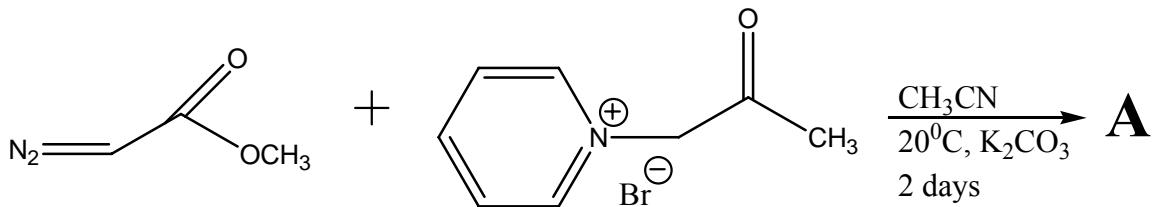


Задание №1. Предложите структурную формулу и механизм образования продукта А, получающегося в результате следующей реакции:



Известно, что вещество А образуется в обозначенных выше условиях независимо от мольного соотношения реагентов. Промежуточные и побочные продукты по данным ТСХ не фиксируются.

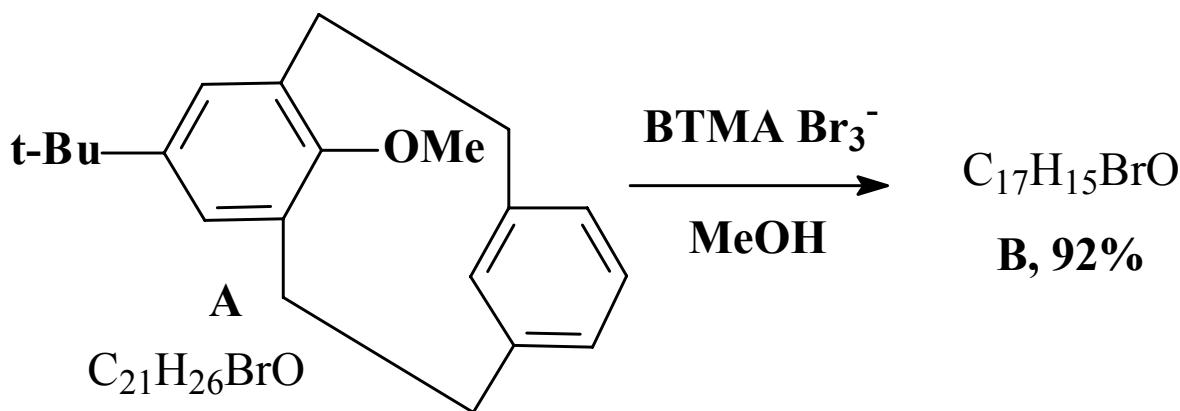
Вещество А представляет собой светло-желтые кристаллы, $T_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$;

молекулярный состав – $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$;

ЯМР ^1H (270 MHz, DMSO):	ЯМР ^1H (270 MHz, CDCl_3):	ЯМР ^{13}C (270 MHz, CDCl_3):
2.14 (s, 3H)	1.96 (s, 3H)	18.26
2.31 (s, 3H)	2.15 (s, 3H)	27.55
2.54 (s, 3H)	2.17* (s, 3H)	32.03
3.96 (s, 3H)	2.31* (s, 3H)	49.34
4.45 (s, 2H)	2.48 (s, 3H)	53.78
	2.53* (s, 3H)	132.33
	3.92 (s, 3H)	137.05
	4.00* (s, 3H)	139.84
	4.30 (s, 2H)	160.47
	5.30* (s, 1H)	163.32
	~11* (s, 1H)	190.01
		200.67

* - сигналы минорного компонента, находящегося в равновесии с основной структурой. В спектре ЯМР ^{13}C сигналы минорного компонента не указаны

- Задание №2. Предложите структурную формулу продукта реакции циклофана А с трибромидом бензилtrimетиламмония (BTMA Br₃⁻) и возможный механизм его образования:



Вещество В представляет собой бесцветные кристаллы,

(T_{пл}(MeOH) 107-108°C),

ЯМР ¹H (270 MHz, CDCl₃):

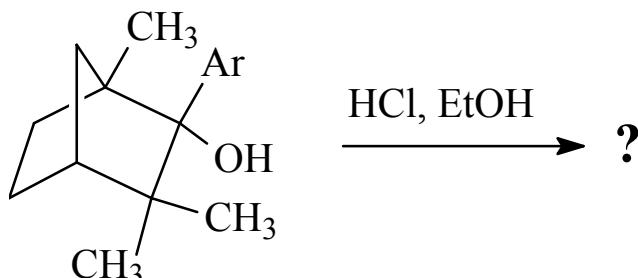
2.80-3.10 (m, 8H),

3.93 (s, 3H),

6.68 (s, 1H),

7.05-7.15 (m, 3H).

