

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Факультет ВКНМ

М. А. Юровская, М. В. Ливанцов, Л. И. Ливанцова,
В. П. Дядченко

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Издательство
Московского университета
1999

УДК 547
ББК 24.2
Ю 78

ISBN 5-211-04184-4

© Факультет ВКНМ, 1999

Оглавление

Введение	4
1. Алифатические углеводороды: алканы, алкены, алкины, диены	5
2. Ароматические углеводороды (арены). Электрофильное и $S_{N2_{Ar}}$ нуклеофильное замещение в аренах	11
3. Спирты, алкилгалогениды, простые эфиры, диолы и эпоксиды. Нуклеофильное замещение и элиминирование в алифатическом ряду. Металлоорганические соединения	17
4. Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны	23
5. Карбоновые кислоты	29
6. Алифатические амины	36
7. Ароматические амины, нитро- и diaзосоединения	40
8. Фенолы и хиноны	43
9. Гетероциклические соединения	47
10. Алициклические соединения	53

Введение

В данный сборник включены типовые задачи по органической химии, предлагавшиеся студентам II курса ВКНМ в течении последних 5 лет в рейтинговых контрольных работах разного уровня, а также в экзаменационных билетах. Задачи классифицированы в соответствии с основными разделами программы по органической химии.

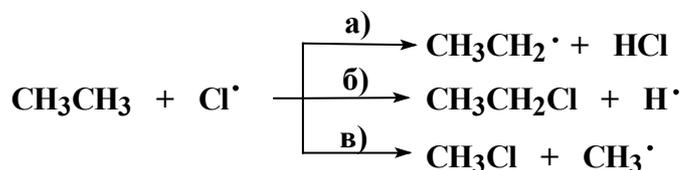
Решение большинства задач начинается с правильного понимания их условий, что совершенно невозможно без знания основ номенклатуры органических соединений, которая является одной из важнейших составных частей современного химического языка. Проблемам номенклатуры органических соединений достаточно много времени уделяется на лекциях и семинарских занятиях, поэтому в данном сборнике нет специальных задач по номенклатуре. Вместе с тем, мы настоятельно рекомендуем каждому студенту в предлагаемом им решении конкретной задачи обязательно привести названия всех упоминавшихся в данной задаче органических соединений по систематической номенклатуре (номенклатура IUPAC). В сборнике представлена большая серия задач синтетического плана, при решении которых необходимо использовать современные методы синтеза и реагенты, а также защитные группы, позволяющие временно (обратимо) блокировать отдельные функциональные группы полифункциональных органических соединениях.

Отвечая на вопросы, касающиеся механизмов органических реакций, каждый студент должен уметь анализировать данные по: 1) кинетике; 2) стереохимии; 3) влиянию строения субстрата и реагента; 4) влиянию растворителя; 5) наличию сопряженного (конкурирующего) процесса; 6) использованию меченных субстратов или реагентов; 7) наличию и характеру перегруппировок в ходе реакции. С этой целью во все разделы сборника включены задачи по анализу различных факторов, влияющих на особенности протекания конкретных органических реакций.

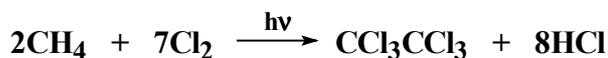
Многие задачи являются комплексными: их корректное решение предполагает не только хорошее знание студентами механизмов реакций, химических свойств и основных путей синтеза органических соединений, но также и понимание ими генетической связи между основными классами органических соединений. Другими словами, каждый студент должен обладать навыками проведения ретросинтетического анализа, на основании которого можно правильно спланировать оптимальный путь синтеза конкретного органического соединения.

1.АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ: АЛКАНЫ, АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ, ДИЕНЫ.

1. Энергии связей С-Н и С-С в этане составляют соответственно 98 ккал/моль и 88 ккал/моль. Объясните, почему в радикальных процессах, протекающих в не очень жестких условиях, преимущественно разрываются более прочные С-Н связи? Какая из приведенных ниже возможных реакций этана с атомарным хлором реализуется в действительности? Ответ подробно мотивируйте. Необходимые справочные данные: энергия связи С-Сl в хлористом метиле составляет 81 ккал/моль, энергия связи С-Сl в хлористом этиле составляет 82 ккал/моль, а энергия связи Н- Сl составляет 103 ккал/моль.



2. Гексахлорэтан получают в промышленности по следующей схеме:



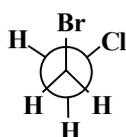
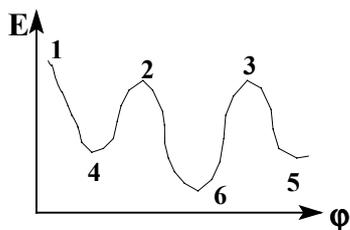
Предложите механизм данной реакции.

3. Хлорирование углеводородов трихлорметансульфохлоридом протекает по следующей схеме:

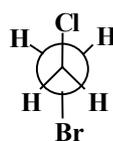


Напишите наиболее вероятные стадии развития и обрыва цепи.

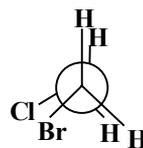
4. Приведите энергетический профиль вращения вокруг связи С₂-С₃ в *n*-бутане (график изменения потенциальной энергии молекулы в зависимости от величины двугранного угла). Каким конформациям молекулы *n*-бутана соответствуют минимумы и максимумы на этом графике?
5. Каким точкам на приведенном ниже графике изменения потенциальной энергии молекулы 1-бром-2-хлорэтана в зависимости от величины двугранного угла могут соответствовать конформации А, В и С?



A



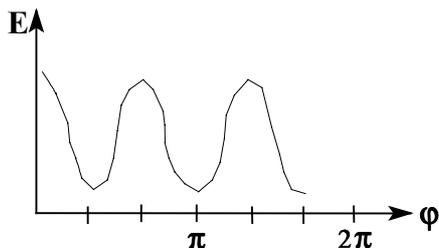
B



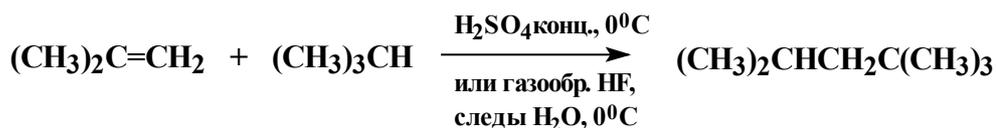
C

6. Каким из перечисленных ниже соединений соответствует энергетический профиль вращения вокруг связи C-C (выделена):

1. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_3$
2. $\text{BrCH}_2\text{-CH}_3$
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$
4. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
5. $\text{CH}_3\text{CHBr-CH}_3$
6. $\text{Br CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$ *

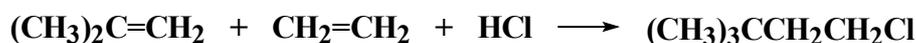


7. Относительная реакционная способность первичной, вторичной и третичной C-H-связей в реакциях радикального бромирования составляет соответственно 1:32:1600. Каким будет процентный состав продуктов радикального монобромирования изопентана в этом случае?*
8. В присутствии 60%-ной серной кислоты (70°C) изобутилен превращается в смесь изомерных октенов, которые в условиях каталитического гидрирования дают один и тот же разветвленный предельный углеводород — 2,2,4-триметилпентан (техническое название “изооктан”). О каких изомерных октенах идет речь? Приведите механизм их образования. Другой промышленный метод синтеза “изооктана” (2,2,4-триметилпентана) основан на следующей реакции:

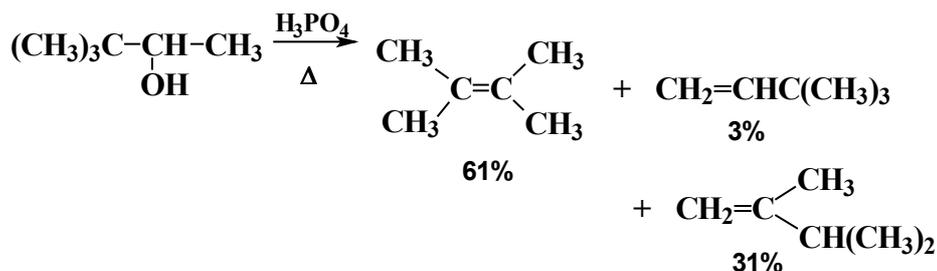


Предложите механизм данной реакции.*

9. Объясните следующую реакцию и предложите механизм процесса:

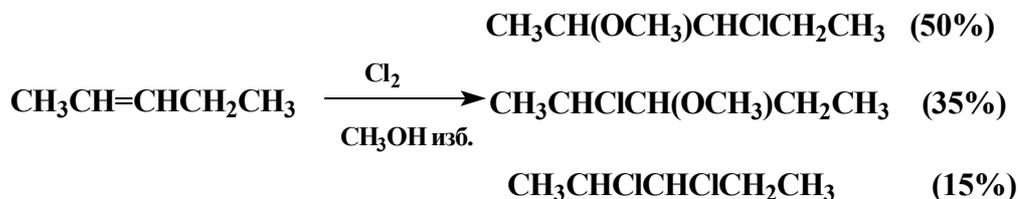


10. Объясните, почему изобутан, содержащий следы изобутилена, при действии избытка дейтеросерной кислоты (D_2SO_4) превращается в нонадейтероизобутан $(\text{CD}_3)_3\text{CH}$? *
11. При дегидратации в кислой среде 2,2-диметилциклогексанола получено два вещества: изопропилиденциклопентан и 1,2-диметилциклогексен. Предложите механизм образования обоих веществ в указанных условиях. Как в две стадии превратить последнее вещество в 1,2-бис(гидроксиметил)бензол? *
12. Дегидратация 3,3-диметилбутанола-2 в присутствии фосфорной кислоты при нагревании приводит к следующему результату:



Объясните этот результат.

13. Известно, что при действии этилата натрия в этаноле на эритро-2-бром-3-дейтеробутан образуются только два алкена (*E*)-бутен-2 и (*Z*)-2-дейтеробутен-2. С каким механизмом согласуется этот результат? Приведите для обоих энантиомеров исходного эритро-2-бром-3-дейтеробутана формулы Фишера, клиновидные проекции и проекции Ньюмена. Дайте R,S-обозначения асимметрическим центрам. *
14. Какие соединения образуются при присоединении: а) хлористого водорода, б) брома в метаноле к следующим соединениям: 1) $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, 2) $\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_3$?
15. При действии на гексен-5-ол-2 раствора брома в CCl_4 образовалось соединение состава $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}$. Какое строение имеет это соединение? Приведите механизм его образования. *
16. Какие продукты получатся при присоединении HBr к следующим соединениям: а) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, б) $\text{NO}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, в) $\text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, г) $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, д) $\text{CH}_2=\text{CHN}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$?
17. Объясните механизм следующей реакции:



18. Расположите приведенный ниже субстрат в порядке увеличения их реакционной способности в реакции с бромистым водородом: а) бутен-2, 2-метилбутен-2, 2-хлорбутен-2, 2,3-диметилбутен-2-овая кислота, бутен-1. б) циклогексен, 1-бромциклогексен, 1-нитроциклогексен, 1-метилциклогексен, 1-метоксициклогексен. Ответ обоснуйте. Для каждого из возможных карбокатионов укажите факторы стабилизации и дестабилизации. *
19. Каким будет результат взаимодействия (с учетом стереохимии; клиновидные проекции; R,S-обозначения для асимметрических центров): а) (*Z*)-3-метилпентена-2, б) (*E*)-3-метилпентена-2, в) 2-метилбутена-1, г) метиленициклогексана, д) 1-метилциклогексана, е) винилциклогексана с указанными ниже реагентами: 1) H_3O^+ , 2) B_2D_6 , CH_3COOH , 3) ICl , 4) KMnO_4 (pH 7, 20°C), 5) O_3 , окислительное

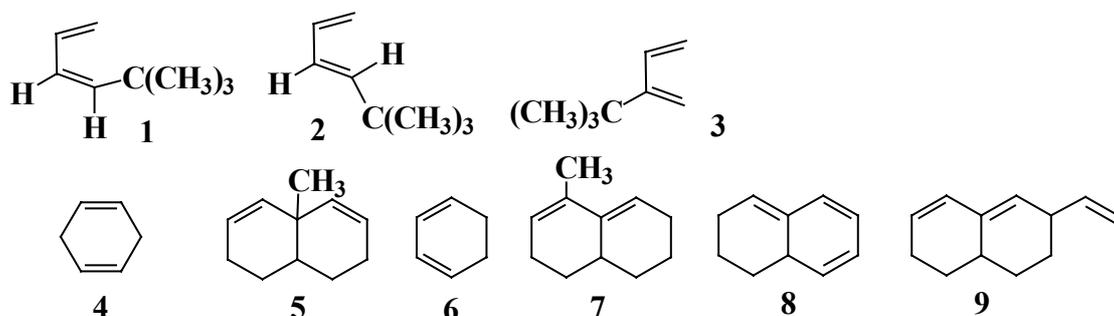
разложение озонидов, 6) O_3 , 6) восстановительное разложение озонидов, 7) B_2H_6 , 7) CH_3COOD , 8) Br_2 , в изб. CH_3OH , 9) D_2 в присутствии Pd/C , 10) $Hg(OAc)_2$ в этаноле, затем $NaBD_4/NaOD$, 11) CF_3COOOH , 12) OsO_4 , затем $NaHSO_3/H_2O$, 13) $NH=NH$, 14) Br_2 в диоксане в присутствии избытка меченного $LiBr^*$, 15) CH_2N_2 , $h\nu$ в жидкой фазе (синглетный карбен), 16) CH_2N_2 , $h\nu$ в газовой фазе в атмосфере аргона (триплетный карбен), 17) HBr (сухой), 18) HBr (сухой) в присутствии $ROOR$ ($t^\circ C$).

20. Напишите продукты реакций циклогексилацетилена (с учетом стереохимии, где это необходимо) со следующими реагентами: 1) Hg^{2+} , H_3O^+ , 2) D_2 в присутствии катализатора Линдлара ($Pd/BaSO_4$, дезактивированный хинолином), 3) $BuLi$ (1 экв.), CH_3I , 4) $RMgBr$, D_2O , 5) $(Sia)_2BH$, затем CH_3COOD , 6) $D-9-BBN$, затем CH_3COOH , 7) $LiNH_2$, затем D_2O , 7) $(Sia)_2BH$, затем CH_3COOD , 8) HBr (1 экв.), 9) HBr (1 экв.) в присутствии $ROOR$, 10) O_2 , $CuCl$, пиридин, 11) $NaOBr/H_2O$, затем *n*-гексилацетилен, $CuCl$ в пиридине. *

21. Напишите продукты реакций гексина-3 (с учетом стереохимии, где это необходимо) со следующими реагентами: 1) H_2 , в присутствии катализатора Линдлара ($Pd/BaSO_4$, дезактивированный хинолином), затем CF_3COOOH , 2) Br_2 (1 экв.) в CCl_4 , 3) Na/NH_3 (жидкий), затем CF_3COOOH , 4) B_2H_6 (1 экв.), затем CH_3COOD , 5) HCl (1 экв. газ), 6) $LiNH(CH_2)_2NH_2$ (ЛЭДА – литийэтилендиамид) в $NH_2(CH_2)_2NH_2$, $t^\circ C$, затем D_2O . *

22. Напишите реакции 2-метилбутадиена-1,3 со следующими реагентами: 1) HBr (1 экв.) в CCl_4 , $50^\circ C$, 2) HBr (1 экв.) в CCl_4 , $-30^\circ C$, 3) HBr , $ROOR$, $50^\circ C$, 4) O_3 (2 экв.), окислительное разложение озонидов, 5) O_3 (2 экв.), восстановительное разложение озонидов, 6) диэтиловый эфир малеиновой (*цис*-бутендиовой) кислоты, $t^\circ C$, 7) диэтиловый эфир фумаровой (*транс*-бутендиовой) кислоты, $t^\circ C$, 8) малеиновый ангидрид, $t^\circ C$, 9) диэтиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты, $t^\circ C$, 10) *n*-бензохинон, $t^\circ C$.

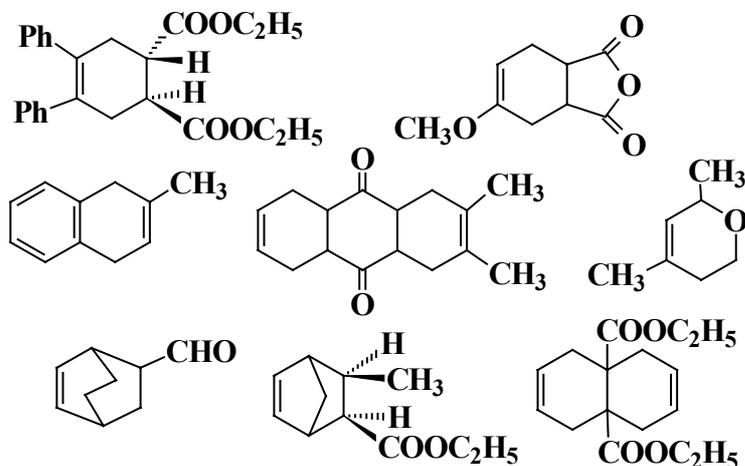
23. Какие из приведенных ниже соединений будут реагировать с малеиновым ангидридом?



