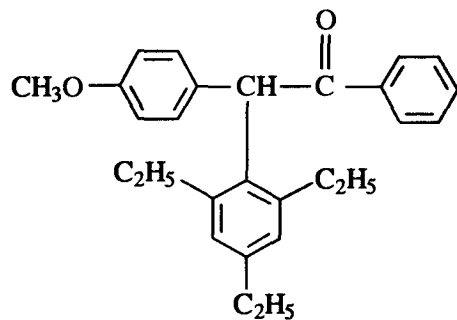
4-48. В распоряжении имеются бензол, *m*-ксилол, изобутилен и любые другие необходимые неароматические реагенты. Предложите способ синтеза 3,4,5-триметилбензальдегида [A].

4-49. В распоряжении имеются хлорбензол, *n*-хлортолуол, фенол и любые неорганические реагенты. Предложите путь синтеза соединения [А].



[А]

4-50. В распоряжении имеются бензол, анизол, этилбромид, ацетофенон и любые неорганические реагенты. Предложите путь синтеза соединения [А].



[А]

4-51. Исходя из бензола, ацетилхлорида, метилбромид и других необходимых реагентов, получите *m*-диацетилбензол [А] без примеси других изомеров.

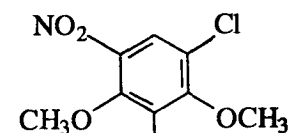
4-52. При бромировании 1,3,5-триметилбензола и 1,3,5-три-*tert*-бутилбензола в сходных условиях (Br_2 , FeBr_3) были выделены монобромиды А и Б, сильно отличающиеся по спектру ПМР в области, характерной для ароматических протонов: в монобромиде А (из 1,3,5-триметилбензола) ароматические протоны эквивалентны, а в монобромиде Б (из 1,3,5-три-*tert*-бутилбензола) они неэквивалентны. Предложите структуру монобромидов А и Б и обсудите механизм их образования.

4-53. Нитрование 2,4,6-три-*tert*-бутилтолуола (нитрующая смесь, 25°C) приводит к образованию трех азотсодержащих

органических соединений А, Б и В. Напишите структурные формулы этих продуктов реакции. Предложите (ориентировочно) их соотношение и предложите механизмы, которые объяснили бы образование каждого продукта.

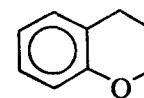
4-54. Получите 2-бутил-5-метоксианилин [А] из фенола и других необходимых реагентов.

4-55. Из *n*-дихлорбензола и других необходимых реагентов получите соединение А.



[А]

4-56. Получите 3-(*o*-хлорфенил)пропанол-1 [А] из *o*-хлортолуола, малонового эфира и неорганических реагентов. Обработка полученного соединения диизопропиламидом лития приводит к соединению Б. Предложите механизм этого превращения.

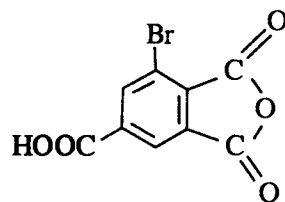


[Б]

4-57. Из анизола и других необходимых реагентов получите 1,3,5-триметоксибензол [А], используя реакцию нуклеофильного замещения галогена.

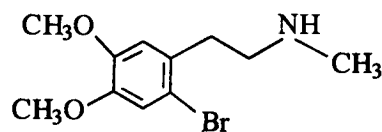
4-58. Из 5-метокси-1,3-изофталевой (5-метокси-1,3-бензолдикарбоновой) кислоты и других необходимых реагентов получите 4-метокси-2,6-диметиланилин [А].

4-59. Из *n*-ксилола и неорганических реагентов, получите соединение А.



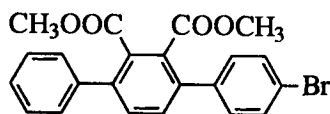
[A]

4-60. Из 1,2-диметоксибензола (вератрола) и других необходимых неароматических реагентов получите соединение А. Что происходит при его обработке NaNH_2 в жидком аммиаке?



[A]

4-61. Получите терфенил А из *n*-бромтолуола, трифенилфосфина, бенzalдегида, уксусного альдегида, диметилового эфира бутиндиовой кислоты и неорганических реагентов.

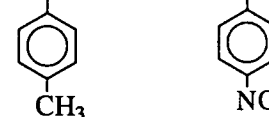
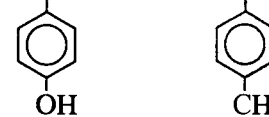
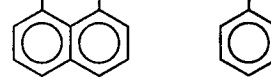


[A]

4-62. Из *n*-ксилола, янтарного ангидрида, метилиодида и любых необходимых неорганических реагентов получить 1,4,5-триметилдекалин [A].

АМИНЫ, НИТРО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ, ФЕНОЛЫ, ХИНОНЫ

5-1. Сравните основность азотсодержащих соединений в следующих парах веществ (водные растворы). Поясните ответ на основании электронных эффектов или стерических факторов.

а) NHMe и CH_2NH_2 б) NH_2 и NH_2 в) NH и NH г) NH_2 и NH_2 д) N и N е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ ж) N и N з) NH_2 и NH_2 и) Me_2N NMe_2 и NMe_2 

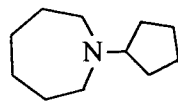
5-2. Предложите несколько методов синтеза *трет*-бутиламина, исходя из *трет*-бутанола.

5-3. Исходя из бензола и неорганических реагентов, получите 1,3-добензоилбензол.

сульфамиду. Исходя из приведенных выше фактов, предложите структуру кониина.

5-15. В распоряжении имеются толуол, изомаляная кислота и любые неорганические реагенты. Предложите путь синтеза *N*-бензил-*N*-изобутил-*N*-изопропиламина.

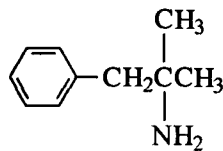
5-16. Исходя из циклогексанона и неорганических реагентов, получите третичный амин **A**.



[A]

5-17. Из *o*-бромнитробензола и *o*-нитротолуола получите 3-бром-3'-метилбензидин.

5-18. Из 3-фенилпропановой кислоты и других необходимых реагентов получите фентермин **A**. Это вещество интересно тем, что снижает аппетит.



[A]

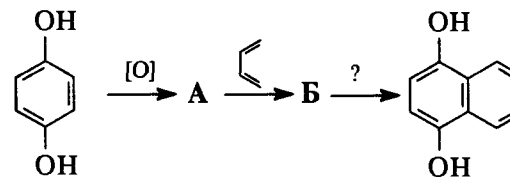
5-19. Из диэтилкетона и неорганических реагентов получите *N*-пропил-*N*-этилгидразин ($n\text{-C}_3\text{H}_7$)(C_2H_5) N-NH_2).

5-20. Из фенола, метилиодида, аллилбромида, фталимида калия и неорганических реагентов получите 3-(2-метоксифенил)пропил-амин.

5-21. Исходя из адипиновой кислоты и неорганических реагентов, получите *N*-циклопентилпиперидин.

5-22. Исходя из ацетона и неорганических реагентов, получите неопентил-*трет*-бутиламин.

5-23. Расшифруйте цепочку следующих превращений:

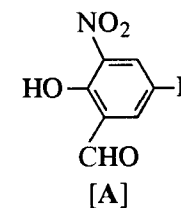


5-24. Из бензола, аллилхлорида, метилиодида и неорганических реагентов получите 3-аллил-4-метоксибензиламин.

5-25. Предложите способ синтеза фармацевтического препарата эфедрина $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$, используя в качестве исходных веществ бензол, пропановую кислоту, оксид селена(IV), метиламин и другие необходимые реагенты. Напишите проекционные формулы Фишера для двух энантиомеров *эритро*-изомера (эфедрин) и двух энантиомеров *трео*-изомера (псевдоэфедрин).

5-26. Из циклогексанона, метилбромида и неорганических реагентов получите 1-амино-1-метилциклогексан.

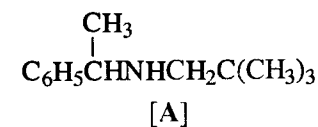
5-27. Исходя из анилина, хлороформа и других необходимых реагентов, получите следующее соединение **A**.



[A]

5-28. Из анилина, кротилхлорида (1-хлорбутена-2) и неорганических реагентов получите 4-(бутен-2-ил)-2,6-дибромфенол.

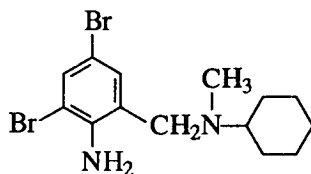
5-29. Получите вторичный амин **A** из бензола, уксусного ангидрида, триметилаксусной кислоты и неорганических реагентов.



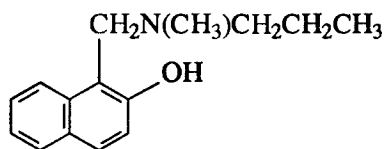
[A]

5-30. Исходя из бензальдегида, ацетофенона, диметиламина и метилиодида, получите 1,5-бис(диметиламино)-1,5-дифенилпентан.

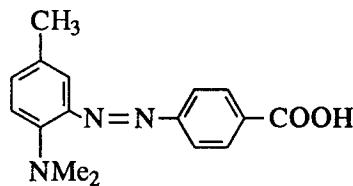
5-31. Из *o*-нитротолуола, циклогексанона, метилиодида и неорганических реагентов получите фармацевтический препарат бромгексин (средство от кашля).



5-32. Из нафталина, *n*-пропиламина и других необходимых реагентов получите 1-(*N*-метил-*N*-пропиламинометил)нафтол-2.

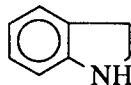


5-33. Из толуола и других необходимых неароматических реагентов получите 2-диметиламино-5-метил-4'-карбоксиазобензол [A].



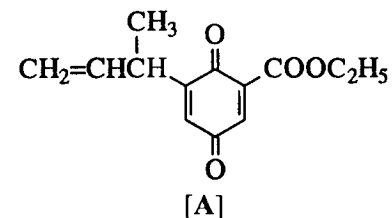
[A]

5-34. Исходя из *o*-нитротолуола, получите амин А.



[A]

5-35. Из фенола, кротилхлорида $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ и других необходимых реагентов получите хинон А.

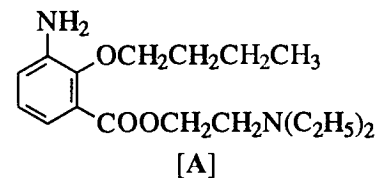


[A]

5-36. Из *m*-динитробензола и неорганических реагентов получите 4,4'-дииод-2-хлор-2'-фторбифенил.

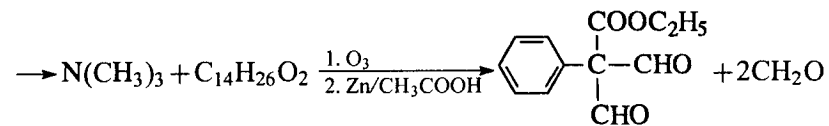
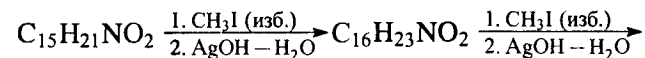
5-37. Из *m*-динитробензола и любых необходимых реагентов получите 2-гидрокси-3,5-дифторбензойную кислоту.

5-38. В распоряжении имеются фенол, *n*-бутилбромид, этиленоксид, диэтиламин и любые неорганические реагенты. Предложите способ синтеза примакaina [A] (обезболивающий фармацевтический препарат).



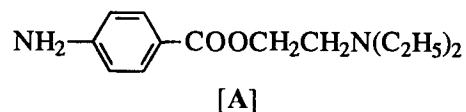
[A]

5-39. Установите строение алкалоида $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$, обладающего свойствами сильного анальгетика. Деструкция этого алкалоида приводит к следующим продуктам:



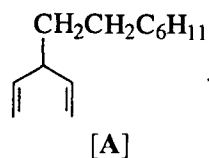
5-40. В распоряжении имеются толуол, этилен, диэтиламин и любые неорганические реагенты. Получите фармацевтический

препарат новокаин (2-диэтиламиноэтиловый эфир 4-аминобензойной кислоты) [А], обладающий обезболивающим действием.



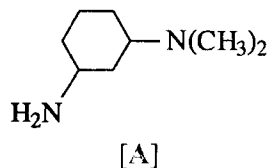
5-41. Предложите способ синтеза 2,6-дибром-4-метилбензойной кислоты из *n*-толуидина (4-метиланилин) и других необходимых реагентов.

5-42. Из γ -пиколина (4-метилпиридина), бензилового спирта, метилиодида и других необходимых реагентов получите диен А.

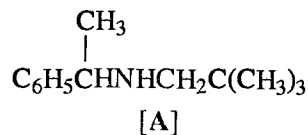


5-43. Предложите способ синтеза 5-метилрезорцина (1,3-дигидрокси-5-метилбензол) из *n*-толуидина (4-метиланилин) и других необходимых реагентов.

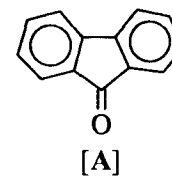
5-44. Исходя из циклогексанона, диметиламина и других необходимых реагентов, получите диамин А.



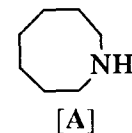
5-45. Получите вторичный амин А из бензола, уксусного ангидрида, триметилуксусной кислоты и неорганических реагентов.



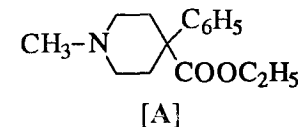
5-46. Из *o*-нитротолуола и бензола получите флуоренон [А].



5-47. Исходя из азациклооктана [А] получите 1,7-гептандиамин [Б]. Используйте любые необходимые органические и неорганические реагенты.



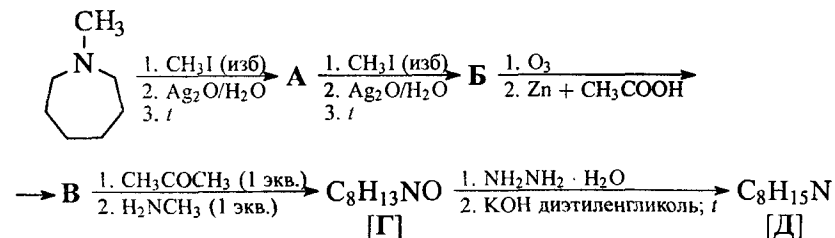
5-48. В распоряжении имеются бензилцианид, метиламин, этилен и любые неорганические реагенты. Предложите способ синтеза лидола [А] (фармацевтический препарат, сильный анальгетик).



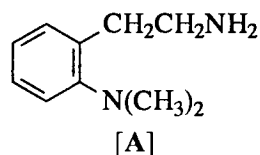
5-49. Исходя из *n*-нитробензойной кислоты и неорганических реагентов, получите 1-бром-5-иод-3-фтор-2-хлорбензол.

5-50. Исходя из ацетона и неорганических реагентов, получите неопентил-*трет*-бутиламин [А]

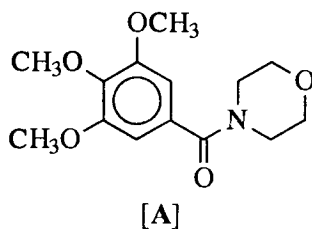
5-51. Расшифруйте цепочку превращений:



5-52. Из 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и других необходимых реагентов получите диамин А:



5-53. Осуществите синтез триоксазина [А] (триметозин; транквилизатор) из гваякола, морфолина и других необходимых реагентов.



АЛИЦИКЛЫ И ГЕТЕРОЦИКЛЫ

6-1. В распоряжении имеются бензальдегид, бензойная кислота, этилацетат, этанол и любые неорганические реагенты. Предложите способ синтеза 2,4,6-трифенилпиридина.

6-2. В распоряжении имеются анилин, пировиноградная (2-оксопропановая) кислота, диметилформамид и любые неорганические реагенты. Получите индол-2-карбоновую кислоту и превратите ее в индол-3-карбоновую кислоту.

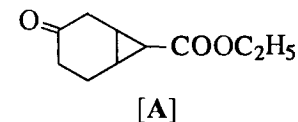
6-3. Предложите схему синтеза 2-(дейтерометил)-8-метилхинолина из толуола, ацетальдегида и других необходимых реагентов.

6-4. Получите 1,2,3,4,5-пентаметилпиррол, исходя из ацетоуксусного эфира, метилиодида, метиламина и неорганических реагентов.

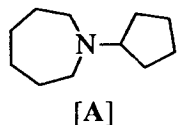
6-5. Получите 3,4-дифенилтиофен из эфира хлоруксусной кислоты, этанола, бензальдегида, сульфида натрия и других неорганических реагентов.

6-6. Синтезируйте замещенный карбазол А из *n*-толуидина, пимелиновой (гептандиовой) кислоты, метилиодида и неорганических реагентов.

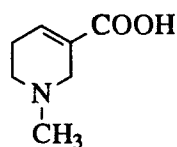
6-7. Исходя из анизолы и диазоуксусного эфира, получите сложный эфир А.



6-8. Исходя из циклогексанона и неорганических реагентов, получите третичный амин А.



6-9. Исходя из этилакрилата, метиламина и других необходимых реагентов, осуществите синтез природного алкалоида ареколина, содержащегося в листьях арековой пальмы (*Areca catechu L.*).

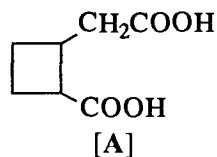


6-10. Из фурфурола и любых других реагентов получите 5-дейтеропрослизевую кислоту.

6-11. Из ацетоуксусного эфира (АУЭ), бензола, уксусного ангидрида и других необходимых реагентов получите 2-метил-5-фенилфуран.

6-12. Предложите способ синтеза 4-оксоциклогексанкарбоновой кислоты из малонового эфира, этилакрилата, этанола и неорганических реагентов.

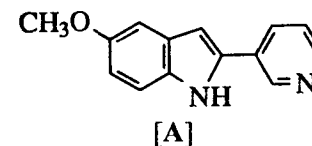
6-13. Предложите способ синтеза 2-(2-карбоксихлоробутил)уксусной кислоты [А] из аллилхлорида, малонового эфира, этанола и неорганических реагентов.



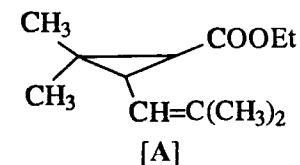
6-14. Исходя из ацетона, малонового эфира и других необходимых реагентов, получите 5,5-диметилциклогександион-1,3 (димедон).

6-15. Получите 2-трет-бутилхинолин из *o*-нитротолуола, бензола, ацетона, этанола и неорганических реагентов.

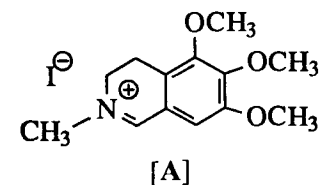
6-16. Получите 5-метокси-2-(3-пиридил)индол [А] из пиридина, уксусного альдегида, анилина и других необходимых реагентов.



6-17. Исходя из ацетона, ацетальдегида, трифенилфосфина, аминокусусной кислоты и других необходимых реагентов, получите этиловый эфир хризантемовой кислоты [А].

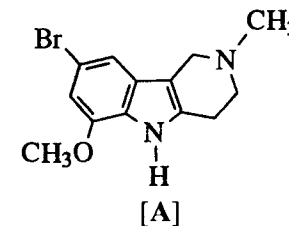


6-18. Исходя из муравьиной, малоновой кислот, 4-метоксибензодиазепина-1,3 и метилиодида, получите алкалоид мака котарнин [А].

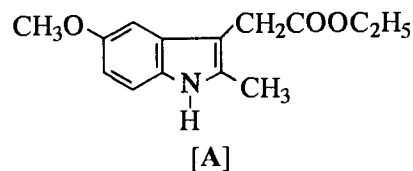


6-19. Получите 2-трет-бутилхинолин из *o*-нитротолуола, трет-бутилметилкетона и других необходимых реагентов.

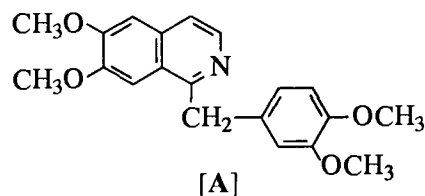
6-20. Исходя из метиламина, этилакрилата, *o*-анизида (*o*-метоксианилина) и других необходимых реагентов, получите производное индола [А].



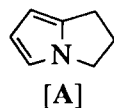
6-21. Исходя из анизола, ацетоуксусного эфира, хлоруксусной кислоты и неорганических реагентов, получите замещенный индол [А].



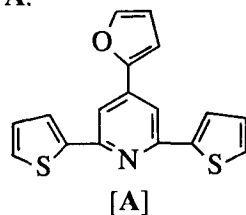
6-22. Из вератрола (1,2-диметоксibenзол) и неорганических реагентов получите алкалоид папаверин [А].



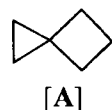
6-23. Из пиррола, этилакрилата и неорганических реагентов получите гетероциклическое соединение А.



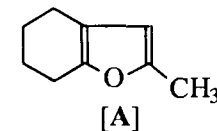
6-24. В распоряжении имеются тиофен, фуран, этиловый эфир уксусной кислоты и другие необходимые реагенты. Получите замещенный пиридин А.



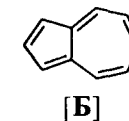
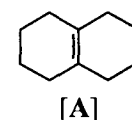
6-25. Исходя из малонового эфира, аллилхлорида, хлороформа и других необходимых реагентов, получите спирогексан [А].



6-26. Получите соединение А из пимелиновой (гептандиовой) кислоты, ацетона и других необходимых реагентов нециклического строения.

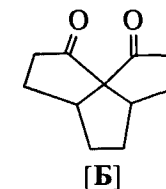
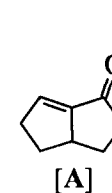


6-27. Из бициклического алкена А и неорганических реагентов получите ароматический углеводород азулен [Б]. Напишите продукт формилирования азулена по Вильсмейеру с ДМФА и POCl₃.

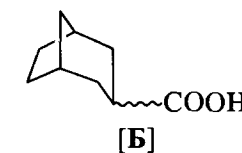
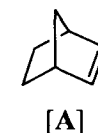


6-28. Из диэтилового эфира октандиовой кислоты и других необходимых реагентов получите циклотетрадецен.

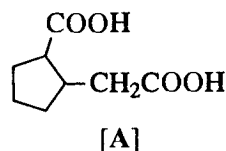
6-29. В распоряжении имеются циклопентанон, акролеин, этиленгликоль и другие необходимые реагенты. Получите бициклический кетон А и превратите его в трициклический дикетон Б.



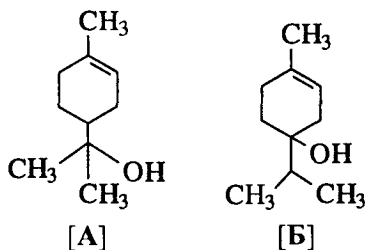
6-30. Из бицикло[2,2,1]гептена-2 (норборнен) [А], малонового эфира и других необходимых реагентов получите карбоновую кислоту Б.



6-31. Из диэтиловых эфиров малоновой, адипиновой кислот и других необходимых реагентов получите соединение А.

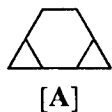


6-32. Исходя из *n*-метиланизола, изопропилового спирта, получите рацемическую форму душистого природного соединения — производные терпенового ряда α -терпинеол А и его изомер Б.

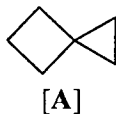


6-33. Из толуола и других необходимых реагентов получите 3-метилциклогексадиен-1,4. Подействуйте на него 2,3-диметилбутдиеном-1,3.

6-34. Исходя из циклогексена и других необходимых реагентов, получите соединение А.

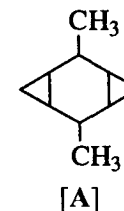


6-35. Из 1,3-пропандитиола, 1-бром-3-хлорпропана, формальдегида и других необходимых реагентов получите спирогексан [А], не прибегая к малоновому синтезу.

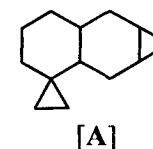


6-36. Исходя из бенальдегида, 1,3-дигидроиндана, метилвинилкетона, бромбензола и других необходимых реагентов, получите 3,3-дифенилциклопентанон.

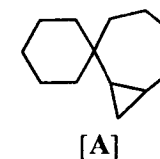
6-37. Из *n*-ксилола, хлороформа и других необходимых реагентов получите соединение А.



6-38. Из циклогексанона, метилбромида, бутадиена-1,3, диазометана и других необходимых реагентов получите соединение А.

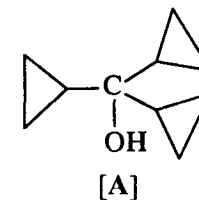


6-39. Из циклогексанона и других необходимых нециклических реагентов получите соединение А.



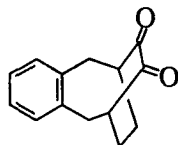
6-40. Исходя из диметилового эфира глутаровой (пентандиовой) кислоты и неорганических реагентов, получите циклооктандион-1,2 [А] и далее из А циклооктин [Б].

6-41. Из малонового эфира, дибромэтана, этанола и других необходимых реагентов, не содержащих циклопропановую группу, получите соединение А.



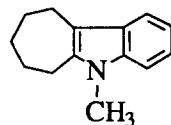
6-42. Из ацетона, малонового эфира, метилиодида и других необходимых реагентов получите несопряженный 3,3,6,6-тетраметилциклогексадиен-1,4.

6-43. В распоряжении имеются *o*-ксилол, малоновый эфир, дибромэтан и другие необходимые реагенты. Получите дикетон А.



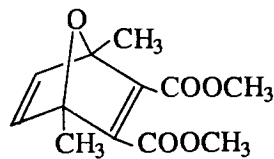
[A]

6-44. Из циклогексанона, анилина и других необходимых нециклических реагентов получите *N*-метил-2,3-циклогептеноиндол [A].



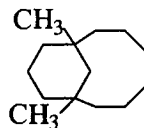
[A]

6-45. Из ацетилена, малеиновой кислоты и неорганических реагентов получите соединение А.



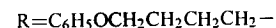
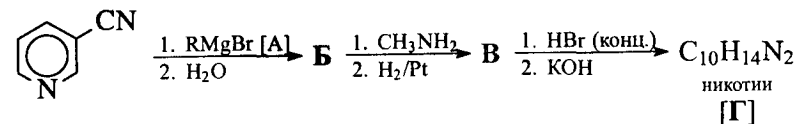
[A]

6-46. Исходя из 2,6-диметилциклогексанона, метилового эфира акриловой кислоты, триметилхлорсилана, этанола и неорганических реагентов, получите бициклический углеводород А.



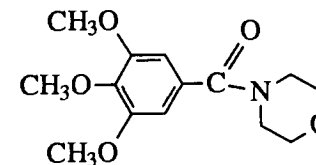
[A]

6-47. Расшифруйте возможную схему синтеза алкалоида никотина [Г]:



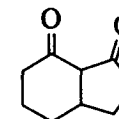
Получите алкилбромид для реактива Гриньяра [A], исходя из 3-бромпропанола-1 и фенола.

6-48. Предложите способ синтеза триоксазина [A] (морфолид галловой кислоты; транквилизатор), исходя из гваякола (2-метоксифенол), морфолина и других необходимых реагентов.



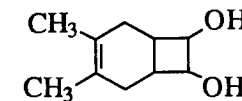
[A]

6-49. Исходя из циклогексанона, винилбромид, этиленгликоля и других необходимых реагентов, получите дикетон А.



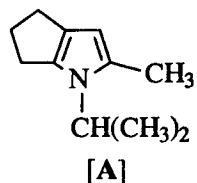
[A]

6-50. В распоряжении имеются ацетон, малеиновый ангидрид и другие необходимые реагенты. Получите соединение А.

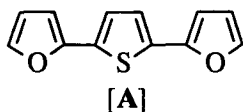


[A]

6-51. Исходя из адипиновой кислоты и ацетона, получите соединение А.

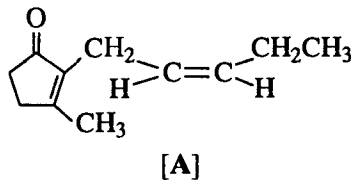


6-52. Исходя из фурана и ацетилен, получите 2,5-бис(2-фурил)-тиофен [А]. Используйте любые другие необходимые нециклические реагенты.

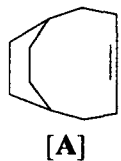


6-53. Исходя из малонового эфира, метанола и других необходимых нециклических реагентов, получите 2,3-диметилциклобутанол.

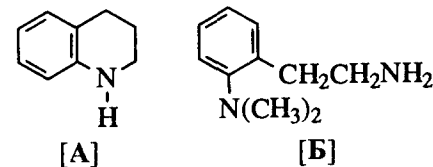
6-54. Синтезируйте жасмон [А] (составная часть запаха цветов жасмина и один из главных компонентов парфюмерных смесей), используя в качестве исходных веществ бутандиаль, пропандитиол-1,3, бутин-1, этиленоксид, формальдегид, метилиодид и другие необходимые реагенты.



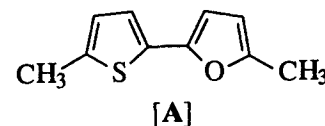
6-55. В распоряжении имеются циклогександиол-1,4, малоновый эфир и другие необходимые реагенты. Получите бициклоалкин А. Превратите этот бициклоалкин в *транс*-алкен.



6-56. Из вторичного амина А и других необходимых реагентов получите диамин Б.



6-57. Исходя из тиофена, метилвинилкетона и неорганических реагентов, получите соединение А.



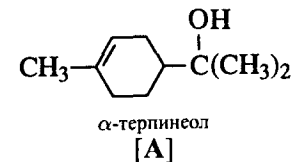
6-58. Из метилциклопропилкетона и других необходимых реагентов получите циклопропилиденциклопропан.

6-59. Из ацетилацетона, 1,2-дибромэтана и других необходимых реагентов получите 1,1-дициклопропилциклопропан.

6-60. Из ацетоуксусного эфира, бензола, ацетилхлорида и других необходимых реагентов получите 2-метил-5-фенилфуран.

6-61. Из анилина, ацетона, диметилформаида, метилиодида и других необходимых реагентов получите 1,2,3-триметилиндол.

6-62. Исходя из *n*-метиланизола (метилового эфира *n*-крезола), ацетона и неорганических реагентов, получите α -терпинеол [А] — один из основных компонентов эфирных масел кардамона, можжевельника, мускатного ореха (имеет запах сирени).

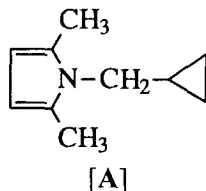


6-63. Из анилина и других необходимых реагентов получите 6-аминохинолин.

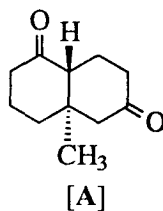
6-64. Исходя из бромбензола, пиридина и других необходимых реагентов, получите 2-фенилпиридин. Напишите структурную

формулу продукта нитрования 2-фенилпиридина нитрующей смесью.

6-65. Исходя из ацетоуксусного эфира, ацетона, дибромэтана, малонового эфира и других необходимых реагентов, получите N-(циклопропилметил)-2,5-диметилпиррол.



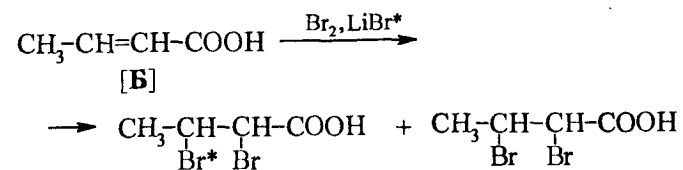
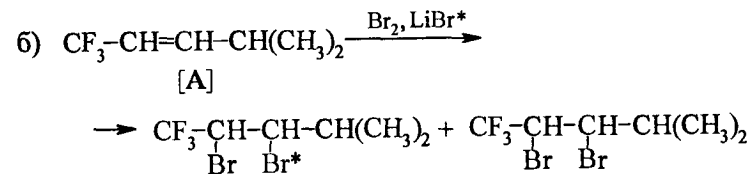
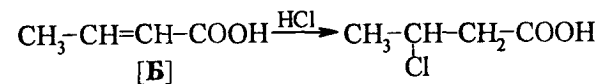
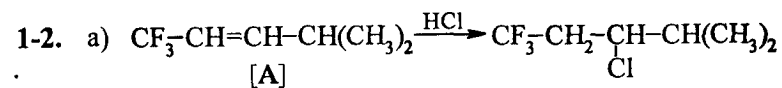
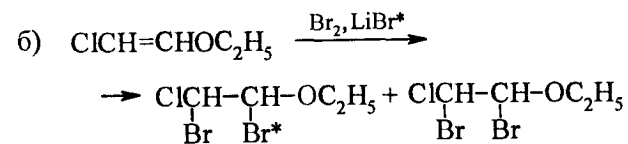
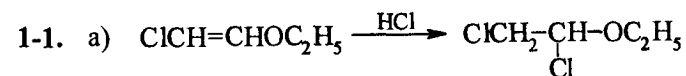
6-66. Из резорцина (1,3-дигидроксibenзол), метилвинилкетона, метилиодида и других необходимых реагентов получите бициклический дикетон А.



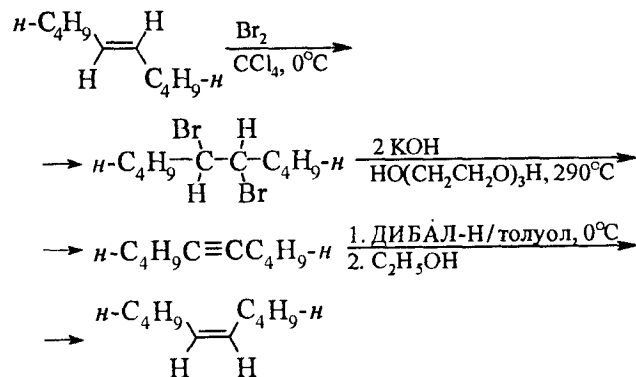
РЕШЕНИЯ

Глава 1

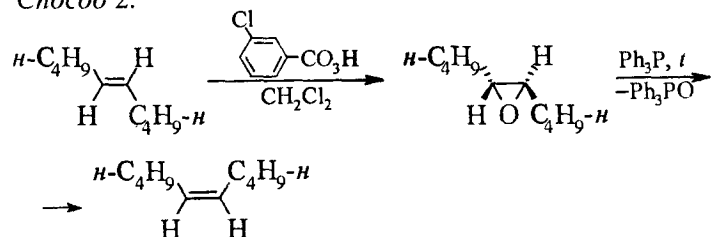
АЛКАНЫ, АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ, ДИЕНЫ



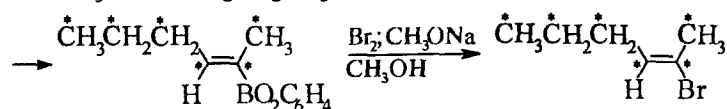
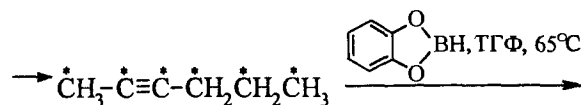
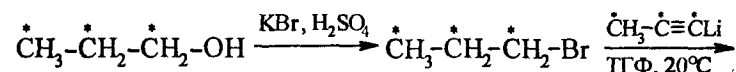
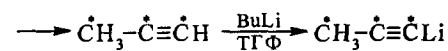
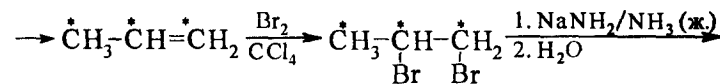
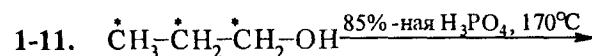
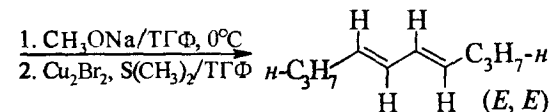
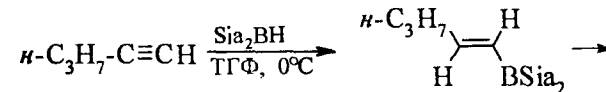
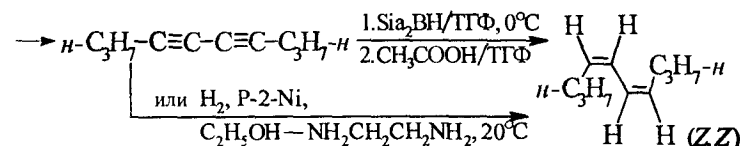
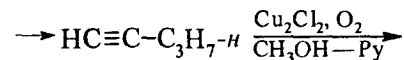
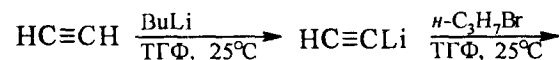
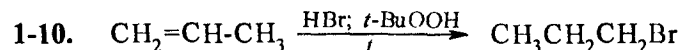
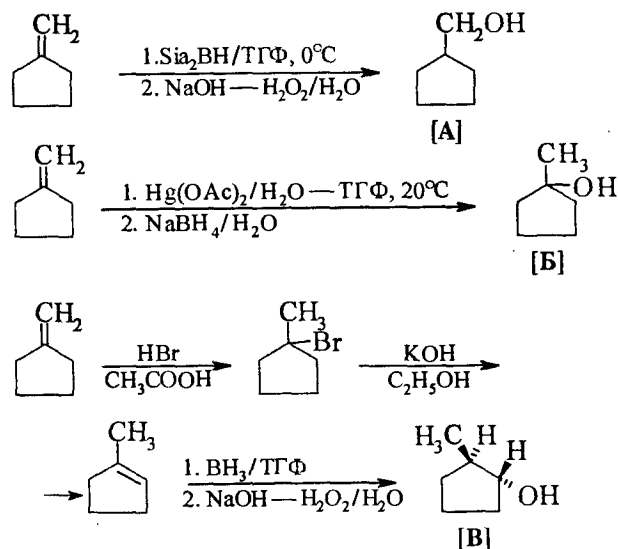
1-8. Способ 1.

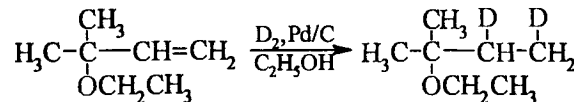
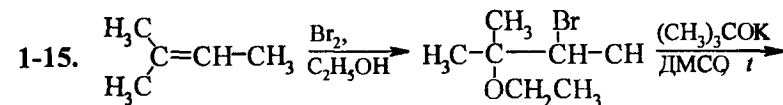
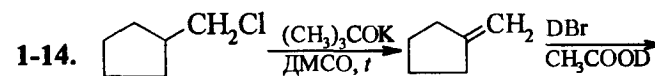
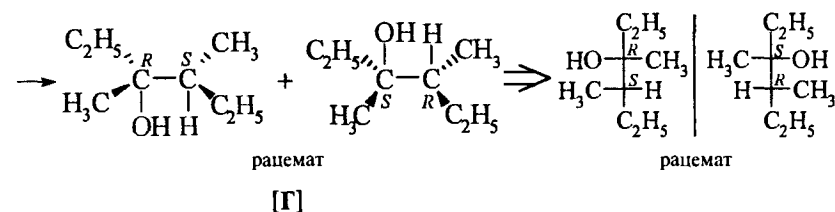
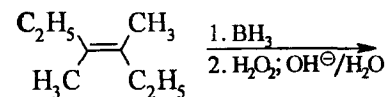
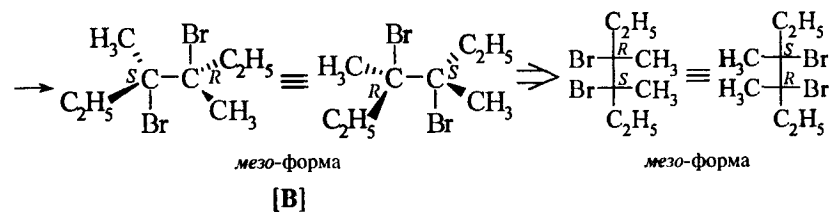
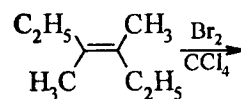
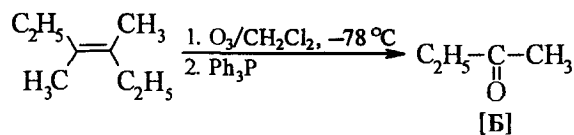
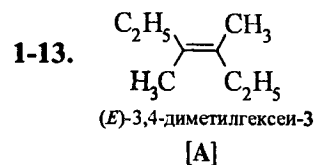
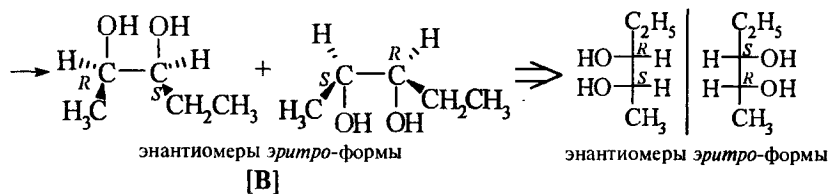
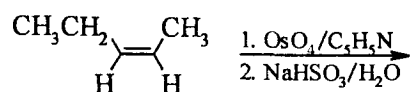
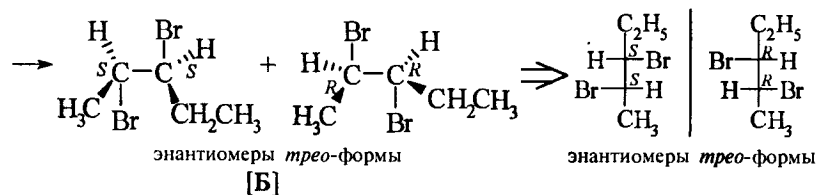
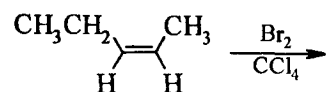
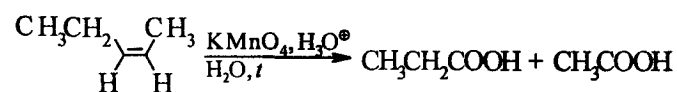
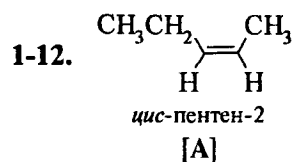


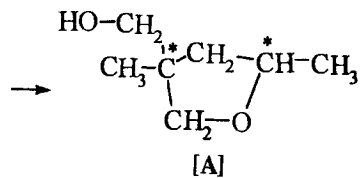
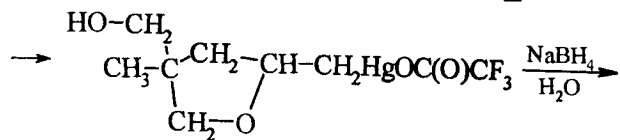
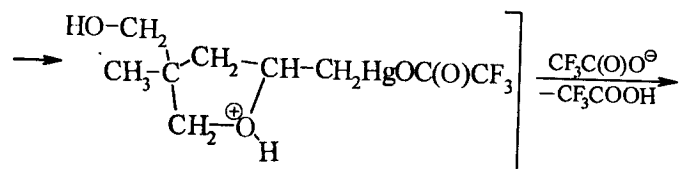
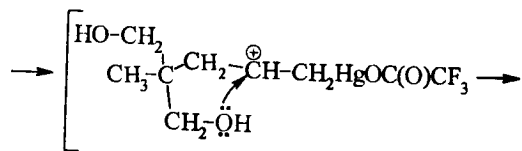
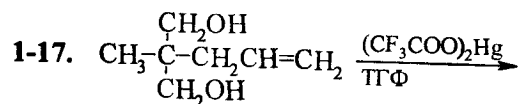
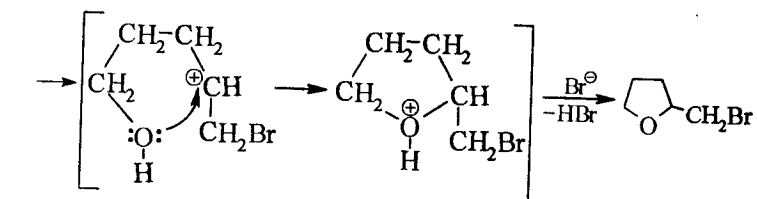
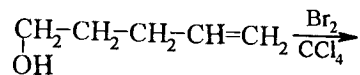
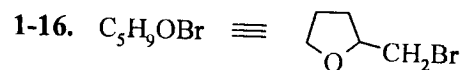
Способ 2.



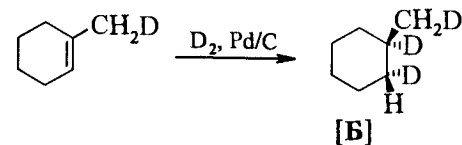
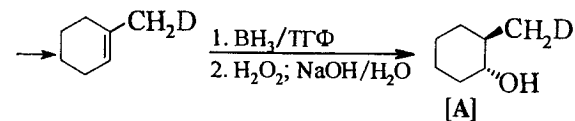
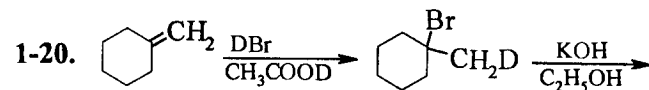
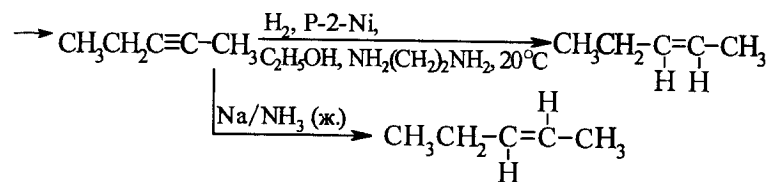
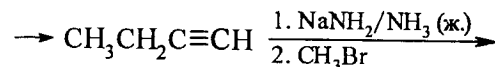
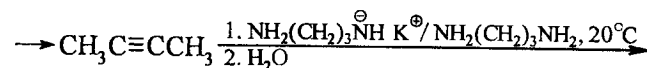
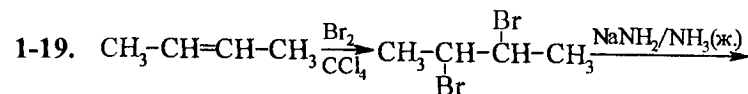
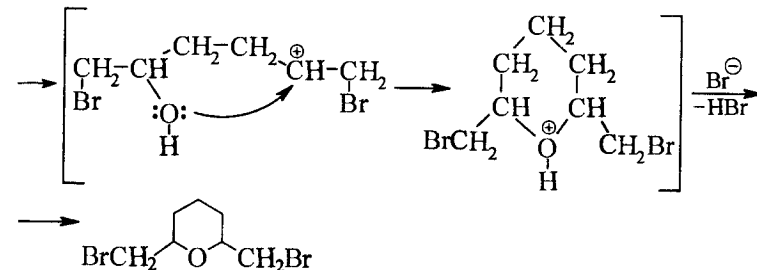
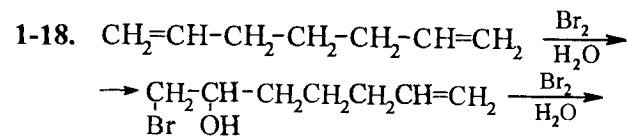
1-9.

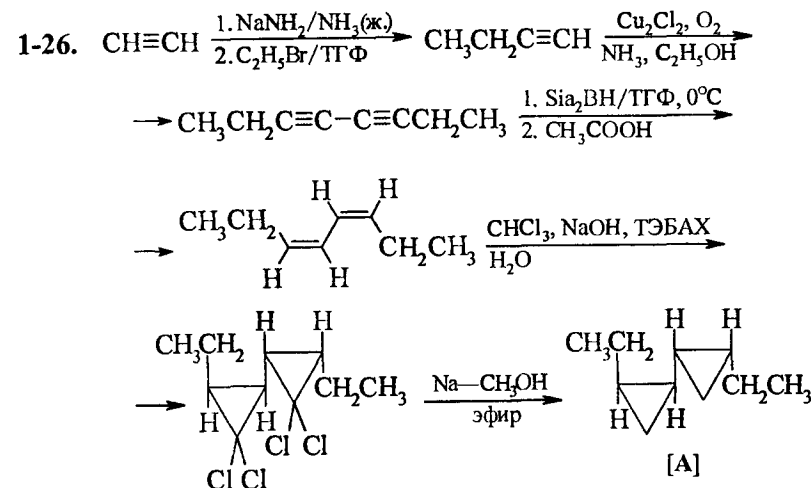
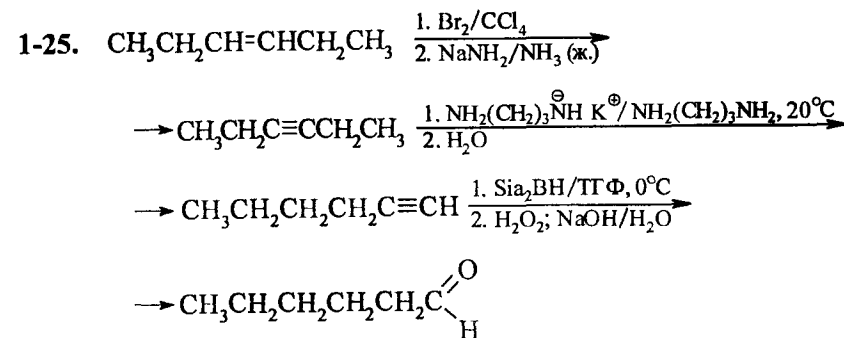
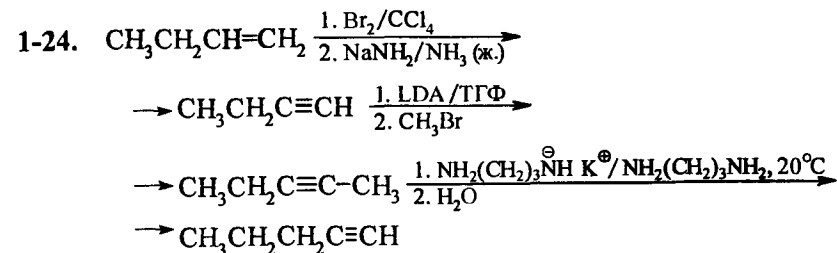
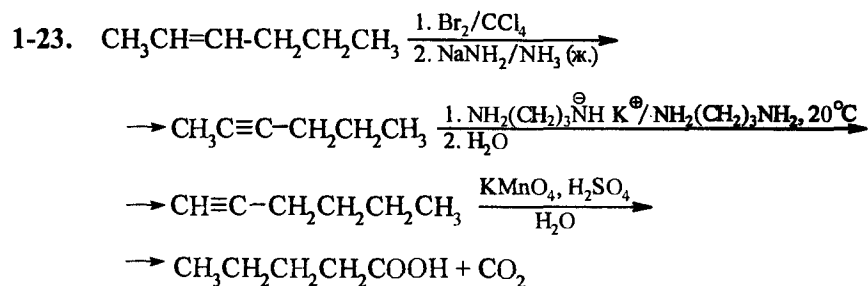
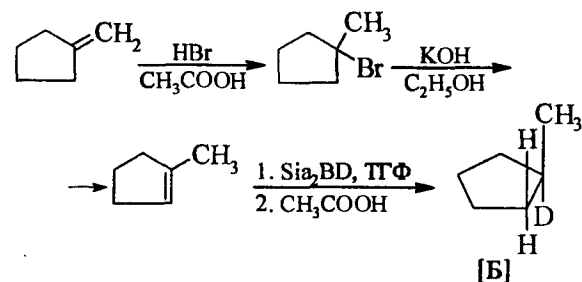
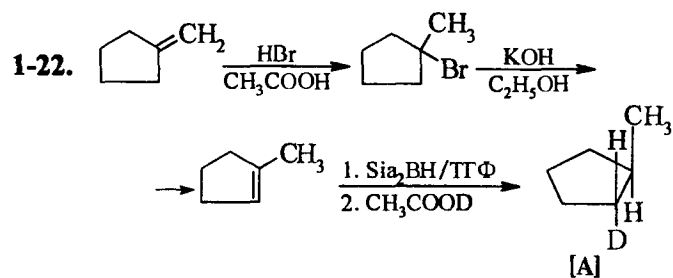
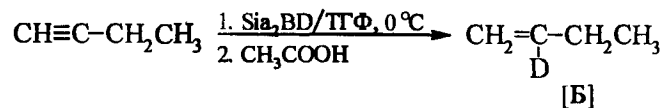
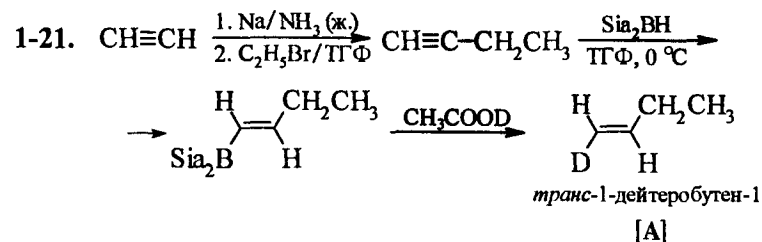




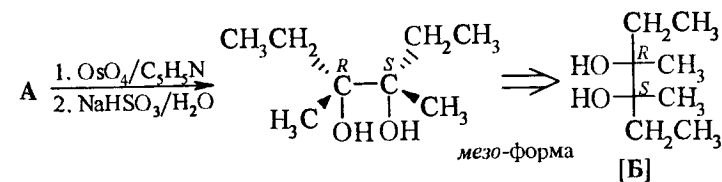
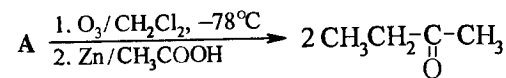
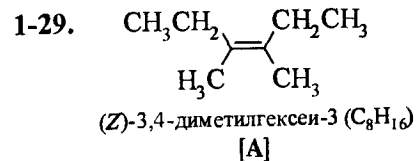
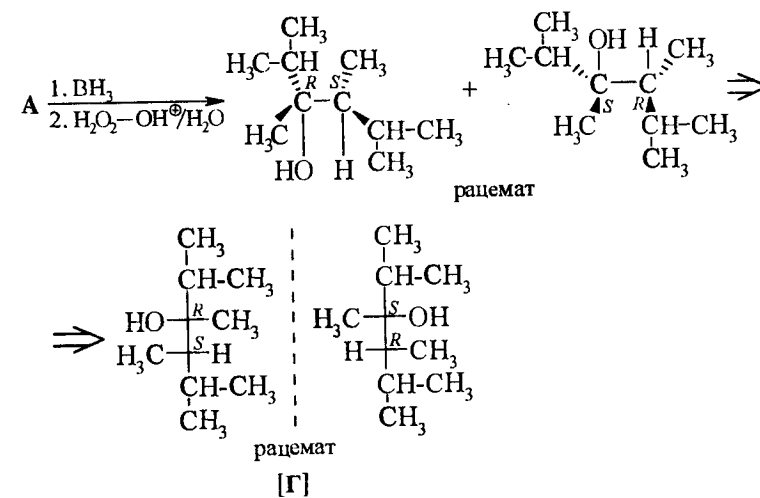
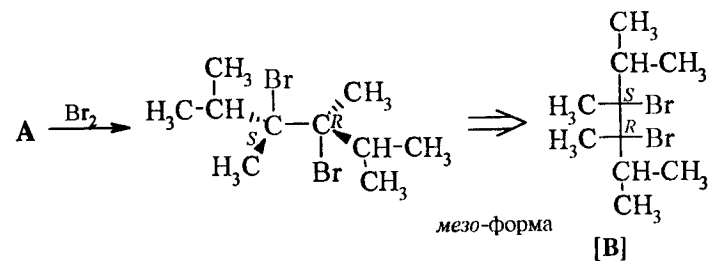
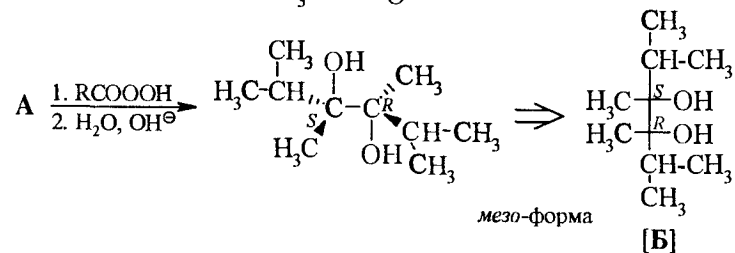
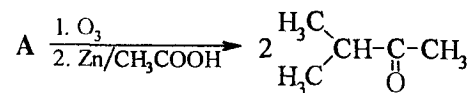
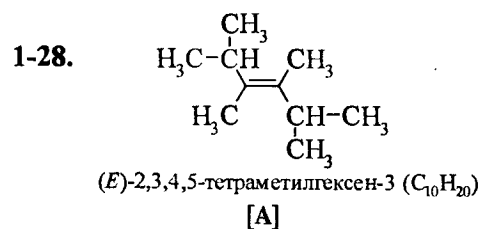
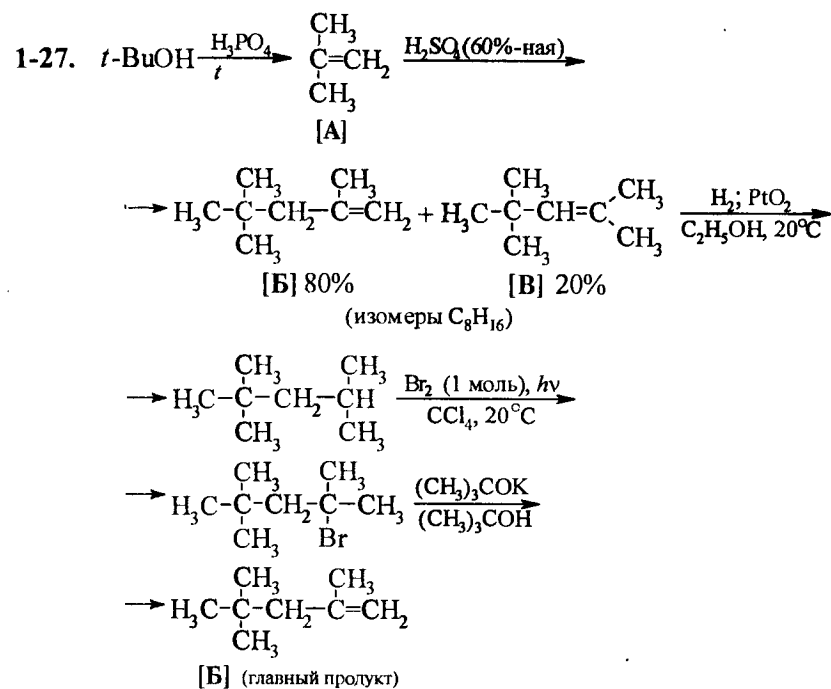


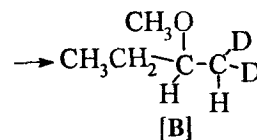
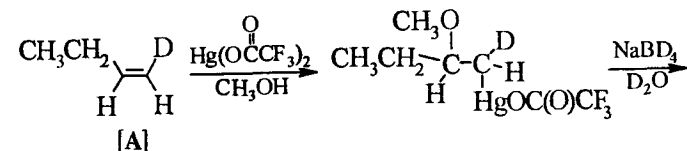
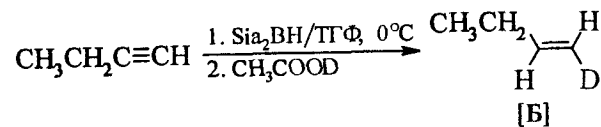
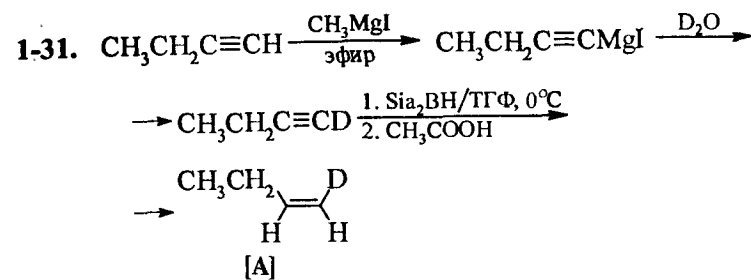
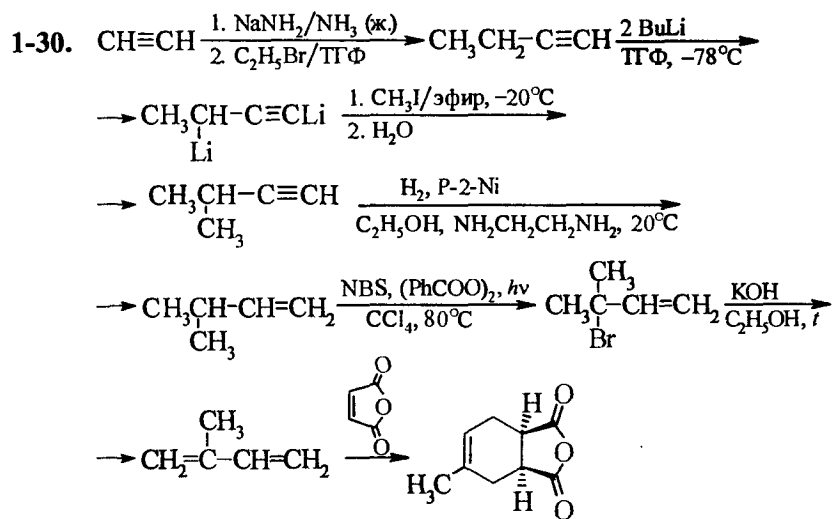
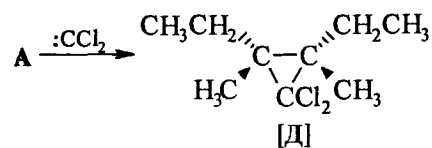
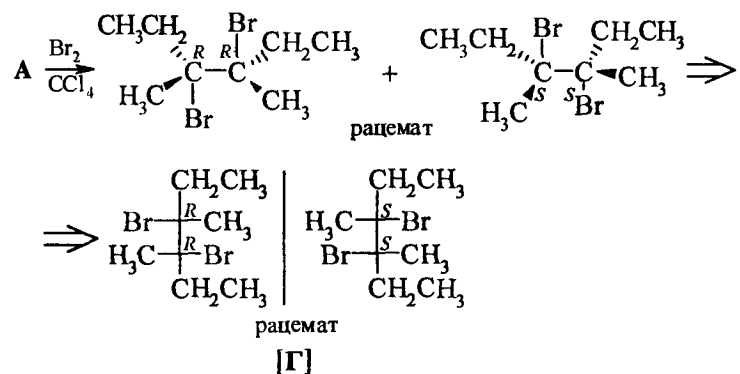
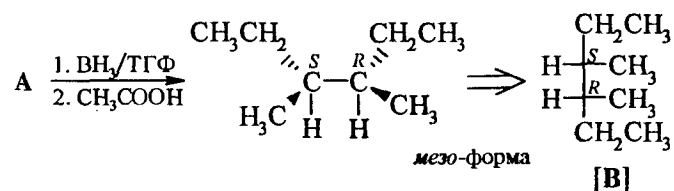
А имеет два асимметрических атома углерода, поэтому реализуется четыре пространственных изомера.



