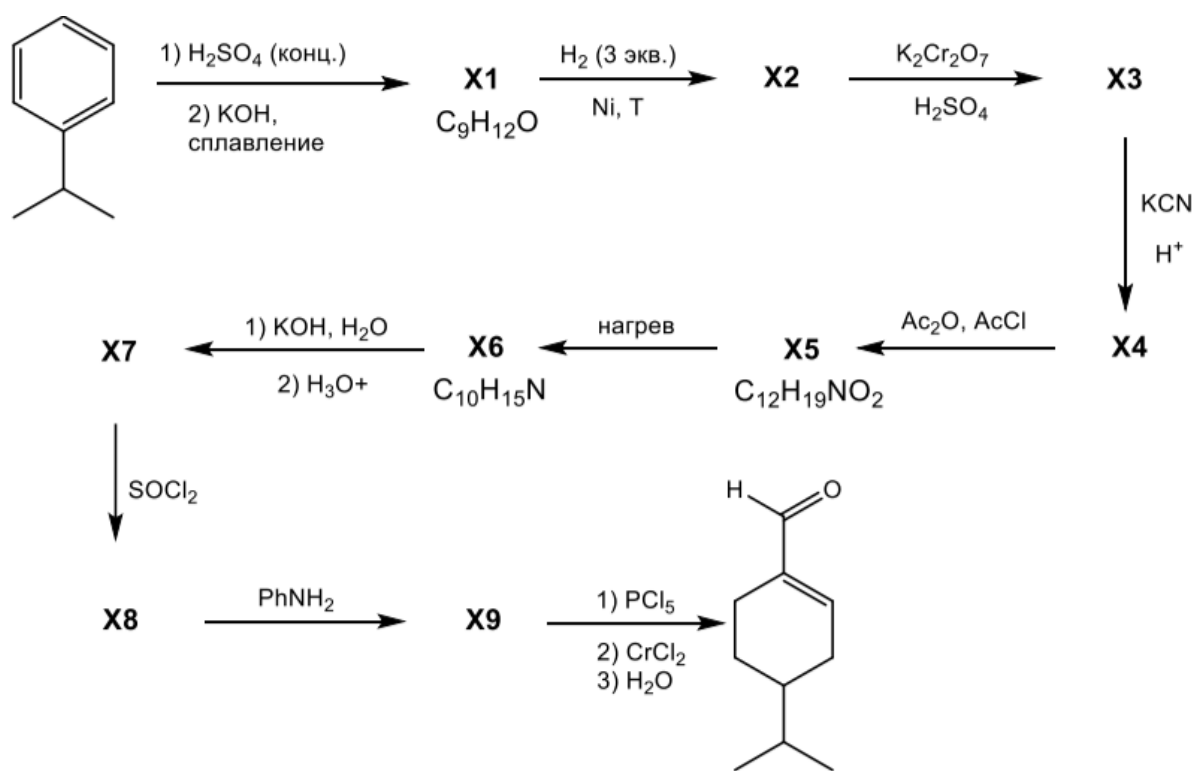
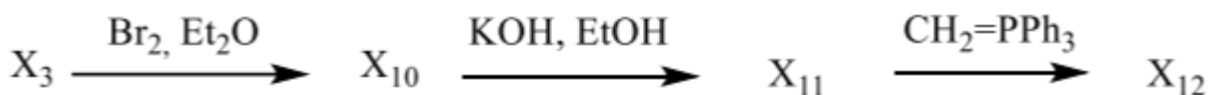


### Задача:

Вокруг нас в повседневной жизни витает огромное количество запахов: запахи свежеспеченного хлеба, доносящиеся из булочной, букеты ароматов цветочного поля или может запах цитрусовых в преддверии Нового Года. Но часто ли мы задумываемся почему одни вещества пахнут, а другие нет? Дело в том, что запахи мы ощущаем благодаря тому, что специальные рецепторы в носу улавливают летучие пахнущие вещества, передают импульсы по нервам в мозг, где в центре обоняния происходит обработка этого сигнала и мы ощущаем запах того или иного благоухания. Люди издавна заметили, что, например, из растений можно извлекать душистые вещества (одоранты). Так из эфирных масел фенхеля, а также эвкалипта выделили одорант, получивший название - фелландраль. На схеме ниже Вам представлен полный синтез этого вещества.