Приведите структурные формулы образующихся соединений с учетом стереохимии. *

24. Предложите объяснение следующему факту: реакционная способность *транс*-пентадиена-1,3 в реакции Дильса-Альдера сравнима с реакционной способностью бутадиена-1,3, а *цис*-пентадиен-1,3 реагирует гораздо медленнее, чем бутадиен-1,3. *

25. Получите по реакции Дильса-Альдера следующие соединения*:



26. Исходя из пропина-1 и других необходимых реагентов получите: а) 2-бром-2-хлорпропан, б) 1-бром-2-хлорпропан, в) 1-бром-3-хлорпропан, г) 2-бром-1-хлорпропан. Приведите условия и механизмы реакций. *

27. Исходя из пропана, получите 1-бром-3-иод-2-хлорпропан трехстадийным синтезом.

28. Предложите схему синтеза моно-, 1,2-ди- и 1,2,3-тридейтероциклогексанов, исходя из циклогексена и любых неорганических реагентов. *

29. Из метиленикклопентана и других необходимых реагентов получите 1-(дейтерометил)циклопентен-1.

30. Предложите наиболее целесообразный путь синтеза 1,2-дибром-3-дейтеропропана из доступных реагентов. Приведите условия и механизмы процессов.

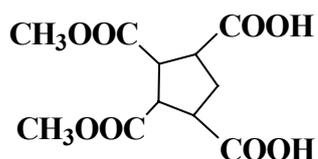
31. Исходя из пропана, получите 1-бром-3-дейтеро-2-метоксипропан четырехстадийным синтезом.

32. Из ацетилен через одно и то же непредельное соединение C₄H₈ или C₄H₆ получите метилэтилкетон и бутаналь.

33. Предложите способ получения циклогексадиена-1,3 из циклогексана и других необходимых реагентов. Какое строение будет иметь аддукт циклогексадиена-1,3 с малеиновым ангидридом.

34. Из ацетилен и других необходимых реагентов получите *транс*- и *цис*-гексены-3. Каким будет стереохимический результат взаимодействия этих соединений с водным раствором KMnO₄ при комнатной температуре.

35. Предложите метод синтеза 4,5-бис(метоксикарбонил)циклопентан-1,3-дикарбоновой кислоты

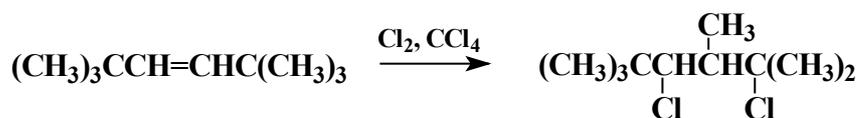


из циклопентадиена и диметилового эфира малеиновой кислоты. Обсудите стереохимию продуктов каждой стадии предложенного Вами синтеза.

36. Алкен при озоноллизе дает только пропионовый альдегид. Определите строение алкена, если известно, что при обработке нейтральным раствором KMnO_4 он дает D,L-гликоль. *
37. Предложите способ синтеза (Z)- и (E)-изомеров 1-дейтерогексена-1, исходя из ацетилена. Можно использовать любые необходимые реагенты. *
38. Предскажите распределение изотопной метки в продуктах бромирования меченного циклогексена (атом ^{13}C выделен в молекуле циклогексена звездочкой) с помощью N-бромсукцинимид (NBS).

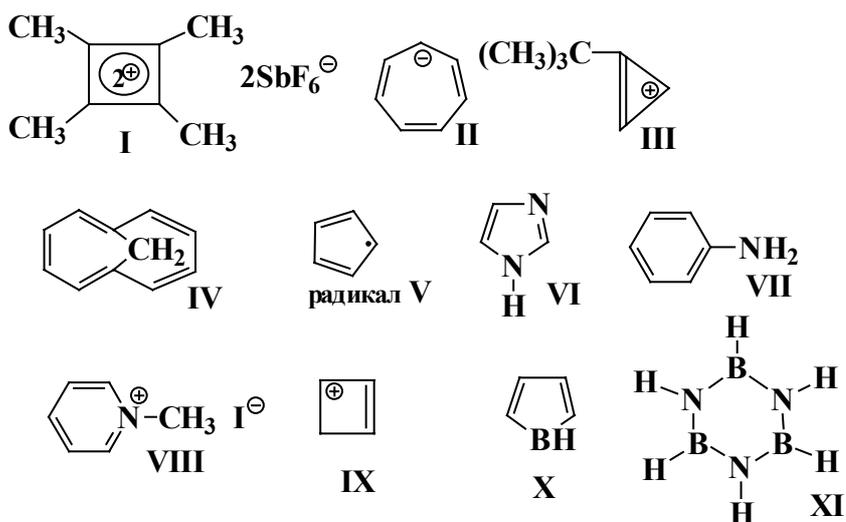


39. Объясните результат хлорирования:

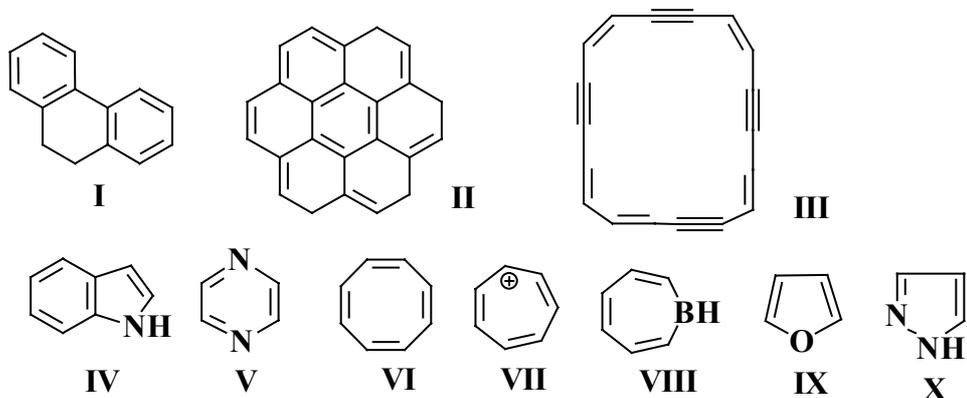


АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ). ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ И НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРЕНАХ.

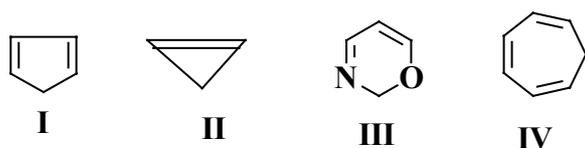
1. Среди приведенных ниже структур укажите ароматические, неароматические и антиароматические:



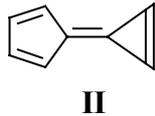
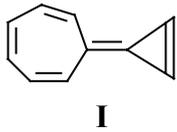
2. Какие из приведенных ниже структур являются ароматическими?



3. Что формально необходимо сделать, чтобы следующие молекулы стали ароматическими?

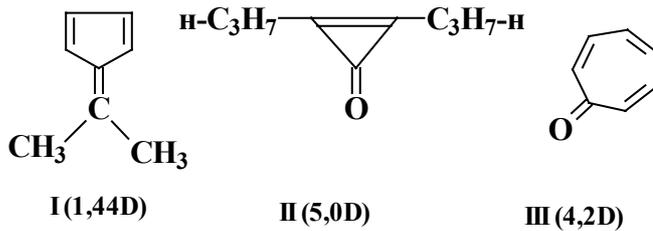


4. Какая из приведенных ниже структур может проявлять ароматические свойства хотя бы в некоторой степени?

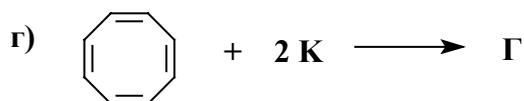
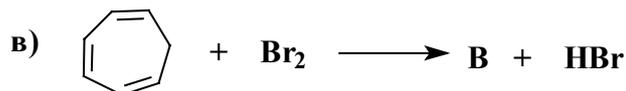
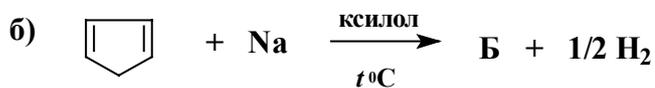
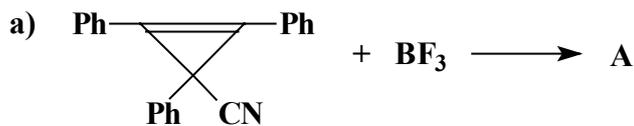


Какая из этих структур должна иметь больший дипольный момент и почему?*

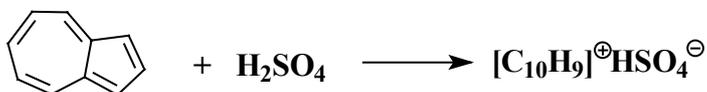
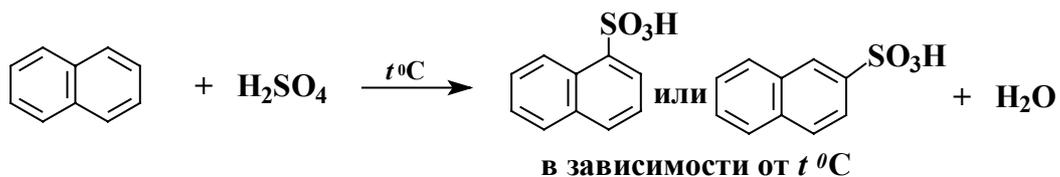
5. Объясните, почему такие соединения, как диметилфульвен **I**, ди-*n*-пропилциклопропенон **II** и тропон **III**, характеризуются более высокими дипольными моментами, чем можно было бы ожидать на основании приведенных ниже структур*:



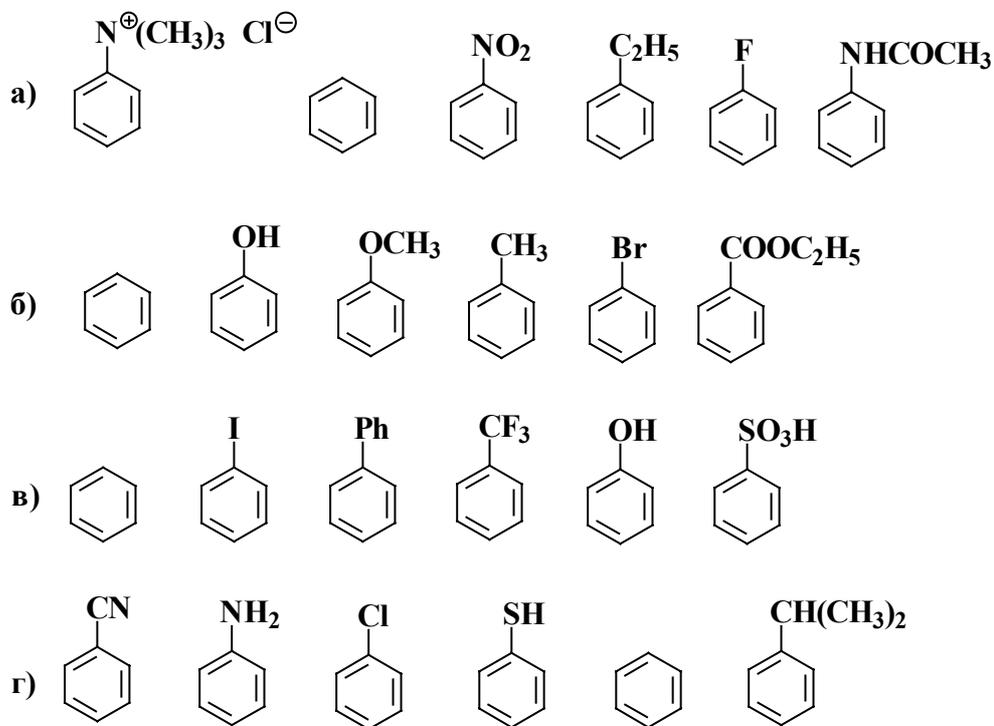
6. Соединения **A**, **B**, **B** и **Г**, являющиеся продуктами приведенных ниже реакций, обладают свойствами солей. Каково строение этих соединений? Как объяснить их образование?



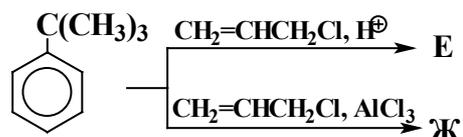
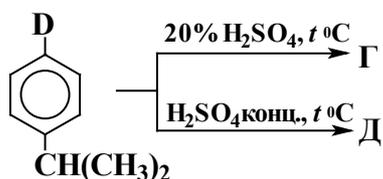
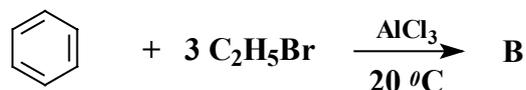
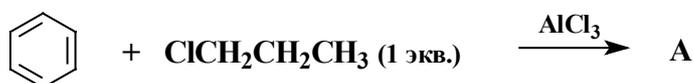
7. Объясните, почему нафталин и азулен, являющиеся ароматическими соединениями, по-разному взаимодействуют с серной кислотой?*



8. Как изменится скорость нитрования *трет*-бутилбензола *конц.* азотной кислотой, если в реакционную смесь добавить: а) воду, б) *конц.* серную кислоту, в) нитрат лития, г) раствор нитрата лития в воде. *
9. Расположите приведенные ниже соединения в порядке увеличения скорости электрофильного замещения в бензольном кольце:

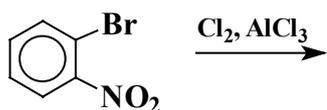
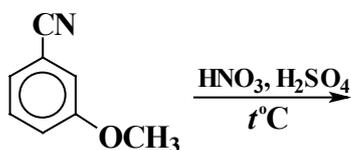
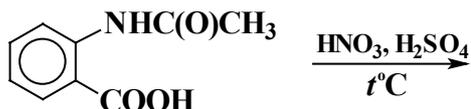
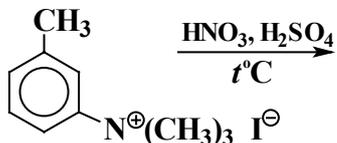


10. Расшифруйте следующие схемы *:

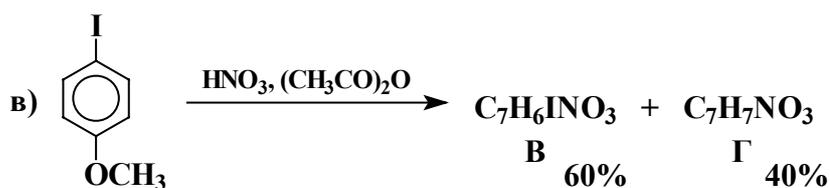
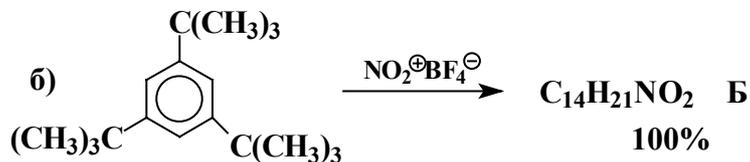
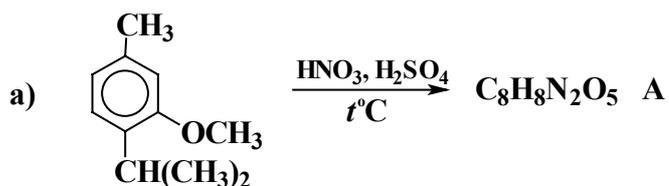




11. Предскажите результат следующих реакций:



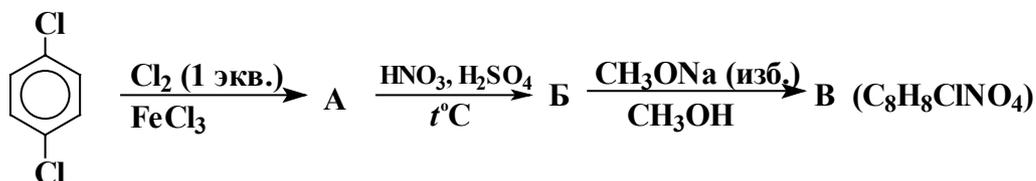
12. Предложите строение соединений, получающихся в следующих реакциях:



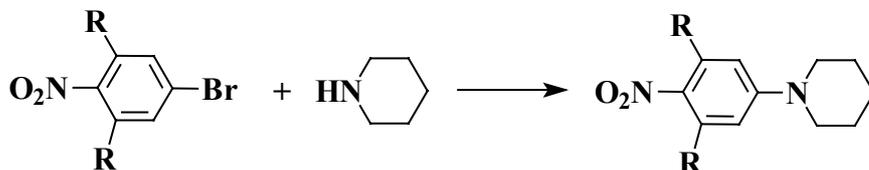
13. При взаимодействии бензола с избытком хлористого метила в присутствии хлорида алюминия получено соединение состава

$C_{13}H_{21}AlCl_4$, которое способно при нагревании отщеплять HCl $AlCl_3$ и превращаться в два изомерных соединения состава $C_{13}H_{20}$. Предложите структурные формулы всех указанных соединений. *

14. Из бензола, этанола, пропанола-1 и других необходимых реагентов получите 2,4,6-триэтил-*n*-пропилбензол. *
15. Исходя из бензола, пропанола-1 и других необходимых реагентов получите 4-бром-2,6-дихлор-*n*-пропилбензол. Все стадии необходимо проводить селективно без разделения смесей продуктов.
16. Предложите рациональный путь синтеза 2-бромтерефталевой кислоты из бензола и других доступных реагентов.
17. Предложите рациональные пути синтеза изомерных бромбензойных кислот из толуола.
18. Предложите способ синтеза 1-(1-бромэтил)-2-бромбензола из этилбензола и неорганических реагентов. *
19. Из бензола, толуола и неорганических реагентов получите *m*-нитробензофенон. *
20. Из бензола, хлористого аллила и других необходимых реагентов получите: а) 1-фенилпропен-2-ол-1, б) 1-фенилпропанол-2, в) 3-фенилпропанол-1.
21. Исходя из толуола и неорганических реагентов получите 2,4-дибром-5-нитробензойную кислоту. *
22. Расшифруйте цепочку превращений*:



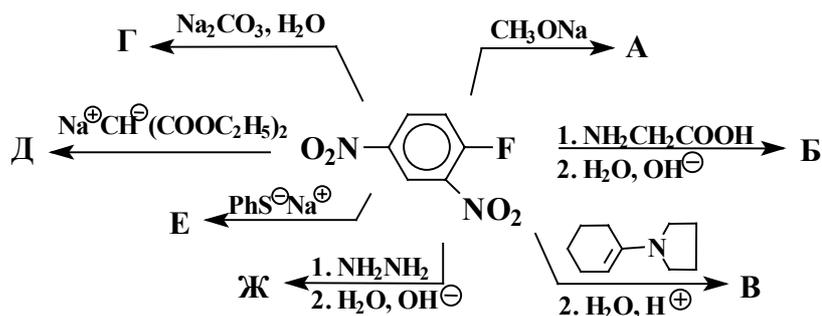
23. Почему скорость реакций пиперидина с дизамещенным *n*-бромнитробензолом, протекающей по следующей схеме:



резко возрастает при переходе от $R=CH_3$ к $R=H$? *

24. Предложите методы синтеза 2,4-динитроанизола исходя из а) анизола, б) хлорбензола.
25. 2,4-Динитрофтор- и 2,4-динитроиодбензолы ввели в реакцию с пиперидином (метанол, 0°C). При этом скорость реакции в случае 2,4-динитрофторбензола оказалась в 3300 раз выше, чем в случае 2,4-динитроиодбензола. Объясните такое соотношение скоростей реакции. Напишите структурную формулу образующегося в обоих случаях соединения.