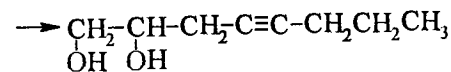
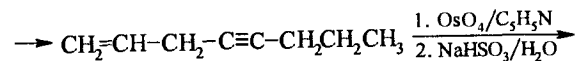
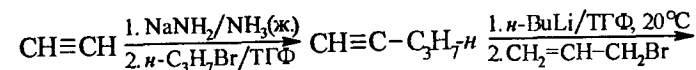
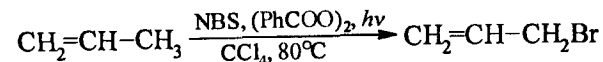
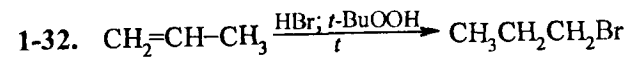


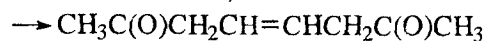
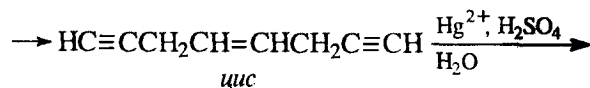
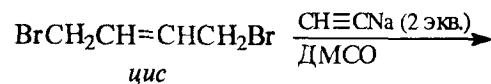
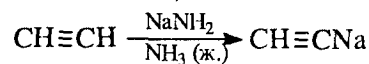
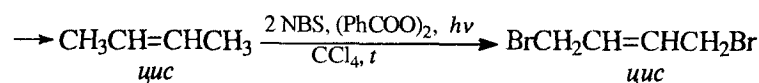
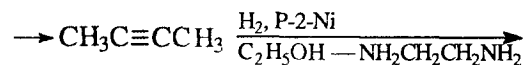
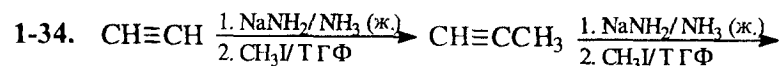
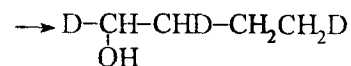
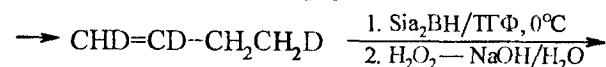
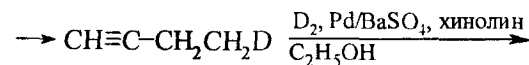
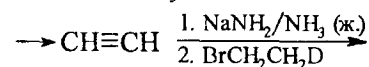
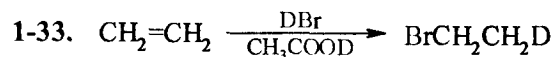
Для восстановления гем-дигалогенидов можно также использовать системы: $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{ж})$; $\text{Li}/\text{трет-бутанол}$.



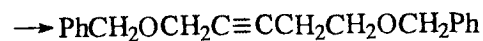
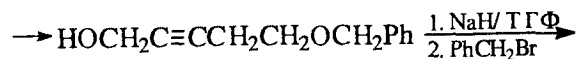
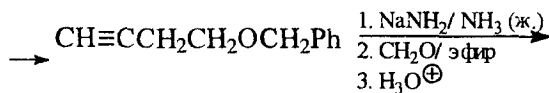
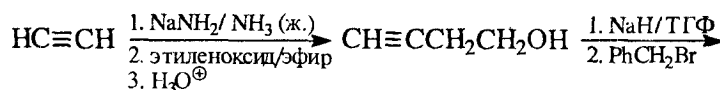
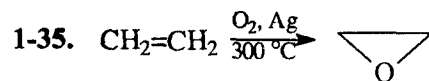


Аналогичным образом можно осуществить синтез В из Б.

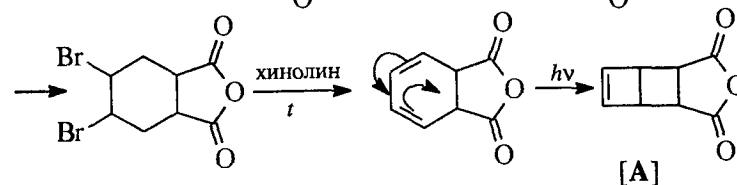
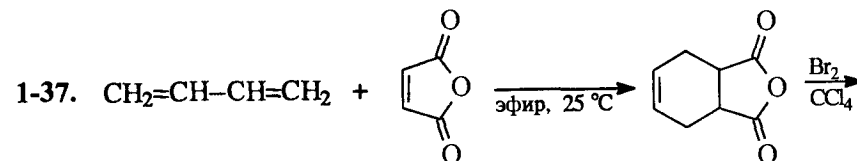
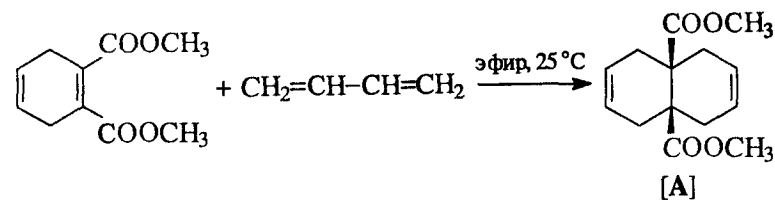
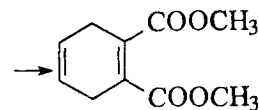
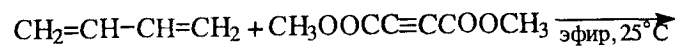
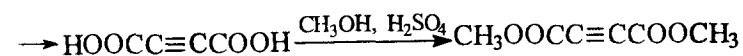
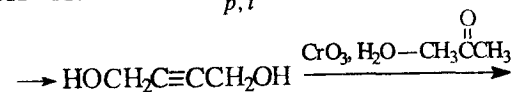
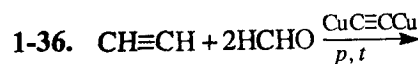


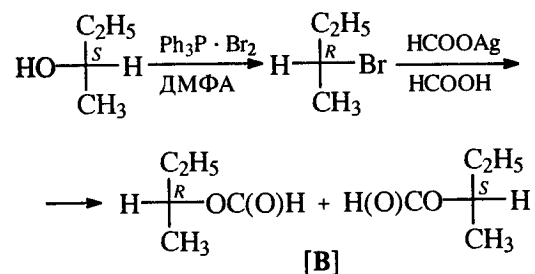


[A]



[A]





2-3. а) Механизм E2; скорость реакции в ДМСО (2) больше, чем в C₂H₅OH (1).

б) Механизм S_N1; скорость реакции в H₂O (1) больше, чем в H₂O/ацетон (2).

в) Механизм S_N2; скорость реакции в ДМФА (2) больше, чем в CH₃OH (1).

2-4. а) Механизм S_N1; скорость реакции в H₂O (1) больше, чем в H₂O/диоксан (2).

б) Механизм S_N2; скорость реакции в ДМФА (2) больше, чем в H₂O (1).

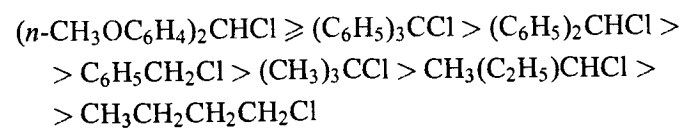
в) Механизм E2; скорость реакции в ДМСО (2) больше, чем в H₂O (1).

2-5. а) Механизм S_N1; скорость реакции в H₂O (1) больше, чем в C₂H₅OH (2).

б) Механизм S_N2; скорость реакции в CH₃OH (2) больше, чем в H₂O (1).

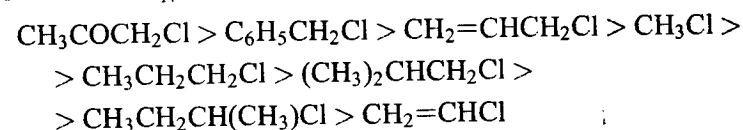
в) Механизм E2; скорость реакции в ДМСО (2) больше, чем в H₂O (1).

2-6. Механизм S_N1.



2. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду, элиминирование 99

2-7. Механизм S_N2.



2-8. А = CH₃CH(OH)CH₂Cl

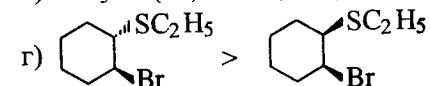
Б = CH₂(OH)CH₂CH₂Cl

В = (CH₃)₂CHCl

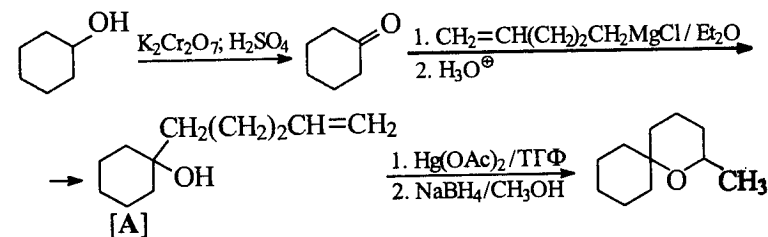
2-9. а) CH₃CH₂CH(CH₃)OTs > CH₃CH₂CH(CH₃)Cl

б) C₆H₅CH₂OTf > C₆H₅CH₂OAc; OTf = OSO₂CF₃

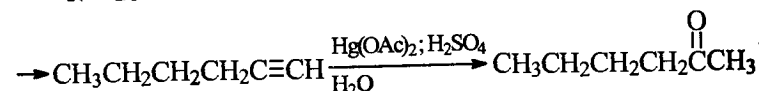
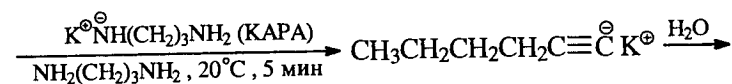
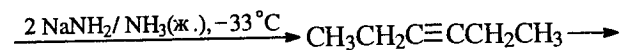
в) CH₃CH(Br)CH₂N(CH₃)₂ > (CH₃)₂CHBr

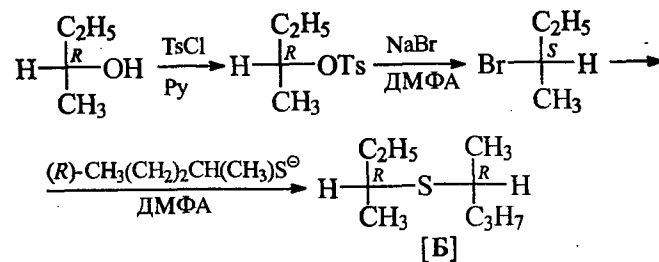
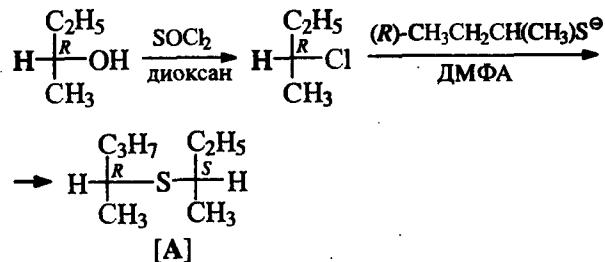
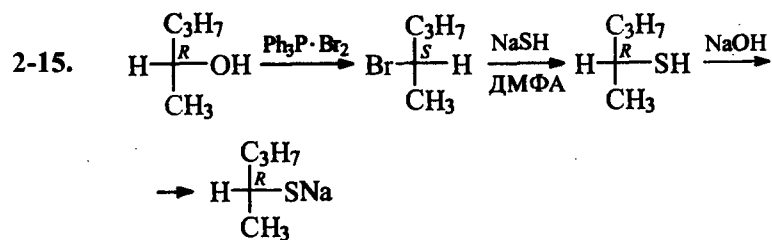
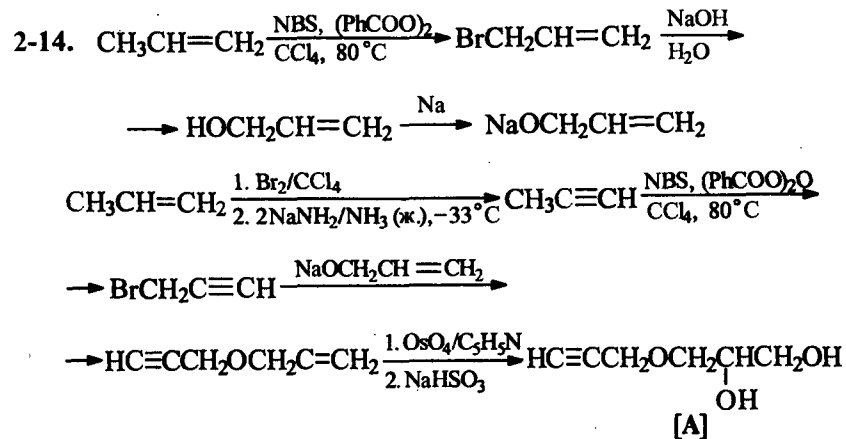
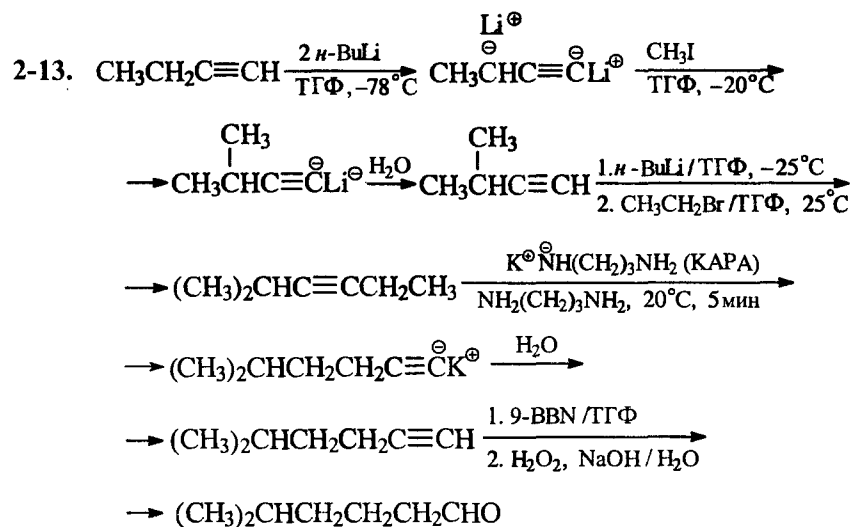
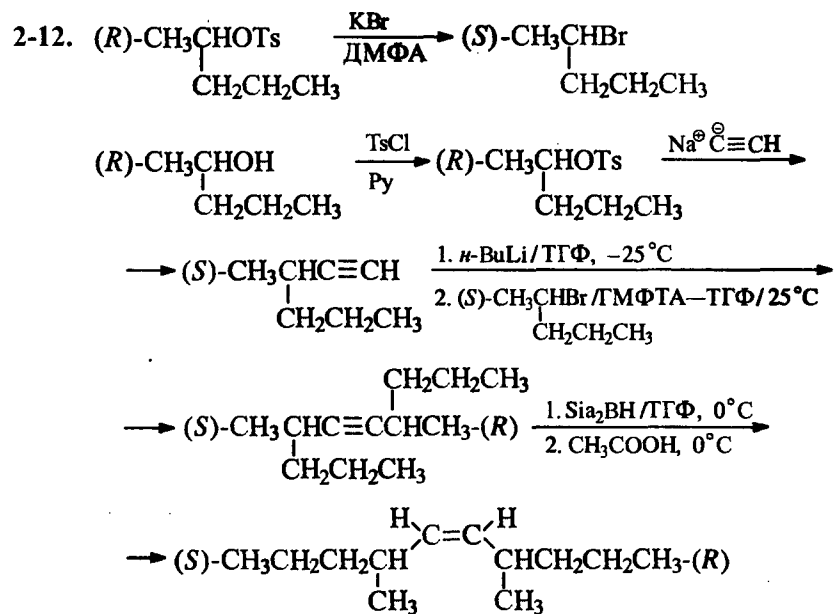


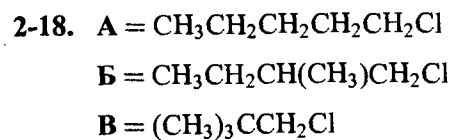
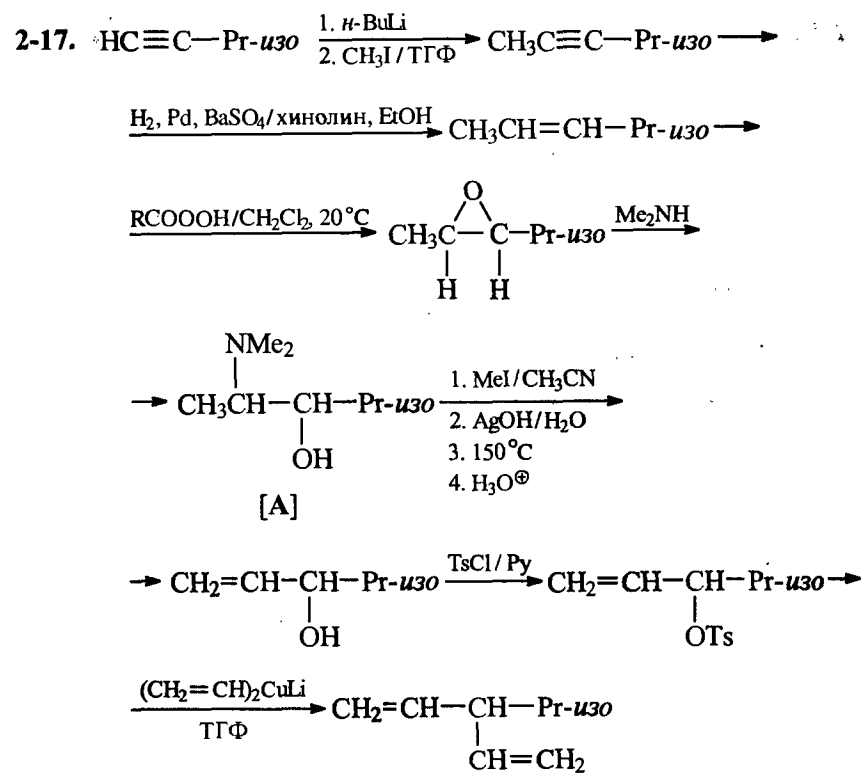
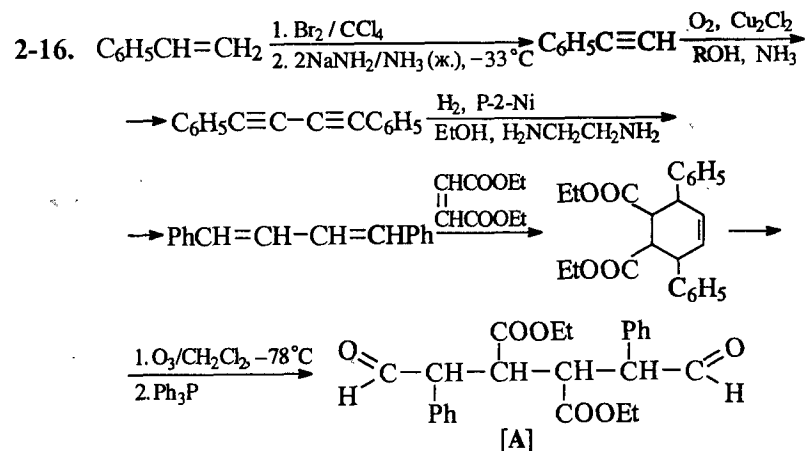
2-10. $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{Py}-\text{Et}_2\text{O}]{\text{SOCl}_2} \xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{Mg}} \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{MgCl}$



2-11. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$



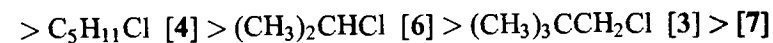




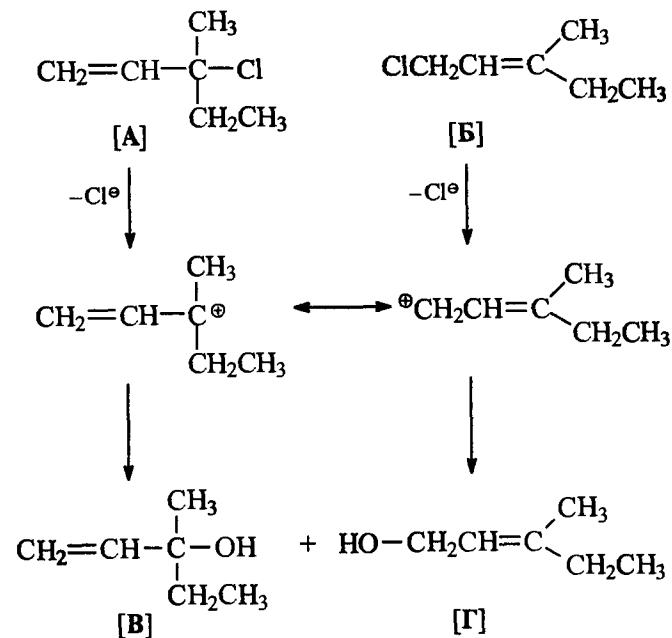
Механизм S_N2 .

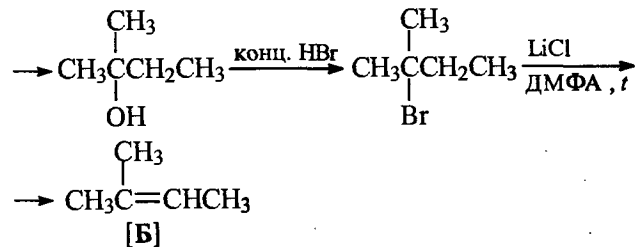
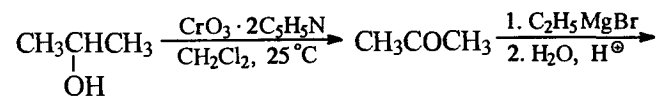
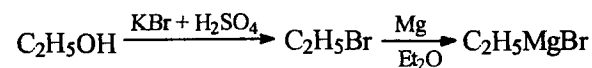
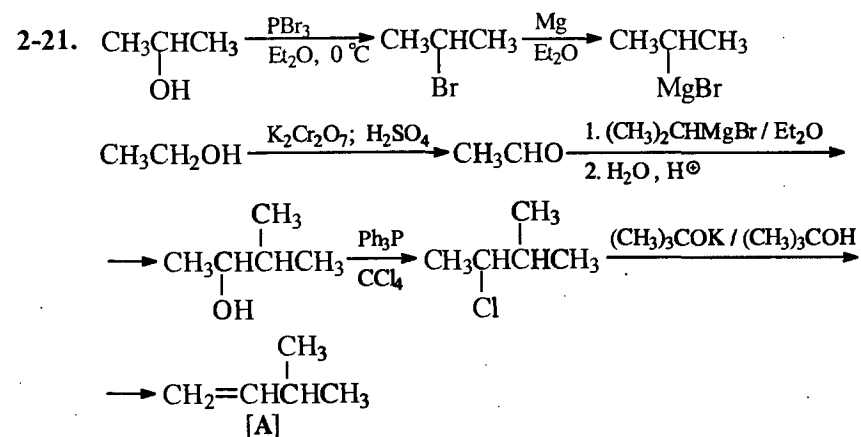


2-19. Механизм S_N2 .

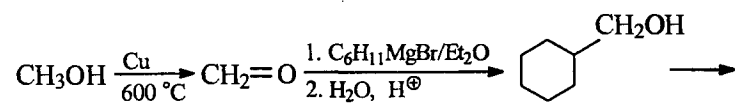
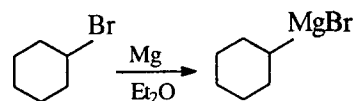


2-20. Механизм S_N1 .

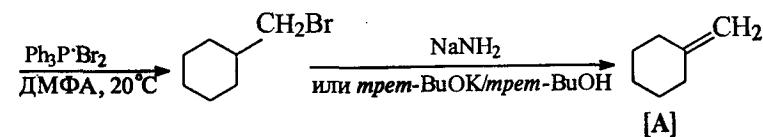




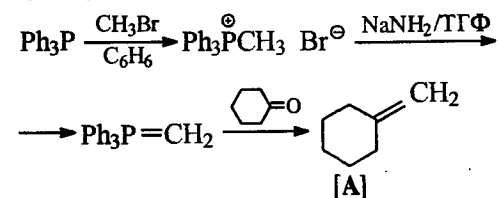
2-22. а) Способ 1.



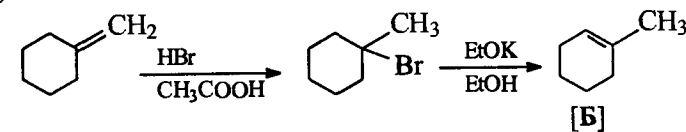
2. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду, элиминирование 105



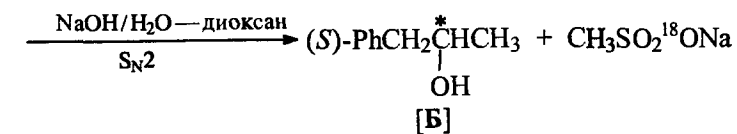
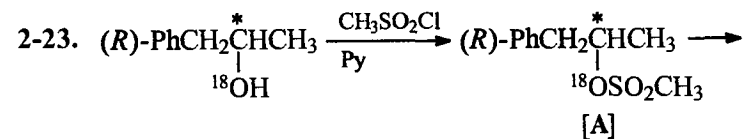
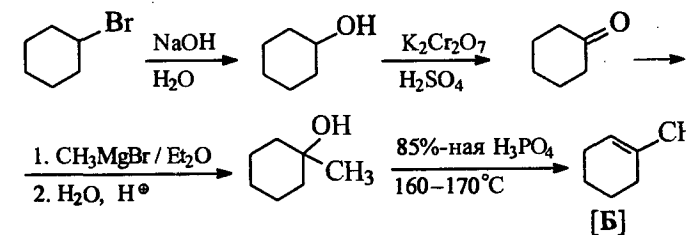
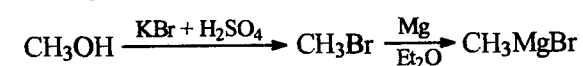
Способ 2.



б) Способ 1.

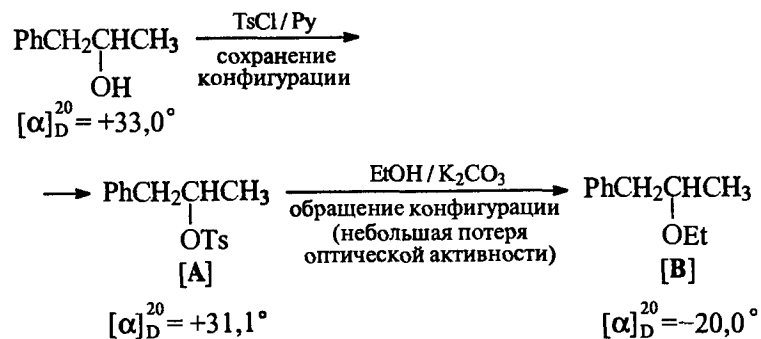


Способ 2.

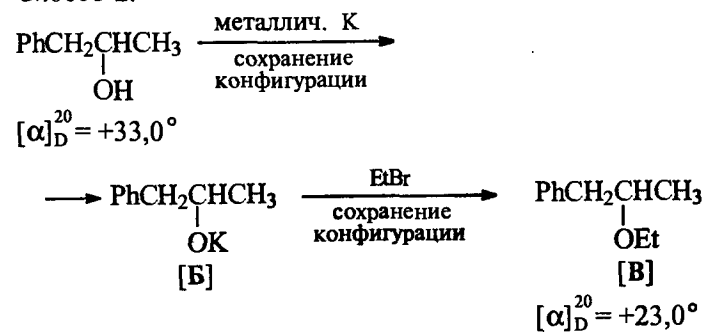


106 Решения

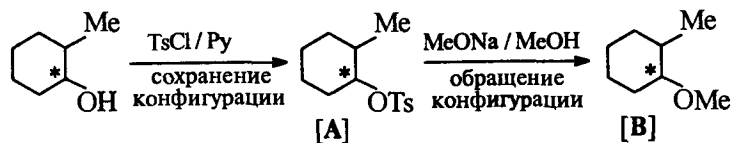
2-24. Способ 1.



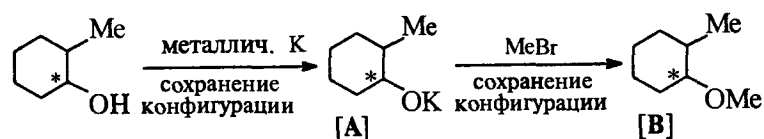
Способ 2.



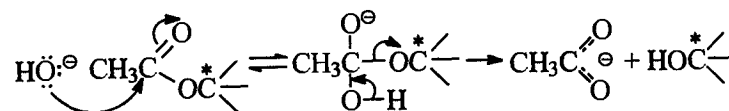
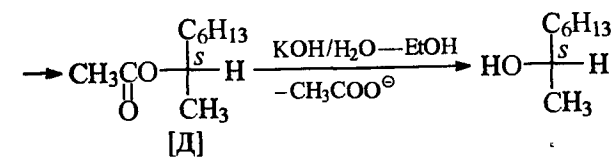
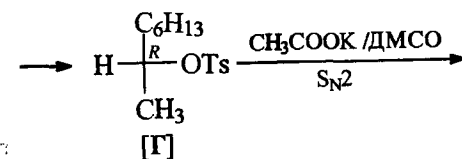
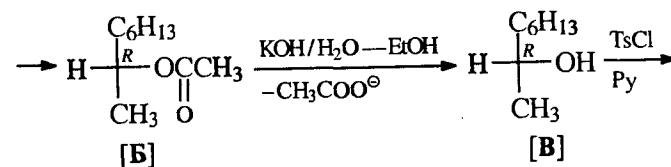
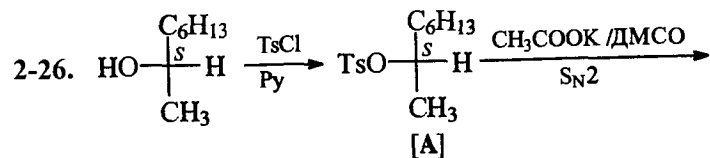
2-25. Способ 1.



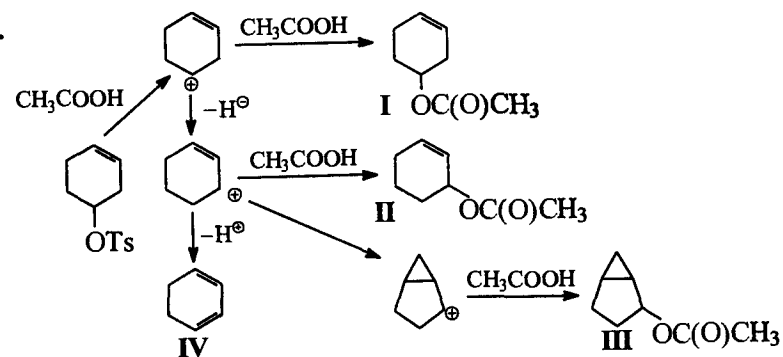
Способ 2.



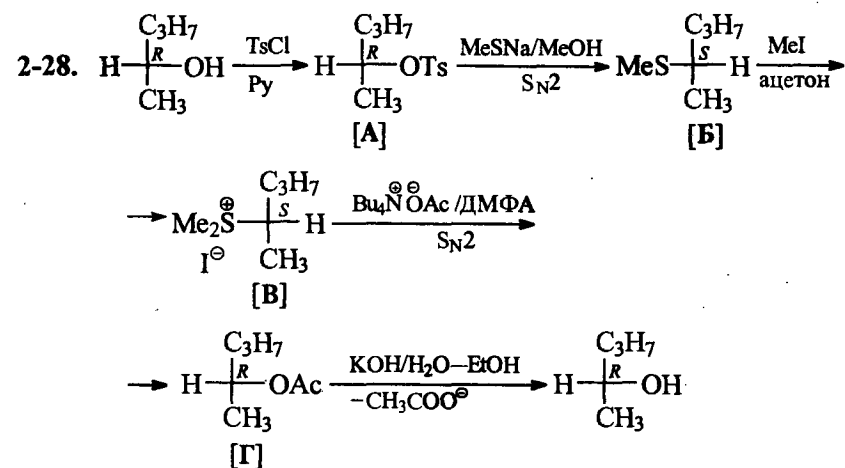
Углы вращения образцов простого эфира В, полученных способами 1 и 2, равны по величине, но противоположны по знаку.



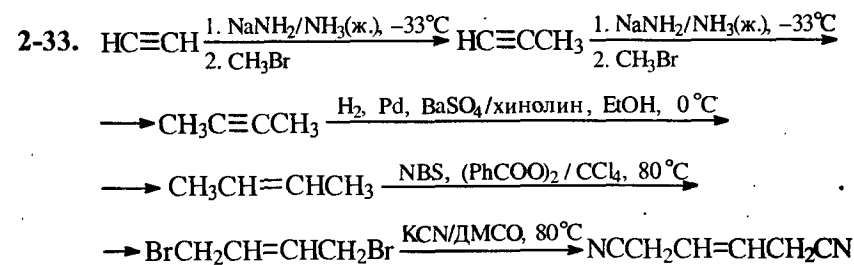
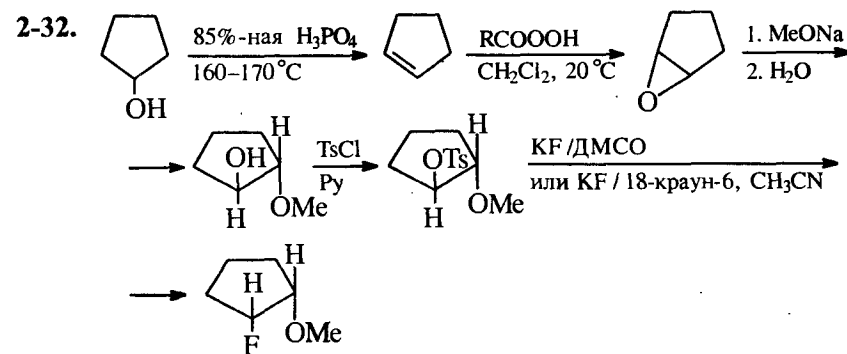
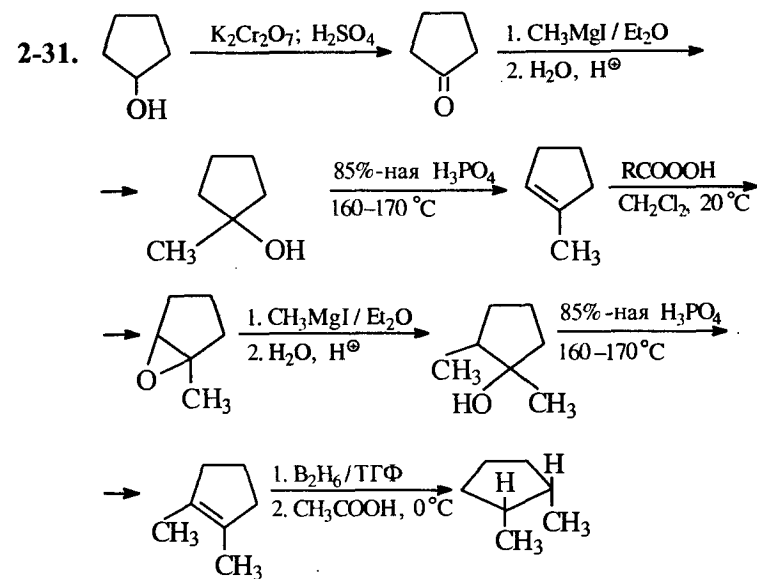
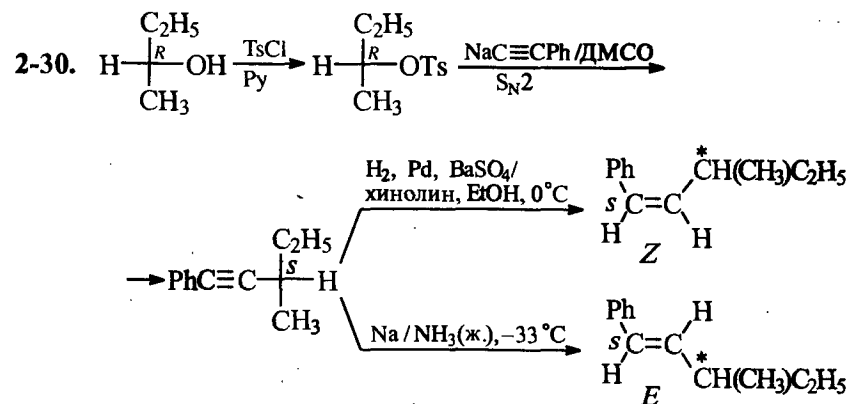
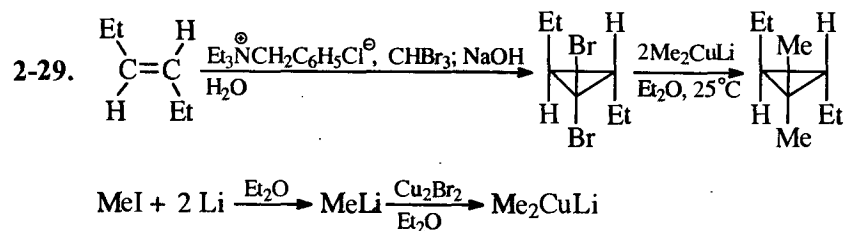
2-27.

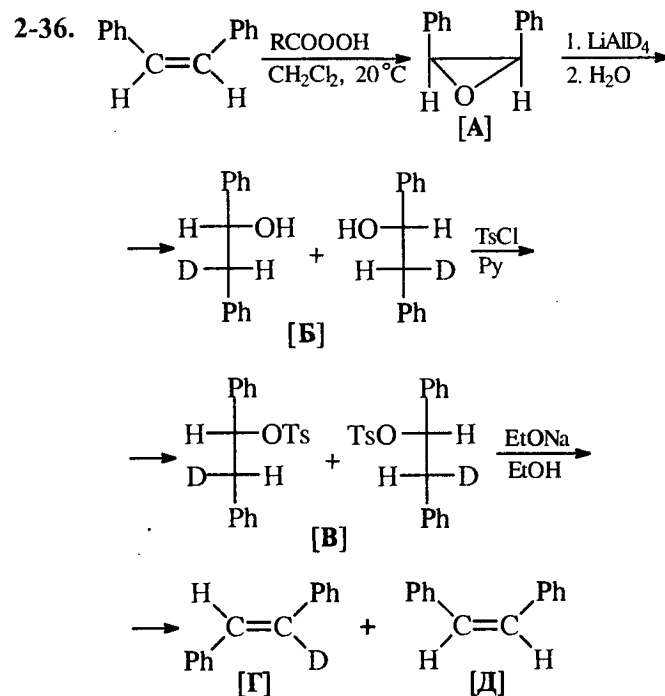
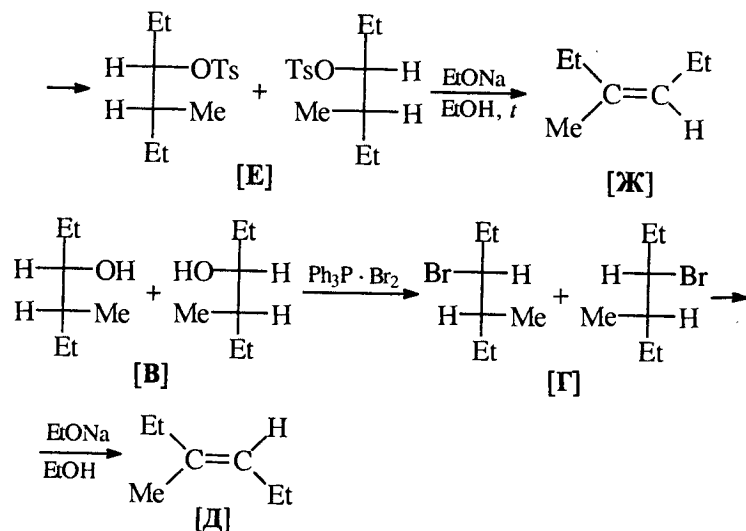
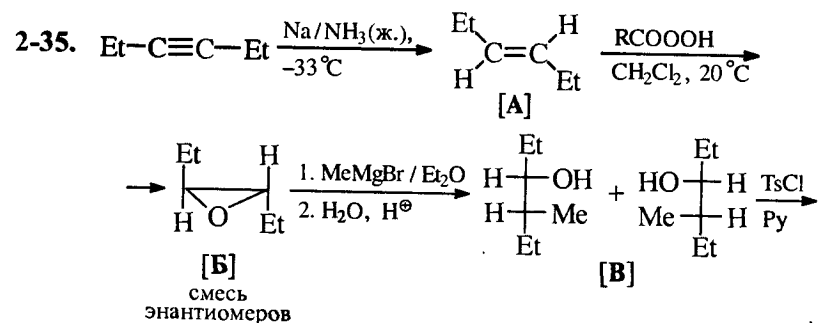
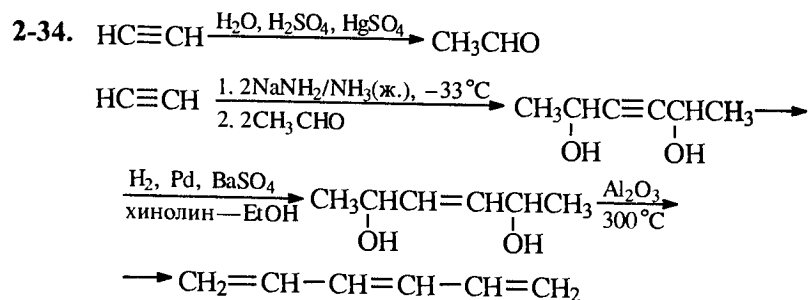


Возможно образование продуктов I, II, III, IV. I и II – основные продукты.

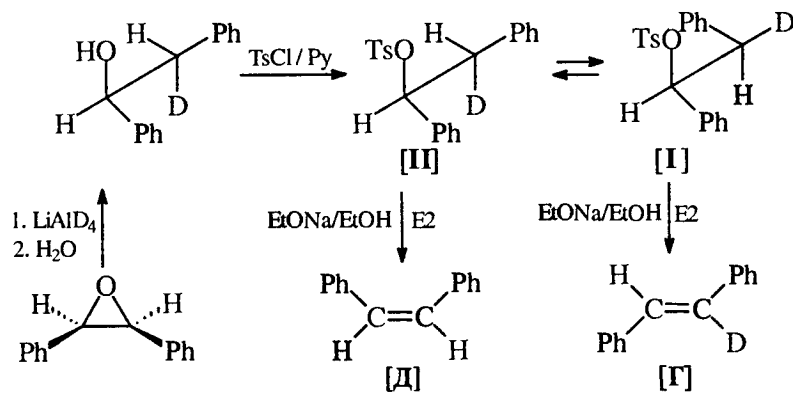


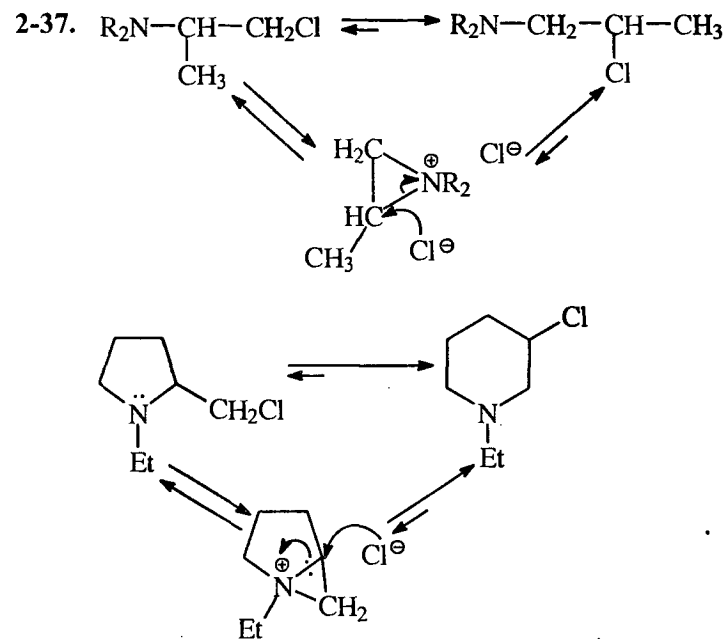
Замечание. Механизм щелочного гидролиза сложных эфиров приведен в решении задачи 2-26.



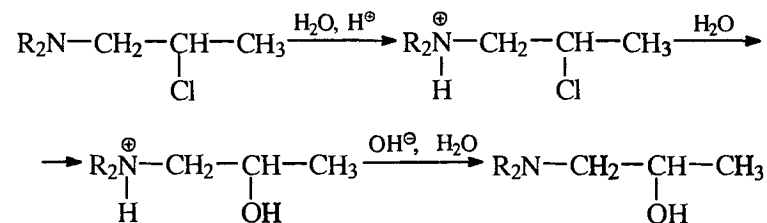


Выход Г существенно выше, чем выход Д, так как конформация I, предшествующая E2-элиминированию, энергетически более выгодна, чем конформация II, в которой объемные фенильные группы сближены.



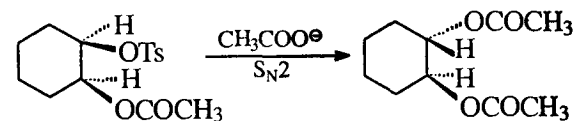
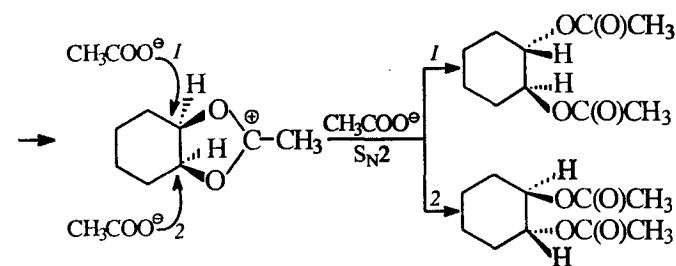
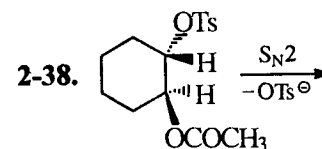
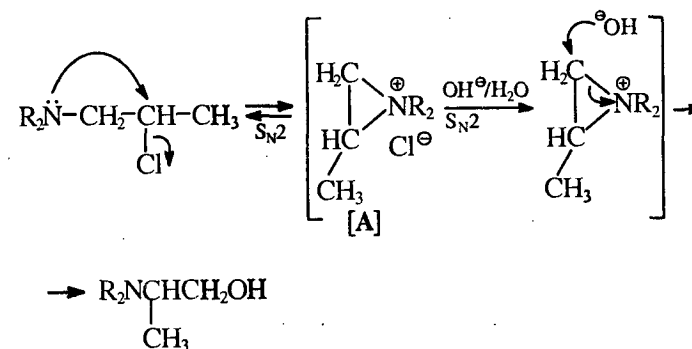


В сильноокислой среде атом азота полностью протонирован и его неподеленная пара электронов не участвует в гидролизе галогенпроизводного. Поэтому реакция протекает нормально как реакция замещения, т. е. без участия соседней группы.

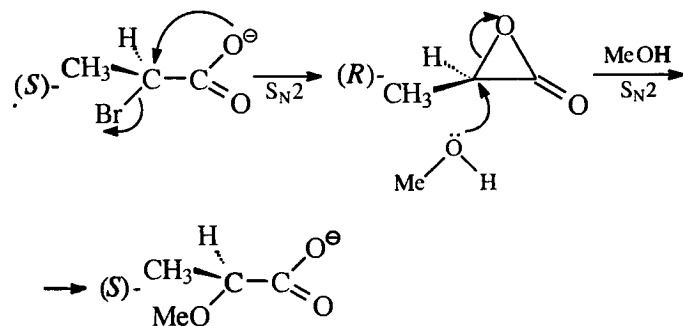
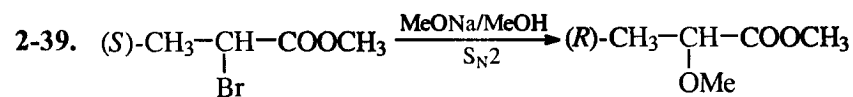


Если амин не связан в виде соли, то первой стадией гидролиза является внутримолекулярное $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение, приводящее к имонию иону А. В присутствии сильного основания последний далее подвергается по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму раскрытия цикла у более

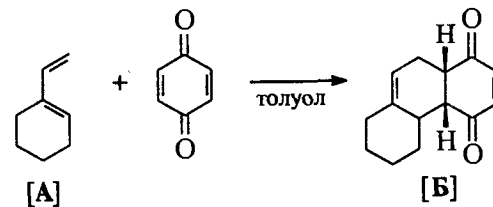
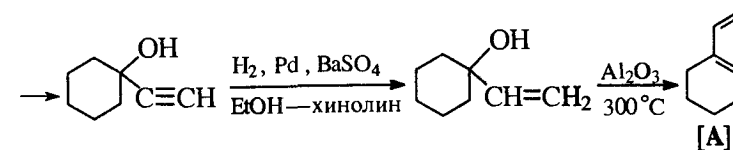
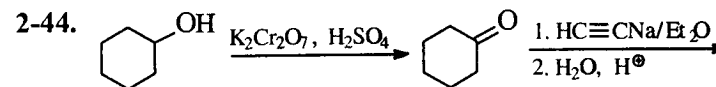
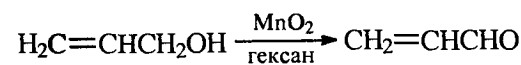
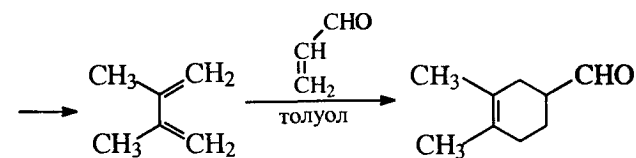
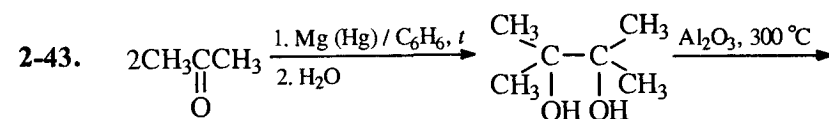
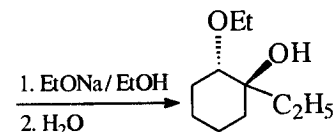
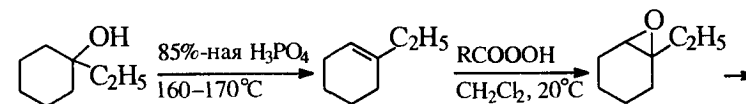
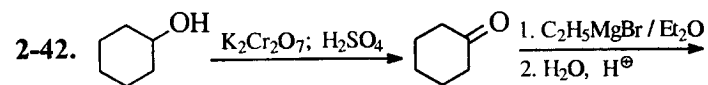
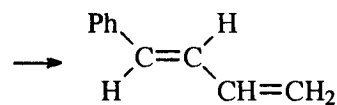
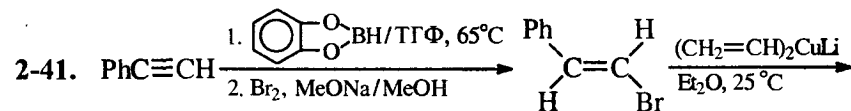
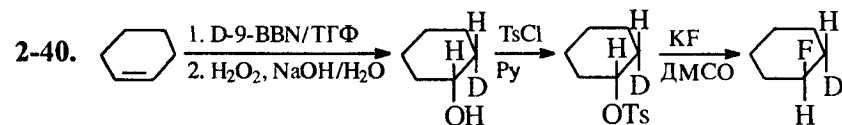
реакционноспособного первичного атома углерода с образованием продукта перегруппировки.