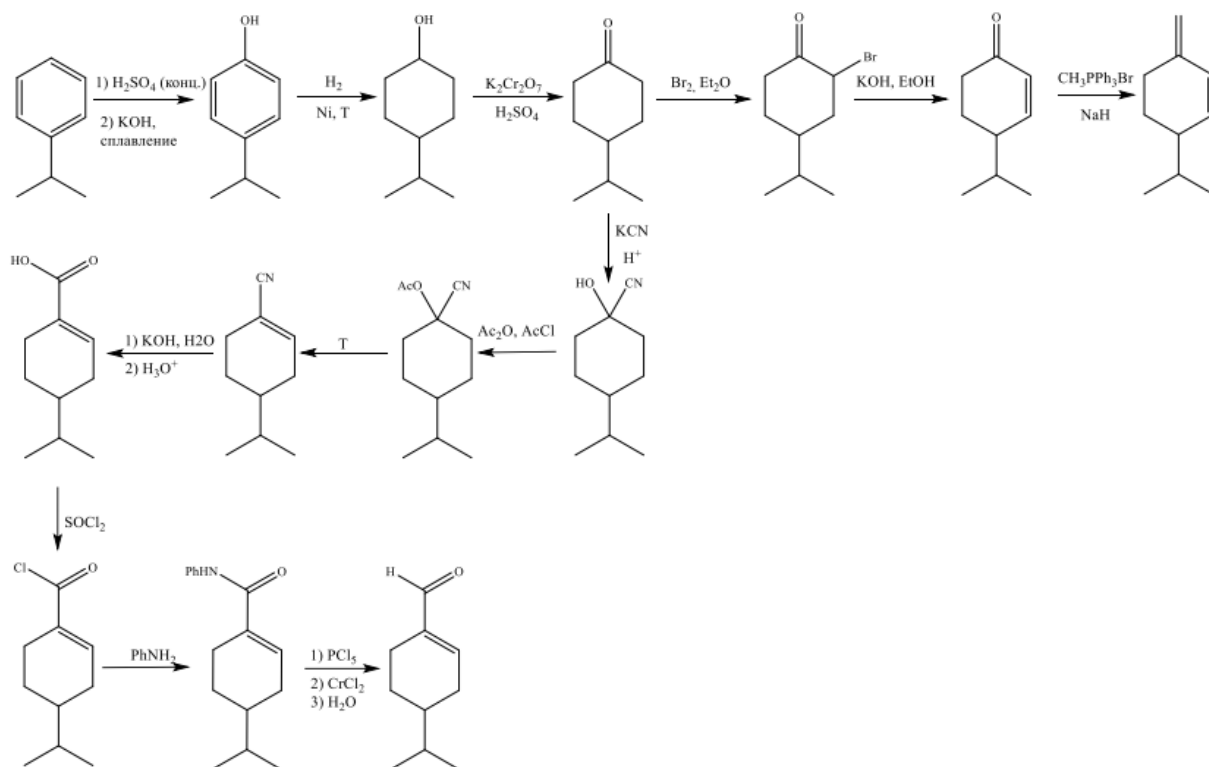


- Расшифруйте схему превращений. Напишите структуры веществ  $\text{X}_1$ - $\text{X}_9$ .
- Что может происходить при стоянии фелландраля на воздухе и по какой причине? Напишите уравнение реакции.
- На второй схеме приведен синтез другого пахнущего вещества, содержащегося в эфирном масле фенхеля – бета-фелландрена. Напишите структуры веществ  $\text{X}_{10}$ - $\text{X}_{12}$ .



- В реакции образования  $\text{X}_{10}$  начальная скорость реакции довольно низка, но затем, она резко возрастает. Объясните причину данного явления.

Решение:



1. Реакция изопропилбензола с серной кислотой является электрофильным замещением, в свою очередь изопропил – ориентант 1-го рода, но в силу стерических причин замещение протекает только по пара-положению. Во второй стадии при сплавлении с щелочью происходит замещение сульфогруппы –  $\text{SO}_3\text{H}$  на гидроксильную группу, при этом получается вещество  $\text{X}_1$ . Понять, что щелочь нужна для замещения на гидроксильную группу можно из состава  $\text{X}_1$ . В реакции получения  $\text{X}_2$  используется 3 эквивалента водорода, а следовательно получается полностью гидрированный цикл. Известно, что под действием дихромата калия в серной кислоте вторичные спирты легко окисляются в кетоны, что мы и можем наблюдать при получении  $\text{X}_3$ . Смесь  $\text{KCN}$  и кислоты приводит к образованию  $\text{HCN}$  in situ, которая реагирует с кетоном с образованием циангидрина  $\text{X}_4$ . Под действием уксусного ангидрида и ацетилхлорида образуется сложный эфир, ацетат циангидрина – вещество  $\text{X}_5$ . При нагревании  $\text{X}_5$  происходит элиминирование – отщепление молекулы уксусной кислоты и образуется  $\text{X}_6$ . Для того чтобы понять, что происходило на этой стадии можно было посчитать разницу в молекулярном составе:  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2 - \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  или же  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , что соответствует потере уксусной кислоты. При щелочном гидролизе и последующей кислотной обработке нитрил превращается в кислоту  $\text{X}_7$ . Действуя на это соединение тионилхлоридом, известным реагентом для хлорирования, можно получить  $\text{X}_8$  хлорангидрид кислоты. Следующая стадия тоже довольно очевидна и является

реакцией получения амида  $X_9$ . Последняя реакция является не столь очевидной, но поскольку продукт реакции уже дан в решении, никак ее комментировать не пришлось.

2. Поскольку фелландраль является альдегидом, а тем более сопряженным с двойной связью, то он склонен к окислению кислородом воздуха до кислоты. При этом одна молекула кислорода способна окислить 2 молекулы фелландраля.

3. Карбонильные соединения под действием брома способны к альфа-галогенированию, то есть к реакции по второму положению, именно так мы и получаем соединение  $X_{10}$ . Последующее элиминирование щелочью в спиртовом растворе приводит к образованию енона  $X_{11}$ . Последняя стадия этой цепочки является реакцией Виттига с образованием бета-фелландрена.

4. Реакция альфа-галогенирования происходит через стадию енолизации карбонильного соединения. В ходе реакции бромирования выделяется  $HBr$ , а вследствие этого уменьшается pH. Скорость енолизации увеличивается в кислой среде, а следовательно эта реакция будет автокатализируемой.