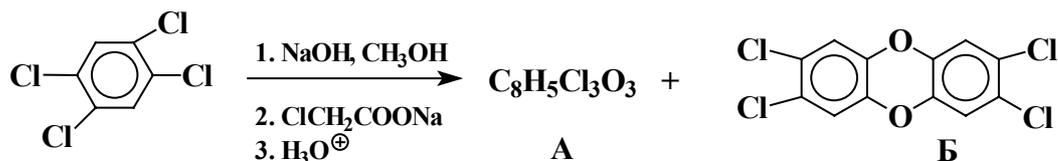
26. 2,4-Динитрофторбензол ввели в следующие реакции:



Напишите структурные формулы продуктов приведенных реакций. *

27. 1,3,5-Тринитробензол обработали сначала раствором KCN в метаноле при нагревании, а затем окислителем $K_3Fe(CN)_6$. Какое соединение при этом получилось и почему? *

28. Гербицид 2,4,5-Т (б/ф $C_8H_5Cl_3O_3$, А) получают по схеме приведенной ниже. В качестве побочного продукта при этом образуется высокотоксичный 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин Б. Какое строение имеет гербицид 2,4,5-Т?

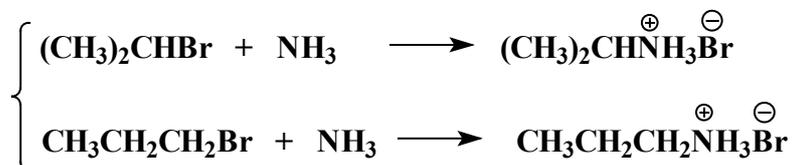
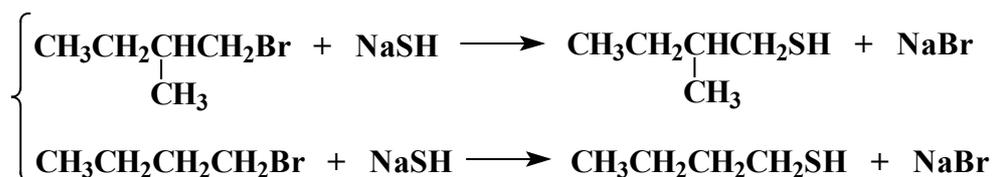


Предложите механизмы всех стадий. *

29. *m*-Динитробензол растворили в 30% водном растворе КОН. В полученный раствор несколько часов пропускали воздух. При этом образовался динитрофенолят калия неизвестного строения. Приведите структурную формулу образования динитрофенолята калия и механизм его образования. *

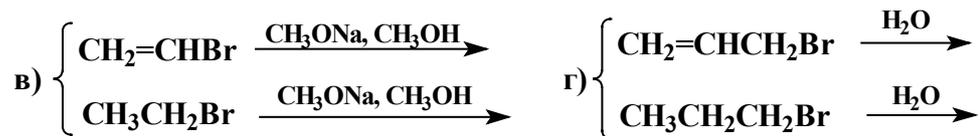
3. СПИРТЫ, АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, ДИОЛЫ И ЭПОКСИДЫ. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ И ЭЛИМИНИРОВАНИЕ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Объясните почему алкилгалогениды легче подвергаются элиминированию под действием этилата натрия, чем меркаптида натрия, в то время как реакции замещения галогена легче осуществляются под действием последнего?
2. Расположите изомерные бромиды состава C_4H_9Br в порядке увеличения их реакционной способности в S_N1 - и S_N2 -реакциях. Ответ подробно аргументируйте.
3. Оцените, какая из реакций в каждой из указанных пар является более быстрой:



Ответ подробно мотивируйте.

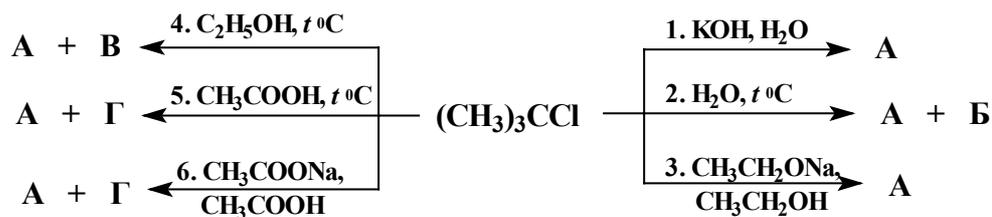
4. Какая реакция в каждой паре соединений будет протекать быстрее и почему?



5. Объясните, почему при замене растворителя воды на диметилформамид скорость приведенной ниже реакции увеличивается в 1000 раз?



6. *tert*-Бутилхлорид введен в серию реакций:



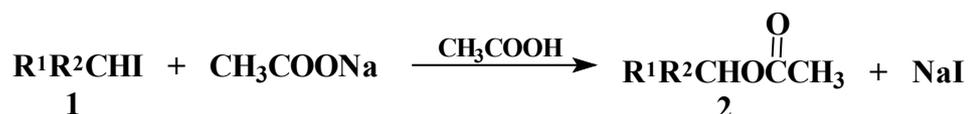
Там, где образуется два продукта, укажите их соотношение (больше – меньше). *

7. Относительные скорости реакции



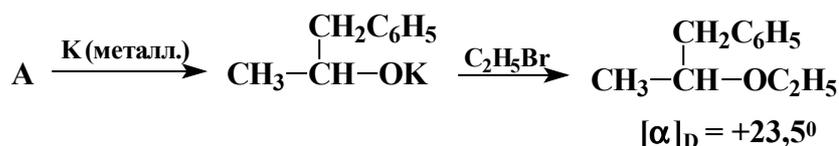
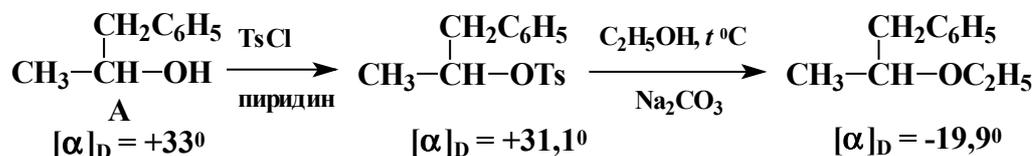
при разных R соответственно равны: $\text{CH}_3 - 1$; $\text{C}_2\text{H}_5 - 1,71$; $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - 44,7$; $(\text{CH}_3)_3\text{C} - 10^8$. По какому механизму идет взаимодействие в указанных условиях?

- Для гидролиза бромистого метила, бромистого этила и бромистого изопропила было определено соотношение скоростей реакции 2140:170:5. Для каких условий могли быть получены эти данные?
- 3-Хлорбутен-1 реагирует с этанолом с образованием смеси 3-этоксибутена-1 и 1-этоксибутена-2. Если же реакцию вести с этилатом натрия в спирте, то преимущественно образуется 3-этоксибутен-1. Объясните эти факты.
- Реакция *n*-бутилхлорида с гидроксидом натрия в водно-спиртовой среде катализируется иодидом натрия. Предложите механизм, объясняющий катализ анионом иода. Каким будет стереохимический результат щелочного гидролиза (R)-1-дейтеро-1-хлорбутана в присутствии иодистого натрия и без него?*
- Превратите (R)-бутанол-2 в следующие соединения: а) (S)-2-фторбутан, б) (R)-бутантиол-2, в) (R,S)-втор-бутилэтиловый эфир.
- Превратите (R)-2-бромбутан в следующие соединения: а) (S)-2-азидобутан, б) (R)-2-фторбутан, в) (R,S)-втор-бутилформиат.
- Оптически активный вторичный иодид **1** $[\alpha]_D = +20^0$ образует ацетат **2** в реакции с ацетатом натрия в уксусной кислоте:



При использовании 0,1 М раствора ацетата натрия в уксусной кислоте, образующийся ацетат **2** имеет $[\alpha]_D = -12^0$. При проведении той же реакции в 1,0 М растворе ацетата натрия в уксусной кислоте соединение **2** имеет максимальную величину оптической активности $[\alpha]_D = -16^0$. Каковы причины различной оптической активности полученных образцов ацетата **2**?*

14. Рассмотрите приведенные ниже схемы превращений оптически активного 1-фенилпропанола-2 (А). Укажите, в каких случаях реакции протекают с сохранением конфигурации асимметрического атома углерода, а в каких происходит ее обращение. *



15. Как оптимальным образом осуществить следующее превращение: *



16. Сравните скорости следующих реакций в двух растворителях: *

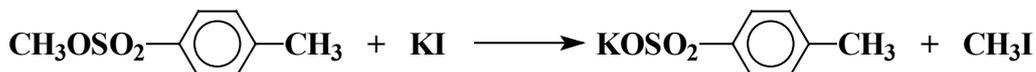
а) растворители: I. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; II. ДМСО



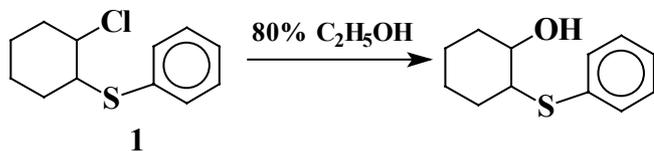
б) растворители: I. H_2O , II. Смесь вода/ацетон



в) растворители: I. CH_3OH ; II. ДМСО

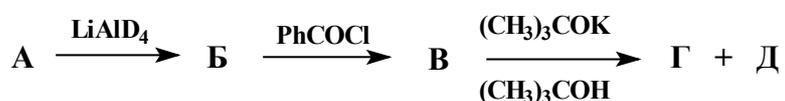


17. Какой из изомеров (*цис*- или *транс*-) соединения **1** будет претерпевать гидролиз с большей скоростью? Предскажите, как изменится скорость гидролиза при введении нитрогруппы в *пара*-положение бензольного кольца? *



18. Кинетическая зависимость сольволиза *n*-пентилхлорида в водном этаноле имеет вид 1.

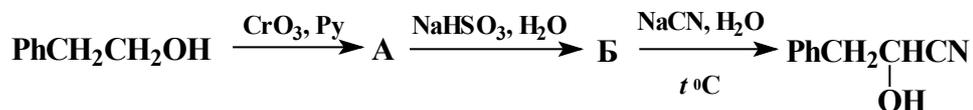
35. Из пропанола-1 и любых других необходимых реагентов получите диаллиловый эфир.
36. Получите 2,3-диметилбутандиол-2,3 (пинакон), одна из гидроксильных групп которого содержит изотоп ^{18}O , исходя из 3,3-диметилбутанола-2 (пинаколиновый спирт) и неорганических реагентов. *
37. Из пропанола-1 получите изомерные пропандиолы. Как их отличить химическим путем? *
38. Предложите метод синтеза монометилового эфира этиленгликоля из этилена, метанола и других необходимых реагентов. Изобразите наиболее стабильную конформацию этого соединения.
39. Из метилциклопентана и любых других необходимых реагентов получите *транс*-1-метил-2-метоксициклопентанол-1.
40. Из бензола, метанола и других необходимых реагентов получите окись *транс*-1,2-дифенилэтилена **A** и введите ее в цепочку превращений: *



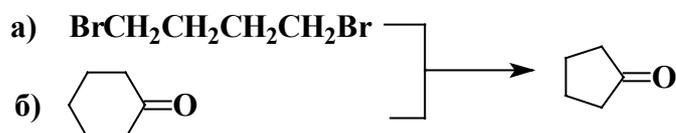
41. Из бензола, метанола и других необходимых реагентов получите окись *цис*-1,2-дифенилэтилена и введите ее в ту же цепочку превращений, которая приведена в предыдущей задаче. Обсудите стереохимию всех образующихся при этом соединений. *

4. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ : АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

1. Расшифруйте схему и предложите механизм последней стадии:



- Исходя из этанола и неорганических реагентов, получите бутанон-2.
- Из пентанола-1 и неорганических реагентов получите 4-метилнонан. *
- Из этанола и других необходимых реагентов получите 2-этоксиацетальдегид. *
- Осуществите следующие превращения: *



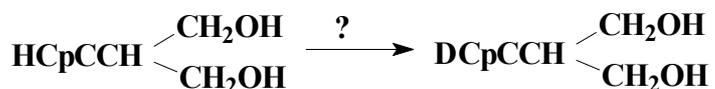
- Из гептандиовой кислоты и неорганических реагентов получите циклогександион-1,2. *
- Из бензилового и 2-фенилэтилового спиртов получите 1,3-дифенилпропен-1. На последней стадии используйте реакцию Виттига.
- Из фенилэтилкетона, этилового спирта, трифенилфосфина и других необходимых реагентов получите 3-фенилпентен-2.
- Объясните следующие цифровые данные: *

Соединение	Содержание енола %		
	в чистом виде	в воде	в гексане
уксусный альдегид	1×10^{-5}	10^{-3}	—
ацетон	6×10^{-7}	10^{-6}	—
циклогексанон	—	1×10^{-5}	—
ацетоуксусный эфир	8	6	50
ацетилацетон	80	23	75
ацетальдегид	98	—	—
пентафторциклогексанон	99,99	—	—
пентафторацетон	100	—	—
циклогександион	100	—	—
циклогександион-1,2	~100	~100	~100

- Из метилизопропилкетона и неорганических реагентов получите диизопропилкетон.
- Предложите способ получения 2-этилциклопентанона исходя из циклопентанона. *
- Получите 2-бензоил-2-метилциклогексанон из циклогексанона и ?
Вспомните алкилирование и ацилирование енаминов. *
- Из метанола, бензилового спирта, формальдегида, пропандитиола-1,3 и других необходимых реагентов получите метилбензилкетон. *

14. Из бензальдегида, этанола, пропандитиола-1,3 и других необходимых реагентов получите: а) фенилэтилкетон, б) (β-гидроксиэтил)фенилкетон, в) 3-оксо-3-фенилпропаналь. *

15. Как осуществить следующее превращение?



(Из простых органических соединений можно использовать только ацетон). *

16. Используя ацетон, ацетилен и другие необходимые реагенты, превратите 3,4-дигидроксициклогексанкарбальдегид в 1-(3,4-дигидроксицикло-гексил)пропин-2-ол-1. *

17. Из этанола, циклогексанола и других необходимых реагентов получите (2-оксоциклогексил)ацетальдегид. *

18. Используя любые реагенты, превратите 4-гидроксициклогексанкарбальдегид в 4-гидрокси-4-метилциклогексанкарбоновую кислоту. *

19. Из формальдегида, ацетальдегида и других необходимых реагентов получите 2,2,2-три(гидроксиметил)уксусную кислоту и пентаэритрит $(\text{HOCH}_2)_4\text{C}$.

20. Из этанола и неорганических реагентов получите 3,4-диметилгексен-3-он-2. Какие атомы водорода будут подвергаться дейтерообмену при обработке D_2O в присутствии оснований?

