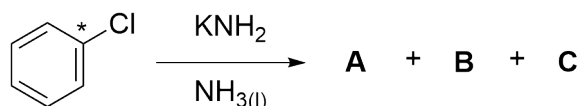




## История реакционноспособного интермедиата

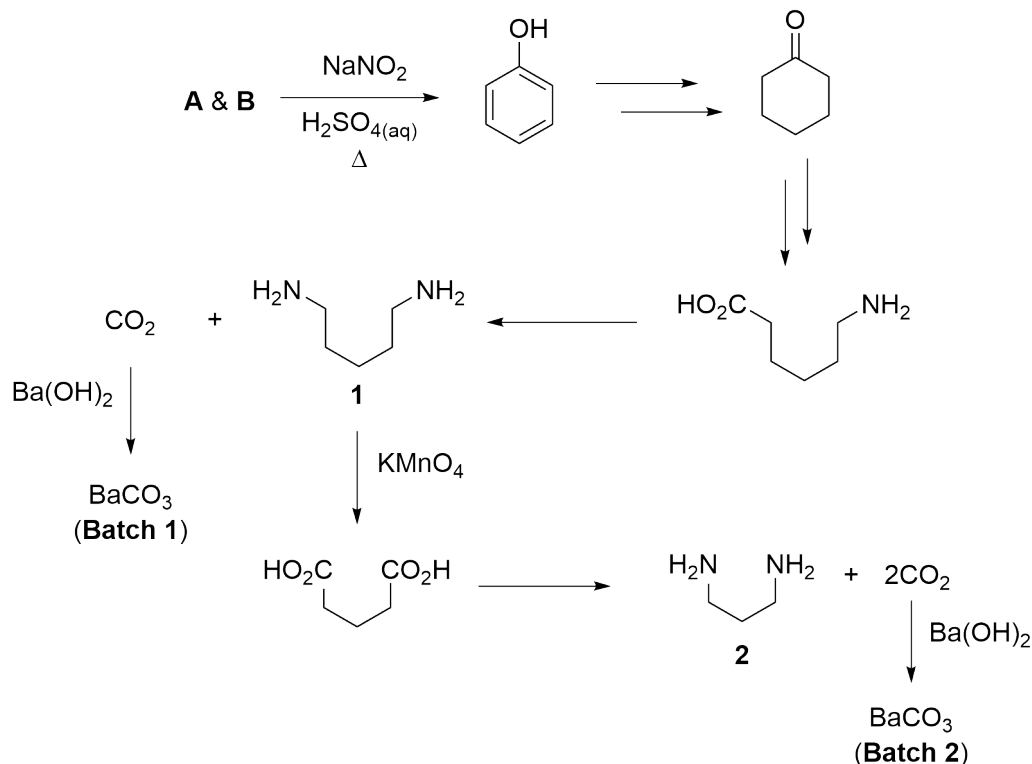
Арины представляют собой особый класс реакционноспособных интермедиатов. Первое экспериментальное подтверждение структуры арина (дегидробензола) было продемонстрировано в 1953 году в серии элегантных экспериментов с мечеными соединениями, проведенных Джоном Д. Робертсом и сотрудниками.

В одном из таких экспериментов хлорбензол, атом углерода которого в положении 1 был помечен радиоактивным  $^{14}\text{C}$ , прореагировал с  $\text{KNH}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  с образованием примерно равных количеств изотопомеров **A** и **B**, а также неорганической соли **C**. Эта реакция протекает через образование аринового интермедиата **D**.



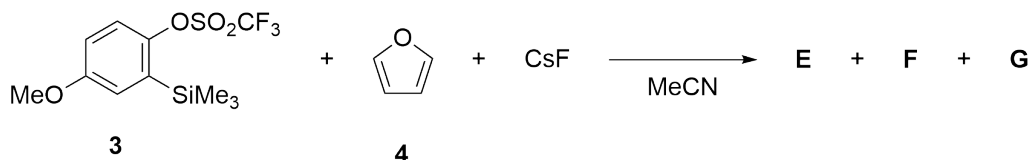
**2.1** **Изобразите** структурные формулы **A**, **B** и **D**, и приведите формулу **C**. Укажите позиции  $^{14}\text{C}$ -меченых атомов углерода с помощью звездочки (\*) везде, где это нужно. 7.0pt

Анализ  $^{14}\text{C}$ -меченых продуктов был проведен с помощью экспериментов по деградации ( $^{14}\text{C}$ -меченые атомы не указаны на структурах). Была измерена радиоактивность промежуточных соединений и конечных продуктов (Batch – порция).



**2.2** **Поставьте галочки** в вашем листе ответов в квадратики, соответствующие интермедиатам и продуктам, которые, по вашему мнению, проявят радиоактивность. 9.0pt

Кобаяши с сотрудниками разработали фторид-индуцированный метод для упрощения генерации аринов. С использованием этого метода производное бензола **3** было введено в реакцию с фураном **4** под действием  $\text{CsF}$  с образованием веществ **E**, **F** и **G**.



- Элементный анализ вещества **E** показал следующий состав: 75.8% углерода, 5.8% водорода и 18.4% кислорода.
- **E** не содержит протонов, которые обменивались бы с  $\text{D}_2\text{O}$  по данным  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии.
- **F** – ионное соединение.

