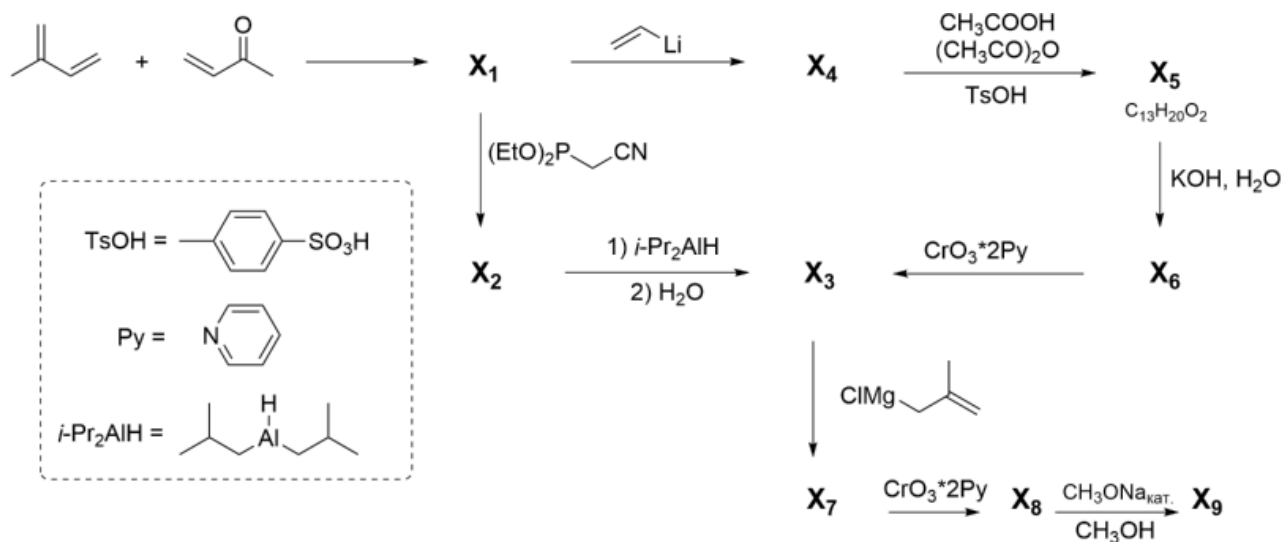


### Задача:

Благодаря бактерицидному действию соединения класса **Z** известны с давних пор и использовались в Древнем Египте для бальзамирования; по наши дни эти вещества используются в парфюмерной промышленности. Первые представители **Z** были выделены О. Валлахом и У. Г. Перкином в 1887-1889 годах из скипидара (терпентинового масла). Соединение **X9** впервые было выделено из гималайского кедра. Чтобы доказать его предполагаемую структуру, в 1974 году исследователи провели полный синтез этого соединения:



Первой стадией синтеза стало получение аддукта **X1** при взаимодействии изопрена с метилвинилкетонем. Далее исследователи использовали два подхода: по первому **X1** вводят в реакцию с диэтилцианометилфосфинатом  $[(\text{EtO})_2\text{PCH}_2\text{CN}]$  в основной среде. Полученную смесь изомеров **X2** восстанавливают диизобутилалюминийгидридом с получением соединения **X3**. Это же вещество можно получить по-другому: **X1** вводят в реакцию с виниллитием. Полученный **X4** взаимодействует со смесью уксусной кислоты и её ангидрида в присутствии каталитической кислоты. При дальнейшей реакции продукта **X5** со щелочью образуется вещество **X6**, которое окисляют реактивом Саретта. Полученное соединение **X3** вводят в реакцию с реактивом Гриньяра и выделяют вещество **X7**, которое затем окисляют. Синтезированный **X8** перегруппировывается в изомер **X9** того же состава под действием каталитического количества алкоголята натрия. Свойства полученного **X9** оказались идентичны свойствам вещества, полученного из природного источника.

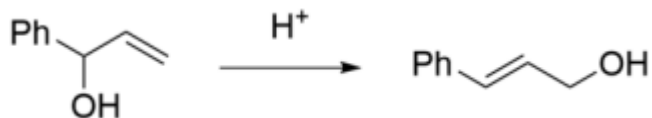
### Задания:

1. Приведите строение структур **X1-X9**, если известно, что в реакции Дильса-Альдера преимущественно образуются орто- и пара-замещённые продукты, стадия образования **X2** схожа с реакцией Виттига, а на стадии получения **X5** происходит аллильная перегруппировка\*.
2. Что является движущей силой (предложите механизм) перегруппировки **X8** в **X9**?

