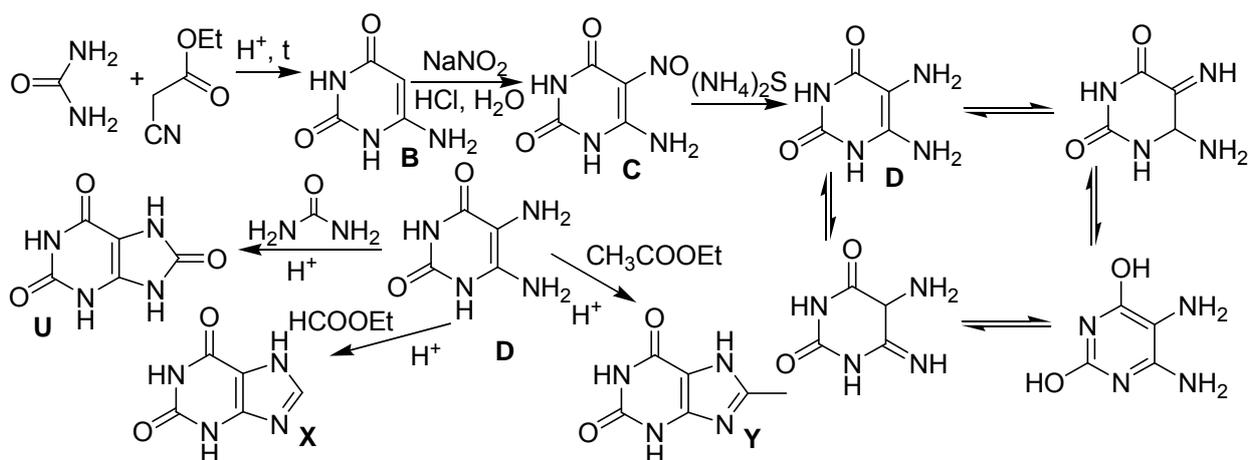


РАЗДЕЛ I. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Е.М. Будынина)

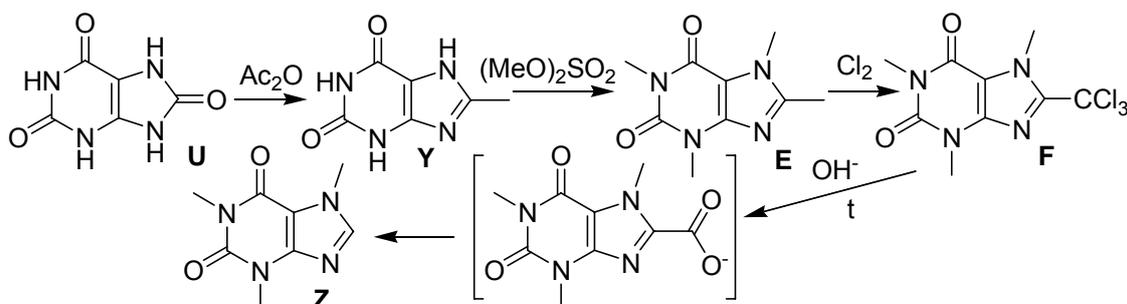
1. Исходя из массовой доли углерода, молекулярная масса **A** равна $60n$, где n – число атомов углерода. Соединение **A** используется в синтезе мочевой кислоты на двух стадиях. Мочевая кислота содержит два фрагмента $-\text{HNC}(\text{O})\text{NH}-$. Учитывая спектральные данные соединения **A**, можно сделать вывод, что **A** – мочевины, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$.

