

### Задача 11-4

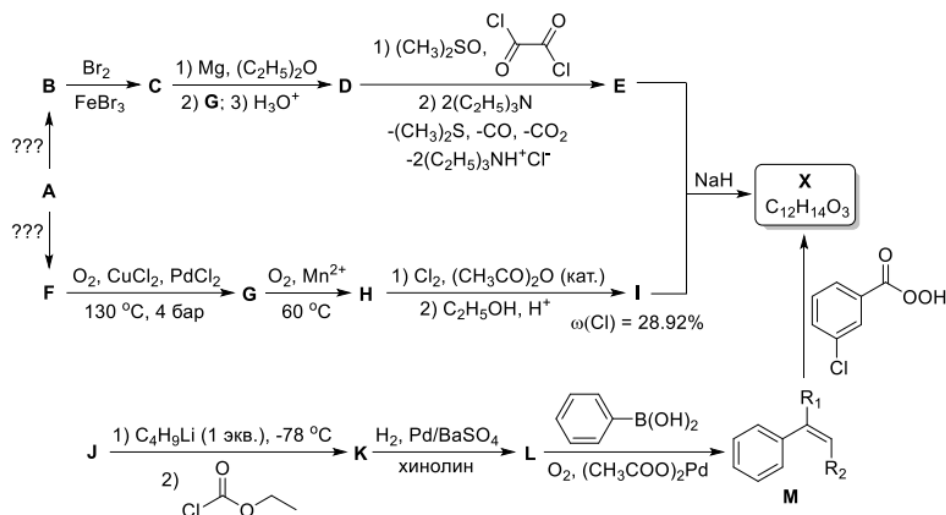
– Дорогая, где сахар?

– В банке из-под кофе с надписью «соль».

В XIX веке было открыто и выделено вещество **X**, которое носит тривиальное название «земляничный альдегид» из-за соответствующего запаха, а также поскольку тогда же по качественным реакциям был определён класс этого соединения. Оно и поныне используется в парфюмерной и пищевой промышленности для придания продуктам запаха земляники. Сейчас для его производства используется реакция веществ **E** и **I**, протекающая под действием гидрида натрия.

**X** можно синтезировать по методам, приведённым на схеме ниже. Оба стартовых вещества на верхней части схемы, **B** и **F**, можно в одну стадию получить из распространённого вещества **A**, которое является газообразным при н.у.

Альтернативный метод синтеза земляничного альдегида на своей ключевой стадии включает реакцию кросс-сочетания с участием **L** и фенилбороновой кислоты, в ходе которой образуется производное стирола **M**. Стартовое вещество **J** является ближайшим гомологом **A**.



Вещества **E** и **G** образуются в мольном соотношении 1 : 1 при мягком озонлизе алкена **Y**, содержащего 90,83 % углерода по массе и имеющего E-конфигурацию двойной связи, и дальнейшей обработке озонида цинковой пылью в уксусной кислоте. Если же обрабатывать полученный озонид водным раствором  $H_2O_2$ , то продуктами будут вещества **E** и **H**.

1. Изобразите структурные формулы веществ **A** – **M**, **X** и **Y** (для **M** обязательно укажите строение заместителей  $R_1$  и  $R_2$ ). Предложите условия для проведения реакций  $A \rightarrow B$  и  $A \rightarrow F$  (см. обозначения «???»).

2. Земляничный альдегид имеет некое сходство с некоторыми другими веществами – среди них есть вещества с тривиальными названиями кальцинированная сода, серный эфир и карбонильное железо. Приведите формулы каждого из этих соединений (для органических веществ используйте структурные формулы). Почему каждое из них носит именно такое тривиальное название? Причины для каждого из этих веществ приведите отдельно.

Примечание: в расчётах используйте молярные массы с точностью до сотых долей г/моль.

### Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.)

