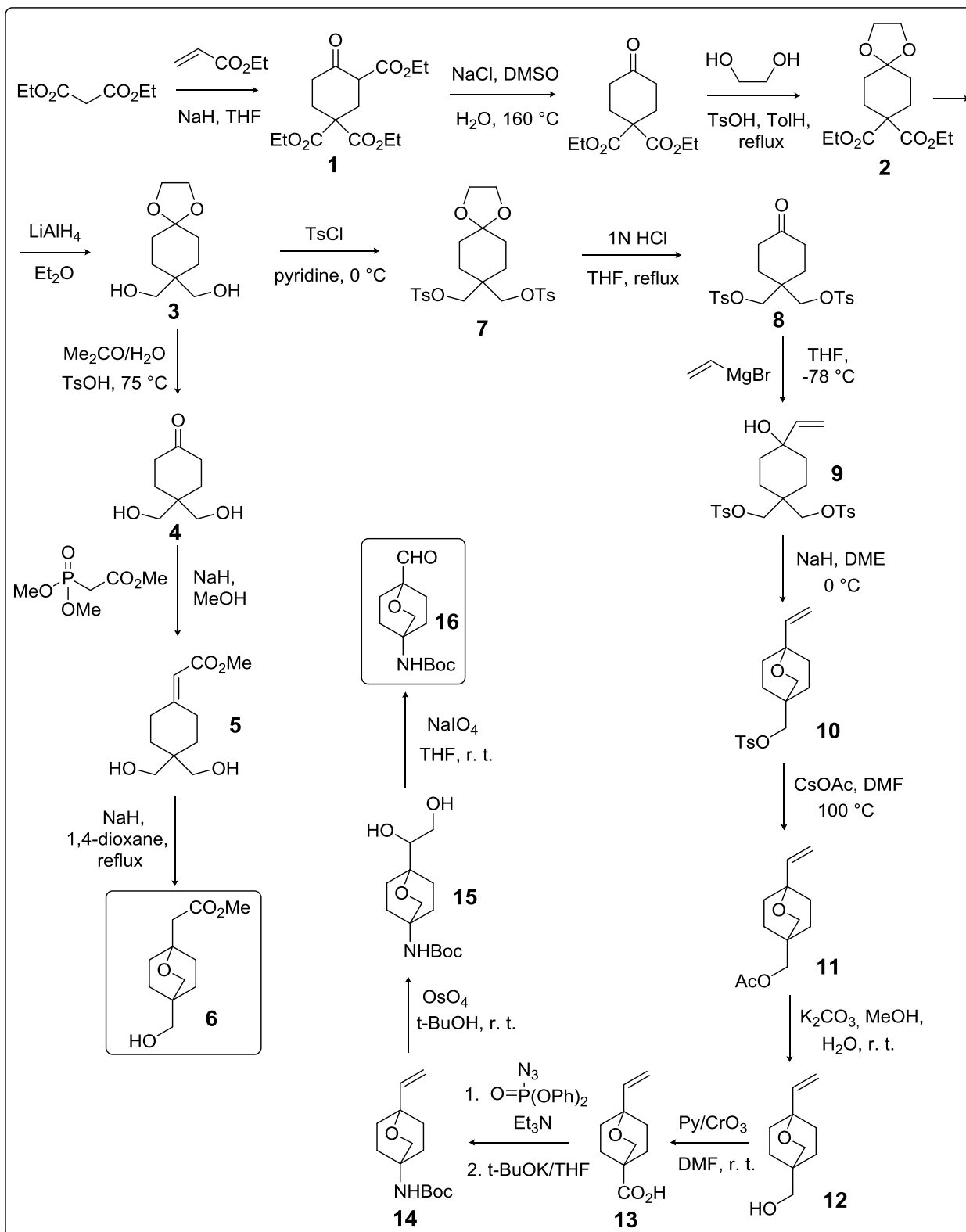




## ВАРИАНТ 1

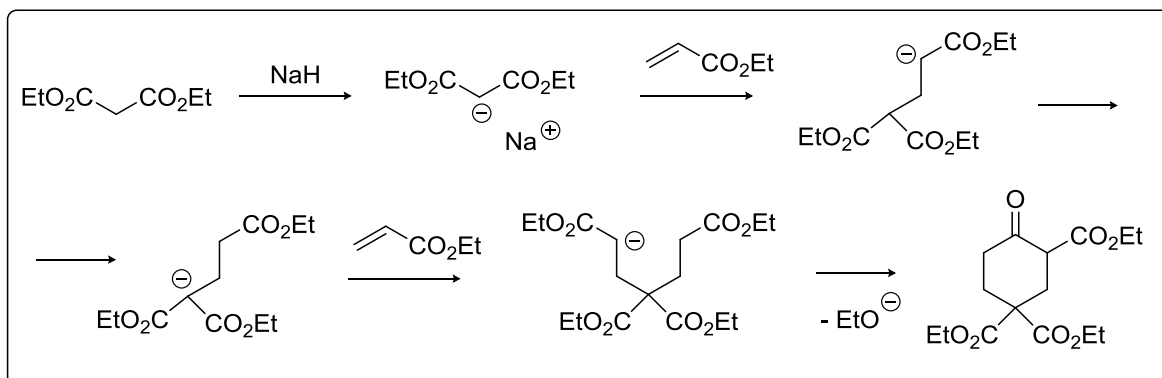
### Задача 1

### Решение:





Механизм реакции малонового эфира с акриловым эфиром:

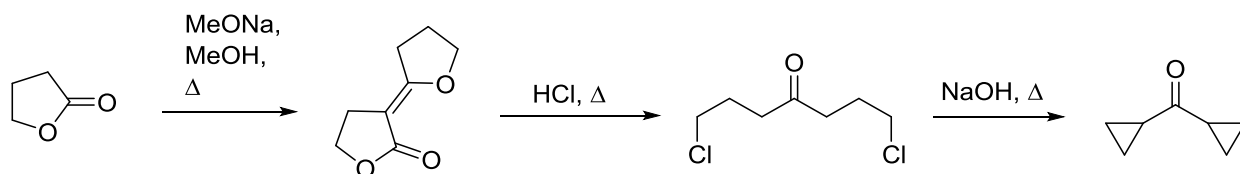




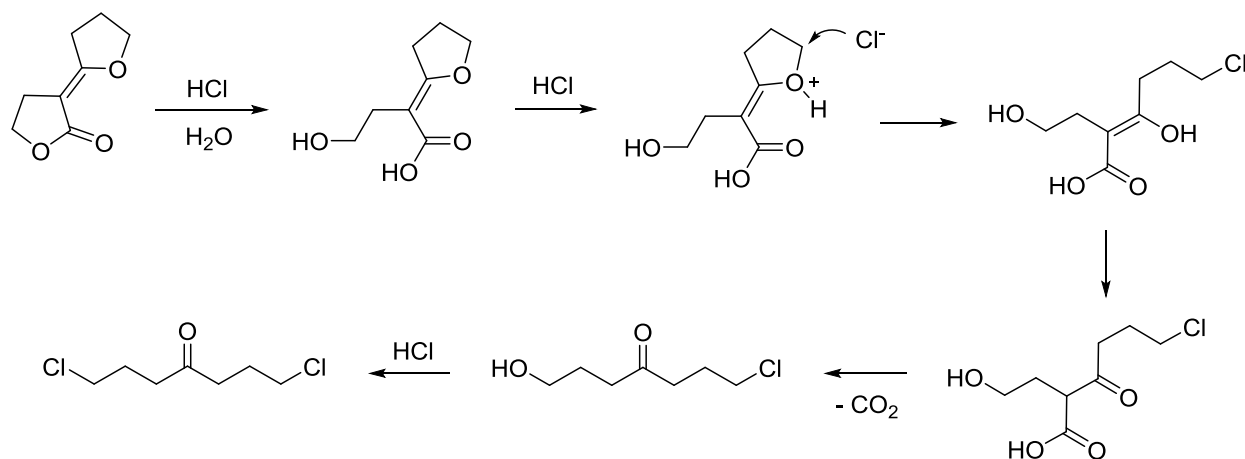
## Задача 2

### Решение:

Синтез описан в источнике: *Org. Synth.* **1958**, 38, 19



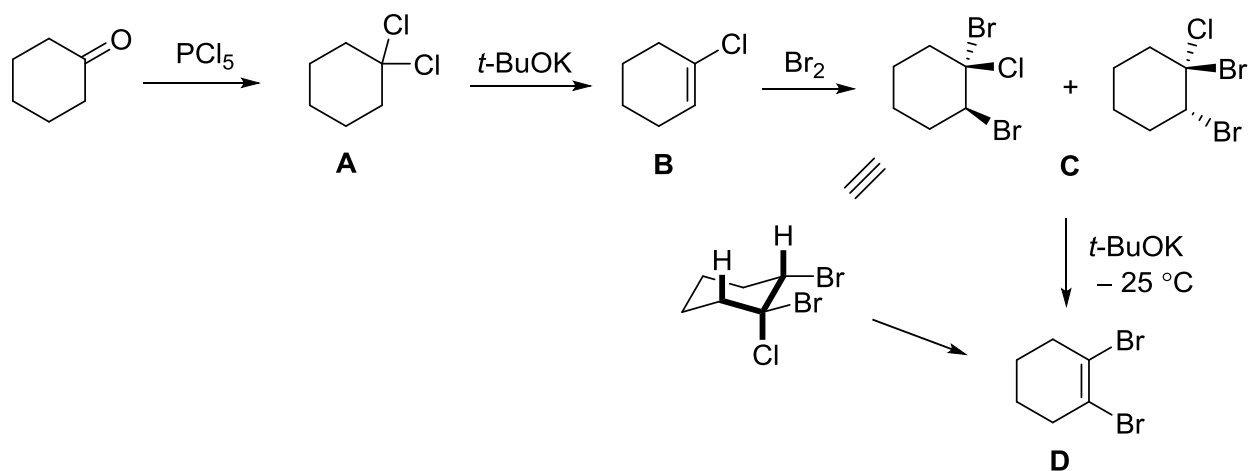
Механизм превращения **А** в **Б** (допускается перестановка стадий):