Первая стадия в синтезе Траубе представляет собой взаимодействие мочевины, содержащей два нуклеофильных атома азота с циануксусным эфиром, содержащим два электрофильных атома углерода. Поскольку **B** – моноциклическое соединение, можно сделать вывод, что первая аминогруппа реагирует с карбонильным атомом углерода сложноэфирной группы, а вторая присоединяется по цианогруппе, образуя моноимин барбитуровой кислоты (6-амино-2,4-дигидроксиимидин) **B**. На последней стадии **D** снова взаимодействует с мочевиной. Для этого необходимо, чтобы положение 5 в **D** тоже было подходящим образом функционализировано. Учитывая формулу **D** ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$) можно сделать вывод, что это – 5,6-диамино-2,4-дигидроксиимидин. При действии этилформиата и этилацетата первая аминогруппа **D** замещает фрагмент OEt , а вторая образует имин, результатом чего является создание имидазольного цикла в **X**. Соединение **Y** – 8-метилксантин – отличается от мочевой кислоты тем, что содержит в положении 8 метильную группу, а не группу OH , как мочева кислота. Тогда у соединения **X** в этом положении – атом водорода (6 структур по 1 баллу, всего 6 баллов).

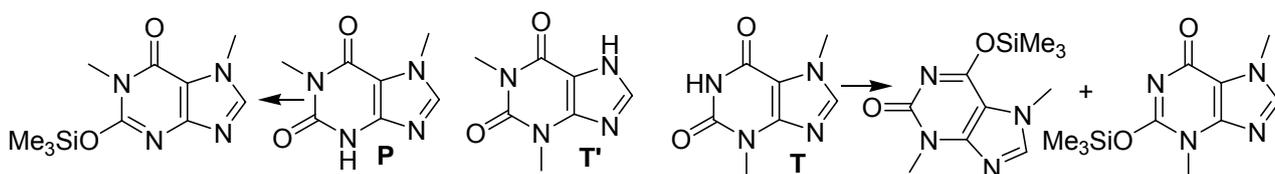


2. Структуру **Y** мы уже знаем. Количество метильных групп n , введенных в **Y** при реакции с диметилсульфатом, рассчитаем по массовой доле углерода. Соединение **E** является гомологом **Y**, т.е. имеет формулу $\text{C}_{6+n}\text{H}_{6+2n}\text{N}_4\text{O}_2$, при этом содержание углерода равно 51.9%. То есть $(72 + 12n) = 0.519 \cdot (166 + 14n)$. Отсюда $n = 3$, т.е. метилируются

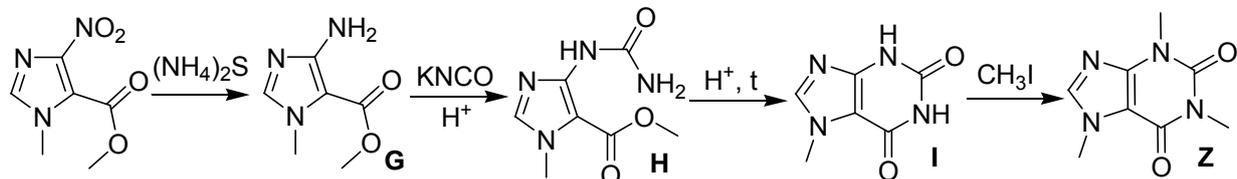
три атома азота. При этом могут образоваться два изомера: 1,3,7,8-тетраметилксантин и 1,3,8,9-тетраметилксантин. По условию кофеин можно также получить из метилового эфира 1-метил-4-нитроимидазол-5-карбоновой кислоты. Это указывает на то, что метильная группа должна находиться при атоме N7. При хлорировании **E** образуется соединение **F**, спектр ЯМР ^1H которого содержит только три сигнала равной интенсивности. Значит, одна метильная группа была превращена с группу CCl_3 . Это – группа, связанная с атомом углерода (отличается по свойствам от трех других, связанных с атомами азота). Данные по содержанию углерода в **F** подтверждают этот вывод. Соединение **Z** содержит 49.5% углерода по массе. Если количество атомов углерода в **Z** то же самое, что в **E**, т.е. 9, то $M_Z = 218.2$, а если 8 атомов углерода, то $M_Z = 194$, что соответствует продукту гидролиза группы CCl_3 и декарбоксилирования кислоты (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла).