21. Укажите условия, которые позволят однозначно провести конденсацию метилэтилкетона с пропионовым альдегидом. *

22. Напишите все возможные продукты следующей реакции (с учетом и без учета реакции конденсации):

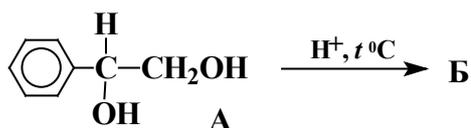


Будут ли среди продуктов реакции оптически активные соединения?

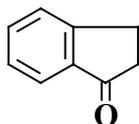
23. Оптически активный *втор*-бутилфенилкетон при действии разбавленной кислоты превращается в оптически неактивную форму (без учета реакции конденсации). В присутствии брома в тех же условиях с той же скоростью образуется 2-бром-2-метил-1-фенилбутанон-1. Объясните эти факты.

24. Из гександиоля получите циклопентен-1-карбальдегид. Как превратить его в 1-винилциклопентен-1? Предложите альтернативный метод синтеза 1-винилциклопентена-1 из этанола и циклопентанола (используйте любые необходимые реагенты). Какое строение будет иметь аддукт 1-винилциклопентена-1 с малеиновой кислотой ?*

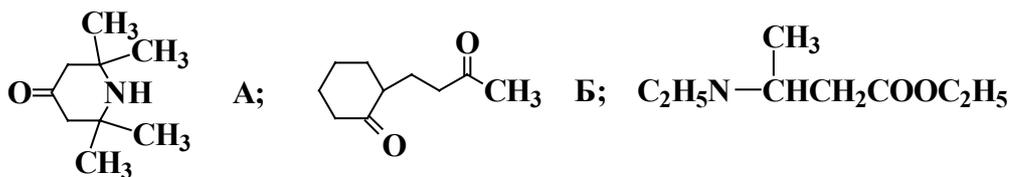
25. Оптически активный диол **A** нагрели в присутствии серной кислоты. Будет ли продукт **B** оптически активным?



26. Из ацетона и неорганических реагентов получите 1-дейтеро-3,3-диметилбутин-1. Используйте на одной из стадий пинакон – пинаколиновую перегруппировку. *
27. Исходя из ацетона получите 2,2-диметилпропаналь. Используйте любые необходимые реагенты. *
28. Из гептандиовой кислоты получите оксим циклогексанона. Какое соединение получится, если его нагреть в присутствии серной кислоты?
29. Из бромбензола и бензальдегида получите N-фениламид бензойной кислоты (на одной из стадий синтеза используйте перегруппировку Бекмана).
30. Напишите продукты перегруппировки Бекмана изомерных оксимов 3-фенилциклогексанона.
31. Напишите продукты перегруппировки Бекмана изомерных оксимов инданона-1: *

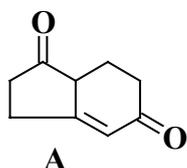


32. Изомерные оксими оптически активного 3-метилпентанона-2 при перегруппировке Бекмана превращаются в оптически активные амиды. Объясните причину сохранения оптической активности и приведите структурные формулы обоих амидов.
33. Получите 2-бензилиденциклопентанон исходя из циклопентанона и бензальдегида. Подействуйте на него: а) метиллитием, б) литийдиметилкупратом, в) триметилбораном. *
34. Из ацетона, метилиодида и неорганических реагентов получите 2,4-диметил-4-хлорпентен-2 (А) и 2-метил-4-хлорпентен-2 (Б). *
35. Из этанола, пропанола и других необходимых реагентов, не участвующих в построение основной углеродной цепи, получите 2,3-диметилпентен-2-аль и 2,3-диметилпентаналь.
36. Предложите способ синтеза изомерных этилциклопентанонов из циклопентанона и этилового спирта.
37. Из пропионового и фенилуксусного альдегидов получите 2-фенилпентен-2-аль (А) и 2-фенилпентен-2-ол-1 (Б). *
38. Из этанола, бензилового спирта и неорганических реагентов получите 2-нитро-1-фенилпропен-1. Напишите механизмы всех реакций.
39. Получите следующие соединения по реакции Михаэля:



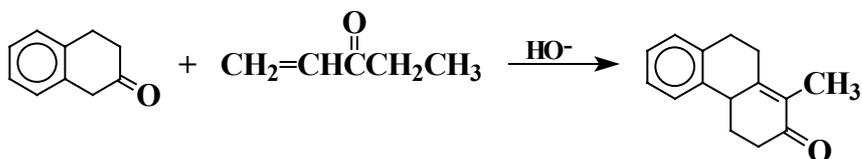
Приведите механизм реакции на примере синтеза соединений **Б** и **В**.

40. Дибензилкетон реагирует с непредельным кетоном **А** в присутствии $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ с образованием 2,6-дифенил-3-метилциклогексен-2-она. Какое строение имеет кетон **А**? Предложите механизм реакции. *
41. Циклопентандион-1,3 ввели в реакцию с непредельным кетоном **Х** в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При этом образовалось соединение следующего строения:



Какое строение имеет непредельный кетон **Х**? Приведите механизм образования дикетона **А**. *

42. Предложите механизм следующей реакции: *

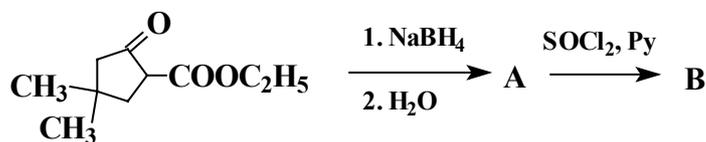


43. Расшифруйте цепочку превращений: *

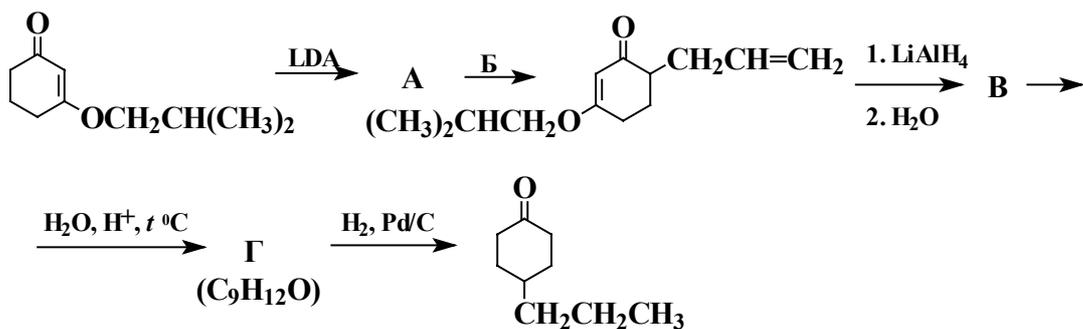


Предложите механизм на первой стадии.

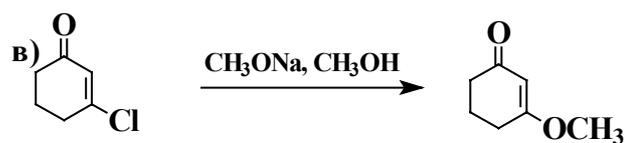
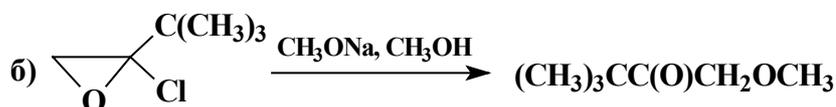
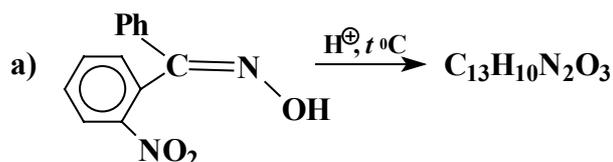
44. Расшифруйте цепочку превращений: *



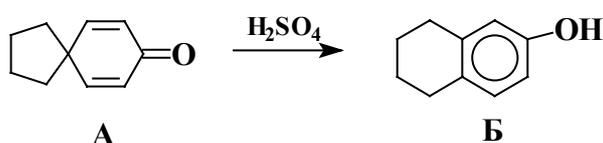
45. Расшифруйте цепочку превращений: *



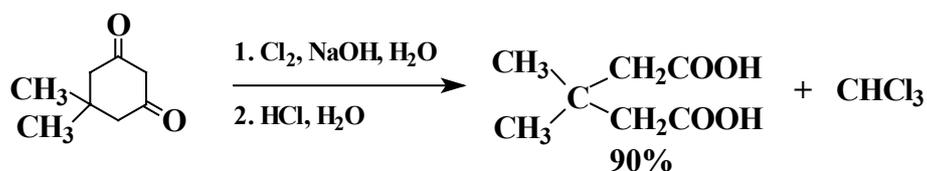
46. Предложите механизмы и структурные формулы продуктов (там, где это необходимо) следующих реакций: *



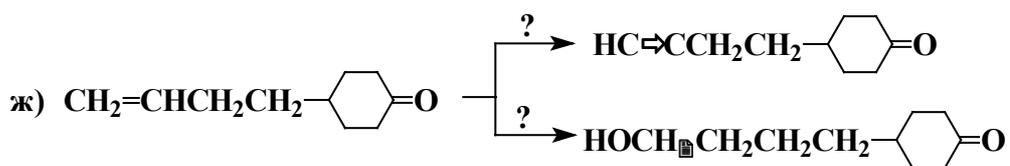
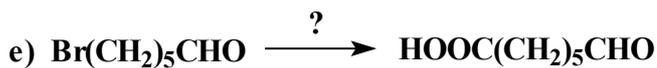
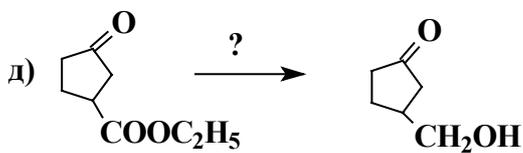
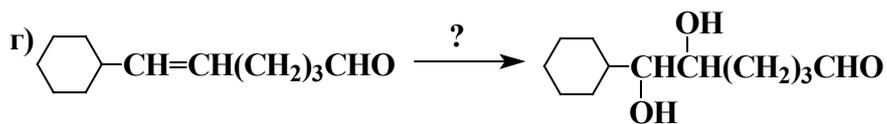
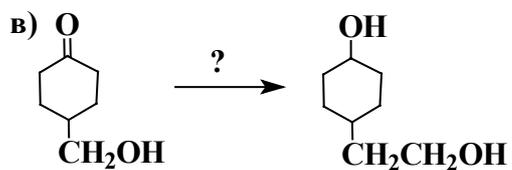
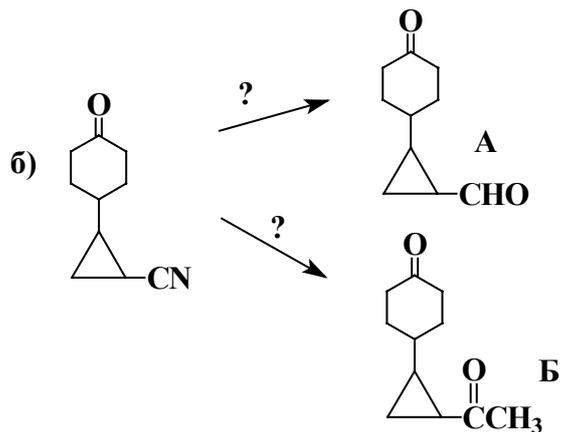
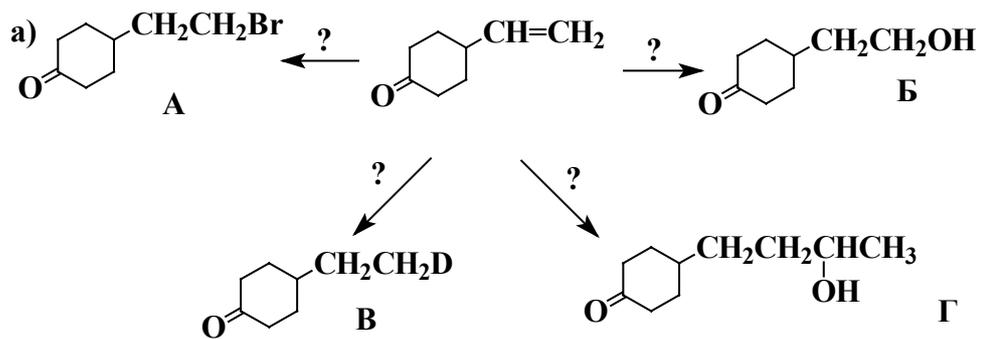
47. Предложите механизм перегруппировки: *



48. Напишите механизм следующей перегруппировки: *



49. Как осуществить следующие превращения? Используйте любые реагенты и любое число стадий. *

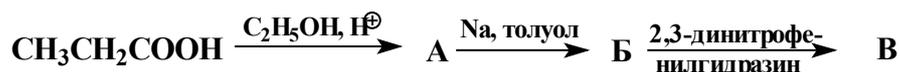


5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие соединения: 1) уксусная кислота, 2) ацетилен, 3) этан, 4) этанол, 5) вода, 6) серная кислота, 7) хлористый аммоний, 8) этилен, 9) фенол, 10) угольная кислота.*
2. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие карбоновые кислоты: 1) уксусную, 2) хлоруксусную, 3) трифторуксусную, 4) 3-хлорпропионовую, 5) нитроуксусную, 6) малоновую, 7) муравьиную, 8) щавелевую.*
3. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие ароматические карбоновые кислоты*:

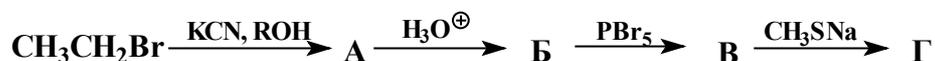


4. Исходя из ацетона и неорганических реагентов, получите 2,2-диметилпропановую кислоту.*
5. Из толуола и неорганических реагентов получите 2-фенилуксусную кислоту (2 способа).
6. Из 1,4-дибромбутана и других необходимых реагентов получите меченные по C_1 или по карбонильной группе циклопентанкарбоновые кислоты. В качестве источника меченного углерода используйте $^{14}\text{CO}_2$.*
7. Получите циклогексен-2-карбоновую кислоту, исходя из циклогексанола.
8. В Вашем распоряжении имеются анизол и любые неорганические реагенты. Предложите способ получения 4-метокси-3-нитробензойной кислоты.
9. Превратите циклобутанкарбоновую кислоту в циклобутилбромид и в монодейтероциклобутан.
10. При метанолизе соединения А (брутто-формула $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) образуется α -гидроксиацетон и метилформиат. Какое строение имеет соединение А и как можно получить его из ацетона и метанола? Приведите механизм метанолиза соединения А.*
11. Расшифруйте схему*:



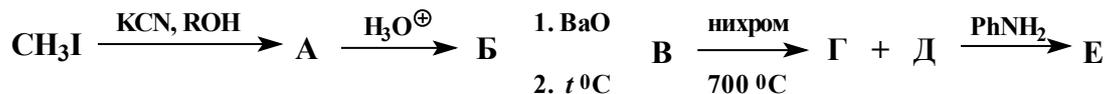
Примечание: вспомните ацилоиновою конденсацию эфиров карбоновых кислот.

12. Расшифруйте схему:



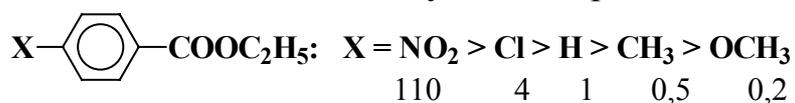
13. Превратите бензойную кислоту в 2-фенилуксусную (предложите не менее трех способов).

14. Расшифруйте схему*:



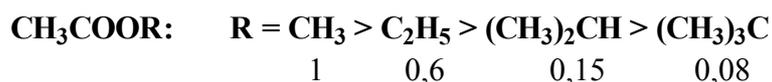
15. Исходя из муравьиной и уксусной кислот, получите смешанный муравьиноуксусный ангидрид. Подействуйте на него диэтиламино. Какие продукты при этом образуются? Приведите механизм последней реакции. *

16. Относительные скорости щелочного гидролиза *n*-замещенных этилбензоатов имеют следующий порядок:



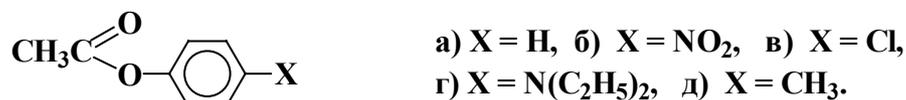
Объясните приведенные данные.

