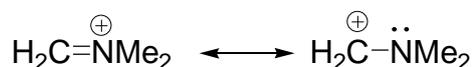


Задача 19. Принцип гетероаналогии в органической химии

Решение.

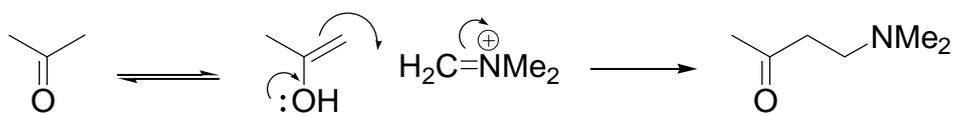
1. Соль Эшенмозера - это иминиевая соль, гетероаналог карбонильного соединения (альдегида). Поэтому соль Эшенмозера - электрофил, с электрофильным углеродным центром, аналогичным карбонильному углероду. Формально, она должна иметь свойства стабилизированного карбениевого иона, как и следует из резонансных структур



Вследствие очень высокой π -донорности диметиламино-группы, первая каноническая структура является преобладающей, а, следовательно, нуклеофильные свойства, которых можно было бы ожидать от второй структуры, в действительности вряд ли проявляются. Кроме того, то соединение можно рассматривать как кислоту Льюиса, как и любой C-электрофил, вследствие очевидной способности реагировать с основаниями, например, водой или гидроксид-ионом.

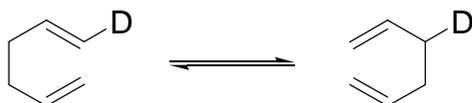
Таким образом, ответ на данный вопрос – электрофил, но дополнительное указание на Льюисову кислотность или нуклеофильность ошибкой не считается.

2. Катализатор не нужен, так как иминиевая соль уже сильно поляризована, и атом углерода достаточно электрофилен для атаки карбонильной группы альдегидов или кетонов без дополнительной активации катализатором. В таких реакциях иминиевая соль фактически является гетероаналогом даже не самой карбонильной группы, а ее активированной протонированной формы, - двойная связь углерод-гетероатом сильно поляризована из-за положительного заряда на гетероатоме. Поэтому, иминиевая соль достаточно реакционноспособна, чтобы реагировать с енольной формой карбонильного соединения образуя так называемые основания Манниха, которые сами по себе являются гетероаналогами альдолей.



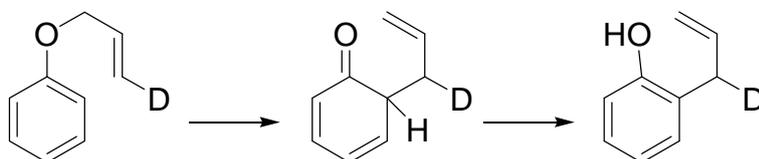
3. В случае перегруппировки Коупа важно учитывать, что эта реакция есть равновесие, что совершенно очевидно, если заметить, что исходное и конечное вещества одинаковы (или очень близки по структуре, если в реакцию вводили замещенные 1,5-диены). Поэтому и прямая и обратная реакции одинаковы по природе.

В случае вырожденной реакции (когда исходное и конечное вещества одинаковы, а изотопными эффектами можно пренебречь), очевидно, что константа равновесия равна единице.



Таким образом, в результате образуется эквимольная смесь 1- и 3-дейтериогексадиен-1,5.

4. В отличие от классической перегруппировки Коупа, в оксо-версии этой перегруппировки (термин оксо-Коуп в русском языке не прижился) участвуют два разных по природе вещества, поэтому обратимость этой реакции неочевидна. Например, в случае перегруппировки аллиловых эфиров фенолов необходимая для реакции диеновая система образуется аллилокси-заместителем и формально одной из двойных связей ароматической системы.



Так как первоначально образующаяся кето-форма фенола немедленно превращается в более устойчивую нормальную енольную (фенольную) форму, необходимое для перегруппировки Коупа расположение кратных связей исчезает, и сама перегруппировка становится необратимой.

5. Домино-реакция начинается с образование циклической иминиевой соли, аналогичной соли Эшенмозера под действием дегидратирующего агента триэтилортоформиата. В этой соли есть две двойные связи с расположением, пригодным для перегруппировки Коупа (в данном случае аза-версии – азотного гетероаналога). В результате перегруппировки образуется новая иминиевая соль с экзоциклической двойной связью, которая легко гидролизуется с образованием искомого амина.