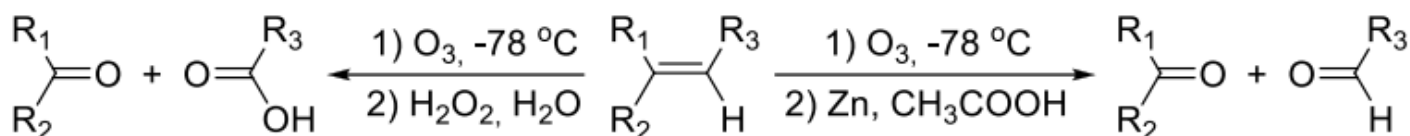
1. При решении данной задачи можно пользоваться как минимум двумя различными подходами. Первый основан на знании промышленных методов получения распространённых соединений. Так, можно сходу распознать на схеме Вакер-процесс – получение ацетальдегида из этилена ( $F \rightarrow G$ ), а затем – уксусной кислоты из ацетальдегида ( $G \rightarrow H$ ), а также основные реакции соединений ароматического ряда (характерные условия бромирования **B**, который получают из газа **A**, имеющего плотность меньше, чем у воздуха – это явно указывает на ацетилен и получаемый из него бензол). Далее цепочку превращений можно решать «как обычно».

Второй подход основан на решении через расчёт состава алкена **Y** и продуктов его озонлиза. Этот подход чуть сложнее, но надёжнее. Далее в решении представлен именно такой путь.

Установим простейшую формулу алкена **Y**:

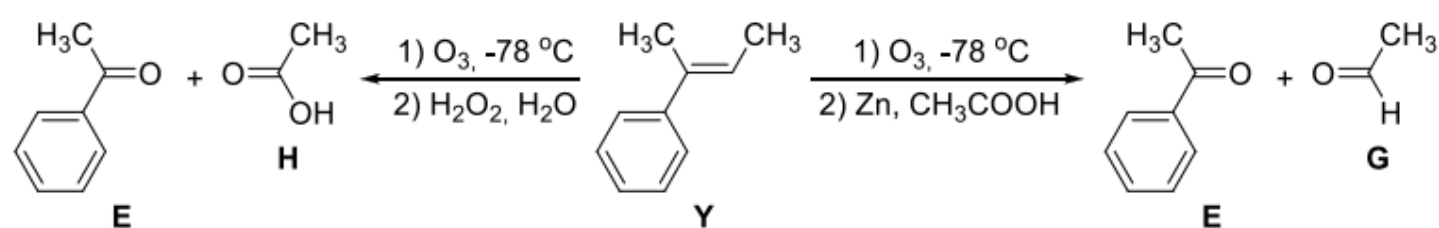
$$M_r(Y) = \frac{12,01n \text{ г/моль}}{0,9083} = 13,22n \text{ г/моль.}$$

Ясно, что необходимо рассматривать случаи, когда  $n$  кратны пяти, иначе  $M_r(Y)$  будет сильно отличаться от целой. Тогда эмпирическая формула **Y** –  $(C_5H_6)_k$ . Оставим пока вопрос о точном значении  $k$  открытым и проанализируем возможные продукты озонлиза алкена. Обработка озонидов цинковой пылью в уксусной кислоте приводит исключительно к карбонильным соединениям, а обработка пероксидом водорода может привести к кислотам (если один из заместителей при двойной связи является атомом водорода), что проиллюстрировано на схеме ниже.



Поскольку соединение **Е** образуется при обоих вариантах обработки озонида, то это кетон, **Г** – альдегид, а **Н** – соответствующая карбоновая кислота. При получении **І** из **Н**, по-видимому, происходит хлорирование карбоновой кислоты с последующей этерификацией этиловым спиртом. Продукт взаимодействия **Е** с **І** содержит всего 12 атомов углерода (2 из которых, вероятно, пришли из этильной группы в составе сложного эфира **І**). Тогда **Е** и **Г** должны были исходно содержать в сумме 10 атомов углерода, тогда  $k = 2$  и брутто-формула **У** –  $C_{10}H_{12}$ .