17. Относительные скорости щелочного гидролиза различных алкилацетатов имеют следующий порядок:

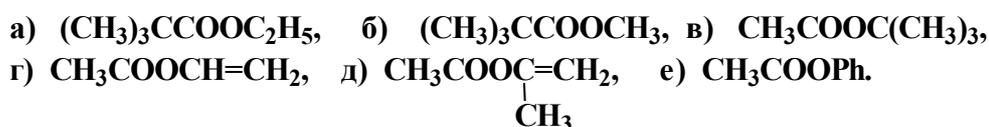


Объясните приведенные данные. Где, по Вашему мнению, должен находиться в этом ряду фенилацетат? *

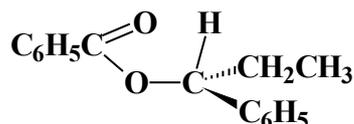
18. Расположите в ряд по легкости щелочного гидролиза следующие *n*-замещенные фенилацетаты:



19. Предложите препаративные методы синтеза следующих сложных эфиров: *

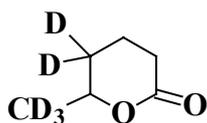


20. Оптически активный бензоат обработали избытком метанола при нагревании:

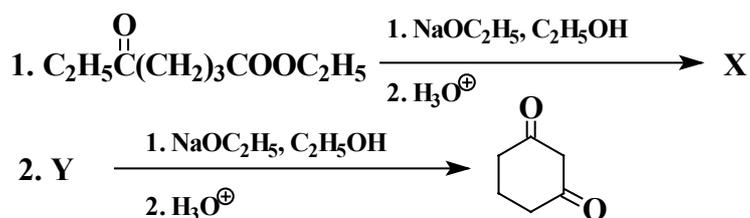


а) в кислой среде, б) в щелочной среде. В каком случае образующийся вторичный спирт будет оптически активным? Ответ подробно мотивируйте. Назовите исходный бензоат по систематической номенклатуре с учетом стереохимии.

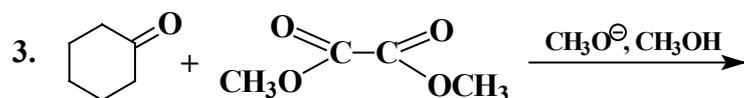
21. *трет*-Бутилацетат претерпевает катализируемую кислотой переэтерификацию под действием метанола, причем в качестве побочного продукта при этом образуется в значительных количествах метил-*трет*-бутиловый эфир. Это вещество в нем не образуется при катализируемой основаниями переэтерификации *трет*-бутилацетата метанолом. Объясните эти факты.
22. Из ацетальдегида, этилового эфира бромуксусной кислоты и других необходимых реагентов получите 3-гидроксипентановую кислоту. Как осуществить полное и избирательное метилирование гидроксильных групп в данном соединении? *
23. Из адипиновой (гександиовой) кислоты получите лактон 5-гидроксипентановой кислоты. Вспомните реакцию Байера-Виллигера.*
24. Напишите схему синтеза соединения C_5H_8O из 1,4-дибромбутана и других необходимых реагентов. Известно, что с гидроксилами оно дает оксим, а при полном восстановлении – циклопентан.
25. Превратите 5-оксогексановую кислоту в лактон 5-гидроксигексановой кислоты, содержащий дейтериевые метки в указанных положениях: *

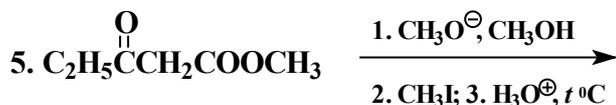
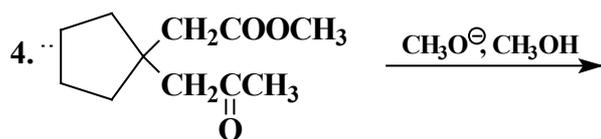


26. Этиловый эфир фенилуксусной кислоты обработайте приведенными ниже реагентами в присутствии этилата натрия в этаноле: 1) ацетон, 2) диэтилоксалат, 3) диэтилкарбонат, 4) этилформиат, 5) этилбензоат. Ответ подробно аргументируйте.
27. Приведите структурные формулы соединений X и Y: *

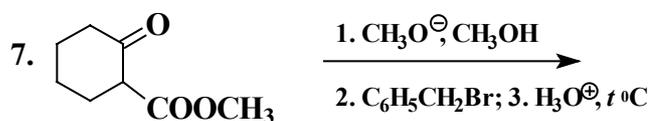
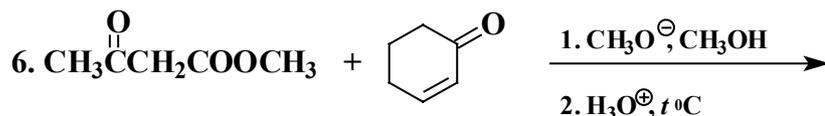


28. Каким будет результат следующих реакций? *

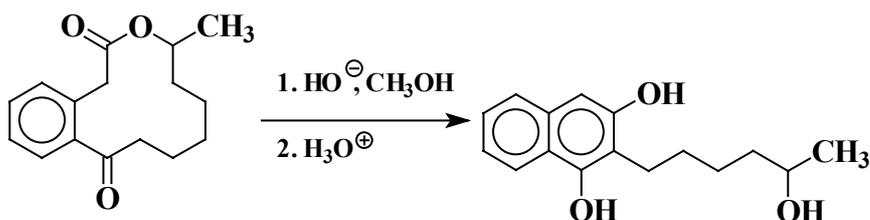




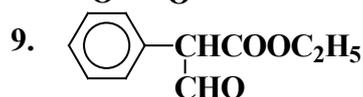
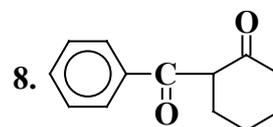
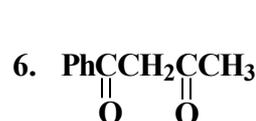
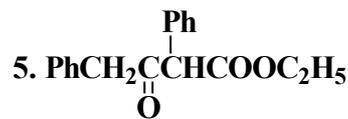
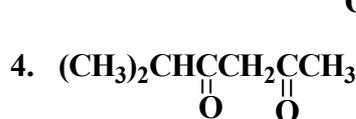
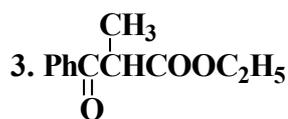
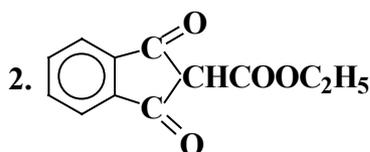
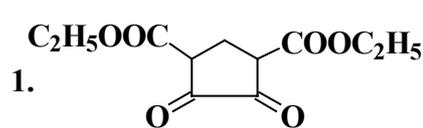
Получите исходное соединение исходя из: а) метилацетоацетата, б) метанола, уксусной и пропионовой кислот.



29. Предложите механизм следующего превращения: *



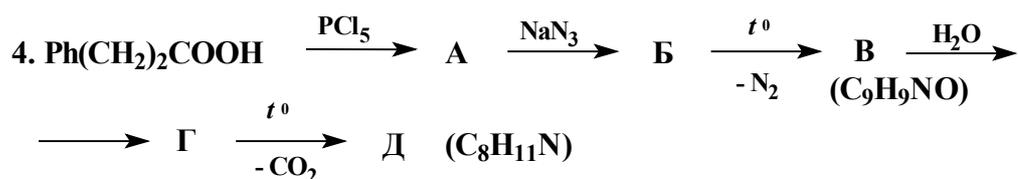
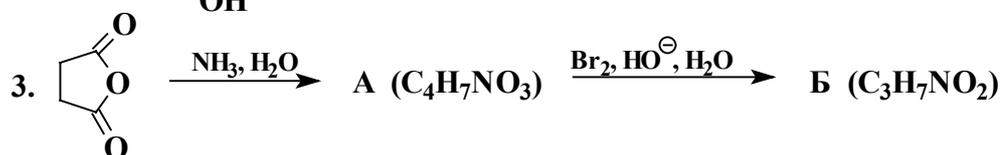
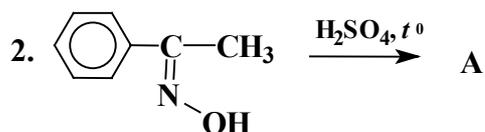
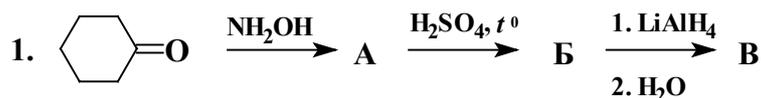
30. Получите следующие соединения с помощью реакций конденсации:



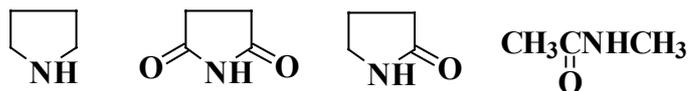
31. Из ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов получите: а) изовалериановую кислоту, б) метилизопропилкетон.

32. Получите, исходя из этилацетата и неорганических реагентов, соединение состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, образующее оксим при действии гидросиламина, дающее положительную галоформную реакцию

- обесцвечивающее щелочной раствор перманганата калия. Одним из продуктов его восстановительного озонлиза является формальдегид.
33. В Вашем распоряжении имеются этилацетат и любые неорганические реагенты. Получите ацетонилацетон (гексадион-2,5). Назовите продукты окисления этого дикетона избытком брома в щелочной среде.*
34. Из этилацетата и простейших спиртов получите 3-метилпентанон-2.
35. Предложите схему синтеза 2,2-диметилбутандиола-1,3, исходя из этилацетата. Используйте любые необходимые реагенты.*
36. Расшифруйте цепочки превращений: *

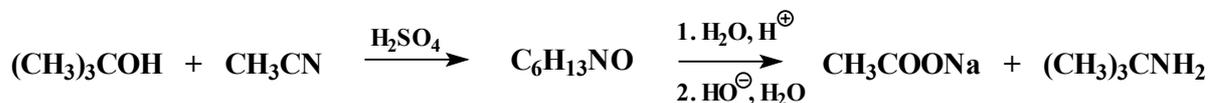


37. Из пропанола-2 и неорганических реагентов получите N-изопропиламид изомаляной кислоты.
38. Сравните кислотные свойства иминных группировок в следующих соединениях (NH-кислот)



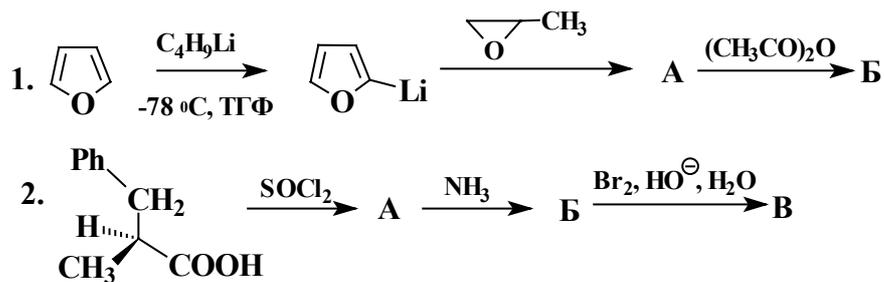
Составьте их ряд по возрастающей основности.

39. Синтез *трет*-бутиламина по Риттеру включает следующие стадии: *



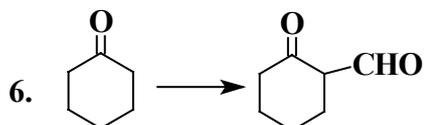
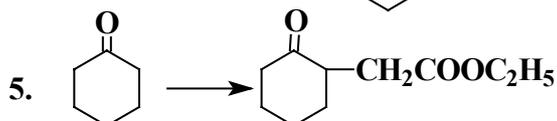
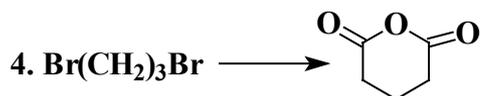
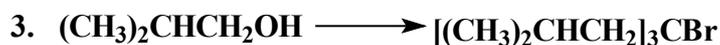
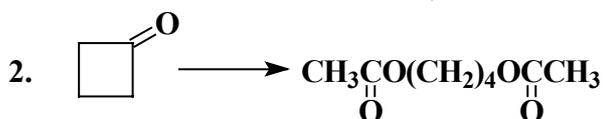
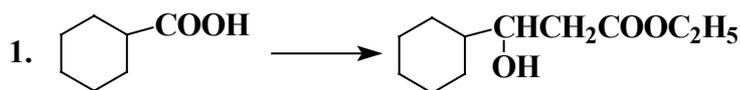
Предложите механизм первой стадии данного процесса. Какое промежуточное соединение при этом образуется?

40. Расшифруйте цепочку превращений:



Дайте *R,S*-обозначения всем соединениям, включая исходные.

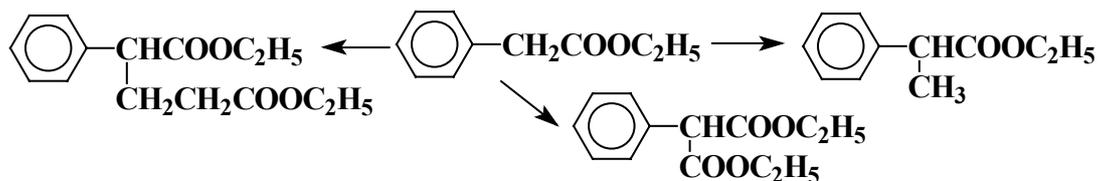
41. Как осуществить следующие превращения: *



42. Предложите схемы синтеза янтарной (бутандиовой) кислоты из:
 а) этанола и неорганических реагентов, б) этанола, уксусной кислоты, малоновго эфира и неорганических реагентов, в) малоновго эфира и неорганических реагентов.

43. При действии на пентен-4-овую кислоту брома в четыреххлористом углероде образуется сложный эфир $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_2$. Какое строение он имеет и как он образуется (механизм)? Получите пентен-4-овую кислоту из аллилового спирта и малоновго эфира. *

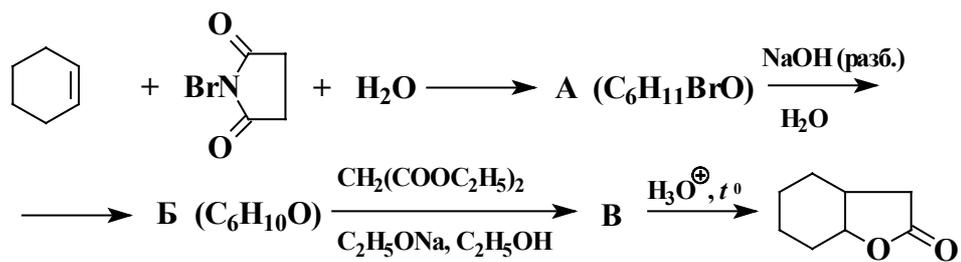
44. Как осуществить следующие превращения:



45. Из бутадиена, малеинового ангидрида и неорганических реагентов получите 1,2-диаминоциклогексан.

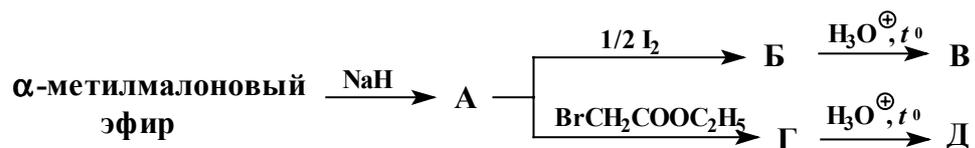
46. Из циклопентанола получите циклопентилуксусную кислоту. Предложите не менее двух методов.

47. Расшифруйте схему:*



Предложите механизм всех стадий.

48. Расшифруйте схему:

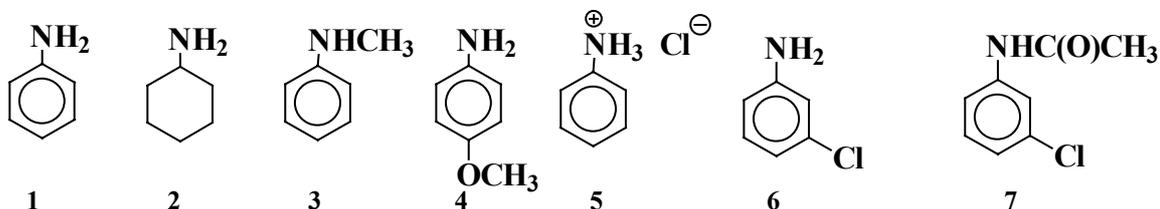


49. Какое строение имеет продукт следующей реакции:*

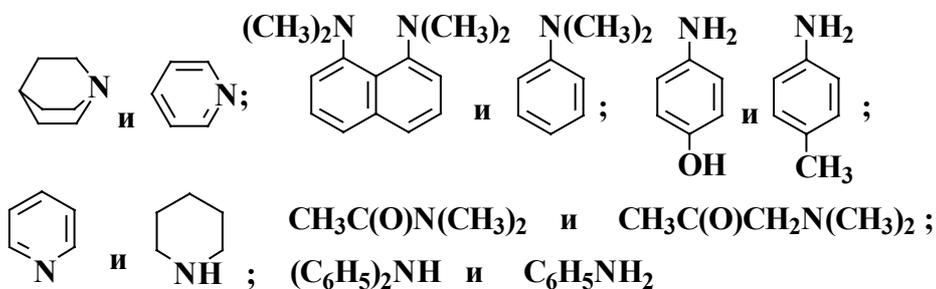


6. АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

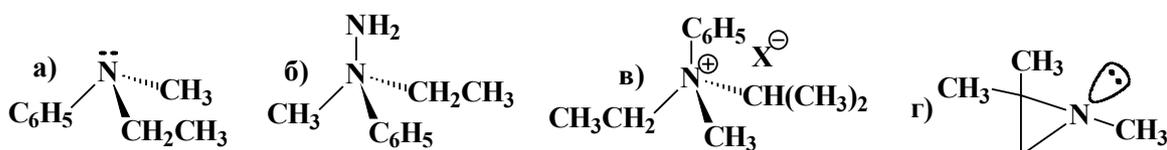
1. Расположите следующие азотсодержащие соединения по возрастанию их основности:



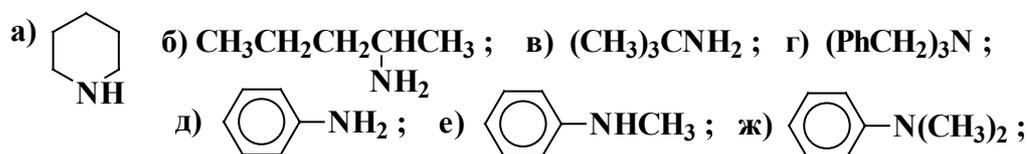
2. Сравните основность азотсодержащих соединений в следующих парах веществ (водные растворы). Поясните, на основании каких факторов Вами сделан выбор: стерические факторы, индуктивный эффект, мезомерный эффект.