### Задача 3

#### Решение:

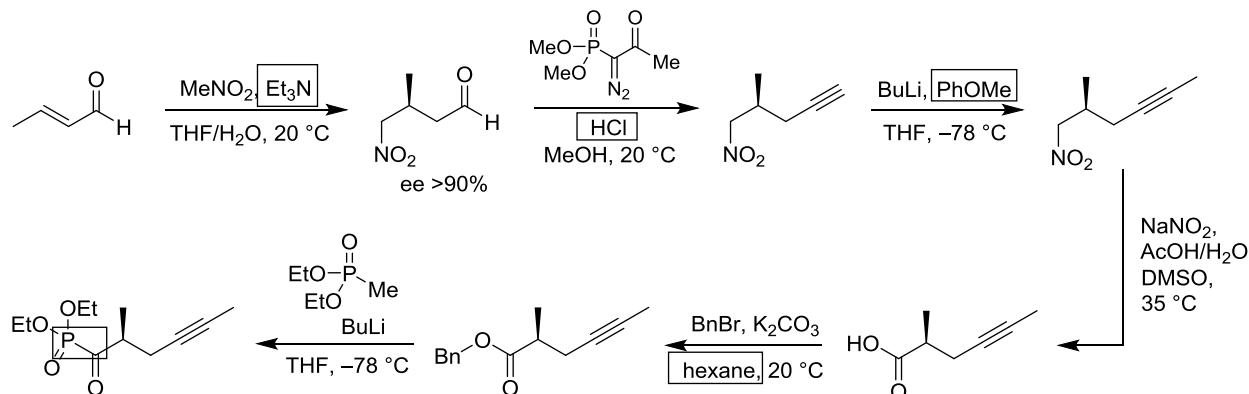


Наиболее устойчивой конформацией для соединения C будет конформация «кресло», в которой оба объёмных атома брома будут занимать экваториальные положения. Для элиминирования по механизму  $\text{E}_2$  уходящая группа и атом водорода должны находиться в антиперипланарном положении. Как видно из рисунка, в таком положении в наиболее устойчивой конформации находятся атом хлора и два атома водорода. При элиминировании хлороводорода легче будет отщепляться атом водорода, который приводит к образованию наиболее замещённого алкена («правило Зайцева»).



