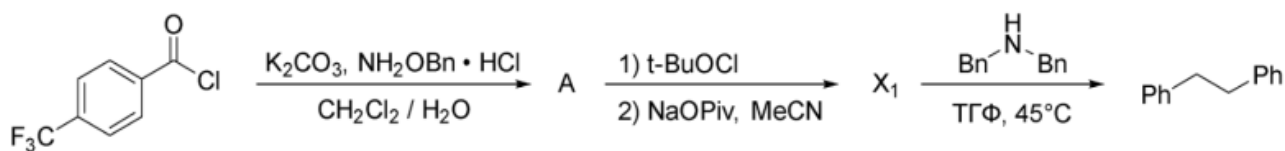


### Задача:

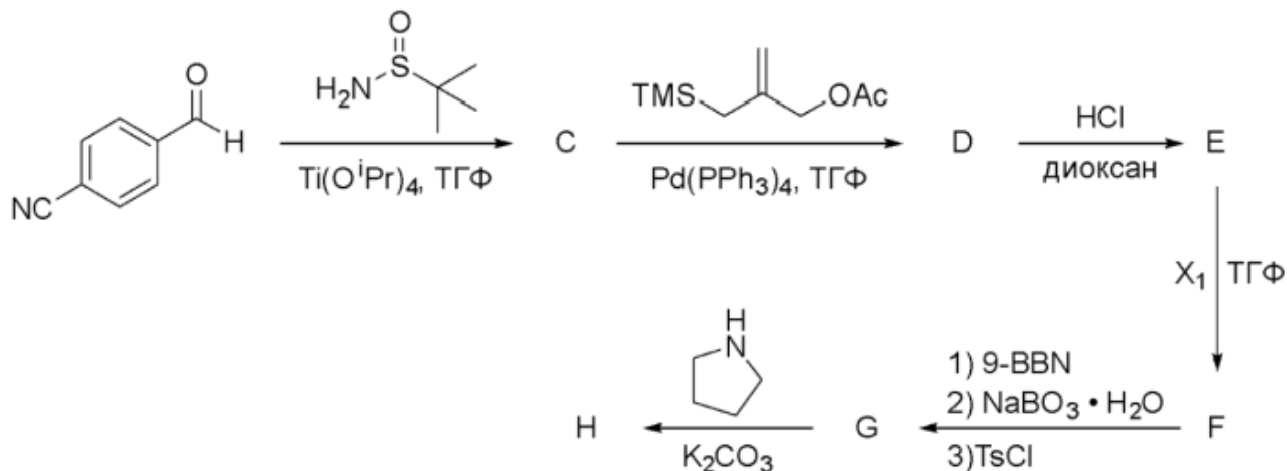
Одной из проблем современного органического синтеза является ограниченность методов селективной модификации углеродного скелета молекулы. Усилия многих ученых направлены на разработку новых реакций функционализации связей C—H, т.е. образование новых C—C-связей добавлением функциональных групп к углеродному скелету. Вопреки общему тренду, в мае 2021 года был разработан удобный метод модификации углеродного скелета не наращиванием его функциональными группами, а путем удаления атома азота из молекулы с образованием связи C—C вместо связей C—N—C. В модельном синтезе, представленном ниже, осуществлена реакция удаления азота из дибензиламина. Ключевой для проведения такой реакции (последняя стадия схемы) реагент **X1** может быть получен в две стадии:



Задания:

- X1** содержит 60,76% углерода по массе. Предложите структурные формулы соединений **A** и **X1**.

Разработанный метод был успешно использован в синтезе антагониста H3-гистаминового рецептора – потенциального лекарственного препарата **H**. Интерес к H3-гистаминному рецептору связан с его ролью в связывании G-белка коры головного мозга и, соответственно, с участием в нейронном механизме нарушений центральной нервной системы:

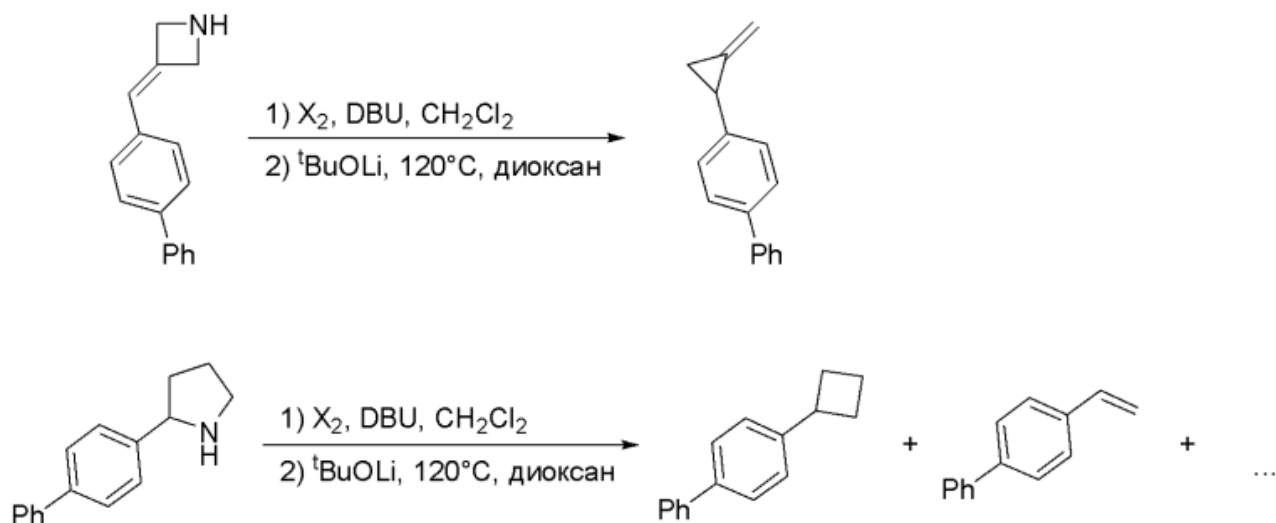


- Спектральными исследованиями показано, что соединения **F**, **G** и **H** содержат четырехчленный цикл, а соединение **D** — экзоциклическую двойную связь (связь, в которой один атом углерода находится в цикле, а другой - вне его). Изобразите структурные формулы соединений **C–H**.

В том же 2021 году группа исследователей предложила еще один реагент **X2** для аналогичной трансформации (удаление азота из скелета молекулы и образование связи C—C). Он может быть получен в одну стадию из сульфурилхлорида SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и содержит 56,75% азота по массе.

3. Определите структурную формулу реагента **X2** и предложите метод его получения из сульфурилхлорида.

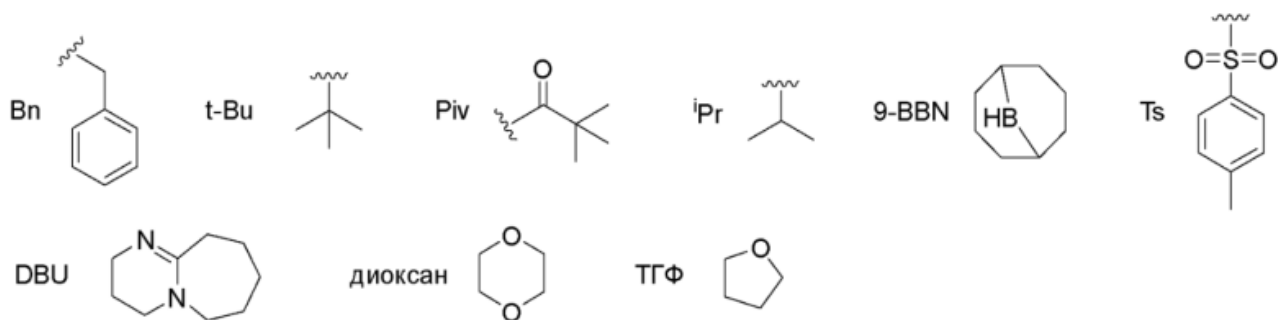
Для изучения механизма удаления азота с помощью **X2** ученые провели ряд реакций, две из которых приводят к неожиданным продуктам:



4. Какие промежуточные неустойчивые частицы могут образовываться в этих реакциях? Предложите механизм их превращения в продукты реакции (полный механизм не требуется).

5. Для второй реакции предложите структуру третьего (зашифрованного точками) продукта, содержащего 85,63% углерода по массе.

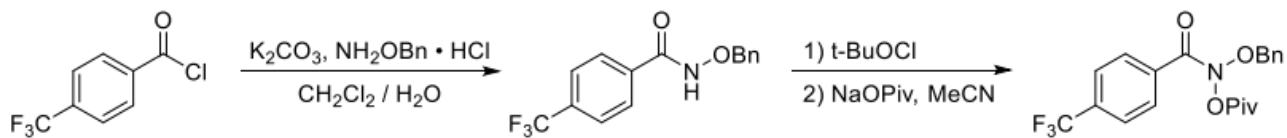
### Список сокращений:



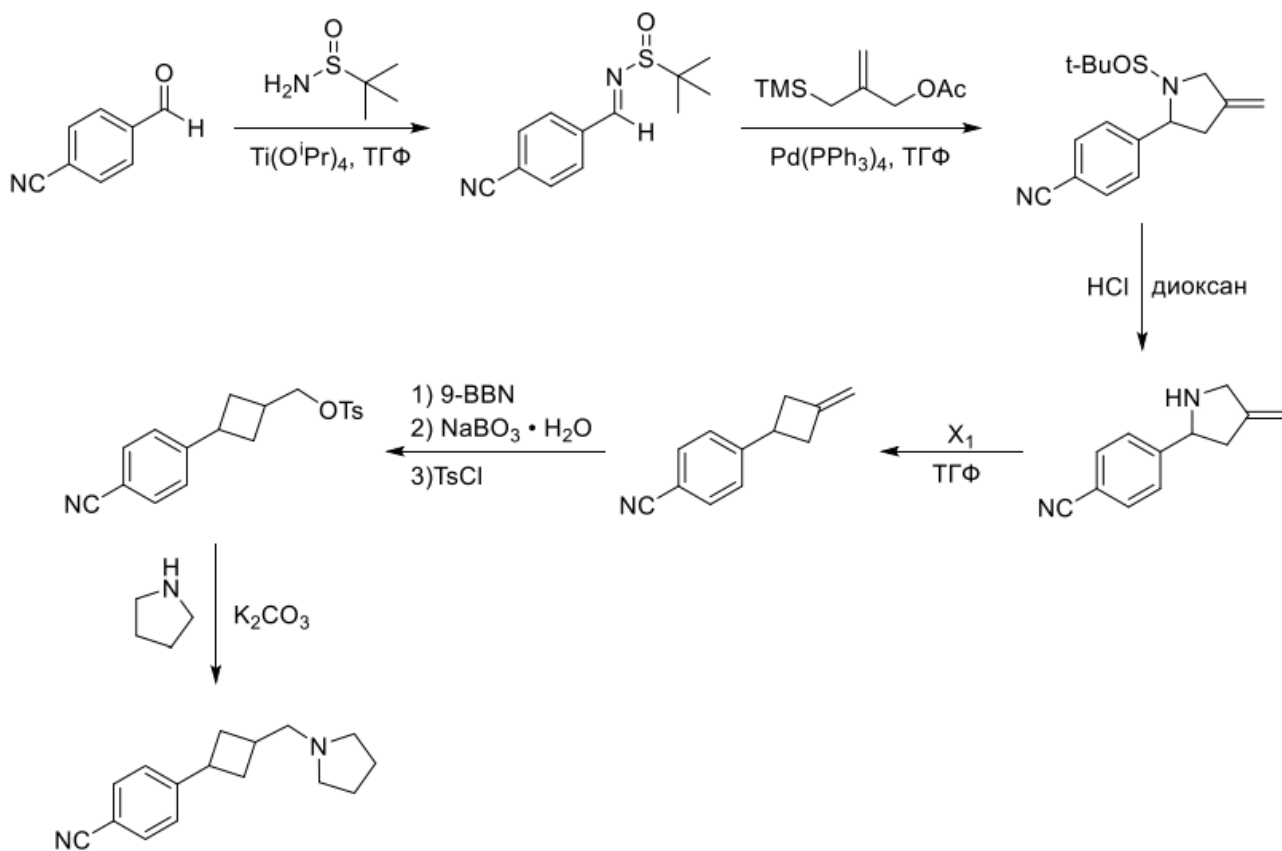
Решение:

1. Первая реакция – нуклеофильное замещение при карбонильном атоме углерода. Во второй реакции на первой стадии можно предположить электрофильное замещение в ароматическом кольце, но

данная в условии массовая доля подсказывает, что реакция идет по другому пути: сначала происходит окисление амидного азота с введением атома хлора, который затем замещается пивалат-анионом.



2. Первая реакция – взаимодействие аминогруппы с электрофильным альдегидом, в результате образуется аналог основания Шиффа. Дальше решение можно продолжить, анализируя последние стадии синтеза. Очевидно, что продукт **Н** образовался в результате нуклеофильного замещения тозилата, который в свою очередь образовался из спирта, полученного гидроборированием экзоциклической двойной связи в **Г**. Превращение **Е** в **Г** – сужение пятичленного цикла с удалением атома азота, так как **Г**, **Д** и **Н** содержат четырехчленный цикл по условию. Из этих рассуждений следует, что вторая реакция в цепочке происходит с образованием пятичленного цикла. Так, палладиевый катализатор нужен для отщепления ацетатаниона и образования аллильного комплекса, который присоединяется к имину с отщеплением триметилсилильной группы. С помощью соляной кислоты в следующей реакции снимается защита с атома азота.