Задание №3. Предложите возможное строение продуктов, образующихся при взаимодействии кислоты с различными арил-замещенными производными фенхола (1-3), а также механизм их образования:



Исходное соединение	Ar	Условия реакции	Продукт	Выход
1	о-аминофенил	Кипячение, 24 ч	4	68%
2	2,6-диметоксифенил	85°C, 1 ч	5	88%
3	о-метилфенил	Кипячение, 3 дня	6	91%

Соединение 4: C₁₆H₂₁N, Тпл = 64-66°C, [α]²⁰_D = 248.8° (EtOAc),

IR(CHCl₃): 3384 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz):

0.94 (3H,s),	20.46,
0.99 (3H, s),	21.03,
1.20 (3H, s),	23.61 (CH ₂),
1.29 (1H, ddd, J = 12.5, 8.9, 5.5 Hz),	26.23 (CH ₂),
1.37 (1H, d, J = 12.5 Hz),	27.29,
1.71 (1H, ddd, J = 12.3, 9.2, 2.8 Hz),	44.63 (CH ₂),
1.84-1.94 (2H, m),	46.41,
2.01 (1H, m),	52.79 (q),
2.47 (1H, ddd, 12.5, 3.2, 3.2 Hz),	63.93 (q),
6.34 (1H, dd, J = 7.7, 7.7 Hz),	72.53 (q),
6.58 (1H, d, J = 7.7 Hz),	109.74,
7.0-7.06 (2H, m).	118.08,
	123.44,
	127.43,
	128.33 (q),
	151.97 (q)

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz):

**V ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ – ВТОРОЙ РАУНД**

стр.4 из 6

Соединение 5: **C₁₆H₂₁N**,

Tпл = 58-61°C,

[α]²⁰_D = -1.1° (EtOAc),

IR(CHCl₃): 1596, 1254, 1099, 1082 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz):

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz):

1.00 (1H, ddd, J = 12.1, 7.0, 4.3, 2.6 Hz),	16.94,
1.12 (1H, ddd, J = 12.2, 12.2, 4.8 Hz),	18.66,
1.24 (1H, dd, J = 10.4, 1.6 Hz),	21.87,
1.28 (3H, s),	23.54,
130 (3H, s),	34.85,
1.355 (3H, s),	42.47,
1.38 (dddd, J = 12.6, 12.6, 4.4, 4.4 Hz),	48.76,
1.57-1.65 (2H, m),	50.93 (q),
2.16 (1H, br d, J = 4.6 Hz),	54.92,
3.78 (3H, s),	56.61 (q),
6.36 (1H, d, J = 8.8 Hz),	97.52 (q),
6.38 (1H, d, J = 8.2 Hz),	102.33 (q),
7.06 (1H, dd, J = 8.8, 8.2 Hz).	102.47 (q), 120.12 (q), 128.83, 157.40 (q), 160.01 (q).

Соединение 6: $C_{17}H_{22}$, масло,

IR(CHCl₃): 2959, 1290 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz):

0.76 (3H, s),	15.03*,
0.82* (3H, s),	15.75,
0.84 (1H, ddd, J = 1.1, 1.1, 1.1 Hz),	20.43,
0.86* (3H, s),	20.63*,
0.92 (3H, s),	21.84,
1.05* (3H, s),	22.07,
1.11* (1H, ddd, J = 1.1, 1.1, 1.1 Hz),	22.34* (q),
1.19 (3H, s),	22.90*,
1.26* (1H, dd, J = 10.4, 1.2 Hz),	25.15 (q),
1.28 (1H, dd, J = 10.6, 1.3 Hz),	25.96*,
1.37 (1H, ddd, J = 10.6, 1.3, 1.2 Hz),	26.44* (q),
1.43* (1H, ddd, J = 10.6, 1.4, 1.4) Hz),	26.95,
1.57-1.60 (1H, m, both isomers),	32.02*,
1.84 (1H, ddd, J = 10.6, 1.6, 1.6 Hz),	32.68,
1.93 (1H, br d, J = 9.4 Hz),	37.95,
1.95* (1H, ddd, J = 10.7, 1.6, 1.6 Hz),	38.06 (q),
2.01* (1H, br d, J = 10.6 Hz),	38.46*,
2.38 (3H, s),	40.23*,
2.39* (3H, s),	42.27,
7.06-7.29 (4H, m, both isomers).	43.33*, 48.54 (q), 48.98* (q), 124.66, 124.99*, 125.98, 126.09*, 130.18*, 130.59, 133.62, 134.68*, 134.92 (q), 135.99* (q), 139.45* (q), 139.92 (q).

* - minor isomer