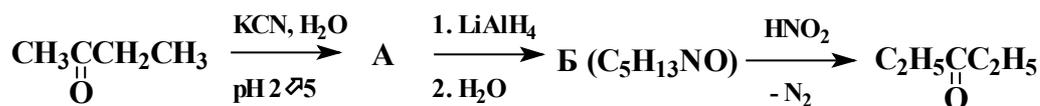
3. Какие из приведенных ниже аминов или их производных могут существовать в виде оптических антиподов?*



4. Какое строение будут иметь продукты реакции следующих аминов с азотистой кислотой (NaNO_2 , HCl , H_2O , 0°C)? *

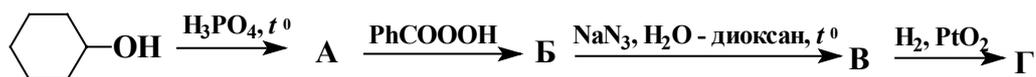


5. Бутанон-2 ввели в следующую цепочку превращений: *



Предложите механизм последней стадии.

6. Расшифруйте цепочку превращений: *

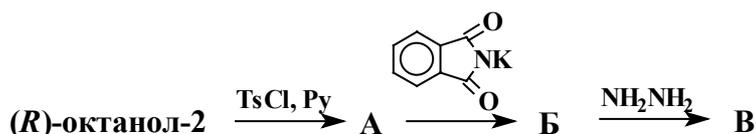


Подробно обсудите стереохимию В и Г. Предложите альтернативный способ получения соединения Г.

7. Расшифруйте цепочку превращений: *



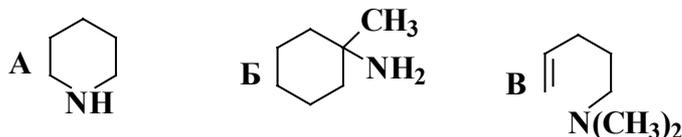
8. Расшифруйте цепочку превращений и дайте *R,S*-обозначения асимметрическим центрам в соединениях А-В: *



9. Нейтральное соединение $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ (А) при действии брома в щелочной среде превращается в вещество $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ (Б), обладающее основными свойствами. Если последнее соединение подвергнуть исчерпывающему метилированию и термически разложить гидроксид четвертичного аммония, то получится бутен-1 и триметиламин. Установите строение соединений А и Б, напишите механизмы происходящих процессов. Примечание: существуют два изомерных соединения с б/ф $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ и два изомерных соединения с б/ф $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, отвечающим условиям задачи.

*

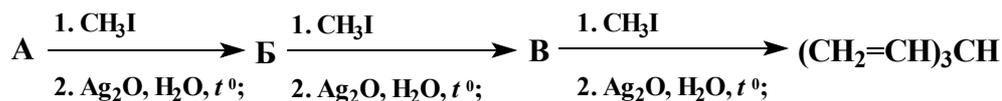
10. Амины А, Б и В ввели в следующую цепочку превращений:



1. CH_3I (изб.), t^0 ; 2. Ag_2O , H_2O , 0°C ; 3. нагревание.

Какие соединения при этом образуются? *

11. Амин А ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$) образует значительно более прочный комплекс с $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, чем триэтиламин (почему?) и не образует устойчивого продукта в реакции с бензолсульфохлоридом. Если этот амин ввести в следующую цепочку превращений, то образуется тривинилметан:



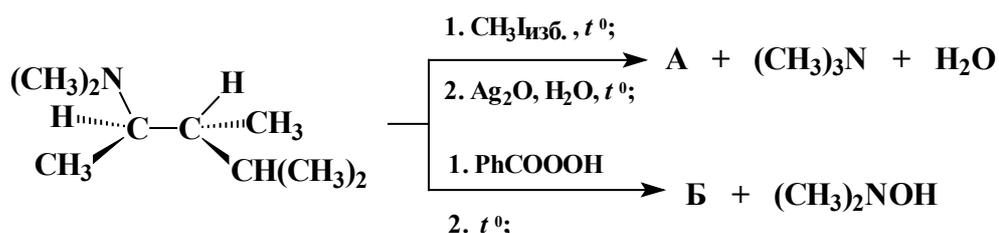
Какое строение имеют соединения А, Б и В? Ответы на все поставленные в задаче вопросы подробно аргументируйте. *

12. Алкалоид конииин имеет б/ф $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$. При элиминировании по Гофману (1. $\text{CH}_3\text{I}_{\text{изб.}}$, 2. Ag_2O , H_2O , $t^0\text{C}$) он дает 5-(*N,N*-диметиламино)октен-1 в качестве основного продукта. Реакция конииина с

бензолсульфохлоридом приводит к нерастворимому в щелочи бензолсульфамиду. Исходя из приведенных выше фактов, предложите структуру кониина. *

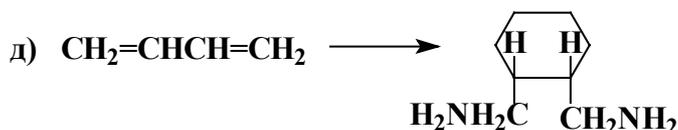
13. Исходя из меченной по обеим карбонильным атомам углерода бутандиовой кислоты, иодистого метила и неорганических реагентов, получите меченный по C₁- и C₄-атомам углерода бутадиен-1,3. Используйте расщепление гидроксидов четвертичного аммония по Гофману.

14. Какое строение будут иметь алкены А и Б, образующиеся в результате следующих превращений? *



Примечание: в первом случае протекает *анти*-β-элиминирование по Гофману, а во втором — *син*-β-элиминирование по Коупу.

15. Как осуществить следующие превращения:

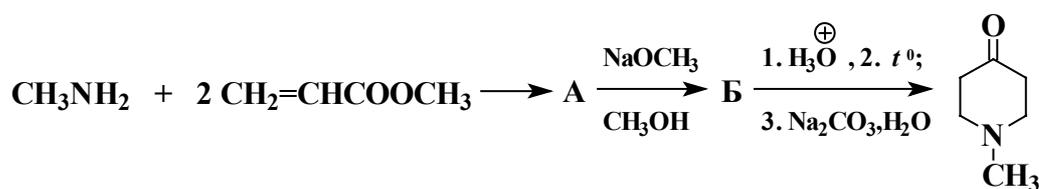


(используйте любые необходимые реагенты; число стадий произвольное). *

16. Исходя из бутадиена и любых других необходимых реагентов получите первичный (циклогексилметил)амин.

17. Получите из пропионовой кислоты и неорганических реагентов *n*-пропиламин и ди(*n*-пропил)амин. Какие соединения получатся при взаимодействии этих аминов с циклогексаноном? Примечание: все стадии синтезов должны протекать региоспецифично без образования смесей продуктов.

18. Исходя из толуола, уксусной кислоты и неорганических реагентов, получите α -(*n*-толил)этиламин. *
19. Из циклогексанола и любых других необходимых реагентов получите вторичный этилциклогексиламин. Подействуйте на этот амин азотистой кислотой. *
20. Из бензола, толуола и неорганических реагентов получите *N*-бензиланилин.
21. Исходя из циклогексанона и неорганических реагентов, получите 1,4-диаминобутан и 1,6-диаминогексан.
22. В Вашем распоряжении имеются фенол, уксусная кислота и любые неорганические реагенты. Предложите способ синтеза β -феноксиэтиламина. *
23. Из фенилацетилену, метанола и других необходимых реагентов получите (*Z*)- и (*E*)-изомеры 3-амино-1-фенилпропена-1. *
24. Предложите схему синтеза *транс*-2-аминоциклогексанола из циклогексанола и неорганических реагентов. Как осуществить его *N*- и *O*-метилирование? *
25. Из циклогексанола, диметиламина и других необходимых реагентов получите 1,4-бис(диметиламино)циклогексан. *
26. Исходя из циклогексанона и неорганических реагентов, получите 1-(аминометил)циклогексанол-1. *
27. Из ацетона и неорганических реагентов получите *трет*-бутил- и неопентиламины. Оба синтеза должны включать общее промежуточное соединение $C_5H_{11}NO$. *
28. Предложите схему синтеза 3-пентиламина (**A**) и этилпропиламина (**B**) из пентанона-3, включающую общее для синтеза обоих аминов промежуточное соединение с б/ф $C_5H_{11}NO$. *
29. Расшифруйте цепочку превращений: *

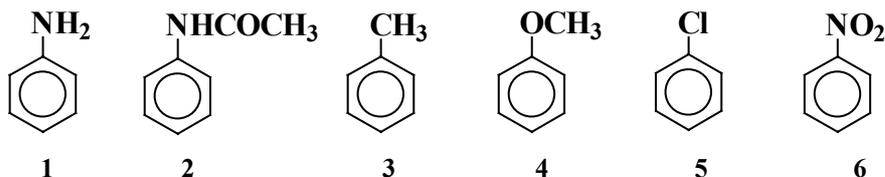


Предложите механизмы всех стадий.

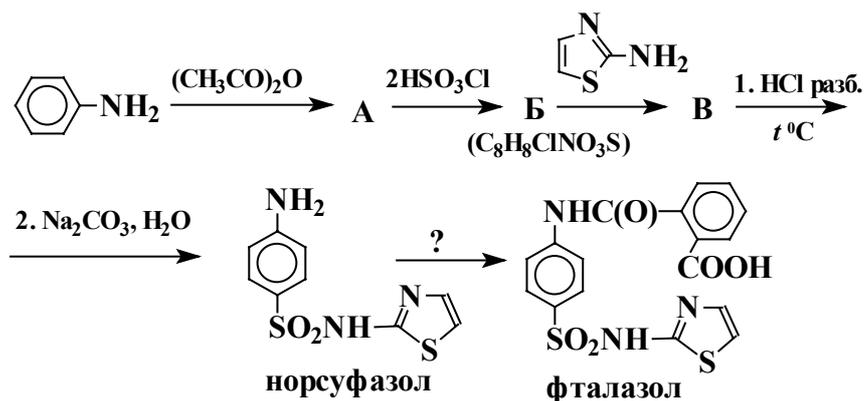
30. Из циклогексанона, формальдегида и диметиламина получите диметил(циклогексилметил)амин. *
31. Из бензола, пирролидина и любых других необходимых реагентов получите *N*-(3-фенилпропил)пирролидин. *

7. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ. АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ.

1. Расположите следующие ароматические соединения в ряд по увеличению их реакционной способности в реакциях электрофильного замещения. В качестве примера возьмите реакцию бромирования (Br_2 в CH_3COOH):*

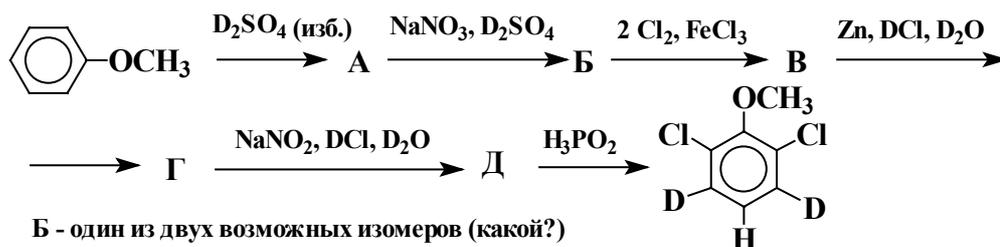


2. Известно, что скорость бромирования ацетанилида в ароматическое кольцо существенно выше, чем скорость бромирования в кольцо *m*-ксилола. С другой стороны, 2,6-диметилацетанилид бромируется в кольцо со скоростью близкой к скорости бромирования *m*-ксилола. В последнем случае при использовании 1 экв. брома образуется в основном 3-бром-2,6-диметилацетанилид. Объясните приведенные факты. *
3. *N,N*-Диметиланилин обработайте азотистой кислотой, полученное соединение восстановите литийалюминийгидридом. Какое соединение при этом образуется? Приведите механизм реакции *N,N*-диметиланилина с азотистой кислотой.
4. Из анилина получите *o*-, *m*- и *p*-нитроанилины. *
5. Из анилина получите *o*-, *m*- и *p*-аминобензолсульфокислоты. *
6. Исходя из анилина, получите *o*-, *m*- и *p*-броманилины, не прибегая к реакции диазотирования. *
7. Исходя из толуола, получите *o*-, *m*- и *p*-бромбензойные кислоты, не прибегая к реакции диазотирования.
8. Получите изомерные *N,N*-диэтиланилин и этил(4-этилфенил)амин, исходя из бензола и этанола.
9. Сульфамидные препараты норсуфазол (эффективен при лечении пневмонии) и фталазол (эффективен как антибактериальный препарат) получают по следующей схеме:



Расшифруйте приведенную схему.

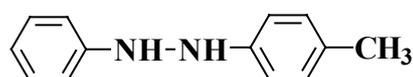
- Из бензола и неорганических реагентов получите изомерные 2,4- и 2,5-динитробромбензолы. Какой из них будет легче реагировать с пиперидином? *
- Получите *o*-, *m*- и *p*-динитробензолы, исходя из бензола и неорганических реагентов. *
- Предложите схему синтеза 3,5-динитробромбензола из толуола и неорганических реагентов (на одной из стадий используйте перегруппировку Гофмана). *
- Исходя из кумола и других необходимых реагентов получите *o*- и *m*-бромкумолы. *
- Используя только неорганические реагенты, превратите *n*-толуидин (*n*-метиланилин) в 3,5-дибромбензилбромид.
- Исходя из толуола и неорганических реагентов, получите 2,6-дибромбензойную кислоту.
- Расшифруйте цепочку превращений:



- Из анилина и любых других необходимых реагентов получите 1-бром-3-фтор-5-хлорбензол. *
- Из анилина и других необходимых реагентов получите 2,6-дибром-1-фторбензол. *
- Исходя из толуола и других необходимых реагентов, получите *o*-, *m*- и *p*-толуиловые кислоты.
- Получите *o*-бромбензойную кислоту, исходя из анилина и неорганических реагентов. *
- Из толуола и других необходимых реагентов получите *o*-, *m*- и *p*-монодейтеротолуолы и также α -монодейтеротолуол. *

22. Из анилина и других необходимых реагентов получите изомерные 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолы.

23. Назовите продукты превращения под действием серной кислоты следующих соединений:



24. Из бензола и неорганических реагентов получите 4-метил-4'-метоксиазобензол. *

25. Из бензола, пропанола и неорганических реагентов получите 4-пропил-3'-нитроазобензол. *

26. Исходя из бензола и неорганических реагентов, получите 3,3'-дибромдифенил. *

27. Из бензола, толуола и неорганических реагентов получите 3-метил-4,4'-дигидроксидифенил. *

28. Из бензола и неорганических реагентов получите 4-бромдифенил. *

29. Предложите схему синтеза азокрасителя метилового красного (4-диметиламино-2'-карбоксиязобензола) из любых производных бензола. Объясните использование этого соединения в качестве кислотно-основного индикатора. *

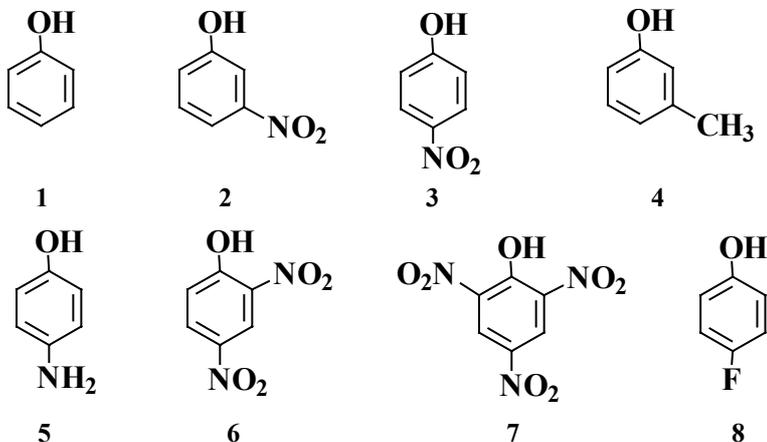
30. Объясните, почему N,N,2,6-тетраметиланилин не вступает в реакцию азосочетания, тогда как N,N-диметиланилин является активной азосоставляющей. Приведите условия сочетания N,N-диметиланилина с *m*-нитрофенилдиазоний-хлоридом. *

31. Объясните, почему при диазотировании *n*-броманилина в соляной кислоте с последующей обработкой Cu_2Cl_2 наряду с основным продуктом (каким?) образуется небольшое количество *n*-дихлорбензола, а при диазотировании *n*-хлоранилина в растворе HBr с последующим сочетанием с N,N-диметиланилином образуется значительное количество 4-диметиламино-4'-бромазобензола. Ответ обоснуйте. *

32. Хлористый фенилдиазоний не сочетается ни с анизолом, ни с 1,3,5-триметилбензолом (мезитиленом). В то же время, 2,4,6-тринитрофенилдиазоний-хлорид сочетается с обоими. Объясните эти факты. *

8. ФЕНОЛЫ. ХИНОНЫ.