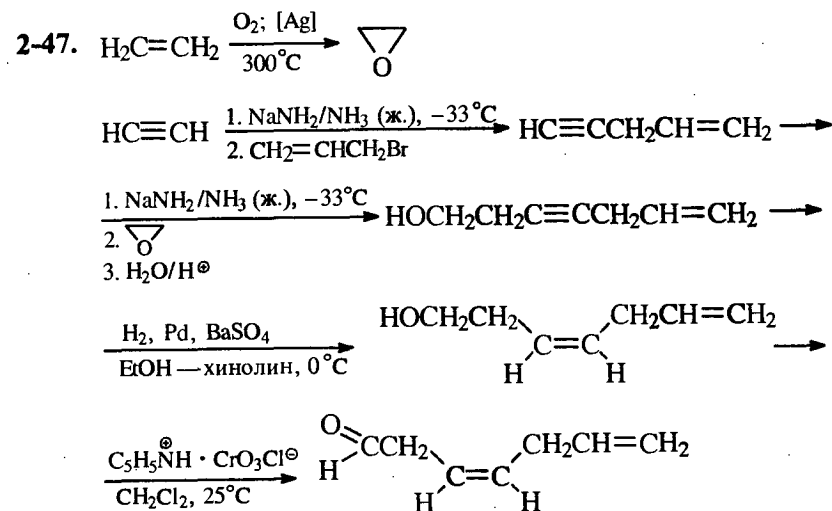
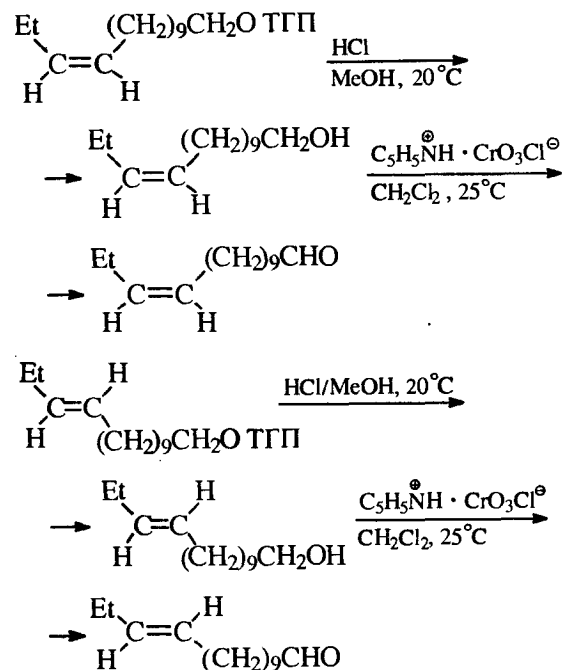
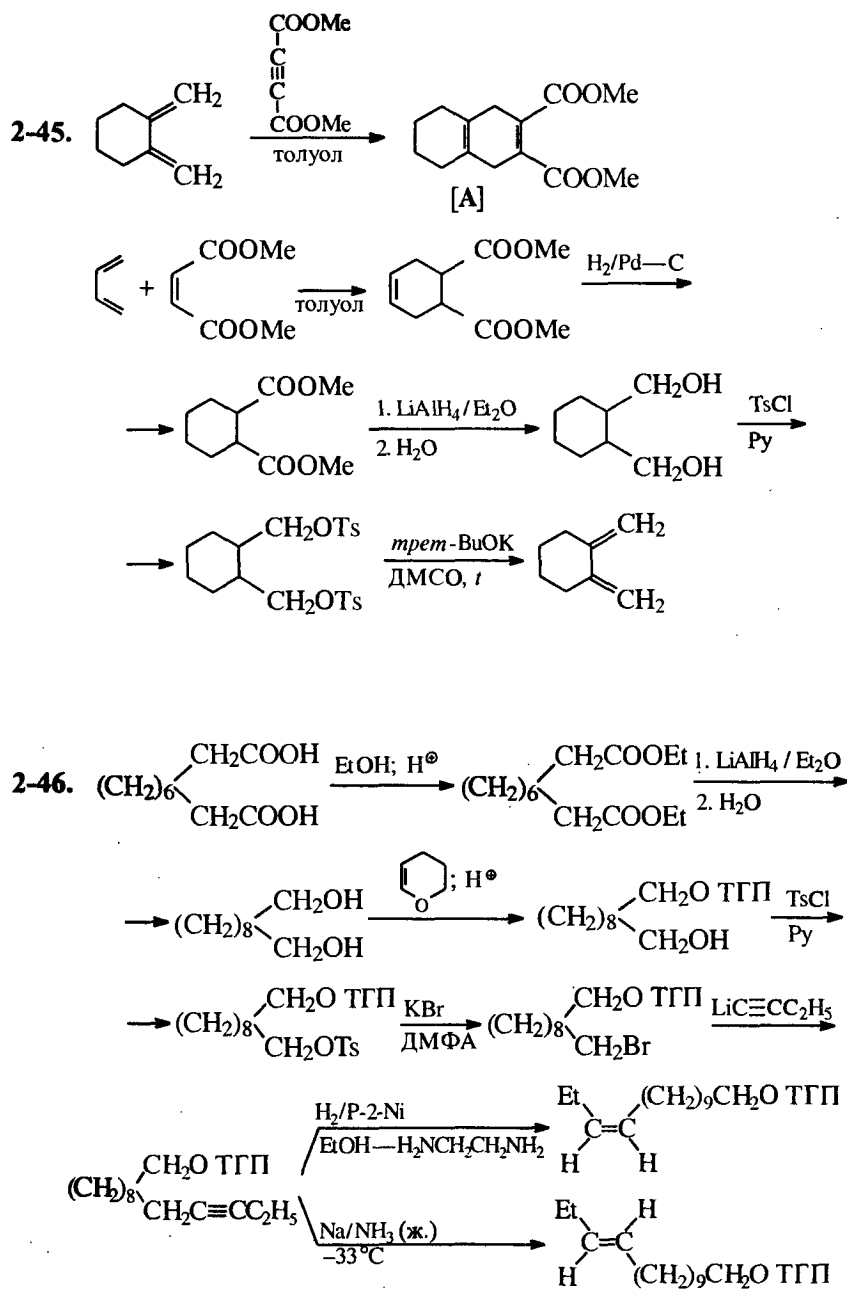


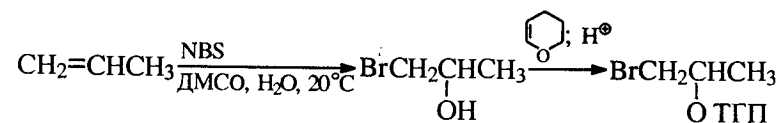
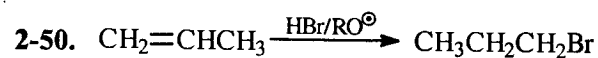
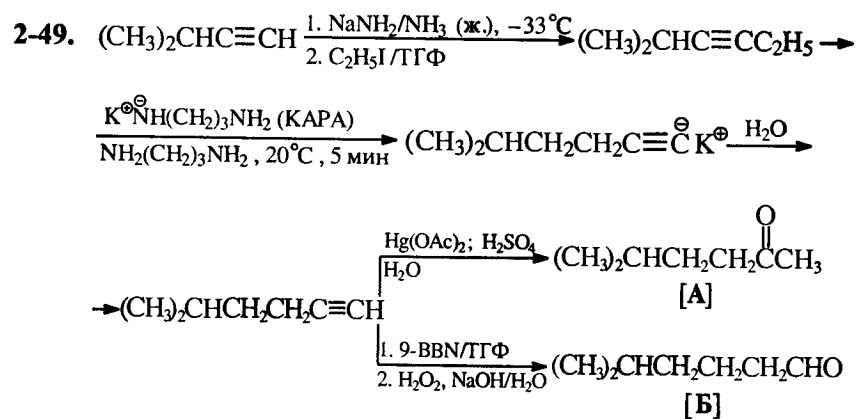
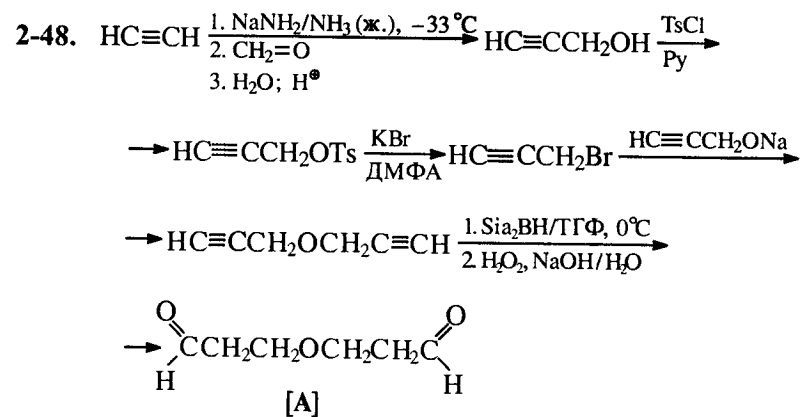
Резкое различие в скорости ацетилиза объясняется участием карбонильного атома кислорода карбоксильной группы в случае *транс*-изомера; в случае *цис*-изомера этого участия нет.



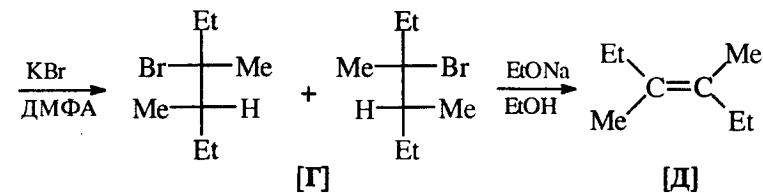
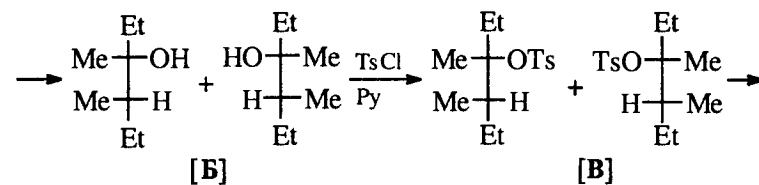
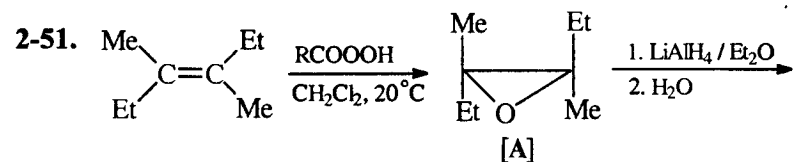
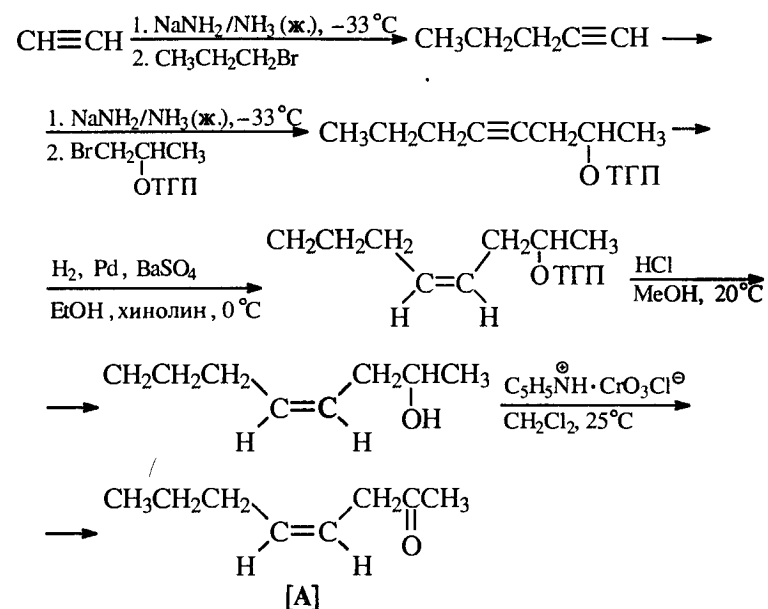
Стереохимический результат последней реакции не изменится при добавлении солей серебра; ее скорость увеличится. Ион серебра координируется по атому брома, ускоряя его отщепление.

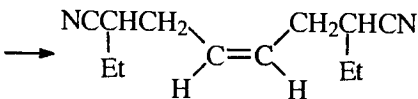
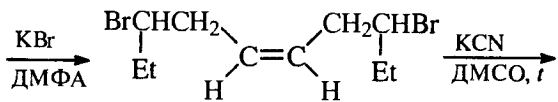
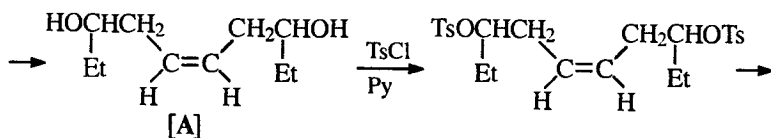
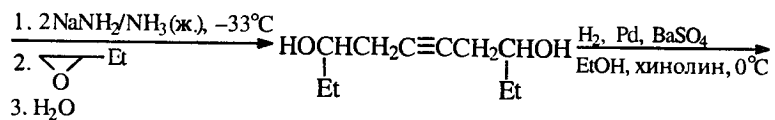
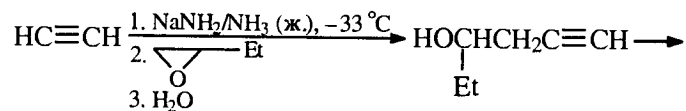
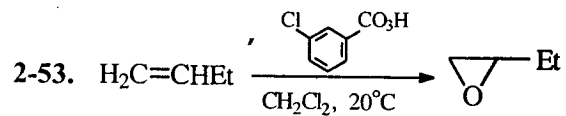
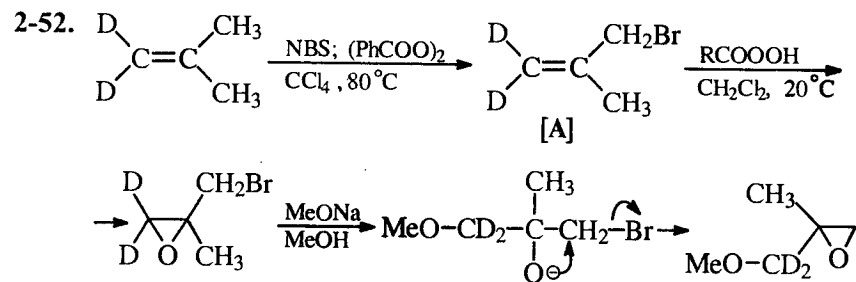




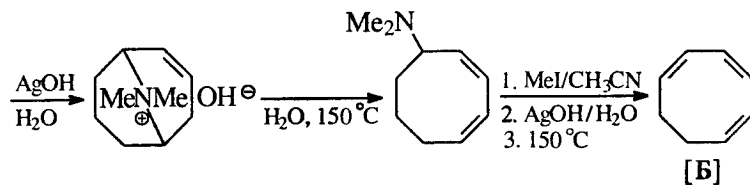
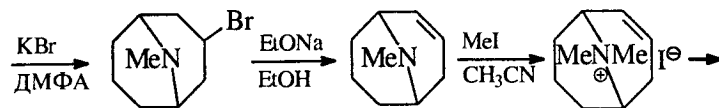
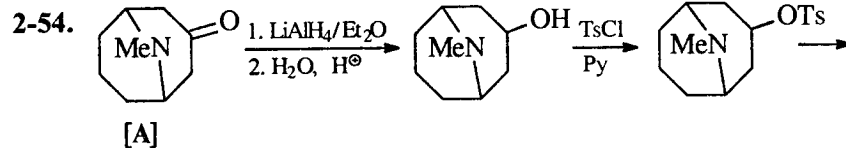
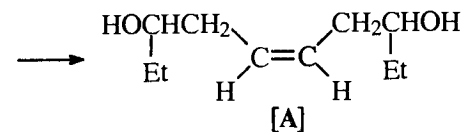
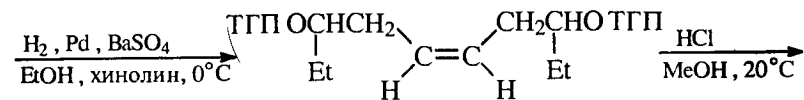
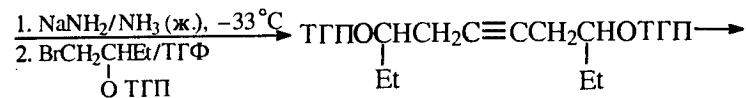
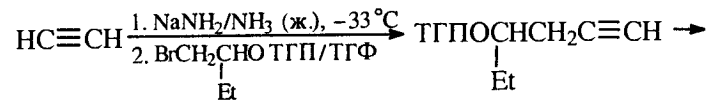
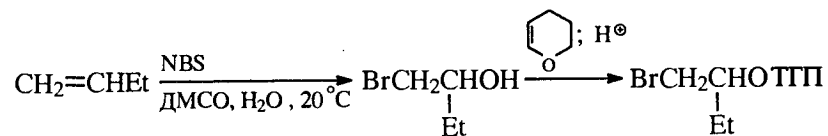


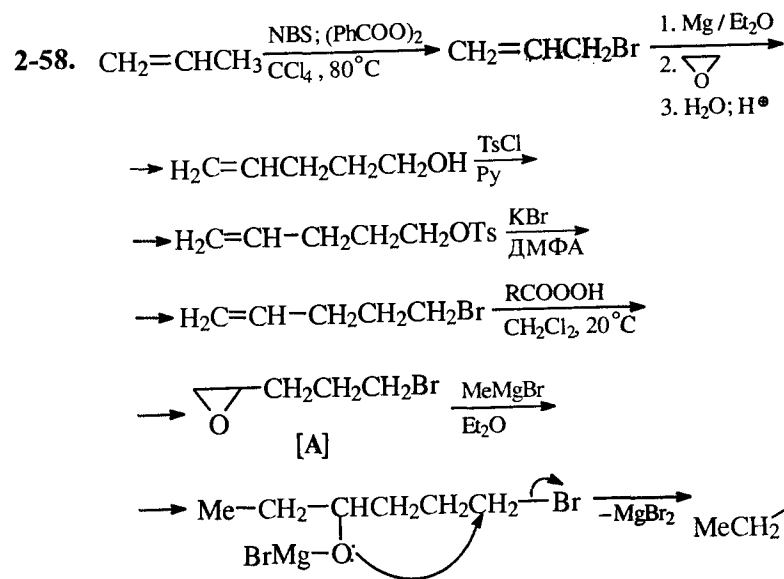
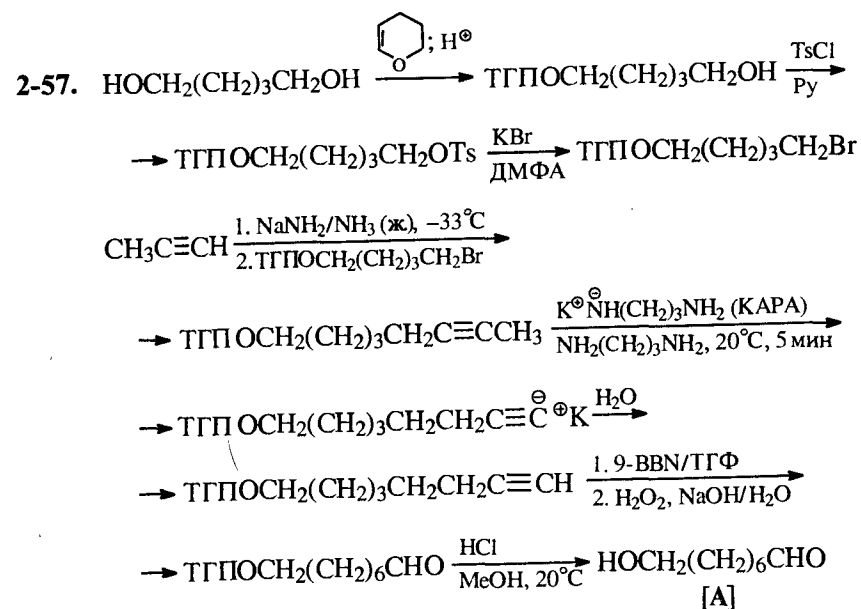
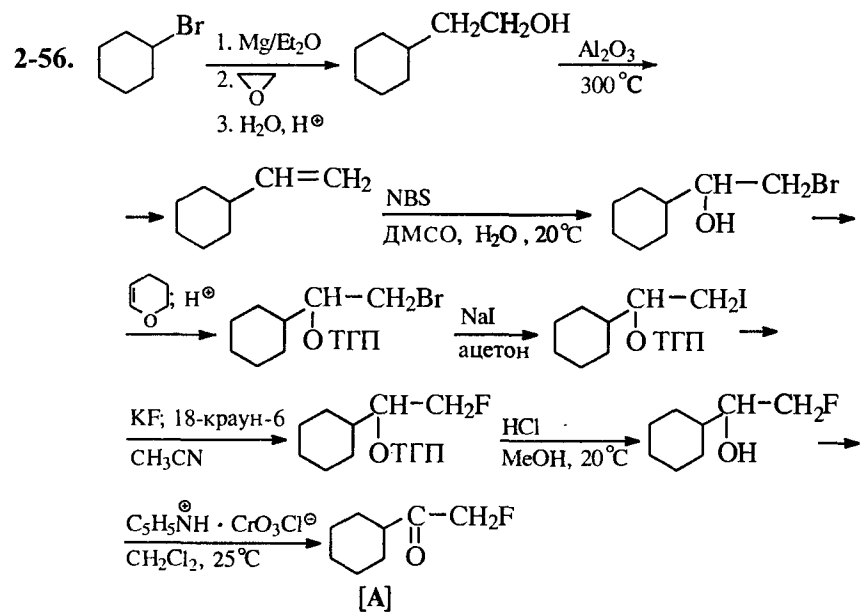
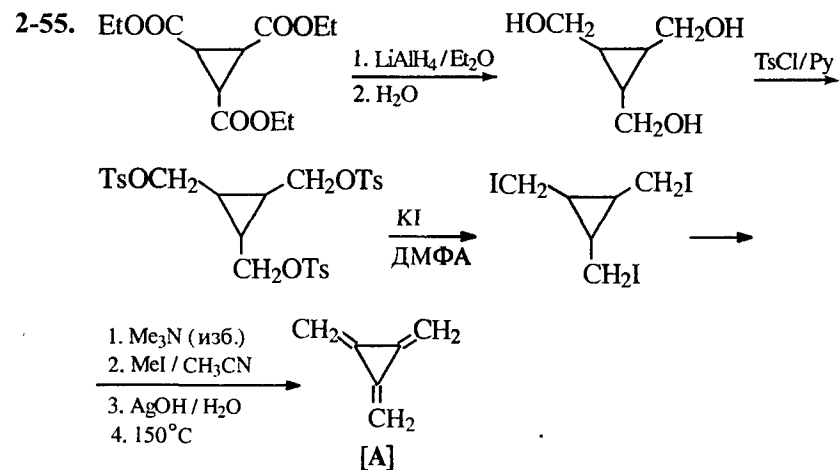
2. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду, элиминирование 119

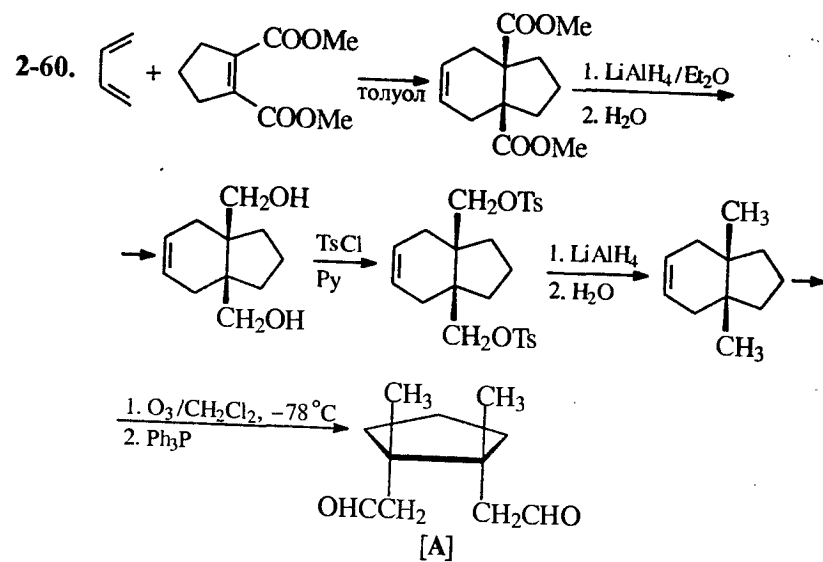
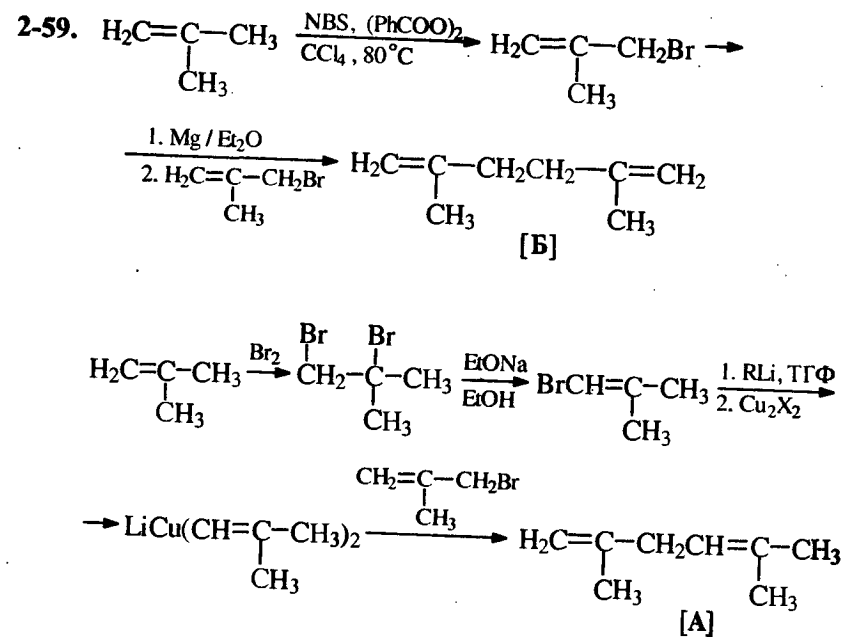




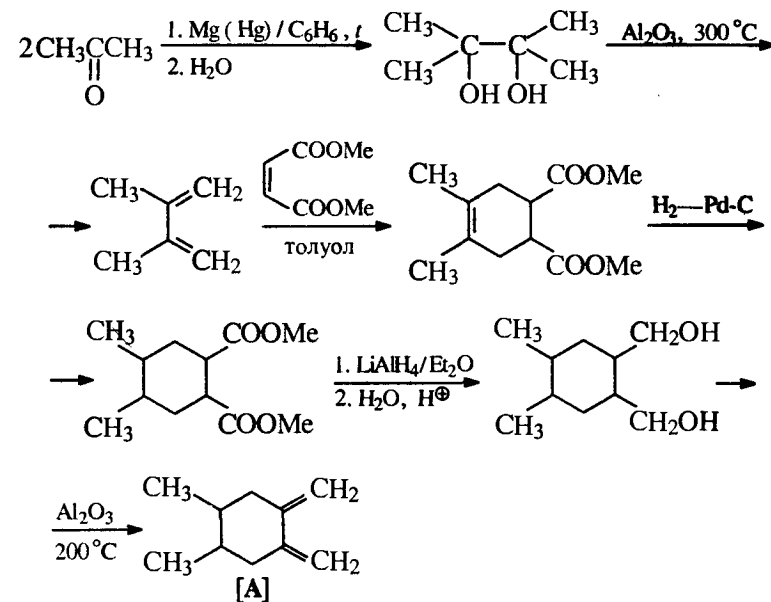
Другой способ получения диола А.



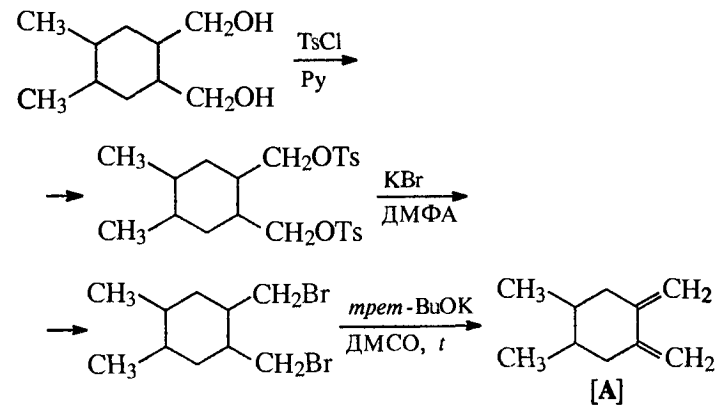


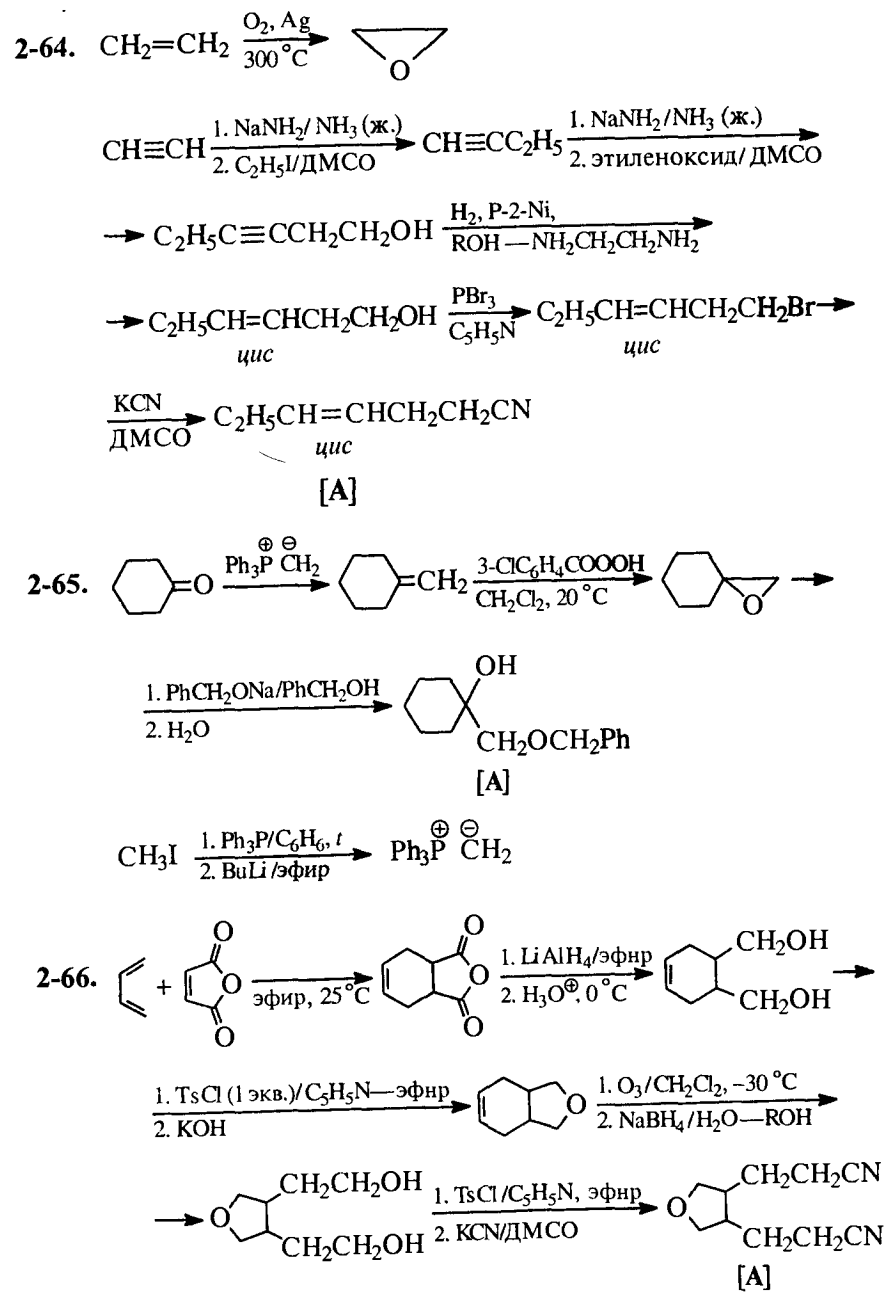
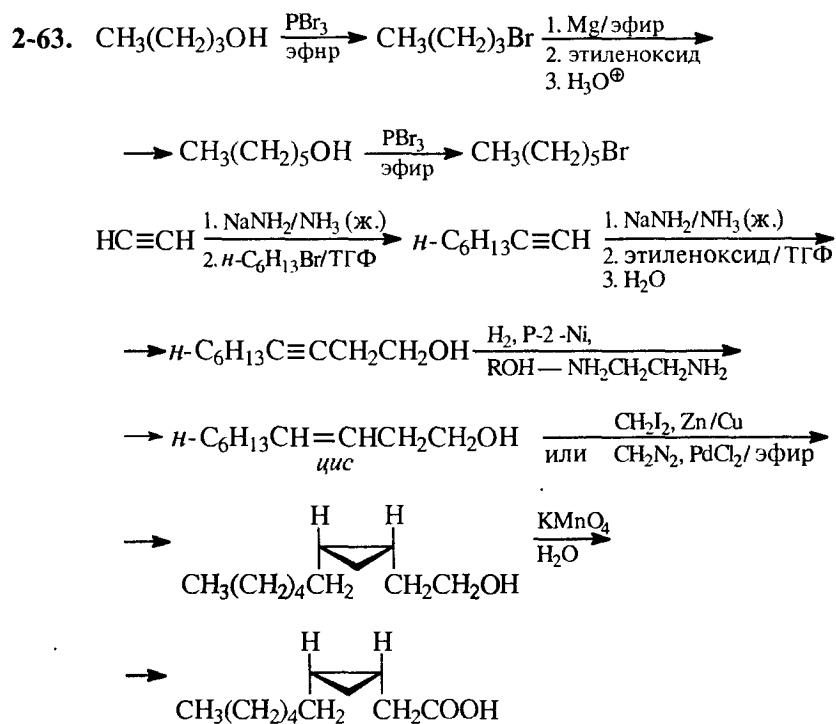
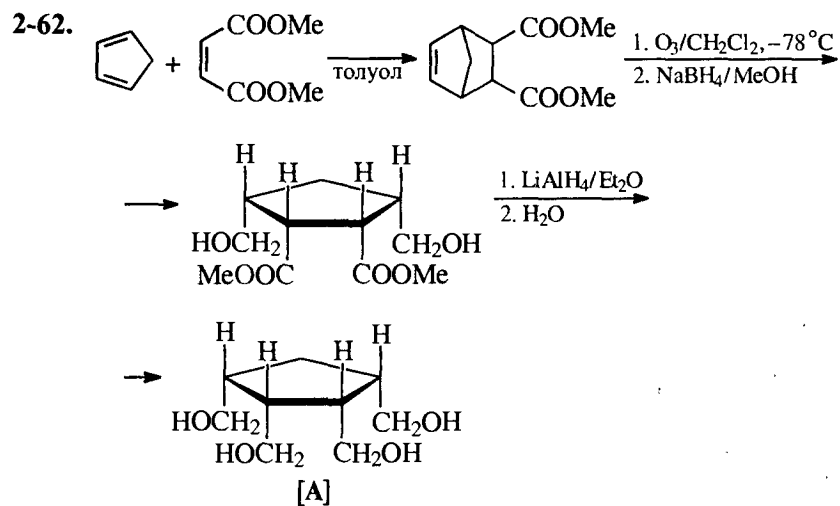


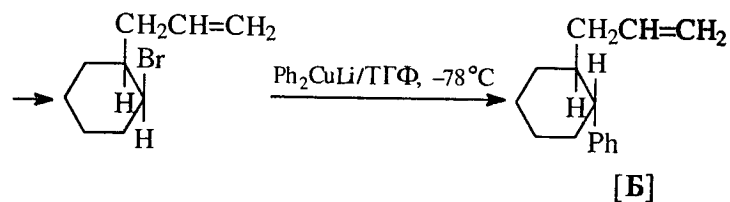
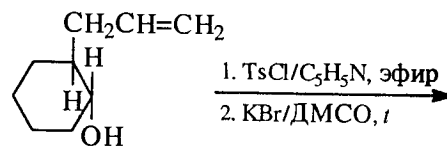
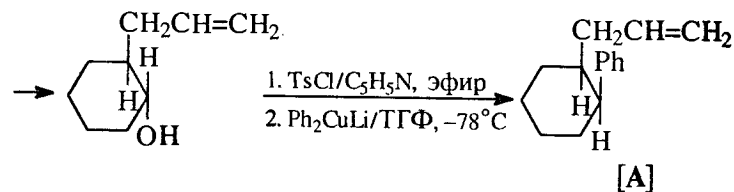
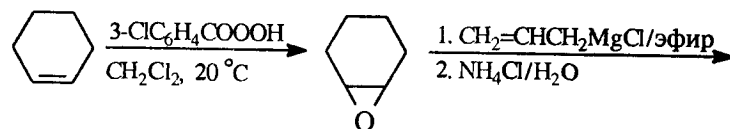
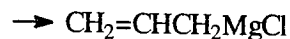
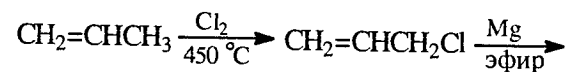
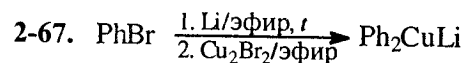
2-61. Способ 1.



Способ 2.

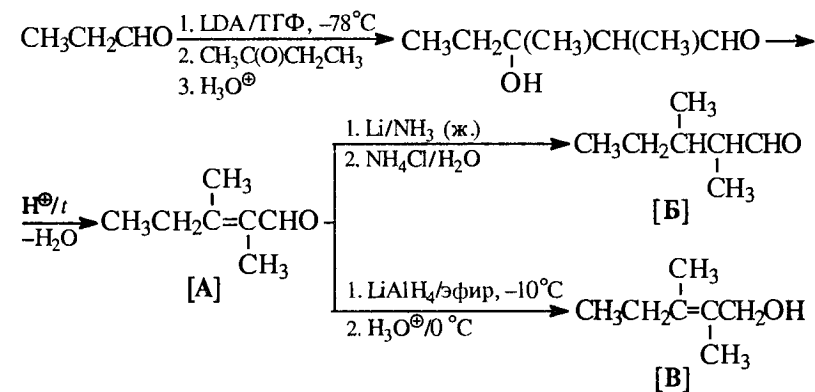






КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

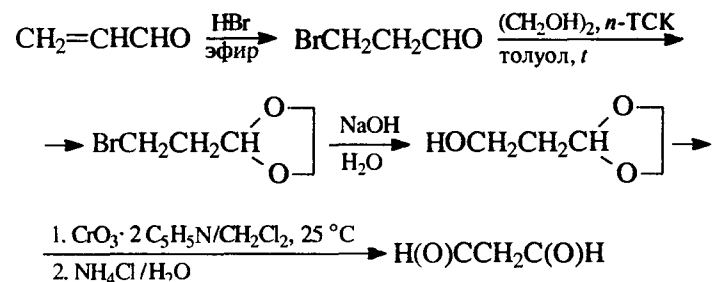
3-1. На первой стадии для получения α,β -непредельного альдегида А необходимо осуществить направленную альдольно-кетоновую конденсацию между разноименными карбонильными соединениями: пропионовым альдегидом (метиленовый компонент) и метилэтилкетон (карбонильный компонент). Далее в альдегиде А селективно восстанавливают либо двойную связь (получают Б), либо карбонильную группу (получают В).



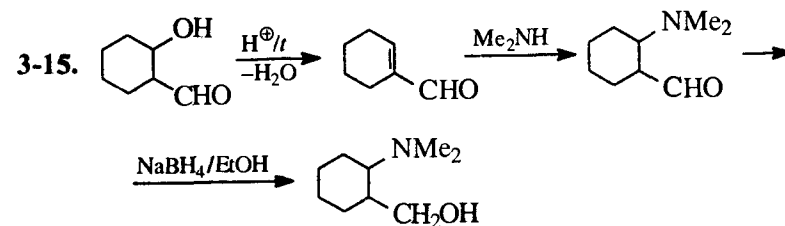
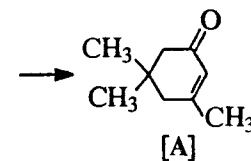
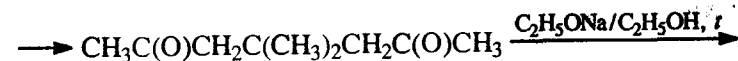
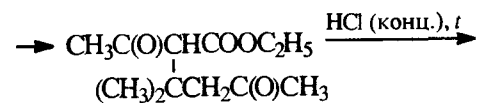
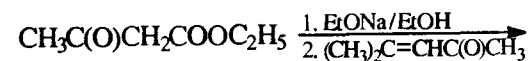
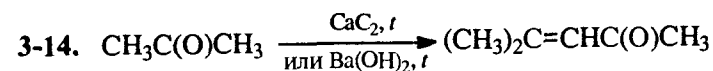
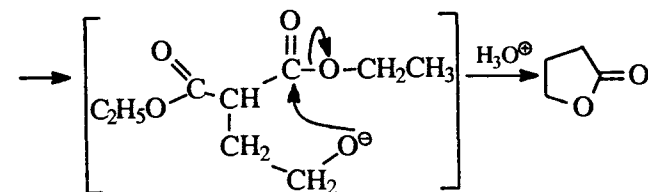
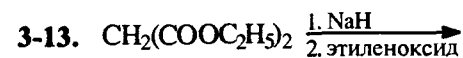
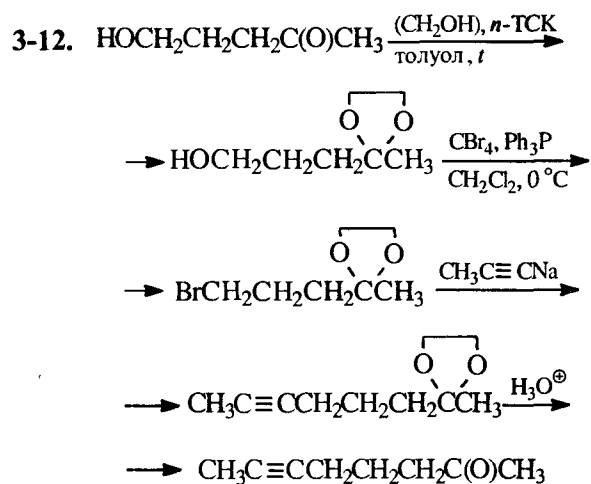
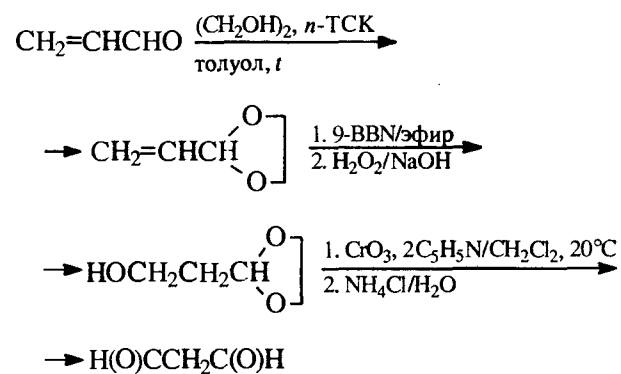
Двойная углерод-углеродная связь в α,β -непредельном альдегиде А может быть также селективно восстановлена с помощью каталитического гидрирования при 20°C и обычном давлении над палладиевым, рутениевым или платиновым катализатором (продукт — альдегид Б). Наилучший результат при избирательном восстановлении карбонильной группы в α,β -енонах и еналях достигается в том случае, когда в качестве восстановителя используется диизобутилалюминийгидрид (ДИБАЛ-Н) в толуоле в очень мягких условиях (продукт — спирт В).

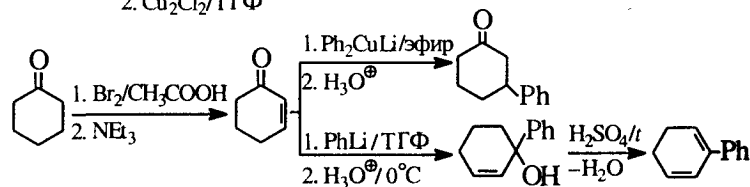
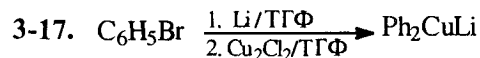
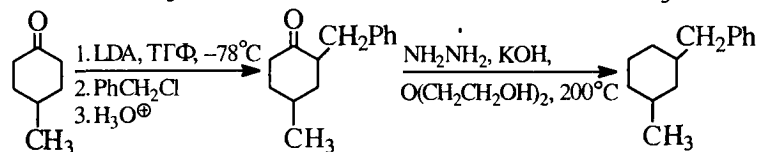
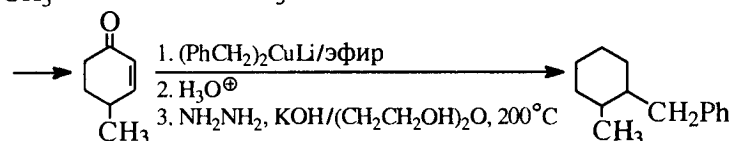
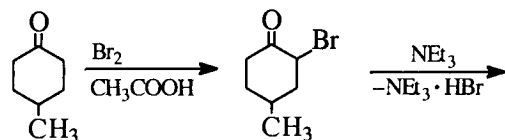
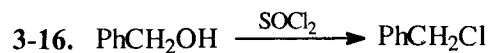
3-2. Решение аналогично предыдущему.

3-11. Способ 1.

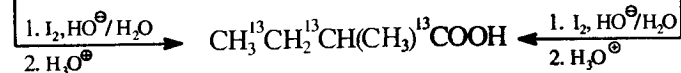
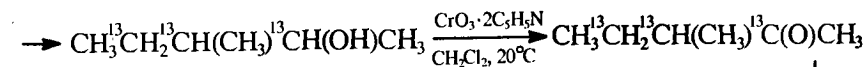
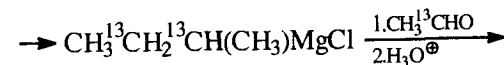
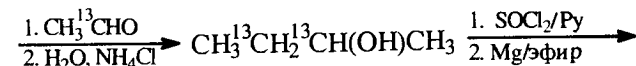
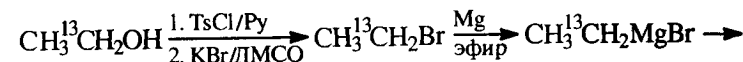
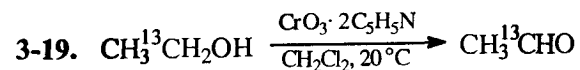
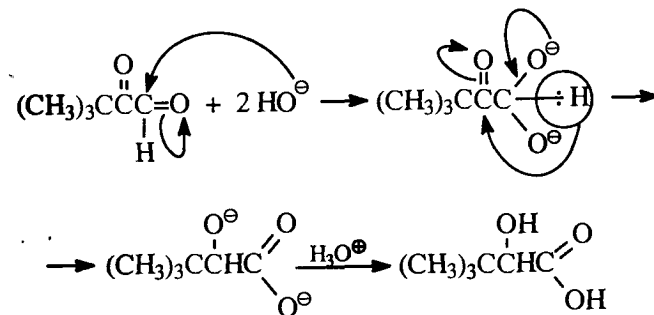
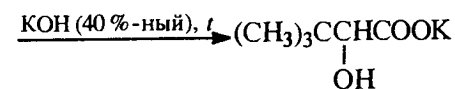
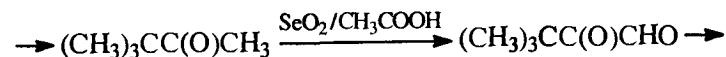
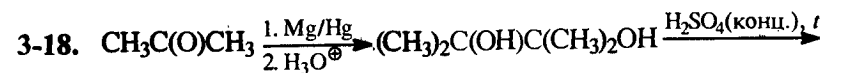
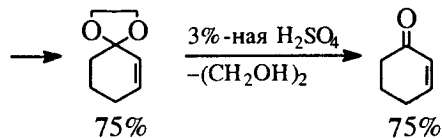
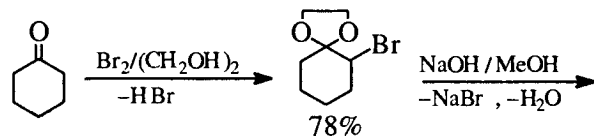


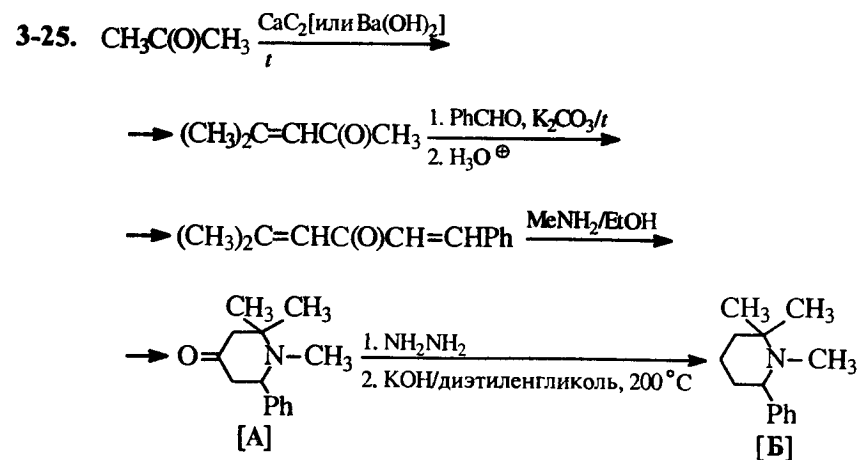
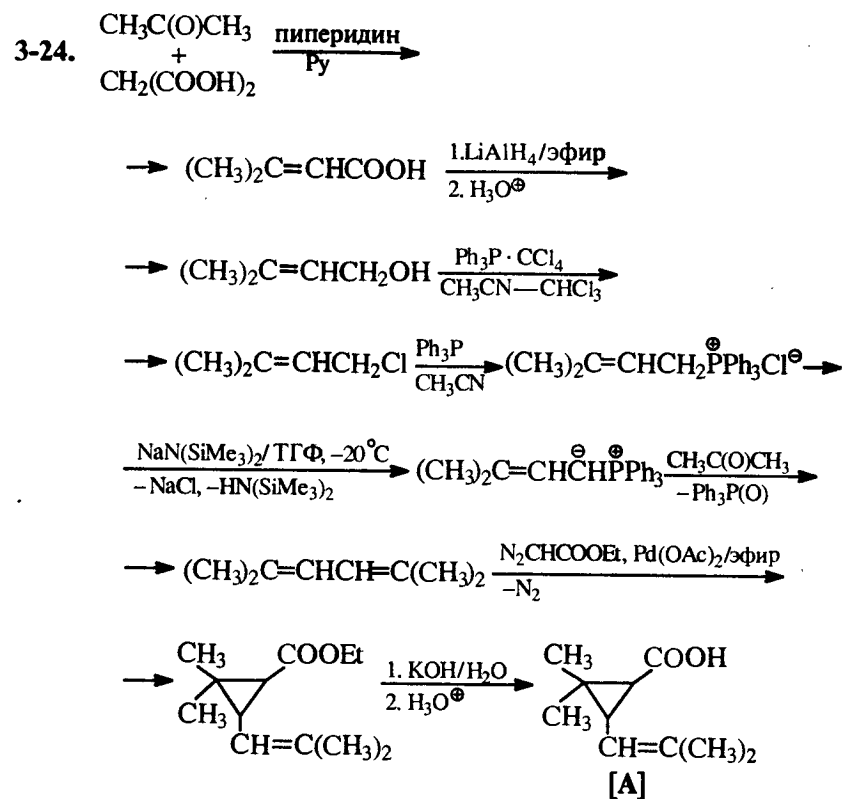
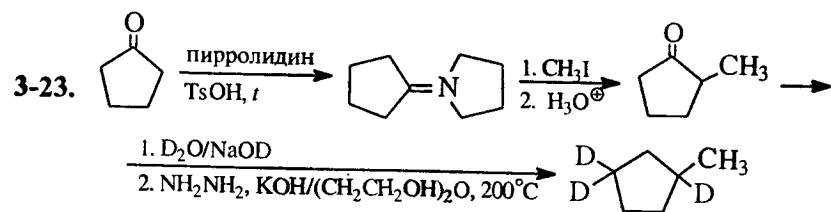
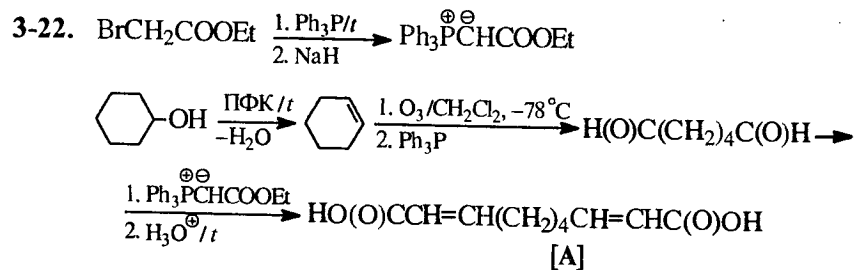
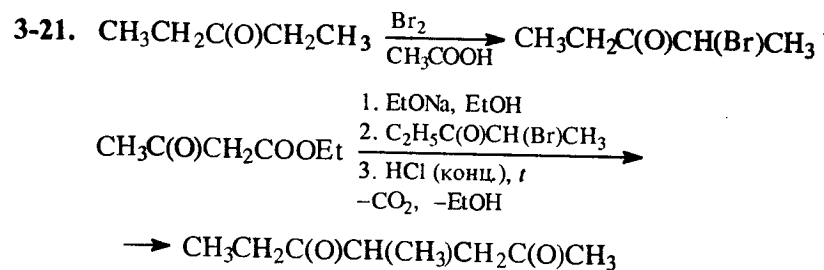
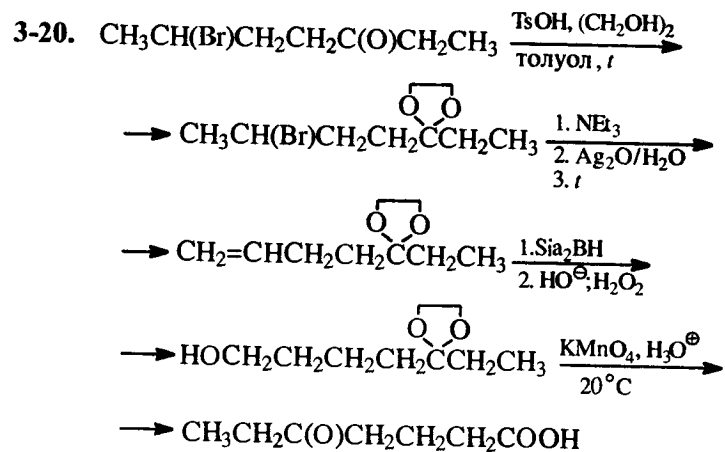
Способ 2.