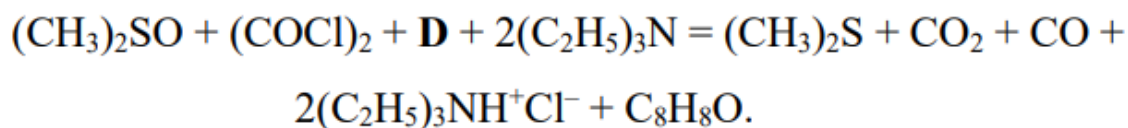
Такая большая степень ненасыщенности для обычных алкенов не характерна. Тогда можно предполагать, что один из заместителей  $R_1-R_3$  является фенилом  $C_6H_5$  (тем более, что фенильная группа изображена в составе частично открытой структуры **М**). За вычетом двух атомов углерода, связанных двойной связью, заместителя  $R_1 = C_6H_5$  и атома водорода, остаётся фрагмент  $C_2H_6$ , что соответствует двум метильным группам (вариант  $C_2H_5 + H$  отвергается, поскольку только один из заместителей при двойной связи является атомом водорода). Поскольку **У** является *E*-изомером, то метильные группы в нём находятся при разных атомах углерода. Продуктами озонлиза **У** являются ацетофенон **Е**, ацетальдегид **Г** и уксусная кислота **Н**.



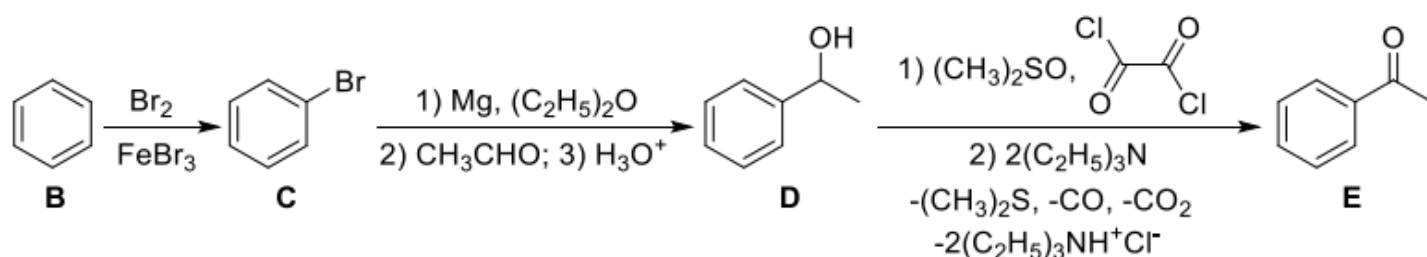
Поскольку **Е** представляет собой ацетофенон, можно предположить, что исходное соединение **В** включало бензольное кольцо. Можно также «раскрутить» цепочку превращений с конца в начало – такой подход называют «ретросинтезом». Так и сделаем.



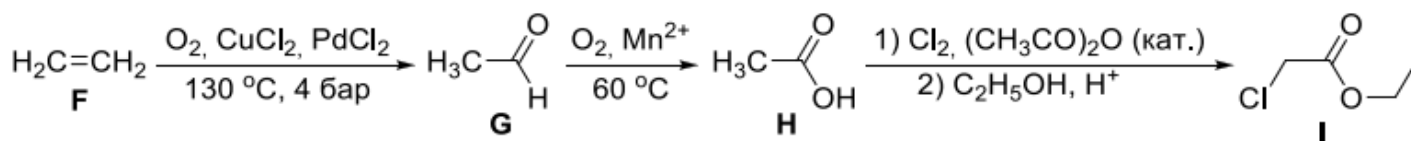
Реакция **D** с диметилсульфоксидом и оксалилхлоридом не очевидна; для понимания происходящего запишем элементный баланс между реагентами и продуктами (фактически, уравнение реакции), чтобы найти брутто-формулу вещества **D**:



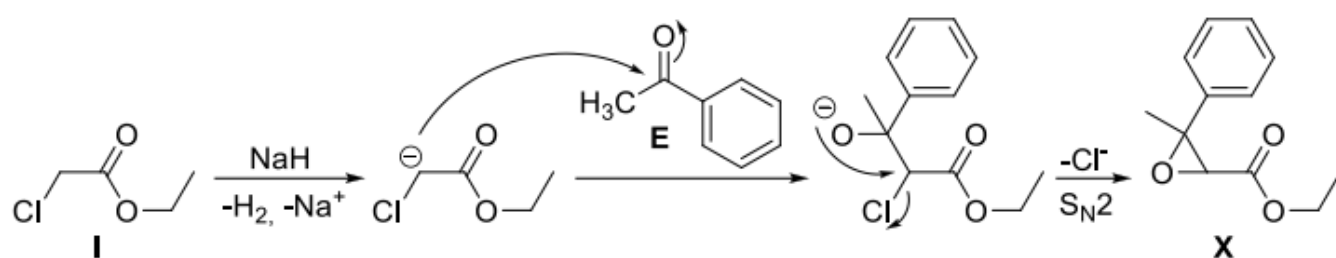
Отсюда видно, что **D** –  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ ; таким образом превращение **D** → **E** представляет собой окисление. Единственный разумный вариант, что **D** – это 1-фенилэтанол-1. Так как он образуется при добавлении ацетальдегида к реактиву Гриньяра, можно понять, что реактив Гриньяра – это фенилмагнийбромид, откуда ясно, что **C** – бромбензол и **B** – бензол. Тогда конечный вид верхней части цепочки превращений:



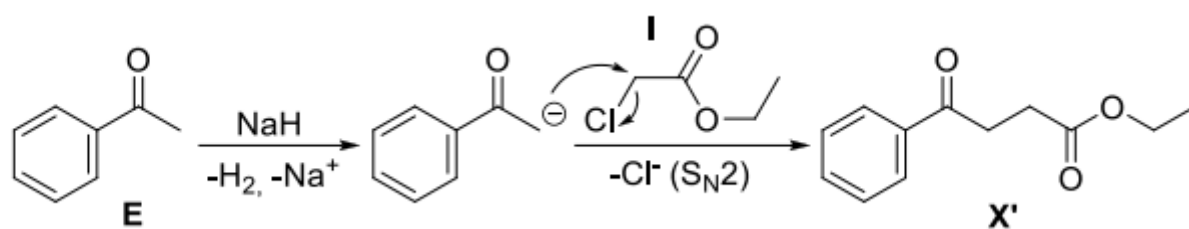
Представленный на схеме метод получения ацетальдегида **G** называется «Вакер-процессом», исходным веществом в этом случае выступает этилен **F**. Далее в присутствии солей марганца(II) при небольшом нагревании проводят окисление ацетальдегида **G** до уксусной кислоты **H**, которую затем подвергают каталитическому хлорированию по α-положению (об однократности хлорирования можно судить по приведённой в условии массовой доле хлора в веществе **I**), а затем подвергают этерификации с образованием этилхлорацетата **I**.



Финальной стадией, в ходе которой ацетофенон и этилхлорацетат образуют продукт **X**, является реакция Дарзана. Она не общеизвестна, поэтому рассмотрим разницу в брутто-составе:  $C_8H_8O + C_4H_7ClO_2 = C_{12}H_{14}O_3 + HCl$  – таким образом, скорее всего реакция прошла по  $\alpha$ -положению в составе **I**. Так как реакция протекает под действием основания (гидрида натрия), то сначала происходит депротонирование либо хлорметильной группы, либо метильной группы ацетофенона. Рассмотрим первый вариант. Образовавшийся карбанион атакует атом углерода карбонильной группы в составе ацетофенона с образованием интермедиата, в котором происходит внутримолекулярное  $S_N2$ -замещение хлорид-иона с образованием продукта **X**. Как видно, альдегидом **X** не является (к этому отсылает эпиграф данной задачи, а также описанная в п. 2 схожесть **X** с другими соединениями, тривиальные названия которых не соответствуют их составу).