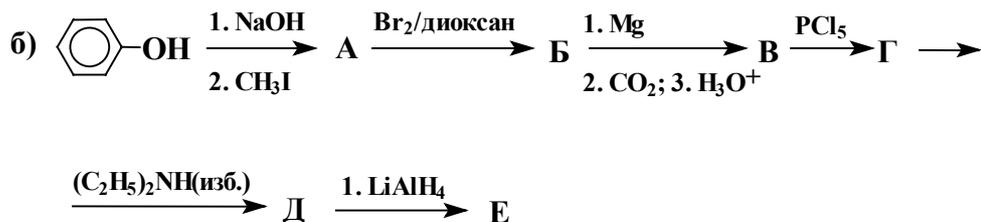
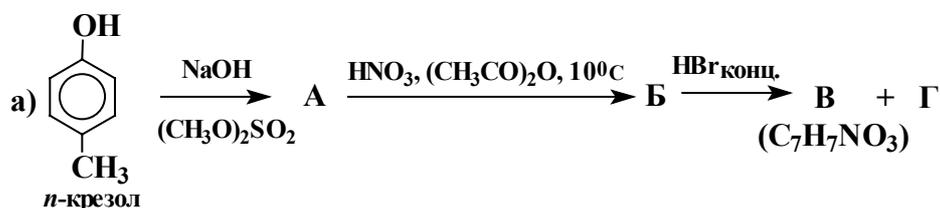
1. Расположите в ряд по возрастанию кислотности следующие замещенные фенолы: *



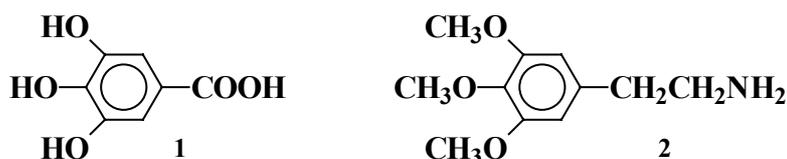
2. Расположите в ряд по увеличению основности — нуклеофильности фенолят-анионы, являющиеся сопряженными основаниями фенолам, приведенным в задаче 1. *

3. Объясните следующие факты: а) бромирование фенола в воде идет в несколько раз быстрее, чем бромирование анизола в этих условиях; б) бромирование фенола в четыреххлористом углероде приводит к смеси *o*- и *p*-бромфенолов, а бромирование в воде — к 2,4,6-трибромфенолу, а затем при избытке брома к 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-ону; в) сульфирование фенола при 20 °С концентрированной серной кислотой дает *o*- и *p*-фенолсульфоокислоты в соотношении ≈1:1, а при 100 °С — преимущественно *p*-фенолсульфоокислоту (90% в смеси). *

4. Расшифруйте цепочки превращений: *

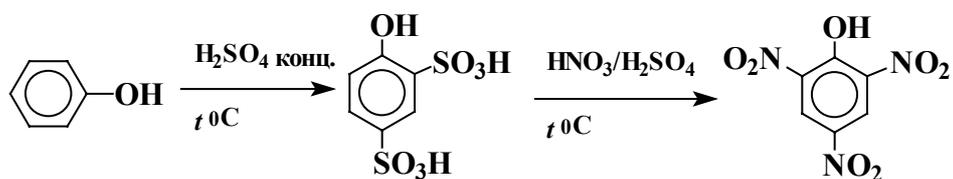


5. Галлюциноген мескалин (2) выделяют из сока мексиканского кактуса *Lophophora williamsii*.



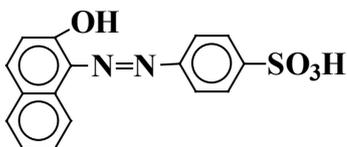
Предложите синтез мескалина из галловой кислоты (1) и других необходимых реагентов.

6. Исходя из бензола и этанола, получите изомерные *n*-этилфенол и 2-фенилэтиловый спирт.
7. Из бензола, *трет*-бутилового спирта и других необходимых реагентов получите *m*-*трет*-бутилфенол. Подействуйте на него *трет*-бутиловым спиртом в присутствии фосфорной кислоты. *
8. Из фенола, метанола, пропанола-1 и неорганических реагентов получите 4-*n*-пропиланизол. Какие соединения получатся при действии на него конц. HI при нагревании? *
9. Исходя из бензола и неорганических реагентов, получите *m*-иодфенол. *
10. Из бензола, толуола и неорганических реагентов получите *n*-нитробензилфениловый эфир. Подействуйте на него конц. HI при нагревании.
11. *m*-Динитробензол при обработке едким кали в присутствии кислорода дает динитрофенолят калия. Каково наиболее вероятное взаимное расположение заместителей в бензольном кольце последнего? Получите такой же динитрофенол из хлорбензола. *
12. Из нафталина получите а) α - и β -нафтолы, б) α - и β -нафтиламины. Примечание: вспомните реакцию Бухерера. *
13. Пикриновую кислоту (2,4,6-тринитрофенол) получают по следующей схеме:



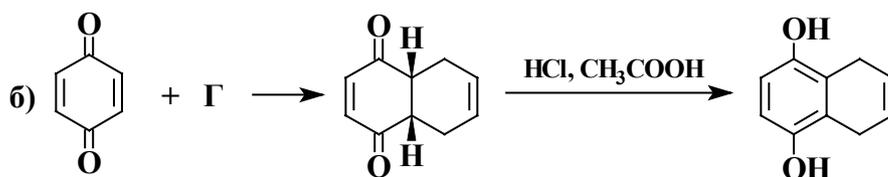
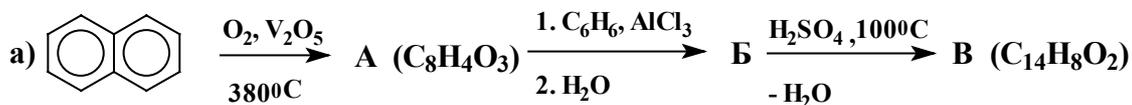
Предложите механизм последней стадии.

14. Из бензола получите изомерные *o*- и *m*-гидроксibenзойные кислоты. *
15. Предложите методы синтеза *o*- и *p*-гидроксиметилфенолов, исходя из фенола. Как их избирательно прометилировать по фенольному гидроксилу? *
16. Из бензола и неорганических реагентов получите 4-гидроксиазобензол с использованием реакции азосочетания и без нее. *
17. Из анилина и других необходимых реагентов получите *n*-аминофенол. Напишите его реакцию с фенилдиазоний-хлоридом в кислой и щелочной среде. Проведите избирательное метилирование обеих функциональных групп в исходном *n*-аминофеноле. *
18. При восстановлении азокрасителя получены *n*-нитроанилин и 2,4-дигидроксианилин. Какое строение имеет исходный азокраситель и как его получить реакцией азосочетания? *
19. Из толуола получите 2-гидрокси-4',5-диметилазобензол.
20. Кислотно-основной индикатор нафтолоранж имеет следующее строение:



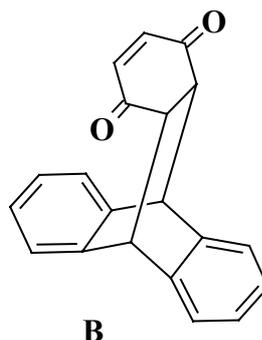
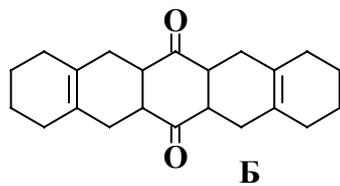
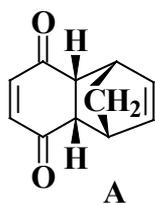
Получите его, исходя из анилина, нафталина и других необходимых реагентов. Какое строение будет иметь этот индикатор в кислой (желтая форма) и щелочной (красная форма) среде? *

21. Хлористый фенилдиазоний сочетается с фенолом (щелочная среда), но не сочетается с анизолом. В то же время, 2,4-динитрофенилдиазоний-хлорид сочетается как с фенолом, так и с анизолом. Дайте объяснение этим фактам. *
22. Из бензола и нафталина получите изомерные 1-фенил и 2-фенилнафталины. *
23. Расшифруйте цепочки превращений:



Предложите механизм последней стадии. *

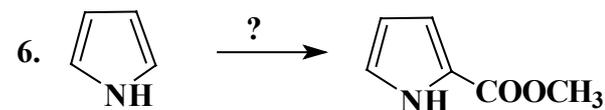
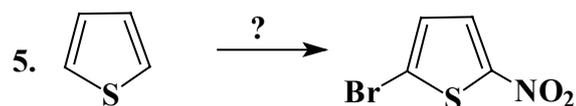
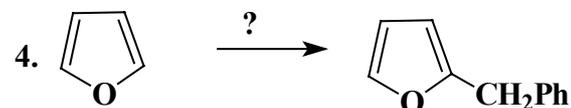
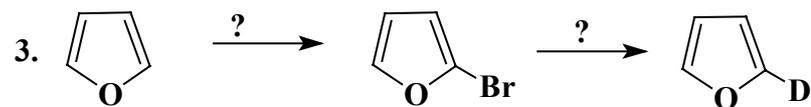
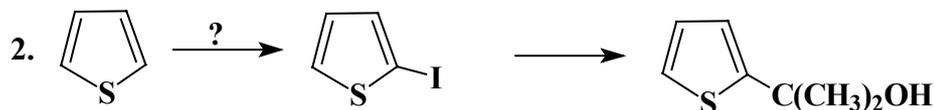
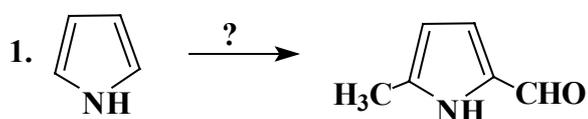
24. Соединения **A**, **B** и **V** получены по реакции Дильса-Альдера. Укажите диен и диенофил. *

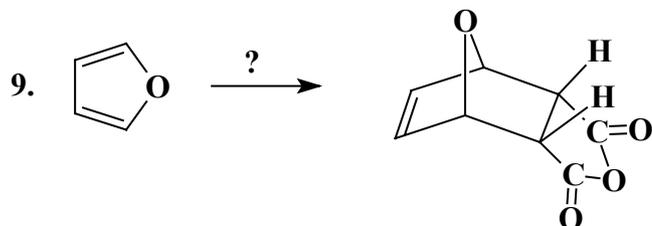
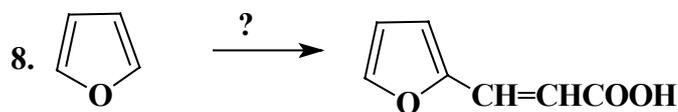
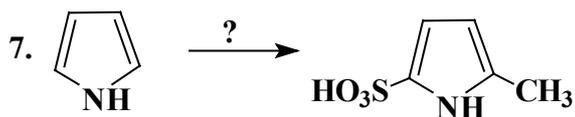


25. 1,2,4-Тригидроксибензол получают из *n*-бензохинона в две стадии: 1) присоединяют уксусную кислоту к *n*-бензохинону в присутствии серной кислоты или хлористого цинка. При этом образуется моноацетат 1,2,4-тригидроксибензола. 2) Полученный моноацетат гидролизуют в кислой среде. О каком моноацетате 1,2,4-тригидроксибензола идет речь и как он образуется? *
26. Гидролиз 4-(2-бромэтил)фенола приводит к образованию 4-(1-гидроксиэтил)фенола. При этом в качестве промежуточного продукта образуется кетон C_8H_8O , который можно выделить, если связывать выделяющийся бромистый водород. Какое строение имеет кетон C_8H_8O ? Приведите механизмы всех реакций. *
27. Бромирование 2,6-ди-*трет*-бутилфенола 1 экв. брома в уксусной кислоте приводит к кристаллическому продукту состава $C_{14}H_{21}BrO$. В водном растворе в кислой среде это соединение превращается в 4-бром-2,6-ди-*трет*-бутилфенол. Какое строение имеет соединение $C_{14}H_{21}BrO$? Предложите механизмы всех реакций. Получите исходный 2,6-ди-*трет*-бутилфенол из фенола, *трет*-бутанола и других необходимых реагентов. *

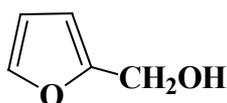
9. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Приведите примеры реакций характерных для фурана и нехарактерных для тиофена.*
2. Фуран реагирует с бромом в метаноле с образованием 2,5-дигидро-2,5-диметоксифурана. Для связывания выделяющегося бромистого водорода используют соду. Предложите механизм данной реакции.*
3. Тиофен загрязняет каменноугольный бензол и не отделяется от последнего при перегонке. Предложите способ химической очистки бензола от примеси тиофена.*
4. Как осуществить следующие превращения: *



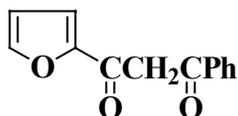


5. Получите 1-метил-2,5-дифенилпиррол из метиламина, этилацетата, этилбензоата и других необходимых реагентов. *
6. Получите 2,5-диметилфуран из этилацетата и других необходимых реагентов. *
7. Предложите метод синтеза фурилового спирта



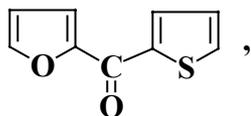
из фурана и других необходимых реагентов. *

8. Исходя из тиафена, получите 5-этилтиофен-2-карбоновую кислоту. *
9. Предложите метод синтеза соединения



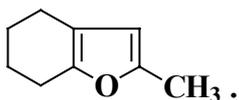
из фурана, этанола, уксусной и бензойной кислот. *

10. Из тиафена получите 2,5-диметилтиофен.
11. Исходя из фурфурола и других необходимых реагентов, получите, используя реакцию Юрьева, 1,2-диметилпиррол. Обработайте его диоксандибромидом. Какой монобромид при этом получится? *
12. Предложите схему синтеза α -фурил- α -тиенилкетона



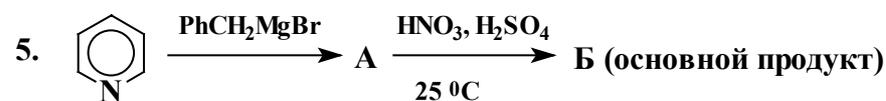
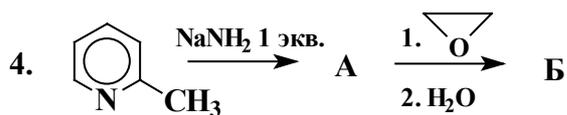
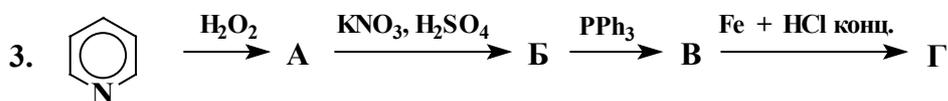
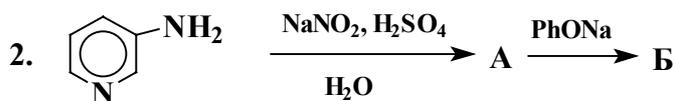
используя необходимые производные фурана и тиафена.

13. Из ацетона, циклогексанона и любых других необходимых реагентов получите следующее соединение. *

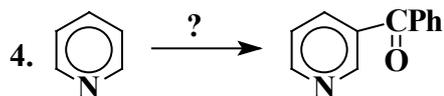
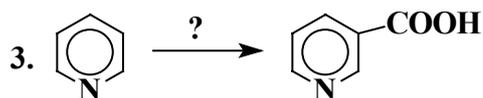
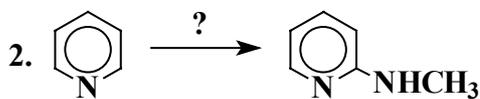
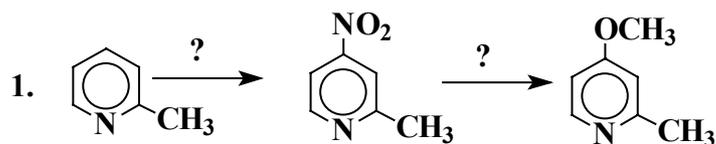


14. Расположите в ряд по возрастанию реакционной способности в условиях электрофильного замещения: бензол, нафталин, тиофен и пиридин. Напишите реакции бромирования каждого соединения. Укажите условия их проведения.