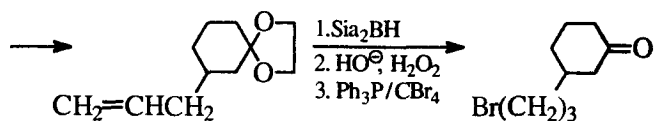
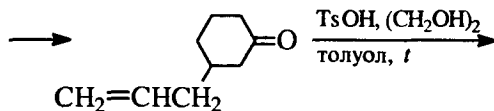
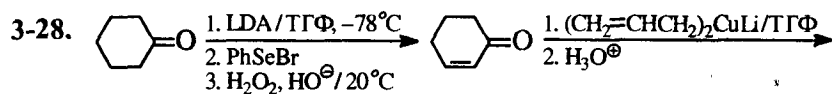
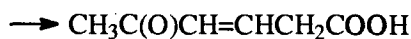
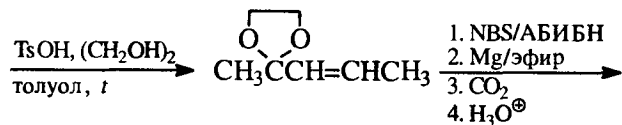
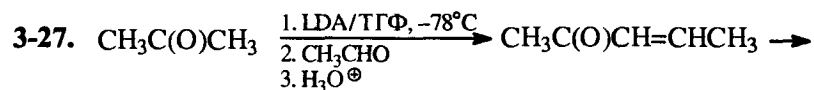
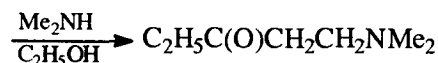
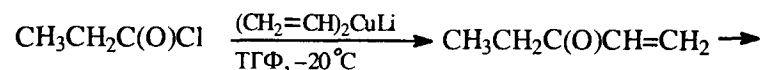
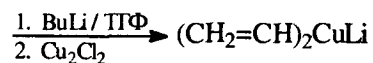
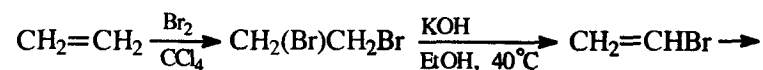
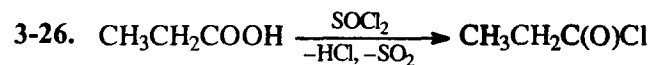




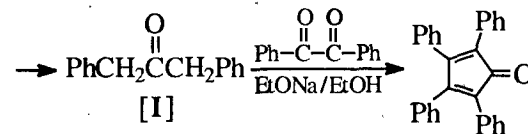
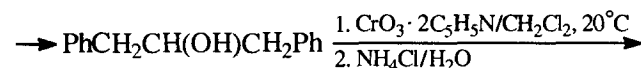
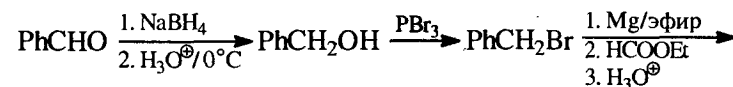
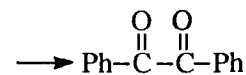
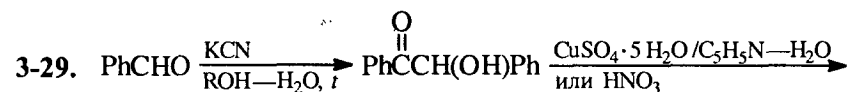
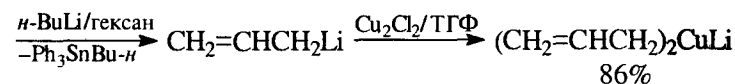
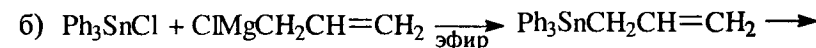
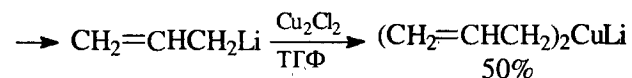
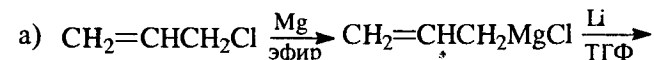
Чистый циклогексен-2-он получают следующим образом:



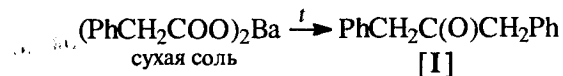
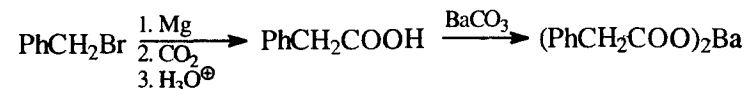


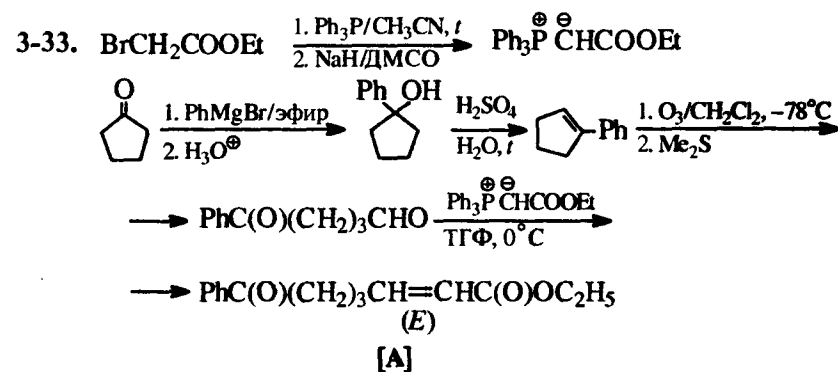
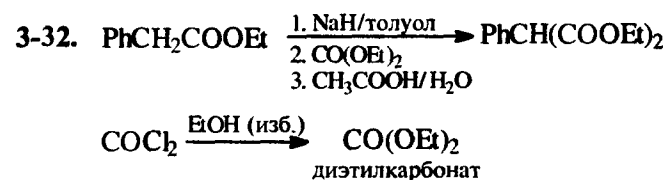
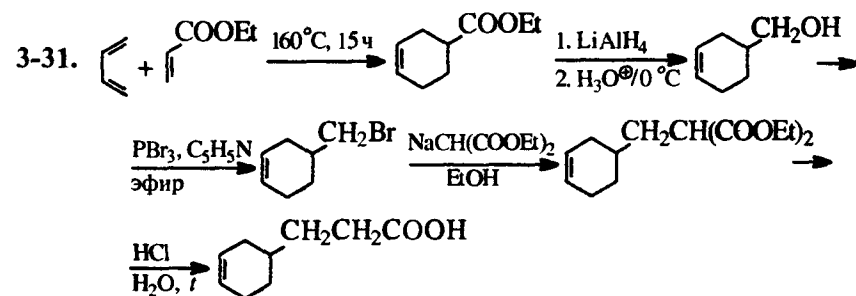
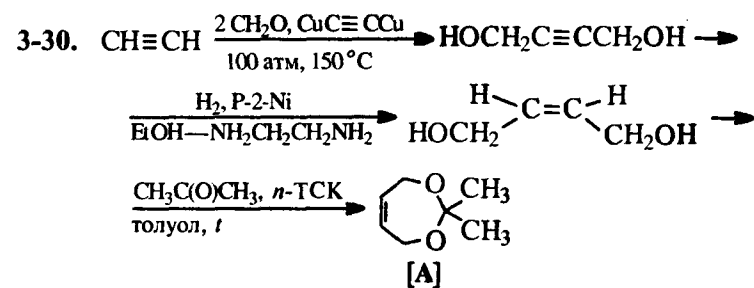


Диаллилкупрат можно получить следующими способами:

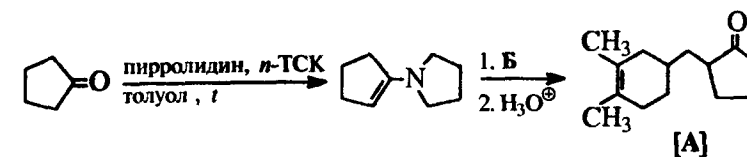
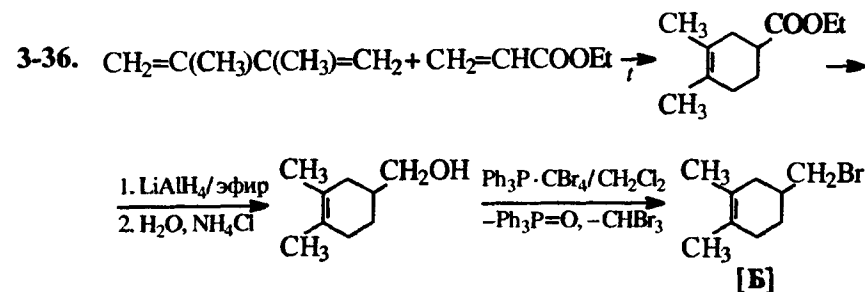
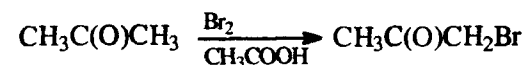
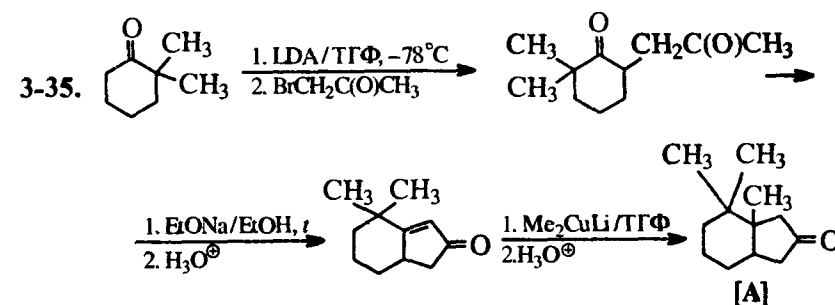
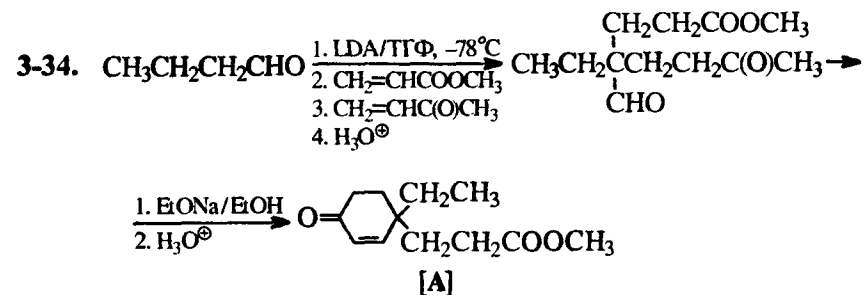


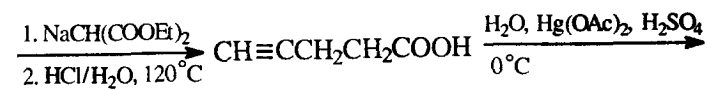
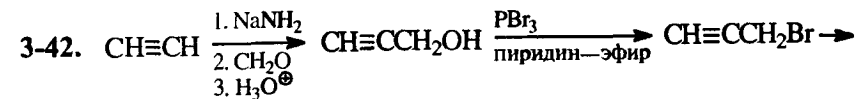
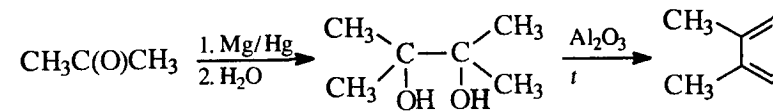
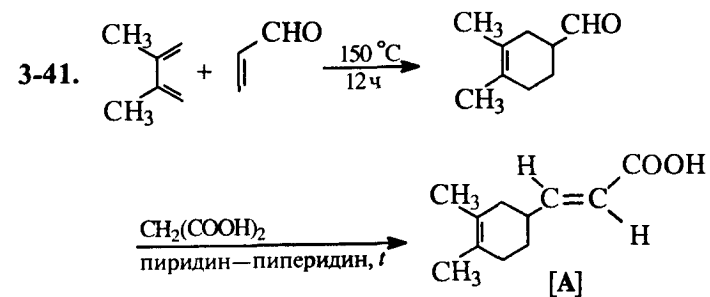
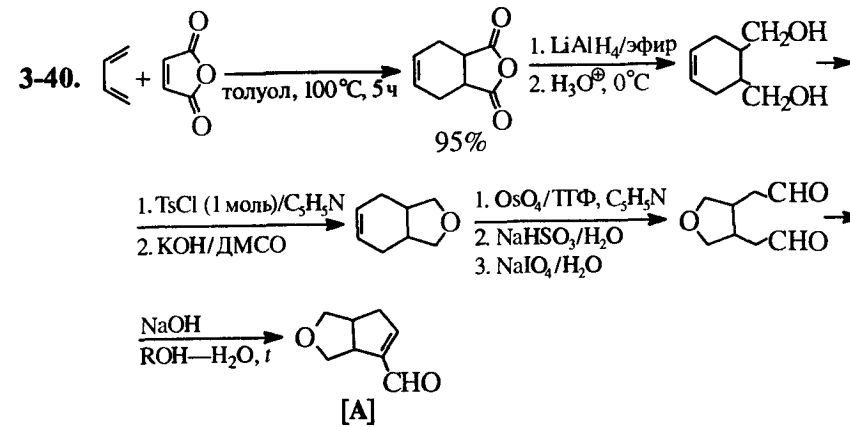
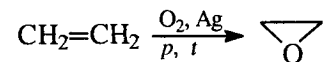
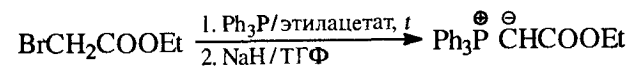
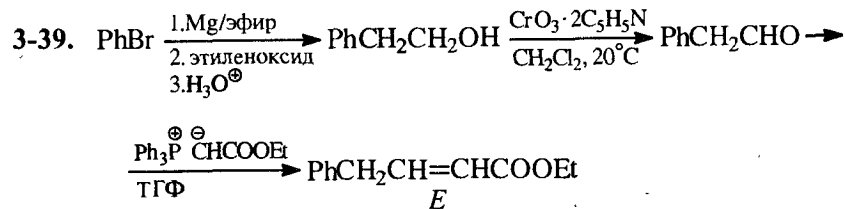
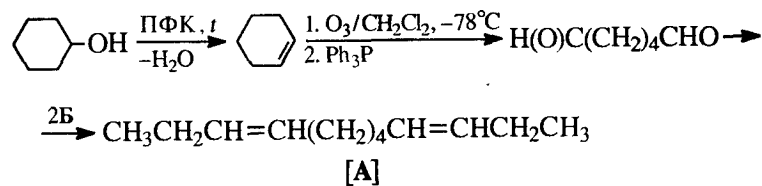
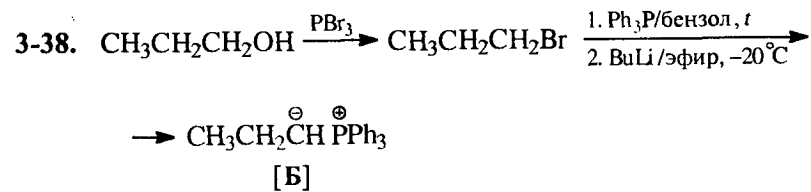
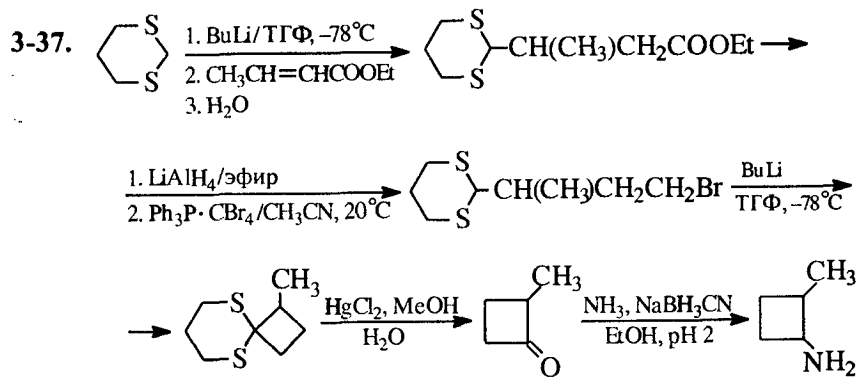
Другой способ получения I.

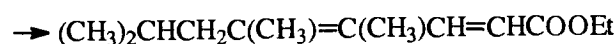
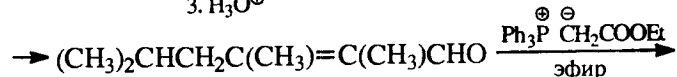
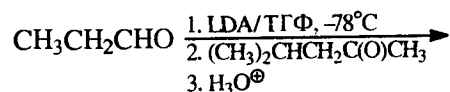
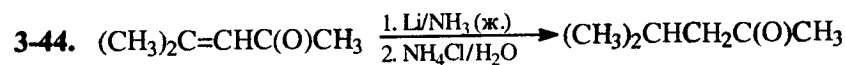
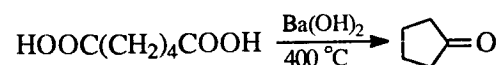
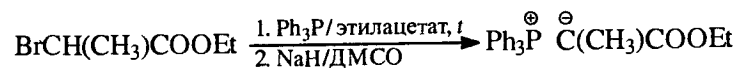
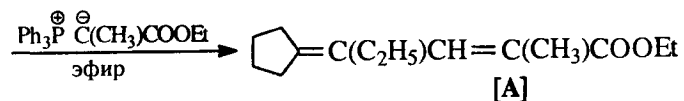
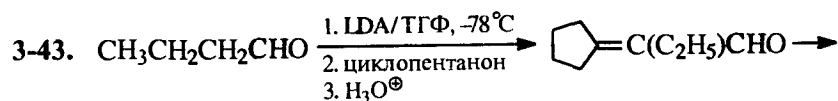




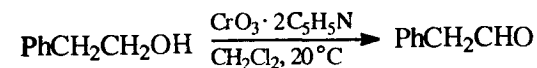
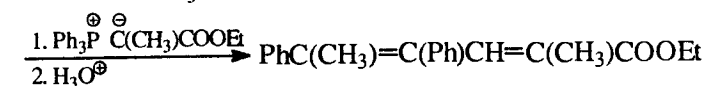
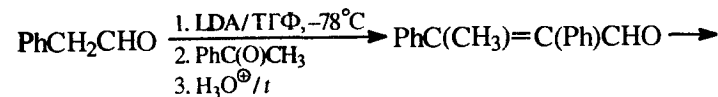
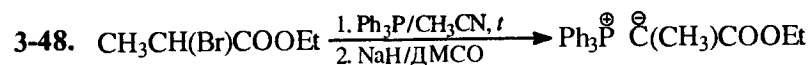
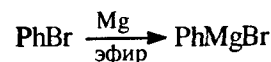
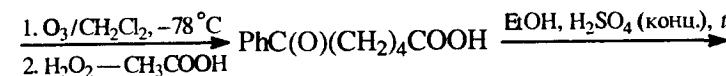
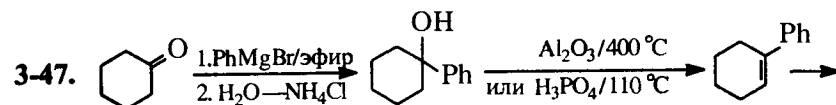
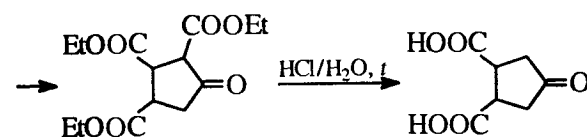
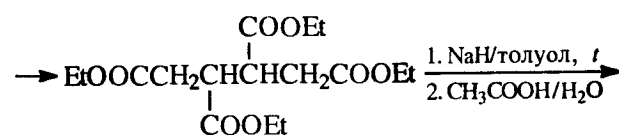
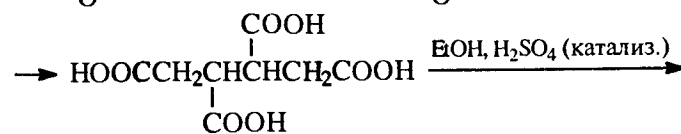
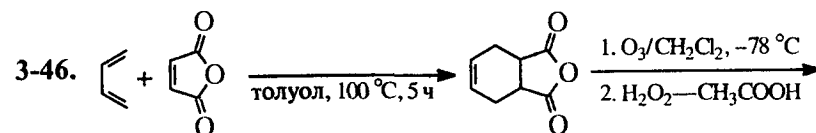
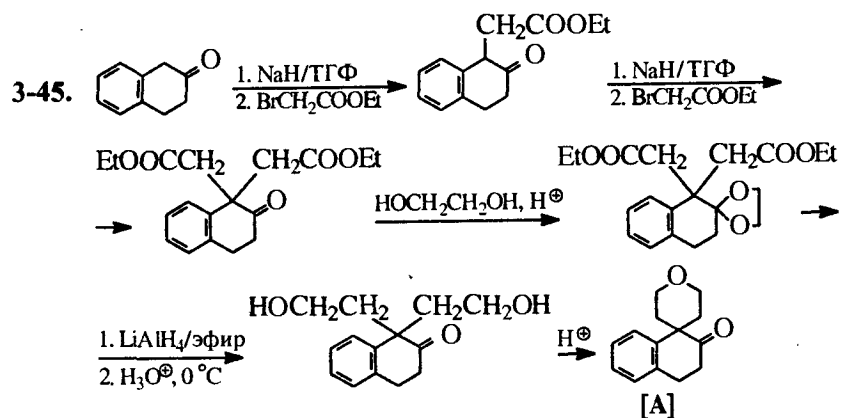
В реакции Виттига активность группы $-\text{CHO}$ существенно выше активности группы $>\text{C}=\text{O}$.

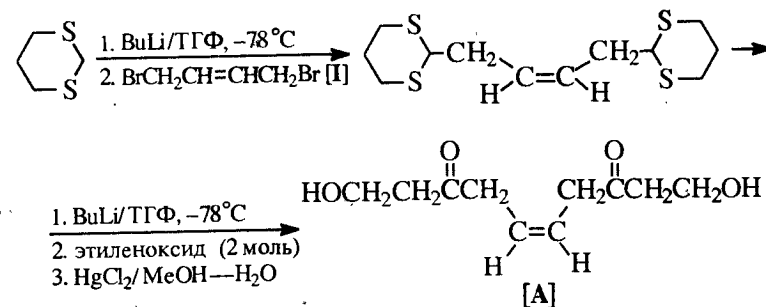
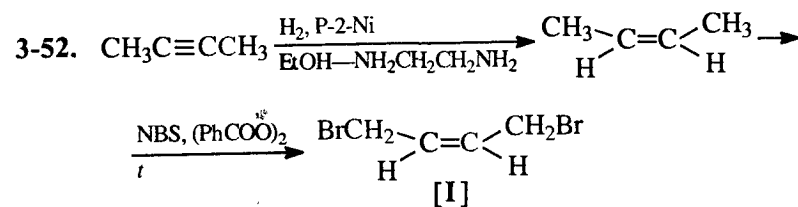
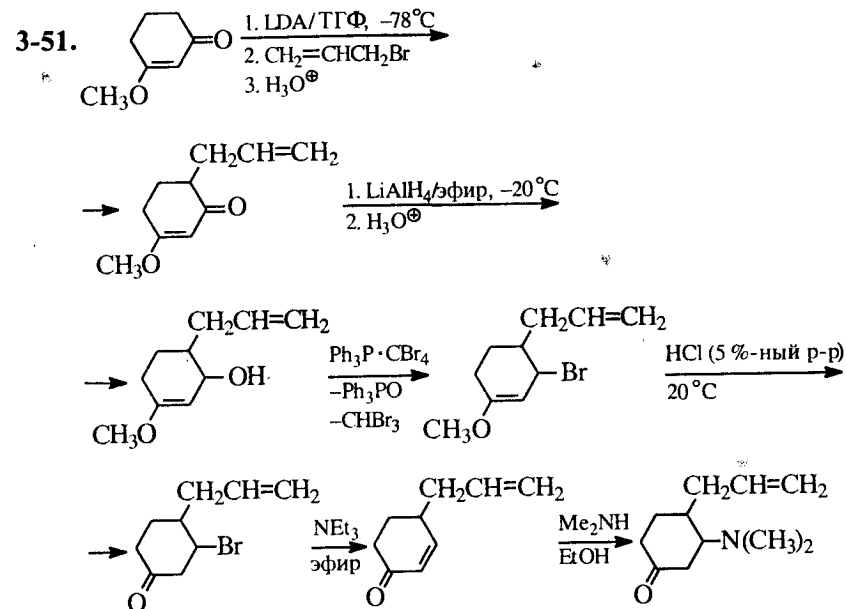
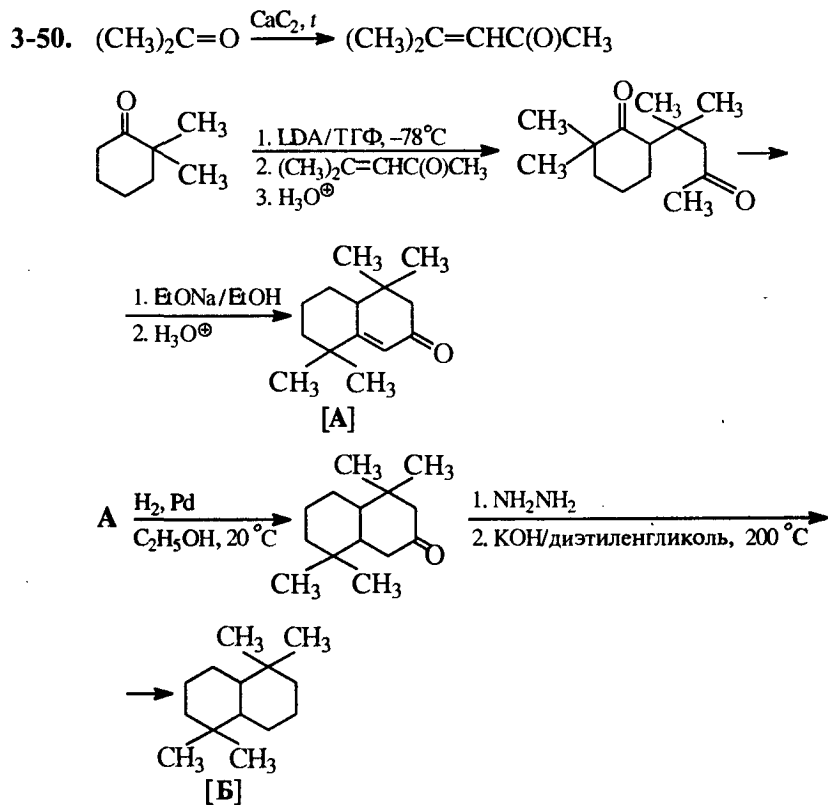
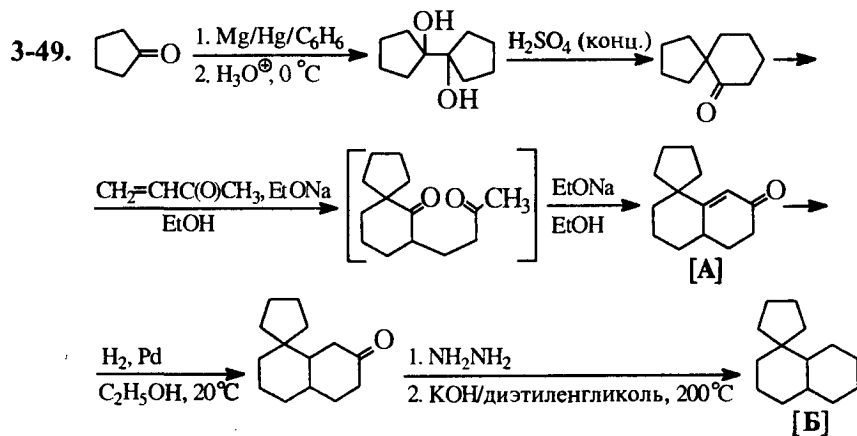


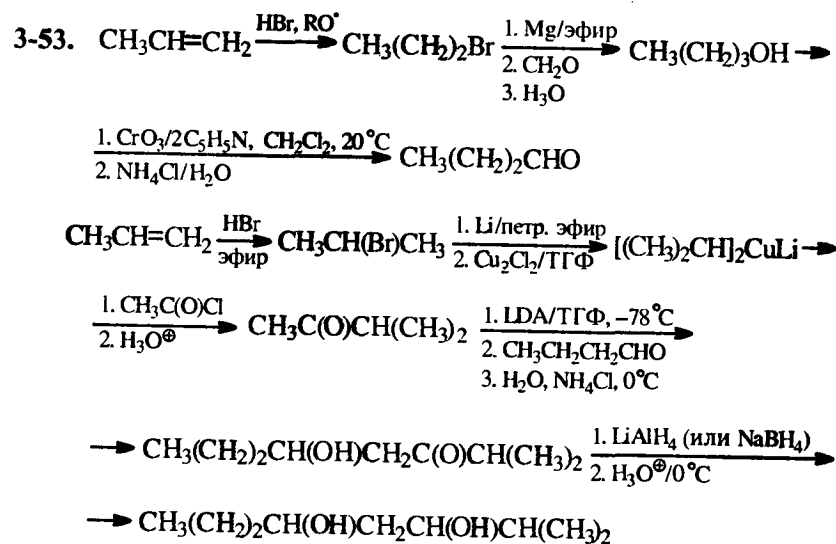




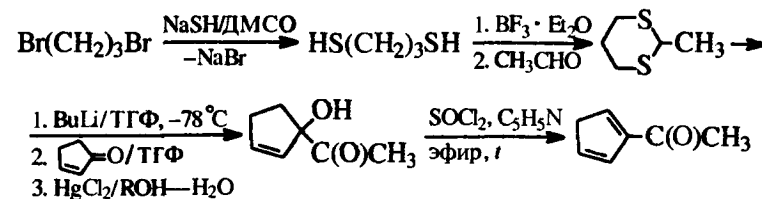
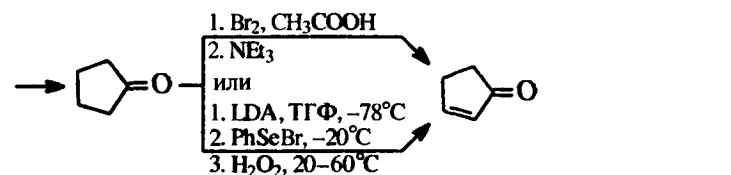
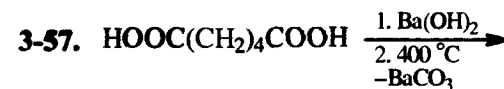
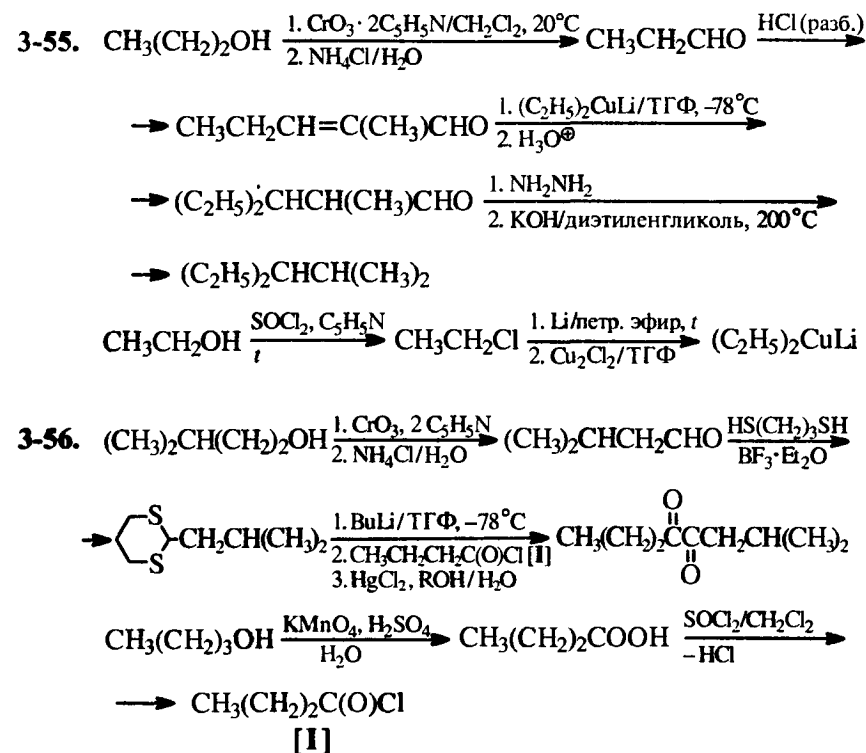
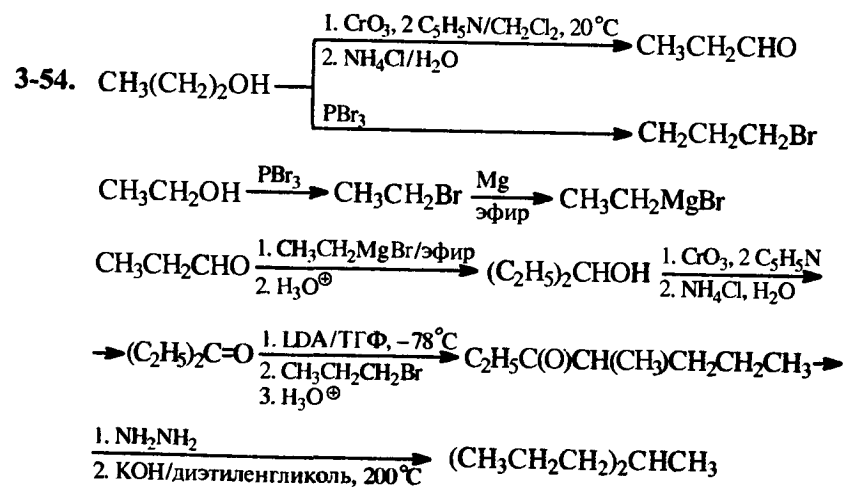
Получение реактива Виттига из бромуксусного эфира см. решение задачи 3-43.

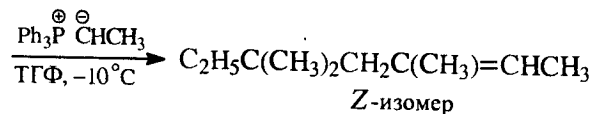
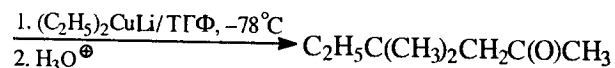
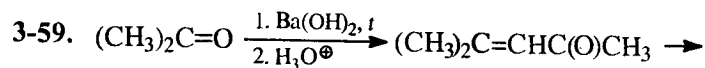
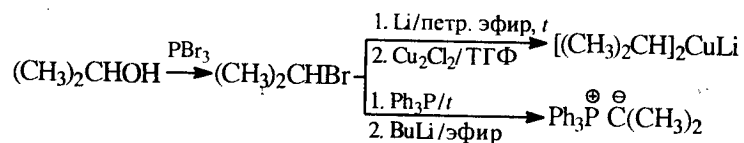
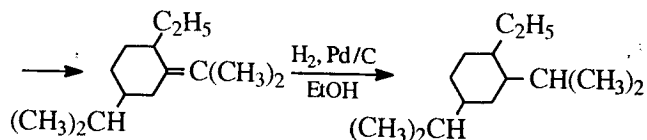
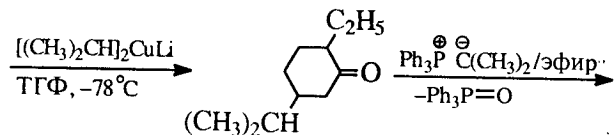
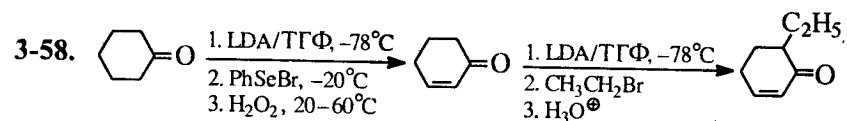




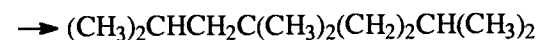
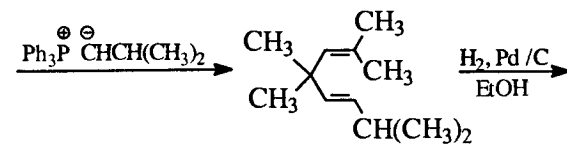
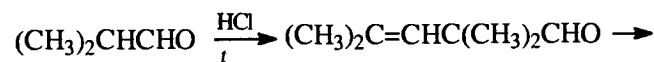
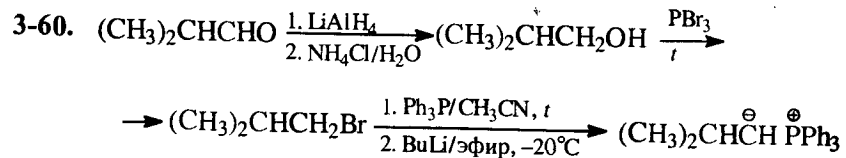


В условиях кинетического контроля (LDA, ТГФ, -78°C) енолизация метилизопропилкетона протекает региоселективно по метильной группе.

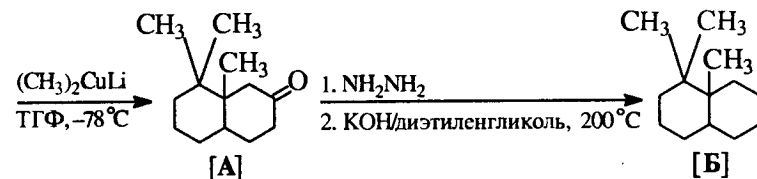
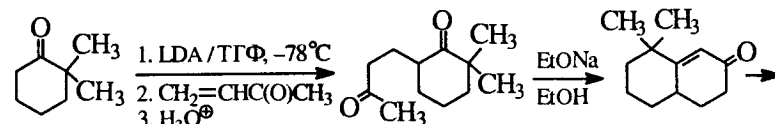
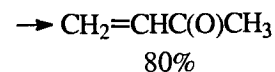




Получение диэтилкупрата лития см. решение задачи 3-55.



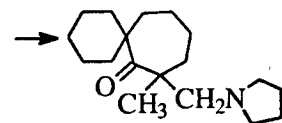
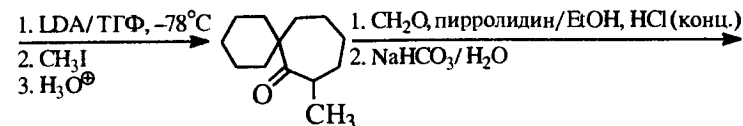
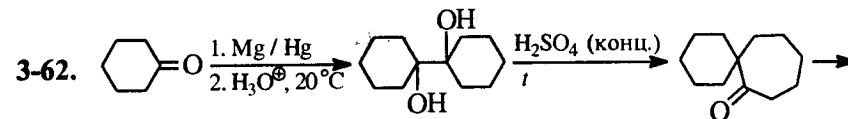
[A]

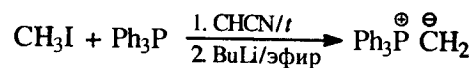
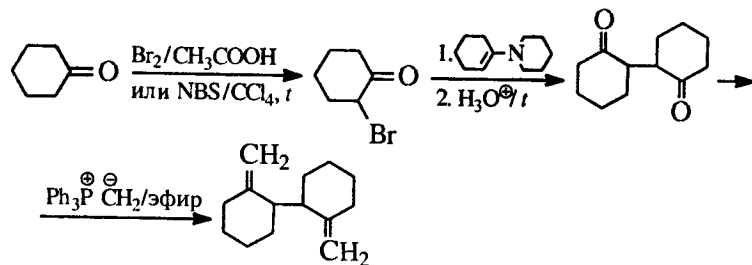
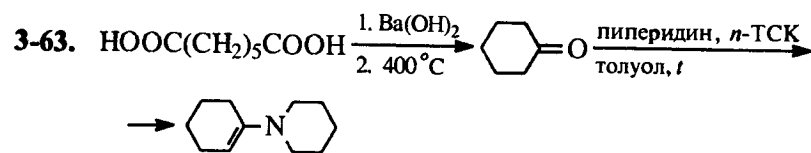


[A]

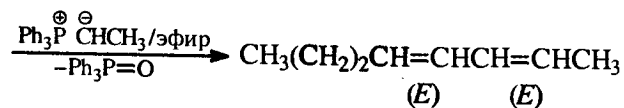
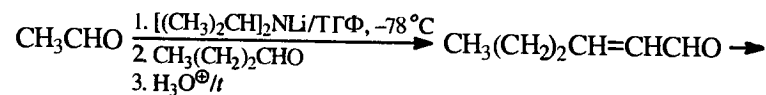
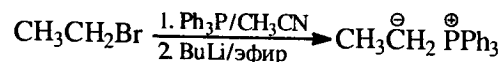
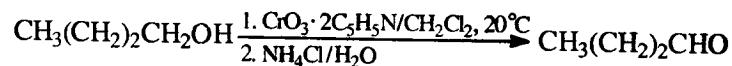
[B]

Получение диметилкупрата лития см. решение задачи 3-35.

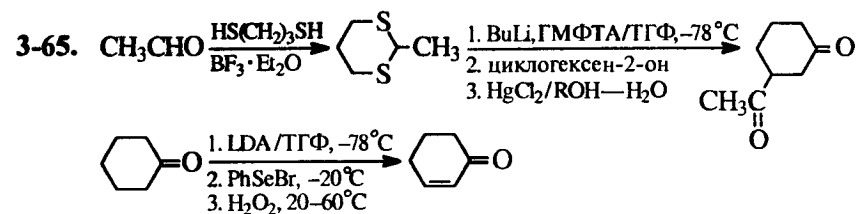
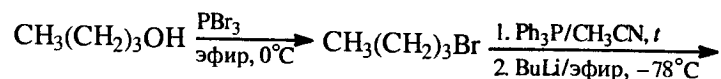
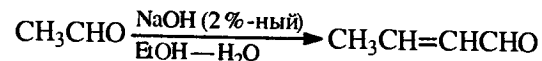




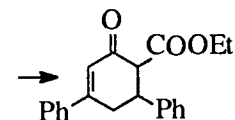
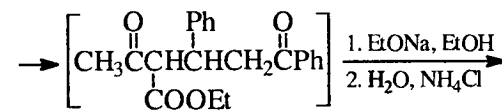
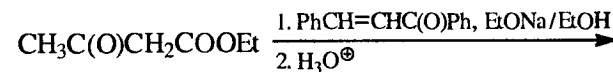
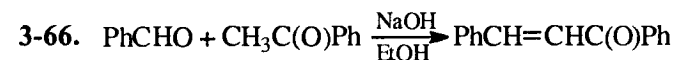
3-64. Способ 1.



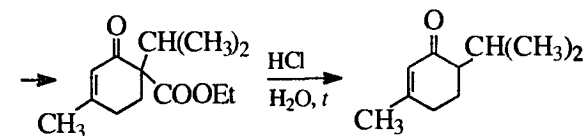
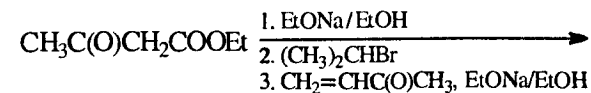
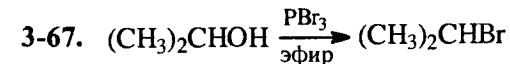
Способ 2.



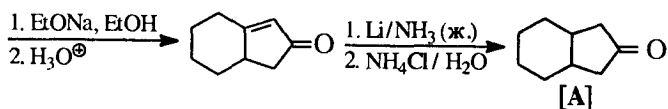
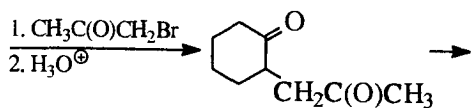
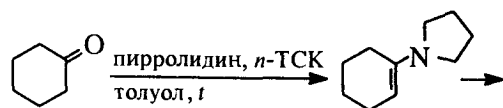
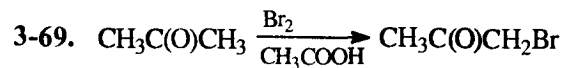
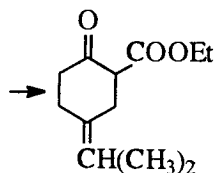
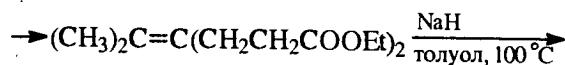
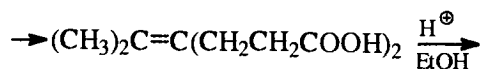
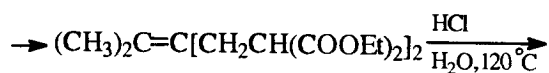
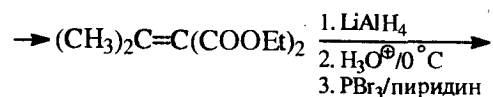
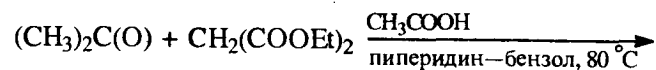
В присутствии ГМФТА анионы 1,3-дитианов присоединяются к α, β -ненасыщенным кетонам по 1,4-положению. В отсутствие ГМФТА наблюдается характерное для литиевых производных 1,2-присоединение по карбонильной группе (см. решение задачи 3-57).



Второй этап синтеза включает две последовательные реакции: реакцию Михаэля и внутримолекулярную альдольно-кетоновую конденсацию промежуточного аддукта.

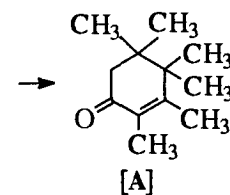
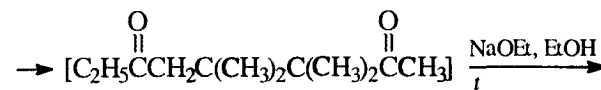
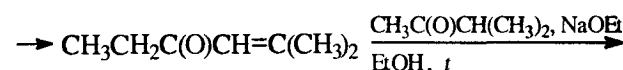
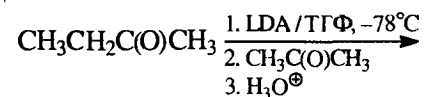
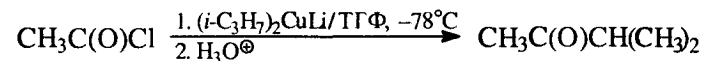


3-68. Следует использовать конденсации Кневенагеля и Дикмана.

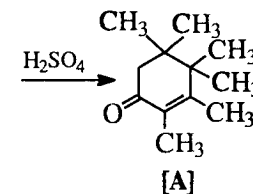
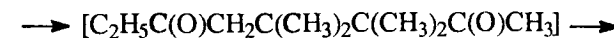
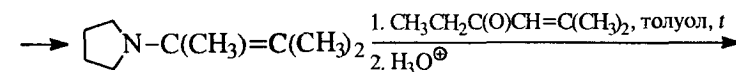
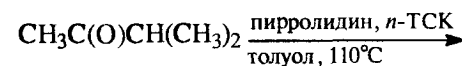


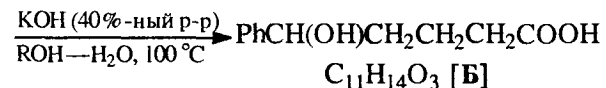
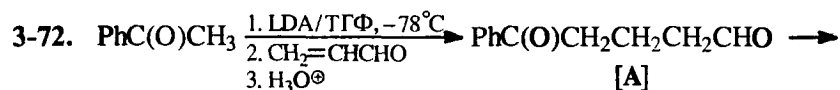
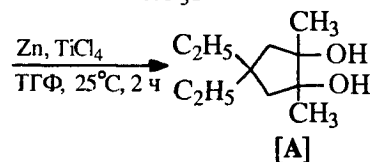
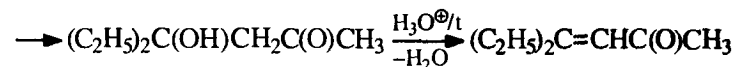
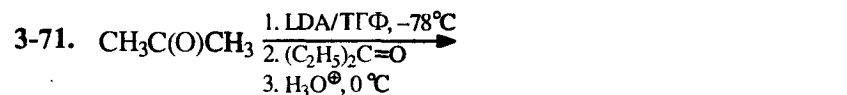
Синтез спланирован на основе предложенных в условии реагентов (см. решение задачи 3-35).

3-70. Способ 1.

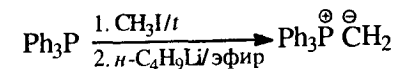
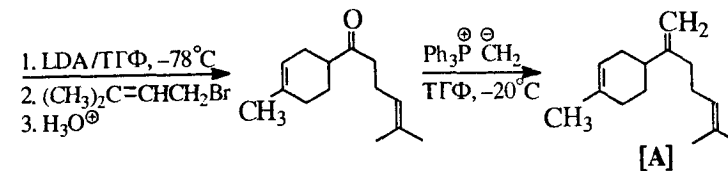
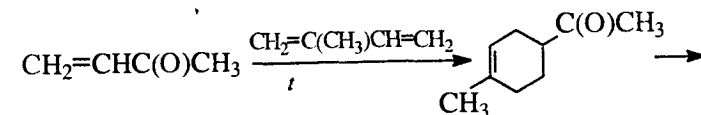
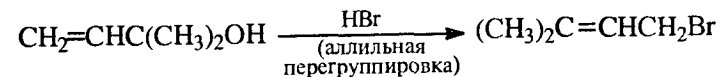
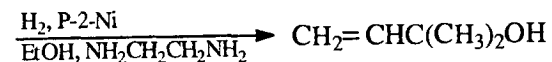
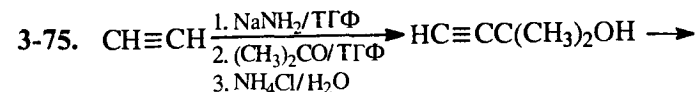
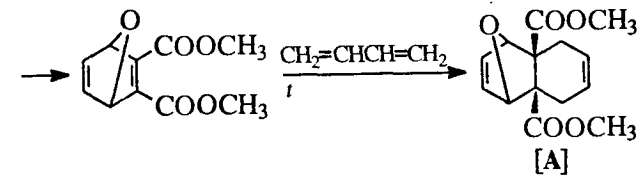
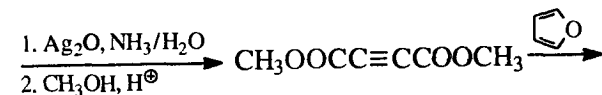
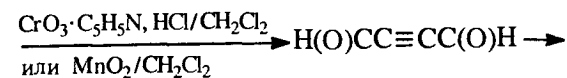
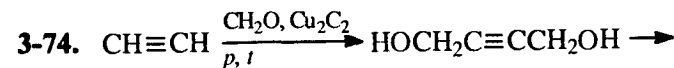
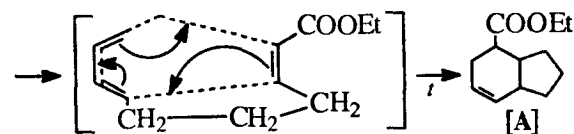
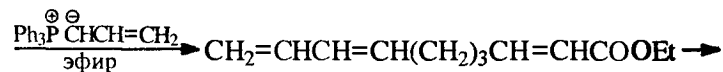
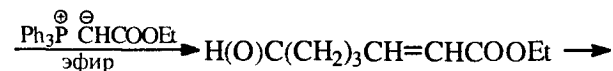
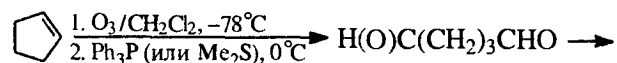
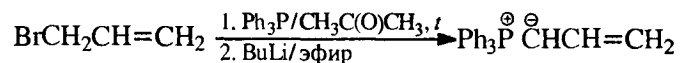
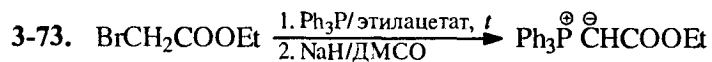


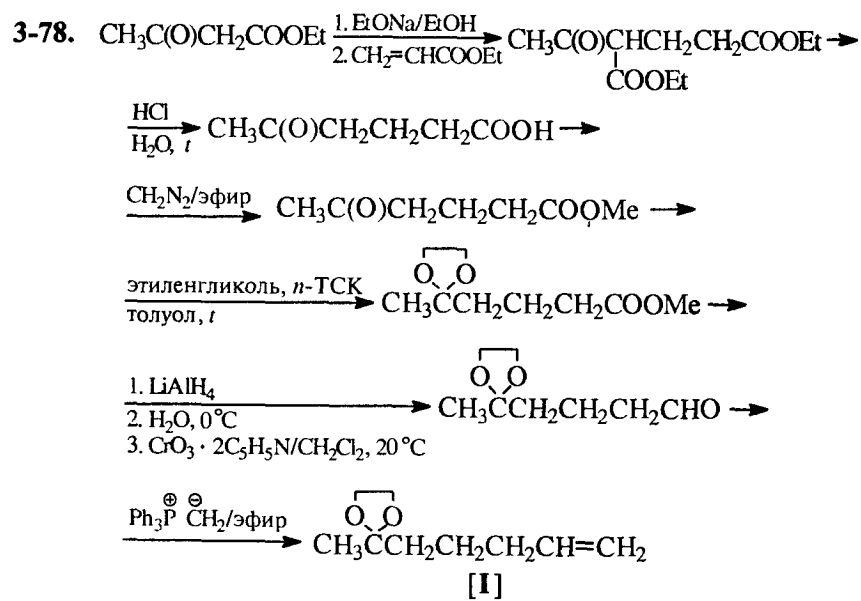
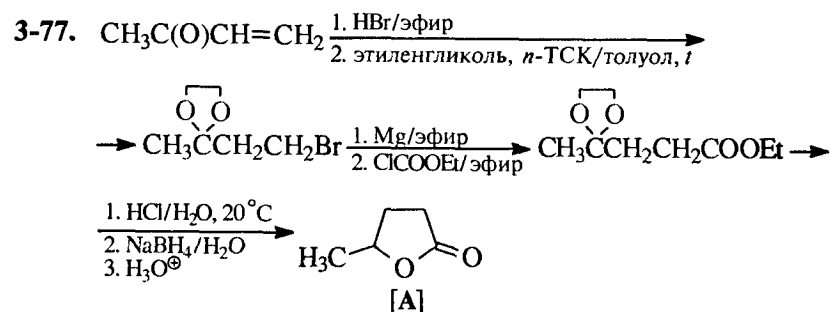
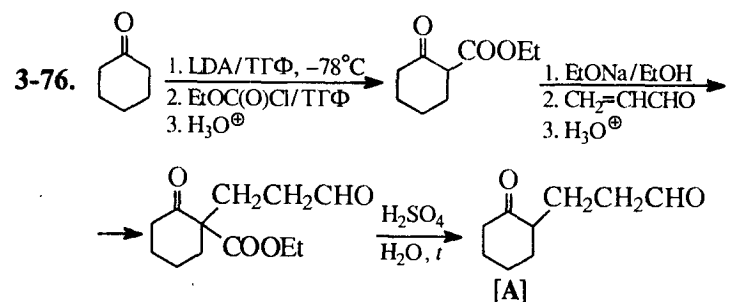
Способ 2.





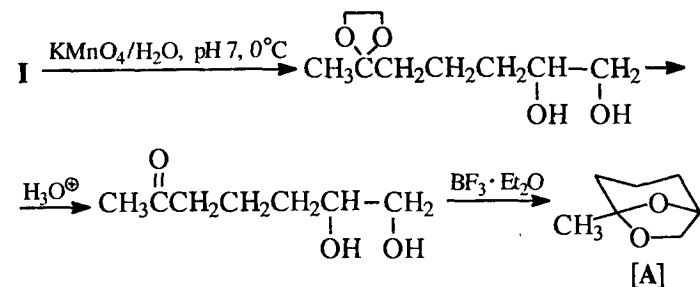
Последняя стадия — это внутримолекулярная реакция Канниццаро, где альдегидная группа окисляется, а кетонная — восстанавливается (см. также решение задачи 3-18).



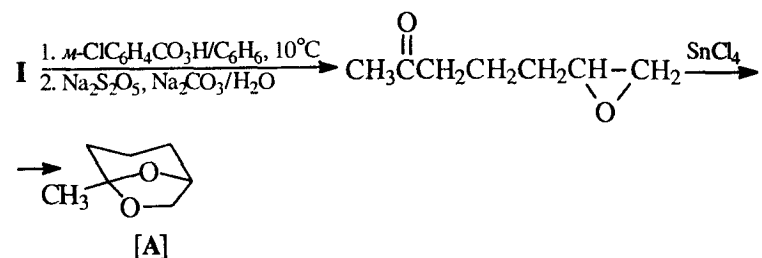


Далее синтез можно продолжить двумя различными способами.

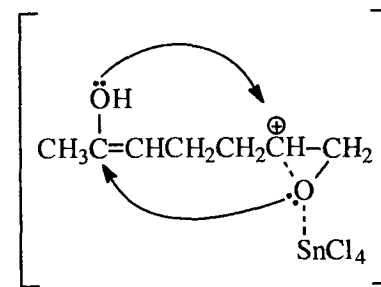
Способ 1.