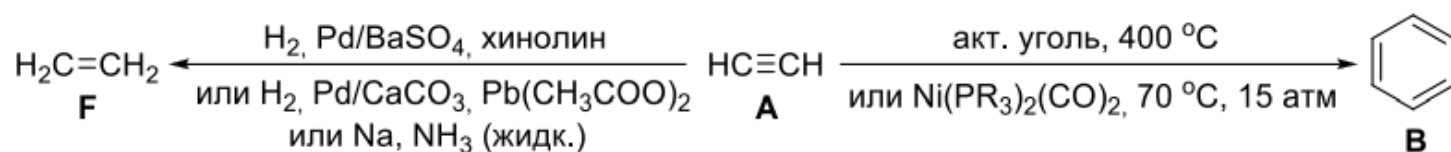


Рассмотрим второй вариант. Атака аниона, полученного при депротонировании ацетофенона, по карбоксиэтильной группе этилхлорацетата не подходит, так как в этом случае продукт будет содержать меньше атомов углерода из-за последующего отщепления этоксильного фрагмента. Другой возможный путь превращения –  $S_N2$ -замещение этим анионом хлорид-иона в этилхлорацетате – приводит к веществу **X'** с той же брутто-формулой, что и **X**:



Вещество **X'**, хоть и подходит под брутто-формулу, можно получить из бензола гораздо более простым путём – ацилированием бензола янтарным ангидридом по Фриделю-Крафтсу, получением хлорангидрида, а затем его обработкой спиртом. Простота получения по другому методу, хоть и делает этот вариант более сомнительным, не является полноценным основанием для исключения данной формулы. Для честной проверки рассмотрим, какая из предполагаемых структур (**X** или **X'**) может быть получена альтернативным методом синтеза из **J**.

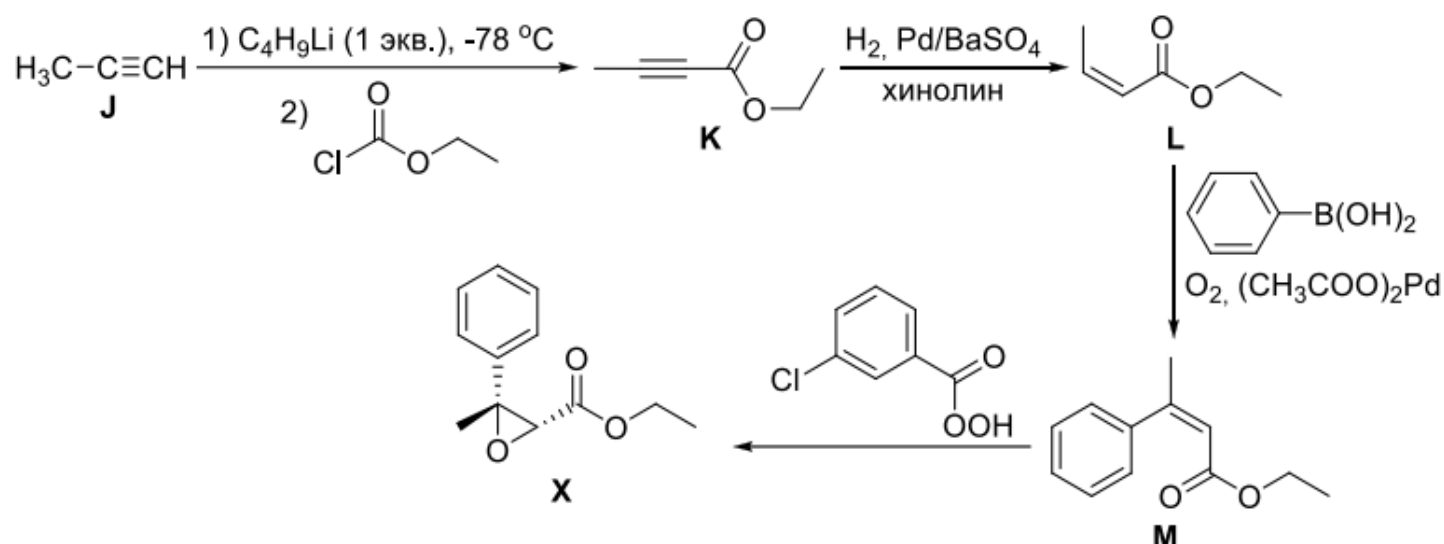
Определим простейшие гомологи **A** и **J**. Так как из **A** в одну стадию можно получить и бензол, и этилен, не остаётся сомнений, что это ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Варианты условий проведения реакций (для ответа достаточно указать по одному варианту, точное указание температуры и давления для реакции **A** → **B** не требуется):