**2.3** **Определите** структуры **E**, **F** и **G** (без указания стереохимии). 8.0pt



В отсутствие нуклеофила или другого перехватывающего агента, арины вступают в определенных условиях в реакции [2+2]-циклодимеризации или [2+2+2]-циклотримеризации. Ариновое производное, которое образуется при взаимодействии **3** с одним эквивалентом CsF в MeCN, может дать, теоретически, четыре разных продукта димеризации и тримеризации (**H-K**).

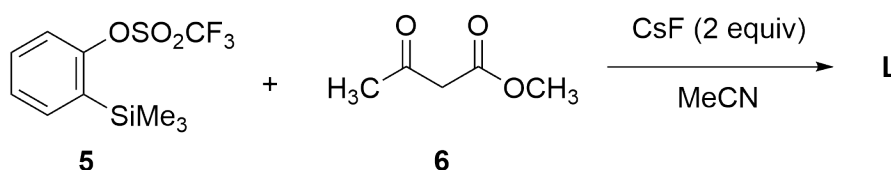
- **H** имеет две плоскости симметрии.
- В  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектре **I** наблюдается 21 сигнал.
- В масс-спектрах **I** и **J** наблюдается сигнал с  $m/z$  318.1.

**2.4** Определите структуры соединений **H-K**.

16pt

Когда **5** реагирует с  $\beta$ -кетоефиром **6** в присутствии двух эквивалентов CsF при 80 °C, в качестве основного продукта образуется вещество **L**. Для вещества **L** получены следующие данные  $^1\text{H}$ -ЯМР и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (в  $\text{CDCl}_3$ ):

- $^1\text{H}$ -ЯМР:  $\delta$  7.79 (дд,  $J = 7.6, 1.5$  Гц, 1H), 7.47–7.33 (с, 2H), 7.25–7.20 (м, 1H), 3.91 (с, 2H), 3.66 (с, 3H), 2.56 (с, 3H) м.д.
- $^{13}\text{C}$ -ЯМР:  $\delta$  201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 м.д.



**2.5** Определите структуру **L**.

5.0pt

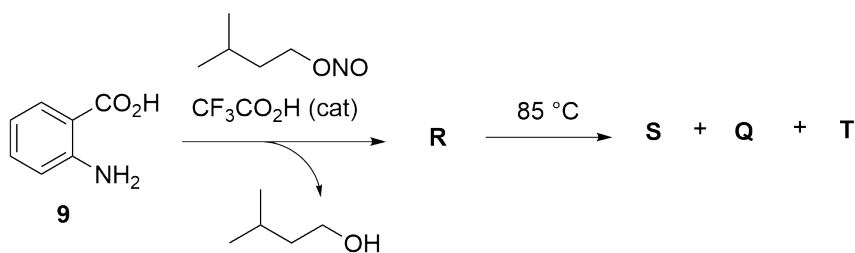
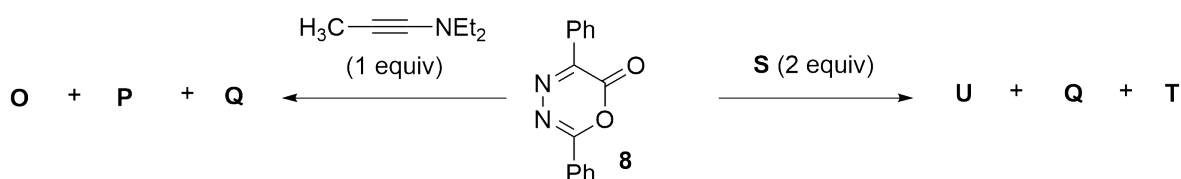
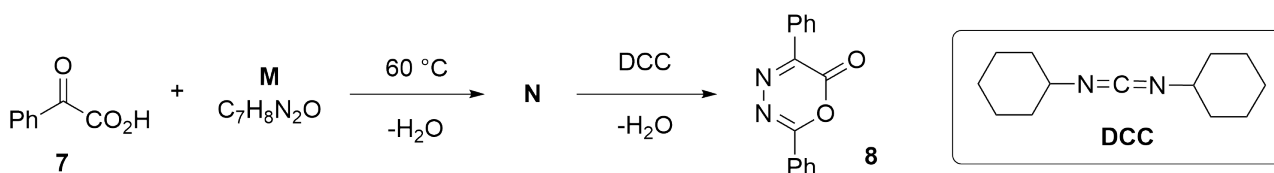
**2.6** Какое(ие) утверждение(я) в листе ответов описывают роль CsF в реакции, приведенной в задании **2.5**?

- Значения  $pK_a$  для HF и  $\beta$ -кетоефира **6** в диметилсульфоксиде (DMSO) составляют примерно 15 и 14, соответственно.



Диазапириновое производное **8** является полезным реагентом для построения различных циклических систем. Его получение из бензилглиоксиловой кислоты **7** и использование в двух различных реакциях описано ниже.

- **Q** и **T** – газы при комнатной температуре.
- **O** и **P** – структурные изомеры.
- **Q** не имеет сигналов в ИК-спектре.
- Нагревание 1 моль **R** при 85 °C приводит к образованию 1 моль реакционноспособного интермедиата **S**.
- Реакция **8** с двумя эквивалентами **S** дает **U**, **Q** и **T**.



**Примечание:**

equiv = эквивалент

cat = катализатор

**2.7** Определите структуры соединений **M-U**.

28.0pt