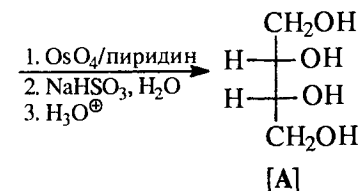
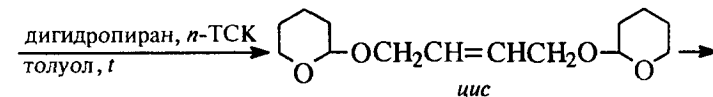
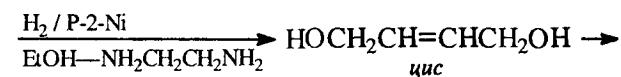
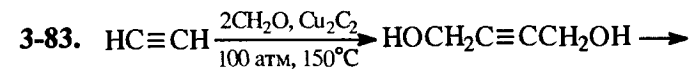
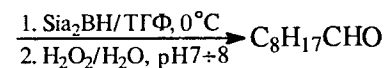
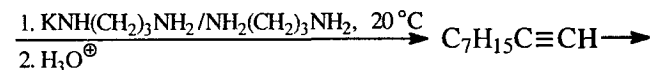
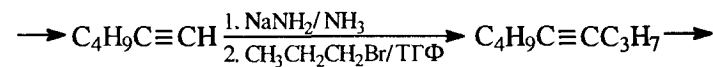
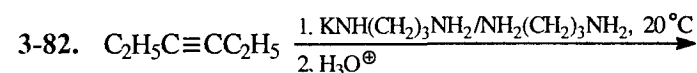
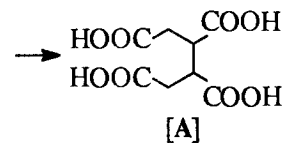
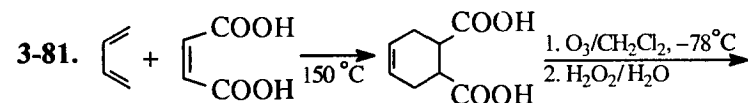
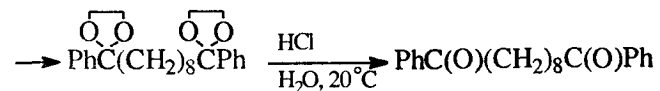
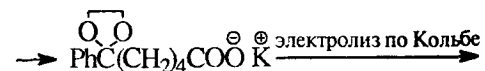
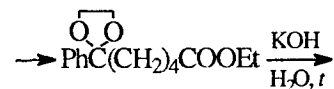
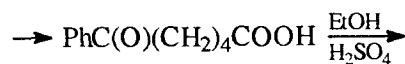
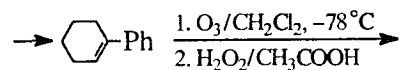
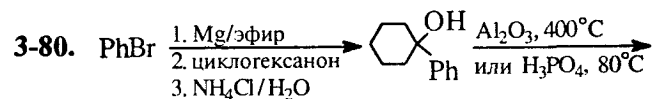
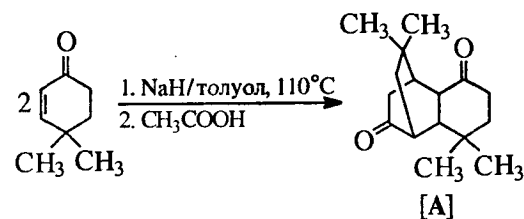
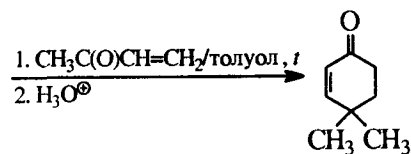
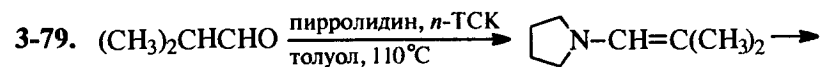


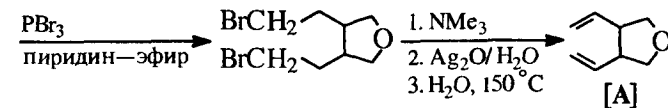
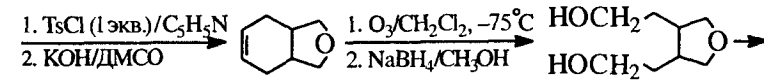
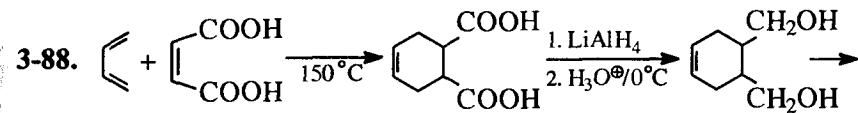
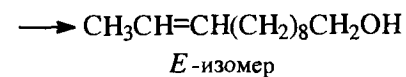
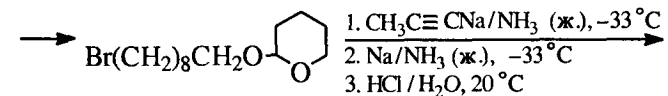
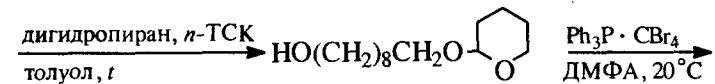
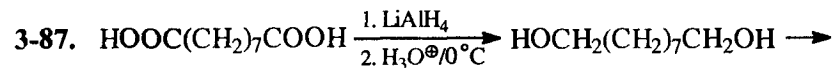
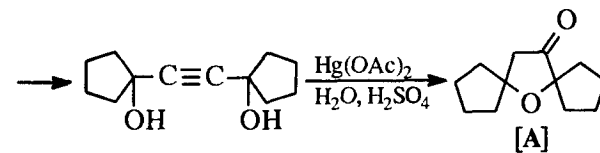
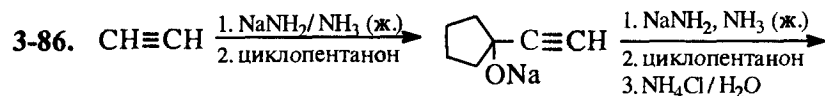
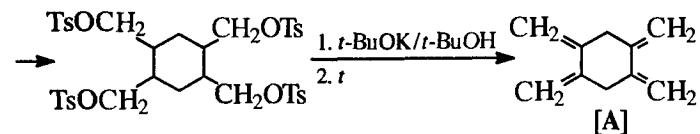
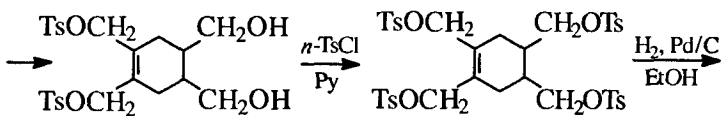
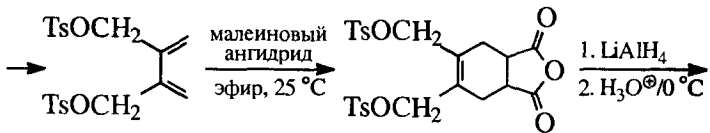
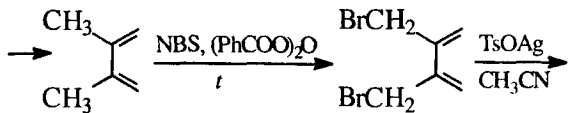
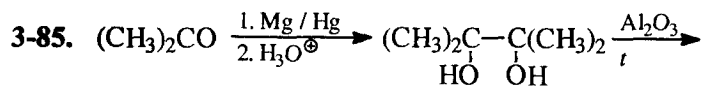
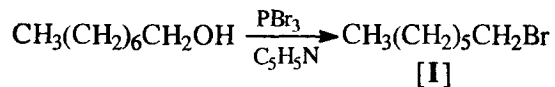
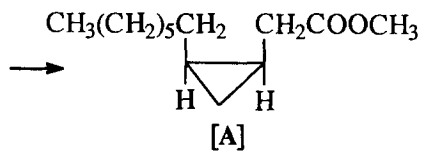
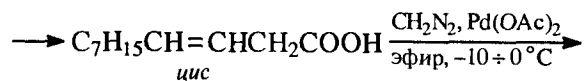
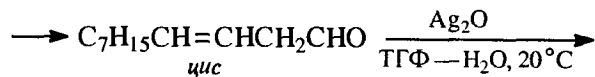
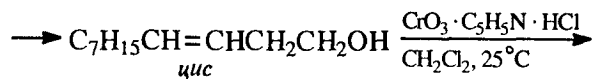
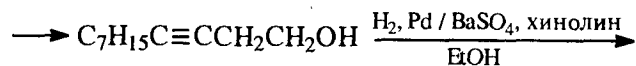
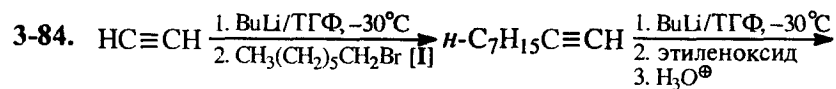
Способ 2.

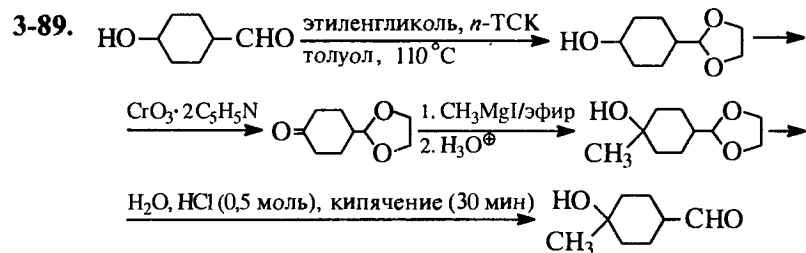


Возможно, что образование ацеталя А (способ 2) проходит через образование енола с последующей атакой гидроксильной группы енола по эпоксидной группе в присутствии SnCl_4 (слабая кислота Льюиса). Далее образовавшийся дигидропиран присоединяет оставшуюся гидроксигруппу.

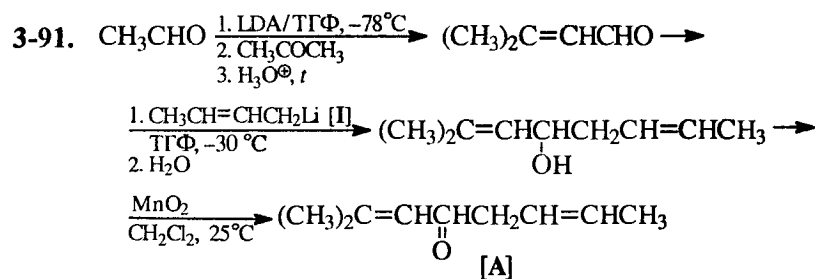
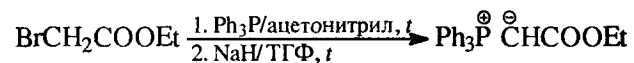
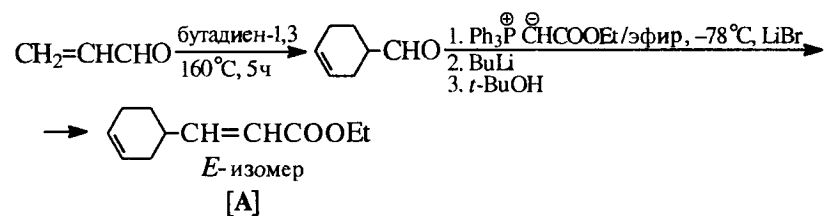




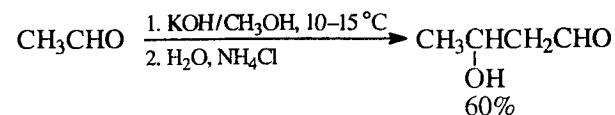




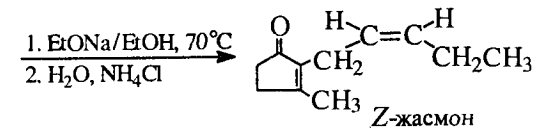
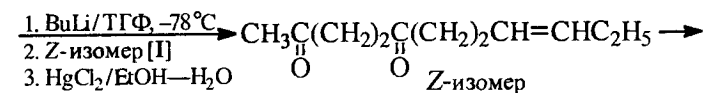
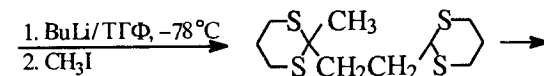
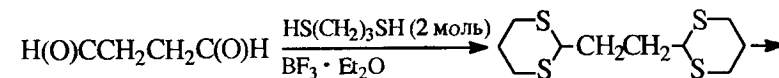
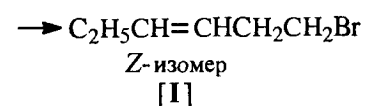
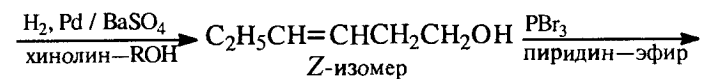
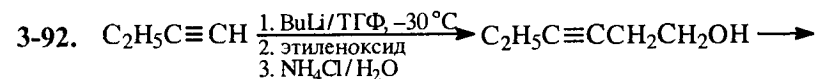
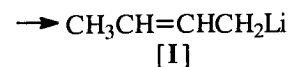
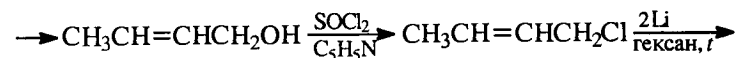
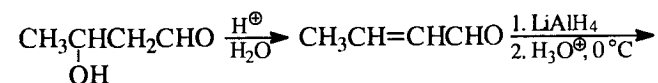
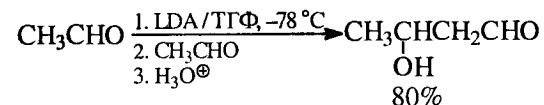
3-90. Стереоселективность реакции Виттига можно контролировать присутствием солей лития (например, бромида или иодида), если в качестве депротонирующего агента применять *n*-бутиллитий. Получение бетаина в этом случае проводят при низкой температуре -78°C . Затем бетаиновый интермедиат обрабатывается еще 1 экв. *n*-бутиллития с целью получения нового ильида. При этом протонирование промежуточного интермедиата после введения в реакционную смесь небольшого количества *трет*-бутола в качестве протонирующего агента приводит к образованию более стабильного *трео*-бетаина, разложение которого приводит к алкену с *транс*-конфигурацией.

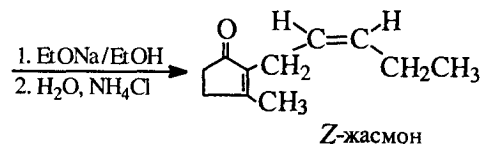
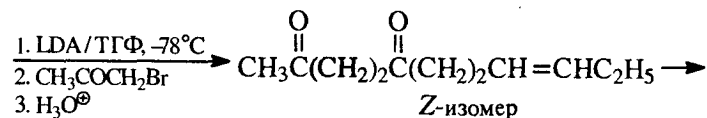
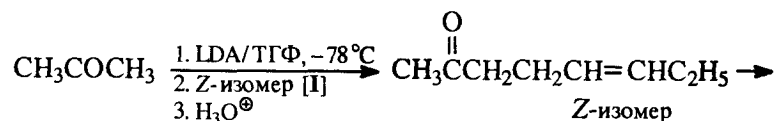
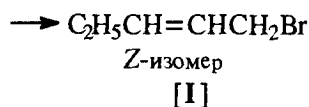
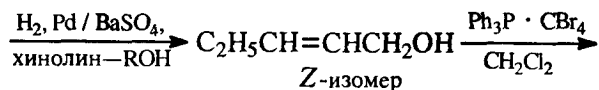
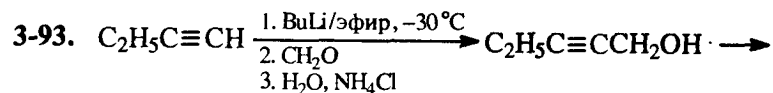


Получение I.

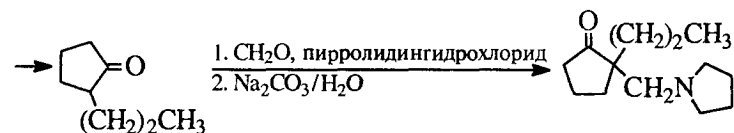
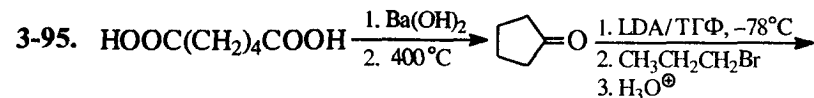
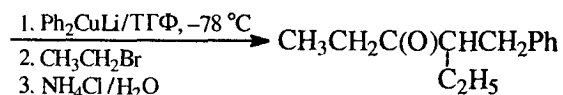
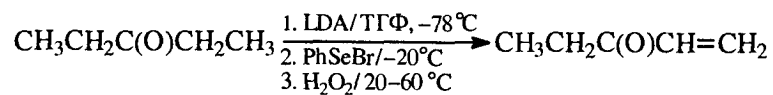


или

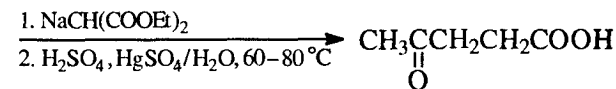
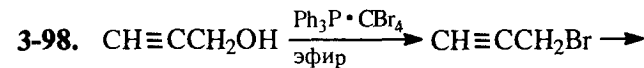
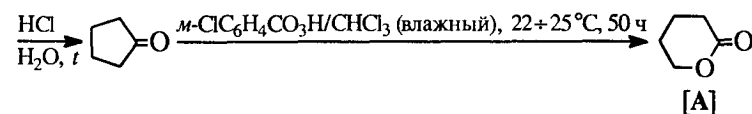
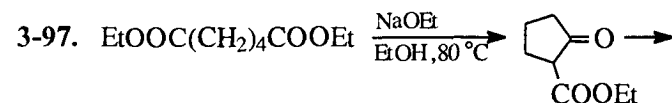
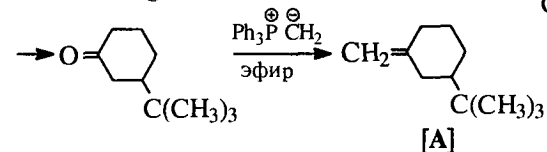
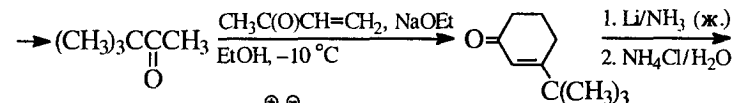
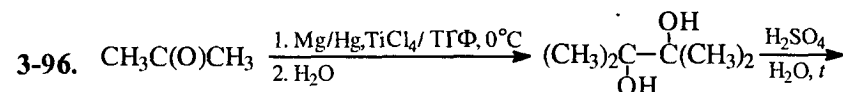




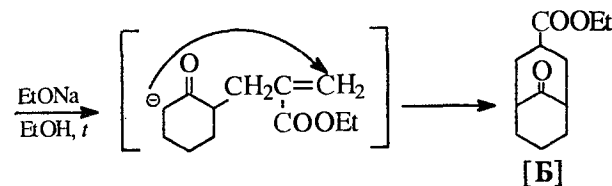
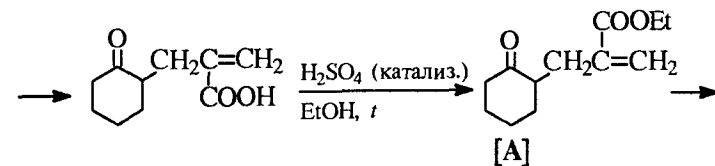
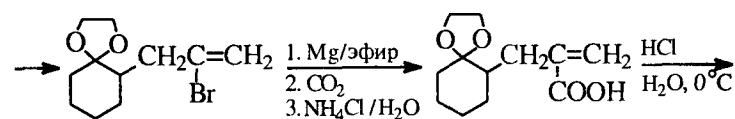
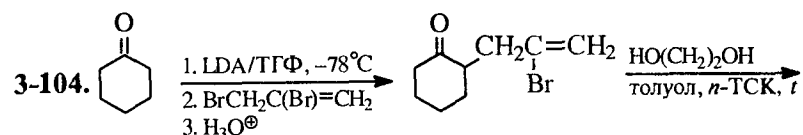
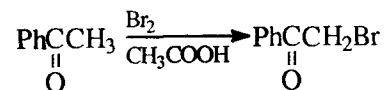
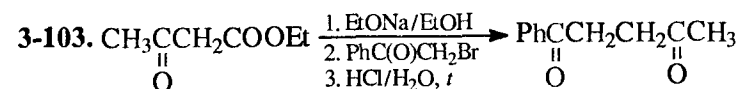
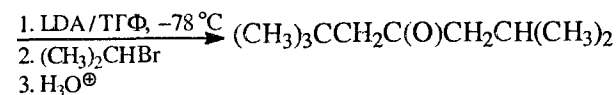
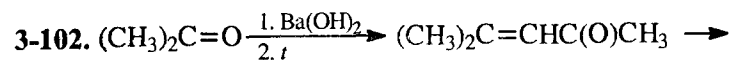
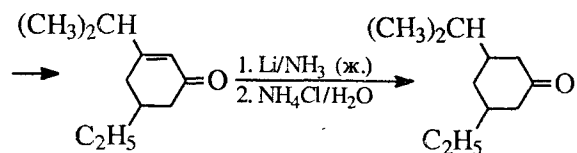
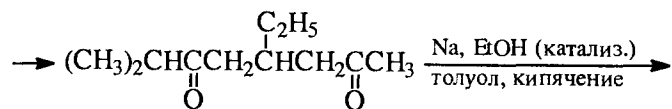
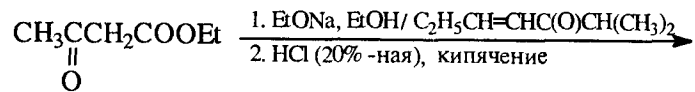
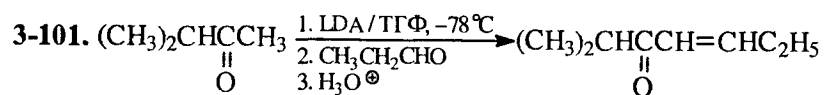
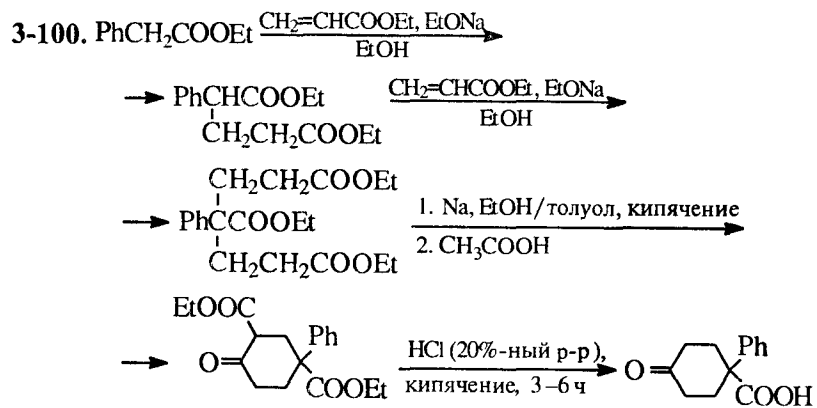
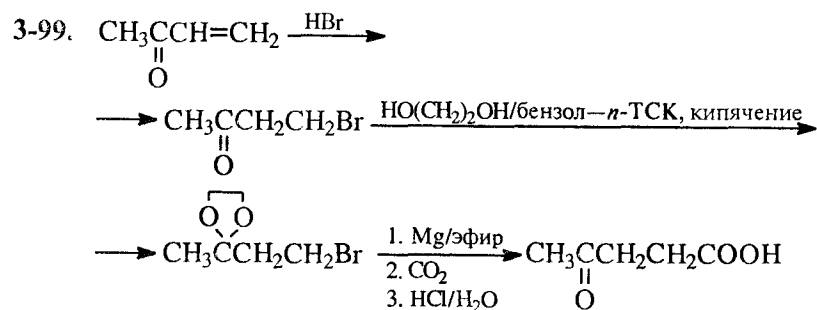
3-94. После присоединения дифенилкупрата лития к винил-этилкетону реакционную смесь обрабатывают этилбромидом при -78°C . При этих условиях изомеризация енолята затруднена и алкилирование пойдет по нужному направлению.

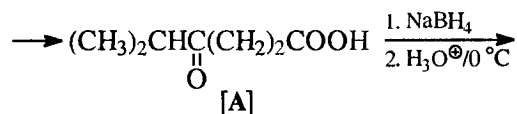
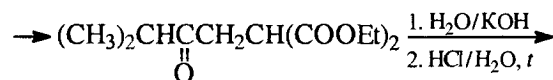
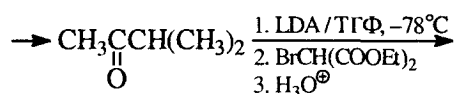
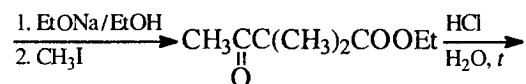
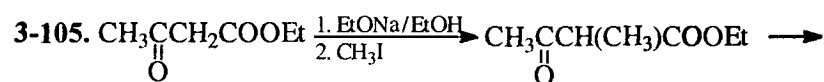


На последней стадии аминотетилирование протекает по наиболее замещенному углеродному атому — характерная особенность этой реакции с участием енола.

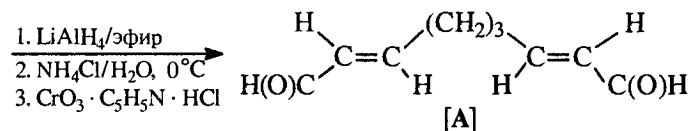
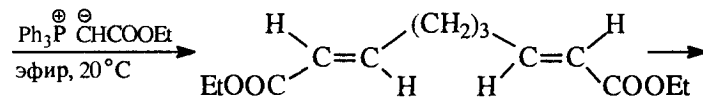
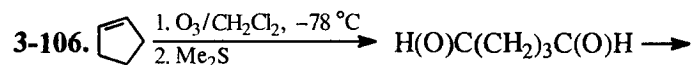
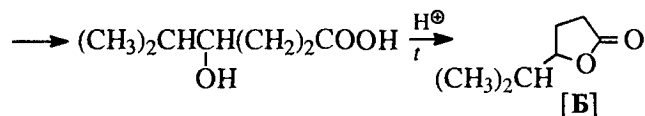


На последней стадии реакция Кучерова сопровождается одновременным гидролизом и декарбоксилированием образовавшегося замещенного малонового эфира.

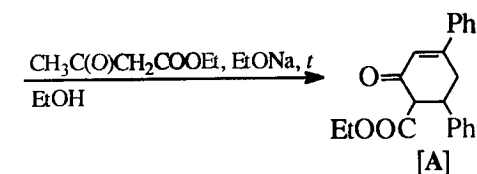
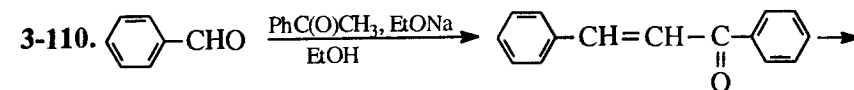
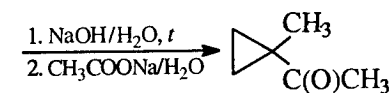
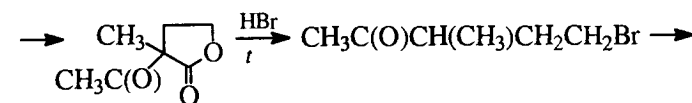
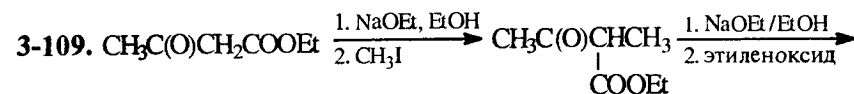
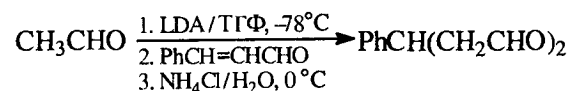
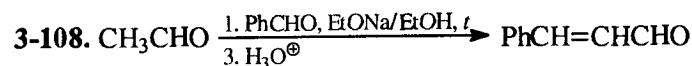
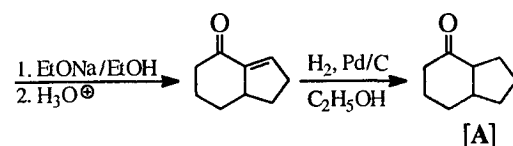
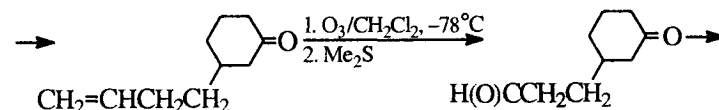
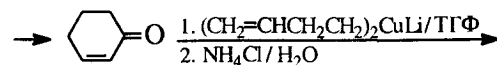
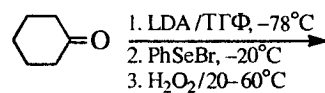


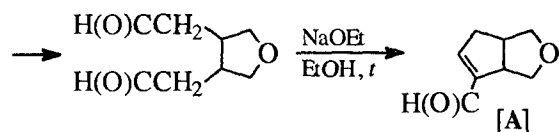
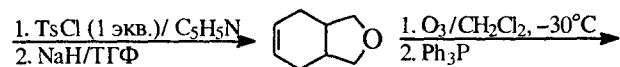
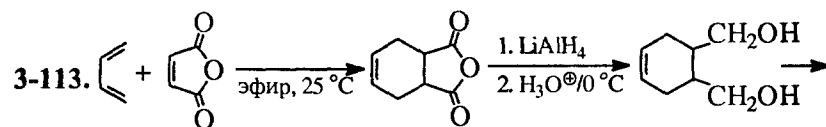
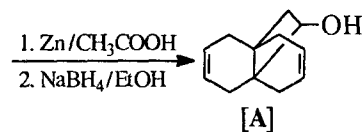
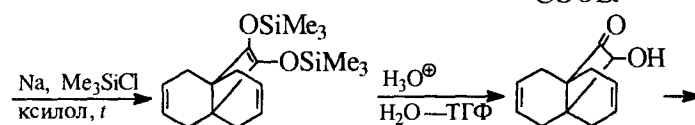
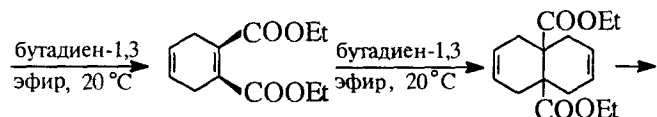
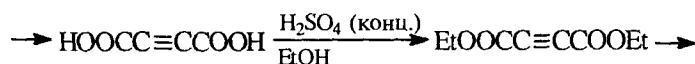
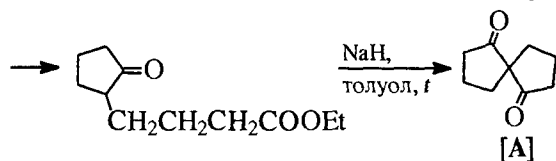
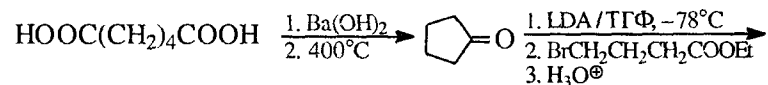
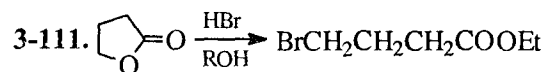


[A]



[A]





ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ И НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

4-1. Ароматические структуры: в)–д), з), к).
Неароматические структуры: е), ж).
Антиароматические структуры: а), б), и).

4-2. Ароматические структуры: б), г), ж), з), к).
Неароматические структуры: в), д), и).
Антиароматические структуры: а), е).

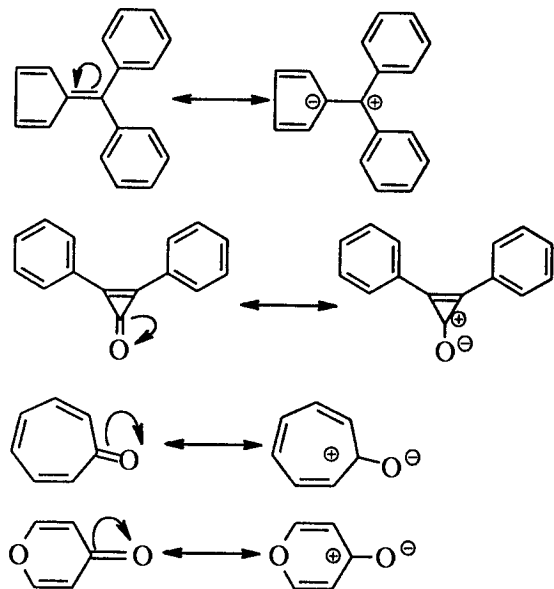
4-3. Ароматические структуры: а), в)–д), ж), и).
Неароматические структуры: б), з).
Антиароматические структуры: е), к).

4-4. Ароматические структуры: в), ж), з).
Неароматические структуры: б).
Антиароматические структуры: а), г)–е).

4-5. Ароматические структуры: б), в), е), ж).
Неароматические структуры: а).
Антиароматические структуры: г), д), з).

4-6. 1) Ароматические структуры: б), г), е), з).
Неароматические структуры: д), ж) неплоская структура.
Антиароматические структуры: а), в).

2) Аномально высокие дипольные моменты этих молекул (по сравнению с молекулами простых алкенов и кетонов) обусловлены ароматическим вкладом энергетически выгодных структур с разделенными зарядами:



4-7. Ароматические структуры: а)–г).

Неароматические структуры: д) неплоская структура, е) неплоская структура, ж).

Антиароматические структуры: з)–к).

4-8. Ароматические структуры: а)–д).

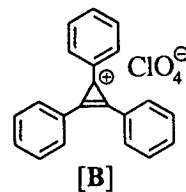
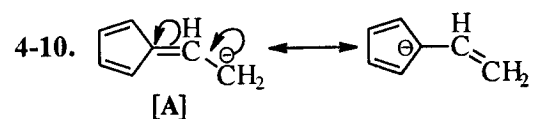
Неароматические структуры: е), ж) неплоская структура.

Антиароматические структуры: з)–к).

4-9. Ароматические структуры: а)–г).

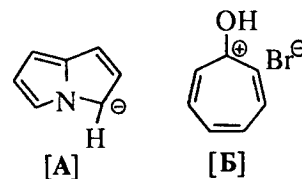
Неароматические структуры: д) неплоская структура, е) неплоская структура.

Антиароматические структуры: ж)–к).



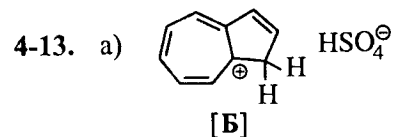
А и Б — ароматические структуры.

4-11.

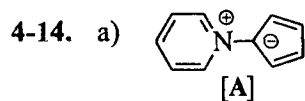


А и Б — ароматические структуры.

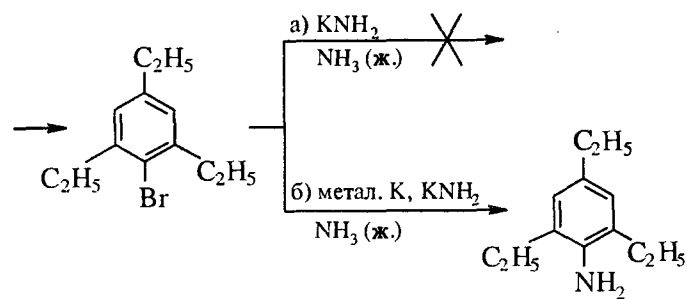
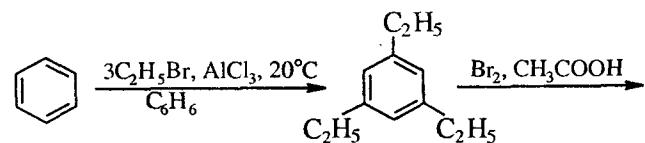
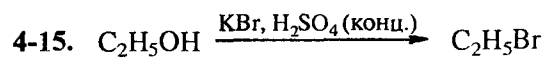
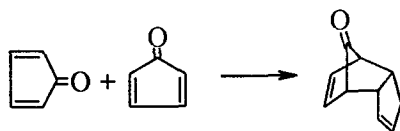
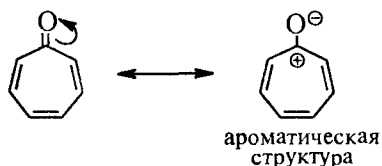
4-12. СН-Кислотность метиленовых протонов в этих соединениях связана со стабильностью образующихся под действием основания карбанионов — сопряженных оснований. В соединении В кислотность метиленовых протонов наибольшая, так как депротонирование приводит к ароматическому циклопентадиенил-аниону; в соединении Г она наименьшая — при депротонировании образуется антиароматический тропилий-анион. Промежуточное положение занимают соединения А и Б, формально содержащие циклопентадиенильный фрагмент, однако стабилизация образующихся в этих случаях карбанионов должна осуществляться с нарушением устойчивой ароматической системы бензольных колец.



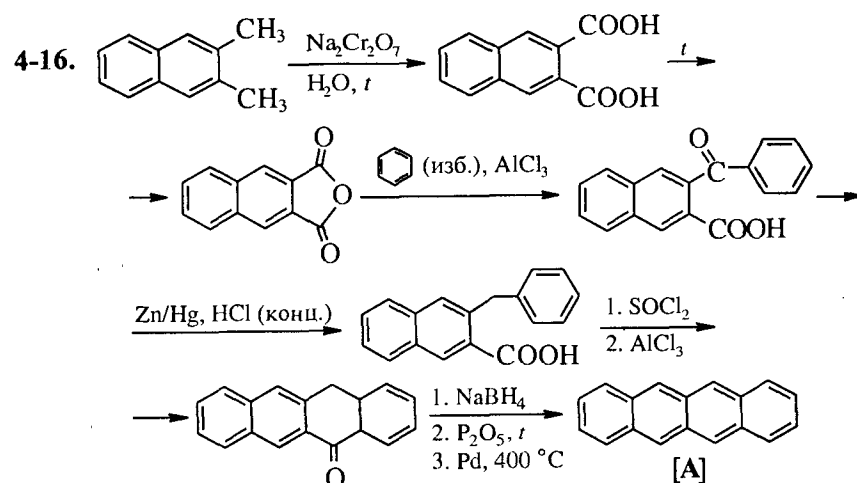
б) См. ответ к задаче 4-6, пункт 2).



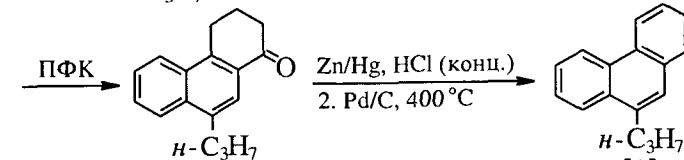
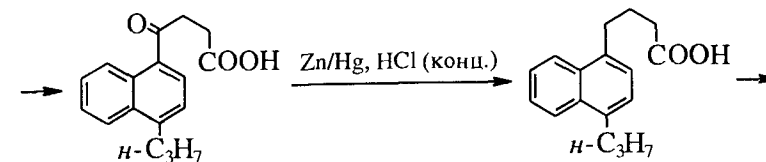
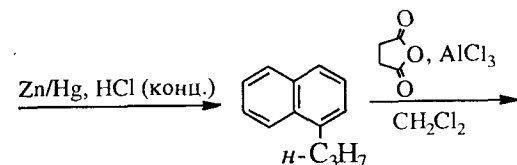
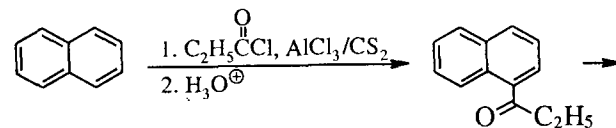
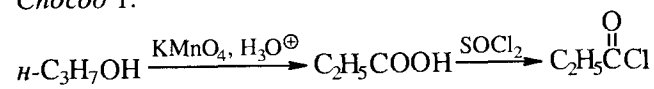
Соединение А содержит ароматические катионный и анионный фрагменты.



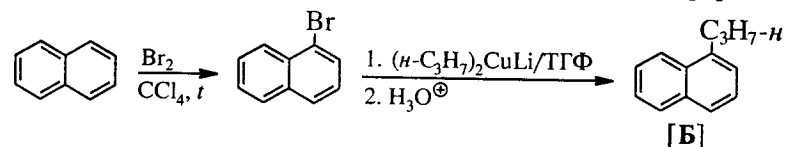
В случае б) реализуется $\text{S}_{\text{RN}}1$ -механизм нуклеофильного ароматического замещения



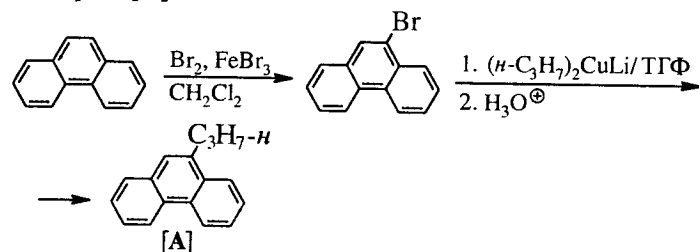
4-17. Способ 1.



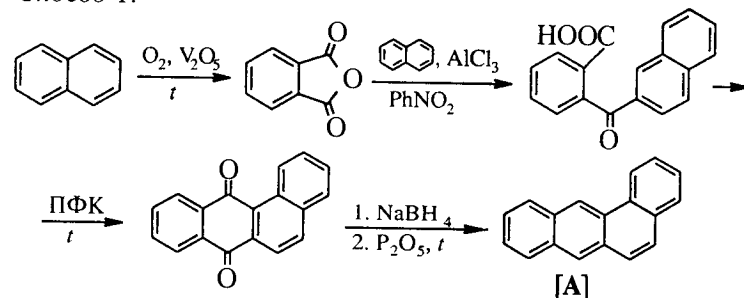
Другой метод синтеза 2-(*n*-пропил)нафталина [Б].



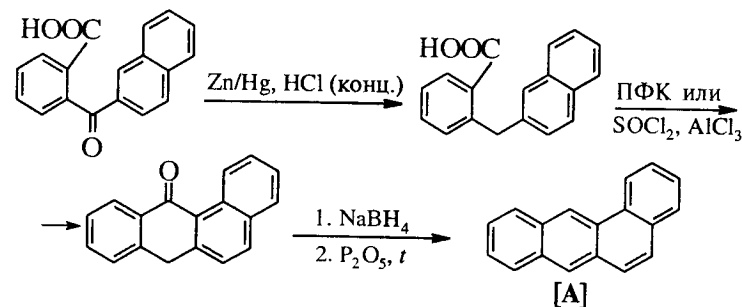
Способ 2. Приведенным выше методом (см. способ 1) из нафталина и янтарного ангидрида можно получить незамещенный фенантрен, а затем в две стадии превратить его в 9-(*n*-пропил)фенантрен [А].



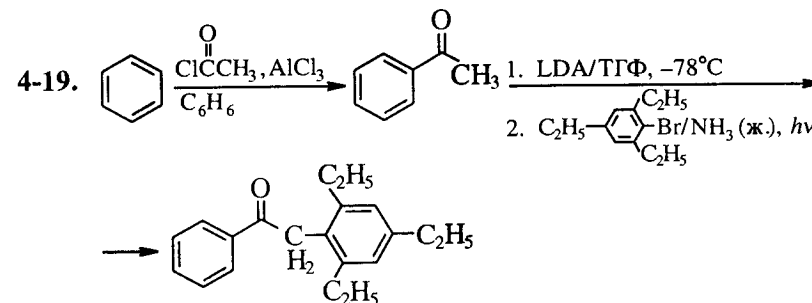
4-18. Способ 1.



Способ 2.



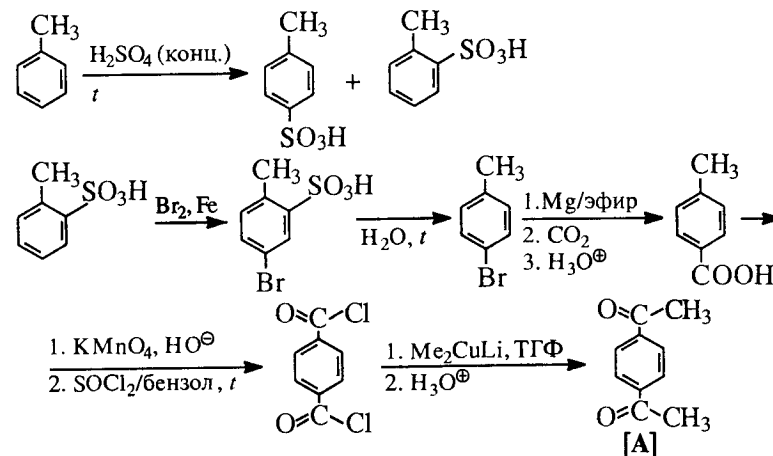
Замечание. Продукт α -ацилирования нафталина фталевым ангидридом в результате вышеуказанных реакций также превращается в искомый бенз[а]антрацен [А].



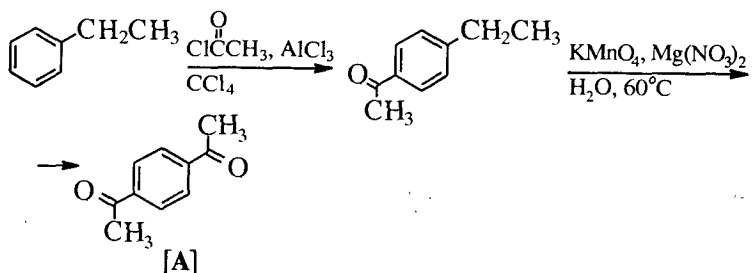
Получение 1-бром-2,4,6-триэтилбензола см. решение задачи 4-15.

4-20. Синтез *n*-диацетилбензола [А].

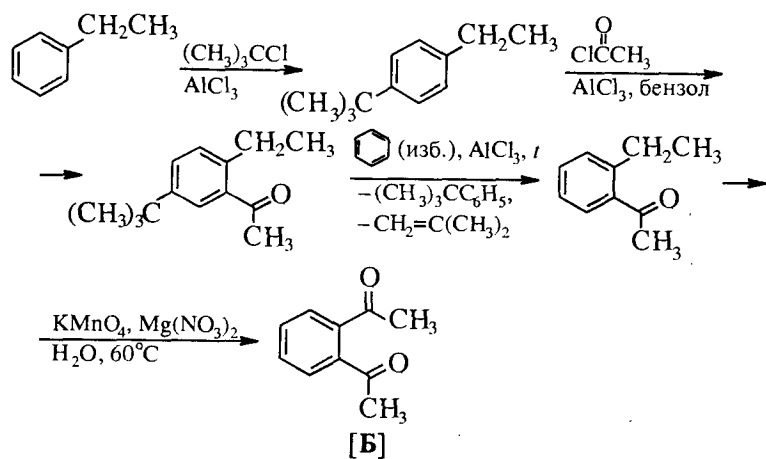
Способ 1. В предложенном способе используется защита *o*-положения толуола сульфогруппой при последующем бромировании. Смесь *o*- и *n*-толуолсульфокислот разделяют, используя их различную растворимость в холодной концентрированной соляной кислоте. *n*-Толуолсульфокислота выпадает в осадок, а *o*-изомер остается в растворе.



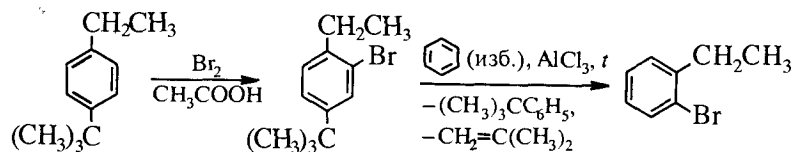
Способ 2.

Синтез *o*-диацетилбензола [Б]:

Способ 1.

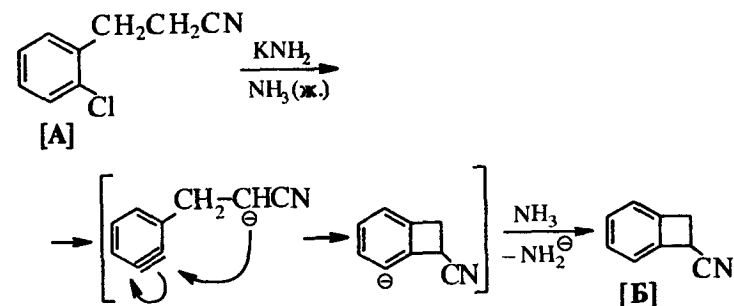


Способ 2.

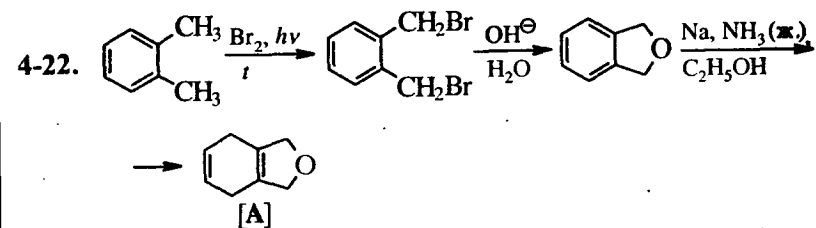
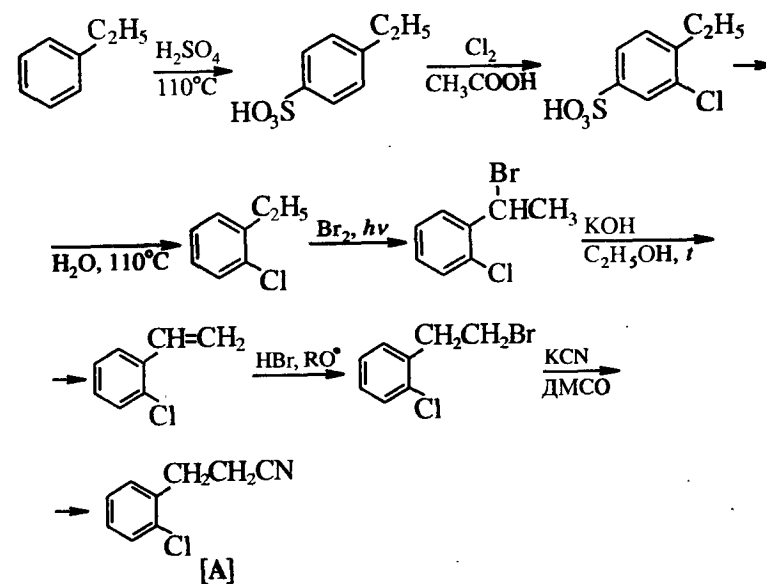


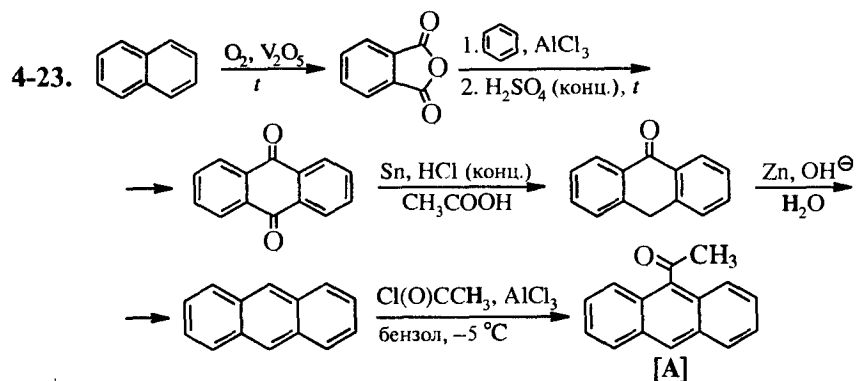
Далее поступают, как описано выше в способе 2 синтеза *n*-диацетилбензола [А].

4-21. Механизм реакции.