Ближайший гомолог ацетилена **J** – пропин  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ . При действии на пропин 1 эквивалента *n*-бутиллития, сильного основания, происходит образование соли алкина, которая затем замещает атом хлора в этилхлорформiate с образованием соединения **K**. Его гидрирование на отравленном катализаторе приводит к получению вещества **L**. Следующая стадия является реакцией кросс-сочетания между алкеном **L** и фенилбороновой кислотой. При этом возможно образование двух изомерных продуктов, отличающихся расположением фенильной группы при двойной связи. Размещение фенильной группы при α-атоме углерода относительно карбоксиэтильной группы не приведёт нас ни к одному из полученных ранее вариантов строения **X**. Отсюда однозначно устанавливается структурная



формула продукта **M**, который под действием органической надкислоты можно превратить в эпоксид **X** ранее установленного строения (реакция Прилежаева).



Почему же **X** называется «земляничным альдегидом», хотя это вовсе не альдегид? Дело в том, что из-за несовершенных методов анализа в XIX веке по результатам экспериментов были сделаны неверные выводы относительно класса **X**. Скорее всего это произошло, поскольку в водном растворе эпоксидная группа в составе **X** раскрывается с образованием вицинального диола. Гидроксильная группа в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе подвержена различным реакциям окисления, которые могут быть нехарактерными для обычных спиртов, а более характерными для альдегидов – отсюда и могла возникнуть путаница.

2. Связь между упомянутыми химически непохожими друг на друга веществами заключается в том, что их тривиальные названия не отражают их состав или строение (земляничный альдегид, к примеру, не является альдегидом).

*Кальцинированная сода* –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , не содержит кальция; её получают прокаливанием кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а термин кальцинирование обозначает «прокаливание».

*Серный эфир* –  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , также не содержит серы; носит такое название, поскольку при его получении используется концентрированная серная кислота.

*Карбонильное железо* – **Fe**, не содержит ни углерода, ни карбонильных

групп; так называют высокочистое железо, получаемое при разложении *пентакарбонил*железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , по классу соединения-прекурсора.

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Структурные формулы веществ <b>A – L, X</b> и <b>Y</b> – по 1 баллу (для соединения <b>X</b> стереохимия не оценивается)	<b>14 баллов</b>
	Строение заместителей $\text{R}_1$ и $\text{R}_2$ в составе <b>M</b> – по 0,5 балла	<b>1 балл</b>
	Условия протекания реакций <b>A → B</b> и <b>A → F</b> – по 1 баллу	<b>2 балла</b>
<b>2.</b>	Формулы веществ и причины названий – по 0,5 балла	<b>3 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>