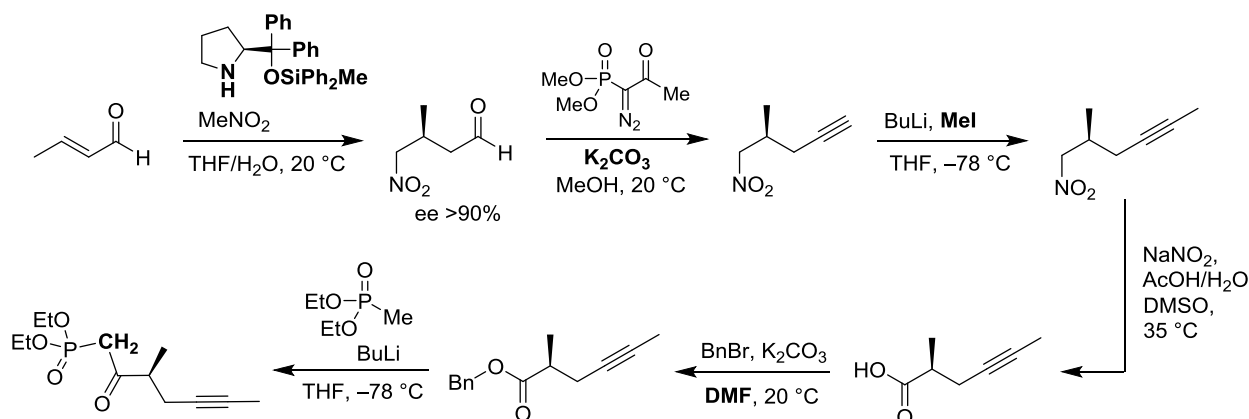
## Задача 4

### Решение:



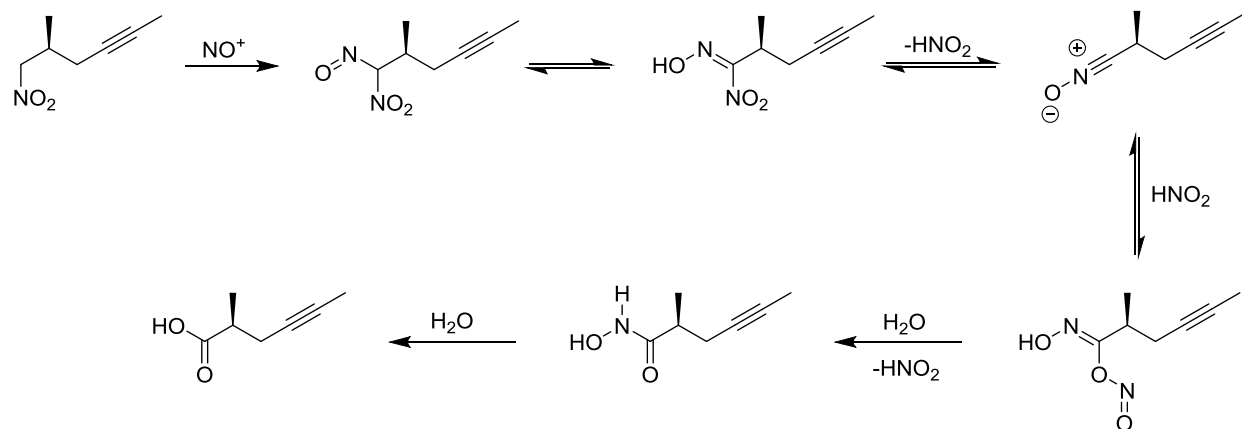
- 1) В условиях первой стадии не может получиться оптически активный продукт, а получится рацемат. Необходимо использование оптически активного основания (амин).
- 2) Вторая стадия подразумевает деацетилирование диметил-1-диазо-2-оксopропилфосфоната (реагент Охиры-Бестманна). В этом случае, как и в случае деацелирования кетозэфиров, реакция должна происходить в щелочной среде.
- 3) На третьей стадии анизол не является алкилирующим агентом, вместо него возможно использование, например, метилиодида.
- 4) Использование на пятой стадии гексана, в котором растворимость карбоната калия близка к нулю, не позволит осуществить реакцию. Необходима замена растворителя на более полярный, растворяющий карбонат калия, например, диметилформамид.
- 5) В последней стадии в продукте реакции пропущена метиленовая группа, которая, исходя из механизма реакции (конденсация Кляйзена), не отщепляется.

Возможный вариант с исправленными ошибками:





Возможный механизм 4-ой стадии (стадии без ошибок):