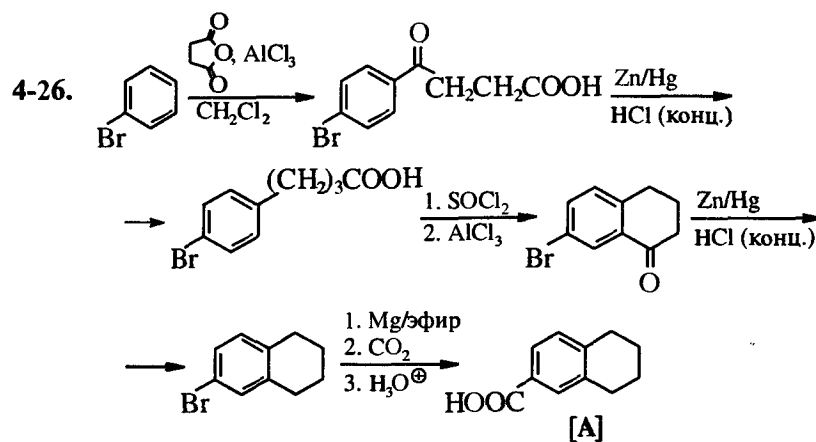
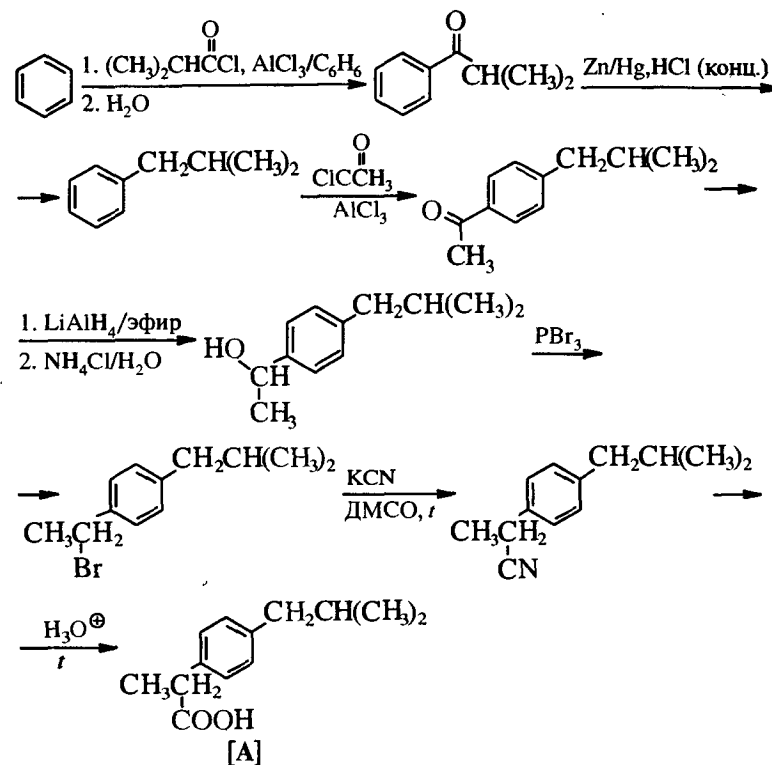
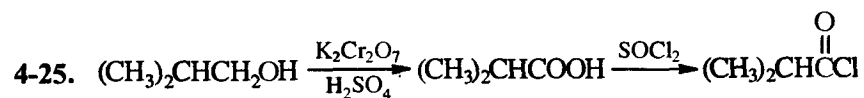
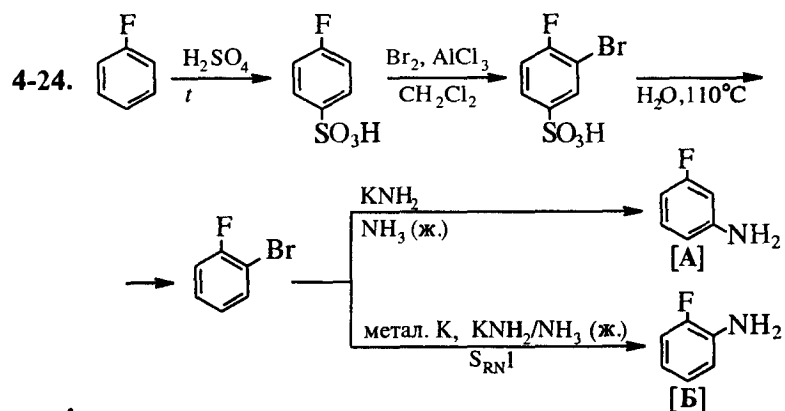
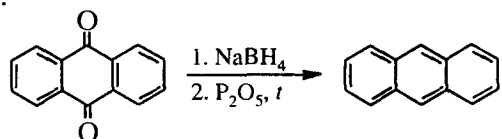


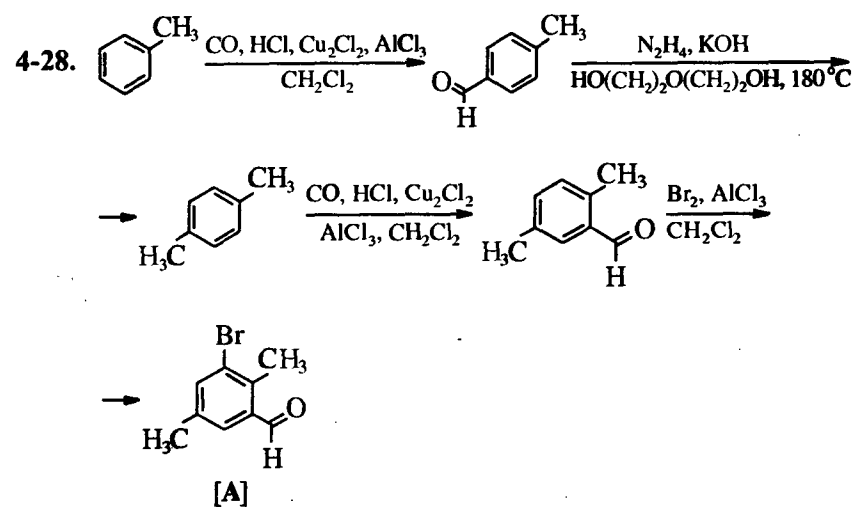
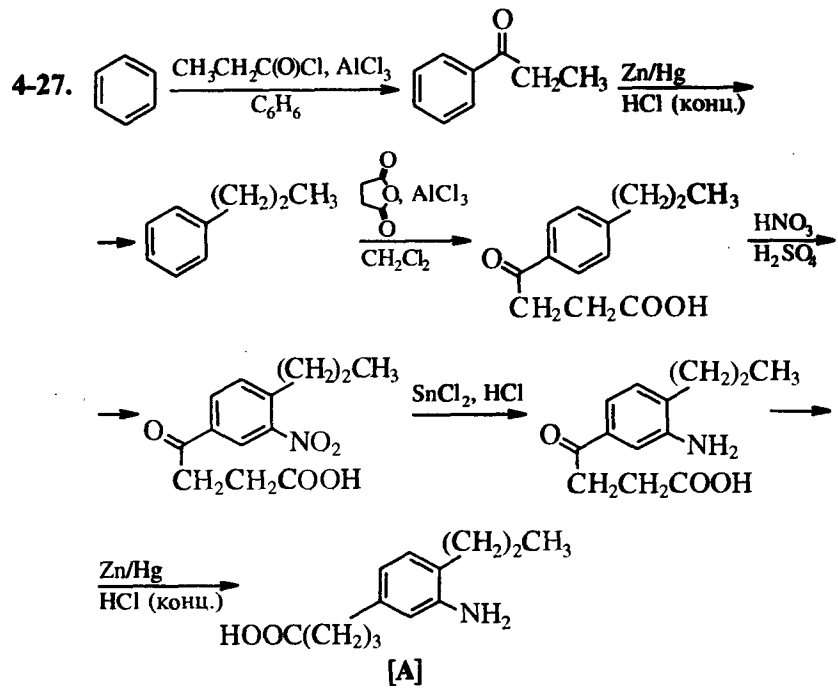
Синтез исходного нитрила [А]:



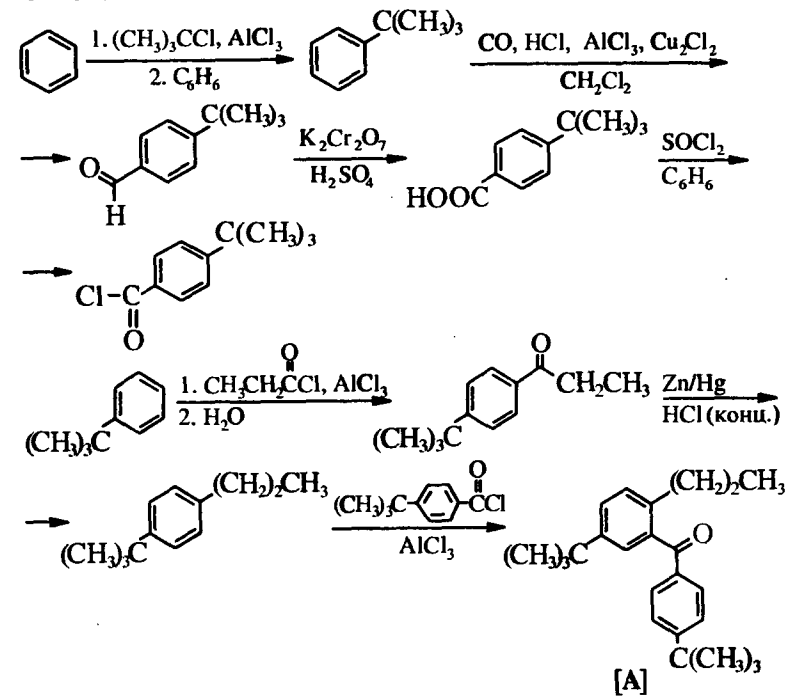


9,10-Антрахион можно превратить в антрацен другим способом:

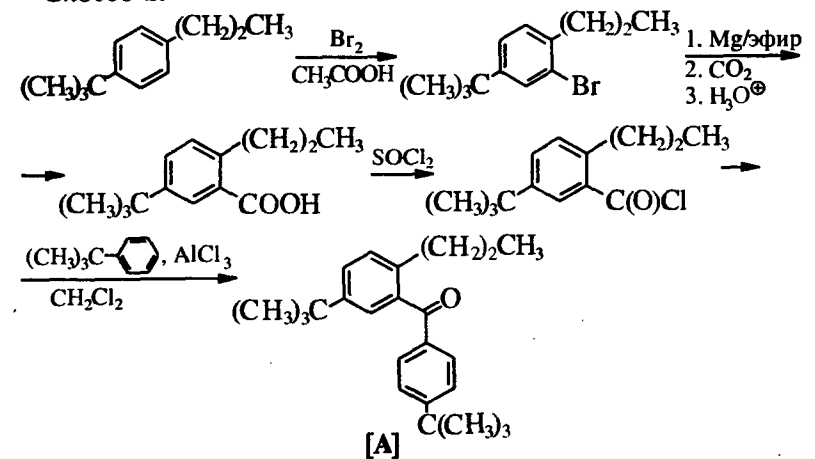




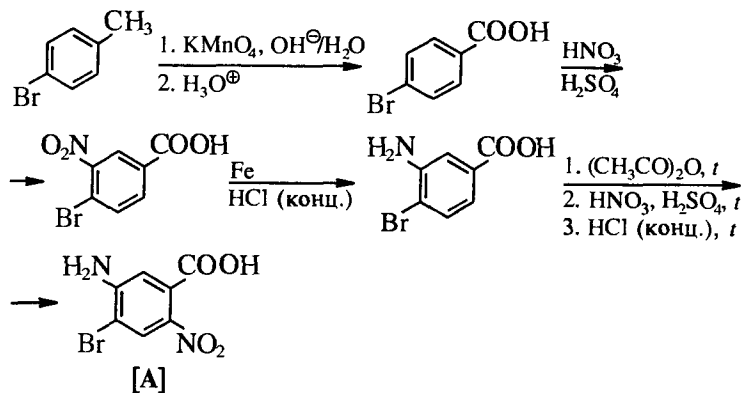
4-29. Способ 1.



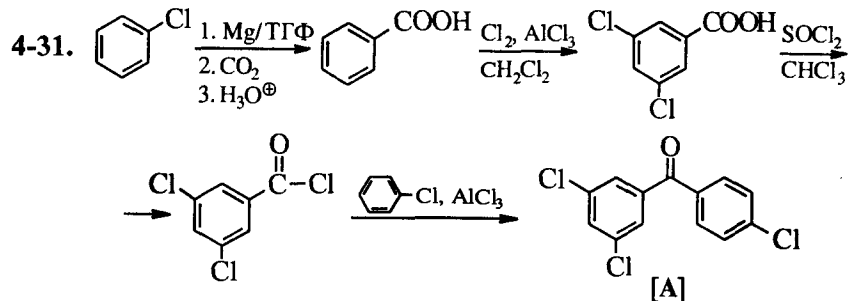
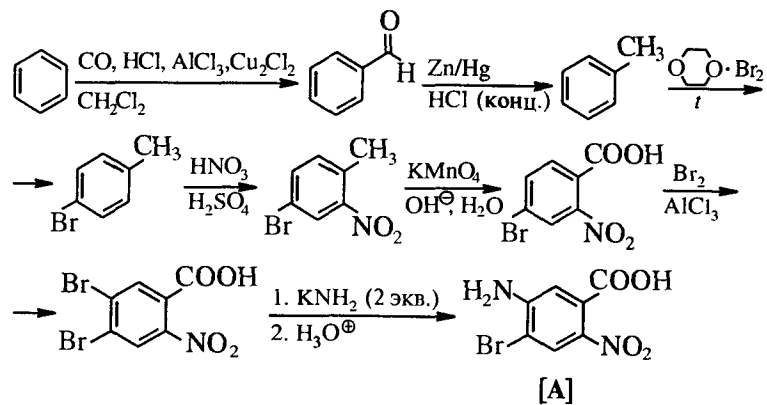
Способ 2.



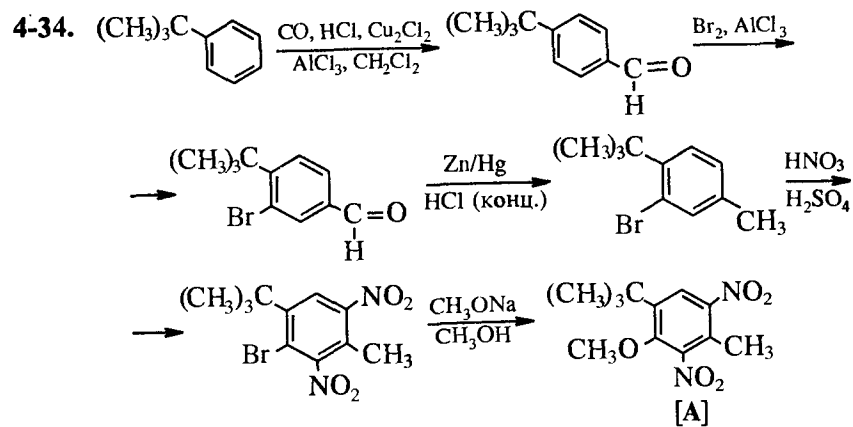
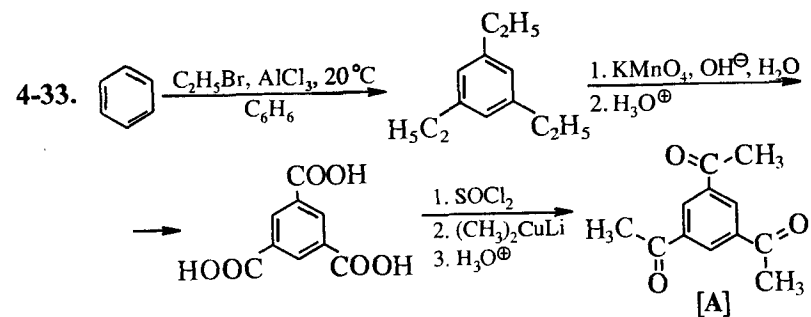
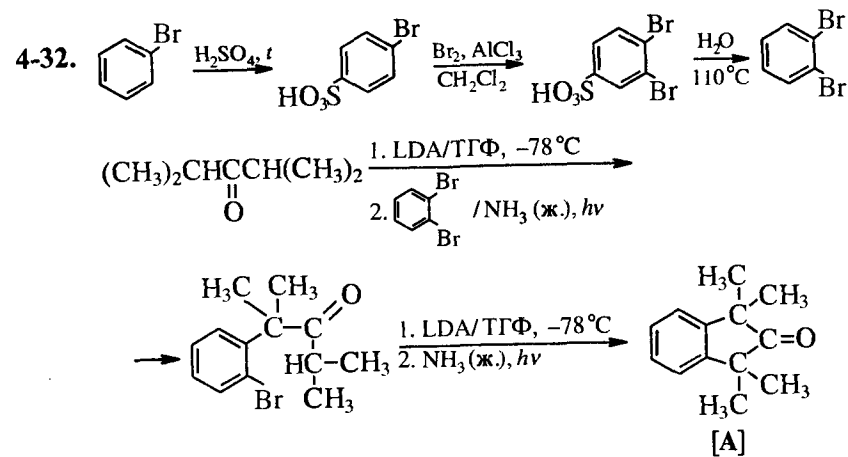
4-30. Способ 1.

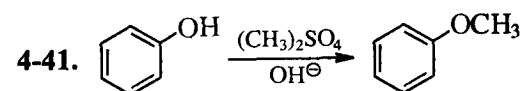
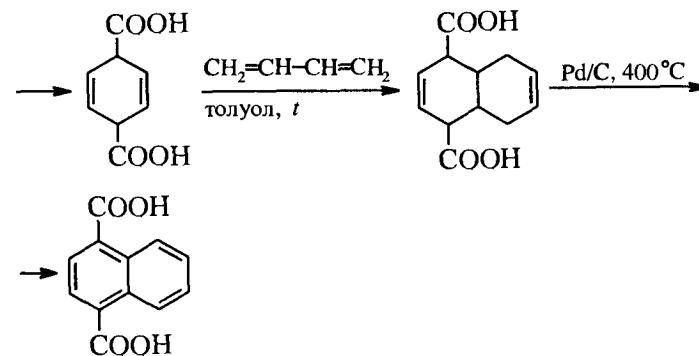
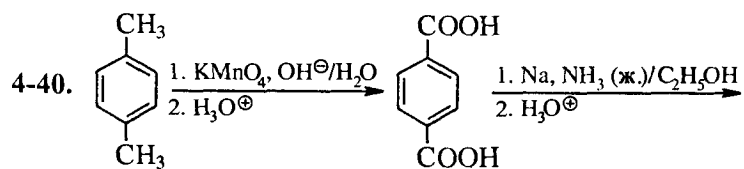
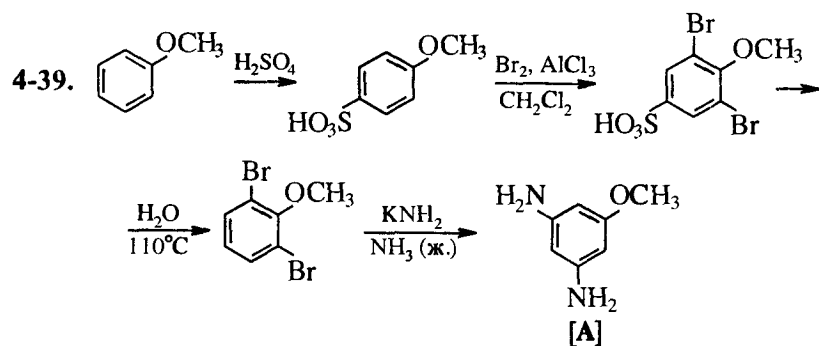
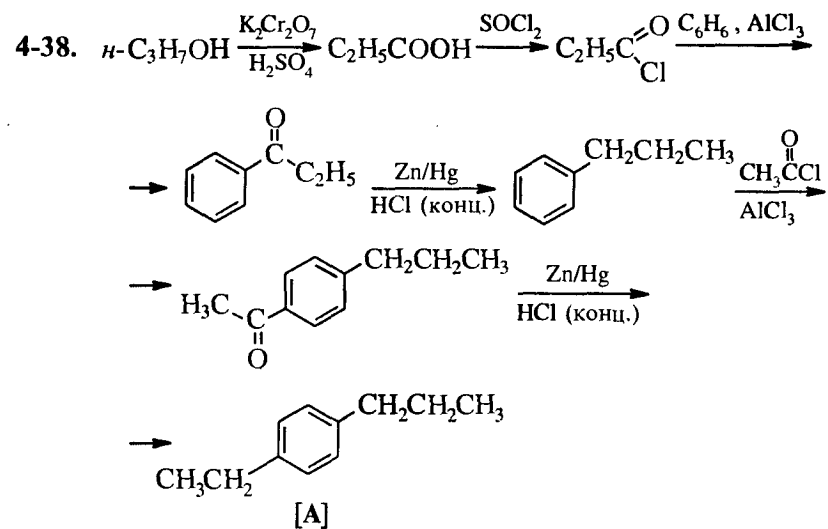


Способ 2.

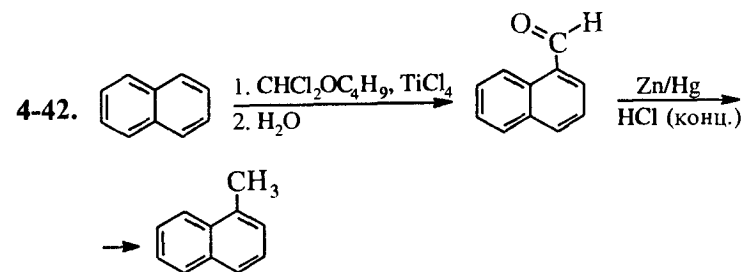
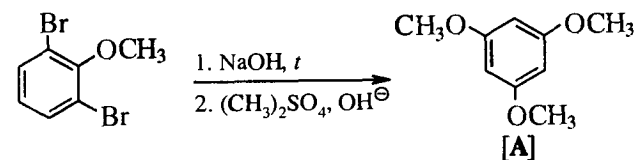


4. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматическом ряду 187

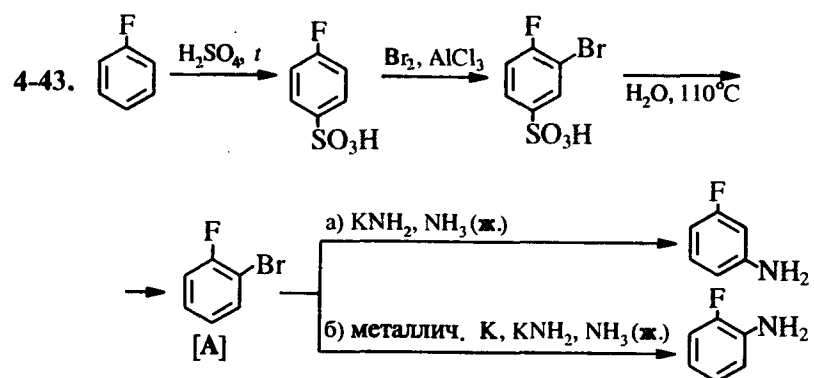




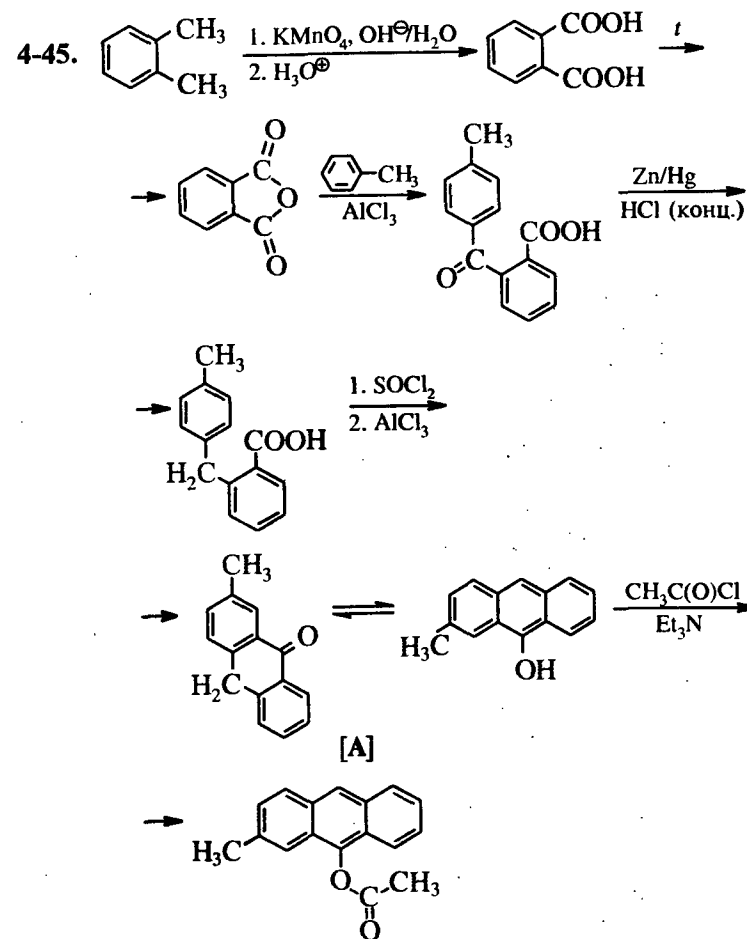
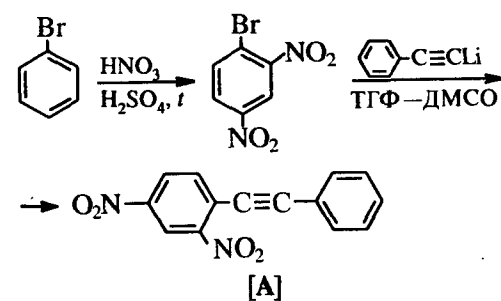
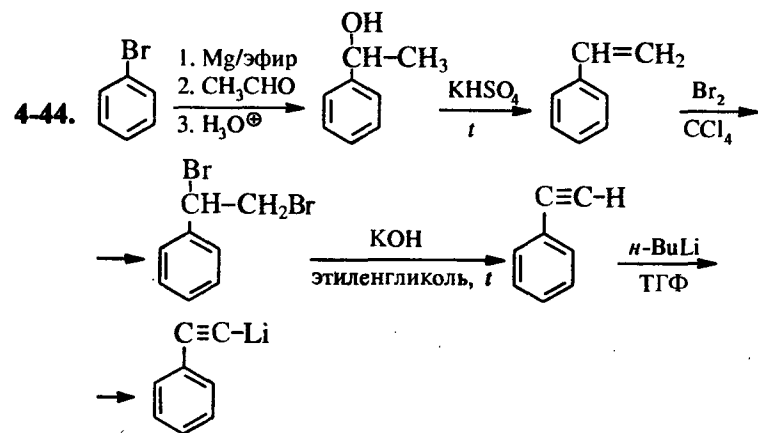
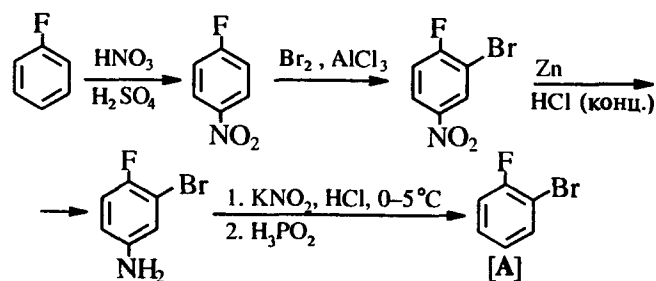
Далее синтез 2,6-диброманизола см. решение задачи 4-39.

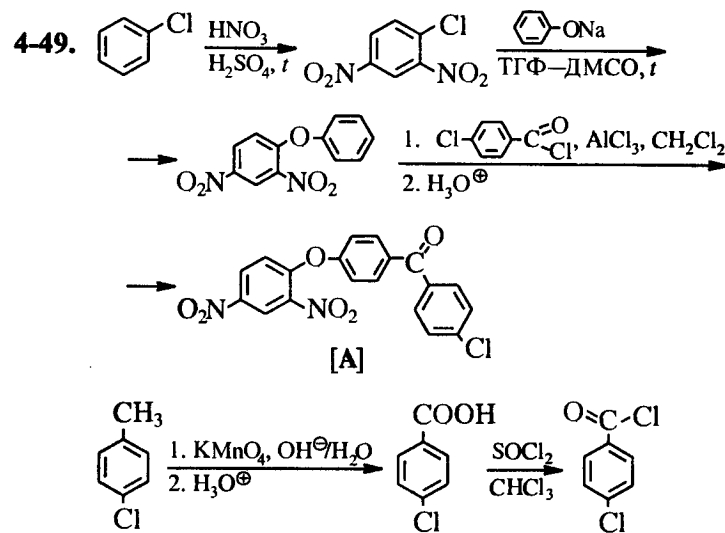
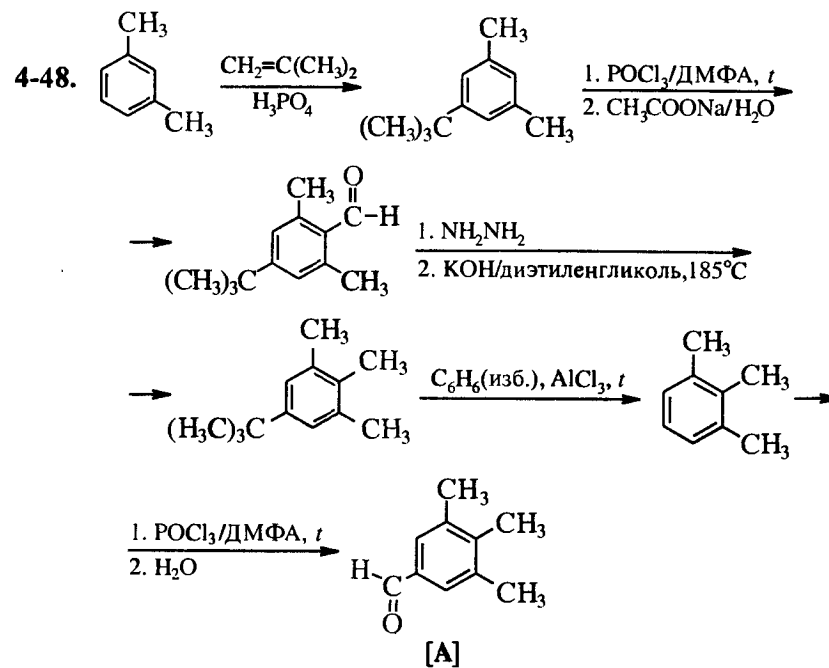
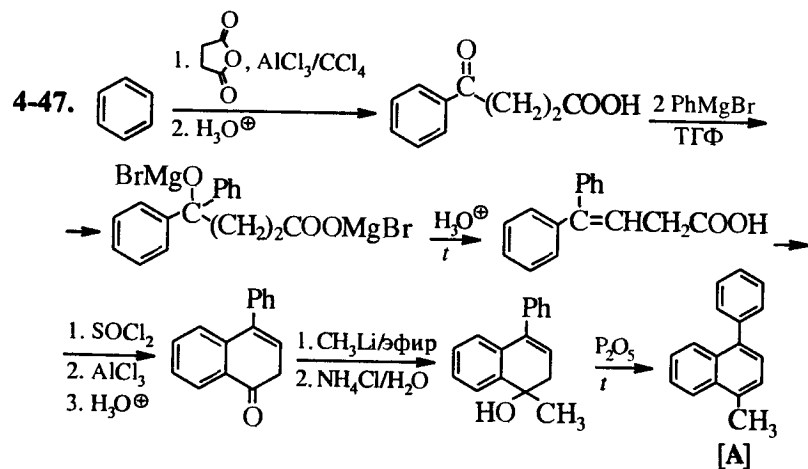
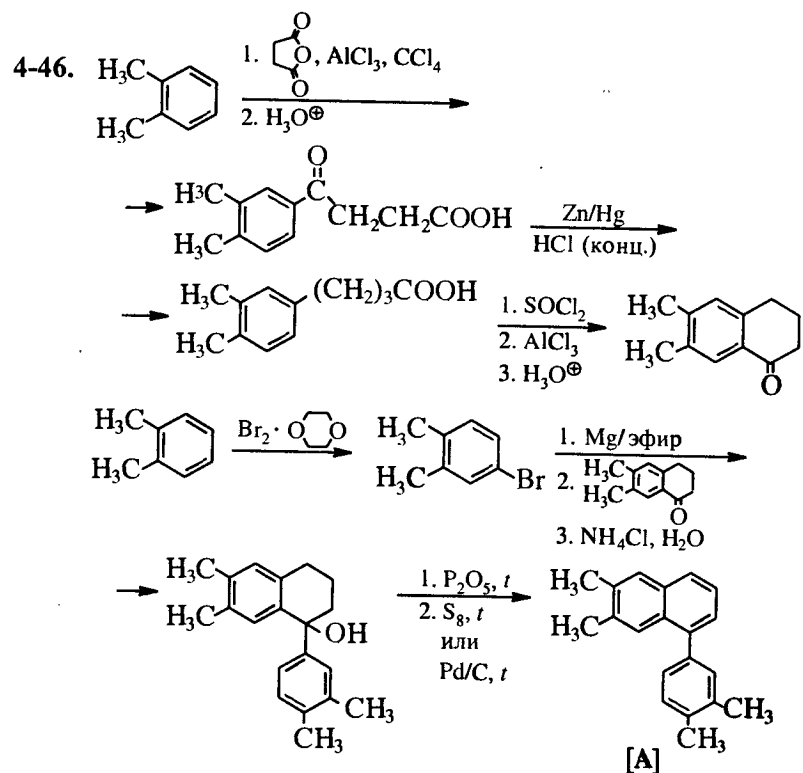


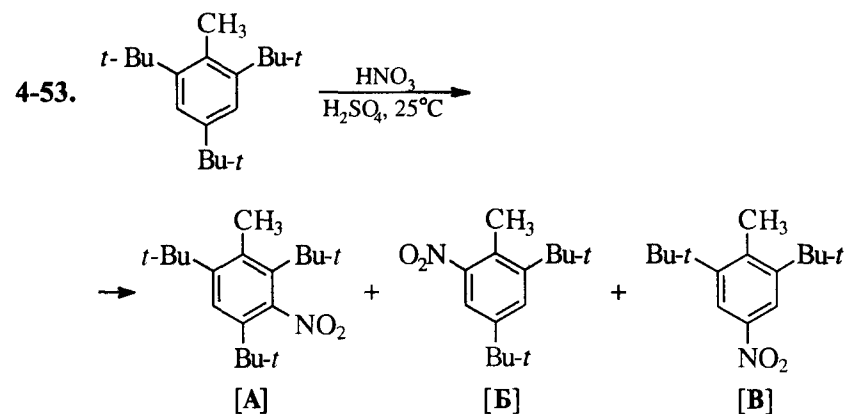
Далее см. решение задачи 4-17.



Для защиты *para*-положения в молекуле фторбензола при синтезе 1-бром-2-фторбензола можно использовать нитрогруппу:

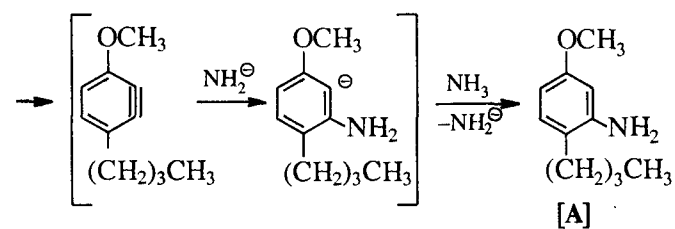
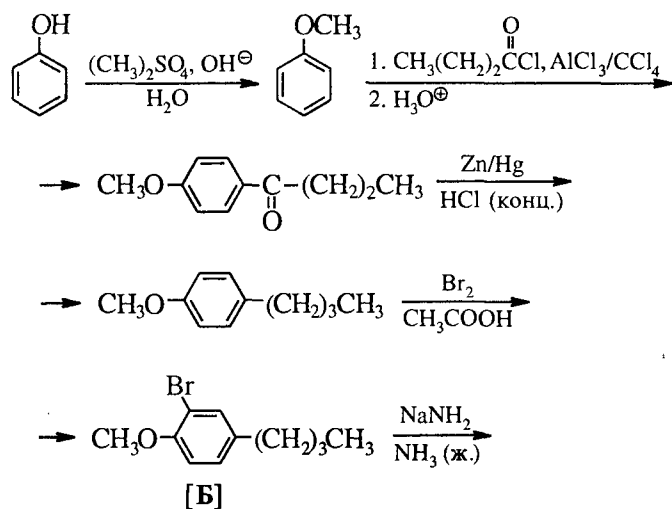




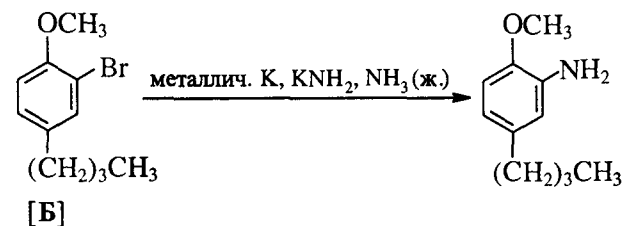


Соотношение продуктов: В > Б > А. Продукты Б и В образуются по механизму электрофильного *ипсо*-замещения *трет*-бутильной группы (выделяется изобутилен), причем *ипсо*-замещение 4-*трет*-бутильной группы пространственно более предпочтительно.

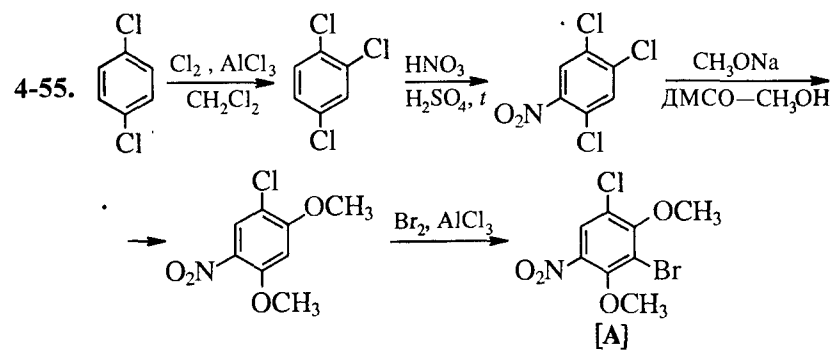
4-54. Способ 1.

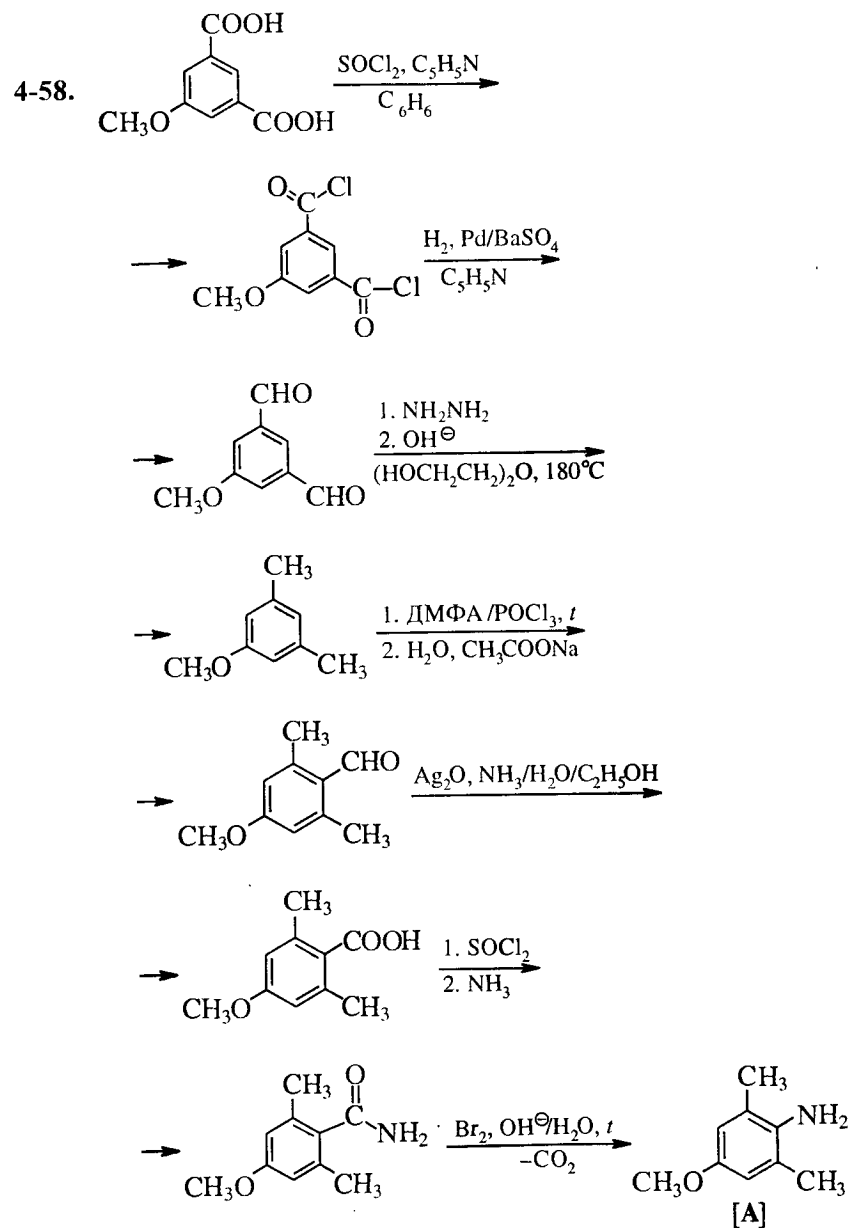
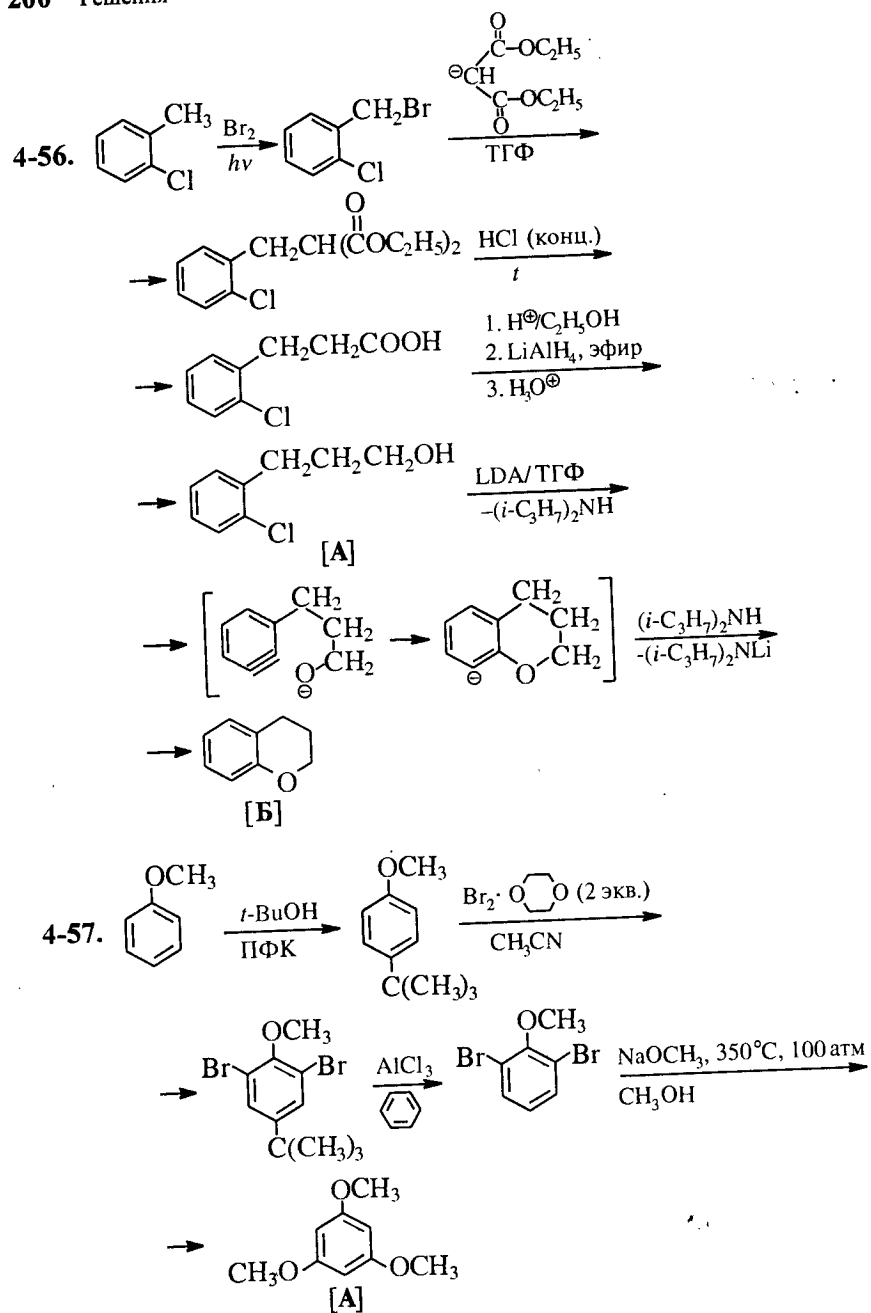


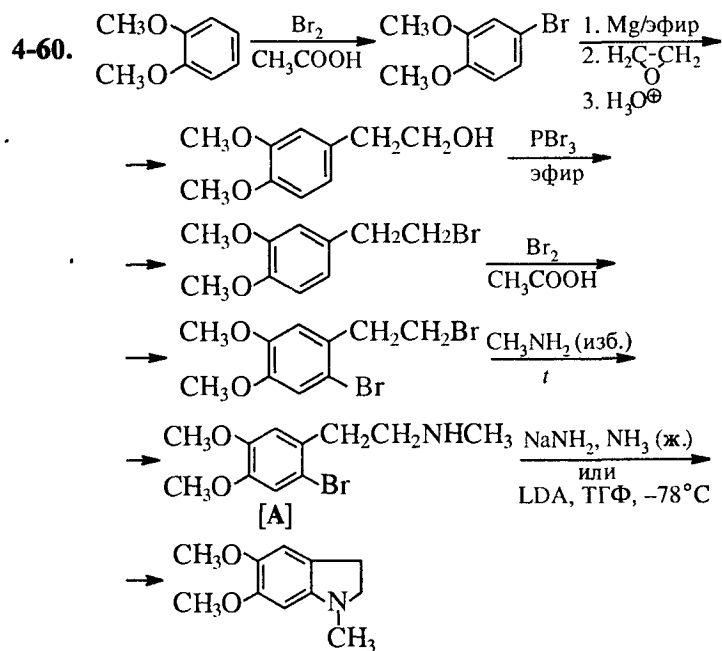
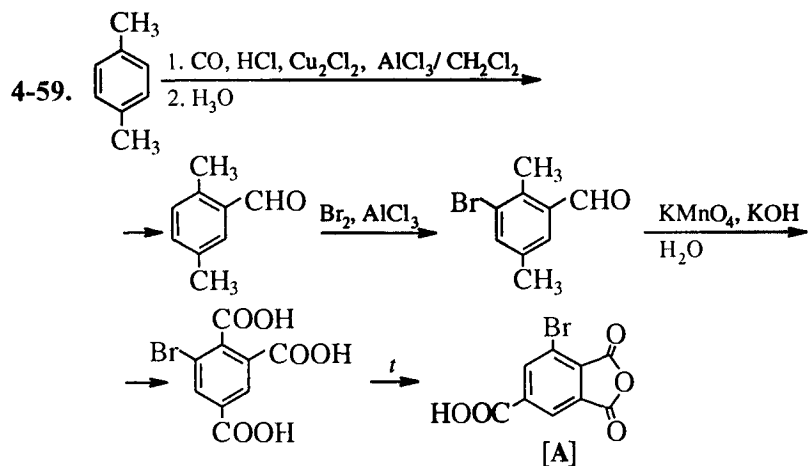
Получение изомерного соединения.



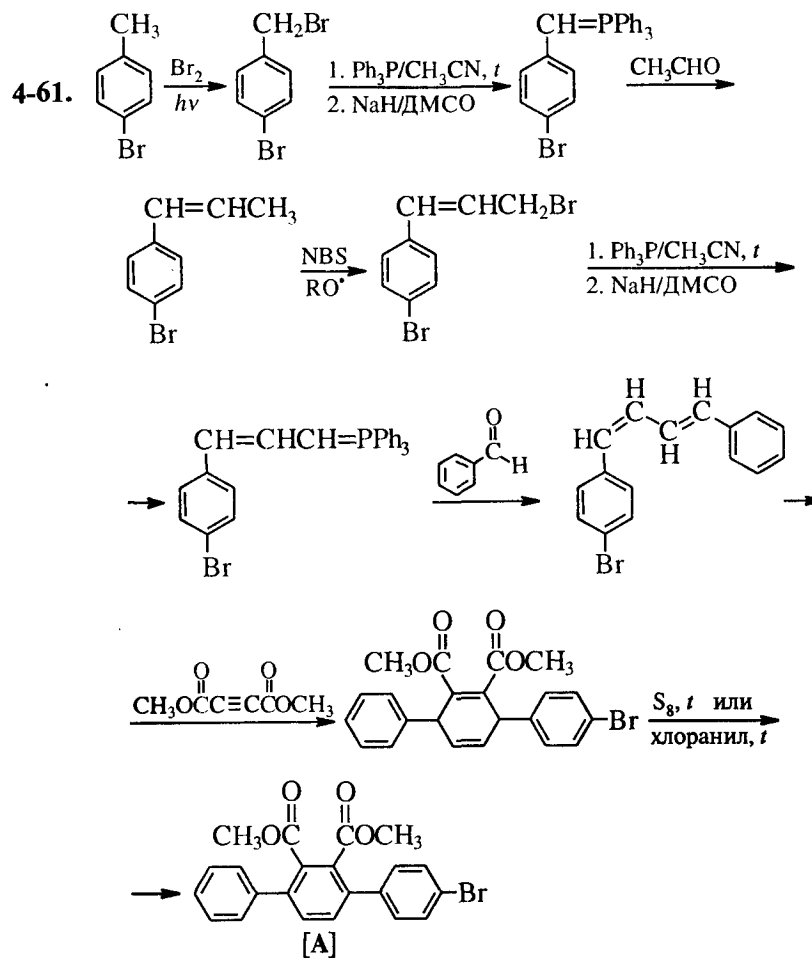
В первом случае реализуется ариновый механизм (механизм отщепления—присоединения), а во втором — $S_{\text{RN}}1$ -механизм нуклеофильного ароматического замещения.



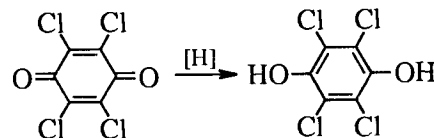


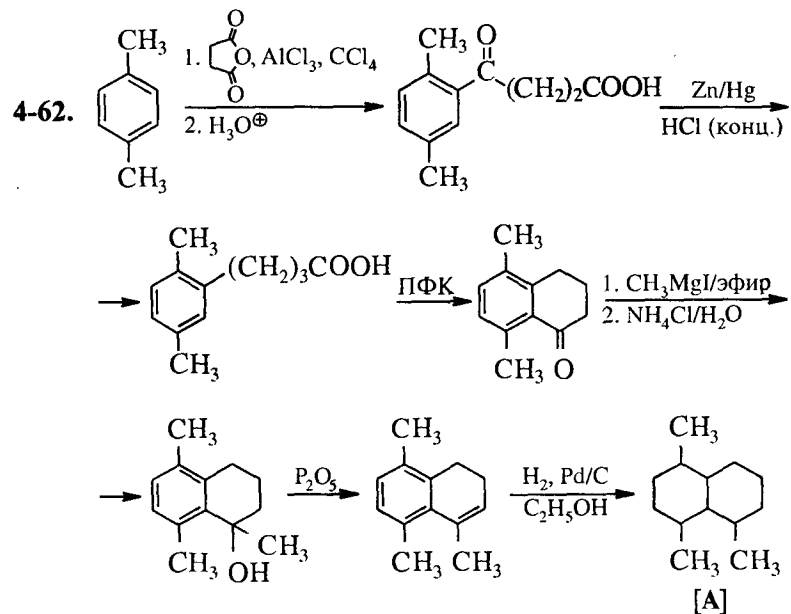


На последней стадии реализуется ариновый внутримолекулярный механизм нуклеофильного ароматического замещения (механизм отщепления—присоединения).

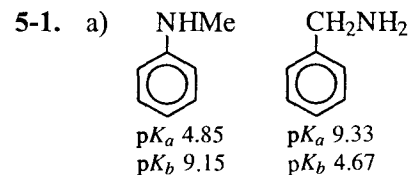


Синтез хлоранила:

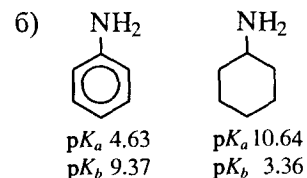




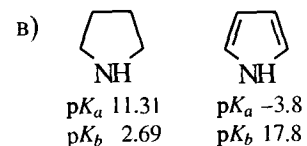
АМИНЫ, НИТРО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ, ФЕНОЛЫ, ХИНОНЫ



N-Метиланилин — более слабое основание, чем бензиламин, вследствие +M-эффекта аминогруппы, связанной непосредственно с бензольным кольцом. В бензилаmine этот эффект не проявляется, так как аминогруппа отделена от ароматического кольца CH_2 -группой. В то же время бензиламин более слабое основание, чем метиламин ($pK_a 10.62$; $pK_b 3.38$), вследствие -I-эффекта группы C_6H_5 .

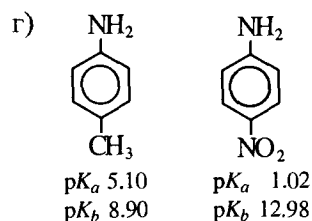


Циклогексиламин — на шесть порядков более сильное основание, чем анилин, вследствие +M-эффекта аминогруппы при ароматическом бензольном кольце.

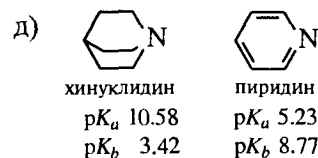


Различие в основности пирролидина и пиррола достигает пятнадцати порядков. Это обусловлено тем, что пирролидин — обычный

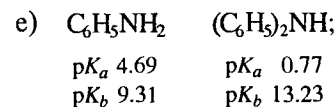
вторичный амин, а в пирроле неподеленная пара электронов азота входит в состав секстета электронов ароматического гетероцикла и не принимает участия в протонировании, которое осуществляется во второе положение кольца по атому углерода.



n-Толуидин — на четыре порядка более сильное основание, чем *n*-нитроанилин, поскольку нитрогруппа увеличивает степень сопряжения пары электронов азота аминогруппы с бензольным кольцом, благодаря чему основные свойства амина при этом резко понижаются.

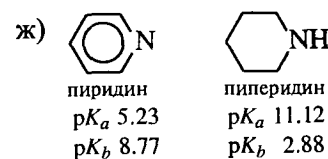


Хинуклидин представляет собой бициклический жестко закрепленный третичный амин с высокой основностью. В ароматическом пиридине неподеленная пара электронов атома азота находится на sp^2 -гибридной орбитали, ортогональной ароматическому секстету p -электронов. Поэтому пиридин на пять порядков менее основен, чем хинуклидин, имеющий sp^3 -гибридную неподеленную пару электронов атома азота.

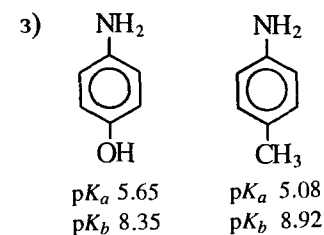


В паре дифениламин—анилин, анилин более основен, так как его неподеленная пара электронов участвует в сопряжении (+*M*-эф-

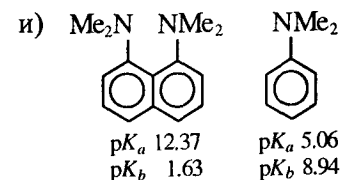
фект) с одним ароматическим кольцом, а в дифениламине — с двумя бензольными кольцами.



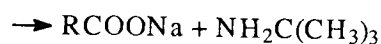
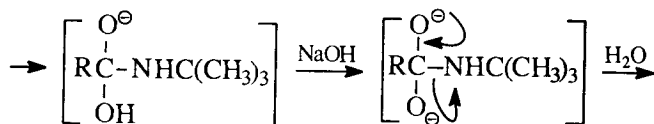
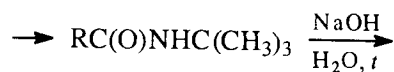
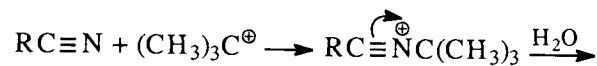
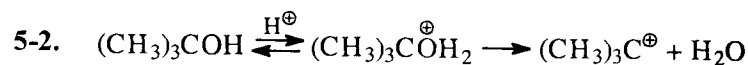
Пиперидин на шесть порядков основнее пиридина, так как неподеленная пара электронов в пиперидине занимает sp^3 -гибридную орбиталь, а в пиридине — sp^2 -гибридную орбиталь.



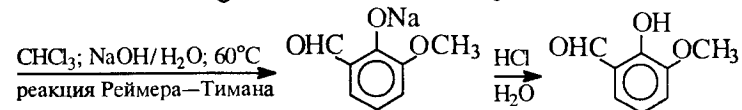
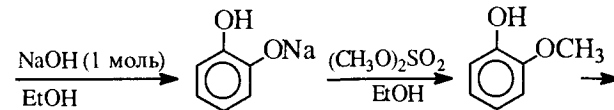
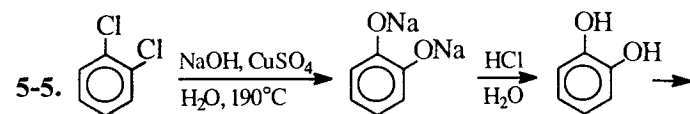
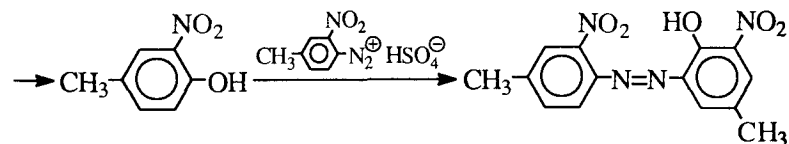
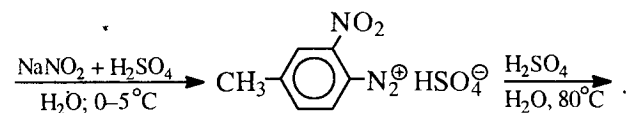
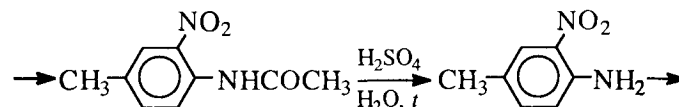
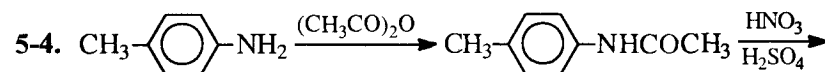
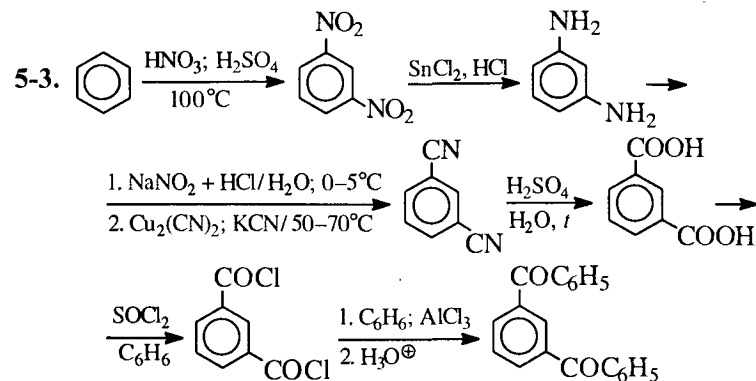
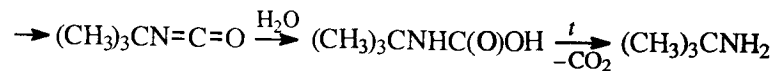
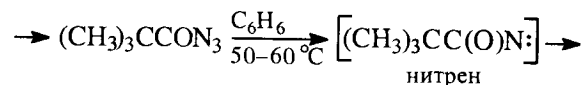
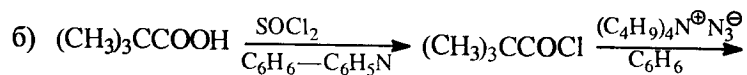
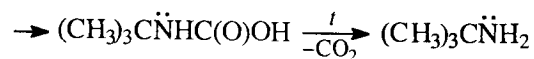
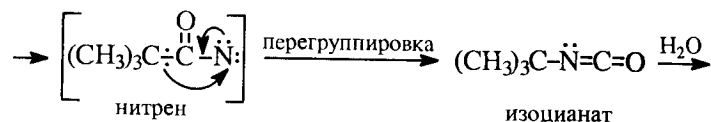
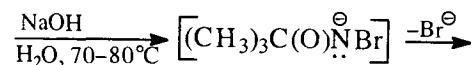
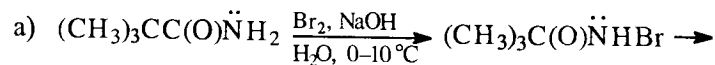
Основности *n*-гидроксианилина и *n*-толуидина весьма близки; различие менее, чем на порядок. *n*-Гидроксианилин (*n*-аминофенол) немного более основен, так как +*M*-эффект OH-группы понижает +*M*-эффект аминогруппы, и она становится более основной.