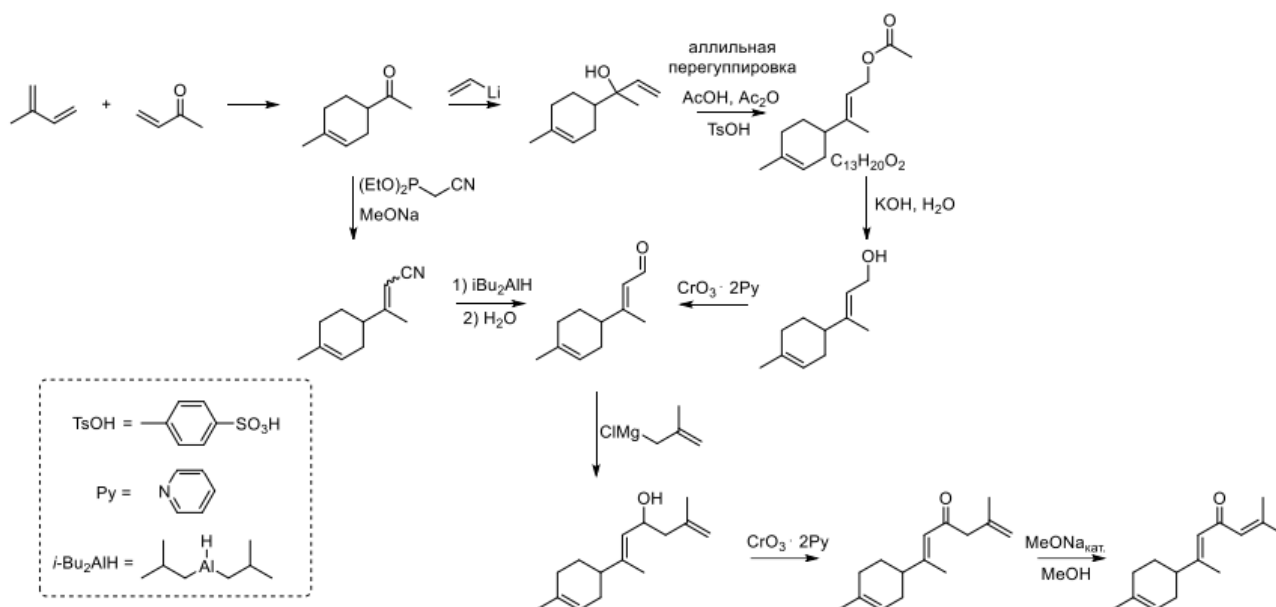
3. Предложите механизм реакции образования **X5** из **X4**.

4. Как называется класс **Z**, к которому относятся **X9**, камфора и пинен? Назовите еще один пример соединения из этого класса

\*Аллильная перегруппировка - перегруппировка метилвинильного фрагмента, например:

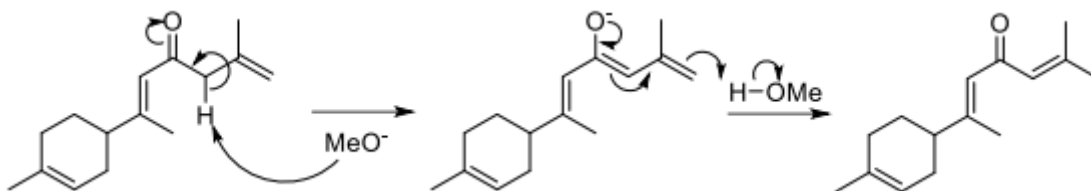


Решение:

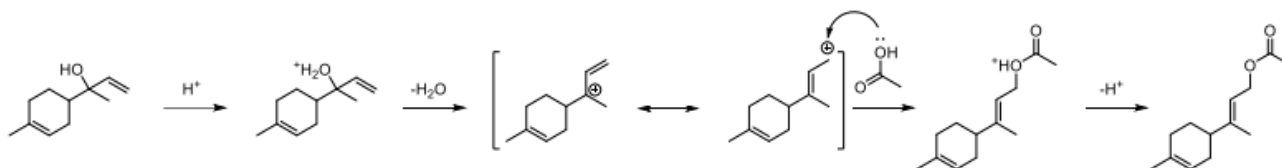


Для вещества **X2** считается верным любой изомер (в оригинальном исследовании учёные получили смесь веществ). Для продуктов **X4**, **X7** допускается запись в виде соли.

2. Движущей силой является образование более замещённой и сопряженной двойной связи (в соответствии с правилом Зайцева):



3.



4. Это терпеноид (терпен в более общем плане, любой ответ считался верным); примером родственных соединений являются, например, камфора, пинен или лимонен.