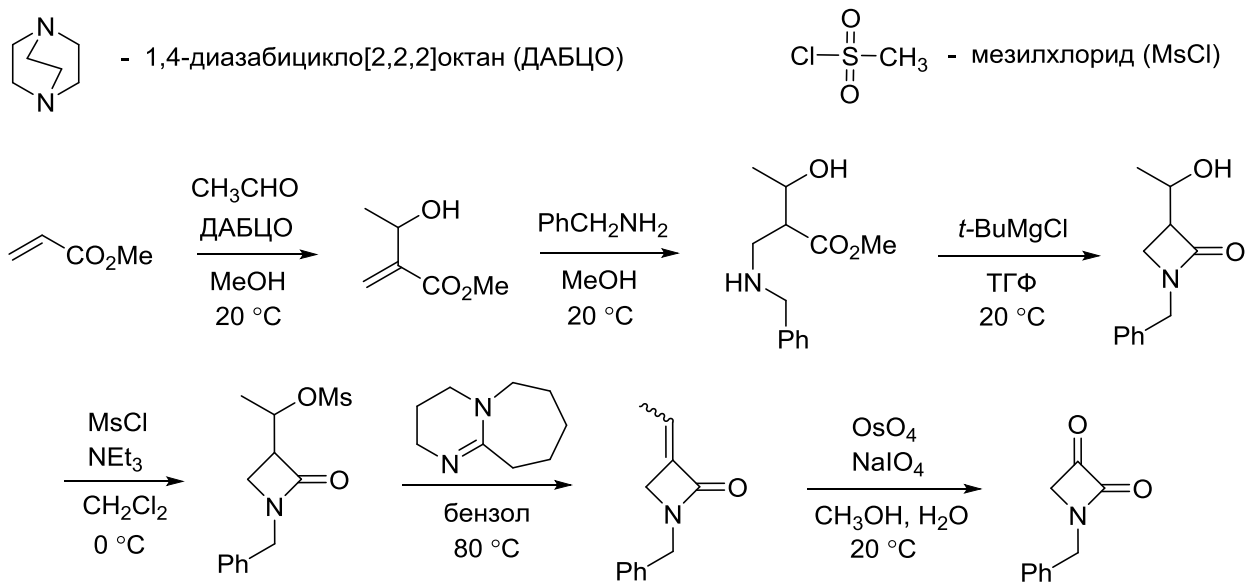




## Задача 5

### Решение:

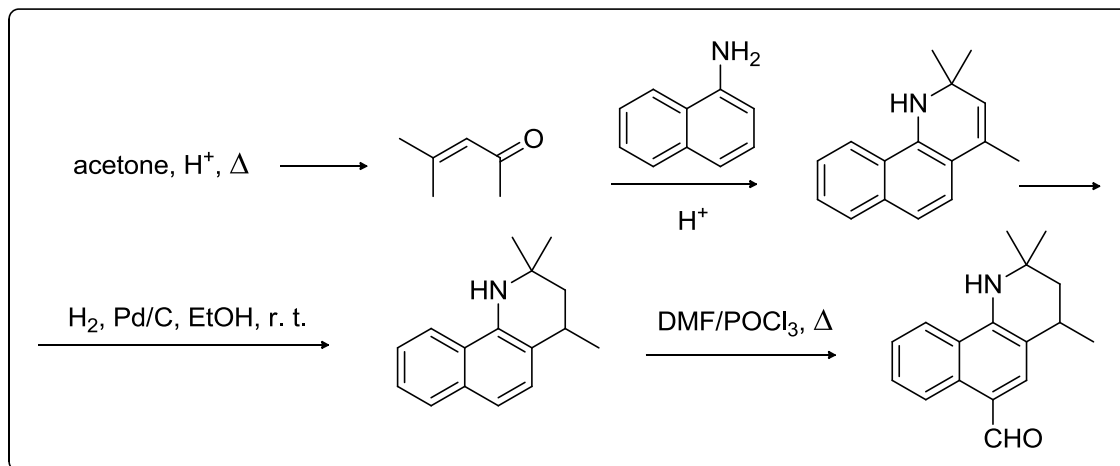
Синтез описан в источнике: *Org. Synth.* **1998**, 75, 106





## Задача 6

### Решение:



1. Из углеродного спектра имеем количество (неэквивалентных) атомов углерода – 17.

2. Сигналы при 10.08 м.д. ( $^1\text{H}$ ) и 191.4 м.д. ( $^{13}\text{C}$ ) принадлежат формильной группе, появление которой связано с условиями последней стадии – формилирование по Вильсмейеру-Хааку.

3. Учитывая, что вторая стадия – гидрирование, на первой стадии к молекуле добавилось 6 атомов углерода, что соответствует двум молекулам ацетона.

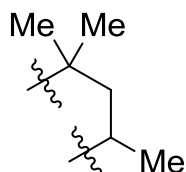
4. Из характера сигналов в ароматической области протонного спектра можно заключить, что изначально незамещенное кольцо нафталина осталось таковым, а во втором кольце остался один ароматический протон – сигнал при 7.83 м.д. ( $J \sim 0.5$  Гц).

5. Среди алифатических сигналов имеем метиленовую группу (DEPT, HSQC) и 3 метильных группы – дублет ( $J \sim 6.7$  Гц) и два синглета с интегралами 3H.

6. Метиленовая группа диастереотопна – два мультиплета (псевдотриплет при 1.57 м.д. ( $J \sim 12.6$  Гц) и дублет дублетов при 1.94 м.д. ( $J \sim 13.0$  и 5.4 Гц)), что говорит о наличии хирального центра в молекуле.

7. Исходя из характера спин-спинового взаимодействия (мультиплетности сигналов и значений КССВ) можно заключить, что имеется система АВХ, и протон Х взаимодействует с одной метильной группой ( $J \sim 6.7$  Гц). Единственный возможный вариант взаиморасположения атомов:





8. Каким образом эта система аннелирована к нафталиновому фрагменту становится понятно при анализе спектра НМВС-<sup>15</sup>N, в котором есть кросс-пик между двумя “синглетными” метильными группами и атомом азота.

9. Формильная группа, очевидно, находится в *пара*-положении к аминоалкильному заместителю (формилирование в альфа-положение нафталина, активированное также находящейся в *пара*-положении амино-группой).