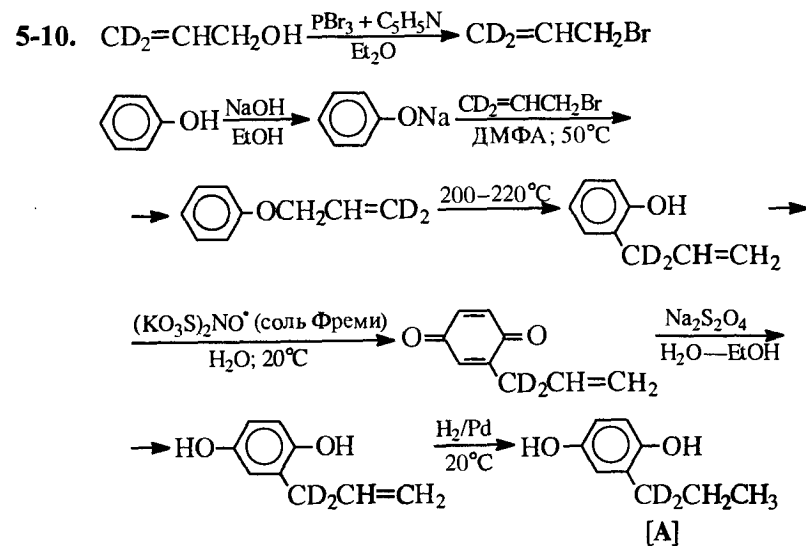
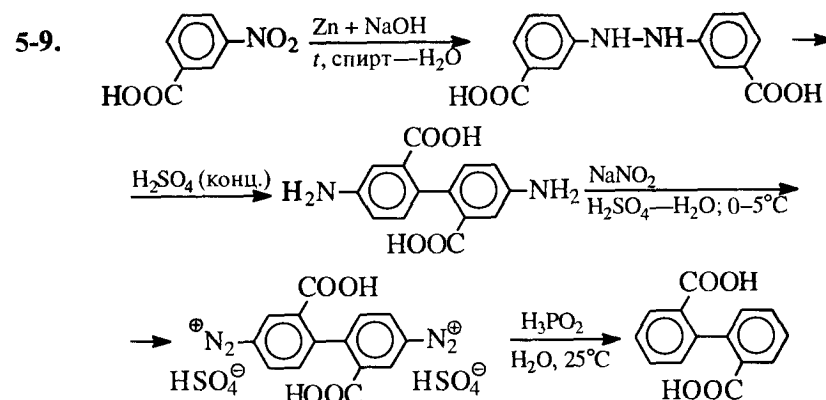
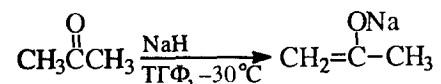
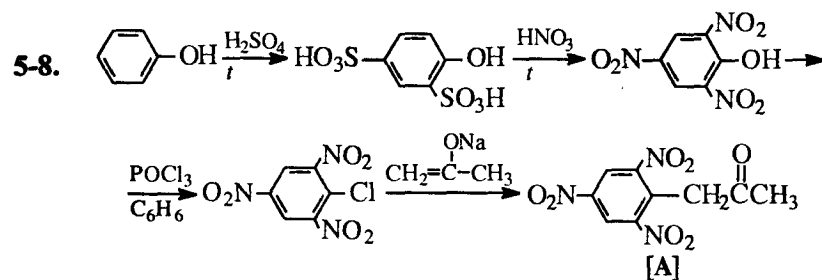
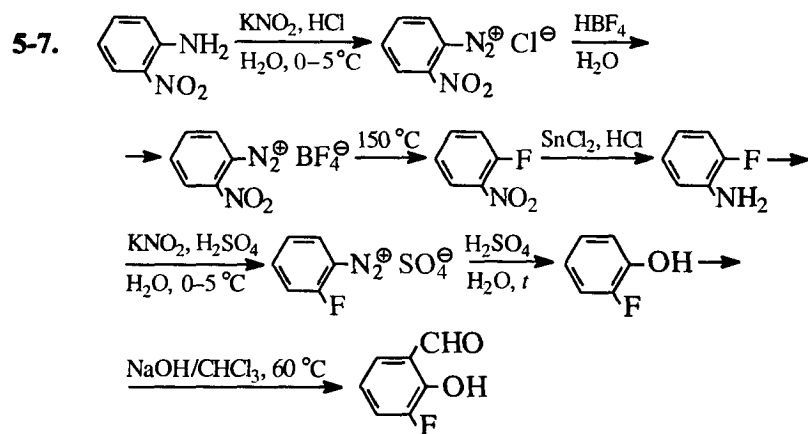
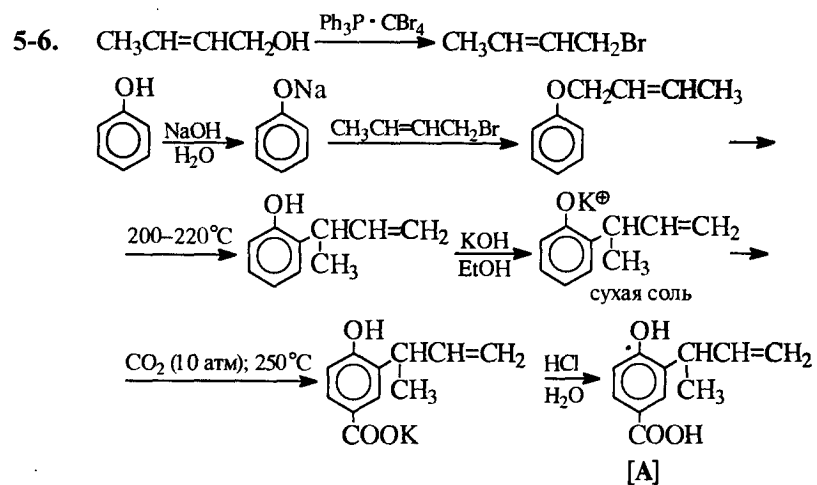


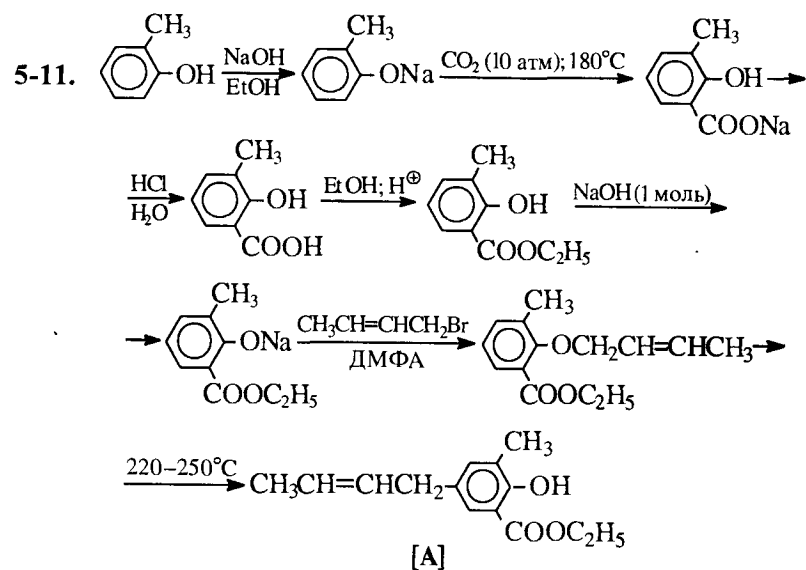
В этой паре 1,8-бис(диметиламино)нафталин («губка протонов») представляет собой достаточно сильное основание, поскольку в протонированной форме водород образует прочную водородную связь с атомом соседней диметиламиногруппы в *peri*-положении.



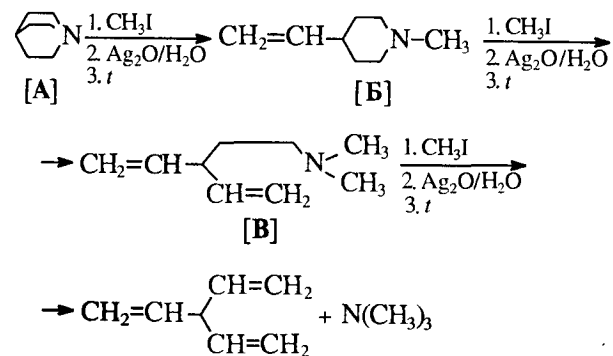
Другие способы получения *трет*-бутиламина основаны на перегруппировках Гофмана (а) и Курциуса (б).



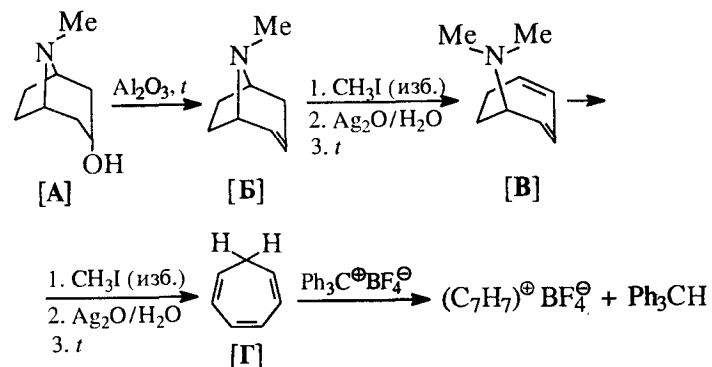




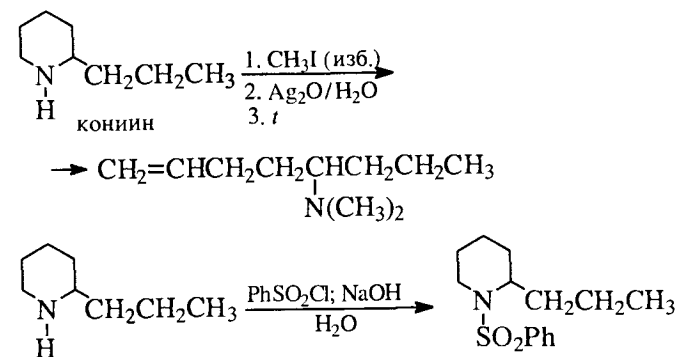
5-12. Амин $C_7H_{13}N$ [A] по условиям задачи должен быть бициклическим, жестко закрепленным третичным амином, у которого неподеленная пара sp^3 -гибридных электронов не блокирована углеродным скелетом. Его принадлежность к третичным аминам следует из того, что он не образует устойчивого аддукта с $C_6H_5SO_2Cl$ в водной щелочи (этот аддукт расщепляется раствором NaOH или даже просто водой). Строение амина А вытекает из трех последовательных стадий элиминирования четвертичных аммониевых гидроксидов по Гофману:



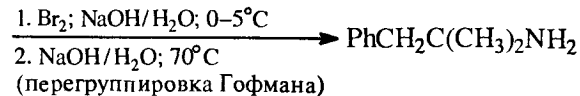
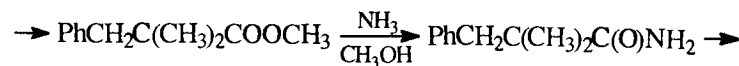
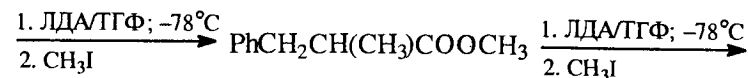
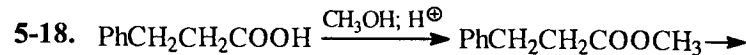
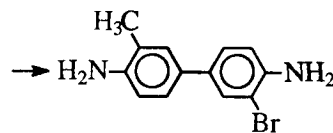
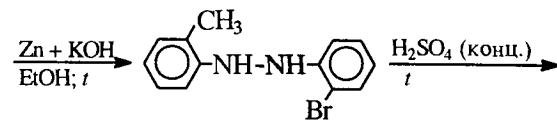
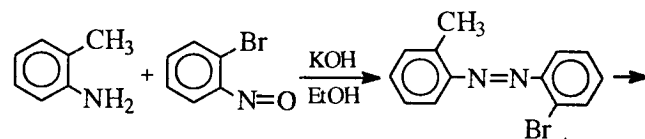
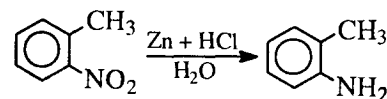
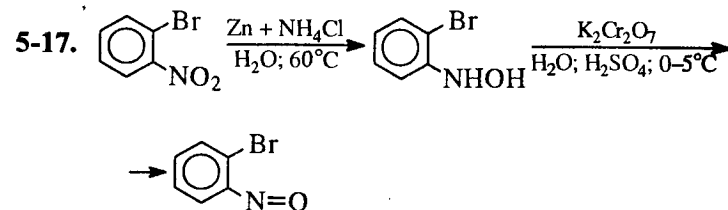
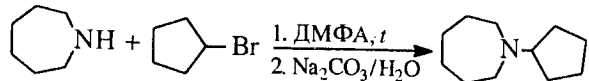
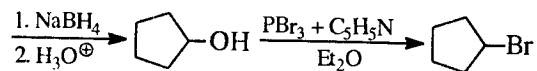
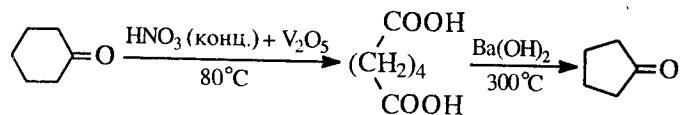
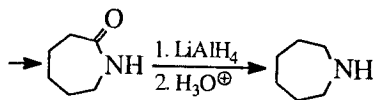
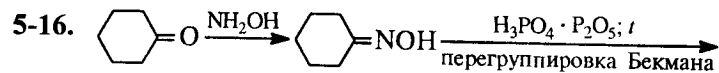
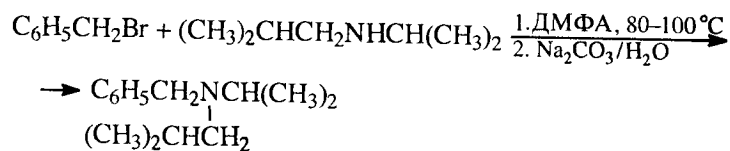
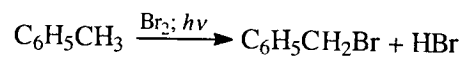
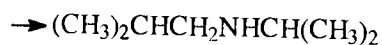
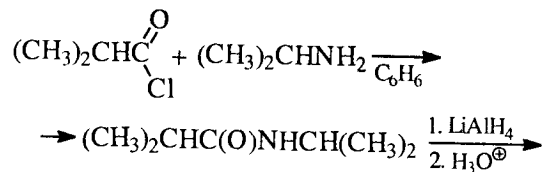
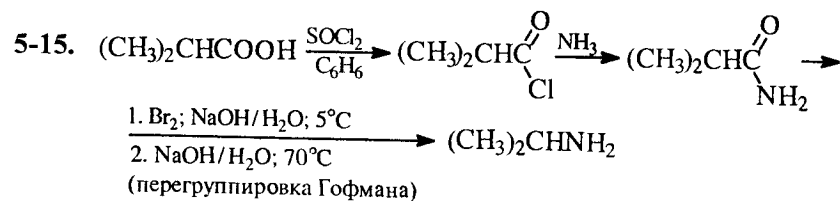
5-13. Конечный продукт деструкции, ароматический катион (C_7H_7)[⊕], представляет собой тропилил, поэтому Г — тропилиден (циклогептатриен-1,3,5), вещество В — циклогептадиен, содержащий диметиламиногруппу, удаляемую в виде NMe_3 при отщеплении по Гофману из гидроксида триметилалкиламмония. Всю цепь превращений тогда следует представить следующим образом:

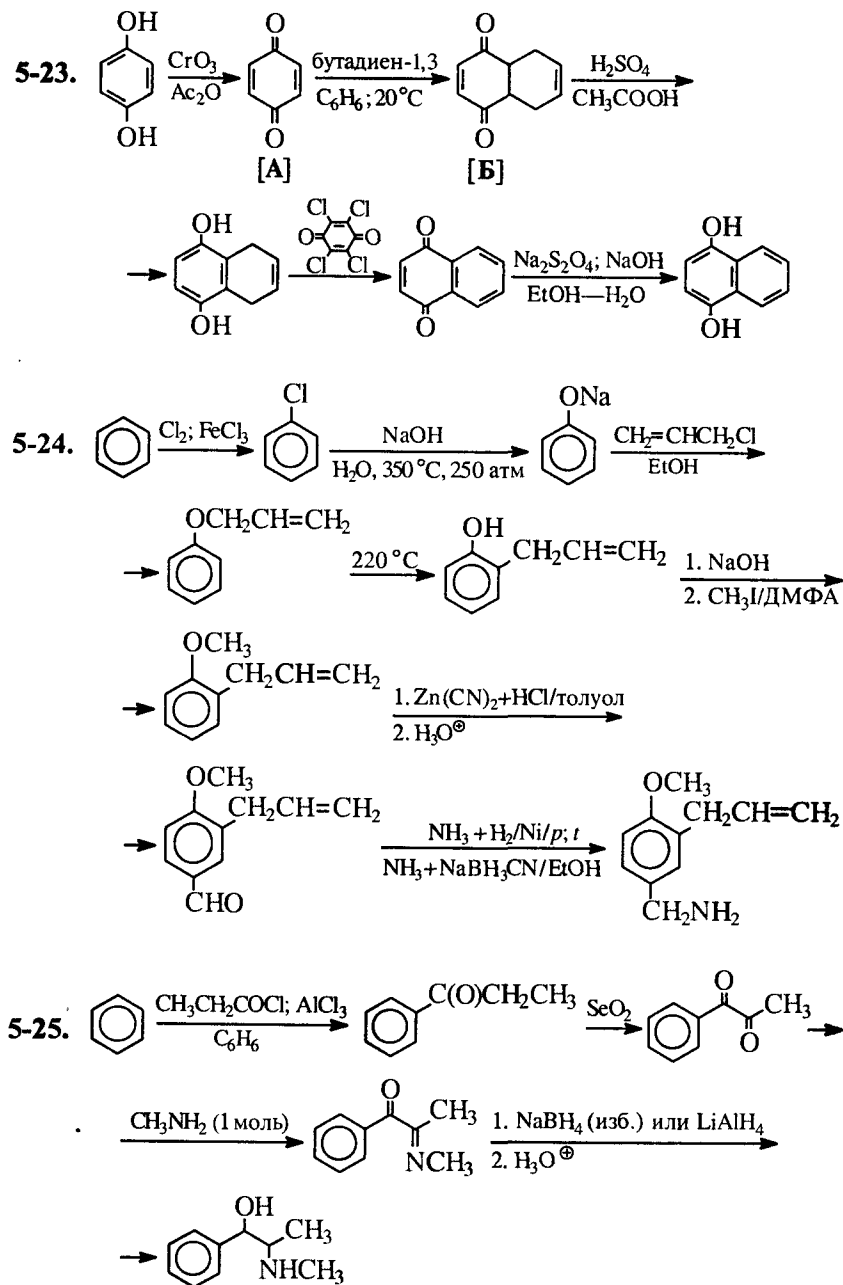


5-14. Образование 5-(N,N-диметиламино)октена-1 из гидроксида тетраалкиламмония при элиминировании по Гофману указывает на строение кониина, как 2-*n*-пропилпиперидина. Тогда вся цепочка превращений может быть выражена следующим образом:

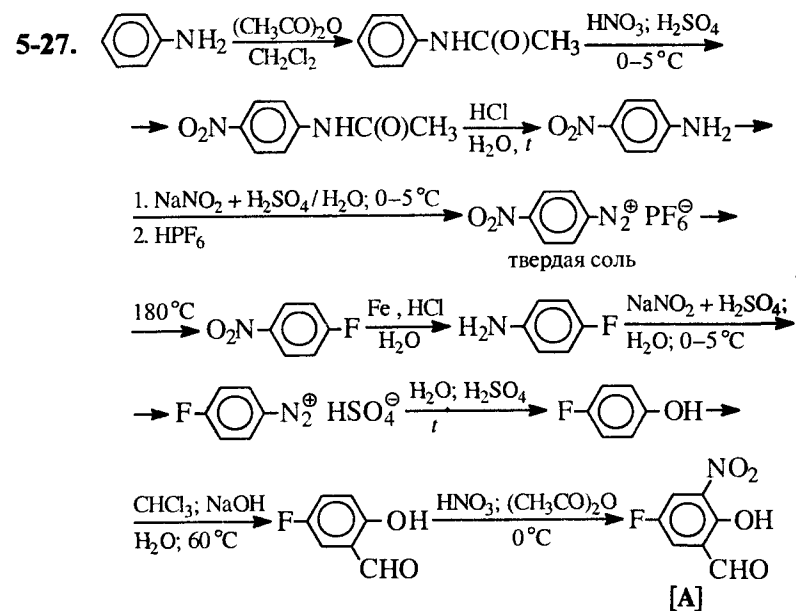
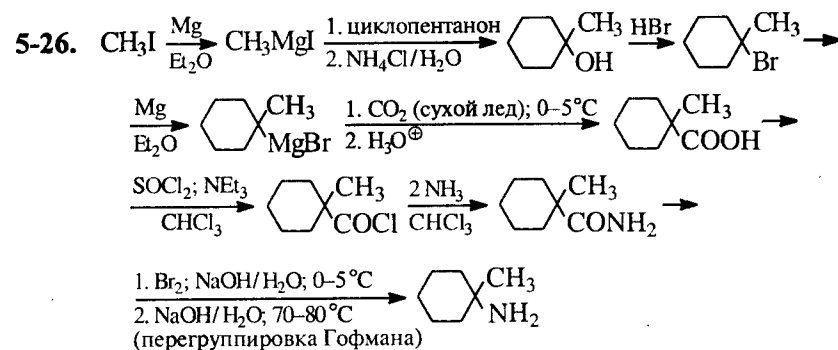
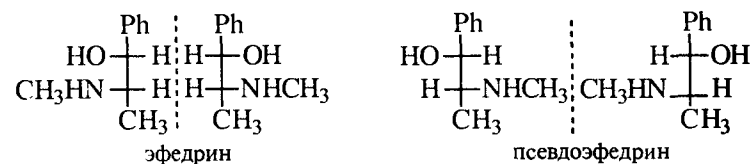


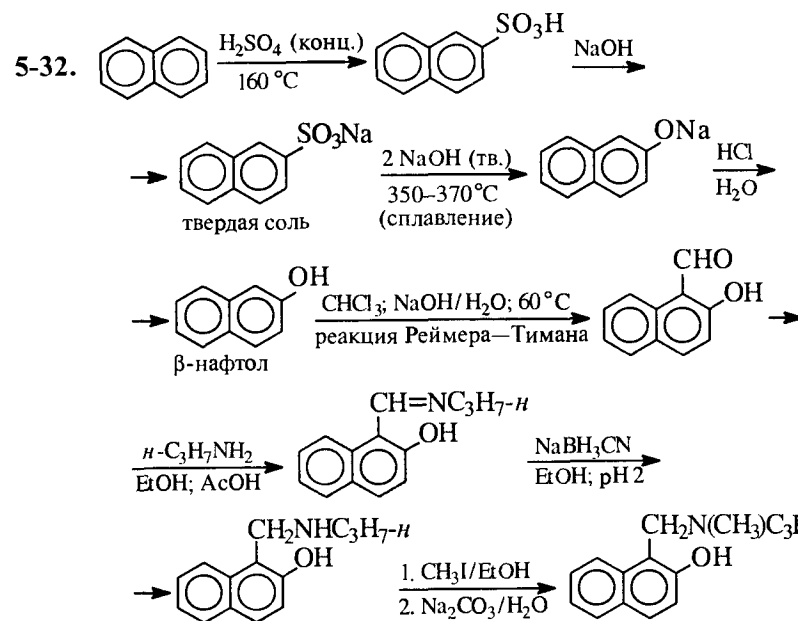
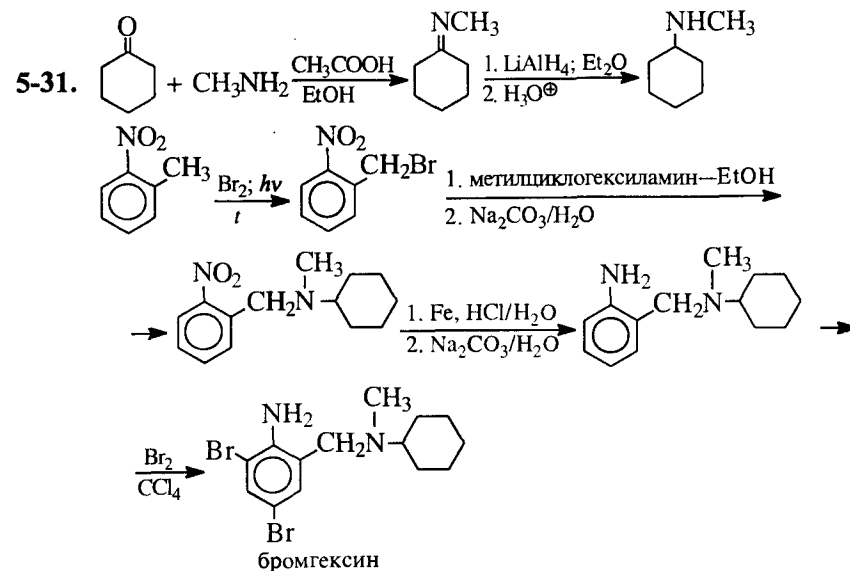
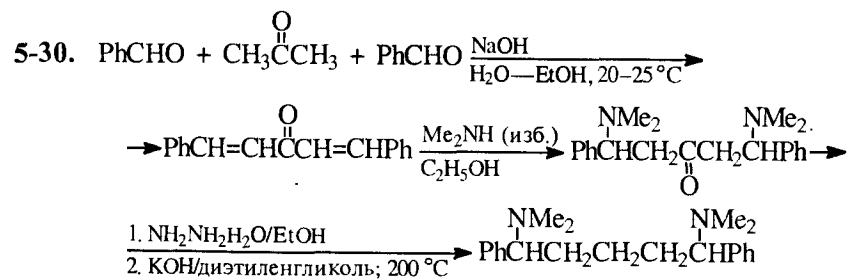
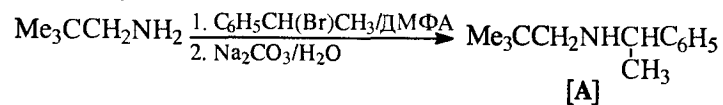
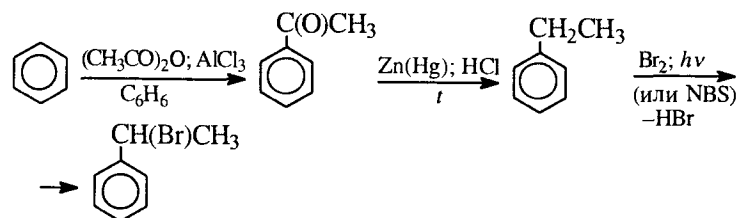
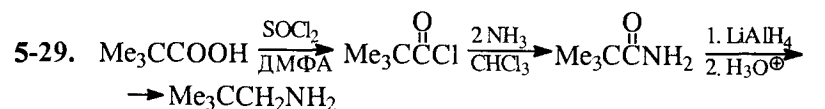
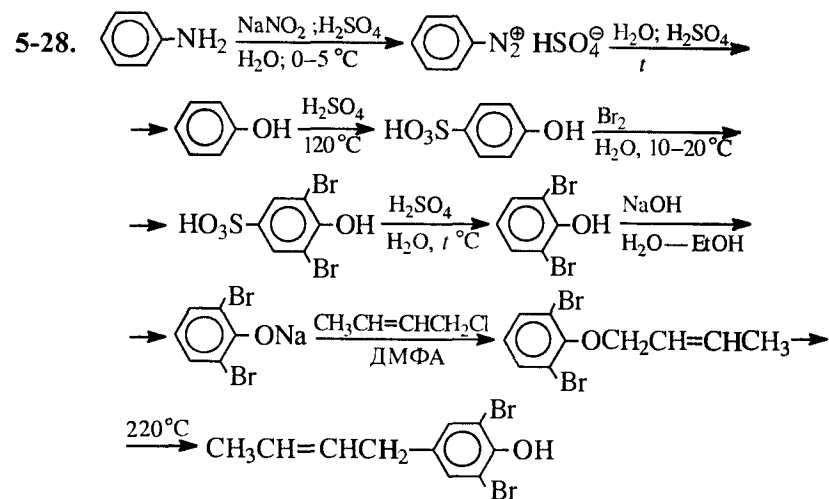
Кониин — вторичный амин; следовательно, соответствующий бензолсульфамид в щелочи не растворим.

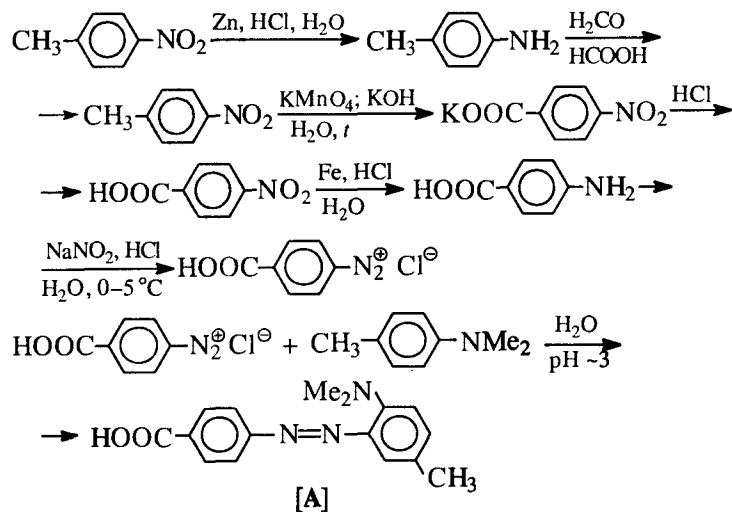
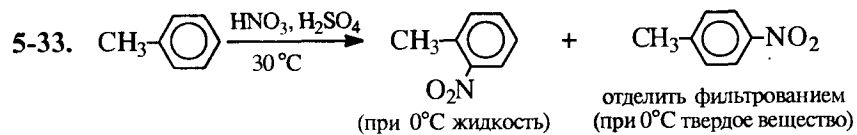




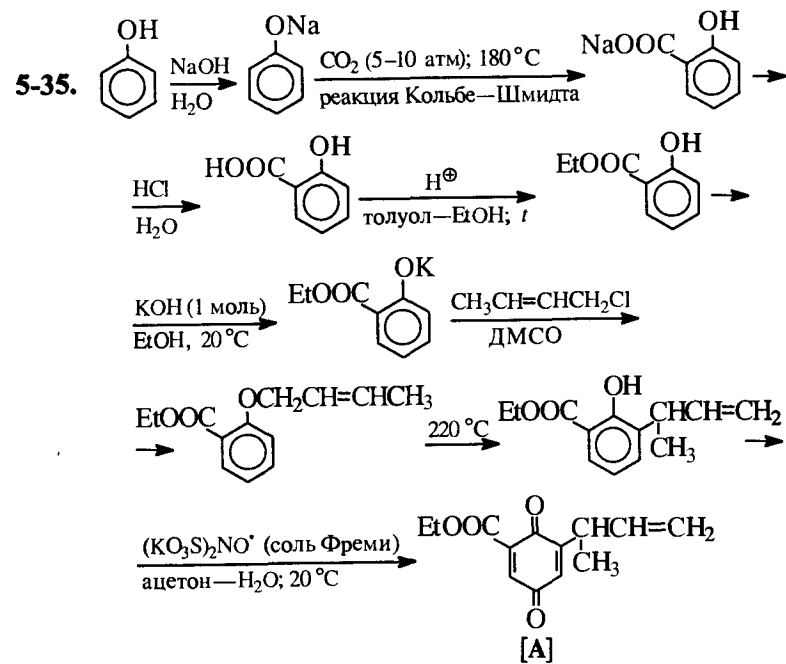
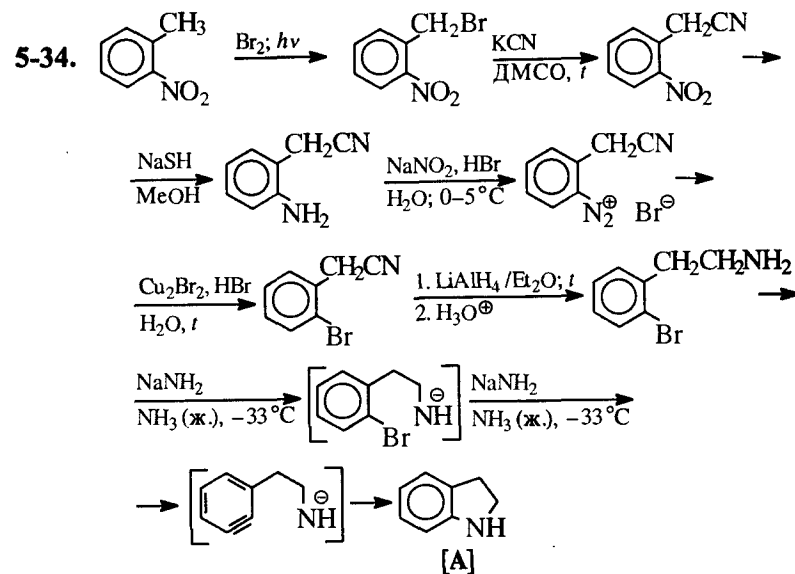
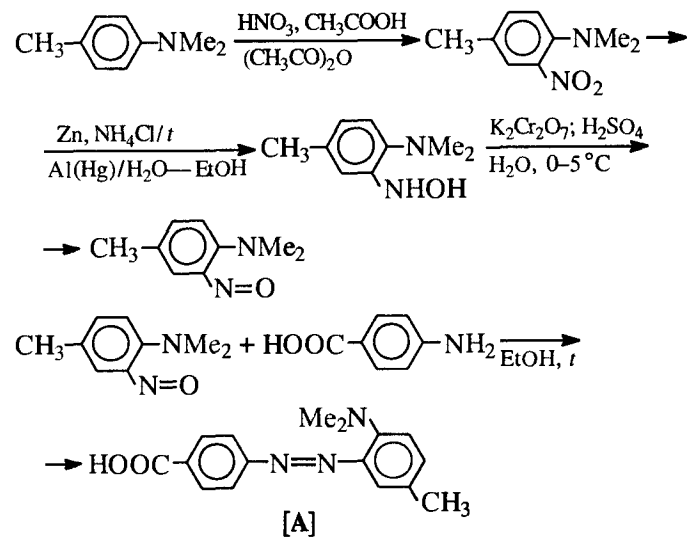
Стереизомеры эфедрина и псевдоэфедрина:

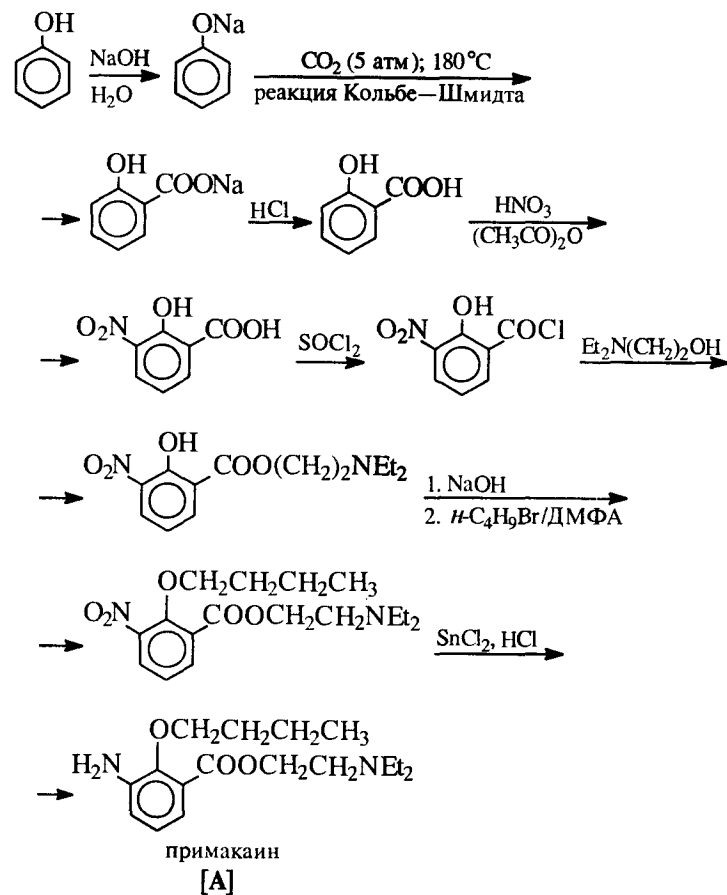






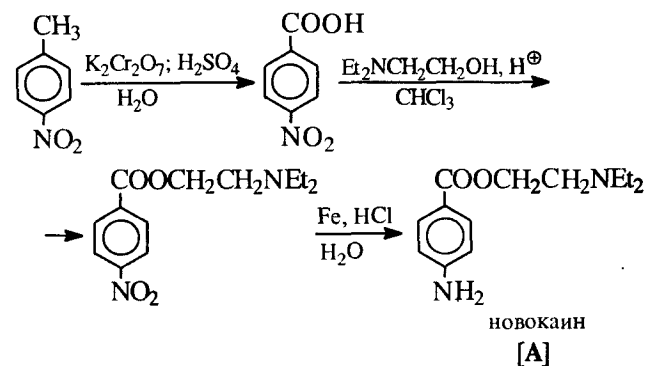
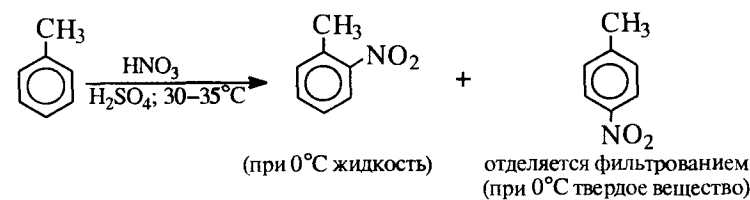
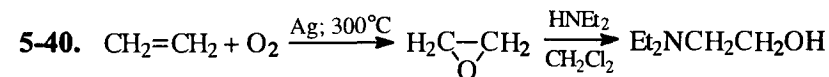
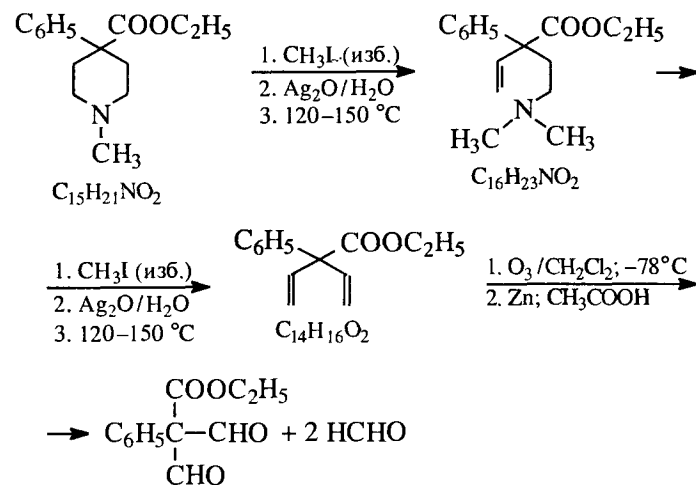
Другой способ.

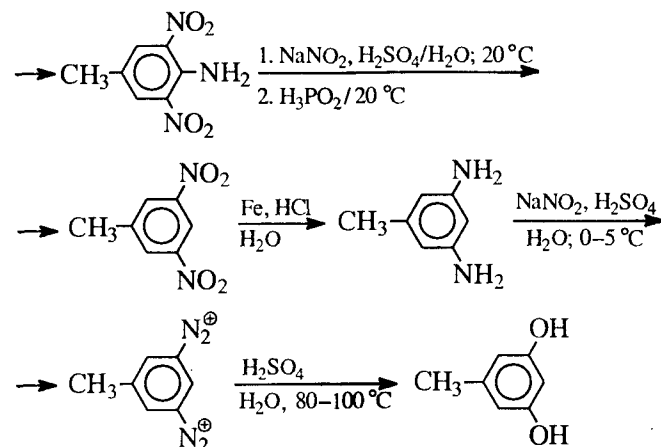
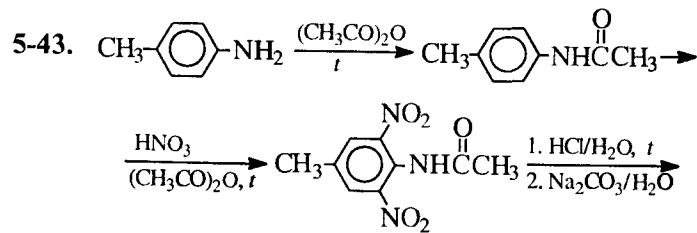
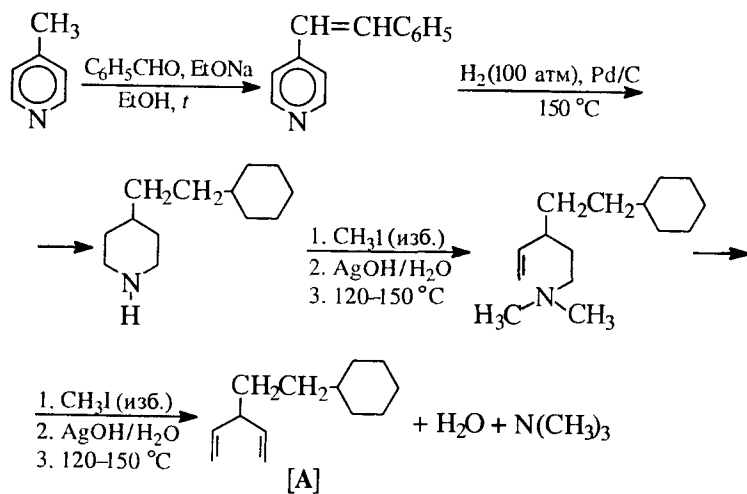
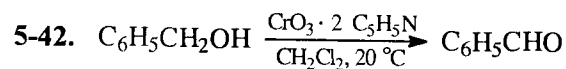
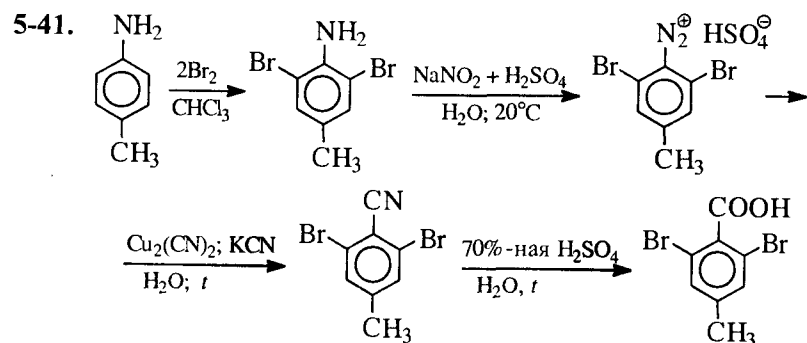




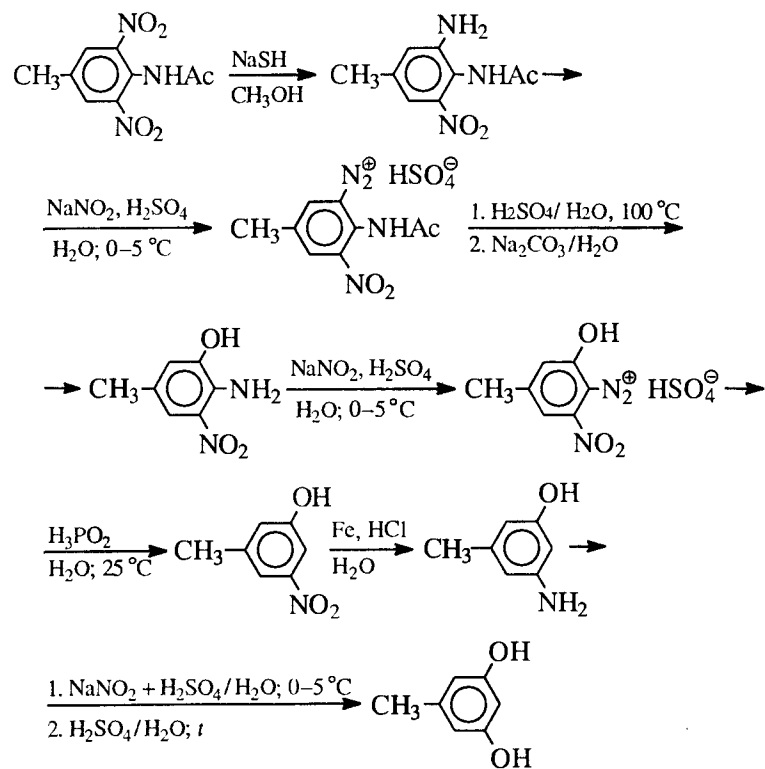
5-39. Схема деструкции исходного вещества включает две последовательные стадии гофмановского элиминирования триметиламина из гидроксидов тетраалкиламмония, в результате чего образуется α,ω -диен; строение последнего легко угадывается по продуктам озонлиза. Это определенно указывает на то, что исходное вещество является циклическим амином с атомом азота

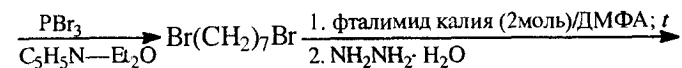
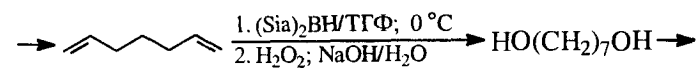
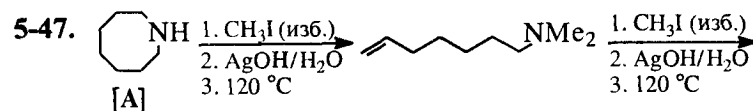
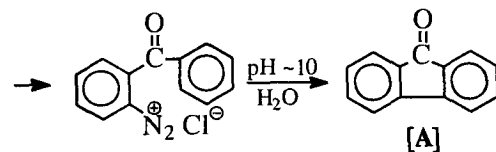
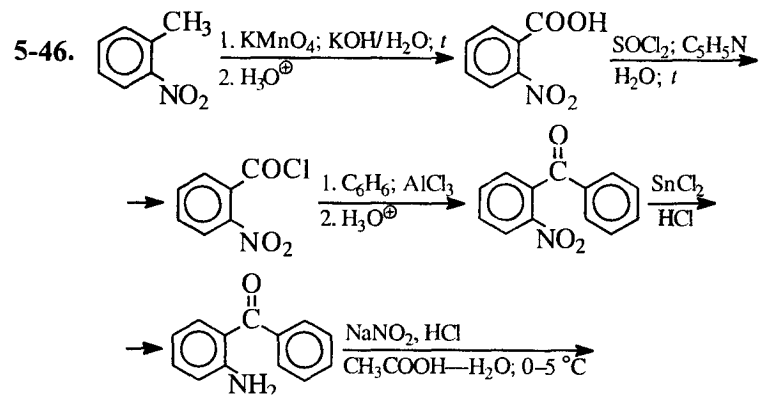
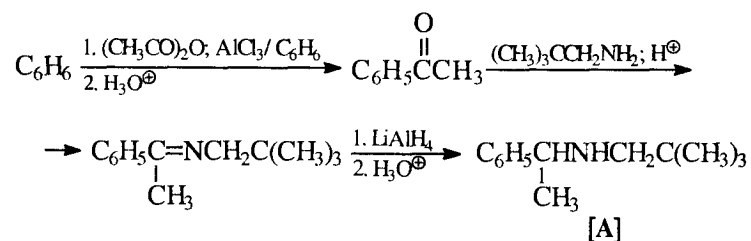
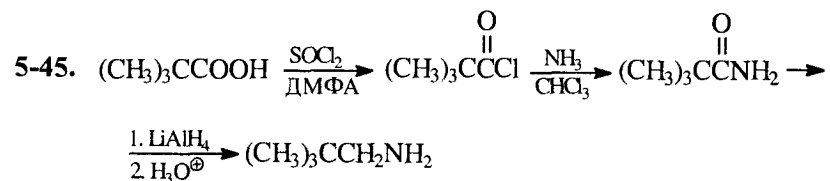
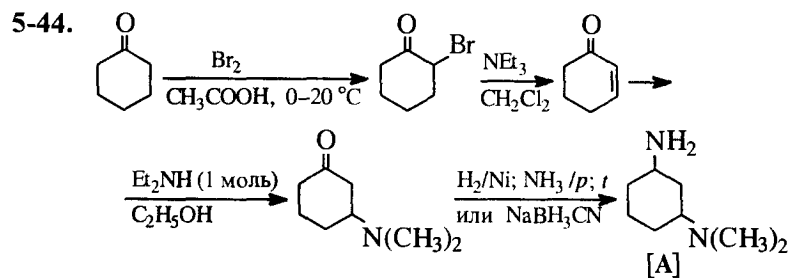
в цикле. Вся схема деструкции описывается следующей последовательностью превращений:



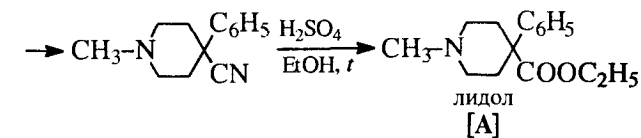
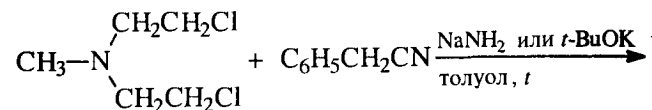
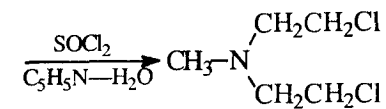
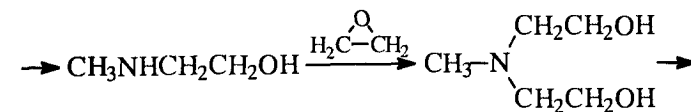
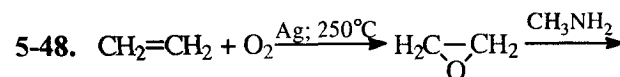


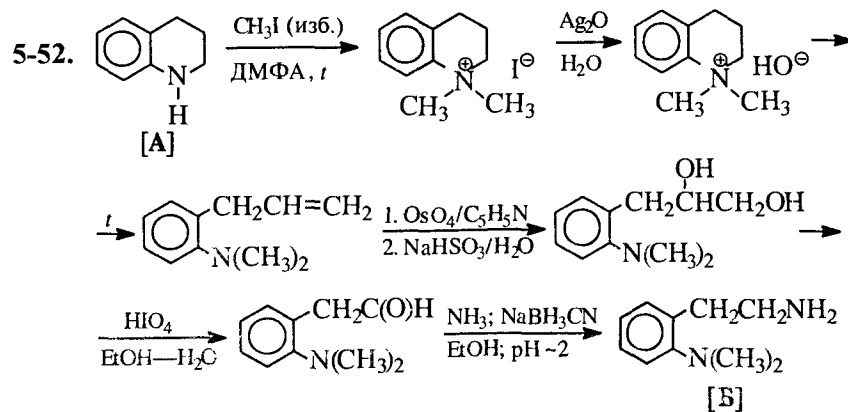
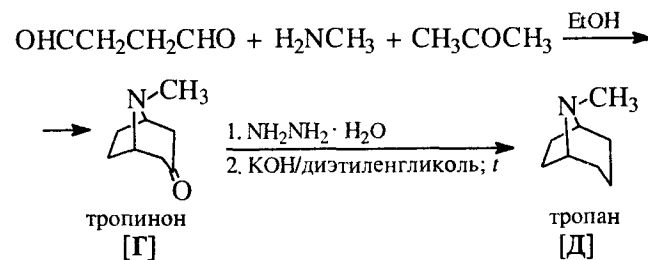
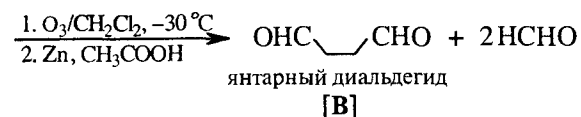
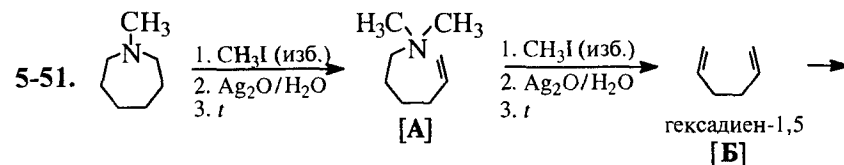
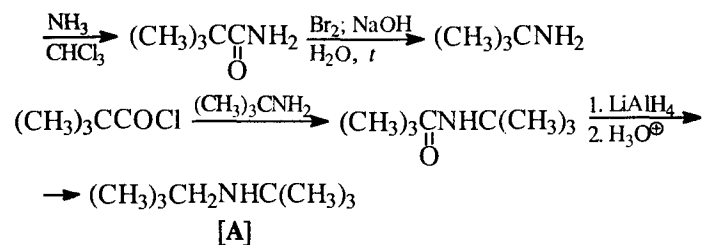
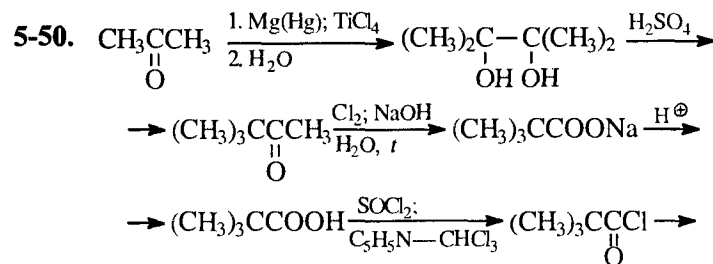
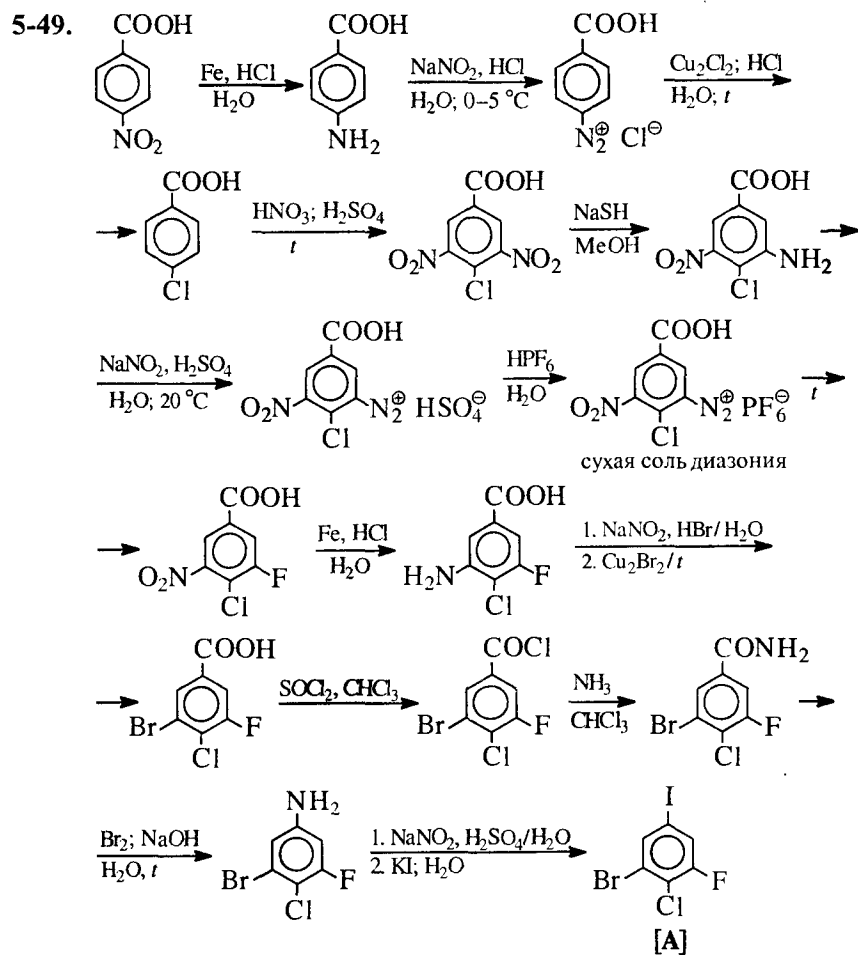
Другой способ.