3. Метилирование ксантина протекает постадийно с образованием монометилксантина, диметилксантина и кофеина. Существует 3 изомерных монометилксантина, которые можно получить метилированием **X** и которые могут быть метаболитами кофеина. В ЯМР ^1H спектре сигнал атома водорода при C8 проявляется в виде квадруплета в результате спин-спинового взаимодействия с метильной группой, находящейся при атоме N7, только в одном из них, что не соответствует условию. Значит, мы имеем дело с диметилксантинами. Их формула: $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$. В теобиллине метильные группы находятся при атомах азота, входящих в состав шестичленного цикла (нет квадруплета). В случае теобромина (**T**) возможно образование двух *O*-силильных производных. Для параксантина только одна группа $\text{C}=\text{O}$ может давать енольную форму. Следовательно (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла),



4. Чтобы получить кофеин, надо восстановить нитрогруппу, построить 6-членный цикл, введя фрагмент CONH-, а также прометилировать два атома азота. Первая стадия – восстановление нитрогруппы, далее образование производного мочевины, после чего – метилирование (структуры по 1 баллу, всего 3 балла).

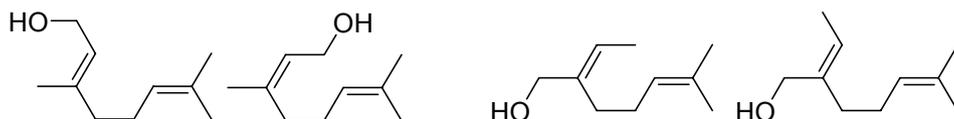


Задача 2 (авторы Е.Н. Швед, И.В. Трушков)

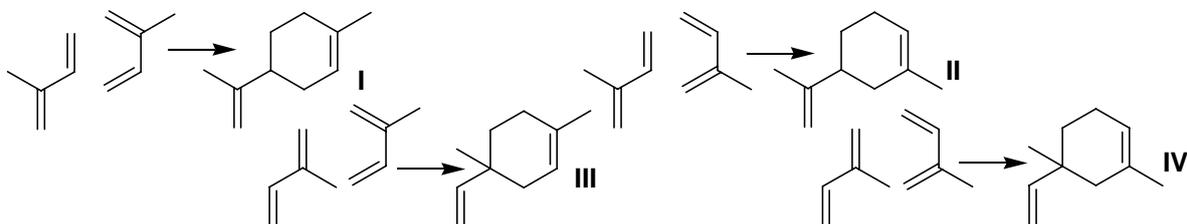
1. С учетом изопренового правила и продуктов окисления можно утверждать, что мирцен содержит фрагмент $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{R}$. Далее, R содержит фрагмент $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$. Исходя из данных по составу соединение А имеет формулу $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$. Это может быть только $\text{HCOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CHO}$. Значит, структурная формула мирцена имеет следующий вид (2 структуры по 1 баллу, всего 2 балла):



2. При простой гидратации мирцена по любой из двойных связей невозможно образование геометрических изомеров. Однако такие изомеры могут образоваться при 1,4-присоединении воды к диеновому фрагменту. Возможны две пары геометрических изомеров:

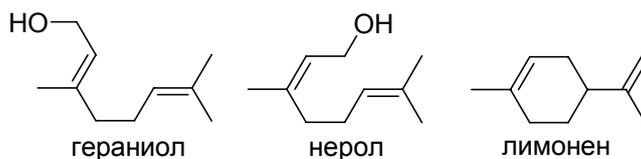


Далее, можно написать 4 аддукта Дильса-Альдера при димеризации изопрена:

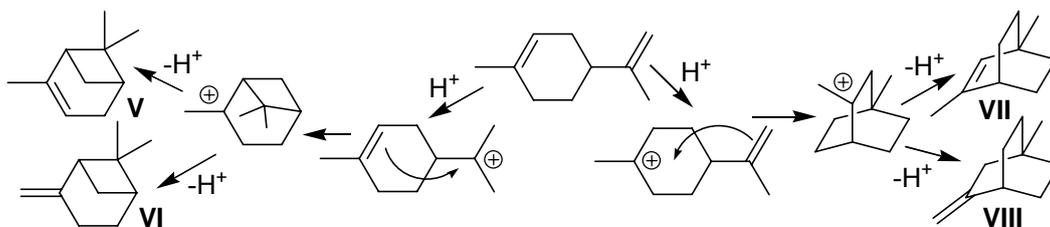


Аддукты II и IV не удовлетворяют правилам ориентации в реакции Дильса-Альдера, аддукты II и III не удовлетворяют правилу Ружички. Кроме того, приведенные выше спирты не могут превратиться в соединения II, III и IV без сложной перегруппировки углеродного скелета, поэтому нельзя говорить, что один из них является предшественником II – IV. Таким образом, можно сделать вывод, что лимонен имеет структуру I. Тогда нерол (ближайший предшественник лимонена) –

это (*Z*)-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1, а гераниол – соответствующий (*E*)-изомер (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла).

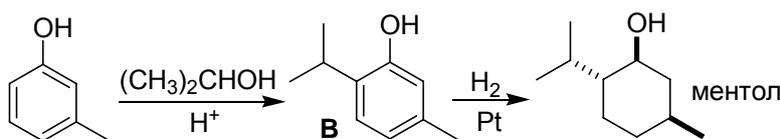


3. Так как лимонен содержит две двойные связи, возможно два направления обсуждаемой изомеризации:

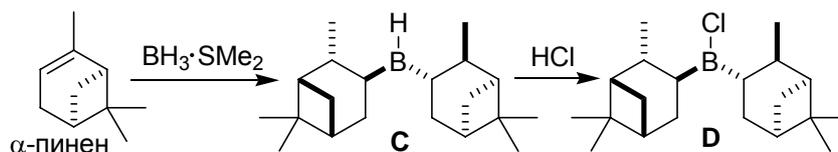


Четырехчленные циклы имеются только в V и VI. Формальдегид образуется при озонировании VI. Это – β-пинен. V – α-пинен. (2 структуры – 2 балла).

4-5. Первая стадия – алкилирование по Фриделю-Крафтсу. Направление атаки однозначно вытекает из структуры лимонена, в котором две алкильные группы находятся в «пара» положении друг к другу. Ментол содержит три хиральных атома углерода. Следовательно, теоретически при гидрировании может образоваться 4 диастереомера (каждый – в виде двух энантиомеров). Ментол, согласно условию задачи, самый стабильный из них. Это значит, что все три заместителя в циклогексановом цикле расположены в экваториальных положениях. Следовательно (число диастереомеров – 1 балл, 2 структуры по 1 баллу, всего 3 балла),



6. Реакция борана с α-пиненом протекает таким образом, что боран подходит к двойной связи с менее затрудненной стороны. Из формулы D следует, что боран реагирует с двумя молекулами α-пинена, а реакция с HCl приводит к замещению третьего атома водорода в боране на хлор (2 структуры по 1 баллу, всего 2 балла).



7. Если число молей ментола обозначить n_M , то $33.9 = \frac{n_M \cdot 100}{n_M + n_Y}$, $n_Y = 1.95 \cdot n_M$.

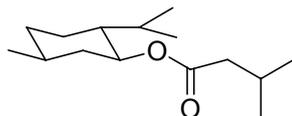
Пусть масса аликвоты валидола 100 г. Тогда $100 = n_M \cdot M_M + n_Y \cdot M_Y$. Отсюда $100 = 156 \cdot n_M + 1.54 \cdot 156 \cdot 1.95 \cdot n_M$. Значит, $n_M = 0.160$ моль и $n_Y = 0.313$ моль.

Так как после гидролиза χ'_M увеличивается, Y содержит ментильный заместитель.

Схема гидролиза: $Y + H_2O \rightarrow$ кислота + ментол. Докажем расчетом, что Y – эфир ментола. $n_Y = n(\text{кислоты}) = n'_M = 0.313$ (моль).

