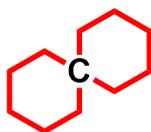




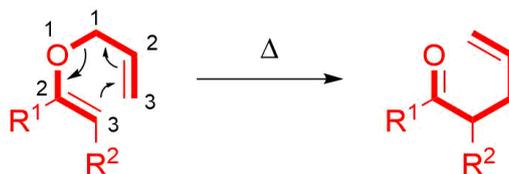
(±)-Коерулесцин

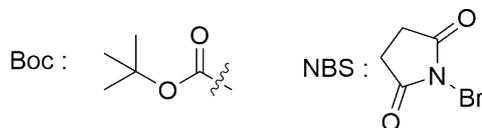
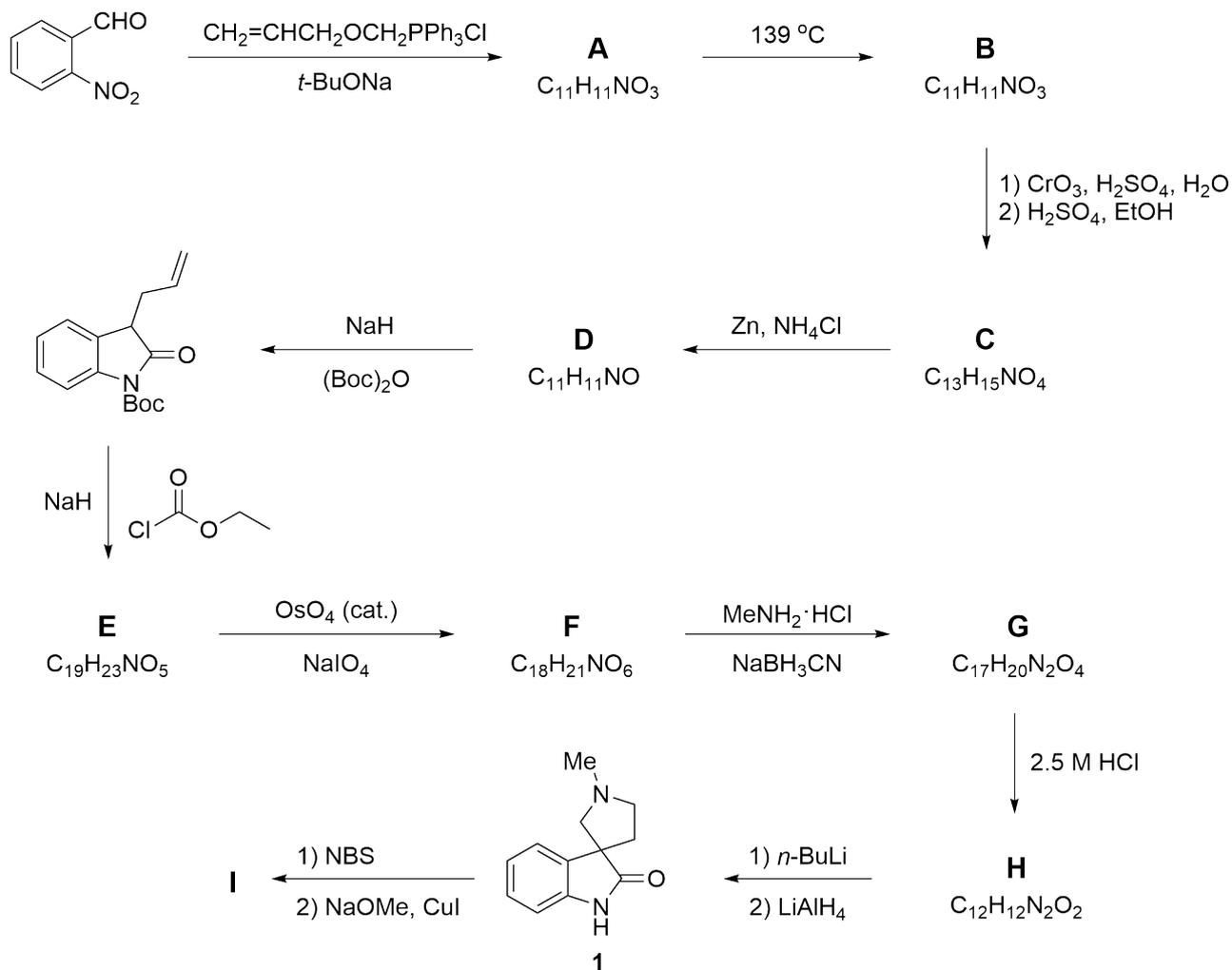
Спиросоединения - органические соединения, содержащие циклы, соединенные друг с другом через один общий атом (спироатом), например, атом углерода, изображенный на рисунке ниже. Система колец спиро[пирролидин-3,3'-оксиндола] - структурный каркас ряда цитостатических алкалоидов и неприродных соединений. Коерулесцин (**1**) и хорсфилин - простейшие представители данного семейства - обладают разнообразной биологической активностью. Они могут быть синтезированы, как показано на схеме ниже.



Перегруппировка Кляйзена представляет собой [3,3]-сигматропную перегруппировку. Это распространенная реакция, приводящая к образованию связи углерод-углерод в результате протекающего при нагревании превращения аллил-виниловых эфиров в ненасыщенные карбонильные соединения, как показано ниже. Так, при нагревании соединение **A** претерпевает перегруппировку Кляйзена с образованием карбонильного соединения **B**.

В данной задаче вы можете приводить все ответы без указания стереохимии.







- 3.1 **Изобразите** структуры **A** и **B**. 8.0pt
- **A** - неразделимая смесь *цис/транс* изомеров.
 - **B** поглощает в ИК-области при 1726 см^{-1} .

- 3.2 **Изобразите** структуры **C**, **D**, **E** и **F**. 16.0pt
- **D-F** имеют бициклическую структуру.

- 3.3 **Выберите** верную последовательность стадий при превращении **F** в **G**. 4.0pt

- 3.4 **Изобразите** структуры **G** и **H** (оба – спиросоединения). 8.0pt

- 3.5 **Изобразите** структуру интермедиата, образующегося под действием *n*-BuLi на стадии **H** → **коерулесцин (1)**. 5.0pt

При обработке **коерулесцина (1)** *N*-бромсукцинимидом (NBS) образуется бромпроизводное, которое при нагревании с метилатом натрия в присутствии иодида меди дает **хорсфилин (I)** с выходом 60%.

- 3.6 **Выберите** правильную структуру соединения **I**, соответствующую следующему набору данных ^1H -ЯМР: δ 7.05 (д, $J = 1.4$ Гц, 1H), 6.78 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.72 (дд, $J = 8.0, 1.4$ Гц, 1H) м.д. 5.0pt

- 3.7 При нагревании аллилового эфира 2-нафтола происходит сигматропная перегруппировка. **Изобразите** структуру основного продукта, который можно выделить в результате этой реакции. 5.0pt