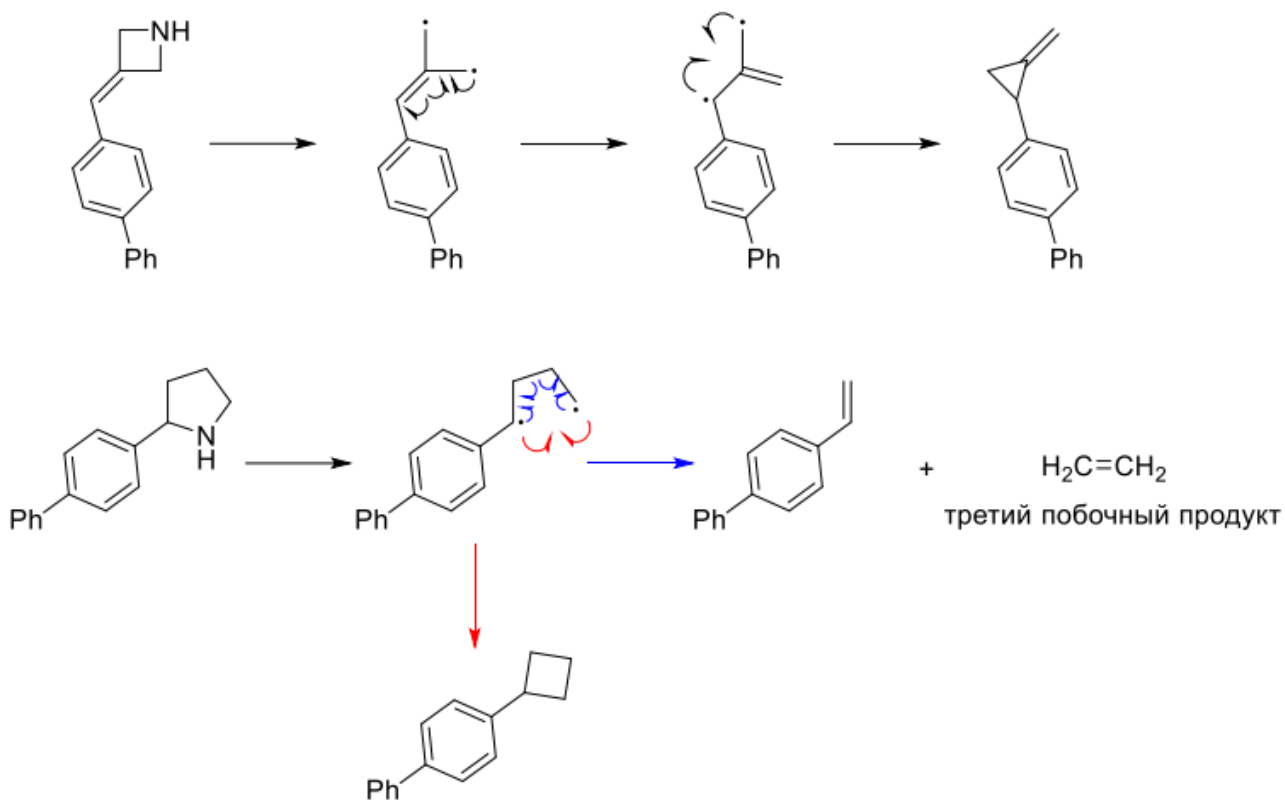


3. Раз вещество **Х2** получается из сульфурилхлорида и содержит азот, можно предположить, что в этой реакции некий азотсодержащий анион замещает атомы хлора. Из простейшего расчета по массовой

доли находим брутто-формулу  $\text{SO}_2\text{N}_6$ , она соответствует сульфурилазиду  $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$ , который можно получить по реакции сульфурилхлорида с, например, азидом натрия:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{NaN}_3 = \text{SO}_2(\text{N}_3)_2 + 2\text{NaCl}$

4. Сульфурилазид взрывоопасен, он содержит много атомов азота и разлагается с выделением большого количества энергии за счет образования молекулярного азота и его окислов.

5. Из структуры циклического продукта второй реакции можно предположить, что он получился в результате внутримолекулярного образования связи между двумя радикальными центрами. Тогда при образовании стирола происходит фрагментация радикальных частиц с выделением третьего продукта – этилена. Механизм первой реакции аналогичен, но в этом случае перед образованием связи происходит перегруппировка аллильной системы.



6. Третий продукт – этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Это можно определить исходя из массовой доли углерода или из механизма реакции в предыдущем пункте.