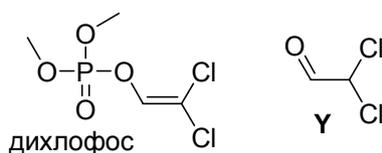
После гидролиза $n'_M = n_M + n'_M = 0.160 + 0.313 = 0.473$ (моль). $\chi'_M = \frac{0.473 \cdot 100}{0.473 + 0.313} = 60.2$

Тогда Y имеет формулу $RCO_2C_{10}H_{19}$. $M_R = 1.54 \cdot 156 - 183 = 57$ (г/моль). Единственно возможное решение: $R = C_4H_9$. Таким образом, молекулярная формула $Y - C_{15}H_{28}O_2$. Формула кислоты: $C_4H_9CO_2H$. Из четырех изомерных кислот этой формулы только при $R =$ изобутил спектр ПМР будет содержать 4 сигнала указанной мультиплетности (синглет – сигнал группы $COOH$; мультиплет – сигнал группы CH ; дублеты – сигналы группы CH_2 и двух групп CH_3). Итак, Y – ментильный эфир изовалериановой кислоты (молекулярная формула $Y - 2$ балла, структурная формула – 1 балл, всего 3 балла):



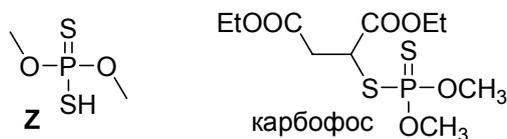
Задача 3 (автор С.Г. Бахтин)

1. По данным элементного анализа дихлофос имеет молекулярную формулу $C_4H_7Cl_2O_4P$. Это – триэфир фосфорной кислоты (именно она образуется при гидролизе дихлофоса), причем две алкильные группы – метильные. Третья содержит два атома хлора. Спирт, который образуется при гидролизе дихлофоса, должен иметь формулу $C_2H_2Cl_2O$ (62.8% хлора). Однако такой виниловый спирт неустойчив $Cl_2C=CHOH$ (одна степень ненасыщенности) и изомеризуется в соответствующий альдегид (2 структуры по 1 баллу, всего 2 балла).

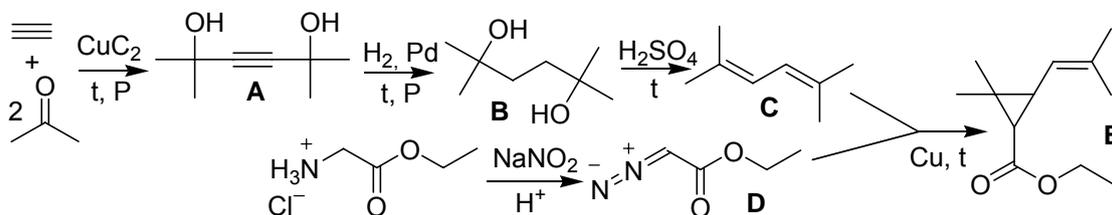


2. Исходя из массовых долей элементов, формула соединения $Z - C_2H_7O_2PS_2$. Можно сделать вывод, что это – диметильный эфир дитиофосфорной кислоты. При этом метильные группы должны быть связаны с атомами кислорода, как это и было в исходном метаноле. Вторая стадия – реакция Z с диэтилмалеатом. При этом образуется карбофос, имеющий молекулярную массу $M = 31 / 0.094 = 330$. Это точно

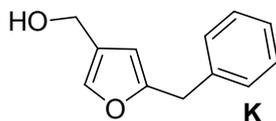
равно сумме молекулярных масс **Z** ($M_z = 158$) и диэтилмалеата ($M = 172$). Отсюда следует, что карбофос – продукт присоединения **Z** к диэтилмалеату (реакция Михаэля). (2 структуры по 1 баллу, всего 2 балла)