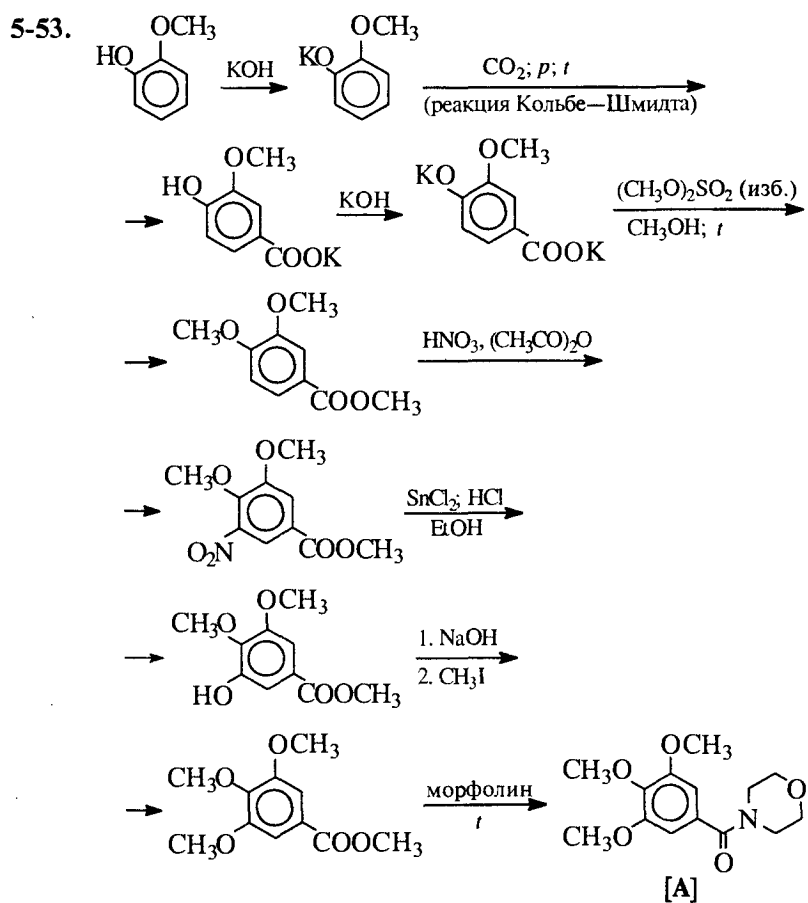




[B]

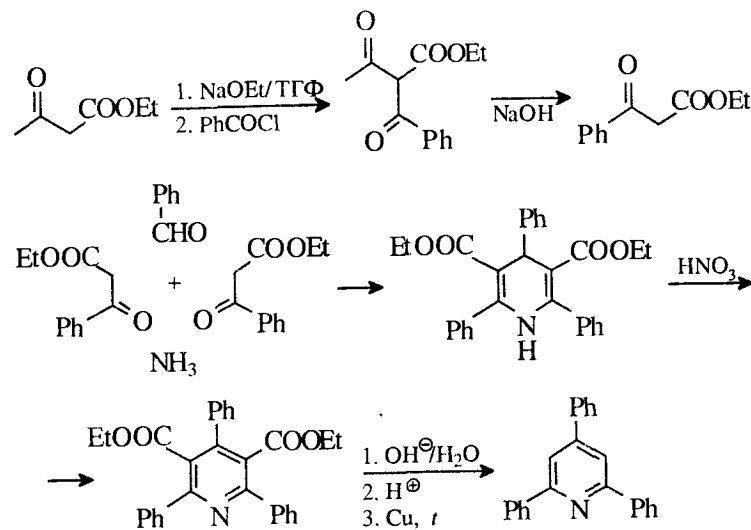






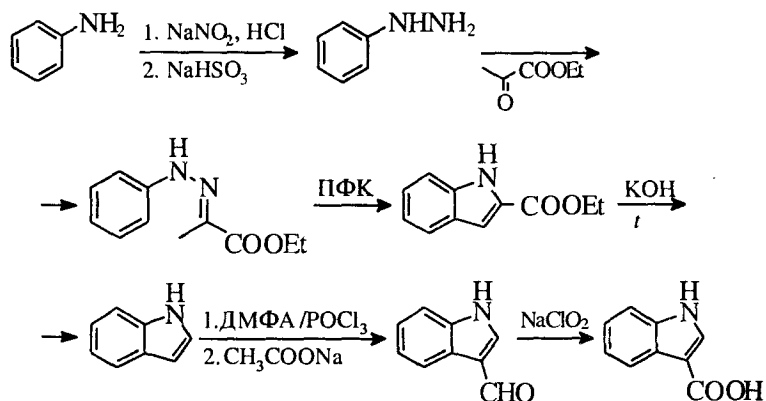
АЛИЦИКЛЫ И ГЕТЕРОЦИКЛЫ

6-1. Сборка пиридинового кольца осуществляется по методу Ганча через промежуточный дигидропиридин, претерпевающий ароматизацию под действием окислителей. Получение необходимого для синтеза бензоилуксусного эфира происходит ацилированием енолята ацетоуксусного эфира бензоилхлоридом с последующим кислотным расщеплением дикетоэфира. Прямая сложноэфирная перекрестная конденсация эфиров бензойной и уксусной кислот дает плохие результаты из-за преимущественной самоконденсации более активного этилацетата.

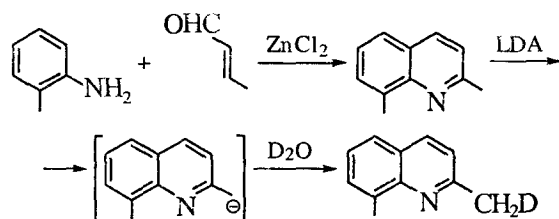


6-2. Ключевая стадия — синтез индолов по Фишеру действием кислотных агентов на соответствующий фенилгидразон. Используются также декарбоксилирование индолкарбоновой кислоты при нагревании (индол не может быть получен при прямом син-

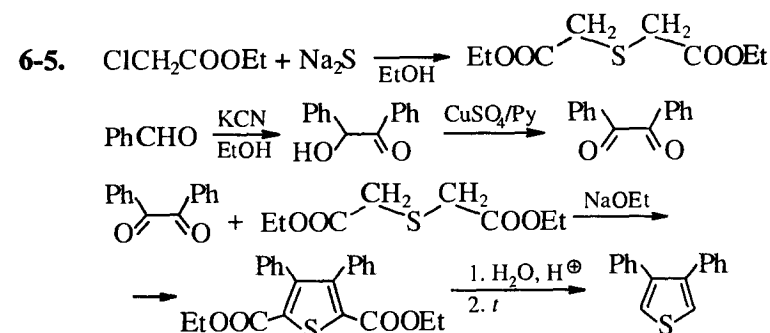
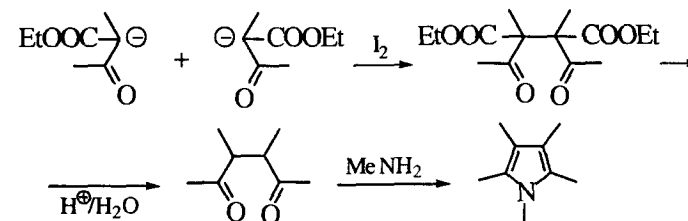
тезе Фишера с использованием фенилгидразона ацетальдегида), формилирование получающегося индола по Вильсмейеру—Хааку и окисление индол-3-альдегида высокоселективным окислителем хлоритом натрия (другие окислители дают плохие результаты из-за деструкции индольной системы).



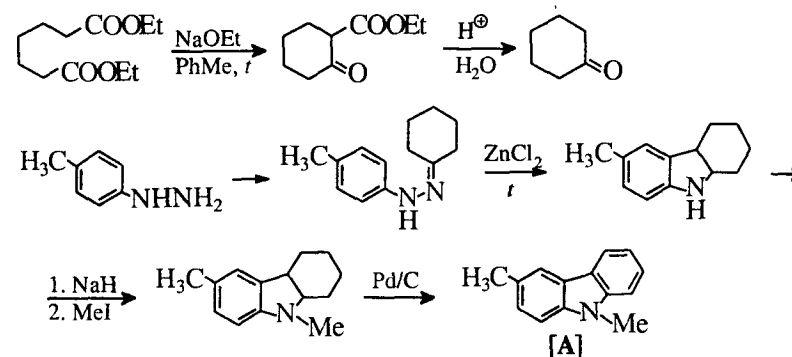
6-3. Ключевая стадия синтеза — сборка хинолина по Дебнеру—Миллеру из соответствующего анилина и кротонового альдегида. Образование в этой реакции 2-метилхинолина, а не изомерного 4-метилхинолина обусловлено тем, что при замыкании пиридинового кольца первоначально происходит атака по Михаэлю нуклеофильного азота аминогруппы по активированной двойной связи. Далее использована повышенная СН-кислотность α -водородов в 2- или 4-алкилзамещенных пиридинах и хинолинах.



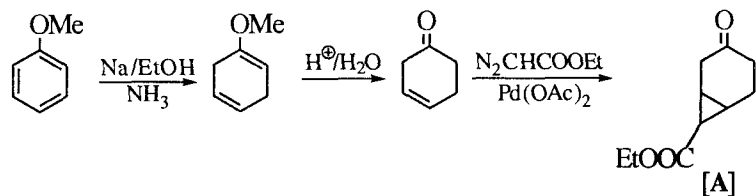
6-4. Пиррольное кольцо строят по Паалу—Кнорру из соответствующего 1,4-дикетона, который получают окислительным сдвиганием енолята метилацетоуксусного эфира.



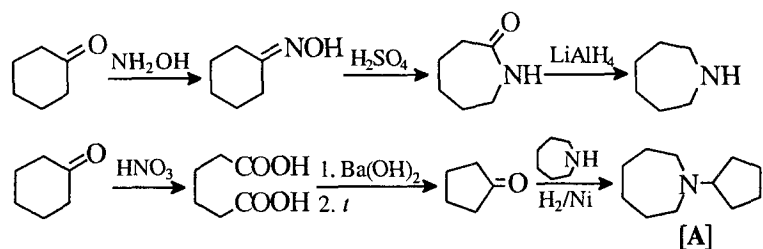
6-6. Ключевая стадия — синтез индола по Фишеру из циклогексана и 4-толилгидразина (синтез фенилгидразинов см. решение задачи 6-2). Образовавшийся гексагидрокарбазол подвергается ароматизации.



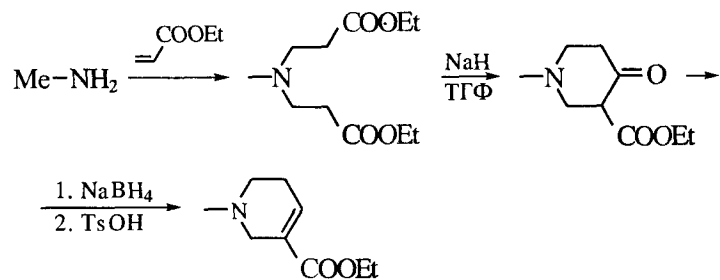
6-7. Восстановление анизол по Бёрчу приводит к 2,5-дигидроанизолу, который, являясь виниловым эфиром, легко гидролизуется с образованием 3-циклогексенона. Завершает синтез циклопропанирование этоксикарбонилкарбеном, генерируемым из диазоуксусного эфира в присутствии диацетата палладия.



6-8. Синтез N-циклопентилазепана включает [A] получение азепана восстановлением ω -капролактама, стандартным источником которого является перегруппировка Бекмана оксима циклогексанона. Циклопентильная группировка вводится с помощью восстановительного аминирования.

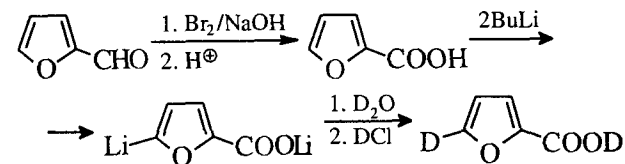


6-9. Реакция Михаэля с двумя эквивалентами акрилата дает диэфир, замыкающий шестичленный цикл в конденсации Дикмана.

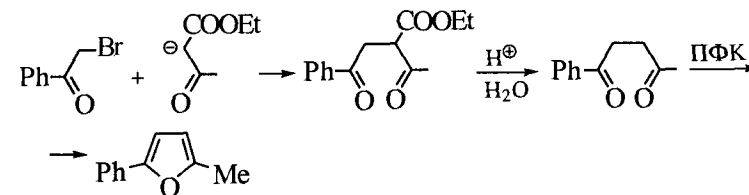


6-10. Использовано известное свойство гетероциклических соединений легко металлизироваться в α -положение к гетероатому.

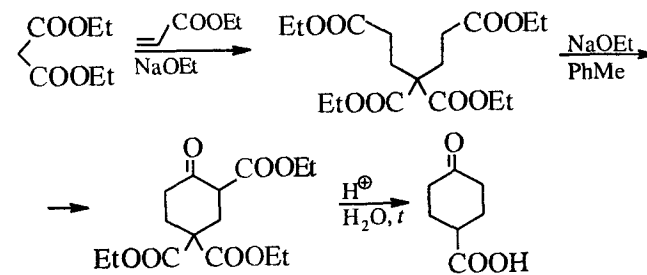
Разложение литийорганического соединения тяжелой водой приводит к введению дейтерия в искомое положение. Следует проявлять осторожность при подкислении соли 5-дейтеропирролиновой кислоты для выделения кислоты из соли на последней стадии, так как пятичленные гетероциклы чрезвычайно чувствительны к кислотам, в частности очень легко обменивают дейтерий, так что при избытке кислоты возможна потеря метки.

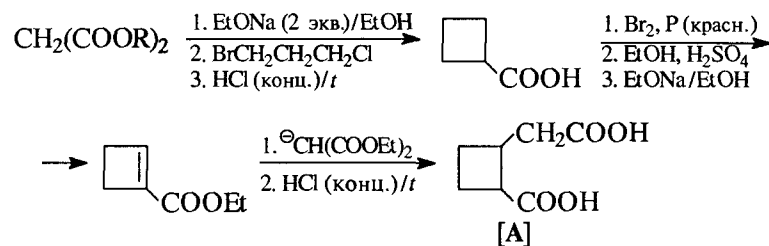


6-11. Фурановый цикл образуется по методу Паалы-Кнорра действием кислотных конденсирующих агентов на 1,4-дикетон. Получение последнего с использованием алкилирования енолята АУЭ феноцилбромидом очевидно.

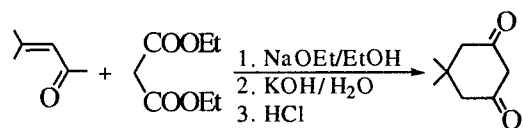


6-12. Реакция Михаэля между малоновым эфиром и этилакрилатом в присутствии 2 экв. основания дает тетраэфир, замыкающий циклогексановый цикл в условиях конденсации Дикмана. Направление циклизации определяется образованием наиболее выгодного шестичленного цикла.

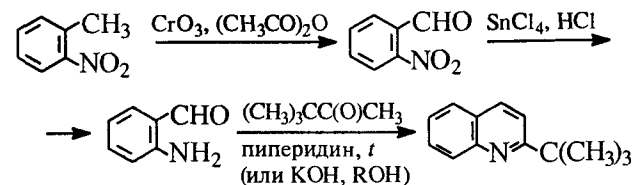
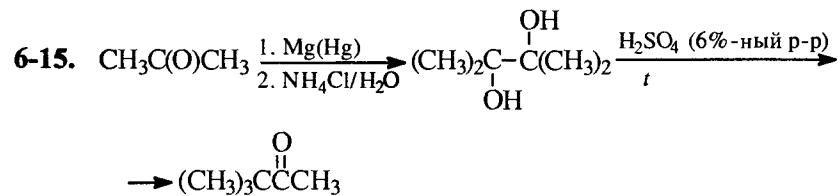
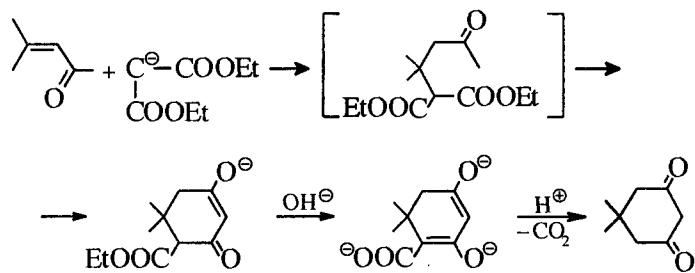




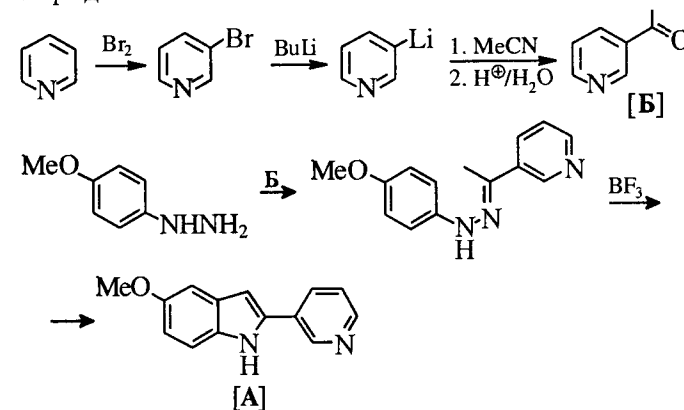
6-14. Димедон — известный реагент, применяемый для идентификации альдегидов, — легко получается в реакции малонового эфира с мезитилоксидом в присутствии этилата натрия при последующей обработке реакционной смеси едким кали, а затем кислотой.



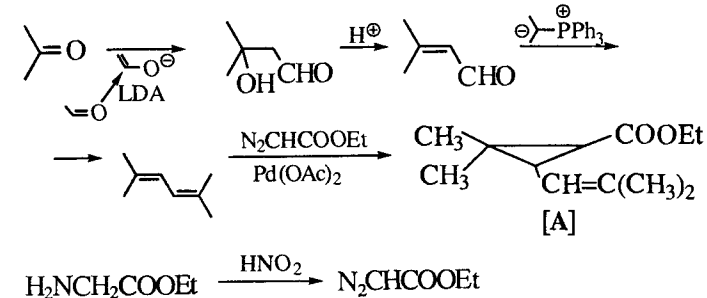
Происходящие при этом превращения включают реакцию Михаэля, внутримолекулярную сложноэфирную конденсацию и кетонное расщепление:



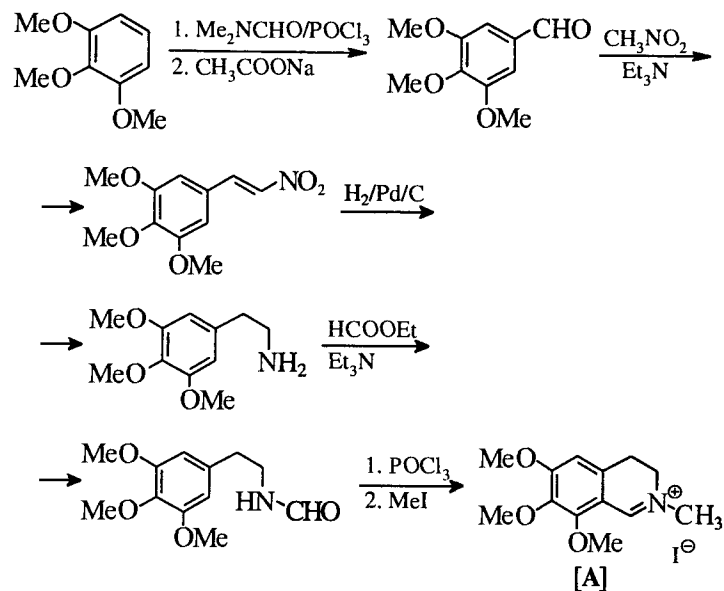
6-16. Соединение А синтезируют по методу Фишера (см. решение задачи 6-2). Необходимый 3-ацетилпиридин можно получить несколькими способами, исходя из доступных 3-нитро- или 3-бромпиридина.



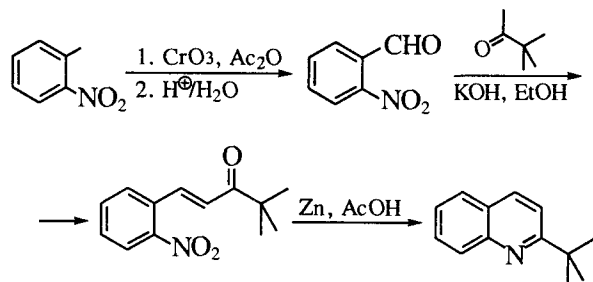
6-17. Рацемическая хризантемовая кислота может быть получена циклопропанированием 2,5-диметилгексадиена-2,4, который может быть синтезирован из ацетона и ацетальдегида с использованием направленной альдольной конденсации с последующей реакцией Виттига. Диазоуксусный эфир легко получают диазотированием этилового эфира аминоксусной кислоты.



6-18. Дигидроизохинолиновый цикл получается по методу Бишлера–Напиральского из *N*-ацил- β -фенилэтиламина, который легко получить с помощью реакции Анри.

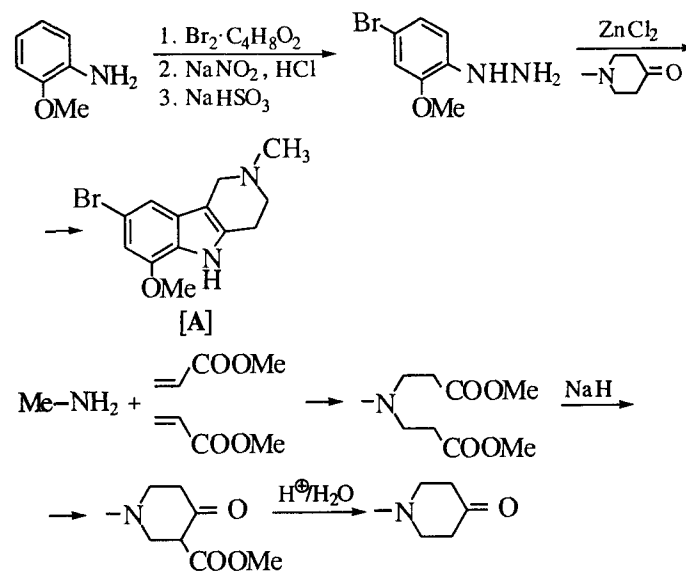


6-19. Хинолин получается по методу Фридлендера из *o*-нитроацетальдегида. Замыкание цикла происходит после восстановления *in situ* нитрогруппы до аминогруппы.

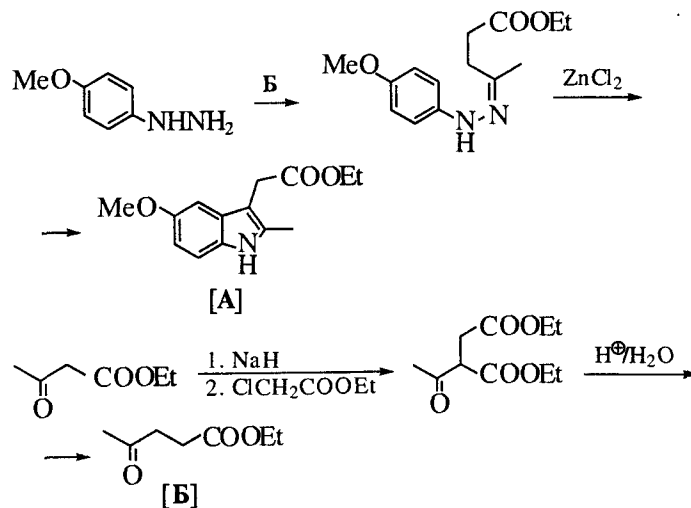


6-20. Индол синтезирован по Фишеру с использованием 4-пиперидона, получаемого в результате присоединения по Михаэлю метилакрилата к метиламину с последующим замыканием цикла

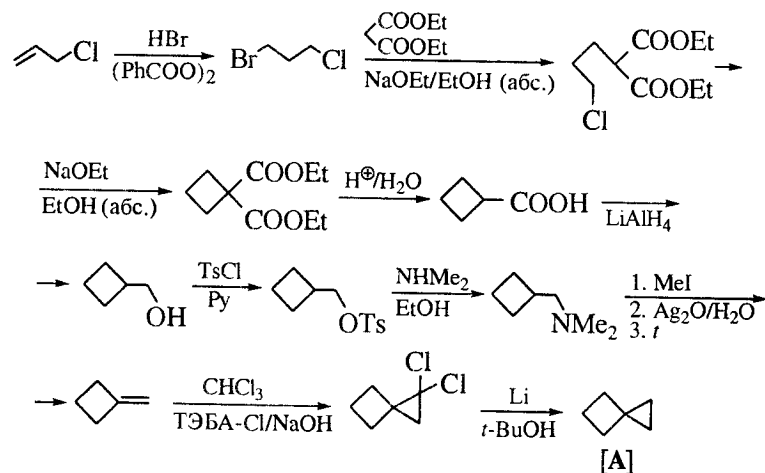
конденсацией Дикмана. Для селективного бромирования *o*-анизида использован диоксандибромид.



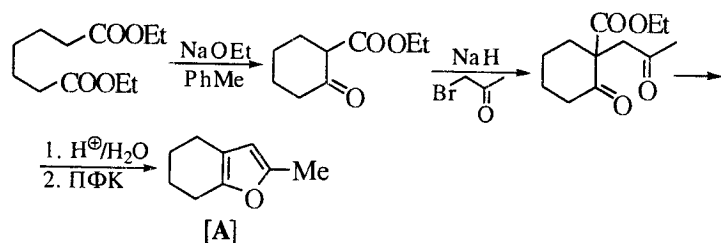
6-21. Индол А получается по Фишеру из γ -кетовалериановой (левулиновой) кислоты и *p*-метоксифенилгидразина.



6-25. После замыкания циклобутанового кольца обычным малоновым синтезом для получения экзоциклической двойной связи используется элиминирование по Гофману.

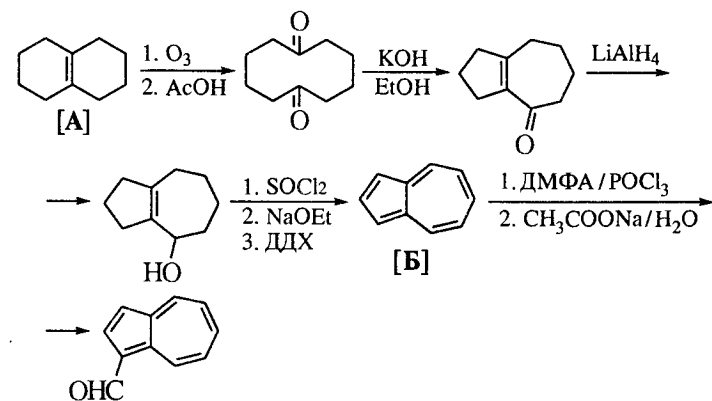


6-26. Для синтеза 1,4-дикетона, подвергающегося по Паалю-Кнорру циклизации в искомый фуран, используется алкилирование енолята β -кетозфира бромацетоном.



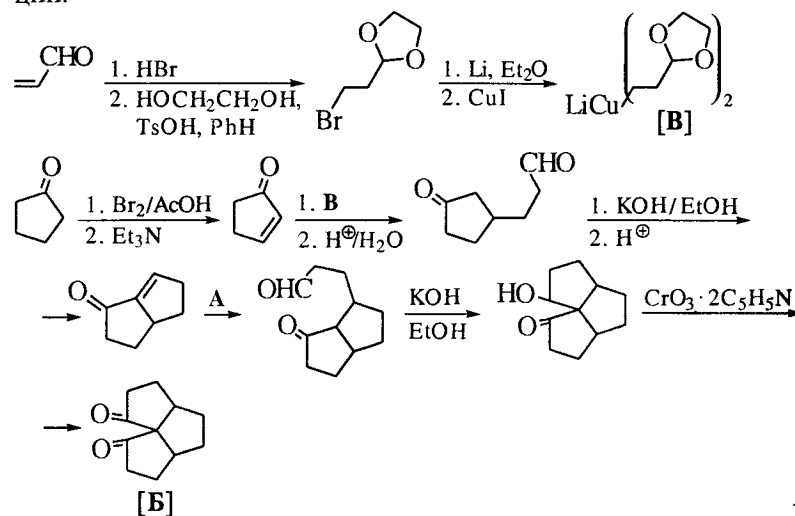
6-27. Озонолиз окгалина [А] и последующая кротоновая конденсация дают необходимый бицикло[5,3]декановый скелет. Превращение бициклического енона в ароматический углеводород азулен достигается элиминированием и ароматизацией с помощью дихлордицианбензохинона. Электрофилы атакуют азулен по положению 1, так как при этом образуется устойчивый катион

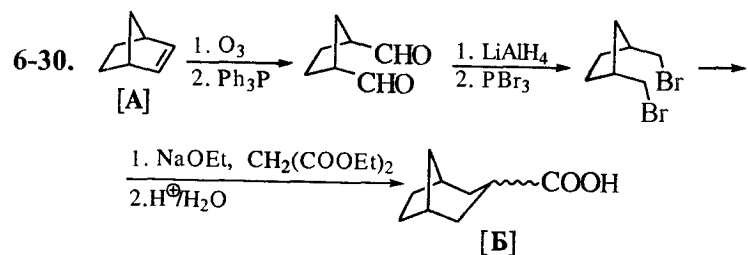
тропилиевого типа. Следовательно, продукт формилирования — 1-формилазулен.



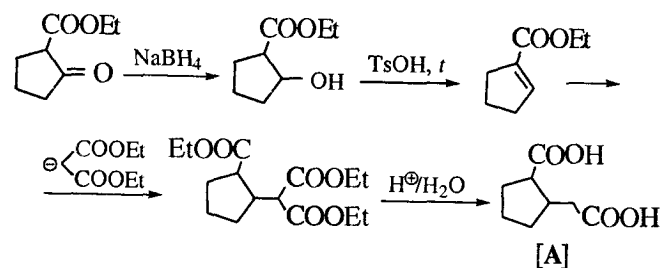
6-28. См. решение задачи 6-40.

6-29. Ключевая идея этого синтеза — использование купрата, полученного из защищенного 2-бромпропионового альдегида в результате сопряженного присоединения к енону. Получающиеся таким образом дикарбонильные соединения замыкают пятичленные циклы во внутримолекулярной альдольно-кротоновой конденсации.

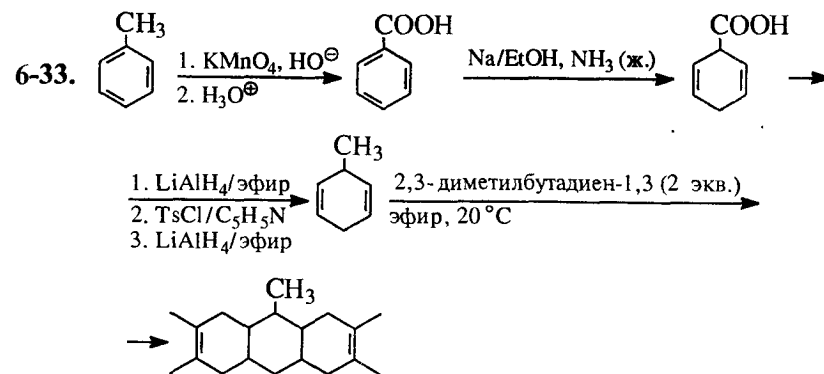
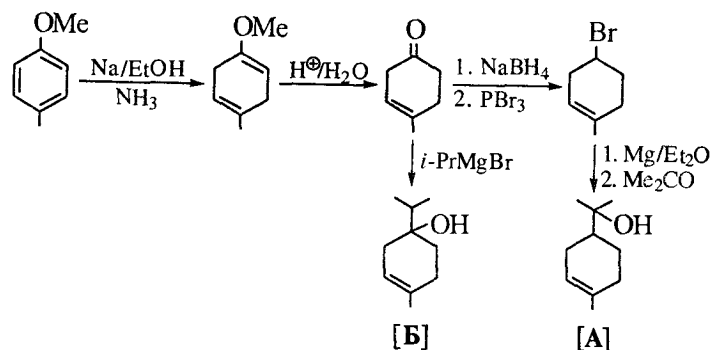




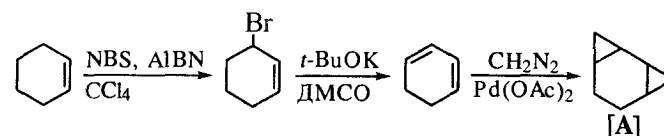
6-31. В синтезе использован 2-этоксикарбонилциклопентанон, получаемый при конденсации Дикмана из диэтиладипата. Ключевая стадия синтеза — присоединение еноля малонового эфира по Михаэлю.



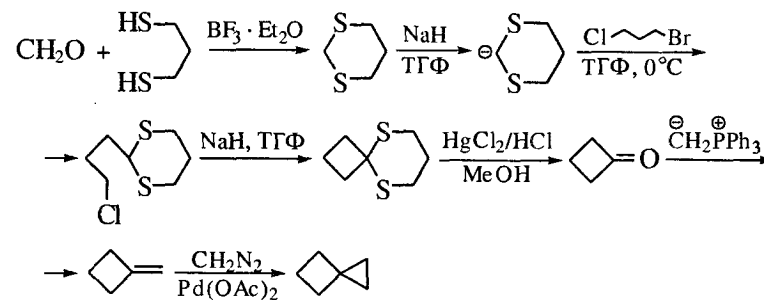
6-32. Удобным промежуточным продуктом в синтезе рацемического терпинеола является продукт восстановления *n*-метиланизола по Бёрчу, который, являясь виниловым эфиром, легко расщепляется в ходе кислотного гидролиза с образованием енона — непосредственного предшественника искомым структур.



6-34. Продукт получается двойным циклопропанированием циклогексадиена, который может быть легко получен из циклогексена аллильным бромированием и элиминированием. AIBN — азобис-изобутиронитрил; это известный радикальный инициатор.

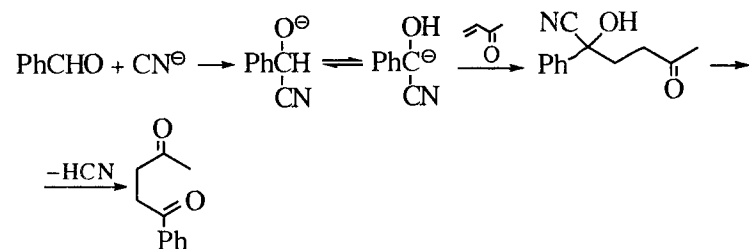


6-35. Альтернативный путь к спирогексану [А] (см. решение задачи 6-25) включает «построение» циклобутанона с использованием 1,3-дитиана. Последующее образование экзоциклической метиленовой группы по Виттигу и ее циклопропанирование очевидны.

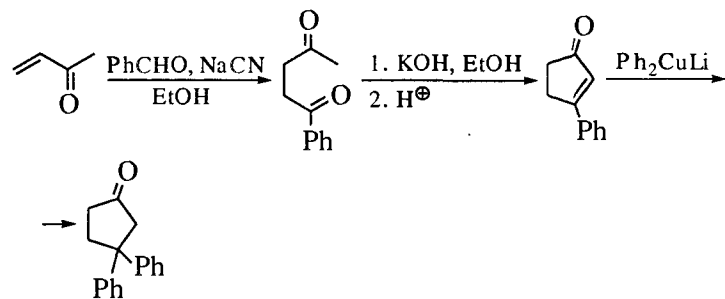


6-36. Наиболее прямой путь синтеза использует присоединение по Михаэлю к метилвинилкетону синтетического эквивалента

несуществующего бензоил-аниона. В данном случае в качестве такой частицы используется карбанион, образующийся в равновесной смеси при действии цианида на бензальдегид (см. бензоиновую конденсацию). Этот карбанион эффективно перехватывается акцепторами Михаэля, например метилвинилкетонем. Таким образом, бензальдегид в этой реакции выступает в качестве нуклеофильного, а не электрофильного реагента, хотя типичной реакционной способностью карбонильного углерода является именно последний. Этот прием (изменение доминирующего типа реакционной способности на противоположный) носит в органическом синтезе название *Umpolung* (термин не имеет адекватного перевода на русский язык).

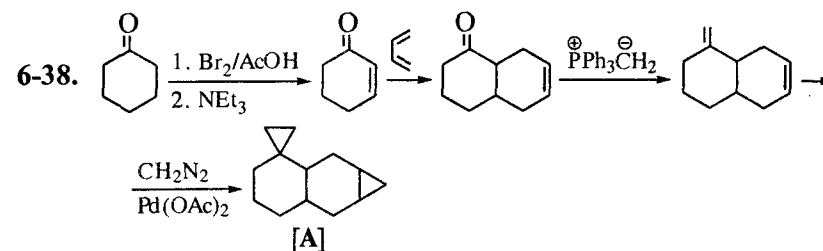
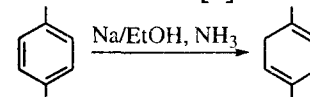
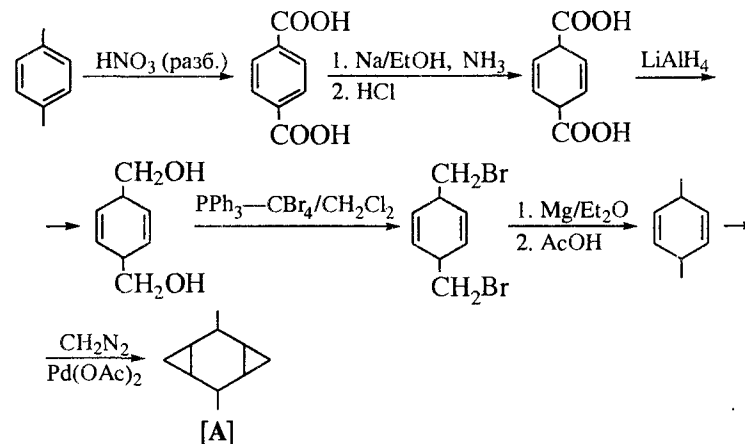


Дальнейший путь синтеза использует внутримолекулярную кротоновую конденсацию и последующее сопряженное присоединение дифенилкупрата лития.

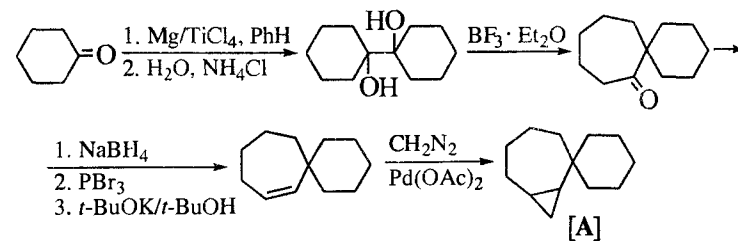


6-37. Очевидно, что продукт А образуется в результате циклопропанирования 1,4-диена. Обычный путь к таким соединениям — восстановление по Бёрчу производных бензола. Однако, так как при этом из бензолов с донорными заместителями образуются диены, в которых заместители остаются у двойных связей, для

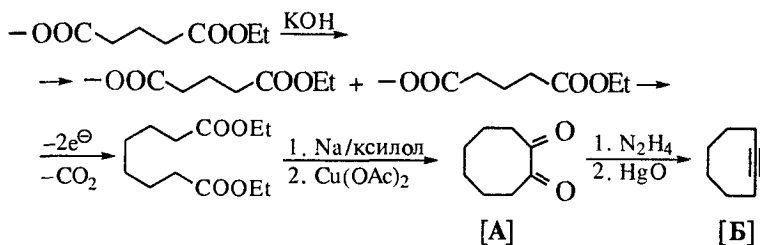
получения нужного изомера необходимо временно изменить природу заместителей.



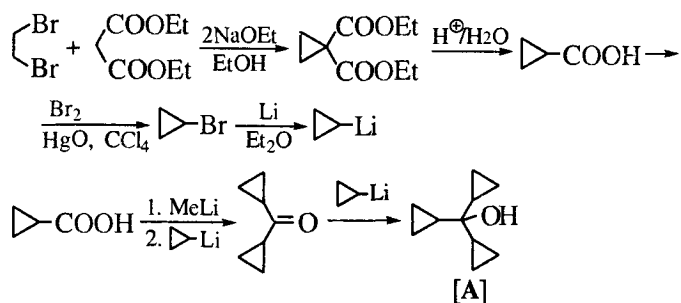
6-39. Для синтеза спиросистемы используется пинакон-пинаколиновая перегруппировка.



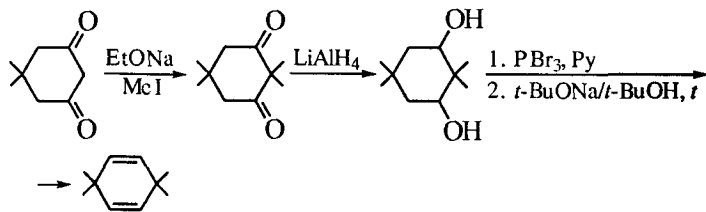
6-40. Восьмичленный цикл получается в результате ацилоиновой конденсации из диэфира, кратчайший путь к которому — электролиз карбоксилата по Кольбе. Моноэфир дикарбоновой кислоты получается частичным гидролизом диэфира, легко осуществимым по причине значительного различия в реакционной способности сложноэфирной группы в диэфире и анионе моноэфира.



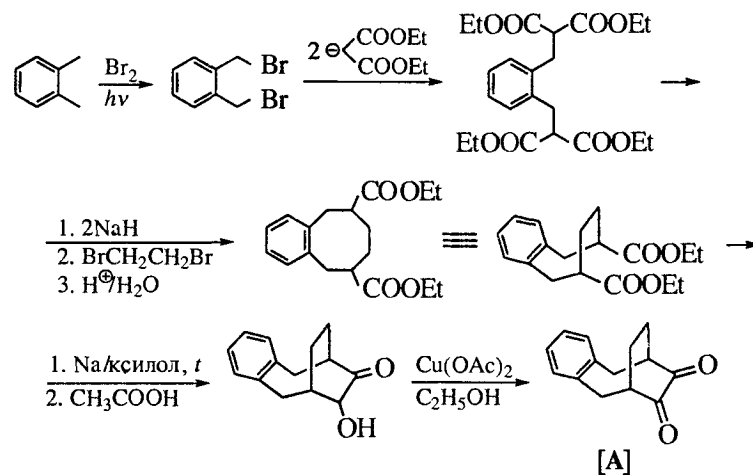
6-41. Ключевой полупродукт — циклопропанкарбоновую кислоту — получают малоновым синтезом. Необходимый в этом синтезе циклопропиллитий получают из циклопропилбромида. Поскольку для циклопропильных производных нельзя использовать нуклеофильное замещение, единственный доступный путь к циклопропилбромиду — реакция Бородина–Хундикера.



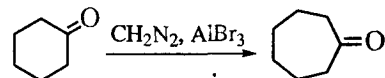
6-42. Синтез димедона см. решение задачи 6-14.



6-43. Первый мостик получается в результате сшивания двух остатков малонового эфира дибромэтаном. Поскольку образуется энергетически маловыгодный восьмичленный цикл, то для достижения хорошего выхода продукта циклизации и подавления межмолекулярной реакции следует использовать низкие концентрации реагентов. Второй мостик образуется в результате ацилоиновой конденсации.

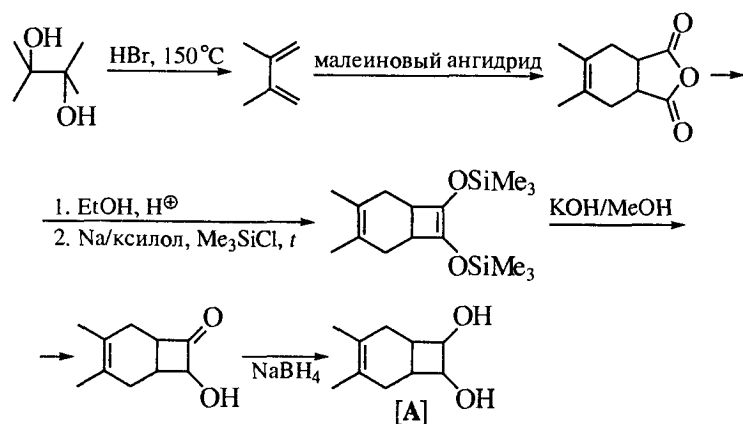


6-44. Аналогично решению задачи 6-6. Циклогептанон (суберон) обычно получают из циклогексанона расширением цикла с помощью диазометана.

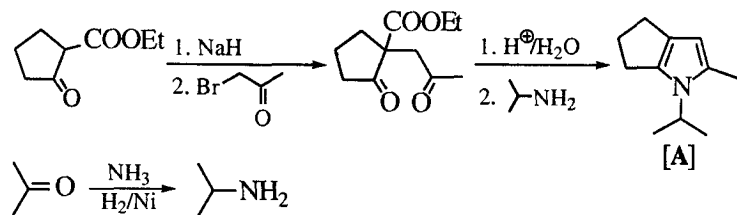


6-45. Соединение А — аддукт сильнейшего диенофила диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и 2,5-диметилфурана, играющего роль диена. Реакции, приводящие к компонентам диенового синтеза показаны на схеме. Ацетилендикарбоновую кислоту обычно получают отщеплением HBr от продукта присоединения брома к малеиновой или фумаровой кислоте. Диметил-

6-50. Четырехчленный цикл замыкается с помощью ацилоиновой конденсации, которую проводят в присутствии триметилсилхлорида — перехватчика ацилоинового енолят-иона. Исходный диэфир для ацилоиновой конденсации можно получить диеновым синтезом с использованием диена, легко доступного в результате кислотно-катализируемой дегидратации пинакона.

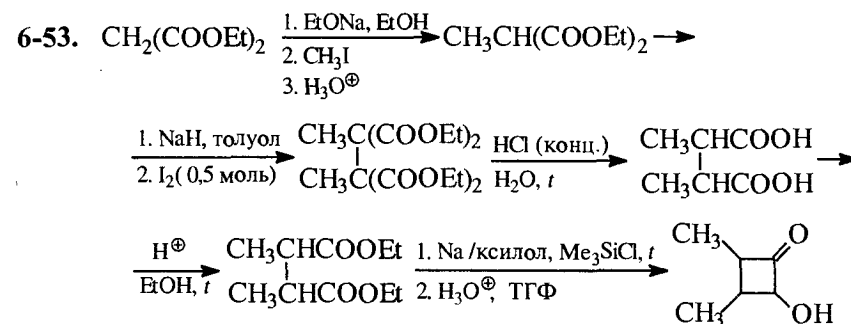
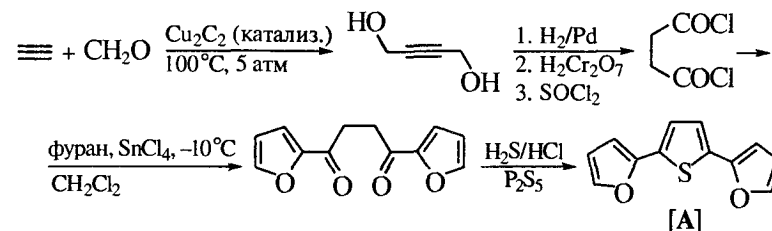


6-51. Пиррол образуется по методу Пааля—Кнорра. Необходимый 1,4-дикетон может быть легко получен из продукта конденсации Дикмана диэтиладипата 2-этоксикарбонилциклогексанона. Изопропиламин получают восстановительным аминированием ацетона.

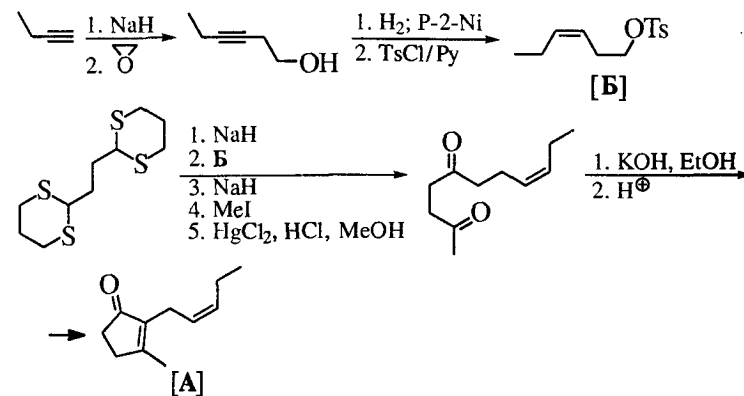


6-52. Бутиндиол, полученный конденсацией ацетилена и формальдегида в присутствии каталитических количеств ацетиленида меди, превращают в хлорангидрид янтарной кислоты. Последний используют в ацилировании фуурола по Фриделю—Крафтсу и полученный дикетон превращают в тиофен по методу Пааля—Кнорра

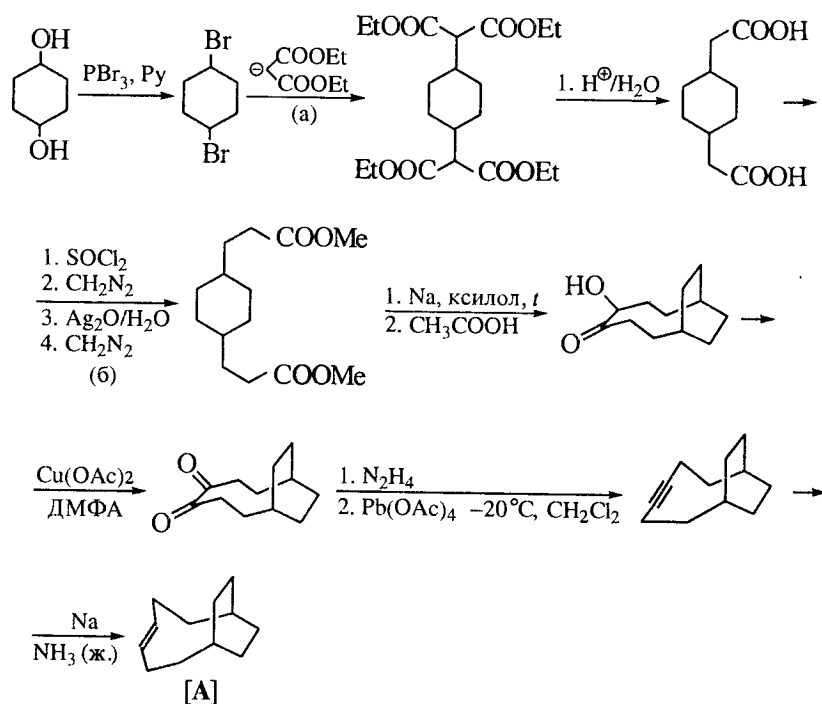
реакцией с реагентом Лаусона, который, как правило, дает более высокие выходы тиофенов чем сульфиды фосфора.



6-54. В качестве матрицы для сборки молекулы использовано бисдитиановое производное янтарного диальдегида. После последовательной надстройки скелета цепью Б и метилом и регенерации карбонильных групп замыкается циклопентеноновый цикл жасмона в результате внутримолекулярной кротоновой конденсации.

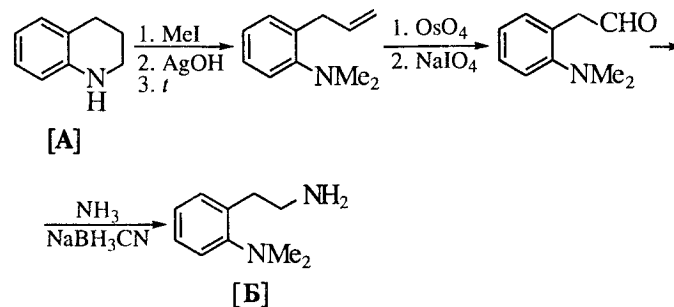


6-55. Надстройка скелета до необходимого числа атомов углерода осуществлена в две стадии, включающие малоновый синтез (а) и реакцию Арндта—Эйстера (б). Для построения 10-членного цикла используется ацилоиновая конденсация. Для региоселективного образования тройной связи используется элиминирование азота из бисдиазосоединения, генерируемого окислением бисгидразона. Возможная альтернатива — элиминирование HBr под действием оснований из дигалогенпроизводного здесь неудачна, так как эти реакции приводят к образованию примесей алленов и изомерных алкинов.

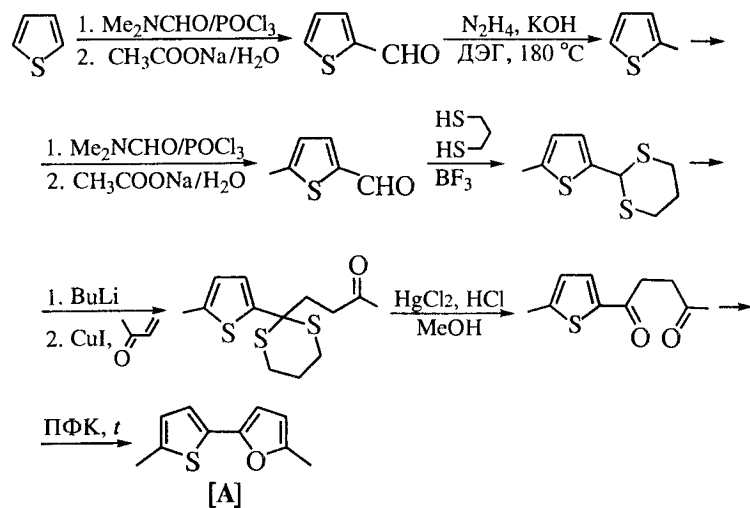


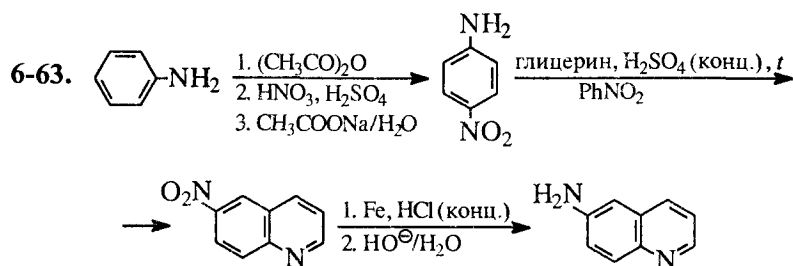
6-56. Исходный амин подвергают исчерпывающему метилированию по Гофману; двойную связь расщепляют, причем возможно одностадийное расщепление, в котором используется смесь OsO_4 — NaIO_4 (дорогостоящий тетраоксид осмия в каталитических

количествах). Альдегид превращают в амин с помощью восстановительного аминирования.

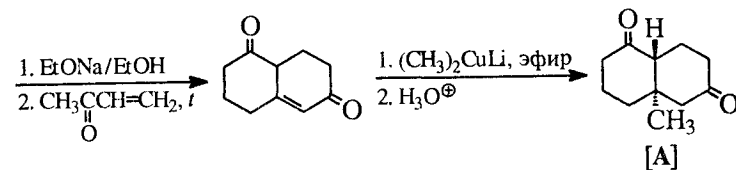
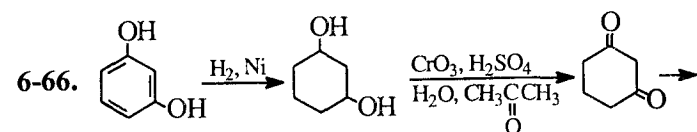
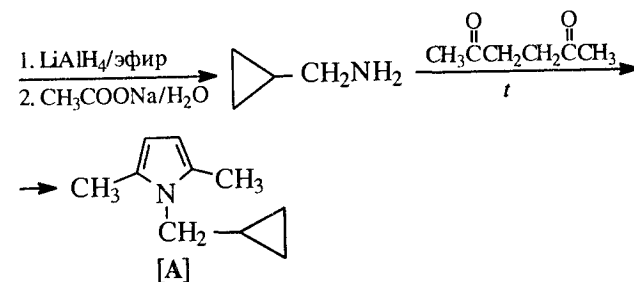
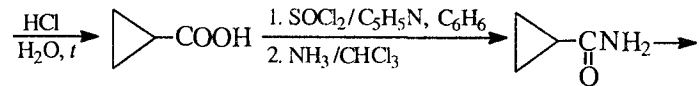
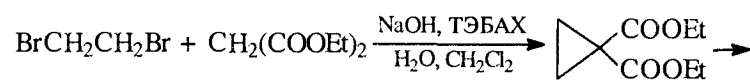
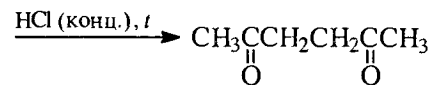
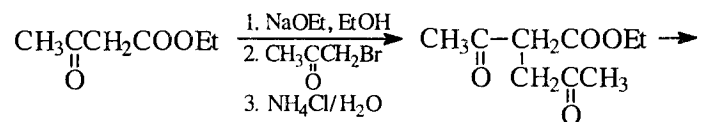
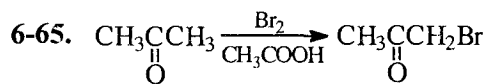
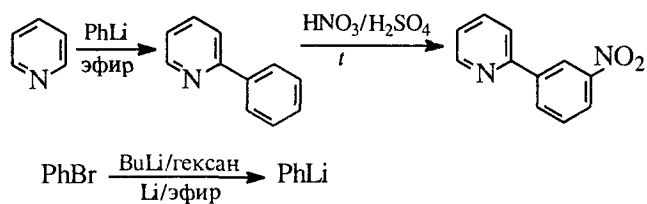


6-57. Фурановый фрагмент синтезирован по реакции Паалы—Кнорра. Необходимый для этой реакции 1,4-дикетон получен с помощью дитианового синтеза из двух фрагментов — 5-метилтиофенальдегида и метилвинилкетона. Сопряженное присоединение литиевого производного дитианового производного к метилвинилкетону осуществляется в присутствии солей меди(I).





6-64.



Получение диметилкупрата см. решение задачи 3-35.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Обозначения	5
Задачи	7
Глава 1. Алканы, алкены, алкины, диены	7
Глава 2. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду, элиминирование	13
Глава 3. Карбонильные соединения	27
Глава 4. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматическом ряду	45
Глава 5. Амины, нитро- и diaзосоединения, фенолы, хиноны	57
Глава 6. Алициклы и гетероциклы	67
Решения	79
Глава 1. Алканы, алкены, алкины, диены	79
Глава 2. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду, элиминирование	97
Глава 3. Карбонильные соединения	129
Глава 4. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматическом ряду	173
Глава 5. Амины, нитро- и diaзосоединения, фенолы, хиноны	205
Глава 6. Алициклы и гетероциклы	235