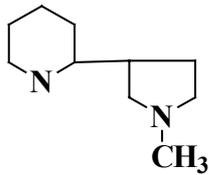
15. Расшифруйте цепочки превращений: *



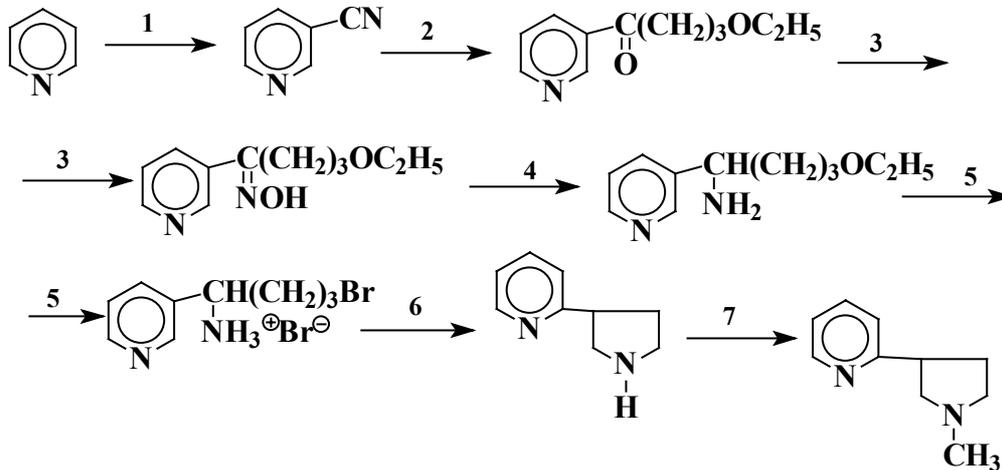
16. Как осуществить следующие превращения: *



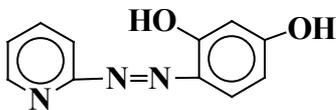
17. Алкалоид никотин



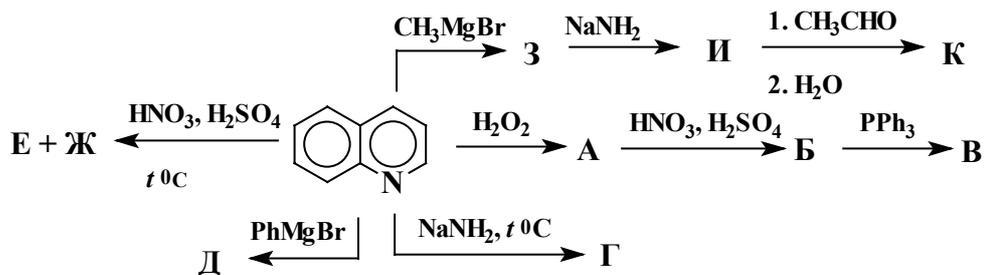
был впервые выделен из листьев табака. Ниже представлена схема одного из лабораторных методов синтеза никотина. Расшифруйте эту схему. *



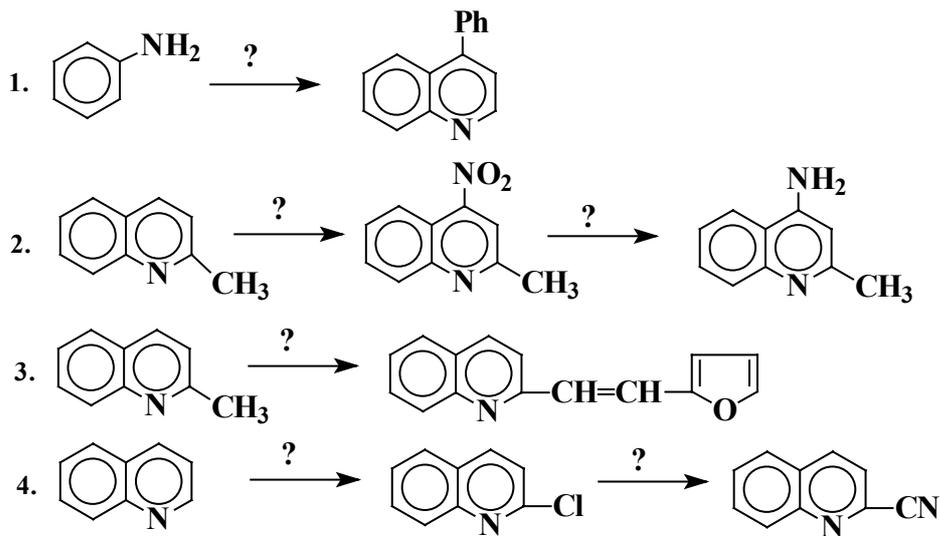
18. Предложите синтез металлохромного индикатора 1-(2-пиридилазо)-2,4-дигидроксибензола (ПАР) из бензола, пиридина и неорганических веществ. *



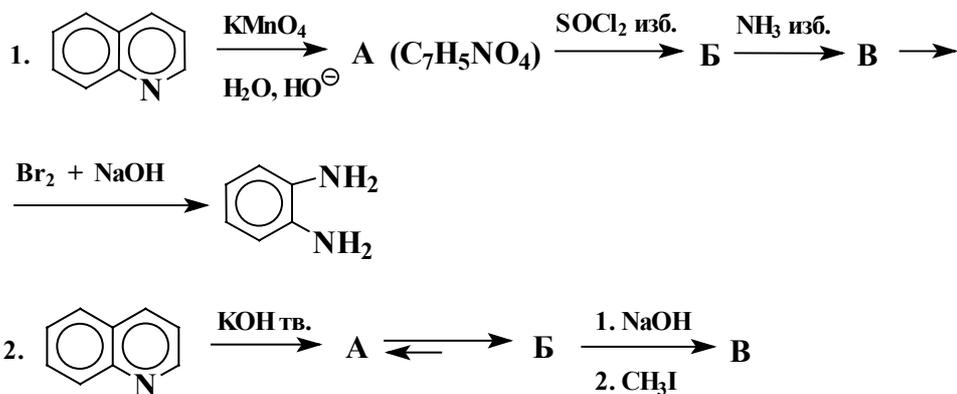
19. Из пиридина и других необходимых реагентов получите изомерные *o*-, *m*- и *p*-фторпиридины. *
20. Предложите метод синтеза 3-ацетилпиридина, исходя из пиридина и используя другие необходимые реагенты. *
21. Определите строение соединения $C_5H_4N_2O_2$ (А), которое при восстановлении и последующем взаимодействии с азотистой кислотой в водном растворе дает пиридон-4. Получите А из пиридина и других необходимых реагентов. *
22. Предложите два способа получения пиридона-2 из пиридина и других необходимых реагентов. *
23. Получите 3-гидроксипиридин из пиридина и неорганических реагентов.
24. Сопоставьте свойства бензольного и пиридинового колец в хинолине. Напишите соответствующие уравнения реакций. *
25. Расшифруйте схему: *



26. Как осуществить следующие превращения: *

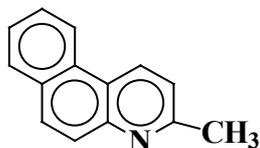


27. Расшифруйте цепочки превращений: *

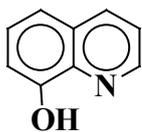


28. Из анилина и других необходимых реагентов получите 2-метил- и 4-метилхинолины. *

29. Предложите метод синтеза 2-метил-5,6-бензохинолина из нафталина и других необходимых реагентов. *

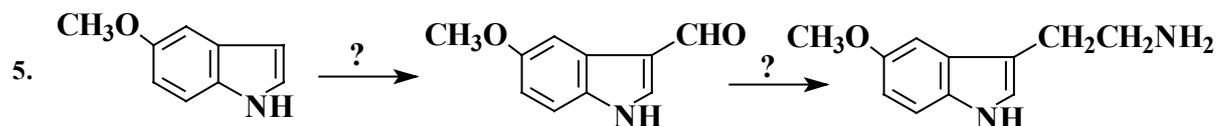
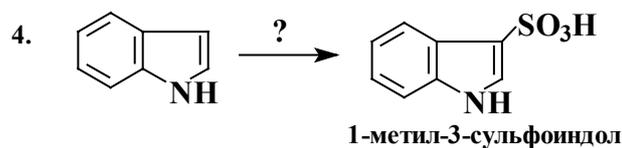
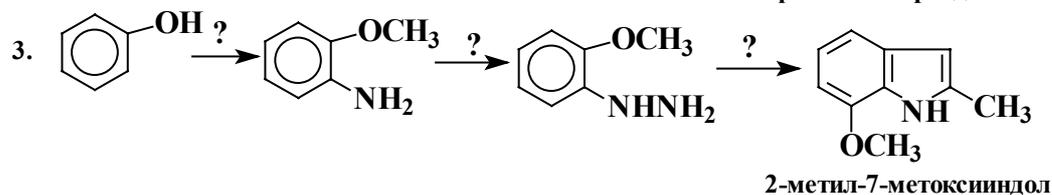
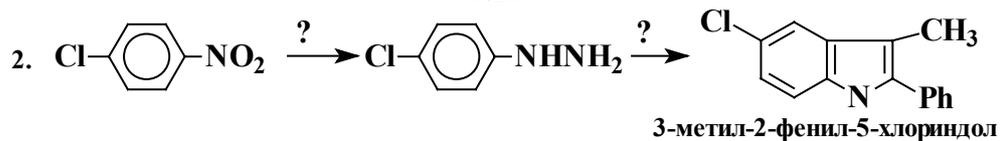
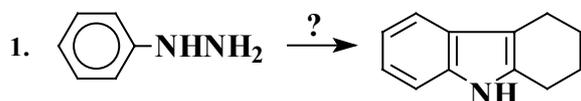


30. Получите 8-гидроксихинолин *



из фенола и других необходимых реагентов.

31. Как осуществить следующие превращения: *

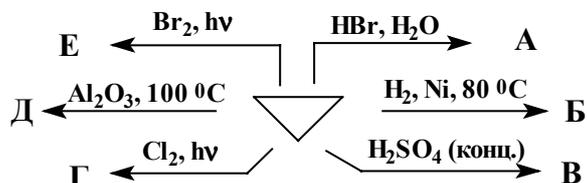


32. В вашем распоряжении имеются *m*-нитротолуол и этилфенилкетон. Получите 3,5-диметил-2-фенилиндол. *

33. Из бензола, пентанола-3 и других необходимых реагентов получите 3-метил-2-этилиндол. *

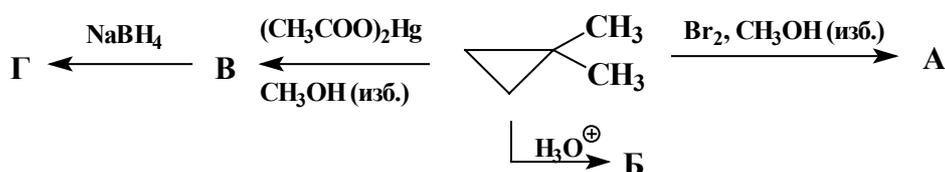
10. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Расшифруйте схему:



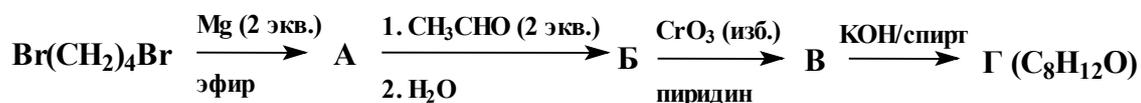
Какие из этих реакций можно осуществить для циклобутана в аналогичных или в более жестких условиях?

2. 1,2-Диметилциклопропан введен в следующие реакции:



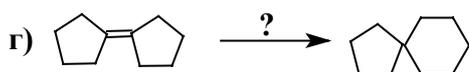
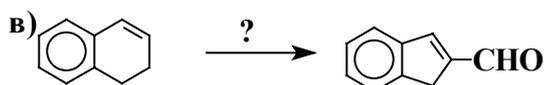
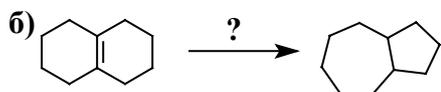
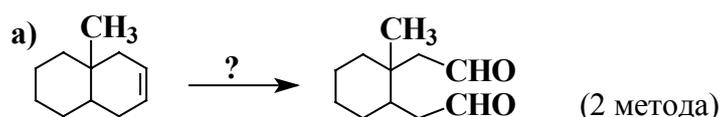
Какое строение имеют соединения А-Г?*

- Исходя из этилбензола, получите фенилциклопропан, используя любые необходимые реагенты. *
- Из бензола, пропанола-1, иодистого метила и других необходимых реагентов получите *цис*- и *транс*-1-метил-2-фенилциклопропаны. Используйте реакцию Симмонса-Смита. *
- В Вашем распоряжении имеются малоновый эфир, дибромэтан и другие необходимые реагенты. Получите циклопропилбромид и сравните его реакционную способность в S_N1 - и S_N2 -процессах с *n*-пропилбромидом. *
- Предложите метод синтеза монодейтероциклобутана, исходя из бромистого аллила и малонowego эфира. *
- Расшифруйте цепочку превращений: *

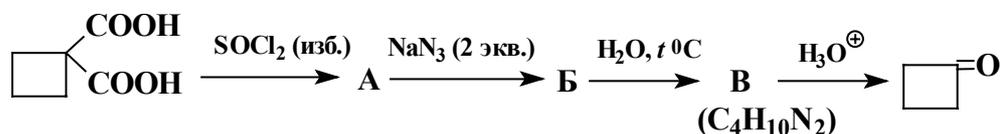


- Из 1,4-дибромбутана и неорганических реагентов получите 1- ^{14}C -циклопентанкарбоновую кислоту (метка находится в циклопентановом кольце). В качестве источника углерода ^{14}C используйте $^{14}\text{CO}_2$. *
- Предложите метод синтеза гексаметиленсульфида (тиациклогептана), исходя из циклогексанона и неорганических реагентов. *
- Получите 6-метилциклогексен-3-карбальдегид из бутадиена-1,3 и этанола. *
- Из адипиновой (гександиовой) и циклопропанкарбоновой кислот получите циклопропилиденциклопентан циклопропилиденциклогексан. Используйте реакцию Виттига. *

12. Как осуществить следующие превращения? *



13. Расшифруйте цепочку превращений:

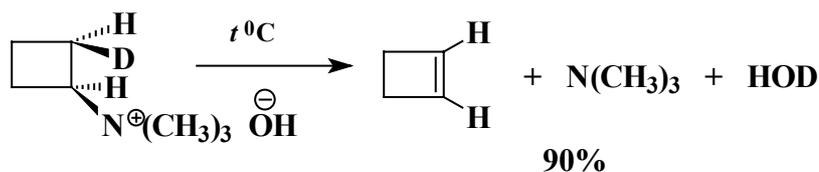
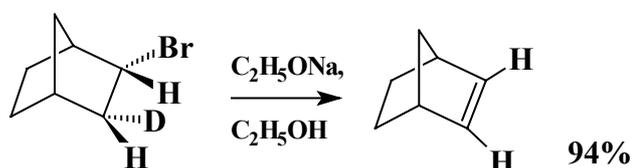


Предложите механизмы двух последних стадий. *

14. При обработке первичного (циклобутилметил)амина азотистой кислотой образуется смесь циклобутилметилового спирта и циклопентанола. Предложите механизмы их образования.

15. Смесь *цис*- и *транс*-2-бром-1,1,3-триметилциклопропанов обработали *трет*-бутилатом калия в ДМСО (15 минут при 20 °С, 20 минут при 75 °С). Оказалось, что в этих условиях в реакцию вступил только *транс*-изомер, а *цис*-изомер был выделен в неизменном виде. Каковы причины столь различного поведения стереоизомерных исходных бромциклопропанов в указанных условиях? Какое строение имеет продукт реакции *транс*-изомера с *трет*-бутилатом калия и как он образуется? *

16. Объясните результат следующих реакций: *



17. Известно, что *цис*- и *транс*-2-фенилциклопентилтозилаты при обработке *трет*-бутилатом калия дают только 1-фенилциклопентен-1.

При этом *цис*-изомер реагирует в 15 раз быстрее, чем *транс*-изомер. Объясните этот факт.

18. Предскажите результат реакции *цис*- и *транс*-изомеров 1-изопропил-2-хлорциклогексана с амидом натрия. Напишите уравнения реакций. Изобразите наиболее выгодные конформации исходных реагентов. Ответ подробно мотивируйте. *
19. Известно, что *цис*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат подвергается этанолизу (сольволизу) в 4 раза быстрее, чем изомерный ему *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат. Объясните этот факт. Каким будет результат этанолиза обоих тозилатов? Изобразите пространственное строение обоих тозилатов (кресловидные проекции). *
20. Из литературных данных известно, что *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилаты по разному ведут себя в реакции с этилатом натрия в этаноле. В случае *цис*-тозилата протекает процесс E₂-элиминирования, а в случае *транс*-тозилата — процесс S_N2-нуклеофильного замещения. Какие продукты образуются в обоих случаях? Ответ подробно мотивируйте. *

Учебное издание

Юровская Марина Абрамовна
Ливанцов Михаил Васильевич
Ливанцова Людмила Ивановна
Дядченко Виктор Прохорович

Сборник задач по органической химии

Изд.лиц.№040414 от 18.04.97.

Ордена «Знак почета»

Издательство Московского университета,
103009, Москва, ул. Большая Никитская, 5/7.

Отдел оперативной печати и информации
химического факультета МГУ.

119899, Москва, Ленинские горы.

Подписано в печать 7.09.99. Формат 60x84/.

Бумага офс.№1. Офсетная печать .

Усл.печ.л.3,5. Уч.-изд.л. 3,4. Тираж 150 экз.

Заказ