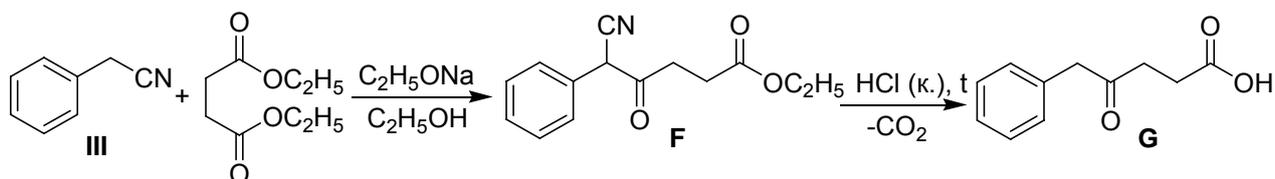
3. Исходя из данных таблицы, состав соединения **I**: $(\text{CH})_n$, соединения **II**: $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m$. При взаимодействии двух молекул **II** и одной молекулы **I** образуется соединение **A**, гидрирование которого с последующей обработкой кислотой дает соединение **C**, имеющее молекулярную формулу C_8H_{14} . С учетом данных ЯМР можно сделать вывод, что **I** – ацетилен, C_2H_2 , а **II** – ацетон, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Тогда мы можем написать получение **A** – **E**.



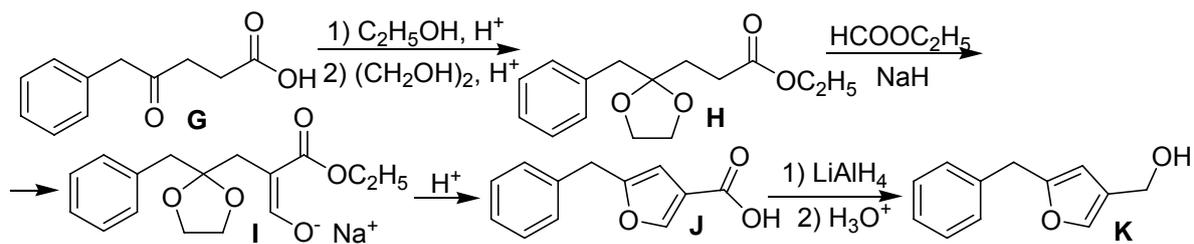
Учитывая, что последняя стадия синтеза ресметрина – реакция переэтерификации (катализируется кислотой, отщепляется этанол), структура **K** легко определяется:



Состав соединения **III**: $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_x$. Учитывая данные ЯМР спектроскопии, можно твердо сказать, что **III** – монозамещенное производное бензола, $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$. Состав заместителя **R**: $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$. При этом в спектре ЯМР имеется сигнал, отвечающий группе CH_2 . Таким образом, **III** – нитрил фенилуксусной кислоты, PhCH_2CN . При катализе основанием он вступает в конденсацию с диэтиловым эфиром янтарной кислоты. Продукт при нагревании с кислотой превращается в соединение **G**, состав которого $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Очевидно, превращение **F** в **G** включает гидролиз сложного эфира. Однако масляная кислота содержит 4 атома углерода, а **III** – 8 атомов углерода. Единственное объяснение – нагревание с кислотой ведет также к гидролизу нитрила в кислоту и декарбоксилированию продукта. Следовательно, **III** выступает в конденсации как метиленовая компонента, а диэтилсукцинат – как карбонильная. Теперь мы можем написать превращение **III** в **G**.



Спирт **К** получают из **Г** следующей последовательностью превращений. Вначале происходит этерификация **Г**, после чего кетогруппа превращается в кеталь. Это позволяет провести сложноэфирную конденсацию с этилформиатом по α -положению к карбонильному атому углерода сложноэфирной группы. Соединение **И** представляет собой натриевую соль продукта конденсации. Обработка этой соли кислотой приводит не только к нейтрализации соли, но и к расщеплению кетала с последующей циклизацией дикарбонильного соединения в производное фурана. Формулу **Ж** можно написать, не зная этой реакции. Действительно, спирт **К** получают восстановлением **Ж** алюмогидридом лития. Формула **Ж** – $C_{12}H_{10}O_3$, т.е. **Ж** по сравнению с **К** содержит на два атома водорода меньше и на один атом кислорода больше. Следовательно, **Ж** – соответствующая кислота. Итак (14 структур по 0.75 баллов, всего 10.5 баллов),



4. (1*R*,3*R*)-ресметрин (0.5 балла)

